

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی  
رشته شیمی، گرایش آلی

رساله دکتری

**سنتز مشتقات جدید هتروسیکلی با استفاده از واکنش‌های سونوگاشیرا و هک**

نگارنده: طیبه بشارتی سیدانی

استاد راهنما

دکتر علی کیوانلو

استاد مشاور

دکتر بابک کبودین

اردیبهشت ماه ۱۳۹۷

شماره: ۱۷۸۷ د.ش  
تاریخ: ۹۷/۳/۲۸  
ویرایش:

باسمه تعالی



فرم شماره ۱۲: صورت جلسه نهایی دفاع از رساله دکتری (Ph.D)  
(ویژه دانشجویان ورودی های ۹۴ و ما قبل)

بدینوسیله گواهی می شود خانم طیبه بشارتی سیدانی دانشجوی دکتری رشته شیمی آلی به شماره دانشجویی ۹۱۲۷۰۳۵ ورودی بهمن ماه سال ۱۳۹۱ در تاریخ ۱۳۹۷/۲/۲۶ از رساله نظری / عملی خود با عنوان سنتز مشتقات جدید هتروسیکلی با استفاده از واکنش های سونوگاشیرا و هک دفاع و با اخذ نمره ۱۹/۲۰ به درجه عالی نائل گردید.

<input type="checkbox"/> الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰	<input checked="" type="checkbox"/> ب) درجه بسیار خوب: نمره ۱۸/۹۹ - ۱۷
<input type="checkbox"/> ج) درجه خوب: نمره ۱۶/۹۹ - ۱۵	<input type="checkbox"/> د) غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد
<input type="checkbox"/> ه) رساله نیاز به اصلاحات دارد	

ردیف	هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبۀ علمی	امضاء
	دکتر علی کیوانلو	استاد راهنما	دانشیار	
	دکتر بابک کیودین	مشاور	استاد	
	دکتر محمد باخرد	استاد مدعو داخلی	استاد	
	دکتر حسین نصر اصفهانی	استاد مدعو داخلی	دانشیار	
	دکتر حمزه کیانی	استاد مدعو خارجی	دانشیار	
	دکتر حسین نیکوفرد	نماینده تحصیلات تکمیلی دانشکده	دانشیار	

مدیر محترم تحصیلات تکمیلی دانشگاه:

ضمن تأیید مراتب فوق مقرر فرمائید اقدامات لازم در خصوص انجام مراحل دانش آموختگی خانم طیبه بشارتی سیدانی بعمل آید.

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر مهدی میرزایی

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:



**تقدیم به :**

**خدا که بزرگ ترین امید و یاور در لحظه لحظه زندگیست**

**تقدیم به :**

**پدر و مادر مهربان و بزرگوارم**

**که همواره عشق به زندگی را در پناه دستان پر محبت ایشان یافته ام**

**و حضورشان و وجودشان در هر کجا یعنی**

**صفا، صمیمیت، محبت و ....**

**به پاس زحمات بی دریغشان**

سپاس و حمد بی‌کران، به ذات اقدس الهی، که آدم را خلعت تعلیم عنایت فرموده و به واسطه آن مسجود ملائکه‌اش قرار گرفت...

بوسه می‌زنم بر دستان پر مهر پدر و مادرم، جلوه‌های لطف بی‌پایان خداوند، که همواره حامی و دلسوز من بوده و هستند و موفقیت‌هایم را وام‌دار ایشانم و بعد از الطاف ایزدی هرچه دارم از دعای خیر آنان است...  
سپاس فراوان از همراهی برادران عزیزم: محمد و مهدی، و خواهر خوبم: نرگس، آنان که مهربانی و محبتشان بی‌دریغ، بی‌منت و بی‌ریاست...

بدون تردید گام نهادن در وادی دانش و پژوهش قبل از هر چیز مستلزم یاری و مساعدت اساتید و صاحب نظران می‌باشد. بر همین اساس این تحقیق نیز علاوه بر کوشش اینجانب، حاصل تلاش و همکاری بی‌دریغ برخی از اساتید ارجمند و دوستان گرامی است که در پرتو عنایات خداوند به انجام رسید. بدین لحاظ بر خود واجب می‌دانم مراتب سپاسگزاری خویش را از تمامی کسانی که در انجام پژوهش به نحوی مرا یاری رساندند، اعلام نمایم.

از استاد راهنمای بزرگوارم جناب آقای دکتر علی کیوانلو صمیمانه سپاسگزاری می‌نمایم و امیدوارم در پرتو حمایت الهی، موفق و بهروز باشند. از جناب آقای دکتر بابک کبودین استاد مشاور گرانقدر و بی‌نظیر که با صبر و شکیبایی در انجام این مهم مرا یاری رساندند، تشکر و قدردانی می‌نمایم و امیدوارم در سایه لطف پروردگار متعال، همواره از موهبت وجود ایشان بهره‌مند شوم.

از Dr Akihiro Yoshida و Dr Tsutomu Yokomatsu برای همکاری ایشان در انجام آنالیزهای جرمی و کریستالوگرافی سپاسگزارم. از جناب آقای دکتر حسین نصر اصفهانی، جناب آقای دکتر محمد باخرد و جناب آقای دکتر حمزه کیانی داوران محترم پایان نامه کمال تشکر و قدردانی را دارم. از نماینده محترم تحصیلات تکمیلی جناب آقای دکتر حسین نیکوفرد بسیار سپاسگزارم.

از حضور و همکاری بی‌دریغ کارشناس بزرگوار آزمایشگاه شیمی آلی، جناب آقای مومنی بی‌نهایت سپاسگزارم. از کارشناسان محترم گروه شیمی جناب آقای دکتر کلی، آقای یزدانی، آقای الهیاری، آقای خدابخشیان و آقای طاهری سپاسگزارم و بهترین‌ها را برای حضور سبزشان آرزو می‌کنم.

از کارشناس محترم آزمایشگاه NMR و FT-IR در دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان جناب آقای بیگلری و همکاری بی مثال ایشان سپاسگزارم و از صمیم قلب آرزوی توفیق و برکت برای این بزرگوار را دارم. همچنین از جناب آقای کشاورز بسیار سپاسگزارم.

صمیمانه ترین سپاس و قدردانی را تقدیم می کنم به دوستان عزیز و بسیار خوبم، خانم‌ها: فاطمه عباسی، زهره نوروزی نژاد، فائزه شیردل، مرضیه فرهادی، فرشته آلبویه، فرشته فتحی و خانواده‌های محترم عباسی، دهقانیان، میری و فلاح نژاد که حضورشان در طول مدت تحصیل از نعمت‌های بی نظیر خداوند بود.

از دوستان عزیزم که لحظات خاطره انگیز و تجربیات ارزنده‌ای در کنارشان رقم خورد، سپاسگزارم. دوستانم از ورودی‌های ۹۱-۹۶، و دوستان بزرگوارم در آزمایشگاه شیمی آلی به ویژه همکار گرانقدر جناب آقای دکتر سعید شیرعلی‌زاده. همچنین از دوستان بزرگوار: آقایان دکتر پسندیده، لطفی، ریاضتی، هاشمی، خانی و خانم‌ها: دکتر قنبری، دکتر دوستی، جمشیدی‌نیا، زارعی، پورمحمدی، چکنی، عباسی، سهرابی و مظفری سپاسگزارم.

از کلیه اساتید دانشکده به ویژه آقای دکتر میرزائی، آقای دکتر بهرامیان، آقای دکتر باقریان، خانم دکتر کلانتر و خانم دکتر مصدرالامور سپاسگزارم.

امیدوارم این تحقیق در راه توسعه علمی و عملی مؤثر واقع گردد.

طیبه بشارتی سیدانی - اردیبهشت ماه ۱۳۹۷

## تعهد نامه

اینجانب طیبه بشارتی سیدانی دانشجوی دوره دکتری رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه: سنتز مشتقات جدید هتروسیکلی با استفاده از واکنش‌های سونوگاشیرا و هک تحت راهنمایی آقای دکتر علی کیوانلو متعهد می‌شوم.

- 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 می‌باشد 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 می‌گردد.
- 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، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.

چکیده:

ترکیبات هتروسیکی دارای بخش کینوکسالیین، طیف وسیعی از خواص بیولوژیکی دارند. در این تحقیق مشتقات جدیدی از ترکیبات فورو [b-3,2] کینوکسالیین، تی انو [b-3,2] کینوکسالیین و پیرولو [3,2]-b کینوکسالیین به وسیله واکنش های جفت شدن کاتالیز شده با پالادیم (واکنش های سونوگاشیرا و هک) سنتز شدند. برای سنتز ترکیبات فورو [b-3,2] کینوکسالیین و تی انو [b-3,2] کینوکسالیین، ابتدا ترکیبات 2-متوکسی-3-فنیل اتینیل کینوکسالیین و 2-متیل تیو-3-فنیل اتینیل کینوکسالیین از واکنش جفت شدن ترکیبات 2-کلرو-3-متوکسی کینوکسالیین و 2-کلرو-3-متیل تیو کینوکسالیین با فنیل استیلن، تهیه شدند. سپس از واکنش یددار شدن ترکیبات حاصل، ترکیبات 3-یدو-2-فنیل فورو [3,2]-b کینوکسالیین و 3-یدو-2-فنیل تی انو [b-3,2] کینوکسالیین به دست آمدند. در ادامه واکنش های سونوگاشیرا، سوزوکی و هک بر روی ترکیبات یددار، محصولات فورو/تی انو [b-3,2] کینوکسالیین را با بهره ی بالا ایجاد کرد. همچنین خاصیت ضد باکتری محصولات سنتز شده بر روی دو باکتری بررسی گردید.

ترکیبات پیرولو [b-3,2] کینوکسالیین استخلاف شده در موقعیت 2 و 3 با گروه های آریل، آلکیل و آسیل، از واکنش هک ترکیبات 2-کلرو کینوکسالیین-3-آمین و آلکین های میانی و همچنین از واکنش هک ترکیبات 2-کلرو کینوکسالیین-3-آمین و چالکون ها سنتز شدند. این واکنش ها به وسیله ی پالادیم استات به عنوان کاتالیزگر، پتاسیم ترشیو بوتوکسید به عنوان باز و سدیم استات به عنوان افزودنی در حلال دی متیل سولفوکسید انجام شده و محصولات مورد نظر با بهره ی بالا تشکیل گردید. نتیجه ی بررسی بیولوژیکی این ترکیبات با روش های MIC و MBC نشان داد که ترکیبات پیرولو [3,2]-b کینوکسالیین احتمالاً می توانند در آینده به عنوان داروهای آنتی بیوتیک مورد استفاده قرار گیرند.

**کلید واژه:** فورو [b-3,2] کینوکسالیین، تی انو [b-3,2] کینوکسالیین، پیرولو [b-3,2] کینوکسالیین، جفت شدن سونوگاشیرا، واکنش هک، MIC، MBC.



1. Tayebeh Besharati-Seidani, Ali Keivanloo, Babak Kaboudin and Tsutomu Yokomatsu, Efficient synthesis of 2-phenyl-3-substituted furo/thieno[2,3-*b*]quinoxalines via Sonogashira coupling reaction followed by iodocyclization and subsequent palladium-catalyzed cross-coupling reactions, *RSC Adv.*, 2016, 6, 83901-83908.
2. Tayebeh Besharati-Seidani, Ali Keivanloo, Babak Kaboudin, akihiro yoshida and Tsutomu Yokomatsu, Regioselective synthesis of 2,3-disubstituted 1-alkyl pyrrolo [2,3-*b*]quinoxalines through palladium-catalyzed Heck reaction of chalcones and evaluation of their anti-bacterial activities, *Tetrahedron*, 2018, 74, 2350-2358.
3. Ali Keivanloo, Tayebeh Besharati-Seidani, Babak Kaboudin, Akihiro Yoshida and Tsutomu Yokomatsu, One-pot synthesis of biologically active 1,2,3-trisubstituted pyrrolo[2,3-*b*]quinoxalines through a palladium-catalyzed reaction with internal alkyne moieties. *Molecular Diversity*, 2018, <https://doi.org/10.1007/s11030-018-9838-z>.

1. Tayebeh Besharati-Seidani, Ali Keivanloo, Babak Kaboudin, Synthesis of new 3-substituted thieno[2,3-*b*]quinoxalines by Sonogashira coupling and intramolecular Heck reactions, *24<sup>th</sup> Iranian Seminar of Organic Chemistry*, 24-26 Aug 2016, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz-Iran.
2. Tayebeh Besharati-Seidani, Ali Keivanloo, Babak Kaboudin, Annulation of internal alkynes via Pd(OAc)<sub>2</sub>-catalyzed Heck reaction for synthesis of pyrrolo[2,3-*b*]quinoxalines, *19<sup>th</sup> Iranian Chemistry Congress*, 20-23 February 2017, Shiraz University, Shiraz- Iran.
3. Tayebeh Besharati-Seidani, Ali Keivanloo, Babak Kaboudin, Efficient synthesis of new pyrrolo[2,3-*b*]quinoxalines through palladium catalyzed coupling reaction/hetero annulation process, *19<sup>th</sup> Iranian Chemistry Congress*, 20-23 February 2017, Shiraz University, Shiraz- Iran.

## فهرست مطالب

۱	مقدمه.....
۱-۱	مقدمه و تئوری.....
۲-۱	مکانیسم واکنش سونوگاشیرا.....
۳-۱	سنتز هتروسیکل‌ها با استفاده از واکنش هک آریل‌هالیدها با آلکین‌ها.....
۴-۱	مکانیسم واکنش هک.....
۵-۱	سنتز تعدادی از ترکیبات هتروسیکل با استفاده از واکنش هک.....
۶-۱	سنتز ترکیبات فورو [b-۳،۲] کینوکسالین و تی‌انو [b-۳،۲] کینوکسالین.....
۷-۱	سنتز ترکیبات پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالین.....
۸-۱	خواص بیولوژیکی و دارویی مشتقات کینوکسالین.....
۲	بحث و نتیجه‌گیری.....
۱-۲	هدف تحقیق.....
۲-۲	روش تحقیق.....
۳-۲	سنتز ترکیبات فورو [b-۳،۲] کینوکسالین و تی‌انو [b-۳،۲] کینوکسالین.....
۱-۳-۲	بررسی سنتز مواد اولیه.....
۲-۳-۲	بررسی سنتز ترکیبات فورو [b-۳،۲] کینوکسالین و تی‌انو [b-۳،۲] کینوکسالین.....
۱-۲-۳-۲	سنتز ترکیبات ۲-کلرو-۳-متوکسی کینوکسالین و ۲-کلرو-۳-متیل‌تیوکینوکسالین.....
۲-۲-۳-۲	بهبهینه کردن شرایط واکنش سنتز مشتقات ۲-متوکسی-۳-آلکینیل کینوکسالین (۸۴-۸۱)....
۳۲	.....
۳-۲-۳-۲	سنتز ترکیبات ۳-یدو-۲-فنیل فورو [b-۳،۲] کینوکسالین و ۳-یدو-۲-فنیل تی‌انو [b-۳،۲] کینوکسالین.....
۳۴	کینوکسالین.....

۴-۲-۳-۲ بهینه کردن شرایط واکنش مشتقات فورو [b-۳،۲] کینوکسالیین و تی انو [b-۳،۲] کینوکسالیین	۳۵
۳-۳-۲ بررسی خواص بیولوژیکی ترکیبات سنتز شده	۳۸
۴-۲ بررسی سنتز ترکیبات پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین با استفاده از واکنش هک آلکین های میانی	۴۱
۱-۴-۲ سنتز آلکین های میانی با استفاده از آلکین های انتهایی و آریل یدیدها	۴۲
۲-۴-۲ بهینه کردن شرایط واکنش سنتز مشتقات پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین با استفاده از آلکین های میانی	۴۴
۳-۴-۲ کریستالوگرافی ترکیب ۱-بنزیل-۳-(۴-نیتروفنیل)-۲-فنیل-H۱-پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین (۹۶a)	۴۸
۴-۴-۲ مکانیسم پیشنهادی برای واکنش هک آلکین های میانی	۴۸
۵-۴-۲ بررسی خواص ضد باکتری ترکیبات (۹۶a-1)	۵۰
۵-۲ بررسی سنتز ترکیبات پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین با استفاده از واکنش هک چالکون ها	۵۱
۱-۵-۲ بهینه سازی شرایط واکنش سنتز مشتقات پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین با استفاده از چالکون ها	۵۲
۲-۵-۲ تعیین جهت گیری واکنش	۵۷
۳-۵-۲ مکانیسم پیشنهادی برای واکنش هک چالکون ها	۵۷
۴-۵-۲ بررسی بیولوژیکی ترکیبات ۱۰۴a-i	۵۸
۶-۲ شواهد طیفی ترکیبات سنتز شده	۵۹
۱-۶-۲ ترکیب ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی) کینوکسالیین (۶۶)	۵۹
۲-۶-۲ ترکیب ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-یل تیو) کینوکسالیین (۶۸)	۶۰
۳-۶-۲ ترکیب ۲-کلرو-۳-(۳-۴-نیتروفنیل) پروپ-۲-این-۱-یل) اکسی) کینوکسالیین (۷۰)	۶۰

- ۶۰-۲-۶-۴ ترکیب ۲-کلرو-۳-((۳-۴-نیتروفنیل) پروپ-۲-این-۱-ایل) تیو) کینو کسالیین (۷۱).....
- ۶۱-۲-۶-۵ ترکیب ۷-بنزیل-۳-((۳-۴-نیتروفنیل) پروپ-۲-این-۱۱-ایل) اکسی) کینو کسالیین-۲-آمین (۷۴).
- ۶۱.....
- ۶۱-۲-۶-۶ ترکیب ۳-(بنزیل آمینو) کینو کسالیین-۲(H۱) اون (۷۵).....
- ۶۲-۲-۶-۷ ترکیب E-۳-((۳-۴-کلرو کینو کسالیین-۲-ایل) اکسی)-۱-((۴-نیتروفنیل) پروپ-۲-ان-۱-اون (۷۶).....
- ۶۲-۲-۶-۸ ترکیب ۲-متوکسی-۳-((۳-۴-نیتروفنیل) پروپ-۲-این-۱-ایل) تیو) کینو کسالیین (۷۸).....
- ۶۳-۲-۶-۹ ترکیب ۲-کلرو-۳-متوکسی کینو کسالیین (۷۹).....
- ۶۳-۲-۶-۱۰ ترکیب ۲-کلرو-۳-متیل تیو کینو کسالیین (۸۰).....
- ۶۳-۲-۶-۱۱ ترکیب متوکسی-۳-(فنیل اتینیل) کینو کسالیین (۸۱).....
- ۶۴-۲-۶-۱۲ ترکیب ۳-((۳-متوکسی کینو کسالیین-۲-ایل) پروپ-۲-این-اول (۸۲).....
- ۶۵-۲-۶-۱۳ ترکیب ۲-(هگز-۱-این-۱-ایل)-۳-متوکسی کینو کسالیین (۸۳).....
- ۶۷-۲-۶-۱۴ ترکیب ۲-متیل تیو-۳-(فنیل اتینیل) کینو کسالیین (۸۴).....
- ۶۸-۲-۶-۱۵ ترکیب ۳-یدو-۲-فنیل فورو [b-۳،۲] کینو کسالیین (۸۵).....
- ۶۸-۲-۶-۱۶ ترکیب ۳-یدو-۲-فنیل تی انو [b-۳،۲] کینو کسالیین (۸۶).....
- ۶۹-۲-۶-۱۷ ترکیب ۲-فنیل-۳-(فنیل اتینیل) فورو [b-۳،۲] کینو کسالیین (۸۷a).....
- ۷۰-۲-۶-۱۸ ترکیب ۳-(هگز-۱-این-۱-ایل)-۲-فنیل فورو [b-۳،۲] کینو کسالیین (۸۷b).....
- ۷۱-۲-۶-۱۹ ترکیب ۳-(۲-فنیل فورو [b-۳،۲] کینو کسالیین-۳-ایل)-پروپ-۲-این-اول (۸۷c).....
- ۷۲-۲-۶-۲۰ ترکیب ۲-فنیل-۳-(فنیل اتینیل) تی انو [b-۳،۲] کینو کسالیین (۸۷d).....
- ۷۳-۲-۶-۲۱ ترکیب ۳-(هگز-۱-این-۱-ایل)-۲-فنیل تی انو [b-۳،۲] کینو کسالیین (۸۷e).....
- ۷۴-۲-۶-۲۲ ترکیب ۳-(۲-فنیل تی انو [b-۳،۲] کینو کسالیین-۳-ایل)-پروپ-۲-این-اول (۸۷f).....
- ۷۵-۲-۶-۲۳ ترکیب ۲،۳-دی فنیل فورو [b-۳،۲] کینو کسالیین (۸۸).....

- ۲۴-۶-۲ ترکیب ۳،۲-دی فنیل تی انو [b-۳،۲] کینو کسالیین (۸۹)..... ۷۶
- ۲۵-۶-۲ ترکیب E-اتیل-۳-(۲-فنیل فورو [b-۳،۲] کینو کسالیین-۳-ایل) اکریلات (۹۰)..... ۷۶
- ۲۶-۶-۲ ترکیب ۱-نیترو-۴-(فنیل اتینیل) بنزن (۹۵a)..... ۷۷
- ۲۷-۶-۲ ترکیب ۲-کلرو-۴-نیترو-۱-(فنیل اتینیل) بنزن (۹۵b)..... ۷۸
- ۲۸-۶-۲ ترکیب ۱-کلرو-۴-(فنیل اتینیل) بنزن (۹۵c)..... ۷۹
- ۲۹-۶-۲ ترکیب ۲،۱-دی فنیل اتین (۹۵d)..... ۷۹
- ۳۰-۶-۲ ترکیب ۱-متوکسی-۴-(فنیل اتینیل) بنزن (۹۵e)..... ۸۰
- ۳۱-۶-۲ ترکیب ۱-متیل-۴-(فنیل اتینیل) بنزن (۹۵f)..... ۸۰
- ۳۲-۶-۲ ترکیب ۱-(۴-فنیل اتینیل) فنیل) اتانون (۹۵g)..... ۸۱
- ۳۳-۶-۲ ترکیب ۱-نیترو-۴-(پنت-۱-این-۱-ایل) بنزن (۹۵h)..... ۸۱
- ۳۴-۶-۲ ترکیب ۱-(هگز-۱-این-۱-ایل)-۴-نیترو بنزن (۹۵i)..... ۸۲
- ۳۵-۶-۲ ترکیب ۴،۱-دی فنیل بوت-۳،۱-دی این (۹۵j)..... ۸۳
- ۳۶-۶-۲ ترکیب ۱-بنزیل-۳-(۴-نیترو فنیل)-۲-فنیل-H۱-پیرولو [b-۳،۲] کینو کسالیین (۹۶a)..... ۸۳
- ۳۷-۶-۲ ترکیب ۳-(۴-نیترو فنیل)-۲-فنیل-۱-پروپیل-H۱-پیرولو [b-۳،۲] کینو کسالیین (۹۶b)..... ۸۴
- ۳۸-۶-۲ ترکیب ۳-(۲-کلرو-۴-نیترو فنیل)-۲-فنیل-۱-پروپیل-H۱-پیرولو [b-۳،۲] کینو کسالیین (۹۶c)..... ۸۵
- ۳۹-۶-۲ ترکیب ۱-بوتیل-(۲-کلرو-۴-نیترو فنیل)-۲-فنیل-H۱-پیرولو [b-۳،۲] کینو کسالیین (۹۶d)..... ۸۶
- ۴۰-۶-۲ ترکیب ۱-بنزیل-۳-(۴-کلرو فنیل)-۲-فنیل-H۱-پیرولو [b-۳،۲] کینو کسالیین (۹۶e)..... ۸۸
- ۴۱-۶-۲ ترکیب ۳-(۴-کلرو فنیل)-۲-فنیل-۱-پروپیل-H۱-پیرولو [b-۳،۲] کینو کسالیین (۹۶f)..... ۸۸
- ۴۲-۶-۲ ترکیب ۱-(۴-۲-فنیل-H۱-پیرولو [b-۳،۲] کینو کسالیین-۳-ایل) فنیل) اتانون (۹۶g)..... ۸۹
- ۴۳-۶-۲ ترکیب ۱-بنزیل-۳،۲-دی فنیل-H۱-پیرولو [b-۳،۲] کینو کسالیین (۹۶h)..... ۹۰

- ٩١.....٢-٤-٤٤ ترکیب ١-بنزیل-٣-(٤-نیتروفنیل)-٢-پروپیل- $H_1$ -پیرولو[ $b-3,2$ ]کینو کسالیین (٩٤i).....
- ٩٢.....٢-٤-٤٥ ترکیب ٣-(٤-نیتروفنیل)-١،٢-دی پروپیل- $H_1$ -پیرولو[ $b-3,2$ ]کینو کسالیین (٩٤j).....
- ٩٣.....٢-٤-٤٦ ترکیب ١-بنزیل-٢-بوتیل-٣-(٤-نیتروفنیل)- $H_1$ -پیرولو[ $b-3,2$ ]کینو کسالیین (٩٤k).....
- ٩٤.....٢-٤-٤٧ ترکیب ٢-بوتیل-١-اتیل-٣-(٤-نیتروفنیل)- $H_1$ -پیرولو[ $b-3,2$ ]کینو کسالیین (٩٤l).....
- ٩٥.....٢-٤-٤٨ ترکیب  $N$ -بنزیل-٣-(١)-(٤-نیتروفنیل)-٢-فنیل وینیل(نفتالن-٢-آمین (٩٧).....
- ٩٦.....٢-٤-٤٩ ترکیب (١-بنزیل-٤-(نیتروفنیل)- $H_1$ -پیرولو[ $b-3,2$ ]کینو کسالیین-٢-ایل)(فنیل)کتون (١٠٤a).....
- ٩٧.....٢-٤-٥٠ ترکیب ٣-(٤-نیتروفنیل)-١-پروپیل- $H_1$ -پیرولو[ $b-3,2$ ]کینو کسالیین-٢-ایل)(فنیل)کتون (١٠٤b).....
- ٩٨.....٢-٤-٥١ ترکیب (١-اتیل-٣-(٤-نیتروفنیل)-١-پروپیل- $H_1$ -پیرولو[ $b-3,2$ ]کینو کسالیین-٢-ایل)(فنیل)کتون (١٠٤c).....
- ٩٩.....٢-٤-٥٢ ترکیب (١-بوتیل-٣-(٤-نیتروفنیل)-١-پروپیل- $H_1$ -پیرولو[ $b-3,2$ ]کینو کسالیین-٢-ایل)(فنیل)کتون (١٠٤d).....
- ١٠٠.....٢-٤-٥٣ ترکیب (١-بنزیل-٣-(٤-کلروفنیل)- $H_1$ -پیرولو[ $b-3,2$ ]کینو کسالیین-٢-ایل)(فنیل)کتون (١٠٤e).....
- ١٠١.....٢-٤-٥٤ ترکیب ٣-(٤-کلروفنیل)-١-پروپیل- $H_1$ -پیرولو[ $b-3,2$ ]کینو کسالیین-٢-ایل)(فنیل)کتون (١٠٤f).....
- ١٠٢.....٢-٤-٥٥ ترکیب (١-بنزیل-٣-(٤-نیتروفنیل)- $H_1$ -پیرولو[ $b-3,2$ ]کینو کسالیین-٢-ایل)(٤-یدو فنیل)کتون (١٠٤g).....
- ١٠٣.....٢-٤-٥٦ ترکیب ٤-(٢-بنزوئیل-١-بنزیل- $H_1$ -پیرولو[ $b-3,2$ ]کینو کسالیین-٣-ایل)بنزونیتریل (١٠٤h).....

- ۵۷-۶-۲ ترکیب ۴-(۲-بنزوئیل-۱-اتیل-H۱-پیرولو [b-۳,۲] کینوکسالین-۳-ایل) بنزونیتریل (۱۰۴i)....  
 ۱۰۴.....
- ۵۸-۶-۲ ترکیب (۱-بنزیل-۲-فنیل)-H۱-پیرولو [b-۳,۲] کینوکسالین-۳-ایل) (فنیل) کتون (۱۰۴j).....  
 ۱۰۵.....
- ۵۹-۶-۲ ترکیب (فنیل) (۲-فنیل-۱-پروپیل-H۱-پیرولو [b-۳,۲] کینوکسالین-۳-ایل) کتون (۱۰۴k)....  
 ۱۰۶.....
- ۷-۲ نتیجه گیری.....  
 ۱۰۷.....
- ۸-۲ پیشنهاد برای کارهای آینده.....  
 ۱۰۷.....
- ۳ بخش تجربی.....  
 ۱۰۹.....
- ۱-۳ مواد و دستگاه‌های مورد استفاده.....  
 ۱۱۰.....
- ۲-۳ تهیه ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایلوکسی) کینوکسالین (۶۶).....  
 ۱۱۰.....
- ۳-۳ تهیه ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایل تیو) کینوکسالین (۶۸).....  
 ۱۱۱.....
- ۴-۳ تهیه ۲-کلرو-۳-(۳)-(۴-نیتروفنیل) پروپ-۲-این-۱-ایل) اکسی) کینوکسالین (۷۰).....  
 ۱۱۱.....
- ۵-۳ تهیه ترکیب ۲-کلرو-۳-(۳)-(۴-نیتروفنیل) پروپ-۲-این-۱-ایل) تیو) کینوکسالین (۷۱).....  
 ۱۱۲.....
- ۶-۳ تهیه ترکیب N-بنزیل-۳-(۳)-(۴-نیتروفنیل) پروپ-۲-این-۱-ایل) اکسی) کینوکسالین-۲-آمین  
 (۷۴).....  
 ۱۱۲.....
- ۷-۳ تهیه ترکیب ۳-(بنزیل آمینو) کینوکسالین-۲-(H۱) اون (۷۵).....  
 ۱۱۳.....
- ۸-۳ تهیه ترکیب E-۳-(۳-کلرو کینوکسالین-۲-ایل) اکسی)-۱-(۴-نیترو فنیل) پروپ-۲-ان-۱-اون  
 (۷۶).....  
 ۱۱۳.....
- ۹-۳ تهیه ترکیب ۲-متوکسی-۳-(۳)-(۴-نیتروفنیل) پروپ-۲-این-۱-ایل) تیو) کینوکسالین (۷۸).....  
 ۱۱۴.....
- ۱۰-۳ تهیه ۲-کلرو-۳-متوکسی کینوکسالین (۷۹).....  
 ۱۱۴.....

- ۱۱۴..... ۱۱-۳ تهیه ۲-کلرو-۳-متیل تیو کینو کسالیین (۸۰).
- ۱۱۵..... ۱۲-۳ روش عمومی برای سنتز ۲-متوکسی-۳-آلکینیل کینو کسالیین (۸۱-۸۳).
- ۱۱۵..... ۱۳-۳ تهیه ۲-متوکسی-۳-(فنیل اتینیل) کینو کسالیین (۸۱).
- ۱۱۶..... ۱۴-۳ تهیه ۳-(۳-متوکسی کینو کسالیین-۲-ایل) پروپ-۲-این-اول (۸۲).
- ۱۱۶..... ۱۵-۳ تهیه ۲-(هگز-۱-این-۱-ایل)-۳-متوکسی کینو کسالیین (۸۳).
- ۱۱۷..... ۱۶-۳ تهیه ۳-یدو-۲-فنیل فورو [b-۳,۲] کینو کسالیین (۸۵).
- ۱۱۷..... ۱۷-۳ تهیه ۲-متیل تیو-۳-(فنیل اتینیل) کینو کسالیین (۸۴).
- ۱۱۸..... ۱۸-۳ تهیه ۳-یدو-۲-فنیل تی انو [b-۳,۲] کینو کسالیین (۸۶).
- ۱۱۹..... ۱۹-۳ تهیه ۲-فنیل-۳-(فنیل اتینیل) فورو [b-۳,۲] کینو کسالیین (۸۷a).
- ۱۱۹..... ۲۰-۳ تهیه ۳-(هگز-۱-این-۱-ایل)-۲-فنیل فورو [b-۳,۲] کینو کسالیین (۸۷b).
- ۱۲۰..... ۲۱-۳ تهیه ۳-(۲-فنیل فورو [b-۳,۲] کینو کسالیین-۳-ایل) پروپ-۲-این-اول (۸۷c).
- ۱۲۰..... ۲۲-۳ تهیه ۲-فنیل-۳-(فنیل اتینیل) تی انو [b-۳,۲] کینو کسالیین (۸۷d).
- ۱۲۱..... ۲۳-۳ تهیه ۳-(هگز-۱-این-۱-ایل)-۲-فنیل تی انو [b-۳,۲] کینو کسالیین (۸۷e).
- ۱۲۲..... ۲۴-۳ تهیه ۳-(۲-فنیل تی انو [b-۳,۲] کینو کسالیین-۳-ایل) پروپ-۲-این-اول (۸۷f).
- ۱۲۲..... ۲۵-۳ تهیه ۲,۳-دی فنیل فورو [b-۳,۲] کینو کسالیین (۸۸).
- ۱۲۳..... ۲۶-۳ تهیه ۲,۳-دی فنیل تی انو [b-۳,۲] کینو کسالیین (۸۹).
- ۱۲۴..... ۲۷-۳ تهیه E-اتیل-۳-(۲-فنیل فورو [b-۳,۲] کینو کسالیین-۳-ایل) اکریلات (۹۰).
- ۱۲۴..... ۲۸-۳ روش عمومی تهیه آلکین های میانی.....
- ۱۲۵..... ۲۹-۳ تهیه ۱-نیترو-۴-(فنیل اتینیل) بنزن (۹۵a).
- ۱۲۵..... ۳۰-۳ تهیه ۲-کلرو-۴-نیترو-۱-(فنیل اتینیل) بنزن (۹۵b).
- ۱۲۵..... ۳۱-۳ تهیه ۱-کلرو-۴-(فنیل اتینیل) بنزن (۹۵c).
- ۱۲۶..... ۳۲-۳ تهیه ۱,۲-دی فنیل اتین (۹۵d).



- ۳۳-۳ تهیه ۱-متوکسی-۴-(فنیل اتینیل)بنزن (۹۵e)..... ۱۲۶
- ۳۴-۳ تهیه ۱-متیل-۴-(فنیل اتینیل)بنزن (۹۵f)..... ۱۲۶
- ۳۵-۳ تهیه ۱-۴-(فنیل اتینیل)فنیل)اتانون (۹۵g)..... ۱۲۶
- ۳۶-۳ تهیه ۱-نیترو-۴-(پنت-۱-این-۱-ایل)بنزن (۹۵h)..... ۱۲۷
- ۳۷-۳ تهیه ۱-(هگز-۱-این-۱-ایل)-۴-نیتروبنزن (۹۵i)..... ۱۲۷
- ۳۸-۳ تهیه ۱-۴-دی فنیل بوتان-۳،۱-دی این (۹۵j)..... ۱۲۷
- ۳۹-۳ روش عمومی تهیه ترکیبات پیرولو [ $b-3,2$ ] کینوکسالیین (۹۶a-1)..... ۱۲۸
- ۴۰-۳ تهیه ۱-بنزیل-۳-(۴-نیتروفنیل)-۲-فنیل- $H1$ -پیرولو [ $b-3,2$ ] کینوکسالیین (۹۶a)..... ۱۲۸
- ۴۱-۳ تهیه ۳-(۴-نیتروفنیل)-۲-فنیل-۱-پروپیل- $H1$ -پیرولو [ $b-3,2$ ] کینوکسالیین (۹۶b)..... ۱۲۹
- ۴۲-۳ تهیه ۳-(۲-کلرو-۴-نیتروفنیل)-۲-فنیل-۱-پروپیل- $H1$ -پیرولو [ $b-3,2$ ] کینوکسالیین (۹۶c)..... ۱۲۹
- ۴۳-۳ تهیه ۱-بوتیل-۲-(۲-کلرو-۴-نیتروفنیل)-۲-فنیل- $H1$ -پیرولو [ $b-3,2$ ] کینوکسالیین (۹۶d)..... ۱۳۰
- ۴۴-۳ تهیه ۱-بنزیل-۳-(۴-کلروفنیل)-۲-فنیل- $H1$ -پیرولو [ $b-3,2$ ] کینوکسالیین (۹۶e)..... ۱۳۰
- ۴۵-۳ تهیه ۳-(۴-کلروفنیل)-۲-فنیل-۱-پروپیل- $H1$ -پیرولو [ $b-3,2$ ] کینوکسالیین (۹۶f)..... ۱۳۱
- ۴۶-۳ تهیه ۱-۴-(۲-فنیل- $H1$ -پیرولو [ $b-3,2$ ] کینوکسالیین-۳-ایل)فنیل)اتانون (۹۶g)..... ۱۳۱
- ۴۷-۳ تهیه ۱-بنزیل-۳،۲-دی فنیل- $H1$ -پیرولو [ $b-3,2$ ] کینوکسالیین (۹۶h)..... ۱۳۲
- ۴۸-۳ تهیه ۱-بنزیل-۳-(۴-نیتروفنیل)-۲-پروپیل- $H1$ -پیرولو [ $b-3,2$ ] کینوکسالیین (۹۶i)..... ۱۳۲
- ۴۹-۳ تهیه ۳-(۴-نیتروفنیل)-۲،۱-دی پروپیل- $H1$ -پیرولو [ $b-3,2$ ] کینوکسالیین (۹۶j)..... ۱۳۳
- ۵۰-۳ تهیه ۱-بنزیل-۲-بوتیل-۳-(۴-نیتروفنیل)- $H1$ -پیرولو [ $b-3,2$ ] کینوکسالیین (۹۶k)..... ۱۳۴
- ۵۱-۳ تهیه ۲-بوتیل-۱-اتیل-۳-(۴-نیتروفنیل)- $H1$ -پیرولو [ $b-3,2$ ] کینوکسالیین (۹۶l)..... ۱۳۴
- ۵۲-۳ تهیه  $N$ -بنزیل-۳-(۱)-(۴-نیتروفنیل)-۲-فنیل وینیل)نفتالن-۲-آمین (۹۷)..... ۱۳۵

- ۳-۵۳ روش عمومی تهیه ترکیبات پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین (۱۰۴a-i)..... ۱۳۵
- ۳-۵۴ تهیه (۱-بنزیل-۴-نیتروفنیل)-H۱-پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین-۲-ایل (فنیل) کتون (۱۰۴a).... ۱۳۶
- ۳-۵۵ تهیه (۳-۴-نیتروفنیل)-۱-پروپیل-H۱-پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین-۲-ایل (فنیل) کتون (۱۰۴b)..... ۱۳۶
- ۳-۵۶ تهیه (۱-اتیل-۳-۴-نیتروفنیل)-۱-پروپیل-H۱-پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین-۲-ایل (فنیل) کتون (۱۰۴c)..... ۱۳۷
- ۳-۵۷ تهیه (۱-بوتیل-۳-۴-نیتروفنیل)-۱-پروپیل-H۱-پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین-۲-ایل (فنیل) کتون (۱۰۴d)..... ۱۳۷
- ۳-۵۸ تهیه (۱-بنزیل-۳-۴-کلروفنیل)-H۱-پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین-۲-ایل (فنیل) کتون (۱۰۴e)..... ۱۳۸
- ۳-۵۹ تهیه (۳-۴-کلروفنیل)-۱-پروپیل-H۱-پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین-۲-ایل (فنیل) کتون (۱۰۴f)..... ۱۳۹
- ۳-۶۰ تهیه (۱-بنزیل-۳-۴-نیتروفنیل)-H۱-پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین-۲-ایل (۴-یدو فنیل) کتون (۱۰۴g)..... ۱۳۹
- ۳-۶۱ تهیه (۲-بنزوئیل-۱-بنزیل-H۱-پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین-۳-ایل) بنزونیتریل (۱۰۴h).... ۱۴۰
- ۳-۶۲ تهیه (۲-بنزوئیل-۱-اتیل-H۱-پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین-۳-ایل) بنزونیتریل (۱۰۴i)..... ۱۴۰
- ۳-۶۳ تهیه (۱-بنزیل-۲-فنیل)-H۱-پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین-۳-ایل (فنیل) کتون (۱۰۴j)..... ۱۴۱
- ۳-۶۴ تهیه (فنیل) (۲-فنیل-۱-پروپیل-H۱-پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین-۳-ایل) کتون (۱۰۴k)..... ۱۴۱

## فهرست طرح ها

- طرح ۱-۱ واکنش هک..... ۳
- طرح ۲-۱ واکنش سونوگاشیرا..... ۴
- طرح ۳-۱ واکنش کومادا..... ۴
- طرح ۴-۱ واکنش نگیشی..... ۵
- طرح ۵-۱ واکنش استیل..... ۵
- طرح ۶-۱ واکنش سوزوکی..... ۵
- طرح ۷-۱ مکانیسم پیشنهادی برای واکنش سونوگاشیرا کاتالیز شده با پالادیم-مس..... ۷
- طرح ۸-۱ مکانیسم پیشنهادی واکنش سونوگاشیرا بدون مس..... ۸
- طرح ۹-۱ مکانیسم پیشنهادی شامل آمین ها برای واکنش سونوگاشیرا بدون مس..... ۹
- طرح ۱۰-۱ روش های هیدروآریل دار کردن در سنتز هتروسیکل ها..... ۱۱
- طرح ۱۱-۱ مکانیسم واکنش هک..... ۱۱
- طرح ۱۲-۱ سنتز آلکن های ترانس در انواع واکنش های هک..... ۱۲
- طرح ۱۳-۱ واکنش هک کاهشی ۱-هیدروکسی آلکینوات ها..... ۱۳
- طرح ۱۴-۱ حلقوی شدن  $N$ -پروپارژیل- $O$ -یدو استانیلید در شرایط واکنش هک کاهشی..... ۱۴
- طرح ۱۵-۱ واکنش حلقوی شدن هک کاهشی فضاگزين..... ۱۴
- طرح ۱۶-۱ سنتز ایندول های ۲،۳-دواستخلافی با استفاده از واکنش هک..... ۱۵
- طرح ۱۷-۱ سنتز ایندول های  $N$ -استخلافی با استفاده از آلکین های میانی..... ۱۵
- طرح ۱۸-۱ سنتز ایندول ها با استفاده از آلکین های میانی..... ۱۶
- طرح ۱۹-۱ سنتز سینولین ها با استفاده از واکنش هک آلکین های میانی..... ۱۶
- طرح ۲۰-۱ سنتز کاربازول ها با استفاده از واکنش هک آلکین های میانی..... ۱۶
- طرح ۲۱-۱ سنتز فورو [۲،۳- $b$ ] کینوکسالیین ها با استفاده از واکنش سونوگاشیرا و حلقوی شدن..... ۱۷

- طرح ۱-۲۲ سنتز ۲-آریل تی انو [b-۳،۲] کینوکسالین ها..... ۱۸
- طرح ۱-۲۳ سنتز تی انو [b-۳،۲] کینوکسالین ها در شرایط اسیدی..... ۱۸
- طرح ۱-۲۴ سنتز ۲-فنیل-تی انو [b-۳،۲] کینوکسالین ها با استفاده از واکنش سونوگاشیرا و حلقوی شدن با سدیم هیدروژن سولفید..... ۱۹
- طرح ۱-۲۵ سنتز فورو [b-۳،۲] کینوکسالین با استفاده از معرف ویلزمایر..... ۱۹
- طرح ۱-۲۶ سنتز مشتقات پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالین با استفاده از واکنش سونوگاشیرا..... ۱۹
- طرح ۱-۲۷ سنتز پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالین ها با استفاده از کاتالیزگر مس (II) استات..... ۲۰
- طرح ۱-۲۸ سنتز پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالین ها با استفاده از کاتالیزگر پالادیم استات..... ۲۰
- طرح ۱-۲۹ سنتز پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالین از ۲-آلکینیل-۳-تری فلوئورواستامیدو کینوکسالین و آریل هالیدها..... ۲۱
- طرح ۱-۳۰ سنتز ترکیبات پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالین در حلال آب..... ۲۱
- طرح ۱-۳۱ سنتز ترکیبات پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالین با استفاده از یک واکنش چندجزیی تک ظرفی..... ۲۱
- طرح ۱-۳۲ ساختار فورو/تی انو [b-۳،۲] کینوکسالین های دارای خاصیت بیولوژیکی..... ۲۲
- طرح ۱-۳۳ ساختار پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالین های دارای خاصیت بیولوژیکی..... ۲۳
- طرح ۱-۳۴ داروهای تجاری دارای بخش کینوکسالین..... ۲۳
- طرح ۲-۱ سنتز ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی) کینوکسالین..... ۲۷
- طرح ۲-۲ سنتز ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایل تیو) کینوکسالین..... ۲۸
- طرح ۲-۳ سنتز ۲-کلرو-۳-(۳-نیتروفنیل) پروپ-۲-این-۱-ایل) اکسی/تیو) کینوکسالین..... ۲۸
- طرح ۲-۴ واکنش هک ترکیب ۲-کلرو-۳-(۳-نیتروفنیل) پروپ-۲-این-۱-ایل) اکسی) کینوکسالین..... ۲۹
- طرح ۲-۵ واکنش ترکیب (۷۰) با آمین نوع اول در حضور پالادیم استات و یا  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ..... ۲۹

- طرح ۲-۶ واکنش‌های دیگر بر روی ترکیب (۷۰)..... ۳۰
- طرح ۲-۷ واکنش سونوگاشیرا ترکیب ۲-متوکسی-۳-(پروپ-۲-ین-۱-یل تیو)کینوکسالیین..... ۳۰
- طرح ۲-۸ طرح کلی سنتز ترکیبات فورو [b-۳،۲] کینوکسالیین و تی انو [b-۳،۲] کینوکسالیین..... ۳۱
- طرح ۲-۹ سنتز ۲-کلرو-۳-متوکسی کینوکسالیین و ۲-کلرو-۳-متیل تیو کینوکسالیین..... ۳۲
- طرح ۲-۱۰ سنتز فرآورده‌های جفت‌شدن (۷۹) و (۸۰)..... ۳۲
- طرح ۲-۱۱ ساختار مشتقات ۲-متوکسی-۳-آلکینیل کینوکسالیین سنتز شده (۸۴-۸۱)..... ۳۴
- طرح ۲-۱۲ سنتز ۳-یدو-۲-فنیل فورو [b-۳،۲] کینوکسالیین..... ۳۴
- طرح ۲-۱۳ سنتز ۳-یدو-۲-فنیل تی انو [b-۳،۲] کینوکسالیین..... ۳۵
- طرح ۲-۱۴ واکنش سوزوکی بر روی ترکیبات ۳-یدو-۲-فنیل فورو [b-۳،۲] کینوکسالیین و ۳-یدو-۲-فنیل تی انو [b-۳،۲] کینوکسالیین..... ۳۸
- طرح ۲-۱۵ واکنش هک بر روی ترکیب ۳-یدو-۲-فنیل فورو [b-۳،۲] کینوکسالیین..... ۳۸
- طرح ۲-۱۶ سنتز پیرولو [b-۲،۳] کینوکسالیین با استفاده از واکنش هک آلکین‌های میانی..... ۴۱
- طرح ۲-۱۷ سنتز مشتقات ۲-آلکیل آمینو کینوکسالیین..... ۴۲
- طرح ۲-۱۸ مکانیسم پیشنهادی اول برای سنتز ترکیبات a-1-۹۶..... ۴۹
- طرح ۲-۱۹ مکانیسم پیشنهادی دوم برای سنتز ترکیبات a-1-۹۶..... ۵۰
- طرح ۲-۲۰ سنتز پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین‌های (۱۰۴) با استفاده از واکنش هک چالکون‌ها..... ۵۲
- طرح ۲-۲۱ سنتز چالکون‌ها با استفاده از استوفنون و آلدئیدهای مختلف در حلال اتانول..... ۵۲
- طرح ۲-۲۲ مکانیسم پیشنهادی برای سنتز ترکیبات a-k-۱۰۴..... ۵۸

### فهرست شکل‌ها

- شکل ۲-۱ بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدان تعدادی از مشتقات فورو/تی انو [b-۳،۲] کینوکسالیین..... ۴۱
- شکل ۲-۲ ساختار کریستالوگرافی ترکیب ۹۶a..... ۴۸
- شکل ۲-۳ ساختار ترکیب a-۱۰۴..... ۵۷

## فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۲ اثر حلال، کاتالیزگر، دما، باز و افزودنی بر روی واکنش سنتز ۲-متوکسی-۳-فنیل-اتینیل(کینوکسالیین (۸۱))..... ۳۳
- جدول ۲-۲ اثر کاتالیزگر بر روی واکنش سنتز ۲-فنیل-۳-فنیل(اتینیل)فورو[ $b-3,2$ ]کینوکسالیین..... ۳۶
- جدول ۳-۲ بهره‌ی واکنش و دمای ذوب مشتقات جدید فورواتی انو[ $b-3,2$ ]کینوکسالیین..... ۳۶
- جدول ۴-۲ اثر ضدباکتری مشتقات فورواتی انو[ $b-3,2$ ]کینوکسالیین بر اساس هاله عدم رشد باکتری به میلی‌متر..... ۳۹
- جدول ۵-۲ بهره‌ی واکنش و نقطه‌ی ذوب مشتقات آلکین میانی..... ۴۳
- جدول ۶-۲ اثر حلال، کاتالیزگر، دما و باز بر روی واکنش سنتز ۱-بنزیل-۳-۴-نیتروفنیل)-۲-فنیل- $H1$ -پیرولو[ $b-3,2$ ]کینوکسالیین..... ۴۵
- جدول ۷-۲ بهره‌ی واکنش و دمای ذوب مشتقات پیرولو[ $b-3,2$ ]کینوکسالیین با استفاده از واکنش هک آلکین‌های میانی..... ۴۶
- جدول ۸-۲ خاصیت ضد باکتری ترکیبات سنتز شده (۹۶a-1) به صورت MIC و MBC بر حسب میکروگرم بر میلی‌لیتر..... ۵۱
- جدول ۹-۲ اثر حلال، کاتالیزگر، دما و باز بر روی واکنش سنتز ۱-بنزیل-۳-۴-نیتروفنیل)-۲-فنیل- $H1$ -پیرولو[ $b-3,2$ ]کینوکسالیین..... ۵۳
- جدول ۱۰-۲ بهره‌ی واکنش و دمای ذوب مشتقات پیرولو[ $b-3,2$ ]کینوکسالیین با استفاده از واکنش هک چالکون‌ها..... ۵۵
- جدول ۱۲-۲ خاصیت ضد باکتری ترکیبات سنتز شده (۱۰۴a-i) به صورت MIC و MBC بر حسب میکروگرم بر میلی‌لیتر..... ۵۹

# فصل اول

## مقدمه

## ۱-۱ مقدمه و تئوری

استفاده از کمپلکس‌های پالادیم به عنوان کاتالیزگر در واکنش‌های تشکیل پیوند کربن-کربن حائز اهمیت است، بهره‌ی بالا، شرایط ملایم و گزینش پذیری از ویژگی‌های این واکنش‌ها می‌باشد. به‌همین دلیل این واکنش‌ها نقش بزرگ و مهمی در سنتز ترکیبات شیمیایی و هتروسیکل پیدا کرده‌اند. از معدود واکنش‌هایی که برای ساخت ترکیبات پیچیده‌ی آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند واکنش‌هایی مثل گرینیارد، آلدول، دیلزآلدِر و فرآیندهای پریسیکلیک، ویتینگ و واکنش‌های وابسته می‌باشند که در میان این فرآیندها واکنش‌های تشکیل پیوند کربن-کربن کاتالیز شده با پالادیم، جزء مهم‌ترین و برجسته‌ترین آن‌ها هستند.

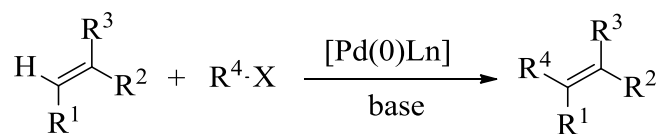
به‌طور کلی پالادیم دارای دو حالت اکسایشی پایدار و متداول شامل حالت اکسایش  $+2$  و حالت اکسایش صفر می‌باشد. تبدیل آسان این دو حالت اکسایشی به یکدیگر در جریان واکنش‌های شیمیایی دلیل نقش کاتالیزگری این فلز است.

به‌طور کلی واکنش‌های پالادیم از طریق شش مرحله اصلی پیش می‌روند که جزء واکنش‌های کمپلکس‌های فلزات واسطه هستند. این مراحل شامل واکنش‌های افزایشی اکسایشی، جایگیری، انتقال فلز، حذف کاهشی، حذف هیدروژن آلفا و بتا (حذف هیدروژن-فلز) و حمله هسته دوستی به لیگاندهای کوئوردینه شده با پالادیم می‌باشد.



از فرآیندهای تشکیل پیوند کربن-کربن کاتالیز شده با پالادیم، می‌توان به واکنش‌های میزوروکی-هک<sup>۱</sup>، سونوگاشیرا<sup>۲</sup>، سوزوکی-میاورا<sup>۳</sup>، استیل<sup>۴</sup>، نگشی<sup>۵</sup>، کومادا<sup>۶</sup> و هیاما<sup>۷</sup> اشاره کرد که به‌طور گسترده در پژوهش و صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند.

واکنش هک جفت شدن آلکنیل یا آریل‌هالیدها و تریفلات‌ها با آلکن‌ها در حضور کاتالیزگر پالادیم می‌باشد که فرآورده‌های حاصل از جایگزینی اتم هیدروژن در آلکن را ایجاد می‌کند (طرح ۱-۱). اولین نمونه‌های این واکنش به‌طور مستقل توسط میزوروکی در سال ۱۹۷۱ و توسط هک در سال ۱۹۷۲ گزارش شد. علاقه‌ی محققین به فعالیت در این زمینه، سبب توسعه واکنش‌های هک در اواخر دهه ۱۹۸۰ گردید. امروزه واکنش هک یکی از روش‌های موثر و فوق‌العاده قوی در تشکیل پیوند کربن-کربن، به‌ویژه در حلقوی شدن درون مولکولی است [۱].



R<sup>4</sup> = Aryl, benzyl, vinyl

X = Cl, Br, I, OTf

طرح ۱-۱ واکنش هک

واکنش جفت شدن آلکین‌های انتهایی با وینیل یا آریل‌هالید در حضور کاتالیزگر پالادیم برای اولین بار به‌طور مستقل و همزمان توسط گروه‌های کاسار<sup>۸</sup> و هک در سال ۱۹۷۵ گزارش شد. چند ماه بعد، سونوگاشیرا و همکارانش گزارش کردند که این واکنش با افزایش کاتالیزگر کمکی نمک‌های مس(I) به

<sup>1</sup> Mizoroki-Heck

<sup>2</sup> Sonogashira

<sup>3</sup> Suzuki-Miyaura

<sup>4</sup> Stille

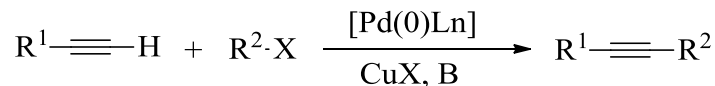
<sup>5</sup> Negishi

<sup>6</sup> Kumada

<sup>7</sup> Hiyama

<sup>8</sup> Cassar

مخلوط واکنش تسریع می‌شود (طرح ۲-۱). این روش به عنوان واکنش سونوگاشیرا شناخته شده است [۱].



$R^1 = \text{alkyl, Aryl, vinyl}$

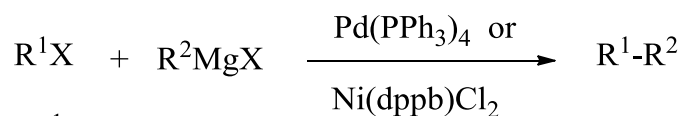
$R^2 = \text{Aryl, benzyl, vinyl}$

$X = \text{Cl, Br, I, OTf}$

طرح ۲-۱ واکنش سونوگاشیرا

واکنش سونوگاشیرا یک روش با ارزش برای سنتز سامانه‌های استیلنی مزدوج فراهم می‌کند که در سنتز ترکیبات طبیعی و دارویی تا طراحی مولکول‌های جالب در فناوری زیستی و نانوفناوری مورد استفاده قرار می‌گیرد.

جایزه نوبل سال ۲۰۱۰ به‌خاطر توسعه روش‌های واکنش‌های جفت شدن کاتالیز شده با پالادیم (تشکیل پیوند کربن-کربن) و ارتباط شیمی آلی و شیمی معدنی به پروفیسور هک، نگیشی و سوزوکی داده شد. از واکنش‌های جفت شدن کاتالیز شده با فلز پالادیم، می‌توان واکنش‌های کومادا، استیل، سوزوکی و نگیشی را نام برد. در این دسته از واکنش‌ها، اولین واکنش تشکیل پیوند کربن-کربن با استفاده از معرف گرینیار با آریل یا وینیل‌هالیدها در حضور کاتالیزگر نیکل یا پالادیم است که توسط کومادا سال ۱۹۷۲ انجام شد (طرح ۳-۱).

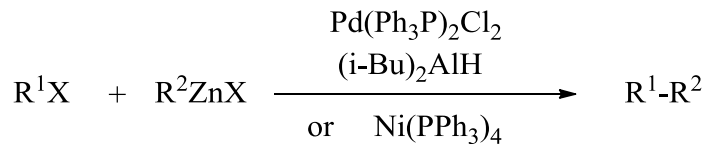


$R^1 = \text{Aryl, vinyl}$

$R^2 = \text{Aryl, vinyl, alkyl}$

طرح ۳-۱ واکنش کومادا

سال ۱۹۷۷ نگیشی واکنش تشکیل پیوند کربن-کربن را با استفاده از ترکیبات آلی روی با آریل یا وینیل هالیدها در حضور کاتالیزگر کمپلکس پالادیم-فسفین با بهره‌ی خوب گزارش کرد (طرح ۴-۱).

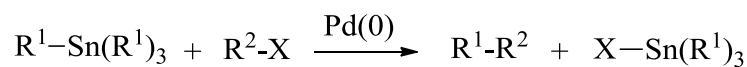


$R^1 = \text{alkenyl, Aryl, allyl, benzyl, propargyl}$

$R^2 = \text{alkenyl, Aryl, alkynyl, alkyl, allyl, benzyl}$

طرح ۴-۱ واکنش نگیشی

سال ۱۹۷۸ استیل واکنش ترکیبات آلی قلع با آریل هالیدها در مجاورت کاتالیزگر پالادیم را گزارش کرد که در این واکنش، ترکیبات آلی قلع به آرامی با پالادیم در واکنش انتقال فلز شرکت می‌کنند (طرح ۵-۱).

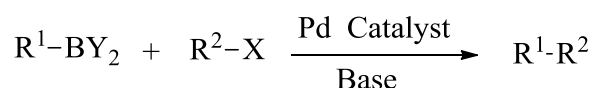


$R^1 = \text{Aryl, alkenyl, allyl, alkynyl, benzyl}$

$R^2 = \text{Aryl, alkenyl, } X = I, Br, N_2^+$

طرح ۵-۱ واکنش استیل

سال ۱۹۷۹ واکنش ترکیبات آلی بور با آریل هالیدها در مجاورت کاتالیزگر پالادیم توسط سوزوکی گزارش شد. این واکنش در حضور باز انجام می‌گیرد و در شرایط خنثی هیچ انتقال فلزی صورت نمی‌گیرد (طرح ۶-۱). واکنش سوزوکی به دلیل نیاز به مقادیر کم کاتالیزگر و استفاده از واکنشگرهای پایدار، یکی از سودمندترین واکنش‌ها در سنتز آلی است.



$R^1 = \text{Aryl, alkenyl, alkyl}$

$R^2 = \text{Aryl, alkenyl, alkyl}$

طرح ۶-۱ واکنش سوزوکی

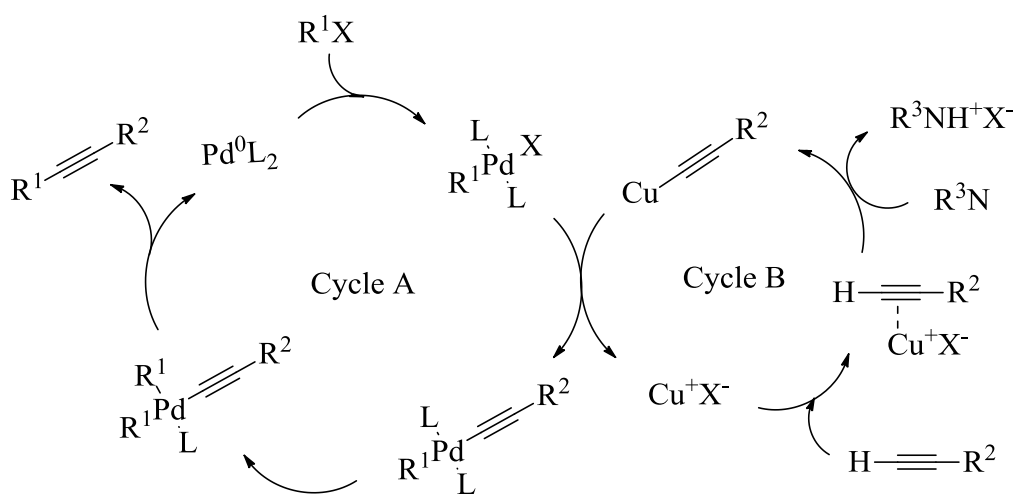
این واکنش‌های جفت شدن به‌طور گسترده در سنتز ترکیبات آلی و دارویی مورد استفاده قرار می‌گیرند. بعضی از این واکنش‌ها مراحل کلیدی در سنتز تعداد زیادی از فرآورده‌های طبیعی و ترکیبات فعال زیست شناختی هستند.

## ۲-۱ مکانیسم واکنش سونوگاشیرا

مکانیسم دقیق واکنش سونوگاشیرا کاتالیزشده با پالادیم-مس به علت مشکلات ناشی از بررسی عملکرد همزمان دو کاتالیزگر فلزی هنوز کاملاً شناخته نشده است. به‌طور کلی مکانیسم پیشنهادی از طریق دو چرخه‌ی کاتالیزوری مستقل اتفاق می‌افتد: چرخه‌ی پالادیم (A) و چرخه‌ی مس (B) (طرح (۷-۱) [۲]).

چرخه‌ی پالادیم به وسیله‌ی گونه‌های پالادیم صفر فعال که می‌تواند به‌صورت فلز یا گونه‌های پالادیم پایدارشده با لیگاندهای موجود (مثل باز یا مولکول‌های حلال) باشد، شروع می‌شود. در موارد استفاده از فسفین‌ها به عنوان لیگاند، کمپلکس بیس‌فسفین پالادیم  $Pd(0)L_2$  در فاز گازی به‌وسیله‌ی اسپکتروسکوپی جرمی مشاهده شده است. کمپلکس  $Pd(0)L_2$  می‌تواند از کمپلکس‌های  $Pd(0)$  همچون  $Pd(PPh_3)_4$  یا از کاهش کمپلکس‌های  $Pd(II)$  مانند  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  تولید شود. تشکیل این کمپلکس از طریق ایجاد گونه‌های  $[Pd(II)L_2(C\equiv CR^2)_2]$  است که بعد از حذف کاهشی با تشکیل دی‌این، گونه پالادیم صفر را تولید می‌کند. علاوه بر این، آمین‌ها هم می‌توانند از طریق تشکیل کاتیون ایمینیوم  $Pd(II)$  را به  $Pd(0)$  کاهش دهند. همچنین شواهد مکانیسمی دیگری از کاهش  $Pd(II)$  به  $Pd(0)$  به‌وسیله‌ی بازهای معدنی گزارش شده است [۳-۸]. پس از تشکیل کمپلکس  $Pd(0)L_2$ ، اولین مرحله در چرخه‌ی کاتالیزوری با افزایش اکسایشی آریل یا وینیل هالید آغاز شده که مرحله‌ی اساسی واکنش سونوگاشیرا می‌باشد. انرژی فعال‌سازی مرحله‌ی افزایش اکسایشی  $Ar-X$  ( $X=Cl, Br, I$ ) به صورت  $ArI < ArBr < ArCl$  افزایش می‌یابد. فعال‌سازی احتمالاً در این مرحله با تداخل فلز در پیوند  $Ar-X$  پیش می‌رود و بنابراین فلز می‌تواند به عنوان الکترون دهنده عمل کند. هرچه  $E_{LUMO}$  آریل هالید (دارای

گروه‌های الکترون‌دهنده) بالاتر باشد، کمپلکس ناپایدارتر شده و سد فعال‌سازی بیشتر می‌شود. در مقابل،  $E_{LUMO}$  پایین (دارای گروه‌های الکترون‌کشنده) واکنش افزایش اکسایشی را تسریع می‌کند. فرآورده افزایشی  $R^1Pd(II)L_2X$  بعد از انتقال فلز با استیلید مس تشکیل شده در چرخه‌ی مس (چرخه‌ی B) به کمپلکس  $R^1Pd(II)L_2(C\equiv CR^2)$  تبدیل می‌شود. سپس این ترکیب بعد از ایزومری شدن سپس/ترانس در واکنش حذفی-کاهشی به آلکین نهایی تبدیل، و کاتالیزگر  $Pd(0)L_2$  دوباره تولید می‌شود [۹، ۱۰].



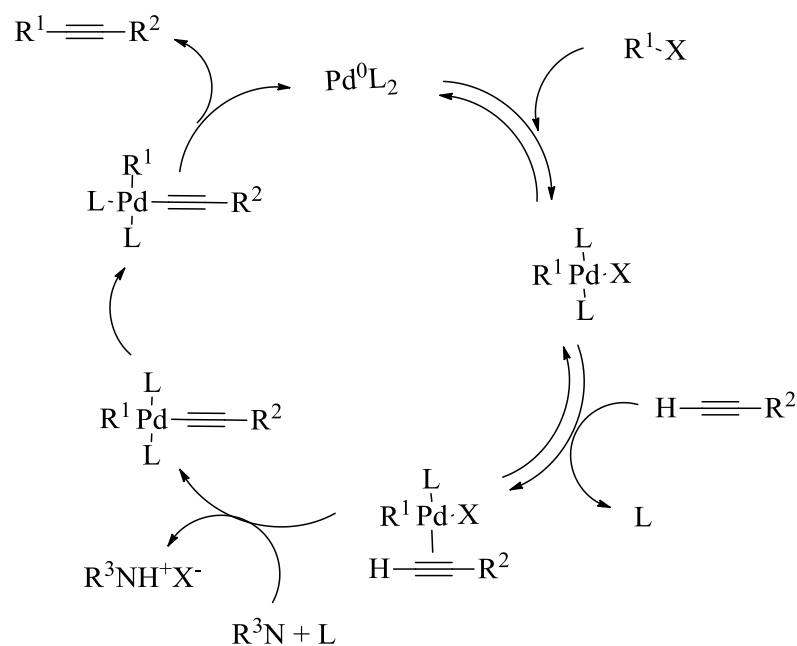
$L = \text{Phosphine, base, solvent, alkyne}$

طرح ۷-۱ مکانیسم پیشنهادی برای واکنش سونوگاشیرا کاتالیز شده با پالادیم-مس

در حالی که چرخه پالادیم، جفت شدن کلاسیک پیوند C-C است، چرخه مس (چرخه‌ی B) کمتر شناخته شده است. اعتقاد بر این است که باز (آلی یا معدنی) با جدا کردن پروتون از کمپلکس  $\pi$ -آلکین مس باعث تشکیل استیلید مس می‌گردد. کوئوردینه شدن پیوند سه‌گانه با کاتیون مس (I) پروتون آلکین انتهایی را اسیدی‌تر می‌کند [۱۱، ۱۲].

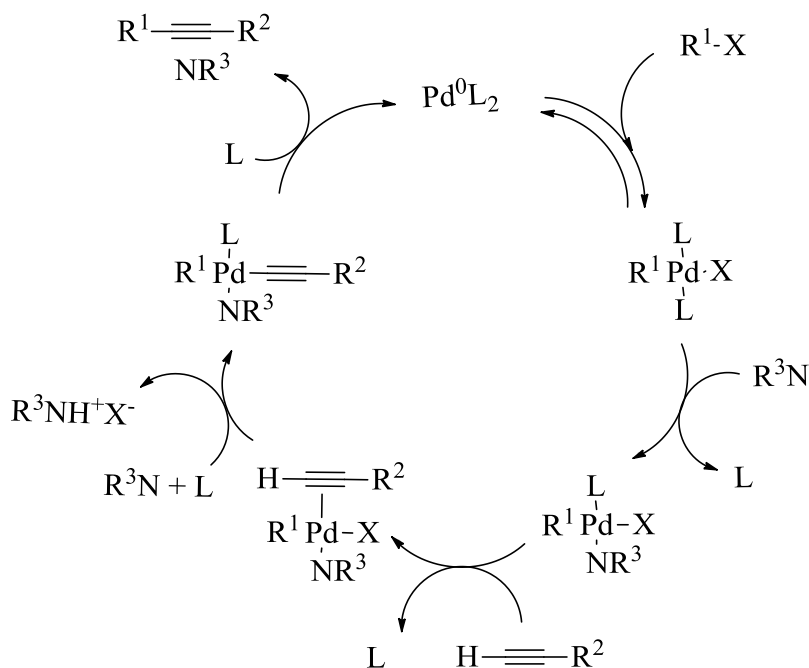
واکنش سونوگاشیرا بدون مس نیز انجام می‌شود که مکانیسم آن در طرح ۸-۱ آمده است. این چرخه‌ی کاتالیزوری پیشنهادی با افزایش اکسایشی آریل یا وینیل هالیدها به گونه‌های کاتالیزوری

$Pd(0)L_2$  آغاز می‌شود. در مرحله‌ی انتقال فلز، ابتدا یک کمپلکس  $\pi$  برگشت‌پذیر ناشی از کوئوردینه شدن پیوند  $\pi$  آلکین با کاتیون  $Pd(II)$  تشکیل می‌شود. کمپلکس آلکین- $Pd(II)$  باعث اسیدی‌تر شدن پروتون استیلنی شده و در نتیجه، حذف پروتون به وسیله‌ی باز و با کوئوردینه شدن لیگاند استیلن به فلز تسریع می‌شود. این کمپلکس  $R^1Pd(II)L_2(C\equiv CR^2)$  فرآورده جفت شده را به وسیله حذف کاهشی و تولید مجدد گونه‌های کاتالیزوری  $Pd(0)L_2$ ، ایجاد می‌کند. مطالعات اخیر نقش چندگانه‌ی آمین‌ها در واکنش سونوگاشیرا بدون مس را آشکار کرده‌اند [۱۳]. در کنار عملکرد قابل پیش‌بینی آن‌ها به عنوان معرف‌های پروتون‌زدایی، آمین‌ها در مراحل مختلف نقش دارند. آمین‌ها مرحله‌ی افزایش اکسایشی را به علت تشکیل کمپلکس‌های بسیار واکنش‌پذیر  $[Pd(0)(amine)]$  سرعت می‌بخشند. همچنین آن‌ها می‌توانند جایگزین یک لیگاند در کمپلکس تشکیل شده بعد از افزایش اکسایشی شوند.



طرح ۸-۱ مکانیسم پیشنهادی واکنش سونوگاشیرا بدون مس

بسته به سرعت رقابت بین آمین و آلکین در جایگزینی یک لیگاند در این کمپلکس، همراه با مکانیسمی که در طرح ۸-۱ ارائه شده است، مکانیسم دیگری هم پیشنهاد شده است (طرح ۹-۱).



طرح ۹-۱ مکانیسم پیشنهادی شامل آمین‌ها برای واکنش سونوگاشیرا بدون مس

بنابراین، اگرچه مطالعات اخیر بیشتر به مکانیسم واکنش سونوگاشیرا، به ویژه فرآیند ساده بدون مس توجه دارد، اما این واکنش هنوز به طور واضح درک نشده است. به نظر می‌رسد که چرخه‌های کاتالیزوری مختلفی می‌تواند وجود داشته باشد که بستگی به ماده اولیه یا باز داشته، و حتی تبادل همزمان پالادیم-مس و لیگاندها ممکن است وجود داشته باشد [۲].

### ۳-۱ سنتز هتروسیکل‌ها با استفاده از واکنش هک آریل هالیدها با آلکین‌ها

واکنش‌های هیدروآریل‌دار کردن آلکین‌های کاتالیز شده با فلزات واسطه، واکنش‌های جذابی هستند که جایگیری مستقیم پیوندهای سه گانه آلکین‌ها در پیوندهای C-H ترکیبات آروماتیک را امکان‌پذیر می‌کنند. در نتیجه آریل آلکن‌های استخلاف شده با مکان‌گزینی<sup>۹</sup> و فضاگزینی<sup>۱۰</sup> تحت شرایط کنترل شده مناسب به دست می‌آیند. به دلیل مزیت‌های سنتزی، هیدروآریل‌دار کردن کاتالیز شده با فلزات در

<sup>۹</sup> Regioselectively

<sup>۱۰</sup> Stereoselectively

ساخت هتروسیکل‌های سیرنشده استفاده می‌شود که دستیابی به آن‌ها سخت و یا نیازمند مراحل سنتزی طولانی است.

روش‌های هیدروآریل‌دار کردن در سنتز هتروسیکل‌ها از دو مسیر پیش می‌رود: یکی روش بین مولکولی است که هیدروآریل‌دار کردن بین پیش‌ماده‌های آلکین و آرن اتفاق می‌افتد (طرح ۱-۱۰). در مورد هیدروآریل‌دار کردن آنتی، حلقه هتروسیکل مورد نظر تشکیل می‌گردد (طرح ۱-۱۰، b). در هیدروآریل‌دار کردن سین، یک گروه آریل و یک اتم هیدروژن با ارتباط سین تولید می‌شود که برای حلقوی شدن ضروری است و یکی از دو گروه عاملی روی آریل باقی می‌ماند (طرح ۱-۱۰، a).

روش دیگر، هیدروآریل‌دار کردن درون مولکولی  $\omega$ -آلکینیل آرن‌ها است که بخش‌های آریل و آلکینیل به‌وسیله‌ی مشارکت یک هترواتم به هم متصل می‌شوند (طرح ۱-۱۰، c). به‌طور کلی، کنترل فضاگزینی و ناحیه‌گزینی در هیدروآریل‌دار کردن درون مولکولی نسبت به انواع بین مولکولی خیلی آسان‌تر است. هیدروآریل‌دار کردن درون مولکولی معمولاً یکی از دو نوع فرآورده حلقوی شدن اگزو-دیگ<sup>۱۱</sup> و فرآورده حلقوی شدن اندو-دیگ<sup>۱۲</sup> را ایجاد می‌کند. فرآورده حلقوی شدن اگزو-دیگ معمولاً از طریق هیدروآریل‌دار کردن سین<sup>۱۳</sup> تشکیل می‌شوند در حالی که حلقوی شدن اندو-دیگ اساساً از طریق هیدروآریل‌دار کردن آنتی<sup>۱۴</sup> است، به‌عنوان مثال هیدروآریل‌دار کردن سین منتهی به ترانس سیکلوآلکن می‌شود [۱۴].

با این حال، روش درون مولکولی اغلب نیاز به مراحل تهیه‌ای بیشتر برای ساختن ترکیبی دارد که حاوی هر دو گروه آریل و آلکین شرکت کننده در واکنش باشد.

---

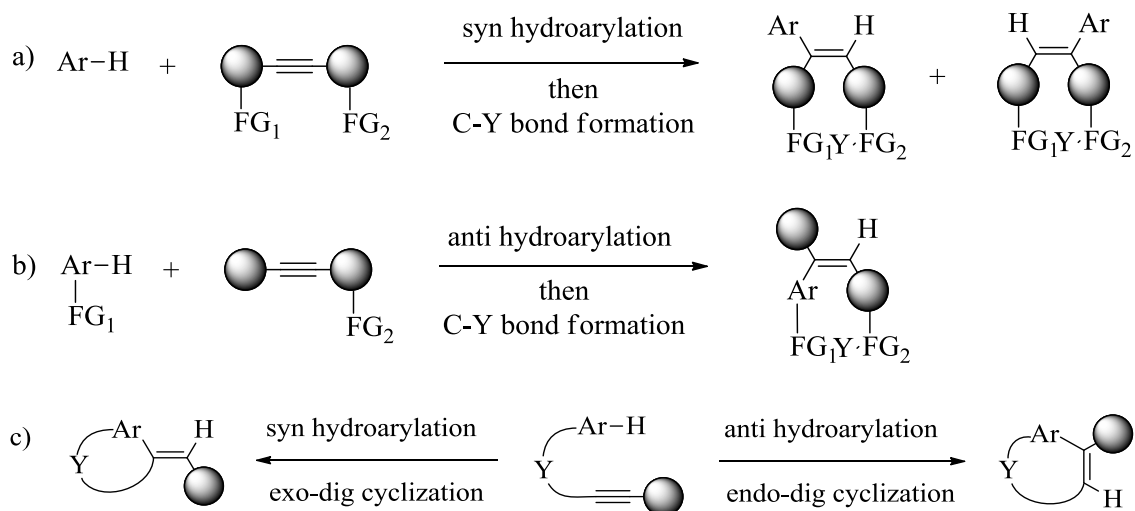
<sup>11</sup> *Exo-dig* cyclization

<sup>12</sup> *Endo-dig* cyclization

<sup>13</sup> *Syn* hydroarylation

<sup>14</sup> *Anti* hydroarylation

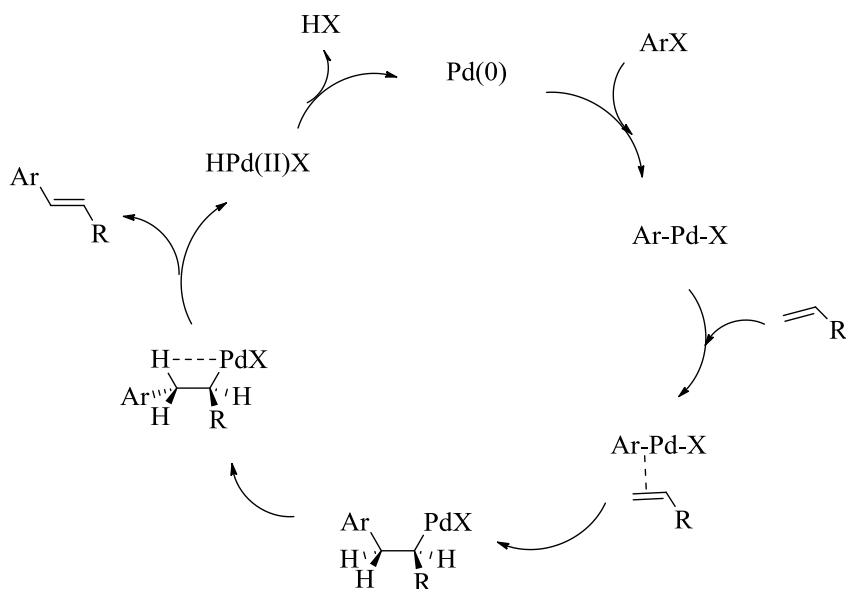




طرح ۱۰-۱ روش‌های هیدروآریل‌دار کردن در سنتز هتروسیکل‌ها

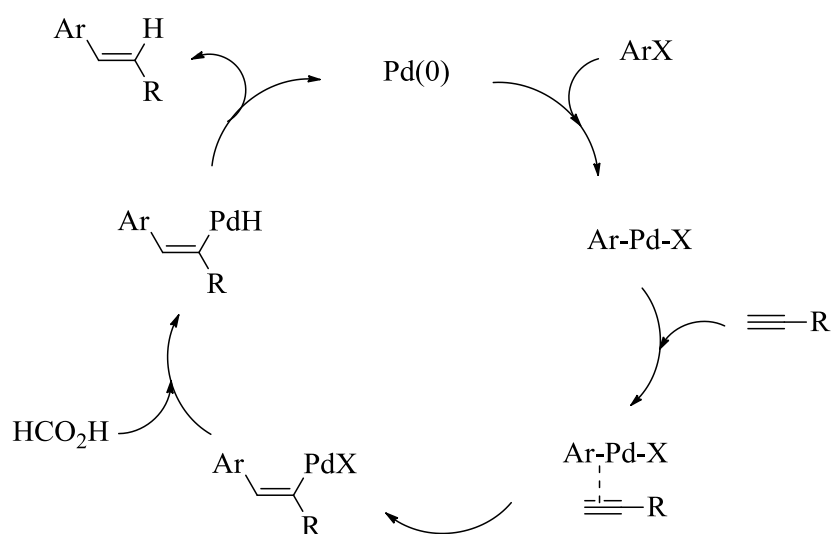
#### ۴-۱ مکانیسم واکنش هک

واکنش هک واکنش جفت شدن بین آریل هالید و آلکن در حضور کاتالیزگر پالادیم است که منجر به سنتز مشتقات با ارزش استایرن می‌شود [۱۵-۲۰]. به طور کلی واکنش هک، از طریق جایگیری آلکن در پیوند آریل-پالادیم و سپس حذف هیدروژن  $\beta$ ، آلکن‌های ترانس را تولید می‌کند (طرح ۱۱-۱). در این مکانیسم گونه پالادیم صفر به وسیله حذف کاهشی هیدروژن هالید، دوباره تولید می‌شود.



طرح ۱۱-۱ مکانیسم واکنش هک

در مقایسه، واکنش هک کاهشی که به وسیله کاشی<sup>۱۵</sup> و همکارانش گزارش گردید، ترانس آلکن‌ها را را از طریق جایگیری آلکین به پیوند آریل-پالادیم و سپس تبادل لیگاند X با H و به دنبال آن حذف کاهشی، تولید می‌کند [۲۱]. در این موارد فرمیک اسید به عنوان منبع هیدرید استفاده می‌شود و گونه پالادیم صفر فعال به صورت مستقیم تولید می‌شود (طرح ۱-۱۲). بنابراین فرآورده‌های هیدروآریل‌دار شده‌ی سین که برای سنتز هتروسیکل‌ها استفاده می‌شود، با استفاده از واکنش هک کاهشی کاتالیز شده با پالادیم به دست می‌آید.

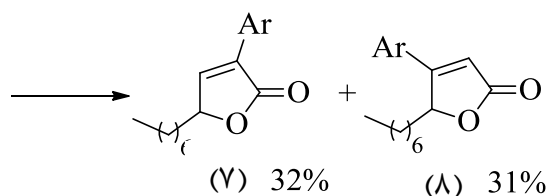
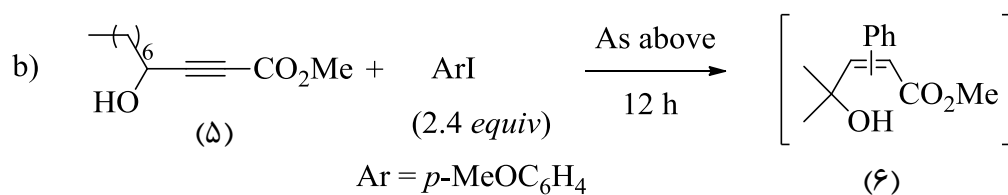
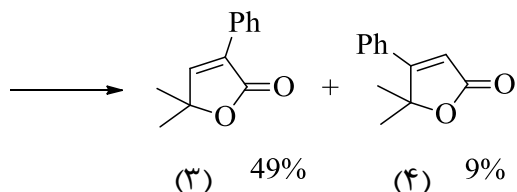
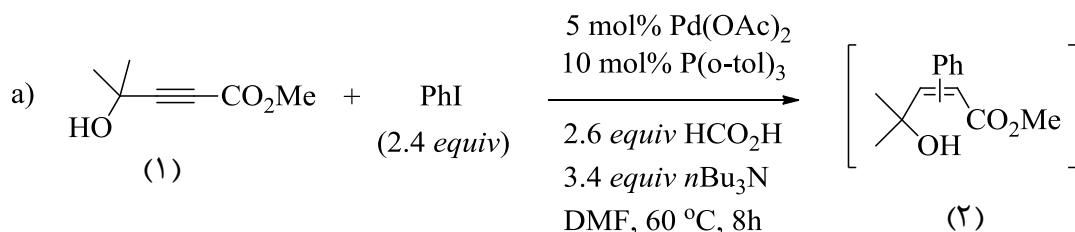


طرح ۱-۱۲ سنتز آلکن‌های ترانس در انواع واکنش‌های هک

## ۱-۵ سنتز تعدادی از ترکیبات هتروسیکل با استفاده از واکنش هک

کاجی و همکارانش واکنش هک کاهشی  $\gamma$ -هیدروکسی آلکینوات‌ها (۱) را به کار گرفتند و بوتنولیدها (۳ و ۴) را از طریق حدواسط  $\gamma$ -هیدروکسی‌اکریلات (۲) به دست آوردند (طرح ۱-۱۳).

<sup>15</sup> Cacchi



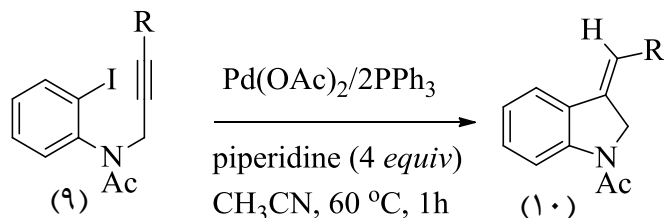
طرح ۱۳-۱ واکنش هک کاهش  $\gamma$ -هیدروکسی آلکینواتها

این فرآیند به محافظت گروه هیدروکسی و واکنش دهنده نیاز ندارد و آریل یدید می تواند دارای گروه الکترون کشنده و یا گروه الکترون دهنده باشد. شیمی فضایی آریل دار شدن بستگی به آلکینوات مورد استفاده دارد. مثلا واکنش آلکینوات (۱) با یدو بنزن،  $\alpha$ -فنیل بوتنولید (۳) را به عنوان فرآورده عمده تولید می کند (طرح ۱۳-۱، a). در حالی که از واکنش آلکینوات (۵) با  $p$ -یدو آنیزول مقادیر تقریبا برابر از فرآورده های  $\alpha$  و  $\beta$ -آریل بوتنولید (۷) و (۸) به دست می آید (طرح ۱۳-۱، b) [۲۲].

یکی از روش های سنتز هتروسیکل ها از طریق هیدروآریل دار کردن درون مولکولی، توسط گریگ<sup>۱۶</sup> و همکارانش در سال ۱۹۹۶ گزارش گردید. آن ها حلقوی شدن  $N$ -پروپارژیل- $O$ -یدو استانیلید (۹) را

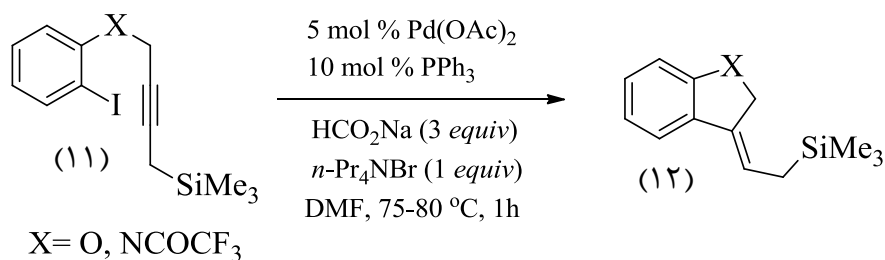
<sup>16</sup> Grigg

در شرایط واکنش هک کاهش‌ی با استفاده از پالادیم استات، تری‌فنیل‌فسفین و پای‌پیریدین در استونیتریل در دمای ۶۰ °C انجام دادند (طرح ۱۴-۱) [۲۳].



طرح ۱۴-۱ حلقوی شدن *N*-پروپارژیل-*O*-یدو استانیلید در شرایط واکنش هک کاهش‌ی

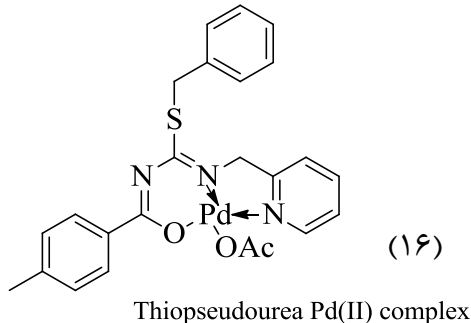
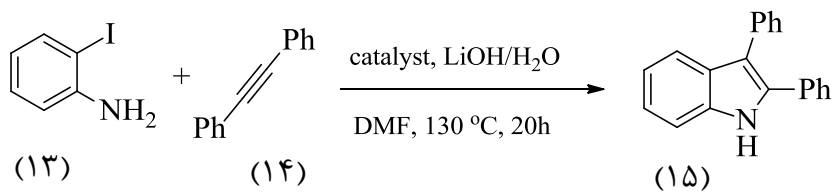
سال ۱۹۹۴ تی‌اتز<sup>۱۷</sup> و اشیمف<sup>۱۸</sup> از حلقوی شدن هک کاهش‌ی فضاگزین برای سنتز هتروسیکل‌های جوش خورده‌ی ایندول و بنزوفوران دارای پیوند دوگانه‌ی اگزو (۱۲) استفاده کردند (طرح ۱۵-۱) [۲۴].



طرح ۱۵-۱ واکنش حلقوی شدن هک کاهش‌ی فضاگزین

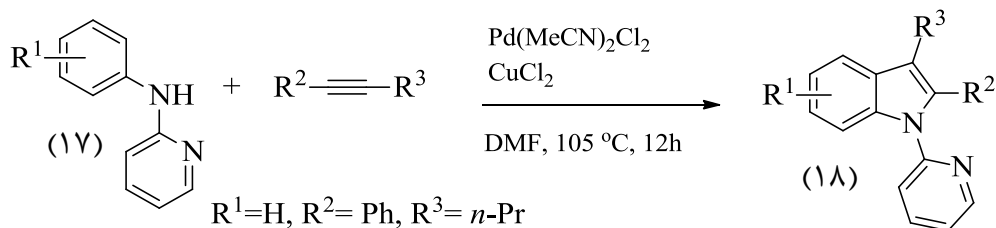
سال ۲۰۱۳ رائو<sup>۱۹</sup> و همکاران، ایندول‌های ۲،۳-دواستخلافی (۱۵) را با استفاده از ۲-یدوآنیلین (۱۳) و دی‌فنیل استیلین در حضور کاتالیزگر پالادیم (۱۶)، باز لیتیوم هیدروکسید و حلال DMF در دمای ۱۳۰ °C به مدت ۲۰ ساعت سنتز کردند (طرح ۱۶-۱) [۲۵].

<sup>17</sup> Tietze  
<sup>18</sup> Schimpf  
<sup>19</sup> Rao



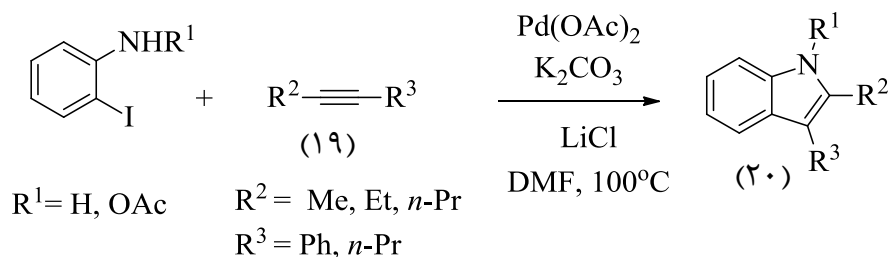
طرح ۱۶-۱ سنتز ایندول‌های ۳،۲-دواستخلافی با استفاده از واکنش هک

همچنین سنتز ایندول‌های *N*-استخلافی (۱۸) با استفاده از آلکین‌های میانی و *N*-آریل-۲-آمینو-پیریدین (۱۷) در سال ۲۰۱۱ گزارش شده است (طرح ۱۷-۱). در این روش از مس(II) کلرید یا مخلوطی از مس(II) تریفلات و نقره اکسید به عنوان اکسیدانت استفاده شده است [۲۶].



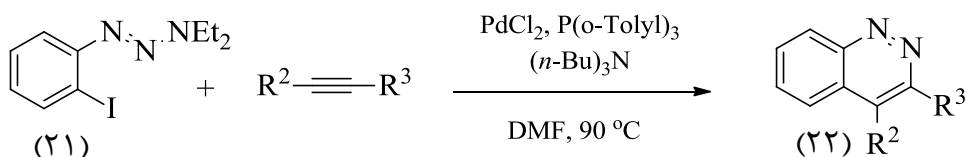
طرح ۱۷-۱ سنتز ایندول‌های *N*-استخلافی با استفاده از آلکین‌های میانی

لاروک<sup>۲۰</sup> و همکاران، سنتز ایندول‌های ۳،۲-دواستخلافی (۲۰) را با استفاده از واکنش جفت‌شدن کاتالیز شده با پالادیم ۲-یدوآنیلین و آلکین‌های میانی (۱۹) گزارش کردند (طرح ۱۸-۱) [۲۷].



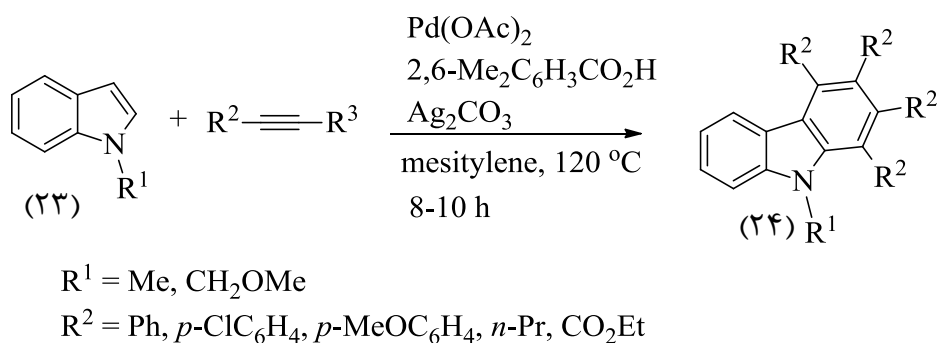
طرح ۱۸-۱ سنتز ایندول‌ها با استفاده از آلکین‌های میانی

یامان<sup>۲۱</sup> و زو<sup>۲۲</sup> سینولین‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۳ و ۴ (۲۲) را از طریق حلقوی شدن ۲-یدوفنیل‌تری‌آزن (۲۱) با آلکین‌های میانی در شرایط ملایم و بهره‌ی خوب تهیه کردند (طرح ۱۹-۱) [۲۸].



طرح ۱۹-۱ سنتز سینولین‌ها با استفاده از واکنش هک آلکین‌های میانی

میورا<sup>۲۳</sup>، ساتو<sup>۲۴</sup> و همکاران، سنتز کاربازول‌های پر استخلاف (۲۴) را از واکنش ایندول‌های (۲۳) و آلکین‌های میانی با استفاده از کاتالیزگر پالادیم استات در حضور اسید آلی و نقره کربنات گزارش کردند (طرح ۲۰-۱) [۲۹].

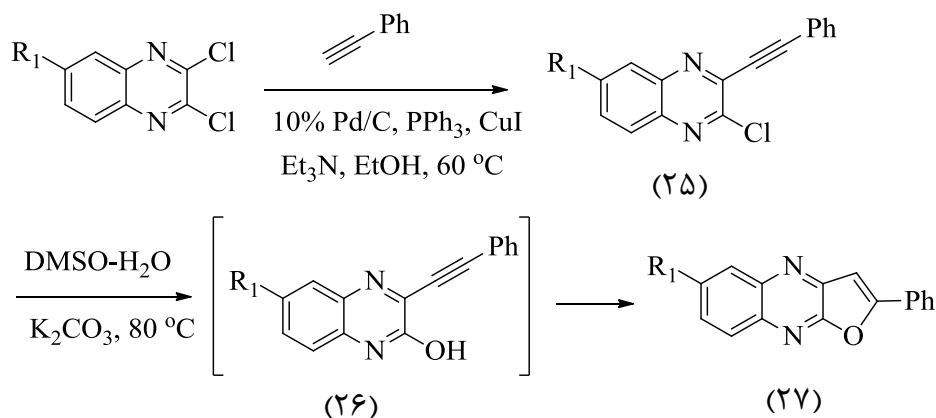


طرح ۲۰-۱ سنتز کاربازول‌ها با استفاده از واکنش هک آلکین‌های میانی

<sup>21</sup> Yamane  
<sup>22</sup> Zhu  
<sup>23</sup> Miura  
<sup>24</sup> Satoh

## ۶-۱ سنتز ترکیبات فورو[*b*-۳,۲]کینوکسالیین و تیانو[*b*-۳,۲]کینوکسالیین

سال ۲۰۱۳ پال<sup>۲۵</sup>، هالدر<sup>۲۶</sup> و همکاران، فورو[*b*-۳,۲]کینوکسالیین (۲۷) را با استفاده از واکنش جفت شدن ۳,۲-دی کلروکینوکسالیین با فنیل استیلین و سپس حلقوی شدن از طریق واسطه ۲-هیدروکسی-۳-آلکینیل کینوکسالیین (۲۶) سنتز کردند و خواص دارویی این ترکیبات را در محیط آزمایشگاه<sup>۲۷</sup> و روی بافت زنده<sup>۲۸</sup> بررسی کردند (طرح ۱-۲۱) [۳۰].



طرح ۱-۲۱ سنتز فورو[*b*-۳,۲]کینوکسالیین‌ها با استفاده از واکنش سونوگاشیرا و حلقوی شدن

سال ۱۹۹۶ میلیوتن<sup>۲۹</sup> و همکاران، ۲-آریل تیانو[*b*-۳,۲]کینوکسالیین‌های استخلاف شده در موقعیت ۲ (۳۱) را با استفاده از ۳-آروپیل متیلین-۱,۲,۳,۴-تتراهیدروکینوکسالیین-۲-اون (۲۸) و معرف لاوسون<sup>۳۰</sup> در حلال بنزن در شرایط رفلاکس سنتز کردند. این ترکیبات دارای خواص ضد قارچ هستند (طرح ۱-۲۲) [۳۱].

<sup>25</sup> Pal

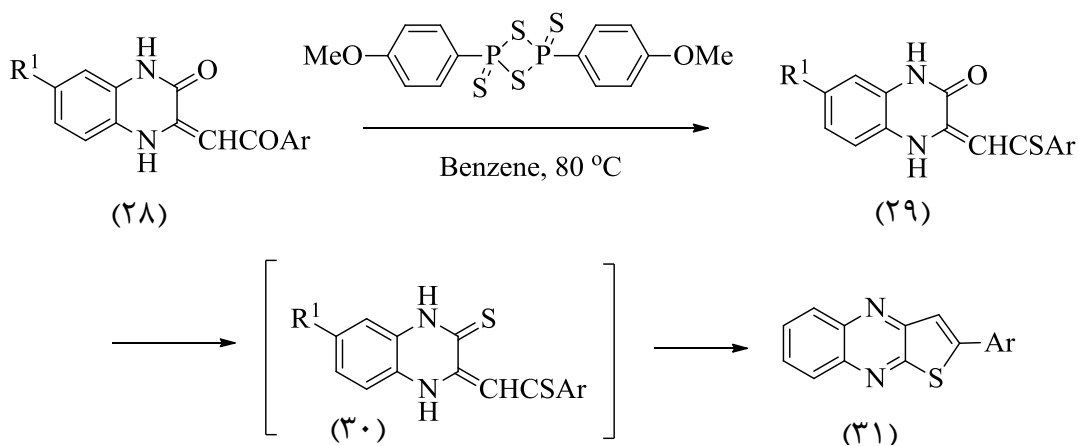
<sup>26</sup> Halder

<sup>27</sup> In vitro

<sup>28</sup> In vivo

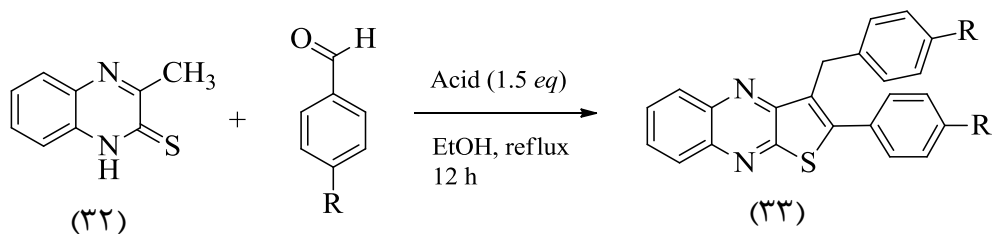
<sup>29</sup> Milyutin

<sup>30</sup> Lawesson reagent



طرح ۲۲-۱ سنتز ۲-آریل تی انو [b-۳,۲] کینوکسالیین‌ها

سال ۲۰۱۵، سول<sup>۳۱</sup> و همکاران تی انو [b-۳,۲] کینوکسالیین‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۲ و ۳ را با استفاده از واکنش ۳-متیل کینوکسالیین-۲-تیون (۳۲) و بنزآلدهیدهای مختلف در حلال اتانول و شرایط اسیدی تهیه کردند (طرح ۲۳-۱) [۳۲].



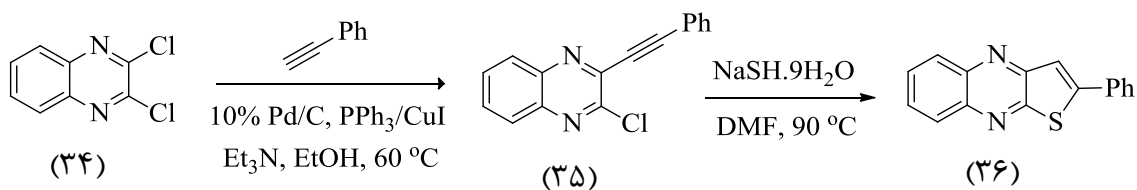
طرح ۲۳-۱ سنتز تی انو [b-۳,۲] کینوکسالیین‌ها در شرایط اسیدی

سال ۲۰۱۴ پال، راجو<sup>۳۲</sup> و همکاران ۲-فنیل-تی انو [b-۳,۲] کینوکسالیین‌های (۳۶) را با استفاده از واکنش ۲-کلرو-۳-آلکینیل کینوکسالیین‌های (۳۵) با سدیم هیدروژن سولفید در شرایط ملایم سنتز کردند (طرح ۲۴-۱) [۳۳].

<sup>31</sup> Soule

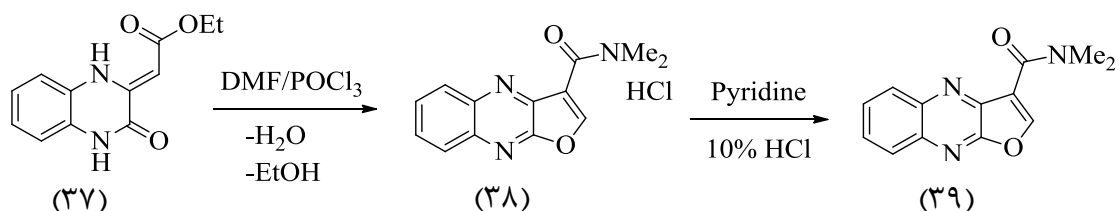
<sup>32</sup> Raju





طرح ۲۴-۱ سنتز ۲-فنیل-تیانو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین‌ها با استفاده از واکنش سونوگاشیرا و حلقوی شدن با سدیم هیدروژن سولفید

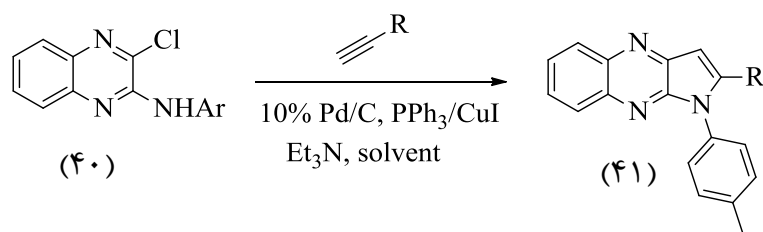
سال ۱۹۸۱ کوراساوا<sup>۳۳</sup> و تاکادا<sup>۳۴</sup> ۳-(*N,N*-دی‌متیل‌آمینو‌کربونیل)‌فورو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین (۳۹) را از ۳-اتوکسی‌کربونیل‌متیلن-۲-اکسو-۴،۳،۲،۱-تترا‌هیدروکینوکسالیین (۳۷) با استفاده از معرف ویلزمایر سنتز کردند (طرح ۲۵-۱) [۳۴].



طرح ۲۵-۱ سنتز فورو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین با استفاده از معرف ویلزمایر

## ۷-۱ سنتز ترکیبات پیرولو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین

سال ۲۰۱۲ پال و همکاران مشتقات پیرولو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین (۴۱) را با استفاده از واکنش جفت شدن *N*-آلکیل/آریل-۳-کلروکینوکسالیین-۲-آمین‌ها (۴۰) با آلکین‌های انتهایی در حلال تولوئن و با استفاده از کاتالیزگر Pd/C-Cu سنتز کردند (طرح ۲۶-۱) [۳۵].

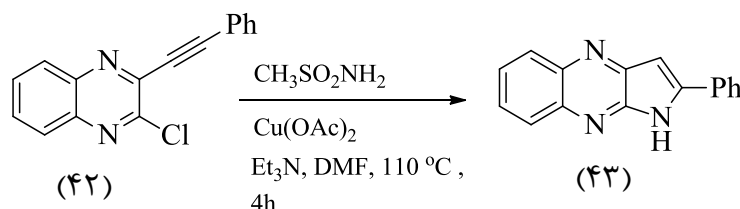


طرح ۲۶-۱ سنتز مشتقات پیرولو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین با استفاده از واکنش سونوگاشیرا

<sup>33</sup> Kurasawa

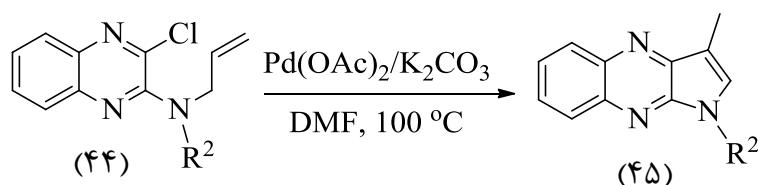
<sup>34</sup> Takada

سال ۲۰۱۲، پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین‌های استخلاف شده در موقعیت ۲ (۴۳)، با استفاده از ۳-آلکینیل-۲-کلروکینوکسالیین‌ها (۴۲) و متان‌سولفونامید (پارا-تولوئن سولفونامید) به عنوان منبع آمونیاک توسط پال و همکاران تهیه شدند (طرح ۱-۲۷) [۳۶].



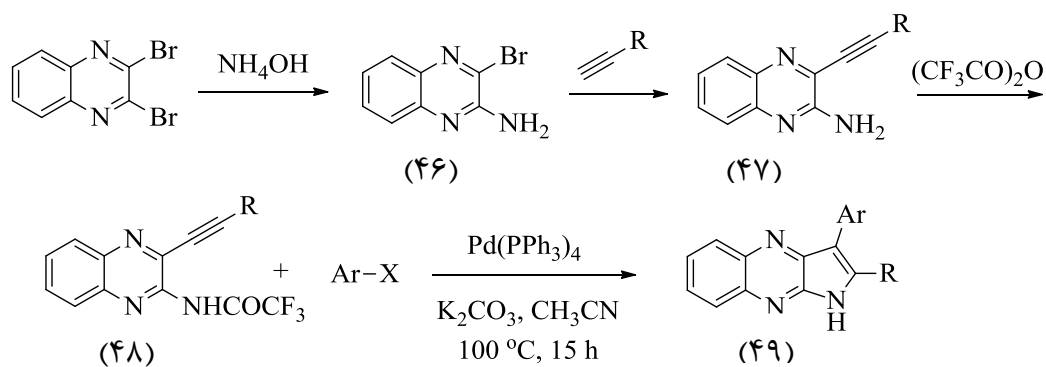
طرح ۱-۲۷ سنتز پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین‌ها با استفاده از کاتالیزگر مس (II) استات

همچنین همین گروه، در سال ۲۰۱۳، پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین‌های استخلاف شده در موقعیت ۱ و ۳ (۴۵) را با استفاده از *N*-آلیل‌آمین‌های استخلاف شده (۴۴) سنتز کردند (طرح ۱-۲۸). در این روش از کاتالیزگر  $\text{Pd(OAc)}_2$ ، و باز  $\text{Et}_3\text{N}$  در حلال DMF و در حضور لیگاند XPhos در دمای  $100^\circ\text{C}$  استفاده شده و فرآورده‌ها با بهره‌ی بالا به دست آمدند. بعضی از ترکیبات سنتز شده دارای خواص ضد سرطانی هستند [۳۷].



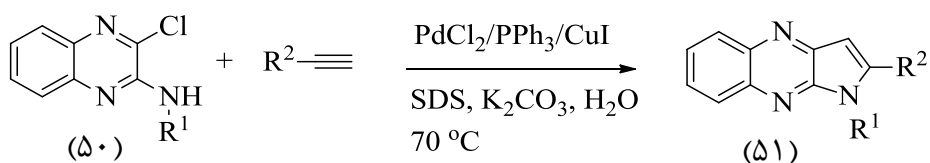
طرح ۱-۲۸ سنتز پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین‌ها با استفاده از کاتالیزگر پالادیم استات

کاشی و همکاران در سال ۲۰۰۴، پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین (۴۸) را از طریق واکنش ۲-آلکینیل-۳-تری‌فلوئورواستامیدوکینوکسالیین‌ها (۴۷) با آریل یدید و وینیل هالید/تریفلات در حضور کاتالیزگر  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  و باز  $\text{K}_2\text{CO}_3$  در حلال استونیتریل در دمای  $100^\circ\text{C}$  سنتز کردند (طرح ۱-۲۹) [۳۸].



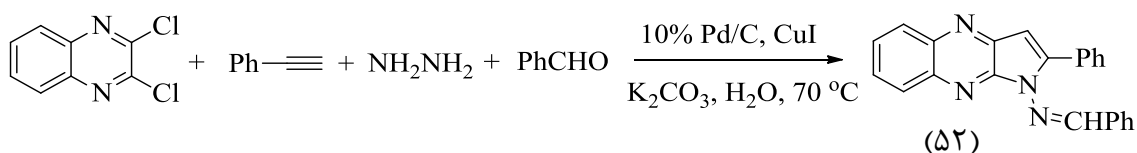
طرح ۲۹-۱ سنتز پیرولو [*b*-۳،۲] کینوکسالیین از ۲-آلکیل-۳-تری فلوئورواستامیدوکینوکسالیین و آریل هالیدها

کیوانلو و همکاران در سال ۲۰۱۰ با استفاده از واکنش *N*-آلکیل-۳-کلروکینوکسالیین-۲-آمین (۵۰) و ۱-آلکیلینها، در حضور Pd-Cu و سدیم لوریل سولفات در حلال آب، ترکیبات پیرولو [*b*-۳،۲] کینوکسالیین (۵۱) را با بهره‌ی خوب سنتز کردند (طرح ۳۰-۱) [۳۹].



طرح ۳۰-۱ سنتز ترکیبات پیرولو [*b*-۳،۲] کینوکسالیین در حلال آب

سال ۲۰۱۲ باخرد و همکاران از یک واکنش چندجزیی تک ظرفی برای سنتز ترکیبات پیرولو [*b*-۳،۲] (*b* کینوکسالیین (۵۲) بهره گرفتند. در این روش از ۲،۱-دی کلروکینوکسالیین، هیدرازین هیدرات، فنیل استیلین و آلدهیدهای مختلف در حضور کاتالیزگر پالادیم در حلال آب استفاده شد (طرح ۳۱-۱) [۴۰].

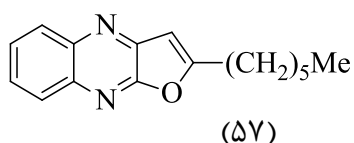
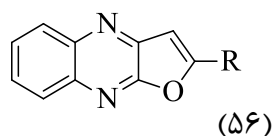
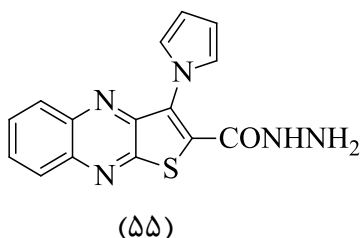
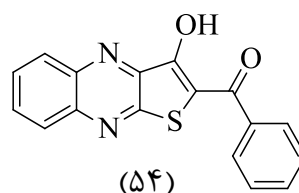
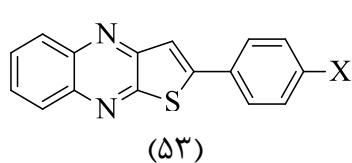


طرح ۳۱-۱ سنتز ترکیبات پیرولو [*b*-۳،۲] کینوکسالیین با استفاده از یک واکنش چندجزیی تک ظرفی

## ۸-۱ خواص بیولوژیکی و دارویی مشتقات کینوکسالیین

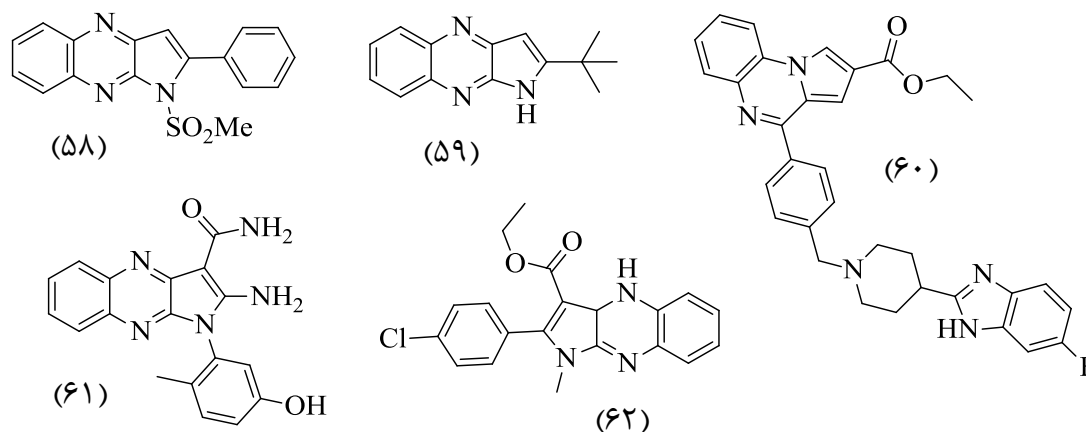
دی‌آزین‌ها از جمله کینوکسالیین‌ها مهمترین هتروسیکل‌های دارای نیتروژن هستند. تعداد زیادی از مشتقات کینوکسالیین طیف وسیعی از فعالیت‌های بیولوژیکی همچون ضد تومور، ضد ویروس، ضد سل، ضد قارچ، ضد میکروبی، ضد افسردگی، ضد دیابت، ضد آلرژی و ضد سرطان نشان می‌دهند. به دلیل این خواص بیولوژیکی، کینوکسالیین‌های ۲،۳-دو استخلافی مورد توجه ویژه‌ی شیمی دارویی قرار دارند [۴۱]. از دیگر کاربردهای ترکیبات دارای بخش کینوکسالیین می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: در صنعت رنگ، مواد الکترولومینه‌سانس، نیمه رساناهای آلی، و به عنوان لیگاندهای مناسب در شیمی کوئوردیناسیون [۱، ۱۳، ۱۷، ۴۲].

به عنوان مثال، ترکیبات ۲-آریل‌تی‌انو [۲-۳، ۲] کینوکسالیین (۵۳) و (۵۴) خاصیت ضدباکتری بر علیه باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی دارند [۳۱، ۴۳]. ترکیب (۵۵) خاصیت ضد قارچ دارد [۴۴]. ترکیب فورو [۲-۳، ۲] کینوکسالیین (۵۶) به عنوان بازدارنده‌ی سرتونین عمل کرده و ترکیب (۵۷) دارای خاصیت ضد سرطان می‌باشد (طرح ۱-۳۲) [۳۰].



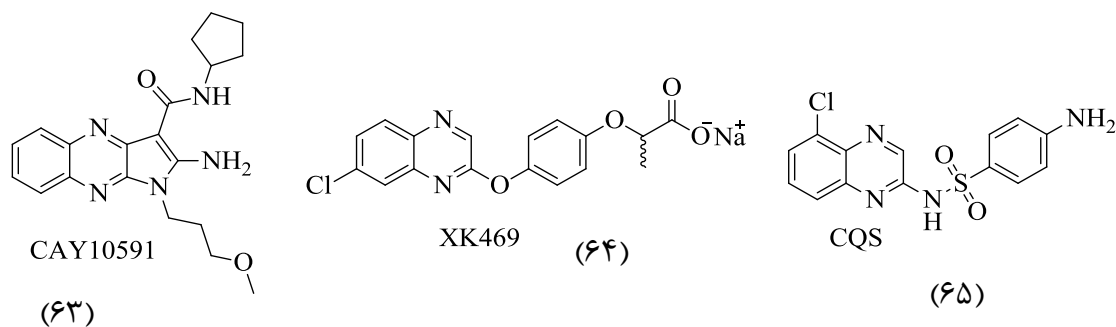
طرح ۱-۳۲ ساختار فورو/تی‌انو [۲-۳، ۲] کینوکسالیین‌های دارای خاصیت بیولوژیکی

ترکیب پیرولو[*b*-۳،۲]کینوکسالیین‌های (۵۸) و (۵۹) خاصیت بازدارندگی لوسیفراز را از خود نشان می‌دهند [۳۷]. پیرولو[*a*-۲،۱]کینوکسالیین (۶۰) و پیرولو[*b*-۳،۲]کینوکسالیین (۶۱) دارای خاصیت ضد سرطانی بر علیه سلول‌های سرطان خون و سرطان سینه می‌باشند [۴۵، ۴۶]. ترکیب (۶۲) دارای خاصیت ضد ویروسی بوده و همچنین خاصیت آنتی‌اکسیدان بالایی دارد (طرح ۱-۳۳) [۴۷].



طرح ۱-۳۳ ساختار پیرولو[*b*-۳،۲]کینوکسالیین‌های دارای خاصیت بیولوژیکی

بعضی از ترکیبات دارای بخش کینوکسالیین، به عنوان داروی تجاری مورد استفاده قرار گرفته‌اند (طرح ۱-۳۴). به عنوان مثال، ترکیب CAY10591 (۶۳) به عنوان فعال کننده‌ی آنزیم سرتونین شناخته شده است [۴۸]، ترکیب XK469 (۶۴) به عنوان داروی ضد سرطان روده و لوزالمعده به کار گرفته شده [۴۹]، و همچنین ترکیب CQS (۶۵) داروی شناخته شده برای درمان تومورهای انسانی است [۵۰].



طرح ۱-۳۴ داروهای تجاری دارای بخش کینوکسالیین



فصل دوم

بحث و نتیجه گیری

## ۱-۲ هدف تحقیق

ترکیبات هتروسیکل نیتروژن دار اغلب دارای طیف وسیعی از خواص بیولوژیکی هستند. همچنین ترکیبات کینوکسالیین به دلیل همین خواص بیولوژیکی مورد توجه بسیاری از گروه‌های علمی قرار گرفته‌اند. مشتقات کینوکسالیین دارای خواص بیولوژیکی متنوعی مانند ضد میکروبی، ضد قارچ، ضد مالاریا و ضد سرطان می‌باشند. علاوه بر این، ترکیبات کینوکسالیین در شیمی دارویی نیز مورد استفاده قرار گرفته‌اند، از طرفی تشکیل پیوند کربن-کربن زمینه مورد توجه در سنتز آلی است. واکنش سونوگاشیرا آلکین‌های انتهایی با آریل یا وینیل هالیدها برای تشکیل آریل آلکین‌ها یا وینیل آلکین‌ها در سنتز ترکیبات طبیعی و علم مواد به کار می‌روند. همچنین واکنش‌های هک مورد توجه بسیاری از پژوهشگران می‌باشند. به دلیل خواص بیولوژیکی ترکیبات دارای بخش کینوکسالیین و اهمیت واکنش‌های سونوگاشیرا و هک در سنتز ترکیبات هتروسیکل، بر آن شدیم تا مشتقات هتروسیکلی جدید را با استفاده از این واکنش‌ها سنتز کنیم.

## ۲-۲ روش تحقیق

این تحقیق شامل سه دسته از واکنش‌هایی است که به منظور سنتز ترکیبات فورولتی‌انو/پیرولو [۲،۳- $b$ ] این تحقیق شامل سه دسته از واکنش‌هایی است که به منظور سنتز ترکیبات فورولتی‌انو/پیرولو [۲،۳- $b$ ] کینوکسالیین و پیرولو [۲،۳- $b$ ] کینوکسالیین مورد بررسی قرار گرفته و به این ترتیب کتابخانه‌ای از مشتقات هتروسیکلی جدید دارای بخش کینوکسالیین تهیه شد. سنتز ترکیبات در ۳ بخش ارائه می‌شود:

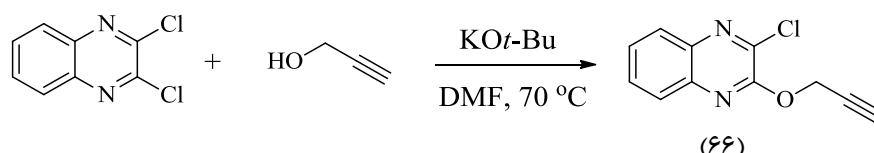
- سنتز ترکیبات فورو [۲،۳- $b$ ] کینوکسالیین و تی‌انو [۲،۳- $b$ ] کینوکسالیین
- سنتز ترکیبات پیرولو [۲،۳- $b$ ] کینوکسالیین با استفاده از واکنش هک آلکین‌های میانی
- سنتز ترکیبات پیرولو [۲،۳- $b$ ] کینوکسالیین با استفاده از واکنش هک چالکون‌ها



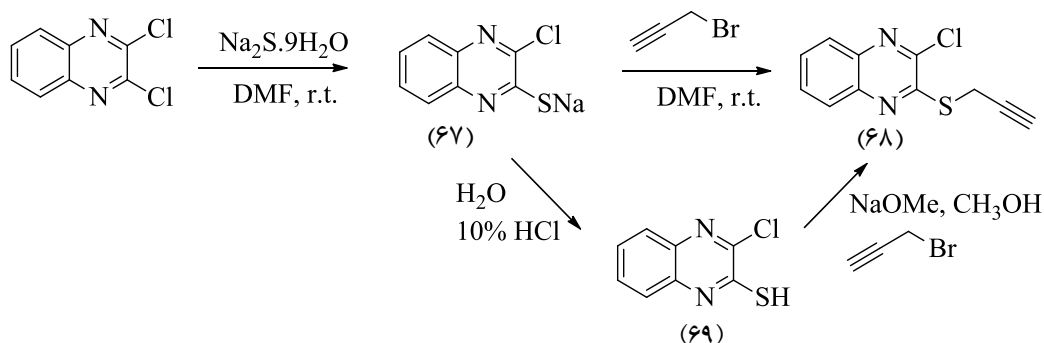
## ۳-۲ سنتز ترکیبات فورو[۲،۳-b]کینوکسالیین و تیانو[۲،۳-b]کینوکسالیین

### ۱-۳-۲ بررسی سنتز مواد اولیه

ابتدا ترکیبات ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)کینوکسالیین (۶۶) و ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-یل-۱-یل تیو)کینوکسالیین (۶۸) سنتز شدند [۵۱]. ترکیب مونوپروپارژیل اکسی کینوکسالیین (۶۶) از واکنش ۲،۳-دی کلروکینوکسالیین و پروپارژیل الکل در حضور پتاسیم ترشیوبوتوکسید در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت سنتز شد (طرح ۱-۲). سنتز این ترکیب در شرایط مختلفی مانند استفاده از بازهای پتاسیم کربنات و پتاسیم ترشیوبوتوکسید در حلال های استونیتریل و DMF، مورد بررسی قرار گرفت. در همه ی روش ها با استفاده از نسبت ۱:۱ از واکنش دهنده ها، مخلوط فرآورده های مونو و بیس پروپارژیل اکسی-کینوکسالیین به دست آمد که برای جداسازی باید از ستون کروماتوگرافی استفاده می شد. تنها روش که فرآورده مورد نظر با بهره ی خوب تولید می کند، استفاده از پتاسیم ترشیوبوتوکسید در حلال DMF در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  است (طرح ۱-۲). برای تهیه ی ترکیب ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-یل تیو)کینوکسالیین (۶۸) ابتدا ۲،۳-دی کلروکینوکسالیین با نسبت مولی برابر با سدیم سولفید در حضور DMF در دمای اتاق واکنش داده، بعد از ۳ ساعت پروپارژیل برمید به مخلوط واکنش اضافه شد (طرح ۲-۲). برای سنتز این ترکیب از روش مرحله ای هم استفاده شد: ابتدا ترکیب (۶۹) بعد از خنثی سازی با اسید رقیق جداسازی شد. سپس در حضور سدیم متوکسید و در حلال متانول پروپارژیل دار گردید. با نسبت برابر از باز و ماده اولیه، فرآورده جانبی حاصل از جایگزینی متوکسی به جای کلر نیز به دست آمد. بنابراین روش تک ظرفی در حلال DMF به عنوان بهترین روش انتخاب شد.

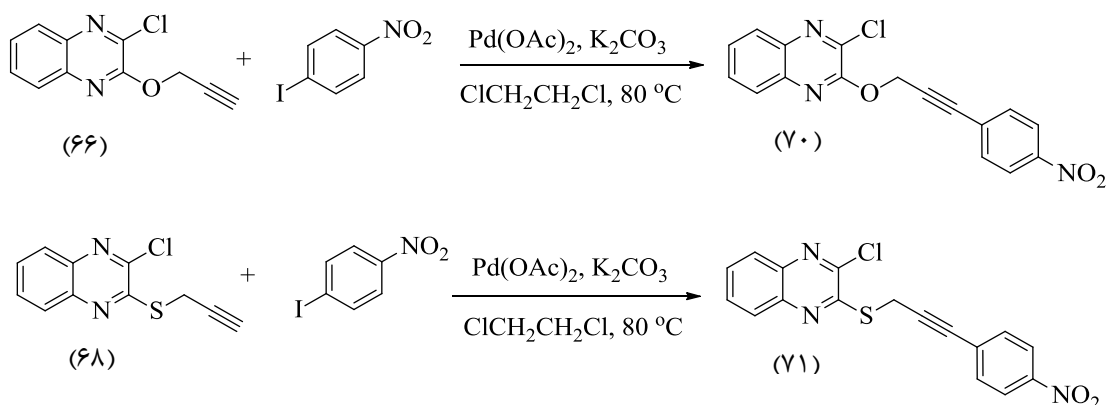


طرح ۱-۲ سنتز ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)کینوکسالیین



طرح ۲-۲ سنتز ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایل تیو)کینوکسالیین

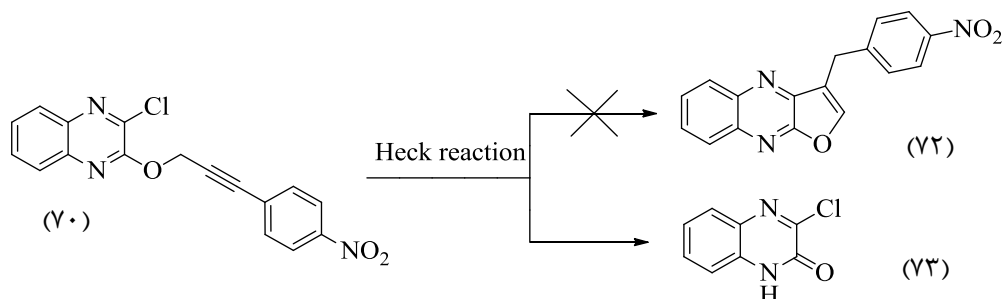
ترکیبات (۶۶) و (۶۸) هرکدام به‌طور جداگانه با آریل یدید (۱-یدو-۴-نیترو بنزن) در حضور بیس (تری فنیل فسفین) پالادیم (II) کلرید و مس یدید در حلال DMF و باز تری اتیل آمین تحت واکنش سونوگاشیرا قرار گرفتند. در مورد ترکیب (۶۶) علاوه بر فرآورده جفت شدن، فرآورده جفت شدن یکسان هم ایجاد شد که باعث کاهش بهره‌ی واکنش گردید. با حذف مس یدید و استفاده از کاتالیزگر  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  و باز  $\text{K}_2\text{CO}_3$  در حلال ۲،۱-دی کلرواتان و دمای  $80^\circ\text{C}$  فرآورده جفت شدن (۷۰) با بهره‌ی خوب به دست آمد. در مورد واکنش جفت شدن ترکیب (۶۸) نیز از شرایط ذکر شده استفاده شد و فرآورده جفت شدن (۷۱) با بهره‌ی متوسط به دست آمد (طرح ۲-۳).



طرح ۳-۲ سنتز ۲-کلرو-۳-(۴-نیتروفنیل)پروپ-۲-این-۱-ایل(اکسی/تیو)کینوکسالیین

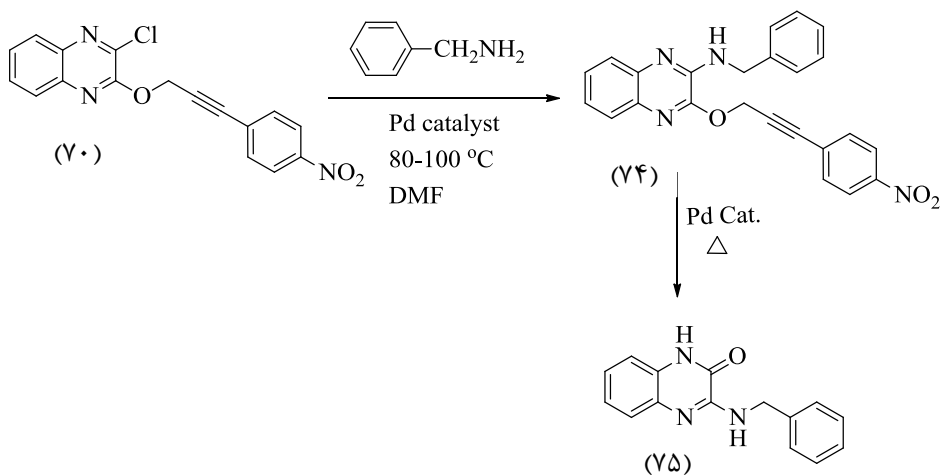
در ادامه برای انجام واکنش هک درون مولکولی و رسیدن به فرآورده‌های فورو [۲،۳-*b*]کینوکسالیین (۷۲) از انواع شرایط واکنش هک استفاده شد (طرح ۲-۴). در مورد ترکیب ۲-کلرو-۳-(۳-نیترو-۴-نیترو) (۳-۳)-۴-نیتروفنیل(پروپ-۲-این-۱-ایل)اکسی(تیو)کینوکسالیین (۷۰) فرآورده هیدرولیز شده (۷۳) به دست آمد و

در مورد ترکیب ۲-کلرو-۳-((۳-نیتروفنیل)پروپ-۲-این-۱-ایل)تیو(کینوکسالین (۷۱) واکنشی انجام نشد و یا مخلوط پیچیده ای از فرآورده‌ها که قابل جداسازی نبودند به دست آمد.



طرح ۴-۲ واکنش هک ترکیب ۲-کلرو-۳-((۳-نیتروفنیل)پروپ-۲-این-۱-ایل)اکسی(کینوکسالین

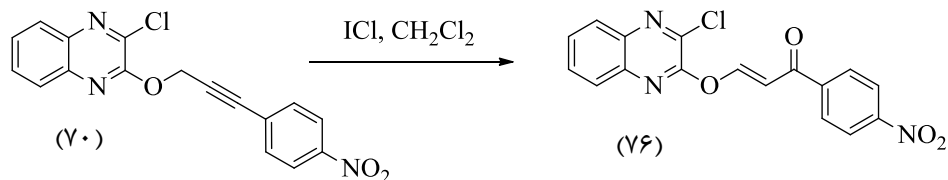
بعد از عدم موفقیت برای سنتز ترکیب (۷۲) تلاش برای بستن حلقه و سنتز فرآورده‌های جدید با استفاده از مواد اولیه و واسطه‌های جدید سنتز شده ادامه پیدا کرد و چندین روش مورد بررسی قرار گرفت. واکنش تک ظرفی ترکیب (۷۰) با بنزیل آمین به منظور جایگزینی و به دنبال آن بستن حلقه در حضور پالادیم استات و یا  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  انجام شد؛ ولی فقط محصول جایگزینی (۷۴) به دست آمد (طرح ۵-۲). در مرحله‌ی بعد، واکنش ترکیب به دست آمده (۷۴) در حضور بیس (تری فنیل فسفین) پالادیم (II) کلرید و پالادیم استات در حلال DMF در دمای  $80-100^\circ\text{C}$  بررسی شد که فرآورده حاصل از هیدرولیز گروه پروپارژیل اکسی (۷۵) به دست آمد.



طرح ۵-۲ واکنش ترکیب (۷۰) با آمین نوع اول در حضور پالادیم استات و یا  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$

برای سنتز فرآورده‌ی حلقوی شده، واکنش دیگری نیز بر روی ترکیب واسطه (۷۰) انجام شد و

ترکیب (۷۷) به دست آمد (طرح ۶-۲).

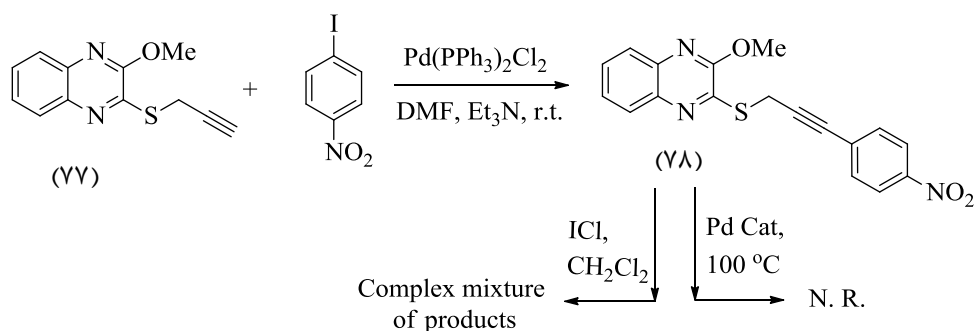


طرح ۶-۲ واکنش‌های دیگر بر روی ترکیب (۷۰)

همچنین فرآورده جفت شده (۷۸)، از ۲-متوکسی-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایل تیو)کینوکسالیین (۷۷) و

۴-نیترویدوبنزن سنتز شد و در مرحله‌ی بعد در واکنش با ید مخلوطی از فرآورده‌ها را ایجاد کرد؛ ولی

در واکنش با کاتالیزگرهای پالادیم فرآورده‌ای تولید نکرد (طرح ۷-۲).



طرح ۷-۲ واکنش سونوگاشیرا ترکیب ۲-متوکسی-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایل تیو)کینوکسالیین

### ۲-۳-۲ بررسی سنتز ترکیبات فورو [b-۳،۲]کینوکسالیین و تی انو [b-۳،۲]کینوکسالیین

بعد از عدم موفقیت در سنتز ترکیبات هدف با استفاده از مواد اولیه ۶۹ و ۷۰، از یک واکنش چند

مرحله‌ای برای سنتز ترکیبات فورو [b-۳،۲]کینوکسالیین و تی انو [b-۳،۲]کینوکسالیین استفاده گردید

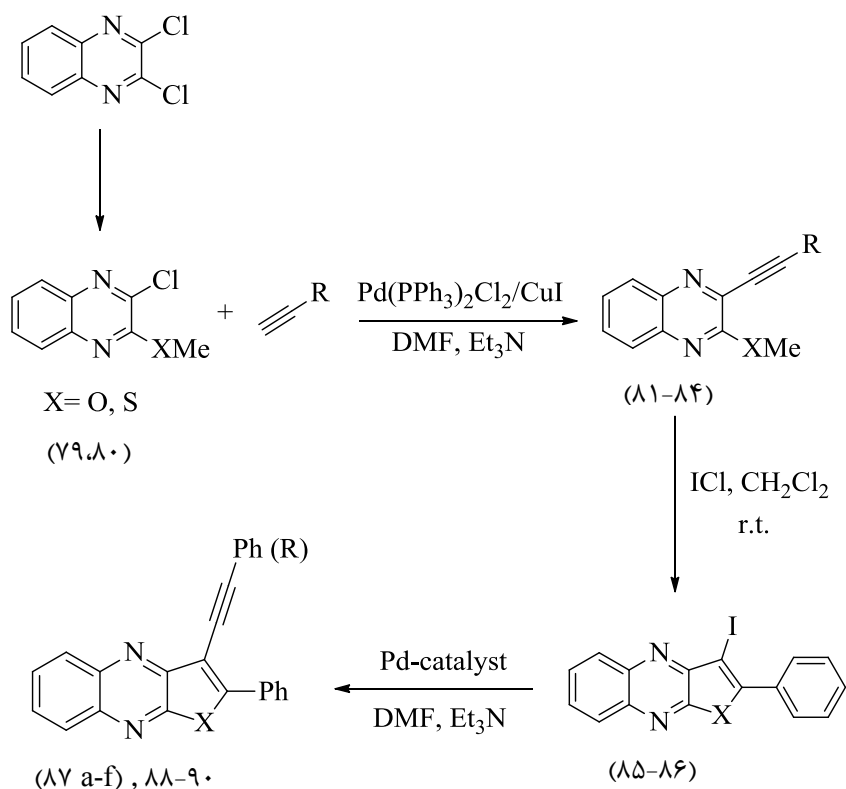
(طرح ۸-۲). مراحل این واکنش به شرح زیر می‌باشد:

الف) سنتز ترکیبات ۲-کلرو-۳-متوکسی کینوکسالیین (۷۹) و ۲-کلرو-۳-متیل تیو کینوکسالیین (۸۰)

ب) سنتز ترکیبات ۲-متوکسی-۳-آلکینیل کینوکسالین (۸۱-۸۳) و ۲-متیل-تیو-۳-فنیل اتینیل کینوکسالین (۸۴)

ج) سنتز ترکیبات ۳-یدو-۲-فنیل فورو [b-۳,۲] کینوکسالین (۸۵) و ۳-یدو-۲-فنیل تیوانو [b-۳,۲] کینوکسالین (۸۶)

د) واکنش‌های سونوگاشیرا، سوزوکی و هک روی ترکیبات ۸۵ و ۸۶



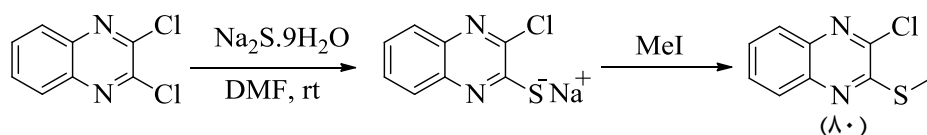
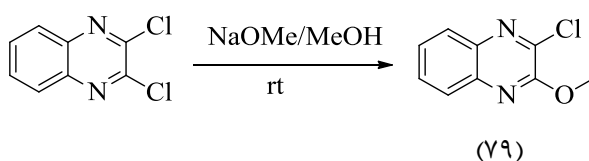
طرح ۲-۸ طرح کلی سنتز ترکیبات فورو [b-۳,۲] کینوکسالین و تیوانو [b-۳,۲] کینوکسالین

۲-۳-۱- سنتز ترکیبات ۲-کلرو-۳-متوکسی کینوکسالین (۷۹) و ۲-کلرو-۳-متیل تیوکینوکسالین

### تیوکینوکسالین (۸۰)

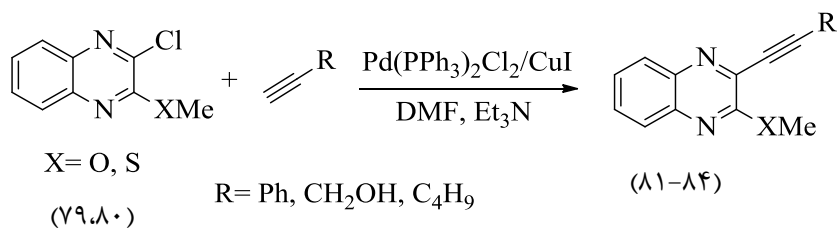
ابتدا ۲-کلرو-۳-متوکسی کینوکسالین (۷۹) و ۲-کلرو-۳-متیل تیوکینوکسالین (۸۰) با استفاده از ترکیب اولیه‌ی ۳,۲-دی‌کلروکینوکسالین سنتز شدند (طرح ۲-۹). ترکیب ۲-کلرو-۳-متوکسی کینوکسالین (۷۹)، با استفاده از ۳,۲-دی‌کلروکینوکسالین و NaOMe در متانول به مدت ۴

ساعت در دمای محیط سنتز شد [۴۱، ۵۲]. ترکیب ۲-کلرو-۳-متیل تیوکینوکسالیین (۸۰) طی یک واکنش دو مرحله‌ای تک ظرفی تهیه شد. ابتدا ۲،۳-دی‌کلروکینوکسالیین و  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  در DMF به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. سپس متیل یدید اضافه شد و بعد از ۲ ساعت واکنش تکمیل شد. برای به دست آوردن فرآورده خالص، ترکیب (۸۰) به وسیله‌ی ستون کروماتوگرافی خالص سازی و ساختار فرآورده با استفاده از آنالیزهای IR،  $^1\text{H NMR}$  و  $^{13}\text{C NMR}$  تایید شد.



طرح ۲-۹ سنتز ۲-کلرو-۳-متوکسی کینوکسالیین و ۲-کلرو-۳-متیل تیوکینوکسالیین

در مرحله بعد، واکنش سونوگاشیرا بر روی ترکیبات (۷۹) و (۸۰) انجام شد و فرآورده‌های جفت شدن (۸۱-۸۴) به دست آمدند (طرح ۲-۱۰).



طرح ۲-۱۰ سنتز فرآورده‌های جفت شدن (۷۹) و (۸۰)

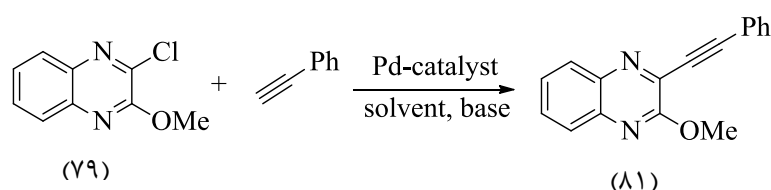
۲-۲-۳-۲ بهینه کردن شرایط واکنش سنتز مشتقات ۲-متوکسی-۳-آلکینیل-

کینوکسالیین (۸۱-۸۴)

برای بهینه کردن شرایط سنتز ۲-متوکسی-۳-(فنیل اتینیل) کینوکسالیین (۸۱) از واکنش ۲-کلرو-۳-متوکسی کینوکسالیین (۷۹) و فنیل استیلین به عنوان واکنش مدل استفاده شد. هدف از بهینه سازی،

علاوه بر به دست آوردن بالاترین بهره‌ی واکنش، تلاش برای به دست آوردن فرآورده حلقوی شده ۲- فنیل فورو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین بود. به همین دلیل از کاتالیزگرها، بازها و حلال‌های مختلف در دماهای متفاوت در حضور افزودنی‌های دیگر استفاده شد که فقط فرآورده جفت‌شده به دست آمد. نتایج در جدول ۱-۲ آورده شده است.

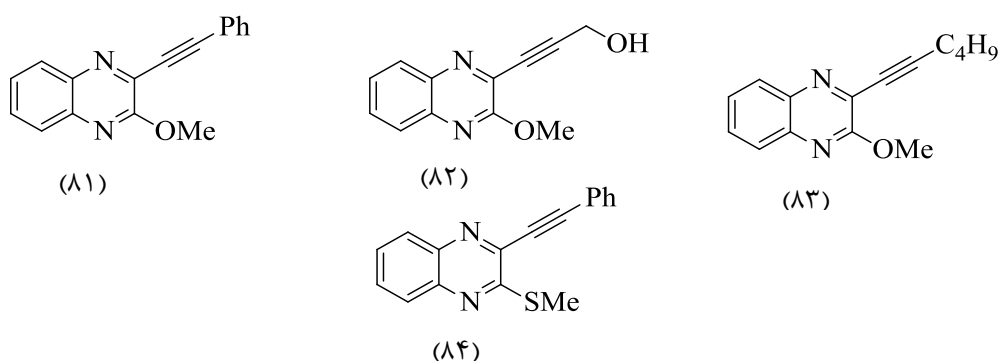
جدول ۱-۲ اثر حلال، کاتالیزگر، دما، باز و افزودنی بر روی واکنش سنتز ۲-متوکسی-۳-(فنیل‌اتینیل)کینوکسالیین (۸۱)



ردیف	کاتالیزگر (mol%)	افزودنی	باز	حلال	دما (°C)	بازده (%)
۱	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CuI (3.5, 7)	-	Et <sub>3</sub> N	DMF	rt	۹۶
۲	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CuI (3, 7)	-	Et <sub>3</sub> N	CH <sub>3</sub> CN	rt	۹۲
۳	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CuI (3.5, 7)	-	Et <sub>3</sub> N	CHCl <sub>3</sub>	rt	۹۰
۴	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CuI (3.5, 7)	-	Et <sub>3</sub> N	DMF	۸۰	۹۶
۵	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CuI (3.5, 7)	SDS	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	۷۰	۹۲
۶	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (3.5)	-	Et <sub>3</sub> N	DMF	rt	۹۰
۷	Pd(OAc) <sub>2</sub> (5)	-	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	۷۰	۸۰
۸	Pd(OAc) <sub>2</sub> (5)	TBAB	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	۹۰	۸۵
۹	Pd(OAc) <sub>2</sub> (5)	PPh <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	۹۰	۹۰
۱۰	Pd(OAc) <sub>2</sub> /Cu(OAc) <sub>2</sub> (5,10)	PPh <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	۹۰	۸۸
۱۱	% 10 Pd/C-CuI (10)	PPh <sub>3</sub>	Et <sub>3</sub> N	DMF	rt	-

با توجه به جدول ۱-۲، بیشترین مقدار ۲-متوکسی-۳-(فنیل‌اتینیل)کینوکسالیین (۸۱) در حلال DMF و با استفاده از کاتالیزگر Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CuI و تری‌اتیل‌آمین به عنوان باز در دمای محیط به

مدت ۸ ساعت به دست آمد (ردیف ۱). وقتی واکنش در شرایط بدون مس انجام شد، فرآورده با بهره ۹۰٪ به دست آمد. همچنین وقتی واکنش در حلال آب در دمای ۷۰ °C انجام شد، در مدت ۱۰ ساعت تا مرز کامل شدن پیش رفت. در هیچ کدام از شرایط واکنش، فرآورده حلقوی شده ۲- فنیل فورو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین به دست نیامد. ترکیبات ۸۲-۸۴، در شرایط واکنش بهینه (ردیف اول، جدول ۱-۲) با بهره‌ی بالا سنتز شدند (طرح ۱۱-۲).

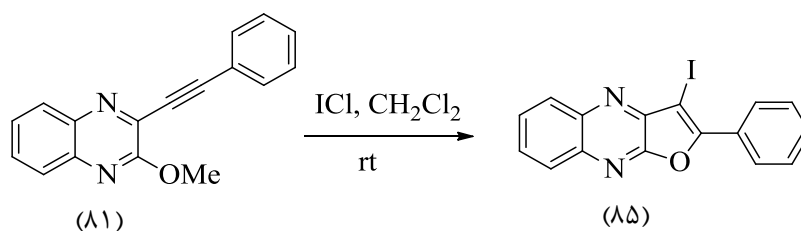


طرح ۱۱-۲ ساختار مشتقات ۲-متوکسی-۳-آلکینیل کینوکسالیین سنتز شده (۸۱-۸۴)

۳-۲-۳-۲ سنتز ترکیبات ۳-یدو-۲-فنیل فورو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین و ۳-یدو-۲-فنیل

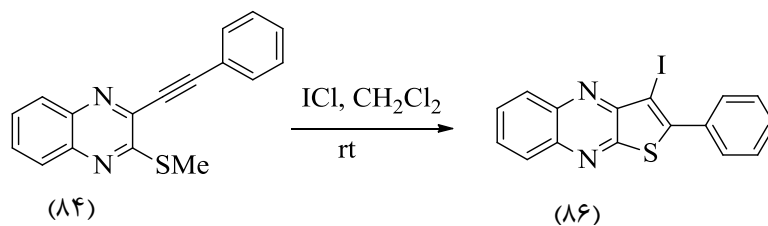
### تی انو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین

برای به دست آوردن فرآورده‌های فورو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین، از واکنش افزایش الکترون دوستی استفاده شد. واکنش ۲-متوکسی-۳-(فنیل اتینیل)کینوکسالیین (۸۱) با ICl در حلال دی کلرومتان به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط انجام شد و محصول ۳-یدو-۲-فنیل فورو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین (۸۵) به صورت خالص به دست آمد (طرح ۱۲-۲). ترکیب ۳-یدو-۲-فنیل تیانو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین (۸۶) نیز در شرایط مشابه سنتز شد (طرح ۱۳-۲).



طرح ۱۲-۲ سنتز ۳-یدو-۲-فنیل فورو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین





طرح ۲-۱۳ سنتز ۳-یدو-۲-فنیل تی انو [b-۳،۲] کینوکسالیین

واکنش حلقوی شدن در مورد ترکیبات ۳-(۳-متوکسی کینوکسالیین-۲-ایل) پروپ-۲-این-اول (۸۲) و ۲-(هگز-۱-این-۱-ایل)-۳-متوکسی کینوکسالیین (۸۳) نیز انجام شد؛ ولی در مورد هر دو ترکیب، مخلوطی از فرآورده‌ها به دست آمد که قابل جداسازی و شناسایی نبود. برای این ترکیبات از شرایط و معرف‌های متفاوتی همچون  $I_2/CH_2Cl_2$ -rt،  $I_2/CH_2Cl_2$ -40 °C،  $I_2/CH_2Cl_2$ -r.t./40 °C،  $ICl/CH_2Cl_2$ -40 °C و  $ICl/CH_2Cl_2$ -r.t. و همچنین در حلال‌های متفاوت از جمله استونیتریل، متانول، کلروفرم و DMF استفاده شد. در همه شرایط مخلوطی از فرآورده‌ها به دست آمد. به همین دلیل فقط ترکیبات ۳-یدو-فورو/تی انو [b-۳،۲] کینوکسالیین با استخلاف ۲-فنیل با موفقیت سنتز شدند.

۴-۲-۳-۲ بهینه کردن شرایط واکنش مشتقات فورو [b-۳،۲] کینوکسالیین و تی انو [b-۳،۲]

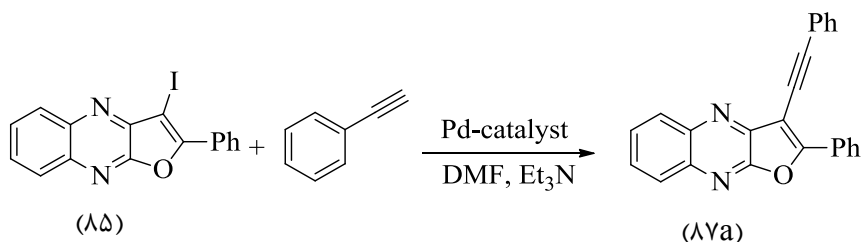
### b کینوکسالیین

برای گسترش مشتقات فورو/تی انو [b-۳،۲] کینوکسالیین استخلاف شده در موقعیت های ۲ و ۳، واکنش‌های سونوگاشیرا، هک و سوزوکی بر روی ترکیبات (۸۵) و (۸۶) انجام شد. همه‌ی فرآورده‌های نهایی (۸۷a-f) با استفاده از ستون کروماتوگرافی خالص سازی شدند.

برای به دست آوردن شرایط بهینه، از واکنش مدل ۳-یدو-۲-فنیل فورو [b-۳،۲] کینوکسالیین (۸۵) و فنیل استیلین در شرایط واکنش سونوگاشیرا استفاده شد. با توجه به جدول ۲-۲، شرایط بهینه‌ی واکنش استفاده از ۳/۵ mol% بیس (تری فنیل فسفین) پالادیم (II) کلرید، ۷ mol% مس یدید، ۱ میلی لیتر تری اتیل آمین در حلال DMF و دمای ۱۰۰°C به مدت ۸ ساعت می‌باشد. همانطور که در جدول مشاهده می‌شود، واکنش در شرایط بدون مس با کاهش بهره‌ی واکنش از ۹۵٪ به ۳۰٪

همراه بود. همچنین Pd/C 10% به عنوان کاتالیزگر ارزان قیمت برای واکنش سونوگاشیرا به کار گرفته شد که فرآورده جفت شدن ۲- فنیل-۳- (فنیل اتینیل) فورو [b-۳,۲] کینوکسالیین (۸۷a) با بهره‌ی ۸۵٪ به دست آمد.

جدول ۲-۲ اثر کاتالیزگر بر روی واکنش سنتز ۲- فنیل-۳- (فنیل اتینیل) فورو [b-۳,۲] کینوکسالیین



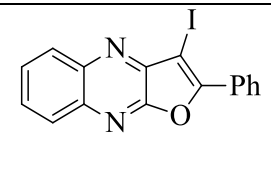
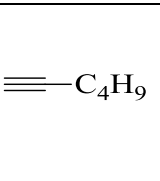
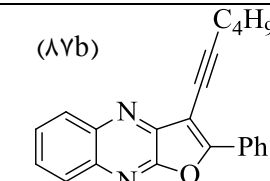
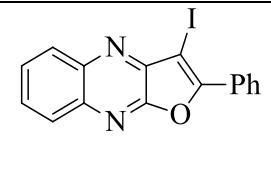
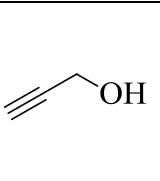
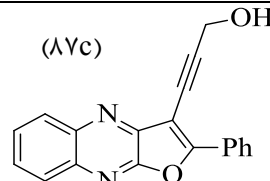
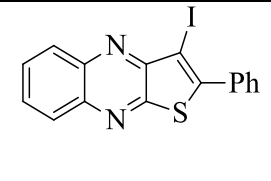
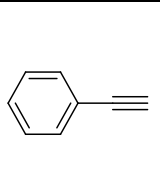
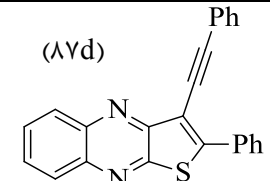
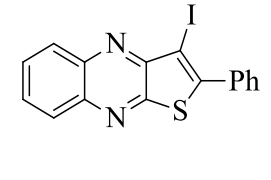
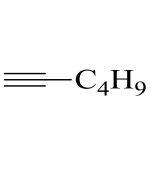
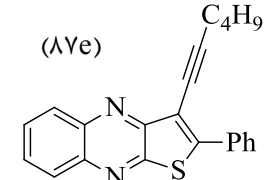
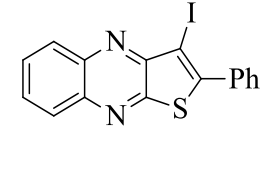
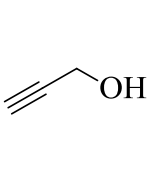
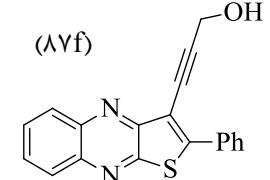
ردیف	کاتالیزگر پالادیم	کاتالیزگر کمکی	زمان (ساعت)	بهره (%)
۱	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CuI	۸	۹۵
۲	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	۱۰	۳۰
۳	% 10 Pd/C	CuI-PPh <sub>3</sub>	۱۲	۸۵

در ادامه، با استفاده از شرایط بهینه، مشتقات جدیدی از فورو [b-۳,۲] کینوکسالیین سنتز شد.

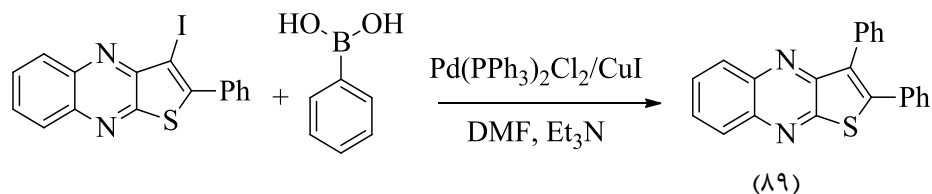
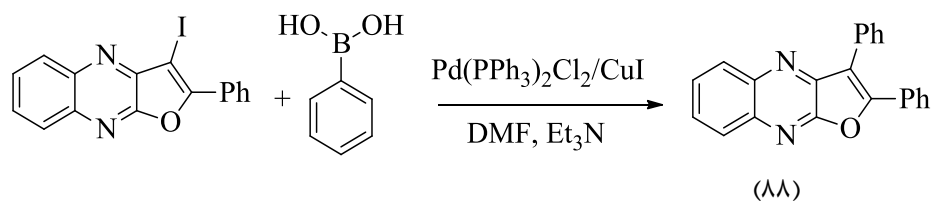
ساختار فرآورده‌های ۸۷a-f، دمای ذوب و بهره‌ی واکنش در جدول ۳-۲ آمده است.

جدول ۳-۲ بهره‌ی واکنش و دمای ذوب مشتقات جدید فورواتی [b-۳,۲] کینوکسالیین

ردیف	ترکیب یددار	آلکین انتهایی	فرآورده	دمای ذوب (°C)	بهره (%)
۱			 (۸۷a)	۲۱۰-۲۱۱	۹۵

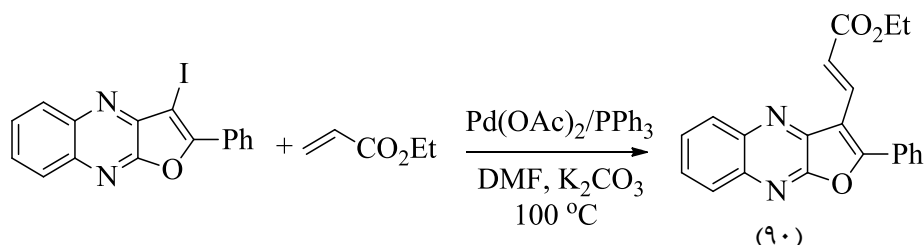
۲			(۸۷b) 	۱۲۹-۱۳۰	۹۰
۳			(۸۷c) 	۲۲۶-۲۲۷	۸۵
۴			(۸۷d) 	۱۷۰-۱۷۱	۹۰
۵			(۸۷e) 	۹۵-۹۷	۸۸
۶			(۸۷f) 	۱۹۹-۲۰۰	۸۰

همچنین واکنش سوزوکی و هک روی ترکیبات ۳-یدو-۲-فنیل فورو[۲،۳-*b*]کینوکسالین (۸۵) و ۳-یدو-۲-فنیل تیانو[۲،۳-*b*]کینوکسالین (۸۶) انجام شد. واکنش سوزوکی در حضور  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  و فنیل بورونیک اسید،  $\text{K}_2\text{CO}_3$  به عنوان باز در حلال DMF به مدت ۸ ساعت در دمای  $80^\circ\text{C}$  انجام شد و به ترتیب فرآورده‌های (۸۸) و (۸۹) به دست آمدند (طرح ۲-۱۴).



طرح ۱۴-۲ واکنش سوزوکی بر روی ترکیبات ۳-یدو-۲-فنیل فورو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین و ۳-یدو-۲-فنیل تی انو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین

واکنش هک روی ترکیب ۳-یدو-۲-فنیل فورو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین (۸۵) با استفاده از اتیل اکریلات،  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  و در حضور  $\text{K}_2\text{CO}_3$  و DMF به مدت ۸ ساعت در دمای  $100^\circ\text{C}$  انجام شد (طرح ۱۵-۲). واکنش هک ترکیب ۳-یدو-۲-فنیل تی انو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین (۸۶) و اتیل اکریلات به دلیل وجود ناخالصی‌های زیاد در مخلوط واکنش به وسیله ستون کروماتوگرافی به صورت فرآورده خالص به دست نیامد.



طرح ۱۵-۲ واکنش هک بر روی ترکیب ۳-یدو-۲-فنیل فورو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین

### ۳-۳-۲ بررسی خواص بیولوژیکی ترکیبات سنتز شده

برای بررسی خواص بیولوژیکی ترکیبات سنتز شده، اثر ضد باکتری مشتقات جدید کینوکسالیین بر روی باکتری‌های میکروکوکوس لوتئوس (گرم مثبت)، اشرشیا کلائی و سودوموناس آئروژینوزا (گرم منفی) بررسی شد. فعالیت ضد باکتری با روش چاهک و در غلظت ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر اندازه گیری

شد. از پنی سیلین به عنوان داروی ضد باکتری استاندارد و DMSO به عنوان کنترل منفی استفاده شد. نتایج به صورت اندازه گیری قطر هاله عدم رشد باکتری بر حسب میلی متر در جدول ۲-۴ ارائه شده است. جدول ۲-۴ اثر ضد باکتری مشتقات فورواتی [۲، ۳، b] کینوکسالیین بر اساس هاله عدم رشد باکتری بر حسب میلی متر

ردیف	ترکیب	میکروکوکوس لوتئوس	اشرشیا کلای	سودوموناس آئروژینوزا
۱	۸۱	۸	-	۱۰
۲	۸۲	۹	-	۹
۳	۸۵	-	-	- <sup>c</sup>
۴	۸۴	۸	-	- <sup>c</sup>
۵	۸۶	۹	-	۱۱
۶	۸۷a	-	-	۹
۷	۸۷b	۹	-	- <sup>c</sup>
۸	۸۷c	۱۰	-	- <sup>c</sup>
۹	۸۷d	۸	-	- <sup>c</sup>
۱۰	۸۷e	۸	-	- <sup>c</sup>
۱۱	۸۷f	۱۲	-	۱۰
۱۲	۸۸	-	-	- <sup>c</sup>
۱۳	۸۹	۱۱	-	۸
۱۴	۹۰	۸	-	- <sup>c</sup>
۱۵	DMSO	-	-	- <sup>c</sup>
۱۶	Penicillin G	۴۹	۲۱	-

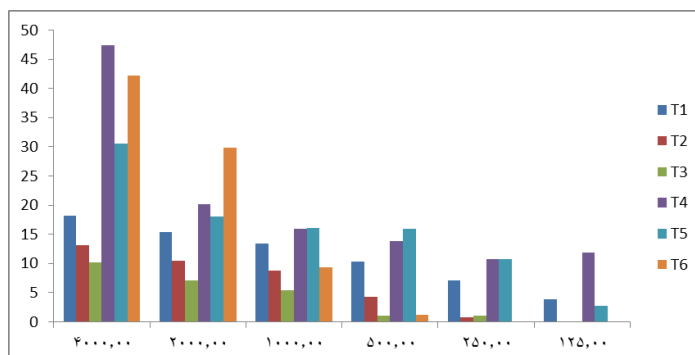
<sup>c</sup> تعیین نشده

با توجه به جدول، همه ترکیبات به جز (۸۵)، (۸۷ a) و (۸۸) بر علیه باکتری میکروکوکوس لوتئوس فعالیت ضد باکتری نشان دادند که ترکیب (۸۷f) بالاترین اثر ضد باکتری را داشت. هیچ کدام از ترکیبات بر روی اشرشیا کلای تأثیر نداشتند. برای بررسی تأثیر بر روی سایر باکتری های گرم منفی تأثیر تعدادی از ترکیبات، بر روی باکتری سودوموناس آئروژینوزا نیز بررسی شد که هر شش ترکیب، فعالیت ضد

باکتری نشان دادند. در میان ترکیبات بررسی شده، ترکیب (۸۶) بالاترین فعالیت ضد باکتری را علیه سودوموناس آئروژینوزا نشان داد. احتمال این که سایر ترکیبات هم بر روی این باکتری تأثیر مثبت داشته باشند، زیاد است. به طور کلی وجود گوگرد در ترکیبات، تأثیر خوبی بر روی خاصیت ضد باکتری داشته است. همچنین وجود گروه هیدروکسی در ترکیبات سنتز شده نتایج رضایت بخش تری داشته است.

برای تعدادی از ترکیبات، بر اساس میزان حلالیت در متانول، خاصیت آنتی اکسیدان بررسی شد (شکل ۱). برای بررسی اثر آنتی اکسیدان به طور گسترده از دو روش DPPH (رادیکال ۲،۲-دی فنیل-۲-پیکریل هیدرازیل) و ABTS (رادیکال ۲،۲-آزینوبیس(۳-اتیل بنزوتیازولین-سولفونات) که روش‌هایی سریع، ساده و ارزان قیمت هستند، استفاده می‌شود. وقتی یک ترکیب به عنوان آنتی اکسیدان عمل می‌کند، می‌تواند رادیکال‌های آزاد را به دام انداخته و باعث کاهش در نوار جذب ۵۱۷ و ۷۳۴ نانومتر به ترتیب برای DPPH و ABTS شود. بنابراین فعالیت آنتی اکسیدان باعث کاهش سریع در جذب می‌شود. در این بررسی از روش ABTS برای بررسی خاصیت آنتی اکسیدان استفاده شد. این روش اکثراً در صنایع غذایی استفاده می‌شود. ABTS با افزایش سدیم پرسولفات یا پتاسیم پرسولفات، تبدیل به رادیکال کاتیون ( $ABTS^{+}$ ) می‌شود. این رادیکال کاتیون ( $ABTS^{+}$ ) آبی رنگ است و وقتی با ترکیب آنتی اکسیدان واکنش می‌دهد، رنگ آبی به رنگ زرد یا بی‌رنگ تغییر می‌کند. فعالیت آنتی اکسیدان ترکیبات در غلظت‌های ۴۰۰۰-۱۲۵ میکروگرم بر میلی‌متر در ۷۳۴ نانومتر بررسی شد. آسکوربیک اسید به عنوان استاندارد انتخاب شد. بررسی‌ها نشان داد که ترکیبات سنتز شده، فعالیت آنتی اکسیدان (به دام انداختن رادیکال) متوسطی در مقایسه با اسکوربیک اسید نشان دادند. همانطور که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است، ترکیبات (۸۷a)، (۸۷d) و (۸۸) در غلظت‌های ۲۰۰۰ و ۴۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر نسبت به سایر ترکیبات خاصیت آنتی اکسیدان بهتری نشان دادند. در غلظت‌های ۲۰۰۰ و ۴۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر فقط ترکیبات (۸۷a) و (۸۷d) فعالیت آنتی اکسیدان کمی نشان دادند. فعالیت آنتی اکسیدان کم این دسته از ترکیبات احتمالاً به دلیل حلالیت کم آن‌ها در متانول است.

ردیف	۱	۲	۳	۴	۵	۶
ترکیب	۸۷c	۸۷f	۹۰	۸۷a	۸۷d	۸۸

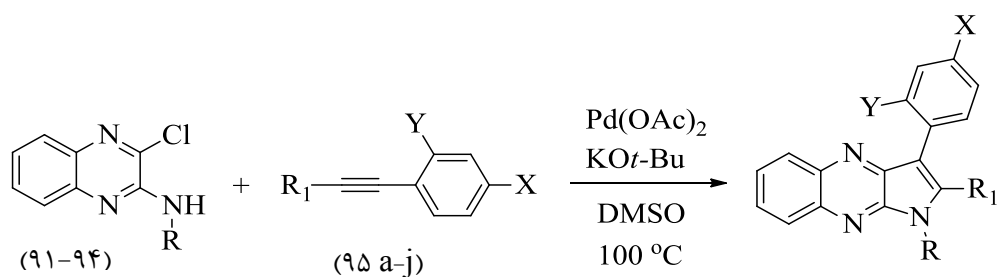


شکل ۱-۲ بررسی خاصیت آنتی اکسیدان تعدادی از مشتقات فورواتی انو[*b*-۳,۲]کینوکسالیین

## ۴-۲ بررسی سنتز ترکیبات پیرولو[*b*-۳,۲]کینوکسالیین با استفاده از واکنش

### هک آلکین‌های میانی

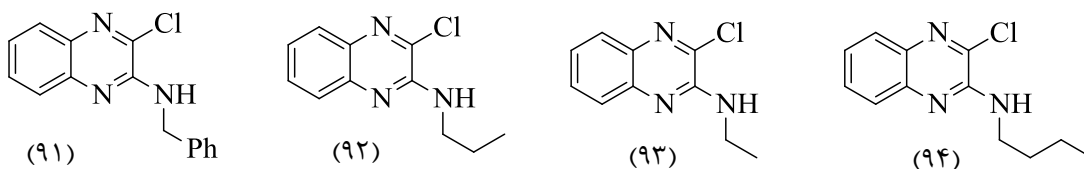
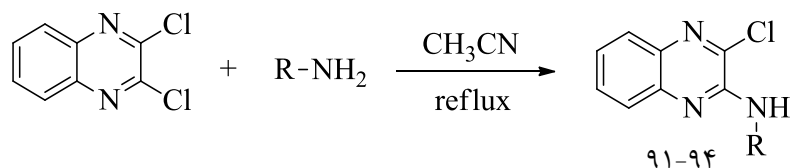
برای سنتز این ترکیبات از واکنش هک ۲-آلکیل‌آمینو کینوکسالیین (۹۱-۹۴) و آلکین‌های میانی (ج-۹۵a) تحت شرایط واکنش هک بین مولکولی با استفاده از یک باز معدنی استفاده شد (طرح ۲-۱۶).



طرح ۲-۱۶ سنتز پیرولو[*b*-۲,۳]کینوکسالیین با استفاده از واکنش هک آلکین‌های میانی

ترکیبات ۲-آلکیل‌آمینو کینوکسالیین (۹۱-۹۴) با استفاده از واکنش ۳,۲-دی‌کلرو کینوکسالیین و

آمین‌های نوع اول در حلال استونیتریل در دمای ۸۰ °C سنتز شدند (طرح ۲-۱۷) [۵۳].

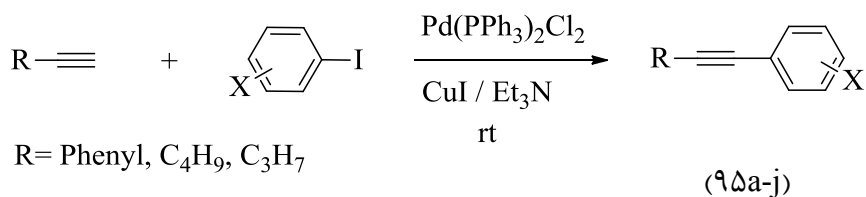


طرح ۱۷-۲ سنتز مشتقات ۲-آلکیل آمینو کینوکسالیین

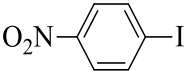
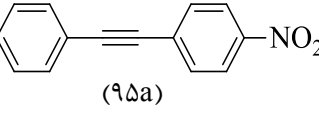
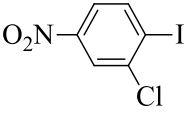
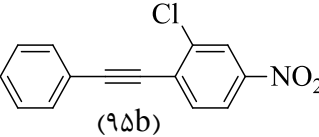
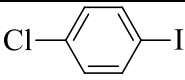
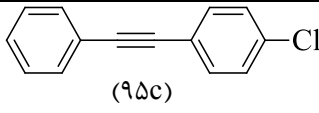
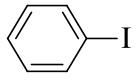
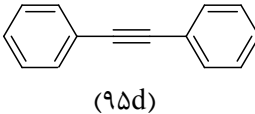
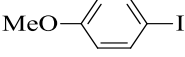
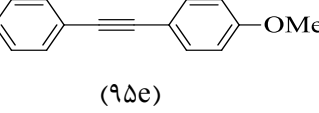
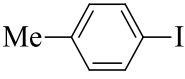
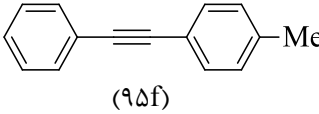
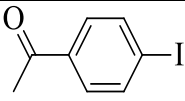
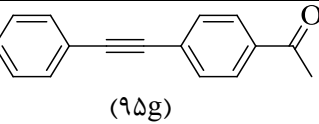
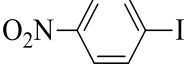
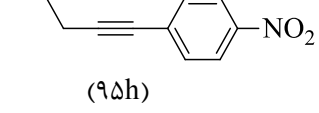
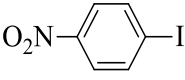
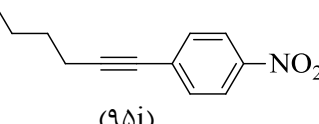
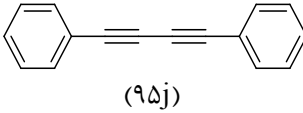
### ۲-۴-۱ سنتز آلکین‌های میانی با استفاده از آلکین‌های انتهایی و آریل یدیدها

آلکین‌های میانی به آسانی به وسیله واکنش جفت شدن سونوگاشیرا پالادیم-مس با استفاده از آریل یدیدهای مختلف و آلکین‌های انتهایی (آروماتیک و آلیفاتیک) در حضور بیس (تری‌فنیل فسفین) پالادیم (II) کلرید و CuI در حلال Et<sub>3</sub>N و دمای اتاق به مدت ۸-۱۰ ساعت در جو آرگون تهیه شدند. در این روش آلکین‌های میانی بدون نیاز به ستون کروماتوگرافی با تبلور مجدد در اتانول یا متانول به صورت خالص به دست آمدند. آلکین‌های سنتز شده (۹۵a-j) در جدول ۲-۵ آورده شده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود انواع مختلف آلکین‌های میانی با گروه‌های الکترون دهنده و الکترون کشنده و همچنین بدون استخلاف با بهره‌ی بالا سنتز شد. طبق این روش، آلکین میانی (۹۵j) نیز با بهره‌ی خوب در غیاب آریل یدید به دست می‌آید [۵۸-۵۴].

جدول ۲-۵ بهره‌ی واکنش و دمای ذوب مشتقات آلکین میانی





ردیف	R	آریل یدید	آلکین میانی	دمای ذوب (°C)	بازده (%)
۱	Phenyl		 (۹۵a)	۱۲۴-۱۲۶	۹۴
۲	Phenyl		 (۹۵b)	۸۰-۸۱	۹۲
۳	Phenyl		 (۹۵c)	۶۷-۶۹	۹۰
۴	Phenyl		 (۹۵d)	۵۲-۵۳	۹۰
۵	Phenyl		 (۹۵e)	۴۵-۴۶	۸۸
۶	Phenyl		 (۹۵f)	۶۲-۶۳	۹۲
۷	Phenyl		 (۹۵g)	۹۶-۹۷	۹۰
۸	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		 (۹۵h)	روغنی	۹۵
۹	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		 (۹۵i)	روغنی	۹۴
۱۰	Phenyl	-	 (۹۵j)	۸۴-۸۵	۹۰

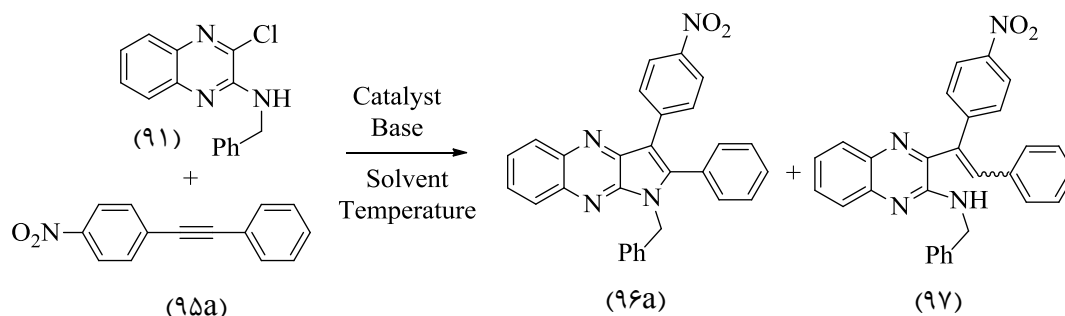
۲-۴-۲ بهینه کردن شرایط واکنش سنتز مشتقات پیرولولو [۲،۳-b] کینوکسالیین با استفاده از

### آلکین‌های میانی

واکنش ۳-کلروکینوکسالیین-۲-آمین (۹۱) با آلکین میانی (۹۵a) به عنوان واکنش الگو در نظر گرفته شد. تمام شرایط واکنش در جدول ۲-۶ آورده شده است. ابتدا فرآورده با توجه به شرایط ذکر شده در ردیف ۱ با بهره‌ی متوسط به دست آمد. سپس از شرایط واکنش دیگری مانند افزودن نمک‌های هالید، سدیم استات و تترا بوتیل آمونیوم برمید استفاده شد. همانطور که در جدول مشاهده می‌شود، بیشترین مقدار فرآورده (۹۶a) و شرایط بهینه‌ی واکنش در ردیف ۸ دیده می‌شود. همچنین واکنش در حضور لیتیم برمید (ردیف ۷) و سدیم کلرید (ردیف ۴) فرآورده را با بهره‌ی خوب ایجاد کردند. استفاده از لیتیم کلرید و تترا بوتیل آمونیوم برمید تأثیری در افزایش بهره‌ی واکنش نداشت (ردیف ۵ و ۶). همچنین تغییر مقدار باز مورد استفاده به ۳-۴ اکی‌والان در نتیجه‌ی واکنش تأثیری نداشت. نکته قابل توجه در مورد این واکنش، ایجاد فرآورده (۹۷) در شرایط بدون باز (ردیف ۱۰) و نیز در شرایط استفاده از  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (ردیف ۱۳) است. در صورت استفاده از حلال DMF و یا مخلوط حلال‌ها بهره‌ی کمتری نسبت به شرایط بهینه به دست آمد (ردیف‌های ۱۱ و ۱۰). وقتی از دی‌کلرواتان به عنوان حلال واکنش استفاده شد، هیچ‌گونه فرآورده‌ای مشاهده نشد (ردیف ۱۲). در شرایط واکنش هک که در مقالات گزارش شده (ردیف‌های ۱۴-۱۶) فرآورده (۹۶a) با بهره‌ی کمتری به دست آمد. در نتیجه، شرایط بهینه‌ی واکنش استفاده از ۵ mol% پالادیم استات، ۲ اکی‌والان باز پتاسیم ترشیوبوتوکسید، ۳ اکی‌والان سدیم استات، حلال DMSO و دمای  $100^\circ\text{C}$  می‌باشد. بخشی از کاهش بهره‌ی فرآورده در این واکنش‌ها به دلیل هیدرولیز ترکیب ۲-آلکیل‌آمینوکینوکسالیین (۹۱) و مواد اولیه واکنش نداده است. در مجاورت نمک سدیم استات، فرآورده هیدرولیز کمترین مقدار بود. تغییر نسبت واکنش دهنده‌ها تأثیری در کاهش هیدرولیز ندارد؛ ولی منجر به فرآورده‌های جانبی بیشتر می‌گردد. در نتیجه، در تمام موارد از نسبت ۱:۱ مواد اولیه استفاده شد.

جدول ۲-۶ اثر حلال، کاتالیزگر، دما و باز بر روی واکنش سنتز ۱-بنزیل-۳-(۴-نیتروفنیل)-۲-فنیل-۱-پیرولولو [۳،۲-

[b] کینوکسالیین

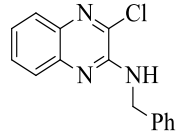
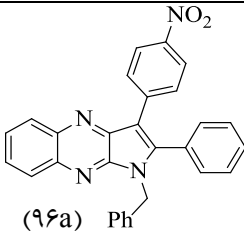
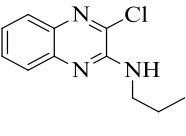
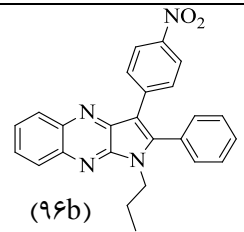
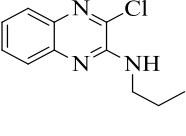
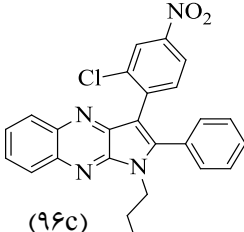
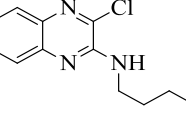
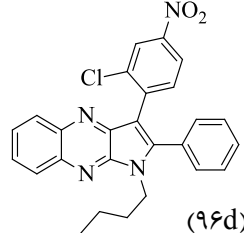


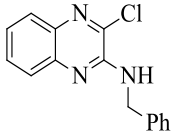
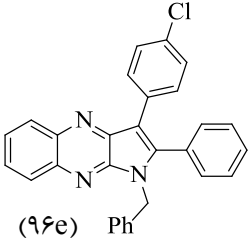
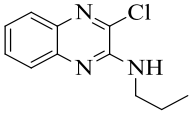
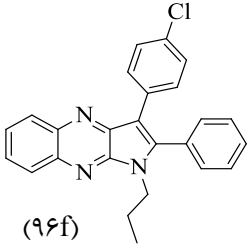
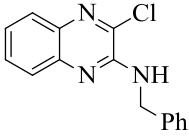
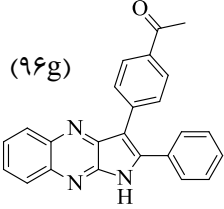
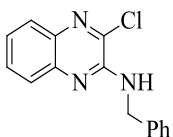
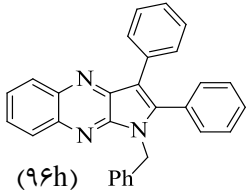
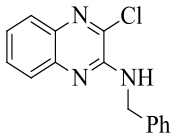
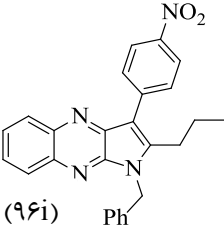
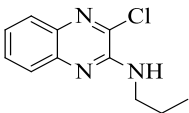
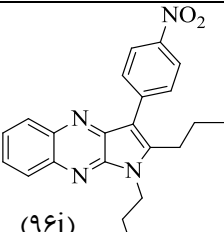
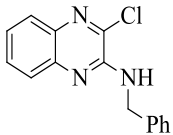
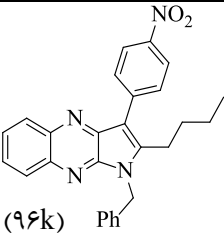
ردیف	کاتالیزگر	افزودنی	باز	حلال	دما	بازده (%) (۹۶ a)	بازده (%) (۹۷)
۱	Pd(OAc) <sub>2</sub>	-	KO <i>t</i> -Bu	DMSO	۱۰۰	۶۰	-
۲	Pd(OAc) <sub>2</sub>	-	KO <i>t</i> -Bu	DMSO	r.t.	-	-
۳	Pd(OAc) <sub>2</sub>	-	-	DMSO	۱۰۰	-	۷۰
۴	Pd(OAc) <sub>2</sub>	NaCl	KO <i>t</i> -Bu	DMSO	۱۰۰	۷۰	-
۵	Pd(OAc) <sub>2</sub>	TBAB	KO <i>t</i> -Bu	DMSO	۱۰۰	۴۵	-
۶	Pd(OAc) <sub>2</sub>	LiCl	KO <i>t</i> -Bu	DMSO	۱۰۰	۳۰	-
۷	Pd(OAc) <sub>2</sub>	LiBr	KO <i>t</i> -Bu	DMSO	۱۰۰	۸۲	-
۸	Pd(OAc) <sub>2</sub>	NaOAc	KO <i>t</i> -Bu	DMSO	۱۰۰	۸۸	-
۹	Pd(OAc) <sub>2</sub>	NaOAc LiCl	KO <i>t</i> -Bu	DMSO	۱۰۰	۳۵	-
۱۰	Pd(OAc) <sub>2</sub>	-	KO <i>t</i> -Bu	DMF	۱۰۰	۴۰	۳۰
۱۱	Pd(OAc) <sub>2</sub>	-	KO <i>t</i> -Bu	DMSO/DMF (2:1)	۱۰۰	۴۵	-
۱۲	Pd(OAc) <sub>2</sub>	-	KO <i>t</i> -Bu	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	۸۳	-	-
۱۳	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /CuI	-	KO <i>t</i> -Bu	DMSO	۱۰۰	-	۶۰
۱۴	Pd(OAc) <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub>	-	HCO <sub>2</sub> Na TBAB	DMF	۱۰۰	۵۰	-
۱۵	Pd(OAc) <sub>2</sub>	-	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	۱۰۰	۲۰	-
۱۶	Pd(OAc) <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub>	-	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	۱۰۰	trace	-

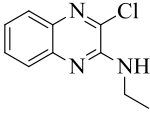
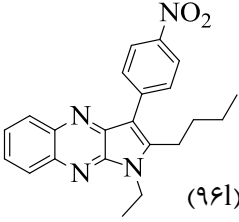
با به دست آوردن شرایط بهینه‌ی واکنش (ردیف ۸)، مشتقات پیرولوکینوکسالیین (۹۶a-۱) سنتز شدند. ساختار فرآورده‌ها، نقطه‌ی ذوب و بهره‌ی واکنش در جدول ۲-۷ آمده است. در این واکنش‌ها استفاده از آلکین‌های میانی دارای بخش آلیفاتیک باعث افزایش بهره‌ی واکنش می‌گردد. آلکین میانی

دارای گروه متوکسی در واکنش شرکت نکرد. در مورد آلکین میانی دارای استخلاف متیل مخلوطی از فرآورده‌ها به دست آمد. با استفاده از آلکین میانی دارای گروه آسیل، همزمان با حلقوی شدن، گروه بنزیل حذف گردید و فرآورده متفاوتی ایجاد کرد. واکنش ترکیب (۹۱) با (۹۵c) نیز مخلوطی از دو ایزومر ایجاد کرد که قابل جداسازی نبود. همچنین آلکین میانی (۹۵j) در شرایط بهینه‌ی واکنش، مخلوط پیچیده‌ای از فرآورده‌ها را ایجاد کرد که حتی با وجود جداسازی با ستون کروماتوگرافی فرآورده‌ی خالصی برای طیف‌گیری به دست نیامد.

جدول ۲-۷ بهره‌ی واکنش و دمای ذوب مشتقات پیرولو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین با استفاده از واکنش هک آلکین‌های میانی

ردیف	۲-آلکیل‌آمینوکینوکسالیین	آلکین میانی	فرآورده	دمای ذوب	بازده
۱		(۹۵a)		۱۷۸-۱۸۰	۸۸
۲		(۹۵a)		۱۸۲-۱۸۴	۸۲
۳		(۹۵b)		۹۲-۹۴	۸۵
۴		(۹۵b)		روغنی	۸۰

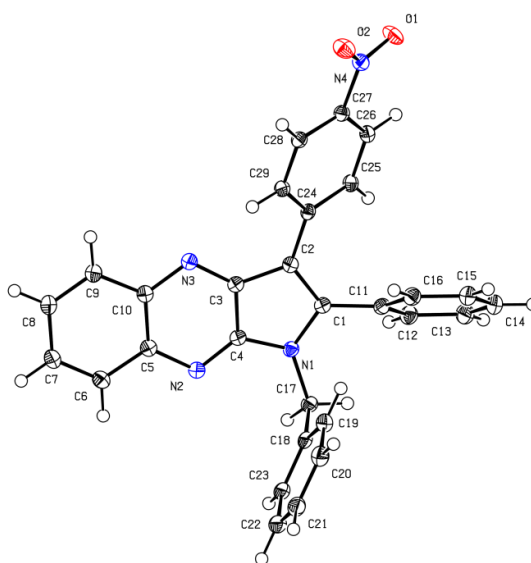
5		(95c)	 (96e) Ph	186-188	70
6		(95c)	 (96f)	162-164	65
7		(95g)	 (96g)	246-248	80
8		(95d)	 (96h) Ph	190-192	75
9		(95h)	 (96i) Ph	125-127	92
10		(95h)	 (96j)	128-130	90
11		(95i)	 (96k) Ph	123-125	88

۱۲		(۹۵i)		روغنی	۸۸
----	---	-------	--	-------	----

۳-۴-۲ کریستالوگرافی ترکیب ۱-بنزیل-۳-(۴-نیتروفنیل)-۲-فنیل-*H*-پیرولو[۲،۳-*b*]

[*b*]کینوکسالین (۹۶a)

ساختار دقیق ترکیب ۹۶a با استفاده از آنالیز کریستالوگرافی مشخص گردیده و مکان گزینی واکنش تأیید شد. این آنالیز نشان داد که ترکیب ۹۶a در یک سیستم تری کلینیک با گروه فضایی *P*-1 کریستاله شده و در هر واحد سلولی ۲ مولکول وجود دارد. شکل ۲-۲ ساختار مولکولی این ترکیب را نشان می‌دهد.

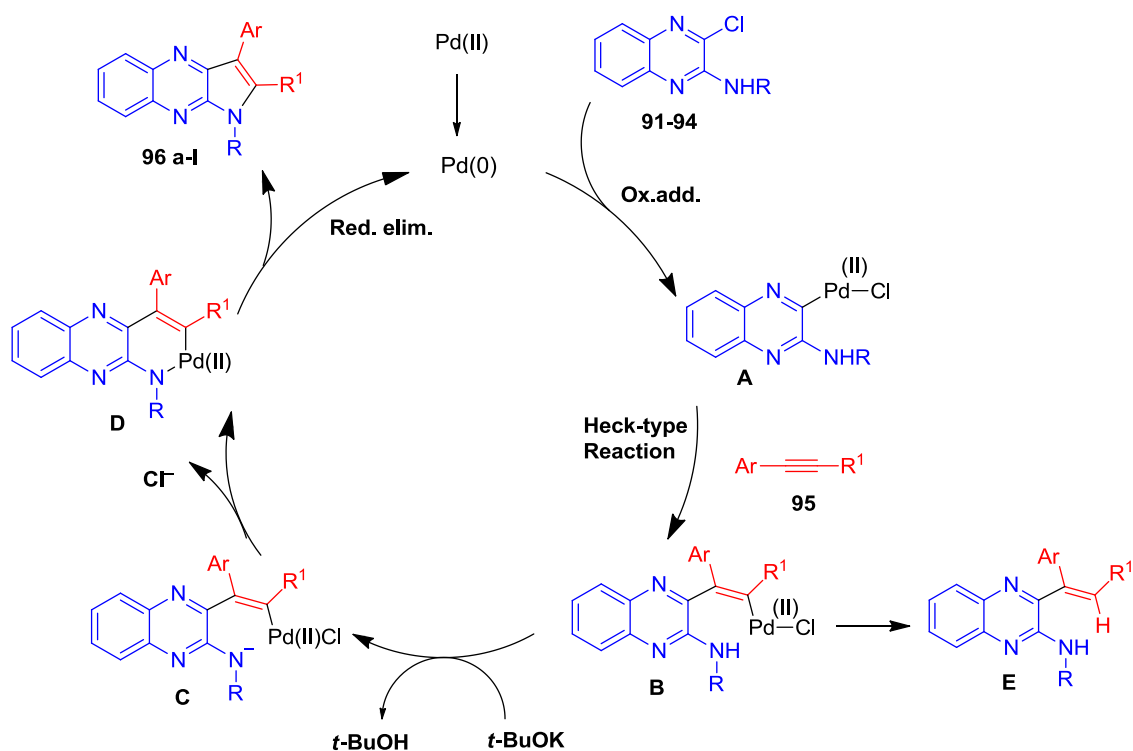


شکل ۲-۲ ساختار کریستالوگرافی ترکیب ۹۶a

۴-۴-۲ مکانیسم پیشنهادی برای واکنش هک آلکین‌های میانی

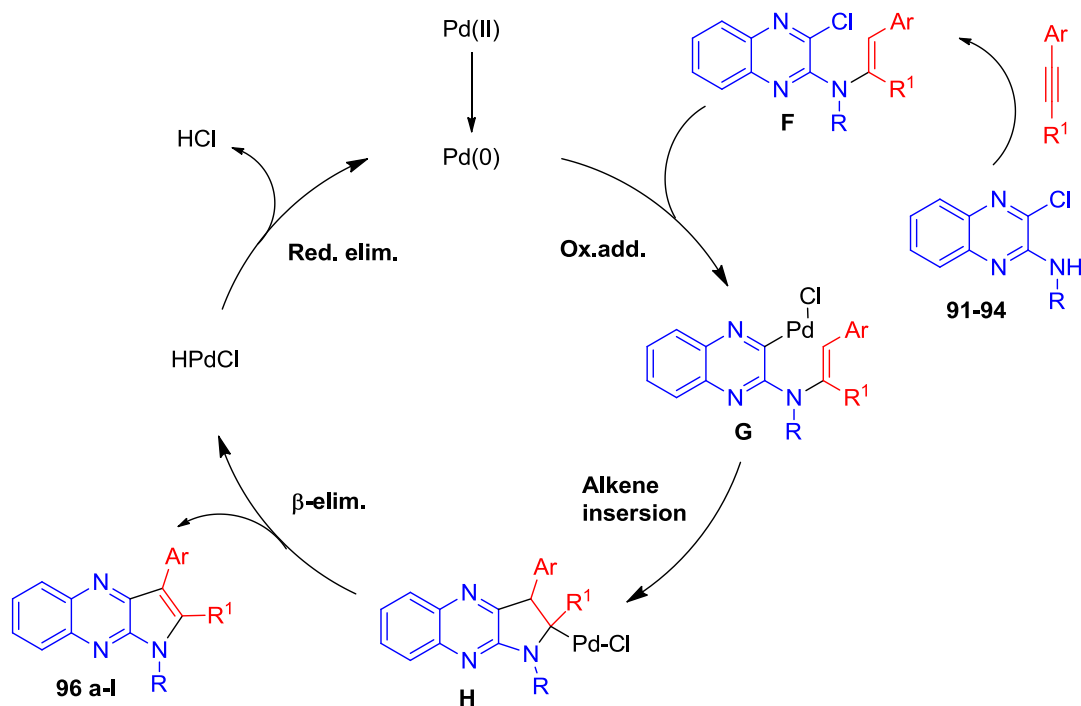
برای سنتز ترکیب پیرولو[۲،۳-*b*]کینوکسالین از ۳-کلروکینوکسالین-۲-آمین و آلکین‌های میانی، دو مکانیسم می‌توان پیشنهاد داد.

در مکانیسم اول که در طرح ۱۸-۲ نشان داده شده است، ابتدا پالادیم(II) به وسیله‌ی حلال و باز موجود در محیط واکنش، به پالادیم صفر تبدیل می‌شود. سپس طی مرحله‌ی افزایشی-اکسایشی پالادیم(۰) به ۳-کلروکینوکسالیین-۲-آمین اضافه شده و کمپلکس A تشکیل می‌شود. سپس واکنش هک بین کمپلکس A و آلکین میانی، واسطه‌ی B را ایجاد می‌کند. حلقوی شدن این واسطه و حذف کاهشی پالادیم از طریق واسطه‌های C و D، فرآورده ۹۶a را ایجاد می‌کند. همچنین طی فرآیند کاهش و حذف پالادیم از کمپلکس B، واسطه‌ی E تولید می‌شود.



طرح ۱۸-۲ مکانیسم پیشنهادی اول برای سنتز ترکیبات ۹۶ a-I

در مکانیسم پیشنهادی دوم که در طرح ۱۹-۲ نشان داده شده است، واکنش با افزایش هسته‌دوستی ۳-کلروکینوکسالیین-۲-آمین به پیوند سه‌گانه فعال شده‌ی آلکین شروع شده و واسطه‌ی انامین F تشکیل می‌شود. سپس این ترکیب در طی یک واکنش هک درون مولکولی، فرآورده مورد نظر را ایجاد می‌کند. از آنجا که ترکیب ۹۷ به عنوان فرآورده جانبی جداسازی شده است و همچنین این ترکیب در غیاب باز نیز به دست می‌آید، به نظر می‌رسد که مکانیسم اول درست است.



طرح ۱۹-۲ مکانیسم پیشنهادی دوم برای سنتز ترکیبات ۹۶a-1

#### ۲-۴-۵ بررسی خواص ضد باکتری ترکیبات ۹۶a-1

بررسی خواص ضد باکتری این ترکیبات بر روی یک باکتری گرم مثبت و یک باکتری گرم منفی انجام شد. در این بررسی از روش رقیق سازی استفاده شد. مقادیر MIC و MBC کلیه ترکیبات در جدول ۲-۸ آمده است. MIC حداقل غلظت بازدارندگی رشد باکتری و MBC حداقل غلظت کشندگی باکتری است. بر طبق نتایج جدول، ترکیبات (۹۶c)، (۹۶g)، (۹۶j) و (۹۶l) بر علیه باکتری میکروکوکوس/لوتئوس بسیار فعال بوده و فعالیت ضد باکتری مشابه با داروی استاندارد تتراسایکلین را از خود نشان دادند. ترکیب (۹۶j) بهترین نتیجه را در بین ترکیبات سنتز شده با مقادیر MIC و MBC به ترتیب ۳۱/۲۵ و ۲۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر نشان داد. فعالیت ضد باکتری کلیه ترکیبات بر علیه باکتری گرم منفی سودوموناس بهتر از داروی پنی سیلین می باشد. ترکیب (۹۶c) حدود ۱۰ برابر بهتر از آنتی بیوتیک پنی سیلین اثر کرد. نتایج MIC و MBC این ترکیبات نشان می دهد که می توان از این ترکیبات به عنوان داروهای آنتی بیوتیک جدید استفاده کرد.



جدول ۸-۲ خاصیت ضد باکتری ترکیبات سنتز شده (۹۶a-۱) به صورت MIC و MBC بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر

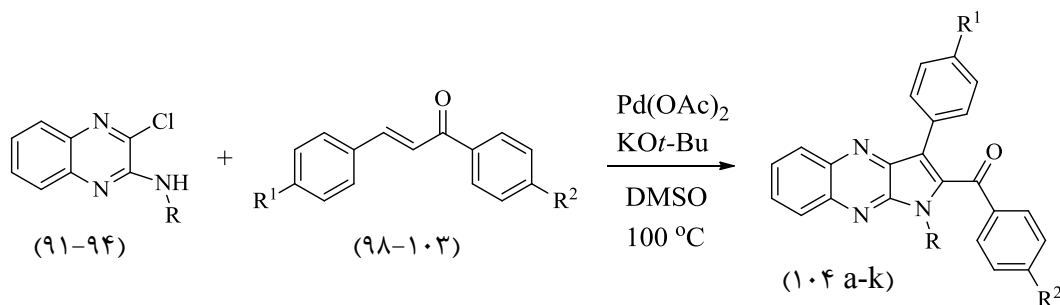
ردیف	ترکیب	میکروکوکوس لوتئوس		سودوموناس آئروژینوزا	
		MIC	MBC	MIC	MBC
۱	۹۶a	۱۲۵	-	۵۰۰	۵۰۰
۲	۹۶b	۱۲۵	۲۵۰	۱۲۵	۵۰۰
۳	۹۶c	۳۱/۲۵	-	۳۱/۲۵	-
۴	۹۶d	۶۲/۵	-	۶۲/۵	-
۵	۹۶e	۱۲۵	۵۰۰	۱۲۵	۵۰۰
۶	۹۶f	۱۲۵	۵۰۰	۱۲۵	۵۰۰
۷	۹۶g	۳۱/۲۵	-	۶۲/۵	-
۸	۹۶h	۱۲۵	-	۵۰۰	-
۹	۹۶i	۶۲/۵	۲۵۰	۲۵۰	۵۰۰
۱۰	۹۶j	۳۱/۲۵	۲۵۰	۱۲۵	۲۵۰
۱۱	۹۶k	۶۲/۵	۵۰۰	۲۵۰	۵۰۰
۱۲	۹۶l	۳۱/۲۵	-	۶۲/۵	-
۱۳	Tetracycline	۳۱/۲۵	۳۱/۲۵	۱۵/۶۲	۳۱/۲۵
۱۴	Penicillin G	۷/۸۱	۱۵/۶۲	۱۰۰۰	-

۵-۲ بررسی سنتز ترکیبات پیرولو [۲،۳-b] کینوکسالیین با استفاده از واکنش

### هک چالکون ها

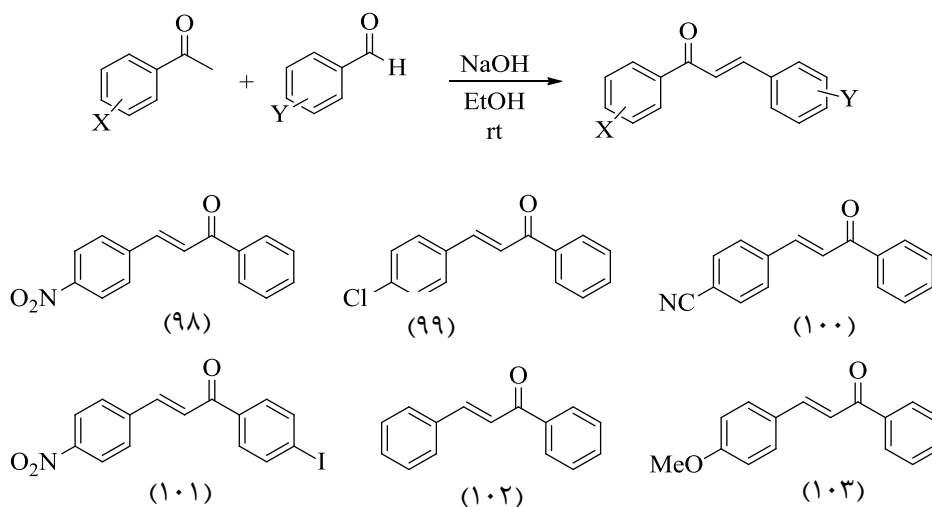
در ادامه تحقیق بر روی واکنش های هک، پیرولو [۲،۳-b] کینوکسالیین ها در یک واکنش تک ظرفی از

چالکون های ۱۰۳-۹۸ و ۲-کلروکینوکسالیین-۳-آمین های ۹۴-۹۱ سنتز شدند (طرح ۲-۲۰).



طرح ۲-۲۰ سنتز پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین‌های (۱۰۴) با استفاده از واکنش هک چالکون‌ها

ابتدا چالکون‌ها با استفاده از نسبت مولی برابر استوفنون و آلدهیدهای مختلف در حلال اتانول در حضور سدیم هیدروکسید ۱۰ درصد سنتز شدند. چالکون‌های سنتز شده دارای انواع مختلفی از گروه‌های استخلافی (دهنده، کشنده و بدون استخلاف) هستند و همگی در واکنش‌های هک بررسی شدند (طرح ۲-۲۱) [۵۹].



طرح ۲-۲۱ سنتز چالکون‌ها با استفاده از استوفنون و آلدهیدهای مختلف در حلال اتانول

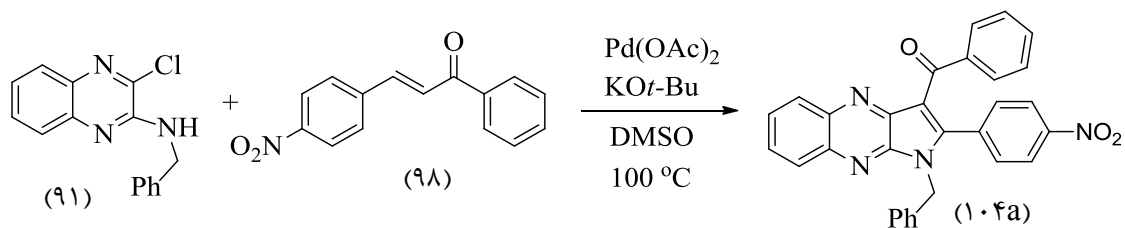
۲-۵-۱ بهینه سازی شرایط واکنش سنتز مشتقات پیرولو [b-۳،۲] کینوکسالیین با استفاده از

### چالکون‌ها

از واکنش ۳-کلرو-کینوکسالیین-۲-آمین (۹۱) و ۴-نیترو چالکون (۹۸) به عنوان واکنش الگو استفاده شد. نتایج در جدول ۲-۹ آورده شده است. ابتدا فرآورده با توجه به شرایط ذکر شده در ردیف ۱ با بهره‌ی متوسط به دست آمد. برای افزایش بهره‌ی واکنش از نمک‌های هالید، سدیم استات و تترابوتیل آمونیوم

برمید استفاده شد. همانطور که در جدول مشاهده می‌شود، بهترین شرایط واکنش استفاده از ۵ mol% پالادیم استات، ۲ اکی والان باز پتاسیم ترشیوبوتوکسید، ۳ اکی‌والان سدیم استات در حلال دی‌متیل سولفوکسید در دمای ۱۰۰ °C می‌باشد (ردیف ۱۰). همچنین واکنش در حضور سدیم کلرید (ردیف ۶) و تترابوتیل‌آمونیم برمید (ردیف ۷) فرآورده را با بهره‌ی خوب ایجاد کردند. استفاده از لیتیم کلرید و لیتیم برمید تأثیری در افزایش بهره‌ی واکنش نداشت (ردیف‌های ۸ و ۹). استفاده از حلال DMF به‌جای DMSO، بهره‌ی واکنش را کاهش داد (ردیف ۱۲). واکنش در حضور تترابوتیل‌آمونیم کلرید (ردیف ۱۷) و تترابوتیل‌آمونیم یدید (ردیف ۱۸) نیز بررسی شد و در بین نمک‌های تترابوتیل‌آمونیم هالید، تأثیر تترابوتیل‌آمونیم کلرید در ایجاد فرآورده بیشتر بود که احتمالاً به دلیل تأثیر یون کلرید در محیط واکنش است. یون کلرید علاوه بر افزایش قدرت یونی محیط، می‌تواند به عنوان لیگاند به پالادیم کوئوردینه شده و در نتیجه مرحله‌ی حذف  $\beta$  و جدا شدن محصول از کمپلکس پالادیم، راحت‌تر انجام شود [۶۰]. در حضور سایر کاتالیزگرهای پالادیم (ردیف‌های ۱۹-۲۲) فرآورده با بهره‌ی متوسط و جزئی به دست آمد. در سایر شرایط یا هیچ فرآورده‌ای به دست نیامد یا میزان فرآورده جزئی بوده و قابل جداسازی نبود.

جدول ۲-۹ اثر حلال، کاتالیزگر، دما و باز بر روی واکنش سنتز ۱-بنزیل-۳-(۴-نیتروفنیل)-۲-فنیل-۱-*H*-پیرولو[۲,۳-*b*]کینوکسالین

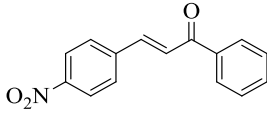
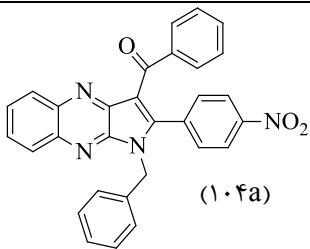
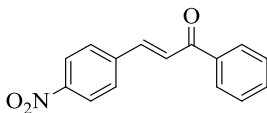
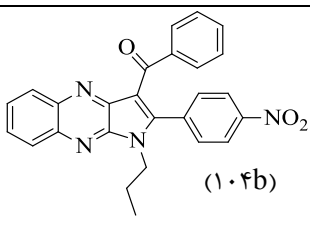
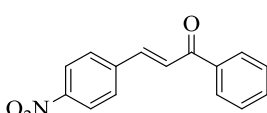
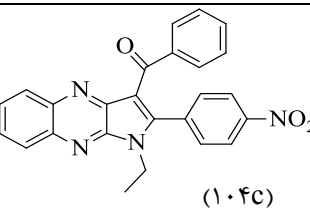
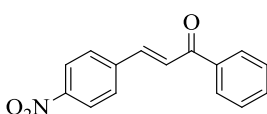
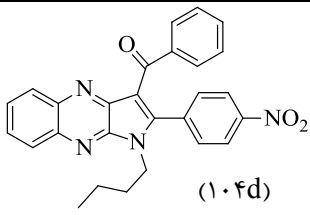
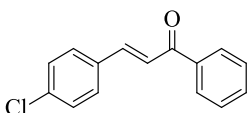
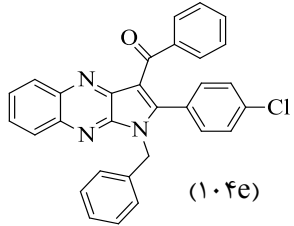
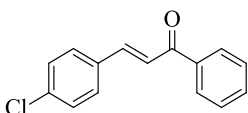
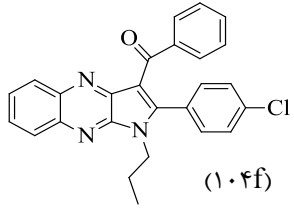


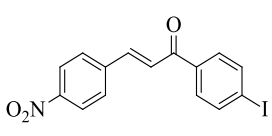
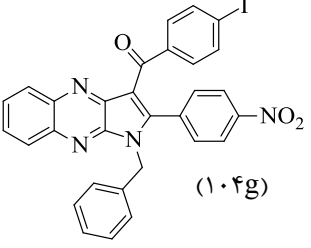
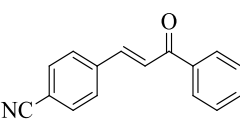
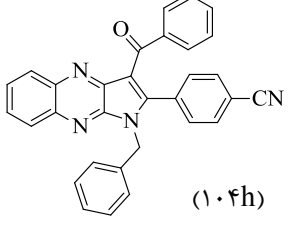
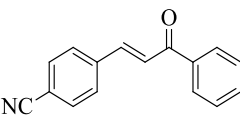
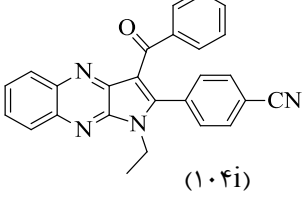
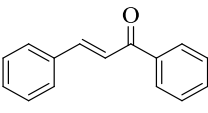
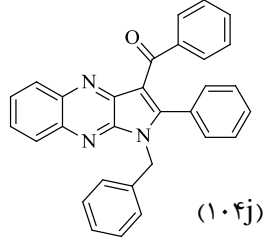
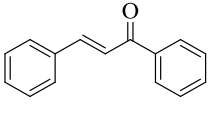
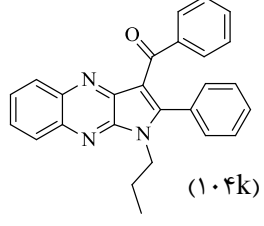
ردیف	کاتالیزگر	افزودنی	باز	حلال	دما (°C)	بازده (%)
۱	Pd(OAc) <sub>2</sub>	-	KOt-Bu	DMSO	۱۰۰	۵۵
۲	Pd(OAc) <sub>2</sub>	-	KOt-Bu	DMSO	rt	-
۳	Pd(OAc) <sub>2</sub>	-	KOt-Bu	DMSO	۷۰	-
۴	Pd(OAc) <sub>2</sub>	-	-	DMSO	۱۰۰	-

۵	-	-	KO <i>t</i> -Bu	DMSO	۱۰۰	-
۶	Pd(OAc) <sub>2</sub>	NaCl	KO <i>t</i> -Bu	DMSO	۱۰۰	۷۴
۷	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Bu <sub>4</sub> NBr	KO <i>t</i> -Bu	DMSO	۱۰۰	۶۵
۸	Pd(OAc) <sub>2</sub>	LiCl	KO <i>t</i> -Bu	DMSO	۱۰۰	۴۰
۹	Pd(OAc) <sub>2</sub>	LiBr	KO <i>t</i> -Bu	DMSO	۱۰۰	۳۰
۱۰	Pd(OAc) <sub>2</sub>	NaOAc	KO <i>t</i> -Bu	DMSO	۱۰۰	۸۲
۱۱	Pd(OAc) <sub>2</sub>	NaOAc LiCl	KO <i>t</i> -Bu	DMSO	۱۰۰	۵۰
۱۲	Pd(OAc) <sub>2</sub>	-	KO <i>t</i> -Bu	DMF	۱۰۰	۴۵
۱۳	Pd(OAc) <sub>2</sub>	-	KO <i>t</i> -Bu	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	۸۳	-
۱۴	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /CuI	-	KO <i>t</i> -Bu	DMSO	۱۰۰	trace
۱۵	Pd(OAc) <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub>	-	HCO <sub>2</sub> Na Bu <sub>4</sub> NBr	DMF	۱۰۰	trace
۱۶	Pd(OAc) <sub>2</sub>	-	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	۱۰۰	۲۰
۱۷	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Bu <sub>4</sub> NCl	KO <i>t</i> -Bu	DMSO	۱۰۰	۷۴
۱۸	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Bu <sub>4</sub> NI	KO <i>t</i> -Bu	DMSO	۱۰۰	۶۰
۱۹	Pd(dba) <sub>2</sub>	-	KO <i>t</i> -Bu	DMSO	۱۰۰	۴۰
۲۰	Pd(dba) <sub>2</sub>	NaOAc	KO <i>t</i> -Bu	DMSO	۱۰۰	۵۰
۲۱	Pd/C	-	KO <i>t</i> -Bu	DMSO	۱۰۰	trace
۲۲	Pd/C	NaOAc	KO <i>t</i> -Bu	DMSO	۱۰۰	trace

در ادامه از شرایط بهینه واکنش برای سنتز مشتقات پیرولو [۲،۳-*b*] کینوکسالیین (۱۰۴a-k) استفاده گردید. ساختار فرآورده‌ها در جدول ۲-۱۰ آورده شده است. وقتی از چالکون دارای گروه متوکسی (الکترون دهنده) استفاده شد، هیچ واکنشی انجام نگرفت و مواد اولیه مصرف نشده باقی ماندند. واکنش هک و حلقوی شدن با گروه‌های الکترون کشنده بر روی چالکون‌ها (NO<sub>2</sub>, Cl, CN) موفقیت آمیز بود. همچنین در مورد چالکون بدون استخلاف واکنش انجام شد ولی به دلیل ناخالصی‌های موجود و ایجاد فرآورده‌های جانبی، ترکیب کاملاً خالص به دست نیامد. واکنش هک بر روی ۳-نیتر و چالکون نیز انجام شد ولی فرآورده بهره‌ی کمی داشت و قابل جداسازی نبود. همچنین چالکون‌های دارای استخلاف ۴-برمو و ۴-فلوئورو مخلوط پیچیده‌ای از فرآورده‌ها را ایجاد کرد.

جدول ۱۰-۲ بهره‌ی واکنش و دمای ذوب مشتقات پیرولو[۲-۳-b]کینوکسالیین با استفاده از واکنش هک چالکون‌ها

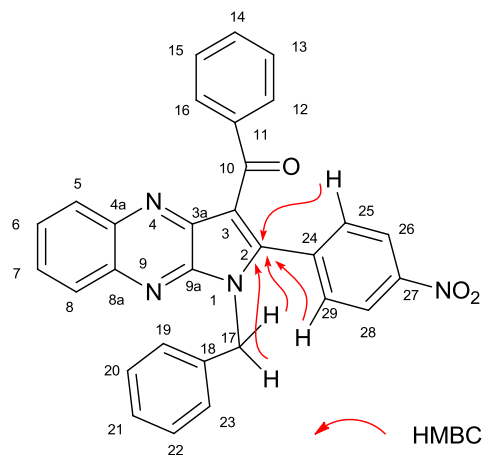
ردیف	آمین	چالکون	فرآورده	دمای ذوب (°C)	بهره (%)
۱	(۹۱)		 (۱.۴a)	۱۵۰-۱۵۲	۸۲
۲	(۹۲)		 (۱.۴b)	۱۲۰-۱۲۲	۷۷
۳	(۹۳)		 (۱.۴c)	۱۵۶-۱۵۸	۷۵
۴	(۹۴)		 (۱.۴d)	۱۱۰-۱۱۲	۷۶
۵	(۹۱)		 (۱.۴e)	۲۲۰-۲۲۲	۷۲
۶	(۹۲)		 (۱.۴f)	۱۱۸-۱۲۰	۶۵

۷	(۹۱)		 (۱۰۴g)	۲۲۸-۲۳۰	۷۸
۸	(۹۱)		 (۱۰۴h)	۱۰۷-۱۰۹	۷۵
۹	(۹۳)		 (۱۰۴i)	۱۷۵-۱۷۶	۸۰
۱۰	(۹۱)		 (۱۰۴j)	۱۴۴-۱۴۶	۷۰
۱۱	(۹۲)		 (۱۰۴k)	۱۱۰-۱۱۲	۷۵

## ۲-۵-۲ تعیین جهت گیری واکنش

ساختار دقیق ترکیب ۱۰۴a با استفاده از آنالیز طیف سنجی ارتباطی چندپیوندی و ناهم‌هسته دوبعدی (HMBC) مشخص گردیده و مکان گزینی واکنش تأیید شد. این آنالیز نشان داد که کربن موقعیت ۲ (با جابه‌جایی شیمیایی در ۱۵۱/۹ ppm) ارتباط قوی مشخصی با هیدروژن‌های گروه  $(H_2-17) CH_2$  و

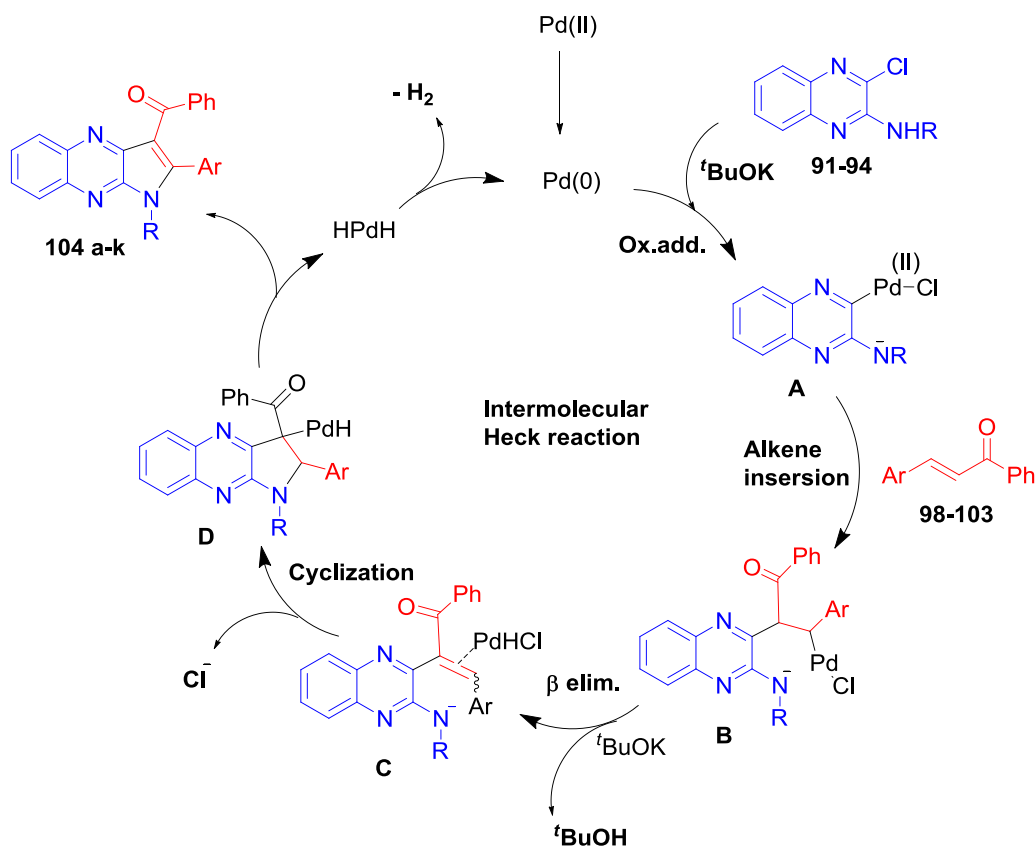
هیدروژن‌های موقعیت اورتو در حلقه‌ی دارای گروه نیترو (H-۲۵، H-۲۹) نشان می‌دهد. این ارتباطات ساختار ارائه شده در شکل ۳-۲ را تایید می‌کند.



شکل ۳-۲ ساختار ترکیب ۱۰۴a

### ۳-۵-۲ مکانیسم پیشنهادی برای واکنش هک چالکون‌ها

یک مکانیسم چندمرحله‌ای را می‌توان برای این واکنش پیشنهاد داد (طرح ۲-۲۲)، مراحل این واکنش به صورت زیر است: ابتدا پالادیم (۰) از کاهش پالادیم (II) به وسیله‌ی حلال و باز تولید می‌شود. سپس طی واکنش افزایشی اکسایشی پالادیم (۰) به پیوند کربن-کلر در ۳-کلروکینوکسالیپ-۲-آمین، واسطه **A** ایجاد می‌شود. در مرحله بعد، واکنش چالکون با واسطه آلی فلزی **A**، کمپلکس  $\sigma$ -آلکیل پالادیم (II) **B** را تولید می‌کند. در ادامه با حذف  $\beta$  از کمپلکس **B**، آلکنیل کینوکسالیپ **C** ایجاد می‌گردد. سپس حلقوی شدن درون مولکولی با حمله‌ی هسته‌دوستی نیتروژن (افزایش مایکل) اتفاق افتاده و ترکیب واسطه‌ی **D** ایجاد می‌شود. نهایتاً با حذف HPdH فرآورده نهایی ۱۰۴ ایجاد می‌شود.



طرح ۲-۲۲ مکانیسم پیشنهادی برای سنتز ترکیبات ۱۰۴a-k

## ۲-۵-۴ بررسی بیولوژیکی ترکیبات ۱۰۴ a-i

خواص ضد باکتری این ترکیبات نیز بر روی یک باکتری گرم مثبت و یک باکتری گرم منفی بررسی شد. مقادیر MIC و MBC ترکیبات در جدول ۲-۱۱ آورده شده است. همه ترکیبات بر روی هر دو باکتری فعالیت خوبی نشان دادند. بر طبق نتایج، ترکیبات (۱۰۴c) و (۱۰۴e) بیشترین اثر ضدباکتری را نسبت به باکتری میکروکوکوس لوتئوس داشتند و فعالیت ضدباکتری این ترکیبات شبیه به داروی استاندارد تتراسایکلین بود. ترکیب (۱۰۴e) نسبت به ترکیب (۱۰۴c) اثر کشندگی باکتری بسیار خوبی نیز از خود نشان داد و مؤثرترین ترکیب در بین ترکیبات سنتز شده بود. خاصیت ضد باکتری همه ترکیبات بر علیه باکتری سودوموناس آئروژینوزا خیلی بهتر از داروی پنی سیلین بوده و ترکیب (۱۰۴g) بهترین اثر را داشت. این ترکیبات نیز در آینده قابلیت استفاده به عنوان آنتی بیوتیک را خواهند داشت.



جدول ۱۱-۲ خاصیت ضد باکتری ترکیبات (۱۰۴a-i) به صورت MIC و MBC بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر

ردیف	ترکیب	میکروکوکوس لوتئوس		سودوموناس آئروژینوزا	
		MIC	MBC	MIC	MBC
۱	۱۰۴a	۶۲/۵	۲۵۰	۱۲۵	۵۰۰
۲	۱۰۴b	۶۲/۵	۵۰۰	۱۲۵	۵۰۰
۳	۱۰۴c	۳۱/۲۵	-	۱۲۵	۵۰۰
۴	۱۰۴d	۱۲۵	۵۰۰	۱۲۵	۵۰۰
۵	۱۰۴e	۳۱/۲۵	۳۱/۲۵	۱۲۵	۵۰۰
۶	۱۰۴f	۶۲/۵	۲۵۰	۱۲۵	۵۰۰
۷	۱۰۴g	۲۵۰	۵۰۰	۱۲۵	۲۵۰
۸	۱۰۴h	۱۲۵	۲۵۰	۱۲۵	۵۰۰
۹	۱۰۴i	۱۲۵	۵۰۰	۲۵۰	۵۰۰
۱۰	Tetracyclin	۳۱/۲۵	۳۱/۲۵	۱۵/۶۲	۳۱/۲۵
۱۱	Penicillin G	۷/۸۱	۱۵/۶۲	۱۰۰۰	-

## ۲-۶ شواهد طیفی ترکیبات سنتز شده

### ۲-۶-۱ ترکیب ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)کینوکسالین (۶۶)

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱)، پروتون استیلنی (۶) به صورت سه تایی در ۲/۵۸ ppm با ثابت کوپلاژ ۲/۴ Hz و سطح زیر پیک یک هیدروژن دیده می شود. پروتون (۵) به صورت دو تایی در ۵/۲۲ ppm با ثابت کوپلاژ ۲/۴ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده است. پروتون های (۲) و (۳) در ۷/۶۲-۷/۷۵ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون های (۱) و (۴) در ۷/۸۹-۷/۹۹ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می گردند.

## ۲-۶-۲ ترکیب ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایل تیو)کینوکسالین (۶۸)

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۲)، پروتون استیلنی (۶) به صورت سه تایی در ۲/۲۴ ppm با ثابت کوپلاژ ۲/۶ Hz و سطح زیر پیک یک هیدروژن دیده می شود. پروتون (۵) به صورت دوتایی در ۴/۱۲ ppm با ثابت کوپلاژ ۲/۸ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده است. پروتون های (۲) و (۳) در ۷/۶۸-۷/۷۸ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون های (۱) و (۴) در ۷/۹۸-۸/۰۴ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می گردند.

## ۳-۶-۲ ترکیب ۲-کلرو-۳-(۳-۴-نیتروفنیل) پروپ-۲-این-۱-ایل)اکسی)کینوکسالین

(۷۰)

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۳)، پروتون های متیلن (۵) به صورت یکتایی در ۵/۴۸ ppm با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می شوند. پروتون های (۲)، (۳) و (۶) در ۷/۶۳-۷/۷۷ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک چهار هیدروژن و پروتون های (۱) و (۴) در ۷/۹۲-۸/۰۲ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می گردند. پروتون های (۷) به صورت دوتایی در ۸/۲۲ ppm با ثابت کوپلاژ ۸/۸ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده اند.

## ۴-۶-۲ ترکیب ۲-کلرو-۳-(۳-۴-نیتروفنیل) پروپ-۲-این-۱-ایل)تیو)کینوکسالین (۷۱)

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۴)، پروتون های متیلن (۵) به صورت یکتایی در ۴/۳۸ ppm با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می شوند. پروتون های (۶) در ۷/۵۷ ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۸/۸ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می شوند. پروتون های (۲) و (۳) در ۷/۷۰-۷/۷۹ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون های (۱) و (۴) در ۸/۰۰-۸/۰۶ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر

شده‌اند. پروتون‌های (۷) به‌صورت دوتایی در ۸/۱۸ ppm با ثابت کوپلاژ ۸/۸ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن قابل مشاهده است.

۲-۶-۵ ترکیب N-بنزیل-۳-(۳-۴-نیتروفنیل) پروپ-۲-این-۱۱(یل)اکسی)کینوکسالیین-

## ۲-آمین (۷۴)

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۵)، پروتون‌های (۵) در ۴/۹۳ ppm به‌صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۴ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۹) به‌صورت یکتایی در ۵/۴۴ ppm با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون NH به‌صورت پهن و یکتایی در ۵/۹۰ ppm با سطح زیر پیک یک هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۱۰) به‌صورت دوتایی در ۷/۶۳ ppm با ثابت کوپلاژ ۸/۸ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۱) و (۴) در ۷/۸۷-۷/۷۳ ppm به‌صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌گردند. پروتون‌های (۱۱) به‌صورت دوتایی در ۸/۲۱ ppm با ثابت کوپلاژ ۸/۸ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. سایر پروتون‌های حلقه آروماتیک در ۷/۵۳-۷/۳۵ ppm به‌صورت چندتایی با سطح زیر پیک هفت هیدروژن ظاهر شده‌اند.

۲-۶-۶ ترکیب ۳-(بنزیل آمینو)کینوکسالیین-۲(H)-اون (۷۵)

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۶)، پروتون‌های (۷) در ۴/۸۱ ppm به‌صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۵/۶ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون (۶) در ۶/۶۲ ppm به‌صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۵/۶ Hz و سطح زیر پیک یک هیدروژن ظاهر شده است. پروتون‌های (۸) در ۷/۲۲ ppm به‌صورت دوتایی دوتایی‌ها با ثابت کوپلاژ ۴/۸ Hz و ۰/۸ با سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌گردند. پروتون (۴) به‌صورت دوتایی در ۷/۶۰ ppm با ثابت کوپلاژ ۸ Hz و سطح زیر پیک یک هیدروژن دیده می‌شود. سایر پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک

در ppm ۷/۲۶-۷/۴۸ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک شش هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون (۵) به صورت یکتایی در ppm ۱۱/۵۶ با سطح زیر پیک یک هیدروژن (پروتون NH) قابل مشاهده است.

۷-۶-۲ ترکیب E-۳-(۳-کلروکینوکسالین-۲-ایل)اکسی-۱-(۴-نیتروفنیل)پروپ-۲-

#### ان-۱-اون (۷۶)

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۷)، پروتون‌های (۶) در ppm ۴/۷۵ و پروتون‌های (۵) در ppm ۵/۰۰ به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۱۴/۴ Hz هرکدام با سطح زیر پیک یک هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون (۴) در ppm ۷/۲۶ به صورت دوتایی دوتایی‌ها با ثابت کوپلاژ ۸/۴ و ۱/۲ Hz با سطح زیر پیک یک هیدروژن مشاهده می‌گردند. پروتون‌های (۲) و (۷) در ppm ۷/۳۴-۷/۳۸ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون (۳) در ppm ۷/۶۰-۷/۵۵ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون (۱) در ppm ۷/۷۲ به صورت دوتایی دوتایی‌ها با ثابت کوپلاژ ۸/۰ و ۱/۶ Hz با سطح زیر پیک یک هیدروژن قابل مشاهده است. پروتون‌های ۸ در ppm ۸/۰۰ به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۹/۲ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند.

۸-۶-۲ ترکیب ۲-متوکسی-۳-(۳-نیتروفنیل)پروپ-۲-این-۱-ایل)تیو)کینوکسالین

#### (۷۸)

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۸)، پروتون‌های متوکسی به صورت یکتایی در ppm ۴/۱۹ با سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون‌های متیلن به صورت یکتایی در ppm ۴/۳۸ با سطح زیر پیک مربوط به دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۲)، (۳) و (۷) در ppm ۷/۵۵-۷/۶۳ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک چهار هیدروژن و پروتون‌های (۱) و (۴) در ppm ۷/۸۳-۷/۹۸ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌گردند. پروتون‌های (۸) به صورت دوتایی در ppm ۸/۱۷ با ثابت کوپلاژ ۸/۸ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند.

## ۹-۶-۲ ترکیب ۲-کلرو-۳-متوکسی کینوکسالین (۷۹)

این ترکیب طبق مرجع سنتز شد و دمای ذوب ترکیب  $70-68^{\circ}\text{C}$  به دست آمد [۴۲، ۵۳].

## ۱۰-۶-۲ ترکیب ۲-کلرو-۳-متیل تیوکینوکسالین (۸۰)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۹) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در  $2925\text{ cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H های حلقه‌ی آروماتیک در  $3060\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاش کششی C=C حلقه‌ی آروماتیک در  $1481$ ،  $1525$  و  $1559\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. ارتعاشات خمشی خارج صفحه‌ای C-H آروماتیک در  $746\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۰)، پروتون‌های متیل به صورت یکتایی در  $2/71\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک سه هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۱) و (۴) در  $7/95-8/01\text{ ppm}$  به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌گردد. پروتون (۳) در  $7/66\text{ ppm}$  به صورت سه‌تایی دوتایی‌ها با ثابت کوپلاژ  $7/6\text{ Hz}$  و  $1/2\text{ Hz}$  با سطح زیر پیک یک هیدروژن ظاهر شده است. پروتون (۲) در  $7/73\text{ ppm}$  به صورت سه‌تایی دوتایی‌ها با ثابت کوپلاژ  $7/7\text{ Hz}$  و  $1/6\text{ Hz}$  با سطح زیر پیک یک هیدروژن دیده می‌شود.

در طیف  $^{13}\text{C NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۱)، کربن متیل در  $13/8\text{ ppm}$  و کربن‌های حلقه آروماتیک در ناحیه  $127/4-155/9\text{ ppm}$  ظاهر شده‌اند.

## ۱۱-۶-۲ ترکیب ۲-متوکسی-۳-(فنیل اتینیل) کینوکسالین (۸۱)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۱۲) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در  $2940$  و  $2970\text{ cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H های حلقه‌ی آروماتیک در  $3010$  و  $3060\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاش کششی پیوند سه گانه C≡C در  $2206\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. ارتعاش کششی C=C حلقه آروماتیک در  $1490$ ،

$1553$  و  $1570$   $\text{cm}^{-1}$  دیده می‌شود. ارتعاشات خمشی خارج صفحه‌ای C-H آروماتیک در  $686$  و  $\text{cm}^{-1}$   $758$  ظاهر شده‌اند.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۳)، پروتون‌های گروه متوکسی به صورت یکتایی در  $4/21$  ppm با سطح زیر پیک سه هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۶) و (۷) به صورت چندتایی در ناحیه  $7/40$ – $7/47$  ppm و پروتون‌های (۵) در ppm  $7/75$ – $7/72$  به ترتیب با سطح زیر پیک سه و دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون (۴) در  $8/05$  ppm به صورت دوتایی دوتایی‌ها با ثابت کوپلاژ  $8/4$  و  $1/2$  Hz با سطح زیر پیک یک هیدروژن و پروتون (۱) در  $7/86$  ppm به صورت دوتایی دوتایی‌ها با ثابت کوپلاژ  $8/4$  و  $1/2$  Hz با سطح زیر پیک یک هیدروژن مشاهده می‌شود. پروتون (۳) در  $7/6$  ppm به صورت سه‌تایی دوتایی‌ها با ثابت کوپلاژ  $7/6$  و  $1/6$  Hz با سطح زیر پیک یک هیدروژن و پروتون (۲) در  $7/69$  ppm به صورت سه‌تایی دوتایی‌ها با ثابت کوپلاژ  $7/6$  و  $1/6$  Hz با سطح زیر پیک یک هیدروژن ظاهر شده است.

در طیف  $^{13}\text{C NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۴)، کربن متیل در گروه متوکسی در  $54/4$  ppm و کربن‌های پیوند سه گانه در  $84/9$  و  $95/6$  ppm ظاهر شده‌اند. کربن‌های نوع چهارم این ترکیب در  $121/7$ ،  $132/7$ ،  $138/7$ ،  $139/5$  و  $157/2$  ppm دیده می‌شوند. سایر کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه  $126/9$ – $132/5$  ppm ظاهر شده‌اند. جرم مولکولی این ترکیب  $261/1028$  می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی  $261/1029$  را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

## ۲-۶-۱۲ ترکیب ۳- (۳-متوکسی کینوکسالیپ-۲-یل) پروپ-۲-این-اول (۸۲)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۱۵) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در  $2928$  و  $2944$   $\text{cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H های حلقه‌ی آروماتیک در  $3008$   $\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاش کششی O-H در  $3280$   $\text{cm}^{-1}$  و ارتعاش کششی پیوند سه گانه  $\text{C}\equiv\text{C}$  در  $2240$   $\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده است. ارتعاش کششی

C=C مربوط به حلقه‌ی آروماتیک در  $1555$  و  $1574$   $\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. ارتعاشات خمشی C-H مربوط به گروه متیل و متیلن در  $1395$  و  $1452$   $\text{cm}^{-1}$  دیده می‌شوند. ارتعاشات خمشی خارج صفحه‌ای C-H آروماتیک در  $764$   $\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۶)، پروتون‌های گروه متوکسی به صورت یکتایی در  $4/08$  ppm با سطح زیر پیک سه هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های گروه متیلن به صورت دوتایی در  $4/44$  ppm و ثابت کوپلاژ  $6$  Hz با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون هیدروکسی (HO) به صورت سه تایی در  $5/61$  ppm و ثابت کوپلاژ  $6$  Hz با سطح زیر پیک یک هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون (۴) در  $7/96$  ppm به صورت دوتایی دوتایی دوتایی‌ها با ثابت کوپلاژ  $8/4$ ،  $1/4$  و  $0/4$  Hz با سطح زیر پیک یک هیدروژن و پروتون (۱) در  $7/86$  ppm به صورت دوتایی دوتایی دوتایی‌ها با ثابت کوپلاژ  $8/2$ ،  $1/4$  و  $0/4$  Hz با سطح زیر پیک یک هیدروژن ظاهر شده است. پروتون (۳) در  $7/67$  ppm به صورت سه تایی دوتایی‌ها با ثابت کوپلاژ  $7/6$  و  $1/6$  Hz با سطح زیر پیک یک هیدروژن مشاهده می‌گردد. پروتون (۲) در  $7/78$  ppm به صورت سه تایی دوتایی‌ها با ثابت کوپلاژ  $7/6$  و  $1/6$  Hz با سطح زیر پیک یک هیدروژن دیده می‌شود.

در طیف  $^{13}\text{C NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۷)، کربن متیل در گروه متوکسی در  $54/7$  ppm و کربن متیلن در  $49/9$  ppm و کربن‌های پیوند سه‌گانه در  $79/9$  و  $96/7$  ppm ظاهر شده‌اند. کربن‌های آروماتیک در ناحیه  $157/1$ – $127/0$  ppm دیده می‌شوند. جرم مولکولی این ترکیب  $215/0821$  می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی  $215/0820$  را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

## ۲-۶-۱۳ ترکیب ۲-(هگز-۱-این-۱-ایل)-۳-متوکسی کینوکسالین (۸۳)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۱۸) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در  $2928$  و  $2948$   $\text{cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $3060$   $\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاش کششی پیوند سه

گانه  $C\equiv C$  در  $2228\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. ارتعاش کششی  $C=C$  مربوط به حلقه آروماتیک در  $1472$  و  $1573\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. ارتعاش خمشی  $C-H$  مربوط به گروه‌های متیل و متیلن در  $1361$ ،  $1394$  و  $1450\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند. ارتعاشات خمشی خارج صفحه‌ای  $C-H$  آروماتیک در  $759\text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۹)، پروتون‌های متیل در  $0.98\text{ ppm}$  به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ  $7/2\text{ Hz}$  و سطح زیر پیک سه هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۷) در  $1.60-1.50\text{ ppm}$  به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۶) به صورت پنج‌تایی در  $1.71\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۵) در  $2.59\text{ ppm}$  به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ  $7/2\text{ Hz}$  و سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌شوند. پروتون‌های گروه متوکسی به صورت یکتایی در  $4.15\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک سه هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون (۴) در  $7.98\text{ ppm}$  به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ  $8/2\text{ Hz}$  با سطح زیر پیک یک هیدروژن و پروتون (۱) در  $7.81\text{ ppm}$  به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ  $8\text{ Hz}$  با سطح زیر پیک یک هیدروژن قابل مشاهده است. پروتون (۳) در  $7.55\text{ ppm}$  به صورت سه‌تایی دوتایی‌ها با ثابت کوپلاژ  $7/6$  و  $1/2\text{ Hz}$  با سطح زیر پیک یک هیدروژن و پروتون (۲) در  $7.64\text{ ppm}$  به صورت سه‌تایی دوتایی‌ها با ثابت کوپلاژ  $8/2$  و  $1/6\text{ Hz}$  با سطح زیر پیک یک هیدروژن مشاهده می‌گردد.

در طیف  $^{13}\text{C NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۲۰)، کربن‌های آلیفاتیک در  $13/6$ ،  $19/5$ ،  $22/1$ ،  $30/2$  و  $54/2\text{ ppm}$  ظاهر شده‌اند. کربن پیوند سه‌گانه در  $98/3$  دیده می‌شود. کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه  $157/1-126/7\text{ ppm}$  قابل مشاهده است. جرم مولکولی این ترکیب  $241/1341$  می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی  $241/1339$  را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.



## ۲-۶-۱۴ ترکیب ۲-متیل تیو-۳-(فنیل اتینیل) کینوکسالیپ (۸۴)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۲۱) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در  $2970\text{ cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $3060\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاش کششی پیوند سه گانه C≡C در  $2212\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. ارتعاش کششی C=C حلقه آروماتیک در  $1485\text{ cm}^{-1}$  و  $1518$  مشاهده می‌شود.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۲۲)، پروتون‌های متیل به صورت یکتایی در  $2.74\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک سه هیدروژن دیده می‌شود. پروتون‌های (۶) و (۷) به صورت چندتایی در ناحیه  $7.42-7.48\text{ ppm}$  و پروتون‌های (۵) در  $7.75-7.78\text{ ppm}$  به صورت چندتایی به ترتیب با سطح زیر پیک سه و دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون (۴) در  $8.06\text{ ppm}$  به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۸ با سطح زیر پیک یک هیدروژن و پروتون (۱) در  $7.98\text{ ppm}$  به صورت دوتایی دوتایی‌ها با ثابت کوپلاژ  $8/4\text{ Hz}$  و  $1/2\text{ Hz}$  با سطح زیر پیک یک هیدروژن مشاهده می‌شوند. پروتون (۳) در  $7.66\text{ ppm}$  به صورت سه‌تایی دوتایی‌ها با ثابت کوپلاژ  $7/5\text{ Hz}$  و  $1/2\text{ Hz}$  با سطح زیر پیک یک هیدروژن و پروتون (۲) در  $7.72\text{ ppm}$  به صورت سه‌تایی دوتایی‌ها با ثابت کوپلاژ  $7/7\text{ Hz}$  و  $1/2\text{ Hz}$  با سطح زیر پیک یک هیدروژن دیده می‌شود.

در طیف  $^{13}\text{C NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۲۳)، کربن متیل در  $13.2\text{ ppm}$  و کربن‌های پیوند سه گانه در  $85.3$  و  $98.1\text{ ppm}$  ظاهر شده‌اند. کربن‌های نوع چهارم این ترکیب در  $121.4$ ،  $137.8$ ،  $139.0$ ،  $141.1$  و  $158.3\text{ ppm}$  دیده می‌شوند. سایر کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه  $132.4-127.6\text{ ppm}$  ظاهر شده‌اند. جرم مولکولی این ترکیب  $277.0799$  می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی  $277.0801$  را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

## ۲-۶-۱۵ ترکیب ۳-یدو-۲-فنیل فورو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین (۸۵)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۲۴) جذب کششی C-H حلقه‌های آروماتیک در  $3080\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. ارتعاش کششی پیوند سه گانه که در ترکیب ۸۱ وجود داشت، حذف شده است که نشان دهنده حلقوی شدن است. ارتعاش کششی C=C حلقه آروماتیک در  $1480\text{ cm}^{-1}$  و  $1544\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره ثبت شده است (طیف ۲۵)، پروتون‌های (۶) و (۷) حلقه‌ی بنزنی در ناحیه  $7.71\text{ ppm}$ – $7.66\text{ ppm}$  به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون‌های (۵) در ناحیه  $8.35\text{ ppm}$ – $8.32\text{ ppm}$  به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون (۴) در  $8.29\text{ ppm}$ – $8.26\text{ ppm}$  به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن و پروتون (۱) در  $8.14\text{ ppm}$ – $8.12\text{ ppm}$  به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۲) و (۳) در  $7.88\text{ ppm}$ – $7.86\text{ ppm}$  به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌گردند.

در طیف  $^{13}\text{C NMR}$  این ترکیب که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره ثبت شده است (طیف ۲۶)، کربن متصل به ید، در  $65.6\text{ ppm}$  ظاهر شده است. کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه  $160.1\text{ ppm}$ – $128.4\text{ ppm}$  مشاهده می‌شوند. جرم مولکولی این ترکیب  $372/9838$  می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی  $372/9841$  را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

## ۲-۶-۱۶ ترکیب ۳-یدو-۲-فنیل تی‌انو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین (۸۶)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۲۷)، جذب کششی C-H حلقه‌های آروماتیک در  $3075\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. ارتعاش کششی C=C حلقه آروماتیک در  $1478$ ،  $1515$  و  $1549\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۲۸)، پروتون‌های (۶) و (۷) در ناحیه ۷/۵۵-۷/۶۳ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۲)، (۳) و (۵) به صورت چندتایی در ۷/۸۴-۷/۹۱ ppm با سطح زیر پیک چهار هیدروژن مشاهده می‌شوند. پروتون (۴) در ۸/۳۷-۸/۴۲ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک مربوط به یک هیدروژن و پروتون (۱) در ۸/۲۲-۸/۲۷ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن دیده می‌شود.

در طیف  $^{13}\text{C NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۲۹)، کربن متصل به ید در ۸۰/۱ ppm ظاهر شده است. کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ۱۵۴/۵-۱۲۸/۲ مشاهده می‌شوند. جرم مولکولی این ترکیب ۳۸۸/۹۶۰۹ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۳۸۸/۹۶۱۲ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

#### ۱۷-۶-۲ ترکیب ۲-فنیل-۳-(فنیل‌اتینیل)فوروا[۲،۳-*b*]کینوکسالین (۸۷a)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۳۰) جذب کششی C-H حلقه‌های آروماتیک در  $3061\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. ارتعاش کششی مربوط به C=C حلقه آروماتیک در ۱۴۰۷، ۱۴۸۱ و  $1555\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۳۱)، پروتون‌های (۹) و (۱۰) در ناحیه ۷/۵۹-۷/۶۵ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون‌های (۸) در ناحیه ۸/۵۷-۸/۵۹ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون (۴) در ۸/۳۵-۸/۳۸ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن و پروتون (۱) در ۸/۱۶-۸/۱۹ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۲) و (۳) در ۷/۸۰-۷/۸۴ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌شوند. پروتون‌های

(۵) در ۷/۷۷-۷/۷۴ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۶) و (۷) در ۷/۴۸-۷/۴۵ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن ظاهر شده‌اند.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۳۲)، کربن حلقه فوران متصل به پیوند سه گانه (موقعیت ۳ حلقه فوران) در ۷۸/۶ ppm و کربن‌های پیوند سه گانه در ۹۹/۲ و ۹۹/۴ ppm ظاهر شده‌اند. کربن‌های نوع چهارم این ترکیب در ۱۲۲/۷، ۱۲۸/۷، ۱۳۹/۳، ۱۴۲/۴، ۱۴۳/۸، ۱۵۳/۱ و ۱۶۳/۲ ppm دیده می‌شوند. سایر کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ۱۳۱/۹-۱۲۷/۳ ppm ظاهر شده‌اند. جرم مولکولی این ترکیب ۳۴۷/۱۱۸۴ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۳۴۷/۱۱۸۸ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۲-۶-۱۸ ترکیب ۳-(هگز-۱-این-۱-ایل)-۲-فنیل‌فورو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین (۸۷b)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۳۳) جذب کششی مربوط به C-H های آلیفاتیک در ۲۹۲۵ و  $\text{cm}^{-1}$  و ۲۹۵۴ و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $3080 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. ارتعاش کششی مربوط به C=C حلقه آروماتیک در ۱۴۸۶، ۱۵۱۰ و  $1555 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود.

در طیف  $^1\text{H}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۳۴)، پروتون‌های متیل در ۱/۰۵ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۴ Hz و سطح زیر پیک سه هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۷) در ناحیه ۱/۶۶-۱/۶۱ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۶) به صورت چندتایی در ۱/۸۲-۱/۷۸ ppm با سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌شوند. پروتون‌های (۵) در ۲/۷۳ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن، پروتون‌های (۱۰) و (۱۱) در ناحیه ۷/۶۲-۷/۵۷ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون‌های (۲) و (۳) در ناحیه ۷/۸۴-۷/۷۹ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۹) در ۸/۵۵-۸/۵۳ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک

دو هیدروژن مشاهده می‌شوند. پروتون (۱) در ۸/۱۷-۸/۱۴ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن و پروتون (۴) در ۸/۳۷-۸/۳۴ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن ظاهر شده است.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۳۵)، کربن‌های آلیفاتیک در ۱۳/۷، ۲۰/۰، ۲۲/۱ و ۳۰/۶ ppm ظاهر شده‌اند. کربن حلقه فوران متصل به پیوند سه‌گانه (موقعیت ۳ حلقه فوران) در ۶۹/۷ ppm و کربن‌های پیوند سه‌گانه در ۹۹/۹ و ۱۰۱/۴ ppm دیده می‌شوند. کربن‌های نوع چهارم این ترکیب در ۱۲۹/۵، ۱۳۹/۲، ۱۴۲/۳، ۱۴۴/۳، ۱۵۳/۱ و ۱۶۲/۸ ppm و سایر کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ۱۳۱/۵-۱۲۷/۰ ppm ظاهر شده‌اند. جرم مولکولی این ترکیب ۳۲۷/۱۴۹۷ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۳۲۷/۱۴۹۱ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۱۹-۶-۲ ترکیب ۳-(۲-فنیل‌فورو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین-۳-ایل)-پروپ-۲-این-اول (۸۷c) در طیف IR این ترکیب (طیف ۳۶) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در ۲۹۲۸ و ۲۹۴۴  $\text{cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H های حلقه‌ی آروماتیک در ۳۰۰۸  $\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. ارتعاش کششی O-H در ۳۳۱۵  $\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده است. ارتعاش کششی C=C حلقه آروماتیک در ۱۴۷۰، ۱۵۵۶ و ۱۵۹۹  $\text{cm}^{-1}$  دیده می‌شود.

در طیف  $^1\text{H}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۳۷)، پروتون‌های گروه متیلن (۵) به صورت دوتایی در ۴/۵۶ ppm و ثابت کوپلاژ ۶ Hz با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون هیدروکسی (HO) به صورت سه‌تایی در ۵/۶۵ ppm و ثابت کوپلاژ ۶ Hz با سطح زیر پیک یک هیدروژن ظاهر شده است. پروتون‌های (۷) و (۸) در ناحیه ۷/۷۳-۷/۶۶ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون‌های (۶) در ناحیه ۸/۴۶-۸/۴۳ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون (۴) در ۸/۲۹-۸/۲۵ ppm

به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن و پروتون (۱) در ppm ۸/۱۶-۸/۱۱ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن دیده می شود. پروتون های (۲) و (۳) در ppm ۷/۸۶-۷/۹۱ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می گردد.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۳۸)، کربن متیلن در ppm ۵۰/۳ و کربن حلقه فوران متصل به پیوند سه گانه (موقعیت ۳ حلقه فوران) در ppm ۷۳/۵ و کربن های پیوند سه گانه در ۹۸/۹ و ppm ۱۰۰/۶ ظاهر شده اند. کربن های نوع چهارم این ترکیب در ۱۲۸/۴، ۱۳۹/۱، ۱۴۲/۱، ۱۴۴/۲، ۱۵۳/۲ و ppm ۱۶۳/۰ دیده می شوند. سایر کربن های حلقه های آروماتیک در ناحیه ppm ۱۳۲/۵-۱۲۷/۱ مشاهده می شوند. جرم مولکولی این ترکیب ۳۰۱/۰۹۷۷ می باشد، طیف سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۳۰۱/۰۹۷۳ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

#### ۲-۶-۲ ترکیب ۲-فنیل-۳-(فنیل اتینیل) تی انو [۲، ۳-b] کینوکسالیین (۸۷d)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۳۹) جذب کششی C-H حلقه های آروماتیک در  $\text{cm}^{-1}$  ۳۰۵۷ مشاهده می شود. ارتعاش کششی C=C حلقه آروماتیک در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۴۸۰ و  $\text{cm}^{-1}$  ۱۵۵۰ دیده می شوند.

در طیف  $^1\text{H}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۴۰)، پروتون های (۹) و (۱۰) در ناحیه ppm ۷/۵۴-۷/۶۳ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون های (۵) در ناحیه ppm ۷/۷۰-۷/۷۳ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده اند. پروتون (۴) در ppm ۸/۳۸-۸/۴۰ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن و پروتون (۱) در ppm ۸/۱۹-۸/۲۲ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن دیده می شوند. پروتون های (۲) و (۳) در ppm ۷/۸۳-۷/۸۸ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن قابل مشاهده است. پروتون های (۸) در ppm ۸/۲۴-۸/۲۷ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون های (۶) و (۷) در ppm ۷/۴۱-۷/۴۷ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن ظاهر شده اند.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۴۱)، کربن حلقه تیوفن متصل به پیوند سه‌گانه (موقعیت ۳ حلقه تیوفن) در ۸۲/۶ ppm و کربن‌های پیوند سه‌گانه در ۹۶/۶ و ۱۱۲/۴ ppm ظاهر شده‌اند. کربن‌های نوع چهارم این ترکیب در ۱۲۳/۰، ۱۳۳/۳، ۱۴۰/۸، ۱۴۱/۵، ۱۵۰/۹، ۱۵۳/۱ و ۱۵۴/۵ ppm دیده می‌شوند. سایر کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ۱۳۱/۹-۱۲۷/۶ ppm ظاهر شده‌اند. جرم مولکولی این ترکیب ۳۶۳/۰۹۵۶ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۳۶۳/۰۹۵۳ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۲-۶-۲۱ ترکیب ۳-(هگز-۱-این-۱-ایل)-۲-فنیل تی انو [b-۳،۲] کینوکسالین (۸۷e)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۴۲) جذب کششی مربوط به C-H های آلیفاتیک در ۲۹۲۲، ۲۸۶۱ و  $2957\text{ cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $3059\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاش کششی C=C حلقه آروماتیک در  $1482\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش خمشی C-H مربوط به گروه‌های متیل و متیلن در ۱۳۶۱، ۱۳۸۵ و  $1463\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند.

در طیف  $^1\text{H}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۴۳)، پروتون‌های متیل در ۱/۰۲ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۲ Hz و سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون‌های (۷) در ناحیه ۱/۶۲-۱/۵۵ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۶) به صورت چندتایی در ۱/۷۸-۱/۷۱ ppm با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۵) در ۲/۶۹ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌شوند. پروتون‌های (۱۰) و (۱۱) در ناحیه ۷/۵۹-۷/۵۱ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون‌های (۱) و (۹) در ناحیه ۸/۲۲-۸/۱۷ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون (۴) در ۸/۳۹-۸/۳۶ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر

پیک یک هیدروژن و پروتون‌های (۲) و (۳) در  $7/86-7/79$  ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن قابل مشاهده است.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۴۴)، کربن‌های آلیفاتیک در  $13/7$ ،  $19/9$ ،  $22/1$  و  $30/5$  ppm، کربن حلقه تیوفن متصل به پیوند سه‌گانه (موقعیت ۳ حلقه تیوفن) در  $73/6$  ppm و کربن‌های پیوند سه‌گانه در  $98/7$  و  $113/0$  ppm ظاهر شده‌اند. کربن‌های نوع چهارم در  $133/3$ ،  $140/7$ ،  $141/4$ ،  $151/3$ ،  $152/0$  و  $154/6$  ppm و سایر کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه  $128/3-130/3$  ppm مشاهده می‌شوند. جرم مولکولی این ترکیب  $343/1269$  می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی  $343/1269$  را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۲-۶-۲ ترکیب ۳-(۲-فنیل‌تی‌انو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین-۳-ایل)-پروپ-۲-این-اول (۸۷f) در طیف IR این ترکیب (طیف ۴۵) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در  $2921\text{ cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $3080\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاش کششی O-H در  $\text{cm}^{-1}$   $3405$  و ارتعاش کششی C=C حلقه آروماتیک در  $1481$  و  $1596\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند.

در طیف  $^1\text{H}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۴۶)، پروتون‌های گروه متیلن به‌صورت یکتایی در  $4/72$  ppm با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون هیدروکسی (HO) به‌صورت یکتایی و پهن در  $2/34$  ppm با سطح زیر پیک یک هیدروژن قابل مشاهده است. پروتون‌های (۷) و (۸) در ناحیه  $7/51-7/57$  ppm به‌صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون‌های (۶) در ناحیه  $8/09-8/12$  ppm به‌صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون (۴) در  $8/32-8/34$  ppm به‌صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن، پروتون (۱) در  $8/14-8/18$  ppm به‌صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن و پروتون‌های (۲) و (۳) در  $7/80-7/84$  ppm به‌صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند.



در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۴۷)، کربن متیلن در ۵۱/۹ ppm و کربن حلقه تیوفن متصل به پیوند سه‌گانه (موقعیت ۳ حلقه تیوفن) در ۷۲/۹ و کربن‌های پیوند سه‌گانه در ۹۵/۳ و ۱۱۱/۳ ppm ظاهر شده‌اند. کربن‌های حلقه‌های آروماتیک نیز در ۱۵۴/۵-۱۲۸/۵ ppm دیده می‌شوند. جرم مولکولی این ترکیب ۳۱۷/۰۷۴۹ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۳۱۷/۰۷۴۸ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

### ۲-۶-۲۳ ترکیب ۳،۲-دی‌فنیل‌فوروا[۲،۳-*b*]کینوکسالین (۸۸)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۴۸) جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $2962\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. ارتعاش کششی C=C حلقه آروماتیک در  $1445\text{ cm}^{-1}$  و  $1466\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود.

در طیف  $^1\text{H}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۴۹)، پروتون‌های (۹)، (۱۰)، (۶) و (۷) در ناحیه ۷/۴۱-۷/۵۹ ppm به‌صورت چندتایی با سطح زیر پیک شش هیدروژن و پروتون‌های (۸) در ناحیه ۷/۸۷-۷/۹۱ ppm به‌صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون (۴) در ۸/۲۳-۸/۲۷ ppm به‌صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن و پروتون (۱) در ۸/۱۵-۸/۲۰ ppm به‌صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن دیده می‌شود. پروتون‌های (۲)، (۳) و (۵) در ۷/۷۳-۷/۸۰ ppm به‌صورت چندتایی با سطح زیر پیک چهار هیدروژن ظاهر شده‌اند.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۵۰) کربن‌های نوع چهارم در ۱۱۶/۵، ۱۲۹/۱، ۱۲۹/۸، ۱۳۹/۰، ۱۴۲/۴، ۱۴۴/۳، ۱۵۳/۶ و ۱۵۸/۳ ppm و سایر کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ۱۳۰/۷-۱۲۸/۱ ppm دیده می‌شوند. جرم مولکولی این ترکیب ۳۲۳/۱۱۸۴ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۳۲۳/۱۱۸۳ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

## ۲-۶-۲ ترکیب ۳،۲-دی فنیل تی انو [b-۳،۲] کینوکسالین (۸۹)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۵۱) جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $3054\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش کششی مربوط به حلقه آروماتیک در  $1440$  و  $1479\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۵۲)، پروتون‌های (۶) و (۷) در ناحیه  $7/42-7/36\text{ ppm}$  به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون‌های (۹)، (۱۰) و (۵) در ناحیه  $7/50-7/44\text{ ppm}$  به صورت چندتایی با سطح زیر پیک پنج هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۸) در ناحیه  $7/59-7/56\text{ ppm}$  به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن قابل مشاهده است. پروتون‌های (۱) و (۴) در  $8/24-8/19\text{ ppm}$  به صورت پیک چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۲) و (۳) در  $7/84-7/76\text{ ppm}$  به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند.

در طیف  $^{13}\text{C NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۵۳) کربن‌های نوع چهارم در  $130/5$ ،  $133/1$ ،  $133/7$ ،  $140/3$ ،  $141/4$ ،  $147/3$ ،  $150/7$  و  $156/1\text{ ppm}$  و سایر کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه  $130/9-128/0\text{ ppm}$  دیده می‌شوند. جرم مولکولی این ترکیب  $339/0956$  می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی  $339/0958$  را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

## ۲-۶-۲ ترکیب E-اتیل-۳-(۲-فنیل فورو [b-۳،۲] کینوکسالین-۳-یل) اکريلات (۹۰)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۵۴) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در  $2964\text{ cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $3050\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. ارتعاش کششی گروه کربونیل C=O در  $1699\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش کششی C=C پیوند دوگانه در  $1632\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک در  $1416$  و  $1590\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۵۵)، پروتون‌های متیل در ۱/۴۳ ppm به صورت سه تایی با ثابت کوپلاژ ۷ Hz و سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون‌های متیلن در ۴/۳۷ ppm به صورت چهار تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۲ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۸) و (۹) در ناحیه ۷/۶۷-۷/۶۳ ppm به صورت چند تایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون‌های (۷) در ناحیه ۸/۰۲-۸/۰۰ ppm به صورت چند تایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون الفینی (۶) در ۷/۸۸ ppm به صورت دو تایی با ثابت کوپلاژ ۱۵/۶ Hz و سطح زیر پیک یک هیدروژن و پروتون الفینی (۵) در ۸/۰۸ ppm به صورت دو تایی با ثابت کوپلاژ ۱۵/۶ Hz و سطح زیر پیک یک هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های پیوند دو گانه ساختار ایزومری ترانس را نشان داده‌اند. پروتون (۴) در ۸/۳۶-۸/۳۴ ppm به صورت چند تایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن، پروتون (۱) در ۸/۱۹-۸/۱۶ ppm به صورت چند تایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن و پروتون‌های (۲) و (۳) در ۷/۸۵-۷/۸۱ ppm به صورت چند تایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند.

در طیف  $^{13}\text{C NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۵۶)، کربن متیل در ۱۴/۴ ppm، کربن متیلن در ۶۰/۷ ppm، کربن گروه کربونیل در ۱۶۷/۴ ppm و سایر کربن‌های حلقه‌های آروماتیک و پیوند دو گانه در ناحیه ۱۶۳/۱-۱۱۱/۷ ppm دیده می‌شوند. جرم مولکولی این ترکیب ۳۴۵/۱۲۳۹ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۳۴۵/۱۲۴۶ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

## ۲-۶-۲۶ ترکیب ۱-نیترو-۴-(فنیل‌اتینیل)بنزن (۹۵a)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۲۱۵۷) ارتعاش کششی پیوند سه گانه  $\text{C}\equiv\text{C}$  در  $2213\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. ارتعاش کششی  $\text{C}=\text{C}$  حلقه آروماتیک در  $1591\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی گروه نیترو در  $1345$  و  $1512\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۵۸)، پروتون‌های (۴) و (۵) در  $7/42-7/44$  ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون‌های (۳) در  $7/57-7/61$  ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۲) در  $7/70$  ppm به صورت دوتایی سه‌تایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ  $8/8$  و  $2/2$  Hz با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۱) در  $8/25$  ppm به صورت دوتایی سه‌تایی‌ها با ثابت کوپلاژ  $2/9$  و  $2/1$  Hz با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده است.

در طیف  $^{13}\text{C NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۵۹)، کربن‌های پیوند سه‌گانه در  $87/5$  و  $94/7$  ppm و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه  $122/1-146/9$  ppm ظاهر شده‌اند.

#### ۲-۶-۲ ترکیب ۲-کلرو-۴-نیترو-۱-(فنیل‌اتینیل)بنزن (۹۵b)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۲۱۶۰) ارتعاش کششی پیوند سه‌گانه  $\text{C}\equiv\text{C}$  در  $2209$   $\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده است. ارتعاش کششی  $\text{C}=\text{C}$  حلقه آروماتیک در  $1577$   $\text{cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی گروه نیترو در  $1346$  و  $1514$   $\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۶۱)، پروتون‌های (۵) و (۶) در  $7/41-7/48$  ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون‌های (۴) در  $7/62-7/65$  ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون (۳) در  $7/74$  ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ  $8/4$  Hz با سطح زیر پیک یک هیدروژن و پروتون (۱) در  $8/35$  ppm به صورت پیک دوتایی با ثابت کوپلاژ  $2/4$  Hz با سطح زیر پیک یک هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون (۲) در  $8/15$  ppm به صورت دوتایی دوتایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ  $8/4$  و  $2/4$  Hz و سطح زیر پیک یک هیدروژن دیده می‌شود.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۶۲)، کربن‌های پیوند سه‌گانه در ۸۴/۹ و ۱۰۰/۱ ppm و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ۱۴۷/۰-۱۲۱/۵ ظاهر شده‌اند.

### ۲-۶-۲۸ ترکیب ۱-کلرو-۴-(فنیل‌اتینیل)بنزن (۹۵c)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۲۱۶۳) ارتعاش کششی C=C حلقه آروماتیک در  $1494\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود.

در طیف  $^1\text{H}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۶۴)، پروتون‌های (۱)، (۴) و (۵) در ۷/۳۴-۷/۴۲ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک پنج هیدروژن و پروتون‌های (۲) در ۷/۵۰ ppm به صورت دوتایی سه‌تایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۸/۸ و ۲/۲ Hz با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۳) در ۷/۵۴-۷/۵۹ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده است.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۶۵)، کربن‌های پیوند سه‌گانه در ۸۸/۲ و ۹۰/۳ ppm و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ۱۳۴/۲-۱۲۱/۸ ppm ظاهر شده‌اند.

### ۲-۶-۲۹ ترکیب ۲،۱-دی‌فنیل‌اتین (۹۵d)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۲۱۶۶) جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $3019\text{ cm}^{-1}$  و  $3060\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک در ۱۴۹۲ و  $1597\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۶۷)، پروتون‌های (۲) و (۳) در  $7/42-7/35$  ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون‌های (۱) در  $7/61-7/55$  ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند.

#### ۲-۶-۳۰ ترکیب ۱-متوکسی-۴-(فنیل اتینیل)بنزن (۹۵e)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۲۱۶۸) جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $3056\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. ارتعاش کششی پیوند سه گانه C≡C در  $2215\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک در  $1508$  و  $1597\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۶۹)، پروتون‌های گروه متوکسی در  $3/86$  ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۲) در  $6/91$  ppm به صورت دوتایی سه‌تایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ  $8/8$  و  $2/5$  Hz با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۵) و (۶) در  $7/39-7/34$  ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۳) و (۴) در  $7/55-7/49$  ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک چهار هیدروژن مشاهده می‌شوند.

#### ۲-۶-۳۱ ترکیب ۱-متیل-۴-(فنیل اتینیل)بنزن (۹۵f)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۲۱۷۰) جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $3049\text{ cm}^{-1}$  و  $3078$  مشاهده می‌شود. ارتعاش کششی پیوند سه گانه C≡C در  $2212\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک در  $1506$  و  $1568\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۷۱)، پروتون‌های گروه متیل در  $2/41$  ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۲) در  $7/20$  ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ  $8$  Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۵) و (۶) در  $7/41-7/33$  ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن و

پروتون‌های (۴) در ۷/۵۷ ppm به صورت دوتایی دوتایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۷/۶ و ۲ Hz با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده است. پروتون‌های (۳) در ۷/۴۷ ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۸/۴ و سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌شود.

### ۳۲-۶-۲ ترکیب ۱-۴-(فنیل‌اتینیل)فنیل) اتانول (۹۵g)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۲۱۷۲) جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $3073\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. ارتعاش کششی پیوند سه گانه C≡C در  $2216\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی گروه کربونیل در  $1677\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک در  $1551$  و  $1597\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۷۳)، پروتون‌های گروه متیل در ۲/۶۴ ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۵) و (۶) در ۷/۳۸-۷/۴۲ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون‌های (۴) در ۷/۵۶-۷/۶۱ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۳) در ۷/۶۴ ppm به صورت دوتایی سه‌تایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۸/۸ و ۱/۸ Hz با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۲) در ۷/۹۷ ppm به صورت دوتایی سه‌تایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۸/۴ و ۱/۸ Hz با سطح زیر پیک دو هیدروژن قابل مشاهده است.

### ۳۳-۶-۲ ترکیب ۱-نیترو-۴-(پنت-۱-این-۱-ایل)بنزن (۹۵h)

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۷۴)، پروتون‌های متیل در ۱/۰۷ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۴ Hz و سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون‌های متیلن در ۱/۶۷ ppm به صورت شش تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۲ Hz و با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های متیلن در ۲/۴۴ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۲) در ۷/۵۲ ppm به صورت دوتایی سه‌تایی‌ها با ثابت‌های

کوپلاژ ۸/۸ و ۲/۲ Hz و پروتون‌های (۱) در ۸/۱۶ ppm به صورت دوتایی سه‌تایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۸/۸ و ۲/۲ Hz هر کدام با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۷۵)، کربن‌های آلیفاتیک در ۱۳/۵، ۲۱/۵ و ۲۱/۹، کربن‌های پیوند سه‌گانه در ۷۹/۴ و ۹۶/۶ و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ۱۴۶/۵-۱۲۳/۴ ppm دیده می‌شوند.

### ۲-۶-۳۴ ترکیب ۱-(هگز-۱-این-۱-ایل)-۴-نیتروبنزن (۹۵i)

در طیف  $^1\text{H}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۷۶)، پروتون‌های متیل در ۰/۹۷ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۲ Hz و سطح زیر پیک سه هیدروژن، پروتون‌های متیلن در ۱/۴۵-۱/۵۳ ppm به صورت چندتایی و پروتون‌های متیلن در ۱/۵۹-۱/۶۶ ppm به صورت پیک چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های متیلن در ۲/۴۷ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۲) در ۷/۵۲ ppm به صورت دوتایی سه‌تایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۸/۸ و ۲ Hz و پروتون‌های (۱) در ۸/۱۶ ppm به صورت دوتایی سه‌تایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۹/۲ و ۲ Hz هر کدام با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۷۷)، کربن‌های آلیفاتیک در ۱۳/۶، ۱۹/۲، ۲۲/۰ و ۳۰/۴، کربن‌های پیوند سه‌گانه در ۷۹/۲ و ۹۶/۷ و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ۱۴۶/۵-۱۲۳/۴ ppm دیده می‌شوند.

### ۲-۶-۳۵ ترکیب ۱-دی‌فنیل‌بوتا-۳،۱-دی‌این (۹۵z)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۲۱۷۸) جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $3078\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. ارتعاش کششی پیوند سه‌گانه  $\text{C}\equiv\text{C}$  در  $2146\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش کششی  $\text{C}=\text{C}$  حلقه آروماتیک در  $1481\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند.



در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۷۹)، پروتون‌های (۲) و (۳) در  $7/43-7/35$  ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۱) در  $7/58-7/55$  ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌شوند.

در طیف  $^{13}\text{C NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۸۰) کربن‌های پیوند سه‌گانه در  $73/9$  و  $81/5$  و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه  $132/5-121/8$  ppm دیده می‌شوند.

۳۶-۶-۲ ترکیب ۱-بنزیل-۳-(۴-نیتروفنیل)-۲-فنیل-*H*-۱-پیرولو[۲،۳-*b*]کینوکسالین (۹۶a)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۸۱) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در  $2927\text{ cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $3031$  و  $3061\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاش کششی C=C حلقه آروماتیک در  $1477$  و  $1593\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی گروه نیترو در  $1336$  و  $1509\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۸۲)، پروتون‌های متیلن در  $5/59$  ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۱۰) در  $6/99$  ppm به صورت دوتایی دوتایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ  $7/2$  و  $2\text{ Hz}$  و سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۱۱) و (۱۲) در  $7/23-7/19$  ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۷) در  $7/32$  ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ  $7/2\text{ Hz}$  و سطح زیر پیک دو هیدروژن، پروتون‌های (۸) در  $7/49$  ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ  $7/6\text{ Hz}$  و سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون (۹) در  $7/57$  ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ  $7/6\text{ Hz}$  و سطح زیر پیک یک هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۲) و (۳) در  $7/79-7/76$  ppm به صورت چندتایی و پروتون‌های (۱) و (۴) در  $8/35-8/20$  ppm به صورت چندتایی هر کدام با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۵) در  $7/90$  ppm به صورت دوتایی سه‌تایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ  $9/2$  و  $2/2\text{ Hz}$  و

پروتون‌های (۶) در ۸/۱۸ ppm به صورت دوتایی سه‌تایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۸/۸ و ۲ Hz هرکدام با سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌شوند.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۸۳)، کربن متیلن در ۴۶/۰ ppm و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ۱۴۹/۲-۱۱۰/۶ ppm مشاهده می‌شوند. جرم مولکولی این ترکیب ۴۵۷/۱۶۶۵ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۴۵۷/۱۶۷۱ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۳۷-۶-۲ ترکیب ۳-(۴-نیتروفنیل)-۲-فنیل-۱-پروپیل-*H*-پیرولو[۲،۳-*b*]کینوکسالین

(۹۶b)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۸۴) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در ۲۸۷۵، ۲۹۳۲ و  $\text{cm}^{-1}$  و ۲۹۶۳ و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $\text{cm}^{-1}$  ۳۰۶۲ مشاهده می‌شوند. ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک در ۱۴۷۶، ۱۵۵۶ و  $\text{cm}^{-1}$  ۱۵۹۳ و ارتعاشات کششی گروه نیترو در ۱۳۳۴ و  $\text{cm}^{-1}$  ۱۵۳۸ دیده می‌شوند.

در طیف  $^1\text{H}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۸۵)، پروتون‌های متیل در ۰/۸۴ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۴ Hz و سطح زیر پیک سه هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۱۱) در ناحیه ۱/۸۲-۱/۷۳ ppm به صورت چندتایی و پروتون‌های (۱۰) در ۴/۳۴ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۶ Hz، هرکدام با سطح زیر پیک دو هیدروژن قابل مشاهده است. پروتون‌های (۷) در ۷/۵۱-۷/۴۹ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۸) و (۹) در ۷/۶۳-۷/۵۸ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۲) و (۳) در ۷/۷۸-۷/۷۲ ppm با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۱) و (۴) در ۸/۳۲-۸/۱۹ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌شوند. پروتون‌های (۵) در ۷/۸۷ ppm به صورت دوتایی سه‌تایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۹/۲ و ۲/۲ Hz با سطح زیر پیک دو

هیدروژن و پروتون های (۶) در ۸/۱۷ ppm به صورت دوتایی سه تایی ها با ثابت های کوپلاژ ۸/۸ و ۲ Hz با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می شوند.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۸۶)، کربن های آلیفاتیک در ۱۱/۲، ۲۳/۰ و ۴۴/۳ ppm و کربن های حلقه های آروماتیک در ناحیه ۱۴۹/۲-۱۰۹/۹ مشاهده می شوند. جرم مولکولی این ترکیب ۴۰۹/۱۶۶۵ می باشد، طیف سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۴۰۹/۱۶۶۶ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۳۸-۶-۲ ترکیب ۳-(۲-کلرو-۴-نیتروفنیل)-۲-فنیل-۱-پروپیل-۱-پیرولو[۲،۳-*b*]

#### کینوکسالین (۹۶c)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۸۷) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در ۲۸۷۴، ۲۹۵۸ و  $\text{cm}^{-1}$  و ۲۹۶۴ و جذب کششی C-H حلقه ی آروماتیک در ۳۰۶۴ و  $\text{cm}^{-1}$  مشاهده می شوند. ارتعاش کششی C=C حلقه آروماتیک در ۱۴۷۰ و  $\text{cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی گروه نیترو در ۱۳۴۳ و  $\text{cm}^{-1}$  دیده می شوند.

در طیف  $^1\text{H}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۸۸)، پروتون های متیل در ۰/۸۴ ppm به صورت سه تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۴ Hz و سطح زیر پیک سه هیدروژن، پروتون های (۱۲) در ناحیه ۱/۷۷-۱/۸۶ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون های (۱۱) در ۴/۴۶ ppm به صورت سه تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۴ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می شوند. پروتون های (۸) در ناحیه ۷/۳۸-۷/۴۱ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن، پروتون های (۹) و (۱۰) در ناحیه ۷/۴۶-۷/۵۱ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون (۷) در ۷/۵۹ ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۸/۴ Hz و سطح زیر پیک یک هیدروژن ظاهر شده اند. پروتون های (۲) و (۳) در ۷/۶۸-۷/۷۷ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون

های (۱) و (۴) در ۸/۲۳-۸/۲۰ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌شوند. پروتون (۶) در ۸/۱۲ ppm به صورت دوتایی دوتایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۸/۶ Hz و ۲/۲ Hz و پروتون ۵ در ۸/۳۴ ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۲/۴ Hz هرکدام با سطح زیر پیک یک هیدروژن دیده می‌شوند.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۸۹)، کربن‌های آلیفاتیک در ۱۱/۲، ۲۲/۹ و ۴۴/۶ ppm و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ۱۴۹/۵-۱۰۹/۴ دیده می‌شوند. جرم مولکولی این ترکیب ۴۴۳/۱۲۷۵ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۴۴۳/۱۲۶۹ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۲-۶-۳۹ ترکیب ۱-بوتیل-(۲-کلرو-۴-نیتروفنیل)-۲-فنیل-(H)-پیرولو[۲,۳-b]

#### کینوکسالیین (۹۶d)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۹۰) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در ۲۸۶۸، ۲۹۲۹ و  $\text{cm}^{-1}$  و ۲۹۵۷ و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $3061 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاش کششی C=C حلقه آروماتیک در ۱۴۷۱ و  $1584 \text{ cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی گروه نیترو در ۱۳۴۳ و  $\text{cm}^{-1}$  ۱۵۱۹ ظاهر شده‌اند.

در طیف  $^1\text{H}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۹۱)، پروتون‌های متیل در ۰/۸۴ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۴ Hz و سطح زیر پیک سه هیدروژن مشاهده می‌شوند. پروتون‌های (۱۳) در ناحیه ۱/۳۲-۱/۲۰ ppm به صورت چندتایی، پروتون‌های (۱۲) در ناحیه ۱/۷۹-۱/۷۲ ppm به صورت چندتایی و پروتون‌های (۱۱) در ۴/۴۹ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۶ Hz هرکدام با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۸) در ناحیه ۷/۴۱-۷/۳۸ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن، پروتون‌های (۹) و (۱۰) در ناحیه ۷/۵۱ ppm

۷/۴۵ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون (۷) در ppm ۷/۶۰ به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۸/۸ Hz و سطح زیر پیک یک هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۲) و (۳) در ppm ۷/۷۷-۷/۶۸ و پروتون‌های (۱) و (۴) در ppm ۸/۲۳-۸/۲۰ به صورت چندتایی هر کدام با سطح زیر پیک دو هیدروژن قابل مشاهده است. پروتون (۶) در ppm ۸/۱۳ به صورت دوتایی دوتایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۸/۴ و ۲/۴ Hz و پروتون (۵) در ppm ۸/۳۴ به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۲/۴ Hz هر کدام با سطح زیر پیک یک هیدروژن دیده می‌شوند.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۹۲)، کربن‌های آلیفاتیک در ۱۳/۶، ۱۹/۸، ۳۱/۷ و ۴۲/۸ ppm و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ppm ۱۴۹/۵-۱۰۹/۴ ظاهر شده‌اند. جرم مولکولی این ترکیب ۴۵۷/۱۴۳۱ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۴۵۷/۱۴۳۱ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۴۰-۶-۲ ترکیب ۱-بنزیل-۳-(۴-کلروفنیل)-۲-فنیل-*H*-پیرولو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین (۹۶e)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۹۳) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در  $\text{cm}^{-1}$  ۲۹۶۲ و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $\text{cm}^{-1}$  ۳۰۵۷ مشاهده می‌شوند. ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک در ۱۴۷۷، ۱۴۹۸، ۱۵۵۹ و  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۰۰ ظاهر شده‌اند.

در طیف  $^1\text{H}$  NMR این ترکیب (طیف ۹۴) که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است، پروتون‌های متیلن در ppm ۵/۵۷ به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۱۰) در ناحیه ppm ۶/۹۸-۷/۰۱ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۲) و (۳) در ppm ۷/۷۵-۷/۷۱ به صورت چندتایی و پروتون‌های (۱) و (۴) در ppm ۸/۳۴-۸/۱۸ به صورت چندتایی هر کدام با سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌شوند. سایر پروتون‌های حلقه‌های

آروماتیک در ناحیه ppm ۷/۶۴-۷/۲۰ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دوازده هیدروژن ظاهر شده است.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۹۵)، کربن آلیفاتیک در ۴۵/۸ و ۴۵/۹ ppm و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ppm ۱۴۷/۶-۱۱۱/۷ دیده می‌شوند. جرم مولکولی این ترکیب ۴۴۶/۱۴۲۴ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۴۴۶/۱۴۱۸ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۲-۶-۴۱ ترکیب ۳-(۴-کلروفنیل)-۲-فنیل-۱-پروپیل-*H*-پیرولو[۲,۳-*b*]کینوکسالیین (۹۶f)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۹۶) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در ۲۸۷۲، ۲۹۳۰ و  $\text{cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $3057 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک در ۱۴۷۹، ۱۵۴۴، ۱۵۶۷ و  $1601 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند.

در طیف  $^1\text{H}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۹۷)، پروتون‌های متیل در ۰/۸۳ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۴ Hz و سطح زیر پیک سه هیدروژن مشاهده می‌شود. پروتون‌های (۱۱) در ناحیه ppm ۱/۷۷-۱/۷۱ به صورت چندتایی و پروتون‌های (۱۰) در ppm ۴/۳۳ به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۶ Hz، هر کدام با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۸) در ناحیه ppm ۷/۳۲-۷/۲۴ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن، پروتون‌های (۹) در ۷/۳۶ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۴ Hz با سطح زیر پیک یک هیدروژن و پروتون‌های (۵)، (۶) و (۷) در ناحیه ppm ۷/۶۳-۷/۴۳ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک شش هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۲) و (۳) در ۷/۷۵-۷/۶۷ ppm و پروتون‌های (۱) و (۴) در ۸/۳۰-۸/۱۶ ppm به صورت چندتایی هر کدام با سطح زیر پیک دو هیدروژن قابل مشاهده است.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۹۸)، کربن‌های آلیفاتیک در ۱۱/۲، ۲۳/۰ و ۴۴/۱ ppm و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ۱۴۵/۹-۱۱۲/۹ ظاهر شده‌اند. جرم مولکولی این ترکیب ۳۹۸/۱۴۲۴ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۳۹۸/۱۴۳۰ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۴۲-۶-۲ ترکیب ۱-(۴-فنیل-۲-فنیل-۱-پیرولو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین-۳-ایل)فنیل)اتانول (۹۶g)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۹۹) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در ۲۸۵۴، ۲۹۲۴ و  $\text{cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در ۳۰۳۵ و  $\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاش کششی گروه کربونیل C=O در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۴۰ و ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک در ۱۵۰۴، ۱۵۶۲ و  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۱۴ ظاهر شده‌اند.

در طیف  $^1\text{H}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۰۰)، پروتون‌های متیل در ۲/۲۰ ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۸)، (۹) و (۱۰) در ناحیه ۷/۳۷-۷/۴۲ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک چهار هیدروژن و پروتون‌های (۷) در ناحیه ۷/۵۹-۷/۶۲ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۵) در ۷/۷۳ ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۸/۸ Hz، پروتون‌های (۲) و (۳) در ppm ۷/۷۹-۷/۸۱ به صورت چندتایی و پروتون‌های (۱) و (۴) در ۸/۱۶-۸/۲۴ ppm به صورت چندتایی هر کدام با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۶) در ۸/۰۶ ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۸/۸ Hz با سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌شود.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۰۱)، کربن آلیفاتیک در ۳۰/۴ ppm، کربن کربونیل در ۱۶۳/۱ ppm و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه

۱۴۴/۴-۸۸/۸ ppm ظاهر شده‌اند. جرم مولکولی این ترکیب ۳۶۴/۱۴۵۰ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۳۶۴/۱۴۴۶ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

### ۲-۶-۴ ترکیب ۱-بنزیل-۲،۳-دی فنیل-۱-پیرولو[۲،۳-*b*]کینوکسالین (۹۶h)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۱۰۲) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در  $2962\text{ cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $3026\text{ cm}^{-1}$  و  $3053\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک در  $1497$ ،  $1557$ ،  $1573$  و  $1598\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۰۳)، پروتون‌های متیلن در  $5/58\text{ ppm}$  به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شود. پروتون‌های (۱۱) در ناحیه  $6/98-7/01\text{ ppm}$  به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۲)، (۳) و (۸) در  $7/65-7/74\text{ ppm}$  به صورت چندتایی با سطح زیر پیک چهار هیدروژن و پروتون‌های (۱) و (۴) در  $8/18-8/34\text{ ppm}$  به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. سایر پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه  $7/19-7/49\text{ ppm}$  به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یازده هیدروژن قابل مشاهده است.

در طیف  $^{13}\text{C NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۰۴)، کربن آلیفاتیک در  $45/8\text{ ppm}$  و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در محدوده‌ی  $112/9-147/5\text{ ppm}$  ظاهر شده‌اند. جرم مولکولی این ترکیب ۴۱۲/۱۸۱۴ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۴۱۲/۱۸۱۵ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.



۲-۶-۴ ترکیب ۱-بنزیل-۳-(۴-نیتروفنیل)-۲-پروپیل-HI-پیرولو[۲،۳-b]کینوکسالیین

(۹۶i)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۱۰۵) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در ۲۸۶۸، ۲۹۲۷ و  $2958\text{ cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $3065\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاش کششی C=C حلقه آروماتیک در ۱۴۵۰، ۱۶۱۷ و  $1639\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش کششی گروه نیترو در ۱۳۴۴ و  $1520\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۰۶)، پروتون‌های متیل در ۰/۹۱ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۴ Hz و سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون‌های (۸) در ۱/۸۱ ppm به صورت شش‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۶ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن قابل مشاهده است. پروتون‌های (۷) در ۲/۸۴ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۶ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۱۰) در ۵/۵۱ ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۱۱) در ۶/۸۴ ppm به صورت دوتایی دوتایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۷/۸ و ۱/۴ Hz با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۱۲) و (۱۳) در ناحیه ۷/۲۰-۷/۱۴ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن مشاهده می‌شوند. پروتون‌های (۵) در ۷/۵۰ ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۸/۸ Hz با سطح زیر پیک دو هیدروژن، پروتون‌های (۲) و (۳) در ۷/۷۶-۷/۷۰ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۱)، (۴) و (۶) در ۸/۳۴-۸/۱۵ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک چهار هیدروژن ظاهر شده‌اند.

در طیف  $^{13}\text{C NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۰۷)، کربن‌های آلیفاتیک در ۱۴/۱، ۲۳/۴، ۲۵/۴ و ۴۶/۰ ppm و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ۱۱۴/۹-۱۴۸/۰ ppm ظاهر شده‌اند. جرم مولکولی این ترکیب ۴۲۳/۱۸۲۱ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی

با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۴۲۳/۱۸۱۹ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۴۵-۶-۲ ترکیب ۳-(۴-نیتروفنیل)-۲،۱-دی پروپیل-H۱-پیرولو[۲،۳-b]کینوکسالین (۹۶j) در طیف IR این ترکیب (طیف ۱۰۸) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در ۲۹۳۲، ۲۸۷۰ و ۲۹۵۸  $\text{cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در ۳۰۷۰ و ۳۱۰۱  $\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک در ۱۵۶۴ و ۱۵۹۹  $\text{cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی گروه نیترو در ۱۳۴۱ و ۱۵۲۰  $\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۰۹)، پروتون‌های متیل (۹) در ۰/۷۵ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۴ Hz با سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون‌های متیل (۱۲) در ۰/۹۱ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۴ Hz با سطح زیر پیک سه هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۸) در ۱/۶۴ ppm به صورت شش‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۴ Hz، پروتون‌های (۱۱) در ۱/۸۰ ppm به صورت شش‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۵ Hz، پروتون‌های (۷) در ppm ۲/۸۵ به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۶ Hz و پروتون‌های (۱۰) در ۴/۲۷ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۴ Hz هر کدام با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۲)، (۳) و (۵) در ۷/۶۷-۷/۷۵ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک چهار هیدروژن و پروتون‌های (۱) و (۴) در ۸/۱۴-۸/۲۹ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن قابل مشاهده است. پروتون‌های (۶) در ۸/۴۷ ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۸/۸ Hz با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند.

در طیف  $^{13}\text{C NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۱۰)، کربن‌های آلیفاتیک در ۱۱/۲، ۱۴/۱، ۲۳/۰، ۲۳/۵، ۲۵/۴ و ۴۴/۲ ppm و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ۱۴۸/۱-۱۱۴/۳ ppm دیده می‌شوند. جرم مولکولی این ترکیب ۳۷۵/۱۸۲۱ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی

با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۳۷۵/۱۸۲۵ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۴۶-۶-۲ ترکیب ۱-بنزیل-۲-بوتیل-۳-(۴-نیتروفنیل)-H۱-پیرولو[۲,۳-b]کینوکسالیین (۹۶k)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۱۱۱) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در ۲۹۲۶ و ۲۹۵۴  $\text{cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در ۳۰۳۰ و ۳۰۶۶  $\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک در ۱۶۴۸، ۱۶۰۱ و ۱۶۱۵  $\text{cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی گروه نیترو در ۱۳۴۴ و ۱۵۲۱  $\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۱۲)، پروتون‌های متیل (۱۰) در ۰/۸۶ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۲ Hz با سطح زیر پیک سه هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۹) در ۱/۳۴-۱/۲۹ ppm به صورت چندتایی، پروتون‌های (۸) در ۱/۷۹-۱/۷۱ ppm به صورت چندتایی، پروتون‌های (۷) در ۲/۸۷ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۸ Hz و پروتون‌های (۱۱) در ۵/۵۱ ppm به صورت یکتایی هر کدام با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۱۲) در ۶/۸۴ ppm به صورت دوتایی دوتایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۷/۸ و ۱/۴ Hz با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۱۳) و (۱۴) در ناحیه ۷/۱۴-۷/۲۰ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن، پروتون‌های (۲) و (۳) در ۷/۷۶-۷/۷۰ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۱)، (۴) و (۶) در ۸/۳۴-۸/۱۵ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک چهار هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۵) در ۷/۵۰ ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۸/۸ Hz با سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌شوند.

در طیف  $^{13}\text{C NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۱۳)، کربن‌های آلیفاتیک در ۱۳/۹، ۲۲/۶، ۲۳/۲، ۳۲/۴ و ۴۶/۰ ppm و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در

ناحیه ppm ۱۴۸/۰-۱۱۵/۲ ظاهر شده‌اند. جرم مولکولی این ترکیب ۴۳۷/۱۹۷۸ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۴۳۷/۱۹۷۸ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۲-۶-۴ ترکیب ۲-بوتیل-۱-اتیل-۳-(۴-نیتروفنیل)-H۱-پیرولو[۲،۳-b]کینوکسالیین (۹۶۱)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۱۱۴) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در ۲۸۵۶ و ۲۹۳۰ cm<sup>-1</sup> و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در ۳۰۵۷ و ۳۰۹۵ cm<sup>-1</sup> مشاهده می‌شوند. ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک در ۱۵۶۵ و ۱۵۹۸ cm<sup>-1</sup> و ارتعاشات کششی گروه نیترو در ۱۳۴۲ و ۱۵۱۸ cm<sup>-1</sup> ظاهر شده‌اند.

در طیف <sup>1</sup>H NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۱۵)، پروتون‌های متیل (۱۰) در ۰/۸۶ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۴ Hz با سطح زیر پیک سه هیدروژن، پروتون‌های متیل (۱۲) در ۱/۲۴ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۲ Hz با سطح زیر پیک سه هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۹) در ۱/۳۷-۱/۲۷ ppm و پروتون‌های (۸) در ۱/۷۸-۱/۷۱ ppm به صورت چندتایی هرکدام با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۷) در ۲/۸۷ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۸ Hz و پروتون‌های (۱۱) در ۴/۳۴ ppm به صورت پیک سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷ Hz هرکدام با سطح زیر پیک دو هیدروژن قابل مشاهده است. پروتون‌های (۲)، (۳) و (۵) در ۷/۶۸-۷/۷۵ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک چهار هیدروژن و پروتون‌های (۱) و (۴) در ۸/۱۵-۸/۳۰ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۶) در ۸/۴۸ ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۸/۸ Hz با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند.

در طیف <sup>13</sup>C NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۱۶)، کربن‌های آلیفاتیک در ۱۳/۸، ۱۵/۲، ۲۲/۶، ۲۳/۲، ۳۲/۵ و ۳۷/۶ ppm و کربن‌های حلقه‌های

آروماتیک در ناحیه ppm ۱۴۸/۱-۱۱۴/۶ ظاهر شده‌اند. جرم مولکولی این ترکیب ۳۷۵/۱۸۲۱ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۳۷۵/۱۸۲۶ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۲-۶-۴۸ ترکیب *N*-بنزیل-۳-(۱-۴-نیتروفنیل)-۲-فنیل وینیل(نفتالن-۲-آمین (۹۷))

در طیف IR این ترکیب (طیف ۱۱۷) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در ۲۸۴۷ و  $\text{cm}^{-1}$  ۲۹۲۵ و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در ۳۰۲۸ و  $\text{cm}^{-1}$  ۳۰۵۹ مشاهده می‌شوند. ارتعاش کششی NH در  $\text{cm}^{-1}$  ۳۳۳۴ و ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک در ۱۴۷۶، ۱۵۷۵ و  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۰۹ دیده می‌شود. ارتعاش کششی پیوند دوگانه در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۶۶ و ارتعاش کششی گروه نیترو در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۳۴۰ و  $\text{cm}^{-1}$  ۱۵۱۳ ظاهر شده‌اند.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۱۸)، پروتون‌های متیلن در ۴/۷۹ ppm به صورت دوتایی دوتایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۵/۲ و ۴ Hz با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون NH در ۶/۶۰ ppm به صورت سه تایی با ثابت کوپلاژ ۵/۶ Hz و سطح زیر پیک یک هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۱۱) در ۷/۱۰ ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۴ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون الفینی (۷) در ۷/۵۶ ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۵) در ۷/۶۷ ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۸ Hz و پروتون‌های (۶) در ۸/۰۷ ppm به صورت پیک دوتایی با ثابت کوپلاژ ۸/۸ Hz هر کدام با سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌شوند. سایر پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک در ۷/۴۷-۷/۲۵ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سیزده هیدروژن ظاهر شده‌اند.

در طیف  $^{13}\text{C NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۱۹)، کربن آلیفاتیک در ۴۵/۱ ppm و کربن‌های الفینی و آروماتیک در ناحیه ppm ۱۵۰/۷-۱۱۵/۱ دیده

می‌شوند. جرم مولکولی این ترکیب ۴۷۵/۱۷۲۲ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۴۷۵/۱۷۷۲ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۴۹-۶-۲ ترکیب (۱-بنزیل-۴-(نیتروفنیل)-H۱-پیرولو[۲،۳-b]کینوکسالین-۲-ایل)

#### (فنیل)کتون (۱۰۴a)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۱۲۰) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در ۲۹۲۵ و ۲۸۵۳  $\text{cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در ۳۰۳۲ و ۳۰۶۴  $\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاش کششی گروه کربونیل C=O در ۱۶۳۴  $\text{cm}^{-1}$ ، ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک در ۱۴۸۶، ۱۵۵۸ و ۱۵۹۷  $\text{cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی گروه نیترو در ۱۳۴۵ و ۱۵۱۸  $\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۲۱)، پروتون‌های متیلن در ۵/۶۴ ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۱۰) در ۶/۹۶ ppm به صورت دوتایی دوتایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۷/۸ و ۱/۸ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۱۱) و (۱۲) در ناحیه ۷/۲۶-۷/۲۳ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۸) در ۷/۳۹ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۸ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۵) و (۹) در ناحیه ۷/۵۵-۷/۵۲ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن دیده می‌شود. پروتون‌های (۷) در ۷/۹۰ ppm به صورت دوتایی دوتایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۷/۴ و ۱/۲ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن قابل مشاهده است. پروتون‌های (۲) و (۳) در ۷/۸۱ ppm-۷/۷۵ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۱)، (۴) و (۶) در ۸/۲۳ ppm-۸/۲۰ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک چهار هیدروژن ظاهر شده‌اند.

در طیف  $^{13}\text{C NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۲۲)، کربن متیلن در ۴۶/۴ ppm، کربن گروه کربونیل در ۱۸۹/۸ ppm و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ۱۱۴/۲-۱۵۱/۸ ppm دیده می‌شوند. جرم مولکولی این ترکیب ۴۸۵/۱۶۱۴ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی

با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۴۸۵/۱۶۲۵ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۵۰-۶-۲ ترکیب (۳-۴-نیتروفنیل)-۱-پروپیل-H۱-پیرولو[۲،۳-b]کینوکسالیین-۲-ایل)

### (فنیل)کتون (۱۰۴b)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۱۲۳) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در ۲۸۷۶، ۲۹۳۲ و  $2963\text{ cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $3065\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاش کششی گروه کربونیل C=O در  $1639\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی C=C حلقه آروماتیک در ۱۴۷۶، ۱۵۲۱، ۱۵۷۸ و  $1599\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی گروه نیترو در  $1345\text{ cm}^{-1}$  و  $1521\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۲۴)، پروتون‌های متیل در ۰/۸۶ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۴ Hz و سطح زیر پیک سه هیدروژن قابل مشاهده است، پروتون‌های (۱۱) در ناحیه ۱/۸۳-۱/۷۴ ppm به صورت چندتایی و پروتون‌های (۱۰) در ۴/۳۸ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۶ Hz، هر کدام با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۸) در ۷/۴۰ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون (۹) در ناحیه ۷/۵۷-۷/۵۳ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۲)، (۳) و (۵) در ناحیه ۷/۸۱-۷/۷۱ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک چهار هیدروژن و پروتون‌های (۷) در ۷/۹۱ ppm به صورت دوتایی دوتایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۷/۴ و ۱/۲ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌شوند. پروتون‌های (۱) و (۴) در ۸/۲۱-۸/۱۶ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۶) در ۸/۳۶ ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۸/۸ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند.

در طیف  $^{13}\text{C NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۲۵)، کربن‌های آلیفاتیک در ۱۱/۲، ۲۳/۰ و ۴۴/۷ ppm، کربن گروه کربونیل در ۱۸۹/۹ ppm و کربن‌های

حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ppm ۱۵۱/۹-۱۱۳/۶ ظاهر شده‌اند. جرم مولکولی این ترکیب ۴۳۷/۱۶۱۴ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۴۳۷/۱۶۰۹ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۲-۶-۵۱ ترکیب (۱-اتیل-۳-(۴-نیتروفنیل)-۱-پروپیل-H۱-پیرولو[۲،۳-b]کینوکسالین-

### ۲-۱-ایل(فنیل)کتون(۱۰۴c)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۱۲۶) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در ۲۸۵۲ و ۲۹۶۲  $\text{cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در ۳۰۶۱ و ۳۱۰۱  $\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاش کششی گروه کربونیل C=O در ۱۶۴۱  $\text{cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی C=C حلقه آروماتیک در ۱۴۷۷، ۱۵۱۶ و ۱۵۹۶  $\text{cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی گروه نیترو در ۱۳۴۴ و ۱۵۱۶  $\text{cm}^{-1}$  دیده می‌شوند.

در طیف  $^1\text{H}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۲۷)، پروتون‌های متیل در ۱/۴۱ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۲ Hz و سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون‌های متیلن در ۴/۴۶ ppm به صورت چهارتایی با ثابت کوپلاژ ۷/۲ Hz با سطح زیر پیک سه هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۸) در ۷/۳۹ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۸ Hz با سطح زیر پیک دو هیدروژن قابل مشاهده است. پروتون (۹) در ۷/۵۴-۷/۵۸ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن، پروتون‌های (۲)، (۳) و (۵) در ۷/۷۱-۷/۸۱ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک چهار هیدروژن و پروتون‌های (۷) در ۷/۹۲ ppm به صورت دوتایی دوتایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۸/۴ و ۱/۲ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۱) و (۴) در ناحیه ۸/۱۶-۸/۲۲ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۶) در ۸/۳۷ ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۸/۸ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌شوند.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۲۸)، کربن‌های آلیفاتیک در ۱۵/۳ و ۳۸/۳ ppm، کربن گروه کربونیل در ۱۸۹/۸ ppm و کربن‌های حلقه‌های



آروماتیک در ناحیه ppm ۱۵۱/۷-۱۱۳/۷ ظاهر شده‌اند. جرم مولکولی این ترکیب ۴۲۳/۱۴۵۷ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۴۲۳/۱۴۵۴ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۵۲-۶-۲ ترکیب (۱-بوتیل-۳-(۴-نیتروفنیل)-۱-پروپیل-H)-پیرولو[۲,۳-b]کینوکسالین

۲-ایل(فنیل)کتون(۱۰۴d)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۱۲۹ طیف) جذب کششی C-H آلیفاتیک در ۲۸۶۷، ۲۹۳۰ و  $\text{cm}^{-1}$  و ۲۹۵۸ و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $3061 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاش کششی گروه کربونیل C=O در  $1641 \text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک در ۱۴۷۸، ۱۵۲۲ و  $1598 \text{ cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی گروه نیترو در ۱۳۴۵ و  $1522 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۳۰)، پروتون‌های متیل در ۰/۸۵ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۴ Hz و سطح زیر پیک سه هیدروژن، پروتون‌های متیلن (۱۲) و (۱۱) به ترتیب در ناحیه ۳۰ ppm - ۱/۲۰ و ۱/۷۸-۱/۷۰ ppm به صورت چندتایی هرکدام با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۱۰) در ۴/۴۲ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۴ Hz با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۸) در ۷/۴۰ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۸ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون (۹) در ناحیه ۷/۵۲-۷/۵۷ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۲)، (۳) و (۵) در ناحیه ۷/۷۰-۷/۸۱ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک چهار هیدروژن مشاهده می‌شوند. پروتون‌های (۷) در ۷/۹۱ ppm به صورت دوتایی دوتایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۹/۲ و ۱/۲ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۱) و (۴) در ۸/۲۱-۸/۱۶ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۶) در ۸/۳۶ ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۸/۸ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۳۱)، کربن‌های آلیفاتیک در ۱۳/۵، ۱۹/۸، ۳۱/۷ و ۴۲/۹ ppm، کربن گروه کربونیل در ۱۸۹/۹ ppm و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ۱۱۳/۶-۱۵۱/۸ ppm ظاهر شده‌اند. جرم مولکولی این ترکیب ۴۵۱/۱۷۷۰ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۴۵۱/۱۷۷۱ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۲-۶-۵۳ ترکیب (۱-بنزیل-۳-(۴-کلروفنیل)-*H*۱-پیرولو[۲،۳-*b*]کینوکسالین-۲-ایل) (فنیل) کتون (۱۰۴e)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۱۳۲) جذب کششی C-H آلیفاتیک در ۲۹۲۷ و ۲۹۶۳  $\text{cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در ۳۰۳۱ و ۳۰۶۵  $\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاش کششی گروه کربونیل C=O در ۱۶۳۲  $\text{cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک در ۱۴۷۷، ۱۵۲۵ و ۱۵۹۸  $\text{cm}^{-1}$  دیده می‌شود.

در طیف  $^1\text{H}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۳۳)، پروتون‌های متیلن در ۵/۶۲ ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۱۰) در ۷/۰۳-۷/۰۰ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون (۹) در ۷/۵۱ ppm به صورت سه‌تایی سه‌تایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۷/۴ و ۱/۶ Hz و سطح زیر پیک یک هیدروژن، پروتون‌های (۲) و (۳) در ۷/۷۹-۷/۷۰ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۷) در ۷/۸۶ ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۸/۲ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن قابل مشاهده است. پروتون‌های (۱) و (۴) در ۸/۲۳-۸/۱۸ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و سایر پروتون‌های ناحیه آروماتیک در ناحیه ۷/۳۷-۷/۲۲ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک نه هیدروژن ظاهر شده‌اند.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۳۴)، کربن متیلن در ۴۶/۳ ppm، کربن گروه کربونیل در ۱۹۰/۳ ppm و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ۱۵۳/۴-۱۱۳/۴ ppm ظاهر شده‌اند. جرم مولکولی این ترکیب ۴۷۴/۱۳۷۳ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۴۷۴/۱۳۷۶ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۲-۶-۵۴ ترکیب (۳-۴-کلروفنیل)-۱-پروپیل-HI-پیرولو[۲،۳-b]کینوکسالیین-۲-ایل (فنیل) کتون (۱۰۴f)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۱۳۵) جذب کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در ۲۹۴۱ و ۲۹۷۹  $\text{cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در ۳۰۶۱  $\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاش کششی گروه کربونیل C=O در ۱۶۴۲  $\text{cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک در ۱۴۷۴، ۱۵۱۴ و ۱۵۹۴  $\text{cm}^{-1}$  دیده می‌شود.

در طیف  $^1\text{H}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۳۶)، پروتون‌های متیل در ۰/۸۵ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۴ Hz و سطح زیر پیک سه هیدروژن قابل مشاهده است. پروتون‌های (۱۱) در ناحیه ۱/۷۵-۱/۸۵ ppm به صورت چندتایی و پروتون‌های (۱۰) در ۴/۳۷ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۶ Hz، هرکدام با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۸) در ۷/۳۶ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۶/۹ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن، پروتون‌های (۱)، (۴) و (۶) در ۷/۴۸-۷/۴۳ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک چهار هیدروژن و پروتون (۹) در ۷/۵۱ ppm به صورت سه‌تایی سه‌تایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۷/۴ Hz و ۱/۴ Hz و سطح زیر پیک یک هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۲) و (۳) در ناحیه ۷/۷۸-۷/۶۸ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۵) در ناحیه ۷/۸۷-۷/۸۵ ppm

به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۷) در ۸/۱۸ ppm به صورت دوتایی دوتایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۸/۶ و ۱/۴ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر گردیده است.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۳۷)، کربن‌های آلیفاتیک در ۱۱/۲، ۲۲/۹ و ۴۴/۶ ppm، کربن گروه کربونیل در ۱۹۰/۳ ppm و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ۱۱۲/۹-۱۵۳/۵ ppm دیده می‌شوند. جرم مولکولی این ترکیب ۴۲۶/۱۳۷۳ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۴۲۶/۱۳۷۷ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۲-۶-۵۵ ترکیب (۱-بنزیل-۳-۴-نیتروفنیل)-H۱-پیرولو[۲،۳-b]کینوکسالی-۲-ایل(۴)-

#### یدوفنیل(کتون (۱۰۴g))

در طیف IR این ترکیب (طیف ۱۳۸) جذب کششی C-H آلیفاتیک در ۲۹۲۸ و ۲۹۶۶  $\text{cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در ۳۰۷۱  $\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاش کششی گروه کربونیل C=O در ۱۶۳۹  $\text{cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک در ۱۵۲۰، ۱۵۷۹ و ۱۶۰۱  $\text{cm}^{-1}$  دیده می‌شود.

در طیف  $^1\text{H}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۳۹)، پروتون‌های متیلن در ۵/۶۳ ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن قابل مشاهده است. پروتون‌های (۹) در ناحیه ۶/۹۶-۶/۹۴ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۱۰) و (۱۱) در ناحیه ۷/۲۲-۷/۲۹ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون (۵) در ۷/۵۴ ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۸/۸ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۷) در ۷/۶۷ ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۸/۴ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۲)، (۳) و (۸) در ۷/۷۵-۷/۸۴ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک چهار هیدروژن، پروتون‌های (۱) و (۴) در ۸/۲۳-۸/۱۸ ppm به صورت

چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۶) در ۸/۲۸ ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۸/۸ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌شوند.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۴۰)، کربن متیلن در ۴۶/۴ ppm، کربن گروه کربونیل در ۱۸۸/۷ ppm و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ۱۵۲/۵-۱۰۱/۱ ppm ظاهر شده‌اند. جرم مولکولی این ترکیب ۶۱۱/۰۵۸۰ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۶۱۱/۰۵۷۶ را ثبت کرده است، که تایید کننده ساختار مورد نظر است.

۲-۶-۵۶ ترکیب ۴-(۲-بنزوئیل-۱-بنزیل-*H*۱-پیرولو[۲،۳-*b*]کینوکسالی-۳-یل)بنزو

#### نیتریل (۱۰۴h)

در طیف IR این ترکیب (طیف ۱۴۱) جذب کششی C-H آلیفاتیک در  $2960\text{ cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $3054\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاش کششی گروه کربونیل C=O در  $1644\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی گروه نیتریل CN در  $2224\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک در ۱۴۸۸، ۱۵۳۱، ۱۵۸۱ و  $1604\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود.

در طیف  $^1\text{H}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۴۲)، پروتون‌های متیلن در ۵/۶۲ ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۱۰) در ۶/۹۴ ppm به صورت دوتایی دوتایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۷/۸ و ۱/۸ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌شوند. پروتون‌های (۱۱) و (۱۲) در ناحیه ۷/۲۶-۷/۲۲ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه هیدروژن، پروتون‌های (۸) در ۷/۳۸ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۸ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۶) در ۷/۴۵ ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۸/۴ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر گردیده است. پروتون (۹) در ۷/۵۴-۷/۵۲ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن و پروتون‌های (۵) در ۷/۶۵ ppm به صورت دوتایی با ثابت کوپلاژ Hz

۸/۴ و سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌شوند. پروتون‌های (۲) و (۳) در ۷/۷۴-۷/۸۰ ppm و پروتون‌های (۱) و (۴) در ۸/۲۲-۸/۲۰ ppm به صورت چندتایی هرکدام با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۷) در ۷/۸۸ ppm به صورت دوتایی دوتایی‌ها با ثابت‌های کوپلاژ ۷/۲ Hz و ۱/۲ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۴۳)، کربن متیلن در ۴۶/۴ ppm، کربن گروه کربونیل در ۱۸۹/۹ ppm و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ۱۱۳/۶-۱۵۲/۱ ppm ظاهر شده‌اند. جرم مولکولی این ترکیب ۴۶۵/۱۷۱۵ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۴۷۵/۱۷۲۱ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۲-۶-۵۷ ترکیب ۴-(۲-بنزوئیل-۱-اتیل-*H*)-پیرولو[۲،۳-*b*]کینوکسالیلین-۳-ایل(بنزو نیتریل (۱۰۴i))

در طیف IR این ترکیب (طیف ۱۴۴) جذب کششی C-H آلیفاتیک در ۲۹۳۶، ۲۹۶۲ و  $2990\text{ cm}^{-1}$  و جذب کششی C-H حلقه‌ی آروماتیک در  $3054\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. ارتعاش کششی گروه کربونیل C=O در  $1645\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی گروه نیتریل CN در  $2221\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک در ۱۴۸۸، ۱۵۳۵، ۱۵۶۰ و  $1610\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود.

در طیف  $^1\text{H}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۴۵)، پروتون‌های متیل در ۱/۴۰ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۲ Hz و سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون‌های متیلن در ۴/۴۵ ppm به صورت چهارتایی با ثابت کوپلاژ ۷/۲ Hz با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۸) در ۶/۹۴ ppm به صورت سه‌تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۸ Hz و سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون (۹) در ناحیه ۷/۵۷-۷/۵۳ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن و پروتون‌های (۲)، (۳)، (۵) و (۶) در ناحیه ۷/۸۱-۷/۶۷ ppm به صورت چندتایی با

سطح زیر پیک شش هیدروژن قابل مشاهده است. پروتون‌های (۷) در ۷/۸۸-۷/۹۰ ppm و پروتون‌های (۱) و (۴) در ۸/۱۶-۸/۲۱ ppm به صورت چندتایی هر کدام با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۴۶)، کربن‌های آلیفاتیک در ۱۵/۲ و ۳۸/۳ ppm، کربن گروه کربونیل در ۱۸۹/۹ ppm و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ۱۱۳/۵-۱۵۲/۰ ppm ظاهر شده‌اند. جرم مولکولی این ترکیب ۴۰۳/۱۵۵۹ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۴۰۳/۱۵۶۰ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۵۸-۶-۲ ترکیب (۱-بنزیل-۲-فنیل)-H۱-پیرولو[۲،۳-b]کینوکسالی-۳-ایل(فنیل)کتون (۱۰۴j)

در طیف  $^1\text{H}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۴۷)، پروتون‌های متیلن در ۵/۶۴ ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۲) و (۳) در ناحیه ۷/۷۰-۷/۷۹ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن قابل مشاهده است. پروتون‌های (۱) و (۴) در ۸/۱۸-۸/۲۶ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۱۱) در ناحیه ۶/۹۹-۷/۰۳ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های (۸) در ناحیه ۷/۸۲-۷/۸۴ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌شوند. سایر پروتون‌های حلقه‌های بنزنی در ناحیه ۷/۱۸-۷/۵۴ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یازده هیدروژن مشاهده می‌شوند.

در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۴۸)، کربن آلیفاتیک در ۴۶/۸ ppm، کربن گروه کربونیل در ۱۸۸/۹ ppm و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ۱۱۳/۳-۱۵۱/۹ ppm ظاهر شده‌اند. جرم مولکولی این ترکیب ۴۴۰/۱۷۶۳ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی

با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۴۴۰/۱۷۶۴ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

۲-۶-۵۹ ترکیب (فنیل) (۲-فنیل-۱-پروپیل-*H*۱-پیرولو[۲،۳-*b*]کینوکسالیلین-۳-ایل) کتون (۱۰۴k)

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۴۹)، پروتون‌های متیل (۱۳) در ۰/۸۳ ppm به صورت سه تایی با ثابت کوپلاژ ۷/۶ Hz و سطح زیر پیک سه هیدروژن قابل مشاهده است. پروتون‌های (۱۲) در ناحیه ۱/۸۴-۱/۷۵ ppm به صورت چندتایی و پروتون‌های (۱۱) در ناحیه ۴/۳۸-۴/۴۱ ppm به صورت چندتایی هر کدام با سطح زیر پیک دو هیدروژن دیده می‌شوند. پروتون‌های (۲) و (۳) در ناحیه ۷/۷۷-۷/۷۰ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن قابل مشاهده است. پروتون‌های (۱) و (۴) در ۸/۲۳-۸/۱۷ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های (۸) در ناحیه ۷/۸۴-۷/۸۲ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن مشاهده می‌شوند. سایر پروتون‌های حلقه‌های بنزنی در ناحیه ۷/۴۹-۷/۲۵ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک هشت هیدروژن مشاهده می‌شوند.

در طیف  $^{13}\text{C NMR}$  این ترکیب که در حلال کلروفرم دوتره ثبت شده است (طیف ۱۵۰)، کربن‌های آلیفاتیک در ۱۱/۱، ۲۳/۱ و ۴۴/۵ ppm، کربن گروه کربونیل در ۱۸۸/۴ ppm و کربن‌های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه ۱۵۱/۷-۱۱۳/۶ ppm ظاهر شده‌اند. جرم مولکولی این ترکیب ۳۹۲/۱۵۲۵ می‌باشد، طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا (HRMS) جرم یونی مولکولی ۳۹۲/۱۵۲۵ را ثبت کرده است، که تأیید کننده ساختار مورد نظر است.

## ۲-۷ نتیجه گیری

در این کار پژوهشی مشتقات جدید فورو[۲،۳-*b*]کینوکسالیلین و تیانو[۲،۳-*b*]کینوکسالیلین با بهره‌ری بالا سنتز گردید. سنتز این ترکیبات از طریق یک واکنش سه مرحله‌ای انجام شد. ابتدا واکنش جفت



شدن سونوگاشیرا و سپس حلقوی شدن به وسیله ید انجام شد. برای سنتز مشتقات بیشتر، در مرحله سوم واکنش‌های جفت شدن سونوگاشیرا، واکنش سوزوکی و واکنش هک روی فرآورده‌های حلقوی شده‌ی یددار انجام گردید. این ترکیبات خاصیت ضد باکتری متوسط بر علیه باکتری‌های گرم مثبت از خود نشان دادند. همچنین این ترکیبات روی باکتری گرم منفی *اشرشیا کلاهی* بی‌تأثیر بودند.

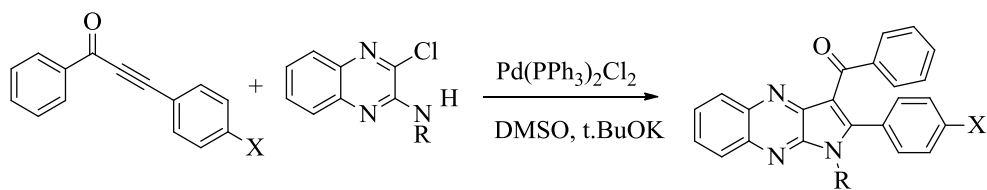
در بخش‌های دیگر، مشتقات جدید پیرولو [b-3,2] کینوکسالیین از دو مسیر با مواد اولیه متفاوت سنتز شدند. در یک مسیر از واکنش کاتالیز شده با پالادیم ترکیبات 2-کلروکینوکسالیین-3-آمین و آلکین‌های میانی بهره گرفته شد و در مسیر دوم از واکنش کاتالیز شده با پالادیم ترکیبات 2-کلروکینوکسالیین-3-آمین و چالکون‌ها استفاده شد. در هر دو روش از پالادیم استات به عنوان کاتالیزگر، پتاسیم ترشیوبوتوکسید به عنوان باز و سدیم استات به عنوان افزودنی در حلال دی‌متیل سولفوکسید استفاده شد و فرآورده‌های مورد نظر با بهره‌ی بالا تشکیل گردید. خاصیت ضد باکتری این ترکیبات با روش‌های MIC و MBC بررسی گردید. خاصیت ضد باکتری بر علیه باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی بررسی شد. از ویژگی‌های قابل توجه این ترکیبات خاصیت ضد باکتری بسیار خوب به ویژه بر علیه باکتری گرم منفی بود که بهتر از داروی پنی‌سیلین عمل کردند.

## ۸-۲ پیشنهاد برای کارهای آینده

با توجه به اینکه حضور دو یا چند هسته فعال دارویی در یک ساختار، سبب تقویت فعالیت یا ایجاد خواص بیولوژیکی برای آن ترکیب می‌شود، می‌توان از روش‌های متنوعی برای سنتز ساختارهای هتروسیکل بهره برد. در این راستا می‌توان به واکنش‌های زیر اشاره کرد:

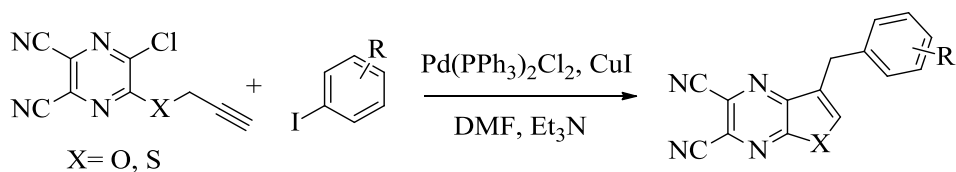
(۱) سنتز پیرولو [b-3,2] کینوکسالیین‌ها با استفاده از واکنش هک بر روی اینون‌ها و مقایسه آن با

روش استفاده از چالکون‌ها.



۲) سنتز فورو [b-۳,۲]پیرازینها و تیانو [b-۳,۲]پیرازینها از طریق واکنش پروپارژیل اکسی

پیرازین و پروپارژیل تیوپیرازین با آریل یدیدها و سپس حلقوی شدن فرآورده‌ی حدواسط.



فصل سوم

بخش تجربی

### ۳-۱ مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

آلدریچ تهیه شدند. حلال‌ها از برخی شرکت‌های داخلی تهیه شدند. حلال‌ها (اتانول، متانول، کلروفرم، هگزان، اتیل استات) قبل از استفاده تقطیر شدند. نقطه‌ی ذوب به‌وسیله‌ی دستگاه Electrothermal 9100 ثبت شد. طیف‌های مادون قرمز به‌وسیله‌ی دستگاه اسپکتروفتومتر شیمادزو<sup>۳۶</sup> مدل IR 470 و دستگاه FT-IR Bruker model VECTOR 22 به‌صورت قرص‌های KBr و طیف‌های <sup>1</sup>H NMR و <sup>13</sup>C NMR به‌وسیله‌ی دستگاه Bruker Avance 400 MHz ثبت شدند. طیف‌های <sup>1</sup>H NMR و <sup>13</sup>C NMR در حلال کلروفرم دوتره (CDCl<sub>3</sub>) و دی‌متیل‌سولفوکسید دوتره (DMSO-d<sub>6</sub>) در دمای اتاق ثبت شدند. پیشرفت واکنش‌ها به‌وسیله‌ی کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با استفاده از صفحه‌های سیلیکاژل مرک 60F 254 کنترل شد و ترکیبات از طریق تابش دهی با نور فرابنفش (UV) و یا به‌وسیله‌ی آغشته کردن با بخارات ید مشاهده شدند. حلال‌های *n*-هگزان و اتیل‌استات برای TLC استفاده شدند. ترکیبات سنتز شده به‌وسیله‌ی تکنیک‌های استخراج، تبلور مجدد و کروماتوگرافی ستونی جداسازی و خالص‌سازی شدند. کروماتوگرافی ستونی با استفاده از سیلیکاژل ۱۰۰ (Kieselgel 100 70-230 mesh, E. Merck) و با حلال‌های *n*-هگزان و اتیل‌استات به عنوان شوینده انجام شد.

### ۳-۲ تهیه ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایلوکسی)کینوکسالیپ (۶۶)

۳،۲-دی‌کلروکینوکسالیپ (۵ mmol) در DMF (۸ mL) در دمای ۷۰ °C حل شد. سپس پروپارژیل‌الکل (۶ mmol) و پتاسیم ترشیوبوتوکسید (۵ mmol) به مخلوط واکنش اضافه شدند. مخلوط به مدت ۳۰ ساعت در دمای ۷۰ °C هم‌زده شد. پس از اطمینان از کامل شدن واکنش (TLC)

<sup>35</sup> Merck

<sup>36</sup> Shimadzu

حلال تبخیر شد و باقیمانده در حلال اتانول متبلور گردید. فرآورده به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۹۳٪ به دست آمد.

Mp 120 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.58 (t, *J* = 2.4 Hz, 1 H, 6-*H*), 5.22 (d, *J* = 2.4 Hz, 2 H, 5-*H*), 7.62-7.75 (m, 2 H, 2,3-*H*), 7.89-7.99 (m, 2 H, 1,4-*H*) ppm. <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 55.7, 78.6, 79.1, 127.0, 128.1, 128.6, 131.3, 138.3, 138.7, 139.0, 151.9 ppm.

### ۳-۳ تهیه ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایل تیو)کینوکسالیین (۶۷)

۳،۲-دی‌کلروکینوکسالیین (۰/۵ mmol) در حلال DMF (۳ mL) حل شد. سپس سدیم سولفید (۰/۵ mmol) به مخلوط واکنش اضافه شد و واکنش به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. بعد از کامل شدن واکنش پروپارژیل برمید (۰/۵ mmol) به مخلوط واکنش اضافه شد. و مخلوط به مدت ۳ ساعت دیگر در دمای اتاق هم‌زده شد. حلال تبخیر شد و باقیمانده با آب شستشو داده شد. فرآورده به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۹۴٪ به دست آمد.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.24 (t, *J* = 2.6 Hz, 1 H, 6-*H*), 4.12 (d, *J* = 2.8 Hz, 2 H, 5-*H*), 7.68-7.78 (m, 2 H, 2,3-*H*), 7.98-8.04 (m, 2 H, 1,4-*H*) ppm.

### ۴-۳ تهیه ۲-کلرو-۳-(۳-۴-نیتروفنیل)پروپ-۲-این-۱-ایل(اکسی)

#### کینوکسالیین (۶۹)

مخلوطی از ۱-یدو-۴-نیتروبنزن (۰/۵ mmol)، Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (۳/۵ mol%)، CuI (۷ mol%) و Et<sub>3</sub>N (۱ mL) در DMF (۳ mL) تحت جو آرگون به مدت ۵ دقیقه هم‌زده شد. سپس ترکیب ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)کینوکسالیین (۰/۶ mmol) به مخلوط واکنش اضافه شد. واکنش به مدت ۱۰-۱۲ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. بعد از کامل شدن واکنش حلال تبخیر و باقی مانده با آب شستشو داده شد. فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۹) به صورت رسوب کرم رنگ با بهره ۵۰٪ به دست آمد.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.48$  (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.63-7.77 (m, 4 H, 2,3,6-*H*), 7.92-8.02 (m, 2 H, 1,4-*H*), 8.22 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H, 7-*H*) ppm.

۳-۵ تهیه ترکیب ۲-کلرو-۳-((۳-۴-نیتروفنیل) پروپ-۲-این-۱-ایل) تیو

### کینوکسالیین (۷۰)

مخلوطی از ۱-یدو-۴-نیتروبنزن (۰/۵ mmol)،  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (۳/۵ mol%)،  $\text{CuI}$  (۷ mol%) و  $\text{Et}_3\text{N}$  (۱ mL) در  $\text{DMF}$  (۳ mL) تحت جو آرگون به مدت ۵ دقیقه همزده شد. سپس ترکیب ۲-کلرو-۳-((۳-۴-نیتروفنیل) پروپ-۲-این-۱-ایل) تیو (۰/۶ mmol) به مخلوط واکنش اضافه شد. واکنش به مدت ۱۰-۱۲ ساعت در دمای اتاق همزده شد. بعد از کامل شدن واکنش حلال تبخیر و باقیمانده با آب شستشو داده شد. فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال  $n$ -هگزان/اتیل استات (۱:۱۱) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره ۴۵٪ به دست آمد.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.38$  (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.57 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H, 6-*H*), 7.70-7.79 (m, 2 H, 2,3-*H*), 8.00-8.06 (m, 2 H, 1,4-*H*), 8.18 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H, 7-*H*) ppm.

۳-۶ تهیه ترکیب *N*-بنزیل-۳-((۳-۴-نیتروفنیل) پروپ-۲-این-۱-ایل) اکسی

### کینوکسالیین-۲-آمین (۷۳)

مخلوطی از ترکیب ۲-کلرو-۳-((۳-۴-نیتروفنیل) پروپ-۲-این-۱-ایل) اکسی (۰/۵ mmol)،  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (۳/۵ mol%)،  $\text{CuI}$  (۷ mol%) و  $\text{Et}_3\text{N}$  (۱ mL) در  $\text{DMF}$  (۳ mL) تحت جو آرگون به مدت ۱۵ دقیقه همزده شد. سپس بنزیل آمین (۰/۵ mmol) به مخلوط واکنش اضافه گردید. واکنش به مدت ۸-۱۰ ساعت در دمای اتاق همزده شد. بعد از کامل شدن واکنش (TLC) حلال تبخیر و باقیمانده با آب شستشو داده شد. فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال  $n$ -هگزان/اتیل استات (۱:۶) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره ۶۵٪ به دست آمد.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.93$  (d,  $J = 4$  Hz, 2 H, 5-*H*), 5.44 (s, 2 H, 9-*H*), 5.90 (brs, 1 H, NH), 7.35-7.53 (m, 7 H, Ar-*H*), 7.63 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H, 10-*H*), 7.73-7.87 (m, 2 H, 1,4-*H*), 8.21 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H, 11-*H*) ppm.

### ۷-۳ تهیه ترکیب ۳-(بنزیل آمینو)کینوکسالیلین-۲(H)-اون (۷۴)

مخلوطی از ترکیب ۲-کلرو-۳-((۳-۴-نیتروفنیل)پروپ-۲-این-۱-ایل)اکسی)کینوکسالیلین (mmol) ۰/۵،  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (۳/۵ mol%)،  $\text{CuI}$  (۷ mol%) و  $\text{Et}_3\text{N}$  (۱ mL) در  $\text{DMF}$  (۳ mL) تحت جو آرگون به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. سپس بنزیل آمین (۰/۵ mmol) به مخلوط واکنش اضافه گردید و دمای مخلوط واکنش به دمای  $80^\circ\text{C}$  افزایش داده شد. واکنش به مدت ۱۲-۱۰ ساعت در همین دما هم‌زده شد. بعد از کامل شدن واکنش حلال تبخیر و باقی مانده با آب شستشو داده شد. فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۶) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره ۶۵٪ به دست آمد.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.81$  (d,  $J = 5.6$  Hz, 2 H, 7-*H*), 6.62 (t,  $J = 5.6$  Hz, 1 H, NH, 6-*H*), 7.22 (dd,  $J = 4.8$  Hz,  $J = 0.8$  Hz, 2 H, 8-*H*), 7.26-7.48 (m, 6 H, Ar-*H*), 7.60 (d,  $J = 8$  Hz, 1 H, 4-*H*), 11.56 (s, 1 H, NH, 5-*H*) ppm.

### ۸-۳ تهیه ترکیب ۳-*E*-((۳-کلروکینوکسالیلین-۲-ایل)اکسی)-۱-۴-نیترو

#### فنیل)پروپ-۲-ان-۱-اون (۷۵)

مخلوطی از ترکیب ۲-کلرو-۳-((۳-۴-نیتروفنیل)پروپ-۲-این-۱-ایل)اکسی)کینوکسالیلین (mmol) ۰/۵،  $\text{ICl}$  (۱ mmol) در حلال دی‌کلرومتان (۳ mL) به مدت ۸ ساعت هم‌زده شد. حلال تبخیر شد و باقیمانده با اتانول شستشو داده شد تا فرآورده مورد نظر به صورت خالص به دست آمد.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.75$  (d,  $J = 14.4$  Hz, 2 H, 6-*H*), 5.00 (d,  $J = 14.4$  Hz, 2 H, 5-*H*), 7.26 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 1 H, 4-*H*), 7.34-7.38 (m, 3 H, 2,7-*H*), 7.55-7.60 (m, 1 H, 3-*H*), 7.72 (dd,  $J = 8$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1 H, 1-*H*), 8 (d,  $J = 9.2$  Hz, 2 H, 8-*H*) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 66.5, 100.2, 114.7, 123.7, 125.3, 127.7, 129.7, 131.1,$

131.4, 131.6, 138.2, 146.1, 147.8, 148.0, 151.4, 196.8 ppm. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2912, 1651, 1596, 1584, 1516, 1456, 1340, 1299, 1264, 1168, 1065, 835, 761, 710 \text{ cm}^{-1}$ .

۳-۹ تهیه ترکیب ۲-متوکسی-۳-((۳-۴-نیتروفنیل) پروپ-۲-این-۱-ایل)

### تیو(کینوکسالیین (۷۸)

مخلوطی از ۱-یدو-۴-نیترو بنزن (۰/۵ mmol)، (۳/۵ mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>، (۷ mol%) CuI و Et<sub>3</sub>N (۱ mL) در DMF (۳ mL) تحت جو آرگون به مدت ۵ دقیقه همزده شد. سپس ترکیب ۳-متوکسی-۳-پروپ-۲-این-۱-ایل تیو(کینوکسالیین (۰/۶ mmol) به مخلوط واکنش اضافه و واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق همزده شد. بعد از تکمیل واکنش حلال تبخیر و باقی مانده با آب شستشو داده شد. فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۶) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره ۵۵٪ به دست آمد.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.19$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.38 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.55-7.63 (m, 4 H, 2,3,7-*H*), 7.83-7.98 (m, 2 H, 1,4-*H*), 8.17 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H, 8-*H*) ppm.

### ۳-۱۰ تهیه ۲-کلرو-۳-متوکسی کینوکسالیین (۷۹)

ابتدا سدیم (۰/۵ mmol، ۱۱۵ mg) در متانول (۱۰ mL) کاملاً حل شد، سپس ۳،۲-دی کلروکینوکسالیین (۰/۵ mmol، ۹۹ mg) اضافه گردید و مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق همزده شد. سپس حلال تبخیر شده و با آب شستشو داده شد. فرآورده به صورت بلورهای سوزنی بی رنگ با بهره ۹۸٪ به دست آمد.

### ۳-۱۱ تهیه ۲-کلرو-۳-متیل تیو کینوکسالیین (۸۰)

مخلوطی از ۳،۲-دی کلروکینوکسالیین (۱ mmol، ۱۹۹ mg) و Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O (۱ mmol، ۲۴۰ mg) در حلال DMF (۵ mL) به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق همزده شد. بعد متیل یدید (۱ mmol، ۱ mL) اضافه شد. بعد از کامل شدن واکنش حلال تبخیر شد و رسوب باقیمانده با آب شستشو داده و



در دمای محیط به مدت یک شب خشک شد. فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۹) به صورت بلورهای سفید رنگ با بهره‌ی ۰.۸۶٪ (۰.۸۵ mmol) ، mg (۱۸۱) به دست آمد.

Mp 99-101 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.71 (s, 3 H, -SMe), 7.66 (td, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1 H, 3-*H*), 7.73 (td, *J* = 7.7 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1 H, 2-*H*), 7.95-8.01 (m, 2 H, 1,4-*H*), ppm. <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.8, 127.4, 128.2, 128.7, 130.2, 139.0, 141.3, 145.2, 155.9 ppm. IR (KBr): ν̃ = 2925, 1559, 1525, 1481, 1377, 1341, 1316, 1264, 1236, 1173, 1118, 1017, 998, 959, 746, 650, 430 cm<sup>-1</sup>.

### ۱۲-۳ روش عمومی برای سنتز ۲-متوکسی-۳-آلکینیل کینوکسالیین (۸۱-۸۳)

مخلوطی از ۲-کلرو-۳-متوکسی کینوکسالیین (۰.۵ mmol ، ۹۷ mg) ، Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (۳/۵ mol%) ، CuI (۷ mol%) و Et<sub>3</sub>N (۱ mL) در حلال DMF (۳ mL) تحت جو آرگون به مدت ۵ دقیقه هم‌زده شد. سپس آلکین انتهایی (۱ mL) به مخلوط واکنش اضافه گردید و واکنش به مدت ۱۰-۷ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. بعد از کامل شدن واکنش حلال تبخیر و باقیمانده با آب شستشو داده شد. فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات به دست آمد.

### ۱۳-۳ تهیه ۲-متوکسی-۳-(فنیل اتینیل) کینوکسالیین (۸۱)

طبق روش عمومی، ۲-کلرو-۳-متوکسی کینوکسالیین (۰.۵ mmol ، ۹۷ mg) ، Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (۳/۵ mol%) ، CuI (۷ mol%) (۶/۶ mg) و Et<sub>3</sub>N (۱ mL) و فنیل استیلین (۰.۷ mmol ، ۰.۷۶ mL) در DMF (۳ mL) تحت جو آرگون به مدت ۷ ساعت هم‌زده شد. فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۹) و سپس شستشو با اتانول سرد (۱ mL) به صورت بلورهای سوزنی زرد کمرنگ با بهره‌ی ۰.۹۶٪ (۰.۴۸ mmol) ، ۱۲۵ mg) به دست آمد.

Mp 100-101 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.21 (s, 3 H, -OMe), 7.40-7.47 (m, 3 H, 6,7-*H*), 7.6 (td, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1 H, 3-*H*), 7.69 (td, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1 H, 2-*H*) , 7.72-7.75 (m, 2 H, 5-*H*), 7.86 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1 H, 1-*H*), 8.05 (dd,

$J = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $J = 1.2 \text{ Hz}$ , 1 H, 4-*H*) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 54.4, 84.9, 95.6, 121.7, 126.9, 127.1, 128.4, 128.7, 129.6, 130.5, 132.5, 132.7, 138.7, 139.5, 157.2$  ppm. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2970, 2206, 1570, 1553, 1490, 1444, 1394, 1363, 1337, 1224, 1133, 1110, 1002, 758, 686 \text{ cm}^{-1}$ . ESI-MS:  $m/z = 260$  [M] $^+$ . HRMS for  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$  Calculated [MH] 261.1028; Found  $m/z = 261.1029$ .

### ۳-۱۴ تهیه ۳-متوکسی کینوکسالیلین-۲-ایل) پروپ-۲-این-اول (۸۲)

طبق روش عمومی، ۲-کلرو-۳-متوکسی کینوکسالیلین (۰/۵ mmol، ۹۷ mg)،  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (۳/۵ mol%)،  $\text{CuI}$  (۱۲ mg، ۷ mol%) و  $\text{Et}_3\text{N}$  (۱ mL) و پروپ-۲-این-۱-اول (۱ mmol، ۱ mL) در  $\text{DMF}$  (۳ mL) تحت جو آرگون به مدت ۸ ساعت همزده شد. فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۳:۶) به صورت بلورهای سفید رنگ با بهره‌ی ۷۵٪ (۰/۳۷ mmol، ۸۰ mg) به دست آمد.

Mp 169-170 °C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $[\text{D}_6]$  DMSO):  $\delta = 4.08$  (s, 3 H, -OMe), 4.44 (d,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 2 H, -CH $_2$ ), 5.61 (t,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 1 H, -OH), 7.67 (td,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ ,  $J = 1.6 \text{ Hz}$ , 1 H, 3-*H*), 7.78 (td,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ ,  $J = 1.6 \text{ Hz}$ , 1 H, 2-*H*), 7.86 (ddd,  $J = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $J = 1.4 \text{ Hz}$ ,  $J = 0.4 \text{ Hz}$ , 1 H, 1-*H*), 7.96 (ddd,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $J = 1.4 \text{ Hz}$ ,  $J = 0.4 \text{ Hz}$ , 1 H, 4-*H*) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 49.9, 54.7, 79.9, 96.7, 127.0, 127.8, 128.7, 131.5, 132.3, 138.4, 139.1, 157.1$  ppm. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3280, 3008, 2944, 2928, 2240, 1574, 1555, 1452, 1395, 1337, 1228, 1206, 1145, 1033, 1004, 950, 764, 646, 624, 611, 502 \text{ cm}^{-1}$ . HRMS for  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$  Calculated [MH] 215.0821; Found  $m/z = 215.0820$ .

### ۳-۱۵ تهیه ۲-(هگز-۱-این-۱-ایل)-۳-متوکسی کینوکسالیلین (۸۳)

طبق روش عمومی، ۲-کلرو-۳-متوکسی کینوکسالیلین (۰/۵ mmol، ۹۷ mg)،  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (۳/۵ mol%)،  $\text{CuI}$  (۱۲ mg، ۷ mol%) و  $\text{Et}_3\text{N}$  (۱ mL) و هگز-۱-این (۰/۸ mmol، ۰/۱ mL) در  $\text{DMF}$  (۳ mL) تحت جو آرگون به مدت ۱۰ ساعت همزده شد. فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۹) به صورت روغن قهوه‌ای رنگ با بازده ۷۰٪ (۰/۳۵ mmol، ۸۴ mg) به دست آمد.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.98 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3 H, - $\text{CH}_3$ ), 1.50-1.60 (m, 2 H, 7- $H$ ), 1.71 (qui,  $J$  = 7.3 Hz, 2 H, 6- $H$ ), 2.59 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 2 H, 5- $H$ ), 4.15 (s, 3 H, -OMe), 7.55 (td,  $J$  = 7.6 Hz,  $J$  = 1.2 Hz, 1 H, 3- $H$ ), 7.64 (td,  $J$  = 8.2 Hz,  $J$  = 1.6 Hz, 1 H, 2- $H$ ), 7.81 (d,  $J$  = 8 Hz, 1 H, 1- $H$ ), 7.98 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1 H, 4- $H$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.6, 19.5, 22.1, 30.2, 54.2, 98.3, 126.7, 126.8, 128.5, 130.1, 133.0, 138.5, 139.2, 157.1 ppm. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2948, 2928, 2865, 2228, 1573, 1472, 1450, 1394, 1361, 1335, 1247, 1226, 1209, 1136, 1017, 995, 759, 718, 605, 501  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS for  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}$  Calculated [MH] 241.1341; Found  $m/z$  = 241.1339.

### ۱۶-۳ تهیه ۳-یدو-۲-فنیل فورو[۲،۳- $b$ ]کینوکسالیین (۸۵)

ابتدا ۲-متوکسی-۳-فنیل اتینیل)کینوکسالیین (۰/۳ mmol، ۸۰ mg) در دی کلرومتان (۳ mL) کاملاً حل شد. سپس ICl (۰/۶ mmol، ۰/۰۳ mL) اضافه گردید و مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت هم‌زده شد. به محض اضافه شدن آیدین مونوکلراید رسوب قهوه‌ای رنگ تشکیل شد، اما بعد از ۱۵ دقیقه مخلوط واکنش به صورت رسوب نارنجی رنگ بود. بعد از کامل شدن واکنش (TLC) حلال تبخیر شد و به باقیمانده اتانول سرد (۲ mL) اضافه گردید و رسوب حاصل صاف شد. فرآورده خالص به صورت رسوب کرم رنگ با بهره ۹۸٪ (۰/۲۹ mmol، ۱۰۹ mg) به دست آمد.

Mp 194-196 °C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, [D6] DMSO):  $\delta$  = 7.66-7.71 (m, 3 H, 6,7- $H$ ), 7.86-7.88 (m, 2 H, 2,3- $H$ ), 8.12-8.14 (m, 1 H, 1- $H$ ), 8.26-8.29 (m, 1 H, 4- $H$ ), 8.32-8.35 (m, 2 H, 5- $H$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, [D6] DMSO):  $\delta$  = 65.6, 128.4, 128.7, 128.9, 129.1, 129.2, 129.6, 130.0, 132.0, 139.6, 142.2, 145.8, 153.1, 160.1 ppm. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2961, 2918, 1544, 1480, 1441, 1384, 1326, 1317, 1260, 1182, 1134, 1096, 1046, 1019, 957, 802, 760, 686, 660, 602  $\text{cm}^{-1}$ . ESI-MS:  $m/z$  = 372 [M] $^+$ . HRMS for  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OI}$  Calculated [MH] 372.9838; Found  $m/z$  = 372.9841.

### ۱۷-۳ تهیه ۲-متیل تیو-۳-فنیل اتینیل)کینوکسالیین (۸۴)

۲-کلرو-۳-متیل تیو)کینوکسالیین (۰/۵ mmol، ۱۰۵ mg)،  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (۳/۵ mol%)، (۱۲ mg)،  $\text{CuI}$  (۷ mol%)، (۶/۶ mg) و  $\text{Et}_3\text{N}$  (۱ mL) و فنیل استیلین (۰/۸ mmol، ۰/۰۹ mL) در DMF (۱ mL) در

۳) تحت جو آرگون به مدت ۸ ساعت همزده شد. فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۱) به صورت رسوب زرد کم رنگ با بهره‌ی ۷۶٪ (۰/۳۸ mmol) mg (۱۰۵) به دست آمد.

Mp 121-123 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.74 (s, 3 H, -SMe), 7.42-7.48 (m, 3 H, 6,7-*H*), 7.66 (td, *J* = 7.5 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1 H, 3-*H*), 7.72 (td, *J* = 7.7 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1 H, 2-*H*), 7.75-7.78 (m, 2 H, 5-*H*), 7.98 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1 H, 1-*H*), 8.06 (d, *J* = 8 Hz, 1 H, 4-*H*) ppm. <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.2, 85.3, 98.1, 121.4, 127.6, 128.4, 128.5, 128.9, 129.9, 130.5, 132.4, 137.8, 139.0, 141.1, 158.3 ppm. IR (KBr): ν̄ = 2212, 1518, 1485, 1441, 1333, 1288, 1262, 1232, 1171, 1120, 1050, 1025, 958, 908, 758, 688, 666, 602 cm<sup>-1</sup>. ESI-MS: *m/z* = 276 [M]<sup>+</sup>. HRMS for C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>S Calculated [MH] 277.0799; Found *m/z* = 277.0801.

### ۳-۱۸ تهیه ۳-یدو-۲-فنیل تی انو [۲،۳-*b*] کینوکسالیین (۸۶)

ابتدا ۲-متیل تیو-۳-فنیل اتینیل) کینوکسالیین (۵۵ mg، ۰/۲ mmol) در دی کلرو متان (۳ mL) کاملاً حل شد. سپس آیدین مونوکلراید (۰/۴ mmol، ۰/۰۲ mL) اضافه گردید و مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت همزده شد. بعد از گذشت ۱ ساعت رسوب آجری رنگ تشکیل شد. پیشرفت واکنش با TLC کنترل شد. بعد از کامل شدن واکنش حلال تبخیر شد. به باقیمانده اتانول سرد (۲ mL) اضافه گردید و رسوب حاصل صاف شد. فرآورده خالص به صورت رسوب نارنجی رنگ با بازده ۷۵٪ (۰/۱۵ mmol)، (۵۸ mg) به دست آمد.

Mp 174-176 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.55-7.63 (m, 3 H, 6,7-*H*), 7.84-7.91 (m, 4 H, 2,3,5-*H*), 8.22-8.27 (m, 1 H, 1-*H*), 8.37-8.42 (m, 1 H, 4-*H*) ppm. <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 80.1, 128.2, 128.9, 129.6, 129.73, 129.77, 130.0, 130.3, 134.0, 141.0, 141.9, 149.7, 150.9, 154.5 ppm. IR (KBr): ν̄ = 1549, 1515, 1478, 1440, 1327, 1286, 1240, 1214, 1183, 1129, 1091, 1029, 914, 789, 759, 732, 691, 669, 598, 436 cm<sup>-1</sup>. ESI-MS: *m/z* = 388 [M]<sup>+</sup>. HRMS for C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>SI Calculated [MH] 388.9609; Found *m/z* = 388.9612.

### ۱۹-۳ تهیه ۲-فنیل-۳-(فنیل اتینیل) فورو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین (۸۷a)

طبق روش عمومی، ۳-یدو-۲-فنیل فورو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین (۰/۳ mmol، ۱۱۲ mg)، Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (۳/۵ mol%، ۷/۲ mg)، CuI (۷ mol%، ۴ mg) Et<sub>3</sub>N (۰/۵ mL) و فنیل استیلین (۰/۶ mmol، ۰/۰۸ mL) در DMF (۲ mL) تحت جو آرگون به مدت ۷ ساعت همزده شد. فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۹) و سپس شستشو با استونیتریل (۲ mL) به صورت رسوب فسفری رنگ با بهره‌ی ۹۵٪ (۰/۲۸ mmol، ۹۸ mg) به دست آمد.

Mp 210-211 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.45-7.48 (m, 3 H, 6,7-*H*), 7.59-7.65 (m, 3 H, 9,10-*H*), 7.74-7.77 (m, 2 H, 5-*H*), 7.80-7.84 (m, 2 H, 2,3-*H*), 8.16-8.19 (m, 1 H, 1-*H*), 8.35-8.38 (m, 1 H, 4-*H*), 8.57-8.59 (m, 2 H, 8-*H*) ppm. <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 78.6, 99.2, 99.4, 122.7, 127.3, 128.5, 128.64, 128.69, 128.7, 129.04, 129.07, 129.2, 129.3, 131.6, 131.9, 139.3, 142.4, 143.8, 153.1, 163.2 ppm. IR (KBr): ν̄ = 3447, 3061, 2962, 1555, 1481, 1407, 1306, 1259, 1216, 1180, 1100, 1083, 1067, 1022, 866, 802, 755, 686 cm<sup>-1</sup>. ESI-MS: *m/z* = 346 [M]<sup>+</sup>. HRMS for C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O Calculated [MH] 347.1184; Found *m/z* = 347.1188.

### ۲۰-۳ تهیه ۳-(هگز-۱-این-۱-ایل)-۲-فنیل فورو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین (۸۷b)

طبق روش عمومی، ۳-یدو-۲-فنیل فورو[۲،۳-*b*]کینوکسالیین (۰/۲ mmol، ۷۸ mg)، Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (۳/۵ mol%، ۵ mg)، CuI (۷ mol%، ۲۶ mg)، Et<sub>3</sub>N (۰/۵ mL) و هگز-۱-این (۰/۴ mmol، ۰/۰۵ mL) در DMF (۲ mL) تحت جو آرگون به مدت ۱۲ ساعت همزده شد. فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۱۱) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۸۹٪ (۰/۱۷ mmol، ۵۸ mg) به دست آمد.

Mp 129-130 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.05 (t, *J* = 7.4 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.61-1.66 (m, 2 H, 7-*H*), 1.78-1.82 (m, 2 H, 6-*H*), 2.73 (t, *J* = 7 Hz, 2 H, 5-*H*), 7.57-7.62 (m, 3 H, 10,11-*H*), 7.79-7.84 (m, 2 H, 2,3-*H*), 8.14-8.17 (m, 1 H, 1-*H*), 8.34-8.37 (m, 1 H, 4-H

*H*), 8.53-8.55 (m, 2 H, 9-*H*) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.7, 20.0, 22.1, 30.6, 69.7, 99.9, 101.4, 127.0, 128.4, 128.6, 128.8, 129.21, 129.26, 129.5, 131.3, 139.2, 142.3, 144.3, 153.1, 162.8$  ppm. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3426, 2954, 2925, 1486, 1464, 1444, 1408, 1383, 1314, 1186, 1130, 1057, 1026, 958, 766, 743, 683, 656$   $\text{cm}^{-1}$ . ESI-MS:  $m/z = 326$   $[\text{M}]^+$ . HRMS for  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}$  Calculated  $[\text{MH}]$  327.1497; Found  $m/z = 327.1491$ .

۲۱-۳ تهیه ۳- (۲-فنیل فورو [b-۳,۲] کینوکسالیلین-۳-ایل) - پروپ-۲-این-اول

(۸۷c)

طبق روش عمومی، ۳-یدو-۲-فنیل فورو [b-۳,۲] کینوکسالیلین (۰/۱۷ mmol، ۶۵ mg)،  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (۰/۴ mmol)،  $\text{Et}_3\text{N}$  (۲۳ mg، ۷ mol%) و پروپ-۲-این-۱-اول (۰/۵ mL) در DMF (۲ mL) تحت جو آرگون به مدت ۸ ساعت همزده شد. فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۳:۶) و سپس تبلور مجدد در متانول (۲ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۹۴٪ (۰/۱۶ mmol، ۴۸ mg) به دست آمد.

Mp 226-227 °C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.56$  (d,  $J = 6$  Hz, 2 H, - $\text{CH}_2$ ), 5.65 (t,  $J = 6$  Hz, 1 H, -OH), 7.66-7.73 (m, 3 H, 7,8-*H*), 7.86-7.91 (m, 2 H, 2,3-*H*), 8.11-8.16 (m, 1 H, 1-*H*), 8.25-8.29 (m, 1 H, 4-*H*), 8.43-8.46 (m, 2 H, 6-*H*) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 50.3, 73.5, 98.9, 100.6, 127.1, 128.4, 128.8, 129.2, 129.3, 129.9, 130.1, 132.5, 139.1, 142.1, 144.2, 153.2, 163.0$  ppm. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3315, 1627, 1599, 1556, 1470, 1445, 1408, 1319, 1186, 1161, 1130, 1095, 1062, 1030, 924, 902, 765, 679, 606$   $\text{cm}^{-1}$ . ESI-MS:  $m/z = 300$   $[\text{M}]^+$ . HRMS for  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$  Calculated  $[\text{MH}]$  301.0977; Found  $m/z = 301.0973$ .

۲۲-۳ تهیه ۲-فنیل-۳- (فنیل اتینیل) تی انو [b-۳,۲] کینوکسالیلین (۸۷d)

طبق روش عمومی، ۳-یدو-۲-فنیل تی انو [b-۳,۲] کینوکسالیلین (۰/۱۵ mmol، ۵۸ mg)،  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (۳/۵ mg، ۳/۵ mol%)،  $\text{CuI}$  (۱/۹ mg، ۷ mol%) و  $\text{Et}_3\text{N}$  (۰/۵ mL) و فنیل استیلین (۰/۳ mmol، ۰/۰۳ mL) در DMF (۲ mL) تحت جو آرگون به مدت ۸ ساعت همزده شد. فرآورده

خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۱۰) و سپس شستشو با اتانول (۲ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره ۹۲/۵٪ (۰/۱۳ mmol، ۵۰ mg) به دست آمد.

Mp 170-171 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.41-7.47 (m, 3 H, 6,7-*H*), 7.54-7.63 (m, 3 H, 9,10-*H*), 7.70-7.73 (m, 2 H, 5-*H*), 7.83-7.88 (m, 2 H, 2,3-*H*), 8.19-8.22 (m, 1 H, 1-*H*), 8.24-8.27 (m, 2 H, 8-*H*), 8.38-8.40 (m, 1 H, 4-*H*) ppm. <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 82.6, 96.6, 112.4, 123.0, 128.4, 128.7, 128.8, 128.9, 129.5, 129.8, 129.9, 130.5, 131.9, 133.3, 140.8, 141.5, 150.9, 153.1, 154.5 ppm. IR (KBr): ν̄ = 3057, 1550, 1480, 1440, 1389, 13.62, 1260, 1210, 1137, 1102, 1076, 1027, 943, 915, 803, 768, 689 cm<sup>-1</sup>. ESI-MS: *m/z* = 362 [M]<sup>+</sup>. HRMS for C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>S Calculated [MH] 363.0956; Found *m/z* = 363.0953.

### ۲۳-۳ تهیه ۳-(هگز-۱-این-۱-ایل)-۲-فنیل تی انو [b-۳،۲] کینوکسالیین (۸۷e)

طبق روش عمومی، ۳-یدو-۲-فنیل تی انو [b-۳،۲] کینوکسالیین (۰/۲ mmol، ۷۷ mg)، Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>، (۴/۸ mg، ۳/۵ mol%)، CuI، (۲/۶ mg، ۷ mol%)، Et<sub>3</sub>N (۱ mL) و هگز-۱-این (۰/۴ mmol، ۰/۴ mL) در (۲ mL) DMF تحت جو آرگون به مدت ۱۲ ساعت هم زده شد. فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۱۲) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره ۸۸٪ (۰/۱۷ mmol، ۶۰ mg) به دست آمد.

Mp 95-97 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.02 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H, -CH<sub>3</sub>), 1.55-1.62 (m, 2 H, 7-*H*), 1.71-1.78 (m, 2 H, 6-*H*), 2.69 (t, *J* = 7 Hz, 2 H, 5-*H*), 7.51-7.59 (m, 3 H, 10,11-*H*), 7.79-7.86 (m, 2 H, 2,3-*H*), 8.17-8.22 (m, 3 H, 9,1-*H*), 8.36-8.39 (m, 1 H, 4-*H*) ppm. <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.7, 19.9, 22.1, 30.5, 73.6, 98.7, 113.0, 128.3, 128.6, 128.8, 129.3, 129.6, 129.8, 130.3, 133.3, 140.7, 141.4, 151.3, 152.0, 154.6 ppm. IR (KBr): ν̄ = 3059, 2957, 2922, 2861, 1482, 1463, 1385, 1361, 1324, 1259, 1159, 1109, 1024, 917, 802, 760, 686 cm<sup>-1</sup>. ESI-MS: *m/z* = 342 [M]<sup>+</sup>. HRMS for C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>S Calculated [MH] 343.1269; Found *m/z* = 343.1269.

۳-۲۴ تهیه ۳-۲-فنیل تی انو [b-۳،۲] کینوکسالیین (۳-ایل) - پروپ-۲-این-۱-

### اول (۸۷f)

طبق روش عمومی، ۳-یدو-۲-فنیل تی انو [b-۳،۲] کینوکسالیین (۰/۱۷ mmol، ۶۵ mg)، Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>، (۰/۴ mmol، ۳/۵ mol%) CuI، (۵ mg، ۷ mol%) Et<sub>3</sub>N و (۰/۵ mL) و پروپ-۲-این-۱-ال (۰/۴ mmol، ۰/۰۲ mL) در DMF (۳ mL) تحت جو آرگون به مدت ۱۰ ساعت هم زده شد. فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۳:۶) و سپس تبلور مجدد در متانول (۲ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره ۹۲٪ (۰/۱۸ mmol، ۵۸ mg) به دست آمد.

Mp 199-200 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.34 (br. s, 1 H, - OH), 4.72 (s, 2 H, - CH<sub>2</sub>), 7.51-7.57 (m, 3 H, 7,8-*H*), 7.80-7.84 (m, 2 H, 2,3-*H*), 8.09-8.12 (m, 2 H, 6-*H*), 8.14-8.18 (m, 1 H, 1-*H*), 8.32-8.34 (m, 1 H, 4-*H*) ppm. <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 51.9, 72.9, 128.5, 128.6, 129.0, 129.2, 129.9, 130.8, 132.8, 140.8, 150.7, 154.2, 154.5 ppm. IR (KBr): ν̃ = 3405, 2921, 1638, 1596, 1481, 1441, 1389, 1356, 1243, 1160, 1114, 1064, 1012, 959, 908, 757, 736, 681. ESI-MS: *m/z* = 316 [M]<sup>+</sup>. HRMS for C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O S Calculated [MH] 317.0749; Found *m/z* = 317.0748.

۳-۲۵ تهیه ۳،۲-دی فنیل فورو [b-۳،۲] کینوکسالیین (۸۸)

به محلولی از ترکیب ۳-یدو-۲-فنیل فورو [b-۳،۲] کینوکسالیین (۰/۱۷ mmol، ۶۵ mg) در DMF (۶۵ mL) Pd(OAc)<sub>2</sub> (۴ mg، ۵ mol%) و K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (۵۸ mg، ۰/۳۶ mmol) اضافه شد. مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه تحت جو آرگون هم زده شد. فنیل بورونیک اسید (۳۲ mg، ۰/۲۶ mmol) اضافه شد و مخلوط واکنش به مدت ۸ ساعت در دمای ۸۰ °C هم زده شد. بعد از کامل شدن واکنش (TLC) حلال تبخیر شد و باقیمانده با آب شستشو داده شد. فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۱۰) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره ۹۲٪ (۰/۱۵ mmol، ۵۰ mg) به دست آمد.



Mp 210-212 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.41-7.59 (m, 6 H, 9,10,6,7-*H*), 7.73-7.80 (m, 4 H, 2,3,5-*H*), 7.87-7.91 (m, 2 H, 8-*H*), 8.15-8.20 (m, 1 H, 1-*H*), 8.23-8.27 (m, 1 H, 4-*H*) ppm. <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 116.5, 128.1, 128.6, 128.8, 128.9, 129.13, 129.15, 129.2, 129.8, 129.9, 130.7, 139.0, 142.4, 144.3, 153.6, 158 ppm. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2962, 2931, 1742, 1466, 1445, 1403, 1308, 1284, 1261, 1179, 1152, 1096, 863, 799, 757, 694 cm<sup>-1</sup>. ESI-MS:  $m/z$  = 321 [M]<sup>+</sup>. HRMS for C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O Calculated [MH] 323.1184; Found  $m/z$  = 323.1183.

### ۲۶-۳ تهیه ۳،۲-دی فنیل تی انو [b-۳،۲] کینوکسالین (۸۹)

به محلولی از ترکیب ۳-یدو-۲-فنیل تی انو [b-۳،۲] کینوکسالین (۶۵ mg، ۰/۱۷ mmol) در DMF (۶۵ mL) (۲)، Pd(OAc)<sub>2</sub> (۵ mol%) (۴ mg) و K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (۰/۳۶ mmol) (۵۸ mg) اضافه شد. مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه تحت جو آرگون همزده شد. سپس فنیل بورونیک اسید (۰/۲۶ mmol) (۳۲ mg) اضافه شد و واکنش به مدت ۸ ساعت در دمای ۸۰ °C همزده شد. بعد از کامل شدن واکنش (TLC) حلال تبخیر و باقیمانده با آب شستشو داده شد. فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۱۲) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۸۹٪ (۵۱ mg، ۰/۱۵ mmol) به دست آمد.

Mp 214-216 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.36-7.42 (m, 3 H, 6,7-*H*), 7.44-7.50 (m, 5 H, 5,9,10-*H*), 7.56-7.59 (m, 2 H, 8-*H*), 7.76-7.84 (m, 2 H, 2,3-*H*), 8.19-8.24 (m, 2 H, 1,4-*H*) ppm. <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 128.0, 128.3, 128.5, 128.7, 128.9, 129.3, 129.4, 129.7, 129.9, 130.5, 130.9, 133.1, 133.7, 140.3, 141.4, 147.3, 150.7, 156.1 ppm. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3054, 1479, 1440, 1385, 1356, 1261, 1240, 1178, 1124, 1091, 1071, 1027, 864, 802, 760, 693, 643 cm<sup>-1</sup>. ESI-MS:  $m/z$  = 337 [M]<sup>+</sup>. HRMS for C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>S Calculated [MH] 339.0956; Found  $m/z$  = 339.0958.

### ۲۷-۳ تهیه E-اتیل-۳-(۲-فنیل فورو[۲،۳-b]کینوکسالیین-۳-ایل)اکریلات

(۹۰)

به محلولی از ترکیب ۳-یدو-۲-فنیل فورو[۲،۳-b]کینوکسالیین (۵۵ mg، ۰/۱۵ mmol) در DMF (۵ mL) ، (۵، Pd(OAc)<sub>2</sub> (۳ mol%)، (۲/۱ mg، ۰/۶ mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> و اتیل اکریلات (۰/۶ mmol) ، (۰/۰۷ mL) اضافه شد. مخلوط به مدت ۱۰ ساعت تحت جو آرگون در دمای ۸۰ °C همزده شد. بعد از کامل شدن واکنش حلال تبخیر شد و باقیمانده با آب شستشو داده شد. فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۱۲) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره ۰/۸۶٪ (۴۵ mg، ۰/۱۳ mmol) به دست آمد.

Mp 180-181 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.43 (t, J = 7 Hz, 3 H, -CH<sub>3</sub>), 4.37 (q, J = 7.2 Hz, 2 H, -CH<sub>2</sub>), 7.63-7.67 (m, 3 H, 8,9-H), 7.81-7.85 (m, 2 H, 2,3-H), 7.88 (d, J = 15.6 Hz, 1 H, 6-H), 8-8.02 (m, 2 H, 7-H), 8.08 (d, J = 15.6 Hz, 1 H, 5-H), 8.16-8.19 (m, 1 H, 1-H), 8.34-8.36 (m, 1 H, 4-H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.4, 60.7, 111.7, 123.6, 128.53, 128.58, 128.6, 129, 129.3, 129.4, 129.5, 131.6, 132.1, 138.9, 142.2, 142.7, 153.5, 163.1, 167.4 ppm. IR (KBr): ν̄ = 2964, 1743, 1699, 1632, 1416, 1310, 1266, 1219, 1199, 1172, 1128, 1096, 1059, 801, 771, 753, 689 cm<sup>-1</sup>. ESI-MS: m/z = 344 [M]<sup>+</sup>. HRMS for C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Calculated [MH] 345.1239; Found m/z = 345.1246.

### ۲۸-۳ روش عمومی تهیه آلکین‌های میانی

CuI (۹ mg، ۰/۰۵ mmol) و Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (۷ mg، ۰/۰۱ mmol) به حلال Et<sub>3</sub>N (۵ mL) تحت جو آرگون اضافه شد. ابتدا آریل یدید (۳/۲۵ mmol) و سپس ترکیب استیلنی (۲/۵ mmol) به مخلوط واکنش اضافه شد. واکنش به مدت یک شب در دمای اتاق همزده شد. بعد از کامل شدن واکنش، *n*-هگزان (۱۰ mL) و آب (۵ mL) به مخلوط واکنش اضافه شد و فاز آلی و آبی جدا گردید. حلال فاز آلی (*n*-هگزان) تبخیر شد. باقیمانده در حلال اتانول یا متانول متبلور گردید و فرآورده خالص با بهره‌ی بالا به دست آمد.

### ۲۹-۳ تهیه ۱-نیترو-۴-(فنیل اتینیل)بنزن (۹۵a)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص بعد از تبخیر حلال فاز آلی (*n*-هگزان) و تبلور مجدد در متانول (۳ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۹۴٪ به دست آمد.

Mp 124-126 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.42-7.44 (m, 3H, 4,5-*H*), 7.57-7.61 (m, 2H, 3-*H*), 7.70 (dt, *J* = 8.8 Hz, *J* = 2.2 Hz, 2H, 2-*H*), 8.25 (dt, *J* = 9.2 Hz, *J* = 2.1 Hz, 2H, 1-*H*) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 87.5, 94.7, 122.1, 123.6, 128.5, 129.3, 130.2, 131.8, 132.3, 146.9 ppm. IR (KBr): ν 2213, 1591, 1512, 1345, 1175, 857, 764, 688.

### ۳۰-۳ تهیه ۲-کلرو-۴-نیترو-۱-(فنیل اتینیل)بنزن (۹۵b)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص بعد از تبخیر حلال فاز آلی (*n*-هگزان) و تبلور مجدد در متانول (۳ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۹۲٪ به دست آمد.

Mp 80-81 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.41-7.48 (m, 3H, 5,6-*H*), 7.62-7.65 (m, 2H, 4-*H*), 7.74 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, 3-*H*), 8.15 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 2.4 Hz, 1H, 2-*H*), 8.35 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, 1-*H*) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 84.9, 100.1, 121.5, 121.8, 124.5, 128.6, 129.7, 129.9, 132.0, 133.4, 136.8, 147.0 ppm. IR (KBr): ν 2209, 1577, 1514, 1346, 1157, 893, 835, 757, 740 cm<sup>-1</sup>.

### ۳۱-۳ تهیه ۱-کلرو-۴-(فنیل اتینیل)بنزن (۹۵c)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص بعد از تبخیر حلال فاز آلی (*n*-هگزان) و تبلور مجدد در متانول (۳ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۹۰٪ به دست آمد.

Mp 67-69 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.34-7.42 (m, 5H, 1,4,5-*H*), 7.50 (dt, *J* = 8.8 Hz, *J* = 2.2 Hz, 2H, 2-*H*), 7.54-7.59 (m, 2H, 3-*H*) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 88.2, 90.3, 121.8, 122.9, 128.4, 128.5, 128.7, 131.6, 132.8, 134.2 ppm. IR (KBr): ν 1588, 1494, 1438, 1396, 1088, 1008, 828, 752, 729, 685, 510 cm<sup>-1</sup>.

### ۳-۳۲ تهیه ۲،۱-دی فنیل اتین (۹۵d)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص بعد از تبخیر حلال فاز آلی (*n*-هگزان) و تبلور مجدد در متانول (۳ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۹۰٪ به دست آمد.

Mp 52-53 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.35-7.42 (m, 3H, 2,3-*H*), 7.55-7.61 (m, 2H, 1-*H*) ppm; IR (KBr): ν 3060, 3019, 2924, 1597, 1569, 1492, 1439, 913, 753, 686 cm<sup>-1</sup>.

### ۳-۳۳ تهیه ۱-متوکسی-۴-فنیل اتینیل بنزن (۹۵e)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص بعد از تبخیر حلال فاز آلی (*n*-هگزان) و تبلور مجدد در متانول (۳ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۸۸٪ به دست آمد.

Mp 45-46 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.91 (dt, *J* = 8.8 Hz, *J* = 2.5 Hz, 2H, 2-*H*), 7.34-7.39 (m, 3H, 5,6-*H*), 7.49-7.55 (m, 4H, 3,4-*H*) ppm; IR (KBr): ν 3056, 2992, 2958, 2934, 2835, 2215, 1597, 1568, 1508, 1461, 1440, 1287, 1245, 1027, 833, 754, 691 cm<sup>-1</sup>.

### ۳-۳۴ تهیه ۱-متیل-۴-فنیل اتینیل بنزن (۹۵f)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص بعد از تبخیر حلال فاز آلی (*n*-هگزان) و تبلور مجدد در متانول (۳ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۹۲٪ به دست آمد.

Mp 62-63 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.20 (d, *J* = 8 Hz, 2H, 2-*H*), 7.33-7.41 (m, 3H, 5,6-*H*), 7.47 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, 3-*H*), 7.57 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 2 Hz, 2H, 4-*H*) ppm; IR (KBr): ν 3078, 3049, 3028, 2917, 2858, 2212, 1590, 1568, 1506, 1482, 1408, 816, 754, 688, 513 cm<sup>-1</sup>.

### ۳-۳۵ تهیه ۱-فنیل اتینیل (فنیل) اتانول (۹۵g)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص بعد از تبخیر حلال فاز آلی (*n*-هگزان) و تبلور مجدد در متانول (۳ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۹۰٪ به دست آمد.

Mp 96-97 °C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.64 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.38-7.42 (m, 3H, 5,6-*H*), 7.56-7.61 (m, 2H, 4-*H*), 7.64 (dt,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 2H, 3-*H*), 7.97 (dt,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 2H, 2-*H*) ppm; IR (KBr):  $\nu$  3073, 2997, 2961, 2918, 2216, 1770, 1597, 1551, 1484, 1436, 1359, 1306, 1262, 855, 758, 689, 638  $\text{cm}^{-1}$ .

### ۳-۳۶ تهیه ۱-نیترو-۴-(پنت-۱-این-۱-ایل)بنزن (۹۵h)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص بعد از تبخیر حلال فاز آلی (*n*-هگزان) به صورت مایع زرد رنگ با بهره‌ی ۹۵٪ به دست آمد.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.07 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.67 (sextet,  $J = 7.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.44 (t,  $J = 7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.52 (dt,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 2H, 2-*H*), 8.16 (dt,  $J = 8.8$  Hz,  $J = 2.2$  Hz, 2H, 1-*H*) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.5, 21.5, 21.9, 79.4, 96.6, 123.4, 131.2, 132.2, 146.5 ppm.

### ۳-۳۷ تهیه ۱-(هگز-۱-این-۱-ایل)-۴-نیتروبنزن (۹۵i)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص بعد از تبخیر حلال فاز آلی (*n*-هگزان) و تبلور مجدد در متانول (۳ mL) به صورت مایع زرد رنگ با بهره‌ی ۹۴٪ به دست آمد.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.97 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.45-1.53 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.59-1.66 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.47 (t,  $J = 7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.52 (dt,  $J = 8.8$ ,  $J = 2$  Hz, 2H, 2-*H*), 8.16 (dt,  $J = 9.2$  Hz,  $J = 2$  Hz, 2H, 1-*H*) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.6, 19.2, 22.0, 30.4, 79.2, 96.7, 123.4, 131.2, 132.2, 146.5 ppm.

### ۳-۳۸ تهیه ۴،۱-دی فنیل بوت-۳،۱-دی این (۹۵j)

طبق روش عمومی سنتز شد با این تفاوت که از آرپیل یدید استفاده نشد و فقط فنیل استیلن به مخلوط واکنش اضافه گردید. فرآورده خالص بعد از تبخیر حلال فاز آلی (*n*-هگزان) و تبلور مجدد در متانول (۳ mL) به صورت رسوب بی‌رنگ با بهره‌ی ۹۰٪ به دست آمد.

Mp 80-81 °C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.35-7.43 (m, 3H, 2,3-*H*), 7.55-7.58 (m, 2H, 1-*H*) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  73.9, 81.5, 121.8, 128.4, 129.2,

132.5 ppm. IR (KBr):  $\nu$  3078, 3047, 2923, 2146, 1567, 1481, 1436, 912, 753, 683  $\text{cm}^{-1}$ .

### ۳۹-۳ روش عمومی تهیه ترکیبات پیرولو[*b*-۳,۲]کینوکسالیین (۹۶a-۱)

۲-کلروکینوکسالیین-۳-آمین (۰/۵ mmol) تحت جو آرگون به حلال DMSO اضافه شد. سپس  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (۵ mol%)، افزودنی (۱/۵ mmol) و آلکین میانی (۰/۶ mmol) به مخلوط واکنش اضافه شد. بعد از ۵ دقیقه باز پتاسیم ترشیوبوتوکسید (۱ mmol، ۱۱۲ mg) اضافه شده و واکنش به مدت ۱۶ ساعت در دمای  $100^\circ\text{C}$  همزده شد. بعد از کامل شدن واکنش (TLC) حلال تبخیر شد و باقیمانده با آب شستشو داده شد. فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات و سپس شستشو با حلال‌های اتانول یا متانول با بهره‌ی خوب به دست آمد.

### ۴۰-۳ تهیه ۱-بنزیل-۳-(۴-نیتروفنیل)-۲-فنیل-*H*-۱-پیرولو[*b*-۳,۲]کینوکسالیین

#### کینوکسالیین (۹۶a)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۱۸) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت بلورهای زرد رنگ با بهره‌ی ۸۸٪ (۰/۴۳ mmol، ۲۰۰ mg) به دست آمد.

Mp 178-180  $^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.59 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.99 (dd,  $J$  = 7.2 Hz,  $J$  = 2 Hz, 2H, 10-*H*), 7.19-7.23 (m, 3H, 11,12-*H*), 7.32 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 2H, 7-*H*), 7.49 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2H, 8-*H*), 7.57 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 1H, 9-*H*), 7.76-7.79 (m, 2H, 2,3-*H*), 7.90 (dt,  $J$  = 9.2 Hz,  $J$  = 2.2 Hz, 2H, 5-*H*), 8.18 (dt,  $J$  = 8.8 Hz,  $J$  = 2.1 Hz, 2H, 6-*H*), 8.20-8.35 (m, 2H, 1,4-*H*) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 46.0, 110.6, 123.5, 127.1, 127.3, 127.6, 128.2, 128.5, 129.2, 129.5, 130.1, 130.22, 130.29, 137.2, 139.7, 139.8, 140.8, 141.4, 142.6, 145.5, 149.2 ppm; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3061, 3031, 2927, 1593, 1550, 1509, 1477, 1436, 1336, 1243, 1105, 850, 753, 696, 654  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS for  $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_2$  Calculated [MH] 457.1665; Found  $m/z$  = 457.1671.

۴۱-۳ تهیه ۳-(۴-نیتروفنیل)-۲-فنیل-۱-پروپیل-H۱-پیرولو[۲،۳-b]

### کینوکسالین (۹۶b)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۱۲) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۸۲٪ (۰/۴ mmol، ۱۶۷ mg) به دست آمد.

Mp 182-184 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.84 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, 12-*H*), 1.73-1.82 (m, 2H, 11-*H*), 4.34 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, 10-*H*), 7.49-7.51 (m, 2H, 7-*H*), 7.58-7.63 (m, 3H, 8,9-*H*), 7.72-7.78 (m, 2H, 2,3-*H*), 7.87 (dt, *J* = 9.2 Hz, *J* = 2.2 Hz, 2H, 5-*H*), 8.17 (dt, *J* = 8.8 Hz, *J* = 2 Hz, 2H, 6-*H*), 8.16-8.32 (m, 2H, 1,4-*H*) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.2, 23.0, 44.3, 109.9, 123.5, 126.9, 128.0, 128.4, 129.4, 129.5, 130.0, 130.1, 130.4, 139.6, 139.9, 140.8, 141.2, 142.4, 145.4, 149.2 ppm; IR (KBr): ν̃ = 1593, 1556, 1538, 1504, 1476, 1431, 1407, 1334, 1086, 1069, 847, 787, 765, 746, 692 cm<sup>-1</sup>. HRMS for C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> Calculated [MH] 409.1665; Found *m/z* = 409.1666.

۴۲-۳ تهیه ۳-(۲-کلرو-۴-نیتروفنیل)-۲-فنیل-۱-پروپیل-H۱-پیرولو[۲،۳-b]

### [b] کینوکسالین (۹۶c)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۱۲) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۸۵٪ (۰/۴۲ mmol) به دست آمد.

Mp 92-94 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.84 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.82 (m, *J* = 7.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.46 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.38-7.41 (m, 2H, 8-*H*), 7.46-7.51 (m, 3H, 9,10-*H*), 7.59 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, 7-*H*), 7.68-7.77 (m, 2H, 2,3-*H*), 8.12 (dd, *J* = 8.6 Hz, *J* = 2.2 Hz, 1H, 6-*H*), 8.20-8.23 (m, 2H, 1,4-*H*), 8.34 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, 5-*H*) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.2, 22.9, 44.6, 109.4, 121.5, 125.2, 126.9, 127.9, 128.4, 128.9, 129.3, 129.7, 129.8, 130.1, 134.1,

136.1, 139.2, 139.6, 140.9, 141.2, 142.5, 147.3, 149.5 ppm; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1588, 1519, 1470, 1428, 1406, 1384, 1343, 1207, 1118, 758, 730, 700 \text{ cm}^{-1}$ . HRMS for  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}$  Calculated [MH] 443.1275; Found  $m/z = 443.1269$ .

۳-۴۳ تهیه ۱-بوتیل-(۲-کلرو-۴-نیتروفنیل)-۲-فنیل-*H*۱-پیرولو[۲,۳-*b*]

### کینوکسالین (۹۶d)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۲۲) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت روغن نارنجی رنگ با بهره‌ی ۰.۸۰٪ (mmol) ۰/۳۹، ۱۸۲ mg) به دست آمد.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.84$  (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H, 14-*H*), 1.20-1.32 (m, 2H, 13-*H*), 1.72-1.79 (m, 2H, 12-*H*), 4.49 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H, 11-*H*), 7.38-7.41 (m, 2H, 8-*H*), 7.45-7.51 (m, 3H, 9,10-*H*), 7.60 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H, 7-*H*), 7.68-7.77 (m, 2H, 2,3-*H*), 8.13 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 2.4$  Hz, 1H, 6-*H*), 8.20-8.23 (m, 2H, 1,4-*H*), 8.34 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H, 5-*H*) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.6, 19.8, 31.7, 42.8, 109.4, 121.4, 125.2, 126.9, 127.9, 128.4, 128.9, 129.3, 129.7, 129.8, 130.1, 134.1, 136.1, 139.2, 139.6, 140.9, 141.2, 142.5, 147.3, 149.5$  ppm; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3061, 2957, 2929, 2868, 1665, 1584, 1519, 1471, 1429, 1382, 1343, 1117, 757, 728, 700 \text{ cm}^{-1}$ . HRMS for  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}$  Calculated [MH] 457.1431; Found  $m/z = 457.1431$ .

۳-۴۴ تهیه ۱-بنزیل-۳-(۴-کلروفنیل)-۲-فنیل-*H*۱-پیرولو[۲,۳-*b*]

### کینوکسالین (۹۶e)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص (مخلوط دو ایزومر) با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۲۰) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت رسوب نارنجی رنگ با بهره‌ی ۰.۷۰٪ (۱۵۵ mg، ۰/۳۴ mmol) به دست آمد.

Mp 186-188 °C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.57$  (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.98-7.01 (m, 2H, 10-*H*), 7.20-7.64 (m, 12H, Ar-*H*), 7.71-7.75 (m, 2H, 2,3-*H*), 8.18-8.34 (m,



2H, 1,4-*H*) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 45.8, 45.9, 111.7, 113.4, 126.5, 126.64, 126.68, 127.1, 127.2, 127.4, 127.5, 127.8, 127.9, 128.3, 128.40, 128.47, 128.5, 128.9, 129.1, 129.2, 129.5, 129.6, 129.7, 130.4, 130.7, 130.8, 131.8, 131.9, 132.0, 135.6, 137.5, 139.70, 139.76, 141.2, 141.3, 141.4, 142.7, 142.8, 146.0, 147.6$  ppm; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3057, 2962, 1600, 1559, 1498, 1477, 1440, 1402, 1339, 1089, 1018, 802, 759, 699 \text{ cm}^{-1}$ . HRMS for  $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{Cl}$  Calculated [MH] 446.1424; Found  $m/z = 446.1418$ .

۴۵-۳ تهیه ۳-(۴-کلروفنیل)-۲-فنیل-۱-پروپیل-*H*۱-پیرولو[۲,۳-*b*]

### کینوکسالین (۹۶f)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۱۸) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۶۵٪ (mmol) ۰/۳۲، ۱۲۸ mg به دست آمد.

Mp 162-164 °C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.83$  (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.71-1.77 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.33 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.24-7.32 (m, 2H, 8-*H*), 7.34-7.39 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H, 9-*H*), 7.43-7.63 (m, 6H, 5,6,7-*H*), 7.67-7.75 (m, 2H, 2,3-*H*), 8.16-8.30 (m, 2H, 1,4-*H*) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.2, 23.0, 44.1, 112.9, 126.43, 126.44, 127.7, 128.2, 128.3, 128.4, 129.3, 129.5, 129.6, 129.7, 130.2, 130.8, 131.7, 132.0, 135.6, 139.6, 141.2, 141.4, 142.6, 145.9$  ppm; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3057, 2962, 2930, 2872, 1601, 1567, 1544, 1502, 1479, 1448, 1434, 1406, 1350, 1093, 1014, 828, 755, 696, 651, 606 \text{ cm}^{-1}$ . HRMS for  $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{Cl}$  Calculated [MH] 398.1424; Found  $m/z = 398.1430$ .

۳-۴۶ تهیه ۱- (۴-۲-فنیل-*H*۱-پیرولو[۲,۳-*b*]کینوکسالیین-۳-ایل)

### فنیل) اتانون (۹۶g)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۶) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۰.۸۰٪ (mmol) ۰/۳۹، ۱۴۴ mg به دست آمد.

Mp 246-248 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.37-7.42 (m, 4H, 8,9,10-*H*), 7.59-7.62 (m, 2H, 7-*H*), 7.73 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, 5-*H*), 7.79-7.81 (m, 2H, 2,3-*H*), 8.06 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, 6-*H*), 8.16-8.24 (m, 2H, 1,4-*H*) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 30.4, 88.8, 92.5, 101.4, 122.7, 126.0, 126.3, 127.9, 128.50, 128.54, 128.7, 128.81, 128.86, 128.89, 131.7, 132.3, 138.9, 142.4, 144.4, 163.1, ppm; IR (KBr): ν̃ = 1640, 1614, 1562, 1504, 1383, 1309, 1260, 1095, 1021, 809, 752, 685 cm<sup>-1</sup>. HRMS for C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>O Calculated [MH] 364.1450; Found *m/z* = 364.1446.

۳-۴۷ تهیه ۱- بنزیل-۲,۳-دی فنیل-*H*۱-پیرولو[۲,۳-*b*]کینوکسالیین (۹۶h)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۱۸) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۰.۷۵٪ (mmol) ۰/۳۷، ۱۵۳ mg به دست آمد.

Mp 190-192 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.58 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.98-7.01 (m, 2H, 11-*H*), 7.19-7.49 (m, 11H, Ar-*H*), 7.65-7.74 (m, 4H, 2,3,8-*H*), 8.18-8.34 (m, 2H, 1,4-*H*) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 45.8, 112.9, 126.3, 126.4, 127.2, 127.3, 127.6, 128.2, 128.3, 128.4, 128.7, 129.4, 129.66, 129.69, 130.6, 130.8, 132.2, 137.7, 139.6, 141.4, 141.6, 142.8, 147.5 ppm; IR (KBr): ν̃ = 3053, 3026, 2962, 1637, 1598, 1573, 1557, 1543, 1497, 1479, 1446, 1402, 1354, 1089, 1026, 800, 790, 755, 695 cm<sup>-1</sup>. HRMS for C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub> Calculated [MH] 412.1814; Found *m/z* = 412.1815.

۴۸-۳ تهیه ۱-بنزیل-۳-(۴-نیتروفنیل)-۲-پروپیل-۱-*H*-پیرولو[۲,۳-*b*]

### کینوکسالین (۹۶i)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۲۰) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۹۲٪ (mmol) ۰/۴۶ (۱۹۴ mg) به دست آمد.

Mp 125-127 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.91 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, 9-*H*), 1.81 (sextet, *J* = 7.6 Hz, 2H, 8-*H*), 2.84 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, 7-*H*), 5.51 (s, 2H, 10-*H*), 6.84 (dd, *J* = 7.8 Hz, *J* = 1.4 Hz, 2H, 11-*H*), 7.14-7.20 (m, 3H, 12,13-*H*), 7.50 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, 5-*H*), 7.70-7.76 (m, 2H, 2,3-*H*), 8.15-8.34 (m, 4H, 1,4,6-*H*) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.1, 23.4, 25.4, 46.0, 114.9, 123.6, 126.6, 126.8, 127.5, 127.9, 128.0, 128.3, 128.6, 129.4, 131.1, 137.4, 137.5, 139.8, 141.0, 142.2, 143.1, 144.7, 148.0 ppm; IR (KBr): ν̃ = 1520, 1344, 759, 731, 699 cm<sup>-1</sup>. HRMS for C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> Calculated [MH] 423.1821; Found *m/z* = 423.1819.

۴۹-۳ تهیه ۱-بنزیل-۳-(۴-نیتروفنیل)-۲,۱-دی پروپیل-۱-*H*-پیرولو[۲,۳-*b*]

### کینوکسالین (۹۶j)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۱۸) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت رسوب نارنجی رنگ با بهره‌ی ۹۰٪ (mmol) ۰/۴۴ (۱۶۸ mg) به دست آمد.

Mp 128-130 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.75 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, 9-*H*), 0.91 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, 12-*H*), 1.64 (sextet, *J* = 7.4 Hz, 2H, 8-*H*), 1.80 (sextet, *J* = 7.5 Hz, 2H, 11-*H*), 2.85 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, 7-*H*), 4.27 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, 10-*H*), 7.67-7.75 (m, 4H, 2,3,5-*H*), 8.14-8.29 (m, 2H, 1,4-*H*), 8.47 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, 6-*H*) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.2, 14.1, 23.0, 23.5, 25.4, 44.2, 114.3, 124.0, 126.4, 127.7, 128.2, 129.3, 130.9, 137.8, 139.7, 140.7, 142.2, 142.9, 144.6, 148.1 ppm; IR (KBr): ν̃ = 3101, 3070, 2958, 2932, 2870, 1599, 1564, 1520, 1452,

1431, 1407, 1369, 1341, 1189, 1121, 1100, 850, 758, 703  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS for  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_2$  Calculated [MH] 375.1821; Found  $m/z=375.1825$ .

۳-۵۰ تهیه ۱-بنزیل-۲-بوتیل-۳-(۴-نیتروفنیل)-H۱-پیرولو[۲،۳-b]

### کینوکسالین (۹۶k)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال  $n$ -هگزان/اتیل استات (۱:۲۴) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت بلورهای زرد رنگ با بهره‌ی ۸۸٪ (mmol) ۰/۴۳، ۱۹۱ mg به دست آمد.

Mp 123-125 °C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.86$  (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.32 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.71-1.79 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.87 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.84 (dd,  $J = 7.8$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 2H, 12- $H$ ), 7.14-7.20 (m, 3H, 13,14- $H$ ), 7.50 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, 5- $H$ ), 7.70-7.76 (m, 2H, 2,3- $H$ ), 8.15-8.34 (m, 4H, 1,4,6- $H$ ) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.9, 22.6, 23.2, 32.4, 46.0, 115.2, 123.7, 126.6, 127.6, 127.9, 128.3, 128.6, 129.4, 131.1, 137.4, 137.5, 139.9, 141.0, 142.2, 143.2, 144.5, 148.0$  ppm; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2954, 2926, 1638, 1615, 1601, 1521, 1448, 1344, 854, 759, 700$   $\text{cm}^{-1}$ . HRMS for  $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_2$  Calculated [MH] 437.1978; Found  $m/z=437.1978$ .

۳-۵۱ تهیه ۲-بوتیل-۱-اتیل-۳-(۴-نیتروفنیل)-H۱-پیرولو[۲،۳-b]

### کینوکسالین (۹۶l)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال  $n$ -هگزان/اتیل استات (۱:۲۴) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت روغن قهوه‌ای رنگ با بهره‌ی ۸۸٪ (mmol) ۰/۴۳، ۱۶۴ mg به دست آمد.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.86$  (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27-1.37 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.71-1.78 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.87 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.34 (t,  $J = 7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.68-7.75 (m, 4H, 2,3,5- $H$ ), 8.15-8.30 (m, 2H, 1,4- $H$ ), 8.48 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, 6- $H$ ) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta =$

13.8, 15.2, 22.6, 23.2, 32.5, 37.6, 114.6, 124.0, 126.4, 127.8, 128.2, 129.4, 130.9, 137.7, 139.7, 140.7, 142.5, 142.6, 144.2, 148.1 ppm; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3095, 3057, 2930, 2856, 1598, 1565, 1518, 1456, 1431, 1378, 1196, 1123, 1101, 851, 760, 703, 631, 610  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS for  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_2$  Calculated [MH] 375.1821; Found  $m/z$  = 375.1826.

**۵۲-۳ تهیه *N*-بنزیل-۳-(۱)-(۴-نیتروفنیل)-۲-فنیل وینیل) نفتالن-۲-آمین**

(۹۷)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۲) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۰.۶۸ mmol) /۳۴ (۱۵۶ mg) به دست آمد.

Mp 194-196 °C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4.79 (dd,  $J = 5.2$  Hz,  $J = 4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.60 (t,  $J = 5.6$  Hz, 1H, NH), 7.10 (d,  $J = 4$  Hz, 2H, 11-*H*), 7.25-7.47 (m, 13H, Ar-*H*), 7.56 (s, 1H, 7-*H*), 7.67 (d,  $J = 8$  Hz, 1H, 1-*H*), 8.07 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, 6-*H*) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  45.1, 115.1, 124.1, 124.6, 125.0, 125.6, 126.5, 126.8, 127.7, 128.1, 128.3, 128.76, 128.78, 129.3, 129.9, 134.0, 134.6, 136.3, 137.7, 140.4, 147.1, 148.7, 150.7 ppm; IR (KBr):  $\nu$  3334, 3059, 3028, 2925, 2847, 1712, 1666, 1609, 1575, 1513, 1340, 1262, 752, 698  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS (ESI-TOF)  $m/z$ :  $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$  calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$  475.1722; found 475.1772.

**۵۳-۳ روش عمومی تهیه ترکیبات پیرولو[۲،۳-*b*]کینوکسالین (۱۰۴a-i)**

ابتدا ۲-کلروکینوکسالین-۳-آمین (۰/۵ mmol) تحت جو آرگون به حلال DMSO (۳ mL) اضافه شد. سپس  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (۵ mol%)، افزودنی (۱/۵ mmol) و چالکون (۰/۵ mmol) به مخلوط واکنش اضافه گردید. بعد از ۵ دقیقه پتاسیم ترشیوبوتوکسید (۱ mmol، ۱۱۲ mg) به مخلوط واکنش اضافه شده و واکنش به مدت ۲۰ ساعت در دمای  $100^\circ\text{C}$  هم‌زده شد. بعد از پایان واکنش حلال تبخیر شد و باقیمانده با آب شستشو داده شد. فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات و سپس شستشو با متانول (۱ mL) با بهره‌ی خوب به دست آمد.

۳-۵۴ تهیه (۱-بنزیل-۴-نیتروفنیل)-*H*۱-پیرولو[۲،۳-*b*]کینوکسالین-۲-ایل)

### (فنیل)کتون (۱۰۴a)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۶) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت رسوب نارنجی رنگ با بهره‌ی ۰.۸۲ (mmol) ۰/۴ (۱۹۸ mg) به دست آمد.

Mp 150-152 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.64 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.96 (dd, *J* = 7.8 Hz, *J* = 1.8 Hz, 2H, 10-*H*), 7.23-7.26 (m, 3H, 11,12-*H*), 7.39 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, 8-*H*), 7.52-7.55 (m, 3H, 5,9-*H*), 7.75-7.81 (m, 2H, 2,3-*H*), 7.90 (dd, *J* = 7.4 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H, 7-*H*), 8.20-8.23 (m, 4H, 1,4,6-*H*) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 46.4, 114.2, 123.4, 127.0, 127.8, 128.0, 128.1, 128.5, 128.8, 128.9, 129.8, 130.3, 131.2, 133.0, 136.3, 136.4, 138.2, 139.8, 139.9, 141.9, 142.0, 148.4, 151.8, 189.8 ppm; IR (KBr): ν̄ = 3064, 3032, 2925, 2853, 1634, 1597, 1558, 1518, 1486, 1446, 1419, 1345, 1166, 1105, 1010, 849, 758, 730, 693, 664 cm<sup>-1</sup>. HRMS for C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> Calculated [MH] 485.1614; Found *m/z* = 485.1625.

۳-۵۵ تهیه (۳-۴-نیتروفنیل)-۱-پروپیل-*H*۱-پیرولو[۲،۳-*b*]کینوکسالین-

### (۲-ایل)(فنیل)کتون (۱۰۴b)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۲:۶) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۰.۷۷ (mmol) ۰/۳۸ (۱۶۷ mg) به دست آمد.

Mp 120-122 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.86 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, 12-*H*), 1.74-1.83 (m, 2H, 11-*H*), 4.38 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, 10-*H*), 7.40 (t, *J* = 7 Hz, 2H, 8-*H*), 7.53-7.57 (m, 1H, 9-*H*), 7.71-7.81 (m, 4H, 2,3,5-*H*), 7.91 (dd, *J* = 7.4 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H, 7-*H*), 8.16-8.21 (m, 2H, 1,4-*H*), 8.36 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, 6-*H*) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.2, 23.0, 44.7, 113.6, 123.7, 127.6, 128.0, 128.4, 128.7, 129.8, 130.3, 131.1, 132.9, 136.7, 138.4, 139.6, 139.9, 141.6, 141.8, 148.4,

151.9, 189.9 ppm; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3065, 2963, 2932, 2876, 1639, 1599, 1578, 1521, 1476, 1449, 1421, 1345, 1121, 1009, 854, 759, 729, 692 \text{ cm}^{-1}$ . HRMS for  $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_3$  Calculated [MH] 437.1614; Found  $m/z = 437.1609$ .

**۳-۵۶ تهیه (۱-اتیل-۳-۴-نیتروفنیل)-۱-پروپیل-۱-پیرولو[۲,۳-b]**

**کینوکسالین-۲-ایل(فنیل)کتون (۱۰۴c)**

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال  $n$ -هگزان/اتیل استات (۲:۶) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۷۵٪ (mmol) ۰/۳۷ (۱۵۸ mg) به دست آمد.

Mp 156-158 °C;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.41$  (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.46 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.39 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H, 8- $H$ ), 7.54-7.58 (m, 1H, 9- $H$ ), 7.71-7.81 (m, 4H, 2,3,5- $H$ ), 7.92 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 2H, 7- $H$ ), 8.16-8.22 (m, 2H, 1,4- $H$ ), 8.37 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, 6- $H$ ) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.3, 38.3, 113.7, 123.8, 127.6, 128.0, 128.4, 128.8, 129.8, 130.3, 131.0, 132.9, 136.6, 138.4, 139.6, 140.0, 141.3, 141.8, 148.5, 151.7, 189.8$  ppm; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3101, 3061, 2962, 2852, 1641, 1618, 1596, 1523, 1516, 1477, 1461, 1447, 1344, 1222, 1154, 1031, 852, 833, 772, 754, 729, 716, 697, 663 \text{ cm}^{-1}$ . HRMS for  $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_3$  Calculated [MH] 423.1457; Found  $m/z = 423.1454$ .

**۳-۵۷ تهیه (۱-بوتیل-۳-۴-نیتروفنیل)-۱-پروپیل-۱-پیرولو[۲,۳-b]**

**کینوکسالین-۲-ایل(فنیل)کتون (۱۰۴d)**

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال  $n$ -هگزان/اتیل استات (۲:۶) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت رسوب نارنجی رنگ با بهره‌ی ۷۶٪ (mmol) ۰/۳۷ (۱۷۱ mg) به دست آمد.

Mp 110-112 °C;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.85$  (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20-1.30 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.70-1.78 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.42 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.40 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H, 8- $H$ ), 7.52-7.57 (m, 1H, 9- $H$ ), 7.70-7.81 (m, 4H, 2,3,5- $H$ ),

7.91 (dd,  $J = 9.2$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 2H, 7-*H*), 8.16-8.22 (m, 2H, 1,4-*H*), 8.36 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, 6-*H*) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.5, 19.8, 31.7, 42.9, 113.6, 123.7, 127.6, 127.9, 128.4, 128.7, 129.8, 130.3, 131.1, 132.8, 136.7, 138.4, 139.6, 139.9, 141.6, 141.8, 148.4, 151.8, 189.9$  ppm; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3061, 2958, 2930, 2867, 1641, 1598, 1522, 1478, 1449, 1421, 1345, 1220, 1174, 1120, 1012, 855, 758, 729, 692$   $\text{cm}^{-1}$ . HRMS for  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_3$  Calculated [MH] 451.1770; Found  $m/z = 451.1771$ .

۳-۵۸ تهیه (۱-بنزیل-۳-(۴-کلروفنیل)-*H*۱-پیرولو[۲,۳-*b*]کینوکسالیلین-۲-

### (۱۰۴e) ایل(فنیل)کتون

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۲:۶) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۷۲٪ (mmol) ۰/۳۵، ۱۶۹ mg به دست آمد.

Mp 220-222 °C;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.62$  (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.00-7.03 (m, 2H, 10-*H*), 7.22-7.37 (m, 9H, Ar-*H*), 7.51 (tt,  $J = 7.4$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1H, 9-*H*), 7.70-7.79 (m, 2H, 2,3-*H*), 7.86 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H, 7-*H*), 8.18-8.23 (m, 2H, 1,4-*H*) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 46.3, 113.4, 127.1, 127.5, 127.8, 127.9, 128.1, 128.4, 128.5, 128.74, 128.78, 129.8, 130.2, 131.4, 132.6, 136.3, 136.7, 138.4, 139.7, 140.6, 141.9, 142.0, 153.4, 190.3$  ppm; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3065, 3031, 2963, 2927, 1632, 1598, 1525, 1477, 1446, 1420, 1390, 1347, 1260, 1166, 1090, 1013, 845, 801, 759, 729, 699, 665$   $\text{cm}^{-1}$ . HRMS for  $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{OCl}$  Calculated [MH] 474.1373; Found  $m/z = 474.1376$ .

۳-۵۹ تهیه (۳-(۴-کلروفنیل)-۱-پروپیل-*H*۱-پیرولو[۲,۳-*b*]کینوکسالیلین-

### (۱۰۴f) ایل(فنیل)کتون

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۶) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۶۵٪ (mmol) ۰/۳۲، ۱۳۷ mg به دست آمد.



Mp 118-120 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.85 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.75-1.85 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.37 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.36 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, 8-*H*), 7.43-7.48 (m, 4H, 1,4,6-*H*), 7.51 (tt, *J* = 7.4 Hz, *J* = 1.4 Hz, 1H, 9-*H*), 7.68-7.78 (m, 2H, 2,3-*H*), 7.85-7.87 (m, 2H, 5-*H*), 8.18 (dd, *J* = 8.6 Hz, *J* = 1.4 Hz, 2H, 7-*H*) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.2, 22.9, 44.6, 112.9, 127.3, 127.8, 128.36, 128.39, 128.4, 128.9, 129.7, 130.2, 131.2, 132.5, 136.2, 138.6, 139.5, 140.6, 141.7, 153.5, 190.3 ppm; IR (KBr): ν̄ = 3061, 2979, 2941, 1642, 1594, 1514, 1474, 1419, 1386, 1353, 1265, 1090, 1012, 943, 910, 837, 766, 729, 694, 666 cm<sup>-1</sup>. HRMS for C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>OCl Calculated [MH] 426.1373; Found m/z = 426.1377.

۳-۶۰ تهیه (۱-بنزیل-۳-۴-نیتروفنیل)-H۱-پیرولو[۲،۳-*b*]کینوکسالیلین-۲-

### ایل(۴-یدو فنیل)کتون (۱۰۴g)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۲:۶) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت رسوب زرد کم رنگ با بهره‌ی ۷۸٪ (mmol) ۳۸/۰، ۲۳۷ mg) به دست آمد.

Mp 228-230 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.63 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.94-6.96 (m, 2H, 9-*H*), 7.22-7.29 (m, 3H, 10,11-*H*), 7.54 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, 5-*H*), 7.67 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, 7-*H*), 7.75-7.84 (m, 4H, 2,3,8-*H*), 8.18-8.23 (m, 2H, 1,4-*H*), 8.28 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, 6-*H*) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 46.4, 101.1, 113.6, 123.5, 127.1, 127.9, 128.1, 128.5, 128.9, 129.0, 129.8, 131.1, 131.8, 136.2, 136.3, 137.3, 137.5, 139.4, 139.8, 141.7, 142.0, 148.5, 152.5, 188.7 ppm; IR (KBr): ν̄ = 3071, 2966, 2928, 2857, 1639, 1601, 1579, 1520, 1421, 1393, 1345, 1260, 1102, 1018, 1004, 851, 803, 759, 731, 696 cm<sup>-1</sup>. HRMS for C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>I Calculated [MH] 611.0580; Found m/z = 611.0576.

۳-۶۱ تهیه ۴-(۲-بنزوئیل-۱-بنزیل-*H*۱-پیرولو[۲،۳-*b*]کینوکسالین-۳-ایل)

### بنزونیتریل (۱۰۴h)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۱:۶) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۷۵٪ (mmol) ۰/۳۷ (۱۷۴ mg) به دست آمد.

Mp 107-109 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.62 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.94 (dd, *J* = 7.8 Hz, *J* = 1.8 Hz, 2H, 10-*H*), 7.22-7.26 (m, 3H, 11,12-*H*), 7.38 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, 8-*H*), 7.45 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, 5-*H*), 7.52-7.54 (m, 1H, 9-*H*), 7.65 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, 6-*H*), 7.74-7.80 (m, 2H, 2,3-*H*), 7.88 (dd, *J* = 7.2 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H, 7-*H*), 8.20-8.22 (m, 2H, 1,4-*H*) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 46.4, 113.6, 114.0, 118.0, 127.0, 127.7, 128.02, 128.05, 128.5, 128.84, 128.89, 129.8, 130.3, 130.8, 132.0, 132.9, 134.5, 136.3, 138.3, 139.8, 140.0, 141.9, 142.0, 152.1, 189.9 ppm; IR (KBr): ν̃ = 3054, 2960, 2224, 1644, 1604, 1581, 1559, 1531, 1488, 1420, 1357, 1255, 1162, 1006, 934, 841, 759, 730, 692, 668, 642 cm<sup>-1</sup>. HRMS for C<sub>31</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>O Calculated [MH] 465.1715; Found m/z = 465.1721.

۳-۶۲ تهیه ۴-(۲-بنزوئیل-۱-اتیل-*H*۱-پیرولو[۲،۳-*b*]کینوکسالین-۳-ایل)

### بنزونیتریل (۱۰۴i)

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال *n*-هگزان/اتیل استات (۳:۶) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۸۰٪ (mmol) ۰/۳۹ (۱۶۰ mg) به دست آمد.

Mp 175-176 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.40 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.45 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.39 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, 8-*H*), 7.53-7.57 (m, 1H, 9-*H*), 7.67-7.81 (m, 6H, 2,3,5,6-*H*), 7.88-7.90 (m, 2H, 7-*H*), 8.16-8.21 (m, 2H, 1,4-*H*) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.2, 38.3, 113.5, 113.8, 118.0, 127.6, 127.9, 128.4, 128.7, 129.8, 130.3, 130.6, 132.3, 132.8, 134.7, 138.4, 139.6, 140.2,

141.3, 141.8, 152.0, 189.9 ppm; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3054, 2990, 2962, 2936, 2221, 1645, 1610, 1560, 1535, 1488, 1453, 1427, 1349, 1195, 1155, 1016, 913, 831, 762, 733, 700, 664, 624, 603 \text{ cm}^{-1}$ . HRMS for  $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}$  Calculated [MH] 403.1559; Found  $m/z = 403.1560$ .

۶۳-۳ تهیه (۱-بنزیل-۲-فنیل)-H۱-پیرولو[۲،۳-b]کینوکسالین-۳-ایل)

### فنیل(کتون (۱۰۴j))

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال  $n$ -هگزان/اتیل استات (۱۸:۱) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۷۰٪ (mmol) ۰/۳۵ (۱۵۴ mg) به دست آمد.

Mp 144-146 °C;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.64$  (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.99-7.03 (m, 2H, Ar-H), 7.18-7.46 (m, 9H, Ar-H), 7.50-7.54 (m, 2H, Ar-H), 7.70-7.79 (m, 2H, 2,3-H), 7.82-7.84 (m, 2H, Ar-H), 8.18-8.26 (m, 2H, 1,4-H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 46.8, 113.3, 123.4, 127.0, 127.8, 128.0, 128.1, 128.5, 128.6, 128.8, 128.9, 129.5, 129.8, 130.3, 132.1, 132.9, 136.4, 138.3, 139.8, 141.9, 142.0, 148.2, 151.9, 188.9$  ppm; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3063, 3029, 2960, 2931, 1632, 1599, 1474, 1442, 1420, 1390, 1260, 1166, 1090, 1012, 762, 729, 695, 664 \text{ cm}^{-1}$ . HRMS for  $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$  Calculated [MH] 440.1763; Found  $m/z = 440.1764$ .

۶۴-۳ تهیه (فنیل)(۲-فنیل-۱-پروپیل)-H۱-پیرولو[۲،۳-b]کینوکسالین-۳-

### ایل(کتون (۱۰۴k))

طبق روش عمومی سنتز شد و فرآورده خالص با استفاده از ستون کروماتوگرافی با حلال  $n$ -هگزان/اتیل استات (۳۶:۱) و سپس شستشو با متانول (۱ mL) به صورت رسوب زرد رنگ با بهره‌ی ۷۵٪ (mmol) ۰/۳۷ (۱۴۷ mg) به دست آمد.

Mp 110-112 °C;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.83$  (t,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.75-1.84 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.38-4.41 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.25-7.33 (m, 3H, Ar-H), 7.43-7.49 (m, 5H, Ar-H), 7.70-7.77 (m, 2H, 2,3-H), 7.82-7.84 (m, 2H, Ar-H), 8.17-8.23 (m, 2H, 1,4-H) ppm;

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 11.1, 23.1, 44.5, 113.6, 123.8, 127.5, 128.0, 128.4, 128.9, 129.8, 130.3, 131.0, 132.8, 136.5, 138.4, 139.6, 140.1, 141.2, 141.8, 148.4, 151.7, 188.4 ppm; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3050, 2980, 2960, 2926, 1635, 1598, 1560, 1488, 1453, 1424, 1195, 1155, 1016, 913, 760, 732, 705, 624  $\text{cm}^{-1}$ . HRMS for  $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$  Calculated [MH] 392.1525; Found  $m/z$  = 392.1525.

# منابع

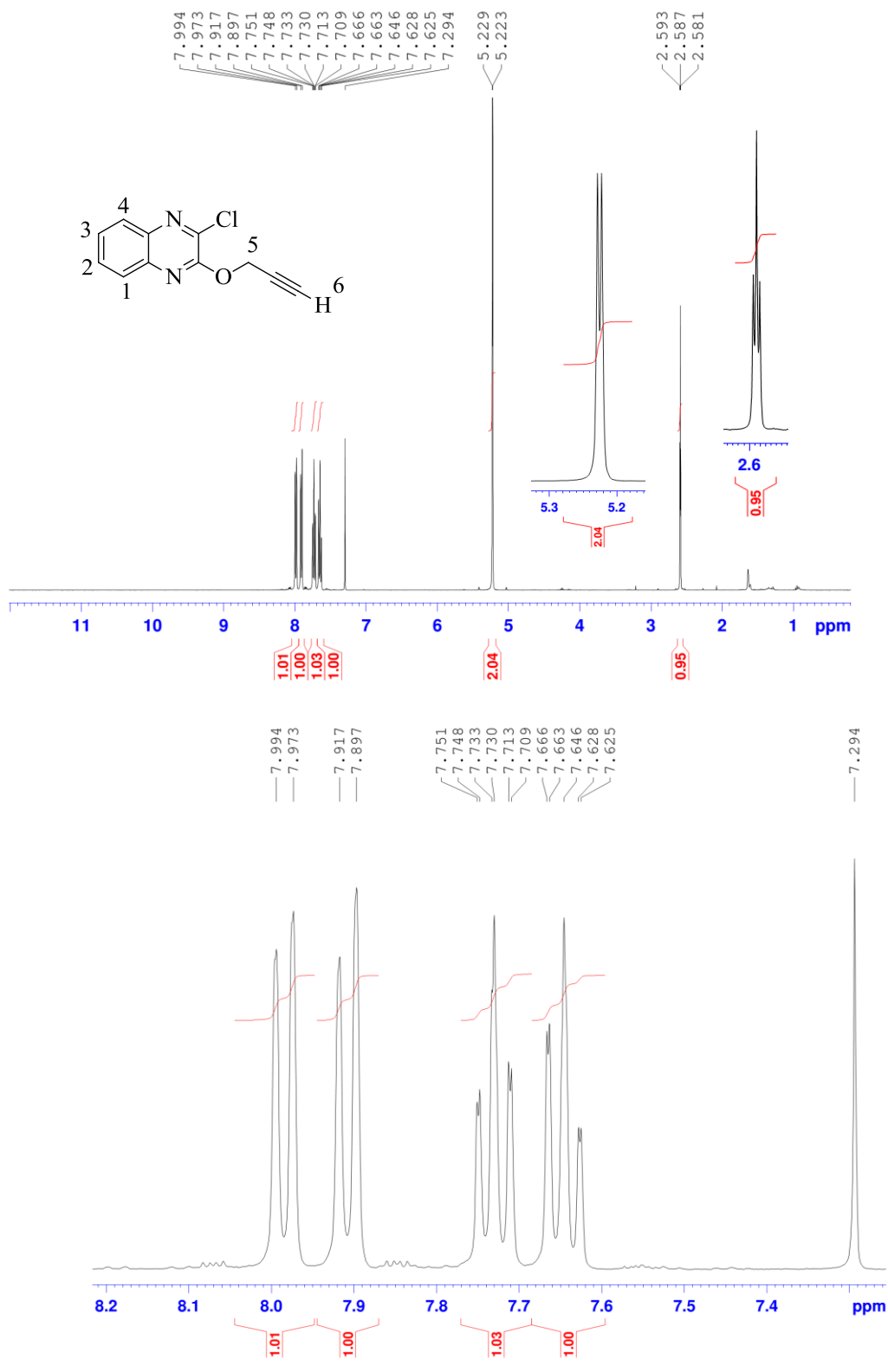
- [1] K. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 4442-4489.
- [2] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 5084-5121.
- [3] K. L. Vikse, M. A. Henderson, A. G. Oliver, J. S. McIndoe, *Chem. Comm.*, 2010, **46**, 7412-7414.
- [4] H. Li, G. A. Grasa, T. J. Colacot, *Org. Lett.*, 2010, **12**, 3332-3335.
- [5] H. Doucet, J. C. Hierso, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 834-871.
- [6] G. P. McGlacken, I. J. Fairlamb, *Eur. J. Org. Chem.*, 2009, **2009**, 4011-4029.
- [7] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. rev.*, 2007, **107**, 874-922.
- [8] L. Xue, Z. Lin, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 1692-1705.
- [9] H. Plenio, S. Immel, E. Burello, G. Rothenberg, H. C. Hoefsloot, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 2857-2866.
- [10] C. Gottardo, T. M. Kraft, M. S. Hossain, P. V. Zawada, H. M. Muchall, *Canadian J. Chem.*, 2008, **86**, 410-415.
- [11] M. Beaupérin, A. Job, H. I. n. Cattey, S. Royer, P. Meunier, J. -C. Hierso, *Organometallics*, 2010, **29**, 2815-2822.
- [12] M. García-Melchor, M. C. Pacheco, C. Nájera, A. Lledós, G. Ujaque, *ACS Catalysis*, 2011, **2**, 135-144.
- [13] A. Tougeri, S. Negri, A. Jutand, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 666-676.
- [14] Y. Yamamoto, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 1575-1600.
- [15] M. Shibasaki, E. M. Vogl, T. Ohshima, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, **346**, 1533-1552.
- [16] A. De Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, **33**, 2379-2411.
- [17] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 3009-3066.
- [18] F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 11771-11835.
- [19] C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 5062-5085.
- [20] R. F. Heck, *Accounts Chem. Res.*, 1979, **12**, 146-151.
- [21] S. Cacchi, M. Felici, B. Pietroni, *Tetrahedron Lett.*, 1984, **25**, 3137-3140.
- [22] A. Arcadi, E. Bernocchi, A. Burini, S. Cacchi, F. Marinelli, B. Pietroni, *Tetrahedron*, 1988, **44**, 481-490.
- [23] R. Grigg, V. Loganathan, V. Sridharan, P. Stevenson, S. Sukirthalingam, T. Worakun, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 11479-11502.
- [24] L. F. Tietze, R. Schimpf, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1994, **127**, 2235-2240.

- [25] K. Srinivas, P. Saiprathima, K. Balaswamy, M. M. Rao, *J. Organomet. Chem.*, 2013, **741**, 162-167.
- [26] J. Chen, Q. Pang, Y. Sun, X. Li, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 3523-3526.
- [27] R. Larock, E. Yum, M. Refvik, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 7652-7662.
- [28] C. Zhu, M. Yamane, *Tetrahedron*, 2011, **67**, 4933-4938.
- [29] M. Yamashita, H. Horiguchi, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 7481-7488.
- [30] A. Nakhi, M. S. Rahman, G. P. K. Seerapu, R. K. Banote, K. L. Kumar, P. Kulkarni, D. Haldar, M. Pal, *Org. Biomol. Chem.*, 2013, **11**, 4930-4934.
- [31] T. Yanborisov, N. Kasimova, O. Yanborisova, I. Zhikina, Y. S. Andreichikov, G. Novoselova, A. Milyutin, *Pharmaceut. Chem. J.*, 1996, **30**, 101-102.
- [32] B. Saoudi, A. Teniou, A. Debache, T. Roisnel, J. -F. Soulé, H. Doucet, *Compt. Rendus Chem.*, 2015, **18**, 808-815.
- [33] S. K. Kolli, A. Nakhi, R. Medishetti, S. Yellanki, P. Kulkarni, R. R. Raju, M. Pal, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2014, **24**, 4460-4465.
- [34] Y. Kurasawa, A. Takada, *Chem. Pharmaceut. Bull.*, 1981, **29**, 2871-2876.
- [35] B. Prasad, K. S. Kumar, P. V. Babu, K. Anusha, D. Rambabu, A. Kandale, G. Vanaja, A. M. Kalle, M. Pal, *Tetrahedron Lett.*, 2012, **53**, 6059-6066.
- [36] P. V. Babu, S. Mukherjee, G. S. Deora, K. S. Chennubhotla, R. Medisetti, S. Yellanki, P. Kulkarni, S. Sripelly, K. V. Parsa, K. Chatti, *Org. Biomol. Chem.*, 2013, **11**, 6680-6685.
- [37] A. Nakhi, M. S. Rahman, R. Kishore, C. L. T. Meda, G. S. Deora, K. V. Parsa, M. Pal, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2012, **22**, 6433-6441.
- [38] A. Arcadi, S. Cacchi, G. Fabrizi, L. M. Parisi, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 2431-2434.
- [39] A. Keivanloo, M. Bakherad, A. Rahimi, S.A.N. Taheri, *Tetrahedron Lett.*, 2010, **51**, 2409-2412.
- [40] M. Bakherad, A. Keivanloo, S. Jajarmi, *Tetrahedron*, 2012, **68**, 2107-2112.
- [41] D. Lee, Y. H. Seo, J. -S. Bae, S. Lee, T. I. Lee, Y. -D. Gong, T. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2013, **34**, 2522-2524.
- [42] N. T. Phan, M. Van Der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 609-679.
- [43] O. S. Moustafa, Y. A. El-Ossaily, *J. Chin. Chem. Soc.*, 2002, **49**, 107-112.
- [44] S. M Riyadh, S. M Gomha, E. A Mahmmoud, *Current Org. Synth.*, 2017, **14**, 3-21.

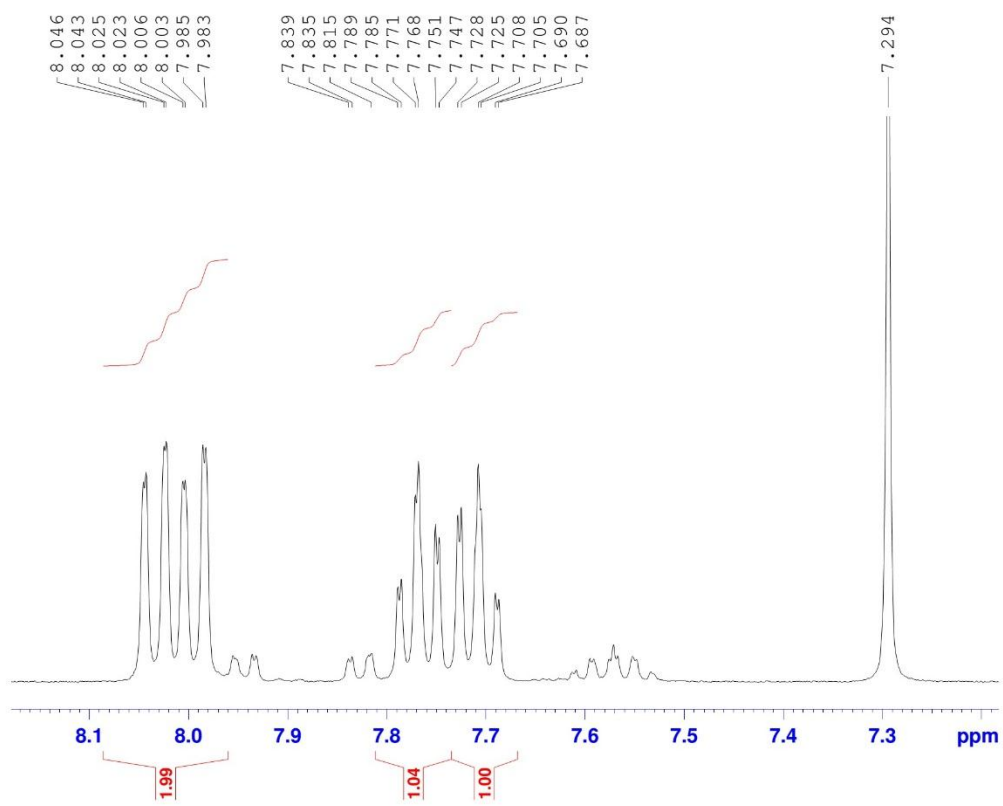
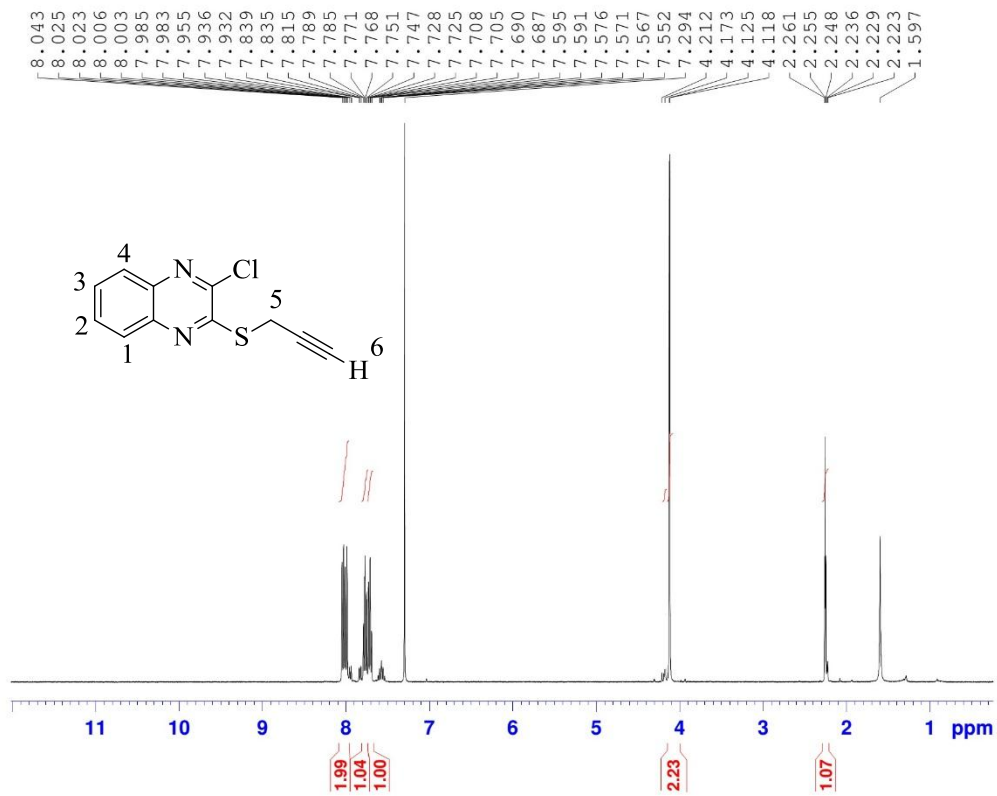
- [45] A. Unzue, J. Dong, K. Lafleur, H. Zhao, E. Frugier, A. Caflisch, C. Nevado, *J. Med. Chem.*, 2014, **57**, 6834-6844.
- [46] V. Desplat, S. Moreau, A. Gay, S. B. Fabre, D. Thiolat, S. Massip, G. Macky, F. Godde, D. Mossalayi, C. Jarry, *J. Enzym Inhib. Med. Chem.*, 2010, **25**, 204-215.
- [47] S. Manta, D. -N. Gkaragkouni, E. Kaffesaki, P. Gkizis, D. Hadjipavlou-Litina, E. Pontiki, J. Balzarini, W. Dehaen, D. Komiotis, *Tetrahedron Lett.*, 2014, **55**, 1873-1876.
- [48] R. Caruso, I. Marafini, E. Franzè, C. Stolfi, F. Zorzi, I. Monteleone, F. Caprioli, A. Colantoni, M. Sarra, S. Sedda, *Mucosal immunology*, 2014, **7**, 1467.
- [49] P. M. LoRusso, R. Parchment, L. Demchik, J. Knight, L. Polin, J. Dzubow, C. Behrens, B. Harrison, G. Trainor, T. H. Corbett, *Investig. New Drugs*, 1998, **16**, 287-296.
- [50] H. Gao, E. F. Yamasaki, K. K. Chan, L. L. Shen, R. M. Snapka, *Canc. Res.*, 2000, **60**, 5937-5940.
- [51] A. Keivanloo, M. Bakherad, F. Abbasi, T. Besharati-Seidani, A. H. Amin, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 105433-105441.
- [52] K. V. G. C. Sekhar, V. S. Rao, W. Deuther-Conrad, D. Sridhar, H. N. Nagesh, V. S. Kumar, P. Brust, M. M. K. Kumar, *Med. Chem. Res.*, 2013, **22**, 1660-1673.
- [53] A. Keivanloo, S. S. Kazemi, H. Nasr-Isfahani, A. Bamoniri, *Tetrahedron*, 2016, **72**, 6536-6542.
- [54] L. L. Hill, J. M. Smith, W. S. Brown, L. R. Moore, P. Guevera, E. S. Pair, J. Porter, J. Chou, C. J. Wolterman, R. Craciun, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 6920-6934.
- [55] M. Cai, J. Sha, Q. Xu *Tetrahedron*, 2007, **63**, 4642-4647.
- [56] Y. Nishihara, E. Inoue, S. Noyori, D. Ogawa, Y. Okada, M. Iwasaki, K. Takagi, *Tetrahedron*, 2012, **68**, 4869-4881.
- [57] S. Wang, M. Wang, L. Wang, B. Wang, P. Li, J. Yang, *Tetrahedron*, 2011, **67**, 4800-4806.
- [58] (a) M. L. Rao, P. Dasgupta, B. S. Ramakrishna, V. N. Murty, *Tetrahedron Lett.*, 2014, **55**, 3529-3533; (b) F. Mäsing, X. Wang, H. Nüsse, J. Klingauf, A. Studer *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 6014-6018.
- [59] J. R. Dimmock, N. M. Kandepu, M. Hetherington, J. W. Quail, U. Pugazhenti, A. M. Sudom, M. Chamankhah, P. Rose, E. Pass, T. M. Allen, *J. Med. Chem.*, 1998, **41**, 1014-1026.
- [60] K. Fagnou, M. Lautens, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 26-47.



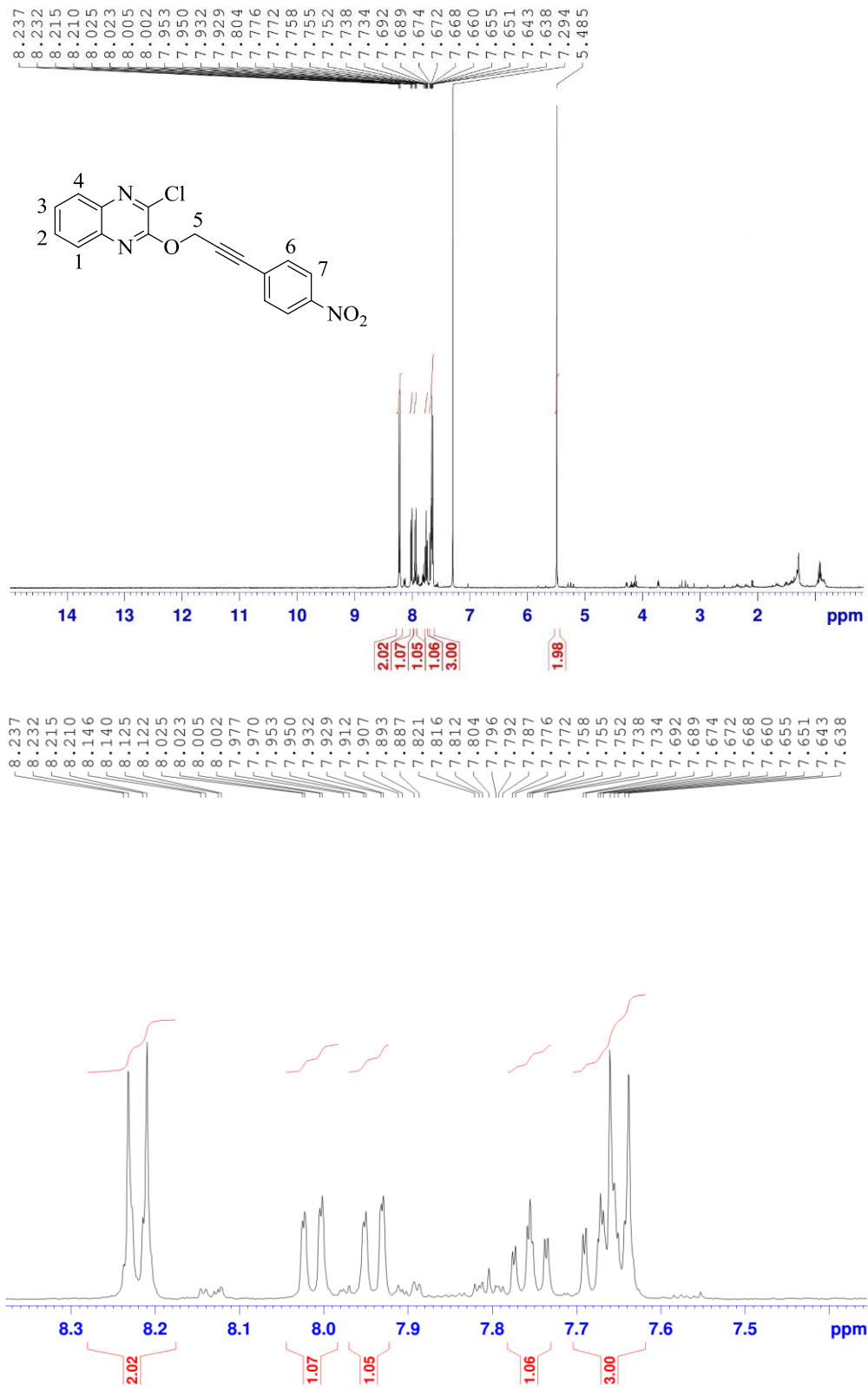
پیوست‌ها و ضمائم



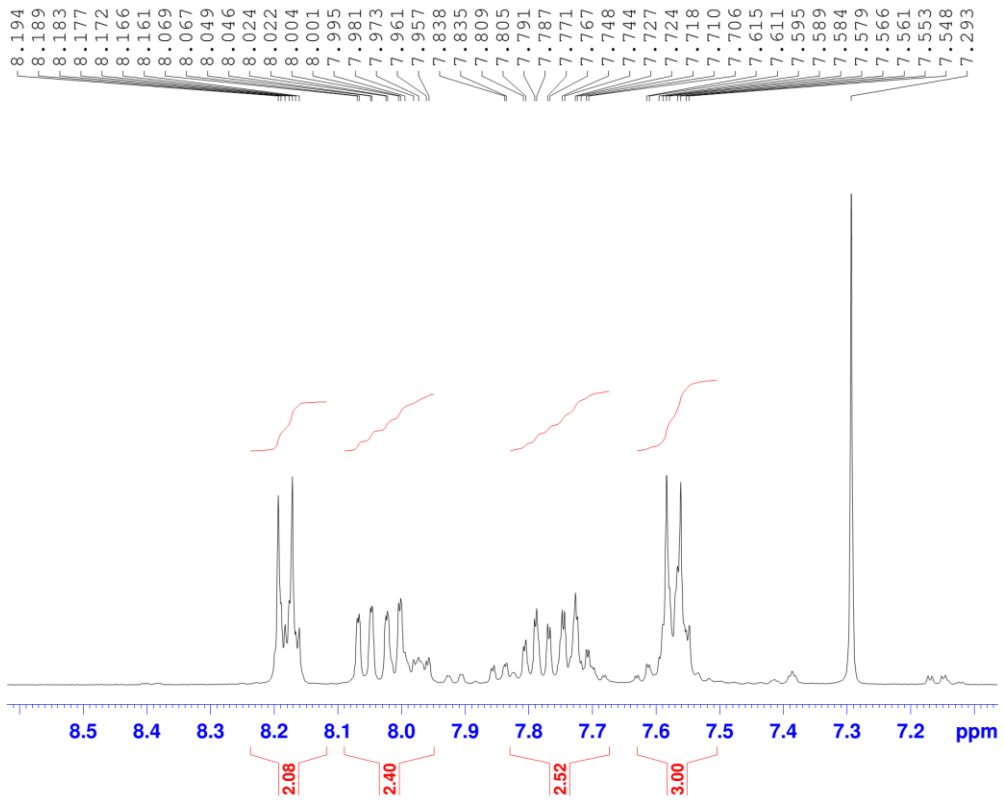
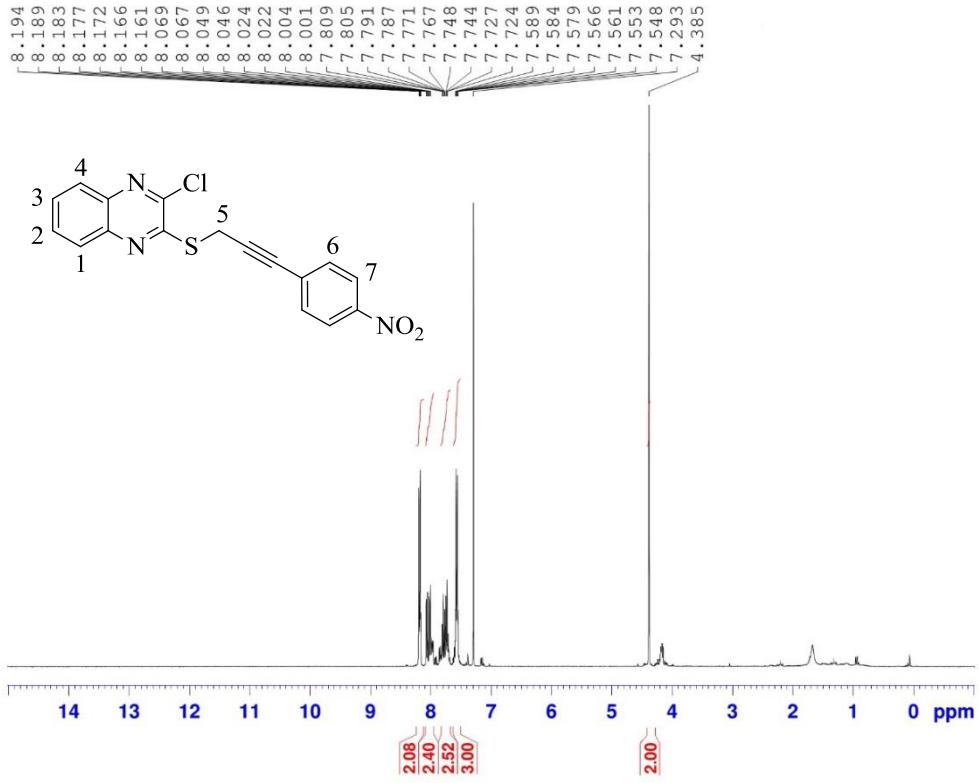
طيف ۱ طيف <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) تركيب ۶۶



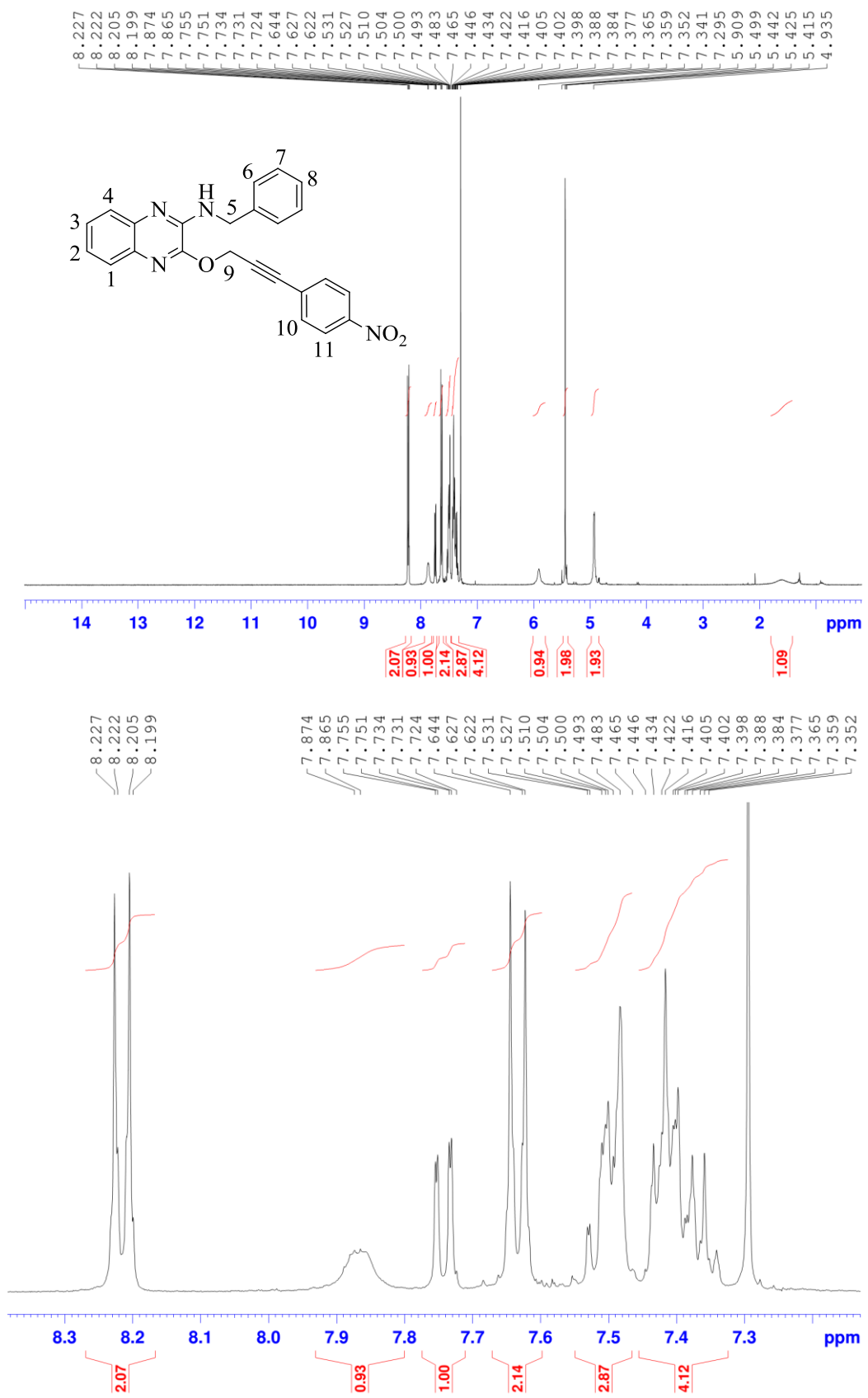
طيف ۲ طيف <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) تركيب ۶۷



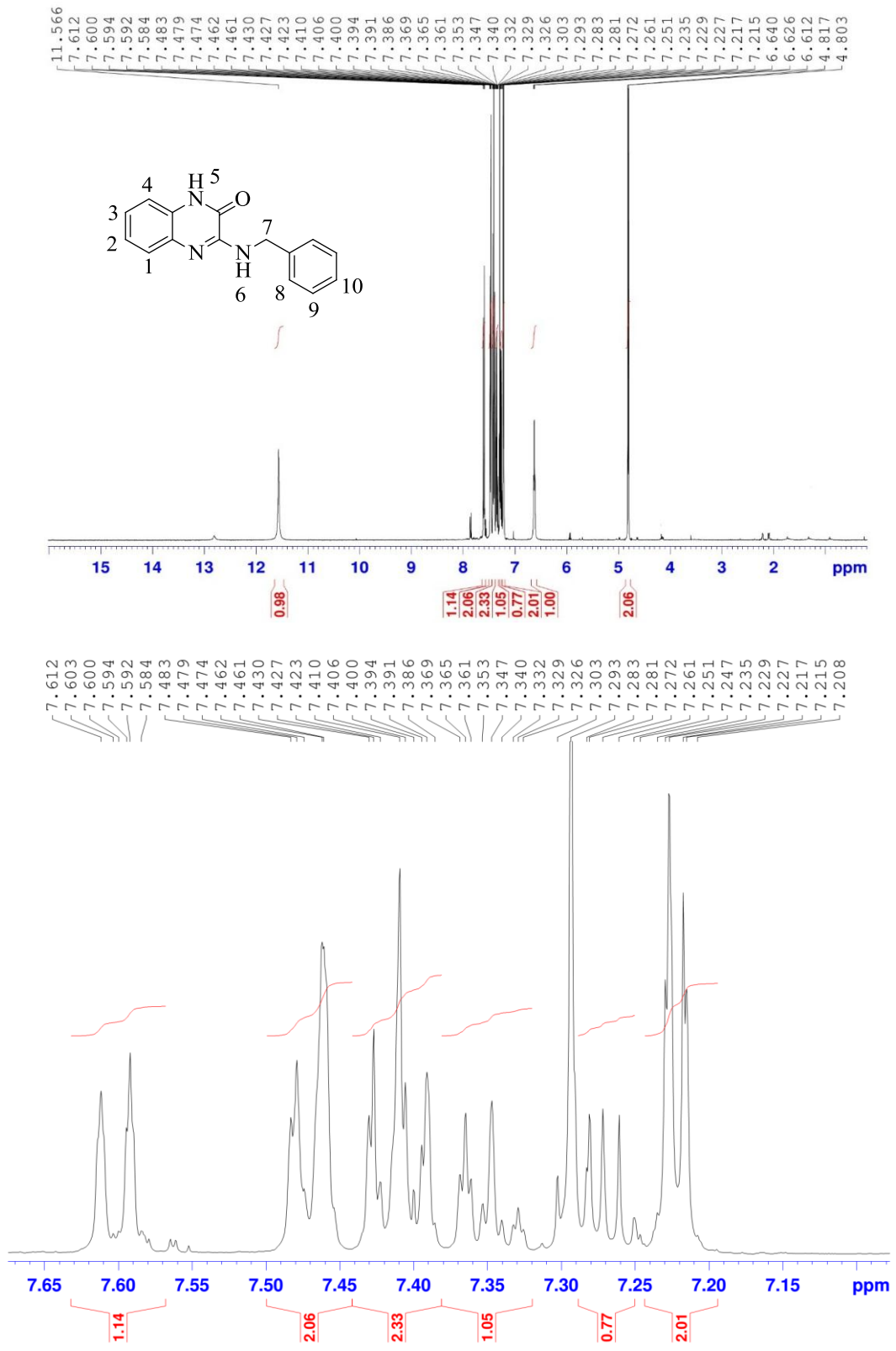
طیف ۳ طیف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۶۹



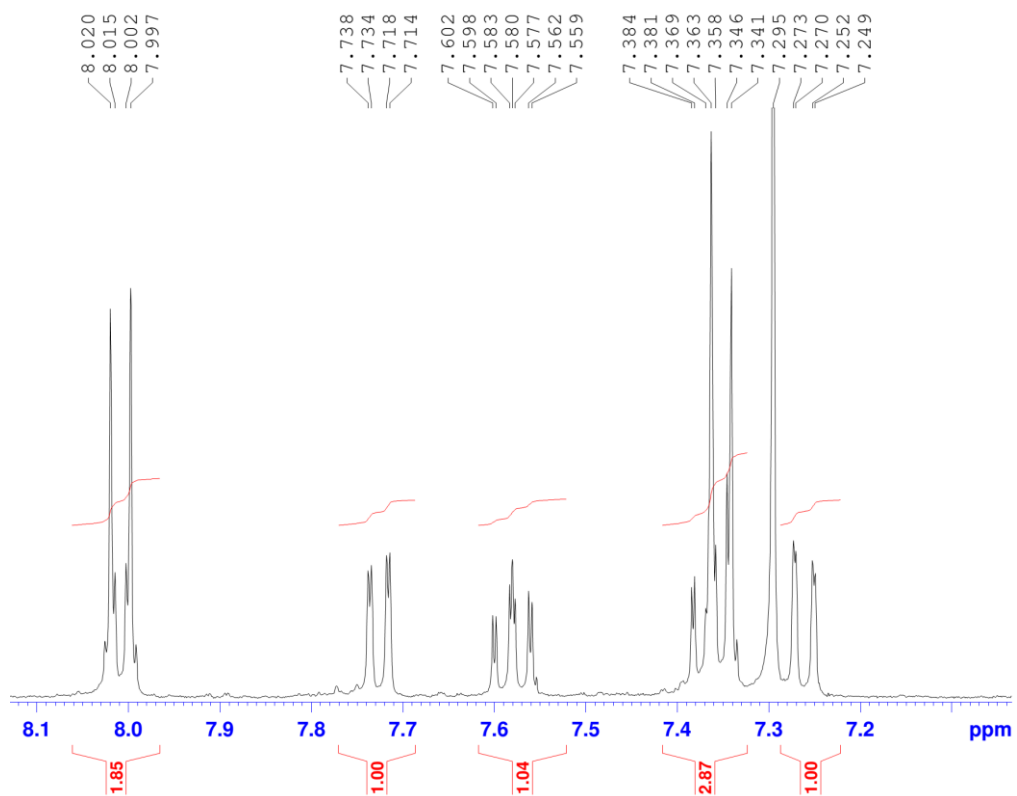
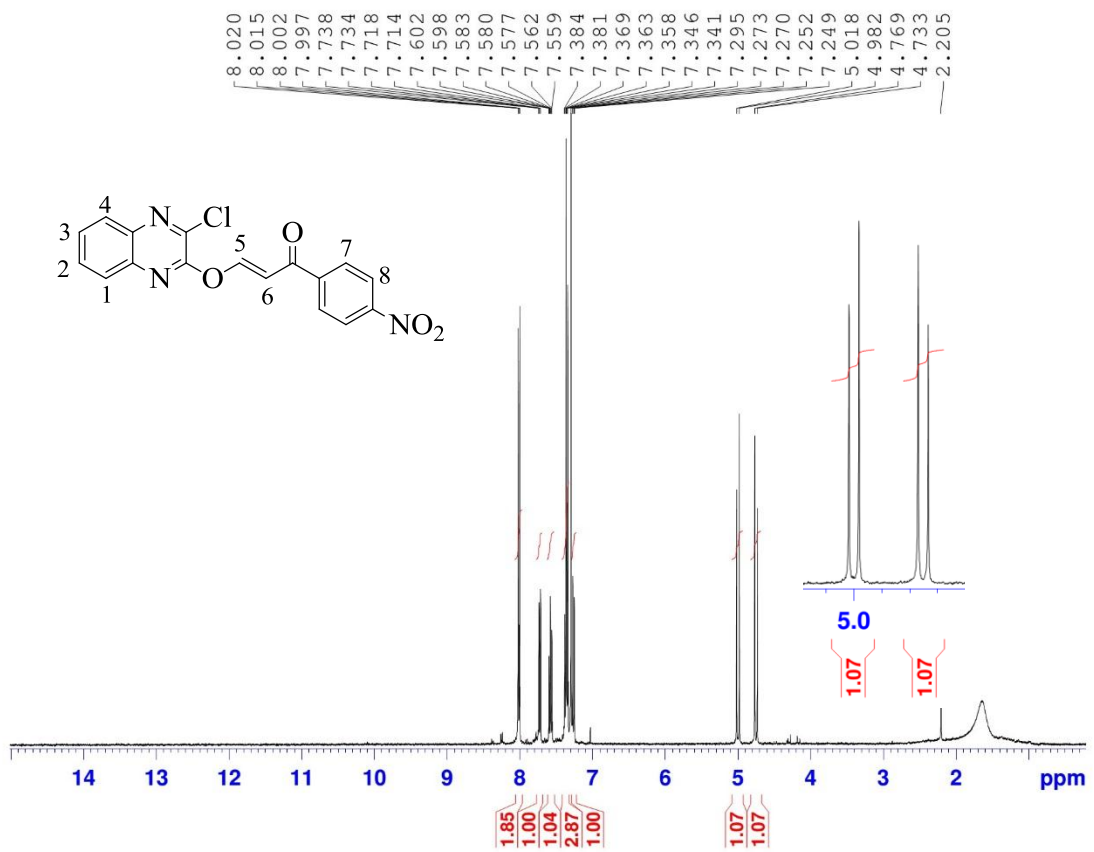
طيف ٤ طيف <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) تركيب ٧٠



طيف 5 طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب 73

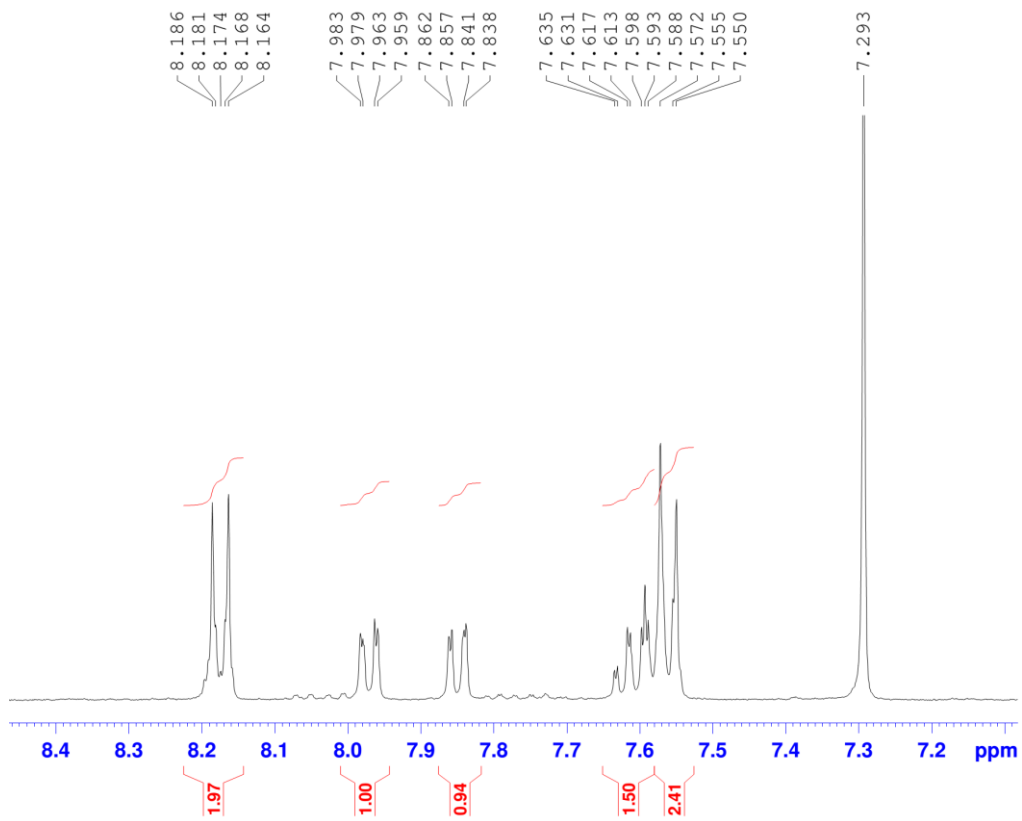
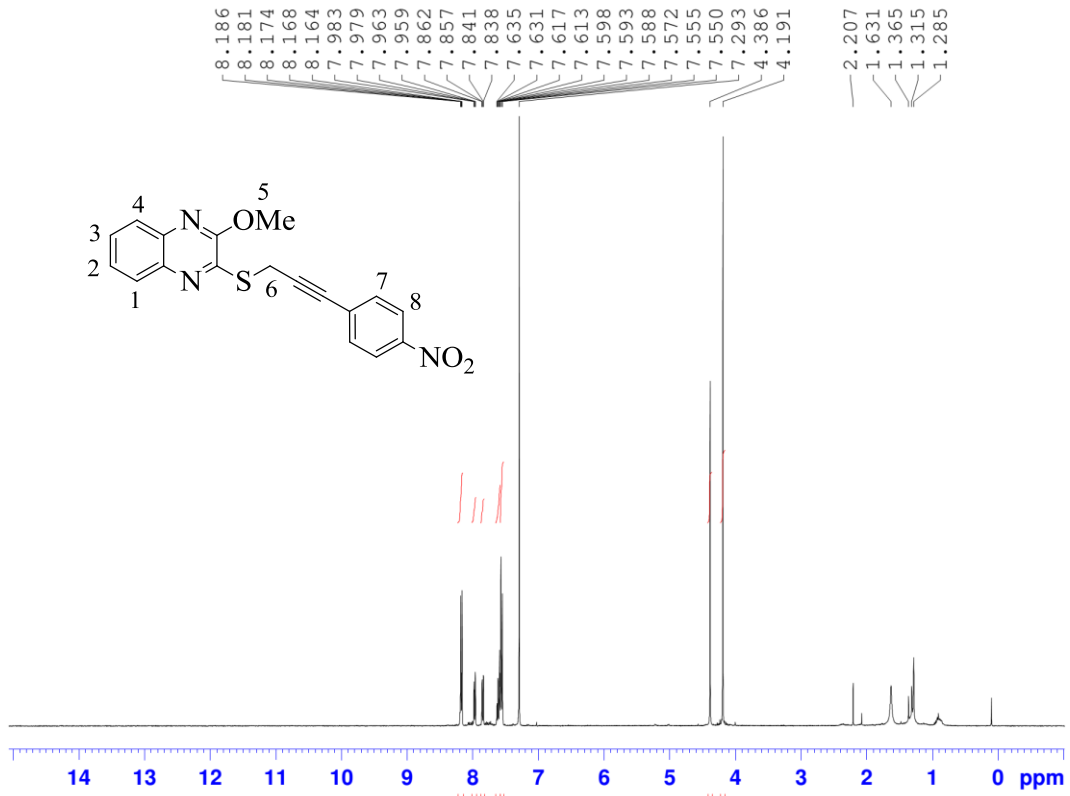


طيف ٦ طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٧٤

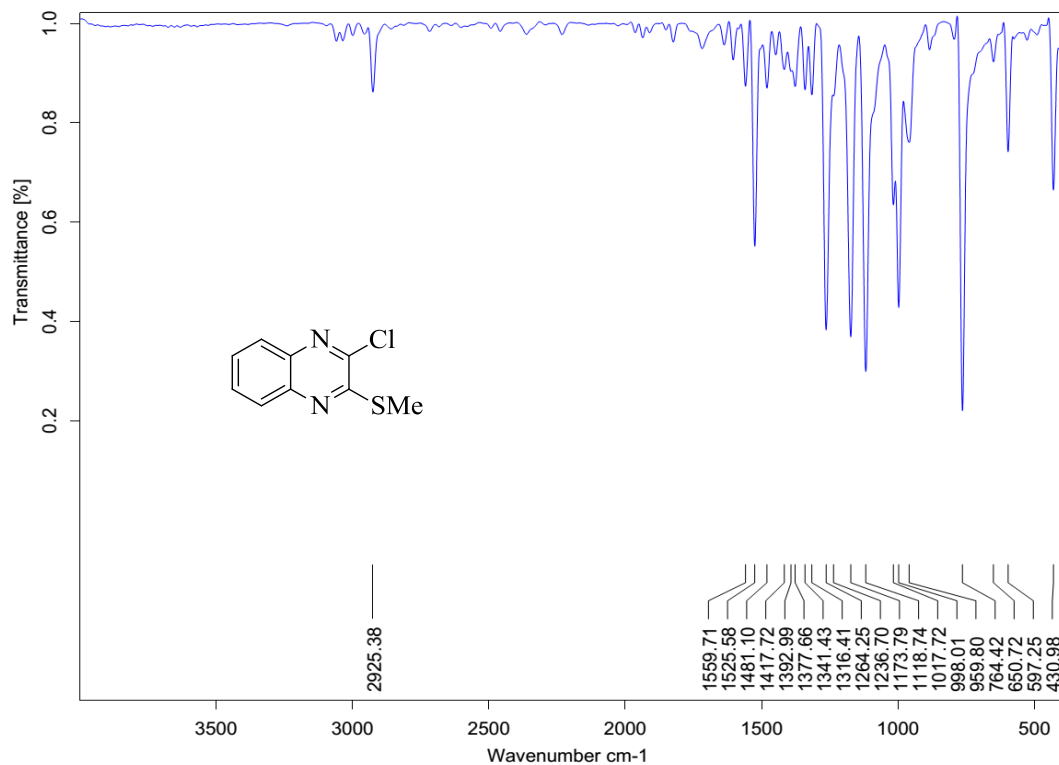


طيف ٧ طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٧٥

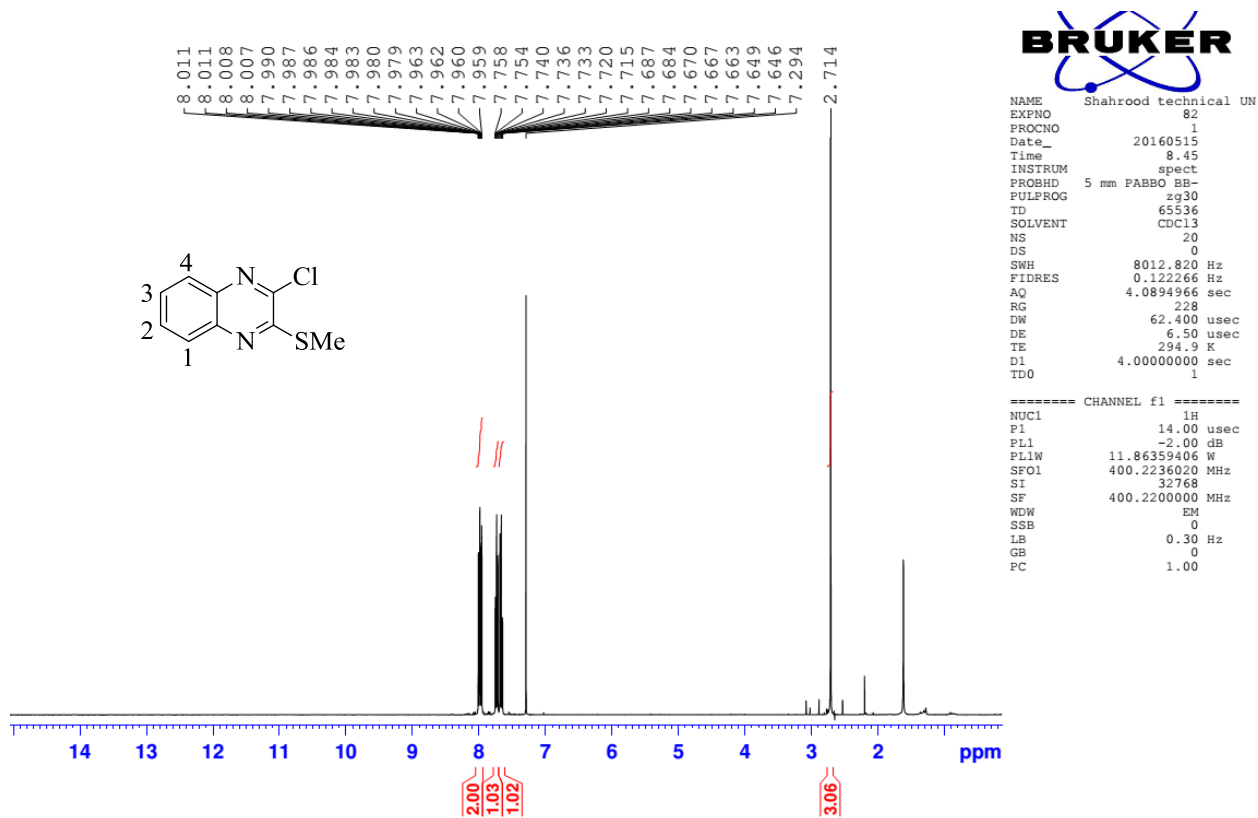


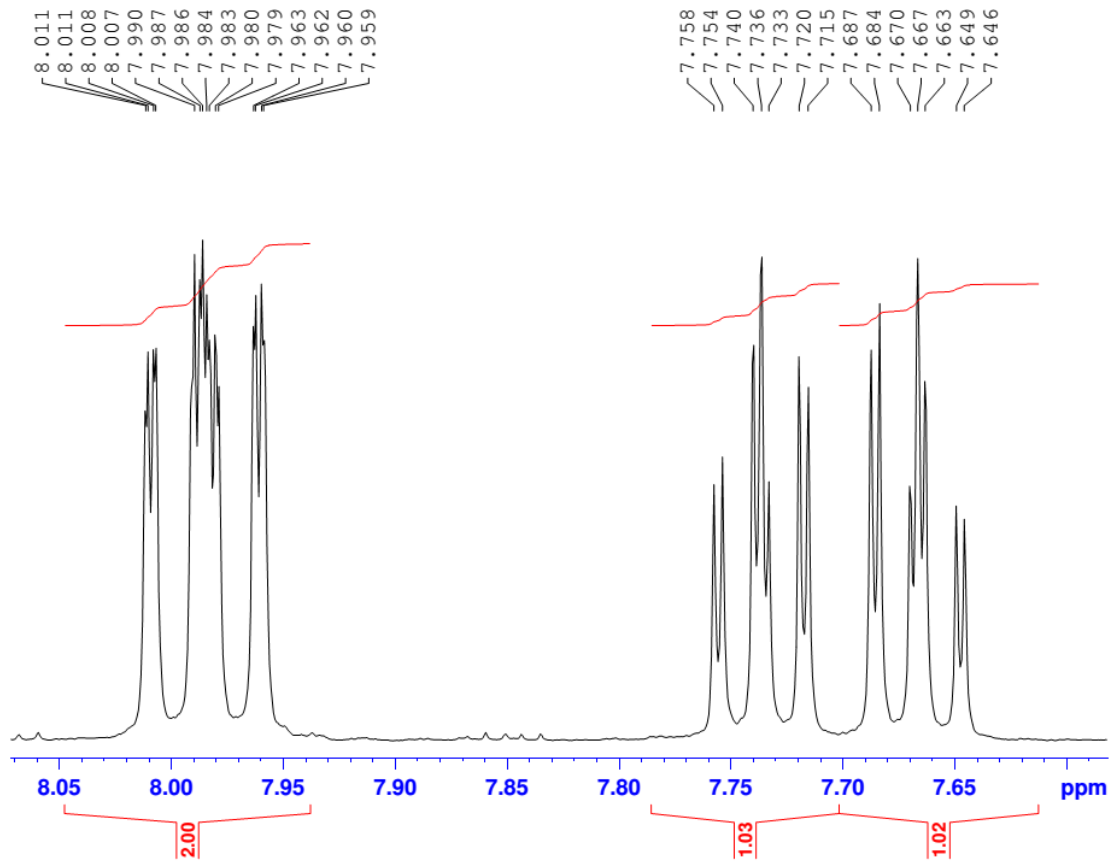


طيف ۸ طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ۷۸

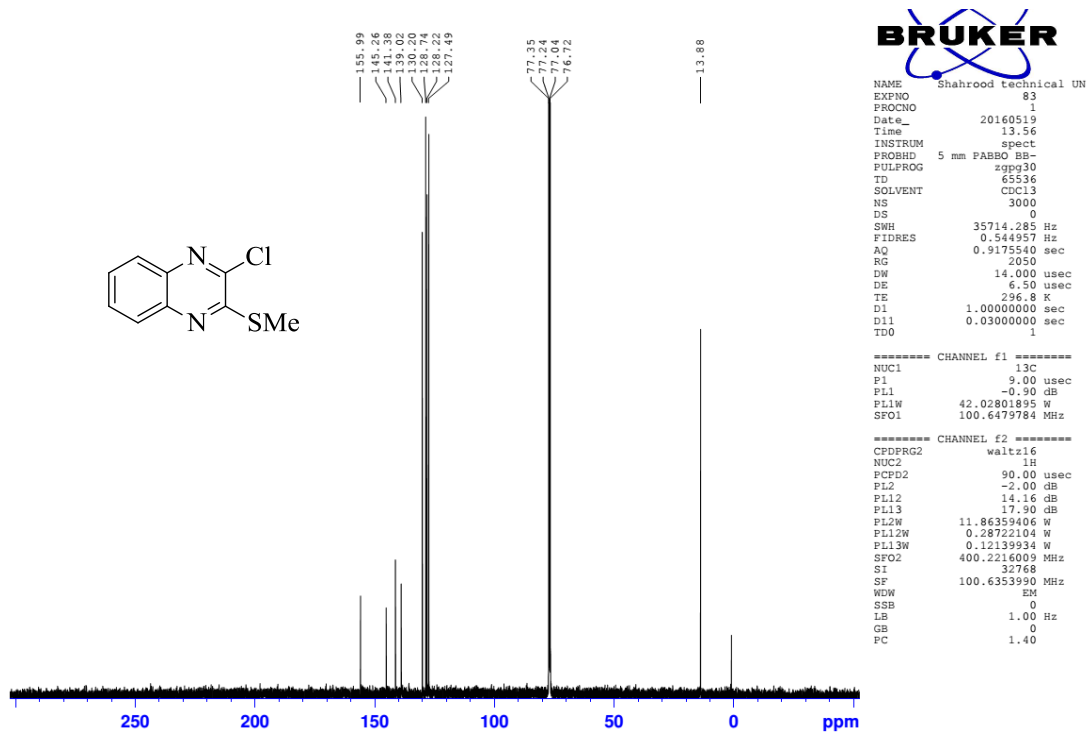


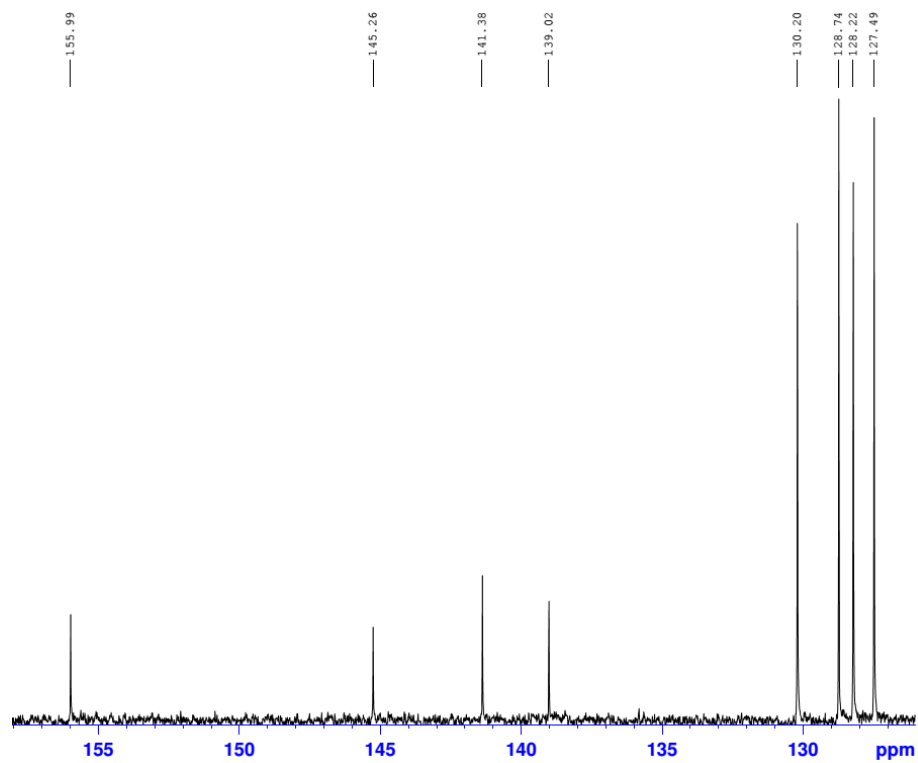
طیف ۹ طیف IR (KBr) ترکیب ۸۰



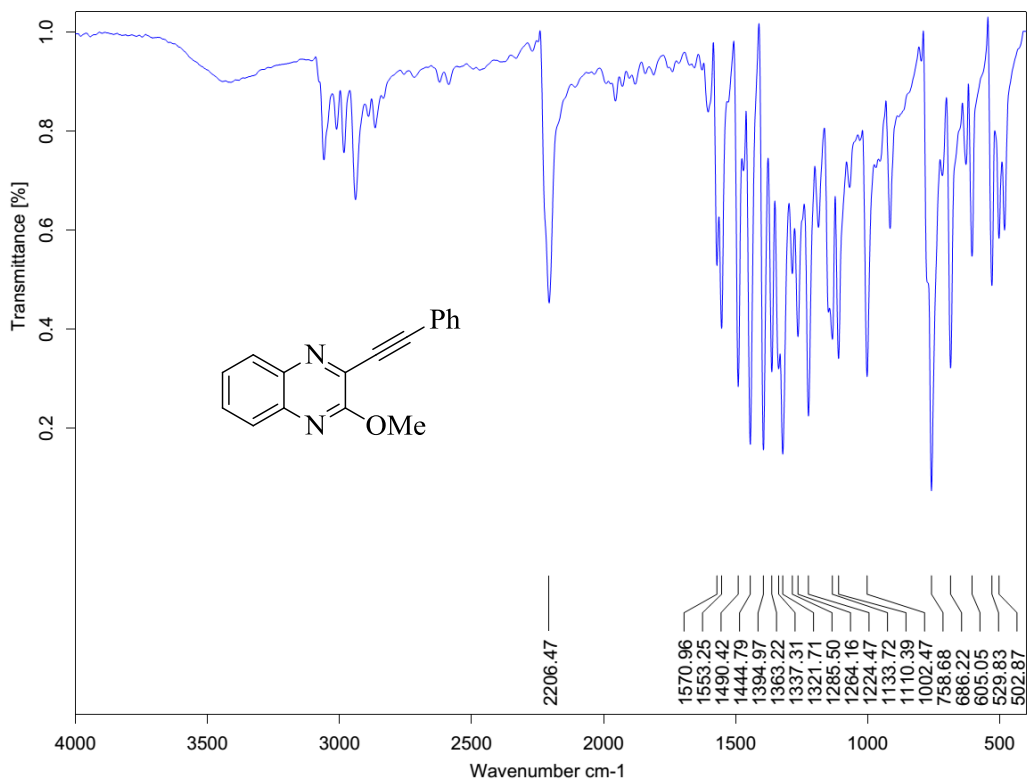


طیف ۱۰ طیف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۸۰

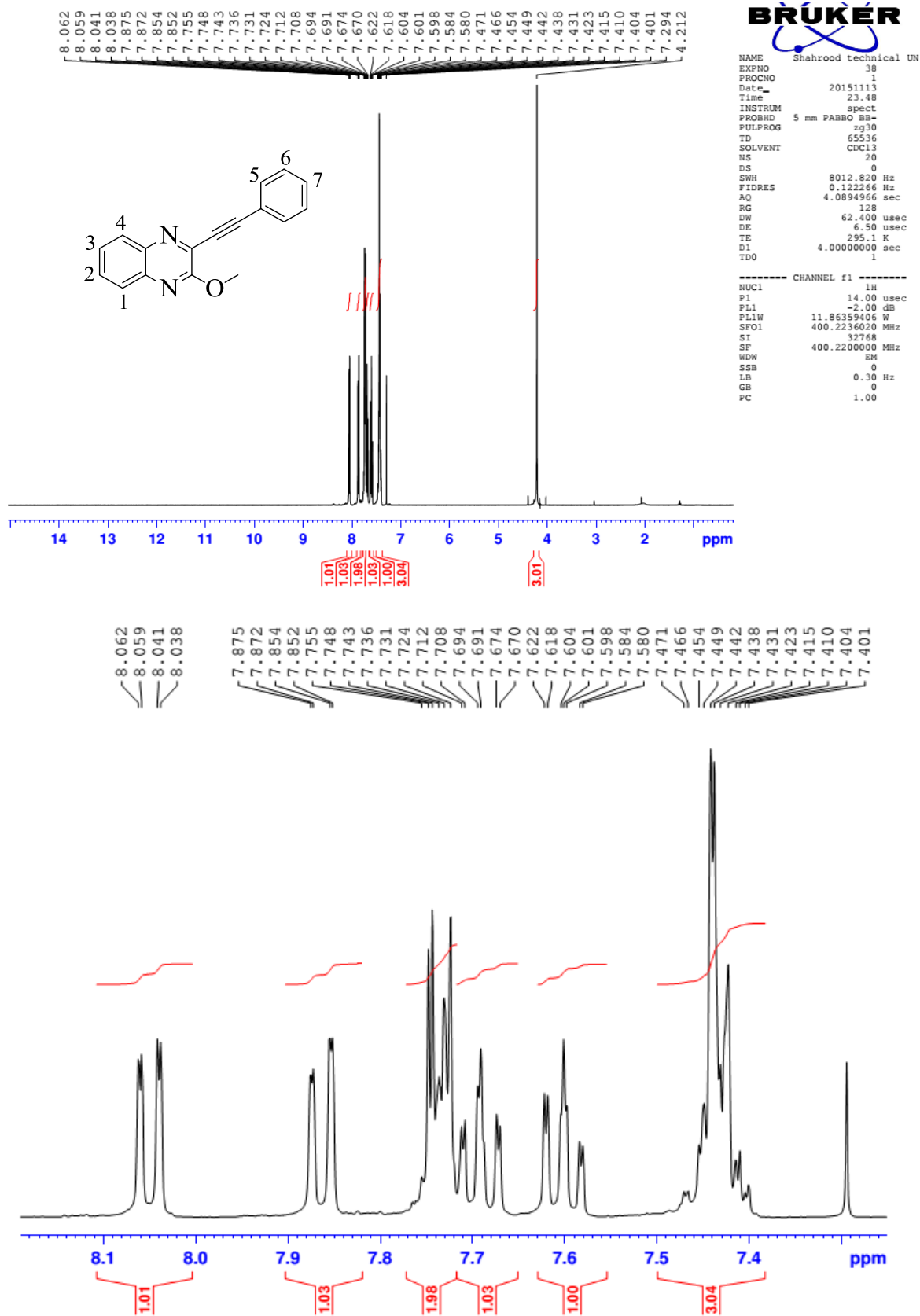




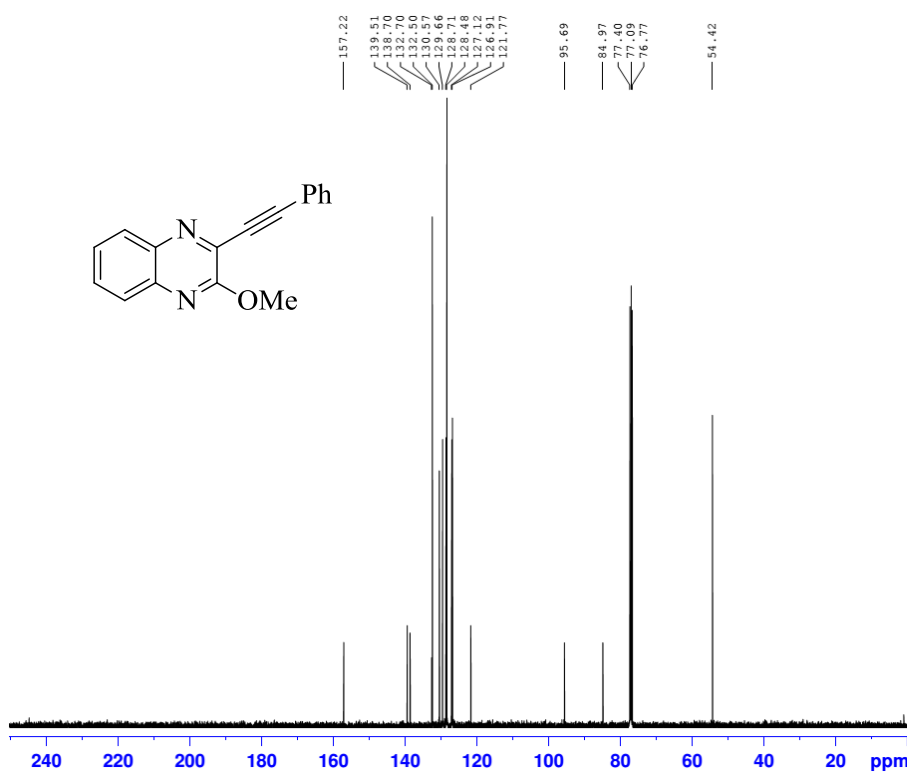
طيف ١١ طيف  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٨٠



طيف ١٢ طيف IR (KBr) تركيب ٨١



طیف ۱۳ طیف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۸۱

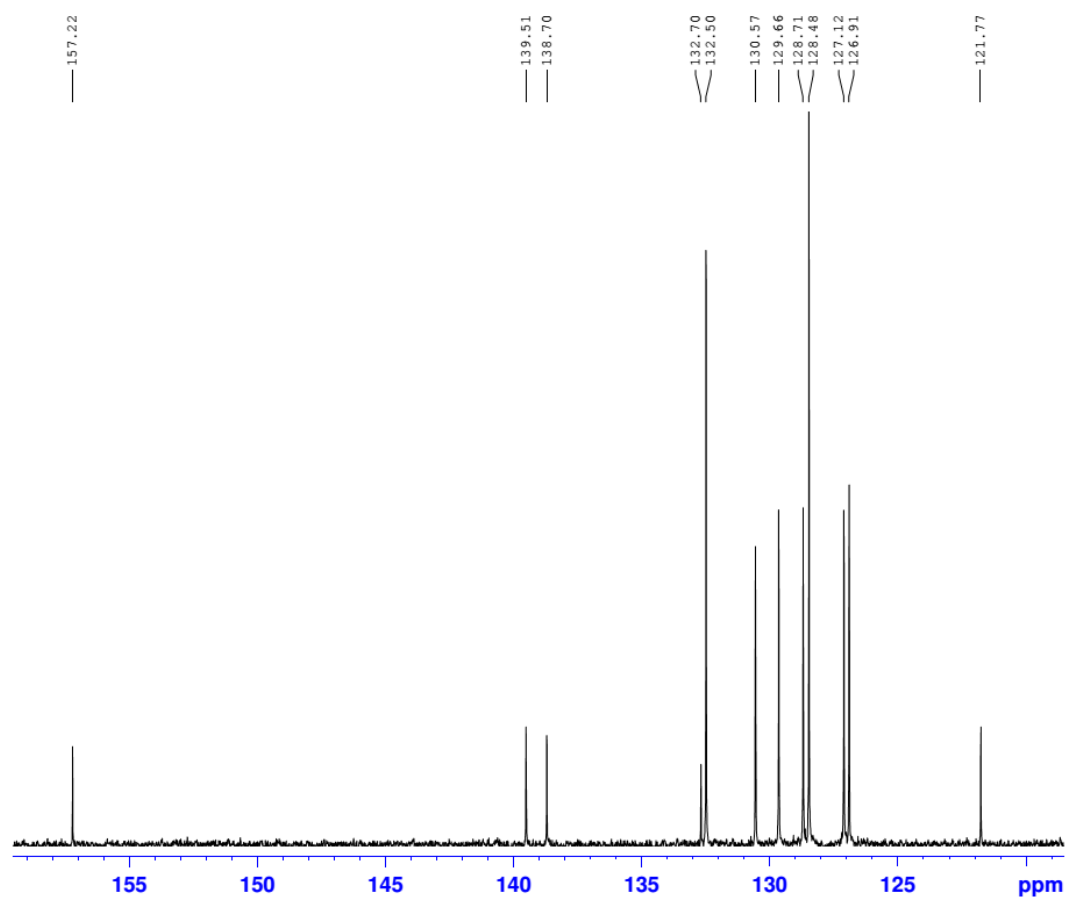


```

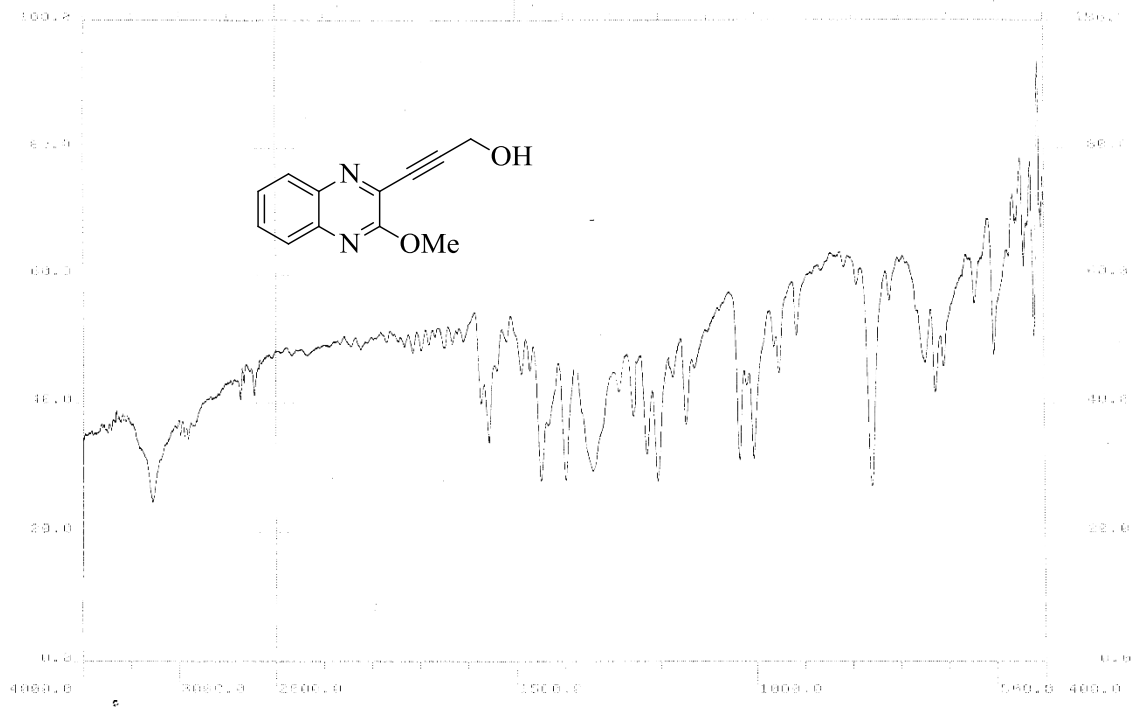
NAME      Shahrood technical UN
EXPNO    40
PROCNO   1
Date_    20151121
Time     20.29
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB-
PULPROG  zgpg30
TD       65536
SOLVENT  cdcl3
NS       321
DS       0
SWH      25252.525 Hz
FIDRES   0.385323 Hz
AQ       1.2976629 sec
RG       2050
DW       19.800 usec
DE       6.50 usec
TE       293.5 K
D1       1.00000000 sec
D11      0.03000000 sec
TD0      1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1     13C
P1       9.00 usec
PL1     -0.90 dB
PL1W    42.02801895 W
SFO1    100.6479784 MHz

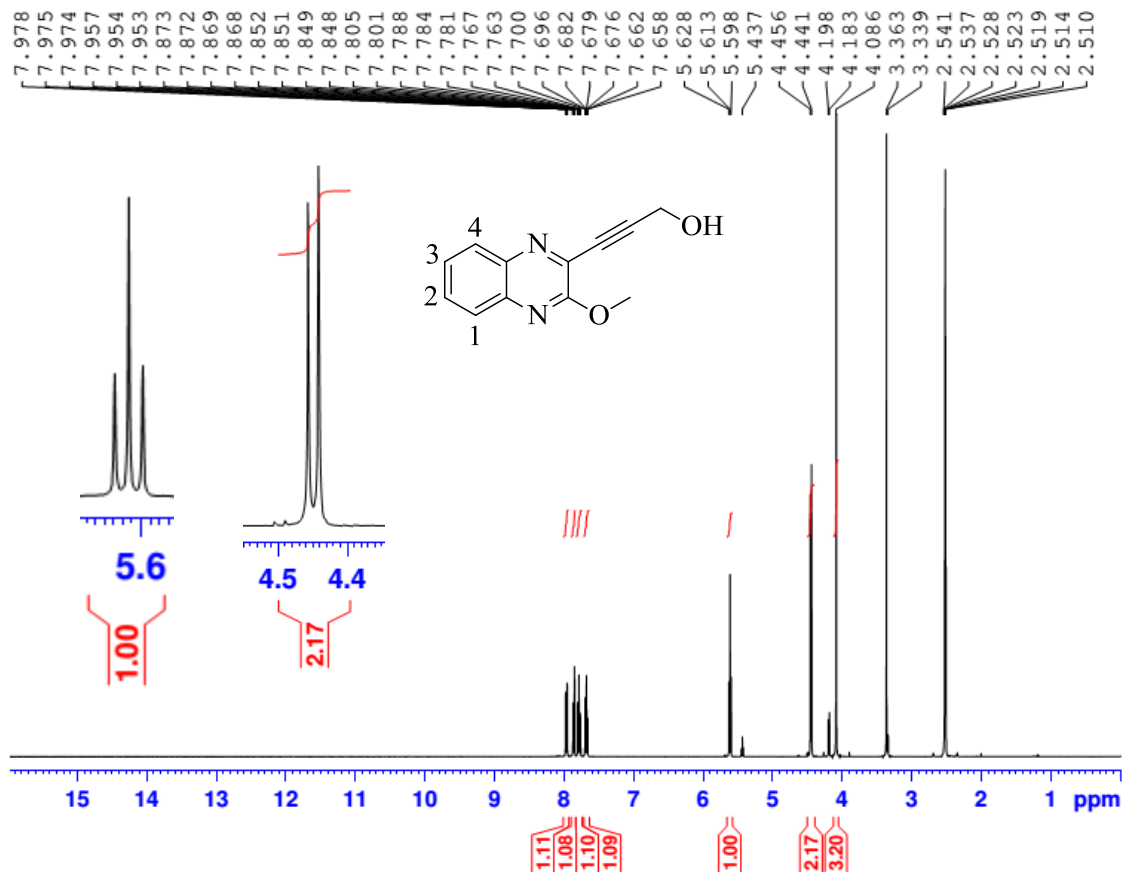
===== CHANNEL f2 =====
CFDPGR2  waltz16
NUC2     1H
PCPD2    90.00 usec
PL2     -2.00 dB
PL12    14.16 dB
PL13    17.90 dB
PL2W    11.86359406 W
PL12W   0.28722104 W
PL13W   0.12139934 W
SFO2    400.2216009 MHz
SI       32768
SF       100.6353990 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       1.00 Hz
GB       0
PC       1.40
  
```

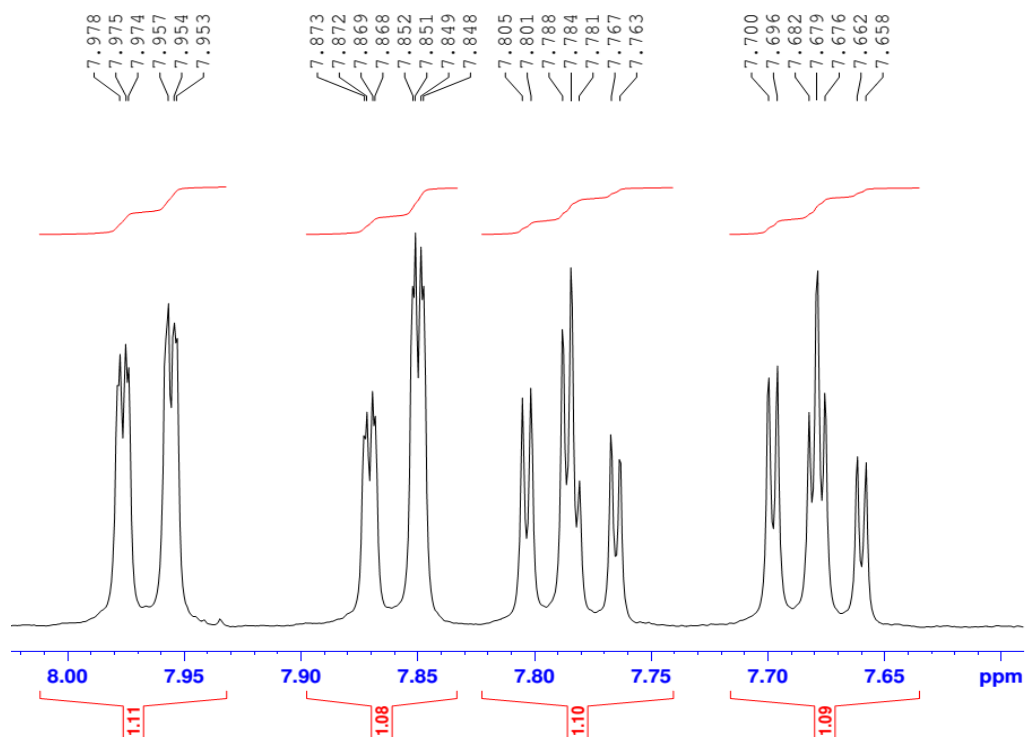


طيف 14 طيف  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب 81

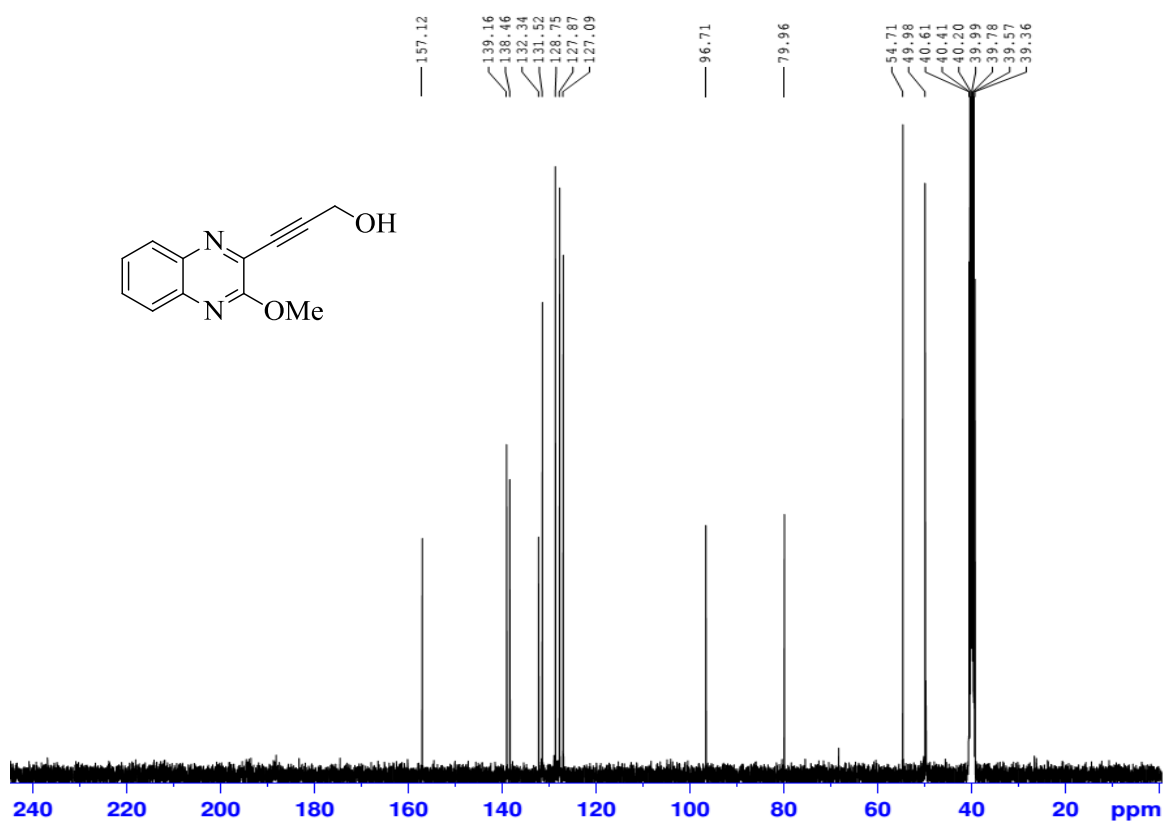


طیف ۱۵ طیف IR (KBr) ترکیب ۸۲



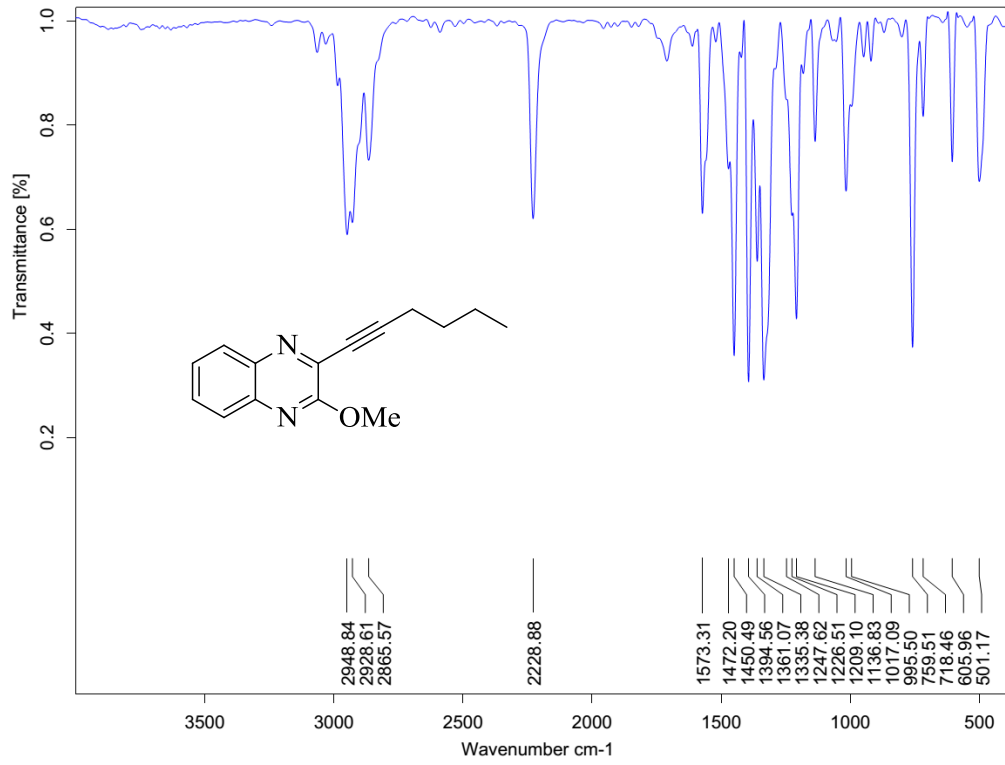


طیف ۱۶ طیف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۸۲

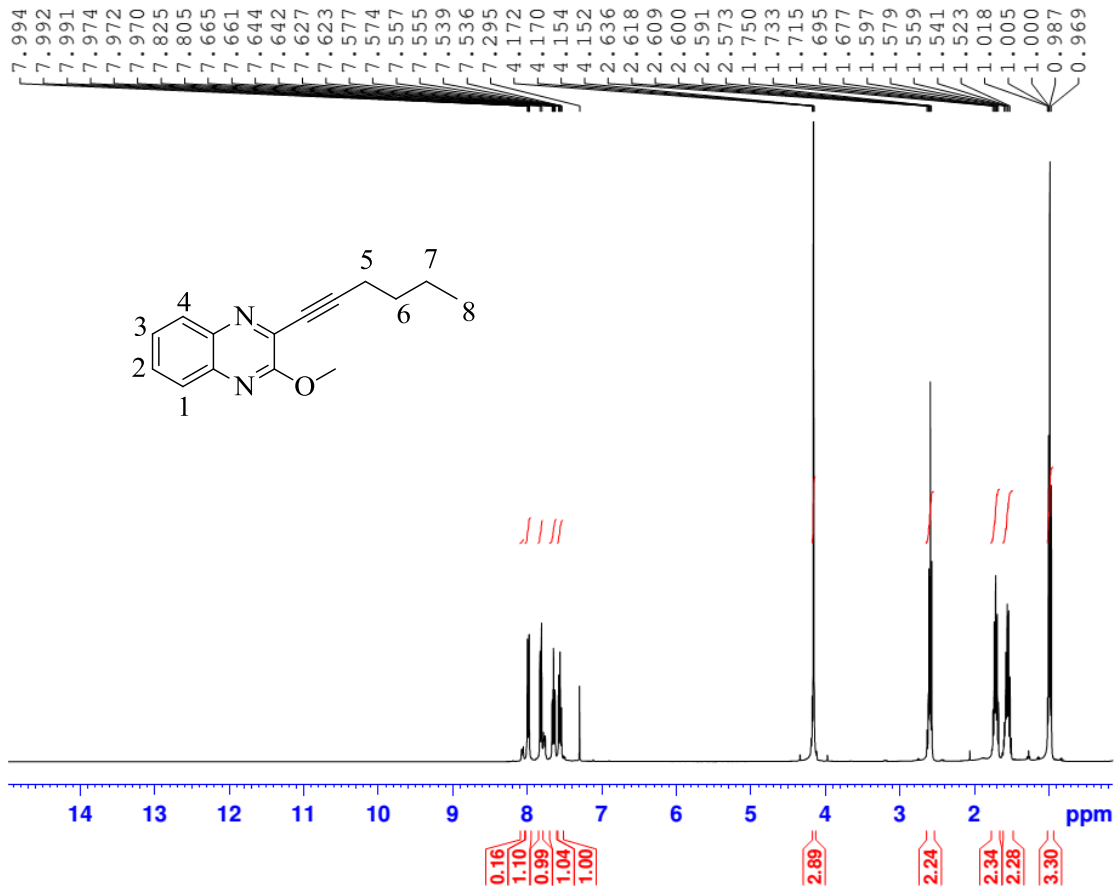


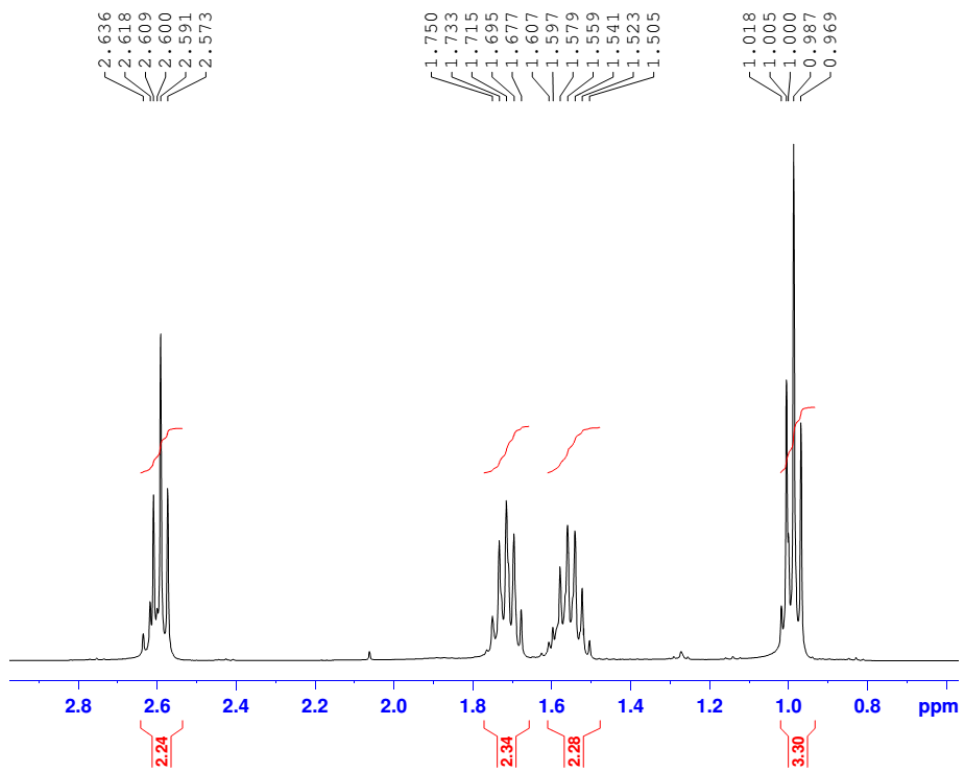
طیف ۱۷ طیف  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۸۲



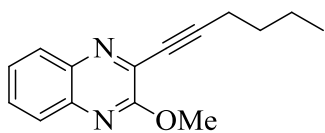
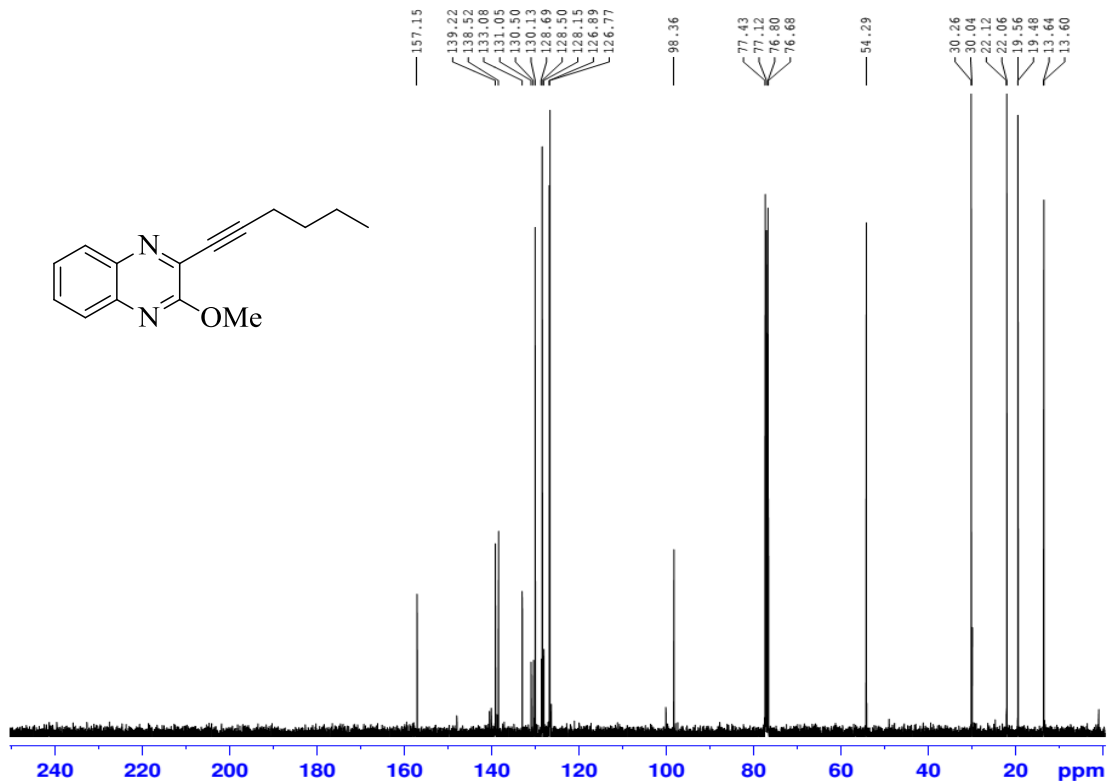


طیف ۱۸ طیف IR (KBr) ترکیب ۸۳

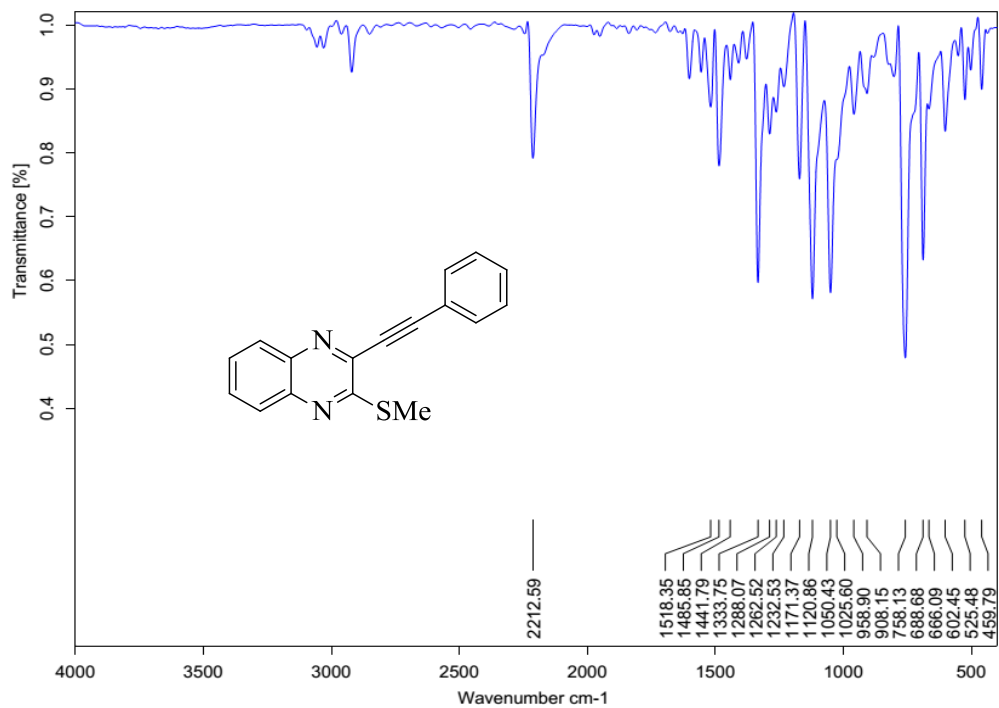




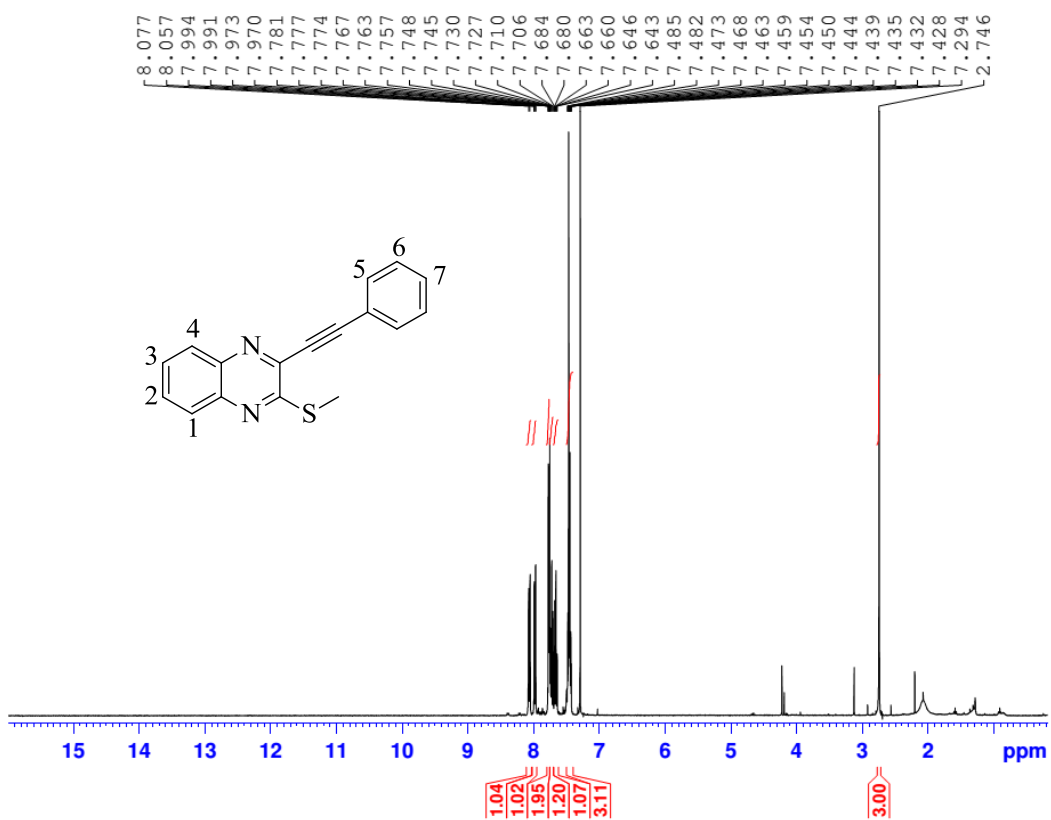
طیف ۱۹ طیف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۸۳

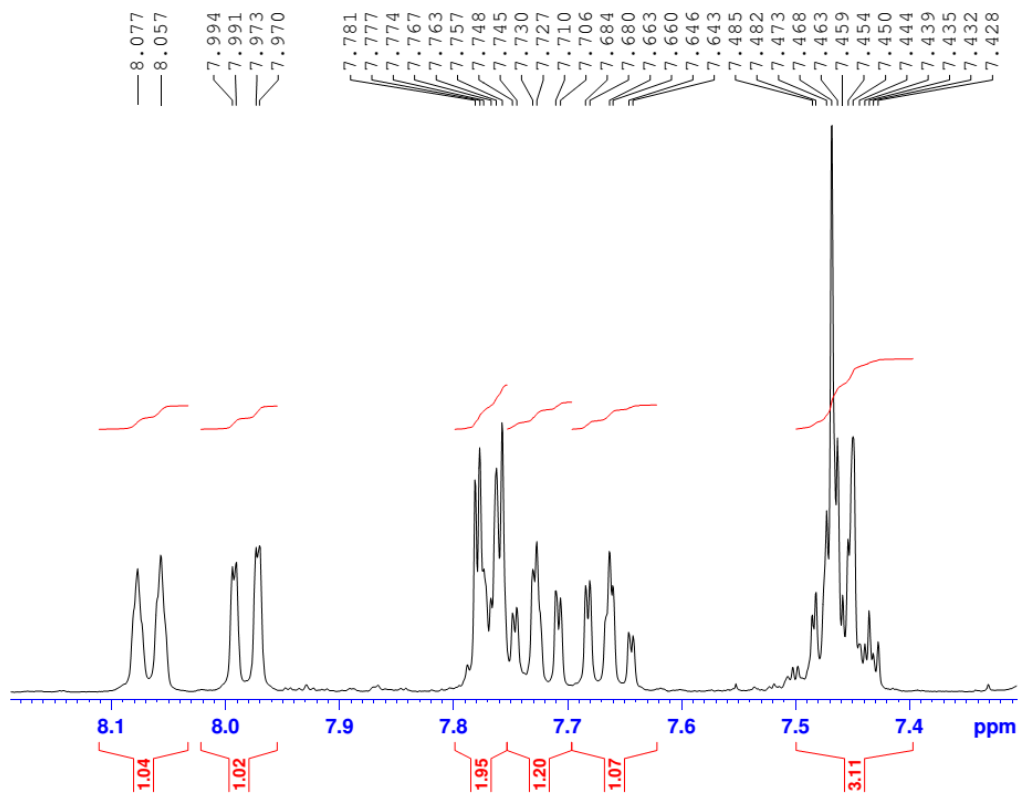


طیف ۲۰ طیف  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۸۳

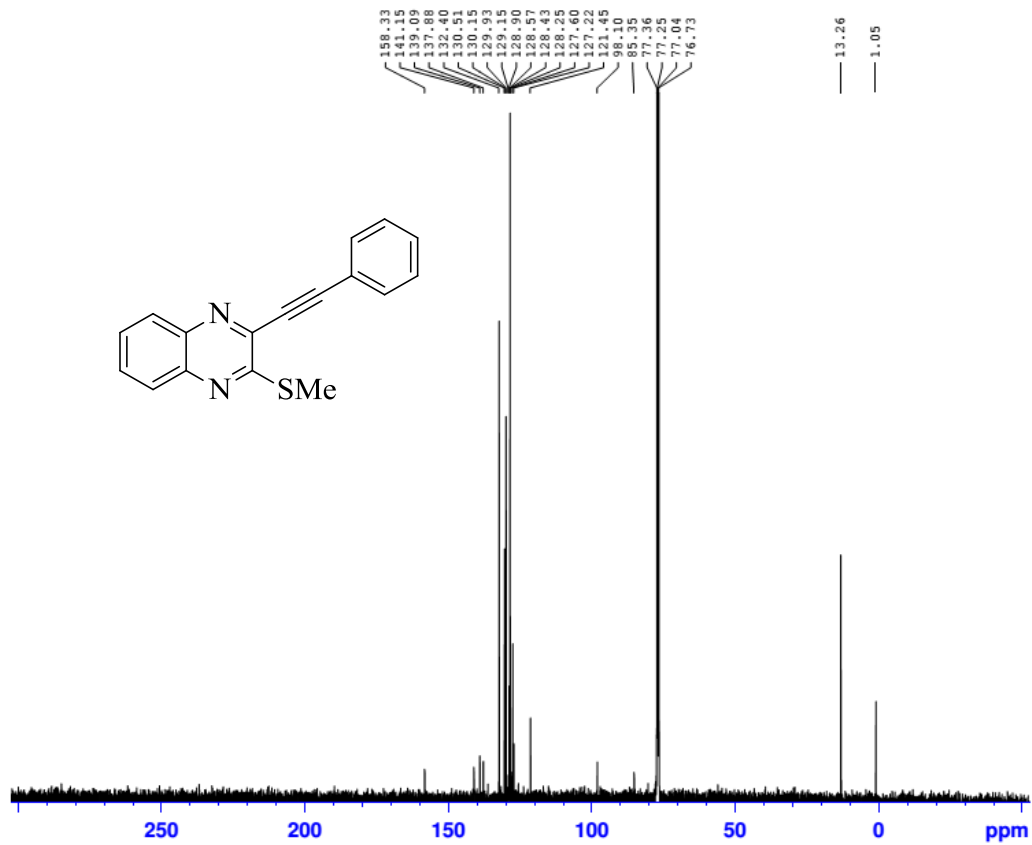


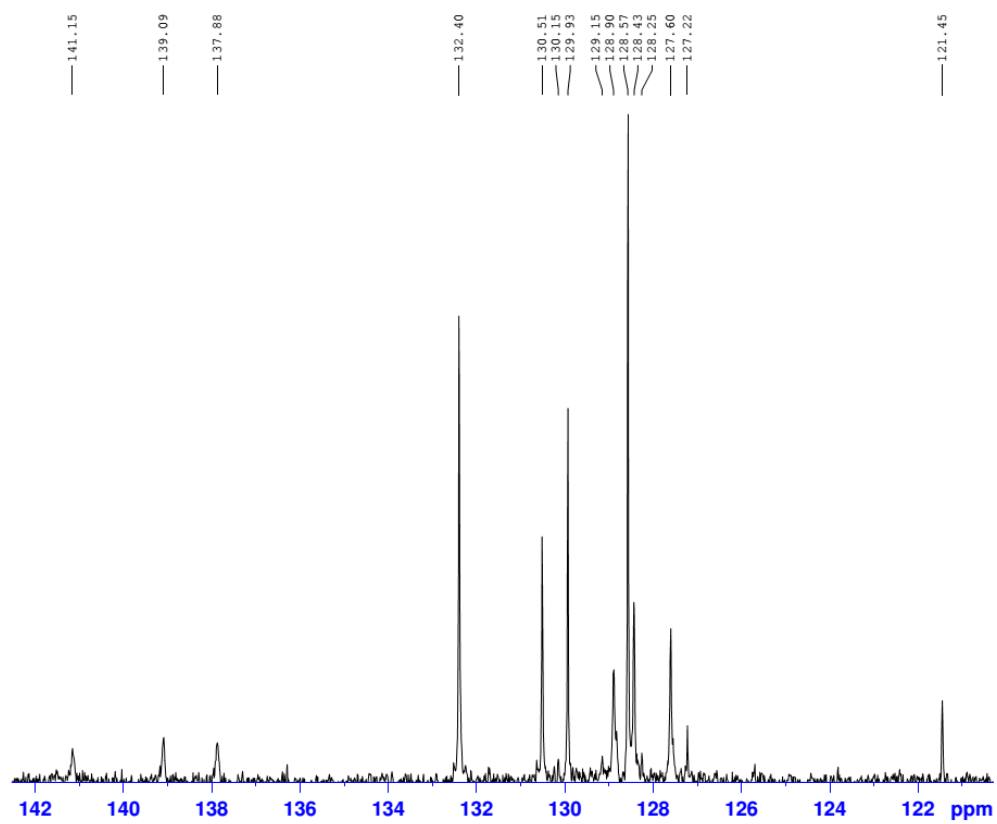
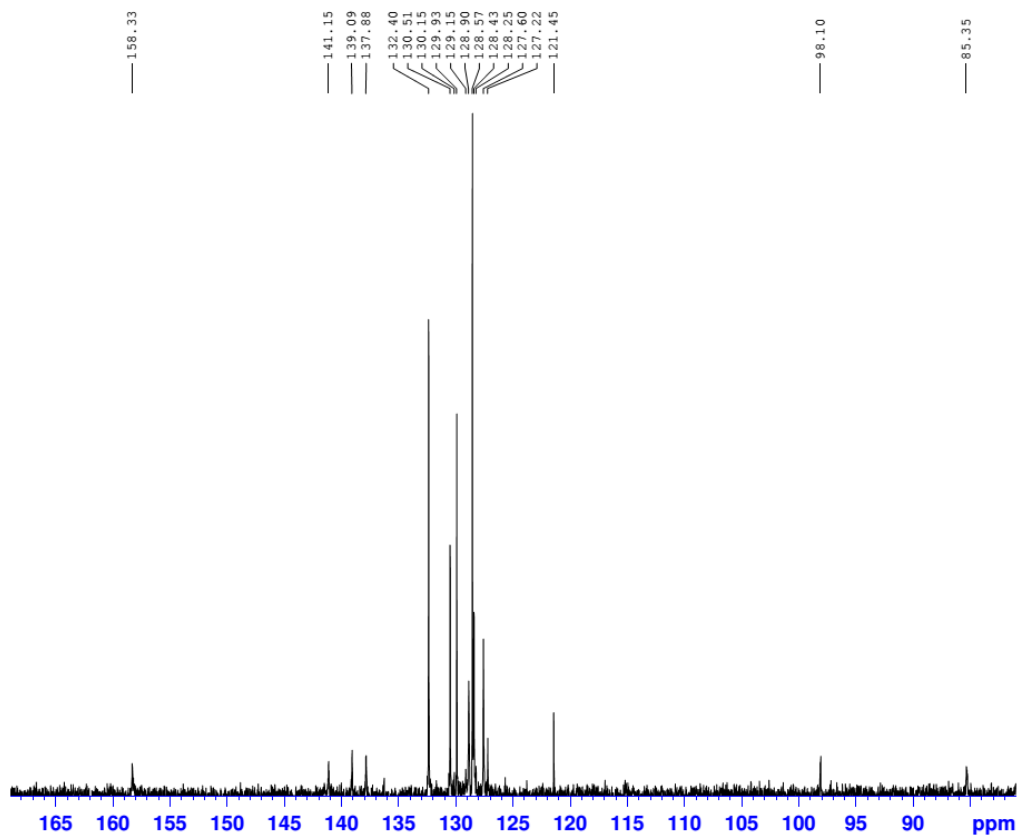
طیف ۲۱ طیف IR (KBr) ترکیب ۸۴



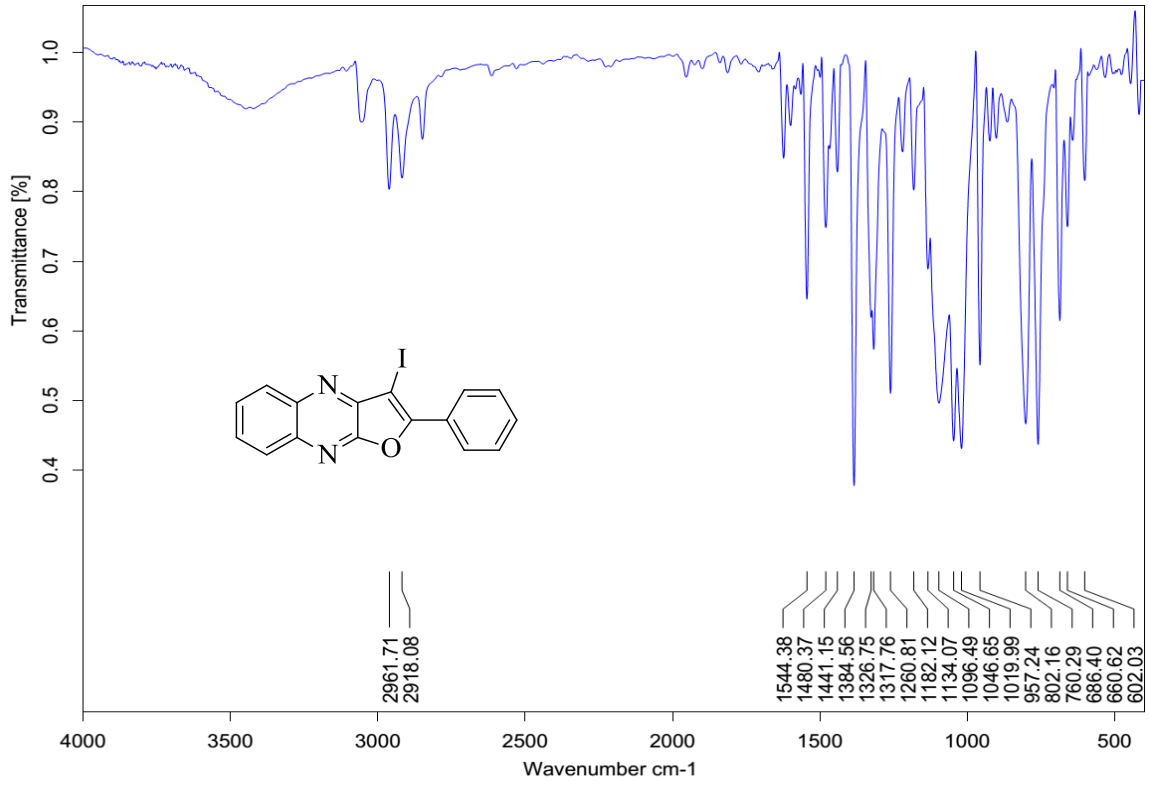


طیف ۲۲ طیف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۸۴

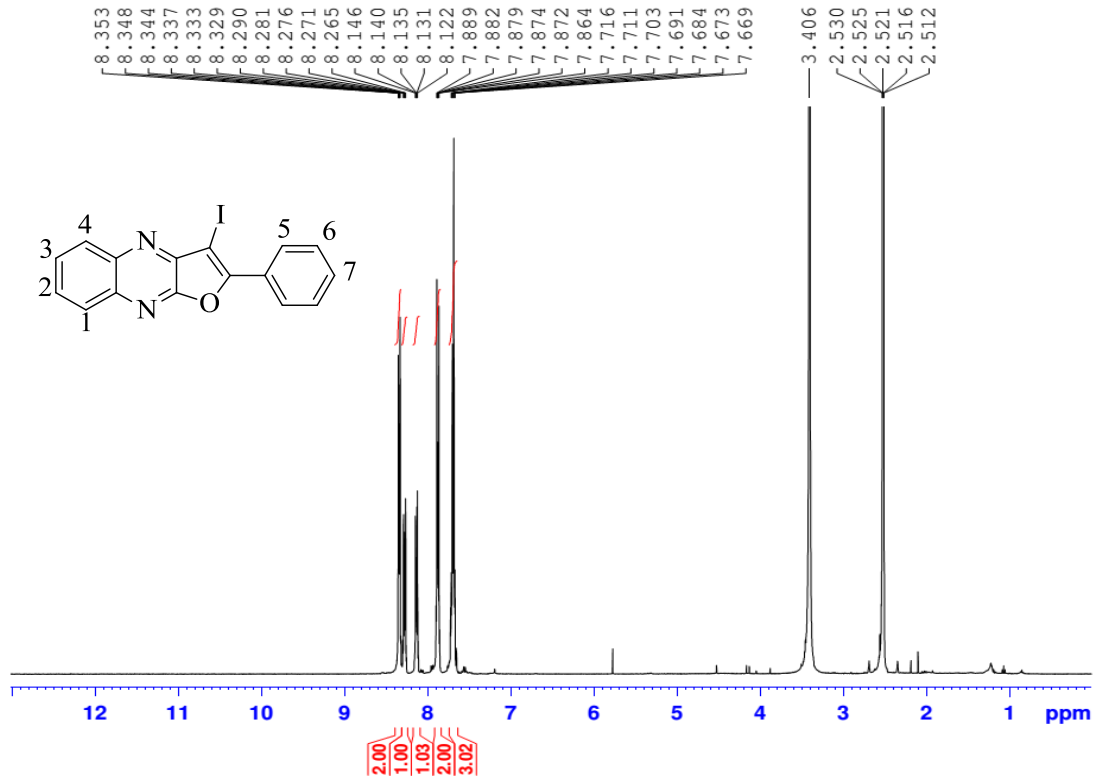


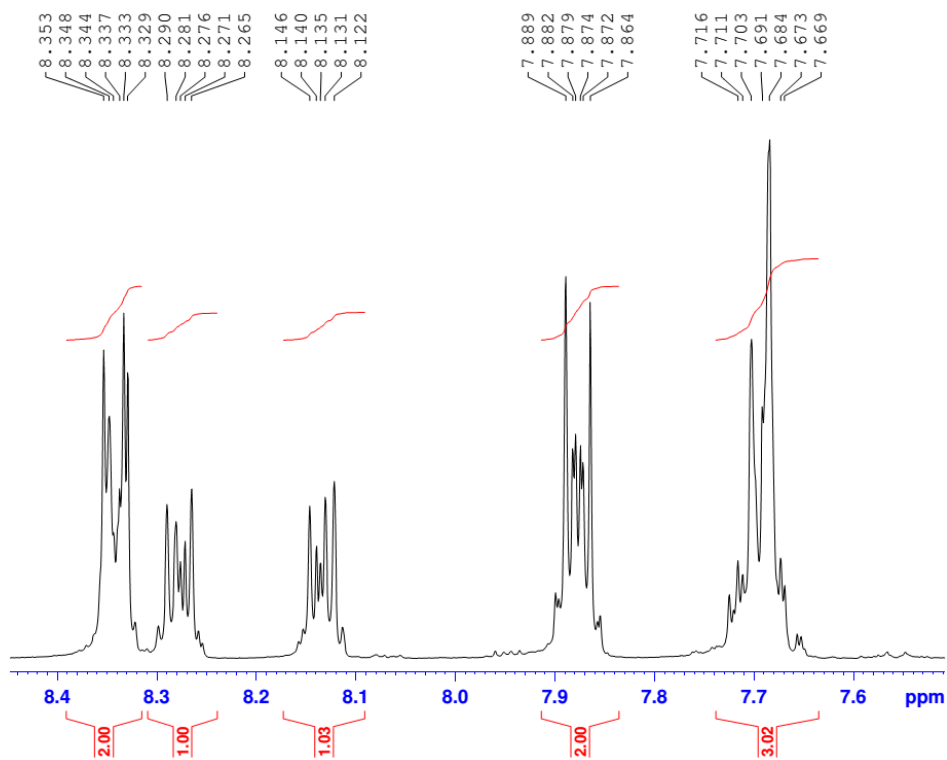


طيف ۲۳  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ۸۴

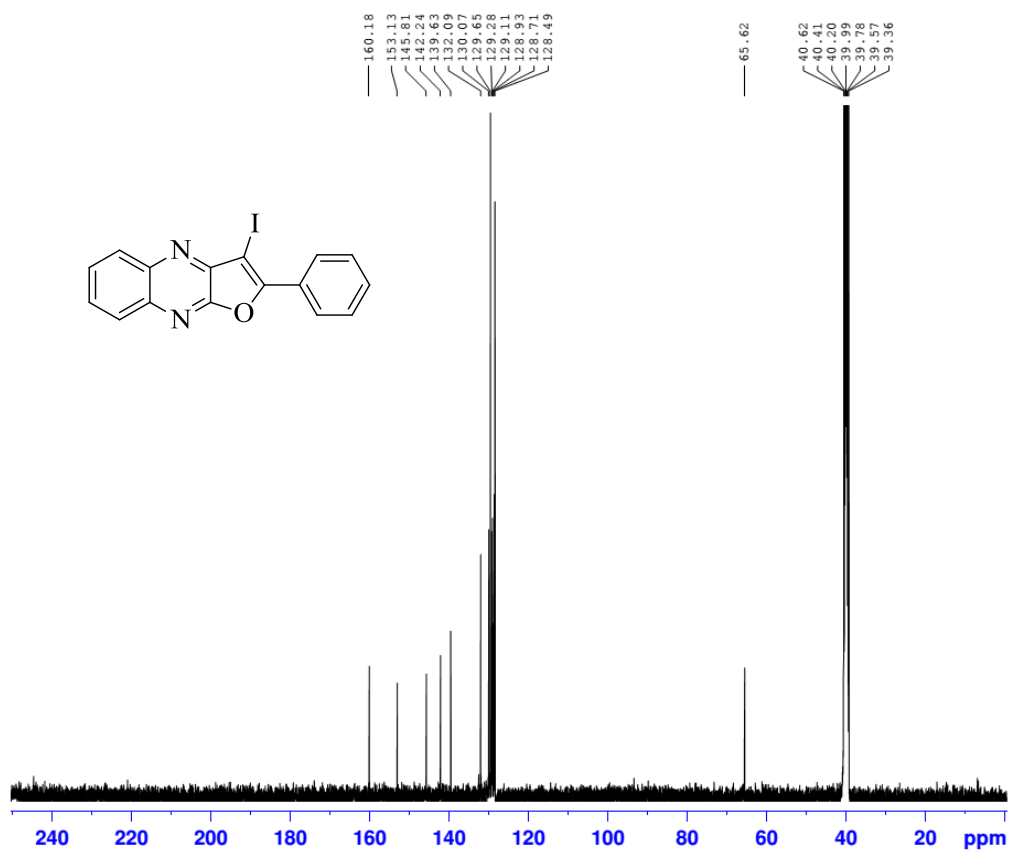


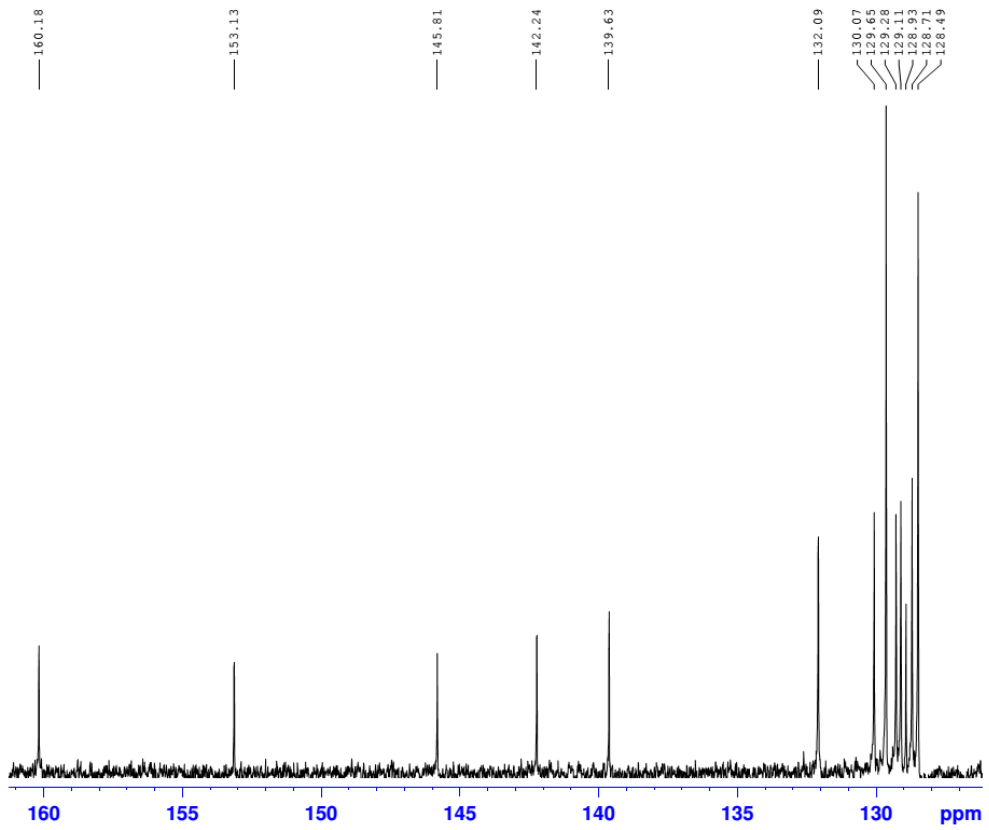
طیف ۲۴ طیف IR (KBr) ترکیب ۸۵



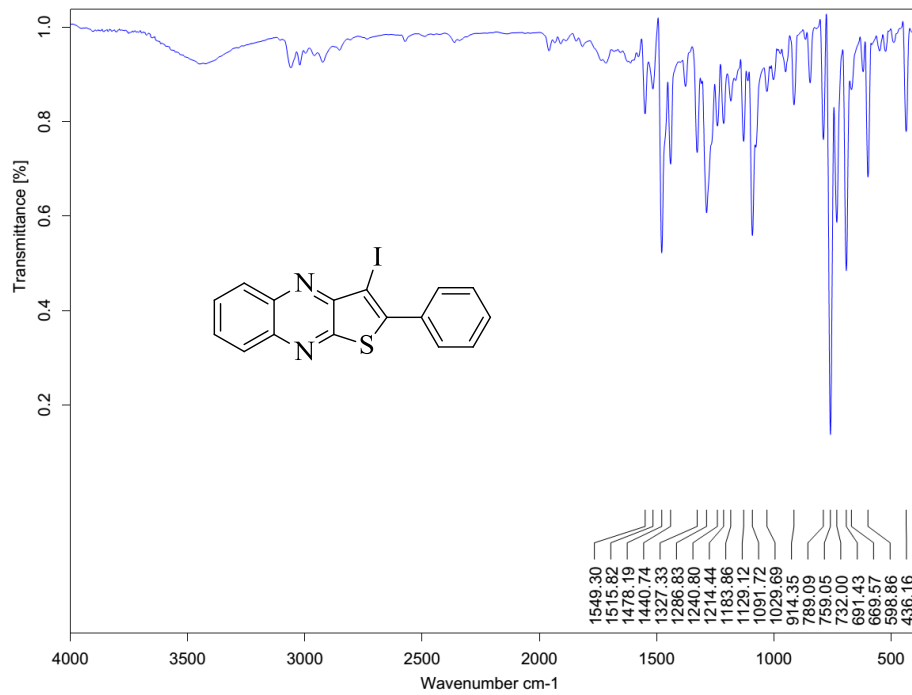


طيف ۲۵  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO) تركيب ۸۵



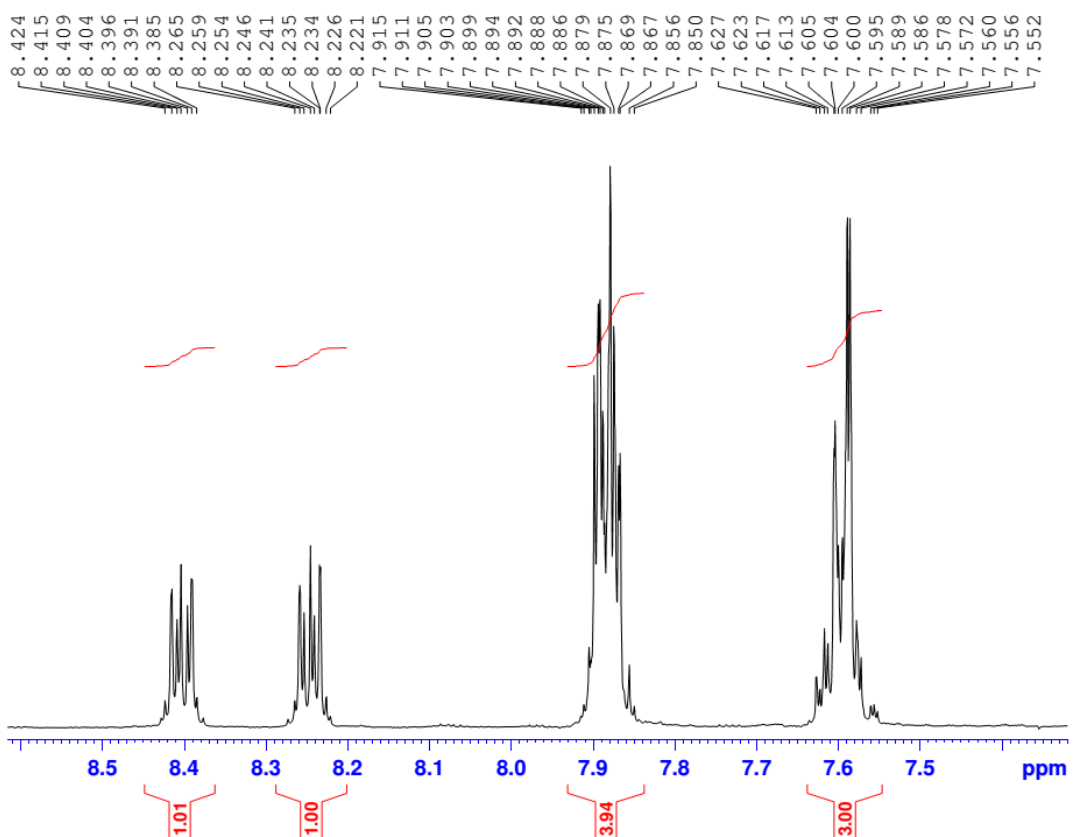
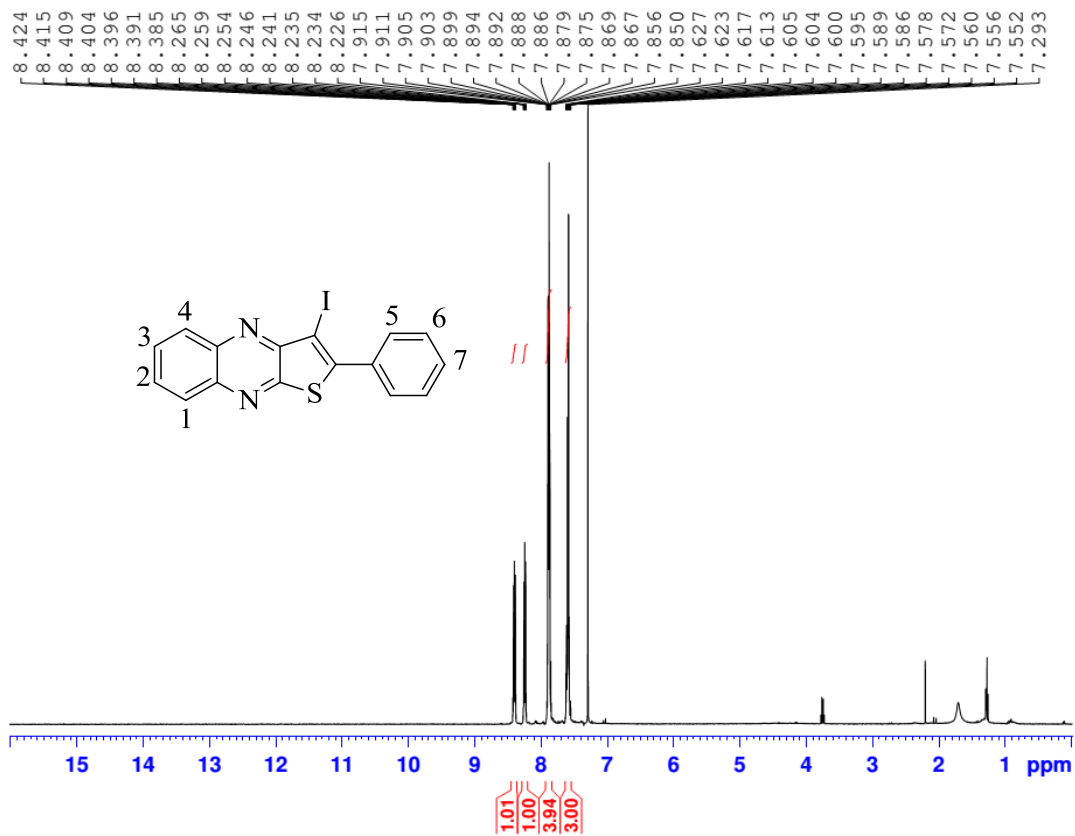


طيف ٢٦  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz, DMSO) تركيب ٨٥

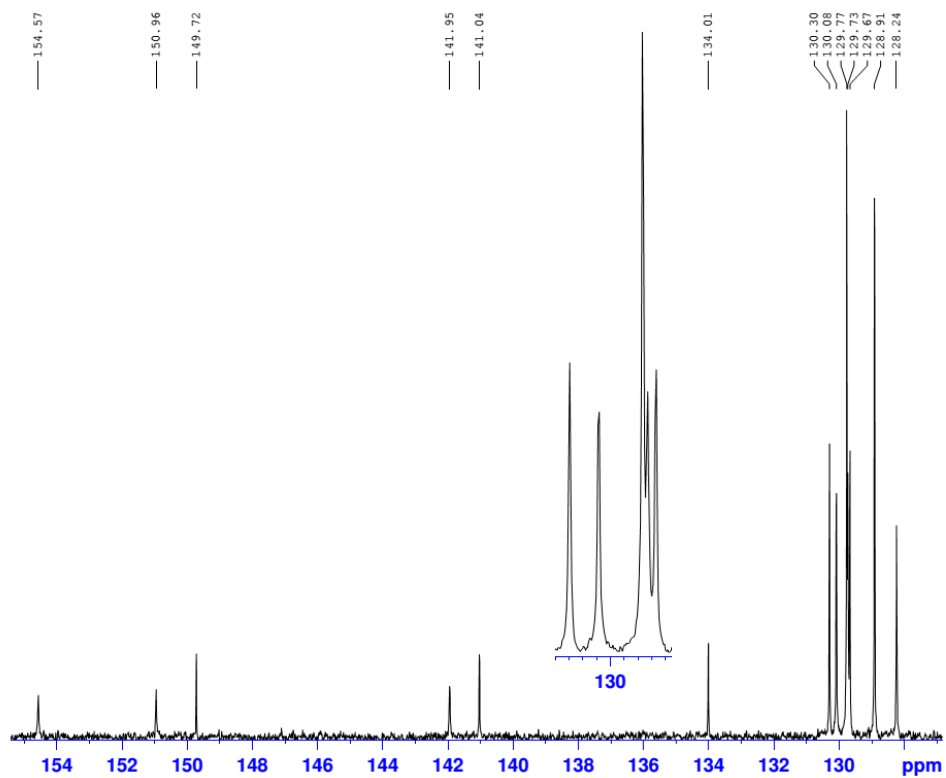
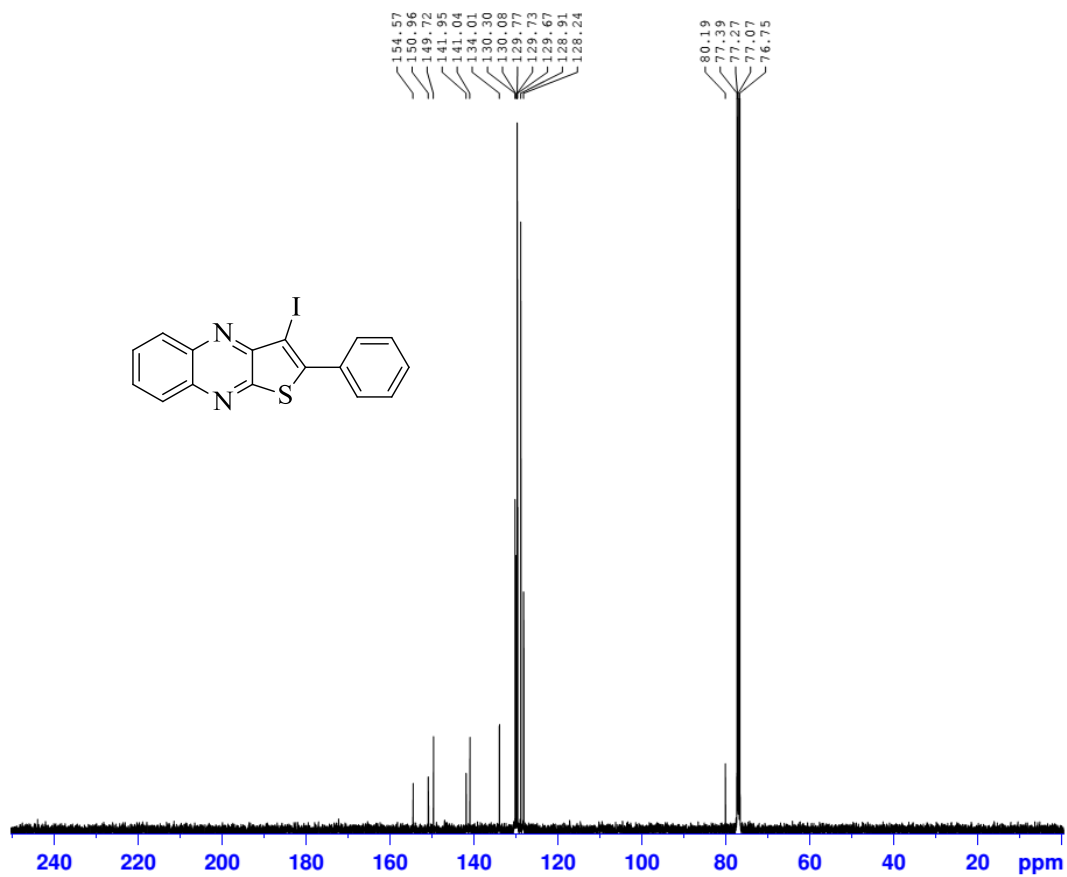


طيف ٢٧ IR (KBr) تركيب ٨٦

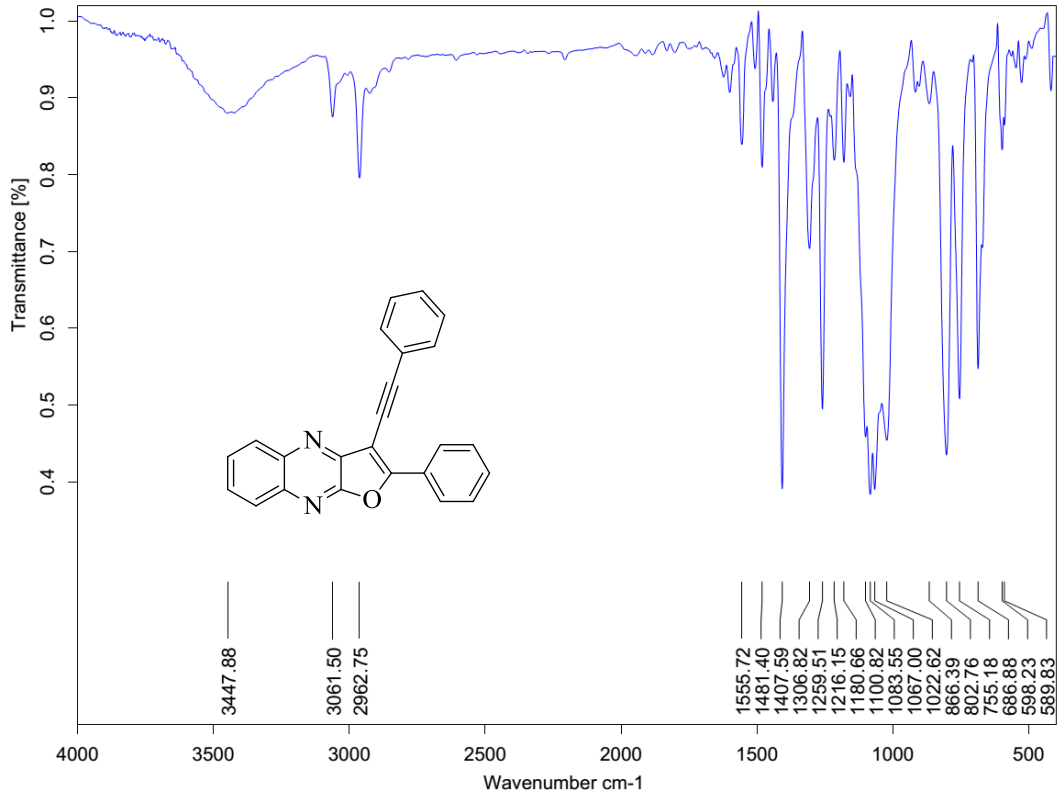




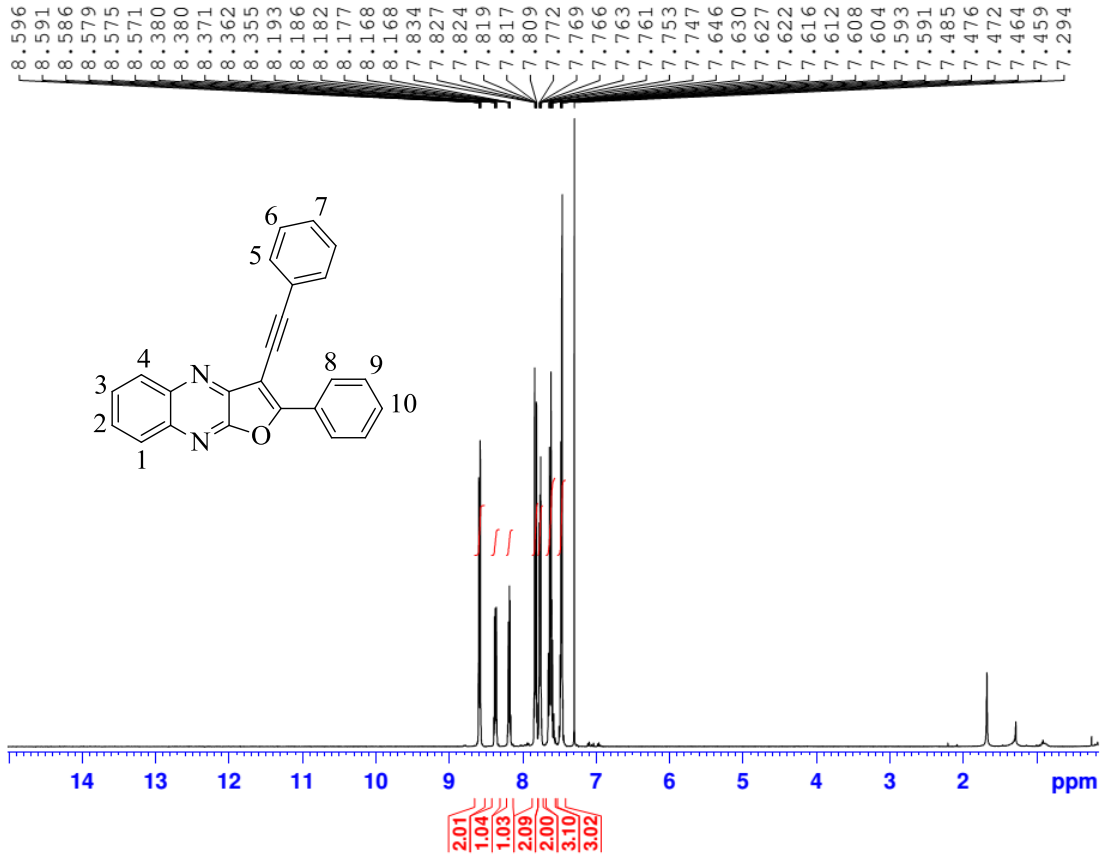
طیف ۲۸ طیف <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ترکیب ۸۶

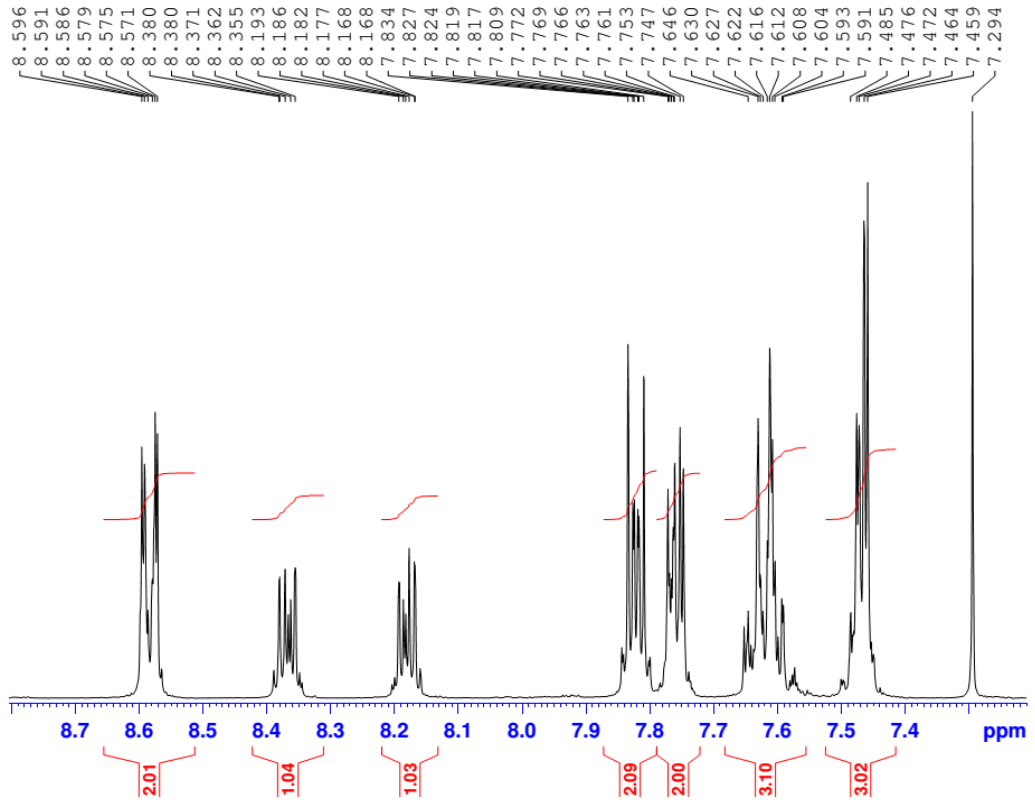


طيف ٢٩ طيف  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٨٦

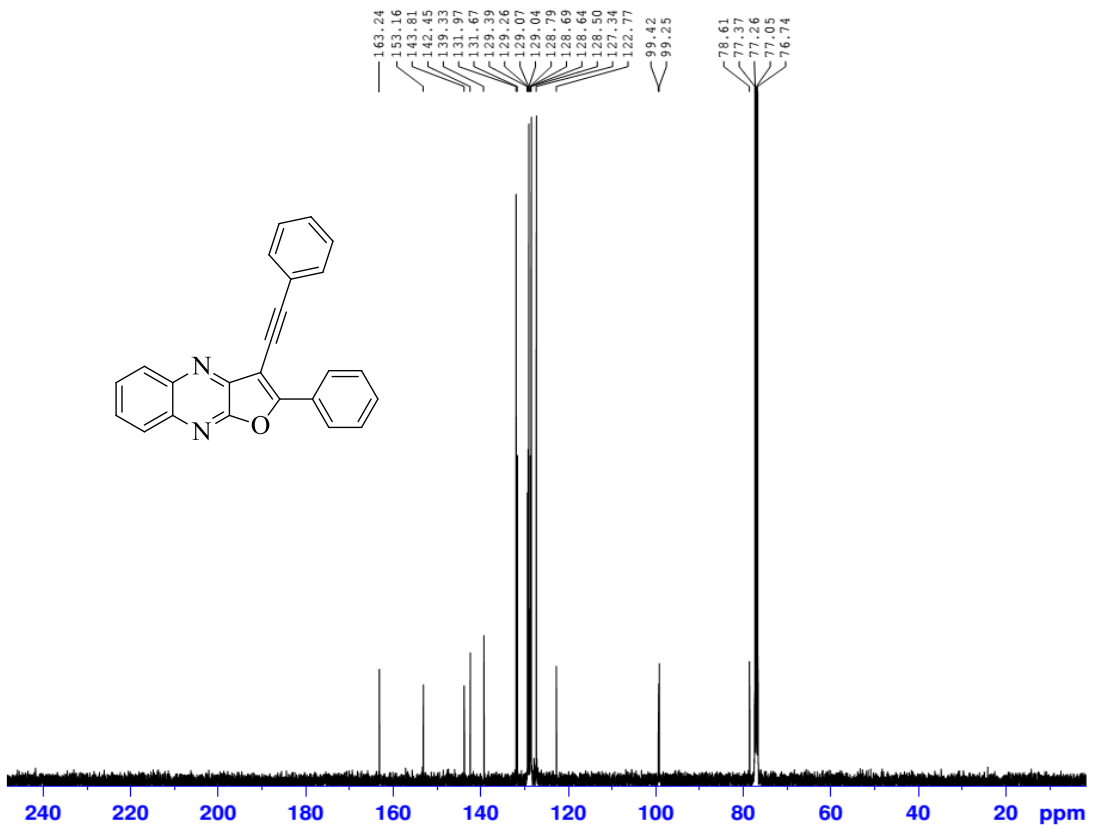


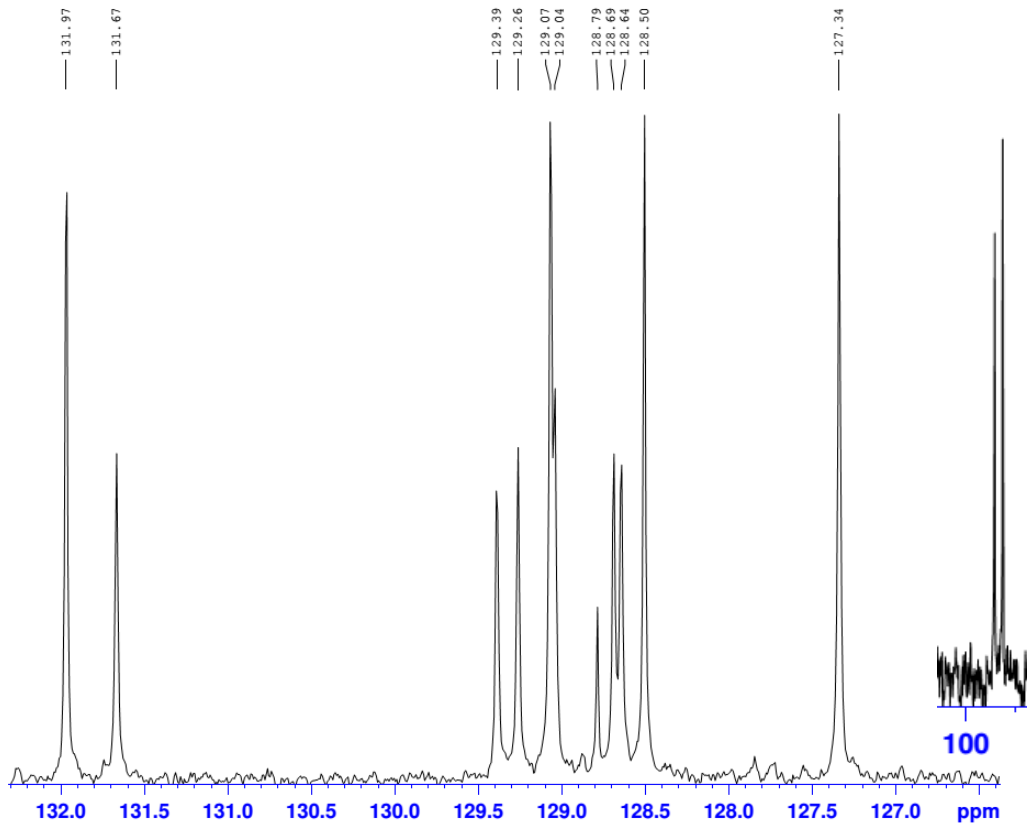
طيف ٣٠ طيف IR (KBr) تركيب ٨٧a



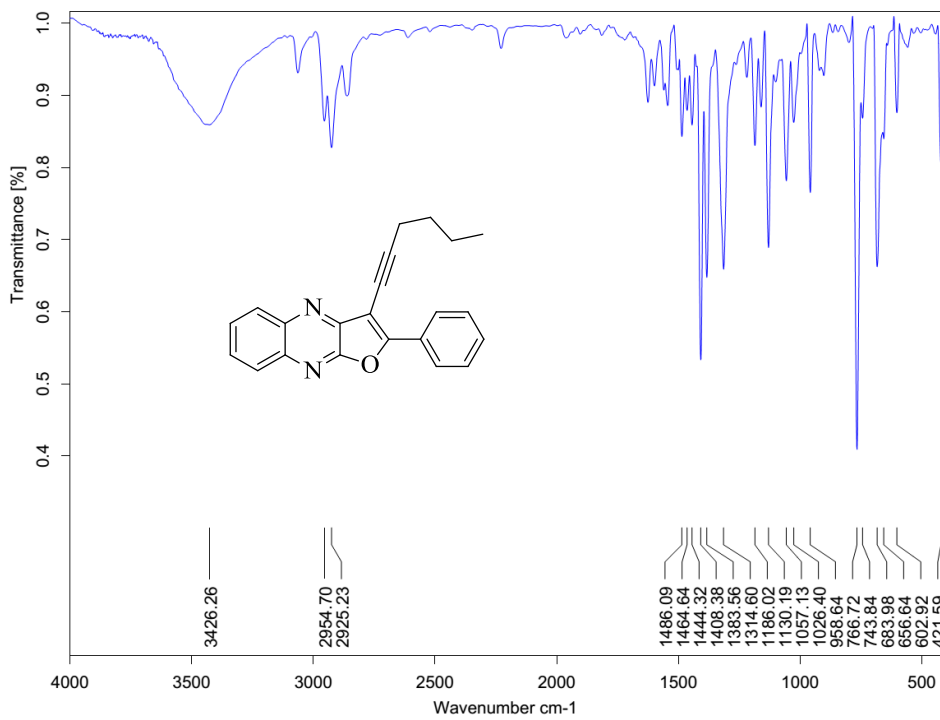


طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب 87a

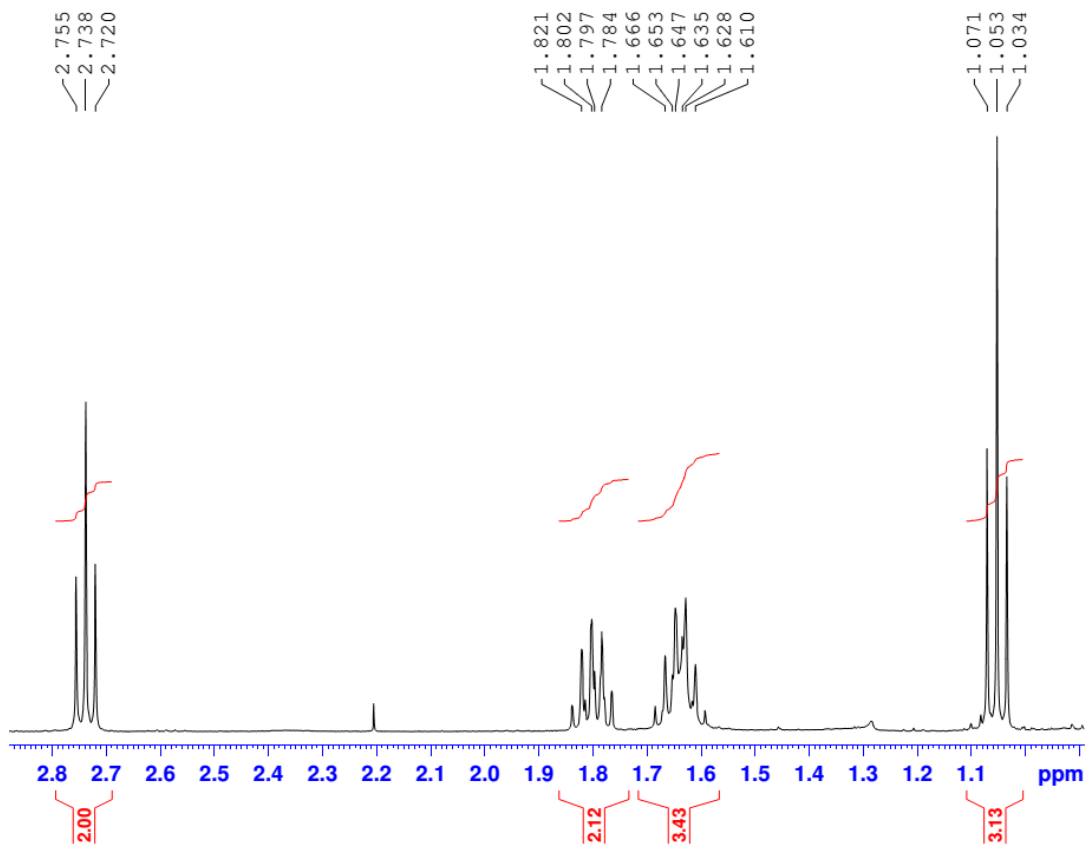
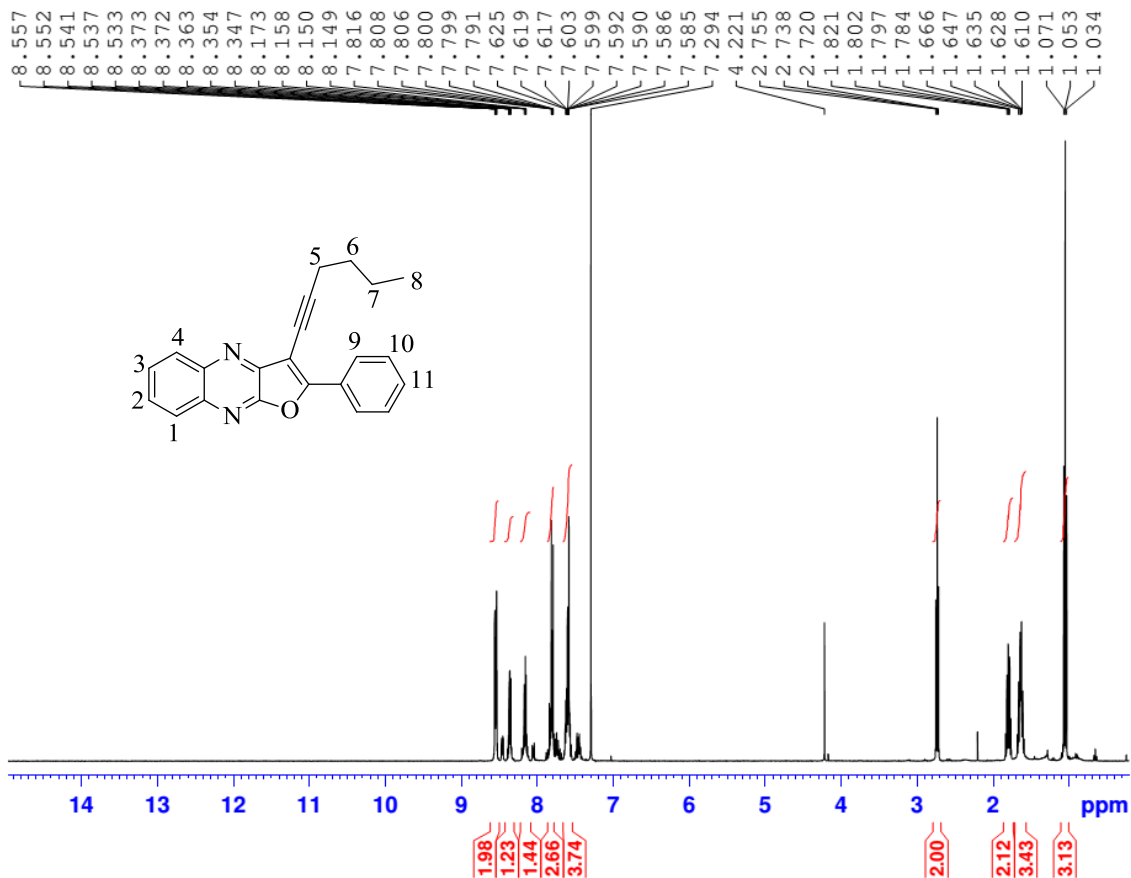


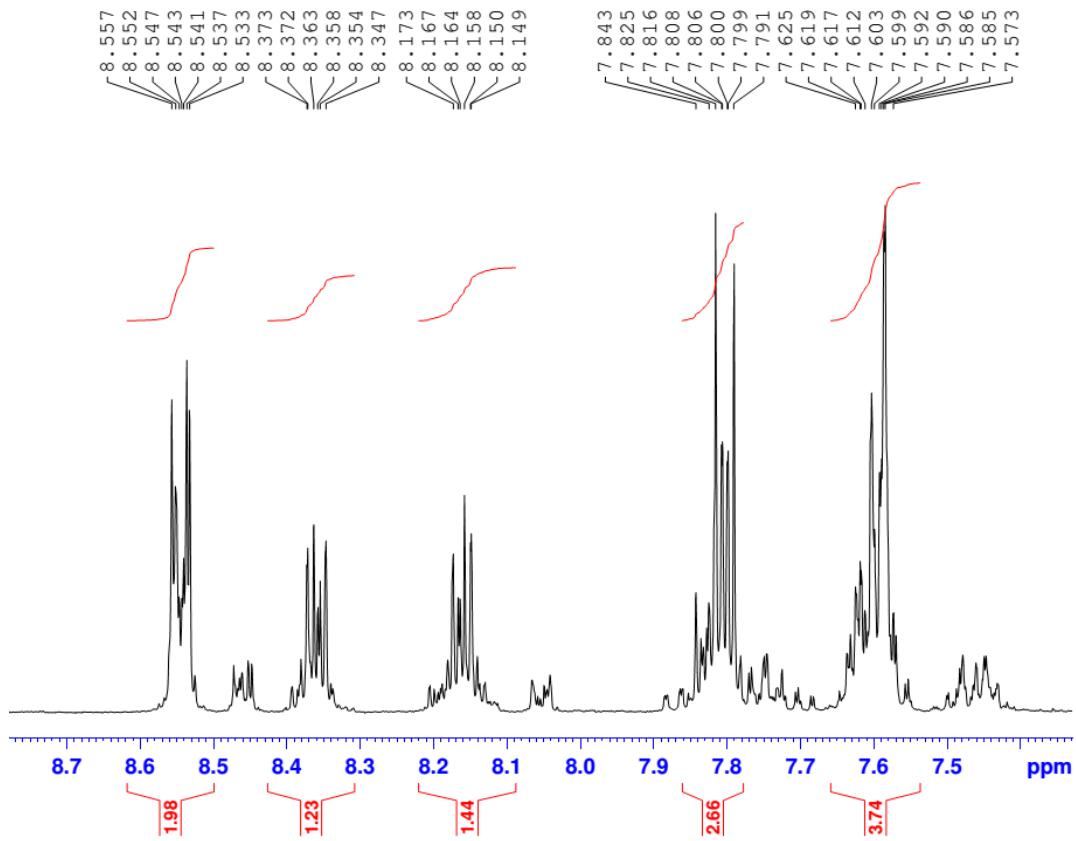


طيف ٣٢  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٨٧a

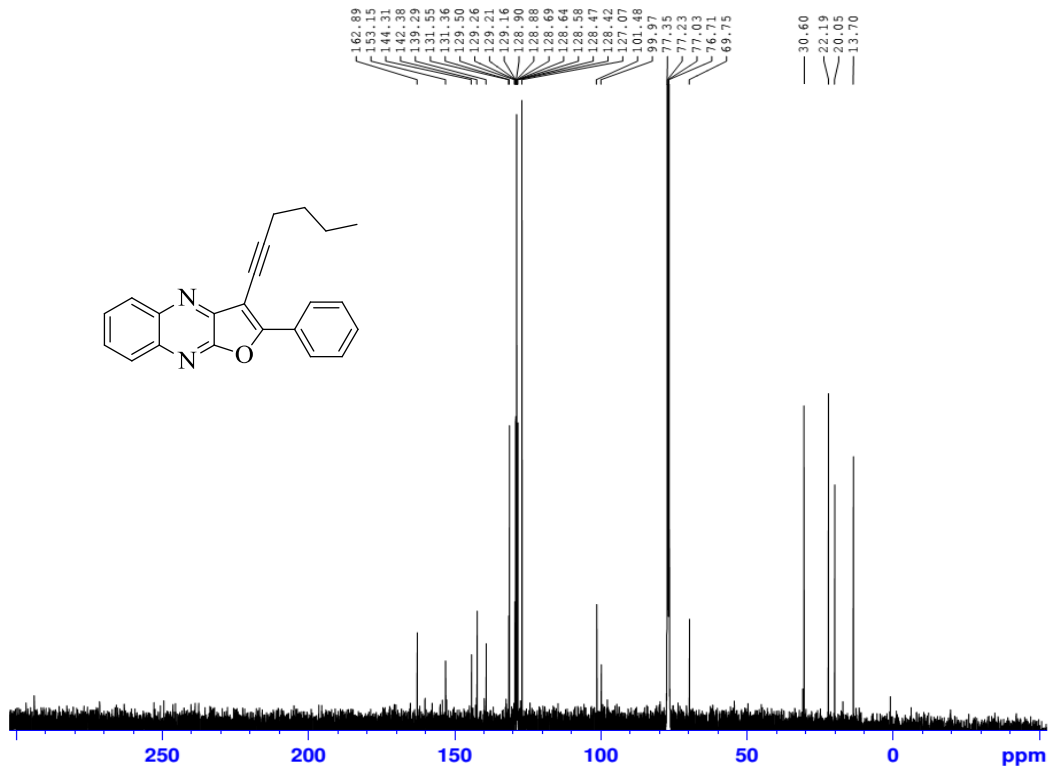


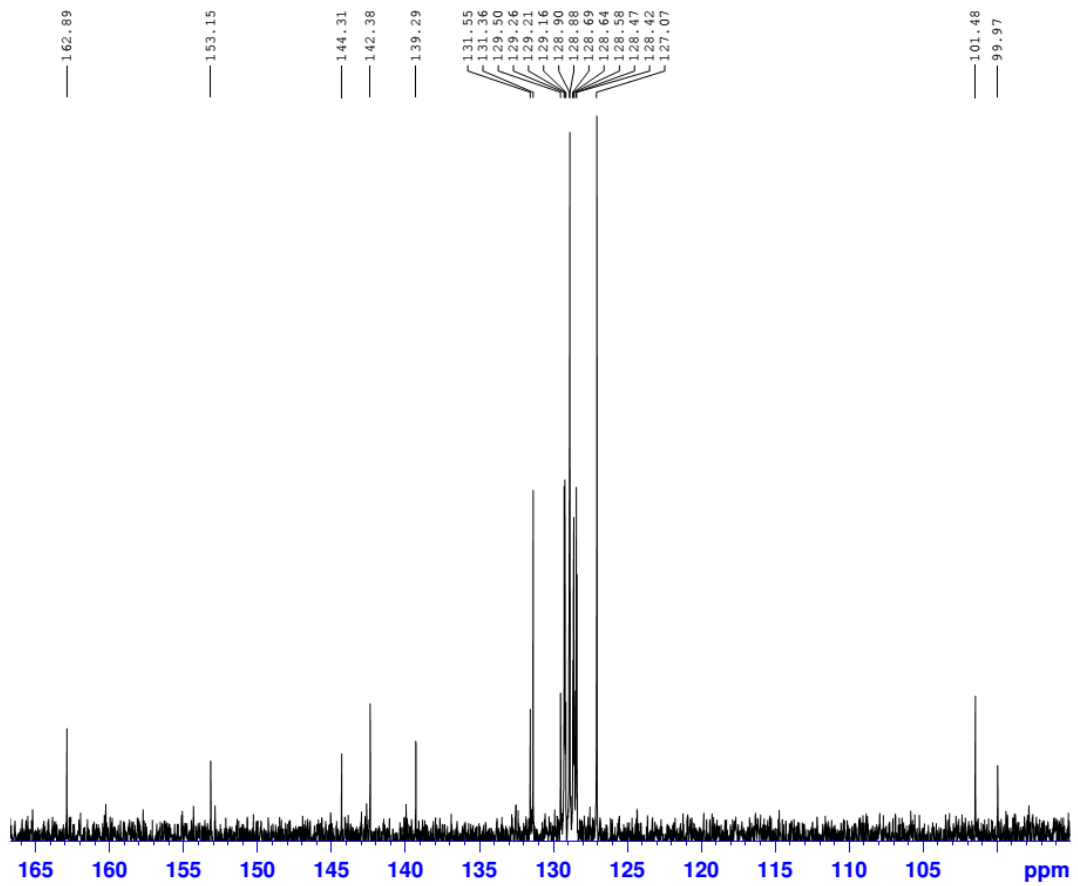
طيف ٣٣ IR (KBr) تركيب ٨٧b



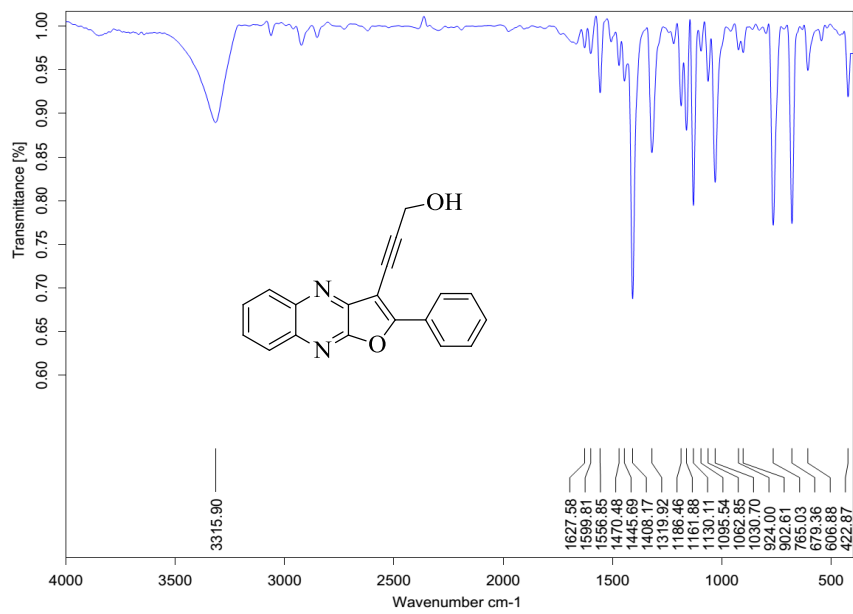


طيف ۳۴ طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ۸۷b



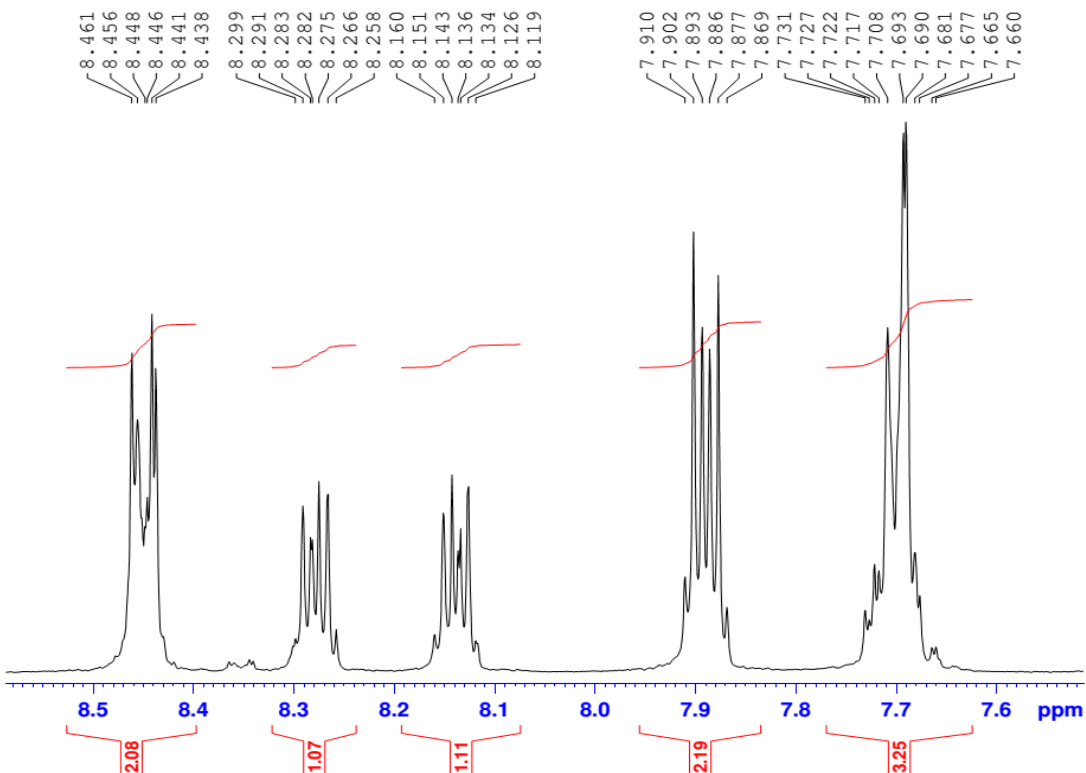
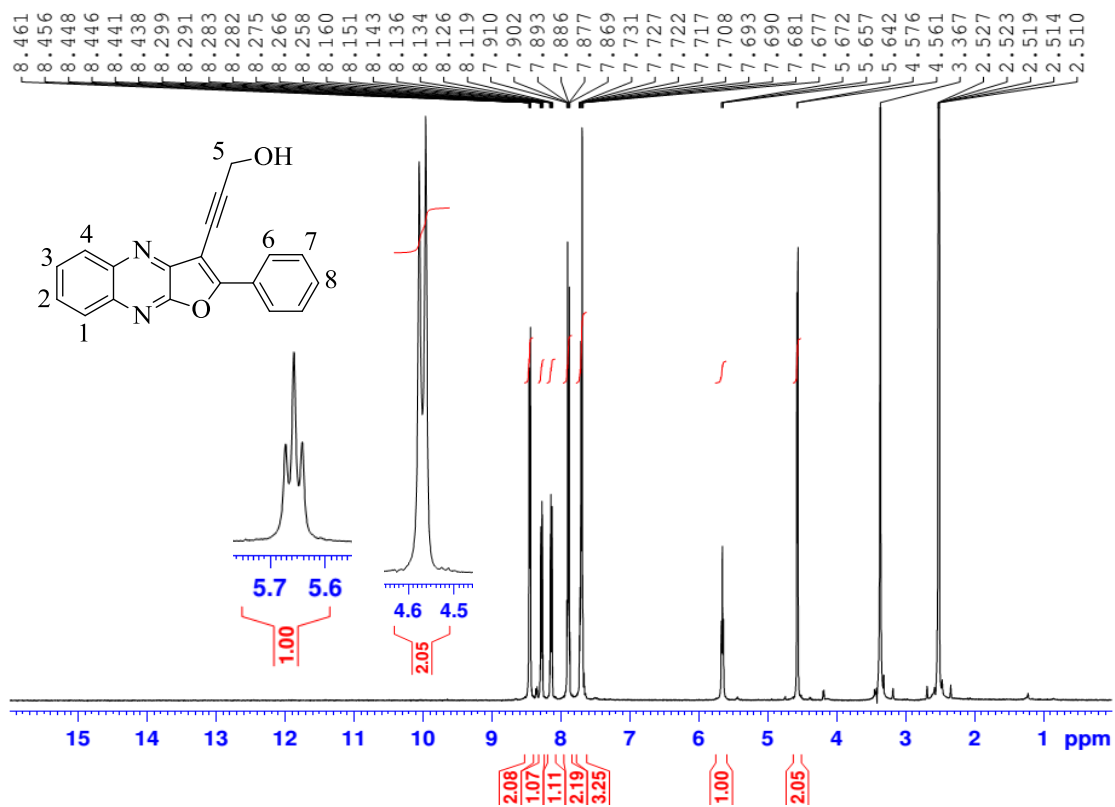


طيف ٣٥  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٨٧b

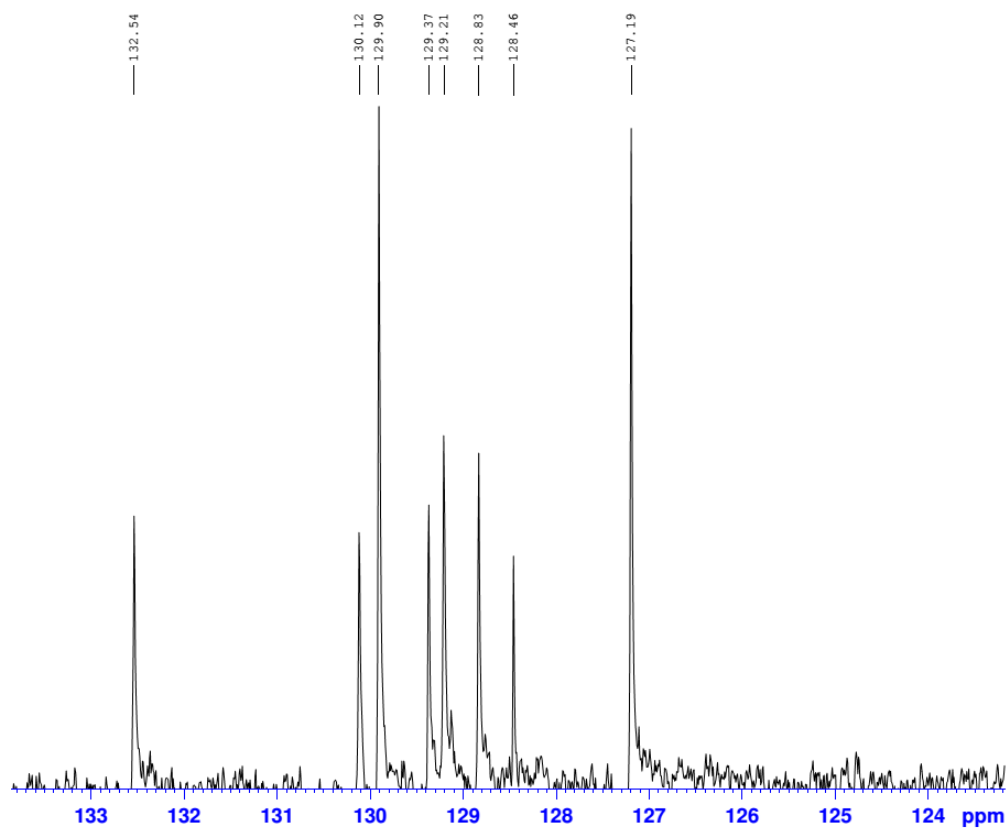
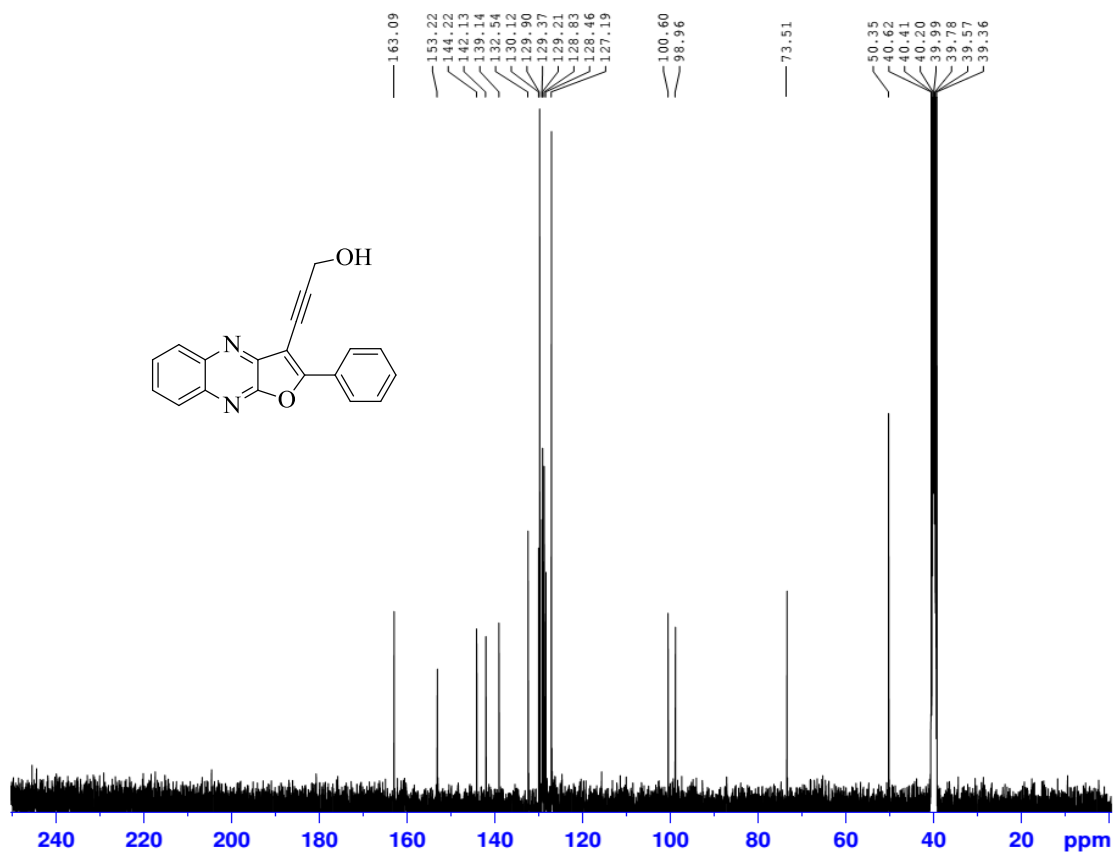


طيف ٣٦ IR (KBr) تركيب ٨٧c

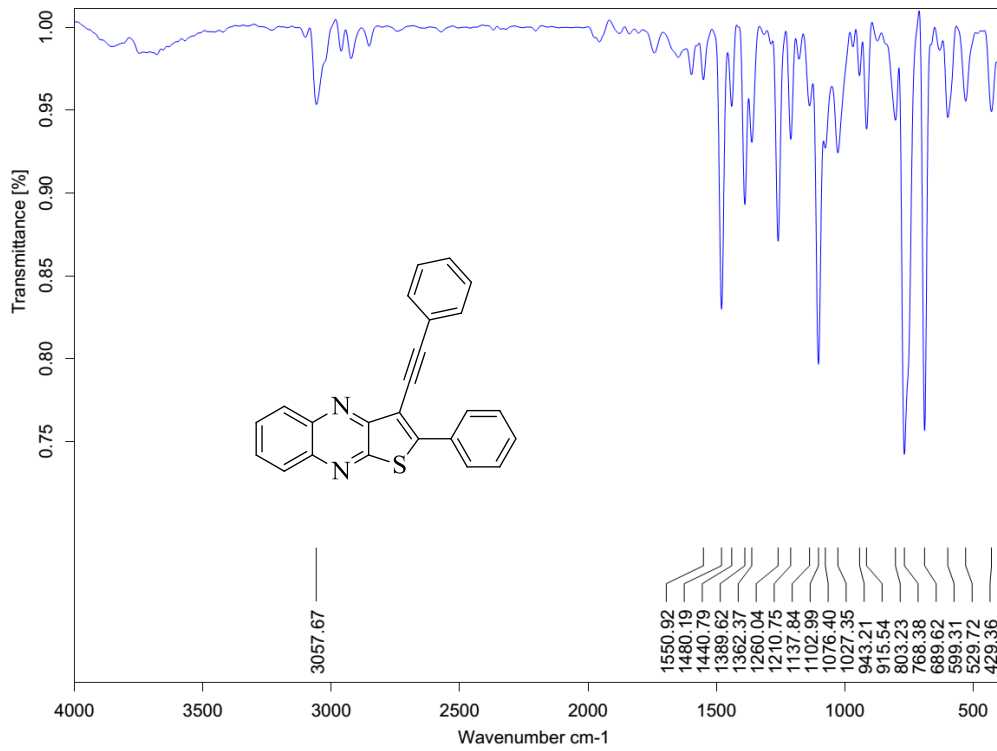




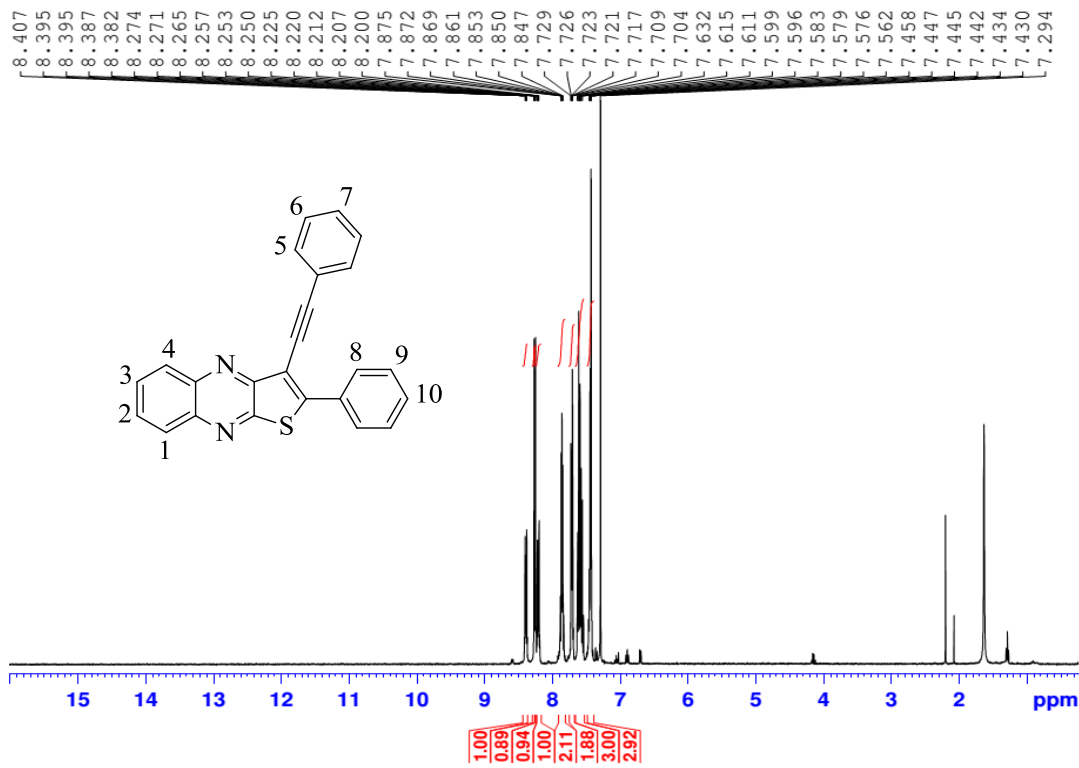
طيف ۳۷ طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ۸۷c

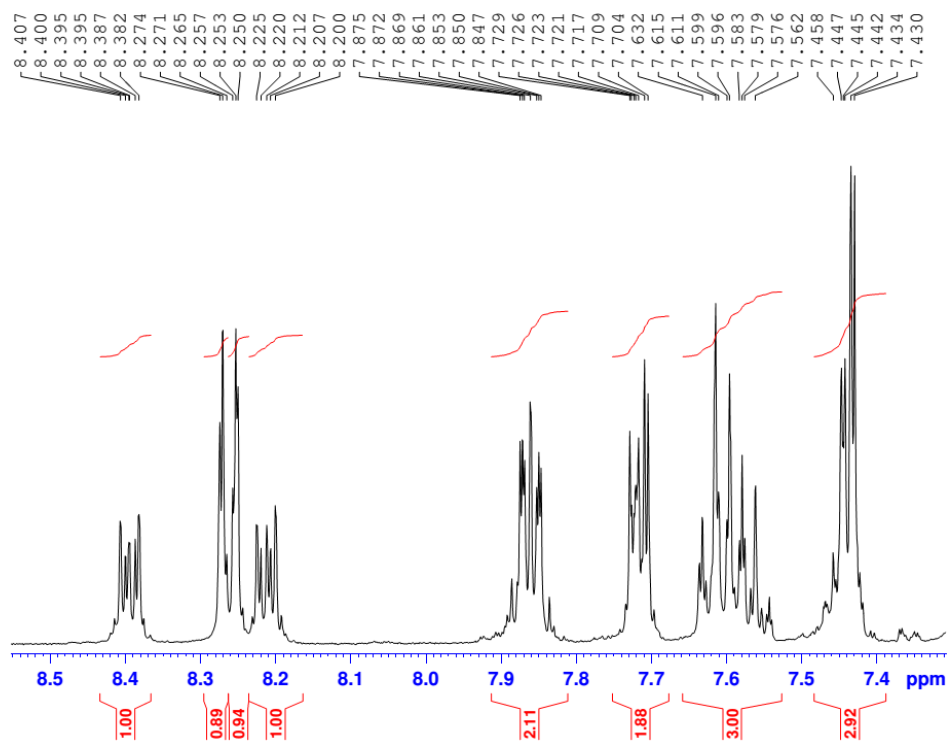


طيف ۳۸ طيف  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ۸۷c

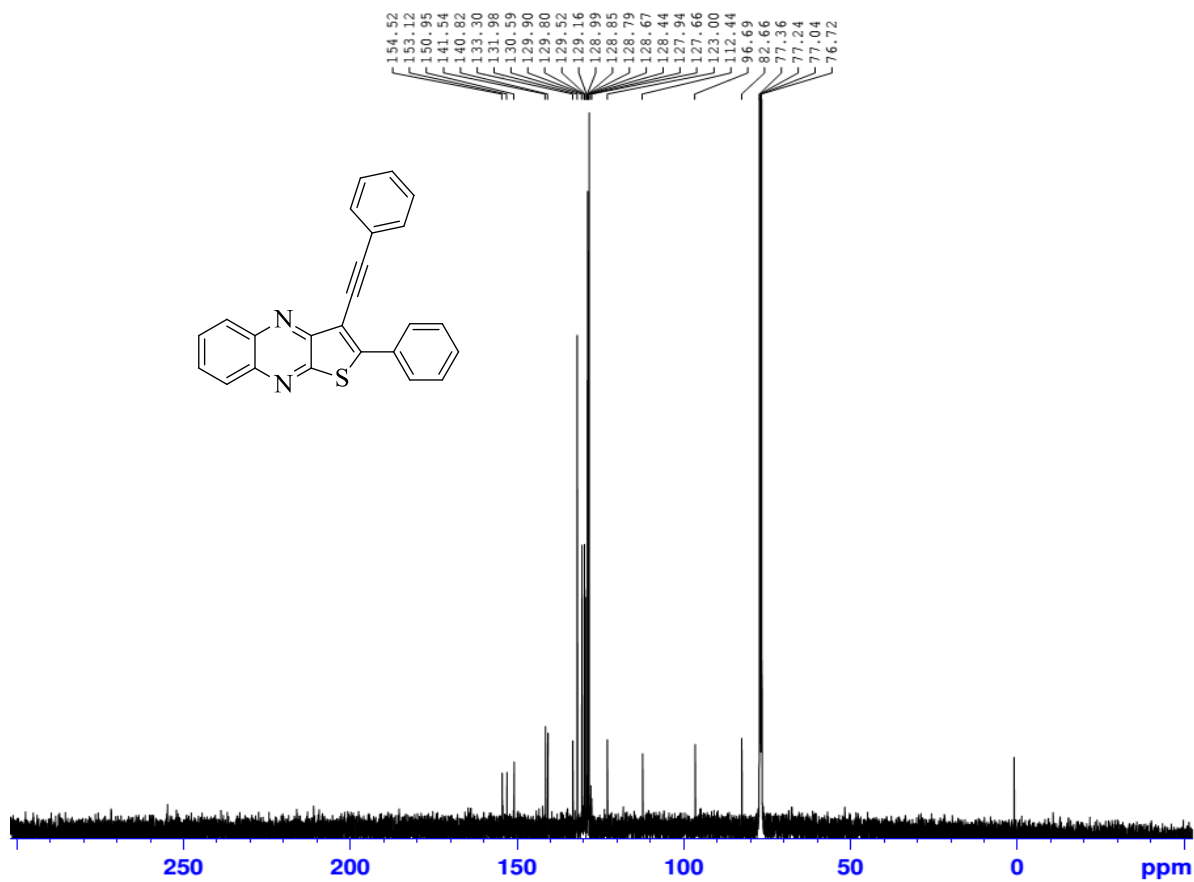


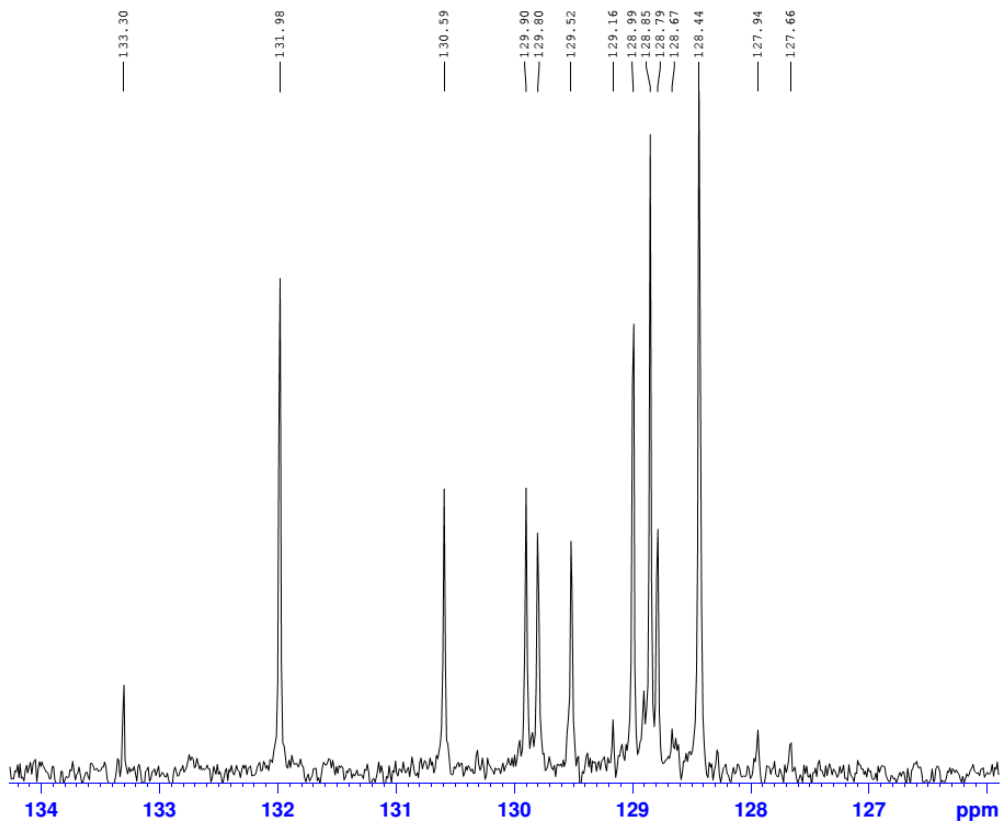
طيف ٣٩ طيف IR (KBr) تركيب ٨٧d



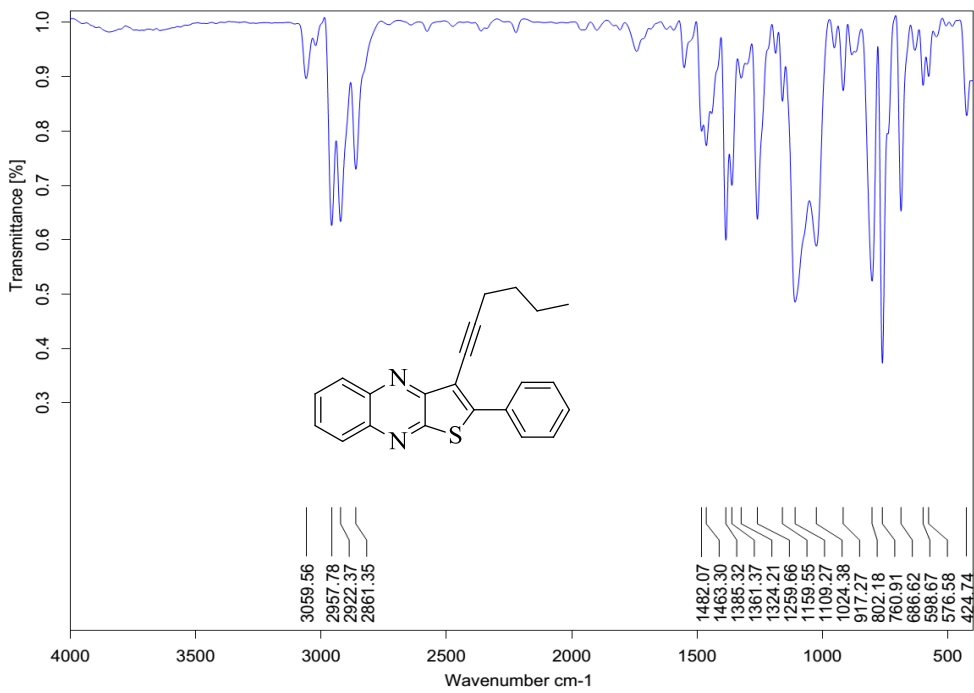


طيف ٤٠ طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٨٧d

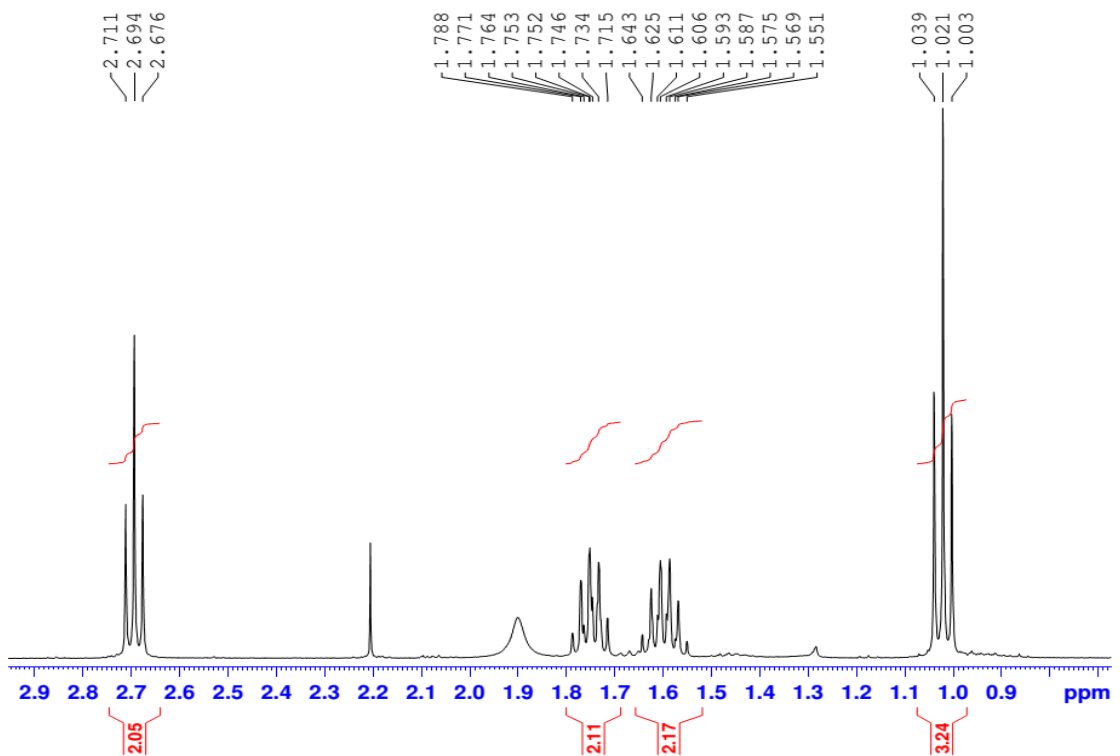
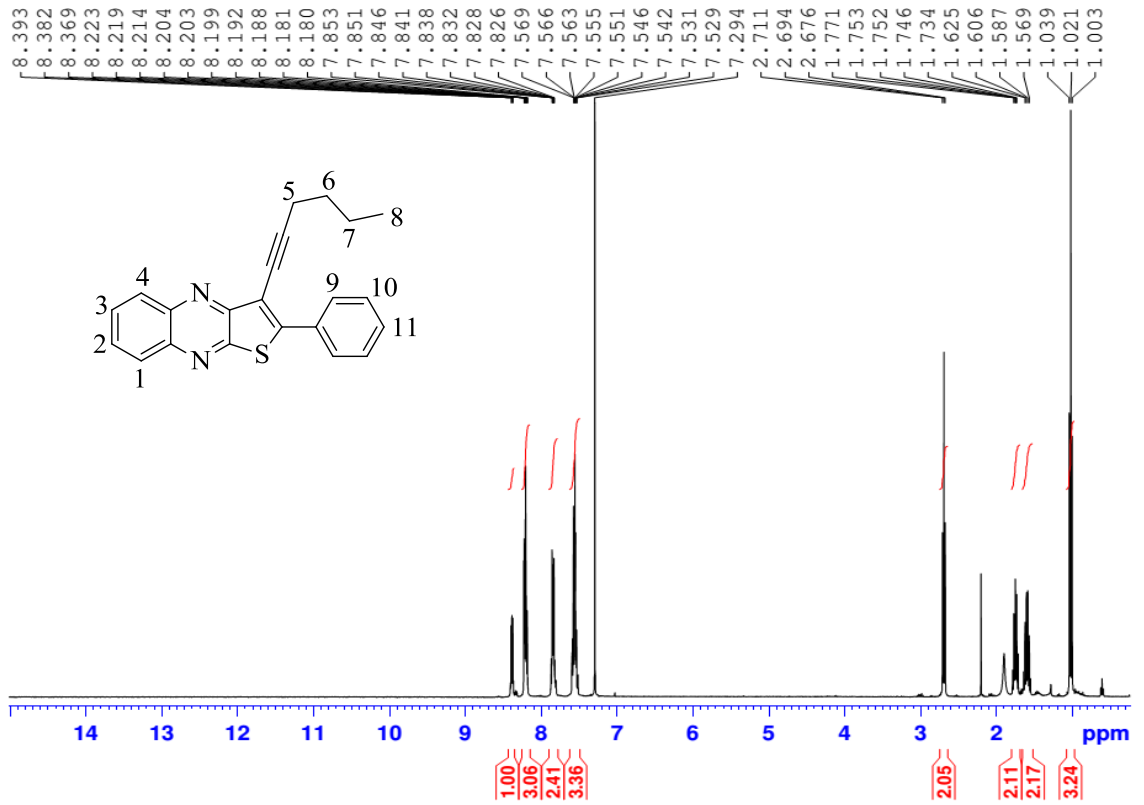


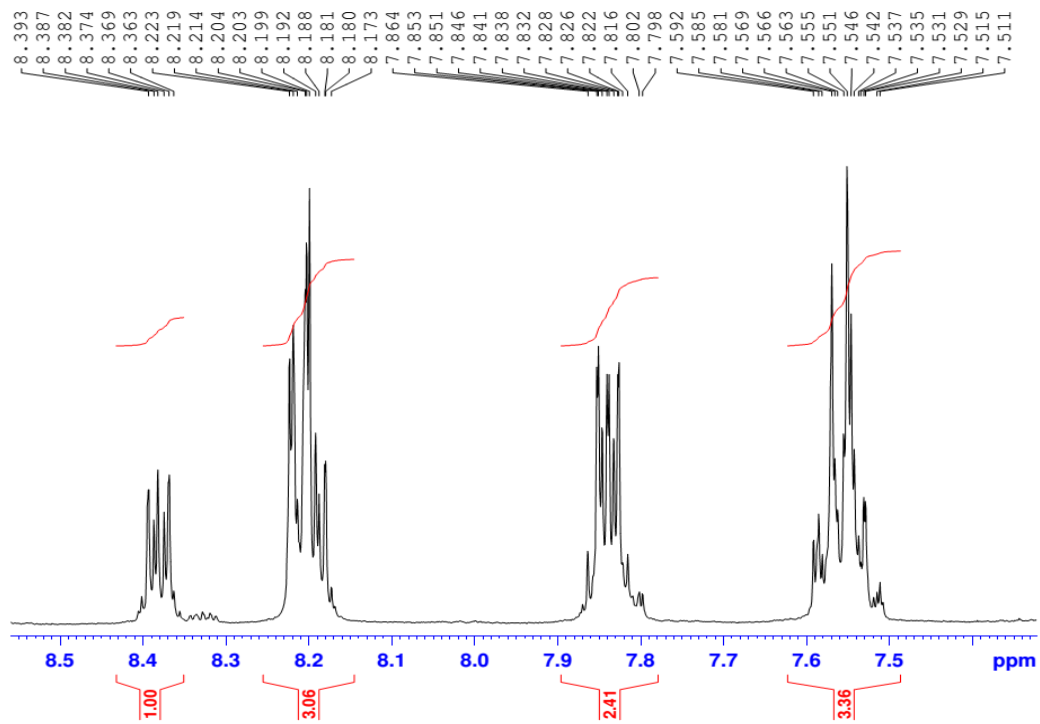


طیف ۴۱  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۸۷d

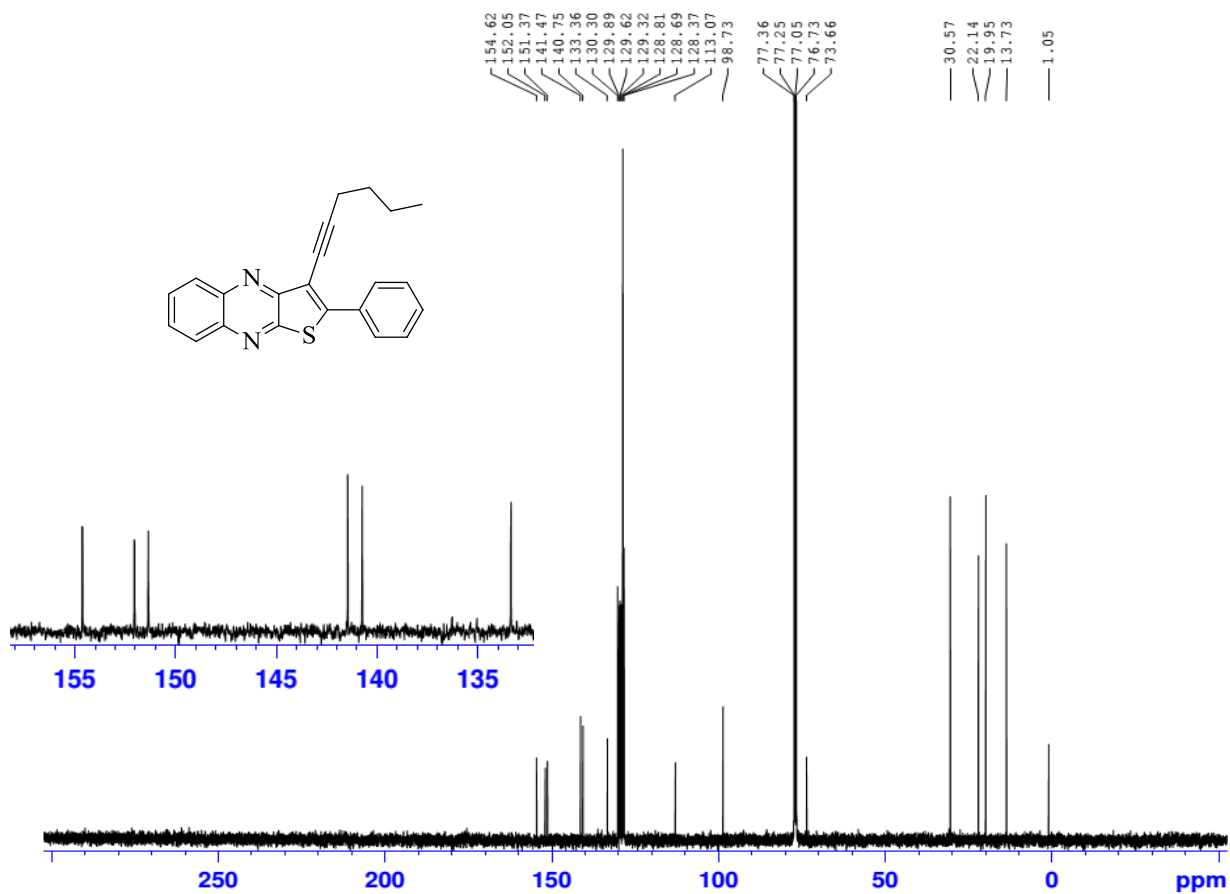


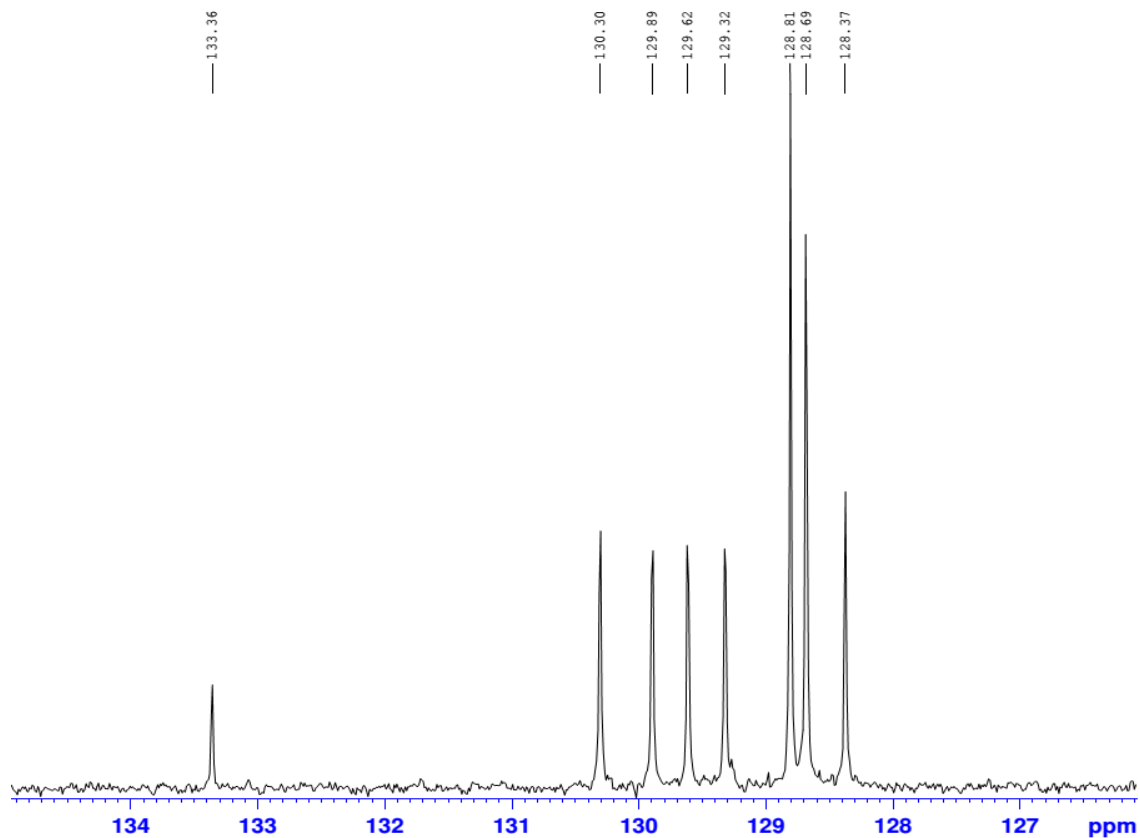
طیف ۴۲ IR (KBr) ترکیب ۸۷e



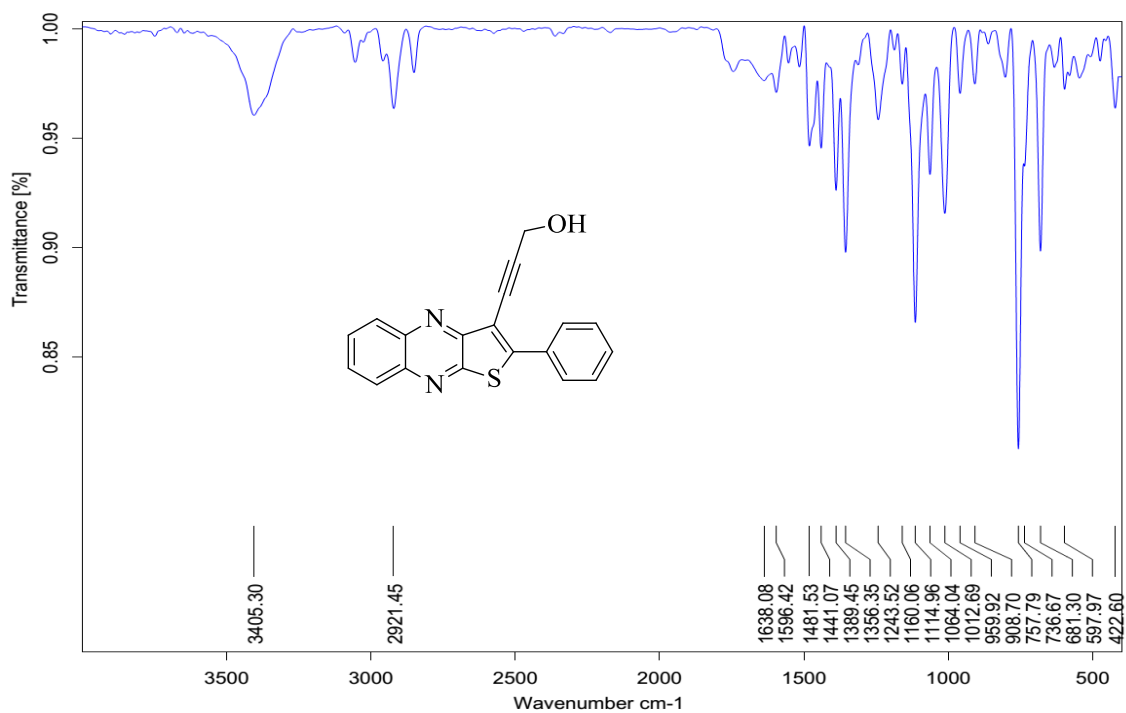


طيف 43 طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب 8ve



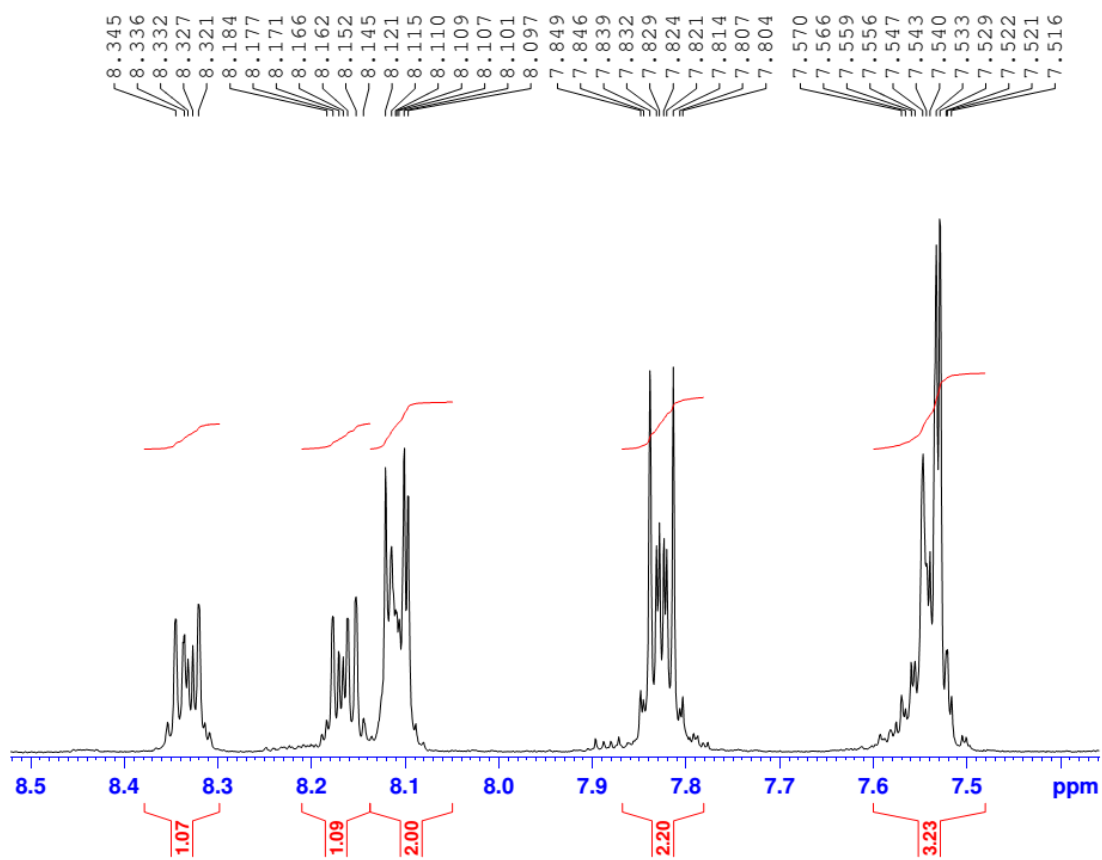
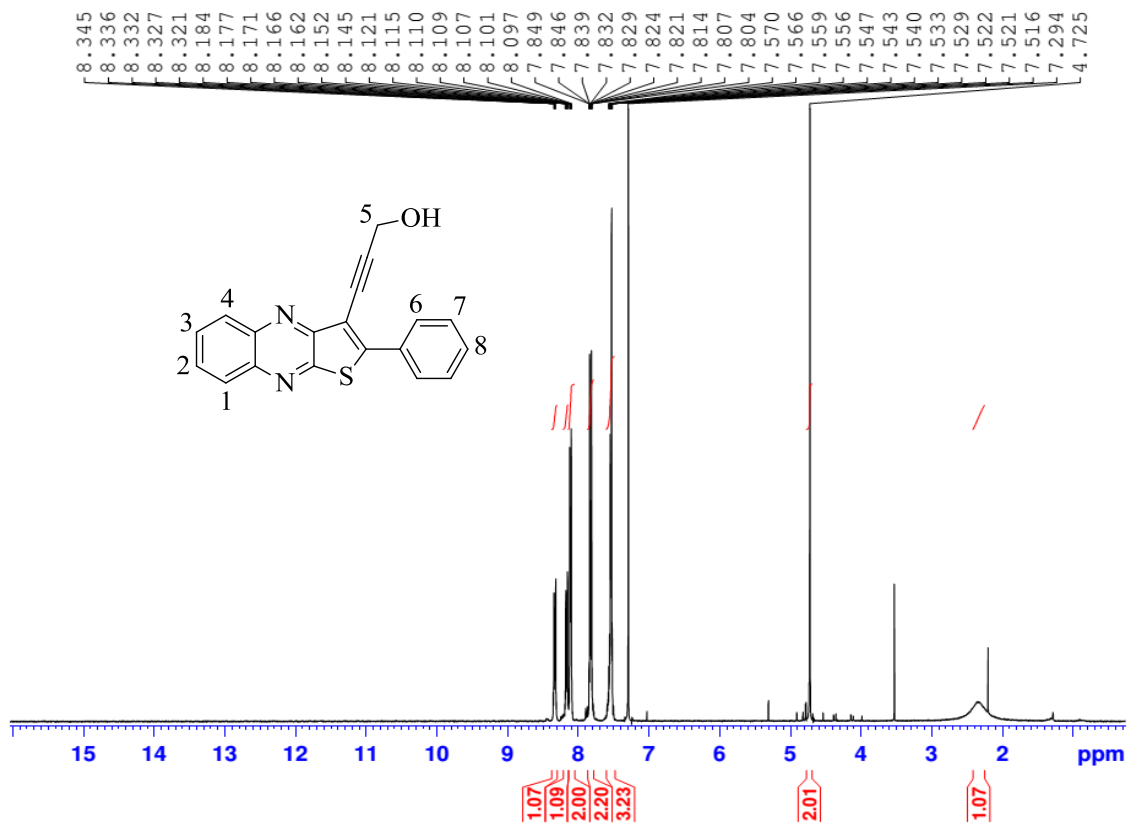


طیف ۴۴  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۸۷e

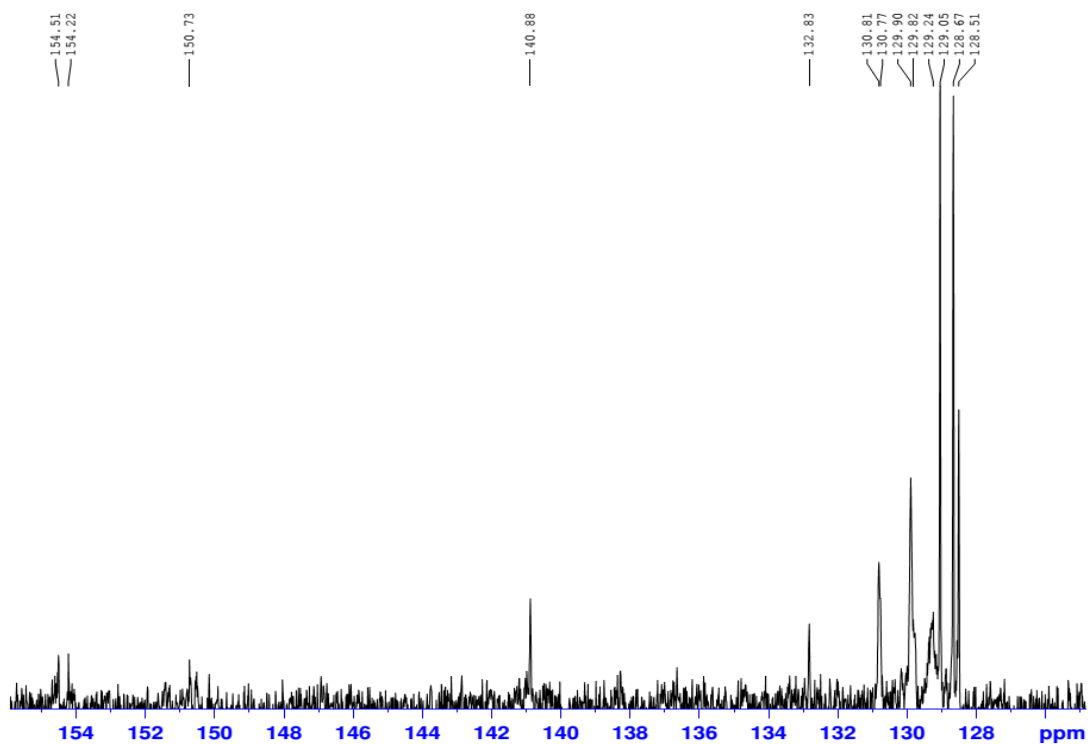
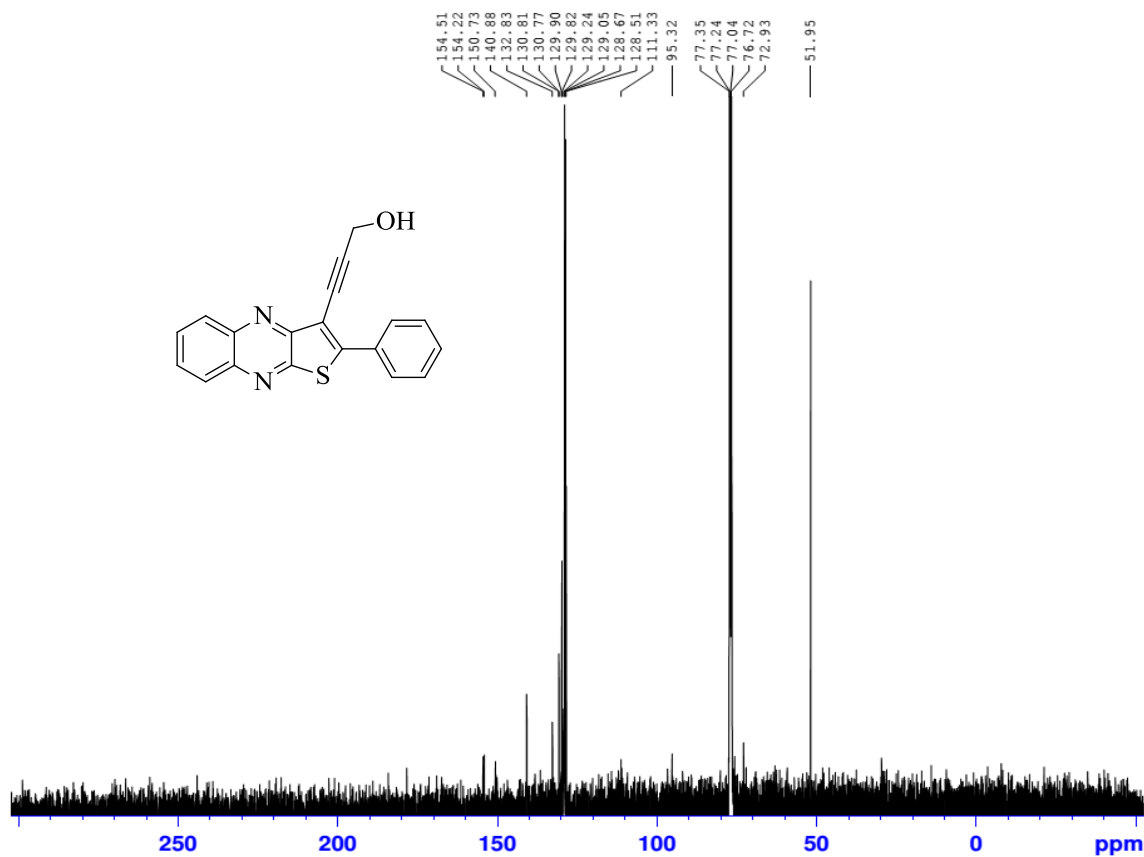


طیف ۴۵ IR (KBr) ترکیب ۸۷f

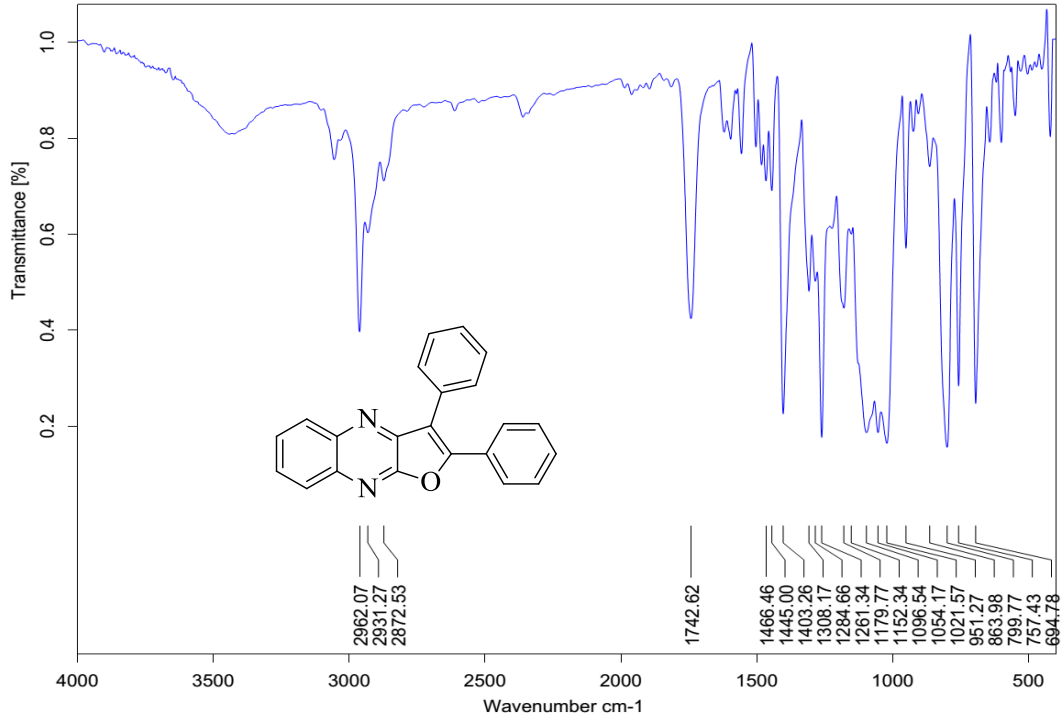




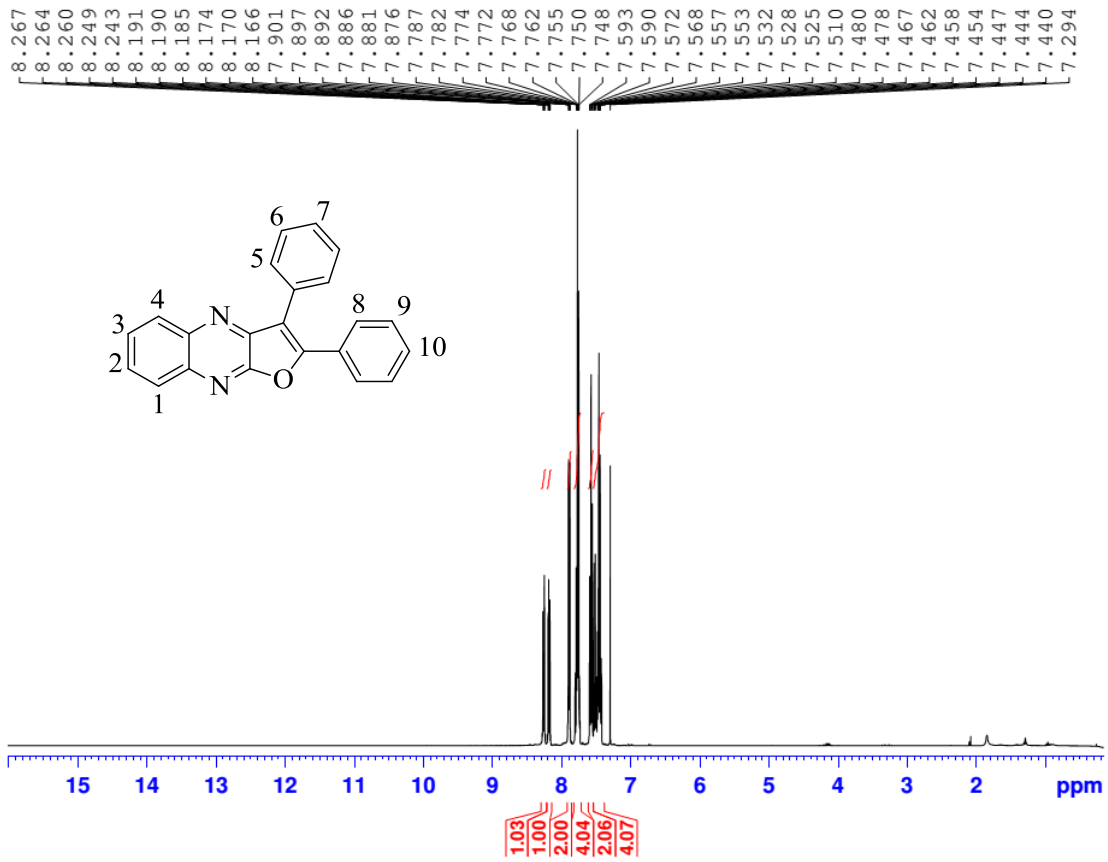
طيف 46 طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب 87f

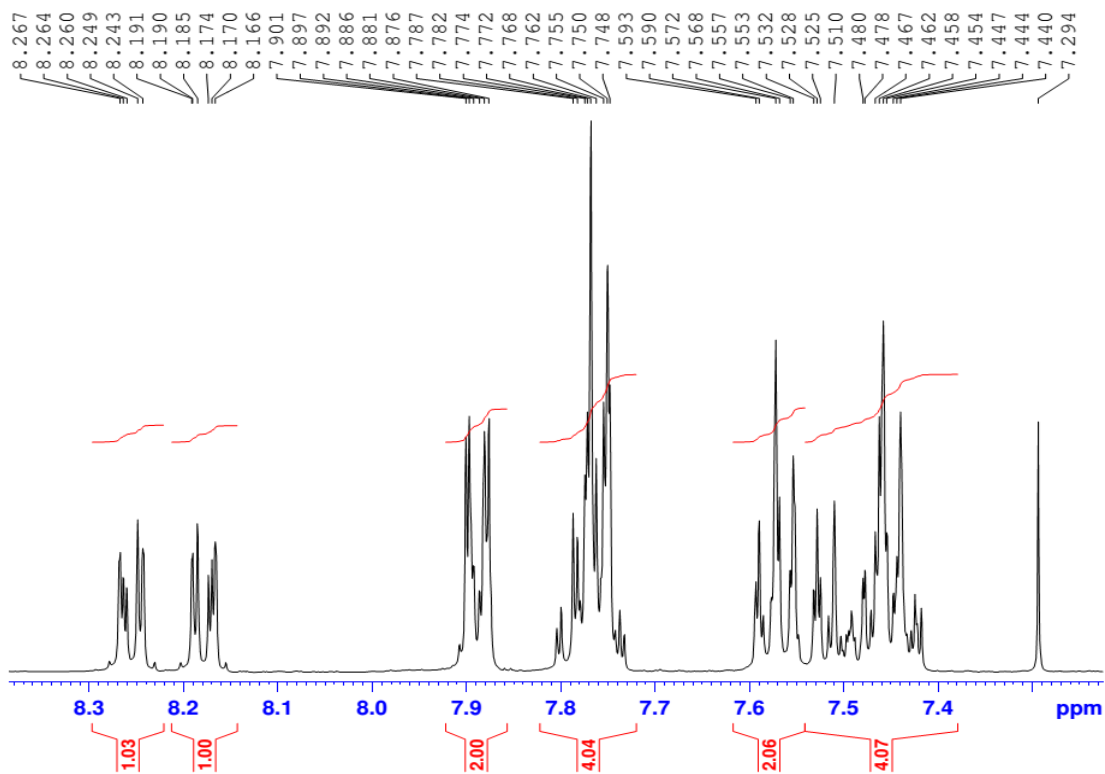


طيف 47  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب 87f

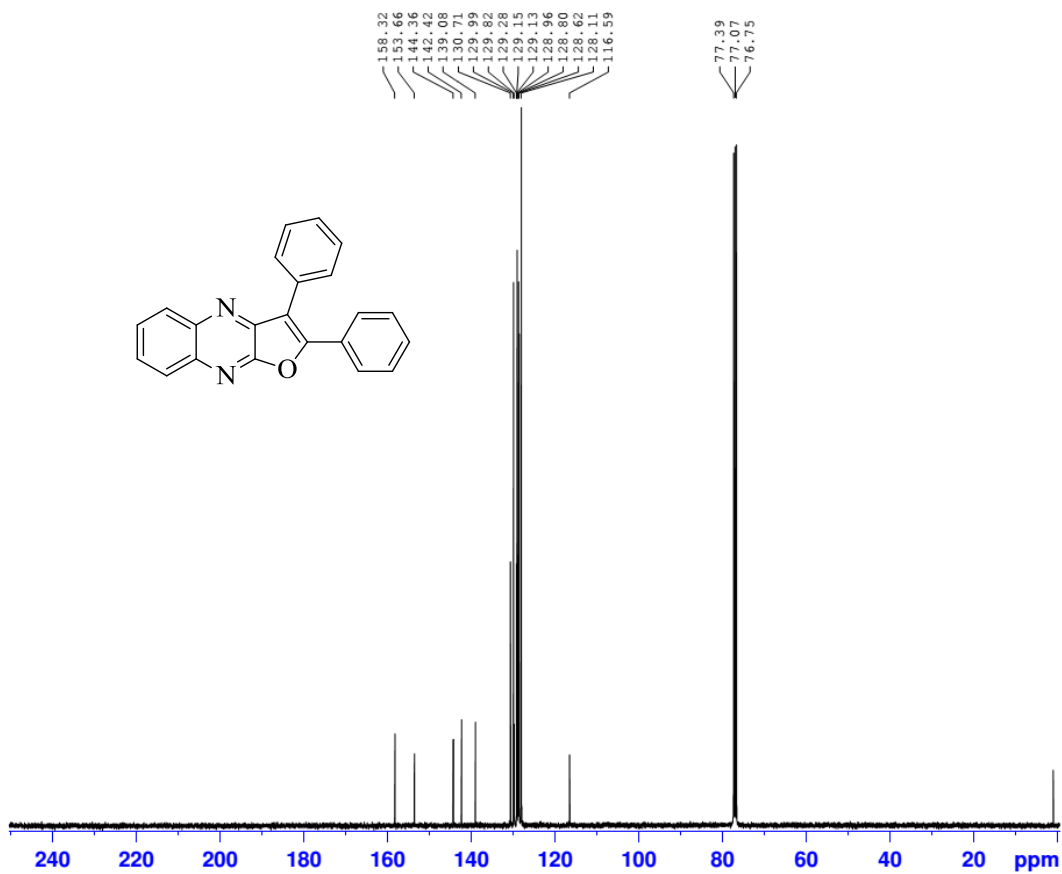


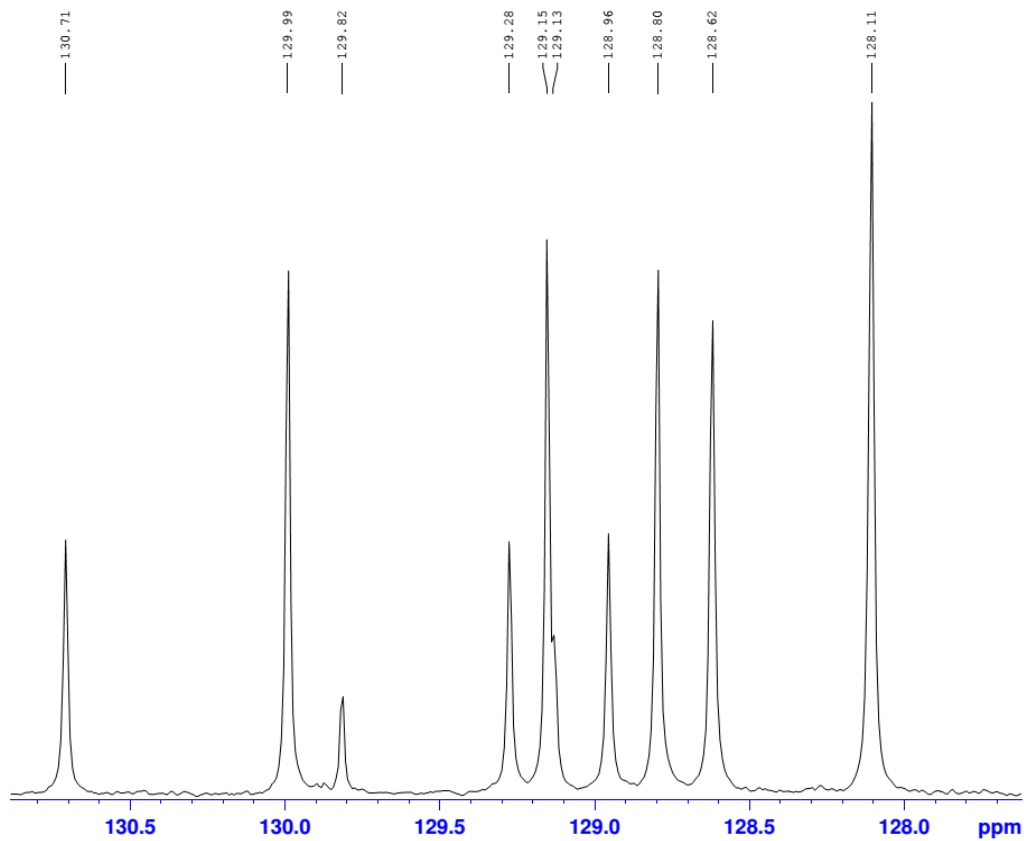
طیف ۴۸ طیف IR (KBr) ترکیب ۸۸



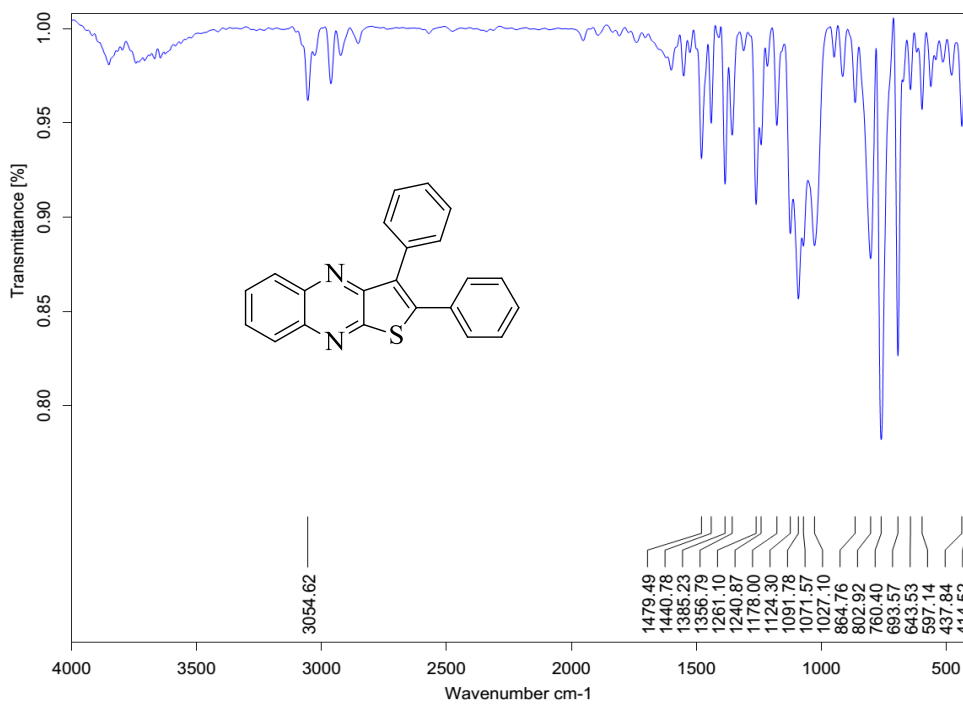


طيف 49 طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب 88

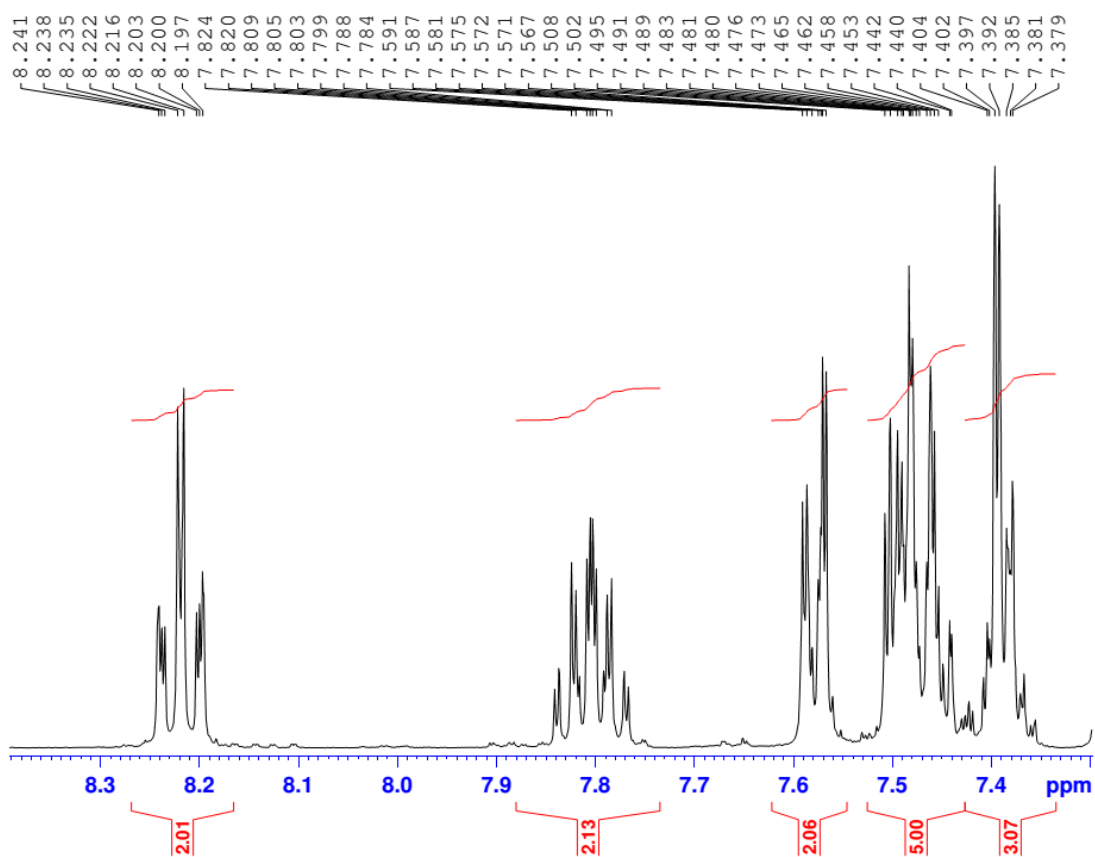
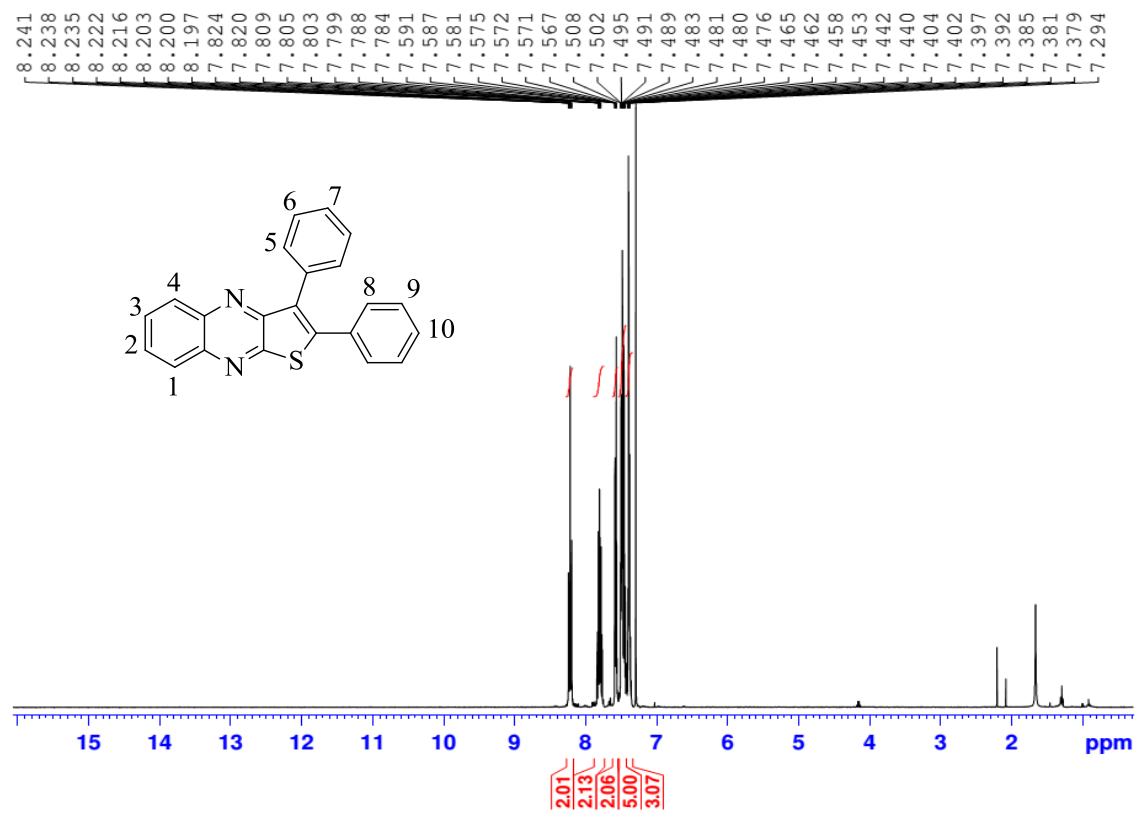




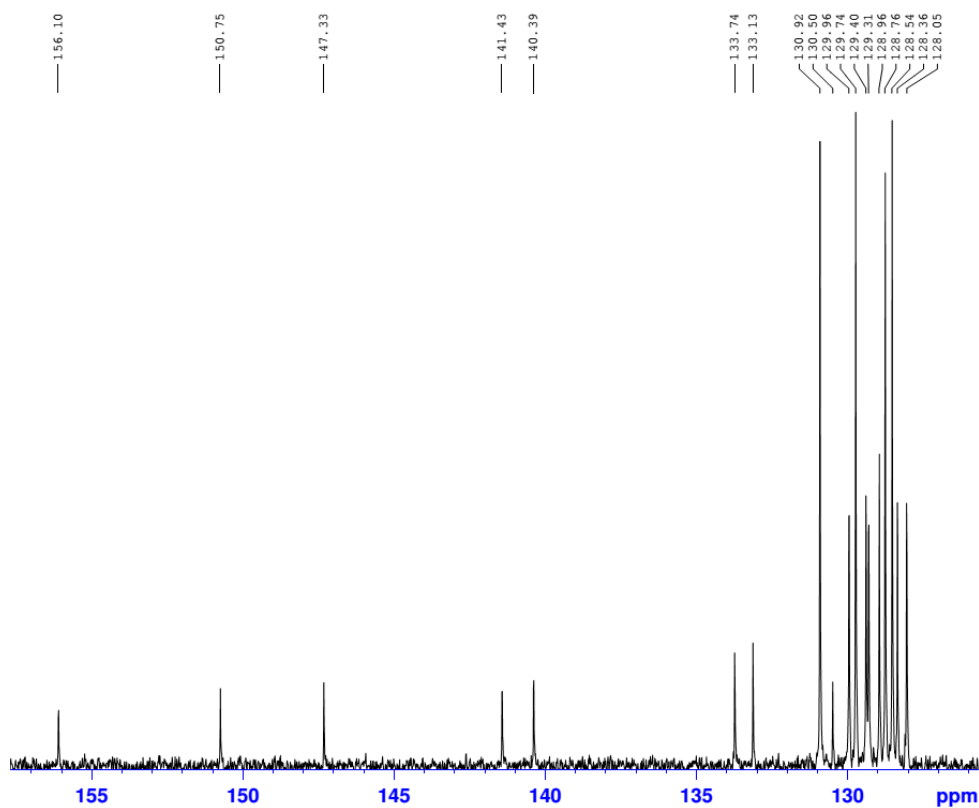
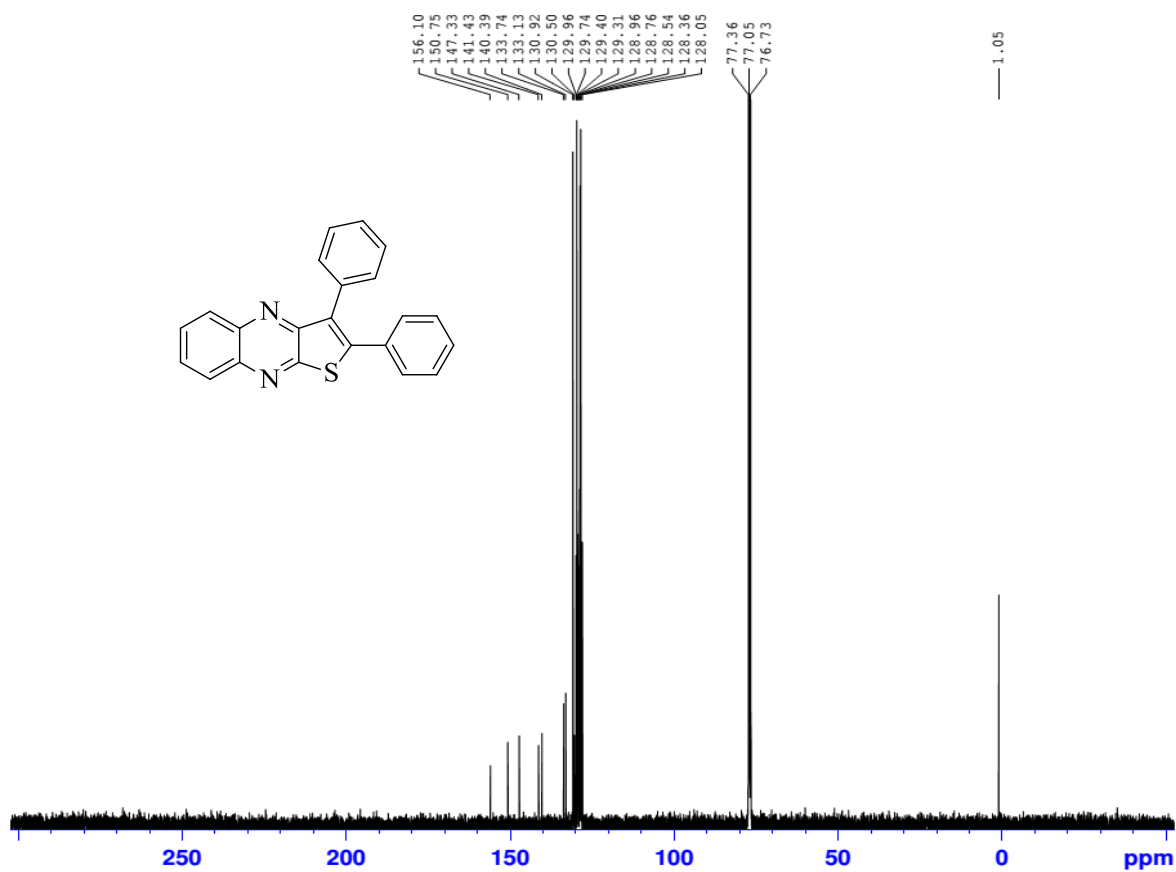
طیف ۵۰  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۸۸



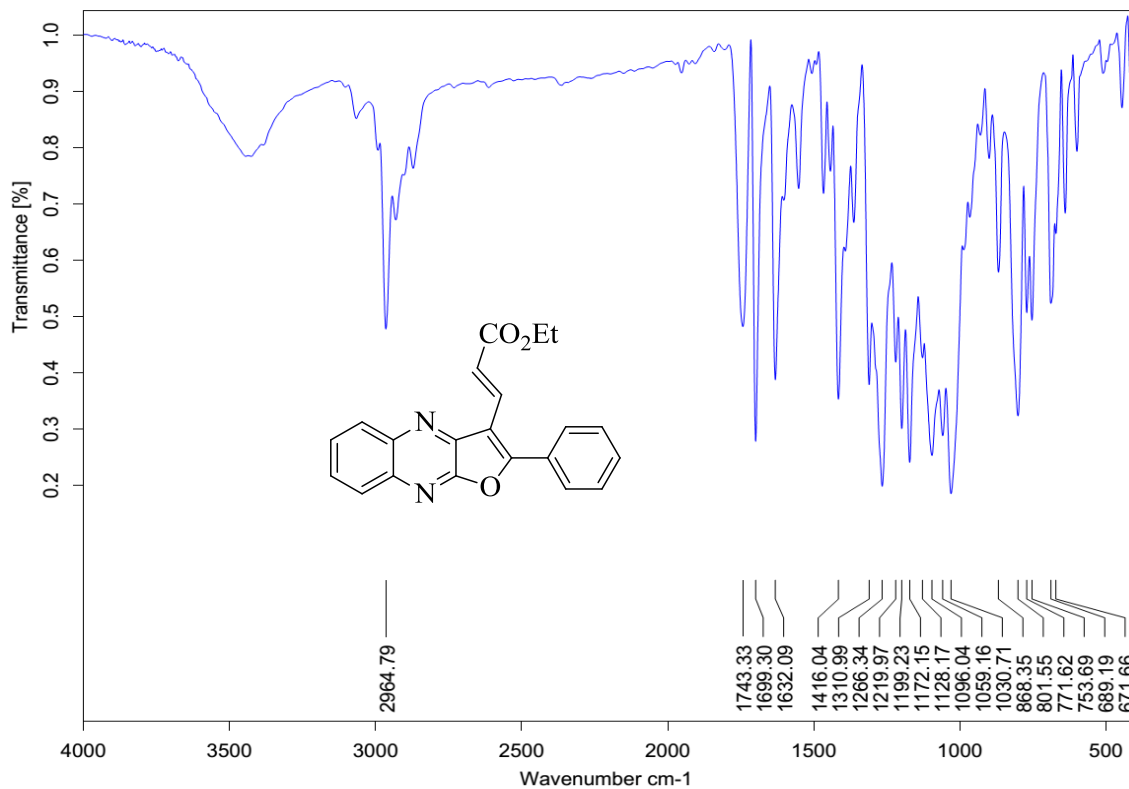
طیف ۵۱ IR (KBr) ترکیب ۸۹



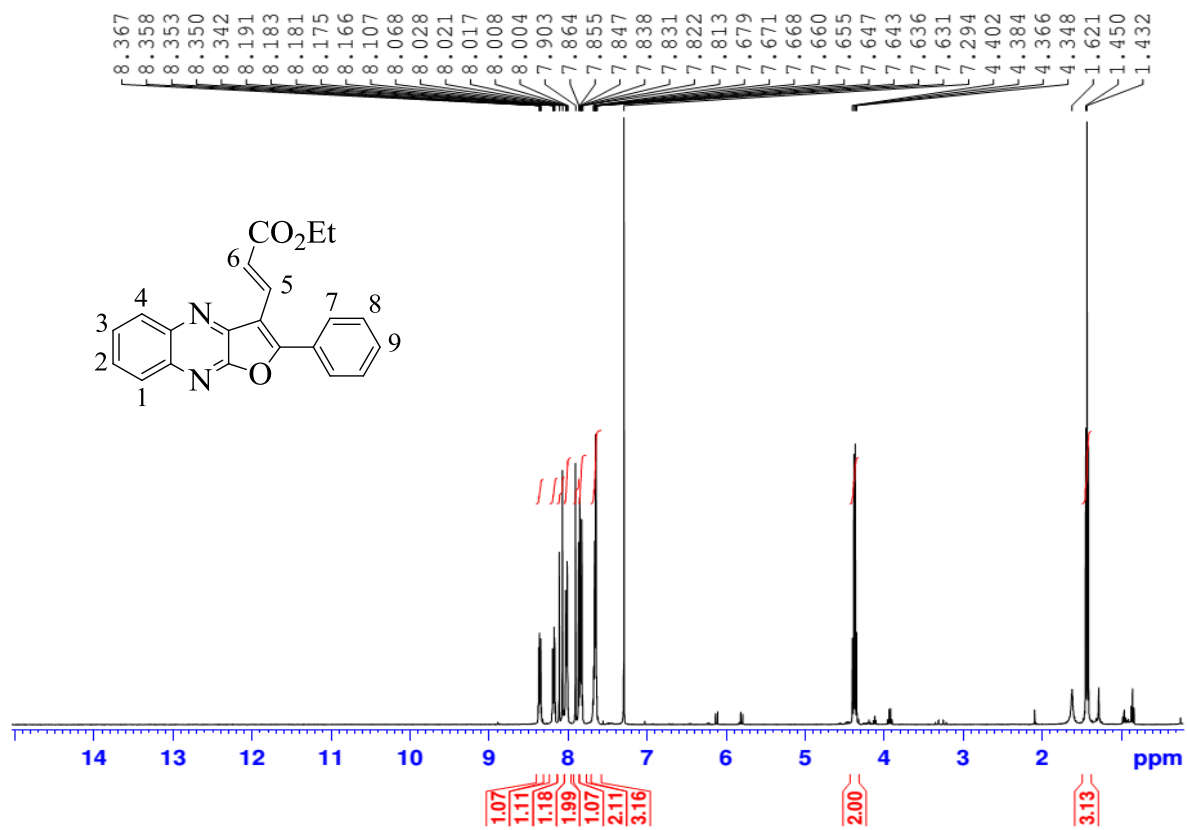
طيف ۵۲ طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ۸۹



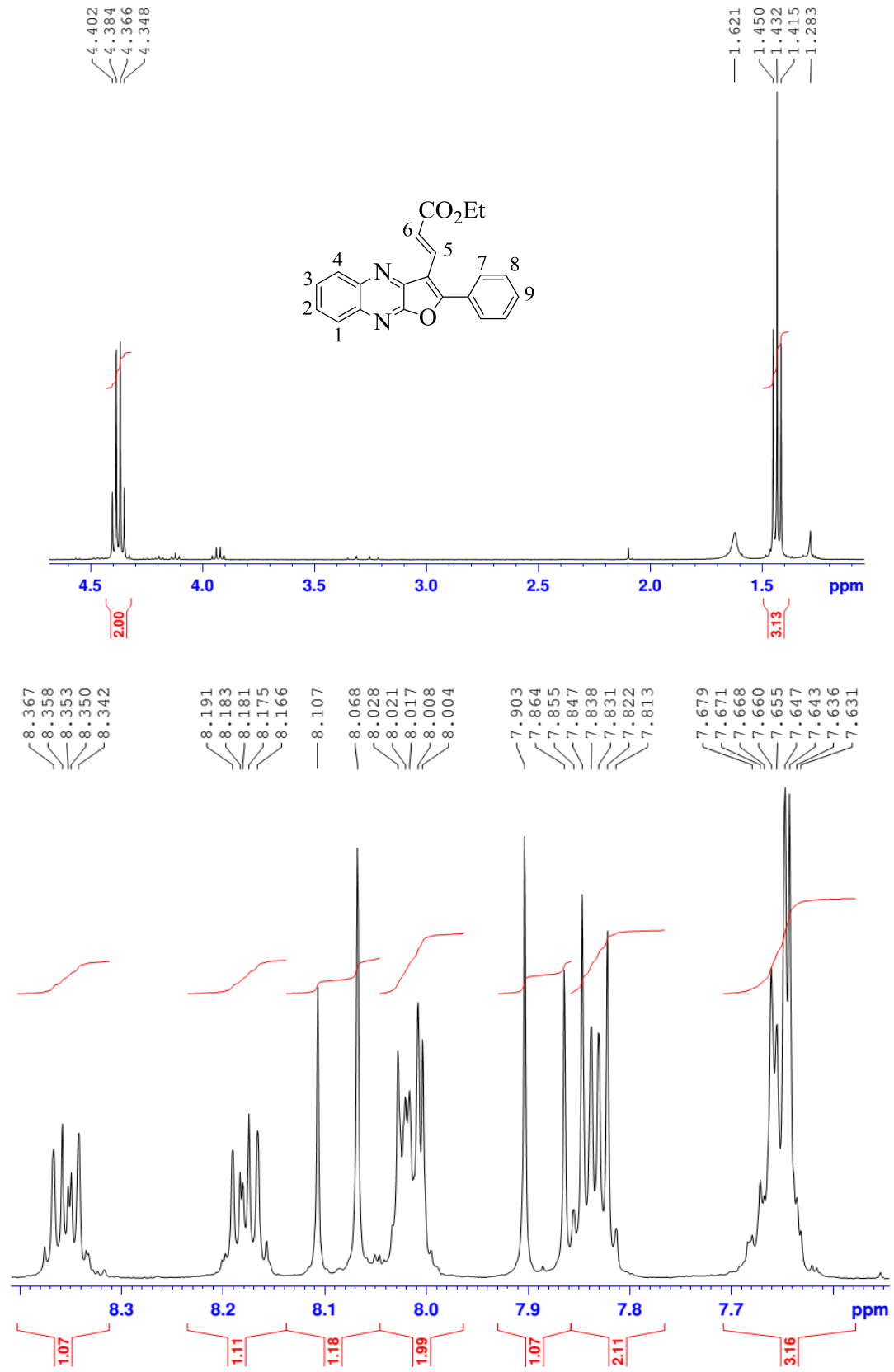
طيف 53 طيف  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب 89



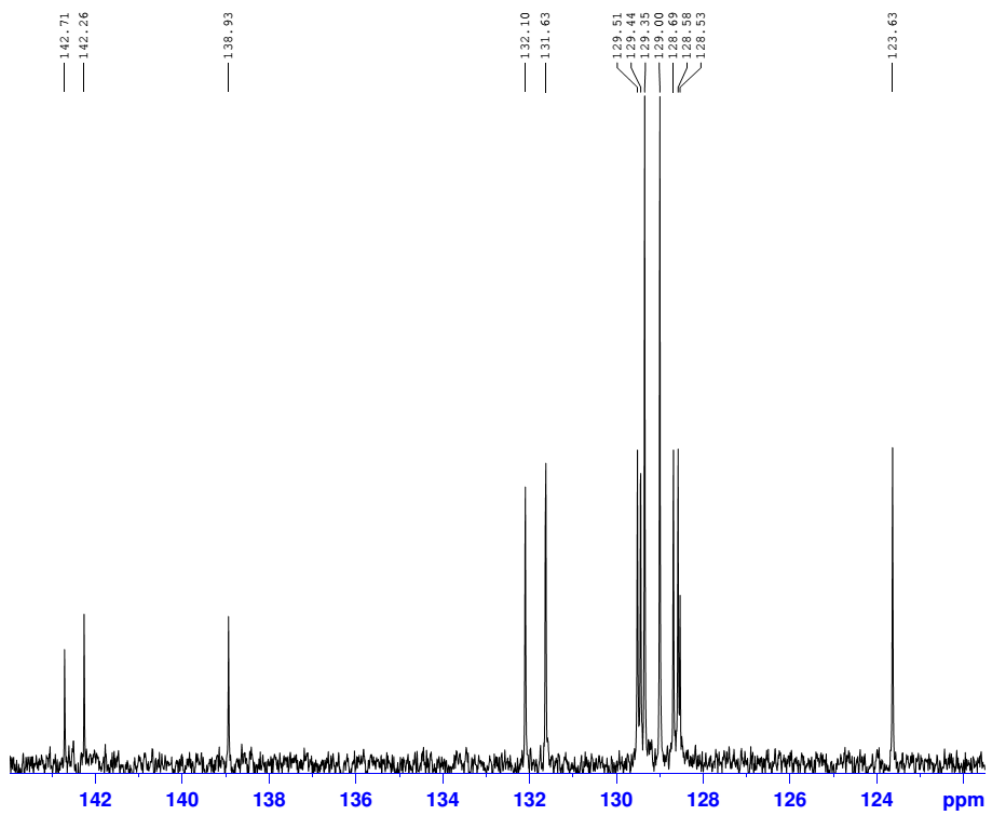
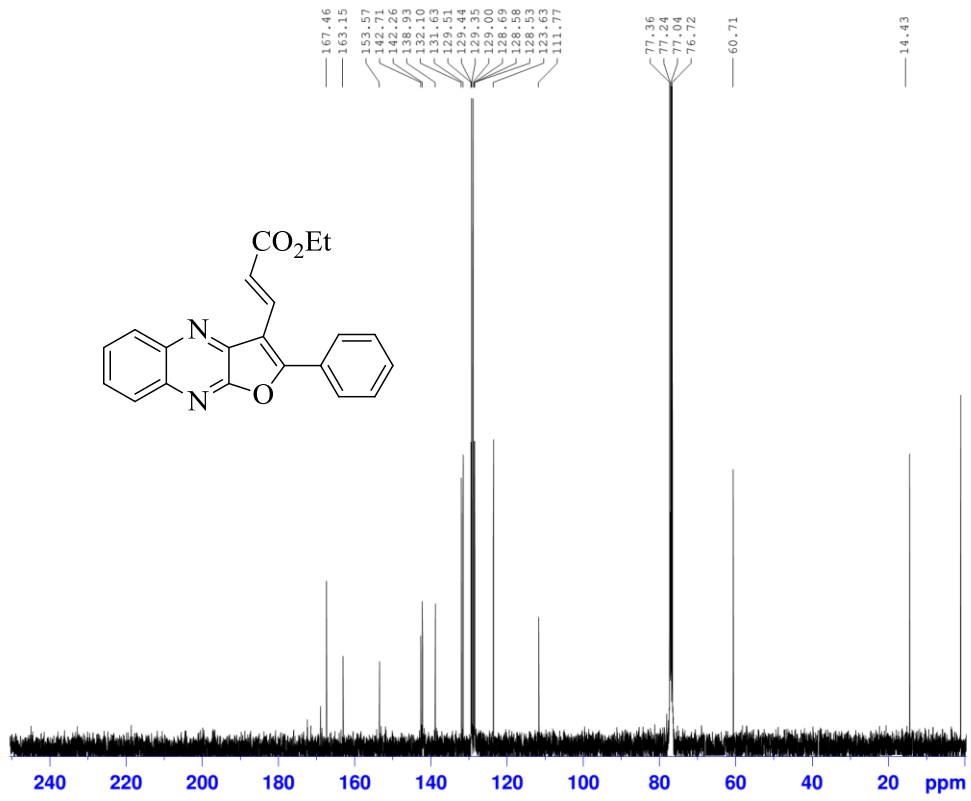
طيف ۵۴ طيف IR (KBr) تركيب ۹۰



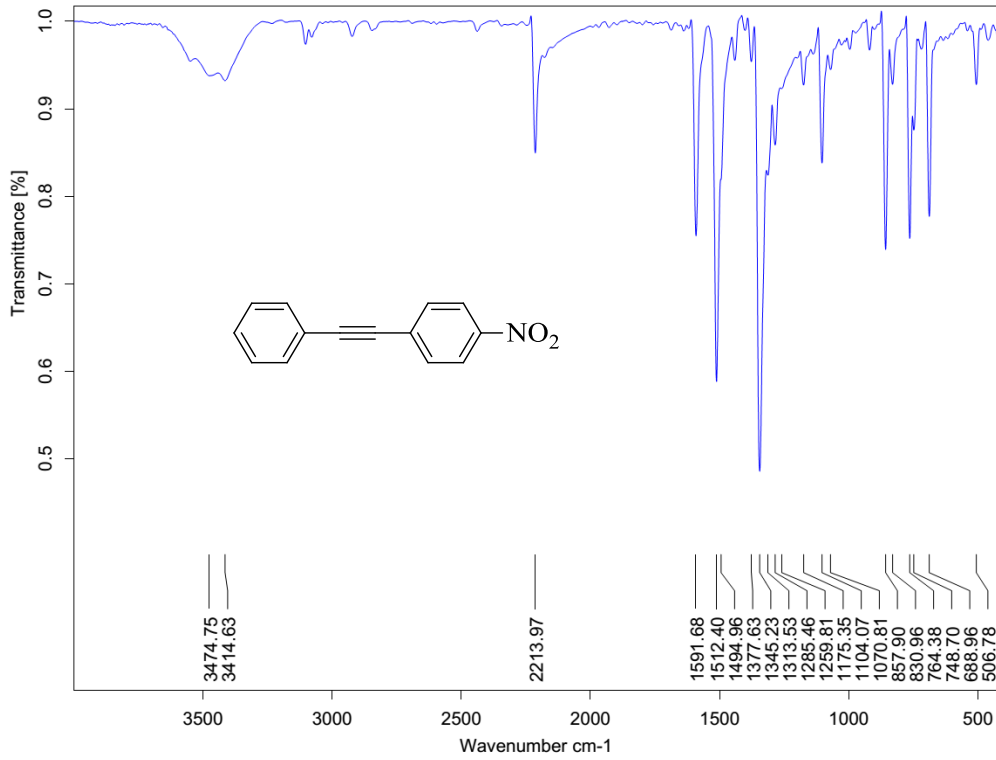




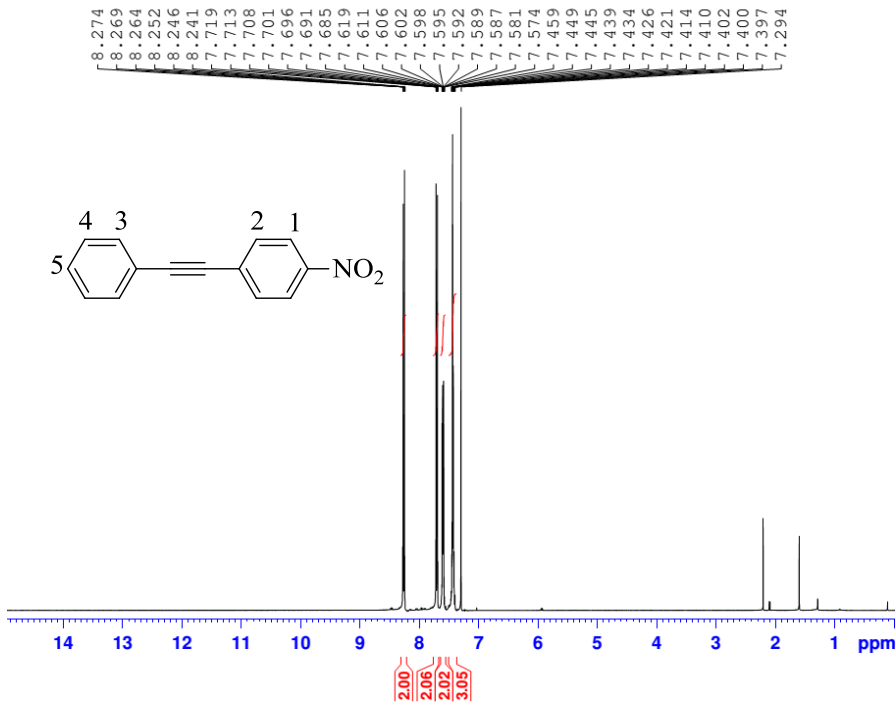
طیف ۵۵ طیف  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۹۰



طيف ٥٦  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٩٠



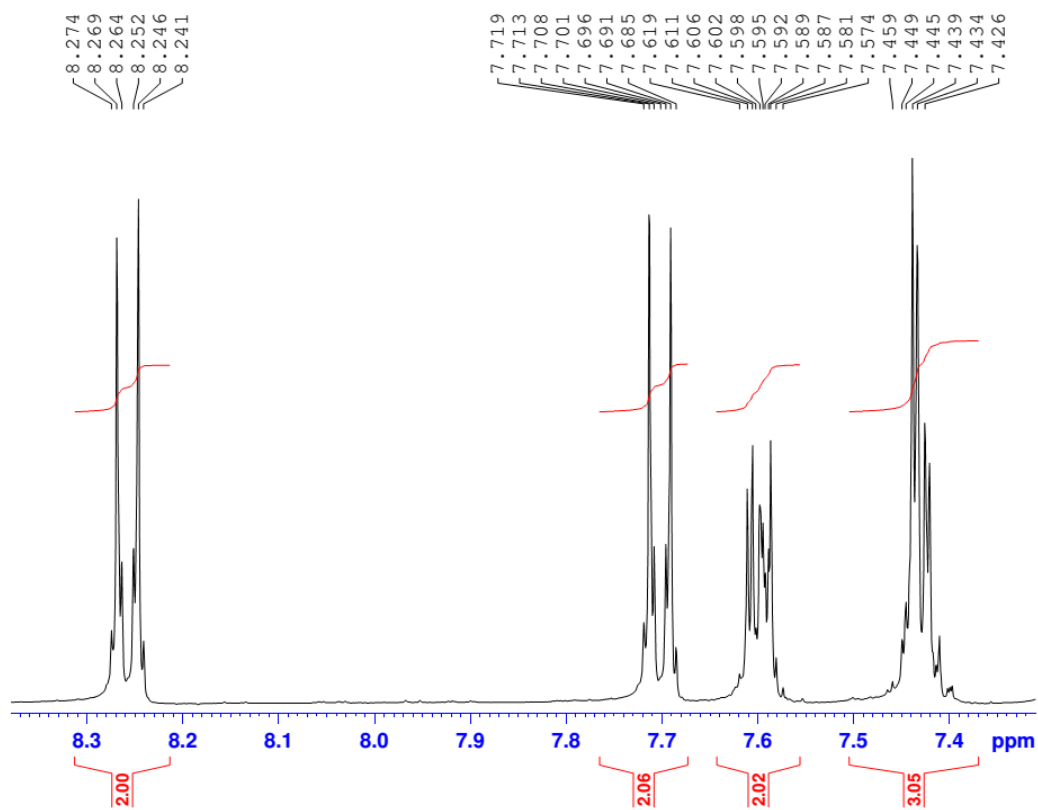
طیف ۵۷ طیف IR (KBr) ترکیب ۹۵a



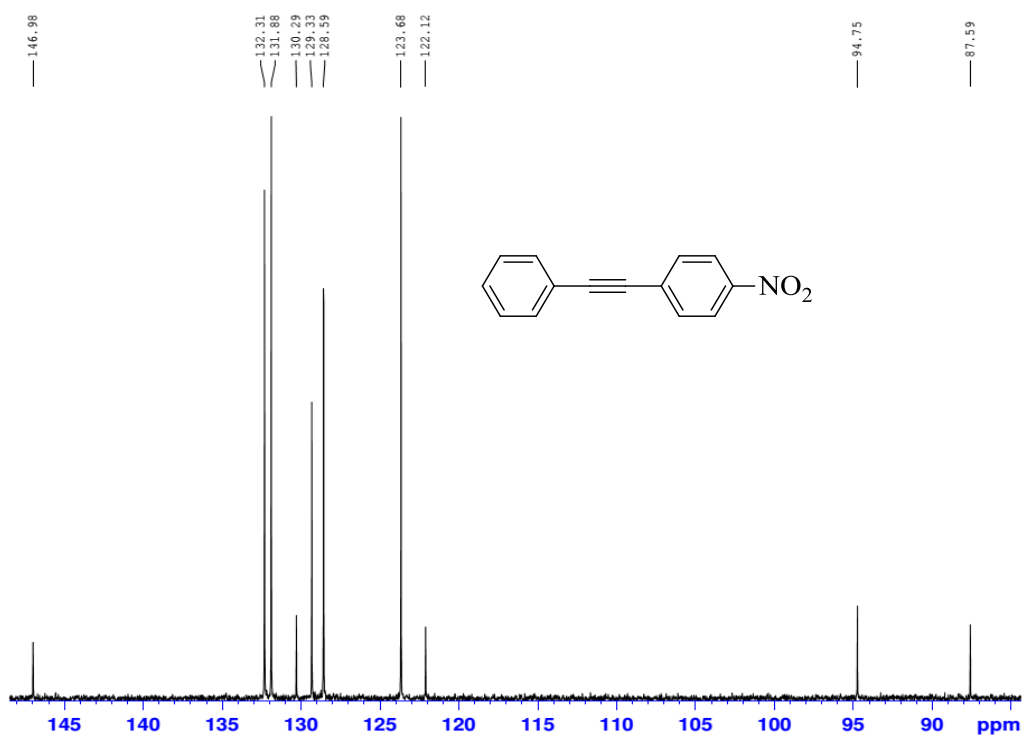
```

NAME      Shahrood technical UN
EXPNO     143
PROCNO    1
Date_     20161217
Time      9.52
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm PABBO BBI-
PULPROG   zg30
TD         65536
SOLVENT   CDCl3
NS         20
DS         0
SWH        8012.820 Hz
FIDRES     0.122266 Hz
AQ         4.0894966 sec
RG         181
DW         62.400 usec
DE         6.50 usec
TE         293.3 K
D1         4.0000000 sec
TD0        1

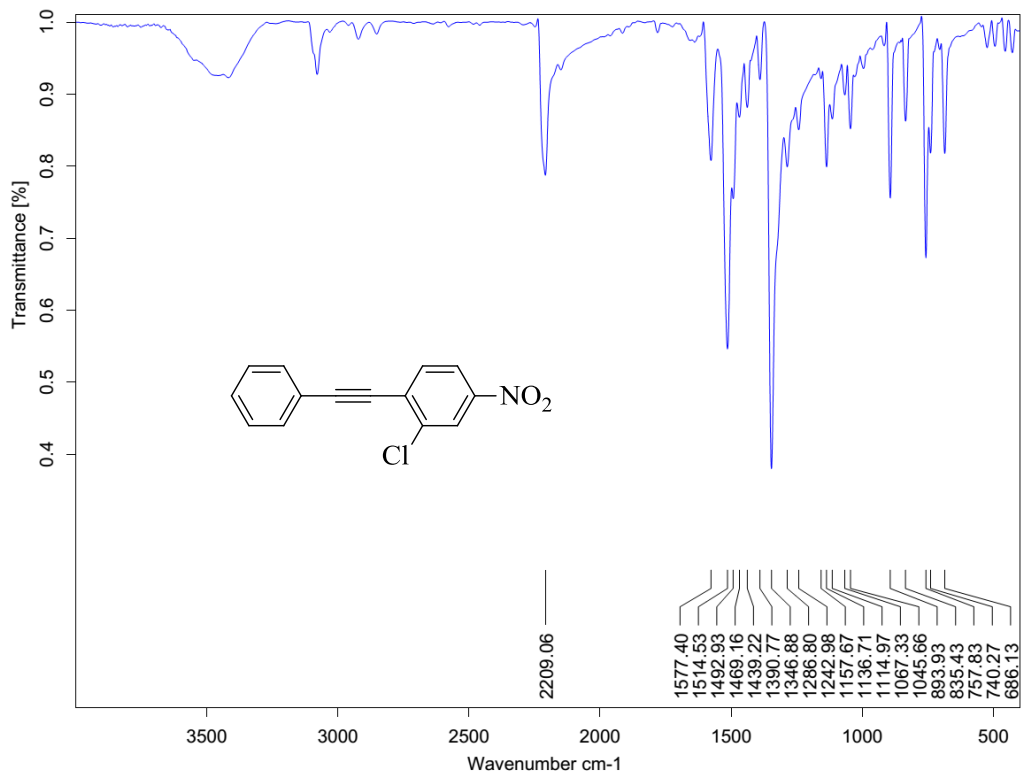
===== CHANNEL f1 =====
NUC1       1H
P1         14.00 usec
PL1        -2.00 dB
PL1W       11.86359406 W
SFO1       400.2236020 MHz
SI         32768
SF         400.2200000 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00
  
```



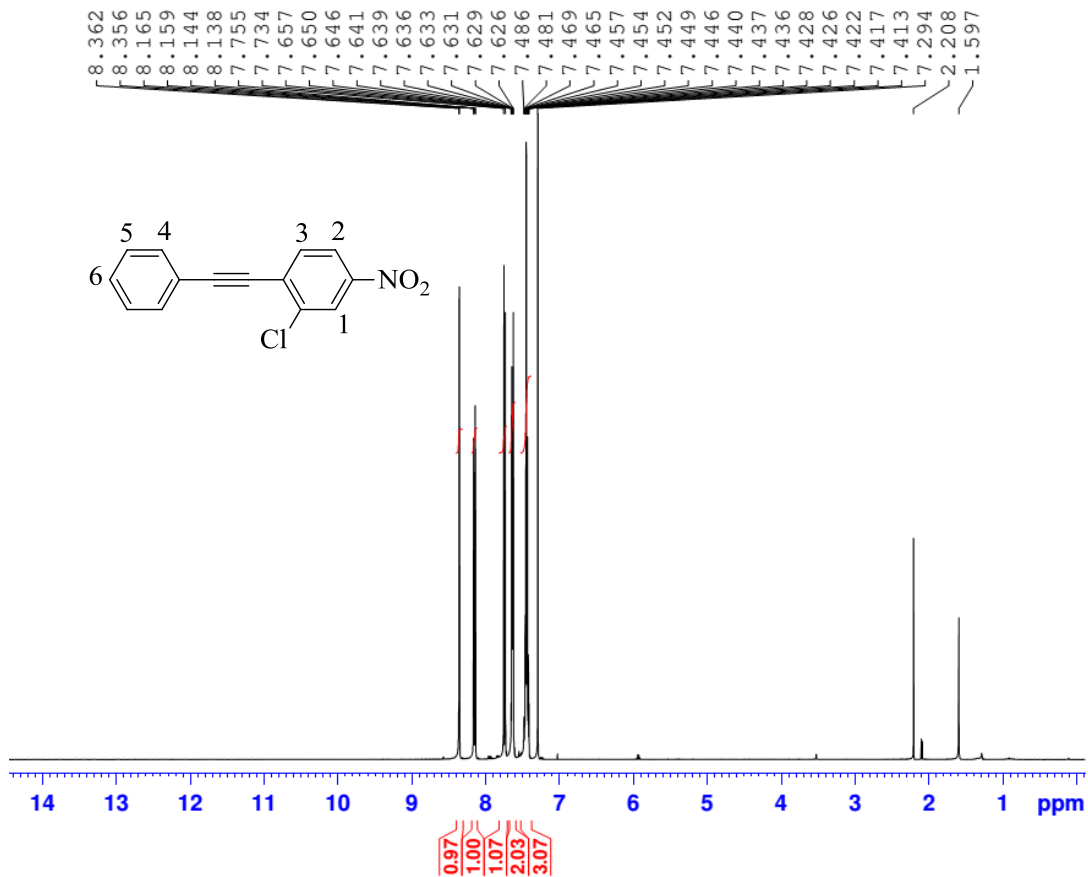
طيف ٥٨ طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٩٥a

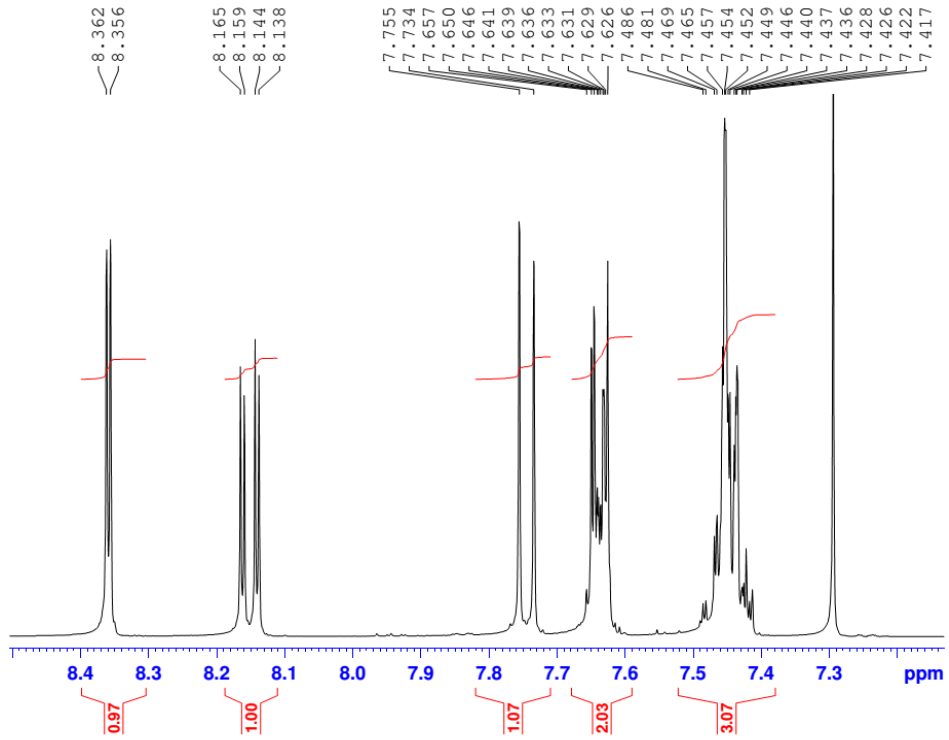


طيف ٥٩ طيف  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٩٥a

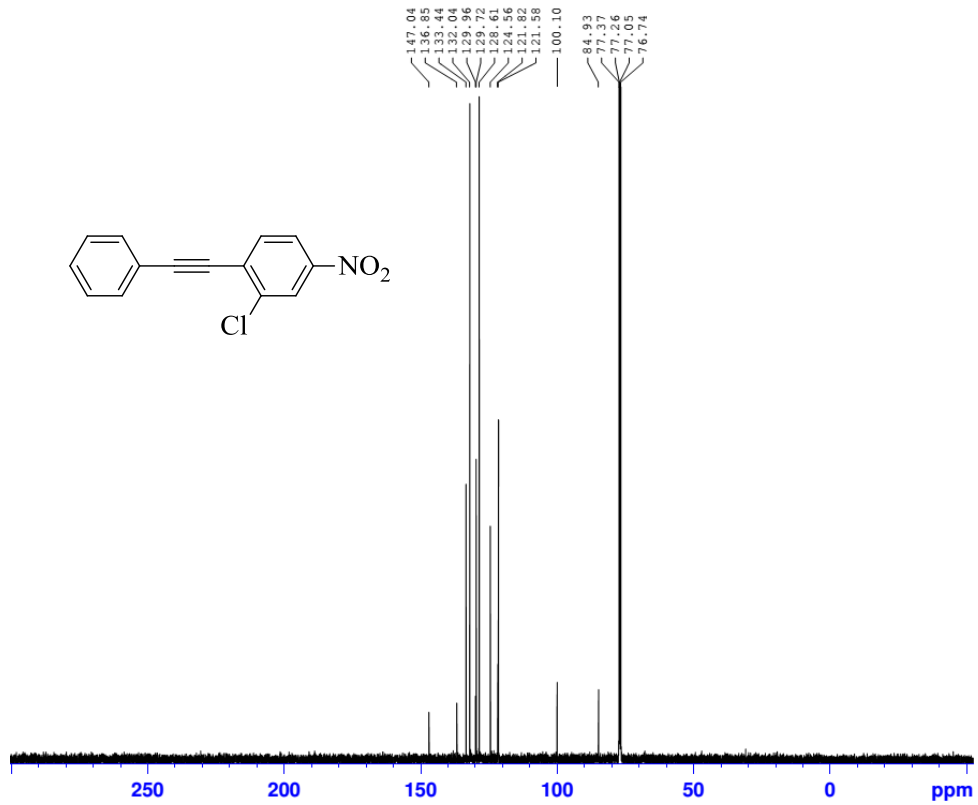


طیف ۶۰ طیف IR (KBr) ترکیب ۹۵b

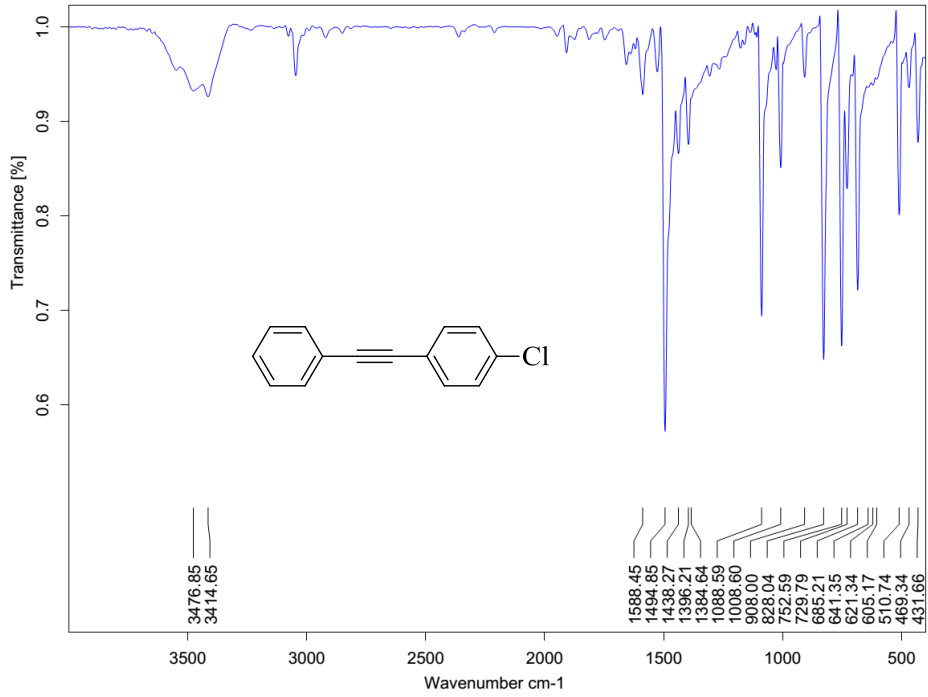




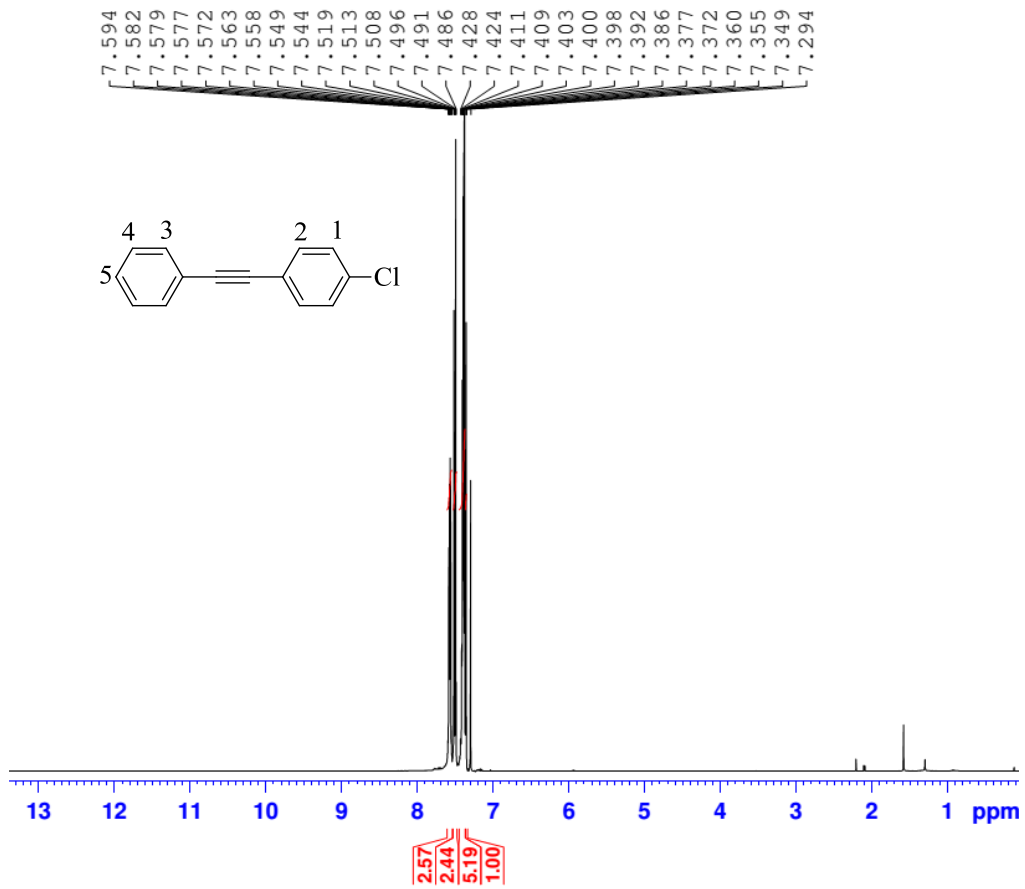
طيف ٦١ طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٩٥b

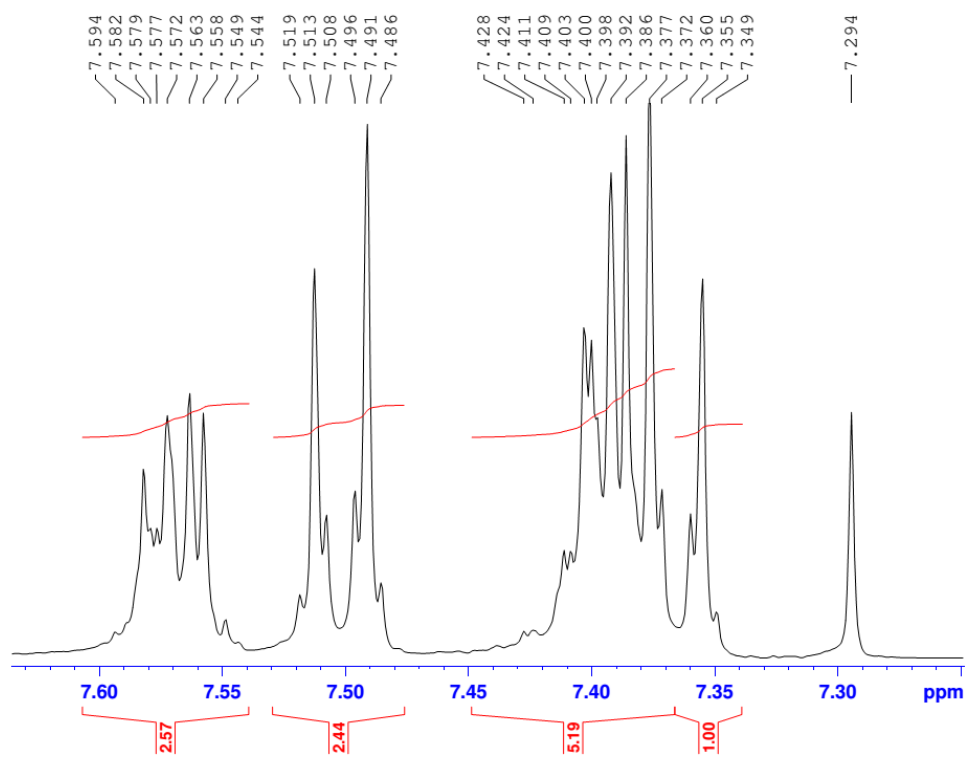


طيف ٦٢ طيف  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٩٥b

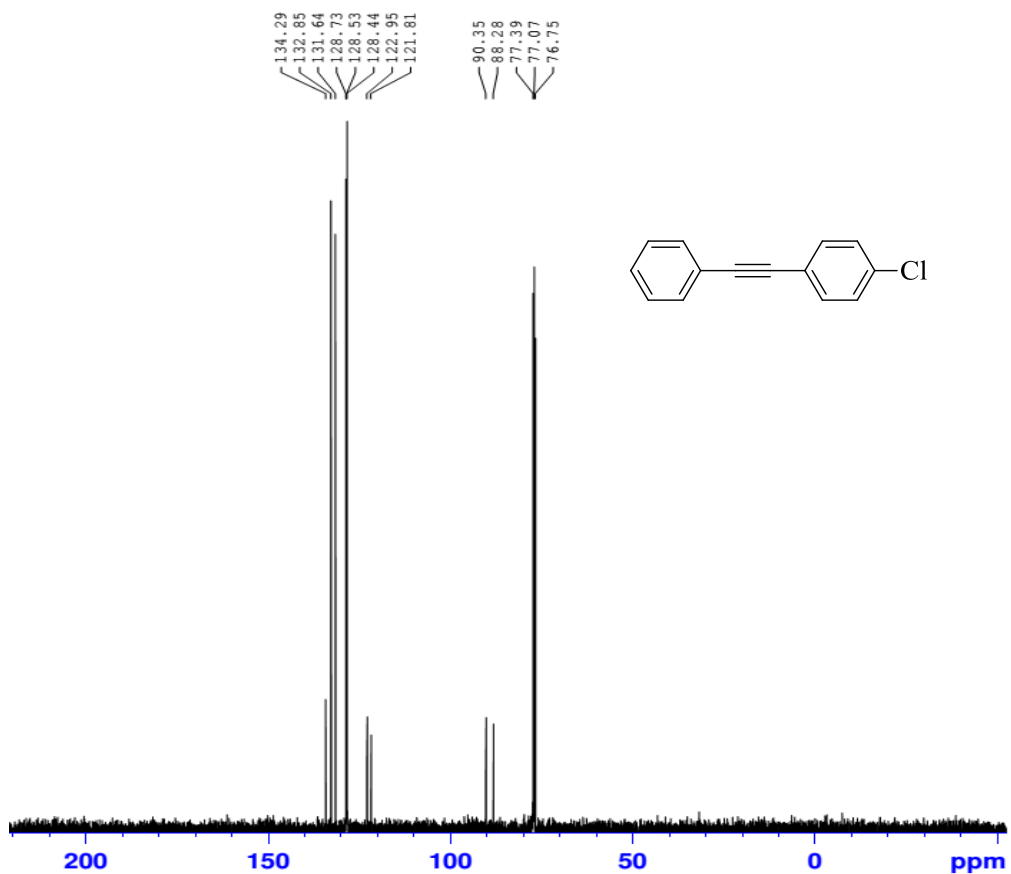


طيف ٦٣ IR (KBr) تركيب ٩٥c

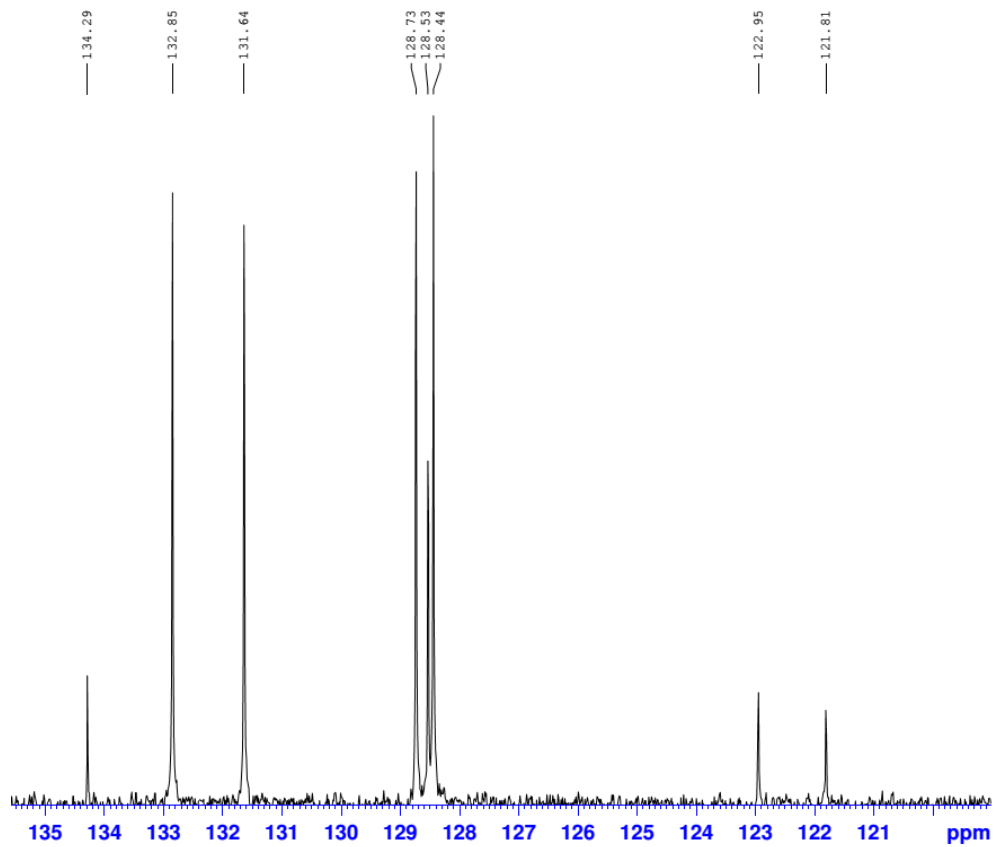




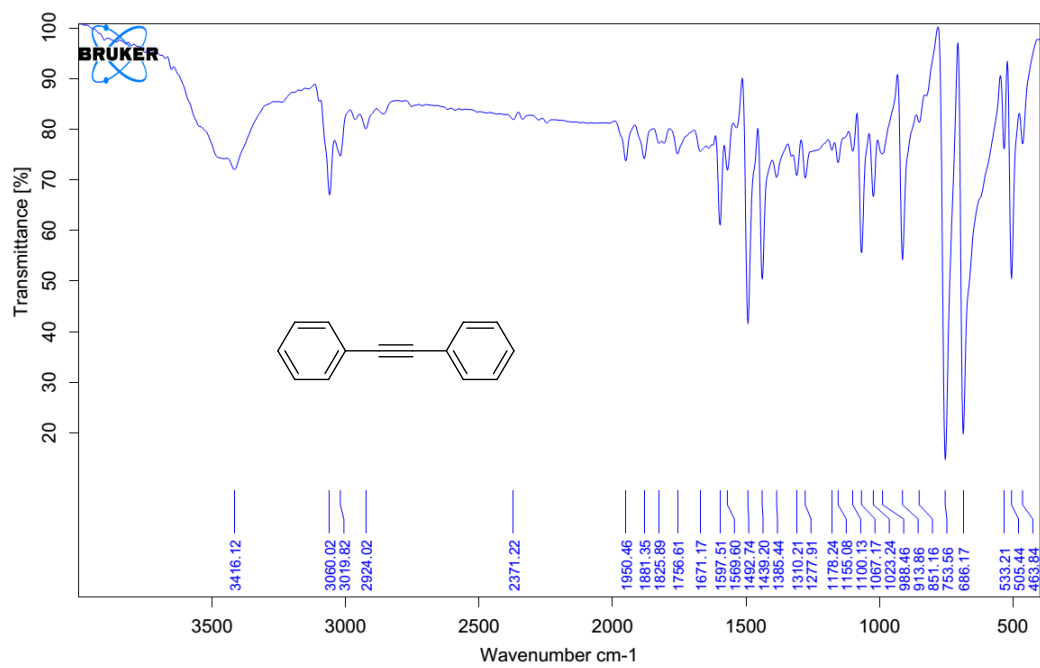
طيف ٦٤ طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٩٥c



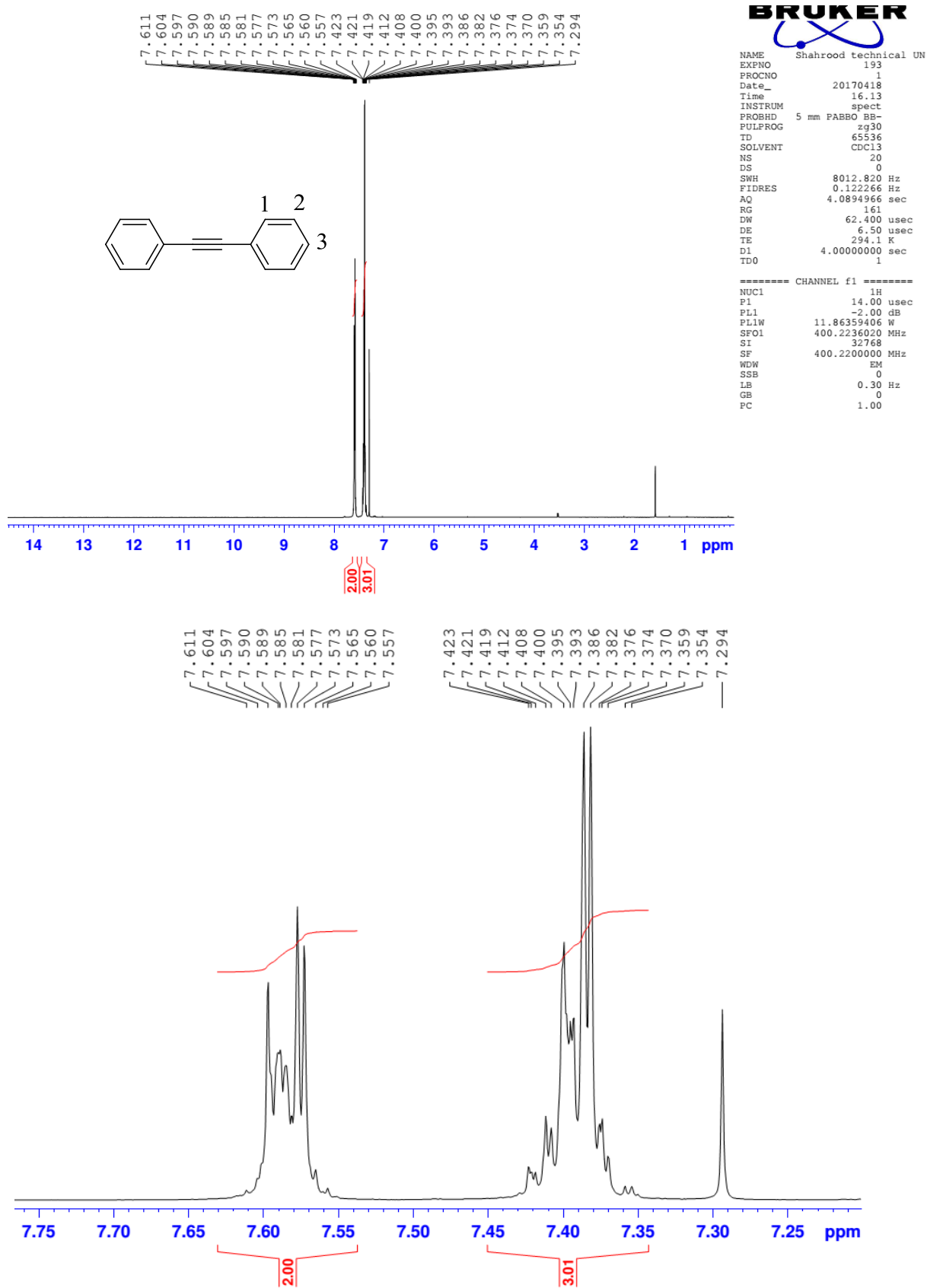




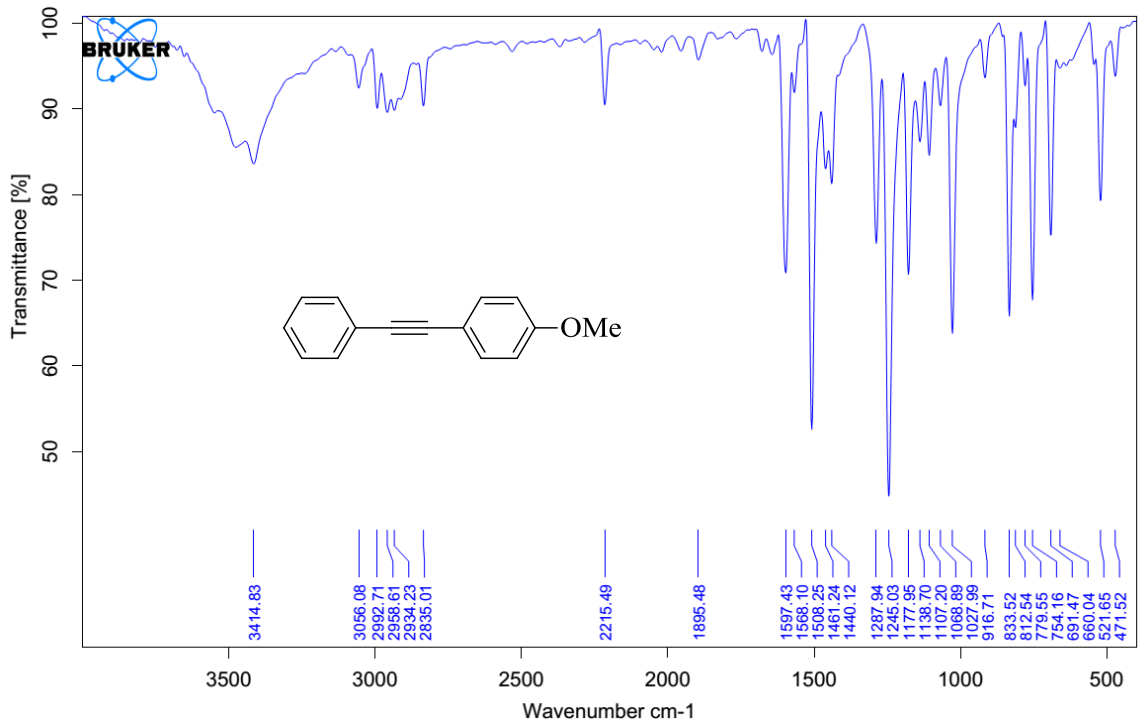
طیف ۶۵ طیف  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۹۵c



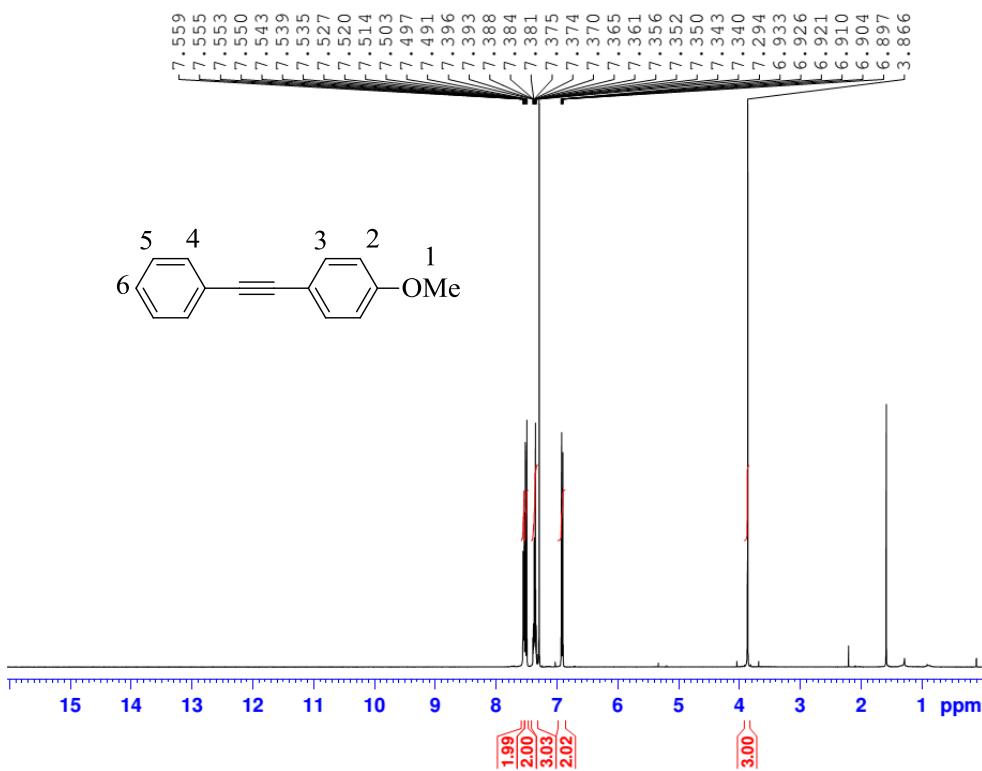
طیف ۶۶ طیف IR (KBr) ترکیب ۹۵d



طیف ۶۷  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۹۵d

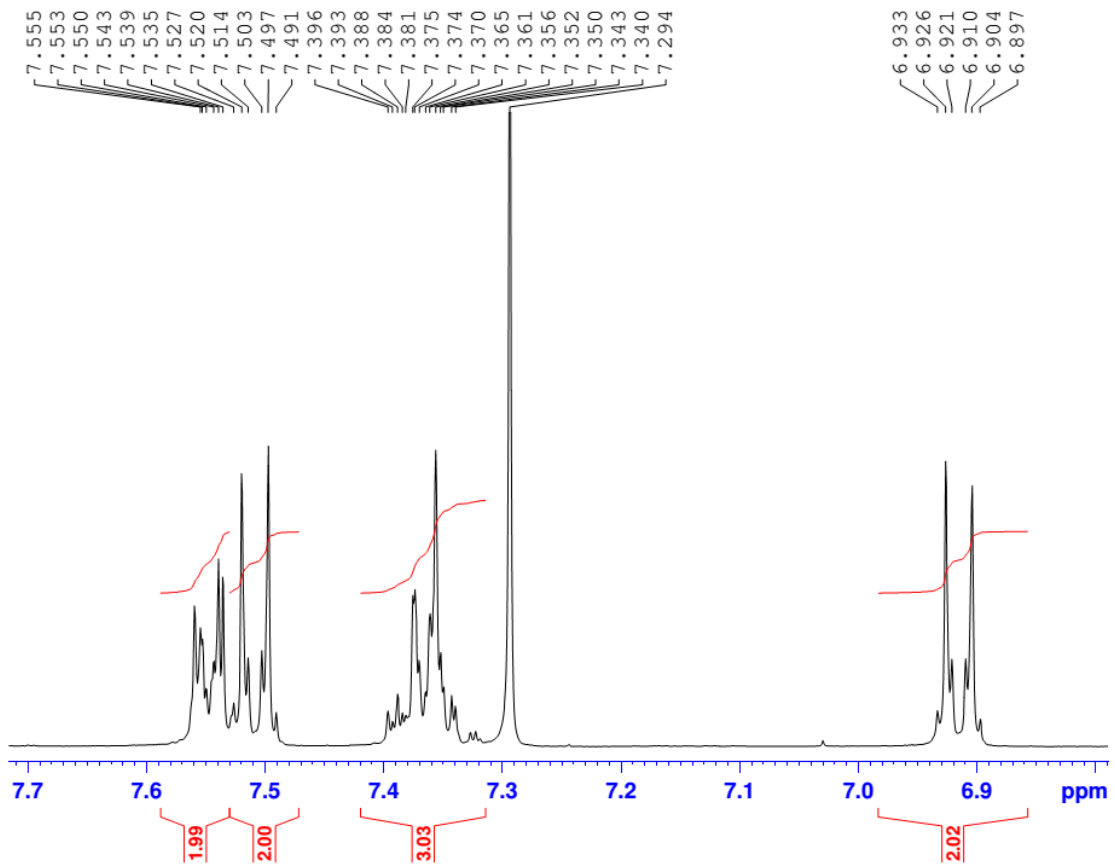


طیف ۶۸ طیف IR (KBr) ترکیب ۹۵e

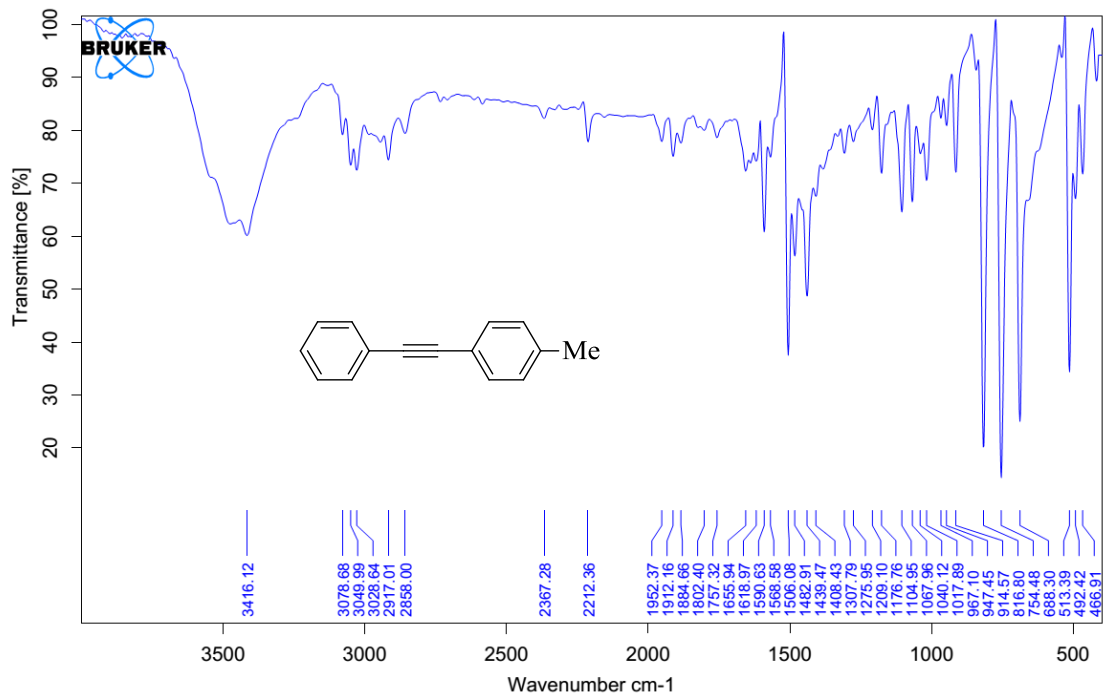


NAME Shahrood technical UN  
 EXPNO 191  
 PROCNO 1  
 Date\_ 20170418  
 Time 15.18  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm PABBO BB-  
 PULPROG zg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 20  
 DS 0  
 SWH 8012.820 Hz  
 FIDRES 0.122266 Hz  
 AQ 4.0894966 sec  
 RG 287  
 DW 62.400 usec  
 DE 6.50 usec  
 TE 294.0 K  
 D1 4.00000000 sec  
 TDO 1

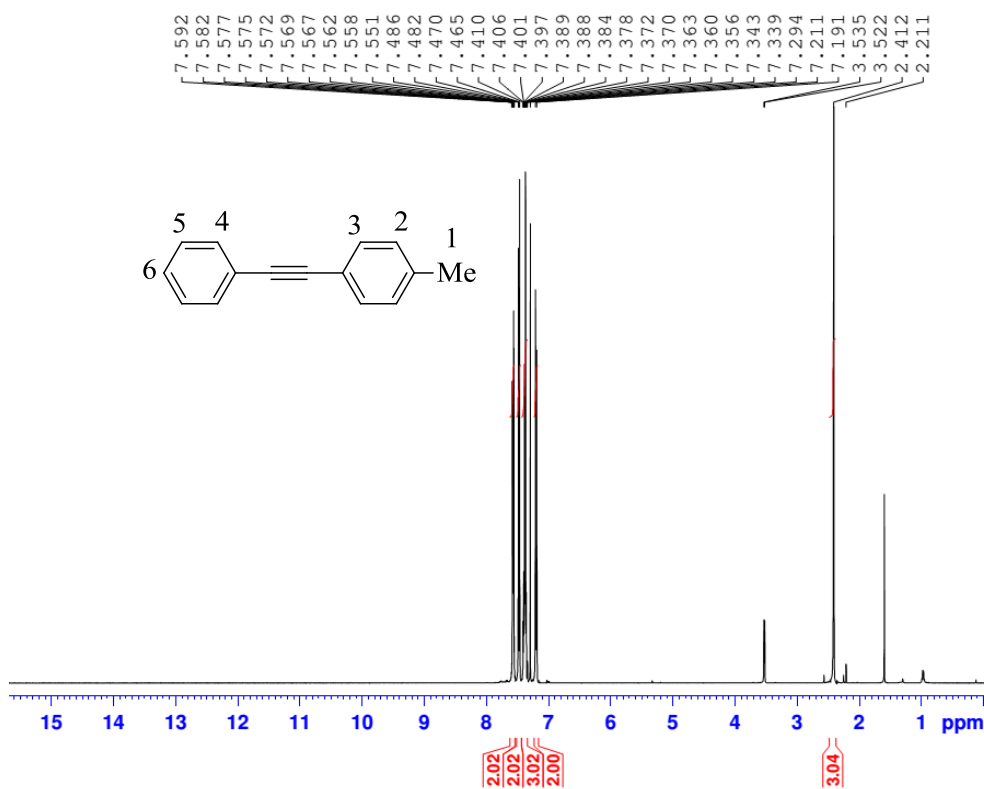
===== CHANNEL f1 =====  
 NUC1 1H  
 P1 14.00 usec  
 PL1 -2.00 dB  
 PL1W 11.86359406 W  
 SF01 400.2236020 MHz  
 SI 32768  
 SF 400.2200000 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 FC 1.00



طيف ٦٩ طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٩٥e



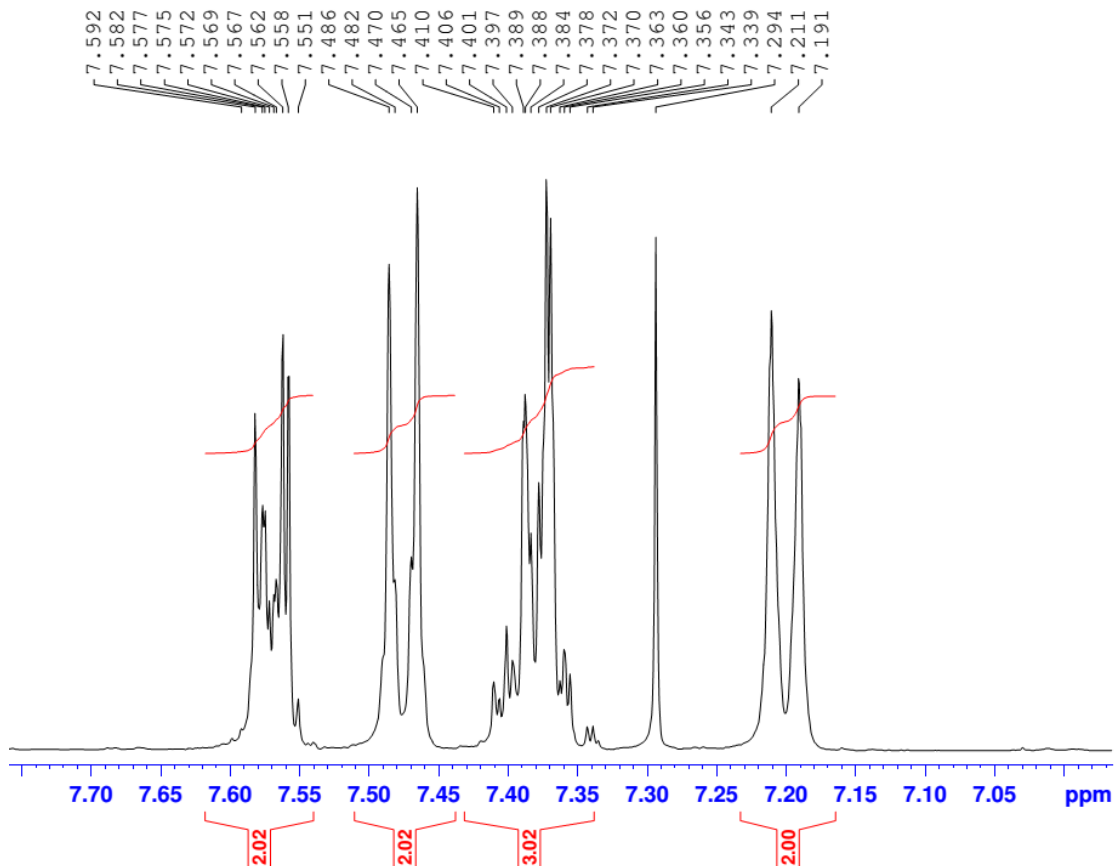
طيف ٧٠ طيف IR (KBr) تركيب ٩٥f



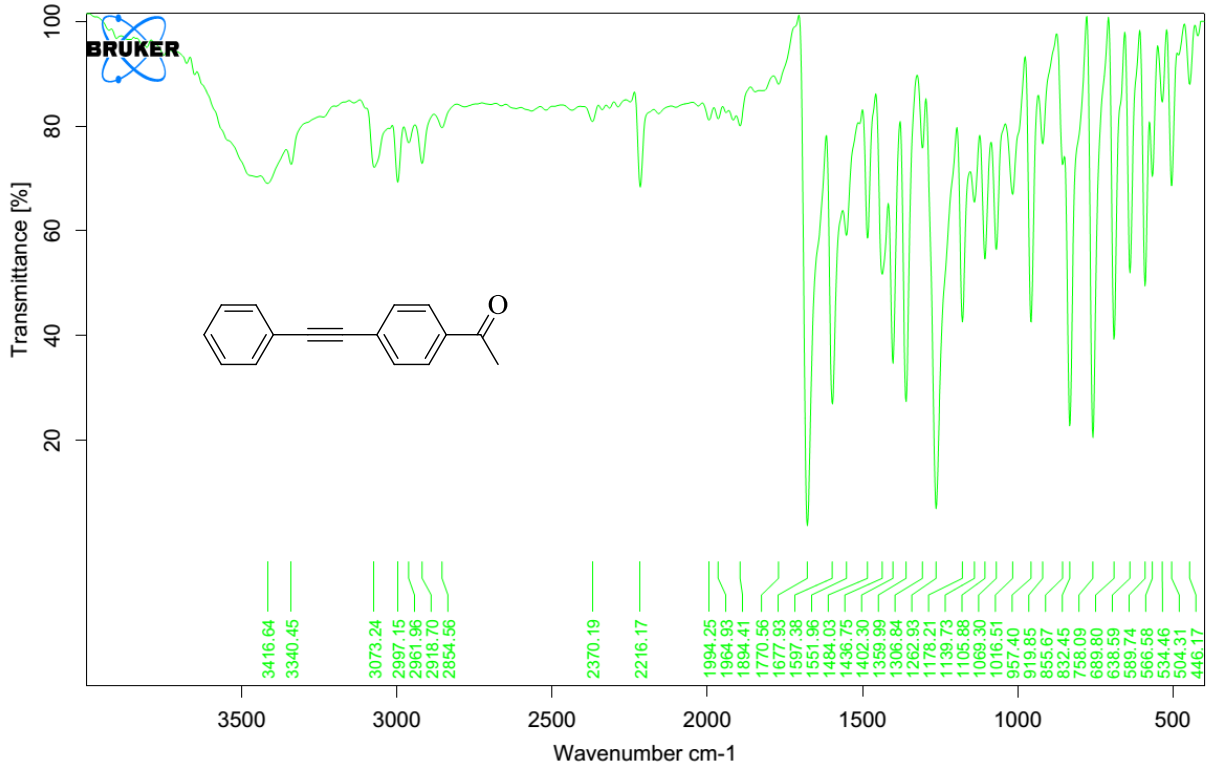
**BRUKER**

NAME Shahrood technical UN  
EXPNO 189  
PROCNO 1  
Date\_ 20170418  
Time 15.00  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm PABBO BB-  
PULPROG zg30  
TD 65536  
SOLVENT CDCl3  
NS 20  
DS 0  
SWH 8012.820 Hz  
FIDRES 0.122266 Hz  
AQ 4.0894966 sec  
RG 144  
DW 62.400 usec  
DE 6.50 usec  
TE 293.9 K  
D1 4.0000000 sec  
TD0 1

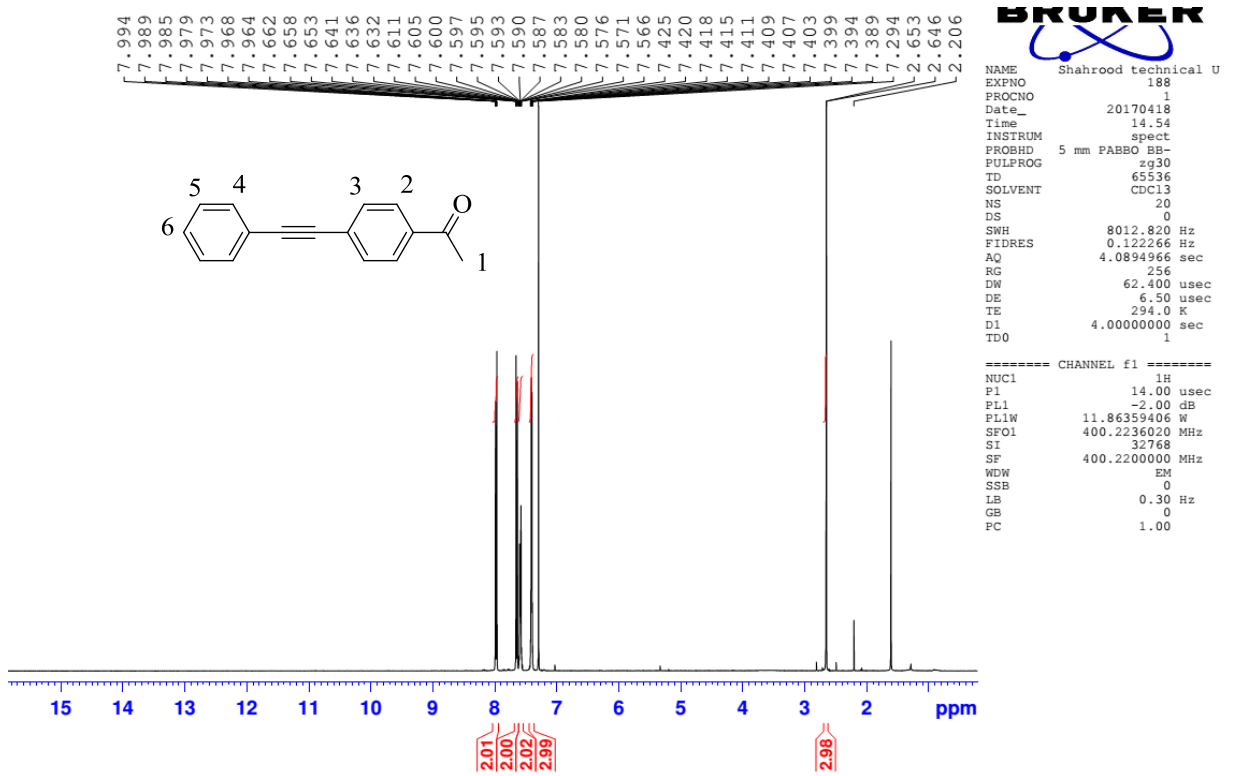
===== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 14.00 usec  
PL1 -2.00 dB  
PL1W 11.86359406 W  
SFO1 400.2236020 MHz  
SI 32768  
SF 400.2200000 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

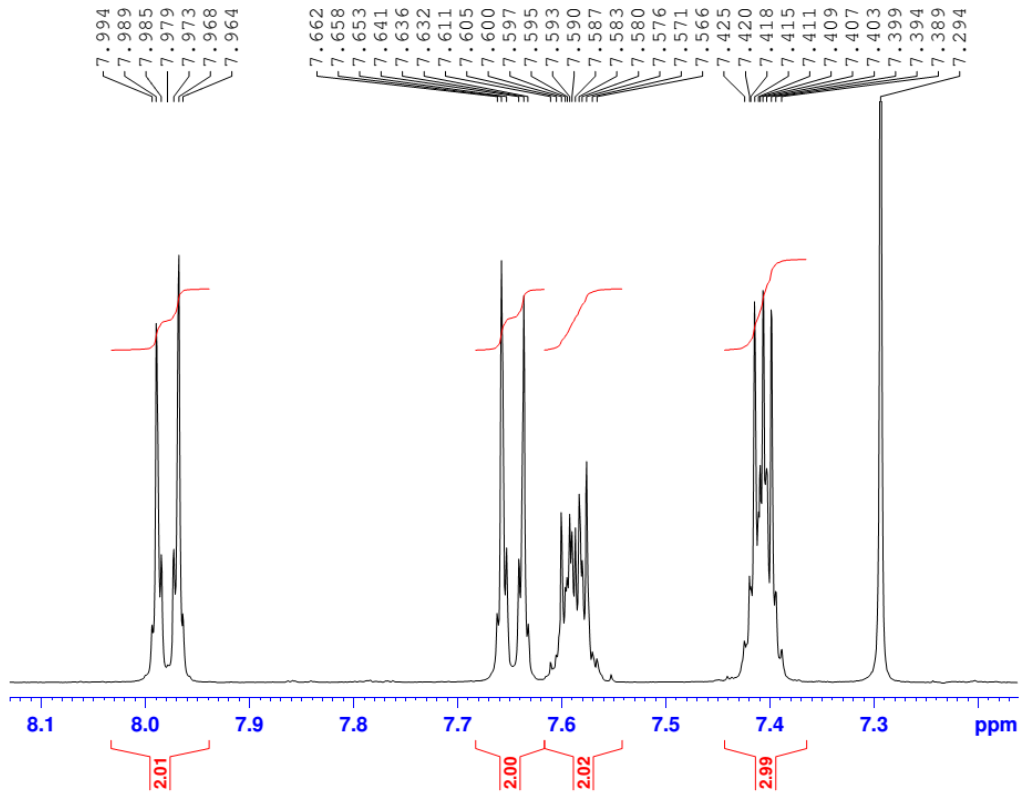


طيف ۷۱ طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ۹۵f

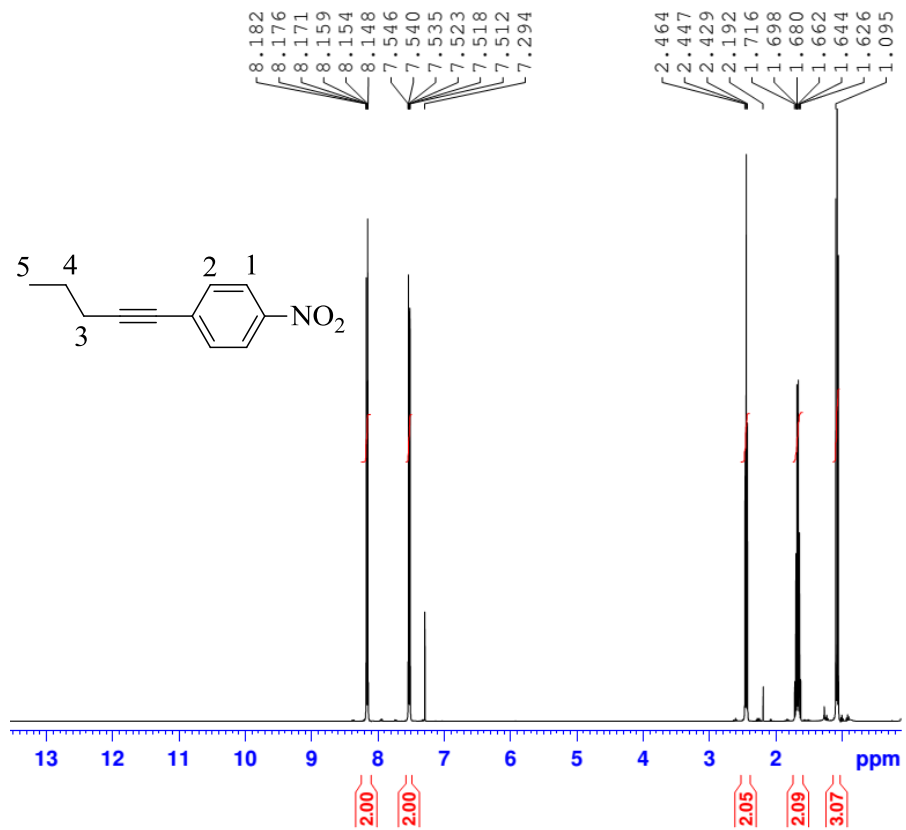


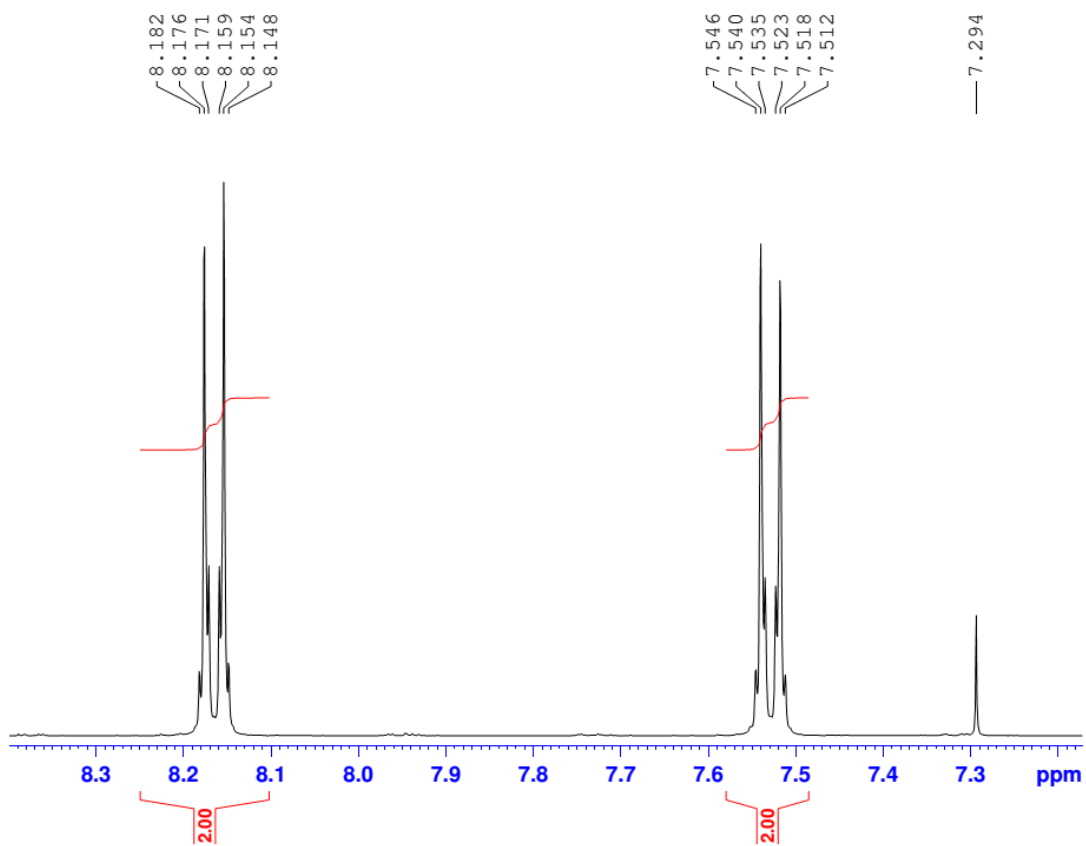
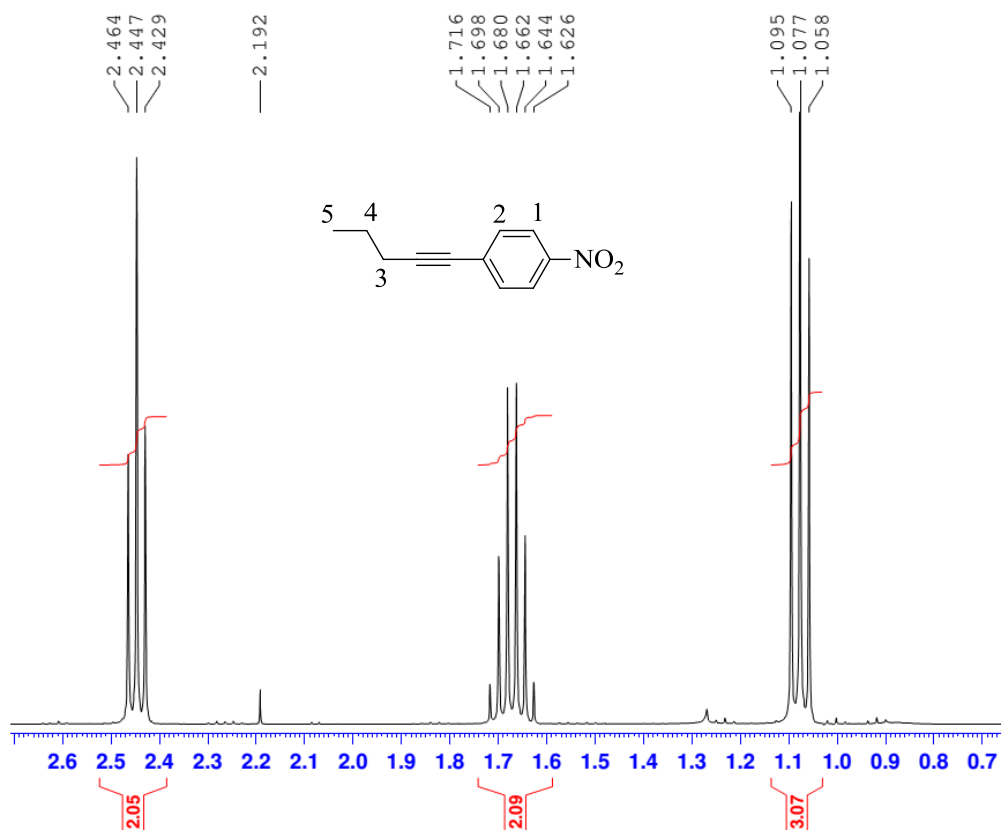
طیف ۷۲ طیف IR (KBr) ترکیب ۹۵g





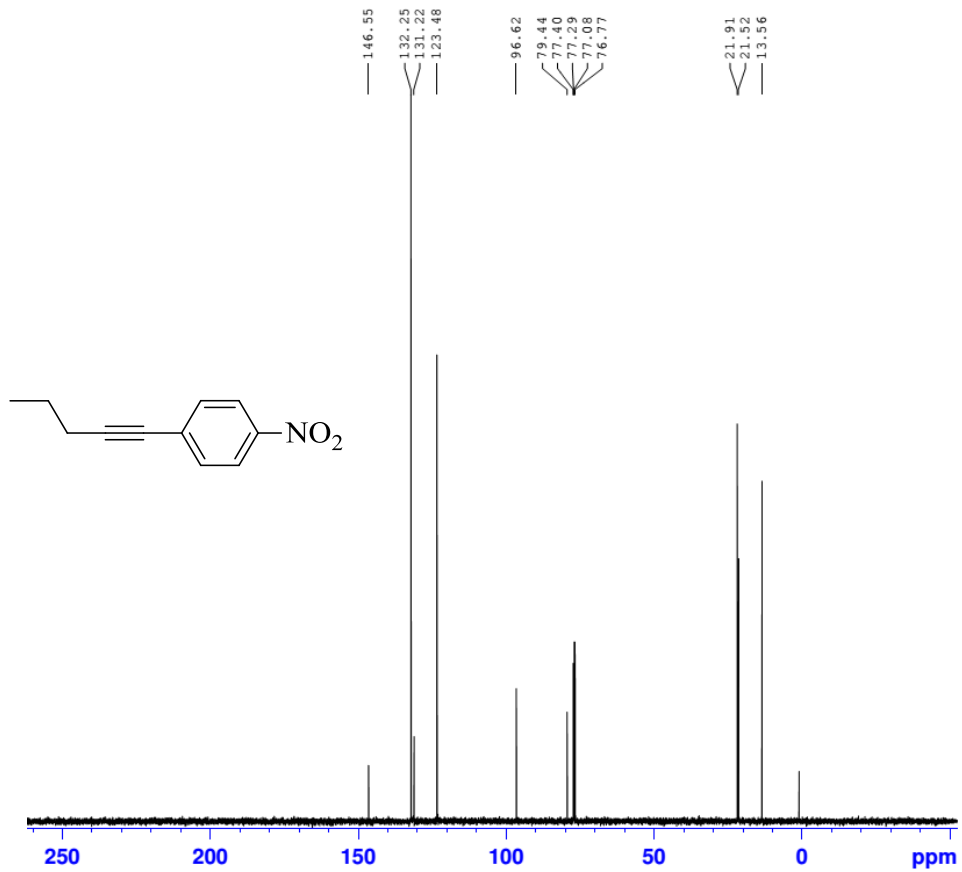
طيف ٧٣ طيف <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) تركيب ٩٥g



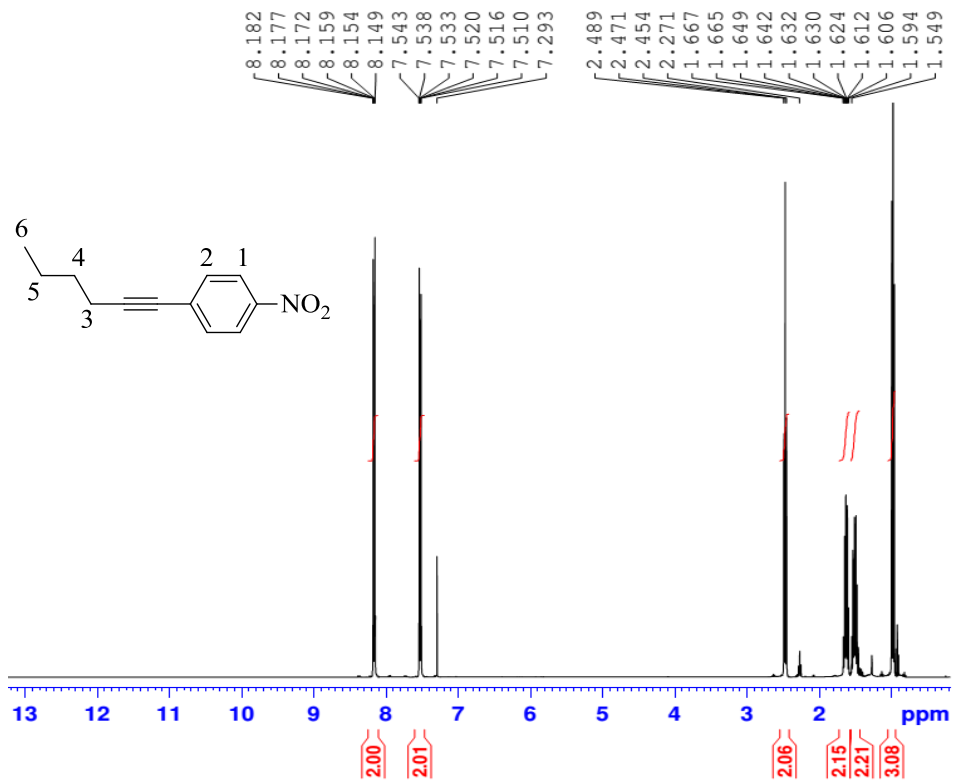


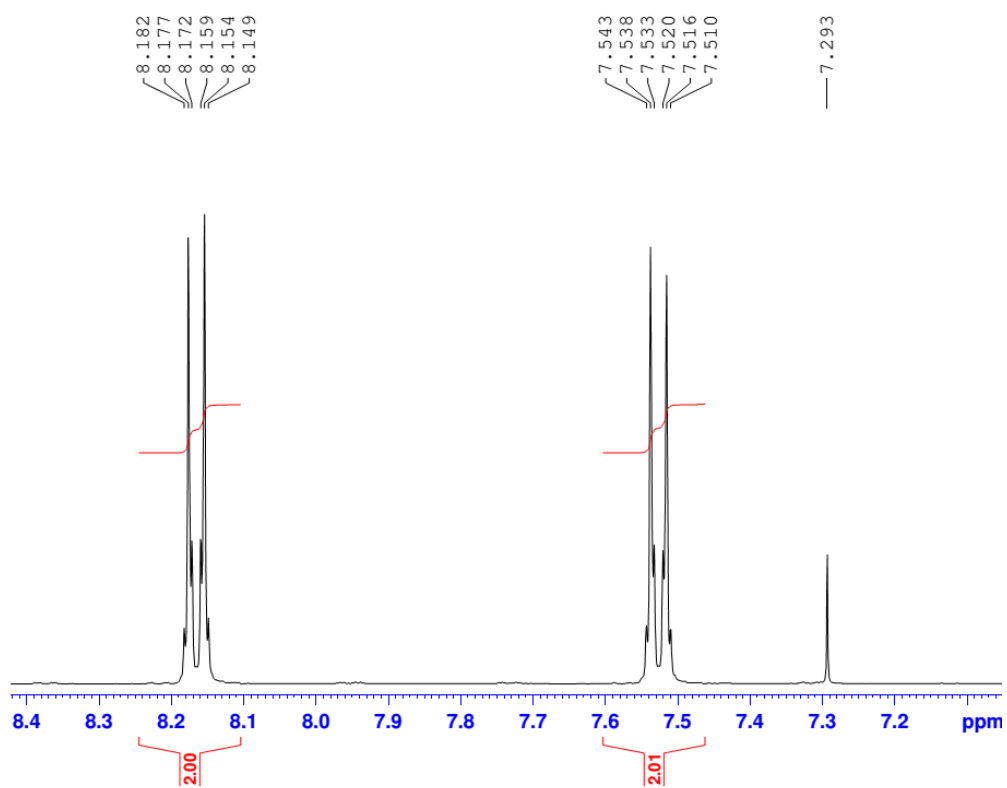
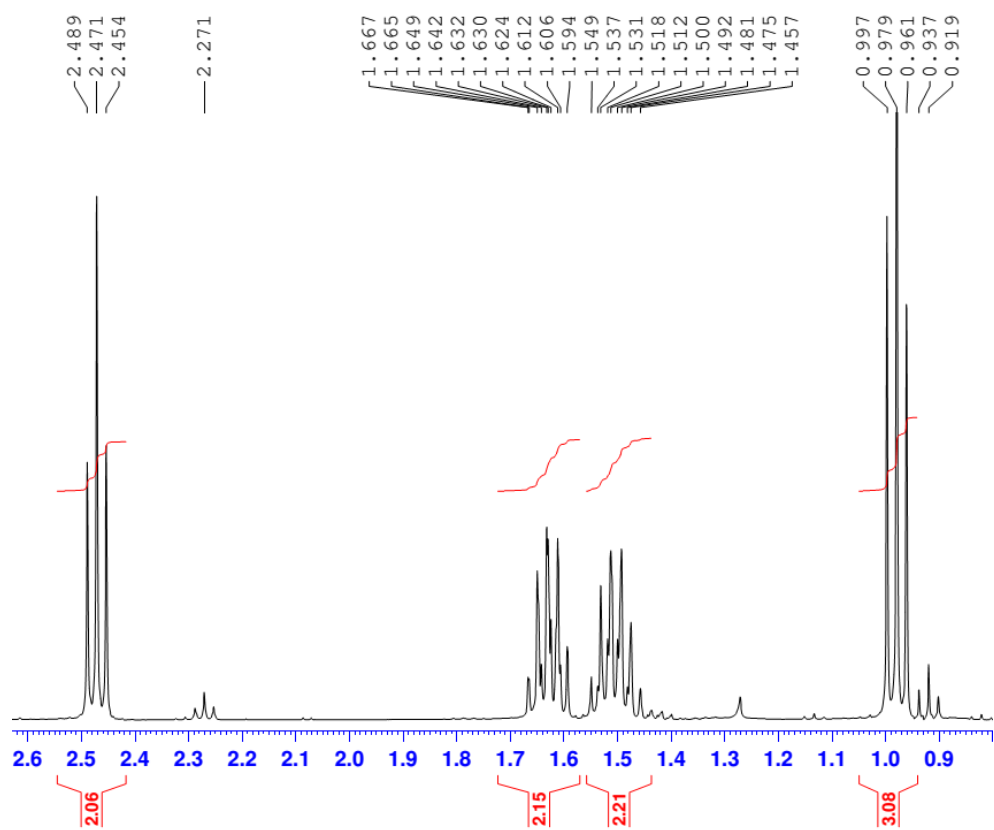
طيف ٧٤ طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٩٥h



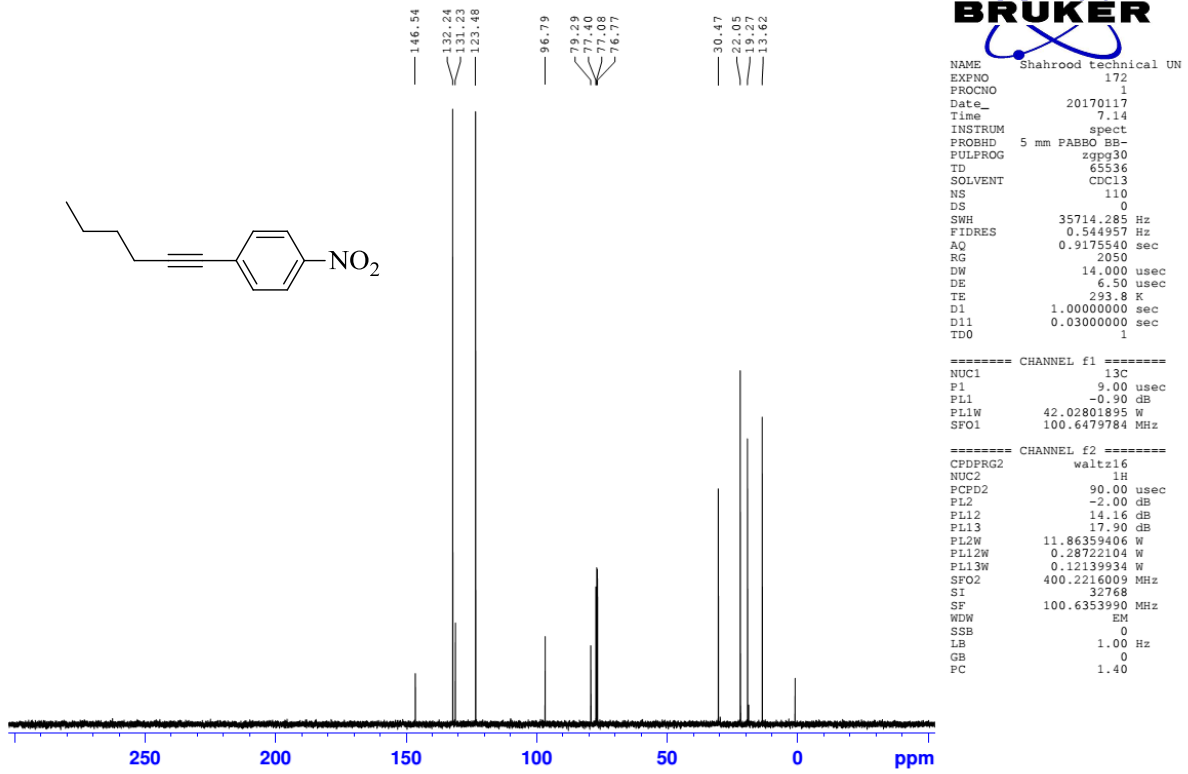


طیف ۷۵ ترکیب ۹۵h  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

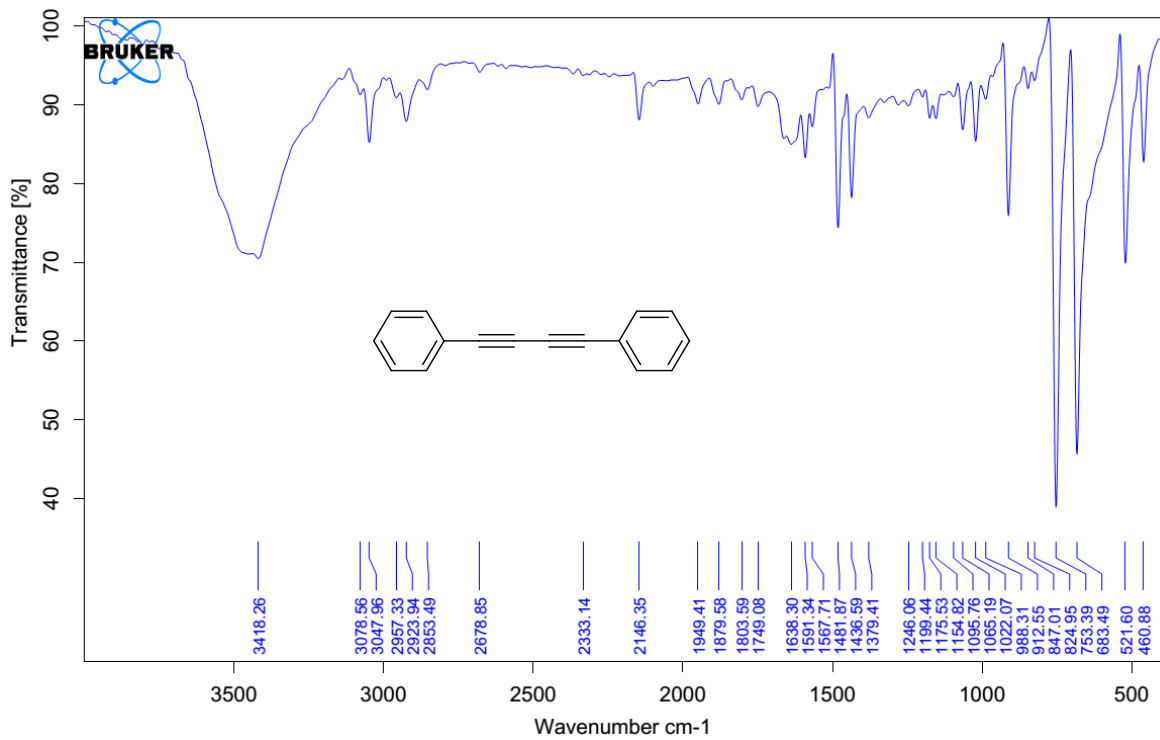




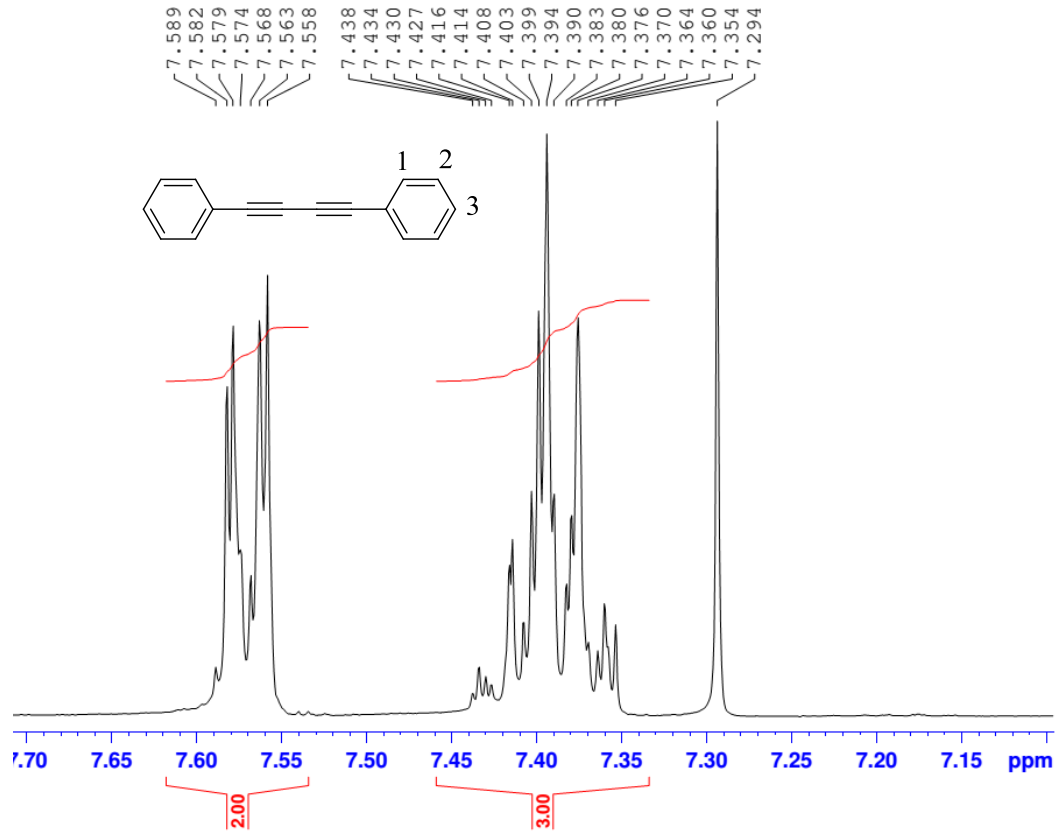
طیف ۷۶ طیف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۹۵i



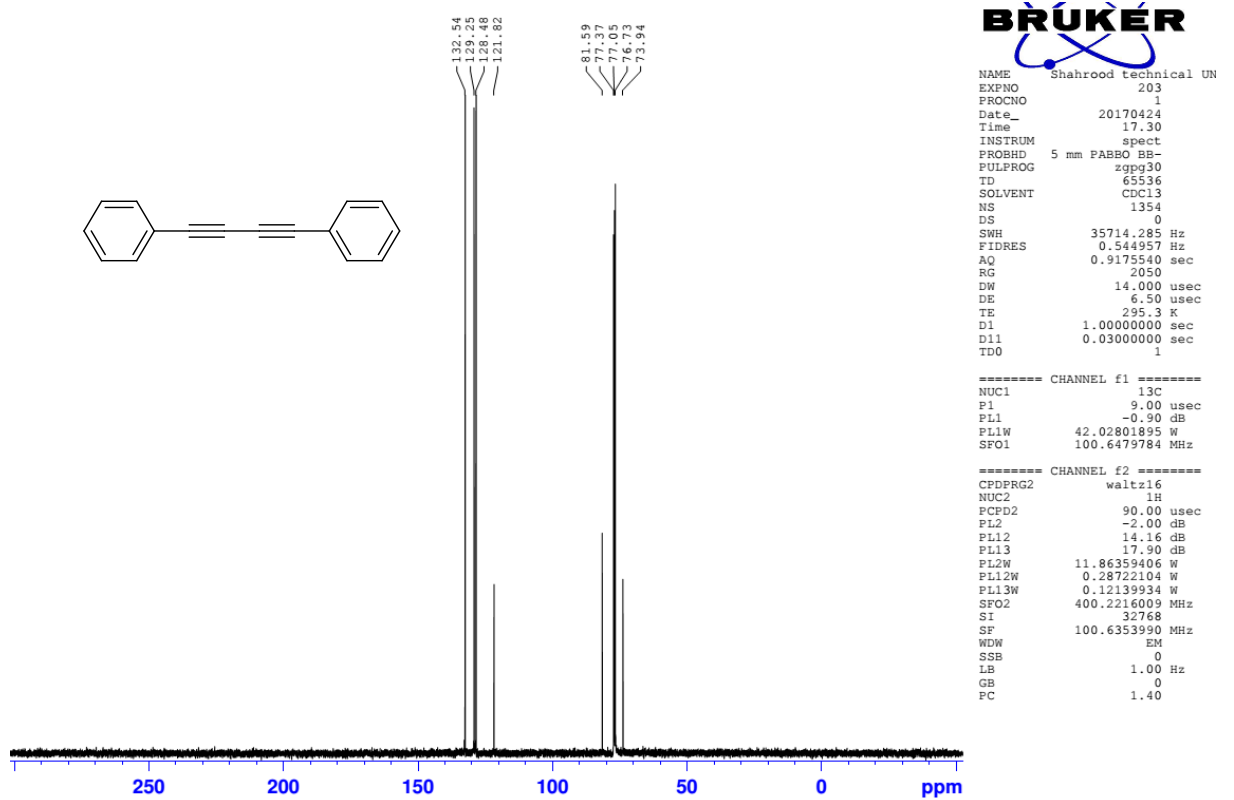
طیف ۷۷ طیف  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۹۵i

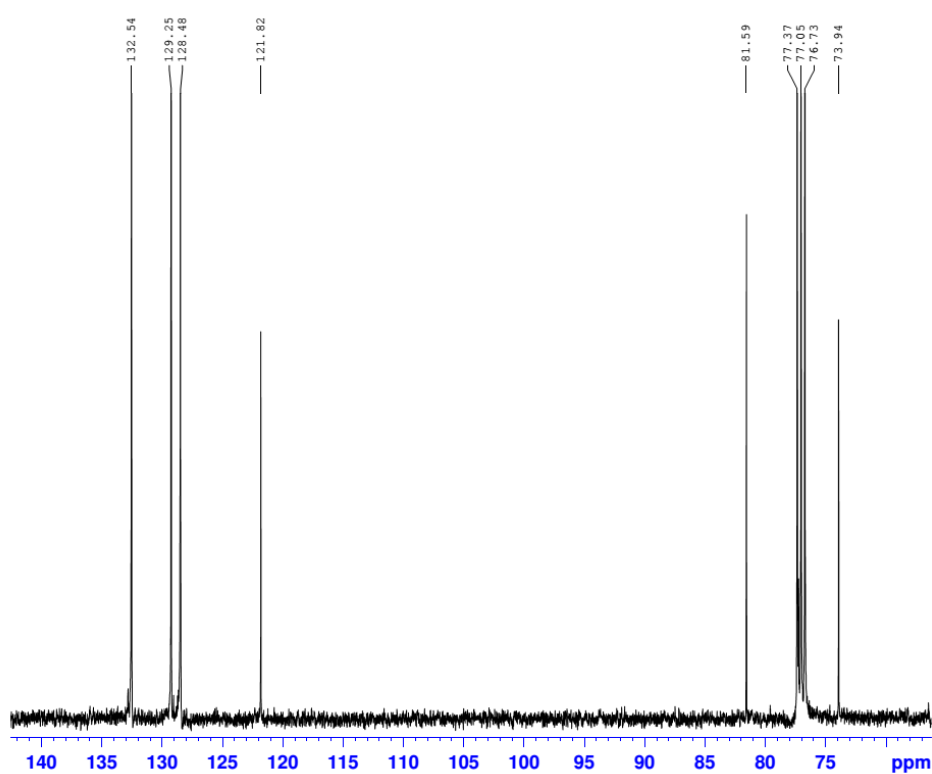


طیف ۷۸ طیف IR (KBr) ترکیب ۹۵z



طیف ۷۹ طیف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۹۵





**BRUKER**

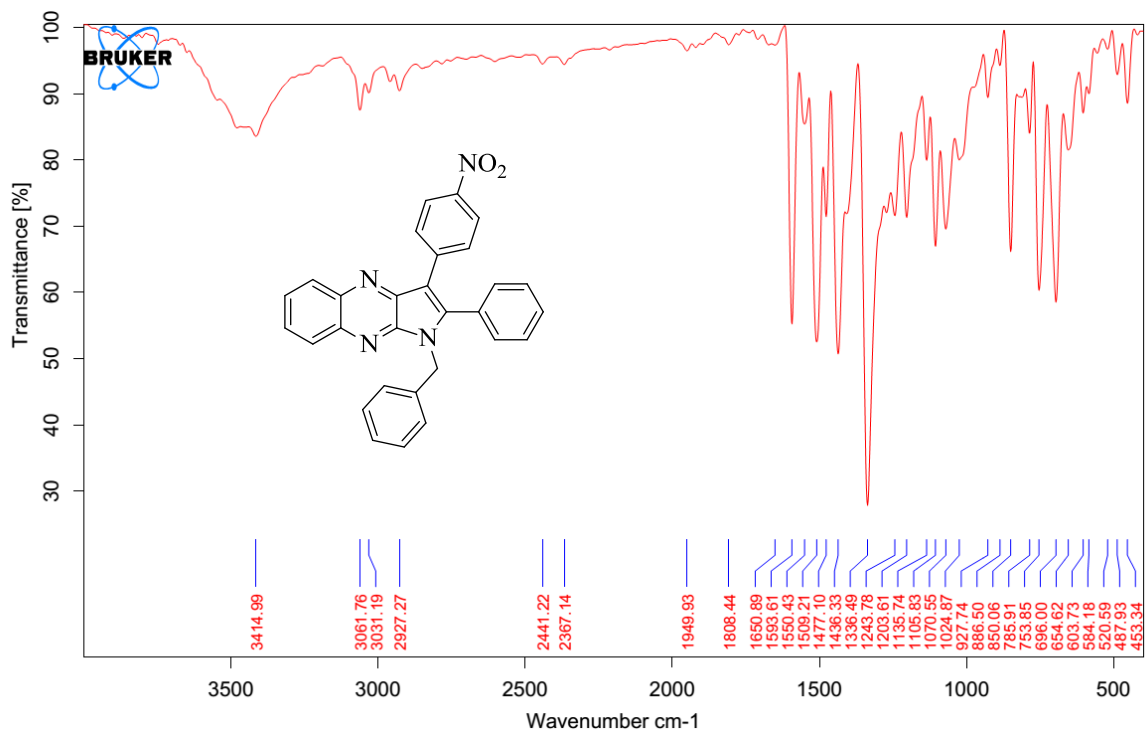
```

NAME      Shahrood technical UN
EXPNO     203
PROCNO    1
Date_     20170424
Time      17.30
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm PABBO BB-
PULPROG   zgpg30
TD        65536
SOLVENT   CDCl3
NS        1354
DS        0
SWH       35714.285 Hz
FIDRES    0.544957 Hz
AQ        0.9175540 sec
RG        2050
DW        14.000 usec
DE        6.50 usec
TE        295.3 K
D1        1.00000000 sec
D11       0.03000000 sec
TD0       1

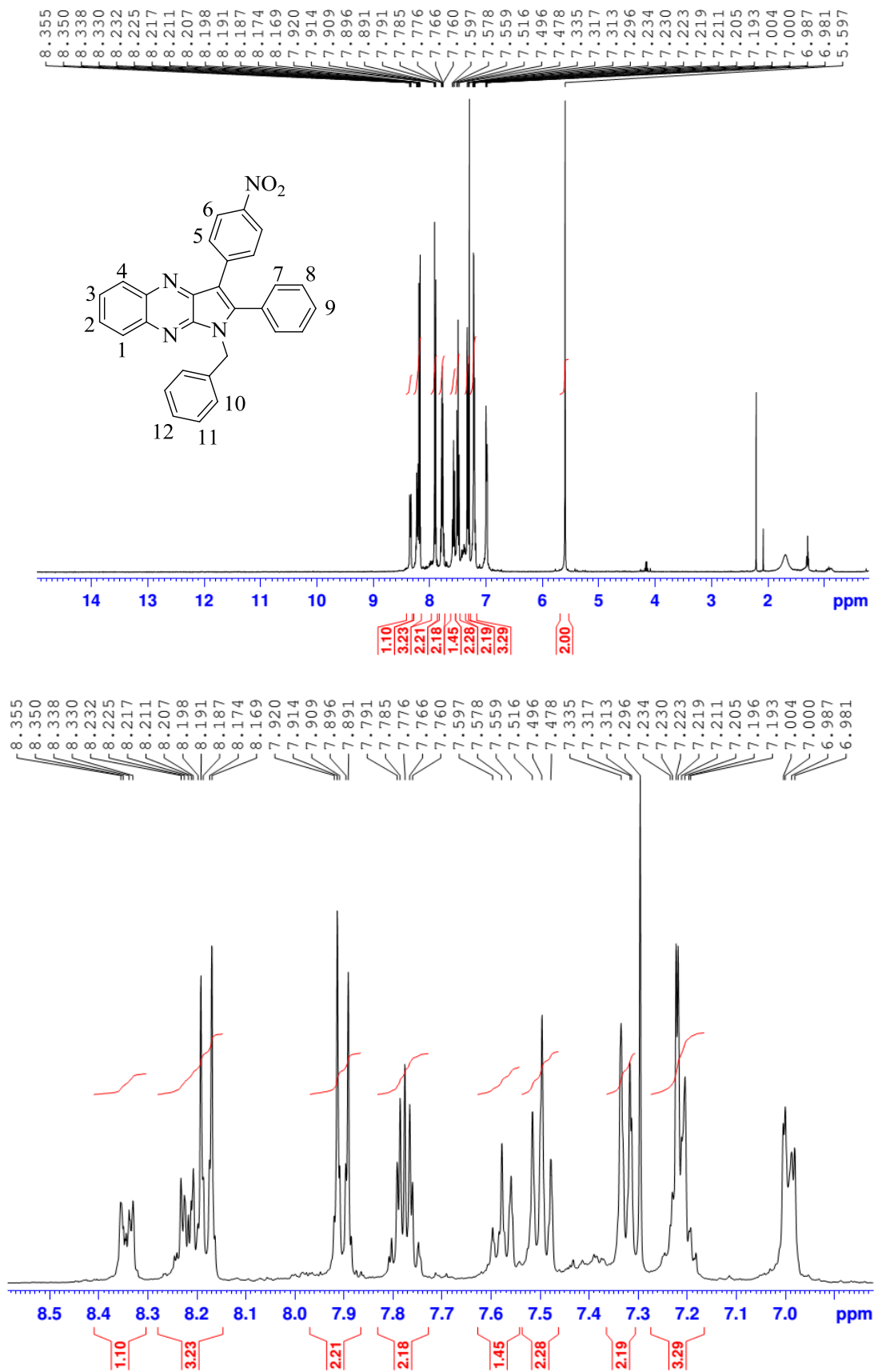
===== CHANNEL f1 =====
NUC1      13C
P1        9.00 usec
PL1       -0.90 dB
PL1W      42.02801895 W
SFO1      100.6479784 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2   waltz16
NUC2      1H
PCPD2     90.00 usec
FL2       -2.00 dB
PL12      14.16 dB
PL13      17.90 dB
PL2W      11.86359406 W
PL12W     0.28722104 W
PL13W     0.12139934 W
SFO2      400.2216009 MHz
SI        32768
SF        100.6353990 MHz
WDW       EM
SSB       0
LB        1.00 Hz
GB        0
PC        1.40
  
```

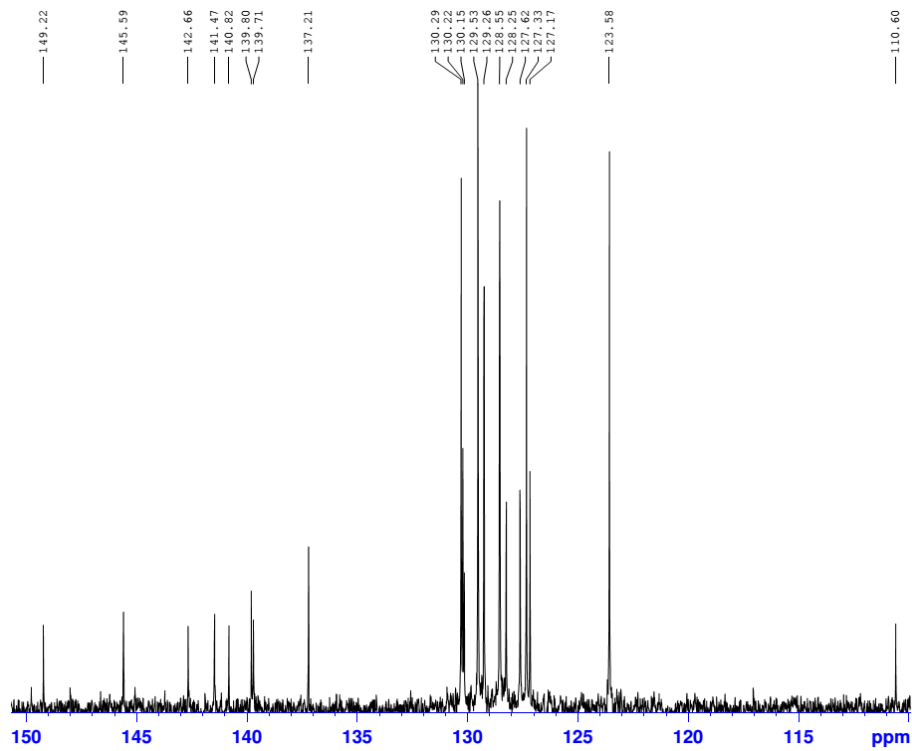
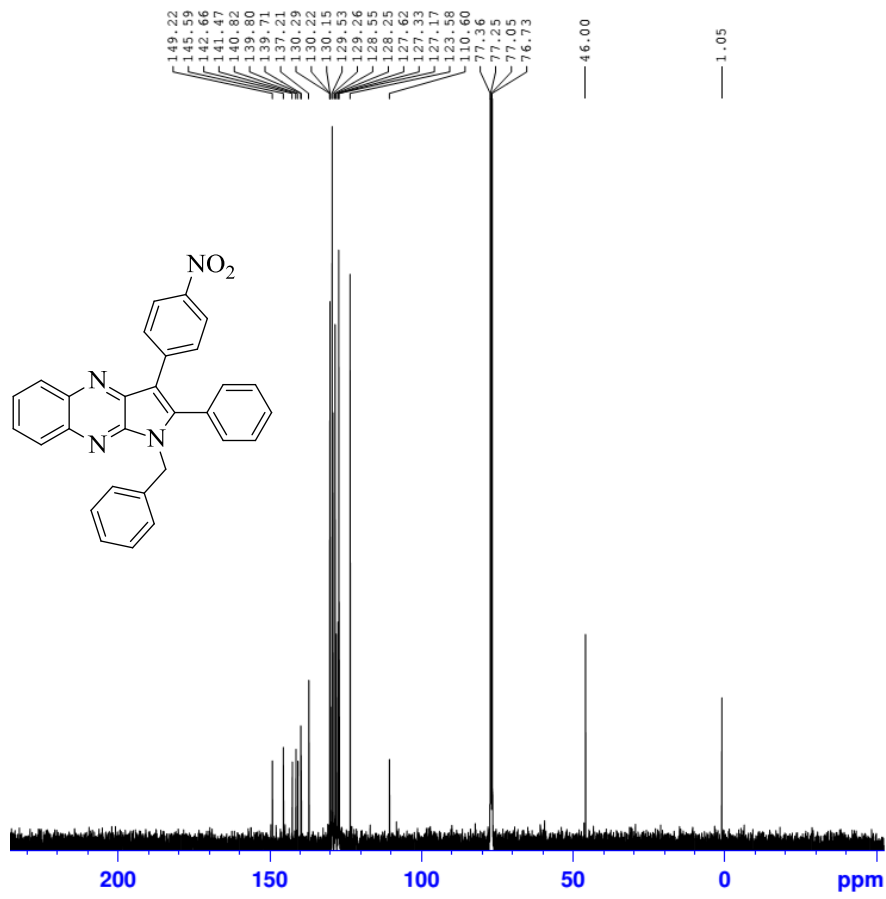
طیف ۸۰  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۹۵



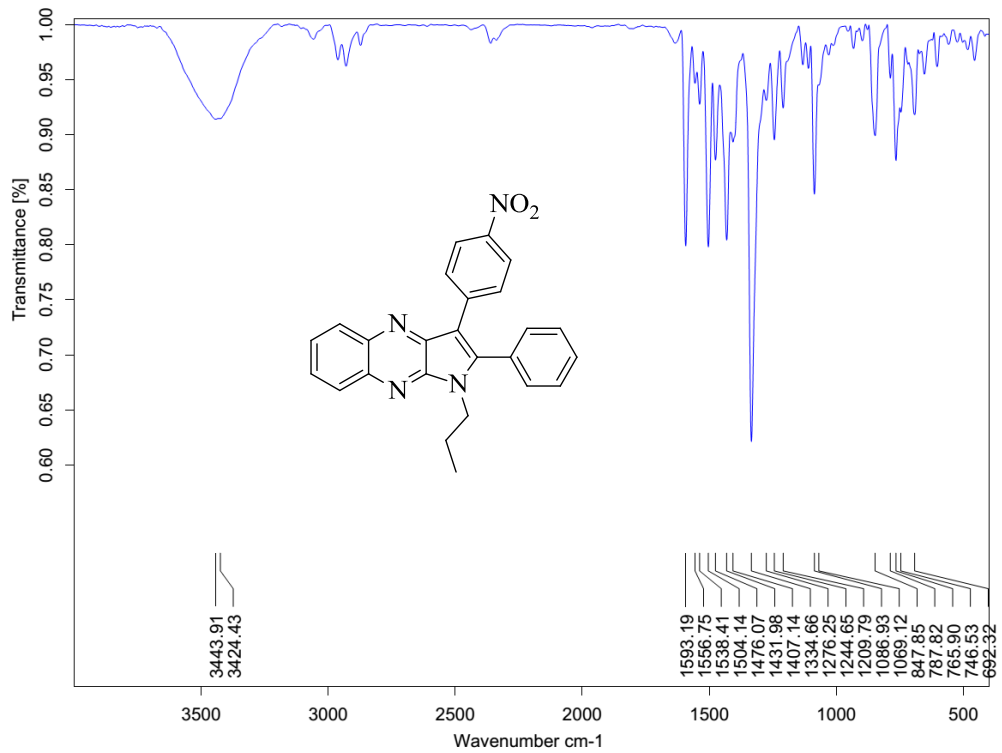
طیف ۸۱ IR (KBr) ترکیب ۹۶a



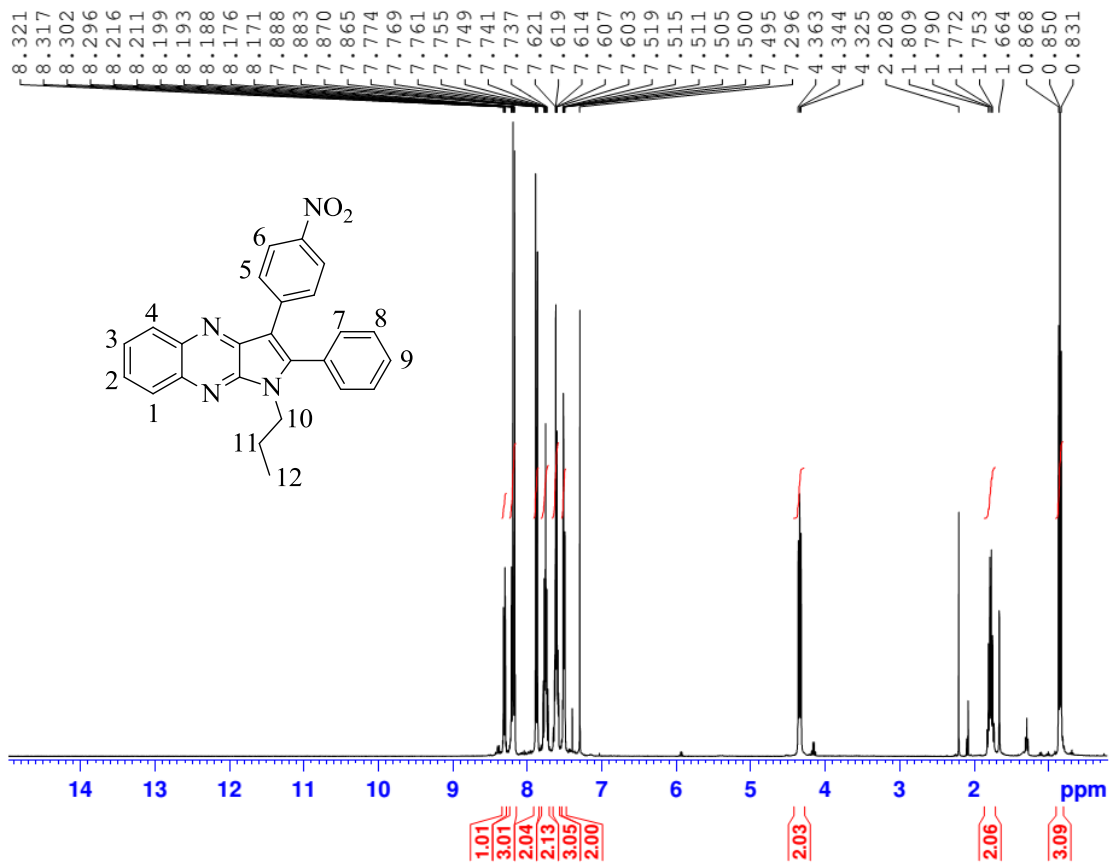
طيف ۸۲ طيف  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ۹۶a



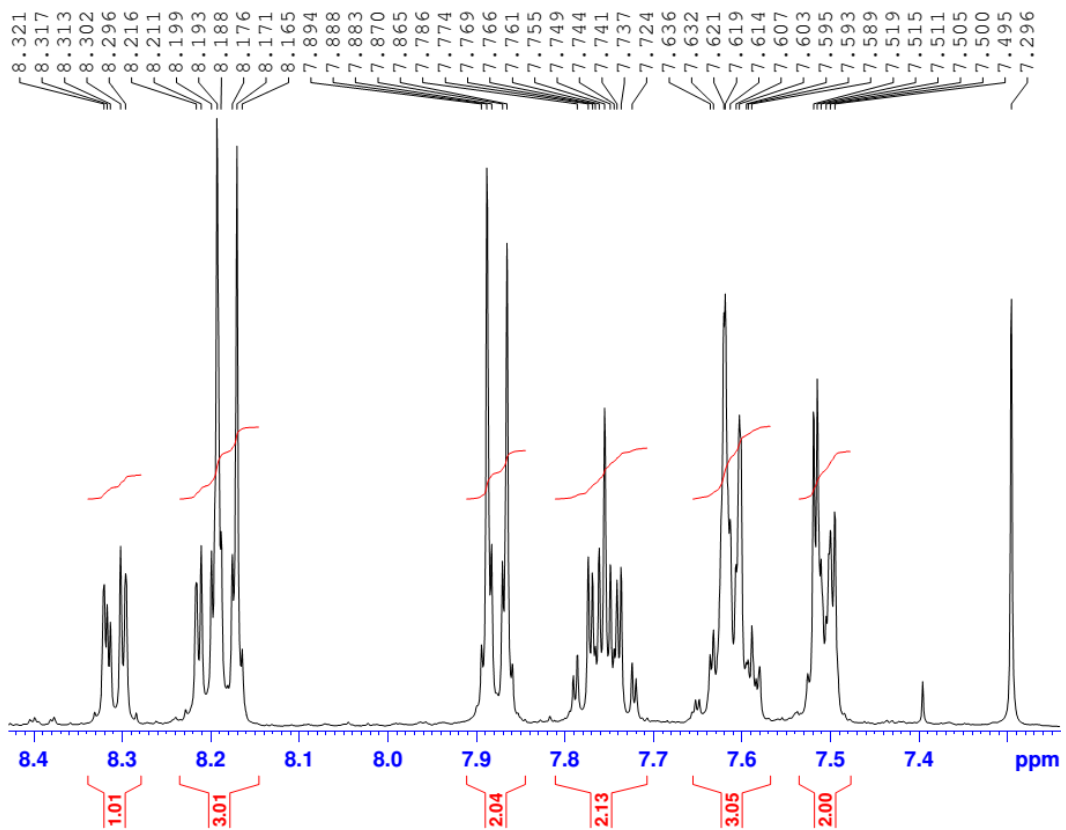
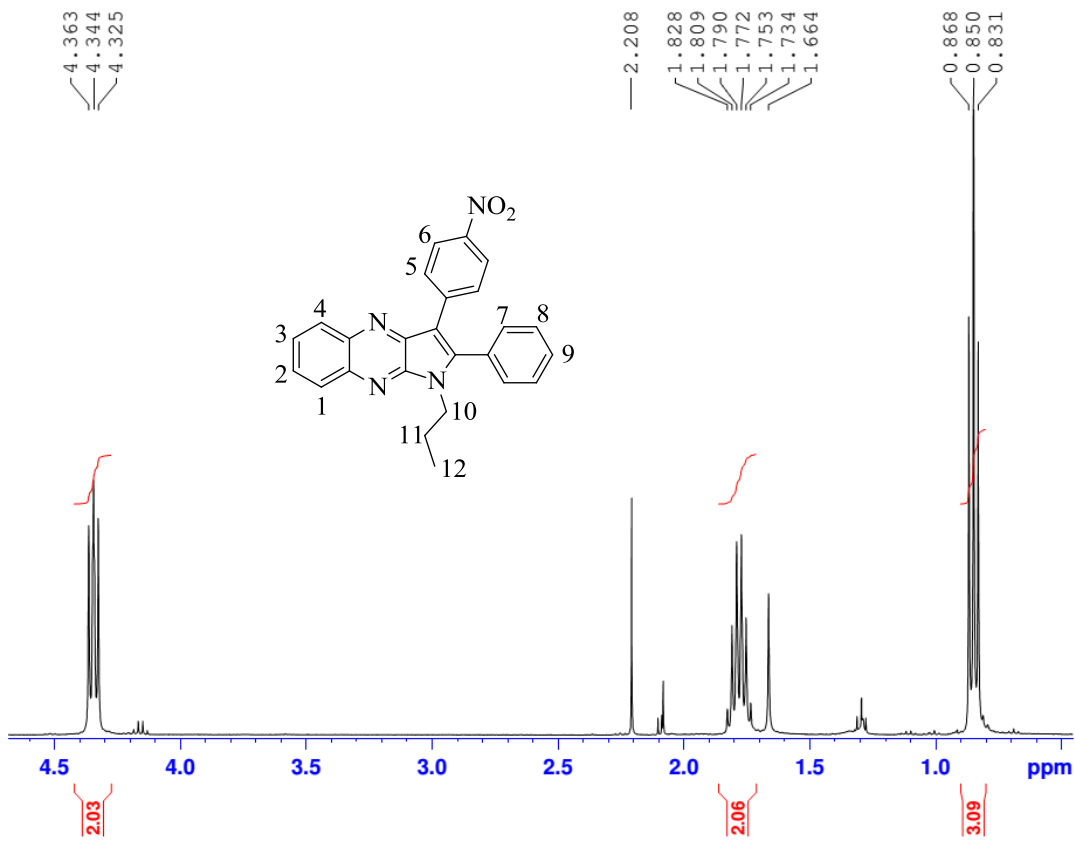
طيف ۸۳ طيف <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) تركيب ۹۶a



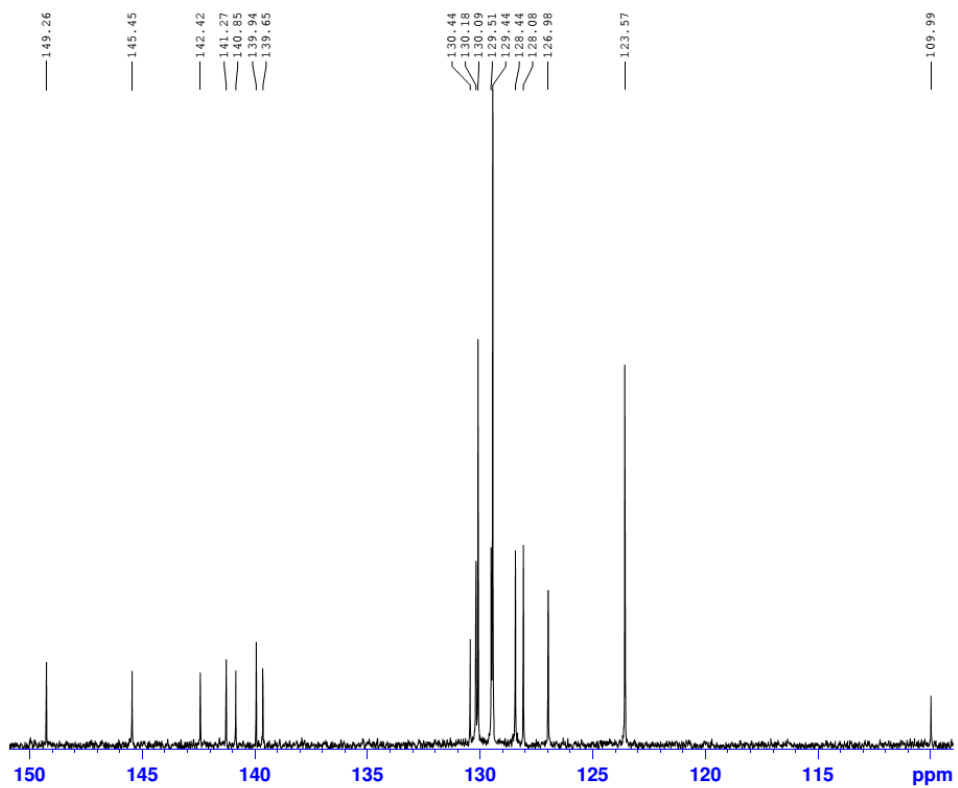
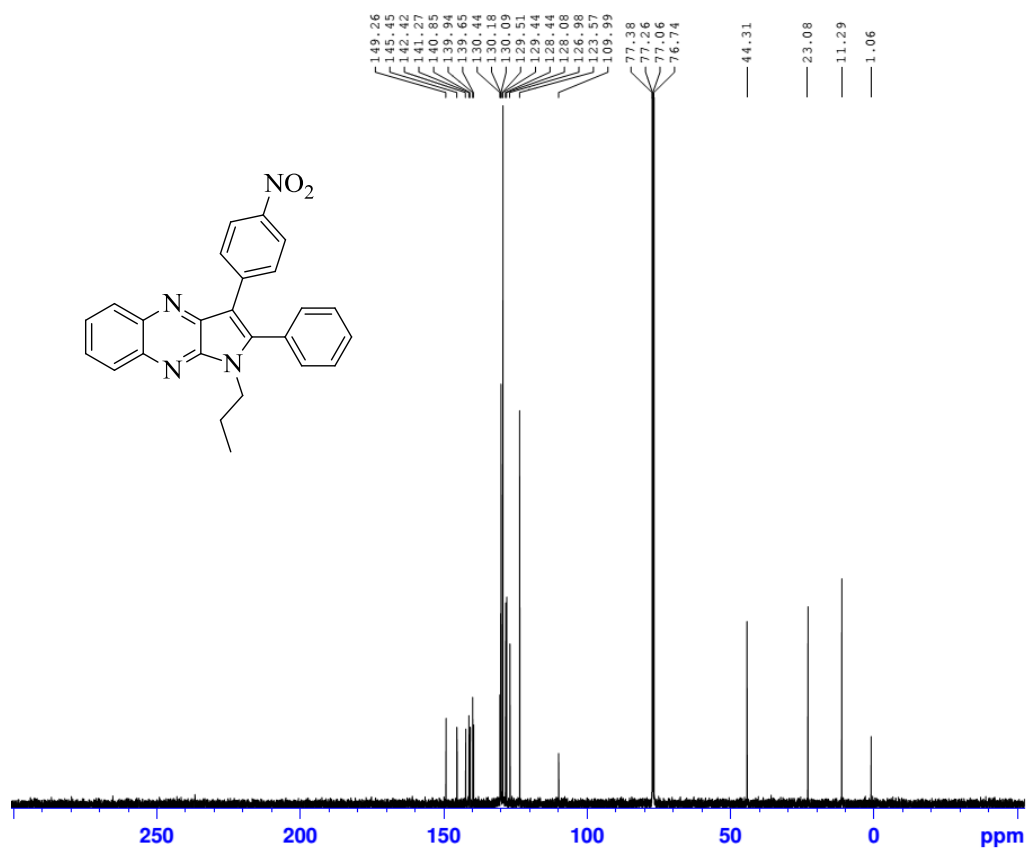
طيف ٨٤ طيف IR (KBr) تركيب ٩٦b



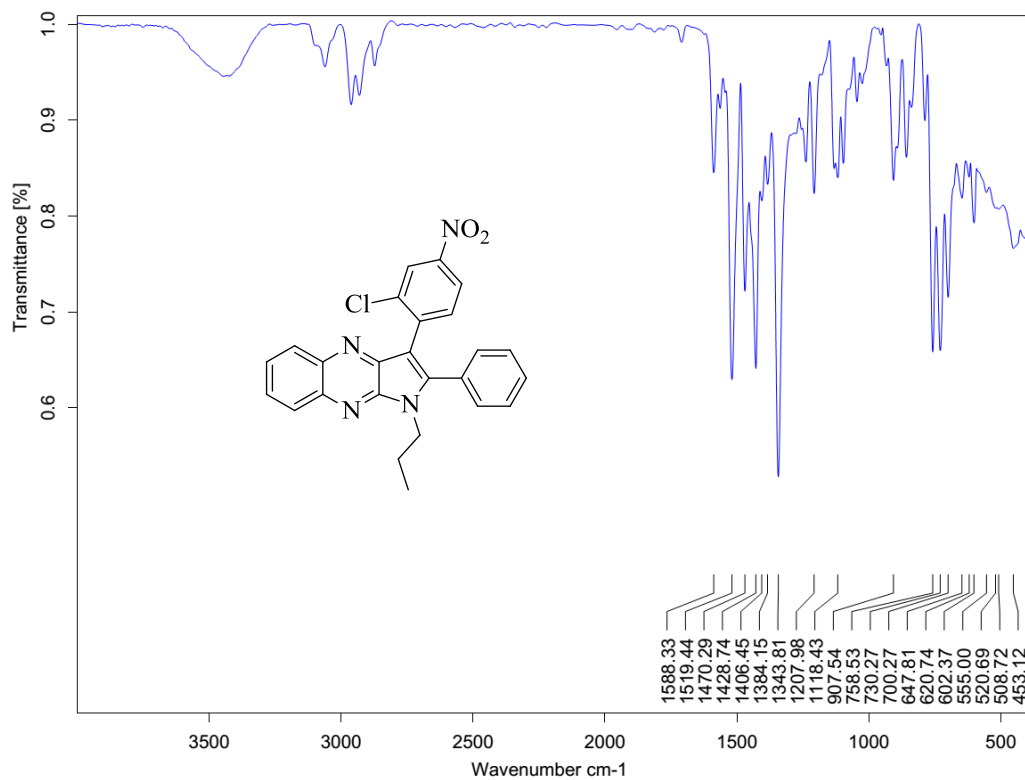




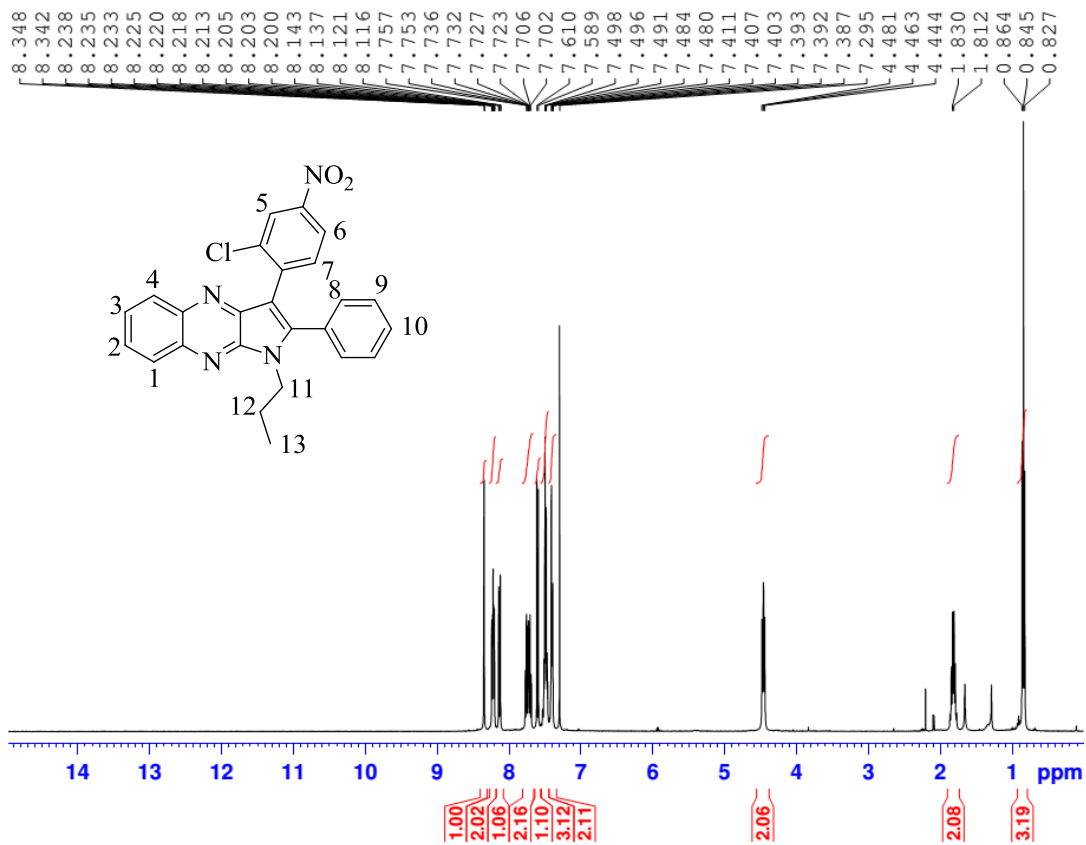
طیف ۸۵ طیف <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ترکیب ۹۶b

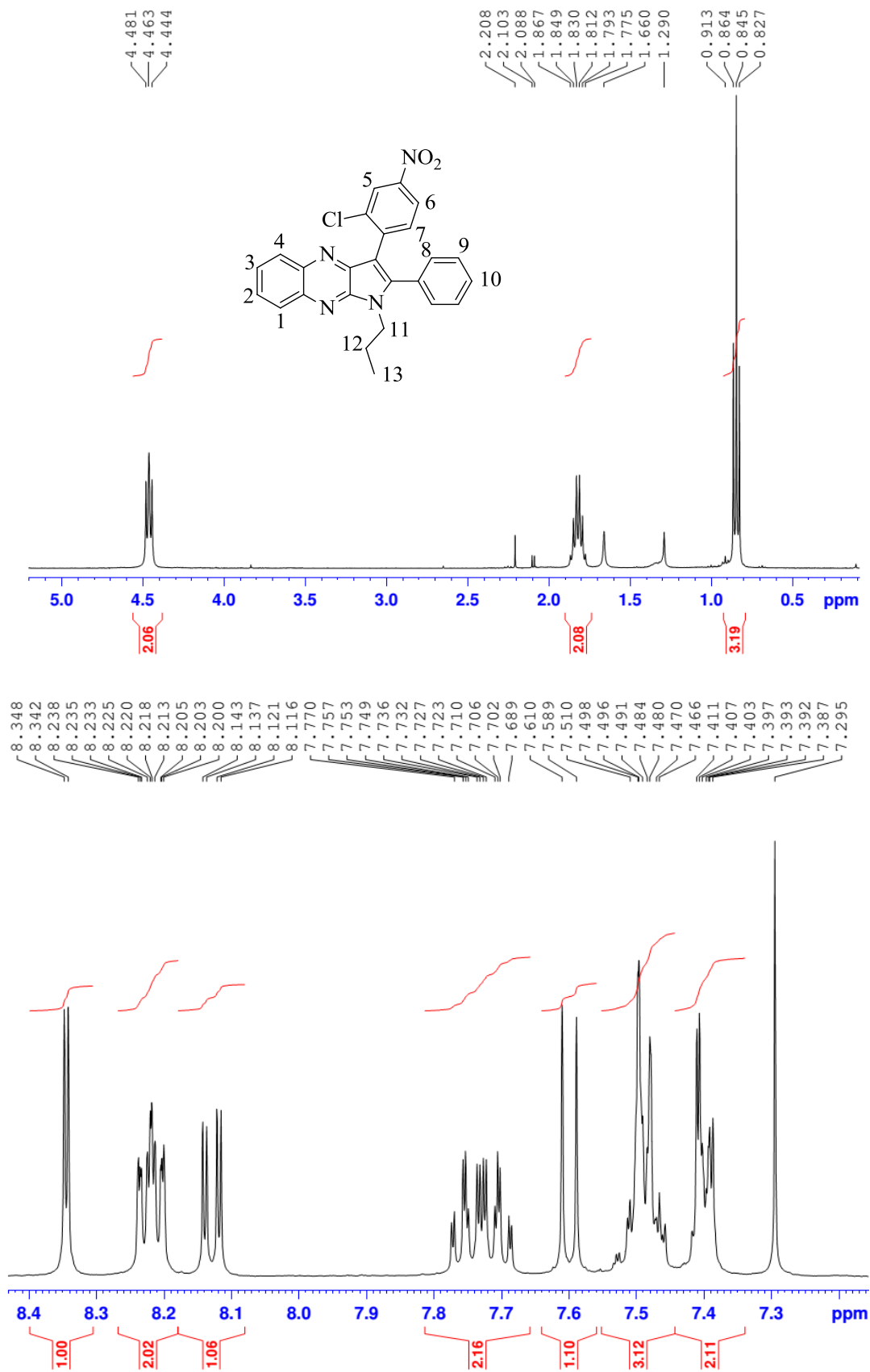


طيف ۸۶ طيف <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) تركيب ۹۶b

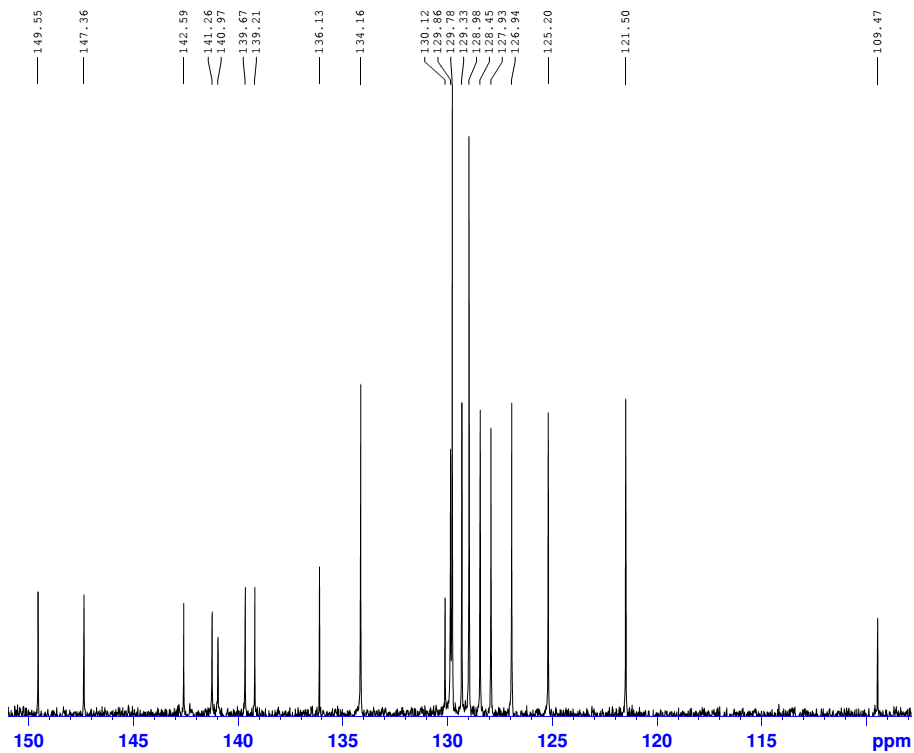
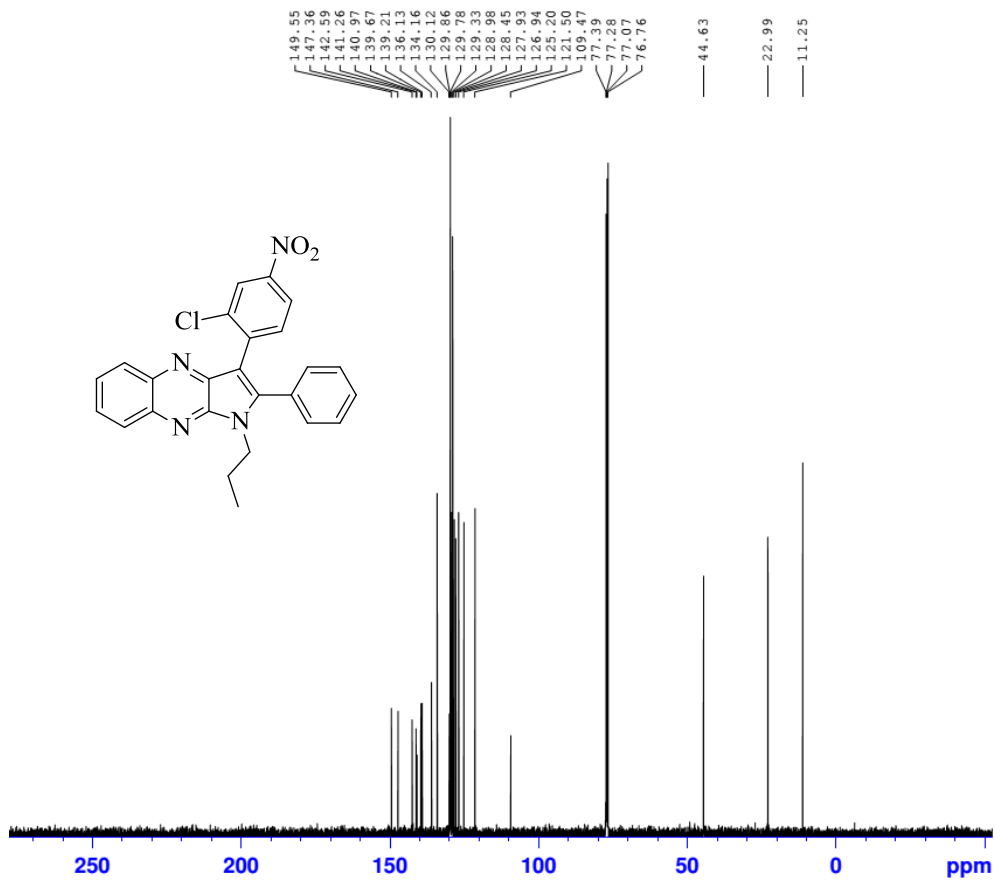


طیف ۸۷ طیف IR (KBr) ترکیب ۹۶c

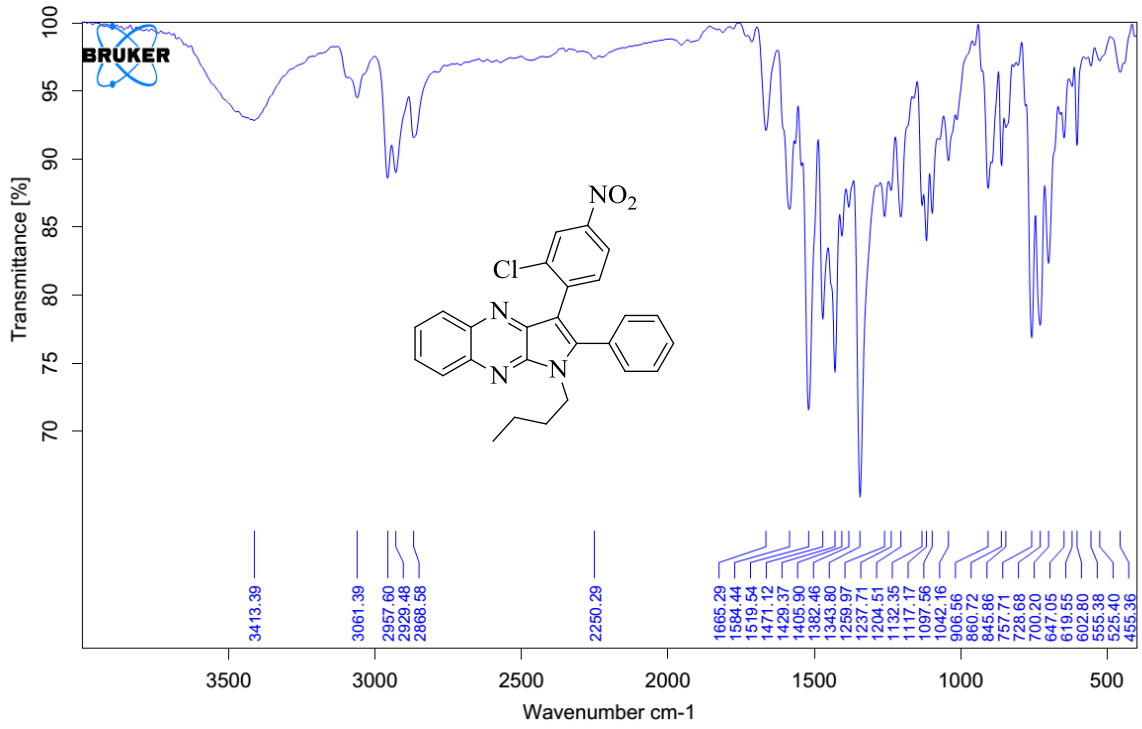




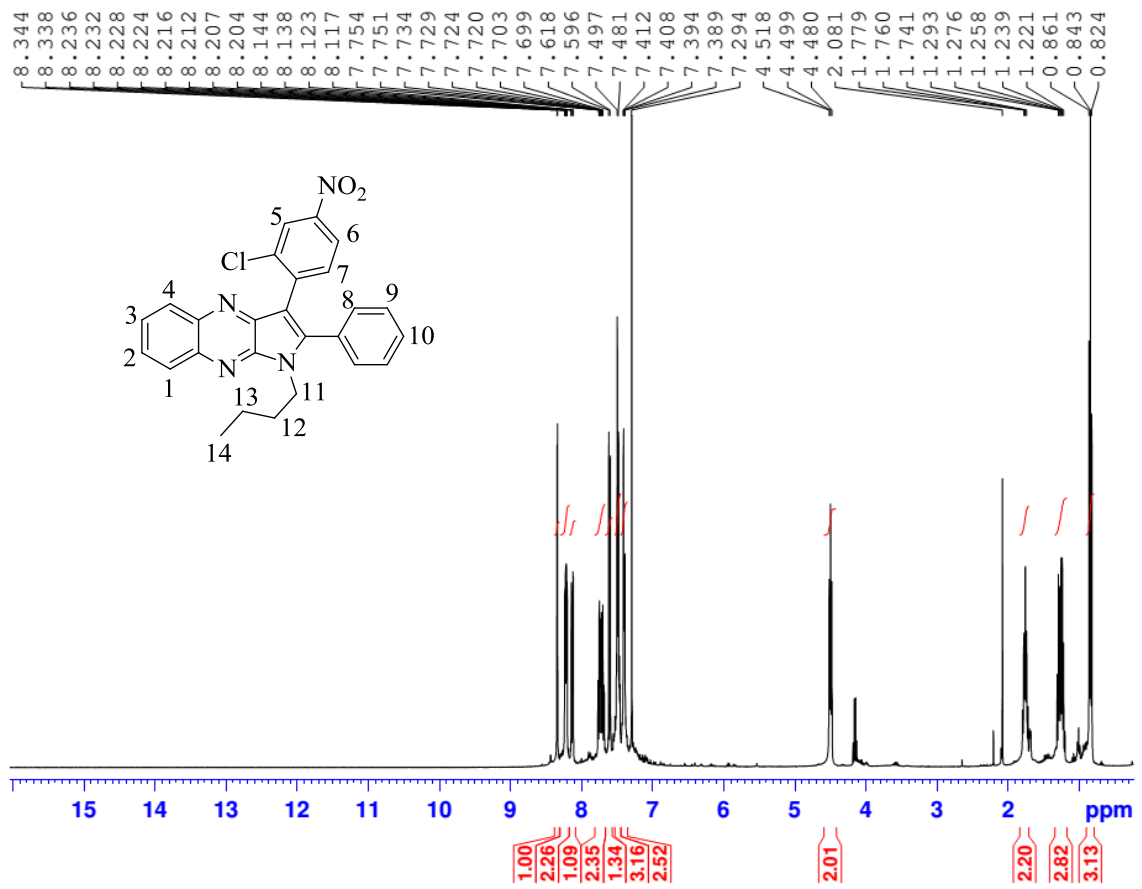
طيف ٨٨ طيف  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٩٦٢

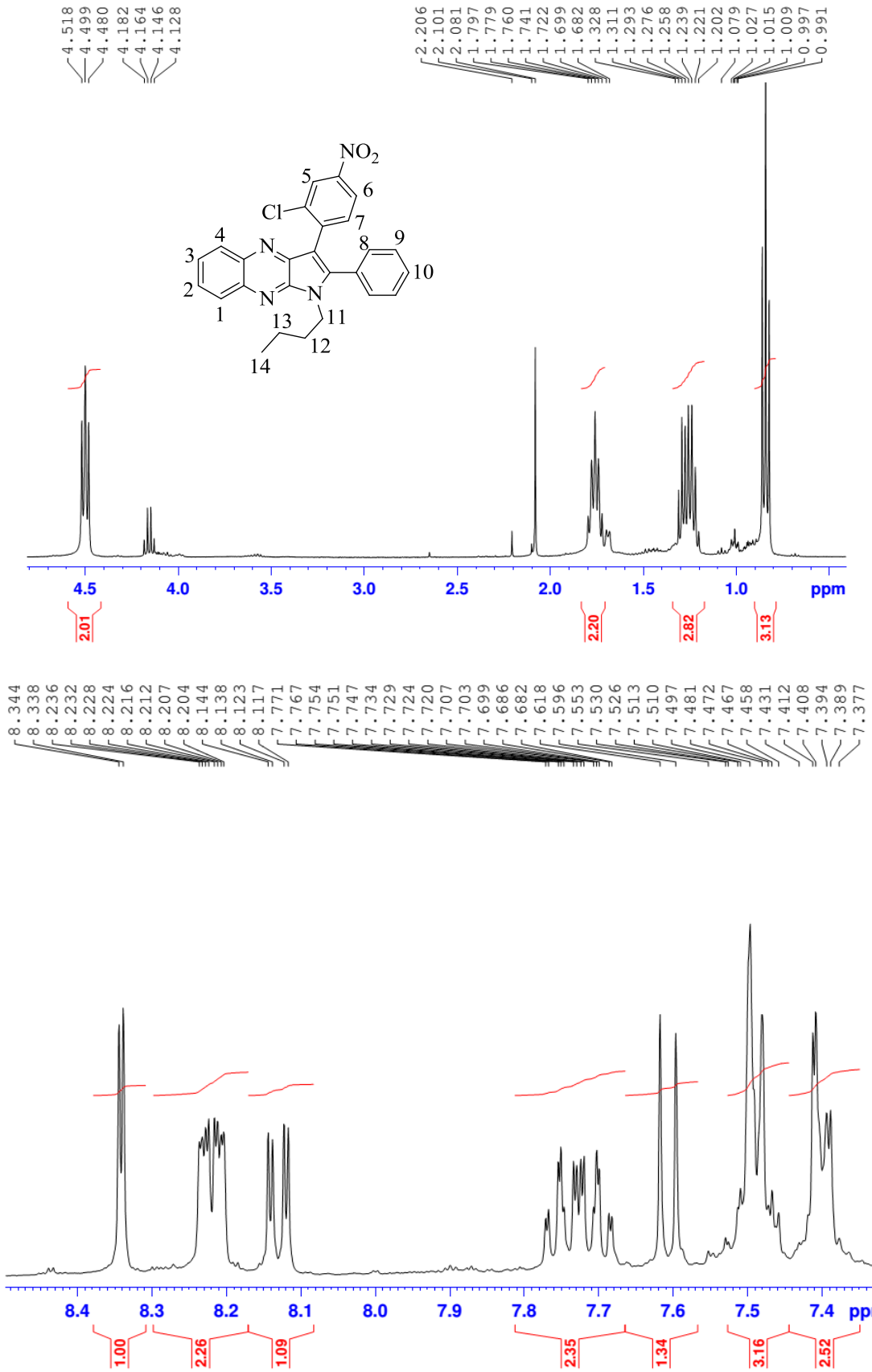


طيف ۸۹ طيف <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) تركيب ۹۶c

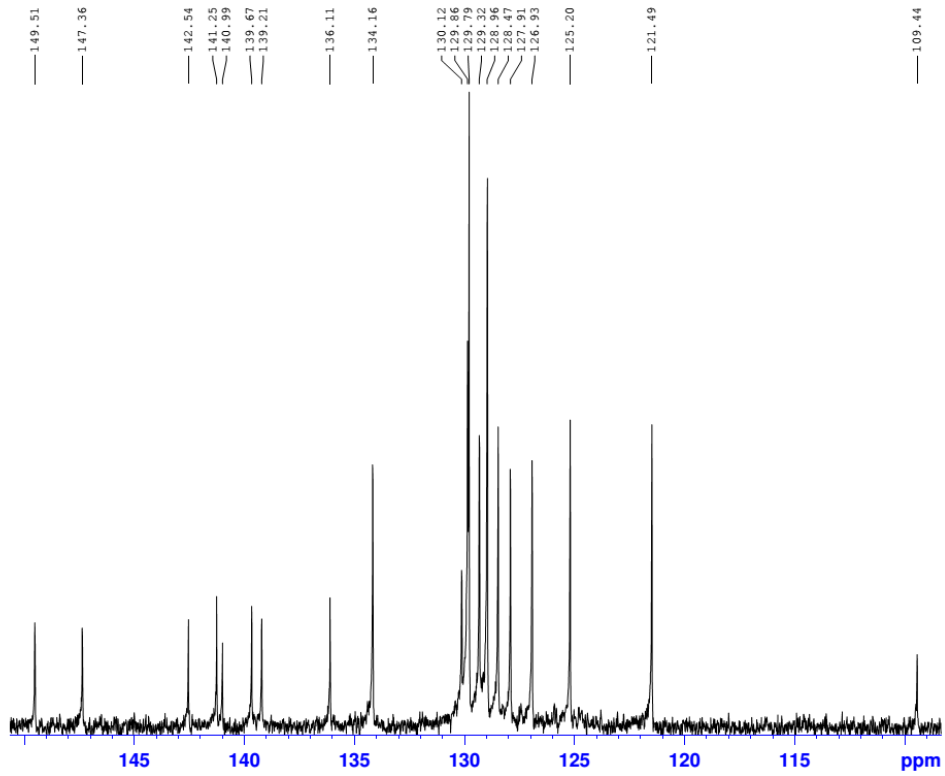
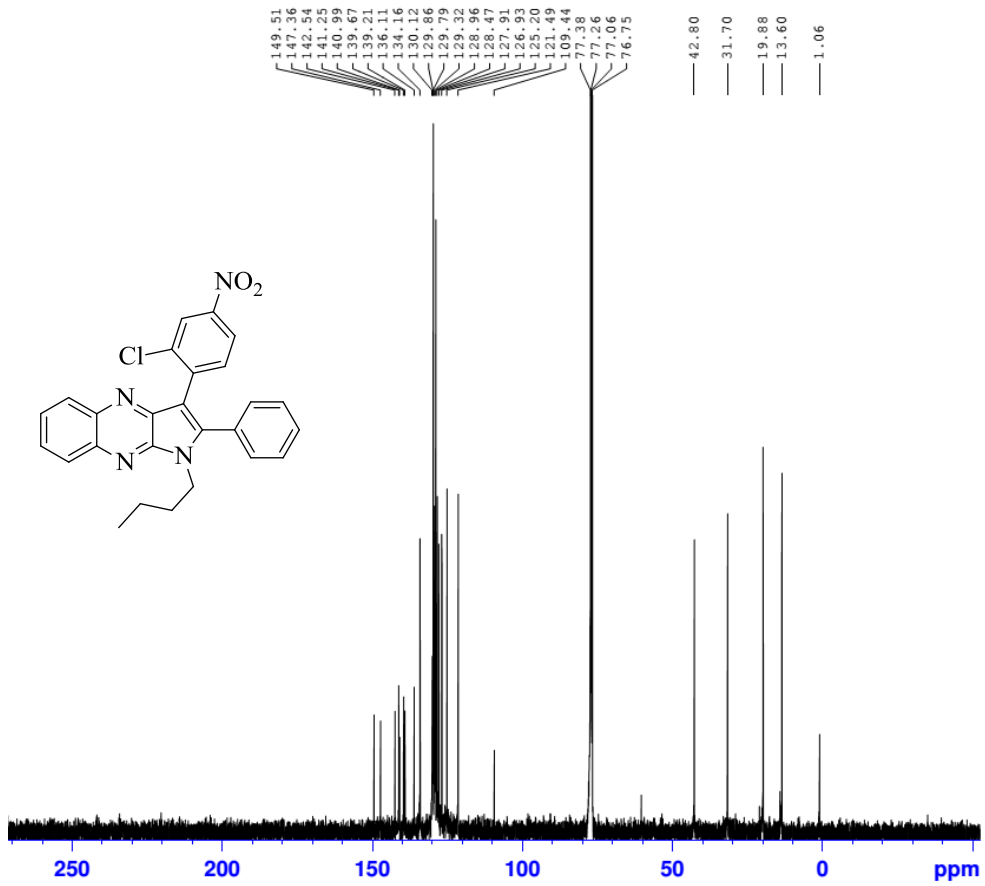


طيف ٩٠ طيف IR (KBr) تركيب ٩٤d



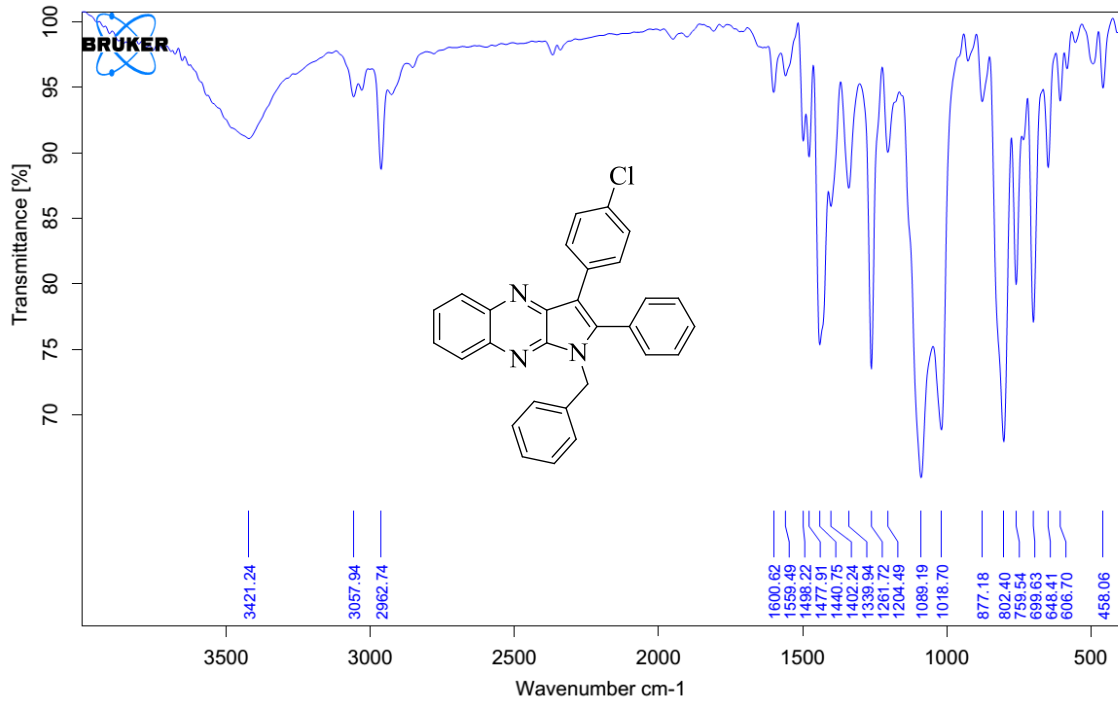


طیف ۹۱ طیف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۹d

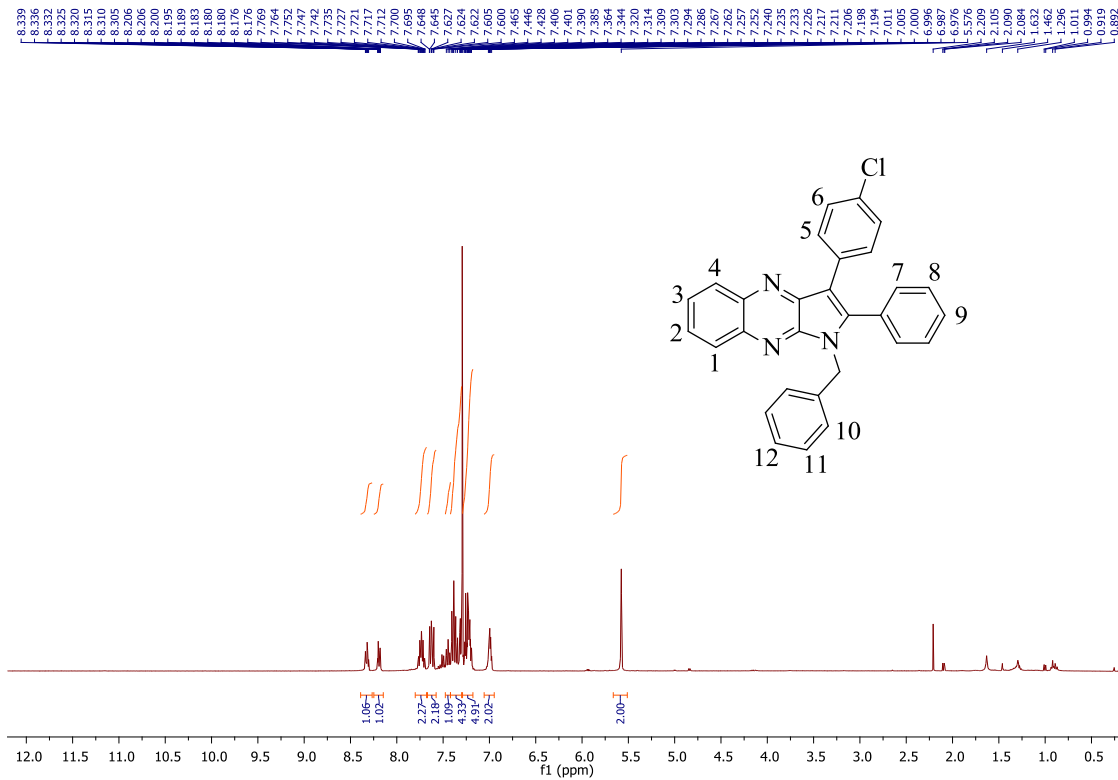


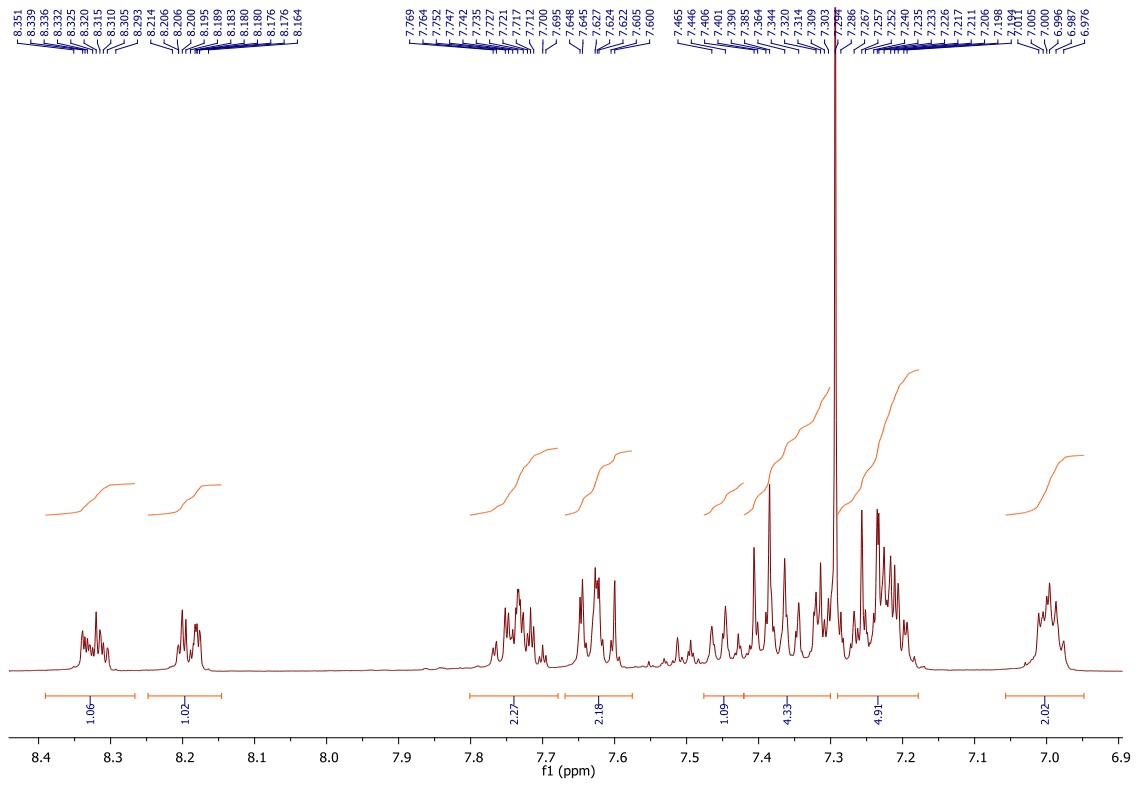
طيف ۹۲ طيف  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ۹۶d



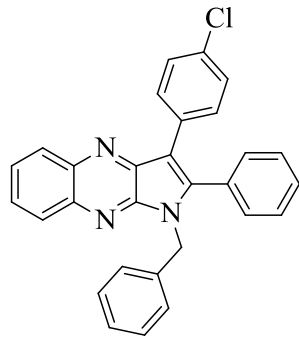
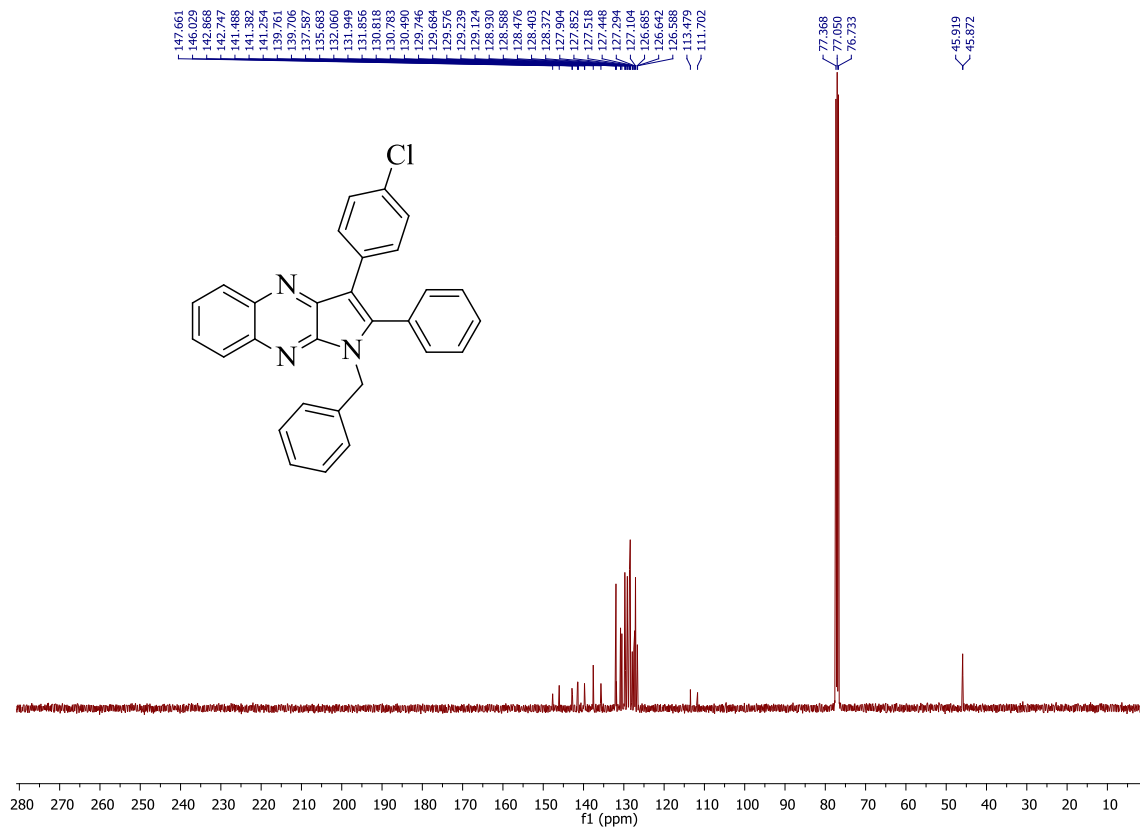


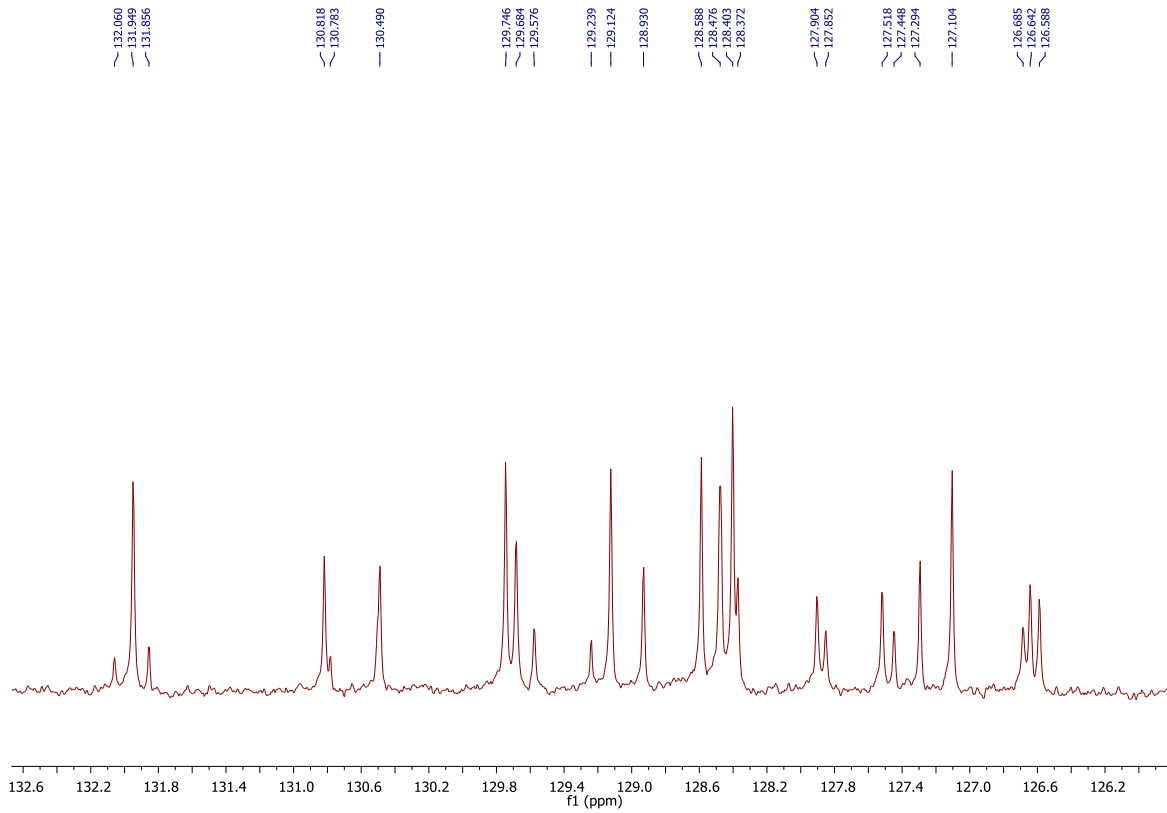
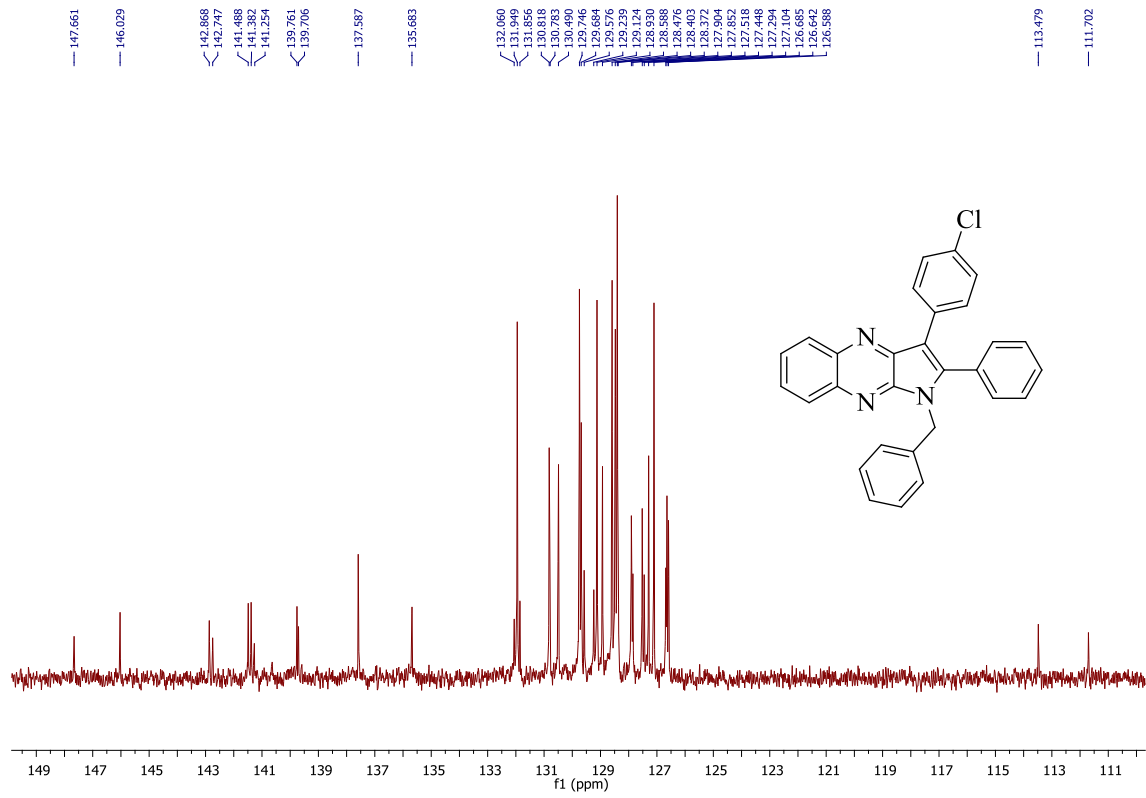
طيف ۹۳ طيف IR (KBr) تركيب ۹۶e



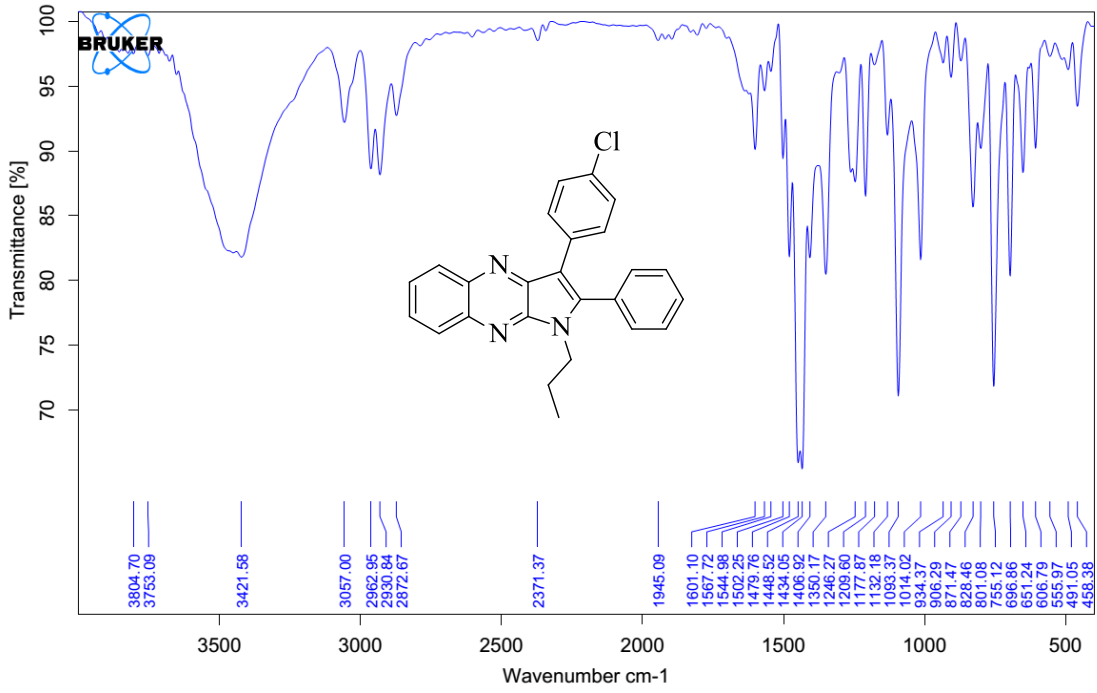


طيف ٩٤ طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٩٤e

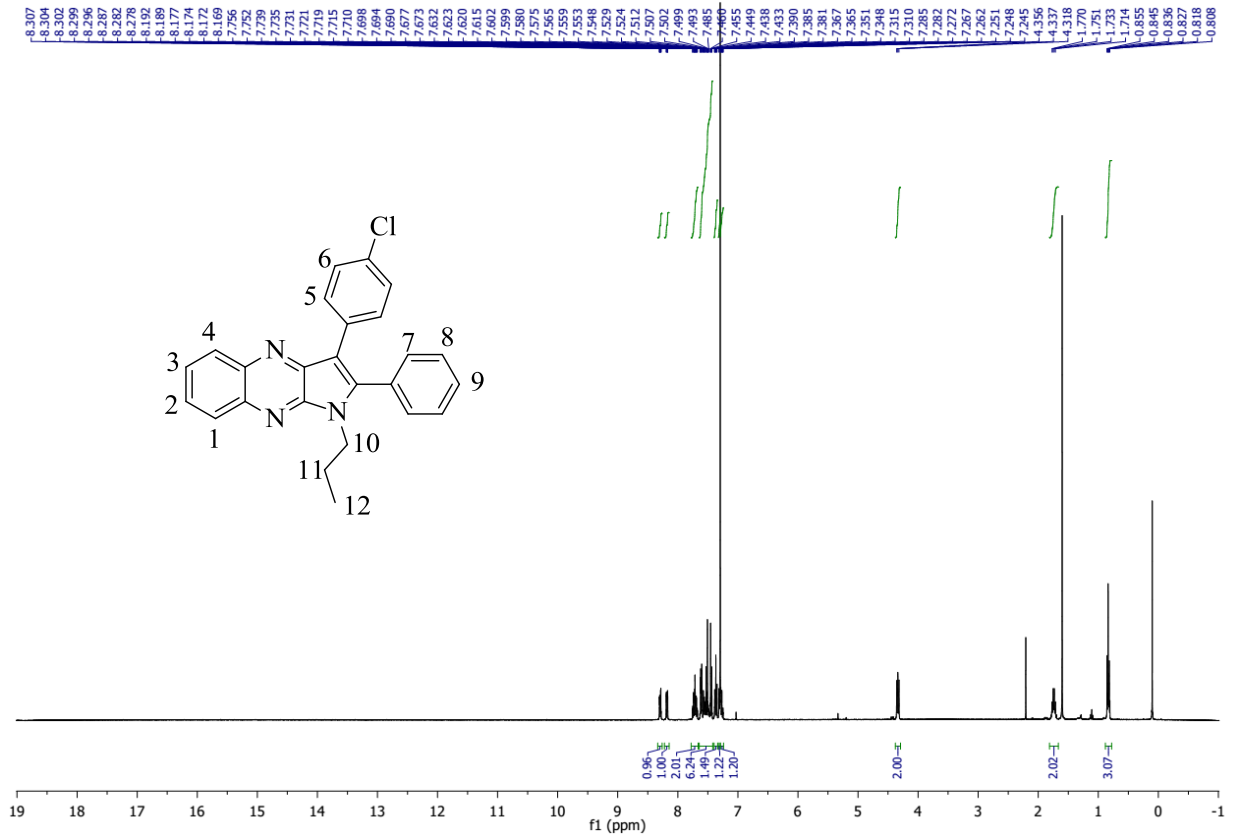


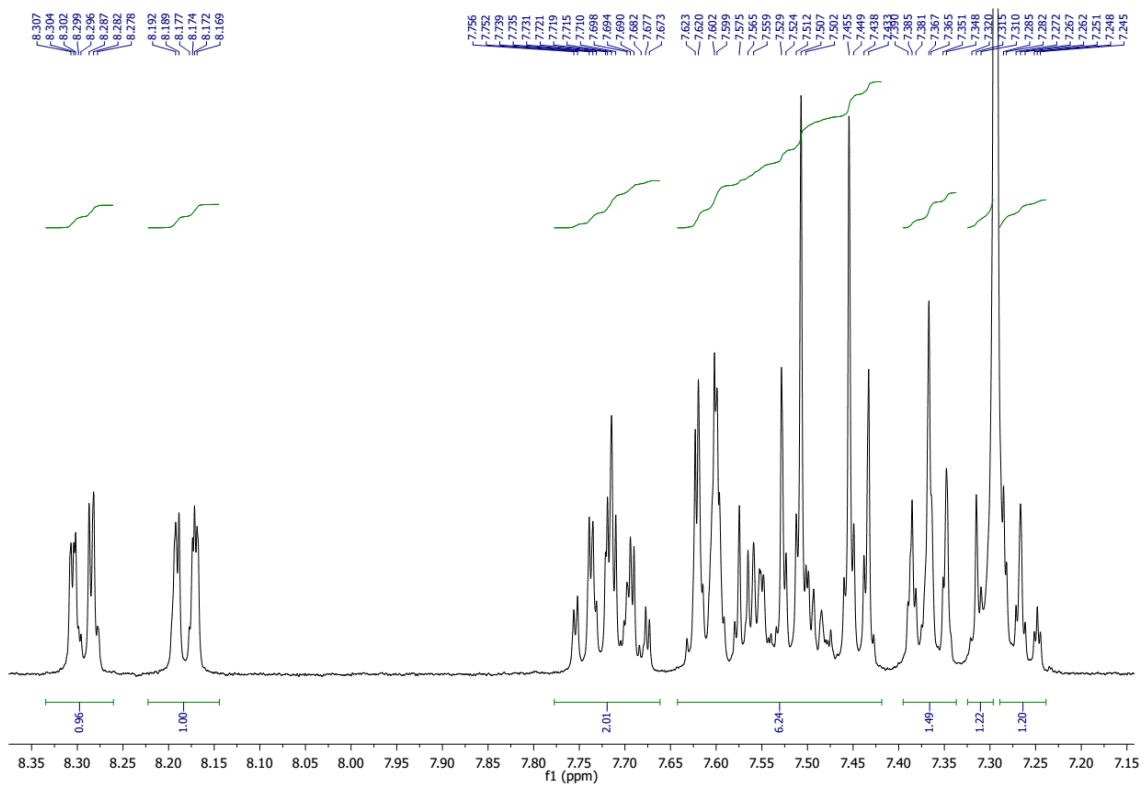
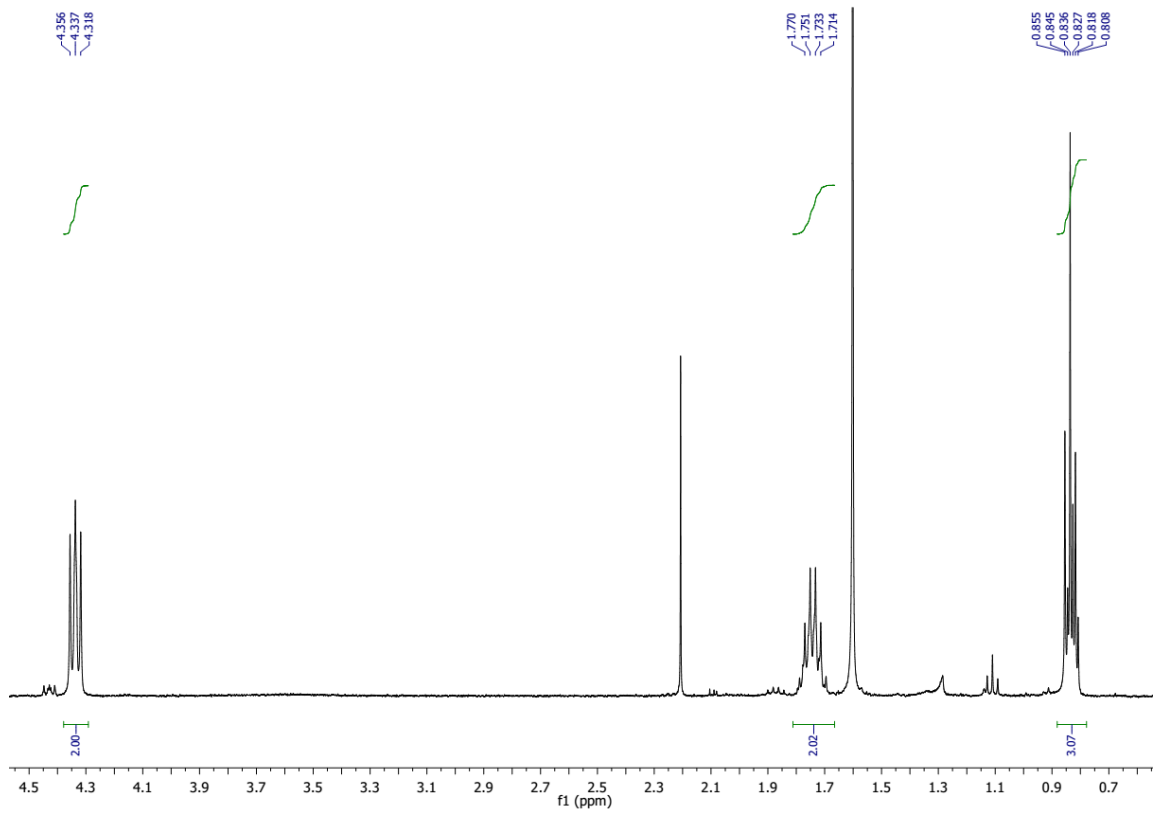


طيف 95 طيف  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب 96e

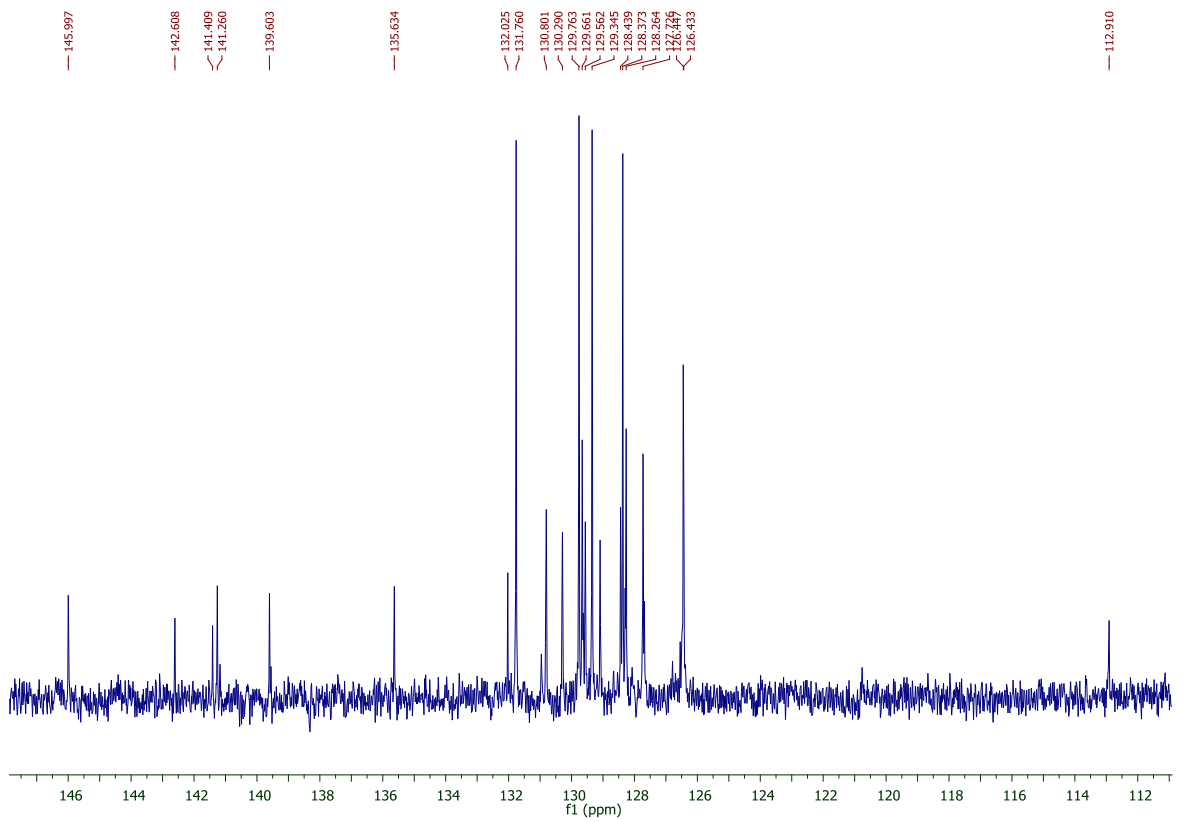
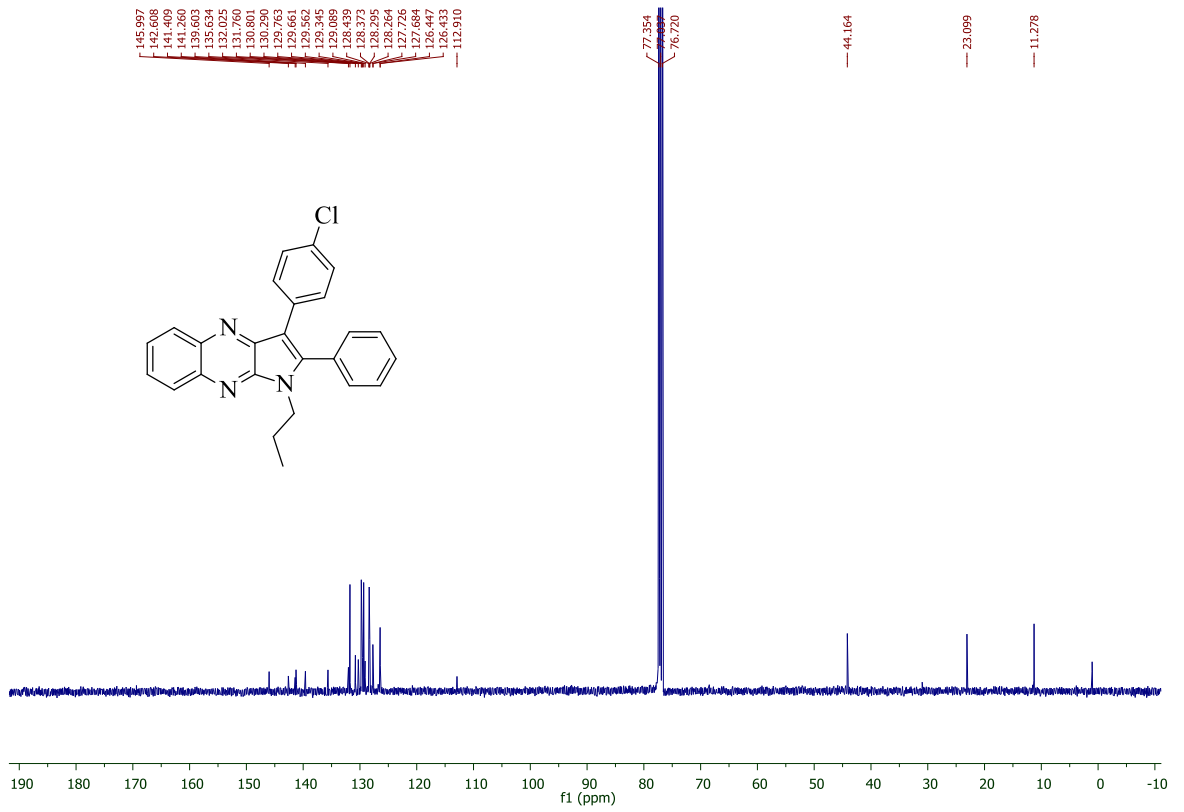


طیف ۹۶ طیف IR (KBr) ترکیب ۹۶f

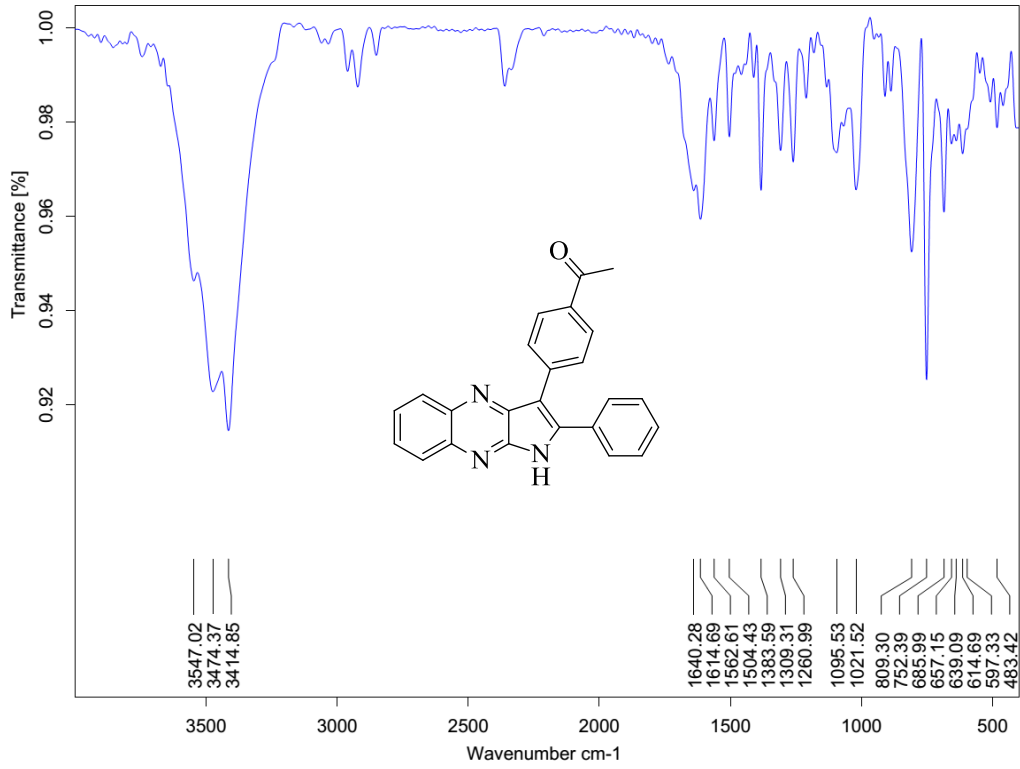




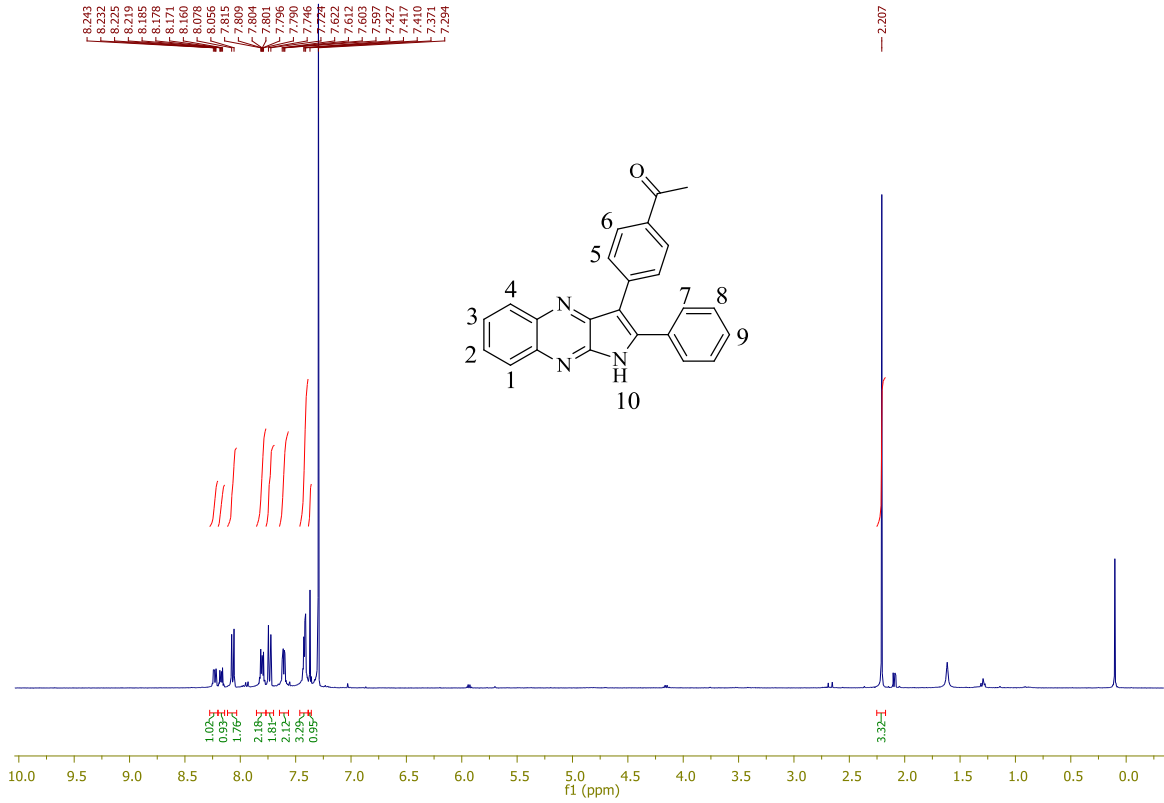
طیف ۹۷  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۹۶f

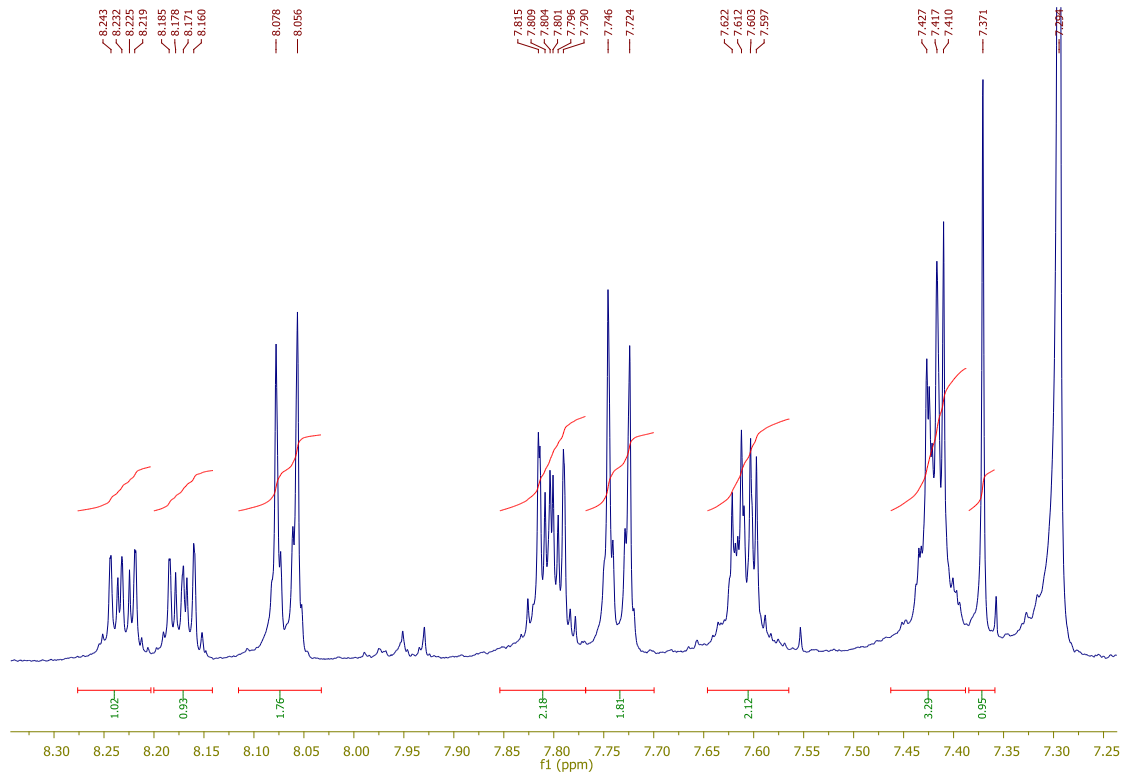


طيف 98 طيف  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب 96f

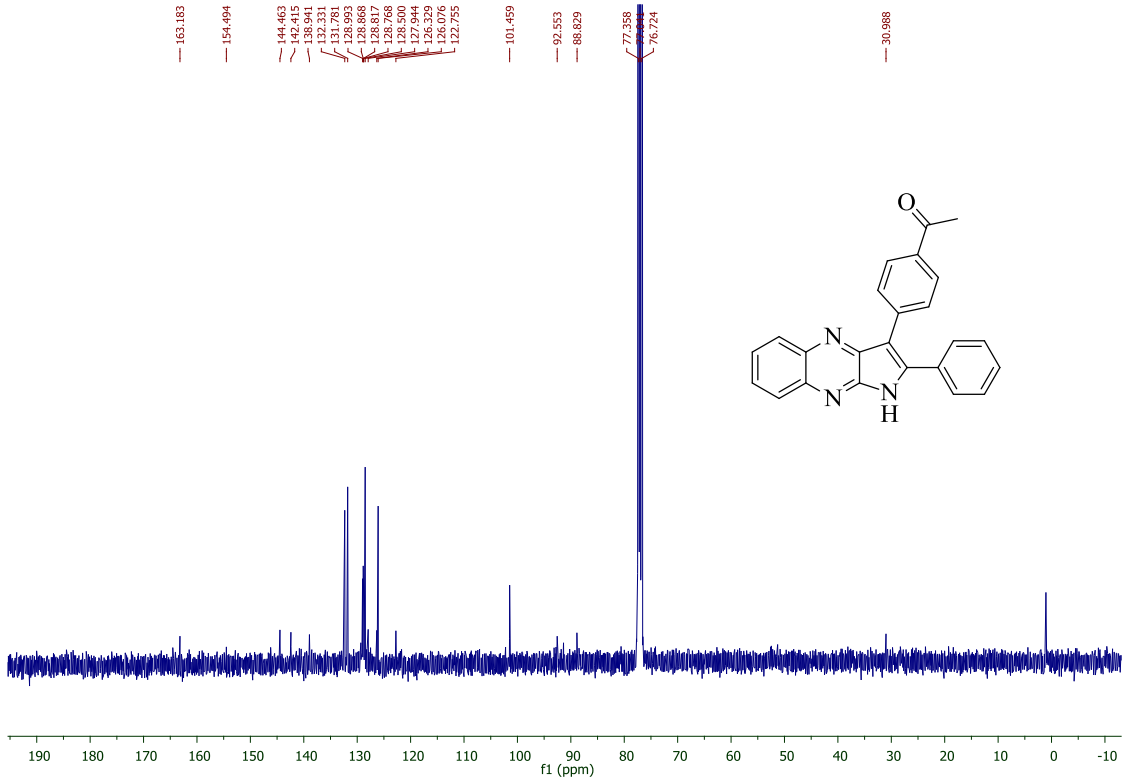


طيف ٩٩ طيف IR (KBr) تركيب ٩٦g

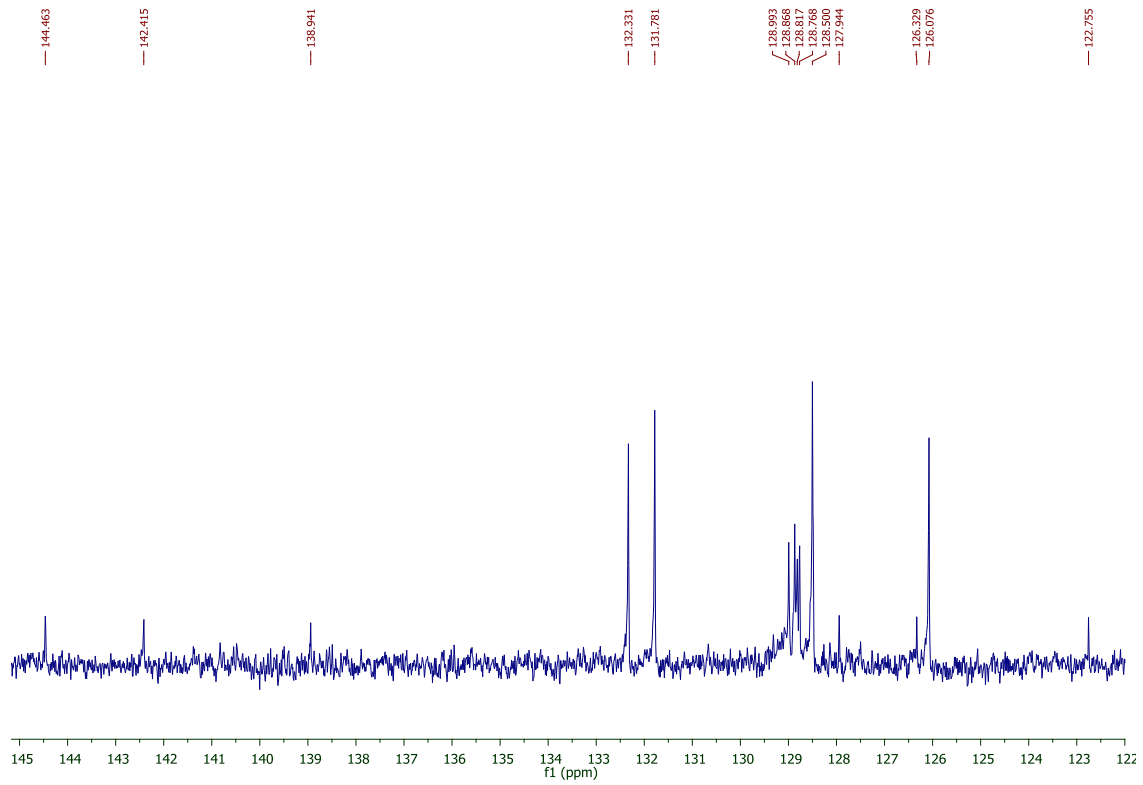




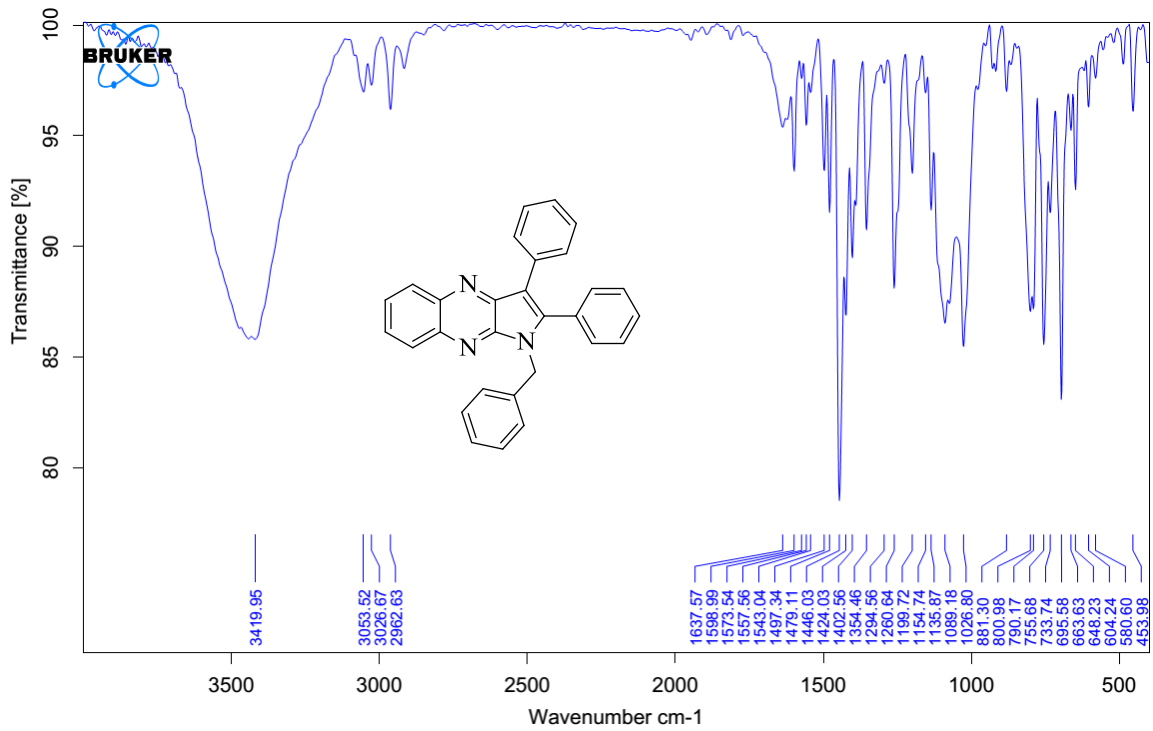
طيف 100 طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب 96g



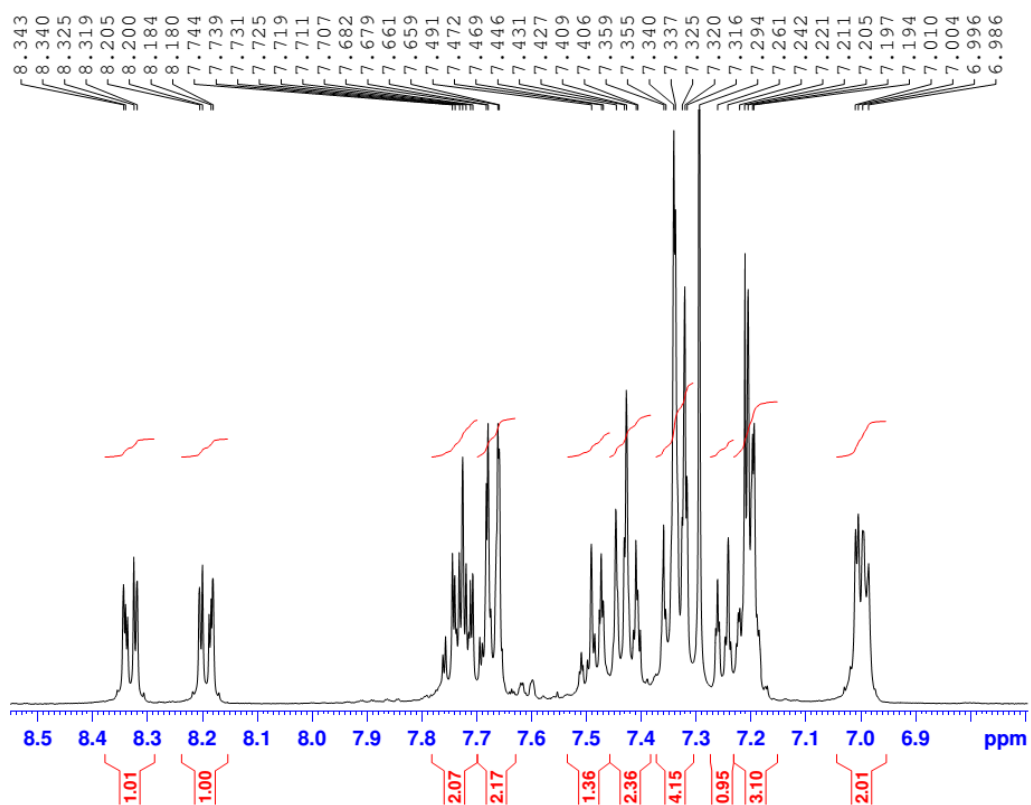
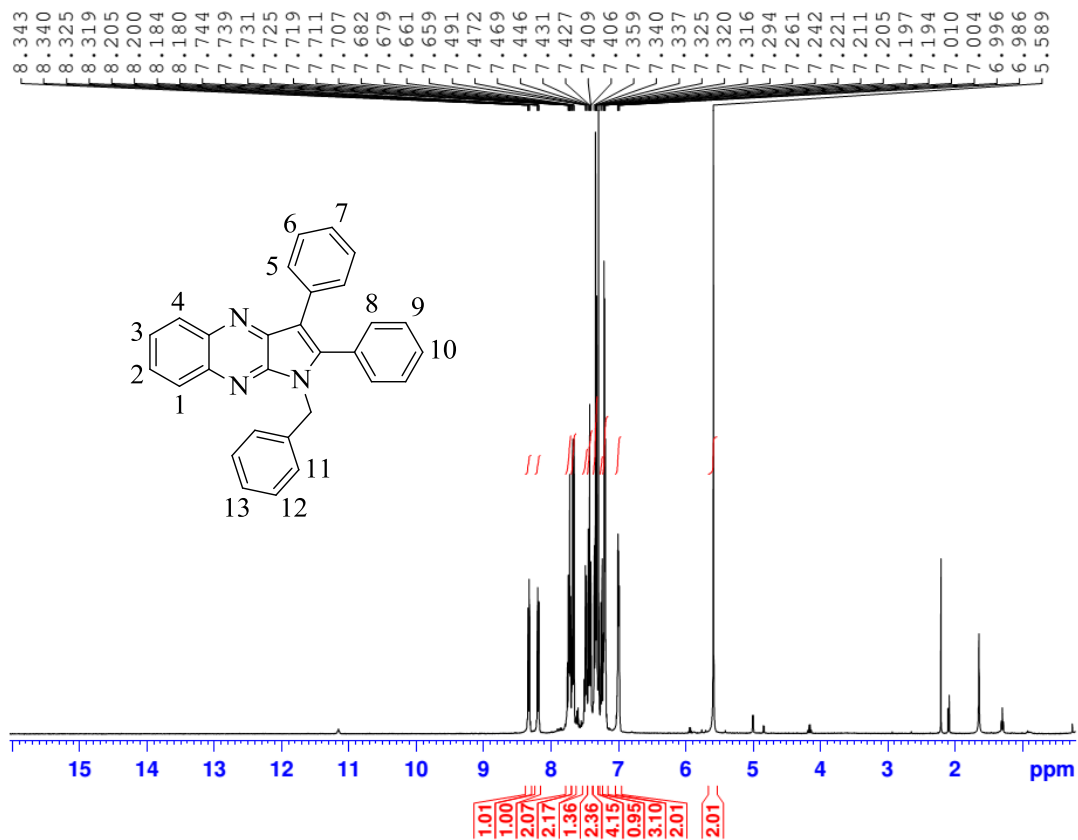




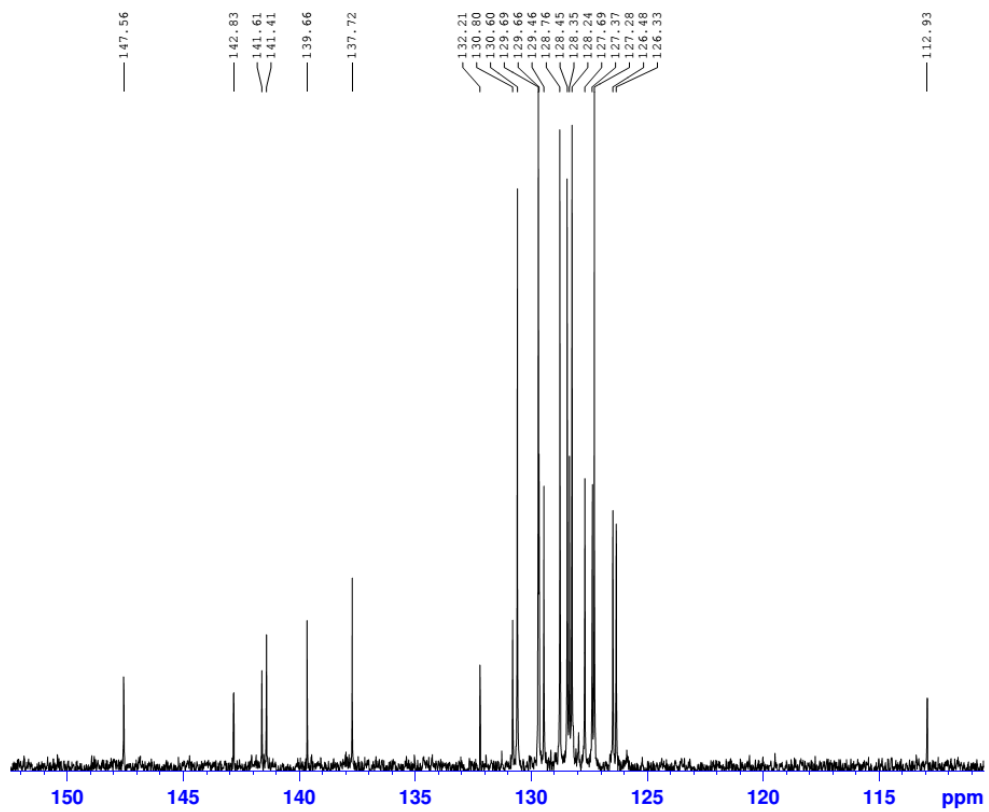
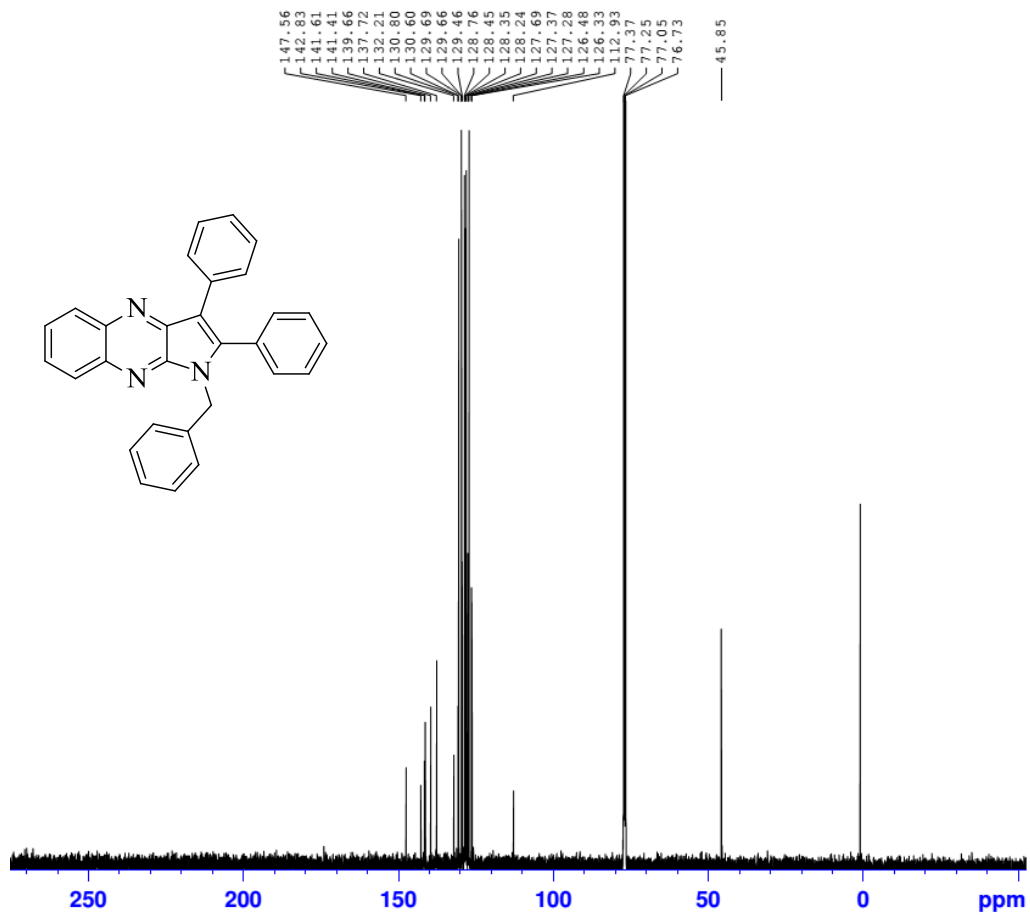
طيف ١٠١  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٩٦g

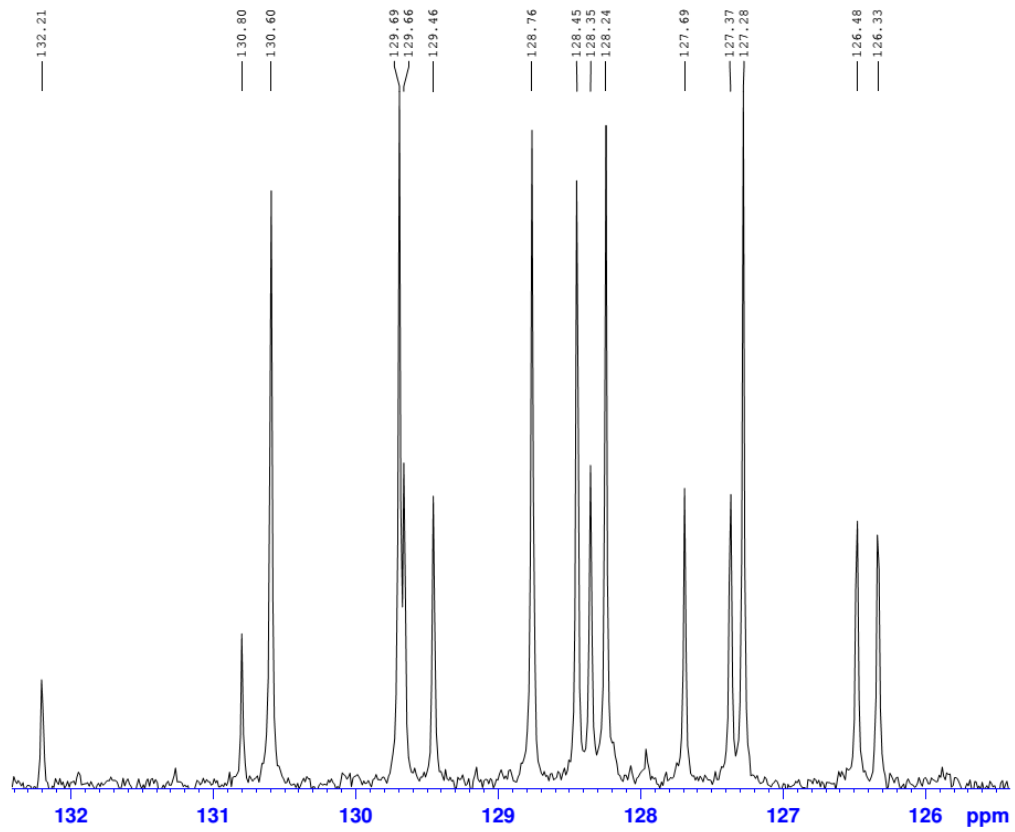


طيف ١٠٢ IR (KBr) تركيب ٩٦h

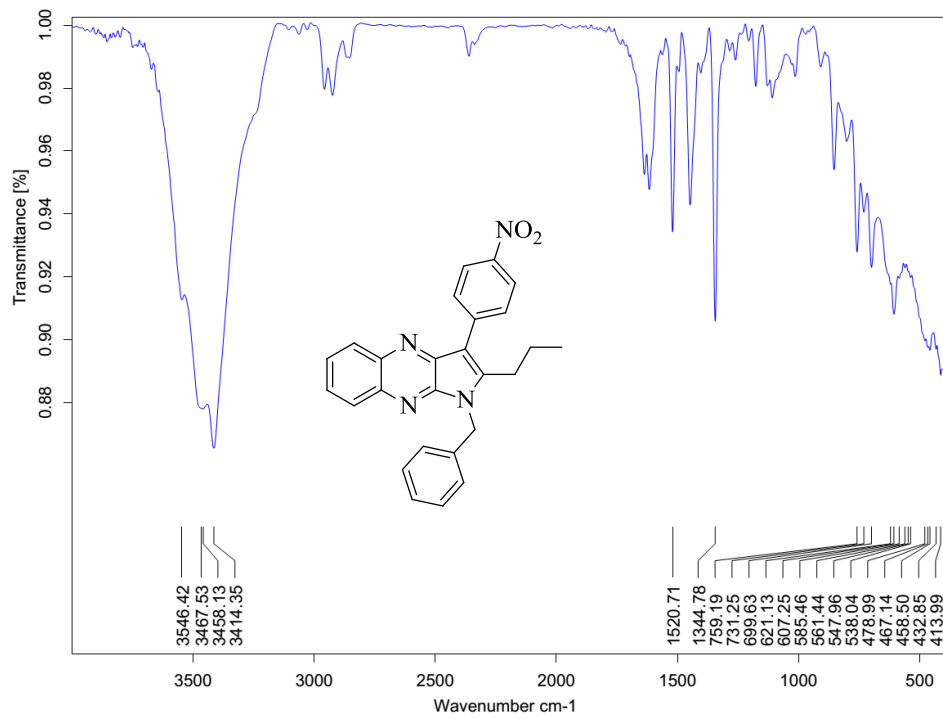


طيف ١٠٣ طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٩٦h

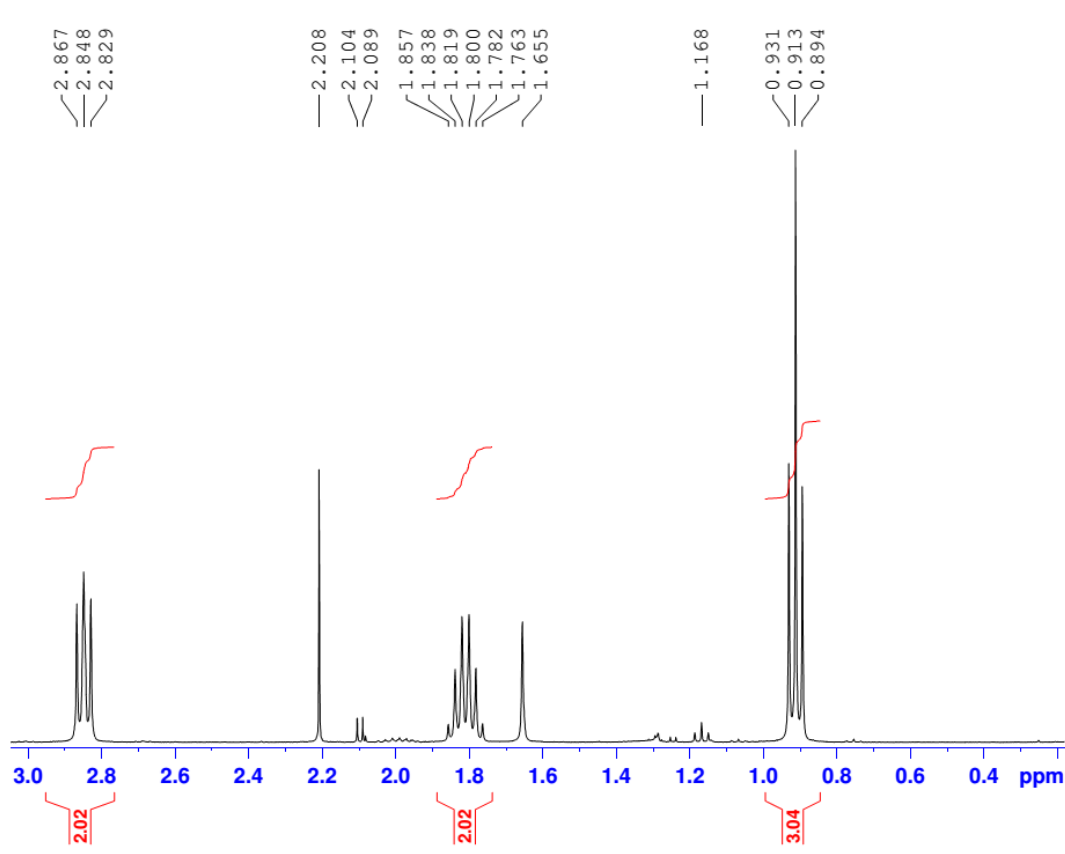
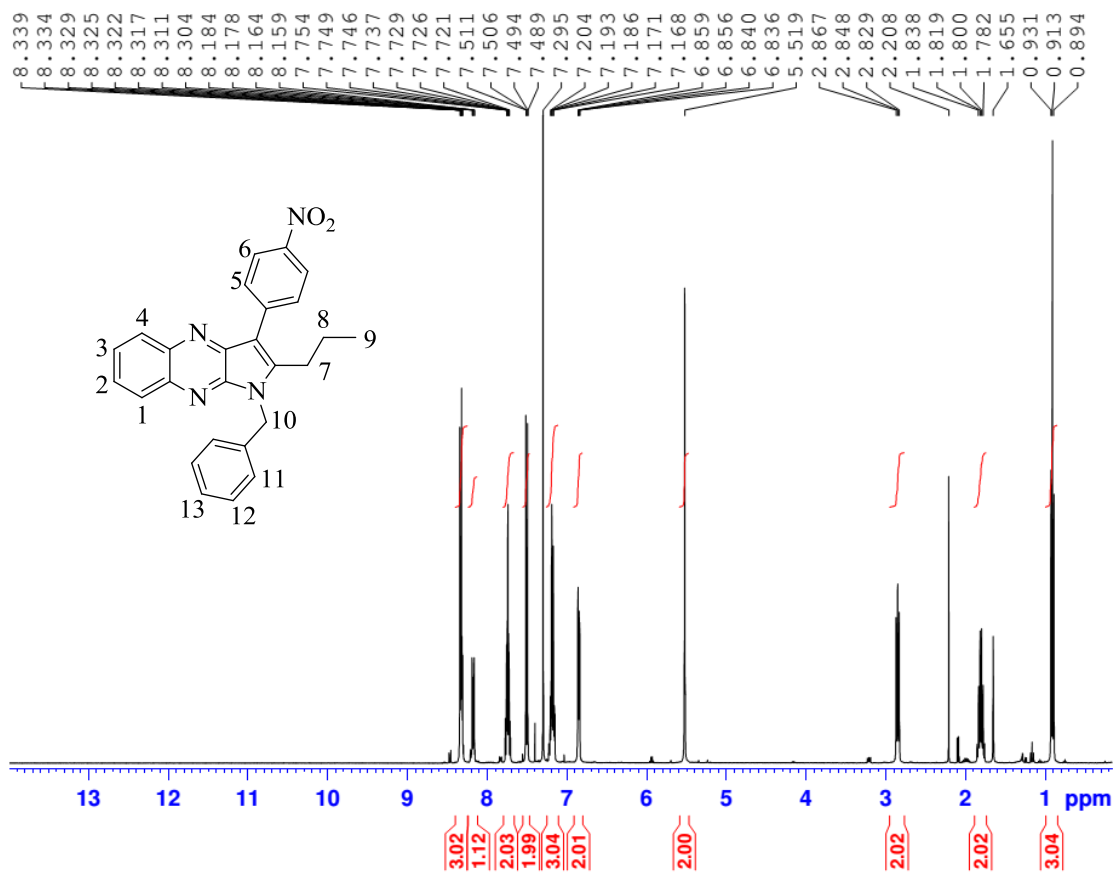


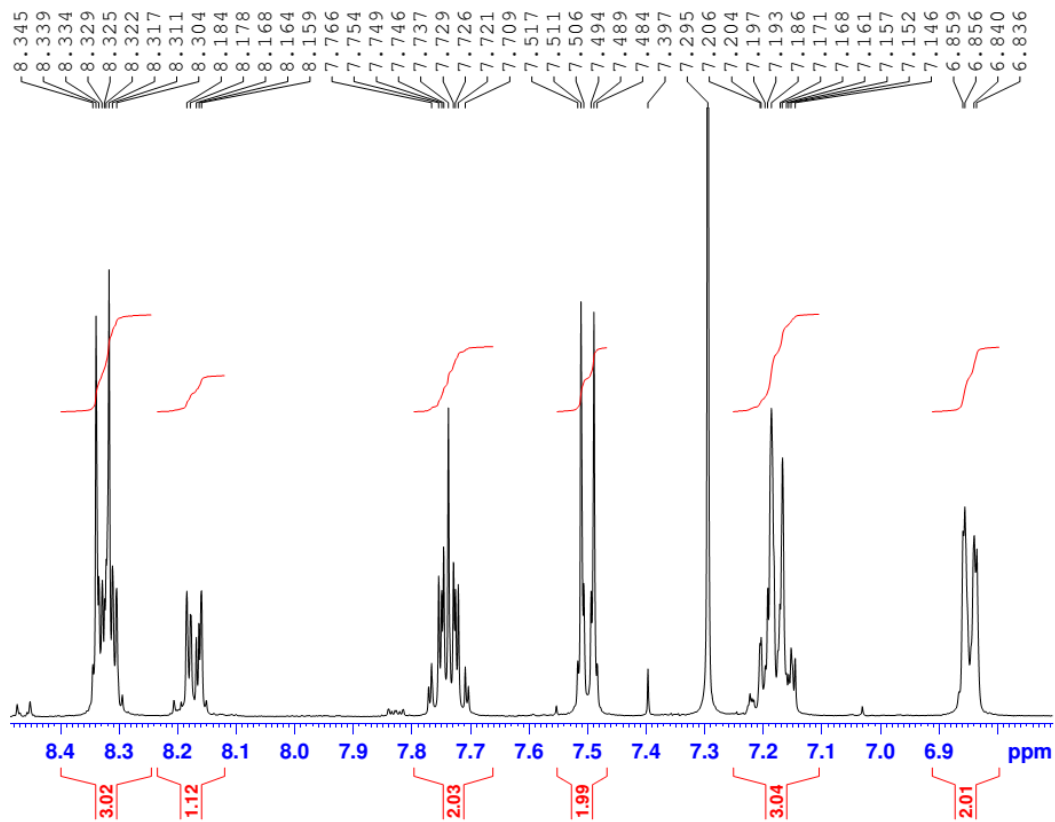


طيف ١٠٤  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ٩٦h

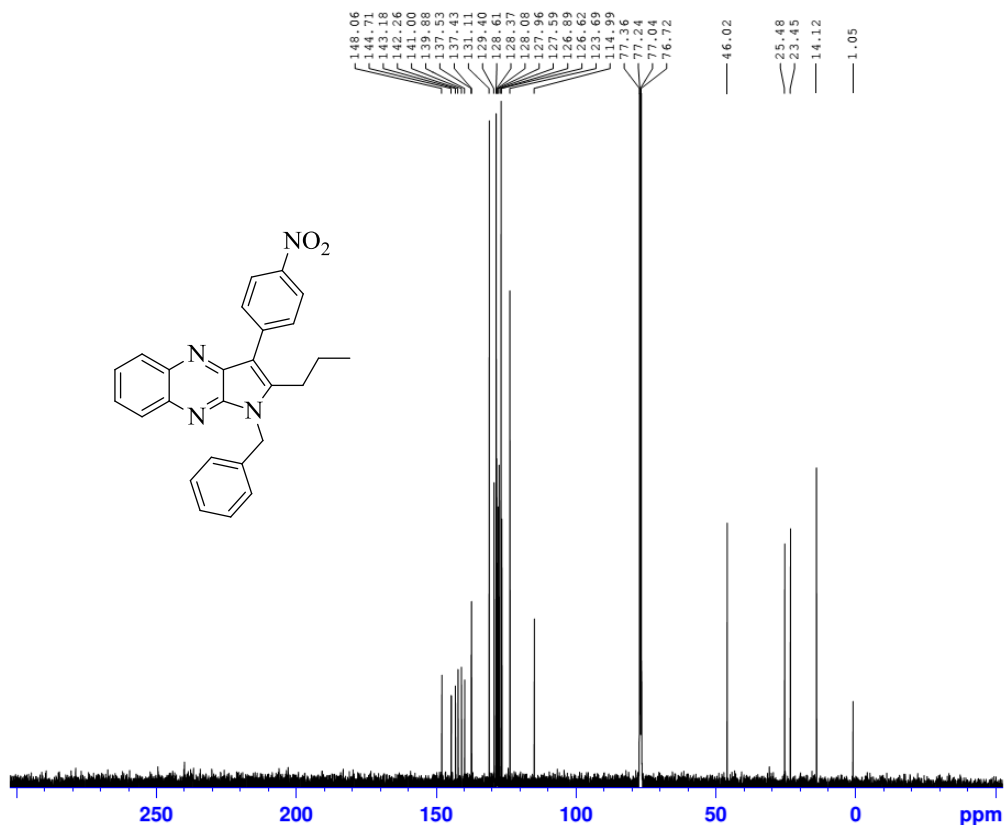


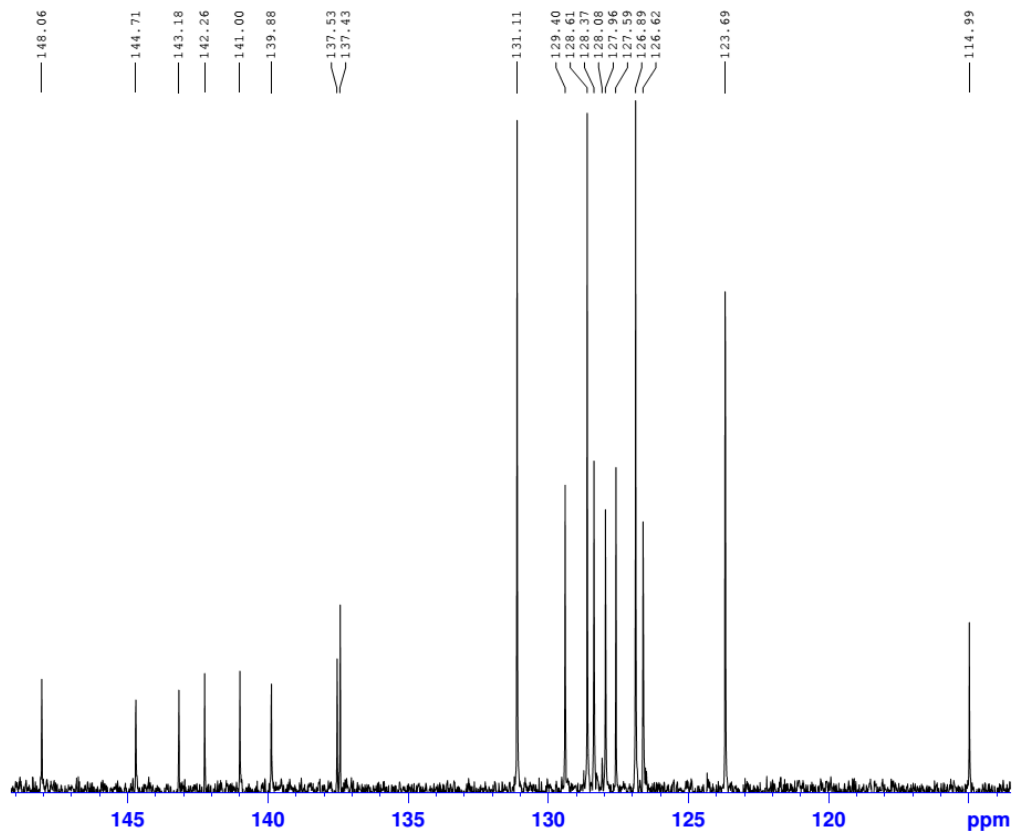
طيف ١٠٥ IR (KBr) تركيب ٩٦i



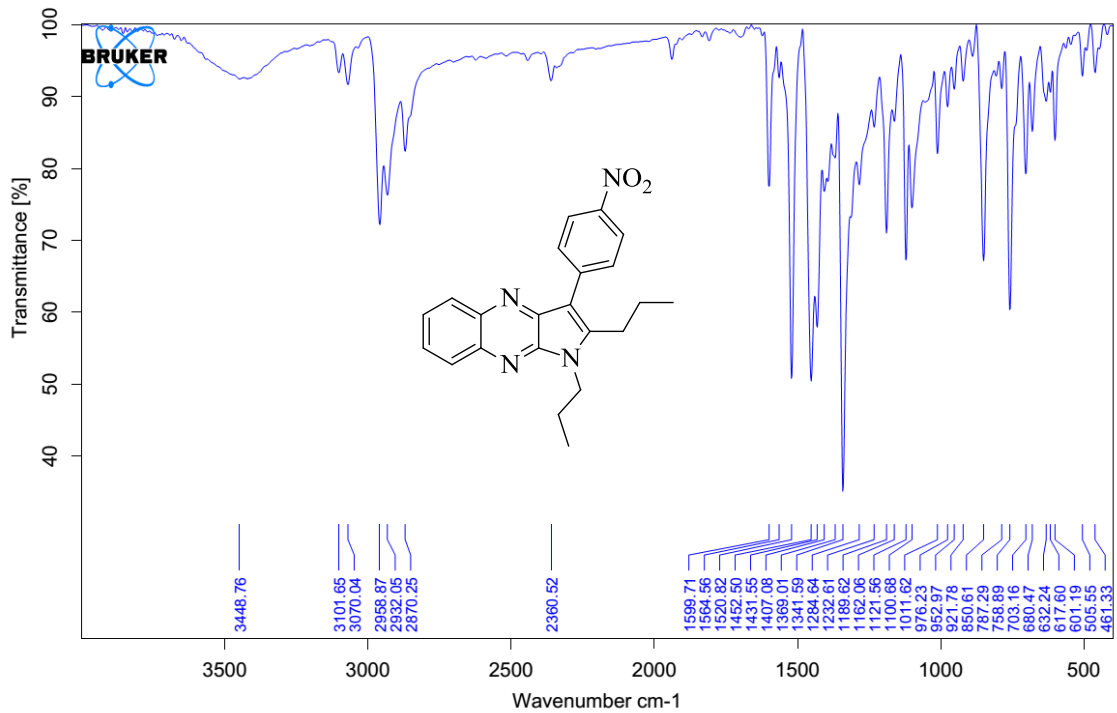


طيف ۱۰۶ طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ۹۶i

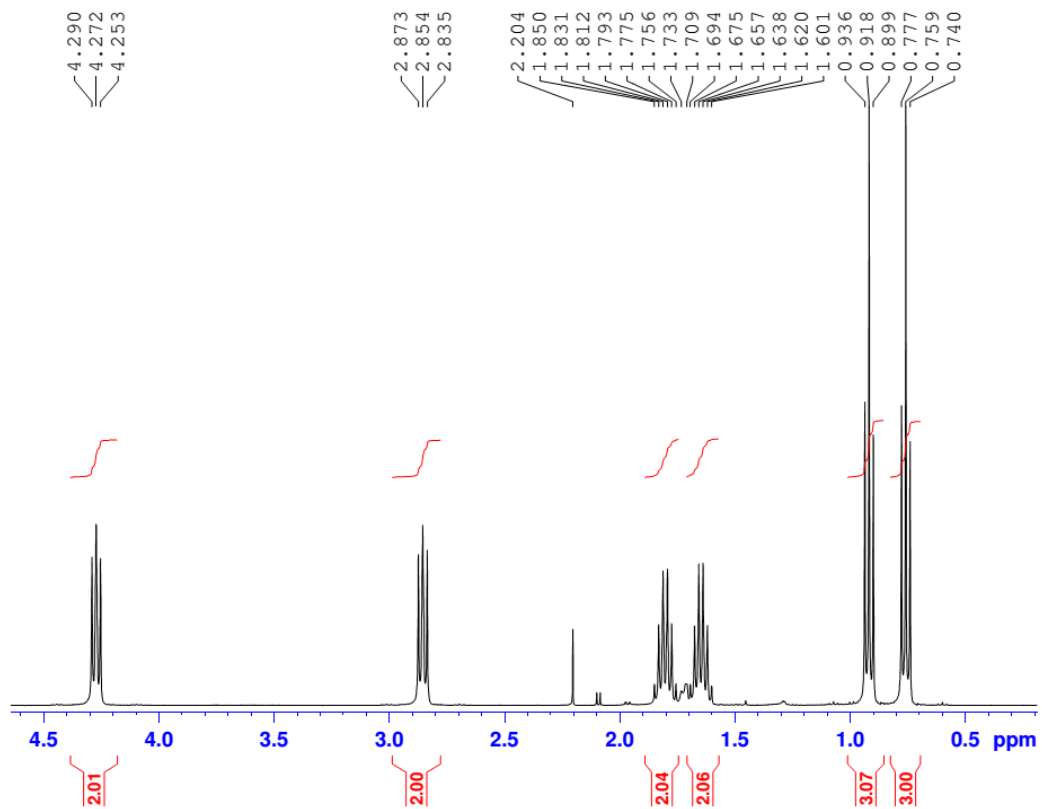
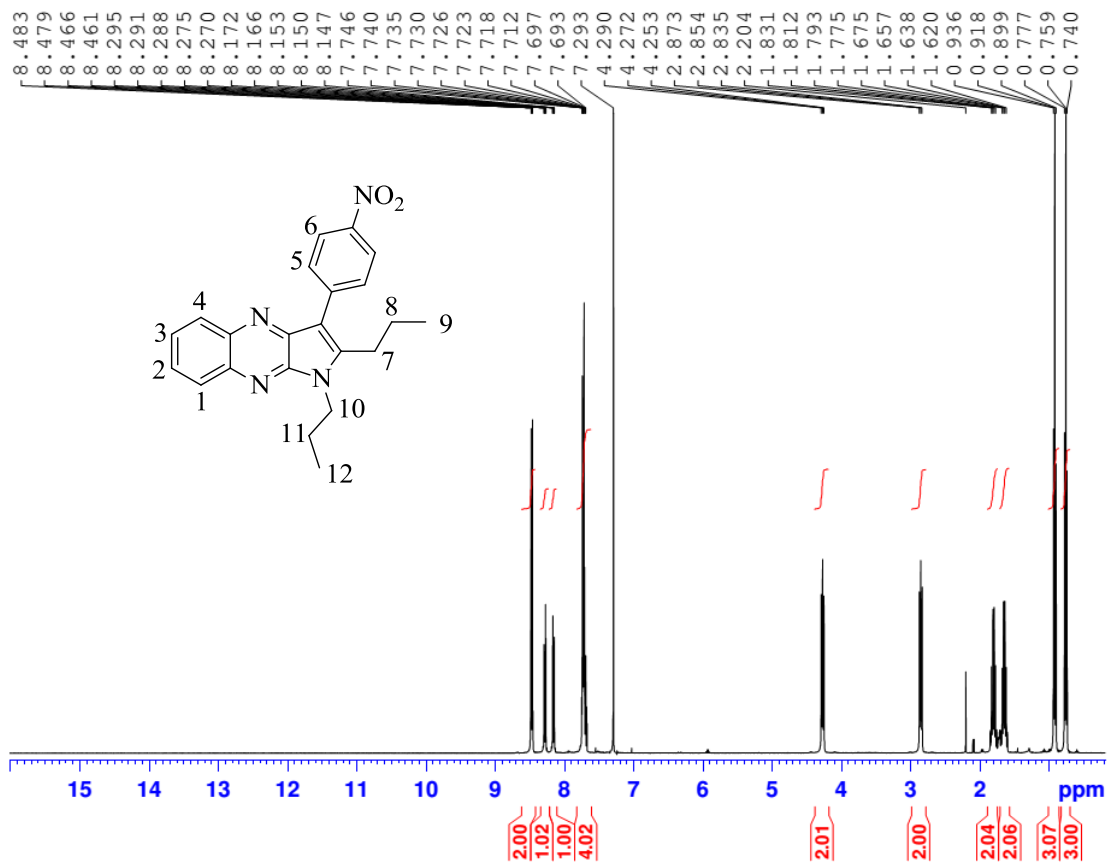




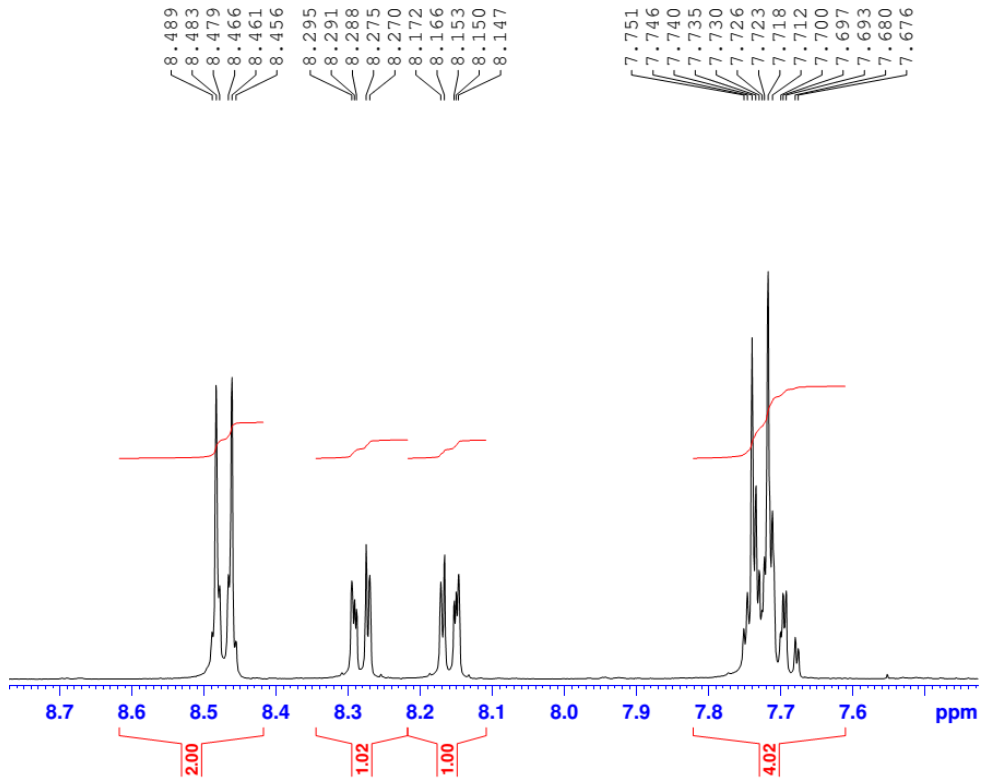
طیف ۱۰۷  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۹۶i



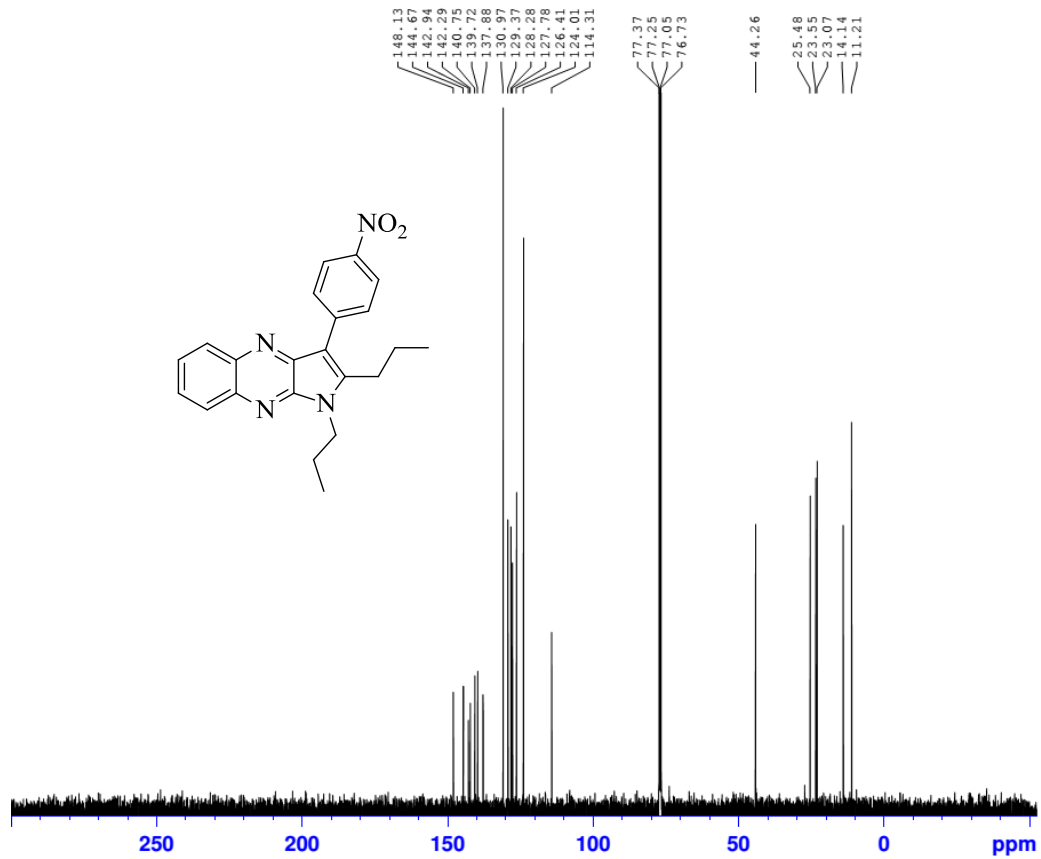
طیف ۱۰۸ IR (KBr) ترکیب ۹۶j

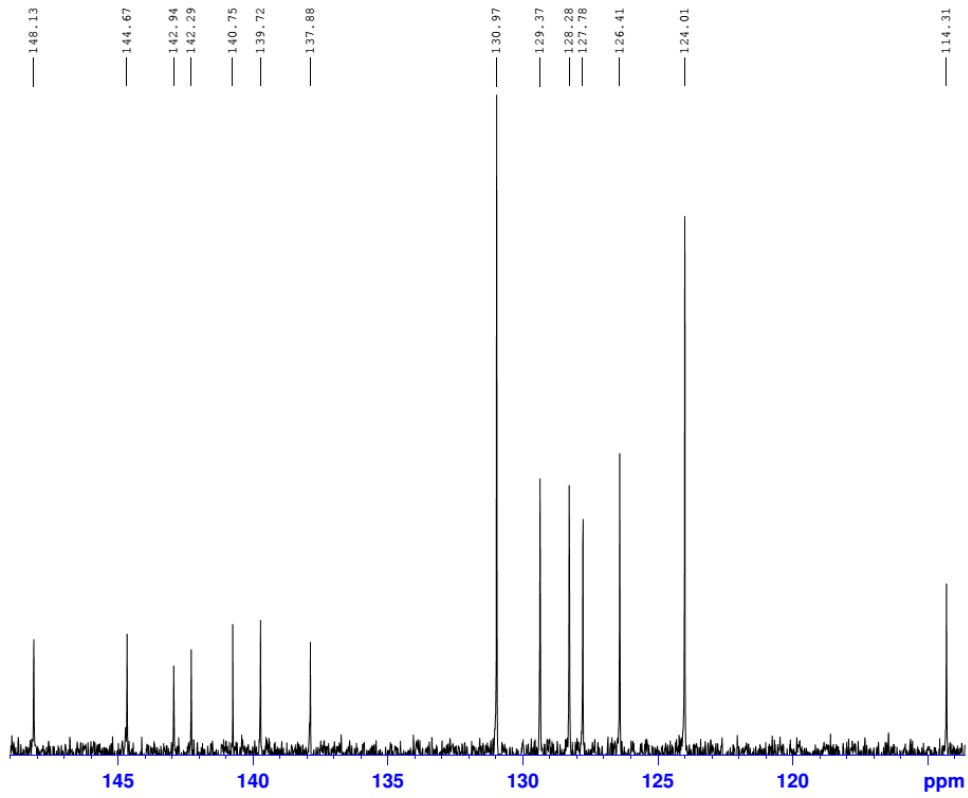




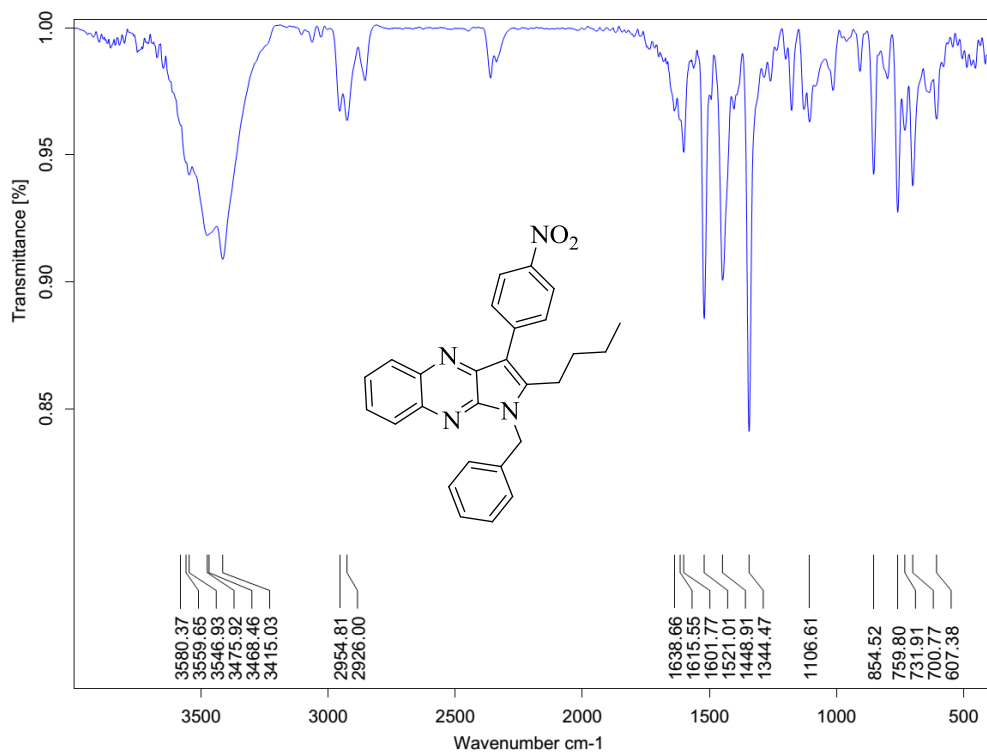


طیف ۱۰۹ طیف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۹۶

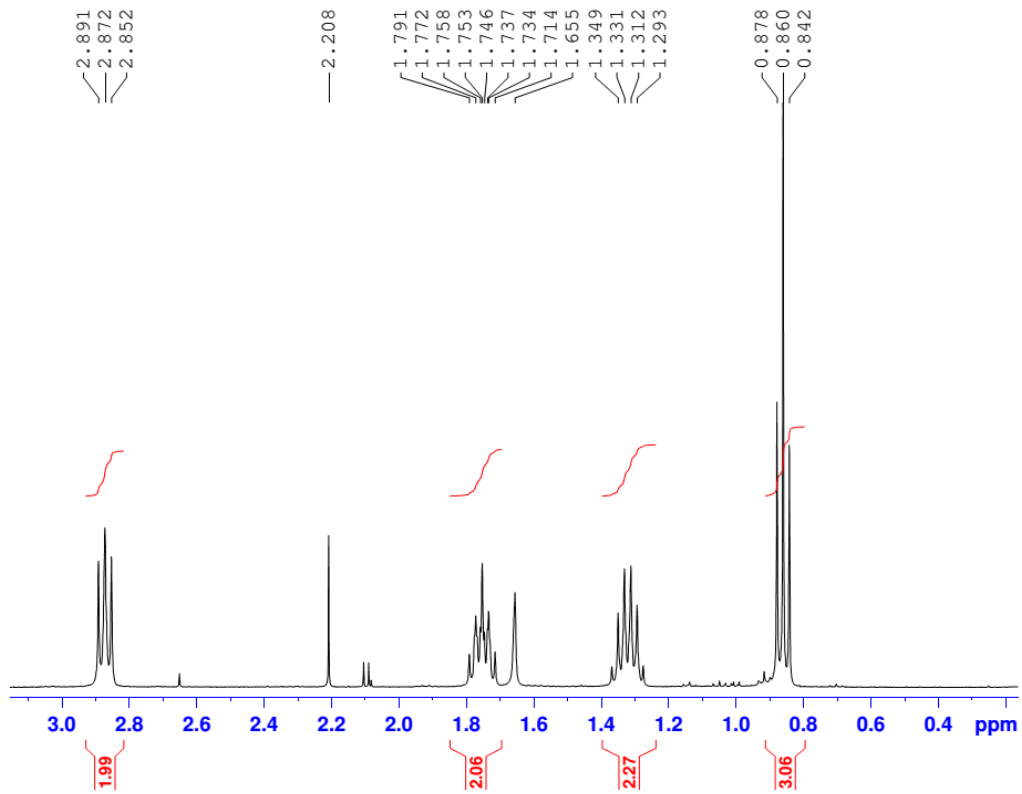
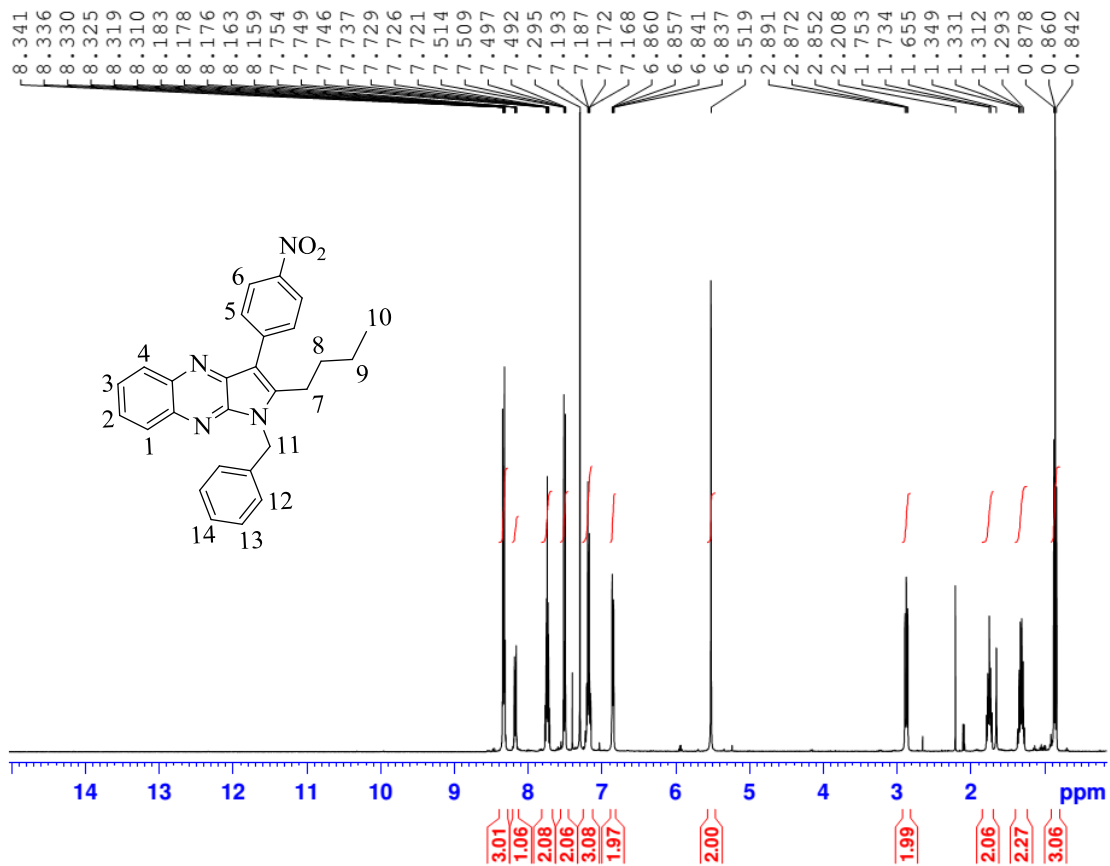


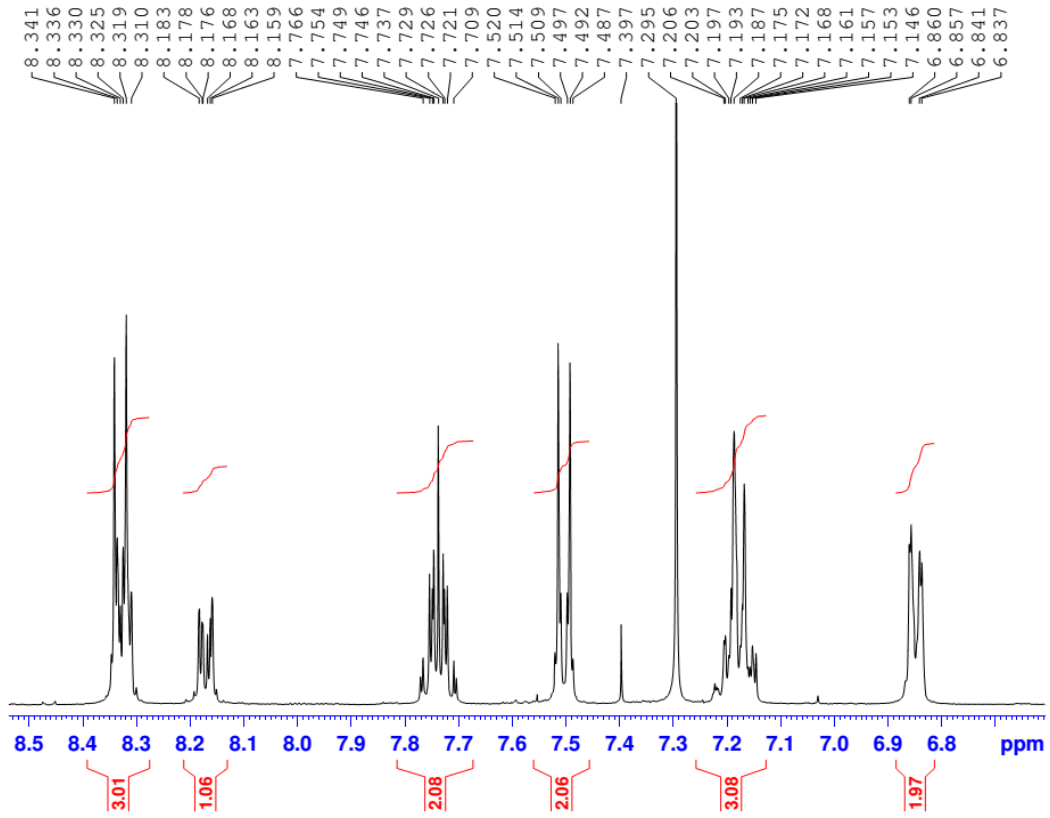


طیف ۱۱۰  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۹۶ج

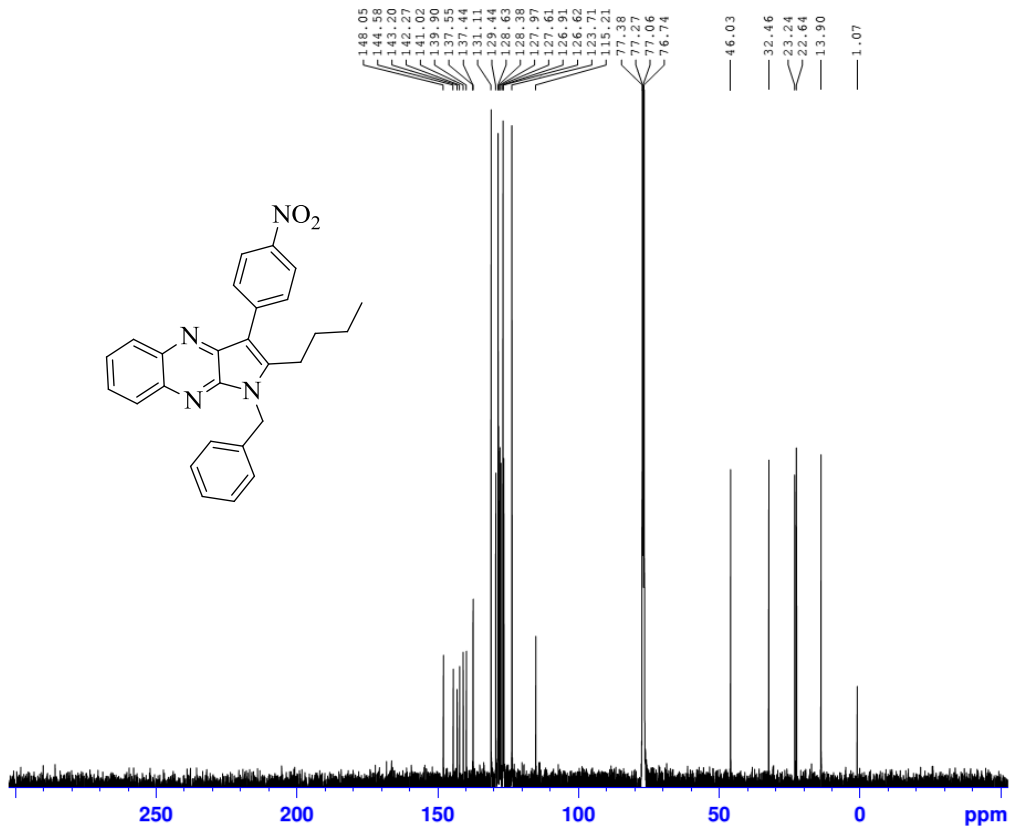


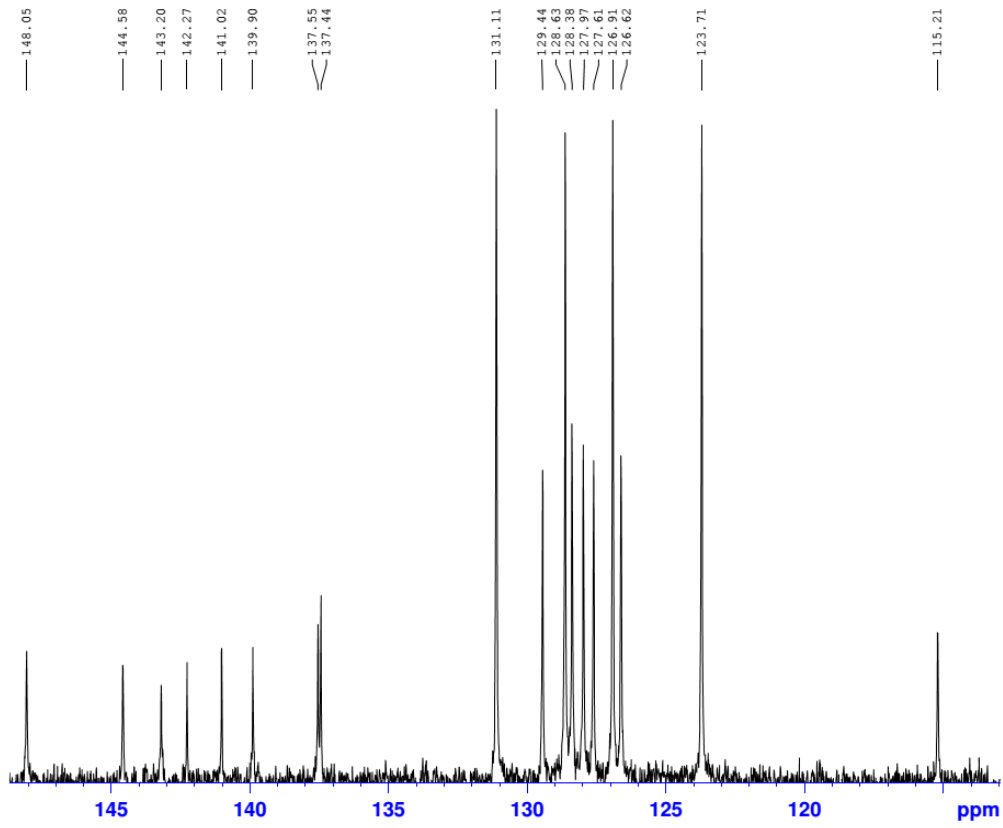
طیف ۱۱۱ IR (KBr) ترکیب ۹۶ک



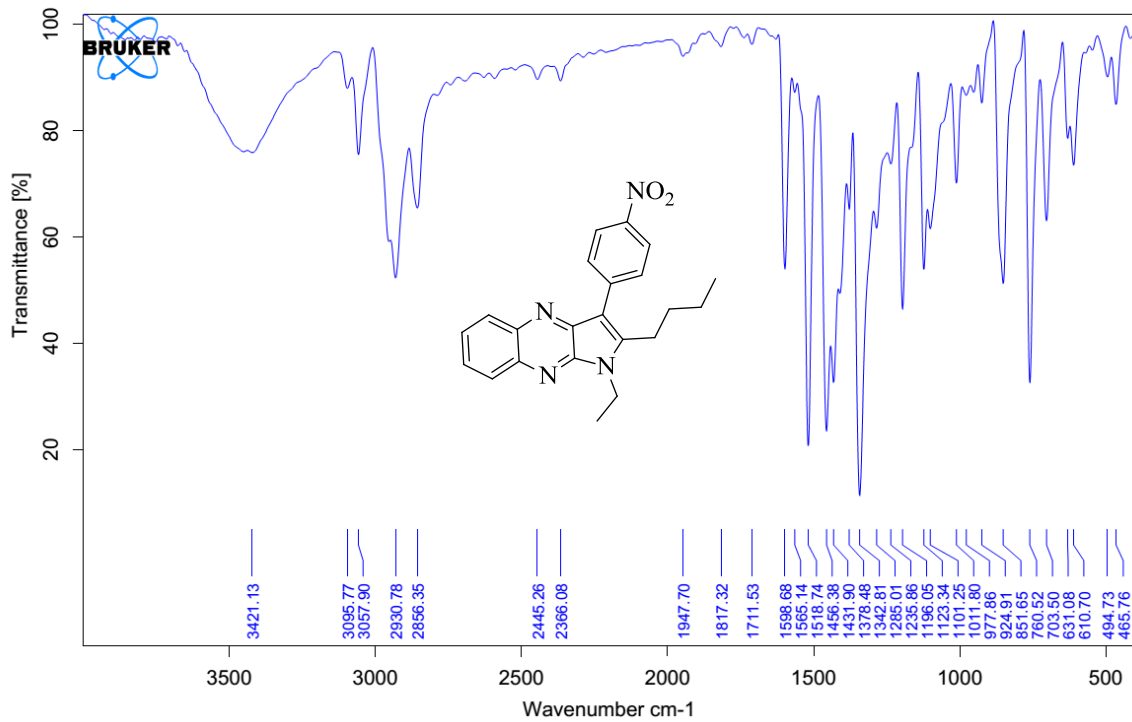


طیف ۱۱۲ طیف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۹۶k

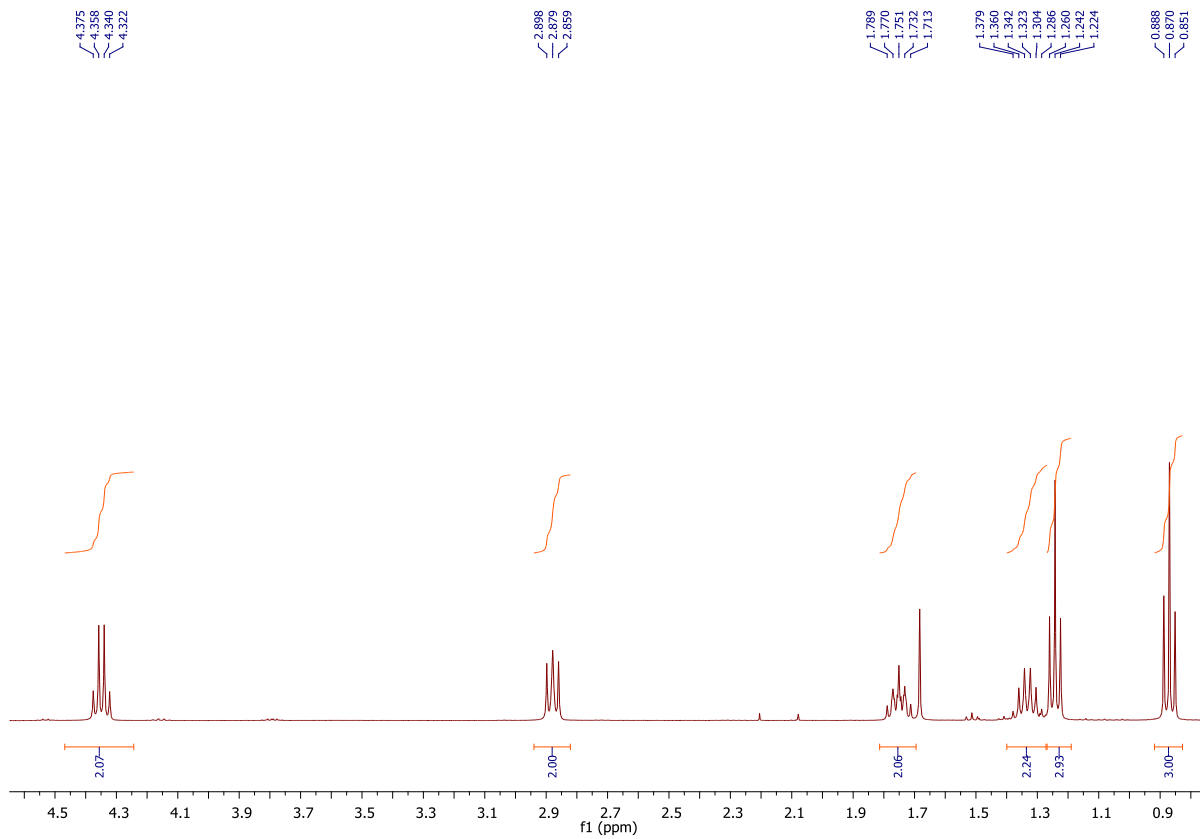
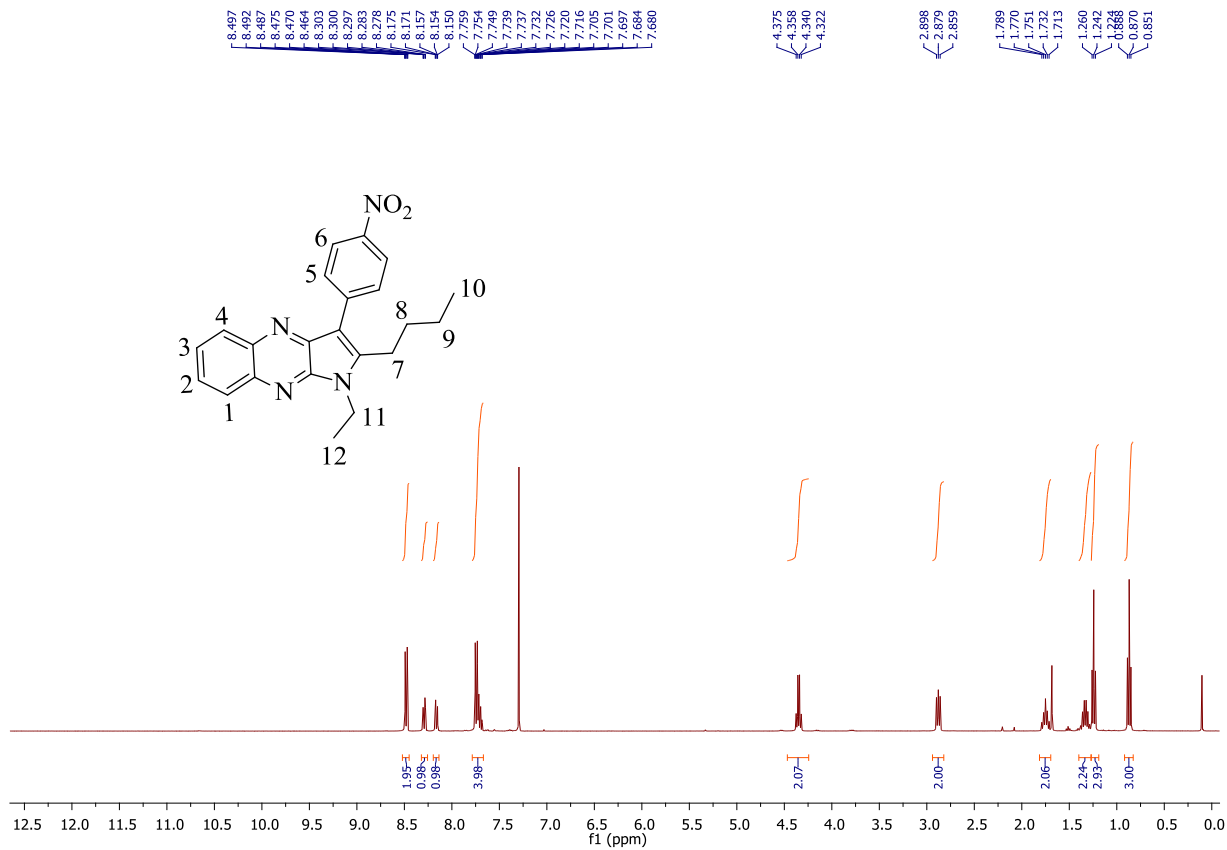


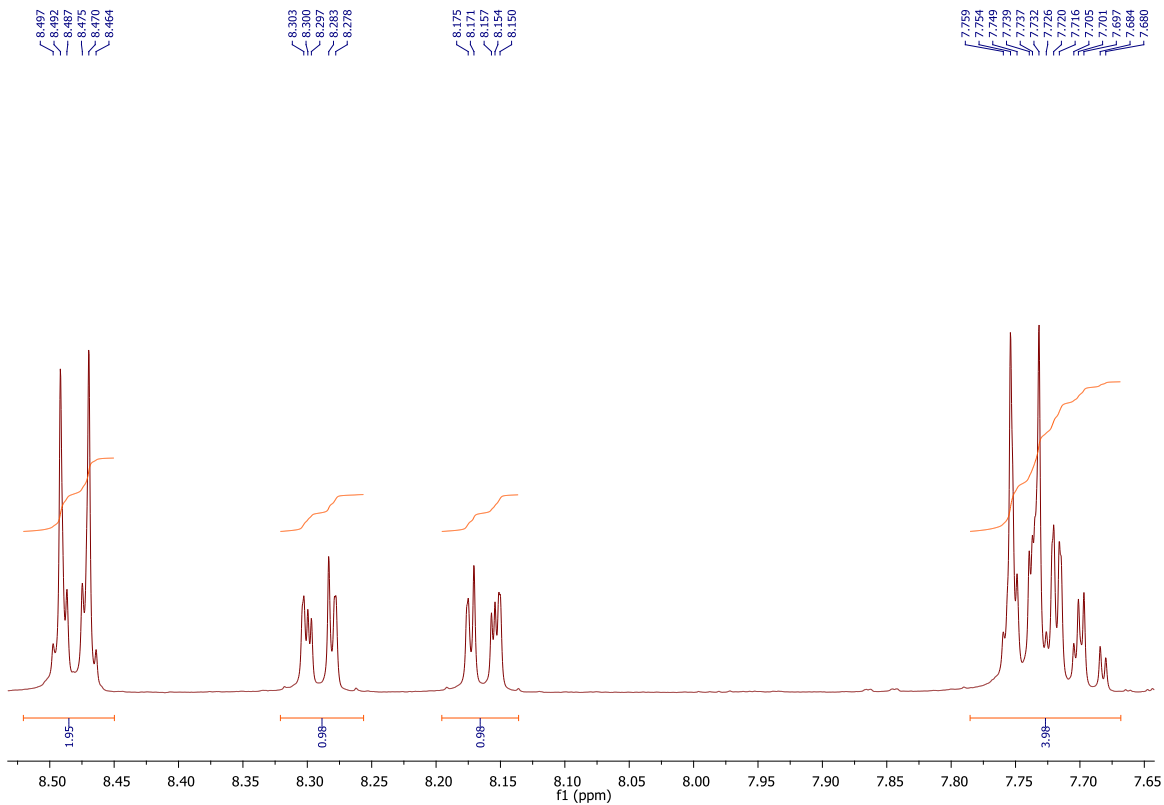


طیف ۱۱۳ <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ترکیب ۹۶k

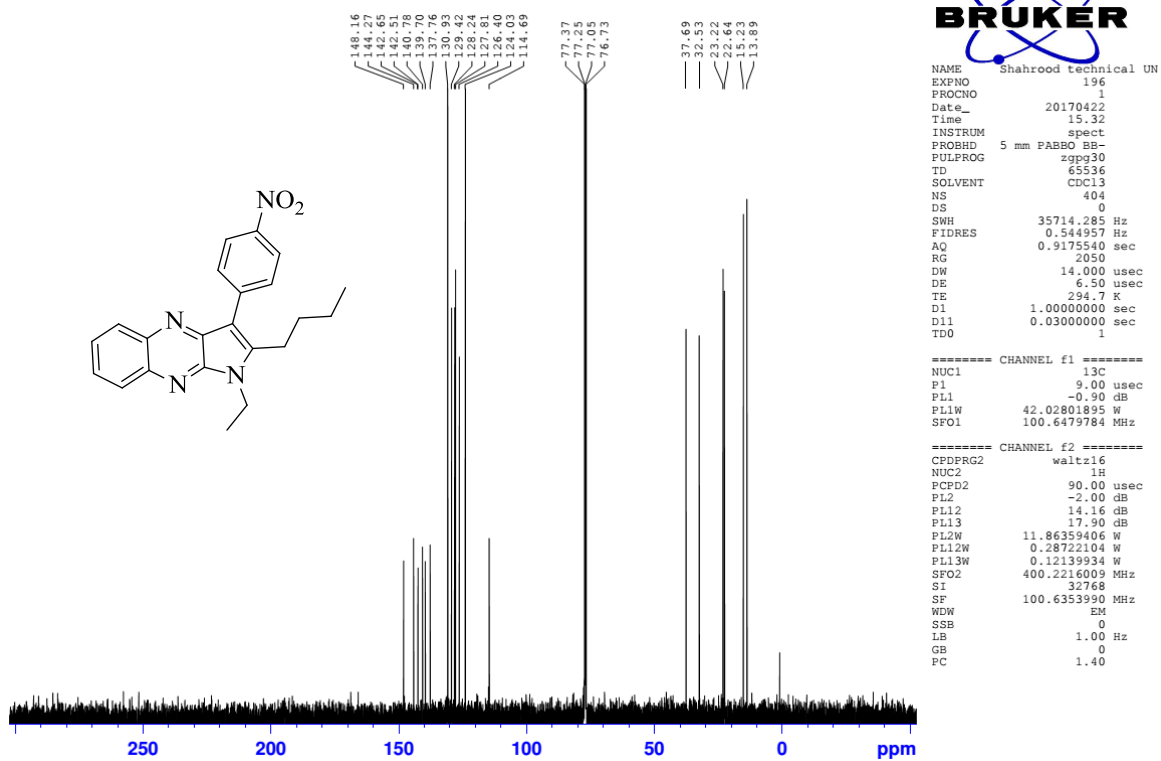


طیف ۱۱۴ IR (KBr) ترکیب ۹۶l





طیف ۱۱۵ طیف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۹۶۱

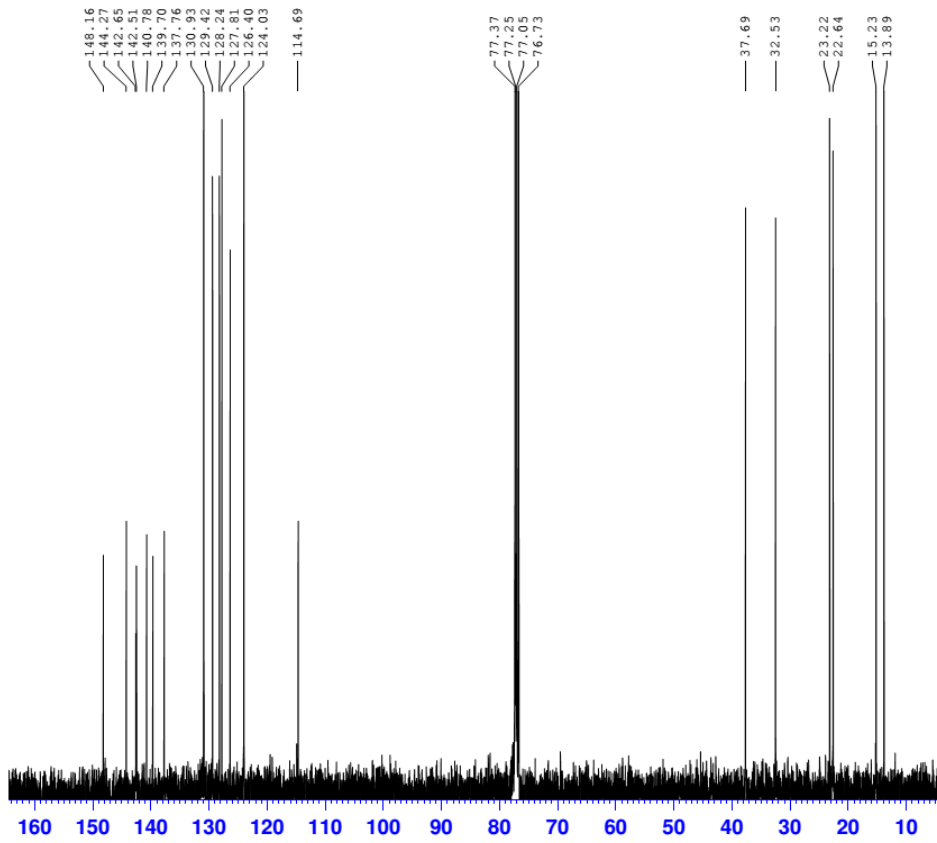


```

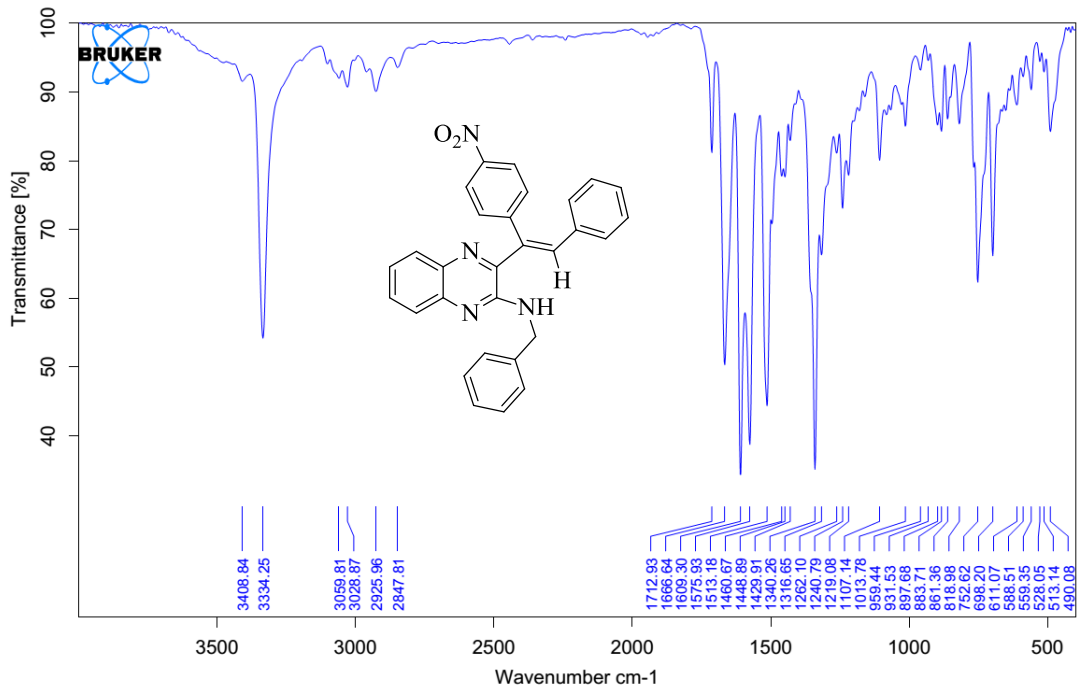
NAME      Shahrood Technical UN
EXPNO    196
PROCNO   1
Date_    20170422
Time     15.32
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB-
PULPROG  zgpg30
TD       65536
SOLVENT  CDCl3
NS       404
DS       0
SWH      35714.285 Hz
FIDRES   0.544957 Hz
AQ       0.9175540 sec
RG       2050
DW       14.000 usec
DE       6.50 usec
TE       294.7 K
D1       1.00000000 sec
D11      0.03000000 sec
TD0      1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1     13C
P1       9.00 usec
PL1      -0.90 dB
PL1W     42.02801895 W
SFO1     100.6479784 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2  waltz16
NUC2     1H
PCPD2    90.00 usec
PL2      -2.00 dB
PL12     14.16 dB
PL13     17.90 dB
PL2W     11.86359406 W
PL12W    0.28722104 W
PL13W    0.12139934 W
SFO2     400.2216009 MHz
SI       32768
SF       100.6353990 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       1.00 Hz
GB       0
PC       1.40
  
```

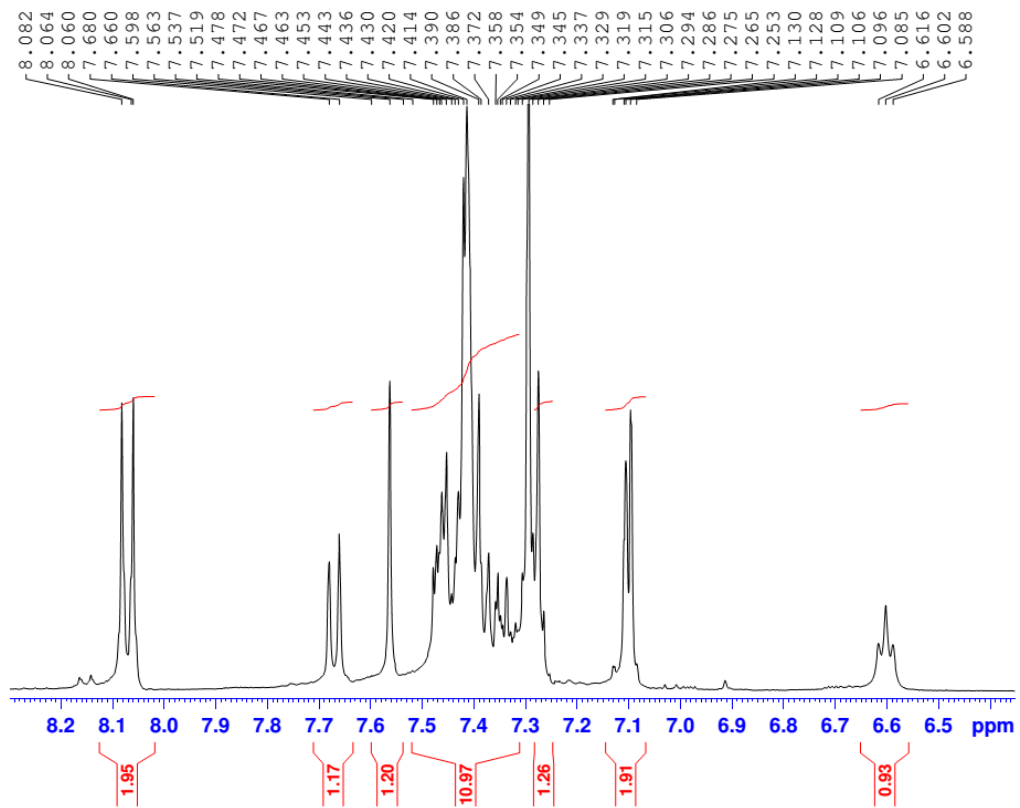
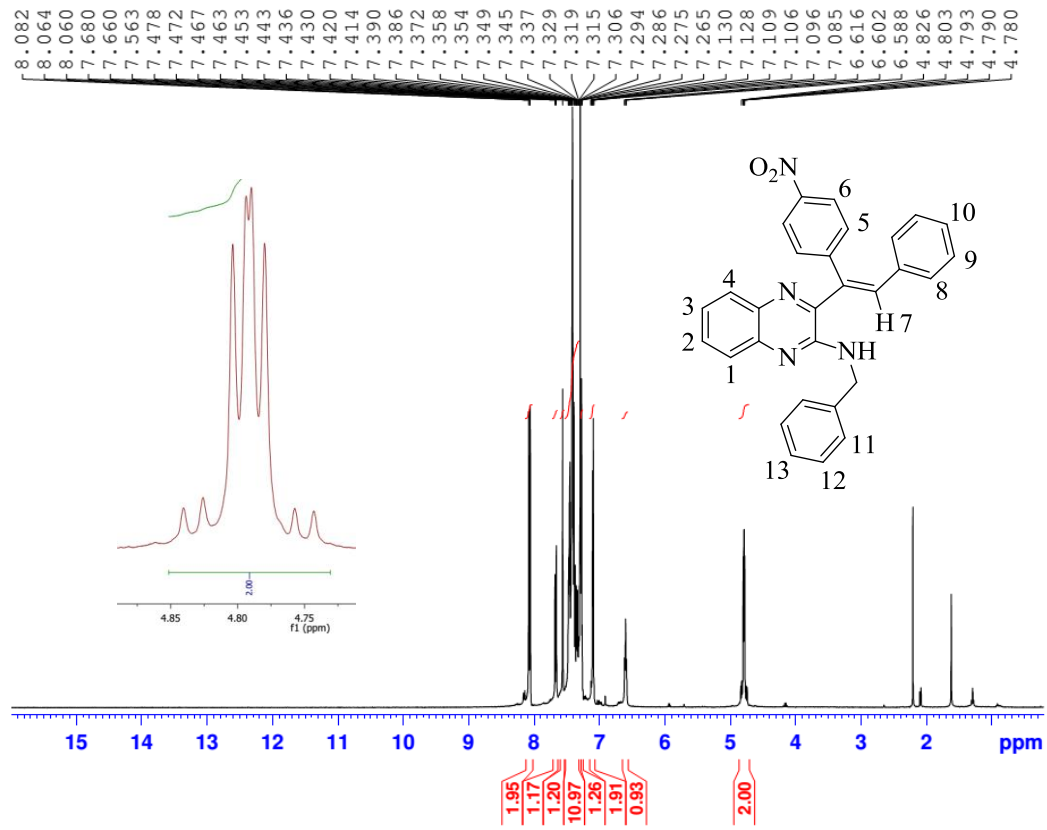


طيف ۱۱۶ طيف  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ۹۶

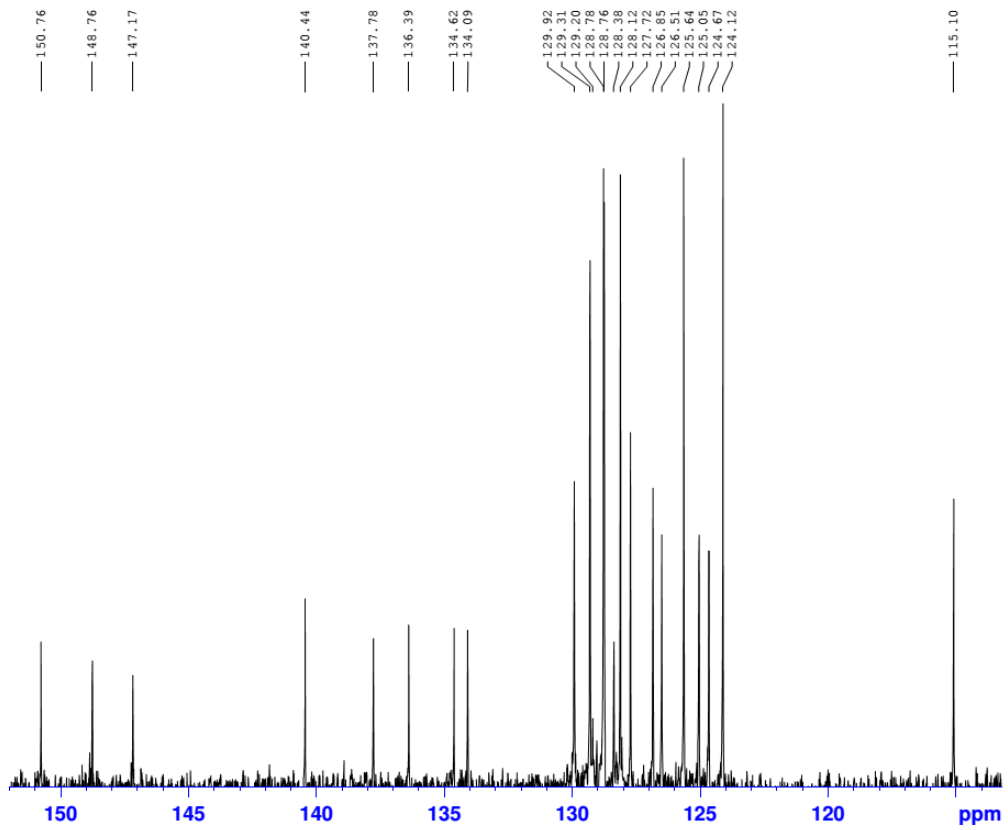
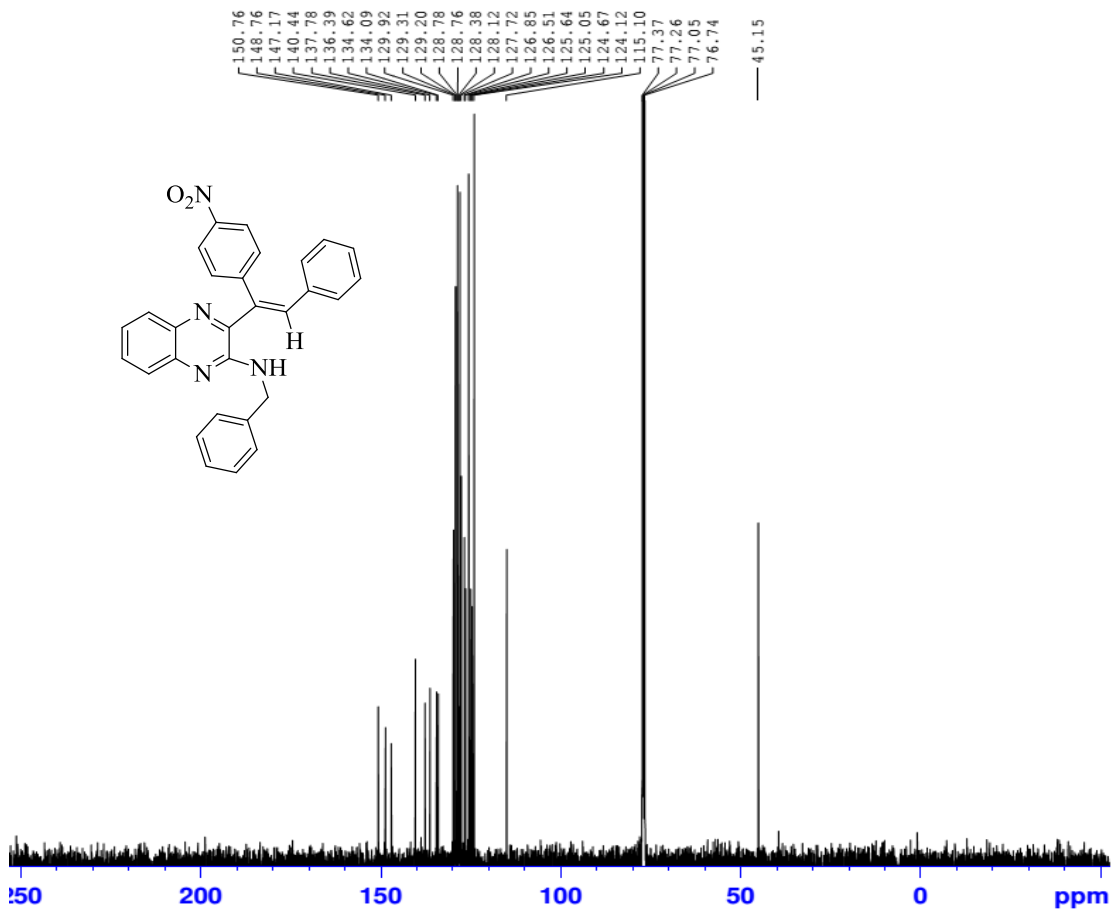


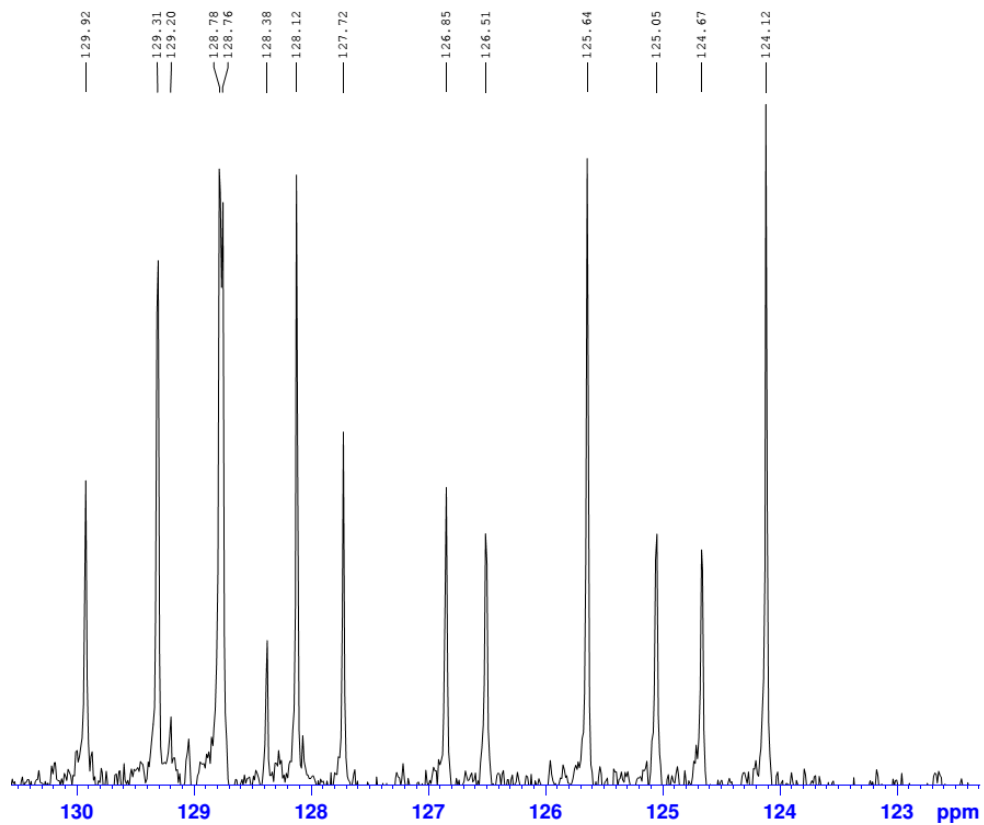
طيف ۱۱۷ طيف IR (KBr) تركيب ۹۷



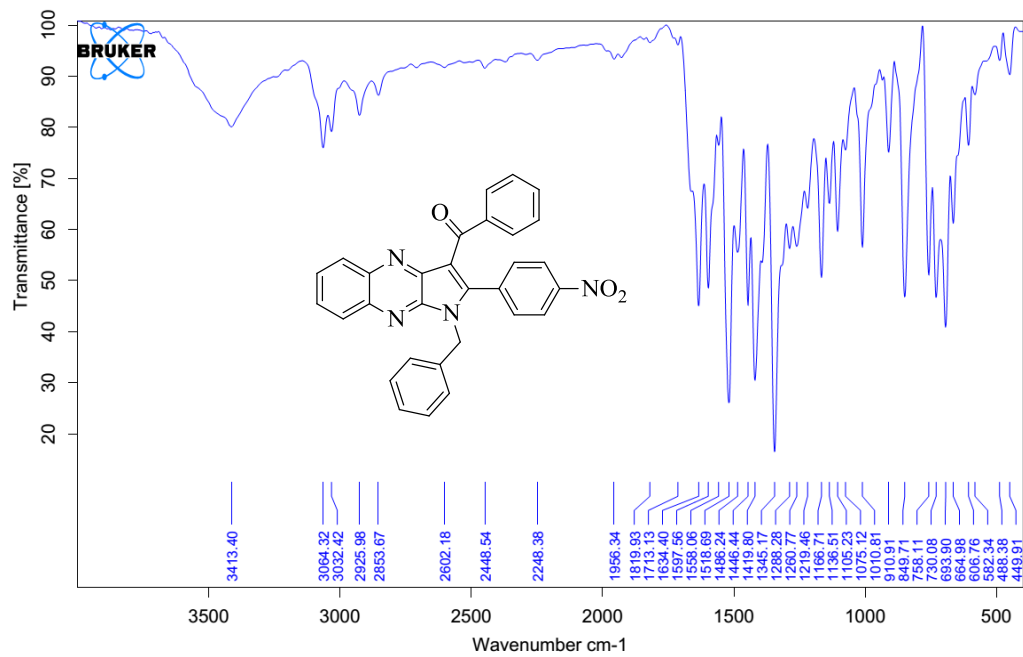


طيف ۱۱۸ طيف <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) تركيب ۹۷

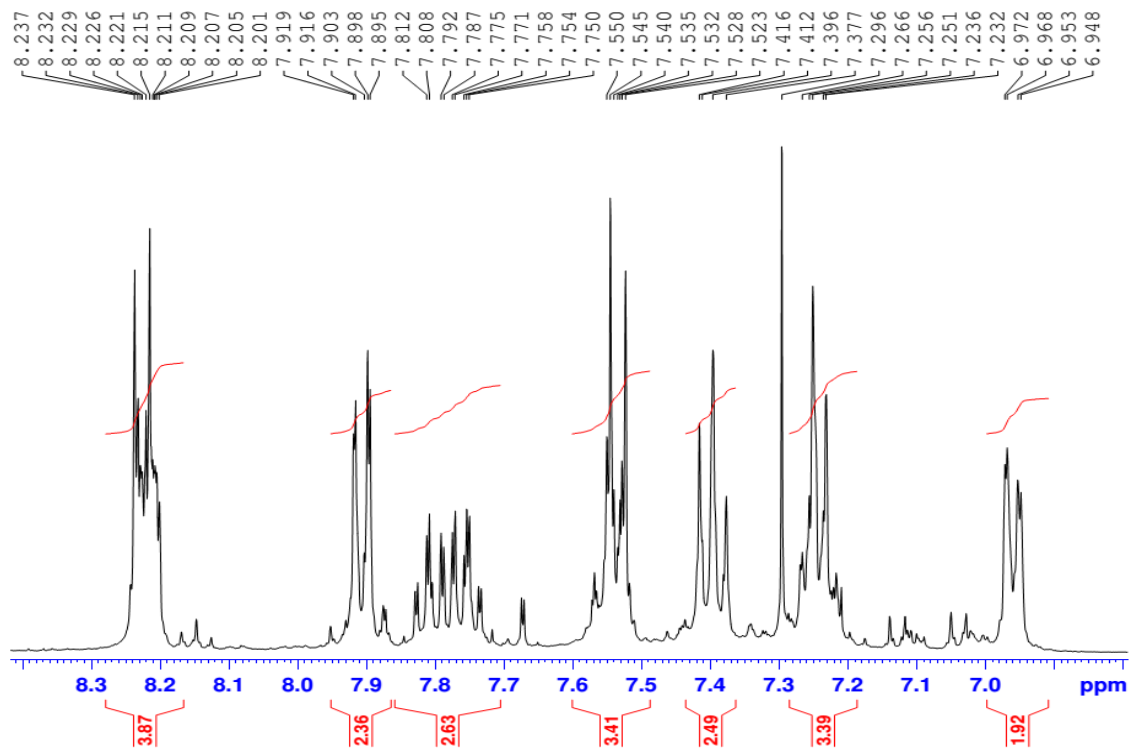
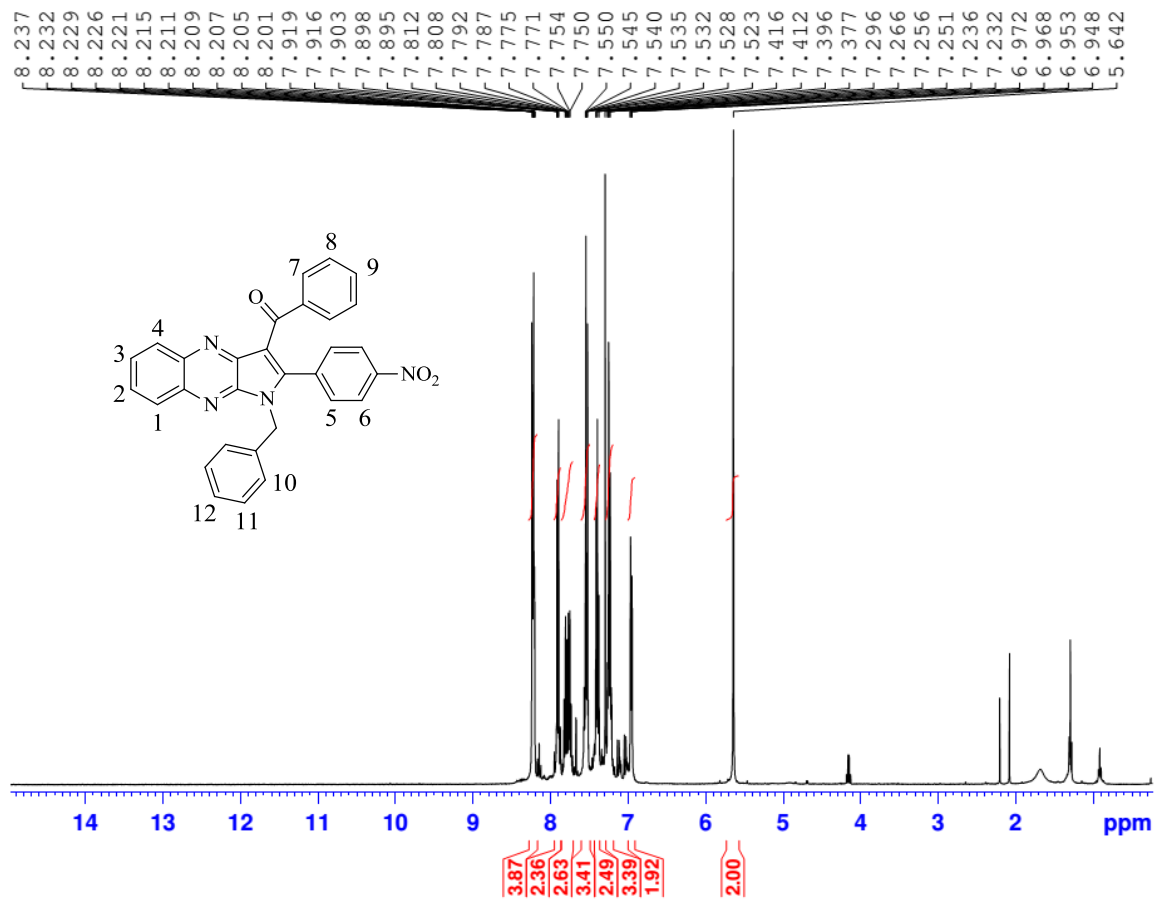




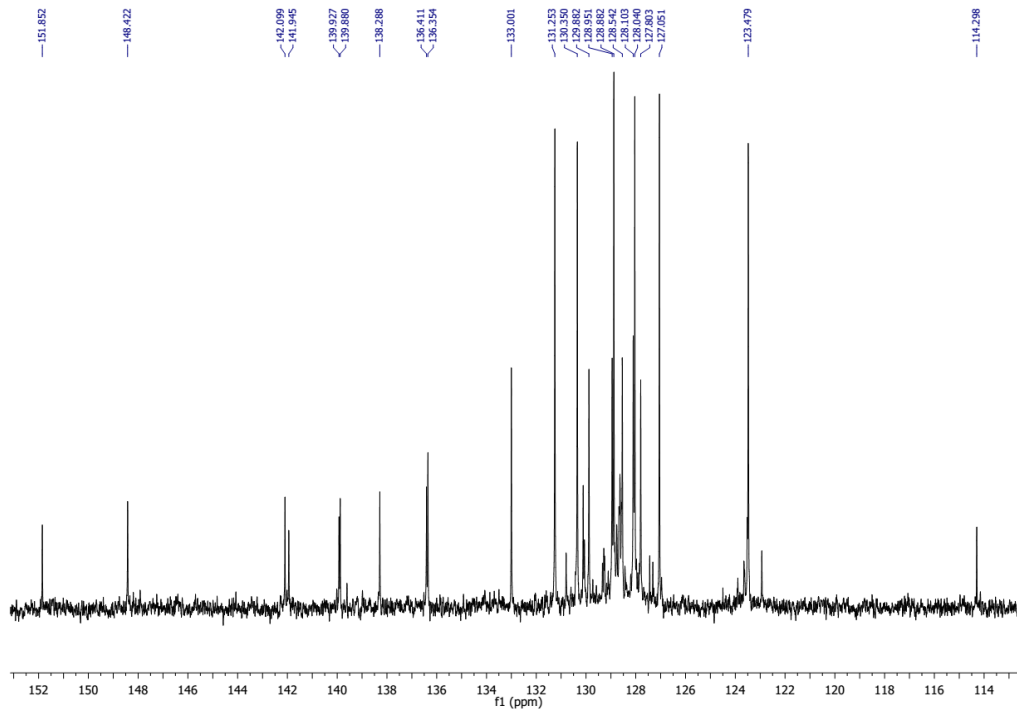
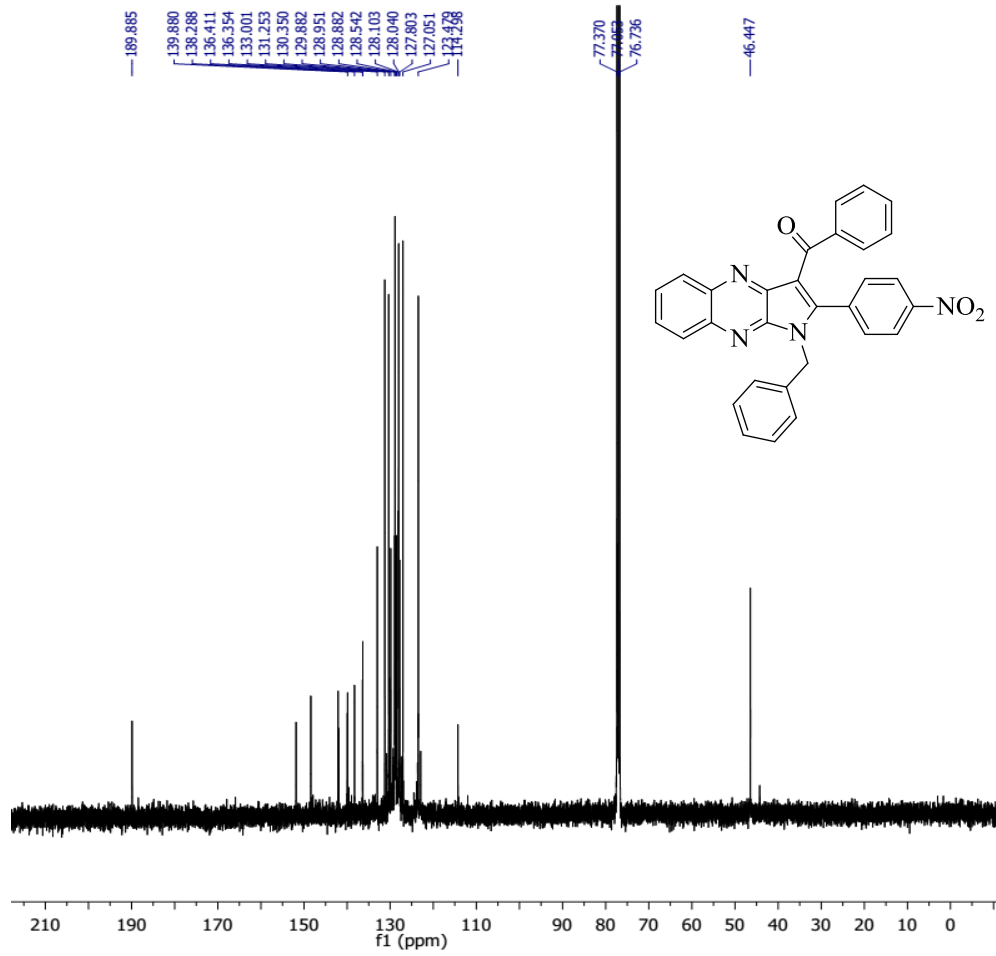
طیف ۱۱۹ طیف  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ترکیب ۹۷



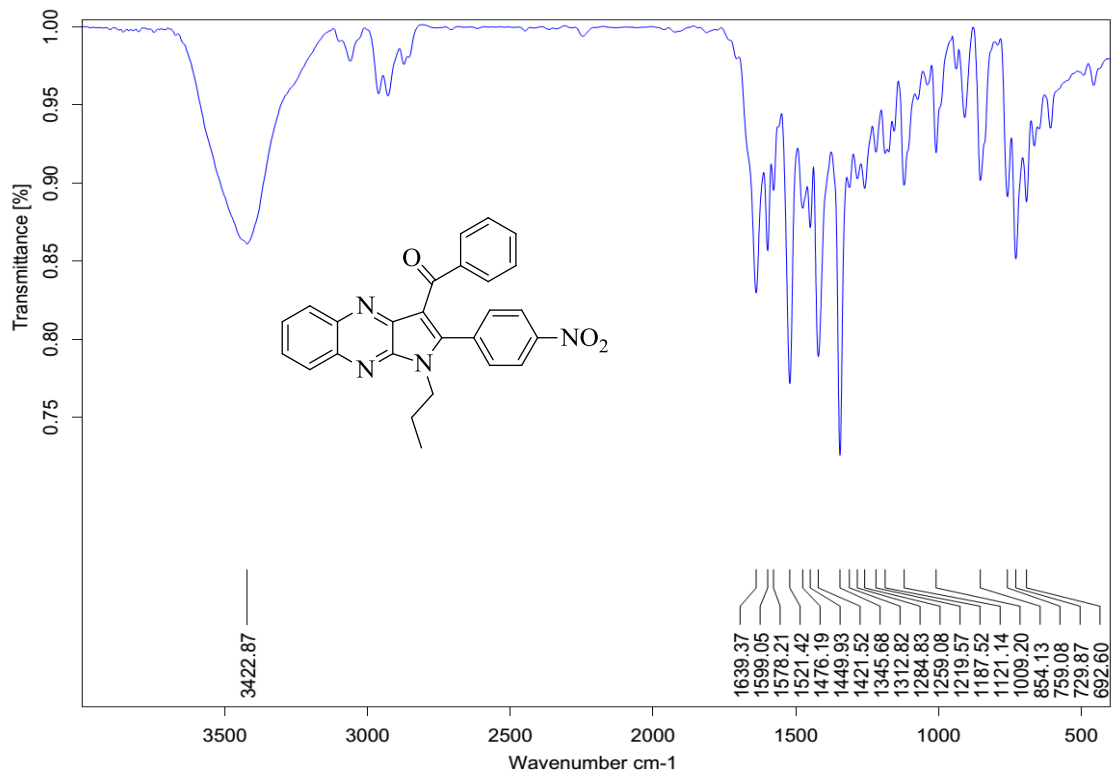
طیف ۱۲۰ طیف IR (KBr) ترکیب ۱۰۴a



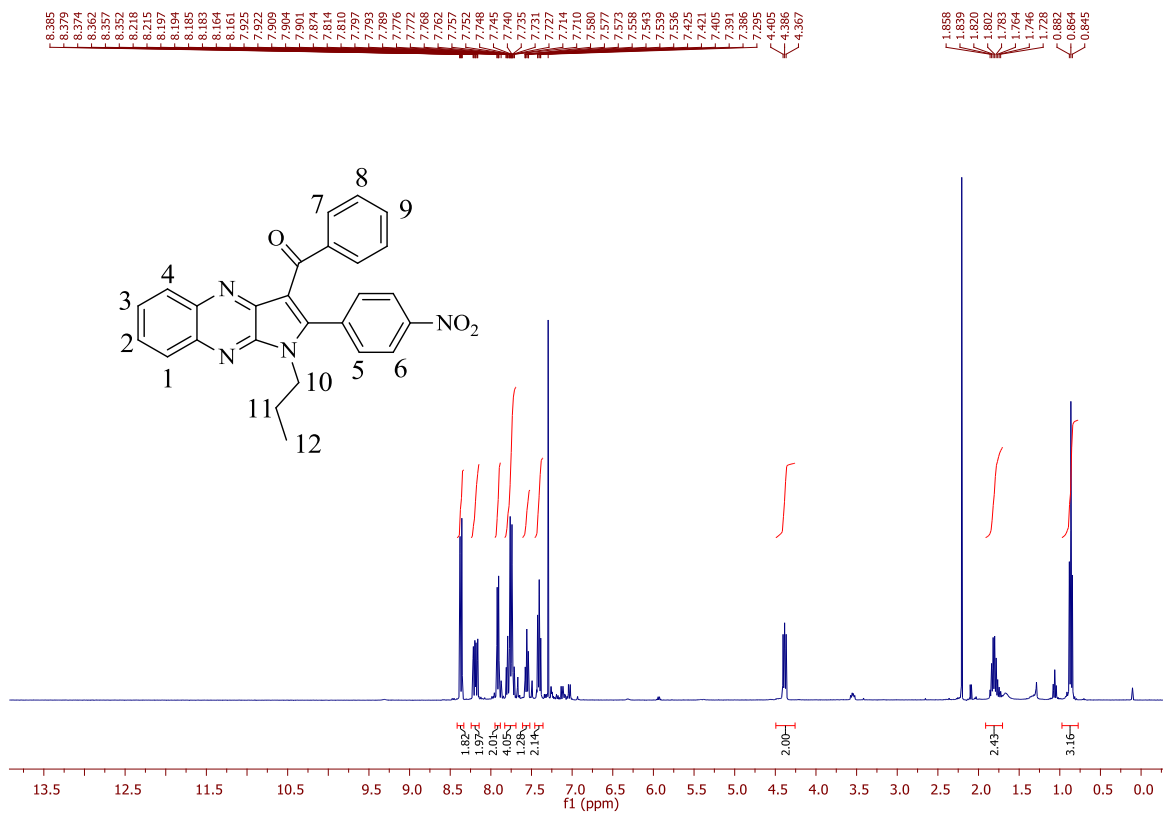
طيف ۱۲۱ طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب 10fa

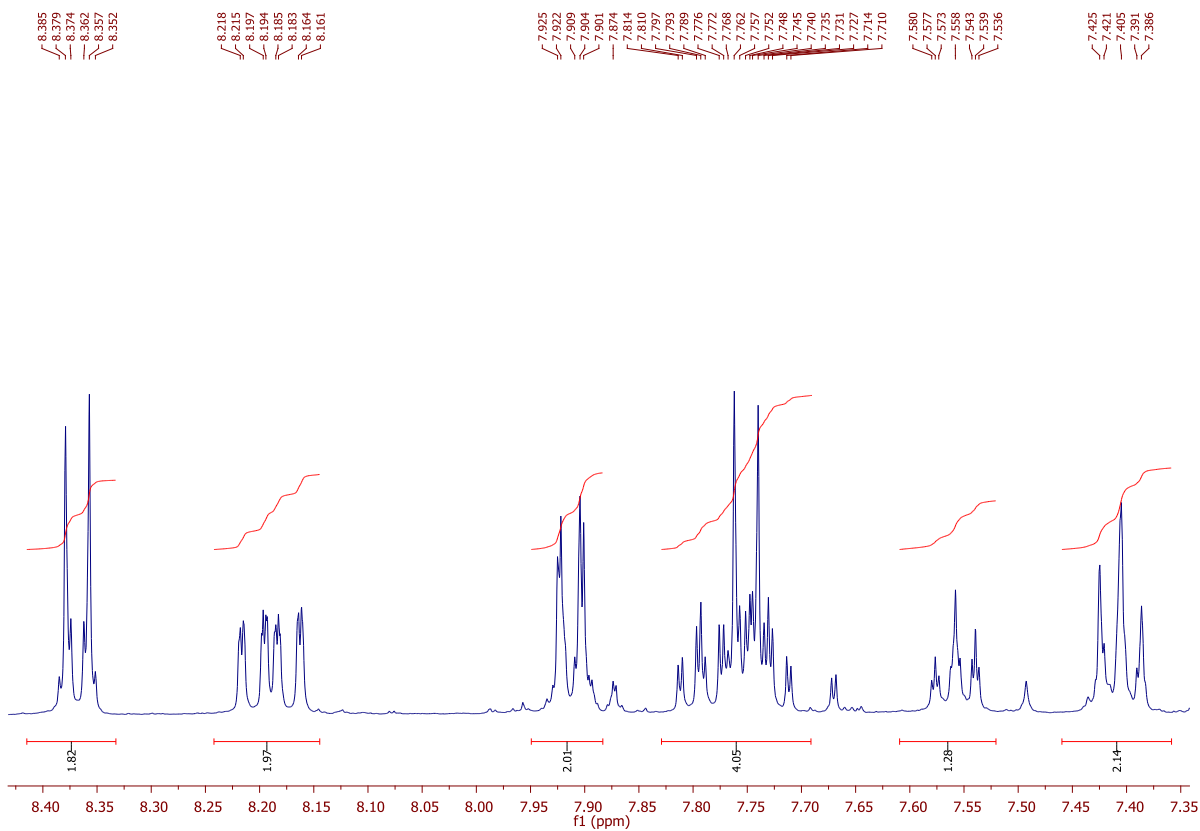
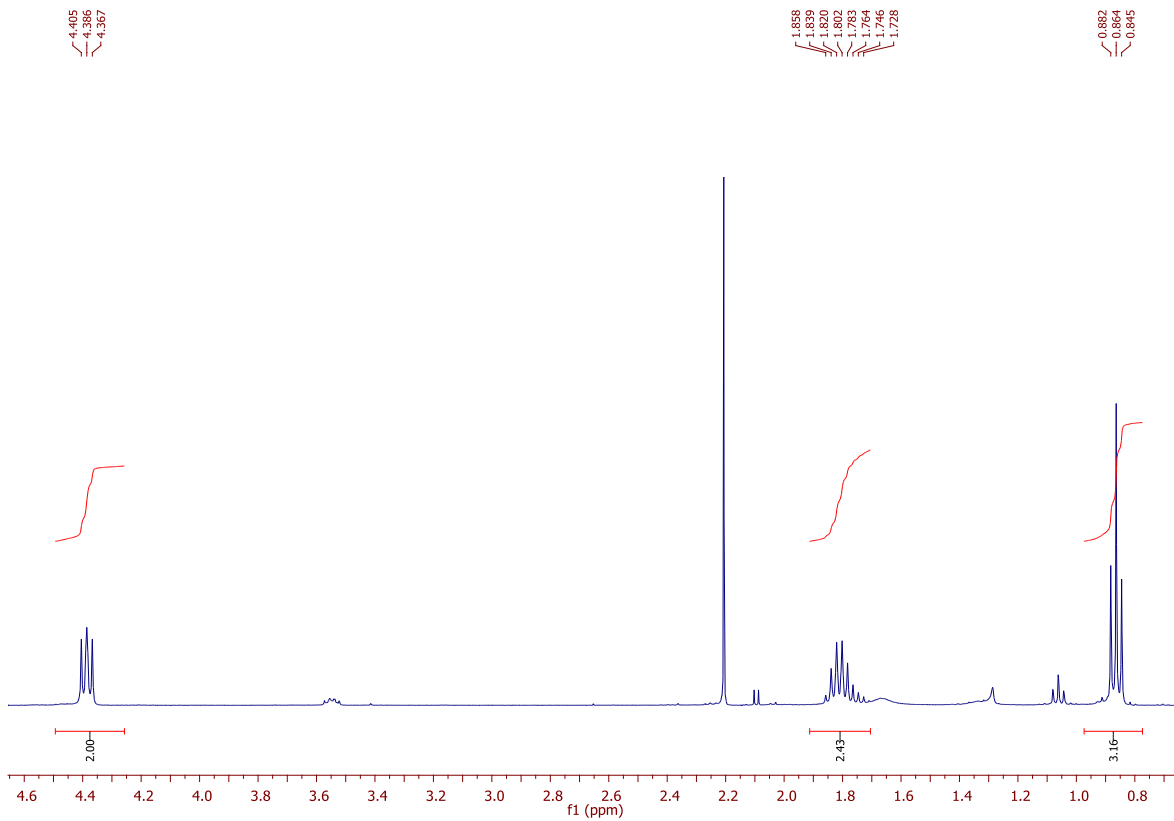


طيف ۱۲۲  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ۱۰۴a

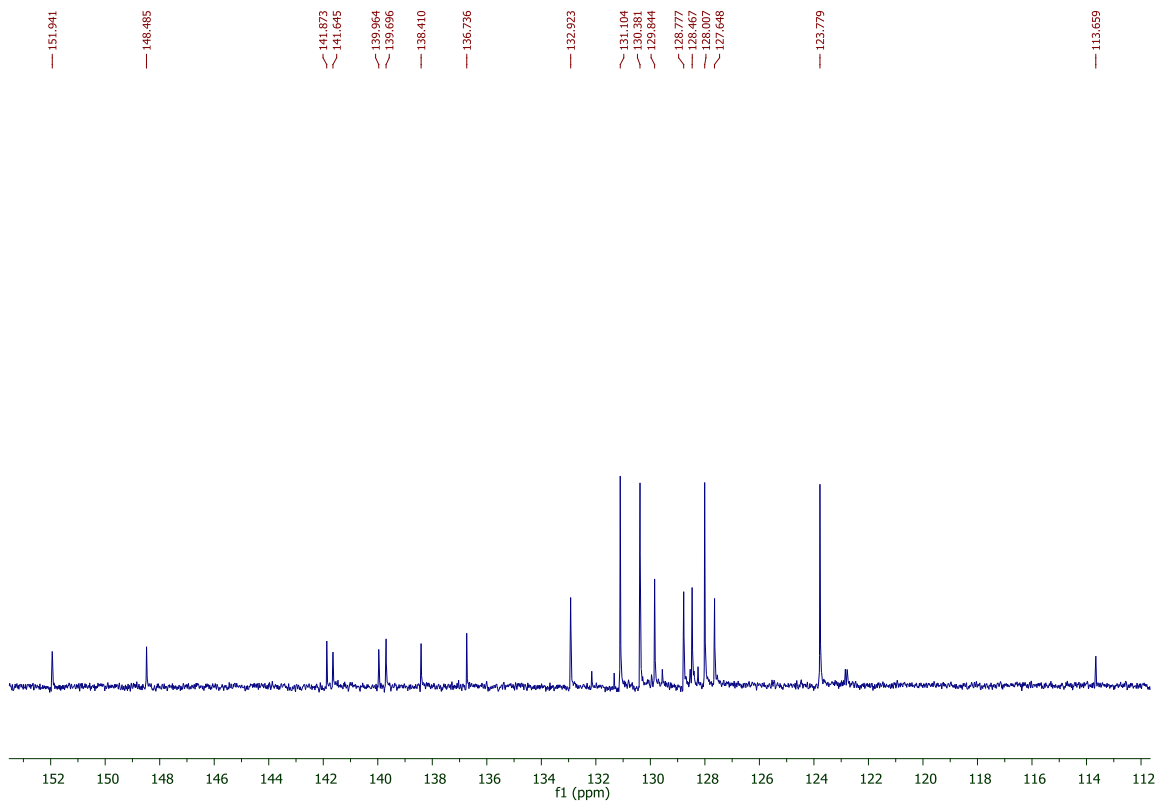
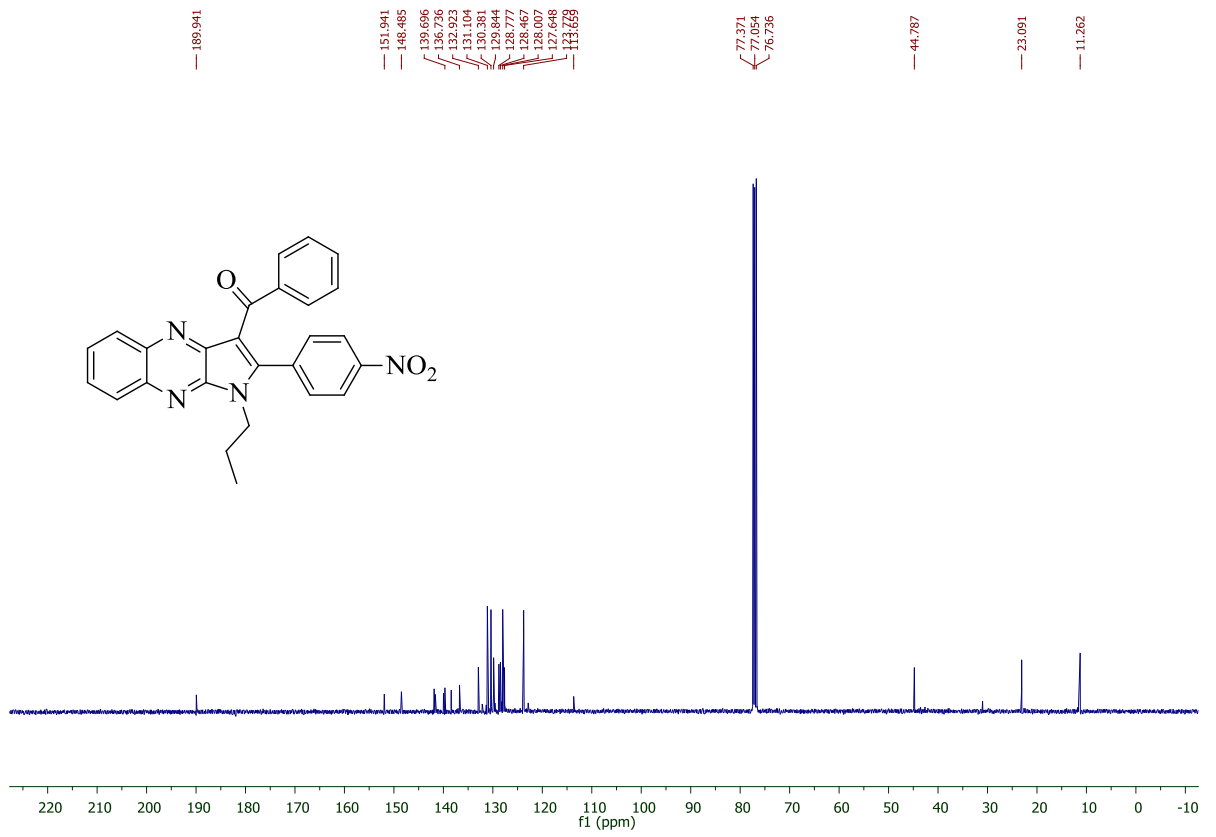


طیف ۱۲۳ طیف IR (KBr) ترکیب ۱۰۴b



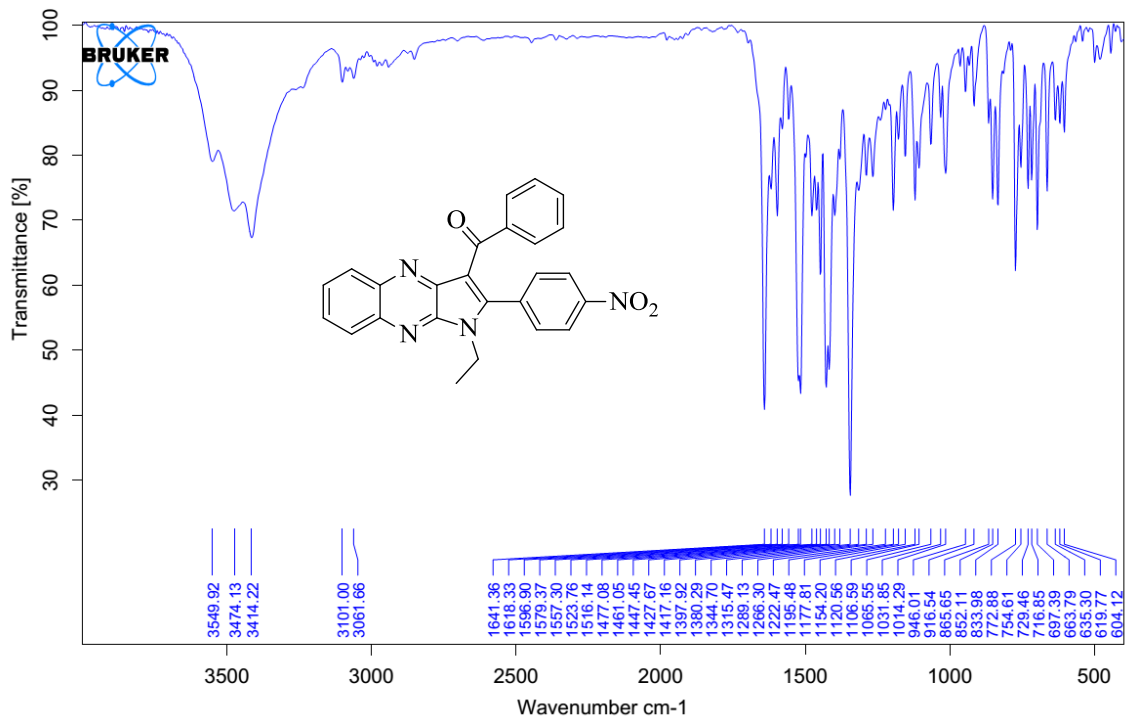


طيف ١٢٤ طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب **١٠٤b**

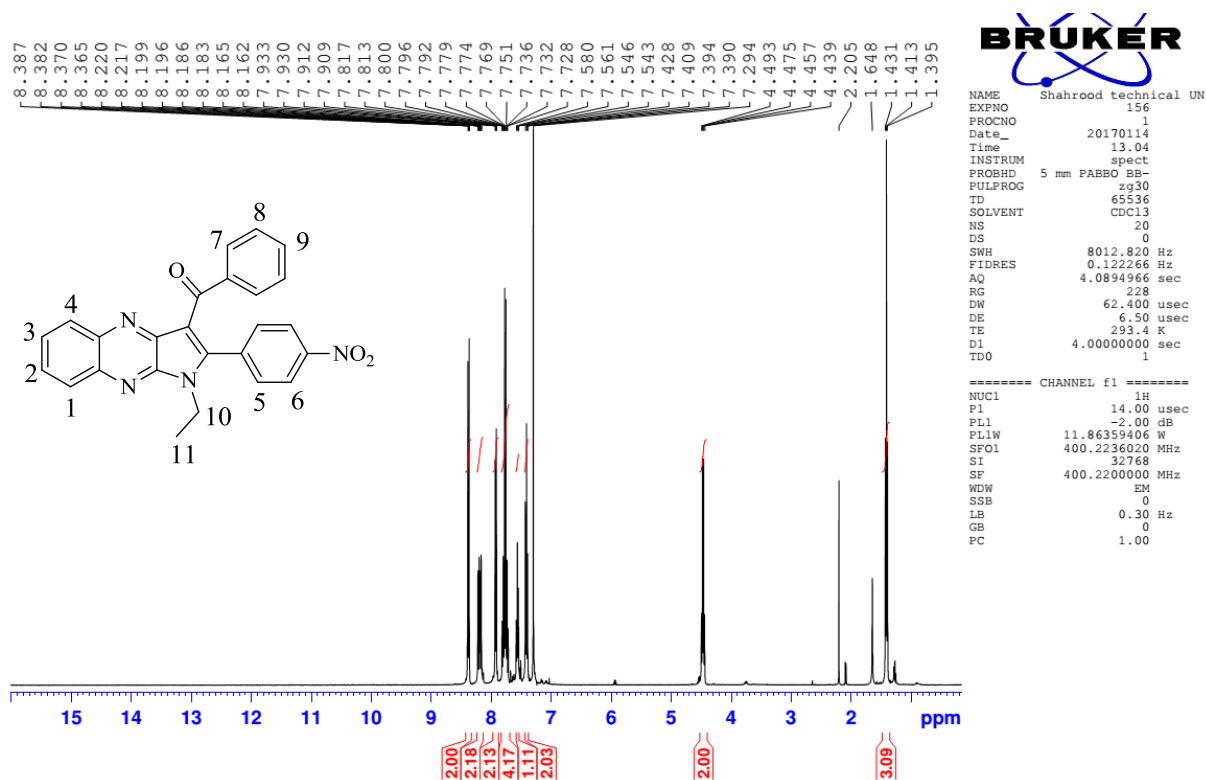


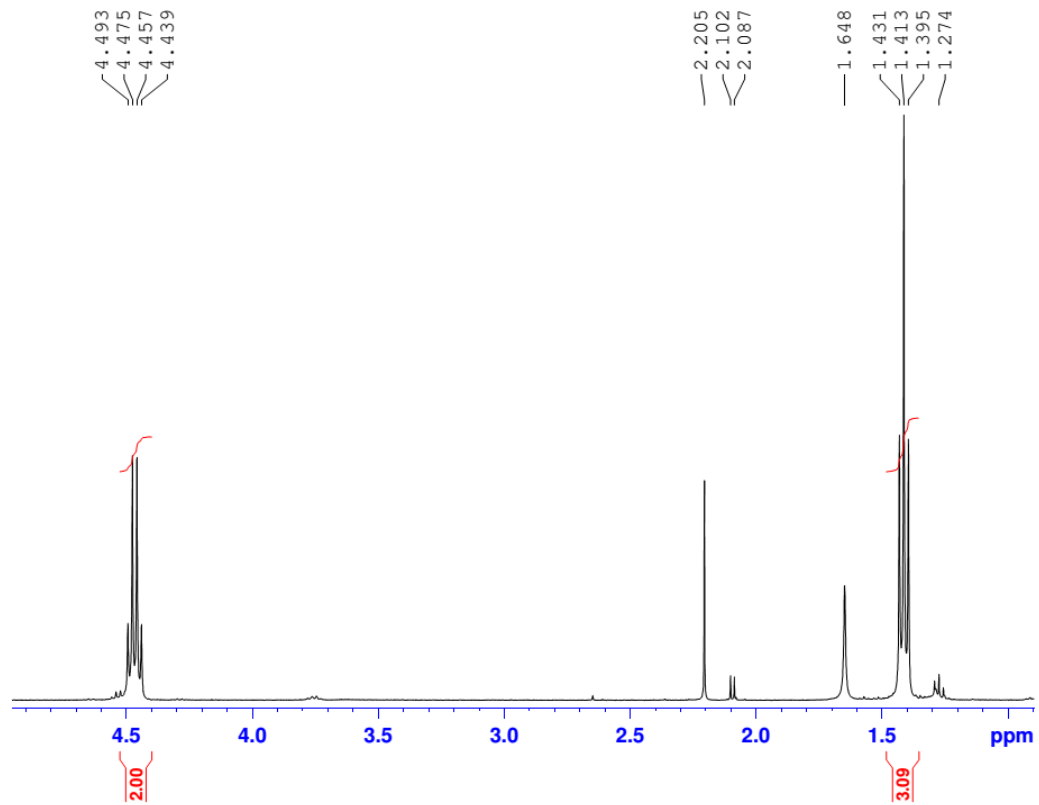
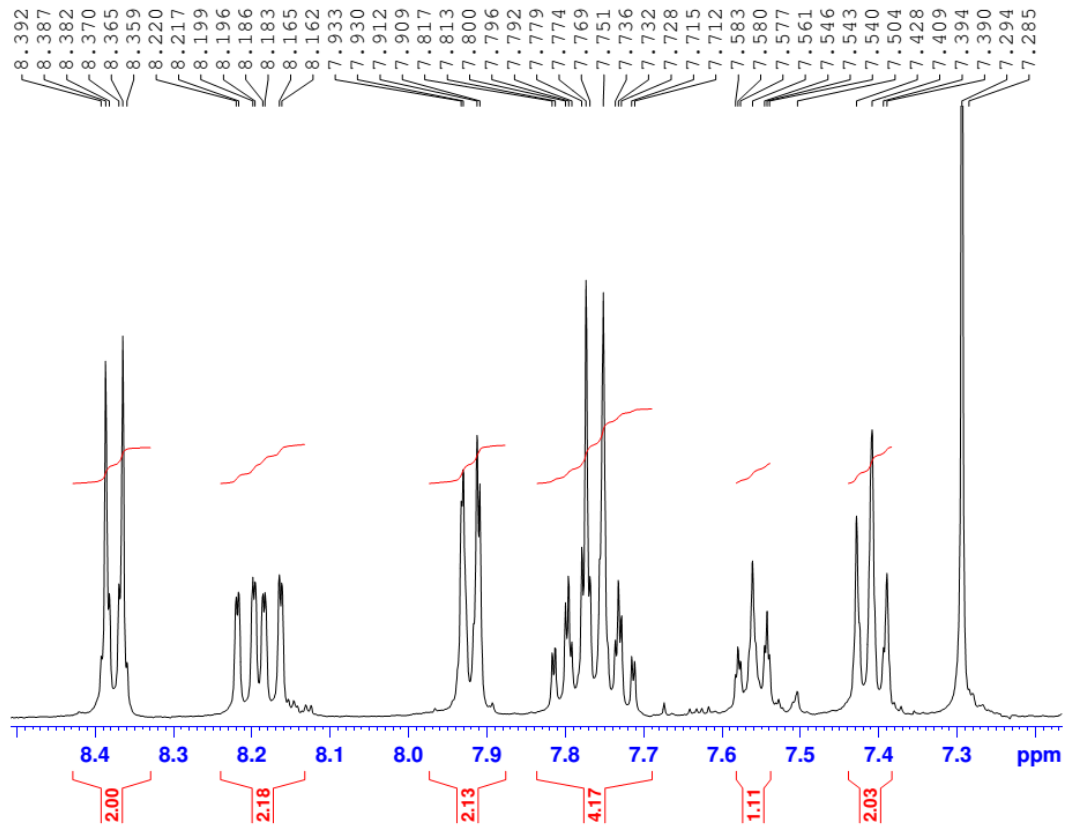
طيف ١٢٥ <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) تركيب ١٠٤b



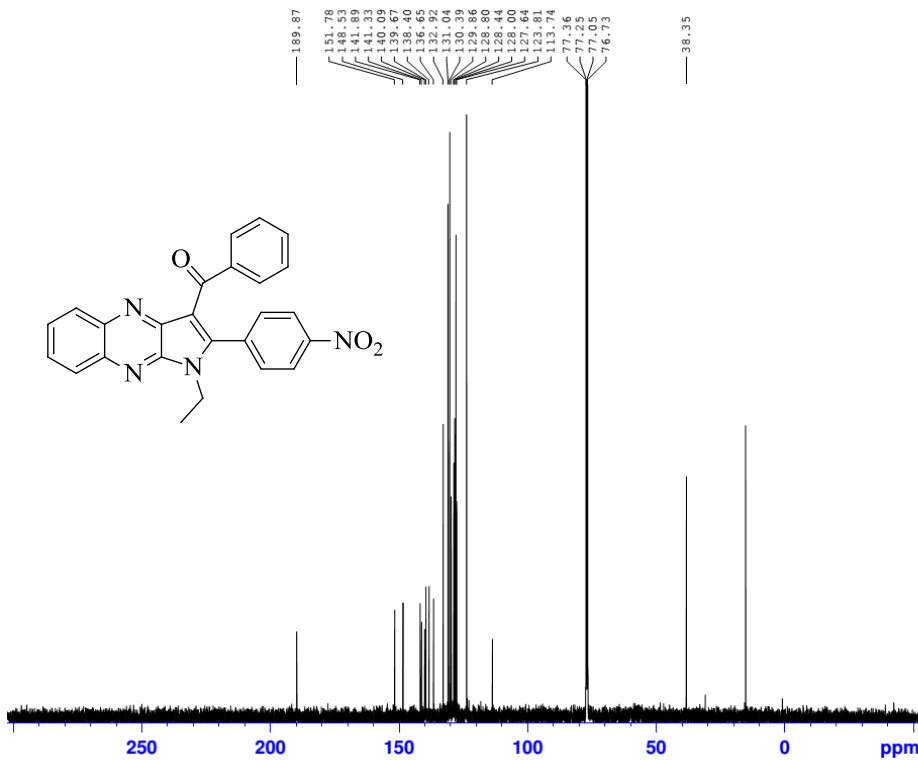


طیف ۱۲۶ طیف IR (KBr) ترکیب ۱۰۴c





طيف ۱۲۷ طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ۱۰۴c

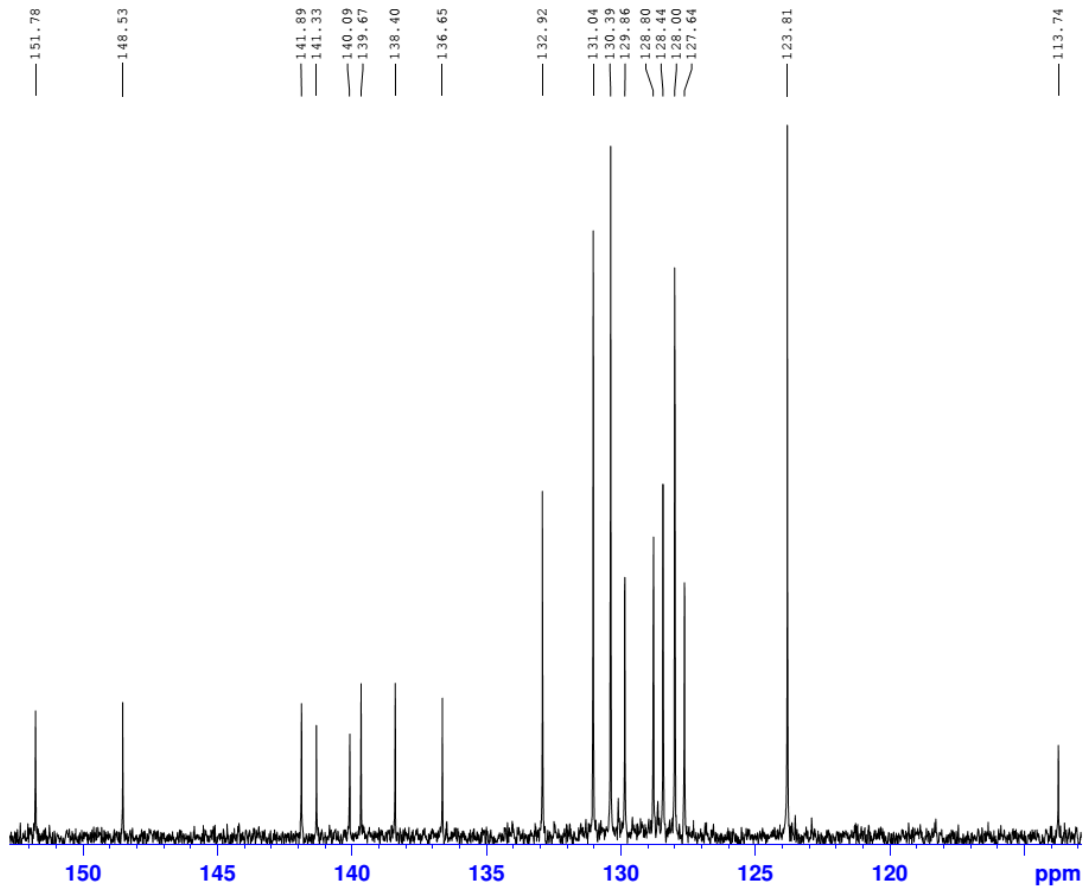


**BRÜKER**

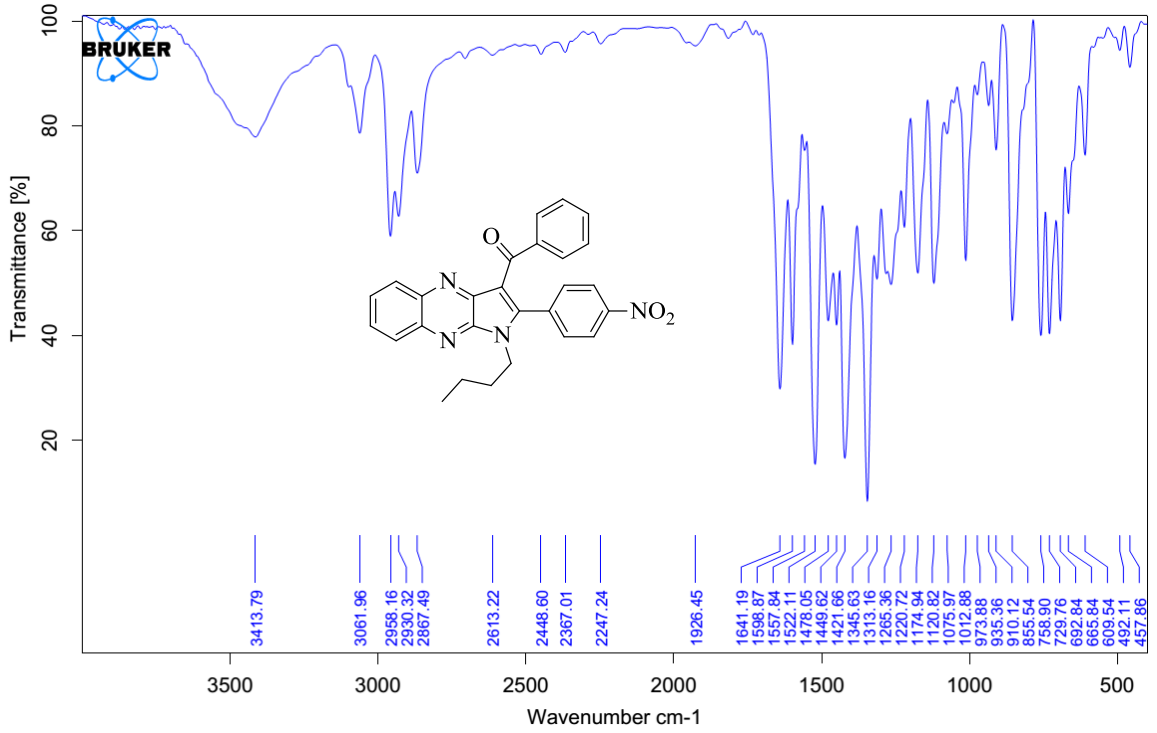
NAME Shahrood technical UN  
 EXPNO 170  
 PROCNO 1  
 Date 20170116  
 Time 18.56  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm PABBO BB-  
 PULPROG zgpg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 3000  
 DS 0  
 SWH 35714.285 Hz  
 FIDRES 0.544957 Hz  
 AQ 0.9175540 sec  
 RG 2050  
 DW 14.000 usec  
 DE 6.50 usec  
 TE 294.6 K  
 D1 1.00000000 sec  
 D11 0.03000000 sec  
 TDO 1

===== CHANNEL f1 =====  
 NUC1 13C  
 P1 9.00 usec  
 PL1 -0.90 dB  
 PL1W 42.02801895 W  
 SFO1 100.6479784 MHz

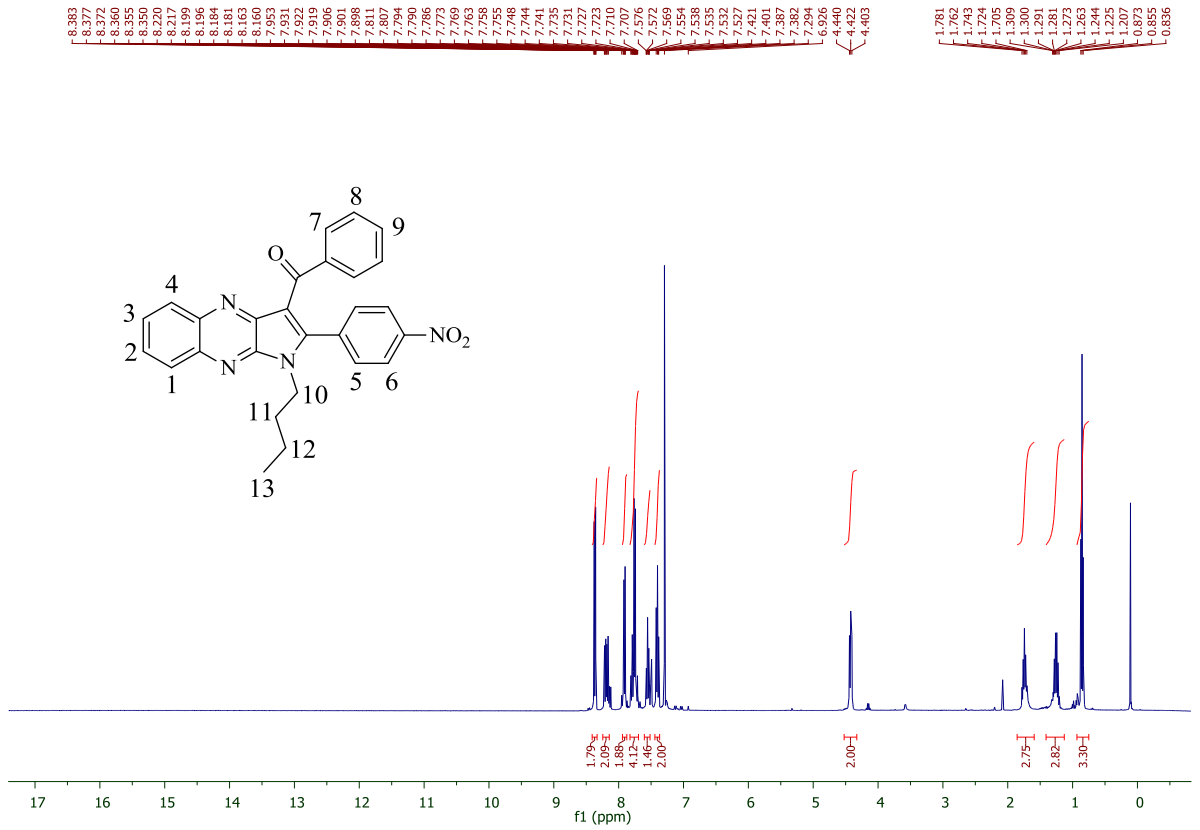
===== CHANNEL f2 =====  
 CPDPRG2 waltz16  
 NUC2 1H  
 PCPD2 90.00 usec  
 PL2 -2.00 dB  
 PL12 14.16 dB  
 PL13 17.90 dB  
 PL2W 11.86359406 W  
 PL12W 0.28722104 W  
 PL13W 0.12139934 W  
 SFO2 400.2216009 MHz  
 SI 32768  
 SF 100.6353990 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LE 1.00 Hz  
 GB 0  
 PC 1.40

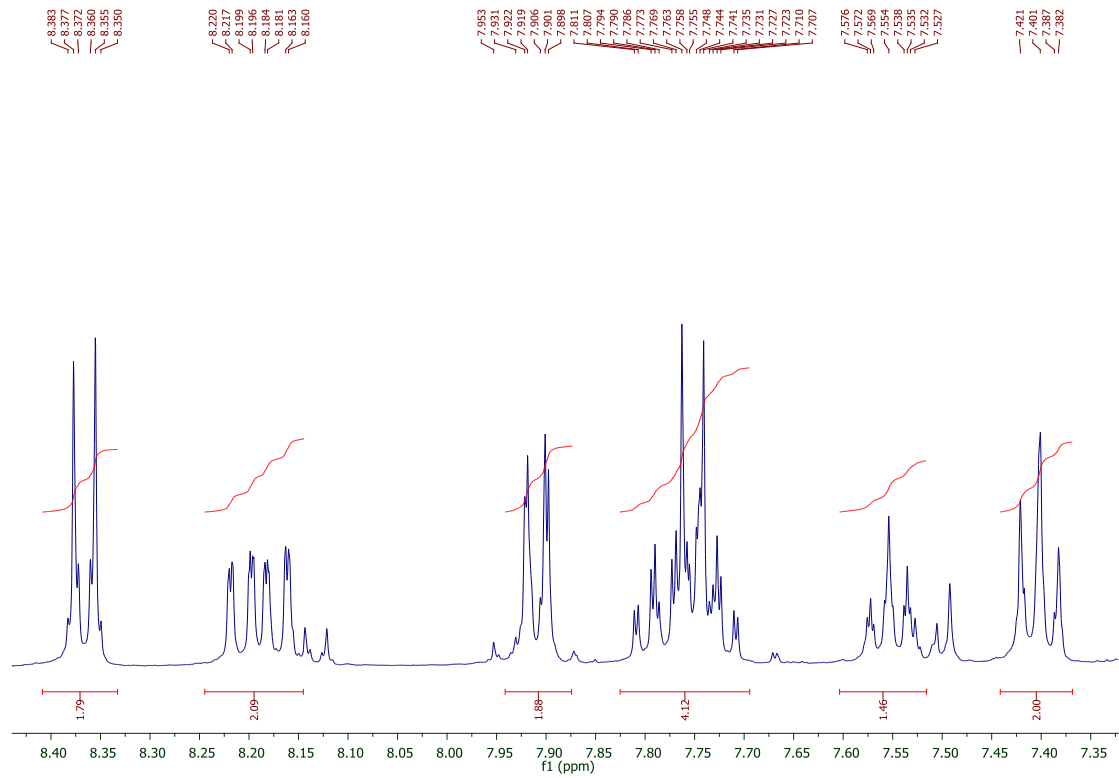
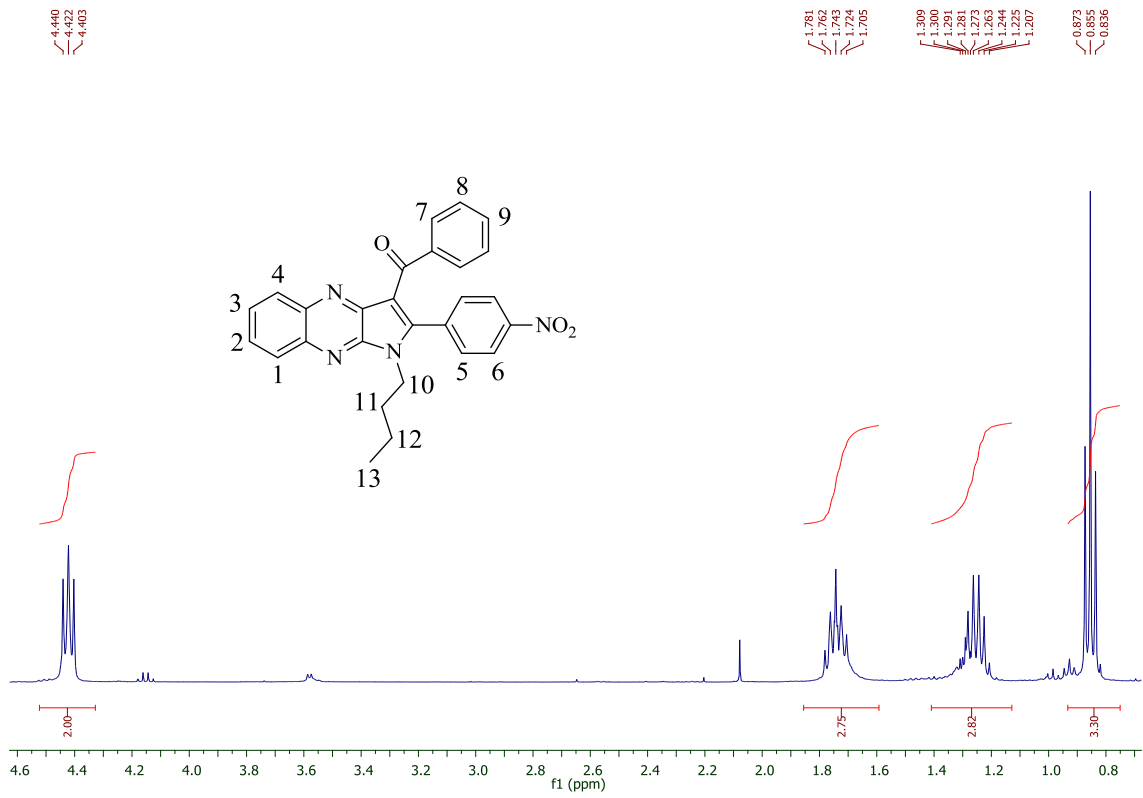


طیف ۱۲۸ <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ترکیب ۱۰۴c

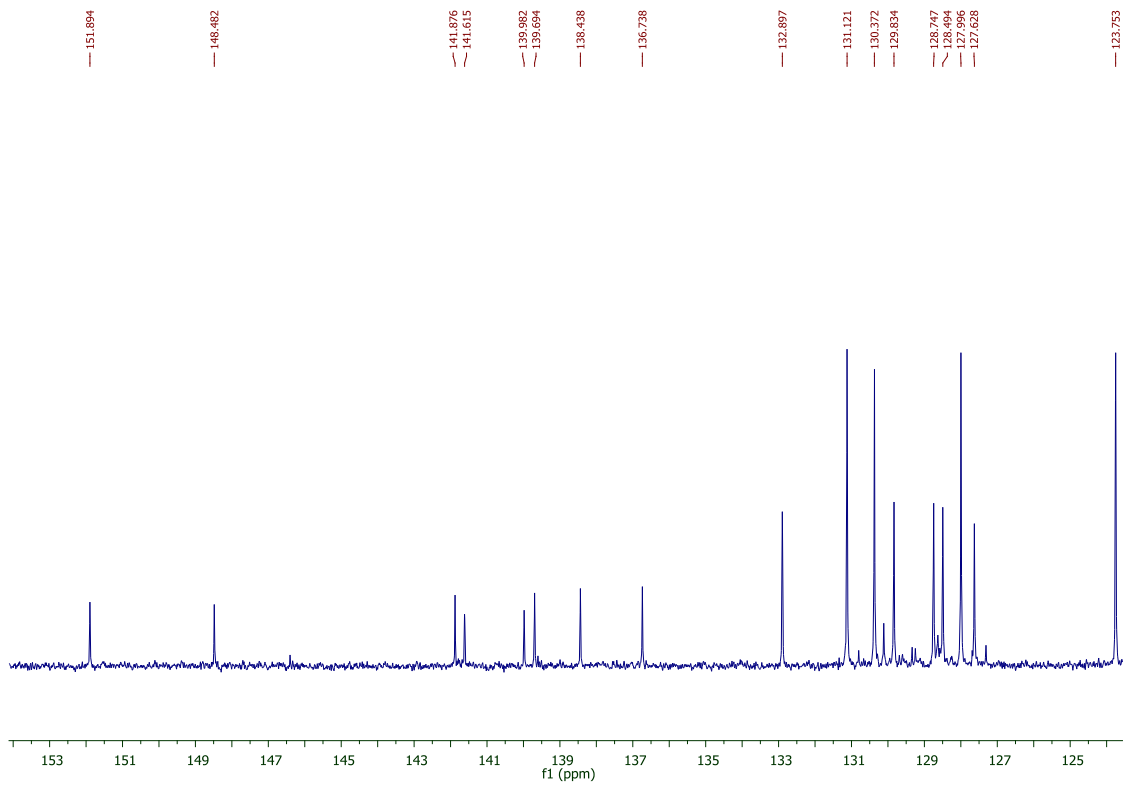
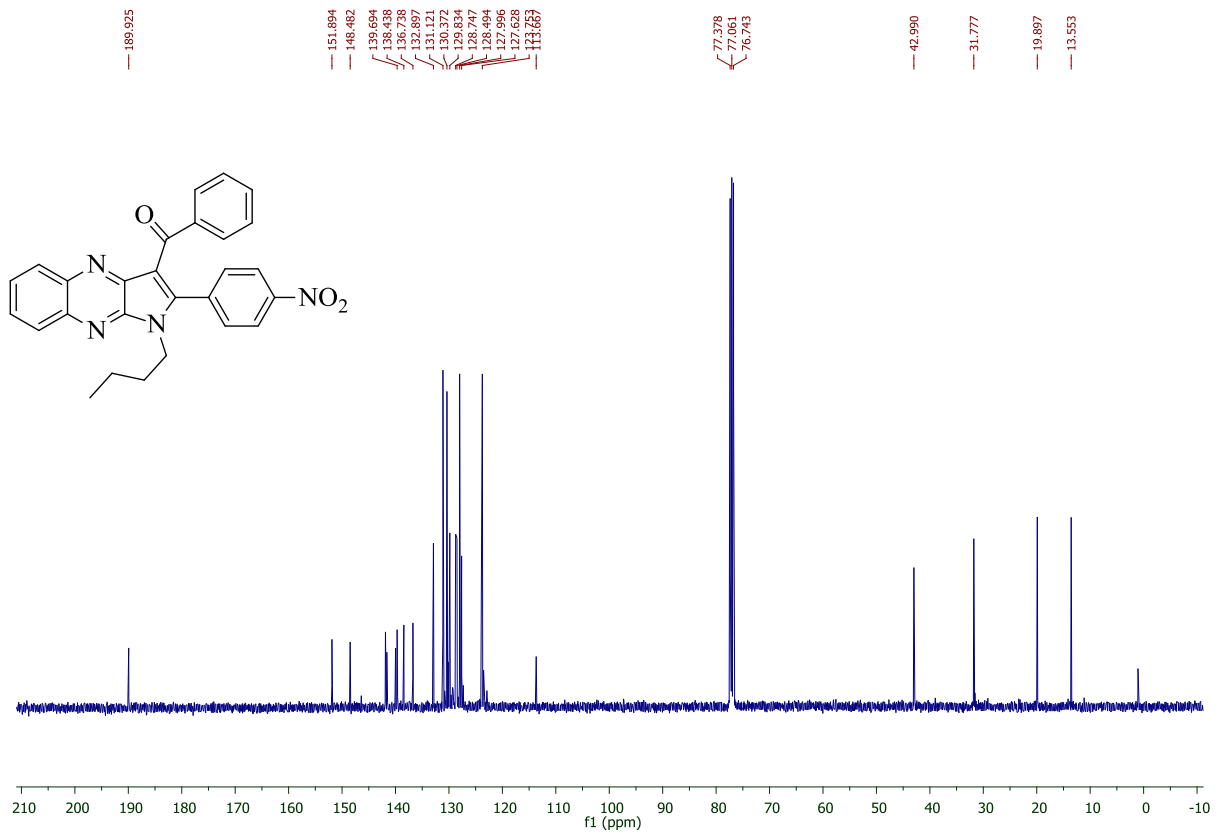


طيف ۱۲۹ طيف IR (KBr) تركيب ۱۰۴d

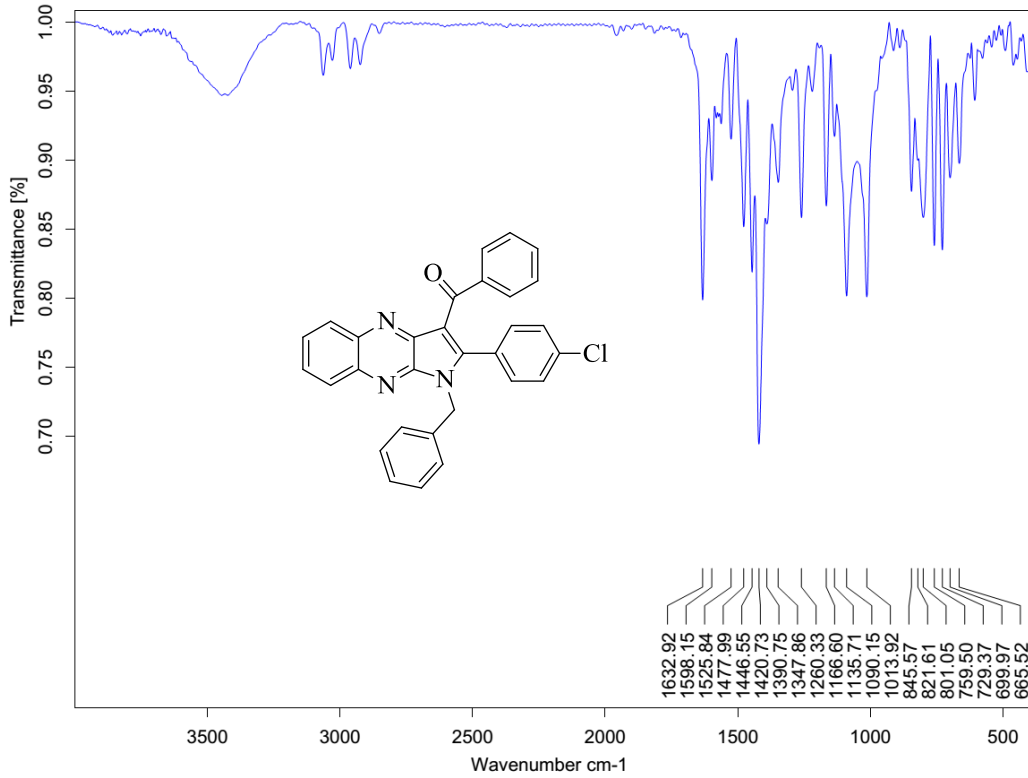




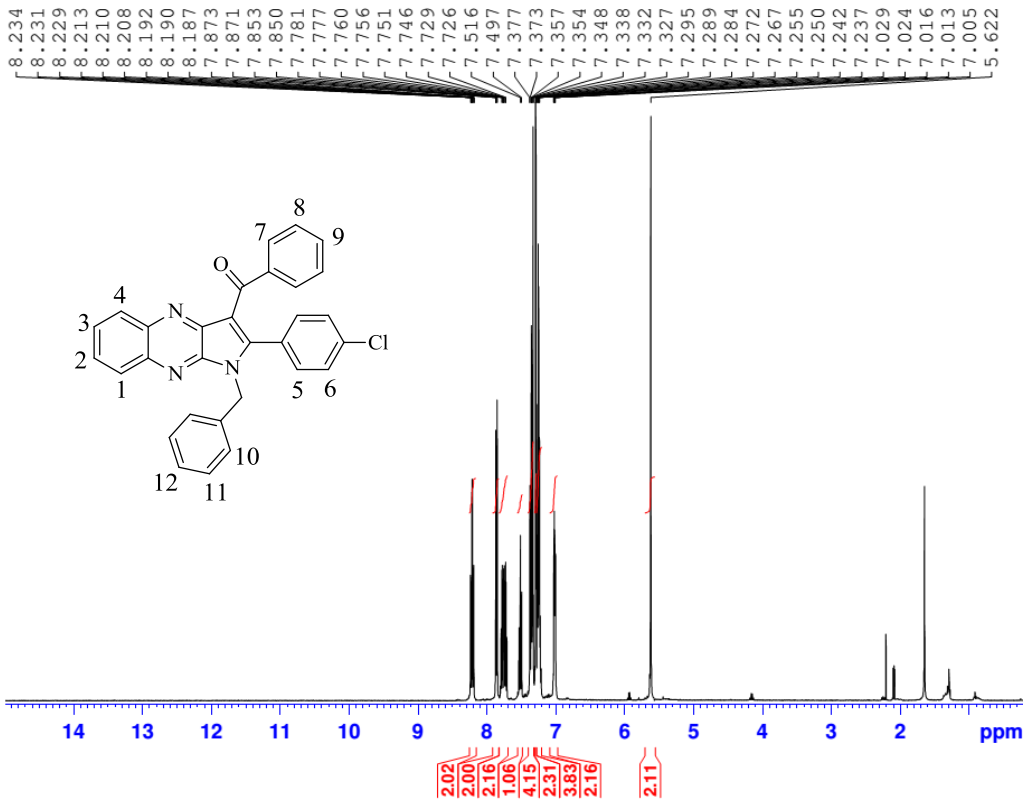
طيف  $^{13}\text{C}$  طيف  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب 104d



طيف <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) طيف تركيب 104d



طیف ۱۳۲ طیف IR (KBr) ترکیب ۱۰۴e

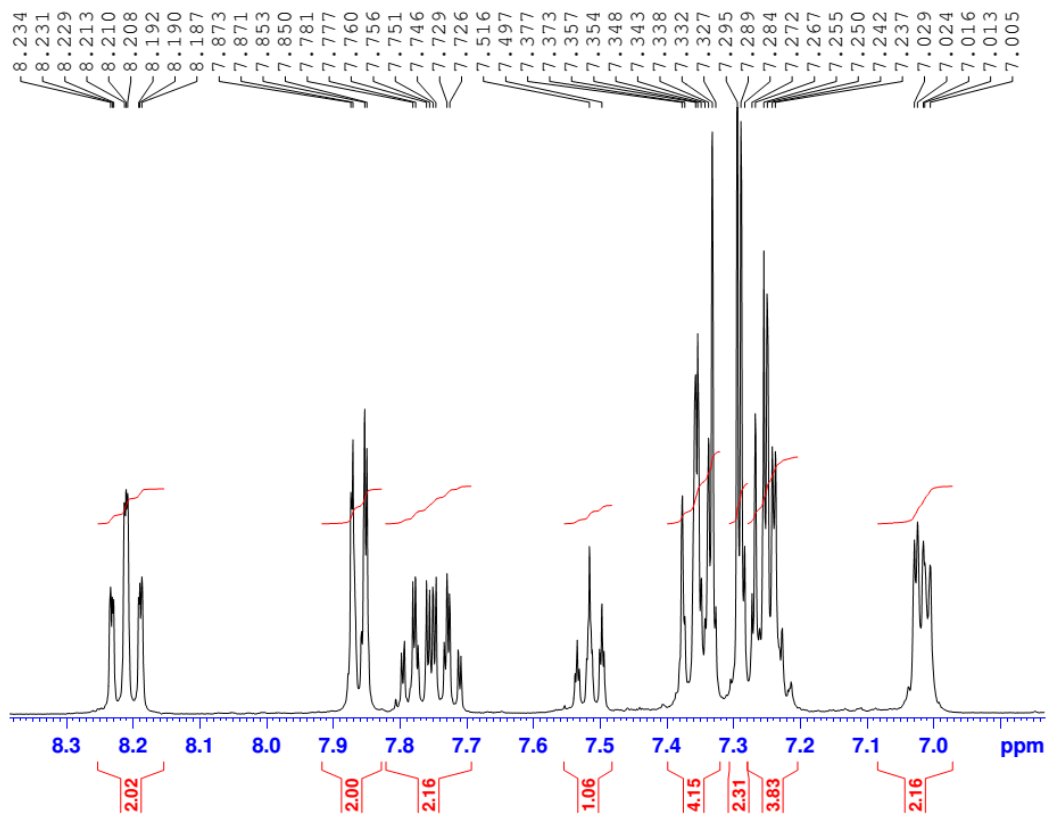


Shahrood technical

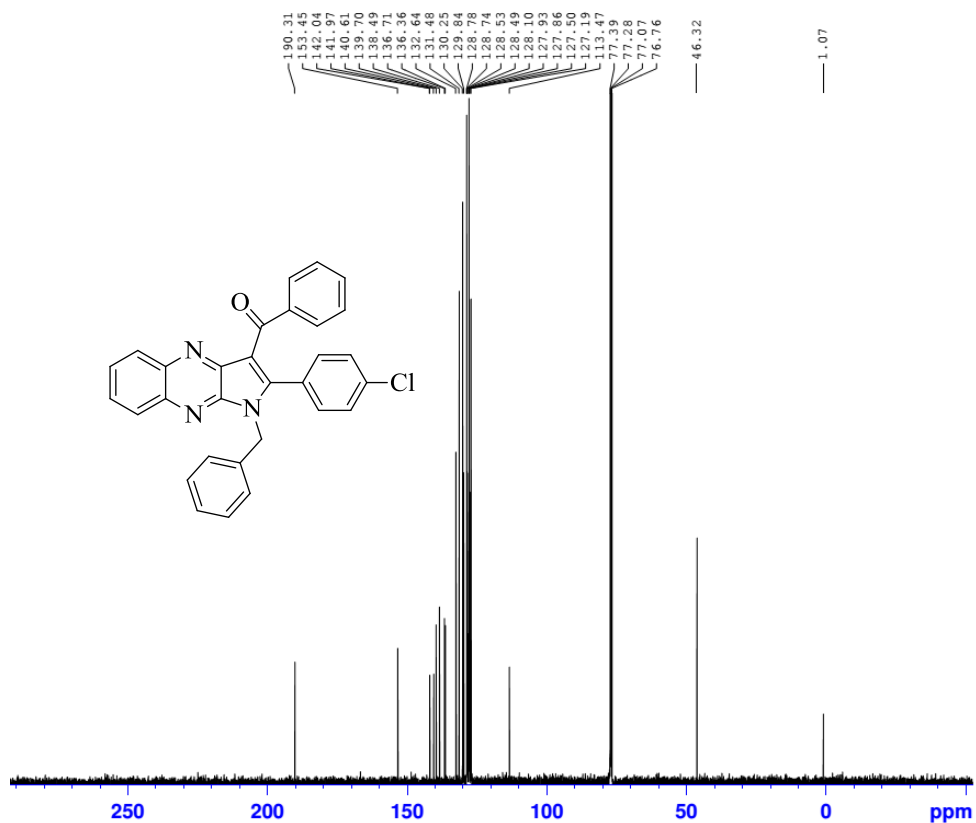
NAME  
EXPNO 134  
PROCNO 1  
Date\_ 20161121  
Time 13.04  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm F4BBO BB-  
FULPROG zg30  
TD 65536  
SOLVENT CDCl3  
NS 20  
DS 0  
SWH 8012.820 Hz  
FIDRES 0.122266 Hz  
AQ 4.0894966 sec  
RG 181  
DW 62.400 usec  
DE 6.50 usec  
TE 293.9 K  
D1 4.0000000 sec  
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====

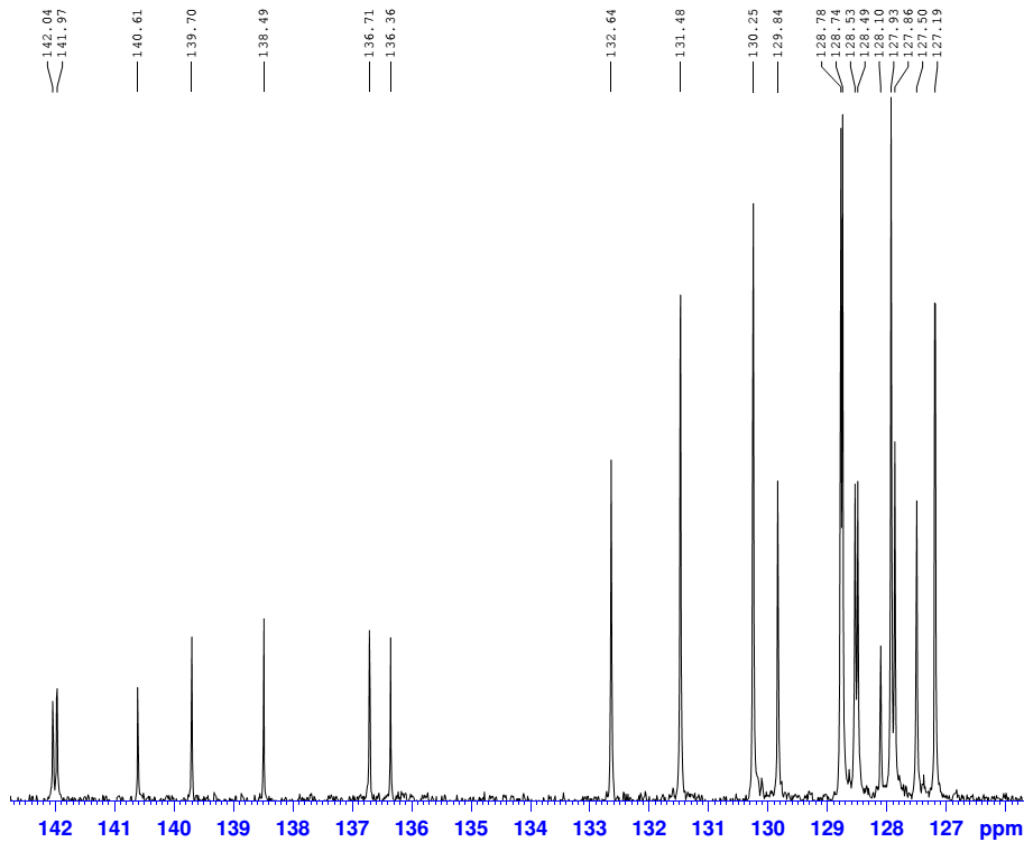
NUC1 1H  
P1 14.00 usec  
PL1 -2.00 dB  
PL1W 11.86359406 W  
SFO1 400.2236020 MHz  
SI 32768  
SF 400.2200000 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00



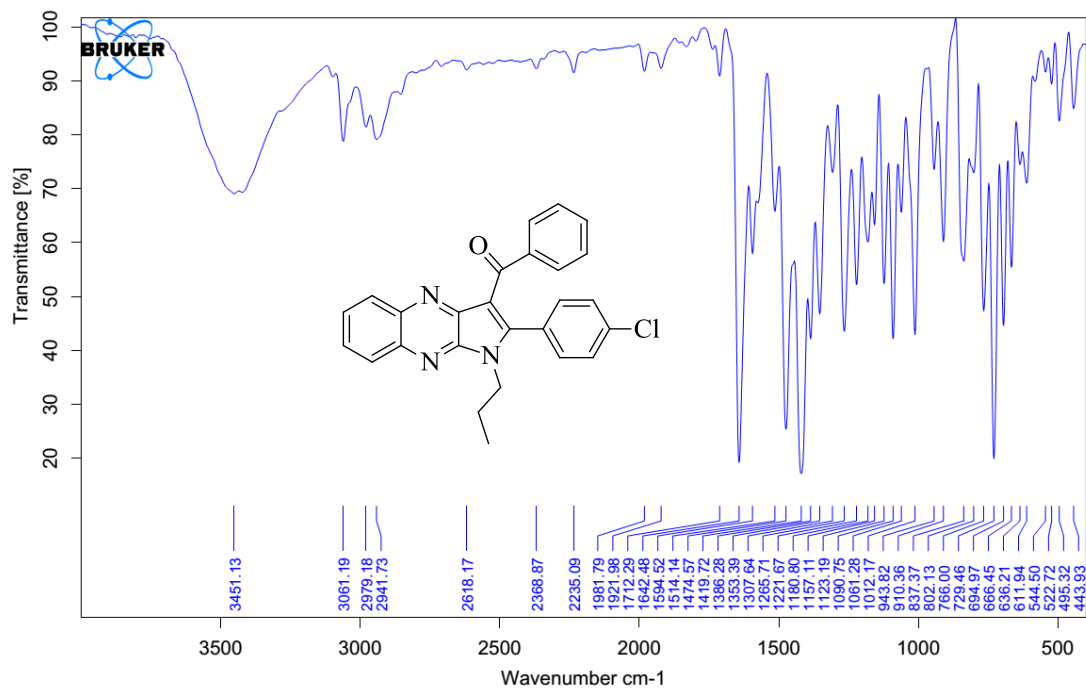
طيف 133 طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب 104e



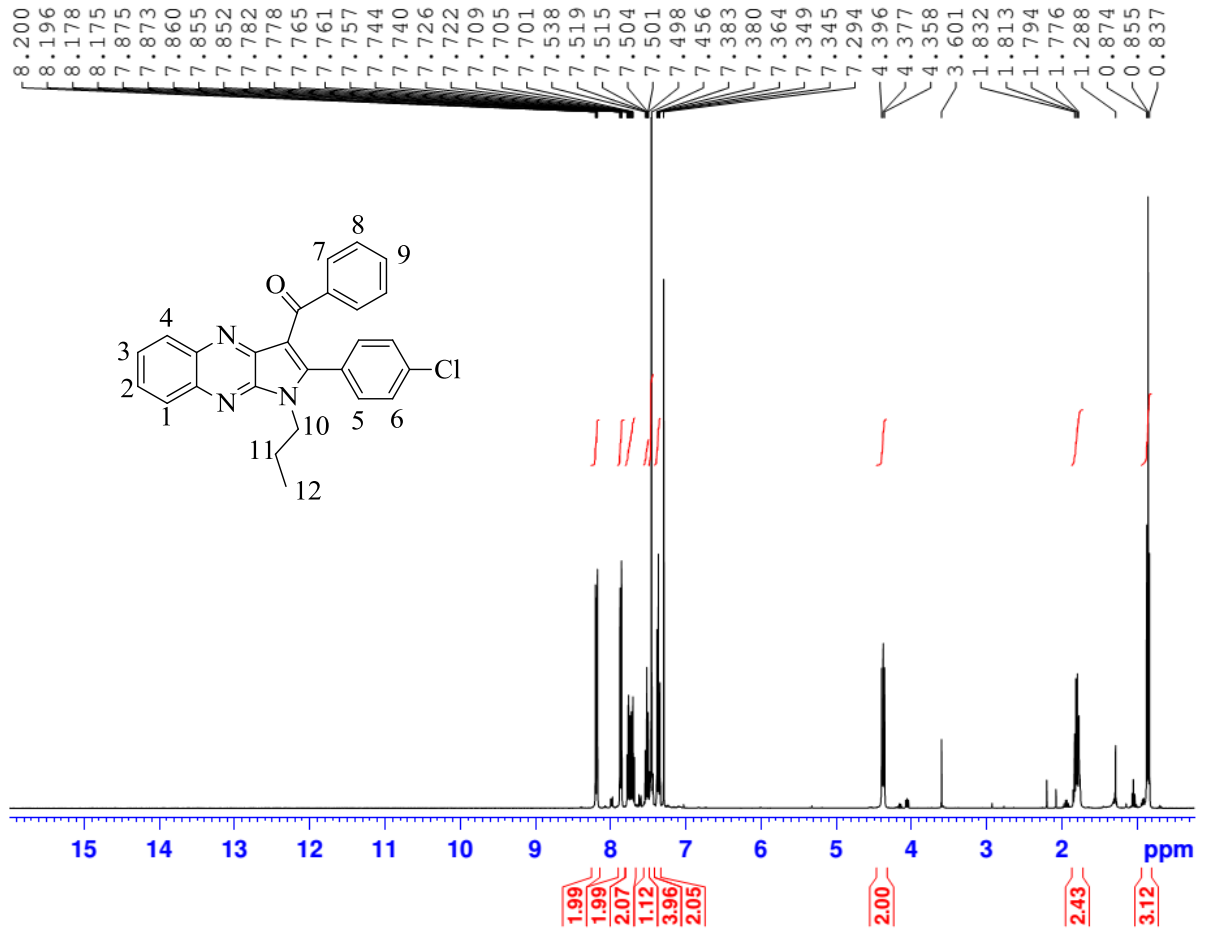




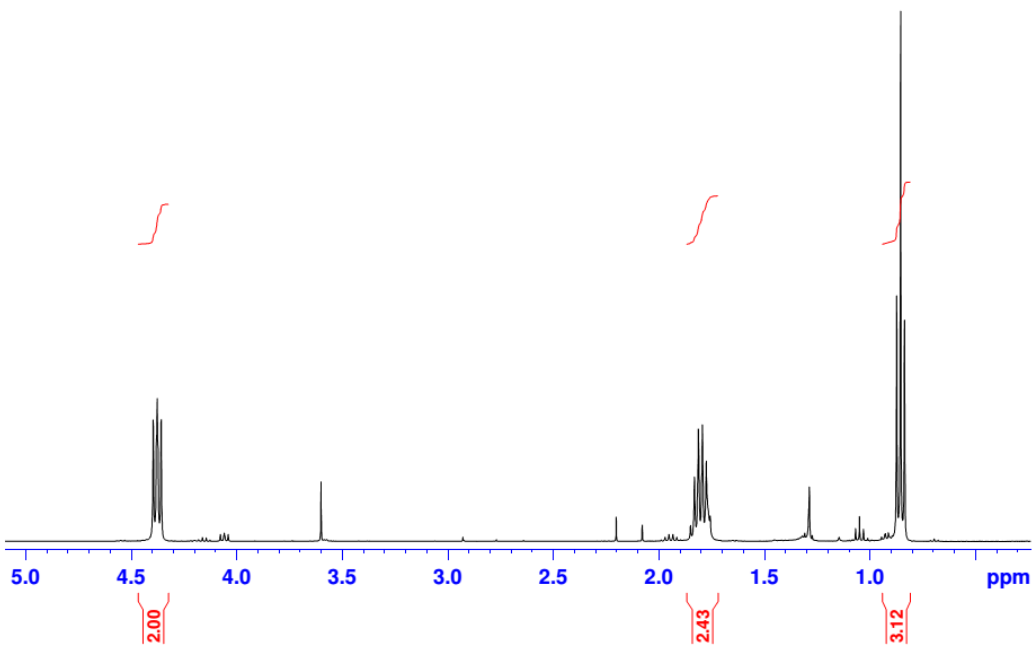
طيف  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ١٠٤e

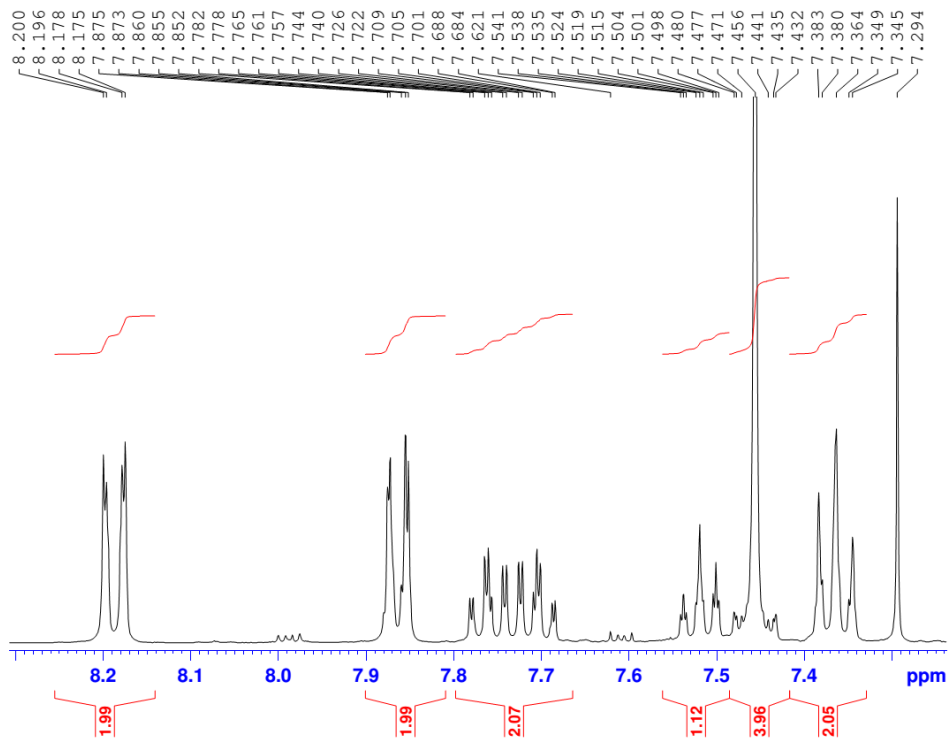


طيف IR (KBr) تركيب ١٠٤f

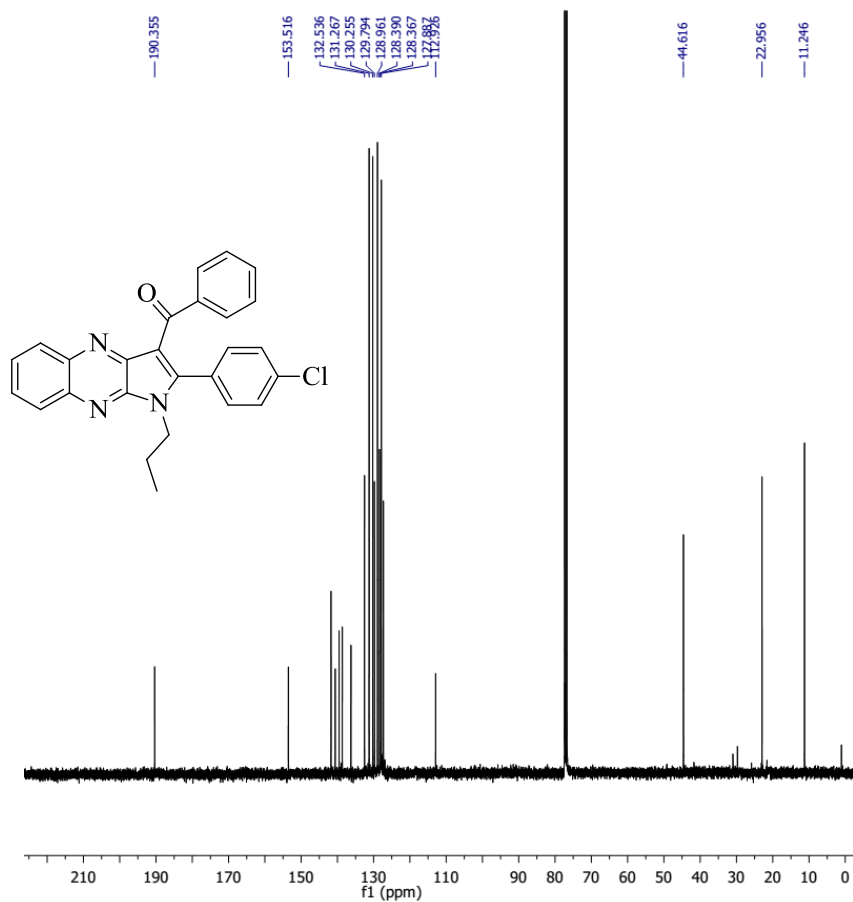


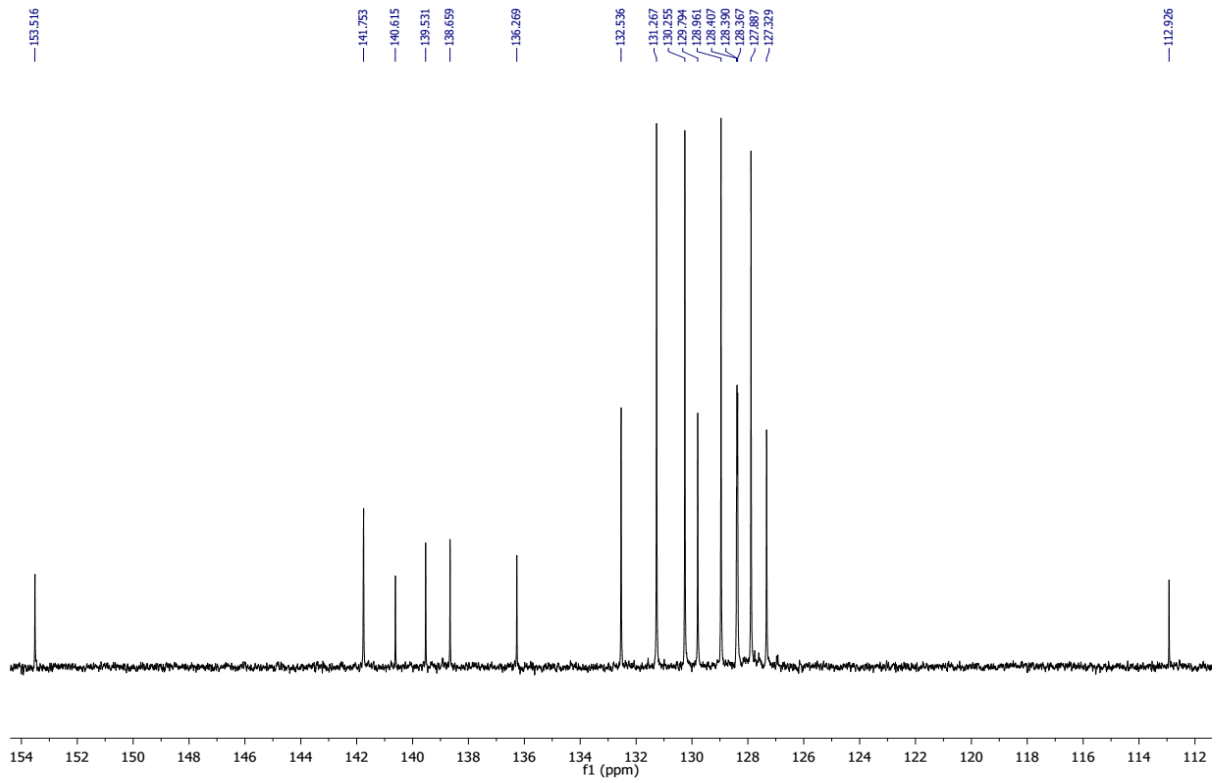
4.396  
4.377  
4.358  
— 4.059  
— 3.601  
2.202  
2.079  
1.850  
1.832  
1.813  
1.794  
1.776  
1.757  
1.309  
1.288  
1.068  
1.050  
1.031  
0.912  
0.874  
0.855  
0.837



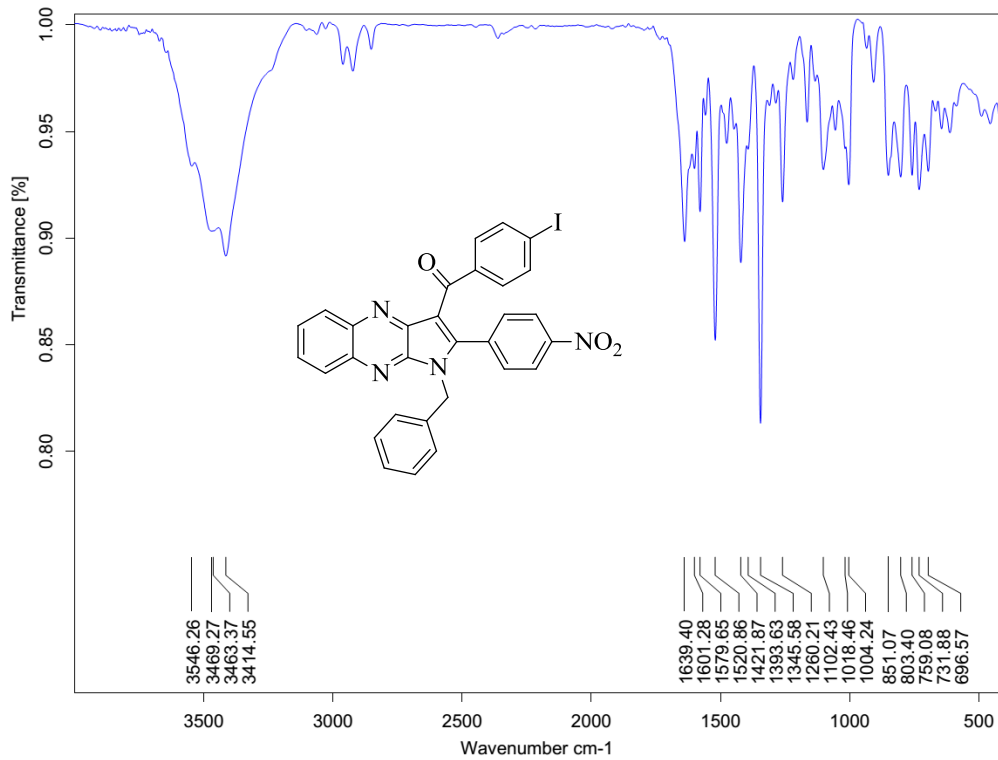


طيف ۱۳۶ طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ۱۰۴f

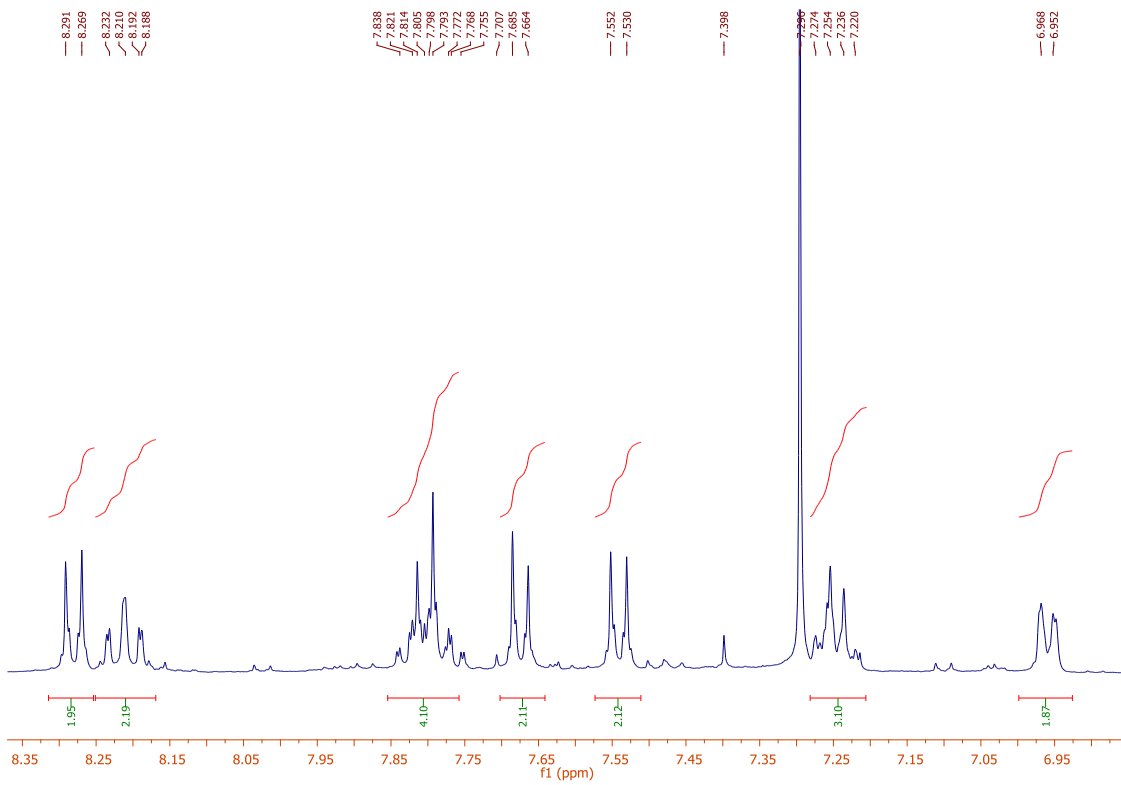
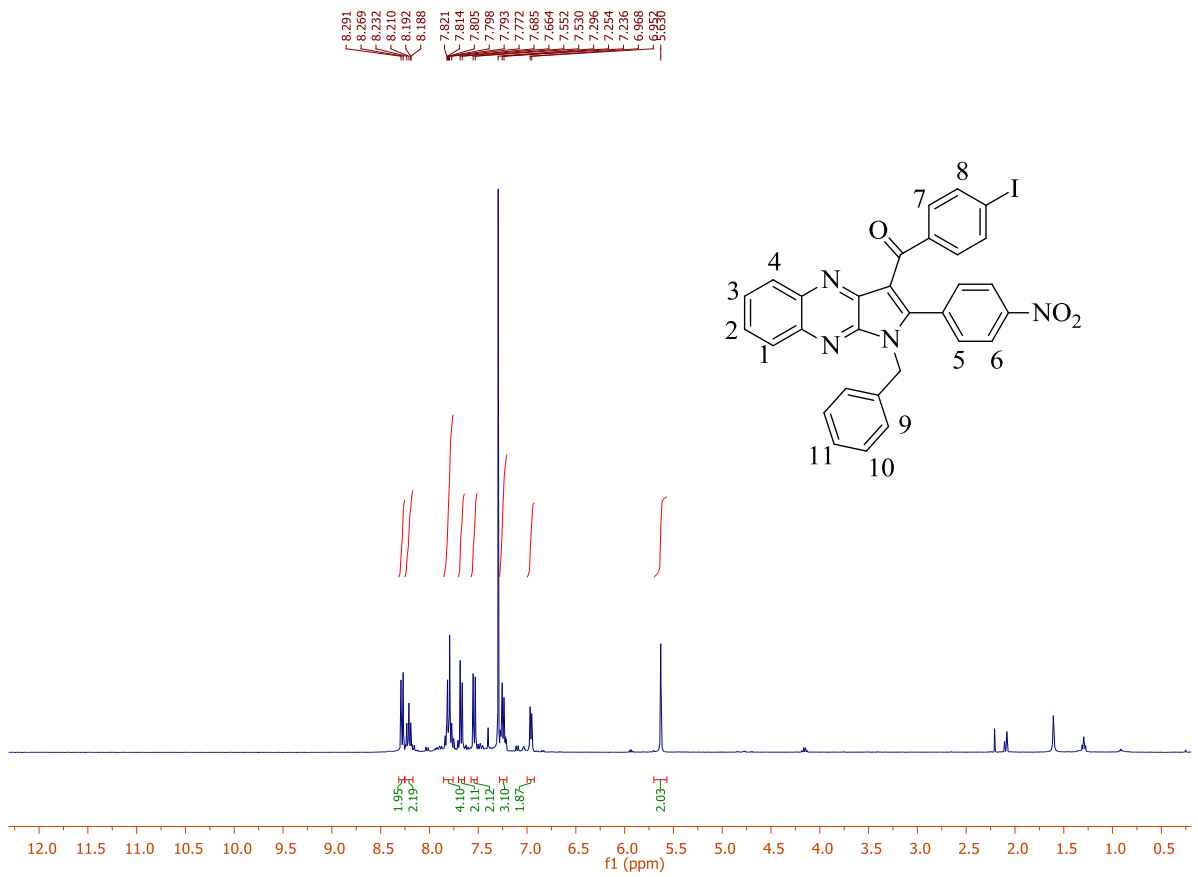




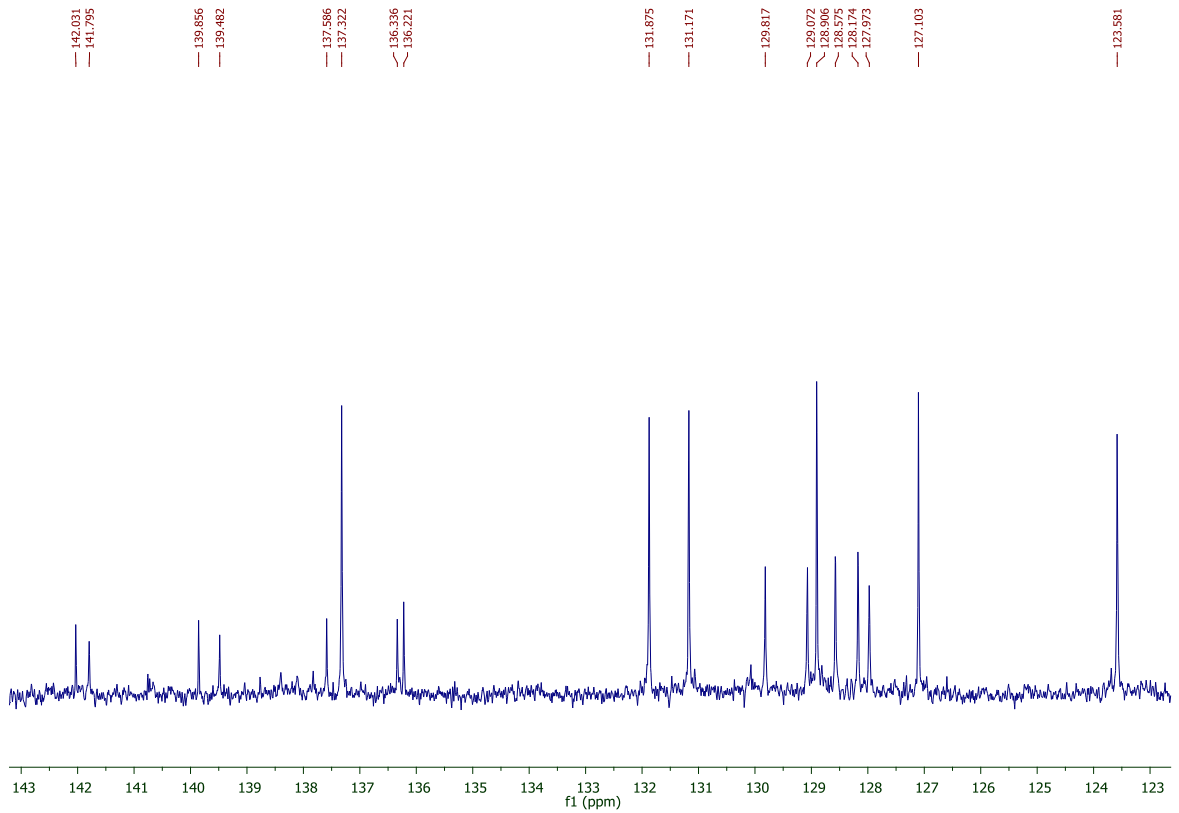
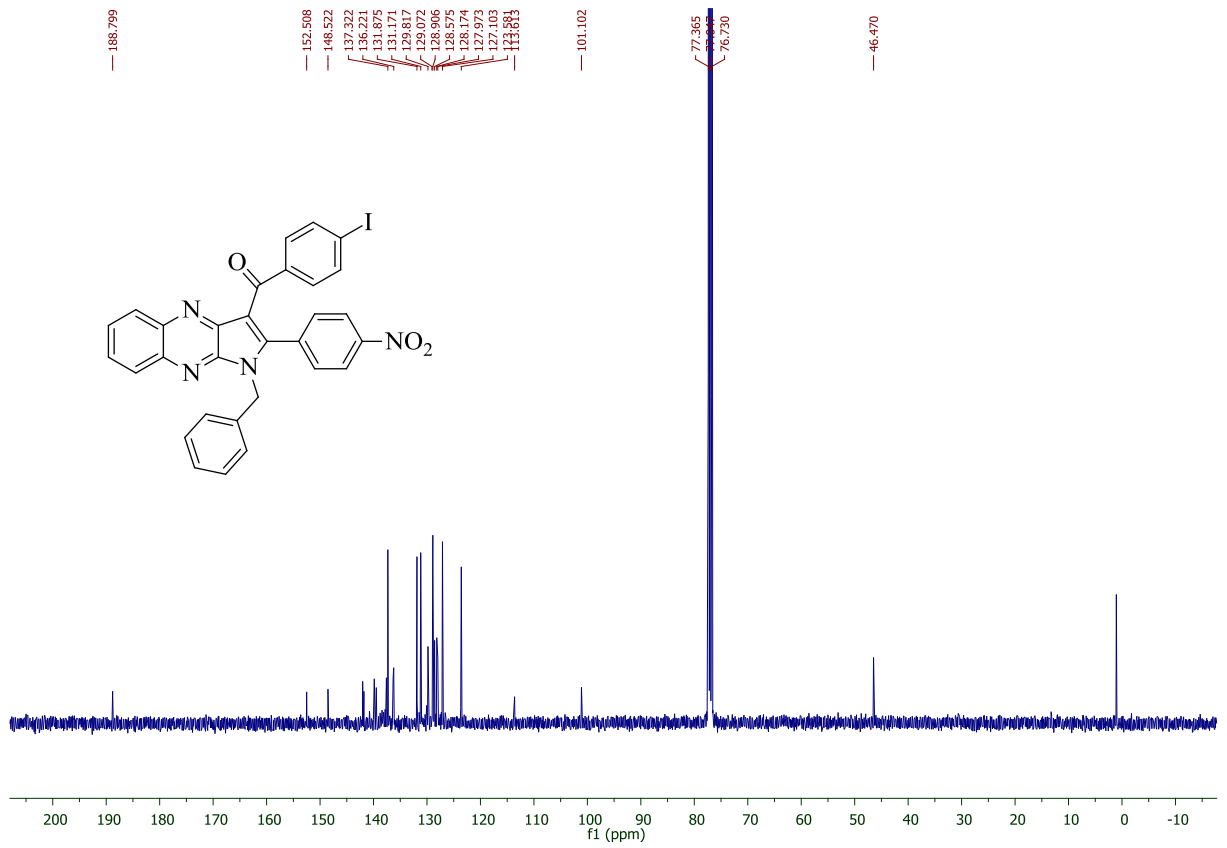
طيف 137 طيف  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب 104f



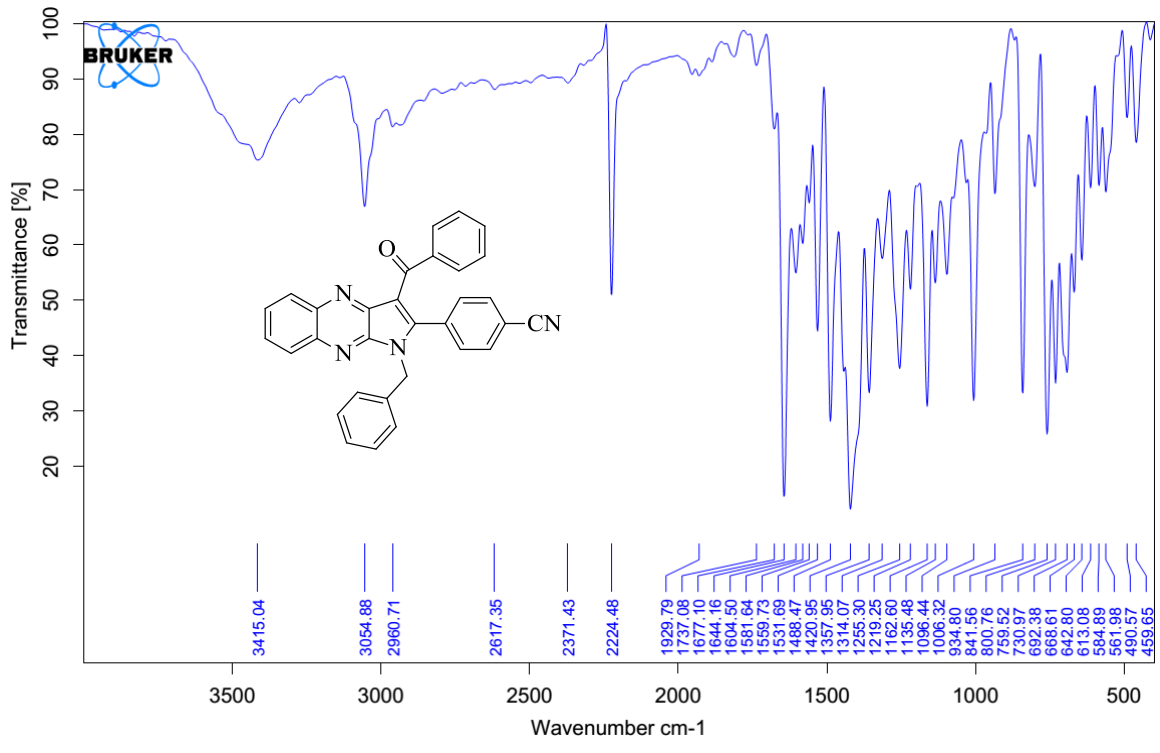
طيف 138 طيف IR (KBr) تركيب 104g



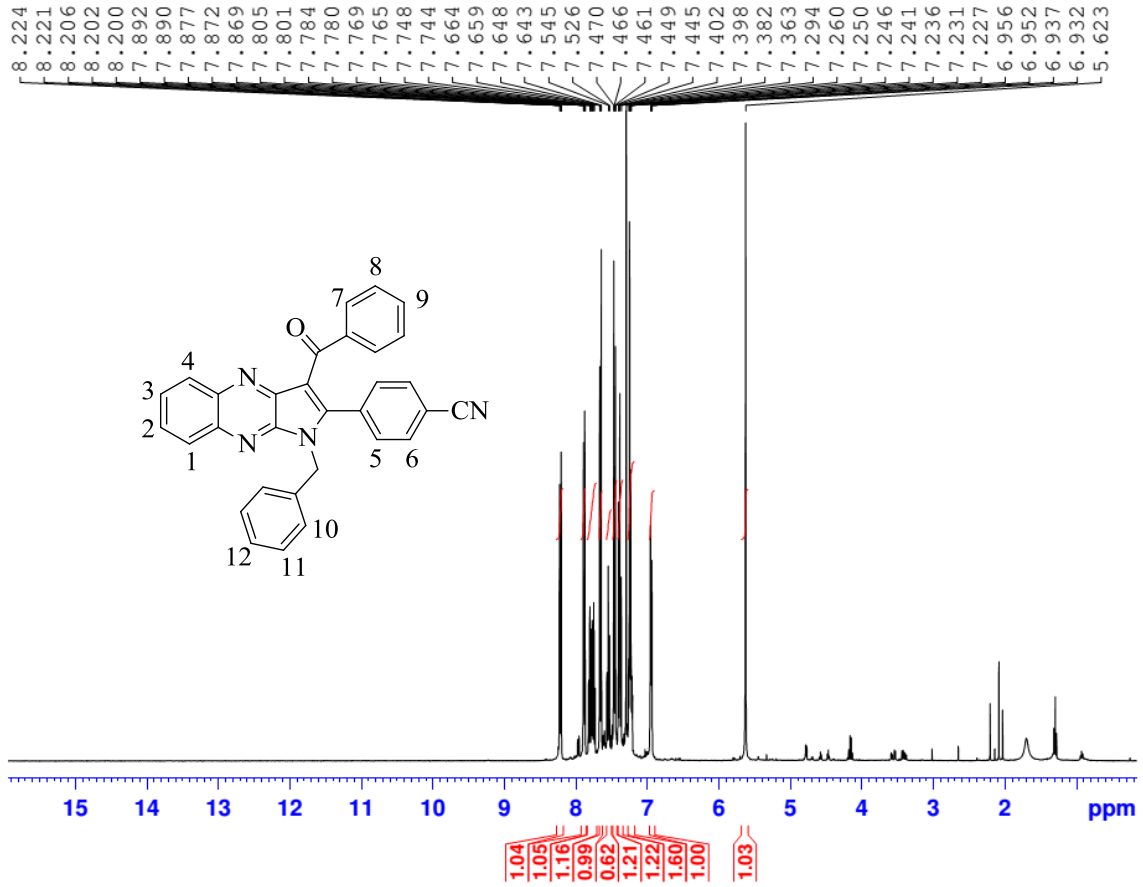
طيف ۱۳۹ طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ۱۰۴g

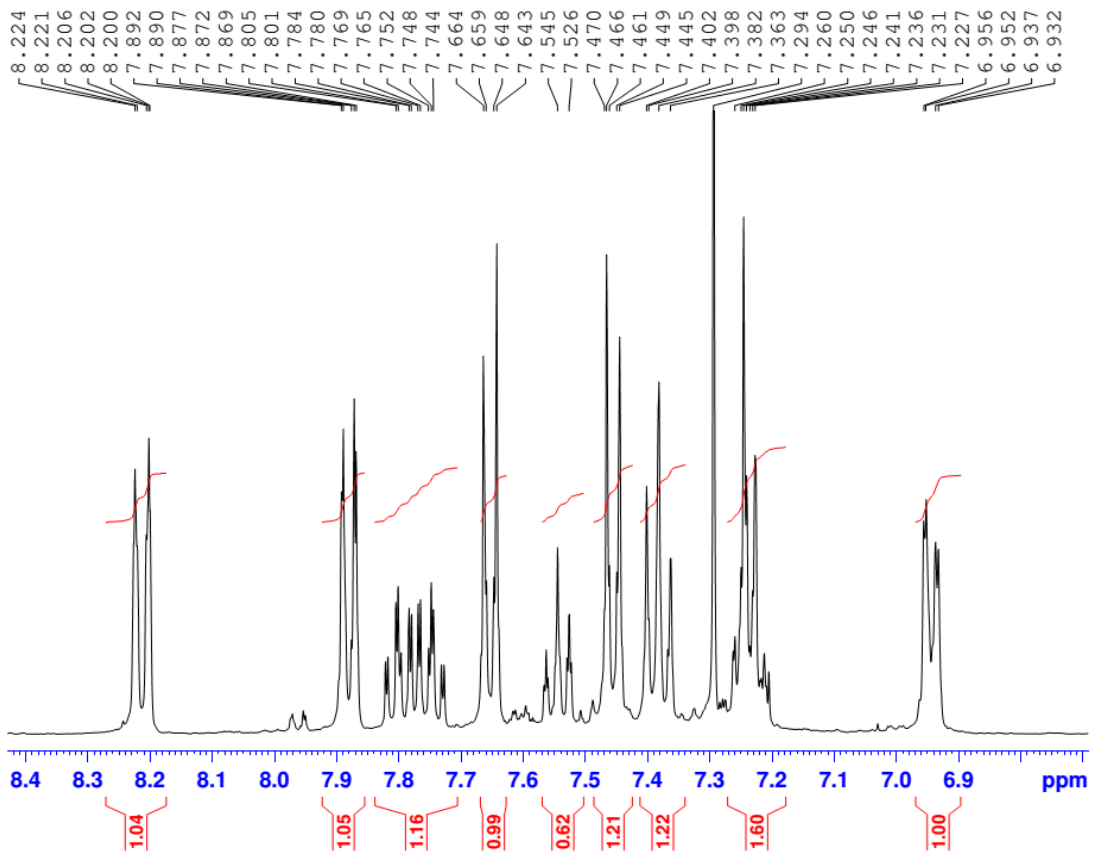


طيف 140  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب 104g

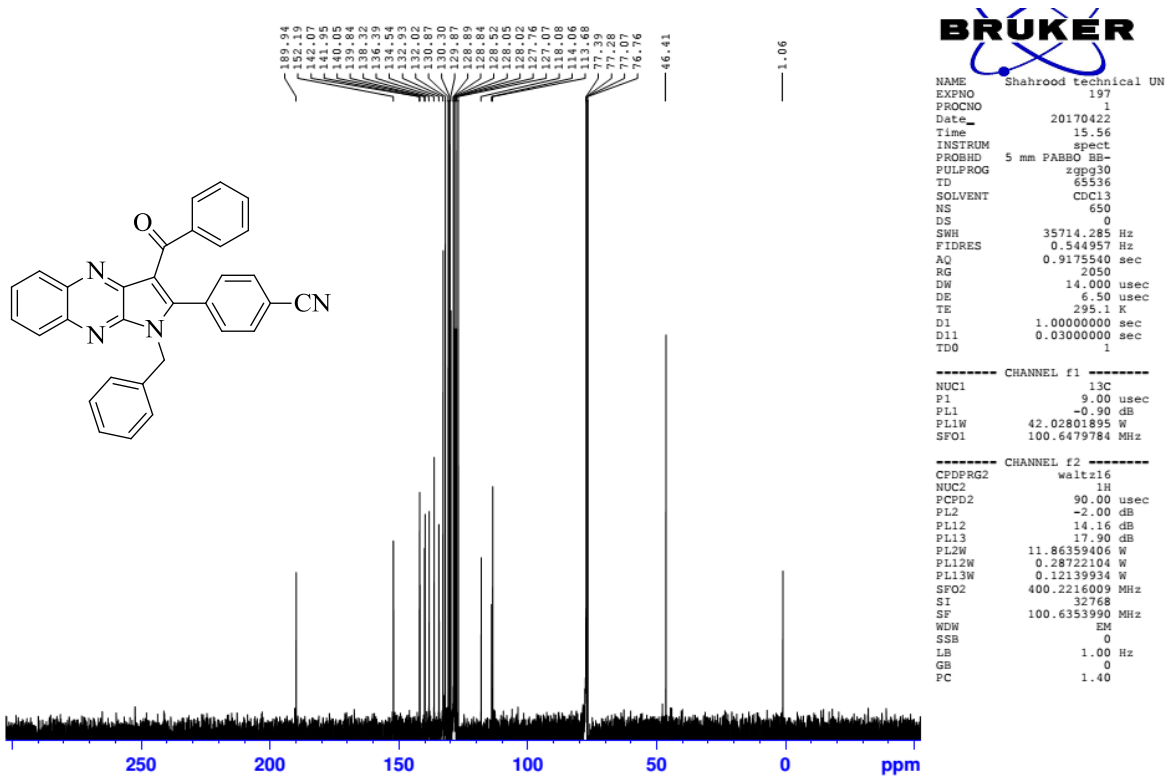


طيف ١٤١ طيف IR (KBr) تركيب ١٠٤h

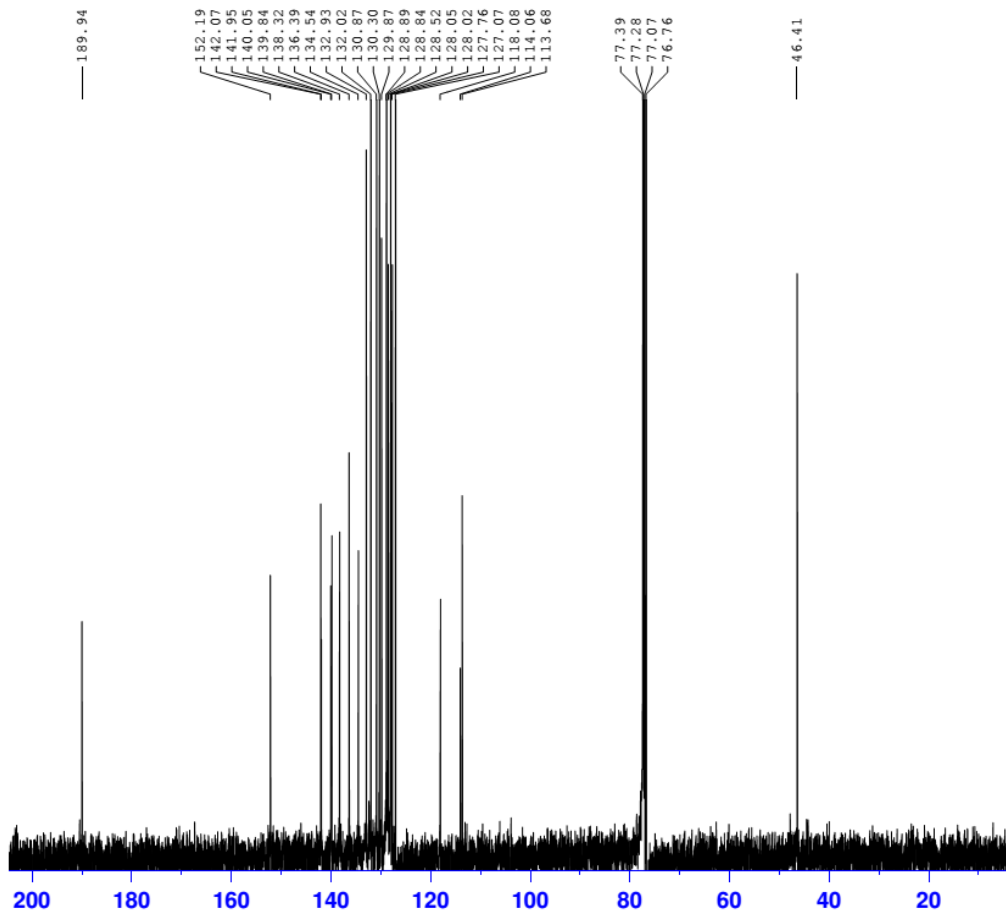




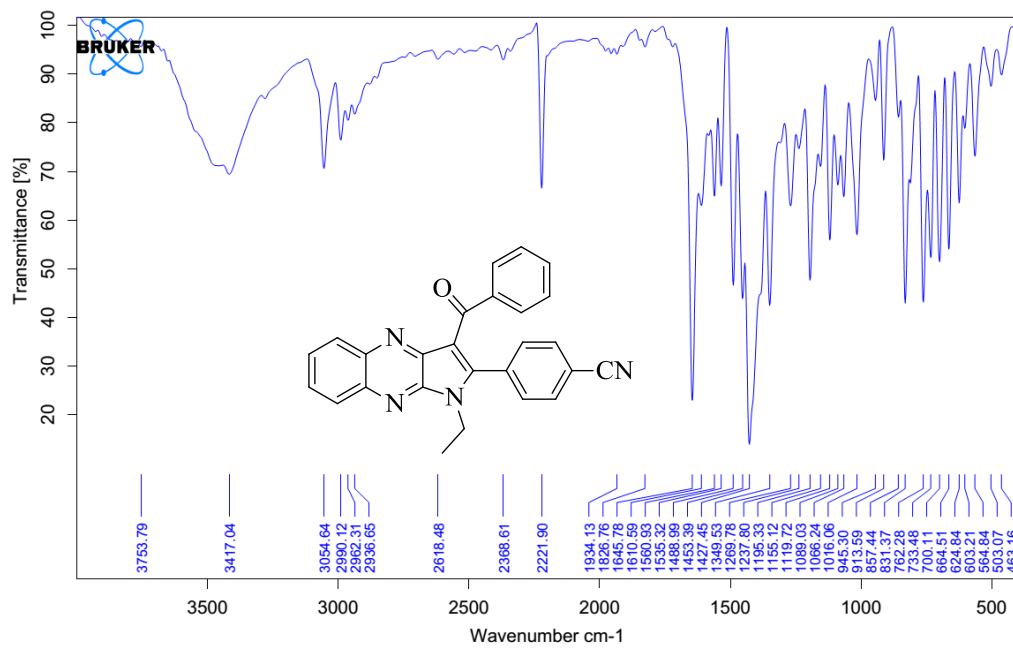
طيف ۱۴۲ طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ۱۰۴h



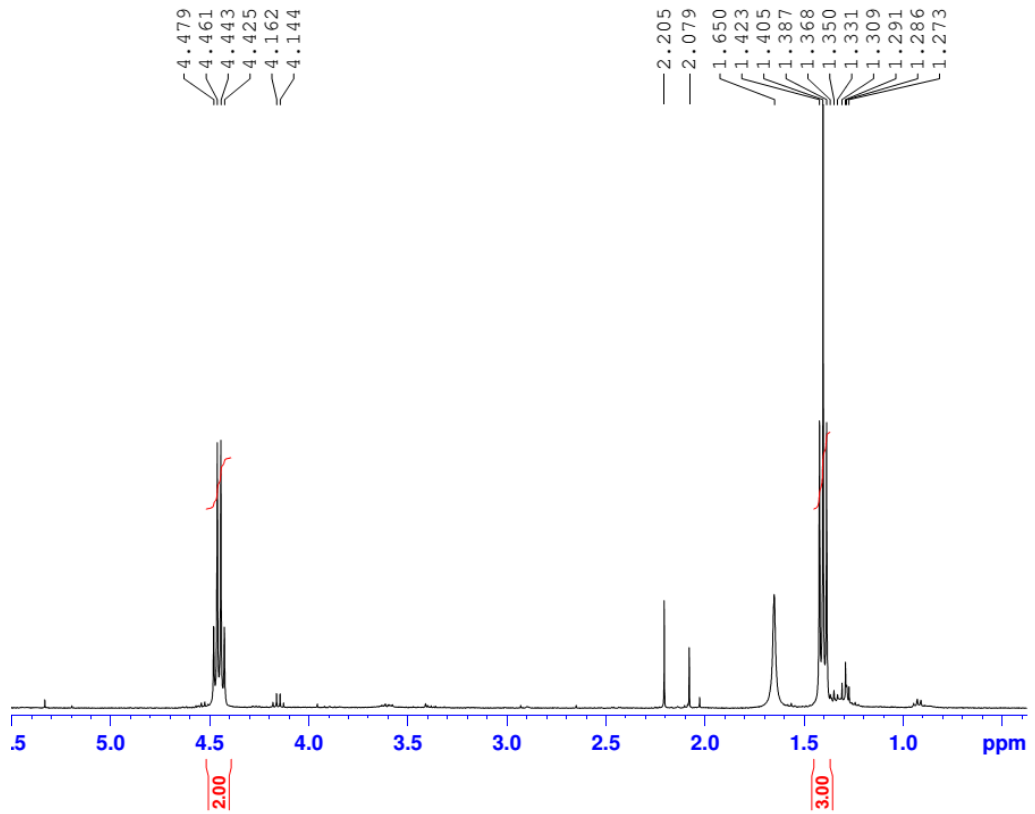
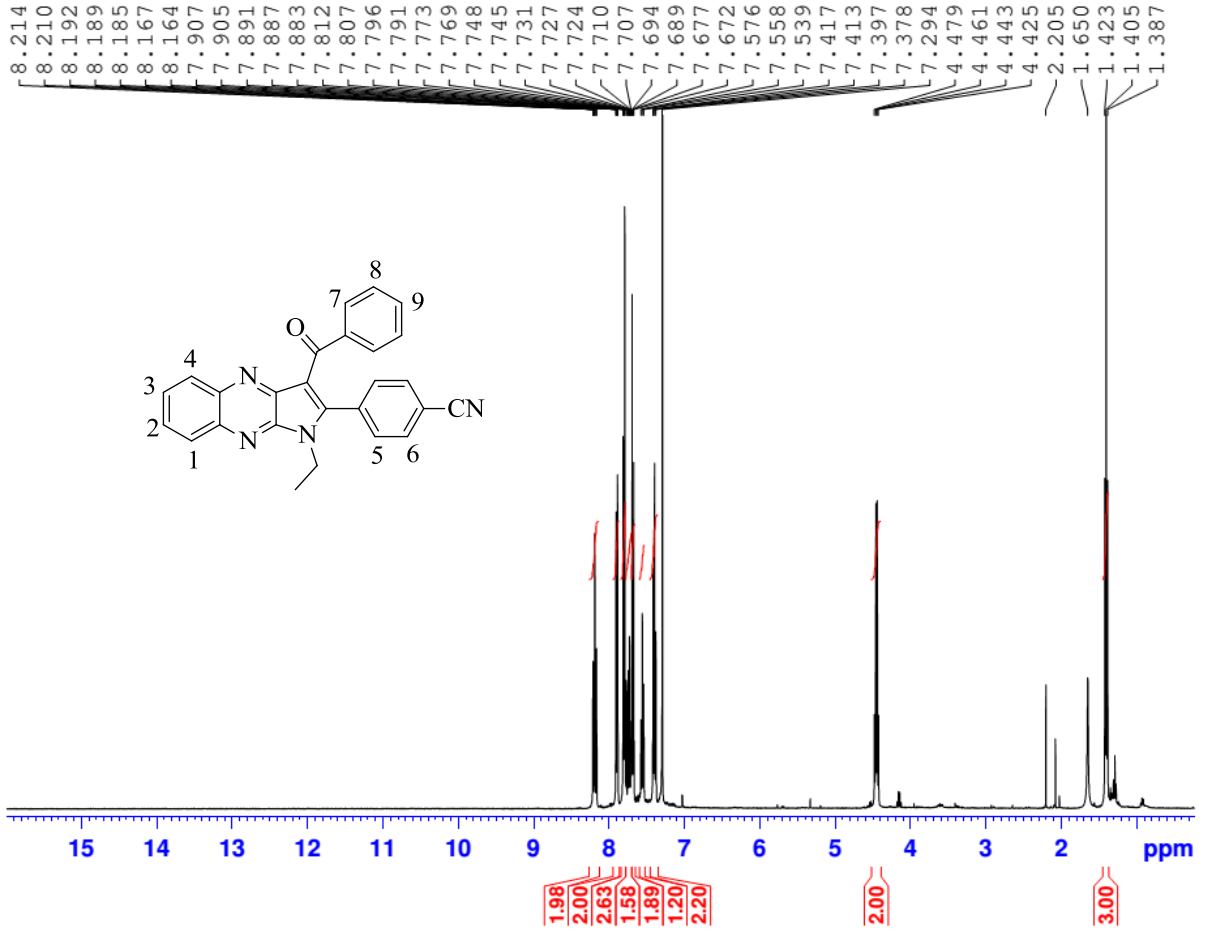


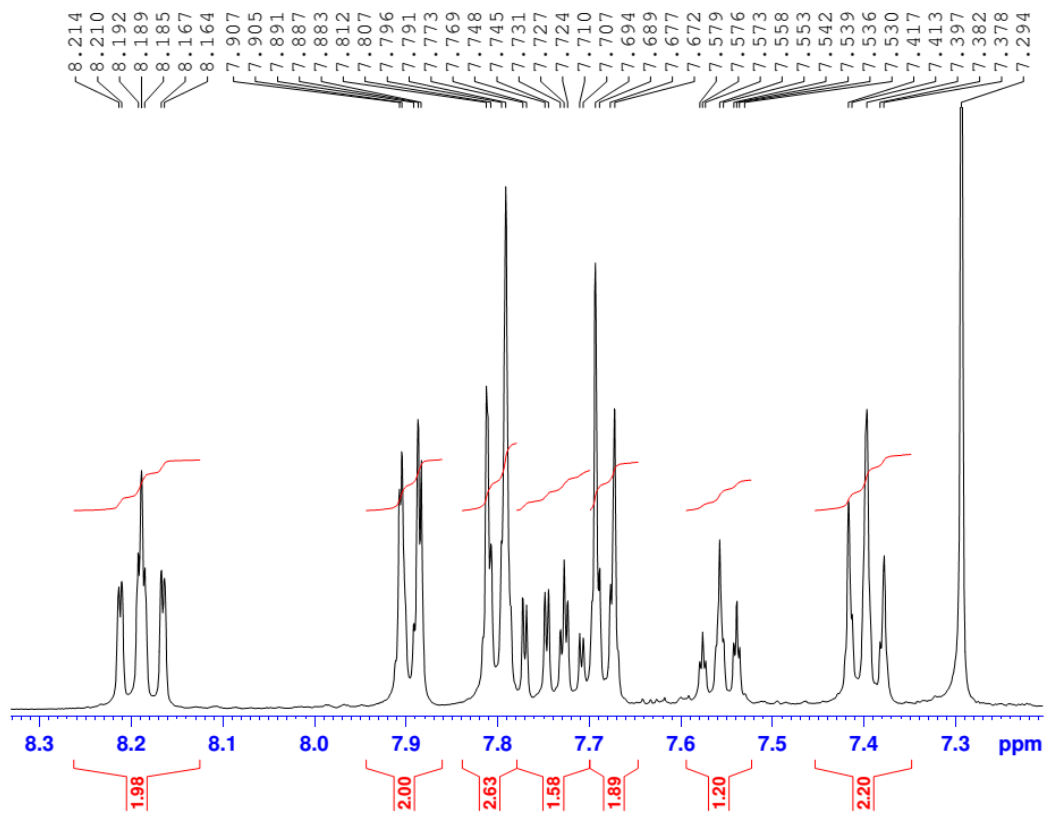


طيف  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ١٠٤h

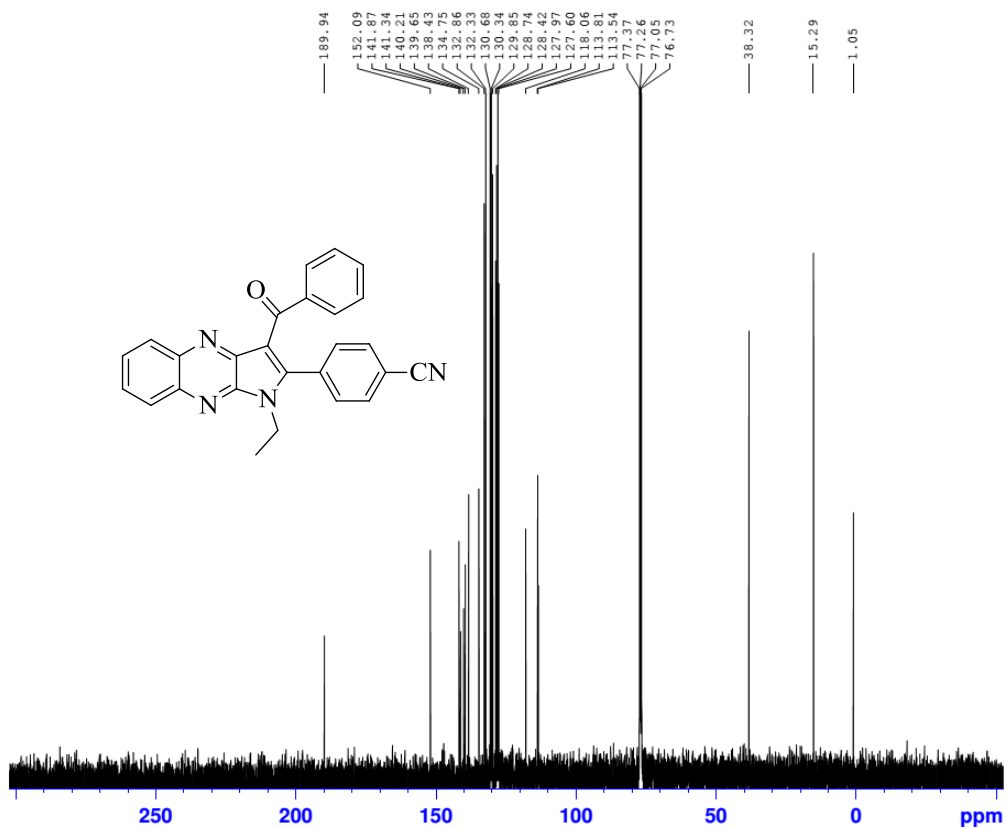


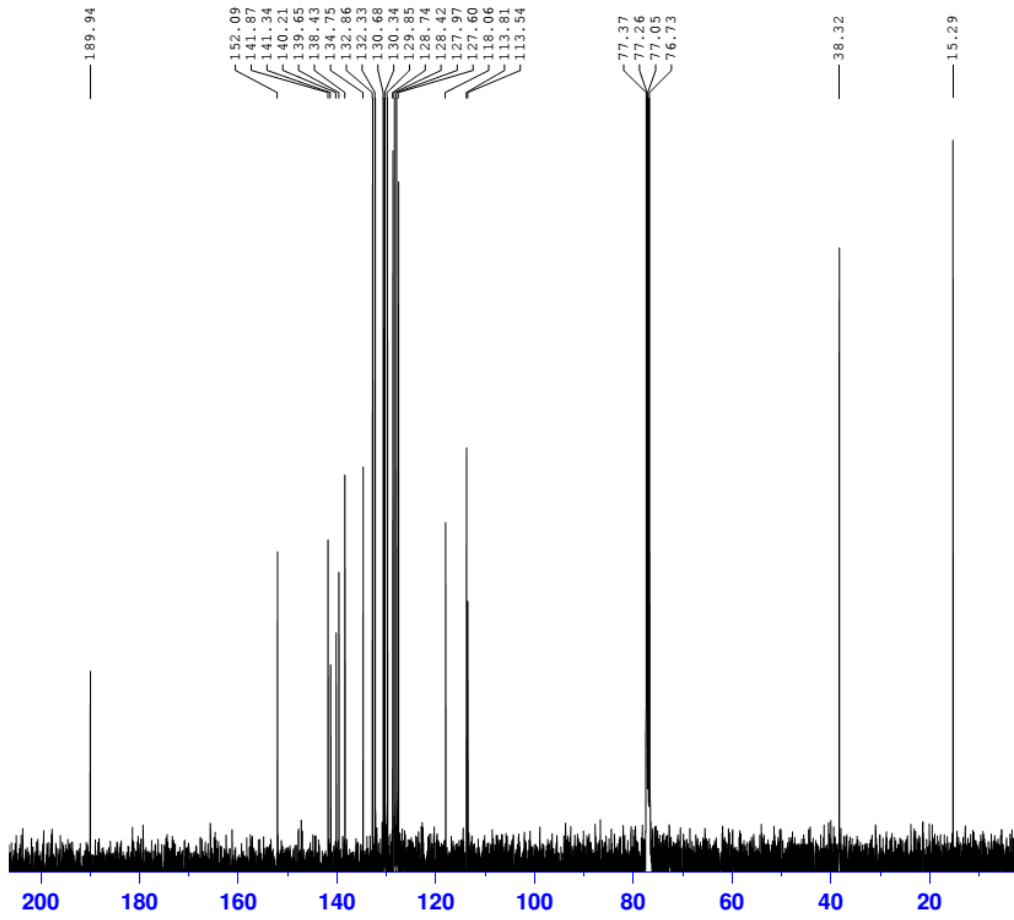
طيف IR (KBr) تركيب ١٠٤i



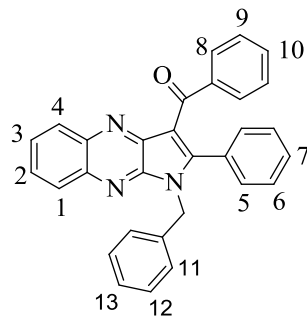
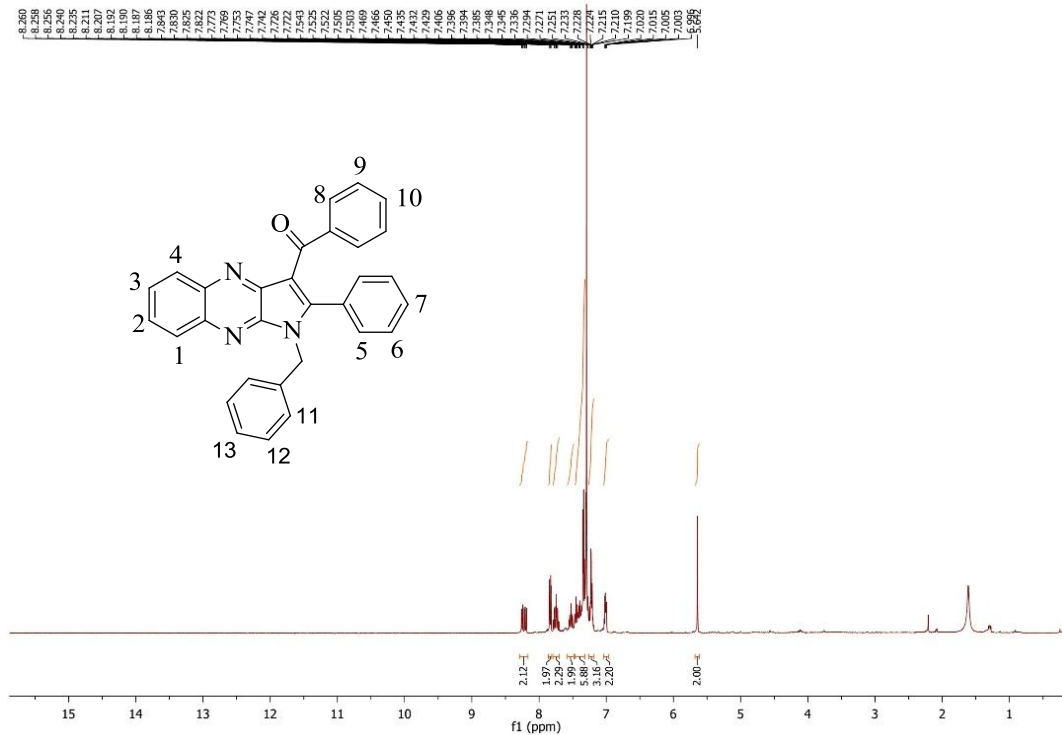


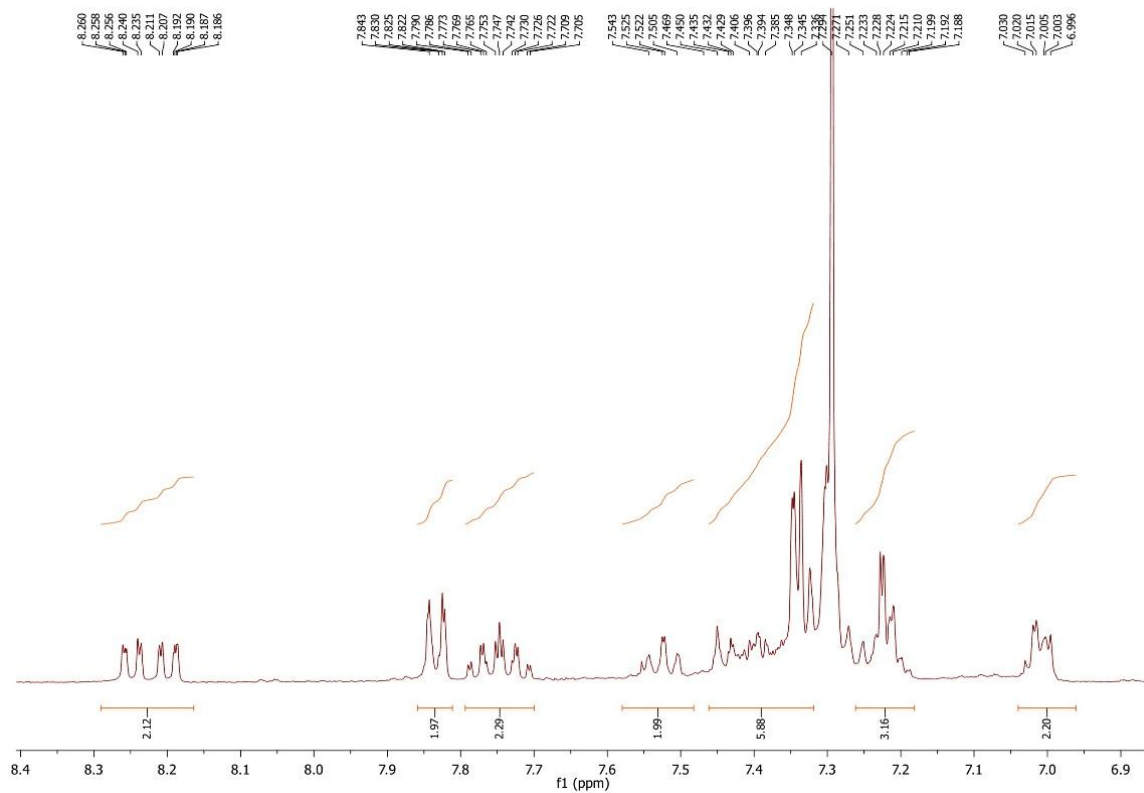
طيف 145 طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب 104i



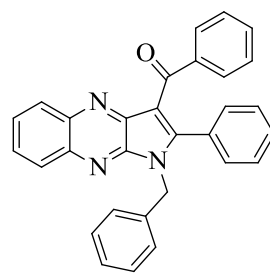
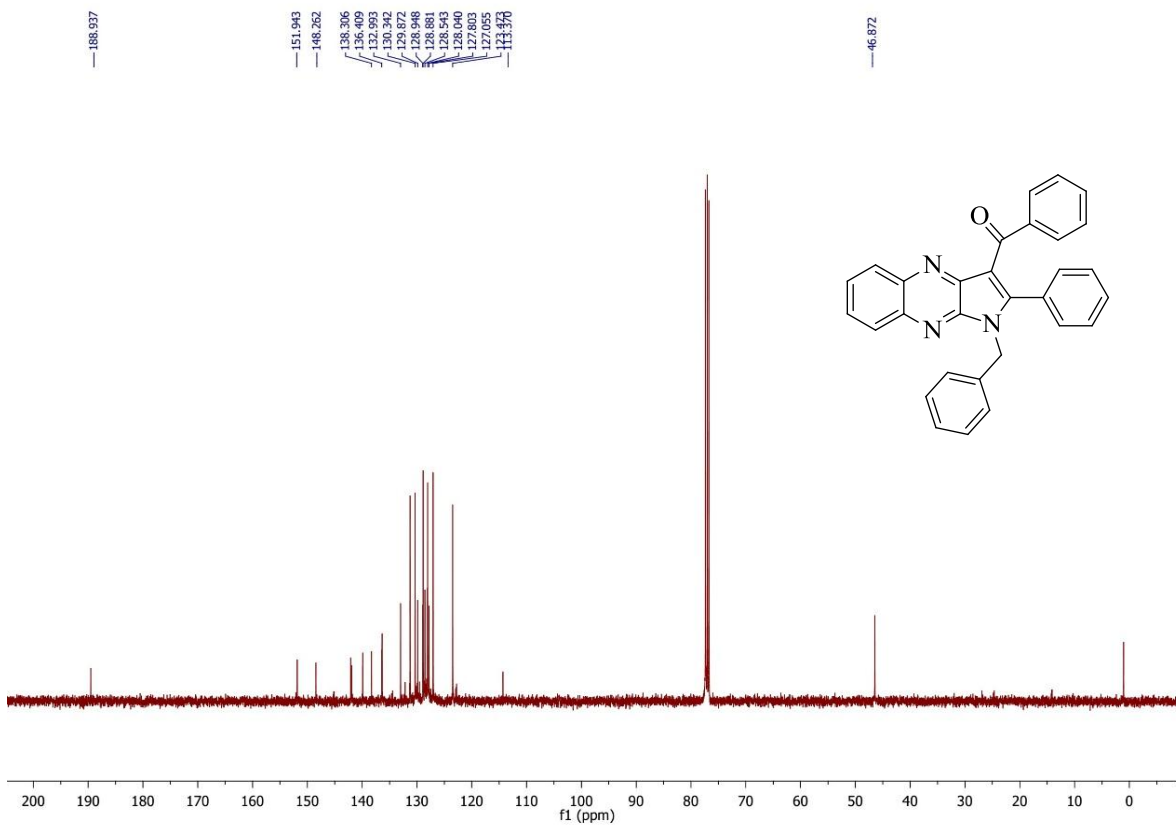


طيف ۱۴۶  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ۱۰۴i

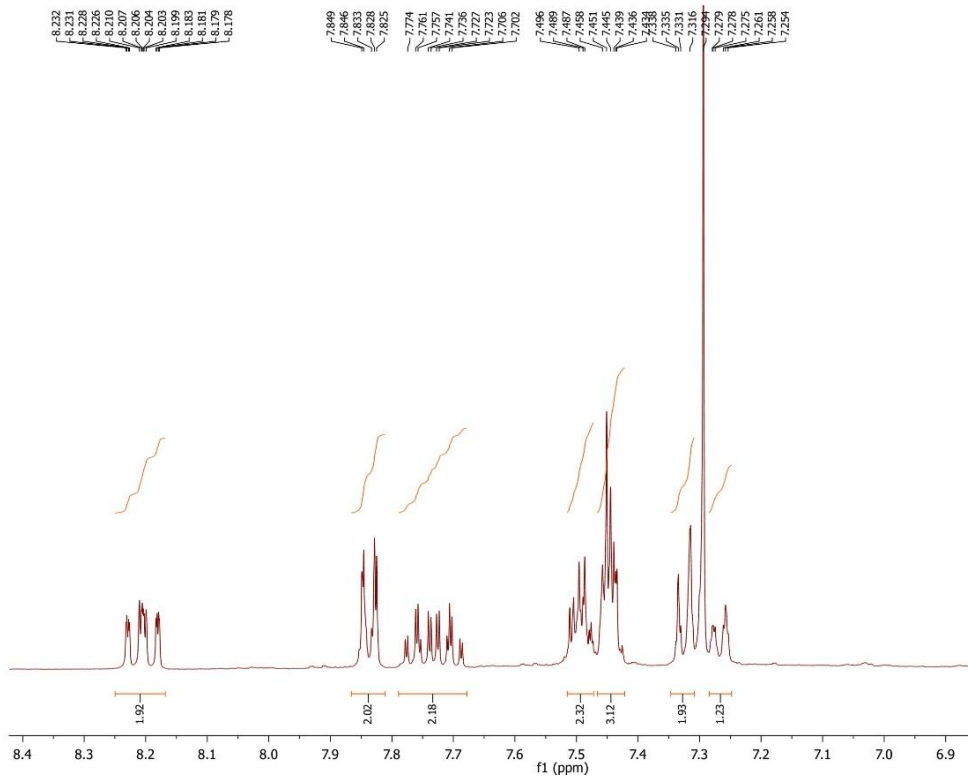




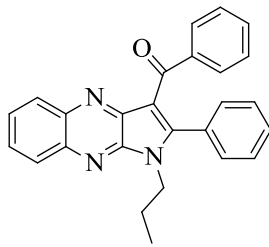
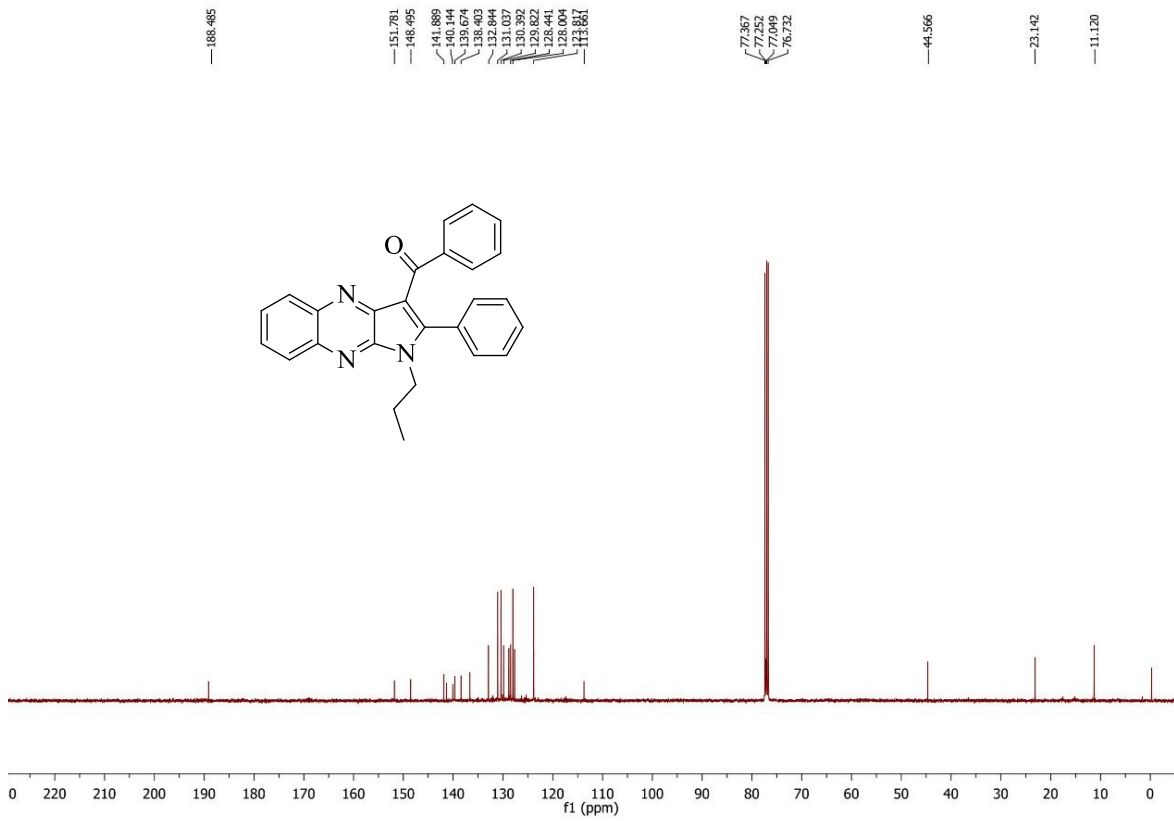
طيف 147  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب 104z

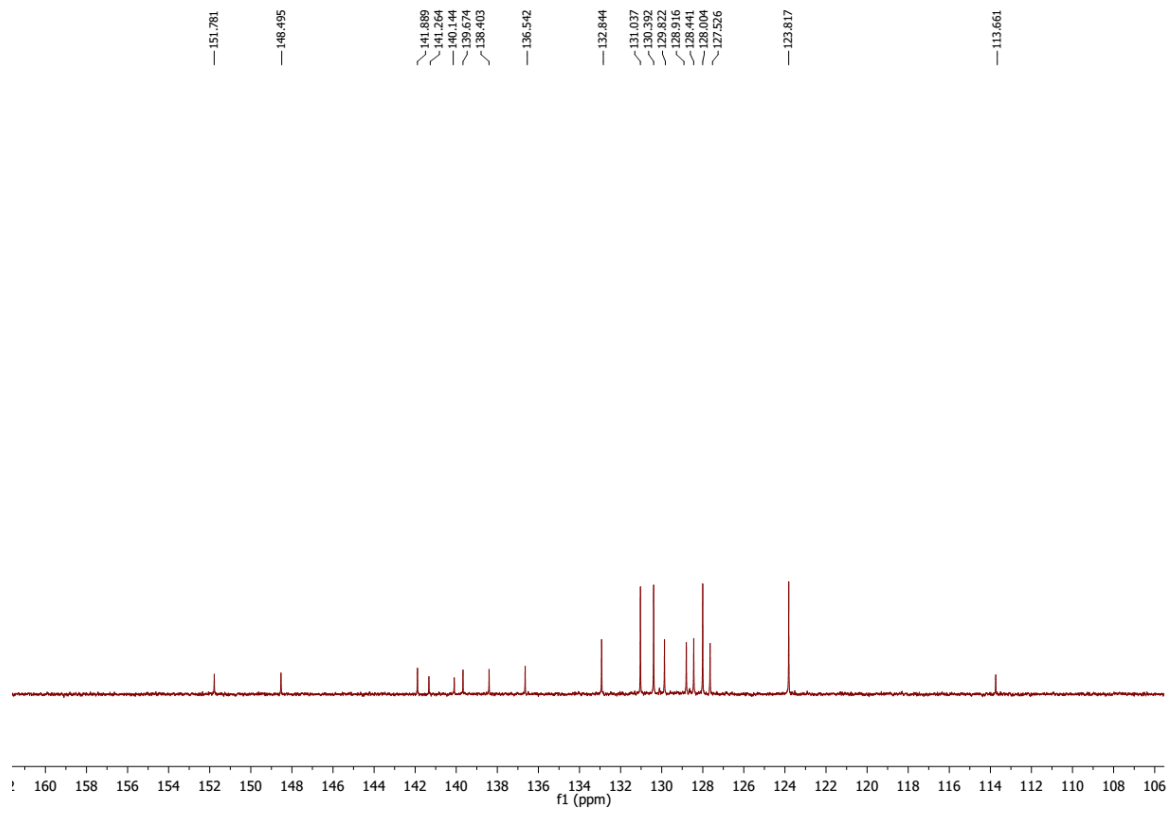






طيف 149 طيف  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب 104k





طيف ١٥٠  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) تركيب ١٠٤k



**Abstract:**

Heterocyclic compounds containing quinoxaline unit have a wide variety of biological activities. In this work, new derivatives of furo/thieno[2,3-*b*]quinoxaline were prepared by the Pd-catalyzed coupling reactions (Heck reaction and Sonogashira coupling). For the synthesis of furo/thieno[2,3-*b*]quinoxalines, first, the starting materials 2-methoxy-3-(phenylethynyl)quinoxaline and 2-(methylthio)-3-(phenylethynyl)quinoxaline were prepared by the coupling reaction of 2-chloro-3-methoxyquinoxaline and 2-chloro-3-(methylthio)quinoxaline with terminal alkynes. In continue, the iodocyclization of the resulting compounds afforded 3-iodo-2-phenylfuro[2,3-*b*]quinoxaline and 3-iodo-2-phenylthieno[2,3-*b*] quinoxaline. The subsequent palladium-catalyzed Sonogashira, Suzuki, and Heck reactions of the resulting iodocompounds led to the formation of 2,3-disubstituted furo/thieno[2,3-*b*]quinoxalines in high yields. The synthesized quinoxaline compounds were also screened against the two bacterial strains.

Pyrrolo[2,3-*b*]quinoxalines substituted at the 2 and 3 positions by an aryl, acyl or alkyl group were readily prepared by the reaction of 3-chloroquinoxalin-2-amines with internal alkynes and also, by the reaction of 3-chloroquinoxalin-2-amines with chalcones. These reactions catalyzed by Pd(OAc)<sub>2</sub> in the presence of KO*t*-Bu, as the base and NaOAc, as the additive in DMSO afforded the desired products in high yields. The MIC and MBC determination reveal that these compounds can be used for the development of antibiotics in the future.

**Keywords:** Furo[2,3-*b*]quinoxaline, thieno[2,3-*b*]quinoxaline, pyrrolo[2,3-*b*]quinoxalines, Sonogashira coupling, Heck reaction, MIC, MBC.



**Shahrood University of Technology**

**Faculty of Chemistry**

PhD Dissertation in Organic Chemistry

**Synthesis of new heterocyclic derivatives by Sonogashira  
coupling and Heck reaction**

By: Tayebeh Besharati-Seidani

Supervisor:

**Dr Ali Keivanloo**

Advisor:

**Dr Babak Kaboudin**

May 2018