

بسم الله الرحمن الرحيم



دانشکده شیمی

رساله دکتری شیمی آلی

سنتز ترکیبات هتروسیکلی جدید بر پایه کینوکسالین و نفتوکینون با استفاده از
واکنش‌های سونوگاشیرا و کلیک

نگارنده: سیما عباس پور

اساتید راهنما:

دکتر علی کیوانلو

دکتر محمد باخرد

بهمن ۱۳۹۷



دانشگاه تهران

مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره ۱۲

باسمه تعالی

شماره: ۱۹۰۴ د.س

تاریخ: ۱۳/۱۱/۹۷

ویرایش:

صورت جلسه دفاع از رساله دکتری (Ph.D)

بدینوسیله گواهی می شود خانم سیما عباس پور دانشجوی دکتری رشته شیمی آلی به شماره دانشجویی ۹۳۰۰۹۷۵ ورودی مهرماه سال ۱۳۹۳ در تاریخ ۹۷/۱۱/۲۹ از رساله خود با عنوان: سنتز ترکیبات هتروسیکلی جدید بر پایه کینوکسالیین و نفتوکینون با استفاده از واکنش های سونوگاشیرا و کلیک

دفاع و با اخذ نمره ۱۹.۶ به درجه : عالی نائل گردید.

☒ الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰	☐ ب) درجه بسیار خوب: نمره ۱۸/۹۹ - ۱۷
☐ ج) درجه خوب: نمره ۱۶/۹۹ - ۱۵	☐ د) غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد
☐ ه) رساله نیاز به اصلاحات دارد	

ردیف	نام و نام خانوادگی	هیئت داوران	مرتبه علمی	امضاء
	دکتر علی کیوانلو	استاد راهنما	دانشیار	
	دکتر محمد باخرد	استاد راهنما	استاد	
	دکتر حسین نصر اصفهانی	استاد مدعو داخلی	دانشیار	
	دکتر بهروز ملکی	استاد مدعو خارجی	دانشیار	
	دکتر اسماعیل رضایی سرشت	استاد مدعو خارجی	دانشیار	
	دکتر مهدی میرزایی	نماینده تحصیلات تکمیلی دانشکده	دانشیار	

مدیر محترم تحصیلات تکمیلی دانشگاه:

ضمن تأیید مراتب فوق مقرر فرمائید اقدامات لازم بعمل آید.

رئیس دانشکده و رئیس هیأت داوران: دکتر مهدی میرزایی

تاریخ و امضاء:



تقدیم بہ:

پدر و مادر عزیزم کہ از محاکشان صلابت، از رفتارشان محبت و از صبرشان ایستادگی را آموختم.

مہربان فرشتگانی کہ سخات ناب بودن، لذت و غرور دانستن، جہارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربہ ہای یکتا و زیبای زندگی ام، مدیون حضور سبز آنهاست.

خواہر مہربانم کہ وجودش شادی بخش و صفایش مایہی آرامش من است.

برادران عزیزم کہ ہموارہ تکیہ گاہ من بوده اند و وجودشان مایہی دلگرمی من است.

تشکر و قدردانی

تشکر و سپاس خدا را که بزرگترین امید و یاور در لحظه بحالی و زندگیست و هر چه دارم از اوست.

تخت از پدر و مادر گرامی ام به پاس عاطفہی سرشار و کرمای امید بخش وجودشان که بهترین پشتیبان است، به پاس قلب بزرگشان که فریاد رس است و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند؛ تشکر و قدردانی می کنم. بودشان تاج افتخاری است بر سرم و نشان دلیلی است بر بودنم.

از خواهر عزیزم که مهربانی هایش بی حد و اندازه و آغوشش پناحگاه همیشگی من است و برادران مهربانم که همیشه و همه جا کنارم بودند و محبتشان بی دریغ و بی ریاست صمیمانه تقدیر می کنم.

از استاد راهنمای بزرگوارم، جناب آقای دکتر علی کیوانلو برای تمام حیات ها و زحمات بی دریغشان سپاسگزاری می کنم که بدون شک انجام این پروژه بدون کمک و راهنمایی های ارزنده ایشان امکان پذیر نبوده است و برای ایشان سلامتی و سر بلندی آرزو مندم و از استاد گرامی، جناب آقای دکتر محمد باخرد که در طول انجام این پروژه نهایت راهنمایی و مساعدت را به اینجانب داشته اند تشکر و قدردانی می نمایم.

از اساتید داور گرانقدر، جناب آقای دکتر حسین نصر اصفهانی، جناب آقای دکتر بهروز ملکی و جناب آقای دکتر اسماعیل رضایی سرشت که زحمات و داور ی رساله ای اینجانب را بر عهده داشتند؛ تشکر می کنم. از نماینده محترم تحصیلات تکمیلی جناب آقای دکتر مهدی میرزایی که مدیریت جلسه ی دفاع از رساله ای اینجانب را بر عهده داشتند کمال تشکر را دارم.

از دوستان و بهکلاسی های گرامیم که ایام خوشی را در کنار آنها سپری کردم و مراد رسیدن به اهدافم یاری نمودند، صمیمانه تقدیر می کنم.

تعهد نامه

اینجانب سیمای عباس پور دانشجوی دوره دکتری رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز ترکیبات هتروسیکلی جدید بر پایه کینوکسالیین و نفتوکینون با استفاده از واکنش‌های سونوگاشیرا و کلیک تحت راهنمایی دکتر علی کیوانلو و دکتر محمد باخرد 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 بوده‌اند 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 شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در شیمی آلی واکنش‌های جفت شدن کاتالیز شده با فلز، یکی از روش‌های نوین سنتزی است که برای تشکیل پیوند کربن-کربن و کربن-هترواتم به کار گرفته می‌شود. اهمیت تهیه مشتقات نفتوکینون و کینوکسالین به علت کاربردهای دارویی آنها می‌باشد. در این پروژه از طریق واکنش‌های حلقه‌افزایی کلیک در حضور کمپلکس سالوفن-مس و یا واکنش‌های جفت شدن پیوند کربن-کربن (مانند سونوگاشیرا) در حضور کاتالیزگرهای پالادیم و مس ترکیبات هتروسیکلی جدید بر پایه ۴،۱-نفتوکینون و کینوکسالین سنتز شد: در بخش اول این پژوهش، مشتقات جدید هتروسیکلی ۳،۲،۱-تری‌آزول متصل به حلقه نفتوکینون با استفاده از ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون و یا ۳،۲-بیس(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون با آزیدهای آروماتیک و آمین‌های نوع دوم با استفاده از واکنش کلیک در حضور Cu^{2+} -Salophen (۱ mol%) به صورت دو جزئی و سه جزئی سنتز گردید. در بخش دوم از این پژوهش، مشتقات جدید (۳-آلکیل‌آمینو)کینوکسالین-۲-ایل(۲-آریل اکسازول-۵-ایل)متانون با استفاده از ۳-کلروکینوکسالین-۲-آمین، بنزوئیل کلرید و پروپارژیل‌آمین از طریق واکنش سونوگاشیرا به صورت تک ظرفی سنتز گردید. در بخش سوم از این پژوهش، مشتقات جدیدی از ۳-(۳-آمینوکینوکسالین-۲-ایل)پروپ-۲-این-۱-ایل کربوکسیلات، با استفاده از ۳-کلروکینوکسالین-۲-آمین، اسیدهای آلی و پروپارژیل برمید به صورت تک ظرفی در حضور کاتالیزگر پالادیم سنتز گردید. ساختار ترکیبات سنتز شده با استفاده از آنالیزهای $^{13}\text{C-NMR}$ ، $^1\text{H-NMR}$ و FT-IR تایید گردید و تعدادی از ترکیبات سنتز شده از نظر فعالیت‌های ضد باکتری مورد بررسی قرار گرفتند.

واژگان کلیدی: واکنش کلیک، ۳،۲،۱-تری‌آزول، آزید آروماتیک، کاتالیزگر پالادیم، جفت‌شدن سونوگاشیرا، اکسازول، بنزوئیل کلرید، پروپارژیل‌آمین، پروپارژیل برمید.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه:

ردیف	عنوان	نام مجله	DOI
۱	Salophen copper(II) complex assisted click reactions for the fast synthesis of 1,2,3-triazoles based on 1,4-naphthoquinone scaffold, anti-bacterial evaluations and molecular docking studies	Chemistry and Biodiversity	10.1002/cbdv.201800410
۲	New Pd-mediated cascade reactions for synthesis of 2,5-disubstituted 1,3-oxazoles-linked quinoxaline scaffold	Chemistry Select	10.1002/slct.201803653
۳	Efficient Synthesis of 1,2,3-Triazoles based on 1,4-naphthoquinone moiety via copper catalyzed click reaction	The 25 th Iranian Seminar of Organic Chemistry	۸-۱۱ شهریور ۹۶ دانشگاه علم و صنعت
۴	Efficient Multicomponent Synthesis of 1-Alkyl pyrrolo[2,3-b]quinoxalin-2-methyl benzoates via Palladium-Catalyzed Reactions	The 25 th Iranian Seminar of Organic Chemistry	۸-۱۱ شهریور ۹۶ دانشگاه علم و صنعت
۵	A novel access to new pyrrolo[1,2-a]quinoxalines through palladium-catalyzed multi-component reactions	20 th Iranian Chemistry Congress	۲۶-۲۸ تیر ۹۷ دانشگاه فردوسی مشهد
۶	One-pot Synthesis of quinoxaline Derivatives via Palladium-catalyzed reactions	20 th Iranian Chemistry Congress	۲۶-۲۸ تیر ۹۷ دانشگاه فردوسی مشهد

فهرست مطالب

فصل اول	۱
۱- مقدمه	۲
۱-۱- شیمی ۴،۱- نفتوکینون	۲
۱-۱-۱- سنتز مشتقات ۴،۱- نفتوکینون	۲
۱-۱-۲- خواص بیولوژیکی و دارویی ۴،۱- نفتوکینون ها	۷
۲-۱- شیمی کلیک	۸
۱-۲-۱- انواع واکنش ها در شیمی کلیک	۹
۲-۲-۱- حلقه افزایی هویزگن	۱۱
۳-۲-۱- واکنش حلقه افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده به وسیله ی مس (CuAAC)	۱۳
۳-۱- شیمی ۳،۲،۱- تری آزول ها	۱۵
۴-۱- سنتز ۳،۲،۱- تری آزول ها	۱۵
۱-۴-۱- کاربرد و خواص بیولوژیکی ۳،۲،۱- تری آزول ها	۱۸
۵-۱- شیمی پالادیم	۱۹
۱-۵-۱- حالت اکسایشی Pd(II)	۲۰
۲-۵-۱- حالت اکسایشی Pd(0)	۲۱
۶-۱- واکنش های جفت شدن کربن-کربن با کاتالیزگر پالادیم	۲۲
۷-۱- واکنش جفت شدن سونوگاشیرا	۲۳
۱-۷-۱- مکانیسم واکنش جفت شدن سونوگاشیرا	۲۴
۸-۱- سنتز ترکیبات آلی با استفاده از واکنش سونوگاشیرا	۲۵
۹-۱- شیمی اکسازول ها	۲۹

۲۹	۱-۹-۱- خاصیت میکروبی اکسازول ها
۳۰	۱۰-۱- سنتز اکسازول ها
۳۴	۱۱-۱- شیمی کینوکسالیین ها
۳۴	۱۲-۱- خواص بیولوژیکی و دارویی کینوکسالیین ها
۳۵	۱۳-۱- سنتز کینوکسالیین ها
۳۹	فصل دوم
۴۰	۲- بحث و بررسی نتایج ..
۴۰	۲-۱- سنتز ۳،۲،۱-تری آزول های متصل شده به سیستم نفتوکینون
۴۲	۲-۲- سنتز مواد اولیه
	۲-۳- بهینه کردن شرایط واکنش سنتز ۲-کلرو-۳-((۱-۴-نیروفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴- ایل)متوکسی)-۴،۱-نفتوکینون
۴۳	۲-۴- بهینه کردن شرایط واکنش سنتز ۳،۲-بیس((۱-۴-نیروفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴- ایل)متوکسی)-۴،۱-نفتوکینون
۴۵	۲-۵- سنتز مشتقات جدیدی ۳،۲،۱-تری آزول های متصل به سیستم نفتوکینون
۵۰	۲-۶- مکانیسم واکنش کلیک
	۲-۷- شواهد طیفی ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون و ۳،۲-بیس(پروپ-۲- این-۱-ایلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون
۵۱	۲-۷-۱- ترکیب ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۰)
۵۲	۲-۷-۲- ترکیب ۳،۲-بیس(پروپ-۲-این-۱-ایلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۲)
	۲-۸- شواهد طیفی مشتقات ۲-کلرو-۳-((۱-آریل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴،۱- نفتوکینون و ۳،۲-بیس((۱-آریل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴،۱-نفتوکینون
	۲-۸-۱- ترکیب ۲-کلرو-۳-((۱-۴-نیترو فنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴،۱- نفتوکینون (۱۶۱a)

- ۲-۸-۲ ترکیب ۲-کلرو-۳-((۱-۲-کلرو-۴-نیتروفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-
 ۴،۱-نفتوکینون (۱۶۱b) ۵۴
- ۲-۸-۳ ترکیب ۲-کلرو-۳-((۱-۳-نیتروفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴،۱-
 نفتوکینون (۱۶۱c) ۵۶
- ۲-۸-۴ ترکیب ۲-کلرو-۳-((۱-۴-کلرو-۳-نیتروفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴،۱-
 نفتوکینون (۱۶۱d) ۵۷
- ۲-۸-۵ ترکیب ۳،۲-بیس((۱-۴-نیتروفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴،۱-
 نفتوکینون (۱۶۳a) ۵۸
- ۲-۸-۶ ترکیب ۳،۲-بیس((۱-۴-کلرو-۳-نیتروفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴،۱-
 نفتوکینون (۱۶۳b) ۵۹
- ۲-۸-۷ ترکیب ۳،۲-بیس((۱-۳-نیتروفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴،۱-
 نفتوکینون (۱۶۳c) ۶۱
- ۲-۸-۸ ترکیب ۳،۲-بیس((۱-۲-کلرو-۴-نیتروفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴،۱-
 نفتوکینون (۱۶۳d) ۶۲
- ۲-۹-۹ شواهد طیفی مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول متصل به حلقه‌ی نفتوکینون حاصل از واکنش سه جزئی
 ۶۳
- ۲-۹-۱ ترکیب ۲-مورفولینو-۳-((۱-۴-نیتروفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴،۱-
 نفتوکینون (۱۶۴a) ۶۳
- ۲-۹-۲ ترکیب ۲-((۱-۴-نیتروفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-۳-(پای پیریدین-۱-
 ایل)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۴b) ۶۵
- ۲-۱۰-۱ بررسی خواص ضد باکتری مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول متصل به سیستم نفتوکینون ۶۶
- ۲-۱۱-۱ سنتز تک ظرفی مشتقات جدیدی از (۳-آلکیل آمینو)کینوکسالیین-۲-ایل)(۲-آریل اکسازول-
 ۵-ایل)متانون ۶۸
- ۲-۱۲-۱ تهیه‌ی مواد اولیه ۶۹

- ۶۹-۱۳-۲- بهینه کردن شرایط واکنش ۶۹
- ۷۱-۱۴-۲- سنتز مشتقات (۳- (آلکیل آمینو) کینوکسالین-۲-ایل) (۲-آریل اکسازول-۵-ایل) متانول ۷۱
- ۷۳-۱۵-۲- مکانیسم واکنش سنتز مشتقات (۳- (آلکیل آمینو) کینوکسالین-۲-ایل) (۲-آریل اکسازول-۵-ایل) متانول ۷۳
- ۷۵-۱۶-۲- کریستالوگرافی ترکیب (۲-فنیل اکسازول-۵-ایل) (۳- (پای پیریدین-۱-ایل) کینوکسالین-۲-ایل) متانول ۷۵
- ۷۶-۱۷-۲- شواهد طیفی مشتقات (۳- (آلکیل آمینو) کینوکسالین-۲-ایل) (۲-آریل اکسازول-۵-ایل) متانول ۷۶
- ۷۸-۱۷-۲- ترکیب (۳- (بنزید آمینو) کینوکسالین-۲-ایل) (۲-فنیل اکسازول-۵-ایل) متانول (۱۶۹a) ۷۸
- ۷۹-۱۷-۲- ترکیب (۳- (متیل آمینو) کینوکسالین-۲-ایل) (۲-فنیل اکسازول-۵-ایل) متانول (۱۶۹b) ۷۹
- ۸۰-۱۷-۲- ترکیب (۳- (اتیل آمینو) کینوکسالین-۲-ایل) (۲-فنیل اکسازول-۵-ایل) متانول (۱۶۹c) ۸۰
- ۸۲-۱۷-۲- ترکیب (۲- (۴-کلرو فنیل) اکسازول-۵-ایل) (۳- (پروپیل آمینو) کینوکسالین-۲-ایل) متانول (۱۶۹d) ۸۲
- ۸۳-۱۷-۲- ترکیب (۲- (۴-کلرو فنیل) اکسازول-۵-ایل) (۳- (پروپیل آمینو) کینوکسالین-۲-ایل) متانول (۱۶۹e) ۸۳
- ۸۴-۱۷-۲- ترکیب (۲- (۴-کلرو فنیل) اکسازول-۵-ایل) (۳- (پای پیریدین-۱-ایل) کینوکسالین-۲-ایل) متانول (۱۶۹f) ۸۴
- ۸۵-۱۷-۲- ترکیب (۲- (۴-کلرو فنیل) اکسازول-۵-ایل) (۳- (پای پیریدین-۱-ایل) کینوکسالین-۲-ایل) متانول (۱۶۹g) ۸۵
- ۸۶-۱۷-۲- ترکیب (۲- (۴-کلرو فنیل) اکسازول-۵-ایل) (۳- (پای پیریدین-۱-ایل) کینوکسالین-۲-ایل) متانول (۱۶۹h) ۸۶
- ۸۷-۱۷-۲- ترکیب (۲- (۴-کلرو فنیل) اکسازول-۵-ایل) (۳- (پای پیریدین-۱-ایل) کینوکسالین-۲-ایل) متانول (۱۶۹i) .. ۸۷
- ۸۹-۱۷-۲- ترکیب (۳- (بنزید آمینو) کینوکسالین-۲-ایل) (۲- (۴-کلرو فنیل) اکسازول-۵-ایل) متانول (۱۶۹j) ۸۹
- ۹۰-۱۸-۲- بررسی خواص ضد باکتری مشتقات (۳- (آلکیل آمینو) کینوکسالین-۲-ایل) (۲-آریل اکسازول-۵-ایل) متانول (۱۶۹k) ۹۰

۹۰	 ایل)متانون
۹۲	۱۹-۲- سنتز سه جزئی مشتقات ۳-(۳-آمینو کینوکسالیلین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل کربوکسیلات
۹۴	۲۰-۲- بهینه کردن شرایط واکنش
۹۶	۲۱-۲- سنتز مشتقات ۳-(۳-آمینو کینوکسالیلین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل کربوکسیلات
۹۸	۲۲-۲- مکانیسم واکنش
۹۹	۲۳-۲- شواهد طیفی مشتقات ۳-(۳-آمینو کینوکسالیلین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل کربوکسیلات ...
۹۹	۲۳-۲-۱- ترکیب ۳-(۳-مورفولینو کینوکسالیلین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل بنزوات (۱۷۴a)
۱۰۱	۲۳-۲-۲- ترکیب ۳-(۳-پای پیریدین-۱-ایل) کینوکسالیلین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل بنزوات (۱۷۴b)
۱۰۱	۲۳-۲-۳- ترکیب ۳-(۳-پیرولیدین-۱-ایل) کینوکسالیلین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل بنزوات (۱۷۴c)
۱۰۲	۲۳-۲-۴- ترکیب ۳-(۳-مورفولینو کینوکسالیلین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل سینامات (۱۷۴d)
۱۰۵	۲۳-۲-۵- ترکیب ۳-(۳-پای پیریدین-۱-ایل) کینوکسالیلین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل سینامات (۱۷۴e)
۱۰۷	۲۳-۲-۶- ترکیب ۳-(۳-بنزیل آمینو) کینوکسالیلین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل بنزوات (۱۷۴f)
۱۰۸	۲۳-۲-۷- ترکیب ۳-(۳-دی اتیل آمینو) کینوکسالیلین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل بنزوات (۱۷۴g)
۱۱۰	۲۳-۲-۸- ترکیب ۳-(۳-اتیل آمینو) کینوکسالیلین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل بنزوات (۱۷۴h)
۱۱۱	۲۳-۲-۹- ترکیب ۳-(۳-پای پیریدین-۱-ایل) کینوکسالیلین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل دکانات (۱۷۴i)
۱۱۳	۲۳-۲-۱۰- ترکیب ۳-(۳-مورفولینو کینوکسالیلین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل استئارات (۱۷۴j)
۱۱۴	۲۴-۲- بررسی خواص ضد باکتری مشتقات ۳-(۳-آمینو کینوکسالیلین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل کربوکسیلات (۱۷۴a-j)
۱۱۶	۲۵-۲- نتیجه گیری

۱۱۹.....	۲۶-۲- پیشنهاد برای کارهای آینده
۱۲۱.....	فصل سوم
۱۲۲.....	۳- بخش تجربی
۱۲۲.....	۳-۱- دستگاه‌ها
۱۲۲.....	۳-۲- مواد اولیه
۱۲۳.....	۳-۳- تهیه‌ی آزیدهای آروماتیک (۷۰)
۱۲۳.....	۳-۴- تهیه‌ی ترکیب ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۰)
۱۲۴.....	۳-۵- تهیه‌ی ترکیب ۳،۲-بیس(پروپ-۲-این-۱-ایلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۲)
۱۲۴.....	۳-۶- تهیه‌ی مشتقات ۲-کلرو-۳-((۱-آریل)-H-۱-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۱a-d)
۱۲۵.....	۳-۷- تهیه‌ی مشتقات ۳،۲-بیس((۱-آریل)-H-۱-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۳a-d)
۱۳۰.....	۳-۸- تهیه‌ی ترکیبات سه جزئی ۳،۲،۱-تری‌آزول متصل به حلقه‌ی نفتوکینون (۱۶۴a-b)
۱۳۱.....	۳-۹- تهیه‌ی مشتقات (۳-آلکیل‌آمینو)کینوکسالیلین-۲-ایل(۲-آریل‌اکسازول-۵-ایل)متانول (۱۶۹a-j)
۱۳۱.....	۳-۱۰- تهیه‌ی مشتقات (۳-آمینوکینوکسالیلین-۲-ایل)پروپ-۲-این-۱-ایل کربوکسیلات (۱۷۴a-j)
۱۳۷.....	
۱۴۵.....	منابع
۱۵۱.....	پیوست‌ها

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: مشتقات ۴،۱-نفتوکینون دارای خواص بیولوژیکی و دارویی ۸
- شکل ۲-۱: حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی آزید و آلکین انتهایی ۹
- شکل ۳-۱: باز شدن حلقه‌ی هتروسیکلی با حمله‌ی هسته‌دوست‌ها ۱۰
- شکل ۴-۱: شیمی کربونیل‌ها از نوع غیر آلدولی ۱۰
- شکل ۵-۱: تشکیل حلقه‌های سه‌عضوی ۱۱
- شکل ۶-۱: واکنش‌های افزایشی مایکل به پیوندهای دوگانه کربن-کربن ۱۱
- شکل ۷-۱: حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی هویزگن ۱۲
- شکل ۸-۱: مقایسه واکنش هویزگن و CuAAC ۱۳
- شکل ۹-۱: مکانیسم حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی آزید و آلکین ۱۴
- شکل ۱۰-۱: ترکیبات ۳،۲،۱-تری‌آزول دارای خواص بیولوژیکی ۱۹
- شکل ۱۱-۱: تشکیل انواع کمپلکس‌های پالادیم از $[PdCl_2]_n$ ۲۰
- شکل ۱۲-۱: روش‌های تهیه‌ی $Pd(PPh_3)_4$ در حضور تری‌فنیل‌فسفین ۲۱
- شکل ۱۳-۱: واکنش جفت شدن سونوگاشیرا ۲۴
- شکل ۱۴-۱: مکانیسم واکنش سونوگاشیرا ۲۵
- شکل ۱۵-۱: خواص بیولوژیکی و دارویی اکسازول‌ها ۳۰
- شکل ۱۶-۱: مکانیسم تهیه‌ی بنزواکسازول (۱۲۳) ۳۲
- شکل ۱۷-۱: خواص بیولوژیکی و دارویی کینوکسالین‌ها ۳۵
- شکل ۱-۲: سنتز مشتقات ۲-کلرو-۳-((۱-آریل)-۱H-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-یل)متوکسی-۴،۱-
نفتوکینون ۴۱
- شکل ۲-۲: سنتز مشتقات ۳،۲-بیس-((۱-آریل)-۱H-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-یل)متوکسی-۴،۱-
نفتوکینون ۴۱

- شکل ۳-۲: سنتز مشتقات ۲-آمینو-۳-((۱-آریل)-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴,۱-
- ۴۱ نفتوکینون
- شکل ۴-۲: سنتز ترکیب ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)-۴,۱-نفتوکینون ۴۲
- شکل ۵-۲: سنتز ترکیب ۳,۲-بیس(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)-۴,۱-نفتوکینون ۴۲
- شکل ۶-۲: سنتز آزیدهای آروماتیک ۴۲
- شکل ۷-۲: واکنش مبنا در سنتز ۲-کلرو-۳-((۱-۴-نیترو فنیل)-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴,۱-نفتوکینون ۴۳
- شکل ۸-۲: لیگاندها و کمپلکس‌های مس استفاده شده در واکنش کلیک ۴۴
- شکل ۹-۲: واکنش مبنا در سنتز ۳,۲-بیس((۱-۴-نیترو فنیل)-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴,۱-نفتوکینون ۴۶
- شکل ۱۰-۲: مکانیسم واکنش کلیک ۵۰
- شکل ۱۱-۲: تهیه مشتقات جدیدی از (۳-آلکیل آمینو)کینوکسالیین-۲-ایل)(۲-فنیل اکسازول-۵-ایل)متانون ۶۸
- شکل ۱۲-۲: تهیه مشتقات ۳-کلروکینوکسالیین-۲-آمین ۶۹
- شکل ۱۳-۲: تهیه (۳-بنزیل آمینو)کینوکسالیین-۲-ایل)(۲-فنیل اکسازول-۵-ایل)متانون ۷۰
- شکل ۱۴-۲: مکانیسم واکنش سنتز مشتقات (۳-آلکیل آمینو)کینوکسالیین-۲-ایل)(۲-فنیل اکسازول-۵-ایل)متانون ۷۴
- شکل ۱۵-۲: تشکیل گزینشی محصول (۳-آلکیل آمینو)کینوکسالیین-۲-ایل)(۲-فنیل اکسازول-۵-ایل)متانون ۷۵
- شکل ۱۶-۲: کریستالوگرافی ترکیب (۲-فنیل اکسازول-۵-ایل)(۳-پای پیریدین-۱-ایل)کینوکسالیین-۲-ایل)متانون ۷۶
- شکل ۱۷-۲: سنتز مشتقات جدید ۳-((۳-آمینوکینوکسالیین-۲-ایل)پروپ-۲-این-۱-ایل کربوکسیلات ۹۴
- شکل ۱۸-۲: واکنش مبنا در سنتز ترکیب ۳-((۳-مورفولینوکینوکسالیین-۲-ایل)پروپ-۲-این-۱-ایل

بنزوات ۹۴

شکل ۲-۱۹: مکانیسم تهیه ی ۳-(۳-آمینو کینوکسالیل-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل کربوکسیلات ... ۹۹

فهرست جداول

جدول ۲-۱: بهینه کردن شرایط واکنش در سنتز ۲-کلرو-۳-((۱-۴-نیترو فنیل)-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۴-ایل) متوکسی-۴,۱-نفتو کینون (۱۶۱a) ۴۴

جدول ۲-۲: بهینه کردن شرایط واکنش در سنتز ۳,۲-بیس((۱-۴-نیترو فنیل)-H-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۴-ایل) متوکسی-۴,۱-نفتو کینون (۱۶۳a) ۴۷

جدول ۲-۳: بهره ی واکنش و نقطه ی ذوب مشتقات ۳,۲,۱-تری آزول متصل به سیستم نفتو کینون .. ۴۸
جدول ۲-۴: فعالیت ضد باکتریایی تری آزول های متصل به نفتو کینون به صورت MIC و MBC بر حسب میکرو گرم بر میلی متر ۶۷

جدول ۲-۵: بهره ی واکنش و نقطه ی ذوب مشتقات ۳-کلرو کینوکسالیل-۲-آمین (۱۶۶) ۶۹
جدول ۲-۶: بهینه کردن شرایط واکنش در سنتز ۳-(بنزیل آمینو) کینوکسالیل-۲-ایل(۲-فنیل اکسازول-۵-ایل) متانون (۱۶۹a) ۷۰

جدول ۲-۷: بهره ی واکنش و نقطه ی ذوب مشتقات ۳-(آلکیل آمینو) کینوکسالیل-۲-ایل(۲-فنیل اکسازول-۵-ایل) متانون (j-۱۶۹a) ۷۲

جدول ۲-۸: فعالیت ضد باکتریایی ۳-(آلکیل آمینو) کینوکسالیل-۲-ایل(۲-آریل اکسازول-۵-ایل) متانون (j-۱۶۹a) به صورت MIC و MBC بر حسب میکرو گرم بر میلی متر بر علیه باکتری سودوموناس آئروژینوزا ۹۱

جدول ۲-۹: فعالیت ضد باکتریایی ۳-(آلکیل آمینو) کینوکسالیل-۲-ایل(۲-آریل اکسازول-۵-ایل) متانون (j-۱۶۹a) به صورت MIC و MBC بر حسب میکرو گرم بر میلی متر بر علیه باکتری میکروکوکوس لوتئوس ۹۲

جدول ۲-۱۰: بهینه کردن شرایط واکنش در سنتز تک مرحله ای ترکیب ۳-(۳-مورفولینو کینوکسالیل-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل بنزوات (۱۷۴a) ۹۵

جدول ۲-۱۱: بهره ی واکنش سنتز مشتقات ۳-(۳-آمینو کینوکسالیل-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل

کربوکسیلات (۱۷۴a-j) ۹۷

جدول ۱۲-۲: فعالیت ضد باکتریایی مشتقات ۳-(۳-آمینو کینوکسالین-۲-یل) پروپ-۲-این-۱-یل
کربوکسیلات (۱۴۷ a-j) به صورت MIC و MBC بر حسب میکروگرم بر میلی متر بر علیه
باکتری سودوموناس آئروژینوزا ۱۱۵

جدول ۱۳-۲: فعالیت ضد باکتریایی مشتقات ۳-(۳-آمینو کینوکسالین-۲-یل) پروپ-۲-این-۱-یل
کربوکسیلات (۱۴۷ a-j) به صورت MIC و MBC بر حسب میکروگرم بر میلی متر بر علیه
باکتری میکروکوکوس لوتئوس ۱۱۶

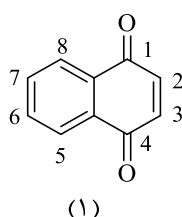
فصل اول

مقدمه

۱- مقدمه

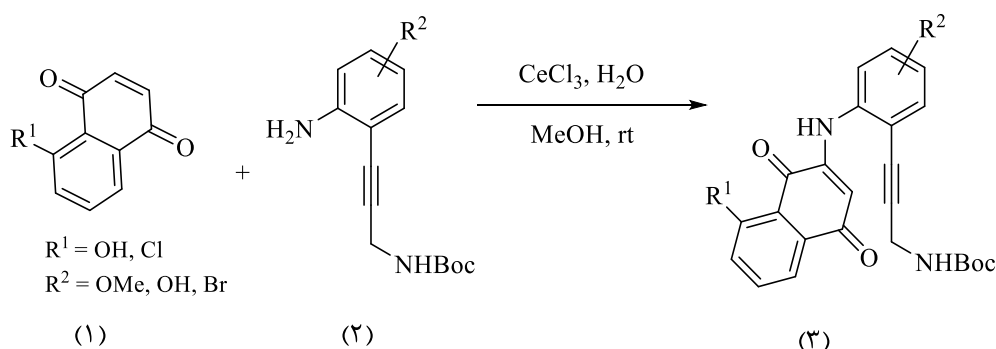
۱-۱- شیمی ۴،۱- نفتوکینون‌ها

۴،۱-نفتوکینون (۱) از جوش خوردن حلقه‌ی ۴،۱-بنزوکینون با یک حلقه‌ی بنزنی به وجود می‌آید. مشتقات ۴،۱-نفتوکینون به دلیل فعالیت‌های زیست شناختی گسترده‌ای که از خود نشان می‌دهند، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. در سال‌های اخیر سنتز نفتوکینون‌ها به دلیل خاصیت آنها در از بین بردن سلول‌های سرطانی گسترش زیادی پیدا کرده است [۱].

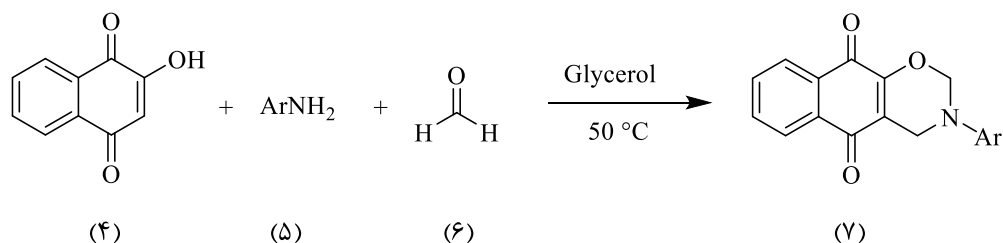


۱-۱-۱- سنتز مشتقات ۴،۱-نفتوکینون

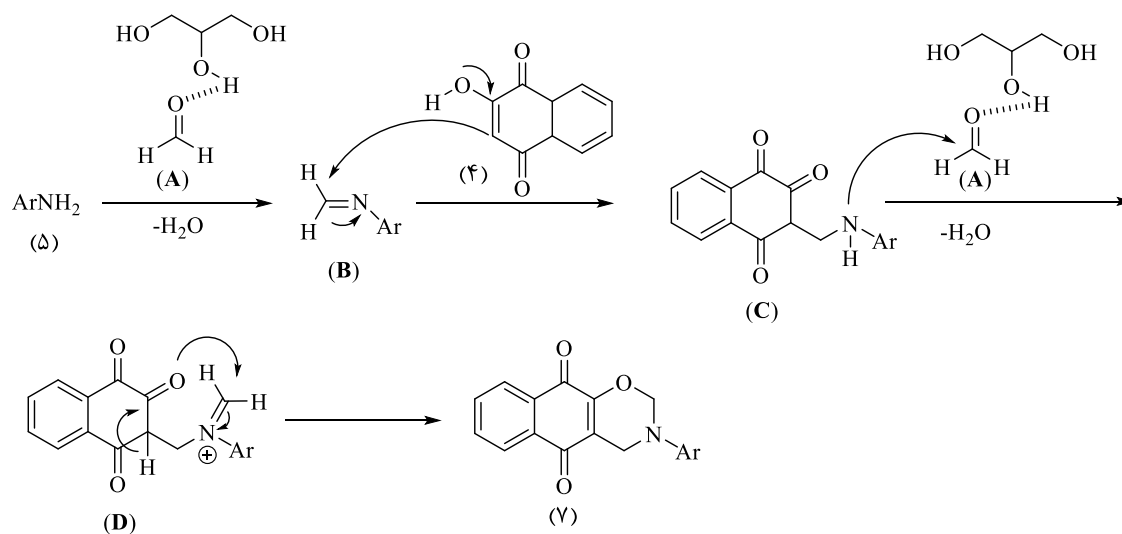
در سال ۲۰۱۴ مشتقات جدیدی از ۳-*t*-بوتیل (۳)-(۲)-(۴،۱-دی‌اکسو-۴،۱-دی‌هیدرو-۲-نفتالین-۲-ایل) (آمینو) فنیل (پروپ-۲-این-۱-ایل) کربامات (۳) از واکنش ۴،۱-نفتوکینون (۱) و ۳-*t*-بوتیل (۳)-(۲)-(۲-آمینو) فنیل (پروپ-۲-این-۱-ایل) کربامات (۲) گزارش شده است [۲].



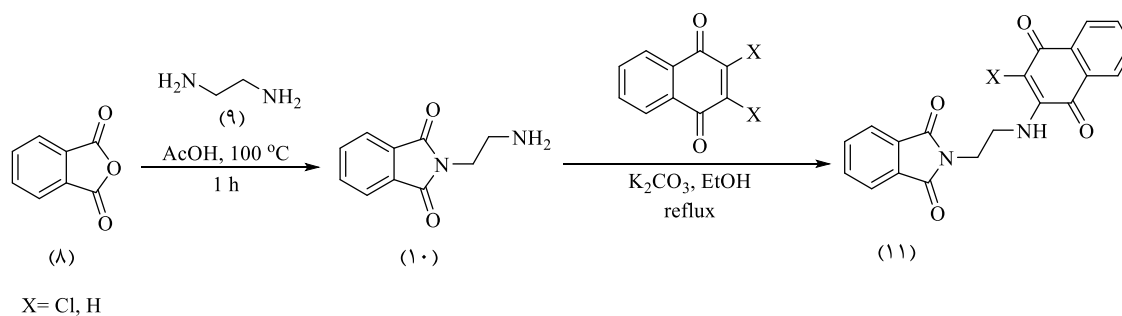
در سال ۲۰۱۶ سنتز مشتقات جدیدی از ۳-فنیل-۴،۳-دی‌هیدرو-۲-نفتو [۳،۲-*e*] (۳،۱) اکسازین-۵،۱۰-دی‌اون (۷) از واکنش ۲-هیدروکسی-۴،۱-نفتوکینون (۴)، آمین‌های آروماتیک (۵) و فرمالدهید (۶) گزارش شده است [۳].



مکانیسم زیر برای این واکنش پیشنهاد شده است.

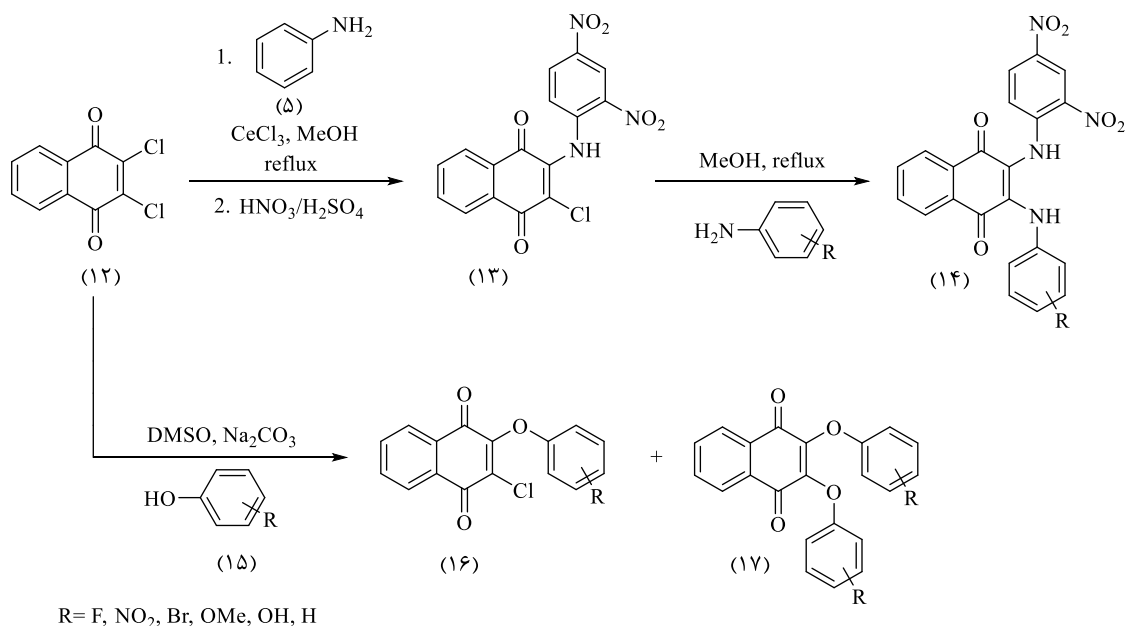


در سال ۲۰۰۹ ویشنو^۱ و همکاران، با استفاده از واکنش فتالیک انیدرید (۸) و اتان-۱،۲-دی‌آمین (۹) در حضور استیک اسید و دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد ترکیب ۲-(۲-آمینواتیل)ایزوایندولین-۳،۱-دی‌اون (۱۰) را سنتز کردند. در ادامه، این ترکیب با ۴،۱-نفتوکینون‌ها در حضور باز پتاسیم کربنات و در حلال اتانول در شرایط رفلاکس وارد واکنش شده و مشتقات جدیدی از [۳،۱-دی‌اکسو-۴،۱-دی‌هیدروفتالین-۲-یل آمینو(اتیل)ایزوایندولین-۳،۱-دی‌اون (۱۱) سنتز شده است [۴].



¹ Vishnu

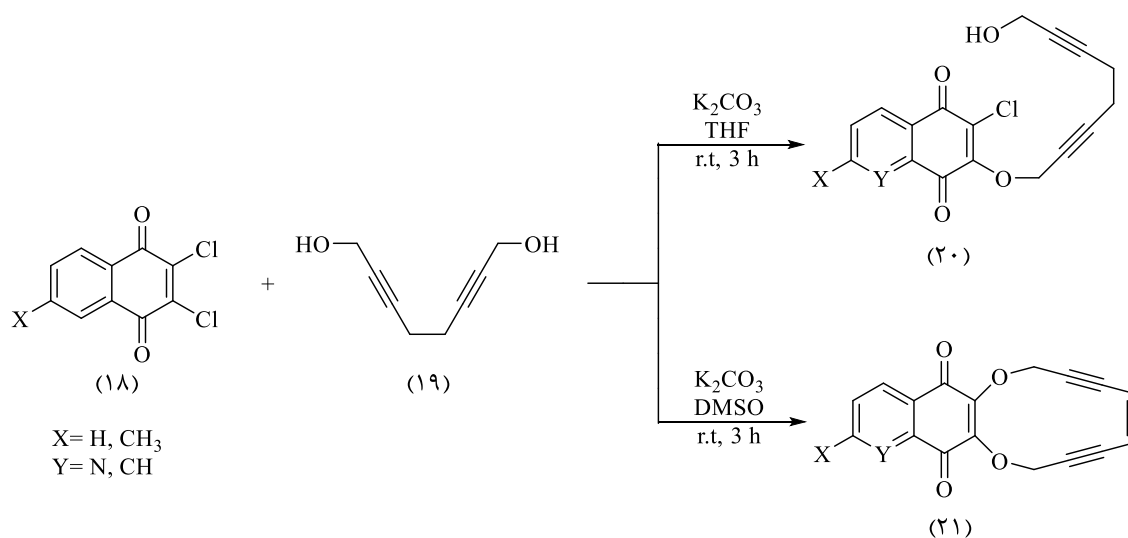
در سال ۲۰۱۶ لیوا^۱ و تیم تحقیقاتی وی، مشتقات ۳،۲-دی‌آنیلینو-۴،۱-نفتوکینون (۱۴) را با استفاده از واکنش دو مرحله‌ای زیر سنتز کردند. در مرحله اول، از واکنش ۳،۲-دی‌کلرو-۴،۱-نفتوکینون (۱۲) و آنیلین (۵) در حضور CeCl_3 در شرایط رفلکس و حلال متانول و سپس افزایش اسید سولفوریک و اسید نیتریک، ترکیب ۲-آنیلینو-۳-کلرو-۴،۱-نفتوکینون (۱۳) سنتز شده است. در مرحله دوم از واکنش این ترکیب با آنیلین‌های مختلف در شرایط رفلکس در حلال متانول محصول (۱۴) سنتز شده است. همچنین از واکنش ۳،۲-دی‌کلرو-۴،۱-نفتوکینون (۱۲) با فنول‌های مختلف (۱۵) در حضور سدیم کربنات در حلال دی‌متیل سولفوکسید دو محصول (۱۶) و (۱۷) سنتز شده است [۵].



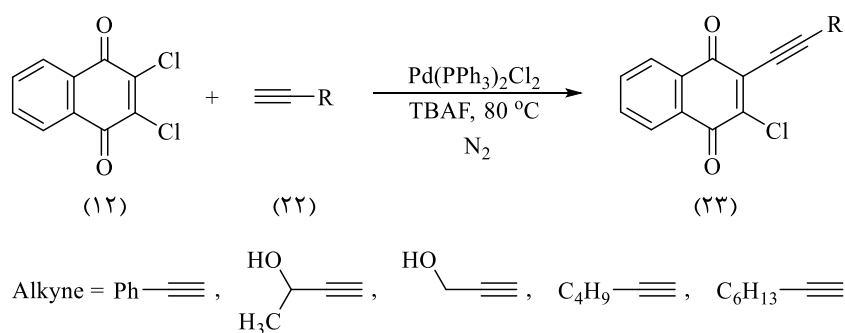
در سال ۲۰۱۷ کادلا^۲ و همکاران وی، با استفاده از واکنش ۴،۱-نفتوکینون‌ها (۱۸) با ترکیب (۱۹) در حضور باز پتاسیم کربنات و حلال تتراهیدروفوران در دمای اتاق محصول جانشینی (۲۰) و در حلال دی‌متیل سولفوکسید و باز پتاسیم کربنات در دمای اتاق محصول حلقوی (۲۱) را سنتز کردند [۶].

¹ Leyva

² Kadela

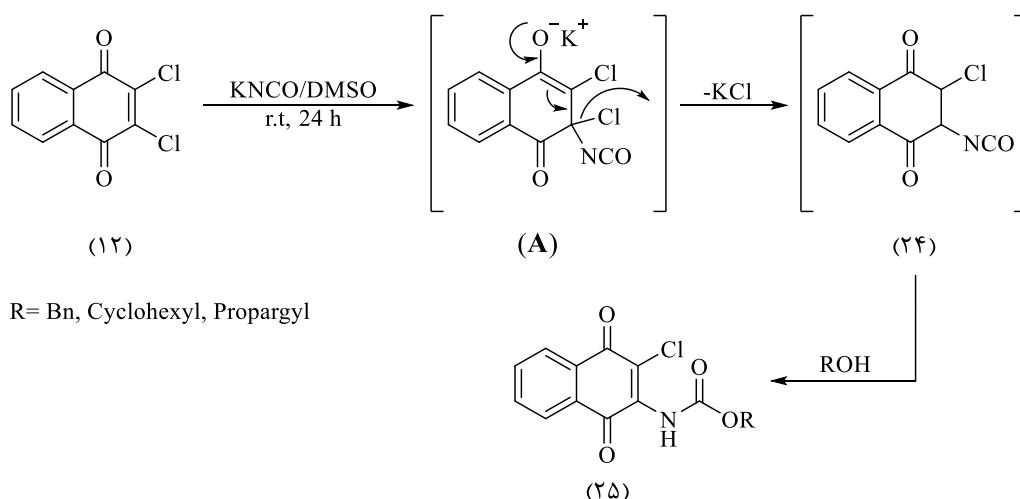


در سال ۲۰۱۵ سنتز مشتقات جدیدی از ۲-آلکینیلات-۳-کلرو-۴-نفتوکینون ها (۲۳) از واکنش ۳،۲-دی-کلرو-۴،۱-نفتوکینون (۱۲) و آلکین های انتهایی (۲۲) در حضور تترابوتیل آمونیوم فلوراید در دمای ۸۰ درجه ی سانتی گراد در شرایط بدون حلال طی واکنش سونوگاشیرا گزارش شد [۷].

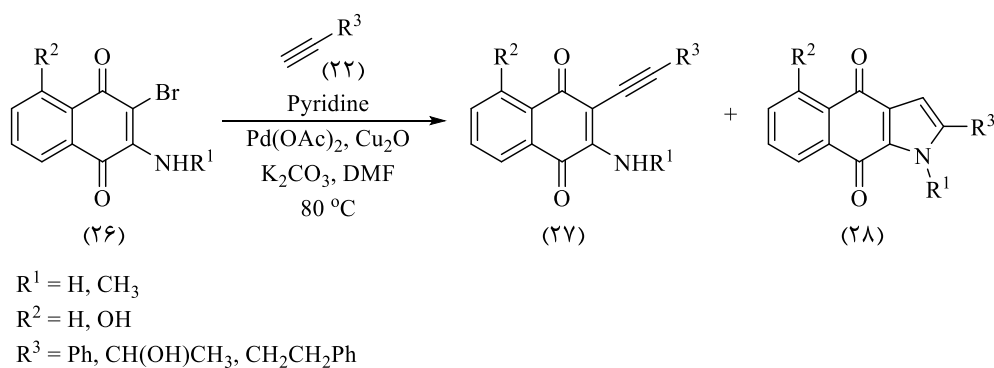


بیتنر^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۰، از واکنش ۳،۲-دی-کلرو-۴،۱-نفتوکینون (۱۲) با پتاسیم ایزوسیانات در حلال دی متیل سولفوکسید ترکیب ۲-کلرو-۳-آمینو-۴،۱-نفتوکینون (۲۵) را در حضور الکل های مختلف تهیه کردند. پیشنهاد شده است که واکنش از طریق واسطه ی نفتوکینونیل ایزوسیانات (۲۴) پیش می رود [۸].

¹ Bittner



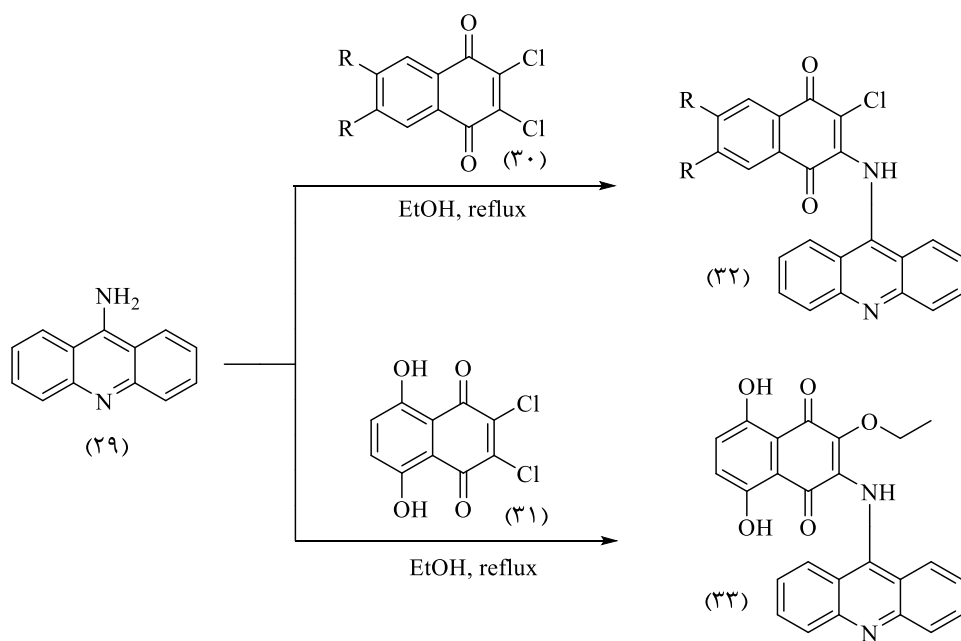
یاماشیتا^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۱، از واکنش ۲-برمو-۳-(آلکیل آمینو)-۴،۱-نفتوکینون (۲۶) و آلکین‌های انتهایی مختلف (۲۲) در حلال دی‌متیل سولفوکسید و کاتالیزگر پالادیم و باز پتاسیم کربنات طی واکنش سونوگاشیرا سنتز مشتقات جدیدی از ۲-(آلکیل آمینو)-۳-(پروپ-۱-این-۱-یل)-۴،۱-نفتوکینون (۲۷) و بنزو[*f*]ایندول-۹،۴-دی‌اون (۲۸) را گزارش کردند [۹].



در سال ۲۰۱۱ گلرمن^۲ و همکاران وی، از واکنش آکریدین-۹-آمین (۲۹) و ۳،۲-دی‌کلرو-۴،۱-نفتوکینون‌های مختلف (۳۰) و (۳۱) در حلال اتانول در شرایط رفلکس مشتقات جدیدی از ۲-(آکریدین-۹-یل متیل آمینو)-۳-کلرو-۷،۶-دی‌متیل-۴،۱-نفتوکینون (۳۲) و ۲-(آکریدین-۹-یل متیل آمینو)-۳-اتوکسی-۸،۵-دی‌هیدروکسی-۴،۱-نفتوکینون (۳۳) را سنتز کردند [۱۰].

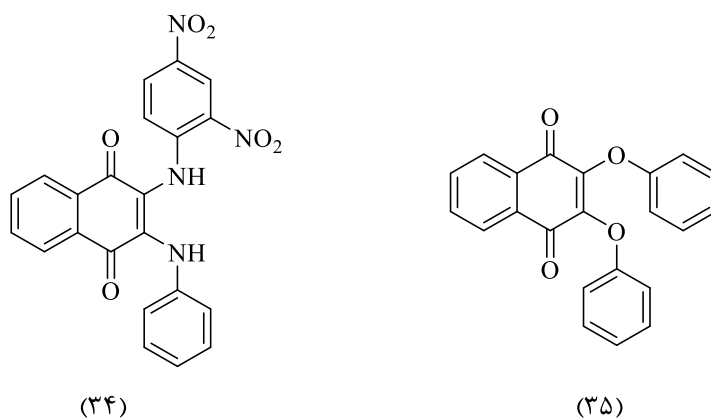
¹ Yamashita

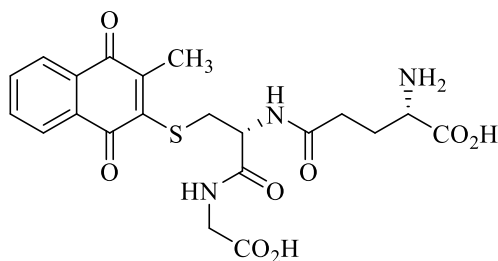
² Gellerman



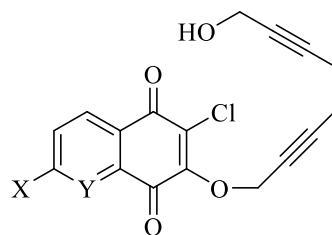
۱-۲- خواص بیولوژیکی و دارویی مشتقات ۱،۴-نفتوکینون‌ها

نفتوکینون‌ها طیف وسیعی از خواص زیست شناختی و دارویی را به خود اختصاص داده‌اند. از جمله‌ی این خواص می‌توان به خاصیت ضد قارچ ترکیبات (۳۴) و (۳۵) [۵]، ضد سرطان ترکیبات (۳۶) و (۳۷) [۶، ۱۱]، ضد ویروس ترکیب (۳۸) [۱۲] و ضد باکتری ترکیب (۳۹) [۱۳] اشاره کرد (شکل ۱-۱).

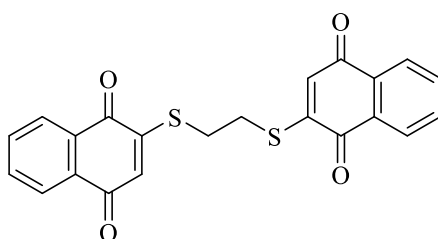




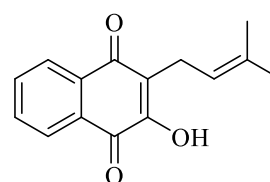
(۳۶)



(۳۷)



(۳۸)



(۳۹)

شکل ۱-۱: مشتقات ۴،۱-نفثوکینون دارای خواص بیولوژیکی و دارویی

۲-۱- شیمی کلیک

مولکول‌هایی که به‌وسیله‌ی سیستم‌های زنده در طبیعت تولید می‌شوند، همیشه برای شیمیدانان آلی جذاب و الهام بخش بوده‌اند. این فرآورده‌های طبیعی دارای تعداد زیادی پیوندهای کربن-کربن و کربن-هترواتم در ساختار خود هستند. آزمایش‌های انجام شده بر روی یک سری از مولکول‌های طبیعی، یک برتری خاص را برای تشکیل پیوندهای کربن-هترواتم نسبت به پیوندهای کربن-کربن آشکار می‌کنند. شیمی کلیک به دلیل متصل کردن واحدهای کوچک به هم، به یک واکنش بسیار مهم تبدیل شده است [۱۴]. شیمی کلیک کاربردهای گسترده‌ای در داروسازی [۱۵]، سنتز مولکول‌های هدف در شیمی آلی [۱۶]، اتصال به DNA و پروتئین [۱۷] و در واکنش‌های اتصال دهنده‌ی ساختارهای زیستی [۱۸] دارد. شارپلس^۱ و همکارانش مجموعه‌ای از واکنش‌های ویژه را با هدف تسریع در سنتز مواد دارویی با عنوان واکنش کلیک معرفی کردند. ویژگی‌های واکنش کلیک به صورت زیر بیان می‌شود [۱۹]:

¹ Sharpless

۱- شرایط انجام واکنش باید کاملاً ساده باشد و مراحل انجام واکنش باید غیر حساس به اکسیژن و آب باشد.

۲- واکنش باید مکان‌گزین^۱ و فضاویژه^۲ باشد.

۳- در طی انجام واکنش، محصول‌های جانبی تولید نشود و اگر محصول جانبی در واکنش ایجاد شود، باید بتوان آن را به وسیله‌ی روش‌های غیر کروماتوگرافی حذف کرد.

۴- مواد اولیه و معرف‌ها باید در دسترس باشند.

۵- مراحل انجام واکنش باید سریع باشد.

۶- واکنش دارای گزینش‌پذیری برای تولید یک محصول واحد باشد.

۷- برای انجام واکنش از هیچ حلالی استفاده نشود و اگر وجود حلال الزامی است، از یک حلال بی‌خطر و سبز (مانند آب و اتانول) استفاده شود.

۱-۲-۱- انواع واکنش‌ها در شیمی کلیک

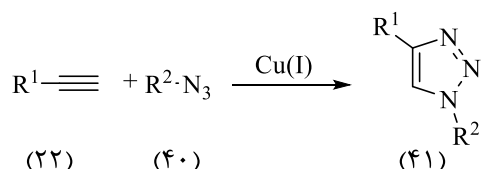
به طور کلی واکنش‌های کلیک به چهار دسته تقسیم می‌شوند:

۱- واکنش‌های حلقه‌افزایی^۳: این واکنش‌ها شامل حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی^۴ و حلقه‌افزایی

دیلز-آلد^۵ است. در واکنش حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی، از واکنش آلکین‌های انتهایی (۲۲) با

آزیدهای (۴۰) در حضور کاتالیزگر مس(I)، ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های دو استخلافی در موقعیت‌های

۴ و ۱ (۴۱) سنتز می‌شوند (شکل ۲-۱) [۲۰].



شکل ۲-۱: حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی آزید و آلکین انتهایی

¹ Regioselective

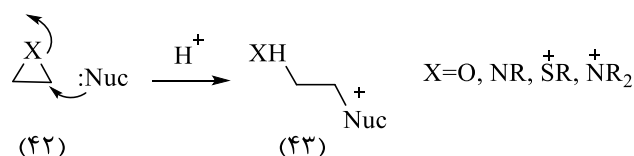
² Stereospecific

³ Cycloadditions

⁴ 1,3-Dipolar Cycloadditions

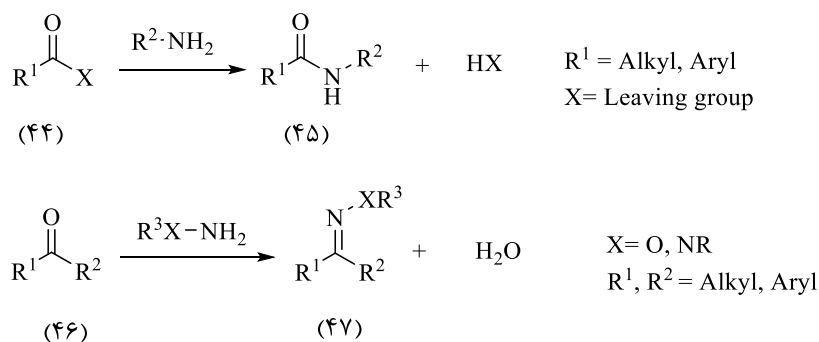
⁵ Diels-Alder Cycloadditions

۲- واکنش‌های باز شدن حلقه‌های هتروسیکلی به‌وسیله‌ی حمله‌ی هسته دوست‌ها: حلقه‌های هتروسیکلی تحت فشار الکترون‌دوست، مانند اپوکسیدها، یون‌های آزیردینیوم و یون‌های اپی‌سولفونیوم در واکنش با هسته دوست‌ها فرآیند باز شدن حلقه را انجام می‌دهند (شکل ۳-۱) [۲۱].



شکل ۳-۱: باز شدن حلقه‌ی هتروسیکلی با حمله‌ی هسته‌دوست‌ها

۳- واکنش‌های شیمی کربونیل‌ها از نوع غیر آلدولی^۱: این واکنش‌ها شامل تشکیل اوره‌ها، تیواوره‌ها، آمیدها (۴۵)، اکسیم‌اترها و هیدرازون‌ها (۴۷) و هتروسیکل‌های آروماتیک است. واکنش‌های کربونیل از نوع آلدولی^۲ به دلیل نیروی محرکه‌ی ترمودینامیکی کم، تولید محصولات جانبی فراوان و زمان طولانی واکنش جزء واکنش‌های کلیک نیستند (شکل ۴-۱) [۲۲].



شکل ۴-۱: شیمی کربونیل‌ها از نوع غیر آلدولی

۴- واکنش‌های افزایشی به پیوندهای چندگانه‌ی کربن-کربن: این دسته از واکنش‌های افزایشی شامل واکنش‌های اکسایشی نظیر اپوکسیددار شدن^۳، آزیردین‌دار کردن^۴، افزایش سولفونیل

¹ Non-aldol

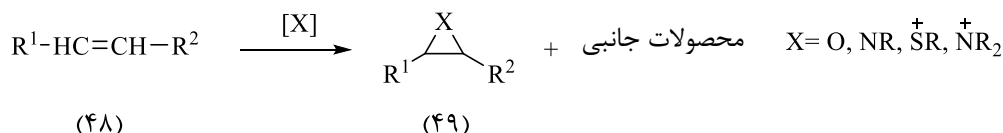
² Aldol

³ Epoxidation

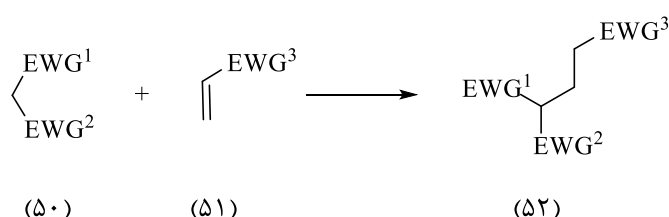
⁴ Aziridination

هالیدها و نیتروزیل هالیدها بوده، و همچنین تعدادی از افزایش‌های مایکل^۱ را در بر می‌گیرد

(شکل ۵-۱ و ۶-۱) [۲۱، ۲۲].



شکل ۵-۱: تشکیل حلقه‌های سه عضوی



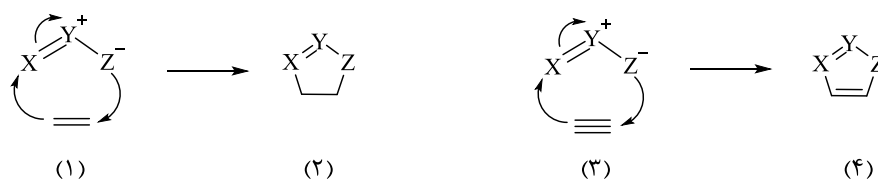
شکل ۶-۱: واکنش‌های افزایشی مایکل به پیوندهای دوگانه کربن-کربن

۱-۲-۲- حلقه‌افزایی هویزگن^۲

واکنش حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی که به حلقه‌افزایی هویزگن نیز شهرت دارد [۲۳]، از واکنش‌های مهم در شیمی آلی به شمار می‌آید. این واکنش شامل برهم‌کنش‌های یک دوقطبی‌دوست با یک ترکیب ۳،۱-دوقطبی است و منجر به تشکیل حلقه‌ی پنج عضوی می‌شود. در اواخر سال ۱۹۶۰ میلادی هویزگن متوجه شد که بسیاری از واکنش‌ها می‌توانند تحت یک الگوی یکسان انجام شوند. اولین الگو را حلقه-افزایی ۳،۱-دو قطبی نامید. سهولت تشکیل دوقطبی‌ها، تنوع و گوناگونی دوقطبی‌دوست‌ها و سهولت انجام واکنش‌های حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی‌ها از جمله دلایل اهمیت این واکنش می‌باشد. هر ترکیب ۳،۱-دوقطبی شامل یک سیستم الکترونی با چهار الکترون π است که روی سه اتم به‌طور غیر مستقر قرار گرفته است. طی واکنش حلقه‌افزایی، این سیستم به یک پیوند دوگانه یا سه‌گانه (دوقطبی‌دوست) افزوده شده و یک حلقه‌ی پنج عضوی را به وجود می‌آورد (شکل ۷-۱).

^۱ Michael addition

^۲ Huisgen Cycloaddition



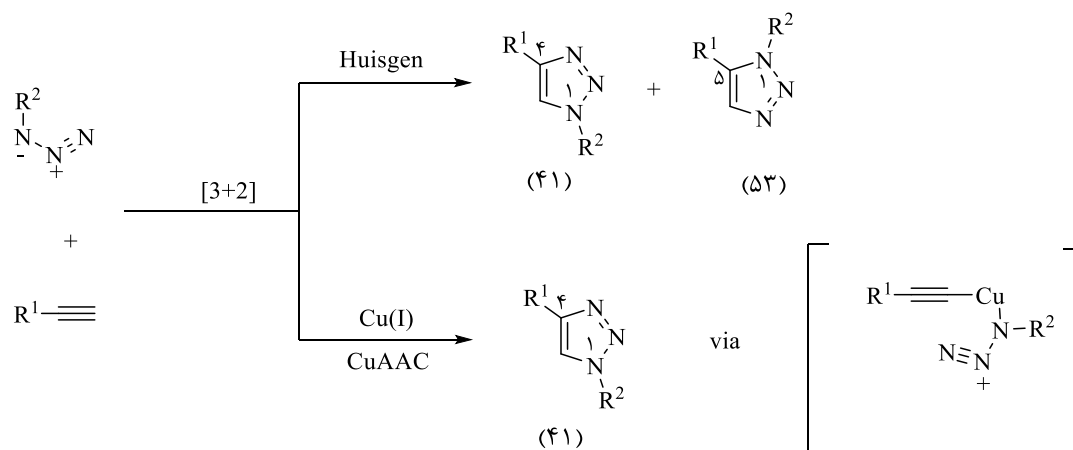
شکل ۱-۷: حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی هویزگن

یکی از جالب‌ترین راه‌های تهیه‌ی این ترکیبات، حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی حرارتی آزیدها با آلکین‌ها است. واکنش حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی حرارتی آزید و آلکین، که منجر به تشکیل حلقه‌ی ۳،۲،۱-تری‌آزول می‌گردد، به علت انرژی فعال‌سازی بالایی که دارد، حتی در دماهای بالا، اغلب آهسته انجام شده و مخلوطی از ایزومرهای ۴،۱-دو استخلافی (۴۱) و ۵،۱-دو استخلافی (۵۳) را تولید می‌کند. بیش از چهل سال این واکنش فاقد گزینش‌پذیری بین دو ایزومر ۴،۱ و ۵،۱ بوده است. دمای بالا، زمان زیاد برای کامل شدن واکنش و جداسازی سخت دو ایزومر به وسیله‌ی روش‌های کروماتوگرافی از معایب این روش برای تولید ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها بوده است [۲۴]. در سال ۲۰۰۲ دو گروه شارپلس^۱ و ملدال^۲ به طور مجزا استفاده از نمک‌های مس(I) را برای این واکنش گزارش کردند که در این روش، واکنش در دمای اتاق یا حرارت ملایم ده میلیون بار سریع‌تر از واکنش هویزگن انجام می‌شود. استفاده از کاتالیزگر مس(I) نیز تنها منجر به تشکیل ایزومر ۴،۱ دو استخلافی می‌شود (شکل ۱-۸) [۲۵]. واکنش حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با نمک مس(I)، (CuAAC)^۳ به عنوان واکنش برتر در میان واکنش‌های کلیک به حساب می‌آید. این واکنش، آزیدهای آلی و آلکین‌های انتهایی را در حضور کاتالیزگر مس(I) منحصراً به ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۱ و ۴ تبدیل می‌کند.

^۱ Sharpless

^۲ Meldal

^۳ Copper Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition



شکل ۱-۸: مقایسه‌ی واکنش هویزگن و CuAAC

۱-۲-۳- واکنش حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده به وسیله‌ی مس (CuAAC)^۱

بهترین روش برای ساخت ۱،۲،۳-تری‌آزول‌ها، واکنش حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده به وسیله‌ی نمک‌های مس (I)، موسوم به حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس (CuAAC) می‌باشد [۲۵]. این واکنش به‌طور همزمان و مستقل توسط گروه‌های ملدال^۲ در دانمارک [۲۶]، و فوکین^۳ و شارپلس^۴ در ایالات متحده آمریکا گزارش شد [۲۷]. در این واکنش نمک‌های مس (I) مورد نیاز به صورت درجا^۵ به وسیله‌ی کاهش نمک مس (II)، اکسایش فلز مس (0) و یا تسهیم نامتناسب مس (0) و مس (II) تولید می‌شود. نمک‌های مس (I) به دلیل ناپایداری ترمودینامیکی خود و تشکیل محصولات جانبی ناشی از جفت‌شدن آلکین-آلکین، کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۸]. این واکنش‌ها در ابتدا برای ساخت پلیمرهای زیست‌سازگار مورد استفاده قرار گرفت؛ اما به سرعت به ماکرومولکول‌های غیر زیستی گسترش پیدا کرده و باعث دگرگونی در شیمی پلیمر [۲۹] و در حال حاضر علوم مواد، به ویژه شیمی سطح گردیده است [۳۰].

¹ Copper Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition

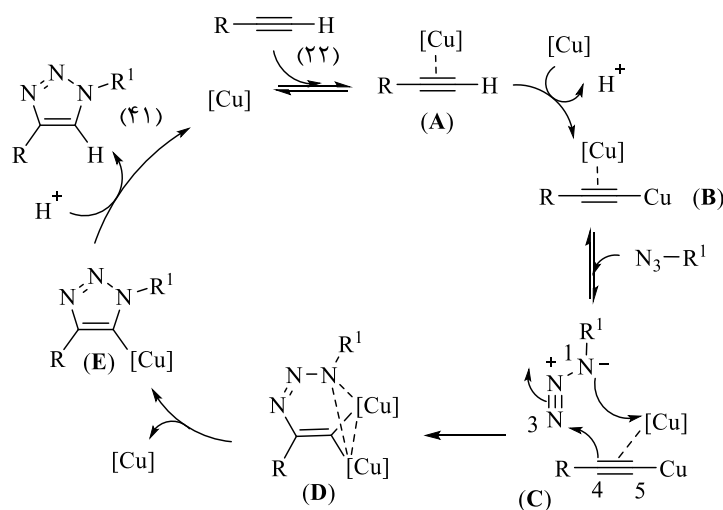
² Meldal

³ Fukin

⁴ Sharpless

⁵ In-situ

در مکانیسم پیشنهاد شده برای حلقه‌افزایی بین آزید و آلکین، ابتدا کاتیون مس (I) با الکترون‌های π -آلکین انتهایی (۲۲)، کمپلکس تشکیل می‌دهد و کمپلکس π (A) به وجود می‌آید. سپس پروتون‌زدایی از این واسطه منجر به تشکیل ساختار مس-استیلید (B) می‌گردد [۳۱]. در حالی که ترکیب استیلنی به یکی از اتم‌های مس کثوردینه شده است، اتم نیتروژن شماره ۱ آزید، جایگزین یکی از لیگاندهای مس دوم در کمپلکس مس-استیلید شده و منجر به تشکیل ساختار (C) می‌گردد [۳۲]. این ساختار باعث فعال‌سازی آزید برای حمله‌ی هسته دوستی به اتم کربن می‌شود [۳۳، ۳۴]. در ادامه، اتم نیتروژن شماره ۳ به راحتی به اتم کربن ۴ آلکین حمله کرده و منجر به تشکیل متالوسیکل^۱ (حلقه‌ی دارای فلز) (D) می‌گردد. در این متالوسیکل جفت الکترون اتم نیتروژن شماره ۱ به اتم کربن شماره ۵ حمله کرده و ساختار ۳،۲،۱-تری‌آزول (E) تولید می‌شود. پروتون‌دار شدن این ساختار (E)، منجر به رهاسازی کاتالیزگر مس (I) و ایجاد محصول ۳،۲،۱-تری‌آزول (۴۱) می‌گردد (شکل ۹-۱) [۳۵].

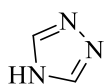


شکل ۹-۱: مکانیسم حلقه‌افزایی ۳،۲،۱-دو قطبی آزید و آلکین

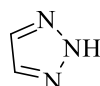
¹ Metallocycle

۳-۱- شیمی ۳،۲،۱-تری آزول ها

تری آزول ها^۱ ترکیبات هتروسیکلی پنج عضوی هستند که دارای سه اتم نیتروژن می باشند. این ترکیبات به دو دسته ی ۴H-۳،۲،۱-تری آزول (۵۴) و ۲H-۳،۲،۱-تری آزول (۵۵) تقسیم می شوند.



(۵۴)



(۵۵)

۳،۲،۱-تری آزول ها دسته ی مهمی از ترکیبات هتروسیکل هستند که طیف های گسترده ای از کاربردهای صنعتی و خواص جالب بیولوژیکی را شامل می شوند. نام تری آزول برای اولین بار توسط بلادین^۲ برای ساختار حلقوی با فرمول مولکولی $C_2H_3N_3$ به کار گرفته شد. مهم ترین و مفیدترین روش سنتز ترکیبات ۳،۲،۱-تری آزول، واکنش حلقه افزایی ۳،۱-دو قطبی آزیدها و آلکین های انتهایی در حضور کاتالیزگر مس (I) می باشد. در این روش، برای تشکیل حلقه ی ۳،۲،۱-تری آزول از گستره ی بسیار وسیعی از استخلاف ها بر روی ترکیبات آزید و آلکین استفاده شده است [۳۶].

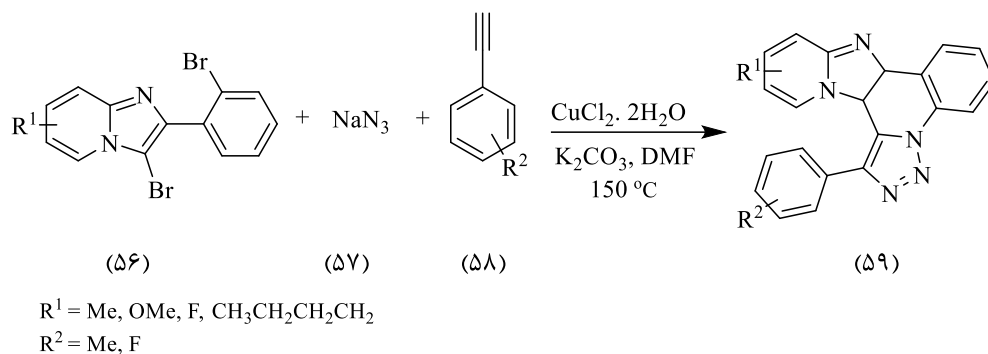
۴-۱- سنتز ترکیبات ۳،۲،۱-تری آزول

در سال ۲۰۱۳، سنتز مشتقات جدیدی از [۳،۲،۱]-تری آزولو [۵،۱-a] کینولین (۵۹) با استفاده از ۳-برمو-۲- (۲-برموفنیل) ایمیدازوپیریدین (۵۶)، سدیم آزید (۵۷) و فنیل استیلن (۵۸) توسط پریچرلا^۳ و همکاران گزارش گردید [۳۷].

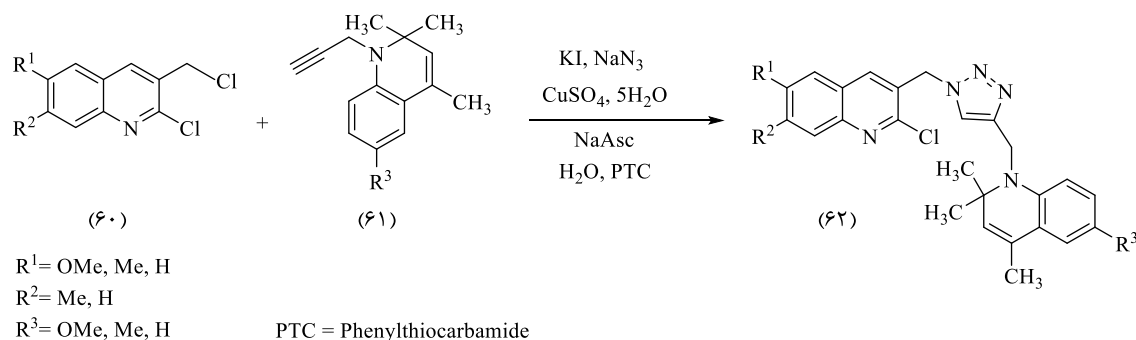
¹ Triazole

² Bladin

³ Pericherla

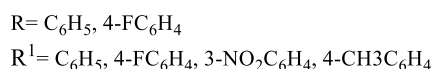


در سال ۲۰۱۴، پراونا^۱ و همکاران، ترکیبات پلی‌آزا هتروسیکلی را از اتصال سیستم‌های کینولین، تری‌آزول و دی‌هیدروکینولین به یکدیگر سنتز کردند که دارای خواص بیولوژیکی ضد سرطان ریه می‌باشند. در این روش از طریق واکنش کلیک در حلال آب و در حضور سدیم آسکوربات و کاتالیزگر مس، مشتقات ۴،۱-دو استخلافی-۳،۲،۱-تری‌آزول (۶۲) تهیه شدند [۳۸].

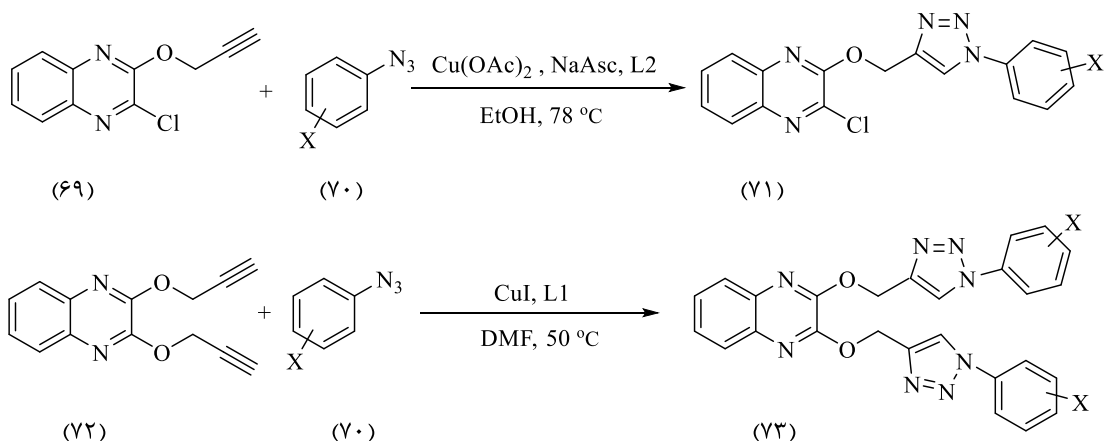


در سال ۲۰۱۵ مشتقات جدیدی از *N*-(۱-آریل-۱*H*-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-یل)متیل)کینوکسالیین-۶-آمین (۶۷) با استفاده از *N*-(پروپ-۲-ین-۱-یل)کینوکسالیین-۶-آمین (۶۵) و آزیدهای آروماتیک مختلف گزارش شدند. همچنین مشتقات جدیدی از ۳،۲-*N,N*-بیس[۱-آریل-۱*H*-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-یل متیل)]کینوکسالیین-۶-آمین (۶۸) با استفاده از *N,N*-دی(پروپ-۲-ین-۱-یل)کینوکسالیین-۶-آمین (۶۶) و آزیدهای آروماتیک مختلف گزارش گردید [۳۹].

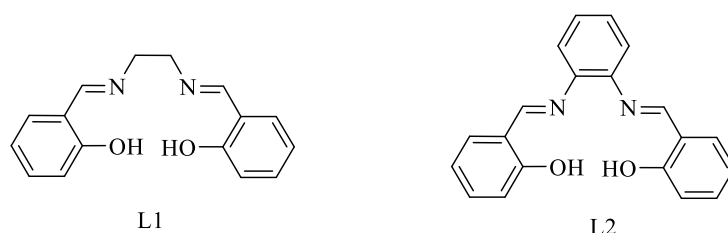
¹ praveena



१४



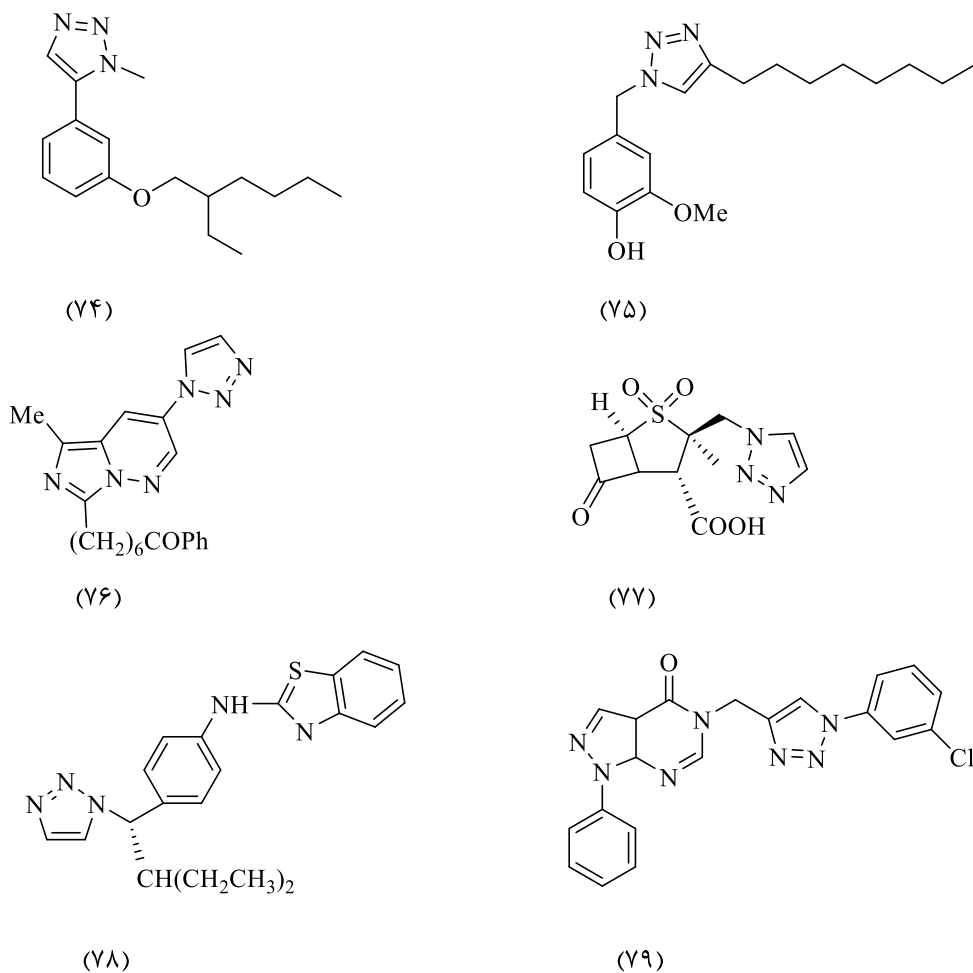
X = 3-Cl, 4-NO₂, 3-NO₂, 2-NO₂, 4-Cl-3-NO₂



۱-۴-۱- کاربردها و خواص بیولوژیکی ۳،۲،۱-تری آزولها

۳،۲،۱-تری آزولها ترکیبات مهم هتروسیکلی ۵ عضوی نیتروژن دار می باشند که کاربردهای زیادی در صنایع گوناگون مانند داروسازی، صنعت و کشاورزی دارند [۴۱]. از جمله کاربردهای ۳،۲،۱-تری آزولها در صنعت می توان به سفیدکننده های فلوئورسنت، شفاف کننده های نوری، پایدارکننده های نوری برای الیاف، پلاستیک ها، مواد عکاسی و رنگ اشاره کرد [۴۲،۴۳]. ۳،۲،۱-تری آزولها به علت پایداری در شرایط اکسایشی-کاهش و هیدرولیز اسیدی-بازی و همچنین پایداری آروماتیسسته، در زمینه شیمی دارویی بسیار حائز اهمیت می باشند. ممان دوقطبی بزرگ ۳،۲،۱-تری آزولها موجب می شود که این ترکیبات به عنوان پذیرنده پیوند هیدروژنی عمل کنند که برای اتصال به هدف بیولوژیکی و بهبود حلالیت مفید می باشند [۴۴]. براساس مطالعات انجام شده، متصل کردن ساختارهای گوناگون هتروسیکلی به یکدیگر باعث بالا رفتن قدرت درمانی و دارویی ترکیب حاصله شده است؛ بنابراین اتصال گروه ۳،۲،۱-تری آزول به یک ساختار هتروسیکلی، یک راهکار مهم در طراحی دارو است. از خواص بیولوژیکی ۳،۲،۱-تری آزولها می توان به فعالیت ضد باکتریایی، ضد قارچ، ضد مالاریا، ضد افسردگی،

ضد HIV و ضد سرطان اشاره کرد [۴۵]. ۳،۲،۱-تری آزول ها می توانند به عنوان عوامل ضد باکتری ترکیبات (۷۴) و (۷۵) [۴۶]، ضد HIV ترکیب (۷۶)، ضد قارچ ترکیب (۷۷) [۴۷] و ضد سرطان ترکیبات (۷۸) و (۷۹) [۴۸،۴۹] عمل کنند (شکل ۱۰-۱).



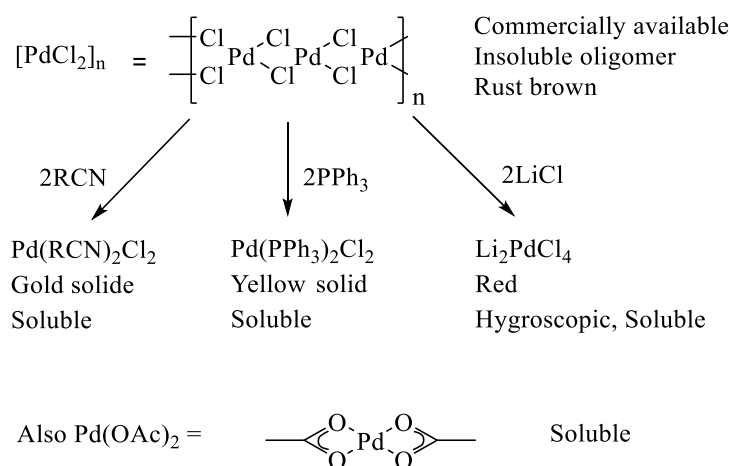
شکل ۱۰-۱: ترکیبات ۳،۲،۱-تری آزول دارای خواص بیولوژیکی

۵-۱- شیمی پالادیم

پالادیم دارای دو حالت اکسایشی پایدار و متداول است: حالت اکسایشی $+2$ و حالت اکسایش صفر. تبدیل این دو حالت اکسایشی به یکدیگر، مسئول واکنش های شیمیایی جالب پالادیم است.

۱-۵-۱- حالت اکسایشی Pd(II)

کمپلکس‌های پالادیم(II) الکترون‌دوست بوده و تمایل به واکنش با ترکیبات آلی غنی از الکترون به ویژه اولفین‌ها و آلکین‌ها را دارند. ماده‌ی اولیه‌ی تهیه‌ی کمپلکس‌های پالادیم، پالادیم کلرید، $[PdCl_2]_n$ می‌باشد که به طور تجاری در دسترس بوده و دارای ساختار اولیگومری با پل‌های کلر است. پالادیم کلرید در بیشتر حلال‌های آلی نامحلول است. این ساختار اولیگومری به وسیله‌ی لیگاندهای دهنده‌ی الکترون^۱ به راحتی شکسته شده و کمپلکس‌های منومری $PdCl_2L_2$ پایدار و محلول در بیشتر حلال‌های آلی را ایجاد می‌کند (شکل ۱-۱۱).



شکل ۱-۱۱: تشکیل انواع کمپلکس‌های پالادیم از $[PdCl_2]_n$

کمپلکس‌های استونیتریل و بنزونیتریل پالادیم(II)، کاتالیزگرهای مناسبی برای واکنش‌هایی هستند که با $Pd(II)$ کاتالیز می‌شوند؛ چون لیگاندهای نیتریل به اندازه‌ی کافی فعال^۲ بوده و نسبت به ایجاد محل‌های خالی برای کئوردیناسیون در طول واکنش فعال می‌باشند. بیس(بنزونیتریل)پالادیم(II) کلرید، به دلیل حلالیت بهتر در حلال‌های آلی، بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. کمپلکس‌های بیس(تری‌فنیل‌فسفین)پالادیم(II) کلرید نسبت به کمپلکس بیس(بنزونیتریل)پالادیم(II) کلرید از

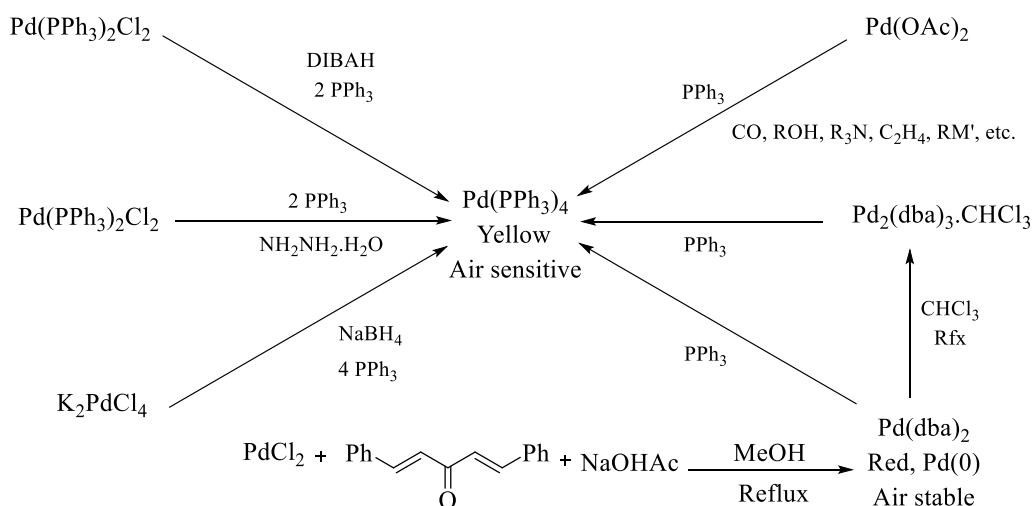
^۱ Electron donor

^۲ Labile

پایداری بالاتری برخوردارند؛ بنابراین برای واکنش‌هایی که با کمپلکس‌های پالادیم (II) کاتالیز می‌شوند، مناسب نمی‌باشند. این کمپلکس پیش ماده‌ی انتخابی برای فرآیندهایی است که با پالادیم صفر، $Pd(0)$ ، کاتالیز می‌شوند. یون کلرید نیز قادر به شکستن اولیگومر $[PdCl_2]_n$ می‌باشد. واکنش $[PdCl_2]_n$ با دو اکسی‌والان $LiCl$ در متانول، کمپلکس‌های Li_2PdCl_4 را تولید می‌کند که در حلال‌های آلی نسبتاً محلول است [۵۰].

۱-۵-۲- حالت اکسایشی $Pd(0)$

معمول‌ترین و مرسوم‌ترین کمپلکس پالادیم صفر، تتراکیس (تری‌فنیل فسفین) پالادیم، $Pd(PPh_3)_4$ می‌باشد. این ماده‌ی زرد رنگ، نسبت به هوا حساس است و با گذشت زمان فعالیت خود را از دست می‌دهد و همچنین با داشتن چهار لیگاند فسفین و جرم مولکولی ۱۱۵۵/۵۹ دارای مقدار ناچیزی پالادیم با ارزش و مقدار زیادی فسفین ارزان قیمت است. این کمپلکس به طور تجاری قابل دسترس است. $Pd(PPh_3)_4$ به آسانی از کاهش کمپلکس‌های پالادیم (II) در حضور مقدار زیاد تری‌فنیل فسفین تهیه می‌شود. در بیشتر موارد، این ترکیب به صورت درجا تولید شده و بدون جداسازی مورد استفاده قرار می‌گیرد (شکل ۱-۱۲) [۵۰].



شکل ۱-۱۲: روش‌های تهیه $Pd(PPh_3)_4$ در حضور تری‌فنیل فسفین

یکی دیگر از کمپلکس‌های $Pd(0)$ که در هوا پایدار است، بیس (دی‌بنزیلیدین‌استون) پالادیم، $Pd(dba)_2$ می‌باشد. این کمپلکس با جوشاندن پالادیم (II) کلرید و دی‌بنزیلیدین‌استون (dba) در متانول به دست می‌آید. این کمپلکس برای فرآیندهایی که با $Pd(0)$ کاتالیز می‌شوند بسیار مفید است؛ زیرا به سادگی حمل و نگهداری شده و برای سال‌ها بدون مراقبت خاص می‌تواند ذخیره شود. شاید گسترده‌ترین پیش‌ماده‌ی کاتالیزوری در واکنش‌های کاتالیز شده به وسیله‌ی $Pd(0)$ ، پالادیم (II) استات، $Pd(OAc)_2$ باشد. کمپلکس $Pd(II)$ به سادگی تقریباً با هر ترکیبی شامل کربونیل، الکل‌ها، آمین‌های نوع سوم، اولفین‌ها، ترکیبات آلی-فلزی گروه‌های اصلی و حتی فسفین‌ها به صورت درجا به $Pd(0)$ کاهش می‌یابد [۵۰].

۱-۶- واکنش‌های جفت شدن کربن-کربن با کاتالیزگر پالادیم

استفاده از کمپلکس‌های پالادیم به عنوان کاتالیزگر در واکنش‌های تشکیل پیوند کربن-کربن به دلیل بهره‌ی بالا، شرایط ملایم و گزینش‌پذیری دارای اهمیت است. این واکنش‌ها نقش مهمی در سنتز ترکیبات شیمیایی و هتروسیکل دارند. واکنش‌هایی مثل گرینارد، آلدول، دیلز-آلدر، فرآیندهای پریسیکلیک، ویتینگ و واکنش‌های مربوط به آن از محدود واکنش‌هایی هستند که برای سنتز ترکیبات پیچیده از طریق تشکیل کربن-کربن استفاده می‌شوند. واکنش‌های تشکیل پیوند کربن-کربن کاتالیز شده با پالادیم جزء مهمترین واکنش‌ها در شیمی آلی هستند. اولین واکنش جفت شدن متقاطع در سال ۱۹۰۱ توسط فریتز^۱ و اولمن^۲ انجام شد [۵۱]. واکنش‌های جفت شدن متقاطع باعث تشکیل پیوندهای کربن-کربن، کربن-نیتروژن و کربن-اکسیژن می‌شوند. از جمله فرآیندهای تشکیل پیوند کربن-کربن کاتالیز شده با پالادیم، شامل واکنش هک^۳، واکنش سوزوکی^۴، واکنش نگیشی^۵، واکنش

¹ Fritz

² Ullman

³ Heck reaction

⁴ Suzuki reaction

⁵ Negishi reaction

سونوگاشیرا^۱، واکنش استایل^۲، واکنش کومادا^۳ و واکنش هیاما^۴ می‌باشند. در سال‌های اخیر پیشرفت‌های زیادی در حوزه این واکنش‌ها به وجود آمده است. یکی از دلایل سهولت در پیشرفت این واکنش‌ها، افزایش سطح اطلاعات در زمینه‌ی چگونگی روند مکانیسم آن‌ها و انجام واکنش‌های وابسته به آن‌ها بوده است. علاوه بر این، استفاده از لیگاندهای جدید، باعث پیشرفت‌های اخیر در این زمینه شده است [۵۲]. به‌طور کلی واکنش‌های پالادیم از طریق شش فرآیند اصلی پیش می‌روند که جزء واکنش‌های کمپلکس‌های فلزات واسطه هستند. این واکنش‌ها شامل واکنش‌های افزایش اکسایشی، جای‌گیری، انتقال فلز، حذف کاهشی، حذف هیدروژن آلفا و بتا (حذف هیدروژن-فلز) و حمله‌ی هسته‌دوستی به لیگاندهای کئوردینه شده با پالادیم می‌باشند [۵۳، ۵۴].

۱-۷- واکنش جفت شدن سونوگاشیرا

از میان واکنش‌های تشکیل پیوند کربن-کربن کاتالیز شده با پالادیم، واکنش سونوگاشیرا از اهمیت خاصی برخوردار است. برای اولین بار در سال ۱۹۷۵ جفت شدن آلکین‌های انتهایی با وینیل یا آریل هالیدها در حضور پالادیم به‌طور مستقل و هم‌زمان به وسیله‌ی گروه هک و همکاران گزارش شد. چند سال بعد، سونوگاشیرا و همکارانش پی بردند که در بسیاری موارد، این واکنش جفت شدن می‌تواند به وسیله‌ی افزایش کاتالیزگر کمکی نمک‌های مس (I) به مخلوط واکنش تسریع شود. این روش به عنوان واکنش سونوگاشیرا شناخته شده است. سونوگاشیرا برای اولین بار، واکنش جفت شدن متقاطع کربن-کربن $sp-sp^2$ با آریل هالیدها یا آلکیل هالیدها (۸۰) را انجام داد. این واکنش یکی از مؤثرترین واکنش‌ها در تشکیل پیوند کربن-کربن و روش مفیدی برای تهیه‌ی آریل آلکین‌ها (۸۱) می‌باشد که کاربرد گسترده‌ای در سنتز ترکیبات هتروسیکل، ترکیبات طبیعی و مواد دارویی دارد [۵۵]. در کنار ترکیبات طبیعی، الیگومرها و پلی‌مرها هم می‌توانند به وسیله‌ی واکنش سونوگاشیرا تهیه شوند. به طور

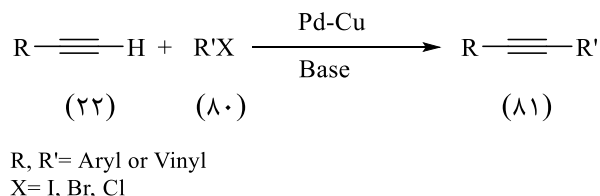
¹ Sonogashira reaction

² Stille reaction

³ Kumada reaction

⁴ Hiyama reaction

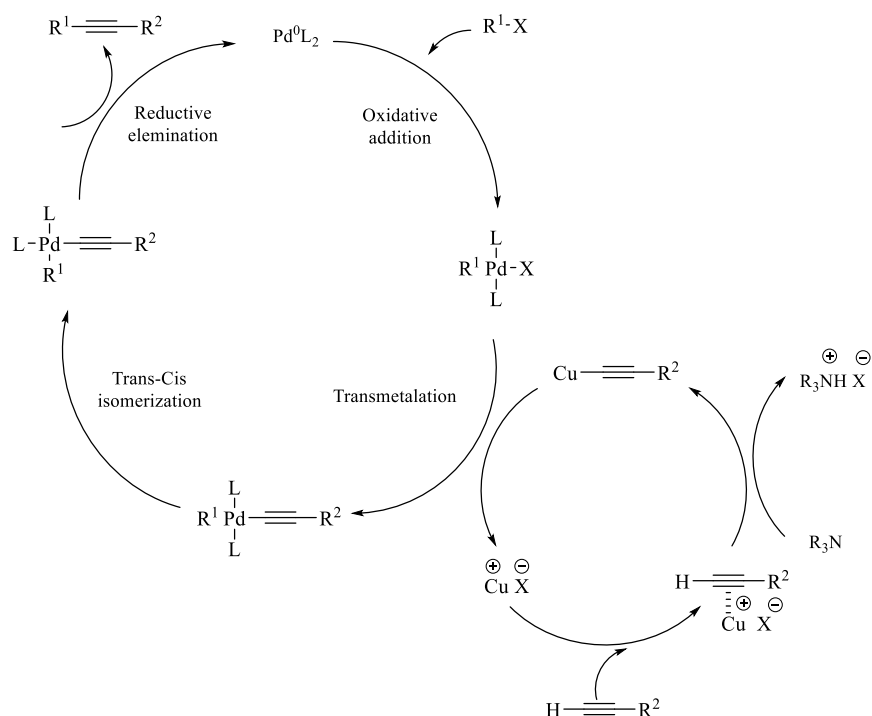
معمول، سیستم کاتالیزگری واکنش سونوگاشیرا شامل کمپلکس‌های فسفین پالادیم، مس (I) دیده و مقدار زیادی از یک آمین می‌باشد (شکل ۱-۱۳) [۵۶،۵۷].



شکل ۱-۱۳: واکنش جفت شدن سونوگاشیرا

۱-۷-۱- مکانیسم واکنش جفت شدن سونوگاشیرا

مکانیسم پیشنهادی واکنش سونوگاشیرا از طریق دو چرخه کاتالیزوری مستقل انجام می‌شود: چرخه پالادیم و چرخه مس. در چرخه پالادیم، پالادیم (II) کلرید به پالادیم صفر کاهش پیدا می‌کند. سپس پالادیم صفر، پیوند کربن-هالوژن آریل هالید را شکافته و به درون این پیوند انتقال پیدا می‌کند که به این مرحله، افزایش اکسایشی گفته می‌شود. در چرخه مس، باز (آلی یا معدنی) با جدا کردن پروتون از کمپلکس π -آلکین مس باعث تشکیل استیلید مس می‌شود. در مرحله بعد پالادیم به استیلید مس حاصل از چرخه مس نزدیک شده و طی واکنش انتقال فلز، با آن ایجاد اتصال می‌کند و در انتها از طریق واکنش حذف کاهشی که بر روی کمپلکس پالادیم اتفاق می‌افتد، با خروج هیدروژن هالید، پالادیم با عدد اکسایش صفر که مورد نیاز برای آغاز واکنش مجدد می‌باشد، تولید می‌شود (شکل ۱-۱۴) [۵۶].



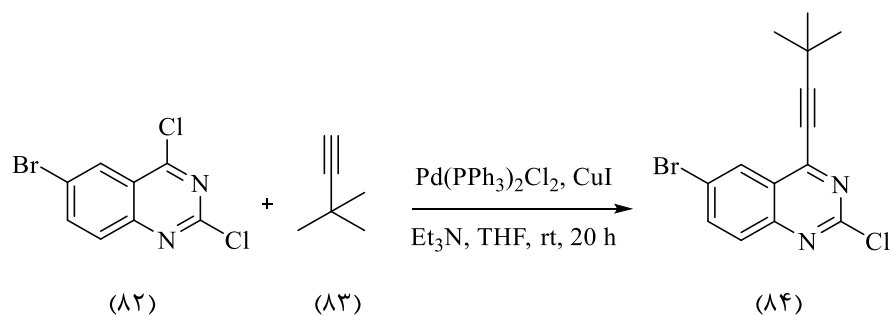
شکل ۱-۱۴: مکانیسم واکنش سونوگاشیرا

در سال‌های اخیر اصلاحاتی روی این واکنش‌ها انجام شده است که مهمترین آن‌ها حذف نمک مس است؛ به این دلیل که مس می‌تواند منجر به جفت شدن گلیسر^۱ آلکین‌های انتهایی در حضور اکسندها یا هوا شود. پیشرفت‌های اخیر در زمینه واکنش سونوگاشیرا منجر به واکنش جفت شدن در عدم حضور مس و باز آمینی شده است [۵۸].

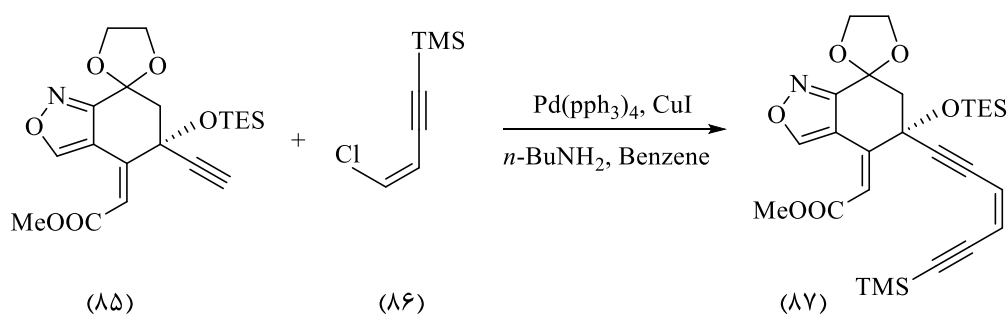
۱-۸- سنتز ترکیبات آلی با استفاده از واکنش سونوگاشیرا

در سال ۲۰۰۹، آلکین‌دار کردن گزینشی ترکیب ۶-برمو-۲،۴-دی‌کلروکینوزولین (۸۲) با *t*-بوتیل‌استیلن (۸۳) در موقعیت ۴ به کمک واکنش سونوگاشیرا در حضور پالادیم و نمک مس(I) دیدید در دمای محیط انجام شد و محصول آلکین درونی (۸۴) تولید شده است [۵۹].

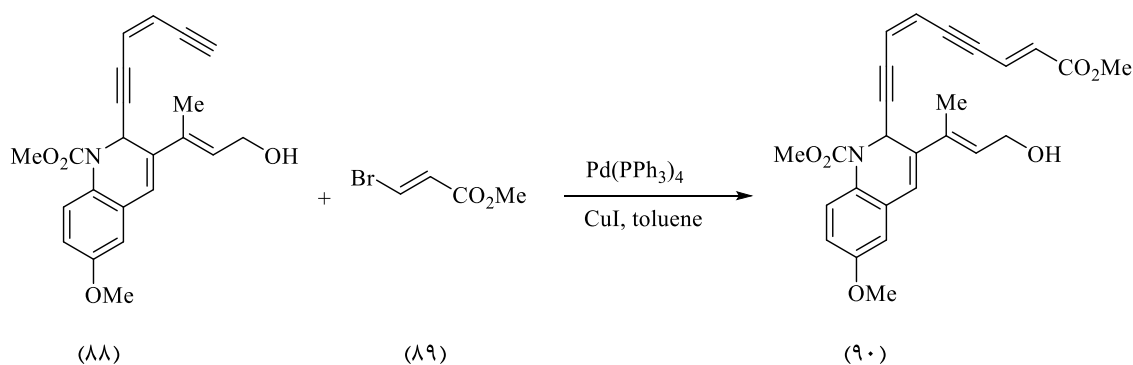
¹ Glaser type-homocoupling



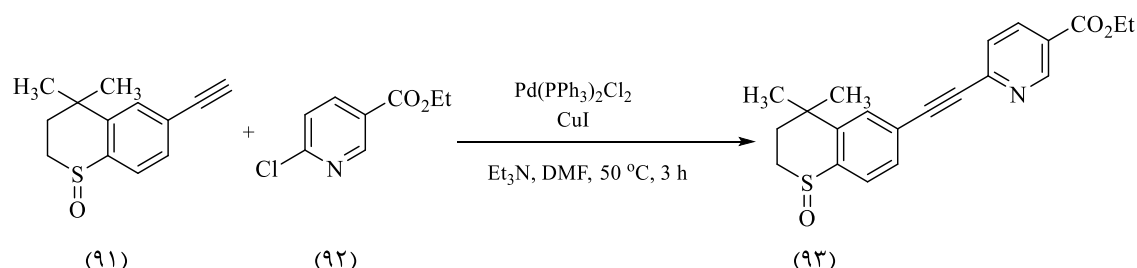
در سال ۲۰۱۴ وانگ و همکارانش، با استفاده از واکنش سونوگاشیرا محصول (۸۷) را از ترکیب با آلکین انتهایی (۸۵) و وینیل کلراید (۸۶) در حضور پالادیم و نمک مس(I) دیدید در دمای صفر درجه سانتی‌گراد سنتز کردند.



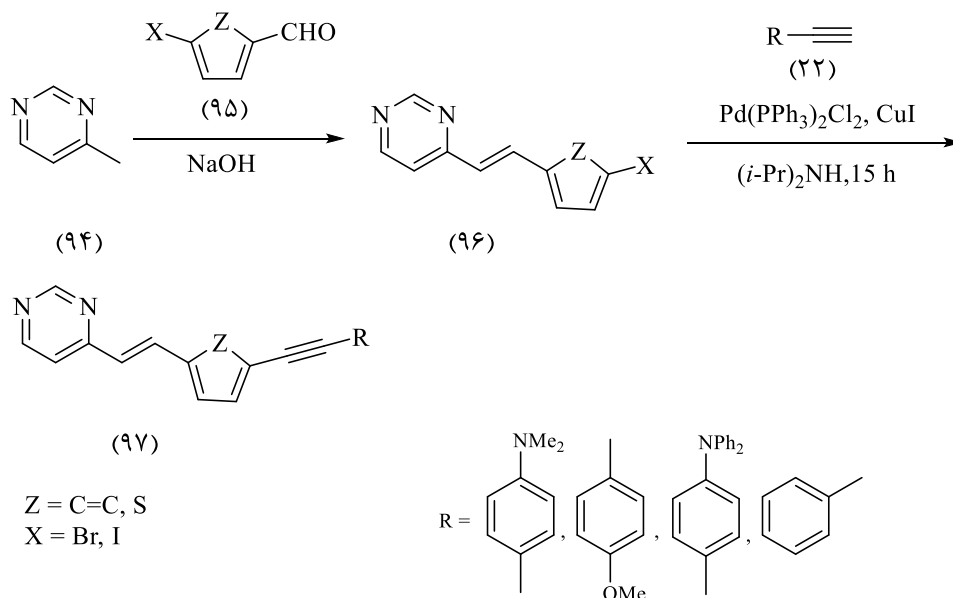
همچنین محصول (۹۰) از واکنش آلکین انتهایی (۸۸) و متیل-۳-برموآکریلات (۸۹) با استفاده از واکنش سونوگاشیرا در حضور پالادیم و نمک مس(I) دیدید در حلال تولوئن و دمای ۲۵ درجه سانتی-گراد به دست آمده است [۶۰].



در سال ۲۰۱۵، از واکنش سونوگاشیرا برای سنتز داروی تازاروتن^۱ که برای درمان آکنه و کنترل چربی پوست به کار می‌رود، استفاده شده است. در این واکنش با استفاده از ۶-اتینیل-۴،۴-دی‌متیل تیوکرومان-۱-اکسید (۹۱) و اتیل-۶-کلرونیکوئینات (۹۲) در حضور کاتالیزگر پالادیم و باز تری‌اتیل-آمین در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و در حلال دی‌متیل فرمامید، ترکیب اتیل-۶-((۴،۴-دی‌متیل-۱-اکسیدوتیوکرومان-۶-یل)اتینیل)نیکوئینات (۹۳)، سنتز شد [۶۱].

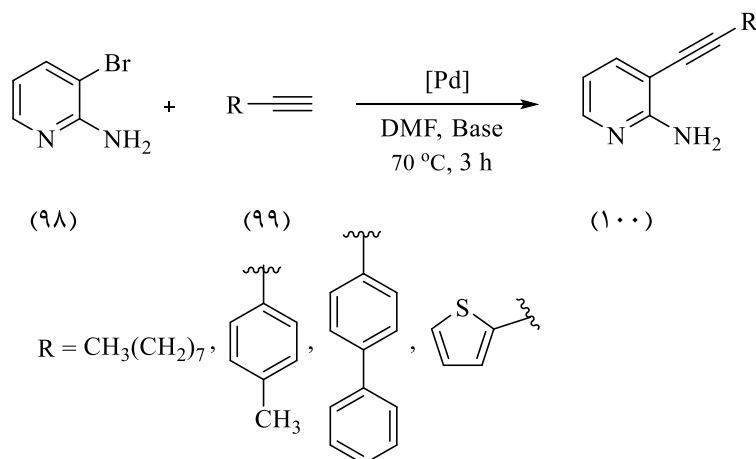


در سال ۲۰۱۵، با استفاده از ۴-متیل پیریمیدین (۹۴) و آلدهیدهای مختلف (۹۵) در حضور باز سدیم هیدروکسید، مشتقات ترکیب (۹۶) سنتز شدند و در ادامه با آلکین‌های انتهایی (۲۲) وارد واکنش شده و طی واکنش‌های سونوگاشیرا، مشتقاتی از ترکیب (۹۷)، سنتز شده‌اند [۶۲].

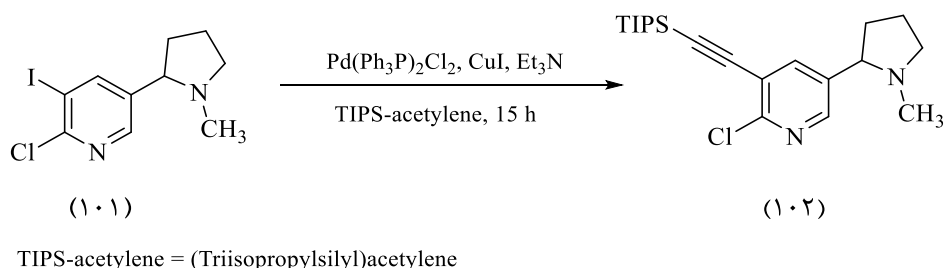


¹ Tazaroten

در سال ۲۰۱۷ کینگ ژو^۱ و همکارانش، با استفاده از واکنش سونوگاشیرا مشتقات ۲-آمینو-۳-آلکینیل پیریدین (۱۰۰) را از ۲-آمینو-۳-برموپیریدین (۹۸) و آلکین‌های انتهایی مختلف (۹۹) سنتز کردند [۶۳].



همچنین برای تهیه داروی آلتینیکلین^۲ (۱۰۲)، که در درمان بیماری پارکینسون استفاده می‌شود، از واکنش سونوگاشیرا استفاده شده است. این دارو از مولکول نیکوتین طی چند مرحله، سنتز می‌شود که یکی از مراحل شامل واکنش جفت شدن سونوگاشیرای دی‌هالونیکوتین (۱۰۱) با مشتقات تری‌ایزوپروپیل سایلایل استیلن می‌باشد [۶۴].

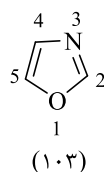


¹ Qing Zhu

² Altinicline

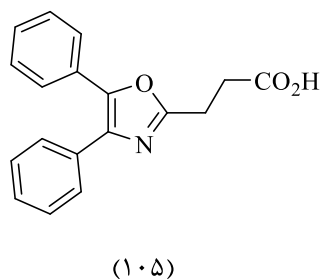
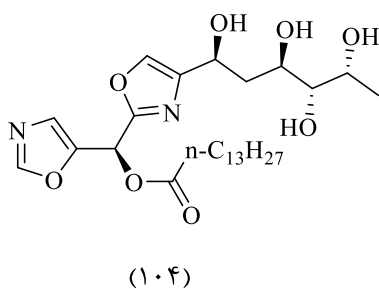
۹-۱- شیمی اکسازول‌ها

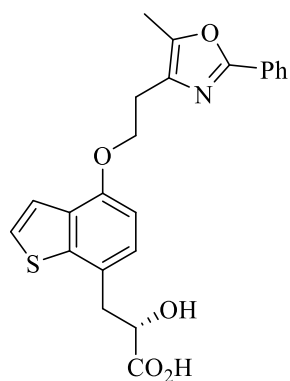
اکسازول یک هتروسیکل پنج عضوی دارای یک اتم اکسیژن و یک اتم نیتروژن در موقعیت ۱ و ۳ حلقه می باشد. اکسازول‌ها به علت فعالیت‌های زیستی گسترده‌ای که دارند به عنوان دسته مهمی از ترکیبات هتروسیکل در نظر گرفته می شوند.



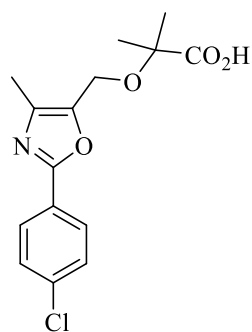
۹-۱-۱- خواص بیولوژیکی و دارویی اکسازول‌ها

از میان دسته‌های مختلف ترکیبات هتروسیکلی، اکسازول‌ها یکی از مهم‌ترین ترکیبات هتروسیکلی دارای اتم نیتروژن و اکسیژن می‌باشند که دارای دامنه گسترده‌ای از فعالیت‌های بیولوژیکی شامل ضدباکتری، ضد قارچ، ضد التهاب و ضد سرطان هستند [۶۵]. جوش خوردن سیستم اکسازول با سایر سیستم‌های هتروسیکلی می‌تواند ترکیبات هتروسیکلی جدیدی را ایجاد نماید که از لحاظ خواص بیولوژیکی فعال تر باشند. مشتقات اکسازول می‌توانند اثرات ضد قارچ ترکیبات (۱۰۴) و (۱۰۵) [۶۶]، ضد باکتری ترکیب (۱۰۶)، ضد رماتیسمی ترکیب (۱۰۷) [۶۷] و ضد دیابت ترکیب (۱۰۸) [۶۸] از خود نشان دهند (شکل ۱-۱۵).

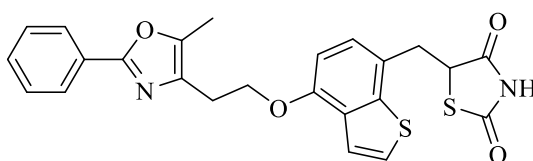




(۱۰۶)



(۱۰۷)

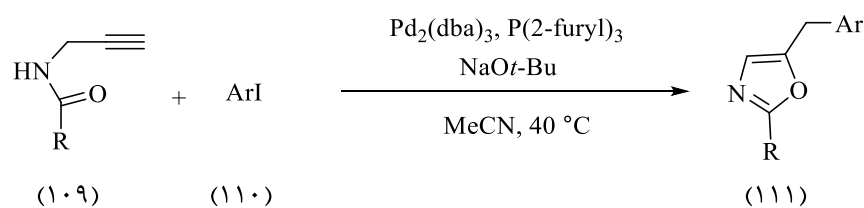


(۱۰۸)

شکل ۱-۱۵: خواص بیولوژیکی و دارویی اکسازولها

۱۰-۱- سنتز اکسازولها

در سال ۲۰۰۱ آرکادی^۱ و همکارانش، با استفاده از واکنش *N*-پروپارژیل آمیدها (۱۰۹) با آریل یدیدهای مختلف (۱۱۰) در حضور کاتالیزگر پالادیم و باز سدیم *t*-بوتوکسید در حلال استونیتریل و دمای ۴۰ درجه سانتی گراد اکسازولهای استخلاف شده در موقعیت‌های ۲ و ۵ (۱۱۱) را سنتز کردند [۶۹].

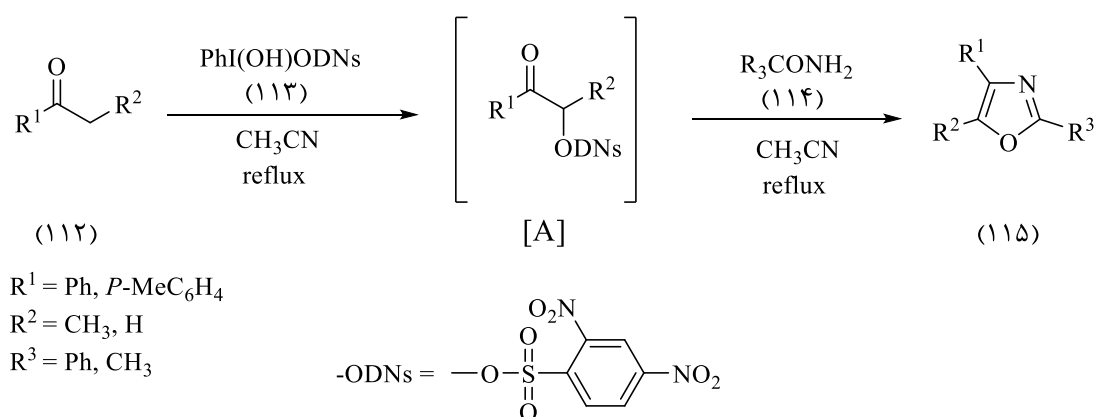


R = Ph, CF₃

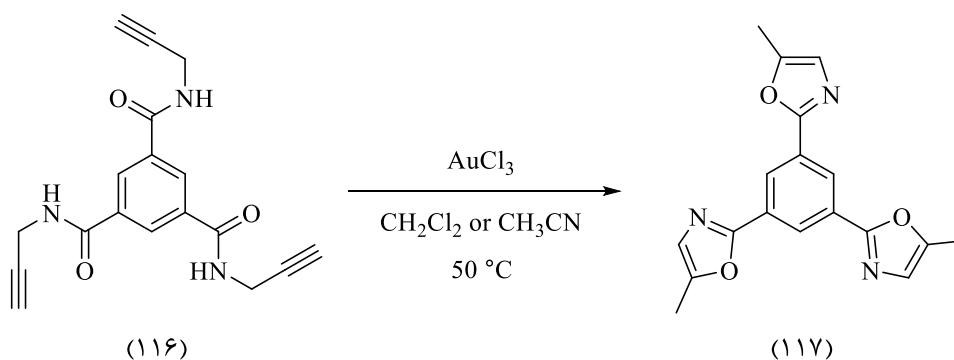
Ar = *P*-MeOCO-C₆H₄, *P*-MeCO-C₆H₄

¹ Arcadi

در مطالعه‌ای که در سال ۲۰۰۳ انجام شده است، از واکنش کتون‌های آروماتیک (۱۱۲) و ترکیب [هیدروکسی-۴،۲-دی‌نیتروبنزن-سولفونیلوکسی‌یدو] بنزن (۱۱۳)، واسطه‌ی آلفا-۴،۲-دی‌نیتروبنزن-سولفونیلوکسی (کتون **A**) تهیه شده، سپس در اثر واکنش این واسطه و آمیدهای مختلف (۱۱۴) در حلال استونیتریل و تحت شرایط رفلاکس، مشتقات مختلفی از اکسازول‌های ۲،۴،۵-سه استخلافی (۱۱۵) سنتز شده است [۷۰].

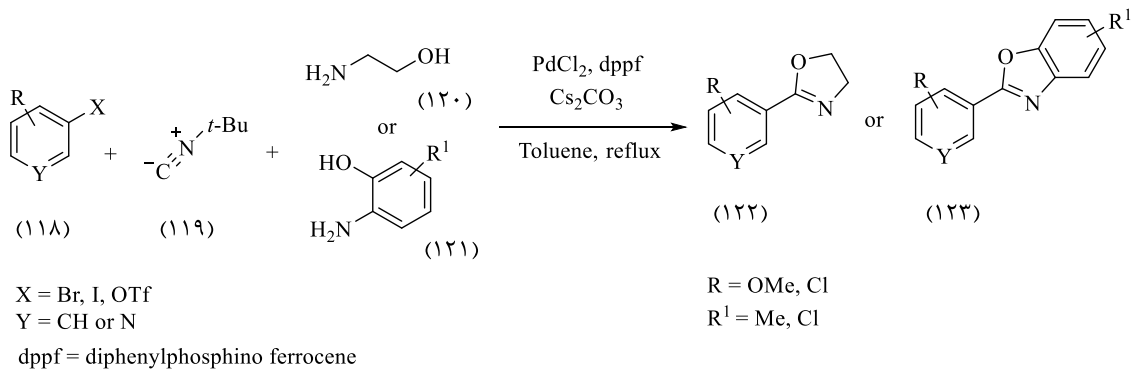


در سال ۲۰۱۰، سنتز محصول ۵،۳،۱-تریس(۵-متیل‌اکسازول-۲-یل)بنزن (۱۱۷) از واکنش درون مولکولی ترکیب تری(پروپ-۲-این-۱-یل)بنزن-۵،۳،۱-تری‌کربوکسامید (۱۱۶) در حضور کاتالیزگر طلا و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد در حلال دی‌کلرومتان یا استونیتریل گزارش شده است [۷۱].

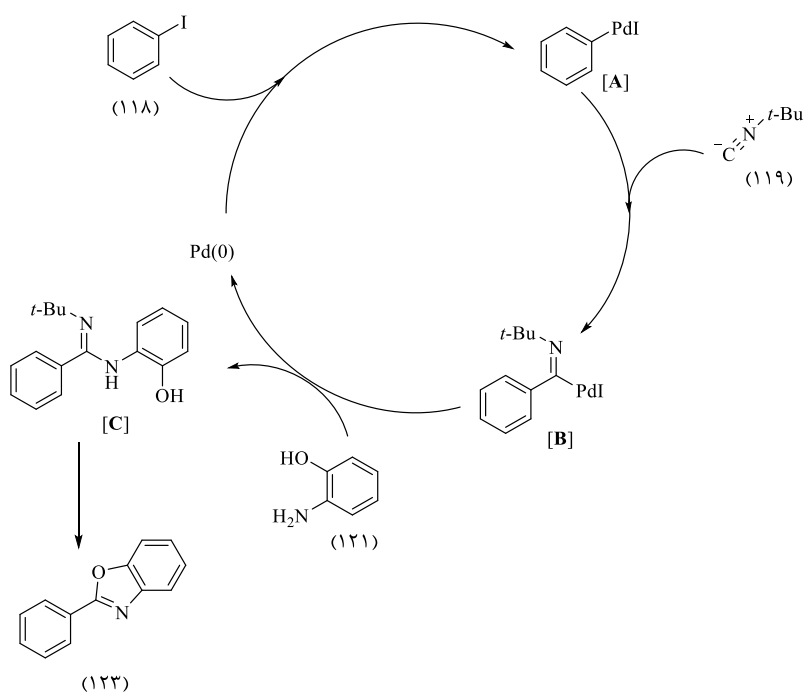


در مطالعه‌ای دیگر در سال ۲۰۱۱ از واکنش میان آریل‌هالیدها یا هتروآریل‌های (۱۱۸)، *t*-بوتیل‌ایزوسیانید (۱۱۹) و آمینو الکل‌های مختلف (۱۲۰) و (۱۲۱) در حضور کاتالیزگر پالادیم و باز

سزیم کربنات، گستره‌ی وسیعی از اکسازولین‌ها (۱۲۲) و بنزواکسازول‌ها (۱۲۳) تحت شرایط رفلکس سنتز گردیده است [۷۲].



برای این واکنش مکانیسم زیر پیشنهاد شده است (شکل ۱-۱۶).



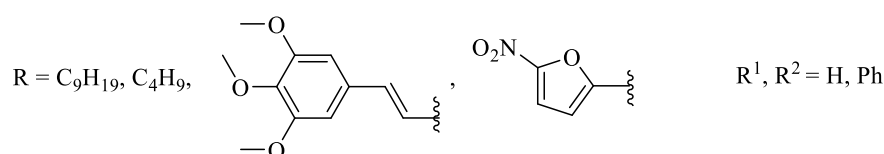
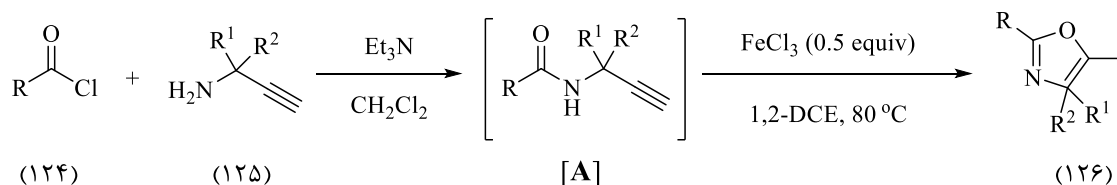
شکل ۱-۱۶: مکانیسم تهیه بنزواکسازول (۱۲۳)

در سال ۲۰۱۲ سنادی^۱ و همکاران، با استفاده از واکنش بین آسیل هالیدها (۱۲۴) و پروپاژیل آمین‌های مختلف (۱۲۵) در حلال دی‌کلرومتان و در حضور باز تری‌اتیل‌آمین، حدواسط (A) را تهیه

¹ Senadi

کردند و سپس در حضور آهن(III) کلرید و در حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد

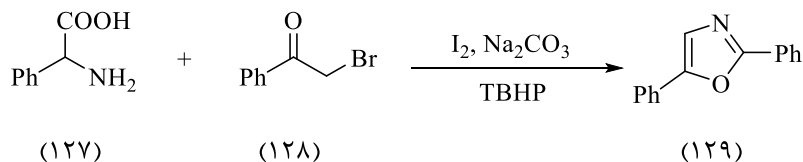
مشتقات مختلفی از اکسازول‌ها (۱۲۶) را سنتز کردند [۷۳].



در مطالعه‌ای که در سال ۲۰۱۳ انجام شده است، از واکنش فنیل‌گلیسین (۱۲۷) و ۲-برمو

استوفنون (۱۲۸) در حضور کاتالیزگر ید، *t*-بوتیل هیدروپراکساید به عنوان اکسیدانت و باز

سدیم کربنات، محصول ۵،۲-دی‌فنیل‌اکسازول (۱۲۹) سنتز گردیده است [۷۴].



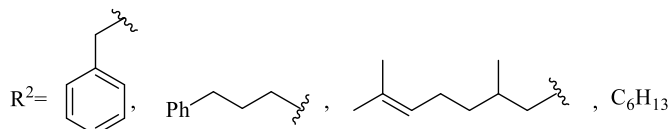
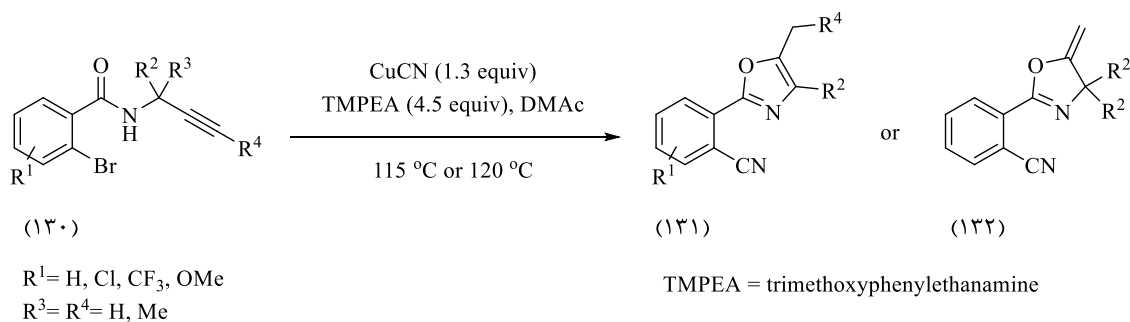
TBHP = tert-butyl hydroperoxide

در سال ۲۰۱۸، با استفاده از واکنش ترکیب (۱۳۰) در حضور کاتالیزگر مس(I) سیانید و باز

تری‌متوکسی‌فنیل‌اتان‌آمین در حلال DMAc^۱ و دمای ۱۱۵ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد مشتقات مختلفی

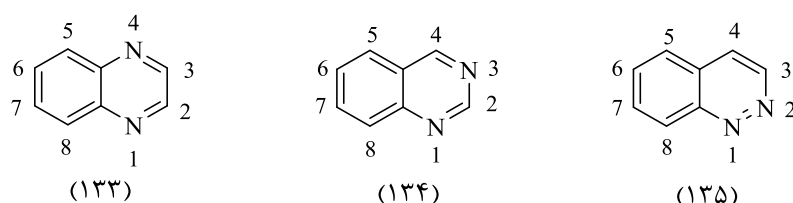
از ۲-*O*-سیانوآریل اکسازول‌ها (۱۳۱) و اکسازولین‌ها (۱۳۲) سنتز شده است [۷۵].

¹ Dimethylacetamide



۱۱-۱- شیمی کینوکسالیین

دی‌آزین‌های جوش خورده به حلقه‌ی بنزن با توجه به موقعیت اتم‌های نیتروژن به سه دسته شامل کینوکسالیین (۱۳۳)، کینازولین (۱۳۴) و سینولین (۱۳۵) تقسیم می‌شوند. در کینوکسالیین حلقه‌ی پیرازین، در کینازولین حلقه‌ی پیریمیدین و در سینولین حلقه‌ی پیریدازین به یک حلقه‌ی بنزنی متصل شده است. ساختار و ترتیب شماره‌گذاری این ترکیبات به صورت زیر است.

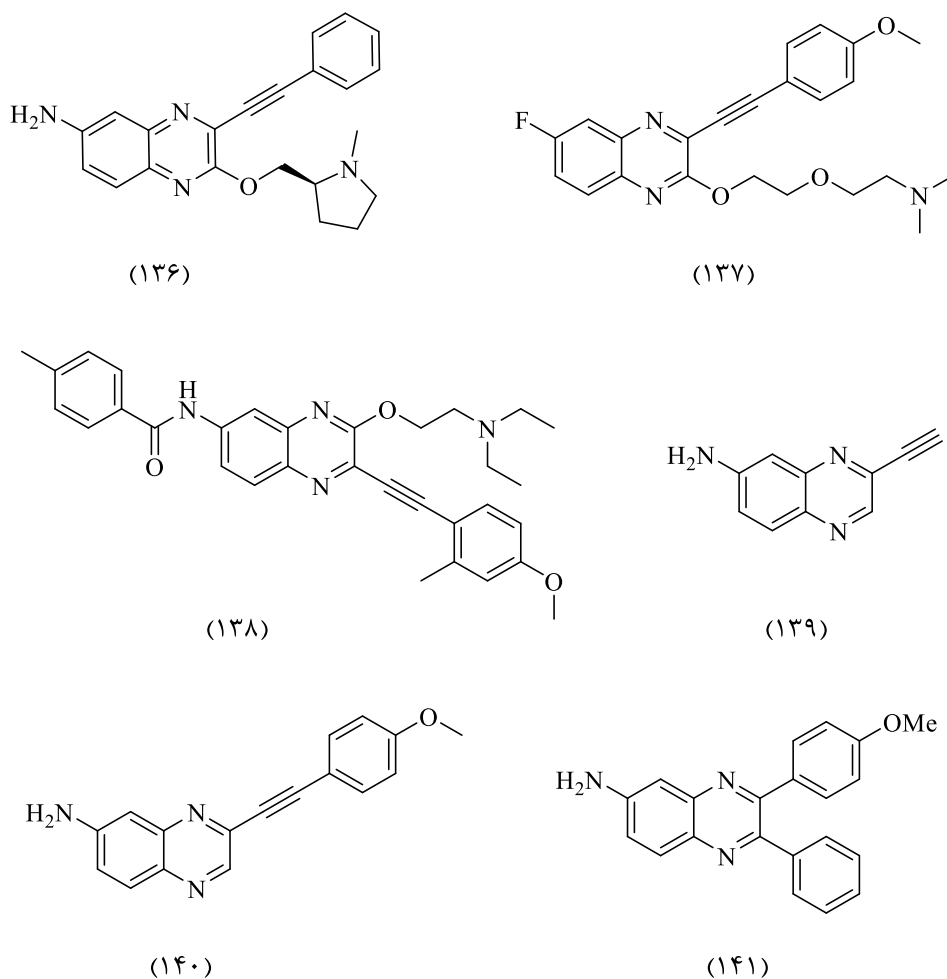


کینوکسالیین یکی از مهم‌ترین ترکیبات هتروسیکلی نیتروژن‌دار است که خواص بیولوژیکی و دارویی فراوانی دارد. در این بخش خواص بیولوژیکی و سنتز کینوکسالیین‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۱۲-۱- خواص بیولوژیکی و دارویی کینوکسالیین‌ها

در میان انواع مختلف ترکیبات هتروسیکلی، کینوکسالیین‌ها از مهم‌ترین ترکیبات هتروسیکلی نیتروژن‌دار هستند که فعالیت‌های بیولوژیکی گسترده‌ای از جمله خواص ضد سرطان، ضد ویروس، ضد دیابت و ضد باکتری از خود نشان می‌دهند [۷۶، ۷۷]. متصل شدن سیستم کینوکسالیین با سایر سیستم‌های هتروسیکلی می‌تواند ترکیبات هتروسیکلی جدیدی را ایجاد نماید که از لحاظ خواص

بیولوژیکی فعال تر باشند. مشتقاتی از کینوکسالین به عنوان عوامل ضد سرطان ترکیبات (۱۳۶)، (۱۳۷) و (۱۳۸) [۷۸] عمل کرده و در درمان بیماری پارکینسون ترکیبات (۱۳۹)، (۱۴۰) و (۱۴۱) [۷۹] به کار می‌روند (شکل ۱-۱۷).

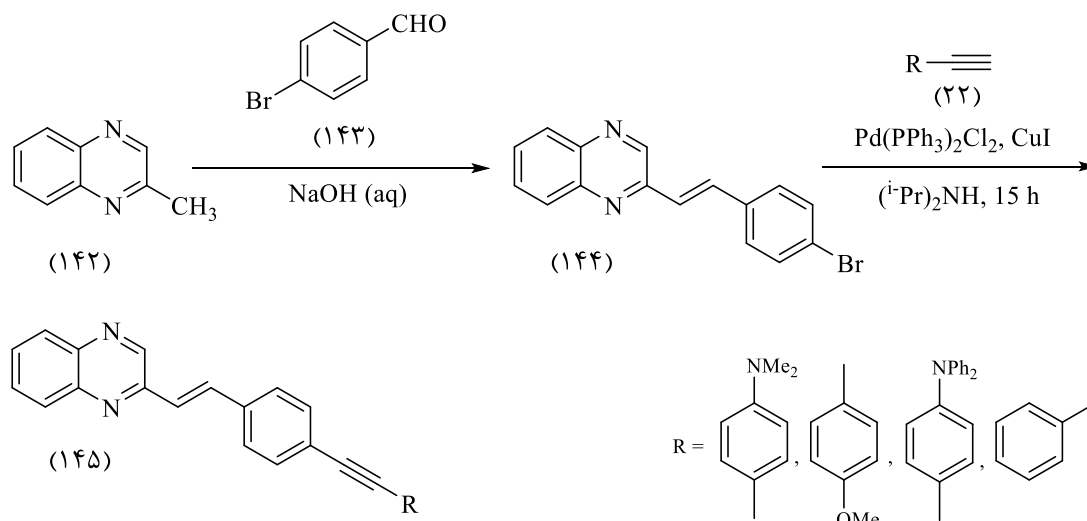


شکل ۱-۱۷: خواص بیولوژیکی و دارویی کینوکسالین‌ها

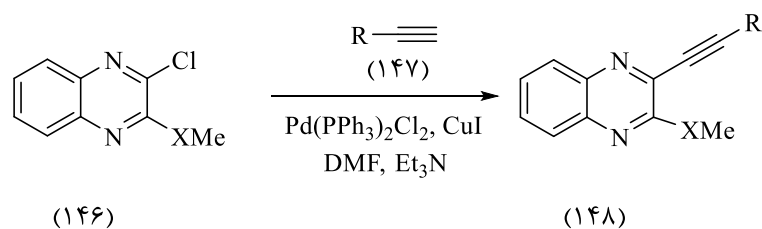
۱-۱۳- سنتز کینوکسالین‌ها

در سال ۲۰۱۵، ترکیب ۲-متیل کینوکسالین (۱۴۲) با ۴-برموبنزآلدهید (۱۴۳) وارد واکنش شده و ترکیب (E)-۲-(۴-برمواستایریل) کینوکسالین (۱۴۴) به دست آمده است. سپس این ترکیب با

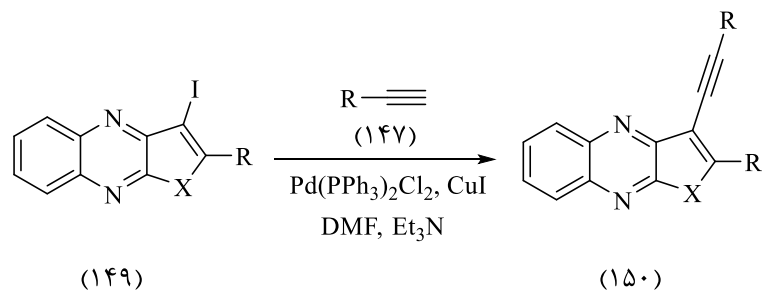
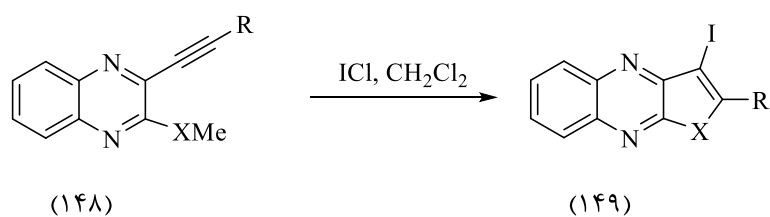
آلکین‌های انتهایی (۲۲) در حضور کاتالیزگر پالادیم و مس (I) دیده و واکنش شده و مشتقات (E)-
 ۲-(۴-آریل پروپ-۱-این-۱-یل)-استایریل (کینوکسالیین (۱۴۵) سنتز شده است [۶۲].



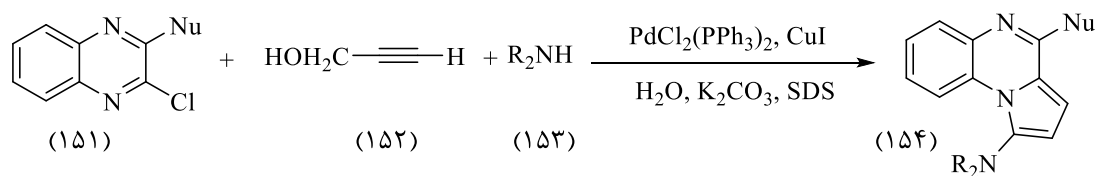
در سال ۲۰۱۶، کیوانلو و همکاران، با استفاده از ۲-کلرو-۳-متوکسی کینوکسالیین یا ۲-کلرو-۳-متیل تیوکینوکسالیین (۱۴۶) و آلکین‌های انتهایی مختلف (۱۴۷) در حلال دی‌متیل‌فرماید در حضور کاتالیزگر پالادیم و باز تری‌اتیل‌آمین، مشتقات ۲-متوکسی-۳-آلکینیل کینوکسالیین و ۲-متیل تیو-۳-فنیل‌اتینیل کینوکسالیین (۱۴۸) را سنتز کردند. سپس این ترکیبات در واکنش با یدو منوکلرید در حلال دی‌کلرومتان حل‌قوی شده و مشتقات ۳-یدو-۲-فنیل‌فورو [b-۳,۲] کینوکسالیین و ۳-یدو-۲-فنیل‌تیانو [b-۳,۲] کینوکسالیین (۱۴۹) به دست آمدند. در ادامه، از واکنش ترکیبات به دست آمده با آلکین‌های انتهایی مختلف (۱۴۷) طی واکنش سونوگاشیرا در حضور کاتالیزگر پالادیم و باز تری‌اتیل‌آمین در حلال دی‌متیل‌فرماید و دمای محیط، مشتقات ۳-آلکینیل‌فورو [b-۳,۲] کینوکسالیین و ۳-آلکینیل‌تیانو [b-۳,۲] کینوکسالیین (۱۵۰) سنتز گردیده است [۸۰].



R = Ph, C₄H₉, CH₂OH
X = O, S



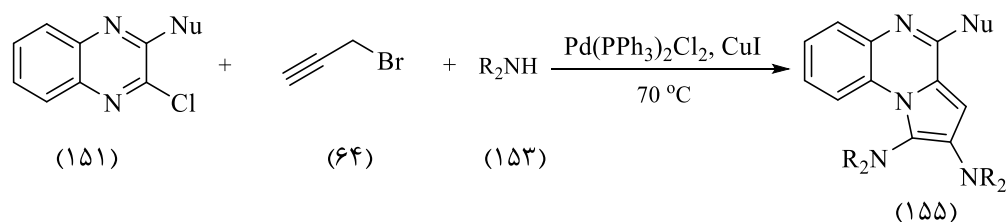
در سال ۲۰۱۶، کیوانلو و همکاران، مشتقات ۱، ۴-دو استخلافی پیرولو [۲، ۱-a] کینوکسالین (۱۵۴) را از واکنش ۲-کلرو-۳-استخلافی کینوکسالین (۱۵۱)، پروپارژیل الکل (۱۵۲) و آمین‌های نوع دوم (۱۵۳) در حضور باز پتاسیم کربنات و با استفاده از کاتالیزگر پالادیم و مس (I) دیدید در حلال آب تحت شرایط رفلکس سنتز کردند [۸۱].



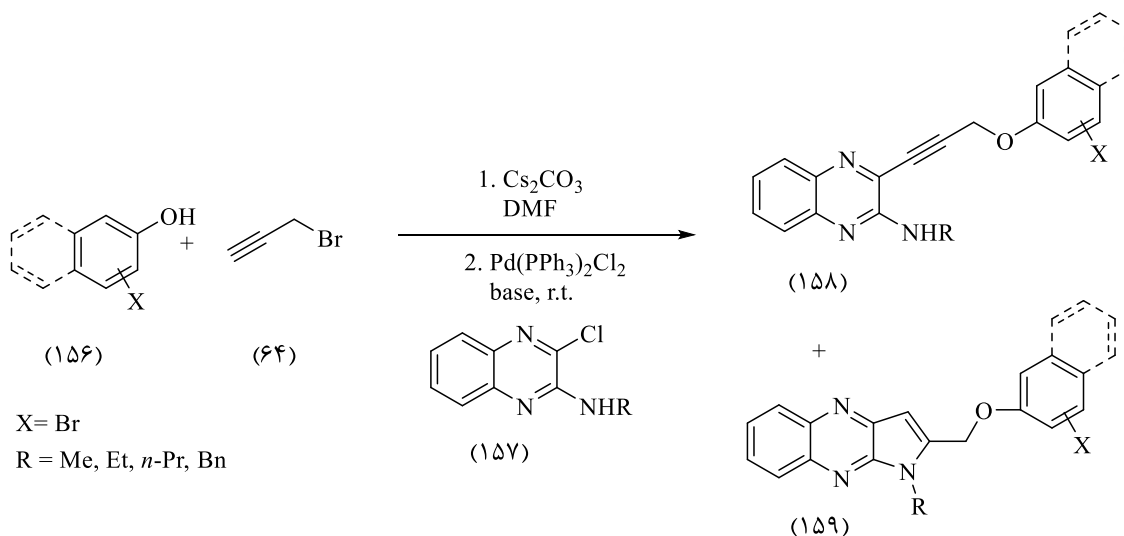
NuH: Morpholine, Pyrrolidine, Piperidine, methanol, ethanol

R₂NH: Morpholine, Piperidine, Pyrrolidine

در سال ۲۰۱۷، کیوانلو و همکاران، از واکنش تک ظرفی ۳-کلروکینوکسالین-۲-آمین (۱۵۱)، پروپارژیل برمید (۶۴) و آمین‌های نوع دوم (۱۵۳) در حضور کاتالیزگر (بیس‌تری‌فنیل فسفین) پالادیم (II) کلرید و کمک کاتالیزگر مس (I) یدید مشتقات جدید ۱،۲،۴-سه استخلافی پیرولو [۲،۱-*a*] کینوکسالین (۱۵۵) را سنتز کردند [۸۲].



در سال ۲۰۱۸، کیوانلو و همکاران، با استفاده از فنول‌های مختلف (۱۵۶) و پروپارژیل برمید (۶۴) در حضور باز سزیم کربنات در حلال دی‌متیل‌فرماید و سپس اضافه کردن ۲-آمینو-۳-کلروکینوکسالین (۱۵۷) در حضور بازهای مورفولین یا تری‌اتیل‌آمین و کاتالیزگر پالادیم در دمای محیط، طی واکنش سونوگاشیرا، به ترتیب مشتقات ۳-*N*-آلکیل-۳-(۳-فنوکسی پروپ-۱-ین-۱-یل) ایل کینوکسالین-۲-آمین (۱۵۸) و ۱-آلکیل-۲-(آریلوکسی) متیل-۱*H*-پیرولو [۲،۳-*b*] کینوکسالین‌ها (۱۵۹) را سنتز کردند [۸۳].



فصل دوم

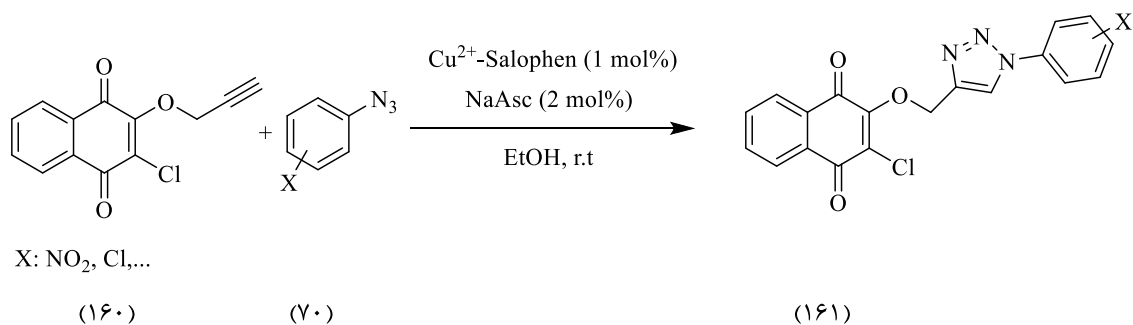
بحث و بررسی نتایج

۲- بحث و بررسی نتایج

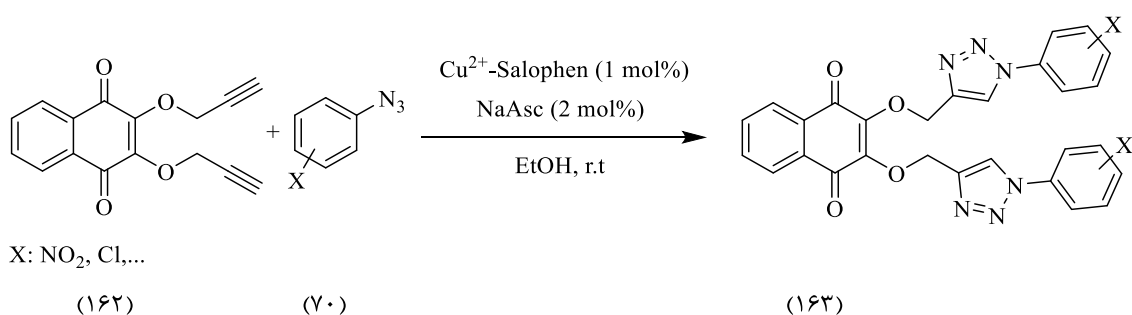
ترکیبات هتروسیکل نیتروژن دار پنج عضوی، نقش بسیار مهمی در سیستم‌های بیولوژیکی دارند. ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها در سال‌های اخیر در میان ترکیبات هتروسیکل، به دلیل فعالیت‌های بیولوژیکی مهم و برجسته مانند ضد ایدز، ضد باکتری، ضد افسردگی، ضد سرطان، ضد قارچ، ضد حساسیت و همین‌طور سنتز آسان به روش کلیک، از اهمیت زیادی برخوردار شده‌اند [۸۴]. بررسی متون علمی نشان می‌دهد که رایج‌ترین روش سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها، واکنش ۳،۱-دوقطبی بین آزیدهای آلی و آلکین‌های انتهایی در حضور کاتالیزگر مس(I) است؛ از این روش منحصر برای سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول‌هایی استفاده می‌شود که در آن اتم نیتروژن دارای استخلاف است [۸۵].

۲-۱- سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل شده به سیستم نفتوکینون

با توجه به طیف وسیعی از کاربردهای ترکیبات ۳،۲،۱-تری‌آزول و خواص دارویی و بیولوژیکی نفتوکینون‌ها، در این تحقیق مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری‌آزول متصل شده به سیستم نفتوکینون، به وسیله‌ی واکنش کلیک دو جزئی و سه جزئی سنتز گردید. در ابتدا از واکنش دو جزئی بین ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۰) یا ۳،۲-بیس(پروپ-۲-این-۱-ایلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۲) و آزیدهای آروماتیک (۷۰) طی واکنش ۳،۱-دوقطبی در حضور کاتالیزگر مس(II) کمپلکس شده با لیگاند سالوفن و سدیم آسکوربات در حلال اتانول و دمای محیط، مشتقات جدیدی از ۲-کلرو-۳-((۱-آریل)-H-۱-تری‌آزول-۴-ایل)(متوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۱) و ۳،۲-بیس-۳-((۱-آریل)-H-۱-تری‌آزول-۴-ایل)(متوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۳) با بهره‌ی بالا سنتز گردید (شکل‌های ۱-۲ و ۲-۲).

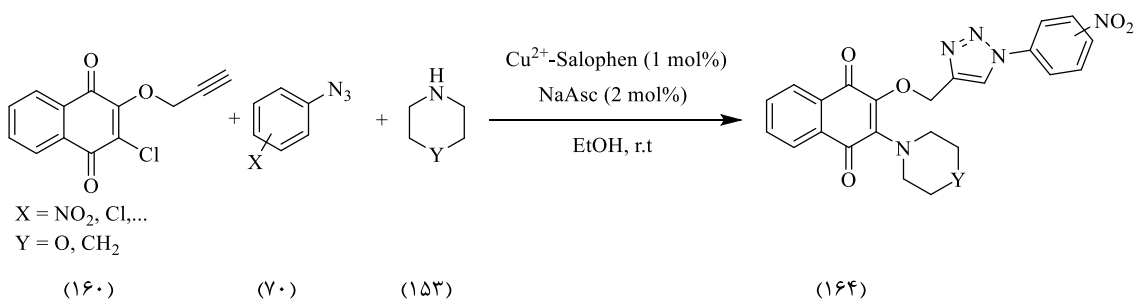


شکل ۲-۱: سنتز مشتقات ۲-کلرو-۳-((۱-آریل)-۱H-۱,۲,۳-تری آزول-۴-یل)متوکسی-۴,۱-نفتوکینون



شکل ۲-۲: سنتز مشتقات ۳,۲-بیس((۱-آریل)-۱H-۱,۲,۳-تری آزول-۴-یل)متوکسی-۴,۱-نفتوکینون

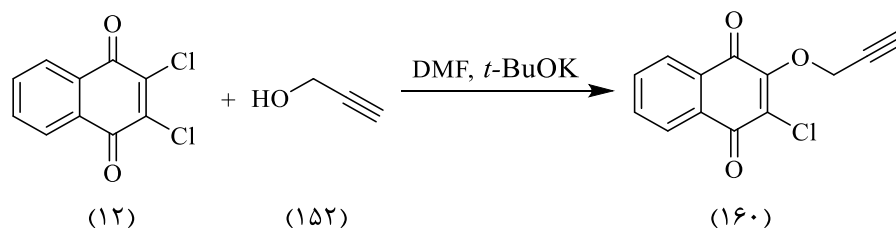
در ادامه با استفاده از یک واکنش سه جزئی بین ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)-۴,۱-نفتوکینون (۱۶۰)، آزیدهای آروماتیک (۷۰) و آمین‌های نوع دوم (۱۵۳) در حضور کاتالیزگر مس (II) کمپلکس شده با لیگاند سالوفن و سدیم آسکوربات در حلال اتانول و دمای محیط، مشتقات ۲-آمینو-۳-((۱-آریل)-۱H-۱,۲,۳-تری آزول-۴-یل)متوکسی-۴,۱-نفتوکینون (۱۶۴) تشکیل گردید (شکل ۳-۲).



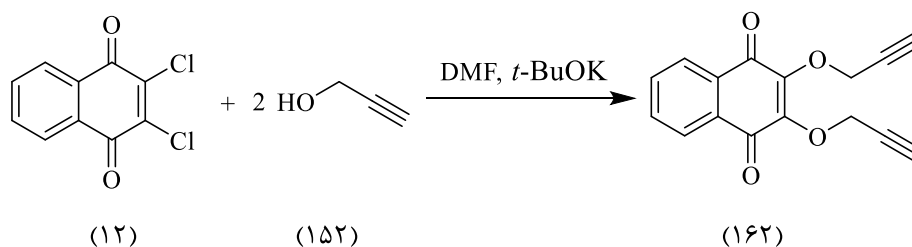
شکل ۳-۲: سنتز مشتقات ۲-آمینو-۳-((۱-آریل)-۱H-۱,۲,۳-تری آزول-۴-یل)متوکسی-۴,۱-نفتوکینون

۲-۲- سنتز مواد اولیه

از واکنش ۳،۲-دی‌کلرو-۴،۱-نفتوکینون (۱۲) با پروپارژیل الکل (۱۵۲) در حضور پتاسیم *t*-بوتوکسید در حلال دی‌متیل‌فرمامید، ترکیبات ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۰) و ۳،۲-بیس(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۲) سنتز شدند (شکل‌های ۴-۲ و ۵-۲).

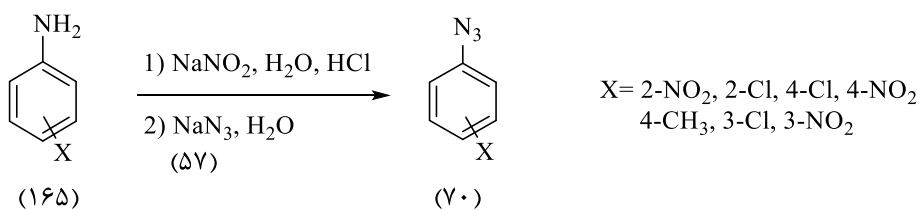


شکل ۴-۲: سنتز ترکیب ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون



شکل ۵-۲: سنتز ترکیب ۳،۲-بیس(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون

آزیدهای آروماتیک (۷۰) از دی‌آزوتاسیون آمین‌های آروماتیک (۱۶۵) در حضور سدیم آزید (۵۷) تهیه گردید (شکل ۶-۲).

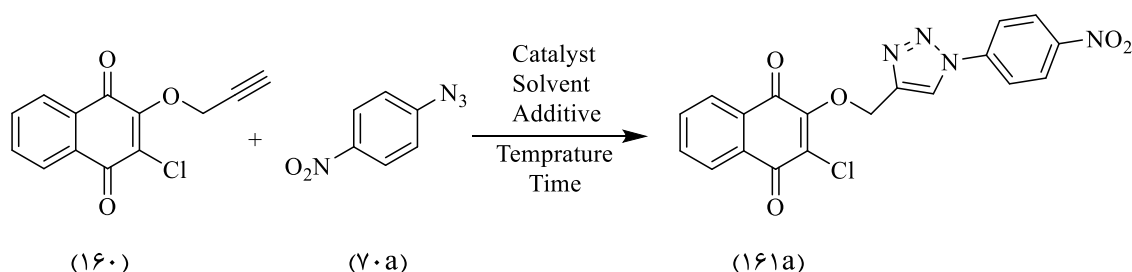


شکل ۶-۲: سنتز آزیدهای آروماتیک

۳-۲- بهینه کردن شرایط واکنش سنتز ۲-کلرو-۳-((۱-((۴-نیتروفنیل)-۱H-۳,۲,۱-تری-آزول-۴-یل)متوکسی)-۴,۱-تری

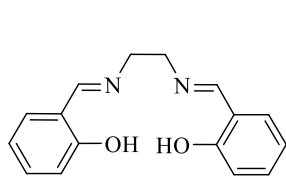
آزول-۴-یل)متوکسی)-۴,۱-نفتوکینون

برای بهینه‌سازی شرایط سنتز ۲-کلرو-۳-((۱-((۴-نیتروفنیل)-۱H-۳,۲,۱-تری-آزول-۴-یل)متوکسی)-۴,۱-نفتوکینون (۱۶۱a) از واکنش ۲-کلرو-۳-((پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)-۴,۱-نفتوکینون (۱۶۰) و ۴-آزیدو نیترو بنزن (۷۰a)، به عنوان واکنش مبنا استفاده شد (شکل ۷-۲). برای خالص سازی محصول از شستشو با اتانول استفاده گردید.

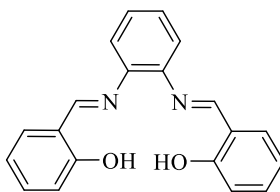


شکل ۷-۲: واکنش مبنا در سنتز ۲-کلرو-۳-((۱-((۴-نیتروفنیل)-۱H-۳,۲,۱-تری-آزول-۴-یل)متوکسی)-۴,۱-نفتوکینون

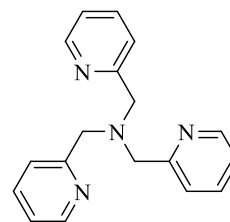
برای سنتز ترکیب ۲-کلرو-۳-((۱-((۴-نیتروفنیل)-۱H-۳,۲,۱-تری-آزول-۴-یل)متوکسی)-۴,۱-نفتوکینون (۱۶۱a) اثرات حلال، لیگاند، دما، زمان و همچنین نوع و میزان کاتالیزگر، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بهینه‌سازی در جدول ۱-۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که حلال اتانول بالاترین بهره را ایجاد می‌کند (ردیف‌های ۱ و ۲). واکنش در حضور چهار کاتالیزگر، مس(II) استات، مس(II) سولفات، مس(II) کلراید و مس(I) یدید مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌گیری شد که کاتالیزگر مس(II) استات بهره‌ی بالاتری را نشان می‌دهد (ردیف ۱). استفاده از لیگاندهای L1-L6 (شکل ۲-۸)، مورد بررسی قرار گرفت که بازده‌های متفاوتی از هر کدام به دست آمد (ردیف‌های ۱۵-۱۳ و ۲۵-۲۰). همچنین کمپلکس‌های سالن-مس و سالوفن-مس نیز مورد استفاده قرار گرفت (ردیف‌های ۱۹-۱۶). بیشترین بازده در صورت استفاده از کمپلکس‌های سالوفن-مس حاصل شد (ردیف ۱۹).



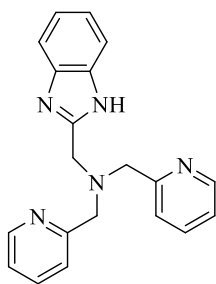
L1



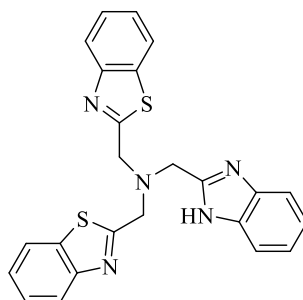
L2



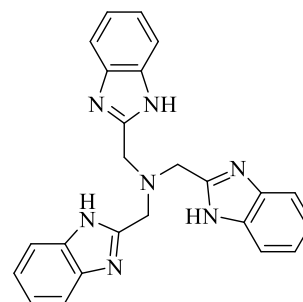
L3



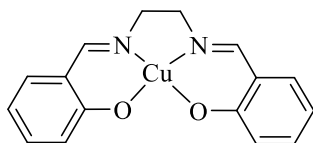
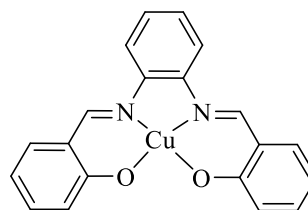
L4



L5



L6

Cu²⁺-SalenCu²⁺-Salophen

شکل ۲-۸: لیگاندها و کمپلکس‌های مس استفاده شده در واکنش کلیک

جدول ۲-۱: بهینه کردن شرایط واکنش در سنتز ۲-کلرو-۳-((۱-((۴-نیتروفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-

ایل)متوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۱a)

ردیف	حلال	کاتالیزگر	افزودنی	دما (°C)	زمان (h)	بهره‌ی واکنش (%)
۱	EtOH	Cu(OAc) ₂ (10)	-	r.t	۱/۳	۷۵
۲	EtOH	Cu(OAc) ₂ (5)	-	r.t	۵	۷۰
۳	DMF	CuSO ₄ (10)	-	۵۰	۸	۶۸
۴	H ₂ O	CuSO ₄ (5)	-	r.t	۷	۷۵
۵	DMF	CuCl ₂ (10)	-	۴۰	۶	۶۵
۶	EtOH	Cu(OAc) ₂ (10)	-	۵۰	۱	۹۰
۷	EtOH	CuCl ₂ (5)	-	r.t	۹	۷۰

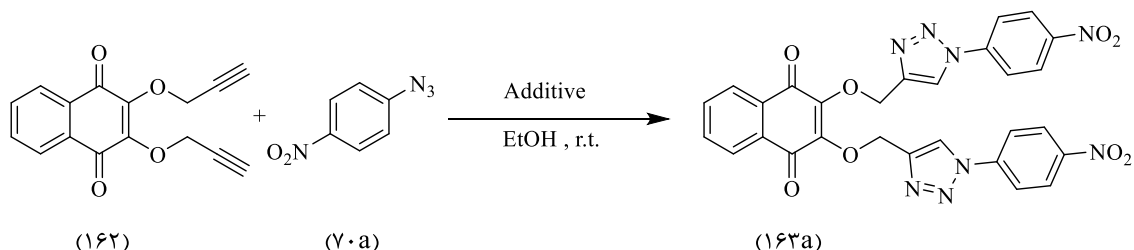
۸	DMF	Cu(OAc) ₂ (3)	-	r.t	۱۰	۷۵
۹	CH ₃ CN	Cu(OAc) ₂ (5)	-	r.t	۴	۶۸
۱۰	THF	Cu(OAc) ₂ (10)	-	r.t	۱۵	۵۵
۱۱	DMF	CuCl ₂ (10)	-	r.t	۸	۶۵
۱۲	EtOH	CuI (10)	-	۵۰	۱	۸۰
۱۳	EtOH	Cu(OAc) ₂ (5)	L1	r.t	۰/۵	۸۵
۱۴	EtOH	Cu(OAc) ₂ (5)	L2	r.t	۰/۵	۸۰
۱۵	EtOH	Cu(OAc) ₂ (3)	L2	r.t	۰/۵	۸۷
۱۶	EtOH	Cu ²⁺ -Salen (2)	-	r.t	۰/۳	۸۵
۱۷	EtOH	Cu ²⁺ -Salen (1)	-	r.t	۰/۴	۷۸
۱۸	EtOH	Cu ²⁺ -Salophen (2)	-	r.t	۰/۳	۹۶
۱۹	EtOH	Cu²⁺-Salophen (1)	-	r.t	۰/۴	۹۶
۲۰	EtOH	Cu(OAc) ₂ (2)	L4	r.t	۱	۸۰
۲۱	EtOH	Cu(OAc) ₂ (2)	L5	r.t	۰/۵	۹۰
۲۲	EtOH	Cu(OAc) ₂ (2)	L3	r.t	۱	۸۰
۲۳	EtOH	Cu(OAc) ₂ (5)	L3	r.t	۰/۵	۸۵
۲۴	EtOH	Cu(OAc) ₂ (2)	L6	r.t	۰/۵	۹۰
۲۵	EtOH	Cu(OAc) ₂ (1)	L6	r.t	۰/۵	۸۰

واکنش در حلال اتانول، در حضور نمک مس(II) استات در دمای اتاق محصول را با بهره‌ی ۷۵٪ ایجاد کرد (جدول ۱-۲ ردیف ۱). استفاده از کاتالیزگر مس(II) کمپلکس شده با لیگاند سالوفن، Cu²⁺-Salophen (۱ mol%)، در حلال اتانول و دمای اتاق بهره‌ی واکنش را به میزان قابل توجه ۹۶٪ افزایش داد و به عنوان شرایط بهینه واکنش انتخاب شد (جدول ۱-۲ ردیف ۱۹).

۴-۲- بهینه کردن شرایط واکنش سنتز ۳،۲-بیس((۱-۴-نیتروفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری

آزول-۴-ایل(متوکسی)-۴،۱-نفتوکینون

برای بهینه‌سازی شرایط واکنش سنتز ترکیب (۱۶۳a) از واکنش ۳،۲-بیس (پروپ-۲-این-۱-ایلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۲) با ۴-آزیدو نیترو بنزن (۷۰a)، به عنوان واکنش مبنا استفاده شد (شکل ۹-۲). برای خالص سازی محصول، از شستشو با اتانول استفاده گردید.



شکل ۹-۲: واکنش مبنا در سنتز ۳،۲-بیس ((۱-۴-نیتروفنیل)-(H-۱،۲،۳-تری‌آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴،۱-نفتوکینون

برای سنتز ترکیب ۳،۲-بیس ((۱-۴-نیتروفنیل)-(H-۱،۲،۳-تری‌آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۳a) اثرات حلال، لیگاند، دما، زمان و همچنین نوع و میزان کاتالیزگر، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۲-۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که حلال اتانول بالاترین بهره را ایجاد می‌کند (ردیف‌های ۱ و ۷). واکنش در حضور چهار کاتالیزگر، مس (II) استات، مس (II) سولفات، مس (II) کلراید و مس (I) دیدید مورد بررسی قرار گرفت که کاتالیزگر مس (II) استات بهره‌ی بالاتری را نشان می‌دهد (ردیف ۱). استفاده از لیگاندهای L1-L6، مورد بررسی قرار گرفت که بازده‌های متفاوتی از هر کدام به دست آمد (ردیف‌های ۱۴-۱۲ و ۲۴-۱۹). همچنین کمپلکس‌های سالن-مس و سالوفن-مس نیز مورد استفاده قرار گرفت (ردیف‌های ۱۸-۱۵). بیشترین بازده در صورت استفاده از کمپلکس‌های سالوفن-مس حاصل شد (ردیف ۱۷).

ابتدا واکنش در حلال EtOH، در حضور نمک مس (II) استات و با بهره‌ی ۸۵٪ انجام شد (جدول ۲-۲ ردیف ۱)؛ اما استفاده از کاتالیزگر مس (II) کمپلکس شده با لیگاند سالوفن، (۱ mol%) Cu²⁺-Salophen، در حلال اتانول و دمای اتاق بهره‌ی واکنش را به میزان قابل توجه ۹۷٪ افزایش داد و به عنوان شرایط بهینه انتخاب شد (جدول ۲-۲ ردیف ۱۷).

جدول ۲-۲: بهینه کردن شرایط واکنش در سنتز ۳،۲-بیس((۱-۴-نیتروفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-

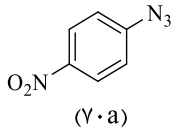
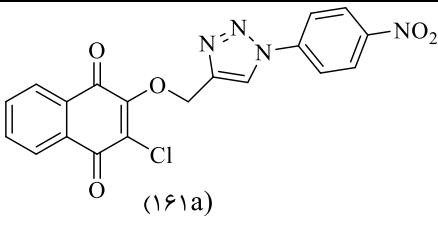
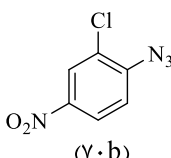
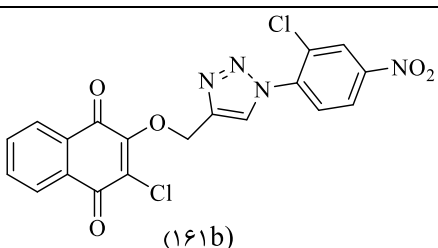
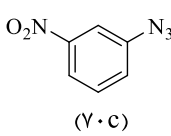
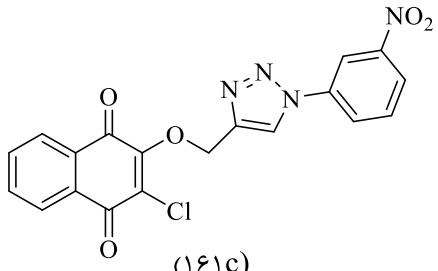
ایل(متوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۳a)

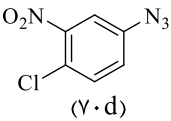
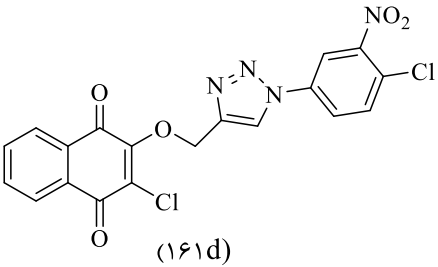
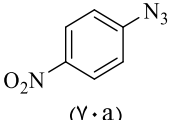
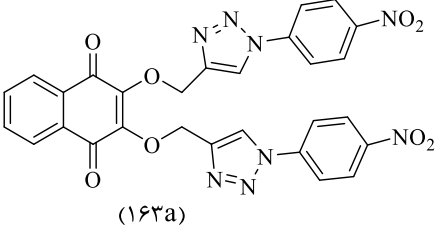
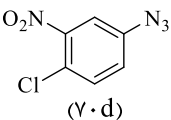
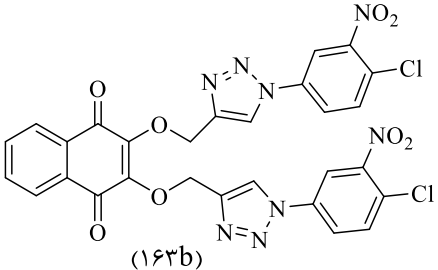
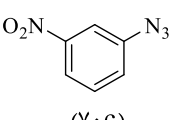
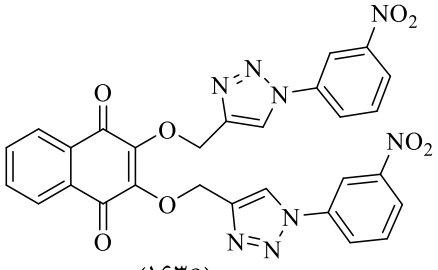
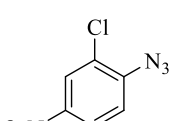
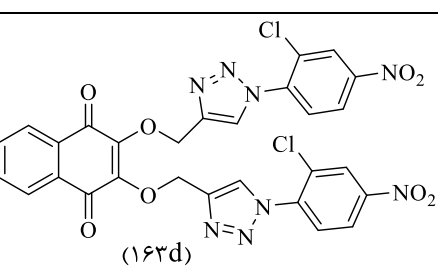
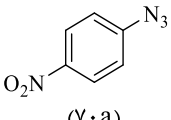
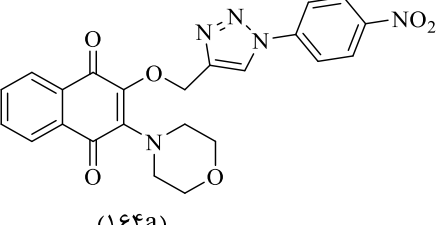
ردیف	حلال	کاتالیزگر	افزودنی	دما (°C)	زمان (h)	بهره‌ی واکنش (%)
۱	EtOH	Cu(OAc) ₂ (10)	-	r.t	۲	۸۵
۲	EtOH	Cu(OAc) ₂ (5)	-	r.t	۳	۸۳
۳	EtOH	Cu(OAc) ₂ (3)	-	r.t	۳	۷۰
۴	DMF	Cu(OAc) ₂ (5)	-	۵۰	۲	۷۵
۵	CH ₃ CN	Cu(OAc) ₂ (5)	-	r.t	۵	۷۰
۶	THF	CuSO ₄ (10)	-	r.t	۱۰	۵۰
۷	EtOH	CuSO ₄ (10)	-	r.t	۳	۸۰
۸	H ₂ O	CuSO ₄ (10)	-	r.t	۸	۶۵
۹	DMF	CuSO ₄ (10)	-	۵۰	۷	۷۰
۱۰	EtOH	CuCl ₂ (10)	-	r.t	۵	۷۵
۱۱	EtOH	CuI (10)	-	r.t	۲	۷۰
۱۲	DMF	CuI (5)	L1 (5)	r.t	۱	۸۰
۱۳	EtOH	Cu(OAc) ₂ (5)	L2 (5)	r.t	۰/۵	۸۵
۱۴	EtOH	Cu(OAc) ₂ (1)	L2 (1)	r.t	۰/۵	۸۰
۱۵	EtOH	Cu ²⁺ -Salen (5)	-	r.t	۰/۵	۹۰
۱۶	EtOH	Cu ²⁺ -Salen (2)	-	r.t	۰/۵	۸۵
۱۷	EtOH	Cu²⁺-Salophen (1)	-	r.t	۰/۳	۹۷
۱۸	DMF	Cu ²⁺ -Salophen (1)	-	r.t	۰/۵	۹۵
۱۹	EtOH	Cu(OAc) ₂ (2)	L4 (2)	r.t	۱	۸۰
۲۰	EtOH	Cu(OAc) ₂ (2)	L5 (2)	r.t	۰/۵	۸۵
۲۱	EtOH	Cu(OAc) ₂ (1)	L5 (1)	r.t	۰/۵	۸۷
۲۲	EtOH	Cu(OAc) ₂ (2)	L3 (2)	r.t	۱	۸۰
۲۳	EtOH	Cu(OAc) ₂ (2)	L6 (2)	r.t	۰/۵	۹۰
۲۴	EtOH	Cu(OAc) ₂ (1)	L6 (1)	r.t	۰/۵	۸۰

۲-۵- سنتز مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری آزول متصل به سیستم نفتوکینون

از واکنش ترکیب ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۰) یا ۳،۲-بیس(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۲) و آزیدهای آروماتیک (۷۰) به صورت دو جزئی و همچنین واکنش ترکیب ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۰)، آزیدهای آروماتیک (۷۰) و آمین‌های نوع دوم (۱۵۳) به صورت سه جزئی در شرایط بهینه، مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری آزول متصل به سیستم نفتوکینون سنتز گردید؛ نتایج آن در جدول (۳-۲) گزارش شده است.

جدول ۳-۲: بهره‌ی واکنش و نقطه‌ی ذوب مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول متصل به سیستم نفتوکینون

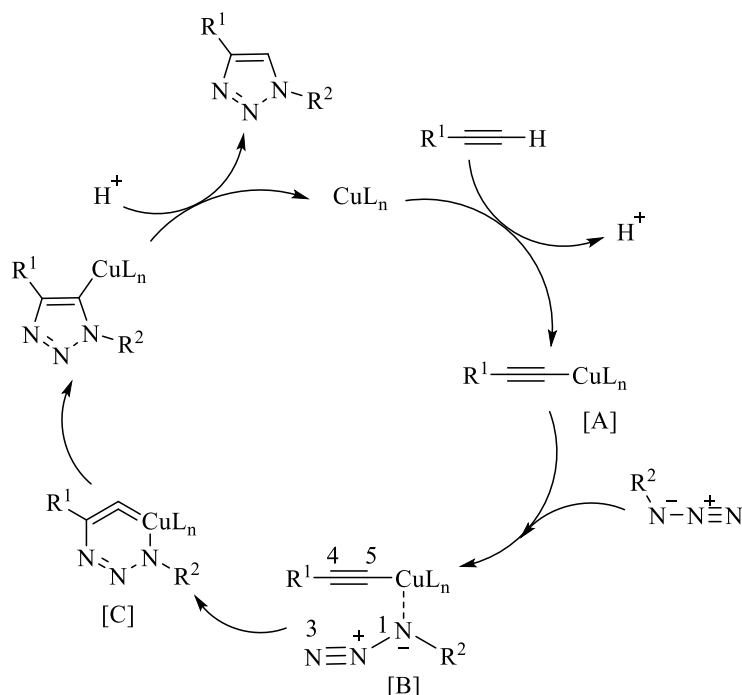
ردیف	ماده‌ی اولیه	محصول	نقطه‌ی ذوب (°C)	بهره‌ی واکنش (%)
۱	 (۷۰a)	 (۱۶۱a)	۱۶۵-۱۶۶	۹۶
۲	 (۷۰b)	 (۱۶۱b)	۱۵۲-۱۵۳	۸۷
۳	 (۷۰c)	 (۱۶۱c)	۱۶۰-۱۶۱	۹۲

۴	 (۷·d)	 (۱۶۱d)	۱۴۵-۱۴۶	۹۰
۵	 (۷·a)	 (۱۶۳a)	۲۴۳-۲۴۴	۹۷
۶	 (۷·d)	 (۱۶۳b)	۲۳۰	۸۸
۷	 (۷·c)	 (۱۶۳c)	۲۳۷-۲۳۸	۹۰
۸	 (۷·b)	 (۱۶۳d)	۲۳۵	۸۵
۹	 (۷·a)	 (۱۶۴a)	۱۲۰-۱۲۱	۹۴

۱۰	 (۷۰a)	 (۱۶۴b)	۱۲۵	۹۰
----	-----------	------------	-----	----

۲-۶- مکانیسم واکنش کلیک

برای واکنش سنتز ترکیبات تری‌آزول متصل به نفتوکینون، مکانیسم چند مرحله‌ای زیر پیشنهاد می‌گردد. در مرحله‌ی اول واکنش با مس (I) که به صورت درجا از کاهش مس (II) به وسیله‌ی سدیم آسکوربات ایجاد می‌شود، واسطه استیلید مس (A) تشکیل می‌شود. این ترکیب با آزید وارد واکنش شده و از طریق کمپلکس آزید-مس استیلید (B) حدواسط حلقوی ۶ عضوی (C) که دارای مس (III) می‌باشد را ایجاد می‌کند که بعد از پروتون‌دار شدن و خروج مس، تری‌آزول تشکیل می‌شود (شکل ۱۰-۲).

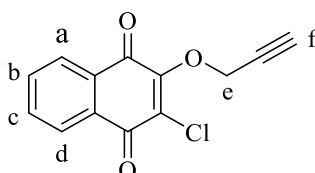


شکل ۱۰-۲: مکانیسم واکنش کلیک

۷-۲- شواهد طیفی ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون و ۳،۲-

بیس(پروپ-۲-این-۱-ایلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون

۷-۲-۱ ترکیب ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-ایلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۰)

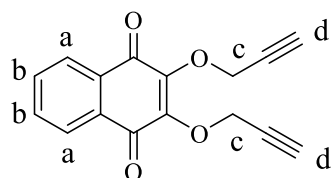


در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۱ و ۲) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون آلکینی موقعیت f، در ۳/۶۷ ppm به صورت سه‌تایی با سطح زیر پیک یک پروتون و ثابت جفت شدن ۲/۴ Hz و پروتون‌های گروه متیلن (موقعیت e)، متصل به اکسیژن در ۵/۲۶ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۲/۴ Hz و سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های حلقه‌ی نفتوکینون موقعیت‌های b و c، به صورت چندتایی و با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌ی ۷/۸۷-۷/۹۲ ppm ظاهر شده‌اند. پروتون‌های حلقه‌ی نفتوکینون موقعیت‌های a و d، در ناحیه‌ی ۸/۰۲-۸/۰۵ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی قابل مشاهده می‌باشند.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۳) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک مربوط به کربن آلفاتیک در ۶۱/۶ ppm و پیک‌های مربوط به کربن‌های آلکینی در ۷۸/۹ و ۸۰/۲ ppm ظاهر شده‌اند. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک و آلکینی در ۱۲۶/۸، ۱۲۷/۰، ۱۲۹/۱، ۱۳۱/۰، ۱۳۱/۱، ۱۳۴/۸، ۱۳۵/۰ و ۱۵۶/۰ ppm و پیک مربوط به گروه‌های کربونیل نفتوکینون در ۱۷۸/۵ و ۱۷۹/۴ ppm دیده می‌شوند. مجموعاً ۱۳ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند C-H استیلنی در 3300 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع در 3100 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در 2970 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند C=O در 1600 cm^{-1} ، جذبهای کششی پیوندهای C=C آروماتیک در 1488 cm^{-1} و 1565 cm^{-1} و جذب کششی پیوند C-O در 1128 cm^{-1} مشاهده می شود.

۲-۷-۲- ترکیب ۳،۲-بیس(پروپ-۲-این-۱-ایلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۲)



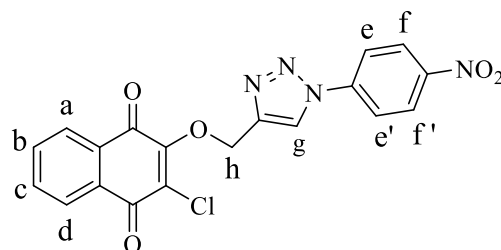
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیفهای شماره‌ی ۴ و ۵) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون آلکینی موقعیت (d)، در $3/71\text{ ppm}$ به صورت سه‌تایی با سطح زیر پیک دو پروتون و ثابت جفت شدن $2/4\text{ Hz}$ و پروتونهای گروه متیلن (موقعیت c) متصل به اکسیژن در $5/07\text{ ppm}$ به صورت دوتایی و با ثابت جفت شدن $2/4\text{ Hz}$ و سطح زیر پیک چهار پروتون ظاهر شده است. پروتونهای حلقه‌ی نفتوکینون موقعیت‌های a و b، هر کدام به صورت چندتایی و با سطح زیر پیک دو پروتون به ترتیب در ناحیه‌های $7/85-7/88\text{ ppm}$ و $7/99-8/02\text{ ppm}$ ظاهر شده‌اند.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۶) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک مربوط به کربن آلیفاتیک در $61/0\text{ ppm}$ ، پیکهای مربوط به کربنهای آلکینی در $78/9$ و $80/0\text{ ppm}$ ظاهر شده‌اند. پیکهای مربوط به کربنهای آروماتیک و آلکینی در $126/3$ ، $130/7$ ، $134/8$ و $146/7\text{ ppm}$ و پیک مربوط به گروه کربونیل نفتوکینون در $181/5\text{ ppm}$ دیده می‌شوند. مجموعاً ۸ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربنها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند C-H استیلنی در 3330 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع در 3100 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در 2975 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند C=O مزدوج با پیوند دوگانه در 1668 cm^{-1} ، جذبهای کششی پیوندهای C=C آروماتیک در 1470 و 1550 cm^{-1} و جذب کششی پیوند C-O در 1130 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

۲-۸- شواهد طیفی مشتقات ۲-کلرو-۳-((۱-آریل)-۱H-۲،۱-تری‌آزول-۴-آیل)متوکسی-۴،۱-نفتوکینون و ۲،۲-بیس((۱-آریل)-۱H-۲،۱-تری‌آزول-۴-آیل)متوکسی-۴،۱-نفتوکینون (آیل)متوکسی-۴،۱-نفتوکینون

۲-۸-۱ ترکیب ۲-کلرو-۳-((۱-۴-نیترو فنیل)-۱H-۲،۱-تری‌آزول-۴-آیل)متوکسی-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۱a)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۷ و ۸) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن (موقعیت h) متصل به اکسیژن در 5.77 ppm به صورت یکتایی و با سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های حلقه‌ی نفتوکینون موقعیت‌های a-d، به صورت دو دسته پیک چندتایی هر کدام با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌های $7.94-7.90\text{ ppm}$ و $8.11-8.05\text{ ppm}$ قابل مشاهده است. دو پروتون موقعیت e، حلقه‌ی فنیل در 8.26 ppm با ثابت جفت شدن 9.3 Hz به صورت دوتایی ظاهر شده است. پروتون‌های موقعیت f، حلقه‌ی فنیل در 8.47 ppm با ثابت جفت شدن 9.0 Hz با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت

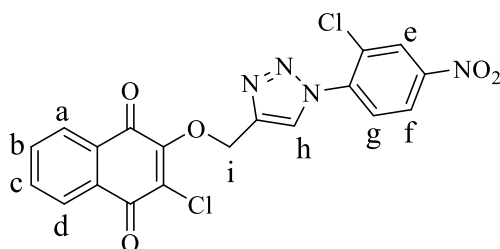
دوتایی قابل مشاهده می‌باشند. پروتون C-H حلقه‌ی تری‌آزول (g) در ۹/۱۹ ppm به صورت یکتایی، با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده می‌باشد.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۹) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک مربوط به کربن آلیفاتیک در ۶۶/۴ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک و آلکنی در ۱۲۱/۲، ۱۲۴/۱، ۱۲۶/۰، ۱۲۶/۸، ۱۲۷/۰، ۱۲۸/۸، ۱۳۱/۱، ۱۳۱/۳، ۱۳۴/۸، ۱۳۴/۹، ۱۴۱/۱، ۱۴۴/۵، ۱۴۷/۲ و ۱۵۶/۷ ppm و پیک مربوط به گروه‌های کربونیل نفتوکینون در ۱۷۸/۷ و ۱۷۹/۷ ppm دیده می‌شوند. مجموعاً ۱۷ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع در 3120 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در 2961 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند C=O در 1670 cm^{-1} ، دو پیک مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن NO_2 در 1344 cm^{-1} و 1523 cm^{-1} ، جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک در 1456 cm^{-1} و 1590 cm^{-1} و جذب کششی پیوند C-O در 1110 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

۲-۸-۲- ترکیب ۲-کلرو-۳-((۱-((۲-کلرو-۴-نیترو فنیل)-۱H-۲،۱-تری‌آزول-۴-

ایل(متوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۱b)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۱۰ و ۱۱) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن (موقعیت i)، متصل به اکسیژن در ۵/۷۸ ppm به

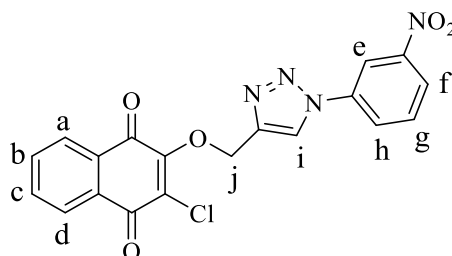
صورت یکتایی و با سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده‌اند. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک نفتوکینون موقعیت‌های a-d و پروتون g حلقه‌ی فنیل به صورت دو دسته چندتایی در ناحیه‌های ppm ۷/۸۸-۷/۹۴ و ppm ۸/۰۳-۸/۱۱ مجموعاً با سطح زیر پیک پنج پروتون ظاهر شده است. پروتون حلقه‌ی فنیل موقعیت f، در ppm ۸/۴۱ به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت جفت شدن ۸/۷ و Hz ۲/۴ با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده می‌باشد. پروتون حلقه‌ی فنیل موقعیت e در ppm ۸/۶۴ به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن Hz ۲/۴ با سطح زیر پیک یک پروتون دیده می‌شود. پروتون C-H حلقه‌ی تری‌آزول (h) در ppm ۸/۸۸ با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت یکتایی ظاهر شده است.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۲) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک مربوط به کربن آلیفاتیک در ppm ۶۶/۴ ظاهر شده است و پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۴/۰، ۱۲۶/۳، ۱۲۶/۸، ۱۲۷/۰، ۱۲۷/۷، ۱۲۹/۳، ۱۲۹/۷، ۱۲۹/۸، ۱۳۱/۱، ۱۳۱/۳، ۱۳۴/۸، ۱۳۴/۹، ۱۳۹/۵، ۱۴۳/۳، ۱۴۸/۸ و ppm ۱۵۶/۷ و پیک مربوط به گروه‌های کربونیل نفتوکینون در ۱۷۸/۷ و ppm ۱۷۹/۷ قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۹ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع در cm^{-1} ۳۰۸۸، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در cm^{-1} ۲۹۵۰، جذب کششی پیوند C=O مزدوج با پیوند دوگانه در cm^{-1} ۱۶۶۰ و cm^{-1} ۱۶۷۳، دو پیک مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن NO_2 در cm^{-1} ۱۳۵۶ و cm^{-1} ۱۵۳۲، جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک در cm^{-1} ۱۴۵۰ و cm^{-1} ۱۵۳۹ و جذب کششی پیوند C-O در cm^{-1} ۱۱۱۶ مشاهده می‌شود.

۲-۸-۳- ترکیب ۲-کلرو-۳-((۱-((۳-نیتروفنیل)- 1H -۱،۲،۳-تری آزول-۴-

ایل(متوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۱c)

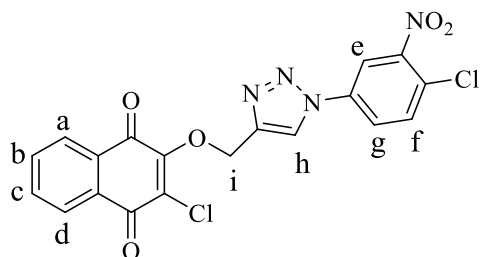


در طیف 1H -NMR این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۱۳ و ۱۴) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن متصل به اکسیژن (موقعیت j)، در ۵/۷۷ ppm به صورت یکتایی و با سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده‌اند. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک نفتوکینون موقعیت‌های a-d و پروتون g حلقه‌ی فنیل به صورت دو دسته چندتایی در ناحیه‌های ۷/۸۹-۷/۹۵ ppm و ۸/۰۵-۸/۱۱ ppm مجموعاً با سطح زیر پیک پنج پروتون ظاهر شده است. پروتون حلقه‌ی فنیل موقعیت h، به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۸/۱ Hz با سطح زیر پیک یک پروتون در ۸/۳۵ ppm دیده می‌شود. یک پروتون متعلق به حلقه‌ی فنیل موقعیت f، در ۸/۴۴ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۷/۵ Hz و یک پروتون دیگر متعلق به حلقه‌ی فنیل موقعیت e، به صورت یکتایی در ۸/۷۵ ppm قابل مشاهده می‌باشند. پروتون C-H حلقه‌ی تری‌آزول (i) در ۹/۲۳ ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است.

در طیف ^{13}C -NMR این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۵) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک مربوط به کربن آلیفاتیک در ۶۶/۴ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۳/۷، ۱۲۴/۲، ۱۲۴/۴، ۱۲۶/۷، ۱۲۶/۸، ۱۲۷/۰، ۱۲۷/۳، ۱۲۷/۴، ۱۲۸/۸، ۱۳۱/۱، ۱۳۱/۳، ۱۳۲/۰، ۱۳۴/۸، ۱۳۴/۹، ۱۳۷/۵ و ۱۴۴/۳ ppm و پیک مربوط به گروه‌های کربونیل نفتوکینون در ۱۷۸/۷ و ۱۷۹/۷ ppm قابل مشاهده می‌باشند. مجموعاً ۱۹ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع در 3120 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در 2912 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند C=O مزدوج با پیوند دوگانه در 1657 cm^{-1} و 1680 cm^{-1} ، دو پیک مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن NO_2 در 1353 cm^{-1} و 1536 cm^{-1} و جذب کششی پیوندهای C=C آروماتیک در 1590 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

۲-۸-۴- ترکیب ۲-کلرو-۳-((۱-((۴-کلرو-۳-نیتروفنیل)-۱H-۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل(متوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۱d)



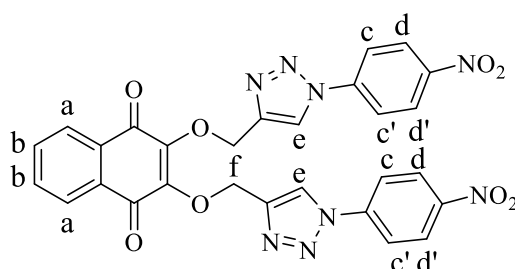
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۱۶ و ۱۷) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن متصل به اکسیژن (موقعیت i)، در 5.76 ppm با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت یکتایی ظاهر شده‌اند. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک نفتوکینون موقعیت‌های a-d و پروتون g حلقه‌ی فنیل به صورت دو دسته پیک چندتایی در ناحیه‌های $7.93-7.87\text{ ppm}$ و $8.10-8.03\text{ ppm}$ مجموعاً با سطح زیر پیک پنج پروتون ظاهر شده است. پروتون موقعیت f، حلقه‌ی فنیل به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت جفت شدن 8.7 Hz و 2.4 Hz با سطح زیر پیک یک پروتون در 8.31 ppm و پروتون موقعیت e، حلقه‌ی فنیل در 8.72 ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن 2.1 Hz با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده‌اند. پروتون C-H حلقه‌ی تری‌آزول (h) در 9.14 ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۸) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک مربوط به کربن آلیفاتیک در ۶۶/۴ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۱۷/۶، ۱۲۴/۱، ۱۲۵/۱، ۱۲۵/۳، ۱۲۶/۸، ۱۲۷/۰، ۱۲۸/۷، ۱۳۱/۱، ۱۳۱/۳، ۱۳۳/۶، ۱۳۴/۸، ۱۳۴/۹، ۱۳۶/۱، ۱۴۴/۴، ۱۴۸/۵ و ۱۵۶/۷ ppm و پیک مربوط به گروه‌های کربونیل نفتوکینون در ۱۷۸/۷ و ۱۷۹/۷ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۹ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع در 3120 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در 2980 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند C=O مزدوج با پیوند دوگانه در 1644 cm^{-1} و 1670 cm^{-1} ، دو پیک مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن NO_2 در 1350 cm^{-1} و 1530 cm^{-1} ، جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک در 1491 cm^{-1} و 1590 cm^{-1} و جذب کششی پیوند C-O در 1254 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

۲-۸-۵- ترکیب ۳،۲-بیس((۱-۴-نیتروفنیل)-۱H-۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل)(متوکسی)-

۴،۱-نفتوکینون (۱۶۳a)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۱۹ و ۲۰) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، دو گروه از پروتون‌های گروه متیلن متصل به اکسیژن (موقعیت f)، در ۵/۵۳ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت یکتایی ظاهر شده‌اند. پروتون‌های حلقه‌ی

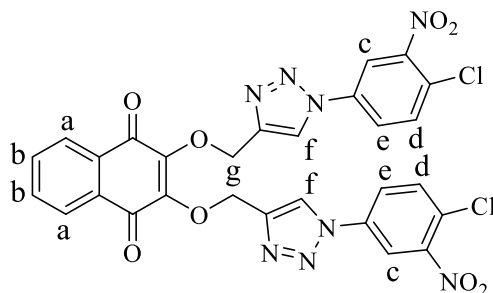
نفثوکینون موقعیت‌های a و b، به صورت دو دسته پیک چندتایی به ترتیب در ناحیه‌های ۷/۸۹-۷/۸۷ ppm و ۸/۰۳-۸/۰۱ ppm هر کدام با سطح پیک یک پروتون مشاهده می‌شوند. پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت c، به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۸/۷ Hz با سطح زیر پیک دو پروتون در ۸/۱۷ ppm ظاهر شده‌اند. همچنین پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت d، به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۸/۷ Hz در ۸/۴۱ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون قابل مشاهده می‌باشند. پروتون C-H حلقه‌ی تری‌آزول (e) در ۹/۰۹ ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲۱) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک مربوط به کربن آلیفاتیک در ۶۶/۰ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۰/۹، ۱۲۱/۱، ۱۲۲/۰، ۱۲۳/۸، ۱۲۵/۹، ۱۲۶/۰، ۱۲۶/۳، ۱۲۷/۳، ۱۳۱/۰، ۱۳۴/۶، ۱۴۱/۱، ۱۴۷/۲ و ۱۴۷/۶ ppm و پیک مربوط به گروه‌های کربونیل نفثوکینون در ۱۸۱/۹ و ۱۸۵/۳ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۶ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲۲) که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع در 3104 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در 2967 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند C=O مزدوج با پیوند دوگانه در 1617 cm^{-1} و 1664 cm^{-1} ، دو پیک مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن NO_2 در 1340 cm^{-1} و 1520 cm^{-1} ، جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک در 1456 cm^{-1} و 1520 cm^{-1} و جذب کششی پیوند C-O در 1193 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

۲-۸-۶- ترکیب ۳،۲-بیس((۱- (۴-کلرو-۳-نیترو فنیل)-۱H-۲،۱-۳-تری‌آزول-۴-

ایل(متوکسی)-۴،۱-نفثوکینون (۱۶۳b)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲۳) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، دو گروه از پروتون‌های گروه متیلن متصل به اکسیژن (موقعیت g)، در ۵/۵۲ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت یکتایی ظاهر شده‌اند. پروتون‌های حلقه‌ی نفتوکینون موقعیت‌های a و b، و پروتون حلقه‌ی فنیل موقعیت e، به صورت دو دسته پیک چندتایی به ترتیب در ناحیه‌های ۷/۸۸-۷/۸۶ ppm و ۸/۰۰-۷/۹۸ ppm در مجموع با سطح پیک سه پروتون مشاهده می‌شوند. پروتون حلقه‌ی فنیل موقعیت d، به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۷/۵ Hz با سطح زیر پیک یک پروتون در ۸/۲۳ ppm ظاهر شده است. همچنین پروتون حلقه‌ی فنیل موقعیت c، به صورت یکتایی در ۸/۶۴ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده می‌باشد. پروتون C-H حلقه‌ی تری‌آزول (f) در ۹/۰۵ ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است.

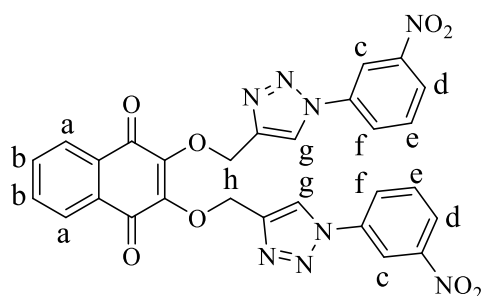
در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲۴) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک مربوط به کربن آلیفاتیک در ۶۵/۹ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۱۷/۴، ۱۲۳/۸، ۱۲۵/۰، ۱۲۵/۱، ۱۲۶/۳، ۱۳۱/۰، ۱۳۳/۵، ۱۳۴/۶، ۱۳۶/۷، ۱۴۷/۵ و ۱۴۸/۴ ppm و پیک مربوط به گروه کربونیل نفتوکینون در ۱۸۱/۸ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۳ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲۵) که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع در 3088 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در 2928 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند C=O مزدوج با پیوند دوگانه در 1616 cm^{-1} و 1667 cm^{-1} ، دو

پیک مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن NO₂ در ۱۳۵۰ و ۱۵۳۶ cm⁻¹، جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک در ۱۴۹۱ و ۱۵۹۰ cm⁻¹، جذب کششی پیوند C-O در ۱۱۹۳ cm⁻¹ و جذب کششی پیوند C-Cl در ۷۱۶ cm⁻¹ مشاهده می‌شود.

۲-۸-۷- ترکیب ۳،۲-بیس((۱-۳-نیتروفنیل)-H-۱،۲،۳-تری‌آزول-۴-ایل)(متوکسی)-

۴،۱-نفتوکینون (۱۶۳c)



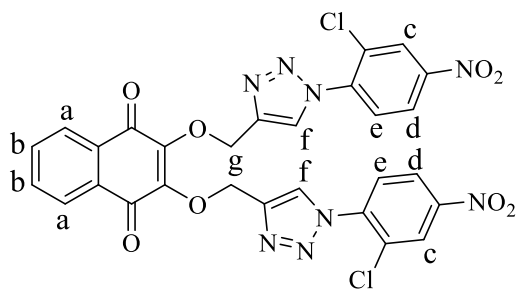
در طیف ¹H-NMR این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲۶) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، دو گروه از پروتون‌های گروه متیلن متصل به اکسیژن (موقعیت h)، در ۵/۵۳ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت یکتایی ظاهر شده‌اند. پروتون‌های حلقه‌ی نفتوکینون موقعیت‌های a و b، و پروتون حلقه‌ی فنیل موقعیت e، به صورت دو دسته پیک چندتایی به ترتیب در ناحیه‌های ۷/۸۴-۷/۸۹ ppm و ۸/۰۲-۸/۰۵ ppm در مجموع با سطح پیک سه پروتون مشاهده می‌شوند. پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت‌های f و d، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌ی ۸/۲۹-۸/۳۷ ppm ظاهر شده‌اند. همچنین پروتون حلقه‌ی نفتوکینون موقعیت c، به صورت سه تایی با ثابت جفت شدن ۲/۱ Hz در ۸/۶۶ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده می‌باشند. پروتون C-H حلقه‌ی تری‌آزول (g) در ۹/۱۳ ppm به صورت یکتایی ظاهر شده است.

در طیف ¹³C-NMR این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲۷) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک مربوط به کربن آلیفاتیک در ۶۶/۰ ppm ظاهر شده است و پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۱۵/۲، ۱۱۶/۲، ۱۲۳/۶، ۱۲۳/۹، ۱۲۴/۴، ۱۲۶/۱، ۱۲۶/۳، ۱۲۶/۶، ۱۲۷/۳،

۱۲۷/۴، ۱۳۱/۹، ۱۳۲/۱، ۱۳۴/۶، ۱۳۴/۹، ۱۴۴/۵، ۱۴۸/۱ و ۱۴۸/۹ ppm و پیک مربوط به گروه کربونیل نفتوکینون در ۱۸۵/۴ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۹ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع در 3088 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در 2955 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند C=O مزدوج با پیوند دوگانه در 1612 cm^{-1} و 1667 cm^{-1} ، دو پیک مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن NO_2 در 1347 cm^{-1} و 1532 cm^{-1} ، جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک در 1452 cm^{-1} و جذب کششی پیوند C-O در 1088 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

۲-۸-۸- ترکیب ۳،۲-بیس((۱-((۲-کلرو-۴-نیتروفنیل)-۱H-۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل(متوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۳d)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۲۸ و ۲۹) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، دو گروه از پروتون‌های گروه متیلن متصل به اکسیژن (موقعیت g)، در ۵/۵۷ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت یکتایی قابل مشاهده می‌باشند. پروتون‌های حلقه‌ی نفتوکینون موقعیت‌های a و b، در ناحیه‌ی ۸/۰۴-۸/۰۱ ppm به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک پروتون و در ۸/۲۵ ppm با تعداد یک پروتون به صورت دوتایی دوتایی با ثابت جفت شدن ۸/۷ و ۲/۱ Hz قابل مشاهده می‌باشد. پروتون حلقه‌ی فنیل موقعیت e، به صورت دوتایی با ثابت جفت

شدن $2/1$ Hz با سطح زیر پیک یک پروتون در ناحیه $8/35$ ppm ظاهر شده است. همچنین پروتون حلقه‌ی فنیل موقعیت d، به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت جفت شدن $8/7$ Hz و $2/1$ در $8/40$ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده می‌باشند. پروتون حلقه‌ی فنیل موقعیت c، به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن $2/1$ Hz با سطح زیر پیک یک پروتون در ناحیه $8/61$ ppm ظاهر شده است. پروتون C-H حلقه‌ی تری‌آزول (f) در $8/83$ ppm به صورت یکتایی ظاهر شده است.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۳۰) که در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک مربوط به کربن آلیفاتیک در $65/8$ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در $124/0$ ، $124/2$ ، $125/1$ ، $126/0$ ، $126/3$ ، $127/6$ ، $129/6$ ، $129/7$ ، $130/9$ ، $134/6$ ، $139/4$ و $143/4$ ppm و پیک مربوط به گروه کربونیل نفتوکینون در $181/8$ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۴ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

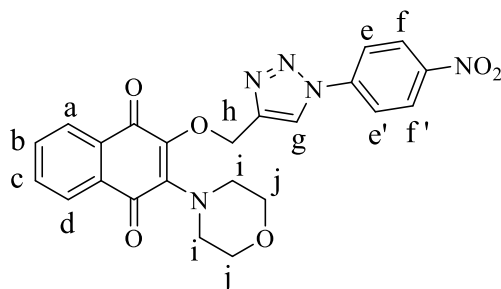
در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع در 3090 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در 2950 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند C=O مزدوج با پیوند دوگانه در 1614 و 1670 cm^{-1} ، دو پیک مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن NO_2 در 1350 و 1535 cm^{-1} ، جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک در 1450 cm^{-1} و جذب کششی پیوند C-O در 1080 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

۹-۲- شواهد طیفی مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول متصل به حلقه‌ی نفتوکینون حاصل از واکنش

سه جزئی

۹-۱- ترکیب ۲-مورفولینو-۳-((۱-۴-نیتروفنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-

ایل(متوکسی)-۴،۱- نفتوکینون (۱۶۴a)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۳۱ و ۳۲) که در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دو گروه متیلن متصل به نیتروژن مورفولین (موقعیت i)، در ۳/۵۵ ppm با سطح زیر پیک چهار پروتون به صورت سه تایی با ثابت جفت شدن ۴/۲ Hz قابل مشاهده می‌باشند. پروتون‌های دو گروه متیلن متصل به اکسیژن مورفولین (موقعیت j)، نیز با سطح زیر پیک چهار پروتون به صورت سه تایی با ثابت جفت شدن ۴/۲ Hz در ۳/۷۴ ppm ظاهر شده‌اند. پروتون‌های گروه متیلن متصل به اکسیژن (موقعیت h)، در ۴/۶۵ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۴/۸ Hz قابل مشاهده می‌باشند. پروتون‌های حلقه‌ی نفتوکینون موقعیت‌های a-d، به صورت دو دسته پیک چندتایی هر کدام با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌های ۷/۷۷-۷/۸۲ ppm و ۷/۹۱-۷/۹۷ ppm قابل مشاهده است. پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت e، به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۹/۰ Hz با سطح زیر پیک دو پروتون در ۸/۲۲ ppm مشاهده شده‌اند. پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت f، در ۸/۴۲ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۸/۷ Hz با سطح زیر پیک دو پروتون مشاهده شده‌اند. پروتون C-H حلقه‌ی تری‌آزول (g) در ۸/۹۰ ppm به صورت یکتایی ظاهر شده است.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۳۳) که در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۵۱/۹، ۵۵/۳ و ۶۷/۴ ppm ظاهر شده‌اند. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۰/۸، ۱۲۱/۳، ۱۲۱/۸، ۱۲۵/۹، ۱۲۶/۱، ۱۲۷/۱، ۱۳۱/۳، ۱۳۱/۷، ۱۳۳/۸، ۱۳۴/۶، ۱۴۱/۴، ۱۴۶/۹، ۱۵۰/۳ و ۱۵۰/۵ ppm و پیک مربوط به گروه‌های کربونیل

ناحیه‌های ppm ۷/۹۲-۷/۹۰ و ppm ۸/۱۱-۸/۰۵ قابل مشاهده است. پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت e، به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۹/۳ Hz با سطح زیر پیک دو پروتون در ppm ۸/۲۶ دیده می‌شوند. پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت f، در ppm ۸/۴۷ به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۹/۰ Hz با سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده‌اند. پروتون C-H حلقه‌ی تری‌آزول (g) در ppm ۹/۱۹ به صورت یکتایی ظاهر شده است.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۳۶) که در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۲۰/۴، ۲۵/۹، ۵۵/۳ و ppm ۶۶/۴ ظاهر شده‌اند. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک و نیز کربن‌های آلکنی در ۱۲۱/۸، ۱۲۴/۱، ۱۲۶/۰، ۱۲۶/۸، ۱۲۷/۰، ۱۲۸/۸، ۱۳۱/۱، ۱۳۱/۳، ۱۳۴/۶، ۱۳۴/۹، ۱۴۱/۴، ۱۴۴/۵، ۱۴۷/۲ و ppm ۱۵۶/۷ و پیک مربوط به گروه‌های کربونیل نفتوکینون در ۱۷۸/۸ و ppm ۱۷۹/۷ قابل مشاهده است. مجموعاً ۲۰ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع در 3100 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در 2920 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند C=O مزدوج با پیوند دوگانه در 1670 cm^{-1} و 1721 cm^{-1} ، دو پیک مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن و متقارن NO_2 در 1352 cm^{-1} و 1535 cm^{-1} ، جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک در 1480 cm^{-1} و جذب کششی پیوند C-O در 1135 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

۲-۱۰- بررسی خواص ضد باکتری مشتقات ۲،۲،۱-تری‌آزول متصل به سیستم نفتوکینون

با توجه به خواص دارویی گزارش شده برای تری‌آزول‌ها، خاصیت ضد باکتری ترکیبات سنتز شده علیه باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی مورد بررسی قرار گرفت. باکتری‌های میکروکوکوس لوتئوس و سودوموناس آئروژینوزا به عنوان باکتری‌های نمونه در نظر گرفته شدند. در این بررسی از روش رقیق

سازی استفاده شد. DMSO به عنوان کنترل گر منفی و پنی سیلین به عنوان کنترل گر مثبت استفاده گردید. MIC حداقل غلظت بازدارندگی رشد باکتری و MBC حداقل غلظت کشندگی باکتری است. نتایج به دست آمده در جدول ۲-۴ گزارش شده است.

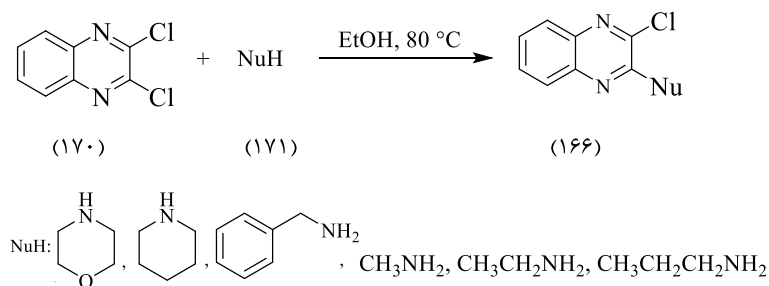
همان طور که در جدول ۲-۴ مشاهده می شود، همه ترکیبات بر روی هر دو باکتری فعالیت خوبی نشان دادند. ترکیبات ۱۶۳a و ۱۶۳d بیشترین فعالیت را علیه باکتری های میکروکوکوس لوتئوس و سودوموناس آئروژینوزا داشتند. فعالیت ضدباکتری ترکیبات ۱۶۳a، ۱۶۳b و ۱۶۳d علیه باکتری سودوموناس آئروژینوزا بیش تر از داروی پنی سیلین گزارش شده است و ترکیبات ۱۶۳a، ۱۶۳c و ۱۶۳d بیشترین فعالیت را علیه باکتری میکروکوکوس لوتئوس داشتند.

جدول ۲-۴: فعالیت ضد باکتریایی تری آزول های متصل به نفتوکینون به صورت MIC و MBC بر حسب میکروگرم بر میلی متر

ردیف	ترکیب	میکروکوکوس لوتئوس		سودوموناس آئروژینوزا	
		MIC	MBC	MIC	MBC
۱	۱۶۱a	۲۵۰	۵۰۰	۲۵۰	۱۰۰۰
۲	۱۶۱b	۲۵۰	۱۰۰۰	۲۵۰	۱۰۰۰
۳	۱۶۱c	۲۵۰	۱۰۰۰	۲۵۰	۱۰۰۰
۴	۱۶۱d	۲۵۰	۱۰۰۰	۵۰۰	۱۰۰۰
۵	۱۶۳a	۶۲/۵	۶۲/۵	۶۲/۵	۱۲۵
۶	۱۶۳b	۱۲۵	۱۲۵	۶۲/۵	۱۲۵
۷	۱۶۳c	۶۲/۵	۶۲/۵	۲۵۰	۵۰۰
۸	۱۶۳d	۶۲/۵	۶۲/۵	۶۲/۵	۱۲۵
۹	۱۶۴a	۱۲۵	۵۰۰	۲۵۰	۵۰۰
۱۰	۱۶۴b	۱۲۵	۱۲۵	۲۵۰	۵۰۰
۱۱	Penicillin	۱۵/۶۲	-	۵۰۰	-

۱۲-۲- تهیه‌ی مواد اولیه

از واکنش ۳،۲-دی‌کلروکینوکسالین (۱۷۰) با آمین‌های نوع اول و دوم (۱۷۱) در حلال اتانول و دمای ۸۰°C، مشتقات ۳-کلروکینوکسالین-۲-آمین (۱۶۶a-f) با بهره‌ی بالا سنتز شد که نتایج در جدول ۵-۲ مشاهده می‌شود (شکل ۱۲-۲).



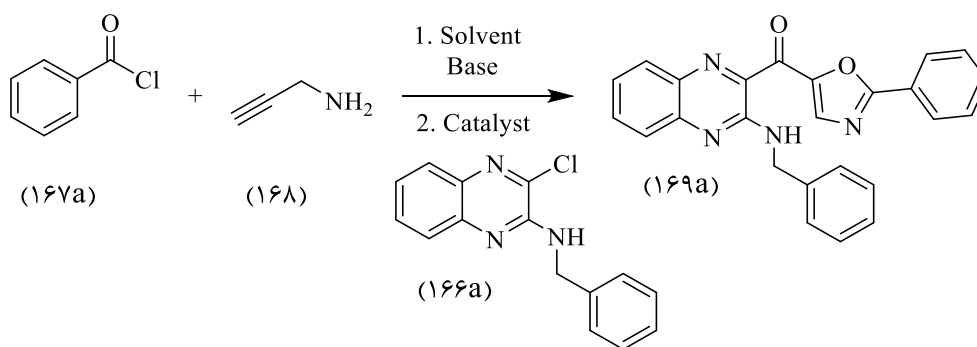
شکل ۱۲-۲: تهیه‌ی مشتقات ۳-کلروکینوکسالین-۲-آمین

جدول ۵-۲: بهره‌ی واکنش و نقطه‌ی ذوب مشتقات ۳-کلروکینوکسالین-۲-آمین (۱۶۶a-f)

ترکیب	آمین نوع اول و دوم	نقطه‌ی ذوب (°C)	بهره‌ی واکنش (%)
۱۶۶a	بنزیل آمین	۷۲-۷۳	۸۰
۱۶۶b	متیل آمین	۸۸-۹۰	۹۲
۱۶۶c	اتیل آمین	۶۵-۶۷	۸۷
۱۶۶d	مورفولین	۷۴-۷۶	۹۰
۱۶۶e	پروپیل آمین	۴۲-۴۴	۸۵
۱۶۶f	پای‌پیریدین	۶۴-۶۵	۸۵

۱۳-۲- بهینه کردن شرایط واکنش

برای بهینه‌سازی، از واکنش *N*-بنزیل-۳-کلروکینوکسالین-۲-آمین (۱۶۶a)، با بنزوئیل کلرید (۱۶۷a) و پروپارژیل آمین (۱۶۸) به عنوان واکنش مبنا استفاده شد (شکل ۱۳-۲). برای خالص‌سازی محصول از ستون کروماتوگرافی با حلال شویش *n*-هگزان/اتیل استات (۲:۹۸) استفاده گردید.



شکل ۲-۱۳: تهیهی (۳-بنزیل آمینو)کینوکسالیلین-۲-ایل(۲-فنیل اکسازول-۵-ایل)متانون

ابتدا مخلوطی از بنزوئیل کلرید (۱۶۳a)، پروپارژیل آمین (۱۶۳a) و تری اتیل آمین در حلال استونیتریل در دمای محیط به مدت دو ساعت هم زده شد. سپس ۲-بنزیل آمینو-۳-کلروکینوکسالیلین (۱۴۹a)، بیس تری فنیل فسفین پالادیم (II) کلرید ($\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$) (۰/۰۵ mmol) و CuI (۰/۱ mmol) به مخلوط واکنش اضافه شده و در دمای 70°C به مدت ۱۶ ساعت هم زده شد. محصول (۳-بنزیل آمینو)کینوکسالیلین-۲-ایل(۲-فنیل اکسازول-۵-ایل)متانون (۱۶۵a) با بهره‌ی ۹۲٪ به دست آمد (جدول ۲-۶ ردیف ۱۵). اثرات حلال، کاتالیزگر و کمک کاتالیزگر، نوع باز و دما مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۲-۶ نشان داده شده است.

حلال‌های EtOH ، DMF ، CH_3CN ، DMSO و H_2O در حضور بازهای آلی و غیر آلی مانند تری اتیل آمین، K_2CO_3 و Cs_2CO_3 با کاتالیزگرهای متفاوتی از پالادیم مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج به دست آمده، حلال استونیتریل و باز تری اتیل آمین به عنوان بهترین حلال و باز انتخاب شدند. در میان کاتالیزگرهای مورد آزمایش، $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ به عنوان بهترین کاتالیزگر شناخته شد. استفاده از مس (I) دیدید به عنوان کمک کاتالیزگر برای پیشرفت واکنش ضروری می‌باشد (جدول ۲-۶ ردیف ۱۵).

جدول ۲-۶: بهینه کردن شرایط واکنش در سنتز (۳-بنزیل آمینو)کینوکسالیلین-۲-ایل(۲-فنیل اکسازول-۵-ایل)متانون (۱۶۹a)

بهره‌ی واکنش (%)	دما ($^\circ\text{C}$)	کاتالیزگر	باز	حلال	ردیف
۷۰	r.t	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{CuI}$	Et_3N	CH_3CN	۱

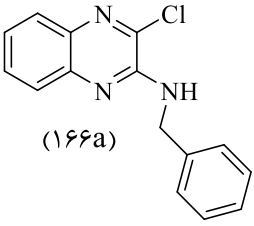
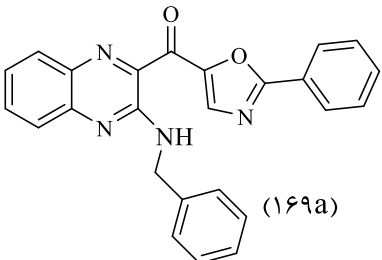
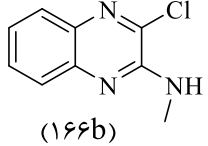
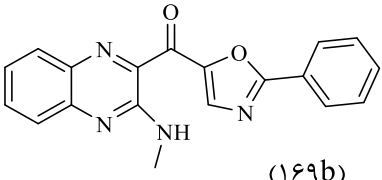
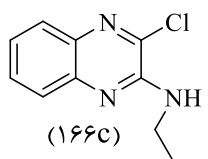
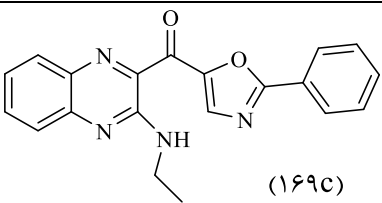
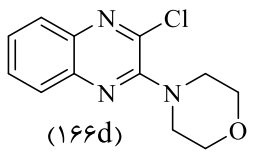
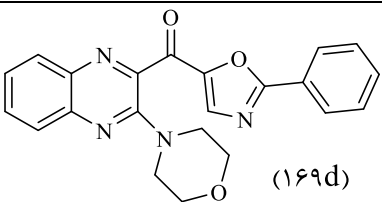
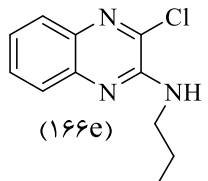
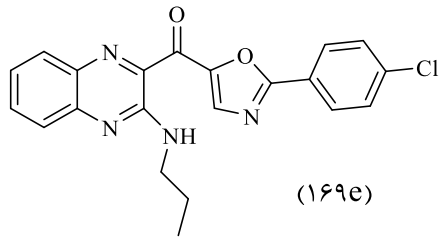
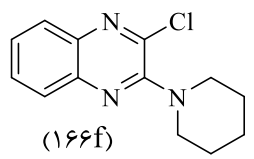
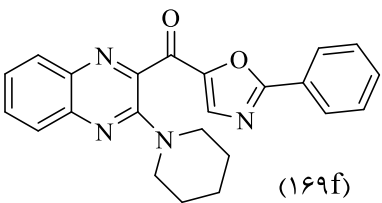
۲	EtOH	Et ₃ N	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	r.t	۳۵
۳	EtOH	Et ₃ N	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ /CuI	۷۰	۵۰
۴	CH ₃ CN	Cs ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	r.t	۶۰
۵	CH ₃ CN	Et ₃ N	Pd (OAc) ₂ /CuI	r.t	۶۵
۶	EtOH	K ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ /CuI	۵۰	۳۰
۷	DMF	Cs ₂ CO ₃	Pd (OAc) ₂ /CuI	۵۰	۷۰
۸	DMSO	Cs ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ /CuI	۵۰	۷۶
۹	CH ₃ CN	K ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	۵۰	۵۰
۱۰	THF	K ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	۵۰	۳۰
۱۱	DMSO	K ₂ CO ₃	Pd/C, CuI	۷۰	۴۵
۱۲	DMF	Et ₃ N	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ /CuI	۷۰	۸۰
۱۳	THF	Et ₃ N	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ /CuI	۷۰	۸۰
۱۴	CH ₃ CN	Et ₃ N	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ /CuI	۵۰	۸۰
۱۵	CH₃CN	Et₃N	Pd(PPh₃)₂Cl₂/CuI	۷۰	۹۲
۱۶	THF	Et ₃ N	Pd (OAc) ₂ /CuI	۷۰	۵۵
۱۷	CH ₃ CN	Et ₃ N	Pd (OAc) ₂ /CuI	۵۰	۷۰
۱۸	CH ₃ CN	Cs ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ /CuI	۷۰	۷۵
۱۹	CH ₃ CN	Cs ₂ CO ₃	Pd (OAc) ₂ /CuI	۷۰	۶۵
۲۰	EtOH	Cs ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ /CuI	۷۰	۸۹

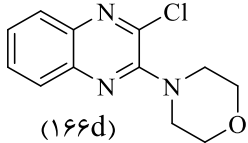
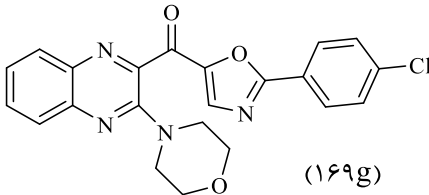
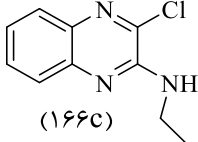
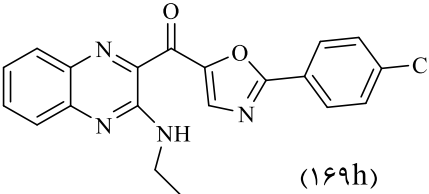
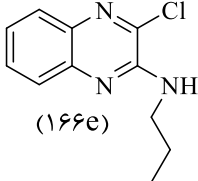
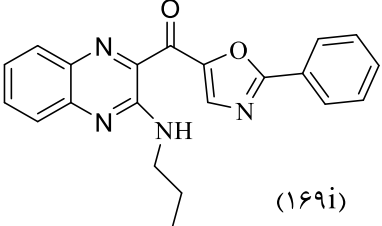
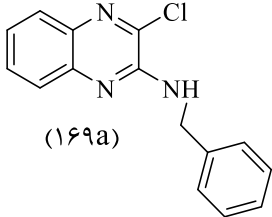
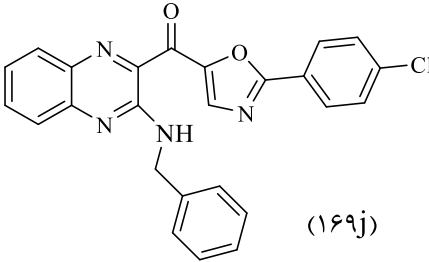
۲-۱۴- سنتز مشتقات (۳-آلکیل آمینو) کینوکسالیین-۲-ایل) (۲-آریل اکسازول-۵-

ایل) متانون

مشتقات ۳-کلروکینوکسالیین-۲-آمین (۱۶۶)، با بنزوئیل کلریدها (۱۶۷) و پروپارژیل آمین (۱۶۸) در شرایط بهینه، واکنش داده و مشتقات (۳-آلکیل آمینو) کینوکسالیین-۲-ایل) (۲-آریل اکسازول-۵-ایل) متانون (۱۶۹) با بهره‌ی بالا سنتز شدند. نتایج در جدول ۲-۷ نشان داده شده است.

جدول ۲-۷: بهره‌ی واکنش و نقطه‌ی ذوب مشتقات (۳- (آلکیل آمینو) کینوکسالیین-۲-ایل) (۲-آریل اکسازول-۵-ایل) متانون (j-۱۶۹a)

ردیف	۳-کلرو کینوکسالیین-۲-آمین	محصول	نقطه ذوب (°C)	بهره‌ی واکنش (%)
۱	 (۱۶۶a)	 (۱۶۹a)	۱۹۰-۱۹۱	۹۲
۲	 (۱۶۶b)	 (۱۶۹b)	۱۹۷	۸۵
۳	 (۱۶۶c)	 (۱۶۹c)	۱۹۱-۱۹۲	۸۰
۴	 (۱۶۶d)	 (۱۶۹d)	۱۴۶-۱۴۷	۸۷
۵	 (۱۶۶e)	 (۱۶۹e)	۲۰۰	۷۸
۶	 (۱۶۶f)	 (۱۶۹f)	۱۸۰	۸۵

۷	 (۱۶۶d)	 (۱۶۹g)	۱۵۲	۹۰
۸	 (۱۶۶c)	 (۱۶۹h)	۲۰۴	۷۵
۹	 (۱۶۶e)	 (۱۶۹i)	۱۵۸	۷۰
۱۰	 (۱۶۹a)	 (۱۶۹j)	۱۹۸	۸۵

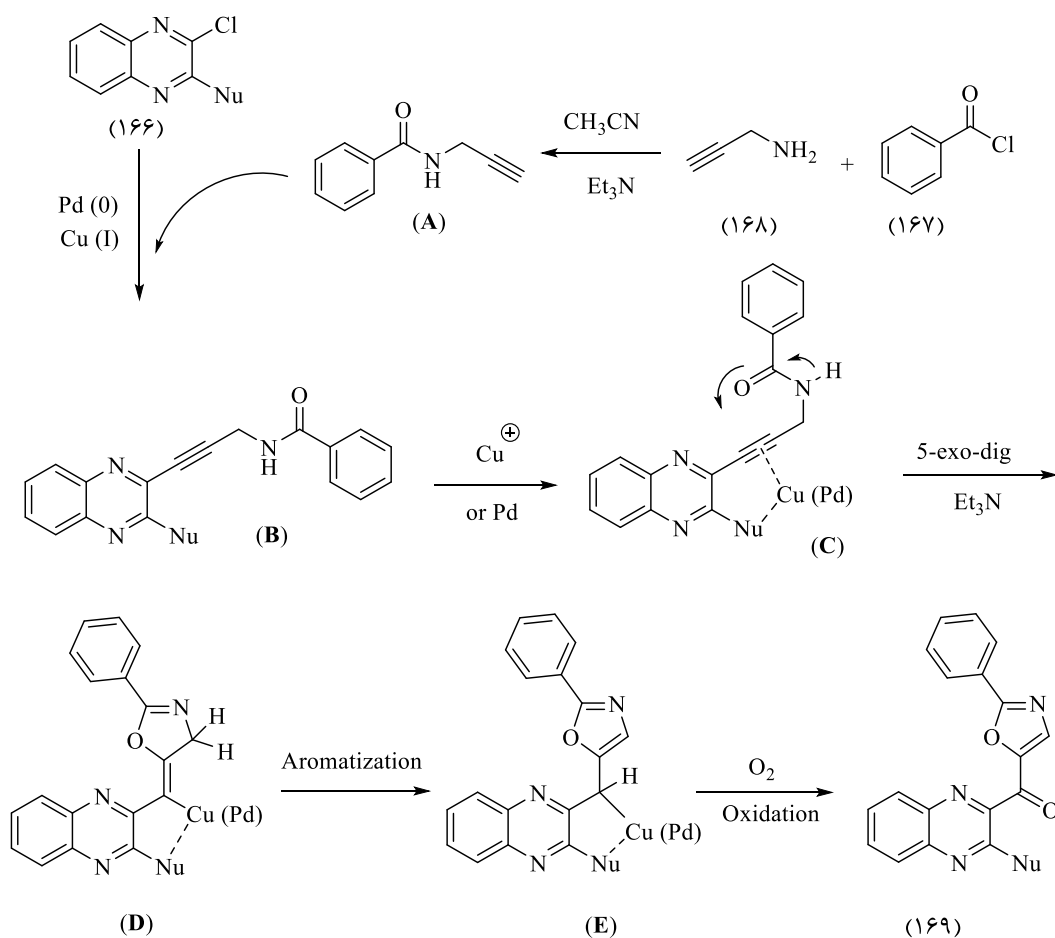
۲-۱۵- مکانیسم واکنش سنتز مشتقات (۳- (آلکیل آمینو) کینوکسالین-۲-ایل) (۲)-

آریل اکسازول-۵-ایل) متانون

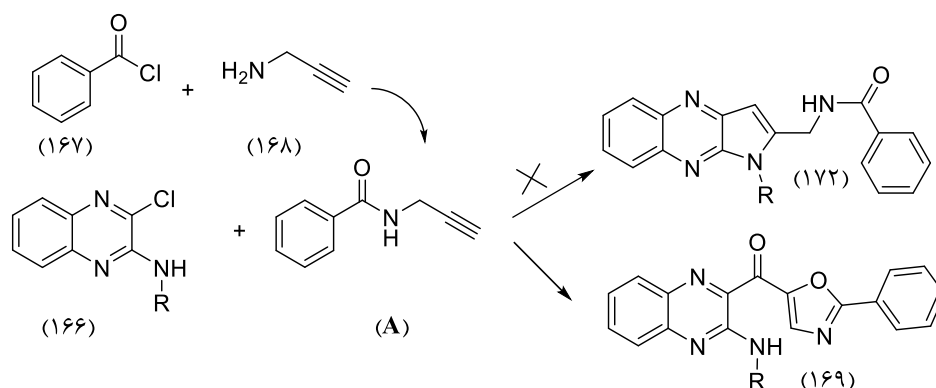
برای سنتز ترکیبات ۲،۵-دواستخلافی (۳- (آلکیل آمینو) کینوکسالین-۲-ایل) (۲-آریل اکسازول-۵-ایل) متانون (۱۶۹) مکانیسم چند مرحله‌ای زیر پیشنهاد می‌گردد (شکل ۲-۱۴).

ابتدا از واکنش بنزوئیل کلرید (۱۶۷) و پروپارژیل آمین (۱۶۸)، ترکیب پروپارژیل آمید **A** تشکیل می‌گردد. در مرحله‌ی بعد با انجام واکنش جفت شدن سونوگاشیرا بین ترکیب *N*-آلکیل-۳-کلروکینوکسالین-۲-آمین (۱۶۶) و پروپارژیل آمید **A** در حضور کاتالیزگر Pd(0) و مس(I) (I) دیدید، واسطه‌ی هتروآریل آلکین **B** به وجود می‌آید. در ادامه، پیوند سه‌گانه در این ترکیب با کئوردینه شدن

با مس یا پالادیم فعال می‌شود و کمپلکس **C** را تشکیل می‌دهند. سپس با حمله‌ی اکسیژن به پیوند سه‌گانه فعال شده و فرآیند حلقوی شدن ترکیب **D** تولید می‌شود. فرآیند ایزومری شدن و آروماتیک شدن موجب تشکیل ترکیب **E** می‌شود. سرانجام این ترکیب با قرار گرفتن در مجاورت اکسیژن هوا، اکسید شده و مشتقات (۳- (آلکیل آمینو) کینوکسالین-۲-ایل) (۲-آریل اکسازول-۵-ایل) متانون (۱۶۹a-j) تشکیل می‌گردد.



شکل ۲-۱۴: مکانیسم واکنش سنتز مشتقات (۳- (آلکیل آمینو) کینوکسالین-۲-ایل) (۲-آریل اکسازول-۵-ایل) متانون در این واکنش احتمال تشکیل دو محصول پیرولو [۲،۳-b] کینوکسالین (۱۷۲) و اکسازول متصل به سیستم کینوکسالین (۱۶۹) وجود دارد، که حلقوی شدن، به‌طور گزینشی منجر به تشکیل حلقه‌ی اکسازول می‌شود و محصول (۱۶۹) تشکیل می‌گردد (شکل ۲-۱۵).

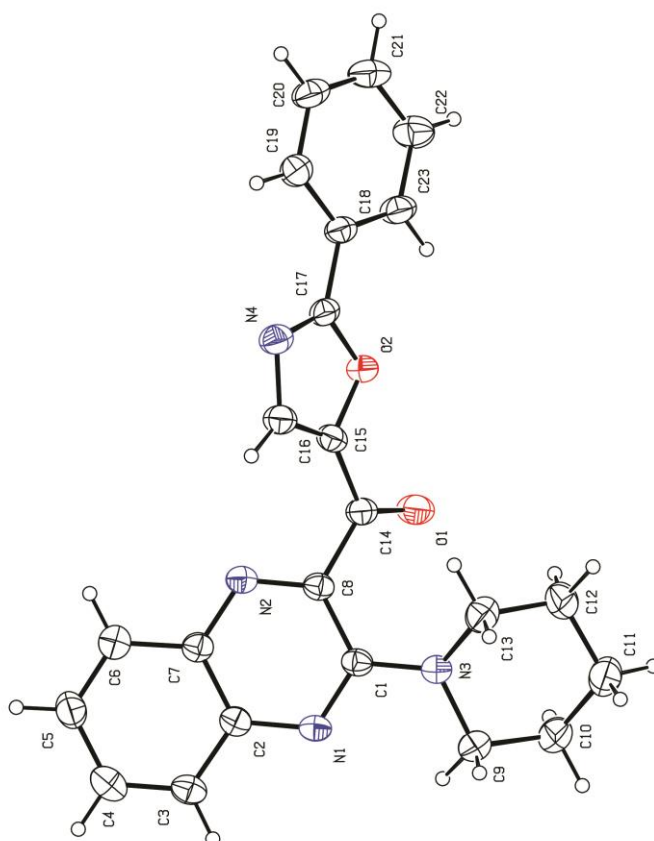


شکل ۲-۱۵: تشکیل گزینشی محصول (۳)-(آلکیل آمینو) کینوکسالین-۲-ایل) (۲-آریل اکسازول-۵-ایل) متانون

۲-۱۶- کریستالوگرافی ترکیب (۲-فنیل اکسازول-۵-ایل) (۳-پای پیریدین-۱-)

ایل) کینوکسالین-۲-ایل) متانون

ساختار مشتقات (۳)-(آلکیل آمینو) کینوکسالین-۲-ایل) (۲-آریل اکسازول-۵-ایل) متانون سنتز شده به وسیله‌ی داده‌های طیف سنجی شامل IR، $^1\text{H NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ و آنالیز جرمی تایید گردید. برای تعیین ساختار دقیق از کریستالوگرافی پراش پرتوی X استفاده گردید. شکل ۲-۱۶ شمای گرافیکی ترکیب (۲-فنیل اکسازول-۵-ایل) (۳-پای پیریدین-۱-ایل) کینوکسالین-۲-ایل) متانون (۱۶۹f) را نشان می‌دهد. این تصویر تایید می‌کند که حلقه‌ی اکسازول از طریق گروه کربونیل به سیستم هتروسیکلی کینوکسالین متصل شده است.



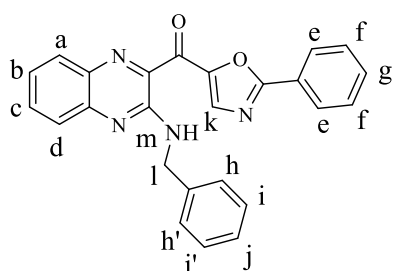
شکل ۲-۱۶: کریستالوگرافی ترکیب (۲-فنیل اکسازول-۵-ایل) (۳-پای پیریدین-۱-ایل) کینوکسالیین-۲-ایل) متانون

۲-۱۷- شواهد طیفی مشتقات (۳-آلکیل آمینو) کینوکسالیین-۲-ایل) (۲-آریل اکسازول-۵-

ایل) متانون:

۲-۱۷-۱ ترکیب (۳-بنزیل آمینو) کینوکسالیین-۲-ایل) (۲-فنیل اکسازول-۵-ایل) متانون

(۱۶۹a)



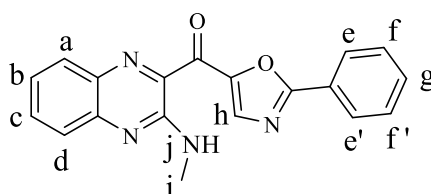
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۳۷) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن متصل به نیتروژن (موقعیت l)، به صورت دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون با ثابت جفت‌شدن $5/4 \text{ Hz}$ در $4/91 \text{ ppm}$ ظاهر شده‌اند. پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت‌های i و j، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه پروتون در ناحیه‌ی $7/32-7/42 \text{ ppm}$ قابل مشاهده می‌باشد. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالیین موقعیت b و پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت‌های f، g و h، با سطح زیر پیک شش پروتون به صورت چندتایی در ناحیه‌ی $7/47-7/60 \text{ ppm}$ قابل مشاهده می‌باشند. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالیین موقعیت‌های c و d در $7/73-7/75 \text{ ppm}$ با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی ظاهر شده‌اند. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالیین موقعیت a، در $7/98 \text{ ppm}$ به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن $8/4 \text{ Hz}$ با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت e، به صورت چندتایی در $8/25-8/29 \text{ ppm}$ با سطح زیر پیک دو پروتون، ظاهر شده‌اند. پروتون NH و پروتون C-H اکسازول (k) در $8/87-8/91 \text{ ppm}$ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون قابل مشاهده می‌باشند.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۳۸) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک مربوط به کربن آلیفاتیک در $44/8 \text{ ppm}$ ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در $125/3$ ، $126/3$ ، $126/5$ ، $127/3$ ، $127/6$ ، $127/9$ ، $128/7$ ، $129/0$ ، $130/1$ ، $131/9$ ، $133/4$ ، $133/8$ ، $135/6$ ، $138/6$ ، $141/6$ ، $144/6$ ، $148/6$ ، $151/8$ و $164/8 \text{ ppm}$ و پیک مربوط به گروه کربونیل در $180/2 \text{ ppm}$ قابل مشاهده است. مجموعاً ۲۱ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

طیف IR این ترکیب که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند N-H را در 3360 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع را در 3031 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوند C-H اشباع را در 2954 cm^{-1} نشان می‌دهد. جذب کششی پیوند C=O

کربونیلی را در 1642 cm^{-1} ، جذب‌های کششی پیوندهای $\text{C}=\text{C}$ آروماتیک را در 1430 ، 1545 و 1587 cm^{-1} و جذب کششی پیوند $\text{C}-\text{O}$ را در 1132 cm^{-1} نشان می‌دهد.

۲-۱۷-۲ ترکیب (۳-متیل آمینو) کینوکسالین-۲-ایل (۲-فنیل اکسازول-۵-ایل) متانون (۱۶۹b)



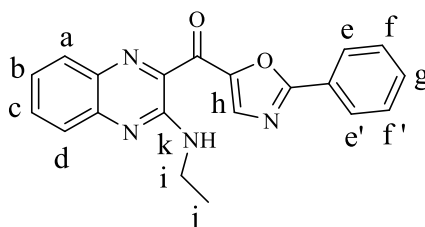
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۳۹) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های متیل متصل به نیتروژن (موقعیت i)، به صورت دوتایی با سطح زیر پیک سه پروتون با ثابت جفت‌شدن $4/8\text{ Hz}$ در $3/23\text{ ppm}$ ظاهر شده‌اند. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت b، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در محدوده‌ی $7/42-7/47\text{ ppm}$ قابل مشاهده می‌باشد. پروتون‌های حلقه‌ی فنیل در موقعیت‌های f و g، با سطح زیر پیک سه پروتون بصورت چندتایی در ناحیه‌ی $7/52-7/57\text{ ppm}$ قابل مشاهده می‌باشند. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت-های c و d در ناحیه‌ی $7/68-7/75\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی ظاهر شده‌اند. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت a، در $7/95\text{ ppm}$ به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن $8/4\text{ Hz}$ با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌گردد. پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت e، به صورت چندتایی در ناحیه‌ی $8/26-8/29\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک دو پروتون، قابل مشاهده می‌باشند. پروتون NH در $8/47-8/49\text{ ppm}$ به صورت پهن با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون $\text{C}-\text{H}$ اکسازول (h) در $8/86\text{ ppm}$ به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۴۰) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک مربوط به کربن آلیفاتیک در $22/9\text{ ppm}$ ظاهر شده است و پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک

در ۱۲۰/۳، ۱۲۱/۵، ۱۲۱/۶، ۱۲۲/۹، ۱۲۴/۲، ۱۲۵/۳، ۱۲۷/۲، ۱۲۸/۶، ۱۲۹/۲، ۱۳۰/۵، ۱۳۶/۸، ۱۳۹/۹، ۱۴۳/۸، ۱۴۷/۹ و ۱۵۹/۹ ppm و پیک مربوط به گروه کربونیل در ۱۷۵/۴ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۷ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

طیف IR این ترکیب که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند N-H را در 3392 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع را در 3100 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع را در 2958 cm^{-1} نشان می‌دهد. جذب کششی پیوند C=O کربونیلی را در 1635 cm^{-1} ، جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک را در ۱۴۶۲، ۱۵۲۳ و 1577 cm^{-1} و جذب کششی پیوند C-O را در 1136 cm^{-1} نشان می‌دهد.

۲-۱۷-۳- ترکیب (۳)-(اتیل آمینو)کینوکسالین-۲-یل(۲-فنیل اکسازول-۵-یل)متانون (۱۶۹c)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۴۱ و ۴۲) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های متیل (موقعیت j)، به صورت سه‌تایی با سطح زیر پیک سه پروتون با ثابت جفت‌شدن ۷/۲ Hz در ۱/۴۰ ppm و پروتون‌های گروه متیلن متصل به نیتروژن (موقعیت i)، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در محدوده‌ی ۳/۶۸-۳/۷۷ ppm ظاهر شده‌اند. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت b، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در محدوده‌ی ۷/۴۸-۷/۴۶ و پروتون‌های حلقه‌ی فنیل در موقعیت f و g، با سطح زیر پیک سه پروتون به صورت چندتایی در ناحیه‌ی ۷/۵۳-۷/۶۰ ppm قابل مشاهده می‌باشند. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت c و d، در ناحیه‌ی ۷/۷۰-۷/۷۳ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی ظاهر

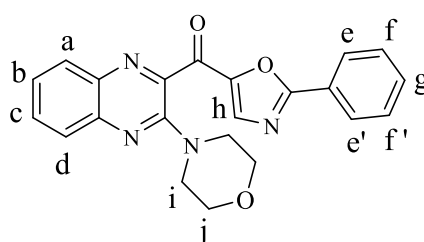
شده‌اند. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت a، در ۷/۹۶ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۸/۱ Hz با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت e، به صورت چندتایی در ناحیه‌ی ۸/۲۷-۸/۳۰ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون مشاهده شده‌اند. پروتون NH در ۸/۴۹ ppm به صورت پهن با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون C-H اکسازول (h) در ۸/۸۸ ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده است.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۴۳) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۱۴/۵ و ۳۵/۶ ppm ظاهر شده است و پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۵/۰، ۱۲۶/۳، ۱۲۷/۷، ۱۲۸/۸، ۱۲۹/۰، ۱۳۰/۱، ۱۳۱/۹، ۱۳۳/۳، ۱۳۳/۷، ۱۳۵/۳، ۱۴۱/۵، ۱۴۴/۸، ۱۴۸/۷، ۱۵۲/۰ و ۱۶۴/۷ ppm و پیک مربوط به گروه کربونیل در ۱۸۰/۳ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۸ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

طیف IR این ترکیب (طیف شماره‌ی ۴۴) که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند N-H را در 3376 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع را در cm^{-1} و 3026 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع را در 2944 cm^{-1} نشان می‌دهد. جذب کششی پیوند C=O کربونیلی را در 1632 cm^{-1} ، جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک را در ۱۴۵۹، ۱۵۴۸ و 1577 cm^{-1} و جذب کششی پیوند C-O را در 1145 cm^{-1} نشان می‌دهد.

۲-۱۷-۴ - ترکیب (۳-مورفولینوکینوکسالین-۲-ایل)(۲-فنیل اکسازول-۵-ایل) متانون

(۱۶۹d)



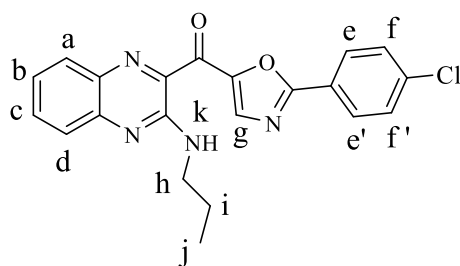
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۴۵) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دوگروه متیلن متصل به نیتروژن مورفولین (موقعیت i)، به صورت سه تایی با سطح زیر پیک چهار پروتون با ثابت جفت‌شدن $4/6 \text{ Hz}$ در $3/62 \text{ ppm}$ و پروتون‌های دوگروه متیلن متصل به اکسیژن مورفولین (موقعیت j)، به صورت سه تایی با سطح زیر پیک چهار پروتون با ثابت جفت‌شدن $4/8 \text{ Hz}$ در $3/88 \text{ ppm}$ ظاهر شده‌اند. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت b و پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت‌های f و g، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک چهار پروتون در محدوده‌ی $7/54-7/61 \text{ ppm}$ مشاهده می‌گردد. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین در موقعیت c، با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت چندتایی در ناحیه‌ی $7/72-7/78 \text{ ppm}$ قابل مشاهده می‌باشد. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت d، به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت جفت‌شدن $8/4 \text{ Hz}$ و $0/9 \text{ Hz}$ در $7/83 \text{ ppm}$ با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت a، با ثابت جفت‌شدن $8/4 \text{ Hz}$ و $0/8 \text{ Hz}$ در $8/00 \text{ ppm}$ به صورت دوتایی-دوتایی با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده است. پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت e و پروتون C-H اکسازول (h) در $8/27-8/29 \text{ ppm}$ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه پروتون مشاهده می‌گردند.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۴۶) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در $48/8$ و $66/5 \text{ ppm}$ ظاهر شده است و پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در $126/1$ ، $126/5$ ، $126/8$ ، $127/7$ ، $129/0$ ، $129/4$ ، $132/2$ ، $132/3$ ، $136/2$ ، $140/6$ ، $142/2$ ، $148/6$ ، $151/9$ و $165/5 \text{ ppm}$ و پیک مربوط به گروه کربونیل در $179/1 \text{ ppm}$ قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۸ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

طیف IR این ترکیب که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند C-H غیر اشباع را در 3023 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع را در 2960 cm^{-1} و جذب کششی پیوند C=O کربونیلی را در 1635 cm^{-1} نشان می‌دهد. جذب‌های کششی پیوندهای

C=C آروماتیک را در ۱۴۶۰، ۱۵۶۳ و ۱۵۸۰ cm^{-1} و جذب کششی پیوند C-O را در ۱۱۶۱ cm^{-1} نشان می‌دهد.

۲-۱۷-۵- ترکیب (۲)-(۴-کلروفنیل)اکسازول-۵-ایل) (۳)-(پروپیل آمینو)کینوکسالین-۲-ایل) متانول (۱۶۹e)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۴۷ و ۴۸) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های متیل (موقعیت j)، به صورت دوتایی با سطح زیر پیک سه پروتون با ثابت جفت‌شدن ۷/۵ Hz در ۱/۱۲ ppm و پروتون‌های گروه متیلن (موقعیت i)، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در محدوده‌ی ۱/۷۶-۱/۸۸ ppm مشاهده می‌گردد. پروتون‌های گروه متیلن متصل به نیتروژن (موقعیت h)، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در محدوده‌ی ۳/۶۳-۳/۷۰ ppm ظاهر شده‌اند. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت b، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در محدوده‌ی ۷/۴۳-۷/۴۸ ppm مشاهده شده است. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک موقعیت f، با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی در ناحیه‌ی ۷/۵۴-۷/۵۷ ppm قابل مشاهده می‌باشند. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت‌های c و d، در ناحیه‌ی ۷/۷۱-۷/۷۳ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی ظاهر شده‌اند. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت a، در ۷/۹۶ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۸/۴ Hz با سطح زیر پیک دو پروتون مشاهده می‌گردد. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک موقعیت e، به صورت چندتایی در ناحیه‌ی ۸/۲۰-۸/۲۴ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون قابل مشاهده است. پروتون NH در ناحیه‌ی ۸/۵۴-۸/۵۶ ppm به صورت

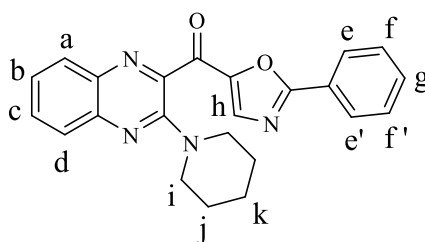
پهن با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون C-H اکسازول (g) در ۸/۸۸ ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده‌اند.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۴۹) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۱۱/۷، ۲۲/۴ و ۴۲/۵ ppm ظاهر شده است و پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۴/۸، ۱۲۵/۰، ۱۲۶/۴، ۱۲۸/۹، ۱۲۹/۴، ۱۳۰/۱، ۱۳۳/۴، ۱۳۳/۶، ۱۳۵/۳، ۱۳۸/۳، ۱۴۱/۴، ۱۴۴/۹، ۱۴۸/۸، ۱۵۲/۲ و ۱۶۳/۷ ppm و پیک مربوط به گروه کربونیل در ۱۸۰/۲ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۹ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

طیف IR این ترکیب (طیف شماره‌ی ۵۰) که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند N-H را در 3344 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع را در 3017 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع را در 2944 cm^{-1} نشان می‌دهد. جذب کششی پیوند C=O کربونیلی را در 1625 cm^{-1} ، جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک را در 1468 ، 1526 و 1571 cm^{-1} و جذب کششی پیوند C-O را در 1152 cm^{-1} نشان می‌دهد.

۲-۱۷-۶- ترکیب (۲-فنیل‌اکسازول-۵-ایل) (۳-پای‌پیریدین-۱-ایل) کینوکسالین-۲-

ایل) متانون (۱۶۹f)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۵۱ و ۵۲) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های سه گروه متیلن حلقه‌ی پای‌پیریدین (موقعیت‌های z و k)، به صورت پهن با سطح زیر پیک شش پروتون در محدوده‌ی ۱/۷۱ ppm و پروتون‌های دو گروه متیلن متصل به نیتروژن حلقه‌ی

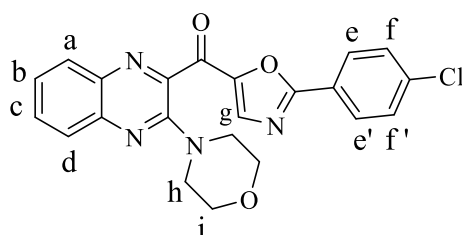
پای پیریدین (موقعیت i)، به صورت پهن با سطح زیر پیک چهار پروتون در محدوده‌ی ۳/۵۷ ppm ظاهر شده‌اند. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت b، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در محدوده‌ی ۷/۴۷-۷/۵۳ ppm مشاهده شده است. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک در موقعیت f و g، با سطح زیر پیک سه پروتون بصورت چندتایی در ناحیه‌ی ۷/۵۴-۷/۶۱ ppm قابل مشاهده می‌باشند. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت c، در ناحیه‌ی ۷/۶۸-۷/۷۳ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت چندتایی مشاهده می‌گردد. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت d، در ناحیه‌ی ۷/۷۹ ppm به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۸/۴ و ۱/۰ Hz با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده است. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت a، به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۸/۱ و ۰/۹ Hz در ۷/۹۵ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌گردد. پروتون C-H اکسازول (h) در ۸/۲۱ ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک موقعیت e، در ناحیه‌ی ۸/۲۸ ppm به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۹ و ۲/۴ Hz با سطح زیر پیک دو پروتون مشاهده می‌گردند.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۵۳) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۲۴/۴، ۲۵/۴ و ۴۹/۶ ppm ظاهر شده است و پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۵/۷، ۱۲۶/۲، ۱۲۶/۷، ۱۲۷/۷، ۱۲۹/۰، ۱۲۹/۳، ۱۳۱/۹، ۱۳۲/۱، ۱۳۵/۸، ۱۴۰/۰، ۱۴۱/۲، ۱۴۲/۴، ۱۴۸/۶، ۱۵۲/۱ و ۱۶۵/۳ ppm و پیک مربوط به گروه کربونیل در ۱۷۹/۲ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۹ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

طیف IR این ترکیب که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع را در 3026 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع را در 2966 cm^{-1} نشان می‌دهد. جذب کششی پیوند C=O کربونیلی را در 1651 cm^{-1} ، جذب‌های کششی پیوندهای

C=C آروماتیک را در ۱۴۶۵، ۱۵۱۴ و 1546 cm^{-1} و جذب کششی پیوند C-O را در 1154 cm^{-1} نشان می‌دهد.

۲-۱۷-۷- ترکیب (۲- (۴-کلروفنیل) اکسازول-۵-ایل) (۳-مورفولینو کینوکسالین-۲-ایل) متانون (۱۶۹g)



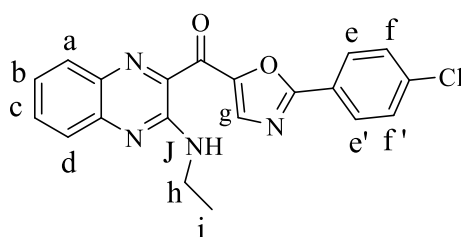
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۵۴ و ۵۵) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دوگروه متیلن متصل به نیتروژن مورفولین (موقعیت h)، به صورت سه تایی با سطح زیر پیک چهار پروتون با ثابت جفت‌شدن $4/6\text{ Hz}$ در $3/62\text{ ppm}$ و پروتون‌های دوگروه متیلن متصل به اکسیژن مورفولین (موقعیت i)، به صورت سه تایی با سطح زیر پیک چهار پروتون با ثابت جفت‌شدن $4/6\text{ Hz}$ در $3/88\text{ ppm}$ ظاهر شده‌اند. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت b و پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت f، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه پروتون در محدوده‌ی $7/59\text{ ppm}$ مشاهده می‌گردد. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت c، با سطح زیر پیک یک پروتون بصورت چندتایی در ناحیه‌ی $7/72\text{--}7/78\text{ ppm}$ قابل مشاهده است. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت d، در ناحیه‌ی $7/81\text{--}7/84\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت چندتایی ظاهر شده است. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت a، در ناحیه‌ی $7/98\text{--}8/00\text{ ppm}$ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده است. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک موقعیت e، در ناحیه‌ی $8/20\text{--}8/23\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی مشاهده شده‌اند. پروتون C-H اکسازول (g) در $8/27\text{ ppm}$ به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۵۶) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۴۸/۸ و ۶۶/۵ ppm ظاهر شده است و پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۴/۶، ۱۲۶/۶، ۱۲۶/۸، ۱۲۸/۹، ۱۲۹/۴، ۱۲۹/۵، ۱۳۲/۴، ۱۳۶/۲، ۱۳۸/۵، ۱۴۰/۳، ۱۴۲/۳، ۱۴۸/۸، ۱۵۱/۹ و ۱۶۴/۴ ppm و پیک مربوط به گروه کربونیل در ۱۷۹/۰ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۸ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

طیف IR این ترکیب (طیف شماره‌ی ۵۷) که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع را در 3020 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع را در 2974 cm^{-1} و جذب کششی پیوند C=O کربونیلی را در 1641 cm^{-1} نشان می‌دهد. جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک را در ۱۴۷۵، ۱۵۱۳ و 1536 cm^{-1} و جذب کششی پیوند C-O را در 1113 cm^{-1} نشان می‌دهد.

۲-۱۷-۸- ترکیب (۲)-(۴-کلروفنیل)اکسازول-۵-یل)-(۳)-(اتیل‌آمینو)کینوکسالین-۲-

ایل(متانون (۱۶۹h)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۵۸ و ۵۹) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های متیل (موقعیت i)، به صورت سه تایی با سطح زیر پیک سه پروتون با ثابت جفت‌شدن ۷/۲ Hz در ۱/۴۰ ppm و پروتون‌های گروه متیلن متصل به نیتروژن (موقعیت h)، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۳/۶۸-۳/۷۳ ppm ظاهر شده‌اند. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت b، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در محدوده‌ی ۷/۴۲-۷/۴۵ ppm و

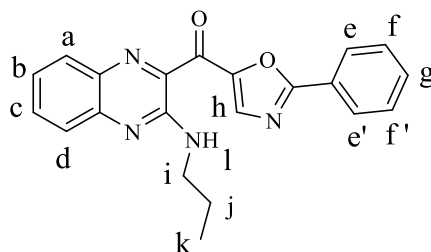
پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت f، با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۸/۱ Hz در ۷/۵۲ ppm قابل مشاهده می‌باشند. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت‌های c و d، در ۷/۷۱-۷/۷۰ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی مشاهده می‌گردد. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت a، در ۷/۹۳ ppm به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۸/۱ Hz با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک موقعیت e، به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۸/۱ Hz در ۸/۱۹ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون قابل مشاهده می‌باشند. پروتون NH در ناحیه‌ی ۸/۴۶ ppm به صورت پهن با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون C-H اکسازول (g) در ۸/۸۵ ppm به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌گردد.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۶۰) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۱۴/۵ و ۳۵/۶ ppm ظاهر شده است و پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۴/۸، ۱۲۵/۰، ۱۲۶/۴، ۱۲۸/۹، ۱۲۹/۴، ۱۳۰/۰، ۱۳۳/۴، ۱۳۳/۶، ۱۳۵/۳، ۱۳۸/۳، ۱۴۱/۳، ۱۴۴/۹، ۱۴۸/۸، ۱۵۲/۰ و ۱۶۳/۶ ppm و پیک مربوط به گروه کربونیل در ۱۸۰/۲ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۸ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

طیف IR این ترکیب (طیف شماره‌ی ۶۱) که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند N-H را در 3376 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع را در 3008 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع را در 2928 cm^{-1} نشان می‌دهد. جذب کششی پیوند C=O کربونیلی را در 1632 cm^{-1} ، جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک را در 1462 ، 1523 و 1548 cm^{-1} و جذب کششی پیوند C-O را در 1145 cm^{-1} نشان می‌دهد.

۲-۱۷-۹- ترکیب (۲-فنیل اکسازول-۵-ایل) (۳- (پروپیل آمینو) کینوکسالین-۲-ایل) متانول

(۱۶۹i)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۶۲ و ۶۳) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیل (موقعیت k)، به صورت دوتایی با سطح زیر پیک سه پروتون با ثابت جفت‌شدن $7/3 \text{ Hz}$ در $1/12 \text{ ppm}$ و پروتون‌های گروه متیلن (موقعیت j)، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در محدوده‌ی $1/88-1/76 \text{ ppm}$ قابل مشاهده است. پروتون‌های گروه متیلن متصل به نیتروژن (موقعیت i)، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در محدوده‌ی $3/70-3/70 \text{ ppm}$ ظاهر شده‌اند. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت b، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در محدوده‌ی $7/42-7/48 \text{ ppm}$ و پروتون‌های حلقه‌ی فنیل در موقعیت‌های f و g، با سطح زیر پیک سه پروتون به صورت چندتایی در ناحیه‌ی $7/53-7/63 \text{ ppm}$ قابل مشاهده می‌باشند. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت‌های c و d، در ناحیه‌ی $7/71-7/74 \text{ ppm}$ با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی ظاهر شده‌اند. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت a، در $7/96 \text{ ppm}$ به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن $8/1 \text{ Hz}$ با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌گردد. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک موقعیت e، به صورت چندتایی در ناحیه‌ی $8/27-8/31 \text{ ppm}$ با سطح زیر پیک دو پروتون مشاهده شده‌اند. پروتون NH در $8/58 \text{ ppm}$ به صورت پهن با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون C-H اکسازول (موقعیت h) در $8/89 \text{ ppm}$ به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده است.

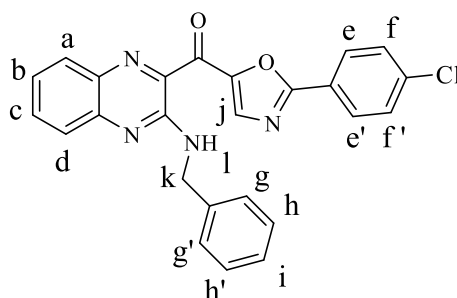
در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۶۴) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در $11/7$ ، $22/4$ و $42/5 \text{ ppm}$ ظاهر شده است و پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در $124/9$ ، $126/3$ ، $127/6$ ، $129/0$ ، $130/1$ ، $131/9$ ، $133/3$ ، $133/7$

۱۳۵/۳، ۱۴۱/۵، ۱۴۴/۸، ۱۴۸/۶، ۱۵۲/۲ و ۱۶۴/۷ ppm و پیک مربوط به گروه کربونیل در ۱۸۰ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۸ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

طیف IR این ترکیب که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای N-H را در 3354 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع را در 3030 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع را در 2955 cm^{-1} نشان می‌دهد. جذب کششی پیوند C=O کربونیلی را در 1630 cm^{-1} ، جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک را در ۱۴۶۰، ۱۵۳۲ و 1561 cm^{-1} و جذب کششی پیوند C-O را در 1132 cm^{-1} نشان می‌دهد.

۲-۱۷-۱۰- ترکیب (۳)-(بنزیل آمینو)کینوکسالیلین-۲-یل(۲)-(۴-کلرو فنیل)اکسازول-۵-

ایل(متانون (۱۶۹j)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۶۵ و ۶۶) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن متصل به نیتروژن (موقعیت k)، به صورت دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون با ثابت جفت‌شدن ۵/۴ Hz در ۴/۹۲ ppm ظاهر شده است. پروتون حلقه‌ی آروماتیک موقعیت i، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ناحیه‌ی ۷/۳۳-۷/۳۵ ppm و پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک در موقعیت h، با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی در ناحیه‌ی ۷/۳۸-۷/۴۲ ppm قابل مشاهده می‌باشد. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالیلین و حلقه‌ی فنیل موقعیت‌های b، f و g، در ۷/۴۶-۷/۵۵ ppm با سطح زیر پیک پنج پروتون به صورت چندتایی، پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالیلین موقعیت‌های c و d، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک

دو پروتون در ناحیهی ppm ۷/۷۴-۷/۷۶ ظاهر شده است. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالیین موقعیت a، در ppm ۷/۹۸ به صورت دوتایی با ثابت جفت‌شدن ۸/۴ Hz با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌گردد. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک موقعیت e، با ثابت جفت‌شدن ۸/۴ Hz در ppm ۸/۲ با سطح زیر پیک دو پروتون، پروتون NH در ppm ۸/۸۵-۸/۸۷ به صورت پهن با سطح زیر پیک یک پروتون، پروتون C-H اکسازول (j) در ppm ۸/۸۹ به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده‌اند.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۶۷) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک مربوط به کربن آلیفاتیک در ppm ۴۴/۸ ظاهر شده است و پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۴/۷، ۱۲۵/۳، ۱۲۶/۵، ۱۲۷/۴، ۱۲۷/۹، ۱۲۸/۷، ۱۲۸/۸، ۱۲۹/۴، ۱۳۰/۱، ۱۳۳/۵، ۱۳۳/۶، ۱۳۵/۶، ۱۳۸/۳، ۱۳۸/۵، ۱۴۱/۵، ۱۴۴/۶، ۱۴۸/۷، ۱۵۱/۸ و ppm ۱۶۳/۷ و پیک مربوط به گروه کربونیل در ppm ۱۸۰/۱ قابل مشاهده است. مجموعاً ۲۱ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

طیف IR این ترکیب که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای N-H را در 3355 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع را در 3025 cm^{-1} و جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع را در 2944 cm^{-1} نشان می‌دهد. جذب کششی پیوند C=O کربونیلی را در 1650 cm^{-1} ، جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک را در 1415 ، 1430 و 1580 cm^{-1} و جذب کششی پیوند C-O را در 1137 cm^{-1} نشان می‌دهد.

۲-۱۸- بررسی خواص ضد باکتری مشتقات (۳)-(آلکیل آمینو)کینوکسالیین-۲-ایل(۲)-

آریل اکسازول-۵-ایل(متانون

با توجه به خواص دارویی گزارش شده برای (۳)-(آلکیل آمینو)کینوکسالیین-۲-ایل(۲)-آریل اکسازول-۵-ایل(متانون (j-۱۶۹a)، خاصیت ضد باکتری ترکیبات سنتز شده علیه باکتری‌های گرم مثبت و گرم

منفی مورد بررسی قرار گرفت. باکتری‌های میکروکوکوس لوتئوس، سودوموناس آئروژینوزا به عنوان باکتری‌های نمونه در نظر گرفته شدند. در این بررسی از روش رقیق سازی استفاده شد. DMSO به عنوان کنترل گر منفی و تتراسایکلین به عنوان کنترل گر مثبت استفاده گردید. MIC حداقل غلظت بازدارندگی رشد باکتری و MBC حداقل غلظت کشندگی باکتری است. نتایج به دست آمده در (جدول ۸-۲ و ۹-۲) گزارش شده است.

همان‌طور که در (جدول ۸-۲ و ۹-۲) مشاهده می‌شود، همه ترکیبات بر روی هر دو باکتری فعالیت خوبی نشان دادند. ترکیبات ۱۶۹g، ۱۶۹c، ۱۶۹b و ۱۶۹j بیش‌ترین فعالیت را علیه باکتری‌های میکروکوکوس لوتئوس و سودوموناس آئروژینوزا داشتند. فعالیت ضدباکتری ترکیبات ۱۶۹c، ۱۶۹b، ۱۶۹e و ۱۶۹g-j، علیه باکتری سودوموناس آئروژینوزا برابر با داروی تتراسایکلین گزارش شده است و فعالیت ضدباکتری ترکیبات ۱۶۹a-c، ۱۶۹g و ۱۶۹j، علیه باکتری میکروکوکوس لوتئوس برابر با داروی تتراسایکلین گزارش شده است.

جدول ۸-۲: فعالیت ضد باکتریایی مشتقات (۳- (آلکیل آمینو) کینوکسالین-۲-یل) (۲-آریل اکسازول-۵-یل) متانون

(۱۶۹a-j) به صورت MIC و MBC بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر (μg/mL)

Sample	کمترین غلظت بازدارنده (MIC) میکروگرم بر میلی لیتر (μg/mL)							MBC μg/mL
	۲۰۰۰	۱۰۰۰	۵۰۰	۲۵۰	۱۲۵	۶۲/۵	۳۱/۲۵	
۱۶۹a	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	۱۲۵
۱۶۹b	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	۶۲/۵
۱۶۹c	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	۶۲/۵
۱۶۹d	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	۱۲۵
۱۶۹e	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	۶۲/۵
۱۶۹f	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	۱۲۵
۱۶۹g	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	۶۲/۵
۱۶۹h	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	۶۲/۵
۱۶۹i	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	۶۲/۵
۱۶۹j	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	۶۲/۵

۶۲/۵	رشد	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	تتراسایکلین
------	-----	------	------	------	------	------	------	-------------

جدول ۲-۹: فعالیت ضد باکتریایی مشتقات (۳-آلکیل آمینو) کینوکسالیین-۲-آیل) (۲-آریل اکسازول-۵-آیل) متانون

(۱۶۹a-j) به صورت MIC و MBC بر حسب میکروگرم بر میلی متر بر علیه باکتری میکروکوکوس لوتئوس

Sample	کمترین غلظت بازدارنده (MIC) میکروگرم بر میلی لیتر (μg/mL)							MBC μg/mL
	۲۰۰۰	۱۰۰۰	۵۰۰	۲۵۰	۱۲۵	۶۲/۵	۳۱/۲۵	
۱۶۹a	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	۶۲/۵
۱۶۹b	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	۶۲/۵
۱۶۹c	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	۶۲/۵
۱۶۹d	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	۱۲۵
۱۶۹e	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	۱۲۵
۱۶۹f	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۲۵۰
۱۶۹g	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	۶۲/۵
۱۶۹h	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۲۵۰
۱۶۹i	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	۱۲۵
۱۶۹j	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	۶۲/۵
تتراسایکلین	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	۶۲/۵

۱۹-۲- سننز سه جزئی مشتقات ۳- (۳-آمینو کینوکسالیین-۲-آیل) پروپ-۲-آین-۱-آیل

کربوکسیلات (۱۷۴a-j)

ترکیبات کینوکسالیین به علت قرار گرفتن در گروه هتروسیکل های نیتروژن دار در ساختار بسیاری از ترکیبات دارویی و بیولوژیکی قرار دارند. از جمله خواص این ترکیبات می توان به ضد سرطان، ضد آلرژی، ضد التهاب و ضد ویروس HIV اشاره کرد [۸۷]. با توجه به این موضوع، در این پژوهش مشتقات جدیدی از ۳- (۳-آمینو کینوکسالیین-۲-آیل) پروپ-۲-آین-۱-آیل کربوکسیلات (۱۷۴a-j)؛ در حضور کاتالیزگر پالادیم سننز شدند و خاصیت ضد باکتری آن ها مورد بررسی قرار گرفت.

استراتژی واکنش‌های تک ظرفی و چند جزئی^۱ از لحاظ اقتصادی، باصرفه‌تر است. این واکنش‌ها توجه بسیاری از شیمیدان‌های آلی را به علم مواد و بیوتکنولوژی جلب کرده است؛ به‌طوری‌که این نوع واکنش‌ها در سنتز محصولات طبیعی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این مطالعه به دلیل اهمیت واکنش‌های چند جزئی، مشتقات جدیدی از ۳-(۳-آمینوکینوکسالیین-۲-یل)پروپ-۲-ین-۱-یل کربوکسیلات (۱۷۴a-j) با استفاده از واکنش سونوگاشیرا سنتز گردید.

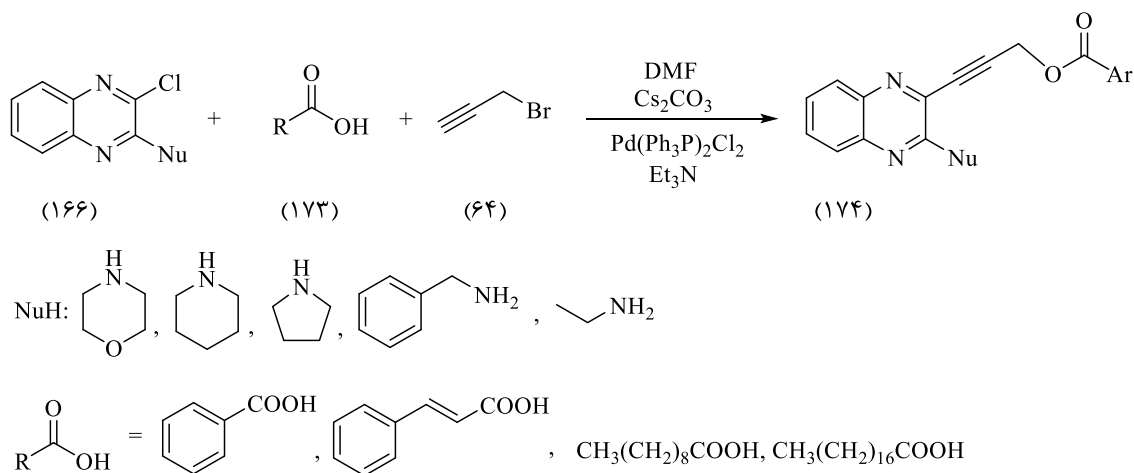
برای تشکیل پیوند کربن-کربن و انجام واکنش سونوگاشیرا، نیاز به سیستم کاتالیزگری شامل کمپلکس‌های فسفین-پالادیم، کمک کاتالیزگر مس(I) یدید و مقدار زیادی آمین می‌باشد. از طرفی واکنش هم‌جفت شدن آلکین‌ها که به واکنش گلاسر^۲ معروف است همواره در واکنش سونوگاشیرا به عنوان واکنش جانبی با واکنش اصلی رقابت می‌کند [۸۸]. نمک‌های مس(I) یدید که به عنوان کمک کاتالیزگر در واکنش سونوگاشیرا استفاده می‌شوند، می‌توانند موجب جفت شدن آلکین‌ها شده و دی‌این‌های متقارن را ایجاد کنند. در نتیجه، بهره‌ی واکنش سونوگاشیرا کاهش یافته و خالص‌سازی محصول دشوار می‌گردد. در سال‌های اخیر نتایج متفاوتی از واکنش سونوگاشیرا به دست آمده که ناشی از به‌کار بردن شرایط متفاوت در این واکنش می‌باشد. هدف بیشتر این روش‌ها افزایش بهره‌ی واکنش جفت شدن سونوگاشیرا با حذف کاتالیزگر کمکی مس(I) یدید از محیط واکنش می‌باشد.

اخیراً انجام واکنش‌های سونوگاشیرا بدون استفاده از مس گسترش یافته است [۸۹]. در این پژوهش مشتقات جدیدی از ۳-(۳-آمینوکینوکسالیین-۲-یل)پروپ-۲-ین-۱-یل کربوکسیلات (۱۷۴a-j) به وسیله‌ی واکنش سونوگاشیرا در غیاب مس به صورت تک ظرفی سنتز شد. از واکنش تک ظرفی ۳-کلروکینوکسالیین-۲-آمین (۱۶۶)، مشتقات بنزوئیک اسید (۱۷۳) و پروپارژیل برمید (۶۴) در حضور کاتالیزگر بیس(تری‌فنیل فسفین)پالادیم(II) کلرید و باز تری‌اتیل‌آمین در حلال DMF

¹ Multi-component Reactions (MCRs)

² Glaser Reaction

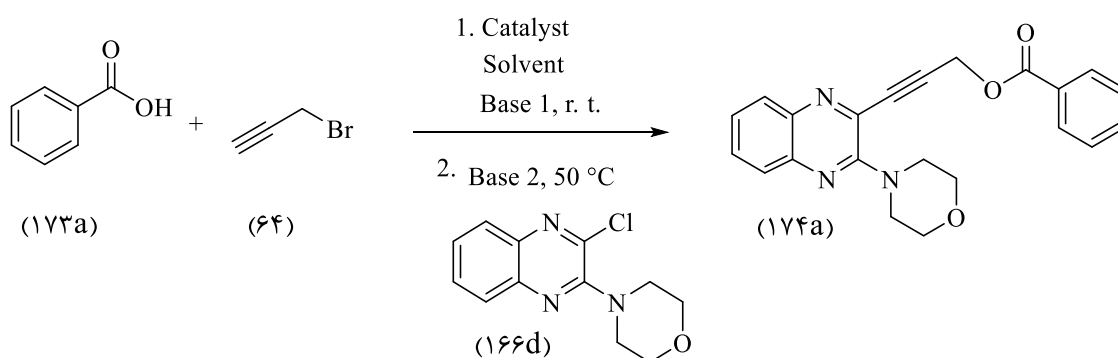
در غیاب کمک کاتالیزگر مس (I) دیدید در دمای 50°C ، مشتقات جدید ۳- (۳-آمینو کینوکسالیین-۲- ایل) پروپ-۲- این-۱- ایل کربوکسیلات (۱۷۴) سنتز گردید (شکل ۱۷-۲).



شکل ۱۷-۲: سنتز مشتقات جدید ۳- (۳-آمینو کینوکسالیین-۲- ایل) پروپ-۲- این-۱- ایل کربوکسیلات (۱۷۴a-j)

۲-۲۰- بهینه کردن شرایط واکنش

از واکنش ۴- (۳-کلرو کینوکسالیین-۲- ایل) مورفولین (۱۶۶d)، بنزوئیک اسید (۱۷۳) و پروپارژیل برمید (۶۴) به عنوان واکنش مبنا جهت سنتز ترکیب ۳- (۳-مورفولینو کینوکسالیین-۲- ایل) پروپ-۲- این-۱- ایل بنزوات (۱۷۴a) استفاده شد (شکل ۱۸-۲).



شکل ۱۸-۲: واکنش مبنا در سنتز ترکیب ۳- (۳-مورفولینو کینوکسالیین-۲- ایل) پروپ-۲- این-۱- ایل بنزوات (۱۷۴a)

برای بهینه سازی شرایط واکنش ابتدا مخلوط بنزوئیک اسید (۱۷۳) و پروپارژیل برمید (۶۴) در حلال DMF و در حضور باز سزیم کربنات به مدت سه ساعت در دمای اتاق هم زده شد. سپس ۴- (۳- کلروکینوکسالیل-۲-ایل) مورفولین (۱۶۶d) و کاتالیزگر $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$ و CuI در حضور باز تری اتیل آمین به مخلوط واکنش اضافه شده و مخلوط واکنش در دمای 50°C به مدت ۱۲ ساعت هم زده شد. در این شرایط محصول ۳- (۳- مورفولینو کینوکسالیل-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل بنزوات (۱۷۴a) با بهره ی ۷۶٪ ایجاد گردید (جدول ۲-۱۰ ردیف ۱). بهره ی واکنش در حضور کاتالیزگر $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$ و در غیاب نمک مس (I) یدید با بازهای سزیم کربنات و تری اتیل آمین در حلال DMF به ۹۵٪ افزایش پیدا کرد (جدول ۲-۱۰ ردیف ۱۲).

جدول ۲-۱۰: بهینه کردن شرایط واکنش در سنتز تک مرحله ای ترکیب ۳- (۳- مورفولینو کینوکسالیل-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل بنزوات (۱۷۴a)

بهره ی واکنش (%)	دما ($^\circ\text{C}$)	کمک کاتالیزگر	کاتالیزگر	باز ۲	باز ۱	حلال	ردیف
۷۶	۵۰	CuI	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$	Et_3N	Cs_2CO_3	DMF	۱
۶۰	r.t	CuI	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$	Et_3N	Cs_2CO_3	DMF	۲
۷۳	۵۰	CuI	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$	Et_3N	NaOEt	DMF	۳
۷۵	۵۰	CuI	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$	Et_3N	KOt-Bu	DMF	۴
۷۰	۴۰	CuI	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$	Et_3N	Et_3N	DMF	۵
۶۰	r.t	CuI	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$	Morpholine	Cs_2CO_3	DMF	۶
۶۷	۴۰	CuI	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$	Morpholine	KOt-Bu	DMF	۷
۵۵	۵۰	CuI	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Morpholine	Cs_2CO_3	EtOH	۸
۶۵	r.t	CuI	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$	Et_3N	Cs_2CO_3	EtOH	۹
۶۰	۴۰	CuI	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$	Et_3N	KOt-Bu	EtOH	۱۰
۸۲	۴۰	-	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$	Morpholine	Cs_2CO_3	DMF	۱۱
۹۵	۵۰	-	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$	Et_3N	Cs_2CO_3	DMF	۱۲
۷۵	۴۰	-	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Morpholine	Cs_2CO_3	DMF	۱۳
۸۰	r.t	-	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$	Et_3N	Et_3N	DMF	۱۴
۸۲	۵۰	-	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Et_3N	KOt-Bu	DMF	۱۵

۱۶	DMF	Cs ₂ CO ₃	Morpholine	Pd(OAc) ₂	CuI	۵۰	۶۵
۱۷	DMF	Cs ₂ CO ₃	Morpholine	Pd/C	CuI	۴۰	۶۰
۱۸	EtOH	Cs ₂ CO ₃	Et ₃ N	Pd/C	-	۵۰	۵۵
۱۹	EtOH	K ₂ CO ₃	Et ₃ N	Pd(OAc) ₂	-	۵۰	۵۵
۲۰	THF	Cs ₂ CO ₃	Morpholine	Pd(Ph ₃ P) ₂ Cl ₂	-	r.t	۵۶
۲۱	THF	Cs ₂ CO ₃	Et ₃ N	Pd/C	-	۵۰	۵۸
۲۲	THF	K ₂ CO ₃	Et ₃ N	Pd(OAc) ₂	CuI	۵۰	۵۰
۲۳	CH ₃ CN	Cs ₂ CO ₃	Et ₃ N	Pd(OAc) ₂	CuI	۵۰	۵۲
۲۴	CH ₃ CN	Cs ₂ CO ₃	Et ₃ N	Pd(Ph ₃ P) ₂ Cl ₂	-	۵۰	۶۰
۲۵	CH ₃ CN	K ₂ CO ₃	Morpholine	Pd(Ph ₃ P) ₂ Cl ₂	-	۵۰	۵۷

اثرات حلال، دما، بازهای مختلف آلی و معدنی، کاتالیزگر و کمک کاتالیزگر مورد بررسی قرار گرفت. حلال‌های THF، DMF، CH₃CN و EtOH در حضور بازهای Et₃N، K₂CO₃، Cs₂CO₃ و EtONa و KOt-Bu با کاتالیزگرهای متفاوتی از پالادیم مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج در جدول ۲-۱۰ نشان داده شده است. طبق نتایج به دست آمده، در مرحله‌ی اول، استفاده از حلال DMF و باز Cs₂CO₃ و در مرحله‌ی دوم باز تری‌اتیل‌آمین در حضور کاتالیزگر Pd(Ph₃P)₂Cl₂ بدون نیاز به کمک کاتالیزگر مس(I) بالاترین بهره را به خود اختصاص داده است (جدول ۲-۱۰ ردیف ۱۲).

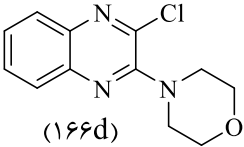
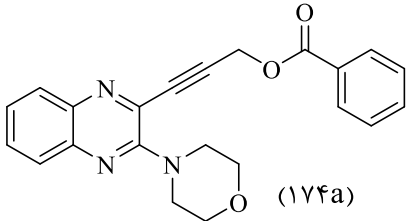
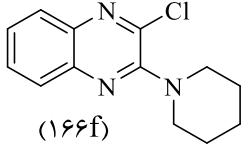
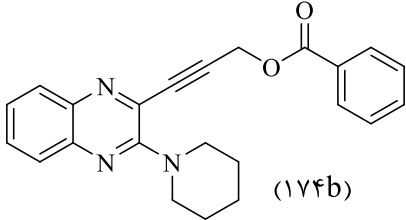
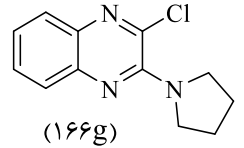
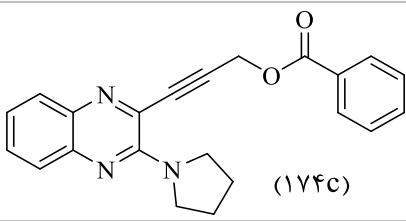
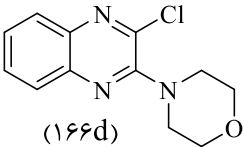
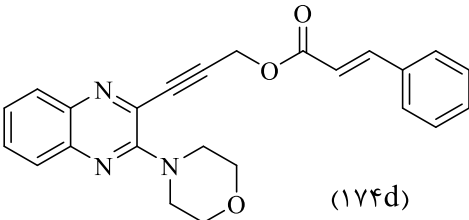
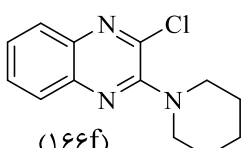
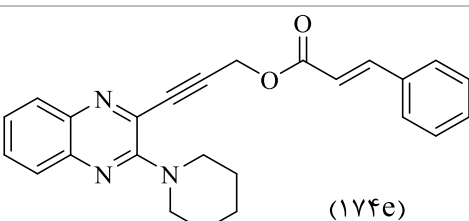
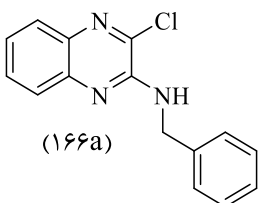
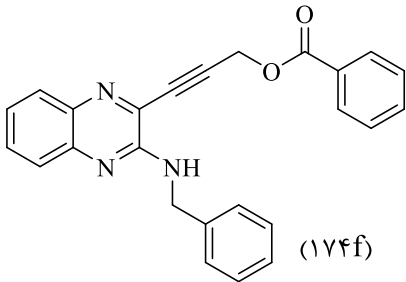
۲-۲۱- سنتز مشتقات ۳-(۳-آمینوکیونوکسالیلین-۲-ایل) پروپ-۲-ایل-۱-ایل کربوکسیلات

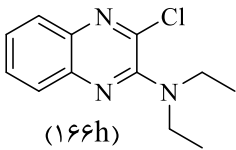
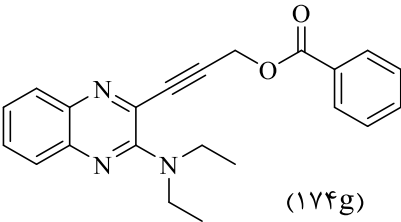
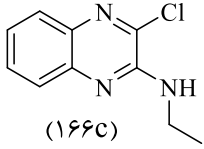
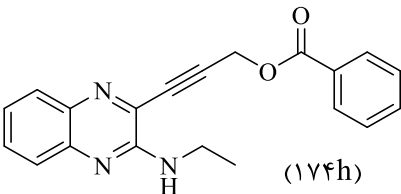
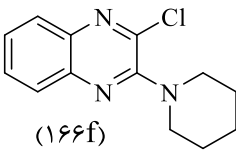
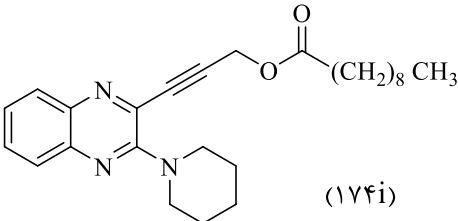
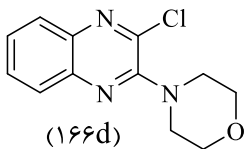
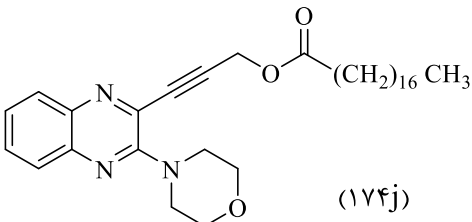
(۱۷۴a-j)

مشتقات ۳-کلروکیونوکسالیلین-۲-آمین (۱۶۶)، بنزوئیک اسیدها (۱۷۳) و پروپارژیل برمید (۶۴) در شرایط بهینه واکنش داده و مشتقات جدید ۳-(۳-آمینوکیونوکسالیلین-۲-ایل) پروپ-۲-ایل-۱-ایل کربوکسیلات (۱۷۴a-j) با بهره‌ی بالا سنتز شد. نتایج در (جدول ۲-۱۱) نشان داده شده است.

جدول ۱۱-۲: بهره‌ی واکنش سنتز مشتقات ۳- (۳-آمینوکینوکسالین-۲-یل) پروپ-۲-ین-۱-یل کربوکسیلات

(۱۷۴a-j)

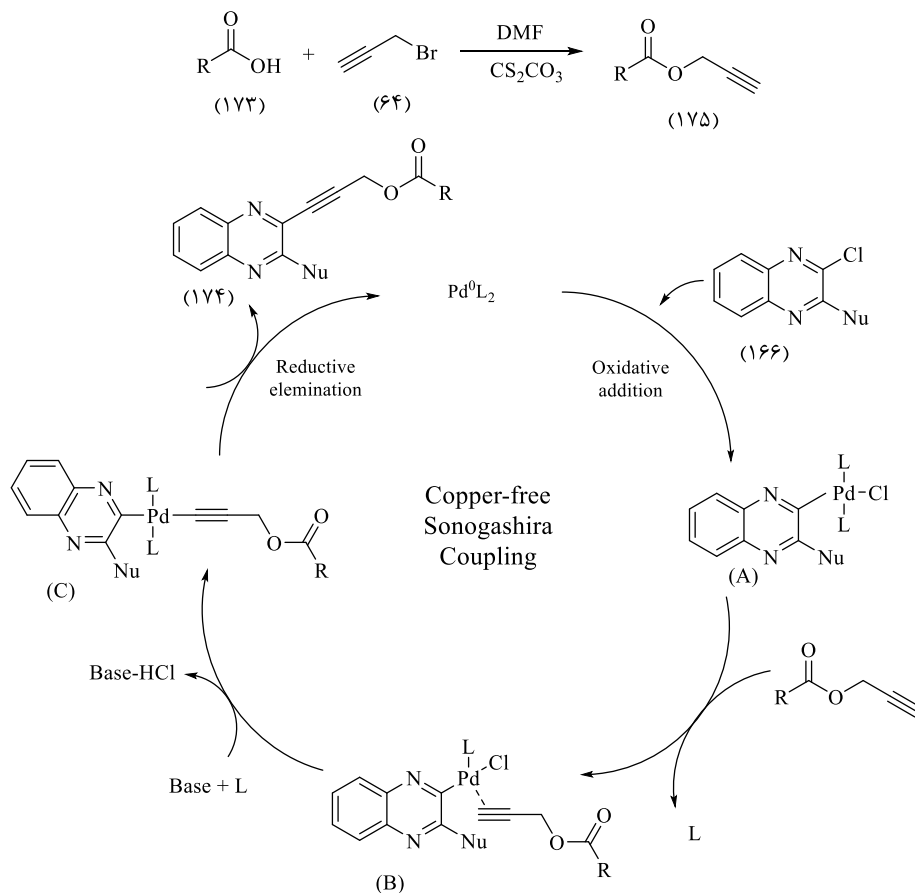
ردیف	۳-کلروکینوکسالین-۲-آمین	محصول	نقطه‌ی ذوب (°C)	بهره‌ی واکنش (%)
۱	 (۱۶۶d)	 (۱۷۴a)	۱۱۰	۹۵
۲	 (۱۶۶f)	 (۱۷۴b)	۱۰۰-۱۰۱	۹۲
۳	 (۱۶۶g)	 (۱۷۴c)	۹۸	۸۷
۴	 (۱۶۶d)	 (۱۷۴d)	۹۵	۸۲
۵	 (۱۶۶f)	 (۱۷۴e)	۹۰	۸۰
۶	 (۱۶۶a)	 (۱۷۴f)	۱۱۵	۸۵

۷	 (۱۶۶h)	 (۱۷۴g)	۱۱۰-۱۱۱	۸۵
۸	 (۱۶۶c)	 (۱۷۴h)	۱۰۸	۹۰
۹	 (۱۶۶f)	 (۱۷۴i)	روغنی	۷۸
۱۰	 (۱۶۶d)	 (۱۷۴j)	روغنی	۷۵

۲۲-۲- مکانیسم واکنش

برای سنتز ۳-(۳-آمینوکیونوکسالین-۲-یل) پروپ-۲-ین-۱-یل کربوکسیلات (۱۷۴) مکانیسم چند مرحله‌ای زیر پیشنهاد می‌گردد (شکل ۲-۱۹). ابتدا از واکنش کربوکسیلیک اسید (۱۷۳) و پروپارژیل برمید (۶۴) مشتق‌های پروپ-۲-ین-۱-یل کربوکسیلات (۱۷۵) تشکیل می‌شود در ادامه پالادیم (II) به پالادیم صفر کاهش پیدا می‌کند و سپس پالادیم صفر، پیوند کربن-هالوژن آریل‌هالید را شکافته و به درون این پیوند انتقال پیدا می‌کند که به این مرحله، افزایش اکسایشی گفته می‌شود و طی آن، حدواسط **A** تولید می‌شود. سپس ترکیب دارای آلکین انتهایی وارد چرخه پالادیم شده و به فلز پالادیم کئوردینه می‌شود و واسطه‌ی **B** را تشکیل می‌دهد که در ادامه، در حضور باز به حدواسط **C** تبدیل می‌شود. در انتها از طریق واکنش حذف کاهشی که بر روی کمپلکس پالادیم اتفاق می‌افتد، با خروج

هیدروژن هالید، پالادیم به عدد اکسایش صفر که مورد نیاز برای آغاز واکنش مجدد می‌باشد، کاهش یافته و محصول نهایی (۱۷۴) تولید می‌شود (شکل ۱۹-۲).



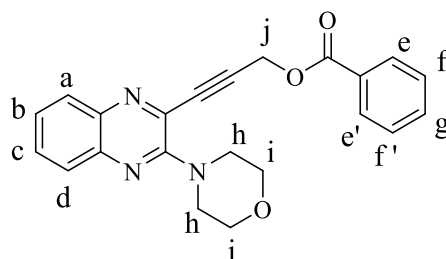
شکل ۱۹-۲: مکانیسم تهیه ی ۳- (۳-آمینو کینوکسالیلین-۲-یل) پروپ-۲-این-۱-یل کربوکسیلات

۲-۲۳- شواهد طیفی مشتقات ۳- (۳-آمینو کینوکسالیلین-۲-یل) پروپ-۲-این-۱-یل

کربوکسیلات (۱۷۴a-j)

۲-۲۳-۱- ترکیب ۳- (۳-مورفولینو کینوکسالیلین-۲-یل) پروپ-۲-این-۱-یل بنزوات

(۱۷۴a)



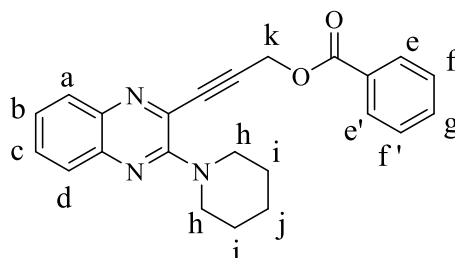
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۶۸ و ۶۹) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دو گروه متیلن متصل به نیتروژن مورفولین (موقعیت h)، به صورت سه‌تایی با ثابت جفت شدن ۴/۶ Hz در ۳/۷۴ ppm و پروتون‌های دو متیلن متصل به اکسیژن مورفولین (موقعیت i)، به صورت سه‌تایی با ثابت جفت شدن ۴/۶ Hz در ۳/۸۷ ppm و هر کدام با سطح زیر پیک چهار پروتون قابل مشاهده می‌باشد. دو پروتون متیلن متصل به اکسیژن استری (موقعیت j)، به صورت یکتایی در ۵/۲۷ ppm قابل مشاهده است. سه پروتون حلقه‌ی فنیل موقعیت‌های f و g، به صورت چندتایی در محدوده‌ی ۷/۵۶-۷/۴۸ ppm، دو پروتون حلقه‌ی کینوکسالین موقعیت‌های b و c، به صورت چندتایی در محدوده‌ی ۷/۶۹-۷/۶۱ ppm، و پروتون موقعیت d، کینوکسالین به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت جفت شدن ۸/۱ و ۱/۰ Hz در ۷/۷۹ ppm دیده می‌شود. پروتون موقعیت a، کینوکسالین به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت جفت شدن ۸/۱ و ۱/۰ Hz در ۷/۹۴ ppm و پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت e، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن در محدوده‌ی ۸/۱۳-۸/۱۰ ظاهر شده‌اند.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۷۰) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۴۸/۹، ۵۲/۹ و ۶۶/۷ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آلکینی در ۸۴/۱ و ۸۹/۷ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۶/۹، ۱۲۷/۰، ۱۲۸/۵، ۱۲۸/۶، ۱۲۹/۱، ۱۲۹/۸، ۱۳۱/۰، ۱۳۱/۹، ۱۳۳/۶، ۱۳۷/۹، ۱۴۰/۳ و ۱۵۵/۱ ppm و پیک مربوط به گروه کربونیل در ۱۶۵/۸ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۸ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

در طیف IR این ترکیب (طیف شماره‌ی ۷۱) که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع در 3080 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع در 2978 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند C=O در 1728 cm^{-1} ، جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک در 1414 cm^{-1} و 1529 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند C-O در 1120 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

۲-۲۳-۲- ترکیب ۳- (۳- (پای پیریدین-۱-یل) کینوکسالین-۲-یل) پروپ-۲-این-۱-یل

بنزوات (۱۷۴b)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۷۲ و ۷۳) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن پای پیریدین (موقعیت j)، به صورت چندتایی در محدوده‌ی $1.64-1.70\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک دو پروتون و پروتون‌های دو گروه متیلن پای پیریدین (موقعیت i)، به صورت چندتایی در محدوده‌ی $1.73-1.80\text{ ppm}$ و با سطح زیر پیک چهار پروتون و پروتون‌های دو گروه متیلن متصل به نیتروژن پای پیریدین موقعیت h، به صورت سه‌تایی در 3.68 ppm با سطح زیر پیک چهار پروتون با ثابت جفت شدن 5.2 Hz قابل مشاهده می‌باشند. دو پروتون متیلن متصل به اکسیژن استری موقعیت (k)، به صورت یکتایی در 5.31 ppm قابل مشاهده هستند. سه پروتون حلقه‌ی فنیل موقعیت‌های f و g، به صورت چندتایی در محدوده‌ی $7.48-7.53\text{ ppm}$ ، دو پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت‌های b و c، به صورت چندتایی در محدوده‌ی $7.60-7.65\text{ ppm}$ ظاهر شده‌اند. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت d، به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت جفت شدن 8.4 Hz و 0.9 Hz در 7.76 ppm دیده می‌شود. پروتون حلقه‌ی آروماتیک

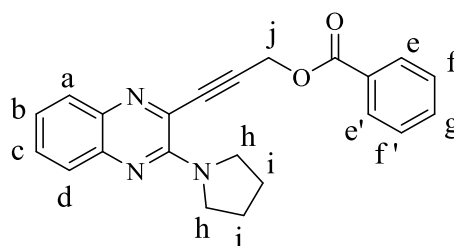
کینوکسالیلین موقعیت a، به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت جفت شدن ۸/۴ و ۱/۰ Hz در ۷/۹۲ ppm با سطح زیر پیک یک هیدروژن ظاهر شده است. پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت e، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن در محدوده‌ی ۸/۱۵-۸/۱۲ ppm ظاهر شده‌اند.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۷۴) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۲۴/۵، ۲۵/۸، ۴۹/۸ و ۵۳/۰ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آلکینی در ۸۴/۵ و ۸۸/۸ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۶/۲، ۱۲۶/۸، ۱۲۸/۴، ۱۲۸/۵، ۱۲۹/۳، ۱۲۹/۸، ۱۳۰/۷، ۱۳۲/۴، ۱۳۳/۴، ۱۳۷/۵ و ۱۴۰/۵ ppm و پیک مربوط به گروه کربونیل در ۱۶۵/۸ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۹ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

طیف IR این ترکیب (طیف شماره‌ی ۷۵) که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع را در 3072 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع را در 2928 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند C=O کربونیلی را در 1721 cm^{-1} و جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک را در ۱۴۲۴، ۱۴۶۸ و 1532 cm^{-1} و جذب کششی پیوند C-O در 1158 cm^{-1} نشان می‌دهد.

۲-۲۳-۳ - ترکیب ۳- (۳- (پیرولیدین-۱-یل) کینوکسالیلین-۲-یل) پروپ-۲-این-۱-ایل

بنزوات (۱۷۴c)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۷۶ و ۷۷) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن پیرولیدین (موقعیت i)، به صورت چندتایی در محدوده‌ی ۱/۹۸-۱/۹۴ با سطح زیر پیک چهار پروتون و پروتون‌های دو گروه متیلن متصل به نیتروژن پیرولیدین (موقعیت h)، به صورت سه‌تایی در ۳/۹۱ ppm با سطح زیر پیک چهار پروتون با ثابت جفت شدن ۶/۷ Hz قابل مشاهده می‌باشند. دو پروتون متیلن متصل به اکسیژن استری (موقعیت j)، به صورت یکتایی در ۵/۲۵ ppm قابل مشاهده می‌باشند. یک پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت d، به صورت چندتایی در محدوده‌ی ۷/۳۲-۷/۳۸ ppm دیده می‌شود. پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت‌های f و g، با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی در محدوده‌ی ۷/۴۷-۷/۵۸ ppm ظاهر شده‌اند. دو پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت‌های b و c، به صورت چندتایی در محدوده‌ی ۷/۶۰-۷/۶۷ ppm قابل مشاهده می‌باشند. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت a، به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت جفت شدن ۸/۱ و ۱/۰ Hz در ۷/۸۴ ppm ظاهر شده است. هیدروژن‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت e، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن در محدوده‌ی ۸/۱۰-۸/۱۴ ppm ظاهر شده‌اند.

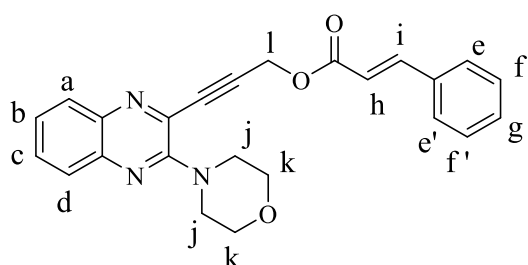
در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۷۸) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۴۹/۴، ۲۵/۶ و ۵۳/۱ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آلکنی در ۸۵/۹ و ۸۸/۰ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۴/۵، ۱۲۶/۰، ۱۲۸/۳، ۱۲۸/۴، ۱۲۸/۵، ۱۲۹/۳، ۱۲۹/۸، ۱۳۰/۸، ۱۳۳/۴، ۱۳۶/۵، ۱۴۱/۵ و ۱۵۱/۷ ppm و پیک مربوط به گروه کربونیل در ۱۶۵/۸ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۸ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

طیف IR این ترکیب که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع را در 3100 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع را در

2987 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند C=O کربونیلی را در 1720 cm^{-1} و جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک را در 1433 ، 1550 و 1600 cm^{-1} و جذب کششی پیوند C-O را در 1176 cm^{-1} نشان می‌دهد.

۲-۲۳-۴- ترکیب ۳- (۳- (مورفولینو کینوکسالیل-۲- ایل) پروپ-۲- این-۱- ایل سینامات

(۱۷۴d)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۷۹ و ۸۰) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دو گروه متیلن متصل به نیتروژن مورفولین (موقعیت j)، به صورت سه‌تایی با ثابت جفت شدن $4/5\text{ Hz}$ در $3/76\text{ ppm}$ و پروتون‌های دو متیلن متصل به اکسیژن مورفولین (موقعیت k)، به صورت سه‌تایی با ثابت جفت شدن $4/5\text{ Hz}$ در $3/94\text{ ppm}$ و هر کدام با سطح زیر پیک چهار پروتون قابل مشاهده می‌باشند. دو پروتون متیلن متصل به اکسیژن استری (موقعیت l)، به صورت یکتایی در $5/17\text{ ppm}$ ظاهر شده‌اند. یک پروتون مربوط به عامل آلکنی موقعیت h، به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن $15/9\text{ Hz}$ در $6/52\text{ ppm}$ قابل مشاهده است. هیدروژن حلقه‌ی کینوکسالیل موقعیت b، به صورت چندتایی در محدوده‌ی $7/38-7/41\text{ ppm}$ با سطح پیک یک پروتون قابل مشاهده است. پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت‌های f و g، به صورت چندتایی در محدوده‌ی $7/43-7/45\text{ ppm}$ با سطح پیک سه پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالیل و حلقه‌ی فنیل موقعیت‌های c، d، e و i به صورت چندتایی در محدوده‌ی $7/54-7/85\text{ ppm}$ با سطح پیک پنج پروتون ظاهر شده‌اند.

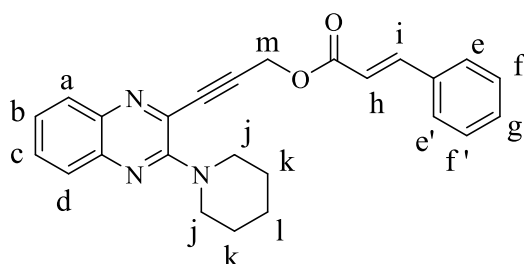
پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت a، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک هیدروژن در محدوده‌ی ppm ۷/۹۶-۷/۹۴ ظاهر شده‌اند.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۸۱) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۴۹/۰، ۵۲/۸ و ۶۶/۷ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آلکینی در ۸۴/۱ و ۸۹/۷ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۱۶/۷، ۱۲۶/۹، ۱۲۷/۰، ۱۲۸/۱، ۱۲۸/۳، ۱۲۸/۵، ۱۲۹/۰، ۱۲۹/۹، ۱۳۰/۷، ۱۳۰/۹، ۱۳۱/۹، ۱۳۴/۰، ۱۳۷/۹، ۱۴۰/۳، ۱۴۶/۴ و ۱۵۵/۲ ppm و پیک مربوط به گروه کربونیل در ۱۶۶/۰ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۲۲ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

طیف IR این ترکیب که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع را در 3087 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع را در 2970 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند C=O کربونیلی را در 1725 cm^{-1} و جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک را در 1450 cm^{-1} و 1560 cm^{-1} جذب کششی پیوند C-O را در 1150 cm^{-1} نشان می‌دهد.

۲۳-۵- ترکیب ۳- (۳- (پای پیریدین-۱-ایل) کینوکسالین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل

سینامات (۱۷۴e)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۸۲ و ۸۳) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیلن (موقعیت l)، به صورت چندتایی در محدوده‌ی ppm ۱/۷۴-۱/۷۱ با سطح زیر پیک دو پروتون و پروتون‌های دو گروه متیلن (موقعیت k)، به صورت چندتایی در محدوده‌ی

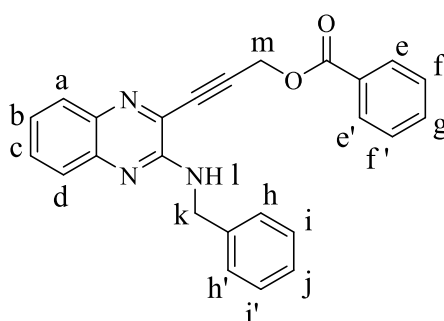
۱/۷۷-۱/۸۴ ppm و با سطح زیر پیک چهار پروتون ظاهر شده‌اند. پروتون‌های دو گروه متیلن (موقعیت j)، متصل به نیتروژن پای‌پیریدین به صورت سه‌تایی در ۳/۶۹ ppm با سطح زیر پیک چهار پروتون با ثابت جفت شدن ۵/۲ Hz قابل مشاهده می‌باشند. دو پروتون متیلن متصل به اکسیژن استری (موقعیت m)، به صورت یکتایی در ۵/۱۹ ppm ظاهر شده‌اند. یک پروتون مربوط به عامل آلکنی موقعیت h، به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۱۵/۹ Hz در ۶/۵۲ ppm ظاهر شده است. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت b و پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت‌های f و g، به صورت چندتایی با سطح پیک چهار پروتون در محدوده‌ی ۷/۴۴-۷/۵۲ ppm قابل مشاهده می‌باشند. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت c و پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت e، به صورت چندتایی با سطح پیک سه پروتون در محدوده‌ی ۷/۵۷-۷/۶۶ ppm ظاهر شده‌اند. یک پروتون حلقه‌ی کینوکسالین موقعیت d، به صورت دوتایی دوتایی با ثابت جفت شدن ۸/۴ و ۰/۹ Hz در ۷/۷۷ ppm دیده می‌شود. یک پروتون مربوط به عامل آلکنی موقعیت i، به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۱۵/۹ Hz در ۷/۸۲ و پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت a، به صورت دوتایی دوتایی با ثابت جفت شدن ۸/۱ و ۱/۰ Hz در ۷/۹۲ ppm ظاهر شده است.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۸۴) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۲۴/۵، ۲۵/۸، ۴۹/۸ ppm ۵۲/۶ ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آلکینی در ۸۴/۴ و ۸۸/۹ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۱۶/۹، ۱۲۶/۲، ۱۲۶/۸، ۱۲۸/۲، ۱۲۸/۴، ۱۲۹/۰، ۱۳۰/۶، ۱۳۰/۷، ۱۳۲/۴، ۱۳۴/۱، ۱۳۷/۵، ۱۴۰/۵، ۱۴۶/۴ و ۱۵۶/۰ ppm و پیک مربوط به گروه کربونیل در ۱۶۶/۰ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۲۱ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

طیف IR این ترکیب که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع را در 3070 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع را در

2994 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند $\text{C}=\text{O}$ کربونیلی را در 1723 cm^{-1} و جذب‌های کششی پیوندهای $\text{C}=\text{C}$ آروماتیک را در 1470 ، 1550 و 1580 cm^{-1} و جذب کششی پیوند $\text{C}-\text{O}$ را در 1160 cm^{-1} نشان می‌دهد.

۲-۲۳-۶- ترکیب ۳-(۳-بنزیل آمینو)کینوکسالین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل بنزوات (۱۷۴f)

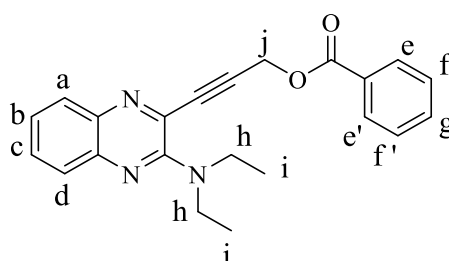


در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۸۵ و ۸۶) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، دو پروتون متیلن متصل به نیتروژن (موقعیت k)، به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن 6 Hz در 4.74 ppm قابل مشاهده می‌باشند. دو پروتون متیلن متصل به اکسیژن استری (موقعیت m)، به صورت یکتایی در 5.37 ppm ظاهر شده‌اند. پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت‌های f ، g ، i و j ، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک شش پروتون در ناحیه‌ی $7.23-7.41\text{ ppm}$ قابل مشاهده می‌باشند. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت‌های $a-d$ و پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت h ، با سطح زیر پیک شش پروتون به صورت چندتایی در ناحیه‌ی $7.53-7.76\text{ ppm}$ قابل مشاهده می‌باشند. پروتون NH در 7.83 ppm به صورت سه تایی با ثابت جفت شدن 6 Hz و با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت e ، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن در محدوده‌ی $8.03-8.06\text{ ppm}$ ظاهر شده‌اند.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۸۷) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۴۸/۸ و ۶۶/۵ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آلکینی در ۸۵/۸ و ۸۸/۰ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۴/۵، ۱۲۶/۱، ۱۲۶/۵، ۱۲۶/۸، ۱۲۷/۷، ۱۲۹/۰، ۱۲۹/۴، ۱۳۲/۱، ۱۳۲/۲، ۱۳۶/۲، ۱۴۰/۵، ۱۴۰/۶، ۱۴۲/۲ و ۱۴۸/۶ ppm و پیک مربوط به گروه کربونیل در ۱۶۵/۵ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۲۰ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

طیف IR این ترکیب که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوند N-H را در 3250 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع را در 3075 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع را در 2928 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند C=O کربونیلی را در 1720 cm^{-1} و جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک را در ۱۴۶۰، ۱۵۰۰ و 1580 cm^{-1} جذب کششی پیوند C-O را در 1156 cm^{-1} نشان می‌دهد.

۲-۲۳-۷- ترکیب ۳-(۳-دی‌اتیل‌آمینو)کینوکسالین-۲-یل)-پروپ-۲-این-۱-یل بنزوات (۱۷۴g)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۸۸ و ۸۹) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های مربوط به دو گروه متیل دی‌اتیل‌آمین (موقعیت i)، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک شش پروتون در ۰/۹۷-۱/۰۲ ppm ظاهر شده‌اند. پروتون‌های گروه متیلن دی‌اتیل‌آمین (موقعیت h)، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک چهار پروتون در ۲/۵۱-۲/۵۷ ppm ظاهر شده‌اند. دو پروتون

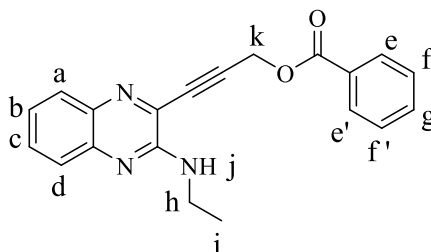
متیلن متصل به اکسیژن استری (موقعیت j)، به صورت یکتایی در ۵/۱۷ ppm قابل مشاهده می‌باشند. پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت‌های f و g، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه پروتون در ناحیه‌ی ۷/۳۷-۷/۴۶ ppm ظاهر شده‌اند. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت‌های b و c، با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی در ناحیه‌ی ۷/۶۸-۷/۶۰ ppm قابل مشاهده می‌باشند. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت d، در ۷/۶۹ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت جفت شدن ۸/۴ و ۰/۹ Hz ظاهر شده است. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت a، در ۷/۸۴ ppm به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت جفت شدن ۸/۱ و ۱/۰ Hz با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت e، به صورت چندتایی در ۸/۰۴-۸/۰۰ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون قابل مشاهده می‌باشند.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۹۰) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۱۵/۲، ۴۳/۹ و ۶۶/۷ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آلکینی در ۸۴/۱ و ۸۹/۷ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۸/۴، ۱۲۸/۵، ۱۲۸/۶، ۱۲۹/۱، ۱۲۹/۸، ۱۳۰/۱، ۱۳۱/۰، ۱۳۱/۸، ۱۳۳/۶، ۱۳۷/۹، ۱۴۰/۳ و ۱۵۵/۱ ppm و پیک مربوط به گروه کربونیل در ۱۶۵/۸ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۸ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

طیف IR این ترکیب که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع را در 3038 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع را در 2980 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند C=O کربونیلی را در 1720 cm^{-1} و جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک را در ۱۴۳۰، ۱۵۳۰ و 1590 cm^{-1} و جذب کششی پیوند C-O را در 1134 cm^{-1} نشان می‌دهد.

۲-۲۳-۸- ترکیب ۳- (۳- اتیل آمینو) کینوکسالین-۲- ایل) پروپ-۲- این-۱- ایل بنزوات

(۱۷۴h)



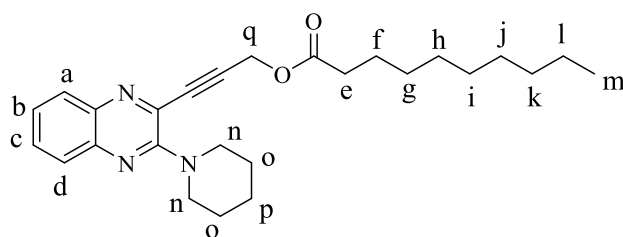
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۹۱ و ۹۲) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه متیل (موقعیت i)، به صورت سه‌تایی با سطح زیر پیک سه پروتون با ثابت جفت‌شدن $7/2 \text{ Hz}$ در $1/40 \text{ ppm}$ قابل مشاهده می‌باشند. پروتون‌های گروه متیلن متصل به نیتروژن (موقعیت h)، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در $3/68-3/74 \text{ ppm}$ ظاهر شده‌اند. دو پروتون متیلن متصل به اکسیژن استری (موقعیت k)، به صورت یکتایی در $5/31 \text{ ppm}$ قابل مشاهده می‌باشند. پروتون‌های حلقه‌ی فنیل موقعیت‌های f و g، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک سه پروتون در ناحیه‌ی $7/46-7/53 \text{ ppm}$ ظاهر شده‌اند. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین در موقعیت‌های b و c، با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی در ناحیه‌ی $7/60-7/66 \text{ ppm}$ قابل مشاهده می‌باشند. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت d، در $7/76 \text{ ppm}$ با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت جفت شدن $8/4$ و $0/9 \text{ Hz}$ ظاهر شده است. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت a، در $7/98 \text{ ppm}$ به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت جفت شدن $8/1$ و $1/0 \text{ Hz}$ با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک موقعیت e، به صورت چندتایی در $8/12-8/15 \text{ ppm}$ با سطح زیر پیک دو پروتون قابل مشاهده می‌باشند. پروتون NH در $8/42 \text{ ppm}$ به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون قابل مشاهده می‌باشد.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۹۳) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۱۴/۵، ۳۵/۶ و ۵۳/۰ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آلکینی در ۸۴/۵ و ۸۸/۸ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۶/۲، ۱۲۶/۸، ۱۲۸/۴، ۱۲۸/۵، ۱۲۹/۳، ۱۲۹/۸، ۱۳۰/۷، ۱۳۲/۴، ۱۳۳/۴، ۱۳۷/۵، ۱۴۰/۵ و ۱۵۶/۰ ppm و پیک مربوط به گروه کربونیل در ۱۶۵/۷ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۱۸ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

طیف IR این ترکیب که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای N-H را در 3300 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع را در 3087 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع را در 2987 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند C=O کربونیلی را در 1727 cm^{-1} و جذبه‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک را در 1480 cm^{-1} و جذب کششی پیوند C-O را در 1170 cm^{-1} نشان می‌دهد.

۲۳-۹- ترکیب ۳-(۳-پای پیریدین-۱-ایل)کینوکسالین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل

دکانوات (۱۷۴i)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۹۴ و ۹۵) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های متیل (موقعیت m)، به صورت یک پیک چندتایی در ۰/۷۹-۰/۸۴ ppm با سطح زیر پیک سه پروتون و پروتون‌های متیلن موقعیت‌های g-l، به صورت یک پیک چندتایی در ناحیه‌ی ۱/۱۷-۱/۲۵ ppm با سطح زیر پیک دوازده پروتون قابل مشاهده می‌باشند. پروتون‌های متیلن موقعیت

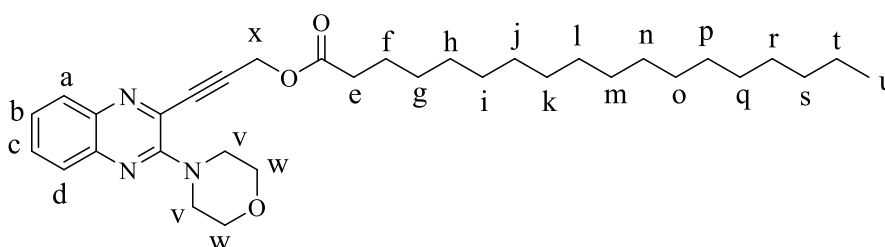
f و پروتون‌های متیلن پای‌پیریدین (موقعیت‌های o و p)، به صورت یک پیک چندتایی در ناحیه‌ی ۱/۵۰-۱/۶۹ ppm با سطح زیر پیک هشت پروتون ظاهر شده‌اند. پروتون‌های متیلن (موقعیت e)، به صورت یک پیک چندتایی در ناحیه‌ی ۲/۲۳-۲/۳۳ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون قابل مشاهده می‌باشند. پروتون‌های متیلن پای‌پیریدین (موقعیت n)، به صورت یک پیک سه‌تایی در ۳/۵۷ ppm با ثابت جفت‌شدن ۵/۱ Hz با سطح زیر پیک چهار پروتون مشاهده می‌شوند. پروتون‌های گروه متیلن متصل به اکسیژن استری (موقعیت q)، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۴/۹۴ ppm ظاهر شده‌اند. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت c، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ناحیه‌ی ۷/۴۰-۷/۳۴ ppm قابل مشاهده می‌باشد. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت b، با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت چندتایی در ناحیه‌ی ۷/۵۴-۷/۵۱ ppm قابل مشاهده می‌باشد. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت d، در ۷/۶۷-۷/۶۵ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت چندتایی ظاهر شده است. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت a، در ۷/۸۰ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت جفت شدن ۸/۴ و ۱/۰ Hz ظاهر شده است.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۹۶) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۱۴/۱، ۲۲/۶، ۲۴/۸، ۲۵/۷، ۲۹/۱، ۲۹/۲، ۲۹/۴، ۳۰/۳، ۳۱/۸، ۳۴/۰، ۴۹/۸، ۵۲/۳ و ۶۸/۱ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آلکینی در ۸۴/۲ و ۸۸/۹ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۶/۸، ۱۲۸/۳، ۱۲۸/۸، ۱۳۰/۹، ۱۳۲/۴، ۱۳۷/۵، ۱۴۰/۵ و ۱۵۵/۹ ppm و پیک مربوط به گروه کربونیل در ۱۶۷/۷ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۲۴ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

طیف IR این ترکیب که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع را در 3045 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع را در

2990 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند $\text{C}=\text{O}$ کربونیلی را در 1730 cm^{-1} و جذب‌های کششی پیوندهای $\text{C}=\text{C}$ آروماتیک را در 1480 cm^{-1} و 1596 cm^{-1} و جذب کششی پیوند $\text{C}-\text{O}$ را در 1130 cm^{-1} نشان می‌دهد.

۲-۲۳-۱۰- ترکیب ۳-(۳-مورفولینوکینوکسالین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل استئارات (۱۷۴j)



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف‌های شماره‌ی ۹۷ و ۹۸) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پروتون‌های متیل (موقعیت u)، به صورت یک پیک چندتایی در $0.79-0.84\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک سه هیدروژن و پروتون‌های متیلن موقعیت‌های g-t، به صورت یک پیک چندتایی در ناحیه‌ی $1.08-1.26\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک بیست و هشت هیدروژن قابل مشاهده می‌باشند. پروتون‌های متیلن موقعیت f، به صورت یک پیک چندتایی در ناحیه‌ی $1.46-1.61\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک دو هیدروژن و پروتون‌های متیلن (موقعیت e)، به صورت یک پیک چندتایی در ناحیه‌ی $2.34-2.33\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده‌اند. پروتون‌های گروه متیلن متصل به نیتروژن مورفولین (موقعیت v)، به صورت یک پیک سه‌تایی در 3.65 ppm با ثابت جفت‌شدن 9.0 Hz با سطح زیر پیک چهار هیدروژن مشاهده می‌شوند. پروتون‌های گروه متیلن متصل به اکسیژن مورفولین (موقعیت w)، به صورت سه‌تایی با سطح زیر پیک چهار هیدروژن با ثابت جفت‌شدن 9.0 Hz در 3.83 ppm ظاهر شده‌اند. پروتون‌های گروه متیلن متصل به اکسیژن استری (موقعیت x)، به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو هیدروژن در 4.91 ppm ظاهر شده‌اند. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالین موقعیت c، به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ناحیه‌ی $7.41-7.47\text{ ppm}$ ظاهر شده

است. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالیین b، با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت چندتایی در ناحیه‌ی ppm ۷/۵۸-۷/۵۳ قابل مشاهده می‌باشد. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالیین موقعیت d، در ناحیه‌ی ppm ۷/۶۷-۷/۷۰ با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت چندتایی ظاهر شده است. پروتون حلقه‌ی آروماتیک کینوکسالیین موقعیت a، در ppm ۷/۸۴-۷/۸۲ به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۹۹) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۱۴/۱، ۱۸/۷، ۲۲/۷، ۲۴/۷، ۲۴/۸، ۲۹/۱، ۲۹/۲، ۲۹/۳، ۲۹/۴، ۲۹/۶، ۲۹/۷، ۳۰/۳، ۳۱/۴، ۳۱/۹، ۳۳/۹، ۴۸/۹، ۵۲/۳ و ۶۶/۷ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آلکینی در ۸۳/۸ و ۸۹/۸ ppm ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۲۶/۹، ۱۲۷/۰، ۱۲۸/۴، ۱۳۰/۹، ۱۳۱/۹، ۱۳۷/۸، ۱۴۰/۳ و ۱۵۵/۱ ppm و پیک مربوط به گروه کربونیل در ۱۷۳/۲ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً ۲۹ پیک وجود دارد که با تعداد انواع کربن‌ها مطابقت دارد.

طیف IR این ترکیب که به صورت قرص (KBr) گرفته شده است، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H غیر اشباع را در 3087 cm^{-1} ، جذب کششی مربوط به پیوندهای C-H اشباع را در 2980 cm^{-1} ، جذب کششی پیوند C=O کربونیلی را در 1720 cm^{-1} و جذب‌های کششی پیوندهای C=C آروماتیک را در 1450 cm^{-1} و 1567 cm^{-1} جذب کششی پیوند C-O را در 1100 cm^{-1} نشان می‌دهد.

۲-۲۴- بررسی خواص ضد باکتری مشتقات ۳-(۳-آمینوکینوکسالیین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل کربوکسیلات (۱۷۴a-j)

با توجه به خواص دارویی گزارش شده برای مشتقات ۳-(۳-آمینوکینوکسالیین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل کربوکسیلات (۱۷۴a-j)، خاصیت ضد باکتری ترکیبات سنتز شده علیه باکتری‌های گرم مثبت

و گرم منفی مورد بررسی قرار گرفت. باکتری‌های میکروکوکوس لوتئوس، سودوموناس آئروژینوزا به عنوان باکتری‌های نمونه در نظر گرفته شدند. در این بررسی از روش رقیق سازی استفاده شد. DMSO به عنوان کنترل گرم منفی و تتراسایکلین به عنوان کنترل گرم مثبت استفاده گردید. MIC حداقل غلظت بازدارندگی رشد باکتری و MBC حداقل غلظت کشندگی باکتری است. نتایج به دست آمده در (جدول ۲-۱۲ و ۲-۱۳) گزارش شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود ترکیبات ۱۷۴b، ۱۷۴c و ۱۷۴i علیه باکتری‌های سودوموناس آئروژینوزا و میکروکوکوس لوتئوس فعالیت خوبی نشان داده‌اند. فعالیت ضدباکتری ترکیب ۱۷۴b علیه باکتری سودوموناس آئروژینوزا برابر با داروی تتراسایکلین گزارش شده است و فعالیت ضدباکتری ترکیبات ۱۷۴a، ۱۷۴d و ۱۷۴e علیه باکتری میکروکوکوس لوتئوس برابر با داروی تتراسایکلین گزارش شده است.

جدول ۲-۱۲: فعالیت ضد باکتریایی مشتقات ۳- (۳-آمینو کینوکسالیپ-۲-یل) پروپ-۲-ین-۱-یل کربوکسیلات (۱۴۷a-j) به صورت MIC و MBC بر حسب میکروگرم بر میلی‌متر بر علیه باکتری سودوموناس آئروژینوزا

نمونه	کمترین غلظت بازدارنده (MIC) میکروگرم بر میلی لیتر (μg/mL)							MBC μg/MI
	۲۰۰۰	۱۰۰۰	۵۰۰	۲۵۰	۱۲۵	۶۲/۵	۳۱/۲۵	
۱۷۴a	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۲۵۰
۱۷۴b	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	۶۲/۵
۱۷۴c	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	۱۲۵
۱۷۴d	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۲۵۰
۱۷۴e	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۲۵۰
۱۷۴f	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۲۵۰
۱۷۴g	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۲۵۰
۱۷۴h	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۲۵۰
۱۷۴i	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	۱۲۵
۱۷۴j	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۲۵۰
تتراسایکلین	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	۶۲/۵

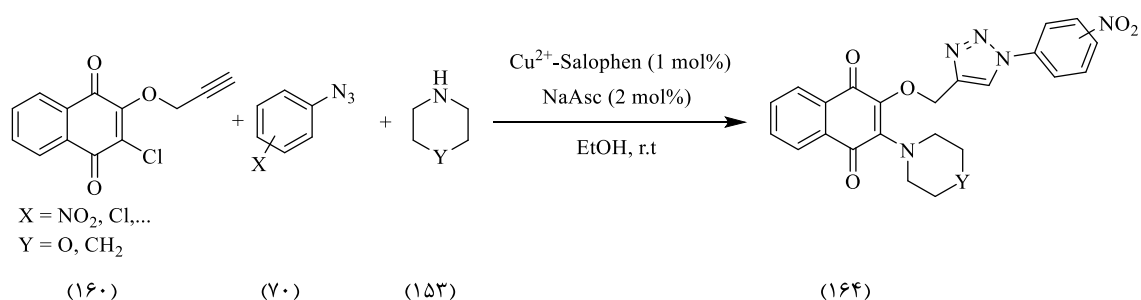
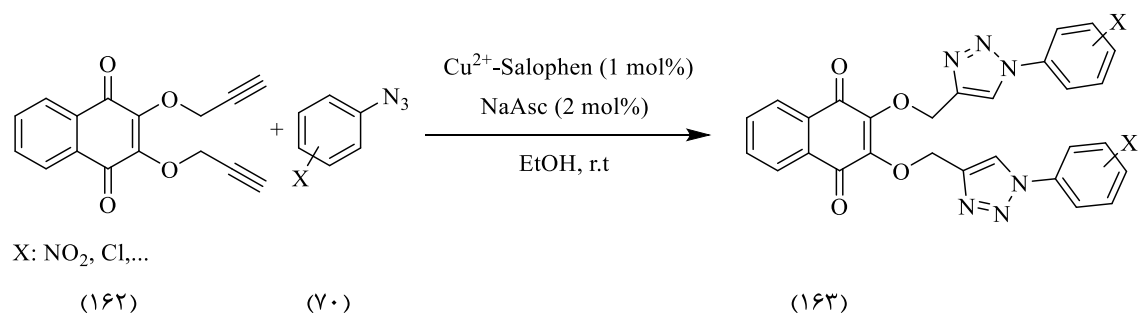
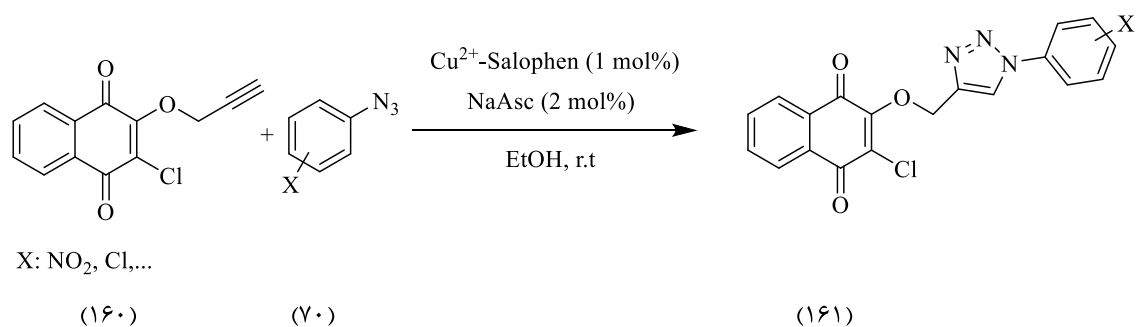
جدول ۲-۱۳: فعالیت ضد باکتریایی مشتقات ۳- (۳-آمینو کینوکسالیلین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل کربوکسیلات

(j-۱۴۷a) به صورت MIC و MBC بر حسب میکروگرم بر میلی متر بر علیه باکتری میکروکوکوس لوتئوس

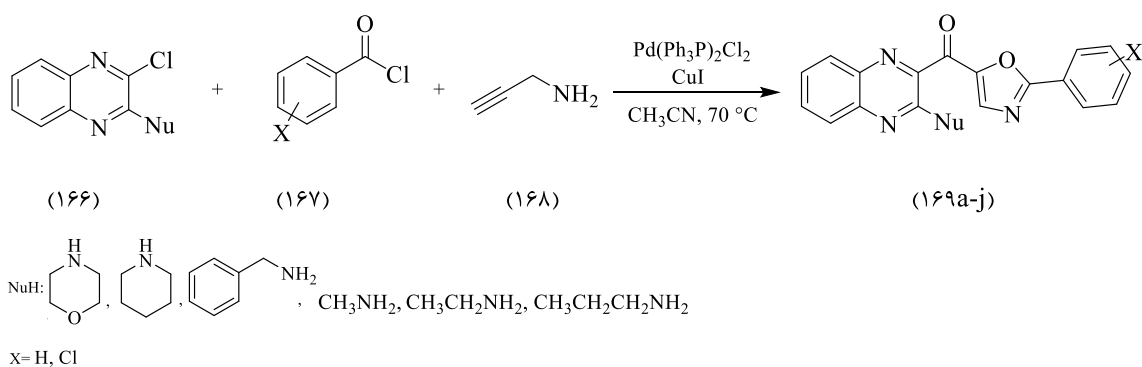
نمونه	کمترین غلظت بازدارنده (MIC) میکروگرم بر میلی لیتر (μg/mL)							MBC μg/mL
	۲۰۰۰	۱۰۰۰	۵۰۰	۲۵۰	۱۲۵	۶۲/۵	۳۱/۲۵	
۱۷۴a	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	۶۲/۵
۱۷۴b	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	۱۲۵
۱۷۴c	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	۱۲۵
۱۷۴d	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	۶۲/۵
۱۷۴e	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	۶۲/۵
۱۷۴f	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۲۵۰
۱۷۴g	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	۱۲۵
۱۷۴h	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۲۵۰
۱۷۴i	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	۱۲۵
۱۷۴j	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۲۵۰
تتراسایکلین	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	۶۲/۵

۲-۲۵- نتیجه گیری

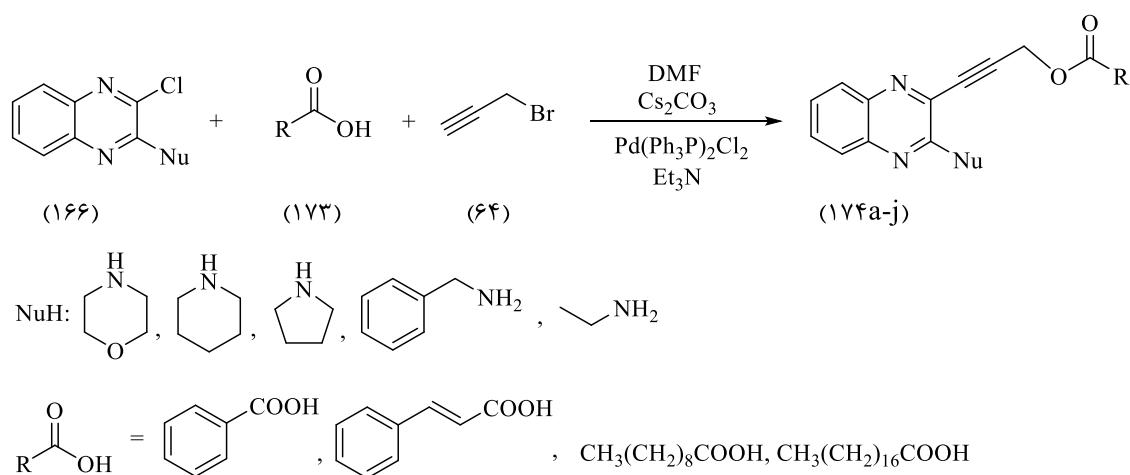
این پژوهش در سه بخش انجام شد و مشتقات جدیدی از سیستم‌های هتروسیکلی متصل به نفتوکینون و کینوکسالیل سنتز شد. در بخش اول مشتقات جدید ۱، ۲، ۳-تری آزول‌های متصل به سیستم نفتوکینون طی واکنش‌های دو جزئی و سه جزئی در حضور کاتالیزگر مس(II) کمپلکس شده با سالوفن سنتز شد و خاصیت ضد باکتری این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفت.



در بخش دوم از واکنش تک ظرفی و چند جزئی ۳-کلروکینوکسالیلین-۲-آمین ها (۱۶۶)، بنزوئیل کلریدها (۱۶۷) و پروپارژیل آمین (۱۶۸) در حضور کاتالیزگر بیس (تری فنیل فسفین) پالادیوم (II) کلرید و کمک کاتالیزگر مس (I) یدید مشتقات جدید (۳)-(آلکیل آمینو)کینوکسالیلین-۲-ایل (۲)-آریل اکسازول-۵-ایل (متانون (۱۶۹a-j) با بهره‌ی بالا سنتز گردید.



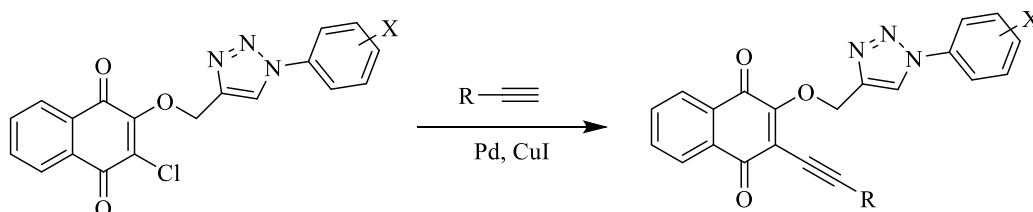
در بخش سوم این پژوهش مشتقات جدیدی از ۳-(۳-آمینوکینوکسالیین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل کربوکسیلات (۱۷۴a-j) به وسیله‌ی واکنش سونوگاشیرا در غیاب مس به صورت تک ظرفی سنتز شد. از واکنش تک ظرفی ۳-کلروکینوکسالیین-۲-آمین (۱۶۶)، مشتقات بنزوئیک اسید (۱۷۳) و پروپارژیل برمید (۶۴) در حضور کاتالیزگر بیس (تری فنیل فسفین) پالادیم (II) کلرید و باز تری اتیل آمین در حلال DMF در غیاب کمک کاتالیزگر مس (I) یدید، مشتقات ۳-(۳-آمینوکینوکسالیین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل کربوکسیلات (۱۷۴a-j) به دست آمدند.



۲۶-۲- پیشنهاد برای کارهای آینده

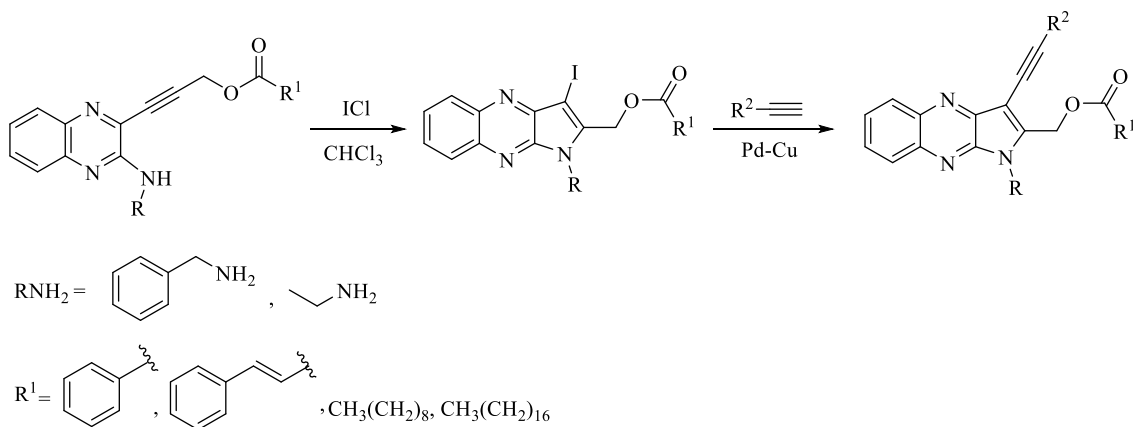
۱- واکنش مشتقات ۲-کلرو-۳-((۱-آریل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی-۴،۱-

نفتوکینون با آلکین‌های انتهایی در حضور پالادیم که احتمالا منجر به سنتز آلکینیل نفتوکینون‌های متصل شده به ۳،۲،۱-تری آزول‌ها می‌گردد.



۲- سنتز مشتقات جدید پیرولو [b-۲،۳]کینوکسالین از طریق واکنش حلقوی شدن ۳-۳-

آمینوکینوکسالین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل کربوکسیلات در حضور الکتروفیل‌هایی مانند I_2 و ICl . در ادامه واکنش با آلکین‌های انتهایی که احتمالا منجر به تشکیل آلکینیل پیرولو [b-۲،۳]کینوکسالین‌های جدید می‌گردد.



فصل سوم

قسمت تجربی

۳- بخش تجربی

۳-۱- دستگاه‌ها

رزونانس مغناطیس هسته‌ای $^1\text{H-NMR}$ با میدان ۳۰۰ MHz و $^{13}\text{C-NMR}$ با قدرت ۷۵ MHz به وسیله‌ی بخش آنالیز دستگاهی پژوهشکده بوعلی مشهد انجام شده است. چندگانگی رزونانس مغناطیس هسته‌ای به صورت یکتایی (s)، دوتایی (d)، سه تایی (t)، چندتایی (m) مشخص شده‌اند. از (TMS) به عنوان استاندارد داخلی استفاده شده است. طیف‌های مادون قرمز (IR)، با استفاده از دستگاه IR Spectrometer 470 Shimadzu ثبت شده‌اند. طیف‌های ترکیبات به صورت قرص KBr گرفته شده است. فرکانس‌های ارتعاشی در واحد عدد موجی (cm^{-1}) می‌باشند. نقطه‌ی ذوب ترکیبات با استفاده از دستگاه Bamstead / Electrothermal اندازه‌گیری شده است. داده‌های مربوط به خواص ضد باکتری در آزمایشگاه آنالیز آب و بیوتکنولوژی شرکت کاوشگران طبیعت پاک رشت انجام شده است.

۳-۲- مواد اولیه

مواد اولیه شیمیایی از شرکت‌های تجاری اکروس، فلوکا و مرک خریداری شده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفته است. پیشرفت واکنش‌ها به وسیله‌ی کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با استفاده از صفحه‌های سیلیکاژل کنترل شده و ترکیبات به وسیله‌ی تابش‌دهی با نور فرا بنفش (UV) و یا به وسیله نشر با بخارات ید مشاهده شدند. فرآورده‌های تهیه شده به وسیله‌ی کروماتوگرافی ستونی خالص سازی شدند.

۳-۳- تهیه‌ی آزیدهای آروماتیک (۷۰)

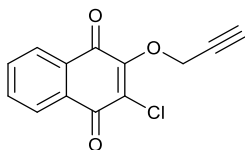
در یک بالن ۱۰۰ mL، نسبت مساوی از آب مقطر (۱۳ mL) و هیدروکلریک اسید (۱۲ M، ۱۳ mL) تا دمای صفر درجه سانتی‌گراد سرد شد. مشتق آنیلین (۵ mmol)، به بالن اضافه شد و به وسیله‌ی همزن مغناطیسی به مدت ۴۵ دقیقه هم‌زده شد. سدیم نیتريت (۶ mmol) در آب (۴/۰ mL) به‌طور کامل حل شد و طی ۴۵ دقیقه به صورت قطره قطره به بالن اضافه شد. در ادامه سدیم آزید (۱۰ mmol) در آب (۴/۰ mL) حل شد و به صورت قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه گردید. هم‌زدن به مدت ۱۰ دقیقه تا بعد از رسیدن دمای بالن به دمای محیط ادامه پیدا کرد. رسوب تشکیل شده صاف گردید و با آب مقطر شستشو داده شد تا آب حاصل از شستشوی رسوب به pH خنثی رسید. مخلوط واکنش صاف گردید و رسوب به دست آمده در اتانول متبلور شد [۹۰].

۳-۴- تهیه‌ی ترکیب ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۰)

۳،۲-دی‌کلرو-۴،۱-نفتوکینون (۱ mmol) در دمای محیط در حلال دی‌متیل‌فرمامید (۴/۰ mL) حل شد. سپس پروپارژیل‌الکل (۱/۱ mmol) و پتاسیم *t*-بوتوکسید (۱/۱ mmol) به مخلوط واکنش اضافه شد. مخلوط واکنش در دمای محیط به مدت ۶ ساعت هم‌زده شد. پیشرفت واکنش به‌وسیله‌ی کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال شده و پس از اتمام واکنش و حذف حلال، رسوب حاصل با آب شستشو داده شد. فرآورده‌ی ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۰) به صورت رسوب قهوه‌ای رنگ حاصل شد و بدون نیاز به خالص‌سازی بیشتر در مرحله‌ی بعد مورد استفاده قرار گرفت.

۱۶۰: ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون

نقطه‌ی ذوب: ۱۵۵ °C بهره‌ی واکنش: ۹۲٪



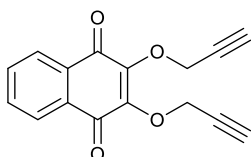
Brown powder solid: mp 155 °C; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ 3.76 (t, J = 2.4 Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$), 5.26 (d, J = 2.4 Hz, 2H, CH_2), 7.87-7.92 (m, 2H, Ar-H), 8.02-8.05 (m, 2H, Ar-H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ 61.6, 78.9, 80.2, 126.8, 127.0, 129.1, 131.03, 131.08, 134.8, 135.0, 156.0, 178.5, 179.4 ppm; IR (KBr): 3300, 2970, 2111, 1565, 1488, 1328 cm^{-1} .

۳-۵- تهیهی ترکیب ۳،۲-بیس(پروپ-۲-این-۱-ایلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۲)

۳،۲-دی-کلرو-۴،۱-نفتوکینون (۱ mmol) در دمای محیط در حلال دی‌متیل‌فرمامید (۴/۰ mL) حل شد. سپس پروپارژیل الکل (۲/۲ mmol) و پتاسیم *t*-بوتوکسید (۲/۲ mmol) به مخلوط واکنش اضافه شدند. مخلوط واکنش در دمای محیط به مدت ۸ ساعت هم‌زده شد. پیشرفت واکنش به‌وسیله‌ی کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال شد. پس از اتمام واکنش، حلال حذف گردید و رسوب حاصل با آب شستشو داده شد. فرآورده‌ی ۳،۲-بیس(پروپ-۲-این-۱-ایلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱۶۲) به صورت رسوب قهوه‌ای رنگ حاصل شده و بدون نیاز به خالص سازی بیشتر در مرحله‌ی بعد مورد استفاده قرار گرفت.

۱۶۲: ۳،۲-بیس(پروپ-۲-این-۱-ایلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون

نقطه‌ی ذوب: ۱۸۰ °C بهره‌ی واکنش: ۹۶٪



Brown powder solid: mp 180 °C; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ 3.71 (t, J = 2.4 Hz, 2H, $\equiv\text{CH}$), 5.07 (d, J = 2.4 Hz, 4H, CH_2), 7.85-7.88 (m, 2H, C-H of naphthoquinone), 7.99-8.02 (m, 2H, C-H of naphthoquinone) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ 61.0, 78.9, 80.0, 126.3, 130.7, 134.8, 146.7, 181.5

ppm; IR (KBr): 3300, 2975, 2110, 1568, 1470, 1330, 870 cm^{-1} .

۳-۶- تهیه‌ی مشتقات ۲-کلرو-۳-((۱-آریل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-

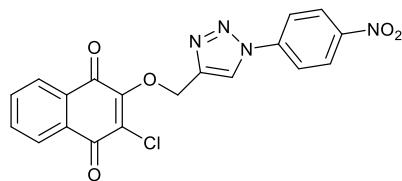
۴،۱-نفتوکینون (۱۶۱a-d)

مخلوطی از ۲-کلرو-۳-((پروپ-۲-این-۱-ایلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱ mmol)، آزید آروماتیک (۱ mmol) در حضور کمپلکس سالوفن-مس (۱ mol%) و سدیم اسکورات (۲ mol%)، در حلال اتانول (۴/۰ mL) در دمای محیط هم‌زده شد. پیشرفت واکنش به‌وسیله‌ی کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) بررسی شد. بعد از اتمام واکنش و حذف حلال، رسوب حاصل با آب و آمونیاک شستشو داده شد. محصول خالص از طریق شستشو با اتانول به دست آمد.

۱۶۱a: ۲-کلرو-۳-((۴-نیتروفنیل-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴،۱-

نفتوکینون

نقطه‌ی ذوب: ۱۶۵-۱۶۶ °C بهره‌ی واکنش: ۹۶٪

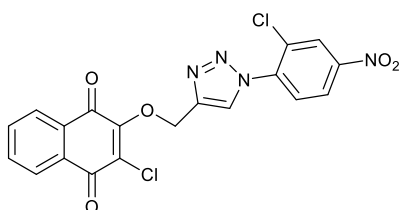


Brown powder solid (96% yield): mp 165–166 °C; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ 5.77 (s, 2H, CH_2), 7.90-7.94 (m, 2H, C-H of naphthoquinone), 8.05-8.11 (m, 2H, C-H of naphthoquinone), 8.26 (d, 2H, $J = 9.3$ Hz, Ar-H), 8.47 (d, 2H, $J = 9$ Hz, Ar-H), 9.19 (s, 1H, C-H of triazole) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO-d_6) δ 66.4, 121.2, 124.1, 126.0, 126.8, 127.0, 128.8, 131.1, 131.3, 134.8, 134.9, 141.1, 144.5, 147.2, 156.7, 178.7, 179.7 ppm; IR (KBr): 3120, 2961, 1670, 1590, 1523, 1456, 1344, 1254, 1110, 854, 720 cm^{-1} .

۱۶۱b: ۲-کلرو-۳-((۱-((۲-کلرو-۴-نیترو فنیل-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-

۴،۱-نفتو کینون

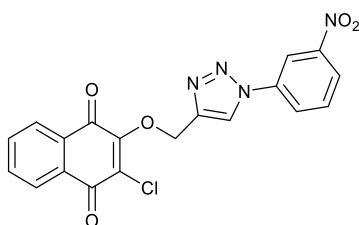
نقطه‌ی ذوب: ۱۵۱-۱۵۲ °C بهره‌ی واکنش: ۸۷٪



Orange powder solid (87% yield): mp 151-152 °C; ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 5.78 (s, 2H, CH₂), 7.88-8.11 (m, 5H, C-H of naphthoquinone and Ar-H), 8.26 (dd, 1H, *J* = 8.7, 2.4 Hz, Ar-H), 8.64 (d, 1H, *J* = 2.4 Hz, Ar-H), 8.88 (s, 1H, C-H of triazole) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 66.4, 124.0, 126.3, 126.8, 127.0, 127.7, 129.3, 129.7, 129.8, 131.1, 131.3, 134.8, 134.9, 139.5, 143.3, 148.8, 156.7, 178.7, 179.7 ppm; IR (KBr): 3088, 2950, 1673, 1660, 1539, 1532, 1450, 1356, 1312, 1251, 1216, 924, 867, 707 cm⁻¹.

۱۶۱c: ۲-کلرو-۳-((۱-((۳-نیترو فنیل-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴،۱-نفتو کینون

نقطه‌ی ذوب: ۱۶۰-۱۶۱ °C بهره‌ی واکنش: ۹۲٪



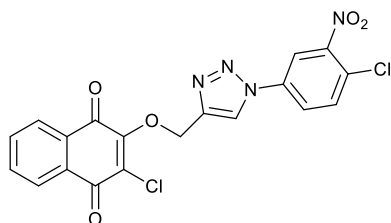
Orange powder solid (92% yield): mp 160-161 °C; ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 5.77 (s, 2H, CH₂), 7.89-8.11 (m, 5H, C-H of naphthoquinone and Ar-H), 8.35 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz, Ar-H), 8.44 (d, 1H, *J* = 7.5 Hz, Ar-H), 8.75 (s, 1H, Ar-H), 9.23 (s, 1H, C-H of triazole) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 66.4, 123.7, 124.2, 124.4, 126.7, 126.8, 127.0, 127.3, 127.4, 128.8, 131.1, 131.3, 132.0, 134.8, 134.9, 137.5, 144.3, 178.7, 179.7

ppm; IR (KBr): 3120, 2912, 1680, 1657, 1590, 1536, 1353, 1312, 1251, 924, 870, 732 cm^{-1} .

۱۶۱d: ۲-کلرو-۳-((۱-((۳-کلرو-۳-نیتروفنیل-۱H-۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-

۴،۱-نفتوکینون

نقطه‌ی ذوب: ۱۴۵-۱۴۶ °C بهره‌ی واکنش: ۹۰٪



Brown powder solid (90% yield): mp 145-146 °C; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 5.76 (s, 2H, CH_2), 7.87-8.10 (m, 5H, C-H of naphthoquinone and Ar-H), 8.31 (dd, 1H, $J = 8.7, 2.4$ Hz, Ar-H), 8.72 (d, 1H, $J = 2.1$ Hz, Ar-H), 9.14 (s, 1H, C-H of triazole) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 66.4, 117.6, 124.1, 125.1, 125.3, 126.8, 127.0, 128.7, 131.1, 131.3, 133.6, 134.8, 134.9, 136.1, 144.4, 148.5, 156.7, 178.7, 179.7 ppm; IR (KBr): 3120, 2980, 1670, 1644, 1590, 1536, 1491, 1350, 1308, 1254, 1216, 1115, 998, 822, 716 cm^{-1} .

۳-۷- تهیه‌ی مشتقات ۳،۲-بیس-۱-((آریل)-۱H-۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-

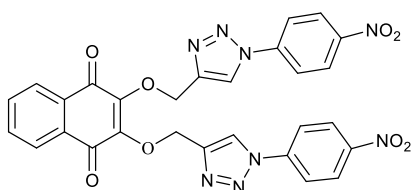
۴،۱-نفتوکینون (۱۶۳a-d)

مخلوطی از ۳،۲-بیس(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱ mmol) و آزید آروماتیک (۲ mmol) در حضور کمپلکس سالوفن-مس (۱ mol%) و سدیم اسکوربات (۲ mol%)، در حلال اتانول (۴/۰ mL) در دمای محیط هم‌زده شد. پیشرفت واکنش به‌وسیله‌ی کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) بررسی شد. بعد از اتمام واکنش و حذف حلال، رسوب حاصل با آب و آمونیاک شستشو داده شد. محصول خالص از طریق شستشو با اتانول به دست آمد.

۱۶۳a: ۳،۲-بیس-((۱)-(۴-نیتروفنیل-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴،۱-

نفتوکینون

نقطه‌ی ذوب: ۲۴۳-۲۴۴ °C بهره‌ی واکنش: ۹۷٪

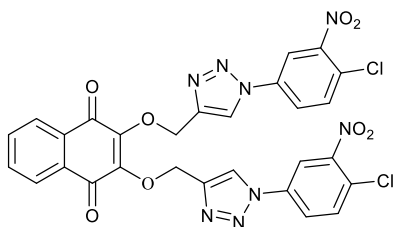


Yellow powder solid (97% yield): mp 243-244 °C; ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 5.53 (s, 2H, CH₂), 7.87-7.89 (m, 1H, C-H of naphthoquinone), 8.01-8.03 (m, 1H, C-H of naphthoquinone), 8.17 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz, Ar-H), 8.41 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz, Ar-H), 9.09 (s, 1H, CH of triazole) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 66.0, 120.9, 121.1, 122.0, 123.8, 125.9, 126.0, 126.3, 127.3, 131.0, 134.6, 141.1, 147.2, 147.6, 181.9, 185.3 ppm; IR (KBr): 3104, 2967, 1664, 1617, 1596, 1520, 1456, 1340, 1260, 1193, 988, 851, 725 cm⁻¹.

۱۶۳b: ۳،۲-بیس-((۱)-(۴-کلرو-۳-نیتروفنیل-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴،۱-

۴،۱-نفتوکینون

نقطه‌ی ذوب: ۲۳۰ °C بهره‌ی واکنش: ۸۸٪

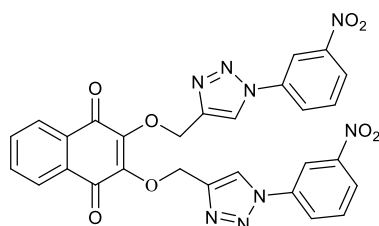


Brown powder solid (88% yield): mp 230 °C; ¹H- NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 5.52 (s, 2H, CH₂), 7.86-8.0 (m, 3H, C-H of naphthoquinone and Ar-H), 8.23 (d, 1H, *J* = 7.5 Hz, Ar-H), 8.64 (s, 1H, Ar-H), 9.05 (s, 1H, C-H of triazole) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 65.9, 117.4, 123.8, 125.0, 125.1, 126.3, 131.0, 133.5, 134.6, 136.7, 147.5, 148.4, 181.8 ppm; IR (KBr): 3088, 2928, 1667, 1616, 1590, 1536, 1491, 1350, 1312, 1260, 1193, 1035, 998, 880, 716 cm⁻¹.

۱۶۳c: ۳،۲-بیس-((۱)-(۳-نیتروفنیل-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴،۱-

نفتو کینون

نقطه‌ی ذوب: ۲۳۷-۲۳۸ °C بهره‌ی واکنش: ۹۰٪

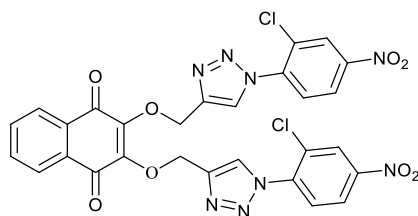


Brown powder solid (90% yield): mp 237-238 °C; ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 5.53 (s, 2H, CH₂), 7.84-8.05 (m, 3H, C-H of naphthoquinone and Ar-H), 8.29-8.37 (m, 2H, Ar-H), 8.66 (t, 1H, J = 2.1 Hz, Ar-H), 9.13 (s, 1H, C-H of triazole) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 66.0, 115.2, 116.2, 123.6, 123.9, 124.4, 126.1, 126.3, 126.6, 127.3, 127.4, 131.9, 132.1, 134.6, 134.9, 144.5, 148.1, 148.9, 185.4 ppm; IR (KBr): 3088, 2928, 1667, 1616, 1590, 1536, 1491, 1350, 1312, 1260, 1193, 1035, 998, 880, 716 cm⁻¹.

۱۶۳d: ۳،۲-بیس-((۱)-(۲-کلرو-۴-نیتروفنیل-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-۴،۱-

۴،۱-نفتو کینون

نقطه‌ی ذوب: ۲۳۵ °C بهره‌ی واکنش: ۸۵٪



Brown powder solid (85% yield): mp 235 °C; ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 5.57 (s, 2H, CH₂), 8.01-8.04 (m, 1H, C-H of naphthoquinone), 8.25 (dd, 1H, J = 8.7, 2.1 Hz, C-H of naphthoquinone), 8.35 (d, 1H, J = 2.1 Hz, Ar-H), 8.40 (dd, 1H, J = 8.7 Hz, 2.1 Hz, Ar-H), 8.61 (d, 1H, J = 2.1 Hz, Ar-H), 8.83 (s, 1H, C-H of triazole) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 65.8, 124.0, 124.2, 125.1, 126.0, 126.3, 127.6, 129.6, 129.7, 130.9, 134.6, 139.4, 143.4, 181.8 ppm; IR (KBr):

3090, 2950, 1670, 1614, 1580, 1535, 1450, 1350,
1205, 1080, 1053, 730 cm^{-1} .

۳-۸- تهیهی ترکیبات سه جزئی ۱،۲،۳-تری آزول متصل به حلقه‌ی نفتوکینون (۱۶۴a-b)

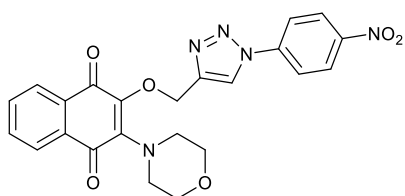
مخلوطی از ۲-کلرو-۳-(پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)-۴،۱-نفتوکینون (۱ mmol) و آزید آروماتیک (۱ mmol) و آمین‌های نوع دوم (۱/۲ mmol) در حضور کمپلکس سالوفن-مس (۱ mol%) و سدیم اسکوربات (۲ mol%)، در حلال استونیتریل (۴/۰ mL) در دمای اتاق به مدت ۳ ساعت هم‌زده شد. پیشرفت واکنش به‌وسیله‌ی کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) بررسی شد. بعد از اتمام واکنش و حذف حلال، رسوب حاصل با آب و آمونیاک شستشو داده شد. محصول خالص از طریق شستشو با اتانول به دست آمد.

۱۶۴a: ۲-مورفولینو-۳-((۱-نیتروفنیل)-(۴،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)-

۴،۱-نفتوکینون

نقطه‌ی ذوب: $120-121^{\circ}\text{C}$ بهره‌ی واکنش: ۹۴٪

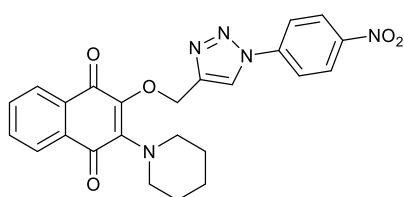
Brown powder solid (94% yield): mp $120-121^{\circ}\text{C}$;
 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ 3.55 (t, 4H, J = 4.2 Hz, 2NCH $_2$), 3.74 (t, 4H, J = 4.2 Hz, 2OCH $_2$), 4.65 (d, 2H, J = 4.8 Hz, OCH $_2$), 7.77-7.82 (m, 2H, C-H of naphthoquinone), 7.91-7.97 (m, 2H, C-H of naphthoquinone), 8.22 (d, 2H, J = 9 Hz, 2.4 Hz, Ar-H), 8.42 (d, 2H, J = 8.7 Hz, Ar-H), 8.90 (s, 1H, C-H of triazole) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ 51.9, 55.3, 67.4, 120.8, 121.3, 121.8, 125.9, 126.1, 127.1, 131.3, 131.7, 133.8, 134.6, 141.4, 146.9, 150.3, 150.5, 177.6, 181.4 ppm; IR (KBr): 3090, 2950, 1670, 1614, 1580, 1535, 1450, 1350, 1205, 1080, 1053, 730 cm^{-1} .



۱۶۴b: ۲-((۱-نیتروفنیل)-۴-ایل)-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل (متوکسی)-۳-پای پیریدین-

۱-ایل)-۴،۱-نفتوکینون

نقطه‌ی ذوب: ۱۲۵ °C بهره‌ی واکنش: ۹۰٪



Yellow powder solid (90% yield): mp 125 °C;
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 1.65 (br, 6H, CH₂), 3.72 (br, 4H, 2NCH₂), 5.77 (s, 2H, CH₂), 7.90-7.92 (m, 2H, C-H of naphthoquinone), 8.05-8.11 (m, 2H, C-H of naphthoquinone), 8.26 (d, 2H, J = 9.3 Hz, Ar-H), 8.47 (d, 2H, J = 9 Hz, Ar-H), 9.19 (s, 1H, C-H of triazole) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 20.4, 25.9, 55.3, 66.4, 121.8, 124.1, 126.0, 126.8, 127.0, 128.8, 131.1, 131.3, 134.6, 134.9, 141.4, 144.5, 147.2, 156.7, 178.8, 179.7 ppm; IR (KBr): 3100, 2920, 1721, 1670, 1535, 1480, 1352, 1280, 1246, 1135, 1023, 878 cm⁻¹.

۳-۹- تهیه‌ی مشتقات (۳- (آلکیل آمینو) کینوکسالین-۲-ایل) (۲-آریل اکسازول-۵-

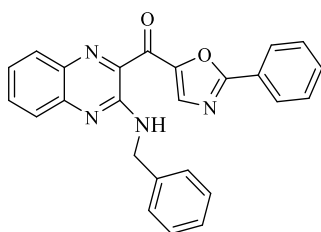
ایل) متانون (۱۶۹a-j)

مخلوطی از بنزوئیل کلراید (۱ mmol)، پروپارژیل آمین (۱/۳ mmol) و Et₃N (۳ mmol) در حلال استونیتریل (۴/۰ mL) در دمای محیط به مدت ۲ ساعت هم‌زده شد. سپس ۳-کلروکینوکسالین-۲-آمین (۰/۷۵ mmol)، Pd(Ph₃P)₂Cl₂ (۰/۰۵ mmol)، CuI (۰/۱ mmol) و Et₃N (۱۰ mmol) به آن افزوده شده و در دمای ۷۰ °C زیر جو آرگون به مدت ۱۶ ساعت دیگر هم‌زدن ادامه یافت. پیشرفت واکنش به‌وسیله‌ی کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) بررسی شد. بعد از اتمام واکنش و حذف حلال، رسوب حاصل با آب (۳×۵ mL) شسته شده و خشک گردید. محصول خالص به‌وسیله‌ی کروماتوگرافی ستونی (سیلیکاژل) با استفاده از حلال شوینده n-هگزان/اتیل استات (۲:۹۸) به دست آمد.

۱۶۹a: (۳)-(بنزیل آمینو)کینوکسالیین-(۲-ایل)(۲-فنیل اکسازول-۵-ایل)متانون

نقطه‌ی ذوب: ۱۹۰-۱۹۱ °C بهره‌ی واکنش: ۹۲٪

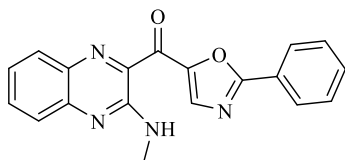
Orange powder solid (92% yield): mp 190–191 °C; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 4.91 (d, 2H, *J* = 5.4 Hz, CH₂), 7.32-7.42 (m, 3H, Ar-H), 7.47-7.60 (m, 6H, Ar-H), 7.73-7.75 (m, 2H, Ar-H), 7.98 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz, Ar-H), 8.25- 8.29 (m, 2H, Ar-H), 8.87-8.91 (m, 2H, NH and C-H oxazole) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 44.8, 125.3, 126.3, 126.5, 127.3, 127.6, 127.9, 128.7, 129.0, 130.1, 131.9, 133.4, 133.8, 135.6, 138.6, 141.6, 144.6, 148.6, 151.8, 164.8, 180.2 ppm; IR (KBr): 3360, 3031, 2954, 1642, 1587, 1545, 1430, 1410, 1340, 1224, 1132, 1067, 980, 896, 760, 723, 694 cm⁻¹.



۱۶۹b: (۳)-(متیل آمینو)کینوکسالیین-(۲-ایل)(۲-فنیل اکسازول-۵-ایل)متانون

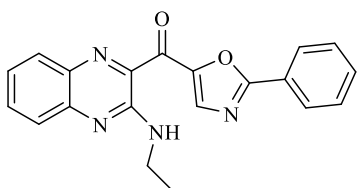
نقطه‌ی ذوب: ۱۹۷ °C بهره‌ی واکنش: ۸۵٪

Orange powder solid (85% yield): mp 197 °C; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 3.23 (d, 3H, *J* = 4.8 Hz, CH₃), 7.42-7.47 (m, 1H, Ar-H), 7.52-7.57 (m, 3H, Ar-H), 7.68-7.75 (m, 2H, Ar-H), 7.95 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz, Ar-H), 8.26-8.29 (m, 2H, Ar-H), 8.48-8.49 (br, 1H, NH), 8.86 (s, 1H, C-H oxazole) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 22.9, 120.3, 121.5, 121.6, 122.9, 124.2, 125.3, 127.2, 128.6, 129.2, 130.5, 136.8, 139.9, 143.8, 147.9, 159.9, 175.4 ppm; IR (KBr): 3392, 2958, 1635, 1577, 1552, 1523, 1462, 1356, 1321, 1216, 1136, 982, 883, 752 cm⁻¹.



۱۶۹c: (۳-اتیل آمینو) کینوکسالین (۲-ایل) (۲-فنیل اکسازول-۵-ایل) متانون

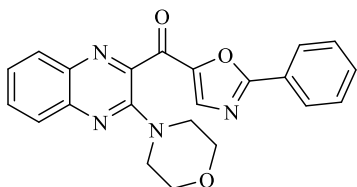
نقطه‌ی ذوب: ۱۹۱-۱۹۲ °C بهره‌ی واکنش: ۸۰٪



Orange powder solid (80% yield): mp 191-192 °C; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.40 (t, 3H, *J* = 7.2 Hz, CH₃), 3.68-3.77 (m, 2H, CH₂), 7.46-7.48 (m, 1H, Ar-H), 7.53-7.60 (m, 2H, Ar-H), 7.70-7.72 (m, 2H, Ar-H), 7.96 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz, Ar-H), 8.27-8.30 (m, 2H, Ar-H), 8.49 (br, 1H, NH), 8.88 (s, 1H, C-H oxazole) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 14.5, 35.6, 125.0, 126.3, 127.7, 128.8, 129.0, 130.1, 131.9, 133.3, 133.7, 135.3, 141.5, 144.8, 148.7, 152.0, 164.7, 180.3 ppm; IR (KBr): 3376, 3026, 2944, 1632, 1577, 1548, 1510, 1459, 1417, 1350, 1222, 1145, 1056, 982, 886, 752, 713, 684 cm⁻¹.

۱۶۹d: (۳-مورفولینو کینوکسالین (۲-ایل) (۲-فنیل اکسازول-۵-ایل) متانون

نقطه‌ی ذوب: ۱۴۶-۱۴۷ °C بهره‌ی واکنش: ۸۷٪

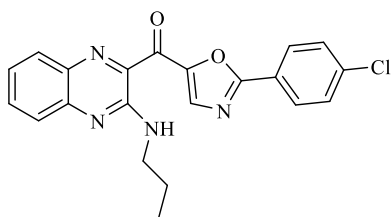


Yellow powder solid (87% yield): mp 146-147 °C; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 3.62 (t, 4H, *J* = 4.6 Hz, 2NCH₂), 3.88 (t, 4H, *J* = 4.8 Hz, 2OCH₂), 7.54-7.61 (m, 4H, Ar-H), 7.72-7.78 (m, 1H, Ar-H), 7.83 (dd, 1H, *J* = 8.4, 0.9 Hz, Ar-H), 8.00 (dd, 1H, *J* = 8.4, 0.8 Hz, Ar-H), 8.27-8.29 (m, 3H, C-H oxazole and Ar-H) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 48.8, 66.5, 126.1, 126.5, 126.8, 127.7, 129.0, 129.4, 132.2, 132.3, 136.2, 140.5, 140.6, 142.2, 148.6, 151.9, 165.5, 179.1 ppm; IR (KBr): 3023, 2960, 1635, 1580, 1563, 1460, 1406, 1350, 1320, 1214, 1161, 1075, 990, 850, 730 cm⁻¹.

۱۶۹e: (۲- (۴-کلروفنیل) اکسازول-۵-ایل) (۳- (پروپیل آمینو) کینوکسالین-۲-ایل) متانون

نقطه‌ی ذوب: ۲۰۰ °C بهره‌ی واکنش: ۷۸٪

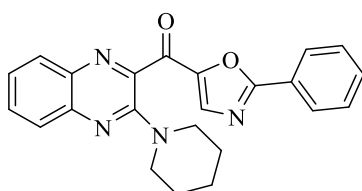
Orange powder solid (78% yield): mp 200 °C; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.12 (t, 3H, *J* = 7.5 Hz, CH₃), 1.76-1.88 (m, 2H, CH₂), 3.63-3.70 (m, 2H, CH₂), 7.43-7.48 (m, 1H, Ar-H), 7.54-7.57 (m, 2H, Ar-H), 7.71-7.73 (m, 2H, Ar-H), 7.96 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, Ar-H), 8.20-8.24 (m, 2H, Ar-H), 8.54-8.56 (br, 1H, NH), 8.88 (s, 1H, C-H oxazole) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 11.7, 22.4, 42.5, 124.8, 125.0, 126.4, 128.9, 129.4, 130.1, 133.4, 133.6, 135.3, 138.3, 141.4, 144.9, 148.8, 152.2, 163.7, 180.2 ppm; IR (KBr): 3344, 2944, 1625, 1571, 1552, 1526, 1468, 1408, 1347, 1318, 1212, 1152, 1072, 985, 886, 832, 739 cm⁻¹.



۱۶۹f: (۲- فنیل اکسازول-۵-ایل) (۳- (پای پیریدین ۱-ایل) کینوکسالین-۲-ایل) متانون

نقطه‌ی ذوب: ۱۸۰ °C بهره‌ی واکنش: ۸۵٪

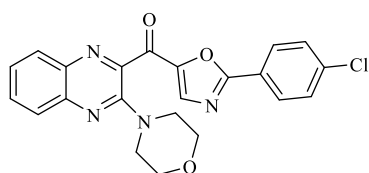
Orange powder solid (85% yield): mp 180 °C; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.71 (br, 6H, CH₂), 3.57 (br, 4H, CH₂), 7.47-7.53 (m, 1H, Ar-H), 7.54-7.61 (m, 3H, Ar-H), 7.68-7.73 (m, 1H, Ar-H), 7.79 (dd, 1H, *J* = 8.4, 1.0 Hz, Ar-H), 7.95 (dd, 1H, *J* = 8.2, 0.9 Hz, Ar-H), 8.21 (br, 1H, C-H oxazole), 8.26-8.30 (m, 2H, Ar-H) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 24.4, 25.4, 49.6, 125.7, 126.2, 126.7, 127.7, 129.0, 129.3, 131.9, 132.1, 135.8, 140.0, 141.2, 142.4, 148.6, 152.1, 165.3, 179.2 ppm; IR (KBr): 3026, 2966, 1731, 1651, 1546, 1514, 1465, 1424, 1328, 1247, 1223, 1154, 1114, 1018, 977, 867, 744 cm⁻¹.



۱۶۹g: (۲) - (۴-کلروفنیل) اکسازول (۵-ایل) (۳-مورفولینو کینوکسالین-۲-ایل) متانون

نقطه‌ی ذوب: ۱۵۲ °C بهره‌ی واکنش: ۹۰٪

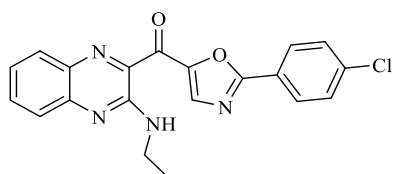
Yellow powder solid (90% yield): mp 152 °C;
¹H- NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 3.62 (t, 4H, *J* = 4.6 Hz, 2NCH₂), 3.88 (t, 4H, *J* = 4.6 Hz, 2OCH₂), 7.53-7.59 (m, 3H, Ar-H), 7.72-7.78 (m, 1H, Ar-H), 7.81-7.84 (m, 1H, Ar-H), 7.98-8.00 (m, 1H, Ar-H), 8.20-8.23 (m, 2H, Ar-H), 8.27 (s, 1H, C-H oxazole) ppm;
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 48.8, 66.5, 124.6, 126.6, 126.8, 128.9, 129.4, 129.5, 132.4, 13.2, 138.5, 140.3, 140.4, 142.3, 148.8, 151.9, 164.4, 179.0 ppm;
 IR (KBr): 3020, 2976, 1721, 1641, 1600, 1536, 1513, 1475, 1414, 1324, 1257, 1222, 1155, 1113, 1014, 976, 857, 748 cm⁻¹.



۱۶۹h: (۲) - (۴-کلرو فنیل) اکسازول (۵-ایل) (۳-اتیل آمینو) کینوکسالین-۲-ایل) متانون

نقطه‌ی ذوب: ۲۰۴ °C بهره‌ی واکنش: ۷۵٪

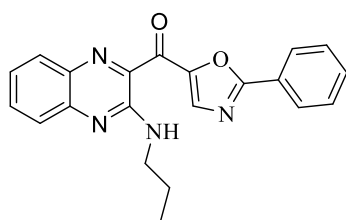
Orange powder solid (75% yield): mp 204 °C;
¹H- NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.40 (t, 3H, *J* = 7.2 Hz, CH₃), 3.68-3.73 (m, 2H, CH₂), 7.42-7.45 (m, 1H, Ar-H), 7.52 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz, Ar-H), 7.70-7.71 (m, 2H, Ar-H), 7.93 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz, Ar-H), 8.19 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz, Ar-H), 8.46 (br, 1H, NH), 8.85 (s, 1H, C-H oxazole) ppm;
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 14.5, 35.6, 124.8, 125.0, 126.4, 128.9, 129.4, 130.0, 133.4, 133.6, 135.3, 138.3, 141.3, 144.9, 148.8, 152.0, 163.6, 180.2 ppm; IR (KBr): 3376, 3008, 2928, 1632, 1548, 1523, 1462, 1315, 1219, 1126, 1145, 1088, 985, 850, 1014, 739 cm⁻¹.



۱۶۹i: (۲-فنیل اکسازول-۵-ایل) (۳-پروپیل آمینو) کینوکسالین-۲-ایل) متانون

نقطه‌ی ذوب: ۱۵۸ °C بهره‌ی واکنش: ۷۰٪

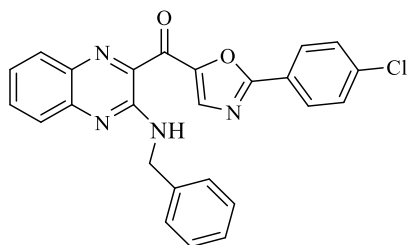
Orange powder solid (70% yield): mp 158 °C;
¹H- NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.12 (t, 3H, *J* = 7.3 Hz, CH₃), 1.76-1.88 (m, 2H, CH₂), 3.63-3.70 (m, 2H, CH₂), 7.42-7.48 (m, 1H, Ar-H), 7.53-7.63 (m, 3H, Ar-H), 7.71-7.74 (m, 2H, Ar-H), 7.96 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz, Ar-H), 8.27-8.31 (m, 2H, Ar-H), 8.58 (br, 1H, NH), 8.89 (s, 1H, C-H oxazole) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 11.7, 22.4, 42.5, 124.9, 126.3, 127.6, 129.0, 130.1, 131.9, 133.3, 133.7, 135.3, 138.3, 141.5, 144.8, 148.6, 152.2, 164.7, 180.0 ppm; IR (KBr): 3354, 3030, 2955, 1630, 1561, 1532, 1460, 1418, 1337, 1210, 1132, 1062, 985, 865, 830, 750 cm⁻¹.



۱۶۹j: (۳-بنزیل آمینو) کینوکسالین-۲-ایل) (۲-۴-کلرو فنیل) اکسازول-۵-ایل) متانون

نقطه‌ی ذوب: ۱۹۸ °C بهره‌ی واکنش: ۸۵٪

Orange powder solid (85% yield): mp 198 °C;
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 4.92 (d, 2H, *J* = 5.4 Hz, CH₂), 7.33-7.35 (m, 1H, Ar-H), 7.38-7.42 (m, 2H, Ar-H), 7.46-7.55 (m, 5H, Ar-H), 7.74-7.76 (m, 2H, Ar-H), 7.98 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz, Ar-H), 8.2 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, Ar-H), 8.85-8.87 (br, 1H, NH), 8.89 (s, 1H, C-H oxazole) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 44.8, 124.7, 125.3, 126.5, 127.4, 127.9, 128.7, 128.8, 129.4, 130.1, 133.5, 133.6, 135.6, 138.3, 138.5, 141.5, 144.6, 148.7, 151.8, 163.7, 180.1 ppm; IR (KBr): 3355, 3025, 2944, 1650, 1580, 1430, 1415, 1350, 1220, 1137, 1062, 970, 860, 755, 722, 695 cm⁻¹.



۱۰-۳- تهیهی مشتقات ۳-(۳-آمینوکیونوکسالیلین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل

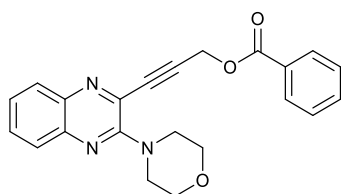
کربوکسیلات (۱۷۴a-j)

مخلوطی از بنزوئیک اسید (۱/۵ mmol) و پروپارژیل برمید (۱/۶ mmol) در حضور باز سزیم کربنات (۱/۶ mmol) در حلال DMF (۴ mL) در دمای محیط به مدت ۳ ساعت هم زده شد. سپس ۳-کلروکیونوکسالیلین-۲-آمین (۱ mmol)، $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$ (۰/۰۵ mmol) و Et_3N (۱۰ mmol) به آن افزوده شده و در دمای 50°C زیر جو آرگون به مدت ۱۲ ساعت دیگر هم زدن ادامه یافت. پیشرفت واکنش به وسیلهی کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) بررسی شد. بعد از اتمام واکنش و حذف حلال، رسوب حاصل با آب (۳×۵ mL) شسته شده و خشک گردید. محصول خالص به وسیلهی کروماتوگرافی ستونی (سیلیکاژل) با استفاده از حلال شوینده *n*-هگزان/اتیل استات (۴:۹۶) به دست آمد.

۱۷۴a: ۳-(۳-مورفولینوکیونوکسالیلین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل بنزوات

نقطه‌ی ذوب: 110°C بهره‌ی واکنش: ۹۵٪

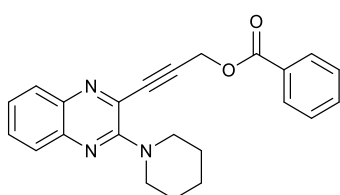
Yellow powder solid (95% yield): mp 110°C ;
 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3.74 (t, $J = 4.6$ Hz, 4H, 2NCH₂), 3.87 (t, $J = 4.5$ Hz, 4H, 2OCH₂), 5.27 (s, 2H, OCH₂), 7.48-7.56 (m, 3H, ArH and CH of quinoxaline), 7.61-7.69 (m, 2H, ArH), 7.88 (dd, $J = 8.1, 1.0$ Hz, 1H, CH of quinoxaline), 7.94 (dd, $J = 8.1, 1.0$ Hz, 1H, CH of quinoxaline), 8.10-8.13 (m, 2H, ArH) ppm;
 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 48.9, 52.9, 66.7, 84.1, 89.7, 126.9, 127.0, 128.5, 128.6, 129.1, 129.8, 131.0, 131.9, 133.6, 137.9, 140.3, 155.1, 165.8 ppm; IR (KBr): 3080, 2976, 2928, 1728, 1529, 1414, 1363, 1120, 870, 767 cm^{-1} .



۱۷۴b: ۳- (۳-ایلیپیریدین-۱-ایل) کینوکسالیین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل بنزوات

نقطه‌ی ذوب: ۱۰۰-۱۰۱ °C بهره‌ی واکنش: ۹۲٪

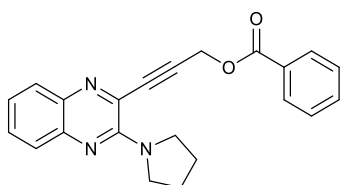
Brown powder solid (92% yield): mp 100-101 °C; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.64-1.70 (m, 2H, CH₂), 1.73-1.80 (m, 4H, 2CH₂), 3.68 (t, *J* = 5.2 Hz, 4H, 2NCH₂), 5.31 (s, 2H, OCH₂), 7.48-7.53 (m, 3H, ArH and CH of quinoxaline), 7.60-7.65 (m, 2H, ArH), 7.76 (dd, *J* = 8.4, 0.9 Hz, 1H, CH of quinoxaline), 7.92 (dd, *J* = 8.4, 1.0 Hz, 1H, CH of quinoxaline), 8.12-8.15 (m, 2H, ArH) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 24.5, 25.8, 49.8, 53.0, 84.5, 88.8, 126.2, 126.8, 128.4, 128.5, 129.3, 129.8, 130.7, 132.4, 133.4, 137.5, 140.5, 156.0, 165.8 ppm; IR (KBr): 3072, 2928, 2848, 1721, 1600, 1532, 1468, 1424, 1379, 1174, 1158, 786 cm⁻¹.



۱۷۴c: ۳- (۳-پیرولیدین-۱-ایل) کینوکسالیین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل بنزوات

نقطه‌ی ذوب: ۹۸ °C بهره‌ی واکنش: ۸۷٪

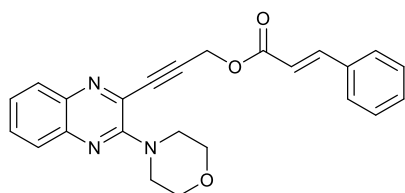
Yellow powder solid (87% yield): mp 98 °C; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.94-1.98 (m, 4H, 2CH₂), 3.91 (t, *J* = 6.7 Hz, 4H, 2NCH₂), 5.25 (s, 2H, OCH₂), 7.32-7.38 (m, 1H, CH of quinoxaline), 7.47-7.58 (m, 3H, ArH and CH of quinoxaline), 7.60-7.67 (m, 2H, ArH), 7.84 (dd, *J* = 8.1, 1.0 Hz, 1H, CH of quinoxaline), 8.10-8.14 (m, 1H, ArH), 8.13-8.15 (m, 1H, ArH) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 25.6, 49.4, 53.1, 85.9, 88.0, 124.5, 126.0, 128.3, 128.4, 128.5, 129.3, 129.8, 130.8, 133.4, 136.5, 141.5, 151.7,



165.8 ppm; IR (KBr): 3100, 2987, 1720, 1600, 1550, 1433, 1350, 1176, 870 cm^{-1} .

۱۷۴d: ۳- (۳- (مورفولینو کینوکسالیین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل سینامات

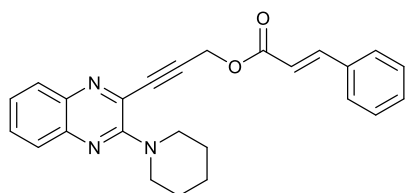
نقطه‌ی ذوب: ۹۵ °C بهره‌ی واکنش: ۸۲٪



Brown powder solid (82% yield): mp 95 °C; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3.76 (t, J = 4.5 Hz, 4H, 2NCH₂), 3.94 (t, J = 4.5 Hz, 4H, 2OCH₂), 5.17 (s, 2H, OCH₂), 6.52 (d, J = 15.9 Hz, 1H, CH of CH=CH), 7.38-7.41 (m, 1H, CH of quinoxaline), 7.43-7.45 (m, 3H, ArH), 7.54-7.85 (m, 5H, CH of quinoxaline, CH=CH and ArH), 7.94-7.96 (m, 1H, CH of quinoxaline) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 49.0, 52.8, 66.7, 84.1, 89.7, 116.7, 126.9, 127.0, 128.1, 128.3, 128.5, 129.0, 129.9, 130.7, 130.9, 131.9, 134.0, 137.9, 140.3, 146.4, 155.2, 166.0 ppm; IR (KBr): 3087, 2970, 1725, 1560, 1450, 1350, 1150, 760 cm^{-1} .

۱۷۴e: ۳- (۳- (پای پیریدین-۱-ایل) کینوکسالیین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل سینامات

نقطه‌ی ذوب: ۹۰ °C بهره‌ی واکنش: ۸۰٪

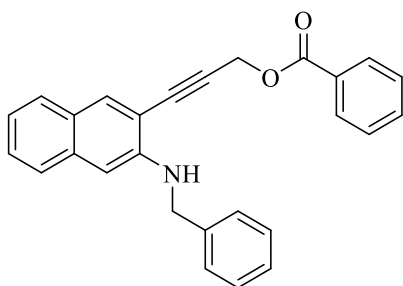


Yellow powder solid (80% yield): mp 90 °C; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.71-1.74 (m, 2H, CH₂), 1.77-1.84 (m, 4H, 2CH₂), 3.69 (t, J = 5.2 Hz, 4H, 2NCH₂), 5.19 (s, 2H, OCH₂), 6.52 (d, J = 15.9 Hz, 1H, CH of CH=CH), 7.43-7.52 (m, 4H, ArH and CH of quinoxaline), 7.57-7.66 (m, 3H, ArH and CH of quinoxaline), 7.77 (dd, J = 8.4, 0.9 Hz, 1H, CH

of quinoxaline), 7.82 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H, CH of CH=CH), 7.90 (dd, $J = 8.2, 1.0$ Hz, 1H, 1H, ArH) ppm; ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 24.5, 25.8, 49.8, 52.6, 84.4, 88.9, 116.9, 126.2, 126.8, 128.2, 128.4, 129.0, 130.6, 130.7, 132.4, 134.1, 137.5, 140.5, 146.4, 156.0, 166.0 ppm; IR (KBr): 3070, 2994, 1723, 1580, 1550, 1470, 1160, 980, 764 cm^{-1} .

۱۷۴f: ۳-(۳-بنزیل آمینو)کینوکسالیلین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل بنزوات

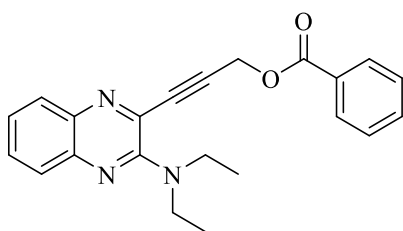
نقطه‌ی ذوب: 115°C بهره‌ی واکنش: ۸۵٪



Yellow powder solid (85% yield): mp 115°C ; ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 4.74 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, NCH_2), 5.37 (s, 2H, OCH_2), 7.23-7.41 (m, 6H, ArH), 7.53-7.76 (m, 6H, ArH and CH of quinoxaline), 7.83 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H, NH), 8.03-8.06 (m, 2H, ArH) ppm; ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 48.8, 66.5, 85.8, 88.0, 124.5, 126.1, 126.5, 126.8, 127.7, 129.0, 129.4, 132.1, 132.2, 136.2, 140.5, 140.6, 142.2, 148.6, 151.8, 165.5 ppm; IR (KBr): 3250, 3075, 2928, 1720, 1600, 1580, 1500, 1460, 1300, 1156, 870, 790 cm^{-1}

۱۷۴g: ۳-(۳-ایتیل آمینو)کینوکسالیلین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل بنزوات

نقطه‌ی ذوب: $110-111^\circ\text{C}$ بهره‌ی واکنش: ۸۵٪



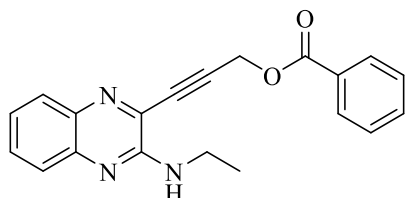
Brown powder solid (85% yield): mp $110-111^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.97-1.02 (cm ; ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.97-1.02 (m, 6H, 2 CH_3), 2.51-2.57 (m, 4H, 2 NCH_2), 5.17 (s, 2H, OCH_2), 7.37-7.46 (m, 3H, ArH), 7.60-7.68 (m, 2H, CH of quinoxaline), 7.69

(dd, $J = 8.4, 0.9$ Hz, 1H, CH of quinoxaline), 7.84 (dd, $J = 8.1, 1.0$ Hz, 1H, CH of quinoxaline), 8.00-8.04 (m, 2H, ArH) ppm; ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 15.2, 43.9, 66.7, 84.1, 89.7, 128.4, 128.5, 128.6, 129.1, 129.8, 130.1, 131.0, 131.8, 133.6, 137.9, 140.3, 155.1, 165.8 ppm; IR (KBr): 3038, 3065, 2980, 1720, 1590, 1530, 1430, 1289, 1134, 940, 776 cm^{-1} .

۱۷۴h: ۳- (۳- اتیل آمینو) کینوکسالین-۲- ایل) پروپ-۲- این-۱- ایل بنزوات

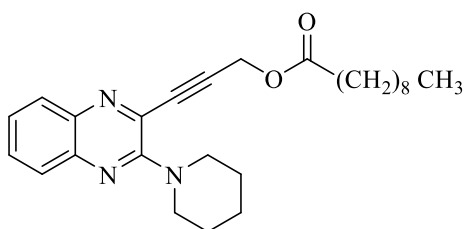
نقطه‌ی ذوب: ۱۰۸ °C بهره‌ی واکنش: ۹۰٪

Yellow powder solid (90% yield): mp 108 °C; ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 1.4 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3), 3.68-3.74 (m, 2H, NCH_2), 5.31 (s, 2H, OCH_2), 7.46-7.53 (m, 3H, ArH), 7.60-7.66 (m, 2H, CH of quinoxaline), 7.76 (dd, $J = 8.4, 0.9$ Hz, 1H, CH of quinoxaline), 7.98 (dd, $J = 8.1, 1.0$ Hz, 1H, CH of quinoxaline), 8.12-8.15 (m, 2H, ArH), 8.42 (s, 1H, NH) ppm; ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 14.5, 35.6, 53.0, 84.5, 88.8, 126.2, 126.8, 128.4, 128.5, 129.3, 129.8, 130.7, 132.4, 133.4, 137.5, 140.5, 156.0, 165.7 ppm; IR (KBr): 3300, 3078, 2987, 1727, 1600, 1570, 1480, 1170, 980, 876 cm^{-1} .



۱۷۴i: ۳- (۳- پای پیریدین-۱- ایل) کینوکسالین-۲- ایل) پروپ-۲- این-۱- ایل دکانات

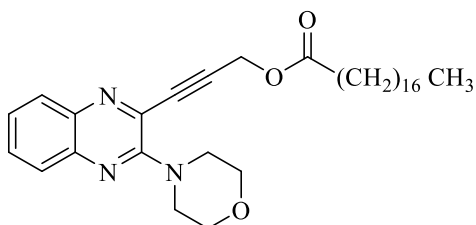
نقطه‌ی ذوب: روغنی بهره‌ی واکنش: ۷۸٪



Brown powder solid (78% yield); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.79-0.84 (m, 3H, CH_3), 1.17-1.25 (m, 12H, CH_2), 1.50-1.69 (m, 8H, CH_2), 2.23-2.33 (m, 2H, CH_2), 3.57 (t, $J = 5.1$ Hz, 4H, NCH_2), 4.94 (s, 2H, OCH_2), 7.34-7.40 (m, 1H, CH of quinoxaline), 7.51-7.54 (m, 1H, CH of quinoxaline), 7.65-7.67 (m, 1H, CH of quinoxaline), 7.80 (dd, $J = 8.4, 1.0$ Hz, 1H, CH of quinoxaline) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 14.1, 22.6, 24.8, 25.7, 29.1, 29.2, 29.4, 30.3, 31.8, 34.0, 49.8, 52.3, 68.1, 84.2, 88.9, 126.8, 128.3, 128.8, 130.9, 132.4, 137.5, 140.5, 155.9, 167.7 ppm; IR (KBr): 3045, 2990, 1730, 1596, 1480, 1354, 1230, 1130, 980, 865, 600 cm^{-1} .

۱۷۴j: ۳-(۳-مورفولینوکینوکسالیلین-۲-ایل) پروپ-۲-این-۱-ایل استئارات

نقطه‌ی ذوب: روغنی بهره‌ی واکنش: ۷۵٪



Brown powder solid (75% yield): $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.79-0.84 (m, 3H, CH_3), 1.08-1.26 (m, 28H, CH_2), 1.46-1.61 (m, 2H, CH_2), 2.23-2.34 (m, 2H, CH_2), 3.65 (m, $J = 9.0$ Hz, 4H, 2NCH_2), 3.83 (t, $J = 9.0$ Hz, 4H, 2OCH_2), 4.91 (s, 2H, OCH_2), 7.41-7.47 (m, 1H, CH of quinoxaline), 7.53-7.58 (m, 1H, CH of quinoxaline), 7.67-7.70 (m, 1H, CH of quinoxaline), 7.82-7.84 (m, 1H, CH of quinoxaline) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 14.1, 18.7, 22.7, 24.7, 24.8, 29.1, 29.2, 29.3, 29.4, 29.6, 30.3, 31.4, 31.9, 33.9, 48.9, 52.3, 66.7, 83.8, 89.8, 126.9, 127.0,

128.4, 130.9, 131.9, 137.8, 140.3, 155.1, 173.2
ppm; IR (KBr): 3087, 2980, 1720, 1567, 1450,
1346, 1290, 1100, 860, 765, 698 cm^{-1} .

منابع

Refrence

- [a] Caron, S.; Desfossés, S.; Dionne, R.; Théberge, N.; Burnell, R. H. *Journal of Natural Products* **1993**, *56*, 138-139.
[b] Lien, J. C.; Huang, L.-J.; Wang, J. P.; Teng, C. M.; Lee, K. H.; Kuo, S. C. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **1997**, *5*, 2111-2120.
[c] Dos Santos, E. V.; Carneiro, J. W. d. M.; Ferreira, V. F. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2004**, *12*, 87-93.
- Yin, H.; Shan, N.; Wang, S.; Yao, Z. J. *The Journal of Organic Chemistry* **2014**, *79*, 9748-9753.
- Gupta, S.; Khanna, G.; Khurana, J. M. *Environmental Chemistry Letters* **2016**, *14*, 559-564.
- Tandon, V. K.; Maurya, H. K.; Verma, M. K.; Kumar, R.; Shukla, P. K. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2010**, *45*, 2418-2426.
- Leyva, E.; López, L. I.; de la Cruz, R. n. F. G.; Espinosa-González, C. G. *Research on Chemical Intermediates* **2017**, *43*, 1813-1827.
- Kadela-Tomanek, M.; Bębenek, E.; Chrobak, E.; Latocha, M.; Boryczka, S. *Molecules* **2017**, *22*, 447.
- Ezeokonkwo, M.; Ugwuona, F.; Ugwu, I. *Asian Journal of Chemistry* **2015**, *27*, 3843-3850.
- Bittner, S.; Temtsin, G.; Sasson, Y. *Synthesis* **2000**, *2000*, 1084-1086.
- Yamashita, M.; Ueda, K.; Sakaguchi, K.; Tokuda, H.; Iida, A. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* **2011**, *59*, 1289-1293.
- Gellerman, G.; Waintraub, S.; Albeck, A.; Gaisin, V. *European Journal of Organic Chemistry* **2011**, *2011*, 4176-4182.
- Kumar, S.; Malachowski, W. P.; DuHadaway, J. B.; LaLonde, J. M.; Carroll, P. J.; Jaller, D.; Metz, R.; Prendergast, G. C.; Muller, A. J. *Journal of Medicinal Chemistry* **2008**, *51*, 1706-1718.
- Tandon, V. K.; Yadav, D. B.; Singh, R. V.; Vaish, M.; Chaturvedi, A. K.; Shukla, P. K. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2005**, *15*, 3463-3466.
- Yamashita, M.; Kaneko, M.; Tokuda, H.; Nishimura, K.; Kumeda, Y.; Iida, A. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2009**, *17*, 6286-6291.
- Dunkle, M.; West, C.; Pereira, A.; der Plas, S.; Madder, A.; Farrell, W. *Chromatogr* **2014**, *6*, 85-103.
- Schramm, H.; Saak, W.; Hoenke, C.; Christoffers, J. *European Journal of Organic Chemistry* **2010**, *2010*, 1745-1753.

16. Wang, Q.; Chan, T. R.; Hilgraf, R.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B.; Finn, M. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 3192-3193.
17. Hong, V.; Presolski, S. I.; Ma, C.; Finn, M. *Angewandte Chemie* **2009**, *121*, 10063-10067.
18. Niwano, Y.; Seo, A.; Kanai, K.; Hamaguchi, H.; Uchida, K.; Yamaguchi, H. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* **1994**, *38*, 2204-2206.
19. Liang, L.; Astruc, D. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255*, 2933-2945.
20. Nandivada, H.; Jiang, X.; Lahann, J. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2197-2208.
21. Coura, J. R.; De Castro, S. L. *Memórias do Instituto Oswaldo Cruz* **2002**, *97*, 3-24.
22. Blum, C. A.; Zheng, X.; De Lombaert, S. *Journal of Medicinal Chemistry* **2004**, *47*, 2318-2325.
23. Huisgen, R.; Szeimies, G.; Möbius, L. *Chemische Berichte* **1967**, *100*, 2494-2507.
24. Houk, K. N. *Helvetica Chimica Acta* **2010**, *93*, 1241-1260.
25. Cai, Z.; Li, B. T.; Wong, E. H.; Weisman, G. R.; Anderson, C. J. *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 3945-3948.
26. Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 3057-3064.
27. Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angewandte Chemie* **2002**, *114*, 2708-2711.
28. Wu, Y. M.; Deng, J.; Fang, X.; Chen, Q. Y. *Journal of Fluorine Chemistry* **2004**, *125*, 1415-1423.
29. Meldal, M.; Tornøe, C. W. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 2952-3015.
30. Bock, V. D.; Hiemstra, H.; Van Maarseveen, J. H. *European Journal of Organic Chemistry* **2006**, *2006*, 51-68.
31. Díez-González, S. *Catalysis Science & Technology* **2011**, *1*, 166-178.
32. Barsoum, D. N.; Okashah, N.; Zhang, X.; Zhu, L. *The Journal of Organic Chemistry* **2015**, *80*, 9542-9551.
33. Astruc, D.; Liang, L.; Rapakousiou, A.; Ruiz, J. *Accounts of Chemical Research* **2011**, *45*, 630-640.
34. Hein, J. E.; Fokin, V. V. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 1302-1315.
35. Rodionov, V. O.; Fokin, V. V.; Finn, M. *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 2250-2255.
36. Himo, F.; Lovell, T.; Hilgraf, R.; Rostovtsev, V. V.; Noodleman, L.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 210-216.
37. Pericherla, K.; Jha, A.; Khungar, B.; Kumar, A. *Organic Letters* **2013**, *15*, 4304-4307.
38. Praveena, K. S. S.; Ramarao, E. V. V. S.; Murthy, N. Y. S.; Akkenapally, S.; Kumar, C. G.; Kapavarapu, R.; Pal, S. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2015**, *25*, 1057-1063.

39. Chandra Shekhar, A.; Pedda Venkat Lingaiah, B.; Shanthan Rao, P.; Narsaiah, B.; Devi Allanki, A.; Singh Sijwali, P. *Letters in Drug Design & Discovery* **2015**, *12*, 393-407.
40. Keivanloo, A.; Bakherad, M.; Abbasi, F.; Besharati-Seidani, T.; Amin, A. H. *RSC Advances* **2016**, *6*, 105433-105441.
41. Appukkuttan, P.; Dehaen, W.; Fokin, V. V.; Van der Eycken, E. *Organic Letters* **2004**, *6*, 4223-4225.
42. Wamhoff, H. *Comp. Het. Chem. Perg. Ox.* **1984**, *5*, 669.
43. Wu, Y. M.; Deng, J.; Fang, X.; Chen, Q. Y. *Journal of Fluorine Chemistry* **2004**, *125*, 1415-1423.
44. Lv, J. S.; Peng, X. M.; Kishore, B.; Zhou, C. H. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2014**, *24*, 308-313.
45. Chandrika, P. M.; Yakaiah, T.; Gayatri, G.; Kumar, K. P.; Narsaiah, B.; Murthy, U.; Rao, A. R. R. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2010**, *45*, 78-84.
46. Bi, F.; Ji, S.; Venter, H.; Liu, J.; Semple, S. J.; Ma, S. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2018**, *28*, 884-891.
47. Agalave, S. G.; Maujan, S. R.; Pore, V. S. *Chemistry—An Asian Journal* **2011**, *6*, 2696-2718.
48. Yan, S.-J.; Liu, Y.-J.; Chen, Y.-L.; Liu, L.; Lin, J. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2010**, *20*, 5225-5228.
49. Allam, M.; Bhavani, A.; Mudiraj, A.; Ranjan, N.; Thippaana, M.; Babu, P. P. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2018**, *156*, 43-52.
50. Hegedus, L. S. *Organometallics in Synthesis: a Manual* **1994**, 383-459.
51. Ullmann, F.; Bielecki, J. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1901**, *34*, 2174-2185.
52. Stuart, D. R.; Fagnou, K. *Science* **2007**, *316*, 1172-1175.
53. Gronowitz, S.; Björk, P.; Malm, J.; Hörnfeldt, A.-B. *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, *460*, 127-129.
54. Thorand, S.; Krause, N. *The Journal of Organic Chemistry* **1998**, *63*, 8551-8553.
55. Negishi, E. i.; Anastasia, L. *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 1979-2018.
56. Nicolaou, K.; Bulger, P. G.; Sarlah, D. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 4442-4489.
57. Sarmah, M.; Mondal, M.; Gohain, S. B.; Bora, U. *Catalysis Communications* **2017**, *90*, 31-34.
58. Liang, Y.; Xie, Y. X.; Li, J. H. *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 379-381.
59. Mphahlele, M. J.; Maluleka, M. M. *Molecules* **2014**, *19*, 17435-17463.
60. Wang, D.; Gao, S. *Organic Chemistry Frontiers* **2014**, *1*, 556-566.

61. Frigoli, S.; Fuganti, C.; Malpezzi, L.; Serra, S. *Organic Process Research & Development* **2005**, 9, 646-650.
62. Achelle, S.; Barsella, A.; Caro, B.; Robin le Guen, F. *RSC Advances* **2015**, 5, 39218-39227.
63. Zhu, Q.; Liao, L.; Cheng, G.; Yang, W.; Deng, Y.; Yang, D. *Modern Research in Catalysis* **2017**, 6, 121.
64. Wagner, F. F.; Comins, D. L. *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, 71, 8673-8675.
65. Pal, T.; Joshi, H.; Ramaa, C. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents)* **2014**, 14, 872-883.
66. Zheng, Y.; Li, X.; Ren, C.; Zhang Negrerie, D.; Du, Y.; Zhao, K. *The Journal of Organic Chemistry* **2012**, 77, 10353-10361.
67. Wachenfeldt, v. H.; Paulsen, F.; Sundin, A.; Strand, D. *European Journal of Organic Chemistry* **2013**, 2013, 4578-4585.
68. Bénardeau, A.; Benz, J.; Binggeli, A.; Blum, D.; Boehringer, M.; Grether, U.; Hilpert, H.; Kuhn, B.; Märki, H. P.; Meyer, M. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2009**, 19, 2468-2473.
69. Arcadi, A.; Cacchi, S.; Cascia, L.; Fabrizi, G.; Marinelli, F. *Organic Letters* **2001**, 3, 2501-2504.
70. Chan Lee, J.; Kim, S.; Chan Lee, Y. *Synthetic Communications* **2003**, 33, 1611-1614.
71. Weyrauch, J. P.; Hashmi, A. S. K.; Schuster, A.; Hengst, T.; Schetter, S.; Littmann, A.; Rudolph, M.; Hamzic, M.; Visus, J.; Rominger, F. *Chemistry A European Journal* **2010**, 16, 956-963.
72. Boissarie, P. J.; Hamilton, Z. E.; Lang, S.; Murphy, J. A.; Suckling, C. J. *Organic Letters* **2011**, 13, 6256-6259.
73. Senadi, G. C.; Hu, W. P.; Hsiao, J. S.; Vandavasi, J. K.; Chen, C. Y.; Wang, J.-J. *Organic Letters* **2012**, 14, 4478-4481.
74. Li, Y.; Guo, F.; Zha, Z.; Wang, Z. *Sustainable Chemical Processes* **2013**, 1, 8.
75. Fan, S.; Tong, T.; Fang, L.; Wu, J.; Li, E.; Kang, H.; Lv, X.; Wang, X. *Tetrahedron Letters* **2018**, 59, 1409-1413.
76. Guillon, J.; Dallemagne, P.; Pfeiffer, B.; Renard, P.; Manechez, D.; Kervran, A.; Rault, S. *European Journal of Medicinal Chemistry* **1998**, 33, 293-308.
77. Alleca, S.; Corona, P.; Loriga, M.; Paglietti, G.; Loddo, R.; Mascia, V.; Busonera, B.; La Colla, P. *Il Farmaco* **2003**, 58, 639-650.
78. Lee, S. B.; Park, Y. I.; Dong, M. S.; Gong, Y. D. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2010**, 20, 5900-5904.
79. Le Douaron, G.; Ferrié, L.; Sepulveda-Diaz, J. E.; Amar, M.; Harfouche, A.; Séon-

- Méniel, B.; Raisman-Vozari, R.; Michel, P. P.; Figadère, B. *Journal of Medicinal Chemistry* **2016**, *59*, 6169-6186.
80. Besharati-Seidani, T.; Keivanloo, A.; Kaboudin, B.; Yokomatsu, T. *RSC Advances* **2016**, *6*, 83901-83908.
81. Keivanloo, A.; Kazemi, S. S.; Nasr-Isfahani, H.; Bamoniri, A. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 6536-6542.
82. Keivanloo, A.; Soozani, A.; Bakherad, M.; Mirzaee, M.; Rudbari, H. A.; Bruno, G. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 1633-1639.
83. Keivanloo, A.; Fakharian, M.; Nabid, M. R.; Amin, A. H. *Journal of the Iranian Chemical Society* **2019**, *16*, 151-160.
84. Liverton, N. J.; Butcher, J. W.; Claiborne, C. F.; Claremon, D. A.; Libby, B. E.; Nguyen, K. T.; Pitzenberger, S. M.; Selnick, H. G.; Smith, G. R.; Tebben, A. *Journal of Medicinal Chemistry* **1999**, *42*, 2180-2190.
85. Dal Santo, V.; Liguori, F.; Pirovano, C.; Guidotti, M. *Molecules* **2010**, *15*, 3829-3856.
86. Kamiya, M.; Sonoda, M.; Tanimori, S. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 1247-1254.
87. Al-Marhabi, A. R.; Abbas, H.-A. S.; Ammar, Y. A. *Molecules* **2015**, *20*, 19805-19822.
88. Singh, B.; Sharma, R. A. *Phytomedicine* **2013**, *20*, 441-445.
89. Keivanloo, A.; Kazemi, S. S.; Nasr-Isfahani, H.; Bamoniri, A. *Molecular Diversity* **2017**, *21*, 29-36.
90. Kloss, F.; Köhn, U.; Jahn, B. O.; Hager, M. D.; Görls, H.; Schubert, U. S. *Chemistry–An Asian Journal* **2011**, *6*, 2816-2824.

پیوست‌ها

8.057
8.049
8.046
8.039
8.033
8.028
8.020
7.920
7.906
7.895
7.894
7.887
7.876

5.276
5.268

3.774
3.766
3.758
3.488

2.534
2.529
2.523
2.517



Current Data Parameters
NAME 12-7-2017
EXPNO 17
PROCNO 1

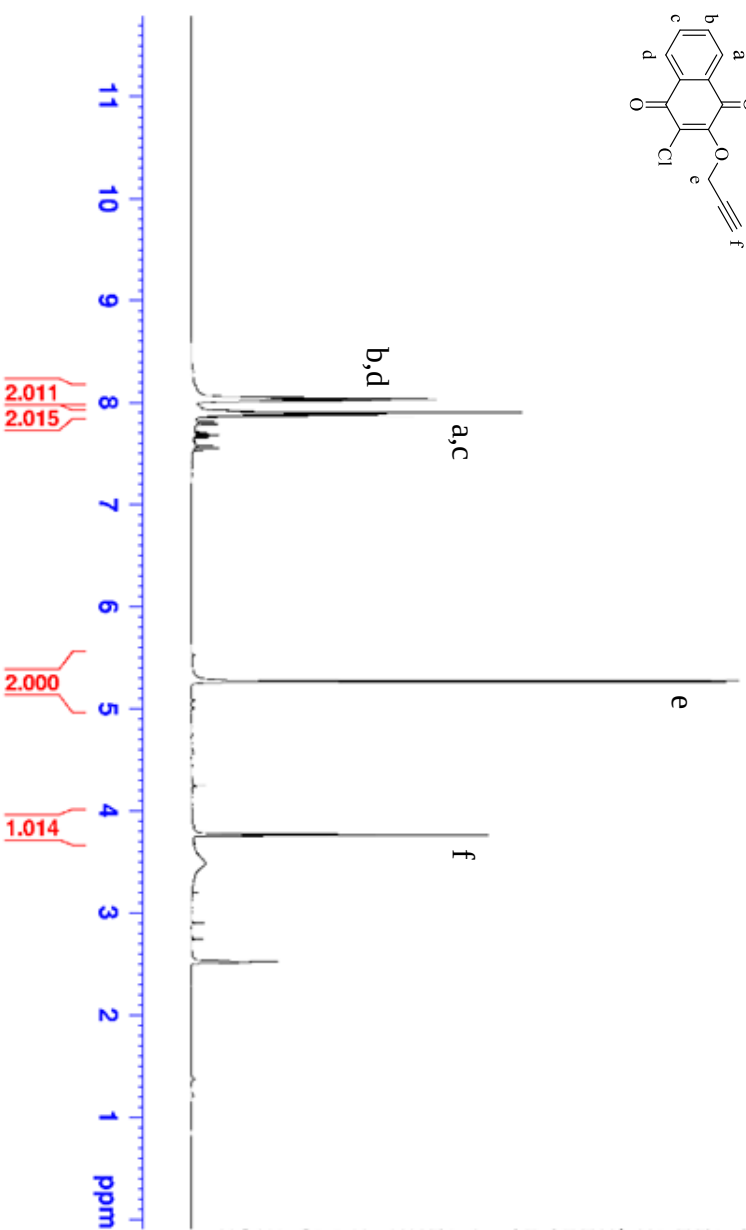
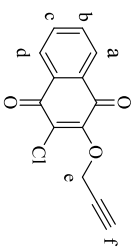
F2 - Acquisition Parameters

Date- 2017/12/08
Time 18.33
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO 1H-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 16
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 113.32
DW 83.200 usec
DE 6.30 usec
TE 294.1 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

CHANNEL f1
SFO1 300.811876 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
P1M1 6.40000010 M

F2 - Processing parameters

SI 65536
SF 300.810000 MHz
WDW EX
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



طیف شماره ۱: طیف ^1H -NMR ترکیب شماره (۶۰) در $\text{DMSO-}d_6$

Dr. Keaven100- CODE AS2 (Abbaspour) -

8.057
8.049
8.046
8.039
8.033
8.028
8.020

7.920
7.906
7.895
7.894
7.887
7.876

5.276
5.268

3.774
3.766
3.758



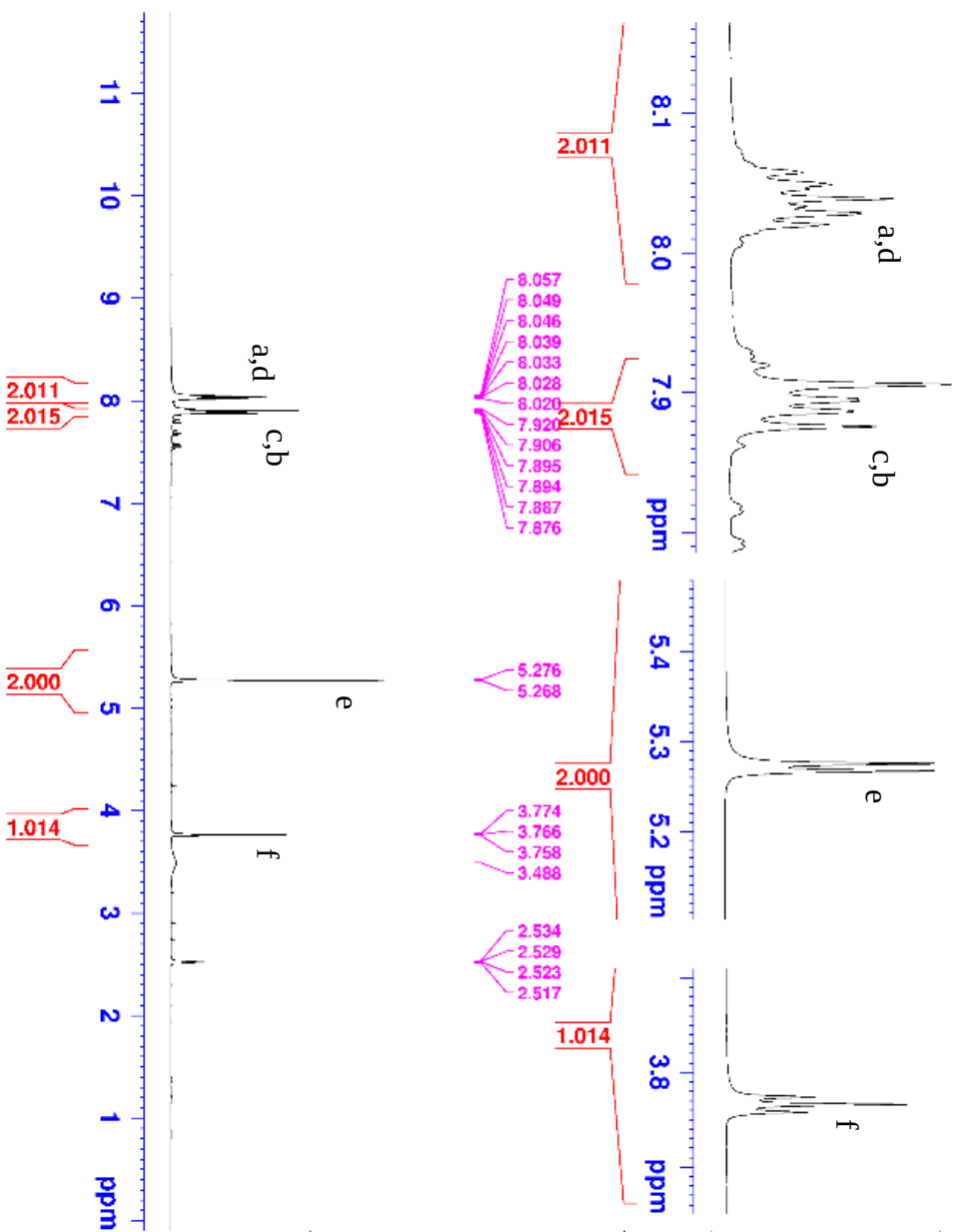
Current Data Parameters
NAME 12-7-2017
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20171208
Time 18.33
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm EASY-3H-
PULPROG zg30
NUC1 13C
NUC2 13C
SOLVENT DMSO
NS 18
DS 2
SWH 6009.615 MHz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 113.32
WDW 83.200 usec
SSB 0
GB 0
PC 1.0000000 sec
250

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.811876 MHz
NUC1 13C
P1 15.00 usec
PLW1 6.4000010 W
=====

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.810000 MHz
WDW FM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



طیف شماره ۲: بزرگ نمایی طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۶۰) در $\text{DMSO-}d_6$

C13CPD-D7-Maven100- CODE AS2 (Abbaspour) -

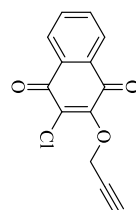
179.476
178.561

156.071

135.037
134.875
131.087
131.039
129.101
127.039
126.864

80.282
78.964

61.687



Current Data Parameters
NAME 12-7-2017
EXPNO 18
PROCNO 1

V2 - Acquisition Parameters
Date_ 20171208
Time 18:52

INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO JN-
PULPROG zgpg30

NUC1 13C
NUC2 13C
SOLVENT DMSO
NS 272

DS 7
SWH 1815.941 Hz
FIDRES 0.276727 Hz
AQ 1.8087935 sec

RG 202
WDW 27.600 msec
DE 6.50 msec

TE 294.8 K
D1 2.0300000 sec
D11 0.0300000 sec
TD0 1

CHANNEL #1
SFO1 75.6462982 MHz
NUC1 13C
P1 10.00 msec
P1M1 30.0000000 W

CHANNEL #2
SFO2 300.8112332 MHz
NUC2 1H
CPDPRG2 waltz16
PCPD2 90.00 msec
P1M2 6.4000000 W
P1M12 0.1778000 W
P1M13 0.1439999 W

F2 - Processing parameters
SI 32763
SF 75.6387350 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40

طیف شماره ۳: طیف ¹³C-NMR ترکیب شماره (۱۶۰) در DMSO-d₆

Dr. Keavarnloo- CODE ASI (Abbaspour) -

8.022
8.011
8.003
7.992
7.887
7.876
7.868
7.857

5.080
5.072

3.729
3.720
3.712
3.374

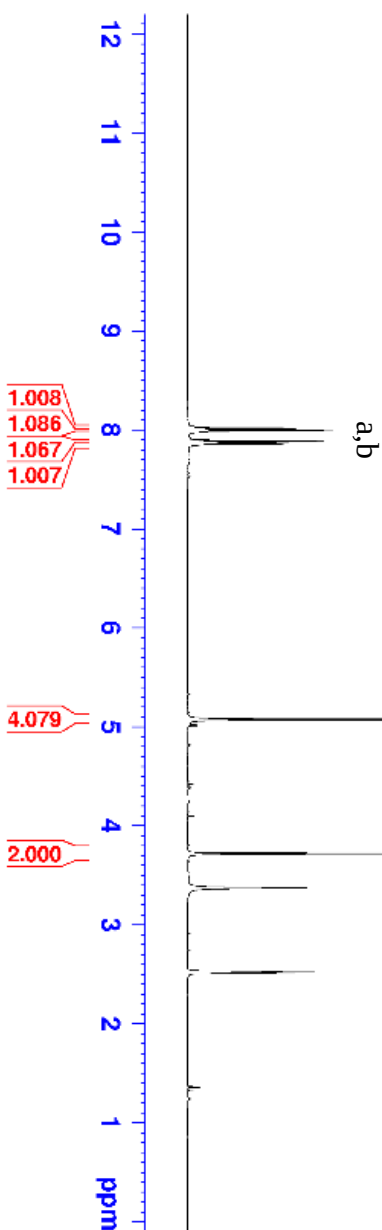
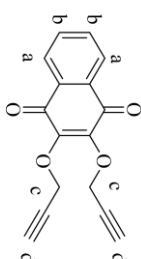
2.535
2.529
2.523
2.517
2.511



Current Data Parameters
NAME 12-7-2017
EXPNO 15
PROCNO 1

V2 - Acquisition Parameters
Date_ 20171208
Time 17.55
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP1H
PULPROG zgpg30
PCPDPRG 65536
SOLVENT DMSO
NS 16
DS 2
SML 6009.619 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 191.36
DM 83.200 sec
DE 6.50 sec
TE 293.9 K
D1 1.0000000 sec
D20 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.818576 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PLW1 6.4000010 W
P2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.810000 MHz
WTR PM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



طیف شماره ۴: طیف ^1H -NMR ترکیب شماره (۱۶۲) در $\text{DMSO-}d_6$

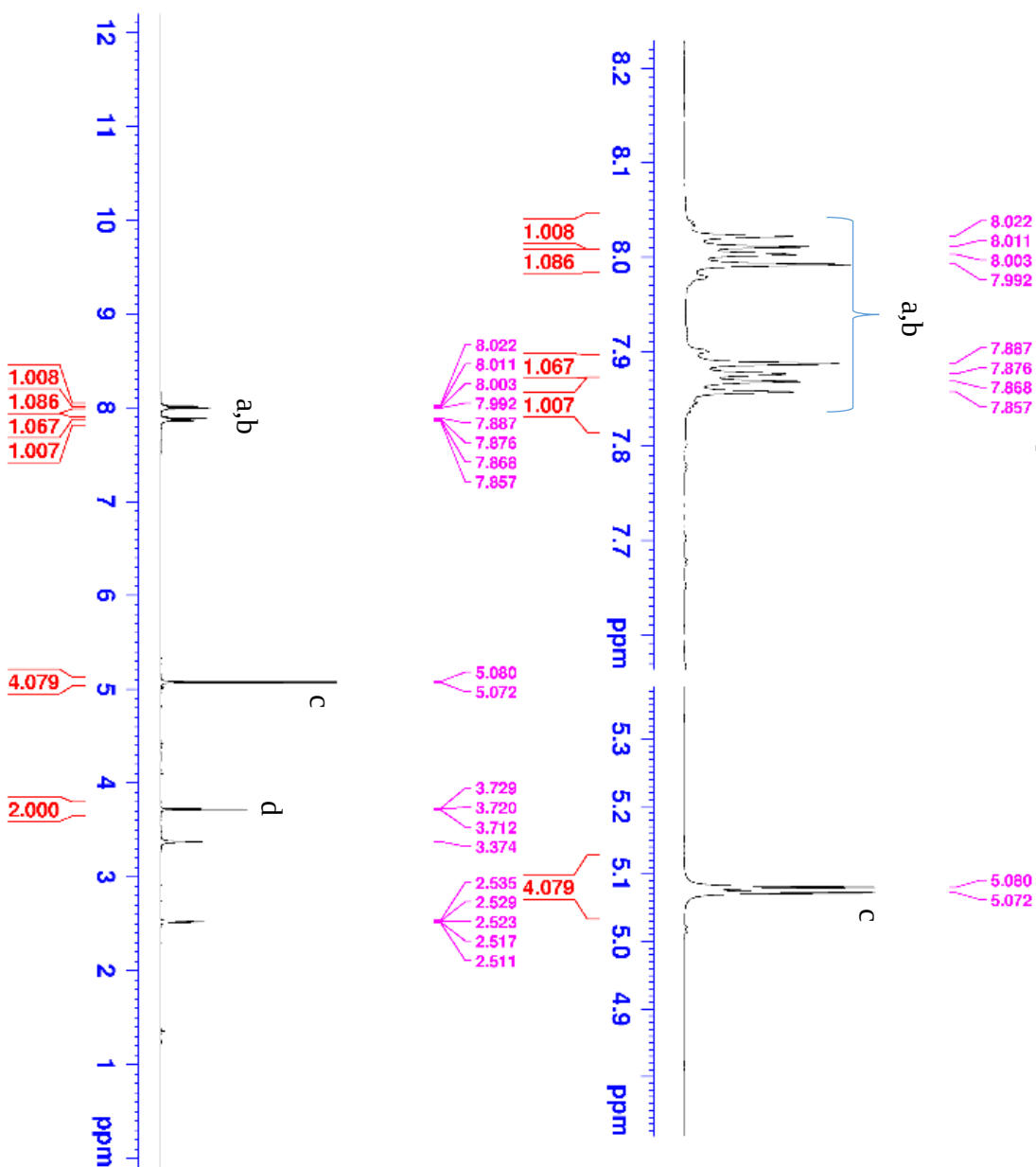


Current Data Parameters
NAME 12-7-2017
EXPRO 15
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20171208
Time 17.55
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO 3H-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 16
DS 2
SWH 6009.615 MHz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 181.36
WDW 83.200 sec
DR 6.50 sec
DE 293.9 K
TE 1.0000000 sec
F20 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.811876 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 sec
PLW1 6.4000010 W

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.810000 MHz
WDW PM
SSB 0
GB 0.30 Hz
PC 1.00



طیف شماره ۵: بزرگ نمایی طیف ^1H -NMR ترکیب شماره (۱۶۲) در $\text{DMSO}-d_6$

C13CPD- Dr.Keavanloo- CODE ASI (Abbaspour)-



Current Data Parameters
NAME 12-7-2017
EXPNO 16
PROCNO 1

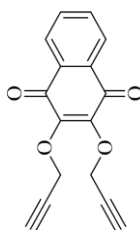
U2 - Acquisition Parameters
Date_ 20171208

Time 18:24
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO JX-
PULPROG zgpg30
NUC1 13C
NUC2 13C
SOLVENT DMSO
NS 220
DS 4
SWH 1815.941 Hz
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
DW 27.600 usec
DE 6.50 usec
TE 294.2 K
D1 2.0000000 sec
D11 0.0300000 sec
TD0 1

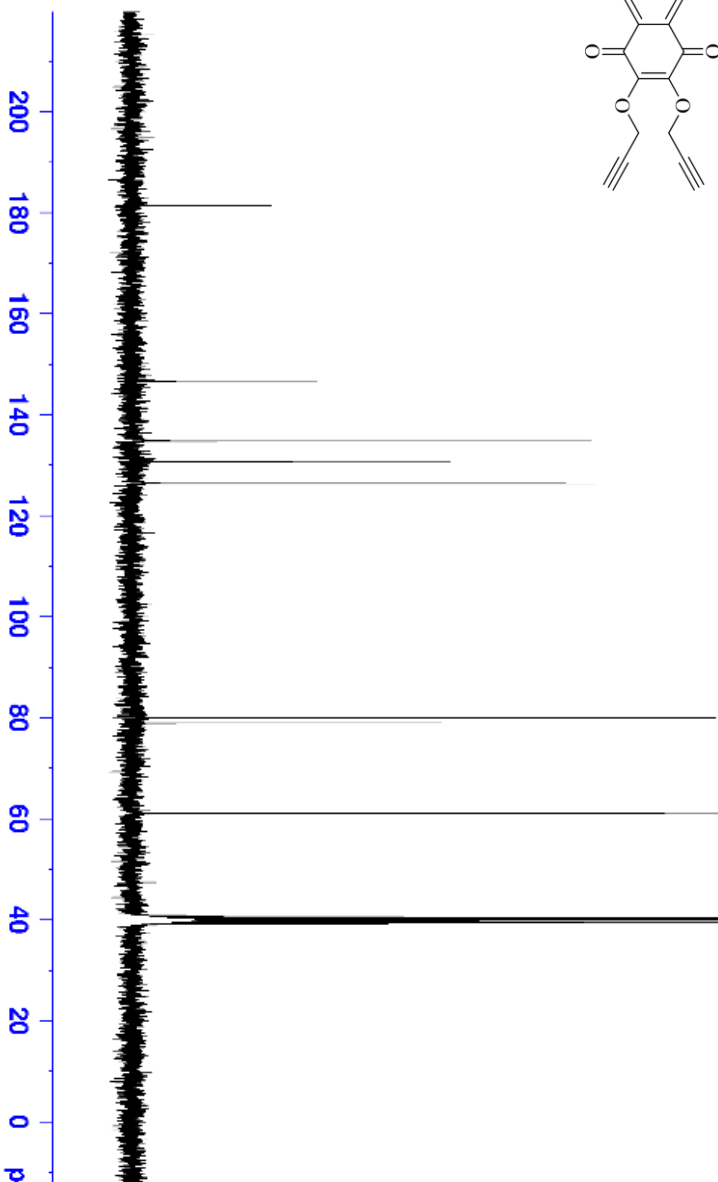
CHANNEL #1
SFO1 75.6462982 MHz
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PL1 0.0000000 W
P1M1

CHANNEL #2
SFO2 300.8112032 MHz
NUC2 1H
CPDPRG2 waltz16
PCPD2 90.00 usec
P1M2 6.40000010 W
P1M12 0.17778000 W
P1M13 0.14399999 W

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.6387350 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40



181.557
146.709
134.821
130.774
126.392
80.069
78.996
61.023
40.807
40.530
40.252
39.975
39.698
39.420
39.142



طیف شماره ۴: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۴۲) در $\text{DMSO}-d_6$



Current Data Parameters
NAME Standard
EXPNO 1829
PROCNO 1

V2 - Acquisition Parameters

Date_ 20170313

Time 17.44

INSTRUM spect

PROBHD 5 mm BBO-2B-

PULPROG zgpg30

TD 65536

SOLVENT DMSO

NS 128

DS 2

SWH 6024.036 Hz

FIDRES 0.091920 Hz

AQ 5.4394879 sec

RG 181.36

DW 83.000 msec

DE 6.50 msec

TE 0 K

D1 1.0300000 sec

IC20 1

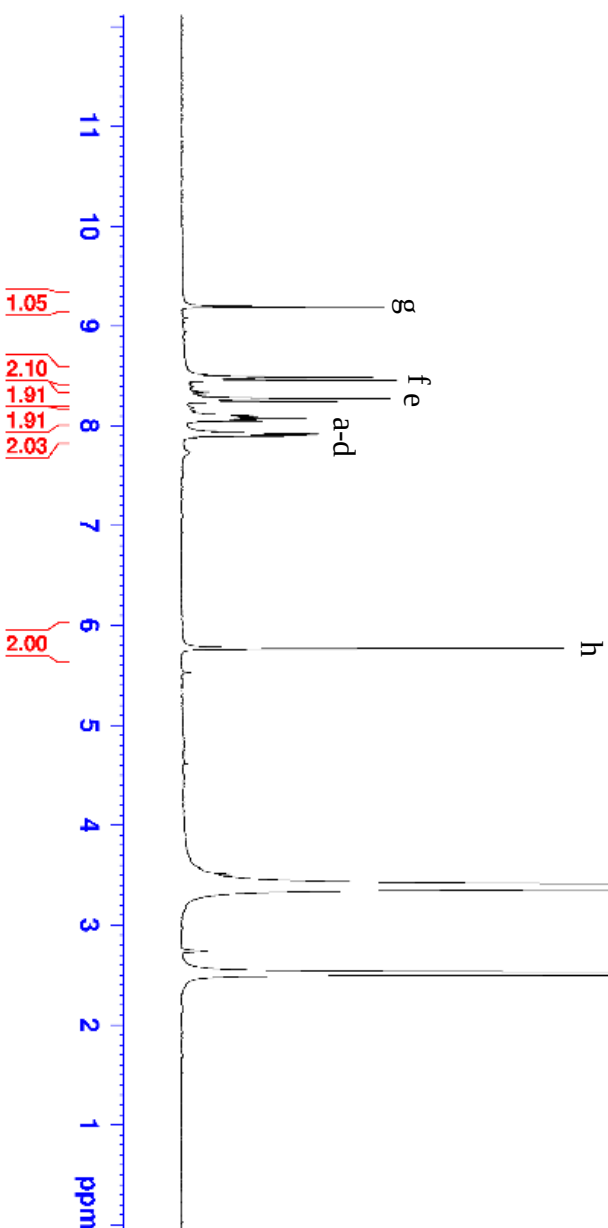
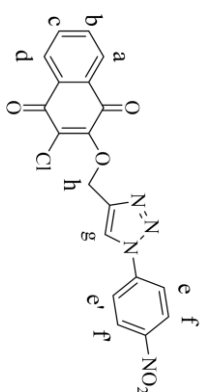
===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.8484063 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 msec
PLN1 6.4000010 W
F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.8484063 MHz
WDW PM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

9.196
8.492
8.462
8.277
8.246
8.113
8.099
8.083
8.074
8.066
8.052
7.948
7.929
7.915
7.901

5.773

3.384

2.520
2.515
2.510



طیف شماره ۷: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۶۱a) در $\text{DMSO-}d_6$



Current Data Parameters
NAME Standard
EXPNO 1829
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20170313
Time 17.44

INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP1H
PULPROG zgpg30

TD 65536
SOLVENT DMSO

NS 28
DS 2

SWH 6024.096 Hz
FIDRES 0.001920 Hz

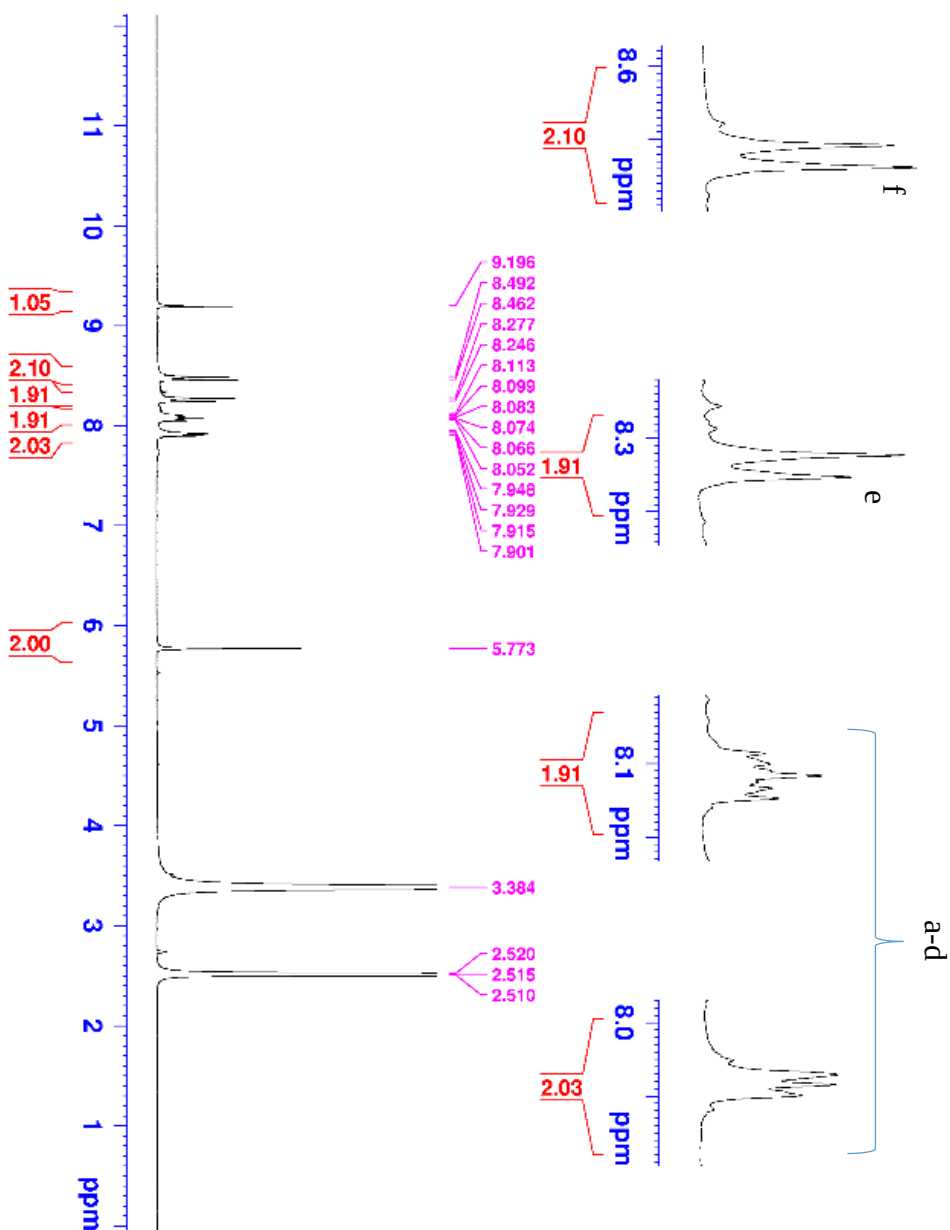
AQ 5.4394879 sec
RG 181.36

WDW 83.000 usec
DE 6.50 usec

TE 0 K
D1 1.00000000 sec

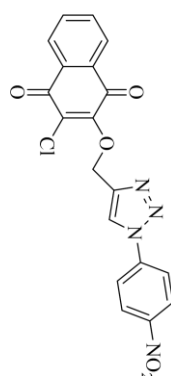
===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.8454663 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PLW1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.8454680 MHz
WDW FM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



طیف شماره ۸: بزرگ نمایی طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۸) در $\text{DMSO-}d_6$

C13CPD- Dr.Keyvanlou- code N8 (abbaspour)-test



Current Data Parameters
NAME: Scan1000
EXPNO: 1
PROCNO: 1

U2 - Acquisition Parameters
Date_: 20170503
Time: 12.52

INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm PABBO 3B-
PULPROG: zgpg30
NUC1: 13
NUC2: 13
SOLVENT: DMSO
NS: 2048
DS: 4
SWH: 18.15.941 MHz
FIDRES: 0.276727 Hz
AQ: 1.8087935 sec
RG: 202
WV: 27.600 MHz
DE: 6.50 MHz
TE: 296.8 K
D1: 2.0000000 sec
D11: 0.0300000 sec
TD0: 1

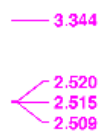
CHANNEL f1
SFO1: 75.6554892 MHz
NUC1: 13C
P1: 10.00 MHz
P1M1: 30.0000000 W

CHANNEL f2
SFO2: 300.847518 MHz
NUC2: 1H
CPDPRG2: waltz16
PCPD2: 90.00 MHz
PLW2: 6.40000010 W
P1M2: 0.1778000 W
P1M3: 0.1439999 W

P2 - Processing parameters
SI: 32768
SF: 75.6479250 MHz
WDW: EM
SSB: 0
LB: 1.00 Hz
GB: 0
PC: 1.40

طیف شماره ۹: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۶۱a) در $\text{DMSO}-d_6$

Dr. Keavani-cc-ccde N9 (Abbaspour) -



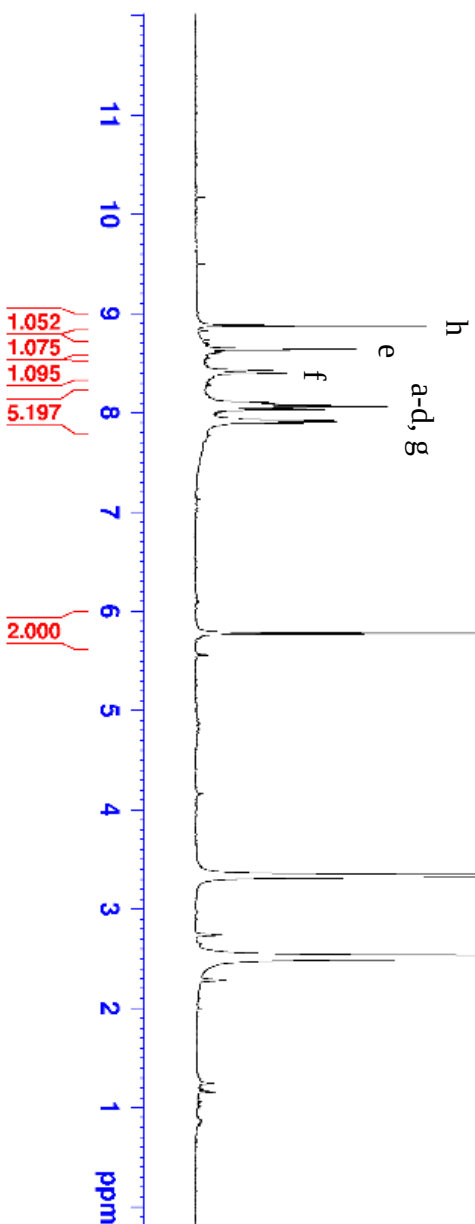
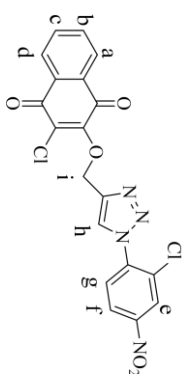
Current Data Parameters
NAME: StatProc
EXPNO: 1
PROCNO: 1

V2 - Acquisition Parameters

Date_: 2010/02
Time: 22.15
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm PABBO 3B-
PULPROG: zgpg30
TD: 65536
SOLVENT: DMSO
NS: 128
DS: 2
SWH: 6024.096 Hz
AQ: 0.091920 sec
RG: 5.439479 sec
AQ: 202
WV: 83.200 MHz
DF: 6.50 MHz
WE: 235.8 K
D1: 1.00000000 sec
V20: 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1: 300.8434063 MHz
NUC1: 1H
P1: 15.00 usec
PLW1: 6.4000010 W

F2 - Processing parameters
SI: 65536
SF: 300.846480 MHz
WDW: FM
SSB: 0
LB: 0.30 Hz
GB: 0
PC: 1.00



طیف شماره ۱۰: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۶۱b) در $\text{DMSO-}d_6$



Current Data Parameters
NAME: Sharioud
EXPNO: 197
PROCNO: 1

V2 - Acquisition Parameters

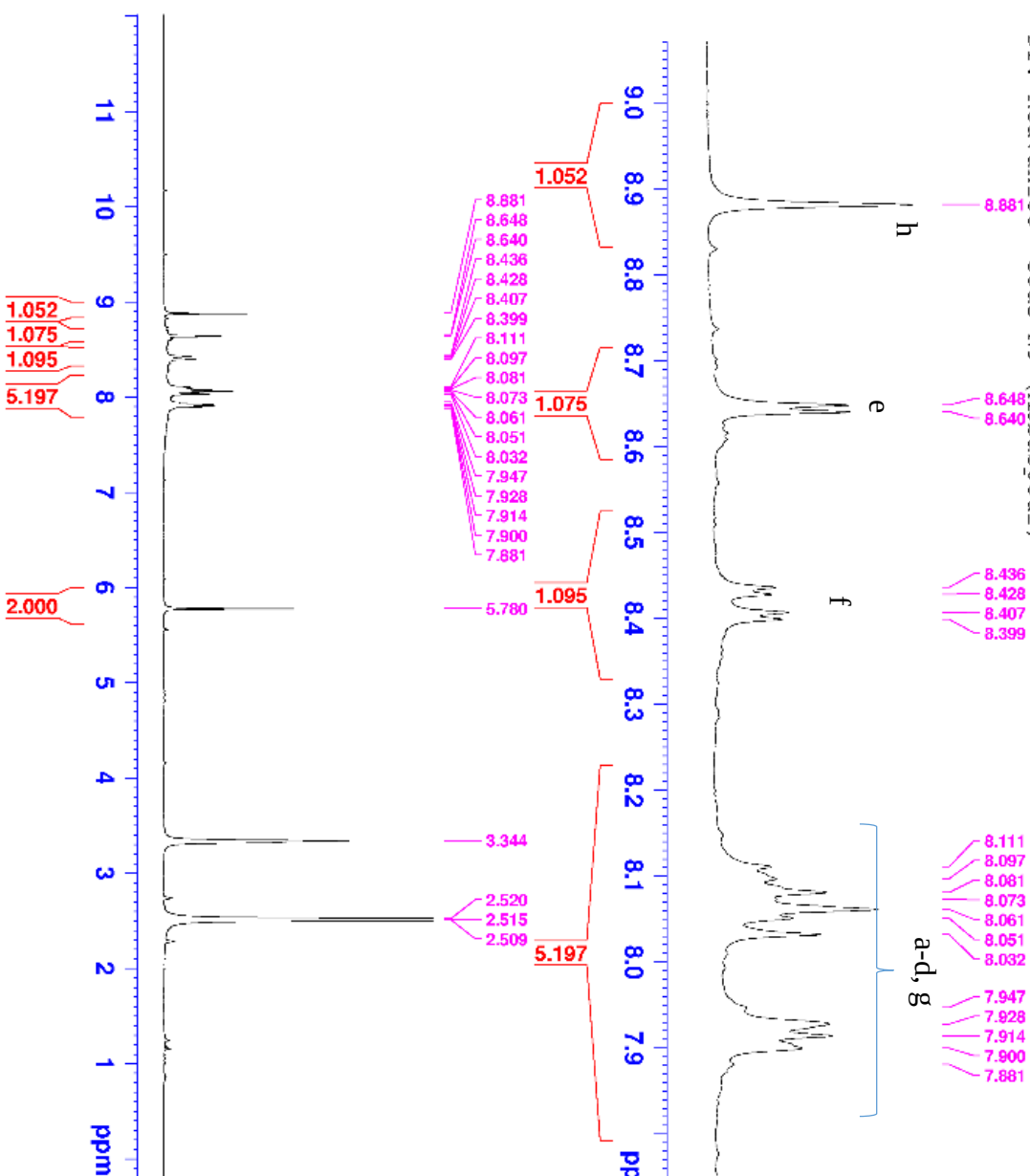
Date_: 20170502
Time_: 22.15
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm EASYNO 1H-
PULPROG: zgpg30
PC: 65536
SOLVENT: DMSO
DS: 2
AQ: 6024.036 sec
RG: 0.091920 sec
AQ: 5.4394879 sec
RG: 202
WDW: 83.000 sec
DF: 6.500 sec
WDW: 295.8 sec
PC: 1.0000000 sec
PC: 1

===== CHANNEL f1 =====

SEOL: 300.843683 MHz
NUC1: 1H
P1: 15.00 usec
PLW1: 6.4000010 W

F2 - Processing parameters

SI: 65536
SF: 300.843680 MHz
WDW: PM
SSB: 0
LB: 0.30 Hz
GB: 0
PC: 1.00



طیف شماره ۱: بزرگ نمایی طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۶۱b) در $\text{DMSO-}d_6$

C13-Dr.keyvanlou- code N9 (abbaspour) -

179.735
178.748
156.724
148.838
143.327
139.503
134.986
134.847
131.353
131.192
129.845
129.740
129.332
127.759
127.080
126.839
126.338
124.084

66.443
40.850
40.573
40.296
40.019
39.741
39.464
39.187



Current Data Parameters
NAME: Shahrzad
EXPNO: 1794
PROCNO: 1

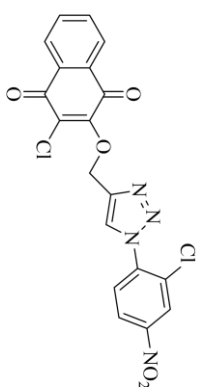
F2 Acquisition Parameters

Date_: 20170507
Time: 3.25
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm PABBO BB
PULPROG: zgpg30
NUC1: 13C
SOLVENT: DMSO
NS: 12288
DS: 4
SWH: 18115.941 Hz
FIDRES: 0.276427 Hz
AQ: 1.8087935 sec
RG: 202
DA: 27.600 usec
DE: 6.50 usec
TE: 298.2 K
D1: 2.00000000 sec
D11: 0.03000000 sec
TD0: 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1: 13C
P1: 10.00 usec
PL1: 30.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
NUC2: 1H
P2: 90.00 usec
PL2: 6.40000010 W
PL12: 0.17778000 W
PL13: 0.14339399 W

F2 - Processing parameters
SI: 32768
SF: 75.6479250 MHz
WDW: EM
SSB: 0
LB: 1.00 Hz
GB: 0
PC: 1.0



طیف شماره ۱۲: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۴۱b) در $\text{DMSO}-d_6$

Keavanloo - code N13 (Abbaspour) -



Current Data Parameters
NAME Standard
EXPNO 1.98
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20170502
Time 22.48
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO 3B-
PULPROG zgpg30
PC 65536
SOLVENT DMSO
NS 129
DS 2
SWH 6024.096 MHz
FIDRES 0.091920 Hz
AQ 5.4394679 sec
RG 33.22
WV 83.000 ussec
DE 6.50 ussec
TE 295.8 K
D1 1.0000000 sec
C20 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 300.8434063 MHz
P1 15.00 usec
PLW1 6.40000010 W

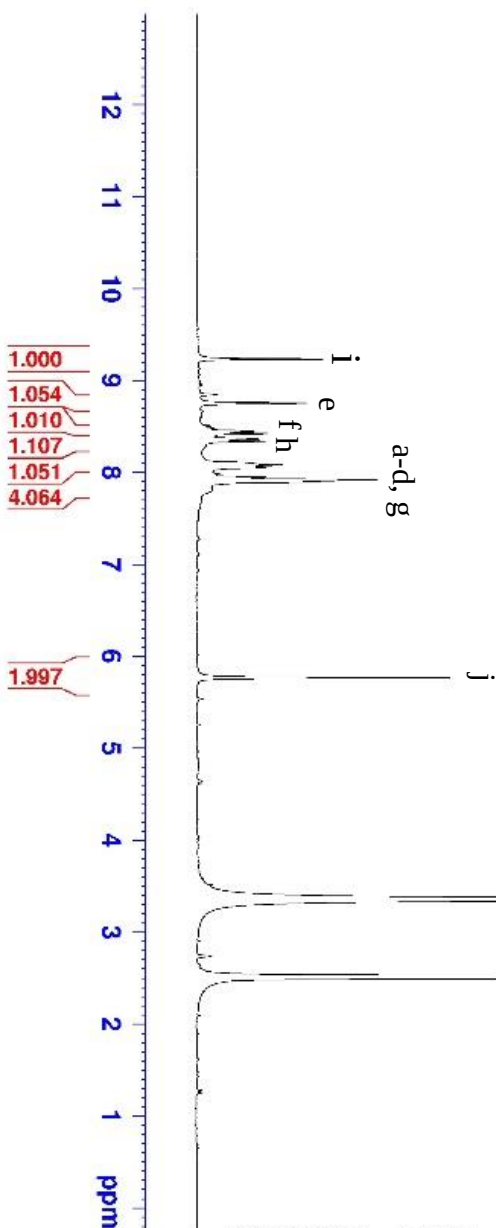
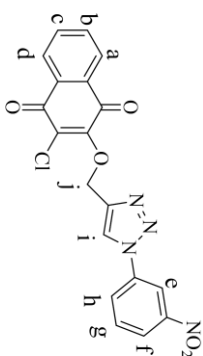
F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.8434063 MHz
WDW FM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

10.158
9.238
8.758
8.453
8.428
8.370
8.343
8.113
8.100
8.083
8.065
8.052
7.951
7.925
7.915
7.899

5.771

3.361

2.516



طیف شماره ۱۳: طیف ^1H -NMR ترکیب شماره (۱۶)C در $\text{DMSO-}d_6$

Keavani100 - code M10 (Abbaspour) -

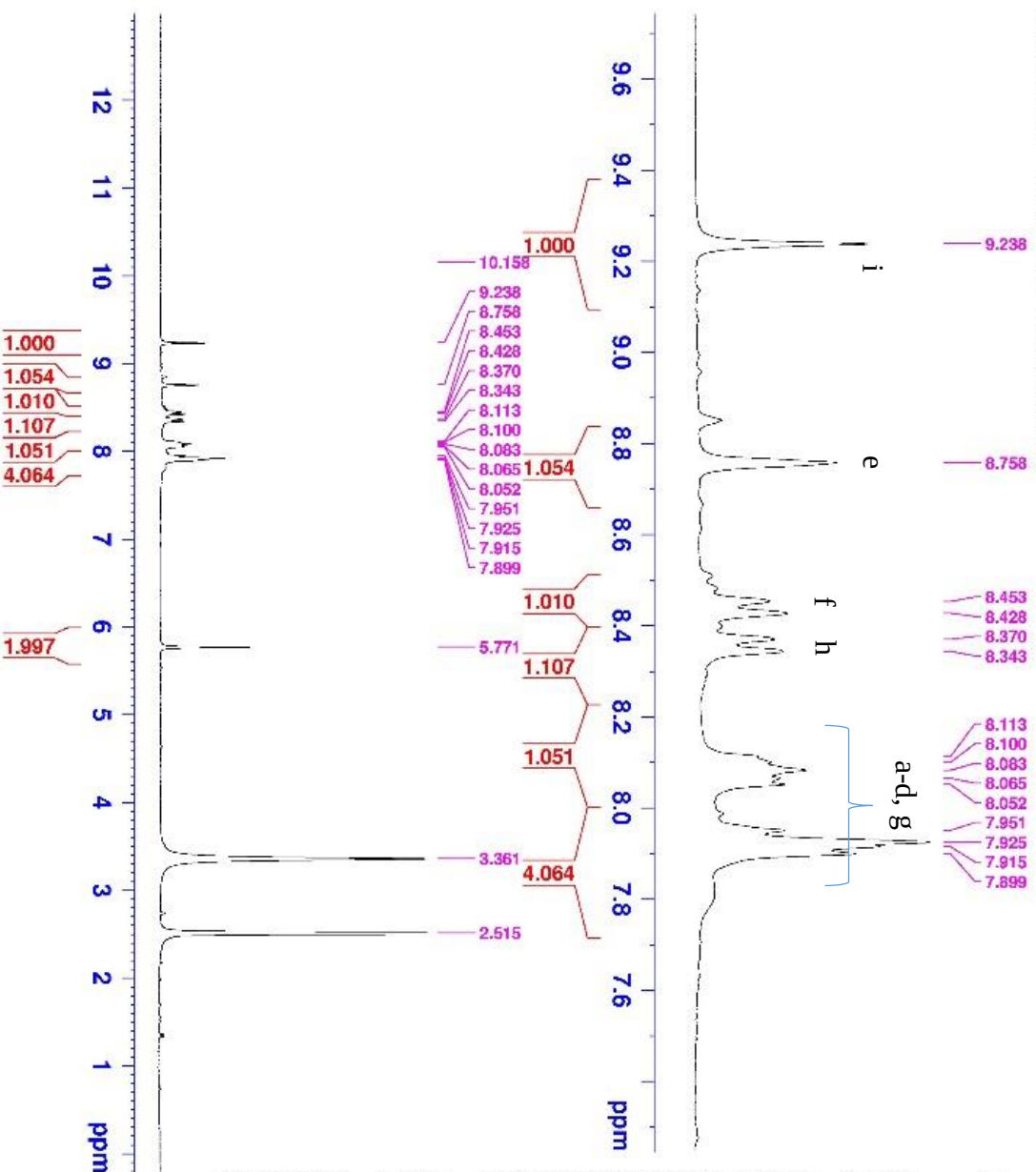


Current Data Parameters
NAME ScanProc
EXPNO 198
PROCNO 1

12 - Acquisition Parameters

Date_ 20170502
Time 22.48
INSTRUM spect
PULPROG zgpg30
PCPRGCG
SOLVENT DMSO
NS 128
DS 2
SWH 6024.095 Hz
FIDRES 0.001920 Hz
AQ 5.4394879 sec
RG 33.22
DW 83.000 usec
DE 6.50 usec
TE 295.8 K
D1 1.00000000 sec
t20

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.8454663 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PLW1 6.4000010 W
F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.8464680 MHz
WDW FM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

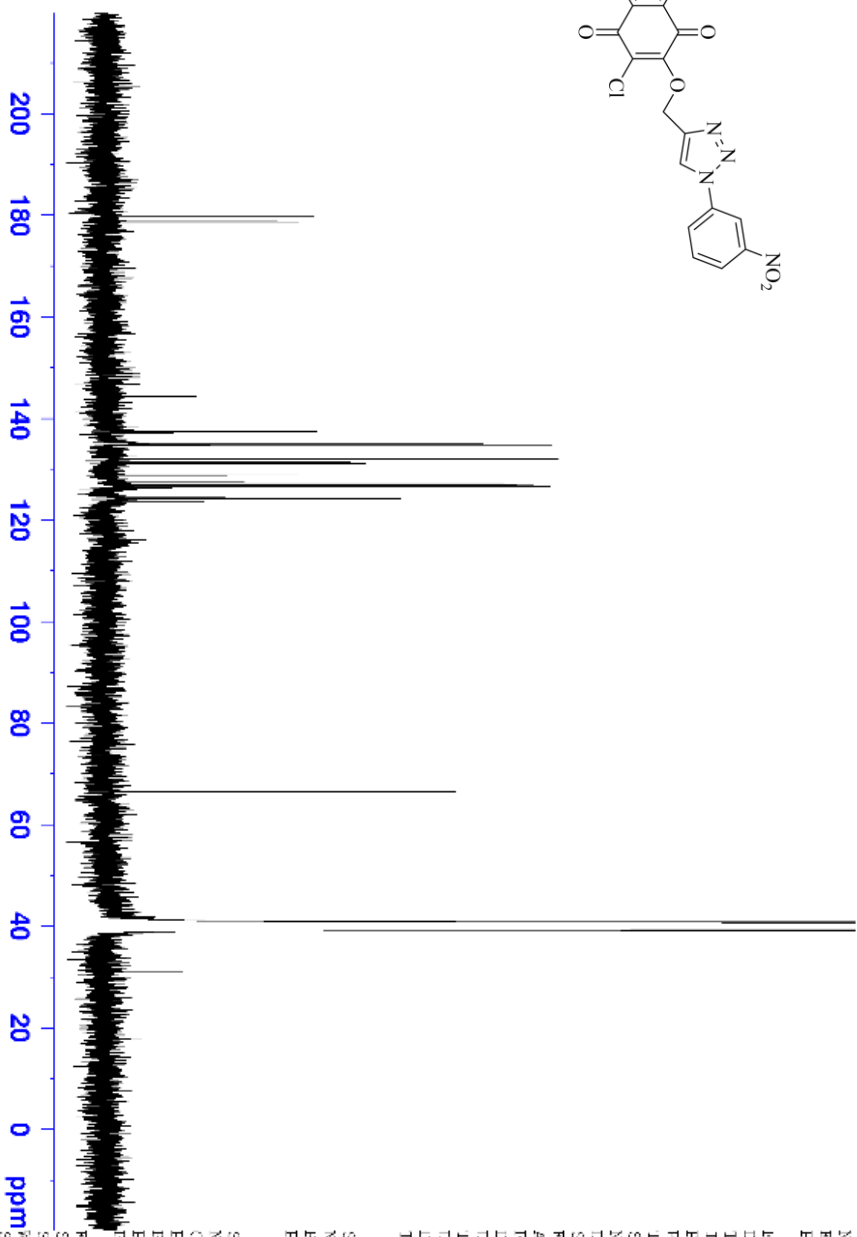
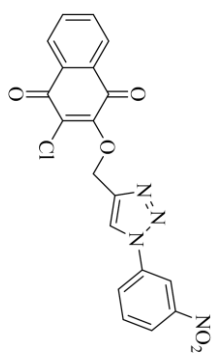


طیف شماره ۱۴: بزرگ نمایی طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۶۱) در $\text{DMSO-}d_6$

C13-D2, keyvan1001 - code N10 (aboaapocur) -

179.754
178.749
144.332
137.526
134.967
134.826
132.071
131.391
131.187
128.893
127.423
127.371
127.087
126.825
126.732
124.456
124.261
123.777

66.481



طیف شماره ۱۵: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۶۱) در $\text{DMSO-}d_6$



Current Data Parameters
NAME Shahrzad
EXPNO 1735
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20170508
Time 4.18
TESTPROB spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
ID 65536
SOLVENT DMSO
NS 13312
DS 4
SWH 18115.941 MHz
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
DE 27.600 usec
TE 297.4 K
D1 2.0000000 sec
D11 0.0300000 sec
TD0 1

CHANNEL #1
NUC1 75.0554892 MHz
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PL1 30.0000000 W

CHANNEL #2
SFO2 300.847518 MHz
NUC2 1H
C2DPRG12 waltz16
PCPD2 90.00 usec
PLM2 6.4000018 W
PLM12 0.1778000 W
PLM13 0.1439939 W

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

Keavanloo- code N11 (Abbaspour) -



5.763

3.357

2.521
2.515
2.510

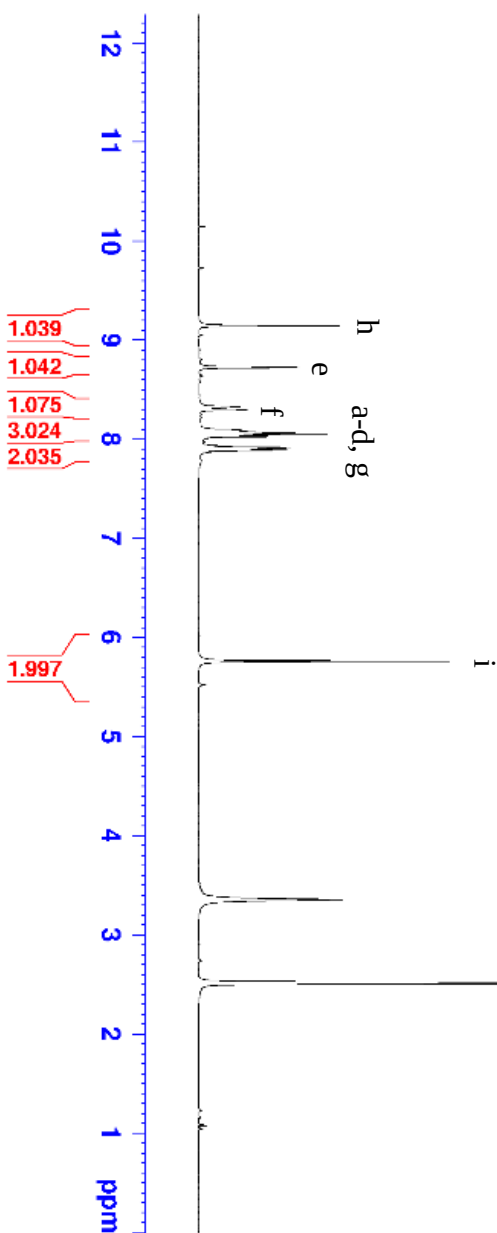
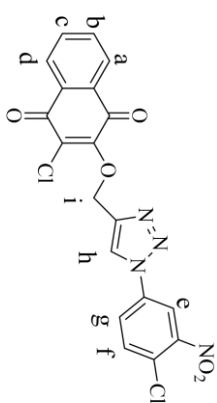


Current Data Parameters
NAME Scanroug
EXPRO 199
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20170502
Time 22.28
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO 3B-
PULPROG zgpg30
VS 65536
SOLVENT DMSO
NS 48
DS 2
SWH 6024.095 MHz
FIDRES 0.091920 Hz
AQ 5.4394879 sec
RG 202
WV 83.000 MHz
DE 6.500 sec
TE 295.8 K
DT 1.0000000 sec
220

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.8454063 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PLW1 6.4000010 W

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.845400 MHz
WDW FM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



طیف شماره ۱۶: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۶۱d) در $\text{DMSO-}d_6$



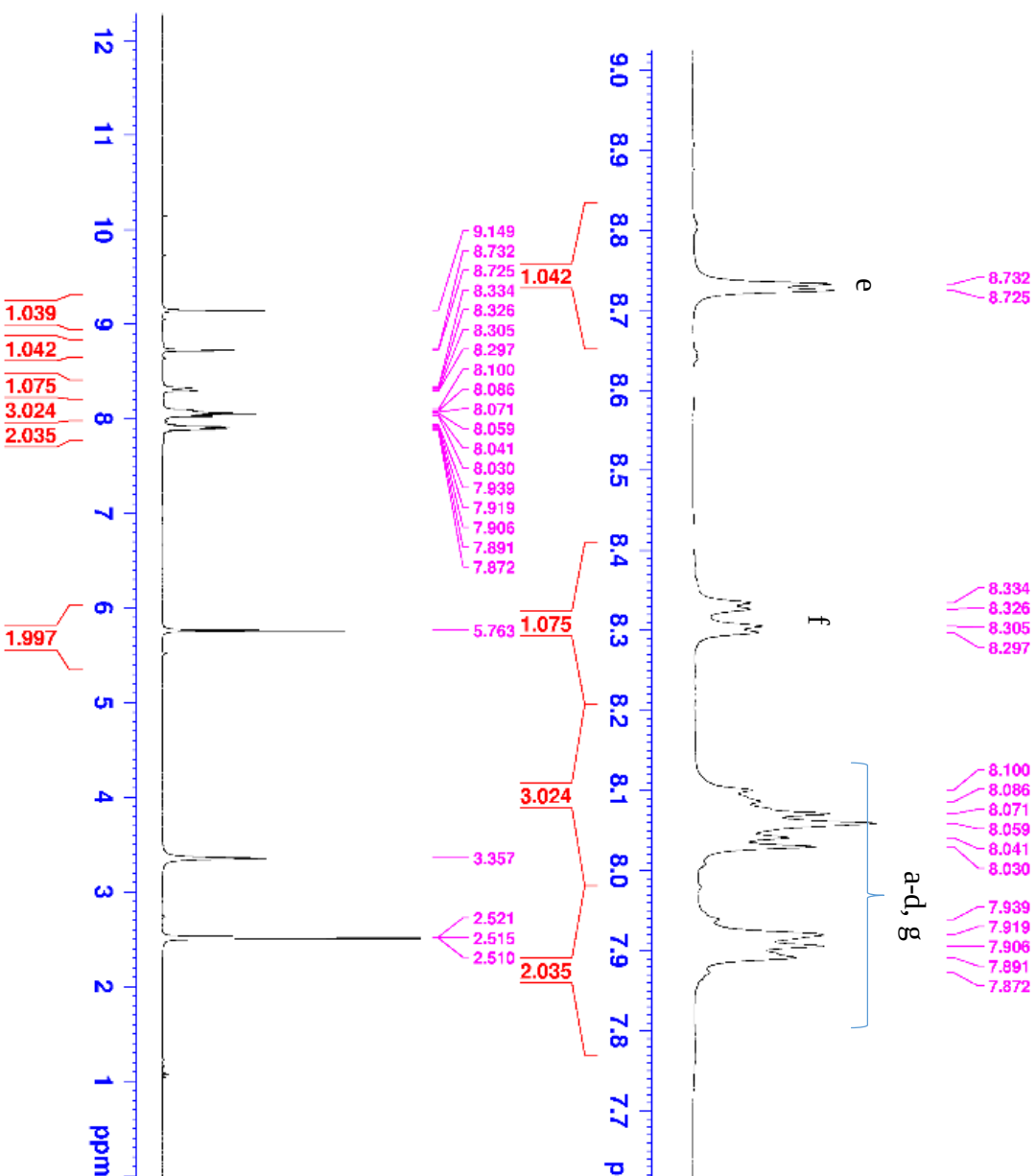
Current Data Parameters
NAME: Shahrzad
EXPNO: 1.99
PROCNO: 1

V2 - Acquisition Parameters

Date_: 20170502
Time: 22.28
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm QNP1H
PULPROG: zgpg30
PC: 65536
SOLVENT: DMSO
NS: 48
DS: 2
SWH: 6024.036 Hz
FIDRES: 0.091920 Hz
AQ: 5.4394879 sec
RG: 702
DW: 83.200 usec
DE: 6.50 usec
TE: 295.8 K
D1: 1.0000000 sec
IC20: 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1: 1H
P1: 15.00 usec
PLW1: 6.4000010 W

F2 - Processing parameters
SI: 65536
SF: 300.846680 MHz
WDW: FM
SSB: 0
LB: 0.30 Hz
GB: 0
PC: 1.00

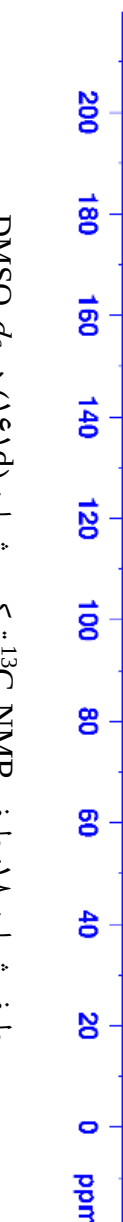
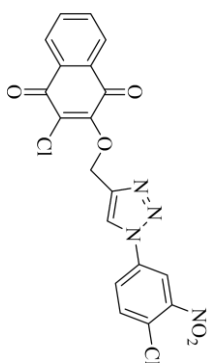


طیف شماره ۱۷: بزرگ نمایی طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۶۱d) در $\text{DMSO-}d_6$

C13-Dr.kayvanlou- code N11(abbaspour)-test

179.720
178.718
156.722
148.517
144.411
136.104
134.957
134.810
133.628
131.356
131.143
128.761
127.066
126.808
125.312
125.113
124.175
117.645

66.437
40.809
40.533
40.255
39.978
39.701
39.423
39.146



طیف شماره ۱۸: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۶۱d) در $\text{DMSO}-d_6$



Current Data Parameters
NAME Standard
EXPNO 1791
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20170508
Time 10.19
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNPBBO BB-
P1PROG zgpg30
NUC1 13C
NUC2 13C
SOLVENT DMSO
NS 4
DS 4
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.77677 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
DM 27.800 usec
DE 6.50 usec
UL 295.6 K
T1 2.03000000 sec
T1R 0.03000000 sec
TDS 1

CHANNEL f1
NUC1 13C
NUC2 13C
P1 10.00 usec
PL1 30.03000000 W

CHANNEL f2
SFO2 300.847518 MHz
NUC2 1H
CPRPAC12 waltz16
PCPD2 90.00 usec
PLW2 6.40000010 W
PLW12 0.1778000 W
PLW13 0.14399999 W

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



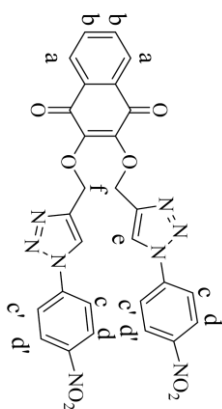
Current Data Parameters
NAME Statrod
EXPNO 1473
PROCNO 1

V2 - Acquisition Parameters

Date_ 20170519
Time 0.01
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm SAGNO 2B-
PULPROG zgpg30
PC1PROG 65536
SOLVENT DMSO
NS 128
DS 2
SWH 6024.036 Hz
FIDRES 0.091920 Hz
AQ 5.4394879 sec
RG 702
WA 83.000 usec
DE 6.50 usec
TE 295.4 K
D1 1.0000000 sec
d20 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.848463 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PL1 6.4000010 W

P2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.846080 MHz
WPN PM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

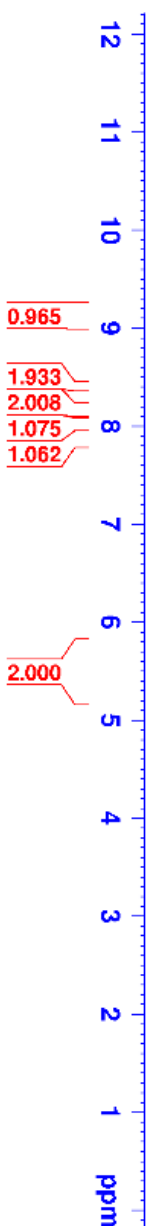


9.090
8.448
8.426
8.397
8.190
8.161
8.034
8.024
7.898
7.685

5.536

3.362
3.340

2.516



طیف شماره ۱۹: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۶۳a) در $\text{DMSO-}d_6$



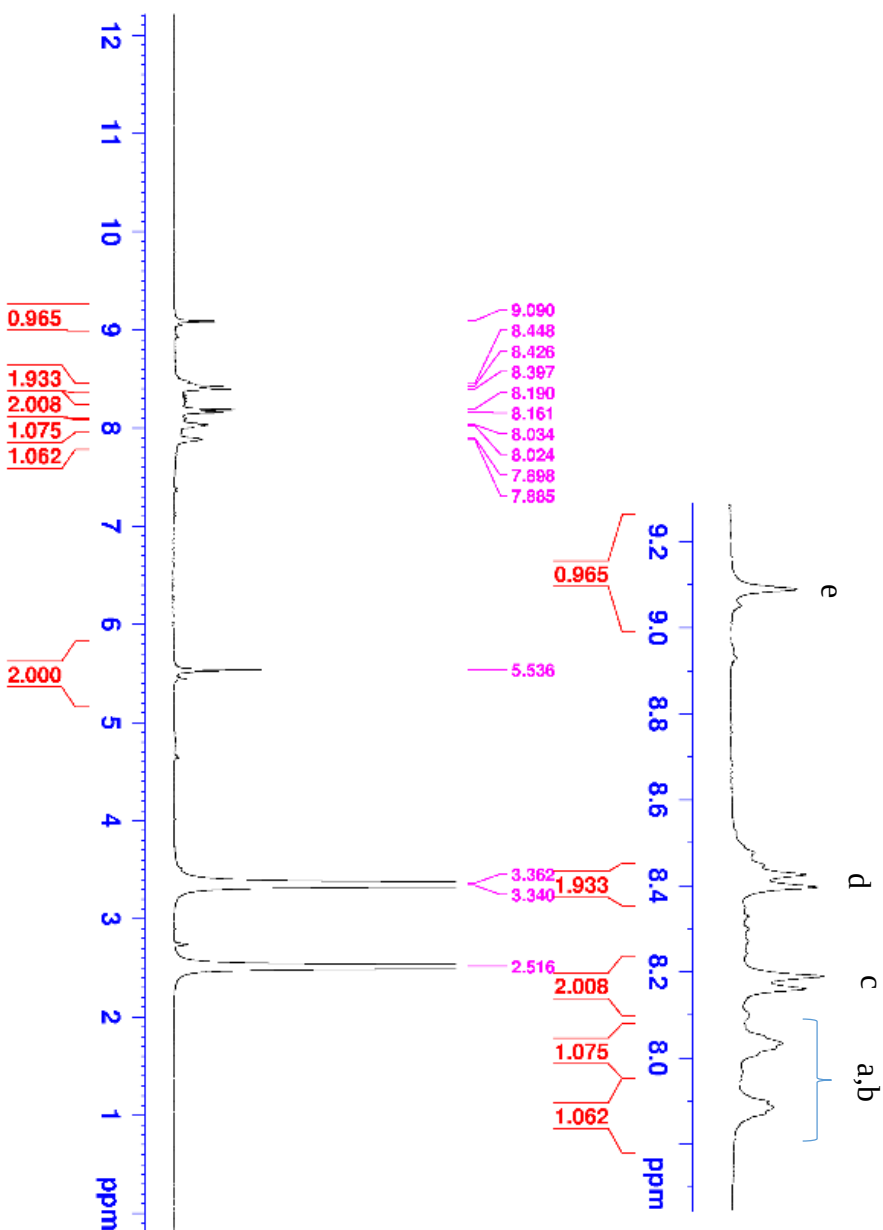
Current Data Parameters
NAME Standard
EXPNO 1475
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20170519

Time 0.01
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP300-
P1HPCOSY
F1F2PROG zgpg30
NUC1 65536
SOLVENT DMSO
NS 128
DS 2
SWH 6024.036 Hz
FIDRES 0.091920 Hz
AQ 5.4394879 sec
RG 202
WDW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 295.4 K
D1 1.00000000 sec
C20 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.8454663 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PLW1 6.40000010 W

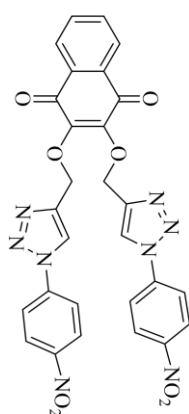
F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.8454680 MHz
WDW FM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



طیف شماره ۲۰: بزرگ نمایی طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۶۳a) در $\text{DMSO-}d_6$

185.379
181.911
147.635
147.205
141.131
134.687
131.079
127.392
126.357
126.011
125.967
123.861
122.040
121.116
120.935

66.007
40.878
40.601
40.324
40.046
39.769
39.492
39.214



طیف شماره ۲۱: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۴۳a) در $\text{DMSO-}d_6$



Current Data Parameters
NAME Stahrod
EXPNO 1830
PROCNO 1

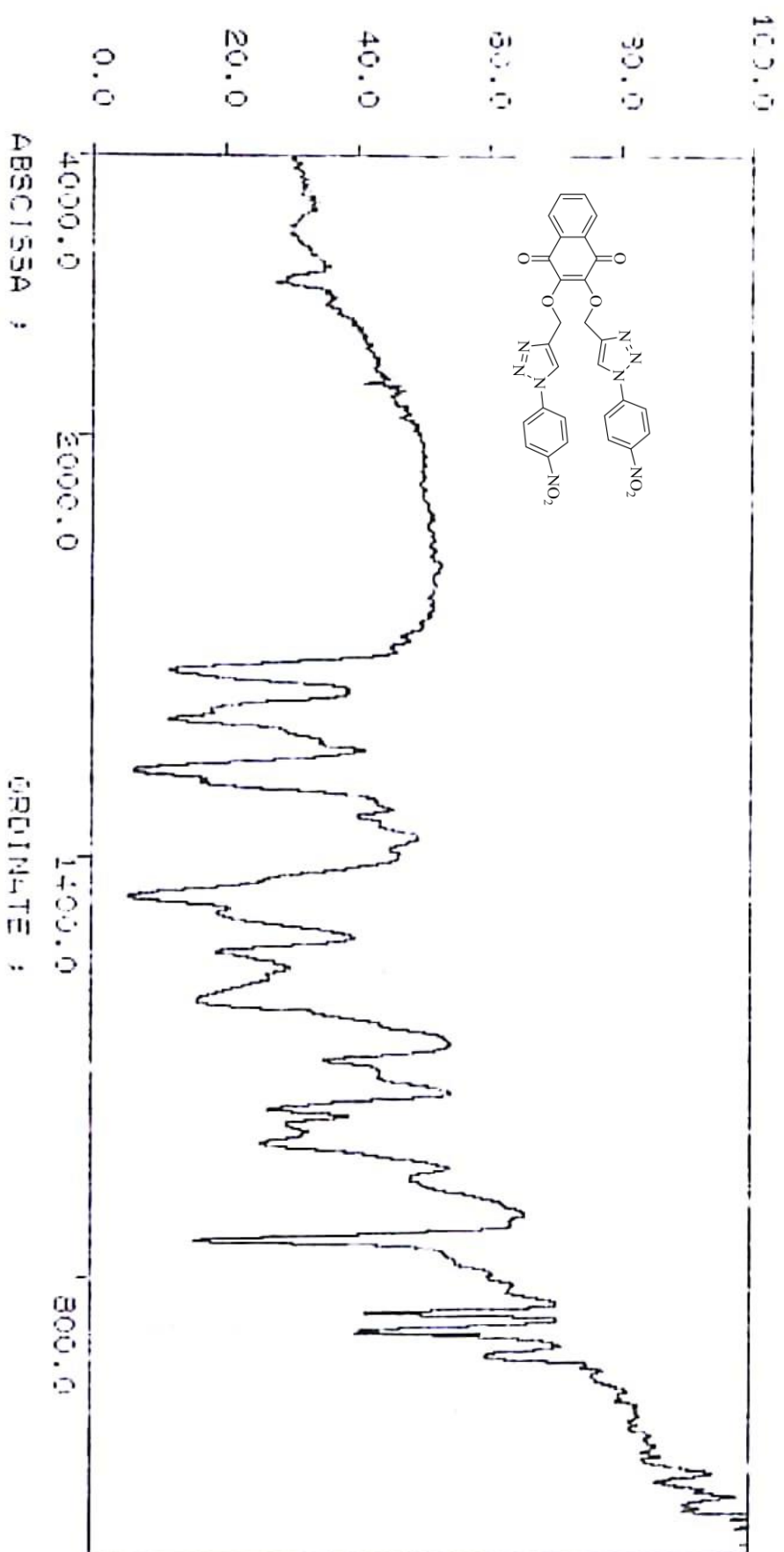
F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20170606
Time 8.19
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PA130 QNP-
PCTPROG zgpg30
NUC1 13C
NUC2 13C
PULPROG zgpg30
SOLVENT DMSO
NS 10240
DS 4
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.276477 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
CW 27.500 uscc
DE 6.50 uscc
IL 301.1 K
T1 2.0000000 sec
T1R 0.0300000 sec
TDS 1

CHANNEL F1
NUC1 13C
NUC2 13C
P1 10.00 uscc
PL1 30.0000000 W
SFO1 75.6462982 MHz
SFO2 13C
SFO3 30.0000000 MHz

CHANNEL F2
SFO2 300.8112032 MHz
SFO3 1H
SFO4 300.8112032 MHz
P2 1.00 uscc
PL2 30.0000000 W
PL12 0.17778000 W
PL13 0.14399999 W

F2 - Processing Parameters
SI 32768
SF 75.6387350 MHz
WDW EX
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40



طیف شماره ۲۲: طیف IR ترکیب شماره (۱۶۳a)



Current Data Parameters
NAME Stabroad
EXPNO 1476
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20170519
Time 0.12
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm EASY 2D-
PULPROG zgpg30
PCPRG2 65536
SOLVENT DMSO
NS 32
DS 2
SWH 6024.096 kHz
FIDRES 0.091920 Hz
AQ 5.4394879 sec
RG 202
WM 83.000 usec
DE 6.50 usec
TE 295.5 K
D1 1.00000000 sec
L 1

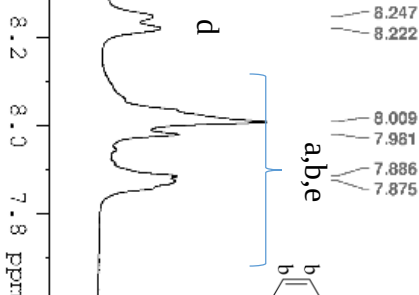
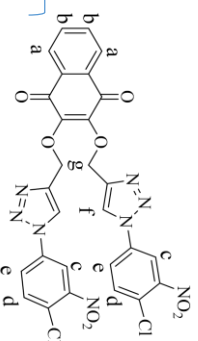
===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.8434063 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PLW1 6.40000010 W
F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.8434060 MHz
WDW FM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

9.052
8.645
8.247
8.222
8.009
7.981
7.886
7.875

5.521

3.364

2.515



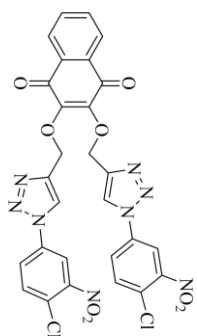
1.087
1.062
1.016
2.005
1.009

2.000

13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 ppm

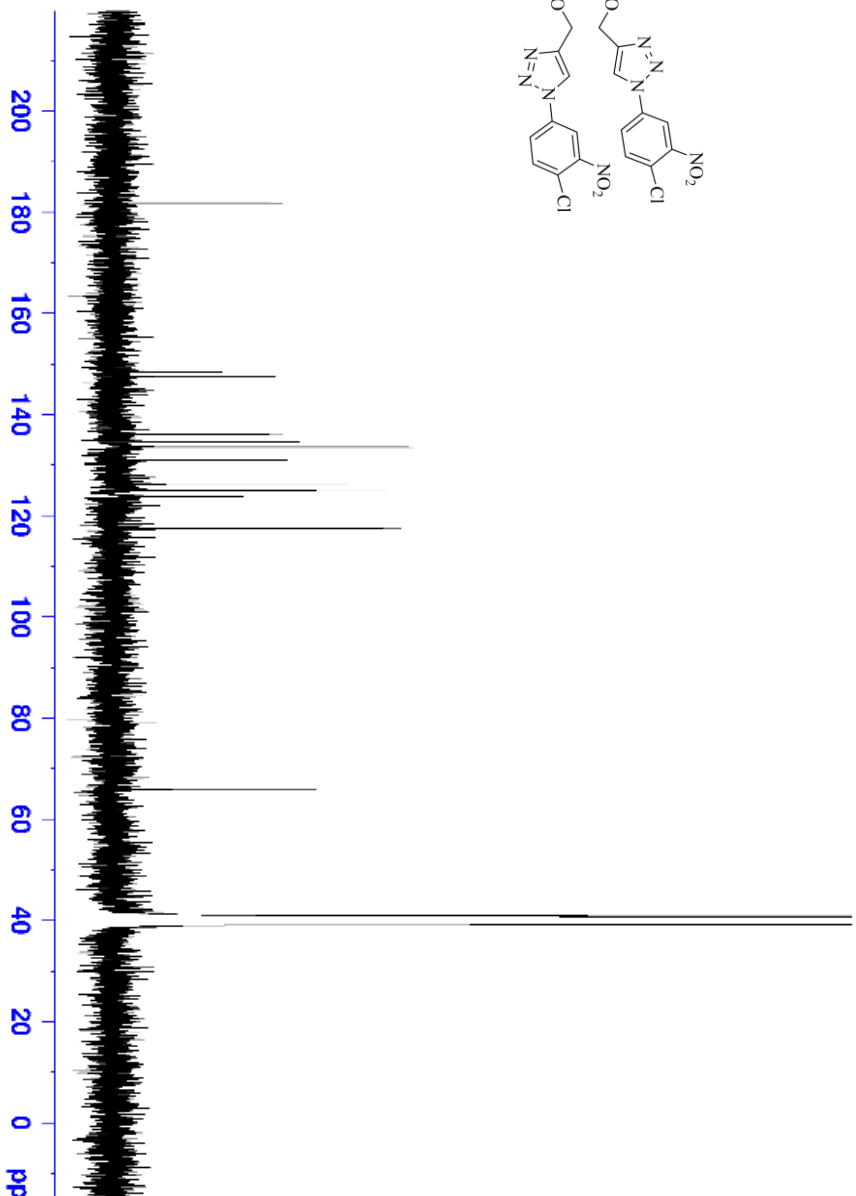
طیف شماره ۲۳: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۶۳b) در $\text{DMSO-}d_6$

C13-Dr,Keyvar1cu- code \$3(abbaspour)-



181.880
148.414
147.572
136.053
134.685
133.595
131.044
126.352
125.146
125.093
123.877
117.479

65.978
40.873
40.596
40.318
40.041
39.764
39.486
39.210



طیف شماره ۲۴: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۴۳b) در $\text{DMSO}-d_6$



Current Data Parameters
NAME: Standard
EXPNO: 121
PROCNO: 1

V2 - Acquisition Parameters
Date_: 20170530
Time: 12.04

INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm PABBO 2B-
PULPROG: zgpg30

NUC1: 13C
NUC2: 13C
SOLVENT: DMSO

NS: 1408
DS: 4

SWH: 18.15.941 Hz
FIDRES: 0.276727 Hz

AQ: 1.8087935 sec
RG: 202

RG: 202
DW: 27.600 usec
DE: 6.50 usec

WE: 236.3 K
D1: 2.0000000 sec
D11: 0.0300000 sec

TD0: 1

CHANNEL #1

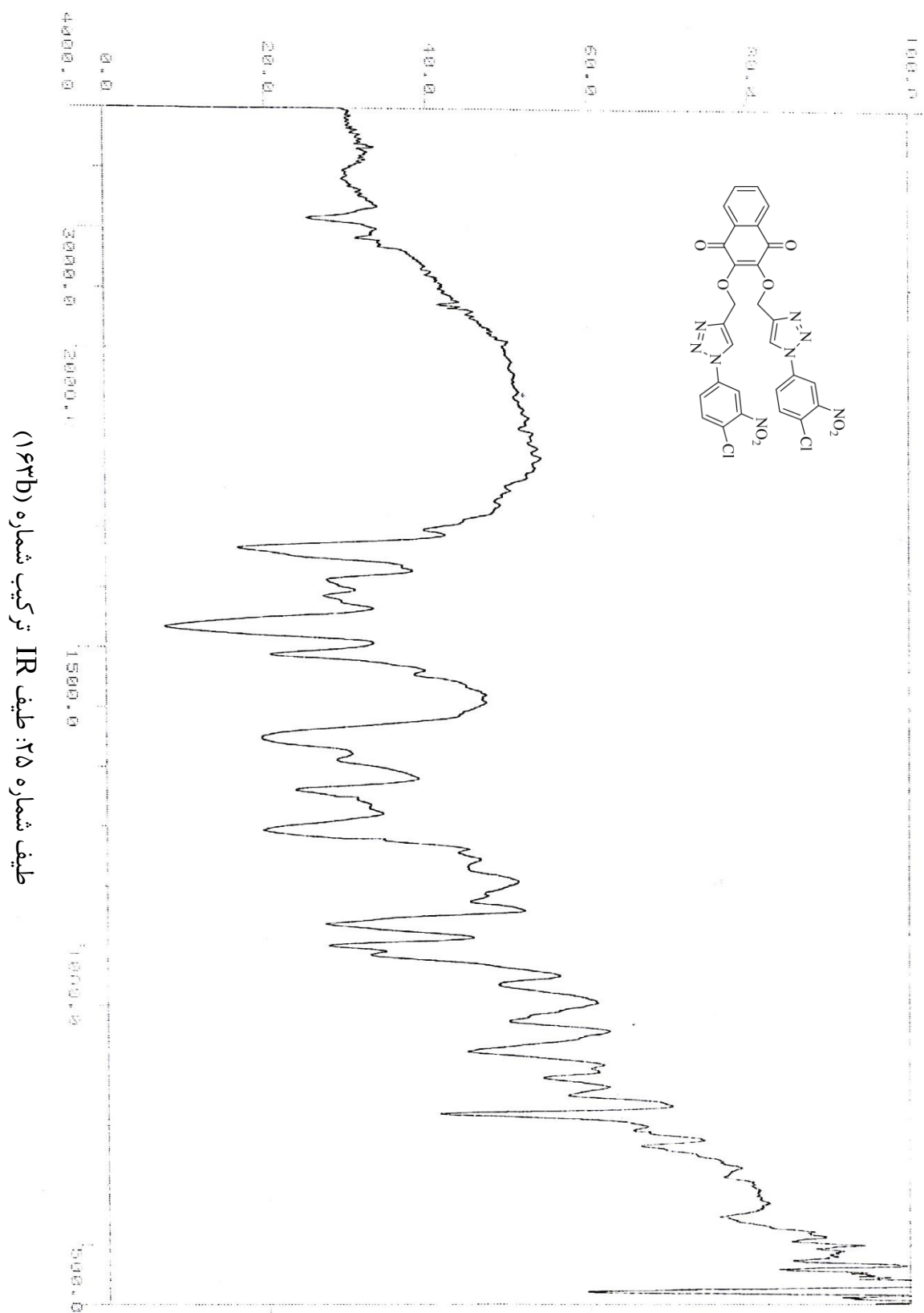
NUC1: 13C
P1: 10.00 usec
PLW1: 30.0000000 W

CHANNEL #2

NUC2: 1H
P2: 90.00 usec
PLW2: 6.4000000 W

CPDPRG12: waltz16
PCPD2: 0.1777800 W
P1W13: 0.1439999 W

F2 - Processing parameters
SI: 32768
SF: 75.6387350 MHz
WDW: EM
SSB: 0
LB: 1.00 Hz
GB: 0
PC: 1.40



طیف شماره ۲۵: طیف IR ترکیب شماره (۱۶۳b)

Acobasspour- code s4-



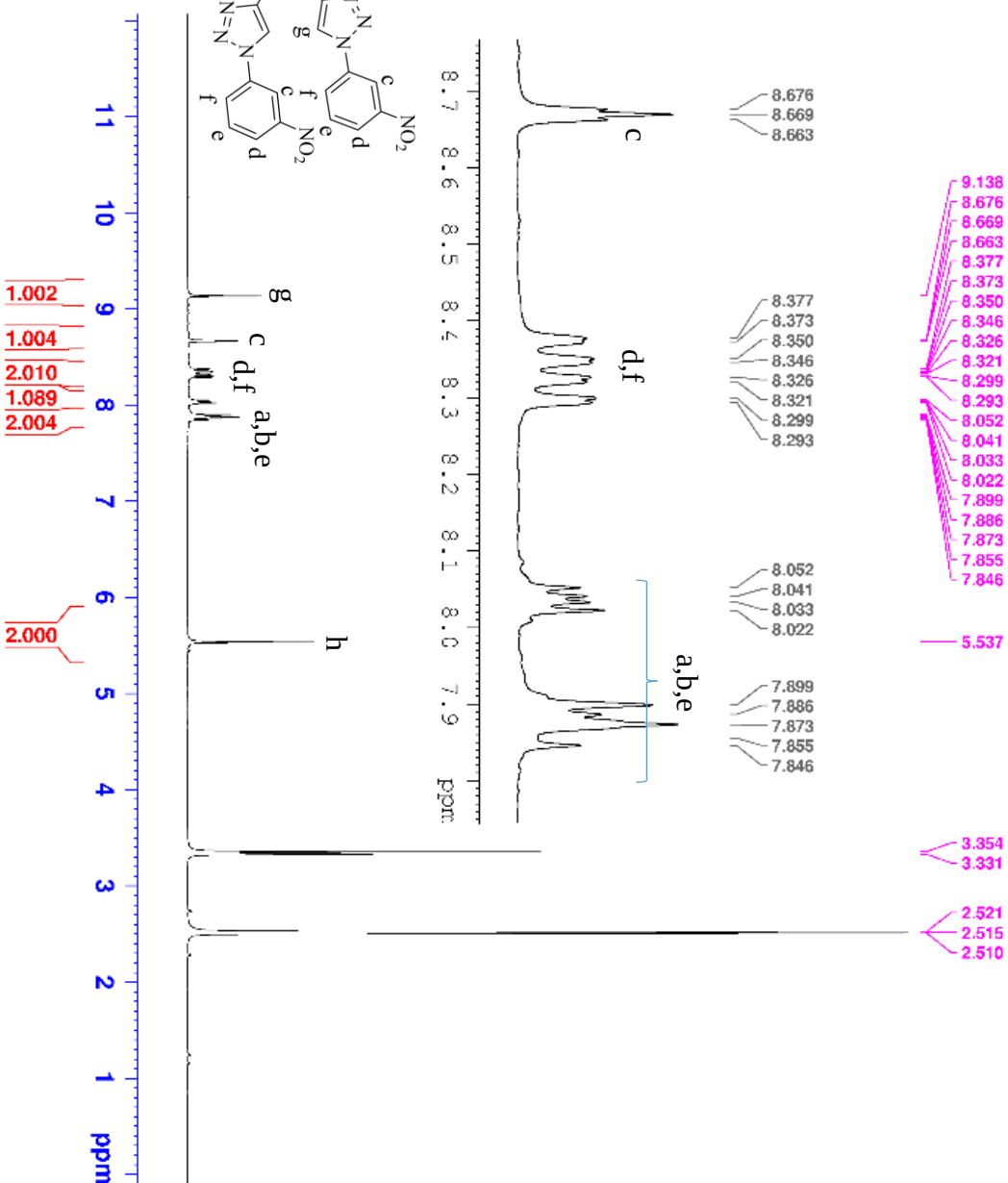
Current Data Parameters
NAME Starroud
EXPNO 1477
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20170519
Time 0:28
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PALDO JN-
PULPROG zg30
F2 65536
SOLVENT DMSO
NS 118
DS 2
SWH 6024.098 Hz
FIDRES 0.091920 Hz
AQ 5.4394879 sec
RG 202
DW 83.000 usec
DE 6.50 usec
TE 295.5 K
D1 1.0000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.843463 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PLW1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.843463 MHz
WDW FM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



طیف شماره ۱۶: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۶۳C) در $\text{DMSO-}d_6$



Current Data Parameters
NAME: Shahrzad
EXPNO: 1803
PROCNO: 1

F2 Acquisition Parameters
Date_: 20170606
Time: 14.39

INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm PABBO BB
PULPROG: zgpg30

TD: 65536
SOLVENT: DMSO
NS: 2464

DS: 4
SWH: 18115.941 Hz
FIDRES: 0.276427 Hz

AQ: 1.8097935 sec
RG: 202
DW: 27.600 usec

DE: 6.50 usec
TE: 299.3 K
D1: 2.00000000 sec

D11: 0.03000000 sec
TD0: 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1: 13C
P1: 10.00 usec
PL1: 30.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
NUC2: 1H
P2: 10.00 usec
PL2: 30.00000000 W

===== CHANNEL f3 =====
NUC3: 1H
P3: 10.00 usec
PL3: 30.00000000 W

===== CHANNEL f4 =====
NUC4: 1H
P4: 10.00 usec
PL4: 30.00000000 W

===== CHANNEL f5 =====
NUC5: 1H
P5: 10.00 usec
PL5: 30.00000000 W

===== CHANNEL f6 =====
NUC6: 1H
P6: 10.00 usec
PL6: 30.00000000 W

===== CHANNEL f7 =====
NUC7: 1H
P7: 10.00 usec
PL7: 30.00000000 W

===== CHANNEL f8 =====
NUC8: 1H
P8: 10.00 usec
PL8: 30.00000000 W

===== CHANNEL f9 =====
NUC9: 1H
P9: 10.00 usec
PL9: 30.00000000 W

===== CHANNEL f10 =====
NUC10: 1H
P10: 10.00 usec
PL10: 30.00000000 W

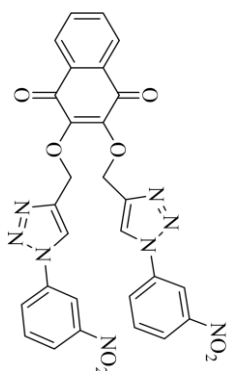
===== CHANNEL f11 =====
NUC11: 1H
P11: 10.00 usec
PL11: 30.00000000 W

===== CHANNEL f12 =====
NUC12: 1H
P12: 10.00 usec
PL12: 30.00000000 W

===== CHANNEL f13 =====
NUC13: 1H
P13: 10.00 usec
PL13: 30.00000000 W

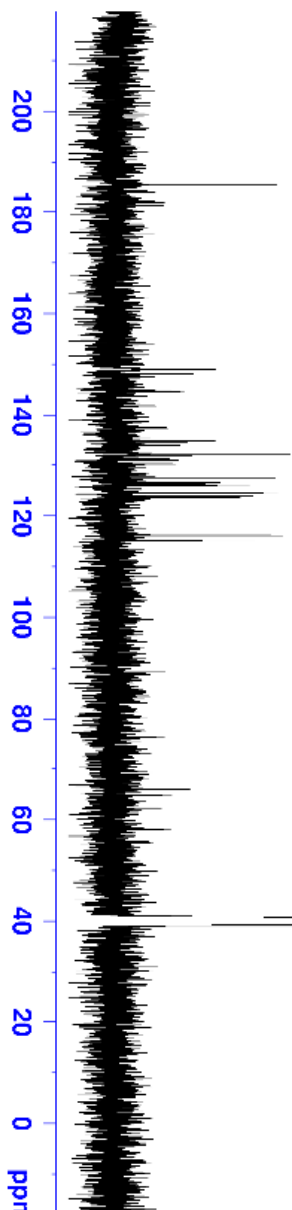
===== CHANNEL f14 =====
NUC14: 1H
P14: 10.00 usec
PL14: 30.00000000 W

===== CHANNEL f15 =====
NUC15: 1H
P15: 10.00 usec
PL15: 30.00000000 W

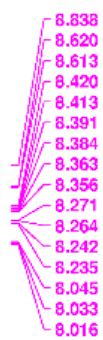
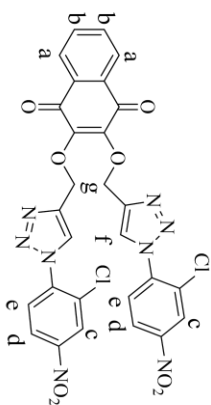


185.420
148.982
148.153
144.551
134.934
134.688
132.111
131.993
127.434
127.383
126.602
126.364
126.170
124.465
123.946
123.671
116.205
115.287

66.025
40.828
40.552
40.274
39.997
39.720
39.443
39.164



طیف شماره ۲۷: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۶۳C) در $\text{DMSO}-d_6$



Current Data Parameters
NAKFI Shahroud

EXPNO	414
PROCNO	1

```

32 Acquisition Parameters
1210 20171116

```

NAME	20130327
TIME	9:27
INSTRUM	SPECT
PROBRD	PABRO BR
PROFROG	7930
WD	65536
NS	DM30
DS	64
SWH	6009.615 Hz
FIDRBS	0.091699 Hz
AQ	5.4525932 sec
TG	158.22
OW	83.200 usec
DE	6.50 usec
TE	299.2 K
TD0	1.00000000 sec
	1

CHANNEL F1

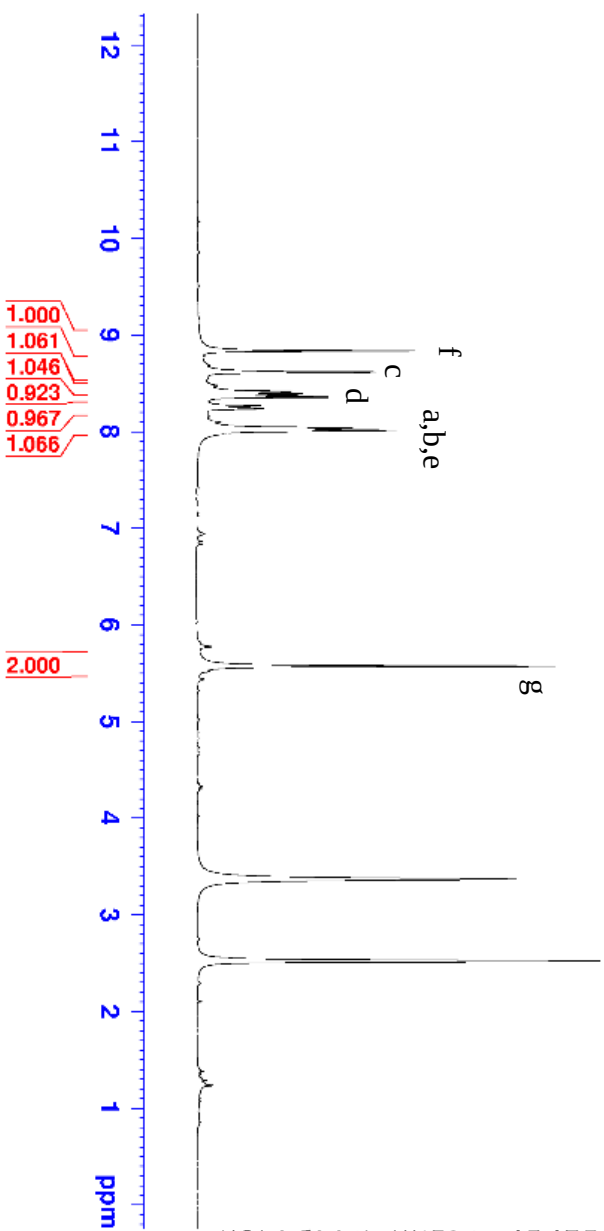
```

SFO1      300.8118576 MHz
MUC1      1H
Z1         15.00 usec
ZLW1      6.40000010 W

```

72 - Processing parameters

SI	65536	
ST	300.810000	MHz
WDW		FW
SSB	0	
LB	0.30	Hz
GB	0	
PC	1.00	



طیف شماره ۲۸: $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۶۳d) در $\text{DMSO-}d_6$



Current	Data Parameters
NAME	Stahroudi
EXPNO	414
PROCNO	1

V2 - Acquisition Parameters

Date_ Time 2017-10 9.27

INSTRUM
spect

PRODID 5 mm EMBL30 3B-

PJT, PKG
N930
N930

SOLVENT	THF
0.000	0.000

67

DS 2

TIME	6:09.615
STOPS	0.091609

11/10/2022	0.021033	7%
12/01/2022	5.4525952	900

RG	158.22
----	--------

D ₁	83.200	1.50
----------------	--------	------

DM	0.38
DM	0.50
DM	0.05

11	200.4	2
07	1.00000000	sec

1:20

```
===== CHANNEL FL =====
CE01      300  819573 MH-
```

Year	Value
2000	100.0
2001	100.0
2002	100.0
2003	100.0
2004	100.0
2005	100.0
2006	100.0
2007	100.0
2008	100.0
2009	100.0
2010	100.0
2011	100.0
2012	100.0
2013	100.0
2014	100.0
2015	100.0
2016	100.0
2017	100.0
2018	100.0
2019	100.0
2020	100.0

P1	15.00	336
----	-------	-----

PLNT 6.40000010 W

E² = BBBBBBBB-AAAA-AAAA-AAAA-AAAA

65538

300.810000 MHz SE

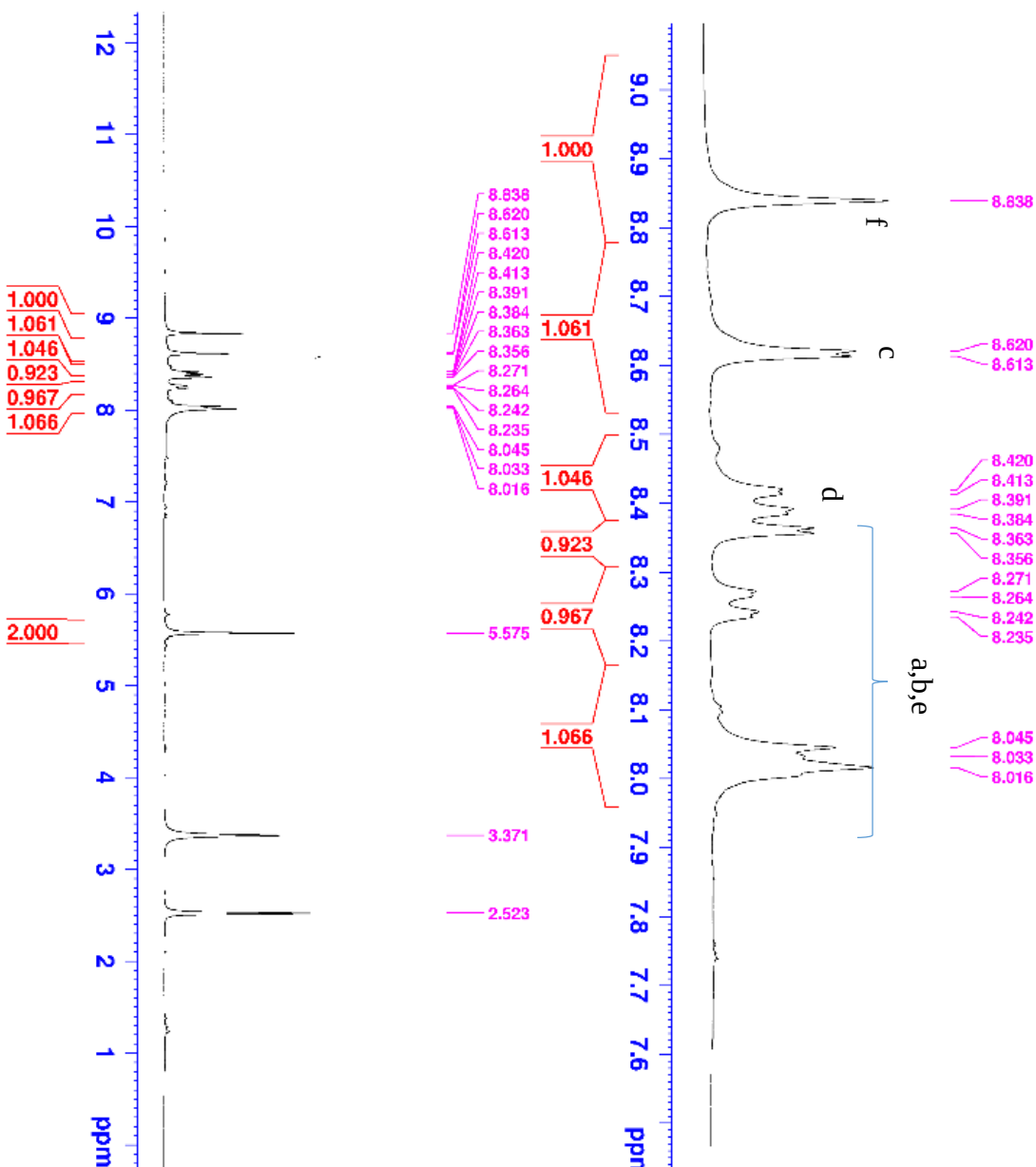
MCW	FM
-----	----

0	0
0.5	0.5
1	1

ED	0.20
GR	0

EC 1.00

⇒



طیف شماره ۲۹: بزرگ نمایی طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۶۳d) در $\text{DMSO-}d_6$

C13-D7-keyvanlou- code S5 (abbaspour)-test



Current Data Parameters
NAME Shamroud
EXPNO 415
PROCNO 1

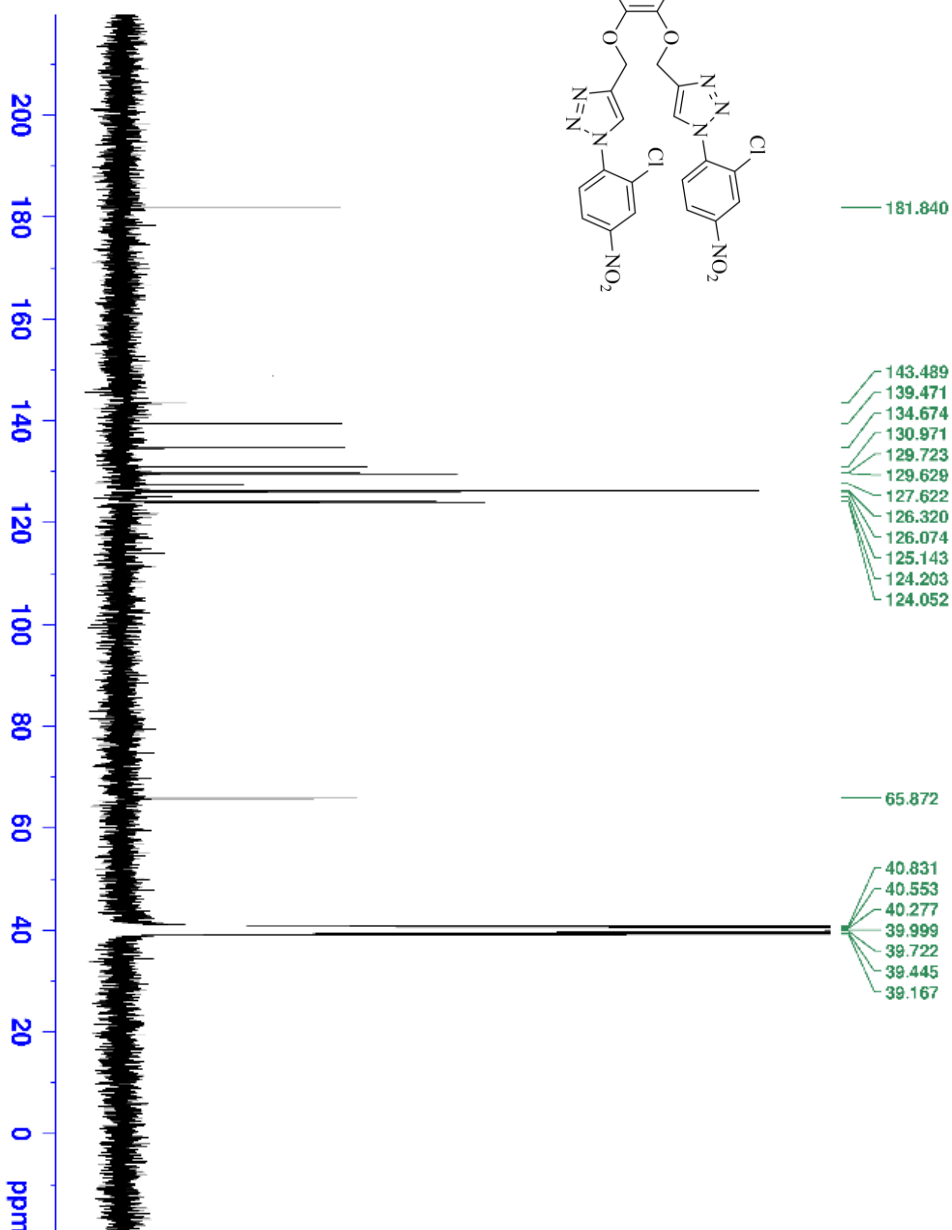
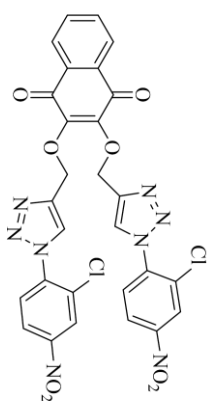
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20171122

Time 11.07
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm 2ABBO BB-
PULPROG zgpg30
ID 65536
SOLVENT DMSO
VS 512
DS 4
SWH 18115.941 MHz
FIDRES 0.276427 MHz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
DW 27.600 usec
DE 6.50 usec
LE 294.0 A
D- 2.00000000 sec
D-1 0.03000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 13C
P- 10.00 usec
PL1 30.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
STO2 300.8112032 MHz
NUC2 1H
CPDPRG12 waltz16
PCPD2 90.00 usec
PLM2 6.40000010 W
PLM2 0.17780000 W
PLM3 0.14399999 W

f2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.6387350 MHz
ZM 0
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40



طیف شماره ۳۰: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۶۳d) در $\text{DMSO-}d_6$

Abbaspour- code s1-

8.903
8.441
8.412
8.242
8.212
7.970
7.963
7.942
7.924
7.917
7.828
7.801
7.790
7.778

4.659
4.643
3.762
3.749
3.735
3.567
3.553
3.540
3.380
2.516



Current Data Parameters
NAME Shahrzad
EXPTG -474
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20170518

Time 23.33

NSUSUM 9999

PROBHD 5 mm PARBO P3

PULPROG zgpg30

CH 65536

SOLVENT DMSO

NS 128

DS 2

SWH 6024.096 Hz

FIDRES 0.331920 Hz

AQ 5.4394879 sec

RG 113.32

DM 83.000 uscc

DE 6.50 uscc

TE 295.5 K

D1 1.0000000 sec

DD3 1

===== CHANNEL f1 =====

SECT1 300.8484063 MHz

NUC1 1H

SI 15.00 usec

PLMT 6.4000000 W

F2 - Processing parameters

SI 65536

SE 300.8465430 MHz

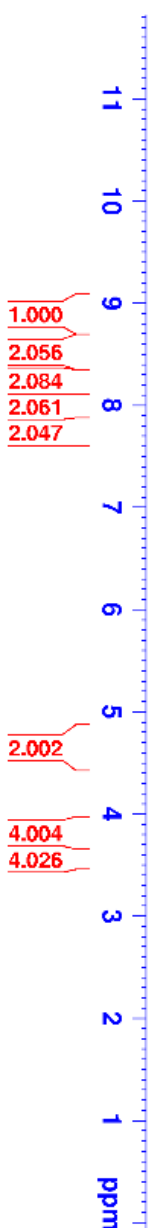
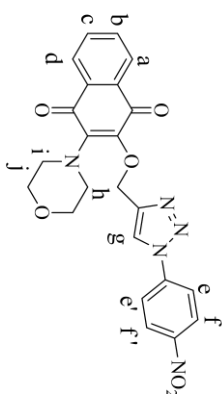
WDW 0

SSS 0

LB 0.30 Hz

GB 0

PC 1.00



طیف شماره ۳۱: طیف ^1H -NMR ترکیب شماره (۱۶۴a) در $\text{DMSO}-d_6$



Correct Data Parameters
NAME Shehroudi
EXPNO 1801
PROCNO 1

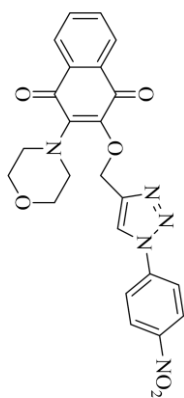
F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20170606
Time 9.47
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 512
DS 4
SWH 1815.941 Hz
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
RG 202
Dw 27.600 usec
Dd 6.50 usec
Df 298.5 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SF01 125.6762982 MHz
NUC1 13C
P1 10.00 usec
P1W1 30.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
SF02 300.8112032 MHz
NUC2 1H
CEDEPRG12 waltz16
PCPD2 90.00 usec
P1W2 6.40000010 W
P1W3 0.1778000 W
P1W13 0.14399999 W

F2 - Processing parameters
SI 32768
SD 75.6387350 MHz
SFB 0 DM
IS 1.00 Hz
G3 0
PC 1.40



181.450
177.601
150.518
150.308
146.986
141.423
134.632
133.833
131.789
131.364
127.149
126.185
125.994
121.844
121.312
120.819

67.400
55.366
51.946
40.811
40.533
40.256
39.979
39.701
39.424
39.146



طیف شماره ۳۳: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۶۴a) در $\text{DMSO}-d_6$

9.198
8.492
8.462
8.277
8.247
8.112
8.099
8.083
8.065
8.052
7.928
7.915
7.901

5.773

3.725
3.379

2.515

1.655



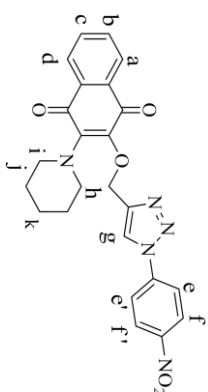
Current Data Parameters
NAME Shabroud
EXPNO 1830
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20170313
Time 18.19
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm ZABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 128
DS 2
SWH 6024.096 Hz
FIDRES 0.091820 Hz
AQ 5.4394878 sec
RG 202
DM 83.000 uspc
DE 6.50 usec
TR 0.00
D1 1.00000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.848463 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PTM1 6.70000010 %

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.8463480 MHz
ADW LB
SSB 0
TR 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



طیف شماره ۳۴: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۶۴b) در $\text{DMSO-}d_6$



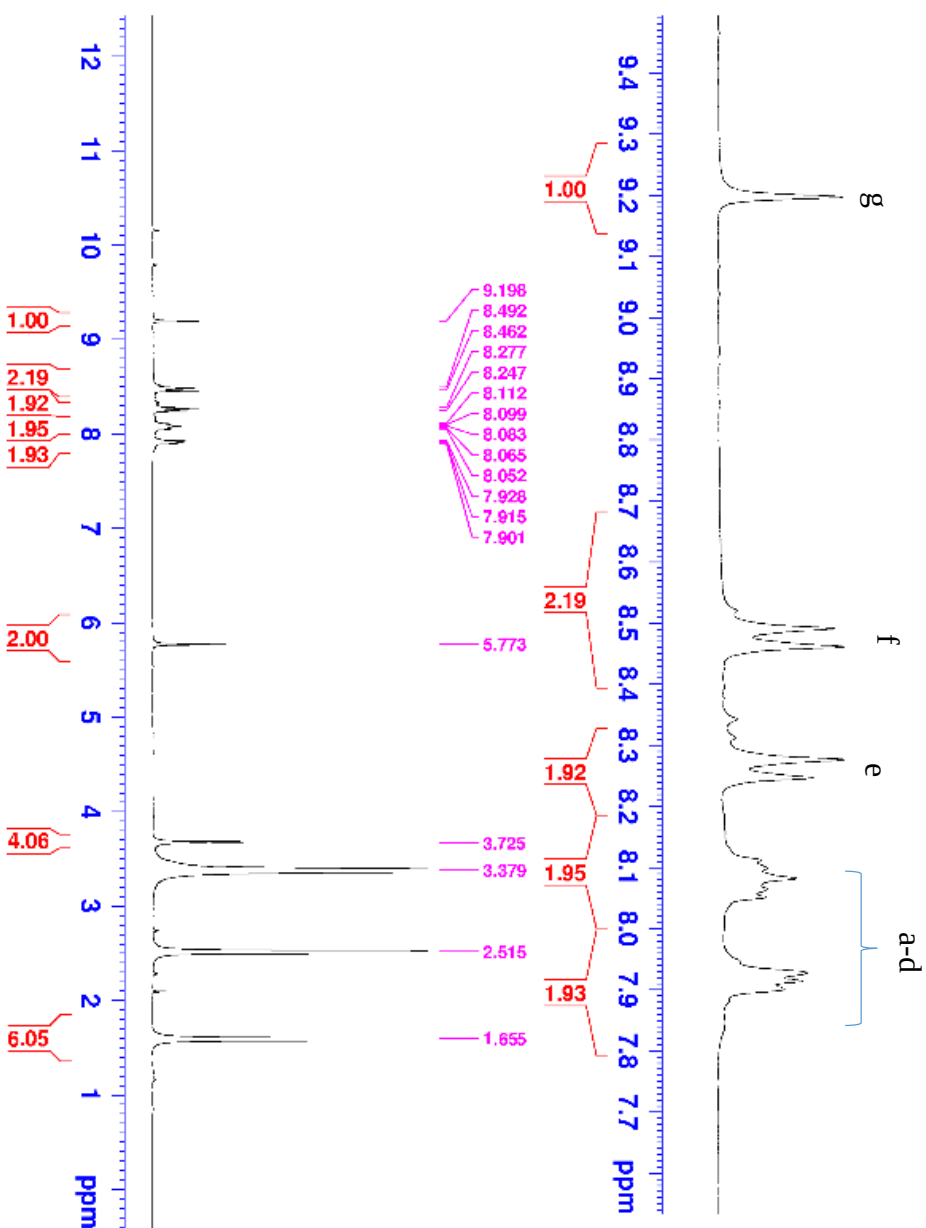
Current Data Parameters
NAME: Shahrooz
EXPNO: 1630
PROCNO: 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_: 70170313
Time: 18.19
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm QNP 1H/13C
PULPROG: zgpg30
TD: 65536
SOLVENT: DMSO
NS: 128
DS: 2
SWH: 6024.036 Hz
FIDRES: 0.091950 Hz
AQ: 5.4394879 sec
RG: 202
DN: 83.000 usec
DE: 6.50 usec
TE: 3 K
D1: 1.00000000 sec
ED0: 1

===== CHANNEL f1 =====
SEOI: 300.848463 MHz
NUC1: 1H
P1: 15.00 usec
PLW1: 6.40000010 W

F2 - Processing parameters
SI: 65536
SL: 300.848460 MHz
RFW: RM
SSB: 0
LB: 0.30 Hz
GB: 0
PC: 1.00



طیف شماره ۵: بزرگ نمایی طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۶۴b) در $\text{DMSO-}d_6$

179.735
178.817

156.723
147.296
144.548
141.423
134.960
134.632
131.370
131.165
128.844
127.073
126.817
126.060
124.187
121.844

66.442

55.366
40.844
40.567
40.290
40.013
39.735
39.458
39.180
25.994
20.442



Current Data Parameters
NAME: Shahrzad
EXPNO: 1781
PROCNO: 1

F2 Acquisition Parameters

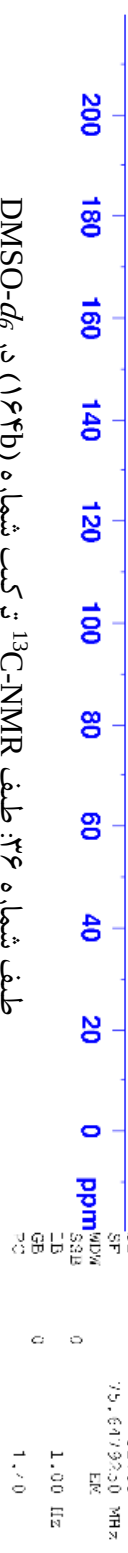
DATE_: 20170503
Time: 12.32
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm PABBO BB
PULPROG: zgpg30
TD: 65536
SOLVENT: DMSO
NS: 2078
DS: 4
SWH: 18115.941 Hz
FIDRES: 0.276427 Hz
AQ: 1.8087935 sec
RG: 202
DW: 27.600 usec
DE: 6.30 usec
TE: 296.6 K
D1: 2.00000000 sec
D11: 0.03000000 sec
TD0: 1

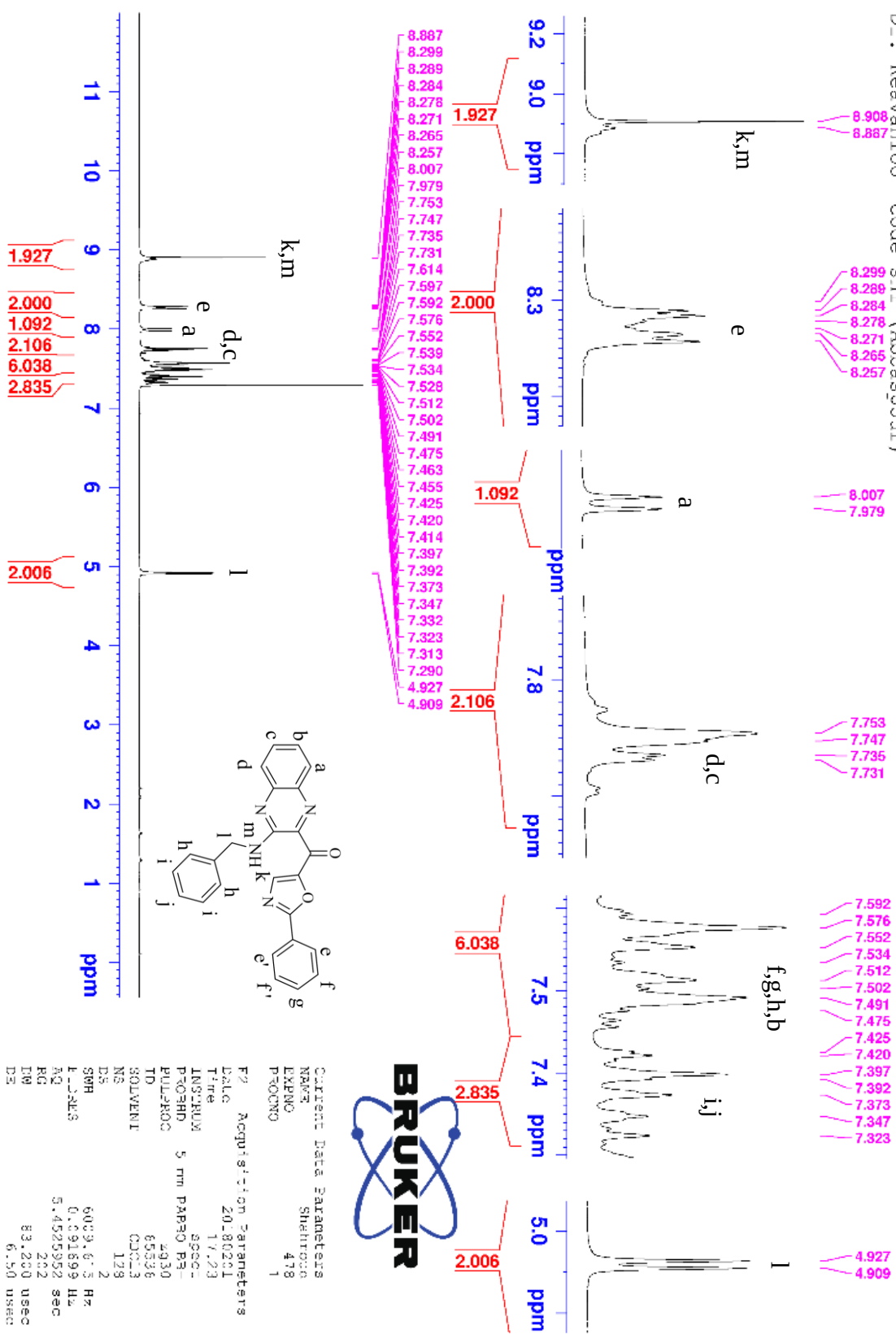
===== CHANNEL f1 =====
NUC1: 13C
P1: 10.00 usec
PL1: 30.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
NUC2: 13C
P2: 10.00 usec
PL2: 30.00000000 W

===== CHANNEL f3 =====
NUC3: 13C
P3: 10.00 usec
PL3: 30.00000000 W

طیف شماره ۳۶: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۶۴b) در $\text{DMSO-}d_6$





طیف شماره ۳۷: طیف ^1H -NMR ترکیب شماره (۱۴۹a) در CDCl_3

C13CPD-D2, Ketvarloo- code SN1 (Abbaspour) -

180.219
164.779
151.826
148.634
144.596
141.646
138.624
135.627
133.806
133.442
131.999
130.108
129.026
128.691
127.968
127.673
127.379
126.512
126.320
125.318

77.444
77.022
76.599

44.853



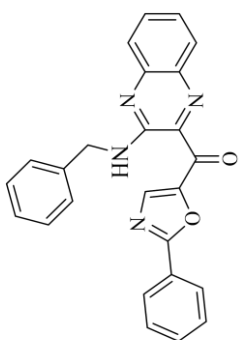
Current Data Parameters
NAME Feb03-2018-xyz
EXPNO 30
PROCNO 1

V2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180204
Time 8.46
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO JX-
PULPROG zgpg30
VJ 799630
W 65536
SOLVENT CDCl3
NS 8.44
DS 7
SWH 18.15.941 Hz
FIDRES 0.27672 Hz
AQ 1.6087935 sec
RG 202
WM 27.600 msec
DE 6.50 msec
WE 298.9 Hz
D1 2.0000000 sec
D11 0.0300000 sec
TD0 1

CHANNEL F1
NUC1 75.6462982 MHz
P1 10.00 msec
P1M1 30.0000000 W

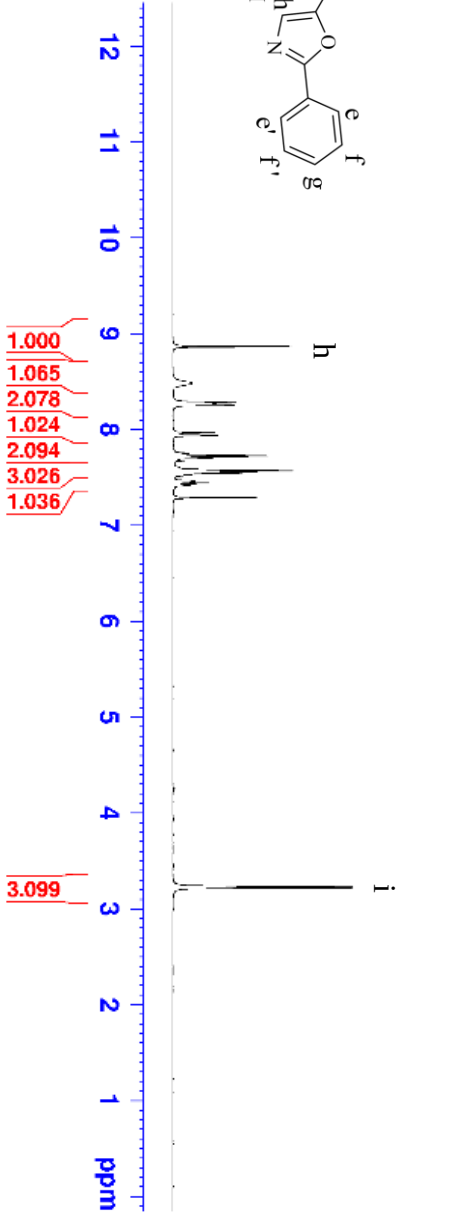
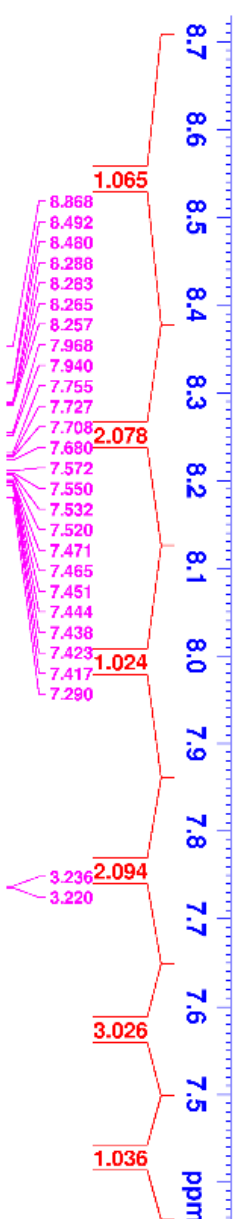
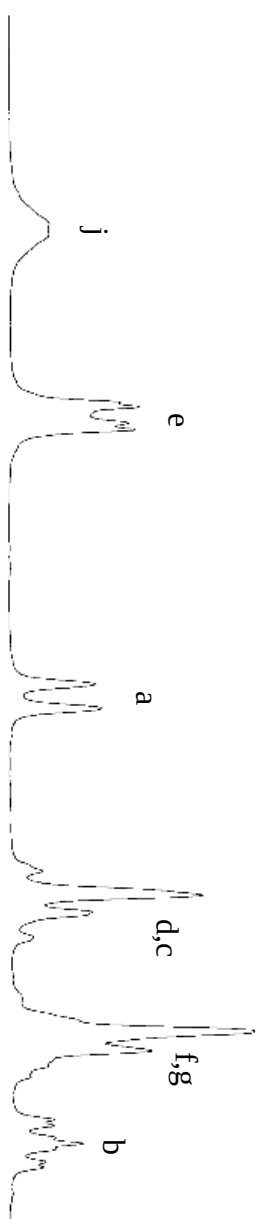
CHANNEL F2
SFO2 300.8112832 MHz
NUC2 1H
CPDPRG12 waltz16
PCPD2 90.00 msec
P1M2 6.4000010 W
P1M12 0.1778000 W
P1M13 0.14399999 W

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.6387350 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40

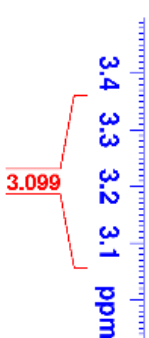
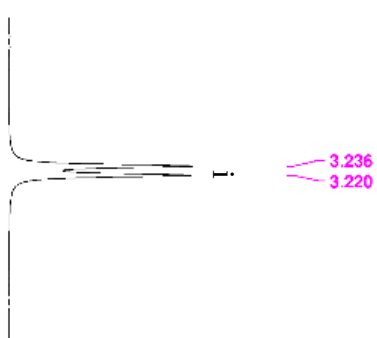


طیف شماره ۳۸: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۶۹a) در CDCl_3

Dz. Keavanloo- Code SN2 (Apoagpoar) -



طیف شماره ۳۹: طیف ¹H-NMR ترکیب شماره (۱۴۹b) در CDCl₃



Current Data Parameters
 NAME: May-04-2018-nmr
 EXPNO: 13
 PROCNO: 1
 F2 Acquisition Parameters
 Date_: 20-8-1304
 Time: 17.38
 INSTRUM: spect
 PROBRD: 5 mm PABBO BB
 PULPROG: zgpg30
 ID: 65536
 SOLVENT: CDCl₃
 NS: 56
 DS: 2
 SWH: 6032.613 Hz
 FIDRES: 0.231699 Hz
 AQ: 5.4525952 sec
 RG: 202

C13-Dr.keyvar[ou- code SN2 (abbaspour)-test



Current Data Parameters
NAME Stat1006
EXPNO 3234
PROCNO 1

U2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180308

Time 13.49

INSTRUM spect

PROBHD 5 mm PABBO JX-

PULPROG zgpg30

TD 65536

SOLVENT DMSO

NS 608

DS 1

SWH 18.15.941 Hz

FIDRES 0.276727 Hz

AQ 1.8087935 sec

RG 202

WDW 27.600 sec

DE 6.50 sec

WE 236.8 K

DT 2.0000000 sec

D1 0.0300000 sec

D11 1

TD0 1

CHANNEL #1

NUC1 75.6462982 MHz

P1 10.00 sec

PLW1 30.0000000 W

CHANNEL #2

NUC2 300.8112032 MHz

P2 1H

PLW2 30.00 sec

PLW12 6.4000010 W

PLW13 0.1778000 W

PLW13 0.14399999 W

F2 - Processing parameters

SI 32763

SE 75.6387350 MHz

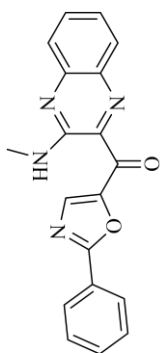
WDR 0

SSB 0

LB 1.00 Hz

GB 0

PC 1.40



175.405
159.944
147.957
143.858
139.960
136.809
130.549
129.214
128.646
127.227
125.373
124.269
122.924
121.606
121.573
120.304

72.722
72.300
71.877

22.927

طیف شماره ۴۰: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۶۹b) در CDCl_3



Current Data Parameters
NAME Marc4-2018-nmr
EXPNO 14
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

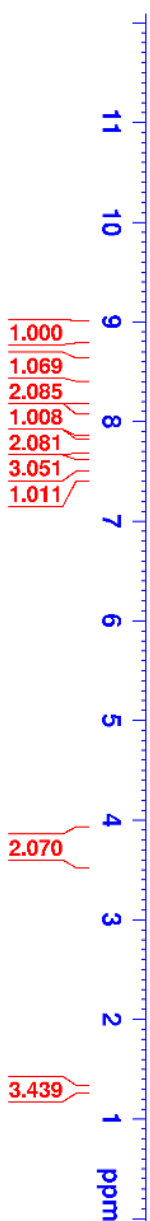
Date_ 20180304
Time 18.03
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BR-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 128
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 202
RG 202
CW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 297.8 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

CHANNEL f1

SFO1 300.6118576 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PL1 6.40000010 W

F2 - Processing Parameters

SI 65536
SF 300.8100027 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



طیف شماره ۴۱: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۶۹C) در CDCl_3



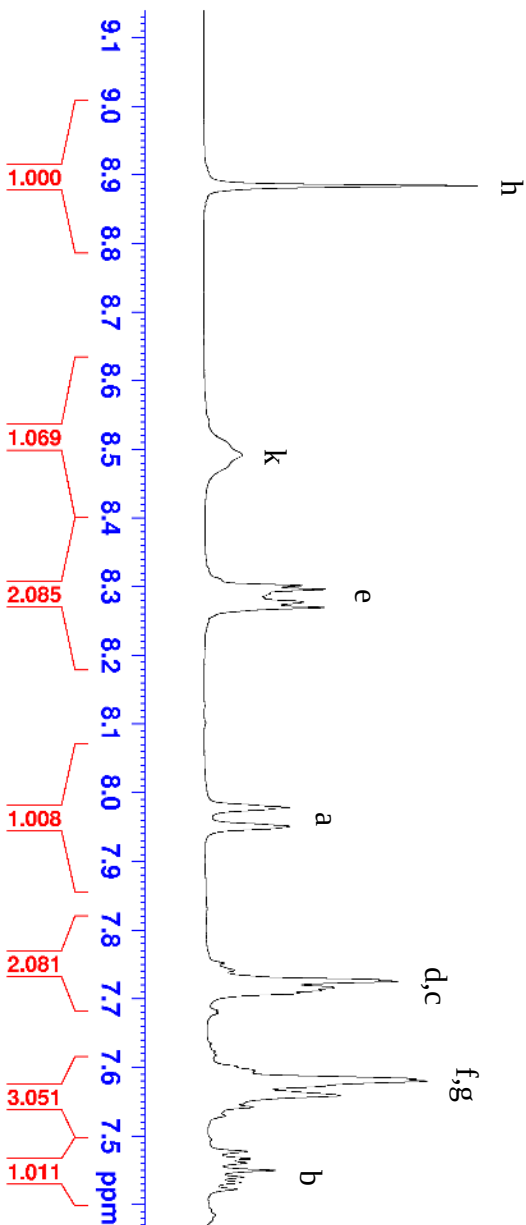
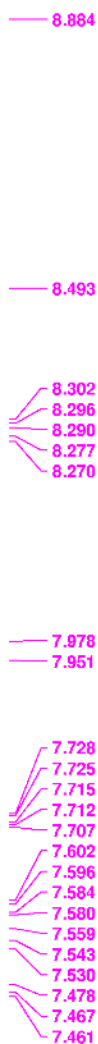
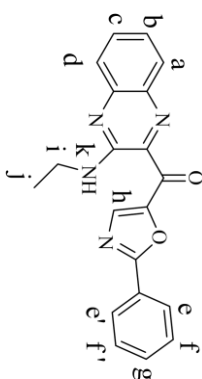
Current Data Parameters
NAME Mar04-2018-1mz
EXPNO 14
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180304
Time 18.03

INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 128
DS 2
SWH 609.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 202
DM 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 297.8 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

CHANNEL f1
SFO1 300.811876 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PL1 6.4000010 W
F1M1

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.810027 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



طیف شماره ۴۲: بزرگ نمایی طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۶۹C) در CDCl_3



Current Data Parameters
NAME Shadrood
EXPNO 3235
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20180305
Time 17.10
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PARO BR-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 2990
DS 4
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.276127 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
DM 27.600 usec
DE 6.50 usec
TE 297.4 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD3 1

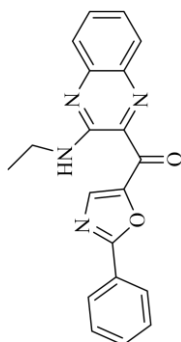
CHANNEL F1
SFO1 75.6462982 MHz
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PLW1 30.00000000 W

CHANNEL F2
SFO2 300.8112032 MHz
NUC2 1H
CPDPRG12 waltz16
PCPD2 90.00 usec
PLW2 6.40000010 W
PLW12 0.1778000 W
PLW13 0.14399999 W

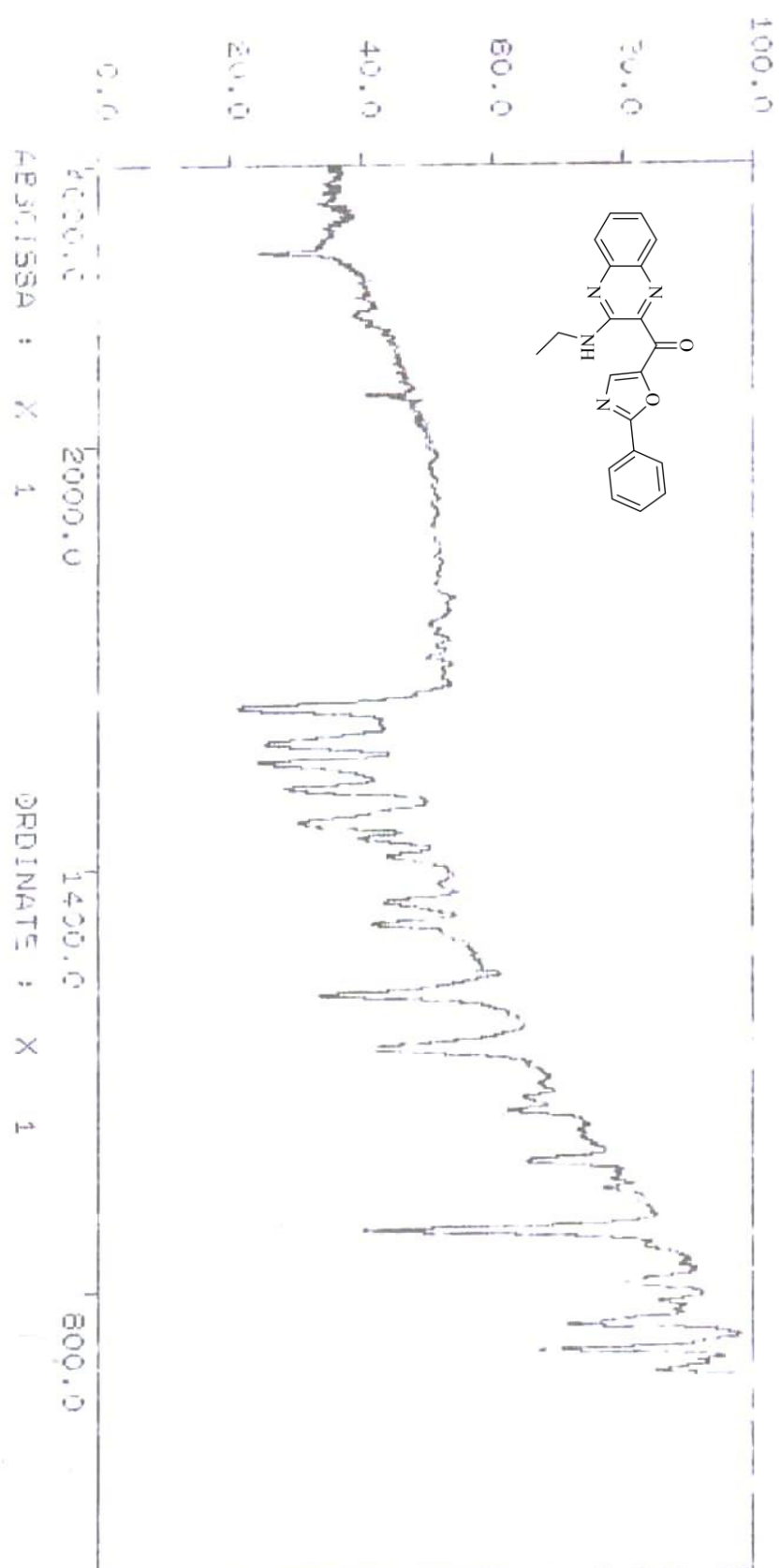
F2 - Processing parameters

SI 32768
SF 75.6387350 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40

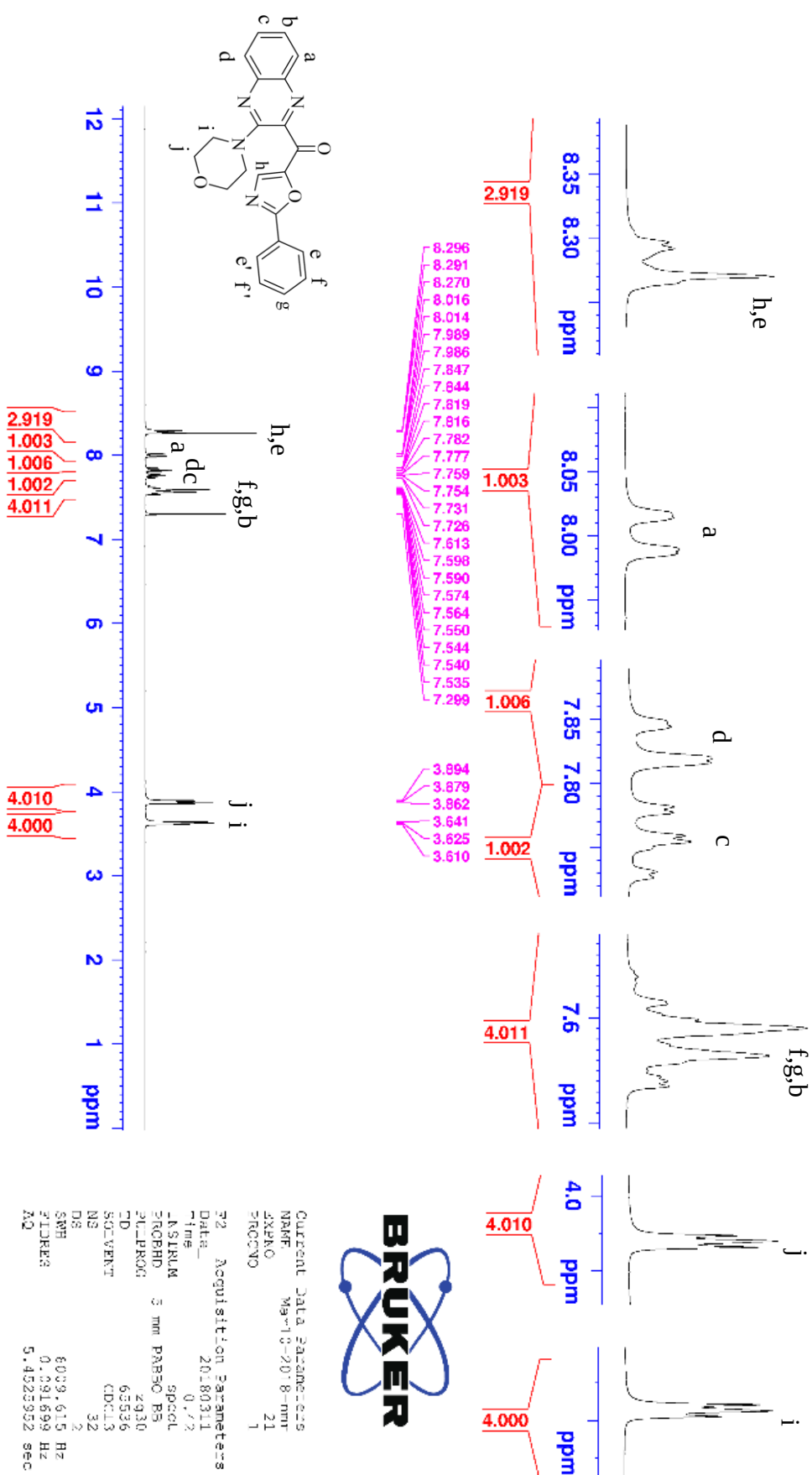
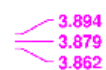
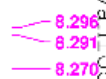
180.285
164.706
152.030
148.686
144.814
141.524
135.349
133.737
133.346
131.968
130.111
129.026
128.819
127.665
126.387
125.000
77.447
77.025
76.603
35.643
14.513



طیف شماره ۴۳: طیف ¹³C-NMR ترکیب شماره (۱۶۹c) در CDCl₃



طیف شماره ۴۴: طیف IR ترکیب شماره (۱۶۹C)





Current Data Parameters
NAME Mar10-2018-1mm
EXPNO 23
PROCNO 1

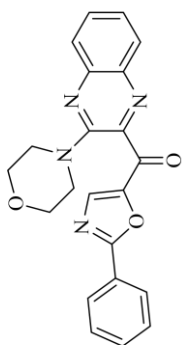
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180311

Time 1.35
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 1024
DS 4
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
DM 27.600 usec
DE 6.50 usec
TE 300.3 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1

----- CHANNEL f1 -----
SFO1 75.6462982 MHz
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PLW1 30.00000000 W

----- CHANNEL f2 -----
SFO2 300.8112032 MHz
NUC2 1H
CPDPRG12 waltz16
PCPD2 90.00 usec
PLW2 6.40000010 W
PLW12 0.17778000 W
PLW13 0.14399999 W

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.6387350 MHz
WDW EM
SSB 0
GB 1.00 Hz
PC 1.40



طیف شماره ۴: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۶۹d) در CDCl_3



Current Data Parameters
NAME Apr23-2018-nmr
EXPNO 12
PROCNO 1

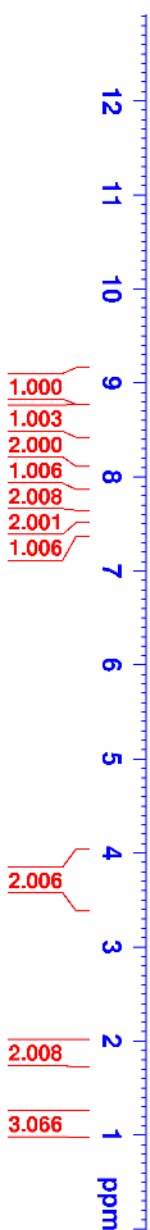
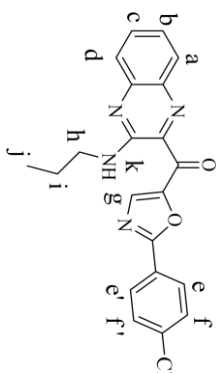
F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20180424
Time 12.33
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 56
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 202
DM 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 295.8 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.811876 MHz
NUC01 1H
P1 15.00 usec
PLW1 6.40000010 W

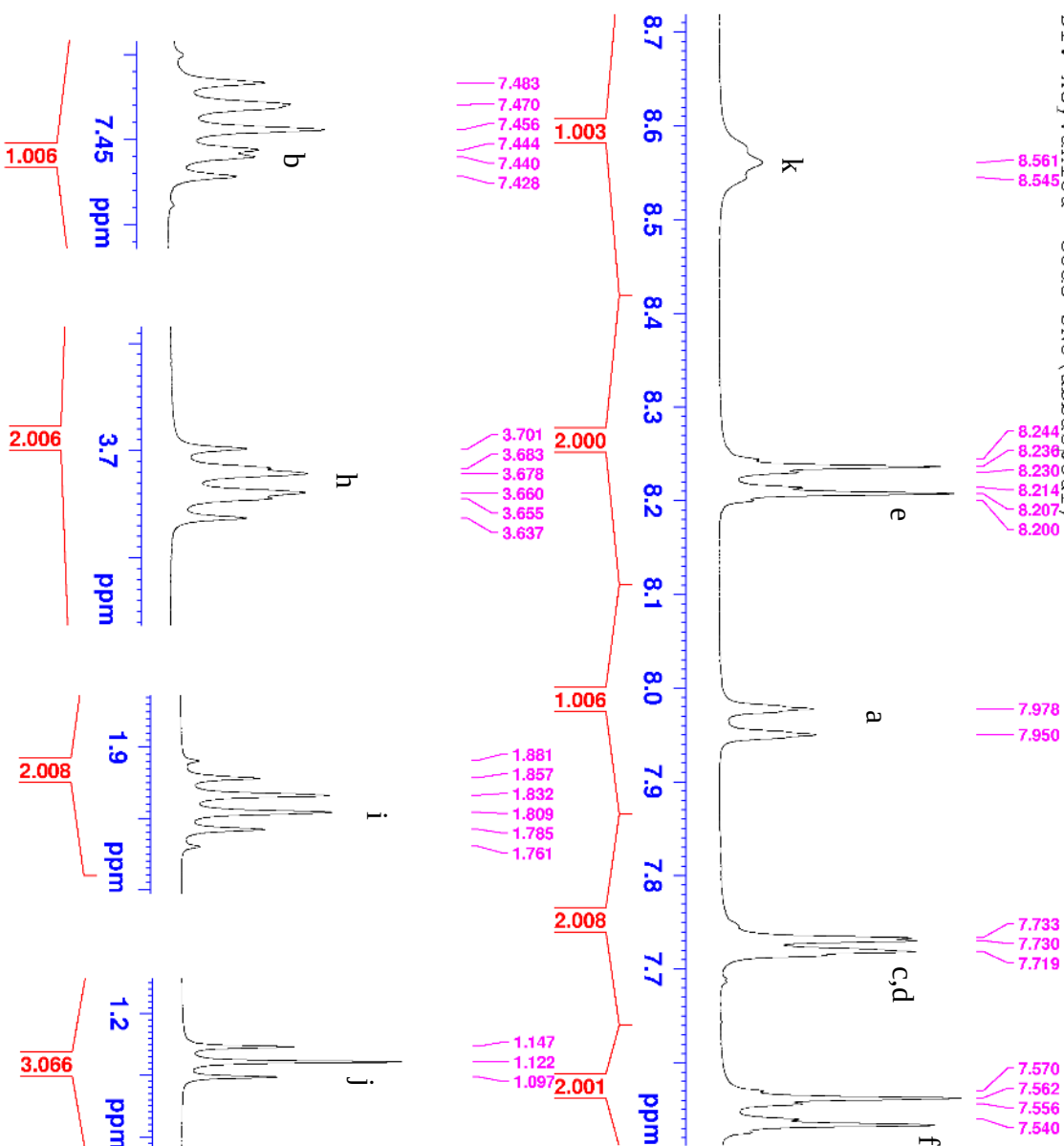
F2 - Processing parameters

SI 65536
SF 300.8100000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



طیف شماره ۴۷: طیف ¹H-NMR ترکیب شماره (۱۶۹e) در CDCl₃

Dr. keyvanlou- code SN5 (abbaspour)-



Current Data Parameters
NAME Apr23-2018-nmr
EXNO 12
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180424
Time_ 12.33

INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 56

DS 2
SMH 600.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 202

DW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 295.8 K
D1 1.0000000 sec
TD0 1

CHANNEL F1
SFO1 300.811876 MHz
NUC1 1H
PI 15.00 usec
P1M1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.8100000 MHz
WDW EN
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

طیف شماره ۴۸: بزرگ نمایی طیف ¹H-NMR ترکیب شماره (۱۶۹e) در CDCl₃



Current Data Parameters
NAME May01-2018-nmr
EXPNO 30
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20180503
Time 16.35
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABO BR-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 1790
DS 4
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.276127 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
DM 27.600 usec
DE 6.50 usec
TE 296.8 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1

CHANNEL f1

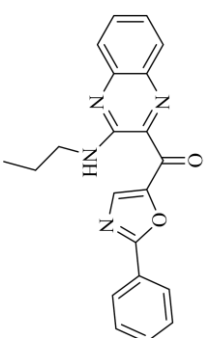
SFO1 75.6462982 MHz
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PLW1 30.00000000 W

CHANNEL f2

SFO2 300.8112032 MHz
NUC2 1H
CPDPRG12 waltz16
PCPD2 90.00 usec
PLW2 6.40000010 W
PLW12 0.1778000 W
PLW13 0.14399999 W

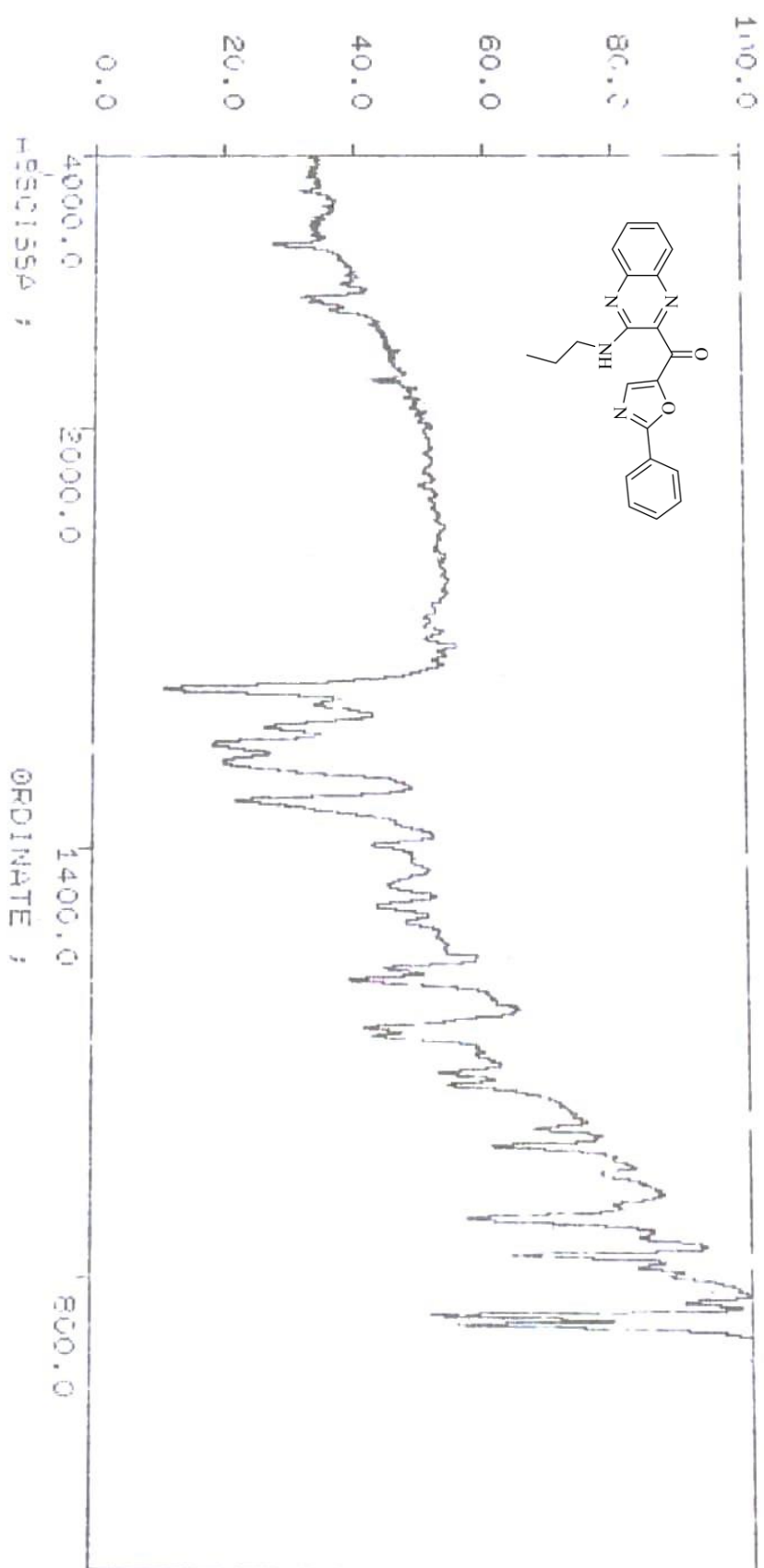
F2 - Processing parameters

SI 32768
SF 75.6387350 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40



180.277
163.695
152.224
148.800
144.887
141.444
138.334
135.342
133.582
133.475
130.113
129.427
128.888
126.402
125.038
124.812
77.456
77.034
76.612
42.562
22.399
11.757

طیف شماره ۴۹: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۶۹e) در CDCl_3



طیف شماره ۵۰: طیف IR ترکیب شماره (۱۶۹۰)



Current Data Parameters
NAME Apr23-2018-nmr
EXPNO 14
PROCNO 1

F2 Acquisition Parameters

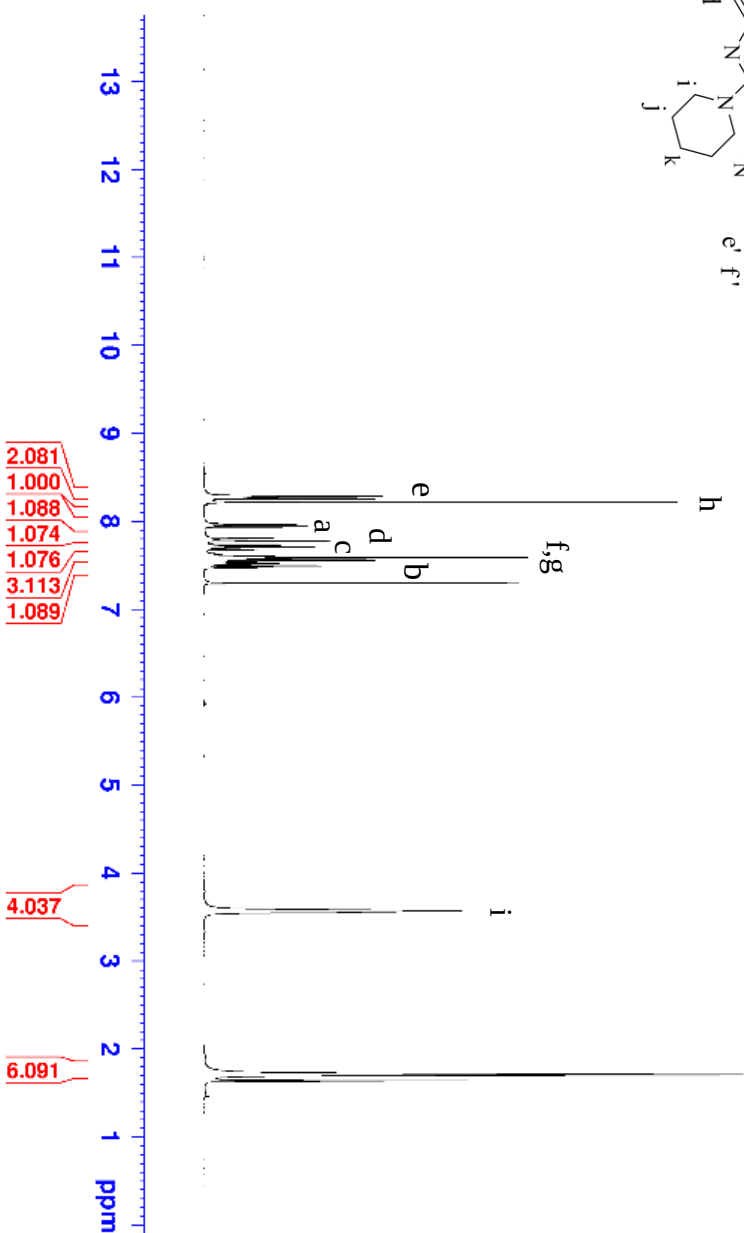
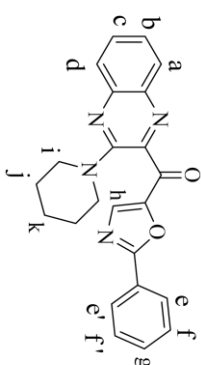
Date_ 20180424
Time 13.04
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB
PULPROG zg30
VD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 174
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4523932 sec
RG 202
RS 202
DW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 295.8 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

CHANNEL f1

SFO1 300.811876 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PL1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters

SI 65536
SF 300.810000 MHz
WDW FV
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
EC 1.00



طیف شماره ۵: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۶۹f) در CDCl_3

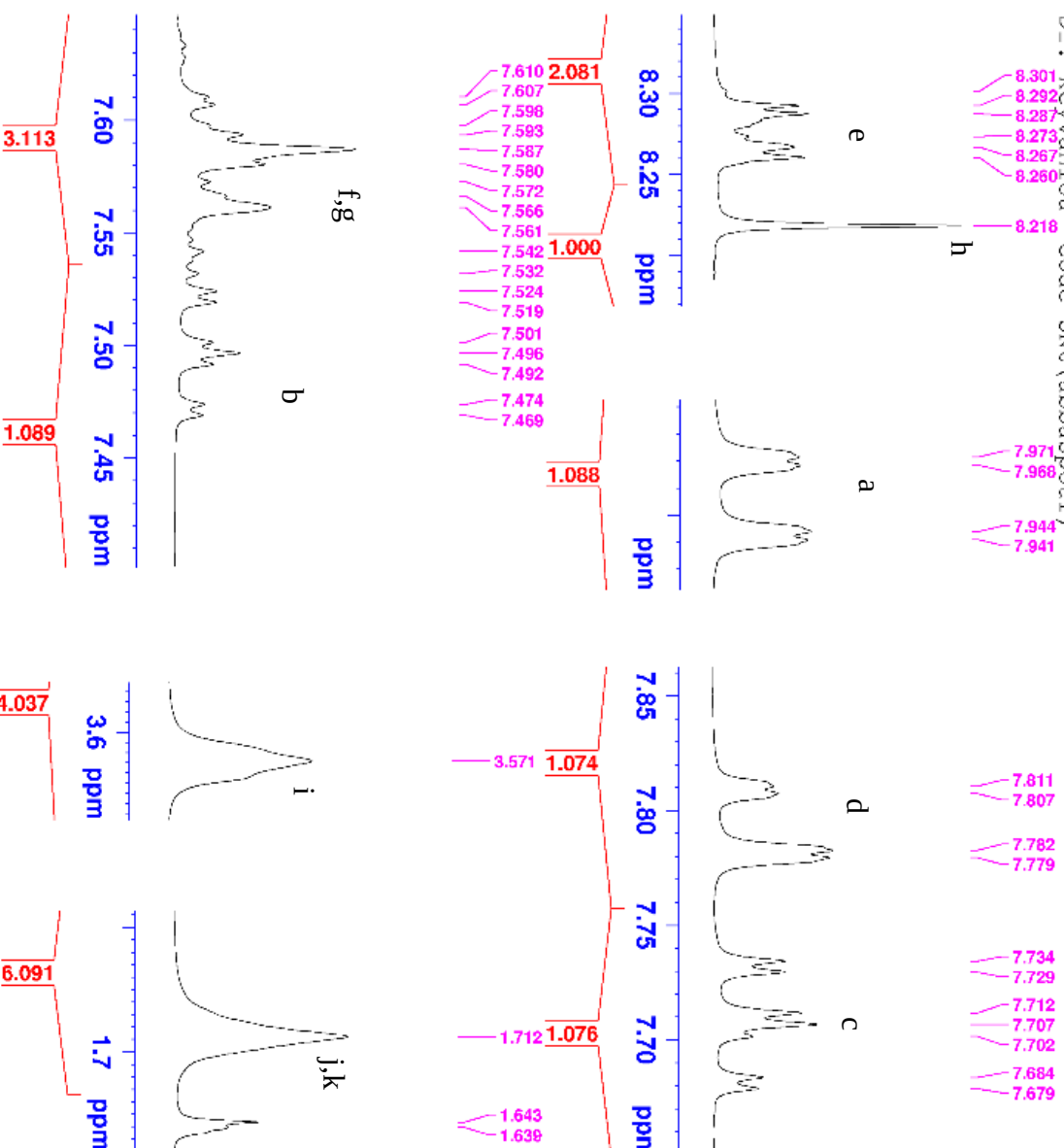


Current Data Parameters
 NAME Apr23-2018-xyz
 EXPNO 14
 PROCNO 1

V2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20180424
 Time 13.04
 INSTRUM spect
 PROCD 5 mm PABBO 2H-
 PULPROG zgpg30
 V2 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 144
 DS 2
 SWH 6009.615 kHz
 FIDRES 0.091699 Hz
 AQ 5.4525952 sec
 RG 702
 DW 83.200 usec
 DE 6.90 usec
 VE 235.8 V
 D1 1.03000000 sec
 D20 1

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 300.811876 MHz
 P1 1u
 PLW1 15.00 usec
 PLW1 6.40000010 W
 P2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 300.810000 MHz
 WFN PM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

Dr. keyvanlou - code SN6 (abbaspour) -



طیف شماره ۵۲: بزرگ نمایی طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۶۹f) در CDCl_3



Current Data Parameters
NAME May22-2018-nmr
EXPNO 3
PROCNO 1

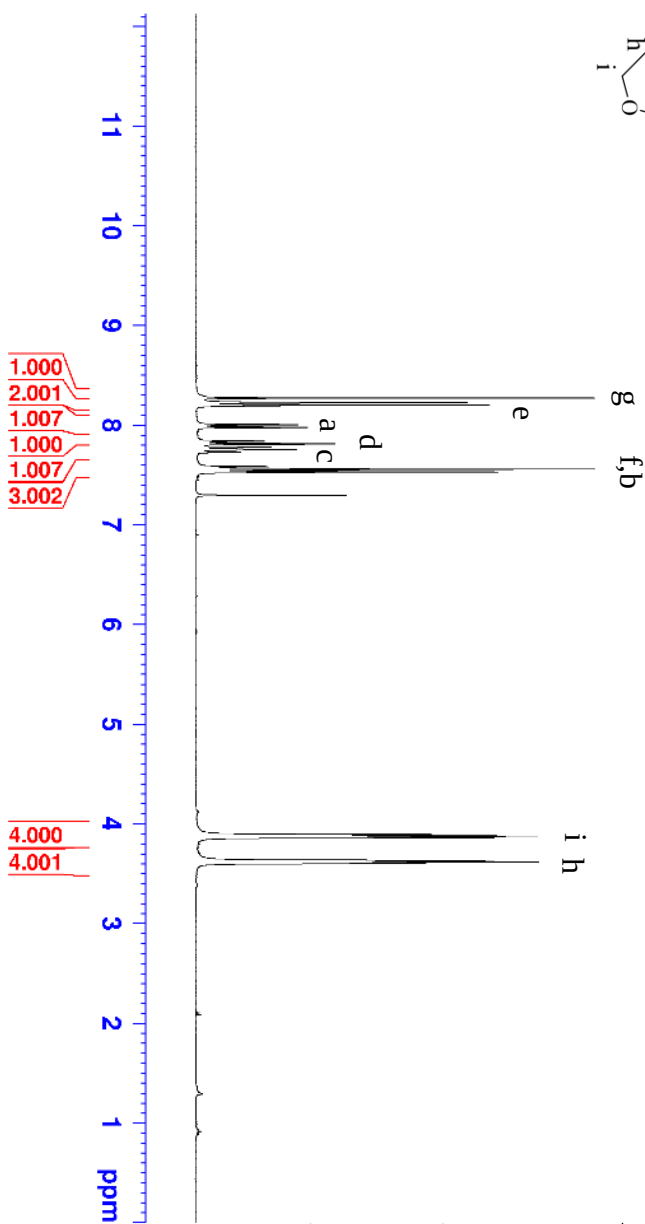
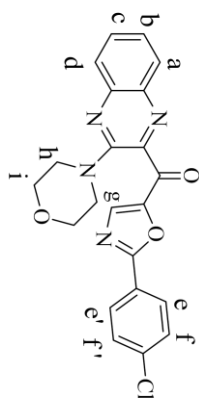
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180522
Time 9.58
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 32
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 202
DM 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 297.3 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.818576 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PL1 0.00 dB
PT1 6.40000010 W

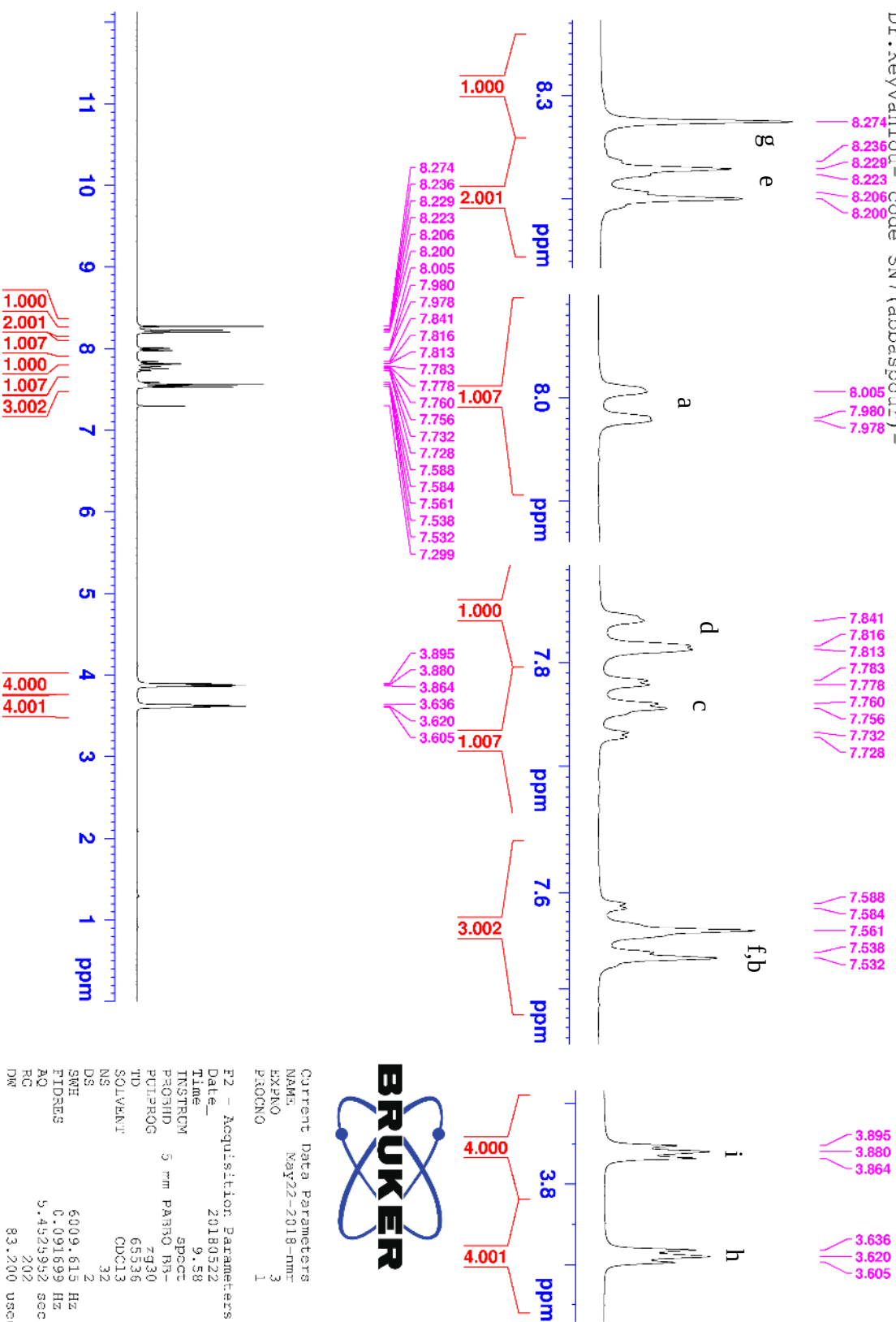
F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.810000 MHz
WDW EX
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

8.274
8.236
8.229
8.223
8.206
8.200
8.005
7.980
7.978
7.841
7.816
7.813
7.783
7.778
7.760
7.756
7.732
7.728
7.588
7.584
7.561
7.538
7.532
7.299

3.895
3.880
3.864
3.636
3.620
3.605



طیف شماره ۵۴: طیف ^1H -NMR ترکیب شماره (۱۶۹g) در CDCl_3



طیف شماره ۵۵: بزرگ نمای طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۶۹) در CDCl_3

C13-Dr. Keyvanlou - code SN7 (abbaspour) -



Current Data Parameters
NAME May22-2018 -nmr
EXPNO 4
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180522
Time 10.40

INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 640
DS 4

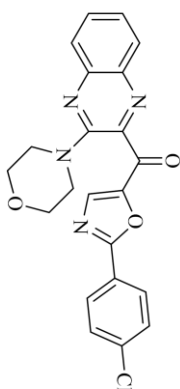
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
DM 27.600 usec
DE 6.50 usec
TE 297.9 K
D1 2.0000000 sec
D11 0.0300000 sec
TD0 1

CHANNEL f1
SFO1 75.6462982 MHz
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PLW1 30.00000000 W

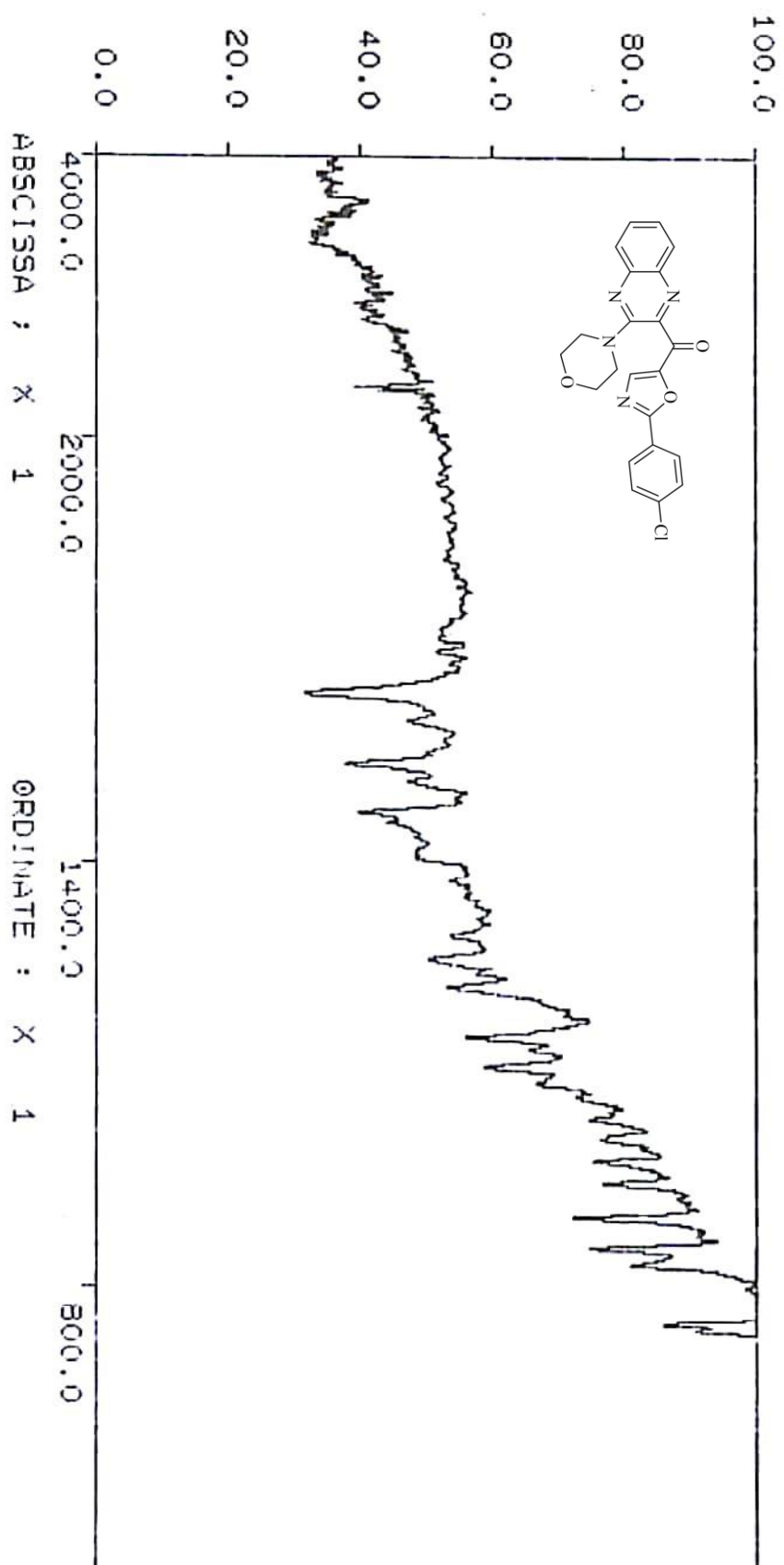
CHANNEL f2
SFO2 300.8112032 MHz
NUC2 1H
CPRRG12 waltz16
PCPD2 90.00 usec
PLW2 6.40000010 W
PLW12 0.17778000 W
PLW13 0.14399999 W

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.6387350 MHz
WDW FM
SSB 0
GB 1.00 Hz
PC 0 1.40

179.016
164.470
151.875
148.761
142.293
140.474
140.339
138.579
136.204
132.419
129.478
129.421
128.998
126.889
126.569
124.629
77.461
77.038
76.616
66.552
48.839



طیف شماره ۵۶: طیف ¹³C-NMR ترکیب شماره (۱۶۹g) در CDCl₃



طیف شماره ۵۷: طیف IR ترکیب شماره (۱۶۹g)

8.853
8.461
8.210
8.183
7.955
7.928
7.712
7.702
7.542
7.515
7.452
7.439
7.426
7.289

3.734
3.713
3.693

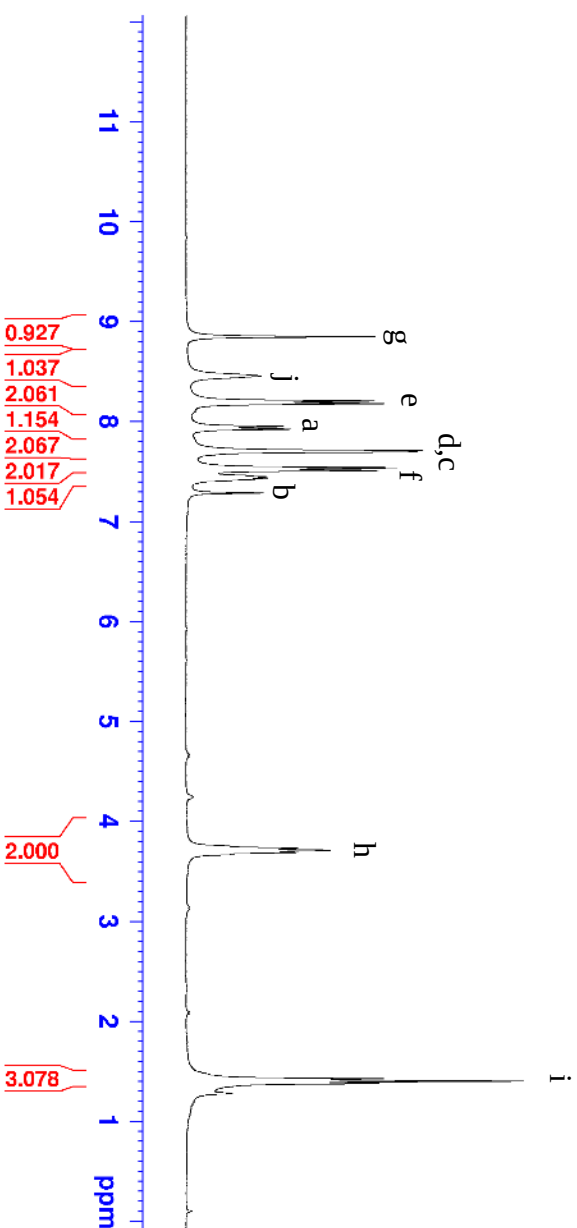
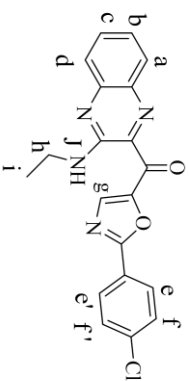
1.427
1.403
1.379



Current Data Parameters
NAME MAY22-2018-nmr
EXPNO 5
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180522
Time 10.55
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 80
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 202
DW 83.200 usec
DE 6.30 usec
TE 297.1 K
D1 1.0000000 sec
TD0 1
I

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.811876 MHz
NUC01 1H
P1 15.00 usec
PLW1 6.40000010 W
F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.810030 MHz
WDW EX
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



طیف شماره ۵۸: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۶۹h) در CDCl_3



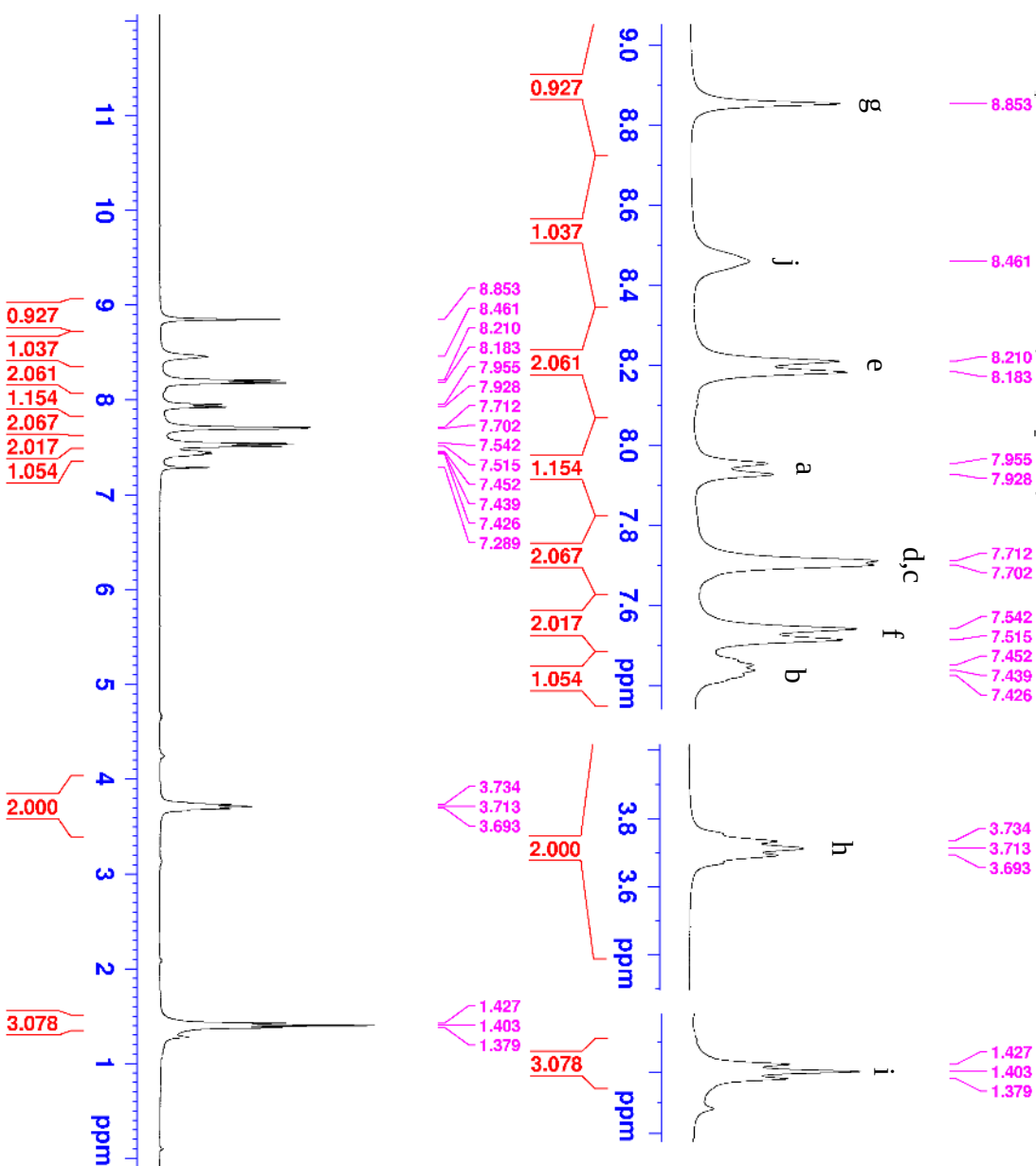
Current Data Parameters
NAME May22-2018-nmr
EXPNO 5
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20180522
Time 10.55
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 80
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.452952 sec
RG 202
DM 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 297.1 K
D1 1.0000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.811876 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PL1 6.4000010 W

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.810030 MHz
WDW EX
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



طیف شماره ۵۹: بزرگ نمایی طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۶۹h) در CDCl_3



Current Data Parameters
NAME May24-2018-mm
EXPNO 5
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180324

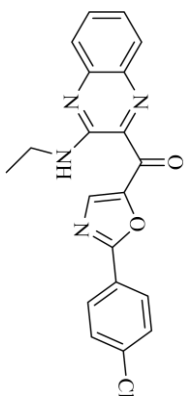
Time 21.16
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABO BR-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 5120
DS 4
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
DM 27.600 usec
DE 6.50 usec
TE 301.4 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TDO 1

CHANNEL F1
SFO1 75.6462982 MHz
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PL1 30.00000000 W

CHANNEL F2
SFO2 300.8112032 MHz
NUC2 1H
PULPROG 1H
PCPD2 90.00 usec
PLM2 6.40000010 W
PLM12 0.17778000 W
PLM13 0.14399999 W

F2 - Processing parameters

SI 32768
SF 75.6387350 MHz
WDW EM
SS 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40



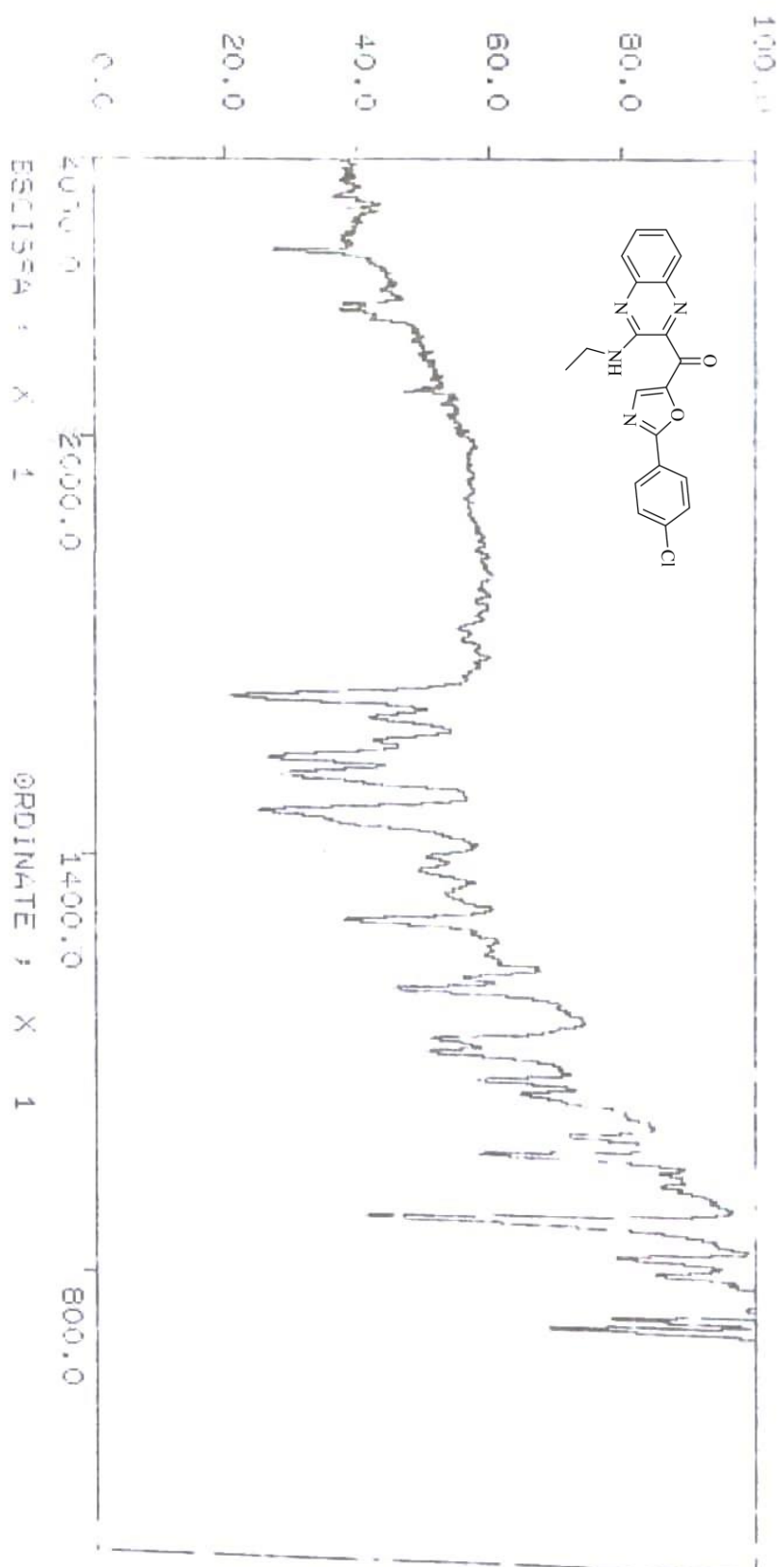
180.219
163.680
152.024
148.808
144.868
141.386
138.321
135.352
133.603
133.406
130.087
129.408
128.869
126.425
125.033
124.850

77.436
77.014
76.592

35.637

14.501

طیف شماره ۰: طیف ¹³C-NMR ترکیب شماره (۱۴۹h) در CDCl₃



طیف شماره ۴۱: بزرگ نمایی طیف IR ترکیب شماره (۱۶۹h)

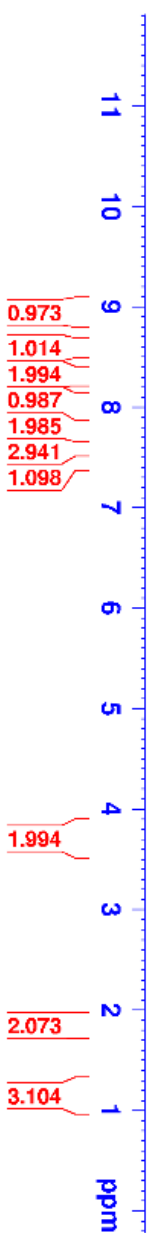
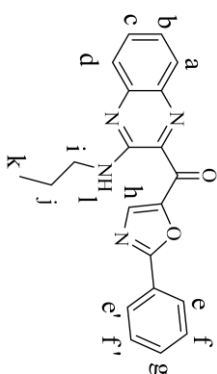
Dz.keyvanlou- code SN9 (abhaspour) -



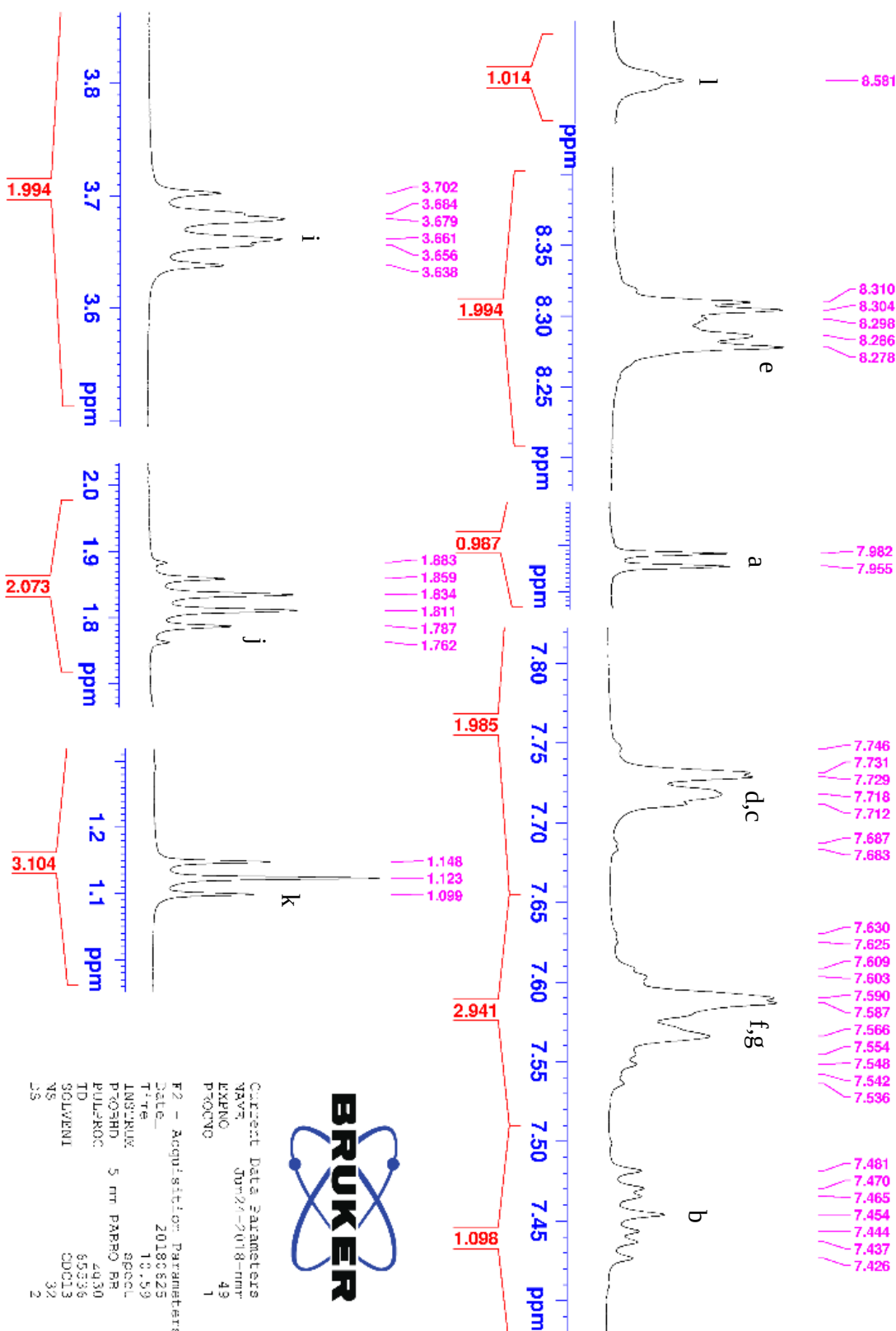
Current Data Parameters
NAME Jun24-2018-112
EXPRO 49
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180625
Time 10:59
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO 3B-
PULPROG zg30
NUC1 65536
SOLVENT CDCl3
NS 32
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 202
WDW 83.200 sec
DE 6.50 sec
TE 297.0 K
D1 1.0000000 sec
U20 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.811876 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 sec
PLW1 6.4000010 W
F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.810000 MHz
WPM FM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



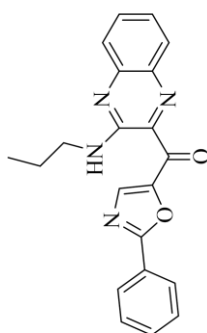
طیف شماره ۶۲: طیف ¹H-NMR ترکیب شماره (۱۶۹۱) در CDCl₃



طیف شماره ۳۳: بزرگ نمایی طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۶۹۱) در CDCl_3

C13CPD-CODE SN9-

180.327
164.703
152.230
148.685
144.832
141.559
135.339
133.718
133.380
131.987
130.118
129.031
127.669
126.373
124.983
77.453
77.030
76.608
42.563
22.401
11.760



طیف شماره ۴۴: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۶۹۱) در CDCl_3



Current Data Parameters
NAME C1303-2018-001
EXPNO 22
PROCNO 1

U2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180703
Time 17.02
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO 3H-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 1024
DS 4
SWH 18.15.941.02
FIDRES 0.2767752
AQ 1.8087935 sec
RG 202
DW 27.600 usec
DE 6.50 usec
TE 297.9 K
D1 2.0000000 sec
D11 0.0300000 sec
TD0 1

CHANNEL #1
NUC1 75.6462982 MHz
NUC2 13C
P1 10.00 usec
P1M1 30.0000000 W

CHANNEL #2
SFO2 300.8112032 MHz
NUC2 1H
P2 30.00 usec
P2M2 6.4000000 W
P2M12 0.1778000 W
P2M13 0.14399999 W

Processing parameters
SI 32768
SF 75.6387350 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
FC 1.40



Current Data Parameters
NAME cin24-2018-ntt
EXPNO 51
PROCNO 1

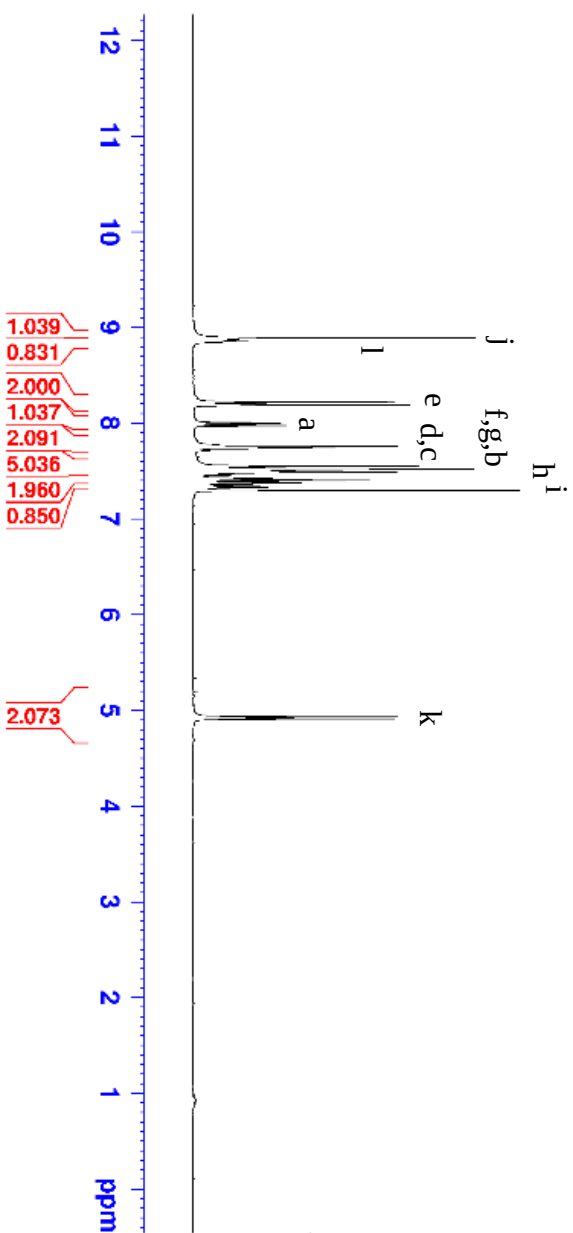
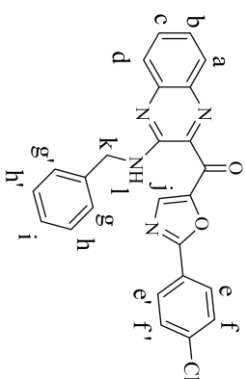
F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20180623
Time 11.17
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO 3H-
PULPROG zg30
NUC1 65536
SOLVENT CDCl3
NS 32
DS 2
SWH 6009.615 MHz
FIDRES 0.091693 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 202
DWM 83.200 sec
DE 6.50 sec
TE 296.7 K
D1 1.0000000 sec
c20 1

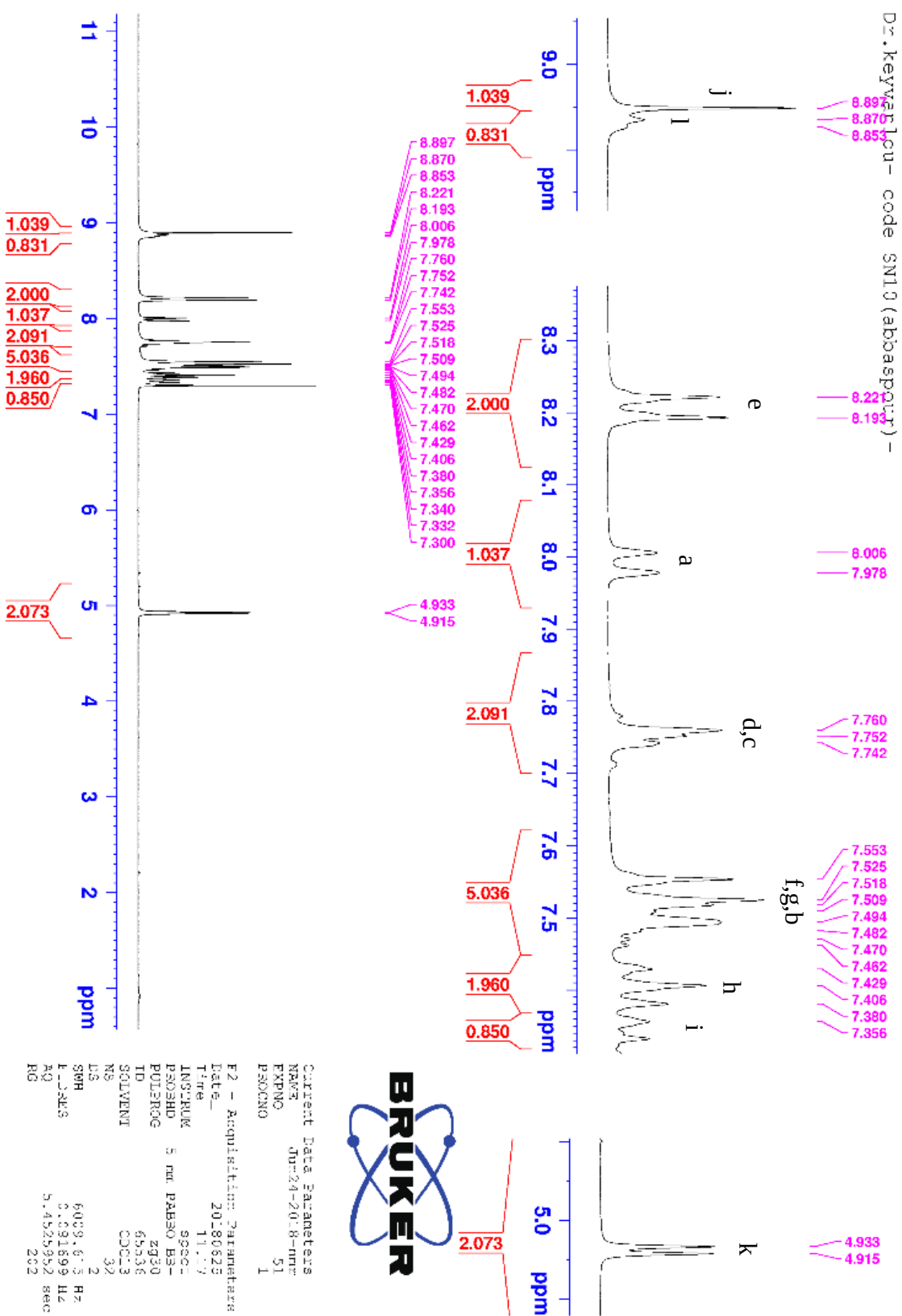
===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.818576 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 sec
PLW1 6.4000010 W

F2 - Processing parameters

SI 65536
SF 300.810000 MHz
WPM PM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



طیف شماره ۵۰: طیف 1H-NMR ترکیب شماره (۱۶۹) در CDCl3



طیف شماره ۶۶: بزرگ نمایی طیف ^1H -NMR ترکیب شماره (۱۶۹) در CDCl_3



Current Data Parameters
NAME Jun24-2018-enc
EXPNO 52
PROCNO 1

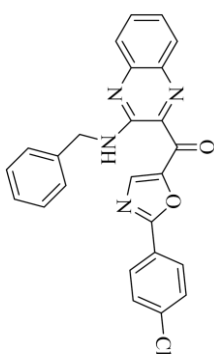
F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20180623
Time 12.24
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm EASY 3B-
PULPROG zgpg30
VJ 45536
SOLVENT CDCl3
NS 1024
DS 4
SWH 18.15.941 Hz
FIDRES 0.27672 Hz
AQ 1.6087935 sec
RG 202
DA 27.600 sec
DE 6.50 usec
TE 297.0 K
D1 2.0000000 sec
D11 0.0300000 sec
TD0 1

CHANNEL #1
NUC1 75.6462982 MHz
P1 10.00 usec
P1M1 30.0000000 W

CHANNEL #2
NUC2 300.8112332 MHz
P2M2 1H
CEDEPRG12 waltz16
PCPD2 90.00 usec
P2M2 6.40000310 W
P2M12 0.1778000 W
P2M13 0.14399999 W

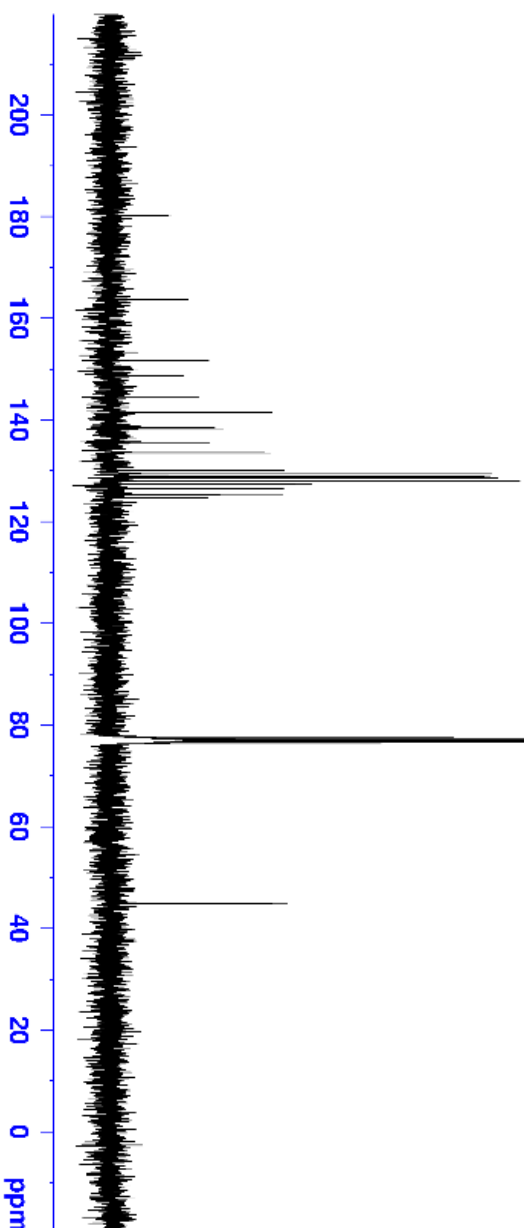
F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.6387350 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40



180.162
163.765
151.811
148.737
144.641
141.536
138.584
138.367
135.619
133.654
133.553
130.107
129.430
128.889
128.710
127.966
127.411
126.532
125.381
124.772

77.458
77.035
76.613

44.849



طیف شماره ۷: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۶۹) در CDCl_3

8.136
8.119
8.113
8.108

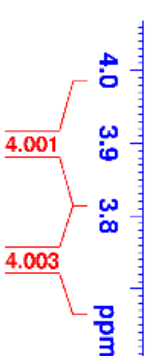
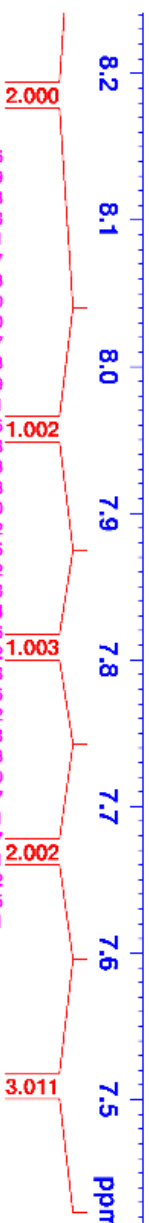
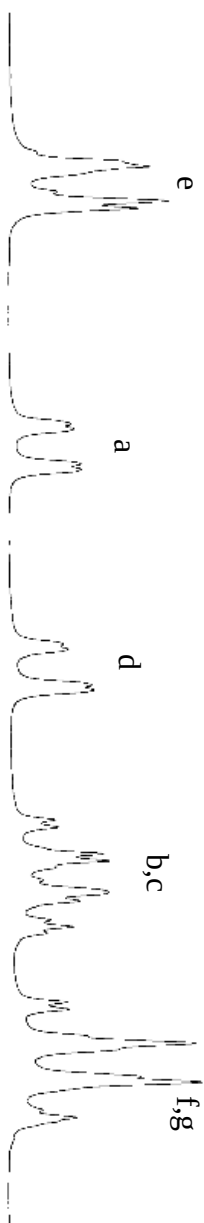
7.961
7.957
7.933
7.930

7.810
7.807
7.783
7.779

7.691
7.686
7.668
7.663
7.658
7.650
7.642
7.635
7.622
7.618
7.614
7.566
7.562
7.538
7.516
7.512
7.493
7.488

3.891
3.877
3.861

3.762
3.745
3.731



Current Data Parameters
NAME Mat15-2018-dmr
EXPNO 23
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180315
Time 22.47
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BBO-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 32
DS 2
SWH 6009.615 MHz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 202
OR 83.200 usec
ZG 6.30 usec

طیف شماره ۹: بزرگ نمایی طیف ^1H -NMR ترکیب شماره (۷۴a) در CDCl_3

¹³C NMR - Dr. Keaviani - code sp1 (Abbaspour) -



Current Data Parameters
NAME Mar15-2018-TM1
EXPNO 35
PROCNO 1

12 - Acquisition Parameters

Date_ 20180318
Time 18.49
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm EASY 3B-
PULPROG zgpg30
TD 65536
FIDRES 0.000000
SOLVENT CDCl3
NS 1024
DS 4
SWH 18.15.941 MHz
FIDRES 0.276727 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
WDW 27.600 msec
DE 6.50 msec
TE 297.3 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1

CHANNEL #1

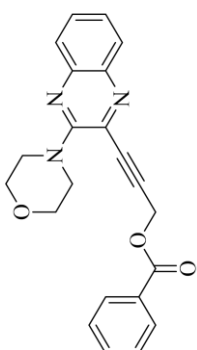
NUC1 13C
P1 10.00 msec
P1M1 30.00000000 W

CHANNEL #2

SFO2 300.8112332 MHz
NUC2 1H
CPDPRG12 waltz16
PCPD2 90.00 msec
P1M2 6.40000010 W
P1M12 0.1778000 W
P1M13 0.14399999 W

12 - Processing parameters

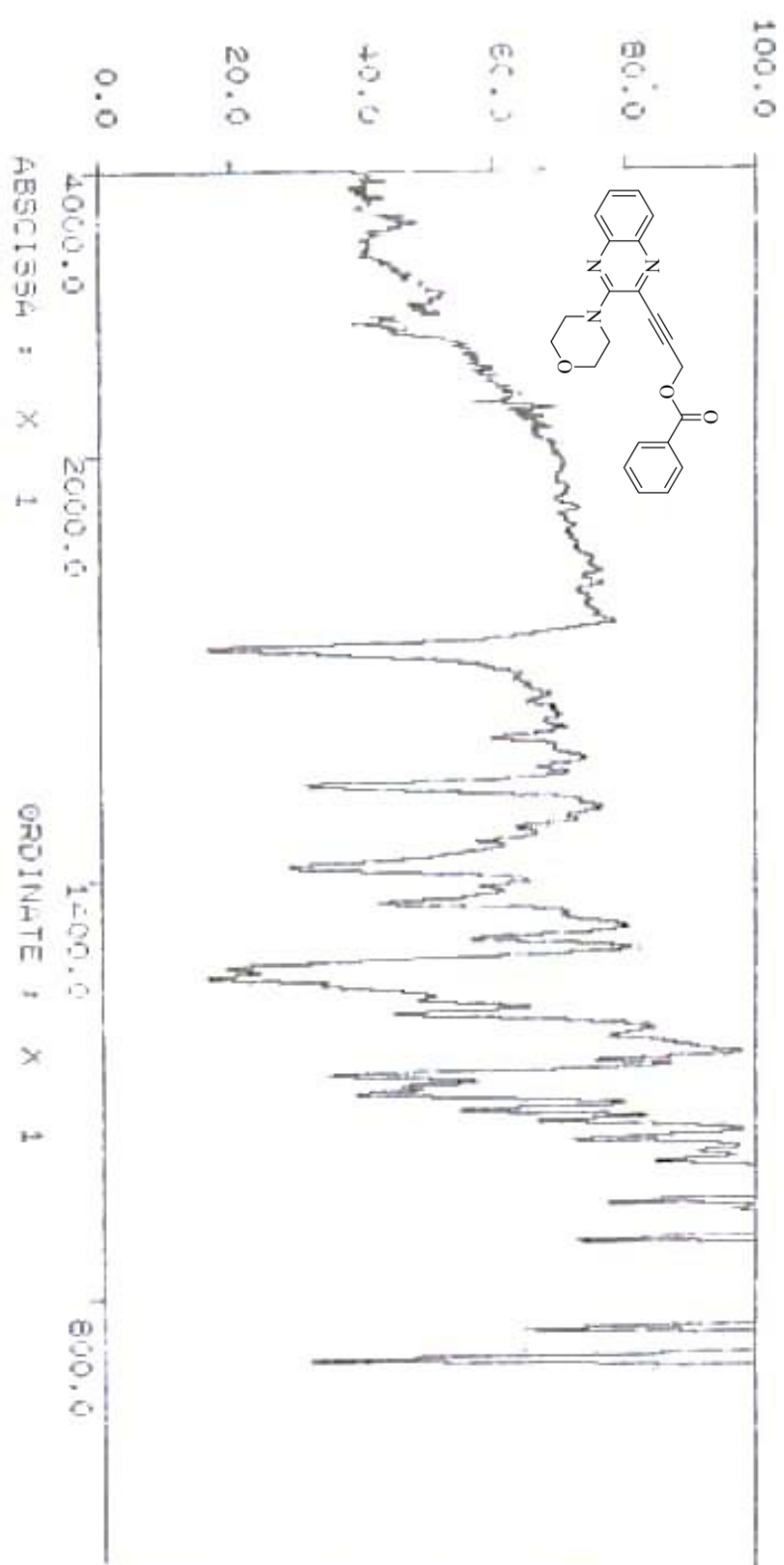
SI 32768
SF 75.6387350 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40



165.815
155.162
140.340
137.923
133.635
131.907
131.001
129.828
129.152
128.634
128.525
127.076
126.913
89.756
84.156
77.460
77.038
76.615
66.750
52.965
48.965



طیف شماره ۷۰: طیف ¹³C-NMR ترکیب شماره (۱۷۴a) در CDCl₃



طیف شماره ۷۱: طیف IR ترکیب شماره (۱۷۴a)

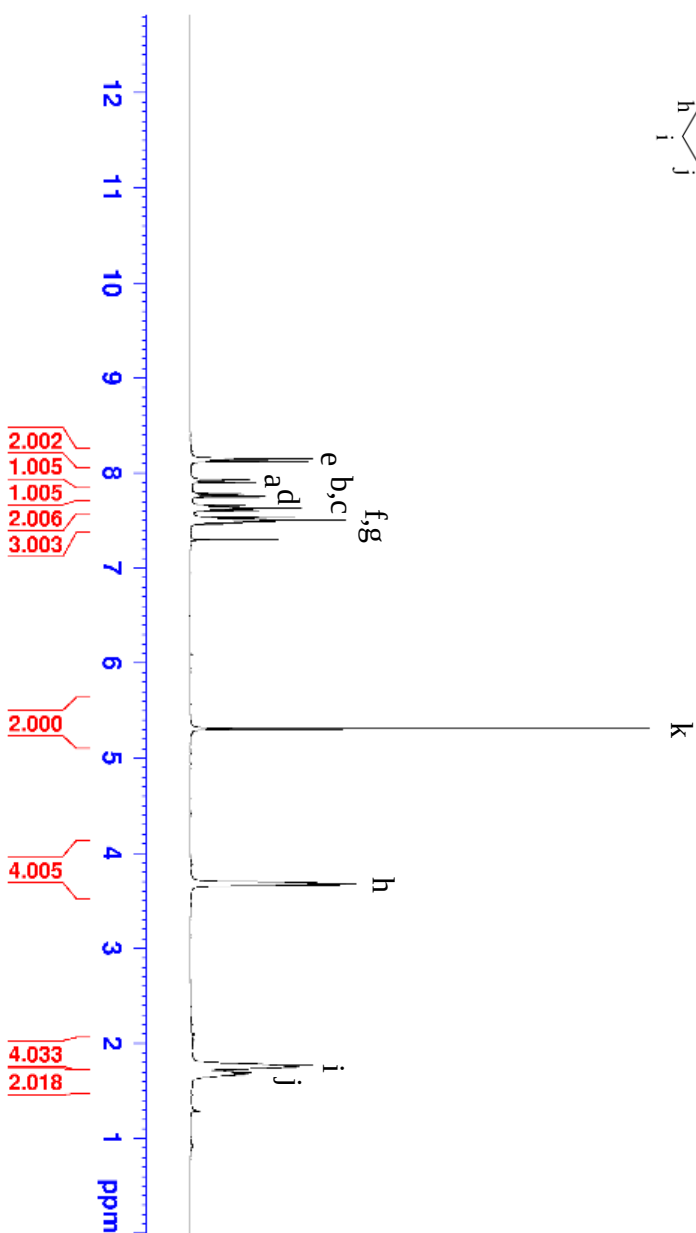
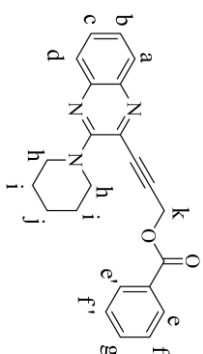
Dr. keyvanlou- code 592 (abbaspour) -



Current Data Parameters
NAME: Apr23-2018-nmr
EXPNO: 15
PROCNO: 1

F2 Acquisition Parameters
Date_ 20180424
Time 13.16
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 78
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4523932 sec
RG 181.36
DW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 295.8 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

CHANNEL f1
SFO1 300.8118576 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
ELMT 6.40000010 W
F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.8100000 MHz
WDW FV
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



طیف شماره ۷۲: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۷۴b) در CDCl_3

Dr. keyvanlou- code Sp2 (apbasport) -



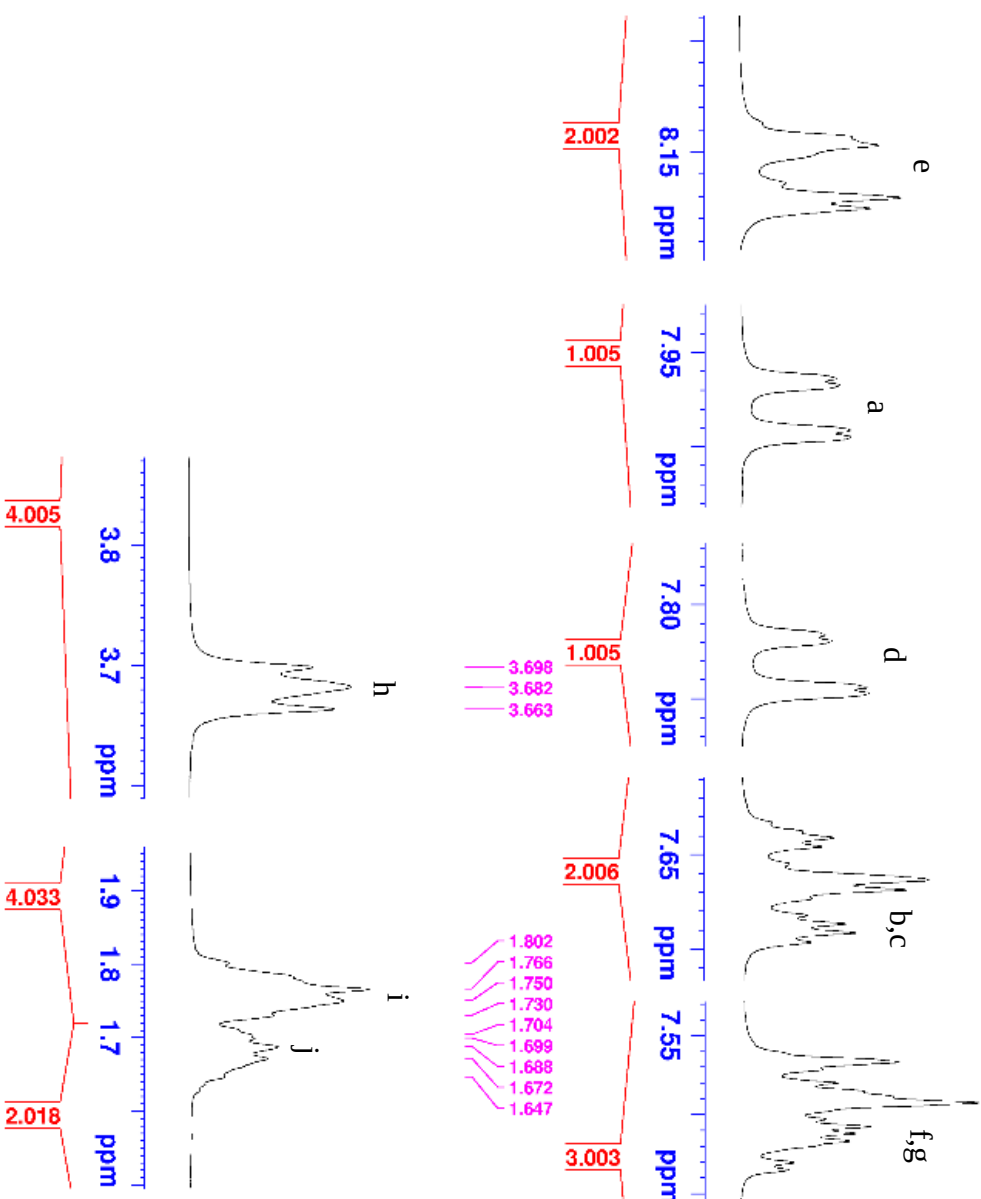
Current Data Parameters
NAME Apr23 2018 nm
EXPNO 15
PROCNO 1

72 - Acquisition Parameters

Date_ 20180424
Time 13.16
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm ZABBO 5B-
PULPROG zg30
CD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 48
DS 2
SWH 8009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 181.36
DW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 295.8 K
D1 1.0000000 sec
CDO 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.813576 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PLW1 6.4000010 W

72 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.810000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



طیف شماره ۷۳: بزرگ نمایی طیف ¹H-NMR ترکیب شماره (۱۷۴b) در CDCl₃

Dr. Keavanloo- code sp2 (Abbaspour) -

165.792
156.006
140.573
137.558
133.468
132.476
130.729
129.867
129.348
128.514
128.449
126.857
126.263

88.825
84.515
77.475
77.052
76.630

53.071
49.838

25.785
24.511



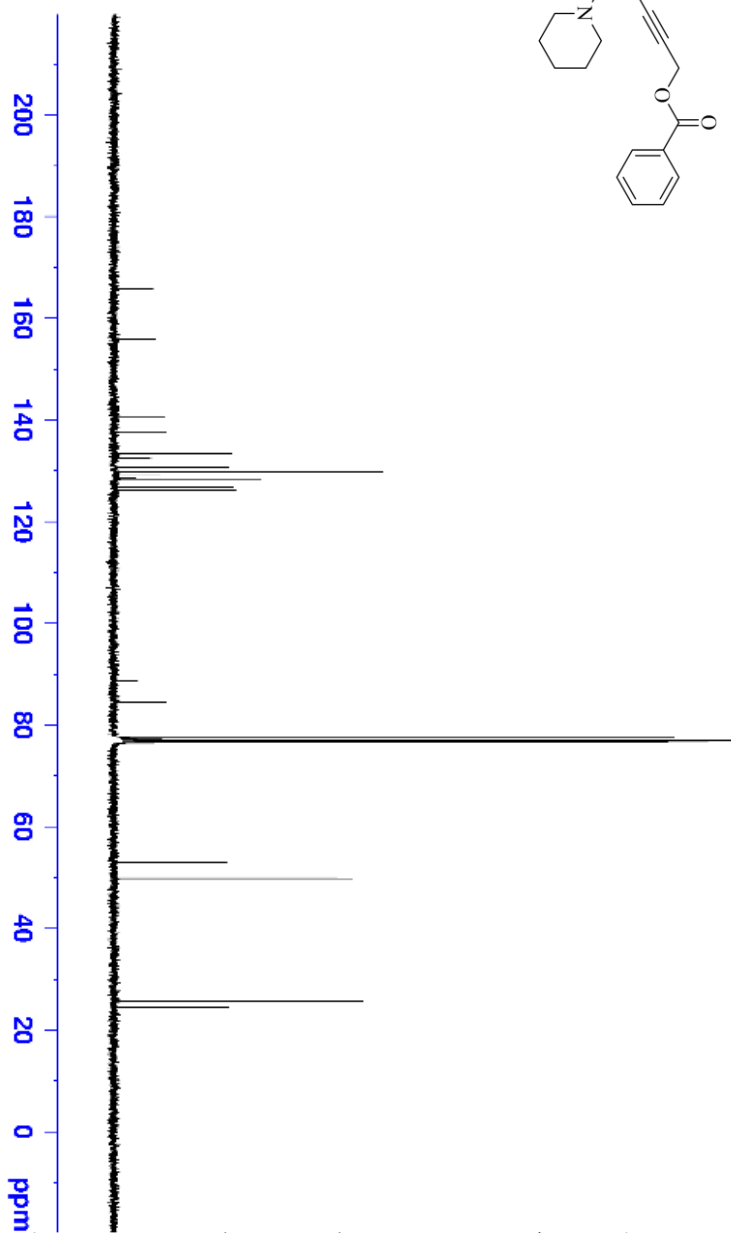
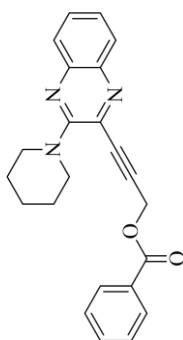
Current Data Parameters
NAME Mey01-2018-ENC
EXPNO 28
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180503
Time 13.27
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm EASY-1H-
PULPROG zgpg30
IC 65538
SOLVENT CDCl3
NS 930
DS 4
SWH 18.15.941 Hz
FIDRES 0.276727 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
DW 27.600 usec
DE 6.50 usec
TE 295.8 K
D1 2.0000000 sec
D11 0.0300000 sec
TD0 1

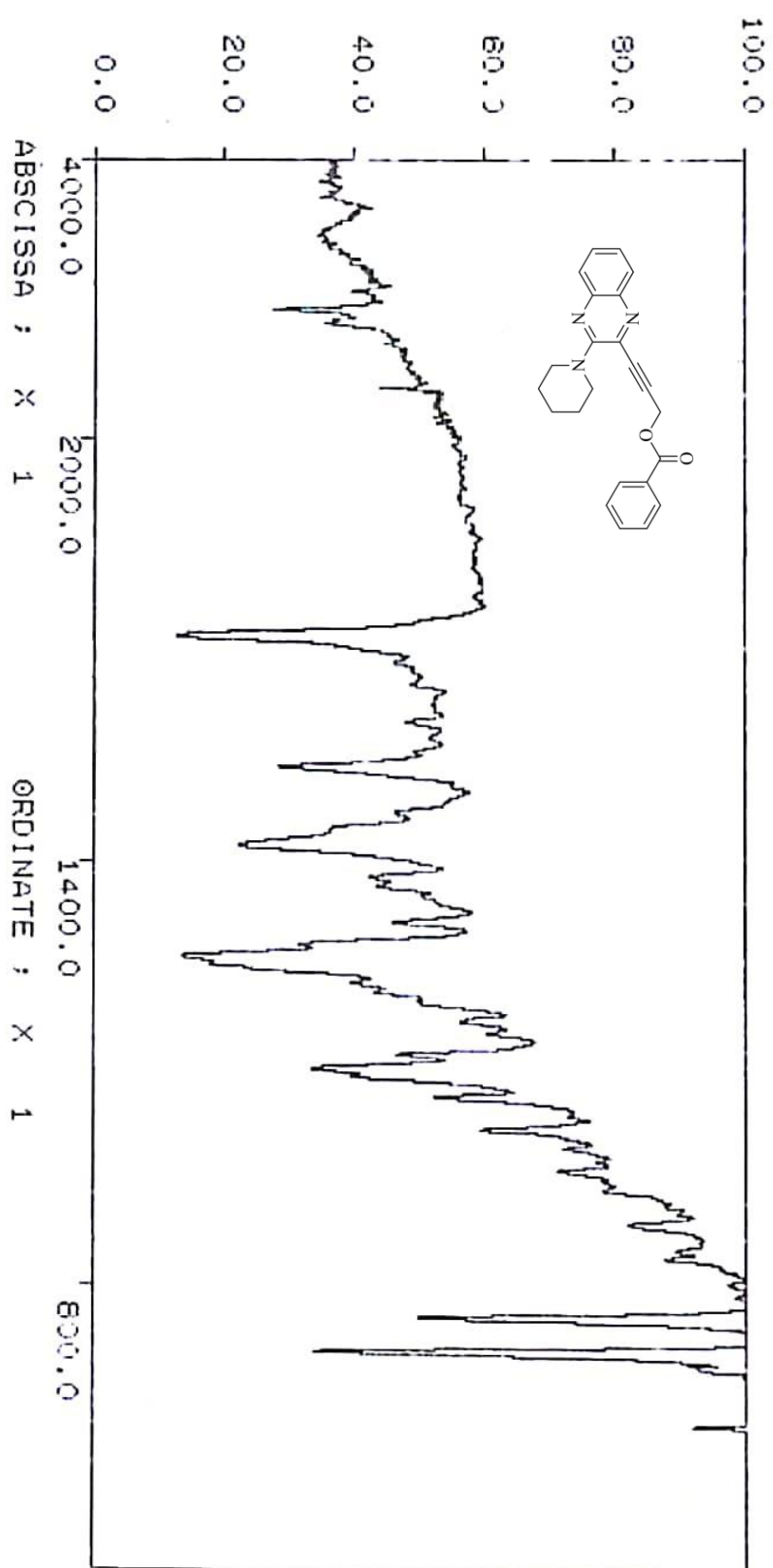
CHANNEL f1
NUC1 75.6462982 MHz
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PI1 30.0000000 W

CHANNEL f2
SFO2 300.811232 MHz
NUC2 1H
CPDPRG2 waltz16
PCPD2 90.00 usec
P1M2 6.40000010 W
P1M12 0.1778000 W
P1M13 0.14399999 W

F2 - Processing Parameters
SI 32768
SF 75.6387350 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40

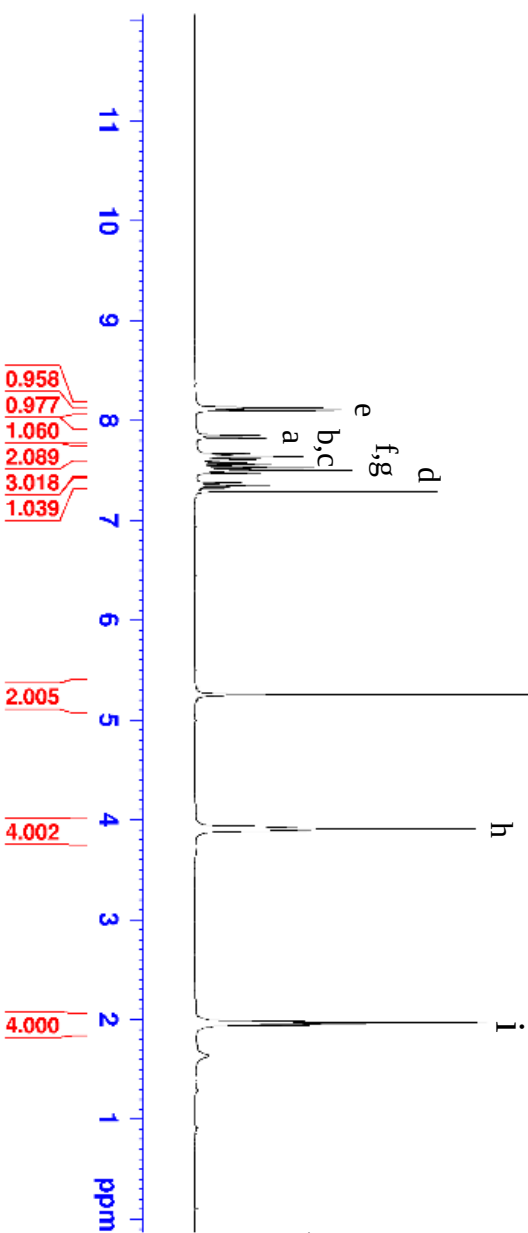
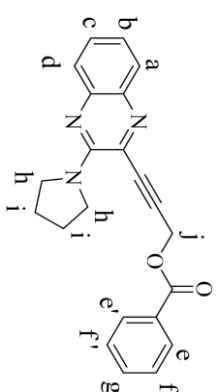
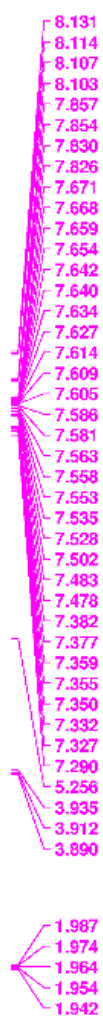


طیف شماره ۷۴: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۷۴b) در CDCl_3



طیف شماره ۷۵: طیف IR ترکیب شماره (۱۷۴b)


```
De.keyvar1cu- code SP3(abbaspour)-
```



طیف شماره ۷۶: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۷۴c) در CDCl_3

```
Current Data Parameters
NAME          Jmd14-2018-xxx
EXPNO         32
PROCNO        1
```



```

U2 - Acquisition Parameters
Date_      20180614
Time       14:30
INSTRUM    spect
SNOOD      5 mm EASY 2H
PULPROG    zgpg30
TD          65536
SOLVENT    CDCl3
NS          40
DS          2
SWH         600.615 MHz
FIDRES      0.091639 Hz
AQ          5.455952 sec
RG          202
WDW          83.200
SSB          0
GB          0.50
PC          237.2
DE          1.0000000 sec
D1          1

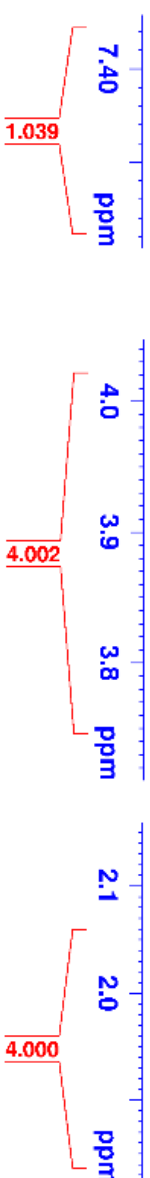
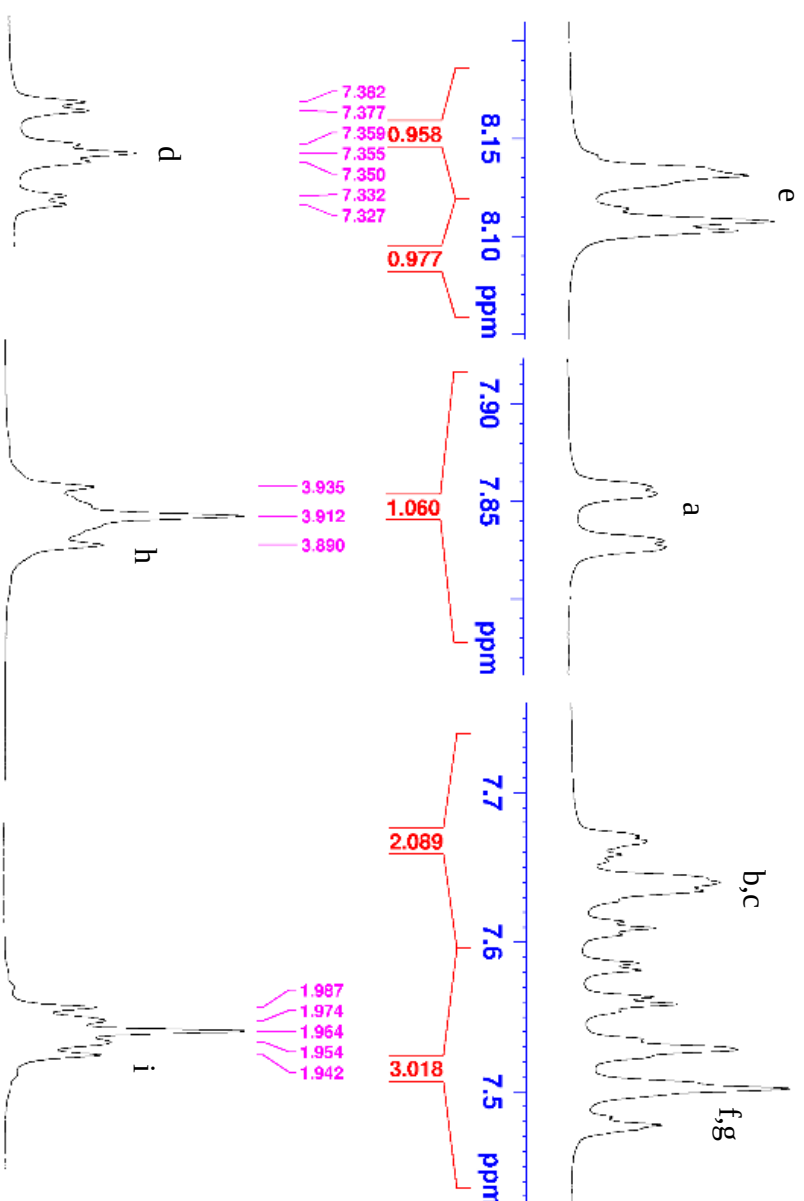
```

```
===== CHANNEL F1 =====
SFO1      300.811876 MHz
NUC1              IN
P1              15.00 usec
PWL          6.40000010 W
F2 - PROCESSING PARAMETERS
F1          85536
SF          300.810028 MHz
WB          FM
SFB          0
LB          0.30 Hz
GB          0
PC          1.00
```



8.131
8.114
8.107
8.103
7.857
7.854
7.830
7.826

7.671
7.668
7.659
7.654
7.642
7.640
7.634
7.627
7.614
7.609
7.605
7.586
7.581
7.563
7.558
7.553
7.535
7.528
7.502
7.483
7.478



طیف شماره ۷۷: بزرگ نمایی طیف ¹H-NMR ترکیب شماره (۱۷۴c) در CDCl₃

```
Current Data Parameters
NAME      7ml4-2018-ctc
EXPNO     32
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20180614
Time      14.30
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm PABBO 3B-
PULPROG   zgpg30
PC        65536
SOLVENT   CDCl3
NS         40
DS         2
SWH        6009.615 Hz
FIDRES     0.091699 Hz
AQ         5.4525952 sec
RG         202
DW         83.200 nsec
DE         6.50 nsec
TE         297.2 K
D1         1.00000000 sec
D10        1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1       1H
P1         15.00 nsec
PLW1       6.40000010 W

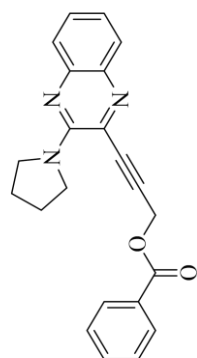
F2 - Processing parameters
SI         65536
SF         300.810028 MHz
WDW        FM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00
```

Dr. Keivanloo- code sp3 (abbaspour-)-

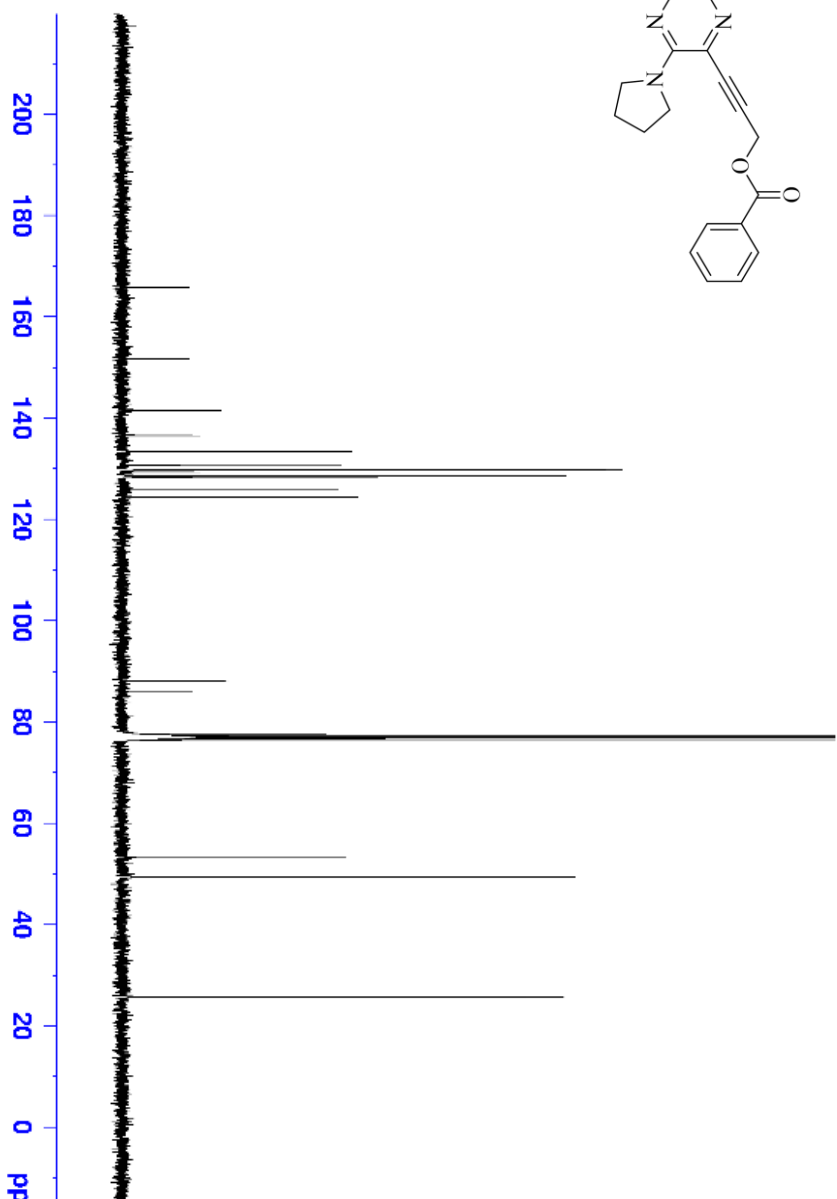


Current Data Parameters
NAME 72015-2018-707
EXPNO 45
PROCNO 1

V2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180613



165.822
151.668
141.553
136.560
133.443
130.793
129.822
129.370
128.509
128.440
128.317
126.048
124.515
88.034
85.878
77.430
77.007
76.585
53.194
49.415
25.652



V2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180613
Time 9.42
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO 3B-
PULPROG zgpg30
NUC1 13C
SOLVENT CDCl3
NS 8.44
DS 7
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.276727 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
WV 27.600 usec
DE 6.50 usec
TE 304.2 K
D1 2.03000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1

CHANNEL #1
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PL1 0.00000000 W
P1M1 30.00000000 W

CHANNEL #2
SFO2 300.8112332 MHz
NUC2 1H
GPDPRG12 waltz16
PCPD2 90.00 usec
PLW2 6.40000010 W
P1M2 0.17780000 W
P1M13 0.14399999 W

F2 - Processing parameters
SI 32763
SF 75.6387350 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40

طیف شماره ۷۸: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۷۴) در CDCl_3



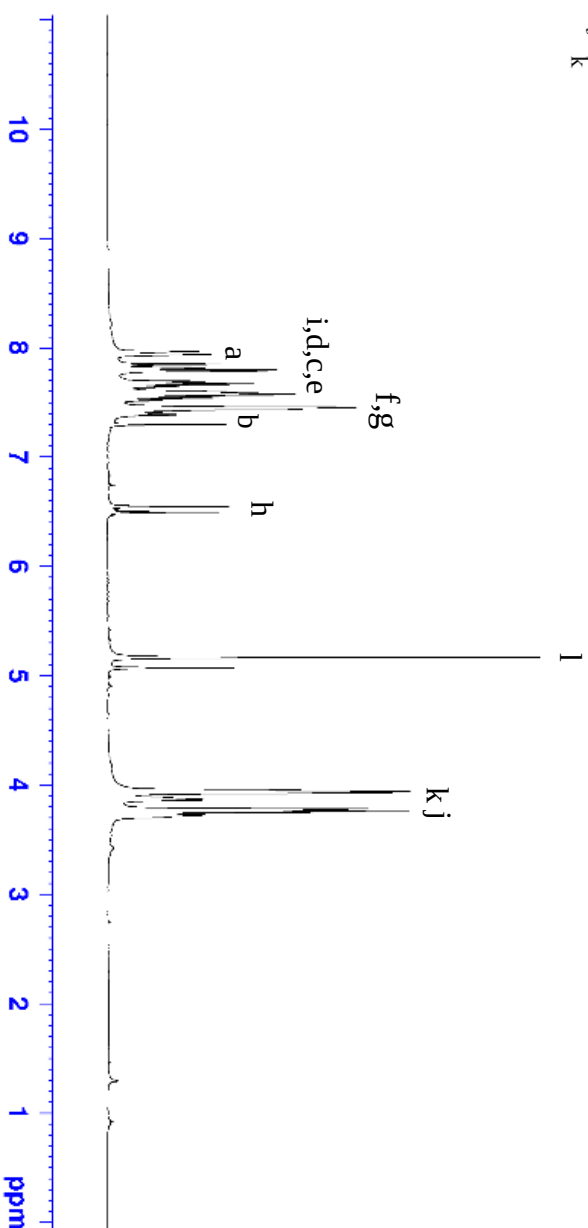
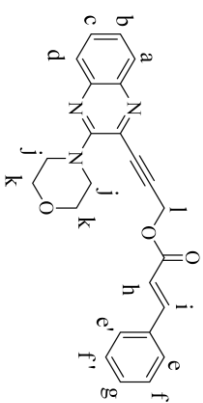
Current Data Parameters
 NAME Jmd24-2018-ctc
 EXPNO 47
 PROCNO 1

V2 - Acquisition Parameters

Date_ 20180623
 Time 10.20
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP1H1
 PULPROG zgpg30
 W2 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 40
 DS 2
 SWH 6009.615 Hz
 FIDRES 0.091699 Hz
 AQ 5.4525952 sec
 RG 181.36
 DW 83.200 usec
 DE 6.50 usec
 TE 296.8 K
 D1 1.0000000 sec
 U20 1

===== CHANNEL f1 =====
 SFO1 300.811876 MHz
 NUC1 1H
 P1 15.00 usec
 PL1 6.4000010 W

P2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 300.810000 MHz
 WFN PM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00



طیف شماره ۷۹: طیف ¹H-NMR ترکیب شماره (۷۴d) در CDCl₃

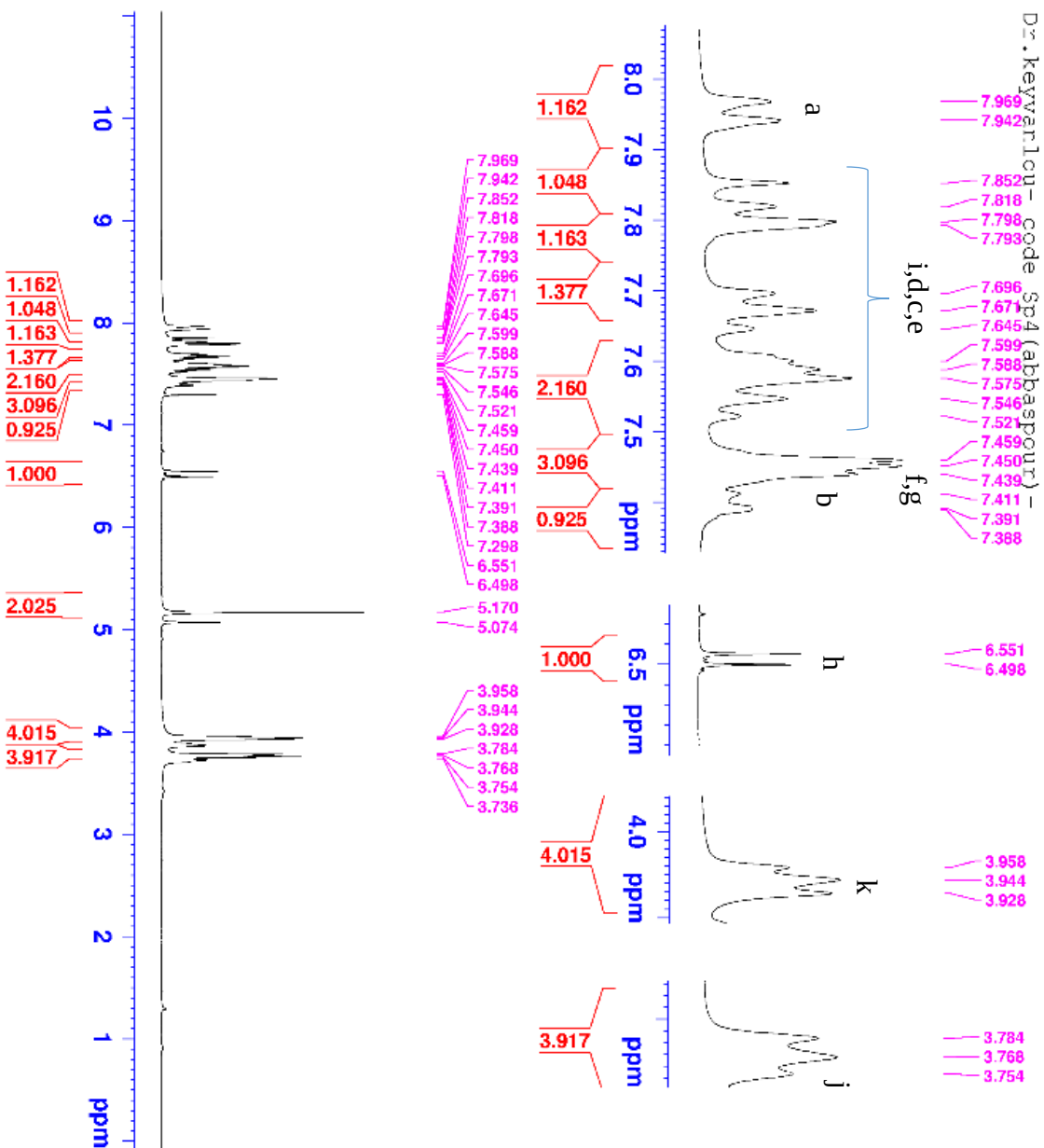


Current Data Parameters
NAME: 2024-2018-002
EXPNO: 47
PROCNO: 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_: 20180625
Time: 10.20
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm PABBO 3H-
P1PRG2: zgpg30
NUC1: 13
NUC2: 13
SOLVENT: CDCl3
NS: 40
DS: 2
SWH: 6009.613 Hz
FIDRES: 0.091693 Hz
AQ: 5.4525952 sec
RG: 181.36
WDW: 83.200 sec
DR: 6.50 sec
DE: 296.8 K
D1: 1.00000000 sec
D20

===== CHANNEL f1 =====
SFO1: 300.811876 MHz
NUC1: 1H
P1: 15.00 sec
PLW1: 6.4000010 W

F2 - Processing parameters
SI: 65536
SF: 300.810000 MHz
WDW: PM
SSB: 0
LB: 0.30 Hz
GB: 0
PC: 1.00



طیف شماره ۸۰: بزرگ نمایی طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۷۴d) در CDCl_3



Current Data Parameters
NAME Cnd24-2018-enc
EXPNO 48
PROCNO 1

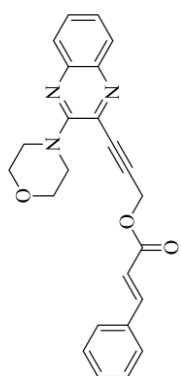
V2 - Acquisition Parameters

Date_ 20180623
Time 10.50
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP1H
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 464
DS 7
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.276727 Hz
AQ 1.6087935 sec
RG 702
DW 27.600 usec
DE 6.50 usec
TE 297.6 K
D1 2.0000000 sec
U11 0.0300000 sec
TD0 1

CHANNEL f1
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PL1 30.0000000 W

CHANNEL f2
NUC2 1H
P2 90.00 usec
PL2 6.4000000 W
PL12 0.1778000 W
PL13 0.1438989 W

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.6387350 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40



166.057
155.195
146.417
140.327
137.936
134.032
131.982
130.978
130.781
129.963
129.031
128.530
128.292
128.148
127.076
126.906

88.825
84.515
77.474
77.052
76.629
66.786

53.071
49.003



طیف شماره ۸: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۷۴d) در CDCl_3

Dr. keyvani33- code 525(aboaspour) -

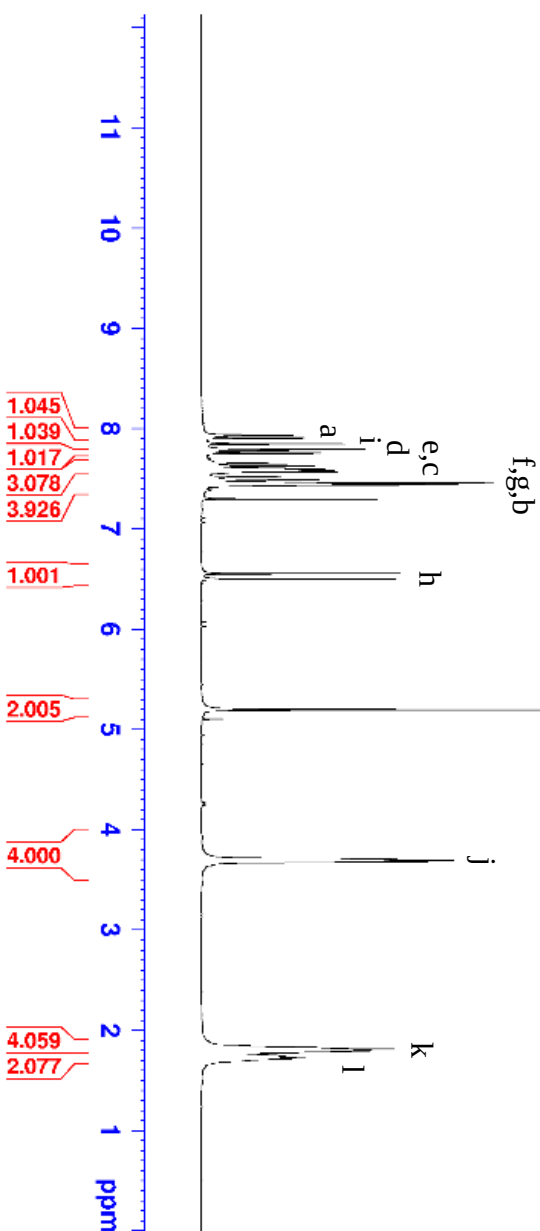


Current Data Parameters
NAME Jul10-2018-nmr
EXPNO 1
PROCNO 1



42 - Acquisition Parameters
Date_ 20180710
Time 12.18
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 16
DS 2
SWH 8009.615 MHz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 143.92
DW 83.200 usec
DE 6.30 usec
TE 295.9 K
T1 1.00000000 sec
T1R 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.818576 MHz
NUC1 13C
P1 15.00 usec
PLWL 6.40000010 W
F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.810000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



طیف شماره ۸۲: طیف ^1H -NMR ترکیب شماره (۱۷۴) در CDCl_3

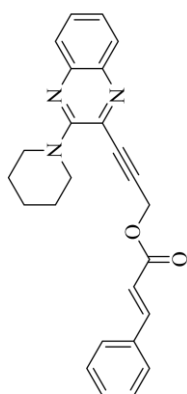
C13-Dr.keyvar1ou- code 325 (abbaspour) -

166.039
156.010
146.143
140.568
137.570
134.158
132.492
130.713
130.677
129.011
128.455
128.232
126.859
126.254
116.948

88.922
84.418
77.475
77.052
76.630

52.645
49.852

25.813
24.564



طیف شماره ۸۴: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۷۴) در CDCl_3



Current Data Parameters
NAME 7-110-2018-325
EXPNO 12
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20180710
Time 12.38
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO JX-
PULPROG zgpg30
NUC1 13C
SOLVENT CDCl3
NS 304
DS 4
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.27647 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
DW 27.600 usec
DE 6.50 usec
TE 296.7 K
D1 2.0000000 sec
D11 0.0300000 sec
TD0 1

CHANNEL #1
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PL1 30.0000000 W

CHANNEL #2
NUC2 1H
P2 10.00 usec
PL2 30.0000000 W

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.6387350 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40



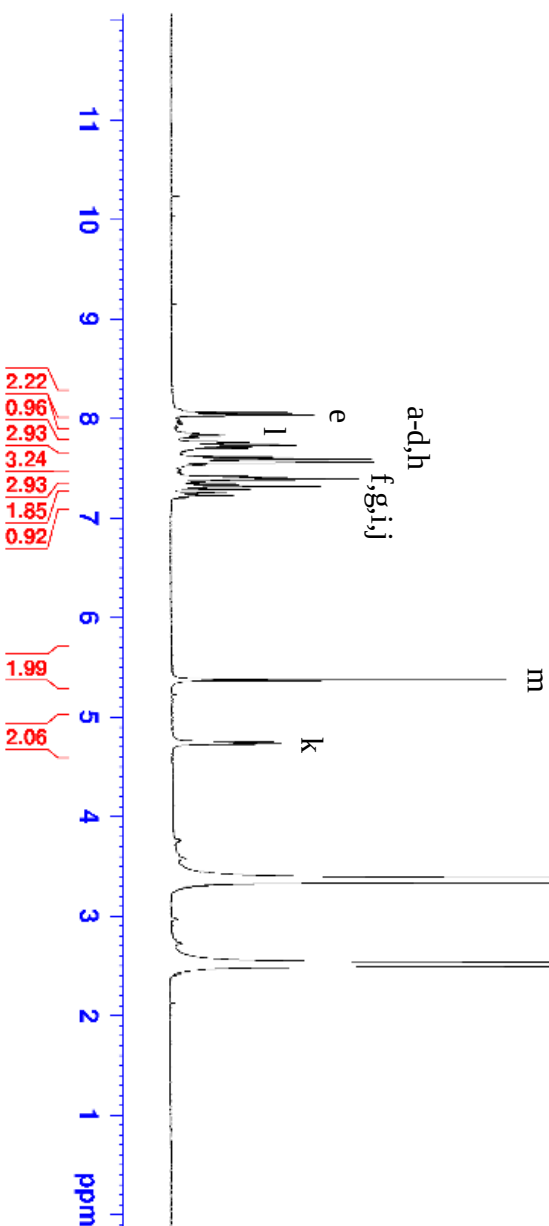
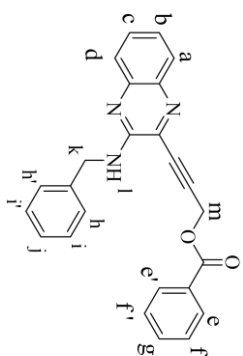
Current Data Parameters
NAME: Standard
EXPNO: 1.96
PROCNO: 1

V2 - Acquisition Parameters

Date_: 20180317
Time: 16.00
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm QNP1H-
PULPROG: zgpg30
PCPDPRG: 65536
SOLVENT: DMSO
NS: 512
DS: 2
SWH: 6024.096 Hz
FIDRES: 0.091920 Hz
AQ: 5.4394879 sec
RG: 202
DW: 83.200 usec
DE: 0.00 usec
TE: 292.9 K
D1: 1.0000000 sec
IC20: 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1: 1H
P1: 15.00 usec
PLW1: 6.4000010 W

V2 - Processing parameters
SI: 65536
SF: 300.846880 MHz
WDW: FM
SSB: 0
LB: 0.30 Hz
GB: 0
PC: 1.00



طیف شماره ۸۵: طیف ¹H-NMR ترکیب شماره (۱۷۴) در CDCl₃

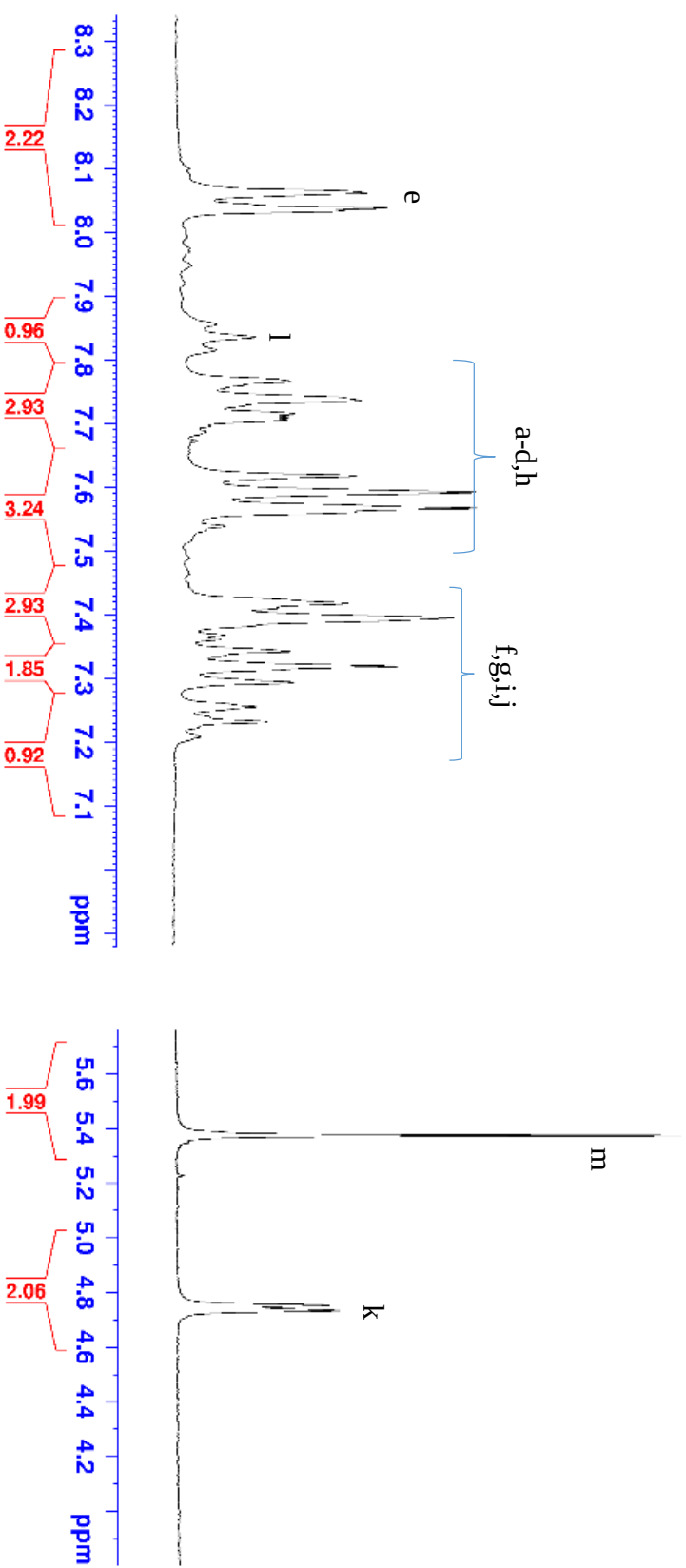
Xeavan_00 - code S26 (Adobe.pdf)

8.061
8.037
8.033

7.855
7.835
7.815
7.766
7.736
7.715
7.710
7.705
7.695
7.617
7.592
7.567
7.561
7.539
7.418
7.410
7.395
7.368
7.361
7.342
7.319
7.293
7.255
7.232

5.374

4.753
4.733



طیف شماره ۸۶: بزرگ نمایی طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۷۴) در CDCl_3



Current Data Parameters
NAME Mar10-2018-nmr
EXPNO 23
PROCNO 1

F2 Acquisition Parameters
Date_ 20180311
Time 1.55

INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO
PULPROG zgpg30

TD 65536
SOLVENT CDCl3

NS 1024
DS 4

SWH 18115.961 Hz
FIDRES 0.276427 Hz

AQ 1.8087935 sec
RG 202

DE 27.600 usec
TE 300.3 K

D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec

TD 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PL1 30.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
NUC2 1H
P2 90.00 usec
PL2 6.40000010 W

===== CHANNEL f3 =====
NUC3 1H
P3 90.00 usec
PL3 6.40000010 W

===== CHANNEL f4 =====
NUC4 1H
P4 90.00 usec
PL4 6.40000010 W

===== CHANNEL f5 =====
NUC5 1H
P5 90.00 usec
PL5 6.40000010 W

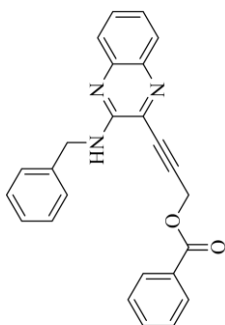
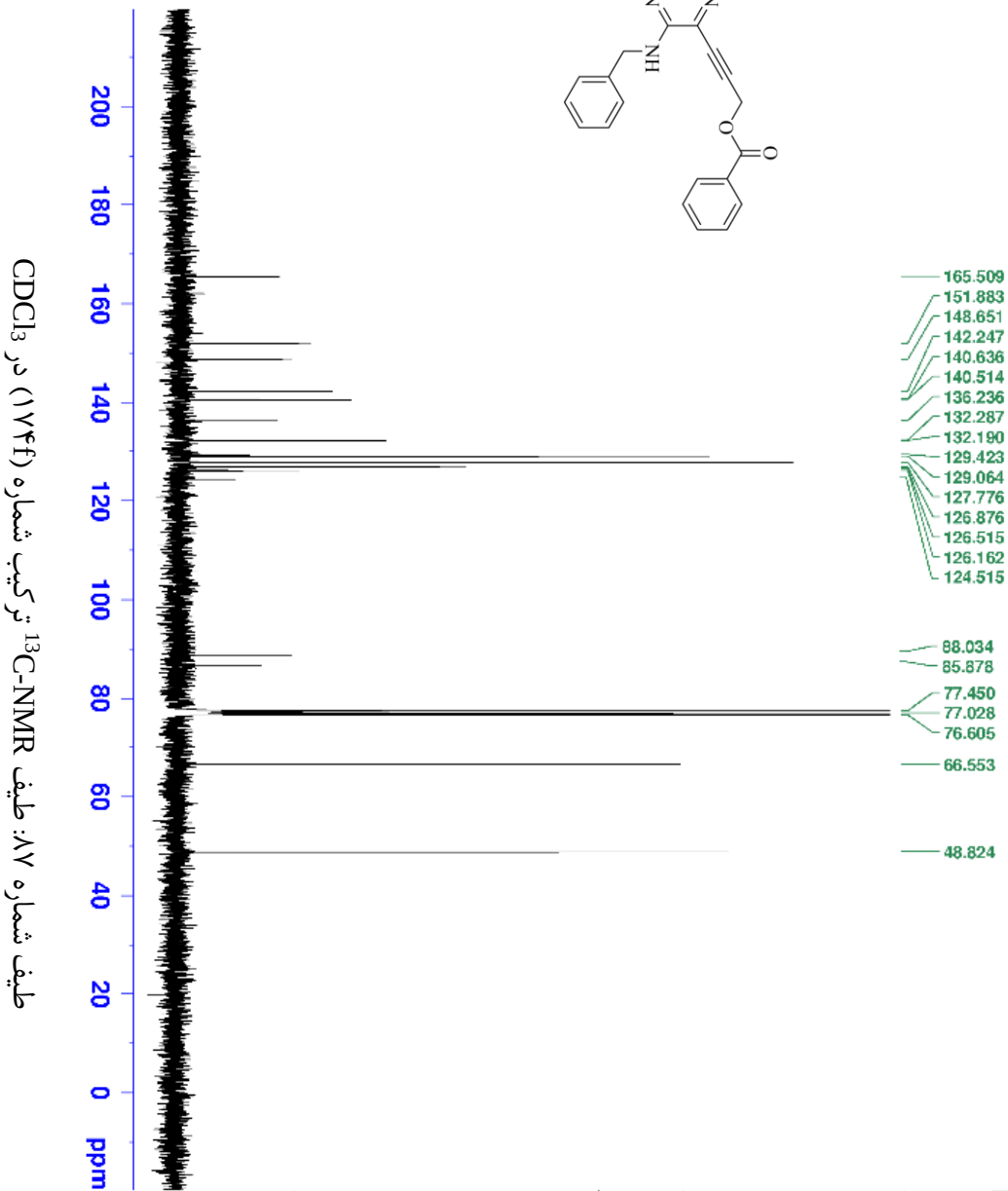
===== CHANNEL f6 =====
NUC6 1H
P6 90.00 usec
PL6 6.40000010 W

===== CHANNEL f7 =====
NUC7 1H
P7 90.00 usec
PL7 6.40000010 W

===== CHANNEL f8 =====
NUC8 1H
P8 90.00 usec
PL8 6.40000010 W

===== CHANNEL f9 =====
NUC9 1H
P9 90.00 usec
PL9 6.40000010 W

===== CHANNEL f10 =====
NUC10 1H
P10 90.00 usec
PL10 6.40000010 W



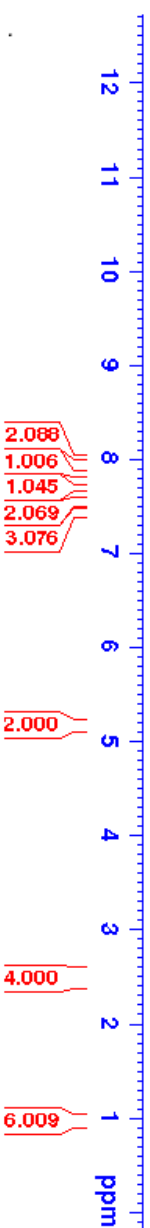
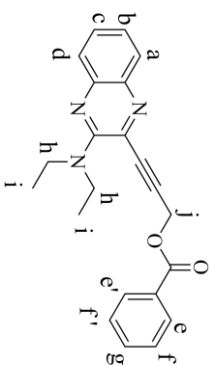
طیف شماره ۸۷: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۷۴f) در CDCl_3



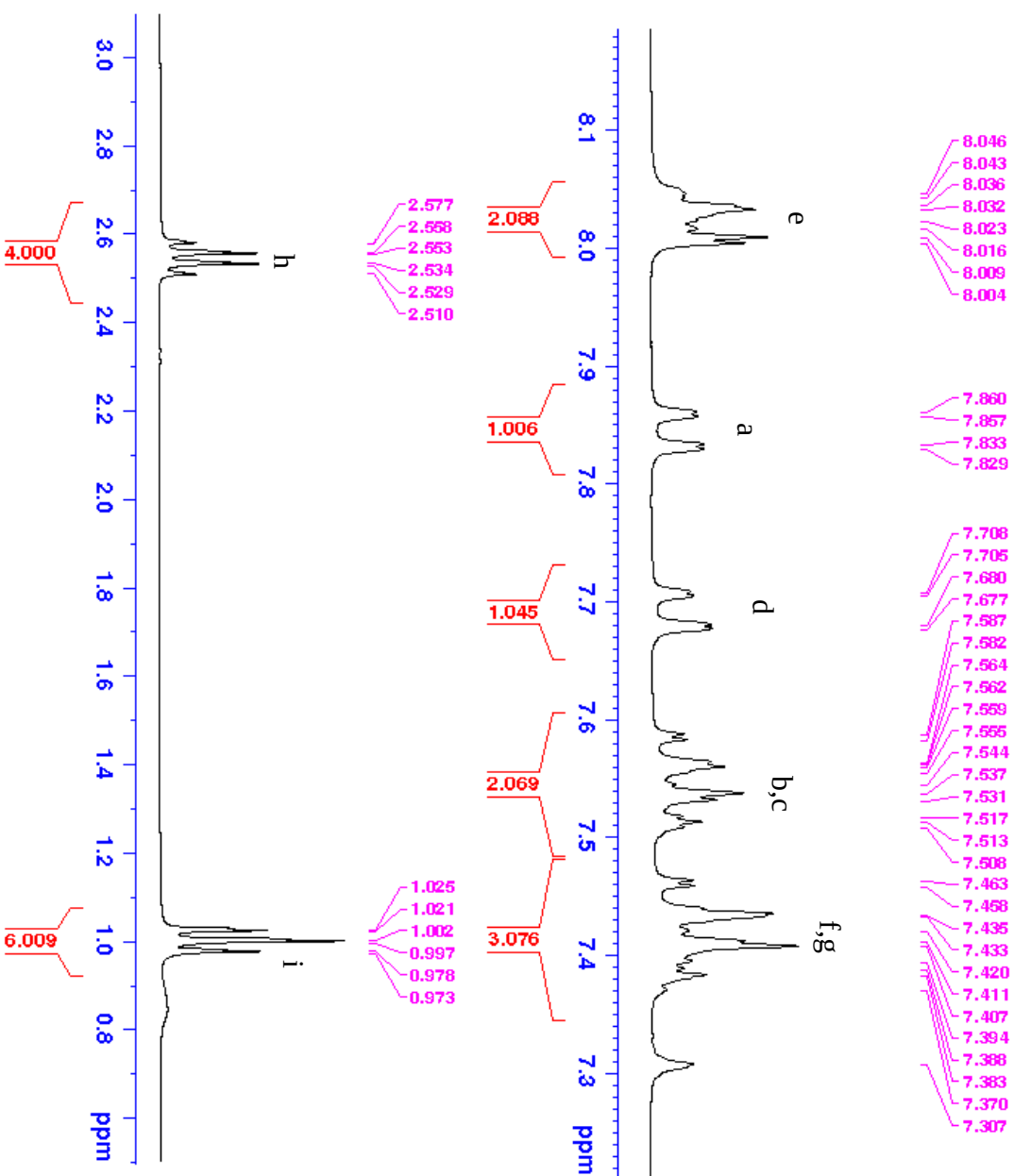
Current Data Parameters
 NAME Nov03-2018-nmr
 EXPNO 55
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20181105
 Time 14.03
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB-
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 48
 DS 2
 SWH 6009.615 Hz
 FIDRES 0.091699 Hz
 AQ 5.4525952 sec
 RG 143.92
 DW 83.200 usec
 DE 6.50 usec
 TE 296.3 K
 D1 1.00000000 sec
 TD0 1

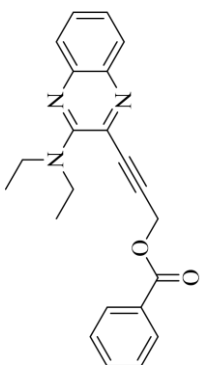
===== CHANNEL f1 =====
 SFO1 300.811876 MHz
 NUC1 1H
 P1 15.00 usec
 PLW1 6.40000010 W
 F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 300.8100380 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00



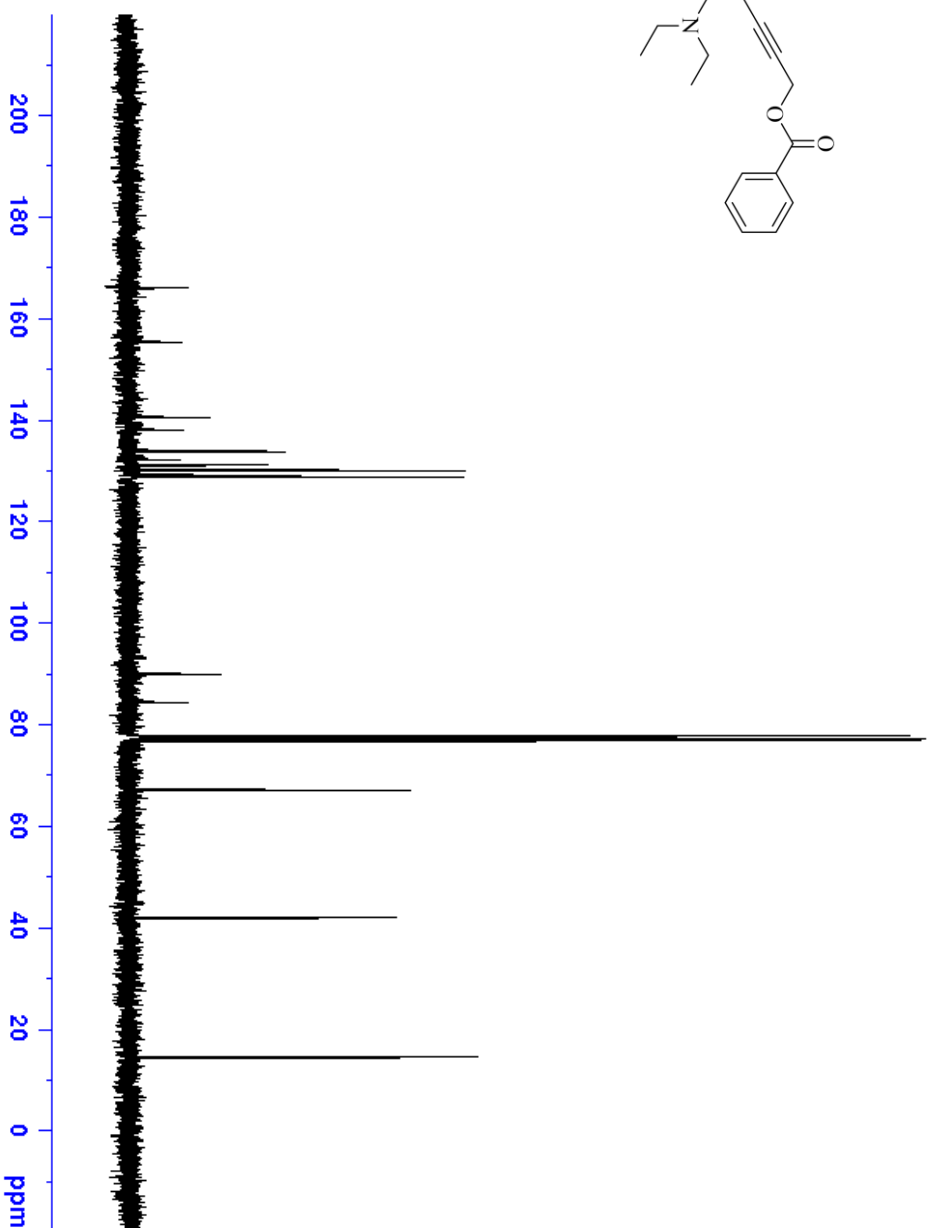
طیف شماره ۸۸: طیف ^1H -NMR ترکیب شماره (۱۷۴) در CDCl_3



C13-Dr. Keyvanlou- code SP7(abbaspour)-test



- 165.816
- 155.155
- 140.335
- 137.904
- 133.632
- 131.898
- 131.007
- 130.166
- 129.824
- 129.143
- 128.632
- 128.506
- 128.477
- 89.791
- 84.134
- 77.473
- 77.051
- 76.628
- 66.746
- 43.905
- 15.220



طیف شماره ۹۰: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۷۴) در CDCl_3



Current Data Parameters
NAME Nov05-2018-nmr_361_topapla
EXPNO 36
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20181103
Time 14.20
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
FIDRES 0.2336
SOLVENT CDCl3
NS 256
DS 4
SWH 18113.941 Hz
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087995 sec
RG 202
RG 27.400 usec
IN 1.450 usec
TE 297.3 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====

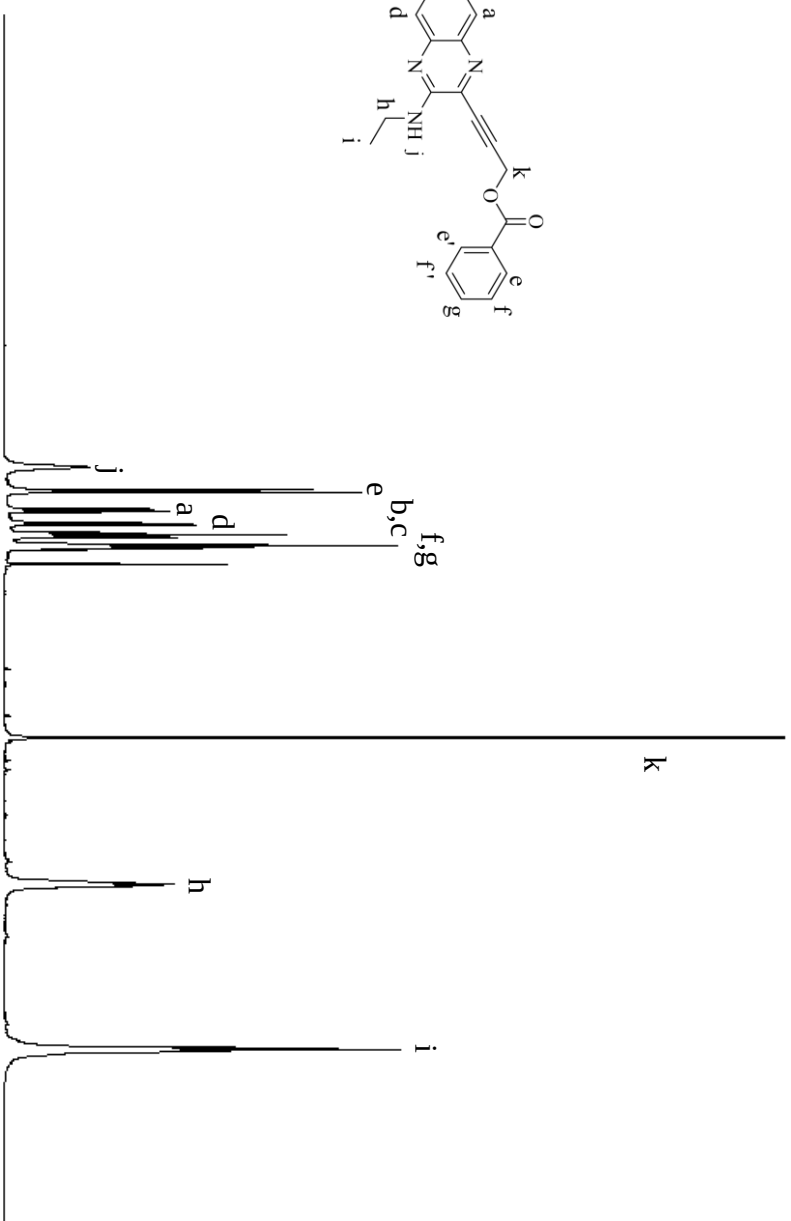
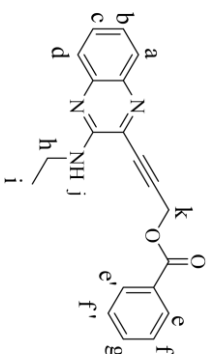
NUC1 ^{13}C
MTC1 13C
P1 10.00 usec
PL1 30.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====

NUC2 ^{1}H
MTC2 1H
PCPD2 30.00 usec
P1R2 6.40000010 W
P1R12 0.17778000 W
P1R13 0.14899999 W

F2 - Processing parameters

SI 32768
SF 75.6387350 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40

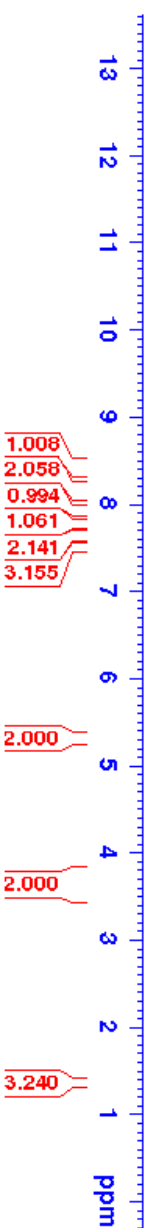


Current Data Parameters
NAME Apr23-2018-nmr
EXPNO 15
PROCNO 1

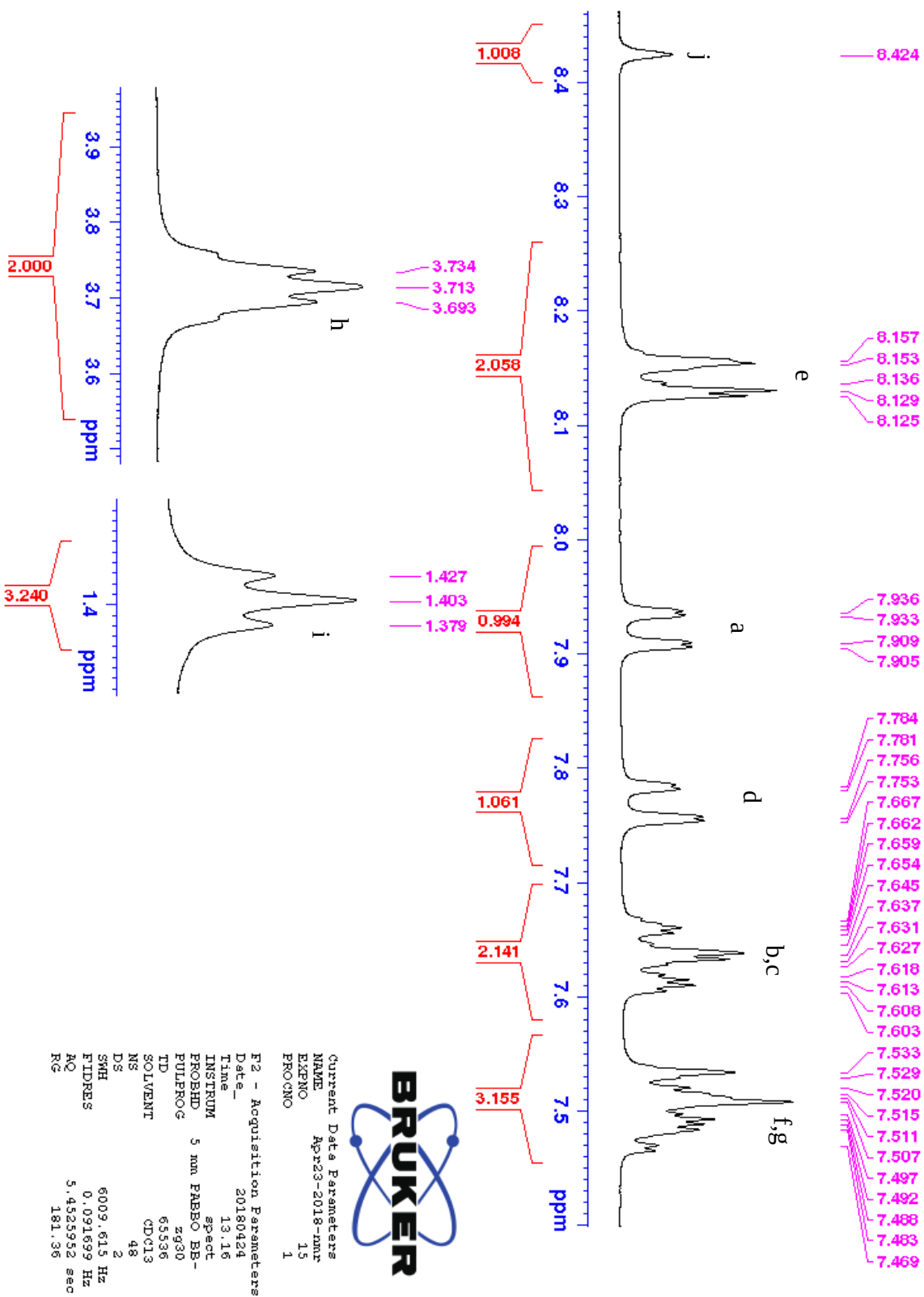
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180424
Time 13.16
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65336
SOLVENT CDCl3
NS 48
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 181.36
DW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 295.8 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.818376 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PLM1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters
SI 65336
SF 300.8100000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



طیف شماره ۹۱: طیف ^1H -NMR ترکیب شماره (۷۴h) در CDCl_3



طیف شماره ۹۲: بزرگ نمایی طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۷۴h) در CDCl_3



Current Data Parameters
NAME May01-2018-nmr
EXPERNO 28
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20180503
Time 13.27
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 930
DS 4
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
DW 27.600 usec
DE 6.50 usec
TE 295.8 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 75.6462982 MHz
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PLM1 30.00000000 W

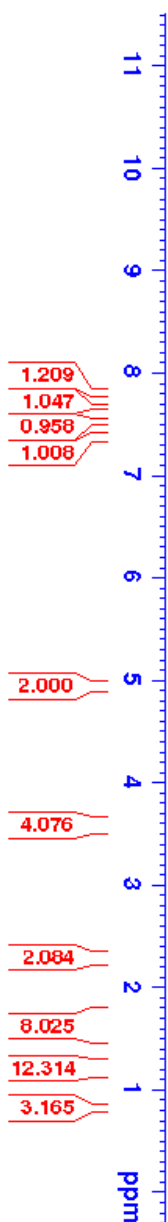
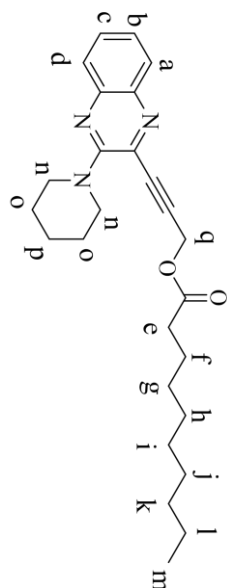
===== CHANNEL f2 =====
SFO2 300.8112032 MHz
NUC2 1H
CPDPRG2 waltz16
PCPD2 90.00 usec
PLM2 6.40000010 W
PLM12 0.17778000 W
PLM13 0.14399999 W

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.6387350 MHz
KDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40



طیف شماره ۹۳: طیف ¹³C-NMR ترکیب شماره (۷۴h) در CDCl₃

Dr. Keyvanlou - code SP9 (abbaspour) -

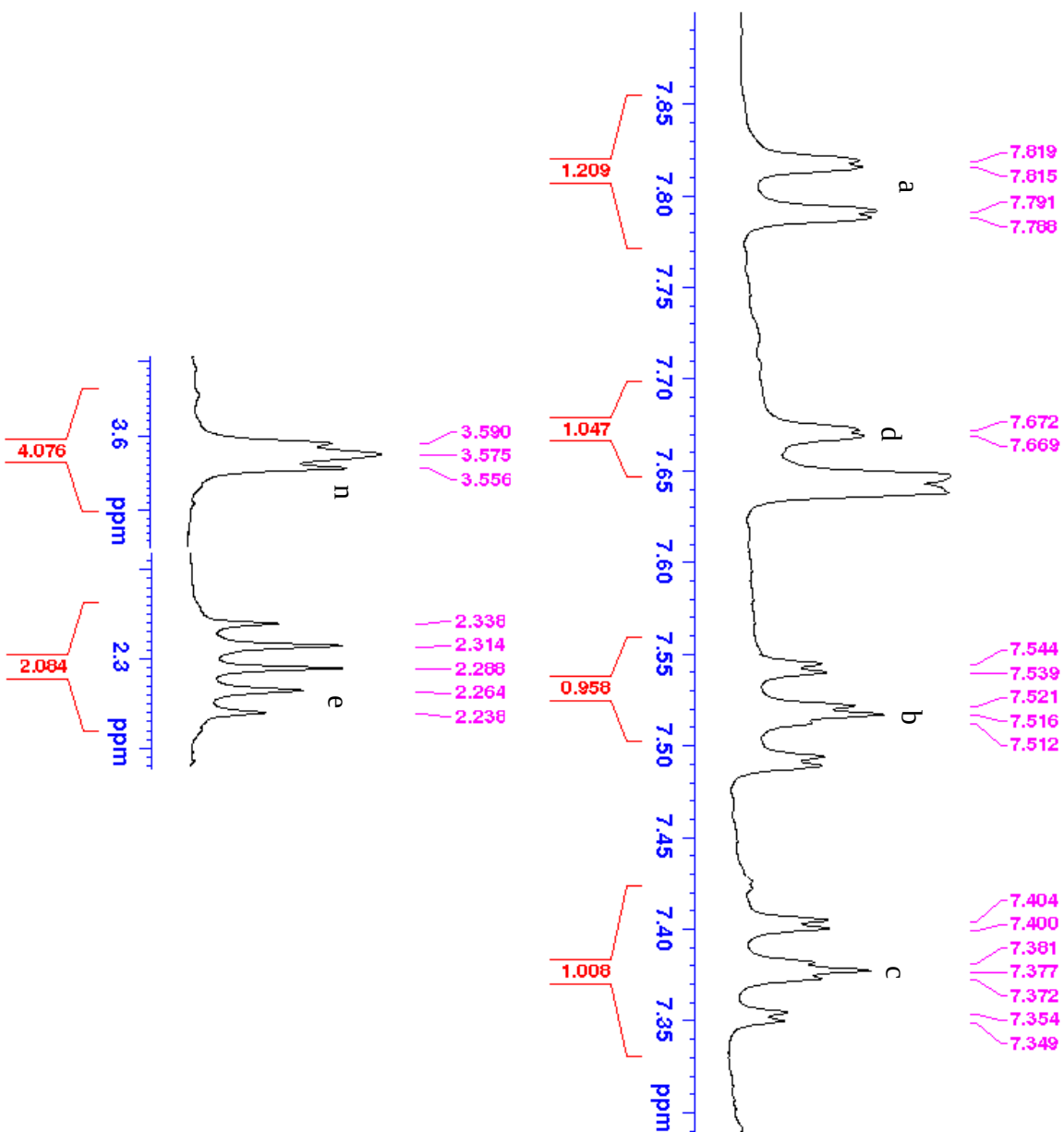


Current Data Parameters
NAME Nov03-2018-nmr
EXPNO 53
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20181105
Time 13.30
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65336
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 64.01
DW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 296.1 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.8118576 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PLW1 6.40000010 W
F2 - Processing parameters
SI 65336
SF 300.8100314 MHz
FIDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

طیف شماره ۹۴: طیف ^1H -NMR ترکیب شماره (۷۷۴) در CDCl_3



Current Data Parameters
NAME Nov03-2018-nmr
EXPNO 53
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20181105
Time 13.30
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 48
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 64.01
DW 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 296.1 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

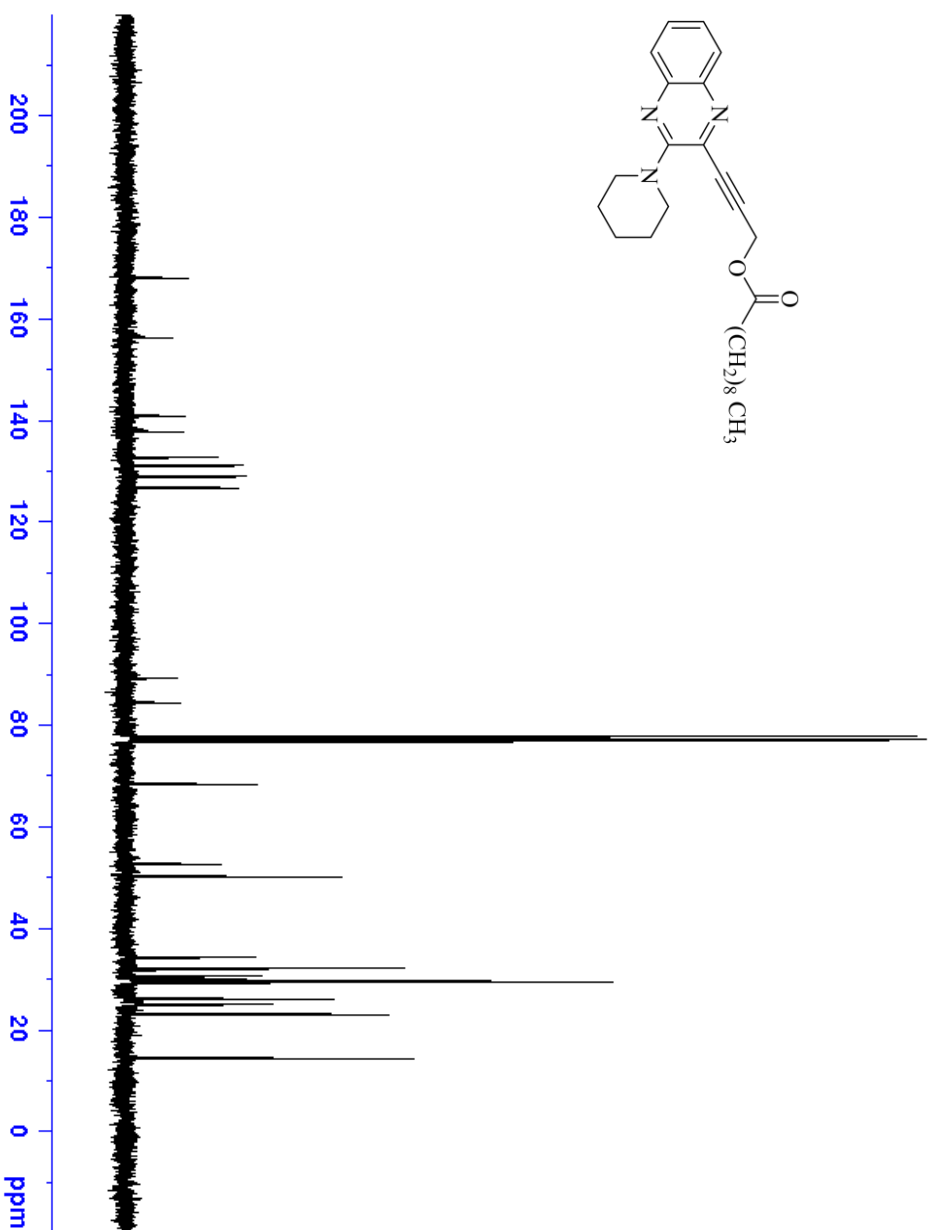
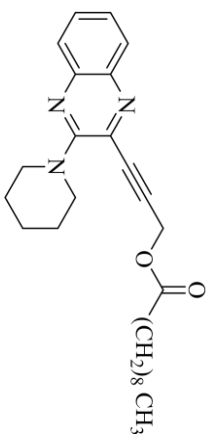
===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.811876 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PLM1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.8100314 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

طیف شماره ۹d: بزرگ نمایی طیف ^1H -NMR ترکیب شماره (۱۷۴۱) در CDCl_3

Cl3-Dr. Keyvanlou- code SP9 (abbaspour) -

167.795
155.980
140.541
137.527
132.456
130.902
128.815
128.396
126.828
88.991
84.200
77.483
77.060
76.637
68.172
52.365
49.824
34.050
31.866
30.369
29.413
29.268
29.133
25.775
24.863
22.671
14.114



طیف شماره ۹۶: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۷۴) در CDCl_3



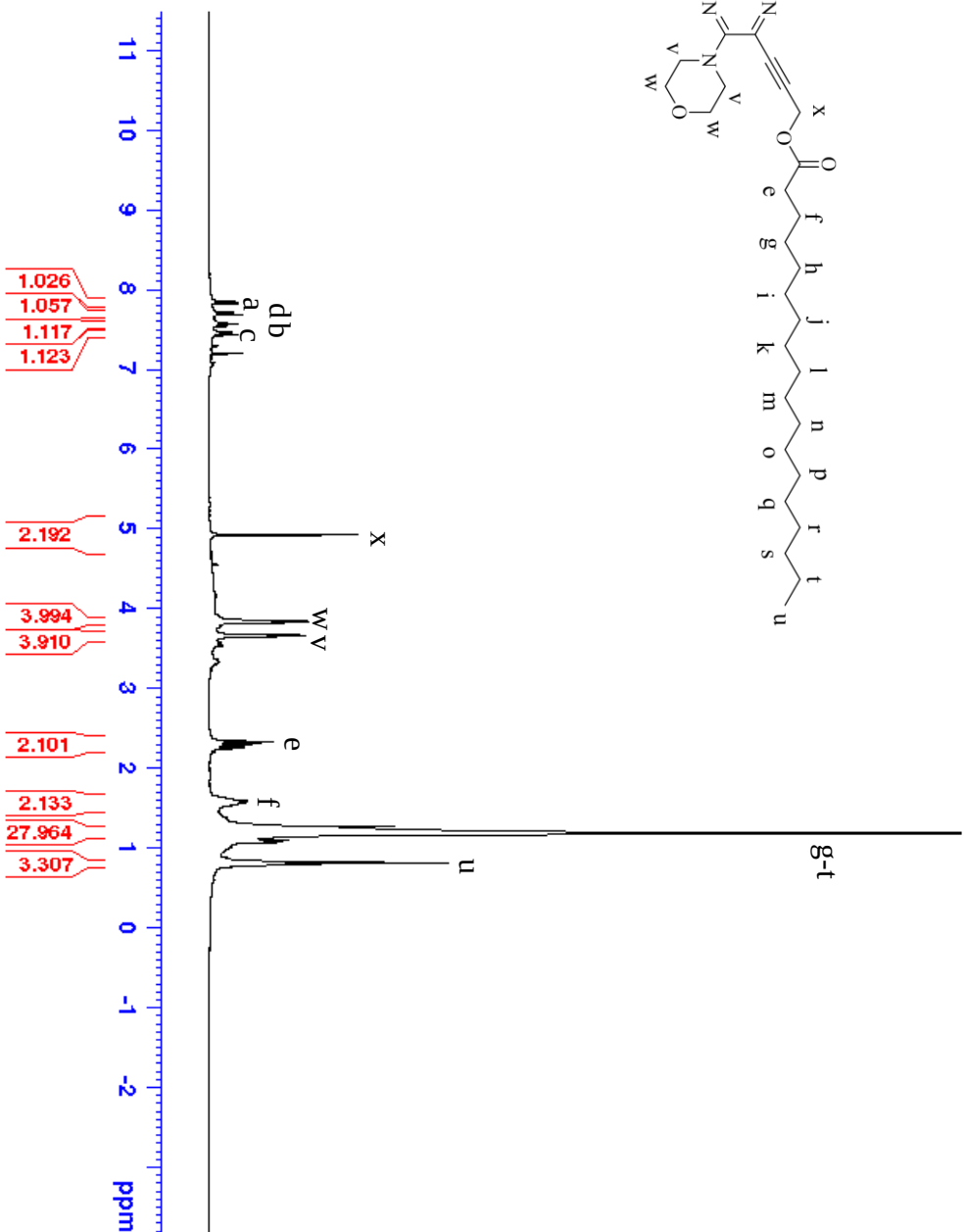
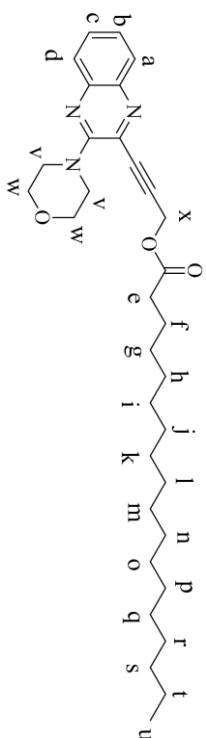
Current Data Parameters
NAME Nov03-2018-nmr
EXPNO 54
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20181105
Time 13.52
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 320
DS 4
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
DM 27.600 usec
DE 6.50 usec
TE 296.9 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 75.6462982 MHz
NUC1 ^{13}C
P1 10.00 usec
PLM1 30.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
SFO2 300.8112032 MHz
NUC2 ^1H
P2 90.00 usec
PLM2 6.40000010 W
PLM12 0.17778000 W
PLM13 0.14399999 W

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.6387350 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40



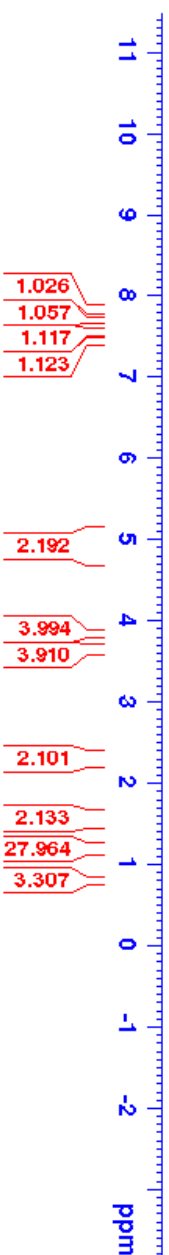
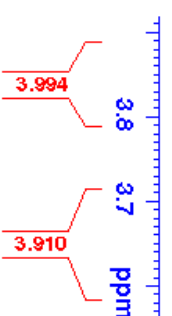
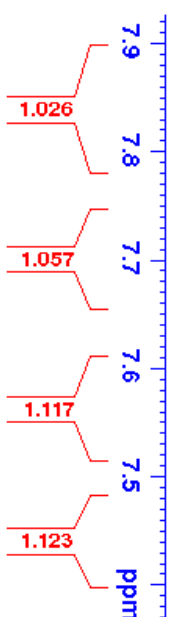
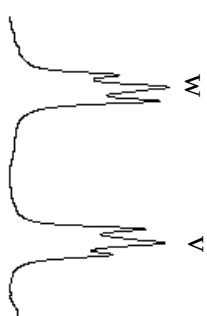
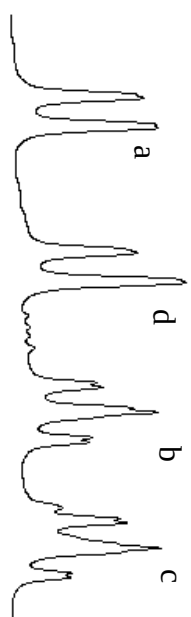
Current Data Parameters
NAME Nov03-2018-nmr
EXPNO 51
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20181105
Time 12.43
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 133
DS 2
SWH 6009.613 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.4525952 sec
RG 55.04
DM 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 296.6 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.818576 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PLM1 6.40000010 W
F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.8100311 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

طیف شماره ۹۷: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۷۴) در CDCl_3

Dr. Keyvanlou- code SP10 (abbaspour) -



طیف شماره ۹۸: بزرگ نمایی طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۱۷۴) در CDCl_3



Current Data Parameters
NAME Nov03-2018-nmr
EXPNO 51
PROCNO 1

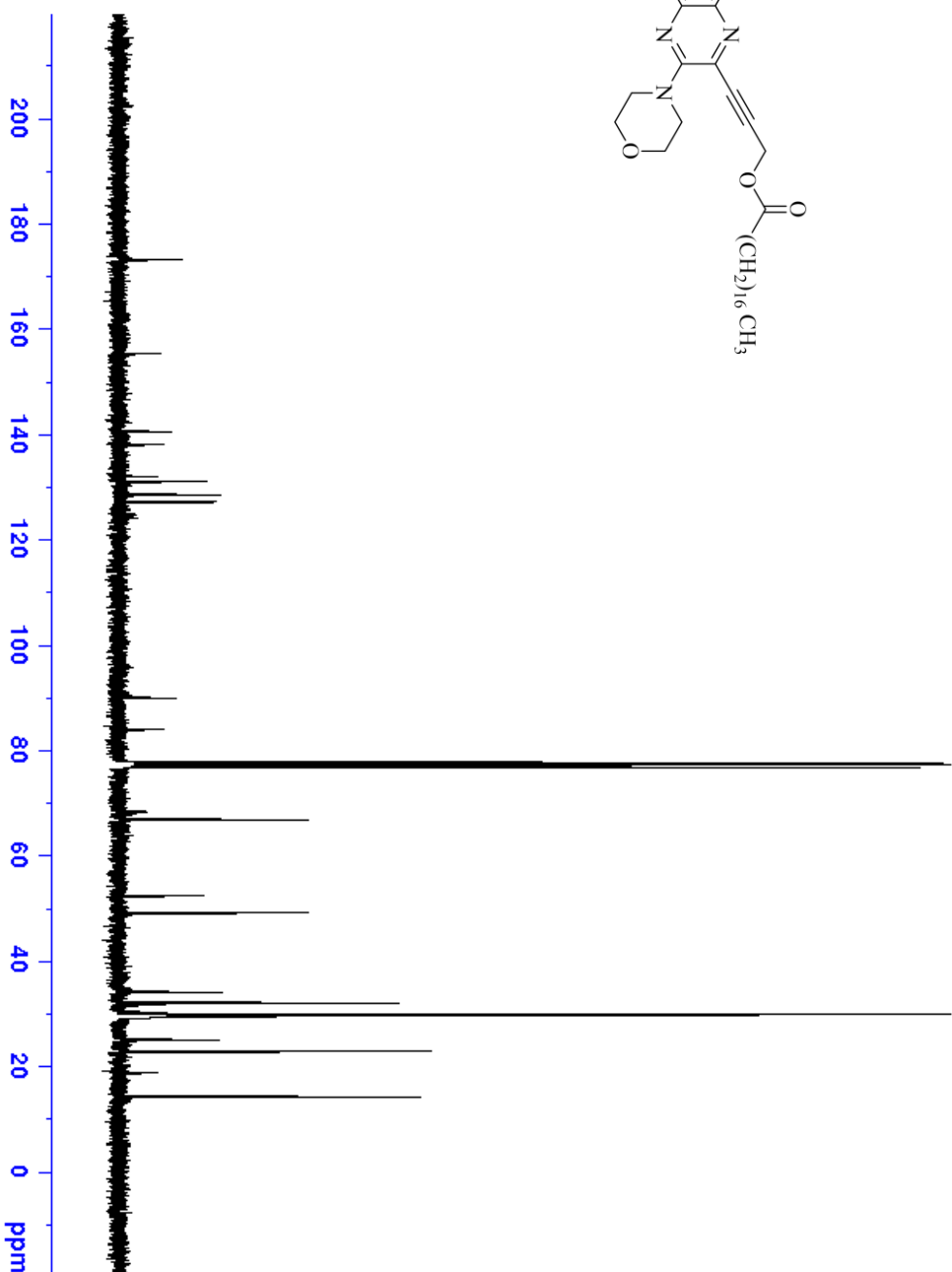
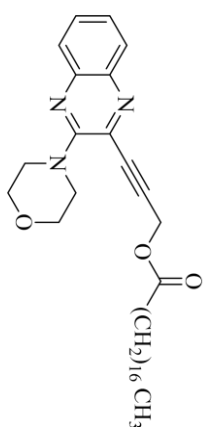
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 2018105
Time 12.43
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 133
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091699 Hz
AQ 5.452952 sec
RG 55.04
DM 83.200 usec
DE 6.50 usec
TE 296.6 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.8118576 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PLM1 6.40000010 W
F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.8100311 MHz
KDM 0 EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



173.021
155.182
140.310
137.898
131.952
130.991
128.470
127.061
126.925

89.875
83.873
77.483
77.060
76.637
66.754
52.304
48.979
33.997
31.941
31.445
30.200
29.712
29.618
29.475
29.380
29.272
29.137
24.877
24.788
22.708
18.791
14.140



Current Data Parameters
NAME Nov03-2018-nmr
EXPNO 52
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20181103
Time 13.17

INSTRUM spect

PROBHD 5 mm PABBO BB-

PULPROG zgpg30

TD 65336

SOLVENT CDCl3

NS 512

DS 4

SWH 18115.941 Hz

FIDRES 0.276427 Hz

AQ 1.8087935 sec

RG 202

DM 27.600 usec

DE 6.50 usec

TE 296.7 K

D1 2.00000000 sec

D11 0.03000000 sec

TD0 1

===== CHANNEL f1 =====

SFO1 75.6462982 MHz

NUC1 13C

P1 10.00 usec

PLM1 30.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====

SFO2 300.8112032 MHz

NUC2 1H

PCPDRC12 Waltz16

PCPD2 90.00 usec

PLW2 6.40000010 W

PLW12 0.17778000 W

PLW13 0.14399999 W

F2 - Processing parameters

SI 32768

SF 75.6387350 MHz

WDW EM

SSB 0

LB 1.00 Hz

GB 0

PC 1.40

طیف شماره ۹۹: طیف ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۱۷۴) در CDCl_3

Abstract

In organic chemistry, the coupling reactions catalyzed with the metal are one of the new synthesis approaches used for the formation of carbon- carbon and carbon-hetro atom bonds. In this study, new derivatives of 1,2,3-triazoles linked-naphthoquinone system were prepared through the two and three-component reaction of 2-chloro-3-(prop-2-yn-1-yloxy)-1,4-naphthoquinone or 2,3-bis(prop-2-yn-1-yloxy)-1,4-naphthoquinone with aromatic azides and secondary amines in the presence of Cu^{2+} -Salophen loading (1 mol%) and sodium ascorbate in EtOH. In the second part of this research work, The (3-(amine substituted)quinoxalin-2-yl)(2-aryl-1,3-oxazol-5-yl)methanone derivatives were successfully prepared through the one-pot cascade reactions of *N*-alkyl-3-chloroquinoxaline-2-amines, benzoyl chlorides, and propargylamine catalyzed by $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$ and CuI in the presence of Et_3N , as an effective base, in CH_3CN . In the third part of this research work, we synthesized new derivatives of 3-(aminoquinoxaline-2-yl)prop-2-yn-1-yl benzoate from 3-chloroquinoxalin-2-amines, benzoic acid, and propargyl bromide, in one-pot procedure under copper-free conditions. All synthesized compounds were characterized by ^1H -NMR, ^{13}C -NMR and FT-IR analysis.

Keywords: Click reaction, 1,2,3-triazole, aromatic azide, Palladium catalyst, Sonogashira coupling, oxazole, benzoyl chlorid, proprgylamine, propargyl bromide.



Shahrood
University of
Technology

Faculty of Chemistry

Ph.D. Thesis in Organic Chemistry

**Synthesis of Novel Heterocyclic Compounds Based on Quinoxaline
and Naphthoquinone by Sonogashira Coupling and Click Reaction**

By: Sima Abbaspour

Supervisors:

Dr. Ali Keivanloo

Dr. Mohammad Bakherad

Date:

February 2019