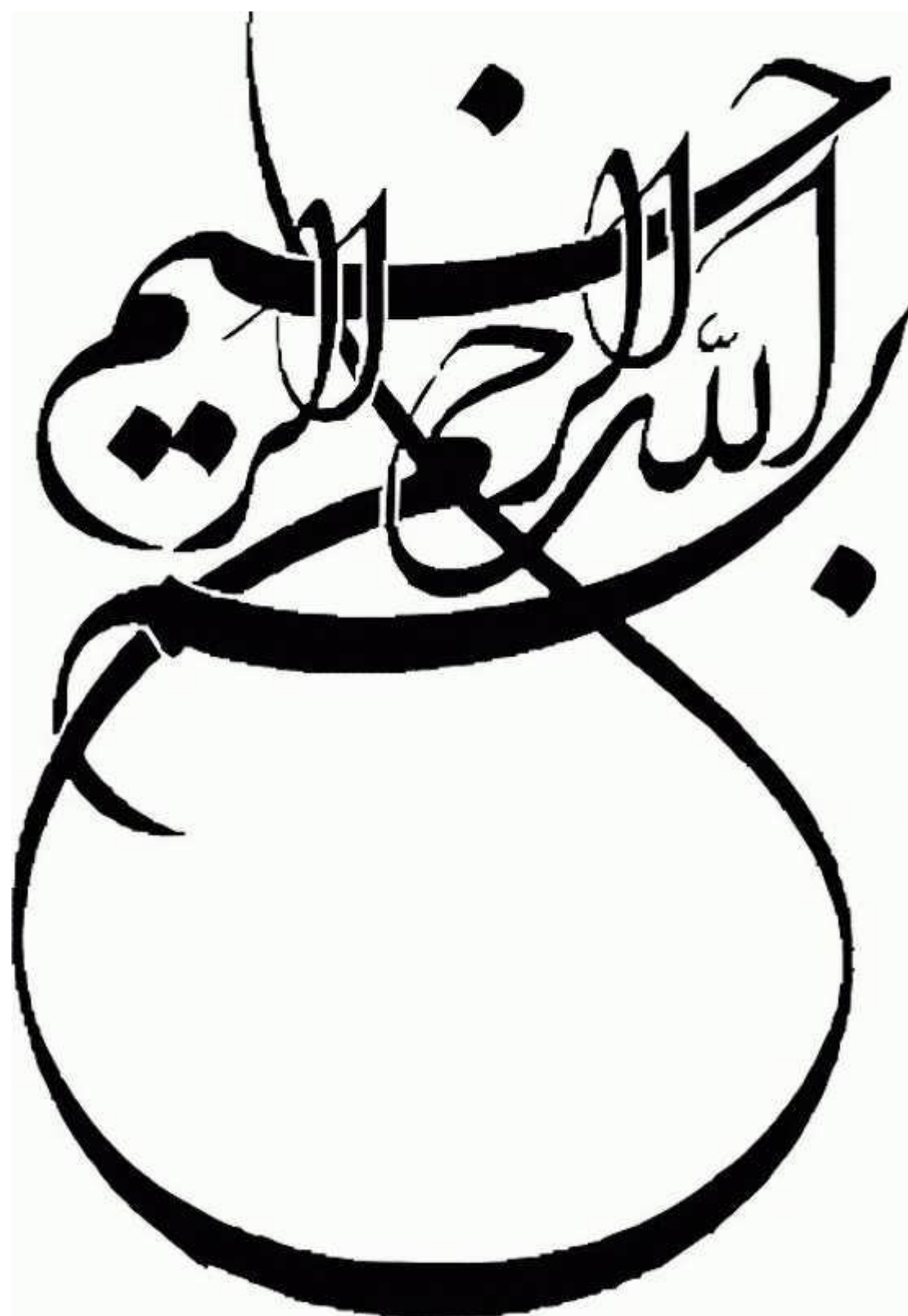






دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

آمینو اسید سیستئین تثبیت شده روی پی‌وی- سی به عنوان کاتالیزگری موثر در سنتز پلی هیدروکینولین‌ها

نگارنده: زهره میرطالبی

استاد راهنما:

دکتر علی کیوانلو

استاد مشاور:

دکتر محمد باخرد

مهر ۹۹

شماره: ۱۳۹۹. ۲. ۳۰ / ۱۳۹۹
تاریخ: ۹۹/۱۰/۶

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم زهره میرطابی با شماره دانشجویی ۹۶۳۵۹۰۴ رشته شیمی گرایش آلکی تحت عنوان آمینو اسید سیستین تثبیت شده روی پی‌وی‌سی به عنوان کاتالیزگری موثر در سنتز پلی-هیدروکتیولین‌ها که در تاریخ ۱۳۹۹/۷/۲۸ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می‌گردد:

الف) درجه عالی: ☒ ۱۹-۲۰	ب) درجه خیلی خوب: ☐ ۱۸-۱۹
ج) درجه خوب: ☐ ۱۶-۱۷/۹۹	د) درجه متوسط: ☐ ۱۴-۱۵/۹۹
ه) کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد ☐	
نوع تحقیق: ☐ نظری ☒ عملی	

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر علی کیوانلو		
۲- استاد راهنمای دوم			
۳- استاد مشاور	دکتر محمد باخرد		
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر حسین نیکو فرد		
۵- استاد ممتحن اول	دکتر حسین نصر اصفهانی		
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر بهرام بهرامیان		

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: 
تاریخ و امضاء و مهر دانشکده: 

تقدیم به:

پدر و مادر عزیز و مهربانم

که در سختی ها و دشواری های زندگی همواره یاری دلسوز و فداکار و پشتیبانی محکم و

مطمئن برایم بوده اند.

شکر و قدردانی

سپاس خدای بزرگ را که مرا یاری رساند تا بتوانم این مقطع تحصیلی را به پایان رسانده و گامی در راستای اعتلای علم بردارم.

از پدر و مادر عزیز و مهربانم که وجودشان درک مشکلات را ممکن ساخت و صبوریشان یاری ام می دهد سپاسگذارم.

از استاد راهنمای کرامتدورم جناب آقای دکتر علی کیوانلو که وجودشان همیشه قوتی برای انجام کارهایم بوده است و بدون

شک انجام این پایان نامه بدون کمک و راهنمایی های ایشان امکان پذیر نبوده است، کمال تشکر را دارم.

از استاد گرامی جناب آقای دکتر محمد باخره که مشاوره پایان نامه اینجانب را عمده دار بودند و در سایه توجهات ایشان و

راهنمایی های سودمندشان توانستم گامی در جهت کسب علم و دانش بردارم کمال تشکر را دارم.

در این میان و در امر داوری از اساتید کرامتدور جناب آقای دکتر حسین نصر اصفهانی و آقای دکتر بهرام بهرامیان که

زحمات داوری پایان نامه اینجانب را قبول فرمودند، کمال تشکر و قدردانی را ابراز می نمایم.

از دوست عزیزم خانم کامرانی برای تمام یاری رسانی هایی که در به پایان رسانیدن این پایان نامه داشتند تشکر می کنم و لازم

می دانم که از زحمات بی دریغ آقای سپهر تشکر ویژه بنمایم.

تعهد نامه

اینجانب زهره میرطالبی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه آمینو اسید سیستم تثبیت شده روی پی وی سی به عنوان کاتالیزگری موثر در سنتز پلی هیدروکینولین ها تحت راهنمایی دکتر علی کیوانلو متعهد می شوم:

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

پلی‌هیدروکینولین‌ها به دلیل خواص بیولوژیکی متنوع از جمله، ضد تومور، ضد باکتری، ضد سل، ضد ایدز و ضد ویروس اهمیت زیادی دارند. در این پژوهش، مشتقات مختلفی از پلی‌هیدروکینولین‌ها با استفاده از کاتالیزگر روی کلرید تثبیت شده روی بستر پی‌وی‌سی-سیستئین سنتز شد. از واکنش چهار جزئی آمونیوم استات، آلدهیدهای آروماتیک، اتیل استواسات و دیمیدون یا سیکلوهگزامیدون در شرایط بدون حلال و دمای 80°C در حضور کاتالیزگر PVC-Cys-ZnCl مشتقاتی از پلی-هیدروکینولین‌های استخلاف شده در موقعیت‌های مختلف با بهره‌ی بالا به دست آمدند. در بخش دوم از این پژوهش، ترکیبات جدید ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل شده به سیستم پلی‌هیدروکینولین با استفاده از واکنش کلیک در حضور کاتالیزگر مس استات و سدیم آسکوربات در حلال اتانول سنتز گردید. ساختار تمام ترکیبات سنتز شده به وسیله‌ی آنالیزهای $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ و IR مورد تایید قرار گرفت.

کلمات کلیدی: واکنش چهارجزئی، پلی‌هیدروکینولین، پی‌وی‌سی، سیستئین، روی کلرید، واکنش کلیک، ۳،۲،۱-تری‌آزول

فهرست مطالب

فصل اول

۱

۱- مقدمه..... ۲

۱-۱- واکنش های چندجزئی..... ۲

۱-۲- دی هیدروپیریدین ها..... ۲

۱-۳- پلی هیدروکینولین ها..... ۳

۱-۴- سنتز مشتقات پلی هیدروکینولین ها..... ۴

۱-۵- شیمی کلیک..... ۸

۱-۵-۱- واکنش حلقه افزایی هویزگن..... ۹

۱-۵-۲- مکانیسم واکنش حلقه افزایی هویزگن..... ۹

۱-۵-۳- واکنش حلقه افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس (CuAAC)..... ۱۰

۱-۵-۴- مکانیسم واکنش حلقه افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس..... ۱۰

۱-۶- اثر حلال در واکنش های کلیک حلقه افزایی آزید-آلکین..... ۱۱

۱-۷- سنتز ۱،۲،۳-تری آزول ها به وسیله واکنش کلیک..... ۱۲

۱-۸- کاربرد ۱،۲،۳-تری آزول ها..... ۱۷

فصل دوم

۱۹

۲- بحث و بررسی نتایج..... ۲۰

۲-۱- سنتز کاتالیزگر..... ۲۱

۲-۲- بهینه کردن شرایط واکنش..... ۲۴

۳-۲- سنتز مشتقات پلی هیدروکینولین های استخلاف شده با استفاده از کاتالیزگر

۲۶.....PVC-Cys-ZnCl

۴-۲- شواهد طیفی مشتقات جدید پلی هیدروکینولین های استخلاف شده.....۲۹

۲-۴-۱- ترکیب اتیل ۷،۷،۲-تری متیل-۵-اکسو-۴- (۲- پروپ-۲-این-۱- ایلوکسی) فنیل-)

۸،۷،۶،۵،۴،۱- هگزا هیدرو کینولین-۳- کربوکسیلات.....۲۹

۲-۴-۲- ترکیب اتیل ۴- (۵- برومو-۲- پروپ-۲-این-۱- ایلوکسی) فنیل- ۷،۷،۲-تری متیل-

۵-اکسو-۸،۷،۶،۵،۴،۱- هگزا هیدرو کینولین-۳- کربوکسیلات.....۳۱

۲-۴-۳- ترکیب اتیل ۲-متیل-۵-اکسو-۴- (۲- پروپ-۲-این-۱- ایلوکسی) فنیل-)

۸،۷،۶،۵،۴،۱- هگزا هیدرو کینولین-۳- کربوکسیلات.....۳۲

۵-۲- مکانیسم پیشنهادی تشکیل ترکیبات پلی هیدروکینولین در حضور کاتالیزگر

۳۳.....PVC-Cys-ZnCl

۶-۲- سنتز مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری آزول های متصل به سیستم پلی هیدروکینولین به

۳۴.....وسیله ی واکنش کلیک.....

۷-۲- شواهد طیفی ترکیبات جدید ۳،۲،۱-تری آزول های متصل به پلی هیدروکینولین.....۳۷

۲-۷-۱- ترکیب اتیل ۷،۷،۲-تری متیل-۴- (۲- (۱- (۴- نیترو فنیل)-H۱-۳،۲،۱-تری آزول-

۴- ایل) متوکسی) فنیل- ۵-اکسو-۸،۷،۶،۵،۴،۱- هگزا هیدرو کینولین-۳-

۳۷.....کربوکسیلات.....

۲-۷-۲- ترکیب اتیل ۷،۷،۲-تری متیل-۴- (۲- (۱- (۲- نیترو فنیل)-H۱-۳،۲،۱-تری آزول-

۴- ایل) متوکسی) فنیل- ۵-اکسو-۸،۷،۶،۵،۴،۱- هگزا هیدرو کینولین-۳-

۳۹.....کربوکسیلات.....

۲-۷-۳- ترکیب اتیل ۷،۷،۲-تری متیل-۴- (۲- (۱- (۳- نیترو فنیل)-H۱-۳،۲،۱-تری آزول-

۴- ایل) متوکسی) فنیل- ۵-اکسو-۸،۷،۶،۵،۴،۱- هگزا هیدرو کینولین-۳-

۴۰.....کربوکسیلات.....

۴-۷-۲- ترکیب اتیل ۷،۷،۲-تری متیل-۴-۴-((۱-۲-نیترو فنیل)-H۱-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی(فنیل)-۵-اکسو-۸،۷،۶،۵،۴،۱-هگزاهیدرو کینولین-۳-	۴۲.....کربوکسیلات
۵-۷-۲- ترکیب اتیل ۷،۷،۲-تری متیل-۴-۴-((۱-۳-نیترو فنیل)-H۱-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی(فنیل)-۵-اکسو-۸،۷،۶،۵،۴،۱-هگزاهیدرو کینولین-۳-	۴۳.....کربوکسیلات
۶-۷-۲- ترکیب اتیل ۴-۴-((۱-۴-کلرو-۳-نیترو فنیل)-H۱-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی(فنیل)-۷،۷،۲-تری متیل-۵-اکسو-۸،۷،۶،۵،۴،۱-هگزاهیدرو کینولین-۳-	۴۵.....کربوکسیلات
۷-۷-۲- ترکیب اتیل ۷،۷،۲-تری متیل-۴-۴-((۱-۴-نیترو فنیل)-H۱-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی(فنیل)-۵-اکسو-۸،۷،۶،۵،۴،۱-هگزاهیدرو کینولین-۳-	۴۶.....کربوکسیلات
۸-۲- نتیجه گیری.....	۴۸.....
۹-۲- مقایسه کاتالیز گر PVC-Cys-ZnCl با سایر کاتالیز گرهای استفاده شده برای سنتز پلی-هیدرو کینولین ها.....	۴۸.....
۱۰-۲- آینده نگری.....	۵۰.....
فصل سوم	۵۱
۳- بخش تجربی.....	۵۲.....
۱-۳- دستگاه ها.....	۵۲.....
۲-۳- مواد اولیه.....	۵۲.....
۳-۳- تهیه ی کاتالیز گر PVC-Cys-ZnCl.....	۵۲.....
۴-۳- سنتز آلدهیدهای پروپارژیل دار.....	۵۳.....

۳-۵- تهیه مشتقات اتیل ۲،۷-تری متیل-۵-اکسو-۴-فنیل-۱،۴،۵،۶،۷-۸-

۵۳.....هگزاهیدروکینولین-۳-کربوکسیلات

۳-۶- تهیه آزیدهای آروماتیک.....۵۵

۳-۷- تهیه مشتقات ۱،۲،۳-تری آزول های متصل به سیستم پلی هیدروکینولین.....۵۵

۶۱

مراجع

۶۵

پیوست ها

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: سنتز مشتقات پلی‌هیدروکینولین با استفاده از کاتالیزگر نانوبیوکامپوزیت مغناطیسی دکسترین..... ۴
- شکل ۱-۲: واکنش حلقه‌افزایی هویزگن..... ۹
- شکل ۱-۳: مکانیسم واکنش حلقه‌افزایی هویزگن..... ۱۰
- شکل ۱-۴: واکنش حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس..... ۱۰
- شکل ۱-۵: مکانیسم واکنش حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس..... ۱۱
- شکل ۱-۶: سنتز تک ظرفی تری‌آزول‌ها از هالیدها، آلکین انتهایی و سدیم آزید در حضور کاتالیزگر NHC-Cu(I) تثبیت شده روی SiO_2 ۱۲
- شکل ۱-۷: سنتز چهار جزئی ۳،۲،۱-تری‌آزول متصل به سیستم دی‌هیدروپیریمیدینون..... ۱۳
- شکل ۱-۸: سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول متصل به سیستم دی‌هیدروپیریمیدینون..... ۱۳
- شکل ۱-۹: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل شده به پیریمیدین..... ۱۴
- شکل ۱-۱۰: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول متصل به بنزایمیدازول..... ۱۵
- شکل ۱-۱۱: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول در حضور کاتالیزگر مس (I) در پلی‌(اتیلن گلایکول)..... ۱۵
- شکل ۱-۱۲: سنتز تری‌آزول‌های متصل به حلقه کینوکسالین با استفاده از لیگاند سالوفن و سالن..... ۱۶
- شکل ۱-۱۳: سنتز تری‌آزول‌های متصل به ۲-تیوکینوکسالین..... ۱۷
- شکل ۲-۱: واکنش سنتز پلی‌هیدروکینولین‌ها در حضور کاتالیزگر PVC-Cys-ZnCl..... ۲۱
- شکل ۲-۲: واکنش کلیک سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل به سیستم پلی‌هیدروکینولین..... ۲۱
- شکل ۲-۳: واکنش سنتز کاتالیزگر PVC-Cys-ZnCl..... ۲۲
- شکل ۲-۴: آنالیز میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی برای پلیمر PVC..... ۲۴

شکل ۲-۵: آنالیز میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی برای کاتالیزگر PVC-Cys-ZnCl₂.....۲۴

شکل ۲-۶: واکنش مینا برای بهینه سازی شرایط واکنش برای سنتز پلی هیدروکینولین ها.....۲۵

شکل ۲-۷: مکانیسم سنتز مشتقات پلی هیدروکینولین با استفاده از کاتالیزگر PVC-Cys-ZnCl₂.....۳۴

فهرست جداول

- جدول (۱-۲): بهینه کردن مقدار کاتالیزگر، دما، زمان و اثر حلال..... ۲۵
- جدول (۲-۲): بهره‌ی واکنش، نقطه ذوب و زمان انجام واکنش سنتز پلی‌هیدروکینولین‌های استخلاف شده..... ۲۷
- جدول (۳-۲): سنتز مشتقات ۱، ۲، ۳- تری‌آزول‌های متصل به سیستم پلی‌هیدروکینولین..... ۳۵
- جدول (۴-۲): مقایسه دما، زمان و بهره‌ی واکنش استفاده از کاتالیزگر PVC-Cys-ZnCl با سایر کاتالیزگرها برای سنتز پلی‌هیدروکینولین..... ۴۹

فصل اول

مقدمه

۱- مقدمه

۱-۱- واکنش‌های چندجزئی^۱

در واکنش‌های چندجزئی سه ماده‌ی اولیه یا بیشتر برای تشکیل یک محصول در یک ظرف با هم واکنش می‌دهند. در این واکنش‌ها همه‌ی اجزای شرکت کننده برای تشکیل محصول به کار می‌روند. واکنش‌های چندجزئی مزایای متعددی دارد که می‌توان به برخی از آنها اشاره کرد [۱]:

۱- در واکنش چندجزئی مواد اولیه در یک ظرف و در یک مرحله عملی با هم واکنش می‌دهند.

۲- از نظر تجربی عملکرد ساده‌ای دارند و معمولاً نیازی به شرایط خشک و جو بی اثر ندارند.

۳- بسیاری از ترکیبات پیچیده را می‌توان به وسیله این واکنش‌ها سنتز کرد.

۴- انجام این واکنش‌ها باعث صرفه‌جویی در زمان می‌شود.

۵- واکنش چندجزئی یک واکنش همگرا است؛ یعنی چندین قطعه از یک ترکیب سنتز می‌شوند و سپس این قطعات با هم ترکیب شده و محصول نهایی را تشکیل می‌دهند.

۶- واکنش‌های چندجزئی معمولاً بازده بالایی دارند.

واکنش‌های چندجزئی اخیراً مطابق برخی معیارهایی که به وسیله‌ی شیمی سبز تعیین می‌شود بسیار کارآمد هستند و منجر به بازده بالا و گزینش‌پذیری بهتر می‌شوند [۲].

۲-۱- دی‌هیدروپیریدین‌ها^۲

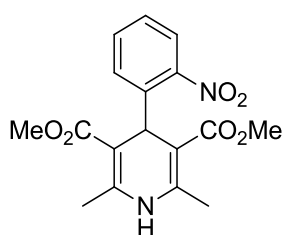
دی‌هیدروپیریدین‌ها (DHPs) برای اولین بار بیش از ۱۳۰ سال پیش توسط آرتور هانتز^۳ از طریق یک فرآیند ساده و کارآمد سنتز شدند که شامل واکنش چندجزئی بین یک آلدهید، دو اکسی‌والان β -کتواستر و یک دهنده‌ی نیتروژن مانند آمونیوم استات یا آمونیاک بود. ۴،۱-دی‌هیدروپیریدین‌ها (۱،۴-DHPs) به دلیل فعالیت‌های دارویی و بیولوژیکی مانند ضد فشار خون و مسدود کننده‌ی کانال کلسیم

¹ Multicomponent Reactions

² Dihydropyridines

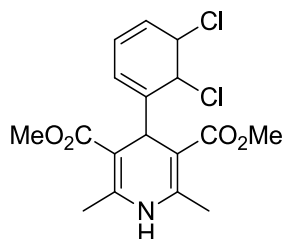
³ Arthur Hantzsch

که منجر به کاهش خطر ابتلا به بیماری‌های قلبی و عروقی می‌شود از اهمیت زیادی برخوردار هستند. ساختمان ۴،۱-دی‌هیدروپیریدین به عنوان هسته‌ی اصلی در چندین داروی تجاری مانند نیفدیپین^۱، فلودیپین^۲ و آملودیپین^۳ مشاهده می‌شود.



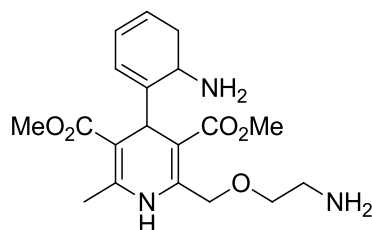
Nifedipine

(۱)



Felodipine

(۲)



Amlodipine

(۳)

پلی‌هیدروکینولین‌ها مشتقات نامتقارن هانش از ۴،۱-دی‌هیدروپیریدین‌ها هستند که از طریق یک واکنش چهارجزئی به دست می‌آیند. به دلیل اهمیت دارویی و کاربردهای بیولوژیکی روش‌های متنوعی برای سنتز پلی‌هیدروکینولین‌ها گزارش شده است [۲].

۱-۳- پلی‌هیدروکینولین‌ها^۴

پلی‌هیدروکینولین‌ها و مشتقات آن به دلیل فعالیت‌های دارویی متنوع مانند ضد درد، گشاد کننده عروق، گشادکننده نایژه‌ها، ضد سل، ضد تومور، ضد ایدز، محافظت کننده کبد، عامل ضد دیابت و آرام بخش باعث ایجاد علاقه زیادی در زمینه تولید داروهای مختلف شده است. همچنین پلی-هیدروکینولین‌ها فعالیت‌های بیولوژیکی قدرتمند دیگری مانند ضد باکتری، ضد اسپاسم، ضد ویروس و ضد انعقاد خون دارند. لذا سنتز چنین ترکیباتی مورد توجه جدی شیمی‌دان‌ها قرار گرفته است [۳].

¹ Nifedipine

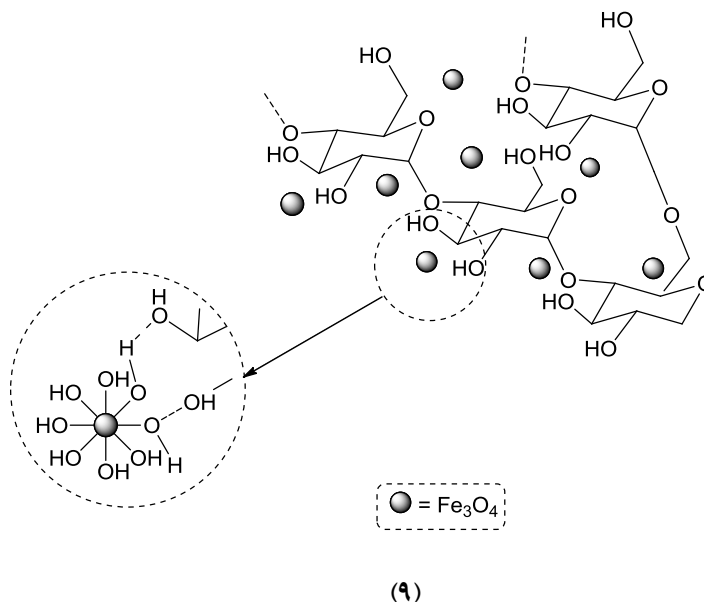
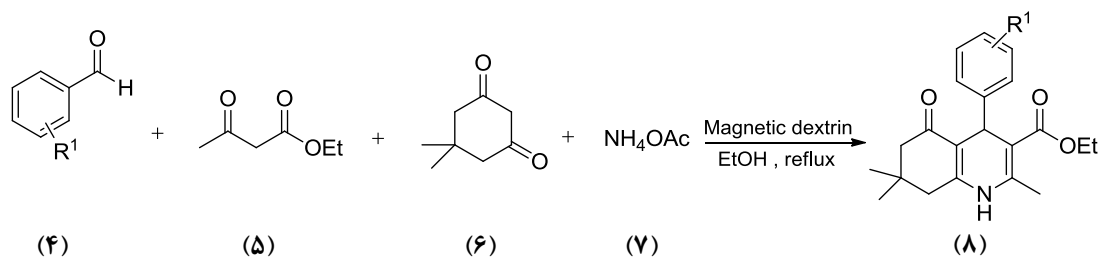
² Felodipine

³ Amlodipine

⁴ polyhydroquinoline

۱-۴- سنتز مشتقات پلی هیدروکینولین ها

مالکی^۱ و همکاران در سال ۲۰۲۰، از دکسترین که یک پلی ساکارید از منابع طبیعی با وزن مولکولی کم است برای ساخت نانو بیوکامپوزیت مغناطیسی دکسترین^۲ (۹) استفاده کردند. از این بیوکامپوزیت به عنوان یک کاتالیزگر سبز برای سنتز مشتقات پلی هیدروکینولین (۸) از واکنش چندجزئی آلدهیدهای آروماتیک (۴)، اتیل استواسات (۵)، دایمدون (۶)، و آمونیوم استات (۷) در اتانول و در شرایط رفلکس استفاده شده است. از مزیت های این روش سنتزی می توان به ساده بودن، شرایط ملایم واکنش، زمان کوتاه واکنش (۱۵-۴۵ دقیقه) و بازده بالای محصولات (۷۰-۹۵٪) اشاره کرد. همچنین این کاتالیزگر قابلیت استفاده مجدد تا پنج بار بدون کاهش محسوس عملکرد کاتالیزوری را داشته است [۴].

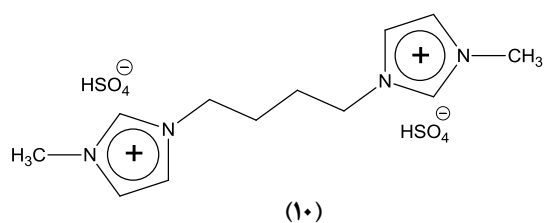


شکل ۱-۱: سنتز مشتقات پلی هیدروکینولین با استفاده از کاتالیزگر نانو بیوکامپوزیت مغناطیسی دکسترین

¹ Maleki

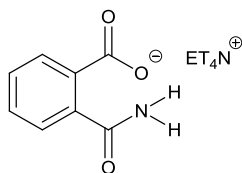
² magnetic dextrin nanobiocomposite

در سال ۲۰۱۵ غفاری خلیق^۱ از ترکیب ۱،۱'-بوتیلن بیس(۳-متیل- H^3 -ایمیدازول-۱-یوم) هیدروژن سولفات (۱۰) به عنوان یک کاتالیزگر مایع یونی برونستد^۲ موثر، عاری از هالوژن برای سنتز پلی هیدروکینولین در شرایط بدون حلال در دمای ۶۰ °C استفاده کرد. این روش از مزایای بازده بالا، زمان کوتاه واکنش و سادگی روش برخوردار است و کاتالیزگر تا چهار بار بدون از دست دادن میزان قابل توجهی از فعالیت خود، قابل بازیافت و استفاده‌ی مجدد بوده است [۵].



در سال ۲۰۰۶ ماهسوارا^۳ و همکاران مشتقات پلی هیدروکینولین را از طریق یک واکنش چهار جزئی به وسیله‌ی تراکم موثر هانش^۴ در شرایط عاری از حلال در حضور کاتالیزگر $HClO_4-SiO_2$ در دمای ۹۰ °C گزارش کردند. از مزایای این روش می‌توان به سادگی تهیه کاتالیزگر، مقرون به صرفه از نظر اقتصادی به دلیل بازیابی مجدد، بازدهی بالا و زمان کوتاه واکنش اشاره کرد [۶].

در سال ۲۰۱۶ یارحسینی^۵ و همکاران یک رویکرد سبز، راحت و سازگار با محیط زیست برای سنتز مشتقات پلی هیدروکینولین در حضور تترااتیل آمونیوم-۲-(کربامایل) بنزوات (۱۱) به عنوان یک کاتالیزگر موثر گزارش کردند. در این واکنش از حلال اتانول در شرایط رفلکس استفاده شده است. این روش یک روش کم هزینه همراه با بازده خوب تا عالی و زمان کوتاه واکنش است [۷].



¹ Ghaffari Khaligh

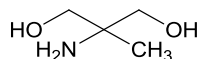
² Brønsted ionic liquid

³ Muchchintala Maheswara

⁴ Hantzsch condensation

⁵ Yarhosseini

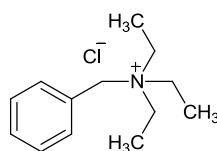
در سال ۲۰۱۹ قربانی^۱ و همکاران یک کاتالیزگر سبز و جدید از کمپلکس کبالت تثبیت شده بر روی SBA-15 سنتز کردند. این ترکیب با فرمول SBA-15@AMPD-Co (۱۲) به عنوان کاتالیزگری کارآمد برای سنتز مشتقات پلی‌هیدروکینولین استفاده شد. واکنش در زمان کوتاه و بازده خوبی انجام شد و کاتالیزگر تا شش بار بدون کاهش قابل توجهی در فعالیت، مورد استفاده قرار گرفته است [۸].



AMPD

(۱۲)

گوال^۲ و همکاران در سال ۲۰۱۸ یک روش مناسب از نظر محیط زیست و کارآمد برای سنتز مشتقات پلی‌هیدروکینولین با بازده عالی و با استفاده از کاتالیزگر تری‌اتیل‌بنزیل‌آمونیم‌کلراید (۱۳) تحت شرایط بدون حلال گزارش کردند. این کاتالیزگر به راحتی قابل دسترس و ارزان قیمت است. از مزایای این واکنش بازده عالی (۸۰-۹۰٪) و زمان کوتاه واکنش (دقیقه ۳۰-۶۰) بوده است [۹].



(۱۳)

در سال ۲۰۱۷ قاسم زاده^۳ و الیاسی^۴ طی یک روش سبز و کاربردی از نانو ذرات کبالت اکسید به عنوان کاتالیزگری موثر در سنتز مشتقات پلی‌هیدروکینولین استفاده کردند. از مزایای این روش انجام واکنش در شرایط بدون حلال، بازده بالا، زمان کوتاه واکنش و قابل بازیافت بودن کاتالیزگر بوده است [۱۰].

¹ Ghorbani

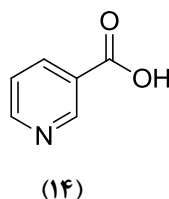
² Vijender Goel

³ Ghasemzadeh

⁴ Elyasi

در سال ۲۰۱۶ بداغی فرد^۱ و همکاران روش جدیدی را برای سنتز پلی‌هیدروکینولین‌ها با استفاده از مقادیر کاتالیزگری کلسیم هیدروژن فسفات در دمای ۸۰ °C محیط آبی به عنوان یک حلال سبز، ارزان و سازگار با محیط زیست ابداع کردند. این فرآیند از نظر عملی ساده بوده و بازده خوبی داشته است [۱۱].

در سال ۲۰۱۹ داورپناه^۲ و همکاران یک واکنش سریع، کارآمد و سازگار با محیط زیست برای تهیه انواع مشتقات پلی‌هیدروکینولین در حضور نیکوتینیک اسید (۱۴) به عنوان یک کاتالیزگر سبز و در شرایط عاری از حلال انجام دادند. از مزایای این روش سنتزی، روش کار آسان، زمان کوتاه واکنش، قابلیت استفاده مجدد کاتالیزگر و بازده بسیار عالی بوده است [۱۲].



در سال ۲۰۰۶ دنلسون^۳ و همکاران یک روش ساده و عمومی را برای سنتز مشتقات پلی-هیدروکینولین در حضور مقدار کاتالیزگری اسکاندیم تریفلات در حلال اتانول و در دمای اتاق ابداع کردند. این روش بسیار آسان، سریع و دارای عملکرد بالا بوده است [۱۳].

در سال ۲۰۰۹ حیدری^۴ و همکاران پلی‌هیدروکینولین‌ها را با بازده عالی در حلال تری-فلوئورواتانول در دمای ۷۰ °C سنتز کردند. تری‌فلوئورواتانول را می‌توان به راحتی از محصولات واکنش جدا کرده و مورد استفاده مجدد قرار داده‌اند [۱۴].

¹ Bodaghifard

² Davarpanah

³ Donelson

⁴ Heydari

۱-۵- شیمی کلیک^۱

شیمی کلیک در سال ۲۰۰۱ توسط شارپلس^۲ و همکاران معرفی شد. واکنش‌های حلقه‌افزایی آزید – آلکین کاتالیز شده با مس(I)^۳ واکنش‌های کلیک هستند که در آن ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۱ و ۴ به طور گزینشی تشکیل می‌شوند [۱۵]. شرایط یک واکنش کلیک به صورت زیر بیان می‌شود [۱۶]:

۱- مدولار است و دامنه‌ی وسیعی از واکنش دهنده‌ها را در بر می‌گیرد.

۲- بسیار کارآمد است و بازده بالایی دارد.

۳- بدون محصولات جانبی است یا محصولات جانبی بی‌ضرر می‌دهد.

۴- مکان‌گزین و فضاویژه است.

۵- مواد اولیه و معرف‌ها به راحتی در دسترس است.

۶- در حلال بی‌خطر انجام می‌شود.

۷- از تکنیک‌های ساده برای خالص سازی محصولات استفاده می‌شود.

پس از کشف شیمی کلیک در سال ۲۰۰۲ از آن به طور گسترده‌ای در شیمی آلی، پلیمر و علوم مواد، توسعه مواد دارویی، زیست شناسی شیمیایی و... استفاده شده است [۱۵].

ارتباط بین شیمی کلیک و علم مواد در سال‌های پیش رخ داد. شاید بیش از هر زمینه دیگر، هدف دانشمندان، مهندسان و تولیدکنندگان این بود که به عملکرد و مجموعه‌ای از مشخصات مورد نظر در مواد نهایی به روش ساده و موثر برسند. این اهداف عملکردی، شامل مشخصات مربوط به رفتار مکانیکی مانند سختی، دمای انتقال شیشه و ضریب شکست و همچنین خصوصیات شیمیایی مانند سازگاری در حلال، انرژی سطح، عملکرد شیمیایی و سازگاری زیستی است [۱۷].

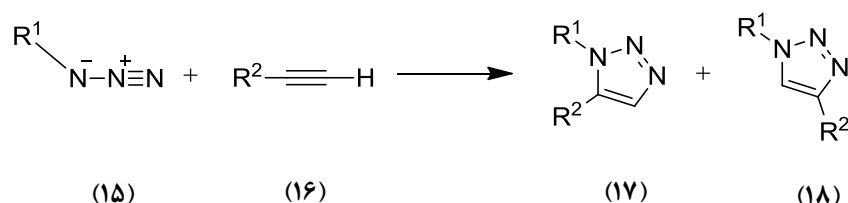
¹ Click Chemistry

² Sharpless

³ Copper Catalyzed Azid-Alkyne Cycloaddition (CuAAC)

۱-۵-۱- واکنش حلقه‌افزایی هویزگن^۱

مشهورترین واکنش کلیک، واکنش حلقه‌افزایی دو قطبی بین آزیدها و آلکین‌های انتهایی می‌باشد. در این واکنش محصول ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۴ و ۱ به طور گزینشی در حضور کاتالیزگر مس(I) تشکیل می‌گردد [۱۸]. در سال ۱۹۶۳ تشکیل ۳،۲،۱-تری‌آزول از طریق حلقه‌افزایی آزید و آلکین انتهایی به وسیله‌ی هویزگن معرفی شد. در این واکنش بدون استفاده از کاتالیزگر محصولات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های ۴،۱-دو استخلافی و همچنین ۵،۱-دو استخلافی تشکیل می‌شود. [۱۹]



شکل ۱-۲: واکنش حلقه‌افزایی هویزگن

محدودیت‌های اصلی واکنش هویزگن انجام واکنش در دمای بالا، بازده کم و عدم گزینش پذیری است که منجر به تشکیل دو محصول ایزومری می‌گردد. در سال ۲۰۰۲ شارپلس^۲ و ملدال^۳ به طور همزمان استفاده از کاتالیزگر مس(I) برای افزایش سرعت واکنش هویزگن را گزارش کردند [۲۰، ۲۱]. در این شرایط، واکنش گزینش‌پذیری بالایی دارد و ایزومر ۳،۲،۱-تری‌آزول ۴،۱-دو استخلافی در دمای اتاق با بازده بالا تشکیل می‌شود.

۱-۵-۲- مکانیسم واکنش حلقه‌افزایی هویزگن

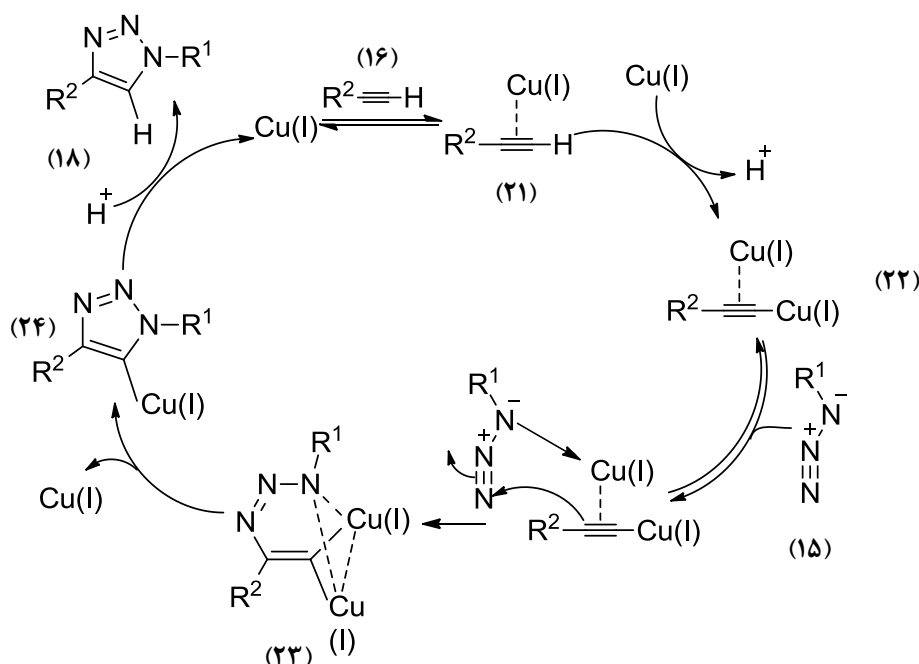
سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول که به وسیله‌ی حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی با گرما دادن و بدون حضور کاتالیزگر انجام می‌شود؛ منجر به تشکیل دو محصول ۴،۱-دواستخلافی و ۵،۱-دواستخلافی می‌گردد [۲۲]. در شکل زیر مکانیسم این واکنش ارائه شده است.

¹ Huisgen Cycloaddition

² Sharpless

³ Meldal

مس (II) می‌توان از سدیم آسکوربات به عنوان کاهنده استفاده کرد [۲۵]. مکانیسم واکنش کلیک کاتالیز شده با مس در شکل ۱-۱۵ نشان داده شده است [۲۶]:



شکل ۱-۵: مکانیسم واکنش حلقه‌افزایی آزید-آلکین کاتالیز شده با مس

این مکانیسم شامل تشکیل یک π -کمپلکس بین آلکین انتهایی و کاتیون مس (I) می‌باشد. سپس پروتون‌زدایی صورت می‌گیرد و کمپلکس استیلید مس (I) (۲۲) تشکیل می‌شود. این کمپلکس استیلید مس (I) با آزید کوردینه می‌شود و از طریق یک حلقه‌ی شش عضوی دارای فلز مس به نام متالوسیکل^۱ (۲۳) و طی یک نوآرایی یک حلقه ۳،۲،۱-تری‌آزول حاوی مس (۲۴) را تشکیل می‌دهد. در آخر پروتونه شدن باعث بازایی کاتالیزگر شده و محصول ۴،۱-دواستخلافی ۳،۲،۱-تری‌آزول تشکیل می‌گردد [۲۷،۲۸].

۱-۶- اثر حلال در واکنش‌های کلیک حلقه‌افزایی آزید-آلکین

واکنش‌های کلیک حلقه‌افزایی آزید-آلکین در حلال‌های مختلفی انجام شده است. ملدال و همکارانش واکنش کلیک حلقه‌افزایی آزید-آلکین را در حضور مقادیر کاتالیزگری از مس (I) در حلال‌های آلی

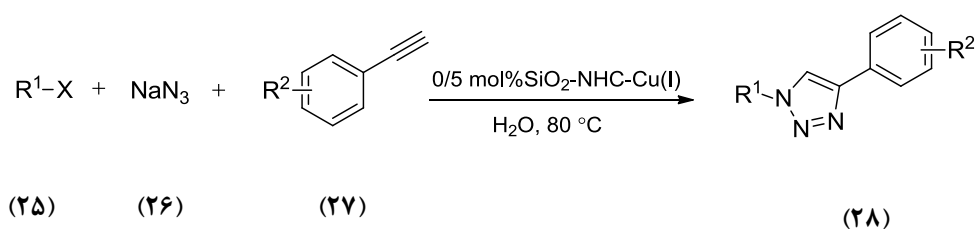
¹ Metallacycle

انجام دادند. شارپلس و فوکین^۱ این واکنش را در حلال‌های قطبی پروتیک مثل *t*-بوتیل الکل، اتانول و آب انجام دادند [۲۹].

برای انجام واکنش کلیک از حلال‌های قطبی پروتیک و غیر پروتیک مثل الکل‌ها، استونیتریل، استون، دی‌متیل‌فرمامید، دی‌متیل‌سولفوکسید استفاده شده است. همچنین از مخلوط حلال‌ها مانند مخلوط حلال آب با حلال‌هایی مثل الکل، استون و استونیتریل و حلال‌های دو فازی مثل آب و دی-کلرومتان برای واکنش کلیک استفاده شده است. اهمیت استفاده از حلال به این علت است که کاتالیزگر نمک مس قطبی می‌باشد و واکنش‌دهنده‌ها ترکیبات آلی غیر قطبی هستند پس نقش حلال برای حل کردن این مواد بسیار مهم است [۳۰].

۷-۱- سنتز ۱،۲،۳-تری‌آزول‌ها به وسیله واکنش کلیک

در سال ۲۰۱۲ وان و کای^۲ مشتقات ۱،۲،۳-تری‌آزول‌ها را از یک واکنش سه جزئی بین یک هالید آلی (۲۵)، سدیم آزید (۲۶) و آلکین آروماتیک (۲۷) در حضور کاتالیزگر NHC-Cu(I) تثبیت شده روی SiO₂ سنتز کردند. این روش مزایایی داشته است، از جمله: آزیدهای آلی به صورت **درجا** تولید می‌شوند، واکنش در آب انجام می‌شود، بازده خوبی دارد و کاتالیزگر تا شش بار بدون از دست دادن میزان قابل توجهی از فعالیت قابل بازیافت بوده است [۳۱].

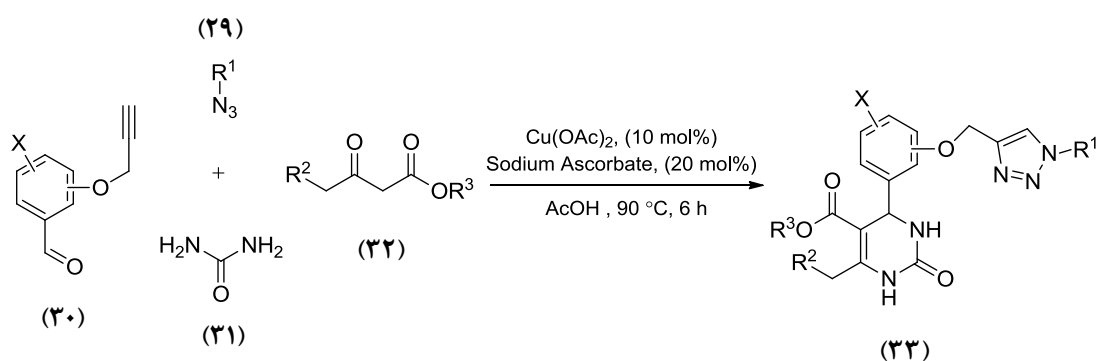


شکل ۱-۶: سنتز تک ظرفی تری‌آزول‌ها از هالیدها، آلکین انتهایی و سدیم آزید در حضور کاتالیزگر NHC-Cu(I) تثبیت شده روی SiO₂

¹ Fukin

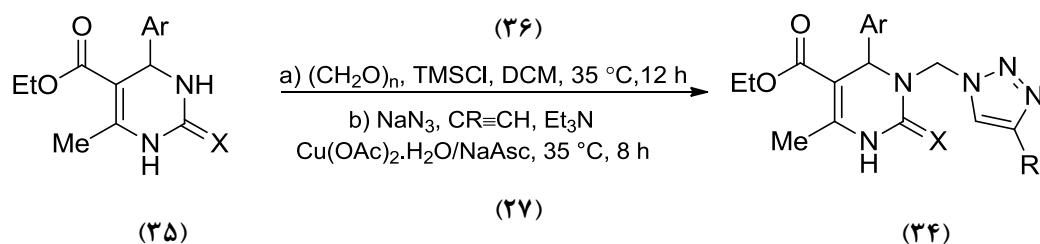
² Li Wan & Chun Cai

در سال ۲۰۱۱ صالحی^۱ و همکاران از واکنش بیگینلی^۲ و شیمی کلیک به صورت ترکیبی استفاده کردند و ۳،۲،۱-تری آزول‌های متصل شده به دی‌هیدروپیریمیدینون را از آزید آلی (۲۹)، آلدهید آروماتیک دارای گروه پروپارژیل (۳۰)، اوره (۳۱) و ترکیب β -کتواستر (۳۲) به صورت تک ظرف سنتز کردند. در این واکنش از مس (II) استات/سدیم آسکوربات به عنوان کاتالیزگر استفاده شده و واکنش در اسید استیک تحت شرایط ملایم انجام گرفته است [۳۲].



شکل ۱-۷: سنتز چهار جزئی ۳،۲،۱-تری آزول متصل به سیستم دی‌هیدروپیریمیدینون

کوان^۳ و همکاران در سال ۲۰۱۲ یک واکنش چند جزئی تک ظرف را برای سنتز یک سری از ۳،۱،۲-تری آزول‌ها متصل به ۴،۳-دی‌هیدروپیریمیدینون (۳۴) از ۴،۳-دی‌هیدروپیریمیدینون (۳۵)، پارافرمالدهید (۳۶)، سدیم آزید (۲۷) و آلکین گزارش کردند. این روش نیاز به دسترسی به آزید آلی یا هالید آلی را برطرف می‌کند؛ زیرا به صورت درجا تولید می‌شود [۳۳].



$\text{X} = \text{O}, \text{S}$ $\text{R} = \text{Phenyl}, (4\text{-Nitrophenoxy})\text{Methyl}, (4\text{-Formylphenoxy})\text{Methyl}$

$\text{Ar} = \text{Phenyl}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 4\text{-FC}_6\text{H}_4$

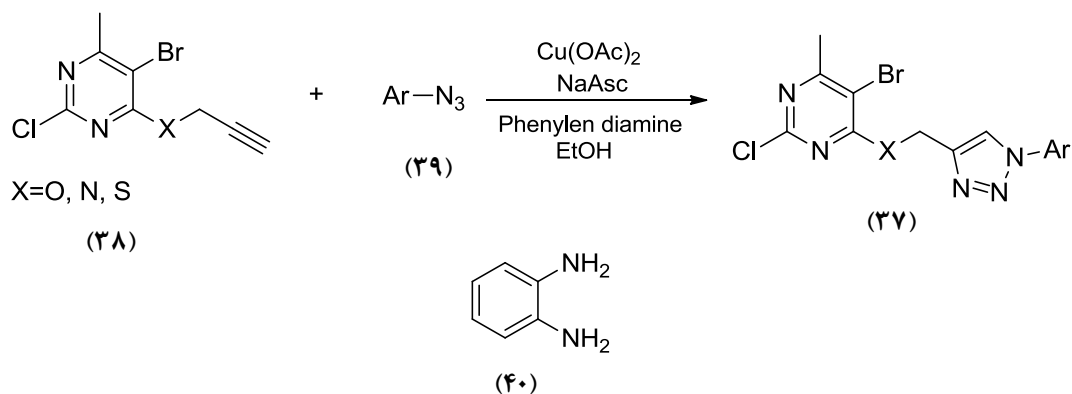
شکل ۱-۸: سنتز ۳،۲،۱-تری آزول متصل به سیستم دی‌هیدروپیریمیدینون

¹ Salehi

² Biginelli

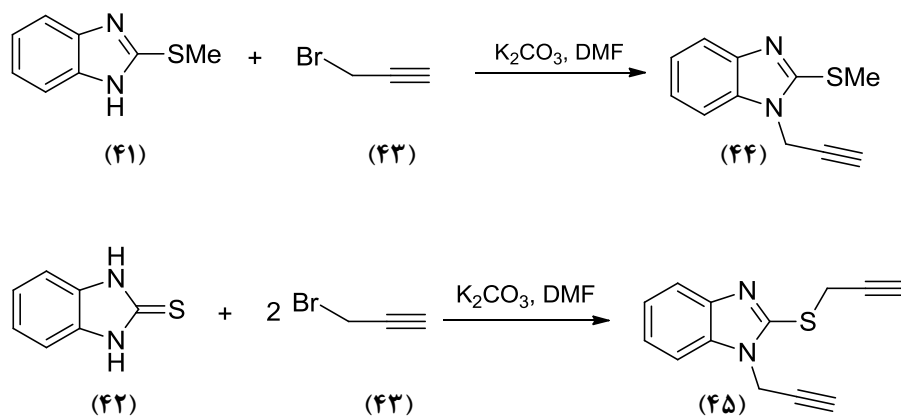
³ Zheng-Jun Quan

باخرد^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۸ مشتقاتی از ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل شده به پیریمیدین (۳۷) را از واکنش ۴-پروپارزایل-۵-برومو-۲-کلرو-۶-متیل‌پیریمیدین (۳۸) با آزیدهای آروماتیک (۳۹) در حضور کاتالیزگر مس (II) استات، فنیل‌دی‌آمین (۴۰) به عنوان لیگاند و سدیم آسکوربات در حلال اتانول سنتز کردند [۳۴].

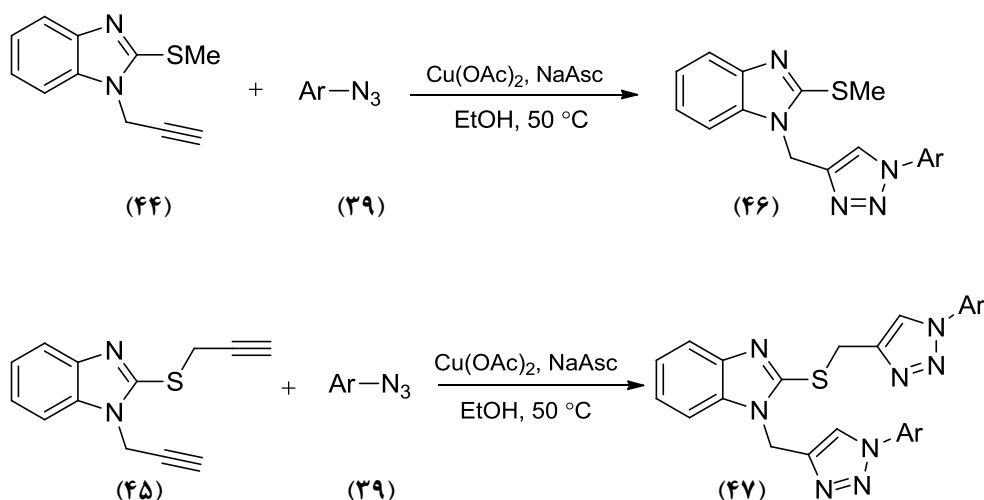


شکل ۱-۹: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل شده به پیریمیدین

در پژوهشی دیگر در سال ۲۰۱۹، مشتقاتی از ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل شده به بنزایمیدازول (۴۶) و (۴۷) سنتز گردیده است. ابتدا از واکنش مشتقات بنزایمیدازول (۴۱) و (۴۲) با پروپارزایل برمید (۴۳) در حلال دی‌متیل‌فرمامید و در حضور باز پتاسیم بی‌کربنات، ترکیبات استیلنی (۴۴) و (۴۵) تهیه شده است. در ادامه، با واکنش دادن ترکیبات استیلنی (۴۴) و (۴۵) با آزیدهای آروماتیک (۳۹) سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل به بنزایمیدازول (۴۶) و (۴۷) با موفقیت انجام شده است [۳۵].

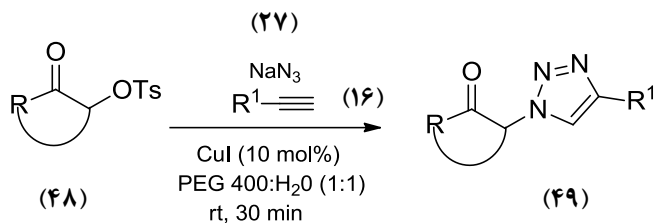


¹ Bakherad



شکل ۱-۱۰: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول متصل به بنزایمیدازول

در سال ۲۰۰۹ کومار^۱ و همکاران مشتقاتی از ۳،۲،۱-تری آزول های ۴،۱-دواستخلافی (۴۹) را با استفاده از واکنش سه جزئی α -توسیلوکسی کتون (۴۸)، سدیم آزید (۲۷) و آلکین های انتهایی (۱۶) در حضور کاتالیزگر مس (I) در پلی (اتیلن گلیکول) آبی در دمای محیط تهیه کردند. تشکیل این ترکیبات شامل ایجاد کتون های آزید به صورت درجا و پس از آن، حلقه افزایی با آلکین انتهایی است [۳۶].



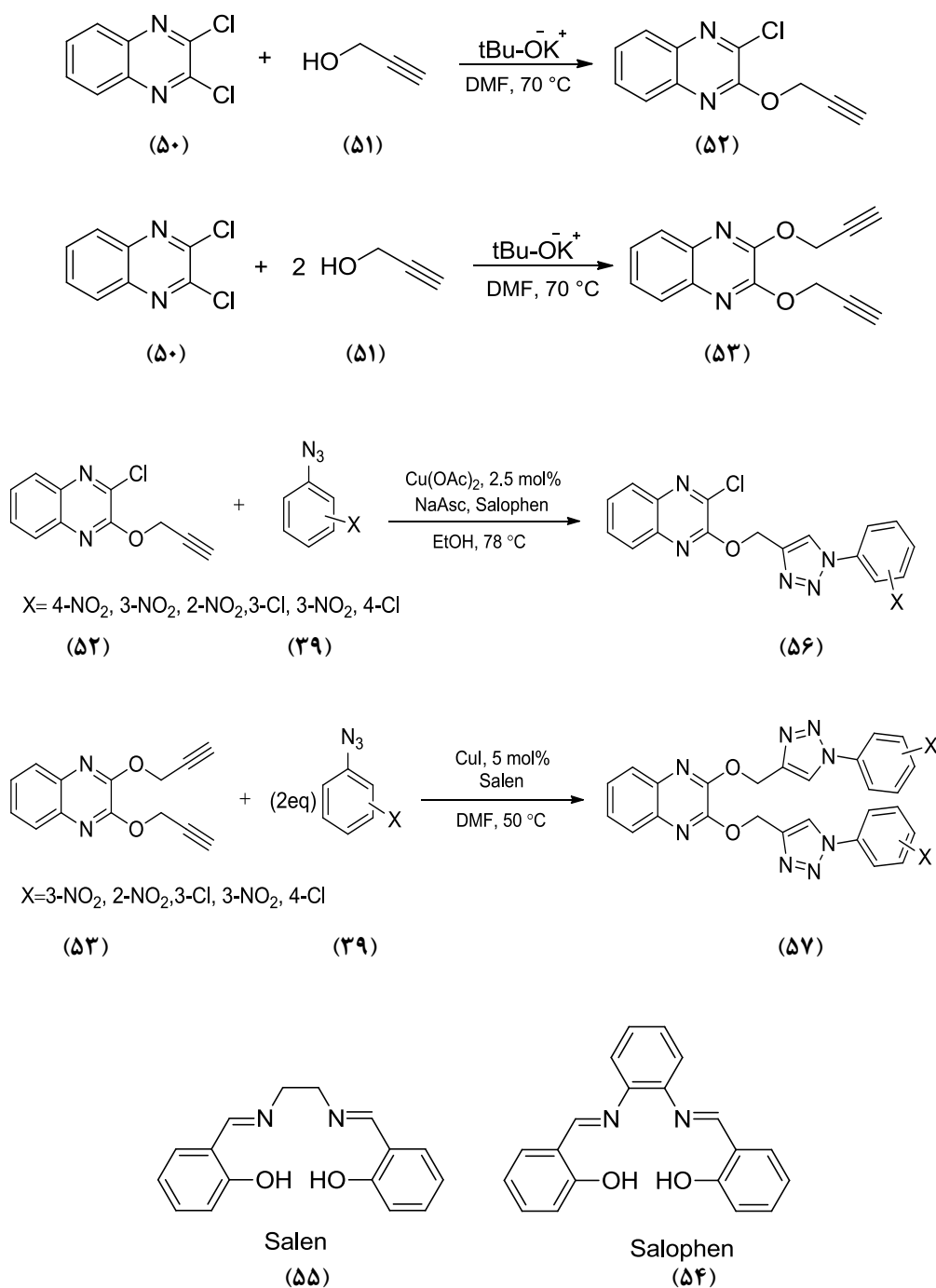
شکل ۱-۱۱: سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری آزول در حضور کاتالیزگر مس (I) در پلی (اتیلن گلیکول)

در سال ۲۰۱۶ کیوانلو^۲ و همکاران یک واکنش کلیک را برای سنتز یک سری از ۳،۲،۱-تری-آزول های متصل به حلقه کینوکسالین (۵۶) و (۵۷) گزارش کردند. در ابتدا از واکنش ۳،۲-دی-کلروکینوکسالین (۵۰) با یک و دو اکی والان پروپارژیل الکل (۵۱) در حلال دی متیل فرمامید و در حضور باز پتاسیم ترشوی بوتوکسید، ترکیبات استیلنی (۵۲) و (۵۳) به دست می آید. از واکنش ترکیب استیلنی (۵۲) با آزیدهای آروماتیک (۳۹) در حضور کاتالیزگر مس استات و لیگاند سالوفن (۵۴) در

¹ Kumar

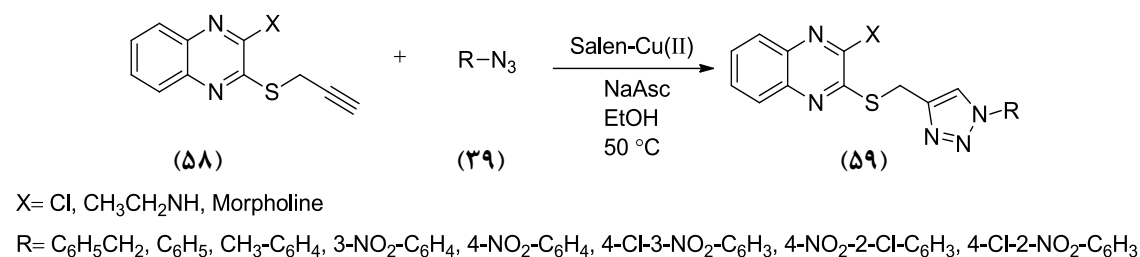
² Keivanloo

حلال اتانول و در دمای ۷۸ °C محصول واکنش به دست می‌آید. در آخر از واکنش ترکیب استیلنی (۵۳) با دو اکی‌والان آزید آروماتیک (۳۹) و لیگاند سالن (۵۵) در حلال دی‌متیل‌فرمامید و دمای ۵۰ °C، ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متصل به حلقه کینوکسالیین (۵۶) و (۵۷) سنتز می‌گردد [۳۷].



شکل ۱۲-۱: سنتز تری‌آزول‌های متصل به حلقه کینوکسالیین با استفاده از لیگاند سالوفن و سالن

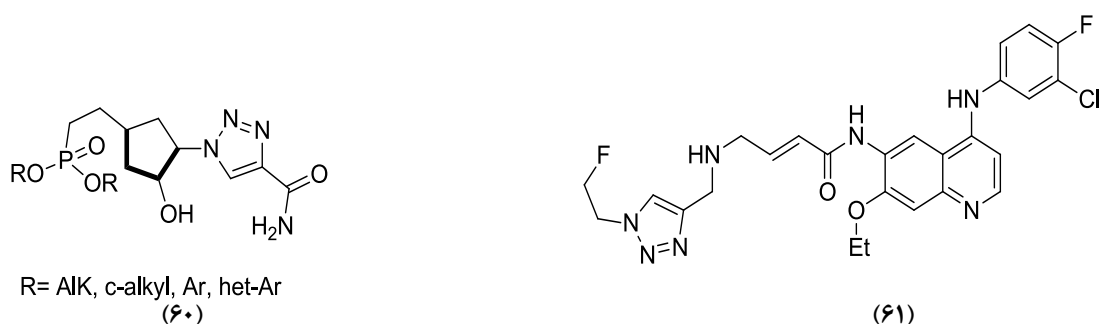
در پژوهشی دیگر در سال ۲۰۱۹ از واکنش ۲-پروپارژیل تیوکینوکسالیین (۵۸)، آزیدهای آروماتیک (۳۹) و کاتالیزگر کمپلکس مس(II) سالن مشتقات جدیدی از ۳،۲،۱-تری آزولهای متصل به ۲-تیوکینوکسالیین (۵۹) سنتز گردیده است [۳۸].

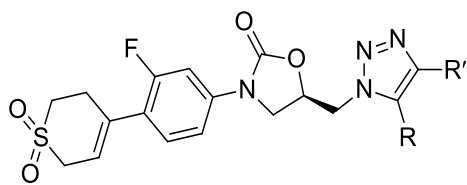


شکل ۱۳-۱: سنتز تری آزولهای متصل به ۲-تیوکینوکسالیین

۸-۱- کاربرد ۳،۲،۱-تری آزولها

۳،۲،۱-تری آزولها اهمیت بسیار زیادی دارند زیرا در ترکیبات مهارکننده HIV (۶۰)، ضد سرطان (۶۱)، ضد باکتری (۶۲)، ضد قارچ (۶۳)، ضد سل (۶۴) و ضد اضطراب (۶۵) کاربرد دارند [۳۹].

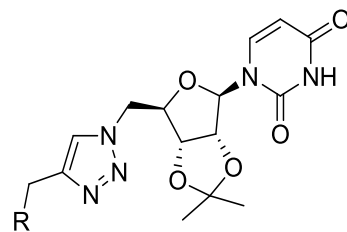




R= H, F, Me, etc.

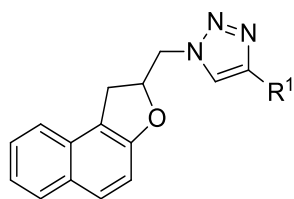
R'= H, F, Cl, Br, Me, Et, CH₂OH, etc.

(62)

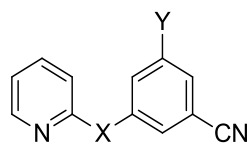


R= COOMe, Ar

(63)



(64)



Y= H, F

X= Pyrrole, Pyrazole, imidazole,
triazole, tetrazole, oxadiazole etc.

(65)

فصل دوم

بحث و بررسی نتایج

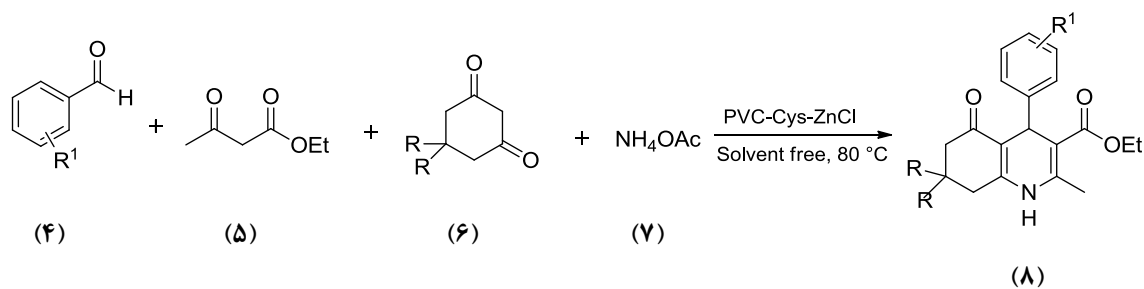
۲- بحث و بررسی نتایج

واکنش‌های چند جزئی به دلیل سادگی، کارایی و گزینش پذیری بالای آن‌ها به یک ابزار ارزشمند در سنتز شیمی آلی تبدیل شده است. در این فرآیند مولکول‌های پیچیده در یک فرآیند از سه یا چند ترکیب ساده سنتز می‌شوند. واکنش‌های چند جزئی شامل مزایایی مانند زمان کوتاه واکنش، محصولات جانبی کمتر، مصرف انرژی پایین‌تر و همچنین تولید زباله کمتر می‌شود. بنابراین این فناوری ساده منجر به فرآیندهایی سازگار با محیط زیست می‌گردد. روش‌های کلاسیک در سنتز هتروسیکل‌ها از معایبی مانند درجه حرارت بالا، زمان واکنش طولانی، شرایط سخت و بازده پایین‌تر برخوردار است. بنابراین شیمی‌دانان در تلاشند روش‌های کارآمدتری را برای سنتز این هتروسیکل‌های ارزشمند بکار گیرند [۴۰].

در سال‌های اخیر تعدادی از روش‌های اصلاحی بکار گرفته شده است و کاتالیزگرهای مختلفی از جمله MCM-41 [۴۱]، بیسموت (III) برمید [۴۲]، ارگانوکاتالیست‌ها [۴۳]، سربک آمونیوم نیترات [۴۴]، گادولینیوم تریفلات [۴۵]، $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TFE}$ [۴۶] و فلوئورید آهن (III) [۴۷] مورد استفاده قرار گرفته است.

بسیاری از روش‌های کاتالیزگری گزارش شده از معایبی مانند زمان طولانی و خسته کننده‌ی تهیه کاتالیزگر و استفاده از معرف‌های سمی خورنده و یا مواد گران قیمت در تهیه کاتالیزگر رنج می‌برند. بنابراین، توسعه یک روش ساده و کارآمد برای تهیه مشتقات پلی‌هیدروکینولین هنوز اهمیت سنتزی دارد [۴۰].

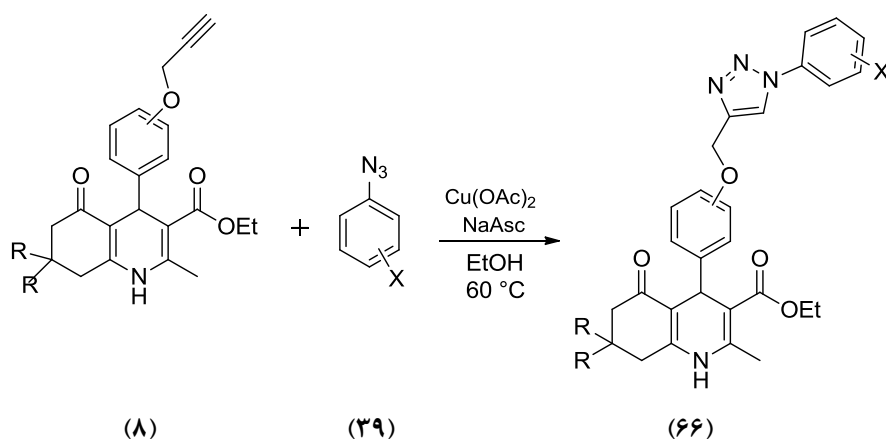
در این پروژه، ابتدا مشتقات مختلفی از پلی‌هیدروکینولین‌های استخلاف شده در موقعیت‌های مختلف از واکنش چهار جزئی آلدهیدهای آروماتیک (۴)، دیمیدون یا سیکلوهگزامیدون (۶)، اتیل استواسات (۵) و آمونیوم استات (۷) در حضور کاتالیزگر ZnCl_2 تثبیت شده روی بستر PVC-Cys در شرایط بدون حلال در دمای 80°C با بهره‌ی بالا سنتز گردید.



R=CH₃, H

شکل ۱-۲: واکنش سنتز پلی‌هیدروکینولین‌ها در حضور کاتالیزگر PVC-Cys-ZnCl

سپس از واکنش مشتقات پلی‌هیدروکینولین سنتز شده حاصل از آلدهیدهای پروپارژیل با آزیدهای آروماتیک در حضور مس (II) استات و سدیم آسکوربات، در حلال اتانول مشتقات جدید ۱،۲،۳-تری‌آزول‌های متصل به سیستم پلی‌هیدروکینولین با بهره‌ی بالا سنتز گردید.



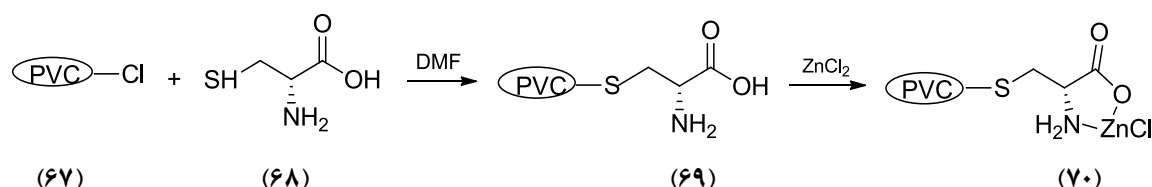
شکل ۲-۲: واکنش کلیک سنتز ۱،۲،۳-تری‌آزول‌های متصل به سیستم پلی‌هیدروکینولین

۲-۱- سنتز کاتالیزگر

پلی‌وینیل کلراید یکی از پرمصرف‌ترین پلیمرهای ترموپلاستیک است که به دلیل سازگاری با تعداد زیادی از افزودنی‌ها، بازدهی بالا و تولید محصولات کم هزینه از آن استفاده می‌شود [۴۸].

کاتالیزگر روی کلرید تثبیت شده روی بستر پلی‌وینیل کلراید L-سیستئین (PVC-Cys-ZnCl) (۷۰) به صورت تک ظرفی از واکنش PVC (۶۷) با سیستئین (۶۸) در حلال DMF و سپس افزودن

ZnCl₂ به آن ساخته می‌شود. برای تایید ساختار و ویژگی‌های کاتالیزگر از آنالیزهای FT-IR، CHNS، ICP و FE-SEM استفاده شد.

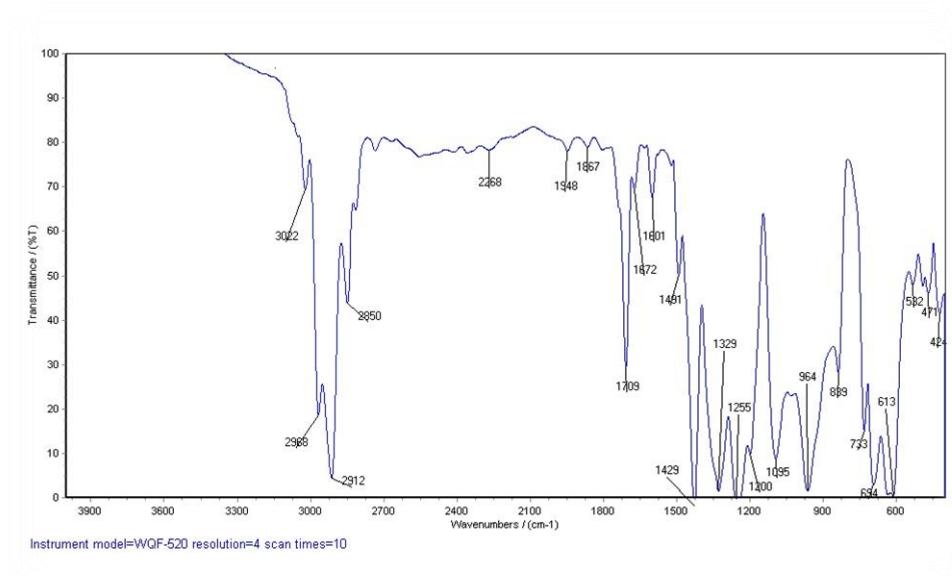


شکل ۲-۳: واکنش سنتز کاتالیزگر PVC-Cys-ZnCl

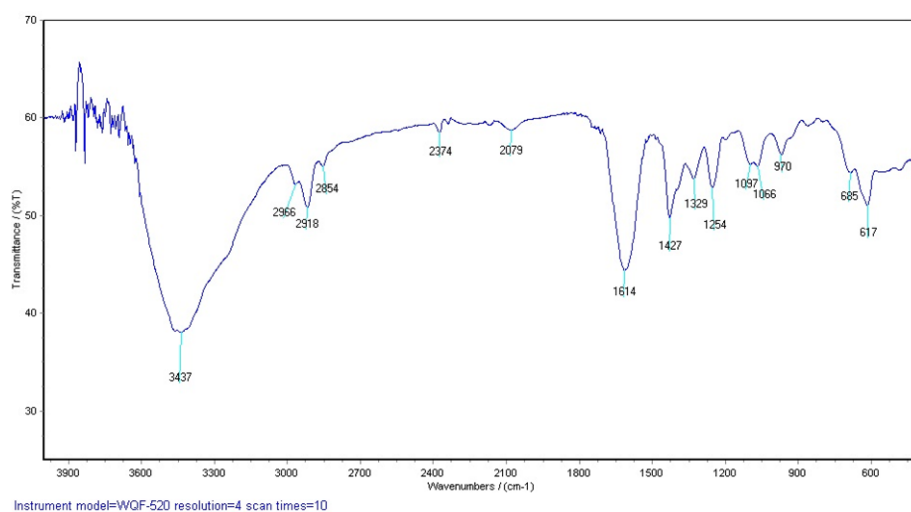
طیف FT-IR پلی‌وینیل کلراید (طیف ۱-۲) جذب مربوط به C-Cl را در 613 cm^{-1} ، جذب‌های خمشی C-H را در 1249 cm^{-1} و 1434 cm^{-1} و جذب‌های کششی C-H را در 2912 cm^{-1} و 2974 cm^{-1} نشان می‌دهند [۴۸].

طیف FT-IR حاصل از کاتالیزگر PVC-Cys-ZnCl (طیف ۲-۲) جذب مربوط به C-Cl را در 617 cm^{-1} ، جذب‌های خمشی C-H را در 1254 cm^{-1} و 1427 cm^{-1} و جذب‌های کششی C-H را در 2918 cm^{-1} و 2966 cm^{-1} نشان می‌دهند. پیک مشاهده شده در 1614 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی COO و پیک مشاهده شده در 3437 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی OH یا NH_3^+ آمینواسید آزاد روی بستر می‌باشد. پیک پیوند Zn-O در 420 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۴۹].

با استفاده از آنالیزهای CHNS و ICP ساختار این کاتالیزگر جدید مورد به طور کمی مورد تایید قرار گرفت. آنالیز عنصری (CHNS) حاصل از کاتالیزگر PVC-Cys-ZnCl، مقدار گوگرد را ۴/۶ درصد نشان می‌دهد که معادل ۰/۱۴۴ مول گوگرد در ۱۰۰ گرم نمونه می‌باشد. این آنالیز مقدار نیتروژن را ۳/۰۱ درصد نشان می‌دهد که معادل ۰/۲۱۵ مول نیتروژن در ۱۰۰ گرم نمونه می‌باشد. نتایج حاصل از آنالیز ICP مقدار روی را ۱/۳۴۳ درصد نشان می‌دهد که معادل $2/055 \times 10^{-2}$ مول روی در ۱۰۰ گرم نمونه می‌باشد.

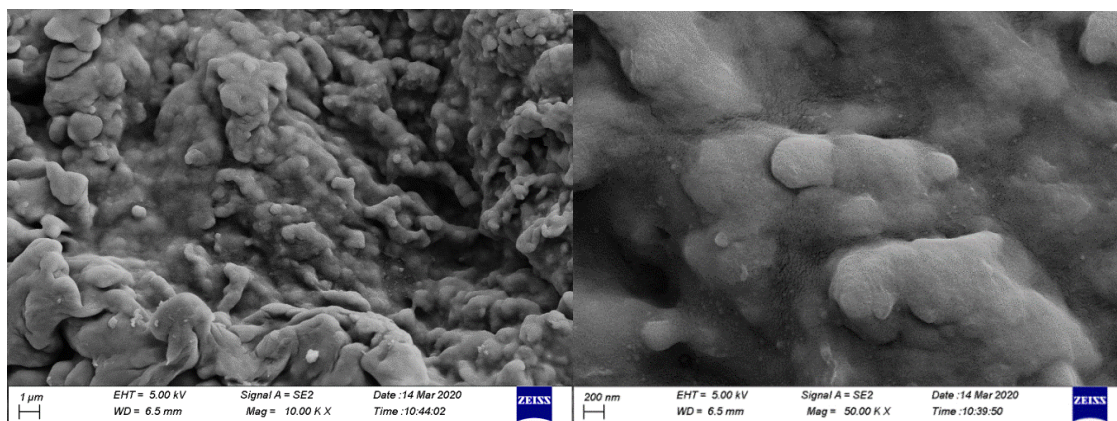


طیف ۱-۲: آنالیز FT-IR پلی وینیل کلراید

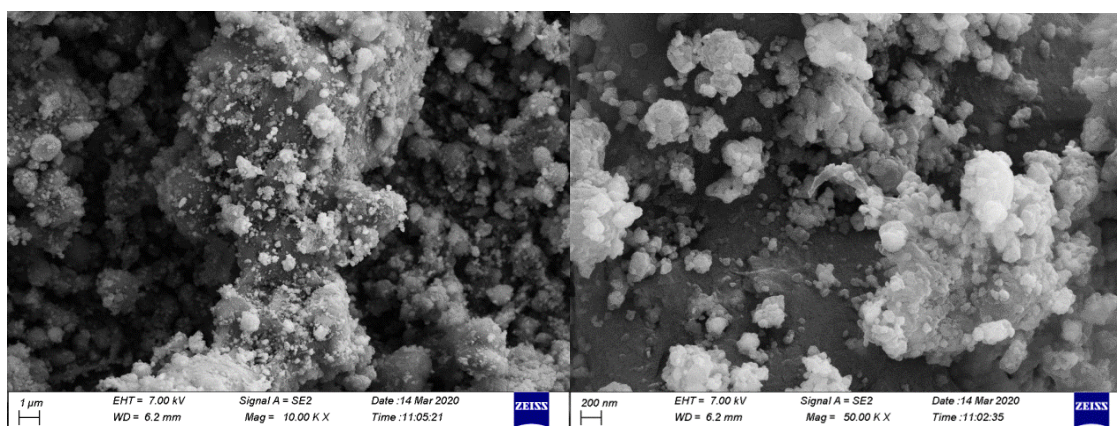


طیف ۲-۲: آنالیز FT-IR کاتالیزور PVC-Cys-ZnCl

سطح کاتالیزگر PVC-Cys-ZnCl و پلیمر پلی وینیل کلراید به وسیله آنالیز FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات انجام شده در سطح کاملاً مشهود است (شکل‌های ۲-۴ و ۲-۵).



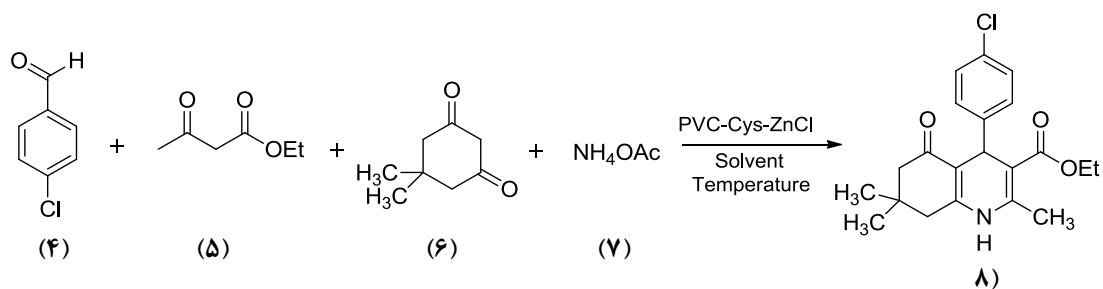
شکل ۲-۴: آنالیز میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی برای پلیمر PVC



شکل ۲-۵: آنالیز میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی برای کاتالیزگر PVC-Cys-ZnCl

۲-۲- بهینه کردن شرایط واکنش

برای بهینه سازی شرایط واکنش، از واکنش ۴- کلروبنزآلدهید (۴)، آمونیوم استات (۷)، اتیل استواسات (۵) و دیمیدون (۶) به عنوان واکنش مبنا استفاده شد. در این واکنش اثرات حلال، زمان، دما و مقدار کاتالیزگر بر روی بهره‌ی واکنش مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۲-۶: واکنش مبنا برای بهینه سازی شرایط واکنش برای سنتز پلی هیدروکینولین ها

جدول (۱-۲): بهینه کردن مقدار کاتالیزگر، دما، زمان و اثر حلال

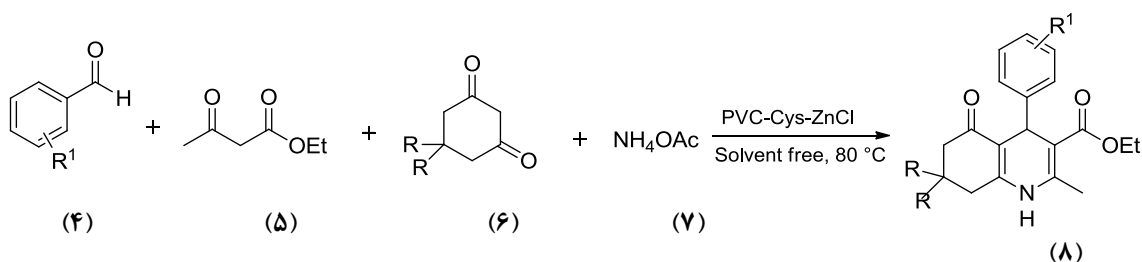
ردیف	مقدار کاتالیزگر (g)	حلال	زمان انجام واکنش (min)	دما (°C)	بهره ی واکنش (%)
۱	۰/۰۲	-	۳۰	r.t	۷۰
۲	۰/۰۱	-	۱۰	۸۰	۹۸
۳	۰/۰۰۵	-	۱۰	۸۰	۹۸
۴	۰/۰۰۳	-	۲۰	۸۰	۹۸
۵	۰/۰۰۲	-	۲۰	۸۰	۹۴
۶	۰/۰۰۵	-	۲۰	۵۰	۹۰
۷	-	-	۴۰	۸۰	۲۰
۸	۰/۰۰۵	اتانول	۳۰	۷۸	۶۶
۹	۰/۰۰۵	تولون	۳۰	۸۰	۳۵
۱۰	۰/۰۰۵	استونیتریل	۳۰	۸۰	۵۰
۱۱	۰/۰۰۵	دی کلرومتان	۳۰	۶۰	۴۰
۱۲	۰/۰۰۵	DMF	۳۰	۵۰	۳۰

نتایج واکنش‌ها در جدول (۲-۱) نشان داده شده است. طبق نتایج بدست آمده، با بررسی اثرات حلال مشخص گردید که کاتالیزگر PVC-Cys-ZnCl در حلال برای این واکنش به خوبی عمل نمی‌کند و بازده محصول پایین می‌باشد. با بررسی اثر کاتالیزگر مشخص می‌شود که با افزایش مقدار کاتالیزگر تا ۰/۰۵ g بازدهی واکنش ۹۸٪ افزایش می‌یابد و با افزایش مقدار کاتالیزگر به ۰/۰۱ g بازده ثابت می‌ماند. اثر دما بسیار مهم است در دمای اتاق زمان واکنش طولانی و بازده کم می‌باشد. با افزایش دما تا ۵۰ °C بازده واکنش افزایش می‌یابد ولی زمان واکنش طولانی‌تر می‌گردد. طبق نتایج بدست آمده، شرایط بهینه‌ی واکنش مربوط به استفاده از ۰/۰۵ g کاتالیزگر PVC-Cys-ZnCl در دمای ۸۰ °C و شرایط بدون حلال در ردیف ۳ می‌باشد.

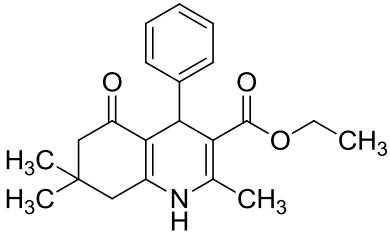
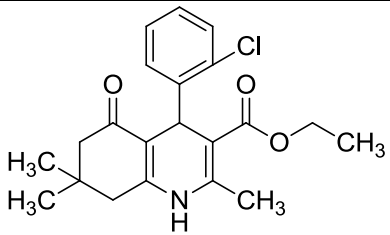
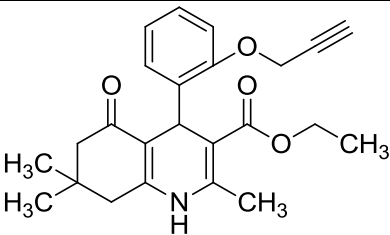
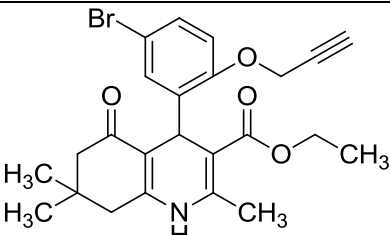
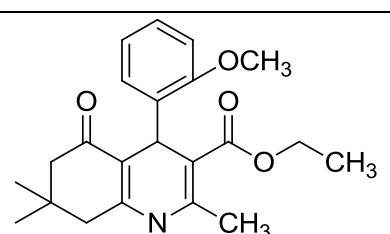
۲-۳- سنتز مشتقات پلی‌هیدروکینولین‌ها استخلاف شده با استفاده از

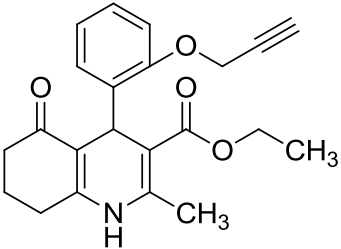
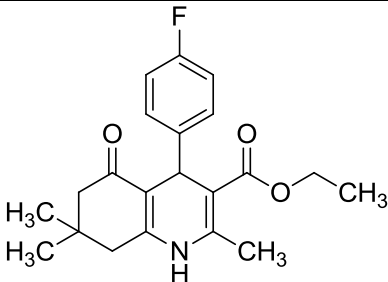
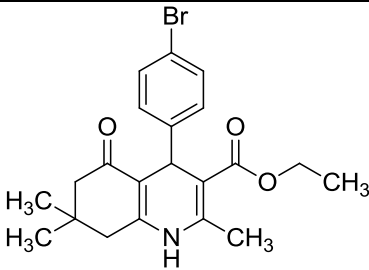
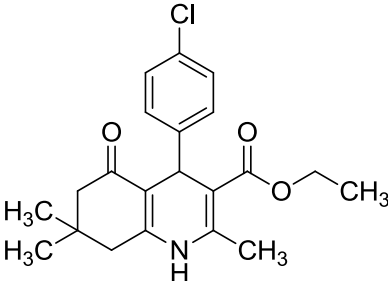
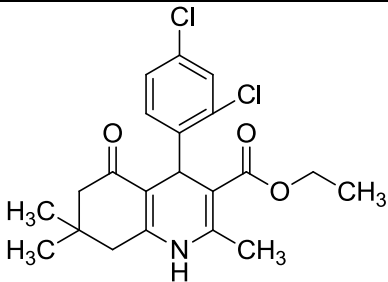
کاتالیزگر PVC-Cys-ZnCl

واکنش بنزآلدهیدهای مختلف (۴) با دیمیدون یا ۳،۱-سیکلوهگزادی‌اون (۶)، اتیل استواسات (۵) و آمونیوم استات (۷) در شرایط بدون حلال و مقدار بهینه کاتالیزگر در دمای ۸۰ °C، انجام گرفت و مشتقات مختلفی از پلی‌هیدروکینولین‌های استخلاف شده (۸) در موقعیت‌های مختلف با بهره‌ی بالا سنتز گردید. نتایج در جدول (۲-۲) نشان داده شده است.



جدول (۲-۲): بهره‌ی واکنش، نقطه ذوب و زمان انجام واکنش سنتز پلی‌هیدروکینولین‌های استخلاف شده

مرجع	نقطه‌ی ذوب مرجع °C	نقطه‌ی ذوب °C	بهره‌ی واکنش (%)	زمان min	ساختار	ترکیب
۵۰	۲۰۳-۲۰۴	۲۰۵-۲۰۷	۹۵	۱۰		1a
۵۰	۲۰۷-۲۰۹	۲۰۶-۲۰۸	۹۲	۱۵		1b
-	-	۱۹۴-۱۹۶	۹۰	۱۰		1c
-	-	۱۵۰-۱۵۲	۹۳	۱۵		1d
۵۱	۱۹۳-۱۹۵	۱۹۲-۱۹۳	۹۲	۱۵		1e

Λf		۱۵	۸۹	۱۷۰-۱۷۲	-	-
Λg		۱۵	۹۶	۲۴۱-۲۴۲	۲۴۳-۲۴۴	۴۴
Λh		۱۵	۹۷	۲۵۳-۲۵۵	۲۵۴-۲۵۶	۵۰
Λi		۱۰	۹۷	۲۴۴-۲۴۵	۲۴۵-۲۴۶	۵۰
Λj		۱۵	۹۴	۲۴۰-۲۴۳	۲۴۱-۲۴۴	۵۰

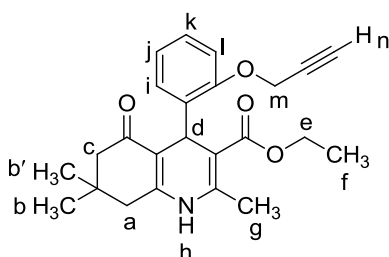
۸k		۱۰	۹۲	۱۵۸-۱۵۹	۱۵۹-۱۶۱	۵۲
----	--	----	----	---------	---------	----

۲-۴- شواهد طیفی مشتقات جدید پلی هیدروکینولین های استخلاف

شده

۲-۴-۱- ترکیب اتیل ۲،۷،۷-تری متیل-۵-اکسو-۴- (۲-پروپ-۲-این-۱-)

ایلوکسی (فنیل)-۱،۴،۵،۶،۷،۸-هگزاهیدروکینولین-۳-کربوکسیلات



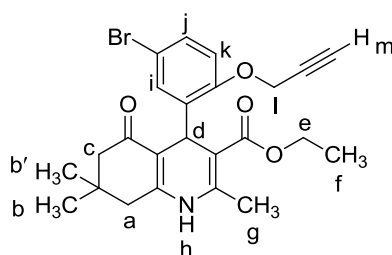
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۱) که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون های دو گروه CH_3 موقعیت b' , b متصل به حلقه پلی هیدروکینولین به صورت دو پیک یکتایی با سطح زیر پیک هر کدام سه پروتون در 0.98 و 1.02 ppm مشاهده می گردند. پروتون های گروه متیل موقعیت f با سطح زیر پیک سه پروتون و ثابت جفت شدن 7.05 Hz به صورت سه تایی در 1.14 ppm ظاهر می شود. پروتون های گروه متیلن موقعیت a با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی-دوتایی با ثابت های جفت شدن 63.6 Hz و 16.05 Hz در 2.03 ppm مشاهده می گردد. پروتون های متیل موقعیت g و پروتون های متیلن موقعیت c به صورت چندتایی با سطح زیر پیک پنج

پروتون در محدوده‌ی ppm ۲/۲۲-۲/۴۳ واقع شده‌اند. پروتون آلکینی موقعیت n با سطح زیر پیک یک پروتون در ppm ۳/۴۹ به صورت سه تایی با ثابت جفت شدن ۲/۴ Hz مشاهده می‌شود. پروتون‌های متیلن موقعیت e با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی در ناحیه ی ppm ۴/۰۲۲-۴/۸۶ و پروتون‌های متیلن موقعیت m به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه ی ppm ۴/۶۴-۴/۷۸ دیده می‌شوند. پروتون موقعیت d به صورت یک پیک یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ppm ۵/۰۷ دیده می‌شود. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک به صورت چهار دسته پیک مشاهده می‌شوند. پروتون موقعیت z با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت سه تایی با ثابت جفت شدن ۷/۳۵ Hz در ppm ۶/۸۲ و پروتون موقعیت l با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن ۹ Hz در ppm ۶/۹۴ و پروتون موقعیت k به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در محدوده‌ی ppm ۷/۱۰-۷/۰۴ و پروتون موقعیت i به صورت یک دوتایی-دوتایی با ثابت‌های جفت شدن ۷/۵ Hz و ۱/۵ Hz در ppm ۷/۱۶ ظاهر می‌شوند. پروتون متصل به نیتروژن در موقعیت h هم به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ppm ۸/۹۳ ظاهر می‌گردد.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲) که در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است، پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۱۴/۶۱، ۱۸/۶۱، ۲۷/۰۸، ۲۹/۶۷، ۳۲/۴۹، ۳۳/۷۰، ۵۰/۸۹، ۵۶/۲۰ و ۵۹/۲۴ ppm مشاهده می‌شود. پیک های مربوط به کربن‌های آلکینی در ۷۷/۹۷ و ۸۰/۲۴ ppm قابل مشاهده است. پیک‌های مربوط به کربن‌های آروماتیک در ۱۰۳/۱۱، ۱۰۹/۱۴، ۱۱۲/۹۷، ۱۲۰/۷۳، ۱۲۷/۳۰، ۱۳۱/۴۶، ۱۳۶/۰۳، ۱۴۴/۹۲، ۱۵۰/۴۴ و ۱۵۵/۹۲ ppm و پیک‌های مربوط به کربن‌های دو گروه کربونیل در ۱۶۷/۶۸ و ۱۹۴/۳۴ ppm قابل مشاهده است. مجموعاً تعداد ۲۳ پیک مشاهده می‌شود که برابر تعداد انواع کربن است.

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است، ارتعاش کششی مربوط به پیوند (N-H) در 3280 cm^{-1} ، ارتعاش کششی مربوط به پیوند (C=O) در 1606 cm^{-1} و 1689 cm^{-1} ، ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=C) حلقه‌ی آروماتیک در 1446 cm^{-1} و 1606 cm^{-1} و ارتعاش کششی مربوط به (C-O) استری در 1209 cm^{-1} مشاهده می‌شوند.

۲-۴-۲- ترکیب اتیل ۴-(۵-برومو-۲-(پروپ-۲-این-۱-ایلوکسی)فنیل)-
۷،۷،۲-تری متیل-۵-اکسو-۸،۷،۶،۵،۴،۱-هگزاهیدروکینولین-۳-کربوکسیلات



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۳) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است پروتون‌های متیل موقعیت b' و b به صورت دو پیک یکتایی با سطح زیر پیک هرکدام سه پروتون در 0.97 و 1.08 ppm دیده می‌شوند. پروتون‌های متیل موقعیت f به صورت سه تایی با سطح زیر پیک سه پروتون و با ثابت جفت شدن 4.2 Hz در 1.24 ppm مشاهده می‌شود. پروتون‌های متیل موقعیت g و متیل‌های موقعیت a و c به صورت یک چندتایی با سطح زیر پیک هفت پروتون در ناحیه‌ی $1.15-2.31$ ppm ظاهر شده اند. پروتون موقعیت آلکینی m با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت سه تایی با ثابت جفت شدن 2.1 Hz در 2.53 ppm دیده می‌شود. پروتون‌های گروه متیلن موقعیت e با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی در محدوده‌ی $4.02-4.09$ ppm مشاهده می‌گردد. پروتون‌های متیلن متصل به گروه آلکینی موقعیت l به صورت یک چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در محدوده $4.56-4.71$ ppm قابل مشاهده است. پروتون CH موقعیت d به صورت یکتایی در 5.16 ppm قابل مشاهده است. پروتون موقعیت h به صورت یکتایی در 6.61 ppm با سطح زیر پیک یک پروتون دیده می‌شود. در این ترکیب سه دسته پیک برای حلقه‌ی آروماتیک ظاهر شده است که پروتون k با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن 8.7 Hz در 6.75 ppm و پروتون موقعیت j به صورت دوتایی-دوتایی با سطح زیر پیک یک پروتون و ثابت های جفت شدن 8.7 Hz و 2.4 Hz در 7.20 ppm و پروتون موقعیت i به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن 2.4 Hz در 7.49 ppm دیده می‌شوند.

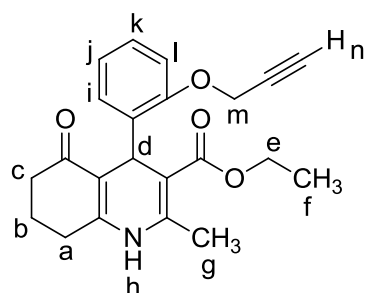
در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۴) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در 14.19 ، 19.24 ، 26.95 ، 29.56 ، 32.56 ، 39.94 ، 41.02 ، 50.75 ، 56.28 و 59.72 ppm دیده می‌شوند. کربن‌های گروه آلکینی در 75.08 و

۷۹/۱۵ ppm و کربن‌های حلقه آروماتیک در ۱۰۳/۵۷، ۱۰۹/۷۱، ۱۱۳/۴۹، ۱۱۳/۸۳، ۱۲۹/۸۵، ۱۳۴/۷۵، ۱۳۶/۹۳، ۱۴۴/۳۶، ۱۴۹/۵۷ و ۱۵۵/۳۷ ppm قابل مشاهده‌اند. کربن‌های گروه کربونیل در ۱۶۷/۴۵ و ۱۹۵/۵۳ ppm ظاهر شده‌اند. مجموعاً تعداد ۲۴ پیک مشاهده می‌شود که برابر تعداد انواع کربن است.

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است، ارتعاش کششی مربوط به پیوند (N-H) در 3292 cm^{-1} ، ارتعاش کششی مربوط به پیوند (C=O) در 1604 cm^{-1} و 1691 cm^{-1} ، ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای (C=C) حلقه‌ی آروماتیک در 1487 cm^{-1} و 1602 cm^{-1} و ارتعاش کششی مربوط به (C-O) استری در 1219 cm^{-1} مشاهده می‌شوند.

۲-۴-۳- ترکیب اتیل-۲-متیل-۵-اکسو-۴- (۲- (پروپ-۲-این-۱-یلوکسی)

فنیل)-۱،۴،۵،۶،۷،۸-هگزاهیدروکینولین-۳-کربوکسیلات



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۵) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است پروتون‌های متیل موقعیت f به صورت سه تایی با سطح زیر پیک سه پروتون با ثابت جفت شدن Hz ۷/۰۸ در ۱/۲۱ ppm ظاهر شده است. پروتون‌های گروه متیلن موقعیت b به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه‌ی ۱/۹۵-۱/۸۹ ppm دیده می‌شود. پروتون‌های متیل موقعیت g و متیلن موقعیت a به صورت چندتایی با سطح زیر پیک پنج پروتون در ناحیه ۲/۲۸-۲/۳۱ ppm مشاهده می‌گردند. پروتون‌های متیلن موقعیت c به صورت سه تایی با ثابت جفت شدن Hz ۵/۲۲ در ۲/۳۹ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده است. پروتون موقعیت n به صورت سه تایی با سطح زیر پیک یک پروتون با ثابت جفت شدن Hz ۲/۴ در ۲/۴۸ ppm ظاهر شده است. پروتون‌های متیلن موقعیت e به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در محدوده‌ی ۴/۰۸-۴/۰۱ ppm دیده می‌شود.

پروتون‌های متیلن موقعیت m به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در محدوده‌ی ppm ۴/۷۳-۴/۵۹ و پروتون موقعیت d به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ppm ۵/۲۴ ظاهر می‌شوند. پروتون موقعیت h به صورت یکتایی در ppm ۶/۹۶ با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود. پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک به صورت سه دسته پیک مشاهده می‌گردد. پروتون‌های موقعیت l و z به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در محدوده‌ی ppm ۶/۸۶-۶/۹۰ و پروتون موقعیت k به صورت چندتایی در ناحیه‌ی ppm ۷/۰۸-۷/۱۱ با سطح زیر پیک یک پروتون دیده می‌شوند. پروتون موقعیت i با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت چندتایی در محدوده‌ی ppm ۷/۳۹-۷/۲۹ مشاهده می‌شوند.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۶) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است پیک‌های مربوط به کربن‌های آلیفاتیک در ۱۴/۲۵، ۱۹/۱۸، ۲۱/۱۴، ۲۷/۴۳، ۳۲/۶۲، ۳۴/۷۶، ۳۷/۱۴، ۳۷/۲۱، ۵۶/۱۶ و ۵۹/۶۰ ppm ظاهر شده اند. پیک‌های کربن‌های آلکینی در ۷۴/۵۶ و ۷۹/۷۱ ppm و پیک‌های کربن‌های آروماتیک در ۱۰۴/۲۶، ۱۱۱/۴۱، ۱۱۲/۵۹، ۱۱۲/۷۵، ۱۱۲/۹۳، ۱۲۰/۹۳، ۱۲۱/۱۵، ۱۲۷/۲۷، ۱۳۲/۰۳، ۱۳۲/۵۲، ۱۳۵/۲۲، ۱۴۳/۶۹، ۱۵۰/۸۲، ۱۵۱/۱۲، ۱۵۶/۴۰ ppm مشاهده می‌شوند. پیک‌های کربن گروه کربونیلی در ۱۶۷/۹۸ و ۱۹۵/۸۷ ppm دیده می‌شوند.

در طیف IR این ترکیب که در قرص KBr گرفته شده است، جذب NH در cm^{-1} ۳۲۹۶ و نوارهای C=O استری و کتونی به ترتیب در cm^{-1} ۱۶۷۸ و cm^{-1} ۱۶۱۲ مشاهده می‌گردند. نوارهای C=C حلقه‌ی آروماتیک نیز در cm^{-1} ۱۴۸۱ و cm^{-1} ۱۶۰۰ و جذب‌های C-O کشش استرالی در cm^{-1} ۱۲۹۶ و cm^{-1} ۱۱۸۷ مشاهده می‌گردند.

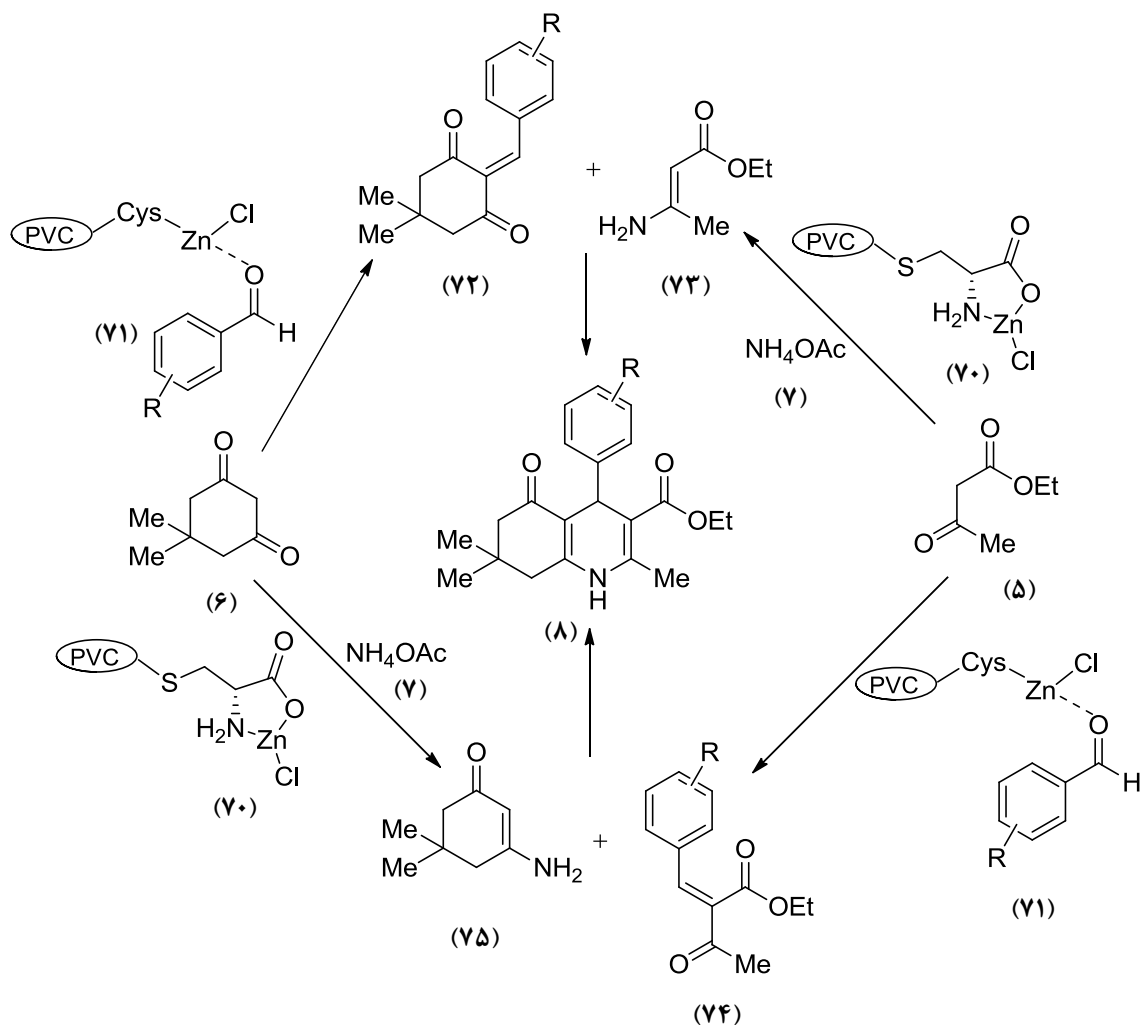
۲-۵- مکانیسم پیشنهادی تشکیل ترکیبات پلی‌هیدروکینولین در

حضور کاتالیزگر PVC-Cys-ZnCl

بر اساس تحقیقات گزارش شده علمی [۸] سنتز مشتقات پلی‌هیدروکینولین از اتیل استواسات، دیمیدون، آمونیوم استات و مشتقات بنزآلدئید از دو مسیر انجام می‌شود، مکانیسم واکنش در شکل (۲-۶) نشان داده شده است.

مسیر اول شامل تراکم نووناگل دیمیدون و آلدئید که تولید واسطه‌ای α ، β -غیراشباع (۷۲) می‌کند. از واکنش این ترکیب با انامین حاصل از واکنش اتیل استواسات با آمونیوم استات (۷۳)

منجر به تولید پلی‌هیدروکینولین (۸) می‌گردد. ولی در مسیر دوم ابتدا تراکم نووناگل بین اتیل استواسات و آلدهید انجام می‌گیرد. سپس α, β -غیراشباع تشکیل شده (۷۴) با انامین حاصل از دیمیدون و آمونیوم استات (۷۵) واکنش داده و پلی‌هیدروکینولین تشکیل می‌گردد.

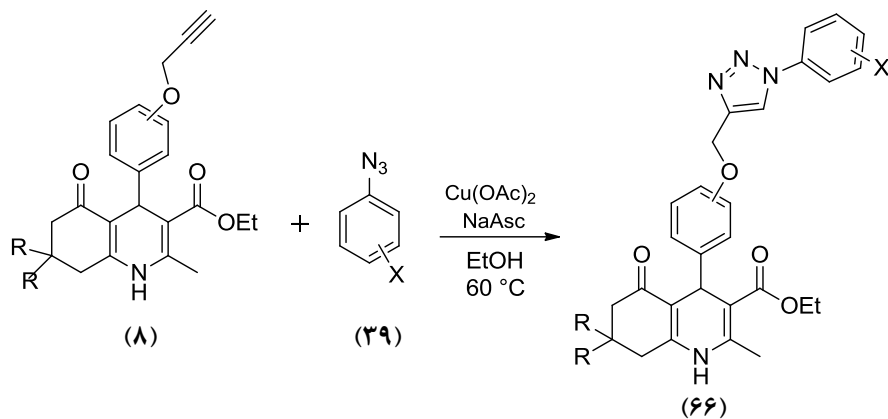


شکل ۷-۲: مکانیسم سنتز مشتقات پلی‌هیدروکینولین با استفاده از کاتالیزگر PVC-Cys-ZnCl

۲-۶- سنتز مشتقات جدیدی از ۱،۲،۳-تری‌آزول‌های متصل به سیستم پلی‌هیدروکینولین به وسیله‌ی واکنش کلیک

از واکنش اتیل ۷،۷،۲-تری‌متیل-۵-اکسو-۴-پروپ-۲-این-۱-یلوکسی (فیل)-۱،۴،۵،۶،۷،۸-هگزا هیدروکینولین-۳-کربوکسیلات یا اتیل ۷،۷،۲-تری‌متیل-۵-اکسو-۴-پروپ-۲-این-۱-یلوکسی

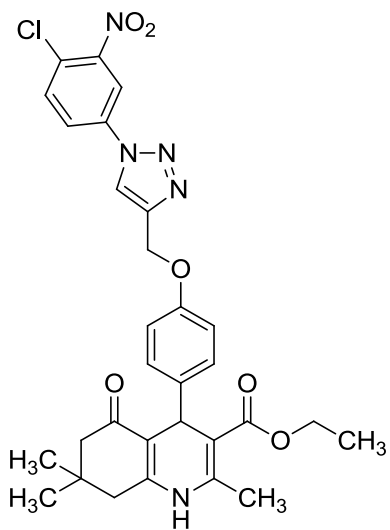
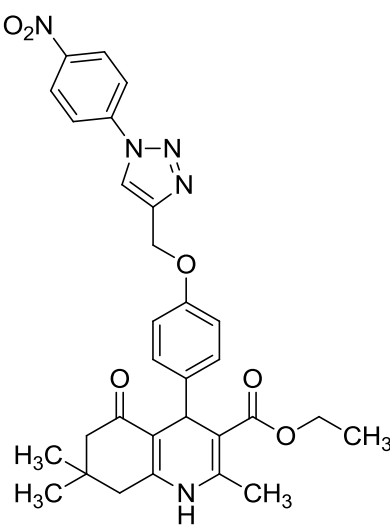
فنیل)-۱،۴،۵،۶،۷-هگزامیدروکینولین-۳-کربوکسیلات (۸) با آزیدهای آروماتیک (۳۹) در حضور کاتالیزگر $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ و سدیم آسکوربات در دمای 60°C ، ترکیبات جدیدی از ۱،۲،۳-تری‌آزول‌های متصل به سیستم پلی‌هیدروکینولین (۶۶) سنتز گردید. نتایج در جدول (۲-۳) گزارش شده است.



جدول (۳-۲): سنتز مشتقات ۱، ۲، ۳- تری آزول های متصل به سیستم پلی هیدروکینولین

ترکیب	ساختار	زمان (min)	بهره‌ی واکنش (%)	دمای ذوب (°C)
۶۶a		۱۲۰	۹۰	۱۳۷-۱۳۹
۶۶b		۲۴۰	۵۴	۲۳۸-۲۳۹

۶۶c		۲۷۰	۸۱	۱۷۷-۱۷۸
۶۶d		۱۸۰	۶۵	۱۰۴-۱۰۶
۶۶e		۲۴۰	۸۸	۱۳۶-۱۳۸

۶۶f		۱۵۰	۸۵	۱۴۷-۱۴۹
۶۶g		۹۰	۹۲	۱۳۴-۱۳۵

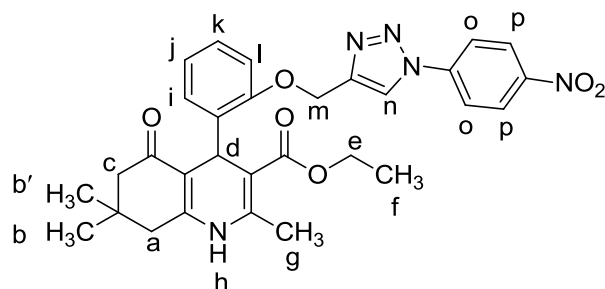
۷-۲- شواهد طیفی ترکیبات جدید ۱،۲،۳-تری آزول های متصل به

پلی هیدروکینولین

۲-۷-۱- ترکیب اتیل ۲،۷،۷-تری متیل-۴-((۱-((۴-نیترو فنیل)-H۱-۲،۱-۳-

تری آزول-۴-ایل) متوکسی) فنیل)-۵-اکسو-۱،۴،۵،۶،۷،۸-هگزاهیدروکینولین

۳-کربوکسیلات

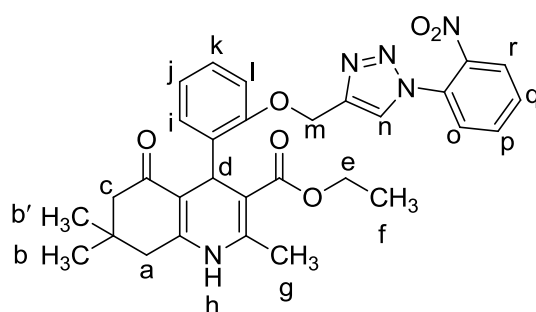


در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۷) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است؛ پروتون‌های گروه متیل موقعیت b' و b به صورت دو پیک یکتایی هر کدام با سطح زیر پیک سه پروتون در $0.99/\text{ppm}$ و $1.12/\text{ppm}$ دیده می‌شوند. پروتون گروه متیل موقعیت f به صورت سه تایی با سطح زیر پیک سه پروتون با ثابت جفت شدن $7.05/\text{Hz}$ در $1.15/\text{ppm}$ ظاهر شده است. گروه متیل موقعیت g و گروه‌های متیلن موقعیت a و c به صورت چندتایی با سطح زیر پیک هفت پروتون در ناحیه $2.12-2.40/\text{ppm}$ ظاهر شده‌اند. گروه متیلن موقعیت e به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در محدوده $4.00-4.07/\text{ppm}$ دیده می‌شود. گروه متیلن موقعیت m به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در $5.44/\text{ppm}$ و پروتون موقعیت d با سطح زیر پیک یک پروتون و به صورت یکتایی در $5.48/\text{ppm}$ مشاهده می‌شوند. پروتون گروه NH موقعیت h به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در $6.23/\text{ppm}$ ظاهر شده است. در این ترکیب پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک در پنج دسته ظاهر شده است. پروتون‌های موقعیت j و l به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در $6.84-6.89/\text{ppm}$ و پروتون موقعیت k به صورت چندتایی در $7.05-7.11/\text{ppm}$ با سطح زیر پیک یک پروتون و پروتون موقعیت i به صورت چندتایی در $7.30-7.33/\text{ppm}$ با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده‌اند. پروتون‌های موقعیت o به صورت یک دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون و ثابت جفت شدن $9.2/\text{Hz}$ در $8.27/\text{ppm}$ و پروتون‌های موقعیت p به صورت دوتایی با سطح زیر پیک دو پروتون با ثابت جفت شدن $9.2/\text{Hz}$ در $8.41/\text{ppm}$ ظاهر شده‌اند. پروتون موقعیت n به صورت یکتایی در $8.94/\text{ppm}$ مشاهده می‌شود.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۸) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است؛ پیک‌های کربن‌های آلیفاتیک در 14.14 ، 19.21 ، 27.15 ، 29.42 ، 31.60 ، 32.65 ، 41.23 ، 51.01 ، 59.83 و $61.73/\text{ppm}$ و پیک‌های کربن‌های آروماتیک در 106.39 ، 111.39 ، 120.28 ، 121.04 ، 125.46 ، 127.43 ، 130.81 ، 136.06 ، 141.38 ، 142.69 ، 146.10 ، 149.03 و $149.03/\text{ppm}$ و پیک‌های گروه‌های کربونیل در 167.98 و $195.68/\text{ppm}$ ظاهر می‌شوند.

در طیف IR این ترکیب که در قرص KBr گرفته شده است دو نوار در 1488 cm^{-1} و 1612 cm^{-1} برای پیوندهای C=C حلقه آروماتیک دیده می‌شود و یک جذب در 3440 cm^{-1} برای NH قابل مشاهده است.

۲-۷-۲- ترکیب اتیل ۲،۷،۷-تری متیل-۴-((۱-((۲-نیترو فنیل)-H۱-۱-۲،۳-تری آزول-۴-ایل)متوکسی) فنیل)-۵-اکسو-۱،۴،۵،۶،۷،۸-هگزاهیدرو کینولین-۳-کربوکسیلات



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۹) که در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است؛ پروتون‌های دو گروه متیل موقعیت b و b' به صورت دو پیک یکتایی با سطح زیر پیک سه پروتون در ۰/۸۸ و ۱/۰۰ ppm مشاهده می‌شود. پروتون‌های موقعیت f به صورت سه تایی با سطح زیر پیک سه پروتون با ثابت جفت شدن ۷/۰۵ Hz در ۱/۰۶ ppm ظاهر شده است. پروتون‌های گروه متیل موقعیت g و پروتون‌های متیلن موقعیت a و c به صورت یک چندتایی با سطح زیر پیک هفت پروتون در ناحیه‌ی ۱/۸۸-۲/۳۵ ppm دیده می‌شوند. پروتون‌های متیلن موقعیت e به صورت چندتایی با سطح زیرپیک دو پروتون در ۳/۸۶-۳/۹۳ ppm ظاهر شده است. پروتون موقعیت d به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ۵/۱۱ ppm مشاهده شده است. پروتون‌های متیلن موقعیت m به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۲۷-۵/۱۴ ppm دیده می‌شود. در این ترکیب برای پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک شش دسته پیک مشاهده می‌شود که پروتون j به صورت یک پیک چندتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ۶/۸۶-۶/۸۱ ppm قابل مشاهده است. پیک‌های k و i به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۷/۱۱-۷/۱۰ ppm و پروتون l به صورت دوتایی با سطح زیر پیک یک پروتون و ثابت جفت شدن ۷/۲ Hz در ۷/۱۹ ppm ظاهر شده اند. پروتون‌های o و q با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی در محدوده‌ی ۷/۹۱-۷/۸۵ و پیک مربوط به پروتون موقعیت p به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در محدوده‌ی ۷/۹۹-۸/۰۵ ppm مشاهده می‌شوند. پیک مربوط به موقعیت r به صورت دوتایی-دوتایی

با ثابت‌های جفت شدن $7/95 \text{ Hz}$ و $1/05 \text{ Hz}$ در $8/25 \text{ ppm}$ ظاهر شده است. پروتون NH حلقه به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در $8/57 \text{ ppm}$ و پروتون موقعیت n حلقه ی تری‌آزول با سطح زیر پیک یک پروتون در $8/82 \text{ ppm}$ دیده می‌شوند.

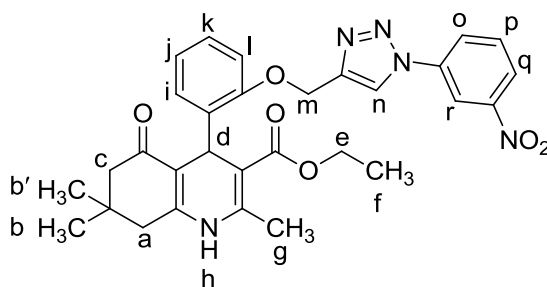
در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۰) که در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است؛ پیک‌های کربن‌های آلیفاتیک در $14/48$ ، $18/59$ ، $26/91$ ، $29/66$ ، $32/49$ ، $33/73$ ، $50/89$ ، $59/22$ و $61/73 \text{ ppm}$ ظاهر شده است و پیک‌های کربن‌های آروماتیک در $103/13$ ، $109/32$ ، $112/87$ ، $120/57$ ، $125/95$ ، $126/02$ ، $127/49$ ، $127/90$ ، $129/60$ ، $131/59$ ، $134/82$ ، $135/95$ ، $144/57$ ، $144/80$ ، $144/98$ ، $150/33$ و $156/49 \text{ ppm}$ و پیک‌های کربن‌های متصل به گروه کربونیل در $167/69$ و $194/49 \text{ ppm}$ مشاهده شده است.

در طیف IR این ترکیب که در قرص KBr گرفته شده است، نوار NH در 3415 cm^{-1} و جذب-های C=O استری و کتونی به ترتیب در 1685 cm^{-1} و 1603 cm^{-1} دیده می‌شوند. دو نوار در 1373 و 1539 cm^{-1} برای NO_2 و دو نوار در 1163 cm^{-1} و 1221 cm^{-1} برای پیوند C-O کشش استر آلی قابل مشاهده هستند.

۳-۷-۲- ترکیب اتیل ۲،۷،۷-تری‌متیل-۴-((۱-((۳-نیترو فنیل)-H۱-۱،۲،۳-)

تری‌آزول-۴-ایل) (متوکسی) فنیل)-۵-اکسو-۱،۴،۵،۶،۷،۸-هگزا هیدرو کینولین

۳-کربوکسیلات



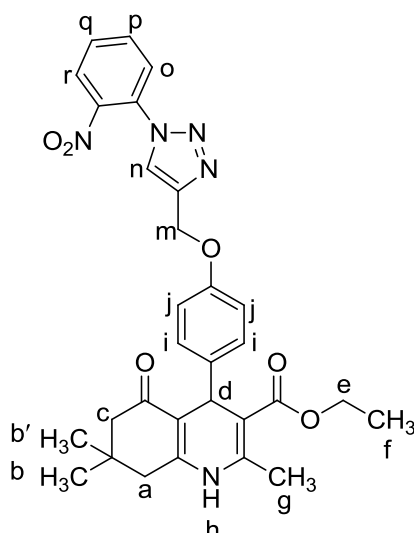
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۱) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است؛ پروتون‌های متیل موقعیت b و b' به صورت دو تا پیک یکتایی با سطح زیر پیک سه پروتون در $0/10$ و $1/11 \text{ ppm}$ و پروتون‌های متیل موقعیت f به صورت یک پیک سه تایی با سطح زیر پیک سه پروتون با ثابت جفت شدن $7/05 \text{ Hz}$ در $1/17 \text{ ppm}$ ظاهر شده‌اند. پروتون‌های متیل موقعیت g و پروتون‌های

متیلن موقعیت a و c به صورت یک پیک چندتایی با سطح زیر پیک هفت پروتون در محدوده‌ی ppm ۲/۴۰-۲/۱۸ قابل مشاهده هستند. پروتون‌های متیلن موقعیت e به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در محدوده‌ی ppm ۴/۰۹-۴/۰۱ دیده می‌شوند. در این ترکیب پروتون موقعیت d و پروتون موقعیت m به صورت دو پیک یکتایی متصل به هم با سطح زیر پیک سه پروتون در ۵/۴۶ و ppm ۵/۴۹ دیده می‌شوند. پروتون NH موقعیت h به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ppm ۶/۱۹ دیده می‌شود. در این ترکیب برای کربن‌های آروماتیک شش دسته پیک مشاهده می‌کنیم که پروتون‌های l و z به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در محدوده‌ی ppm ۶/۸۸-۶/۸۳ مشاهده می‌شوند. پروتون موقعیت k به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در محدوده‌ی ppm ۷/۱۰-۷/۰۵ و پروتون موقعیت i به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در محدوده‌ی ppm ۷/۳۳-۷/۳۰ با سطح زیر پیک یک پروتون دیده می‌شوند. پروتون‌های موقعیت p به صورت سه تایی با سطح زیر پیک یک پروتون و ثابت جفت شدن ۸/۱ Hz در ppm ۷/۷۴ و پروتون‌های موقعیت q و o به صورت چندتایی در ppm ۸/۳۴-۸/۲۷ و سطح زیر پیک دو پروتون ظاهر شده‌اند. پیک پروتون موقعیت r به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ppm ۸/۷۶ و پیک پروتون حلقه‌ی تری‌آزول موقعیت n به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ppm ۹/۰۲ قابل مشاهده است.

طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۲) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است؛ پیک‌های کربن‌های آلیفاتیک در ۱۴/۱۵، ۱۹/۲۵، ۲۷/۱۳، ۲۹/۸۷، ۳۱/۵۱، ۳۲/۶۵، ۴۰/۵۶، ۵۰/۹۲، ۵۹/۸۲ و ppm ۶۱/۷۰ دیده می‌شوند. پیک‌های کربن‌های آروماتیک در ۱۰۶/۴۲، ۱۱۱/۳۴، ۱۱۱/۸۸، ۱۱۵/۰۴، ۱۲۰/۹۹، ۱۲۱/۶۸، ۱۲۲/۸۸، ۱۲۵/۶۱، ۱۲۷/۳۷، ۱۳۰/۸۲، ۱۳۶/۸۲، ۱۳۷/۹۴، ۱۳۹/۴۶، ۱۴۳/۴۶، ۱۴۸/۵۱ و ppm ۱۵۴/۳۱ مشاهده می‌شوند. پیک‌های کربن‌های متصل به گروه کربونیلی در ۱۶۷/۹۷ و ppm ۱۹۵/۸۲ ظاهر شده‌اند.

طیف IR این ترکیب که در قرص KBr گرفته شده است، جذب NH در cm^{-1} ۳۲۸۸ و جذب-های C=O استری و کتونی به ترتیب در cm^{-1} ۱۶۸۴ و cm^{-1} ۱۶۰۸ قابل مشاهده هستند. دو نوار برای NO_2 در cm^{-1} ۱۳۷۹ و cm^{-1} ۱۵۳۷ و دو نوار C-O کشش استر آلی در cm^{-1} ۱۱۶۷ و cm^{-1} ۱۲۲۱ دیده می‌شوند.

۲-۷-۴- ترکیب اتیل ۲،۷،۷-تری متیل-۴-((۱-((۲-نیتروفنیل)-H۱-۳،۲،۱-
تری آزول-۴-ایل) متوکسی) فنیل)-۵-اکسو-۱،۴،۵،۶،۷،۸-هگزا هیدرو کینولین
-۳-کربوکسیلات



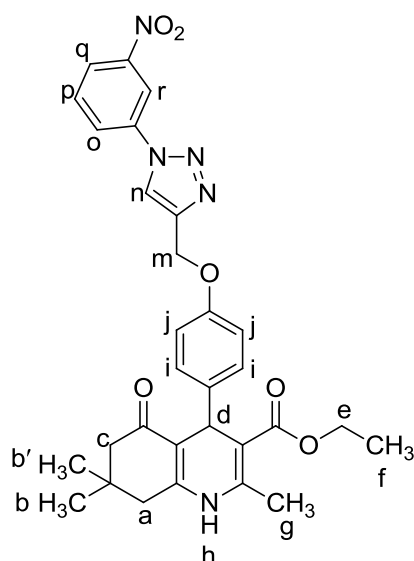
طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۳) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است؛ گروه-های متیل موقعیت b و b' به صورت یکتایی با سطح زیر پیک سه پروتون در ۰/۹۳ و ۱/۰۶ ppm دیده می‌شوند. پروتون‌های متیل موقعیت f به صورت سه تایی با سطح زیر پیک سه پروتون و ثابت جفت شدن ۷/۲ Hz در ۱/۲۲ ppm و پروتون‌های موقعیت a و c به صورت چندتایی در ناحیه‌ی ppm ۲/۱۱-۲/۲۸ با سطح زیر پیک چهار پروتون دیده می‌شوند. پروتون‌های متیل موقعیت g به صورت یکتایی با سطح زیر پیک سه پروتون در ۲/۳۶ ppm دیده می‌شود. پروتون‌های متیلن موقعیت e به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۴/۱۱-۴/۰۴ ppm و پروتون موقعیت d به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ۵/۰۳ ppm ظاهر شده‌اند. گروه متیلن موقعیت m به صورت یک پیک یکنایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۲۳ ppm ظاهر شده است. شش دسته پیک برای پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک دیده می‌شود. پروتون موقعیت z و پروتون NH به صورت چندتایی در ۶/۸۷-۶/۸۲ ppm با سطح زیر پیک ۲/۶۶ دیده می‌شود که ۰/۶۶ مربوط به پروتون گروه NH می‌باشد. پروتون موقعیت i به صورت چندتایی در محدوده‌ی ۷/۳۰-۷/۲۶ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون مشهود است. پروتون موقعیت o به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در محدوده-ی ۷/۶۵-۷/۶۲ ppm و پروتون موقعیت q با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت چندتایی در محدوده‌ی ۷/۷۵-۷/۷۰ ppm مشاهده می‌شوند. پروتون موقعیت p به صورت چندتایی با سطح زیر

پیک یک پروتون در محدوده $7/79-7/84$ ppm و پروتون موقعیت r به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در محدوده $8/08-8/11$ ppm ظاهر شده است. پروتون موقعیت n حلقه ی تری-آزول به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در $7/98$ ppm دیده می‌شود.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ی ۱۴) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است؛ پیک‌های کربن‌های آلیفاتیک در $14/29$ ، $19/22$ ، $27/14$ ، $29/45$ ، $32/65$ ، $35/81$ ، $40/77$ ، $50/80$ و $61/75$ ppm و پیک‌های کربن‌های آروماتیک در $106/00$ ، $111/96$ ، $114/15$ ، $124/67$ ، $125/62$ ، $127/94$ ، $129/17$ ، $130/15$ ، $130/93$ ، $133/94$ ، $140/69$ ، $143/75$ ، $144/48$ ، $148/86$ و $156/37$ ppm و پیک‌های کربن‌های متصل به گروه کربونیل در $167/63$ و $195/88$ ppm دیده می‌شوند.

در طیف IR این ترکیب که در قرص KBr گرفته شده است، جذب NH در 3292 cm^{-1} و نوارهای C=O استری و کتونی به ترتیب در 1687 cm^{-1} و 1612 cm^{-1} دیده می‌شوند. جذب‌های NO_2 در 1375 cm^{-1} و 1537 cm^{-1} و نوارهای C-O کششی استر آلی در 1221 cm^{-1} و 1171 cm^{-1} قابل مشاهده است.

۲-۷-۵- ترکیب اتیل ۷،۷،۲-تری‌متیل-۴-((۱-((۳-نیترو فنیل)-H۱-۳،۲،۱-تری‌آزول-۴-ایل) متوکسی) فنیل)-۵-اکسو-۱،۴،۵،۶،۷،۸-هگزا هیدرو کینولین-۳-کربوکسیلات

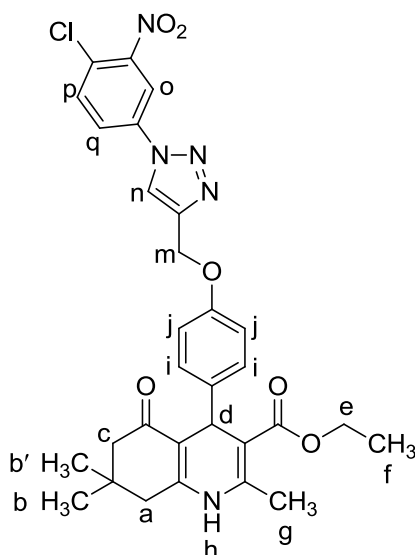


در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۱۵) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است؛ پیک‌های مربوط به دو گروه متیل b و b' به صورت یکتایی با سطح زیر پیک سه پروتون در ۰/۹۶ و ۱/۰۹ ppm مشاهده می‌شود. پروتون‌های متیل موقعیت f به صورت سه تایی با سطح زیر پیک سه پروتون و ثابت جفت شدن ۷/۲ Hz در ۱/۲۳ ppm و پیک متیل موقعیت g و پیک‌های متیلن موقعیت a و c به صورت چندتایی با سطح زیر پیک هفت پروتون در محدوده ۲/۱۳-۲/۳۸ ppm دیده می‌شوند. پیک گروه متیل موقعیت e به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در محدوده ۴/۰۵-۴/۱۲ ppm ظاهر شده است. پروتون موقعیت d به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ۵/۰۳ ppm و پیک متیلن موقعیت m به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۲۵ قابل مشاهده است. پیک NH موقعیت h به صورت یکتایی و با سطح زیر پیک یک پروتون در ۶/۳۷ ppm دیده می‌شود. برای پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک پنج دسته پیک ظاهر شده است؛ پروتون‌های موقعیت j به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۶/۸۵-۶/۸۸ ppm و پروتون‌های موقعیت i به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در محدوده ۷/۳۰-۷/۲۶ ppm دیده می‌شوند. پروتون موقعیت p به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ۷/۴۵-۷/۸۰ ppm مشاهده می‌شوند. پیک‌های موقعیت o و q به صورت چندتایی در محدوده ۸/۱۹-۸/۲۲ و پیک موقعیت r به صورت چندتایی در محدوده ۸/۳۲-۸/۳۵ ppm دیده می‌شوند. پیک پروتون حلقه‌ی تری‌آزول موقعیت n به صورت یکتایی در ۸/۶۶ ppm ظاهر شده است.

طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره ۱۶) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است؛ پیک‌های کربن‌های آلیفاتیک در ۱۴/۲۷، ۱۹/۳۸، ۲۷/۲۰، ۲۹/۰۶، ۳۲/۷۱، ۳۵/۸۳، ۴۰/۹۹، ۵۰/۱۲، ۵۹/۸۴ و ۶۱/۴۴ ppm ظاهر شده‌اند. پیک‌های کربن‌های آروماتیک در ۱۰۵/۶۵، ۱۱۱/۷۳، ۱۱۴/۰۹، ۱۱۵/۳۹، ۱۲۱/۸۳، ۱۲۳/۲۸، ۱۲۵/۹۹، ۱۲۹/۲۱، ۱۳۱/۰۳، ۱۳۷/۴۹، ۱۴۰/۶۲، ۱۴۳/۳۴، ۱۴۸/۳۳ و ۱۴۸/۸۹ ppm و پیک‌های کربن‌های متصل به گروه کربونیل در ۱۶۷/۵۵ و ۱۹۵/۷۳ ppm مشاهده می‌شوند.

در طیف IR این ترکیب که در قرص KBr گرفته شده است، جذب NH در 3280 cm^{-1} و نوارهای C=O استری و کتونی به ترتیب در 1691 cm^{-1} و 1603 cm^{-1} دیده می‌شوند. جذب‌های C=C حلقه‌ی آروماتیک در 1379 cm^{-1} و 1535 cm^{-1} و نوارهای C-O کششی استر آلی در 1221 cm^{-1} و 1167 cm^{-1} قابل مشاهده است.

۲-۷-۶- ترکیب اتیل ۴-((۱-((۴-کلرو-۳-نیترو فنیل)-H۱-۲،۱-تری-
 آزول-۴-ایل)متوکسی)فنیل)-۲،۷،۷-تری متیل-۵-اکسو-۷،۸،۱،۴،۵-
 هگزاهیدروکینولین-۳-کربوکسیلات



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۷) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است؛ پیک‌های دو گروه متیل موقعیت b و b' به صورت دو پیک یکتایی با سطح زیر پیک سه پروتون در ۰/۹۶ و ۱/۰۹ ppm و پروتون‌های متیل موقعیت f با سطح زیر پیک سه پروتون به صورت سه تایی با ثابت جفت شدن ۷/۰۵ Hz در ۱/۲۳ ppm ظاهر شده‌اند. پروتون‌های متیل موقعیت g به صورت یکتایی با سطح زیر پیک سه پروتون در ۱/۲۹ ppm مشاهده می‌گردد. پروتون‌های متیلن موقعیت a به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در محدوده‌ی ۲/۱۳-۲/۳۰ ppm و پروتون‌های متیلن موقعیت c به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۲/۳۸ ppm مشاهده می‌شوند. پیک متیلن موقعیت e به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در محدوده‌ی ۴/۰۵-۴/۱۲ ppm ظاهر شده است. پیک پروتون موقعیت d به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ۵/۰۳ و پیک گروه متیلن موقعیت m به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۵/۲۴ ppm دیده می‌شوند. پروتون NH موقعیت به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ۶/۲۵ ppm قابل مشاهده است. برای حلقه‌های آروماتیک پنج دسته پیک مشاهده می‌شود؛ پیک‌های پروتون‌های موقعیت z به صورت یک پیک چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در ۶/۸۶-۶/۸۳ ppm و پروتون‌های موقعیت i به صورت یک پیک چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در محدوده‌ی ۷/۳۰-۷/۲۵ ppm دیده می‌شوند. پروتون موقعیت p به صورت دوتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ۷/۷۶ ppm

با ثابت جفت شدن ۸/۷ Hz مشهود است. پروتون موقعیت q به صورت دوتایی با سطح زیر پیک یک پروتون با ثابت جفت شدن ۸/۷ Hz در ۸/۰۲ ppm و پروتون موقعیت o به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ۸/۱۶ ppm ظاهر شده‌اند. پیک پروتون موقعیت n به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ۸/۳۷ ppm مشاهده می‌شوند.

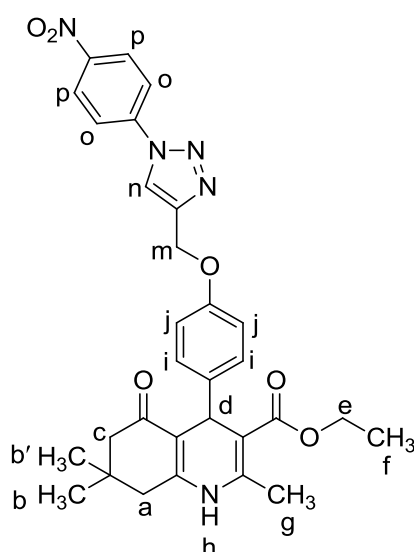
در طی $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۸) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است؛ پیک‌های کربن‌های آلیفاتیک در ۱۴/۸۸، ۱۹/۴۱، ۲۷/۲۲، ۲۹/۶۸، ۳۲/۷۲، ۳۵/۸۴، ۴۲/۸۴، ۵۱/۱۰، ۵۸/۵۴ و ۶۱/۳۶ ppm دیده می‌شوند. پیک‌های کربن‌های آروماتیک در ۱۰۶/۰۳، ۱۱۲/۰۷، ۱۱۴/۵۱، ۱۱۷/۲۹، ۱۲۰/۸۳، ۱۲۴/۳۲، ۱۲۷/۰۳، ۱۲۹/۲۲، ۱۳۳/۴۴، ۱۳۵/۸۷، ۱۴۱/۱۰، ۱۴۳/۲۳، ۱۴۶/۴۳، ۱۴۸/۷۱ و ۱۵۶/۶۳ ppm و پیک‌های کربن‌های متصل به گروه کربونیل در ۱۶۷/۵۳ و ۱۹۵/۷۰ ppm ظاهر شده‌اند.

در طیف IR این ترکیب که در قرص KBr گرفته شده است، نوار C-O استری در 1222 cm^{-1} و 1164 cm^{-1} دیده می‌شود. جذب‌های NO_2 در 1395 cm^{-1} و 1532 cm^{-1} و نوارهای C=O در 1628 cm^{-1} و 1692 cm^{-1} مشاهده می‌شوند. نوار NH در 3488 cm^{-1} قابل مشاهده است.

۲-۷-۷- ترکیب اتیل ۲،۷،۷-تری متیل-۴-((۱-((۴-نیترو فنیل)-H)-۱،۲،۳-

تری آزول-۴-ایل) متوکسی) فنیل)-۵-اکسو-۱،۴،۵،۶،۷،۸-هگزاهیدرو کینولین

۳- کربوکسیلات



در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۱۹) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است؛ پیک‌های گروه متیلن موقعیت b و b' به صورت دو پیک یکتایی با سطح زیر پیک سه پروتون در 0.94 و 1.07 ppm و پیک گروه متیل موقعیت f با سطح زیر پیک سه پروتون به صورت سه تایی با ثابت جفت شدن 6.9 Hz در 1.23 ppm ظاهر شده‌اند. پیک‌های گروه متیلن موقعیت a و c به صورت چندتایی با سطح زیر پیک چهار پروتون در محدوده‌ی $2.12-2.33$ ppm و پیک گروه متیل موقعیت g به صورت یکتایی و سطح زیر پیک سه پروتون در 2.36 ppm دیده می‌شوند. پروتون‌های متیلن موقعیت e با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت چندتایی در $4.12-4.05$ ppm ظاهر می‌شوند. پروتون موقعیت d به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در 5.03 ppm و پروتون‌های گروه متیلن موقعیت m به صورت یکتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در 5.22 ppm مشاهده می‌شوند. پروتون NH به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در 6.66 ppm قابل مشاهده است. در این ترکیب پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک به صورت چهار دسته پیک نمایش داده شده‌اند؛ که پروتون‌های j به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در $6.86-6.83$ ppm و پروتون‌های i به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در $7.30-7.25$ ppm مشاهده می‌شوند. پیک‌های o به صورت چندتایی با سطح زیر پیک دو پروتون در محدوده‌ی $8.03-8.00$ ppm و پیک‌های موقعیت p به صورت چندتایی در محدوده‌ی $8.44-8.41$ ppm دیده می‌شود. پیک کربن موقعیت n حلقه‌ی تری-آزول به صورت چندتایی با سطح زیر پیک یک پروتون در ناحیه‌ی $8.28-8.24$ ppm ظاهر شده است.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف شماره‌ی ۲۰) که در حلال کلروفرم دوتره گرفته شده است؛ پیک‌های کربن‌های آلیفاتیک در 14.28 ، 19.30 ، 27.19 ، 29.46 ، 32.68 ، 35.88 ، 40.86 ، 50.80 ، 59.84 و 61.72 ppm دیده می‌شوند. پیک‌های کربن‌های آروماتیک در 106.15 ، 111.97 ، 114.09 ، 119.44 ، 120.58 ، 120.98 ، 125.55 ، 125.64 ، 129.21 ، 140.71 ، 141.12 ، 143.48 ، 147.26 ، 148.76 و 156.28 ppm و پیک‌های کربن‌های متصل به گروه کربونیل در 167.59 و 195.87 ppm مشاهده می‌شوند.

طیف IR این ترکیب که در قرص KBr گرفته شده است، جذب NH در 3383 cm^{-1} و جذب-های C=O استری و کتونی به ترتیب در 1697 cm^{-1} و 1604 cm^{-1} قابل مشاهده هستند.

۲-۸- نتیجه گیری

هتروسیکل‌های نیتروژن‌دار به دلیل خواص بیولوژیکی و کاربردهای صنعتی از اهمیت زیادی برخوردارند. در این پژوهش در بخش اول مشتقات مختلفی از پلی‌هیدروکینولین با استفاده از کاتالیزگر جدید PVC-Cys-ZnCl سنتز شد که از ویژگی‌های این واکنش می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

(۱) زمان کوتاه واکنش

(۲) بهره‌ی بالای واکنش

(۳) عدم حضور محصولات جانبی

(۴) تک ظرف بودن واکنش

(۵) جداسازی آسان کاتالیزگر

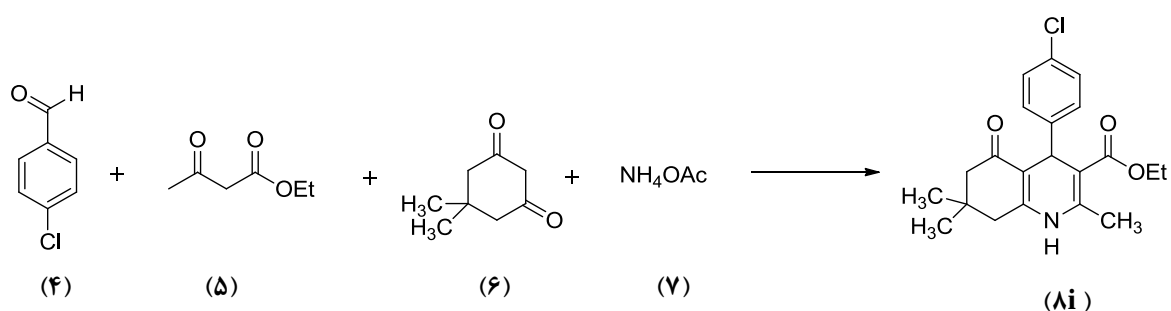
(۶) استفاده از شرایط عاری از حلال

در بخش دوم ترکیبات جدید ۱،۲،۳-تری‌آزول‌های متصل به سیستم پلی‌هیدروکینولین از واکنش پلی‌هیدروکینولین‌های حاصل از آلدهیدهای پروپارژیل با آزیدهای آروماتیک در حضور مس(II) استات و سدیم آسکوربات به وسیله‌ی واکنش کلیک سنتز گردید.

۲-۹- مقایسه کاتالیزگر PVC-Cys-ZnCl با سایر کاتالیزگرهای

استفاده شده برای سنتز پلی‌هیدروکینولین‌ها

جدول ۲-۴ مقایسه کاتالیزگر جدید PVC-Cys-ZnCl برای سنتز پلی‌هیدروکینولین‌ها بر اساس واکنش مبنای زیر نشان می‌دهد.



در این جدول دما، زمان، حلال و بهره‌ی واکنش با استفاده از کاتالیزگرهای مختلف مقایسه شده است.

جدول ۲-۴: مقایسه دما، زمان و بهره‌ی واکنش استفاده از کاتالیزگر PVC-Cys-ZnCl با سایر کاتالیزگرها برای سنتز پلی‌هیدروکینولین

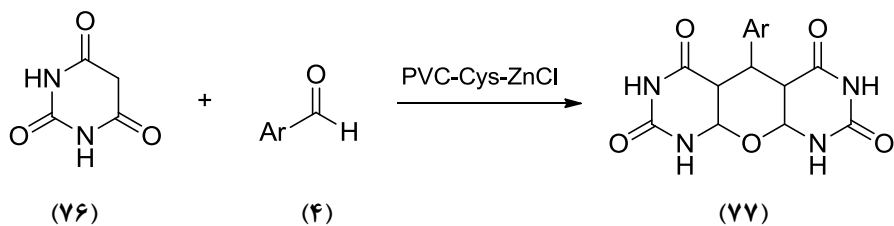
ردیف	کاتالیزگر	مقدار کاتالیزگر (mol%)	حلال	دما (°C)	زمان (min)	بهره‌ی واکنش (%)	مرجع
۱	MCM-41	۱	–	۹۰°C	۱۵	۹۰	[۴۱]
۲	BiBr ₃	۲	EtOH	محیط	۱۵۰	۹۳	[۴۲]
۳	GuHCl	۱۰	EtOH	محیط	۱۸۰	۹۵	[۴۳]
۴	CAN	۵	EtOH	محیط	۳۵	۸۸	[۴۴]
۵	Gd(OTf) ₃	۵	EtOH	محیط	۳۰۰	۸۹	[۴۵]
۶	La ₂ O ₃	۱۰	TFE	محیط	۶۰	۹۵	[۴۶]
۷	FeF ₃	۵	EtOH	۸۰°C	۶۰	۹۲	[۴۷]
۸	PVC-Cys-ZnCl	۰/۱	–	۸۰°C	۱۰	۹۷	–

از مقایسه‌ی شرایط متفاوت واکنش برای کاتالیزگرهای مختلف مشاهده می‌شود که کاتالیزگر PVC-Cys-ZnCl استفاده شده در این پژوهش دارای مقدار کمتر، زمان کوتاه تر و در شرایط بدون حلال بهره‌ی بالاتری دارد.

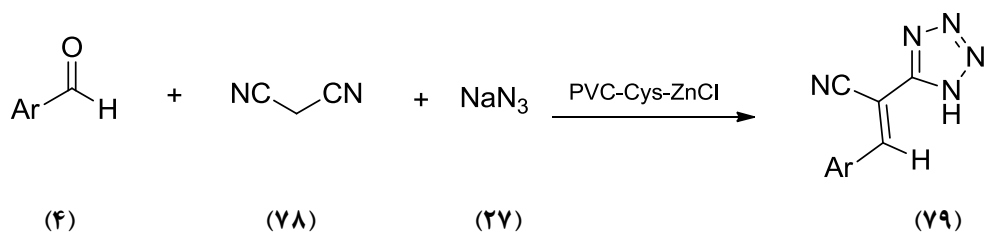
۲-۱۰- آینده نگری

می‌توان از کاتالیزگر جدید سنتز شده PVC-Cys-ZnCl در سایر واکنش‌های چند جزئی شناخته شده استفاده کرد که به تعدادی از آن‌ها اشاره می‌شود:

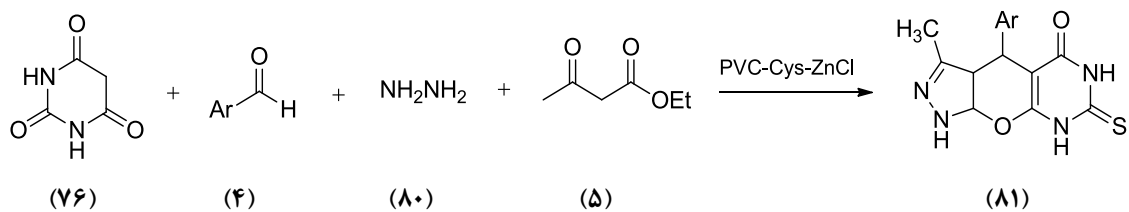
۱- سنتز دی‌یوراسیل پیران



۲- سنتز تترازول‌ها



۳- سنتز پیرازولو پیرانو پیریمیدین



فصل سوم

بخش تجربی

۳- بخش تجربی

۳-۱- دستگاه‌ها

طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته‌ای $^1\text{H-NMR}$ با میدان ۳۰۰ MHz و $^{13}\text{C-NMR}$ با میدان ۷۵ MHz به وسیله‌ی بخش آنالیز دستگاهی پژوهشکده بوعلی سینا مشهد انجام شده است. چندگانگی رزونانس مغناطیسی هسته به صورت یکتایی (s)، دوتایی (d)، سه تایی (t)، دوتایی-دوتایی (dd) و چندتایی (m) مشخص شده‌اند. از (TMS) نیز به عنوان استاندارد داخلی استفاده شده است. طیف‌های مادون قرمز (IR)، با استفاده از دستگاه Shimadzu 470 IR Spectrometer ثبت شده است. طیف‌های ترکیبات جامد به صورت قرص‌های KBr گرفته شده است. فرکانس‌های ارتعاشی در واحد عدد موجی (cm^{-1}) می‌باشد. نقطه‌ی ذوب ترکیبات با استفاده از دستگاه Bamstead/Electrothermal اندازه گیری شده است. آنالیز FE-SEM با استفاده از دستگاه ZEISS Sigma 300 HV به وسیله‌ی آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شده است. آنالیز CHNS با استفاده از دستگاه Eager 300 for EA1112 و آنالیز ICP با استفاده از دستگاه Perkin-Elmer DV 5300 اندازه گیری شده است.

۳-۲- مواد اولیه

مواد اولیه از شرکت‌های تجاری سیگما^۱ و مرک^۲ خریداری شده و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفته است. پیشرفت واکنش‌ها به وسیله‌ی کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با استفاده از صفحه‌های سیلیکاژل کنترل شد و ترکیبات به وسیله‌ی تابش‌دهی با نور فرا بنفش (UV) با طول موج nm ۲۵۴ مشاهده شدند. فرآورده‌های واکنش به وسیله‌ی روش‌های صاف کردن، متبلور کردن، شستشو با حلال جداسازی و خالص سازی شدند.

۳-۳- تهیه‌ی کاتالیزگر PVC-Cys-ZnCl

ابتدا پلی‌وینیل کلراید (g ۰/۵) را در دی‌متیل‌فرماید (۵ ml) حل کرده و به آن سیستئین (mmol ۱/۶۵) و تری‌اتیل‌آمین (mmol ۳/۵) اضافه شد و به مدت ۶ ساعت در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۸۰ همزده شد. در ادامه، بعد از رسیدن به دمای $^{\circ}\text{C}$ ۵۰، کلریدروی (mmol ۱/۶۵) به مخلوط واکنش اضافه شد و به

وسیله‌ی همزن مغناطیسی به مدت ۶ ساعت هم زده شد. سپس محلول حاصل را از روش ضد حلال با حلال آب استخراج شد و رسوب حاصل صاف شد، در انتها با آب مقطر شستشو داده شد.

۳-۴- سنتز آلدهیدهای پروپارژیل دار

مشتق هیدروکسی بنزالدهید (۲ mmol) در ۱۵ میلی‌لیتر استون حل شد. به آن پروپارژیل برمید (۲/۱ mmol) و پتاسیم کربنات (۲/۵ mmol) اضافه شد و مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت رفلکس گردید. پس از پایان واکنش (TLC) حلال استون تبخیر شد و رسوب به دست آمده با آب شستشو داده شد، برای خالص سازی بیشتر محصول خام در حلال اتانول متبلور گردید [۵۳].

۳-۵- تهیه‌ی مشتقات اتیل ۲،۷،۷-تری متیل-۵-اکسو-۴-فنیل-

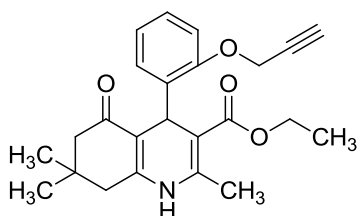
۱،۴،۵،۶،۷،۸-هگزاهیدروکینولین-۳-کربوکسیلات

مخلوطی از دیمیدون یا سیکلوهگزادیون (۱ mmol)، آلدهید آروماتیک (۱ mmol)، اتیل استواسات (۱ mmol)، آمونیوم استات (۲/۵ mmol) و کاتالیزگر PVC-Cys-ZnCl (۰/۱ mol/.) در شرایط بدون حلال در دمای °C ۸۰ تا زمان کامل شدن، بوسیله‌ی همزن مغناطیسی همزده شد. پس از پایان واکنش (TLC)، مخلوط واکنش سرد گردید و رسوب به دست آمده با آب سرد شستشو داده شد و صاف گردید. در پایان محصول خام در حلال اتانول متبلور شد.

نقطه‌ی ذوب، بهره‌ی واکنش و مشخصات طیفی ترکیبات سنتز شده‌ی جدید به صورت زیر است:

۸c: اتیل ۲،۷،۷-تری متیل-۵-اکسو-۴- (پروپ-۲-این-۱-ایلوکسی) فنیل- -

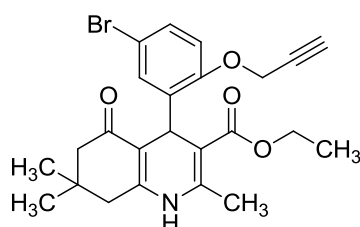
۱،۴،۵،۶،۷،۸-هگزاهیدروکینولین-۳-کربوکسیلات



Yellow solid (90% yield): mp, (194-196 °C); ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ 0.88 (s, 3H, CH₃), 1.02 (s, 3H, CH₃), 1.14 (t, J = 7.05 Hz, 3H, CH₃), 2.03 (dd, J = 16.05, 63.6 Hz, 2H, CH₂), 2.11-2.43 (m, 5H, CH₂, CH₃), 3.49 (t, J = 2.4 Hz, CH), 3.86-4.02 (m, 2H,

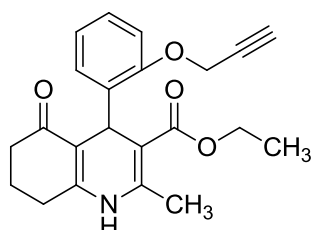
CH₂), 3.64-4.48 (m, 2H, CH₂), 5.03 (s, 1H, CH), 6.82 (t, *J* = 7.35 Hz, 1H, ArH), 6.94 (d, *J* = 9 Hz, 1H, ArH), 7.04-7.10 (m, 1H, ArH), 7.16 (dd, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 1H, ArH), 8.93 (s, 1H, NH) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆): 14.61, 18.61, 27.08, 29.67, 32.49, 33.70, 50.89, 56.200, 59.24, 77.97, 80.24, 103.11, 109.14, 112.97, 120.73, 127.30, 131.46, 136.03, 144.92, 150.44, 155.92, 167.68, 194.34 ppm; IR (KBr): 3424, 3280, 3184, 2978, 2384, 2352, 1689, 1606, 1488, 1446, 1385, 1280, 1209, 1116, 1072, 1024, 864, 742, 675, 649 cm⁻¹.

۸d: اتیل ۴- (۵- برومو-۲- (پروپ-۲- این-۱- ایلوکسی) فنیل)-۷،۷،۲- تری متیل-۵- اکسو-۸،۷،۶،۵،۴،۱- هگزا هیدرو کینولین-۳- کربوکسیلات



Yellow solid; (93% yield): mp, (150-152 °C); ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ 0.97 (s, 3H, CH₃), 1.08 (s, 3H, CH₃), 1.24 (t, *J* = 4.2 Hz, 3H, CH₃), 2.15-2.31 (m, 7H, 2CH₂, CH₃), 2.53 (t, *J* = 2.1 Hz, 1H, CH), 4.06 (q, *J* = 12.15, 7.05 Hz, 2H, CH₂), 4.56-4.71 (m, 2H, CH₂), 5.16 (s, 1H, CH), 6.61 (s, 1H, NH), 6.75 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, ArH), 7.20 (dd, *J* = 8.7, 2.4 Hz, 1H, ArH), 7.49 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, ArH) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆): 14.19, 19.24, 26.95, 29.56, 32.56, 34.94, 41.02, 50.75, 56.28, 59.72, 75.08, 79.15, 103.57, 109.71, 113.49, 113.83, 129.85, 134.75, 136.93, 144.36, 149.57, 155.37, 167.45, 195.53 ppm; IR (KBr): 3292, 3080, 2958, 2924, 2868, 1691, 1604, 1487, 1379, 1282, 1219, 1115, 1024, 881, 642 cm⁻¹.

۸f: ترکیب اتیل ۲- متیل-۵- اکسو-۴- (۲- (پروپ-۲- این-۱- ایلوکسی) فنیل)-۷،۷،۲- تری متیل-۵- اکسو-۸،۷،۶،۵،۴،۱- هگزا هیدرو کینولین-۳- کربوکسیلات



Yellow solid (91% yield): mp, (170-172 °C); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ 1.21 (t, J = 7.08 Hz, 3H, CH_3), 1.89-1.95 (m, 2H, CH_2), 2.28-2.31 (m, 5H, CH_2 , CH_3), 2.48 (t, J = 2.4, 1H, CH), 4.04(q, J = 13.72, 6.85 Hz, 2H, CH_2), 4.59-4.73 (m, 2H, CH_2), 5.24 (s, 1H, CH), 6.96 (s, 1H, NH), 6.86-6.90 (m, 2H, ArH), 7.08-7.11 (m, 1H, ArH), 7.29-7.39 (m, 1H, ArH) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6): 14.25, 19.18, 21.14, 27.43, 32.62, 34.76, 37.14, 37.21, 56.16, 59.60, 74.56, 79.71, 104.26, 111.41, 112.59, 112.75, 112.93, 120.93, 121.15, 127.27, 132.03, 132.52, 135.22, 143.69, 150.82, 151.12, 156.40, 167.98, 195.87 ppm; IR (KBr): 3456, 3296, 2400, 1673, 1612, 1481, 1376, 1296, 1225, 1187, 1142, 1078, 1027, 739 cm^{-1} .

۳-۶- تهیهی آزیدهای آروماتیک

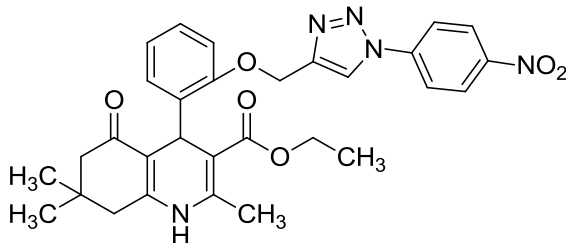
مخلوطی از مشتق آنیلین (۱۱ mmol) با هیدروکلریک اسید (۱۲ M، ۱۰ mL) و آب مقطر (۱۰ mL) در دمای ۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. محلول سدیم نیتريت (۱۱ mmol) در آب (۱۶ mL) به تدریج در مدت زمان یک ساعت به ظرف واکنش اضافه شد. در ادامه، محلول سدیم آزید (۱۱ mmol) در آب (۱۶ mL) به تدریج در مدت زمان ۳۰ دقیقه به ظرف واکنش اضافه گردیده و هم زدن ۲۰ دقیقه بعد از رسیدن به دمای محیط ادامه پیدا کرد. رسوب به دست آمده صاف گردید و با آب مقطر سرد آنقدر شستشو داده شد تا آب حاصل از شستشوی رسوب به PH خنثی رسید [۵۴].

۳-۷- تهیهی مشتقات ۱،۳،۲-تری آزولهای متصل به سیستم پلی-

هیدروکینولین

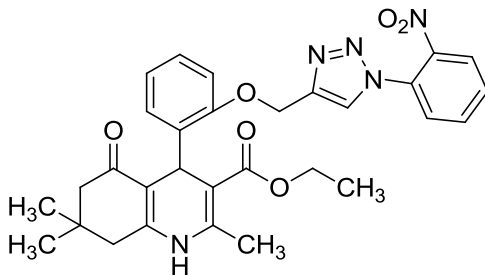
به مخلوطی از اتیل ۷،۷،۲-تری متیل-۵-اکسو-۴- (۴- (پروپ-۲-این-۱-یلوکسی) فنیل)-۸،۷،۶،۵،۴،۱- هگزاهیدروکینولین-۳-کربوکسیلات یا اتیل ۷،۷،۲-تری متیل-۵-اکسو-۴- (۲- (پروپ-۲-این-۱-یلوکسی) فنیل)-۸،۷،۶،۵،۴،۱- هگزاهیدروکینولین-۳-کربوکسیلات (۱ mmol) و آزید آروماتیک (۱/۱ mmol) در اتانول (۵ mL)، مس (II) استات (۱۰ mol%) و سدیم آسکوربات (۲۰ mol%) اضافه گردید. مخلوط واکنش در دمای ۶۰ °C تا کامل شدن واکنش (TLC) همزده شد. حلال مخلوط واکنش تبخیر شد و به آن مخلوط آب/آمونیاک (۱:۱) (۱۰ mL) اضافه گردید و به وسیلهی همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد. رسوب به دست آمده صاف گردید و با آب شستشو داده شد. نقطه‌ی ذوب، بهره‌ی واکنش و مشخصات طیفی ترکیبات سنتز شده به صورت زیر است:

ایبل (متوکسی) (فنیل) - ۵-اکسو-۱،۴،۵،۶،۷،۸-ہگزا ہیدرو کینولین-۳-کربوکسیلات



Yellow solid (90% yield): mp, (137-139 °C); ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ 0.99 (s, 3H, CH₃), 1.12 (s, 3H, CH₃), 1.15 (t, *J*= 7.05, 3H, CH₃), 2.12-2.40 (m, 7H, 2CH₂, CH₃), 4.00-4.07 (m, 2H, CH₂), 5.44 (s, 2H, CH₂), 5.48 (s, 1H, CH), 6.23 (s, 1H, NH), 6.84-6.89 (m, 2H, ArH), 7.05-7.11 (m, 1H, ArH), 7.30-7.33 (m, 1H, ArH), 8.27 (d, *J*= 9.3 Hz, 2H, ArH), 8.41 (d, *J*= 9 Hz, 2H, ArH), 8.94 (s, 1H, CH triazole) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆): 14.14, 19.21, 27.15, 29.42, 31.60, 32.65, 41.23, 51.01, 59.83, 61.73, 106.39, 111.39, 120.28, 121.04, 125.46, 127.43, 130.81, 136.06, 141.38, 142.69, 146.10, 149.03, 154.37, 167.98, 195.68 ppm; IR (KBr): 3440, 3216, 2368, 1635, 1612, 1520, 1488, 1392, 1344, 1216, 1107, 854, 752 cm⁻¹.

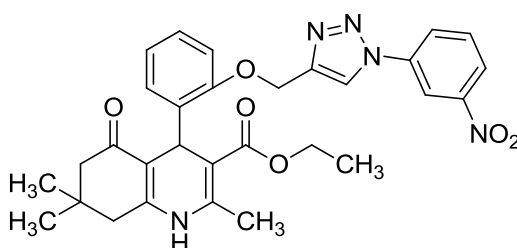
ایبل (متوکسی) فنیل) - ۵- اکسو- ۱، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸- هگزا هیدرو کینولین - ۳- کربوکسیلات



White solid (57% yield): mp, (238-239°C); ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ 0.88 (s, 3H, CH₃), 1.00 (s, 3H, CH₃), 1.06 (t, *J* = 7.05 Hz, 3H, CH₃), 1.884-2.53 (m, 5H, CH₂, CH₃), 3.86-3.96 (m, 2H, CH₂), 5.11 (s, 1H, CH), 5.14-5.27 (m, 2H, CH₂), 6.81-6.86 (m, 1H, ArH), 7.10-7.11 (m, 2H, ArH), 7.19 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H, ArH), 7.85-7.91 (m, 2H, ArH), 7.99-8.05 (m, 1H, ArH), 8.25 (d, *J* = 7.95, 1.05, 1H, ArH), 8.57 (s, 1H, NH), 8.82

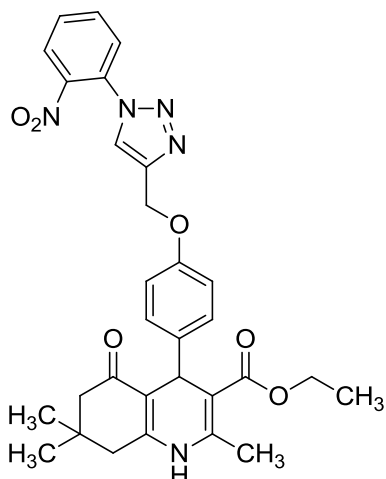
(s, 1H, CH triazole) ppm; ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): 14.48, 18.59, 26.91, 29.66, 32.49, 33.73, 50.89, 59.22, 61.73, 103.13, 109.32, 112.87, 120.57, 125.95, 126.02, 127.49, 127.90, 129.60, 131.59, 134.82, 135.95, 144.57, 144.80, 144.98, 150.33, 156.49, 167.69, 194.49 ppm; IR (KBr): 3415, 3280, 3207, 3080, 2954, 1685, 1603, 1539, 1493, 1373, 1290, 1221, 1163, 1113, 1016, 748 cm^{-1} .

۶۶c: اتیل ۲،۷،۷-تری متیل-۴-((۱-((۳-نیترو فنیل)-H۱-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل) (متوکسی) فنیل)-۵-اکسو-۸،۷،۶،۵،۴،۱-هگزا هیدرو کینولین-۳-کربوکسیلات



Yellow solid (81% yield): mp, (177-178 °C); ^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ 0.1 (s, 3H, CH_3), 1.11 (s, 3H, CH_3), 1.17 (t, J = 7.05 Hz, 3H, CH_3), 2.18-2.40 (m, 7H, 2 CH_2 , CH_3), 4.05 (q, J = 14.25, 7.05 Hz, 2H, CH_2), 5.46 (s, 1H, CH), 5.49 (s, 2H, CH_2), 6.19 (s, 1H, NH), 6.83-6.86 (m, 2H, ArH), 7.05-7.10 (m, 1H, ArH), 7.30-7.33 (m, 1H, ArH), 7.74 (t, J = 8.1 Hz, 1H, ArH), 8.27-8.34 (m, 2H, ArH), 8.76 (s, 1H, ArH), 9.02 (s, 1H, CH triazole) ppm; ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): 14.15, 19.25, 27.13, 29.87, 31.51, 32.65, 40.56, 50.92, 59.82, 61.70, 106.42, 111.34, 111.88, 115.04, 120.99, 121.68, 122.88, 125.61, 127.37, 130.82, 136.82, 137.94, 139.46, 143.46, 148.51, 154.31, 167.97, 195.82 ppm; IR (KBr): 3288, 3211, 3070, 2922, 2856, 1684, 1608, 1537, 1487, 1379, 1352, 1290, 1221, 1167, 1111, 1026, 742 cm^{-1} .

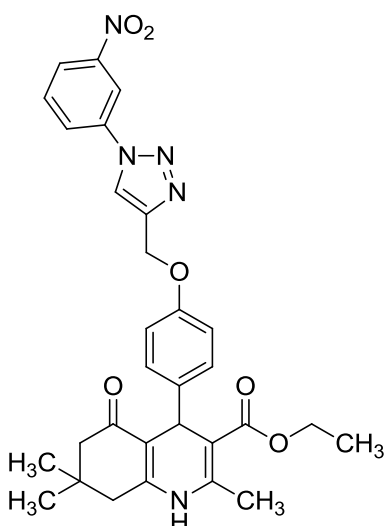
۶۶d: اتیل ۲،۷،۷-تری متیل-۴-((۱-((۲-نیترو فنیل)-H۱-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل) (متوکسی) فنیل)-۵-اکسو-۸،۷،۶،۵،۴،۱-هگزا هیدرو کینولین-۳-کربوکسیلات



Yellow solid (65% yield): mp, (104-106 °C); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): δ 0.93 (s, 3H, CH_3), 1.06 (s, 3H, CH_3), 1.22 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3), 2.11-2.28 (m, 4H, 2CH_2), 2.36 (s, 3H, CH_3), 4.08 (q, $J = 14.1, 7.2$ Hz, 2H, CH_2), 5.03 (s, 1H, CH), 5.23 (s, 2H, CH_2), 6.82-6.87 (m, 2.66H, 0.66 NH, 2ArH), 7.26-7.30 (m, 2H, ArH), 7.62-7.65 (m, 1H, ArH), 7.70-7.75 (m, 1H, ArH), 7.79-7.84 (m, 1H, ArH), 8.08-8.11 (m, 1H, ArH), 7.98 (s, 1H, CH triazole) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO-d_6): 14.29, 19.22, 27.14, 29.45, 32.65, 35.81, 40.77, 50.80, 61.75, 106.00, 111.96, 114.15, 124.67, 125.62, 127.94, 129.17, 130.15, 130.93, 133.94, 140.69, 143.75, 144.48, 148.86, 156.37, 167.63, 195.88 ppm; IR (KBr): 3292, 3217, 3080, 2958, 2877, 1687, 1612, 1537, 1493, 1375, 1221, 1171, 1111, 1024, 746 cm^{-1} .

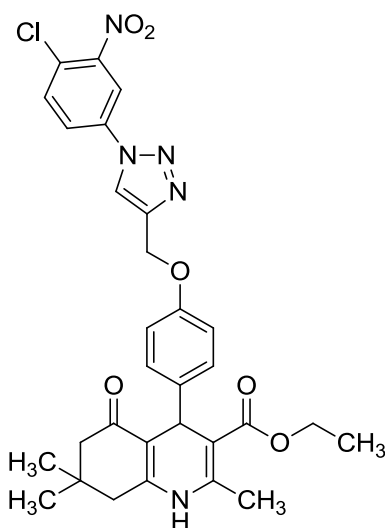
۶۶e: اتیل ۲،۷،۷-تری متیل-۴-((۱-((۳-نیترو فنیل)-۱H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-یل

ايل)متوكسى)فنیل)-۵-اكسو-۱،۴،۵،۶،۷،۸-هگزاهیدرو کینولین-۳-کربوکسیلات



Yellow solid (88% yield): mp, (136-138 °C); ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ 0.96 (s, 3H, CH₃), 1.09 (s, 3H, CH₃), 1.23 (t, *J*= 7.2 Hz, 3H, CH₃), 2.13-2.38 (m, 7H, 2CH₂, CH₃), 4.09 (q, *J*= 14.1, 7.2 Hz, CH₂), 5.03 (s, 1H, CH), 5.25 (s, 2H, CH₂), 6.37 (s, 1H, NH), 6.85-6.88 (m, 2H, ArH), 7.26-7.30 (m, 2H, ArH), 7.45-7.80 (m, 1H, ArH), 8.19-8.22 (m, 2H, ArH), 8.32-8.35 (m, 1H, ArH), 8.66 (s, 1H, CH triazole) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆): 14.27, 19.38, 27.20, 29.06, 32.71, 35.83, 40.99, 50.12, 59.84, 61.44, 105.65, 111.73, 114.09, 115.39, 121.83, 123.28, 125.99, 129.21, 131.03, 137.49, 140.62, 143.34, 148.33, 148.89, 156.27, 167.55, 195.73 ppm; IR (KBr): 3280, 3211, 3091, 2956, 2857, 1691, 1603, 1535, 1491, 1379, 1221, 1167, 1109, 1032, 737 cm⁻¹.

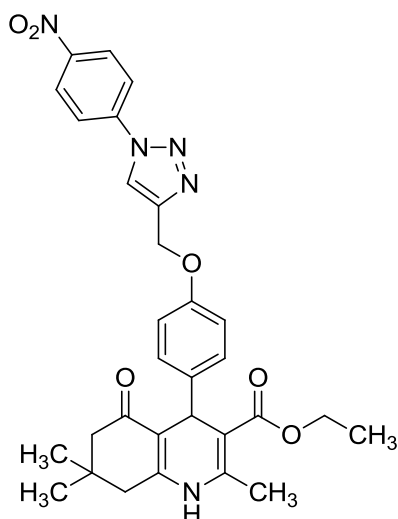
۶۶f: اتیل-۴-((۱-((۳-کلرو-۳-نیتروفنیل)-H۱-۲,۱-۳-تری آزول-۴-ایل) متوکسی) فنیل)-۷,۷,۲-تری متیل-۵-اکسو-۸,۷,۶,۵,۴,۱-هگزاهیدروکینولین-۳-کربوکسیلات



Yellow solid (85% yield): mp, (147-149 °C); ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ 0.96 (s, 3H, CH₃), 1.09 (s, 3H, CH₃), 1.23 (t, *J*= 7.05 Hz, 3H, CH₃), 1.29 (s, 3H, CH₃), 2.13-2.30 (m, 2H, CH₂), 2.38 (s, 2H, CH₂), 4.09 (q, *J*= 14.1, 6.9 Hz, 2H, CH₂), 5.03 (s, 1H, CH), 5.24 (s, 2H, CH₂), 6.25 (s, 1H, NH), 6.83-6.86 (m, 2H, ArH), 7.25-7.30 (m, 2H, ArH), 7.76 (d, *J*= 8.7 Hz, 1H, ArH), 8.02 (d, *J*= 8.7 Hz, 1H, ArH), 8.16 (s, 1H, ArH), 8.37 (s, 1H, CH triazole) ppm; ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆): 14.88, 19.41, 27.22, 29.68, 32.72, 35.84, 42.84, 51.10, 58.54, 61.36, 106.03, 112.07, 114.51, 117.29, 120.83, 124.32, 127.03, 129.22, 133.44, 135.87, 141.10, 143.23, 146.43, 148.21, 148.71,

156.63, 167.53, 195.70 ppm; IR(KBr): 3488, 3104, 2336, 2112, 1692, 1628, 1532, 1494, 1395, 1224, 1164, 1078, 860, 819, 796 cm^{-1} .

۶۶g: اتیل ۲،۷،۷-تری متیل-۴-((۱-((۴-نیترو فنیل)-H۱-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی)فنیل)-۵-اکسو-۸،۷،۶،۵،۴،۱-هگزا هیدرو کینولین-۳-کربوکسیلات



Yellow solid (92% yield): mp, (134-135 °C); ^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ 0.94 (s, 3H, CH_3), 1.07 (s, 3H, CH_3), 1.23 (t, J = 6.9 Hz, 3H, CH_3), 2.17-2.33 (m, 4H, 2CH_2), 2.36 (s, 1H, CH_3), 4.09 (q, J = 13.8, 6.9 Hz, 2H, CH_2), 5.03 (s, 1H, CH), 5.22 (s, 2H, CH_2), 6.66 (s, 1H, NH), 6.83-6.86 (m, 2H, ArH), 7.25-7.30 (m, 2H, ArH), 8.00-8.03 (m, 2H, ArH), 8.24-8.28 (m, 1H, CH triazole), 8.41-8.44 (m, 2H, ArH) ppm; ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): 14.28, 19.30, 27.19, 29.46, 32.68, 35.88, 40.16, 50.80, 59.84, 61.72, 106.15, 111.97, 114.09, 119.44, 120.58, 120.98, 125.55, 125.64, 129.21, 140.71, 141.12, 143.48, 147.26, 148.76, 156.28, 167.59, 195.87 ppm; IR(KBr): 3383, 3298, 3217, 3096, 2958, 2875, 1697, 1604, 1493, 1377, 1342, 1221, 1111, 1024, 750 cm^{-1} .

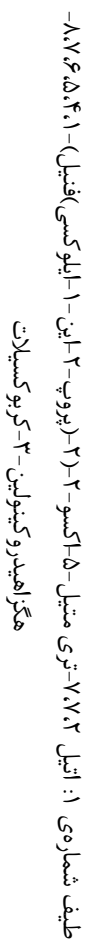
مراجع

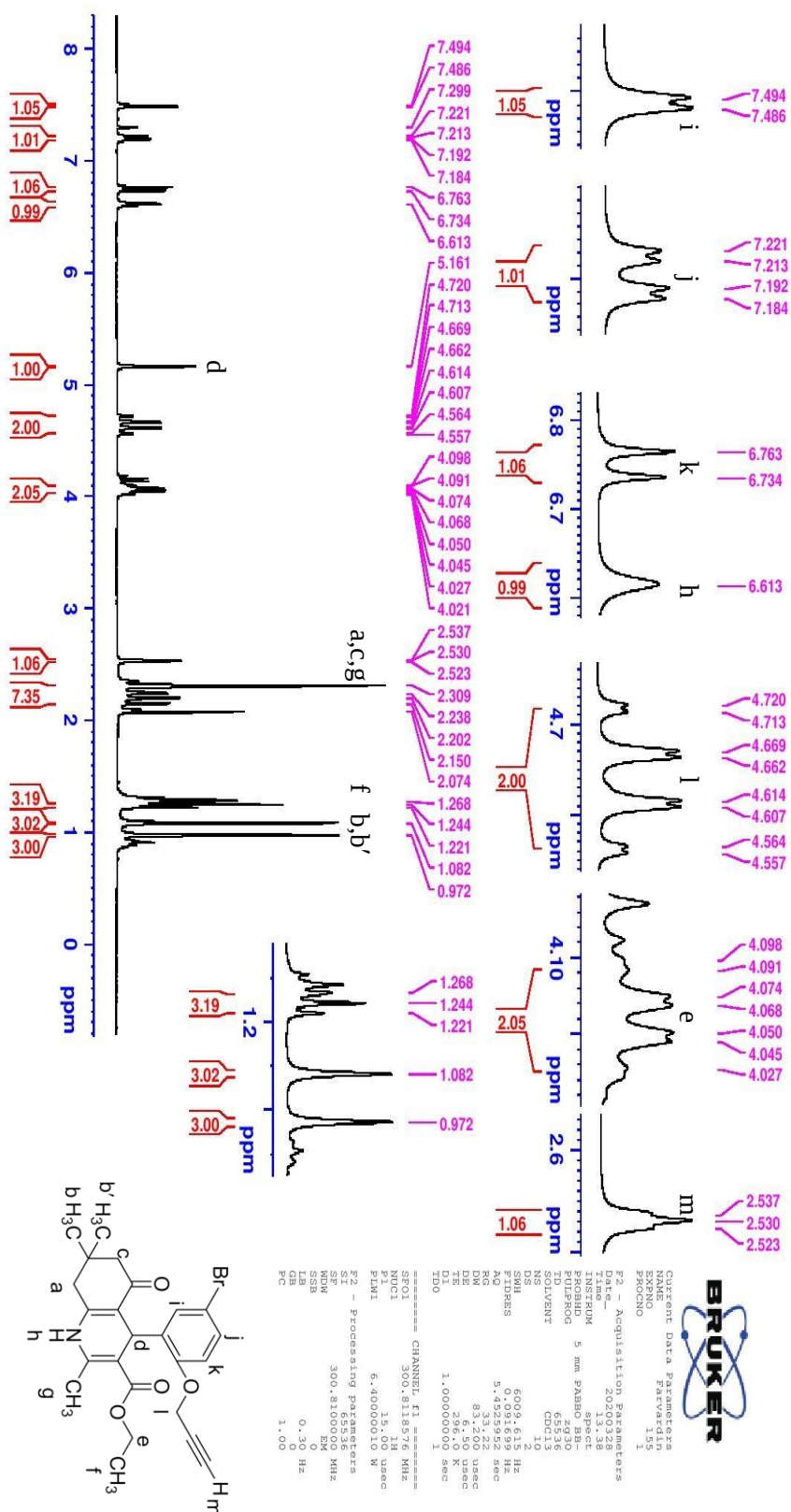
1. Wang, Q.; Wang, D. X.; Wang, M. X.; Zhu, J. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1290-1300.
2. Brinkerhoff, R. C.; Santa-Helena, E.; do Amaral, P. C.; Cabrera, D. D. C.; Ongaratto, R. F.; De Oliveira, P. M.; D'Oca, M. G. M. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 24688-24698.
3. Tanna, J. A.; Chaudhary, R. G.; Sonkusare, V. N.; Juneja, H. D. *J. Chinese Adv. Mater. Soc.* **2016**, *4*, 110-122.
4. Maleki, A.; Hassanzadeh-Afruzi, F.; Varzi, Z.; Esmaeili, M. S. *Mater. Sci. Eng. C.* **2020**, *109*, 110502.
5. Khaligh, N. G. *Polycycl. Aromat. Comp.* **2016**, *36*, 284-294.
6. Maheswara, M.; Siddaiah, V.; Damu, G. L. V.; Rao, C. V. *Arkivoc.* **2006**, *2*, 201-206.
7. Yarhosseini, M.; Javanshir, S.; Dekamin, M. G.; Farhadnia, M. *Monatsh. Chem.* **2016**, *147*, 1779-1787.
8. Ghorbani-Choghamarani, A.; Mohammadi, M.; Tamoradi, T.; Ghadermazi, M. *Polyhedron.* **2019**, *158*, 25-35.
9. Goel, V.; Bajwan, A.; Chauhan, S.; Goel, S. *Chem. Sci.* **2018**, *7*, 343-347.
10. Ghasemzadeh, M. A.; Elyasi, Z. *Ir. J. catal.* **2017**, *7*, 75-83.
11. Bodaghifard, M. A.; Solimannejad, M.; Asadbegi, S.; Dolatabadifarhani, S. *Res. Chem. Intermed.* **2016**, *42*, 1165-1179.
12. Davarpanah, J.; Ghahremani, M.; Najafi, O. *J. Mol. Struct.* **2019**, *1177*, 525-535.
13. Donelson, J. L.; Gibbs, R. A.; De, S. K. *J. Mol. Catal. Chem.* **2006**, *256*, 309-311.
14. Heydari, A.; Khaksar, S.; Tajbakhsh, M.; Bijanzadeh, H. R. *J. Fluorine Chem.* **2009**, *130*, 609-614.
15. Le Droumaguet, C.; Wang, C.; Wang, Q. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1233-1239.
16. Becer, C. R.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. *Angew Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4900-4908.
17. Xi, W.; Scott, T. F.; Kloxin, C. J.; Bowman, C. N. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2572-2590.
18. Masamune, S.; Castellucci, N. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2452-2453.
19. Hadaced, F.; Muller, C.; Werner, A.; Greger, H.; Proksch, P. *J. Chem. Ecol.* **1994**, *20*, 2036.
20. Yadav, J. S.; Subba Reddy, B. V.; Narasimha Chary, D.; Suresh Reddy, Ch. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2649-2652.
21. Park, S.; Kim, H. J. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4473-4475.
22. Slavin, S.; Burns, J.; Haddleton, D. M.; Becer, C. R. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 435-446.
23. Hong, V.; Steinmetz, N. F.; Manchester, M.; Finn, M. G. *Bioconjugate Chem.* **2010**, *21*, 1912-1916.
24. Wang, Q.; Chan, T. R.; Hilgraf, R.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B.; Finn, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3192-3193.

25. Rama, V.; Kanagaraj, K.; Pitchumani, K. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 9090-9095.
26. McKay, C. S.; Finn, M. G. *Chem. Biol.* **2014**, 21, 1075-1101.
27. Hein, J. E.; Fokin, V. V. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1302-1315.
28. Gil, M. V.; Arévalo, M. J.; Lopez, O. *Synthesis.* **2007**, 2007, 1589-1620.
29. Teeuwen, R. L.; van Berkel, S. S.; van Dulmen, T. H.; Schoffelen, S.; Meeuwissen, S. A.; Zuilhof, H.; van Hest, J. C. *Chem. Commun.* **2009**, 4022-4024.
30. Liang, L.; Astruc, D. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2933-2945.
31. Wan, L.; Cai, C. *Catal. Lett.* **2012**, 142, 1134-1140.
32. Salehi, P.; Dabiri, M.; Koohshari, M.; Movahed, S. K.; Bararjanian, M. *Mol. Divers.* **2011**, 15, 833.
33. Quan, Z. J.; Xu, Q.; Zhang, Z.; Da, Y. X.; Wang, X. C. *Tetrahedron.* **2013**, 69, 881-887.
34. Bakherad, M.; Rezaeimanesh, F.; Nasr-Isfahani, H. *ChemistrySelect.* **2018**, 3, 2594-2598.
35. Bakherad, M.; Keivanloo, A.; Amin, A. H.; Farkhondeh, A. *Heterocycl. Commun.* **2019**, 25, 122-129.
36. Kumar, D.; Reddy, V. B.; Varma, R. S. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 2065-2068.
37. Keivanloo, A.; Bakherad, M.; Abbasi, F.; Besharati-Seidani, T.; Amin, A. H. *RSC advances.* **2016**, 6, 105433-105441.
38. Keivanloo, A.; Fakharian, M.; Sepehri, S. *J. Mol. Struct.* **2020**, 1202, 127262.
39. Agalave, S. G.; Maujan, S. R.; Pore, V. S. *Chemistry—An Asian Journal.* **2011**, 6, 2696-2718.
40. Magyar, Á.; Hell, Z. *Period. Polytech. Chem.Eng.* **2017**, 61, 278-282.
41. Nagarapu, L.; Kumari, M. D.; Kumari, N. V.; Kantevari, S. *Catal. Commun.* **2007**, 8, 1871-1875.
42. Yoo, J. S.; Laughlin, T. J.; Krob, J. J.; Mohan, R. S. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 4060-4062.
43. Baghbanian, S. M.; Khaksar, S.; Vahdat, S. M.; Farhang, M.; Tajbakhsh, M. *Chin. Chem. Lett.* **2010**, 21, 563-567.
44. Ko, S.; Yao, C. F. *Tetrahedron.* **2006**, 62, 7293-7299.
45. Mansoor, S. S.; Aswin, K.; Logaiya, K.; Sudhan, S. P. N. *Arab. J. Chem.* **2017**, 10, S546-S553.
46. Tekale, S. U.; Pagore, V. P.; Kauthale, S. S.; Pawar, R. P. *Chin. Chem. Lett.* **2014**, 25, 1149-1152.
47. Surasani, R.; Kalita, D.; Rao, A. D.; Yarbogi, K.; Chandrasekhar, K. B. *J. Fluor. Chem.* **2012**, 135, 91-96.
48. Keivanloo, A.; Bakherad, M.; Khosrojerdi, M.; Amin, A. H. *Res. Chem. Intermed.* **2018**, 44, 2571-2583.

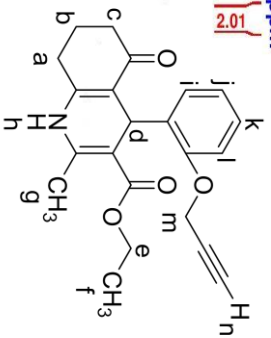
49. Chihaoui, N.; Hamdi, B.; Salah, A. B.; Zouari, R. *J. Phys. Chem. Biophys.* **2016**, *6*, 2161-0398.
50. Mosaddegh, E.; Hassankhani, A. *Arab. J. Chem.* **2012**, *5*, 315-318.
51. Breitenbucher, J. G.; Figliozzi, G. n. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4311-4315.
52. Khan, B.; Minhaz, A.; Ali, I.; Nadeem, S.; Yousuf, S.; Ishaq, M.; Shah, M. R. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 581-585.
53. Kivrak, A.; Yilmaz, C.; Konuş, M.; Koca, H.; Aydemir, S.; Oagaz, J. A. *Turk. J. Chem.* **2018**, *42*, 306-316.
54. Zarchi, M. A. K.; Ebrahimi, N. *Iran. Polym. J.* **2012**, *21*, 591-599.

پیوست‌ها





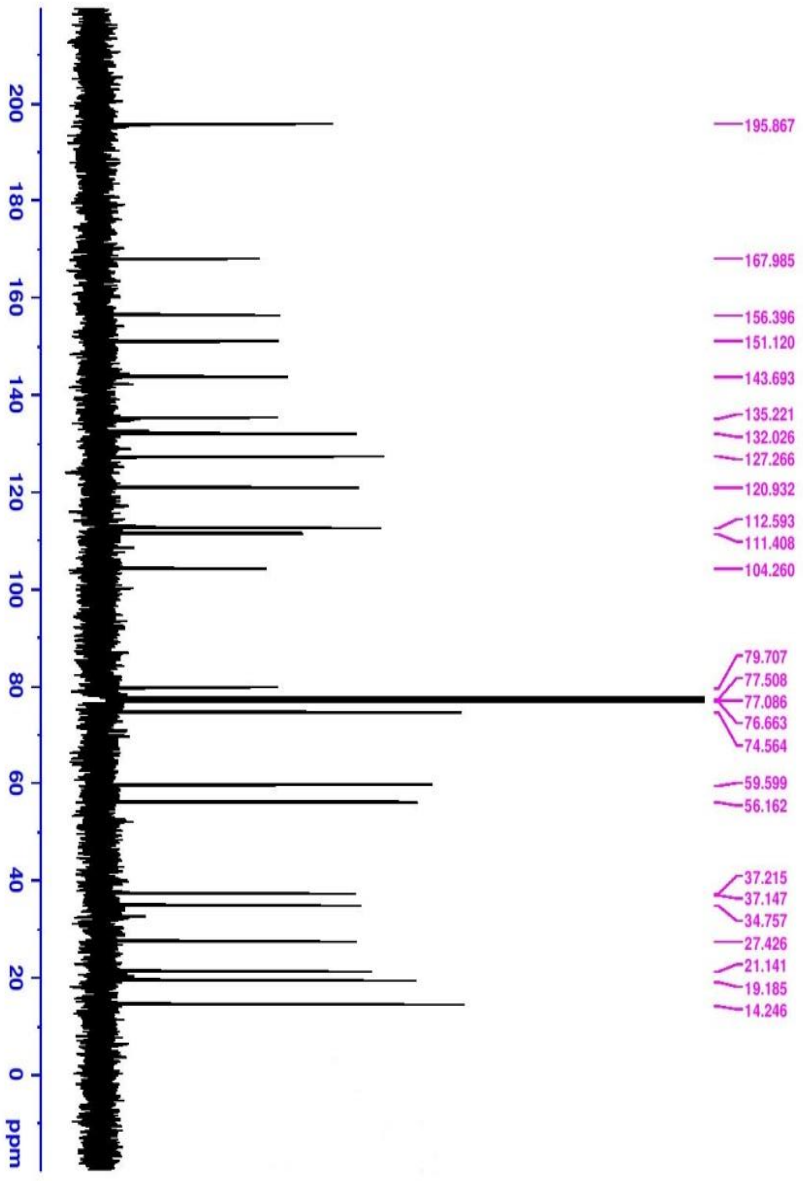
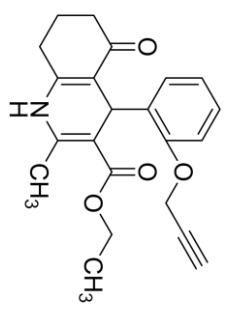
طیف شماری ۳: اتیل ۴- (۵-برومو-۲- (پروپ-۲-این-۱- ایلوکسی) فیل)-۷،۷،۲-تری متیل-۵-اکسو-۸،۷،۶،۵،۴،۱-هگزا هیدرو کینولین-۳-کربو کسيلات



هگزاهیدرو کینولین-۳-کربو کسيلات



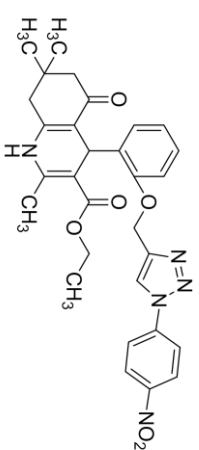
Current Data Parameters
NAME: Day
SAMPLE: 18
PROCNO: 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_: 2019.12.29
Time: 12.12
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm ERF400 MHz
PULPROG: zgpg30
TD: 65536
SOLVENT: CDCl3
NS: 240
DSB: 18115.944 Hz
FIDRES: 0.278427 Hz
AQ: 1.8087202 sec
RG: 27.600 usec
DE: 6.00 usec
TE: 297.2 K
T1: 9.0000000 sec
D1: 0.03000000 sec
TPO: 1
===== CHANNEL F1 =====
NUC1: 13C
P1: 75.644292984 sec
PL1: 10.00 usec
PLA1: 30.00000000 N
===== CHANNEL F2 =====
NUC2: 1H
P2: 559.61140327984 sec
PL2: 1H
PLA2: 0.00000000 N
PCPD2: 90.00 usec
PCPD3: 0.14399999 N
PCPD4: 0.14399999 N
PCPD5: 0.14399999 N
===== Processing parameters =====
SI: 32768
SF: 75.6387984 MHz
WDW: EM
SSB: 0
GB: 1.00 Hz
PC: 1.40



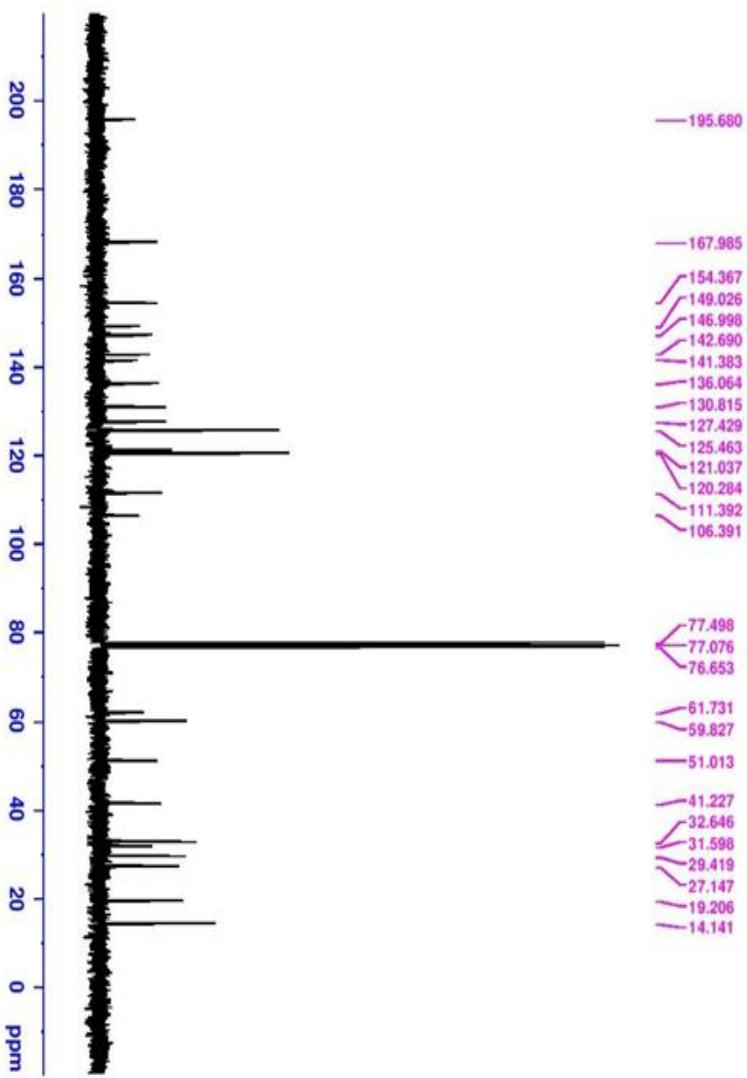
طیف شماری ۱-۲-۳-۴-۵-۶-۷-۸-۹-۱۰-۱۱-۱۲-۱۳-۱۴-۱۵-۱۶-۱۷-۱۸-۱۹-۲۰-۲۱-۲۲-۲۳-۲۴-۲۵-۲۶-۲۷-۲۸-۲۹-۳۰-۳۱-۳۲-۳۳-۳۴-۳۵-۳۶-۳۷-۳۸-۳۹-۴۰-۴۱-۴۲-۴۳-۴۴-۴۵-۴۶-۴۷-۴۸-۴۹-۵۰-۵۱-۵۲-۵۳-۵۴-۵۵-۵۶-۵۷-۵۸-۵۹-۶۰-۶۱-۶۲-۶۳-۶۴-۶۵-۶۶-۶۷-۶۸-۶۹-۷۰-۷۱-۷۲-۷۳-۷۴-۷۵-۷۶-۷۷-۷۸-۷۹-۸۰-۸۱-۸۲-۸۳-۸۴-۸۵-۸۶-۸۷-۸۸-۸۹-۹۰-۹۱-۹۲-۹۳-۹۴-۹۵-۹۶-۹۷-۹۸-۹۹-۱۰۰-۱۰۱-۱۰۲-۱۰۳-۱۰۴-۱۰۵-۱۰۶-۱۰۷-۱۰۸-۱۰۹-۱۱۰-۱۱۱-۱۱۲-۱۱۳-۱۱۴-۱۱۵-۱۱۶-۱۱۷-۱۱۸-۱۱۹-۱۲۰-۱۲۱-۱۲۲-۱۲۳-۱۲۴-۱۲۵-۱۲۶-۱۲۷-۱۲۸-۱۲۹-۱۳۰-۱۳۱-۱۳۲-۱۳۳-۱۳۴-۱۳۵-۱۳۶-۱۳۷-۱۳۸-۱۳۹-۱۴۰-۱۴۱-۱۴۲-۱۴۳-۱۴۴-۱۴۵-۱۴۶-۱۴۷-۱۴۸-۱۴۹-۱۵۰-۱۵۱-۱۵۲-۱۵۳-۱۵۴-۱۵۵-۱۵۶-۱۵۷-۱۵۸-۱۵۹-۱۶۰-۱۶۱-۱۶۲-۱۶۳-۱۶۴-۱۶۵-۱۶۶-۱۶۷-۱۶۸-۱۶۹-۱۷۰-۱۷۱-۱۷۲-۱۷۳-۱۷۴-۱۷۵-۱۷۶-۱۷۷-۱۷۸-۱۷۹-۱۸۰-۱۸۱-۱۸۲-۱۸۳-۱۸۴-۱۸۵-۱۸۶-۱۸۷-۱۸۸-۱۸۹-۱۹۰-۱۹۱-۱۹۲-۱۹۳-۱۹۴-۱۹۵-۱۹۶-۱۹۷-۱۹۸-۱۹۹-۲۰۰-۲۰۱-۲۰۲-۲۰۳-۲۰۴-۲۰۵-۲۰۶-۲۰۷-۲۰۸-۲۰۹-۲۱۰-۲۱۱-۲۱۲-۲۱۳-۲۱۴-۲۱۵-۲۱۶-۲۱۷-۲۱۸-۲۱۹-۲۲۰-۲۲۱-۲۲۲-۲۲۳-۲۲۴-۲۲۵-۲۲۶-۲۲۷-۲۲۸-۲۲۹-۲۳۰-۲۳۱-۲۳۲-۲۳۳-۲۳۴-۲۳۵-۲۳۶-۲۳۷-۲۳۸-۲۳۹-۲۴۰-۲۴۱-۲۴۲-۲۴۳-۲۴۴-۲۴۵-۲۴۶-۲۴۷-۲۴۸-۲۴۹-۲۵۰-۲۵۱-۲۵۲-۲۵۳-۲۵۴-۲۵۵-۲۵۶-۲۵۷-۲۵۸-۲۵۹-۲۶۰-۲۶۱-۲۶۲-۲۶۳-۲۶۴-۲۶۵-۲۶۶-۲۶۷-۲۶۸-۲۶۹-۲۷۰-۲۷۱-۲۷۲-۲۷۳-۲۷۴-۲۷۵-۲۷۶-۲۷۷-۲۷۸-۲۷۹-۲۸۰-۲۸۱-۲۸۲-۲۸۳-۲۸۴-۲۸۵-۲۸۶-۲۸۷-۲۸۸-۲۸۹-۲۹۰-۲۹۱-۲۹۲-۲۹۳-۲۹۴-۲۹۵-۲۹۶-۲۹۷-۲۹۸-۲۹۹-۳۰۰-۳۰۱-۳۰۲-۳۰۳-۳۰۴-۳۰۵-۳۰۶-۳۰۷-۳۰۸-۳۰۹-۳۱۰-۳۱۱-۳۱۲-۳۱۳-۳۱۴-۳۱۵-۳۱۶-۳۱۷-۳۱۸-۳۱۹-۳۲۰-۳۲۱-۳۲۲-۳۲۳-۳۲۴-۳۲۵-۳۲۶-۳۲۷-۳۲۸-۳۲۹-۳۳۰-۳۳۱-۳۳۲-۳۳۳-۳۳۴-۳۳۵-۳۳۶-۳۳۷-۳۳۸-۳۳۹-۳۴۰-۳۴۱-۳۴۲-۳۴۳-۳۴۴-۳۴۵-۳۴۶-۳۴۷-۳۴۸-۳۴۹-۳۵۰-۳۵۱-۳۵۲-۳۵۳-۳۵۴-۳۵۵-۳۵۶-۳۵۷-۳۵۸-۳۵۹-۳۶۰-۳۶۱-۳۶۲-۳۶۳-۳۶۴-۳۶۵-۳۶۶-۳۶۷-۳۶۸-۳۶۹-۳۷۰-۳۷۱-۳۷۲-۳۷۳-۳۷۴-۳۷۵-۳۷۶-۳۷۷-۳۷۸-۳۷۹-۳۸۰-۳۸۱-۳۸۲-۳۸۳-۳۸۴-۳۸۵-۳۸۶-۳۸۷-۳۸۸-۳۸۹-۳۹۰-۳۹۱-۳۹۲-۳۹۳-۳۹۴-۳۹۵-۳۹۶-۳۹۷-۳۹۸-۳۹۹-۴۰۰-۴۰۱-۴۰۲-۴۰۳-۴۰۴-۴۰۵-۴۰۶-۴۰۷-۴۰۸-۴۰۹-۴۱۰-۴۱۱-۴۱۲-۴۱۳-۴۱۴-۴۱۵-۴۱۶-۴۱۷-۴۱۸-۴۱۹-۴۲۰-۴۲۱-۴۲۲-۴۲۳-۴۲۴-۴۲۵-۴۲۶-۴۲۷-۴۲۸-۴۲۹-۴۳۰-۴۳۱-۴۳۲-۴۳۳-۴۳۴-۴۳۵-۴۳۶-۴۳۷-۴۳۸-۴۳۹-۴۴۰-۴۴۱-۴۴۲-۴۴۳-۴۴۴-۴۴۵-۴۴۶-۴۴۷-۴۴۸-۴۴۹-۴۵۰-۴۵۱-۴۵۲-۴۵۳-۴۵۴-۴۵۵-۴۵۶-۴۵۷-۴۵۸-۴۵۹-۴۶۰-۴۶۱-۴۶۲-۴۶۳-۴۶۴-۴۶۵-۴۶۶-۴۶۷-۴۶۸-۴۶۹-۴۷۰-۴۷۱-۴۷۲-۴۷۳-۴۷۴-۴۷۵-۴۷۶-۴۷۷-۴۷۸-۴۷۹-۴۸۰-۴۸۱-۴۸۲-۴۸۳-۴۸۴-۴۸۵-۴۸۶-۴۸۷-۴۸۸-۴۸۹-۴۹۰-۴۹۱-۴۹۲-۴۹۳-۴۹۴-۴۹۵-۴۹۶-۴۹۷-۴۹۸-۴۹۹-۵۰۰-۵۰۱-۵۰۲-۵۰۳-۵۰۴-۵۰۵-۵۰۶-۵۰۷-۵۰۸-۵۰۹-۵۱۰-۵۱۱-۵۱۲-۵۱۳-۵۱۴-۵۱۵-۵۱۶-۵۱۷-۵۱۸-۵۱۹-۵۲۰-۵۲۱-۵۲۲-۵۲۳-۵۲۴-۵۲۵-۵۲۶-۵۲۷-۵۲۸-۵۲۹-۵۳۰-۵۳۱-۵۳۲-۵۳۳-۵۳۴-۵۳۵-۵۳۶-۵۳۷-۵۳۸-۵۳۹-۵۴۰-۵۴۱-۵۴۲-۵۴۳-۵۴۴-۵۴۵-۵۴۶-۵۴۷-۵۴۸-۵۴۹-۵۵۰-۵۵۱-۵۵۲-۵۵۳-۵۵۴-۵۵۵-۵۵۶-۵۵۷-۵۵۸-۵۵۹-۵۶۰-۵۶۱-۵۶۲-۵۶۳-۵۶۴-۵۶۵-۵۶۶-۵۶۷-۵۶۸-۵۶۹-۵۷۰-۵۷۱-۵۷۲-۵۷۳-۵۷۴-۵۷۵-۵۷۶-۵۷۷-۵۷۸-۵۷۹-۵۸۰-۵۸۱-۵۸۲-۵۸۳-۵۸۴-۵۸۵-۵۸۶-۵۸۷-۵۸۸-۵۸۹-۵۹۰-۵۹۱-۵۹۲-۵۹۳-۵۹۴-۵۹۵-۵۹۶-۵۹۷-۵۹۸-۵۹۹-۶۰۰-۶۰۱-۶۰۲-۶۰۳-۶۰۴-۶۰۵-۶۰۶-۶۰۷-۶۰۸-۶۰۹-۶۱۰-۶۱۱-۶۱۲-۶۱۳-۶۱۴-۶۱۵-۶۱۶-۶۱۷-۶۱۸-۶۱۹-۶۲۰-۶۲۱-۶۲۲-۶۲۳-۶۲۴-۶۲۵-۶۲۶-۶۲۷-۶۲۸-۶۲۹-۶۳۰-۶۳۱-۶۳۲-۶۳۳-۶۳۴-۶۳۵-۶۳۶-۶۳۷-۶۳۸-۶۳۹-۶۴۰-۶۴۱-۶۴۲-۶۴۳-۶۴۴-۶۴۵-۶۴۶-۶۴۷-۶۴۸-۶۴۹-۶۵۰-۶۵۱-۶۵۲-۶۵۳-۶۵۴-۶۵۵-۶۵۶-۶۵۷-۶۵۸-۶۵۹-۶۶۰-۶۶۱-۶۶۲-۶۶۳-۶۶۴-۶۶۵-۶۶۶-۶۶۷-۶۶۸-۶۶۹-۶۷۰-۶۷۱-۶۷۲-۶۷۳-۶۷۴-۶۷۵-۶۷۶-۶۷۷-۶۷۸-۶۷۹-۶۸۰-۶۸۱-۶۸۲-۶۸۳-۶۸۴-۶۸۵-۶۸۶-۶۸۷-۶۸۸-۶۸۹-۶۹۰-۶۹۱-۶۹۲-۶۹۳-۶۹۴-۶۹۵-۶۹۶-۶۹۷-۶۹۸-۶۹۹-۷۰۰-۷۰۱-۷۰۲-۷۰۳-۷۰۴-۷۰۵-۷۰۶-۷۰۷-۷۰۸-۷۰۹-۷۱۰-۷۱۱-۷۱۲-۷۱۳-۷۱۴-۷۱۵-۷۱۶-۷۱۷-۷۱۸-۷۱۹-۷۲۰-۷۲۱-۷۲۲-۷۲۳-۷۲۴-۷۲۵-۷۲۶-۷۲۷-۷۲۸-۷۲۹-۷۳۰-۷۳۱-۷۳۲-۷۳۳-۷۳۴-۷۳۵-۷۳۶-۷۳۷-۷۳۸-۷۳۹-۷۴۰-۷۴۱-۷۴۲-۷۴۳-۷۴۴-۷۴۵-۷۴۶-۷۴۷-۷۴۸-۷۴۹-۷۵۰-۷۵۱-۷۵۲-۷۵۳-۷۵۴-۷۵۵-۷۵۶-۷۵۷-۷۵۸-۷۵۹-۷۶۰-۷۶۱-۷۶۲-۷۶۳-۷۶۴-۷۶۵-۷۶۶-۷۶۷-۷۶۸-۷۶۹-۷۷۰-۷۷۱-۷۷۲-۷۷۳-۷۷۴-۷۷۵-۷۷۶-۷۷۷-۷۷۸-۷۷۹-۷۸۰-۷۸۱-۷۸۲-۷۸۳-۷۸۴-۷۸۵-۷۸۶-۷۸۷-۷۸۸-۷۸۹-۷۹۰-۷۹۱-۷۹۲-۷۹۳-۷۹۴-۷۹۵-۷۹۶-۷۹۷-۷۹۸-۷۹۹-۸۰۰-۸۰۱-۸۰۲-۸۰۳-۸۰۴-۸۰۵-۸۰۶-۸۰۷-۸۰۸-۸۰۹-۸۱۰-۸۱۱-۸۱۲-۸۱۳-۸۱۴-۸۱۵-۸۱۶-۸۱۷-۸۱۸-۸۱۹-۸۲۰-۸۲۱-۸۲۲-۸۲۳-۸۲۴-۸۲۵-۸۲۶-۸۲۷-۸۲۸-۸۲۹-۸۳۰-۸۳۱-۸۳۲-۸۳۳-۸۳۴-۸۳۵-۸۳۶-۸۳۷-۸۳۸-۸۳۹-۸۴۰-۸۴۱-۸۴۲-۸۴۳-۸۴۴-۸۴۵-۸۴۶-۸۴۷-۸۴۸-۸۴۹-۸۵۰-۸۵۱-۸۵۲-۸۵۳-۸۵۴-۸۵۵-۸۵۶-۸۵۷-۸۵۸-۸۵۹-۸۶۰-۸۶۱-۸۶۲-۸۶۳-۸۶۴-۸۶۵-۸۶۶-۸۶۷-۸۶۸-۸۶۹-۸۷۰-۸۷۱-۸۷۲-۸۷۳-۸۷۴-۸۷۵-۸۷۶-۸۷۷-۸۷۸-۸۷۹-۸۸۰-۸۸۱-۸۸۲-۸۸۳-۸۸۴-۸۸۵-۸۸۶-۸۸۷-۸۸۸-۸۸۹-۸۹۰-۸۹۱-۸۹۲-۸۹۳-۸۹۴-۸۹۵-۸۹۶-۸۹۷-۸۹۸-۸۹۹-۹۰۰-۹۰۱-۹۰۲-۹۰۳-۹۰۴-۹۰۵-۹۰۶-۹۰۷-۹۰۸-۹۰۹-۹۱۰-۹۱۱-۹۱۲-۹۱۳-۹۱۴-۹۱۵-۹۱۶-۹۱۷-۹۱۸-۹۱۹-۹۲۰-۹۲۱-۹۲۲-۹۲۳-۹۲۴-۹۲۵-۹۲۶-۹۲۷-۹۲۸-۹۲۹-۹۳۰-۹۳۱-۹۳۲-۹۳۳-۹۳۴-۹۳۵-۹۳۶-۹۳۷-۹۳۸-۹۳۹-۹۴۰-۹۴۱-۹۴۲-۹۴۳-۹۴۴-۹۴۵-۹۴۶-۹۴۷-۹۴۸-۹۴۹-۹۵۰-۹۵۱-۹۵۲-۹۵۳-۹۵۴-۹۵۵-۹۵۶-۹۵۷-۹۵۸-۹۵۹-۹۶۰-۹۶۱-۹۶۲-۹۶۳-۹۶۴-۹۶۵-۹۶۶-۹۶۷-۹۶۸-۹۶۹-۹۷۰-۹۷۱-۹۷۲-۹۷۳-۹۷۴-۹۷۵-۹۷۶-۹۷۷-۹۷۸-۹۷۹-۹۸۰-۹۸۱-۹۸۲-۹۸۳-۹۸۴-۹۸۵-۹۸۶-۹۸۷-۹۸۸-۹۸۹-۹۹۰-۹۹۱-۹۹۲-۹۹۳-۹۹۴-۹۹۵-۹۹۶-۹۹۷-۹۹۸-۹۹۹-۱۰۰۰-۱۰۰۱-۱۰۰۲-۱۰۰۳-۱۰۰۴-۱۰۰۵-۱۰۰۶-۱۰۰۷-۱۰۰۸-۱۰۰۹-۱۰۱۰-۱۰۱۱-۱۰۱۲-۱۰۱۳-۱۰۱۴-۱۰۱۵-۱۰۱۶-۱۰۱۷-۱۰۱۸-۱۰۱۹-۱۰۲۰-۱۰۲۱-۱۰۲۲-۱۰۲۳-۱۰۲۴-۱۰۲۵-۱۰۲۶-۱۰۲۷-۱۰۲۸-۱۰۲۹-۱۰۳۰-۱۰۳۱-۱۰۳۲-۱۰۳۳-۱۰۳۴-۱۰۳۵-۱۰۳۶-۱۰۳۷-۱۰۳۸-۱۰۳۹-۱۰۴۰-۱۰۴۱-۱۰۴۲-۱۰۴۳-۱۰۴۴-۱۰۴۵-۱۰۴۶-۱۰۴۷-۱۰۴۸-۱۰۴۹-۱۰۵۰-۱۰۵۱-۱۰۵۲-۱۰۵۳-۱۰۵۴-۱۰۵۵-۱۰۵۶-۱۰۵۷-۱۰۵۸-۱۰۵۹-۱۰۶۰-۱۰۶۱-۱۰۶۲-۱۰۶۳-۱۰۶۴-۱۰۶۵-۱۰۶۶-۱۰۶۷-۱۰۶۸-۱۰۶۹-۱۰۷۰-۱۰۷۱-۱۰۷۲-۱۰۷۳-۱۰۷۴-۱۰۷۵-۱۰۷۶-۱۰۷۷-۱۰۷۸-۱۰۷۹-۱۰۸۰-۱۰۸۱-۱۰۸۲-۱۰۸۳-۱۰۸۴-۱۰۸۵-۱۰۸۶-۱۰۸۷-۱۰۸۸-۱۰۸۹-۱۰۹۰-۱۰۹۱-۱۰۹۲-۱۰۹۳-۱۰۹۴-۱۰۹۵-۱۰۹۶-۱۰۹۷-۱۰۹۸-۱۰۹۹-۱۱۰۰-۱۱۰۱-۱۱۰۲-۱۱۰۳-۱۱۰۴-۱۱۰۵-۱۱۰۶-۱۱۰۷-۱۱۰۸-۱۱۰۹-۱۱۱۰-۱۱۱۱-۱۱۱۲-۱۱۱۳-۱۱۱۴-۱۱۱۵-۱۱۱۶-۱۱۱۷-۱۱۱۸-۱۱۱۹-۱۱۲۰-۱۱۲۱-۱۱۲۲-۱۱۲۳-۱۱۲۴-۱۱۲۵-۱۱۲۶-۱۱۲۷-۱۱۲۸-۱۱۲۹-۱۱۳۰-۱۱۳۱-۱۱۳۲-۱۱۳۳-۱۱۳۴-۱۱۳۵-۱۱۳۶-۱۱۳۷-۱۱۳۸-۱۱۳۹-۱۱۴۰-۱۱۴۱-۱۱۴۲-۱۱۴۳-۱۱۴۴-۱۱۴۵-۱۱۴۶-۱۱۴۷-۱۱۴۸-۱۱۴۹-۱۱۵۰-۱۱۵۱-۱۱۵۲-۱۱۵۳-۱۱۵۴-۱۱۵۵-۱۱۵۶-۱۱۵۷-۱۱۵۸-۱۱۵۹-۱۱۶۰-۱۱۶۱-۱۱۶۲-۱۱۶۳-۱۱۶۴-۱۱۶۵-۱۱۶۶-۱۱۶۷-۱۱۶۸-۱۱۶۹-۱۱۷۰-۱۱۷۱-۱۱۷۲-۱۱۷۳-۱۱۷۴-۱۱۷۵-۱۱۷۶-۱۱۷۷-۱۱۷۸-۱۱۷۹-۱۱۸۰-۱۱۸۱-۱۱۸۲-۱۱۸۳-۱۱۸۴-۱۱۸۵-۱۱۸۶-۱۱۸۷-۱۱۸۸-۱۱۸۹-۱۱۹۰-۱۱۹۱-۱۱۹۲-۱۱۹۳-۱۱۹۴-۱۱۹۵-۱۱۹۶-۱۱۹۷-۱۱۹۸-۱۱۹۹-۱۲۰۰-۱۲۰۱-۱۲۰۲-۱۲۰۳-۱۲۰۴-۱۲۰۵-۱۲۰۶-۱۲۰۷-۱۲۰۸-۱۲۰۹-۱۲۱۰-۱۲۱۱-۱۲۱۲-۱۲۱۳-۱۲۱۴-۱۲۱۵-۱۲۱۶-۱۲۱۷-۱۲۱۸-۱۲۱۹-۱۲۲۰-۱۲۲۱-۱۲۲۲-۱۲۲۳-۱۲۲۴-۱۲۲۵-۱۲۲۶-۱۲۲۷-۱۲۲۸-۱۲۲۹-۱۲۳۰-۱۲۳۱-۱۲۳۲-۱۲۳۳-۱۲۳۴-۱۲۳۵-۱۲۳۶-۱۲۳۷-۱۲۳۸-۱۲۳۹-۱۲۴۰-۱۲۴۱-۱۲۴۲-۱۲۴۳-۱۲۴۴-۱۲۴۵-۱۲۴۶-۱۲۴۷-۱۲۴۸-۱۲۴۹-۱۲۵۰-۱۲۵۱-۱۲۵۲-۱۲۵۳-۱۲۵۴-۱۲۵۵-۱۲۵۶-۱۲۵۷-۱۲۵۸-۱۲۵۹-۱۲۶۰-۱۲۶۱-۱۲۶۲-۱۲۶۳-۱۲۶۴-۱۲۶۵-۱۲۶۶-۱۲۶۷-۱۲۶۸-۱۲۶۹-۱۲۷۰-۱۲۷۱-۱۲۷۲-۱۲۷۳-۱۲۷۴-۱۲۷۵-۱۲۷۶-۱۲۷۷-۱۲۷۸-۱۲۷۹-۱۲۸۰-۱۲۸۱-۱۲۸۲-۱۲۸۳-۱۲۸۴-۱۲۸۵-۱۲۸۶-۱۲۸۷-۱۲۸۸-۱۲۸۹-۱۲۹۰-۱۲۹۱-۱۲۹۲-۱۲۹۳-۱۲۹۴-۱۲۹۵-۱۲۹۶-۱۲۹۷-۱۲۹۸-۱۲۹۹-۱۳۰۰-۱۳۰۱-۱۳۰۲-۱۳۰۳-۱۳۰۴-۱۳۰۵-۱۳۰۶-۱۳۰۷-۱۳۰۸-۱۳۰۹-۱۳۱۰-۱۳۱۱-۱۳۱۲-۱۳۱۳-۱۳۱۴-۱۳۱۵-۱۳۱۶-۱۳۱۷-۱۳۱۸-۱۳۱۹-۱۳۲۰-۱۳۲۱-۱۳۲۲-۱۳۲۳-۱۳۲۴-۱۳۲۵-۱۳۲۶-۱۳۲۷-۱۳۲۸-۱۳۲۹-۱۳۳۰-۱۳۳۱-۱۳۳۲-۱۳۳۳-۱۳۳۴-۱۳۳۵-۱۳۳۶-۱۳۳۷-۱۳۳۸-۱۳۳۹-۱۳۴۰-۱۳۴۱-۱۳۴۲-۱۳۴۳-۱۳۴۴-۱۳۴۵-۱۳۴۶-۱۳۴۷-۱۳۴۸-۱۳۴۹-۱۳۵۰-۱۳۵۱-۱۳۵۲-۱۳۵۳-۱۳۵۴-۱۳۵۵-۱۳۵۶-۱۳۵۷-۱۳۵۸-۱۳۵۹-۱۳۶۰-۱۳۶۱-۱۳۶۲-۱۳۶۳-۱۳۶۴-۱۳۶۵-۱۳۶۶-۱۳۶۷-۱۳۶۸-۱۳۶۹-۱۳۷۰-۱۳۷۱-۱۳۷۲-۱۳۷۳-۱۳۷۴-۱۳۷۵-۱۳۷۶-۱۳۷۷-۱۳۷۸-۱۳۷۹-۱۳۸۰-۱۳۸۱-۱۳۸۲-۱۳۸۳-۱۳۸۴-۱۳۸۵-۱۳۸۶-۱۳۸۷-۱۳۸۸-۱۳۸۹-۱۳۹۰-۱۳۹۱-۱۳۹۲-۱۳۹۳-۱۳۹۴-۱۳۹۵-۱۳۹۶-۱۳۹۷-۱۳۹۸-۱۳۹۹-۱۴۰۰-۱۴۰۱-۱۴۰۲-۱۴۰۳-۱۴۰۴-۱۴۰۵-۱۴۰۶-۱۴۰۷-۱۴۰۸-۱۴۰۹-۱۴۱۰-۱۴۱۱-۱۴۱۲-۱۴۱۳-۱۴۱۴-۱۴۱۵-۱۴۱۶-۱۴۱۷-۱۴۱۸-۱۴۱۹-۱۴۲۰-۱۴۲۱-۱۴۲۲-۱۴۲۳-۱۴۲۴-۱۴۲۵-۱۴۲۶-۱۴۲۷-۱۴۲۸-۱۴۲۹-۱۴۳۰-۱۴۳۱-۱۴۳۲-۱۴۳۳-۱۴۳۴-۱۴۳۵-۱۴۳۶-۱۴۳۷-۱۴۳۸-۱۴۳۹-۱۴۴۰-۱۴۴۱-۱۴۴۲-۱۴۴۳-۱۴۴۴-۱۴۴۵-۱۴۴۶-۱۴۴۷-۱۴۴۸-۱۴۴۹-۱۴۵۰-۱۴۵۱-۱۴۵۲-۱۴۵۳-۱۴۵۴-۱۴۵۵-۱۴۵۶-۱۴۵۷-۱۴۵۸-۱۴۵۹-۱۴۶۰-۱۴۶۱-۱۴۶۲-۱۴۶۳-۱۴۶۴-۱۴۶۵-۱۴۶۶-۱۴۶۷-۱۴۶۸-۱۴۶۹-۱۴۷۰-۱۴۷۱-۱۴۷۲-۱۴۷۳-۱۴۷۴-۱۴۷۵-۱۴۷۶-۱۴۷۷-۱۴۷۸-۱۴۷۹-۱۴۸۰-۱۴۸۱-۱۴۸۲-۱۴۸۳-۱۴۸۴-۱۴۸۵-۱۴۸۶-۱۴۸۷-۱۴۸۸-۱۴۸۹-۱۴۹۰-۱۴۹۱-۱۴۹۲-۱۴۹۳-۱۴۹۴-۱۴۹۵-۱۴۹۶-۱۴۹۷-۱۴۹۸-۱۴۹۹-۱۵۰۰-۱۵۰۱-۱۵۰۲-۱۵۰۳-۱۵۰۴-۱۵۰۵-۱۵۰۶-۱۵۰۷-۱۵۰۸-۱۵۰۹-۱۵۱۰-۱

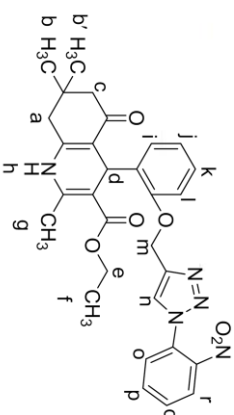
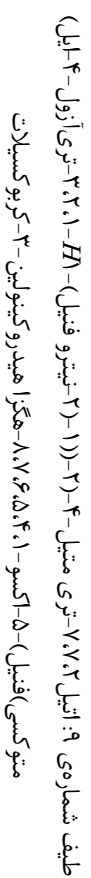


Current Data Parameters
NAME: 182
PROBHD: 1
P2 - Acquisition Parameters
Date_ Time: 2019-01-25 12:05:00
INSTRUM: spect
PROBHD: 3 mm QNP1H/1
PULPROG: zgpg30
TD: 65536
SOLVENT: CDCl3
NS: 128
DS: 4
SWH: 18115.847 Hz
FIDRES: 0.124447 Hz
AQ: 1.8087925 sec
RG: 327.5
Dw: 27.45000000 sec
DE: 4.50000000 sec
TE: 300.2 K
D1: 2.00000000 sec
D11: 0.40000000 sec
D12: 1
===== CHANNEL f1 =====
NUC1: 13C
P1: 19.00000000 sec
PL1: 0.00000000 W
===== CHANNEL f2 =====
NUC2: 1H
P2: 900.01200000 MHz
PL2: 0.00000000 W
===== CHANNEL f3 =====
NUC3: 13C
P3: 19.00000000 MHz
PL3: 0.00000000 W
===== CHANNEL f4 =====
NUC4: 1H
P4: 400.01200000 MHz
PL4: 0.00000000 W
===== CHANNEL f5 =====
NUC5: 13C
P5: 19.00000000 MHz
PL5: 0.00000000 W
===== CHANNEL f6 =====
NUC6: 1H
P6: 400.01200000 MHz
PL6: 0.00000000 W
===== CHANNEL f7 =====
NUC7: 13C
P7: 19.00000000 MHz
PL7: 0.00000000 W
===== CHANNEL f8 =====
NUC8: 1H
P8: 400.01200000 MHz
PL8: 0.00000000 W
===== CHANNEL f9 =====
NUC9: 13C
P9: 19.00000000 MHz
PL9: 0.00000000 W
===== CHANNEL f10 =====
NUC10: 1H
P10: 400.01200000 MHz
PL10: 0.00000000 W
===== CHANNEL f11 =====
NUC11: 13C
P11: 19.00000000 MHz
PL11: 0.00000000 W
===== CHANNEL f12 =====
NUC12: 1H
P12: 400.01200000 MHz
PL12: 0.00000000 W
===== CHANNEL f13 =====
NUC13: 13C
P13: 19.00000000 MHz
PL13: 0.00000000 W
===== CHANNEL f14 =====
NUC14: 1H
P14: 400.01200000 MHz
PL14: 0.00000000 W
===== CHANNEL f15 =====
NUC15: 13C
P15: 19.00000000 MHz
PL15: 0.00000000 W
===== CHANNEL f16 =====
NUC16: 1H
P16: 400.01200000 MHz
PL16: 0.00000000 W
===== CHANNEL f17 =====
NUC17: 13C
P17: 19.00000000 MHz
PL17: 0.00000000 W
===== CHANNEL f18 =====
NUC18: 1H
P18: 400.01200000 MHz
PL18: 0.00000000 W
===== CHANNEL f19 =====
NUC19: 13C
P19: 19.00000000 MHz
PL19: 0.00000000 W
===== CHANNEL f20 =====
NUC20: 1H
P20: 400.01200000 MHz
PL20: 0.00000000 W
===== CHANNEL f21 =====
NUC21: 13C
P21: 19.00000000 MHz
PL21: 0.00000000 W
===== CHANNEL f22 =====
NUC22: 1H
P22: 400.01200000 MHz
PL22: 0.00000000 W
===== CHANNEL f23 =====
NUC23: 13C
P23: 19.00000000 MHz
PL23: 0.00000000 W
===== CHANNEL f24 =====
NUC24: 1H
P24: 400.01200000 MHz
PL24: 0.00000000 W
===== CHANNEL f25 =====
NUC25: 13C
P25: 19.00000000 MHz
PL25: 0.00000000 W
===== CHANNEL f26 =====
NUC26: 1H
P26: 400.01200000 MHz
PL26: 0.00000000 W
===== CHANNEL f27 =====
NUC27: 13C
P27: 19.00000000 MHz
PL27: 0.00000000 W
===== CHANNEL f28 =====
NUC28: 1H
P28: 400.01200000 MHz
PL28: 0.00000000 W
===== CHANNEL f29 =====
NUC29: 13C
P29: 19.00000000 MHz
PL29: 0.00000000 W
===== CHANNEL f30 =====
NUC30: 1H
P30: 400.01200000 MHz
PL30: 0.00000000 W
===== CHANNEL f31 =====
NUC31: 13C
P31: 19.00000000 MHz
PL31: 0.00000000 W
===== CHANNEL f32 =====
NUC32: 1H
P32: 400.01200000 MHz
PL32: 0.00000000 W
===== CHANNEL f33 =====
NUC33: 13C
P33: 19.00000000 MHz
PL33: 0.00000000 W
===== CHANNEL f34 =====
NUC34: 1H
P34: 400.01200000 MHz
PL34: 0.00000000 W
===== CHANNEL f35 =====
NUC35: 13C
P35: 19.00000000 MHz
PL35: 0.00000000 W
===== CHANNEL f36 =====
NUC36: 1H
P36: 400.01200000 MHz
PL36: 0.00000000 W
===== CHANNEL f37 =====
NUC37: 13C
P37: 19.00000000 MHz
PL37: 0.00000000 W
===== CHANNEL f38 =====
NUC38: 1H
P38: 400.01200000 MHz
PL38: 0.00000000 W
===== CHANNEL f39 =====
NUC39: 13C
P39: 19.00000000 MHz
PL39: 0.00000000 W
===== CHANNEL f40 =====
NUC40: 1H
P40: 400.01200000 MHz
PL40: 0.00000000 W
===== CHANNEL f41 =====
NUC41: 13C
P41: 19.00000000 MHz
PL41: 0.00000000 W
===== CHANNEL f42 =====
NUC42: 1H
P42: 400.01200000 MHz
PL42: 0.00000000 W
===== CHANNEL f43 =====
NUC43: 13C
P43: 19.00000000 MHz
PL43: 0.00000000 W
===== CHANNEL f44 =====
NUC44: 1H
P44: 400.01200000 MHz
PL44: 0.00000000 W
===== CHANNEL f45 =====
NUC45: 13C
P45: 19.00000000 MHz
PL45: 0.00000000 W
===== CHANNEL f46 =====
NUC46: 1H
P46: 400.01200000 MHz
PL46: 0.00000000 W
===== CHANNEL f47 =====
NUC47: 13C
P47: 19.00000000 MHz
PL47: 0.00000000 W
===== CHANNEL f48 =====
NUC48: 1H
P48: 400.01200000 MHz
PL48: 0.00000000 W
===== CHANNEL f49 =====
NUC49: 13C
P49: 19.00000000 MHz
PL49: 0.00000000 W
===== CHANNEL f50 =====
NUC50: 1H
P50: 400.01200000 MHz
PL50: 0.00000000 W
===== CHANNEL f51 =====
NUC51: 13C
P51: 19.00000000 MHz
PL51: 0.00000000 W
===== CHANNEL f52 =====
NUC52: 1H
P52: 400.01200000 MHz
PL52: 0.00000000 W
===== CHANNEL f53 =====
NUC53: 13C
P53: 19.00000000 MHz
PL53: 0.00000000 W
===== CHANNEL f54 =====
NUC54: 1H
P54: 400.01200000 MHz
PL54: 0.00000000 W
===== CHANNEL f55 =====
NUC55: 13C
P55: 19.00000000 MHz
PL55: 0.00000000 W
===== CHANNEL f56 =====
NUC56: 1H
P56: 400.01200000 MHz
PL56: 0.00000000 W
===== CHANNEL f57 =====
NUC57: 13C
P57: 19.00000000 MHz
PL57: 0.00000000 W
===== CHANNEL f58 =====
NUC58: 1H
P58: 400.01200000 MHz
PL58: 0.00000000 W
===== CHANNEL f59 =====
NUC59: 13C
P59: 19.00000000 MHz
PL59: 0.00000000 W
===== CHANNEL f60 =====
NUC60: 1H
P60: 400.01200000 MHz
PL60: 0.00000000 W
===== CHANNEL f61 =====
NUC61: 13C
P61: 19.00000000 MHz
PL61: 0.00000000 W
===== CHANNEL f62 =====
NUC62: 1H
P62: 400.01200000 MHz
PL62: 0.00000000 W
===== CHANNEL f63 =====
NUC63: 13C
P63: 19.00000000 MHz
PL63: 0.00000000 W
===== CHANNEL f64 =====
NUC64: 1H
P64: 400.01200000 MHz
PL64: 0.00000000 W
===== CHANNEL f65 =====
NUC65: 13C
P65: 19.00000000 MHz
PL65: 0.00000000 W
===== CHANNEL f66 =====
NUC66: 1H
P66: 400.01200000 MHz
PL66: 0.00000000 W
===== CHANNEL f67 =====
NUC67: 13C
P67: 19.00000000 MHz
PL67: 0.00000000 W
===== CHANNEL f68 =====
NUC68: 1H
P68: 400.01200000 MHz
PL68: 0.00000000 W
===== CHANNEL f69 =====
NUC69: 13C
P69: 19.00000000 MHz
PL69: 0.00000000 W
===== CHANNEL f70 =====
NUC70: 1H
P70: 400.01200000 MHz
PL70: 0.00000000 W
===== CHANNEL f71 =====
NUC71: 13C
P71: 19.00000000 MHz
PL71: 0.00000000 W
===== CHANNEL f72 =====
NUC72: 1H
P72: 400.01200000 MHz
PL72: 0.00000000 W
===== CHANNEL f73 =====
NUC73: 13C
P73: 19.00000000 MHz
PL73: 0.00000000 W
===== CHANNEL f74 =====
NUC74: 1H
P74: 400.01200000 MHz
PL74: 0.00000000 W
===== CHANNEL f75 =====
NUC75: 13C
P75: 19.00000000 MHz
PL75: 0.00000000 W
===== CHANNEL f76 =====
NUC76: 1H
P76: 400.01200000 MHz
PL76: 0.00000000 W
===== CHANNEL f77 =====
NUC77: 13C
P77: 19.00000000 MHz
PL77: 0.00000000 W
===== CHANNEL f78 =====
NUC78: 1H
P78: 400.01200000 MHz
PL78: 0.00000000 W
===== CHANNEL f79 =====
NUC79: 13C
P79: 19.00000000 MHz
PL79: 0.00000000 W
===== CHANNEL f80 =====
NUC80: 1H
P80: 400.01200000 MHz
PL80: 0.00000000 W
===== CHANNEL f81 =====
NUC81: 13C
P81: 19.00000000 MHz
PL81: 0.00000000 W
===== CHANNEL f82 =====
NUC82: 1H
P82: 400.01200000 MHz
PL82: 0.00000000 W
===== CHANNEL f83 =====
NUC83: 13C
P83: 19.00000000 MHz
PL83: 0.00000000 W
===== CHANNEL f84 =====
NUC84: 1H
P84: 400.01200000 MHz
PL84: 0.00000000 W
===== CHANNEL f85 =====
NUC85: 13C
P85: 19.00000000 MHz
PL85: 0.00000000 W
===== CHANNEL f86 =====
NUC86: 1H
P86: 400.01200000 MHz
PL86: 0.00000000 W
===== CHANNEL f87 =====
NUC87: 13C
P87: 19.00000000 MHz
PL87: 0.00000000 W
===== CHANNEL f88 =====
NUC88: 1H
P88: 400.01200000 MHz
PL88: 0.00000000 W
===== CHANNEL f89 =====
NUC89: 13C
P89: 19.00000000 MHz
PL89: 0.00000000 W
===== CHANNEL f90 =====
NUC90: 1H
P90: 400.01200000 MHz
PL90: 0.00000000 W
===== CHANNEL f91 =====
NUC91: 13C
P91: 19.00000000 MHz
PL91: 0.00000000 W
===== CHANNEL f92 =====
NUC92: 1H
P92: 400.01200000 MHz
PL92: 0.00000000 W
===== CHANNEL f93 =====
NUC93: 13C
P93: 19.00000000 MHz
PL93: 0.00000000 W
===== CHANNEL f94 =====
NUC94: 1H
P94: 400.01200000 MHz
PL94: 0.00000000 W
===== CHANNEL f95 =====
NUC95: 13C
P95: 19.00000000 MHz
PL95: 0.00000000 W
===== CHANNEL f96 =====
NUC96: 1H
P96: 400.01200000 MHz
PL96: 0.00000000 W
===== CHANNEL f97 =====
NUC97: 13C
P97: 19.00000000 MHz
PL97: 0.00000000 W
===== CHANNEL f98 =====
NUC98: 1H
P98: 400.01200000 MHz
PL98: 0.00000000 W
===== CHANNEL f99 =====
NUC99: 13C
P99: 19.00000000 MHz
PL99: 0.00000000 W
===== CHANNEL f100 =====
NUC100: 1H
P100: 400.01200000 MHz
PL100: 0.00000000 W



طیف شماری ۸: اتیل ۷،۷،۲-تری متیل-۴-(۱-((۴-نیترو فیل)-H-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)
متوکسی(فیل)-۵-اکسو-۸،۷،۵،۴،۱-هگزاهیدرو کینولین-۳-کربوکسیلات

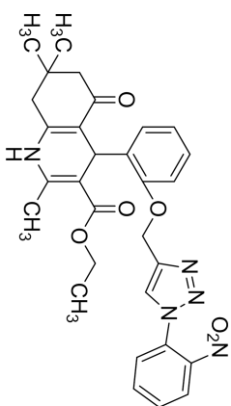
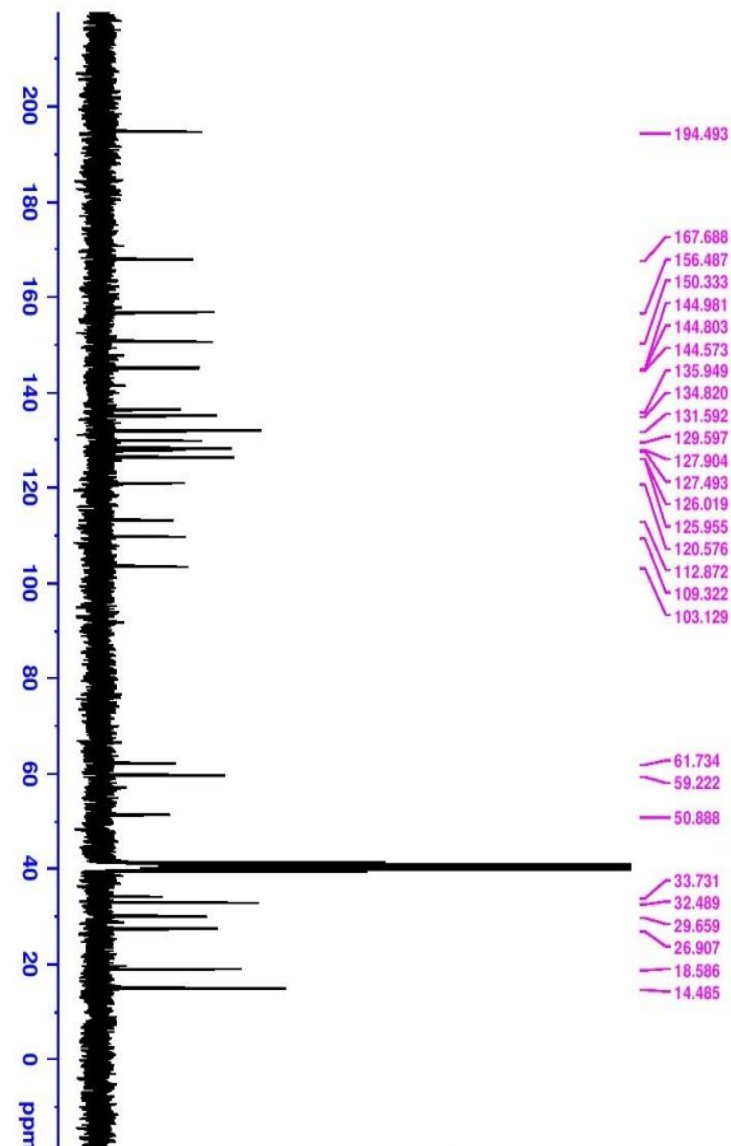




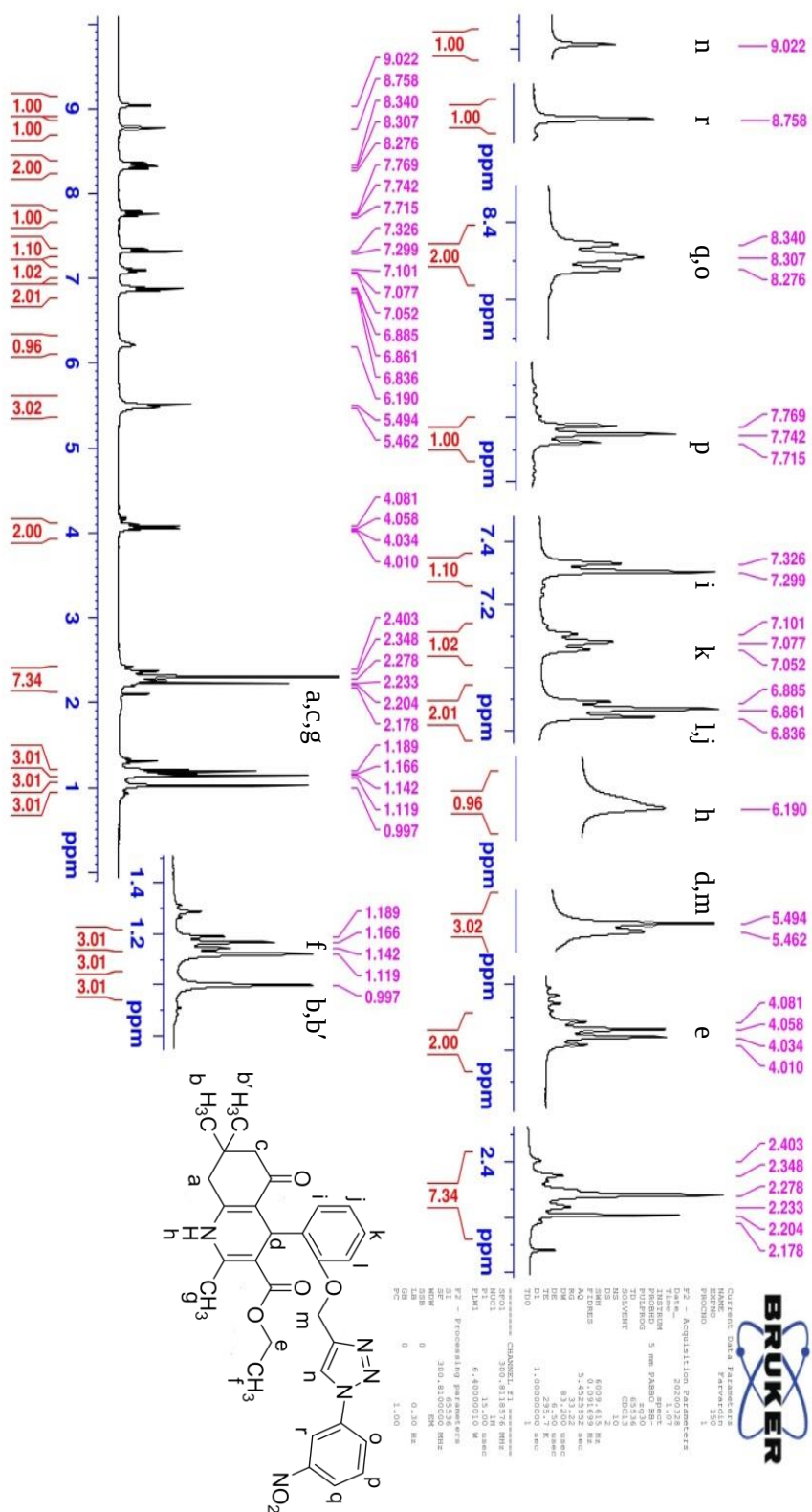


Current File Parameters
NAME: Farnesidin
PROBHD: 5 mm PABBO BBO
PULPROG: zgpg30
PROCNO: 149
F2 - Acquisition Parameters
Date_ : 20201228
Time_ : 14.54
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm PABBO BBO
PULPROG: zgpg30
TD: 65536
SOLVENT: H2O
NS: 128
DS: 4
SWH: 13315.924 Hz
FIDRES: 0.274427 Hz
AQ: 1.48097422 sec
RG: 274.600 Hz
NY: 262.000
F2 - Processing parameters
SI: 32768
SF: 299641.1 K
WDW: EM
SS: 0.0300000 sec
LB: 1.00 Hz
GB: 0
PC: 1.40

===== CHANNEL f1 =====
NUC1: 13C
P1: 12.00 usec
PL1: 0.00 dB
SFO1: 101.625400 MHz
===== CHANNEL f2 =====
SFO2: 400.141262 MHz
NUC2: 1H
P2: 12.00 usec
PL2: 0.00 dB
SFO2: 500.136099 MHz
===== F2 - Processing parameters =====
SI: 32768
SF: 500.136099 MHz
WDW: EM
SS: 0
LB: 1.00 Hz
GB: 0
PC: 1.40



طیف شماری ۱۰: اتیل ۷،۷،۲-تری متیل-۴- (۲- (۱- (۲- نیترو فنیل) -H)-۲،۱-تری آزول-۴-یل) متوکسی (فنیل) -۵-اکسو-۸،۷،۶،۵،۴،۱-هگزا هیدرو کینولین-۳-کربو کسيلات

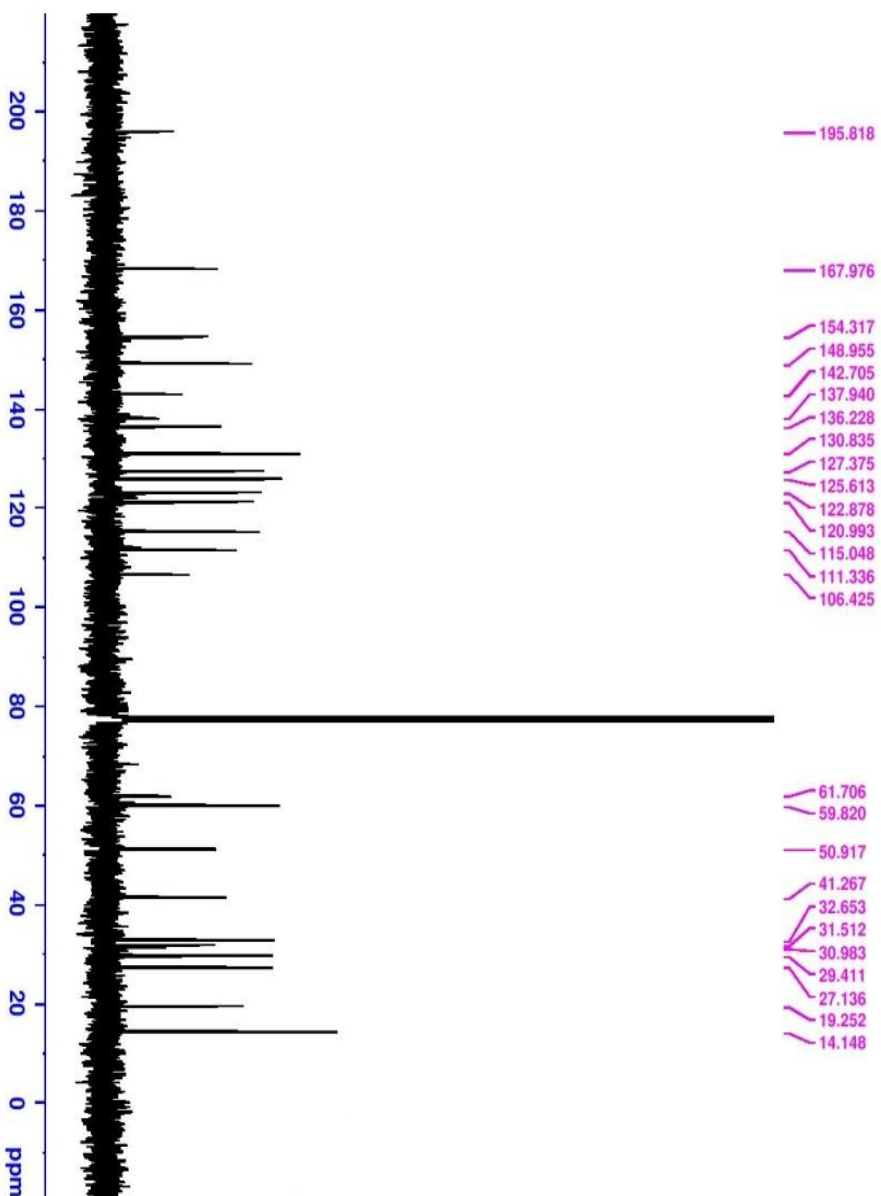
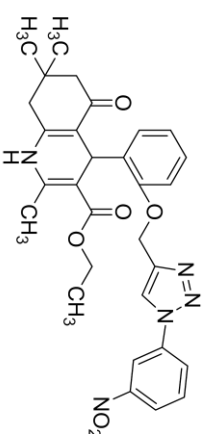




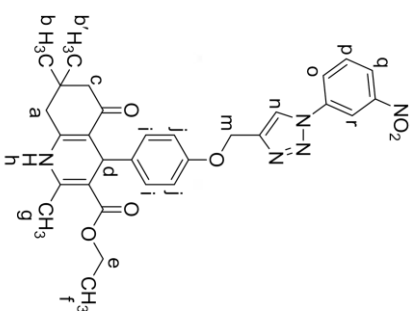
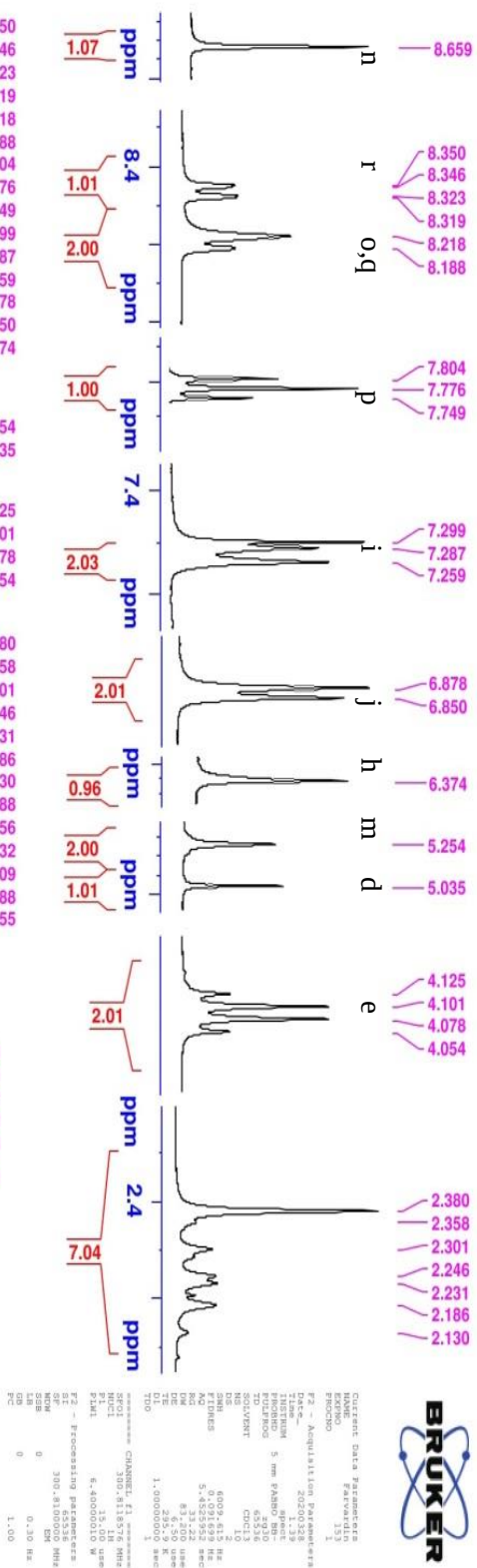
Current Data Parameters
NAME: F2794440
EXPNO: 152
PROCNO: 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20200328
Time_ 1.21
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 200
DS 4
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 327.66
PC 27.400 usec
DE 26.50 usec
TE 300.2 K
D1 2.0000000 sec
D11 0.0300000 sec
D10 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 75.6462982 MHz
NUC1 13C
P1 1.00 usec
PL1 0
PC1 30.0000000 W
===== CHANNEL f2 =====
SFO2 300.6142032 MHz
NUC2 1H
P2 1.00 usec
PL2 0
PC2 30.0000000 W
===== CHANNEL f3 =====
SFO3 300.6142032 MHz
NUC3 1H
P3 1.00 usec
PL3 0
PC3 30.0000000 W
===== CHANNEL f4 =====
SFO4 300.6142032 MHz
NUC4 1H
P4 1.00 usec
PL4 0
PC4 30.0000000 W
===== CHANNEL f5 =====
SFO5 300.6142032 MHz
NUC5 1H
P5 1.00 usec
PL5 0
PC5 30.0000000 W
===== CHANNEL f6 =====
SFO6 300.6142032 MHz
NUC6 1H
P6 1.00 usec
PL6 0
PC6 30.0000000 W
===== CHANNEL f7 =====
SFO7 300.6142032 MHz
NUC7 1H
P7 1.00 usec
PL7 0
PC7 30.0000000 W
===== CHANNEL f8 =====
SFO8 300.6142032 MHz
NUC8 1H
P8 1.00 usec
PL8 0
PC8 30.0000000 W
===== CHANNEL f9 =====
SFO9 300.6142032 MHz
NUC9 1H
P9 1.00 usec
PL9 0
PC9 30.0000000 W
===== CHANNEL f10 =====
SFO10 300.6142032 MHz
NUC10 1H
P10 1.00 usec
PL10 0
PC10 30.0000000 W
===== CHANNEL f11 =====
SFO11 300.6142032 MHz
NUC11 1H
P11 1.00 usec
PL11 0
PC11 30.0000000 W
===== CHANNEL f12 =====
SFO12 300.6142032 MHz
NUC12 1H
P12 1.00 usec
PL12 0
PC12 30.0000000 W
===== CHANNEL f13 =====
SFO13 300.6142032 MHz
NUC13 1H
P13 1.00 usec
PL13 0
PC13 30.0000000 W
===== CHANNEL f14 =====
SFO14 300.6142032 MHz
NUC14 1H
P14 1.00 usec
PL14 0
PC14 30.0000000 W
===== CHANNEL f15 =====
SFO15 300.6142032 MHz
NUC15 1H
P15 1.00 usec
PL15 0
PC15 30.0000000 W
===== CHANNEL f16 =====
SFO16 300.6142032 MHz
NUC16 1H
P16 1.00 usec
PL16 0
PC16 30.0000000 W
===== CHANNEL f17 =====
SFO17 300.6142032 MHz
NUC17 1H
P17 1.00 usec
PL17 0
PC17 30.0000000 W
===== CHANNEL f18 =====
SFO18 300.6142032 MHz
NUC18 1H
P18 1.00 usec
PL18 0
PC18 30.0000000 W
===== CHANNEL f19 =====
SFO19 300.6142032 MHz
NUC19 1H
P19 1.00 usec
PL19 0
PC19 30.0000000 W
===== CHANNEL f20 =====
SFO20 300.6142032 MHz
NUC20 1H
P20 1.00 usec
PL20 0
PC20 30.0000000 W
===== CHANNEL f21 =====
SFO21 300.6142032 MHz
NUC21 1H
P21 1.00 usec
PL21 0
PC21 30.0000000 W
===== CHANNEL f22 =====
SFO22 300.6142032 MHz
NUC22 1H
P22 1.00 usec
PL22 0
PC22 30.0000000 W
===== CHANNEL f23 =====
SFO23 300.6142032 MHz
NUC23 1H
P23 1.00 usec
PL23 0
PC23 30.0000000 W
===== CHANNEL f24 =====
SFO24 300.6142032 MHz
NUC24 1H
P24 1.00 usec
PL24 0
PC24 30.0000000 W
===== CHANNEL f25 =====
SFO25 300.6142032 MHz
NUC25 1H
P25 1.00 usec
PL25 0
PC25 30.0000000 W
===== CHANNEL f26 =====
SFO26 300.6142032 MHz
NUC26 1H
P26 1.00 usec
PL26 0
PC26 30.0000000 W
===== CHANNEL f27 =====
SFO27 300.6142032 MHz
NUC27 1H
P27 1.00 usec
PL27 0
PC27 30.0000000 W
===== CHANNEL f28 =====
SFO28 300.6142032 MHz
NUC28 1H
P28 1.00 usec
PL28 0
PC28 30.0000000 W
===== CHANNEL f29 =====
SFO29 300.6142032 MHz
NUC29 1H
P29 1.00 usec
PL29 0
PC29 30.0000000 W
===== CHANNEL f30 =====
SFO30 300.6142032 MHz
NUC30 1H
P30 1.00 usec
PL30 0
PC30 30.0000000 W
===== CHANNEL f31 =====
SFO31 300.6142032 MHz
NUC31 1H
P31 1.00 usec
PL31 0
PC31 30.0000000 W
===== CHANNEL f32 =====
SFO32 300.6142032 MHz
NUC32 1H
P32 1.00 usec
PL32 0
PC32 30.0000000 W
===== CHANNEL f33 =====
SFO33 300.6142032 MHz
NUC33 1H
P33 1.00 usec
PL33 0
PC33 30.0000000 W
===== CHANNEL f34 =====
SFO34 300.6142032 MHz
NUC34 1H
P34 1.00 usec
PL34 0
PC34 30.0000000 W
===== CHANNEL f35 =====
SFO35 300.6142032 MHz
NUC35 1H
P35 1.00 usec
PL35 0
PC35 30.0000000 W
===== CHANNEL f36 =====
SFO36 300.6142032 MHz
NUC36 1H
P36 1.00 usec
PL36 0
PC36 30.0000000 W
===== CHANNEL f37 =====
SFO37 300.6142032 MHz
NUC37 1H
P37 1.00 usec
PL37 0
PC37 30.0000000 W
===== CHANNEL f38 =====
SFO38 300.6142032 MHz
NUC38 1H
P38 1.00 usec
PL38 0
PC38 30.0000000 W
===== CHANNEL f39 =====
SFO39 300.6142032 MHz
NUC39 1H
P39 1.00 usec
PL39 0
PC39 30.0000000 W
===== CHANNEL f40 =====
SFO40 300.6142032 MHz
NUC40 1H
P40 1.00 usec
PL40 0
PC40 30.0000000 W
===== CHANNEL f41 =====
SFO41 300.6142032 MHz
NUC41 1H
P41 1.00 usec
PL41 0
PC41 30.0000000 W
===== CHANNEL f42 =====
SFO42 300.6142032 MHz
NUC42 1H
P42 1.00 usec
PL42 0
PC42 30.0000000 W
===== CHANNEL f43 =====
SFO43 300.6142032 MHz
NUC43 1H
P43 1.00 usec
PL43 0
PC43 30.0000000 W
===== CHANNEL f44 =====
SFO44 300.6142032 MHz
NUC44 1H
P44 1.00 usec
PL44 0
PC44 30.0000000 W
===== CHANNEL f45 =====
SFO45 300.6142032 MHz
NUC45 1H
P45 1.00 usec
PL45 0
PC45 30.0000000 W
===== CHANNEL f46 =====
SFO46 300.6142032 MHz
NUC46 1H
P46 1.00 usec
PL46 0
PC46 30.0000000 W
===== CHANNEL f47 =====
SFO47 300.6142032 MHz
NUC47 1H
P47 1.00 usec
PL47 0
PC47 30.0000000 W
===== CHANNEL f48 =====
SFO48 300.6142032 MHz
NUC48 1H
P48 1.00 usec
PL48 0
PC48 30.0000000 W
===== CHANNEL f49 =====
SFO49 300.6142032 MHz
NUC49 1H
P49 1.00 usec
PL49 0
PC49 30.0000000 W
===== CHANNEL f50 =====
SFO50 300.6142032 MHz
NUC50 1H
P50 1.00 usec
PL50 0
PC50 30.0000000 W
===== CHANNEL f51 =====
SFO51 300.6142032 MHz
NUC51 1H
P51 1.00 usec
PL51 0
PC51 30.0000000 W
===== CHANNEL f52 =====
SFO52 300.6142032 MHz
NUC52 1H
P52 1.00 usec
PL52 0
PC52 30.0000000 W
===== CHANNEL f53 =====
SFO53 300.6142032 MHz
NUC53 1H
P53 1.00 usec
PL53 0
PC53 30.0000000 W
===== CHANNEL f54 =====
SFO54 300.6142032 MHz
NUC54 1H
P54 1.00 usec
PL54 0
PC54 30.0000000 W
===== CHANNEL f55 =====
SFO55 300.6142032 MHz
NUC55 1H
P55 1.00 usec
PL55 0
PC55 30.0000000 W
===== CHANNEL f56 =====
SFO56 300.6142032 MHz
NUC56 1H
P56 1.00 usec
PL56 0
PC56 30.0000000 W
===== CHANNEL f57 =====
SFO57 300.6142032 MHz
NUC57 1H
P57 1.00 usec
PL57 0
PC57 30.0000000 W
===== CHANNEL f58 =====
SFO58 300.6142032 MHz
NUC58 1H
P58 1.00 usec
PL58 0
PC58 30.0000000 W
===== CHANNEL f59 =====
SFO59 300.6142032 MHz
NUC59 1H
P59 1.00 usec
PL59 0
PC59 30.0000000 W
===== CHANNEL f60 =====
SFO60 300.6142032 MHz
NUC60 1H
P60 1.00 usec
PL60 0
PC60 30.0000000 W
===== CHANNEL f61 =====
SFO61 300.6142032 MHz
NUC61 1H
P61 1.00 usec
PL61 0
PC61 30.0000000 W
===== CHANNEL f62 =====
SFO62 300.6142032 MHz
NUC62 1H
P62 1.00 usec
PL62 0
PC62 30.0000000 W
===== CHANNEL f63 =====
SFO63 300.6142032 MHz
NUC63 1H
P63 1.00 usec
PL63 0
PC63 30.0000000 W
===== CHANNEL f64 =====
SFO64 300.6142032 MHz
NUC64 1H
P64 1.00 usec
PL64 0
PC64 30.0000000 W
===== CHANNEL f65 =====
SFO65 300.6142032 MHz
NUC65 1H
P65 1.00 usec
PL65 0
PC65 30.0000000 W
===== CHANNEL f66 =====
SFO66 300.6142032 MHz
NUC66 1H
P66 1.00 usec
PL66 0
PC66 30.0000000 W
===== CHANNEL f67 =====
SFO67 300.6142032 MHz
NUC67 1H
P67 1.00 usec
PL67 0
PC67 30.0000000 W
===== CHANNEL f68 =====
SFO68 300.6142032 MHz
NUC68 1H
P68 1.00 usec
PL68 0
PC68 30.0000000 W
===== CHANNEL f69 =====
SFO69 300.6142032 MHz
NUC69 1H
P69 1.00 usec
PL69 0
PC69 30.0000000 W
===== CHANNEL f70 =====
SFO70 300.6142032 MHz
NUC70 1H
P70 1.00 usec
PL70 0
PC70 30.0000000 W
===== CHANNEL f71 =====
SFO71 300.6142032 MHz
NUC71 1H
P71 1.00 usec
PL71 0
PC71 30.0000000 W
===== CHANNEL f72 =====
SFO72 300.6142032 MHz
NUC72 1H
P72 1.00 usec
PL72 0
PC72 30.0000000 W
===== CHANNEL f73 =====
SFO73 300.6142032 MHz
NUC73 1H
P73 1.00 usec
PL73 0
PC73 30.0000000 W
===== CHANNEL f74 =====
SFO74 300.6142032 MHz
NUC74 1H
P74 1.00 usec
PL74 0
PC74 30.0000000 W
===== CHANNEL f75 =====
SFO75 300.6142032 MHz
NUC75 1H
P75 1.00 usec
PL75 0
PC75 30.0000000 W
===== CHANNEL f76 =====
SFO76 300.6142032 MHz
NUC76 1H
P76 1.00 usec
PL76 0
PC76 30.0000000 W
===== CHANNEL f77 =====
SFO77 300.6142032 MHz
NUC77 1H
P77 1.00 usec
PL77 0
PC77 30.0000000 W
===== CHANNEL f78 =====
SFO78 300.6142032 MHz
NUC78 1H
P78 1.00 usec
PL78 0
PC78 30.0000000 W
===== CHANNEL f79 =====
SFO79 300.6142032 MHz
NUC79 1H
P79 1.00 usec
PL79 0
PC79 30.0000000 W
===== CHANNEL f80 =====
SFO80 300.6142032 MHz
NUC80 1H
P80 1.00 usec
PL80 0
PC80 30.0000000 W
===== CHANNEL f81 =====
SFO81 300.6142032 MHz
NUC81 1H
P81 1.00 usec
PL81 0
PC81 30.0000000 W
===== CHANNEL f82 =====
SFO82 300.6142032 MHz
NUC82 1H
P82 1.00 usec
PL82 0
PC82 30.0000000 W
===== CHANNEL f83 =====
SFO83 300.6142032 MHz
NUC83 1H
P83 1.00 usec
PL83 0
PC83 30.0000000 W
===== CHANNEL f84 =====
SFO84 300.6142032 MHz
NUC84 1H
P84 1.00 usec
PL84 0
PC84 30.0000000 W
===== CHANNEL f85 =====
SFO85 300.6142032 MHz
NUC85 1H
P85 1.00 usec
PL85 0
PC85 30.0000000 W
===== CHANNEL f86 =====
SFO86 300.6142032 MHz
NUC86 1H
P86 1.00 usec
PL86 0
PC86 30.0000000 W
===== CHANNEL f87 =====
SFO87 300.6142032 MHz
NUC87 1H
P87 1.00 usec
PL87 0
PC87 30.0000000 W
===== CHANNEL f88 =====
SFO88 300.6142032 MHz
NUC88 1H
P88 1.00 usec
PL88 0
PC88 30.0000000 W
===== CHANNEL f89 =====
SFO89 300.6142032 MHz
NUC89 1H
P89 1.00 usec
PL89 0
PC89 30.0000000 W
===== CHANNEL f90 =====
SFO90 300.6142032 MHz
NUC90 1H
P90 1.00 usec
PL90 0
PC90 30.0000000 W
===== CHANNEL f91 =====
SFO91 300.6142032 MHz
NUC91 1H
P91 1.00 usec
PL91 0
PC91 30.0000000 W
===== CHANNEL f92 =====
SFO92 300.6142032 MHz
NUC92 1H
P92 1.00 usec
PL92 0
PC92 30.0000000 W
===== CHANNEL f93 =====
SFO93 300.6142032 MHz
NUC93 1H
P93 1.00 usec
PL93 0
PC93 30.0000000 W
===== CHANNEL f94 =====
SFO94 300.6142032 MHz
NUC94 1H
P94 1.00 usec
PL94 0
PC94 30.0000000 W
===== CHANNEL f95 =====
SFO95 300.6142032 MHz
NUC95 1H
P95 1.00 usec
PL95 0
PC95 30.0000000 W
===== CHANNEL f96 =====
SFO96 300.6142032 MHz
NUC96 1H
P96 1.00 usec
PL96 0
PC96 30.0000000 W
===== CHANNEL f97 =====
SFO97 300.6142032 MHz
NUC97 1H
P97 1.00 usec
PL97 0
PC97 30.0000000 W
===== CHANNEL f98 =====
SFO98 300.6142032 MHz
NUC98 1H
P98 1.00 usec
PL98 0
PC98 30.0000000 W
===== CHANNEL f99 =====
SFO99 300.6142032 MHz
NUC99 1H
P99 1.00 usec
PL99 0
PC99 30.0000000 W
===== CHANNEL f100 =====
SFO100 300.6142032 MHz
NUC100 1H
P100 1.00 usec
PL100 0
PC100 30.0000000 W



طیف شماره ۱۲: اتیل ۷،۷،۲-تری متیل-۴-((۱-((۳-نیتروفنیل)-۲-تری آزول-۳-یل)-۲-کربوکسیلات

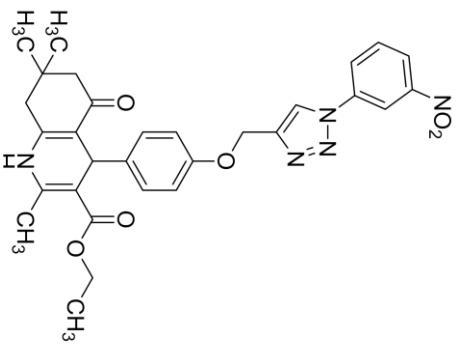


طیف شماری ۱۵: انیل ۷،۷،۲-تری متیل-۴-((۳-نیترو فنیل)-H)-۳،۲،۱-تری آزول-۴-ایل (متو کسی فنیل)-
۵-اکسو-۴،۱،۵،۶،۸-هگز ایدرو کینولین-۳-کربو سیلات



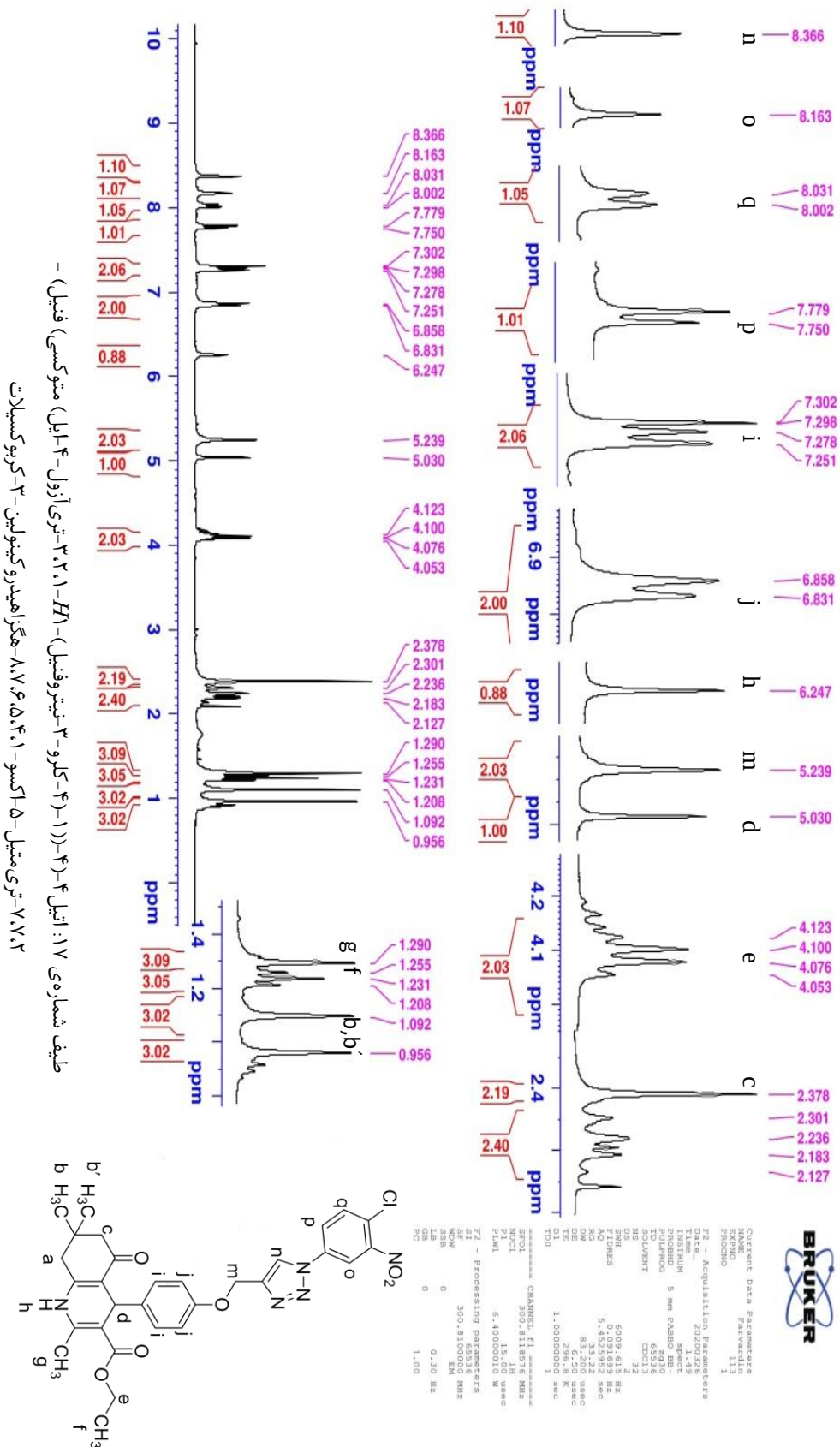
طیف شماری ۱۶: اتیل ۷،۷،۲-تری متیل-۴-(۱۱-۳-نیتروفنیل)-۳،۲،۱-تری آزول-۴-یل (۱۶)

متوکسی (فنیل)-۵-اکسو-۸،۷،۶-هکزامیدرو کینولین-۳-کربوکسیلات



Current Data Parameters
NAME: 16a
EXPNO: 154
PROCNO: 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_: 20200128
Time: 1.39
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm PABBO BB-
PULPROG: zgpg30
TD: 65536
SOLVENT: CDCl3
NS: 300
DSH: 1
FIDRES: 18115.941 Hz
AQ: 0.276427 sec
RG: 327.22
DE: 27.600 usec
TE: 300.2 K
D1: 2.0000000 sec
D11: 0.0300000 sec
D10: 1
F2 - Processing parameters
CHANEL: f1
SFO1: 75.646282 MHz
NUC1: 13C
P1: 10.00 usec
PL1: 30.0000000 W
PL12: 30.0000000 W
SFO2: 300.812032 MHz
NUC2: 1H
P2: 12.00 usec
PL2: 0.1400000 W
PL12: 0.1400000 W
PL13: 0.1400000 W
F2 - Processing parameters
SE: 75.6387250 MHz
SI: 327.22
GB: 0
PC: 1.40







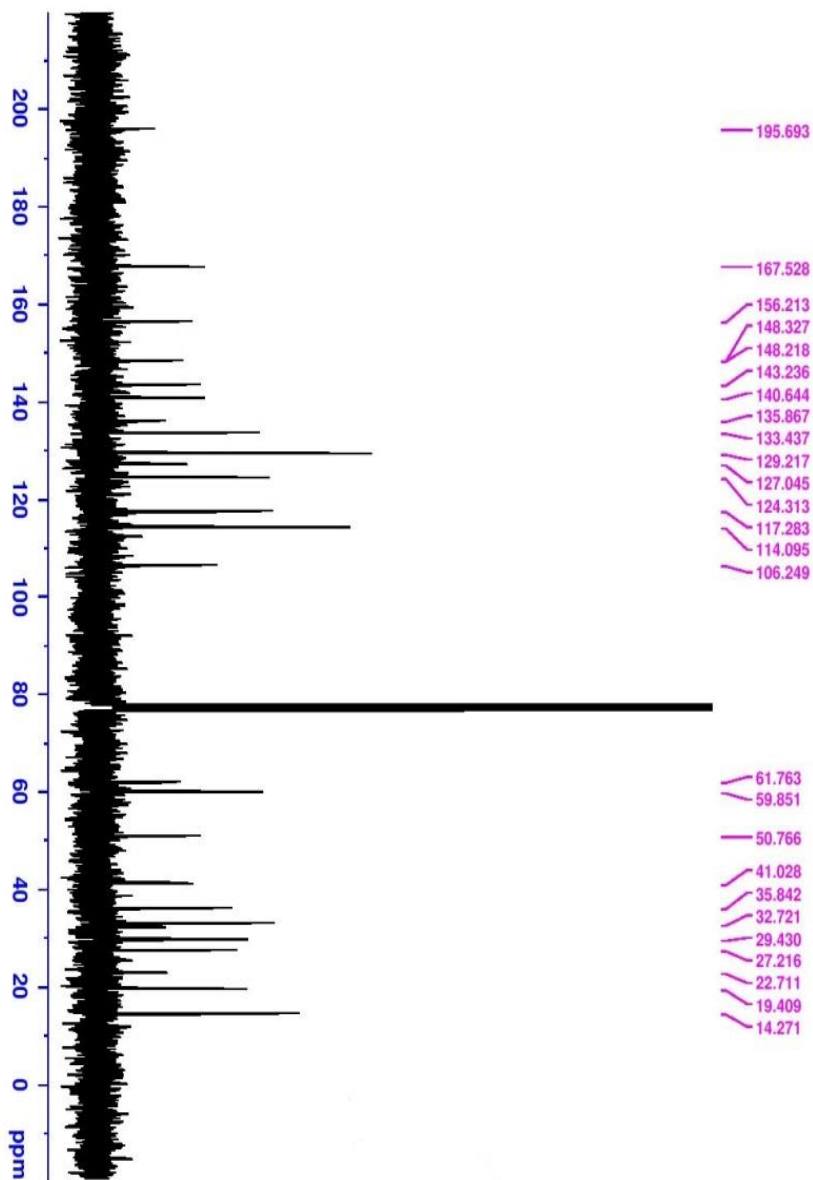
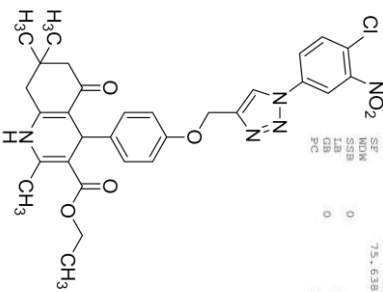
Current Data Parameters
NAME Farvardin
EXPNO 111
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20090324
Time 2.15
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 400
DS 4
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 27.600
DE 27.600 usec
TE 297.5 K
D1 2.0000000 sec
D11 0.0300000 sec
TD0 1

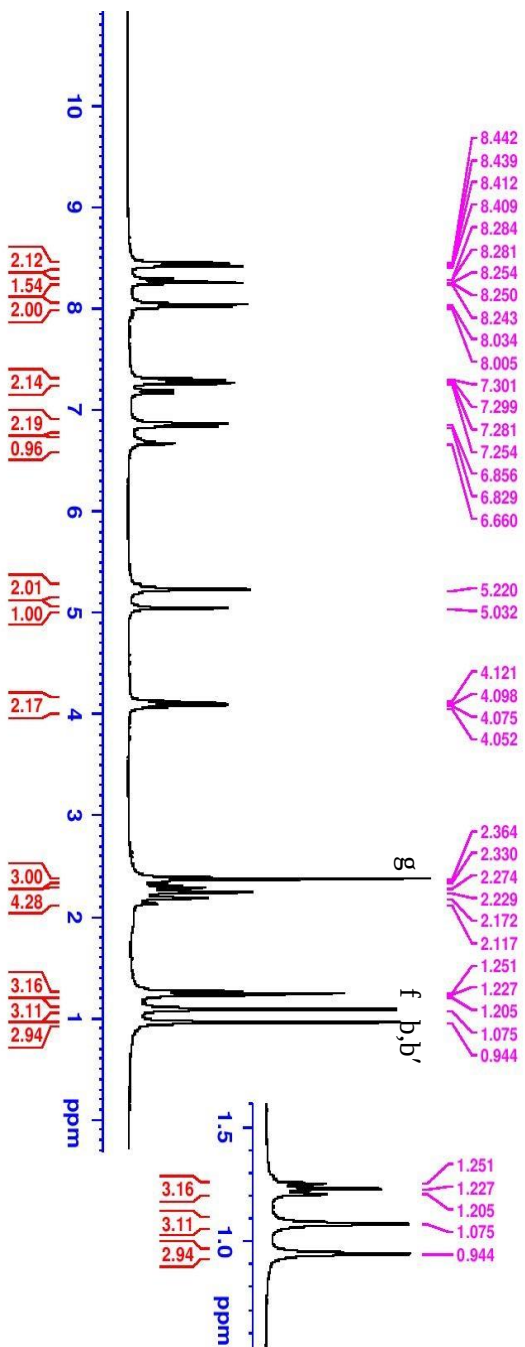
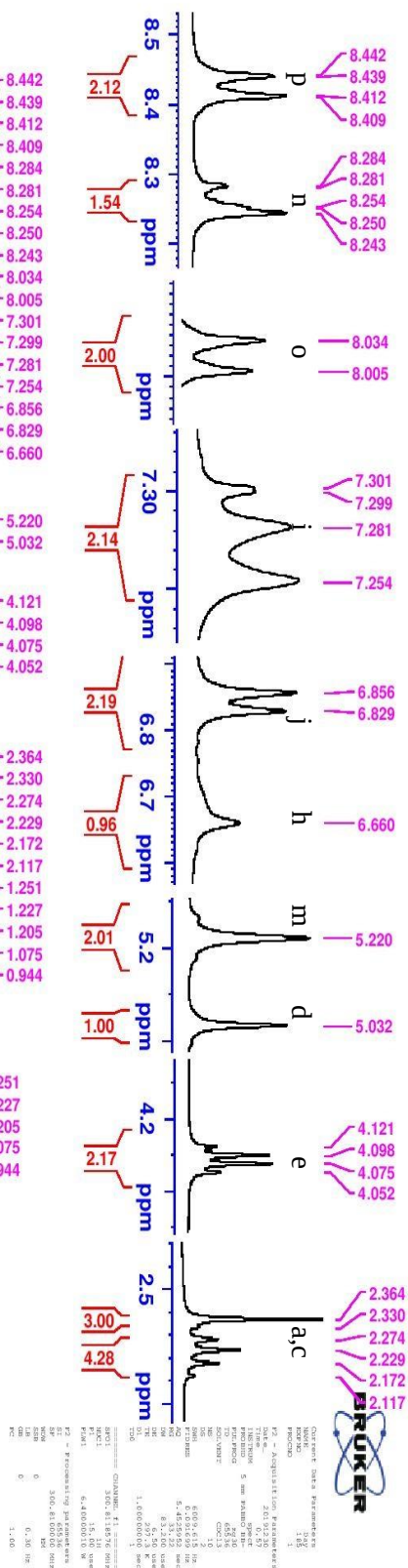
===== CHANNEL f1 =====
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PLM1 30.0000000 W

===== CHANNEL f2 =====
SFO2 300.8112032 MHz
NUC2 1H
P2 18.00 usec
PLM2 0.0000010 W
PLM12 0.1778000 W
PLM13 0.1439999 W

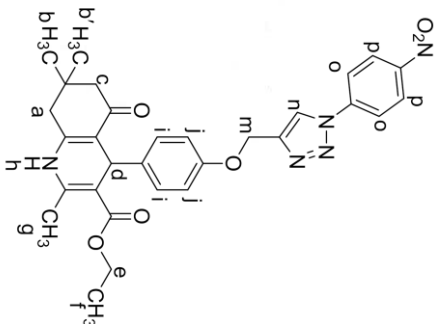
F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.6387350 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40



طیف شماره ی ۱۸: اتیل ۴-(۱-(۴-کلرو-۳-نیتروفنیل)-۲،۲،۱-تری آزول-۴-ایل)متوکسی(فنیل)-
۷،۷،۲-تری متیل-۵-اکسو-۸،۷،۶،۵،۴،۱-هگزا هیدرو کینولین-۳-کربوکسیلات



طیف شماری ۱۹: اتیل ۷،۷،۲-تری میتیل-۴-((۱-((۴-نیتروفنیل)-۲،۲،۱-تری آزول-۴-یل) متوکسی)فنیل)-۵-اکسو-۸،۷،۶،۵،۴،۱-هکزا هیدرو کینولین-۳-کربوکسیلات



Abstract

Polyhydroquinolines are important compounds which show a wide range of biological activities such as anti-tumour, antibacterial, anti-tuberculosis, anti-AIDS and anti-viral. In this study, various derivatives of polyhydroquinolines were synthesized via a one-pot four component reaction of ammonium acetate, aromatic aldehydes, ethyl acetate and diademone or cyclohexadiazone in the presence of PVC-Cys-ZnCl under solvent-free conditions at 80°C. In the second part of this study, new derivatives of 1,2,3-triazoles linked-polyhydroquinoline were synthesized in the presence of copper acetate catalyst and ascorbate sodium in ethanol by click reaction. The structure of catalyst was studied by FT-IR, CHNS, ICP and Fe-SEM analysis and the structure of all new compound were identified by ^1H -NMR, ^{13}C -NMR and IR spectra.

Keywords: four component reaction, polyhydroquinolines, PVC-Cys-ZnCl, click chemistry, 1,2,3-triazole



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M. Sc. Thesis in Organic Chemistry

PVC–supported cysteine amino acid as an efficient catalyst for the synthesis of polyhydroquinolines

By: Zohre Mirtalebi

Supervisor:

Dr. Ali Keivanloo

Advisor:

Dr. Mohammad Bakherad

October 2020