

رسالة الرجل من الرجل



دانشکده : شیمی

گروه : شیمی آلی

## سنتز زانتن‌ها با استفاده از کاتالیزگر نانو بوهمیت

محمدتقی اسلامی رستمی

استاد راهنما :

دکتر علی کیوانلو

استاد مشاور :

دکتر حسین نصر اصفهانی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

شهریور ۱۳۹۳



دانشکده : شیمی

گروه : شیمی آلی

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای محمد تقی اسلامی رستمی

تحت عنوان:

### سنتز زانتن‌ها با استفاده از کاتالیزگر نانو بوهمیت

در تاریخ ..... توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی مورد ارزیابی و با درجه ..... مورد پذیرش قرار گرفت.

| امضاء | اساتید مشاور         | امضاء | اساتید راهنما        |
|-------|----------------------|-------|----------------------|
|       | نام و نام خانوادگی : |       | نام و نام خانوادگی : |
|       | نام و نام خانوادگی : |       | نام و نام خانوادگی : |

| امضاء | نماینده تحصیلات تکمیلی | امضاء | اساتید داور          |
|-------|------------------------|-------|----------------------|
|       | نام و نام خانوادگی :   |       | نام و نام خانوادگی : |
|       |                        |       | نام و نام خانوادگی : |
|       |                        |       | نام و نام خانوادگی : |
|       |                        |       | نام و نام خانوادگی : |

اگر شایسته باشد...

تقدیم به آنها

که بی توقع

رفتند و بی ادعا برگشتند...

تقدیم به پدر بزرگوار و مادر مهربانم؛

که وجودشان تفسیری از

؛ محبت، فداکاری و صداقت است.

تقدیم به همسر عزیزم؛

که با ایثار بهترین لحظات خود حامی من بوده و در  
سایه همیاری و همدلی او به این منظور نائل شدم.

تقدیم به فرزند دلبندم، امید بخش جانم؛

که آسایش

او آرامش من است.

و تقدیم به همه عزیزانی

که دوستشان دارم...

یارب دل ما را تو  
به رحمت جان ده درد همه را به صابری درمان ده

این بنده چه داند که چه می باید جست  
داننده تویی هر آنچه  
دانی آن ده

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید  
و به طریق علم و دانش رهنمودمان شد و به همنشینی  
رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم  
و معرفت را روزیمان ساخت.

با تقدیر و درود فراوان خدمت پدر و مادر بسیار  
عزیز ، دلسوز و فداکارم که همواره در تمامی مراحل  
زندگی پشتیبان و مشوق من بودند و تمامی موفقیت های  
زندگی ام به واسطه دعای خیرشان حاصل شده است.

در این راه از همراهی و همدلی همسری مهربان بهره  
مند گشتم، او که در تمام دوره تحصیل با شکیبایی  
بسیار، دلگرمی و امید را به من بخشید. همواره قدر دان  
او هستم.

وظیفه خود می دانم مراتب قدردانی و سپاس خود را به  
استاد فرهیخته و گرانقدر ،جناب آقای دکترعلی کیوانلو  
که در تمامی مراحل این پایان نامه ،با راهنمایی و  
پیشنهادهای ارزنده مرا یاری نمودند، ابراز دارم و اگر  
گرمای حضور و کمک های بی دریغ ایشان نبود، این مهم  
حاصل نمی شد.

با تشکر از جناب آقای دکترحسین نصر اصفهانی که  
قبول زحمت کرده و مشاوره این پایان نامه را  
پذیرفتند. همچنین از آقای دکترمحمد باخرد و آقای دکتر  
بهرام بهرامیان که به عنوان داور و آقای دکتر حسین  
نیکوفرد که به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی در جلسه  
دفاع بنده حضور پیدا کرده اند ، کمال تشکر را دارم .

جا دارد از کارکنان محترم دانشکده شیمی آقای  
مومنی، آقای کلی، آقای الهیاری و آقای یزدانی و  
آقای اکبری قدردانی نمایم.

با تشکر خالصانه از خانم بشارتی و آقای شیرعلیزاد که مرا در به انجام رساندن این مهم یاری نموده اند. در پایان از دوست خوبم آقای سید سجاد هاشمی زاده که همراه بوده، یاد کرده و تشکر می‌کنم.

## تعهد نامه

اینجانب .....محمد تقی اسلامی رستمی..... دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته .....شیمی آلی..... دانشکده .....شیمی..... دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **سنتز زانتن‌ها با استفاده از کاتالیزگر نانو**

**بوهمیت** تحت راهنمایی آقای دکتر علی کیوانلو متعهد می‌شوم.

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

### تاریخ

### امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

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

## چکیده

زانتن‌ها جز دسته‌ی مهمی از هتروسیکل‌های فعال از نظر زیستی بوده و دارای خواص درمانی و بیولوژیکی مانند ضد باکتریایی، ضد ویروسی و فعالیت ضد التهابی می‌باشند. در این پروژه مشتقاتی از تتراهیدروبنزو[a]زانتن-۱۱-اون و مشتقات تیو زانتن آن از واکنش سه جزئی ۲-نفتول یا نفتالن-۲-تیول، آلدهیدهای آروماتیک و دیمیدون یا ۳،۱-سیکلوهگزان‌دی‌اون با استفاده از کاتالیزگر نانوبوهمیت در شرایط بدون حلال و در دمای  $120-140^{\circ}\text{C}$  سنتز گردید. کاتالیزگر سه بار مورد بازیابی و استفاده مجدد قرار گرفت که کاهش ناچیزی در بهره‌ی واکنش مشاهده گردید.

کلمات کلیدی: زانتن، نانوبوهمیت، شرایط بدون حلال، واکنش سه جزئی

## فهرست

صفحه

عنوان

### فصل اول: مقدمه

- ۱ شیمی زانتن‌ها..... ۳
- ۱-۱ زانتن‌ها..... ۳
- ۲-۱ کاربردهای بیولوژیکی و صنعتی مشتقات زانتن..... ۴
- ۳-۱ سنتز زانتن و مشتقات آن..... ۵

### فصل دوم: بحث و بررسی نتایج

- ۲ بحث و بررسی نتایج..... ۱۷
- ۱-۲ کاتالیزگرهای ناهمگن..... ۱۸
- ۱-۱-۲ نانو بوهمیت..... ۱۸
- ۲-۲ بهینه نمودن شرایط واکنش زانتن‌ها..... ۱۹
- ۱-۲-۲ بهینه کردن مقدار کاتالیزگر، دما، حلال..... ۲۰
- ۳-۲ سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو [a] زانتن-۱۱-اون..... ۲۱
- ۴-۲ بهینه نمودن شرایط سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو [a] تیو زانتن-۱۱-اون..... ۲۳
- ۵-۲ بازیافت کاتالیزگر نانو بوهمیت..... ۲۶



۶-۲ مکانیسم واکنش ..... ۲۷

۷-۲ شواهد طیفی مشتقات تتراهیدرو بنزو[a]زانتن-۱۱-اون و مشتقات تیول آن ..... ۲۸

۸-۲ نتیجه‌گیری ..... ۳۳

۹-۲ آینده‌نگری ..... ۳۴

### فصل سوم: بخش تجربی

۳ بخش تجربی ..... ۳۷

۱-۳ دستگاه‌ها ..... ۳۷

۲-۳ مواد اولیه ..... ۳۷

۴-۳ سنتز مشتقات تتراهیدرو بنزو[a]زانتن-۱۱-اون و مشتقات تیول آن ..... ۳۸

### ضمیمه

ضمیمه ..... ۴۱

### مراجع

مراجع ..... ۶۳



فصل اول

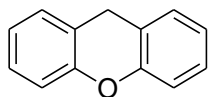
مقدمه



## ۱ شیمی زانتن‌ها

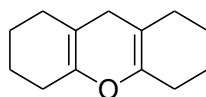
### ۱-۱ زانتن‌ها

زانتن‌ها و بنزوزانتن‌ها جز دسته‌ی مهمی از هتروسیکل‌های فعال از نظر زیستی و بیولوژیکی هستند. زانتن‌ها با داشتن یک حلقه تتراهیدروپیران متصل به حلقه‌های آروماتیک از خانواده‌ی اثرهای چند حلقه‌ای می‌باشند. زانتن‌ها و بنزوزانتن‌ها، هتروسیکل‌های پلی‌آروماتیکی هستند که در سیستم حلقوی آنها یک اتم اکسیژن وجود دارد، همچنین به علت دارا بودن پیوندهای مزدوج، خواص جالبی از خود نشان می‌دهند. کوچکترین عضو خانواده زانتن‌ها دارای سه حلقه‌ی متصل به هم می‌باشد که دو حلقه بنزنی در اطراف یک حلقه شش عضوی با هترو اتم اکسیژن قرار دارد. این ترکیبات جامدات زرد رنگی هستند که در الکل، دی اتیل اتر و بسیاری از حلال‌های آلی قابل حل می‌باشند. ساختار زانتن‌ها (۱)، اکتاهیدروزانتن‌ها (۲) و دی‌بنزوزانتن‌ها (۳) در زیر آورده شده است.



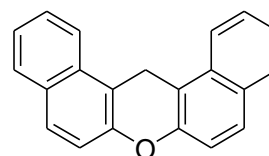
Xanthene

(۱)



Octahydroxanthene

(۲)



Dibenzoxanthene

(۳)

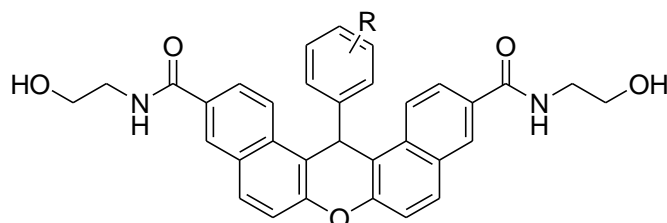
همانطور که مشاهده می‌شود این دسته از ترکیبات ساختار مشابه‌ای دارند که باعث خواص و کاربردهای مشابه می‌شود. ترکیبات دارای هسته زانتی به علت کاربردهای صنعتی، دارویی و بیولوژیکی مفید و متنوعی که دارند بسیار حائز اهمیت بوده و مورد توجه بسیاری از شیمیدانان قرار گرفته اند [۲،۱].

## ۲-۱ کاربردهای بیولوژیکی و دارویی مشتقات زانتن

ترکیبات زانتنی دارای طیف وسیعی از فعالیت های بیولوژیکی و دارویی می باشند، بعضی از این خواص بیولوژیکی عبارت است از: ضد باکتریایی [۳]، ضد قارچ [۴]، ضد ویروسی [۵]، فعالیت های ضد التهابی [۶]، ضد مالاریا [۷]، ضد تومور [۸] و ضد درد [۹]. از دیگر موارد استفاده از زانتن ها می توان به بازدارندگی اثر فلج کنندگی زوکسازول آمین اشاره کرد [۱۰]. این ترکیبات در پرتو درمانی به عنوان حساس کننده نقش مهمی را ایفا می کنند [۱۱]. همچنین این ترکیبات در بدام انداختن رادیکال های آزاد فعال اند [۱۲].

مشتق  $N^{11}, N^3$ -بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-(۱۴-فنیل-۱۴H-دی بنزو[a,z]زانتن-۱۱,۳-دی کربوکسامید

(۴)، جز مشتقاتی از زانتن است که به عنوان عامل ضدسرطان شناخته شده است [۱۳].

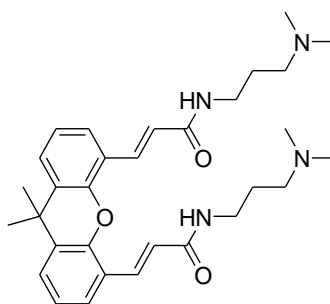


R: H, 4-F, 4-Cl, 3-NO<sub>2</sub>, ...

(۴)

زانتن  $\beta,\alpha$ -آمید غیر اشباع زیر (۵) از جمله مشتقات زانتنی است که دارای خواص ضد مالاریایی است

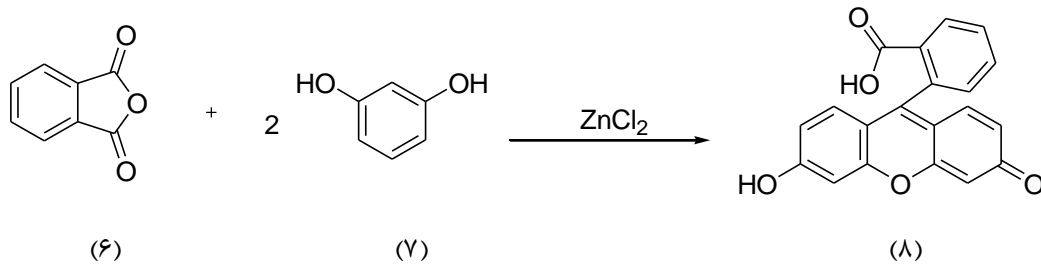
[۱۴].



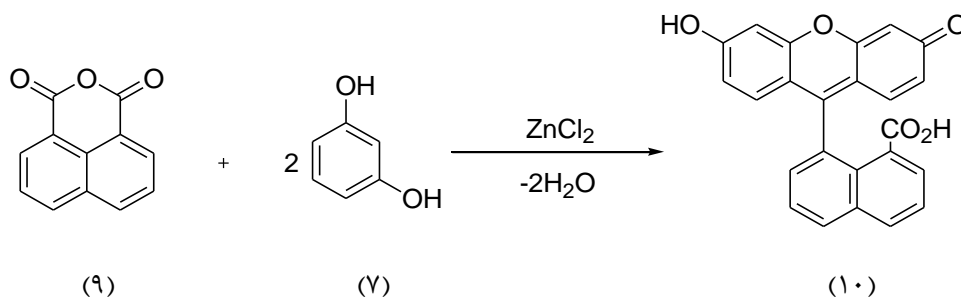
(۵)

### ۱-۳ سنتز زانتن و مشتقات آن :

مشتقات زانتن برای اولین بار در سال ۱۸۷۱ توسط فون بایر<sup>۱</sup> سنتز گردید. فون بایر، فلوئورسین را از واکنش تراکمی دو مول رزورسینول (۷) و یک مول فتالتیک انیدرید (۶) در حضور روی کلرید تهیه کرد [۱۵،۱۶].



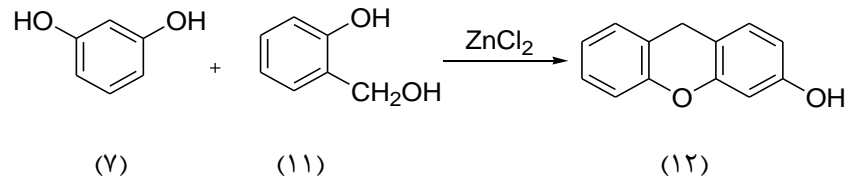
در سال‌های بعد، سنتز مشتقات زانتن با استفاده از رزورسینول و انیدریدها ادامه یافت. از واکنش رزورسینول با دیگر انیدریدها، مانند نفتالیک انیدرید (۹) در حضور کاتالیزگر روی کلرید مشتقات دیگری از زانتن‌ها سنتز گردید [۱۷].



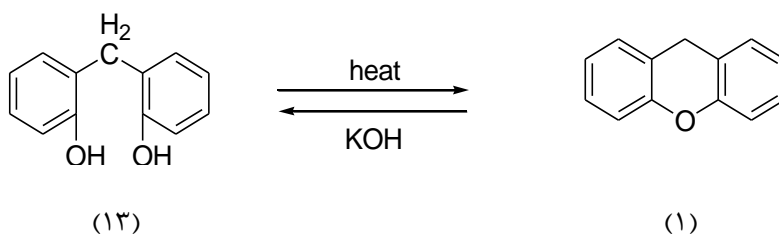
در سال ۱۸۸۱ مرس<sup>۲</sup> و همکارش با استفاده از دو ترکیب فنولی و در حضور کاتالیزگر آلومینیوم-کلرید توانستند زانتن را سنتز کنند. آنها برای خالص سازی محصولات از تقطیر با بخار استفاده کردند [۱۸].

1. Von Baeyer  
2. Merz

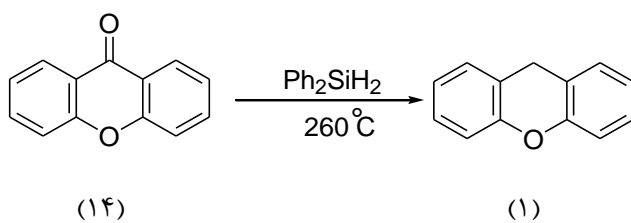
در سال ۱۹۲۵ سن<sup>۱</sup> و همکارانش از گرم کردن مخلوط واکنش سالیسیل الکل (۱۱) و رزورسینول در حضور روی کلرید بدون آب، در دمای  $150^{\circ}\text{C} - 140^{\circ}\text{C}$  توانستند ۳-هیدروکسی زانتن (۱۲) را سنتز کنند [۱۹].



در سال ۱۹۴۳، بوشلر<sup>۲</sup> و همکارانش با استفاده از پروتون زدایی ترکیب ۲،۲-دی هیدروکسی دی فنیل متان (۱۳) و با گرم کردن آن توانستند زانتن را سنتز کنند [۲۰].



در سال ۱۹۶۱، گیلمن<sup>۳</sup> و همکارانش با کاهش زانتن (۱۴) با استفاده از دی فنیل سیلان در دمای  $260^{\circ}\text{C}$ ، زانتن (۱) را سنتز کردند [۲۱].



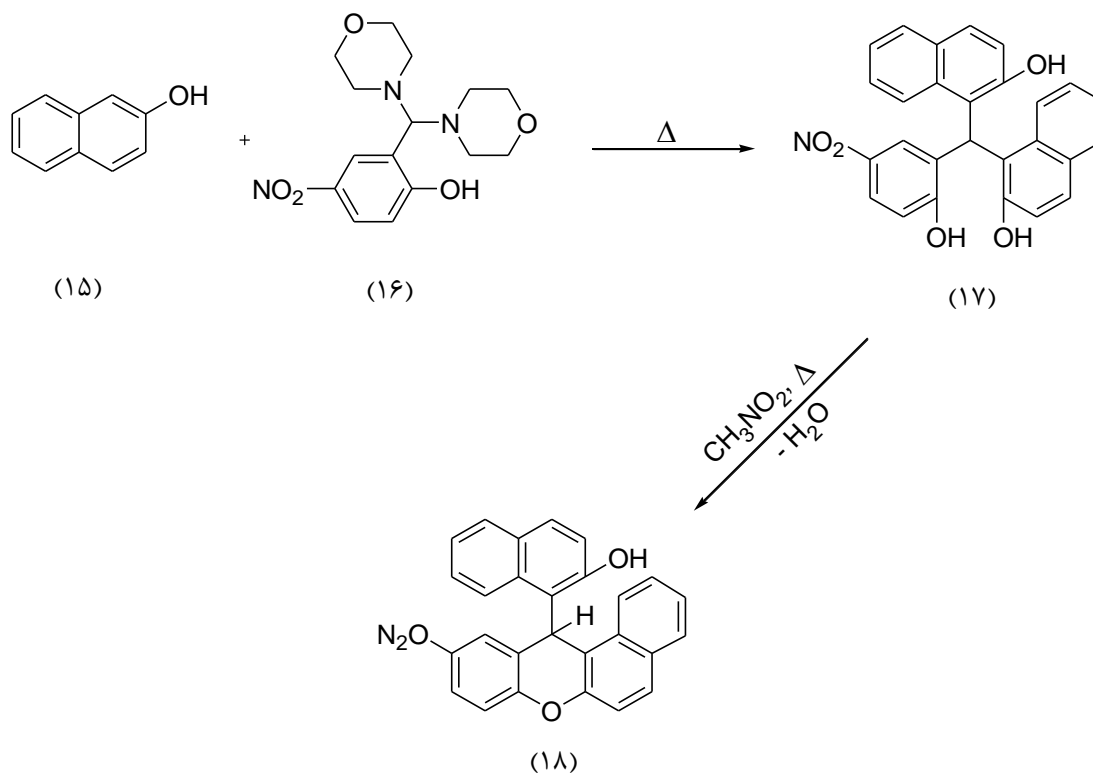
در سال ۱۹۹۷، یوخین<sup>۴</sup> و همکارانش توانستند با استفاده از ۵-نیترو سالیسیل آلدهید مورفالین (۱۶) و واکنش آن با ۲-نفتول (۱۵) ترکیب (۱۵) ترکیب (۲-هیدروکسی-۵-نیتروفنیل)دی [۱-۲-هیدروکسی نفتیل] را سنتز کنند [۲۱].

1 . Sen  
2 . Buehler  
3 . Gilman  
4 . Ukhin



متان (۱۷) را سنتز کنند که در نقطه جوش نیترومتان، این ترکیب تحت تراکم قرار می‌گیرد و تبدیل

به ۱۲-۱-[(۲-هیدروکسی نفتیل)-۱۰-نیترو-12H-بنزو[a]زانتن (۱۸) می‌شود [۲۲].

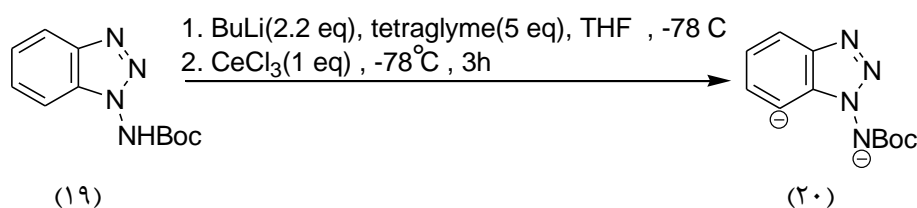


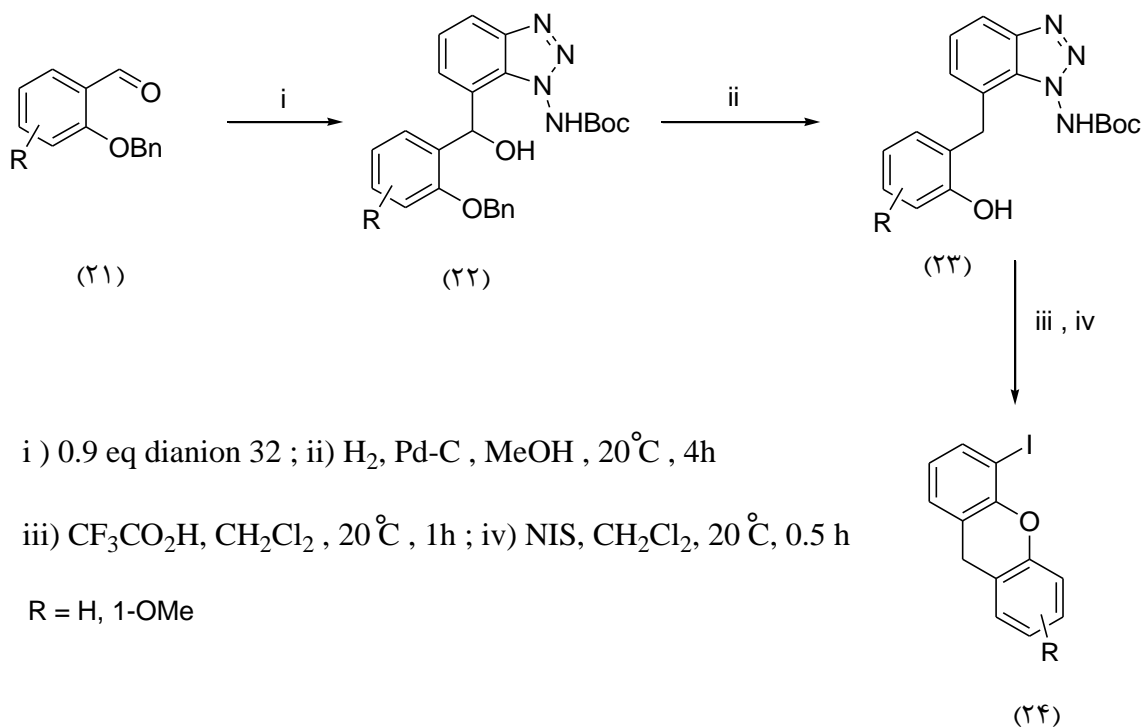
در سال ۱۹۹۸، نایت<sup>۱</sup> و همکارش طی واکنش تراکمی بین دی‌آنیون (۲۰) که از آمینوبنزوتتری

آزول (۱۹) مشتق شده است با ارتو بنزیل‌سالسیل‌آلدهید (۲۱) به حد واسط الکل بنزیلی محافظت شده

(۲۲) تهیه کردند که بعد از محافظت‌زدایی از نیتروژن و حلقه‌زایی محصول زانتن را با بازده خوب سنتز

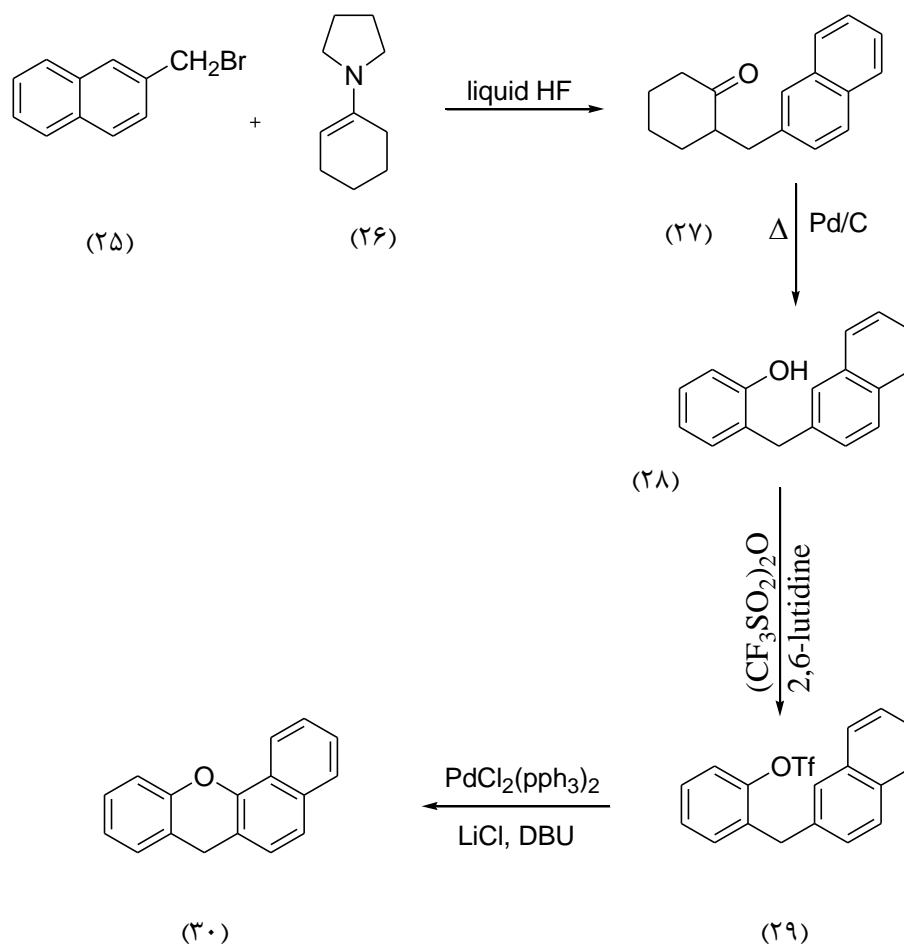
کردند [۲۳].



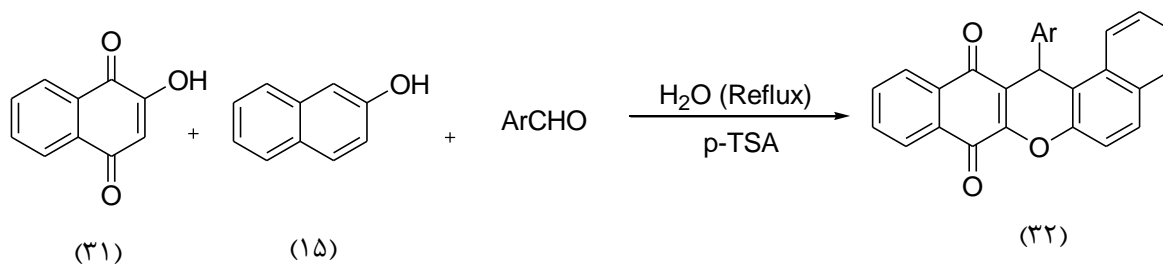


در سال ۲۰۰۲، هاروی<sup>۱</sup> و همکارانش از جفت شدن درون مولکولی آریل تریفلات استرهای چند حلقه‌ای در حضور کاتالیزگر پالادیم توانستند ترکیب زانتن را سنتز کنند. در این واکنش ترکیب کتونی (۲۷) از ۱-پیرولیدین-۱-سیکلو هگزن (۲۶) با ۱-بروموتیل نفتالن (۲۵) سنتز شد. ترکیب (۲۷) در مجاورت کاتالیزگر Pd/C و حلال تری‌گلیم تحت رفلکس در دمای ۲۴۰°C هیدروژن‌زدایی و ترکیب فنولی مربوطه سنتز شد. در مرحله بعد، حدواسط فنولی با استفاده از تری‌فلوئورومتان سولفونیک انیدرید و ۶،۲-لوتیدین به تریفلات استر تبدیل شده که در مرحله نهایی واکنش حلقوی شدن با استفاده از کاتالیزگر PdCl<sub>2</sub>(pPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> در حضور لیتیم کلرید و ۸،۱-دی‌آزابی‌سیکلواون‌دک-۷-ان در حلال دی‌متیل فرماید، در دمای ۱۴۵°C انجام و ترکیب زانتن سنتز شد [۲۴].

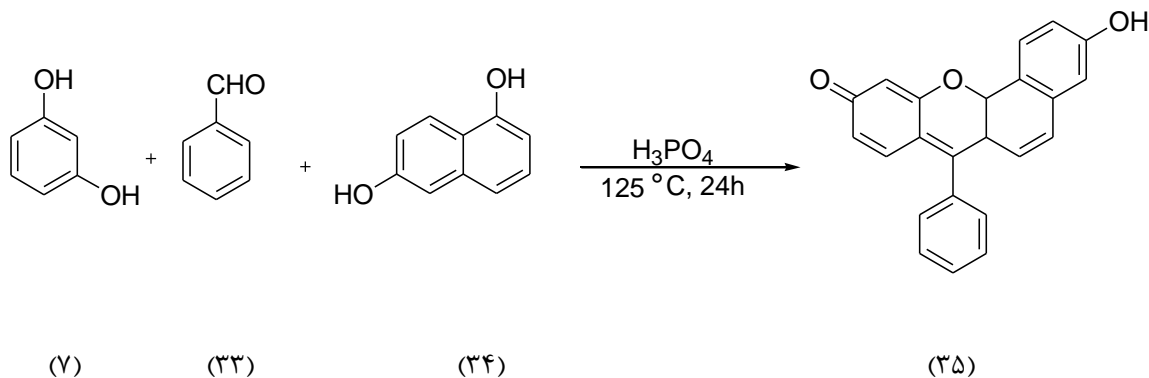
1. Harvey



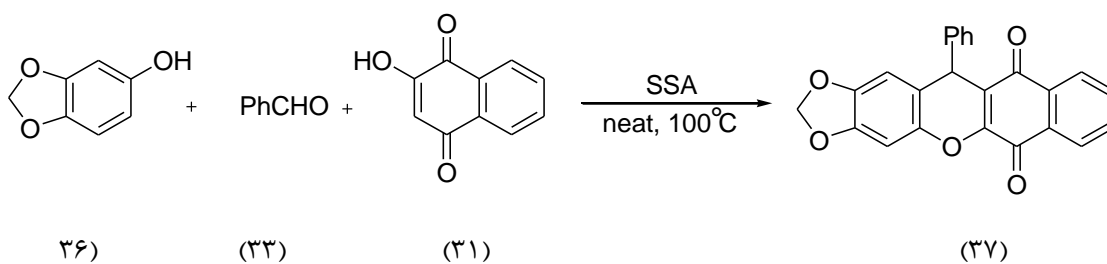
در سال ۲۰۰۹، دبیری<sup>۱</sup> و همکارانش از واکنش ۲-هیدروکسی-۴،۱-نفتوکینون (۳۱) و آلدهیدهای آروماتیک، همراه با ۲-نفتول در حضور کاتالیزگر پاراتولون سولفونیک اسید و در شرایط رفلکس در آب توانستند مشتقات بنزوزانتن را سنتز کنند [۲۵].



واکنش دیگری که در سال ۲۰۰۹ توسط استرانگین<sup>۱</sup> و همکارش برای سنتز زانتن انجام شده است از ترکیب همزمان رزورسینول (۷) و ۶،۱-دی هیدروکسی نفتالن (۳۴) و بنزآلدهید (۳۳) در حضور فسفریک اسید در دمای ۱۲۵ °C انجام شده است [۲۶].



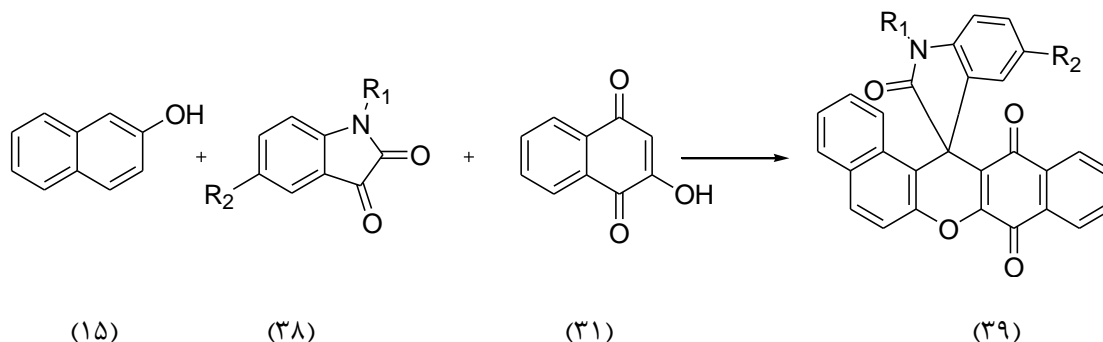
در سال ۲۰۱۰، لیکیانگ یو<sup>۲</sup> و همکارانش با استفاده از ۴،۳-متیلن دی اکسو فنول (۳۶)، ۲-هیدروکسی-۴،۱-نفتوکینون (۳۱) و بنزآلدهید (۳۳) در حضور کاتالیزگر سیلیکاسولفوریک اسید در دمای ۱۰۰ °C ترکیب ۱۲-آریل-۱۲H-بنزو[۱,3][i]دی-اکسو[4,5-b]زانتن-۱۱،۶ - دی اون را سنتز کردند [۲۷].



در سال ۲۰۱۲، ترکیب اسپيرو دی بنزو [i,a]زانتن-۱۴ و ایندولین-۲، ۸، ۱۴ تیون (۳۹)، توسط یانگ<sup>۳</sup> و همکارانش طی واکنش تراکمی همزمان ۲-نفتول، ۲-هیدروکسی-۴،۱-نفتوکینون و ایزاتین (۳۸) در

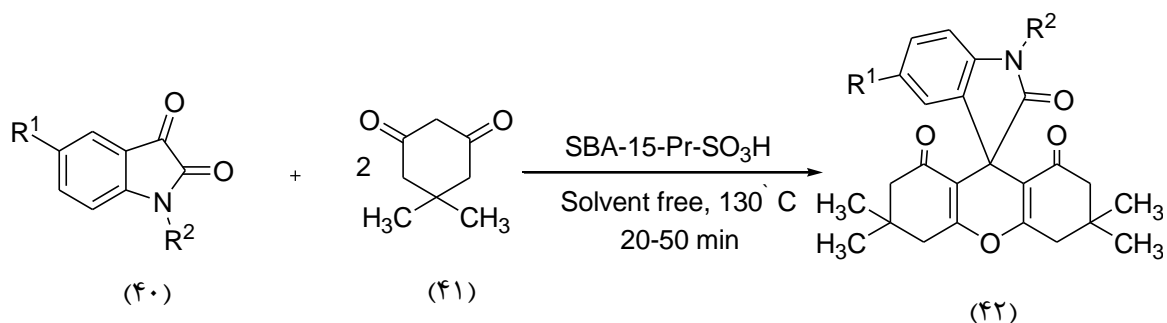
1. Strongin  
2. Liqiang Wu  
3. Yang

شرایط بدون حلال و دمای  $100^{\circ}\text{C}$  با استفاده از کاتالیزگر  $[\text{Hmim}][\text{HSO}_4]$  انجام شد [۲۸].



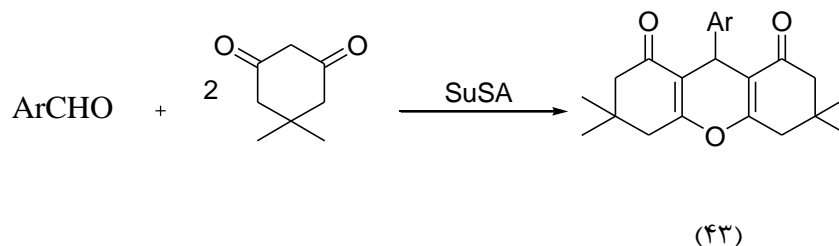
از واکنش ایزاتین با دیمیدون (۴۱) مشتقات دیگری از زانتینها تشکیل می شود. این واکنش در شرایط بدون حلال و در دمای  $130^{\circ}\text{C}$  در حضور کاتالیزگر  $\text{SBA-15-Pr-SO}_3\text{H}$  انجام شده و محصول

آن مشتقات اسپیرو [ایندولین-۳'-۹-زانتین]تری اون می باشد [۲۹].

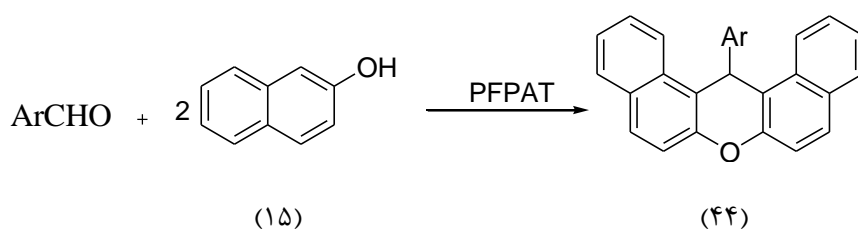


$\text{R}^1 = \text{H, Cl, Br, NO}_2$  ,  $\text{R}^2 = \text{H, Me}$

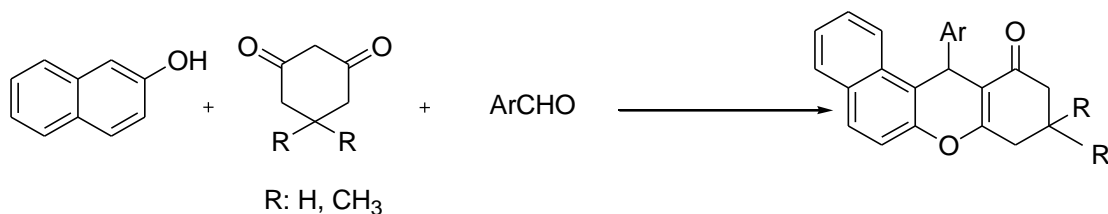
ترکیب ۸،۱-دی اکسو-اکتاهیدروزانتین و مشتقاتش از دیگر ترکیبات مفید و کاربردی دارای هسته زانتی می باشند. در این واکنش دیمیدون با آلدهیدهای آروماتیک در حضور کاتالیزگرهای متفاوت مانند سوکسینیمید-N-سولفونیک اسید واکنش می دهد و ترکیب زانتی را ایجاد می کند [۳۰].



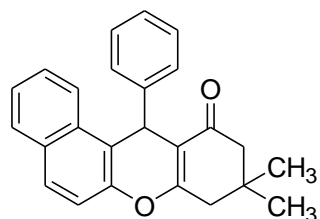
از جمله روش‌هایی که برای سنتز مشتقات زانتن در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است، واکنش بین ۲-نفتول و آلدهیدها می‌باشد. در این روش ۲-نفتول با آلدهیدهای آروماتیک در شرایط مختلف واکنش داده و مشتقات ۱۴-آریل-۱۴H-دی بنزو[a,z] زانتن (۴۴) تولید می‌شود. این واکنش با کاتالیزگرهای متفاوت مانند کاتالیزگر پنتافلوئوروفنیل آمونیوم تریفلات انجام شده است [۳۱].



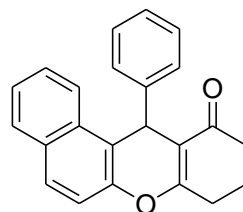
یکی از بهترین و موثرترین کارهای انجام شده برای سنتز مشتقات زانتن، تراکم همزمان ۲-نفتول، آلدهیدهای آروماتیک و ۳،۱-دی کربونیل‌های حلقوی است. در این روش مشتقات تتراهیدروبنزو[a]زانتن در شرایط مختلف تولید شده است.



در جدول (۱-۱) شرایط واکنش برای تعدادی از واکنش‌های انجام شده برای سنتز ۹،۹-دی متیل-۱۲-فنیل-۱۲-تترا هیدروبنزو[a]زانتن-۱۱-اون (۴۴) و ترکیب ۱۲-فنیل-۱۲،۱۰،۹،۸-تترا هیدرو بنزو[a]زانتن-۱۱-اون (۴۵) آورده شده است.



(۴۵)



(۴۶)

جدول (۱-۱): انواع کاتالیزورها و شرایط انجام واکنش همزمان بنزآلدئید، ۲-نفتول و سیکلوهگزان دی اون یا دیمیدون

| ردیف | ترکیب | کاتالیزگر   | شرایط واکنش<br>و حلال                           | دما<br>(°C) | زمان   | بهره<br>واکنش<br>(%) | مرجع |
|------|-------|---|---|-------------|--------|----------------------|------|
| ۱    | ۴۵    | pTSA  | [bmim]BF <sub>4</sub>                           | ۸۰          | ۳h     | ۹۰                   | [۳۲] |
| ۲    | ۴۵    | Tetradecyltri<br>methylammonium<br>bromide(TTAB)                      | H <sub>2</sub> O                                | RT          | ۳h     | ۸۵                   | [۳۳] |
| ۳    | ۴۵    | Ceric ammonium<br>(CAN)nitrate  | DCM-<br>EtOH                                    | ۲۶          | ۲h     | ۸۵                   | [۳۴] |
| ۴    | ۴۵    | proline triflate  | H <sub>2</sub> O                                | Reflux      | ۳h     | ۸۵                   | [۳۵] |
| ۵    | ۴۵    | (Sr(OTf) <sub>2</sub> )   | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | ۸۰          | ۵h     | ۸۵                   | [۳۶] |
| ۶    | ۴۶    | (4-sulfobutyl)tris(4-<br>sulfophenyl)phosphonium<br>hydrogen sulphate | -   | ۸۵          | ۳۰ min | ۹۰                   | [۳۷] |
| ۷    | ۴۶    | TCT   | -   | ۸۰          | ۵۰ min | ۸۸                   | [۳۸] |
| ۸    | ۴۶    | I <sub>2</sub>  | -   | ۶۰          | ۷۰ min | ۸۸                   | [۳۹] |
| ۹    | ۴۶    | pTSA  | [bmim]BF <sub>4</sub>                           | ۸۰          | ۳/۵h   | ۸۸                   | [۳۲] |
| ۱۰   | ۴۶    | pTSA  | -   | ۱۲۰         | ۴۰ min | ۸۹                   | [۳۲] |
| ۱۱   | ۴۶    | CeCl <sub>3</sub> .7H <sub>2</sub> O                                  | MeOH  | ۵۰          | ۳h     | ۸۷                   | [۴۰] |
| ۱۲   | ۴۶    | [DDPA][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]                                | -   | ۹۰          | ۱h     | ۸۷                   | [۴۱] |
| ۱۳   | ۴۶    | Sodium dodecyl<br>sulfate(SDS)  | water   | ۴۵          | ۵h     | ۸۴                   | [۴۲] |
| ۱۴   | ۴۶    | Sr(OTf) <sub>2</sub>  | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | ۸۰          | ۵h     | ۸۵                   | [۳۶] |





فصل دوم

# بحث و بررسی نتایج

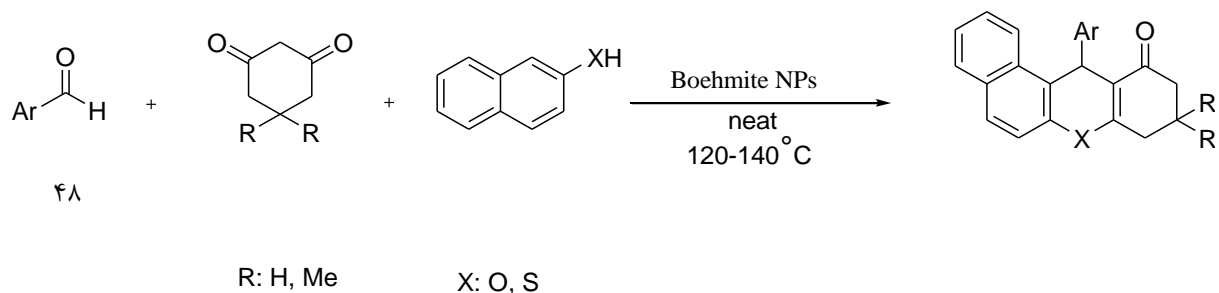


## ۲ بحث و بررسی نتایج

ترکیبات تتراهیدروبنزو[a]زانتن-۱۱-اون به علت داشتن خواص بیولوژیکی متنوع و کاربردهای صنعتی و دارویی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند؛ بنابراین ارائه‌ی روش‌های سنتزی نوین برای بهینه کردن و کم کردن هزینه تهیه‌ی این ترکیبات ضروری می‌باشد.

با توجه به جدول (۱-۱) سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[a]زانتن-۱۱-اون در شرایط مختلف و با استفاده از کاتالیزگرهای متنوع انجام شده است؛ اما تا به حال از نانوبوهمیت<sup>۱</sup> به عنوان کاتالیزگر در سنتز این ترکیبات استفاده نشده است.

در این پروژه، مشتقاتی از تتراهیدروبنزو[a]زانتن-۱۱-اون و مشتقات تیوزانتن مربوطه به صورت تک‌ظرفی از واکنش ۲-نفتول یا نفتالن-۲-تیول با آلدهیدهای آروماتیک و دیمیدون یا ۳،۱-سیکلو هگزان دی اون در حضور کاتالیزگر نانوبوهمیت و شرایط بدون حلال در  $120-140^{\circ}\text{C}$  با بهره‌ی بالا سنتز گردید.



Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

---

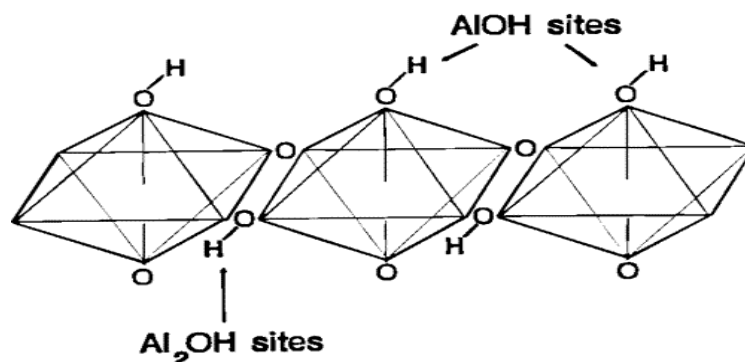
1. Boehmite nanoparticles

## ۱-۲ کاتالیزگرهای ناهمگن

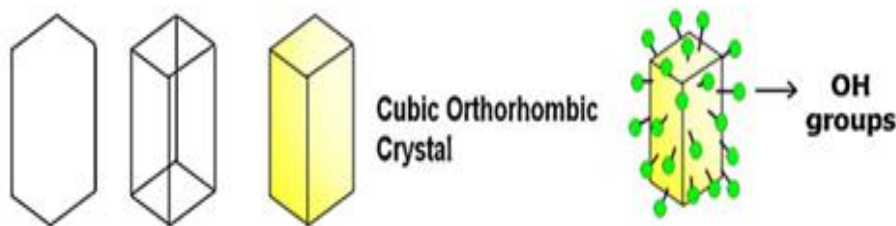
در سال‌های اخیر استفاده از کاتالیزگرهای ناهمگن در فرآیندهای شیمیایی و سنتزهای آلی گسترش بسیاری یافته است. از امتیازات این کاتالیزگرها می‌توان به جداسازی آسان، قابلیت استفاده مجدد، سازگاری با محیط زیست و گزینش پذیری بالا اشاره کرد [۴۳]. وجود این کاتالیزگرها در مقیاس نانو، نسبت سطح به حجم را افزایش داده که در نتیجه مکان‌های فعال بیشتری را در سطح ایجاد می‌کنند [۴۴].

### ۱-۱-۲ نانو بوهمیت

بوهمیت اکسید هیدروکسید آلومینیوم ( $\gamma$ -AlOOH) با مقادیر آب و اندازه بلوری مختلف می‌باشد، که نقش مهمی در تهیه کاتالیزگرها و مواد گوناگون با پایه‌ی آلومینا دارد. بوهمیت دارای آرایش h.c.p از آنیون اکسیژن است که تمامی حفره‌های هشت وجهی آن را کاتیون‌های آلومینیوم اشغال کرده‌اند. یعنی ساختار آن از واحدهای  $AlO_4(OH)_2$  یا  $AlO_3(OH)_3$  هشت وجهی انحراف یافته که از طریق پیوندهای هیدروژنی به هم اتصال یافته تشکیل شده‌اند مطابق شکل (۱-۲) [۴۵]. سلول واحد نانو ذرات بلورین بوهمیت دارای ساختار مکعبی اورتورومبیک می‌باشد که سطح آن با گروه‌های هیدروکسیل پوشیده شده است، شکل (۲-۲). بررسی‌ها نشان می‌دهد سطح بوهمیت دارای بالاترین سطح هیدراته در میان ترکیبات آلومینیوم می‌باشد [۴۶].



شکل (۱-۲)

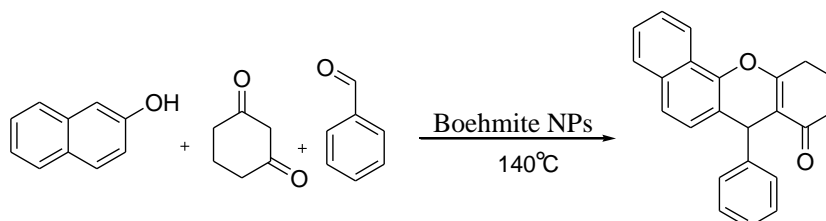


شکل (۲-۲): ساختار مکعبی اورتورومبیک نانو بوهمیت

بنابراین عامل های OH موجود بر روی سطح بوهمیت می تواند به عنوان عامل اسیدی یا عامل تشکیل پیوند هیدروژنی باعث فعال شدن گروه های عاملی قطبی مانند گروه کربونیل شود. بر این اساس انتظار داریم بوهمیت بتواند واکنش سنتز زانتن ها را کاتالیز کند. در این پروژه از نانوبوهمیت که با روش سل-ژل<sup>۱</sup> توسط دکتر میرزایی و همکارانش تهیه شده بود استفاده کردیم [۴۵].

## ۲-۲ بهینه نمودن شرایط واکنش

برای بهینه نمودن شرایط واکنش، از واکنش ۲-نفتول (۲۷) با ۳،۱-سیکلو هگزان دی اون و بنزالدهید به عنوان واکنش مبنا استفاده شد. در این واکنش اثر حلال، دما، مقادیر کاتالیزگر بر روی بهره ی واکنش مورد بررسی قرار گرفت.



## ۲-۲-۱ بهینه کردن مقدار کاتالیزگر، حلال و دمای واکنش

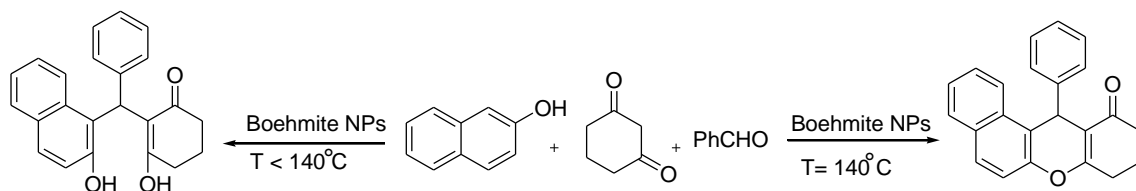
در سنتز تتراهیدروبنزو[a]زانتن-۱۱-اون اثر مقدار کاتالیزگر، حلال و دمای واکنش مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر ۵، ۱۰، ۲۰ مول درصد از کاتالیزگر، همچنین استفاده از حلال‌های آب، اتانول، استونیتریل، دی متیل فرمامید و شرایط بدون حلال در دماهای مختلف مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج در جدول (۱-۲) نشان داده شده است. طبق نتایج بدست آمده، بیشترین بهره‌ی واکنش مربوط به شرایط بدون حلال و استفاده از مقدار ۱۰ مول درصد از نانو بوهمیت، در دمای  $140^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت می‌باشد جدول (۲-۱، ردیف ۹).

جدول (۱-۲): اثرات حلال، دما، مقدار کاتالیزگر بر روی واکنش یک اکی‌والان ۲-نفтол با یک و دو دهم اکی‌والان ۳،۱-سیکلوهگزان دی اون و یک اکی‌والان بنزالدهید

| ردیف | مقدار کاتالیزگر<br>%.(mol) | شرایط واکنش و حلال | دما ( $^{\circ}\text{C}$ ) | زمان (min) | بهره واکنش<br>(%) |
|------|----------------------------|--------------------|----------------------------|------------|-------------------|
| ۱    | ۱۰                         | Neat               | ۴۰                         | ۱۲۰        | ۹۱*               |
| ۲    | ۱۰                         | Neat               | ۵۰                         | ۱۲۰        | ۷۵*               |
| ۳    | ۱۰                         | Neat               | ۶۰                         | ۱۲۰        | ۶۰*               |
| ۴    | ۱۰                         | Neat               | ۷۰                         | ۱۲۰        | ۷۶*               |
| ۵    | ۱۰                         | Neat               | ۸۰                         | ۱۲۰        | ۸۹*               |
| ۶    | ۱۰                         | Neat               | ۹۰                         | ۱۲۰        | ۸۳*               |
| ۷    | ۱۰                         | Neat               | ۱۰۰                        | ۱۲۰        | ۹۴*               |
| ۸    | ۱۰                         | Neat               | ۱۲۰                        | ۱۲۰        | ۷۸                |
| ۹    | ۱۰                         | <b>Neat</b>        | <b>۱۴۰</b>                 | <b>۱۲۰</b> | <b>۹۸</b>         |
| ۱۰   | ۵                          | Neat               | ۱۴۰                        | ۱۸۰        | ۷۱                |
| ۱۱   | ۲۰                         | Neat               | ۱۴۰                        | ۲۴۰        | ۴۸                |
| ۱۲   | ۱۰                         | آب                 | ۱۰۰                        | ۲۴۰        | ۷۰                |
| ۱۳   | ۱۰                         | اتانول             | ۸۰                         | ۲۴۰        | ۵۱                |
| ۱۴   | ۱۰                         | استونیتریل         | ۸۰                         | ۲۴۰        | ۴۰                |
| ۱۵   | ۱۰                         | دی متیل فرمامید    | ۱۴۰                        | ۲۴۰        | ۵۰                |

\* در ردیف ۱ تا ۷ بهره واکنش مربوط به محصول واسطه آگیری نشده دی هیدروکسی می باشد.

با توجه به جدول (۱-۲) استفاده از حلال‌های پروتیک آب و اتانول و حلال‌های آپروتیک استونیتریل و دی متیل فرمامید به دلیل بهره‌های پایین موفقیت آمیز نیست. مقادیر کمتر و بیشتر از ۱۰ مول درصد کاتالیزگر، باعث کاهش بهره‌ی واکنش می‌گردد. همچنین اثر دما کاملاً مهم است، در دماهای پایین‌تر از ۱۴۰°C آگیری انجام نمی‌شود و محصول واسطه غیرحلقوی دی‌هیدروکسی تشکیل می‌شود.



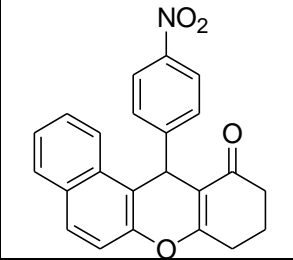
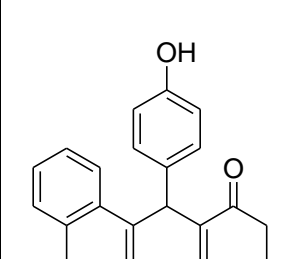
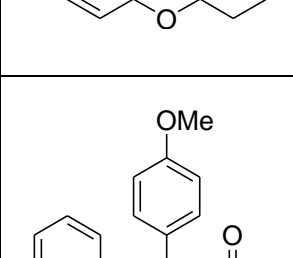
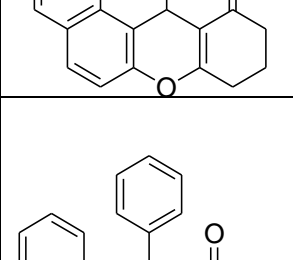
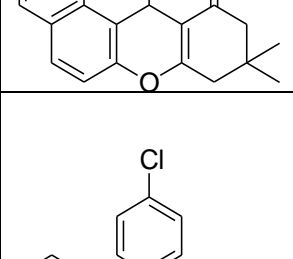
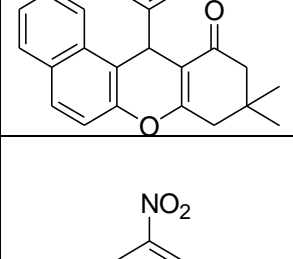
## ۳-۲ سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[a]زانتن-۱۱-اون با استفاده از کاتالیزگر نانو

### بوهمیت:

واکنش آلدهیدهای مختلف با ۲-نفتول و ۳،۱-سیکلوهگزان دی اون یا دیمیدون با توجه به شرایط بهینه که در جدول (۱-۲، ردیف ۹) آمده است، انجام گرفت و مشتقاتی از تتراهیدروبنزو[a]زانتن-۱۱-اون با بهره‌ی بالا سنتز گردید. نتایج در جدول (۲-۲) نشان داده شده است.

جدول (۲-۲): بهره‌ی واکنش، دمای ذوب و زمان انجام واکنش مشتقات تتراهیدروبنزو[a]زانتن-۱۱-اون

| ترکیب | ساختار | زمان (min) | بهره واکنش (%) | دمای ذوب (°C) | دمای ذوب [مرجع] |
|-------|--------|------------|----------------|---------------|-----------------|
| ۶۷a   |        | ۱۲۰        | ۹۸             | ۱۹۶-۱۹۸       | ۱۹۱-۱۹۲ [۵۰]    |

|     |   |     |    |         |                 |
|-----|---|-----|----|---------|-----------------|
| 67b |    | 40  | 96 | 242-244 | 237-238<br>[50] |
| 67c |    | 14  | 98 | 275-278 | 269-270<br>[48] |
| 67d |   | 150 | 97 | 188-190 | 181-182<br>[48] |
| 66a |  | 120 | 72 | 154-156 | 150-151<br>[43] |
| 66b |  | 70  | 94 | 176-178 | 182-184<br>[43] |
| 66c |  | 90  | 81 | 177-179 | 180-181<br>[43] |

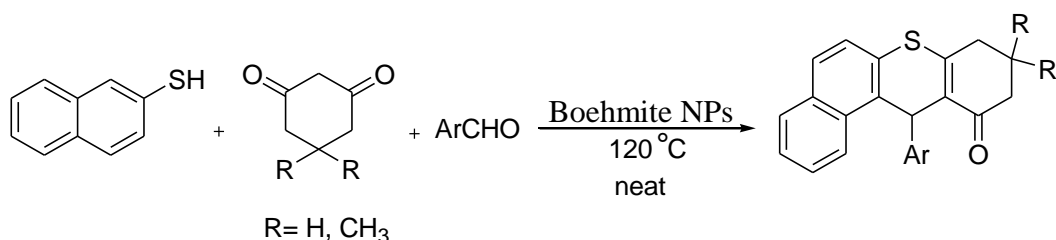


با توجه به جدول (۲-۲) بهره‌ی واکنش برای گروه‌های الکترون دهنده و هم گروه‌های الکترون کشنده بالاست، فاصله زمانی واکنش حدود ۱ تا ۲ ساعت می باشد.

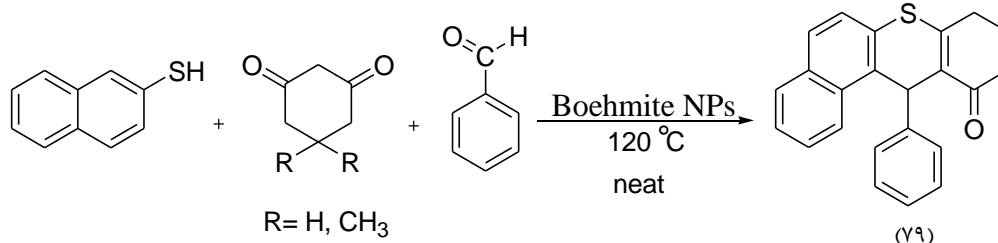
## ۴-۲ سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[a]تیو زانتن-۱۱-اون با استفاده از

### کاتالیزگر نانو بوهمیت:

در بخش دیگری از این پروژه مشتقات جدیدی از ترکیبات تیو زانتن از واکنش ۱ اکی والان از نفتالن-۲-تیول با ۱ اکی والان از آلدهیدهای آروماتیک و ۱ اکی والان دیمیدون یا ۱،۳-سیکلوهگزان دی اون در حضور کاتالیزگر نانوبوهمیت، در شرایط بدون حلال و در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  سنتز گردید.



برای بهینه نمودن شرایط واکنش، از واکنش نفتالن-۲-تیول با ۱،۳-سیکلوهگزان دی اون و بنزالدهید به عنوان واکنش مبنا استفاده شد. در این واکنش اثر دما و مقادیر کاتالیزگر بر روی بهره‌ی واکنش در شرایط بدون حلال مورد بررسی قرار گرفت.



نتایج شرایط بهینه در جدول (۳-۲) گردآوری شده است.

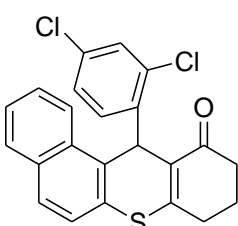
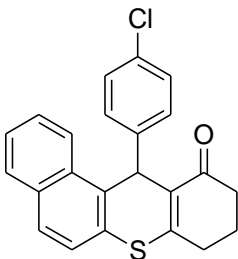
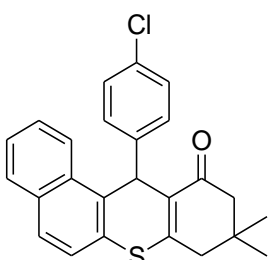
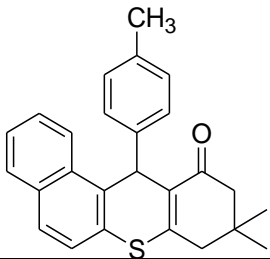
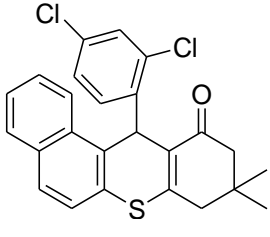
جدول (۳-۲): بهینه کردن شرایط واکنش تترا هیدروبنزو[a]تیو زانتن-۱۱-اون در شرایط بدون حلال

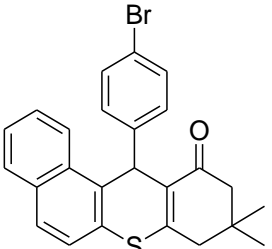
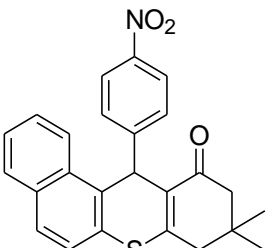
| ردیف | مقدار کاتالیزگر (mol) % | دما (°C) | زمان (min) | بهره واکنش (%) |
|------|-------------------------|----------|------------|----------------|
| ۱    | ۱۰                      | ۴۰       | ۱۰۵        | ۷۹             |
| ۲    | ۱۰                      | ۶۰       | ۹۵         | ۶۸             |
| ۳    | ۱۰                      | ۸۰       | ۸۷         | ۸۰             |
| ۴    | ۱۰                      | ۱۰۰      | ۷۶         | ۸۲             |
| ۵    | ۵                       | ۱۲۰      | ۷۵         | ۸۴             |
| ۶    | ۱۰                      | ۱۲۰      | ۳۰         | ۹۰             |
| ۷    | ۲۰                      | ۱۲۰      | ۸۵         | ۸۷             |
| ۸    | ۱۰                      | ۱۴۰      | ۷۰         | ۶۱             |

با توجه به جدول (۳-۲)، مقدار ۱۰ مول درصد از کاتالیزگر و دمای  $120^{\circ}\text{C}$  شرایط بهینه واکنش می باشد. علت پایین بودن دمای بهینه واکنش تیو زانتن نسبت به واکنش زانتن می تواند مربوط به مرحله حلقوی شدن باشد، که در مورد زانتن دمای واکنش  $140^{\circ}\text{C}$  و در مورد تیوزانتن  $120^{\circ}\text{C}$  می باشد. چون گوگرد نوکلئوفیل بهتری از اکسیژن بوده و در دمای پایین تر واکنش می دهد.

واکنش آلدهیدهای آروماتیک مختلف با نفتالن-۲-تیول و ۳،۱-سیکلووهگزان دی اون یا دیمیدون با توجه به شرایط بهینه که در جدول (۳-۲، ردیف ۶) آمده است، انجام گرفت و مشتقاتی از تترا هیدرو بنزو[a]تیو زانتن-۱۱-اون با بهره ی بالا سنتز گردید. نتایج در جدول (۴-۲) نشان داده شده است.

جدول (۲-۴): بهره‌ی واکنش، دمای ذوب و زمان انجام واکنش مشتقات تترا هیدرو بنزو[a]تیو زانتن - ۱۱-اون

| ترکیب | ساختار  | زمان (min) | بهره واکنش (%) | دمای ذوب (°C) | دمای ذوب مرجع (°C) |
|-------|---|------------|----------------|---------------|--------------------|
| ۷۹a   |    | ۶          | ۹۷             | ۱۷۵-۱۷۸       | -                  |
| ۷۹b   |   | ۳۵         | ۹۱             | ۲۱۳-۲۱۸       | -                  |
| ۸۰a   |  | ۵          | ۹۸             | ۱۸۴-۱۸۶       | -                  |
| ۸۰b   |  | ۵          | ۹۷             | ۱۹۱-۱۹۴       | -                  |
| ۸۰c   |  | ۱۲         | ۹۷             | ۱۸۱-۱۸۴       | -                  |

|     |   |    |    |         |   |
|-----|---|----|----|---------|---|
| ۸۰d |  | ۱۰ | ۹۴ | ۱۹۵-۱۹۹ | - |
| ۸۰e |  | ۱۲ | ۹۶ | ۱۷۲-۱۷۴ | - |

با توجه به جدول (۲-۴) بهره‌ی واکنش هم برای گروه‌های الکترون دهنده و هم الکترون کشنده بالاست. زمان واکنش در اکثر ترکیبات تیو زانتن کمتر از ۱۵ دقیقه می‌باشد که در مقایسه با زمان واکنش مشتقات زانتن که بین ۱ تا ۲ ساعت بود بسیار کاهش پیدا کرده که احتمالاً به مرحله‌ی حلقوی شدن مربوط است.

## ۲-۵ بازیافت کاتالیزگر نانو بوهمیت

یکی از مزیت‌های کاتالیزگر نانو بوهمیت قابل بازیافت بودن آن می‌باشد، به همین علت کاتالیزگر نانوبوهمیت در پایان واکنش ۴،۲-دی‌کلرو بنزآلدئید، ۳،۱-سیکلوهگزان دی‌اون و نفتالن-۲-تیول، جدا شد و پس از شستشو با کلروفرم و خشک شدن، سه بار دیگر مورد استفاده قرار گرفت. همانطور که در جدول (۲-۵) مشاهده می‌شود کاتالیزگر پس از سه بار بازیافت، فعالیت خوبی از خود نشان می‌دهد.

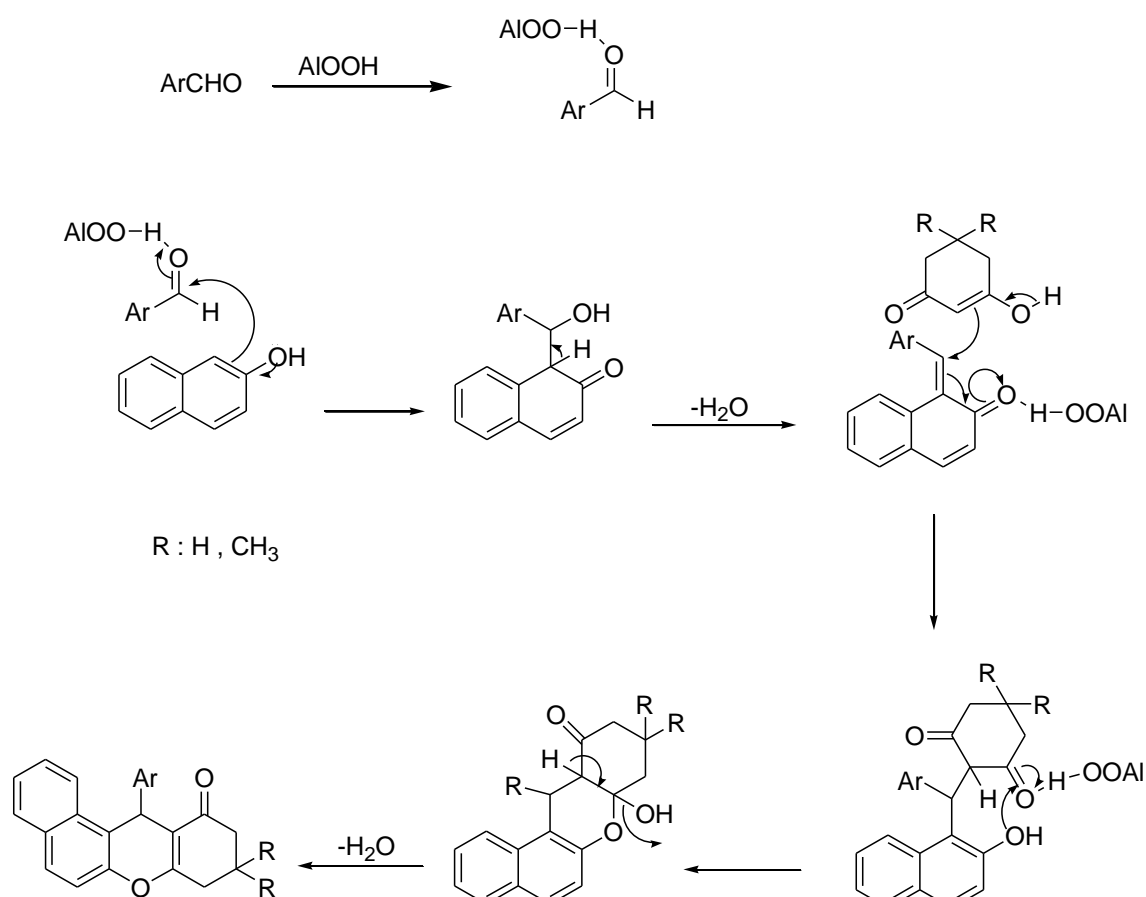
جدول (۲-۵): بهره و زمان انجام واکنش ۴،۲-دی کلرو بنزالدهید، ۳،۱-سیکلوهگزان دی اون و نفتالن ۲-تیول پس از بازیافت کاتالیزگر نانو بوهمیت

| تعداد دفعات بازیافت | بهره واکنش (%) | زمان انجام واکنش (min) |
|---------------------|----------------|------------------------|
| ۱                   | ۹۷             | ۶                      |
| ۲                   | ۹۴             | ۱۰                     |
| ۳                   | ۸۹             | ۱۲                     |

## ۲-۶ مکانیسم پیشنهادی واکنش

مکانیسم پیشنهادی برای سنتز مشتقات ترا هیدرو بنزو [a]زانتن ۱۱-اون در طرح (۲-۱) نشان داده

شده است. در این واکنش، نانوبوهمیت به عنوان کاتالیزگر نقش اسید برونستد را بازی می کند [۴۷].



## ۷-۲ شواهد طیفی مشتقات تترا هیدرو بنزو [a] زانتن و مشتقات تیو زانتن آن

### ۱۲- (۴-نیترو فنیل) -۱۲،۱۰،۹،۸- تترا هیدرو بنزو [a] زانتن -۱۱-اون (۶۷b)

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون های سه گروه  $\text{CH}_2$  در  $\delta$  ۱/۹ و  $\delta$  ۲/۳ و  $\delta$  ۲/۷ با سطح زیر پیک هر کدام دو پروتون مشاهده می شود. پروتون CH حلقه زانتی با سطح زیر پیک یک هیدروژن در  $\delta$  ۵/۷ بصورت یکتایی ظاهر شده است. همچنین پروتون های حلقه های آروماتیک را به صورت چند تایی در دو ناحیه  $\delta$  ۷/۳-۷/۷ و  $\delta$  ۷/۷-۸/۲ هر کدام با سطح زیر پیک پنج پروتون مشاهده می شود (طیف شماره ۱).

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به گروه -های  $\text{CH}_2$  و CH های حلقه های آروماتیک در ناحیه  $3072-2960\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می گردد. همچنین جذب مربوط به گروه کربونیل در  $1648\text{ cm}^{-1}$  و جذب کششی متقارن و نامتقارن گروه  $\text{NO}_2$  به ترتیب در  $1347\text{ cm}^{-1}$  و  $1516\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود (طیف شماره ۲).

### ۱۲- (۴-هیدروکسی) -۱۲،۱۰،۹،۸- تترا هیدرو بنزو [a] زانتن -۱۱-اون (۶۷c)

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون های سه گروه  $\text{CH}_2$  در  $\delta$  ۱/۹ و  $\delta$  ۲/۳ و  $\delta$  ۲/۷ با سطح زیر پیک هر کدام دو پروتون مشاهده می شود. پروتون CH حلقه ی زانتی در  $\delta$  ۵/۴ با سطح زیر پیک یک پروتون بصورت یکتایی ظاهر شده است. همچنین پروتون های حلقه های آروماتیک را به صورت چند تایی در دو ناحیه  $\delta$  ۶/۵-۶/۸ و  $\delta$  ۶/۸-۷/۲ هر کدام با سطح زیر پیک دو پروتون و در دو ناحیه دیگر در  $\delta$  ۷/۲-۷/۷ و  $\delta$  ۷/۷-۸/۱ هر کدام با سطح زیر

پیک سه پروتون مشاهده می‌کنیم. پیک مربوط به OH در  $\delta$  ۹/۲ به صورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون مشاهده می‌شود (طیف شماره ۳).

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به گروه‌های  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}$  حلقه‌های آروماتیک در ناحیه  $2944-3056 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌گردد. جذب مربوط به گروه کربونیل در  $1632 \text{ cm}^{-1}$  و جذب مربوط به گروه OH در  $3328 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌گردد (طیف شماره ۴).

### ۱۲-پارا-تولیل-۸،۹،۱۰،۱۲-تترا هیدروبنزو[a]زانتن-۱۱-اون (۶۷d)

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های سه گروه  $\text{CH}_2$  در  $1/9$  و  $2/3$  و  $2/7$   $\delta$  با سطح زیر پیک هر کدام دو پروتون مشاهده می‌شود. پروتون‌های گروه  $\text{OCH}_3$  در ناحیه  $3/6$  با سطح زیر پیک سه پروتون بصورت یکتایی قابل مشاهده است. پروتون  $\text{CH}$  حلقه‌ی زانتی در  $5/5$   $\delta$  بصورت یکتایی با سطح زیر پیک یک پروتون ظاهر شده است. همچنین پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک را به صورت چند تایی در دو ناحیه  $6/18-6/15$   $\delta$  و  $7/3-7/0.5$   $\delta$  هر کدام با سطح زیر پیک دو پروتون و در دو ناحیه‌ی دیگر در  $7/7-7/3$   $\delta$  و  $8/1-7/7$   $\delta$  هر کدام با سطح زیر پیک سه پروتون را مشاهده می‌کنیم (طیف شماره ۵).

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به گروه-های  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}$  حلقه‌های آروماتیک در ناحیه  $2884-3088 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌گردد. همچنین جذب کششی مربوط به گروه کربونیل در  $1648 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود (طیف شماره ۶).

### ۱۲-(۴،۲-دی کلروفنیل)-۸،۹،۱۰،۱۲-تترا هیدروبنزو[a]تیو زانتن-۱۱-اون (۷۹a)

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های گروه های  $\text{CH}_2$  در  $1/8$  و  $2/3$   $\delta$  با سطح زیر پیک شش پروتون مشاهده می‌شود. پروتون  $\text{CH}$  حلقه‌ی

زانتی با سطح زیر پیک یک پروتون در  $\delta$  ۶/۱ بصورت یکتایی ظاهر شده است. همچنین پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک را به صورت چندتایی در ناحیه  $\delta$  ۷/۳-۸/۴ با سطح زیر پیک نه پروتون مشاهده می‌شود (طیف شماره ۷).

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به گروه‌های  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}$  حلقه‌های آروماتیک در ناحیه  $2880-3168\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌گردد. همچنین جذب مربوط به گروه کربونیل در ناحیه  $1616\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود (طیف شماره ۸).

#### ۱۲- (۴- کلروفنیل) -۸،۹،۱۰،۱۲-تترا هیدروبنزو[a]نیو زانتن-۱۱-اون (۷۹b)

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های  $\text{CH}_2$  در  $\delta$  ۱/۸ و ۲/۱ با سطح زیر پیک شش پروتون مشاهده می‌شود. پروتون  $\text{CH}$  حلقه‌ی زانتی با سطح زیر پیک یک پروتون در  $\delta$  ۴/۵ بصورت یکتایی ظاهر شده است. همچنین پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک را به صورت چندتایی در ناحیه  $\delta$  ۷/۲-۸/۲ با سطح زیر پیک ده پروتون مشاهده می‌شود (طیف شماره ۹).

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به گروه‌های  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}$  حلقه‌های آروماتیک در ناحیه  $2880-3072\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌گردد. همچنین جذب مربوط به گروه کربونیل در ناحیه  $1664\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود (طیف شماره ۱۰).

#### ۱۲- (۴- کلروفنیل) -۹،۹-دی متیل -۸،۹،۱۰،۱۲-تترا هیدروبنزو[a]تیوز زانتن-۱۱-اون (۸۰a)

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دو گروه  $\text{CH}_3$  به صورت یکتایی در  $\delta$  ۰/۹ با سطح زیر پیک شش پروتون مشاهده می‌گردد. پروتون‌های دو گروه



CH<sub>2</sub> در  $\delta$  ۲/۲ با سطح زیر پیک چهار پروتون مشاهده می‌شود. پروتون CH حلقه‌ی زانتی با سطح زیر پیک یک پروتون در  $\delta$  ۵/۹ به صورت یکتایی ظاهر شده است. همچنین پیک پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک را به صورت چندتایی در ناحیه‌ی  $\delta$  ۷/۳-۷/۹ با سطح زیر پیک ده پروتون مشاهده می‌کنیم (طیف شماره ۱۱).

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به گروه-های CH<sub>3</sub>، CH<sub>2</sub> و CH حلقه‌های آروماتیک در ناحیه  $2960-3040\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌گردد. همچنین جذب مربوط به گروه کربونیل در  $1610\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود (طیف شماره ۱۲).

۹،۹-دی متیل-۱۲-(۴-متیل فنیل)-۸،۹،۱۰،۱۲-تتراهیدروبنزو[a]نیو زانتن-۱۱-

اون(۸۰b)

در طیف <sup>1</sup>H NMR این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دو گروه CH<sub>3</sub> بصورت یکتایی در  $\delta$  ۰/۹ با سطح زیر پیک شش پروتون مشاهده می‌گردد. پروتون‌های دو گروه CH<sub>2</sub> و همچنین گروه CH<sub>3</sub> در  $\delta$  ۲/۲ با سطح زیر پیک هفت پروتون مشاهده می‌گردد. پروتون CH حلقه‌ی زانتی با سطح زیر پیک یک پروتون در  $\delta$  ۵/۸ به صورت یکتایی ظاهر شده است. همچنین پیک پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک را به صورت چند تایی در ناحیه‌ی  $\delta$  ۶/۹-۷/۹ با سطح زیر پیک ده پروتون مشاهده می‌کنیم (طیف شماره ۱۳).

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است. جذب کششی مربوط به گروه-های CH<sub>3</sub>، CH<sub>2</sub> و CH حلقه آروماتیک در ناحیه  $2880-3040\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌گردد. همچنین جذب مربوط به گروه کربونیل در  $1610\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود (طیف شماره ۱۴).

۱۲- (۴،۲- دی کلروفنیل)-۹،۹- دی متیل -۸،۹،۱۰،۱۲- تترا هیدروبنزو[a]تیو زانتن-۱۱- اون (۸۰c)

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دو گروه  $\text{CH}_3$  بصورت یکتایی در  $\delta$  ۰/۹ با سطح زیر پیک شش پروتون مشاهده می‌گردد. پروتون‌های دو گروه  $\text{CH}_2$  در  $\delta$  ۲/۲ با سطح زیر پیک چهار پروتون به صورت یکتایی ظاهر شده است. پروتون CH حلقه‌ی زانتی با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت یکتایی در  $\delta$  ۶/۱ ظاهر شده است. همچنین پیک پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک را به صورت چند تایی در ناحیه‌ی  $\delta$  ۷/۳-۸/۲۳ با سطح زیر پیک نه پروتون مشاهده می‌گردد (طیف شماره ۱۵).

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است. جذب کششی مربوط به گروه-های  $\text{CH}_3$ ،  $\text{CH}_2$  و CH های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۲۸۸۰-۳۱۶۸ مشاهده می‌گردد. همچنین جذب مربوط به گروه کربونیل در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۱۶ دیده می‌شود (طیف شماره ۱۶).

۱۲- (۴- برموفنیل)-۹،۹- دی متیل -۸،۹،۱۰،۱۲- تترا هیدروبنزو[a]تیو زانتن-۱۱- اون (۸۰d)

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دو گروه  $\text{CH}_3$  بصورت یکتایی در  $\delta$  ۰/۹ با سطح زیر پیک شش پروتون مشاهده می‌گردد. پروتون‌های دو گروه  $\text{CH}_2$  به صورت یکتایی در  $\delta$  ۲/۲ با سطح زیر پیک چهار پروتون مشاهده می‌شود. پروتون CH حلقه-ی زانتی با سطح زیر پیک یک پروتون به صورت یکتایی در  $\delta$  ۵/۸ ظاهر شده است. همچنین پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک به صورت چند تایی در ناحیه  $\delta$  ۷/۲-۷/۹ با سطح زیر پیک ده پروتون مشاهده می‌شود (طیف شماره ۱۷).

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است. جذب کششی مربوط به گروه-های  $\text{CH}_3$ ،  $\text{CH}_2$  و CH های حلقه‌های آروماتیک در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۲۸۸۰-۳۰۵۶ مشاهده می‌گردد. همچنین جذب مربوط به گروه کربونیل در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۱۰ دیده می‌شود (طیف شماره ۱۸).

۹،۹-دی متیل-۱۲-(۴-نیتروفنیل)-۸،۹،۱۰،۱۲-تتراهیدرو بنزو[a]تیو زانتن-۱۱-اون (۸۰e)

در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیب که در حلال DMSO دوتره گرفته شده است، پروتون‌های دو گروه  $\text{CH}_3$  بصورت یکتایی در  $\delta$  ۰.۹ با سطح زیر پیک شش پروتون مشاهده می‌گردد. پروتون‌های دو گروه  $\text{CH}_2$  در  $\delta$  ۲.۳ با سطح زیر پیک چهار پروتون مشاهده می‌گردد. پروتون  $\text{CH}$  حلقه‌ی زانتنی با سطح زیر پیک یک پروتون در  $\delta$  ۶.۱ به صورت یکتایی ظاهر شده است. همچنین پیک پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک را به صورت چند تایی در ناحیه  $\delta$  ۷.۳-۸.۴ با سطح زیر پیک ده پروتون مشاهده می‌کنیم (طیف شماره ۱۹).

در طیف IR این ترکیب که به صورت قرص KBr گرفته شده است، جذب کششی مربوط به گروه-های  $\text{CH}_3$ ،  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}$  حلقه‌های آروماتیک در ناحیه  $2880-3040\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌گردد. همچنین جذب مربوط به گروه کربونیل در  $1610\text{ cm}^{-1}$  و جذب کششی متقارن و نامتقارن گروه  $\text{NO}_2$  به ترتیب در  $1347\text{ cm}^{-1}$  و  $1520\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود (طیف شماره ۲۰).

## ۸-۲ نتیجه گیری :

در این کار پژوهشی مشتقاتی از تترا هیدروبنزو[a]زانتن-۱۱-اون و تیو زانتن‌های مربوطه با استفاده از مواد اولیه‌ی ۲-نفتول یا نفتالن-۲-تیول، دیمیدون یا ۱،۳-سیکلوهاگزان دی اون و آلدئیدهای آروماتیک مختلف در حضور کاتالیزگر نانوبوهمیت و در شرایط بدون حلال در دمای  $140^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$  سنتز گردید. از ویژگی‌های این روش می‌توان موارد زیر را نام برد:

۱- تک ظرفی بودن واکنش، که نیازی به جداسازی واسطه‌ها و انجام واکنش در مراحل بعدی که منجر به کاهش بهره‌ی واکنش می‌شود، نیست.

۲- استفاده از کاتالیزگر نانوبوهمیت که به سادگی از محیط واکنش قابل بازیافت است.

۳- کاتالیزگر نانوبوهمیت غیرسمی، سازگار با محیط زیست و پایدار در شرایط واکنش است.

۴- کاتالیزگر نانوبوهمیت قابلیت استفاده مجدد را دارد، بدون اینکه بهره‌ی واکنش به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یابد.

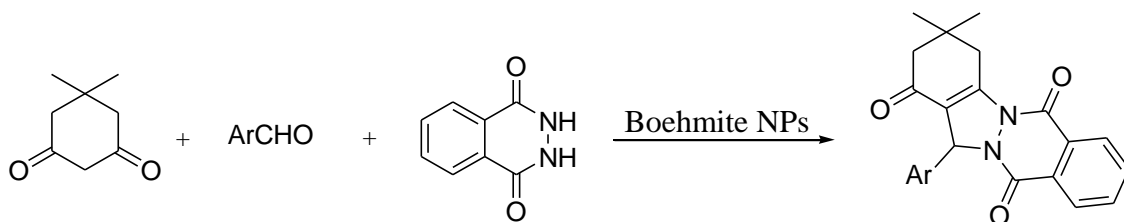
۵- انجام واکنش در شرایط بدون حلال، چون حلال‌های آلی سمی و مخرب محیط زیست هستند.

۶- بهره‌ی بالای واکنش.

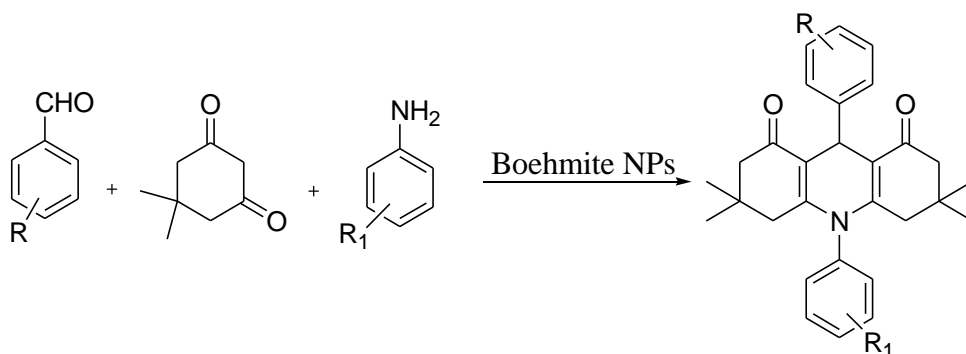
## ۹-۲ آینده نگری

می‌توان از کاتالیزگر نانوبوهمیت در سنتز سایر واکنش‌های چند جزئی شناخته شده یا جدید استفاده کرد که به چند مورد اشاره می‌شود:

### ۱- سنتز فتالازین‌ها



### ۲- سنتز مشتقات تتراهیدرو آکریدین



فصل سوم

# بخش تجربی



## ۳ بخش تجربی

### ۳-۱ دستگاه‌ها

رزونانس مغناطیس هسته‌ای هیدروژن ( $^1\text{H NMR}$ ) با میدان  $80\text{MHz}$  توسط بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه صنعتی شاهرود انجام گرفته است. چندگانگی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای به صورت یک‌تایی (s)، چندتایی (m) و پهن (br) مشخص شده است.

طیف‌های مادون قرمز (IR) ، با استفاده از دستگاه Shimadzu 470 IR Spectrometer ثبت گردیده است.

طیف‌های IR ترکیبات به صورت قرص‌های KBr گرفته شده است. فرکانس‌های ارتعاشی در واحد عدد موجی ( $\text{cm}^{-1}$ ) می‌باشد.

نقطه‌ی ذوب ترکیبات با استفاده از دستگاه Electrothermal/Bamstead اندازه‌گیری شده است.

### ۳-۲ مواد اولیه

مواد اولیه از شرکت‌های تجاری اکروس<sup>۱</sup>، فلوکا<sup>۲</sup> و مرک<sup>۳</sup> خریداری شده است.

---

1. Across  
2. Fluka  
3. Merck

### ۳-۴ تهیه مشتقات تتراهیدروبنزو[a]زانتن-۱۱-اون و مشتقات تیول آن

مخلوطی از واکنش، ۲-نفتول یا نفتالن-۲-تیول (۱ mmol)، مشتقات بنزالدهید (۱ mmol) و ۱.۳-سیکلوهگزان دی اون یا دیمیدون (۱/۲ mmol) در حضور نانوبوهمیت (۱۰ mol %) در شرایط بدون حلال و در دمای ۱۴۰-۱۲۰ °C قرار داده شد. پس از پایان واکنش که با جامد شدن مخلوط واکنش مشخص می شود، مخلوط واکنش سرد می شود، محصول بدست آمده با آب شستشو داده شده و با اتانول جوشان متبلور گردید. دمای ذوب، بهره ی واکنش و مشخصات طیفی ترکیبات سنتز شده و بصورت زیر است.

### ۱۲-(۴-نیتروفنیل)-۱۲،۱۰،۹،۸-تترا هیدروبنزو[a]زانتن-۱۱-اون (۶۷b)

نقطه ی ذوب: ۲۴۲-۲۴۴ °C      زمان: ۴۰ min      بهره ی واکنش: ۹۶٪

$^1\text{H NMR}$ , (۸۰ MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  ۱/۹(m, ۲H, CH<sub>2</sub>),  $\delta$  ۲/۳(t, ۲H, CH<sub>2</sub>),  $\delta$  ۲/۷(t, ۲H, CH<sub>2</sub>),  $\delta$  ۵/۷(s, ۱H, CH),  $\delta$  ۷/۳-۷/۷(m, ۵H, ArH),  $\delta$  ۷/۷-۸/۲(m, ۵H, ArH) ; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ۳۰۷۲، ۲۹۶۰، ۱۶۴۸، ۱۵۱۶، ۱۳۴۷

### ۱۲-(۴-هیدروکسی فنیل)-۱۲،۱۰،۹،۸-تترا هیدروبنزو[a]زانتن-۱۱-اون (۶۷c)

نقطه ی ذوب: ۲۷۵-۲۷۸ °C      زمان: ۱۴ min      بهره ی واکنش: ۹۸٪

$^1\text{H NMR}$ , (۸۰ MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  ۱/۹(m, ۲H, CH<sub>2</sub>),  $\delta$  ۲/۳ (t, ۲H, CH<sub>2</sub>),  $\delta$  ۲/۷ (t, ۲H, CH<sub>2</sub>),  $\delta$  ۵/۴(s, ۱H, CH),  $\delta$  ۶/۵-۶/۸(m, ۲H, ArH),  $\delta$  ۶/۸-۷/۲(m, ۲H, ArH),  $\delta$  ۷/۲-۷/۷(m, ۳H, ArH),  $\delta$  ۷/۷-۸/۱ (m, ۳H, ArH),  $\delta$  ۹/۲(s, ۱H, OH); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ۱۶۳۲، ۲۹۴۴، ۳۰۵۶، ۳۳۲۸



۱۲-پارا-تولیل-۸،۹،۱۰،۱۲-تترا هیدروبنزو[a]زانتن-۱۱-اون(۶۷d)

نقطه‌ی ذوب: ۱۸۸-۱۹۰°C زمان: ۱۵۰ min بهره‌ی واکنش: ۹۱٪

$^1\text{H NMR}$ , (۸۰ MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  ۱/۹(m, ۲H, CH<sub>2</sub>),  $\delta$  ۲/۳ (t, ۲H, CH<sub>2</sub>),  $\delta$  ۲/۷ (t, ۲H, CH<sub>2</sub>),  $\delta$  ۲/۶ (s, ۳H, OCH<sub>3</sub>),  $\delta$  ۵/۵(s, ۱H, CH),  $\delta$  ۶/۵-۶/۸(m, ۲H, ArH),  $\delta$  ۷/۰۵-۷/۳(m, ۲H, ArH),  $\delta$  ۷/۳-۷/۷(m, ۳H, ArH),  $\delta$  ۷/۷-۸/۱ (m, ۳H, ArH), IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ۱۶۴۸, ۲۸۸۴, ۳۰۸۸

۱۲-(۴-دی کلروفیل)-۸،۹،۱۰،۱۲-تترا هیدروبنزو[a]تیو زانتن-۱۱-اون(۷۹a)

نقطه‌ی ذوب: ۱۷۵-۱۷۸°C زمان: ۱۰ min بهره‌ی واکنش: ۹۷٪

$^1\text{H NMR}$ , (۸۰ MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  ۱/۸(m, ۲H, CH<sub>2</sub>),  $\delta$  ۲/۳ (t, ۲H, CH<sub>2</sub>),  $\delta$  ۲/۷ (t, ۲H, CH<sub>2</sub>),  $\delta$  ۶/۱(s, ۱H, CH),  $\delta$  ۷/۳-۸/۴ (m, ۹H, ArH), IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ۱۶۱۶, ۲۸۸۰, ۳۱۶۸

۱۲-(۴-کلروفیل)-۸،۹،۱۰،۱۲-تترا هیدروبنزو[a]تیو زانتن-۱۱-اون(۷۹b)

نقطه‌ی ذوب: ۲۱۳-۲۱۷°C زمان: ۳۵ min بهره‌ی واکنش: ۹۱٪

$^1\text{H NMR}$ , (۸۰ MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  ۱/۸(m, ۲H, CH<sub>2</sub>),  $\delta$  ۲/۲ (t, ۲H, CH<sub>2</sub>),  $\delta$  ۲/۷ (t, ۲H, CH<sub>2</sub>),  $\delta$  ۴/۵(s, ۱H, CH),  $\delta$  ۷/۲-۸/۲ (m, ۱۰H, ArH); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ۱۶۶۴, ۲۸۸۰, ۳۰۷۲

۱۲-(۴-کلروفیل)-۹،۹-دی متیل-۸،۹،۱۰،۱۲-تترا هیدروبنزو[a]تیو زانتن-۱۱-اون(۸۰a)

نقطه‌ی ذوب: ۱۸۴-۱۸۶°C زمان: ۵ min بهره‌ی واکنش: ۹۸٪

$^1\text{H NMR}$ , (۸۰ MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  ۰/۹(s, ۶H, ۲CH<sub>3</sub>),  $\delta$  ۲/۲(s, ۴H, CH<sub>2</sub>),  $\delta$  ۵/۹(s, ۱H, CH),  $\delta$  ۷/۳-۷/۹(m, ۱۰H, ۳ArH); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ۱۶۱۰, ۲۹۶۰, ۳۰۴۰

۹،۹-دی متیل-۱۲-(۴-متیل فنیل)-۱۲،۱۰،۹،۸-تترا هیدروبنزو[a]تیو زانتن-۱۱-اون (۸۰b)

نقطه‌ی ذوب: ۱۹۱-۱۹۴°C زمان: ۵ min بهره‌ی واکنش: ۹۷٪

$^1\text{H NMR}$ , (۸۰ MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  ۰/۹ (s, ۶H, ۲CH<sub>3</sub>),  $\delta$  ۲/۲ (s, ۷H, ۲CH<sub>2</sub>, ۱CH<sub>3</sub>),  $\delta$  ۵/۸ (s, ۱H, CH), ۶/۹-۷/۹ (m, ۱۰H, ۳ArH); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ۳۰۴۰، ۲۸۸۰، ۱۶۱۰

۱۲-(۴،۲-دی کلروفنیل)-۹،۹-دی متیل-۱۲،۱۰،۹،۸-تترا هیدروبنزو[a]تیو زانتن-۱۱-اون

(۸۰c)

نقطه‌ی ذوب: ۱۸۱-۱۸۴°C زمان: ۱۲ min بهره‌ی واکنش: ۹۷٪

$^1\text{H NMR}$ , (۸۰ MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  ۰/۹ (s, ۶H, ۲CH<sub>3</sub>),  $\delta$  ۲/۲ (s, ۴H, ۲CH<sub>2</sub>),  $\delta$  ۶/۶ (s, ۱H, CH) ۷/۳-۸/۲ (m, ۹H, ۳ArH); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ۱۶۱۶، ۲۸۸۰، ۳۱۶۸

۱۲-(۴-بروموفنیل)-۹،۹-دی متیل-۱۲،۱۰،۹،۸-تترا هیدروبنزو[a]تیو زانتن-۱۱-اون

(۸۰d)

نقطه‌ی ذوب: ۱۹۵-۱۹۹°C زمان: ۱۰ min بهره‌ی واکنش: ۹۴٪

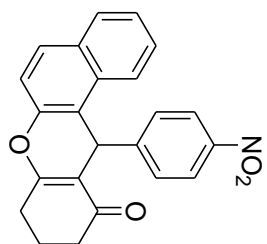
$^1\text{H NMR}$ , (۸۰ MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  ۰/۹ (s, ۶H, ۲CH<sub>3</sub>),  $\delta$  ۲/۲ (s, ۴H, ۲CH<sub>2</sub>),  $\delta$  ۵/۸ (s, ۱H, CH) ۷/۳-۷/۹ (m, ۱۰H, ۳ArH); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ۱۶۱۰، ۲۸۸۰، ۳۰۵۶

۹،۹-دی متیل-۱۲-(۴-نیترو فنیل)-۱۲،۱۰،۹،۸-تترا هیدروبنزو[a]تیو زانتن-۱۱-اون (۸۰e)

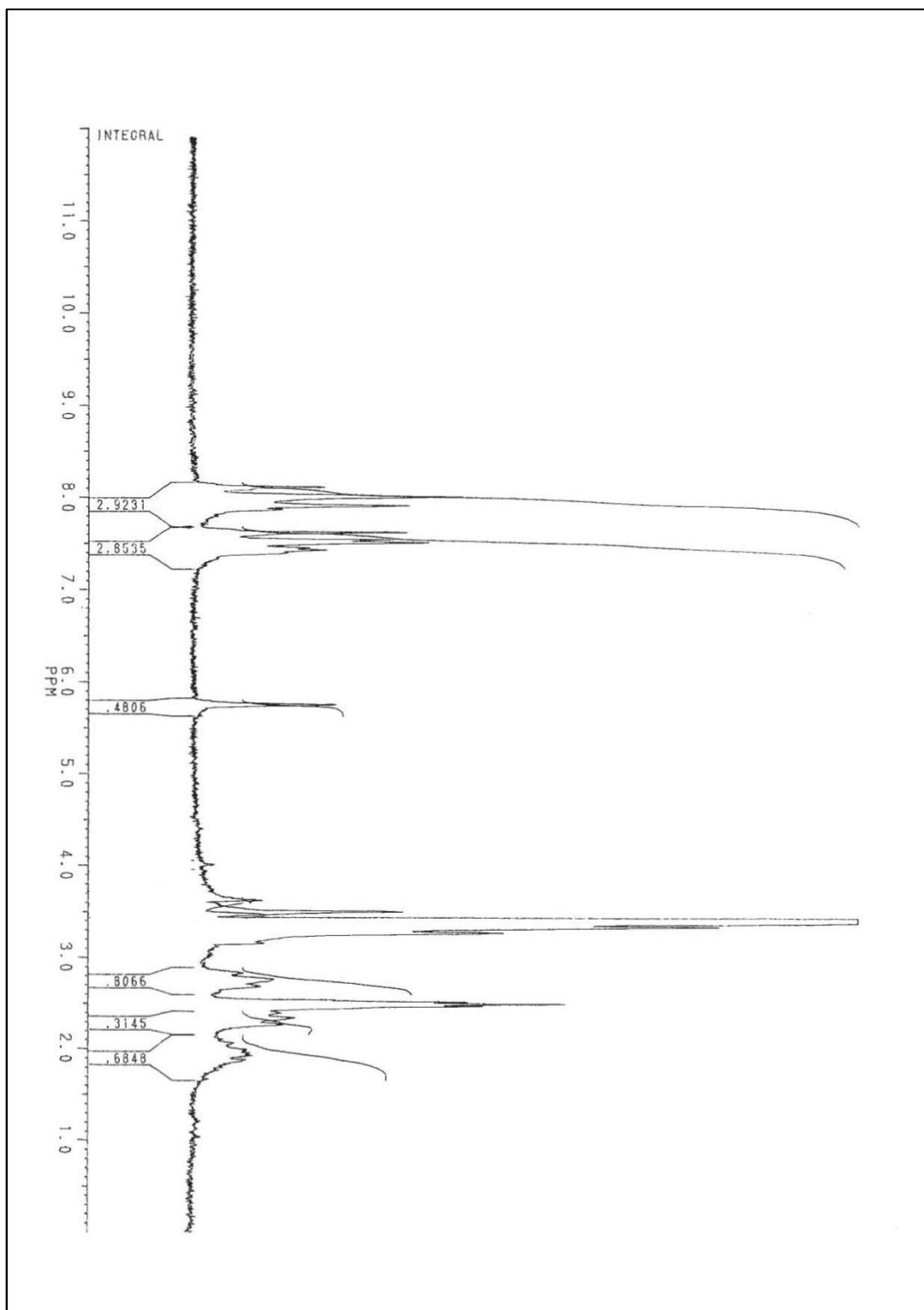
نقطه‌ی ذوب: ۱۷۲-۱۷۴°C زمان: ۱۲ min بهره‌ی واکنش: ۹۶٪

$^1\text{H NMR}$ , (۸۰ MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  ۰/۹ (s, ۶H, ۲CH<sub>3</sub>),  $\delta$  ۲/۳ (s, ۴H, ۲CH<sub>2</sub>),  $\delta$  ۶/۰۵ (s, ۱H, CH) ۷/۳-۸/۴ (m, ۱۰H, ۳ArH); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ۳۰۴۰، ۲۸۸۰، ۱۶۱۰، ۱۵۲۰، ۱۳۴۷

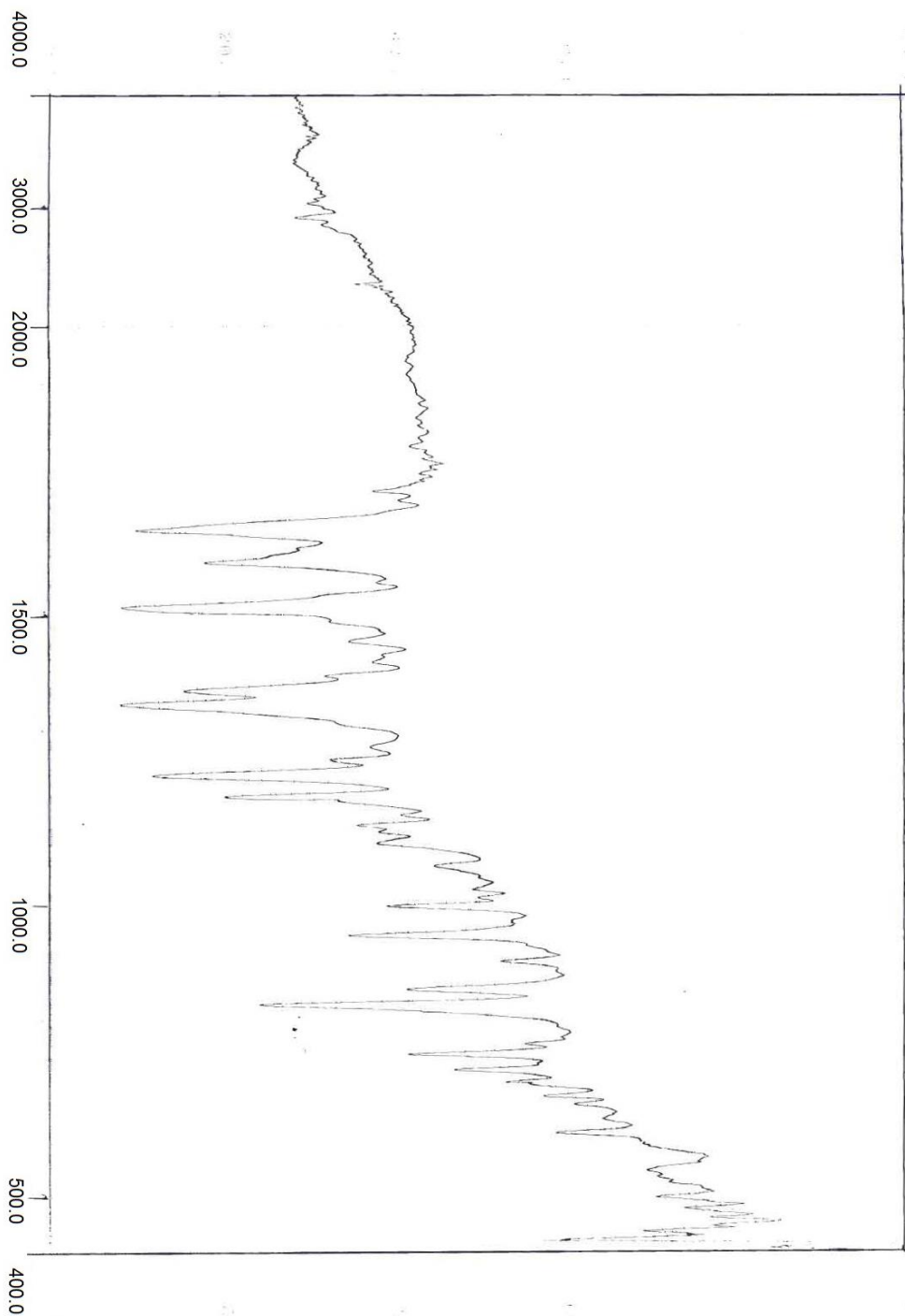
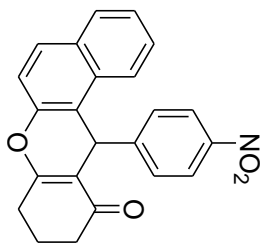
# ضمیمہ

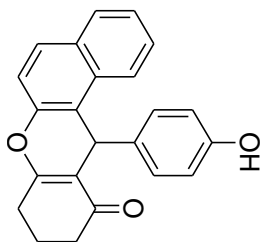


طیف شماره ۱

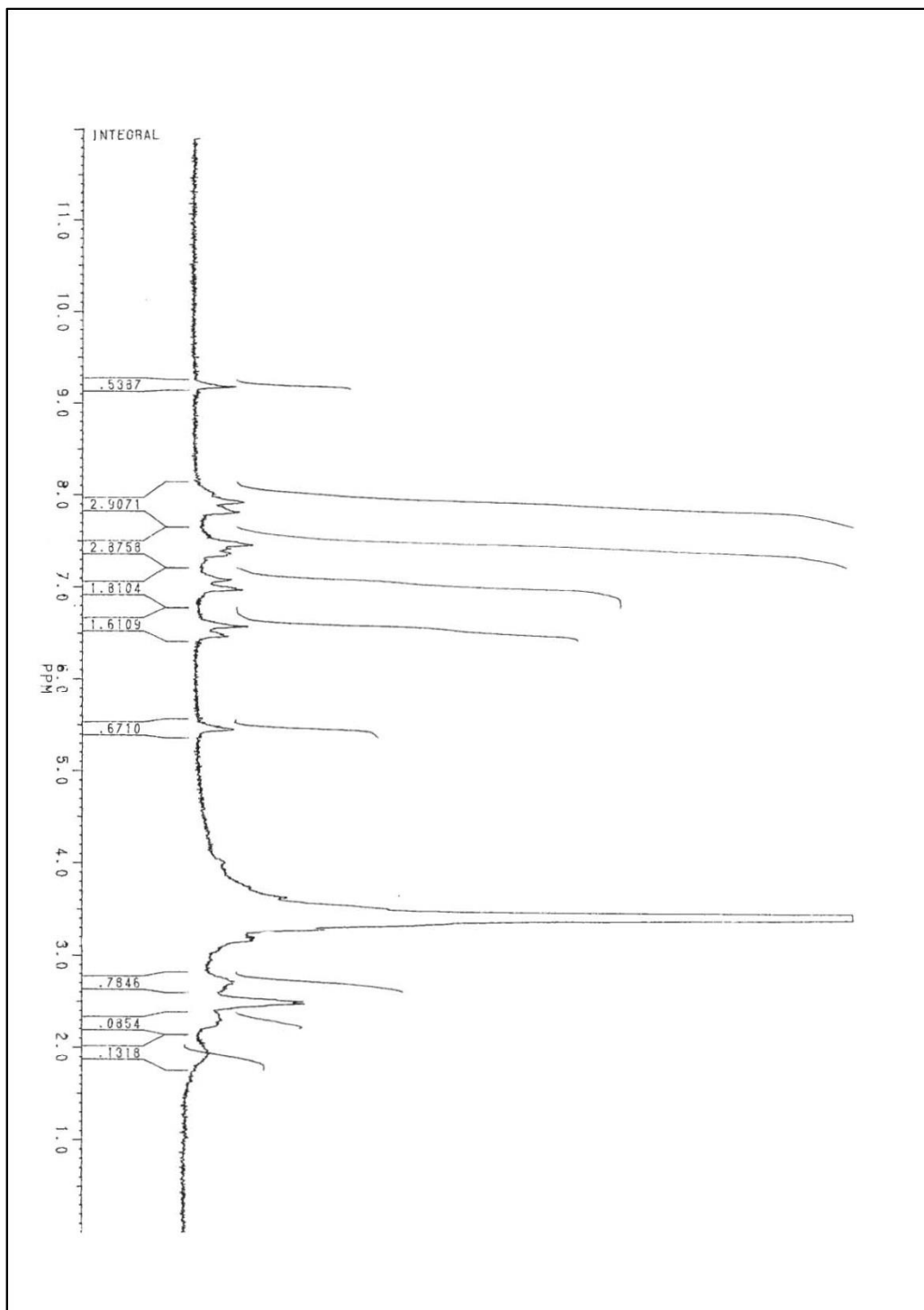


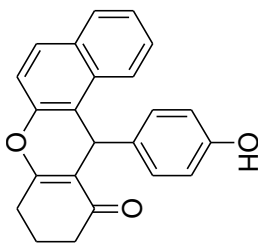
طیف شماره ۲



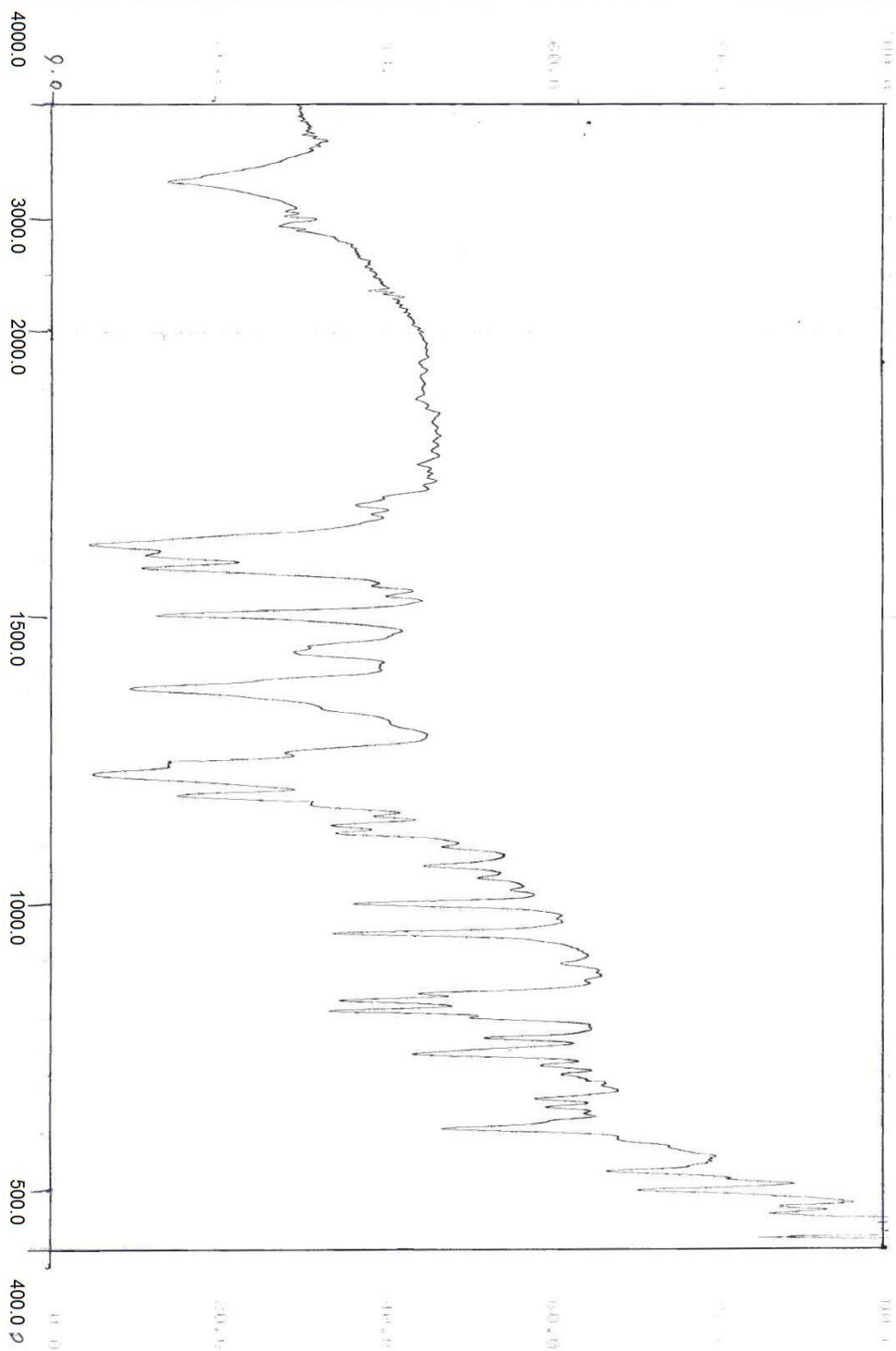


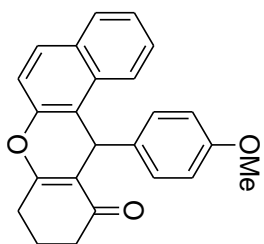
طیف شماره ۳



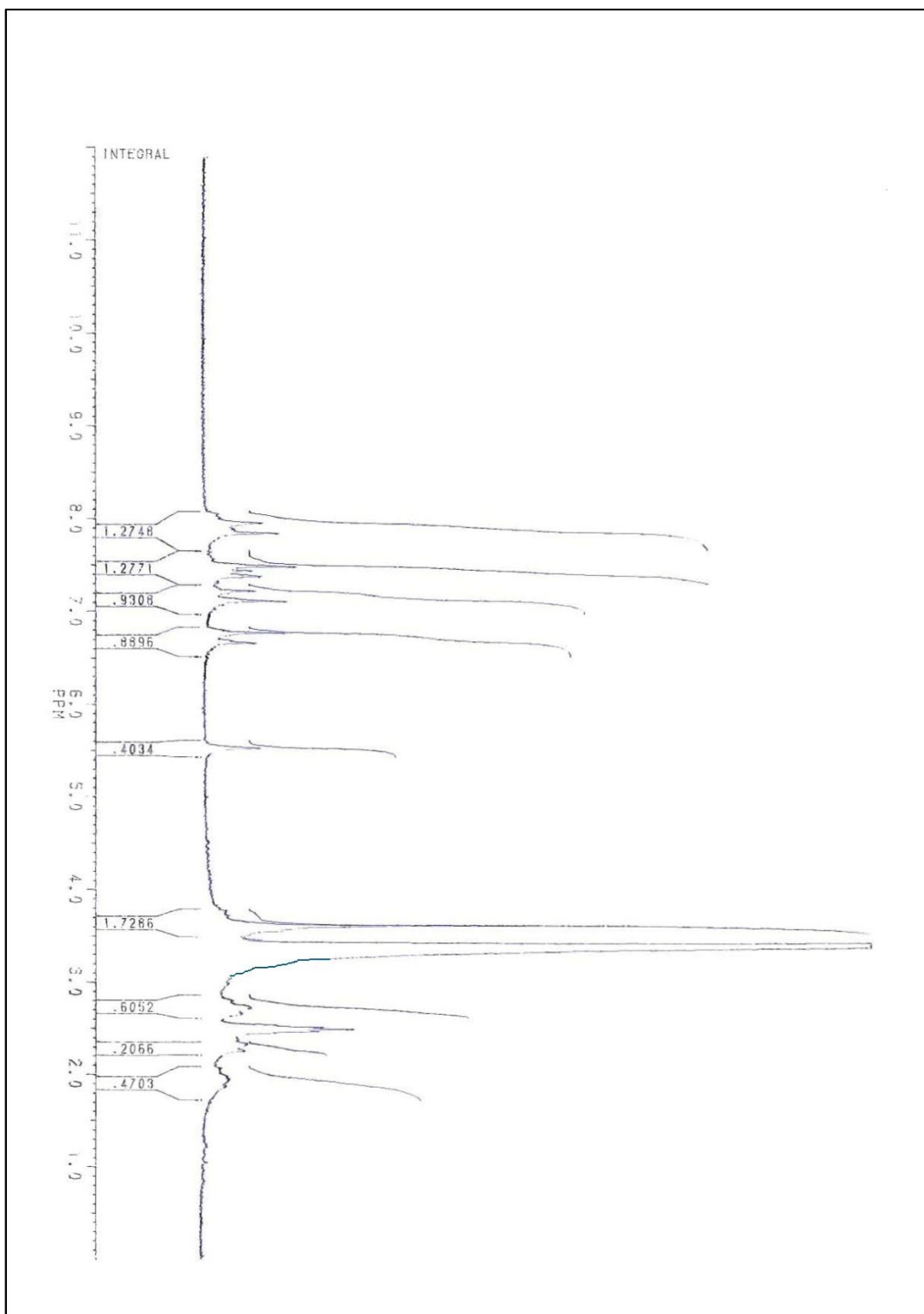


طیف شماره ۴

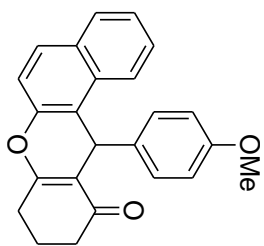




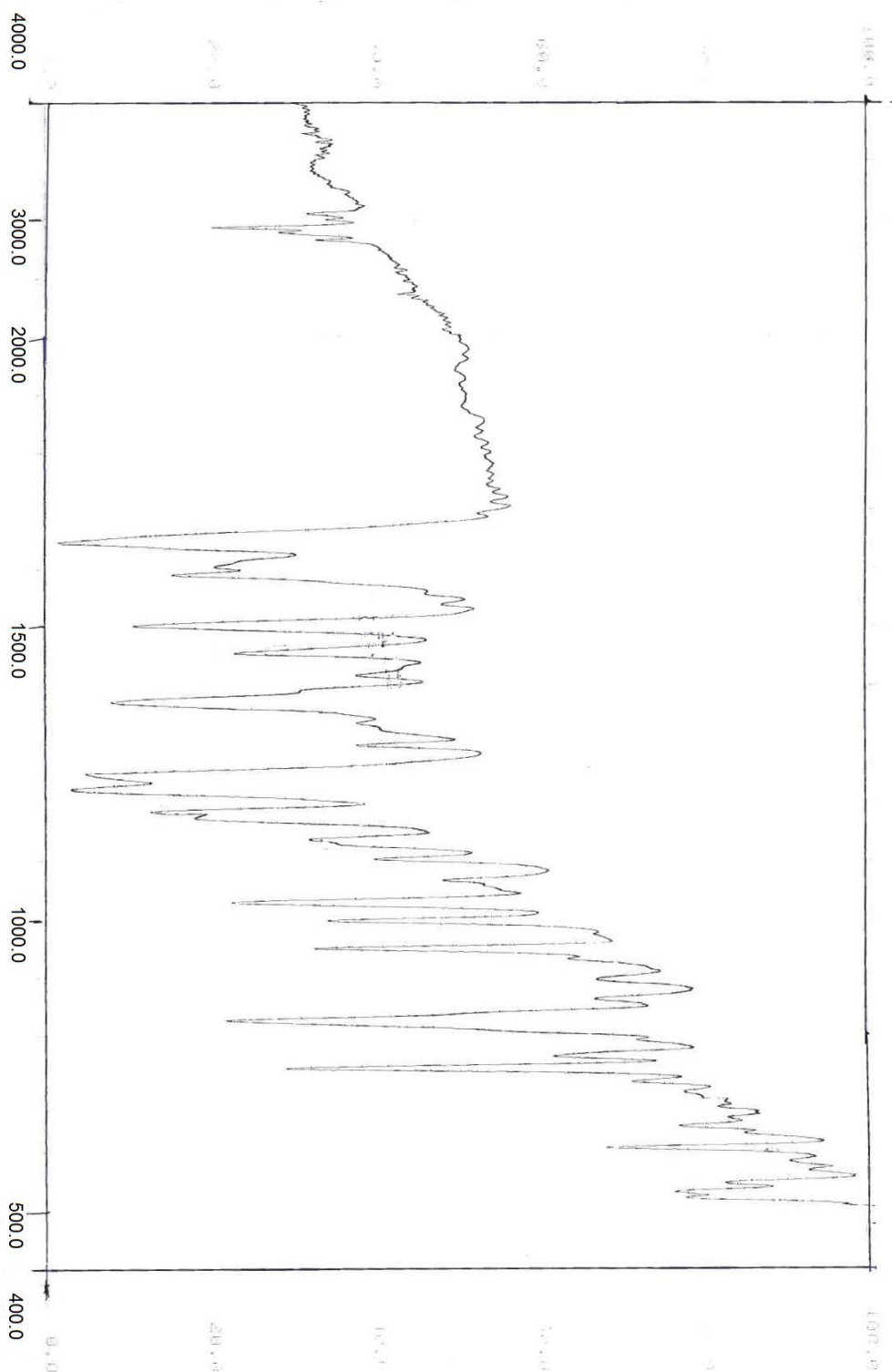
طیف شماره ۵

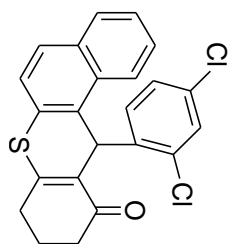




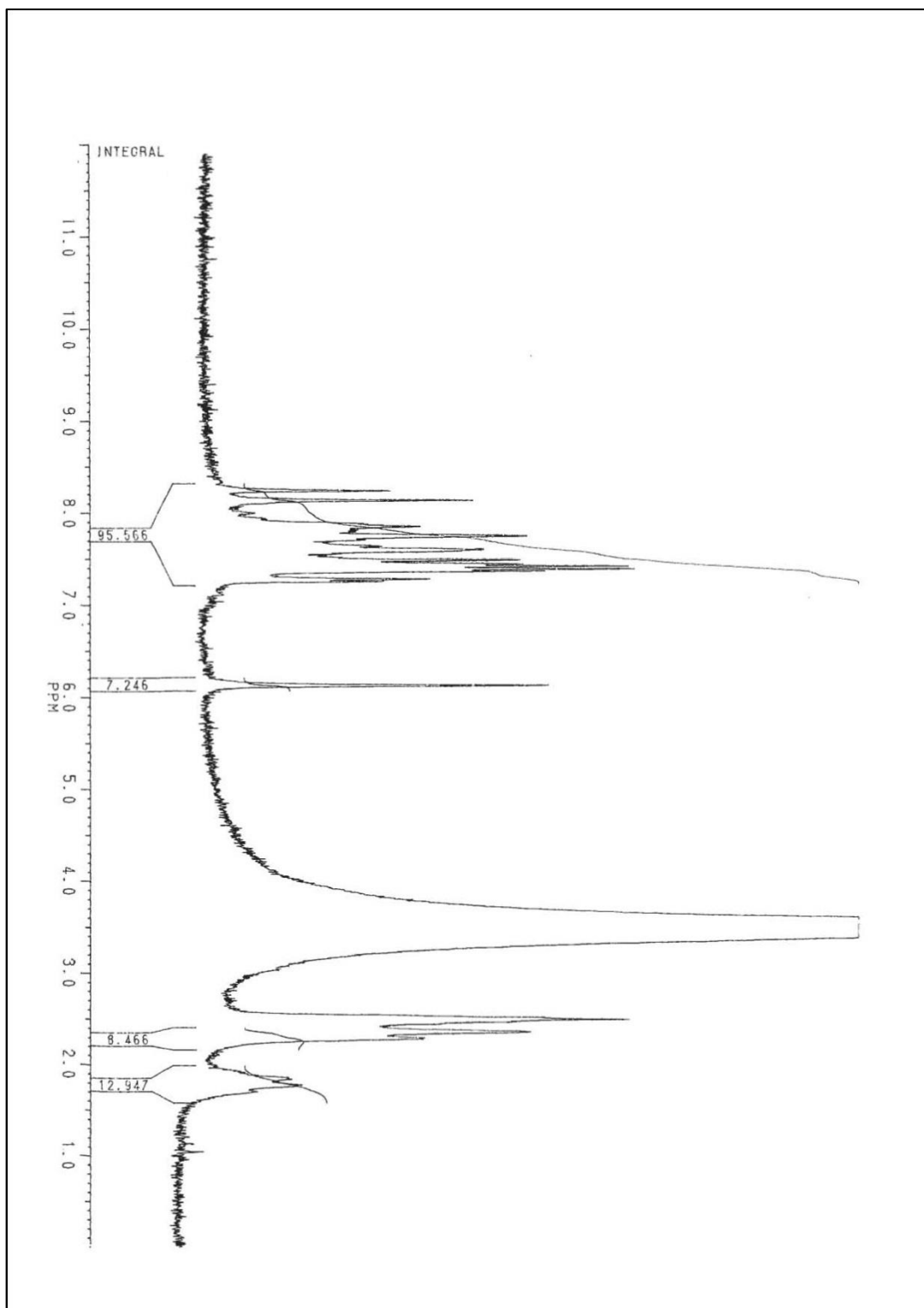


طیف شماره ۶

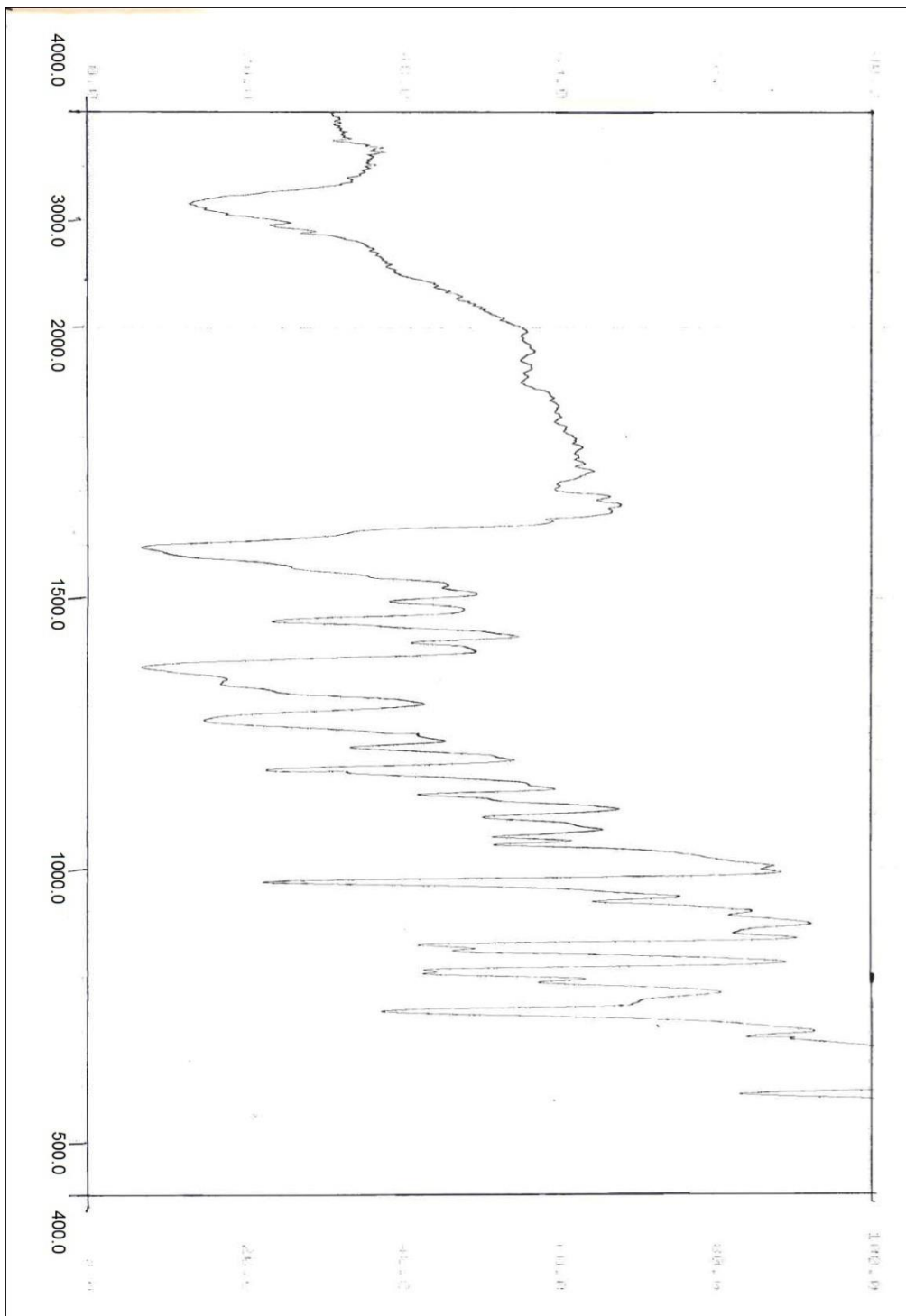
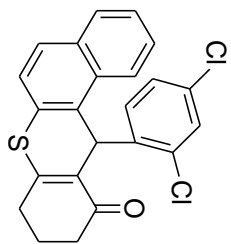


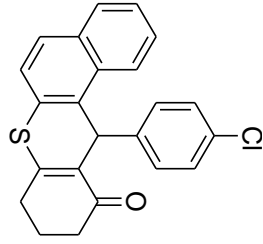


طیف شماره ۷

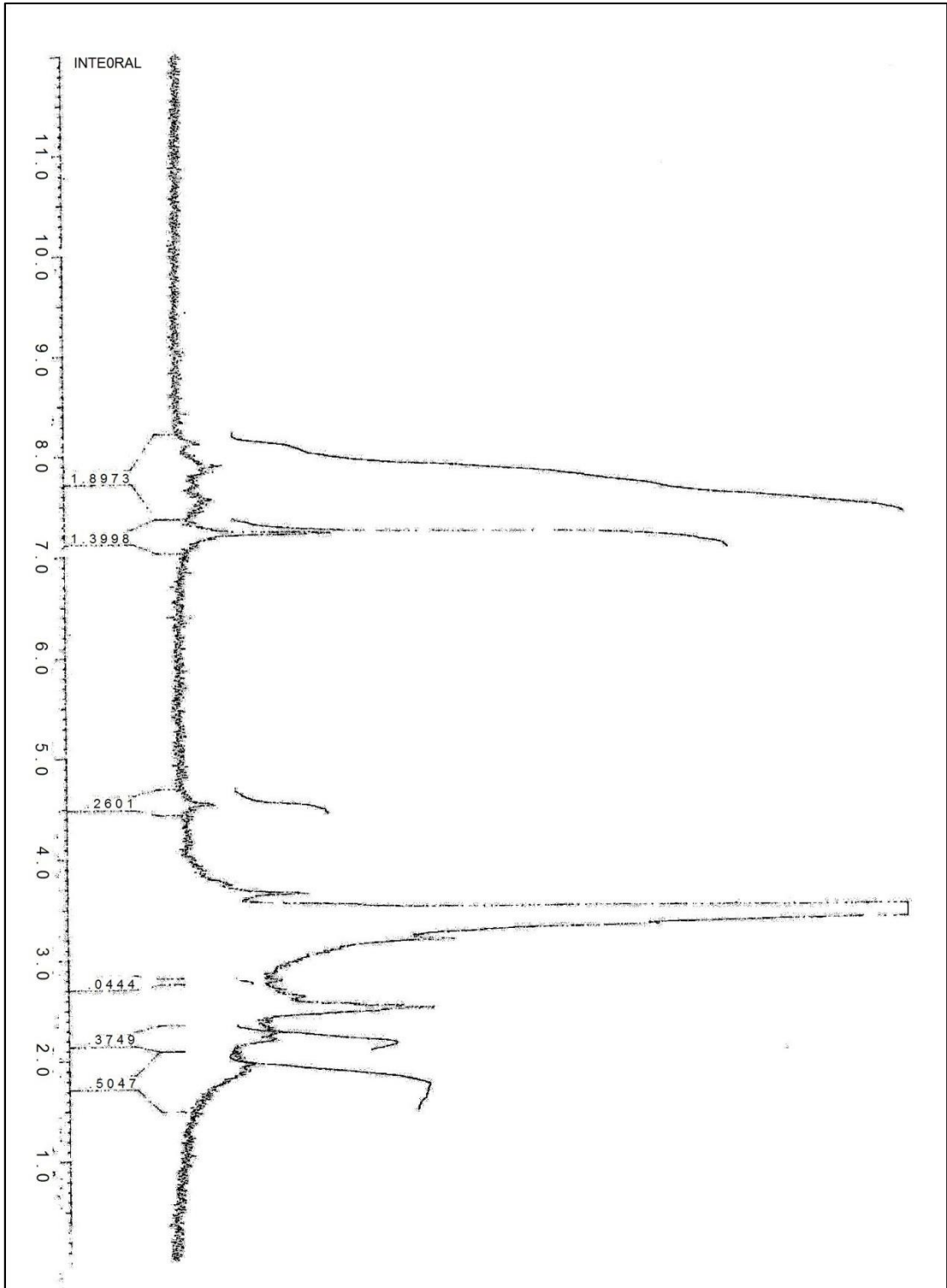


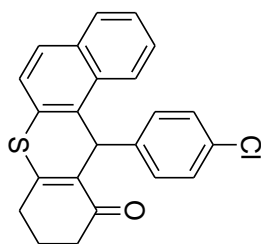
طیف شماره ۸



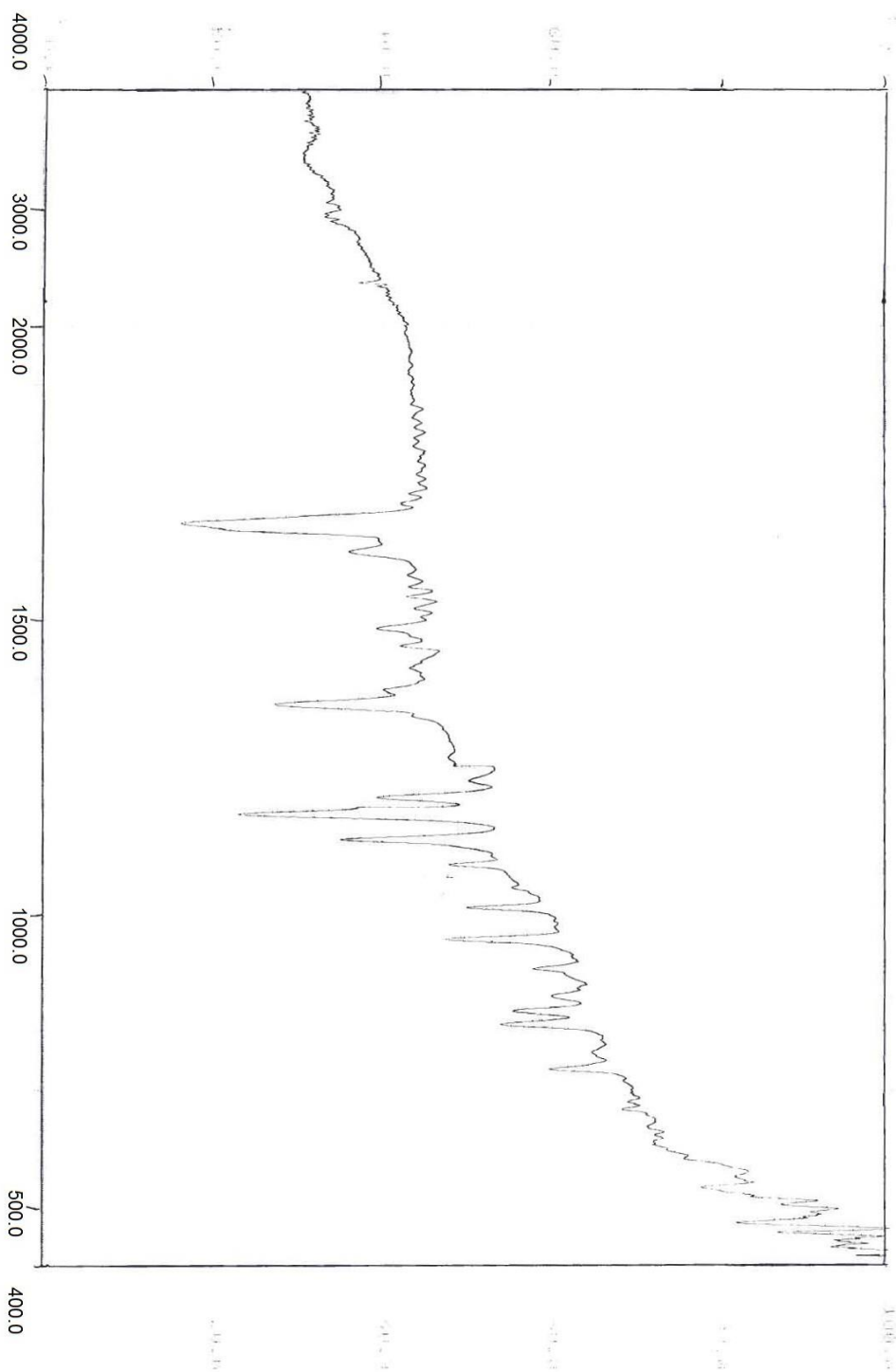


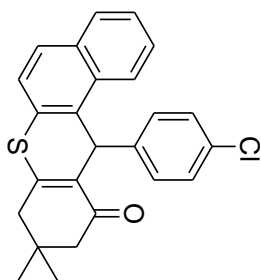
طیف شماره ۹



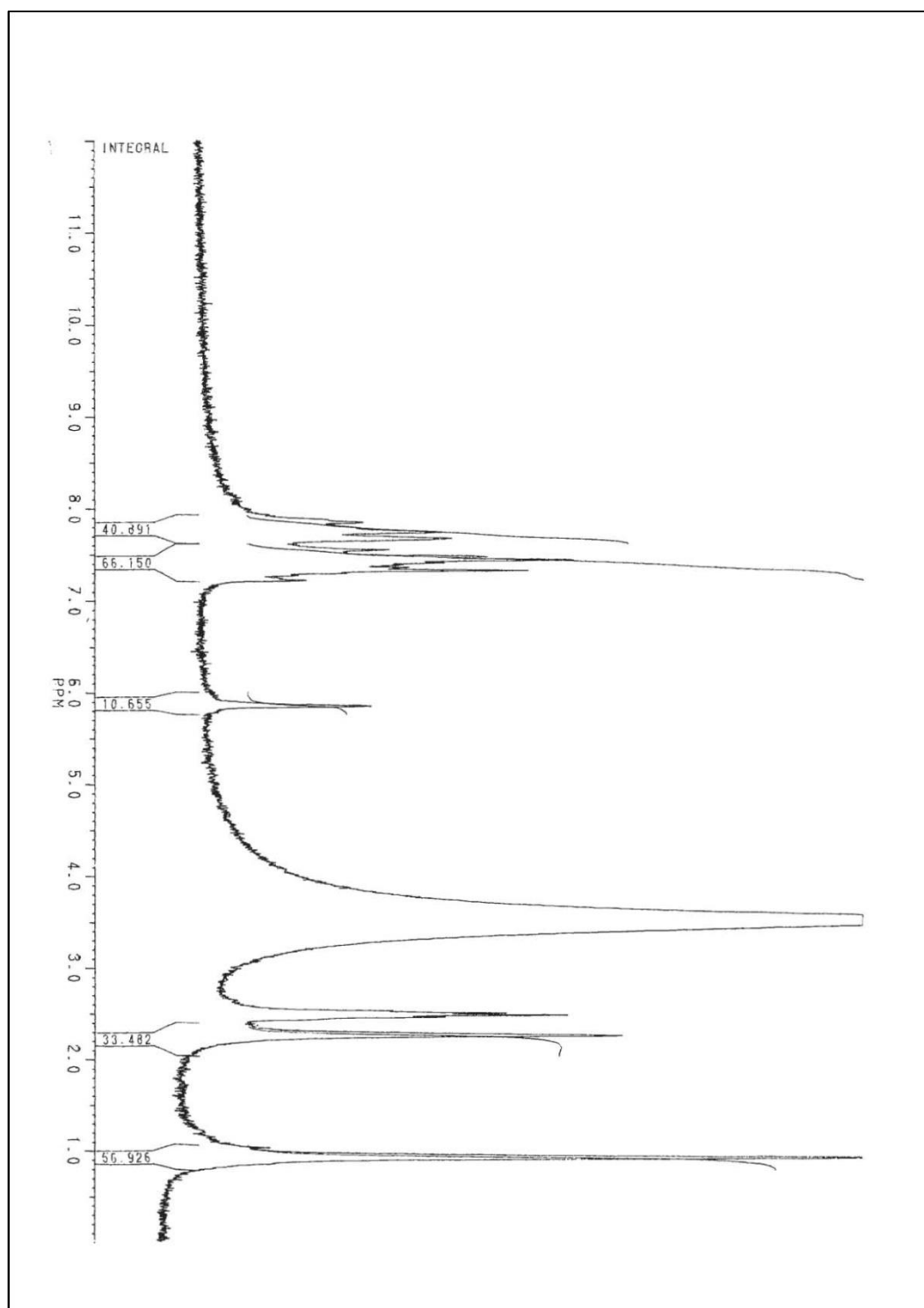


طیف شماره ۱۰

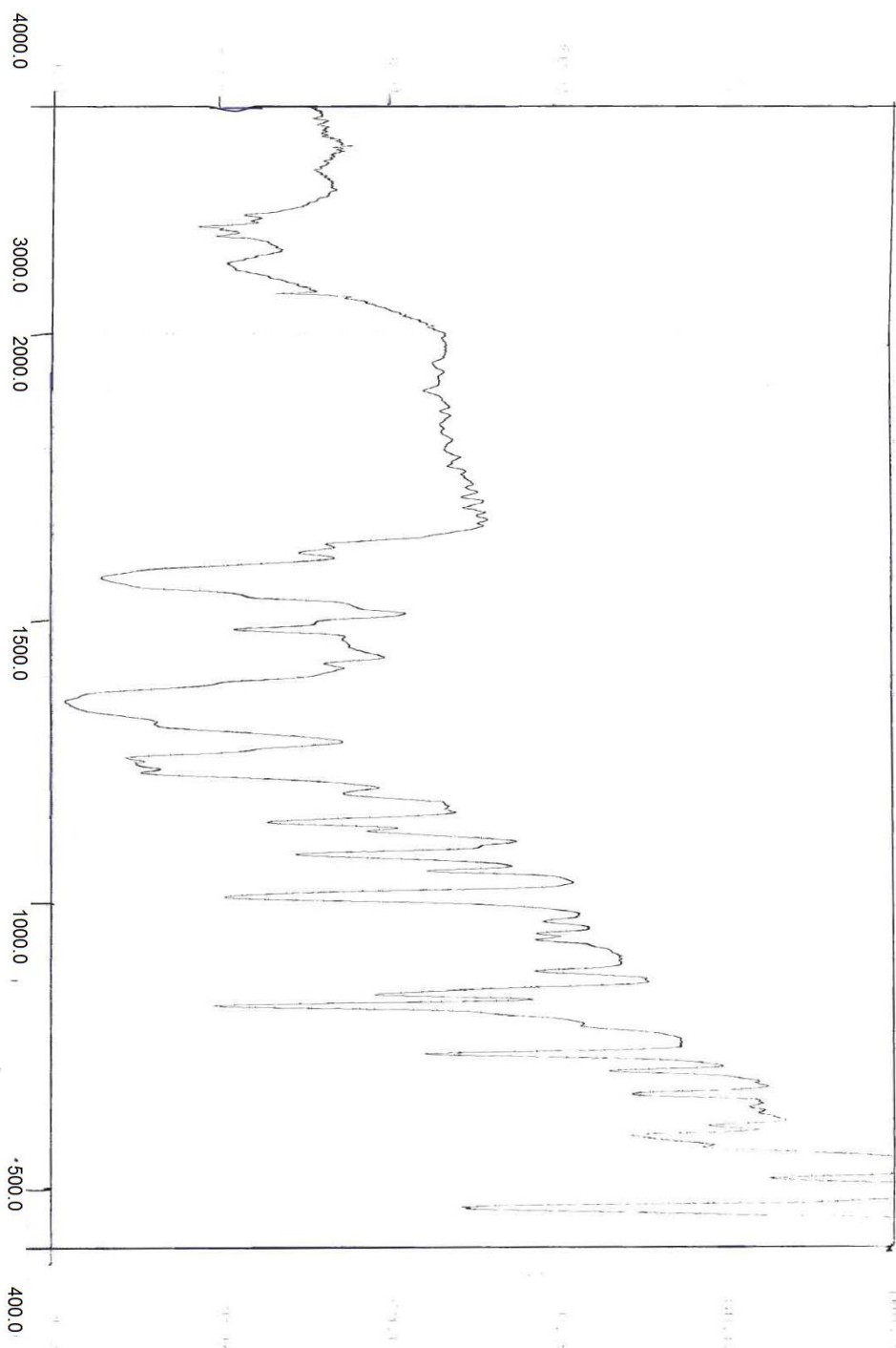
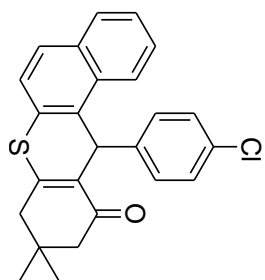


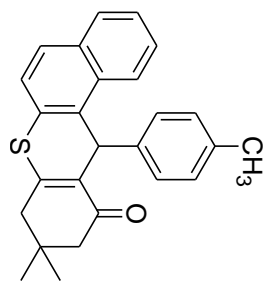


طیف شماره ۱۱

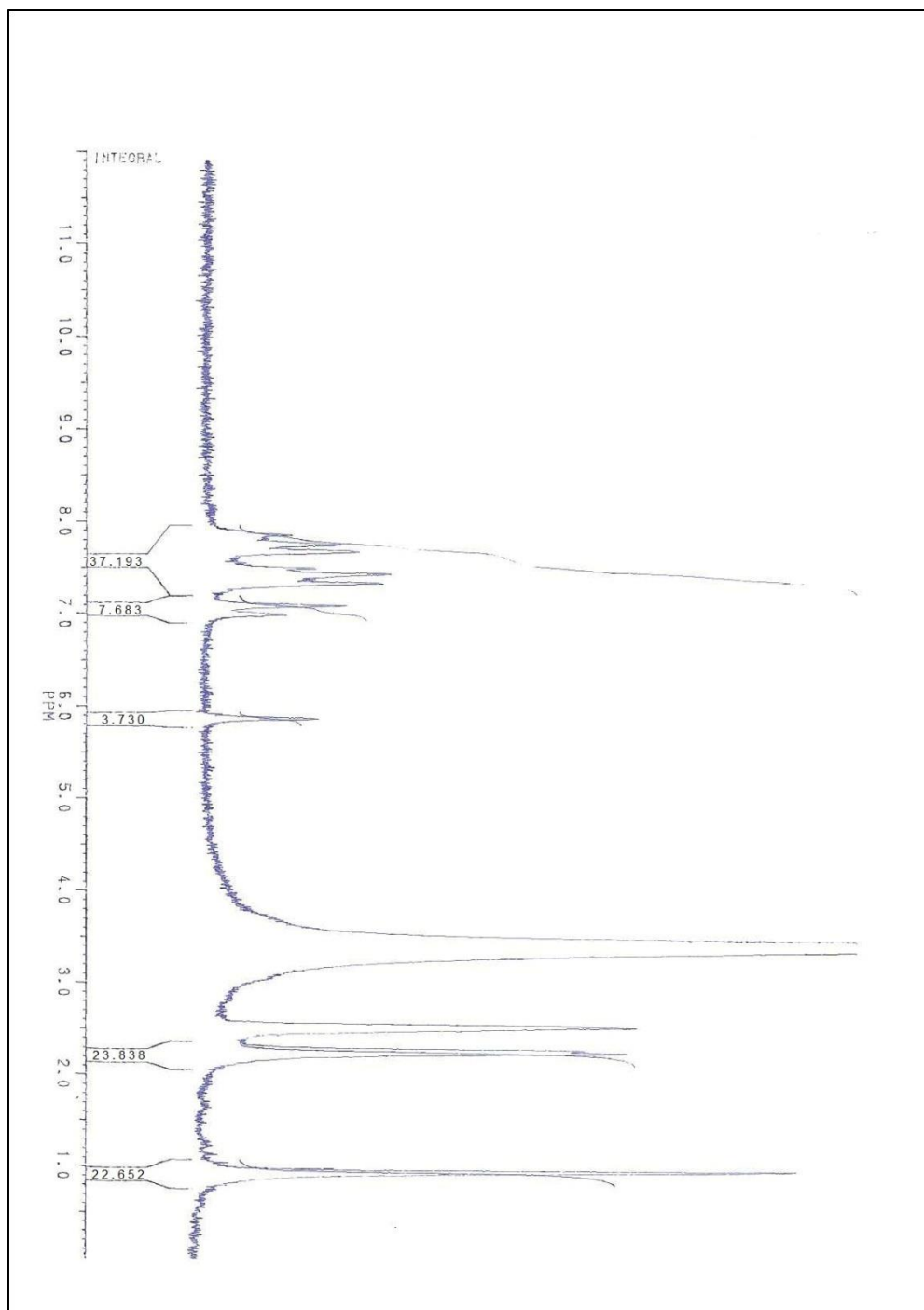


طیف شماره ۱۲

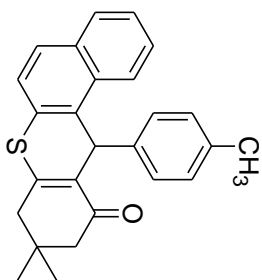




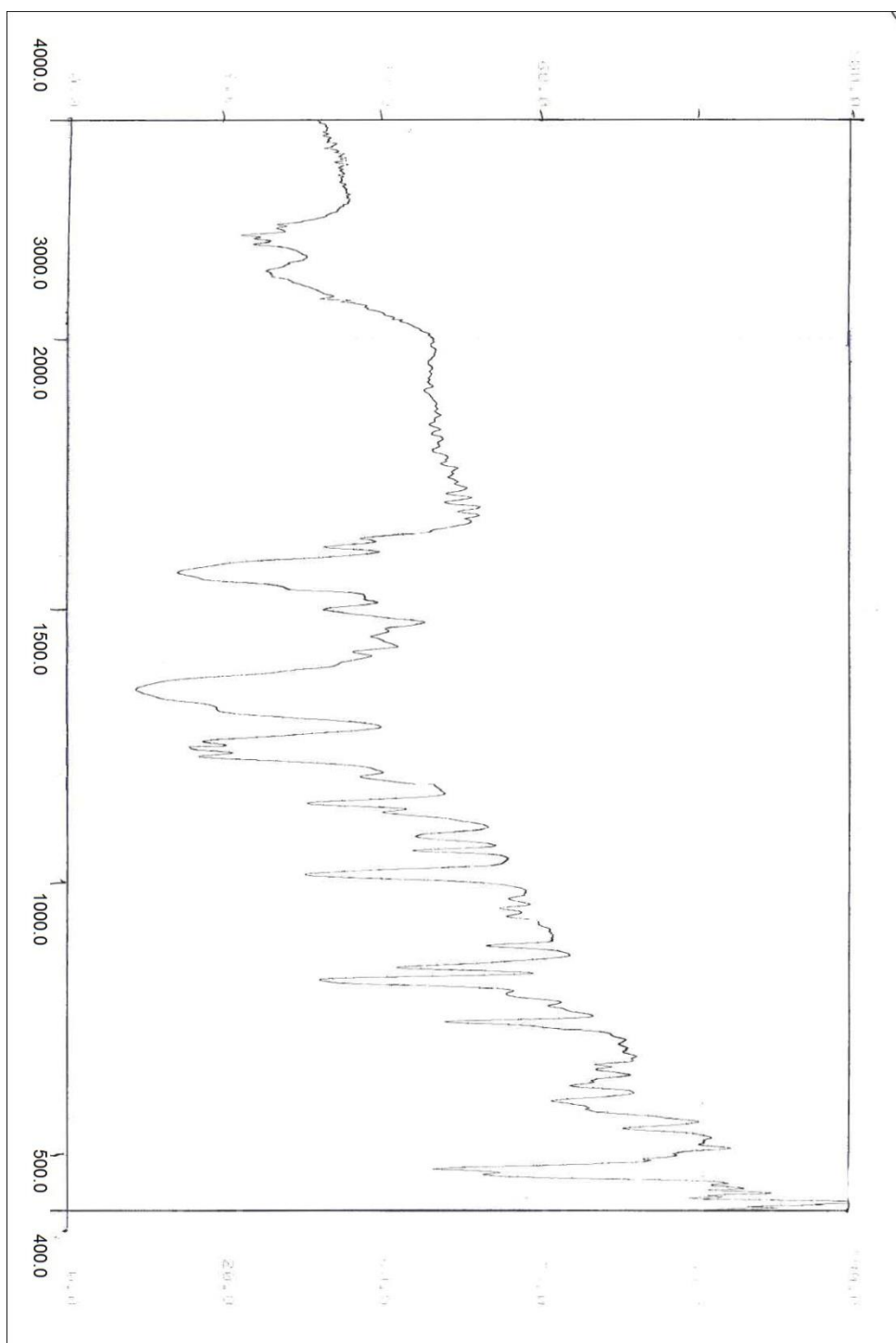
طیف شماره ۱۳

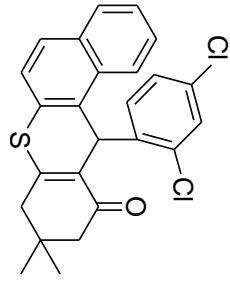




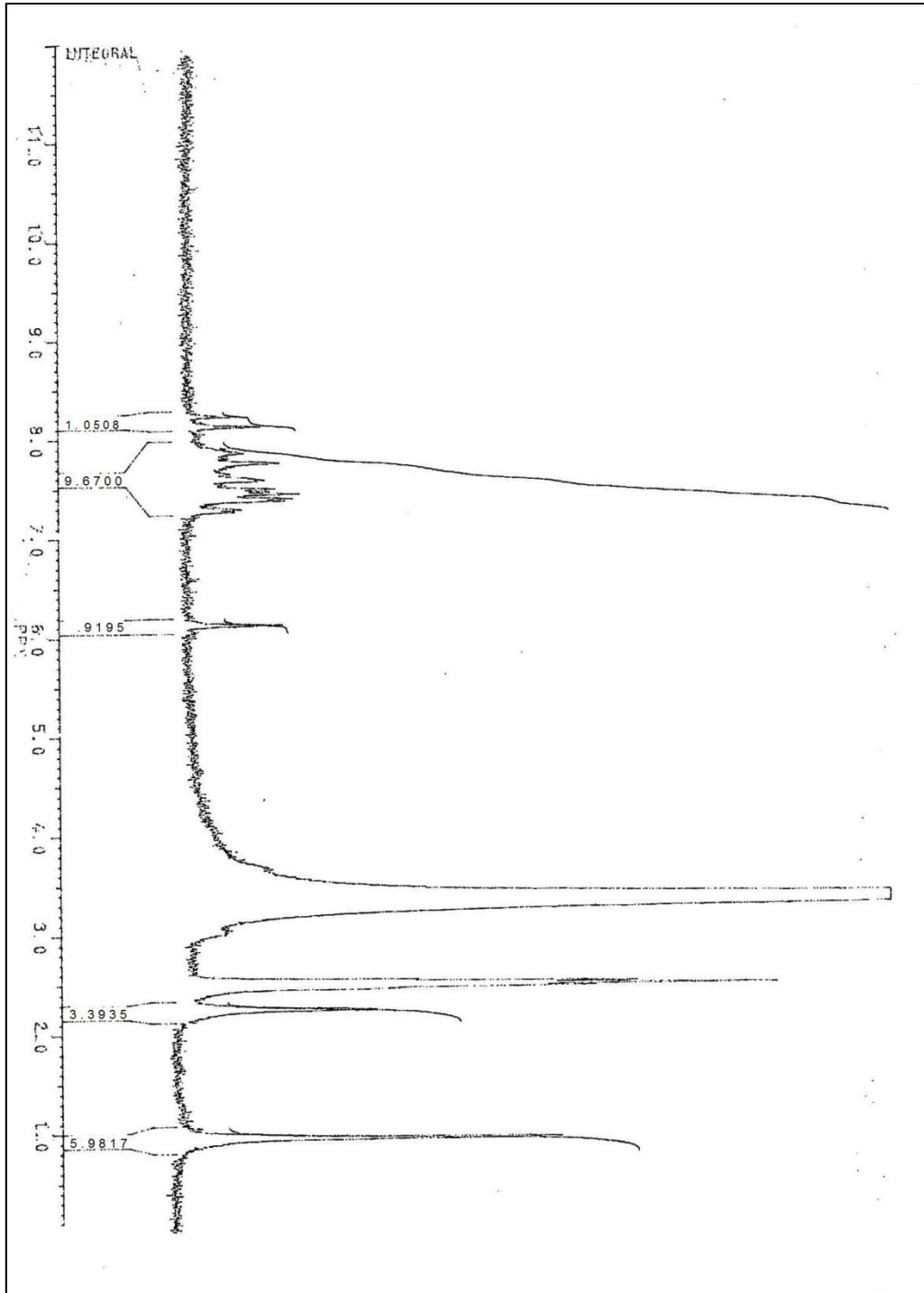


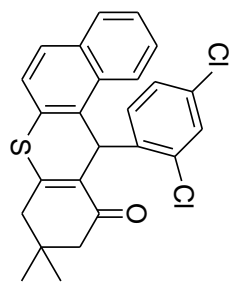
طیف شماره ۱۴



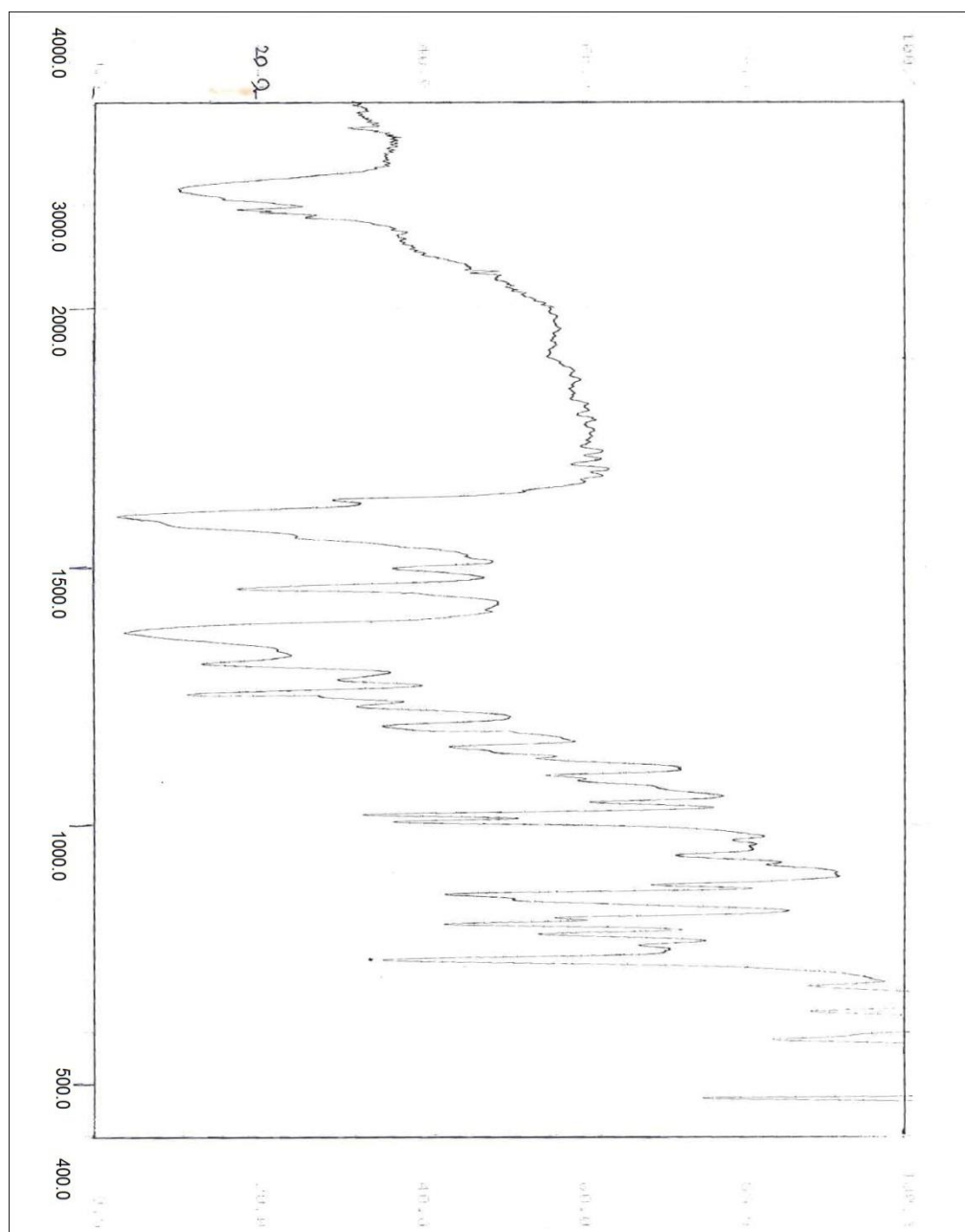


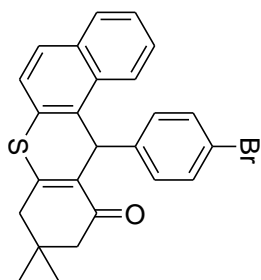
طیف شماره ۱۵



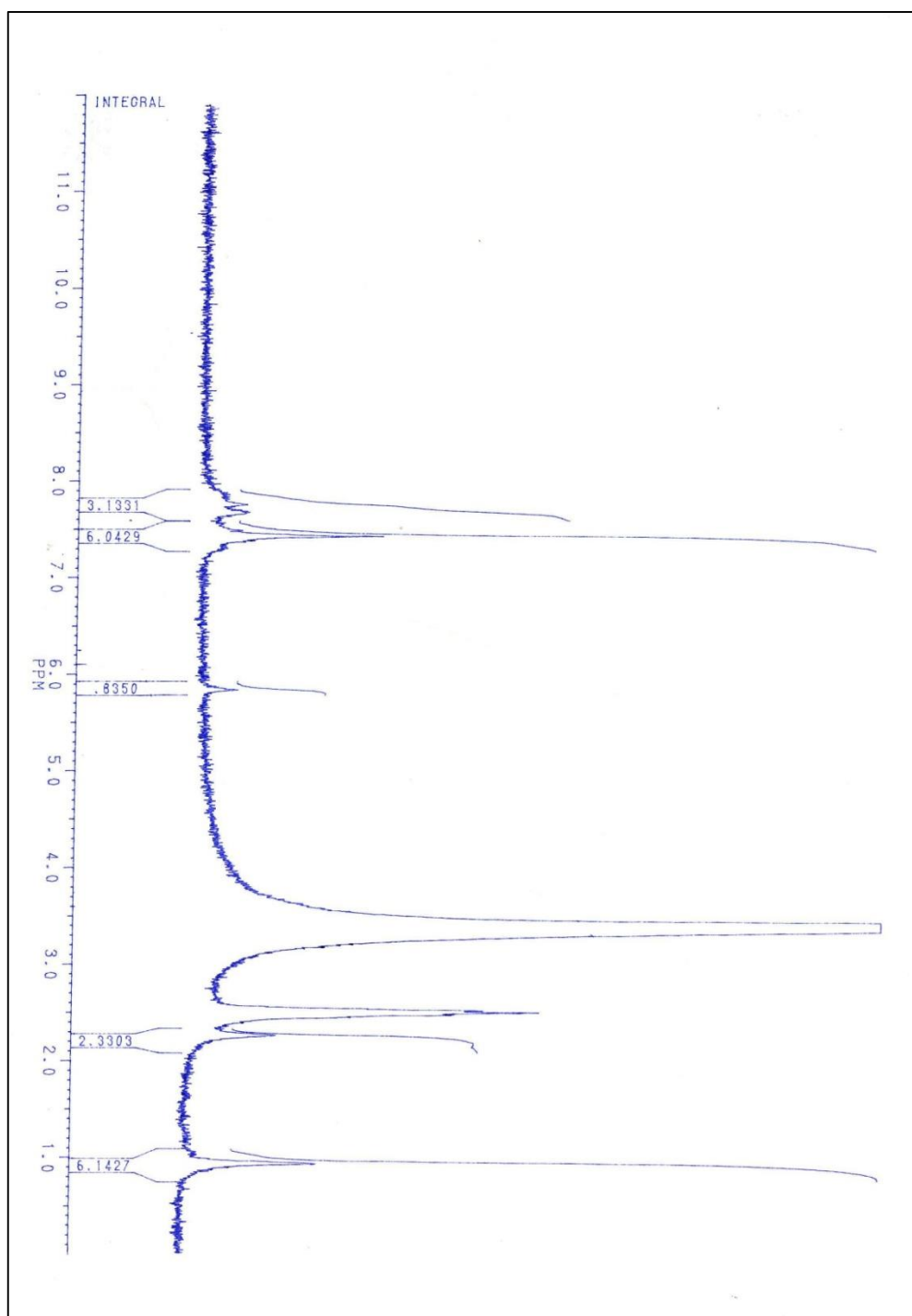


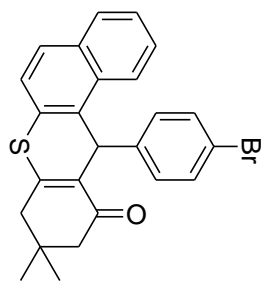
طیف شماره ۱۶



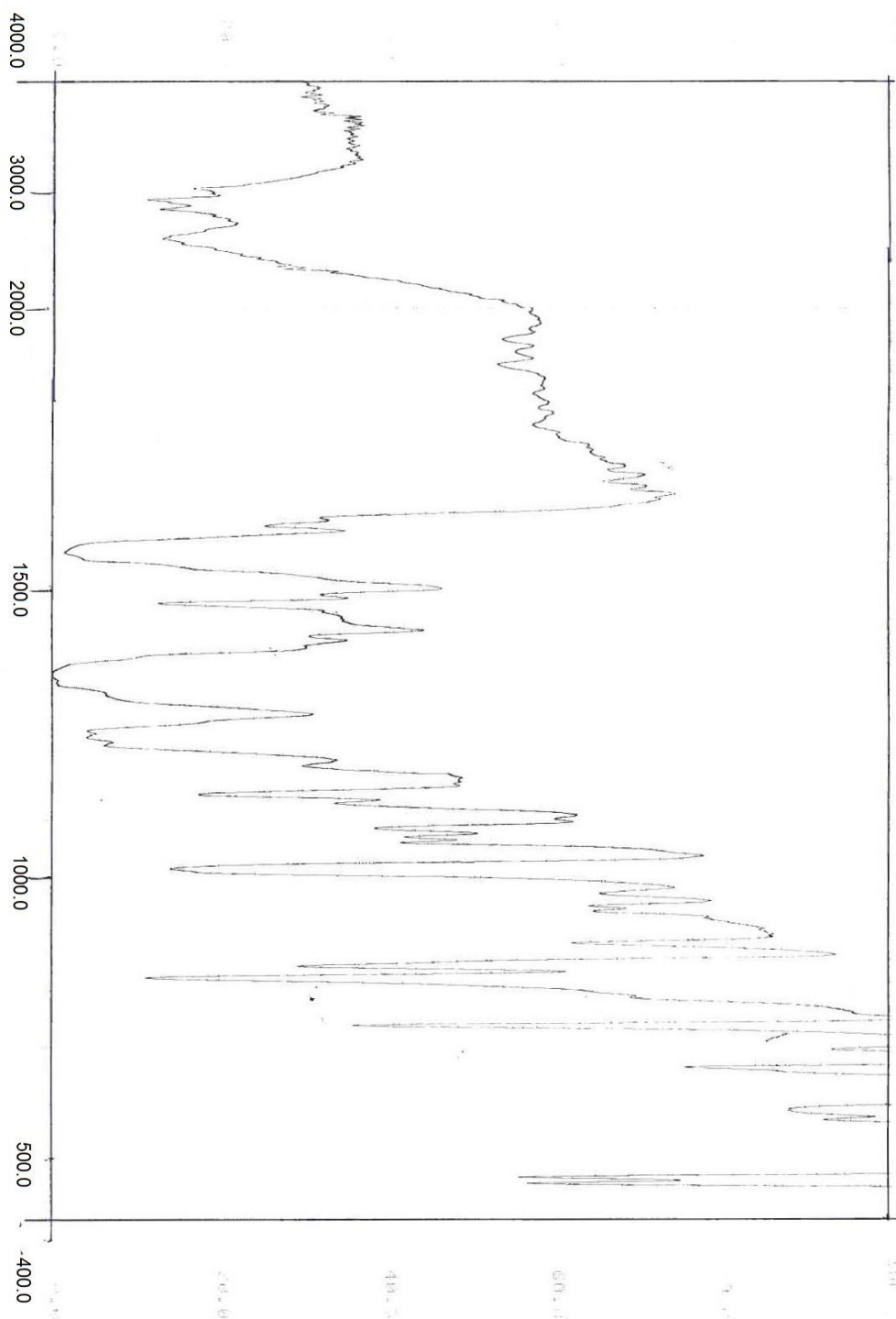


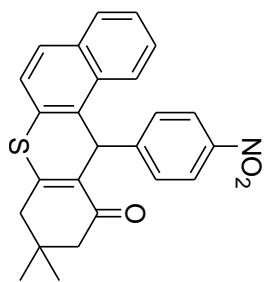
طیف شماره ۱۷



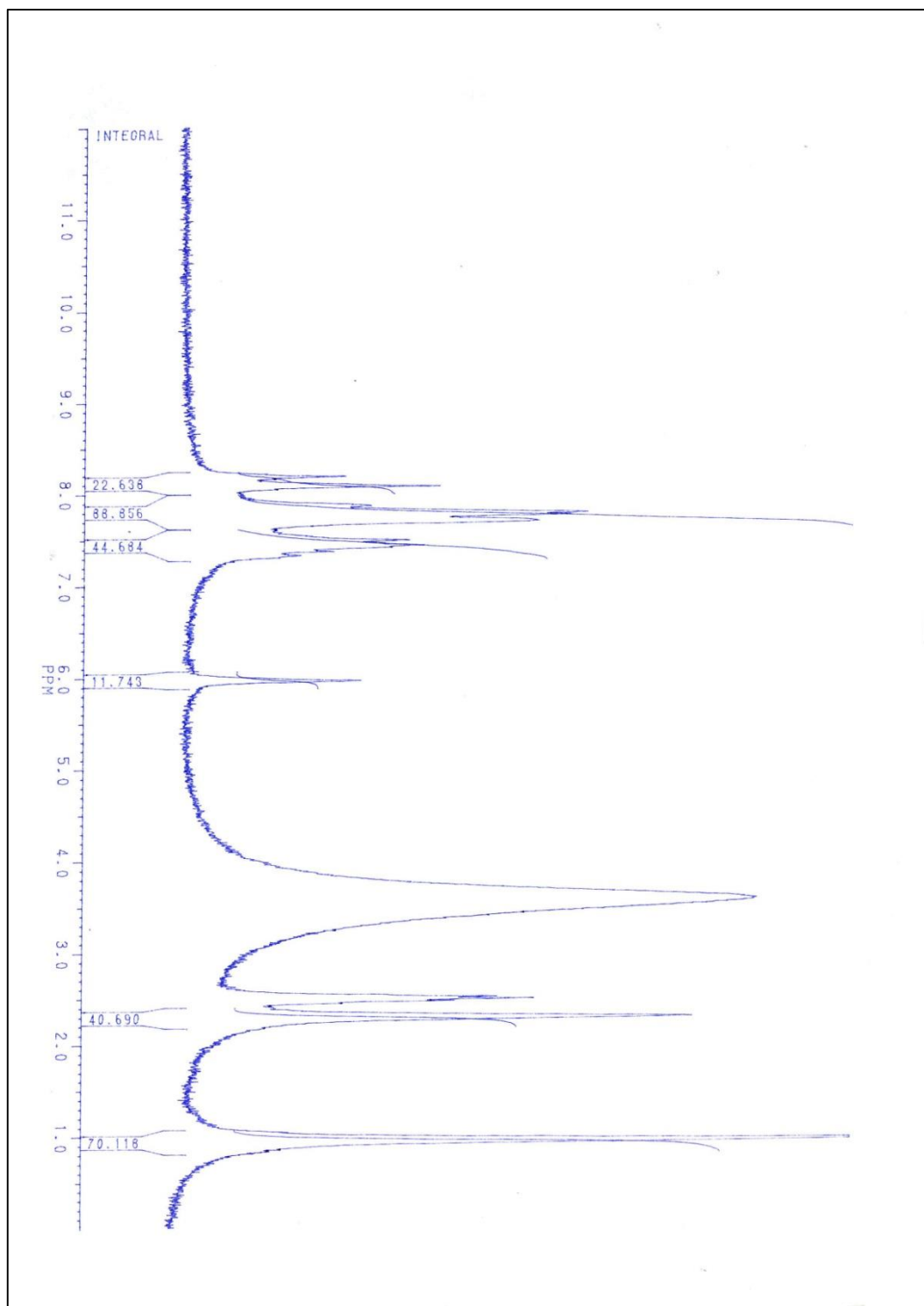


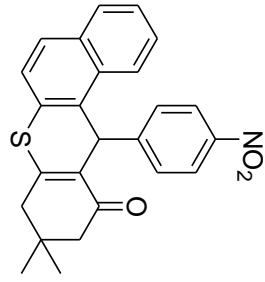
طيف شماره ۱۸



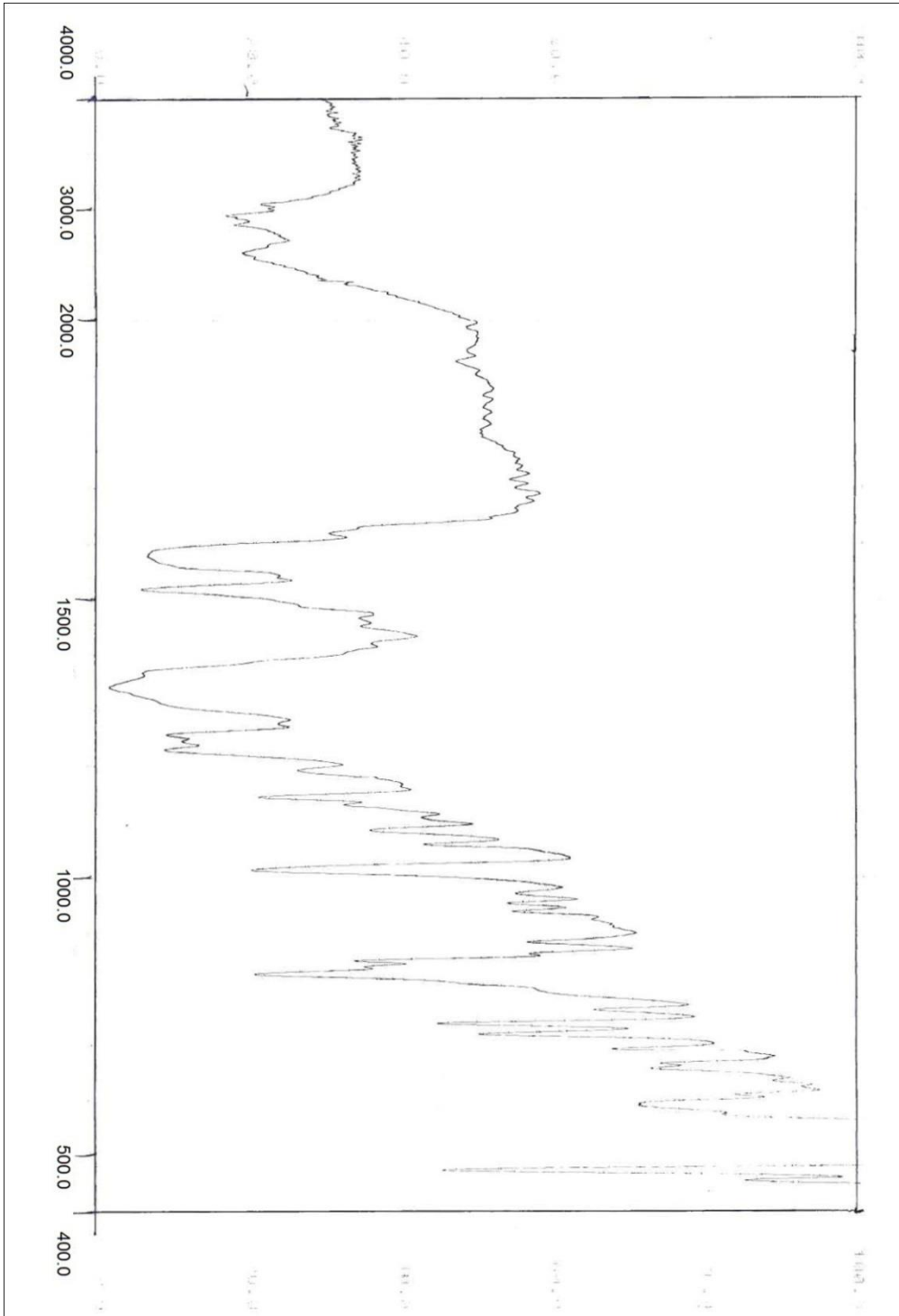


طیف شماره ۱۹





طیف شماره ۲۰







# مراجع



- [1] Taghavi-khorasani, F.; Davoodnia, A. *J. of Res Chem Intermed.* **2013**, DOI 10.1007/s11164-013-1356-0, *Inpress*
- [2] Shirini, F.; Abedini, M.; Pourhasan, R. *Dyes and Pigments* **2013**, *99*, 250.
- [3] Omolo, J. J.; Johnson, M. M.; Van Vuuren, S. F.; De Koning, C. B. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 7085.
- [4] Djoufack, G. L.; Valant-Vetschera, K. M.; Schinnerl, J.; Brecker, L.; Lorbeer, E.; Robien W. *Natural product commun.* **2010**, *5*, 1055.
- [5] Jamison, J. M.; Krabill, K.; Hatwalkar, A.; Jamison, E.; Tsai, C. *Cell Biol. Int. Rep.* **1990**, *14*, 1075.
- [6] Hafez, H. N.; Hegab, M. I.; Ahmed-Farag, I. S.; El-Gazzar, A. B. A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 4538.
- [7] Wu, C. P.; van Schalkwyk, D. A.; Taylor, D.; Smith, P. J.; Chibale, K. *Int. J. Antimicrob. Agents* **2005**, *26*, 170.
- [8] Bhattacharya, A. K.; Rana, K. C.; Mujahid, M.; Sehar, I.; Saxena, A. K. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 5590.
- [9] Llama, E. F.; del Campo, C.; Capo, M.; Anadon, M. *Eur. J. Med. Chem.* **1989**, *24*, 391.
- [10] Saint-Ruf, G.; De, A.; Hieu, H. T.; Poupelin, J. P. *Naturwissenschaften* **1975**, *62*, 584.
- [11] Ion, R. M.; Frackowiak, D.; Planner, A.; Wiktorowicz, K. *Acta Biochimica Polonica* **1998**, *45*, 833.
- [12] Hashim, N.; Rahmani, M.; Sukari, M. A.; Ali, A. M.; Alitheen, N. B.; Go, R.; Ismail, H. B. M. *J. Asian Nat. Prod. Res.* **2010**, *12*, 106.
- [13] Song, Y.; Yang, Y.; You, J.; Liu, B.; Wu, L.; Hou, Y.; Wang, W.; Zhu, J. *J. of Chem. Pharm. Bull.* **2012**, DOI: 10.1248/cpb.12-00723
- [14] Chibale, K.; Visser, M.; Van Schalkwyk, D.; Smith, P. J.; Saravanamuthu, A.; Fairlamb, A. H. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 2289.
- [15] Baeyer, V. A. *Chem. Ber.* **1871**, *5*, 255.
- [16] Shi, J.; Zhang, X.; Neckers, D. C. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4418.
- [17] Iscrulescu, L.; Sebe, I.; Atanasoae, D.; Tantaveanu, E.; Mindruta, C. *REV. Chim.* **2008**, *59*, 578.
- [18] Hanafin, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3287.

- [19] Nath sen, N.; Nath Sarkar, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 1079.
- [20] Buehler, C. A.; Cooper, D. E.; Scrudder, E. O. *J. Org. Chem.* **1943**, *8*, 316.
- [21] Gilman, H.; Diehl, J. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4817.
- [22] Ukhin, L. Yu.; Shishkin, O. V. *Russian Chem. Bull.* **1997**, *46*, 1281.
- [23] Knight, D. W.; Little, P. B. *Synlett* **1998**, 1141.
- [24] Wang, j.; Harvey, R. G. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5927.
- [25] Dabiri, M.; Noroozi Tisseh, Z.; Bazgir, A. J. *Heterocycl. Chem.* **2009**, *47*, 1062.
- [26] Strongin, R. M.; Sibrian-Vazquez, M. *Department of Justice* **2009**.
- [27] Wu, L.; Chao, S.; Yana, F. *J. Heterocyclic Chem.* **2010**, *48*, 83.
- [28] Yang, X.; Yang, L.; Wu L. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, *33*, 714.
- [29] Ziarani, G. M.; Lashgari, N.; Badiei, A.R. *Scientia Iranica C.* **2012**, *20*, 580.
- [30] Shirini, F.; Ghaffari Khaligh, N. *Dyes and Pigments* **2012**, *95*, 789.
- [31] Khaksar, S.; Behzadi, N. *Chin. J. Catal.* **2013**, *33*, 982.
- [32] Khurana, J. M.; Magoo, D. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4777.
- [33] Shinde, P. V.; Kategoanekar, A. H.; Shingate, B. B.; Shingare, M. S. *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 53.
- [34] Sudha, S.; Pasha, M. A. *Ultrasonics Sonochem.* **2012**, *19*, 994.
- [35] Li, J.; Lu, L.; Su, W. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2434.
- [36] Li, J.; Tang, W.; Lu, L.; Su, W. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 7117.
- [37] Janardhan, B.; Vijaya Laxmi, S.; Rajitha, B. *J. of Chemical and Pharmaceutical Res.* **2012**, *4*, 1, 519.
- [38] Hui Zhang, Z.; Zhang, P.; Hong Yang, S.; Juan Wang, H.; Deng, J. *J. Chem. Sci.* **2010**, *122*, 427.
- [39] Wang, R. Z.; Zhang, L. F.; Cui, Z. H. *J. for Rapid Commun. of Syn. Org. Chem.* **2009**, *39*, 12, 2101.
- [40] Kidwai, M.; Jahan, A.; Kumar Mishra, N. *C. R. Chimie.* **2012**, *15*, 324.
- [41] Fang, D.; Yang, J. M.; Cao, Y. F. *Res Chem Inter.* **2013**, *39*, 1745.
- [42] Mirjalili, B. B. F.; Bamoniri, A.; Salehi, N. *chemija.* **2012**, *23*, 118.

- [43] Dindulkar, S. D.; Puranik, V. G.; Jeong, Y. T. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4376.
- [44] ] Kidwai, M.; Mishra, N. K.; Bansal, V.; Kumar, A.; Mozumdar, A. *Tetrahedron Lett.*, **2009**, *50*, 1355.
- [45] Mirzaee, M., Ph.D. Thesis, “Preparation, Stabilization and Characterization of Some Metal Alkoxide and Investigation of Their Hydrolysis by Hydrothermal Assisted Sol-Gel Processing”, *Shahid BeheShti University* **2007**.
- [46] Vatanpour, V.; Madaeni, S. S.; Rajabi, L. *J. Membr. Sci.* **2012**, 132.
- [47] Khurana, J. M.; Devanshi, M. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4777.





## **Abstract**

Xanthenes are important classes of biodynamic heterocycles because of their wide range of therapeutic and biological properties, for example antibacterial, antiviral, and anti-inflammatory activity. Synthetic methods for xanthenes, have limitations such as, long reaction time, harsh reaction conditions and often expensive catalysts. Moreover, the synthesis has been usually carried out in solvent leading to complex isolation and recovery procedures. We synthesized xanthenes and thioxanthenes by one pot three-component reaction of naphthalene-2-ol or its thiol derivative, aromatic aldehydes, and dimedone or 1,3-cyclohexandione, in the presence of boehmite nanoparticles as reusable catalyst under solvent-free conditions. Optimum condition was resulted by 10 mol% of catalyst and 140 °C (120 °C for thioxanthene). Products were characterized by using m.p, IR, and <sup>1</sup>H NMR spectra.

**Keywords:** “xanthene” “boehmite nanoparticles” “one pot synthesis”







**Shahrood University of Technology**

**School of chemistry**

**M.Sc Thesis in Organic Chemistry**

**Synthesis of biologically active xanthenes in the presence of  
boehmite nanoparticles**

**M.T. Eslami Rostami**

Supervisor:

**Dr.A.Keivanloo**

Advisor:

**Dr.H.Nasr Isfahani**

September 2014