



دانشگاه پیام نور
مرکز ابهر

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی آلی

دانشکده علوم

گروه شیمی

عنوان پایان نامه:

روش جدیدی در سنتز زانتن ها و مطالعه ساختار فرآورده ها با محاسبات ab-initio

استادان راهنما:

دکتر محمد نیک پسند و دکتر لیلا زارع فکری توچائی

استاد مشاور:

دکتر محمد رضا پور هروری

نگارش:

منصور گلدوست آذری

تیر ۱۳۹۱



Payame Noor University
Center of Abhar

Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of M.Sc.
in Organic Chemistry
Department Of Chemistry

Title:

**Novel methods for synthesis of Xanthenes and studies of structure of
products using ab-initio calculations**

Supervisor:

Dr. M. Nikpassand and Dr. L. Zare

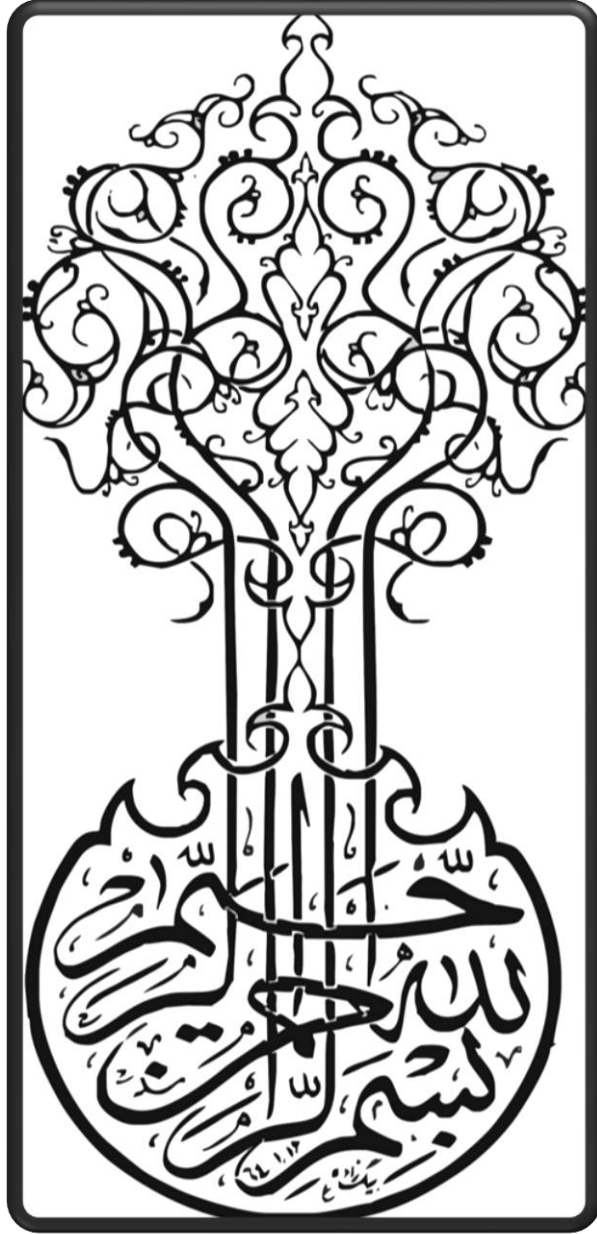
Advisor:

Dr. M. R. Poor Heravi

By:

Mansour goldoust

July.2012



تقدیم به

مادران صبور، پدران متعهد و مربیان همیشه مهربان

سپاسگذاری

سپاس خداوند را که زبان قلم یارای سپاس او نیست.

به پایان رسیدن پژوهش حاضر پس از لطف و عنایت خدای بزرگ، مرهون یاری عزیزانی است که کریمانه بذر عنایت برفشانند و ذکر نامشان را نه به جبران زحمات بی دریغشان بلکه اظهار مراتب قدرشناسی ام از آن بزرگواران بر خود واجب می دانم.

نهایت سپاسم نثار:

جناب آقای دکتر محمد نیک پسند و خانم دکتر لیلا زارع فکری توجائی اساتید راهنمای بزرگوارم که دقت علمی و الفبای پژوهش را از ایشان آموختم و هم چنین از جناب آقای دکتر محمد رضا پورهرروی به پاس آموخته هایم از ایشان، همراهی و رهنموده های ارزنده و همکاری صمیمانه شان.

همکاران، دوستان، همکلاسیهای عزیزم و خانواده ارجمندم که با هم اندیشی برخی گره های ناگشوده را برگشودند.

روش جدیدی در سنتز زانتن ها و مطالعه ساختار فرآورده ها با محاسبات ab-initio

مشتقات زانتن ها و دی بنزو زانتن ها به علت دارا بودن خواص بیولوژیکی متنوع و خواص دارویی از قبیل ضد ویروس، ضد باکتری و ضد التهاب مورد توجه بسیاری از شیمی دان ها قرار گرفته اند. در سال های اخیر مطالعه های زیادی روی سنتز مشتقات جدید و هم چنین ارائه روش های جدید سنتز آنها انجام گرفته است.

در این تحقیق، روش جدیدی برای سنتز برخی مشتقات زانتن و دی بنزو زانتن در مجاورت نانو کاتالیزگر Fe_3O_4 و با تابش امواج فرا صوت ارائه شد (شماي ۱).

محصولات با روش های IR, 1H NMR و ^{13}C NMR مورد بررسی قرار گرفت.

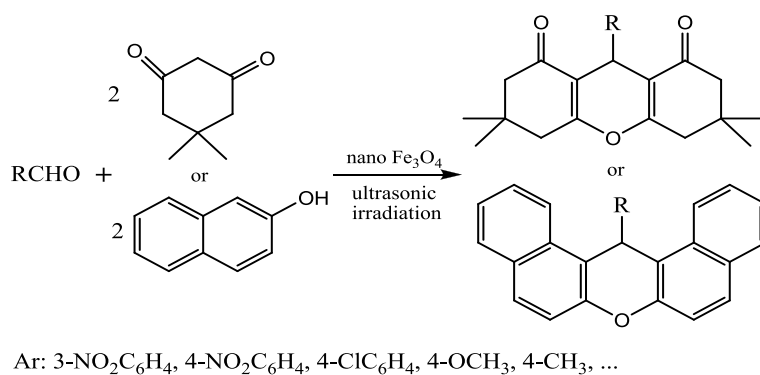
محاسبات نظریه تابع چگالی در تراز B3LYP برای بهینه سازی ساختار ترکیبات و محاسبه طیف

های IR, 1H NMR و ^{13}C NMR به کار رفت. نتایج نشان داد که، مقادیر محاسبات و داده های تجربی

قابل انطباق هستند.

در ادامه مطالعه، آروماتیسیته ترکیبات انتخاب شده با استفاده از شاخص جابجایی شیمیایی مستقل از

هسته (NICS) و شاخص نوسانگر هماهنگ آروماتیسیته (HOMA) مورد بررسی قرار گرفت.



شماي ۱

واژگان کلیدی: زانتن، Nano-Fe₃O₄، جابجایی شیمیایی مستقل از هسته، شاخص نوسانگر هماهنگ

آروماتیسیته، نظریه تابع چگالی

فصل اول: مقدمه و تئوری

- ۱-۱- مقدمه بخش عملی ۱
- ۲-۱- ماهیت مغناطیسی نانوذرات ۱
- ۳-۱- آرایش الکترونی، حالت اکسایش و ساختمان کمپلکس آهن ۲
- ۴-۱- خواص کاتالیزگری مگنتیت ۲
- ۵-۱- پیران ها و خصوصیات ساختمانی آن ها ۳
- ۶-۱- برخی از روش های سنتز مشتقات پیران ها ۴
- ۱-۶-۱- سنتز مولکول پیران با استفاده از واکنش های سه جزئی ۴
- ۲-۶-۱- سنتز مولکول پیران با روش مشابه روش هانتش ۵
- ۳-۶-۱- سنتز مشتقات $4H$ - پیران با استفاده از اتوکسید ۵
- ۴-۶-۱- سنتز مشتقات $4H$ - پیران با استفاده از K_2CO_3 ۶
- ۵-۶-۱- سنتز $4H$ - پیران به وسیله واکنش حلقه زایی بین ترکیبات ۱،۳،۴- اکسادی آزول و سیکلوپروپین ۶
- ۶-۶-۱- سنتز $4H$ - پیران از طریق واکنش هترو دیلز- آلدز ۷
- ۷-۶-۱- سنتز مشتقات تترا هیدرو بنزو [b] پیران ۷
- ۸-۶-۱- سنتز $4H$ - پیران در شرایط تابش ریز موج ۸
- ۹-۶-۱- سنتز $4H$ - پیران با استفاده از ZnO/MgO شامل نانوذرات ZnO ۹
- ۱۰-۶-۱- سنتز مشتقات $4H$ - پیران با استفاده از مایعات یونی ۹
- ۱۱-۶-۱- سنتز مشتقات سه حلقه ای پیرانو پیران با استفاده از کاتالیزگر NEt_3 ۱۰
- ۱۲-۶-۱- سنتز مشتقات سه حلقه ای پیران با استفاده از کاتالیزگر K_2CO_3 ۱۰
- ۷-۱- زانتن ها و روش سنتز آنها ۱۱
- ۱-۷-۱- سنتز مشتقات سه حلقه ای پیران (زانتن) با استفاده از گرما و سلولز سولفونیک اسید ۱۳
- ۲-۷-۱- سنتز مشتقات سه حلقه ای پیران (زانتن) با استفاده از کاتالیزگر $Fe(HSO_4)_2$ ۱۳
- ۳-۷-۱- سنتز مشتقات ۴ حلقه ای پیران در حضور کاتالیزگر Na_2CO_3 ۱۴
- ۴-۷-۱- سنتز مشتقات ۵ حلقه ای پیران در حضور کاتالیزگر $BF_3.SiO_2$ ۱۴
- ۵-۷-۱- سنتز مشتقات ۵ و ۳ حلقه ای پیران در حضور کاتالیزگر $ZrO(OTf)_2$ ۱۵

۱۵	۶-۷-۱- سنتز مشتقات ۵ و ۳ حلقه ای پیران به وسیله رزین تبادل یونی Dowex-50W
۱۶	۸-۱- مقدمه بخش محاسباتی
۱۶	۱-۸-۱- تاریخچه و اهمیت شناخت آروماتیسیتی
۱۷	۲-۸-۱- معیارهای بررسی آروماتیسیتی
۱۷	۱-۲-۸-۱- بررسی ساختاری و همسان بودن طول پیوند
۱۸	۲-۲-۸-۱- بررسی واکنش پذیری
۱۸	۳-۲-۸-۱- بررسی رفتار مغناطیسی
۱۸	۱-۳-۲-۸-۱- جابجایی شیمیایی پروتون
۲۰	۲-۳-۲-۸-۱- بررسی جابجایی شیمیایی مستقل از هسته
۲۰	۳-۳-۲-۸-۱- بررسی تاثیر پذیری مغناطیسی
۲۰	۳-۸-۱- روش نظریه تابع چگالی
۲۱	۴-۸-۱- شاخص نوسانگر هماهنگ آروماتیسیتی

فصل دوم: کارهای عملی

۲۳	۱-۲- هدف تحقیق
۲۳	۲-۲- سنتز ترکیبات زانتنی
۲۴	۳-۲- مکانیسم پیشنهادی برای واکنش تراکمی آلدئیدها با دایمدون در حضور نانو ذرات Fe_3O_4
۲۶	۴-۲- تکنیک های عمومی
۲۶	۵-۲- روش عمومی تهیه ۴- آریل- H - پیران ها
۸-۲	۶-۲- سنتز ۹- (۴- کلرو فنیل)-۳،۳،۶،۶- تترا متیل-۳-۹- هگزاهیدرو- H - زانتن - ۱، ۸
۲۷	(۲H)- دیون (۱d)
۲۷	۱-۶-۲- روش عمومی بهینه سازی کاتالیزگر
۸-۲	۷-۲- سنتز ۳،۳،۶،۶- تترا متیل-۹- (۳- نیترو فنیل)-۳-۹- هگزاهیدرو- H - زانتن - ۱، ۸
۳۰	(۲H)- دیون (۱e)
۸-۲	۸-۲- سنتز ۳،۳،۶،۶- تترا متیل-۹- (۴- نیترو فنیل)-۳-۹- هگزاهیدرو- H - زانتن - ۱، ۸
۳۲	(۲H)- دیون (۱f)
۸-۲	۹-۲- سنتز ۹- (۲- کلرو فنیل)-۳،۳،۶،۶- تترا متیل-۳-۹- هگزاهیدرو- H - زانتن - ۱، ۸
۳۴	(۲H)- دیون (۱g)

۳۵	۱۰-۲- روش عمومی تهیه ۱۴- آریل- $H-14$ دی بنزو زانتن ها
۳۶	۱۱-۲- سنتز ۱۴- (فنیل)- $H-14$ دی بنزو [a, j] زانتن (۲a)
۳۶	۱-۱۱-۲- روش عمومی بهینه سازی کاتالیزگر
۳۸	۱۲-۲- سنتز ۱۴- (۴- متوکسی فنیل)- $H-14$ دی بنزو [a, j] زانتن (۲b)
۳۹	۱۳-۲- سنتز ۱۴- (۴- متیل فنیل)- $H-14$ دی بنزو [a, j] زانتن (۲c)
۴۰	۱۴-۲- سنتز ۱۴- (۴- کلرو فنیل)- $H-14$ دی بنزو [a, j] زانتن (۲d)
۴۱	۱۵-۲- سنتز ۱۴- (۳- نیترو فنیل)- $H-14$ دی بنزو [a, j] زانتن (۲e)
۴۲	۱۶-۲- سنتز ۱۴- (۴- نیترو فنیل)- $H-14$ دی بنزو [a, j] زانتن (۲f)

فصل سوم: کارهای محاسباتی

۴۳	۱-۳- محاسبه انرژی کل ترکیبات
۴۳	۲-۳- بررسی طول پیوند، زاویه پیوند و زاویه دو وجهی در ترکیبات
۴۴	۱-۲-۳- بررسی طول پیوند، زاویه پیوند و زاویه دو وجهی در ترکیب 1a
۴۵	۲-۲-۳- بررسی طول پیوند، زاویه پیوند و زاویه دو وجهی در ترکیب 1b
۴۶	۳-۲-۳- بررسی طول پیوند، زاویه پیوند و زاویه دو وجهی در ترکیب 1c
۴۷	۴-۲-۳- بررسی طول پیوند، زاویه پیوند و زاویه دو وجهی در ترکیب 1d
۴۸	۵-۲-۳- بررسی طول پیوند، زاویه پیوند و زاویه دو وجهی در ترکیب 1e
۴۹	۶-۲-۳- بررسی طول پیوند، زاویه پیوند و زاویه دو وجهی در ترکیب 1f
۵۰	۷-۲-۳- بررسی طول پیوند، زاویه پیوند و زاویه دو وجهی در ترکیب 1g
۵۱	۸-۲-۳- بررسی طول پیوند، زاویه پیوند و زاویه دو وجهی در ترکیب 2a
۵۲	۹-۲-۳- بررسی طول پیوند، زاویه پیوند و زاویه دو وجهی در ترکیب 2b
۵۳	۱۰-۲-۳- بررسی طول پیوند، زاویه پیوند و زاویه دو وجهی در ترکیب 2c
۵۴	۱۱-۲-۳- بررسی طول پیوند، زاویه پیوند و زاویه دو وجهی در ترکیب 2d
۵۵	۱۲-۲-۳- بررسی طول پیوند، زاویه پیوند و زاویه دو وجهی در ترکیب 2e
۵۶	۱۳-۲-۳- بررسی طول پیوند، زاویه پیوند و زاویه دو وجهی در ترکیب 2f
۵۸	۳-۳- بررسی اختلاف طول پیوند در حلقه های ترکیبات
۵۸	۱-۳-۳- پیشینه اختلاف طول پیوند در حلقه های ترکیبات 1a-g

۵۸	۲-۳-۳- بیشینه اختلاف طول پیوند در حلقه های ترکیبات 2a-f
۵۹	۴-۳- بررسی شاخص نوسانگر هماهنگ آروماتیسیتی در حلقه های ترکیبات
۵۹	۳-۴-۱- بررسی مقادیر HOMA در حلقه های ترکیبات 1a-g
۶۰	۳-۴-۲- بررسی مقادیر HOMA در حلقه های ترکیبات 2a-f
۶۱	۳-۵- داده های حاصل از محاسبات Freq ترکیبات
۶۲	۳-۶-۱- مقایسه داده های حاصل از محاسبات $^1\text{HNMR}$ برخی از ترکیبات با داده های تجربی
۶۲	۳-۶-۱- نمودار همبستگی داده های $^1\text{HNMR}$ محاسباتی و تجربی ترکیب 1a
۶۲	۳-۶-۲- نمودار همبستگی داده های $^1\text{HNMR}$ محاسباتی و تجربی ترکیب 1b
۶۳	۳-۶-۳- نمودار همبستگی داده های $^1\text{HNMR}$ محاسباتی و تجربی ترکیب 1c
۶۳	۳-۶-۴- نمودار همبستگی داده های $^1\text{HNMR}$ محاسباتی و تجربی ترکیب 1d
۶۳	۳-۶-۵- نمودار همبستگی داده های $^1\text{HNMR}$ محاسباتی و تجربی ترکیب 1e
۶۴	۳-۶-۶- نمودار همبستگی داده های $^1\text{HNMR}$ محاسباتی و تجربی ترکیب 1f
۶۴	۳-۶-۷- نمودار همبستگی داده های $^1\text{HNMR}$ محاسباتی و تجربی ترکیب 1g
۶۴	۳-۶-۸- نمودار همبستگی داده های $^1\text{HNMR}$ محاسباتی و تجربی ترکیب 2a
۶۵	۳-۶-۹- نمودار همبستگی داده های $^1\text{HNMR}$ محاسباتی و تجربی ترکیب 2b
۶۵	۳-۶-۱۰- نمودار همبستگی داده های $^1\text{HNMR}$ محاسباتی و تجربی ترکیب 2c
۶۵	۳-۶-۱۱- نمودار همبستگی داده های $^1\text{HNMR}$ محاسباتی و تجربی ترکیب 2d
۶۶	۳-۶-۱۲- نمودار همبستگی داده های $^1\text{HNMR}$ محاسباتی و تجربی ترکیب 2f
۶۶	۳-۷-۱- مقایسه داده های حاصل از محاسبات $^{13}\text{CNMR}$ برخی از ترکیبات با داده های تجربی
۶۷	۳-۷-۱- نمودار همبستگی داده های $^{13}\text{CNMR}$ محاسباتی و تجربی ترکیب 1a
۶۷	۳-۷-۲- نمودار همبستگی داده های $^{13}\text{CNMR}$ محاسباتی و تجربی ترکیب 1b
۶۷	۳-۷-۳- نمودار همبستگی داده های $^{13}\text{CNMR}$ محاسباتی و تجربی ترکیب 1d
۶۸	۳-۷-۴- نمودار همبستگی داده های $^{13}\text{CNMR}$ محاسباتی و تجربی ترکیب 1e
۶۸	۳-۷-۵- نمودار همبستگی داده های $^{13}\text{CNMR}$ محاسباتی و تجربی ترکیب 1f
۶۸	۳-۷-۶- نمودار همبستگی داده های $^{13}\text{CNMR}$ محاسباتی و تجربی ترکیب 1g
۶۹	۳-۷-۷- نمودار همبستگی داده های $^{13}\text{CNMR}$ محاسباتی و تجربی ترکیب 2a
۶۹	۳-۷-۸- نمودار همبستگی داده های $^{13}\text{CNMR}$ محاسباتی و تجربی ترکیب 2b
۶۹	۳-۷-۹- نمودار همبستگی داده های $^{13}\text{CNMR}$ محاسباتی و تجربی ترکیب 2c

۷۰	۱۰-۷-۳	نمودار همبستگی داده های $^{13}\text{CNMR}$ محاسباتی و تجربی ترکیب 2d
۷۰	۱۱-۷-۳	نمودار همبستگی داده های $^{13}\text{CNMR}$ محاسباتی و تجربی ترکیب 2f
۷۱	۸-۳	مقایسه داده های حاصل از محاسبات IR برخی از ترکیبات با داده های تجربی
۷۱	۱-۸-۳	نمودار همبستگی داده های IR محاسباتی و تجربی ترکیب 1a
۷۱	۲-۸-۳	نمودار همبستگی داده های IR محاسباتی و تجربی ترکیب 1b
۷۲	۳-۸-۳	نمودار همبستگی داده های IR محاسباتی و تجربی ترکیب 1c
۷۲	۴-۸-۳	نمودار همبستگی داده های IR محاسباتی و تجربی ترکیب 1d
۷۲	۵-۸-۳	نمودار همبستگی داده های IR محاسباتی و تجربی ترکیب 1e
۷۳	۶-۸-۳	نمودار همبستگی داده های IR محاسباتی و تجربی ترکیب 1f
۷۳	۷-۸-۳	نمودار همبستگی داده های IR محاسباتی و تجربی ترکیب 2a
۷۳	۸-۸-۳	نمودار همبستگی داده های IR محاسباتی و تجربی ترکیب 2b
۷۴	۹-۸-۳	نمودار همبستگی داده های IR محاسباتی و تجربی ترکیب 2c
۷۴	۱۰-۸-۳	نمودار همبستگی داده های IR محاسباتی و تجربی ترکیب 2d
۷۴	۱۱-۸-۳	نمودار همبستگی داده های IR محاسباتی و تجربی ترکیب 2e
۷۵	۱۲-۸-۳	نمودار همبستگی داده های IR محاسباتی و تجربی ترکیب 1f
۷۵	۹-۳	داده های حاصل از محاسبات NICS ترکیبات
۷۶	۱-۹-۳	داده های حاصل از محاسبات NICS ترکیب 1a
۷۶	۲-۹-۳	داده های حاصل از محاسبات NICS ترکیب 1b
۷۶	۳-۹-۳	داده های حاصل از محاسبات NICS ترکیب 1c
۷۶	۴-۹-۳	داده های حاصل از محاسبات NICS ترکیب 1d
۷۶	۵-۹-۳	داده های حاصل از محاسبات NICS ترکیب 1e
۷۷	۶-۹-۳	داده های حاصل از محاسبات NICS ترکیب 1f
۷۷	۷-۹-۳	داده های حاصل از محاسبات NICS ترکیب 1g
۷۸	۸-۹-۳	داده های حاصل از محاسبات NICS ترکیب 2a
۷۸	۹-۹-۳	داده های حاصل از محاسبات NICS ترکیب 2b
۷۸	۱۰-۹-۳	داده های حاصل از محاسبات NICS ترکیب 2c
۷۹	۱۱-۹-۳	داده های حاصل از محاسبات NICS ترکیب 2d
۷۹	۱۲-۹-۳	داده های حاصل از محاسبات NICS ترکیب 2e

۷۹	۱۳-۹-۳- داده های حاصل از محاسبات NICS ترکیب 2f
۸۰	۱۰-۳- رفتار مغناطیسی همتهای ترکیبات 1a-g
۸۳	۱۱-۳- رفتار مغناطیسی همتهای ترکیبات 2a-f
۸۵	۱۲-۳- مقایسه جمعی رفتار مغناطیسی ترکیبات 1a-g
۸۶	۱۳-۳- مقایسه جمعی رفتار مغناطیسی ترکیبات 2a-f
۸۷	۱۴-۳- داده های حاصل از محاسبات شکاف HOMO-LUMO ترکیبات
۸۷	۱-۱۴-۳- مقادیر شکاف HOMO-LUMO ترکیبات 1a-g
۸۷	۲-۱۴-۳- مقادیر شکاف HOMO-LUMO ترکیبات 2a-f

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

۸۸	۱-۴- بحث و نتیجه گیری
----	-----------------------

فصل پنجم: پیوست ها

۹۲	۱-۵- اوربیتال های مولکولی ترکیبات 1a و 1b
۹۳	۲-۵- اوربیتال های مولکولی ترکیبات 1c و 1d
۹۴	۳-۵- اوربیتال های مولکولی ترکیبات 1e و 1f
۹۵	۴-۵- اوربیتال های مولکولی ترکیب 1g
۹۶	۵-۵- اوربیتال های مولکولی ترکیبات 2a و 2b
۹۷	۶-۵- اوربیتال های مولکولی ترکیب 2c
۹۸	۷-۵- اوربیتال های مولکولی ترکیبات 2d و 2e
۹۹	۸-۵- اوربیتال های مولکولی ترکیبات 2f
۹۹-۵	طیف IR ترکیب ۹- (۴- کلرو فنیل)- (۶،۶،۳،۳- تترا متیل- ۹،۷،۶،۵،۴،۳- هگزا هیدرو- $1H$ -
۱۰۰	زانتن - ۱، ۸- ($2H$)- دیون (1d)
۱۰۰-۵	طیف 1H NMR ترکیب ۹- (۴- کلرو فنیل)- (۶،۶،۳،۳- تترا متیل- ۹،۷،۶،۵،۴،۳- هگزا هیدرو-
۱۰۱	$1H$ - زانتن - ۱، ۸- ($2H$)- دیون (1d)
۱۰۲-۵	طیف ^{13}C NMR ترکیب ۹- (۴- کلرو فنیل)- (۶،۶،۳،۳- تترا متیل- ۹،۷،۶،۵،۴،۳- هگزا هیدرو-
۱۰۳	$1H$ - زانتن - ۱، ۸- ($2H$)- دیون (1d)

۱۴-۵	طیف IR ترکیب ۳،۳،۶،۶-تترا متیل-۹- (۳- نیترو فنیل) -۳،۴،۵،۶،۷،۹- هگزاهیدرو
۱۰۵	۱H- زانتن - ۱، ۸- (۲H)- دیون (۱e)
۱۵-۵	طیف ¹ HNMR ترکیب ۳،۳،۶،۶-تترا متیل-۹- (۳- نیترو فنیل) -۳،۴،۵،۶،۷،۹- هگزاهیدرو-
۱۰۶	۱H- زانتن - ۱، ۸- (۲H)- دیون (۱e)
۱۷-۵	طیف ¹³ CNMR ترکیب ۳،۳،۶،۶-تترا متیل-۹- (۳- نیترو فنیل) -۳،۴،۵،۶،۷،۹- هگزاهیدرو-
۱۰۸	۱H- زانتن - ۱، ۸- (۲H)- دیون (۱e)
۱۹-۵	طیف IR ترکیب ۳،۳،۶،۶-تترا متیل-۹- (۴- نیترو فنیل) -۳،۴،۵،۶،۷،۹- هگزاهیدرو-
۱۱۰	۱H- زانتن - ۱، ۸- (۲H)- دیون (۱f)
۲۰-۵	طیف ¹ HNMR ترکیب ۳،۳،۶،۶-تترا متیل-۹- (۴- نیترو فنیل) -۳،۴،۵،۶،۷،۹- هگزاهیدرو-
۱۱۱	۱H- زانتن - ۱، ۸- (۲H)- دیون (۱f)
۲۲-۵	طیف ¹³ CNMR ترکیب ۳،۳،۶،۶-تترا متیل-۹- (۴- نیترو فنیل) -۳،۴،۵،۶،۷،۹- هگزاهیدرو-
۱۱۳	۱H- زانتن - ۱، ۸- (۲H)- دیون (۱f)
۲۴-۵	طیف IR ترکیب ۹- (۲- کلرو فنیل)-۳،۳،۶،۶-تترا متیل-۳،۴،۵،۶،۷،۹- هگزاهیدرو-۱H-
۱۱۵	زانتن - ۱، ۸- (۲H)- دیون (۱g)
۲۵-۵	طیف ¹ HNMR ترکیب ۹- (۲- کلرو فنیل)-۳،۳،۶،۶-تترا متیل-۳،۴،۵،۶،۷،۹- هگزاهیدرو-
۱۱۶	۱H- زانتن - ۱، ۸- (۲H)- دیون (۱g)
۲۷-۵	طیف ¹³ CNMR ترکیب ۹- (۲- کلرو فنیل)-۳،۳،۶،۶-تترا متیل-۳،۴،۵،۶،۷،۹- هگزاهیدرو-
۱۱۸	۱H- زانتن - ۱، ۸- (۲H)- دیون (۱g)
۲۹-۵	طیف IR ترکیب ۱۴- (فنیل)-۱۴H- دی بنزو [a , j] زانتن (۲a)
۱۲۱	طیف IR ترکیب ۱۴- (۴- متوکسی فنیل)-۱۴H- دی بنزو [a , j] زانتن (۲b)
۱۲۲	طیف IR ترکیب ۱۴- (۴- متیل فنیل)-۱۴H- دی بنزو [a , j] زانتن (۲c)
۱۲۳	طیف IR ترکیب ۱۴- (۴- کلرو فنیل)-۱۴H- دی بنزو [a , j] زانتن (۲d)
۱۲۴	طیف IR ترکیب ۱۴- (۳- نیترو فنیل)-۱۴H- دی بنزو [a , j] زانتن (۲e)
۱۲۵	طیف IR ترکیب ۱۴- (۴- نیترو فنیل)-۱۴H- دی بنزو [a , j] زانتن (۲f)

منابع

منابع ۱۲۶

فهرست شماها

- شمای (۱-۱): انواع ساختار مولکول پیران ۳
- شمای (۱-۲): اتصال ϵH - پیران به گروه‌های سیرنشده ۳
- شمای (۱-۳): رنگدانه‌های دارای حلقه پیرانی ۴
- شمای (۱-۴): سنتز پیران با استفاده از واکنش‌های سه جزئی ۴
- شمای (۱-۵): سنتز مولکول پیران به روش مشابه هانتش ۵
- شمای (۱-۶): سنتز مشتقات ϵH - پیران با استفاده از اتوکسید ۵
- شمای (۱-۷): سنتز مشتقات ϵH - پیران با استفاده از K_2CO_3 ۶
- شمای (۱-۸): سنتز ϵH - پیران در نتیجه واکنش دیلز- آلدز برگشتی ۷
- شمای (۱-۹): سنتز ϵH - پیران از طریق واکنش هترو دیلز- آلدز ۷
- شمای (۱-۱۰): سنتز مشتقات تترا هیدرو بنزو [b] پیران ۸
- شمای (۱-۱۱): سنتز ϵH - پیران در شرایط تابش ریز موج ۸
- شمای (۱-۱۲): سنتز ϵH - پیران با استفاده از ZnO/MgO ۹
- شمای (۱-۱۳): سنتز مشتقات تترا هیدرو بنزو [b] پیران با استفاده از مایعات یونی ۹
- شمای (۱-۱۴): سنتز مشتقات سه حلقه ای پیرانو پیران با استفاده از کاتالیزگر NEt_3 ۱۰
- شمای (۱-۱۵): سنتز مشتقات سه حلقه ای پیران با استفاده از کاتالیزگر K_2CO_3 ۱۰
- شمای (۱-۱۶): واکنش آلدئید آروماتیک با ۲- نفتول یا دیمدون ۱۲
- شمای (۱-۱۷): سنتز زانتن با استفاده از گرما و سلولز سولفونیک اسید ۱۳
- شمای (۱-۱۸): سنتز زانتن با استفاده از کاتالیزگر $Fe(HSO_4)_2$ ۱۳
- شمای (۱-۱۹): سنتز مشتقات ۴ حلقه ای پیران در حضور کاتالیزگر Na_2CO_3 ۱۴
- شمای (۱-۲۰): سنتز مشتقات ۵ حلقه ای پیران در حضور کاتالیزگر $BF_3 \cdot SiO_2$ ۱۴
- شمای (۱-۲۱): سنتز مشتقات ۵ حلقه ای و ۳ حلقه ای پیران در حضور کاتالیزگر $ZrO(OTf)_2$... ۱۵

شمای (۱-۲۲): سنتز مشتقات ۵ و ۳ حلقه ای پیران به وسیله رزین تبادل یونی Dowex-50W ۱۵	
شمای (۱-۲۳): بخش آروماتیک مربوط به ساختار کلروفیل _۲ و ساختار آروماتیک مربوط به هم B	
۱۷	
شمای (۱-۲۴): مقایسه طول پیوند در بنزن و پلی ان های زنجیری	۱۷
شمای (۱-۲۵): آنیزوتروپی مغناطیسی حلقه بنزن، در یک میدان القائی خارجی	۱۹
شمای (۱-۲۶): نمایش جابجایی شیمیایی گروهی از مولکول های آلی	۱۹
شمای (۱-۲۷): مقادیر HOMA برخی از ساختار ها	۲۲
شمای (۱-۲): واکنش مشتقات بنزآلدهید با دیمدون یا β- نفتول در حضور نانو کاتالیزگر Fe ₃ O ₄ .	۲۶
شمای (۲-۲): مکانیسم پیشنهادی برای واکنش تراکمی آلدهیدها با دایمدون در حضور نانو ذرات	
Fe ₃ O ₄	۲۷
شمای (۲-۳)	۲۹
شمای (۲-۴)	۳۱
شمای (۲-۵)	۳۳
شمای (۲-۶)	۳۵
شمای (۲-۷)	۳۷
شمای (۲-۸)	۳۸
شمای (۲-۹)	۳۹
شمای (۲-۱۰)	۴۰
شمای (۲-۱۱)	۴۱
شمای (۲-۱۲)	۴۲

فهرست جدول ها

جدول (۱-۲): نتایج بررسی بهینه سازی کاتالیزگر	۲۷
جدول (۲-۲): نتایج بررسی واکنش در شرایط مورد مطالعه	۲۸
جدول (۳-۲): نتایج بررسی بهینه سازی کاتالیزگر	۳۶
جدول (۴-۲): نتایج بررسی واکنش در شرایط مورد مطالعه	۳۷
جدول (۱-۳): انرژی کل محاسبه شده محصولات 2a-f و 1a-g	۴۳
جدول (۲-۳): طول پیوند محاسبه شده ترکیب 1a	۴۴
جدول (۳-۳): زاویه پیوند و زاویه دو وجهی محاسبه شده ترکیب 1a	۴۴
جدول (۴-۳): طول پیوند محاسبه شده ترکیب 1b	۴۵
جدول (۵-۳): زاویه پیوند و زاویه دو وجهی محاسبه شده ترکیب 1b	۴۵
جدول (۶-۳): طول پیوند محاسبه شده ترکیب 1c	۴۶
جدول (۷-۳): زاویه پیوند و زاویه دو وجهی محاسبه شده ترکیب 1c	۴۶
جدول (۸-۳): طول پیوند محاسبه شده ترکیب 1d	۴۷
جدول (۹-۳): زاویه پیوند و زاویه دو وجهی محاسبه شده ترکیب 1d	۴۷
جدول (۱۰-۳): طول پیوند محاسبه شده ترکیب 1e	۴۸
جدول (۱۱-۳): زاویه پیوند و زاویه دو وجهی محاسبه شده ترکیب 1e	۴۸
جدول (۱۲-۳): طول پیوند محاسبه شده ترکیب 1f	۴۹
جدول (۱۳-۳): زاویه پیوند و زاویه دو وجهی محاسبه شده ترکیب 1f	۴۹
جدول (۱۴-۳): طول پیوند محاسبه شده ترکیب 1g	۵۰
جدول (۱۵-۳): زاویه پیوند و زاویه دو وجهی محاسبه شده ترکیب 1g	۵۰
جدول (۱۶-۳): طول پیوند محاسبه شده ترکیب 2a	۵۱
جدول (۱۷-۳): زاویه پیوند و زاویه دو وجهی محاسبه شده ترکیب 2a	۵۱
جدول (۱۸-۳): طول پیوند محاسبه شده ترکیب 2b	۵۲
جدول (۱۹-۳): زاویه پیوند و زاویه دو وجهی محاسبه شده ترکیب 2b	۵۲

جدول (۳-۲۰): طول پیوند محاسبه شده ترکیب 2c	۵۳
جدول (۳-۲۱): زاویه پیوند و زاویه دو وجهی محاسبه شده ترکیب 2c	۵۳
جدول (۳-۲۲): طول پیوند محاسبه شده ترکیب 2d	۵۴
جدول (۳-۲۳): زاویه پیوند و زاویه دو وجهی محاسبه شده ترکیب 2d	۵۴
جدول (۳-۲۴): طول پیوند محاسبه شده ترکیب 2e	۵۵
جدول (۳-۲۵): زاویه پیوند و زاویه دو وجهی محاسبه شده ترکیب 2e	۵۵
جدول (۳-۲۶): طول پیوند محاسبه شده ترکیب 2f	۵۶
جدول (۳-۲۷): زاویه پیوند و زاویه دو وجهی محاسبه شده ترکیب 2f	۵۶
جدول (۳-۲۸): داده های حاصل از محاسبات اختلاف طول پیوند ترکیبات 1a-g بر حسب انگسترم	۵۸
جدول (۳-۲۹): داده های حاصل از محاسبات اختلاف طول پیوند ترکیبات 2a-f بر حسب انگسترم	۵۸
جدول (۳-۳۰): داده های حاصل از محاسبات HOMA ترکیبات 1a-g	۵۹
جدول (۳-۳۱): داده های حاصل از محاسبات HOMA ترکیبات 2a-f	۶۰
جدول (۳-۳۲): داده های حاصل از محاسبات Freq ترکیبات 1a-g	۶۱
جدول (۳-۳۳): داده های حاصل از محاسبات Freq ترکیبات 2a-f	۶۱
جدول (۳-۳۴): داده های حاصل از محاسبات HOMO-LUMO ترکیبات 1a-g	۸۷
جدول (۳-۳۵): داده های حاصل از محاسبات HOMO-LUMO ترکیبات 2a-f	۸۷
جدول (۴-۱): مقایسه مشتقات زائتن سنتز شده	۹۰

۱-۱- مقدمه بخش عملی

ذرات با ابعاد نانو از نظر علم و تکنولوژی حائز اهمیت زیادی است. نانوذرات به دلیل دارا بودن خواص کاملاً منحصر به فرد از اهمیت بسیار زیادی برخوردار می باشند. در واقع کوچکی بیش از حد و بالا بودن نسبت سطح به حجم در این ترکیبات باعث ایجاد خواص الکترونیکی، اپتیکی، مغناطیسی و شیمیایی جدید در آنها شده است. امروزه نانوذرات مغناطیسی بر پایه آهن اهمیت بسیار زیادی یافته اند، زیرا کاربردهای وسیعی در کشاورزی، صنعت و پزشکی دارا می باشند. این ترکیبات عمدتاً با توجه به خواص فیزیکی، مکانیکی و نیز خواص منحصر به فرد مغناطیسی شان مورد استفاده قرار می گیرند [۱]. در سال های اخیر روش های سنتزی متعددی با استفاده از فلزات واسطه گروه ۸ جدول تناوبی به ویژه تبدیلات شیمی گزین و فضاگزین مفیدی در زمینه شیمی پالادیم گزارش شده است [۲].

۱-۲- ماهیت مغناطیسی نانوذرات

در مواد مغناطیسی، مولکول ها و اتم های سازنده ی آن خاصیت مغناطیسی دارند. به بیان ساده تر عناصری مانند آهن، کبالت، نیکل و آلیاژهای آن ها که بوسیله آهن ربا جذب می گردد، مواد مغناطیسی نامیده می شود. طبقه بندی مواد مغناطیسی بر اساس قابلیت فزونی مغناطیسی^۱ (قابلیت مغناطیسی شدن ماده) انجام می شود. بر این اساس مواد را به سه گروه فرومغناطیس، پارامغناطیس و دیامغناطیس دسته بندی می کنند [۳].

1. Magnetic susceptibility

۱-۳- آرایش الکترونی، حالت اکسایش و ساختمان کمپلکس آهن

آهن (Fe) یکی از فلزات واسطه گروه ۸ است. آرایش الکترونی آهن در کمپلکس ها به صورت $[Ar]4s^03d^8$ می باشد. بیش ترین حالت اکسایش آهن به صورت $+2$ و $+3$ می باشد. علاوه بر این حالت های اکسایش $+6$ ، 0 ، -1 و -2 نیز بسیار مهم هستند. کمپلکس های آهن (II)، $([Ar]4s^03d^6)$ دارای عدد کوئوردیناسیون ۶ هستند. آهن (III)، $([Ar]4s^03d^5)$ می تواند از ۳ به ۸ لیگاند کوئوردینه شود. و اغلب به شکل کوئوردیناسون هشت وجهی ظاهر می شود. آهن (III) عموماً اسید لوئیس بهتری از آهن (II) است. آهن (0) معمولاً به لیگاند های ۵ و ۶ کوئوردینه می شود و به ساختارهای ۲ هرمی مثلثی و هشت وجهی در می آید. آهن (II) به صورت ۴ وجهی کوئوردینه می شود [۴].

۱-۴- خواص کاتالیزگری مگنتیت

این ترکیب نوعی اسید لوئیس است و در بسیاری از واکنش های شیمیایی نقش کلیدی دارد و در سنتز ترکیبات آلی به ویژه در سنتز بی تقارن می باشند [۵]. این ترکیبات ویژگی های دیگری مانند پایداری حرارتی و سازگاری با محیط زیست دارند و دارای ساختارهایی مشخص و منظم هستند [۲]. علاوه بر ویژگی های بالا یکی از مزایای بزرگ این کاتالیزورها آن است که به علت خواص مغناطیسی آن ها با استفاده از یک آهن ربای مناسب به راحتی قابل جداسازی و استفاده ی مجدد می باشند و آلاینده گی محیط زیستی کمی دارند [۳].