



دانشگاه کاشان  
دانشکده‌ی شیمی  
گروه شیمی آلی

## **پایان نامه**

برای اخذ درجه‌ی کارشناسی ارشد

در رشته‌ی شیمی آلی

عنوان:

**تهیه‌ی مشتق‌های دی بنزوزانتن در حضور نانوذرات نشاسته اصلاح  
شده با اسید به عنوان کاتالیزگر زیست سازگار**

استاد راهنما:

**دکتر جواد صفری**

توسط:

**پگاه آفتابی**

شهریور ۱۳۹۲

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## تقدیم نامہ

سپاس و ستائش نزدان پاک را کہ این رخصت را بہ ماداد تادار ایجا بودہ و بہ تعلیم و تعلم

سپرداریم.

ستایش آن پروردگار را کہ خالق علم، معلم و قلم است و چرا کہ ہر سہ وسیلہ ای برای

رسیدن انسان بہ سعادت، کمال و قرب الہی ہستند.

تقدیم بہ زیباترین نگارہ های ہستی

پدرم، مادرم و خواہرم

کہ ہموارہ دیہ نمودن این مسیر شہیمانم بودند.

## تقدیرنامه

به مصداق "هر که به من حرفی آموخت مرا بنده خویش ساخت" از تمامی اساتید دوران کارشناسی و کارشناسی ارشد که در طول این سالیان از محضرشان کسب علم و معرفت نمودم سپاسگزارم.

بدین وسیله مراتب تقدیر و تشکر خود را از استاد ارجمند و فرزانه جناب آقای دکتر جواد صفری به محاط راهبانی‌های ارزنده و بی‌دریغشان بهمت انجام این پژوهش و مکارش پایان نامه و نیز در طول دوره‌ی تحصیلی خویش ابراز می‌دارم.

از تشریف فرمایی خانم دکتر لیلا مرادی و آقای پروفور جواد صفایی قمی به عنوان اساتید داور که این پایان نامه را مورد مطالعه قرار داده و در جلسه دفاع شرکت نموده تشکر و قدردانی می‌نمایم.

هم‌چنین از جناب آقای دکتر جواد صفایی قمی که به عنوان نایب تحصیلات تکمیلی دانشگاه قبول زحمت نموده‌اند سپاس‌گزاری می‌نمایم.

یک دنیا سپاس از دوستان خوبم در خوابگاه و آزمایشگاه که همواره یار و همراهم بودند و برایشان توفیق روزافزون در تمام مراحل زندگیشان آرزو مندم.

## چکیده

فن آوری نانو رشته‌ای از دانش کاربردی و فن آوری است که جستارهای گسترده ای را پوشش می‌دهد. پیشرفت‌ها در فن آوری نانو باعث به کارگیری نانوذرات در تهیه‌ی نانوکاتالیزگرها شده است. ابعاد نانو، شرایطی عالی برای علم کاتالیزگرها مهیا کرده است. نسبت سطح به حجم، عامل مهمی است که میزان فعالیت نانوذرات را تعیین می‌کند. نانوذرات به خاطر داشتن نسبت سطح به حجم بالا، سطح فعال زیاد و نیز تعداد مکان‌های فعال فراوان به عنوان نانوکاتالیزگر در شیمی کاربردهای بسیار وسیعی دارند؛ زیرا باعث افزایش سرعت و بازده واکنش می‌شوند. نانوذرات به عنوان یک پل بین کاتالیزگرهای همگن و ناهمگن در نظر گرفته می‌شوند. این کاتالیزگرها به دلیل فایده‌های گوناگونی از جمله سادگی عملیاتی، غیر سمی بودن، قابلیت استفاده‌ی دوباره، هزینه کم و سهولت جدایی پس از تکمیل واکنش اهمیت خاصی دارند. هم‌چنین به دلیل افزایش تقاضا برای شیمی سبز و فن آوری‌های سازگار با محیط زیست بسیار مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. به تازگی کاربرد کاتالیزگری بسپارهای عامل-دار شده نیز در واکنش‌های آلی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این راستا بسترهای زیستی و کاتالیزگرهای ناهمگن جامد از هر دو نقطه نظر محیط‌زیست و مقرون به صرفه بودن علاقه‌ی بسیاری را به خود جذب کرده‌اند. یکی از روش‌هایی که به تازگی مورد بررسی قرار گرفته است و مطابق با اصول شیمی سبز است، استفاده از زیست بسپارهای طبیعی و به خصوص نشاسته است که می‌تواند به عنوان بستری از سولفوریک اسید استفاده شود. در این کار پژوهشی نانوذرات نشاسته تهیه شده و به عنوان تکیه‌گاهی برای کاتالیزگر اسیدی به کار می‌رود. سپس از این نانوکاتالیزگر در تهیه‌ی مشتق‌های ۱۴-آریل-H۱۴-دی بنزوزانتن در شرایط بدون حلال استفاده شد.

کلمات کلیدی: ۱. واکنش چندجزیی ۲. زانتن ۳. بدون حلال ۴. شیمی سبز ۵. بسپار زیستی

۶. نانوذرات نشاسته ۷. کاتالیزگر ناهمگن ۸. نشاسته‌ی سولفونه

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	<b>فصل اول: مقدمه و تاریخچه</b>
۲	۱-مقدمه و تاریخچه.....
۲	۱-۱-واکنش‌های چندجزیی.....
۳	۱-۱-۱-تاریخچه‌ی واکنش‌های چندجزیی.....
۷	۲-۱-زانتن‌ها.....
۷	۱-۲-۱-مقدمه‌ای بر زانتن‌ها.....
۹	۱-۲-۱-۱-اُتوزین.....
۹	۲-۱-۲-۱-فلورسین.....
۱۰	۳-۱-۲-۱-رودامین B.....
۱۱	۴-۱-۲-۱-پیرونین.....
۱۱	۲-۲-۱-تهیه‌ی زانتن‌ها.....
۱۴	۳-۲-۱-واکنش سه‌جزیی آلدهید و ۲ مول ۲-نفتول.....
۱۵	۴-۲-۱-برخی از روش‌های گزارش شده در تهیه‌ی مشتق‌های دی بنزو[a,j]زانتن‌ها.....
۱۵	۱-۴-۲-۱-تهیه‌ی ۱۱۴-آلکیل-H۱۴-دی بنزوزانتن‌ها در شرایط اسیدی و دمای صفر درجه‌ی سانتی‌گراد.....
۱۵	۲-۴-۲-۱-تهیه‌ی تک‌ظرف دی بنزوزانتن‌ها در شرایط اسیدی.....
۱۶	۳-۴-۲-۱-استفاده از کاتالیزگر سولفامیک اسید در تهیه‌ی ۱۴-آریل-H۱۴-دی بنزو[a,j]زانتن‌ها.....
۱۶	۴-۴-۲-۱-تهیه‌ی ۱۴-آریل-H۱۴-دی بنزو[a,j]زانتن‌ها با استفاده از Amberlyst-15.....
۱۶	۵-۴-۲-۱-تهیه‌ی ۱۴-آریل-H۱۴-دی بنزو[a,j]زانتن‌ها با استفاده از کاتالیزگر $K_5CoW_{12}O_{40}:3H_2O$ در شرایط گرمایی و تابش ریزموج.....
۱۷	۶-۴-۲-۱-تهیه‌ی مشتق‌های دی بنزوزانتن با استفاده از کاتالیزگر ناهمگن سولفوریک‌اسید تثبیت شده بر روی سیلیس.....
۱۸	۷-۴-۲-۱-تهیه‌ی ۱۴-آریل-H۱۴-دی بنزو[a,j]زانتن‌ها در محیط مایع یونی.....
۱۹	۸-۴-۲-۱-تهیه‌ی ۱۴-آریل-H۱۴-دی بنزو[a,j]زانتن‌ها در حضور کاتالیزگر آهن (III) کلرید.....
۱۹	۹-۴-۲-۱-به‌کارگیری نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید ( $TiO_2$ ) به عنوان کاتالیزگر قابل بازیافت در تهیه‌ی مشتق‌های دی بنزوزانتن.....
۲۰	۱۰-۴-۲-۱-تهیه‌ی آلکیل و آریل دی بنزوزانتن‌ها با استفاده از پلی‌وینیل سولفونیک‌اسید.....
۲۱	۱۱-۴-۲-۱-استفاده از نمک‌های ایمیدازولیوم عامل‌دار شده با سولفونیک‌اسید در تهیه‌ی ۱۴-آریل-H۱۴-دی بنزو[a,j]زانتن‌ها.....
۲۱	۱۲-۴-۲-۱-استفاده مؤثر از نانوذرات نقره‌پدید در تهیه‌ی مشتق‌های دی بنزوزانتن.....
۲۲	۱۳-۴-۲-۱-تهیه‌ی مشتق‌های دی بنزوزانتن با استفاده از کاتالیزگر ناهمگن نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره سولفون‌شده.....
۲۳	۳-۱-فن‌آوری نانو.....
۲۴	۳-۱-فن‌آوری نانو.....

۲۴	.....	۱-۳-۱-مقدمه‌ای بر فن‌آوری نانو
۲۵	.....	۲-۳-۱-نانوذرات
۲۵	.....	۱-۲-۳-۱-تاریخچه‌ی نانوذرات
۲۶	.....	۲-۲-۳-۱-ساختار نانوذرات
۲۷	.....	۳-۲-۳-۱-دلیل اهمیت نانوذرات
۲۷	.....	۴-۲-۳-۱-ویژگی‌های نانوذرات
۳۰	.....	۵-۲-۳-۱-گستره‌ی وسیع کاربردها
۳۱	.....	۶-۲-۳-۱-روش‌های ساخت نانوساختارها
۳۲	.....	۳-۳-۱-نانو مواد
۳۴	.....	۱-۳-۳-۱-انواع نانومواد
۳۵	.....	۴-۱-کاتالیزگر
۳۵	.....	۱-۴-۱-تاریخچه
۳۶	.....	۲-۴-۱-دسته‌بندی کاتالیزگرها
۳۶	.....	۱-۲-۴-۱-کاتالیزگر همگن
۳۶	.....	۲-۲-۴-۱-کاتالیزگر ناهمگن
۳۷	.....	۳-۴-۱-نانوکاتالیزگر و نانوذرات کاتالیزگری
۳۸	.....	۱-۳-۴-۱-اهمیت نانوکاتالیزگرها
۳۹	.....	۲-۳-۴-۱-تأثیر فن‌آوری نانو بر کاتالیزگرها
۴۰	.....	۴-۴-۱-کاتالیزگرهای اسید جامد
۴۰	.....	۵-۱-بسیار
۴۰	.....	۱-۵-۱-انواع بسیار
۴۱	.....	۲-۵-۱-بسیارهای طبیعی
۴۱	.....	۱-۲-۵-۱-نشاسته
۴۱	.....	۱-۱-۲-۵-۱-واحد ساختمانی
۴۲	.....	۲-۱-۲-۵-۱-ساختار نشاسته
۴۳	.....	۳-۱-۲-۵-۱-منبع‌های نشاسته
۴۴	.....	۴-۱-۲-۵-۱-کاربرد نشاسته
۴۴	.....	۵-۱-۲-۵-۱-نانوذرات نشاسته
۴۵	.....	۶-۱-استفاده از بسیار زیست سازگار نشاسته به عنوان بستر کاتالیزگرها
۴۶	.....	۷-۱-نگرشی بر اهداف این پایان‌نامه
<b>فصل دوم: بخش تجربی</b>		
۴۸	.....	۲-روش‌های انجام پژوهش
۴۸	.....	۱-۲-۱-وسيله، مواد و دستگاه‌های مورد استفاده
۴۸	.....	۱-۱-۲-۱-وسيله‌های آزمایشگاهی
۴۸	.....	۲-۱-۲-۱-مواد شیمیایی مورد استفاده
۵۰	.....	۲-۱-۲-۱-جداسازی محصول‌ها

۵۰	۲-۲-۱-۲-شناسایی محصول‌ها با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک (TLC)
۵۱	۳-۱-۲-دستگاه‌های مورد استفاده برای شناسایی محصول
۵۱	۱-۳-۱-۲-دستگاه طیف‌بینی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)
۵۱	۲-۳-۱-۲-دستگاه طیف‌بینی تشدید مغناطیسی هسته‌ی هیدروژن ( $^1\text{H NMR}$ )
۵۲	۳-۳-۱-۲-دستگاه طیف‌بینی تشدید مغناطیسی هسته‌ی کربن ( $^{13}\text{C NMR}$ )
۵۲	۴-۳-۱-۲-تعیین دمای ذوب
۵۳	۵-۳-۱-۲-سانتریفیوژ
۵۳	۶-۳-۱-۲-میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۵۴	۲-۲-روش کار آزمایشگاهی
۵۴	۱-۲-۲-تهیه‌ی نانوذرات نشاسته
۵۴	۲-۲-۲-تهیه‌ی نشاسته‌ی سولفونه‌شده و نانوذرات نشاسته‌ی سولفونه‌شده
۵۵	۳-۲-۲-تهیه‌ی ۱۴-آریل- $\text{H}14$ -دی بنزو[a,j]زانتن‌ها با استفاده از واکنش تراکمی سه‌جزیی ۲-نفтол و آلدهیدهای آروماتیک در حضور نشاسته‌ی سولفونه‌شده یا نانوذرات نشاسته‌ی سولفونه‌شده در شرایط بدون حلال
۵۵	۳-۲-داده‌های طیفی مربوط به مشتق‌های ۱۴-آریل- $\text{H}14$ -دی بنزو[a,j]زانتن

### فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۶۷	۳-بحث و نتیجه‌گیری
۶۷	۱-۳-رویکردهای مورد بحث در این پژوهش
۶۸	۲-۳-بررسی تهیه و تعیین ساختار نانوذرات نشاسته
۶۸	۱-۲-۳-طیف‌بینی فروسرخ نشاسته و نانوذرات نشاسته
۷۰	۲-۲-۳-بررسی الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نشاسته و نانوذرات نشاسته
۷۱	۳-۳-۳-آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۷۲	۳-۳-تهیه‌ی مشتق‌های ۱۴-آریل- $\text{H}14$ -دی بنزو[a,j]زانتن در حضور کاتالیزگر نشاسته‌ی سولفونه‌شده و نانوذرات نشاسته‌ی سولفونه‌شده
۷۴	۱-۳-۳-بهبودسازی نوع کاتالیزگر به کار رفته در واکنش تهیه‌ی دی بنزوزانتن
۷۵	۲-۳-۳-بررسی مقدار اسیدی بودن نشاسته‌ی سولفونه‌شده و نانوذرات نشاسته‌ی سولفونه‌شده
۷۶	۳-۳-۳-بهبودسازی کاتالیزگر نشاسته‌ی سولفونه‌شده در واکنش چندجزیی تهیه‌ی مشتق‌های دی بنزوزانتن
۷۶	۴-۳-۳-بهبودسازی دما در واکنش چندجزیی تهیه‌ی مشتق‌های دی بنزوزانتن در حضور نشاسته‌ی سولفونه‌شده
۷۹	۵-۳-۳-بررسی شرایط تهیه‌ی مشتق‌های دی بنزوزانتن در حضور کاتالیزگر نانوذرات نشاسته
۷۹	۶-۳-۳-بررسی ساز و کار واکنش تهیه‌ی مشتق‌های دی بنزوزانتن
۸۱	۷-۳-۳-تعیین ساختار ترکیب‌های ۱۴-آریل- $\text{H}14$ -دی بنزو[a,j]زانتن با استفاده از روش‌های طیف‌بینی
۸۱	۸-۳-۳-بررسی طیف فروسرخ ترکیب ۱۴-(۴-متیل‌فنیل)- $\text{H}14$ -دی بنزو[a,j]زانتن
۸۲	۹-۳-۳-بررسی طیف هیدروژن ترکیب ۱۴-(۴-متیل‌فنیل)- $\text{H}14$ -دی بنزو[a,j]زانتن
۸۵	۱۰-۳-۳-بررسی طیف کربن ترکیب ۱۴-(۴-متیل‌فنیل)- $\text{H}14$ -دی بنزو[a,j]زانتن
۸۷	۱۱-۳-۳-بررسی طیف فروسرخ ترکیب ۱۴-(۴-کلروفنیل)- $\text{H}14$ -دی بنزو[a,j]زانتن
۸۷	۱۲-۳-۳-بررسی طیف هیدروژن ترکیب ۱۴-(۴-کلروفنیل)- $\text{H}14$ -دی بنزو[a,j]زانتن
۸۹	۱۳-۳-۳-بررسی طیف کربن ترکیب ۱۴-(۴-کلروفنیل)- $\text{H}14$ -دی بنزو[a,j]زانتن



۹۱	.....	۱۴-۳-۳- بررسی طیف فرسرخ ترکیب ۱۴-(۳-نیتروفنیل)-H۱۴-دی بنزو[a,j]زانتن
۹۲	.....	۱۵-۳-۳- بررسی طرح جزبه جز شدن ترکیب ۱۴-(۳-نیتروفنیل)-H۱۴-دی بنزو[a,j]زانتن
۹۴	.....	۴-۳- نتیجه گیری
۹۴	.....	۵-۳- پیشنهادها
۹۵	.....	فصل چهارم: منابع
۱۰۵	.....	فصل پنجم: پیوست ها

## فهرست جدول‌ها

صفحه

عنوان

۲۹	جدول ۱-۱: بیان برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوذرات.....
۳۴	جدول ۱-۲: نانومواد.....
۴۹	جدول ۱-۲: مواد شیمیایی استفاده شده.....
۷۳	جدول ۱-۳: واکنش بنزآلدهید و ۲-نفتول در شرایط گوناگون.....
۷۴	جدول ۲-۳: بهینه‌سازی مقدار اسید مورد استفاده شده در واکنش تهیهی دی بنزوانتن در دمای $100^{\circ}\text{C}$ .....
۷۴	جدول ۳-۳: واکنش بنزآلدهید و ۲-نفتول در دماهای گوناگون با مقدار ۰٫۲ میلی‌لیتر اسید.....
۷۵	جدول ۳-۴: واکنش بنزآلدهید و ۲-نفتول در حضور کاتالیزگرهای گوناگون.....
۷۶	جدول ۳-۵: بهینه‌سازی کاتالیزگر نشاسته‌ی سولفونه‌شده در واکنش تهیهی زانتن‌ها.....
۷۷	جدول ۳-۶: بهینه‌سازی دما در واکنش ۲-نفتول و بنزآلدهید در حضور ۰٫۰۸ گرم نشاسته‌ی سولفونه‌شده.....
۷۸	جدول ۳-۷: تهیهی مشتق‌های گوناگون دی بنزوانتن در حضور کاتالیزگر نشاسته‌ی سولفونه‌شده.....
۷۹	جدول ۳-۸: تهیهی مشتق‌های گوناگون دی بنزوانتن در حضور نانوکاتالیزگر نشاسته‌ی سولفونه‌شده.....

## فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۲	شکل ۱-۱: واکنش‌های چندجزیی
۵	شکل ۲-۱: نیفدپین
۷	شکل ۳-۱: زانتن
۷	شکل ۴-۱: گیاهان فاباسیا و کامپوزیتا
۸	شکل ۵-۱: یک پلی‌آمید معطر
۹	شکل ۶-۱: ساختار ائوزین B و ائوزین Y
۱۰	شکل ۷-۱: فلورسین
۱۰	شکل ۸-۱: رودامین B
۱۱	شکل ۹-۱: پیرونین Y و پیرونین B
۲۷	شکل ۱۰-۱: ساختار نانوذرات
۴۲	شکل ۱۱-۱ (الف): آمیلوز (ب): آمیلوپکتین
۴۳	شکل ۱۲-۱: ساختار نشاسته
۴۳	شکل ۱۳-۱: منبع‌های نشاسته
۵۰	شکل ۱-۲: کروماتوگرافی لایه نازک
۵۱	شکل ۲-۲: دستگاه فرو سرخ تبدیل فوریه
۵۲	شکل ۳-۲: دستگاه NMR
۵۳	شکل ۴-۲: دستگاه سانتریفیوژ
۶۹	شکل ۱-۳: طیف فروسرخ نشاسته
۶۹	شکل ۲-۳: طیف فروسرخ نانوذرات نشاسته
۷۰	شکل ۳-۳: طیف پراش پرتو ایکس بسیار نشاسته
۷۰	شکل ۴-۳: طیف پراش پرتو ایکس نانوذرات نشاسته
۷۱	شکل ۵-۳: تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات نشاسته
۸۱	شکل ۶-۳: طیف فروسرخ ترکیب ۱۴-(۴-متیل فنیل)-H۱۴-دی بنزو[a,j]زانتن
۸۲	شکل ۷-۳: طیف <sup>1</sup> H NMR ترکیب ۱۴-(۴-متیل فنیل)-H۱۴-دی بنزو[a,j]زانتن
۸۳	شکل ۸-۳: طیف <sup>1</sup> H NMR گسترده‌ی ناحیه‌ی آروماتیکی ترکیب ۱۴-(۴-متیل فنیل)-H۱۴-دی بنزو[a,j]زانتن
۸۵	شکل ۹-۳: طیف <sup>13</sup> C NMR ترکیب ۱۴-(۴-متیل فنیل)-H۱۴-دی بنزو[a,j]زانتن
۸۶	شکل ۱۰-۳: طیف <sup>13</sup> C NMR گسترده‌ی ناحیه‌ی آروماتیکی ترکیب ۱۴-(۴-متیل فنیل)-H۱۴-دی بنزو[a,j]زانتن
۸۷	شکل ۱۱-۳: طیف فروسرخ ترکیب ۱۴-(۴-کلرو فنیل)-H۱۴-دی بنزو[a,j]زانتن
۸۸	شکل ۱۲-۳: طیف <sup>1</sup> H NMR گسترده‌ی ناحیه‌ی آروماتیکی ترکیب ۱۴-(۴-کلرو فنیل)-H۱۴-دی بنزو[a,j]زانتن
۸۹	شکل ۱۳-۳: طیف <sup>13</sup> C NMR ترکیب ۱۴-(۴-کلرو فنیل)-H۱۴-دی بنزو[a,j]زانتن
۹۰	شکل ۱۴-۳: طیف <sup>13</sup> C NMR گسترده‌ی ناحیه‌ی آروماتیکی ترکیب ۱۴-(۴-کلرو فنیل)-H۱۴-دی بنزو[a,j]زانتن
۹۱	شکل ۱۵-۳: طیف فروسرخ ترکیب ۱۴-(۴-نیترو فنیل)-H۱۴-دی بنزو[a,j]زانتن

## فهرست طرح‌ها

صفحه

عنوان

۴	طرح ۱-۱: تشکیل مولکول آدنین از مولکول هیدروژن سیانید.....	
۴	طرح ۲-۱: تهیهی آمینو اسیدها به روش استرکر.....	
۴	طرح ۳-۱: تهیهی دی‌هیدرو پیریدین‌ها به روش هانش.....	
۵	طرح ۴-۱: تهیهی مشتق‌های پیرول به روش هانش.....	
۶	طرح ۵-۱: تهیهی دی‌هیدروپیریمیدین از طریق واکنش سه‌جزیی بیجینلی.....	
۶	طرح ۶-۱: تهیهی بتا-آمینوکتون از طریق واکنش چندجزیی.....	
۱۱	طرح ۷-۱: تهیهی زانتن‌ها.....	
۱۲	طرح ۸-۱: تهیهی ۱۴-آریل-H۱۴-دی بنزوزانتن‌ها.....	
۱۲	طرح ۹-۱: تهیهی ۸،۱-دی‌اکسو-کتاهیدرو-زانتن.....	
۱۳	طرح ۱۰-۱: تهیهی ۹-آریل-۶-هیدروکسی-H۳-زانتن-۳-اون.....	
۱۳	طرح ۱۱-۱: تهیهی مشتق‌های ۹-آریل و ۹-آلکیل زانتن.....	
۱۳	طرح ۱۲-۱: تهیهی H۱۲-بنزو[a] زانتن‌ها.....	
۱۴	طرح ۱۳-۱: تهیهی ۷،۶،۲-تری هیدروکسی زانتن-۲-اون.....	
۱۵	طرح ۱۴-۱: تهیهی مشتق‌های ۱۴-آلکیل-H۱۴-دی بنزوزانتن.....	
۱۶	طرح ۱۵-۱: تهیهی تک‌ظرف دی بنزوزانتن‌ها در شرایط اسیدی.....	
۱۶	طرح ۱۶-۱: تهیهی ۱۴-آریل-H۱۴-دی بنزو[a,j] زانتن‌ها با استفاده از سولفامیک‌اسید.....	
۱۷	طرح ۱۷-۱: تهیهی ۱۴-آریل-H۱۴-دی بنزو[a,j] زانتن‌ها با استفاده از Amberlyst-15.....	
۱۷	طرح ۱۸-۱: تهیهی ۱۴-آریل-H۱۴-دی بنزو[a,j] زانتن‌ها با استفاده از کاتالیزگر $K_3CoW_{12}O_{40} \cdot 3H_2O$ .....	
۱۹	طرح ۱۹-۱: تهیهی ۱۴-آریل-H۱۴-دی بنزو[a,j] زانتن‌ها با استفاده از کاتالیزگر ناهمگن سولفوریک‌اسید تثبیت شده بر روی سیلیس.....	
۱۹	طرح ۲۰-۱: تهیهی ۱۴-آریل-H۱۴-دی بنزو[a,j] زانتن‌ها در محیط مایع یونی.....	
۲۰	طرح ۲۱-۱: تهیهی ۱۴-آریل-H۱۴-دی بنزو[a,j] زانتن‌ها در حضور کاتالیزگر آهن(III) کلرید.....	
۲۰	طرح ۲۲-۱: به کار گیری نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید ( $TiO_2$ ) به عنوان کاتالیزگر قابل بازیافت در تهیهی مشتق‌های دی بنزوزانتن.....	
۲۱	طرح ۲۳-۱: تهیهی آلکیل و آریل دی بنزوزانتن‌ها با استفاده از پلی‌وینیل سولفونیک‌اسید.....	
۲۲	طرح ۲۴-۱: تهیهی نمک‌های ایمیدازولیوم عامل‌دار شده با سولفونیک اسید.....	
۲۲	طرح ۲۵-۱: استفاده از نمک‌های ایمیدازولیوم عامل‌دار شده با سولفونیک اسید در تهیهی ۱۴-آریل-H۱۴-دی بنزو[a,j] زانتن‌ها.....	
۲۳	طرح ۲۶-۱: تهیهی مشتق‌های دی بنزوزانتن با استفاده از نانوذرات نقره‌دیدید.....	
۲۳	طرح ۲۷-۱: تهیهی کاتالیزگر ناهمگن نانولوله‌ی کربنی تک‌دیواره سولفونه.....	
۲۴	طرح ۲۸-۱: تهیهی مشتق‌های دی بنزوزانتن با استفاده از کاتالیزگر ناهمگن نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره سولفونه‌شده.....	
۲۴	طرح ۲۹-۱: تهیهی کوپینولین در حضور کاتالیزگر سلولز سولفونه‌شده و نشاسته‌ی سولفونه‌شده.....	
۵۵	طرح ۱-۲: تهیهی مشتق‌های زانتن در حضور نانو کاتالیزگر نشاسته‌ی سولفونه‌شده.....	

- طرح ۳-۱: تهیهی ۱۴-آریل-H۱۴-دی بنزو[a,j]زانتن از طریق واکنش ۲-نفتول و بنزالدهید..... ۷۳
- طرح ۳-۲: تهیهی دی بنزوزانتن در حضور کاتالیزگر نشاسته‌ی سولفونه‌شده..... ۷۷
- طرح ۳-۳: سازوکار تهیهی مشتق‌های دی بنزوزانتن..... ۸۰
- طرح ۳-۴: جزیه‌جز شدن ترکیب ۱۴-(۳-نیتروفنیل)-H۱۴-دی بنزو[a,j]زانتن..... ۹۳

فهرست علايم و اختصارها (Abbreviations)

°C	Degree Centigrade
Cat.	Catalyst
cm <sup>-1</sup>	Per Centimeter
Ft-IR	Fourier transform Infrared red
g	Gram
Hz	Hertz
Lit.	Literature
MHz	Mega Hertz
Min.	Minute
M.P.	Melting Point
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
pH	Potential of Hydrogen
ppm	Parts Per Million
r.t.	Room Temperature
TLC	Thin layer Chromatography
M.F	Molecular Formula
M.W	Molecular Weight
MS	Mass Spectrometry
EI	Electron Ionization
Anal. Calcd.	Analytically Calculated
SEM	Scanning Electron Microscope
d	Doublet
s	Singlet
m	Multiplet
t	Triplet
R <sub>f</sub>	Retardation Factor

# فصل اول

## مقدمه و تاریخچه

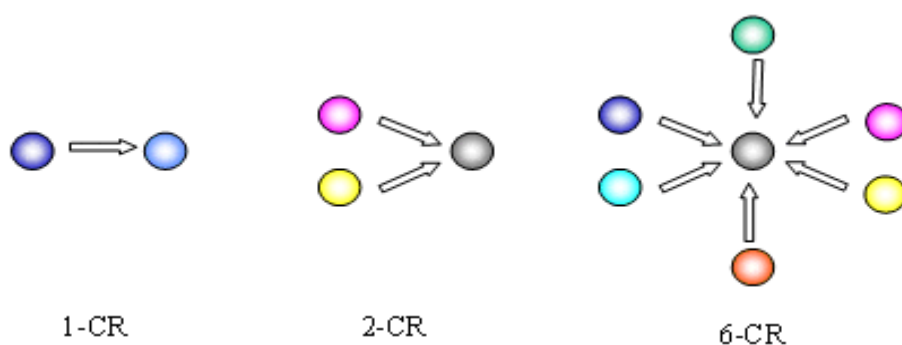


## فصل اول

### ۱- مقدمه و تاریخچه

#### ۱-۱- واکنش‌های چندجزیی

واکنش‌های چندجزیی واکنش‌های هم‌گرایی هستند که در آن سه یا تعداد بیشتری از ماده‌ی اولیه برای تشکیل محصول واکنش می‌دهند که در آن به‌طور اساسی همه یا بسیاری از اتم‌ها منجر به تشکیل محصول جدید می‌شوند (شکل ۱-۱) [۱].



شکل ۱-۱: واکنش‌های چندجزیی



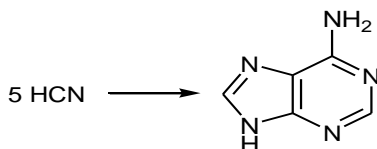
در هزاره‌ی جدید کشف واکنش‌های چندجزیی زمينه‌ی پژوهش‌های بسیاری بوده است [۲]. به طور حتم مهم‌ترین معیار برای کارایی و قابلیت اجرای یک فرآیند این است که تا حد امکان تعداد مراحل تهیه و مراحل خالص‌سازی واکنش‌ها به کم‌ترین مقدار برسد. کشف واکنش‌های چندجزیی یک زمينه‌ی نویدبخش، اساسی و موفقیتی بزرگ در شیمی محسوب می‌شود؛ زیرا با کاهش دادن تعداد مراحل نسبت به روش‌های سنتی، خطی و پشت سرهم؛ مولکول‌های بسیار پیچیده و ارزشمندی را با به‌کارگیری شرایط ناهمگن با کاهش زمان و افزایش بازده بدون جداسازی حد واسط آن‌ها می‌توان تهیه نمود [۳]. بنابراین واکنش‌های چندجزیی مزایایی در اقتصاد اتمی، سازگاری با محیط‌زیست و استفاده‌ی مناسب از منابع نشان می‌دهند. انجام واکنش‌های چندجزیی به عنوان یک روش در شرایط بدون حلال و اقتصاد اتمی، بسیاری از اصول شیمی سبز را ایفا کرده‌اند. بنابراین به دلیل امتیازهای قابل توجه واکنش‌های چندجزیی که ابزاری قدرتمند جهت تهیه و ساخت مولکول‌های شیمیایی گوناگون دارویی و نوین می‌باشند، فرصتی برای تهیه‌ی آسان‌تر ترکیب‌های جالب با کاربردهای گوناگونی به وجود می‌آید [۴].

## ۱-۱-۱- تاریخچه‌ی واکنش‌های چندجزیی

واکنش میان چند ترکیب در یک زمان به واکنش چندجزیی معروف است. نتیجه اصلی واکنش‌های چندجزیی تهیه‌ی ترکیب‌های ناجورحلقه می‌باشد. ترکیب‌های ناجورحلقه در تهیه‌ی داروهای بسیاری مورد توجه می‌باشند. اگرچه واکنش‌های تک‌ظرفی از اولین روزهای علم شیمی آلی بررسی شده‌اند، اما هنوز هم به طور نسبی نادرنند [۵].

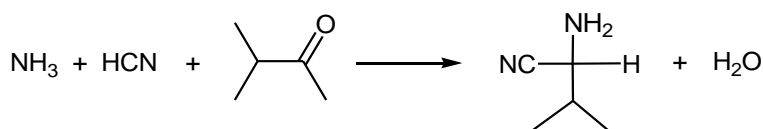
واکنش‌های چندجزیی ممکن است از حیات هم قدیمی‌تر باشند. به نظر می‌رسد که آدنین، یکی از بازهای دئوکسی‌ریبونوکلیک‌اسید (DNA) و ریبونوکلیک‌اسید (RNA) از پنج مولکول

هیدروژن سیانید تشکیل شده باشد. هر یک از این پنج مولکول نقش متفاوتی دارند (طرح ۱-۱) [۶].



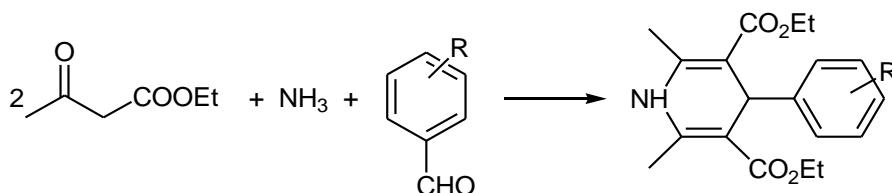
طرح ۱-۱: تشکیل مولکول آدنین از مولکول هیدروژن سیانید

اولین واکنش چندجزیی مهم در سال ۱۸۵۰ میلادی به وسیلهی استرکر<sup>۱</sup> کشف شد. در این واکنش آمونیاک و آلدهید در حضور هیدروژن سیانید برای تشکیل آلفا-سیانو آمین متراکم می‌شوند که ترکیب حاصل به آسانی می‌تواند به آلفا-آمینو اسید هیدرولیز شود (طرح ۲-۱) [۷ و ۸].



طرح ۲-۱: تهیهی آمینو اسیدها به روش استرکر

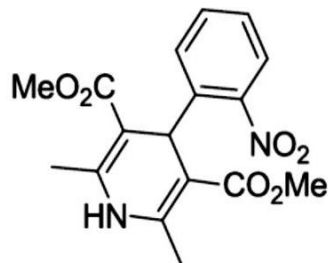
در سال ۱۸۸۲ هانش<sup>۲</sup> توانست از طریق واکنش چهارجزیی آمونیاک، آلدهید و دو اکی‌والان از استو استیک استر مشتقی از دی‌هیدروپیریدین را تهیه نماید (طرح ۳-۱) [۹].



طرح ۳-۱: تهیهی دی‌هیدرو پیریدین‌ها به روش هانش

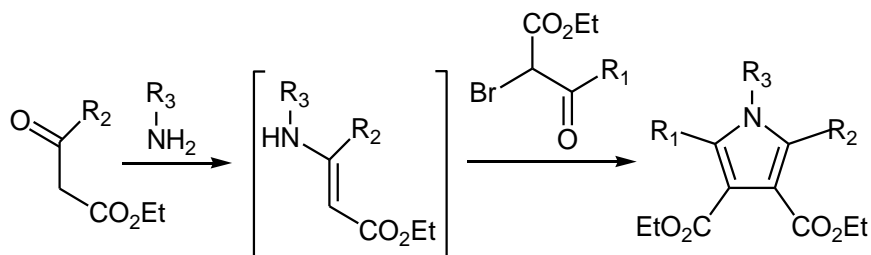
<sup>1</sup> Strecker  
<sup>2</sup> Hantzsch

پس از گذشت نیم قرن، در شرکت بایر<sup>۱</sup> براساس روش هانش، تهیهی موفقیت آمیز دی-هیدروپیریدینی با نام نیفدیپین<sup>۲</sup> برای درمان بیماری های قلبی و عروقی توسعه داده شد (شکل ۱-۲) [۱۰].



شکل ۱-۲: نیفدیپین

همچنین در سال ۱۸۹۰ هانش کشف کرد که از تراکم آمین نوع اول، بتا-کتو استر و بتا-کتو استرهای هالوژنه شده در موقعیت آلفا مشتقی از پیرول تهیه می شود که یک جز اصلی از هموگلوبین و کلروفیل است (طرح ۱-۴) [۱۱].



طرح ۱-۴: تهیهی مشتق های پیرول به روش هانش

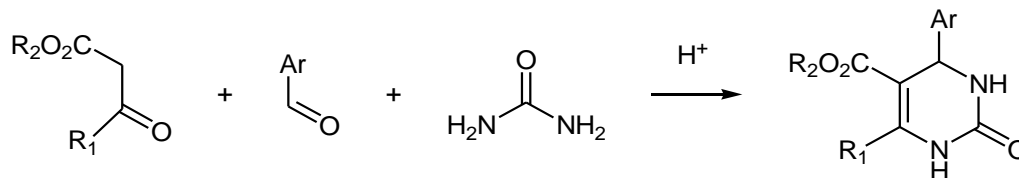
یکی دیگر از مفیدترین واکنش های چندجزیی، واکنش سه جزیی بیجینلی است که در سال ۱۸۹۱ به وسیلهی شیمیدان ایتالیایی پیتر بیجینلی<sup>۳</sup> کشف شد. در این واکنش از تراکم اتیل استو-استات، بنزالدهید و اوره در شرایط اسیدی دی هیدروپیریمیدین تهیه شد (طرح ۱-۵). این واکنش

<sup>۱</sup> Bayer

<sup>۲</sup> Nifedipin

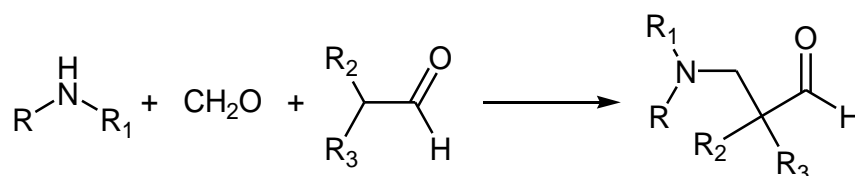
<sup>۳</sup> Pietro Biginelli

بسیار کاربردی است و به تازگی مورد بررسی قرار گرفته است. دی‌هیدروپیریمیدین‌ها نقش مهمی به عنوان عامل مهارکننده‌ی کلسیم دارند [۱۲].



طرح ۱-۵: تهیه‌ی دی‌هیدروپیریمیدین از طریق واکنش سه‌جزیی بیجینلی

معروف‌ترین واکنش چندجزیی، تراکم سه‌جزیی مانیخ<sup>۱</sup> است که در سال ۱۹۱۲ میلادی به نام کارل مانیخ نام‌گذاری شد. واکنش مانیخ یک واکنش آلی، شامل آمینو آلکیل‌دار کردن یک پروتون اسیدی در مجاورت یک گروه عاملی کربونیلی است که همراه با فرمالدهید و آمونیوم یا هر آمین نوع اول یا دوم انجام می‌شود (طرح ۱-۶). محصول نهایی یک ترکیب بتا-آمینوکتون است. از واکنش مانیخ در تهیه‌ی ترکیب‌های طبیعی پپتیدها، نوکلئوتیدها، آلکالوئیدها، تنظیم‌کننده‌های رشد گیاهان، شیمی رنگ، بسپار و کاتالیزورها استفاده می‌شود [۱۳].



طرح ۱-۶: تهیه‌ی بتا-آمینوکتون از طریق واکنش چندجزیی

<sup>۱</sup> Mannich