

سورة الاحقاف

١٣٥٥٢٢



دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش آلی

سنتز تعدادی از مشتقات تیوزانتون با استفاده از واکنش‌گرهای آلومینا  
متان سولفونیک اسید، مونتموریلونیت **k-10** متان سولفونیک اسید و  
هتروپلی اسید و مطالعات ساختاری آن‌ها

استاد راهنما:

دکتر علیرضا سلیمی بنی

استاد مشاور

دکتر علیرضا نجفی چرمهینی

پژوهشگر:

ستاره میرزایی منفرد

۱۳۸۹/۲/۱۸

مطالعات مرکز علمی پژوهش  
شیمی گیلان

دی ماه ۱۳۸۸

۱۳۵۵۶۶

رساله‌ی حاضر، حاصل پژوهش‌های نگارنده در دوره‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش آلی است که در دی ماه سال ۱۳۸۸ در دانشکده‌ی علوم دانشگاه یاسوج به راهنمایی جناب آقای دکتر علیرضا سلیمی بنی و مشاوره‌ی جناب آقای دکتر علیرضا نجفی چرمهینی از آن دفاع شده است و کلیه‌ی حقوق مادی و معنوی آن متعلق به دانشگاه یاسوج است.



## عنوان پایان نامه

سنتز تعدادی از مشتقات تیوزانتون با استفاده از واکنشگرهای آلومینا متان  
سولفونیک اسید، مونتموریلونیت k-10 متان سولفونیک اسید و هتروپلی اسید و  
مطالعات ساختاری آن‌ها

به وسیله‌ی:  
ستاره میرزایی منفرد

## پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ  
درجه‌ی کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:  
شیمی آلی

در تاریخ ۱۳۸۸/۱۰/۱۴ توسط هیات داوران زیر بررسی و با درجه ..... به تصویب نهایی رسید.

۱- استاد راهنما: دکتر علیرضا سلیمی بنی با مرتبه ی علمی استادیار. امضا

۲- استاد مشاور: دکتر علیرضا نجفی چرمهینی با مرتبه ی علمی استادیار امضا

۳- استاد داور داخل گروه: دکتر مسعود نصر اصفهانی با مرتبه ی علمی استادیار امضا

۴- استاد داور خارج از گروه: دکتر عباس تیموری با مرتبه ی علمی استادیار امضا

۵- مدیر گروه: دکتر علی حسین کیانفر با مرتبه ی علمی دانشیار. امضا

دی ماه ۱۳۸۸

تقدیم به:

نازنین پدرم؛ درخت همیشه سبزی بودی، چه زود خزان تو را بود، فردوس جایگاه ابدیت باد که  
اندیشیدن را با جان و جسم در آمیختی و عشق به آموزش را در نهادم به ودیعه گذاردی.  
باشد تا من نیز چون تو هدایتگر مشتاقان دانش باشم. دانسته‌ایم را می‌یون تو ام و بدان که تصویرت در  
ذهنم جاودانه خواهد ماند.

وسعت دریای گذشت، مهربان مادرم؛ چه گرمست وجودت در این سردی زمانه و چه مهربان  
است نگاهت به گاه نیازم، اجر مادری تو را جز خدای که بهشت را نثار قدمیست کرد، دیگری  
نمی‌تواند.

مهربانیت جاودان و خدای نگهدار تباد.

یرفع الله الذین آمنو منکم و الذین اتوا العلم درجات (قرآن کریم- سوره مجادله- آیه ۱۱)

پروردگارا دستهایم را به سوی درگاه نورانیت گشودم تا یک بار دیگر یاریم نمایی، در این مسیر هر چند سخت ولی شیرین امیدم به درگاہت بود تا به پایان رسید، در این هنگامه شایسته است که شاکرت باشم. بر سر آنم که در قالب کلمات تموج احساساتم را به محضر عزیزان و بزرگان تقدیم نمایم، بزرگانی که در محضرشان و در حلقه ارادت و پرتو راهنمایی‌هایشان از برزخ بلا تکلیفی رهاییم بخشیدند. سپاس خدای را که این مقوله بهانه‌ای شد تا بتوانم از تمامی کسانی که در این دوره صبورانه یاریگرم بودند قدردانی کنم.

از استاد عزیزم جناب آقای دکتر علیرضا سلیمی بنی در مقام استاد راهنما بپاس تلاش‌های بی وقفه و صبر و شکیبایی کمال تشکر و قدردانی را دارم و امیدوارم که شاگرد کوچکی برای ایشان باقی بمانم.

از استاد عالیقدرم جناب آقای دکتر علیرضا نجفی چرمهینی در مقام استاد مشاور که با رهنمودهای ارزنده روشنگر راهم بودند سپاسگذاری می‌نمایم.

از اساتید بزرگوار و فروتن جناب آقای دکتر عباس تیموری و جناب آقای دکتر مسعود نصر اصفهانی بپاس ارشادات ارزنده‌شان کمال تشکر و امتنان را دارم.

همچنین الطاف بی کران همکلاسی‌ها و دوستان عزیزم که در خشکسالی وفاداری آفریننده لحظات سبز گردیدند را به دیده منت دارم.

در پایان عاشقانه‌ترین سپاس خود را پیشکش خانواده عزیزم می‌نمایم که بدون لطف و محبت و حمایت‌های بی دریغ آنها گذراندن این مسیر برایم غیر ممکن بود.

نام : ستاره

نام خانوادگی: میرزایی منفرد

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

رشته و گرایش: شیمی آلی

استاد راهنما: دکتر علیرضا سلیمی بنی

تاریخ دفاع: دی ۸۸

سنتز تعدادی از مشتقات تیوزانتون با استفاده از واکنشگرهای آلومینا متان سولفونیک اسید، مونتموریلونیت K-10 متان سولفونیک اسید و هتروپلی اسید

### و مطالعات ساختاری آن‌ها

زانتون‌ها و تیوزانتون‌ها دسته بزرگی از کوئینون‌های طبیعی با اهمیت بسیار و خواص زیستی ویژه می‌باشند که در گیاهان تکامل یافته، قارچ‌ها و گل‌سنگ‌ها یافت می‌شوند. این ترکیبات بخش مهمی از ساختمان آنتی بیوتیک‌های ضد سرطان مثل بیکاورین، ضد باکتری و ضد ویروس را تشکیل می‌دهند، به علت ویژه بودن طیف فرابنفش و مرئی زانتون‌ها و تیوزانتون‌ها، تعداد زیادی از مشتقات هیدروکسی تیوزانتون به عنوان فعال کننده و یا شروع کننده در پلیمریزه شدن نوری مونومرهای غیر اشباع استفاده می‌شوند. در قسمت اول مشتقات تیوزانتون با بازده نسبتاً خوبی در شرایط AMA تحت امواج مایکروویو سنتز شد. همچنین از مونتموریلونیت K-10 و هتروپلی اسید به عنوان واکنشگر سازگار با محیط زیست در تهیه مشتقات تیوزانتون استفاده گردید که جز واکنش‌های شیمی سبز محسوب می‌شود.

در بخش دوم مطالعات ساختاری و آروماتیسیته کانفورمرهای هیدروکسی تیوزانتون مطالعه گردید. محاسبات با استفاده از توابع HF و B3lyP و مجموعه پایه‌ی 6-31+G(d,p) انجام گردید و نتایج بدست آمده نشان دهنده توافق خوب بین نتایج تجربی و داده‌های تئوری می‌باشد.

## فهرست مطالب

عنوان..... صفحه

### فصل اول: مقدمه

۱-۱-۱- مقدمه	۱
۱-۱-۱- زانتون ها	۱
۱-۲-۱-۱- خواص زانتون ها	۲
۱-۲-۱-۱- استخراج و جداسازی زانتون ها	۲
۲-۲-۱- روش عمومی سنتز زانتون ها	۴
۱-۲-۲-۱- روش میکائیل- کاستانسکی	۴
۲-۲-۲-۱- روش یولمن	۵
۳-۲-۲-۱- روش فریدل- کرافتس	۶
۳-۲-۱- کاربرد زانتون ها	۷
۳-۱- تیوزانتون ها	۸
۱-۳-۱- سنتز تیوزانتون ها	۸
۲-۳-۱- کاربرد تیوزانتون ها	۱۱
۴-۱- شیمی سبز	۱۲
۱-۴-۱- اهمیت اسیدهای جامد در شیمی سبز	۱۴
۲-۴-۱- مروری بر کاربرد هتروپلی اسیدها در سنتزهای آلی	۱۵
۳-۴-۱- مثال هایی از کاربرد کاتالیزوری هتروپلی اسیدها	۱۶
۵-۱- کاربرد ریزموج در سنتز آلی	۱۸
۱-۵-۱- نحوه عملکرد تابش ریزموج	۱۸
۲-۵-۱- مثال هایی از کاربرد ریزموج در سنتز ترکیبات آلی	۱۹
۶-۱- مونتموریلونیت K-10	۲۲
۱-۶-۱- کاربردهای مونتموریلونیت	۲۲
۲-۶-۱- اشاره به برخی کاربردهای سنتزی مونتموریلونیت	۲۳
۷-۱- بخش نظری	۲۴
۱-۷-۱- آروماتیسیته زانتون ها و تیوزانتون ها	۲۴
۲-۷-۱- شاخص ساختاری برای آروماتیسیته	۲۴
۳-۷-۱- شاخص الکترونیکی برای آروماتیسیته	۲۵
۴-۷-۱- روشهای <b>Ab initio</b>	۲۷



۲۷	۵-۷-۱- روش هارتری فوک .....
۲۸	۶-۷-۱- نظریه عاملیت دانسیته .....

#### فصل دوم: بخش تجربی

۲۹	۱-۲- دستگاه‌های مورد استفاده .....
۲۹	۱-۱-۲- طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) .....
۲۹	۲-۱-۲- طیف‌سنجی مادون قرمز (IR) .....
۲۹	۳-۱-۲- دستگاه تعیین نقطه ذوب (m.p) .....
۳۰	۴-۱-۲- دستگاه مایکروویو (Microwave) .....
۳۰	۲-۲- جداسازی و شناسایی ترکیبات .....
۳۰	۳-۲- مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده .....
۳۰	۴-۲- بخش نظری .....
۳۱	۵-۲- روش عمومی سنتز مشتقات تیوزانتون با استفاده از مایکروویو .....
۳۱	۶-۲- روش عمومی سنتز مشتقات تیوزانتون با استفاده از مونتموریلونیت k-10 .....
۳۲	۷-۲- روش عمومی سنتز مشتقات تیوزانتون با استفاده از واکنشگر هتروپلی اسید .....
۳۲	۱-۷-۲- تهیه ۱- هیدروکسی تیوزانتون (۱) .....
۳۳	۲-۷-۲- تهیه ۲- هیدروکسی تیوزانتون (۲) .....
۳۳	۳-۷-۲- تهیه ۱ و ۳- دی هیدروکسی تیوزانتون (۳) .....
۳۴	۴-۷-۲- تهیه ۱- هیدروکسی ۲ و ۴- دی متیل تیوزانتون (۴) .....
۳۴	۵-۷-۲- تهیه ۱- هیدروکسی ۳- متیل تیوزانتون (۵) .....
۳۵	۶-۷-۲- تهیه ۱ و ۲ و ۳- تری هیدروکسی تیوزانتون (۶) .....
۳۵	۷-۷-۲- تهیه ۱- هیدروکسی ۴- متیل تیوزانتون (۷) .....
۳۶	۸-۷-۲- تهیه ۱ و ۴- دی هیدروکسی تیوزانتون (۸) .....
۳۶	۹-۷-۲- تهیه ۲ و ۴- دی هیدروکسی تیوزانتون (۹) .....
۳۷	۱۰-۷-۲- تهیه ۱ و ۲- دی هیدروکسی تیوزانتون (۱۰) .....
۳۷	۱۱-۷-۲- تهیه ۲ و ۳- دی هیدروکسی تیوزانتون (۱۱) ..
۳۸	۱۲-۷-۲- تلاش جهت تهیه ۱- هیدروکسی ۴- کلرو تیوزانتون (۱۲) ..
۳۸	۱۳-۷-۲- تلاش جهت تهیه ۱- هیدروکسی ۴- فلوئورو تیوزانتون (۱۳) ..
۳۸	۸-۲- بخش نظری .....

#### فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۳۹	۱-۳- مقدمه .....
۴۰	۲-۳- سنتز تیوزانتون‌ها .....
۴۰	۱-۲-۳- مزایای روش‌های استفاده شده برای تهیه مشتقات تیوزانتون .....
۴۱	۲-۲-۳- اهمیت واکنش در شرایط بدون حلال .....
۴۱	۳-۳- سنتز مشتقات تیوزانتون با استفاده از مایکروویو .....
۴۲	۱-۳-۳- بهینه سازی زمان واکنش در مایکروویو .....
۴۲	۲-۳-۳- بهینه سازی توان دستگاه مایکروویو بر حسب وات .....

- ۴۳..... ۳-۳-۳- بهینه سازی مقدار آلومینای اسیدی ( $Al_2O_3$ )
- ۴۳..... ۴-۳-۳- بهینه سازی مقدار متان سولفونیک اسید
- ۴۴..... ۵-۳-۳- بهینه سازی نسبت مولی فنول به TSA
- ۴۵..... ۴-۳- بررسی سنتز مشتقات تیوزانتون با استفاده از مایکروویو
- ۴۶..... ۵-۳- پیشنهادی برای مکانیسم واکنش های انجام شده
- ۴۷..... ۶-۳- بررسی طیف های مربوط به مشتقات تیوزانتون
- ۴۷..... ۱-۶-۳- بررسی واکنش تهیه ۱- هیدروکسی تیوزانتون
- ۴۸..... ۲-۶-۳- بررسی واکنش تهیه ۲- هیدروکسی تیوزانتون
- ۴۹..... ۳-۶-۳- بررسی واکنش تهیه ۱ و ۲- دی هیدروکسی تیوزانتون
- ۵۰..... ۴-۶-۳- بررسی واکنش تهیه ۱- هیدروکسی ۳- متیل تیوزانتون
- ۵۱..... ۵-۶-۳- بررسی واکنش تهیه ۱ و ۲ و ۳- تری هیدروکسی تیوزانتون
- ۵۲..... ۶-۶-۳- بررسی واکنش تهیه ۱ و ۴- دی هیدروکسی تیوزانتون
- ۵۳..... ۷-۳- نتیجه گیری
- ۵۳..... ۸-۳- سنتز مشتقات تیوزانتون با استفاده از مونتموریلونیت k-10
- ۵۳..... ۱-۸-۳- بهینه سازی مقدار مونتموریلونیت k-10
- ۵۴..... ۲-۸-۳- بهینه سازی دما در واکنش با مونتموریلونیت k-10
- ۵۴..... ۳-۸-۳- بهینه سازی مقدار متان سولفونیک اسید
- ۵۵..... ۴-۸-۳- بهینه سازی نسبت مولی فنول به TSA
- ۵۵..... ۹-۳- بررسی سنتز مشتقات تیوزانتون با استفاده از مونتموریلونیت k-10
- ۵۷..... ۱۰-۳- شناسایی طیف های مربوط به مشتقات تیوزانتون
- ۵۷..... ۱-۱۰-۳- بررسی واکنش تهیه ۱- هیدروکسی ۲ و ۴- دی متیل تیوزانتون
- ۵۸..... ۲-۱۰-۳- بررسی واکنش تهیه ۱- هیدروکسی ۴- متیل تیوزانتون
- ۵۹..... ۱۱-۳- نتیجه گیری
- ۵۹..... ۱۲-۳- سنتز مشتقات تیوزانتون با استفاده از واکنشگر هتروپلی اسید
- ۶۰..... ۱-۱۲-۳- بهینه سازی مقدار واکنشگر هتروپلی اسید
- ۶۰..... ۲-۱۲-۳- بهینه سازی دما در واکنش با هتروپلی اسید
- ۶۱..... ۳-۱۲-۳- انتخاب حلال واکنش
- ۶۱..... ۴-۱۲-۳- بهینه سازی نسبت مولی فنول به TSA
- ۶۲..... ۱۳-۳- بررسی سنتز مشتقات تیوزانتون با استفاده از کاتالیزور هتروپلی اسید
- ۶۳..... ۱۴-۳- بررسی طیف های مربوط به مشتقات تیوزانتون
- ۶۴..... ۱-۱۴-۳- بررسی واکنش تهیه ۱ و ۲- دی هیدروکسی تیوزانتون
- ۶۴..... ۲-۱۴-۳- بررسی واکنش تهیه ۲ و ۳- دی هیدروکسی تیوزانتون
- ۶۵..... ۱۵-۳- نتیجه گیری
- ۶۵..... ۱۶-۳- بخش نظری
- ۶۶..... ۱-۱۶-۳- مطالعات ساختاری مشتقات تیوزانتون
- ۶۹..... ۱-۱-۱۶-۳- هندسه مولکول
- ۷۳..... ۲-۱-۱۶-۳- انرژی ها
- ۷۴..... ۳-۱-۱۶-۳- طیف ماوراء بنفش
- ۷۵..... ۴-۱-۱۶-۳- آنالیز رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)
- ۷۹..... ۵-۱-۱۶-۳- آنالیز ارتعاشی
- ۹۱..... ۶-۱-۱۶-۳- آنالیز NBO

- ۲-۱۶-۳- مطالعات آروماتیسیتی بر روی مشتقات تیوزانتون..... ۹۵
- ۳-۱۷- آینده نگری ..... ۹۶
- منابع ..... ۹۷

## فهرست جداول

عنوان.....	صفحه.....
جدول ۱-۳: نتایج بهینه سازی زمان واکنش در مایکروویو با توان ۲۰ وات	۴۲
جدول ۲-۳: نتایج بهینه سازی توان دستگاه مایکروویو برای واکنش رزورسینول به مدت ۴۰ ثانیه	۴۳
جدول ۳-۳: نتایج بهینه سازی مقدار آلومینای اسیدی ( $Al_2O_3$ )	۴۳
جدول ۳-۴: نتایج بهینه سازی مقدار متان سولفونیک اسید	۴۴
جدول ۳-۵: نتایج بهینه فنول به TSA	۴۴
جدول ۳-۶: سنتز مشتقات تیوزانتون با استفاده از مایکروویو	۴۵
جدول ۳-۷: نتایج بهینه سازی مقدار مونتموریلونیت K-10	۵۴
جدول ۳-۸: نتایج بهینه سازی دما در واکنش با مونتموریلونیت K-10	۵۴
جدول ۳-۹: نتایج بهینه سازی مقدار متان سولفونیک اسید	۵۵
جدول ۳-۱۰: نتایج بهینه فنول به TSA	۵۵
جدول ۳-۱۱: سنتز مشتقات تیوزانتون با استفاده از مونتموریلونیت K-10	۵۶
جدول ۳-۱۲: نتایج بهینه مقدار واکنشگر هتروپلی اسید	۶۰
جدول ۳-۱۳: نتایج بهینه سازی دما در واکنش با هتروپلی اسید	۶۰
جدول ۳-۱۴: نتایج انتخاب حلال واکنش	۶۱
جدول ۳-۱۵: نتایج بهینه رزورسینول به TSA	۶۱
جدول ۳-۱۶: سنتز مشتقات تیوزانتون با استفاده از کاتالیزور هتروپلی اسید	۶۲
جدول ۳-۱۷: پارامترهای ساختاری کانفورمرهای تیوزانتون	۶۹
جدول ۳-۱۸: انرژیهای محاسبه شده کانفورمرها و اختلاف <sup>۱</sup> آنها و همچنین ممانهای دو قطبی <sup>۲</sup> آنها	۷۳
جدول ۳-۱۹: باندهای جذبی محاسبه شده در فاز گازی	۷۴
جدول ۳-۲۰: جابجایی شیمیایی ( $^1H$ NMR (ppm) در کانفورمرهای تیوزانتون	۷۵
جدول ۳-۲۱: جابجایی شیمیایی ( $^{13}C$ NMR (ppm) در کانفورمرهای تیوزانتون	۷۷
جدول ۳-۲۲: اعداد موجی تئوری مقیاس بندی شده متناظر از کانفورمرهای تیوزانتون، محاسبه شده با روش HF/6-31+G(d,p)	۷۹
جدول ۳-۲۳: بارهای محاسبه شده با روش NBO	۹۲
جدول ۳-۲۴: بررسی آروماتیسیته کانفورمرهای تیوزانتون توسط معیارهای HOMA و NICS	۹۵

فهرست پیوست‌ها

عنوان..... صفحه

پیوست ۱

- شکل ۱-۱- طیف مادون قرمز ترکیب ۱- هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۰۴
- شکل ۲-۱- طیف جرمی ترکیب ۱- هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۰۴
- شکل ۳-۱- طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب ۱- هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۰۵
- شکل ۴-۱- طیف  $^{13}\text{CNMR}$  ترکیب ۱- هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۰۵
- شکل ۵-۱- طیف مادون قرمز ترکیب ۲- هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۰۶
- شکل ۶-۱- طیف جرمی ترکیب ۲- هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۰۶
- شکل ۷-۱- طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب ۲- هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۰۷
- شکل ۸-۱- طیف  $^{13}\text{CNMR}$  ترکیب ۲- هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۰۷
- شکل ۹-۱- طیف مادون قرمز ترکیب ۱ و ۳- دی هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۰۸
- شکل ۱۰-۱- طیف جرمی ترکیب ۱ و ۳- دی هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۰۸
- شکل ۱۱-۱- طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب ۱ و ۳- دی هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۰۹
- شکل ۱۲-۱- طیف  $^{13}\text{CNMR}$  ترکیب ۱ و ۳- دی هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۰۹
- شکل ۱۳-۱- طیف مادون قرمز ترکیب ۱- هیدروکسی ۳- متیل تیوزانتون ..... ۱۱۰
- شکل ۱۴-۱- طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب ۱- هیدروکسی ۳- متیل تیوزانتون ..... ۱۱۰
- شکل ۱۵-۱- طیف  $^{13}\text{CNMR}$  ترکیب ۱- هیدروکسی ۳- متیل تیوزانتون ..... ۱۱۱
- شکل ۱۶-۱- طیف مادون قرمز ترکیب ۱ و ۲ و ۳- تری هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۱۲
- شکل ۱۷-۱- طیف جرمی ترکیب ۱ و ۲ و ۳- تری هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۱۲
- شکل ۱۸-۱- طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب ۱ و ۲ و ۳- تری هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۱۳
- شکل ۱۹-۱- طیف  $^{13}\text{CNMR}$  ترکیب ۱ و ۲ و ۳- تری هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۱۳
- شکل ۲۰-۱- طیف مادون قرمز ترکیب ۱ و ۴- دی هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۱۴
- شکل ۲۱-۱- طیف جرمی ترکیب ۱ و ۴- دی هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۱۴
- شکل ۲۲-۱- طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب ۱ و ۴- دی هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۱۵
- شکل ۲۳-۱- طیف  $^{13}\text{CNMR}$  ترکیب ۱ و ۴- دی هیدروکسی تیوزانتون ..... ۱۱۵
- شکل ۲۴-۱- طیف مادون قرمز ترکیب ۱- هیدروکسی ۲ و ۴- دی متیل تیوزانتون ..... ۱۱۶
- شکل ۲۵-۱- طیف جرمی ترکیب ۱- هیدروکسی ۲ و ۴- دی متیل تیوزانتون ..... ۱۱۶
- شکل ۲۶-۱- طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب ۱- هیدروکسی ۲ و ۴- دی متیل تیوزانتون ..... ۱۱۷
- شکل ۲۷-۱- طیف  $^{13}\text{CNMR}$  ترکیب ۱- هیدروکسی ۲ و ۴- دی متیل تیوزانتون ..... ۱۱۷
- شکل ۲۸-۱- طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب ۱- هیدروکسی ۴- متیل تیوزانتون ..... ۱۱۸

- شکل ۱-۲۹- طیف  $^{13}\text{CNMR}$  ترکیب ۱- هیدروکسی ۴- متیل تیوزانتون..... ۱۱۸
- شکل ۱-۳۰- طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب ۱ و ۲- دی هیدروکسی تیوزانتون..... ۱۱۹
- شکل ۱-۳۱- طیف  $^{13}\text{CNMR}$  ترکیب ۱ و ۲- دی هیدروکسی تیوزانتون..... ۱۱۹
- شکل ۱-۳۲- طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب ۲ و ۳- دی هیدروکسی تیوزانتون..... ۱۲۰
- شکل ۱-۳۳- طیف  $^{13}\text{CNMR}$  ترکیب ۲ و ۳- دی هیدروکسی تیوزانتون..... ۱۲۰
- شکل ۱-۳۴- طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب ۲ و ۴- دی هیدروکسی تیوزانتون..... ۱۲۱

## پیوست ۲

- شکل ۲-۱- ساختار بهینه شده ترکیب A..... ۱۲۳
- شکل ۲-۲- ساختار بهینه شده ترکیب B..... ۱۲۳
- شکل ۲-۳- ساختار بهینه شده ترکیب C..... ۱۲۴
- شکل ۲-۴- ساختار بهینه شده ترکیب D..... ۱۲۴
- شکل ۲-۵- ساختار بهینه شده ترکیب E..... ۱۲۵
- شکل ۲-۶- ساختار بهینه شده ترکیب G..... ۱۲۵
- شکل ۲-۷- ساختار بهینه شده ترکیب H..... ۱۲۶
- شکل ۲-۸- ساختار بهینه شده ترکیب I..... ۱۲۶
- شکل ۲-۹- ساختار بهینه شده ترکیب J..... ۱۲۷
- شکل ۲-۱۰- ساختار بهینه شده ترکیب K..... ۱۲۷
- شکل ۲-۱۱- ساختار بهینه شده ترکیب L..... ۱۲۸
- شکل ۲-۱۲- ساختار بهینه شده ترکیب M..... ۱۲۸

## Abbreviations

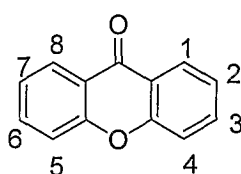
AMA	Alumina and methan sulfonic Acid
HPA	Hetero poly acid
POM	Polyoxometalate
HOMA	. Harmonic oscillator model for aromaticity
NICS	. Nucleus independent chemical shift
HF	Hartree fock approximation
DFT	Density functional theory
TSA	thio salycilic aci
PPA	Poly phosphoric acid

## فصل اول: مقدمه

### ۱-۱- مقدمه

#### ۱-۱-۱- زانتون‌ها

زانتون‌ها<sup>۱</sup> دسته‌ای از کتون‌های هتروسیکلی با خواص رنگی کروموم و پیرون هستند [۱] که در طبیعت به صورت گلیکوزید یافت می‌شوند، و به عنوان یکی از فراورده‌هایی هستند که طی فرایند سوخت و ساز توسط کپک خاصی تولید می‌شوند. زانتون (شکل ۱-۱) در طبیعت به خودی خود وجود ندارد، اما تعدادی از مشتقات اکسیژن‌دار آن از منابع طبیعی مختلف استخراج شده‌اند.



شکل ۱-۱

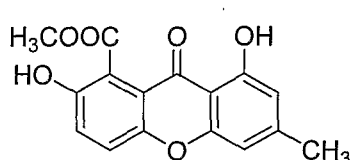


گروهی از زانتون‌ها قبل از سال ۱۹۶۰ [۲] در بخش‌هایی از گیاهان [۳-۸] متعلق به خانواده‌های جنتیانان<sup>۱</sup>، گوتی‌فرا<sup>۲</sup> و آناسردیاس<sup>۳</sup> یافت شده‌اند. بعضی دیگر، محصولات حاصل از سوخت و ساز قارچ‌ها [۹-۱۱] و گل‌سنگ‌ها [۱۲] هستند، و تعدادی از این ترکیبات از ادرار حیواناتی که از درخت انبه تغذیه می‌کردند، بدست آمده‌اند.

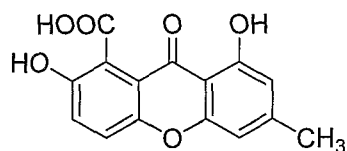
### ۲-۱-۱- خواص زانتون‌ها

#### ۱-۲-۱-۱- استخراج و جداسازی زانتون‌ها

زانتون‌هایی که در بخش‌های مختلف گیاهان و یا توده بهم بافته قارچ‌ها و کپک‌ها یافت شده‌اند با کمک حلال استخراج و با مواد و روش‌های مختلف شناسایی شده‌اند. پینسلیک‌اسید<sup>۴</sup> و پینسلین<sup>۵</sup> [۱۰] (شکل ۲-۱) از لایه محلول در آب کپک در حال رشد استخراج شده است.



پینسلین



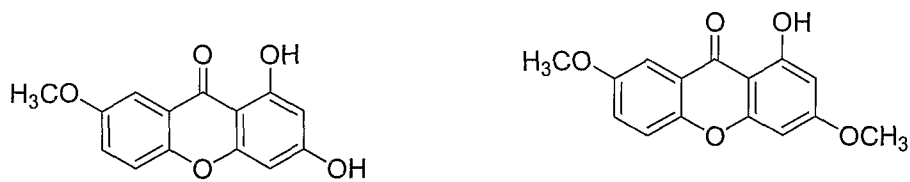
پینسلیک‌اسید

شکل ۲-۱

ویژگی مشترک و مهم همه زانتون‌هایی که به طور طبیعی یافت می‌شوند، وجود گروه هیدروکسیل در موقعیت ۱ است. این ترکیبات زردرنگ بوده و بیشتر آن‌ها با کلرید آهن در محلول اتانولی، رنگ سبز از

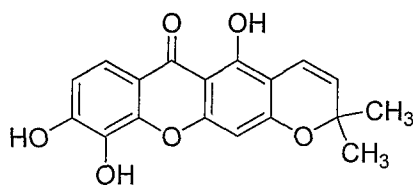
- 
1. *Gentianaceae*
  2. *Guttiferae*
  3. *Anacardiaceae*
  4. *Pinselic Acid*
  5. *Pinselin*

خود نشان می‌دهند. تعدادی از هیدروکسی زانتون‌ها همچون جنتیسین<sup>۱</sup> [۱۳]، ایزوجنتیسین<sup>۲</sup> [۱۴] و جاکارثوبین<sup>۳</sup> [۱۵] (شکل ۱-۳) در آزمایش رنگ برای ترکیبات فلاون، جواب مثبت می‌دهند [۱۶].



جنتیسین

ایزوجنتیسین



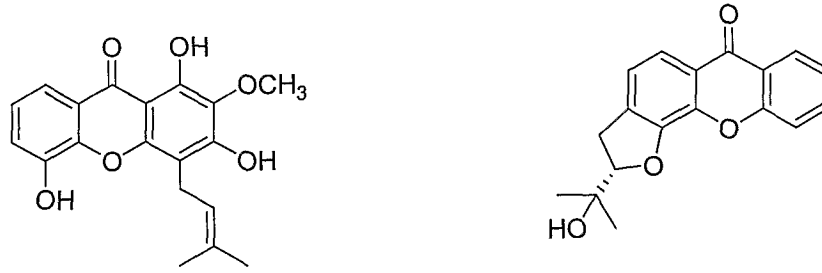
جاکارثوبین

شکل ۱-۳

گیاهان مشتق شده از خانواده کالوفیلام<sup>۴</sup> به عنوان منبع غنی از سوخت و ساز ثانویه زانتون‌ها [۱۷-۲۰]، کوارین‌ها<sup>۵</sup> [۲۱]، کرومون‌ها<sup>۶</sup> [۲۲]، فلاونیدها<sup>۷</sup> [۲۳] و تری‌ترین‌ها<sup>۸</sup> [۲۴] به شمار می‌روند. چهار زانتون (شکل ۱-۴) از پوست تنه درخت کالدونیسیم کالوفیلام<sup>۹</sup> استخراج شده است که علاوه بر ترکیبات شناخته شده قبلی می‌باشند [۲۴].



1. Gentisin
2. Isogentisin
3. Jacareubin
4. Calophyllum
5. Couarins
6. Chromenes
7. Flavonids
8. Triterperens
9. Calophyllum caledonicum



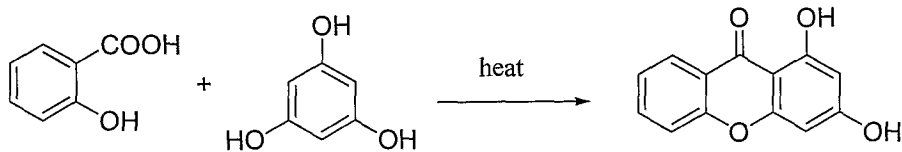
شکل ۴-۱

### ۱-۲-۲-۲-۱- روش عمومی سنتز زانتون‌ها

زانتون‌ها معمولاً در حضور اسیدهای قوی و یا فلزهای سنگین از حدواسط بنزوفنون یا دی آریل اتر سنتز می‌شوند. تا کنون روش‌های زیادی برای سنتز زانتون‌ها گزارش شده است که در ادامه به چند روش اشاره می‌شود.

#### ۱-۲-۲-۲-۱-۱- روش میکائیل - کاستانسکی<sup>۱</sup>

در این روش نسبت‌های برابر یک اکسی‌والان از فنول پلی‌هیدریک و ارتو هیدروکسی بنزوئیک اسید با یک عامل آب گیر مانند استیک‌انیدرید و کلرید روی حرارت داده می‌شوند [۲۶-۲۵] (شمای ۱-۱).



شمای ۱-۱

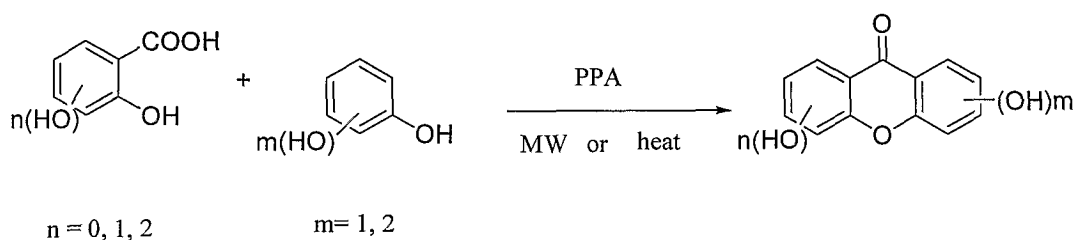
اصلاحات زیادی بر روی این روش انجام شده است [۲۶-۳۰]، از جمله استفاده از مخلوط فسفراکسی کلرید و کلرید روی به عنوان عامل متراکم کننده بود که توسط دیوید<sup>۲</sup> و هو<sup>۳</sup> [۳۱ و ۲۹] برای سنتز هیدروکسی زانتون‌ها بکار گرفته شد که نتایج خوبی به همراه داشته و پایین بودن دمای واکنش یکی از ویژگی‌های این روش بود.

1. Michael-Kustancecki

2. Davids

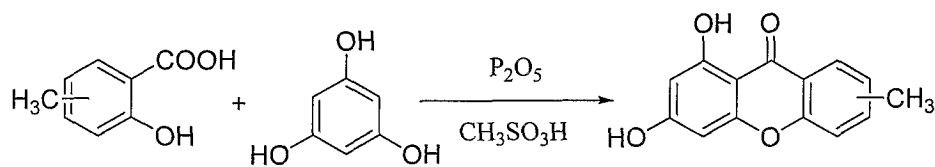
3. Ho

در سال ۲۰۰۶ لیو<sup>۱</sup> و همکارانش هیدروکسی زانتون‌ها را از واکنش هیدروکسی فنل‌های مختلف با مشتقات سالیسیلیک اسید در حضور پلی فسفریک اسید (PPA) در حرارت و یا مایکروویو به دست آوردند [۳۲] (شما ۱-۲).



شما ۱-۲

در سال ۲۰۰۸ لمبگ<sup>۲</sup> و همکاران مشتقات زانتون را از طریق واکنش فلوروگلوکوسینول (۳ و ۵-دی هیدروکسی فنول) و ۳ و ۴-یا ۵-متیل سالیسیلیک اسید در واکنشگر ( $P_2O_5/CH_3SO_3H$ ) با بازده ۹۰ درصد سنتز کردند [۳۳] (شما ۱-۳).



شما ۱-۳

### ۱-۲-۲-۲-۲-۱-روش یولمن<sup>۳</sup>

در سال ۲۰۰۷ زانتون و مشتقاتش با استفاده از کوپلاژ آرین‌ها و بنزوات‌های استخلاف شده در حضور سیلیل آریل تری فلیت (CSF) توسط ذائو<sup>۴</sup> و همکارانش سنتز، و به وسیله کروماتوگرافی با بازده نسبتاً بالا جداسازی شدند [۳۴].

1. Liu
2. Lembege
3. Ulmann
4. Zhao