



دانشگاه حرییت علم بیزوار

دانشکده علوم

پایان نامه

جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی (گرایش آلی)

عنوان:

سنتز تک مرحله ای ۱۴-آریل (آلکیل) -H ۱۴ دی بنزو [z/a] زانتن

و

سنتز تک مرحله ای ۱۲- آریل (آلکیل) -۸،۹،۱۰،۱۲- تتر ا هیدرو بنزو [a] زانتن -۱۱- اون

استاد راهنما:

دکتر بهروز ملکی

استاد مشاور:

دکتر مصطفی قلی زاده

نگارش:

زین العابدین سپهر

بهمن ماه ۱۳۸۹

صلى الله عليه وسلم



معاونت آموزشی و تحصیلات تکمیلی
دانشگاه آزاد اسلامی
واحد تهران مرکزی

فرم ۱۱۴ - ت

شماره:

تاریخ:

بسمه تعالی

صور تجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

با تلاوت آیاتی چند از کلام ا... مجید جلسه دفاع از پایان نامه آقای زین العابدین سپهر دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی با عنوان سنتز تک مرحله ای ۱۴- آریل (آلکیل)- H-۱۴- دی بنزو (a) زانتن و ۱۲- آریل- آلکیل - ۱۲و۹و۱۰- ترا هیدرو بنزو (a) زانتن- ۱۱- اون در ساعت ۱۰ روز سه شنبه مورخ ۸۹/۱۱/۲۶ در محل دانشکده علوم پایه تشکیل گردید .
پس از استماع گزارش ارائه شده توسط دانشجو و استاد راهنما هیات داوران و حاضران سئوالاتی را مطرح و آقای زین العابدین سپهر به دفاع از موضوع پرداخت و به سئوالات آنها پاسخ گفت .
سپس پایان نامه توسط هیات داوران مورد ارزشیابی قرار گرفت و نمره ۱۹/۵ برابر درجه عالی برای آن تعیین گردید .
به این ترتیب ضمن تصویب پایان نامه مزبور از این تاریخ آقای زین العابدین سپهر به عنوان کارشناس ارشد در رشته شیمی آلی شناخته می شود .

ردیف	نام و نام خانوادگی	سمت
	دکتر بهروز ملکی	استاد راهنما
	دکتر مصطفی قلی زاده	استاد مشاور
	دکتر سیده فاطمه حجتی	استاد داور
	دکتر محمد برغمندی	استاد داور
	دکتر رضا طیبی	نماینده تحصیلات تکمیلی

نام و نام خانوادگی و امضای مدیر گروه

فرخزاد محمدی زینب

رونوشت

- ۱- معاونت آموزشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه جهت اطلاع
- ۲- معاونت پژوهشی دانشگاه جهت اطلاع
- ۳- آموزش دانشکده جهت درج در پرونده دانشجو
- ۴- دانشجو

پروردگار!

ای هرقی برش وجود، هر چه نعمت بی کزایت توان شماریدت. ذره ذره وجودم برای نزدیک تر شدن به تو
من تپدم. ابدی! هر آمد دکن تا دانشم من نه زرد باقی باشد برای خرووف غرور و تکبر من نه حلقه ای برای اسارت و نه
در تابه ای برای تجارت، بلکه گامی باشد برای تجلید از تو و متعلق ساختن زندگی خود و دیگران.

اگر شایسته باشد...

بیت
احقرم به

پدر بزرگوار و مادر مهربانم

که وجودشان برایم همه مهر است و وجودم برایشان همه نفع،
توانشان رفعت تا به توانای رسم و مویشان سپید کزشت تا رو سپید بلام.
در برابر وجودم قدرشان نانوئی ادب بر نیدن من ندم و بر خاک پایشان بوسه من ندم.

بهر سر مرفیتم و مهر بلام

که بدی و هر افس اینان بر مردی و سگین بی رحمت است را بر من کرم و آسان زدود.

ارتاد ابر ندم

که دانای شان، علم

کلاه شان، روشنی

و سایر دیشان، غرور را برایم به همراه داشت.

تسکرو قدردانی

بارپاس به درگاه خداوند مهربان که فرصت و توان تعلیم را به من عطا فرمود تا از حشره نالتناسی علم و معرفتش قطره‌ای هر چند ناچیز را توشه راه نیلیم. درود بی‌کران بر دو حشره زلال صفا و پاک، پدر و مادر عزیزم که در تمام مراحل زندگی سخاوتمندانه یار و پشتیبان من بودند.

تسکر خالصانه ام را به هر مرعزیز و مهربانم تقدیم میدارم، او که بخش عظیمی از مشکلات و زحمت‌ها بر او به تربیت فرزندان را به تنهایی به دوش کشید و هر دانه باغبان بود و به تماشایش، هر روز پیش از پیش‌ها شیفه خود می‌سازد.

از برادران عزیز و خواهران داورت داشتی ام که مهربانانه در این راه مشوقم بودند به پاس محبت‌های بی‌درینه‌شان تسکرمین نیلیم.

بارپاس ویژه‌نثار استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر تبریزی که در طول این دوره علاوه بر دانش و تجربه، فروتنی و اخلاق را نیز به من آموختند.

از اساتید محترم آقای دکتر برنجی و خانم دکتر چیتی به خاطر تقابل زحمت مطالعه و تصحیح پایان‌نامه رساله‌نویسی من نیلیم. از استاد مشاورم آقای دکتر قزاقی زاده قدردانی من کزیم. همچنین از تمام اساتید گرام و شریفی دانشگاه تربیت معلم رنروار که در طول این دوره افتخار کرب‌دانش و معرفت‌انحصارشان را داشتیم تسکرم.

از تمام کسانی که در این مدت یاریم کردند به ویژه دورت‌انم در آرزای نگاه تحفه‌تقاسی‌شیرینی‌آق‌آقایان کشوری، کیا و خانم مهری‌ینی، بیک زاده، احدی، حبه‌نری و صلح آبادی‌طیه‌مانه تقدیر من نیلیم.

تسکر و قدردانی من کزیم از کلیه اساتید و معلم، انسان‌های سحرگت‌کوش و آزاده‌ای که هر یک به‌نوعی مرا مورد لطف خود قرار داده و دنبال به این هدف‌هایاری‌زودند و کبرندشان در این مجال نه‌گنجد.

بهرن ۱۳۸۹

زین‌العابدین‌به‌پر



دانشگاه هرمزگان

فرم چکیده‌ی پایان‌نامه‌ی دوره‌ی تحصیلات تکمیلی

دفتر مدیریت تحصیلات تکمیلی

نام خانوادگی دانشجو: سپهر		نام: زین العابدین	ش دانشجویی: ۸۷۱۳۹۶۱۰۲۷
استاد راهنما: دکتر بهروز ملکی		استاد مشاور: دکتر مصطفی قلی زاده	
دانشکده: علوم پایه	رشته: شیمی	گرایش: شیمی آلی	
مقطع: کارشناسی ارشد	تاریخ دفاع: ۱۳۸۹/۱۱/۲۶	تعداد صفحات: ۷۵	
عنوان پایان‌نامه: سنتز تک مرحله ای ۱۴- آریل (آلکیل)-H-۱۴- دی بنزو [a,j] زانتن و ۱۲- آریل (آلکیل)-۱۲،۱۰،۹،۸- تترا هیدرو بنزو [a] زانتن-۱۱- اون			
کلیدواژه‌ها: تری کلرو ایزوسیانوریک اسید، معرف پلیمری پلی (۲-آکریل آمیدو-۲- متیل پروپان سولفونیک اسید) با اتصال عرضی N,N-متیلن بیس آکریل آمید، سنتز تک مرحله ای، زانتن، آلدهید، ۲- نفتول و ترکیبات حلقوی ۱،۳-دی کربونیل			
<p>چکیده: سنتز زانتن‌ها بخصوص بنزو زانتن‌ها به خاطر خواص وسیع بیولوژیکی و درمانی نظیر ضد باکتریایی، ضد ویروسی و ضد التهابی، به عنوان یک ابزار قوی در سنتزهای آلی شناخته می‌شود. بعلاوه زانتن‌ها به خاطر خواص ارزشمند طیفی به عنوان رنگدانه در صنایع لیزر و مواد فلورسانس برای آشکار سازی مولکول‌های زیستی مورد استفاده قرار می‌گیرند. هر چند که روش‌های متعددی برای سنتز ۱۴- آریل (آلکیل)- دی بنزو [a,j] زانتن و ۱۲- آریل (آلکیل)- ۱۲،۱۰،۹،۸- تترا هیدرو بنزو [a] زانتن-۱۱- اون گزارش شده است ولی معایبی نظیر راندمان پایین، زمان طولانی واکنش، استفاده از مقادیر بالای کاتالیست و استفاده از حلال‌های خطرناک آلی، ارائه روشی دیگر را ضروری می‌سازد. در این کار TCCA و poly(AMPS-co-AA) به عنوان کاتالیست جدید، غیر سمی و موثر برای تراکم آلدهیدها با ۲- نفتول و ترکیبات ۳،۱-دی کربونیل استفاده شده است. واکنش‌ها در شرایط بدون حلال برای تهیه زانتن‌های مورد نظر با بازده خوب انجام شده است. مزایای این روش عبارتند از: (i) استفاده از کاتالیست ارزان، در دسترس و غیر سمی (ii) استخراج آسان محصول، (iii) راندمان بالا، (iv) استفاده از حلال‌های دوستدار محیط زیست، (v) روش آسان آزمایش و (vi) آلودگی کمتر.</p>			



Sabzevar Tarbiat Moallem University

Faculty of Sciences

Thesis Submitted in partial Fulfillment of the
Requirements for the Degree of master of Science (M.Sc.) in
Organic Chemistry

**One pot synthesis of 14-aryl(alkyl)-14H-dibenzo[*a,j*]xanthene
and
12-aryl or alkyl-8,9,10,12-tetrahydrobenzo[*a*]xanthene-11-one**

Supervisor:

Dr. Behrooz Maleki

Advisor:

Dr. Mostafa Gholizadeh

By:

Zeinalabedin Sepehr

February 2011



Sabzevar Teacher Training University
Information form for M.A. Thesis

Surname : **Sepehr** | Name: **Zeinalabedin** | Student no: **8713961027**

Supervisor : **Dr. Behrooz Maleki** | Advisor: **Dr. Mostafa Gholizadeh**

Faculty : **science** | Major: **Chemistry**

Program: | Field of study : **Organic Chemistry**

Title of thesis :

One pot synthesis of 14-aryl(alkyl)-14H-dibenzo[*a,j*]xanthene and 12-Aryl or 12-Alkyl-8,9,10,12-tetrahydrobenzo[*a*]xanthen-11-one

Key words: **TCCA, Polymeric acid, Xanthene, One pot synthesis, Aldehyde, 2-naphthol, Cyclic 1,3-dicarbonyl compounds**

Abstract:

The synthesis of xanthenes, especially benzoxanthenes, has emerged as a powerful tool in organic synthesis due to their wide range of biological and therapeutic properties such as antibacterial, antiviral and anti-inflammatory activities. Furthermore, due to their useful spectroscopic properties, they are used as dyes, in laser technologies, and in fluorescent materials for visualization of biomolecules. Numerous methods are available for the synthesis of 14-aryl(alkyl)-14H-dibenzo[*a,j*]xanthene and 12-Aryl or 12-Alkyl-8,9,10,12-tetrahydrobenzo[*a*]xanthen-11-one. Even though various procedures are reported, disadvantages including low yields, prolonged reaction times, use of an excess of reagents/catalysts and use of toxic organic solvents necessitate the development of an alternative route for the synthesis of xanthene derivatives. In this work, TCCA and poly(AMPS-co-AA) used as novel, non-poisonous and efficient catalyst promote the condensation of aldehydes with 2-naphthol and cyclic 1,3-dicarbonyl compounds. The reactions were carried out under solvent free conditions to afford 14-aryl(alkyl)-14H-dibenzo[*a,j*]xanthene and 12-Aryl or 12-Alkyl-8,9,10,12-tetrahydrobenzo[*a*]xanthen-11-one in good to excellent yields. In conclusion, the advantages of the methods presented in this thesis are as follows: (i) the use of the inexpensive, readily available and non-toxic catalysts, (ii) easy work up of the products, (iii) improved yields of the products, (iv) the use of the relatively environmentally benign solvents, (v) the experimental procedure is simple, and (vi) reduced pollution (formation of reactions in solid state).

مراجع

فصل اول: مقدمه و مروری بر تحقیقات انجام شده

- ۱-۱- مقدمه ۱
- ۲-۱- بررسی سنتز تعدادی از زانتن های جدید ۵
- ۱-۲-۱- بررسی سنتز ارائه شده برای H^{۱۲}-. بنزو [a] زانتن ۵
- ۲-۲-۱- بررسی سنتز ۱۳- آریل H^۵- دی بنزو [b,i] زانتن -۱۴،۱۲،۷،۵ (H^{۱۳}) - تترا اون ۶
- ۳-۲-۱- بررسی سنتز اسپيرو [دی بنزو [b,i] زانتن -۱۳،۳- ایندولین] پنتا اون ۸
- ۴-۲-۱- بررسی سنتز اسپيرو [ایندولین -۹،۳- زانتن] تری اون ۹
- ۵-۲-۱- بررسی سنتز اسپيرو [آسنفتن -۹،۱- زانتن] - ۸،۲،۱، ۲'H و ۵'H - تری اون ۱۱
- ۶-۲-۱- بررسی سنتز ۸و ۸- دی اکسو - اوکتا هیدرو زانتن ۱۱
- ۷-۲-۱- بررسی سنتز ۱۲- آریل یا ۱۲- آلکیل -۱۲،۱۰،۹،۸- تترا هیدرو بنزو [a] زانتن -۱۱- اون ۱۳
- ۸-۲-۱- بررسی سنتز ۱۴- آریل یا آلکیل -H^{۱۴}- دی بنزو [a,z] زانتن ۱۸
- ۳-۱- معرف های به کار برده شده در کار تحقیقاتی ۲۸
- ۱-۳-۱- تری کلرو ایزوسیانوریک اسید (TCCA) ۲۸
- ۲-۳-۱- معرف پلیمری پلی (۲-آکریل آمیدو -۲- متیل پروپان سولفونیک اسید) با اتصال عرضی N,N-متیلن بیس آکریل آمید (poly(AMPS-co-AA)) ۳۰

فصل دوم: کارهای تجربی انجام شده

- ۱-۲- مقدمه..... ۳۳
- ۲-۲- اطلاعات عمومی دستگاه ها..... ۳۴
- ۳-۲- ورقه های TLC..... ۳۴
- ۴-۲- مشخصات مواد استفاده شده..... ۳۴
- ۵-۲- سنتز ۱۴- آریل (آلکیل) - دی بنزو [a,j] زانتن..... ۳۵
- ۱-۵-۲- روش عمومی جهت سنتز ۱۴- آریل (آلکیل) - دی بنزو [a,j] زانتن در حضور معرف تری کلرو ایزوسیانوریک اسید (TCCA)..... ۳۵
- ۱-۱-۵-۲- سنتز ۱۴- (۴- کلرو فنیل) -H-۱۴- دی بنزو [a,j] زانتن در حضور معرف تری کلرو ایزوسیانوریک اسید (TCCA)..... ۳۶
- ۲-۵-۲- روش عمومی جهت سنتز ۱۴- آریل (آلکیل) - دی بنزو [a,j] زانتن در حضور معرف poly(AMPS-co-AA)..... ۳۷
- ۱-۲-۵-۲- سنتز ۱۴- (۴- کلرو فنیل) -H-۱۴- دی بنزو [a,j] زانتن در حضور معرف poly(AMPS-co-AA)..... ۳۸
- ۶-۲- سنتز ۱۲- آریل (آلکیل) - ۱۲،۱۰،۹،۸- تترا هیدرو بنزو [a] زانتن -۱۱- اون..... ۳۹

۱-۶-۲- روش عمومی جهت سنتز ۱۲- آریل (آلکیل)-۱۲،۱۰،۹،۸- تترا هیدرو بنزو [a] زانتن -۱۱- اون	
در حضور معرف تری کلرو ایزوسیانوریک اسید (TCCA).....	۴۰
۱-۱-۶-۲- سنتز مربوط به تهیه ۱۲- (۴- کلرو فنیل) - ۹،۹ - دی متیل -۱۲،۱۰،۹،۸- تترا هیدرو بنزو [a]	
زانتن -۱۱- اون توسط معرف تری کلرو ایزو سیانوریک اسید.....	۴۰
۲-۶-۲- روش عمومی جهت سنتز ۱۲- آریل (آلکیل)-۱۲،۱۰،۹،۸- تترا هیدرو بنزو [a] زانتن -۱۱- اون	
در حضور معرف پلیمری poly(AMPS-co-AA).....	۴۲
۱-۲-۶-۲- سنتز مربوط به تهیه ۱۲- (۴- کلرو فنیل) - ۹،۹ - دی متیل -۱۲،۱۰،۹،۸- تترا هیدرو بنزو [a]	
زانتن -۱۱- اون در حضور معرف پلیمری poly(AMPS-co-AA).....	۴۳

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۱-۳- مقدمه.....	۴۵
۲-۳- بررسی سنتز ۱۴- آریل (آلکیل)- دی بنزو [a,j] زانتن ها	۴۵
۱-۲-۳- سنتز ۱۴- آریل (آلکیل)- دی بنزو [a,j] زانتن ها با معرف TCCA.....	۴۸
۲-۲-۳- سنتز ۱۴- آریل (آلکیل)- دی بنزو [a,j] زانتن ها با معرف poly(AMPS-co-AA).....	۵۱
۳-۳- سنتز ۱۲- آریل (آلکیل)-۱۲،۱۰،۹،۸- تترا هیدرو بنزو [a] زانتن -۱۱- اون.....	۵۵
۱-۳-۳- سنتز ۱۲- آریل (آلکیل)-۱۲،۱۰،۹،۸- تترا هیدرو بنزو [a] زانتن -۱۱- اون با معرف TCCA	
.....	۵۵

۳-۲-۳- سنتر ۱۲- آریل (آلکیل)-۱۲،۱۰،۹،۸- تترا هیدرو بنزو [a] زانتن -۱۱- اون با معرف پلیمری	
poly(AMPS-co-AA).....	۵۷
۳-۴- بررسی طیفی ترکیبات سنتز شده.....	۵۹
۳-۴-۱- طیف های ¹ HNMR و IR ترکیبات ۱۴- آریل (آلکیل) - دی بنزو [a,j] زانتن.....	۶۰
۳-۴-۲- طیف های ¹ HNMR و IR ترکیبات ۱۲- آریل (آلکیل)-۱۲،۱۰،۹،۸- تترا هیدرو بنزو [a] زانتن	
-۱۱- اون.....	۶۷
۳-۵- نتیجه گیری.....	۷۱

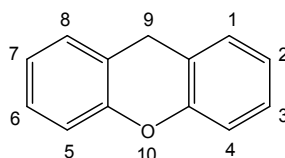
- جدول (۱-۳): بهینه سازی شرایط برای سنتز ۱۴-آریل (آلکیل)-دی بنزو [a,j] زانتن ها با TCCA.....۴۹
- جدول (۲-۳): سنتز ۱۴-آریل (آلکیل)-دی بنزو [a,j] زانتن ها با معرف TCCA.....۵۰
- جدول (۳-۳): بهینه سازی شرایط برای سنتز ۱۴-آریل (آلکیل)-دی بنزو [a,j] زانتن ها با معرف poly(AMPS-co-AA).....۵۲
- جدول (۴-۳): تهیه ۱۴-آریل (آلکیل)-دی بنزو [a,j] زانتن ها با معرف poly(AMPS-co-AA).....۵۳
- جدول (۵-۳): سنتز ۱۲-آریل (آلکیل)-۱۲،۱۰،۹،۸-تترا هیدرو بنزو [a] زانتن -۱۱-اون با معرف TCCA.....۵۶
- جدول ۳-۶: سنتز ۱۲-آریل (آلکیل)-۱۲،۱۰،۹،۸-تترا هیدرو بنزو [a] زانتن -۱۱-اون با معرف poly(AMPS-co-AA).....۵۸

فصل اول

* مقدمه و مروری بر تحقیقات انجام شده

۱-۱- مقدمه

از نظر شیمیایی زانتن ها ترکیبات آلی هتروسیکل هستند که دارای هسته دی بنزو -V- پیران می باشند (شکل ۱-۱).

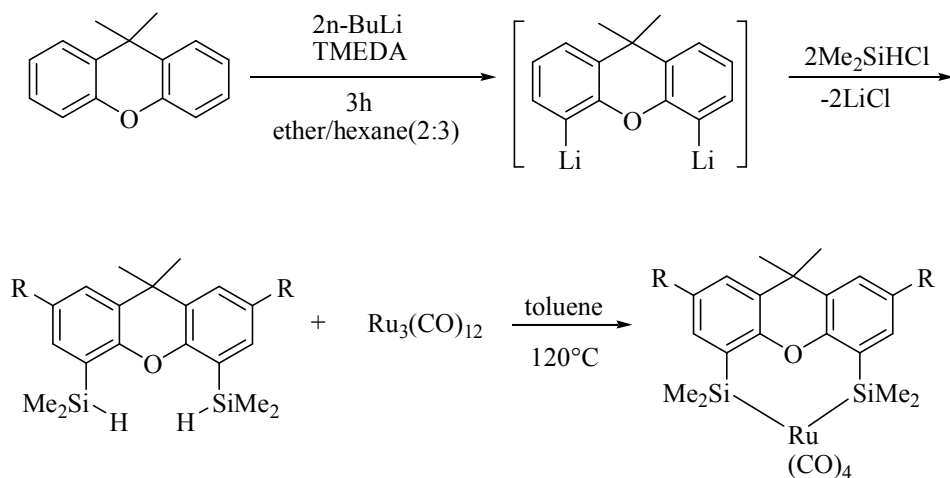


(شکل ۱-۱)

زانتن برای اولین بار در سال ۱۸۷۱ توسط فون بایر^۱ سنتز شد. فون بایر فلوئورسین را از واکنش تراکمی دو مول رزورسینول و یک مول فتالیک انیدرید در حضور روی کلرید تهیه کرد [۱]. زانتن ها و بنزو زانتن ها گروه مهمی از ترکیبات هستند که به عنوان رنگدانه مورد استفاده قرار می گیرند. آن ها دارای خاصیت فلورسانس و ویژگی های طیفی مناسبی هستند که جهت آشکارسازی مولکول های

1. Von Baeyer

زیستی و در صنعت لیزر مورد استفاده قرار می گیرند [۲]. این ترکیبات همچنین دارای خواص ضد باکتریایی، ضد التهاب، ضد ویروس و ضد تومور می باشند. تا کنون روش های متعددی جهت تعیین اوزون موجود در هوا به کار گرفته شده است. امروزه با جذب مستقیم تابش فرابنفش در طول موج ۲۵۴ نانومتر یا واکنش شیمی لومینسانس^۱ (نشر و ایجاد نور به علت انجام یک واکنش شیمیایی بدون تغییر محسوس در درجه حرارت) وجود اوزون تایید می شود. این واکنش توسط اوزون به عنوان یک اکسید کننده ی قوی در حضور برخی از ترکیبات آلی و معدنی انجام می شود. ائوسین و رودامین B که از خانواده ی رنگدانه های زائنتی می باشند به وسیله شیمی لومینسانس با اوزون هوا نور منتشر می کنند در نتیجه برای تعیین میزان اوزون به کار می روند [۳]. اخیراً لیگاند های دی فسفین با اسکلت زائنتن توسط وان لیون و همکارانش مورد بررسی قرار گرفته است. این ترکیب ها اثر فوق العاده ای بر واکنش های کاتالیز شده در حضور فلز دارند. در واقع ساختار صلب زائنتن به تشکیل بهتر کیلیت کمک می کند. یکی از این نوع لیگاندها که در تهیه کمپلکس روتنیوم به کار می رود، زانتسیل نام دارد. سنتز این لیگاند و کمپلکس روتنیوم در (شما ی ۱-۱) آمده است [۴].

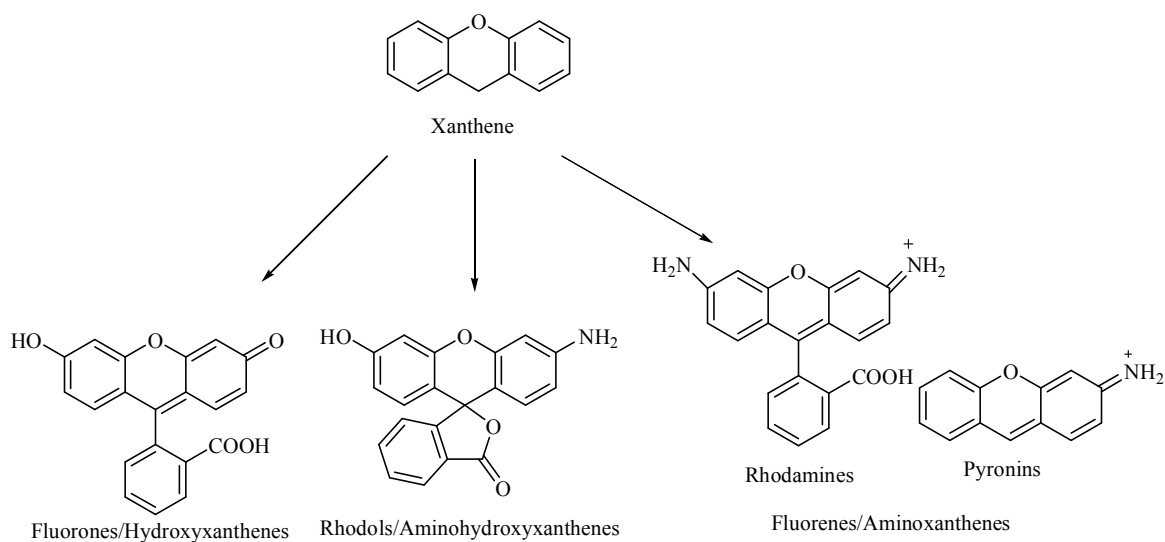


(شمای ۱-۱)

مشتقات زانتنی را می توان در سه گروه فلورن ها (آمینوزانتن ها)، رودول ها (آمینو هیدروکسی

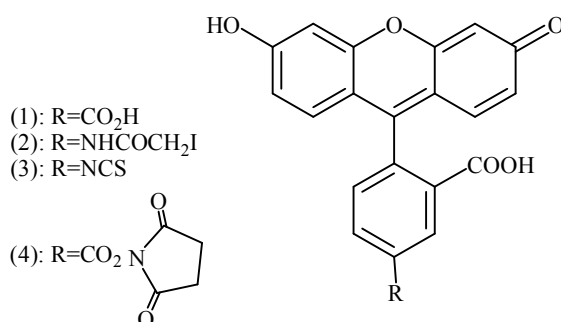
زانتن ها) و فلورون ها (هیدروکسی زانتن ها) طبقه بندی کرد. ساختارهای پایه ای زانتن در (شکل ۲-۱)

نشان داده شده است.



(شکل ۲-۱)

فلوئورسین یک هیدروکسی زانتن بوده و به عنوان ترکیب پایه برای تهیه مشتقات دیگر مورد استفاده قرار می گیرد. به طور تجاری فلوئورسین از تراکم رزورسینول و فتالیک انیدرید توسط گرما یا عامل دیگر سنتز می شود. این واکنش تراکمی ممکن است به وسیله روی کلرید (سنتز بایر) و یا سولفوریک اسید کاتالیز شود. فلوئورسین یک پودر قرمز رنگ بوده که در آب نامحلول است. در طی سال ها مشتقات متعددی از فلوئورسین تهیه شده اند و به عنوان مواد فلورسانس آشکار ساز مورد استفاده قرار گرفته اند. به عنوان مثال، ۵(۶)- کربوکسی فلوئورسین (۱)، ۵- یدو استامیدو فلوئورسین (۲)، فلوئورسین ایزوتیوسیانات (۳) و ۵(۶)- کربوکسی فلوئورسین سوکسین ایمیدیل استر (۴) متداول ترین مشتقات فلوئورسین هستند که در مطالعات سلول شناسی استفاده شده اند (شکل ۱-۳) [۵].



(شکل ۱-۳)

در محلول های آبی، فلوئورسین می تواند به شکل های کاتیونی (۱)، طبیعی (۲)، آنیونی (۳) و دی آنیونی (۴) وجود داشته باشد. جذب و فلورسانس آن شدیداً به pH وابسته است. ۵ و ۶ فرم های غیر فلورسانس فلوئورسین هستند (شکل ۱-۴).