

سنتز چند جزئی ۹-آریل-H<sub>2</sub>-زانتن-۸،۱-(H<sub>2</sub>)-دیون های دارای پل دی آزو جدید بااستفاده از مایع یونی [BDBDIm]HSO<sub>4</sub>محمد نیک پسند<sup>۱\*</sup>، لیلا زارع فکری<sup>۲</sup><sup>۱</sup> گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت، رشت، ایران<sup>۲</sup> گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۳/۱۸

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۶/۱۰

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۶/۲۰

## چکیده

در این تحقیق، سنتز ده ماده رنگزای آزو جدید از خانواده ۹-آریل-H<sup>۱</sup>-زانتن-۸،۱-(H<sup>۲</sup>)-دیون ها با استفاده از یک هم ارز سالیسیل آلدهید های دارای پل دی آزو و دو هم ارز دی مدون در مایع یونی<sup>۳</sup>،<sup>۳</sup>-(بوتان-۴،۱-دی ایل) بیس(۲،۱-دی متیل-H<sup>۱</sup>-ایمیدازول-۳-اوم) هیدروژن سولفات ([BDBDIm]HSO<sub>4</sub>) با بازده بالا و زمان کوتاه واکنش، گزارش شد. در این تحقیق از آلدهید های دارای اتصال آریل دی آزو حاوی استخلاف های الکترون کشنده (مانند نیترو و هالوژن) و یا آریل دی آزو های با استخلاف های الکترون دهنده (نظیر متیل و متوکسی) استفاده شد. این واکنش ها با بازده بالا ۹۵-۸۲٪ و زمان کوتاه انجام شدند و زانتن های متناظر را تولید کردند. این روش دارای چندین مزیت است که از آن جمله می توان به، دوستدار محیط زیست بودن، شرایط ملایم انجام واکنش، واکنش در دمای اتاق، عدم نیاز به کاتالیزگر و حلال آلی و سادگی روند جداسازی محصول اشاره کرد. ساختار همه ترکیبات با طیف سنجی زیر قرمز، <sup>1</sup>HNMR، <sup>13</sup>CNMR و تجزیه عنصری تعیین شد.

کلمات کلیدی: واکنش چند جزئی، دی مدون، زانتن، مایع یونی.

## ۱- مقدمه

ترکیبات هتروسیکل نقش مهمی در تنظیم فعالیت های زیستی ایفا می کنند و بسیاری از آن ها به عنوان دارو به کار می روند. ترکیبات هتروسیکل دارای اکسیژن به دلیل طیف گسترده ی فعالیت های دارویی شان دارای اهمیت زیادی هستند و در میان سیستم های حلقوی هتروسیکل، زانتن ها دارای جایگاه ویژه ای هستند. زانتن ها ترکیبات دارویی مفیدی هستند و بیش تر آن ها محدوده ی گسترده ای از فعالیت های بیولوژیکی و دارویی از خود نشان می دهند. از مشتقات مختلف آن ها برای کنترل میزان کلسترول [۱] و درمان آب مروارید [۲] استفاده می شود. مشتقات زانتن همچنین، دارای خواص ضد مالاریا [۳]، ضد باکتری [۴]، ضد ویروس [۵]، انگل کش [۶]، ضد سرطان [۷]، کاهش دهنده ی فشار خون [۸]، تب بر و مسکن [۹]، ضد تومور [۱۰] و ضد HIV [۱۱] نیز می باشند.

برخی از آن ها هم در ناحیه طول موج های سبز-آبی دارای خاصیت فلئورسانس بوده و به عنوان استانداردهای فلئورسانس و لومینسانس در دیویدهای نشر نور کاربرد دارند و همچنین به دلیل فعالیت های دارویی و درمانی شان مانند مهار کننده ایدز [۱۲]، مسدود کننده کانال کلسیم [۱۳] و ضد قارچ [۱۴] مورد توجه قرار گرفته اند. اهمیت زانتن ها و مشتقات آنها به عنوان مواد رنگزا مورد بررسی قرار گرفته است [۱۵]. همچنین اکثر این ترکیبات در گیراندازی فتودینامیک (PDT) به منظور درمان سلول های سرطانی استفاده می شوند [۱۶]. این مواد در فلئورسانس حساس به pH و در فن آوری لیزر نیز کاربرد دارند [۱۷].

تاکنون از مواد و روش های گوناگونی برای سنتز این ترکیبات استفاده شده است که به عنوان نمونه به واکنش جفت شدن درون مولکولی فنیل کربونیلی بنزآلدهید و استوفنون، واکنش آریل اکسی منیزیم هالیدها با تری اتیل ارتوفومارات و تراکم بین ۲-هیدروکسی بنزآلدهید و ۲-تترالون می توان اشاره کرد [۱۸-۲۰].

زانتن ها و مشتقات آنها همچنین از واکنش بین دو مول ۲-نفتول با آلدهیدها و ترکیبات حلقوی ۳،۱-دی کربونیل نیز سنتز می شوند [۲۱ و ۲۲]. کاتالیزگرهای مورد استفاده در این واکنش ها شامل سولفامیک اسید، سیلیکا سولفوریک اسید،  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ ، پتاسیم دودکانتنگسوکبالت تری هیدرات  $(\text{K}_5\text{CoW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ ، ید مولکولی و غیره می باشند [۲۳-۲۷]. این روش ها نیز دارای معایبی از قبیل بالا بودن زمان واکنش، استفاده از حلال های سمی، روش انجام کار مشکل، نیاز به امکانات ویژه و استفاده از مقادیر زیاد کاتالیزگرها، واکنشگرهای گران قیمت، زمان طولانی واکنش، بازده پایین و ایجاد محصولات جانبی می باشند. در سال های اخیر پیشرفت های زیادی در زمینه سنتز زانتن ها شده است که از آن جمله می توان به سنتز این ترکیبات، در مایعات یونی و یا در حضور  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ ، سلولز سولفوریک اسید، آلوم  $(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$  و  $\text{HClO}_4\text{-SiO}_2$  اشاره کرد [۲۸-۳۱].

مواد رنگزای آزو دسته مهمی از ترکیبات رنگی آلی هستند که حداقل دارای یک کروموفور دی آزو ( $\text{N}=\text{N}$ ) مزدوج می باشند. این ترکیبات کاربرد زیادی در شیمی رنگ، ترکیبات دارویی و صنایع مختلف دارند [۳۲-۳۵].

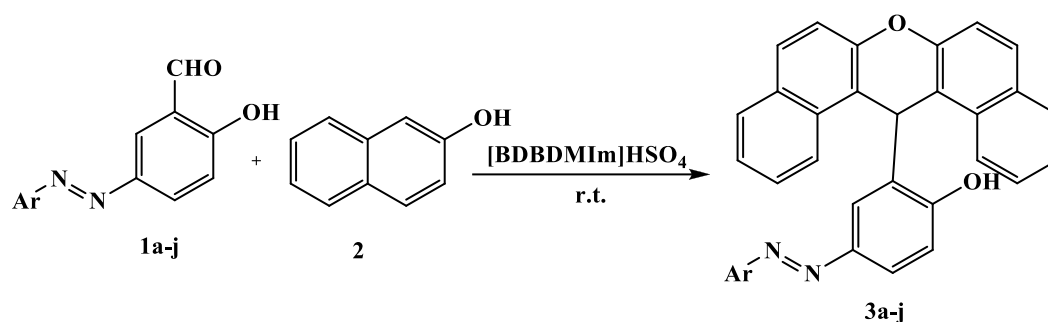
مایعات یونی شامل شبکه سه بعدی از کاتیون ها هستند که با جاذبه هایی هم چون، پیوندهای هیدروژنی، نیروهای پراکندگی و الکتروستاتیک به هم متصل اند. مهم ترین ویژگی این ترکیبات نداشتن شبکه بلوری منظم است که در نتیجه آن، نقطه ذوب نمک به وجود آمده پایین است و این موضوع باعث فراهم شدن محیط مایع نا آبی در دماهای پایین (نه صرفاً دمای محیط) می شود. خواص مایعات یونی را می توان با تغییر آنیون و یا گروه های متصل به هسته کاتیونی تغییر داد و کاربرد های فراوانی برای آنها در صنایع مختلف شیمیایی ارائه شده است [۳۶]. در مجموع، مایعات یونی با داشتن ویژگی هایی مانند فشار بخار

ناچیز، پایداری حرارتی خوب، گستره وسیع مایع بودن و به خصوص قابلیت انحلال گونه های قطبی، جایگزین مناسبی برای حلال های آلی هستند [۳۷-۴۱].

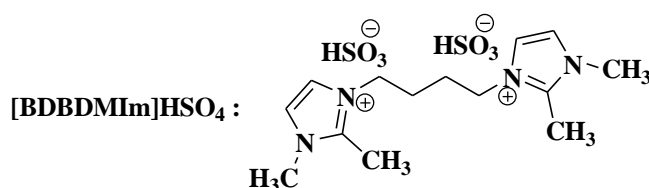
در این تحقیق، دسته جدیدی از مواد رنگزای ۹-آریل-*H*۱-زانتن-۸،۱-دیون ها دارای اتصال آزو، در مایع یونی [BDBDMIm]HSO<sub>4</sub> و در دمای اتاق، سنتز شده است. در این کار پژوهشی علاوه بر آن که واکنش در دمای اتاق و شرایط ملایم انجام می شود، مایع یونی مورد استفاده نیز، قابل بازیابی بوده و تا پنج بار مورد استفاده مجدد قرار گرفت.

## ۲- بحث و نتیجه گیری

در ادامه کارهای تحقیقاتی مان در زمینه سنتز سبز و روش های سنتزی دوستدار محیط زیست ترکیبات رنگزا و هتروسیکل [۳۵، ۴۱ و ۴۲] یک روش موثر، آسان و بدون حلال برای سنتز زانتن های دارای پل دی آزو، طی واکنش یک هم ارز از آلدئید آزوی سنتزی و دو هم ارز از ۲-نفتول، در حضور مایع یونی [BDBDMIm]HSO<sub>4</sub> ارائه شد (شمای ۱).



3a: Ar= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 3b: Ar= CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 3c: Ar= 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 3d: Ar= 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 3e: Ar= 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 3f: Ar= 3-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 3g: Ar= 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 3h: Ar= 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 3i: Ar= 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 3j: Ar= 3-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>



شمای ۱- سنتز زانتن های جدید دارای پل دی آزو در مایع یونی [BDBDMIm]HSO<sub>4</sub>

جدول ۱: بررسی کارایی برخی از کاتالیزگر ها و مایع های یونی بر سنتز زانتن ۳a

ردیف	کاتالیزگر*	مقدار	زمان (ساعت)	بازده (%)
۱	بدون کاتالیزگر	-	۷۲	۲۱
۲	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۰/۰۵mmol	۲۴	۵۶
۳	nano-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	۰/۰۵mmol	۸	۶۳
۴	nano-SiO <sub>2</sub>	۰/۰۵mmol	۱۰	۶۰
۵	<i>p</i> -TSA	۰/۰۵mmol	۱۲	۵۸
۶	K10	۰/۰۵mmol	۱۲	۶۰
۷	Yb(OTf) <sub>3</sub>	۰/۰۵mmol	۱۸	۶۵

۷۲	۲۴	۰/۰۵mmol	Cellulose	sulfuric acid	۸
۶۷	۲۴	۰/۰۵mmol	Alum		۹
۷۹	۶	۰/۰۵mmol	HClO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub>		۱۰
۷۲	۲	mL۲	[BMIm]Br		۱۱
۸۳	۲	mL۲	[BMIm]HSO <sub>4</sub>		۱۲
۸۸	۱	mL۱	[BDBDMIm]HSO <sub>4</sub>		۱۳
۹۳	۱	mL۲	[BDBDMIm]HSO <sub>4</sub>		۱۴
۹۳	۱	mL۳	[BDBDMIm]HSO <sub>4</sub>		۱۵

\* در واکنش های ردیف ۱-۶ از ۱۰ میلی لیتر اتانول ۹۶٪ به عنوان حلال استفاده شده است و در تمامی موارد واکنش در دمای اتاق انجام شد.

در اولین گام این تحقیق، از واکنش ۱mmol آلدهید آزوی **1a** با ۲mmol از ۲-نفتول و ۱۰ میلی لیتر حلال اتانول در دمای اتاق، به عنوان واکنش نمونه استفاده شد (جدول ۱، ردیف ۱). پس از گذشت ۷۲ ساعت محصول مورد نظر با بازده ۲۱٪ به دست آمد. در ادامه، برای بهبود بازده و شرایط واکنش از برخی کاتالیزگر ها و مایع های یونی در دسترس استفاده شد. به عنوان مثال، علاوه بر استفاده از کاتالیزگر های اسیدی سولفوریک اسید، پارا تولوئن سولفونیک اسید و مونت موریلونیت K10، از برخی نانو ذرات مانند nano-SiO<sub>2</sub> و nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> نیز استفاده شد (جدول ۱، ردیف های ۵-۱). از طرف دیگر، با وجود اینکه ترکیبات رنگزای زانتنی سنتز شده، جدید هستند، اما برخی روش های ذکر شده در منابع علمی که برای سنتز بهینه سایر زانتن ها گزارش شده است، نیز مورد مطالعه قرار گرفت (جدول ۱، ردیف های ۶-۲). داده های آزمایش ها بیان می کند که، مایع های یونی بهتر از سایر کاتالیزگرهای مورد آزمایش عمل می کنند (جدول ۱، ردیف های ۱۵-۱۱)، همچنین، این مطالعات نشان داد که، بهترین شرایط انجام واکنش، استفاده از ۲mL از مایع یونی [BDBDMIm]HSO<sub>4</sub> و در دمای اتاق است (جدول ۱، ردیف ۱۴).

جدول ۲: سنتز مواد رنگزای زانتنی دارای پل دی آزو با استفاده از مایع یونی [BDBDMIm]HSO<sub>4</sub>

ردیف	محصول الف	Ar استخلاف	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱	3a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	۶۰	۹۳
۲	3b	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	۹۰	۸۲
۳	3c	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	۳۰	۹۵
۴	3d	3-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	۳۰	۹۲
۵	3e	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	۳۰	۹۴
۶	3f	3-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	۶۰	۹۲
۷	3g	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	۳۰	۹۴
۸	3h	3-Br-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	۶۰	۹۱
۹	3i	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	۹۰	۸۶
۱۰	3j	3-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	۶۰	۸۹

الف. ساختار این فراورده با روش های طیف سنجی FT-IR، <sup>1</sup>H NMR، <sup>13</sup>C NMR و تجزیه عنصری مورد تایید قرار گرفت.

ب. محاسبه مقدار بازده واکنش ها بر اساس مقدار آلدهید آزوی اولیه استفاده شده، انجام شده است.

در نتیجه در ادامه کار تحقیقاتی، از این شرایط بهینه (۲mmol از مایع یونی  $[BDBDMIm]HSO_4$  و در دمای اتاق)، برای سنتز سایر مواد رنگزای زاننتی استفاده شد. داده های مربوط به همه ترکیبات سنتز شده، در جدول ۲ آورده شده است. ساختار همه ترکیبات با طیف سنجی FT-IR،  $^1H NMR$ ،  $^{13}C NMR$  و تجزیه عنصری مورد تأیید قرار گرفت. در ادامه، قابل بازیافت بودن مایع یونی و میزان تکرار پذیری خاصیت کاتالیزگری آن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن است که، مایع یونی  $[BDBDMIm]HSO_4$  تا پنج بار قابل بازیابی و استفاده مجدد است (جدول ۳).

جدول ۳: بررسی بازیابی مایع یونی  $[BDBDMIm]HSO_4$  در سنتز زانتن ۳a

دفعات	اول	دوم	سوم	چهارم	پنجم	ششم
زمان (دقیقه)	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰
بازده (%)	۹۳	۹۲	۹۲	۹۳	۹۱	۸۰

### ۳- روش تجربی

#### ۳-۱- مواد شیمیایی و دستگاهها

مواد شیمیایی بکار رفته در این تحقیق، از شرکت مرک آلمان تهیه و بدون نیاز به خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. بعضی از حلال ها از شرکت مرک آلمان و برخی دیگر از شرکت ایرانی (دکتر مجللی) تهیه شد. پایش پیشرفت واکنش به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) و با استفاده از صفحات آلومینیومی پوشیده شده از سیلیکاژل ۶۰، GF254 ساخت شرکت مرک انجام شد. دمای ذوب ترکیبات سنتز شده، به وسیله دستگاه الکتروترمال ۹۱۰۰ اندازه گیری شد. طیف های زیر قرمز (FT-IR) با دستگاه طیف سنج Shimadzu-470 با ساختن قرص KBr ثبت شد. طیف های  $^1H NMR$  و  $^{13}C NMR$  با طیف سنج Bruker DRX-500 AVANCE به ترتیب در ۵۰۰ و ۱۲۵ مگاهرتز در حلال  $CDCl_3$  ثبت شدند. جابجایی های شیمیایی نسبت به استاندارد تترامتیل سیلان (TMS) اندازه گیری شدند. تجزیه عنصری نمونه ها با دستگاه Carlo-Erba EA1110CNNO-S analyzer انجام گرفت.

#### ۳-۲- روش تهیه مایع یونی ۳،۳'-(بوتان-۴،۱-دی ایل) بیس(۲،۱-دی متیل-H)-ایمیدازول-۳-اوم) هیدروژن

##### سولفات ( $[BDBDMIm]HSO_4$ )

مخلوطی از ۳،۳'-(بوتان-۴،۱-دی ایل) بیس(۲،۱-دی متیل-H)-ایمیدازول-۳-اوم) برومید ( $[BDBDMIm]Br$ ) (۳۵) (۱۰mmol) و  $NaHSO_4.H_2O$  (۱۰mmol) در یک بالن ۵۰ میلی لیتری به مدت یک ساعت در دمای اتاق هم زده شد. سپس به محتویات بالن، دو بار و هر بار با ۱۰ میلی لیتر کلروفرم اضافه شد و با قیف جدا کننده فاز آلی از فاز آبی جدا شد. مایع یونی موجود در فاز آلی با منیزیم سولفات خشک شد و سپس حلال آلی آن در روتاری، تبخیر شد. مایع ویسکوز  $[BDBDMIm]HSO_4$  با بازده ۹۳٪ به دست آمد

۳-۳- روش عمومی سنتز زانتن های دارای پل دی آزو در حضور مایع یونی [BDBDMIm]HSO<sub>4</sub>

به منظور سنتز مشتقات زانتن دارای پل دی آزو، در یک بالن مجهز به همزن ۲mL مایع یونی [BDBDMIm]HSO<sub>4</sub> مشتقات آلدهیدهای دارای اتصال آزو (۱mmol) و ۲-نفتول (۲mmol) اضافه شد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۳۰-۹۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. بررسی محصولات به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک (اتیل استات: پترولیوم اتر با نسبت ۱:۲) تشکیل محصول را نشان داد و پس از پایان واکنش، به مخلوط واکنش ۲۰mL حلال کلروفرم و ۲۰mL آب مقطر اضافه شد. محصول در فاز آلی و مایع یونی در آب حل شده و دو فاز مایع یونی و فاز آلی جداسازی شد. پس از تبخیر حلال کلروفرم، محصول جامد بدست آمد که به وسیله مخلوط آب و اتانول خالص سازی صورت گرفت. فاز آبی نیز در دستگاه روتاری تبخیر شد و مایع یونی حاصل، بازیابی و مورد استفاده مجدد قرار گرفت. ساختار محصولات بدست آمده به وسیله طیف سنجی های FT-IR، <sup>1</sup>HNMR، <sup>13</sup>CNMR و تجزیه عنصری مورد تایید قرار گرفت.

## ۳-۴- داده های طیفی برخی محصولات به دست آمده

جدول ۲، ردیف ۱

۲-(۱۴H-دی بنزو[a,j] زانتن-۱۴-ایل)-۴-(فنیل دی آزیل)فنول

Yellow solid, m.p.: 212-214 °C; FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3025 (Aromatic C-H stretch), 1523 and 1582 (C=C stretch), 1224 (C-O stretch); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ ppm): 6.35 (s, 1H), 7.12 (dd, 2H, *J* = 6.8, 2.4 Hz), 7.18 (d, *J* = 8.6 Hz), 7.42-7.49 (m, 6H), 7.51-7.53 (m, 2H), 7.58-7.62 (m, 4H), 7.79 (dd, 1H, *J* = 8.4, 2.4 Hz), 7.82 (d, 2H, *J* = 9.2 Hz), 7.86 (d, 2H, *J* = 7.4 Hz); <sup>13</sup>CNMR (125MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ ppm): 47.9, 115.7, 119.3, 120.0, 121.8, 123.2, 132.4, 126.3, 126.9, 130.2, 130.3, 132.6, 133.9, 136.5, 136.7, 139.2, 139.8, 146.9, 147.3, 151.9, 156.9; Anal. Calcd. For C<sub>33</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, 82.83; H, 4.63; N, 5.85; Found: C, 82.81; H, 4.68; N, 5.89.

جدول ۲، ردیف ۲

۲-(۱۴H-دی بنزو[a,j] زانتن-۱۴-ایل)-۴-(پارا-تولیل دی آزیل)فنول

Yellow solid, m.p.: 201-202 °C; FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3024 (Aromatic C-H stretch), 1543 and 1603 (C=C stretch), 1204 (C-O stretch); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ ppm): 2.21 (s, 3H), 6.14 (s, 1H), 7.12-7.16-7.21 (m, 3H), 7.35 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 7.40-7.51 (m, 7H), 7.59-7.65 (m, 5H), 7.73 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz); <sup>13</sup>CNMR (125MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ ppm): 42.0, 47.1, 114.7, 118.8, 120.1, 121.8, 125.6, 126.2, 130.1, 130.5, 131.7, 132.1, 133.2, 134.4, 136.0, 137.8, 138.4, 139.2, 145.3, 146.8, 151.6, 156.2; Anal. Calcd. for C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, 82.91; H, 4.91; N, 5.69; Found: C, 82.95; H, 4.87; N, 5.74.

## جدول ۲، ردیف ۳

۲-(۱۴H-دی بنزو[a,j]زانتن-۱۴-ایل)-۴-(۴-نیتروفنیل دی آزنیل)فنول

Yellow solid, m.p.: 298-300 °C; FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3025 (Aromatic C-H stretch), 1542 (C=C stretch), 1525 ( $\text{NO}_2$  Asymmetric stretch), 1374 ( $\text{NO}_2$  Symmetric stretch), 1221 (C-O stretch);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ / ppm): 5.91 (s, 1H), 6.82 (d, 1H,  $J = 8.6$  Hz), 7.18 (dd, 2H,  $J = 7.6, 2.2$  Hz), 7.40-7.47 (m, 4H), 7.50-7.54 (m, 2H), 7.56-7.62 (m, 4H), 7.80 (d, 2H,  $J = 7.6$  Hz), 7.92 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz), 8.32 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz);  $^{13}\text{C}$ NMR (125MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ / ppm): 47.2, 115.6, 119.2, 120.7, 122.7, 123.4, 125.1, 126.6, 130.1, 130.8, 131.6, 132.0, 136.2, 137.1, 137.3, 145.6, 146.3, 149.3, 150.1, 151.8, 156.5; Anal. Calcd. for  $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$ : C, 75.71; H, 4.04; N, 8.03; Found: C, 75.67; H, 4.02; N, 8.06.

## جدول ۲، ردیف ۴

۲-(۱۴H-دی بنزو[a,j]زانتن-۱۴-ایل)-۴-(۳-نیتروفنیل دی آزنیل)فنول

Yellow solid, m.p.: 288-290 °C; FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3036 (Aromatic C-H stretch), 1576 and 1625 (C=C stretch), 1529 ( $\text{NO}_2$  Asymmetric stretch), 1358 ( $\text{NO}_2$  Symmetric stretch), 1203 (C-O stretch);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ / ppm): 6.13 (s, 1H), 7.11-7.16 (m, 4H), 7.38-7.49 (m, 8H), 7.54-7.56 (m, 2H), 7.57-7.65 (m, 2H), 7.68 (d, 1H,  $J = 8.2$  Hz), 7.75 (d, 1H,  $J = 2.4$  Hz), 7.82 (dd, 1H,  $J = 8.0, 2.2$  Hz);  $^{13}\text{C}$ NMR (125MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ / ppm): 48.9, 114.3, 119.0, 120.5, 121.3, 123.1, 125.2, 126.8, 130.1, 130.8, 131.7, 132.5, 133.4, 136.6, 137.2, 137.8, 138.3, 145.0, 146.9, 149.5, 151.3, 152.2, 156.6; Anal. Calcd. for  $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$ : C, 75.71; H, 4.04; N, 8.03; Found: C, 75.67; H, 4.01; N, 8.08.

## جدول ۲، ردیف ۵

۴-(۴-کلروفنیل) دی آزنیل)-۲-(۱۴H-دی بنزو[a,j]زانتن-۱۴-ایل)فنول

Yellow solid, m.p.: 289-291 °C; FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3051 (Aromatic C-H stretch), 1582 and 1610 (C=C stretch), 1217 (C-O stretch);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ / ppm): 6.01 (s, 1H), 7.13-7.17 (m, 2H), 7.20 (d, 1H,  $J = 8.2$  Hz), 7.38-7.49 (m, 4H), 7.51-7.55 (m, 2H), 7.57-7.61 (m, 5H), 7.72 (dd, 1H,  $J = 8.4, 2.4$  Hz), 7.93 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz), 8.19 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz);  $^{13}\text{C}$ NMR (125MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ / ppm): 48.4, 115.2, 118.5, 122.7, 131.6, 132.0, 136.2, 137.3, 145.2, 146.1, 148.1, 151.2, 156.2; Anal. Calcd. for  $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_2$ : C, 77.26; H, 4.13; N, 5.46; Found: C, 77.21; H, 4.10; N, 5.42.

## جدول ۲، ردیف ۶

۴-(۳-کلروفنیل) دی آزنیل)-۲-(۱۴H-دی بنزو[a,j]زانتن-۱۴-ایل)فنول

Yellow solid, m.p.: 252-254 °C; FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3042 (Aromatic C-H stretch), 1594, 1614 (C=C stretch), 1221 (C-O stretch);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ / ppm): 6.21 (s, 1H), 7.12-7.19 (m, 4H), 7.41-7.47 (m, 8H), 7.53-7.56 (m, 2H), 7.58-7.67 (m, 2H), 7.71 (d, 1H,  $J = 7.8$  Hz), 7.78 (d, 1H,  $J = 1.8$

Hz), 7.88 (dd, 1H,  $J = 8.2, 2.0$  Hz);  $^{13}C$ NMR (125MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ / ppm): 48.3, 113.5, 118.9, 120.7, 121.5, 123.4, 124.3, 125.6, 130.2, 130.9, 131.9, 132.6, 133.6, 137.0, 137.3, 137.9, 138.2, 145.3, 146.4, 149.2, 151.2, 152.3, 157.2; Anal. Calcd. for  $C_{33}H_{21}ClN_2O_2$ : C, 77.26; H, 4.13; N, 5.46; Found: C, 77.22; H, 4.14; N, 5.41.

جدول ۲، ردیف ۷

۴-۴-بروموفنیل) دی آزیل)-۲- $(H_2)$ -دی بنزو[ $a,j$ ] زانتن-۱۴-ایل) فنول

Yellow solid, m.p.: 309-311 °C; FT-IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3031 (Aromatic C-H stretch), 1548 (C=C stretch), 1224 (C-O stretch), 1131 (C-Br stretch);  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ / ppm): 5.88 (s, 1H), 6.80 (d, 1H,  $J = 8.2$  Hz), 7.21 (dd, 2H,  $J = 7.8, 2.4$  Hz), 7.42-7.49 (m, 4H), 7.52-7.56 (m, 2H), 7.58-7.64 (m, 4H), 7.82 (d, 2H,  $J = 7.8$  Hz), 7.90 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz), 8.34 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz);  $^{13}C$ NMR (125MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ / ppm): 47.5, 114.9, 118.3, 120.3, 121.8, 123.5, 125.0, 126.8, 130.5, 131.8, 132.0, 132.6, 137.3, 138.2, 138.8, 143.8, 146.3, 148.3, 150.3, 152.5, 154.2; Anal. Calcd. for  $C_{33}H_{21}BrN_2O_2$ : C, 71.10; H, 3.80; N, 5.03; Found: C, 71.06; H, 3.83; N, 4.99.

جدول ۲، ردیف ۸

۴-۴-بروموفنیل) دی آزیل)-۲- $(H_2)$ -دی بنزو[ $a,j$ ] زانتن-۱۴-ایل) فنول

Yellow solid, m.p.: 236-238 °C; FT-IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3023 (Aromatic C-H stretch), 1572, 1632 (C=C stretch), 1179 (C-O stretch);  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ / ppm): 6.14 (s, 1H), 7.11-7.16 (m, 4H), 7.38-7.49 (m, 7H), 7.52 (s, 1H), 7.54-7.60 (m, 3H), 7.62-7.65 (m, 2H), 7.73-7.79 (m, 2H);  $^{13}C$ NMR (125MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ / ppm): 48.5, 115.9, 119.3, 123.7, 125.5, 126.2, 130.2, 130.4, 131.5, 132.5, 132.9, 133.8, 135.3, 135.9, 137.2, 137.7, 137.8, 139.1, 145.8, 146.8, 149.6, 151.8, 156.3; Anal. Calcd. for  $C_{33}H_{21}BrN_2O_2$ : C, 71.10; H, 3.80; N, 5.03; Found: C, 71.08; H, 3.78; N, 5.00.

جدول ۲، ردیف ۹

۲- $(H_2)$ -دی بنزو[ $a,j$ ] زانتن-۱۴-ایل)-۴-۴-متوکسی فنیل دی آزیل) فنول

Yellow solid, m.p.: 278-280 °C; FT-IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3010 (Aromatic C-H stretch), 1598 (C=C stretch), 1203 (C-O stretch);  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ / ppm): 3.51 (s, 3H), 6.12 (s, 1H), 7.19 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz), 7.12-7.18 (m, 4H), 7.33-7.45 (m, 8H), 7.53 (s, 1H), 7.66 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz), 7.72 (dd, 1H,  $J = 8.0, 2.2$  Hz), 7.79 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz);  $^{13}C$ NMR (125MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ / ppm): 47.4, 61.8, 114.4, 119.5, 120.5, 121.4, 123.3, 123.9, 125.4, 126.8, 130.3, 130.7, 131.3, 132.6, 133.7, 136.3, 137.0, 145.7, 146.9, 150.2, 151.9, 156.9; Anal. Calcd. for  $C_{34}H_{24}N_2O_3$ : C, 80.30; H, 4.76; N, 5.51; Found: C, 80.34; H, 4.74; N, 5.47.



جدول ۲، ردیف ۱۰

۲-(۱۴H-دی بنزو[a,j]زانتن-۱۴-ایل)-۴-(۳-متوکسی فنیل دی آزنیل)فنول

Yellow solid, m.p.: 249-251 °C; FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3104 (Aromatic C-H stretch), 1535 and 1593 (C=C stretch), 1211 (C-O stretch);  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ / ppm): 3.56 (s, 3H), 6.13 (s, 1H), 7.13-7.18 (m, 5H), 7.32-7.44 (m, 8H), 7.50 (s, 1H), 7.53 (d, 1H,  $J = 8.4$  Hz), 7.65 (t, 1H,  $J = 8.2$  Hz), 7.68 (d, 1H,  $J = 8.4$  Hz), 7.72-7.78 (m, 2H);  $^{13}\text{CNMR}$  (125MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ / ppm): 47.3, 61.8, 115.6, 119.5, 121.6, 123.5, 125.8, 126.3, 123.5, 131.3, 132.2, 133.4, 133.6, 133.7, 136.4, 137.5, 137.9, 138.4, 145.8, 146.3, 149.4, 150.8, 152.8, 155.7; Anal. Calcd. for  $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ : C, 80.30; H, 4.76; N, 5.51; Found: C, 80.26; H, 4.79; N, 5.55.

### خلاصه

در این تحقیق دسته ای از مواد رنگزای جدید از خانواده زانتن های دارای پل دی آزو در مایع یونی  $[\text{BDBDMIm}]\text{HSO}_4$  و دمای اتاق سنتز شدند. ساختار این فراورده ها با طیف سنجی FT-IR،  $^1\text{HNMR}$ ،  $^{13}\text{CNMR}$  و تجزیه عنصری مورد تأیید قرار گرفت. استفاده از این شرایط انجام واکنش، بهبود قابل ملاحظه ای در زمان انجام واکنش ها و بازده آن ها ایجاد کرد. همچنین، این روش از قواعد شیمی سبز پیروی کرده و کمترین آلودگی زیست محیطی را به همراه دارد و مایع یونی  $[\text{BDBDMIm}]\text{HSO}_4$  تا پنج بار قابل بازیافت مجدد است. مطالعه استخلاف های متنوع روی پل آریل دی آزو بیانگر آن است که استخلاف های الکترون دهنده و همچنین استخلاف های الکترون کشنده، این واکنش را با بازده خوب و زمان نسبتاً کوتاه انجام می دهند، هر چند که، وجود استخلاف های الکترون کشنده رزونانسی، از لحاظ بازده و زمان، کمی مساعد تر می باشند.

### ۴- تقدیر و تشکر

نویسندگان وظیفه خود می دانند تا از حمایت های دانشگاه پیام نور استان گیلان و دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت، در جهت انجام این کار تحقیقاتی، کمال تشکر را داشته باشند.

### ۵- مراجع

- [1]. T. Ueno, T. Honda, T. Jinboand, *Chemical Abstracts*, **106** (1987) 176.
- [2]. H. Sato, M. Tsuzuki, H. Sato, *Chemical Abstracts*, **35** (1990) 112.
- [3]. E. A. Schneider, Wrightman, F. *Phytohormones and Related Compounds: A Comprehensive Treatise* **1** (1978), 29-105.
- [4]. T. Hideo, Jpn. Tokkyo Koho JP 56005480, 1981; *Chemical Abstracts*, **95** (1981) 80922b.
- [5]. Lambert, R. W. Martin, J. A. Merrett, J. H. Parkes, K. E. B. Thomas, G. J. PCT Int. Appl. WO 9706178. 1997; *Chemical Abstracts*, **126** (1997) 212377y.

- [6]. W. H. Frishman, *The New England Journal of Medicine*, **308** (1983) 940.
- [7]. A. Brossi, S. Teitel, G. V. Parry, Chapter 3 The Ipecac Alkaloids. *The Alkaloids*, **13** (1971) 189.
- [8]. E. Schlittler, Chapter 13 Rauwolfia Alkaloids with Special Reference to the Chemistry of Reserpine. *The Alkaloids*, **8** (1965) 287.
- [9]. E. A. Kolodina, M. Shvartsberg, N. P. Gritsan, *Mendeleev Communications*, **18** (2008) 302.
- [10]. B. A. Hess Jr., L. J. Schaad, C.W. Holyoke Jr, *Tetrahedron* **28** (1972) 3657.
- [11]. M. Balon, M. C. Carmona, M. A. Munoz, J. Hidalgo, *Tetrahedron*, **45** (1989) 7501.
- [12]. K. Deres, C. H. Schroeder, A. Paessens, S. Goldmann, H. J. Hacker, O. Weber, T. Kramer, U. Niewoehner, U. Pleiss, J. Stoltefuss, E. Graef, D. Koletzki, R. N. A. Masantschek, A. Reimann, R. Jaeger, R. Grob, B. Beckermann, K. H. Schlemmer, D. Haebich, H. R. Waigmann, *Science*, **299** (2003) 893.
- [13]. I. Couto, I. Tellitu, E. Domínguez, *Arkivoc*, (2011) 115.
- [14]. D. R. Duguay, M. T. Zamora, J. M. Blacquiere, F. E. Appoh, C. M. Vogels, S. L. Wheaton, F. J. Baerlocher, A. Decken, S. A. Westcott, *Central European Journal of Chemistry*, **6** (2008) 562.
- [15]. B. B. Bhowmik, P. Ganguly, *Spectrochimica Acta Part A*, **61** (2011) 1997.
- [16]. R. M. Ion, A. Planner, K. Wiktorowicz, D. Frackowiak, *Acta Biochimica Polonica*, **45** (1998) 833.
- [17]. C. G. Knight, T. Stephens, *Biochemical Journal*, **258** (1989) 683.
- [18]. G. Casiraghi, G. Casnati, M. Cornia, *Tetrahedron Letters*, **14** (1973) 679.
- [19]. C. W. Kuo, J. M. Fang, *Synthetic Communications*, **31** (2006) 877.
- [20]. A. Jha, J. Beal, *Tetrahedron Letters*, **45** (2004) 8999.
- [21]. B. Dos, K. Laxminarayana, M. Krishnaiah, Y. Srinivas, *Synlett* **12** (2007) 3107.
- [22]. B. Rajitha, B. Sunil Kumar, Y. Thirupathi Reddy, P. N. Reddy, N. Sreenivasulu, *Tetrahedron Letters*, **46** (2005) 8691.
- [23]. M. Seyyedhamzeh, P. Mirzaei, A. Bazgir, *Dyes and Pigments*, **76** (2008) 836.
- [24]. G. H. Mahdavinia, Sh. Rostamizadeh, A. M. Amani, Z. Emdadi, *Ultrasonics Sonochemistry*, **16** (2009) 7.
- [25]. G. Song, B. Wang, H. Luo, L. Yang, *Catalysis Communications*, **8** (2007) 673.
- [26]. L. Nagarapu, S. Kantevari, V. C. Mahankhali, S. Apuri, *Catalysis Communications*, **8** (2007) 1173.
- [27]. M. A. Pasha, V. P. Jayashankara, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **17** (2007) 621.
- [28]. W. Su, D. Yang, C. Jin, B. Zhang, *Tetrahedron Letters*, **49** (2008) 3391.
- [29]. J. V. Madhav, Y. T. Reddy, P. N. Reddy, M. N. Reddy, S. Kuarm, P. A. Crooks, B. Rajitha, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **304** (2009) 85.
- [30]. M. Dabiri, M. Baghbanzadeh, M. Sh. Nikcheh, E. Arzroomchilar, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **18** (2008) 436.

- [31]. M. A. Bigdeli, M. M. Heravi, G. H. Mahdavinia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **275** (2007) 25.
- [32]. M. R. Yazdanbakhsh, H. Yousefi, M. Mamaghani, E. O. Moradi, M. Rassa, H. Pouramir, M. Bagheri, *Journal of Molecular Liquids*, **169** (2012) 21.
- [33]. A. Mohammadi, M. R. Yazdanbakhsh, N. Mahmoodi, *Progress in Color, Colorants and Coatings*, **5** (2012) 23.
- [34]. E. O. Moradi-e-Rufchahi, M. R. Yazdanbakhsh, *Journal of Color Science and Technology*, **4** (2010) 83.
- [35]. M. Nikpassand, L. Zare Fekri, P. Farokhian, *Synthetic Communications*, **45** (2015) 2303.
- [36]. N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chemical Reviews*, **37** (2008) 123.
- [37]. P. A. Z. Suarez, J. Dupont, *Journal de Chimie Physique*, **95** (1998) 1626.
- [38]. D. J. Adams, P. Dyson, S. T. Taverner, *Chemistry in Alternative Reaction Media*, John Wiley & Sons Ltd, (2004).
- [39]. M. J. Earle, K. R. Seddon, *Pure and Applied Chemistry*, **72** (2000) 1391.
- [40]. V. I. Parvulescu, C. Hardacre, *Chemical Reviews*, **107** (2007) 2615.
- [41]. M. Nikpassand, M. Mamaghani, F. Shirini K. Tabatabaeian, *Ultrasonics Sonochemistry*, **17** (2010) 301.
- [42]. L. Zare Fekri, M. Nikpassand, K. Hassanpour, *Current Organic Chemistry*, **12** (2015) 76.

