

معرفی (متیلن بیس (۱،۴-فیلین)) بیس سولفامیک اسید به عنوان کاتالیست نوین اسیدی بدون هالوژن و استفاده از آن در سنتز ترکیب‌های هتروسیکل بر پایه زانتن

بهزاد خلیلی*⁺، ابراهیم فیروزه، مونا رسولیان

گروه شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

چکیده: در این پژوهش کاتالیست نوینی از خانواده سولفامیک اسیدها که قابلیت استفاده در فاز جامد را دارا می‌باشد از واکنش بین کلروسولفونیک اسید و متیلن‌دی‌آنیلین به روشی ساده سنتز شد و پس از شناسایی و تأیید ساختار برای ارزیابی قابلیت کاتالیستی در واکنشی که به منظور سنتز ترکیب‌های هتروسیکل نوین فعال زیستی از خانواده زانتن‌ها (بیس زانتن‌ها) طراحی شده بود، مورد استفاده قرار گرفت. کاتالیست یادشده از نظر قابلیت استفاده در فاز جامد، سنتز آسان و همچنین نداشتن یون هالید به عنوان آلاینده محیط زیست نسبت به بسیاری از کاتالیست‌های اسیدی فاز جامد برتری دارد. نتیجه‌های به دست آمده از ارزیابی قدرت کاتالیستی کاتالیست یادشده نیز مؤید توانایی بالای آن برای استفاده در واکنش‌هایی است که نیازمند کاتالیست اسیدی می‌باشند. در همان حال ترکیب‌هایی که از سنتز آن‌ها برای ارزیابی قابلیت کاتالیستی کاتالیست یادشده استفاده شده، نوین هستند که برای اولین بار با بازده‌های خوب سنتز شده‌اند. ساختار فرآورده‌ها نیز به وسیله طیف سنجی FT-IR، ¹H NMR و ¹³C NMR تأیید شد.

واژه‌های کلیدی: کاتالیست اسیدی؛ فاز جامد؛ سولفامیک اسید؛ بیس زانتن.

KEYWORDS: Acid catalyst; Solid-phase; Sulfamic acid; Bis xanthene.

مقدمه

در سال‌های اخیر مطالعه‌های بسیاری در مورد سنتز زانتن‌ها^(۱) و مشتق‌های آن‌ها (شکل ۱) توسط بسیاری از پژوهشگران انجام شده است. این ترکیب‌ها دارای ویژگی‌های دارویی و زیستی فراوانی مانند آنتی‌ویروس، آنتی‌باکتریال و ضد التهاب هستند (ممبرت و همکاران^(۲)، هیلتو و همکاران^(۳)، پوپلین و همکاران^(۴) [۱-۳]). همچنین در به دام‌اندازی فتودینامیک^(۵) (PDT) و خنثی کردن اثر بی‌حس‌کنندگی^(۶) اوکسازول آمین کاربرد دارند (آیون و همکاران^(۷) [۴]).

در سال‌های اخیر مطالعه‌های بسیاری در مورد سنتز زانتن‌ها^(۱) و مشتق‌های آن‌ها (شکل ۱) توسط بسیاری از پژوهشگران انجام شده است. این ترکیب‌ها دارای ویژگی‌های دارویی و زیستی فراوانی مانند آنتی‌ویروس، آنتی‌باکتریال و ضد التهاب هستند

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: b.khalili@guilan.ac.ir

(۱) Xanthenes

(۲) Lambert R.W. et al.

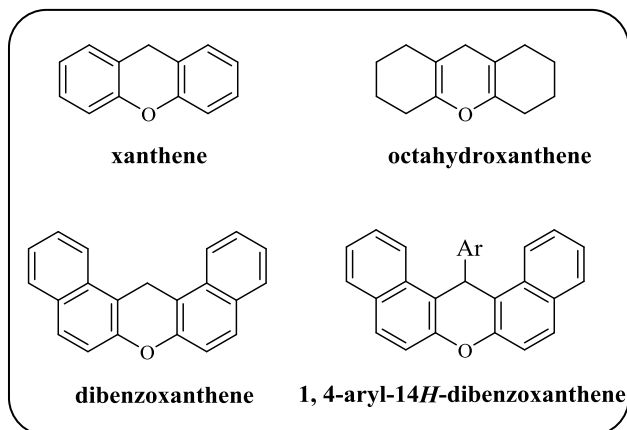
(۳) Hideo T. et al.

(۴) Poupelin J. P et al

(۵) Photodynamic trapy

(۶) Paralyzing

(۷) Ion R. M et al



شکل ۱- ساختار زانتن و برخی از مشتق‌های آن.

اجازه می‌دهد که بیش‌تر تبدیل‌های در درجه گرمای پایین‌تر و در شرایط ملایم‌تر انجام شود (نتیجه و همکاران^(۱۲) [۱۳]). از جمله نوآوری‌هایی که در سنتز زانتن‌ها برای غلبه بر مشکل‌های بسیاری که در مسیر سنتز آن‌ها وجود داشته، استفاده از سامانه‌های کاتالیستی بسیار بوده است که یک نمونه نوین از آن‌ها در این پژوهش ارائه خواهد شد. با توجه به نوع فاز کاتالیست و مواد واکنش دهنده، واکنش‌های کاتالیز شده به دو گروه همگن و ناهمگن تقسیم می‌شوند. چنانچه کاتالیست و مواد واکنش دهنده در یک فاز قرار داشته باشند (در یک واکنش یک‌طرفه) واکنش از نوع کاتالیز شده همگن خواهد بود و چنانچه در دو یا چند فاز متفاوت قرار داشته باشند و یا واکنش دهنده‌ها و کاتالیست جامد باشند از نوع کاتالیز شده ناهمگن است.

با توجه به وجود حلال در بیش‌تر واکنش‌های آلی و حتی در واکنش‌های بدون حلال، کاتالیست‌های ناهمگن در این گونه واکنش‌ها غالباً به صورت جامدهایی هستند که در حلال مورد نظر حل نمی‌شوند و یا قابل امتزاج با سایر مواد آلی موجود در واکنش نیستند. در این گونه کاتالیست‌ها افزون بر این که واکنشگر و فرآورده‌ای که قرار است تشکیل شود روی سطح کاتالیست جذب شده و یا در تماس با آن هستند، بی‌اثر بودن کاتالیست از نظر شیمیایی،

ترکیب‌های زانتنی در صنعت رنگ، مواد فلوروسانس حساس به pH، به‌عنوان ترکیب‌های فعال ضد باکتری در کشاورزی^(۱) و صنعت لیزر کاربرد دارند (منچن و همکاران^(۲)، نایت و همکاران^(۳)، سیرکسیوغلو و همکاران^(۴) [۵-۷]). رنگ‌های زانتنی به طور طبیعی از خاک و گیاهانی مانند ایندیگوفرالانگراسموسا^(۵) استخراج می‌شوند (آلکانتارا-لیکودین و همکاران^(۶) [۸]). زانتن‌ها دارای ویژگی‌های زیستی و دارویی زیادی هستند و به عنوان ساختارهای پیشرو در سنتز و توسعه صنعت دارویی به حساب می‌آیند. به تازگی روش‌های بسیار و مواد شیمیایی گوناگونی برای سنتز این ترکیب‌های مورد استفاده قرار گرفته‌اند که می‌توان به واکنش آریل‌اکسی‌مینیزیم هالیدها با تری‌اتیل ارتوفومارات، سیکلودهیدراسیون^(۷)، به دام اندازی بنزن به‌وسیله فنول، واکنش‌های جفت شدن درون مولکولی فنیل کربونیلی بنزآلدئید و استوفنون، حلقه‌زایی استرهای چندحلقه‌ای آریل‌تریفلات، تراکم چرخه‌ای بین ۲- هیدروکسی‌آروماتیک آلدئیدها با ۲-تترالون و واکنش درون مولکولی فنیل کربونیلی آلدئیدها با β -نفتول اشاره کرد. همچنین این ترکیب‌ها از واکنش ۲-نفتول با فرمالدئید، کربن‌مونوکسید، آلدئیدها و ترکیب‌ها حلقوی ۱،۳-دی‌کربونیل سنتز می‌شوند (سن و همکاران^(۸)، پاپینی و همکاران^(۹)، اوتا و همکاران^(۱۰)، دس و همکاران^(۱۱) [۹-۱۲]).

بیش‌تر روش‌های گفته شده عیب‌هایی مانند استفاده از حلال‌های سمی، زمان طولانی واکنش، استفاده از مقادیر زیاد واکنشگرها و کاتالیست‌ها، بازده پایین، شرایط واکنش سخت و تولید فرآورده‌های جانبی داشتند.

برای افزایش بهره و کاهش زمان واکنش به طور عمده از کاتالیست، به عنوان ماده‌ای که سرعت یک واکنش شیمیایی را که در آن تعادل برقرار می‌شود افزایش می‌دهد، بدون آن که خود در جریان واکنش مصرف شود، استفاده می‌شود. کاتالیست اجازه می‌دهد که واکنش دهنده‌ها و فرآورده‌ها از مسیر جدیدی که دارای انرژی فعال‌سازی کم‌تری در مقایسه با انرژی فعال‌سازی واکنش بدون حضور آن است، عبور کند. در حالت ایده‌آل کاتالیست را می‌توان بدون تغییر، در پایان واکنش بازیابی کرد. حضور کاتالیست

(۱) Agricultural bactericide
 (۲) Menchen S. M et al
 (۳) Knight C. G et al
 (۴) Sirkecioglu O et al
 (۵) Indigoferalongeracemosa
 (۶) Alcantara-Licudine J.P. et al.

(۷) Cyclodehydration
 (۸) Sen R. N et al
 (۹) Papini P et al
 (۱۰) Ota K et al
 (۱۱) Das S et al
 (۱۲) Tietze L. F et al

سانگ و همکاران^(۸)، کورما و همکاران^(۹)، یاداف و همکاران^(۱۰)، فلر و همکاران^(۱۱)، کورما و همکاران^(۱۲)، بوسکا و همکاران^(۱۳)، بوآن همکاران^(۱۴)، بل و همکاران^(۱۵)، ردی و همکاران^(۱۶)، آراتا و همکاران^(۱۷) [۳۰-۱۵].

از آنجا که امروزه استفاده از اسیدهای جامد یکی از موارد مهم اقتصادی و زیست محیطی به شمار می‌رود، ویژگی‌های سطحی و ساختاری اسیدهای جامد با استفاده از روش‌های نوین تعیین شده است. اسیدهای جامد نقش مهمی در شیمی سبز بازی می‌کنند و به کارگیری آن‌ها برتری‌های فراوانی نسبت به اسیدهای مایع دارد. اهمیت استفاده از این دسته از کاتالیست‌ها به اندازه‌ای است که در قرن بیستم میلادی بیش از ۱۰۰ فرایند صنعتی با استفاده از بیش از ۱۰۳ اسید جامد انجام شده است (تمامی و همکاران، محمدپور - بالتورک و همکاران، [۳۱،۳۲]). کاتالیست‌های جامد اسیدی به دلیل‌هایی مانند پایداری زیاد و مرکزهای فراوان پروتونی، قابلیت بازیافت دوباره، آسانی جداسازی فرآورده از کاتالیست، نبود خوردگی و خطر کم‌تر برای محیط زیست، مورد توجه پژوهشگران شیمی آلی قرار گرفته‌اند (نعلبندی و همکاران [۳۳]).

وجود یک اسید لوئیس به عنوان کاتالیست در واکنش‌های تراکمی آلدئیدها و کتون‌ها باعث پیشرفت واکنش می‌شود. دایمدون در موقعیت ۲ چگالی الکترونی بیش‌تری داشته و برای حمله هسته‌دوستی مستعد است. از تراکم آلدئیدها با دایمدون، زانتن‌ها سنتز می‌شوند.

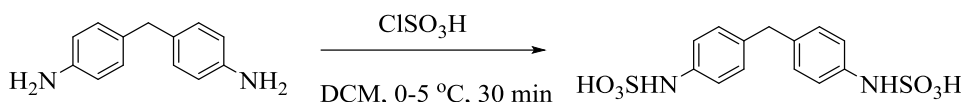
با وجود تلاش‌های صورت گرفته، روش‌های اندکی برای سنتز زانتن‌ها در حضور دایمدون و آلدئیدهای گوناگون گزارش شده است که در بیش‌تر آن‌ها عیب‌هایی از جمله استفاده از مقادیر زیاد کاتالیست، زمان بالا، بهره پایین و شرایط سخت واکنش وجود دارد. در این پژوهش بر اساس تجربه‌های پیشین بر آن شدیم تا با سنتز و به کارگیری کاتالیست جامد اسیدی نوین

استفاده از کاتالیست به عنوان بستر واکنش (در نتیجه استفاده نکردن از حلال) و جداسازی و خالص‌سازی پایانی آسان فرآورده‌ها از جمله برتری‌هایی است که امروزه توجه زیادی را در استفاده از این سامانه‌ها (کاتالیست‌های ناهمگن) به خود معطوف کرده است. از دیگر جنبه‌های مهم استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن، بازیافت چندین باره این سامانه‌های کاتالیستی است. شمار زیادی از کاتالیست‌های ناهمگن در واکنش‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند که بخش چشمگیری از آن‌ها در گروه اکسیدهای فلزی مانند ZnO ، ZrO_2 ، CeO_2 ، SnO_2 و Fe_2O_3 قرار دارند (چوئی و همکاران^(۱) [۱۴]).

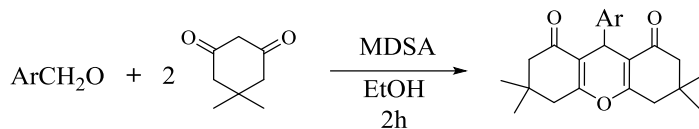
بسیاری از واکنش‌های آلی در شرایط اسیدی انجام می‌شوند. دسته مهمی از کاتالیست‌های ناهمگن که قدرت فراهم کردن چنین شرایطی را دارند کاتالیست‌های جامد اسیدی (Solid acid catalysts) نامیده می‌شوند. اسیدهای جامد و سوپراسیدها به دلیل کاربردهای فراوان در بسیاری از صنایع شیمیایی، مورد استفاده قرار می‌گیرند. کاربرد کاتالیست‌های اسیدی در صنایع شیمیایی و پالایشگاه‌ها بسیار فراوان است. این فناوری‌ها، اسیدهای مایع و اسیدهای لوئیس بسیارخوردنده، خطرناک و آلوده مانند HCl ، HF ، H_2SO_4 ، $ZnCl_2$ ، BF_3 ، $AlCl_3$ ، H_3PO_4 و $HClO_4$ را به کار می‌بردند که با اسیدهای جامد مانند خاک رس، زئولیت‌ها، هتروپلی اسیدها، رزین‌های تبادل یونی (Nafion-H و Amberlyst) و اکسیدهای فلزی، جایگزین شده‌اند. برخی از این اسیدهای جامد و سوپراسیدها به دلیل برتری‌هایی مانند کارکردن آسان با آن‌ها، سادگی استفاده و همه کاره بودن در فرایندهای مهندسی، اصلاح کاتالیست‌ها، کاهش مسئله‌های مربوط به خوردگی ماشین‌آلات و افزایش ایمنی محیط متمایز می‌شوند. تعدادی از سنتزهای آلی و واکنش‌های تبدیلی، در حضور اسیدهای جامد تسریع می‌شوند (کورما و همکاران^(۲)، اولاه و همکاران^(۳)، اولاه و همکاران^(۴)، یاماگوچی و همکاران^(۵)، آراتا و همکاران^(۶)، دیویس و همکاران^(۷)،

(۱) Choi H et al
(۲) Corma A et al
(۳) Olah G. A et al
(۴) Olah G. A et al
(۵) Yamaguchi T et al
(۶) Arata K et al
(۷) Davis B et al
(۸) Song X
(۹) Corma A et al

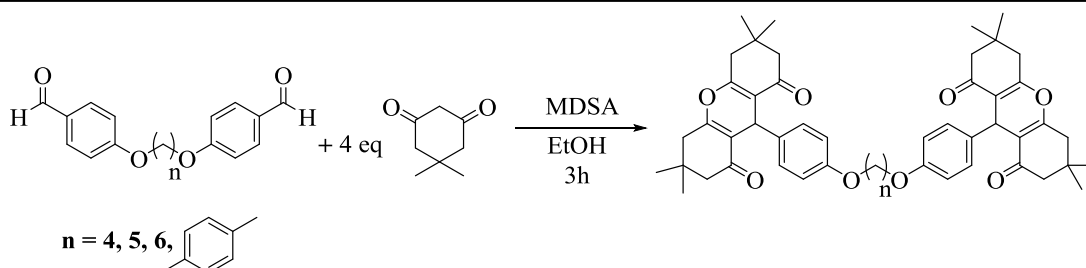
(۱۰) Yadav G. D et al
(۱۱) Feller A et al
(۱۲) Corma A et al
(۱۳) Busca G et al
(۱۴) Bhan A et al
(۱۵) Bell A. T et al
(۱۶) Reddy B. M et al
(۱۷) Arata K et al



شمای ۱- سنتز کاتالیست MDSA.

Ar= Ph, 4Cl, 4Br, 3Br, 4Me, 4NO₂, 3NO₂, 3OMe, 2OMe

شمای ۲- سنتز مشتق‌های زانتن.



شمای ۳- سنتز مشتق‌های بیس زانتن.

از شرکت مرک آلمان و بعضی از شرکت‌های داخلی خریداری شدند. پیشرفت واکنش‌ها توسط کروماتوگرافی لایه نازک^(۳) (TLC) با استفاده از صفحه‌های سیلیکاژل مرک 60، GF₂₅₄ کنترل شد و ترکیب‌ها توسط تابش‌دهی با نور فرابنفش (UV) دیده شدند. حلال‌های نرمال هگزان و اتیل‌استات برای TLC مورد استفاده قرار گرفت. فراورده‌های تهیه شده توسط فناوری‌های استخراج و تبلور دوباره جداسازی و خالص‌سازی شد. نقطه‌های ذوب توسط دستگاه الکتروترمال^(۴) 9100 تعیین شد. طیف‌های فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر شیمادزو مدل FT-IR-8900 به صورت قرص‌های KBr ثبت شد. طیف‌های ¹H NMR و ¹³C NMR به وسیله دستگاه بروکر^(۵) 400 MHz و 300 MHz ثبت شد. جابه‌جایی‌های شیمیایی^(۶) برحسب δ (ppm) نسبت به تترامتیل‌سیلان (TMS) به عنوان استاندارد داخلی ($\delta=0$ ppm) δ (ppm) برحسب هرترز^(۷) (Hz) گزارش شد. ارایه شد. ثابت‌های جفت‌شدن^(۷) برحسب هرترز (Hz) گزارش شد.

متیلن‌بیس(۴،۱-فیلین)) بیس سولفامیک اسید (MDSA) برخی از مشکل‌های سر راه سنتز کمی زانتن‌ها و مشتق‌های آن‌ها را حل کنیم. در این پژوهش نخست کاتالیست یادشده از واکنش بین متیلن دی‌آنیلین و کلروسولفونیک‌اسید سنتز شده و پس از شناسایی و تأیید ساختار نخست برای سنتز مشتق‌های زانتن شناخته شده و مقایسه کارایی کاتالیستی آن با سایر کاتالیست‌های استفاده شده در این زمینه و سپس برای سنتز برخی دیگر از مشتق‌های نوین زانتن موسوم به بیس زانتن‌ها به کار گرفته شده است. شمای ۱، ۲ و ۳ واکنش‌های یادشده را نشان می‌دهند:

بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌های به کار برده شده

مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش از شرکت‌های مرک آلمان^(۱) و فلوکا^(۲) سوئیس خریداری شدند. برخی از حلال‌ها

(۱) Merck

(۲) Fluka

(۳) Thin Layer Chromatography

(۴) Electrothermal

(۵) Bruker

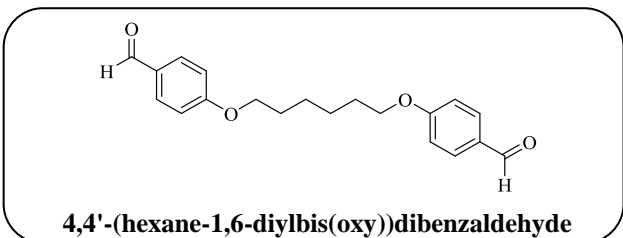
(۶) Chemical shifts

(۷) Coupling constants

تبلور دوباره انجام شد. روش سنتز مشتق‌های بیس آلدهید همانند یک دیگر بوده و تنها برای سنتز ترکیب دی برومو متفاوت است که برای مشتق بیس آلدهید به دست آمده از به‌کارگیری ۱و۶-دی-بروموهگزان، روش کار با جزئیات در بخش بعدی آورده شده است.

سنتز و ویژگی‌های طیفی مشتق ۴،۴- (هگزان-۱،۶-دی‌ایل بیس (اکسی)) دی‌بنز آلدهید

در یک بالن ته‌گرد مجهز به همزن مغناطیسی و ستون بازروانی، ۵۰ میلی‌گرم پتاسیم کربنات خشک و ۱۰ میلی‌لیتر دی‌متیل فرمامید افزوده شد و به مدت ۳ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سلسیوس گرما داده شد، سپس به آن ۲ میلی‌مول (۲۴۴ میلی‌گرم) پاراهیدروکسی بنز آلدهید افزوده شد. مخلوط واکنش به رنگ قرمز قهوه‌ای به مدت ۲۰ دقیقه در همان دما گرما داده شد، و به آن ۱ میلی‌مول ۶،۱-دی برومو هگزان (۰/۱۵ میلی‌لیتر) به صورت قطره قطره افزوده شد. تشکیل رسوب در این مرحله دیده شد. هم‌زدن به مدت ۱۸ ساعت ادامه یافت. سپس مخلوط واکنش تا دمای محیط سرد و ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن افزوده شد. رسوب به دست آمده صاف و پس از خشک کردن، با مقدار مناسب حلال اتانول تبلور دوباره انجام شد و رسوب ارغوانی رنگ با بهره ۹۲ درصد و دمای ذوب ۱۱۱-۱۱۲ درجه سلسیوس به دست آمد. ساختار فرآورده با طیف FT-IR مورد تأیید قرار گرفت (محمودی و همکاران [۳۴])



m.p: 111-112 °C; FT-IR (KBr): 2952, 2870, 2754, 1680, 1610, 1530, 1260 cm^{-1} ;

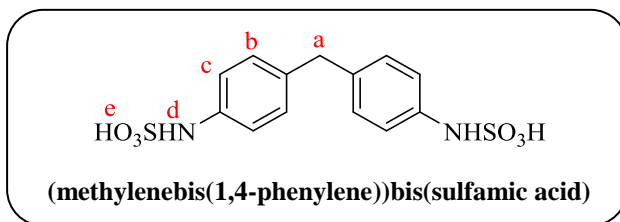
سنتز مشتق‌های بیس زاتن: روش عمومی

نخست در یک بالن مجهز به همزن مغناطیسی، ۲ میلی‌مول دایمدون و ۰/۵ میلی‌مول بیس آلدهید به ۳ میلی‌لیتر حلال اتانول افزوده شد. پس از حل شدن کامل مواد، ۱۵٪ مولی از کاتالیست MDSA افزوده شد. سپس مخلوط واکنش در دمای ۸۰-۷۰ درجه سلسیوس در شرایط بازروانی گرما داده شد. پیشرفت واکنش توسط TLC کنترل شد. سرانجام به مخلوط واکنش آب افزوده شد و رسوب تشکیل شده با اتانول تبلور دوباره شد.

همه طیف‌های $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ در کلروفرم دوتره (CDCl_3) یا دی‌متیل سولفوکسید دوتره ($\text{DMSO}-d_6$) و در دمای اتاق ثبت شد. برای نام‌گذاری ترکیب‌ها نیز از برنامه ChemBioDraw Ultra نسخه ۲۰۱۴ استفاده شد.

سنتز و اطلاعات طیفی کاتالیست (متیلن بیس (۴،۱-فنیلن)) بیس (سولفامیک اسید) (MDSA)

مخلوطی از ۱ میلی‌مول ۴،۴-متیلن دی‌آنیلین در ۱۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان خشک حل و به مدت ۱۵ دقیقه در حمام آب و یخ هم زده شد. سپس ۲ میلی‌مول کلروسولفونیک اسید به صورت قطره قطره در مدت زمان ۱۰ دقیقه به مخلوط واکنش افزوده شد و واکنش به مدت ۳۰ دقیقه ادامه یافت. سپس با دکانته کردن، رسوب سفید رنگ به دست آمده از جداسازی و با دی‌اتیل اتر خشک شستشو داده شد. رسوب به دست آمده با بهره ۸۸ درصد و دمای ذوب ۹۵-۹۶ درجه سلسیوس ذوب شد و ساختار فرآورده با طیف‌های FT-IR، $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ مورد تأیید قرار گرفت.



m.p: 255-258 °C;

FT-IR (KBr): 3431, 2930, 2796, 2616, 2555, 1902, 1610, 1561, 1510, 1438, 1490 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 4.023 (s, 2H_a), 4.836 (2H_c), 7.333 (d, J = 8.4 Hz, 2H_b), 7.372 (d, J = 8.4 Hz, 2H_e), 9.730 (2H_d) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (400MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 40.18, 123.92, 129.91, 130.48, 141.80 ppm

سنتز مشتق‌های بیس آلدهید: روش عمومی

در یک بالن ته‌گرد مجهز به همزن مغناطیسی و ستون بازروانی، پتاسیم کربنات خشک و دی‌متیل فرمامید افزوده شد. مخلوط به دست آمده چند دقیقه در دمای ۷۰ درجه سلسیوس گرما داده، سپس به آن پاراهیدروکسی بنز آلدهید افزوده شد و به مدت ۲۰ دقیقه در همان دما قرار گرفت. سپس به آن ۱-دی برومو آلکان به صورت قطره قطره افزوده و چرخش به مدت ۱۸ ساعت ادامه یافت. مخلوط تا دمای محیط سرد شد و به آن مقداری آب مقطر افزوده شد. رسوب به دست آمده صاف شد و پس از خشک شدن با مقدار مناسبی از حلال اتانول

داده‌های طیفی فرآورده‌ها

۹،۹-((هگزان-۱-۶،۱-دی‌ایل بیس(اکسو)) بیس(۱،۴-فنیلین)) بیس (۳،۳،۶-تری‌متیل-۹،۷،۶،۵،۴،۳-هگزاهیدرو- H_1 -زانتن-۸،۱- (H_2) -دی‌اون) (جدول ۳-ردیف ۱)

m.p: 211-212 °C;

FT-IR (KBr): 2956, 2868, 1670, 1509, 1626, 1361, 1234, 1136 cm^{-1} .

1H NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ 1.022 (6H, s, 2CH₃, H_a or H_b), 1.127 (6H, s, 2CH₃, H_a or H_b), 1.49 (2H, m, CH₂, H_j), 1.76 (2H, br, CH₂, H_i), 2.17-2.28 (4H, m, 2CH₂, H_c), 2.48 (4H, s, 2CH₂, H_d), 3.90 (2H, m, CH₂, H_h), 4.72 (1H, s, CH, H_e), 6.75 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, 2CH, H_g), 7.21 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, 2CH, H_f) ppm.

^{13}C NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ 25.9, 27.4, 29.3, 30.9, 32.22, 40.9, 50.8, 67.6, 114.0, 115.8, 129.3, 136.3, 157.53, 162.1, 196.5 ppm.

۹،۹-((پنتان-۱،۵-دی‌ایل بیس(اکسو)) بیس(۱،۴-فنیلین)) بیس(۳،۳،۶-تری‌متیل-۹،۷،۶،۵،۴،۳-هگزاهیدرو- H_1 -زانتن-۸،۱- (H_2) -دی‌اون) (جدول ۳-ردیف ۲)

m.p: 140-141 °C;

FT-IR (KBr): 2952, 2872, 1669, 1603, 1508, 1362, 1262, 1161 cm^{-1} .

1H NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ 1.022 (6H, s, 2CH₃, H_a or H_b), 1.127 (6H, s, 2CH₃, H_a or H_b), 1.60 (1H, m, CH₂, H_j), 1.80 (2H, br, CH₂, H_i), 2.17-2.27 (4H, m, 2CH₂, H_c), 2.48 (4H, s, 2CH₂, H_d), 3.91 (2H, m, CH₂, H_h), 4.72 (1H, s, CH, H_e), 6.75 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, 2CH, H_g), 7.20 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, 2CH, H_f) ppm.

^{13}C NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ 22.8, 27.4, 29.3, 30.9, 32.2, 40.8, 50.8, 67.5, 114.0, 115.8, 129.3, 136.4, 157.5, 162.1, 196.5 ppm.

۹،۹-((بو تان-۱،۴-دی‌ایل بیس(اکسو)) بیس(۱،۴-فنیلین)) بیس(۳،۳،۶-تری‌متیل-۹،۷،۶،۵،۴،۳-هگزاهیدرو- H_1 -زانتن-۸،۱- (H_2) -دی‌اون) (جدول ۳-ردیف ۳)

m.p: 271-273 °C;

FT-IR (KBr): 2959, 2873, 1666, 1618, 1508, 1362, 1234, 1137 cm^{-1} .

1H NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ 1.018 (6H, s, 2CH₃, H_a or H_b), 1.123 (6H, s, 2CH₃, H_a or H_b), 1.90 (2H, brs, CH₂, H_i), 2.17-2.28 (4H, m, 2CH₂, H_c), 2.48 (4H, s, 2CH₂, H_d), 3.95 (2H, m, CH₂, H_h), 4.71 (1H, s, CH, H_e), 6.77 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, 2CH, H_g), 7.21 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, 2CH, H_f) ppm.

^{13}C NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ 26.1, 27.3, 29.3, 30.9, 32.2, 40.8, 50.8, 67.2, 114.0, 115.8, 129.3, 136.4, 157.4, 162.2, 196.7 ppm.

۳،۳،۶-تری‌متیل-۹،۷،۶،۵،۴،۳-هگزاهیدرو- H_1 -زانتن-۸،۱- (H_2) -دی‌اون (جدول ۳-ردیف ۴)

m.p: 252-254 °C;

FT-IR (KBr): 2956, 2846, 1662, 1615, 1505, 1364, 1232, 1130 cm^{-1} .

1H NMR (300MHz, $CDCl_3$): δ 1.00 (6H, s, 2CH₃, H_a or H_b), 1.10 (6H, s, 2CH₃, H_a or H_b), 2.14-2.27 (4H, m, 2CH₂, H_c), 2.46 (4H, s, 2CH₂, H_d), 4.71 (1H, s, CH, H_e), 4.97 (2H, s, CH₂, H_h), 6.82 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, CH, H_g), 7.20 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, CH, H_f), 7.39 (2H, s, 2CH, H_i) ppm.

^{13}C NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ 22.4, 29.3, 30.9, 32.2, 40.8, 50.8, 69.6, 114.3, 115.8, 127.7, 129.3, 136.8, 136.9, 162.1, 162.3, 196.5 ppm.

۹،۹-((پنتان-۱،۵-دی‌ایل بیس(اکسو)) بیس(۱،۴-فنیلین)) بیس(۳،۳،۶-تری‌متیل-۹،۷،۶،۵،۴،۳-هگزاهیدرو- H_1 -زانتن-۸،۱- (H_2) -دی‌اون) (جدول ۳-ردیف ۵)

m.p: 160-162 °C;

FT-IR (KBr): 2955, 2873, 1669, 1600, 1450, 1361, 1195, 1137 cm^{-1} .

1H NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ 1.03 (6H, s, 2CH₃, H_a or H_b), 1.12 (6H, s, 2CH₃, H_a or H_b), 1.63 (1H, m, CH, H_j), 1.82 (2H, brs, CH₂, H_k), 2.19-2.28 (4H, m, 2CH₂, H_c), 2.49 (4H, s, 2CH₂, H_d), 3.96 (2H, m, CH₂, H_j), 4.76 (1H, s, CH, H_e), 6.68 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, CH, H_g), 6.87 (1H, s, CH, H_f), 6.89 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, CH, H_i), 7.14 (1H, CH, H_h) ppm.

^{13}C NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ 22.7, 27.4, 29.1, 31.8, 32.2, 40.9, 50.8, 67.6, 114.8, 115.6, 128.9, 145.6, 158.9, 162.3, 196.5 ppm.

سنتر مشتق‌های زانتن: روش عمومی

نخست در یک بالن مجهز به همزن مغناطیسی، ۲ میلی مول دایمدون و یک میلی مول آرپیل آلدهید به ۳ میلی لیتر حلال اتانول افزوده شد. پس از حل شدن کامل مواد، ۱۵٪ مولی از کاتالیست MDSA افزوده شد. سپس مخلوط واکنش در دمای ۸۰-۷۰ درجه سلسیوس در شرایط بازروانی گرما داده شد. پیشرفت واکنش توسط TLC کنترل شد. سرانجام به مخلوط واکنش آب افزوده شد و رسوب تشکیل شده با اتانول تبلور دوباره شد.

نتیجه‌ها و بحث

ساختار کاتالیست MDSA پس از سنتز توسط تفنآوری‌های IR و NMR مورد تأیید قرار گرفت. داده‌های به دست آمده از

جدول ۱- بهینه سازی شرایط واکنش سنتز زانتن‌ها با استفاده از واکنش مدل

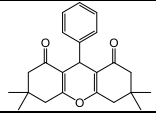
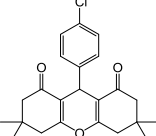
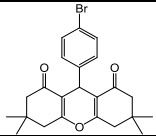
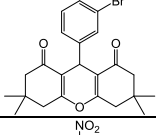
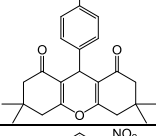
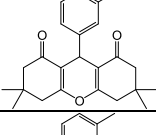
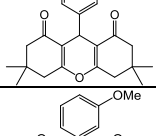
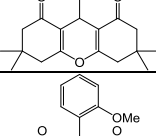
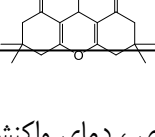
مدخل	حلال	مقدار کاتالیست (% مولی)	دما (°C)	زمان (ساعت)	بازده (%)
۱	اتانول	-----	۵۰	۴	۱۰
۲	اتانول	-----	رفلاکس	۵	۲۰
۳	کلروفرم	۱۵	رفلاکس	۳	۵۰
۴	دی کلرومتان	۱۵	رفلاکس	۳	۴۵
۵	متانول	۱۵	رفلاکس	۳	۷۸
۶	اتانول	۳	۸۰	۳	۴۸
۷	اتانول	۵	۸۰	۳	۶۰
۸	اتانول	۱۰	۸۰	۳	۸۵
۹	اتانول	۲۰	۸۰	۲	۹۴
۱۰	اتانول	۱۵	۲۵	۳	ناچیز
۱۱	اتانول	۱۵	۵۰	۳	۴۸
۱۲	اتانول	۱۵	۸۰	۱	۲۰
۱۳	اتانول	۱۵	۸۰	۲	۹۴
۱۴	اتانول	۱۵	۸۰	۳	۹۴

به دست آمده (جدول ۱) واکنش در حلال اتانول، در شرایط بازروانی و با حضور مقادیر ۰/۱۵ مول از کاتالیست در مدت زمان حدود ۲ ساعت منجر به تهیه فراورده‌ها با بازده‌های بالا می‌شود. شایان ذکر است که در مورد سنتز مشتق‌های جدید بیس آلدهید نیز تلاش همانندی برای به دست آوردن شرایط بهینه با استفاده از واکنش مستقیم بین ۴،۴- (هگزان-۱،۶-دی‌ایل بیس (اکسی)) دی‌بنز آلدهید و دایمدون انجام گرفت که نتیجه‌های به دست آمده همانند نتیجه‌های به دست آمده برای بهینه سازی سنتز زانتن‌ها بوده و به همین منظور در ادامه از شرایط بهینه به دست آمده برای سنتز هر دو مشتق‌های زانتن و بیس زانتن استفاده شده است. در ادامه به بحث در مورد نتیجه‌های به دست آمده از بهینه سازی شرایط واکنش پرداخته می‌شود.

برای به دست آوردن مقدار بهینه کاتالیست مقادیر متفاوتی از آن از ۳ تا ۲۰ درصد مولی انتخاب و در واکنش مدل به کار گرفته شد. همچنین برای اثبات تأثیرگذاری کاتالیست در روند واکنش یک بار واکنش بدون کاتالیست انجام گرفت که نتیجه‌ها نشان دهنده حضور مؤثر کاتالیست در انجام واکنش می‌باشد. بهترین نتیجه‌ها با استفاده از مقدار ۱۵ درصد مولی از کاتالیست به دست آمد و افزایش مقدار کاتالیست به بیش از ۱۵ درصد مولی (۲۰ درصد مولی) تأثیر چشمگیری در میزان پیشرفت واکنش نشان نداد (جدول ۱).

فناوری‌های IR و NMR هر دو به خوبی ساختار یادشده برای MDSA را تأیید می‌کنند. همان گونه که در طیف IR دیده می‌شود (پیوست) پیک پهن در ناحیه ۳۲۰۰ تا ۳۶۰۰ که مرکز آن در ۳۴۰۰ قرار دارد مربوط به ارتعاش‌های کششی هیدروکسیل گروه سولفونیک اسید می‌باشد. همچنین پیک‌های جذبی دیده شده در ناحیه‌های ۱۲۸۶، ۱۱۹۲، ۱۰۶۵ و ۸۸۱ به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن SO₂، ارتعاش‌های متقارن SO₂، ارتعاش متقارن S-N و ارتعاش خمشی S-OH می‌باشد که با ساختار کاتالیست همخوانی دارند و اتصال گروه‌های سولفونیک اسید را به متیلن‌دی‌آنیلین تأیید می‌کند. این ادعا همچنین با بررسی طیف NMR کاتالیست (پیوست) و مقایسه آن با ترکیب بیس آنیلین اولیه قابل اثبات است. ظهور پیک مربوط به گروه سولفونیک اسید در طیف رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن در ناحیه ۴/۸۵ این مطلب را نشان می‌دهد. پس از سنتز و شناسایی کاتالیست طراحی شده از واکنش متداول بین دایمدون و آلدهیدهای آروماتیک برای سنتز زانتن‌ها، به منظور ارزیابی قابلیت‌های کاتالیستی، کاتالیست معرفی شده استفاده شد. برای این منظور نخست سنتز زانتن‌ها با استفاده از بنز آلدهید به عنوان آلدهید آروماتیک و دایمدون در شرایط گوناگون از نظر مقادیر کاتالیست، دمای واکنش، حلال و همچنین مدت زمان لازم برای انجام واکنش برای دستیابی به بهینه‌ترین شرایط، انجام شد. با توجه به نتیجه‌های

جدول ۲- نتیجه‌های به دست آمده از سنتز مشتق‌های زانتن با استفاده از کاتالیست MDSA.

مرجع	نقطه ذوب (° C) (به دست آمده)	نقطه ذوب (° C) (گزارش شده)	بازده (%)	زمان (ساعت)	فراورده	مدخل
[۳۵]	۲۰۱-۱۹۹	۲۰۲-۲۰۱	۹۴	۲		۱
[۳۵]	۲۳۰-۲۲۸	۲۳۲-۲۳۰	۹۵	۲		۲
[۳۶]	۲۳۴-۲۳۲	۲۳۸-۲۳۶	۹۴	۲		۳
[۳۷]	۲۸۱-۲۷۹	۲۸۲-۲۸۱	۹۲	۲		۴
[۳۸]	۲۲۲-۲۲۰	۲۲۲	۹۶	۲		۵
[۳۷]	۱۶۴-۱۶۳	۱۶۵-۱۶۴	۹۴	۲		۶
[۳۸]	۲۰۶-۲۰۴	۲۰۷-۲۰۵	۹۳	۲		۷
[۳۹]	۱۹۳-۱۹۰	۱۹۴-۱۹۲	۹۲	۲		۸
[۴۰]	۱۹۱-۱۸۹	۱۹۰-۱۸۸	۹۰	۲		۹

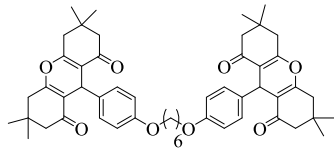
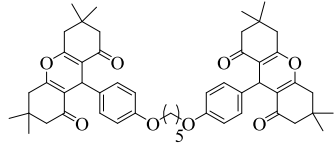
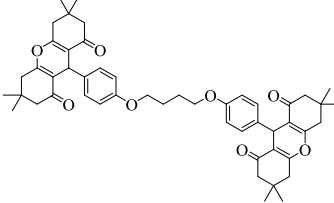
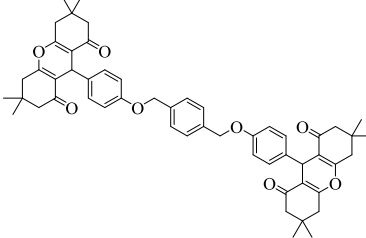
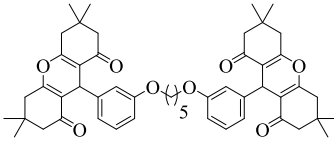
همچنین بیس زانتن‌ها با به کارگیری کاتالیست معرفی شده به ترتیب در جدول‌های ۲ و ۳ آورده شده است.

مکانیسم پیشنهادی برای سنتز مشتق‌های بیس زانتن در حضور اسید لوئیس به صورت زیر است:

نخست اکسیژن گروه کربونیلی آلدهید با هیدروژن اسید پیوند برقرار کرده و شرایط برای حمله هسته دوستی دایمدون مساعد می شود (شما ۴). دایمدون یک ۱،۳-دی کتون حلقوی است و بین دو شکل انول و کتو دارای توتومری می باشد. شکل انولی دایمدون

در مرحله بعدی، دمای واکنش مد نظر قرار گرفت و واکنش مدل در حضور ۱۵٪ مولی از کاتالیست در دماهای گوناگون بررسی شد (جدول ۱). نتیجه‌های به دست آمده نشان دهنده تکمیل نشدن واکنش در دماهای پایین و به دست آمدن فراورده‌ها با بازده کم می باشد. ولی با افزایش دمای واکنش تا ۸۰ درجه سلسیوس تکمیل واکنش در مدت زمان کمتری رخ می دهد. برای اعمال دمای مورد نظر از بین حلال‌های در دسترس، اتانول بهترین گزینه انتخابی می باشد. نتیجه‌های به دست آمده از سنتز زانتن‌ها و

جدول ۳- نتیجه‌های به دست آمده از سنتز مشتق‌های بیس زانتن با استفاده از کاتالیست MDSA.

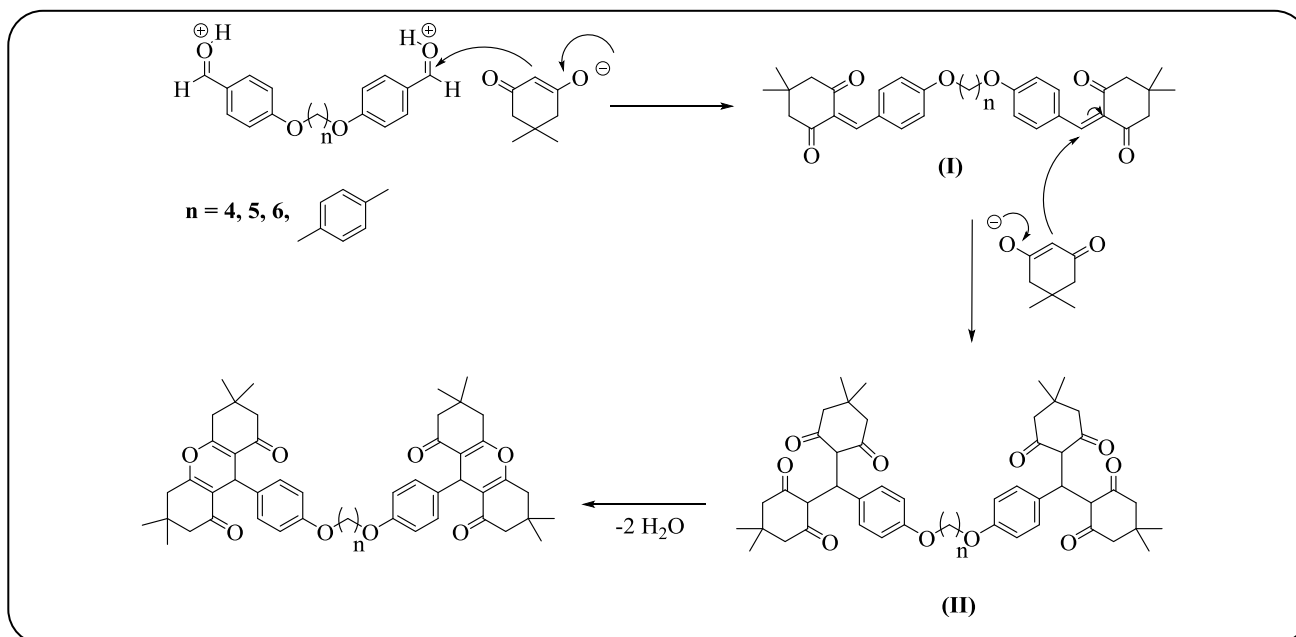
مدخل	فراورده	زمان (ساعت)	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)
۱		۳	۹۵	۲۱۱-۲۱۲
۲		۳	۹۳	۱۴۰-۱۴۱
۳		۳	۸۸	۲۷۱-۲۷۳
۴		۳	۹۰	۲۵۲-۲۵۴
۵		۳	۹۴	۱۶۰-۱۶۲

که در شرایط گوناگون و با استفاده از کاتالیست‌های گوناگون توسط پژوهشگران در سال‌های پیشین ارایه شده قدرت کاتالیزگری کاتالیستی معرفی شده مقایسه و ارزیابی می‌شود. در جدول ۴ نتیجه‌های به دست آمده برای سنتز زانتن به دست آمده از واکنش دو مول دایمدون و یک مول بنزالدهید از سوی پژوهشگران گوناگون با نتیجه‌های این پژوهش مقایسه شده است. بررسی نتیجه‌ها نشان دهنده کارایی و قابلیت کاتالیزگری دلخواه کاتالیست معرفی شده می‌باشد به طوری که نسبت به بیش‌تر کاتالیست‌های پیشین نتیجه‌های بهتری نشان داده است. از سویی از نظر جداسازی از محیط واکنش نیز دارای برتری می‌باشد.

با انتقال پروتون از CH_2 مرکزی شکل کتو به یکی از گروه‌های کربوکسیل تشکیل می‌شود که این امر در حضور کاتالیست تسریع می‌شود. دایمدون که به شکل انولی شرکت می‌کند از موقعیت CH_2 مرکزی که دارای دانسیته الکترونی بیش‌تری می‌باشد حمله هسته دوستی را انجام می‌دهد که منجر به تشکیل یک ترکیب کتونی غیر اشباع مزدوج می‌شود که در ادامه این ترکیب با یک مولکول دیگر از دایمدون به شیوه افزایش مایکل مورد حمله قرار گرفته و حواسط II را ایجاد می‌کند که در ادامه با حذف دو مولکول آب فراورده‌ی پایانی زانتن را به دست می‌دهد. سرانجام با استفاده از نتیجه‌های گزارش شده برای سنتز زانتن ها

جدول ۴- مقایسه عملکرد کاتالیستی MDSA با سایر سامانه‌های کاتالیستی به کار رفته برای سنتز زانتن ها.

مدخل	کاتالیست (مقدار)	شرایط واکنش	زمان (ساعت)	بازده (%)	مرجع
۱	MDSA	اتانول / رفلاکس	۲	۹۴	کار حاضر
۲	CS _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀ (۵٪ مولی)	آب / ۱۰۰ °C	۰.۵	۹۴	[۳۵]
۳	Silica sulfuric acid (۳۰ میلی گرم)	بدون حلال / ۸۰ °C	۱	۹۷	[۴۲]
۴	Amberlyst-15 (۲۰۰ میلی گرم)	استونیتریل / رفلاکس	۵	۹۲	[۴۳]
۵	Selectfluor (۱۰٪ مولی)	بدون حلال / ۱۲۰ °C	۱	۹۵	[۳۶]
۶	Cellulose sulfonic acid (۵۰ میلی گرم)	بدون حلال / ۱۱۰ °C	۵	۹۴	[۴۴]
۷	[bmim][H ₂ SO ₄] (۴۲٪ مولی)	بدون حلال / ۸۰ °C	۳	۸۵	[۴۵]
۸	SBSSA (۳۰ میلی گرم)	اتانول / رفلاکس	۱۰	۹۸	[۴۶]
۹	β -cyclodextrine (۱ میلی مول)	آب / ۶۰ °C	۱۰	۹۶	[۴۷]
۱۰	DABCO-bromine (۱۵ میلی گرم)	آب / رفلاکس	۱	۹۰	[۴۸]
۱۱	Silica-Supported PNP (۵۰ میلی مول)	آب / رفلاکس	۳	۹۳	[۴۹]
۱۲	NaHSO ₄ /SiO ₂	بدون حلال	۶/۵	۹۰	[۴۱]
۱۳	SBNPSA (۰.۰۳ گرم)	اتانول / رفلاکس	۲	۹۳	[۵۰]



شمای ۴- مکانیسم پیشنهادی واکنش تراکمی بیس آلدئیدها با دایمدون.

نتیجه گیری

ترکیب MDSA به عنوان کاتالیست نوین و بسیار مؤثر در فرایندی بسیار ساده از واکنش بین ۴،۴-متیلن دی-آنیلین و کلروسولفونیک اسید قابل تهیه است. این کاتالیست به عنوان یک کاتالیست اسیدی جامد و بدون هالوژن (دوست دار محیط زیست) قابلیت استفاده در بسیاری از واکنش‌های سنتزی آلی را دارا می‌باشد. نتیجه‌های به دست آمده از واکنش‌های به کار رفته برای ارزیابی قابلیت‌های کاتالیستی MDSA از جمله سنتز زانتن‌ها و مشتق‌های نوین بیس زانتن، کارآمدی این کاتالیست را تأیید می‌کنند. سنتز تعدادی از مشتق‌های بیس زانتن برای اولین بار در پژوهش حاضر

مراجع

- [1] Lambert R.W., Martin J.A., Merrett J.H., Parkes K. E.B., Thomas G.J., PCT Int. Appl. WO 9706178: Preparation of Pyrimidine Nucleosides as Thymidine Kinase Inhibitors and Virucides, *Chem. Abstr.*, **126**: 212377 (1997).
- [2] Hideo T., Terumi J., Japan. Tokyo Koho J.P 56005480, Benzopyrano [2, 3-b] Xanthene Derivatives, *Chem. Abstr.*, **95**: 80922 (1981).
- [3] Poupelin J.P., Saint-Ruf G., Lacroix R., Narcisse G., Foussard-Blanpin O., Uchida-Ernouf G., Synthesis and Antiinflammatory Properties of Bis(2-Hydroxy, 1-Naphthyl) Methane Derivatives, *Eur. J. Med. Chem*, **13**: 67-71 (1978).
- [4] Ion R. M., Planner A., Wiktorowicz K., Frackowiak D., The Incorporation of Various Porphyrins Into Blood Cells Measured via Flow Cytometry, Absorption and Emission Spectroscopy, *Acta. Biochim. Polonica-English Edition*, **45**: 833-845 (1998).
- [5] Menchen S.M., Benson S.C., Lam J.Y.L., Zhen J.Y.L., Sun W., Rosenblum D., Khan B B., Taing S H., Sulfonated diarylrhodamine dyes, *U S M, Patent 6583168* (2003).
- [6] Knight C.G., Stephens T., Xanthene-Dye-Labelled Phosphatidylethanolamines as Probes of Interfacial pH Studies in Phospholipid Vesicles, *Biochem. J.*, **258(3)**: 683-687 (1989).
- [7] Malanga M., Darcsi A., Balian M., Benkovics G., Sohajda S., Beni S., New synthetic strategies for xanthene-dye-appended cyclodextrins, *Beilstein J. Org. Chem.* **12**, 537-548 (2016).
- [8] Alcantara-Licudine J. P., Kawate M. K., Li Q. X., Method for the Analysis of Phloxine B, Uranine, and Related Xanthene Dyes in Soil Using Supercritical Fluid Extraction and High-Performance Liquid Chromatography, *J. Agric. Food. Chem*, **45(3)**: 766-773 (1997).
- [9] Sen R. N., Sarkar N. N., The condensation of Primary Alcohols with Resorcinol and Other, Hydroxy Aromatic Compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, **47(4)**: 1079- 1091 (1925).
- [10] Papini P., Cimmarusti R., The Action of Formamide and Formanilide on Naphthols and on Barbituric Acid, *Gazz. Chim. Ital.*, **77**: 142-147 (1947).
- [11] Ota K., Kito T., An Improved Synthesis of Dibenzoxanthene, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49(4)**: 1167-1168 (1976).

انجام گرفته و ساختار تمامی مشتق‌ها نیز با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی FT-IR، ¹H NMR و ¹³C NMR مورد تأیید قرار گرفت.

قدردانی

نویسندگان از صندوق ملی حمایت از پژوهشگران ریاست جمهوری بابت حمایت مالی از این پروژه (INSF, Grant Number 95815510) و همچنین حمایت‌های دانشگاه گیلان در زمینه انجام این پروژه صمیمانه قدردانی می‌کنند

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۴/۱۰

- [12] Das B., Laxminarayana K., Krishnaiah M., Srinivas Y., *An Efficient and Convenient, Protocol for the Synthesis of Novel 12-aryl-or 12-alkyl-8, 9, 10, 12-tetrahydrobenzo [a], xanthen-11-one Derivatives*, *Synlett*, (20): 3107-3112 (2007).
- [13] Tietze L. F., *Domino Reactions in Organic Synthesis*, *Chem. Rev.*, **96(1)**: 115-136 (1996).
- [14] Choi H., Al-Abed S. R., Dionysiou D. D., Stathatos E., Lianos P., *TiO₂-Based Advanced, Oxidation Nanotechnologies for Water Purification and Reuse*, *Sustainability Sci. Eng.*, **2**: 229-254 (2010).
- [15] Corma A., *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, *Solid Acid Catal.*, **2**: 63-75 (1997).
- [16] Olah G.A., Prakash G.S., Sommer J. *Acids up to Billions of Times Stronger than Sulfuric, Acid Have Opened up Fascinating New Areas of Chemistry*, *Science*, **206**: 13-20 (1979).
- [17] Olah G.A., Prakash G.S., Sommer J., *"Superacids"*. Wiley-Interscience, New York. p. 34 (1985).
- [18] Yamaguchi T., *Recent Progress in Solid Superacid*, *Appl. Catal*, **61(1)**: 1-25 (1990).
- [19] Arata K., *Solid Superacids*. *Adv. Catal*, **37**: 165-211 (1990).
- [20] Davis B.H., Keogh R.A., Srinivasan R., *Sulfated Zirconia as a Hydrocarbon Conversion Catalyst*, *Catal. Today*, **20(2)**: 219-256 (1994).
- [21] Song X., Sayari A., *Sulfated Zirconia-Based Strong Solid-Acid Catalysts: Recent Progress*, *Catal. Rev.*, **38(3)**: 329-412 (1996).
- [22] Corma A., *Solid Acid Catalysts*, *Curr. Opin. Solid State Mater. Scie*, **2(1)**: 63-75 (1997).
- [23] Yadav G.D., Nair J.J., *Sulfated Zirconia and Its Modified Versions as Promising Catalysts for Industrial Processes*, *Microporous Mesoporous Mater*, **33(1)**: 1-48 (1999).
- [24] Feller A., Lercher J.A., *Chemistry and Technology of Isobutane/Alkene Alkylation, Catalyzed by Liquid and Solid acids*, *Adv. Catal*, **48**: 229-295 (2004).
- [25] Corma A., *Attempts to Fill the Gap Between Enzymatic, Homogeneous and Heterogeneous, Catalysis*, *Catal. Rev.*, **46(3-4)**: 369-417 (2004).
- [26] Busca G., *Acid catalysts In Industrial Hydrocarbon Chemistry*, *Chem. Rev.*, **11**: 5366-5410 (2007).
- [27] Bhan A., Iglesia E., *A Link Between Reactivity and Local Structure in Acid Catalysis on Zeolites*, *Acc. Chem. Res.*, **41(4)**: 559-567 (2008).
- [28] Bell A.T., *Watching Catalysts at Work*, *Nature*, **456(7219)**: 185-186 (2008).
- [29] Reddy B.M., Patil M.K., *Promoted Zirconia Solid Acid Catalysts for Organic Synthesis*, *Curr. Org. Chem*, **12(2)**: 118-140 (2008).
- [30] Arata K., *Organic Synthesis Catalyzed by Superacidic Metal Oxides: Sulfated Zirconia and Related Compounds*, *Green Chem*, **11(11)**: 1719-1728 (2009).
- [31] Tamami B., Borujen K.P., *Poly (vinylpyridine) Supported Reagents: A Review*, *Iran. Polym. J.*, **18(3)**: 191-206 (2009).
- [32] Mohammadpoor-Baltork I., Moghadam M., Mirkhani V., Tangestaninejad S., Tavakoli H.R., *Highly Efficient and Green Synthesis of 14-aryl (alkyl)-14H-dibenzo [a, j], xanthene and 1, 8-Dioxooctahydroxanthene Derivatives Catalyzed by Reusable Zirconyl, Triflate [ZrO (OTf) 2] under Solvent-Free Conditions*, *Chin. Chem. Lett*, **22(1)**: 9- 12 (2011).

- [۳۳] نعلبندی، احمد، خلیلی، علی اصغر، اپوکسیداسیون روغن سویا توسط کاتالیست ناهمگن سیلیکا سولفوریک اسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۳: ۱۹ تا ۲۹ (۱۳۹۳).
- [34] Mahmoodi N.O., Parvizi J., Sharifzadeh B., Rassa M., *Facile Regioselective Synthesis of Novel bis-Thiazole Derivatives and Their Antimicrobial Activity*, *Arch. Pharm.*, **346(12)**: 860-864 (2013).
- [35] Thakur A., Sharma A., Sharma A., *Efficient Synthesis of Xanthenedione Derivatives Using Cesium Salt of Phosphotungstic Acid as a Heterogeneous And Reusable Catalyst in Water*, *Synth. Commun.*, **46**: 1766-1771 (2016).
- [36] Heravi M.P., *Selectfluor Promoted Synthesis of 9-Aryl-1, 8-Dioxooctahydroxanthene Derivatives Under Solvent-Free Conditions*, *J. Iran. Chem. Soc.*, **6(3)**: 483-488 (2009).
- [37] Fan X.S., Li Y.Z., Zhang X.Y., Hu X.Y., Wang J.J., *FeCl₃• 6H₂O Catalyzed Reaction of Aromatic Aldehydes with 5, 5-Dimethyl-1, 3-cyclohexandione in Ionic Liquids*, *Chin. Chem. Lett*, **16**: 897-899 (2005).
- [38] Shirini F., Abedini M., Pourhasan R., *N-sulfonic Acid Poly (4-vinylpyridinium) Chloride: A Novel Polymeric and Reusable Catalyst for the Preparation of Xanthenes Derivatives*, *Dyes Pigm*, **99**: 250-255 (2013).
- [39] Horning E.C., Horning M.G., *Methone Derivatives of Aldehydes*, *J. Org. Chem*, **11(1)**: 95- (1945).
- [39] Shirini F., Khaligh N.G., *Succinimide-N-Sulfonic Acid: an Efficient Catalyst for the Synthesis of Xanthene Derivatives Under Solvent-Free Conditions*, *Dyes Pigm*, **95**: 789-794 (2012).
- [40] Bigdeli M. A., Nemati F., Mahdavinia G. H., Doostmohammadi H., *Chin. Chem. Lett*, **20**: 1275 (2009).
- [41] Seyyedhamzeh M., Mirzaei P., Bazgir A., *Solvent-Free Synthesis of Aryl 14H-dibenzo [a,j] Xanthenes and 1, 8-Dioxo-Octahydro-Xanthenes Using Silica Sulfuric Acid as Catalyst*, *Dyes Pigm*, **76**: 836 (2008).
- [42] Thirupathi B., Das, P., Mahender, I., Reddy V. S., Rao Y. K., *Amberlyst-15: An Efficient Reusable Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of 1, 8-Dioxo-Octahydroxanthenes and 1, 8-Dioxo-Decahydroacridines*, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **247**: 233-239 (2006).
- [43] Oskooie H. A., Tahershamsi L., Heravi M. M., Baghernejad B., *Cellulose Sulfonic Acid: An Efficient Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of 1, 8-Dioxo-Octahydroxanthenes*, *Eur. J. Chem*, **7**: 717-720 (2010).
- [44] Niknam K., Damya M., *1-Butyl-3-methylimidazolium Hydrogen Sulfate [Bmim]HSO₄: An Efficient Reusable Acidic Ionic Liquid for the Synthesis of 1,8-Dioxo-Octahydroxanthenes*, *J. Chin. Chem. Soc*, **56**: 659-665 (2009).
- [45] Niknam K., Panahi F., Saberi D., Mohagheghnejad M., *Silica-bonded S-Sulfonic Acid as Recyclable Catalyst for the Synthesis of 1,8-Dioxo-Decahydroacridines and 1,8-Dioxo-Octahydroxanthenes*, *J. Heterocycl. Chem.*, **47**: 292-300 (2010).

- [46] Kokkiralala S., Sabbavarapu N.M., Yadavalli V.D.N., [β-Cyclodextrin Mediated Synthesis of 1, 8-Dioxooctahydroxanthenes In Water](#), *Eur. J. Chem.*, **2**: 272-275 (2011).
- [47] Bigdeli M., [Clean Synthesis of 1, 8-Dioxooctahydroxanthenes Promoted by DABCO-Bromine in Aqueous Media](#), *Chinese Chemical Letters*, **21(10)**: 1180-1182 (2010).
- [48] Javid A., Heravi M.M., Bamoharram F.F., [One-Pot Synthesis of 1, 8-Dioxo-Octahydroxanthenes Utilizing Silica-Supported Preyssler Nano Particles as Novel and Efficient Reusable Heterogeneous Acidic Catalyst](#), *J. Chem.*, **8(2)**: 910-916 (2011).
- [50] Rashedian F., Saberi D., Khodabakhsh N., [Silica-Bonded N-Propyl Sulfamic Acid: A Recyclable Catalyst for the Synthesis of 1,8-Dioxo-decahydroacridines, 1,8-Dioxo-octahydroxanthenes and Quinoxalines](#), *J. Chin. Chem. Soc.*, **57(5A)**: 998-1006 (2010).