

## سنتز مشتقات تترا هیدرو بنزو [α] زانتن-۱۱-اون در حضور کاتالیزگر نانو اکسید سریم (IV)- CeO<sub>2</sub>

### تحت شرایط بدون حلال

بیبا باقرنژاد<sup>۱\*</sup>، مصطفی رستمی هرزویلی<sup>۱</sup>

۱ گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، ص.پ. ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵، تهران، ایران

(تاریخ وصول: ۹۹/۰۴/۰۱ - تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۲/۱۳)

## One Pot, Solvent-Free, and Efficient Synthesis of Tetrahydrobenzo[α]xanthene-11-One Derivatives using Nano- CeO<sub>2</sub> as a Recyclable Catalyst

Bitabaghernejad<sup>1\*</sup>, Mostafa Rostami Harzvili<sup>1</sup>

1 Department of chemistry, Payame Noor University (PNU), P.O.Box 19395-4697, Tehran, Iran

(Received: Jun. 21, 2020 - Accepted: May. 03, 2023)

### Abstract

Xanthene and its derivatives have extensive biological properties and they are used in the pharmaceutical industry. Due to the spectral properties of these compounds, they are also used in the dye industry and due to their photochemical-photophysical properties in laser technology. Due to the importance of these compounds, in this study, the synthesis of tetrahydrobenzo [α] xanthene-11-one derivatives was investigated through a three-component reaction of benzaldehyde, dimedone and 2-naphthol derivatives using cerium oxide nanoparticle catalyst under solvent-free conditions is located. Non-use of environmentally harmful solvents, high speed and short reaction time, high product efficiency and recyclability of the catalyst are the advantages of the present method.

### Keywords

xanthene, dimedone, 2-naphthol, one-pot synthesis, Nano- CeO<sub>2</sub>

### چکیده

زانتن و مشتقات آن دارای خواص بیولوژیکی گسترده‌اند و در صنایع دارویی کاربرد دارند و به علت خواص طیفی این ترکیبات، در صنایع رنگ و به دلیل خواص فوتوشیمیایی- فوتوفیزیکی در فناوری لیزر نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. با توجه به اهمیت این ترکیبات، در این تحقیق سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو [α] زانتن-۱۱-اون از طریق یک واکنش تک ظرفی سه‌جزئی از مشتقات بنزالدهید، دیمدون و ۲- نفتول با استفاده از کاتالیزگر نانو اکسید سریم در شرایط بدون حلال مورد بررسی قرار گرفته است. عدم به‌کارگیری حلال‌های مضر برای محیط زیست، سرعت بالا و زمان کوتاه واکنش، بازده بالای محصولات و قابل بازیافت بودن کاتالیزگر از مزایای روش حاضر می‌باشد.

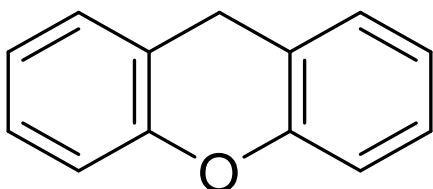
### واژگان کلیدی

زانتن، دیمدون، ۲- نفتول، سنتز تک ظرفی، نانو اکسید سریم.

\*Corresponding Author: Bitabaghernejad

Email: bitabaghernejad@pnu.ac.ir; bitabaghernejad@yahoo.com

\*نویسنده مسئول: بیبا باقرنژاد

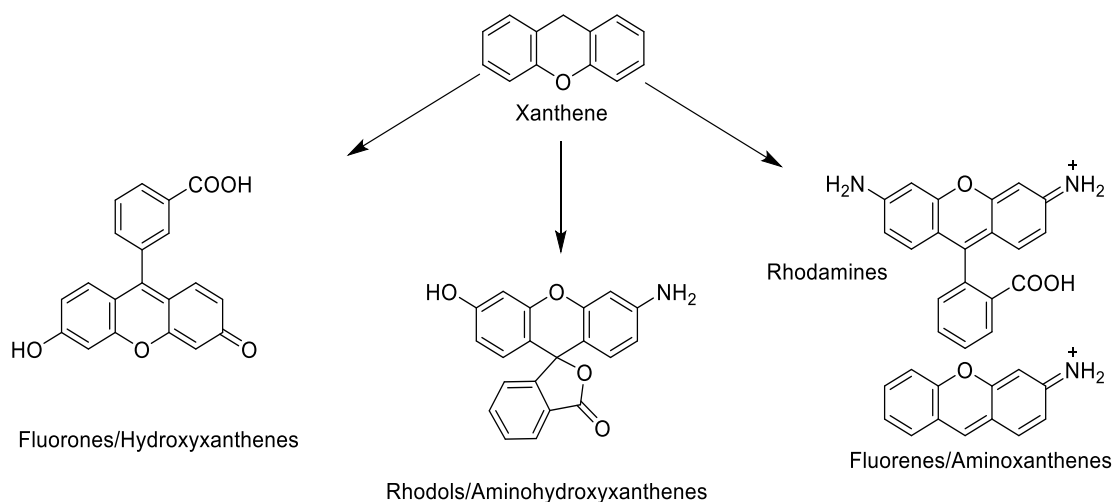


شکل ۱. ساختار زانتن (9H-Xanthene)

زانتن (فلوئورسین رنگ‌دانه بر پایه زانتن) برای اولین بار در سال ۱۸۷۱ توسط آدولف وان بایر (Adolf von Baeyer) سنتز شد. وان بایر، فلوئورسین را از واکنش تراکمی دو مول رزورسینول و یک مول فتالیک انیدرید در حضور سولفوریک اسید غلیظ طی واکنش فریدل کرافتس تهیه کرد. به‌طور کلی مشتقات زانتن را می‌توان در سه گروه فلوئورن‌ها (آمینو زانتن‌ها)، رودول‌ها (آمینو هیدروکسی زانتن‌ها)، فلوئورون‌ها (هیدروکسی زانتن‌ها) طبقه‌بندی کرد. ساختارهای پایه‌ای زانتن در شکل ۲ نشان داده شده است.

زانتن و مشتقات آن به خاطر دارا بودن طیف وسیعی از خواص بیولوژیکی و دارویی مانند ضد باکتری، ضد ویروسی، ضد التهابی، ضد قارچی، ضد افسردگی و ضد مالاریا مورد توجه محققان قرار گرفته است. ضمن اینکه به علت خواص طیفی زانتن‌ها، در صنایع تولید رنگ به‌عنوان رنگ‌دانه و مواد فلوروسانس حساس به pH نیز کاربرد دارند و نیز به دلیل خواص فوتوشیمیایی و فوتوفیزیکی در فناوری لیزر و فوتودینامیک‌تراپی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱-۱۲]. این ترکیبات به‌طور گسترده در طبیعت یافت نمی‌شوند بنابراین نیاز است که به‌صورت سنتزی تهیه شوند.

به‌طور کلی زانتن‌ها اثرهای حلقوی پلی آروماتیکی هستند که دارای حلقه تترا هیدرو پیران متصل به حلقه‌های آروماتیک می‌باشند و گروه مهمی از هتروسیکل‌های اکسیژن‌دار را تشکیل می‌دهند. خود ترکیب زانتن یا Dibenzo[a,e]pyran (شکل ۱) جامد زرد رنگی است که در دی اتیل اتر و بسیاری از حلال‌های آلی قابل حل است [۷].



شکل ۲. ساختارهای پایه‌ای مشتقات زانتن

را در حوزه شیمی سنتزی داشته‌اند. از خواص کاتالیزگرهای ناهمگن مناسب می‌توان به امکان تهیه آسان و اقتصادی، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد، غیر خوردگی، پایداری آبکافتی و گرمایی بالا و غیر سمی بودن در صنایع داروسازی و شیمیایی ذکر کرد. مطالعات انجام‌شده نشان می‌دهد

در مورد مشتقات بنزو زانتن که موضوع اصلی مطالعه حاضر است، به‌طور کلی یک واکنش سه‌جزئی بین ۲-فتول با دی‌مدون و آلدیدهای استخلافی در شرایط با حلال و بدون حلال و در حضور کاتالیزگرهای متنوع شکل می‌گیرد. در سالهای اخیر استفاده از کاتالیزگرهای ناهمگن سهم به‌سزایی

الکتروکرومی نازک فیلم، بیوتکنولوژی، شیمی محیط زیست و پزشکی داشته است [۲۸ - ۳۳].

در تحقیق حاضر با روشی سبز و دوستدار محیط زیست، ملایم و مؤثر، سنتز و شناسایی ساختاری برخی از مشتقات تتراهیدروبنزو [α] زانتن-۱۱-اون که در یک واکنش تک ظرفی سه جزئی از مشتقات بنزالدهید، دیمدون و ۲-نفتول با استفاده از کاتالیزگر نانو اکسید سریم (IV)-CeO<sub>2</sub> و در شرایط بدون حلال انجام شده، مورد بررسی قرار گرفته است.

### روش تجربی

#### مواد شیمیایی و دستگاهها

کلیه مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک تأمین شده و بدون خالص سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته است. نقطه ذوب محصولات سنتز شده با استفاده از روش لوله مویین و با یک دستگاه Electrothermal 9200 اندازه گیری شده است. طیف H-NMR در یک دستگاه Bruker Ultrashield 250MHz و با استفاده از TMS به عنوان استاندارد داخلی، ثبت شده است. طیف IR توسط دستگاه Thermo Scientific Nicolet iS10 FTIR Spectrometer و با استفاده از قرص KBr گزارش شده است. به منظور بررسی پیشرفت واکنش از روش کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با صفحه آلومینیومی و سیلیکاژل Silica Gel 60 F<sub>254</sub> و لامپ فرابنفش استفاده شده است. مشخصات سایز، ساختار و خواص مورفولوژیک نانو ذرات اکسید سریم توسط تکنیک‌های XRD با 2θ در محدوده ۴ تا ۸۵ درجه و با دستگاه مدل X-Pert Pro MPD, Cu-Kα: λ=1.54 SEM، با استفاده از دستگاه KYKY-EM3200, 25 kV و TEM با دستگاه Zeiss EM-900, 80 kV اندازه گیری شد.

#### سنتز نانو اکسید سریم (CeO<sub>2</sub>)

پودر نانو اکسید سریم از طریق روش رسوب سازی با استفاده از سریم (III) کلرید (CeCl<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O) و محلول

کاتالیزورهایی که در سنتز مشتقات بنزو زانتن بکار رفته اند دارای طیف گسترده ای هستند، کاتالیزگر بورون سولفونیک اسید [۱۳]؛ دی سولفونیک اسید ایمیدازولیوم هیدروژن سولفات (DScIMHS) [14]؛ پوسته برنج RiH و شرایط بدون حلال [۱۵]؛ نانو اکسید آهن، کپسوله شده با ذرات سیلیس حاوی گروه های سولفونیک اسید [۱۶]؛ پوست پرتغال [۱۷]؛ دی برمواتان دییل بیس پارا تولوئن سولفونامید [۱۸]؛ پارا دودسیل بنزن سولفونیک اسید [۱۹]؛ تترا دسیل تری متیل آمونیوم برمید [۲۰]؛ لانتانیم (III) کلرید/کلرواستیک اسید [۲۱]؛ سریک آمونیوم نترات [۲۲]؛ مایع یونی اسیدی ([NMP] H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) دی هیدروژن فسفات [۲۳]؛ پلی اتیلن گلیکول-۴۰۰ [۲۴]؛ اکسید منگنز (IV) [۲۵]. روش های مذکور علیرغم منحصربه فرد بودن، بعضاً با استفاده از حلال های غیر مناسب یا مضر برای محیط زیست همراه می باشند، بنابراین توسعه و معرفی روش های کارآمد و دوستدار محیط زیست، بدون حلال یا حلال های کم خطر و کاتالیزگرهای مناسب و اقتصادی در سنتز زانتن ها ضرورت دارد. نسلی از کاتالیزگرهای ناهمگن با عملکردی کارا و مؤثر در سالیان اخیر نانو ذرات بوده اند که به دلیل نسبت سطح به حجم بالاتر باعث غلبه یافتن رفتار اتم های واقع در سطح ذره به رفتار اتم های درونی می شود و افزایش سطح واکنش پذیری نانو ذرات را به شدت افزایش می دهد و اثرات کاتالیستی خیلی خوبی از خود نشان می دهند. مهم ترین دستاورد فناوری نانو در کاتالیزگرها، یکسان سازی اندازه و توزیع حفرات و منافذ فعال کاتالیستی است. نانو کاتالیزگرها در مقایسه با سایر کاتالیزگرها سرعت واکنش را تسریع بیشتری می بخشند و بازده محصولات نیز بیشتر می باشد [۲۶ - ۲۸].

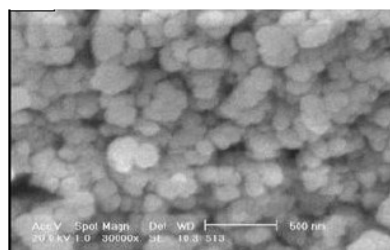
یکی از نانو ترکیباتی که در سالیان اخیر مورد توجه بسیار قرار گرفته است اکسید سریم است و به عنوان کاتالیزگر، کاربرد گسترده ای در بخش های مختلف از جمله کاتالیزگر خودکار آگزوز، واکنش تبادل آب و گاز (WGS)، سنسورهای اکسیژن، سنسورهای غشایی نفوذ اکسیژن، سلول های سوختی، شیشه های پرداخت مواد، کاربرد

### روش عمومی سنتز مشتقات تتراییدرو بنزو [α] زانتن -

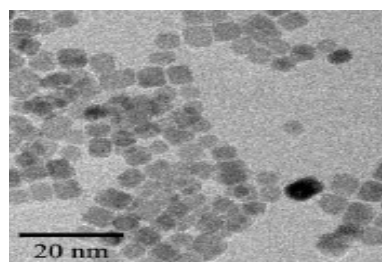
#### ۱۱-اون

به مخلوطی از دیمدون (۱) (۱ میلی مول)، آلدهید آروماتیک (۲) (۱ میلی مول) و ۲-نفتول (۳) (۱ میلی مول) در یک بالن ۵ میلی لیتری، مقدار ۰/۰۵ گرم کاتالیزور نانو اکسید سریم سنتز شده و در شرایط بدون حلال اضافه می شود [۱۷]. مخلوط به وسیله همزن مغناطیسی و در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد برای مدت یک ساعت هم زده می شود. میزان پیشرفت واکنش با استفاده از TLC در مخلوطی از حلال های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۳:۱ پی گیری می شود. بعد از کامل شدن واکنش، اتانول داغ به مخلوط اضافه شده و هم می زینیم و سپس مخلوط صاف می شود و به محتویات زیرصافی، آب مقطر به صورت قطره چکانی اضافه شده تا رسوب دهد و سپس مخلوط سرد و مجدداً صاف می شود، جامد به دست آمده را خشک می کنیم و جهت خالص سازی بیشتر توسط اتانول داغ، نوبلور می گردد تا محصولات مورد نظر (۴-۱۰) حاصل شود (شکل ۳).

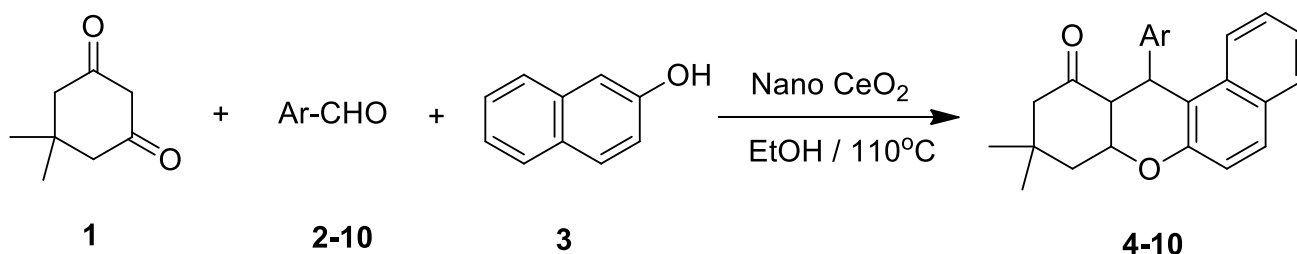
آمونیاک با استفاده از یک روش منتشر شده سنتز گردید [۳۵]. ابتدا سریم (III) کلرید در آب دیونیزه حل و سپس مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد و سپس به این محلول آبی، محلول ۰/۵ مولار آمونیاک اضافه شد تا زمانی که محلول در pH حدود ۸/۵ به فرم ژله ای تبدیل شود. سپس ژل سنتزی حاصل را توسط آب مقطر در دمای جوش، شسته و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک می نماییم. ژل خشک شده به مدت دو ساعت در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد در کوره تکلیس می شود.



شکل (۱): طیف SEM کاتالیزور نانو اکسید سریم



شکل (۲): طیف TEM کاتالیزور نانو اکسید سریم



شکل ۳. سنتز شماتیک مشتقات تتراییدرو بنزو [α] زانتن-۱۱-اون با استفاده از کاتالیزگر نانو اکسید سریم

۱ میلی مول آلدهید و ۱ میلی مول ۲-نفتول و مقادیر مختلف از کاتالیزور نانو اکسید سریم استفاده شد. جدول ۱ نتایج آزمایش انجام شده برای بهینه سازی مقدار کاتالیزور در

#### بهینه سازی مقدار کاتالیزور

برای بهینه سازی مقدار کاتالیزور از ۱ میلی مول دیمدون،

اکسید سریم به وسیله صاف کردن از مخلوط واکنش جداسازی و با حلال دی اتیل اتر شسته شد. سپس به مدت ۲ ساعت تحت دمای ۷۰ درجه سانتیگراد خشک گردید. به منظور بررسی توان کاتالیزگری مجدد نانو اکسید سریم بازیابی شده، واکنش مذکور در حضور کاتالیزگر بازیابی شده سه مرتبه دیگر در انجام واکنش مورد استفاده قرار گرفت. نتایج به دست آمده حاکی از عدم تغییر در توان کاتالیزگری نانو اکسید سریم است.

#### بحث و نتیجه گیری:

در ابتدا، کاتالیزگر نانو اکسید سریم با روش رسوب سازی با استفاده از سریم (III) کلرید و محلول آمونیاک انجام گرفت و محصول بدست آمده جهت تأیید مشخصات ساین، ساختار و خواص مورفولوژیک توسط تکنیک‌های XRD، TEM و SEM مورد بررسی و ساختار نانویی و تخلخل بالای ذرات نانو آن مورد تأیید قرار گرفت.

در ادامه، واکنش تک طرفی سه جزئی بین مشتقات بنزالدهید، دیمدون و ۲- نفتول با استفاده از کاتالیزگر

حضور مقادیر مختلف کاتالیزور نانو اکسید سریم را نشان می‌دهد. نتایج ارائه شده در جدول ۱ نشان می‌دهد که مقدار ۰/۰۵ گرم از کاتالیزور نانو اکسید سریم بهترین عملکرد را از نظر بازده داشته است.

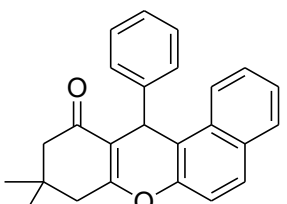
#### انتخاب حلال واکنش

واکنش سنتز ترا هیدرو بنزو [α] زانتن-۱۱-اون با استفاده از ۱ میلی مول دیمدون، ۱ میلی مول آلدهید و ۱ میلی مول ۲-نفتول در حضور نانو اکسید سریم با حلالهای مختلفی انجام شده که نتایج در جدول ۲ درج شده است. این آزمایش‌ها نتایج بهتری را در شرایط بدون حلال به دست آورد.

#### بازیابی کاتالیزگر نانو اکسید سریم

قابلیت بازیابی کاتالیزگر نانو اکسید سریم از نقاط قوت این تحقیق می‌باشد. بدین منظور پس از اتمام واکنش، نانو

جدول ۱. مقدار بهینه سازی کاتالیزور نانو اکسید سریم

ردیف	مقادیر مختلف کاتالیزور (گرم)	بازده (درصد)	محصول
۱	۰/۰۲	۷۹	
۲	۰/۰۳	۸۹	
۳	۰/۰۵	۹۴	
۴	۰/۱	۹۴	

راندمن‌ها از طریق اندازه گیری وزنی به دست آمده است

جدول ۲. واکنش سنتز مشتقات تترا هیدرو بنزو [ $\alpha$ ] زانتن-۱۱-اون در حضور نانو اکسید سریم با حلال‌های مختلف

بازده (درصد)	زمان (دقیقه)	حلال	ردیف
۹۱	۱	آب	۱
۹۰	۱	استونیتریل	۲
۷۸	۱	متیلن کلراید	۳
۹۰	۱	متانول	۴
۹۲	۱	اتانول	۵
۹۴	۱	بدون حلال	۶

راندمان‌ها از طریق اندازه‌گیری وزنی به‌دست آمده است

مورد تأیید قرار گرفتند که نتایج آن در جدول شماره ۳ مشاهده می‌شود.

با توجه به نتایج به‌دست‌آمده در جدول ۱، نشان می‌دهد که روش انتخاب‌شده برای سنتز مشتقات تترا هیدرو بنزو [ $\alpha$ ] زانتن-۱۱-اون و انتخاب کاتالیزگر نانو اکسید سریم برای تمام مشتقات آلدئید آروماتیک با گروه‌های الکترون دهنده و الکترون کشنده و در شرایط بدون حلال با بازده خوب قابل انجام می‌باشد.

#### مکانیسم واکنش

مکانیسم پیشنهادی این واکنش در شکل ۴ نشان داده شده است، ابتدا گروه کربونیل در هر دو واکنشگر دیمدون و آلدئید آروماتیک توسط کاتالیزگر نانو اکسید سریم فعال می‌شود. کربونیل فعال‌شده آلدئید با یک حمله نوکلئوفیلی به  $C_1$  ترکیب ۲- نفتول، حد واسط A را ایجاد می‌کند که حالا

سنتز شده نانو اکسید سریم در شرایط بدون حلال و با حلال، به‌عنوان واکنش مبنا انتخاب گردید (شکل ۳). سپس انجام این واکنش با مقادیر مختلف کاتالیزگر (۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۵ و ۰/۱ گرم و بدون کاتالیزگر) با استفاده از حلال‌های مختلف (آب، استونیتریل، متیلن کلراید، متانول، اتانول و در شرایط بدون حلال) مورد بررسی قرار گرفت که بالاترین بازده (۹۴٪) در شرایط بدون حلال و دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد با مقدار ۰/۰۵ گرم کاتالیزگر بدست آمد. در شرایطی که از کاتالیزگر استفاده نشد واکنش با تأخیر زیاد انجام گرفت و بازده بسیار کمی داشت.

پس از تعیین شرایط بهینه واکنش، سنتز مشتقات تترا هیدرو بنزو [ $\alpha$ ] زانتن-۱۱-اون برای بدست‌آوردن محصولات ۴-۱۰، در این شرایط انجام گرفت و محصولات بدست آمده بعد از خالص‌سازی، با استفاده از تکنیک‌های آنالیزی و شناسایی مختلف (H-NMR و IR، TLC و نقطه ذوب)

به‌عنوان یک الکتروفیل آماده حمله به دیمدون می‌شود و سپس حلقه‌زایی در حد واسط C و در ادامه با حذف یک مولکول آب، محصولات موردنظر ایجاد می‌شود [۱۸]. گروه‌های الکترون کشنده به‌واسطه فعال کردن گروه کربونیل، بهتر تحت حمله هسته‌دوستی قرار می‌گیرد و بهره واکنش بالاتری دارند ولی چون کاتالیزگر به‌عنوان اسید لوویس باعث فعال شدن آلدئید می‌گردد، اختلاف بهره واکنش برای استخلافات گیرنده و دهنده بسیار چشمگیر نیست.

### مقایسه عملکرد نانو کاتالیزگر اکسید سریم / اکسید

#### آلومینیوم

نتایج ارائه‌شده در جدول ۴ نشان می‌دهد که با مقایسه نتایج واکنش با روش‌های دیگر متوجه می‌شویم که کاتالیزگر اکسید سریم واکنش را در زمان کوتاه‌تر و با بهره بالاتر انجام داده است

#### خلاصه

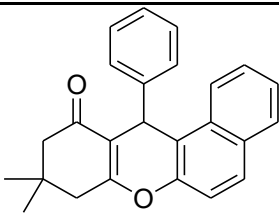
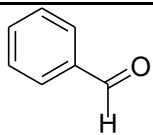
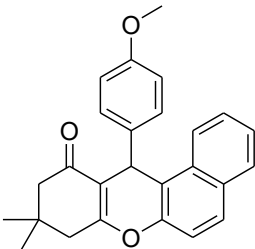
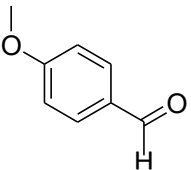
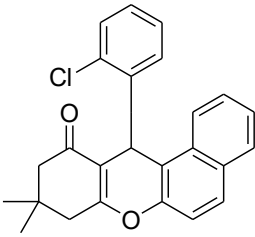
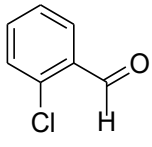
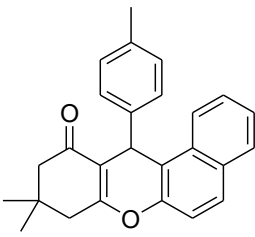
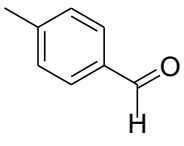
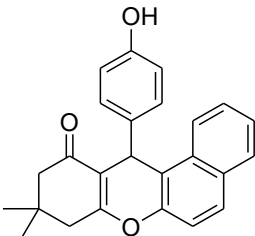
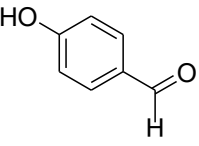
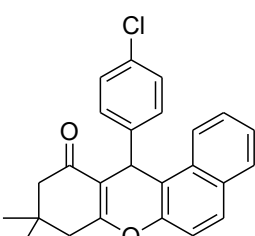
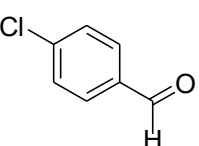
در این تحقیق با استفاده از کاتالیزگر نانو اکسید سریم دسته‌ای از مشتقات زانتن در واکنشی تک ظرف و سه‌جزئی در زمانی کوتاه و با بازده و خلوص بالای محصولات سنتز گردید. شرایط بدون حلال و انجام ساده واکنش و استفاده از مقدار کم کاتالیزگر و همچنین قابل بازیابی بودن آن، از مزایای این روش سنتز دوست دار محیط‌زیست می‌باشد که با توجه به نتایج به‌دست آمده از این تحقیق می‌توان این نوع کاتالیزگر را در سایر واکنش‌های مشابه مورد استفاده قرار داد.

#### سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت‌های دانشگاه پیام نور

جهت انجام این کار تحقیقاتی کمال تشکر را دارند.

جدول ۳. نتایج به دست آمده سنتز مشتقات تترا هیدرو بنزو [α] زانتن-۱۱-اون با استفاده از کاتالیزگر نانو اکسید سریم

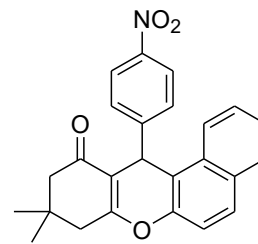
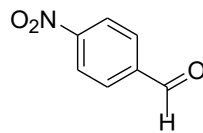
شماره محصول	ساختار محصول	ساختار آلدهید مربوطه	بازده (%)	نقطه ذوب تجربی °C	نقطه ذوب رفرنس °C [۱۸]
۴ -			۹۵	۱۴۸-۱۵۱	۱۴۹-۱۵۰
۵ -			۹۲	۱۹۸-۲۰۱	۲۰۱-۲۰۳
۶ -			۹۶	۱۷۳-۱۷۵	۱۷۵-۱۷۶
۷ -			۹۱	۱۷۳-۱۷۶	۱۷۵-۱۷۷
۸ -			۹۲	۲۱۳-۲۱۵	۲۱۶-۲۱۷
۹ -			۹۶	۱۸۹-۱۹۲	۱۹۱-۱۹۳



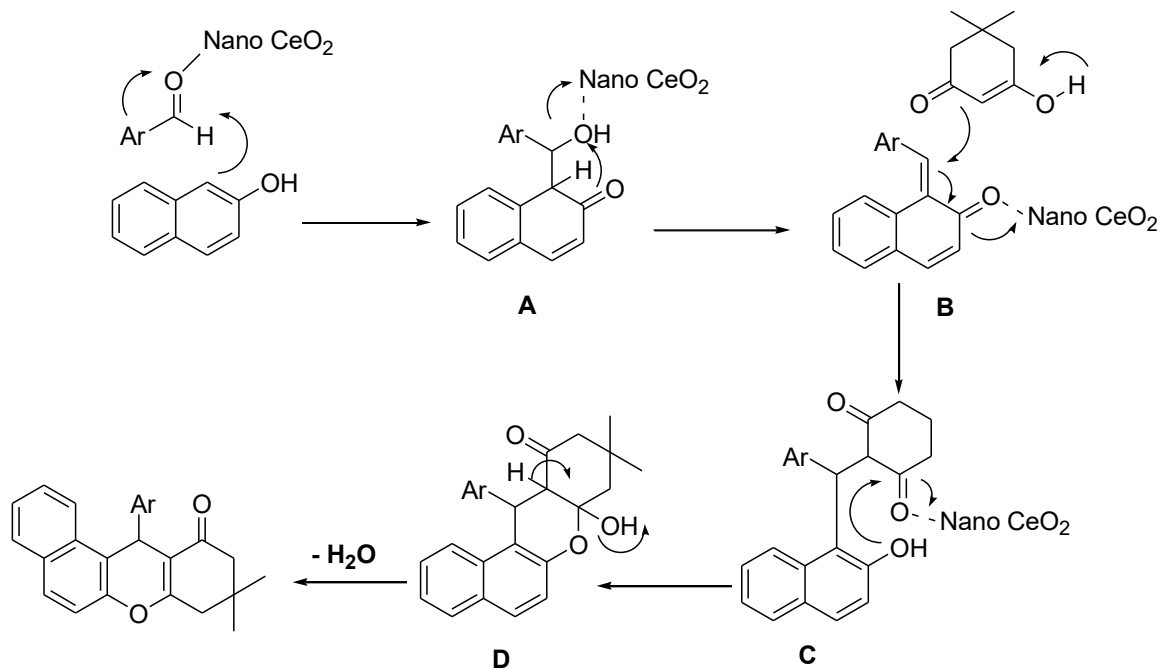
۱۷۶-۱۷۸

۱۷۴-۱۷۶

۹۷



۱۰



شکل ۴. مکانیسم پیشنهادی سنتز مشتقات تترا هیدروبنزو [α] زانتن-۱۱-اون

جدول ۴: مقایسه عملکرد نانوکاتالیزگر اکسید سریم با تعدادی از کاتالیزگرهای مختلف

مرجع	بهره %	زمان (دقیقه)	حلال	کاتالیزگر	ردیف
[۱۵]	۹۴	۳	بدون حلال	DSIMHS	۱
[۱۶]	۹۵	۴۵	بدون حلال	rice husk (RiH).	۲
[۱۷]	۸۵	۴۵	بدون حلال	Lawesson's Reagent	۳
[۱۸]	۹۵	۴۰	بدون حلال	Orange peel	۴
[۳۴]	۹۰	۹۲	بدون حلال	BNBTS	۵
[۳۵]	۸۴	۱۲۰	بدون حلال	p-DBSA	۶

[۲۱]	۸۷	۳ ساعت	بدون حلال	TTAB	۷
در این پژوهش	۹۵	۲	بدون حلال	Nano-CeO <sub>2</sub>	۸

Arkivok. 2006;xii:46-50.

## مراجع

[6] Neckers D.C V-AOM. Photochemistry of the Xanthine Dyes. Advanced Photochemistry. 1993;18:315.

[7] John A. J MK. Heterocyclic Chemistry, 5th Edition. Wiley. 2010;718:978.

[8] Naeimi H NZS. Sulfonated diatomite as heterogeneous acidic nanoporous catalyst for synthesis of 14-aryl-14-H-dibenzo [a, j] xanthenes under green conditions. Applied Catalysis A:General. 2014:132-9.

[9] Oskooie H. A HMM, Karimi N, Kohansal G. Cu/SiO<sub>2</sub>-Catalyzed One-Pot Synthesis of 12-Aryl-8,9,10,12-tetrahydrobenzo[α]xanthen-11-ones Under Solvent-Free Conditions. Synthetic Communications. 2011;41:2763-9.

[10] Shirini F AM, Pourhasan R. N-sulfonic acid poly (4-vinylpyridinium) chloride: A novel polymeric and reusable catalyst for the preparation of xanthenes derivatives Dyes Pigment. 2013;99:250-8.

[11] Gunjegaonkar M. B FSA, Kolhe R. C. Synthesis and biological evaluation of xanthen-1, 8-dione derivatives. International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry. 2018;8:319-23.

[12] Yang Y EJO. A convenient preparation of xanthene dyes. Journal of Organic Chemistry. 2008;70:6907-13.

[13] Shirni F YA, Mohammadi K. One-pot synthesis of various xanthene derivatives using ionic liquid 1, 3-disulfonic acid imidazolium hydrogen sulfate as an efficient and reusable catalyst. Chinese Chemical Letters. 2014;24:341-8.

[1] Kulesza A EFH, Mishra R.K, Cross-Doersen D, Mazur A.W. Organic Lett. 2003;5:1163.

[2] Redman A.M DJ, Scott W. J Org Lett. 2000;6:767.

[3] Sanchez F HPC, Cruz Y, alcaraz J, Tamariz F, Delgado, Vazquez M.A. J Mex Chem Soc. 2012;56:121.

[4] Hafez E.A EMH, Elagemey A.G.A, El-Taweel F.M.A.A. Heterocycles. 1987;26:903.

[5] Seshu Babu N PN, Wara Rao V, Sai Prasad T, Lingaiah P.S. Tetrahedron Lett. 2008;49:2730-3.

[1] Partoie T SA. Synthesis and antibacterial activity of nitroaryl thiadiazole-gatifloxacin hybrids. European journal of medicinal chemistry. 2009;3:1768-3254.

[2] Goodell J.R P-BF, Forshey B.M, Shi P.Y, Ferguson D.M. Identification of compounds with anti-West Nile virus activity. Journal of medicinal chemistry. 2006;49:2127-37.

[3] Griffiths J LWJ. Multicomponent, solvent-free synthesis of 12-aryl-8,9,10,12-tetrahydrobenzo[a]-xanthen-11-one derivatives catalysed by cyanuric chloride. Dyes Pigment. 2003;57:107-12.

[4] Knight C.G ST. Xanthene-dye-labelled Phosphatidylethanolamines as Probes of Interfacial pH. Studies in Phospholipid Vesicles. Biochemistry Journal. 1989;258:683-9.

[5] Kumar P. S KBS, Reddy P. N, Sreenivasulu N, Reddy T. A novel one pot synthesis of 14-aryl-14H-dibenzo [a, j] xanthenes catalyzed.

approach for the synthesis of 12-aryl-8, 9, 10, 12-tetrahydrobenzo [a] xanthene-11-one derivatives using task specific acidic ionic liquid [NMP] H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Chinese Chemical Letters. 2014;25:1336-9.

[23] Shitole V. N SSB, Shingate B. B, Shingare S. M. Chemistry and application of 4-oxo-4H-1-benzopyran-3-carboxaldehyde. Bulletin of the Korean Chemical Society. 2011;32:35-9.

[24] F M. Synthesis of Quinolines. Spiro[4H-pyran-oxindoles] and Xanthenes Under Solvent-Free Conditions. 2017;53:449-54.

[25] M H-S. Catalytic Organic Reactions on ZnO. Journal of Synthetic Organic Chemistry. 2008;38:832-7.

[26] Khodaei A.R KMH. A Facile Simple and convenient method for the synthesis of 14-alkyl or aryl-14-H-dibenzo [a, j] xanthenes catalyzed by p-TSA in solution. Journal of the Iranian Chemical Society. 2006;41:916-26.

[27] Kaspar J FP, Graziani M. Use of CeO<sub>2</sub>-based oxides in the three-way catalysis. Catalysis Today. 1999;50:285-91.

[28] Yin X HL, Liu Z.L. Oxygen permeation through the LSCO-80/CeO<sub>2</sub> asymmetric tubular membrane reactor. Journal of Membrane Science. 2006;268:2-10.

[29] Park S.D VJM, Gorte RJ. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. Nature. 2000;404:265-71.

[30] N O. Optical properties and electrochromic characterization of sol-gel deposited ceria films. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2001;68:391-8.

[31] Asati A SS, Kaittanis C, Nath S, Perez J.M. Oxidase-like activity of polymer-coated cerium oxide nanoparticles. Angewandte Chemie International Edition. 2009;48:2308-12.

[32] Mazaheri M H-TSA, Aminzare M, Sadrnezhaad S.K. Proceedings of the 11th

[14] Shrin F A-DS, Mohammad-Khah A, Aliakbar A-R. Rice husk: a mild, efficient, green and recyclable catalyst for the synthesis of 12-Aryl-8, 9, 10, 12-tetrahydro [a] xanthene-11-ones and quinoxaline derivatives. Comptes Rendus Chimie. 2013;16:207.

[15] Nemati F SS, Mild. highly efficient method for the oxidation of sulfides and oxidative coupling of thiols catalyzed by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MCM-41@VO-SPATB as efficient and magnetically catalyst. Journal of Saudi Chemical Society. 2014;21:383-9.

[16] Taghavi F GM, Saljooghi S. A, Ramezani M. Metal free synthesis of tetrahydrobenzo [a] xanthenes using orange peel as a natural and low cost efficient heterogeneous catalyst. Comptes Rendus Chimie. 2016;6:870822-87088.

[17] Ghorbani-Vaghei R MSM. Facile One-Pot Synthesis of Tetrahydrobenzo[a]xanthene-11-one and Aryl-14H-dibenzo[aj]xanthene. Organic preparation and Procedures Internationals. 2010;42:494-7.

[18] Preetam A PD, Sharma K. J, Nath M. GREEN FARMING. Current Microwave Chemistry. 2015;2:15-23.

[19] Shinde V. P KHA, Shingate B. B, Shingare S. M., Silica in water: a potentially valuable reaction medium for the synthesis of pyrano [2, 3-c] pyrazoles. Belistein Journal of Organic Chemistry. 2011;7:53-8.

[20] Pouramiri B SM, Tavakolinejad Kermani E. Facile and rapid synthesis of divers xanthene derivatives using Lanthanum (III) chloride/chloroacetic acid as an efficient and reusable catalytic system. Journal of the Serbian Chemical Society. 2017;82:483-7.

[21] Sudha S PMA. Ultrasound assisted synthesis of tetrahydrobenzo [c] xanthene-11-ones using CAN as catalyst. Ultrasonics Sonochemistry. 2012;19:994-8.

[22] Singh H KS, Khurana M. J. A new green

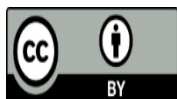
ECERS Conference Krakow. 2009. p. 655.

[33] Prasad D PA, Nath M. Microwave-assisted green synthesis of dibenzo [a, j] xanthenes using p-dodecylbenzenesulfonic acid as an efficient Bronsted acid catalyst under solvent-free. Comptes Rendus Chimie. 2012;15:675-9.

[34] 1961-11-01 C-P-d.

[35] Zieve D MM, Oglivie Isla, PhD and the A. D. A. MK Editorial Team, <https://medlineplus.gov/ency/article/002406.com>, 2015.

#### COPYRIGHTS



© 2022 by the authors. Licensee PNU, Tehran, Iran. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY4.0) (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>)