

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه کردستان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

عنوان:

کاربرد نانوکاتالیزگرهای مغناطیسی در سنتز بیس (ایندولیل) متانها و
محافظت کردن/محافظت زدایی الکلها

پژوهشگر:

فراست شریفی

استاد راهنما:

دکتر امین رستمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش آلی

مهر ماه ۱۳۹۲

کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایج مطالعات،

ابتکارات و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این

پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه کردستان است.

تعهد نامه

اینجانب فراست شریفی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش آلی دانشگاه کردستان، دانشکده علوم گروه شیمی تعهد می نمایم که محتوای این پایان نامه نتیجه تلاش و تحقیقات خود بوده و از جایی کپی برداری نشده و به پایان رسانیدن آن نتیجه تلاش و مطالعات مستمر اینجانب و راهنمایی و مشاوره اساتید بوده است.

با تقدیم احترام

فراست شریفی

۱۳۹۲/۷/۳۰

تقدیم به :

پدر عزیزم و مادرم مهربانم

که روحشان همواره روشنی بخش مسیر زندگییم است.

تشکر و قدردانی:

با تقدیر و تشکر شایسته از استاد راهنمای بزرگوارم، استاد سخت‌کوشی و دانش، جناب آقای دکتر رستمی که با نکته‌های دلاویز و گفته‌های بلند، همواره راهنما و راهگشای نگارنده در اتمام و اکمال پایان‌نامه بوده است.

و سپاس بیکران بر همدلی و همراهی و همگامی خواهر و برادرانم که همیشه امیدبخش لحظه‌های دشوار زندگیم هستند.

و درود به روح تمامی کسانی که برای اعتلای علم و دانش قدمی برداشتند.

چکیده

در این تحقیق دابکوتری برمید تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 (MNP_s-DABCO) به عنوان یک نانو کاتالیزگر جدید مغناطیسی برای سنتز بیس (ایندولیل) متانها از طریق واکنش جانشینی الکتروفیلی ایندول با آلدهیدها در حلال استونیتریل و دمای $50^{\circ}C$ استفاده شده است. همچنین، یک روش ملایم، ساده و مناسب برای محافظت کردن و محافظت زدایی الکلها به صورت تری متیل سایللیل اتر با استفاده از سیلیکاسولفوریک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 (MNP_s-SSA) به عنوان یک نانو کاتالیزگر مغناطیسی قابل بازیافت در شرایط ملایم شرح داده شده است. مزایای قابل توجه این کاتالیزگرها غیرسمی بودن، سنتز آسان، فعالیت بالا، دسترسی و جابجایی آسان، قابلیت بازیابی و استفاده مجدد به وسیله آهنربای خارجی می باشد.

کلمات کلیدی: بیس (ایندولیل) متان، تری متیل سایللیل اتر، ایندول، آلدهید، هگزامتیل دی سایللان، الکل، محافظت کردن، محافظت زدایی

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول
۱	مقدمه و مروری بر پژوهش‌های پیشین
۲	بخش اول
۲	۱-۱ خواص بیس (ایندولیل) متان‌ها
۳	۲-۱ روش‌های سنتز بیس (ایندولیل) متان‌ها
۹	بخش دوم
۹	۳-۱ محافظت گروه‌های هیدروکسی به صورت تری‌متیل‌سایلیل‌اتر
۹	۴-۱ روش‌های محافظت کردن الکل‌ها به صورت تری‌متیل‌سایلیل‌اتر
۱۳	۵-۱ اهداف پایان‌نامه
۱۵	فصل دوم
۱۵	کارهای تجربی
۱۶	۱-۲ اطلاعات عمومی
۱۶	۲-۲ ورقه‌های TLC، حلال‌ها، مواد اولیه واکنش‌دهنده و کاتالیزورها
۱۶	۳-۲ روش عمومی سنتز بیس (ایندولیل) متان‌ها با استفاده از واکنش ایندول با انواع آلدئیدها در مجاورت کاتالیزگر MNPs-DABCO Tribromide در حلال اتانول
۱۷	۱-۳-۲ روش اختصاصی سنتز ۳،۳'-بیس‌ایندولیل-۴-فلوروفنیل‌متان با استفاده از واکنش ایندول با ۴-فلورو بنزآلدئید در مجاورت کاتالیزگر MNPs- DABCO Tribromide در حلال اتانول
۱۸	۴-۲ روش عمومی محافظت کردن الکل‌ها به صورت تری‌متیل‌سایلیل‌اتر با استفاده از هگزامتیل‌دی‌سایلازان در مجاورت نانو کاتالیزگر مغناطیسی MNPs-SSA در حلال استونیتریل و در دمای اتاق
۱۸	۱-۴-۲ روش اختصاصی محافظت کردن ۱-فنیل اتانول به صورت تری‌متیل‌سایلیل‌اتر با استفاده از هگزامتیل‌دی‌سایلازان در مجاورت نانو کاتالیزگر مغناطیسی MNPs-SSA در حلال استونیتریل و در دمای اتاق
۱۹	۵-۲ روش عمومی محافظت‌زدایی تری‌متیل‌سایلیل‌اترها در مجاورت نانو کاتالیزگر مغناطیسی MNPs-SSA در حلال اتانول و در دمای اتاق
۱۹	۱-۵-۲ روش اختصاصی محافظت‌زدایی تری‌متیل‌(فنوتوکسی) سیلان در مجاورت نانو کاتالیزگر مغناطیسی MNPs-SSA در حلال اتانول و در دمای اتاق
۲۰	
۲۱	فصل سوم
۲۱	نتایج و بحث
۲۲	بخش اول
۲۲	۱-۳ کاربرد MNPs-DABCO Tribromide در تهیه مشتقات بیس (ایندولیل) متان‌ها

صفحه	عنوان
	۱-۱-۳ مکانیسم پیشنهادی سنتز مشتقات بیس(ایندولیل)متانها در مجاورت
۲۸	کاتالیزگر MNPs-DABCO Tribromide
۲۸	۲-۱-۳ بررسی طیفی محصولات مشتقات بیس(ایندولیل)متان
۲۹	۳-۱-۳ اطلاعات طیفی محصولات مشتقات بیس(ایندولیل)متان
۳۱	بخش دوم
	۲-۳ کاربرد نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-SSA به عنوان یک کاتالیزگر قابل
۳۱	بازیافت برای محافظت کردن/محافظت زدایی الکلها به صورت تری متیل سایللیل اتر
۳۲	۱-۲-۳ بهینه سازی شرایط واکنش برای محافظت کردن الکلها به صورت تری متیل سایللیل اتر
	۲-۲-۳ مکانیسم پیشنهادی برای محافظت کردن گروه های هیدروکسی به صورت
۳۷	تری متیل سایللیل اتر در مجاورت نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-SSA
	۳-۲-۳ مکانیسم پیشنهادی برای محافظت زدایی از مشتقات تری متیل سایللیل اتر به
۳۷	الکل های مربوطه در مجاورت نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-SSA به عنوان کاتالیزگر در حلال اتانول
	۴-۲-۳ مقایسه واکنش پذیری MNPs-SSA در محافظت کردن الکلها به صورت
۳۸	تری متیل سایللیل اتر با کاتالیزگرهای مختلف
۳۹	۵-۲-۳ بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزگر
	۶-۲-۳ بررسی طیفی محصولات حاصل از محافظت کردن الکلها به صورت
۴۰	تری متیل سایللیل اتر
۴۰	۷-۲-۳ اطلاعات طیفی مربوط به تعدادی از محصولات سایللیل دار شده
۴۲	۸-۲-۳ بررسی طیف محافظت زدایی تری متیل (فنوتوکسی) سیلان به ۲-فنیل اتانول
۴۲	۹-۲-۳ نتیجه گیری
۴۳	پیوستها
۶۱	منابع

فهرست طرح‌ها

صفحه	عنوان
۳	۱-۱ سنتز بیس (ایندولیل)متان در مجاورت کاتالیزگر ۳،۱-دی برم-۵،۵-دی متیل هیدانتوین
۳	۲-۱ سنتز بیس (ایندولیل)متان در مجاورت کاتالیزگر بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید
۴	۳-۱ سنتز بیس (ایندولیل)متان به وسیله ی کاتالیزگر $RuCl_3 \cdot 3H_2O$
۴	۴-۱ سنتز بیس (ایندولیل)متان ها با استفاده از کاتالیزگرهای پلی (N',N -دی کلرو- N -اتیل-بنزن-۳،۱-دی سولفونامید) [PCBS] و N',N',N,N -تتراکلروبنزن-۳،۱-دی سولفونامید [TCBDA]
۴	۵-۱ سنتز بیس (ایندولیل)متان ها در مجاورت مقدار کاتالیزگری N -سولفونیک اسید پلی (۴-وینیل پیریدینیوم) کلراید
۵	۶-۱ سنتز بیس (ایندولیل)متان ها با استفاده از تری فلورو استیک اسید
۵	۷-۱ سنتز بیس (ایندولیل)متان ها در مجاورت مقدار کاتالیزگری مایعات یونی
۶	۸-۱ سنتز بیس (ایندولیل)متان ها با استفاده از کالیکس سولفونیک اسید آرن ها
۶	۹-۱ تری متیل سایلبل دار کردن الکل ها و فنول ها در مجاورت کاتالیزگر ید
۱۰	۱- تری متیل سایلبل دار کردن الکل ها در مجاورت مقدار کاتالیزگری نانوحفره کربن سولفون دار شده ($CMK-5-SO_3H$)
۱۰	۱- تری متیل سایلبل دار کردن گروه های هیدروکسی به وسیله ی کاتالیزگر ۳-متیل-۱-سولفونیک اسید ایمیدازولیوم هیدروژن سولفات
۱۱	۱- تری متیل سایلبل دار کردن الکل ها در مجاورت مقدار کاتالیزگری نانوکریستال های TiO_2-HClO_4
۱۱	۱۲
۱۱	۱- تری متیل سایلبل دار کردن الکل ها با استفاده از پلی (۴-وینیل پیریدین)
۱۱	۱۳
۱۱	۱-۳ کاربرد MNPs-DABCO Tribromide در تهیه مشتقات بیس (ایندولیل)متان ها در حلال اتانول
۲۲	
۲۳	۲-۳ مراحل سنتز نانو کاتالیزگر مغناطیسی MNPs-DABCO Tribromide
۲۳	۳-۳ مکانیسم پیشنهادی سنتز مشتقات بیس (ایندولیل)متان ها در مجاورت کاتالیزگر MNPs-DABCO Tribromide
۲۸	
۲۸	۴-۳ کاربرد نانو کاتالیزگر مغناطیسی MNPs-SSA به عنوان یک کاتالیزگر قابل بازیافت برای محافظت کردن /محافظت زدایی الکل ها به صورت تری متیل سایلبل اتر
۳۱	
۳۲	۵-۳ مراحل سنتز نانو کاتالیزگر مغناطیسی MNPs-SSA
۳۲	۶-۳ مکانیسم پیشنهادی برای محافظت کردن الکل ها به صورت تری متیل سایلبل اتر در مجاورت نانو کاتالیزگر مغناطیسی MNPs-SSA
۳۷	

صفحه	عنوان
۳۸	۷-۳ مکانیسم پیشنهادی برای محافظت زدایی از مشتقات تری متیل سایلایل اتر به الکل های مربوطه در مجاورت نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-SSA به عنوان کاتالیزگر در حلال اتانول

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۷	تهیه مشتقات بیس(ایندولیل)متانها با استفاده از کاتالیزگرها و شرایط مختلف
۱۲	محافظت کردن گروه‌های هیدروکسی با کاتالیزگرها و شرایط مختلف
۱-۳	سنتر مشتقات بیس(ایندولیل)متان در مجاورت کاتالیزگر MNPs-DABCO
۲۴	Tribromide در حلال اتانول و دمای ۵۰°C
۲-۳	شرایط بهینه برای محافظت کردن الکل‌ها به صورت تری‌متیل‌سایلیل‌اتر در مجاورت نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-SSA در دمای اتاق
۳۳	تری‌متیل‌سایلیل‌دار کردن الکل‌ها با استفاده از معرف هگزامتیل‌دی‌سیلازان در مجاورت مقادیر کاتالیزگری MNPs-SSA (۵ میلی‌گرم) در حلال استونیتریل و در دمای اتاق
۳۳	محافظة زدایی مشتقات تری‌متیل‌سایلیل‌اتر به الکل‌های مربوطه در مجاورت مقادیر کاتالیزگر MNPs-SSA (۳ میلی‌گرم) در حلال اتانول و در دمای اتاق
۳۶	مقایسه‌ی واکنش محافظت کردن بنزیل‌الکل با هگزامتیل‌دی‌سیلازان در مجاورت MNPs-SSA با روش‌های گزارش شده در مقالات
۳۸	

فهرست طیف‌ها

صفحه	عنوان
۴۴	طیف IR ترکیب A
۴۵	طیف H-NMR(400 MHz) ترکیب A
۴۶	طیف IR ترکیب B
۴۷	طیف H-NMR(400 MHz) ترکیب B
۴۸	طیف IR ترکیب C
۴۹	طیف H-NMR(400 MHz) ترکیب C
۵۰	طیف IR ترکیب D
۵۱	طیف H-NMR(400 MHz) ترکیب D
۵۲	طیف IR ترکیب تری‌متیل (۱-فنیل اتوکسی) سیلان
۵۳	طیف H-NMR(90 MHz) ترکیب تری‌متیل (۱-فنیل اتوکسی) سیلان
۵۴	طیف IR ترکیب تری‌متیل (فنوتوکسی) سیلان
۵۵	طیف H-NMR(90 MHz) ترکیب تری‌متیل (فنوتوکسی) سیلان
۵۶	طیف IR ترکیب (۴-نیتروبنزیلوکسی) تری‌متیل سیلان
۵۷	طیف H-NMR(90 MHz) ترکیب (۴-نیتروبنزیلوکسی) تری‌متیل سیلان
۵۸	طیف IR ترکیب (۴،۲-دی‌کلروبنزیلوکسی) تری‌متیل سیلان
۵۹	طیف H-NMR(90 MHz) ترکیب (۴،۲-دی‌کلروبنزیلوکسی) تری‌متیل سیلان
۶۰	طیف IR ترکیب حاصل از واکنش محافظت‌زدایی تری‌متیل (فنوتوکسی) سیلان

فصل اول

مقدمه و مروری بر
پژوهش‌های پیشین

فصل اول

مقدمه و مروری بر پژوهش‌های پیشین

بخش اول

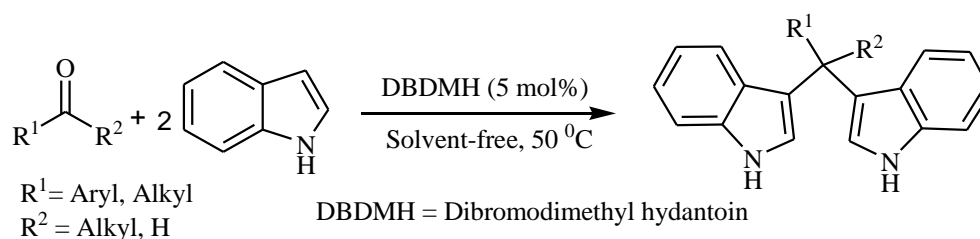
۱-۱- خواص بیس (ایندولیل) متان‌ها

بیس (ایندولیل) متان‌ها بیشتر از منابع طبیعی حاکی و دریایی استخراج می‌شوند. این محصولات طبیعی، ساختارهای جدید دارند و فعالیت‌های بیولوژیکی مهمی از خود نشان می‌دهند [۱]. اخیراً شیمی‌درمانی سرطان به وسیله‌ی بیس (ایندولیل) متان‌ها گزارش شده است [۲]، این ترکیبات به عنوان ضد تومور برای جلوگیری از سرطان ریه [۳]، سرطان مثانه [۴]، سرطان روده‌ی بزرگ [۵]، سرطان سینه [۶] و سرطان پروستات [۷]، کاربرد دارند. همچنین، این ترکیبات دارای خواص آنتی‌بیوتیک، ضد میکروبی، ضد قارچی، ضد متاستاتیک^۱، ضد باکتریایی، سم‌زدایی، مهارکننده‌ی رادیکال، ضد درد، ضدالتهاب و آرام‌بخش هستند [۸-۹]. تعدادی از بیس (ایندولیل) متان‌ها به عنوان مکمل غذایی کاربرد دارند [۱۰]، همچنین شکل اکسیدشده‌ی بیس (ایندولیل) متان‌ها به عنوان رنگ و گیرنده‌ی شیمیایی رنگ کاربرد دارند [۱۱].

¹Antimetastatic

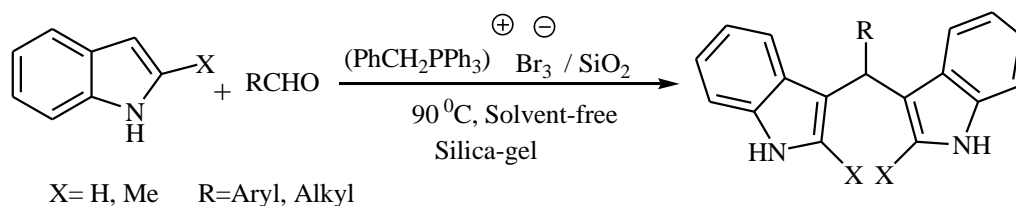
۲-۱- روش‌های سنتز بیس(ایندولیل)متان‌ها

واکنش ایندول با گروه‌های کربونیل در مجاورت مقدار کاتالیتیکی از ۱،۳-دی‌برمو-۵،۵-دی‌متیل‌هیدانتوین^۱ و تحت شرایط بدون حلال، بیس(ایندولیل)های متناظر را با بازده‌های خوب تا عالی به دست می‌دهد. همچنین، تبدیل شیمی‌گزین^۲ آلدئیدهای آروماتیک به بیس(ایندولیل) متان‌های مربوطه در مجاورت آلیفاتیک یا کتون‌ها با این روش گزارش شده است (طرح (۱-۱) [۱۲]).



طرح ۱-۱

بنزیل‌تری‌فنیل‌فسفونیوم‌تری‌برمید، به عنوان یک کاتالیزگر مناسب برای سنتز بیس(ایندولیل) آلکان‌ها از طریق استخلاف‌دارشدن الکتروفیلی ایندول‌ها با آلدئیدها در شرایط بدون حلال عمل می‌کند (طرح ۲-۱) [۱۳].

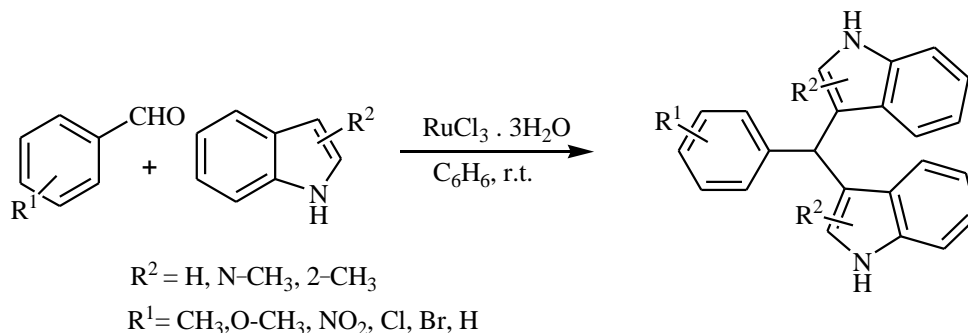


طرح ۲-۱

¹ 1,3-Dibromo-5,5-dimethylhydantoin

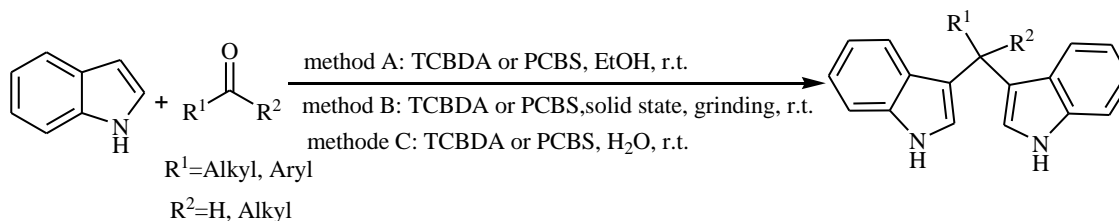
² Chemoselective

در سال ۲۰۱۱ کیو^۱ و همکارانش گزارش کردند که $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ یک کاتالیزگر مناسب، برای واکنش ایندول با آلدهیدها و ایجاد بیس (ایندولیل) آلکان‌های مربوطه با بازده عالی است (طرح ۳-۱) [۱۴].



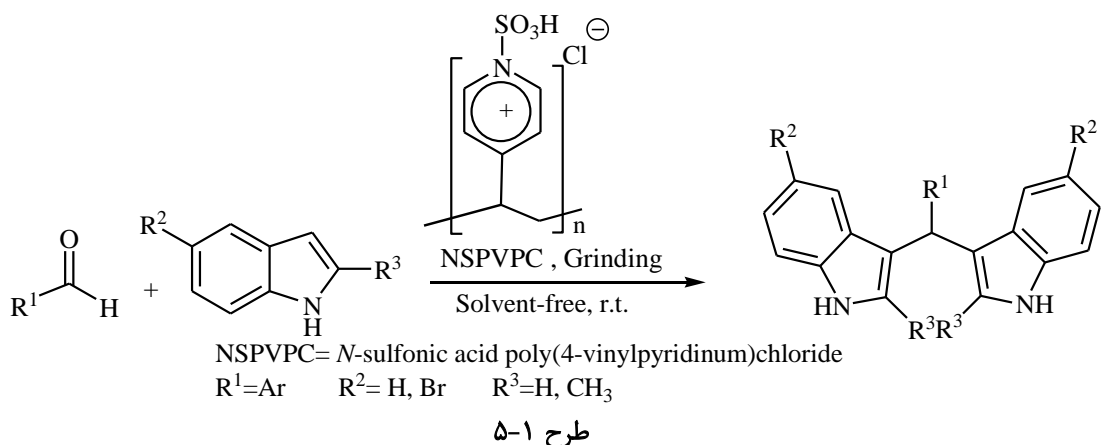
طرح ۳-۱

سنتز بیس (ایندولیل) متان با استفاده از پلی (N',N -دی کلرو- N -اتیل-بنزن-۳،۱-دی سولفونامید) [PCBS] و تتراکلرید بنزن-۳،۱-دی سولفونامید [TCBDA] طبق روش A در حلال اتانول و دمای محیط، طبق روش B در حالت جامد و طبق روش C در دمای محیط و حلال آب انجام شده است (طرح ۴-۱) [۱۵].

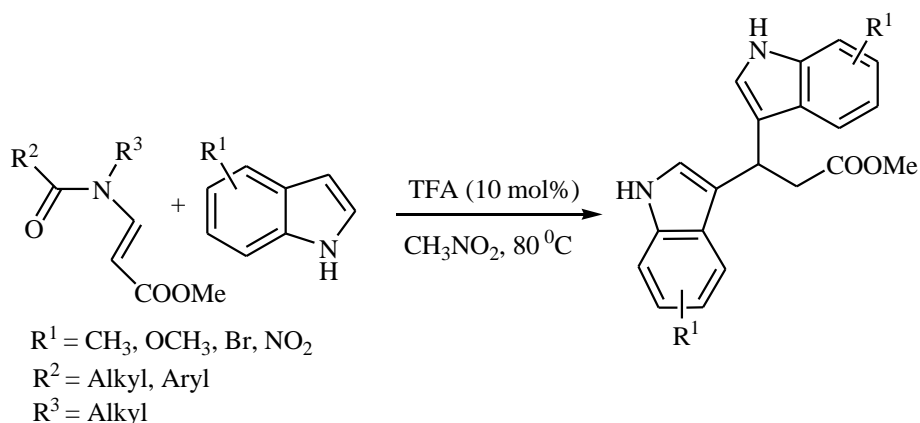


طرح ۴-۱

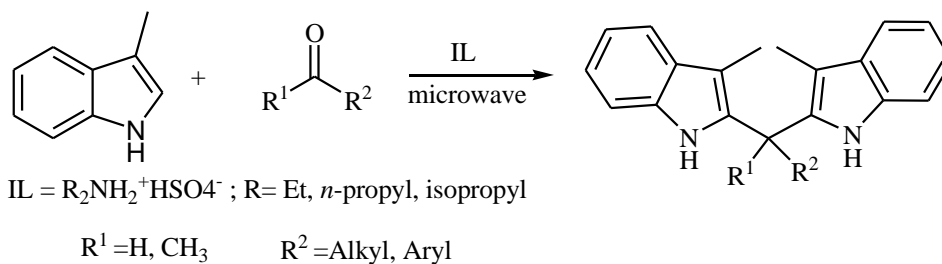
یک روش ساده و ملایم برای سنتز مشتقات بیس (ایندولیل) متان استفاده از N -سولفونیک اسید پلی (۴-وینیل پیریدینیوم) کلراید به عنوان یک کاتالیزگر مناسب، ارزان و قابل بازیافت در شرایط ملایم گزارش شده است (طرح ۵-۱) [۱۶].



آلكیلاسیون ایندول به وسیله‌ی ترشری‌انامید در اثر شکستن پیوند C—N، توسط کاتالیزگر تری‌فلورواستیک انجام شده است. مشتقات بیس (ایندولیل) آلکان به ویژه ۳،۳-بیس‌ایندولیل پروپانوات با بازده‌های خوب سنتز شده‌اند (طرح ۶-۱) [۱۷].

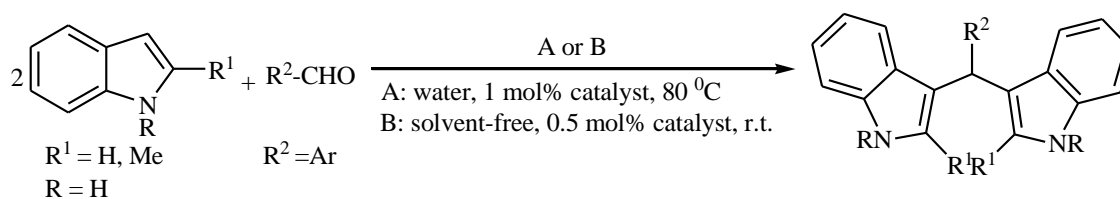


آریل/آلکیل (۲،۲-بیس-۳-متیل‌ایندولیل) متان و آریل (بیس-۳،۳-ایندولیل) متان با بازده‌های بالا با استفاده از مایعات یونی در شرایط مایکروویو سنتز شده است. شرایط واکنش و جداسازی محصول ساده می‌باشد. همچنین، مایعات یونی می‌توانند بازیافت شوند (طرح ۷-۱) [۱۸].



طرح ۷-۱

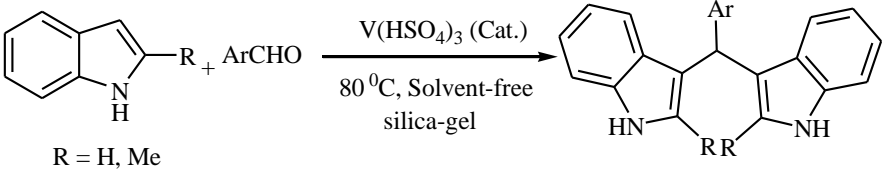
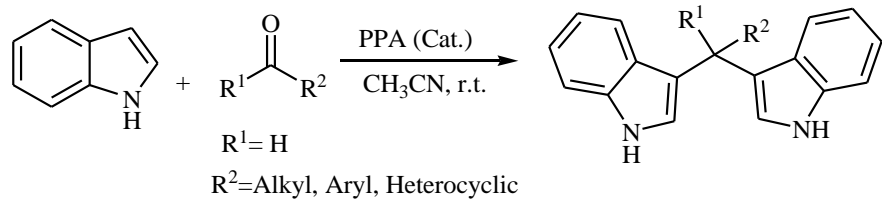
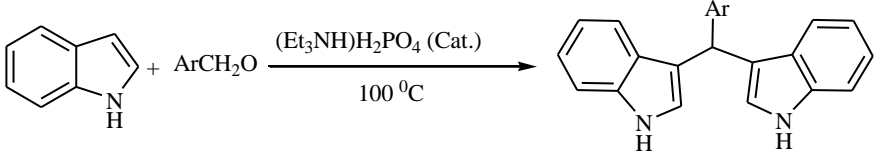
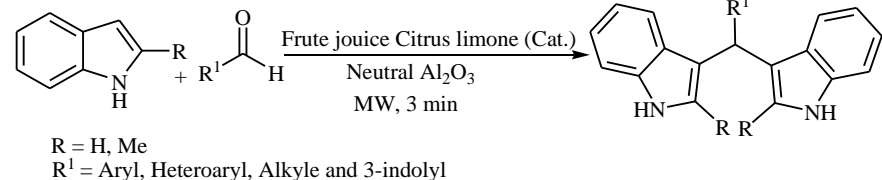
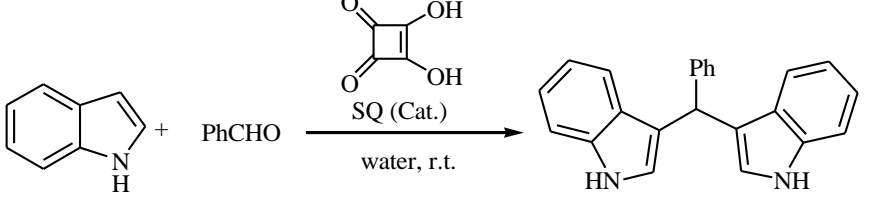
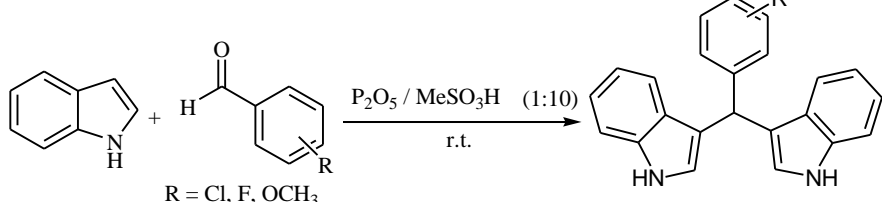
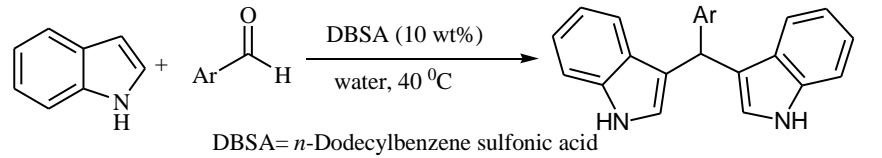
باغبانیان^۱ و همکارانش یک روش سازگار با محیط زیست، ملایم و بسیار کارآمد برای سنتز بیس(ایندولیل)متان به وسیله ی [4] *p*-sulfonic acid calix، با بازده های بالا و زمان های کوتاه در هر دو شرایط بدون حلال و آب به عنوان حلال گزارش کرده اند (طرح ۸-۱) [۱۹].



طرح ۸-۱

تعدادی دیگری از واکنش های سنتز بیس(ایندولیل)متان ها که با کاتالیزگرهای مختلف گزارش شده است در جدول ۱-۱ آورده شده است.

جدول ۱-۱- تهیه مشتقات بیس(ایندولیل)متان‌ها با استفاده از کاتالیزگرهای مختلف

منبع	واکنش و شرایط آن	ردیف
[۲۰]	 <p> $\text{Indole-R} + \text{ArCHO} \xrightarrow[\text{80 } ^\circ\text{C, Solvent-free silica-gel}]{\text{V(HSO}_4)_3 \text{ (Cat.)}}$ </p> <p>R = H, Me</p>	۱
[۲۱]	 <p> $\text{Indole} + \text{R}^1\text{-C(=O)-R}^2 \xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN, r.t.}]{\text{PPA (Cat.)}}$ </p> <p>R¹ = H R² = Alkyl, Aryl, Heterocyclic</p>	۲
[۲۲]	 <p> $\text{Indole} + \text{ArCH}_2\text{O} \xrightarrow[100 \text{ } ^\circ\text{C}]{(\text{Et}_3\text{NH})\text{H}_2\text{PO}_4 \text{ (Cat.)}}$ </p>	۳
[۲۳]	 <p> $\text{Indole-R} + \text{R}^1\text{-CHO} \xrightarrow[\text{Neutral Al}_2\text{O}_3, \text{ MW, 3 min}]{\text{Frute juice Citrus limone (Cat.)}}$ </p> <p>R = H, Me R¹ = Aryl, Heteroaryl, Alkyle and 3-indolyl</p>	۴
[۲۴]	 <p> $\text{Indole} + \text{PhCHO} \xrightarrow[\text{water, r.t.}]{\text{SQ (Cat.)}}$ </p>	۵
[۲۵]	 <p> $\text{Indole} + \text{H-C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-R} \xrightarrow[\text{r.t.}]{\text{P}_2\text{O}_5 / \text{MeSO}_3\text{H (1:10)}}$ </p> <p>R = Cl, F, OCH₃</p>	۶
[۲۶]	 <p> $\text{Indole} + \text{Ar-CHO} \xrightarrow[\text{water, 40 } ^\circ\text{C}]{\text{DBSA (10 wt\%)}}$ </p> <p>DBSA = <i>n</i>-Dodecylbenzene sulfonic acid</p>	۷