



دانشگاه مازندران  
دانشکده شیمی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی

تحت عنوان:

**سنتز بیس ایندولیل متانها، تریس ایندولیل متانها و دی  
ایندولیل اکس ایندولها در حضور کاتالیزگرهای سلولز  
سولفوریک اسید و  $\beta$  - سیکلودکسترین سولفوریک اسید**

استاد راهنما:

**دکتر حشمت ا... علی نژاد**

استاد مشاور:

**دکتر مسلم منصور لکوریج**

نگارش:

**آصفه حق حقیقی**

شهریورماه 1388

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقدیم :

به روان پاک مادر عزیزم

به پدرم، تکیه گاه زندگیم، که زندگی ام  
برایش همه رنج بوده و وجودش برایم همه  
مهر، به پاس عاطفه سرشارش، که در  
سخت ترین شرایط ، روحم را از تنهایی و  
نومیدی رهایی می دهد.

به پاس قلب بزرگش که فریادرس است  
و سرگردانی در پنااهش به شجاعت و  
پایداری می گراید و به پاس محبت بی  
دریغش که فروکش نمی کند.

و به نگاه پر مهر خواهرم، ماجده

## سپاسگذاری:

سپاس و ثنا یگانه خالقی را که ذرات وجودم در تلالو حضورش نورانی می شود و نگاه خسته ام از جوشش مهرش جان می گیرد سپاس می گویم هم او را که یگانه ترین در عظمت و تنهاترین در اوج و پاک ترین در وجود است.

از استاد راهنمای عزیزم آقای دکتر علینژاد که در طول این مدت صبورانه و دلسوزانه مرا هم در جهت رشد علمی و هم رشد و تعالی فکری و معنوی راهنمایی کردند کمال تشکر را دارم با سپاس از او که کلام پر مهرش دلنشین، رفتار خاضعانه اش ستودنی و دانشش آموختنیست و مرا همین بس که شاگردی در محضر این بزرگوار تا پایان عمر باشم.

از استاد مشاور بزرگوارم آقای دکتر دلکورج و نیز از تمامی اساتیدی که در طول این دوره مرا در دستیابی به اهداف تحصیلی همراهی کردند سپاسگزارم.

از همیاری و همدلی دوستان خوبی که صادقانه در کنارم بودند، صمیمانه تشکر می کنیم.

و در نهایت سپاسی بی شائبه دارم از خانواده ی عزیزم که همواره مشوق اصلی من در تمام دوران تحصیل بودند و موفقیت خود را از آغاز دوران تحصیل تا کنون مرهون زحمات بی دریغ آنها هستم.

## چکیده:

سنتز بیس ایندولیل متانها و 3 و 3-دی ایندولیل اکس ایندولها در از واکنش های مهم در سنتز ترکیبات آلی بشمار می رود. استفاده از واکنشگرهای ارزان قیمت، انتخابی و با کارایی بالا همواره مورد نظر شیمیدانان آلی بوده است. روشهای متعددی برای این سنتز گزارش شده است، که اکثر این روشها دارای معایبی مانند پرهزینه بودن تهیه کاتالیزگر، زمان طولانی واکنش، راندمان پایین، مشکل جداسازی و خالص سازی، سمیت بالا و شرایط سخت واکنش می باشند.

در این پروژه سنتز بیس ایندولیل متانها و 3 و 3-دی ایندولیل اکس ایندولها در مجاورت کاتالیزگرهای سلولز سولفوریک اسید و بتا سیکلو دکسترین سولفوریک اسید در حلال متانول، در شرایط بدون حلال و در حلال آب انجام شد.

دامنه واکنش ها شامل آلدهیدهای آروماتیک و آلیفاتیک، کتون های آلیفاتیک حلقوی و غیر حلقوی و انواع ایندولها می باشد.

در مقایسه با دیگر روش ها برای سنتز بیس ایندولیل متانها روش انجام شده در این پروژه از راندمان بالاتر و سمیت کمتری برخوردار است.



## مقدمه :

اخیرا تاکید علم و فناوری ، بیشتر در راستای استفاده از فرایندها و منابع مناسب ، آسان و سازگار با محیط زیست می باشد و شیمییدانها سعی در اصلاح برخی از واکنشها در راستای کاهش هزینه ها و کاهش مشکلات ناشی از آلودگی محیط زیست دارند. به همین علت استفاده از کاتالیزگرهای غیرسمی و حذف حلالهای سمی در واکنشهای آلی از مهمترین زمینه تحقیقات شیمییدانها می باشد. البته اغلب دانشمندان سعی در استفاده از روشهای شیمیایی سالم و مقرون به صرفه از لحاظ اقتصادی که قابل اجرا در صنعت و همچنین در مقیاس بزرگ باشد را دارند.

امروزه انجام واکنشها به کمک کاتالیزگرهای اسید جامد که دارای بسترهای معدنی یا پلیمری هستند به علت جداسازی آسان و زیست سازگاری و نیز قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزگر، مورد توجه خاص قرار گرفته است. [2و1]











صفحه	عنوان
	فصل اول
2	-1-1 ترکیبات هتروسیکل
2	-1-1-1 طبقه بندی ترکیبات هتروسیکل
2	-1-1-1 هتروسیکل‌های غیر آروماتیک
	-1
2	-1-1-1 هتروسیکل‌های آروماتیک
	-2
3	-1-1-1 ترکیبات هتروسیکل مشتق شده از بنزن
	-3
3	-1-1-1 هتروسیکل‌های آروماتیک دو حلقه‌ای
	-4
3	-2-1-1 برخی از کاربردهای ترکیبات هتروسیکل
4	-3-1-1 برخی هتروسیکل‌های مضر
4	-2-1 ایندول

5	سنتز مشتقات ایندول	-1-2-1
5	سنتز فیشر	-1-2-1
		-1
6	سنتز لینگروبر باچو	-1-2-1
		-2
6	سنتز کاسترو	-1-2-1
		-3
7	سنتز لاروک	-1-2-1
		-4
7	سنتز ریسرت	-1-2-1
		-5
8	سنتز ننیزسک	-1-2-1
		-6
8	مروری بر برخی از واکنشهای شیمیایی ایندول	-2-2-1
8	بازرسیته نیتروژن	-2-2-1
		-1
9	جانشینی الکترون دوستی در ایندول ها	-2-2-1
		-2
9	کربن اسیدی و لیتیم دارشدن در موقعیت C-2	-2-2-1
		-3
10	اکسایش	-2-2-1
		-4
10	حلقه افزایی ایندول	-2-2-1

- 5
- 11 3-2-1 مشتقات ایندول و خواص آنها
- 12 4-2-1 برخی از مشتقات ایندولها و روشهای سنتزی آنها
- 16 3-1 دی ایندولیل متانها
- 17 4-1 تریس ایندولیل متانها
- 17 5-1 دی ایندولیل اکس ایندولها
- 17 6-1 خواص ضد سرطانی دی ایندولیل متانها
- 18 7-1 مروری بر واکنش های انجام شده در فاز جامد
- 20 8-1 انجام واکنش در شرایط هتروژن
- 21 9-1 کاتالیزگر
- 21 1-9-1 انواع کاتالیزگر
- 22 1-9-1 کاتالیزگر همگن
- 1
- 22 1-9-1 کاتالیزگر ناهمگن
- 2
- 22 1-9-1 کاتالیزگر زیستی
- 3
- 23 10-1 شیمی سبز
- 23 1-10-1 اصول شیمی سبز
- 24 11-1 مروری بر سلولز و سلولز سولفوریک اسید
- 25 1-11-1 سلولز و ساختار شیمیایی آن
- 25 2-11-1 تولید سلولز
- 26 3-11-1 کاربرد سلولز

- 26 -4-11-1 سلولز سولفوریک اسید
- 26 -12-1 سیکلودکستین
- 27 -1-12-1 تارچچه سیکلودکستین‌ها
- 27 -2-12-1 ساختار سیکلودکستین‌ها
- 29 -3-12-1 سنتز سایکلو دکستین‌ها
- 29 -4-12-1 کاربردهای سیکلودکستین‌ها
- 30 -5-12-1  $\beta$ -سیکلودکستین
- 30 -6-12-1 راههای بازیافت  $\beta$  - سیکلودکستین
- 31 -7-12-1  $\beta$  - سیکلودکستین سولفوریک اسید
- 31 -13-1 هدف از تحقیق
- فصل دوم
- 32 -2 بخش تجربی
- 32 -1-2 دستگاههای مورد استفاده
- 32 -2-2 مواد مورد استفاده
- 33 -1-2-2 تهیه سلولز سولفوریک اسید
- 33 -2-2-2 تهیه  $\beta$ -سایکلودکستین سولفوریک اسید
- 34 -3-2 سنتز بیس ایندولیل متانها و تریس ایندولیل متانها و 3 و 3-دی ایندولیل اکس ایندولها در مجاورت سلولز سولفوریک اسید در شرایط هتروژن
- 34 -1-3-2 سنتز 3 و 3-دی ایندولیل فنیل متان در مجاورت سلولز سولفوریک اسید در حلال های مختلف جهت تعیین بهترین حلال
- 34 -2-3-2 تعیین بهترین نسبت وزنی سلولز سولفوریک اسید با

- استفاده از ایندول و بنزآلدهید در حلال متانول
- 35 -3-3-2 روش عمومی برای سنتز بیس ایندولیل متانها، تریس ایندولیل متانها و 3 و 3-دی ایندولیل اکس ایندولها تحت شرایط هتروژن با استفاده از سلولز سولفوریک اسید در حلال متانول
- 36 -4-3-2 واکنش بنزآلدهید و ایندول تحت شرایط هتروژن با استفاده از سلولز سولفوریک اسید در حلال متانول
- 37 -4-2 سنتز بیس ایندولیل متانها و تریس ایندولیل متانها و 3 و 3 - دی ایندولیل اکس ایندولها در حضور سلولز سولفوریک اسید در شرایط بدون حلال
- 1-4-2 تعیین بهترین مقدار سلولز سولفوریک اسید در شرایط بدون حلال
- 37 -2-4-2 روش عمومی برای واکنش ترکیبات کربونیل دار با ایندولها با استفاده از سلولز سولفوریک اسید در فاز جامد
- 38 -3-4-2 واکنش بنزآلدهید و ایندول با استفاده از سلولز سولفوریک اسید در فاز جامد
- 38 -5-2 سنتز بیس ایندولیل متانها و تریس ایندولیل متانها و 3 و 3 - دی ایندولیل اکس ایندولها در حضور سلولز سولفوریک اسید در حلال آب
- 1-5-2 تعیین بهترین مقدار سلولز سولفوریک اسید در حلال آب
- 39 -2-5-2 تعیین بهترین مقدار دمای در حلال آب



- 40 -3-5-2 روش عمومی برای واکنش ترکیبات کربونیل دار با ایندولها با استفاده از سلولز سولفوریک اسید در حلال آب
- 40 -4-5-2 واکنش بنزآلدهیدو ایندول با استفاده از سلولز سولفوریک اسید در حلال آب
- 41 -6-2 سنتز بیس ایندولیل متانها و تریس ایندولیل متانها و 3 و 3 - دی ایندولیل اکس ایندولها در حضور  $\beta$ -سیکلودکسترن سولفوریک اسید فصل سوم
- 42 -1-3 بحث و نتیجه گیری
- 43 -2-3 سنتز بیس ایندولیل متانها و تریس ایندولیل متانها و 3 و 3 - دی ایندولیل اکس ایندولها در مجاورت سلولز سولفوریک اسید بهینه سازی واکنش ایندولها با ترکیبات کربونیل در سیستم هتروژن
- 43 -1-2-3 بهینه سازی شرایط واکنش ایندولها با ترکیبات کربونیل دار در سیستم هتروژن
- 43 -1-2-3 بهینه سازی مقدار کاتالیزگر -1
- 44 -1-2-3 انتخاب حلال -2
- 49 -1-2-3 بررسی نتایج جدول -3
- 50 -3-3 واکنش ایندولها با ترکیبات کربونیل دار در فاز

جامد

- 50 -1-3-3 بهینه سازی شرایط واکنش ایندولها با ترکیبات  
کربونیلدار در فاز جامد
- 50 -1-3-3 بهینه سازی مقدار کاتالیزگر سلولز سولفوریک  
-1 اسید
- 51 -1-3-3 انتخاب دمای اتاق برای انجام واکنش ایندولها با  
-2 ترکیبات کربونیلدار در فاز جامد
- 54 -1-3-3 بررسی نتایج جدول  
-3
- 55 -4-3 انتخاب گری شیمیایی واکنش ایندولها با ترکیبات  
کربونیلدار در حضور کاتالیزگر سلولز سولفوریک اسید
- 55 -5-3 سنتز بیس ایندولیل متانها و تریس ایندولیل  
متانها و 3 و 3 - دی ایندولیل اکس ایندولها در  
حضور سلولز سولفوریک اسید در حلال آب
- 56 -1-5-3 بهینه سازی شرایط واکنش ایندولها با ترکیبات  
کربونیلدار در آب
- 56 -1-5-3 بهینه سازی مقدار کاتالیزگر سلولز سولفوریک  
-1 اسید
- 56 -1-5-3 انتخاب دما برای انجام واکنش ایندولها با  
-2 ترکیبات کربونیلدار در آب
- 61 -4-5-3 بررسی نتایج جدول
- 62 -6-3 سنتز بیس ایندولیل متانها و تریس ایندولیل  
متانها و 3 و 3 - دی ایندولیل اکس ایندولها در

حضور $\beta$ - سیکلودکستزین سولفوریک اسید

- 62 -1-6-3 بهینه سازی واکنش ایندولها با ترکیبات کربونیل  
در سیستم هتروژن
- 63 -1-6-3 بررسی نتایج جدول  
-2
- 68 -2-6-3 بهینه سازی واکنش ایندولها با ترکیبات کربونیل
- 68 -1 دار در فاز جامد  
-2-6-3 بررسی نتایج جدول  
-2
- 72 -3-6-3 واکنش ایندولها با ترکیبات کربونیل دار در حضور $\beta$ -  
-1 سیکلودکستزین سولفوریک اسید در آب
- 73 -3-6-3 بررسی نتایج جدول  
-2
- 79 نتیجه گیری
- 80 بخش طیف ها
- 94 منابع

## فهرست جداول

صفحه	فهرست
جدول 3-1- بررسی مقدار کاتالیزگر (سلولز سولفوریک اسید) بر روی واکنش ایندول با بنزآلدهید در سیستم هتروژن (حلال متانول) <sup>الف</sup>	43
جدول 3-2: بررسی حلال واکنش ایندول با بنزآلدهید در سیستم هتروژن در حضور سلولز سولفوریک اسید <sup>الف</sup>	44
جدول 3-3- سنتز بیس ایندولیل متانها، تریس ایندولیل متانها و 3 و 3-دی ایندولیل اکس ایندولها از واکنش ایندولها با ترکیبات کربونیل در مجاورت کاتالیزگر سلولز سولفوریک اسید در حلال متانول	45
جدول 3-4 بررسی مقدار کاتالیزگر (سلولز سولفوریک اسید) بر روی واکنش ایندول با بنزآلدهید در فاز جامد <sup>الف</sup>	51
جدول 3-5 سنتز بیس ایندولیل متانها، تریس ایندولیل متانها و 3 و 3-دی ایندولیل اکس ایندولها از واکنش ایندولها با ترکیبات کربونیل در مجاورت کاتالیزگر سلولز سولفوریک اسید در فاز جامد	52
جدول 3-6- بررسی مقدار کاتالیزگر (سلولز سولفوریک اسید) بر روی واکنش ایندول با بنزآلدهید در آب <sup>الف</sup>	56
جدول 3-7- بررسی دما بر روی واکنش ایندول با بنزآلدهید در آب <sup>الف</sup>	57
جدول 3-8 سنتز بیس ایندولیل متانها، تریس ایندولیل متانها و 3 و 3-دی ایندولیل اکس ایندولها از واکنش ایندولها با ترکیبات کربونیل دار در مجاورت کاتالیزگر سلولز سولفوریک اسید در آب	58
جدول 3-9- بررسی واکنش ایندول با بنزآلدهید در سه حالت (حلال متانول ، بدون حلال و محیط آبی ) در مجاورت سلولز سولفوریک اسید <sup>الف</sup>	62
جدول 3-10- بررسی مقدار کاتالیزگر ( $\beta$ -CDSA) بر روی واکنش ایندول با بنزآلدهید در سیستم هتروژن (حلال متانول) <sup>الف</sup>	63
جدول 3-11: بررسی حلال در واکنش ایندول با بنزآلدهید در سیستم هتروژن در حضور $\beta$ -سیکلودکسترین سولفوریک اسید <sup>الف</sup>	63
جدول 3-12 سنتز بیس ایندولیل متانها، تریس ایندولیل متانها و 3 و 3-دی ایندولیل اکس ایندولها از واکنش ایندولها با ترکیبات کربونیل در مجاورت کاتالیزگر $\beta$ -CDSA در متانول	64