



دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

گرایش آلی

عنوان

کاوشی درباره امکان تسهیل برخی واکنش های آلی با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی  
پوشش یافته سلولزی

از:

نگین دهقان

استاد راهنما:

دکتر کوروش رادمقدم

زمستان ۹۱

تقدیم به:

# مادر عزیزم

دریای بی کران فداکاری و عشق که وجودم برایش همه رنج بود و وجودش برایم همه مهر.

حمد و سپاس بی کران شایسته الطاف واسعه خدایی است که توفیق سلامتی، تحصیل علم و تحقیق در رشته مورد علاقه ام را به من عطا فرمود.

در اینجا بر خود لازم می‌دانم از عزیزان و بزرگوارانی که هر یک به نحوی مرا در پیشبرد و انجام این پروژه یاری نمودند، تقدیر و تشکر نمایم.

از استاد فرهیخته و ارجمندم جناب آقای دکتر راد مقدم که در طول دوره آموزش و تحقیق، مرا از دانش، تجربه و راهنمایی های ارزنده خویش بهره مند ساخته اند صمیمانه سپاسگذارم.

هم چنین تشکر و سپاس ویژه دارم از:

اساتید محترم جناب آقایان پروفسور مامقانی و دکتر مهرداد که زحمت داوری پایان نامه بر دوش ایشان بود.

نماینده محترم تحصیلات تکمیلی جناب آقای دکتر فلاح.

جناب آقای دکتر شیخان به پاس راهنمایی های ارزشمندشان.

برادران عزیز و خواهر مهربانم به پاس تمام دلگرمی هایشان.

همراه همیشگی ام خانم مینا جانبا.

دوستان عزیزم خانم ها سعیدی، خالدی، معتمدی فر و محمدپور .

و در نهایت دایی عزیزم جناب آقای ابراهیم تیرگر به پاس تمام حمایت ها و دلگرمی هایش.

## صفحه

## عنوان

ر	.....چکیده فارسی
ز	.....چکیده انگلیسی
<b>فصل اول: مقدمه و تئوری</b>	
۲	.....۱-۱ کاتالیز گر
۲	.....۱-۱-۱ تاریخچه کاتالیز گر
۳	.....۲-۱ نانو ذرات مغناطیسی
۳	.....۳-۱ سلولز
۴	.....۱-۳-۱ ساختار مولکولی سلولز
۴	.....۲-۳-۱ خواص سلولز
۵	.....۳-۳-۱ حلالیت سلولز
۵	.....۴-۳-۱ نانو کریستال سلولز
۵	.....۱-۴-۳-۱ ساختار و خواص
۸	.....۵-۳-۱ کاربرد کاتالیز گر سلولز
۸	.....۱-۵-۳-۱ سنتز هانتش ۴،۱-دی هیدرو پیریدین ها با استفاده از کاتالیز گر سلولز سولفوریک اسید
۹	.....۲-۵-۳-۱ واکنش سه جزئی یوگی کاتالیز شده با سلولز سولفوریک اسید
۹	.....۴-۱ اهمیت ایندول و ایزاتین
۱۰	.....۵-۱ ایندول
۱۰	.....۱-۵-۱ تاریخچه ایندول
۱۱	.....۲-۵-۱ ایندول و برخی مشتقات آن
۱۱	.....۳-۵-۱ واکنش های جانشینی الکترون دوستی ایندول ها
۱۲	.....۱-۳-۵-۱ واکنش ایندول با سولفونیل کلرید
۱۳	.....۲-۳-۵-۱ آلایل دار کردن ایندول
۱۳	.....۳-۳-۵-۱ واکنش ایندول با ۲-فرمیل فنو کسی استیک اسید
۱۴	.....۴-۵-۱ سنتز ایندول و مشتقات آن
۱۴	.....۱-۴-۵-۱ سنتز فیشر
۱۶	.....۲-۴-۵-۱ سنتز بارتولی
۱۷	.....۳-۴-۵-۱ سنتز ایندول های چند استخلافی با استفاده از کاتالیز گر مس
۱۷	.....۶-۱ ایزاتین
۱۸	.....۱-۶-۱ سنتز ایزاتین
۱۸	.....۲-۶-۱ واکنش پذیری ایزاتین
۱۹	.....۱-۲-۶-۱ نمونه ای از واکنش گروه کربونیل ایزاتین

## صفحه

## عنوان

۲۰	.....۱-۶-۲ واکنش ایزاتین و نیتروآلکانها.
۲۰	.....۱-۶-۳ واکنش ایزاتین با بنزن ۲،۱-دو عاملی.
۲۱	.....۱-۷-اکسیندول.
۲۲	.....۱-۷-۱ هیدروکسی اکسیندولها.
۲۳	.....۱-۷-۱-۱ سنتز ۳-هیدروکسی اکسیندول به روش افزایش هسته‌دوستی الیل‌های فلزی بر ایزاتین.
۲۳	.....۱-۷-۲-۱ سنتز ۳-هیدروکسی اکسیندول با استفاده از واکنشگر گرینیار.
۲۴	.....۱-۷-۳-۱ سنتز ۳-ایندولیل-۳-هیدروکسی اکسیندول.
۲۵	.....۱-۷-۴-۱ سنتز ۳-هیدروکسی اکسیندول با استفاده از کاتالیزگر روی اکسید.
۲۵	.....۱-۷-۵-۱ سنتز ۳-هیدروکسی-۲-اکسیندول به وسیله‌ی واکنش ایزاتین با ۲-متیل‌پیریدین.

## فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

۲۷	.....۲-۱ هدف تحقیق.
۲۷	.....۲-۲ روش تحقیق.
۲۸	.....۲-۳ مکانیسم کلی واکنش ایندول و ایزاتین.
۳۰	.....۲-۴ بهینه سازی شرایط واکنش ایندول و ایزاتین.
۳۱	.....۲-۵ تهیه نانوذرات مغناطیسی پوشش یافته‌ی سلولزی.
۳۲	.....۲-۶ تهیه نانوذرات مغناطیسی پوشش یافته با دو لایه‌ی سیلیس و سلولز.
۳۳	.....۲-۷ بررسی ساختار نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن $Fe_3O_4$ پوشش یافته با سلولز و پوشش یافته با دو لایه‌ی سیلیس و سلولز.
۳۳	.....۲-۸ نتایج بررسی ساختار نانوذرات پوشش یافته با سلولز و پوشش یافته با دو لایه سیلیس و سلولز با میکروسکوپ الکترونی روبشی.
۳۵	.....۲-۹ بررسی اثر دما، حلال و مقدار کاتالیزگر بر پیشرفت واکنش تهیه ۳-مونوایندولیل اکسیندول.
۳۷	.....۲-۱۰-۱ سنتز ۳- (ایندول-۳-ایل)-۳-هیدروکسی ایندولین-۲-اون ( $12a-f$ ).
۳۹	.....۲-۱۰-۱-۱ سنتز ۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۳،۱-دی‌هیدرو- $H^1-3'$ -بی ایندولیل (فراورده $12a$ ).
۳۹	.....۲-۱۰-۲-۱ سنتز ۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۳،۱-دی‌هیدرو- $H^1-2'$ -متیل- $3'$ -بی ایندولیل (فراورده $12b$ ).
۴۰	.....۲-۱۰-۲-۲ سنتز ۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۳،۱-دی‌هیدرو- $H^1-3'$ -بی ایندولیل (فراورده $12c$ ).
۴۱	.....۲-۱۰-۲-۳ سنتز ۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۳،۱-دی‌هیدرو- $H^1-2'$ -متیل- $3'$ -بی ایندولیل (فراورده $12d$ ).
۴۱	.....۲-۱۰-۲-۴ سنتز ۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۳،۱-دی‌هیدرو- $H^1-3'$ -بی ایندولیل (فراورده $12e$ ).
۴۲	.....۲-۱۰-۲-۵ سنتز ۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۳،۱-دی‌هیدرو- $H^1-2'$ -متیل- $3'$ -بی ایندولیل (فراورده $12f$ ).
۴۴	.....۲-۱۱-۱ سنتز بیس ایندولیل متانها ( $12a-e$ ).
۴۴	.....۲-۱۲-۱ بررسی اثر دما، حلال و مقدار کاتالیزگر بر پیشرفت واکنش تهیه بیس ایندولیل متان.
۴۶	.....۲-۱۳-۱ مکانیسم کلی واکنش ایندول و آلدهید.

۴۷	.....۱-۱۳-۲ سنتر ۳- $H1$ (ایندول-۳-ایل) (۴-متیل فنیل) متیل) - $H1$ (ایندول (فرآورده $13a$ )).....
۴۸	.....۲-۱۳-۲ سنتر ۳-((۲-متیل - $H1$ -ایندول -۳-ایل) (فنیل) متیل) - $H1$ (ایندول (فرآورده $13b$ )).....
۴۸	.....۳-۱۳-۲ سنتر ۳-((۲-متیل - $H1$ -ایندول -۳-ایل) (۴-متیل فنیل) متیل) - $H1$ (ایندول (فرآورده $13c$ )).....
۴۹	.....۴-۱۳-۲ سنتر ۳-(( $H1$ -ایندول -۳-ایل) (فنیل) متیل) - $H1$ (ایندول (فرآورده $13d$ )).....
۵۰	.....۵-۱۳-۲ سنتر ۳-((۲-متیل - $H1$ -ایندول -۳-ایل) (۴-هیدروکسی فنیل) متیل) - $H1$ (ایندول (فرآورده $13e$ )).....
۵۱	.....۱۴-۲ نتیجه گیری.....
۵۲	.....۱۵-۲ پیشنهاد برای کارهای آینده.....

### فصل سوم: کارهای تجربی

۵۴	.....۱-۳ تکنیک‌های عمومی.....
۵۴	.....۲-۳ روش تهیه کاتالیز گر.....
۵۴	.....۱-۲-۳ روش تهیه نانو ذرات مغناطیسی $Fe_3O_4$ پوشش یافته سلولزی.....
۵۴	.....۱-۱-۲-۳ سنتر نانو ذرات مغناطیسی $Fe_3O_4$ .....
۵۴	.....۲-۱-۲-۳ تهیه کربوکسی متیل سلولز.....
۵۵	.....۳-۱-۲-۳ اتصال کربوکسی متیل سلولز به نانو ذرات مغناطیسی $Fe_3O_4$ .....
۵۵	.....۲-۲-۳ تهیه نانو ذرات مغناطیسی $Fe_3O_4$ پوشش یافته با دو لایه سیلیس و سلولز.....
۵۵	.....۱-۲-۲-۳ سنتر نانو ذرات مغناطیسی $Fe_3O_4$ پوشش یافته سیلیسی.....
۵۶	.....۲-۲-۲-۳ سنتر کربوکسی متیل سلولز.....
۵۶	.....۳-۲-۲-۳ اتصال کربوکسی متیل سلولز به نانو ذرات مغناطیسی پوشش یافته سیلیسی.....
۵۶	.....۳-۳ روش عمومی سنتر ۳-ایندولیل ایندولین-۲-اون ها ( $13a-f$ ).....
۵۷	.....۱-۳-۳ سنتر ۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۳،۱-دی هیدرو- $H1'$ ، ۳-بی ایندولیل (فرآورده $13a$ ).....
۵۷	.....۲-۳-۳ سنتر ۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۳،۱-دی هیدرو- $H1'$ ، ۲-متیل-۳، ۳-بی ایندولیل (فرآورده $13b$ ).....
۵۷	.....۳-۳-۳ سنتر ۵-کلرو-۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۳،۱-دی هیدرو- $H1'$ ، ۳-بی ایندولیل (فرآورده $13c$ ).....
۵۷	.....۴-۳-۳ سنتر ۵-کلرو-۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۳،۱-دی هیدرو- $H1'$ ، ۲-متیل-۳، ۳-بی ایندولیل (فرآورده $13d$ ).....
۵۸	.....۵-۳-۳ سنتر ۵-برمو-۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۳،۱-دی هیدرو- $H1'$ ، ۳-بی ایندولیل (فرآورده $13e$ ).....
۵۸	.....۶-۳-۳ سنتر ۵-برمو-۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۳،۱-دی هیدرو- $H1'$ ، ۲-متیل-۳، ۳-بی ایندولیل (فرآورده $13f$ ).....
۵۸	.....۴-۳ روش عمومی سنتر بیس ایندولیل متان ها ( $13a-e$ ).....
۵۹	.....۱-۴-۳ سنتر ۳- $H1$ (ایندول-۳-ایل) (۴-متیل فنیل) متیل) - $H1$ (ایندول (فرآورده $13a$ )).....
۵۹	.....۲-۴-۳ سنتر ۳-((۲-متیل - $H1$ -ایندول -۳-ایل) (فنیل) متیل) - $H1$ (ایندول (فرآورده $13b$ )).....
۵۹	.....۳-۴-۳ سنتر ۳-((۲-متیل - $H1$ -ایندول -۳-ایل) (۴-متیل فنیل) متیل) - $H1$ (ایندول (فرآورده $13c$ )).....
۵۹	.....۴-۴-۳ سنتر ۳-(( $H1$ -ایندول -۳-ایل) (فنیل) متیل) - $H1$ (ایندول (فرآورده $13d$ )).....

۶۰ ..... ۳-۴-۵ سنتز ۳- (۲-متیل- $H_1$ -ایندول-۳-ایل) (۴-هیدروکسی فنیل) متیل- $H_1$ -ایندول (فراورده ۱۳e).....

### فصل چهارم: طیف ها

۶۲ ..... طیف IR کربوکسی متیل سلولز.....

۶۲ ..... طیف IR میکرو کریستالین سلولز.....

۶۳ ..... طیف IR نانوذرات مغناطیسی پوشش یافته سلولزی.....

۶۳ ..... طیف IR نانو ذرات مغناطیسی پوشش یافته سیلیسی.....

۶۴ ..... طیف IR نانوذرات مغناطیسی پوشش یافته با دو لایه سیلیس و سلولز.....

۶۵ ..... طیف IR ۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۱-دی هیدرو- $H_1$ -۳-متیل- $H_1$ -بی ایندولیل (فراورده ۱۲a).....

۶۵ ..... طیف IR ۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۱-دی هیدرو- $H_1$ -۲-متیل- $H_1$ -بی ایندولیل (فراورده ۱۲b).....

۶۶ ..... طیف IR ۵-کلرو-۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۱-دی هیدرو- $H_1$ -۳-بی ایندولیل (فراورده ۱۲c).....

۶۶ ..... طیف IR ۵-کلرو-۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۱-دی هیدرو- $H_1$ -۲-متیل- $H_1$ -بی ایندولیل (فراورده ۱۲d).....

۶۷ ..... طیف IR ۵-برمو-۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۱-دی هیدرو- $H_1$ -۳-بی ایندولیل (فراورده ۱۲e).....

۶۷ ..... طیف IR ۵-برمو-۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۱-دی هیدرو- $H_1$ -۲-متیل- $H_1$ -بی ایندولیل (فراورده ۱۲f).....

۶۸ ..... طیف IR ۳- ( $H_1$ -ایندول-۳-ایل) (۴-متیل فنیل) متیل- $H_1$ -ایندول (فراورده ۱۳a).....

۶۸ ..... طیف IR ۳- (۲-متیل- $H_1$ -ایندول-۳-ایل) (فنیل) متیل- $H_1$ -ایندول (فراورده ۱۳b).....

۶۹ ..... طیف IR ۳- (۲-متیل- $H_1$ -ایندول-۳-ایل) (۴-متیل فنیل) متیل- $H_1$ -ایندول (فراورده ۱۳c).....

۶۹ ..... طیف IR ۳- ( $H_1$ -ایندول-۳-ایل) (فنیل) متیل- $H_1$ -ایندول (فراورده ۱۳d).....

۷۰ ..... طیف IR ۳- (۲-متیل- $H_1$ -ایندول-۳-ایل) (۴-هیدروکسی فنیل) متیل- $H_1$ -ایندول (فراورده ۱۳e).....

۷۲ ..... مراجع.....



**فصل اول: مقدمه و تئوری**

۴	..... (شکل ۱-۱) ساختار سلولز.
۵	..... (شکل ۲-۱) ساختار فضایی سلولز بلورین نانو.
۶	..... (شکل ۳-۱) نحوه تجمع ذرات CN.
۷	..... (شکل ۴-۱) تصویر میکروسکوپ نوری قطبیده سلولز بلورین نانو.
۱۱	..... (شکل ۵-۱) ایندول.
۱۷	..... (شکل ۶-۱) ساختار ایزاتین و ایندیگو.
۱۹	..... (شکل ۷-۱) موقعیت های واکنش پذیر ایزاتین.
۲۱	..... (شکل ۸-۱) ساختار اکسیندول ها.
۲۲	..... (شکل ۹-۱) نمونه ای از اکسیندول های زیست فعال.
۲۳	..... (شکل ۱۰-۱) مارماپسین، یک الکلویید با ساختار ۳-هیدروکسی-۲-اکسیندول.

**فصل دوم: بحث و نتیجه گیری**

۳۴	..... (شکل ۱-۲) الگوی XRD نمونه سنتز شده نانو ذرات مغناطیسی آهن اکسید $Fe_3O_4$ پوشش یافته با سلولز.
	..... (شکل ۲-۲) الگوی XRD نمونه سنتز شده نانو ذرات مغناطیسی آهن اکسید $Fe_3O_4$ پوشش یافته با دو لایه سیلیس و سلولز.
۳۴	.....
۳۵	..... (شکل ۳-۲) تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) نانو ذرات مغناطیسی پوشش یافته سلولزی تهیه شده.
	..... (شکل ۴-۲) تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) نانو ذرات مغناطیسی پوشش یافته با دو لایه سیلیس و سلولز تهیه شده.
۳۶	.....

صفحه	عنوان
	<b>فصل اول: مقدمه و تئوری</b>
۷	(جدول ۱-۱) مقایسه‌ی استحکام و سفتی CN با برخی مواد دیگر.....
	<b>فصل دوم: بحث و نتیجه گیری</b>
۳۰	(جدول ۱-۲) مقایسه اثر کاتالیزگری پوشش‌های مختلف نانوذرات بر سنتز فراورده نمونه $12b$ .....
۳۷	(جدول ۲-۲) اثر متغییرهای دما و حلال بر سنتز فراورده نمونه $12b$ .....
۳۸	(جدول ۳-۲) بررسی مقادیر متفاوتی از کاتالیزگر $Fe_3O_4@cellulose$ بر بازده واکنش فراورده نمونه $12b$ .....
۳۸	(جدول ۴-۲) مقایسه بازده واکنش تولید فراورده نمونه $12b$ با روش‌های موجود در متون شیمی..... (جدول ۵-۲) سنتز اکسیندول‌ها از واکنش مشتقات ایندول و ایزاتین در حضور
۴۳	کاتالیزگر نانوذرات مغناطیسی پوشش یافته سلولزی.....
۴۵	(جدول ۶-۲) اثر متغییرهای دما و حلال بر سنتز فراورده نمونه $13d$ .....
۴۵	(جدول ۷-۲) بررسی مقادیر متفاوتی از کاتالیزگر $Fe_3O_4@cellulose$ بر بازده واکنش فراورده نمونه $13d$ .....
۴۶	(جدول ۸-۲) مقایسه بازده واکنش تولید فراورده نمونه $13d$ با روش‌های موجود در متون شیمی..... (جدول ۹-۲) سنتز بیس ایندولیل متان‌ها از واکنش مشتقات ایندول و بنزالدهید در حضور
۵۰	کاتالیزگر نانوذرات مغناطیسی با پوشش سلولزی.....
۵۱	(جدول ۱۰-۲) بازده فراورده نمونه $13d$ در حضور نانو کاتالیزگر پس از هر دوره بازیافت.....

## صفحه

## عنوان

۸	..... (طرح ۱-۱) سنتز هانش کاتالیز شده با سلولز سولفوریک اسید.....
	..... (طرح ۲-۱) سنتز مشتقات $\alpha$ -آمینو آمید، ۳،۴-دی هیدرو کینوکسالین-۲-آمین،
۹	..... ۱،۶-دی هیدرو پیرازین-۲،۳-دی کربونیتریل، $H_4C$ -بنزو [b] [۴،۱] تیا زین-۲-آمین.....
	..... (طرح ۳-۱) رزونانس و پایداری حدواسط‌های کربونیوم حاصل از حمله‌ی الکتروندوستی به موقعیت‌های ۳- و ۲- در
۱۲	..... ایندول.....
۱۲	..... (طرح ۴-۱) واکنش ایندول با سولفونیل کلرید.....
۱۳	..... (طرح ۵-۱) آلایل دار کردن ایندول با استفاده از الکل‌های آلیلی.....
۱۳	..... (طرح ۶-۱) آلایل دار کردن ایندول با استفاده از آلایل استات.....
۱۴	..... (طرح ۷-۱) واکنش ایندول با ۲-فرمیل فنوکسی استیک اسید.....
۱۵	..... (طرح ۸-۱) مکانیسم سنتز ایندول به روش فیشر.....
۱۵	..... (طرح ۹-۱) سنتز ایندول با به‌دام اندازی حدواسط بنزاین.....
۱۵	..... (طرح ۱۰-۱) روش فیشر اصلاح شده برای سنتز ایندول‌های بدون استخلاف در موقعیت‌های ۲- یا ۳-.....
۱۶	..... (طرح ۱۱-۱) مکانیسم سنتز ایندول به روش بارتولی.....
۱۶	..... (طرح ۱۲-۱) نمونه‌ای از سنتز ایندول به روش بارتولی با استفاده از مشتقات نیترو بنزن.....
۱۶	..... (طرح ۱۳-۱) نمونه‌ای از سنتز ایندول به روش بارتولی با استفاده از مشتقات ارتوبرمونیترو بنزن.....
۱۷	..... (طرح ۱۴-۱) سنتز ایندول‌های چند استخلافی.....
۱۸	..... (طرح ۱۵-۱) سنتز ایزاتین به روش سندمایر.....
۱۹	..... (طرح ۱۶-۱) واکنش‌های جانشینی الکتروندوستی آروماتیکی ایزاتین.....
۲۰	..... (طرح ۱۷-۱) تهیه کتال‌های ایزاتین.....
۲۰	..... (طرح ۱۸-۱) واکنش ایزاتین با نیترومتان در حضور باز دابکو.....
۲۱	..... (طرح ۱۹-۱) واکنش ایزاتین با ۲-آمینوتیوفنل.....
۲۳	..... (طرح ۲۰-۱) ۳-آلیل دار کردن ایزاتین به وسیله‌ی آلایل‌های فلزی.....
۲۴	..... (طرح ۲۱-۱) استفاده از واکنشگر گرینیار برای تهیه ۳-هیدروکسی اکسیندول.....
۲۴	..... (طرح ۲۲-۱) سنتز ۳-یندولیل-۳-هیدروکسی اکسیندول به کمک $\beta$ -سیکلودکسترین.....
۲۵	..... (طرح ۲۳-۱) سنتز ۳-هیدروکسی-۲-اکسیندول در شرایط کاتالیز روی اکسید در آب.....
۲۵	..... (طرح ۲۴-۱) سنتز ۳-هیدروکسی-۲-اکسیندول در شرایط تابش ریزموج.....

## فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

۲۸	..... (طرح ۱-۲) واکنش مشتقات ایندول با ایزاتین در حضور کاتالیزگر نانوذرات مغناطیسی پوشش یافته‌ی سلولزی.....
۲۹	..... (طرح ۲-۲) مکانیسم واکنش ایندول با ایزاتین در حضور کاتالیزگر نانوذرات مغناطیسی پوشش یافته‌ی سلولزی.....

## صفحه

## عنوان

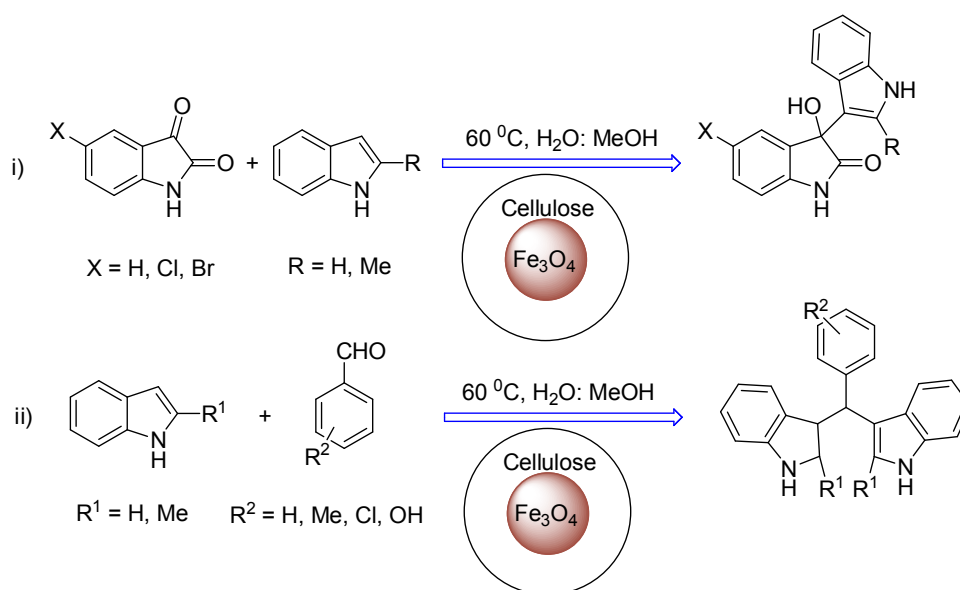
- ۳۱ ..... (طرح ۳-۲) تهیه نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن  $Fe_3O_4$ .....
- ۳۱ ..... (طرح ۴-۲) تهیه کربوکسی متیل سلولز.....
- ۳۲ ..... (طرح ۵-۲) سنتز کاتالیزگر نانو ذرات مغناطیسی پوشش یافته سلولزی.....
- ۳۳ ..... (طرح ۶-۲) تهیه نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن  $Fe_3O_4$  پوشش یافته با  $SiO_2$ .....
- ۳۳ ..... (طرح ۷-۲) تهیه نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن  $Fe_3O_4$  پوشش یافته با  $SiO_2$  و سلولز.....
- ۳۹ ..... (طرح ۸-۲) سنتز ۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۱-دی هیدرو- $H^1$ - $3'$ ، $3'$ -بی ایندولیل (فراورده  $12a$ ).....
- ۴۰ ..... (طرح ۹-۲) سنتز ۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۱-دی هیدرو- $H^1$ - $2'$ -متیل- $3'$ ، $3'$ -بی ایندولیل (فراورده  $12b$ ).....
- ۴۰ ..... (طرح ۱۰-۲) سنتز ۵-کلرو-۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۱-دی هیدرو- $H^1$ - $3'$ ، $3'$ -بی ایندولیل (فراورده  $12c$ ).....  
 (طرح ۱۱-۲) سنتز ۵-کلرو-۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۱-دی هیدرو- $H^1$ - $2'$ -متیل- $3'$ ، $3'$ -بی ایندولیل (فراورده  $12d$ ).....
- ۴۱ ..... (طرح ۱۲-۲) سنتز ۵-برمو-۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۱-دی هیدرو- $H^1$ - $3'$ ، $3'$ -بی ایندولیل (فراورده  $12e$ ).....  
 (طرح ۱۳-۲) سنتز ۵-برمو-۳-هیدروکسی-۲-اکسو-۱-دی هیدرو- $H^1$ - $2'$ -متیل- $3'$ ، $3'$ -بی ایندولیل (فراورده  $12f$ ).....
- ۴۲ ..... (طرح ۱۴-۲) سنتز ۳-(ایندول-۳-ایل)-۳-هیدروکسی ایندولین-۲-اون ( $12a-f$ ).....
- ۴۴ ..... (طرح ۱۵-۲) سنتز بیس ایندولیل آلکان ها با استفاده از واکنش مشتقات ایندول و ترکیبات آلدهیدی.....
- ۴۷ ..... (طرح ۱۶-۲) مکانیسم واکنش ایندول و آلدهید در حضور کاتالیزگر نانو ذرات مغناطیسی با پوشش سلولزی.....
- ۴۷ ..... (طرح ۱۷-۲) سنتز ۳-( $H^1$ -ایندول-۳-ایل)-(۴-متیل فنیل) متیل) -  $H^1$ -ایندول (فراورده  $13a$ ).....
- ۴۸ ..... (طرح ۱۸-۲) سنتز ۳-((۲-متیل - $H^1$ -ایندول -۳-ایل) (فنیل) متیل) -  $H^1$ -ایندول (فراورده  $13b$ ).....
- ۴۸ ..... (طرح ۱۹-۲) سنتز ۳-((۲-متیل - $H^1$ -ایندول -۳-ایل) (۴-متیل فنیل) متیل) -  $H^1$ -ایندول (فراورده  $13c$ ).....
- ۴۹ ..... (طرح ۲۰-۲) سنتز ۳-(( $H^1$ -ایندول -۳-ایل) (فنیل) متیل) -  $H^1$ -ایندول (فراورده  $13d$ ).....
- ۵۰ ..... (طرح ۲۱-۲) سنتز ۳-((۲-متیل - $H^1$ -ایندول -۳-ایل) (۴-هیدروکسی فنیل) متیل) -  $H^1$ -ایندول (فراورده  $13e$ )....

## چکیده

کاوشی درباره امکان تسهیل برخی واکنش‌های آلی با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی پوشش یافته سلولزی

نگین دهقان

تهیه و کاربرد دو نانو کاتالیزگر مغناطیسی پوشش یافته برای کاتالیز ۳-ایندول دار کردن مشتقات ایزاتین در این پایان‌نامه ارایه می‌شود. مطالعات نشان می‌دهند که نانوذرات مگنتیت پوشیده با دو لایه به ترتیب سیلیکا و سلولز برای کاتالیز واکنش فریدل-کرافتس مشتقات ایندول و ایزاتین در محلول ۱:۱ متانول و آب بسیار موثر واقع می‌شوند. کارایی بسیار بالا و مشابهی در کاتالیز این واکنش‌ها به هنگام استفاده از نانوذرات تهیه شده از مگنتیت پوشیده شده با غلاف سلولز مشاهده شده است. الگوهای پراش پرتو-X نشانگر خلوص نانوذرات مغناطیسی پوشش یافته هستند و تصاویر SEM نشان می‌دهند که قطر نانوذرات بین ۳۸ تا ۴۶ نانومتر است. به کارگیری نانو کاتالیزگرهای بالا برای کاتالیز واکنش فریدل-کرافتس ایندول دار کردن ایزاتین‌ها منحصراً منجر به تولید مشتقات ۳-هیدروکسی-۳-ایندولیل-۲-اکسیندول با بازده نسبتاً عالی می‌شود. این کاتالیزگرها نسبت به برخی از کاتالیزگرهای گزارش شده پیشین شیمی‌گزین هستند به گونه‌ای که مانع از تشکیل معمول فرآورده‌های ۳،۳-بیس-ایندولیل-۲-اکسیندول می‌شوند. آن‌ها بعلاوه مزایای دیگری مانند افزایش سرعت واکنش‌ها، سادگی جداسازی مغناطیسی و استفاده مجدد نیز دارند.

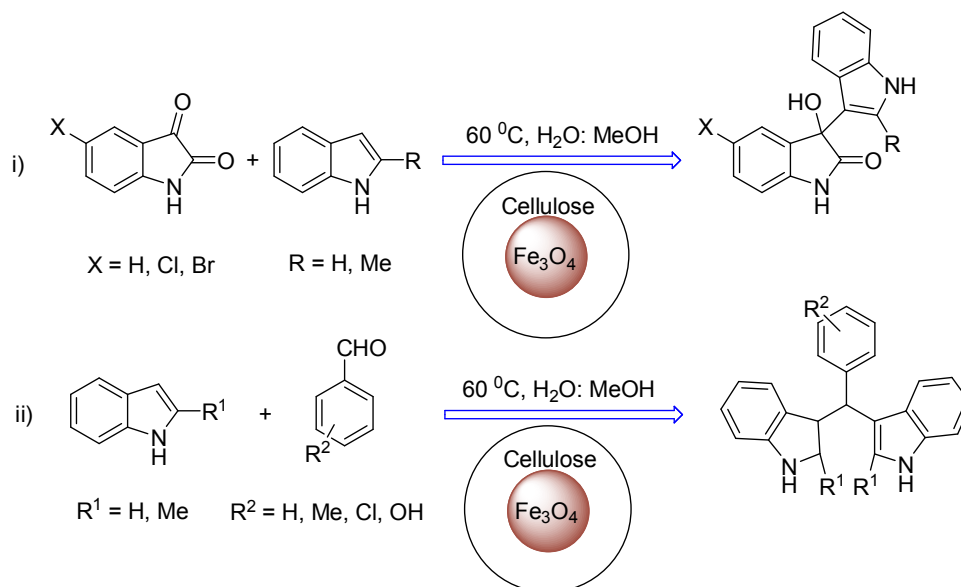


## Abstract

**An investigation regarding the promotion of some organic reaction using cellulose encapsulated nano-magnetic catalyts**

**By Negin Dehghan**

Preparation and the utility of two nano-magnetic encapsulated catalysts for catalyzing the 3-indolylation of isatin derivatives are presented here. Our studies show that the magnetite nano-particles screened cospherically with silica and cellulose shells respectively are very efficient to catalyze the Friedel-Crafts reaction between indoles and isatins in 1:1 methanol-water solution. Similar efficiencies in catalysis were observed when the first time prepared nano-sized core-shell magnetite encapsulated cellulose particles were applied to these reactions. X-ray diffraction (XRD) patterns confirm the purity of magnetite encapsulated particles and Scanning Electron Microscopy (SEM) images show that the size of nanoparticles is about 38 to 46 nm. Application of the aforementioned nano-sized catalysts to the Friedel-Crafts indolylation of isatins afforded exclusively the 3-hydroxy-3-indolyl-2-oxindole products in fairly high yields. The catalysts offer chemoselectivity over several other catalysts as obviating the regular formation of 3,3-bis-indolyl-2-oxindoles beside the advantages of giving rise to increased rate of the reactions, ease of magnetic separation from the reaction mixture and recycling.



Keywords: Oxindole, Isatin, Cellulose, Indole

# مقدمه و تئوری

## ۱-۱ کاتالیزگر

تهیه و تولید بسیاری از مواد شیمیایی در صنعت به کمک کاتالیزگرها انجام می‌شود. امروزه مطالعه روی کاتالیزگرها و به‌طور کلی سیستم‌های کاتالیزگری شاخه‌ی جدیدی از مطالعات و پژوهش‌ها را به خود اختصاص داده است [۱]. کاتالیزگرها می‌توانند در همه انواع واکنش‌ها و برهمکنش‌ها هم از جنبه سینتیکی و هم از نظر مطالعات ترمودینامیکی نقش کلیدی داشته باشند [۲]. نکته جالب توجه در مورد کاتالیزگرها این است که نقش این ترکیبات در یک سیستم واکنش شیمیایی به هیچ وجه منفی نیست. به عبارت دیگر این ترکیبات یا در انجام واکنش بی‌تأثیرند و یا نقش مثبتی دارند. از دیدگاه زیست محیطی، از آن جا که کاتالیزگرها میزان هدررفت واکنش‌ها را کاهش می‌دهند به‌عنوان عوامل دوستدار محیط زیست در شیمی سبز شناخته شده‌اند. متداول ترین کاتالیزگر پروتون ( $H^+$ ) است، که کاتالیزگر اسید مایع نامیده می‌شود [۳]. مکانیسم اثر کاتالیزگر به‌گونه‌ای است که در جهت تولید محصول واکنش مسیر متفاوتی را نسبت به مسیر استوکیومتری برای واکنش‌های چندمرحله‌ای ایجاد می‌کند. واکنش در حضور کاتالیزگر به انرژی فعالسازای کمتری نسبت به واکنشی که در آن کاتالیزگر استفاده نمی‌شود نیاز دارد. با ورود فناوری نانو به صنعت تولید کاتالیزگرها، نانو کاتالیزگرها نمود بیشتری پیدا کردند. این کاتالیزگرها در بیشتر موارد خواص چشمگیری از خود نشان داده‌اند و پاره‌ای از آنان به فرآیندهای صنعتی راه یافته‌اند. مهمترین ویژگی نانو کاتالیزگرها سطح تماس فزاینده‌ای است که در نانو تکنولوژی مرتباً توسعه می‌یابد به‌طوری که پیش‌بینی می‌شود نسل آینده کاتالیزگرها همگی از این نوع باشند و در همه فرآیندهای شیمیایی وارد شوند. در مقیاس نانو ساختار الکترونی کاتالیزگر اصلاح می‌شود و موادی با خواص ضعیف کاتالیزگری در مقیاس توده‌ای به موادی بسیار فعال تبدیل می‌شوند. این پدیده روش‌های جدیدی را در اجرای واکنش‌ها پدید می‌آورد به‌گونه‌ای که کنترل میزان فعالیت، قابلیت انتخاب و عمر کاتالیزگرها در مقیاس نانو امکان‌پذیر می‌شود [۴].

### ۱-۱-۱ تاریخچه کاتالیزگرها

در نگاه کلی، هر عاملی که سرعت یک فرایند را افزایش دهد کاتالیزگر نامیده می‌شود. این نام را از واژه‌ای یونانی به معنی القا کردن یا سوار کردن برگرفته‌اند [۵]. از شیمیدانانی که در زمینه‌ی کاتالیزگرها تحقیق کرده‌اند می‌توان به الکساندر میچرلیخ<sup>۱</sup> اشاره کرد، او در سال ۱۸۳۱ فرایندهای تماسی را تعریف و تشریح کرد. یوهان ولفگانگ دوبراینر<sup>۲</sup> دانشمند دیگری است که نظریه تماس

<sup>۱</sup> Alexander Mitscherlich

<sup>۲</sup> Johann Wolfgang Dobereiner



را توسعه بخشید. دلیل ماندگار بودن نام او در زمینه دانش کاتالیز ارایه مبانی و طراحی "فندک"<sup>۱</sup> است که پایه و اساس آن گاز هیدروژن و یک اسفنج پلاتینی بود، نتایج به دست آمده از پژوهش‌های او به‌عنوان بزرگترین موفقیت تجاری دهه ی ۱۸۲۰ شناخته شد.

## ۲-۱ نانوذرات مغناطیسی

دنیای نانو، دنیای اتم‌ها و مولکول‌ها است. اتم‌ها و مولکول‌ها خواص گوناگون مواد را تعیین می‌کنند. این که سنگ سخت و جامد است و آب روان و مایع، به نوع اتم‌ها و مولکول‌های تشکیل‌دهنده این مواد و چیدمان آن‌ها در کنار یکدیگر بستگی دارد. شما الماس و گرافیت (دود سیاه) را می‌شناسید، یکی سخت و شفاف است و دیگری نرم و کدر. این را هم می‌دانید که هر دو این مواد از کربن خالص تشکیل شده‌اند. تفاوت این دو ماده در چیدمان اتم‌های کربن در ماده است. اگر شما بتوانید پیوند اتم‌های کربن را کنترل کنید، یعنی آن‌ها را آن‌طور که می‌خواهید کنار هم بچینید، در آن‌صورت می‌توانید همه دوده‌های عالم را به الماس تبدیل کنید. این کنترل ساختار، همان هدفی است که فناوری نانو دنبال می‌کند. در یک نگاه کلی، فناوری نانو، فناوری است که به بررسی و دستکاری مواد و ساختارهای آن در ابعاد ۱ تا ۱۰۰ نانومتر می‌پردازد تا بتواند مواد جدیدی با خواص جدید بسازد. در سال‌های اخیر، نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$ ، توجه زیادی را در زمینه‌های مختلف به خود جلب کرده است. این توجه وافر به نانوذرات مغناطیسی به‌موجب خواص منحصر به فردی مانند مساحت سطح زیاد، سمیت کم، رفتار پارامغناطیس بالا و همچنین بازیافت و جداسازی آسان آن‌ها از مخلوط واکنش به وسیله ی آهنربا است [۶].

## ۳-۱ سلولز

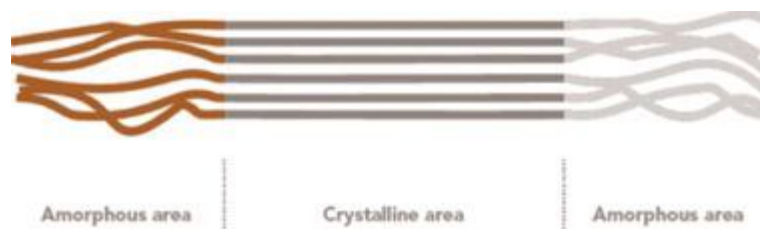
سلولز یکی از فراوان‌ترین بیوپلیمرهای طبیعی است که در واکنش با اسید هیدرولیز شده و ذراتی با ابعاد نانو بسیار بلورین، میله ای شکل و آب دوست بر جای می‌گذارد. در مقایسه با دیگر نانوذرات، نانوبلورهای سلولز (CN) ارزان و سازگارتر با طبیعت بوده و چگالی کمی دارند. نسبت طول به دیگر ابعاد در (CN) بالا است و بسته به ماده اولیه‌ای که از آن تهیه می‌شود این نسبت بین ۳۰ تا ۱۵۰ تغییر می‌کند. در ادامه ساختار سلولز مورد بررسی قرار می‌گیرد.

<sup>1</sup> Lighter

سلولز بیوپلیمری زیست تخریب پذیر، زیست تجدید پذیر و فراوان ترین بیوپلیمر موجود در طبیعت است. تخمین می‌زنند که هر ساله در طبیعت بین ۱۰۱۰ تا ۱۰۱۱ تن سلولز تولید و تخریب می‌شود. سلولز، همی سلولز و لیگنین، بیشترین بخش الیاف گیاهی را تشکیل می‌دهند. از گذشته‌های بسیار دور، سلولز در صنایع مختلفی مانند کاغذ و پوشاک مورد استفاده قرار می‌گرفته است. در سال‌های اخیر از سلولز در صنایع پلاستیک و به عنوان افزودنی در صنایع غذایی نیز استفاده فراوانی شده است [۸،۷].

### ۱-۳-۱ ساختار مولکولی سلولز

بررسی‌های بسیاری بر روی ساختار سلولز صورت پذیرفته است [۹-۱۲]. کلیه استخلاف‌ها در واحدهای ساختاری سلولز در موقعیت استوایی قرار دارند و پیوند بین واحدهای ساختاری گلوکز به گونه‌ای است که مولکول‌های سلولز حاصل، ساختاری خطی داشته باشد و در نتیجه به راحتی بتوانند ساختار به هم فشرده و بلورین بسیار مستحکم، با انعطاف پذیری کم تشکیل دهند. ساختار نهایی سلولز همان‌طور که در شکل (۱-۱) نشان داده شد حاصل کنار هم قرار گرفتن بخش‌های بلوری و آمورف است.



شکل (۱-۱) ساختار سلولز [۱۳]

### ۱-۳-۲ خواص سلولز

سلولز بو و مزه ندارد، زیست تخریب پذیر و آبدوست است اما در آب و بیشتر حلال‌های آلی حل نمی‌شود، به عبارتی با جذب آب فقط متورم می‌شود. یکی از خواص جالب توجه سلولز، کایرال بودن آن است. سلولز با اثر آنزیم یا اسید غلیظ به واحدهای گلوکز سازنده تبدیل می‌شود. قسمت‌های بلوری در ساختار سلولز بسیار پایدارترند [۱۴]. بسیاری از خواص سلولز به طول زنجیر و یا درجه‌ی پلیمری آن بستگی دارد. برای نمونه با کاهش طول زنجیر استحکام سلولز نیز کاهش می‌یابد.

### ۳-۳-۱-۱ حلالت سلولز

سلولز با تشکیل تعداد بسیار زیادی پیوند هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی در بیشتر حلال‌های معمول حل نمی‌شود، اما مایعات یونی<sup>۱</sup> خاصی قادرند سلولز را در دمای متعارف حل کنند. این مایعات حاوی کاتیون آلی و آنیون آلی یا معدنی هستند. به این ترتیب سلولز در حلال‌های غیر معمول نظیر  $N$ -متیل مورفولین- $N$ -اکسید<sup>۲</sup> (NMNO)، اتیلن دی‌آمین<sup>۳</sup>، لیتیم کلرید،  $N,N$ -دی‌متیل استامید، آب در شرایط نزدیک به شرایط فوق بحرانی<sup>۴</sup> و برخی مایعات یونی قابل حل است [۱۵،۱۶].

### ۳-۳-۱-۴ نانو کریستال سلولز

#### ۳-۳-۱-۴-۱ ساختار و خواص

استحکام و سختی ویژه نانو کریستال‌های سلولز بسیار زیاد است، ولی وقتی به تنهایی مورد استفاده قرار می‌گیرند تا حدودی شکننده هستند. ذرات (CN) معلق در محلول تمایل شدیدی دارند که در راستای محور طولی، با نظم ویژه‌ای در کنار یکدیگر قرار گیرند. این آرایش ویژه نانو کریستال‌های سلولز ناشی از برهم کنش شدید بین نانوذرات (پیوند هیدروژنی) و شکل فضایی خاص نانوذرات است. نانوذرات سلولز علاوه بر میله‌ای شکل بودن، در راستای محور طول به مقدار کمی تاب خورده‌اند. شکل (۲-۱) و (۳-۱) ساختار فضایی (CN) را نشان می‌دهند.



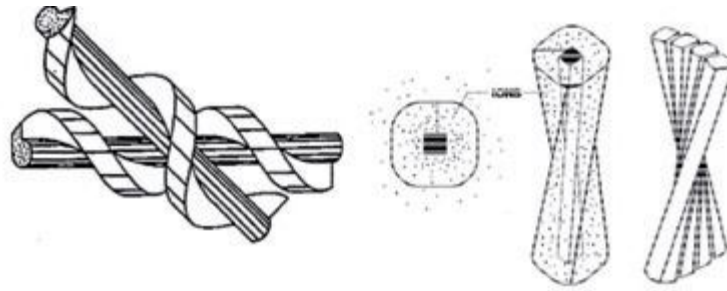
شکل (۲-۱) ساختار فضایی سلولز بلورین نانو [۱۰]

<sup>1</sup> Ionic Liquids

<sup>2</sup> N-methylmorpholine-N-oxide

<sup>3</sup> Ethylenediamine

<sup>4</sup> Supercritical water



شکل (۳-۱) نحوه تجمع ذرات CN [۱۰]

این تجمع ویژه نانوذرات سلولز موجب انکسار مضاعف نور<sup>۱</sup> می‌شود. این ویژگی ذرات (CN) را می‌توان با استفاده از میکروسکوپ نوری قطبیده مشاهده کرد، شکل (۴-۱). هنگامی که غلظت ذرات (CN) به حد بحرانی (حدود 0.1wt%) برسد نمونه به تدریج دو فازی شده و فاز کایرال پدیدار می‌گردد. تصویر سمت چپ شکل (۴-۱) مربوط به نمونه همگن است که در آن شمار زیادی از الگوهای شکست مضاعف نور قابل مشاهده است. کل نمونه در این حالت کایرال نیست، زیرا بخش‌های مختلف اثر هم را خنثی می‌کنند. شکل سمت راست، همان نمونه پس از گذشت یک هفته است. در این حالت سیستم به دو فاز ایزوتروپیک<sup>۲</sup> و آنیزوتروپیک<sup>۳</sup> تقسیم شده است. فاز آنیزوتروپیک خاصیت کایرال بودن را نشان می‌دهد (یعنی صفحه نور قطبیده پس از گذر از این فاز تغییر جهت می‌دهد). عواملی مانند حضور الکترولیت‌ها، غلظت و نوع آن‌ها بر نسبت دو فاز تاثیر می‌گذارند. افزایش الکترولیت باعث کاهش فاز آنیزوتروپیک می‌شود. از آنجایی که این ویژگی حتی بعد از تبخیر حلال نیز حفظ می‌شود، لذا بر اثر تبخیر حلال فیلمی از (CN) با جهت گیری خاص ذرات (CN) به دست می‌آید که در جهات مختلف، رنگ متفاوتی از خود نشان می‌دهند.

---

<sup>1</sup> Birefringence

<sup>2</sup> isotropic

<sup>3</sup> anisotropic