الكيتوزان المزين بالجسيمات النانوية للتحضير الأحادي للكيماويات الدقيقة

مقدمة من

خديجة سعد سعيد الغامدي

رسالة مقدمة لنيل درجة الماجستير في العلوم

تحت إشراف

أ.د. محمد مختار محمد

د. دينا عابد باخطمة

كلية العلوم

جامعة الملك عبد العزيز

جدة-المملكة العربية السعودية

١٤٤٠ هـ - ٢٠١٩ م

الكيتوزان المزين بالجسيمات النانوية للتحضير الأحادي للكيماويات الدقيقة

خديجة سعد الغامدي

المستخلص

في الختام, في هذه الدراسة تم استخدام السكريات العديدة (الكيتوزان) كدعامة للجسيمات النانوية لتحقيق هدفنا و الذي يتمثل في تحضير مشتقات الكينولين و قد تم ذلك في عدة خطوات :

- أجري مسح مرجعي للدراسات السابقة لدراسة الجسيمات النانوية للنحاس و الكيتوزان من حيث الخصائص و طرق التحضير و التوصيف و التطبيقات .
- أجري مسح مرجعي للدراسات السابقة لدراسة طرق تحضير الكينولين التقليدية و الحديثة .
- تم تحضير الجسيمات النانوية ل CS/CuNPs بواسطة طريقة الاختزال و باستراتيجيتين مختلفتين أحدهما طريقة (green protocol) و طريقة (ionotropic gelation) , استخدم مصدرين مختلفين لأيون النحاس, نترات النحاس الثنائي و خلات النحاس الثنائي .
- تم تحضير مشتقات الكينولين بواسطة تفاعل متعدد المكونات يتكون من أربعة مركبات هي الدايميدون , بارا كلوروبنزالدهيد ,اثيل سيانو اسيتات و اسيتات الامونيوم مع وجود الايثانول كمذيب. التفاعل في غياب الحفاز أظهر انتاجية تقريبا (٢٥%) في ٦ ساعات تحت الظروف التقليدية . قد نتج عن التفاعل الذي تم إجراؤه في غياب الحفاز تحت تأثير اشعاع الموجات فوق الصوتيه حصيلة ضعيفة للمنتج تقريبا (٢٩%) في ١٥ دقيقة .
- بناءً على النتائج السابقة ، تم اختيار طريقة التشعيع بالموجات فوق الصوتية وفقًا لمزايا هذه الطريقة مقارنةً بالطريقة التقليدية في تحسين إنتاج المنتج و في وقت قصير .
- من أجل ايجاد الحفاز المناسب لتخليق مشتقات الكينولين بواسطة تفاعل متعدد المكونات تحت اشعاع الموجات فوق الصوتيه, أربع حافزات مختلفة , CS/Cu NPs N,CS/CuNPs A , CS/CuNPs/TPP A, CS/CuNPs/TPP N, تم تحضيرها و اختبارها . تمت دراسة تأثير كتلة الحافزات الأربعة ، وأظهرت النتائج بوضوح أن ٠,١ غم من (CS/CuNPs A)قد أعطت إنتاجية عالية (~ ٩٠%) مقارنة بالحافزات الأخرى تحت نفس ظروف التفاعل.

- تم اصطناع مجموعة متنوعة من مشتقات الكينولين ايضا عبر التفاعل متعدد المكونات و تحت اشعاع الموجات فوق الصوتية باستخدام الحفاز عالي الكفاءة (CS/Cu NPs A).
- يوفر الحفاز تركيبًا فعالًا لمشتقات الكينولين الجديدة مع إنتاجية عالية ، في وقت تفاعل قصير. بالإضافة إلى ذلك ، تم حساب قيم TON و TOF وكانت قيم TON و TOF عالية بشكل ملحوظ مع كتلة صغيرة من المحفز.
- تم اجراء توصيف الحفاز بواسطة تقنيات XRD,FTIR, HRTEM,TAG, SEM وXPS .
- أظهر توصيف الحفاز ما يلي :
  - عرض طيف FT-IR قمم جديده مكثفة في منطقة بصمات الاصابع عند تردد منخفض (٥٠٠-٦٠٠) سم$^{-1}$ نتيجة تشكل روابط تناسقيه Cu–N وCu–O .
  - أظهرت نتائج XDR أنماط CS فقط دون أي نمط للجسيمات النانوية للنحاس .
  - يعرض TGA للعينات ثلاث مراحل لخسارة الكتلة .
  - صورة SEM تعرض رواسب غير متماثله من رقائق الكيتوزان.
  - أكدت XPS وجود النحاس ، والذي لم يظهر في أنماط XRD.
  - أظهرت صور TEM أن الجسيمات النانوية للنحاس متوزعة بشكل جيد على الكيتوزان والتي كانت على وجهين (111) و (110).
- تم إعادة تدوير الحفاز للعديد من المرات دون حدوث تغيير جوهري في الأداء التحفيزي.
- أخيراً ، يعد الحفاز واعداً لتخليق مشتقات الكينولين الجديدة من المتوقع لها نشاط بيولوجي. يمكن أن تؤدي النتائج التي تم الحصول عليها إلى فتح البوابة نحو حفاز من المعادن النبيلة الواعدة للمنتجات الكيماوية الدقيقة التي تستخدم الاستراتيجيات الخضراء .

Chitosan Decorated Nanoparticles for One-Pot Synthesis of Fine Chemicals

Presented By

Khadijah Saad Said Alghamdi

A thesis submitted the requirements for the degree of master of science in chemistry

Supervised By

Prof. Dr. Mohamed Mokhtar Mohamed Mostafa
Dr. Dina Abed Bakhotmah

FACULTY OF SCIENCE
KING ABDULAZIZ UNIVERSITY
JEDDAH-SAUDI ARABIA
1440H –2019G

Summary

In conclusion, in this study we have used the chitosan as a polysaccharide supported copper nanoparticles (NPs) catalyst to achieve our goals which represented in the synthesis of quinoline derivatives, which was carried out in several steps:

- A literature survey was carried out for the study of copper nanoparticles and chitosan in terms of properties, methods of preparation, characterization and applications.
- A literature survey was carried out for the study of quinoline and quinoline derivatives synthesis including classic methods and advanced methods.
- chitosan decorated copper NPs catalyst was synthesized through two reduction methods, a green protocol method and ionotropic gelation one. Two different precursors of Cu ions, copper (II) nitrate and copper (II) acetate, were used.
- Quinoline derivatives was mythized via (MCR) consist of four-component one-pot reaction of dimedone, pchlorobenzaldehyde, ethyl cyanoacetate and ammonium acetate. Neat reaction (absence of catalyst) showed ~25% yield in 6 h using ethanol under refluxing condition. The neat reaction carried out under ultrasonic irradiation resulted in poor isolated yield of the product (~29%) in 15 min.
- Based on previous results, the ultrasonic irradiation method was selected according to the advantages of this method in comparison to the conventional one in enhancing the product yield in shorter reaction time.
- In order to find out suitable chitosan decorated copper NPs catalyst, for the synthesis of quinoline derivatives via MCR under ultrasound irradiation, four different catalysts ,

  CS/CuNPs A , CS/CuNPs N, CS/CuNPs/TPP A and CS/CuNPs/TPP N, were synthesized and tested. The effect of mass of the four catalysts was studied and the results clearly showed that 0.1 g of Cu-Cs NPs provided high product's yield (~90 %) relative to the other catalyst under the same reaction conditions.

- A variety of quinolones derivatives were also synthesized via MCR under ultrasound irradiation by using the highly efficient catalyst (CS/CuNPs A).
- The catalyst provides an efficient synthesis of a new quinoline derivatives with high yield productivity, in short reaction time. In addition, the TON and TOF values were calculated and a remarkably high TON and TOF values were found with small mass of catalyst.
- Catalyst characterization was carried out by using FTIR, XRD, TGA, HRTEM, SEM-EDS, and XPS techniques.
- The Characterization of Catalyst showed the following:
- FT-IR spectra displayed new intense peaks in the fingerprint region at low – frequency (600-500 cm-1) due to formation of Cu−N and Cu−O coordinate bonds .
- XRD results showed CS patterns only without single pattern for copper NPs.
- The TGA thermogram of investigated samples display three mass loss stages.
- SEM image displayed asymmetrical deposits of chitosan flakes.
- XPS showed confirmed the presence of copper, which is not appeared in XRD patterns.
- TEM images showed Cu NPs are well dispersed over chitosan which were in two faces (111) and (110) .
- The catalyst was recycled for many times without substantial change in catalytic performance.
- Finally, the catalyst is a promising for the synthesis of novel quinoline derivatives of expected biological activity. The obtained results could open the gate towards promising noble metal free catalyst for fine chemical products utilizing green protocol.