



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه گیلان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

شیمی آلی

عنوان :

تسریع برخی از واکنشهای چند جزئی در حضور نانو ذرات W-ZnO و یک کاتالیزور اسیدی جدید

از:

سولماز زمانی کیسرائی

استاد راهنما :

پروفسور فرهاد شیرینی

استادان مشاور :

دکتر معصومه عابدینی

دکتر هادی فلاح معافی

مرداد ماه ۹۳

تقدیم به

پدر و مادر مهربانم،

به پاس صبر و محبت بی پایانشان.



شکر و سپاس نثار ایزد منان که توفیق را رفیق راهم ساخت تا این پایان نامه را به پایان برسانم.

با سپاس و تشکر فراوان از :

پدر و مادر عزیزم برای محبت بی دریغشان.

خواهر عزیزم برای همدلی و مهربانیش.

استاد فرهیخته ام جناب آقای پروفسور فرهاد شیرینی به خاطر راهنمایی های صبورانه و همدلی شان.

اساتید محترم مشاور سرکار خانم دکتر معصومه عابدینی و جناب آقای دکتر هادی فلاح معافی به خاطر راهنمایی های ارزشمندشان.

داوران گرامی جناب آقای دکتر حسن تاجیک و جناب آقای پروفسور نصرت الله محمودی.

نماینده محترم تحصیلات تکمیلی جناب آقای دکتر علیرضا خورشیدی.

دوستان عزیزم در آزمایشگاه تحقیقاتی پروفسور شیرینی به خاطر کمک های ارزنده شان.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده فارسی	خ
چکیده انگلیسی	د

فصل اول : مقدمه و تئوری

۱-۱) واکنش های چند جزئی	۲
۲-۱) نانو کاتالیزور ها	۲
۱-۲-۱) اکسیدهای فلزی	۳
۲-۲-۱) نانو اکسید روی	۳
۳-۲-۱) اکسید روی دوپ شده با تنگستن	۵
۳-۱) مایعات یونی	۵
۱-۳-۱) ساختار مایعات یونی	۶
۲-۳-۱) مزایای مایعات یونی	۶

فصل دوم : بحث و نتیجه گیری

۱-۲) مقدمه	۹
۲-۲) روش تهیه نانو کامپوزیت W-ZnO	۹
۳-۲) شناسایی کاتالیزور W-ZnO	۹
۱-۳-۲) آنالیز XRD	۱۰
۲-۳-۲) آنالیز BET	۱۰
۳-۳-۲) آنالیز SEM	۱۱
۴-۳-۲) آنالیز TEM	۱۱
۴-۲) بیس کومارین ها	۱۲
۱-۴-۲) تهیه بیس (۴-هیدروکسی کومارین -۳-یل) متان ها	۱۲
۲-۴-۲) مکانیسم تهیه بیس کومارین ها در حضور نانو ذرات W-ZnO	۱۹
۵-۲) تهیه ۱' و ۱'-دی سولفو-[۲' و ۲'-بی پیریدین]-۱ و ۱'-دی ایوم کلراید	۲۳
۶-۲) شناسایی $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2(\text{Cl})_2$	۲۳
۱-۶-۲) طیف مادون قرمز (IR)	۲۳
۲-۶-۲) طیف $^1\text{H NMR}$	۲۴
۳-۶-۲) آنالیز جرمی (Mass)	۲۶

۲۷	اندازه گیری قدرت اسیدی کاتالیزور..... (۴-۶-۲)
۲۹	تهیه زانتن ها..... (۷-۲)
۲۹	تهیه آریل $H-14$ - دی بنزو [a, j] زانتن ها در حضور $[BiPy](SO_3H)_2(Cl)_2$ در فاز جامد..... (۱-۷-۲)
۳۱	تهیه ۱، ۸- دی اکسو-اکتا هیدرو زانتن ها در حضور $[BiPy](SO_3H)_2(Cl)_2$ در فاز جامد..... (۲-۷-۲)
۳۴	تهیه ۱۲-آریل-تترا هیدرو بنزو زانتن-۱۱-اون ها در حضور $[BiPy](SO_3H)_2(Cl)_2$ در فاز جامد..... (۳-۷-۲)
۳۸	مکانیسم تهیه زانتن ها در حضور کاتالیزور اسیدی $[BiPy](SO_3H)_2(Cl)_2$ (۴-۷-۲)
۴۲	تهیه بیس (۴-هیدروکسی کومارین-۳-یل) متان هادر حضور $[BiPy](SO_3H)_2(Cl)_2$ (۸-۲)
۴۶	تهیه بیس ایندولیل متان ها..... (۹-۲)
۴۶	تهیه بیس ایندولیل متان ها در حضور $[BiPy](SO_3H)_2(Cl)_2$ در فاز جامد..... (۱-۹-۲)
۴۶	مکانیسم تهیه بیس ایندولیل متان ها..... (۲-۹-۲)
۵۱	نتیجه گیری.....
۵۱	پیشنهاد برای کارهای آینده.....

فصل سوم : کارهای تجربی

۵۳	تکنیک های عمومی..... (۱-۳)
۵۴	روش تهیه نانو کامپوزیت $W-ZnO$ (۲-۳)
۵۴	روش عمومی تهیه بیس کومارین ها در حضور نانو ذرات $W-ZnO$ (۳-۳)
۵۵	مشخصات طیفی برخی از بیس کومارین ها..... (۱-۳-۳)
۵۵	۳، ۳' - (پیریدین-۴-یل متیلن) بیس (۴-هیدروکسی-۲H-۲-کرومن-۲-اون)..... (۱-۳-۳)
۵۵	روش تهیه $[BiPy](SO_3H)_2(Cl)_2$ (۴-۳)
۵۶	روش عمومی تهیه بیس کومارین ها در حضور $[BiPy](SO_3H)_2(Cl)_2$ (۵-۳)
۵۶	مشخصات طیفی برخی از بیس کومارین ها..... (۱-۵-۳)
۵۶	روش عمومی تهیه آریل $H-14$ - دی بنزو [a, j] زانتن ها در حضور $[BiPy](SO_3H)_2(Cl)_2$ (۶-۳)
۵۷	مشخصات طیفی آریل $H-14$ - دی بنزو [a, j] زانتن ها..... (۱-۶-۳)
۵۷	۱۴- (۳-نیتروفنیل)- $H-14$ - دی بنزو [a, j] زانتن..... (۱-۱-۶-۳)
۵۷	روش عمومی تهیه ۱، ۸- دی اکسو-اکتا هیدرو زانتن ها در حضور $[BiPy](SO_3H)_2(Cl)_2$ (۷-۳)
۵۷	روش عمومی تهیه ۱۲-آریل-۱۰، ۱۲، ۹، ۸- تتراهیدرو بنزو [a] زانتن-۱۱-اون ها در حضور $[BiPy](SO_3H)_2(Cl)_2$ (۸-۳)
۵۸	مشخصات طیفی ۹، ۹- دی متیل-۱۲- (نفتالن-۲-یل) ۱۰، ۹- دی هیدرو- $H-8$ بنزو [a] زانتن-۱۱ (H ۱۲)-ان در حضور $[BiPy](SO_3H)_2(Cl)_2$ (۱-۸-۳)
۵۸	روش عمومی تهیه بیس ایندولیل متان ها در حضور $[BiPy](SO_3H)_2(Cl)_2$ در دمای اتاق..... (۹-۳)

پیوست ها	۶۰
منابع	۸۰
ضمائم	۸۷

فهرست جدول ها

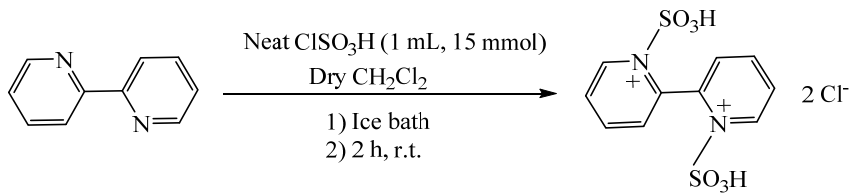
عنوان	صفحه
جدول (۱-۱): ساختار برخی از معروف ترین مایعات یونی.....	۷
جدول (۱-۲): برخی از ویژگیهای W-ZnO.....	۱۰
جدول (۲-۲): اثر دما و مقدار کاتالیز گر روی واکنش ۴-کلرو بنزالدهید و ۴-هیدروکسی کومارین.....	۱۲
جدول (۳-۲): تهیه بیس کومارین ها در حضور W-ZnO، در حلال آب و دمای ۸۰ درجه سانتی گراد.....	۱۳
جدول (۴-۲): تهیه بیس کومارین ها از واکنش آلدئیدهای محافظت شده و ۴-هیدروکسی کومارین در حضور W-ZnO.....	۱۷
جدول (۵-۲): مقایسه نتایج به دست آمده در سنتز بیس کومارین ها در حضور W-ZnO با برخی از کاتالیزگرهای دیگر.....	۱۹
جدول (۶-۲): محاسبه اسیدیته هامت (H ₀) برای [BiPy](SO ₃ H) ₂ (Cl) ₂	۲۱
جدول (۷-۲): اثر دما و مقدار کاتالیزور [BiPy](SO ₃ H) ₂ (Cl) ₂ در سنتز مشتق زانتن از ۴-کلرو بنزالدهید و ۲-نفتول.....	۲۲
جدول (۸-۲): تهیه آریل-۱۴H- دی بنزو [a, z] زانتن ها در حضور [BiPy](SO ₃ H) ₂ (Cl) ₂ در فاز جامد در دمای ۹۰ °C.....	۲۹
جدول (۹-۲): تهیه ۱،۸- دی اکسو- اکتا هیدرو زانتن ها در حضور [BiPy](SO ₃ H) ₂ (Cl) ₂ در فاز جامد در دمای ۹۰ °C.....	۳۲
جدول (۱۰-۲): تهیه ۱۲-آریل-تترا هیدرو بنزو زانتن-۱۱-اون ها در حضور [BiPy](SO ₃ H) ₂ (Cl) ₂ در فاز جامد.....	۳۵
جدول (۱۱-۲): مقایسه برخی از نتایج حاصل از روش حاضر (I) با برخی از موارد گزارش شده توسط N-سولفونیک اسید پلی (۴- وینیل پیریدینیوم) کلرید (II) [۷۱]، ساخارین سولفونیک اسید (III) [۷۴]، سوکسینیمید N-سولفونیک اسید (IV) [۷]، [H-NMP][HSO ₄][۸۰]، [۱،۳-دی سولفونیک اسید ایمیدازولیوم هیدروژن سولفات (VI) [۸۱].....	۳۷
جدول (۱۲-۲): اثر دما و مقدار کاتالیز گر روی واکنش ۴-کلرو بنزالدهید و ۴-هیدروکسی کومارین.....	۴۲
جدول (۱۳-۲): تهیه بیس کومارین ها در حضور [BiPy](SO ₃ H) ₂ (Cl) ₂ ، در حلال اتانول و دمای ۸۰ درجه سانتی گراد.....	۴۳
جدول (۱۴-۲): مقایسه نتایج به دست آمده در سنتز بیس کومارین ها در حضور [BiPy](SO ₃ H) ₂ (Cl) ₂ با برخی کاتالیزورهای دیگر.....	۴۲
جدول (۱۵-۲): اثر دما و مقدار کاتالیز گر و حلال در واکنش تهیه بیس ایندولیل متان ها.....	۴۷
جدول (۱۶-۲): تهیه بیس ایندولیل متان ها در حضور کاتالیز گر [BiPy](SO ₃ H) ₂ (Cl) ₂ ، در غیاب حلال و تحت دمای اتاق.....	۳۵
جدول (۱۷-۲): مقایسه اثرات کاتالیزوری، کاتالیزورهای مختلف بر روی سنتز بیس ایندولیل متان حاصل از ۴-کلرو بنزالدهید	

فهرست شکل ها

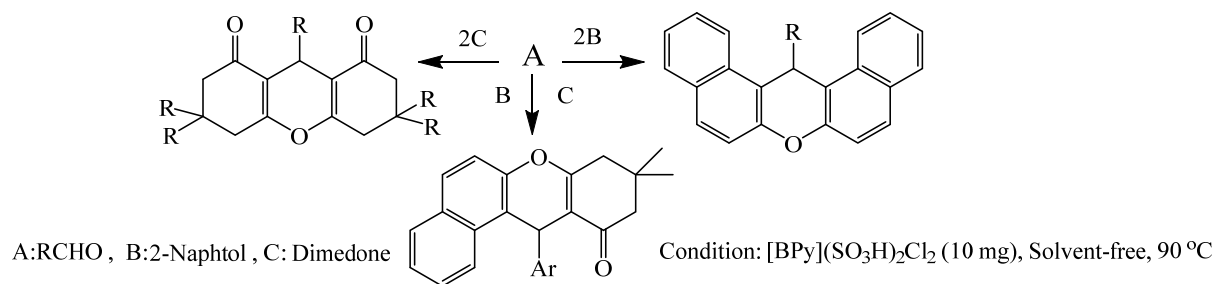
صفحه	عنوان
۴.....	شکل (۱-۱): تهیه ایندول تیوپیرانو کرومن ها.....
۴.....	شکل (۲-۱): تهیه دی هیدرو پیرانو [c-۳و ۲] کرومن ها.....
۴.....	شکل (۳-۱): تهیه ۶-آمینو پیران
۴.....	شکل (۴-۱): تهیه بنزوتیازول ها.....
۴.....	شکل (۵-۱): تهیه زانتن ها.....
۴.....	شکل (۶-۱): تهیه بنزو [b] فوران ها.....
۱۰.....	شکل (۱-۲): طیف XRD مربوط به W-ZnO.....
۱۱.....	شکل (۲-۲): طیف SEM مربوط به W-ZnO.....
۱۱.....	شکل (۳-۲): طیف TEM مربوط به W-ZnO.....
۱۲.....	شکل (۴-۲): تهیه بیس (۴-هیدروکسی کومارین -۳-ایل) متان ها.....
۲۳.....	شکل (۱۰-۲): تهیه کاتالیزگر $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2(\text{Cl})_2$
۲۴.....	شکل (۱۱-۲): طیف مادون قرمز BiPy (A) و $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2(\text{Cl})_2$ (B).....
۲۵.....	شکل (۱۲-۲): طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2(\text{Cl})_2$
۲۷.....	شکل (۱۴-۲): طیف Mass مربوط به کاتالیزور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2(\text{Cl})_2$
۲۸.....	شکل (۱۵-۲): طیف جذبی ۴-نیتروآنیلین (شناساگر) (A) و $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2(\text{Cl})_2$ (کاتالیزگر) (B) در CCl_4
۲۹.....	شکل (۱۶-۲): تهیه آریل -۱۴H- دی بنزو [a, j] زانتن ها در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2(\text{Cl})_2$ در فاز جامد.....
۳۲.....	شکل (۱۷-۲): تهیه ۱، ۸- دی اکسو- اکتا هیدرو زانتن ها در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2(\text{Cl})_2$ در فاز جامد.....
۳۴.....	شکل (۱۸-۲): تهیه ۱۲-آریل-تترا هیدرو بنزو زانتن -۱۱-اون ها در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2(\text{Cl})_2$ در فاز جامد.....
۳۸.....	شکل (۲-۱۹): مکانیسم تهیه زانتن ها در حضور کاتالیزور اسیدی $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2(\text{Cl})_2$
۳۹.....	شکل (۲۰-۲): طیف IR ترکیب ۹،۹-دی متیل-۱۲- (نفتالن-۲-ایل)-۱۰،۹-دی هیدرو-۸H-بنزو [a] زانتن-۱۱ (۱۲H) -ان.....
-	شکل (۲۱-۲): طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۹،۹-دی متیل-۱۲- (نفتالن-۲-ایل)-۱۰،۹-دی هیدرو-۸H-بنزو [a] زانتن-۱۱ (۱۲H) -ان.....
۴۰.....	ان.....
-	شکل (۲۲-۲): طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۹،۹-دی متیل-۱۲- (نفتالن-۲-ایل)-۱۰،۹-دی هیدرو-۸H-بنزو [a] زانتن-۱۱ (۱۲H) -ان.....
۴۱.....	ان.....
۴۲.....	شکل (۲۳-۲): تهیه بیس (۴-هیدروکسی کومارین -۳-ایل) متان ها.....
۴۷.....	شکل (۲۴-۲): تهیه بیس ایندولیل متان ها در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2(\text{Cl})_2$ در فاز جامد.....

- شکل (۲-۲۵): مکانیسم احتمالی سنتز بیس ایندولیل متان‌ها در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2(\text{Cl})_2$ ۵۰
- شکل (۳-۱): تهیه بیس کومارین‌ها در حضور نانو ذرات W-ZnO ۵۴
- شکل (۳-۲): تهیه کاتالیزگر $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2(\text{Cl})_2$ ۵۵
- شکل (۳-۳): تهیه بیس کومارین‌ها در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2(\text{Cl})_2$ ۵۶
- شکل (۳-۵): تهیه ۱، ۸-دی‌اکسو-اکتا هیدرو زانتن‌ها در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2(\text{Cl})_2$ ۵۷
- شکل (۳-۶): تهیه ۱۲-آریل-۸، ۹، ۱۰، ۱۲-تتراهیدرو بنزو [a] زانتن -۱۱-اون‌ها در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2(\text{Cl})_2$ ۵۸
- شکل (۳-۷): تهیه بیس ایندولیل متان‌ها در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2(\text{Cl})_2$ در دمای اتاق ۵۹

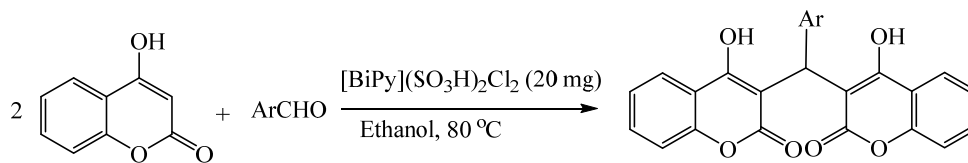
در پروژه حاضر، $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ به عنوان يك واكنشگر جديد و موثر براى تسريع واكنش هاى آلئى سنتز و معرفى شده است.



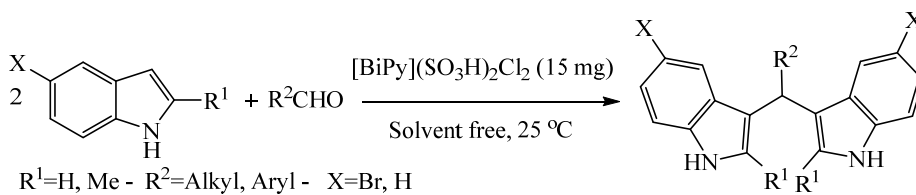
اين واكنشگر به خوبى قادر است واكنش تهيه انواع زانتن ها از جمله آريل- $14H$ -دى بنزو $[\text{a}_2]$ زانتن ها، $8,1$ -دى اكسو-اكتاهيدرو زانتن ها و 12 -آريل- $9,10,12$ -تتراهيدرو بنزو $[\text{a}]$ زانتن 11 -اون ها را در غياب حلال و با بهره هاى خوب تا عالى تسريع نمايد.



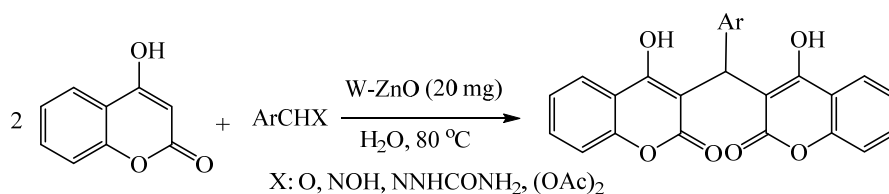
همچنين $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ به عنوان يك كاتاليزور موثر و مناسب در تسريع سنتز بيس كومارين ها مورد استفاده قرار گرفته است.



بعلاوه اين كاتاليزور توانايى خوبى براى افزايش سرعت واكنش تهيه بيس ايندوليل متان ها در غياب حلال از خود نشان مى دهد.



در پايان، نانوذرات W-ZnO به عنوان يك كاتاليزور موثر در تسريع سنتز بيس كومارين ها در آب معرفى شده است.



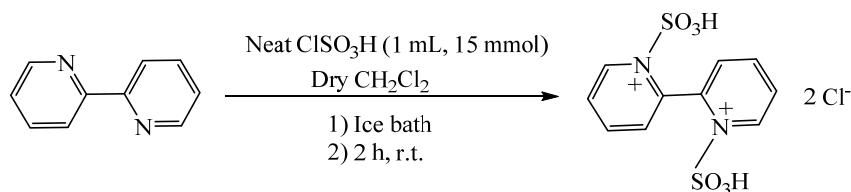
كليد واژه: $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ ، نانو ذرات W-ZnO، واكنش چند جزئى، بيس كومارين ها، زانتن ها، بيس ايندوليل

متان ها

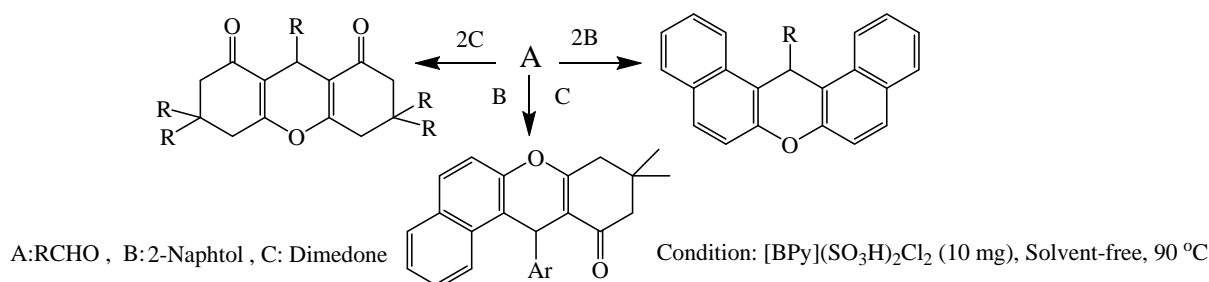
Title: Promotion of some of the multi component reactions in the presence of W-ZnO nano particles and a new acidic catalyst.

Solmaz Zamani Kiasaraei

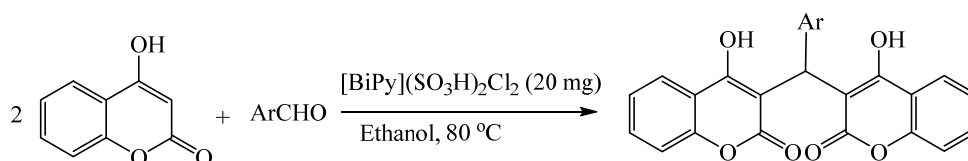
In this study, we have introduced $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$, as a new and efficient catalyst for the promotion of organic reactions.



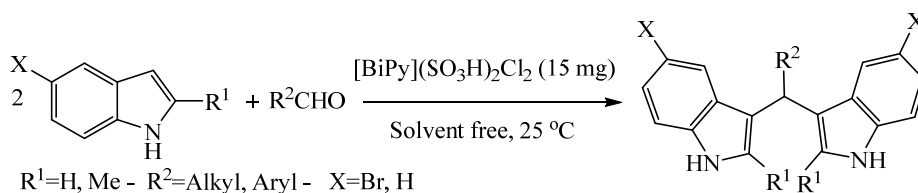
This reagent efficiently catalyze the synthesis of 14-aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes, 1,8-dioxooctahydroxanthenes, and tetrahydrobenzo[*a*]xanthenes-11-one derivatives in the absence of solvent in good to excellent yields.



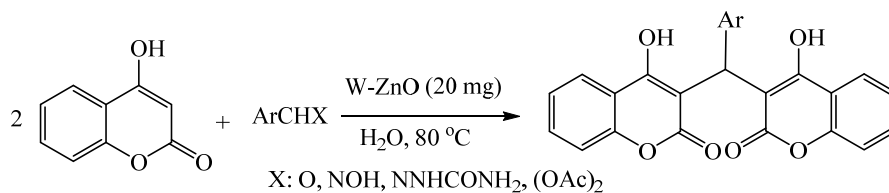
$[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ can also be used as an efficient and appropriate catalyst for the synthesis of bis coumarins.



In addition, this reagent showed high efficiency for the synthesis of bis (indolyl) methanes in the absence of solvent.

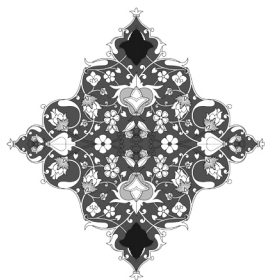


Finally, we have introduced W-ZnO nano particles, as an efficient catalyst for the synthesis of bis coumarins in water.



Key Word: $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$, W-ZnO nano particles, Multi-component reactions, Biscoumarins, Xanthenes, Bis (indolyl) methanes.

فصل اول
مقدمه و تئوری



۱-۱) واکنش های چند جزئی^۱

واکنش های چند جزئی (MCRs)، انواع خاصی از واکنش های آلی سنتزی هستند که در آن ها سه یا تعداد بیشتری ماده اولیه برای تولید یک محصول با یکدیگر وارد واکنش می شوند. در دهه های اخیر استفاده از این روش به سبب توانایی بالای آن در تولید سریع و با مقادیر بالای دسته ای از ترکیبات در حوزه شیمی دارویی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱].

۱-۲) نانو کاتالیزورها

در اکثر واکنش های شیمیایی از یک کاتالیزور برای افزایش سرعت واکنش استفاده می شود. هدف شیمی دانان، تولید کاتالیزورهایی با فعالیت و بازدهی بالا، گزینش پذیری کامل، قابلیت جداسازی و بازیابی از مخلوط واکنش، مصرف انرژی کم و عمر بالا است. در میان انواع کاتالیزورها، نانو کاتالیزورها یک نوع از پرکاربردترین آنها می باشند. بازده بالا، صرفه ی اقتصادی، هدر رفت کم مواد شیمیایی، مصرف گرما و انرژی پایین و استفاده ی بهینه از مواد شیمیایی اولیه، از مزایای استفاده از آنها می باشد. برای صرفه جویی اقتصادی و استفاده ی بهینه از این کاتالیزورها، معمولاً آنها را به صورت کامپوزیت می سازند. با توجه به اهمیت این دسته از ترکیبات تحقیقات در حوزه ی نانو کاتالیزورها، همواره یکی از بحث های جذاب در نانوشیمی و شیمی سبز^۲ بوده است. از آنجایی که شیمی سبز به بحث در مورد واکنش های شیمیایی سالم با محصولات بی خطر و با حداکثر بازده (حداقل مصرف ماده و انرژی) می پردازد نانو کاتالیزور ها می توانند ما را به سوی این هدف سوق دهند.

ابعاد نانو، شرایطی عالی برای استفاده از نانو ذرات بعنوان کاتالیزور مهیا کرده است. سطح فعال بالا و گزینش پذیری عالی در آنها باعث افزایش سرعت و بازده واکنش می شود. نانو کاتالیزور ها، محاسن کاتالیزور های همگن (سطح بالا) و ناهمگن (قابلیت جداسازی) را در خود جمع کرده اند.

هرچند روند تحقیقات در زمینه ی سازوکار واکنش های نانو کاتالیزور ها کند و پراکنده بوده است، اما همچنان تحقیقات در سایر جنبه های این علم به سرعت ادامه دارد و روز به روز بر جذابیت آن افزوده می شود.

^۱Muli-componen reactions

^۲Green chemisry

نانوکاتالیزور ها می توانند در گروه های زیر طبقه بندی شوند:

- ۱) نانوذرات فلزی (MNPs)
- ۲) نانو ذرات فلزی حفاظت شده (SMNPs)
- ۳) نانو اکسید های فلزی (NMOs)
- ۴) مخلوطی از دو یا تعداد بیشتری از نانو اکسید های فلزی
- ۵) سیستم های نانو پروس

۱-۲-۱) اکسید های فلزی

از میان دسته های مختلف نانو کاتالیزورها، اکسید های فلزی از پرکاربردترین و مناسب ترین آنها می باشند که به طور وسیع در واکنش های چند جزئی مورد استفاده قرار گرفته اند.

استفاده از اکسید های فلزی با وجود فعالیت شیمیایی بالا، به دلیل ساختار فیزیکی نامناسب آنها با مشکلاتی رو به رو است. برای افزایش فعالیت کاتالیزوری و بهبود خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و الکترونیکی تولید نانو کریستال های اکسید فلزات به عنوان کاتالیزور در واکنش های آلی بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

تعدادی از نانو اکسید های فلزی که به طور معمول در واکنش های مختلف مورد استفاده قرار می گیرند عبارتند از: Fe_3O_4 ، Fe_2O_3 ، ZnO ، TiO_2 ، MgO ، CuO ، ZrO_2 ، In_2O_3 ، CeO_2 ، Al_2O_3 که از میان آن ها Fe_3O_4 ، ZnO و TiO_2 بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند [۲].

۱-۲-۲) نانو اکسید روی

نانو اکسید روی به عنوان یک کاتالیزور بسیار موثر و ملایم برای تسریع بسیاری از واکنش های آلی مورد استفاده قرار می گیرد. از مزایای این کاتالیزور می توان به ارزان و در دسترس بودن، غیر سمی بودن، سازگاری با محیط زیست، خوردگی پایین، پایداری فیزیکی و شیمیایی و ظرفیت بالای اکسید کنندگی آن اشاره نمود [۳].

از این کاتالیزور در واکنش های مختلفی استفاده شده است که برخی از مهم ترین آن ها عبارتند از: تهیه ایندول تیو پیرانو کرومن ها^۱ [۴]، دی هیدرو پیرانو [۲-۳ و C] کرومن ها^۲ [۵]، مشتقات ۶-آمینو پیران ها^۳ [۶]، بنزوتیازول ها^۴ [۷]، زانتن ها^۵ [۸] و بنزو [b] فوران ها^۹ [۹] (شکل ۱-۱ تا ۱-۶).

^۱Indole-annulated thiopyrano-chromene

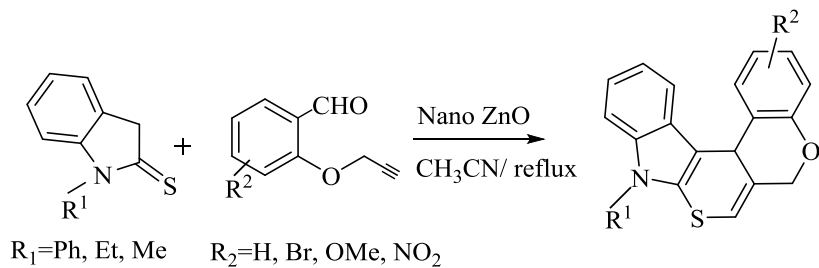
^۲Dihydropyrano[2,3-c]chromenes

^۳6-amino pyran derivative

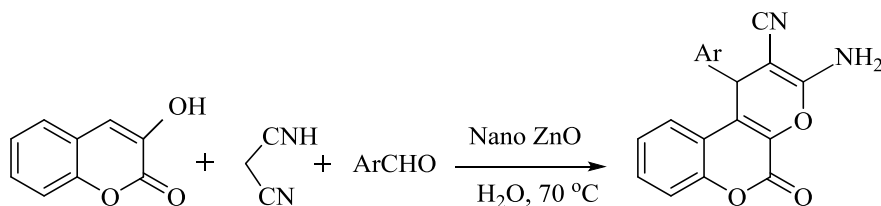
^۴Benzothiazoles

^۵Xanthene

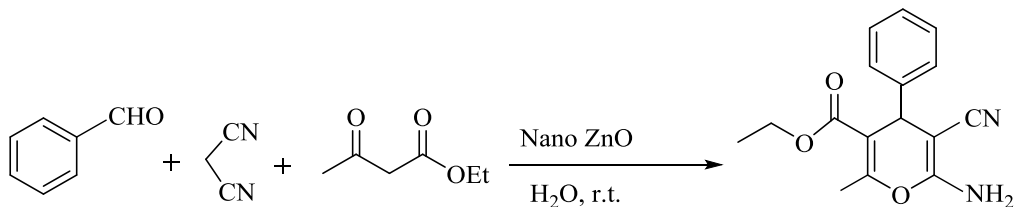
^۶Benzo[b]furans



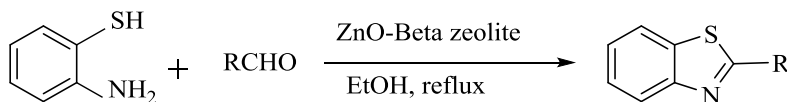
شکل (۱-۱): تهیه ایندول تیوپیرانو کرومن ها



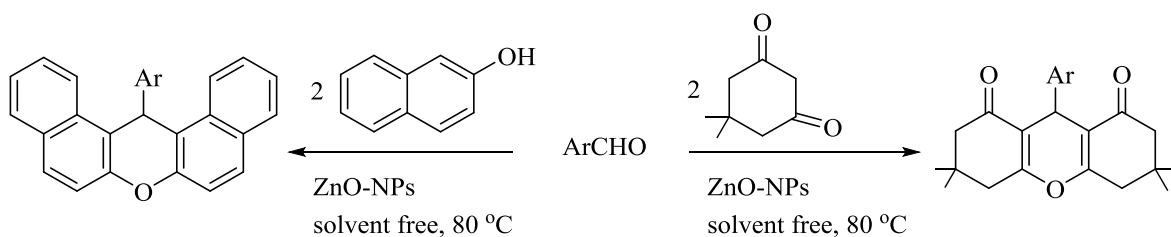
شکل (۲-۱): تهیه دی هیدرو پیرانو [۲-۳] کرومن ها



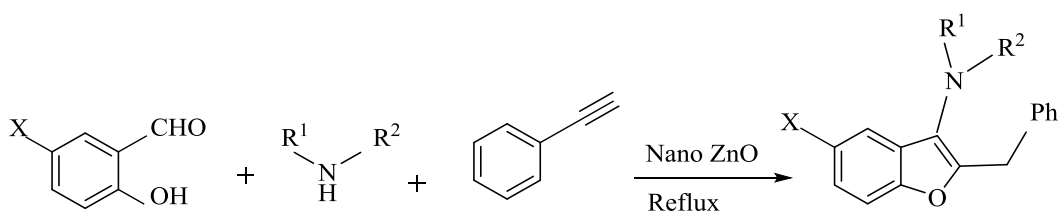
شکل (۳-۱): تهیه ۶-آمینو پیران



شکل (۴-۱): تهیه بنزوتیازول ها



شکل (۵-۱): تهیه زانتن ها



شکل (۶-۱): تهیه بنزو [b] فوران ها

۱-۲-۳) اکسید روی دوپ شده با تنگستن

نانو اکسید روی به عنوان یک واکنشگر اسیدی جامد، در تبدیلات آلی نقش مهمی دارد. یکی از مهم ترین کاربردهای این کاتالیزور استفاده در واکنش های فوتوکاتالیتیکی تحت نور UV است [۱۹-۲۰].

در سال ۲۰۰۸، ما^۱ و همکارانش گزارش کردند که فعالیت کاتالیزوری TiO₂ دوپ شده با تنگستن در تخریب فوتوکاتالیتیکی متیل اورانژ به طرز قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. به نظر می رسد که این مسئله به دلیل افزایش خاصیت اسیدی سطح TiO₂ می باشد [۲۰].

همچنین در سال ۲۰۱۳ گروه تحقیقاتی دکتر فلاح W-ZnO (۴ مول درصد) را تهیه و شناسایی کردند. در ادامه با استفاده از این کاتالیزور به بررسی واکنش تخریب متیلن بلو پرداختند. نتایج نشان داد که حضور W باعث افزایش قابل ملاحظه ای در فعالیت فوتوکاتالیزوری نانو ZnO شده است [۲۱].

۱-۳) مایعات یونی

استفاده گسترده از حلال های سمی و فرار^۲ در صنایع شیمیایی منجر به آسیب دیدگی جدی محیط زیست می شود. بنابراین یافتن جایگزین مناسبی برای این حلال ها به شدت در صنایع دارویی و شیمیایی مورد نیاز است. دی اکسید کربن فوق بحرانی^۳ و مایعات یونی^۴ از مواد جدیدی هستند که امروزه به عنوان حلال و همچنین کاتالیزور سبز شناخته می شوند. مایعات یونی شامل ترکیباتی آلی هستند که تماما از یون ها تشکیل شده اند. معمولا این ترکیبات در دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی گراد مایع هستند و چون فشار بخار^۵ قابل ملاحظه ای ندارند، غیر فرار^۶ بوده و مشکلی برای محیط زیست ایجاد نمی کنند.

مایعات یونی ترکیباتی هستند که در چند سال اخیر انقلابی در علم شیمی و صنایع دارویی به پا کرده اند [۲۲-۲۴]. استفاده از این ترکیبات به عنوان حلال، نقش بسیار مهمی در کاهش استفاده از ترکیبات خطرناک، سمی و آلوده کننده محیط زیست را دارد.

همچنین مایعات یونی می توانند جایگزین بسیاری از حلال های معمول در صنایع دارویی باشند. حلال های آلی فرار مهم ترین منبع ایجاد آلودگی زیست محیطی می باشند. البته این بدین معنی نیست که مایعات یونی تماما جزء حلال های سبز محسوب می شوند، چون بعضی از آنها شدیداً سمی نیز هستند. مایعات یونی به چند دسته تقسیم می شوند که عبارتند از: مایعات یونی در دمای اتاق^۷، مایعات یونی کایرال^۸، مایعات یونی آب گریز و غیره که از میان انواع مختلف آنها، مایعات یونی در دمای اتاق کاربرد بسیار گسترده ای در واکنش های شیمیایی یافته اند.

^۱Ma

^۲Volatile

^۳Supercritical CO₂

^۴Ionic Liquids

^۵Vapor pressure

^۶Nonevolatile

^۷(Room Temperature Ionic Liquids: RTILs)

^۸Chiral ILs

۱-۳-۱) ساختار مایعات یونی

ساختار مولکولی مایعات یونی متشکل از کاتیون ها و آنیون های مختلف است. در این ترکیبات معمولاً نقش کاتیون را یک ترکیب آلی حجیم (با بار مثبت) ایفا می کند اما آنیون ها (با بار منفی) از لحاظ حجم بسیار کوچک تر هستند و ساختار آنها معدنی است. به دلیل تفاوت اندازه بین آنیون ها و کاتیون ها، پیوند میان دو جزء تشکیل دهنده ضعیف است و این ترکیبات در دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی گراد به صورت مایع وجود دارند.

ساختار مایع یونی مانند ساختار نمک طعام است ولی نمک طعام به علت پیوند قوی بین کاتیون و آنیون آن (شباهت بالای آنیون و کاتیون از نظر اندازه، بار و ماهیت) ساختار بلورین مستحکم دارد و در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به صورت مذاب در می آید. دسته بندی مایعات یونی بر اساس دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد در نظر گرفته شده است. به گروهی از مایعات یونی که در دمایی بالاتر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد مایع هستند، مایعات مذاب و دسته ای که در پایین تر از این دما حالت مایع دارند، مایعات یونی گفته می شود. بعضی از مایعات یونی نیز در دمای اتاق مایع هستند که به آنها مایعات یونی در دمای اتاق گفته می شود.

۱-۳-۲) مزایای مایعات یونی

مهمترین ویژگی های مایعات یونی شامل موارد زیر است:

۱- این ترکیبات فشار بخار قابل ملاحظه ای ندارند، در نتیجه بر خلاف حلال های آلی معمولی غیر فرار هستند و مشکلی برای محیط زیست ایجاد نمی کنند.

۲- مایعات یونی بسیار بیش از ترکیبات آلی رسانا بوده و آنزیم های مختلف در آنها به راحتی محلول هستند.

۳- این مواد معمولاً با استفاده از روشهای بسیار ساده از محیط واکنش قابل جداسازی و استفاده مجدد هستند.

۴- مایعات یونی به راحتی تشکیل پلیمر و ژل می دهند و انواع مختلف واکنش آلی و معدنی در آنها انجام پذیر است.

۵- این ترکیبات یونی قادر هستند مواد مختلف از قبیل نمک ها، چربی ها، پروتئین ها، آمینواسیدها، قندها و پلی ساکاریدها را در خود حل کنند. همچنین مولکول های آلی مانند نفت خام، جوهرها، پلاستیک ها و حتی DNA نیز به راحتی در مایعات یونی مختلف محلول هستند.

۶- با تغییر کاتیون یا آنیون می توان مایع یونی ساخت که خواص فیزیکی آنها نظیر حلالیت، ویسکوزیته و غیره متفاوت باشند. نسبت به مایعات یونی متداول داشته باشند.

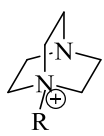
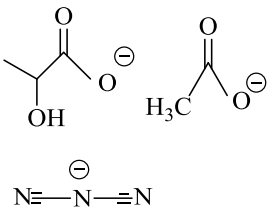
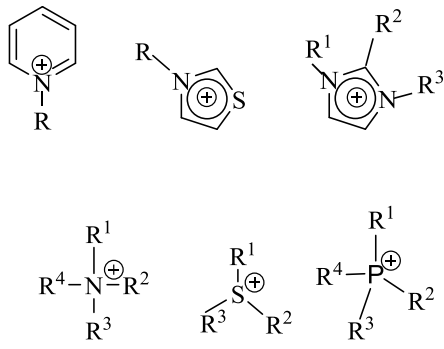
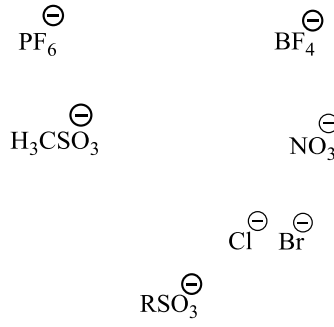
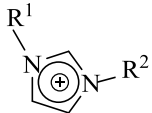
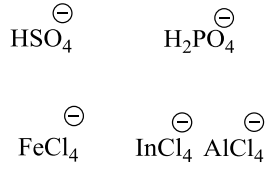
۷- با انتخاب کاتیون یا آنیون خاص می توان مایعات یونی تهیه می شوند که برای کاتالیز کردن یک واکنش خاص یا استخراج گونه های فلزی به صورت گزینشی کاربرد دارند. اینگونه ترکیبات را مایعات یونی با کاربری خاص می نامند.

همچنین مزیت مایعات یونی نسبت به حلال های معمولی مثل حلال های کلردار عبارتند از:

- ۱- مایعات یونی قادر به حل کردن گستره وسیعی از ترکیبات آلی، معدنی و آلی-فلزی هستند.
- ۲- به شدت قطبی بوده و فشار بخار ناچیز دارند.
- ۳- فشار بخار ناچیز دارند و غیر فرارند.
- ۴- عموماً در مقابل حرارت تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد پایدار و مقاوم هستند.
- ۵- در گستره وسیعی از دما (تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد) به صورت مایع روان می باشند.
- ۶- هدایت الکتریکی بسیار بالایی دارند.
- ۷- با بسیاری از حلال های آلی غیر قابل امتزاج هستند.

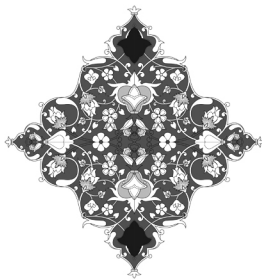
در جدول ۱-۱- ساختار برخی از معروف ترین مایعات یونی آورده شده است [۲۵]

جدول (۱-۱): ساختار برخی از معروف ترین مایعات یونی

ماید یونی	کاتیون	آنیون
بازی		
خشتی		
اسیدی		

$R^1, R^2, R^3, R^4 = \text{alkyl, aryl, alkylacid, -ketone, -ester, -ether etc., including chiral.}$

فصل دوم
بحث و نتیجه گیری



۲-۱) مقدمه

در سالهای اخیر تحقیقات در زمینه نانو ذرات به دلیل ویژگیهای خاص این نوع کاتالیزورها به طور قابل ملاحظه ای افزایش یافته است.

از میان این نوع از کاتالیزورها نانو اکسیدهای فلزی به طور گسترده ای در واکنش های آلی استفاده می شوند، همان طور که در بخش اول نیز اشاره شد اکسید روی، به عنوان یک کاتالیزگر اسیدی جامد، در انواع مختلفی از واکنش های مهم آلی مورد استفاده قرار گرفته است [۴-۹].

در سالهای اخیر تهیه و استفاده از نانو کاتالیزورها در تبدیلات آلی به بخش مهمی از برنامه تحقیقاتی گروه دکتر شیرینی و همکارانش تبدیل شده است [۲۶-۲۷ و ۲۸].

در ادامه این مطالعات، بر آن شدیم تا به بررسی تهیه نانو کامپوزیت W-ZnO و کاربرد آن در تسریع تهیه بیس کومارین ها پردازیم.

۲-۲) روش تهیه نانو کامپوزیت W-ZnO

نانو ذرات W-ZnO به وسیله روش sol-gel از ماده اولیه ی روی و تنگستن ساخته می شود. استات روی دو آب $[Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O]$ به عنوان منبع اکسید روی در این فرآیند مورد استفاده قرار گرفت. در این روش ۰/۰۲ مول استات روی دو آب در ۵۰ میلی لیتر اتانول حل شده و به مدت نیم ساعت در دمای ۵۰ درجه هم زده شد. سپس مقدار مشخصی از سدیم تنگستات (۸ مول درصد به نسبت استات روی دو آب) در مخلوط آب و اتانول حل کرده و به شدت هم زده شد. سپس محلول حاصل قطره قطره به مخلوط استات روی دو آب و متانول اضافه و به این ترتیب محلول A حاصل گردید. بعد از آن ۰/۰۴ مول سدیم هیدروکسید در ۵۰ میلی لیتر متانول در حرارت ۵۰ درجه به مدت یک ساعت هم زده شد و محلول B حاصل گردید.

برای ساخت نانو ذرات W-ZnO، محلول B قطره قطره و طی مدت نیم ساعت همراه با همزدن پیوسته به محلول A افزوده شد و سپس مخلوط حاصل به مدت نیم ساعت تحت حرارت ۵۰ درجه قرار گرفت تا به صورت یک محلول همگن بدست آید. محلول پس از دو ساعت هم زدن و سرد شدن در دمای اتاق شروع به رسوب دادن کرد. پس از سرد شدن در دمای اتاق و با گذشت ۲۴ ساعت، ترکیب کلوئیدی بدست آمده که چندین بار توسط متانول شسته شد. در نهایت رسوب بدست آمده در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک و سپس در ۳۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت کلسینه شد.

۲-۳) شناسایی کاتالیزور W-ZnO

ساختار نانو کامپوزیت W-ZnO توسط تکنیکهای مختلفی همچون XRD, ICP-OES, BET, TEM و SEM مورد شناسایی قرار گرفت.