

دانشگاه لرستان  
دانشکده علوم  
گروه شیمی

عنوان پایان نامه  
استیلاسیون الکلها، فنولها و آمینها روی سطح نانوذرات  $ZnAl_2O_4$  و  
 $ZnAl_2O_4/SiO_2$  به عنوان کاتالیزور تحت شرایط بدون حلال

نگارش  
سمیه پناهنده جو

استاد راهنما  
دکتر سعید فرهادی

استاد مشاور  
دکتر ابراهیم مهدی پور

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد  
در رشته شیمی معدنی

۱۳۸۸ / ۳ / ۱

مراکز اطلاعات مکتب علمی لرستان  
تسبیح درازک

مهرماه - ۱۳۸۷

۱۱۳۶۸۴



### صور تجلسه ی ارزشیابی پایان نامه ی کارشناسی ارشد

جلسه ی دفاع از پایان نامه ی کارشناسی ارشد خانم سمیه پناهنده جو

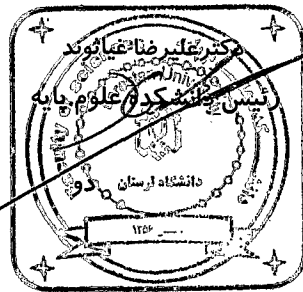
تحت عنوان: استیلاسیون الکلها، فنولها و آمینهاروی سطح نانوذرات ZnA l<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و

ZnA l<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> به عنوان کاتالیزور تحت شرایط بدون حلال

در تاریخ پانزدهم مهرماه یکهزار و سیصد و هشتاد و هفت (۱۳۸۷/۷/۱۵) در دانشکده علوم پایه دانشگاه لرستان ارائه گردید و هیئت داوران براساس کیفیت پایان نامه، استماع دفاعیه و نحوه ی پاسخ به سوال ها، پایان نامه ایشان را برای دریافت درجه ی کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی معادل با ۸ واحد بانمره ی (به حروف)..... (به عدد)..... و با درجه ی .....مورد تایید قرارداد.

امضاء	مرتبه علمی	هیات داوران
	دانشیار	۱- استاد راهنما: دکتر سعید فرهادی
	استادیار	۲- استادمشاور: دکتر ابراهیم مهدی پور
	دانشیار	۳- استادمدعو: دکتر عبدالله یاری
	استادیار	۴- استادمدعو: دکتر بهروز رضایی
	استادیار	۵- نماینده تحصیلات تکمیلی دانشکده: دکتر بهمن غضنفری

دکتر ناصر اکبری  
مدیریت تحصیلات تکمیلی  
اداره تحصیلات تکمیلی  
دانشگاه لرستان



تقدیم به: پدر و مادر مهربانم

که تا ابد ذره ذره وجودم مدیون  
فداکاریها و محبت‌هایشان خواهد بود.

## تشکر و قدردانی

ستایش خدای را که نعمت بیکرانش را هرگز به حق حمد نکرده و در بیان سپاسش قاصریم. هم او که به فضل لایزالش درهای حکمت ازلی بر روی کائنات گشوده، و زین میان انسان را برگزیده تا به یمن شعور و دانش بشری عقده های ناگشوده و رموز ناشناخته را دریابد و بازگشاید.

در این وادی پر نشیب و فراز که هر قطره آبی را هزاران نکته پنهان در دل است. ما آمده ایم تا برای کشف آنچه برای ما پوشیده به تکاپو برخیزیم. حاصل دیروز نیاکان ما موجب آرامش و پیشرفت امروز ماست. باشد که ثمره کوشش خود را برای خوشبختی و بهتر زیستن آیندگان هدیه کنیم.

قبل از هر چیز بر خود واجب می دانم از استاد راهنمای ارجمندم، جناب آقای دکتر سعید خرهادی به خاطر مساعدتهای فکری و عملی که در پیشبرد اهداف پروژه مبذول داشتند و از نزدیک مسائل و مشکلات موجود در انجام پروژه را دنبال نمودند تشکر و قدردانی نمایم. از استاد محترم مشاور جناب دکتر ابراهیم مهدی پور و اساتید مدعو آقایان دکتر رضایی و دکتر یاری که پایان نامه اینجانب را مورد داوری قرار دادند سپاسگزاری می نمایم.

همچنین شایسته می دانم از جناب آقای دکتر اکبری ریاست محترم تحصیلات تکمیلی دانشگاه به خاطر حمایتهای بی دریغشان قدردانی نمایم.

در پایان از دوستان ارجمندم که هر یک به نحوی مرا یاری نمودند تشکر می نمایم و توفیق آنها را از خداوند متعال آرزو مندم.

سمیه پناهنده جو

مهر ماه - ۱۳۸۷

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۵	چکیده فارسی
	<b>فصل اول: مقدمه</b>
۱	۱-۱- زمینه کلی
۲	۲-۱- محافظت گروه عاملی هیدروکسیل با استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن
۲	۱-۲-۱- محافظت گروه عاملی هیدروکسیل با استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن: آسیلاسیون
۸	۲-۲-۱- محافظت گروه عاملی هیدروکسیل با استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن: سیلاسیون
۱۰	۳-۲-۱- محافظت گروه هیدروکسیل با استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن: توسیلاسیون
۱۲	۴-۲-۱- محافظت انتخابی گروه هیدروکسیل در ترکیبات چند عاملی با استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن
۱۵	۳-۱- محافظت کاتالیزوری گروه عاملی تیول با استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن
۱۷	۴-۱- محافظت گروه کربونیل با استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن
۲۳	۵-۱- محافظت آمین ها با استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن
	<b>فصل دوم: بخش تجربی</b>
۲۸	۱-۲- مواد
۲۸	۲-۲- دستگاههای شناسایی
۲۹	۳-۲- روش تهیه نانوذرات اسپینل روی آلومینات ( $ZnAl_2O_4$ ) و استفاده از آن به عنوان کاتالیزور ناهمگن
۲۹	۱-۳-۲- آسیلاسیون بدون حلال آنیلین بوسیله استیک انیدرید روی سطح نانو ذرات اسپینل $ZnAl_2O_4$ به عنوان
۳۰	۲-۳-۲- آسیلاسیون بدون حلال پارا-متیل آنیلین بوسیله استیک انیدرید روی سطح نانو ذرات اسپینل $ZnAl_2O_4$
۳۰	۳-۳-۲- آسیلاسیون بدون حلال پارا-نیترو آنیلین بوسیله استیک انیدرید روی سطح نانو ذرات اسپینل $ZnAl_2O_4$ به عنوان کاتالیزور بدون حلال
۳۱	۴-۳-۲- آسیلاسیون بدون حلال آنیلین بوسیله استیک انیدرید در غیاب کاتالیزور، $ZnAl_2O_4$
۳۱	۵-۳-۲- آسیلاسیون آنیلین بوسیله استیک انیدرید روی سطح نانو ذرات اسپینل $ZnAl_2O_4$ در حضور حلال
۳۱	۶-۳-۲- روش کلی آسیلاسیون بدون حلال آمینها بوسیله استیک انیدرید روی سطح اسپینل $ZnAl_2O_4$ به عنوان کاتالیزور ناهمگن
۳۲	۷-۳-۲- آسیلاسیون بدون حلال بنزیل الکل بوسیله استیک انیدرید روی سطح نانو ذرات اسپینل $ZnAl_2O_4$ به عنوان کاتالیزور ناهمگن

- ۳۲ ۸-۳-۲- آسیلاسیون بدون حلال بنزیل الکل بوسیله استیل کلرید روی سطح نانو ذرات اسپینل  $ZnAl_2O_4$  به عنوان کاتالیزور ناهمگن
- ۳۳ ۹-۳-۲- روش کلی آسیلاسیون بدون حلال الکلها و فنولها بوسیله استیل کلرید روی سطح نانو ذرات اسپینل  $ZnAl_2O_4$  به عنوان کاتالیزور
- ۳۳ ۴-۲- روش تهیه نانو کامپوزیت  $ZnAl_2O_4/SiO_2$  و استفاده از آن به عنوان کاتالیزور ناهمگن
- ۳۳ ۱-۴-۲- آسیلاسیون بدون حلال آنیلین بوسیله استیک انیدرید روی سطح کامپوزیت  $ZnAl_2O_4/SiO_2$  به عنوان کاتالیزور ناهمگن
- ۳۴ ۲-۴-۲- روش کلی آسیلاسیون بدون حلال آمینها بوسیله استیک انیدرید روی سطح نانو ذرات کامپوزیت  $ZnAl_2O_4/SiO_2$  به عنوان کاتالیزور ناهمگن
- ۳۴ ۳-۴-۲- آسیلاسیون بدون حلال بنزیل الکل بوسیله استیل کلرید روی سطح نانو کامپوزیت  $ZnAl_2O_4/SiO_2$
- ۳۵ ۴-۴-۲- روش کلی آسیلاسیون بدون حلال الکلها و فنولها بوسیله استیل کلرید روی سطح نانو ذرات کامپوزیت  $ZnAl_2O_4/SiO_2$  به عنوان کاتالیزور ناهمگن

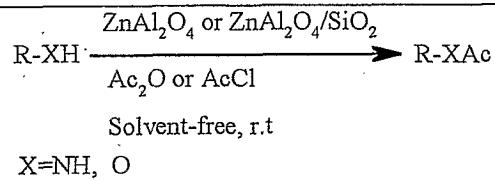
### فصل سوم: نتایج و بحث

- ۳۶ ۱-۳- ملاحظات کلی
- ۳۷ ۲-۳- تهیه و شناسایی روی آلومینات ( $ZnAl_2O_4$ ) و استفاده از آن به عنوان کاتالیزور ناهمگن در آسیلاسیون بدون حلال آمینها، الکلها و فنولها
- ۴۲ ۱-۲-۳- بررسی نتایج آسیلاسیون کاتالیزوری آنیلین بوسیله استیک انیدرید در حضور  $ZnAl_2O_4$  به عنوان کاتالیزور ناهمگن
- ۴۲ ۲-۲-۳- بررسی نتایج آسیلاسیون پارا-متیل آنیلین بوسیله استیک انیدرید روی سطح کاتالیزور  $ZnAl_2O_4$  تحت شرایط بدون حلال
- ۴۳ ۳-۲-۳- بررسی نتایج آسیلاسیون ۳-نیترو آنیلین بوسیله استیک انیدرید روی سطح کاتالیزور  $ZnAl_2O_4$  تحت شرایط بدون حلال
- ۴۴ ۴-۲-۳- بررسی آسیلاسیون آنیلین در غیاب کاتالیزور  $ZnAl_2O_4$  تحت شرایط بدون حلال
- ۴۴ ۵-۲-۳- بررسی نتایج آسیلاسیون آنیلین روی سطح کاتالیزور  $ZnAl_2O_4$  در حلالهای مختلف
- ۴۵ ۶-۲-۳- بررسی نتایج آسیلاسیون انواع مختلف آمینها روی سطح نانو ذرات اسپینل  $ZnAl_2O_4$ ، به عنوان کاتالیزور ناهمگن تحت شرایط بدون حلال
- ۵۰ ۷-۲-۳- بررسی نتایج آسیلاسیون بنزیل الکل روی سطح نانو ذرات اسپینل  $ZnAl_2O_4$  به عنوان کاتالیزور ناهمگن تحت شرایط بدون حلال
- ۵۱ ۸-۲-۳- بررسی نتایج آسیلاسیون انواع الکلها بوسیله استیل کلرید روی سطح نانو ذرات اسپینل  $ZnAl_2O_4$  به عنوان کاتالیزور ناهمگن تحت شرایط بدون حلال

- ۵۵ ۳-۳- تهیه و شناسایی نانو کامپوزیت  $ZnAl_2O_4/SiO_2$  به روش سل- ژل و استفاده از آن به عنوان کاتالیزور ناهمگن برای آسیلاسیون آمینها، الکلها و فنولها
- ۵۹ ۳-۳-۱- بررسی نتایج آسیلاسیون آنیلین بوسیله استیک انیدرید در حضور  $ZnAl_2O_4/SiO_2$  به عنوان کاتالیزور ناهمگن تحت شرایط بدون حلال
- ۶۰ ۳-۳-۲- بررسی نتایج آسیلاسیون آمینها در حضور  $ZnAl_2O_4/SiO_2$  به عنوان کاتالیزور ناهمگن تحت شرایط بدون حلال
- ۶۵ ۳-۳-۳- نتایج آسیلاسیون بنزیل الکل بوسیله استیل کلرید روی سطح نانو کامپوزیت  $ZnAl_2O_4/SiO_2$  به عنوان کاتالیزور تحت شرایط بدون حلال
- ۶۶ ۳-۳-۴- نتایج آسیلاسیون بدون حلال الکلها بوسیله استیل کلرید در حضور کاتالیزور  $ZnAl_2O_4/SiO_2$  تحت شرایط بدون حلال
- ۷۰ ۳-۵- بررسی بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیزورهای  $ZnAl_2O_4$  و  $ZnAl_2O_4/SiO_2$
- ۷۱ ۳-۱۳- نتیجه گیری کلی
- ۷۲ ضمیمه
- ۸۴ مراجع
- ۹۰ چکیده انگلیسی



نام خانوادگی: پناهنده جو		نام: سمیه
عنوان پایان نامه:		
به عنوان کاتالیزور تحت $ZnAl_2O_4/SiO_2$ و $ZnAl_2O_4$ استیلاسیون الکلها، فنولها و آمینها روی سطح نانو ذرات شرایط بدون حلال		
استاد راهنما: دکتر سعید فرهادی		
درجه تحصیلی: دکترا	رشته: شیمی	گرایش: معدنی
محل تحصیل (دانشگاه): دانشگاه لرستان	دانشکده: علوم پایه	گروه آموزشی: شیمی
تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۸۷/۷/۱۵	تعداد صفحه: ۹۰	
کلید واژه ها:		
فارسی: نانو ذرات، اسپینل، آلومینات روی، نانو کامپوزیت، آسیلاسیون، الکلها، آمینها		
انگلیسی: nanoparticles, spinel, zinc aluminate, nanocomposite, acylation, alcohols, amines		
چکیده:		
<p>اکسیدهای مختلط نوع اسپینل (<math>AB_2O_4</math>) طبقه مهمی از جامدات معدنی می باشند. این ترکیبات به عنوان کاتالیزور برای تبدیلات صنعتی مانند آب زدائی الکلها، اشباع به اولفین ها، سنتز متانول و الکلها، سنگینتر، تهیه پلی متیل بنزنها، سنتز استیرنهای از استوفنون، آلیکسیلاسیون فنولها و ایزومریزاسیون پیوندهای دوگانه در آلکن ها به کار رفته اند. به هر حال، تا آنجایی که ما اطلاع داریم گزارشی که در آن اسپینلها به عنوان کاتالیزور برای آسیلاسیون گروههای عاملی به کار رفته باشند، وجود ندارد.</p> <p>در این پایان نامه، نانو ذرات اسپینل آلومینات روی (<math>ZnAl_2O_4</math>) به روش همرسوئی از نمک های <math>Zn(NO_3)_2</math>، <math>Al(NO_3)_3</math> و عامل رسوب دهنده آمونیاک تهیه شده است. همچنین، نانو کامپوزیت <math>ZnAl_2O_4/SiO_2</math> به روش سول-ژل از نمک های مربوطه و TEOS به عنوان منبع <math>SiO_2</math> تهیه شده است. بعد از حرارت در دماهای مختلف و شناسایی آنها، این ترکیبات به عنوان کاتالیزور ناهمگن برای آسیلاسیون آمینها، الکلها و فنولها تحت شرایط بدون حلال استفاده شده اند.</p> <p>آسیلاسیون آمینهای نوع اول، الکلها و فنولها بوسیله استیک انیدرید (برای آمینها) و یا استیل کلرید (برای الکلها و فنولها) در حضور این کاتالیزورها با بازده بالا و در زمانهای کوتاه مطابق با شمای زیر انجام شد.</p>		



قابل توجه است که برای آسیلاسیون الکلها و فنولها استیک انیدرید موثر نبوده است و به جای آن از ترکیب فعال تر استیل کلرید به عنوان عامل آسیل دارکننده استفاده شده است. کاتالیزورها بدون کاهش فعالیت برای چند بار قابل بازیافت می باشند.

به طور کلی در اینجا یک روش آسیلاسیون جدید، موثر سریع و تمیز برای محافظت گروههای عاملی  $\text{OH}$  و  $\text{NH}_2$  با استفاده از نانو اسپینل  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  و نانوکامپوزیت آن با  $\text{SiO}_2$  به عنوان کاتالیزور ناهمگن تحت شرایط بدون حلال ارائه شده است.

# فصل اول

## مقدمه

محافظت گروه‌های عاملی

## ۱-۱- زمینه کلی

امروزه ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی سبب توجه به طراحی روشهای سنتزی آسان، تمیز، انتخابی و با بازده بالا در مقیاس صنعتی و دانشگاهی شده است. استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن در شیمی سنتزی می تواند در دستیابی شیمیدانان به واکنشهای انتخابی جدید با حذف فرآورده های جانبی و آلاینده کمک نماید. علاوه بر آن، استفاده از این نوع کاتالیزورهای ناهمگن فرایندهای سنتزی را از نقطه نظر زیست محیطی مطلوب ساخته و آنها را از نظر اقتصادی مقرون به صرفه می نماید. این کاتالیزورها می توانند روشهای سنتز مواد شیمیایی را کم هزینه نموده و به طور همزمان از آلودگی محصول واکنش جلوگیری نمایند.

گرچه کاتالیزورهای ناهمگن در صنعت بخصوص صنعت پتروشیمی به طور وسیعی به کار رفته اند اما کاربرد آنها در شیمی آلی سنتزی برای تولید مواد شیمیایی و داروها اخیراً مورد توجه قرار گرفته اند [۱]. واکنشهای هیدروژناسیون و اکسایش- کاهش از جمله واکنشهایی می باشند که در گذشته در حضور کاتالیزورهای ناهمگن انجام شده اند. یک واکنش مهم در سنتز ترکیبات آلی، محافظت (Protection) گروههای عاملی می باشد. این واکنش با استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن و نمک های مختلف فلزی انجام شده است اما انجام آن روی سطح کاتالیزورهای جامد و ناهمگن دارای مزایای متعددی از جمله جداسازی آسان از مخلوط واکنش، خالص بودن فرآورده ها و انتخاب پذیری بالا می باشند. این مقدمه مروری دارد بر استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن در محافظت گروههای عاملی که اخیراً گزارش شده اند.

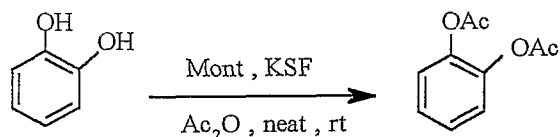
## ۱-۲- محافظت گروه‌های عاملی هیدروکسیل با استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن

محافظت الکلها نه تنها به علت اهمیت بنیادی بلکه به علت نقش آنها در سنتزهای چند مرحله ای ترکیبات پیچیده دیگر، توجه قابل ملاحظه ای را به خود جلب نموده است. ارائه روشی آسان، ملایم و با انتخاب پذیری بالا برای محافظت یک گروه هیدروکسیل در شیمی پلی ال مورد توجه شیمی‌دانان آلی سنتزی است. علاوه بر آن، محصول این واکنش باید به آسانی جدا گردد و بوسیله روشهای مناسب خالص شود. استفاده از کاتالیزورهای معدنی جامد و ناهمگن دست یابی به این اهداف را به طور موثری میسر می سازد.

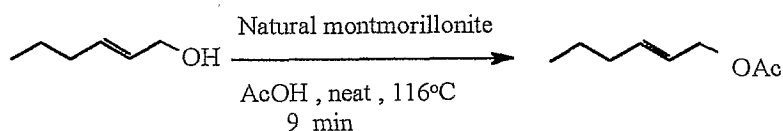
## ۱-۲-۱- محافظت گروه هیدروکسیل با استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن: آسیلاسیون

آسیلاسیون الکلها تبدیل مهمی در شیمی آلی سنتزی است. این تبدیل معمولاً با استفاده از آسیل کلریدها یا ائیدریدها در حضور بازهایی مانند تری اتیل آمین یا پیریدین انجام می گردد. سرعت واکنش با افزودن ۴-دی متیل آمینو پیریدین به عنوان کاتالیزور کمی افزایش می یابد. تحت شرایط بازی، امکان تجزیه ترکیبات حساس به باز وجود دارد. این مشکل با استفاده از اسیدهای برونشند و لوئیس مانند پارا- تولوئن سولفونیک اسید، روی کلرید، کبالت (II) کلرید و دیگر نمکهای فلزی به عنوان کاتالیزور همگن تا حدودی بر طرف شده است. به هر حال، هر کدام از این کاتالیزورها معایب خاص خود را دارند. بطوریکه امروزه بیشتر توجه به کاتالیزورهای ناهمگن معطوف شده است.

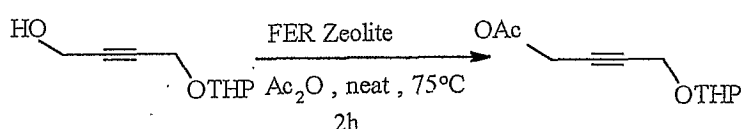
جامدهای مختلفی به عنوان کاتالیزور ناهمگن به طور موفقیت آمیزی برای واکنش آسیلاسیون مورد استفاده قرار گرفته است. در زمینه آسیلاسیون الکلها و فنولها روی کاتالیزورهای ناهمگن می توان در اولین قدم به آسیلاسیون گزارش شده در دمای اتاق با استفاده از استیک ائیدرید به عنوان واکنشگر آسیله کننده در حضور مونت موریلونیت KFS و ۱۰ K به عنوان کاتالیزورهای ناهمگن اشاره نمود [۳و۲]. میان گروههای هیدروکسی نوع اول و دوم انتخاب پذیری مشاهده نشده است اما الکلهای نوع سوم بدون تغییر بازیافت شده اند [۴].



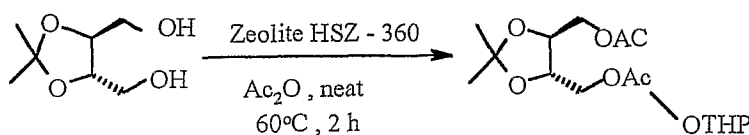
واکنش مستقیم با اسیدهای کربوکسیلیک از نظر زیست محیطی و اقتصادی مسیر بهتری برای محافظت الکلها به استرها می باشد. با استفاده از کاتالیزور مونت موریلونیت طبیعی یا تبادل شده با کاتیونهای  $\text{Na}^+$ ، آسیلاسیون الکلهای نوع اول، نوع دوم، بنزلیلی، آلیلی، هموسیکلی و هتروسیکلی بوسیله استیک اسید مانند واکنش زیر گزارش شده است [۵].



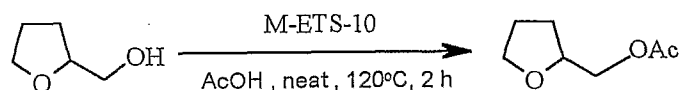
خاصیت اسیدی ژئولیت ها سبب شده است که از آنها به عنوان کاتالیزور ناهمگن برای آسیلاسیون الکلها و فنولها تحت شرایط بدون حلال و با استفاده از استیک انیدرید استفاده شود. در حضور مقدار کاتالیزوری از ژئولیت FER، الکلها و فنولهای دارای مراکز کایرال و یا دارای گروههای حساس به اسید مانند استال، تترا پیرانیل اتر، پیوندهای دوگانه و سه گانه کربن-کربن تحت شرایط ملایم به استات مانند معادله زیر تبدیل شده اند [۶].



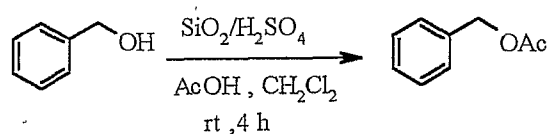
آسیلاسیون مناسب الکلها و فنولها با استیک انیدرید در حضور ژئولیت های تجاری نوع Y و HSZ-۳۶۰ گزارش شده اند [۷]. تحت شرایط این واکنش، پیوندهای دوگانه و سه گانه، کتالها و مراکز کایرال بدون تغییر باقی مانده اند.



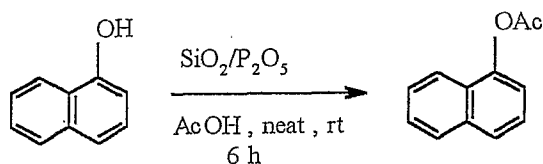
آسیلاسیون با بازده بالا الکلهای نوع اول و دوم با استیک اسید در حضور زئولیت Y حاوی یونهای  $La^{3+}$  گزارش شده است [۸]. همچنین به وسیله زئولیت M-ETS-10 تبدیل مشابه ای مطابق معادله زیر کاتالیز شده است [۹].



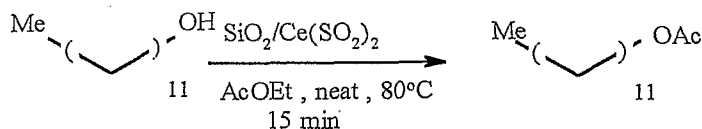
واکنش مستقیم کربوکسیلیک اسید با الکل یک واکنش تعادلی است که نیازمند استفاده از واکنشگر اضافی یا حذف آب از طریق تقطیر یا افزودن عامل های آبگیر است. سولفوریک اسید بر روی تکیه گاه سیلیکاژل به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن موثر برای تبدیل برگشت ناپذیر الکلهای به استر با بازده بالا مطابق واکنش مدل زیر گزارش شده است [۱۰].



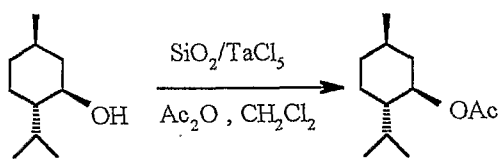
همچنین، استری شدن فنولها با اسیدهای کربوکسیلیک در حضور پنتا اکسید فسفر ( $P_2O_5$ ) قرار گرفته روی بستر سیلیکاژل به عنوان کاتالیزور ناهمگن طبق تبدیل زیر گزارش شده است [۱۱].



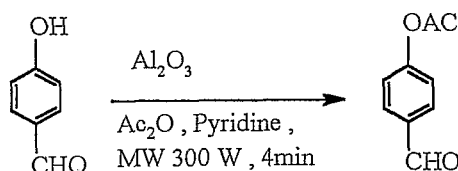
تبدیل الکلهای نوع اول و دی الها بوسیله استات اتیل به عنوان واکنشگر و حلال در حضور کاتالیزور سریم سولفات  $Ce(SO_4)_2$  بر روی تکیه گاه سیلیکاژل مطابق واکنش زیر انجام شده است [۱۲].



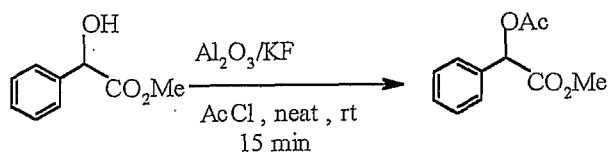
فعالسازی استیک آنیدرید برای تبدیل الکلها، فنولها و  $\alpha$ -نفتول به استاتها در حضور کلرید تانتال ( $TaCl_5$ ) قرار گرفته روی یستر سیلیکاژل مطابق واکنش زیر انجام شده است [۱۳]. تنها محدودیت این روش این است که با الکلهای نوع سوم، تشکیل محصول آلکنی به شدت رقابت می کند.



آلومینای بازی یک کاتالیزور مناسب برای آسیلاسیون فنولها تحت شرایط تابش میکروویو و عاری از حلال بوده است [۱۴]. در حضور پیریدین با استفاده از استیک آنیدرید استرهای فنیل بعد از یک زمان خیلی کوتاه با بازده بالا مانند واکنش زیر به دست آمده اند.

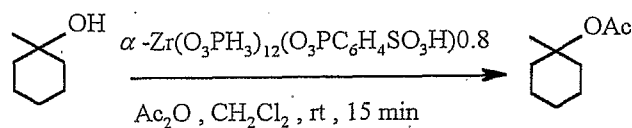


پتاسیم فلئورید روی تکیه گاه آلومینا، به طور موفقیت آمیزی برای محافظت انتخابی الکلهای نوع اول و نوع دوم بوسیله آسیل کلرید تحت شرایط بدون حلال در حضور الکلهای نوع سوم و فنولها طبق تبدیل زیر به کار برده شده است [۱۵].

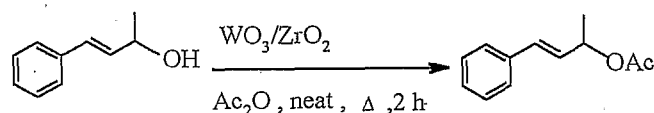


در مقایسه باوقتی حلال حضور دارد، سرعت واکنش خیلی بالا بوده است. به عنوان مثال، در حالیکه آسیلاسیون  $\beta$ -نفتول با بازده ۹۰٪ در تولوئن به مدت ۳۰ ساعت زمان نیاز داشته، در غیاب حلال در مدت ۳۰ دقیقه کامل شده است [۱۶]. همچنین، فسفات متان سولفونیل زیر کونیم قادر به کاتالیز آسیلاسیون الکلهای نوع اول، نوع دوم بنزلی، الکلهای استانیلی و حتی الکلهای نوع سوم و فنولها طبق واکنش مدل زیر با استفاده از استیک آنیدرید بوده است [۱۷].

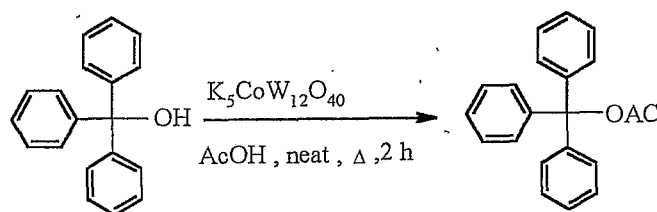




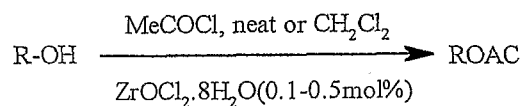
در یک روش مشابه،  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  به عنوان کاتالیزور ناهمگن برای تولید استات از الکلها و فنولها مطابق واکنش نمونه زیر به کار برده شده است [۱۸].



محافظت الکلها بوسیله استیک اسید در حضور پتاسیم دودکا تنگستو کباتات (III) ( $\text{K}_5\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$ ) گزارش شده است [۱۹ و ۲۰]. در این روش حتی الکلهای نوع سوم حجیم با بازده بالا مطابق تبدیل زیر آسیله شده اند. این روش به طور موثری با استفاده از اتیل استات به عنوان عامل آسیل دار کننده نیز انجام شده است و استاتها با بازده بالا و در زمانهای کوتاه بدست آمده اند.

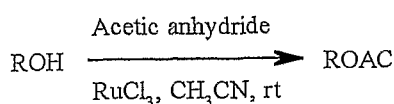


آسیلاسیون الکلها بوسیله استیل کلرید و با استفاده از مقدار کاتالیزوری از  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  به طور موثری با بازده بالا مطابق تبدیل کلی زیر انجام شده است [۲۱].

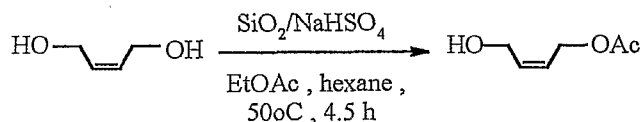


روتینم (III) کلرید آسیلاسیون انواعی از فنولها و الکلها را تحت شرایط ملایم کاتالیز کرده است.

مزایای مهم این روش بازده بالا، زمان واکنش کوتاه، سهولت کار کردن و قابل رقابت با دیگر روشهای محافظت کننده است [۲۲].

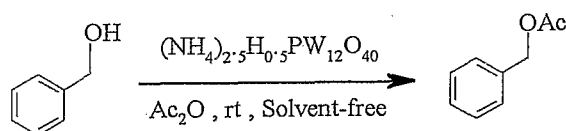


مونوآسیلاسیون دی‌الهای  $n=1$  - ترمینال متقارن ( $n=2-6, 8, 10, 12, 14$ ) از جمله سیس و ترانس ۱،۴-بوتن دی‌الها و ۴،۱-بوتین دی‌ال بوسیله اتیل استات در حلال هگزان و در حضور کاتالیزور  $\text{SiO}_2/\text{NaHSO}_4$  توسط نیشیگوچی و همکاران گزارش شده است [۲۳].

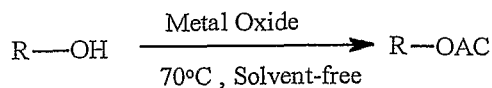


$\text{NaHSO}_4$  بدون تکیه گاه  $\text{SiO}_2$  نیز مونوآسیلاسیون را کاتالیز نموده است اما کارایی و انتخاب پذیری کمتری نسبت به  $(\text{SiO}_2/\text{NaHSO}_4)$  نشان داده است و قابل بازیافت نیست.

نفیون (Nafion) به عنوان کاتالیزور جامد اسیدی برای آسیلاسیون الکل‌های نوع اول و دوم با استیک آنیدرید به کار برده شده است [۲۴]. تحت شرایط این تبدیل، گروه‌های حساس به اسید مثل کتال، استال، سیانو، تترا هیدروکسی پیرانیل (THP) همانند واکنش زیر دست نخورده باقی مانده اند [۲۵].



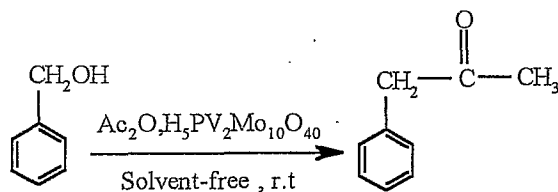
اخیراً اکسیدهای فلزات واسطه مانند  $\text{NiO}$  و  $\text{CuO}$ ،  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ،  $\text{CoO}$  به عنوان کاتالیزور ناهمگن موثر، قابل بازیافت و سازگار با محیط زیست برای آسیلاسیون الکل‌ها و فنول‌ها و دیگر سوبستراهای آلی تحت شرایط بدون حلال با بازده بالا به کار رفته اند [۲۶].



R = Aryl, Alkyl

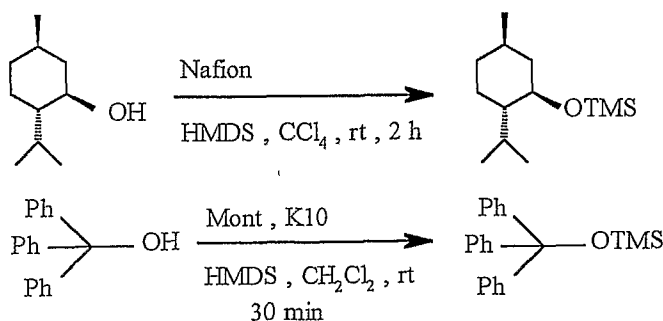
و سرانجام اینکه توسط فرهادی و همکاران آسیلاسیون سریع و موثر الکل‌های نوع اول و دوم و سوم با آنیدرید استیک در حضور مقدار کاتالیزوری از  $\text{H}_6\text{PV}_7\text{Mo}_1\text{O}_4$  تحت شرایط بدون حلال در دمای اتاق گزارش

شده است. استاتهای مربوطه با بازده بالا و در زمانهای بسیار کوتاه نسبت به دیگر روشها بدست آمده اند. به عنوان مثال بنزیل الکل با بازده ۹۵٪ در مدت ۴ دقیقه مطابق واکنش زیر به استات بنزیل تبدیل شده است [۲۷].



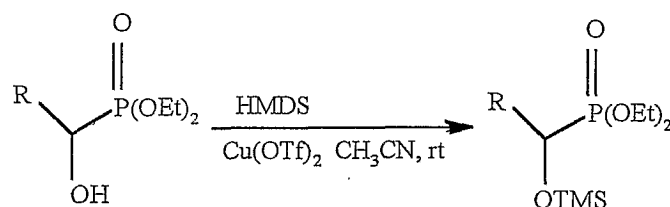
### ۲-۲-۱- محافظت گروه هیدروکسیل با استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن: سیلاسیون

محافظت گروه هیدروکسیل از طریق تشکیل سیلیل اترها به طور وسیعی در سنتزهای آلی به کار گرفته شده است. آسانی تهیه، مقاومت نسبت به اکسایش، پایداری گرمایی بالا، ویسکوزیته پایین، بازیافت آسان، سیلیل اترها را برای محافظت مناسب نموده است. در این میان تری متیل سیلاسیون (TMS) به طور وسیعی استفاده شده است. استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن و جامد برای انجام این تبدیل توجه قابل ملاحظه ای به خود جلب نموده است. الکلها و فنولها حتی با ممانعت فضایی به طور مناسبی می توانند به وسیله ۱،۱،۱-تری-۳،۳-تری-۳-هگزا متیل دی سیلازان (HMDS) در حضور خاک رس کائولینیتی طبیعی یا مونت موریلونیت K۱۰ به سیلیل اترهای مربوطه مطابق معادله های زیر تبدیل شوند [۲۸].

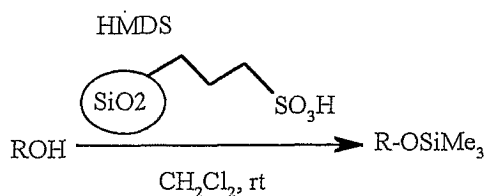


سیلاسیون سریع و موثر الکلها و فنولها با (HMDS) در حضور کاتالیزور  $ZrO(OTf)_2$  گزارش شده است [ ۲۹ ]. الکل های نوع اول، دوم، سوم و همچنین فنولها تبدیل به اترهای TMS در زمان واکنش کوتاه و در دمای اتاق تبدیل شده اند. این روش برای سیلاسیون انتخابی الکل های نوع اول در حضور الکل های نوع دوم، سوم و فنولها مناسب بوده است.

تبدیل سریع دسته ای از  $\alpha$ -هیدروکسی فسفوناتها به  $\alpha$ -تری متیل سیلیل فسفوناتها تحت شرایط ملایم با استفاده از HMDS در حضور کاتالیزور تریفلات مس طبق واکنش زیر گزارش شده است. این روش همچنین برای سایلیل دار کردن الکلها و فنولها نیز موفقیت آمیز بوده است [۳۰].



سیلاسیون الکلها بوسیله HMDS در حلال دی کلرومتان منجر به تولید سیلیل اترها با بازده بالا در دمای اتاق و با استفاده از کاتالیزور ناهمگن سیلیکای دارای گروه عاملی سولفونیک اسید شده است [ ۳۱ ]. علاوه بر حساسیت بالای کاتالیزور و پایداری گرمایی آن تا  $240^\circ\text{C}$ ، این کاتالیزور به آسانی بازیافت شده است و حداقل در دو چرخه واکنش دیگر و بدون کاهش فعالیت استفاده شده است.



پلی (N - برمو بنزن - ۳و۱ - سولفونامید) [PBBS] و N و N' و N' - تترا برمو بنزن - ۳و۱ - دی سولفونامید [TBBDA] کاتالیزورهای موثری برای سیلاسیون الکلها، فنولها با استفاده از HMDS تحت شرایط حلال یا بدون حلال و همچنین تحت تابش میکروویو بوده اند [۳۲].