



دانشگاه ایلام

دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته ی شیمی (معدنی)

مونونیتراسیون فنل ها تحت شرایط ملایم و ناهمگن و تهیه
۲- آمینوفنل - سنتز و شناسایی لیگاند شش دندانه N_4O_2
و تهیه کمپلکس های باز شیف در حضور برخی از یون های
فلزی $M(II)$

توسط:

زهرا ناصری

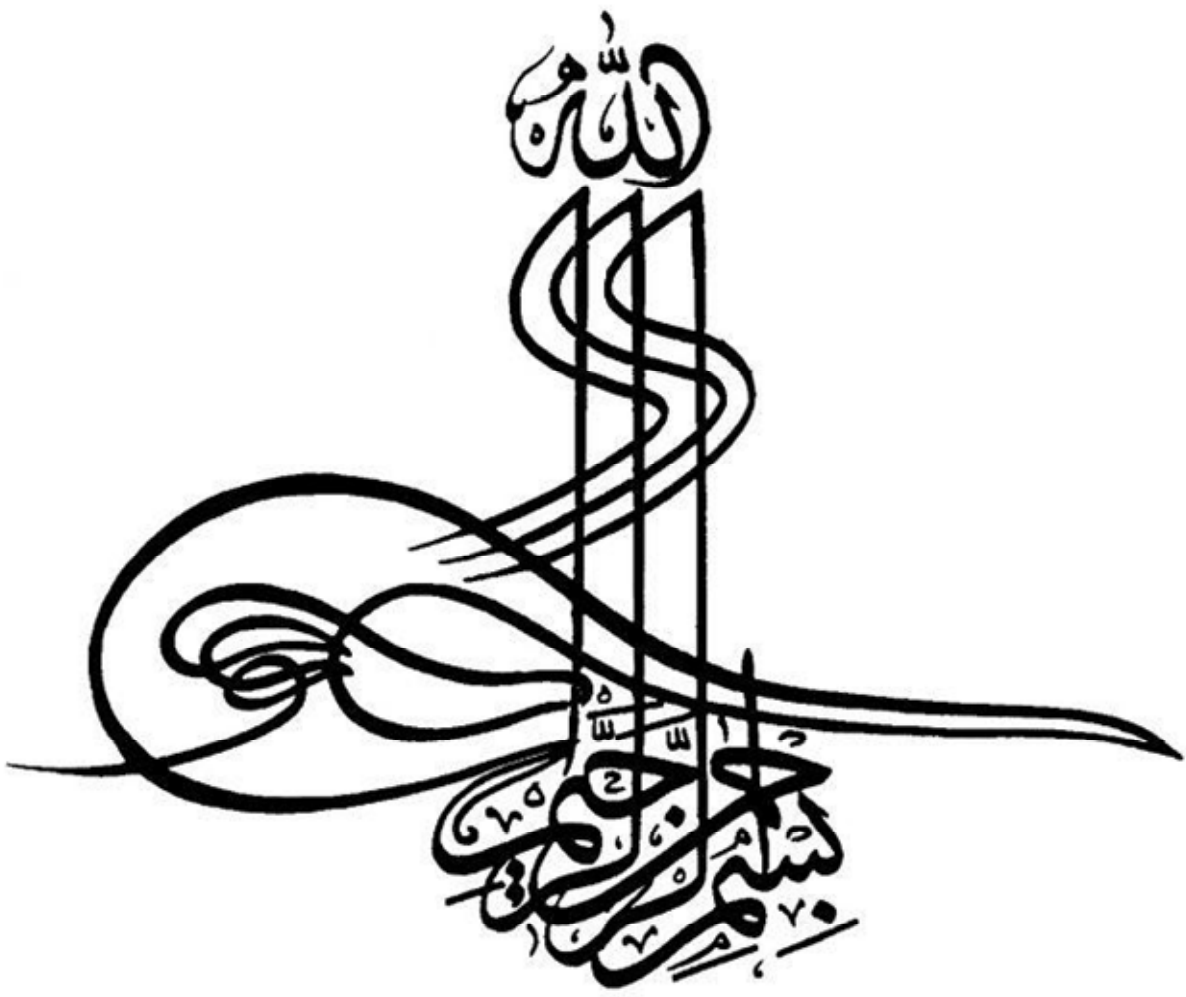
استادان راهنما:

دکتر حمید گودرزی افشار و دکتر آرش قربانی چقامارانی

استاد مشاور:

دکتر محسن نیکورزم

بهمن ۱۳۸۹



به نام خدا

مونونیتراسیون فنل ها تحت شرایط ملایم و ناهمگن و تهیه ۲-آمینوفنل - سنتز و شناسایی لیگاند
شش دندانه N_4O_2 و تهیه کمپلکس های باز شیف در حضور برخی از یون های فلزی $M(II)$

توسط:

زهرا ناصری

پایان نامه ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی لازم
برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته ی:

شیمی (معدنی)

از دانشگاه ایلام

ایلام

جمهوری اسلامی ایران

در تاریخ ۱۳۸۹/۱۱/۰۵... توسط هیأت داوران زیر ارزیابی و با درجه... به تصویب رسید.

دکتر حمید گودرزی افشار، استادیار گروه شیمی (راهنما و رئیس هیأت داوران).

دکتر آرش قربانی چقمارانی، استادیار گروه شیمی (راهنما و رئیس هیأت داوران).

دکتر محسن نیکورزم، استادیار گروه شیمی (مشاور).

دکتر زانت سلیمان نژاد، دانشیار گروه شیمی (داور).

دکتر محمد سلیمان بیگی، استادیار گروه شیمی (داور).

بهمن ۱۳۸۹

تقدیم بہ:

پدرو مادر مہربانم

بہ پاس محبت ہامی بی دریغ شان کہ ہرگز فروکش نمی کند

تقدیر و سپاس

از استاد راهنمای ارجمند جناب آقای دکتر کوردزی به خاطر راهنمایی‌های ارزنده و صبرو
سکینایی فراوان شان کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از استاد فریخته علم و اخلاق، آقای دکتر قربانی به خاطر محبت‌های فراوان، راهنمایی‌های
روشن‌گرانه و حمایت‌های مداوم خالصانه سپاسگزارم.

از استاد مشاور کرامت‌آقای دکتر نیکوزم که مراد انجام این پروژه یاری نمودند بسیار
تشکر می‌کنم.

از داوران محترم خانم دکتر سلیمان نژاد و آقای دکتر سلیمان بیکی نهایت تشکر را دارم.
لطف و محبت دوستان و همکلاسی‌های عزیزم را هم سپاس گفته و قدردان زحماتشان هستم.
و نیز ارج می‌نهم تلاش‌های تمامی بزرگوارانی که نور دانایی‌شان چراغ راه طالبان دانش
است.

چکیده

مونونیتراسیون فنل ها تحت شرایط ملایم و ناهمگن و تهیه ۲-آمینوفنل - سنتز و شناسایی لیگاند شش دندانه N_4O_2 و تهیه کمپلکس های باز شیف در حضور برخی از یون های فلزی $M(II)$

توسط

زهرا ناصری

این پروژه شامل سه بخش نیتراسیون، احیاء و سنتز کمپلکس است. در بخش اول، فنل و چند مشتق آن در حضور مخلوطی از واکنشگرهای گوانیدینیوم نیترات و سیلیکاسولفوریک اسید مونونیتره شدند. برخی از نیتروفنل های سنتز شده به وسیله روش های FT-IR، ^{13}C NMR و 1H NMR شناسایی گردیدند. در بخش دوم، ۲-آمینوفنل با استفاده از واکنشگر کلرید قلع احیاء و تبدیل به ۲-آمینوفنل شد. این ترکیب توسط روش های FT-IR، ^{13}C NMR و 1H NMR شناسایی گردید. در بخش سوم، به منظور تهیه کمپلکس های باز شیف، ۲-آمینوفنل سنتز شده با ۲،۹-دی کربوکسالدهید-۱،۱-فنانترولین و یون های فلزی Zn^{2+} و Cd^{2+} واکنش داده شد. کمپلکس های سنتز شده به وسیله روش های FT-IR، ^{13}C NMR، 1H NMR و طیف سنجی جرمی مورد بررسی و شناسایی قرار گرفتند.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

ح..... فهرست جدول‌ها.....

ط..... فهرست شکل‌ها.....

فصل اول (تئوری و مروری بر تحقیقات انجام شده)

۱-۱- نیتراسیون در ترکیبات آلی..... ۱

۱-۱-۱- مکانیسم نیتراسیون فنل..... ۱

۱-۱-۲- مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه نیتراسیون فنل‌ها..... ۲

۲-۱- آمین‌ها..... ۷

۱-۲-۱- آمینوفنل‌ها..... ۹

۱-۲-۱-۱- اورتو-آمینوفنل..... ۱۰

۱-۲-۱-۲- متا-آمینوفنل..... ۱۲

۱-۲-۱-۳- پارا-آمینوفنل..... ۱۲

۳-۱- بازهای شیف و کمپلکس‌های آن‌ها..... ۱۲

۱-۳-۱- تاریخچه سنتز بازهای شیف..... ۱۲

۲-۳-۱- روش‌های متداول برای سنتز کمپلکس‌های باز شیف..... ۱۳

۳-۳-۱- مکانیسم تشکیل باز شیف..... ۱۳

۴-۳-۱- طبقه‌بندی بازهای شیف..... ۱۴

۳-۵-۱- کاربرد بازهای شیف و کمپلکس‌های آن‌ها..... ۱۴

۱-۵-۳-۱- کاتالیزور..... ۱۴

۲-۵-۳-۱- معرف رنگ‌زا..... ۱۵

۳-۵-۳-۱- فعالیت‌های بیولوژیکی..... ۱۵

۴-۵-۳-۱- فعالیت ضد توموری..... ۱۷

۵-۵-۳-۱- بازدارنده پلیمریزاسیون..... ۱۷

۶-۵-۳-۱- تنظیم‌کننده رشد گیاهان..... ۱۷

۷-۵-۳-۱- تقویت‌کننده حشره‌کش‌ها..... ۱۷

۶-۳-۱- مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه لیگاندهای بازشیف و کمپلکس‌های آن‌ها..... ۱۷

۱-۶-۳-۱- لیگاندهای دودندانه باز شیف..... ۱۷

۲-۶-۳-۱- لیگاندهای سه‌دندانه باز شیف..... ۱۸

۱۹	۳-۶-۳-۱- لیگاندهای چهاردندانه باز شیف.....
۲۰	۴-۶-۳-۱- لیگاندهای پنج دندانه باز شیف.....
۲۱	۵-۶-۳-۱- لیگاندهای شش دندانه باز شیف.....
۲۲	۷-۳-۱- مقدمه و مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه ۱ و ۱۰- فناترولین ومشتقات آن.....
۲۵	۸-۳-۱- مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه بازهای شیف مشتق از ۲-آمینوفنل.....

فصل دوم (فعالیت‌های تجربی)

۲۸	۱-۲- وسایل و تجهیزات
۲۸	۲-۲- مواد شیمیایی.....
۲۸	۳-۲- تهیه معرف‌های استفاده شده.....
۲۸	۱-۳-۲- تهیه سیلیکازل مرطوب (۵۰٪).....
۲۹	۲-۳-۲- تهیه سیلیکاسولفوریک اسید (SiO ₂ -OSO ₃ H).....
۲۹	۴-۲- ورقه‌های TLC.....
۲۹	۵-۲- نیتراسیون فنل‌ها.....
۳۰	۶-۲- تهیه ۲-آمینوفنل.....
۳۰	۷-۲- روش تهیه کمپلکس فلزات روی و کادمیم.....
۳۱	۱-۷-۲- کمپلکس Zn ²⁺
۳۱	۲-۷-۲- کمپلکس Cd ²⁺

فصل سوم (بحث و نتیجه‌گیری)

۳۳	۱-۳- مقدمه.....
۳۵	۲-۳- بررسی ساختار برخی از نیتروفنل‌ها.....
۳۵	۱-۲-۳- ترکیب ۲ و ۴- دی کلرو-۶- نیتروفنل.....
۳۵	۱-۱-۲-۳- بررسی طیف IR.....
۳۶	۲-۱-۲-۳- بررسی طیف ¹ HNMR.....
۳۶	۳-۱-۲-۳- بررسی طیف ¹³ CNMR.....
۳۷	۲-۲-۳- ترکیب ۴-برمو-۲- نیتروفنل.....
۳۷	۱-۲-۲-۳- بررسی طیف IR.....
۳۷	۲-۲-۲-۳- بررسی طیف ¹ HNMR.....
۳۷	۳-۲-۲-۳- بررسی طیف ¹³ CNMR.....
۳۸	۳-۲-۳- ترکیب ۴-اتیل-۲- نیتروفنل.....
۳۸	۱-۳-۲-۳- بررسی طیف IR.....
۳۸	۲-۳-۲-۳- بررسی طیف ¹ HNMR.....
۳۸	۳-۳-۲-۳- بررسی طیف ¹³ CNMR.....

۳۹	۳-۳- بررسی ساختار ترکیب ۲-آمینوفنل.....	۳۹
۳۹	۱-۳-۳- IR طیف بررسی.....	۳۹
۴۰	۲-۳-۳- $^1\text{HNMR}$ طیف بررسی.....	۴۰
۴۰	۳-۳-۳- $^{13}\text{CNMR}$ طیف بررسی.....	۴۰
۴۱	۴-۳- بررسی ساختار کمپلکس های Cd^{2+} و Zn^{2+}	۴۱
۴۱	۱-۴-۳- کمپلکس Zn^{2+}	۴۱
۴۱	۱-۱-۴-۳- IR طیف بررسی.....	۴۱
۴۱	۲-۱-۴-۳- $^1\text{HNMR}$ طیف بررسی.....	۴۱
۴۲	۳-۱-۴-۳- $^{13}\text{CNMR}$ طیف بررسی.....	۴۲
۴۳	۴-۱-۴-۳- طیف سنجی جرمی.....	۴۳
۴۴	۲-۵-۳- کمپلکس Cd^{2+}	۴۴
۴۴	۱-۲-۵-۳- IR طیف بررسی.....	۴۴
۴۴	۲-۲-۵-۳- $^1\text{HNMR}$ طیف بررسی.....	۴۴
۴۵	۳-۲-۵-۳- $^{13}\text{CNMR}$ طیف بررسی.....	۴۵
۴۶	۴-۲-۵-۳- طیف سنجی جرمی.....	۴۶
۴۸	منابع.....	۴۸
۵۶	طیف ها.....	۵۶

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان و شماره
۹.....	جدول (۱-۱) احیاء ترکیبات آروماتیک نیترودار توسط $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
۳۴.....	جدول (۱-۳) نیتراسیون فنل‌ها به اورتو- نیتروفنل‌های متناظر آن‌ها با استفاده از گوانیدینیوم‌نیترات (I) سیلیکاسولفوریک‌اسید (II) و سیلیکاژل مرطوب (۵۰٪ وزنی / وزنی) در دی‌کلرومتان در دمای اتاق.....
۳۶.....	جدول (۲-۳) مشخصات مربوط به طیف $^1\text{HNMR}$ و ^2H -دی‌کلرو-۲- نیتروفنل.....
۳۶.....	جدول (۳-۳) مشخصات مربوط به طیف $^{13}\text{CNMR}$ و ^2H -دی‌کلرو-۲- نیتروفنل.....
۳۷.....	جدول (۴-۳) مشخصات مربوط به طیف $^1\text{HNMR}$ و ^4H -برمو-۲- نیترو فنل.....
۳۸.....	جدول (۵-۳) مشخصات مربوط به طیف $^{13}\text{CNMR}$ و ^4H -برمو-۲- نیترو فنل.....
۳۸.....	جدول (۶-۳) مشخصات مربوط به طیف $^1\text{HNMR}$ و ^4H -اتیل-۲- نیترو فنل.....
۳۹.....	جدول (۷-۳) مشخصات مربوط به طیف $^{13}\text{CNMR}$ و ^4H -اتیل-۲- نیترو فنل.....
۴۰.....	جدول (۸-۳) مشخصات مربوط به طیف $^1\text{HNMR}$ و ^2H -آمینوفنل.....
۴۱.....	جدول (۹-۳) مشخصات مربوط به طیف $^{13}\text{CNMR}$ و ^2H -آمینوفنل.....
۴۲.....	جدول (۱۰-۳) مشخصات مربوط به طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{ZnL}]^{2+}$
۴۳.....	جدول (۱۱-۳) مشخصات مربوط به طیف $^{13}\text{CNMR}$ کمپلکس $[\text{ZnL}]^{2+}$
۴۴.....	جدول (۱۲-۳) خلاصه نتایج طیف سنجی جرمی کمپلکس $[\text{ZnL}]^{2+}$
۴۵.....	جدول (۱۳-۳) مشخصات مربوط به طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{CdL}]^{+2}$
۴۶.....	جدول (۱۴-۳) مشخصات مربوط به طیف $^{13}\text{CNMR}$ کمپلکس $[\text{CdL}]^{+2}$
۴۶.....	جدول (۱۵-۳) خلاصه نتایج طیف سنجی جرمی کمپلکس $[\text{CdL}]^{+2}$

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان و شماره
۱۰.....	شکل (۱-۱) ساختار ۲-آمینوفنل و ایزومرهای آن.....
۱۴.....	شکل (۲-۱) لیگاند بالقوه پنج دندانه مشتق از ۲و ۶-دی استیل پیریدین.....
۱۶.....	شکل (۳-۱) مثال‌هایی از بازهای شیف زیست‌فعال.....
۱۶.....	شکل (۴-۱) مثال‌هایی از بازهای شیف دارای فعالیت ضد ویروسی.....
۱۸.....	شکل (۵-۱) ساختار باز شیف دو دندانه سنتز شده در سال ۲۰۰۵.....
۱۸.....	شکل (۶-۱) ساختار باز شیف سه دندانه سنتز شده توسط مهامد و همکارانش.....
۱۹.....	شکل (۷-۱) ساختار باز شیف سه دندانه سنتز شده توسط تانگ و همکارانش.....
۱۹.....	شکل (۸-۱) ساختار کمپلکس باز شیف نیکل سنتز شده توسط چاکر ابرتی و همکارانش.....
۲۰.....	شکل (۹-۱) ساختار کمپلکس منگنز با لیگاند چهار دندانه باز شیف سنتز شده توسط لیو و همکارانش.....
۲۰.....	شکل (۱۰-۱) ساختار لیگاندهای چهار دندانه باز شیف سنتز شده توسط مایتی و همکارانش.....
۲۱.....	شکل (۱۱-۱) ساختار لیگاندهای باز شیف پنج دندانه سنتز شده در سال ۲۰۰۶.....
۲۱.....	شکل (۱۲-۱) ساختار لیگاند پنج دندانه باز شیف سنتز شده توسط سان و همکارانش.....
۲۱.....	شکل (۱۳-۱) ساختار لیگاند شش دندانه باز شیف سنتز شده توسط قوش و همکارانش.....
۲۲.....	شکل (۱۴-۱) ساختار کمپلکس شش دندانه باز شیف سنتز شده در سال ۲۰۰۴.....
۲۲.....	شکل (۱۵-۱) ساختار لیگاند بالقوه شش دندانه باز شیف سنتز شده توسط خاندان و همکارانش.....
۲۳.....	شکل (۱۶-۱) ساختار ۱،۱۰-فنانترولین و دو مشتق آن.....
۲۵.....	شکل (۱۷-۱) ساختار لیگاند چند دندانه باز شیف سنتز شده توسط نیو و همکارانش.....
۲۷.....	شکل (۱۸-۱) ساختار لیگاند باز شیف مشتق از ۲-آمینوفنل سنتز شده توسط بروکر و همکارانش.....
۲۷.....	شکل (۱۹-۱) ساختار لیگاند باز شیف مشتق از ۲-آمینوفنل سنتز شده در سال ۲۰۱۰.....
۳۶.....	شکل (۱-۳) کربن‌های معادل در ۲و ۴-دی کلرو ۲-نیتروفنل.....
۳۷.....	شکل (۲-۳) کربن‌های معادل در ۴-برمو ۲-نیتروفنل.....
۳۹.....	شکل (۳-۳) کربن‌های معادل در ۴-اتیل ۲-نیتروفنل.....
۴۰.....	شکل (۴-۳) کربن‌های معادل در ۲-آمینوفنل.....
۴۲.....	شکل (۵-۳) پروتون‌های معادل در کمپلکس $[ZnL]^{2+}$
۴۳.....	شکل (۶-۳) کربن‌های معادل در کمپلکس $[ZnL]^{2+}$

شکل (۷-۳) قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[ZnL]^{2+}$	۴۴
شکل (۸-۳) پروتون‌های معادل در کمپلکس $[CdL]^{+2}$	۴۵
شکل (۹-۳) کربن‌های معادل در کمپلکس $[CdL]^{+2}$	۴۶
شکل (۱۰-۳) قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[CdL]^{+2}$	۴۷

فصل اول

تئوری و مروری بر تحقیقات انجام شده

فصل اول (تئوری و مروری بر تحقیقات انجام شده)

۱-۱- نیتراسیون در ترکیبات آلی

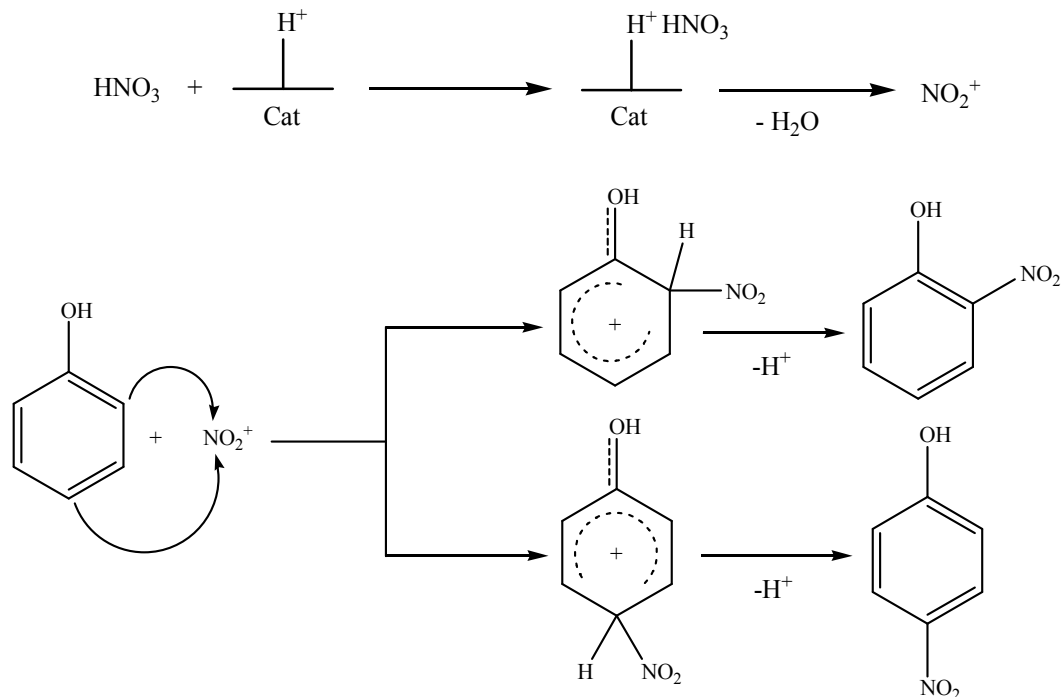
نیتراسیون ترکیبات آروماتیک یکی از مهمترین فرآیندهای صنعتی است. ترکیبات آروماتیک نیترودار به طور موثری برای سنتز داروها، خوشبوکننده‌ها، رنگ‌ها، مواد منفجره، پلاستیک‌ها و ... به کار می‌روند [۱]. مخلوط نیتریک‌اسید و سولفوریک‌اسید به عنوان معمولی‌ترین معرف نیتروکننده برای نیتراسیون بنزن، آلکیل‌بنزن و ترکیبات با فعالیت شیمیایی نسبتاً کم استفاده شده است اما برای ترکیبات آروماتیک با فعالیت شیمیایی نسبتاً زیاد به ویژه ترکیباتی که به آسانی اکسید می‌شوند مثل آنیلین‌ها، فنل‌ها، پیرول‌ها و ... شرایط نیتراسیون ملایم مورد نیاز است [۲]. نیتراسیون مشتقات بنزن با گروه‌های جانشینی دهنده الکترون منجر به جانشینی گروه نیترو در موقعیت‌های اورتو و پارا می‌شود. نیتراسیون فنل یک فرایند اساسی است. فنل و مشتقات آن اگر تحت تاثیر معرف‌های نیتروکننده مختلف قرار گیرند احتمال وقوع چند جانشینی بر روی حلقه آروماتیک و در نتیجه ترکیبات مختلف نیتروفنل می‌شود. از میان این ترکیبات اورتونیتروفنل‌ها مواد آغازی مهمی هستند که درستتر چند مرحله‌ای ترکیبات با ارزش به کار می‌روند. این ترکیبات همچنین پیش‌ماده‌های باارزشی برای سنتز دسته‌ای از هتروسیکل‌های بیولوژیکی مهم مثل ۲ و ۳-دی‌هیدرو-۲H-۱-۴- بنزوکسین-۳(H)۴-اون‌ها و بنزوکسازول‌ها^۱ می‌باشند [۳].

۱-۱-۱- مکانیسم نیتراسیون فنل

نیتراسیون فنل یک واکنش جانشینی الکتروفیلی است که در آن یون نیترونیوم (NO_2^+) حد واسطه اصلی نیتروکننده است. یون نیترونیوم توسط برهمکنش عامل نیتروکننده با مکان‌هایی از اسید برونستد تولید می‌شود. حلقه آروماتیک به این یون حمله می‌کند. به خاطر الکترون‌گاتیوی گروه هیدروکسیل (OH)، فنل، الکترون‌های حلقه آروماتیک به سمت این گروه کشیده می‌شود که باعث می‌شود موقعیت‌های اورتو و پارا برای حمله به NO_2^+ مناسب باشد. در طول انتشار مراحل این واکنش، یک یون H^+ از حلقه آروماتیک آزاد می‌شود و واکنش برای تشکیل

1- benzoxazoles

ترکیبات نیتروفل به عنوان محصول اصلی و آب به عنوان محصول جانبی ادامه دارد [طرح ۱-۱]. [۴]

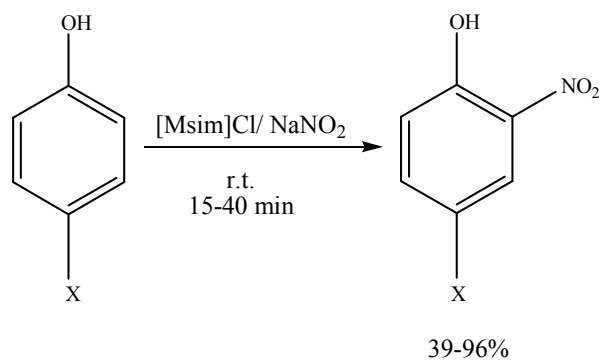


طرح (۱-۱) مکانیسم ممکن برای واکنش نیتراسیون فنل با استفاده از نیتریک اسید و یک کاتالیزور جامد اسیدی

۱-۱-۲- مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه نیتراسیون فنل‌ها

جنبه‌های مکانیسمی و سنتزی شیمی نیتراسیون در طی سال‌های گذشته به طور وسیعی مطالعه شده است. در زیر به برخی از سیستم‌های پیشنهاد شده برای نیتراسیون فنل‌ها اشاره می‌شود.

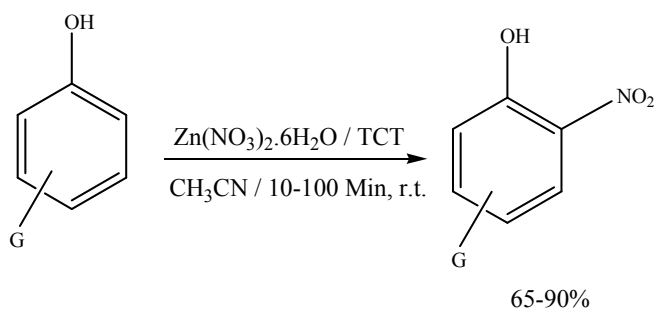
در سال ۲۰۱۰ خزائی و همکارانش گزارش کردند که نیتروفل‌ها از طریق نیتراسیون توسط ۳-متیل-۱-سولفونیک اسید ایدمیدازلیوم کلرید [Msim]Cl (یک مایع یونی و اسید برونستد) و سدیم نیتريت در حلال دی‌کلرومتان به دست می‌آیند [طرح (۱-۲)] [۵].



X=F, Cl, Br, CN, Ph,...

طرح (۲-۱)

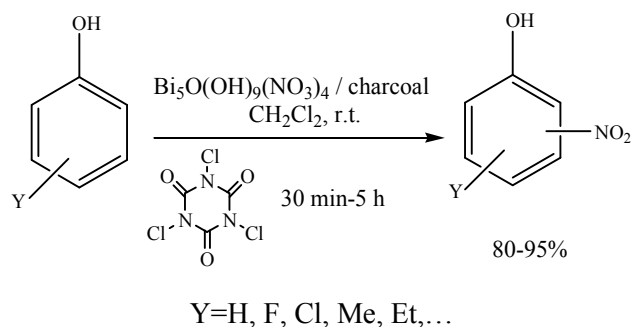
تعدادی ازمشتقات فنلی با استفاده از نیترات روی شش آب [Zn(NO₃)₂.6H₂O] و ۲ و ۴ و ۶-تری کلروا و ۳ و ۵-تری آزین (TCT) در سال ۲۰۱۰ مورد واکنش نیتراسیون قرار گرفتند [طرح (۳-۱)] [۶].



Substrate=Phenol, m-cresol, Naphthalen-2-ol,...

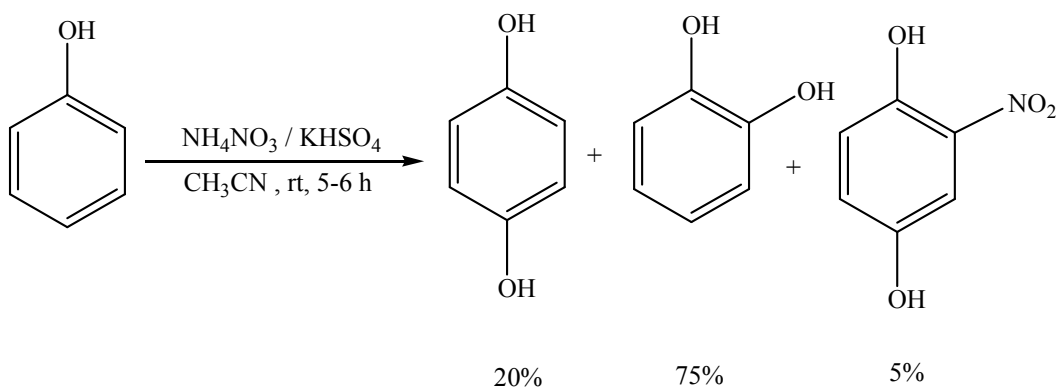
طرح (۳-۱)

یک روش ملایم، موثر و جهت گزین برای مونونیتراسیون فنل و مشتقات آن با استفاده از بیسموت سابنیترات و کربن فعال در حضور تری کلروایزوسیانوریک اسید توسط پورعلی و همکارانش در سال ۲۰۱۰ گزارش شد [طرح (۴-۱)] [۷].



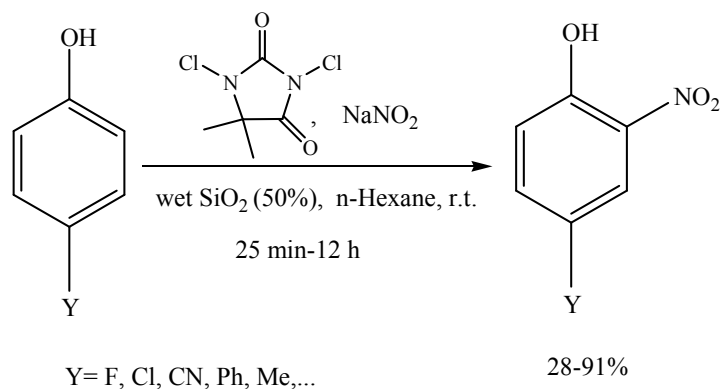
طرح (۴-۱)

نیتراسیون فنل توسط آمونیوم نیترات و پتاسیم بی سولفات در حلال استونیتریل و در دمای اتاق در سال ۲۰۰۹ گزارش شد [طرح (۵-۱)] [۳].

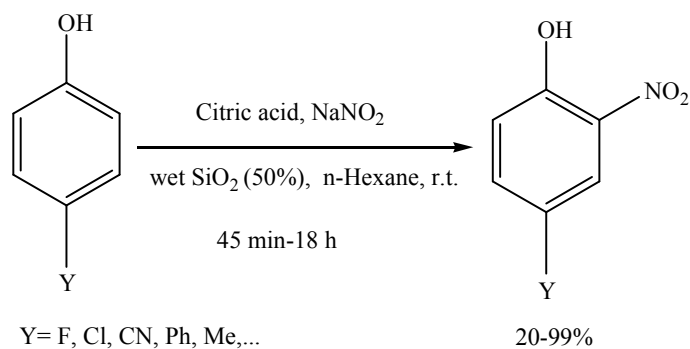


طرح (۵-۱)

در سال ۲۰۰۷ مونونیتراسیون فنل‌ها به وسیله مخلوطی از ۳-دی‌کلرو-۵ و ۵-دی‌متیل‌هیدانتیوین و سدیم نیتريت و یا سیتريك اسید و سدیم نیتريت توسط زلفی گل و همکارانش گزارش شد [طرح (۶-۱) و (۷-۱)] [۸].

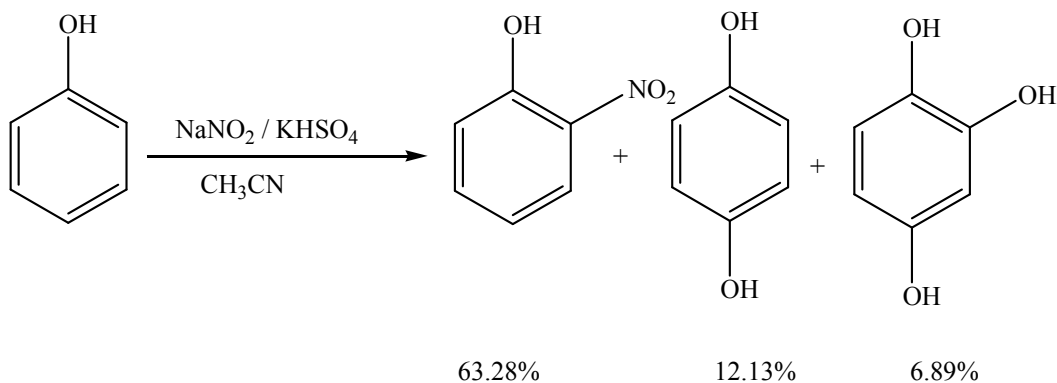


طرح (۶-۱)



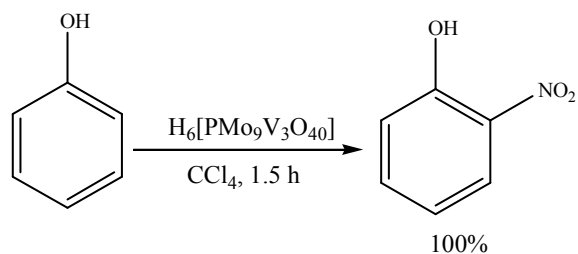
طرح (۷-۱)

در سال ۲۰۰۷ سنتز ساده و جهت‌گزين نیتروفنل‌ها با استفاده از سدیم نیتريت در حضور پتاسیم‌بی‌سولفات، در حلال استونیتریل و در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد گزارش شد [طرح (۸-۱)] [۹].



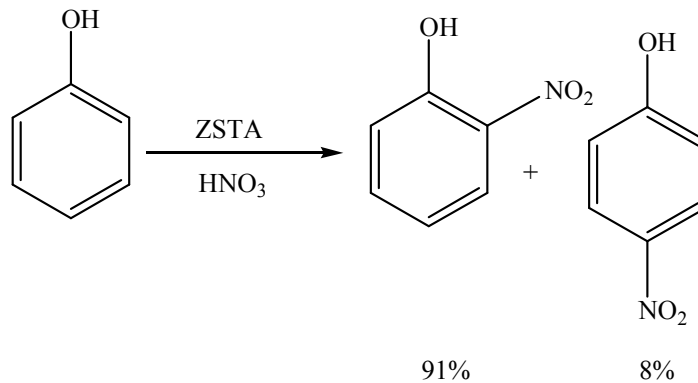
طرح (۸-۱)

در سال ۲۰۰۷ گزارش شد که هتروپلی‌اسیدها $H_{3+x}[PMo_{12-x}V_xO_{40}]$ ($x=1-3$) می‌توانند با استفاده از نیتريك‌اسید و حلال‌های مختلف، نیتراسیون جهت‌گزين فنل را به اورتونیتروفنل کاتالیز کنند [طرح (۹-۱)] [۱۰].



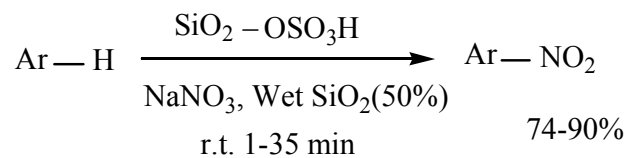
طرح (۹-۱)

نیتراسیون فنل با استفاده از کاتالیزور سیلیکاتنگستیک اسید (ZSTA) با پایه زیرکونیوم آبدار و نیتریک اسید در حلال دی کلرومتان در سال ۲۰۰۷ گزارش شد [طرح (۱۰-۱)] [۱۱].



طرح (۱۰-۱)

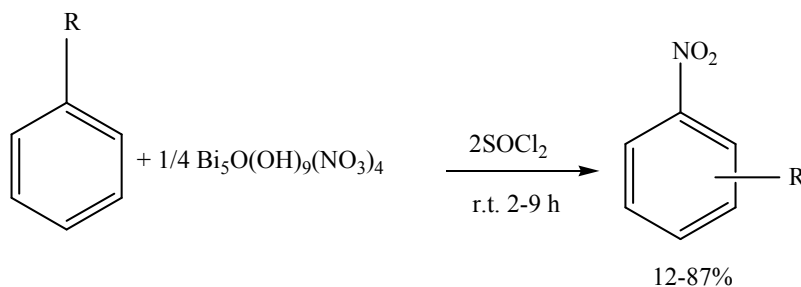
نیتراسیون ترکیبات مختلف آروماتیک با استفاده از سیلیکاسولفوریک اسید و سدیم نیترات در دمای اتاق در سال ۲۰۰۴ گزارش شد [طرح (۱۱-۱)] [۱۲].



ArH= Benzene, Toluene, Phenol, Biphenyl,...

طرح (۱۱-۱)

در سال ۲۰۰۳ ماتن^۱ و همکارانش گزارش کردند که ترکیب موثری از معرف های بیسموت سابنیترات و تیونیل کلرید در دی کلرومتان برای نیتراسیون دامنه گسترده ای از ترکیبات، یافت شده است. از این طریق مونو و دی نیتراسیون فنل ها نیز به آسانی انجام می گیرد [طرح (۱۲-۱)] [۱۳].



Substrate = phenol, benzene, toluene, biphenylene,...

طرح (۱۲-۱)