



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد اهواز

رساله برای دریافت درجه دکتری

رشته: شیمی

گرایش: آلی

عنوان

استفاده از چهارچوب های آلی کووالانسی - فلز آلی به عنوان کاتالیزور ناهمگن  
نانوساختار در واکنش های چند جزئی

اساتید راهنما:

دکتر همام توکلی

دکتر سیدجعفر سقانژاد

استاد مشاور:

دکتر الهام طحان پسر

نگارنده:

زهرا بایمانی نژاد

آذرماه ۱۴۰۲



به نام خدا

### منشور اخلاق پژوهش

با یاری از خداوند سبحان و اعتقاد به این که عالم محضر خداست و همواره ناظر بر اعمال انسان و به منظور پاس داشت مقام بلند دانش و پژوهش و نظر به اهمیت جایگاه دانشگاه در اعتلای فرهنگ و تمدن بشری، ما دانشجویان و اعضاء هیات علمی واحدهای دانشگاه آزاد اسلامی متعهد می گردیم اصول زیر را در انجام فعالیت های پژوهشی مد نظر قرار داده و از آن تخطی نکنیم:

- ۱- اصل برائت: التزام به برائت جویی از هر گونه رفتار غیر حرفه ای و اعلام موضع نسبت به کسانی که حوزه علم و پژوهش را به شائبه های غیر علمی می آلاینند.
- ۲- اصل رعایت انصاف و امانت: تعهد به اجتناب از هر گونه جانب داری غیر علمی و حفاظت از اموال، تجهیزات و منابع در اختیار.
- ۳- اصل ترویج: تعهد به رواج دانش و اشاعه نتایج تحقیقات و انتقال آن به همکاران علمی و دانشجویان به غیز از مواردی که منع قانونی دارد.
- ۴- اصل احترام: تعهد به رعایت حریم ها و حرمت ها در انجام تحقیقات و رعایت جانب نقد و خودداری از هرگونه حرمت شکنی.
- ۵- اصل رعایت حقوق: التزام به رعایت کامل حقوق پژوهشگران و پژوهیدگان (انسان و حیوان و نبات) و سایر صاحبان حق.

۶- اصل راز داری: تعهد به صیانت از اسرار و اطلاعات محرمانه افراد سازمان‌ها و کشور و کلیه‌ی افراد و نهادهای مرتبط با تحقیق.

۷- اصل حقیقت‌جویی: تلاش در راستای پی‌جویی حقیقت و وفاداری به آن و دوری از هرگونه پنهان‌سازی حقیقت.

۸- اصل مالکیت‌های مادی و معنوی: تعهد به رعایت کامل حقوق مادی و معنوی دانشگاه و کلیه همکاران پژوهش.

۹- اصل منافع ملی: تعهد به رعایت مصالح ملی و در نظر داشتن پیشبرد و توسعه کشور در کلیه مراحل پژوهش



شماره: -----

تاریخ: -----

پیوست: -----

## واحد علوم و تحقیقات خوزستان

### فرم تعهد نامه اصالت رساله یا پایان نامه

اینجانب زهرا بایمانی نژاد دانش آموخته مقطع کارشناسی ارشد ناپیوسته / دکتری تخصصی رشته شیمی گرایش آلی که در تاریخ ..... از پایان نامه خود با عنوان:

.....

با نمره ..... و درجه ..... دفاع نموده ام، بدین وسیله متعهد می شوم:

۱. این پایان نامه حاصل تحقیق و پژوهش انجام شده توسط اینجانب بوده و در مواردی که از دستاوردهای علمی و پژوهشی دیگران (اعم از پایان نامه، کتاب، و مقاله) استفاده نموده ام، مطابق ضوابط و رویه موجود، نام منبع مورد استفاده و سایر مشخصات آن را در فهرست مربوطه ذکر و درج کرده ام.

۲. این پایان نامه قبلاً برای دریافت هیچ مدرک تحصیلی (هم سطح، پایین تر یا بالاتر) در سایر دانشگاهها و موسسات عالی ارائه نشده است.

۳. چنانچه بعد از فراغت از تحصیل، قصد استفاده یا هر گونه بهره برداری اعم از چاپ کتاب، ثبت و اختراع و... از این پایان نامه را داشته باشم، از حوزه معاونت پژوهشی واحد مجوزهای مربوطه را اخذ نمایم و در صورت ارائه مقاله در همایشها و مجلات با ذکر نام دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز در کنار نام نویسندگان به نحوی که تعلق اثر به دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز کامل مسجل باشد حقوق دانشگاه را رعایت نمایم.

۴. چنانچه در هر مقطع زمانی خلاف موارد فوق ثابت شود ، عواقب ناشی از آن را می پذیرم و واحد دانشگاهی مجاز است با اینجانب مطابق با ضوابط ومقررات رفتار نموده ودر صورت ابطال مدرک تحصیلی ام هیچگونه ادعایی نخواهم داشت.

نام و نام خانوادگی:

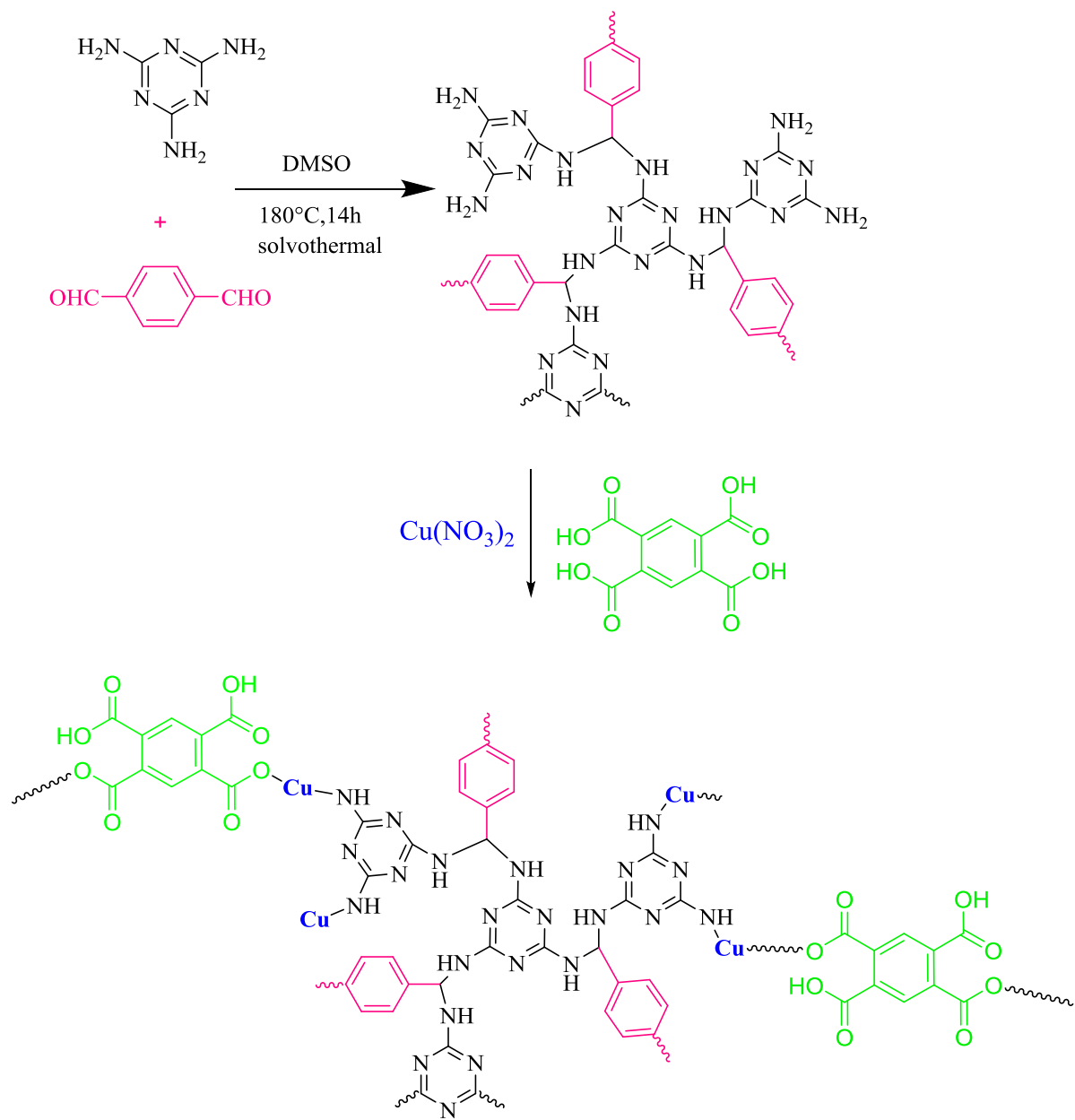
زهرا بایمانی نژاد

تاریخ و امضاء:

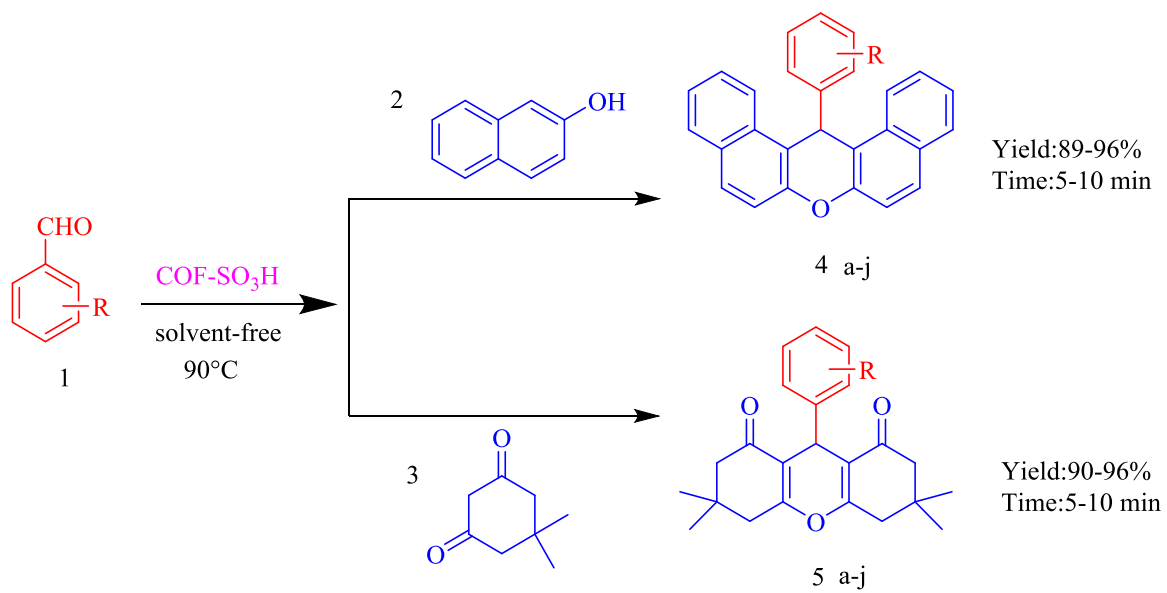
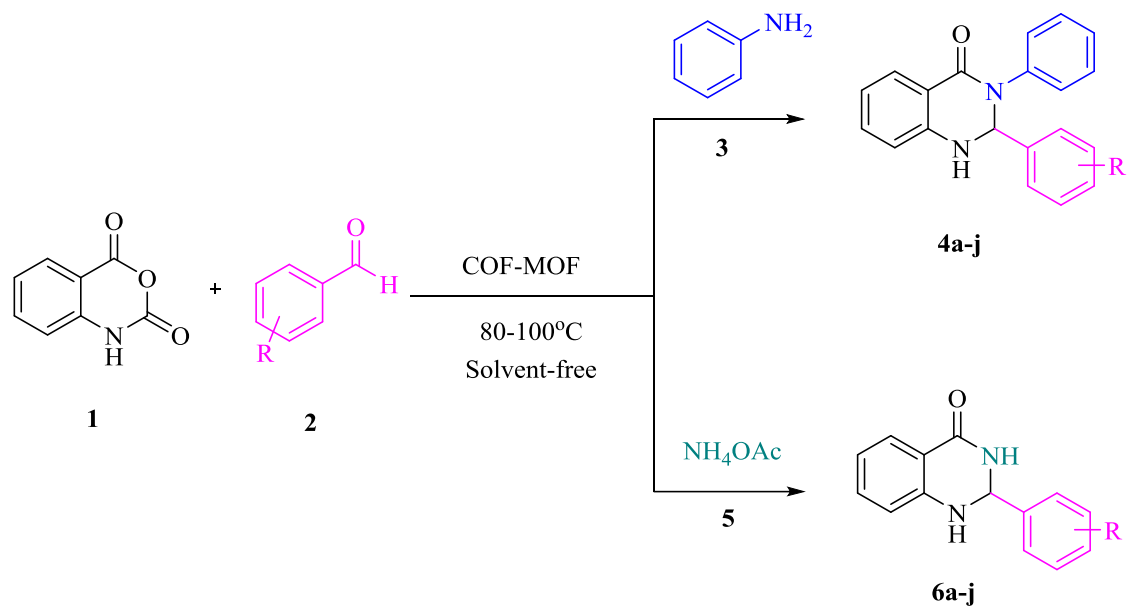
## چکیده

در این پژوهش، از چارچوب آلی کووالانسی - فلز آلی (COF-MOF) به عنوان یک کاتالیزور نانومتخلخل قابل بازیافت برای سنتز مشتقات ۲، ۳-دی هیدروکینازولین-۴(۱H)-ا، ۱، ۸-دی اکسو اکتاهیدرو زانتن ها و مشتقات ۱۴-آریل-۱۴H-دی بنزو (a,j) زانتن ها استفاده شد. در این کاتالیزور از مواد اولیه ملامین و ترفتال آلدئید به عنوان چارچوب آلی کووالانسی (COF) و اسید ۱، ۲، ۴، ۵-تترابزن کربوکسیلیک اسید و مس (II) به عنوان بخش چارچوب فلز-آلی (MOF)، استفاده شد. ساختار و خصوصیات پلیمر COF-MOF توسط طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (FESEM)، الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) آنالیز عنصری (EMA) و آزمون تخلخل سنجی (BET) مشخصه یابی شد. پس از موفقیت در مشخصه یابی کاتالیزور، در گام اول از COF-MOF به عنوان یک کاتالیزور اسیدی قابل بازیافت برای سنتز مشتقات ۲، ۳-دی هیدروکینازولین-۴(۱H)-ا، ۱، ۸-دی اکسو اکتاهیدرو زانتن در مدت زمان ۵ الی ۲۵ دقیقه با بازده ۸۸ تا ۹۸ درصد تهیه شد. در گام دوم مشتقات ۱، ۸-دی اکسو اکتاهیدرو زانتن در مدت زمان ۲۰ الی ۴۵ دقیقه و بازده ۸۵ تا ۹۸ درصد در حضور COF-MOF به عنوان یک کاتالیزور قابل بازیافت سنتز شدند. همچنین در گام نهایی از واکنش بتا-نفتول و آلدئیدهای آروماتیک در حضور COF-MOF مشتقات ۱۴-آریل-۱۴H-دی بنزو (a,j) زانتن در مدت زمان کم و بازده خوب تا عالی سنتز شد. با توجه به واکنش های انجام شده توسط این کاتالیزور، می توان خاطر نشان کرد که استفاده از این روش چندین مزیت از جمله شرایط بدون حلال و سازگار با محیط زیست عملکرد بالای محصولات، زمان واکنش کوتاه، روش کار ساده و سهولت بازیافت کاتالیزور را ارائه می دهد.

**کلمات کلیدی:** مواد نانومتخلخل، چارچوب آلی کووالانسی (COF)، چارچوب آلی فلزی (COF)، ملامین، ترفتال آلدئید.







## فهرست مطالب

فصل اول.....	۱۳
مقدمه.....	۱۶
۱-۲- فناوری نانو.....	۱۸
۱-۲-۱- تاریخچه.....	۱۹
۱-۲-۱-۱- فناوری نانو در دوران باستان.....	۲۰
۱-۲-۱-۲- فناوری نانو در زمان مدرن.....	۲۱
۱-۳-۱- نانو شیمی و نانو ساختارها.....	۲۱
۱-۴-۱- ترکیبات نانومتخلخل.....	۲۳
۱-۵-۱- تعریف تخلخل.....	۲۶
۱-۵-۲- دسته بندی مواد نانومتخلخل بر اساس اندازه حفره.....	۲۶
۱-۵-۳- دسته بندی مواد نانومتخلخل بر اساس نظم ساختار.....	۲۷
۱-۵-۴- تقسیم بندی مواد نانومتخلخل آلی.....	۲۷
۱-۵-۵- کاربرد مواد نانو متخلخل.....	۲۸
۱-۶-۱- شیمی سبز.....	۲۹
۱-۶-۱- واکنش های بدون حلال از نظر شیمی سبز.....	۳۰
۱-۶-۱- کاتالیزگرها.....	۳۱
۱-۷-۱- نانو کاتالیست ها.....	۳۳
۱-۷-۱- سیستم های کاتالیزگری همگن:.....	۳۴
۱-۷-۲- سیستم های کاتالیزگری ناهمگن:.....	۳۵
۱-۸-۱- معرفی چارچوب آلی کووالانسی.....	۳۶
۱-۸-۱- طراحی وسنتز.....	۳۷
۱-۸-۲- روش های سنتز.....	۴۰
۱-۹-۱- واکنش های چندجزئی.....	۴۴
۱-۹-۱- تاریخچه ی واکنش های چند جزئی.....	۴۵

۴۶	۱۰-۱- ترکیبات هتروسیکل
۴۶	۱۰-۱-۱- ترکیبات هوموسیکلیک
۴۶	۱۰-۱-۲- ترکیبات هتروسیکلیک
۴۸	۱۱-۱- مقدمه ای بر زانتن ها
۴۸	۱۱-۱-۱- خواص دارویی زانتن ها
۴۹	۱۱-۱-۲- روش سنتز زانتن ها
۴۹	۱۲-۱- هیدروکینازولین ها
۵۰	فصل دوم
۵۱	۱-۲- مروری بر سنتزهای چارچوب های آلی کووالانسی و چهارچوب های فلزی-آلی
۶۰	۲-۲- مروری بر واکنش های زانتن ها
۶۳	۳-۲- مروری بر واکنش های هیدروکینازولین ها
۶۶	فصل سوم
۶۷	۳-۱- اطلاعات عمومی دستگاه
۶۷	۳-۱-۱- کروماتوگرافی لایه نازک (TLC)
۶۸	۳-۱-۲- حلال ها، معرف ها و واکنش دهنده ها
۶۸	۳-۲- روش تجربی بدست آوردن مواد در آزمایشگاه
۶۸	۳-۲-۱- سنتز COF-MOF
۷۱	۳-۲-۲- بازیافت کاتالیست و استفاده مجدد از آن
۷۲	۳-۲-۳- روش عمومی برای سنتز هیدروکینازولین ها
۷۲	۳-۲-۴- روش عمومی برای سنتز مشتقات زانتن ها
۷۳	فصل چهارم
۷۴	مقدمه
۷۶	۲-۲-۴-۱- نتایج حاصل از داده های طیفی FT-IR
۹۱	۲-۲-۴-۲- نتایج حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)

۷۷.....	۳-۲-۴- بررسی طیف سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX).....
۷۹.....	۴-۲-۴- نتایج حاصل از آنالیز وزن سنجی حرارتی TGA .....
۸۱.....	۵-۲-۴- شناسایی ترکیبات COF و COF-MOF با استفاده از (BET) .....
۸۲.....	۳-۴- کاربرد نانوکاتالیزگر COF-MOF در سنتز مشتقات دی هیدرو کینازولین ها .....
۸۳.....	۱-۳-۴- بهینه‌سازی شرایط واکنش برای سنتز مشتقات دی هیدرو کینازولین ها .....
۸۳.....	۲-۳-۴- سنتز مشتقات دی هیدرو کینازولین ها در حضور کاتالیزگر COF-MOF .....
۸۶.....	۳-۳-۴- مکانیسم پیشنهادی برای سنتز دی هیدرو کینازولین ها در حضور کاتالیزگر COF-MOF .....
۸۸.....	۴-۳-۴- بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیزگر COF-MOF در واکنش سنتز دی هیدرو کینازولین ها .....
۸۹.....	۵-۳-۴- مقایسه کارایی کاتالیزگر COF-MOF با دیگر کاتالیزگرهای بکار رفته برای سنتز دی هیدرو کینازولین ها.....
۹۰.....	۴-۴- کاربرد نانوکاتالیزگر COF-MOF در سنتز مشتقات زانتن ها .....
۹۱.....	۱-۴-۴- بهینه‌سازی شرایط واکنش برای سنتز مشتقات زانتن ها .....
۹۲.....	۲-۴-۴- سنتز مشتقات زانتن ها.....
۹۹.....	۳-۴-۴- مکانیسم پیشنهادی برای سنتز زانتن ها .....
۱۰۰.....	۴-۴-۴- بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیزگر COF-MOF در واکنش سنتز زانتن ها .....
۱۰۱.....	۵-۴-۴- مقایسه کارایی کاتالیزگر COF-MOF با دیگر کاتالیزگرهای بکار رفته برای سنتز فتالازین ها.....
۱۲۷.....	۵-۴- نتیجه گیری.....
۱۲۷.....	۶-۴- پیشنهادات.....
۱۲۹.....	پیوست .....
۱۴۹.....	منابع.....

# فصل اول

## مقدمه

## ۱-۱- مقدمه

پیشرفت روش های مدرن و سازگار با محیط زیست و همچنین کاتالیزوری برای تبدیلات گزینش پذیری ترکیبات آلی در شیمی جدید و سنتزهای شیمیایی یک هدف بزرگ می باشد. در سال های اخیر شیمیدان ها در جستجوی راه ها و روش های شیمیایی هستند که از نظر اقتصادی به صرفه و از نظر زیست محیطی مناسب باشد. در همین راستا شیمیدانان شیمی سبز در پی جایگزین کردن روش های شیمیایی سالم تر نسبت به روش های کنونی، استفاده از مواد اولیه سالم تر و ارزان تر و انجام واکنش ها در شرایط ایمن تر می باشند؛ پس، از روش هایی که به آن ها شیمی پاک گفته می شود برای انجام واکنش های خود استفاده می کنند(۱). در شیمی پاک از روش های کاتالیزوری برای تسریع واکنش ها با هدف سنتز ترکیبات آلی و تبدیل گروه های عاملی استفاده می شود و برای حفظ سلامت محیط زیست، استفاده، تولید و یا کاربرد مواد سمی را به حداقل می رسانند. همچنین دارای پایداری و گزینش پذیری بالاتر هستند. کاتالیزورها ترکیباتی هستند که واکنش ها را از مسیری پیش می برند که انرژی فعال سازی کمتری داشته باشد در نتیجه سرعت واکنش ها رو افزایش می دهند. استفاده از کاتالیزور در واکنش ها یکی از اصول دوازده گانه شیمی سبز می باشد، زیرا بکار بردن آنها از کاربرد مقادیر استوکیومتری و یا بیشتر معرف ها می کاهد. بنابراین توسعه سیستم های کاتالیزوری برای سنتز ترکیبات آلی و تبدیل گروه های عاملی یک زمینه تحقیقاتی وسیع و ویژه را به خود اختصاص داده است(۲).

## ۱-۲- فناوری نانو

نانو تکنولوژی مطالعه ذرات در مقیاس اتمی برای کنترل آن هاست. هدف اصلی اکثر تحقیقات نانو تکنولوژی شکل دهی ترکیبات جدید یا ایجاد تغییراتی در مواد موجود است. از نگاه شیمی دانش نانو دانش جدیدی نیست. از صدها سال پیش با وارد کردن ذرات نانو در ساختار شیشه، شیشه هایی به رنگ نارنجی، قرمز، بنفش، یا سبز ساخته شده است. انیشتی<sup>۱</sup>ن در قسمتی از دانشنامه دکترای خود اندازه مولکول قند را یک نانومتر محاسبه کرده بود. با این حساب

---

<sup>1</sup> - Green chemistry

هم شیشه‌گران باستان و هم اینستین دانشمندان علم نانو بودند. چیزی که دانش نوین نانو را از آن‌ها متمایز می‌کند به کارگیری فناوری‌های پیشرفته برای ایجاد تغییرات در حد نانومتر است.

در ایالات متحده آمریکا کمیته‌ای برای تعریف مفهوم فناوری نانو تشکیل شد (NNI) که طبق مصوبه آن فناوری نانو شامل موارد زیر می‌شود:

۱. فناوری نانو شامل تحقیقات و فناوری‌هایی است که در آن‌ها تغییرات و بهینه‌سازی در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر ایجاد می‌شود.

۲. فناوری نانو باعث به وجود آمدن و استفاده از ساختارهایی می‌شود که ویژگی‌های جدید و منحصر به فردی به خاطر اندازه کوچکشان دارند.

۳. فناوری نانو بر اساس توانایی ایجاد تغییرات در ابعاد اتمی کار می‌کند.

یک نانومتر برابر با یک میلیاردم متر است ( $10^{-9}$  m). برای درک بهتر ابعاد نانو می‌توان گفت اگر توپ تخم مرغی را برابر یک نانومتر در نظر بگیریم، کره زمین تقریباً یک متر خواهد بود. قطر موی انسان حدود ۲۵ هزار نانومتر است و ناخن انسان تقریباً یک نانومتر در ثانیه رشد می‌کند. فاصله بین دو اتم کربن برابر ۱۲ تا ۱۵ صدم نانومتر، فاصله بین دو مارپیچ DNA حدود ۲ نانومتر و قطر ویروس کورونا حدود ۱۲۰ نانومتر است [۲۱].



شکل ۱-۱ : مقایسه ابعاد نانو، میکرو و ماکرو

## ۱-۲-۱- تاریخچه نانو

واژه فناوری نانو اولین بار توسط دانشمند ژاپنی Nario Taniguchi در سال ۱۳۵۳ برای توضیح ماشین‌هایی با دامنه کاربردی کوچک‌تر از یک میکرون استفاده شد؛ اما این شروع واقعی این مبحث نبود. رویدادها و کشف‌های دیگر باعث به وجود آمدن و پیشرفت اصلی این فناوری شدند [۳].

### ۱-۲-۱-۱- فناوری نانو در دوران باستان

قرن ۴ بعد از میلاد: نمونه‌ای از فناوری نانو را می‌توان در نوعی جام رومی مشاهده کرد که در آن با استفاده از نانوذرات طلا و نقره شیشه‌ای ساخته شده است که اگر منبع نور بیرون از جام باشد به رنگ سبز و اگر منبع نور درون جام باشد به رنگ قرمز دیده می‌شود (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲ : جام شیشه‌ای در موزه انگلستان. سمت راست منبع نور از داخل جام است و رنگ شیشه قرمز دیده می‌شود و در چپ منبع نور بیرون جام قرار دارد و رنگ جام سبز دیده می‌شود.

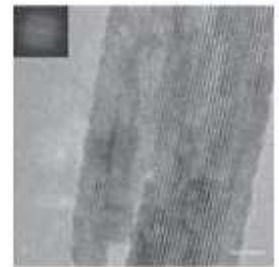


قرن ۳ تا ۱۱ هجری: مسلمانان با استفاده از نانوذرات فلزی نقره و مس ظروف سرامیکی رنگارنگ درخشانده و جلا داری می ساختند که بعدها این روش ساخت ظروف به اروپا رفت و در آنجا دنبال شد شکل (۳-۱).



شکل ۳-۱: ظرف سرامیکی رنگارنگ درخشانده متعلق به قرن ۹ بعد از میلاد عراق. محل نگهداری موزه انگلستان.

قرن ۶ تا ۱۱ هجری: شمشیر سابر دمشقی حاوی نانولوله‌های کربن و نانوسیم‌های سیمانی شده است. این ترکیب فوق سبک و بسیار محکم به آن‌ها امکان ساخت شمشیرهای بسیار نازک و خمیده‌ای را می‌داد که بر روی آن طرح‌های اسلیمی و نام صاحب شمشیر مشخص بود شکل (۴-۱).



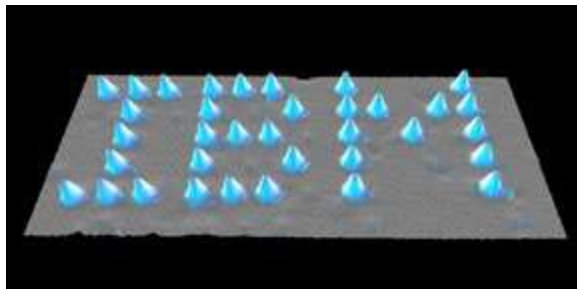
شکل ۴-۱: شمشیر سابر دمشقی. در چپ تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری نانولوله‌های کربن جدا شده از شمشیر سابر دمشق بعد از حل شدن در اسید کلریدریک آورده شده است

## ۱-۲-۲- فناوری نانو در زمان مدرن

- ۱۲۳۶ هجری شمسی: مایکل فارادی نانوذرات کلئید طلای یاقوتی را که در شرایط نوری متفاوت رنگ‌های مختلفی داشت کشف کرد.

- ۱۳۱۵: اروین مولر که در آزمایشگاه تحقیقاتی شرکت زیمنس کار می‌کرد «میکروسکوپ نشر میدان» را ساخت که می‌شد با استفاده از آن تصاویری با بزرگنمایی در حدود اتم را دید.
- ۱۳۲۶: گروهی از دانشمندان آزمایشگاه Bell ترانزیستورهای نیمه رسانا را کشف کردند. این کشف باعث پیشرفت بزرگی در دانش نیمه رساناها و منجر به ساخت وسایل الکترونیکی ارزشمندی شد که انسان را وارد عصر اطلاعات کرد.
- ۱۳۲۹: ویکتور لامر و رابرت دینگر تئوری و چگونگی رشد مواد کلونیدی با اندازه یکسان را ارائه کردند. این تئوری منجر به ساخت کاغذهای خاص، رنگ‌ها، مواد لایه نازک و فناوری دیالیز شد.
- ۱۳۳۰: اروین مولر «میکروسکوپ جریان یون» را ساخت که به وسیله آن می‌شد آرایش اتم‌ها را در لبه فلز تیز دید. وی اولین بار فلز تنگستن را با استفاده از این میکروسکوپ بررسی کرد.
- ۱۳۳۵: آرتور ون‌هیپل در دانشگاه MIT مفهوم مهندسی مولکولی را پایه ریزی کرد و پیش برد که در نتیجه آن بسیاری از مواد دی‌الکتریک، فروالکتریک و پیزوالکتریک ساخته شدند.
- ۱۳۳۷: جک کیلیبی از شرکت Texas Instruments اولین «مدار مجتمع» را ساخت و به همین دلیل در سال ۱۳۷۹ برنده جایزه نوبل شد.
- ۱۳۳۸: ریچارد فاینمن فیزیکدان دانشگاه فناوری کالیفرنیا سخنرانی معروفی با عنوان «فضای زیادی در زیر وجود دارد» انجام داد و در آن امکان و بررسی مهندسی اتم‌ها را مطرح کرد.
- ۱۳۴۴: گوردون مور از مؤسسان شرکت Intel در مقاله‌ای که در مجله Electronics چاپ شد چندین پیش بینی درباره آینده لوازم الکتریکی، ترانزیستورها و IC ها کرد.
- ۱۳۵۳: دانشمند ژاپنی نوریو تانیگوچی از دانشگاه فناوری ژاپن اولین بار از واژه «فناوری نانو» استفاده کرد.
- ۱۳۶۰: گرد بینینگ و هنریش روهرر که در آزمایشگاه IBM در زوریخ کار می‌کردند «میکروسکوپ تونلی روبشی (Scanning Tunneling Microscope)» را ساختند که با استفاده از آن دانشمندان می‌توانستند برای اولین بار اتم‌ها را ببینند و کنترل کنند. آن‌ها در سال ۱۳۶۵ برنده جایزه نوبل شدند.

- ۱۳۶۰: دانشمند روسی الکسی اکیمف ساختارهای نیمه رساناهای نانوکریستال ساخته شده از ذرات کوانتومی در بستر شیشه را کشف کرد و پژوهش‌های گسترده‌ای بر خواص الکتریکی و نوری آن‌ها انجام داد.
- ۱۳۶۴: چند دانشمند توانستند ساختاری از مولکول‌های کربن شبیه به توپ فوتبال به نام Buckminsterfullerenes یا C60 بسازند که ۰٫۷ نانومتر قطر داشت. این گروه در سال ۱۳۷۵ برنده جایزه نوبل شیمی شدند.
- ۱۳۶۴: لوییس بروس از آزمایشگاه Bell «نانوکریستال‌های نیمه رسانای کلونیدی» یا «ذرات کوانتومی» را ساخت و به همین خاطر در سال ۱۳۸۷ برنده جایزه نوبل شد.
- ۱۳۶۵: گروهی از دانشمندان موفق به اختراع «میکروسکوپ نیروی اتمی» شدند که با کمک آن می‌توانستند ساختار مواد را در ابعاد کمتر از نانومتر ببینند، اندازه بگیرند و کنترل کنند.
- ۱۳۶۸: در آزمایشگاه IBM Don Eigler و Erhard Schweizer توانستند با ۳۵ اتم زنون علامت تجاری شرکت IBM را بسازند که نشان‌دهنده توانایی آن‌ها در کنترل دقیق جایگاه اتم‌ها و ساخت تجهیزات با استفاده از فناوری نانو بود شکل [۱-۵].



شکل ۱-۵: ساخت علامت تجاری شرکت IBM با استفاده از ۳۵ عدد اتم زنون.

۱۳۶۹: نخستین شرکت‌های فناوری نانو همچون Helix Energy Solutions Group ، Nanophase Technologies

Zyvex و Nano-Tex آغاز به کار کردند.

۱۳۷۰: Sumio Iijima از شرکت NEC «نانو لوله‌های کربنی» را کشف کرد. این نانو لوله‌ها ویژگی‌های بسیار منحصر

به فردی از نظر استقامت، رسانایی الکتریکی و گرمایی دارند.

- ۱۳۷۱: گروهی از دانشمندان در شرکت Mobil Oil مواد کاتالیز شده با مواد نانو را با نام‌های MCM-41 و MCM ساختند که از آن‌ها در صنایع مختلفی همچون نفت و گاز، تصفیه آب، داروسازی و غیره استفاده می‌شود.
- ۱۳۷۲: مونگی باوندی از دانشگاه MIT روش ساخت کنترل شده نانوکریستال‌ها (ذرات کوانتومی) را ابداع کرد و راه را برای پیشرفت‌های بسیاری در زمینه‌های گوناگون از محاسبات زیستی تا مولدهای نیروی خورشیدی باز کرد.
- ۱۳۷۷: کارگروه مشارکتی فناوری نانو (IWGN) تحت نظارت کنسول ملی علوم و فناوری آمریکا تأسیس شد تا درباره علوم و فناوری در مقیاس نانو و آینده این فناوری تصمیم‌گیری کند.
- ۱۳۷۸: چاد میرکین از دانشگاه Northwestern نانولیتوگرافی «dip-pen» را کشف کرد که با استفاده از آن امکان ساخت مدارهای الکتریکی تکرار پذیر و ساخت طرح‌های مختلف از مواد زیستی برای تحقیقات سلولی، حکاکی در مقیاس نانو و کاربردهای دیگر فراهم شد.
- ۱۳۷۹: وسایل ساخته شده با استفاده از فناوری نانو روانه بازار مصرف شدند. این وسایل شامل دست‌اندازهای مقاوم به سایش، توپ‌های گلف با هدایت بهتر، راکت‌های تنیس سبک‌تر، جوراب‌های ضدباکتری دارای نانوذرات نقره، عینک‌های آفتابی شفاف‌تر، لباس‌های ضد لک و ضد آب، لوازم آرایشی و بهداشتی با عمق نفوذ بیشتر، شیشه‌های عینک ضد خش، باتری‌هایی با سرعت شارژ بالاتر و نمایشگرهایی با کیفیت بهتر برای تلویزیون، تلفن همراه و دوربین دیجیتال بودند.
- ۱۳۸۲: گروهی از دانشمندان دانشگاه Rice پوسته نانوذرات طلا را ساختند که اندازه آن‌ها قابل تنظیم بود و می‌شد از آن به عنوان بستری برای ساخت وسایل تشخیصی، اکتشافی، دارو رسانی، جراحی و غیره استفاده کرد.
- ۱۳۸۳: سانی آلبانی اولین دوره دانشگاهی در زمینه فناوری نانو را در آمریکا راه اندازی کرد.
- ۱۳۸۴: دانشمندان دانشگاه انستیتو تکنولوژی کالیفرنیا تئوری محاسبات بر اساس «DNA» و «خود سامانی الگوریتمی» را ارائه دادند که در محاسبات رشد نانوکریستال‌ها از آن استفاده شد.
- ۱۳۸۵: دانشمندان دانشگاه Rice نانو خودرویی بر اساس oligo(phenylene ethynylene) با محورهایی از جنس آلکین و چهار چرخ از جنس C60 ساختند. این خودرو بر اثر افزایش حرارت بر روی بستری از طلا به خاطر چرخش

C60 حرکت می‌کرد. در دمای بالای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد سرعت حرکت این خودرو آن قدر زیاد می‌شد که دانشمندان نمی‌توانستند آن را دنبال کنند.

• ۱۳۸۶: دانشمندان دانشگاه MIT با استفاده از ویروس‌های بی‌خطر باتری لیتیوم-یون ساختند که با روشی بسیار کم هزینه و دوستدار محیط زیست ساخته می‌شد. این باتری دارای ویژگی‌هایی مشابه باتری‌های معمولی مورد استفاده در خودروهای الکتریکی و وسایل کوچک بود.

• ۱۳۸۹: دانشمندان دانشگاه نیویورک دستگاه‌هایی بر اساس نانو ربات‌های شبیه به DNA ساختند. گروهی از این نانو ربات‌ها توانایی خودسازی داشتند و می‌توانستند در شرایط مناسب نسخه‌های مشابه و پیچیده‌ای از خود بسازند.

• ۱۳۹۰: شرکت IBM سوزن سیلیکونی برای تشخیص مواد در ابعاد نانو و رسم نقشه نانومتری از سطح در کمترین زمان ممکن ساخت. این وسیله قادر است نقشه سطح مورد نظر را با دقت ۱۵ نانومتر تهیه کند [۵].

### ۱-۳- نانو شیمی و نانو ساختارها

یکی از شاخه‌های جدید از مجموعه علوم نانو، نانو شیمی می‌باشد که سنتز، واکنش پذیری و خواص نانو ذرات را بررسی می‌کند (۶). کاربرد بسیار وسیع نانو ذرات در واکنش‌های شیمیایی در مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی بر تاثیر و اهمیت علوم نانو در علم شیمی صحنه می‌گذارد. در مقیاس نانو مواد ویژگی‌های منحصر بفردی از خود به نمایش می‌گذارند که در ابعاد ماکرو از آنها سر نمی‌زند. بعد از عبور مواد از حالت میکرو ذرات به نانو ذرات، با تغییر برخی خواص فیزیکی مواجه می‌شویم که دو مورد از مهم‌ترین این تغییرات عبارتند از: ورود اندازه ذره به قلمرو اثرات کوانتومی و افزایش نسبت مساحت سطح به حجم، افزایش نسبت مساحت سطح به حجم که به تدریج با کاهش اندازه ذره رخ می‌دهد، باعث غلبه یافتن رفتار اتم‌های واقع در سطح ذره به رفتار اتم‌های درونی خواهد شد. این عمل بر خصوصیات نانو ذره در حالت انزوا و همچنین در ارتباط آن‌ها با دیگر مواد تاثیر گذار می‌باشد. علاوه بر این، با افزایش سطح، واکنش پذیری نانو ذرات به شدت افزایش پیدا می‌کند، زیرا تعداد اتم‌ها یا مولکول‌های موجود در سطح در قیاس با

تعداد مولکول ها یا اتم های موجود در توده نمونه بسیار زیاد می باشد به گونه ای که این ذرات به شدت تمایل به کلوخه ای شدن دارند. از این جهت در بعضی مواقع برای حفظ خواص مطلوب نانو ذرات و به خاطر پیشگیری از به هم چسبیدن این مواد، عوامل پایدار کننده رو به این ترکیبات اضافه می کنند(۷). قابل ذکر است که مساحت سطح زیاد، عاملی اصلی در عملکرد کاتالیزورها و ساختارهایی همچون الکترودها می باشد. به عنوان نمونه با استفاده از این خاصیت می توان بازده کاتالیزورهای شیمیایی را به نحو مؤثری بهبود داد و یا در تولید نانو کامپوزیت ها با استفاده از این ذرات، مواردی مانند فشار سطحی را کاهش داده و منجر به تغییر فاصله بین ذرات یا فاصله بین اتم های ذرات می شود. تغییر در فاصله بین اتم های ذرات و نسبت سطح به حجم بالا در نانو ذرات، تأثیر بسیاری در خواص ماده مانند انرژی آزاد سطح، پتانسیل شیمیایی را دارد که این عمل خود در خواص ترمودینامیکی<sup>۱</sup> ماده (مثل نقطه ذوب) تأثیر گذار می باشد(۸).

به طور کلی نانو ساختارها براساس تعداد ابعاد به چهار دسته کلی تقسیم می شوند که عبارتند از:

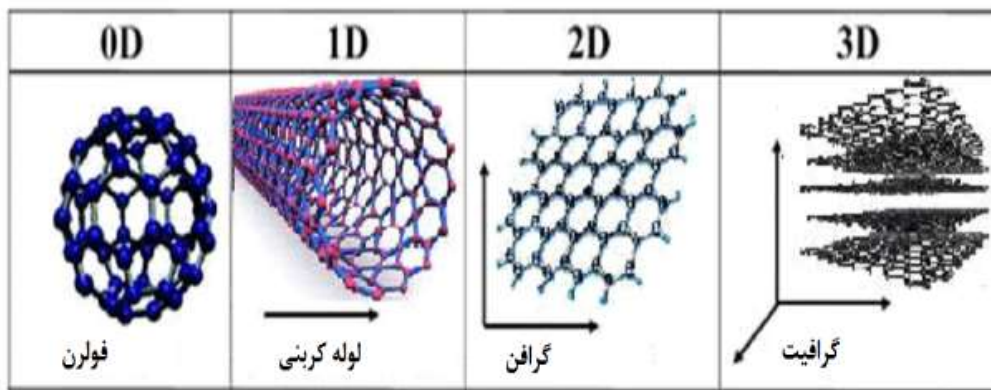
- ۱) نانو مواد صفر بعدی: موادی می باشند که در هر سه بعد دارای اندازه ی نانومتری هستند و هیچ بعد آزادی ندارند. بر اساس برخی دسته بندی ها به این دسته از نانو ساختارها، نانو ذرات<sup>۲</sup> گفته می شود. سایر اعضای این دسته شامل نانو پودرها، فولرن ها<sup>۳</sup>، درخت سان ها<sup>۴</sup> و نقاط کوانتومی<sup>۵</sup> می باشند.
- ۲) نانو مواد یک بعدی: موادی هستند که دارای دو بعد در مقیاس نانو و یک بعد آزاد می باشند. نانو میله ها، نانو سیم ها، نانو الیاف، نانو لوله ها همگی جز مواد نانو ساختار تک بعدی می باشند.

---

۱-Thermodynamic Properties.  
2 - Nanoparticle.  
3 - Fullerenes.  
4 - Dendrimer.  
5 - Quantum dots (QD).  
6 - Graphene.  
7 - Thin Films.

۳) نانو مواد دو بعدی: موادی هستند که دارای دو بعد آزاد و یک بعد در مقیاس نانو می باشند. نمونه ای از این مواد شامل پوشش های سطحی، صفحات گرافن<sup>۶</sup> و یا لایه های نازک<sup>۷</sup> می باشند.

۴) نانو مواد سه بعدی: یعنی هر سه بعد آنها در مقیاس آزاد می باشند. همانطور که مشاهده می کنید این تعریف با تعریف مواد نانو ساختار در متناقض است، زیرا هیچ یک از سه بعد آن در مقیاس نانو نیست. این دسته شامل مواد توده ای، نانوکامپوزیت ها، نانو حفره ها و یا نانوساختار<sup>۸</sup> می باشند. مواد حجیم نانوساختار موادی می باشند که اندازه واحدهای سازنده مجزای آنها حداقل در یک بعد کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. مواد کامپوزیت یا مرکب موادی هستند که از بیش از دو ماده تشکیل شده باشند شکل (۶-۱) [۹ و ۱۰].



شکل ۱-۶: مواد نانو صفر، یک، دو و سه بعدی

نانو ذرات خود به چند دسته تقسیم میشوند که متداولترین آنها عبارتند از:

الف) نانو ذرات فلزی

ب) نانو ذرات سیلیکا<sup>۱</sup>

پ) نانو ذرات عایق و نیمه هادی

ت) نانو ذرات سرامیکی نظیر اکسیدهای فلزی حجم بالا

<sup>۱</sup> - Silica nanoparticles (NPs).

س) نانوذرات ترکیبی نظیر ساختارهای پوسته-هسته<sup>۱</sup> [۱۱].

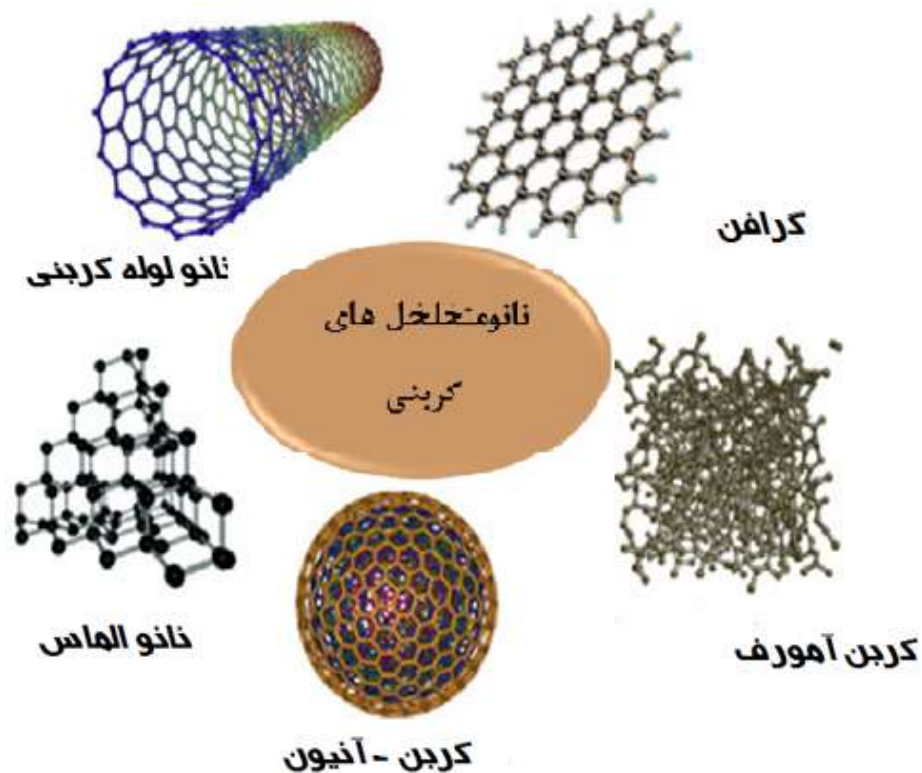
#### ۴-۱- ترکیبات نانومتخلخل

مواد نانومتخلخل به عنوان زیر مجموعه ای از مواد نانو ساختار، با دارا بودن حفراتی در مقیاس نانو متر و مساحت سطح درونی بسیار بالا، قابلیت بسیار بالایی در جذب و برهم کنش با اتم ها، مولکول ها و یون ها داشته و اهمیت زیادی از لحاظ تئوریک و کاربردی پیدا کرده اند. مواد نانومتخلخل دارای حفره هایی در ابعاد نانو بوده و بسیار متنوع می باشند. سطح ویژه ی بالا، گزینش پذیری شکل و اندازه از مهم ترین ویژگی های این مواد است که سبب کاربردهای فراوان کاتالیزوری، تصفیه و جداسازی شده و نقش آن ها را در نانوفناوری پررنگ تر کرده است. پیشرفت این مواد در آینده وابسته به ساخت مواد نانومتخلخل مهندسی شده و کنترل شده برای کاربردهای موردنظر است. ژئولیت ها ، کربن و سیلیکای نانومتخلخل، از مهم ترین ساختارهای نانومتخلخل هستند [۱۲ و ۱۳].

---

<sup>1</sup> - Core-Shell.





شکل ۱-۷: نانومتخلخل های کربنی

رایج ترین روش سنتز این مواد نانومتخلخل، روش های برپایه الگوست. روش های مشخصه یابی، اندازه و شکل حفره ها را مشخص کرده و در بهینه سازی ساختار کمک می کند. استفاده از تخلخل های این مواد برای ساخت نانوکامپوزیت ها بسیار مهم و کاربردی است. مواد نانومتخلخل معدنی بسیار متنوع تر از مواد نانومتخلخل آلی هستند. نانوفناوری، توانمندی تولید و ساخت مواد، ابزار و سیستم های جدید با در دست گرفتن کنترل در مقیاس نانومتری یا همان سطوح اتمی و مولکولی، و استفاده از خواصی است که در این سطوح ظاهر می شوند. یک نانومتر برابر با یک میلیاردم متر ( $10^{-9}$  متر) می باشد. این اندازه ۱۸۰۰۰ بار کوچکتر از قطر یک تار موی انسان است. به طور میانگین ۳ تا ۶ اتم در کنار یکدیگر طولی معادل یک نانومتر را می سازند که این خود به نوع اتم بستگی دارد. به طور کلی، فناوری نانو، گسترش، تولید و استفاده از ابزار و موادی است که ابعادشان در حدود ۱۰۰-۱ نانومتر می باشد [۱۴]. فناوری نانو به سه سطح قابل تقسیم است: مواد، ابزارها و سیستم ها. موادی که در سطح نانو در این فناوری به کار می رود، را نانو مواد می گویند. ماده ی نانو ساختار، به هر ماده ای که حداقل یکی از ابعاد آن در مقیاس نانومتری (زیر ۱۰۰ نانومتر)

باشد اطلاق می شود. این تعریف به وضوح انواع بسیار زیادی از ساختارها، اعم از ساخته دست بشر یا طبیعت را شامل می شود. منظور از یک ماده ی نانو ساختار، جامدی است که در سراسر بدنه آن انتظام اتمی، کریستال های تشکیل دهنده و ترکیب شیمیایی در مقیاس چند نانومتری گسترده شده باشند. در حقیقت این مواد متشکل از کریستال ها یا دانه های نانومتری هستند که هر کدام از آنها ممکن است از لحاظ ساختار اتمی، جهات کریستالوگرافی یا ترکیب شیمیایی با یکدیگر متفاوت باشند. همه مواد از جمله فلزات، نیمه هادی ها، شیشه ها، سرامیک ها و پلیمرها در ابعاد نانو می توانند وجود داشته باشند [۱۵].

با توجه به ویژگیهای ساختاری مواد نانومتخلخل، از آنها در موارد زیر استفاده می شود:

(۱) به عنوان تبادل گر یونی<sup>۱</sup>

(۲) به عنوان جداکننده<sup>۲</sup>

(۳) به عنوان کاتالیزور

(۴) به عنوان حس گر<sup>۳</sup>

(۵) به عنوان غشا

(۶) به عنوان مواد عایق [۱۶].

## ۱-۵- تعریف تخلخل

نسبت حجمی فضای خالی ماده متخلخل به حجم کل ماده تخلخل نامیده می شود. به موادی که تخلخل آنها بین ۰/۲ تا ۰/۹۵ باشد، نیز مواد متخلخل<sup>۵</sup> می گویند. حفره ای که متصل به سطح آزاد ماده است، حفره باز<sup>۶</sup> نام دارد. از کارایی حفره های باز می توان به صاف کردن، به عنوان غشا، جداسازی، کاربردهای شیمیایی مثل

---

1 - Ion Exchanger

2 - Separator

3 Sensor

4 - Porosity

5 - Porous

6 - Open Pore

کاتالیزور، کروماتوگرافی اشاره کرد. به حفره ای که دور از سطح آزاد ماده است حفره بسته<sup>۱</sup> ی گویند. وجود حفره بسته تنها سبب افزایش مقاومت گرمایی و صوتی و کاهش وزن ماده شده و در کاربردهای شیمیایی سهمی ندارد [۱۷].

### ۱-۵-۱- دسته بندی مواد نانومتخلخل بر اساس اندازه حفره

اتحادیه جهانی شیمی محض و کاربردی (IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry) مواد متخلخل را به صورت زیر نام گذاری کرده است:

- ۱- میکرو متخلخل<sup>۲</sup>: دارای حفره هایی با قطر کمتر از ۲ نانومتر.
- ۲- مزو متخلخل<sup>۳</sup>: دارای حفره هایی با قطر ۲ تا ۵۰ نانومتر.
- ۳- ماکرو متخلخل<sup>۴</sup>: دارای حفره هایی با قطر بیشتر از ۵۰ نانومتر.
- ۴- بر اساس تعریف مصطلح نانوفناوری، عبارت نانومتخلخل برای موادی که دارای حفره هایی با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر هستند به کار می رود [۱۸].



شکل ۱-۸: اندازه حفره مواد نانومتخلخل

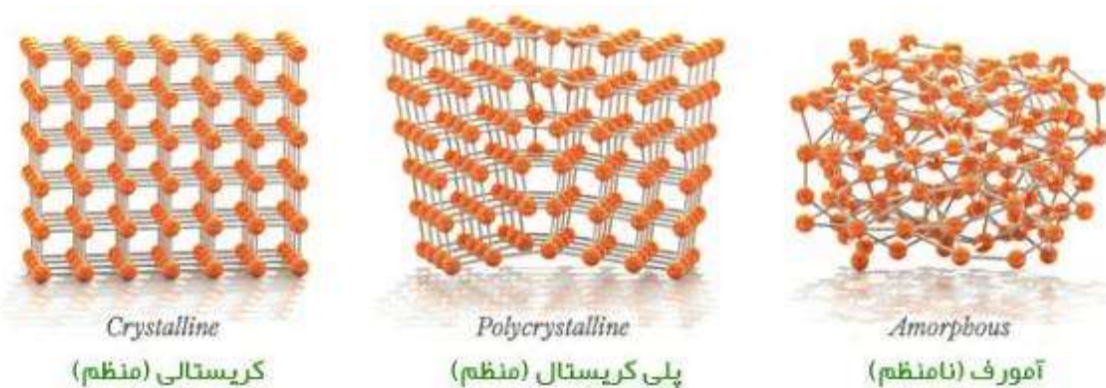
### ۱-۵-۲- دسته بندی مواد نانومتخلخل بر اساس نظم ساختار

- ۱- ساختارهای بلوری<sup>۵</sup> یا منظم<sup>۶</sup> که دارای آرایش ساختاری منظمی هستند.

---

<sup>1</sup> - Closed Pore  
<sup>2</sup> - Microporous  
<sup>3</sup> - mesoporous  
<sup>4</sup> - Macroporous  
<sup>5</sup> - Crystalline  
<sup>6</sup> - Ordered

۲- ساختارهای بی شکل یا بی نظم آنظم خاصی در آرایش ساختاری خود ندارند [۱۹].



شکل ۱-۹: دسته بندی مواد نانومتخلخل بر اساس نظم ساختار

### ۱-۵-۳- تقسیم بندی مواد نانومتخلخل آلی

#### ۱- مواد کربنی:

کربن فعال<sup>۳</sup>، کربنی است که حفره های بسیار زیادی دارد. مهم ترین کربن از دسته مواد میکرومتخلخل است.

#### ۲- مواد بسپاری<sup>۴</sup>:

مواد نانومتخلخل بسپاری به دلیل ساختار انعطاف پذیر خود، حفره های پایداری ندارند. تنها چند ترکیب محدود از این نوع وجود دارد [۲۰].

### ۱-۵-۴- کاربرد مواد نانو متخلخل

از مواد نانو متخلخل برای جداسازی و حذف آلاینده هایی مثل سولفور دی اکسید ( $SO_2$ )، کربن اکسیدها، نیتروژن اکسید، برای تولید و ذخیره انرژی استفاده می شود. مواد نانومتخلخل برای ساخت کاتالیزورهای بسیار فعال و گزینش پذیر به کار می روند چون: دارای سطح ویژه زیاد و ساختار گزینش پذیری می باشند. مواد نانو متخلخل در واکنش های

<sup>1</sup> - Amorphous

<sup>2</sup> - Disordered

<sup>3</sup> - Activated Carbon

<sup>4</sup> - Polymeric

کاتالیزوری به عنوان کاتالیزور یا بستر ذرات کاتالیزوری شرکت می‌کنند. مواد نانومتخلخل به دلیل سطح فعال بالا، نسبت به کوچکترین تغییرات محیط حساس بوده و گزینه خوبی برای حسگرهای گازهای سمی یا قابل اشتعال می‌باشند [۲۱].

مواد نانومتخلخل با ساختار گزینش پذیری و سطح ویژه عالی، می‌توانند جداساز و حامل مولکول‌های زیستی باشند و در فرآیندهای آزادسازی دارو<sup>۱</sup> شرکت کنند و به عنوان زیست حسگر<sup>۲</sup> به کار روند.

مواد نانومتخلخل برای تهیه موارد زیر نیز به کار می‌روند:

- صافی‌های مؤثرتر و غشاهای مجزاکننده بهتر

- غشاهای کاتالیزوری برای فرآیندهای شیمیایی

- ساخت الکترودهای متخلخل برای پیل سوختی<sup>۳</sup> و الکتروشیمی و باتری<sup>۴</sup>

- به عنوان عایق‌های بسیار مؤثر گرمایی و صوتی [۲۲ و ۲۳].

## ۱-۶- شیمی سبز<sup>۵</sup>

اصطلاح شیمی سبز در رابطه با طراحی محصولات و فرآیندهای شیمیایی است که تولید و استفاده از مواد خطرناک را کاهش داده یا کاملاً از بین می‌برد. این روش در ایالات متحده با تصویب قانون جلوگیری از آلودگی در سال ۱۹۹۰ آغاز شد. این قانون پایه‌گذار سیاست‌های دولتی ایالات متحده برای کاهش یا جلوگیری از آلودگی در منشاء آن، هر کجا که امکان پذیر باشد، بود. این قانون همچنین راهی برای اجرای اقداماتی فراتر از آن چه توسط برنامه‌های سازمان محافظت از محیط زیست (EPA) ایالات متحده انجام می‌شود، و برنامه ریزی استراتژی‌های خلاقانه برای محافظت

---

1 - Drug Delivery

2 - Biosensor

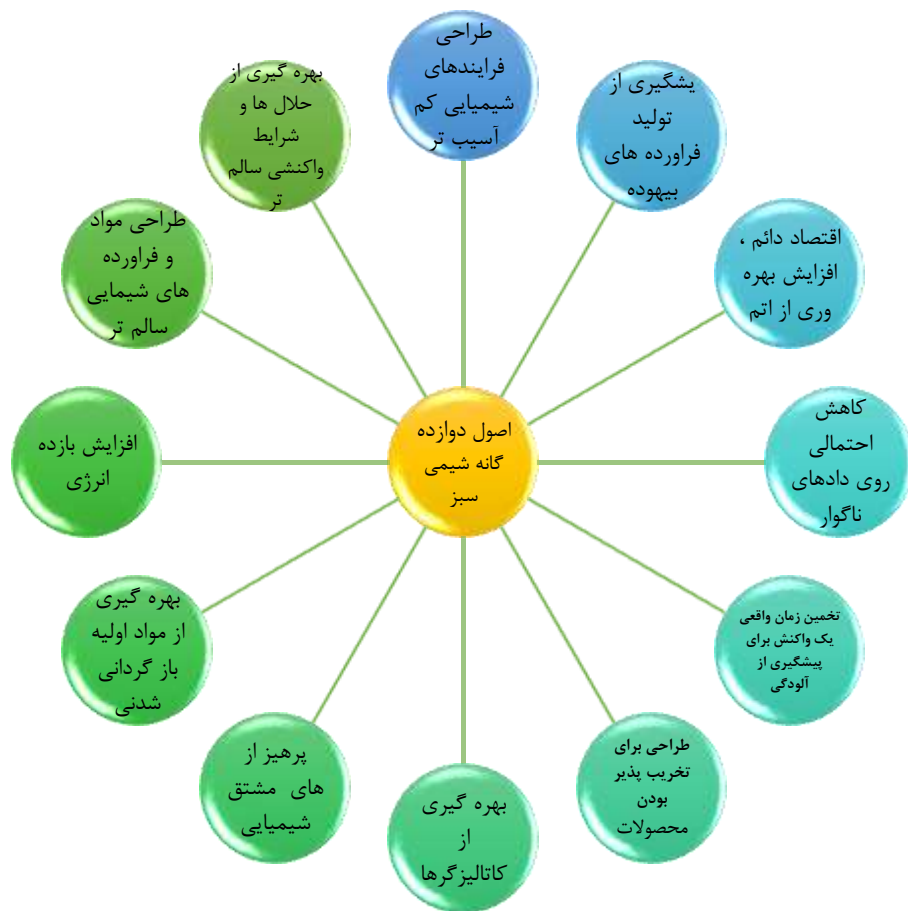
3- Fuel Cell

4 - Battery

5 - Green chemistry

از سلامتی انسان ها و محیط زیست فراهم کرد. طبق این قانون، کاهش آلودگی در منشاء " اساسا متفاوت و مطلوب تر از مدیریت زباله و کنترل آلودگی است " [۲۴].

اصول دوازده گانه ی شیمی سبز به طور کلی مبتنی بر کمترین تولید ضایعات، کمترین تولید و یا استفاده از مواد زیان بار، استفاده از روش هایی با بیشترین بازدهی و تولید محصولات زیست تخریب پذیر و دارای کمترین اثرات زیان بار محیطی می باشد. امروزه توسعه پایدار و مسائل زیست محیطی مهمترین نگرانی جوامع بشری محسوب می شوند. اگرچه شیمی و مهندسی شیمی برای بسیاری از جنبه های این چالش راه حل ارائه می کنند ولی مواد شیمیایی خود بخشی از این مشکل می باشند. بنابراین طبق اصول این رشته، در طراحی یک واکنش شیمیایی، شیمیدان ها پیش از استفاده از یک ماده شیمیایی یا تولید محصولات مرتبط با آن توجه زیادی به دانشی که در مورد خطرات احتمالییک ماده شیمیایی برای سلامتی انسان و محیط زیست داریم، می کنند. به بیان دیگر، آنها خطری را که یکی از خواص ماده ایجاد می کند، که می بایست علاوه بر دیگر خواص شیمیایی و فیزیکی ماده مورد توجه قرار گیرد، را مورد بررسی قرار می دهند، و موادی را انتخاب می کنند که این خطر را به حداقل رسانند [۲۵ و ۲۶].



شکل ۱-۱۰: اصول دوازده گانه شیمی سبز

### ۱-۶-۱- واکنش های بدون حلال از نظر شیمی سبز

واکنش های بدون حلال پنجمین اصل از شیمی سبز که عدم استفاده از حلال است را شامل می شوند. توسعه ی انجام واکنش های شیمیایی در شرایط بدون حلال اگر چه دارای مزایایی همچون به صرفه بودن اقتصادی خالص سازی آسان (عدم نیاز به حذف حلال) سرعت واکنش بالا (بخاطر غلظت بالای واکنش دهنده ها) سازگاری با محیط زیست (عدم حضور حلال) می باشند اما در عین حال دارای اشکالاتی هستند که از آن جمله می توان به:

الف) عدم تشکیل یک محیط کاملا همگن و رسیدن به یک محلول با ویسکوزیته بالا

ب) ناکارآمدی برای بسیاری از سیستم‌ها اشاره نمود [۲۷].

## ۱-۷- کاتالیزورها:

یکی از مهم‌ترین اصول شیمی سبز، استفاده از سیستم‌های کاتالیزگری می‌باشد. امروزه اغلب فرآیندهای شیمیایی چه در مقیاس آزمایشگاهی و چه در مقیاس صنعتی با استفاده از کاتالیزورها انجام می‌شوند. زیرا علاوه بر این در حفظ محیط زیست نقش مهمی را ایفا می‌کنند، از لحاظ اقتصادی نیز مقرون به صرفه می‌باشند. واکنش‌های کاتالیزگری در صنعت مدرن بسیار حائز اهمیت می‌باشند [۲۸]. در بسیاری زمینه‌ها از جمله در زمینه پلیمرها، داروها، مواد مورد نیاز در کشاورزی و محصولات پتروشیمی تحول عظیمی در زمینه طراحی کاتالیزورهای مختلف دیده می‌شوند. در جوامع امروزی، یکی از مباحث اصلی در حفاظت از محیط زیست، طراحی کاتالیزورهایی مطابق با استانداردهای زیست محیطی است چرا که به کمک آن‌ها می‌توان فاضلاب‌های جامد و مایع را تصفیه و یا در نهایت از بین برد. همچنین می‌توان با کاتالیز کردن فرآیندهای شیمیایی در مصرف انرژی صرفه جویی کرد و همچنین توسط کاتالیزورها می‌توان میزان تشکیل محصولات مورد نظر را افزایش داد و از ایجاد فرآورده‌های جانبی جلوگیری کرد [۲۹]. اولین بار واژه کاتالیزگر توسط فولهام شیمیدان بریتانیایی معرفی شد، وی در سال ۱۷۹۴ اولین نظریه کاتالیزگری خود را بر اساس واکنش سوختن کربن در هوا و در مجاورت آب مطرح کرد که آب در این فرآیند، نقش کاتالیزگر را ایفا می‌کرد [۳۰]. در سال ۱۸۱۴ مشابه همین نتایج توسط کیرشهف نیز بدست آمد وی با هیدرولیز نشاسته و تبدیل آن به گلوکز توسط اسید متوجه شد که در این فرآیند اسید نقش کاتالیزگر را ایفا می‌کند [۳۱]. دیگر دانشمندی که در سال ۱۸۱۷ گزارشی مبنی بر وقوع پدیده‌ی اکسیداسیون کاتالیز شده منتشر کرد داوی بود که او یک سیم پلاتینی را در مخلوط هوا و گاز دغال قرار داد و مشاهده کرد که بدون حضور حرارت، سیم مشتعل می‌شود. نکته جالب توجه این بود که سیم پلاتین به تعدد مورد استفاده قرار گرفت که این امر نشان دهنده عدم تغییر در خصلت پلاتین می‌باشد [۳۲]. طی سال‌های متمادی دانشمندان بسیاری درباره پدیده کاتالیزگری شدن واکنشها مطالب مختلف چاپ کردند تا اینکه در سال ۱۸۳۵ برزلیوس با انتشار اظهارات خود درباره فرآیند کاتالیز شدن منجر به آغاز عصر جدیدی



در علم شیمی شد. وی در نظریه خود عامل تغییر مواد اولیه در طی واکنش را کاتالیزگر نام نهاد و به ذاتی بودن قدرت کاتالیزگر در انجام واکنش‌ها و همچنین ثابتو بدون تغییر ماندن ویژگی‌های آن نیز اشاره کرد (۳۳). در سال ۱۸۹۵ اوستوالد، تعریف کاتالیزگر را تکمیل نموده و گفت که کاتالیزگر فقط باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود و هیچ تغییری در موقعیت تعادلی آن ایجاد نمی‌کند [۳۴]. امروزه کاتالیزور به عنوان یک ماده شیمیایی تعریف می‌شود که بدون مصرف شدن، باعث افزایش میزان بهره‌وری، کاهش انرژی مصرفی با بالا بردن سرعت واکنش و کاهش محصولات جانبی بوسیله افزایش گزینش پذیری در طی واکنش می‌شود [۳۵]. بیش از یک قرن است که کاتالیزگرها در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند. اولین واکنش‌هایی که با کمک کاتالیزگر در صنعت انجام شدند شامل، تولید سولفوریک اسید، تبدیل آمونیاک به نیتریک اسید طی واکنش اکسیداسیون و واکنش‌های هیدروژن‌دار کردن بودند. امروزه کاتالیزگرها در اغلب واکنش‌های صنعتی و بیولوژیکی کاربرد دارند که از مهم‌ترین و جدیدترین موارد، استفاده از آن‌ها به عنوان مبدل‌های کاتالیزگری در ماشین‌ها هستند [۳۶].

## ۱-۸- نانوکاتالیست‌ها

نانوکاتالیست‌ها موادی مهم در فرایندهای شیمیایی، تولید انرژی، صرفه‌جویی در انرژی، و جلوگیری از آلودگی‌های زیست‌محیطی محسوب می‌شوند. تبدیل نفت خام، زغال‌سنگ، و گاز طبیعی به سوخت‌ها و تولید محصولات متنوع پتروشیمی و شیمیایی و کنترل انتشار منوکسید کربن، هیدروکربن‌ها، و منوکسید نیتروژن براساس فناوری‌های کاتالیستی انجام می‌شود. کاتالیست‌ها همچنین اجزای ضروری الکترودها در پیل‌های سوختی هستند. تولید مقادیر زیاد محصولات با استفاده از فراوری مواد خام ارزان‌قیمت، فرایندهای تبدیل شیمیایی غیرمضر برای محیط زیست با مصرف بهینه انرژی، و کاتالیست‌های ارزان‌قیمت با کاهش مصرف یا جایگزینی فلزات گران‌بها انگیزه‌های اصلی توسعه کاتالیست‌های پیشرفته هستند [۳۷]. سنتز نانوذرات فلزات واسطه به علت فعالیت کاتالیستی بالای آن‌ها، که به نسبت سطح به حجم بزرگشان مربوط می‌شود، به طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته است. به رغم فعالیت کاتالیستی بالا، کاربرد نانوذرات فلزی توسط برخی موانع، مانند جداسازی محصولات از باقیمانده‌ها و استفاده مجدد از نانوکاتالیست‌ها،

محدود می‌شود. از آنجا که بهینه‌سازی کاتالیست‌ها نیازمند افزایش تعداد مکان‌های فعال به‌منظور افزایش سطح ویژه است، اندازه ذرات کاتالیست باید کاهش یابد. کاتالیست‌های مدرن معمولاً شامل فازهای فعال چندجزئی هستند که ممکن است شامل یک پایه مناسب باشند که سبب ویژگی‌های منحصر به فردی در ذرات کاتالیست می‌شود. ویژگی کلیدی نانوکاتالیست‌ها افزایش نسبت مساحت سطح به حجم در آن‌ها است. اجسام کوچک‌تر مساحت سطح بزرگ‌تری نسبت به حجمشان دارند. یک کاتالیست می‌تواند سرعت یک واکنش را به سه طریق افزایش دهد: انرژی فعال‌سازی واکنش را کاهش دهد، به‌عنوان یک تسهیل‌کننده عمل کند، و زمانی که دو یا چند محصول تشکیل می‌شود، بازده واکنش نسبت به یک جزء را افزایش دهد. بسته به نوع کاربرد، نانوکاتالیست‌ها می‌توانند در تمام روش‌های ذکر شده به کار روند. نانوکاتالیست‌ها به دو دلیل موثرتر از کاتالیست‌های معمولی هستند؛ اول، اندازه فوق‌العاده کوچک آن‌ها (۸۰-۱۰ nm) است که منجر به نسبت مساحت سطح به حجم چشمگیری می‌شود؛ دوم اینکه وقتی مواد به اندازه‌های نانو درمی‌آیند، به خواصی دست می‌یابند که این خواص در اندازه ماکروسکوپی وجود ندارند. همچنین، مشخص شده است که اندازه و فاصله بین نانوذرات تأثیرات مهمی بر روی فعالیت کاتالیستی و انتخاب‌پذیری آن‌ها دارد [۳۸ و ۳۹].



شکل ۱-۱۱: اهداف استفاده از نانوکاتالیزورها

سیستم‌های کاتالیزگری بر اساس حالت فیزیکی آن‌ها در محیط واکنش بطور کلی به دو دسته تقسیم می‌شوند: ۱- سیستم‌های کاتالیزگری همگن<sup>۱</sup> - سیستم‌های کاتالیزگری ناهمگن<sup>۲</sup>

### ۱-۸-۱- سیستم‌های کاتالیزگری همگن:

در سیستم‌های کاتالیزگری همگن، سطح فعال کاتالیزگر و واکنشگرها در یک فاز قرار دارند. این سیستم‌ها به علت برهم‌کنش بیشتر و آسان‌تر بین اجزای واکنش منجر به افزایش گزینش‌پذیری و فعالیت کاتالیزگر می‌شوند. اگر چه این کاتالیزگرها در صنایع متنوعی مورد استفاده قرار می‌گیرند اما پس از انجام واکنش، جداسازی این کاتالیزگرها از محصولات نهایی مستلزم استفاده از روش‌های پیچیده و طاقت‌فرسا می‌باشد. از طرفی ممکن است پس از جداسازی

<sup>1</sup>-Homogeneous catalytic system

<sup>2</sup>-Heterogeneous catalytic system

کاتالیزگر، مقدار بسیار کمی از آن حتی در حد ppm یا ppb در محصولات نهایی باقی بماند که جداسازی آن بخصوص در صنعت داروسازی و صنایع غذایی بسیار ضروری می‌باشد. این محدودیت‌ها، استفاده از کاتالیزگرهای همگن را در فرایندهای شیمیایی محدود کرده است [۴۰].

#### ۱-۸-۲- سیستم‌های کاتالیزگری ناهمگن:

کاتالیزگرهای ناهمگن، کاتالیزگرهای هستند که در محیط واکنش قابل انحلال را ندارند و فاز فیزیکی متفاوتی از اجزای واکنش‌دهنده دارند. در این نوع از سیستم‌های کاتالیزگری، اجزای واکنش‌دهنده پس از رسیدن به سطح کاتالیزگر باهم واکنش داده و موجب سنتز محصول واکنش می‌شوند. مهم‌ترین مزیت این دسته از کاتالیزگرها، جداسازی ساده و راحت از محیط واکنش و امکان استفاده مجدد از آن‌ها می‌باشد. اما در بسیاری از موارد فعالیت و گزینش‌پذیری کمتری نسبت به کاتالیزگرهای همگن دارند. اما با وجود فعالیت کمتر کاتالیزگرهای ناهمگن، به دلیل قابلیت بازیافت و استفاده مجدد، نسبت به سیستم‌های کاتالیزگری همگن کاربرد بیشتری دارند (۴۱). برای غلبه بر مشکلات جداسازی کاتالیزگرهای همگن، مولکول‌های فعال کاتالیزگر را با به‌دام انداختن به درون حفرات یا پیوند زدن آن‌ها بر روی بسترهای جامد مانند سیلیکا، آلومینا، کربن فعال، پلیمرها و ... ناهمگن می‌کنند، این فرایند هم می‌تواند از طریق پیوندهای کووالانسی و هم از طریق جذب سطحی مولکول‌های کاتالیزگری بر روی بستر جامد انجام شود، البته اتصال آن‌ها از طریق پیوندهای کووالانسی ارجح می‌باشد، چراکه این پیوندها به اندازه کافی قوی هستند و جدا شدن کاتالیزگر ضمن شستشو را به حداقل رسانده، که موجب پایداری این نوع از کاتالیزگرها در شرایط سخت واکنش، می‌شود. به همین علت با رعایت بیشتری از اصول شیمی سبز در سال‌های اخیر، کاربرد گسترده‌ای در انواع واکنش‌های شیمیایی پیدا کرده‌اند. درحالی‌که کاتالیزگرهای ناهمگنی که از طریق جذب فیزیکی ایجاد می‌شوند اگرچه تا حدودی قابل بازیافت هستند ولی به‌علت پدیده فروشویی<sup>۱</sup> از روی سطح، به‌طور کامل قابل بازیافت و استفاده مجدد نمی‌باشند [۴۱ و ۴۲].

## ۹-۱- معرفی چارچوب های آلی کووالانسی

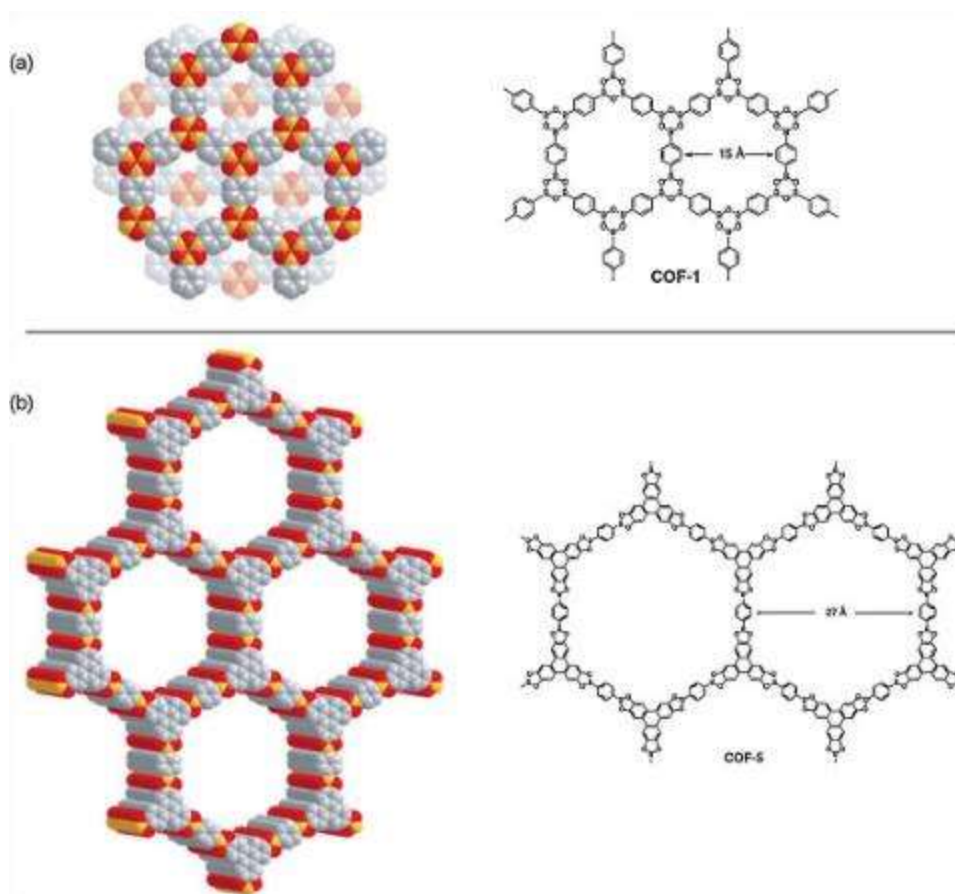
چارچوب های آلی کووالانسی<sup>۱</sup> طبقه ای از پلیمرهای متخلخل بلورین هستند که امکان ایجاد مجموعه‌ای دقیق و منظم از واحدهای آلی یا بلوک‌های ساختمانی را فراهم می‌کند. جاذب COF یکی دیگر از جاذب های نوظهوری است که ساختاری مشابه با MOF<sup>۲</sup> دارد. ساختار این نوع جاذب ها که اولین بار در سال ۲۰۰۵ میلادی توسط یاقی و همکارانش ارائه گردید، بر مبنای اتصال زنجیره های آلی به یکدیگر استوار می باشند اما بر خلاف جاذب های MOF به جای استفاده از مواد معدنی، از اجزای سبکی همچون بور، نیتروژن، کربن، واکسیژن که دارای قابلیت ایجاد پیوندهای قوی کووالانسی هستند در ساختار اصلی آنها استفاده گردیده است. بسته به ابعاد بلوک های ساختمانی، COF ها می توانند به COF های دو بعدی (2D) یا سه بعدی (3D) طبقه بندی شوند [۴۳ و ۴۴].

COF ها اولین نمونه هایی با دارای توانایی قابلیت کنترل پیوند کووالانسی می باشد، که منجر به گسترش جامدات آلی کووالانسی و خواص آنها می شود. آنها اخیرا نمونه ای از یک پلت فرم مولکولی برای طراحی مواد آلی نویدبخش برای ذخیره گاز، کاتالیست و برنامه های کاربردی دیگر می باشند. شیمی کوانتومی پویا (DCC) منجر به تشکیل پیوندهای کووالانسی برگشت پذیر می شود که می توانند تشکیل، شکسته و اصلاح شوند. که این خصوصیات منجر به شکل گیری ترمودینامیکی ترین سازه های پایدار می شود. در نتیجه محصول نهایی (COF) دارای ساختار کریستالی منظم با ثبات ترمودینامیکی بالا می گردد. برگشت پذیری دینامیکی واکنش های آلی، تنوع بلوک های ساختمانی، حفظ هندسه، سه عامل کلیدی هستند که در ایجاد انگیزه برای طراحی رتیکولار و سنتز COF ها نقش دارند. COF ها ویژگی هایی نظیر ساختمان سفت و محکم و درعین سبکی (به دلیل عدم وجود اتم های فلزی)، استحکام مناسب در مواجهه با هوا و حلال های آلی، مقاومت بالای حرارتی (تا دمای حدود ۶۰۰ درجه سانتی گراد)، چگالی پایین، سطح آزاد بسیار بالا، توانایی کنترل کامل پارامترهای موثر در ساختمان COF نظیر تخلخل و ترکیب در صد را دارا می باشند [۴۵-۴۷]. اولین جاذب های این گروه را می توان به COF<sub>1</sub> , COF<sub>5</sub> اشاره کرد که از واکنش تراکمی بین دی

<sup>1</sup> Covalent Organic Frameworks (COF)

<sup>2</sup> Metal-Organic Framework (MOF)

برونیک اسید و هگزا هیدروکسی تری فنیلین حاصل گردیده است. مجموعه ای از ویژگی های مذکور به همراه کثرت مواد آلی و معدنی، باعث گرایش روز افزون محققین هم در بخش صنعت و دانشگاهی (سنتز و آزمون این گروه ها از جاذب ها) گردیده است [۴۸].



طرح ۱-۱: ساختار COF<sub>1</sub> , COF<sub>5</sub>

### ۱-۹-۱- طراحی و سنتز

طراحی و سنتز COF ها دارای دو موضوع کلیدی است که برای دستیابی به کنترل ترمودینامیکی در واکنش های برگشت پذیر باید در نظر گرفته شود. اول ساختار بلوک های ساختمانی و دوم روش سنتز .

#### ۱-۱-۹-۱- ساختار بلوک های ساختمانی :

برای بدست آوردن COF های بلورین و منظم، ساختار بلوک های ساختمان باید دو مورد را برآورده سازند:

۱- برای تشکیل واکنش COF باید یک واکنش برگشت پذیر باشد.

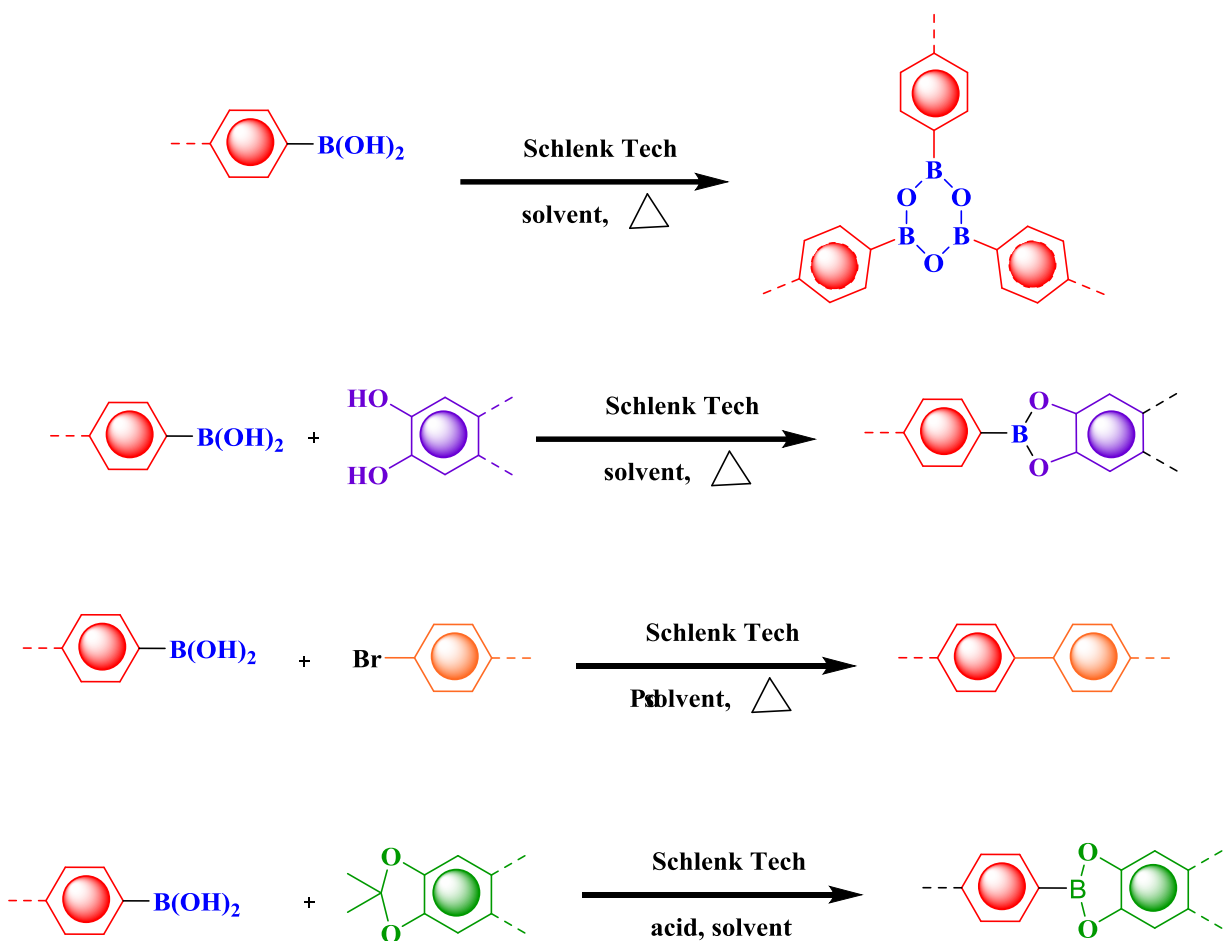
۲- هندسه بلوک ساختمان باید به خوبی حفظ شود.

در تشکیل COF با توجه به مورد (۱) بلوک های ساختمانی باید شامل گروه های واکنشی که باعث تشکیل پیوند کووالانسی پویا شوند تشکیل گردند. یعنی هیچ واکنش جانبی برگشت پذیر وجود نداشته باشد، و سیستم واکنش شامل تنها مونومرها، الگومر ها و پلیمرهایی هستند که تحت شرایط کنترل ترمودینامیکی قابل تعویض باشند. با توجه به مورد (۲) بلوک های ساختمانی باید صلب و جهت تشکیل پیوند باید گسسته باشد [۴۹ و ۵۰].

چندین واکنش برگشت پذیر برای رفع نیاز اول برای سنتز COF موفق در شکل زیر بررسی شده است.

### ۱- COF های مبتنی بر اسید بورونیک

اکثریت چارچوب های شناخته شده متکی بر شیمی بورون هستند به دلیل اینکه اسید بوریک می تواند به صورت خود تراکمی یا دیگر تراکمی با دی الکل ها، بوروکسین شش عضوی و اتصالات استر بورونات پنج عضوی را بدست آورد. COF مبتنی بر بور علاوه بر گرمابخشی، نسبت به حمله حساس حتی در مواجهه با بخار آب هیدرولیز می شوند.



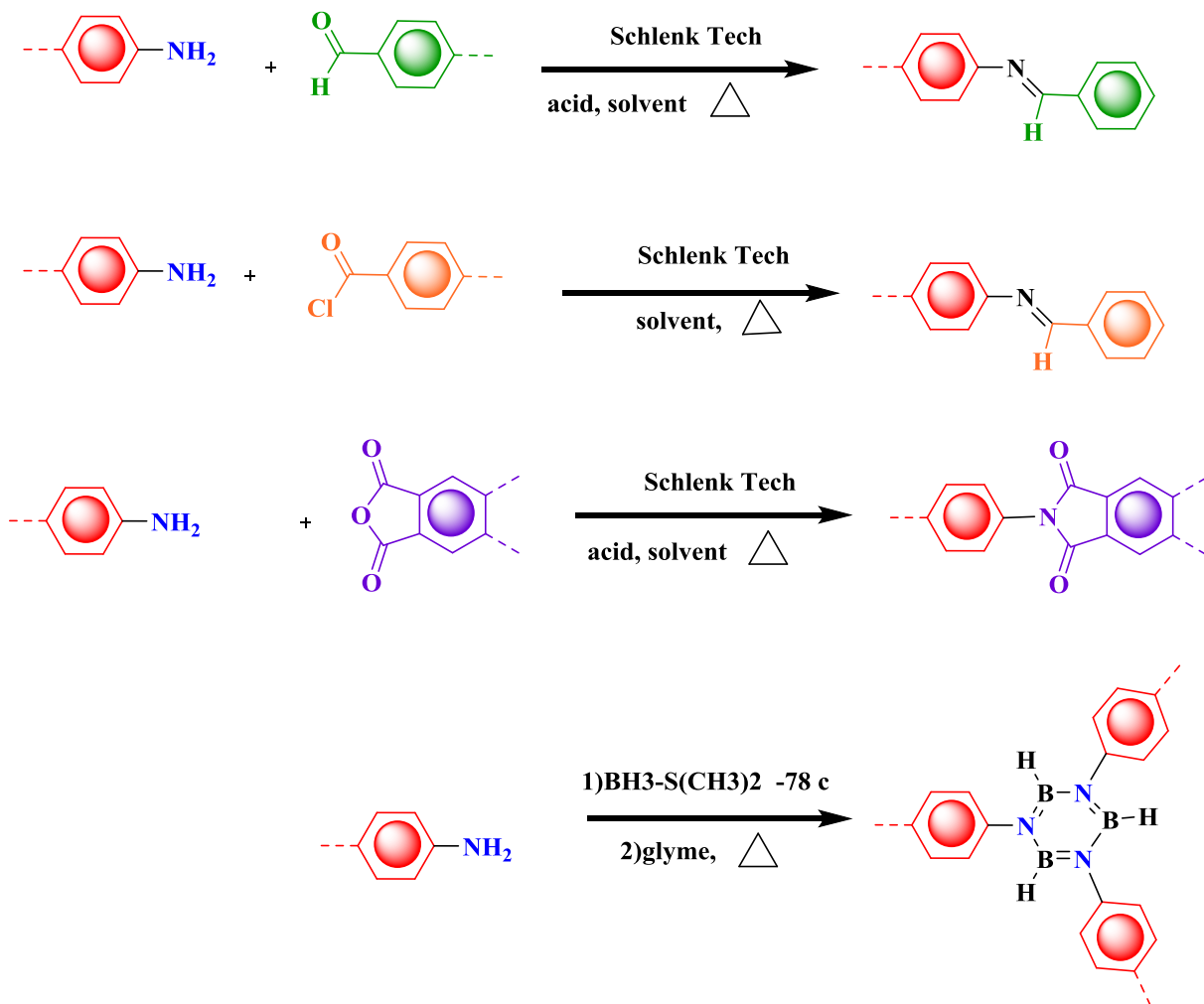
طرح ۱-۲: نمایش شماتیک از واکنش های شیمیایی پویا برای تهیه COF ها که بر پایه اسید بوریک استفاده می شود.

## ۲- COF های مبتنی بر ایمین<sup>۱</sup>

یک روش جدید برای سنتز کاتالیزور شبکه پلیمری غنی از نیتروژن با مساحت بالا از طریق Schiff-base (تشکیل ایمین) می باشد که شامل تعدادی از مراحل است که برگشت پذیر است. بزرگترین مقدار COF ها بر اساس شیمی مبتنی بر Schiff-base هستند که به طور کلی در اکثر حلال های آلی پایدار و در شرایط آبی واسیدی غیر حساس هستند [۵۱ و ۵۲].

<sup>1</sup> Schiff-base





طرح ۱-۳: نمایش شماتیک از واکنش های شیمیایی پویا برای تهیه COF ها که از طریق شیمی Schiff-base استفاده می شود.

### ۹-۲-۲- روش های سنتز:

برای تولید COF های پایدار و کریستالی، سنتز سالوترمال روشی است که بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است با این وجود، دیگر روش ها نیز اخیراً مورد بررسی قرار گرفته اند از جمله مکانیک شیمیایی و شرایط واکنش پذیری مایکروویو نیز کمک می کند.

## ۹-۲-۲-۱- روش سالوترمال<sup>۱</sup>:

در این روش مونومرها و مخلوط حلال ها در یک لوله پیرکس بدون گاز برای یک زمان ودمای مشخص حرارت داده می شوند و سپس رسوب جمع آوری شده با حلال های مناسب شسته شده و برای خالص سازی COF به عنوان پودر جامد تحت خلاء خشک می شود. مسائلی مانند حلالیت، سرعت واکنش، هسته کریستال، سرعت رشد هسته کریستال و ساختار خود ترمیمی نکات مهمی در هنگام انتخاب واسطه و شرایط واکنش هستند. ترکیبات و نسبت های حلال عامل مهمی در تعادل بین شکل گیری چارچوب و کریستالی سازی هنگام سنتز COF های بسیار بلوری هستند.

## ۹-۲-۲-۲- روش ماکروویو<sup>۲</sup>:

یک پروتوکل با توان بالا برای واکنش های کووالانسی پویا می باشد در یک راکتور ماکروویو برای سرعت بخشیدن به تشکیل COF ها که چندین مزیت دارد:

۱- سنتز مایکروویو COF ها را به سرعت تولید می کند. بنابراین، سنتز در مقیاس بزرگ ممکن است.

۲- برای سنتز ماکروویو نیاز به لوله بسته شده نیست.

۳- فرایند استخراج حلال ماکروویو ته نشین می شود و ناخالصی ها به طور موثر در چارچوب قرار می گیرد. که باعث بهبود تخلخل می شود.

پروتوکل ماکروویو می تواند یک جایگزین قدرتمند برای روش سالوترمال شود.

## ۹-۲-۲-۳- روش یونوترمال<sup>۳</sup>:

سنتز COF از این روش دارای مقاومت شیمیایی و حرارتی قوی دارند که البته تا حدی برگشت پذیر هستند اغلب COF های که از این روش سنتز شده است آمورف و فاقد برد بلند هستند.

---

<sup>1</sup> - Solvothermal

<sup>2</sup> - Microwave

<sup>3</sup> - Ionothermal

## ۹-۲-۲-۴-روش مکانیکی شیمیایی بدون حلال (سنگ زنی)

روش سنتز سنگ زنی بدون حلال به عنوان سنتز دارای فرایند سریع و سازگار با محیط زیست دارای اهمیت است اما تاکنون این روش خیلی در سنتز بسیاری از COF های مبتنی بر Schiff-base موفق نشده است [۵۳-۵۵].

### ۱-۱۰- واکنش های چندجزئی

واکنش های چند جزئی (MCRs)<sup>۱</sup> واکنش هایی هستند که در آن ها بیش از دو ماده اولیه در یک ظرف با هم واکنش داده و تولید یک محصول می نمایند، بطوریکه تقریباً همه اتم های مربوط به مواد اولیه ی شرکت کننده، در محصول واکنش نیز موجود باشند. به عبارت دیگر در یک واکنش چندجزئی چندین ماده اولیه با هم متراکم می شوند تا یک ترکیب پیچیده را تولید نمایند. واکنش های چند جزئی قدیمی، غالباً حاصل طراحی های دقیق و منطقی نبوده و اغلب بطور تصادفی کشف شده اند. بنابراین مطالعه و تحقیق برای کشف واکنش های چند جزئی جدید و تلاش در جهت بهره برداری خاص از واکنش های چندجزئی شناخته شده حاضر، مقوله ای جذاب برای بسیاری از شیمیدان های آلی است. بطور خلاصه مزایای واکنش های چندجزئی را می توان بصورت زیر برشمرد.

معمولاً دست کارشان بسیار آسان است

قیمت تمام شده محصولات از این طریق ارزان تر است

زمان واکنش نسبت به واکنش های خطی چند مرحله ای کمتر است

نسبت به واکنش های خطی چند مرحله ای در مصرف انرژی صرفه جویی می شود.

به علت کم شدن مراحل واکنش معمولاً تولید پسماند شیمیایی کمتری نموده و لذا با محیط زیست سازگار تر هستند.

از دیگر مزایای واکنش های چندجزئی می توان به اقتصاد اتمی بالای آن ها اشاره نمود. طبق تعریف اقتصاد

اتمی نسبت جرم مولکولی فرآورده به مجموع جرم مولکولی مواد اولیه است. بالا بودن تعداد پیوندهای تشکیل شده،

<sup>1</sup> - Multi-component reactions

<sup>2</sup> - Atom Economy

کارآیی یا اقتصاد تشکیل پیوند،<sup>۱</sup> نیز یکی دیگر از ویژگی های مهم این واکنش هاست. علاوه بر این واکنش های چندجزئی از اقتصاد ساختاری آبلایی برخوردار بوده و به واسطه ی این مهم، ساخت مولکول هایی با ساختار پیچیده را از مولکول های ساده امکان پذیر می سازند [۷۹].

### ۱-۱۶-۱- تاریخچه ی واکنش های چند جزئی

واکنش میان چند ترکیب در یک زمان به واکنش چندجزئی معروف است. نتیجه اصلی واکنش های چندجزئی تهیه ی ترکیبات ناجور حلقه می باشد. ترکیبات ناجور حلقه در تهیه ی داروهای بسیاری مورد توجه می باشند. واکنش های چند جزئی ممکن است از حیات هم قدیمی تر باشند. به نظر می رسد که آدنین، یکی از بازهای دئوکسی ریبونوکلیک اسید (DNA) و ریبونوکلیک اسید (RNA) از پنج مولکول هیدروژن سیانید تشکیل شده باشد. اولین واکنش چندجزئی مهم در سال ۱۸۵۰ میلادی به وسیله ی استرکر کشف شد. در این واکنش آمونیاک و آلدهید در حضور هیدروژن سیانید برای تشکیل آلفا-سیانو آمین متراکم می شوند که ترکیب حاصل به آسانی می تواند به آلفا-آمینو اسید هیدرولیز شود (شکل ۱-۳) [۸۰]. با به خدمت گرفتن استراژی های ترکیبی و تنوع گرا واکنش های چندجزئی، به طور سریع می توان مجموعه متنوعی از مولکولهای پیچیده را به دست آورد. در اینجا ما نمونه هایی را شرح می دهیم که قبلا به عنوان واکنشهای مهم و موثر چندجزئی در شیمی آلی گزارش شده اند. ترکیبی از واکنش های حلقه زایی، انتقال- فلز، جفت شدن - متقابل مثل واکنش سه جزئی بیگینیلی، پاسرینی و واکنش چهار جزئی اوگی با پیشرفت علم شیمی و نیاز روز افزون مبنی بر تولید محصولات و داروهایی با پیچیدگی های بیشتر و با در نظر گرفتن بهینه مصرف انرژی، زمان و مواد شیمیایی، دانشمندان امروزه سعی می کنند که این ترکیبات را تا حد امکان با بهره گرفتن از واکنش های چند جزئی تولید نمایند. واکنش های چند جزئی با دلایلی که ذکر شد به سنتز ایده آل نزدیک

<sup>1</sup> - Bond Forming Efficiency or Economy

<sup>2</sup> - Structure Economy

ترند و در این پژوهش سعی شده است که از این واکنش‌ها برای سنتز ترکیبات از یک روش جدید بهره لازم گرفته شود [۸۱].

## ۱-۱۷- ترکیبات هتروسیکل

بسیاری از ترکیبات آلی شناخته شده، دارای سیستم حلقوی می باشند. ترکیبات حلقوی در شیمی به دو دسته تقسیم میشوند:

۱-۱۷-۱- ترکیبات هوموسیکلیک: ترکیباتی که در آن حلقه فقط از یک نوع اتم مانند کربن و یا اتم‌های دیگرمانند نیتروژن و غیره باشد. از این دسته از ترکیبات حلقوی میتوان بنزن، پنتازول، سیکلوهگزا سیلان و یا سیکلوهگزان را نام برد. البته دسته ای از ترکیبات که در آن حلقه فقط از اتمهای کربن تشکیل شده باشد به ترکیبات کربوسیکلیک معروفند.

۱-۱۷-۲- ترکیبات هتروسیکلیک<sup>۲</sup>: ترکیباتی که در ساختار حلقه علاوه بر کربن یک یا چند نوع هترواتم مانند اکسیژن، نیتروژن و گوگرد داشته باشد که از این دسته می توان به ۳،۲،۱- تری آزول، پیرازولو- فتالازین، پیرانو- پیرازول اشاره کرد. هتروسیکل‌ها ترکیبات مهمی در شیمی هستند که در ادامه به اهمیت این ترکیبات پرداخته خواهد شد [۸۲]. ساختارهای هتروسیکلی امروزه گسترده ترین بخش را در شیمی آلی تشکیل می دهند. این ترکیبات نه تنها به خاطر خواص بیولوژیکی و استفاده گسترده شان در صنعت بلکه به خاطر عملکرد فوق العاده شان در جامعه مدرن بشری اهمیت زیادی دارند، به طوری که استفاده آن‌ها در محدوده گسترده قابل تخمین نیست. عمده محصولات دارویی که از روی ترکیبات طبیعی با فعالیت بیولوژیکی الگو برداری می شوند، ترکیبات هتروسیکل هستند. بنابراین محققین برای طراحی و تولید بهتر محصولات دارویی، آفت کش‌ها و حشره کش‌ها بوسیله الگو برداری از ترکیبات

<sup>1</sup> -Homocyclic compounds

<sup>2</sup> - Heterocyclic Componds

طبیعی تحقیقات گسترده ای را انجام داده اند. هتروسیکل ها نقش بسیار مهمی در فرایندهای بیوشیمیایی ایفا و همچنین در سلول های زنده به عنوان گروه های جانبی در بخش های حیاتی، اجزای اساسی و پر اهمیتی هستند. از کاربردهای مهم این ترکیبات به استفاده آنها به عنوان افزودنی و اصلاح کننده در گستره متنوعی از صنایع شامل صنایع مواد آرایشی، بازیافت، ذخیره اطلاعات، پلاستیک، حلال، ضد اکسند، شتاب دهنده ی حرارتی و در نهایت به عنوان یک علم کاربردی می توان اشاره کرد. شیمی هتروسیکل ها یک منبع تمام نشدنی از ترکیبات جدید هستند ترکیبات گسترده ای از اتم های کربن، هیدروژن و هترو اتم ها طراحی و تهیه شده و خواص بیولوژیکی آنها نیز تعیین گردیده است. از بین بیست میلیون ماده شیمیایی شناخته شده تا پایان هزاره دوم بیش از دو سوم آنها کاملاً یا قسمتی آروماتیک و حدود نیمی از آنها ترکیبات هتروآروماتیک بوده اند. بنابراین قابل فهم است که چرا توسعه مواد جدید و راهبردهایی برای سنتز ترکیبات هتروسیکل پیچیده ادامه یافته است [۸۳ و ۸۴]. اتمهای نیتروژن، اکسیژن و گوگرد معمول ترین اتم های موجود در ساختارهای ترکیبات هتروسیکلی هستند، اما حلقه های هتروسیکلی شامل سایر اتم ها هم به طور گسترده ای شناخته شده اند. هتروسیکل ها را عمدتاً به دو دسته آروماتیک و آلیفاتیک می توان تقسیم بندی کرد. هتروسیکل های آلیفاتیک شامل حلقه های اتری، آمینی، تیواتری، آمیدهای حلقوی و ... هستند. این ترکیبات شامل حلقه های کوچک سه و چهارعضوی و به طور گسترده حلقه های پنج و شش و هفت عضوی هستند. در مقابل، ترکیبات هتروسیکل آروماتیک و یا هتروآروماتیک نیز وجود دارند که در هتروآروماتیک ها، هترو اتم عضوی از یک حلقه آروماتیک مانند بنزن، که یک یا دو تا الکترون هترواتم در سیستم الکترونی آروماتیک شرکت کرده و در رزونانس با الکترونهای  $\pi$  حلقه آروماتیک است [۸۵].

ترکیباتی که در این پایان نامه، با بهره گرفتن از کاتالیزورهای سبز سنتز شده اند ترکیبات هتروسیکل می باشند. لذا در این قسمت مختصری از خصوصیات این ترکیبات معرفی شده و در طبقه بندی به شرح ذیل ارائه می گردد.

## ۱-۱۸- مقدمه ای بر زانتن ها

زانتن ها ترکیبات آلی بلوری هستند که در آن دو حلقه بنزن به یک حلقه پیران مرکزی متصل شده است و از جمله مهم ترین ترکیبات هتروسیکل دارای اتم اکسیژن هستند که منشأ طبیعی دارند و در خاک و گیاهانی مانند ایندیگوفرالانگراسموسا یافت می شوند. برخی از آن ها در آزمایشگاه قابل تهیه هستند. این ترکیب ساختار پایه ی بسیاری از داروها و یک حدواسط مفیدی در تهیه ترکیب های آلی است [۹۳]. زانتن ها از دو گونه گیاهی فاباسیا و کامپوزیتا<sup>۳</sup> استخراج شده اند [۹۴]. به تازگی نیز هوانگ<sup>۴</sup> و همکارانش اولین نمونه ی طبیعی از زانتن هالوژنه را از یک گیاه دارویی چینی با خاصیت انعقاد خون گزارش کرده اند [۹۵].

### ۱-۱۸-۱- خواص دارویی زانتن ها

تهیه زانتن ها بویژه بنزوزانتن در سال های گذشته بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. زیرا این ترکیبات دارای خواص متنوع زیستی و دارویی از قبیل ضد ویروس، ضد باکتری و ضد التهاب هستند. همچنین این ترکیبات می توانند در رنگ ها، مواد فلئورسانس حساس به pH که امکان شناسایی بیومولکول ها را فراهم می کنند و همین طور در فن آوری لیزر و سلول های خورشیدی نیز به کار روند. به علاوه ترکیب هایی با پایه ی زانتن، به عنوان حشره کش در فعالیت های کشاورزی مورد استفاده قرار گرفته اند، با داشتن ویژگی های جالب طیفی، کاربرد وسیعی در زمینه ی رنگ دارند، مهارکننده های گیرپتیدی قوی هستند. در تهیه ی پلی آمیدهای آروماتیک که به عنوان بسپاری با مقاومت حرارتی بالا و ویژگی های فیزیک و شیمیایی مطلوب توصیف می شوند، کاربرد وسیعی دارند [۹۶].

---

<sup>1</sup>-Indigofera longeracemosa

<sup>2</sup>-Fabaceae

<sup>3</sup>-Compositae

<sup>4</sup>-Huang110

## ۱-۱۸-۲-روش سنتز زانتن ها

تاکنون از مواد و روش های گوناگونی برای سنتز این ترکیبات استفاده شده است که به عنوان نمونه به واکنش جفت شدن درون مولکولی فنیل کربونیلی بنزالدهید و استوفنون، واکنش آریل اکسی منیزیم هالیدها با تری اتیل ارتوفومارات و تراکم بین هیدروکسی بنز آلدهید و ۲- تترالون می توان اشاره کرد زانتن ها و مشتقات آن ها همچنین از واکنش بین دو مول ۲- نفتول با آلدهیدها و ترکیبات حلقوی ۱ و ۳- دی کربونیل نیز سنتزی شوند [۹۷].

## ۱-۱۹-کینازولین ها

ترکیبات ناجور حلقه حاوی اتم نیتروژن به وفور در ساختار مواد طبیعی و دارویی یافت می شوند. کینازولین ها ترکیبات ناجور حلقه ای هستند که در ساختار آلکانوئیدهای طبیعی مانند لوتونین و سایر مواد طبیعی حضور دارند. در شمای پایین ساختار برخی از آلکالوئیدهای طبیعی نشان داده شده است.

بر اساس گزارش های منتشر شده، کینازولین ها دارای خواص زیستی جالب توجه بوده و خاصیت ادرار آوری دارند. همچنین خواص ضد تومور، ضد مالاریا، ضد سرطان، ضد التهاب، ضد تشنج، و ضد فشار خون نیز برای این ترکیبات گزارش شده است. در شمای زیر ساختار برخی از داروهای تجاری شده حاوی اسکلت کینازولین نشان داده زیر، داروی متاکوالون دارای خاصیت ضد مالاریا و دو ترکیب دیگر دارای خواص ضد فشار خون هستند.

مروری بر منابع منتشر شده درباره سنتز مشتقات ۲،۳- دی هیدروکینازولین-۴(H۱)- اون نشان می دهد که این ترکیبات اولین بار در سال ۱۹۶۷ میلادی توسط بیل و همکارش طی یک واکنش دو جزئی سنتز شده است. واکنش از بازروانی آنترانیل آمید و آلدهید های آروماتیک در حلال اتانول و با استفاده از سود ۲۰٪ انجام شده است [۹۸-۱۰۰].

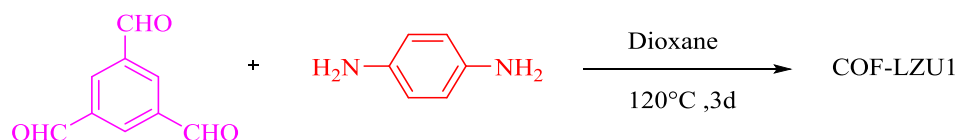


# فصل دوم

## مروری بر تحقیقات گذشته

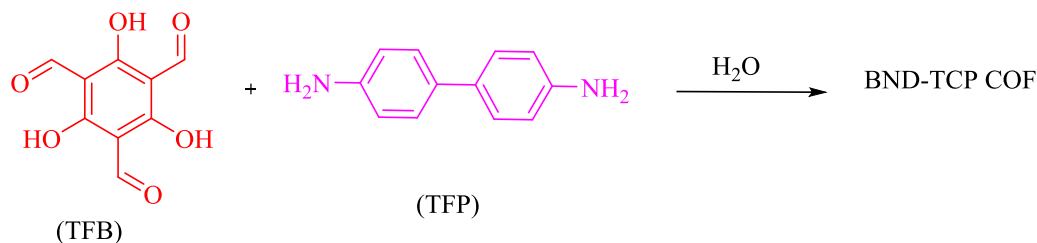
## ۲-۱- مروری بر سنتزهای چارچوب های آلی کووالانسی و چارچوب های فلزی - آلی

سان یان دینگ و همکارانش در سال ۲۰۱۲ با استفاده از ۱و۳و۵-تری فورمیل بنزن و ۱و۴-دی آمینوبنزن توانستند چارچوب های آلی کووالانسی را به عنوان کاتالیزگر در واکنش سوزوکی به کار ببرند [۱۰۱].



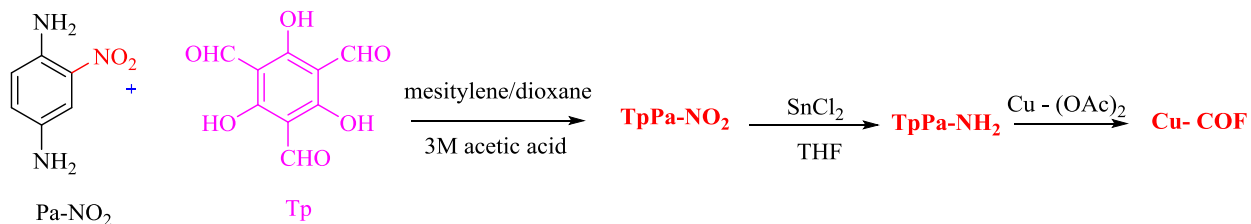
طرح ۱-۲: سنتز COF-LZUI

دائورتی و همکارانش در سال ۲۰۱۸ با استفاده از ۱و۳و۵-تری فورمیل بنزن (TFB) و تری فورمیل فلوروگلوکینول (TFP) توانستند چارچوب های آلی کووالانسی مرتبط با بتا کتوآمین را ارائه دهند [۱۰۲].



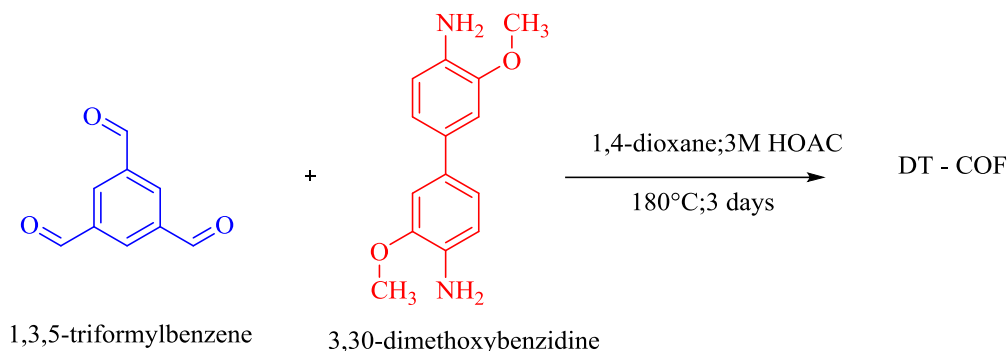
طرح ۲-۲: سنتز BND-TCP COF

جیانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۹ با استفاده از تری فورمیل فلوروگلوکینول، ۲-نیترو-۱و۴-فنیلین دی آمین (Pa-NH<sub>2</sub>), مسیتیلن، ۱و۴-دی اوکسان و استیک اسید ترکیب TpPa-NH<sub>2</sub> را به عنوان کاتالیزگر در واکنش نووناگل و ترکیب Cu-COF را در فرآیند اکسیداسیون استایرن با موفقیت ارائه دهند [۱۰۳].



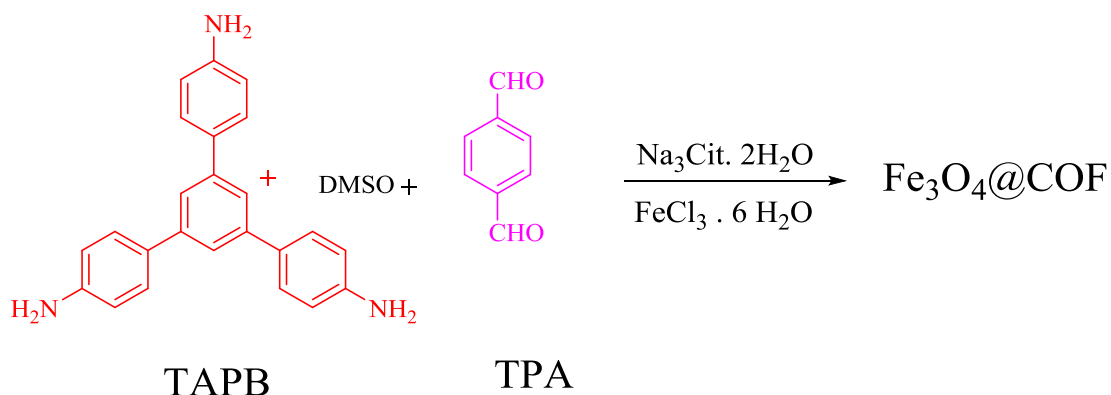
طرح ۲-۳: سنتز Cu-COF

لالهان اکیاز در سال ۲۰۱۹ با استفاده از ۱ و ۳ و ۵-تری فورمیل بنزن و ۳ و ۴-دی متوکسی بنزیدین چارچوب کوالانسی با نام DT-COF را با عملکرد خوب برای فرآیند دارورسانی گزارش دادند [۱۰۴].



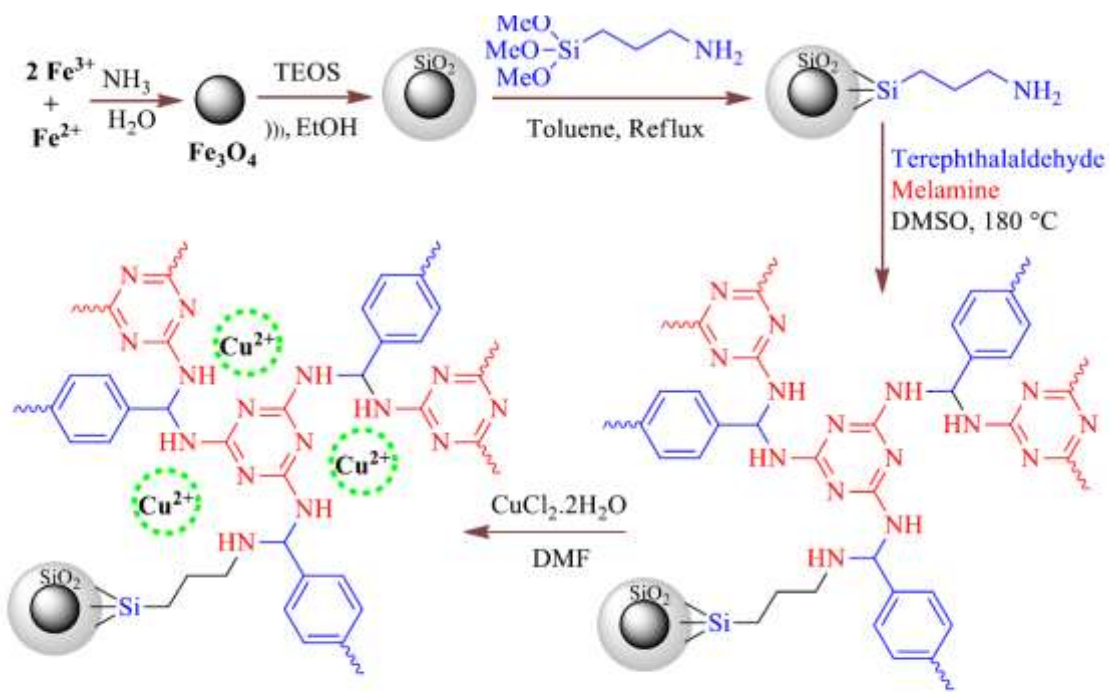
طرح ۲-۴: سنتز DT-COF

لی وهمکارانش در سال ۲۰۱۹ چارچوب کوالانسی مغناطیسی را با استفاده از ۱ و ۳ و ۵-تری (۴-آمینوفنیل) بنزن (TAPB) و تری فتال دی کربوکسالدئید (TPA) در حضور دی متیل سولفوکسید به عنوان جاذب برای حذف کارآمد باکتری های تری کلوسان (TCS) و تری کلوکربن (TCC) از آب ارائه دادند [۱۰۵].



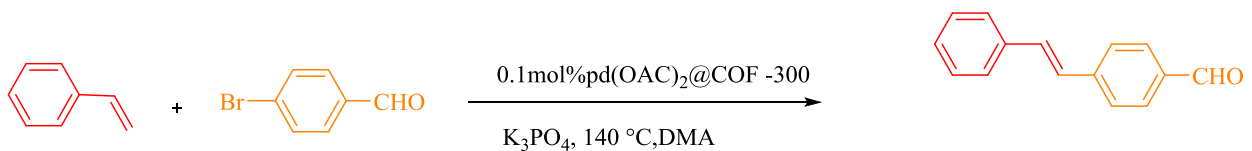
طرح ۲-۵: سنتز  $\text{COF}@ \text{Fe}_3\text{O}_4$

مبینی خالدي وهمكارانش در سال ۲۰۱۷ با استفاده از  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ، ملامين و ترفتالدهيد در حلال دي متيل سولفوكسيد در شرايط رفلاكس كوپرپلي مرمغناطيسي به نام (MNP@PMT) با کاربرد كاتالستي براي سنتز مشتقات بنزيميدازول گزارش دادند [۱۰۶].



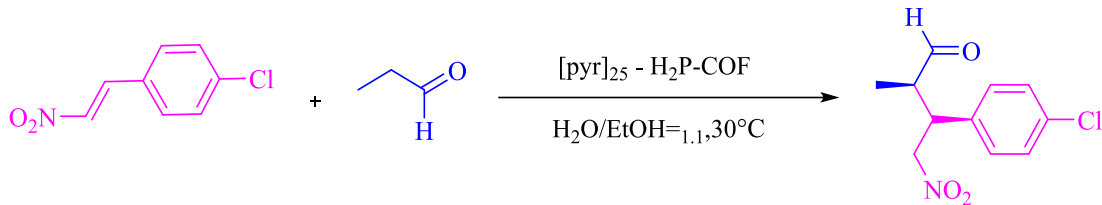
طرح ۲-۶: سنتز MNP@PMT

گانكالوس و همكاران در سال ۲۰۱۶ استفاده از  $\text{Pd}(\text{OAc})_2@ \text{COF-300}$  به عنوان كاتاليزگر در واكنش هك دردمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد در حلال DMA را گزارش دادند [۱۰۷].



طرح ۲-۷: سنتز واكنش هك با استفاده از كاتاليزور  $\text{Pd}(\text{OAc})_2@ \text{COF-300}$

هانگ ایکسو و همکارانش در سال ۲۰۱۴ استفاده از ترکیب  $[\text{Pyr}]_{25}\text{-H}_2\text{P-COF}$  به عنوان کاتالیزگر برای واکنش افزایشی مایکل در در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد و در حضور حلال آب یا اتانول را گزارش دادند [۱۰۸].



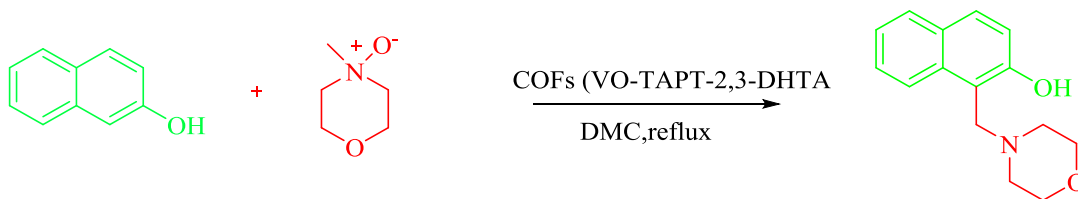
طرح ۲-۸: سنتز واکنش افزایشی مایکل در حضور کاتالیزور  $[\text{Pyr}]_{25}\text{-H}_2\text{P-COF}$

هائولیو و همکارانش در سال ۲۰۱۹ استفاده از ترکیب  $\text{BF}_3\text{COF-701}$  به عنوان کاتالیزگر در واکنش دیلز-آلدر در دمای محیط و در حلال  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  را گزارش دادند [۱۰۹].



طرح ۲-۹: سنتز واکنش دیلز-آلدر در حضور کاتالیزور  $\text{BF}_3\text{COF-701}$

در سال ۲۰۱۹ هارش واردهان ترکیب  $\text{COFs (VO-TAPT-2,3-DHTA)}$  را به عنوان کاتالیست در واکنش مانیکس تحت رفلکس گزارش دادند [۱۱۰].



طرح ۲-۱۰: سنتز واکنش مانیکس در حضور کاتالیزور  $\text{COFs (VO-TAPT-2,3-DHTA)}$

جیو و همکاران در سال ۲۰۲۱، سنتز یک کاتالیزور فوق پایدار مشتق از  $\text{COF@MOF}$  برای اولین بار گزارش دادند، که در آن کربن توخالی به عنوان تکیه گاه برای محدود کردن نانوذرات بین فلزی Pt-Zn و اتم های روی جدا شده

عمل می کند. COF روی سطح MOF ساخت یک ساختار توخالی را تسهیل می کند و MOF از فروپاشی و تجمع پوشش COF در فرآیند پیرولیز جلوگیری می کند. کاتالیزور به دست آمده دارای نانوذرات بین فلزی Pt-Zn با اندازه متوسط ۳ نانومتر است که بر روی کربن های توخالی با توزیع اتمی روی پشتیبانی می شود. بر اساس ترکیب اتم های فعال روی و خوشه های Pt-Zn/نانوذرات، کاتالیزور فعالیت کاتالیزوری بالایی نسبت به ORR با پتانسیل های نیمه موج ۰,۸۵ و ۰,۸۵ نشان می دهد که نسبت به Pt/C در شرایط قلیایی و اسیدی مثبت تر بود و مهم تر از آن، کاتالیزور پایداری طولانی مدت عالی را در طول ۲۰ ساعت از خود نشان می دهد. این کار راهنمایی های جدیدی را برای طراحی مواد MOF/COF هسته-پوسته برای الکتروکاتالیست ها ارائه می دهد که کلید سیستم های تبدیل و ذخیره انرژی است [111].

وانگ و همکاران در سال ۲۰۲۰، سنتز یک چارچوب آلی کووالانسی آمونیوم چهارتایی با زنجیره پارافین (Pd@COF) بارگذاری شده، و راکتور جریان پیوسته مبتنی بر کیتوزان آئروژل آن، که می تواند به عنوان یک کاتالیزور انتقال فاز عالی برای واکنش جفت شدن سوزوکی باشد را گزارش دادند [۱۱۲]

میانگ و همکاران در سال ۲۰۲۲، گزارش کاتالیزورهای حاوی دو اتم فلزی با فعالیت کاتالیزوری و گزینش پذیری بالاتری نسبت به کاتالیزورهای اتم فلز منفرد نسبت جهت واکنش کاهش اکسیژن (ORR) نشان می دهند. با این حال، ساختن مکان های هم افزایی بین اتم های مختلف دشوار است، حتی اگر آنها در پشتیبان یکسان بی حرکت باشند، زیرا توزیع کم چگالی آنها منجر به فاصله طولانی بین یکدیگر می شود. در این پژوهش، یک الکتروکاتالیست اتمی دو فلزی هم افزایی برای ORR، که دارای دارای سایت های Zn-N<sub>4</sub> بسیار متراکم (۱۲/۲ درصد وزنی برای Zn) و Fe-N<sub>4</sub>O است، از یک هیبرید هسته-پوسته از یک چارچوب آلی کووالانسی (COF) و یک فلز-آلی چارچوب (MOF) نشان داده شده است. کاتالیزور حاصل فعالیت بالایی را برای ORR با پتانسیل نیمه موج ۰/۸۹ ولت در مقابل الکترودهیدروژن برگشت پذیر (RHE) در ۰/۱ m KOH نشان می دهد که ۵۰ میلی ولت مثبت تر از Pt/C است. operando ANES هر دو سایت روی و آهن را در کاتالیزور به عنوان مراکز فعال تایید می کند و نشان می دهد که سایت های آهن در

فرآیند ORR فعالیت بالاتری دارند. محاسبات تئوری تابعی چگالی (DFT) بیشتر تایید می‌کند که اثر هم افزایی قادر به بهبود فعالیت برای سایت‌های آهن و روی در ORR است. این کار بینش جدیدی برای توسعه کاتالیزورهای ORR از MOF و COF ارائه می‌کند [۱۱۳].

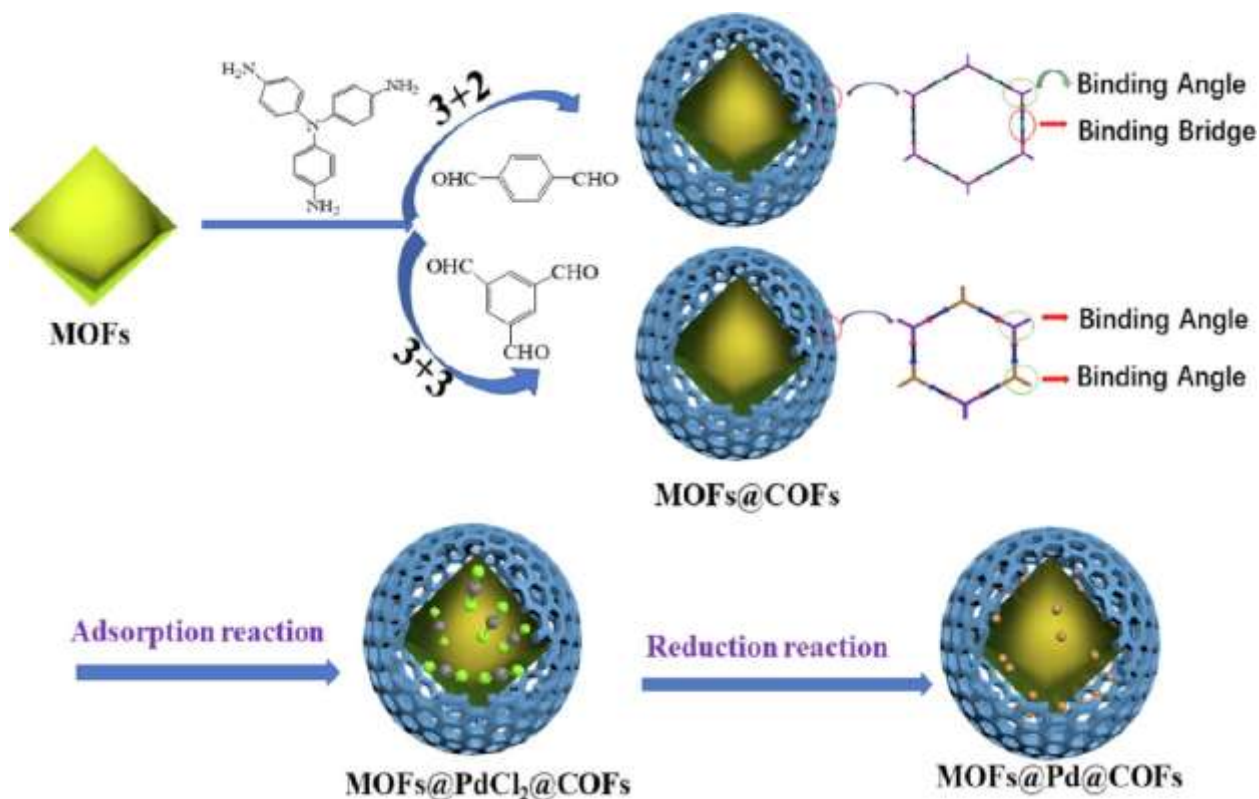
در این مطالعه، یک ماده هیبریدی با موفقیت از طریق هیبریداسیون چارچوب فلز-آلی مبتنی بر روی (Zn-MOF) و چارچوب آلی کووالانسی (COF) بر اساس ملامین و ترفتالدئید (Zn-MOF/COF) ساخته شد. هیبرید حاصل به‌عنوان یک کاتالیزور شگفت‌انگیز و مقرون‌به‌صرفه در تراکم انواع آلدئیدها با مالونونیتریل در شرایط بدون حلال در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان کوتاه (۵ تا ۶۰ دقیقه) به کار گرفته شد تا مشتقات بنزیلیدین مالونونیتریل در مقادیر بالا ارائه شود. بازده (۸۲-۱۰۰٪). کاتالیزور را می‌توان بدون کاهش قابل توجه در فعالیت کاتالیزوری حداقل هشت بار مورد استفاده مجدد قرار داد. از مزایای کاتالیزور Zn-MOF/COF می‌توان به تحت شرایط واکنش ملایم در زمان واکنش بسیار کوتاه، فعالیت کاتالیزوری استثنایی، قابلیت بازیافت بالا و فرآیند کار آسان برای تراکم واکنش نووناگل اشاره کرد [۱۱۴].

رفیعی و همکاران در سال ۲۰۲۱، گزارش سنتز یک کامپوزیت مزو متخلخل جدید از طریق هیبریداسیون چارچوب فلزی آلی مبتنی بر کبالت (Co-MOF) و چارچوب آلی کووالانسی (COF) بر اساس ملامین و ترفتالدئید (Co-MOF/COF) را ارائه دادند. کامپوزیت حاصل به‌عنوان یک کاتالیزور قابل بازیافت قوی در تراکم چندین آلدئید با مالونونیتریل برای تولید مشتقات بنزیلید مالونونیتریل در شرایط بدون حلال در دمای اتاق با استفاده از ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزور و ۵ تا ۶۰ دقیقه واکنش مورد استفاده قرار گرفت. بررسی عملکرد کاتالیزوری Co-MOF/COF فعالیت برجسته‌ای را برای واکنش نووناگل در مدت زمان بسیار کوتاهی به نمایش گذاشت [۱۱۵].

قربانی و همکاران در سال ۲۰۲۳، پودر Co-DAT-MOF را از طریق روش سالوترمال با استفاده از 2,6,4-diamino-thiopyrimidine به عنوان پیوند دهنده آلی و  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  سنتز کردند. تجزیه و تحلیل SEM به وضوح تشکیل میکروسفرهای نانوصفحه را نشان داد. در این پژوهش یک ویژگی اسیدی جدید را در کاتالیزور Co-DAT-MOF شناسایی شد که مربوط به وجود پیک های دفع در پروفایل های  $\text{NH}_3\text{TPD}$  است. فعالیت کاتالیزور Co-DAT-MOF برای سنتز واکنش های چند جزئی با اسیدیت لئوئیس ارتباط دارد. علاوه بر این، عملکرد عالی Co-DAT-MOF برای سنتز پیرولولوآکریدین-1-one (2H) و کرومنو [2, 3-d] پیریمیدین-8-آمین ها، و همچنین قابلیت استفاده مجدد و بازیافت خوب از خود نشان داد [۱۱۶].

کنترل اثر محدودیت فضایی و نانوذرات Pd بسیار پراکنده (NPs) می تواند به بهبود کاربرد در کاتالیز، تبدیل انرژی و جداسازی کمک کند. با این حال، اثر محصورسازی غیرمکانی، تجمع نانوذرات Pd کاتالیزور و شرایط واکنش سخت به مشکلات فوری تبدیل شده اند که باید در واکنش جفت متقابل سوزوکی-میورا حل شوند. مائو و همکاران در سال ۲۰۲۲، اولین کاربرد یک MOFs@COF جدید را با استفاده از هسته با چارچوب های آلی فلزی  $\text{NH}_2$ -MOFs (MIL-101(Fe) و پوسته با چارچوب های آلی کووالانسی (COFs) برای بارگیری نانوذرات Pd گزارش دادند. تشکیل سریع یک حالت گذار، نانوذرات Pd بسیار پراکنده و اثر محصور شدن فضایی پیشرفته به ترتیب با جفت کردن اجزای فعال هم افزایی پایه Fe، لنگر انداختن الکترون محور با کنترل مقیاس منافذ به دست آمد. مهم تر از همه، به عنوان یک برنامه اثبات مفهوم، فعالیت کاتالیزوری بالای  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)@Pd@COFs(3+3)}$  در کاتالیز برای واکنش جفت سوزوکی-میورا توسط دامنه وسیعی از واکنش دهنده ها و بازدهی برجسته محصولات همراه با پایداری و بازیابی عالی. با این استراتژی، مکانیسم واکنش جفت سوزوکی-میورا با بررسی فعالیت کاتالیزوری تایید شد [۱۱۷].



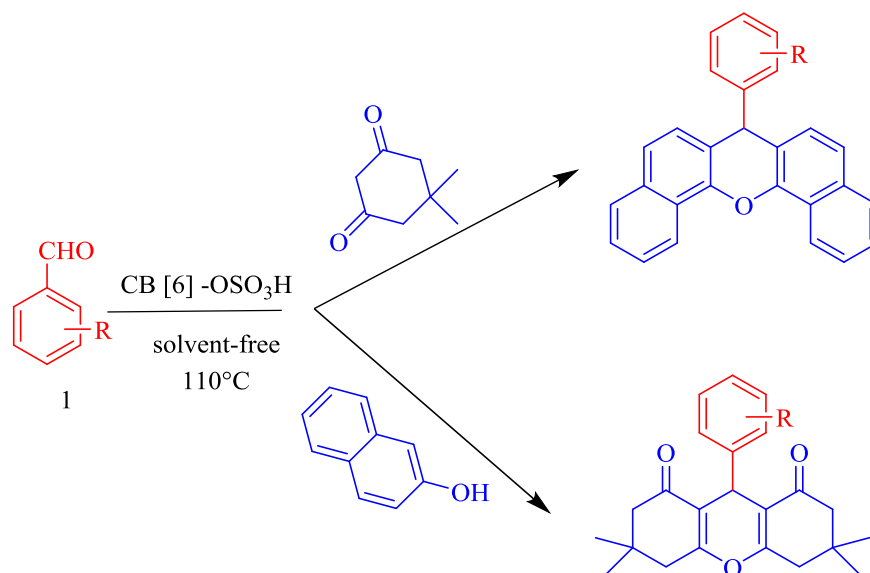


طرح ۲-۱۱- سنتز کاتالیزور MOFs@Pd@COFs در واکنش جفت سوزوکی میاورا

## ۲-۲- مروری برواکنش های زانتن ها

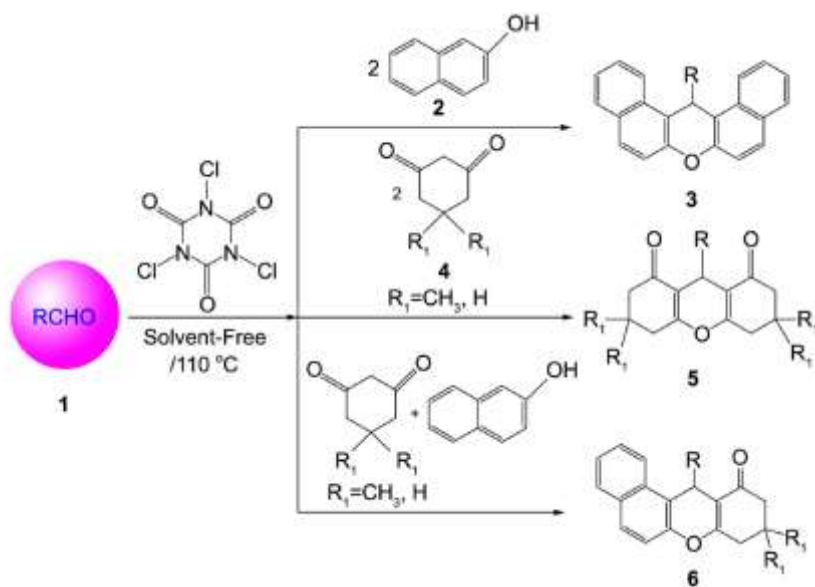
کیاست و همکارانش در سال ۲۰۱۳ استفاده از فسفونیک اسید به عنوان کاتالیزگر برای سنتز سنتز مشتقات ۸،۱-دی اکسو اکتا هیدرو زانتن، ۱۴-آریل-۱۴H-دی بنزو (a,j) زانتن در شرایط بدون حلال تحت واکنش سه جزئی β-نفتول یا دیمدون با آریل آلدهیدهای مختلف را گزارش دادند [۱۱۸].

سقانزاد و همکارانش در سال ۲۰۱۶ استفاده از CB [6]-OSO<sub>3</sub>H به عنوان یک کاتالیزگر برای سنتز مشتقات دی اکسو اکتا هیدرو زانتن، ۱۴-آریل-۱۴H-دی بنزو (a,j) زانتن در شرایط بدون حلال و دردمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد گزارش دادند [۱۱۹].



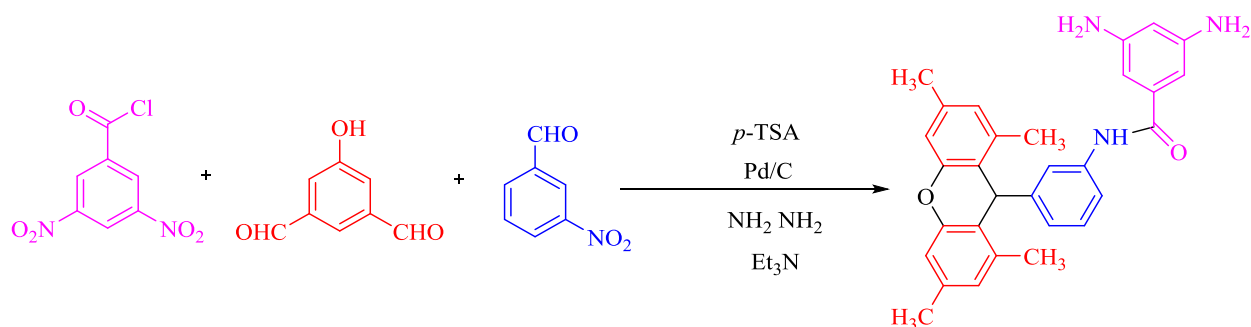
طرح ۲-۱۲: سنتز زانتن ها با استفاده از کاتالیزور فسفونیک اسید

در سال ۲۰۱۱ مالکی و همکارانش استفاده از ۱ و ۳ و ۵-تری کلرو-۲ و ۴ و ۶-تریازین تری کلرو ایزوسیانونوریک اسید را به عنوان یک کاتالیزگر برای سنتز مشتقات دی اکسواکتاهیدرو زانتن، ۱۴-آریل-۱۴H-دی بنزو (a,j) زانتن در شرایط بدون حلال ارائه دادند [۱۲۰].



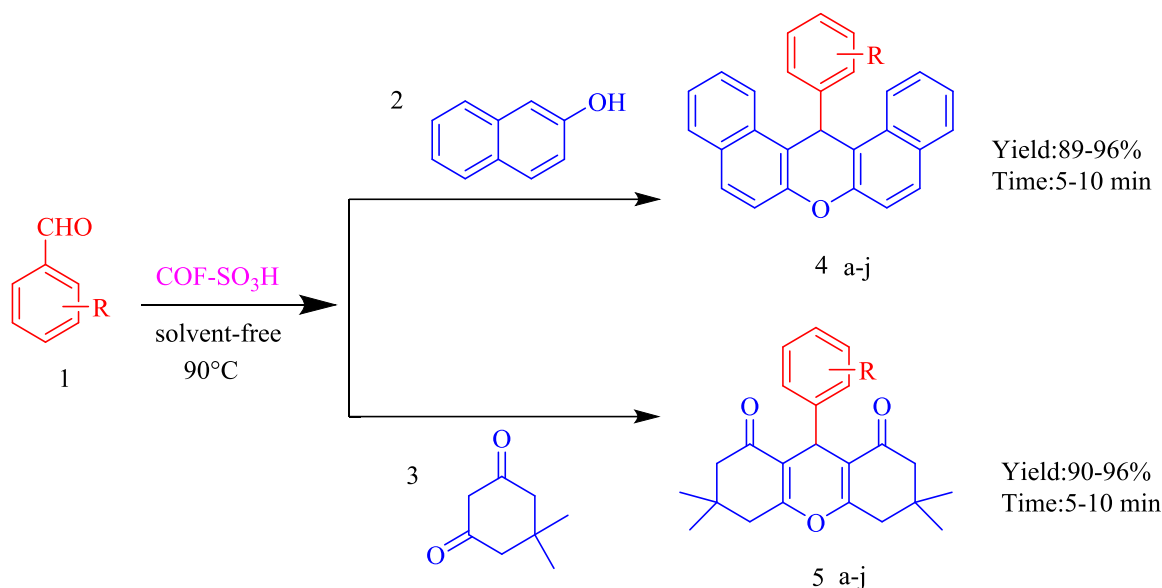
طرح ۲-۱۳: سنتز زانتن در حضور کاتالیزور ۱ و ۳ و ۵-تری کلرو-۲ و ۴ و ۶-تریازین تری کلرو ایزوسیانونوریک اسید

خلیل فقیهی و همکارانش در سال ۲۰۱۸ سنتز ۵ و ۳-دی آمین-N-(۳(۱ و ۳ و ۶ و ۸-تری متیل-۹-فنیل) بنزامید را با استفاده از واکنش سه جزئی مخلوطی از ۳،۵-دی متیل فنل، ۳-نیتروبنزالدئید و ۴-تولوئن سولفونیک اسیدمونوهیدرات در حضور کاتالیزور نانو ساختار  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  MNPs ارائه دادند [۱۲۱].



طرح ۲-۱۴ : سنتز زانتن در حضور کاتالیزور نانو ساختار  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  MNPs

سقانژاد و همکارانش در سال ۲۰۲۱ چارچوب آلی کووالانسی عامل دار سولفونامید (COF-SO<sub>3</sub>H) تهیه شده از ملامین و ترفتال آلدئید و سولفوناسیون بعدی را به عنوان یک کاتالیزور متخلخل اسیدی برای آماده سازی سنتز مشتقات دی اکسو اکتا هیدرو زانتن، ۱۴-آریل-۱۴H-دی بنزو (a, j) زانتن و مشتقات ۱، ۸-دی اکسو اکتا هیدرو زانتن ها ارائه دادند. این روش چندین مزیت از جمله بازده بالا، زمان واکنش کوتاه، روش کار ساده، شرایط بدون حلال، سهولت جداسازی و قابلیت بازیافت را ارائه می دهد [۱۲۲].

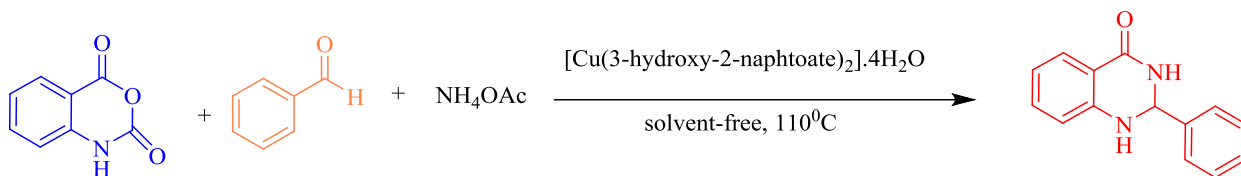


طرح ۲-۱۵: سنتز زانتن در حضور کاتالیزور نانو ساختار  $\text{COF-SO}_3\text{H}$

علی پور و همکاران در سال ۲۰۲۳، مشتقات ۱۴-aryl-۱۴-H-dibenzo[a,j]xanthene را با موفقیت از طریق یک واکنش تک مرحله ای مشتقات آلدهید و ۲-نفتول با استفاده از نانوکاتالیست مغناطیسی ساخته شده  $\text{NiCuFe}_2\text{O}_4$  تحت تابش اولتراسوند سنتز کردند. این پروتکل شامل جنبه های قابل توجهی مانند؛ کار آسان، صرفه جویی در هزینه ها، بازده عالی و قابلیت استفاده مجدد کاتالیزور با استفاده از آهنربای خارجی. علاوه بر این، نانوکاتالیست مورد استفاده در پنج دوره بازیافت و با کاهش اندکی در فعالیت کاتالیزوری آن مورد استفاده مجدد قرار گرفت [۱۲۳].

## ۲-۳- مروری بر مشتقات کینازولین ها

خوشدست و همکاران در سال ۲۰۲۲ عملکرد کاتالیزوری کمپلکس  $[\text{Cu}(\text{3-hydroxy-2-naphthoate})_2].4\text{H}_2\text{O}$  در سنتز مشتقات پلی هیدروکینولین و ۳،۲-دی هیدروکینازولین-۴(1H)-اون مورد بررسی قرار دادند. واکنش های کاتالیزوری در شرایط بدون حلال انجام شده است. نتایج به دست آمده نشان می دهد که این مجتمع دارای فعالیت کاتالیزوری بالایی است، به طوری که محصولات مورد نظر با عملکرد خوب تا بالا به دست آمد. علاوه بر این، کاتالیزور مورد بررسی قابل استفاده مجدد است، که می تواند پس از اجرای سوم با یک فعالیت کاتالیزوری قابل توجه به دست آید [۱۲۴].

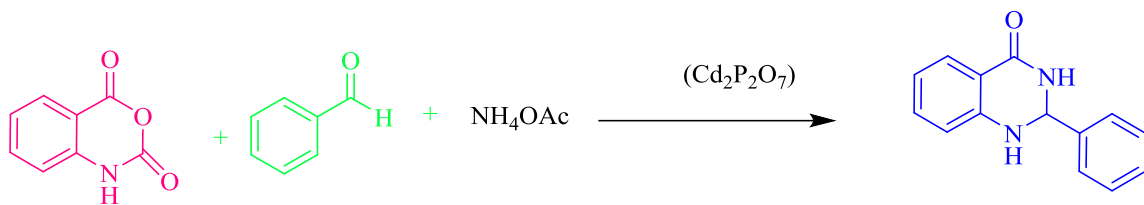


طرح ۲-۱۶: سنتز دی هیدروکینازولین در حضور کاتالیزور  $[\text{Cu}(3\text{-hydroxy-2-naphthoate})_2].4\text{H}_2\text{O}$

بیگدل و همکاران در سال ۲۰۲۳، نانوکامپوزیت مغناطیسی بر پایه پلی (استایرن-کو-مالئیک انیدرید) ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PSMASA}$ ) که در سه مرحله تهیه شده را گزارش دادند. در مرحله اول، پلی (استایرن-کو-مالئیک انیدرید) از واکنش پلیمریزاسیون رادیکال مونومرهای استایرن و مالئیک انیدرید تهیه شد. در مرحله دوم، نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن تهیه شده به روش هم‌رسوبی با استفاده از ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) عامل دار شدند. در مرحله سوم، حلقه مالئیک انیدرید موجود در کوپلیمر با اسید سولفانلیک و نانوذرات آهن مغناطیسی فعال شده با آمین اصلاح شد تا گروه‌های کربوکسیلیک اسید و اسید سولفونیک روی پلی (استایرن-کو-مالئیک انیدرید) تشکیل شود. فعالیت کاتالیزوری حاصل از  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PSMASA}$  در واکنش سه جزئی انیدرید ایزاتوئیک، آمین ها و آلدئیدها در اتانول به عنوان حلال مورد بررسی قرار گرفت. این روش منجر به سنتز مشتقات مختلف سنتز مشتقات ۲،۳-دی هیدروکینازولین-۴(۱H)-اون در بازده بالا شد. کاتالیزور را می توان بازیابی کرد و در واکنش بدون از دست دادن قابل توجه فعالیت کاتالیزوری استفاده کرد. از دیگر مزایای این روش می توان به راندمان بالا، شرایط واکنش ملایم، عملکرد خوب و سازگاری با محیط زیست اشاره کرد [۱۲۵].

سریکاندان در سال ۲۰۲۲ نانومواد فریت نیکل ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) سنتز شده با روش احتراق خودکار سل-ژل را به عنوان کاتالیزور ناهمگن کارآمد و قابل بازیابی مغناطیسی برای سنتز مشتقات ۲،۳-دی هیدروکینازولین-۴(۱H)-اون یون های زیست فعال گزارش دادند. به دلیل خاصیت مغناطیسی قابل توجه، کاتالیزور را می توان به سرعت و به راحتی با استفاده از میدان مغناطیسی کم جدا کرد. علاوه بر این، کاتالیزور قابل بازیافت است و می تواند بدون از دست دادن قابل توجه در فعالیت کاتالیزوری مورد استفاده مجدد قرار گیرد. این مطالعه نانوذرات ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) را به عنوان کاتالیزورهای امیدوارکننده برای واکنش‌های چرخه‌سازی درون مولکولی برجسته می کند [۱۲۶].

چهاب و همکاران در سال ۲۰۲۲، یک روش ساده برای تهیه پیروفسفات کادمیوم ( $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) از اصلاح کود مونیوم آمونیوم فسفات (MAP) توسط کلرید کادمیوم ( $\text{CdCl}_2$ ) را گزارش دادند. فعالیت کاتالیزوری ( $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) با کاربرد آن برای اولین بار به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن برای سنتز مشتقات ۲،۳-دی هیدروکینازولین-۴(۱H)-اون ارزیابی شده است. این سنتز از طریق تراکم آندرانیل آمید با آلدئیدهای آروماتیک مختلف محقق شده است. نتایج نشان می‌دهد که ( $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) به دلیل بازده عالی و زمان‌های واکنش کوتاه دارای راندمان کاتالیزوری بالایی است. علاوه بر این، ظرفیت قابل توجهی برای بازیابی و قابلیت استفاده مجدد ارائه می‌دهد و بنابراین کاربرد آن به توسعه شیمی سبز کمک می‌کند [۱۲۷].



طرح ۲-۱۷: سنتز دی هیدروکینازولین در حضور کاتالیزور ( $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ )

فصل سوم

کارهای تجربی

### ۱-۳- اطلاعات عمومی دستگاه

طیف های IR توسط دستگاه PERKIN ELMER SPECTRUN RX1 در محدوده طول موج

$400-4000\text{ cm}^{-1}$  با استفاده از قرص پتاسیم برماید گزارش شده است.

طیف های  $^1\text{H NMR}$  ( $250-500\text{ MHz}$ ) و  $^{13}\text{C NMR}$  ( $62.5-125\text{ MHz}$ ) با دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه تشدید مغناطیس هسته ای FT-NMR مدل Bruker Avance DPX. ساخت آلمان، با استفاده از تترامتیل سیلان (TMS) به عنوان استاندارد داخلی در حلال های (DMSO یا  $\text{CHCl}_3$ ) ثبت شده اند. جا به جایی شیمیایی ( $\delta$ ) برحسب قسمت در میلیون (ppm) و ثابت کوپلاژ (J) برحسب هرتز (Hz) گزارش شده اند. پیک ها با نمادهای یکتایی (s)، دوتایی (d)، سه تایی (t)، چهارتایی (q)، پیک پهن (br)، دوتایی دوشاخه شده (dd)، سه تایی دوشاخه شده (td) و چندتایی (m) گزارش شده اند.

طیف SEM با دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی Field Emission-SEM با مدل MIRA II ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک گزارش شد. همچنین طیف سنجی تفکیک انرژی ایکس (EDS) به وسیله همین دستگاه که مجهز به میکروآنالیز EDS نسل دوم مدل SAMX، ساخت فرانسه، می باشد انجام گردید.

برای تعیین اندازه سطح، قطر و حجم حفرات کاتالیزور از دستگاه ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن مدل BELSORP MINI II ساخت شرکت Bel ژاپن، استفاده شد.

در این مطالعه، تجزیه ی گرما وزنی نمونه های سنتز شده با مدل PL-ThermalSciences PL-STA 1500 U.K بدست آمد.

تمام نقطه ذوب هایی که در این پروژه اندازه گیری شده اند به صورت تصحیح نشده بوده و برحسب درجه سانتی گراد می باشند. نقطه ذوب ها در لوله های موئین سرباز با استفاده از دستگاه اندازه گیری نقطه ذوب Elecrtorhmal.9100 تعیین شده اند.



### ۳-۱-۱- کروماتوگرافی لایه نازک (TLC)

برای تعیین زمان انجام واکنش، اطمینان از خلوص محصولات واکنش و همچنین ماده اولیه از کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) استفاده شد که از شرکت مرک خریداری شده بود. لامپ UV مورد استفاده دارای طول موج 264 و 955 نانومتر ساخت شرکت فیلیپ بود.

### ۳-۱-۲- حلال ها، معرف ها و واکنش دهنده ها

حلال ها و واکنش دهنده های مورد استفاده در این پایان نامه از شرکتهای مرک، فلوکا-9 و آلدریچ-4 خریداری شده اند و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفته اند.

### ۳-۲- روش تجربی بدست آوردن مواد در آزمایشگاه

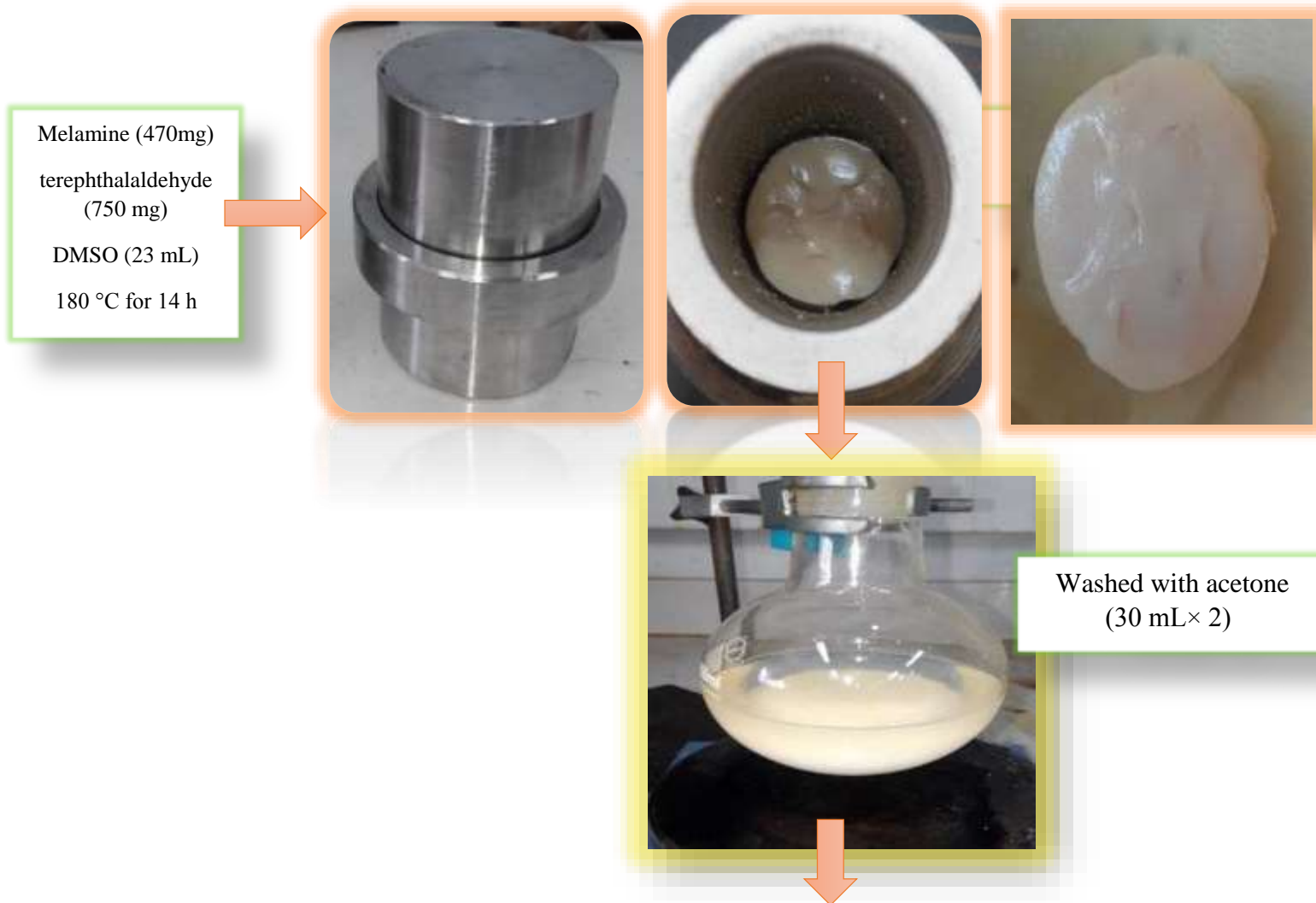
#### ۳-۲-۱- سنتز چارچوب آلی کووالانسی مبتنی بر ملامین (COF)

ملامین (۴۷۰ میلی گرم، ۳/۷۳ میلی مول) و ترفتالالدئید (۷۵۰ میلی گرم، ۵/۵۹۹ میلی مول) از طریق یک روش سالوترمال در حلال DMSO (۲۳ میلی لیتر) حل شدند و در اتوکلاو آزمایشگاهی با پوشش تفلون در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۴ ساعت قرار داده شد. سپس محصول جامد بدست آمده با استون (۳۰ میلی لیتر، ۲ بار) و دی کلرومتان (۳۰ میلی لیتر، ۲ بار) شسته شد. در نهایت، پودر سفیدی بدست آمد که به مدت ۶ ساعت در آون با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شد شکل (۳-۱) [۱۲۲].

#### ۳-۲-۲- سنتز COF-MOF

پس از آماده سازی موفقیت آمیز COF، ۰/۵ گرم COF در ۲۰ میلی لیتر DMF از طریق حمام اولتراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه دیسپرس یا پراکنده شد. پس از آن، طبق گزارش قبلی [۴۳]،  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (۱ میلی مول، ۰/۱۸۷ گرم) به مخلوط اضافه و مخلوط به مدت ۱ ساعت هم زده شد. سپس ۱،۲،۴،۵-تترا بنزن کربوکسیلیک اسید (۱ میلی مول، ۰/۲۵۴ گرم) که در ۴۰ میلی لیتر DMF حل شده بود، به آرامی به مخلوط اضافه شد و به مدت ۲ ساعت رفلاکس

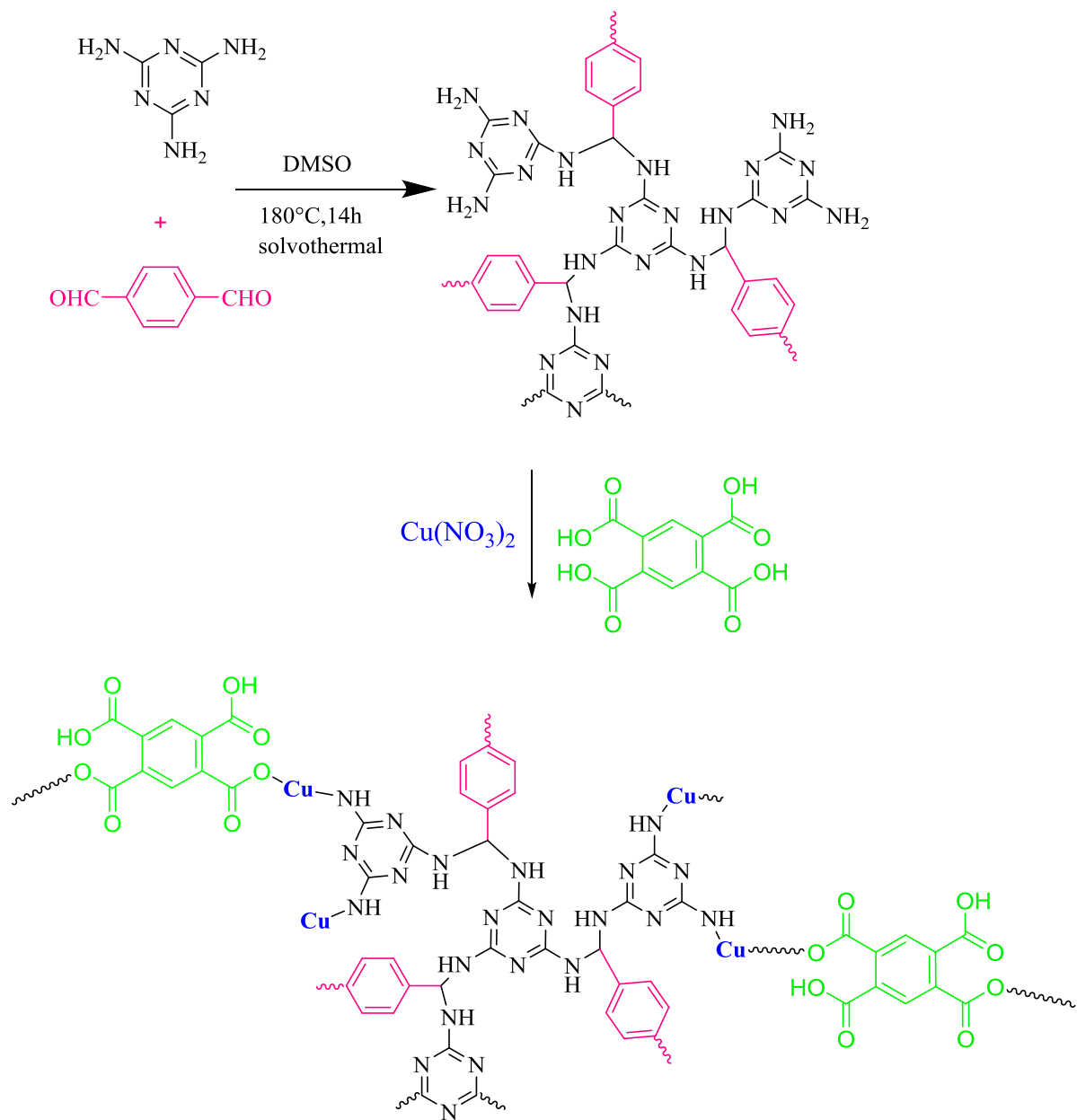
شد. پس از آن، رسوب سانتریفیوژ شد و چندین بار با متانول و آب مقطر شسته شد و در آون در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. در نهایت محصول به شکل پودر آبی کم رنگ به دست آمد.





Dichloromethane  
(30 mL× 2)

شکل ۳-۱: تصاویر مراحل سنتز COF



طرح ۳-۱: سنتز COF و COF-MOF

### ۳-۲-۳- باز یافت کاتالیست و استفاده مجدد از آن

کاتالیزور COF-MOF پس از اتمام واکنش، از مخلوط واکنش جدا شد و پس از شستشوی کامل با اتانول داغ، و خشک شدن آن در دمای  $60^\circ\text{C}$  به مدت ۵ ساعت در آون، برای واکنش بعدی مورد استفاده مجدد قرار گرفت.

۳-۲-۴- روش عمومی برای سنتز مشتقات ۲،۳-دی هیدروکینازولین-۴(H1) -اون کاتالیز شده توسط

### نانوذرات COF-MOF در شرایط بدون حلال

مخلوطی از آلدهید آروماتیک (۱ میلی مول)، ایزاتوئیک انیدرید (۰/۱۶ گرم، ۱ میلی مول)، استات آمونیوم (۰/۱۱۵ گرم، ۱،۵ میلی مول) یا آنیلین (۰/۱ گرم، ۱/۱ میلی مول)، و COF-MOF (۰/۰۲ گرم) به عنوان کاتالیزور اسیدی روی حمام روغن در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  ملایم حرارت داده شد. مخلوط واکنش با TLC کنترل شد. پس از اتمام واکنش، مخلوط واکنش تا دمای اتاق خنک شد و اتانول داغ به آن اضافه شد. باقیمانده جامد در اتانول داغ حل شد و فیلتر شد. محصول خام پس از سرد شدن تا دمای اتاق با استفاده از کاغذ صافی جمع آوری شد و از اتانول مجدداً متبلور شد تا ترکیباتی با بازده بالا بدست آورد.

### ۳-۲-۵- روش عمومی برای سنتز مشتقات زانتن ها

مخلوطی از آلدهیدهای آروماتیک (۱ میلی مول)، دیمدون یا ۲-نفتول (۲ میلی مول) در حضور COF-MOF (۰/۰۲ گرم) به عنوان کاتالیزور اسیدی در یک لوله آزمایش بدون حلال در حمام روغن در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  برای مدت زمان مناسب مخلوط شد. پیشرفت واکنش توسط TLC بررسی شد. پس از اتمام واکنش، اتانول داغ به مخلوط واکنش اضافه و پس از حل شدن مخلوط واکنش کاتالیزور جداسازی شد، سپس محصول پس از تبلور با اتانول و آب با بازده ۸۶ تا ۹۷٪ بدست آمد. طرح (۳-۴)

# فصل چہارم

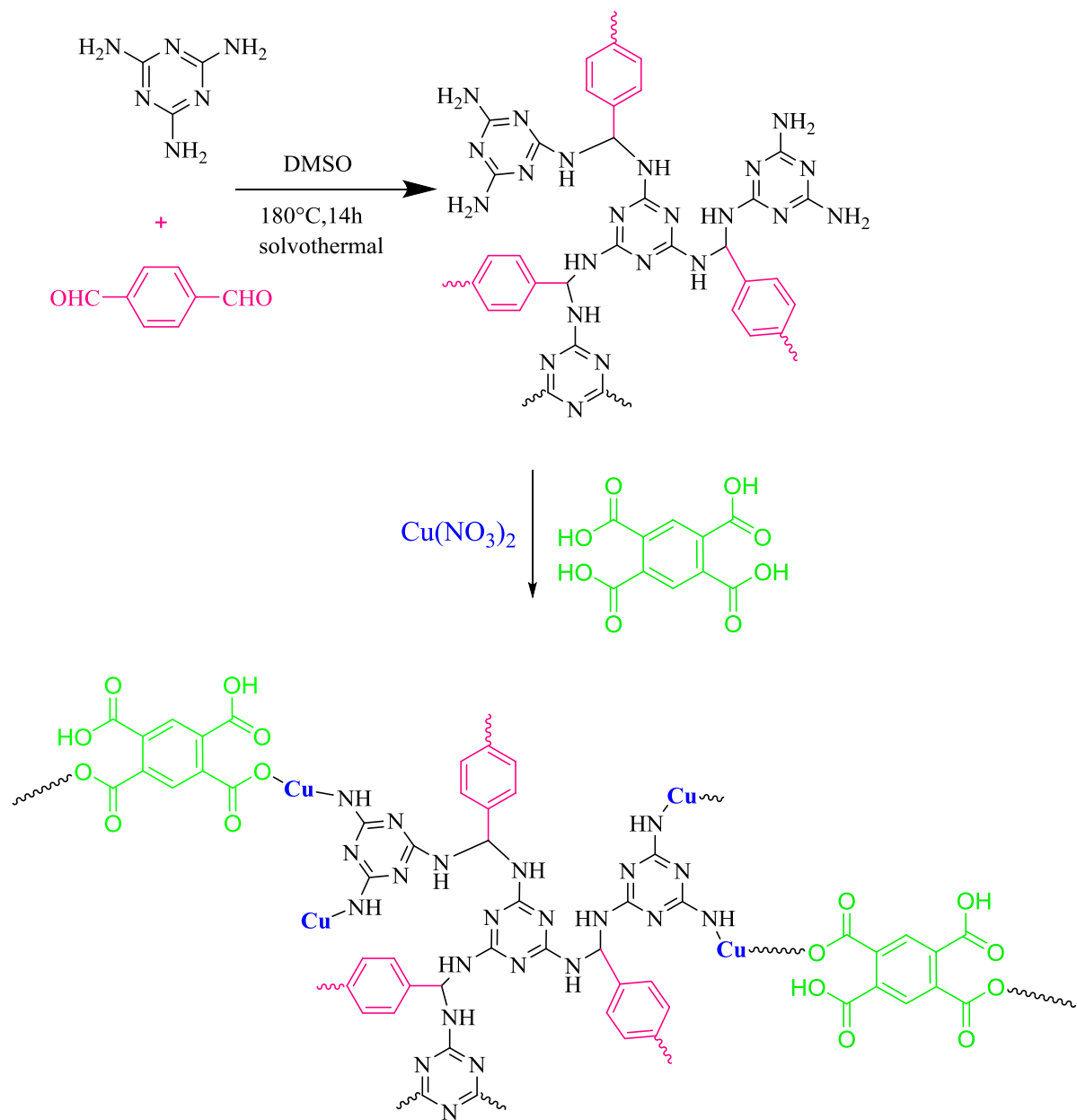
## نتایج و بحث

شیمیدانان آلی همواره در جستجوی روش های نوینی بوده اند که بتوانند تحقیقات و پروژه های انجام شده را به سمت دوستدار محیط زیست بودن برده و پروژه به گونه ای باشد که از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه باشد. بنابراین، در این پروژه سعی بر آن شده است که با در نظر گرفتن این نکات ذکر شده تحقیقات موثری در قالب ساخت و طراحی نانو کاتالیزورها صورت بگیرد و کاربرد این نانو کاتالیزورهای سنتز شده در واکنش های شیمی آلی مورد بررسی قرار بگیرند.

تحقیقاتی که در این پروژه انجام شده است، با توجه به اهداف زیر می باشد:

- ۱- تولید کاتالیزوری با فعالیت و بازده بالا، گزینش پذیری زیاد، قابلیت جداسازی و بازیابی از مخلوط واکنش
- ۲- استفاده از مواد اولیه ارزان و در دسترس و با حداقل سمیت
- ۳- معرفی روش های جدید برای سنتز ترکیبات آلی
- ۴- ارائه روش های سبز و سازگار با محیط زیست
- ۵- سنتز ترکیبات کارآمد در داروسازی و صنایع دیگر

بنابراین در این پایان نامه از کاتالیزور COF-MOF به عنوان کاتالیزگر سبز و قابل بازیافت، برای واکنش زانتن ها و هیدروکینازولین ها استفاده شده است. تاکنون روش های متعددی برای این واکنش ها با شرایط و کاتالیزگرهای متفاوتی ارائه شده است. هرچند هرکدام از روش های گزارش شده دارای مزایایی هستند اما محدودیت ها یا معایبی نیز دارند. طراحی فرایندهای انجام شده در این پایان نامه در جهت برطرف کردن این معایب و محدودیت ها می باشد. شکل کلی واکنش های انجام شده و ساختار نانو کاتالیزگرهای آلی فلزی گزارش شده در این پایان نامه در طرح ۴-۱ نشان داده شده است.



طرح ۴-۱: سنتز COF-MOF

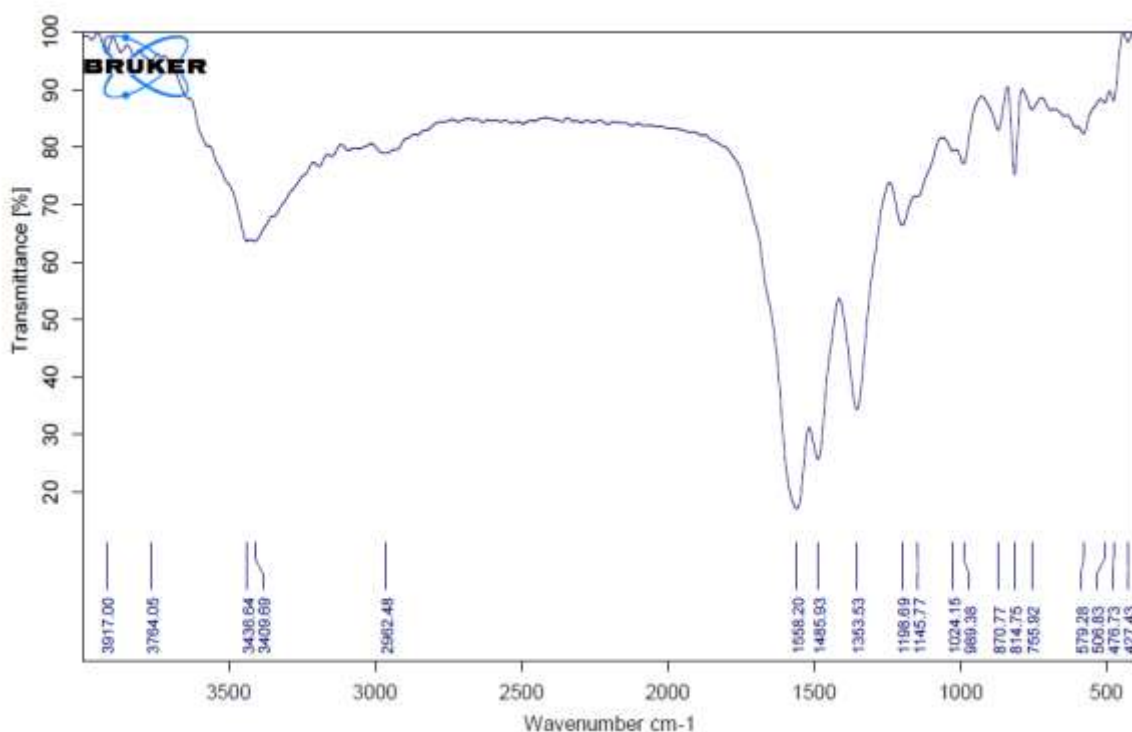
در این پایان نامه ابتدا COF-MOF به راحتی در دو مرحله، با واکنش ملامین (MA) با ترفتالالدئید (TA) و افزودن متعاقب آن نیترات مس (II) و اسید ۱،۲،۴،۵-تترابنزن کربوکسیلیک و رفلوکس کردن مخلوط تهیه شد (شکل ۲).



پس از آماده سازی موفقیت آمیز کاتالیزور، با آنالیزهای FT-IR، EDX، TGA، XRD، FESEM و BET شناسایی و تعیین ساختار شدند. که جزئیات این آنالیزها در ادامه آمده است.

#### ۲-۴- نتایج حاصل از داده های طیفی FT-IR

طیف مادون قرمز تبدیل شده فوریه (FTIR)، COF-MOF سنتز شده به صورت شکل ۱ نشان داده شده است. نوارهای جذب در ۳۴۳۰ سانتی متر (OH کششی) و یک شانه در ۱۷۱۲ سانتی متر، (C=O) گروه عاملی کربوکسیلیک اسید) که به COOH اولیه اسید ۱،۲،۴،۵-تترا بنزن کربوکسیلیک نسبت داده می شود. ارتعاشات کششی قوی حلقه های آروماتیک COF-MOF در ۱۵۵۸ سانتی متر و ۱۴۸۵ سانتی متر مشاهده می شود.

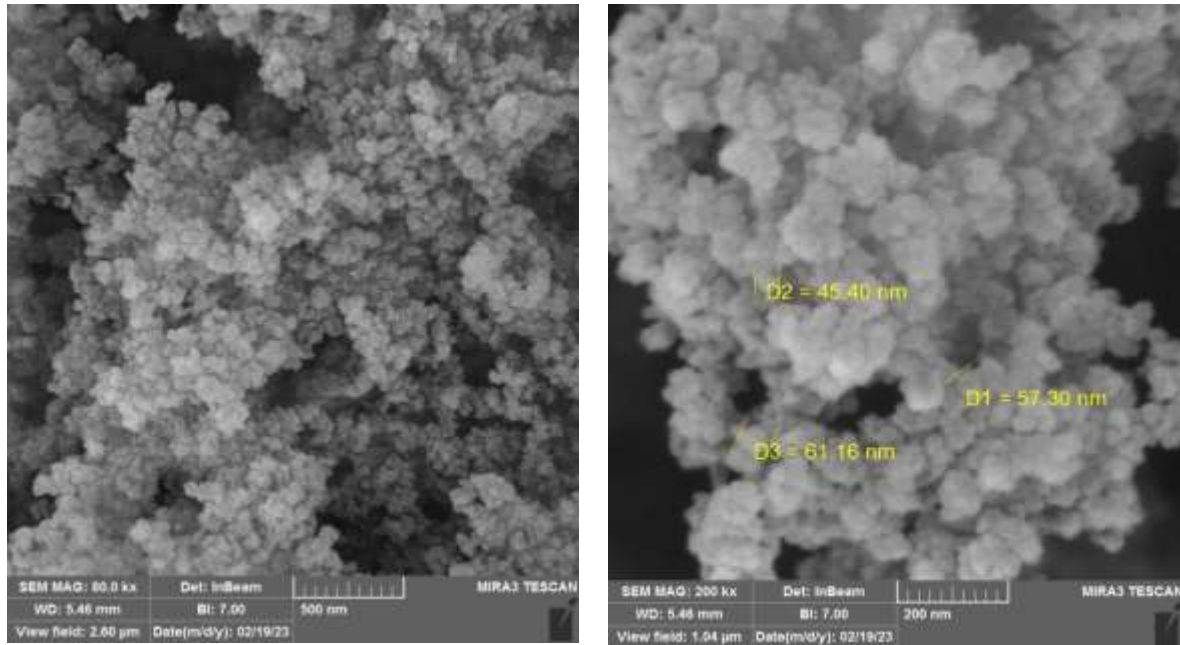


شکل ۴-۱: طیف FTIR COF-MOF

#### ۳-۴- تعیین اندازه و شکل ذرات کاتالیزگر COF-MOF با استفاده از SEM

جهت تعیین مورفولوژی سطح ماده ی سنتز شده تکنیک SEM مورد استفاده قرار گرفت. تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM تصاویری از سطح نمونه با بزرگنمایی بالا را به نمایش می گذارد (شکل ۲). با توجه به

تصاویر به دست آمده، تجمع معمولی نانوذرات در بزرگنمایی ۸۰ و ۲۰۰ کیلوگرم مشاهده می شود. اندازه متوسط نانوذراتی که کمی کروی شکل هستند حدود ۵۰ نانومتر نشان داده شده است. (شکل ۴-۱).

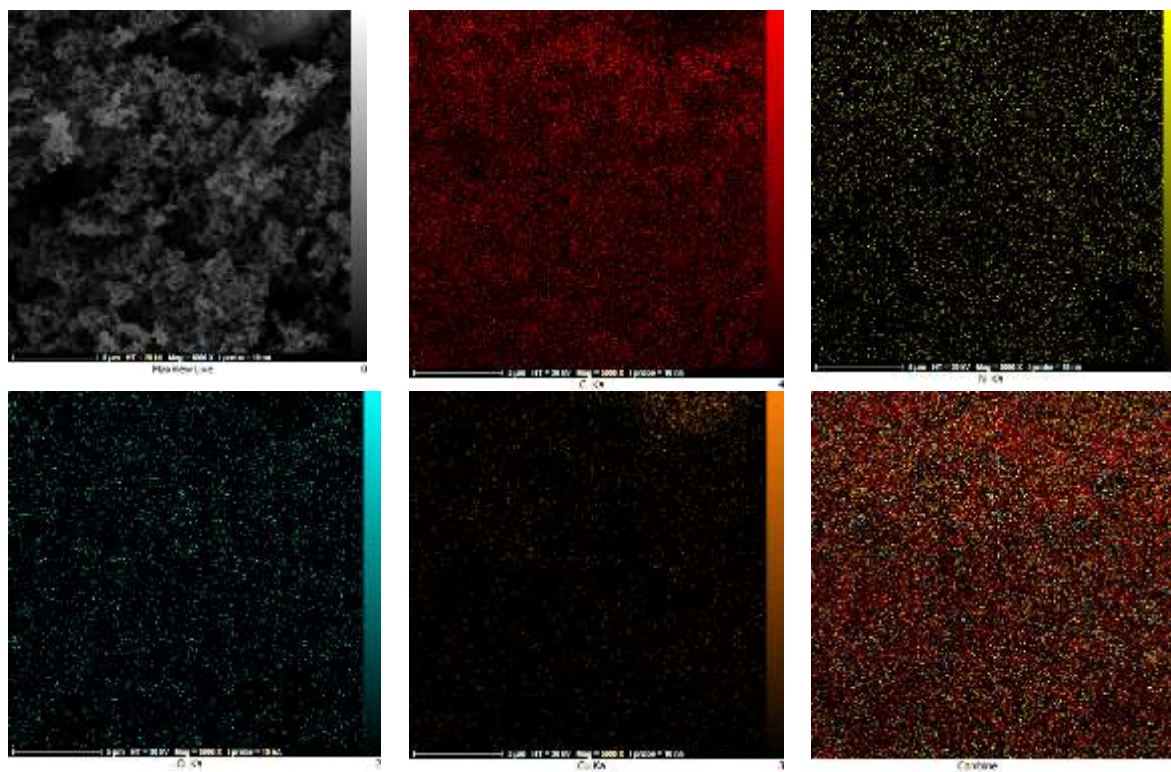


شکل ۴-۲: تصاویر FESEM از COF-MOF

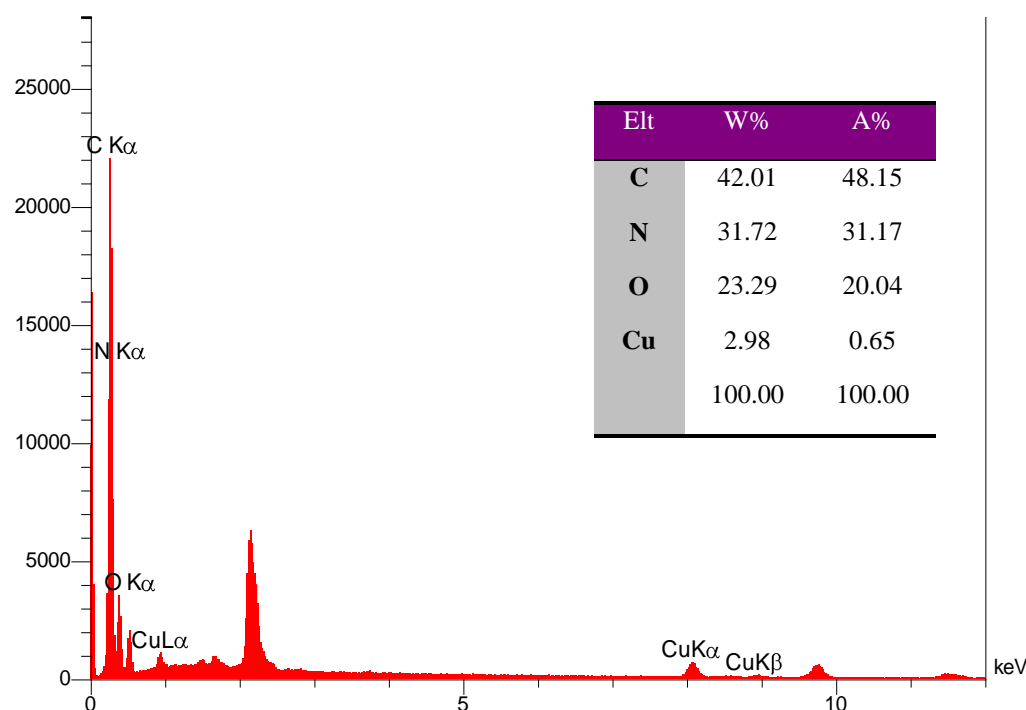
#### ۴-۴- تعیین کیفی عناصر موجود در ساختار کاتالیزگر COF-MOF با استفاده از آنالیز EDS:

آنالیز EDS روشی برای مشخص کردن ترکیب عنصری یک نمونه یا بخشی از یک نمونه است. در تکنیک EDS سطح نمونه روبش می شود که میزان انباشت عناصر در سطح ممکن است متفاوت باشد. در واقع این آنالیز به صورت نقطه‌ای است و بیشتر برای نشان دادن وجود عناصر در نمونه مورد استفاده قرار می گیرد. پس می توان گفت EDS یک آنالیز نیمه کمی می باشد. همانطور که در شکل ۴-۲ نشان داده شده است همه عنصرهای Cu (%A) ۰/۶۵، O (%A) ۲۰/۰۴، C (%A) ۴۸/۱۵، N (%A) ۳۱/۱۷ و در ساختار کاتالیزگر مشاهده شده‌اند. حضور فلز Cu در این کاتالیزگر، شاهی بسیار قوی برای اثبات سنتز این کاتالیزگر می باشد.

نقشه یابی عنصری یک ناحیه انتخاب شده از کاتالیزور به دست آمد (شکل ۳). می توان استنباط کرد که مس به طور یکنواخت در سراسر کاتالیزور پخش می شود



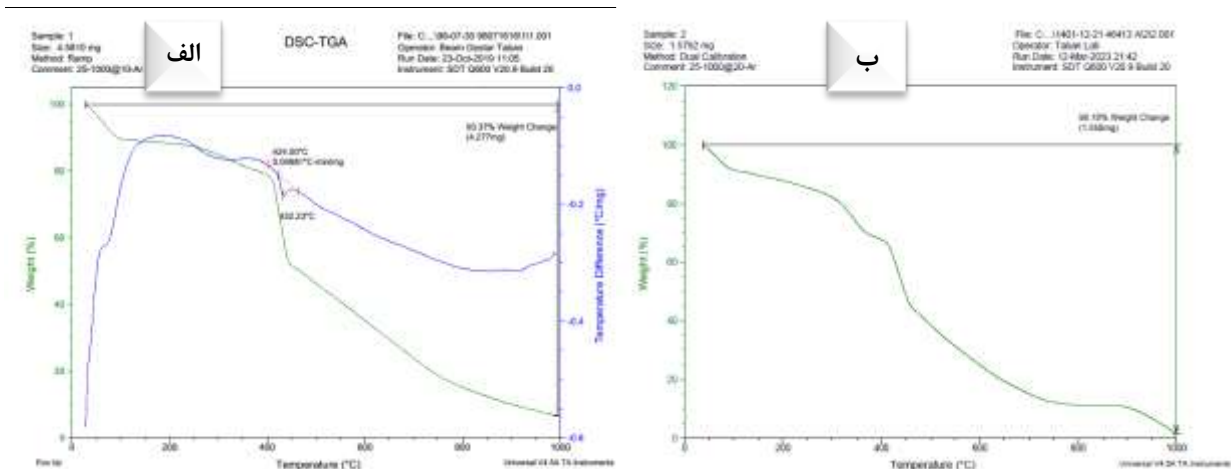
شکل ۴-۳: نقشه برداری عنصری COF-MOF



شکل ۴-۴: تجزیه و تحلیل EDAX، COF-MOF

#### ۴-۵- تعیین میزان کاتالیزگر COF-MOF با استفاده از TGA:

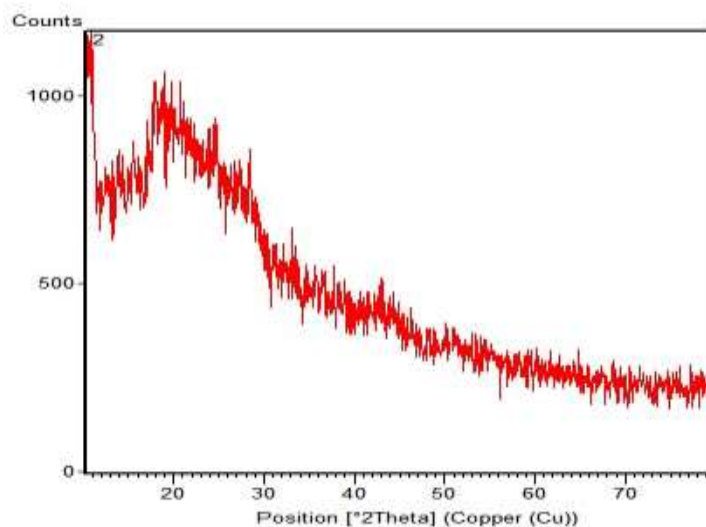
نمودار آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) کاهش وزن را بر حسب افزایش دما برای کاتالیزگرها نشان می‌دهد. پایداری حرارتی برای پلیمرهای COF سنتز شده و COF-MOF با اندازه گیری TGA در دامنه دمایی ۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد تعیین شده است. نمودارهای TGA نمونه‌ها در شکل (۴-۴) نشان داده شده است. برای COF، هیچ تجزیه ساختاری تا دمای ۴۳۲ °C وجود ندارد، اما پس از آن، شکاف‌های چارچوب پلیمری COF شروع می‌شود. نمودار (ب) به دست آمده برای کاتالیزگر COF-MOF، مراحل کاهش وزن مشاهده می‌شود که اولین مرحله از دمای اتاق تا حدود ۳۰۰ درجه سانتی گراد است که به از دست دادن رطوبت جذب شده نسبت داده می‌شود. دومین کاهش وزن در محدوده دمایی ۳۰۰-۴۰۰ °C رخ می‌دهد که می‌توان آن را به از دست دادن گروه‌های عاملی کربوکسیلات نسبت داد. کاهش وزن اصلی در ۴۰۰-۸۰۰ درجه سانتیگراد رخ می‌دهد که به دلیل تجزیه چارچوب است.



شکل ۴-۵: نمودارهای آنالیز وزن سنجی حرارتی TGA، COF (الف) و COF-MOF (ب)

#### ۴-۶- آنالیز XRD یا پراش اشعه ایکس (X-Ray Diffraction)

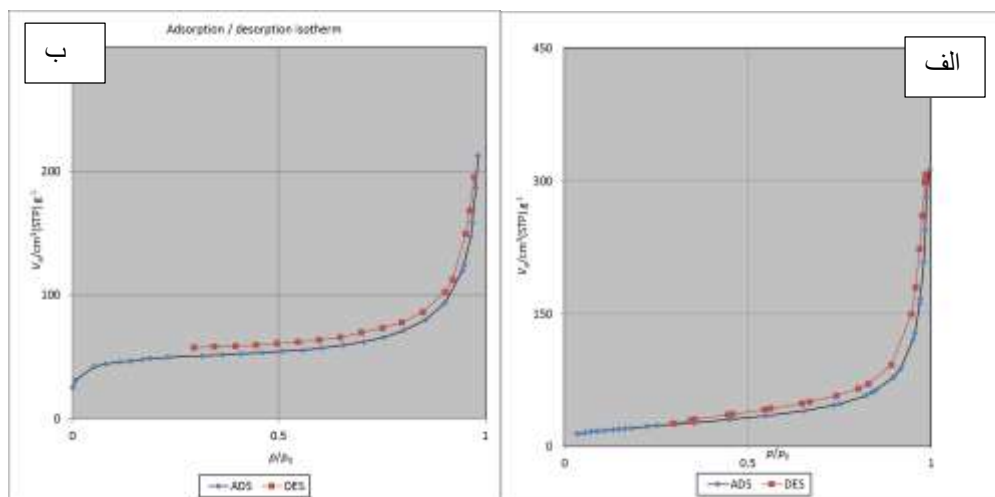
آنالیز XRD یا پراش اشعه ایکس (X-Ray Diffraction) یک روش تحلیلی سریع است که در درجه اول برای شناسایی فاز یک ماده بلوری مورد استفاده قرار می گیرد و می تواند اطلاعاتی در مورد آن ارائه دهد. الگوی پراش اشعه ایکس COF-MOF ثبت شد (شکل ۶). با توجه به الگو، الگوی معمول COF به عنوان گزارش قبلی ما مشاهده می شود [۴۱]. به دلیل شدت بالای ستون فقرات COF، الگوی XRD قسمت MOF مشاهده نمی شود. اما وجود مس در آنالیز EDAX تایید شده است.



شکل ۴-۶: الگوی XRD ، COF-MOF

#### ۴-۷- شناسایی کاتالیزگر COF-MOF با استفاده از آنالیز جذب-واجذب گاز نیتروژن (BET):

آنالیز BET یکی از پرکاربردترین روش‌ها در تعیین مشخصات مواد نانوحفره می‌باشد. در این پایان‌نامه به منظور اندازه‌گیری قطر حفره، حجم حفرات و سطح ویژه نانوکاتالیزگر سنتز شده، از ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن (BET) استفاده شد. در این روش، جذب و واجذب گاز نیتروژن به صورت ایزوترم گزارش می‌شود. با توجه به داده‌های به دست آمده، مساحت سطح کاتالیزور در مقایسه با COF واقعی افزایش یافته است. می‌توان نتیجه گرفت که عامل دار شدن COF با مس-بنزن-تترا کربوکسیلیک اسید مساحت بیشتری را فراهم کرده است. بر خلاف سطح، مشخص است که عرض منافذ و حجم منافذ کاهش یافته است. به دلیل حجم منافذ کوچکتر MOF متصل به COF بکر منطقی به نظر می‌رسد. ایزوترم جذب/واجذب کاتالیزور نیز ارائه شده است (شکل ۷).



شکل ۴-۷: نمودار آنالیز آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن (BET): COF (الف) و COF-MOF (ب)

جدول ۴-۱: مقایسه ویژگی‌های ساختاری حاصل از آنالیز COF, COF-MOF

نمونه	مساحت سطح ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	حجم حفرات کل ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	قطر حفرات (nm)
COF	۱۶۶	۰/۴۳۵۲	۱۰/۴۸
COF-MOF	۱۸۳	۰/۲۶۶۷	۴/۶۵

#### ۴-۸- کاربرد نانوکاتالیزگر COF-MOF در سنتز مشتقات ۲-آریل جایگزین ۲،۳-دی

##### هیدروکینازولین-۴(H۱)-اون

پس از مشخصه یابی موفقیت آمیز کاتالیزور، تصمیم گرفته شد که فعالیت این کاتالیزور در تهیه مشتقات ۲-آریل

جایگزین ۲،۳-دی هیدروکینازولین-۴(H۱)-اون مورد بررسی قرار گیرد. در این راستا، واکنش بنزالدئید (۱ میلی

مول)، ایزاتوئیک انیدرید (۱ میلی مول) و نسبت‌های مولی مختلف استات آمونیوم مورد ارزیابی قرار گرفت. در

نهایت واکنش به راحتی در شرایط بدون حلال با نسبت مولی ۱/۵ میلی مول برای استات آمونیوم با ۱ میلی مول

بنزآلدئید و ایزاتوئیک انیدرید انجام شد (جدول ۲).

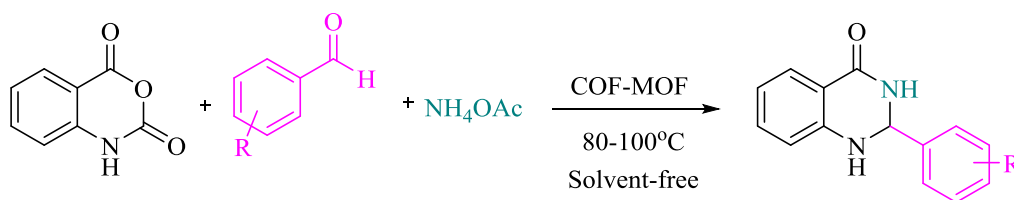
جدول ۴-۲: بهینه سازی شرایط برای واکنش تراکم بنزآلدئید (۱ میلی مول)، ایزاتوئیک انیدرید (۱ میلی مول) و استات آمونیوم در شرایط بدون حلال

ردیف	آمونیم استات (mmol)	زمان (min)	بازده (%)
۱	۱	۶۰	۶۵
۲	۱/۲۵	۶۰	۷۵
۳	۱/۵	۳۰	۹۵
۴	۲	۲۵	۹۵

برای گسترش تطبیق پذیری کاتالیزور، از یک سری آلدئیدهای آروماتیک استفاده شد و محصولات مختلفی تهیه


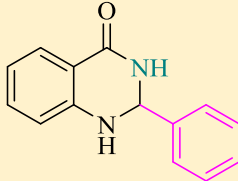
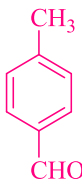
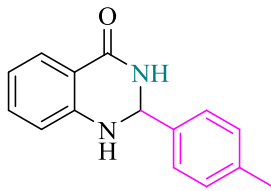
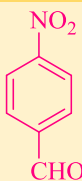
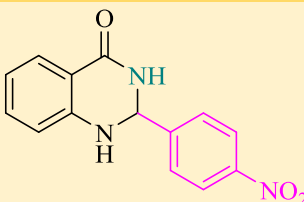
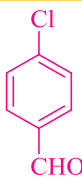
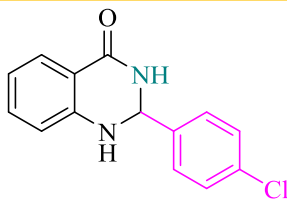
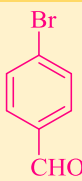
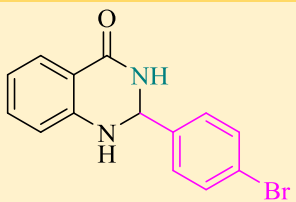
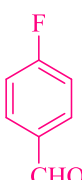
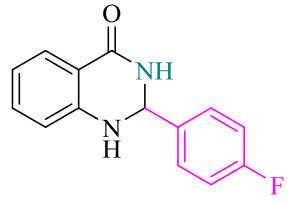
شد (جدول ۳).

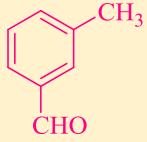
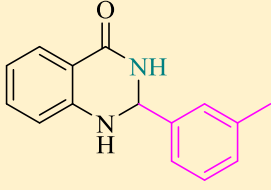
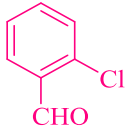
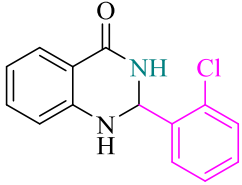
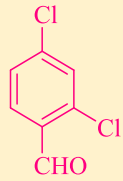
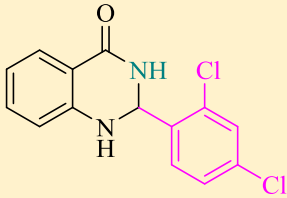
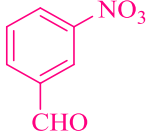
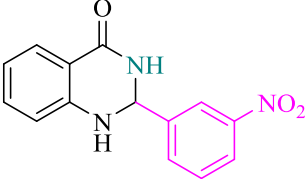
جدول ۴-۳: سنتز ۲،۳-دی فنیل-۲،۳-دی هیدروکینازولین-۴(۱H)-اون کاتالیز شده توسط نانوساختارهای COF-MOF تحت شرایط حرارتی بدون حلال



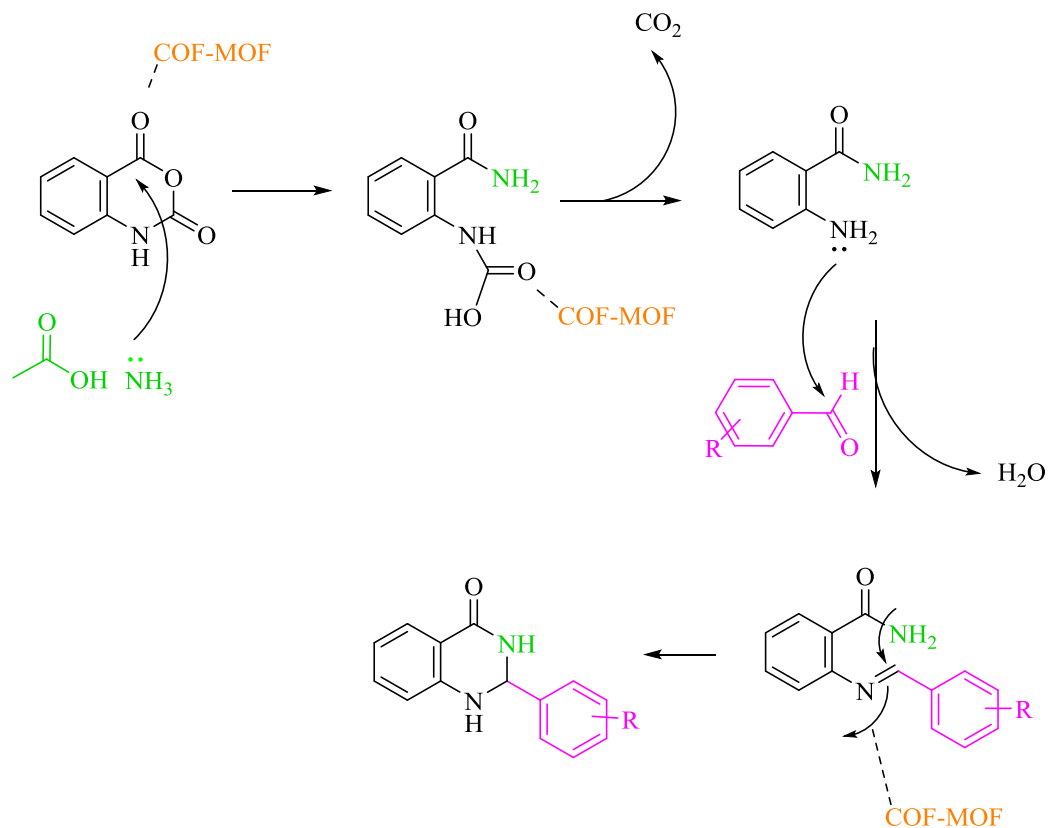
ردیف	ArCHO	محصول	زمان (min)	بازده (%)
------	-------	-------	------------	-----------



١			٥	٩٤ <sup>١٢٨</sup>
٢			١٠	٨٨ <sup>١٢٨</sup>
٣			١٥	٩٧ <sup>١٢٨</sup>
٤			١٥	٩٤ <sup>١٢٨</sup>
٥			٢٠	٨٩ <sup>١٢٩</sup>
٦			٢٥	٩٠ <sup>١٢٩</sup>

۷			۱۰	۹۴ <sup>۱۲۹</sup>
۸			۲۵	۸۸ <sup>۱۲۹</sup>
۹			۱۰	۹۶ <sup>۱۲۹</sup>
۱۰			۵	۹۸ <sup>۱۲۹</sup>

پس از آماده سازی موفقیت آمیز محصولات هدف، مشخص شد که محصولات در زمان واکنش کوتاه و عملکرد بالا تهیه شده اند. فرض بر این است که واکنش با حمله نوکلئوفیلی آمونیاک به ایزاتوئیک انیدرید انجام می شود که در آن با انتشار دی اکسید کربن منجر به آنتانیل آمید می شود. سپس پایه شیف از واکنش آنترانیل آمید و آلدئید آروماتیک با کمک COF-MOF تهیه می شود. در مرحله آخر، واکنش چرخه‌ای آمید بر پایه شیف، به محصول مورد نظر منتهی می‌شود (شکل ۳).



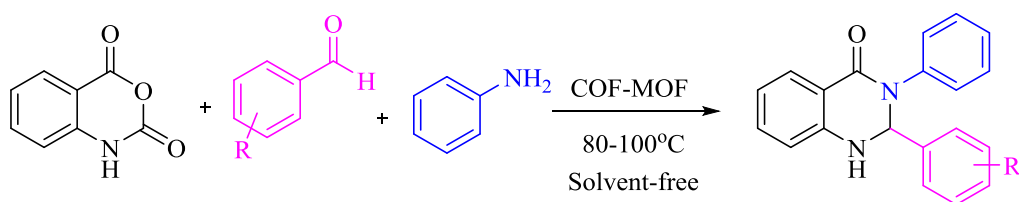
طرح ۴-۲: مکانیسم پیشنهادی برای سنتز دی هیدروکینازولین در حضور کاتالیزگر COF-MOF

برای تایید آماده سازی محصولات بیان شده، ساختار ۲-(۴-بروموفنیل)-۳،۲-دی هیدروکینازولین-۴(H) - اون از طریق طیف سنجی <sup>1</sup>HNMR و <sup>13</sup>CNMR تایید شد (شکل ۸ و ۹).

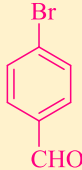
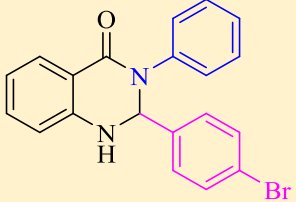
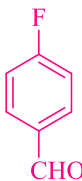
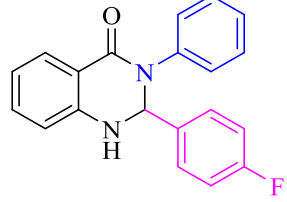
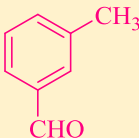
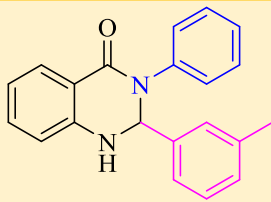
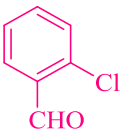
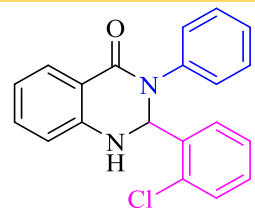
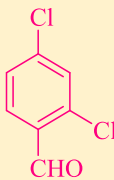
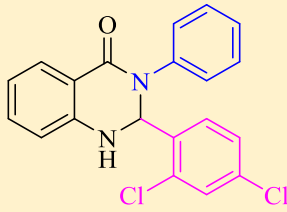
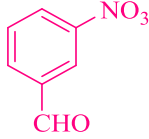
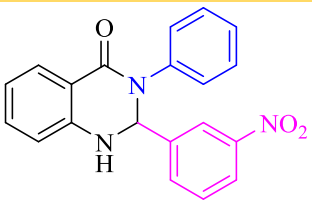
به روشی مشابه، تصمیم گرفته شد که این کاتالیزور را برای تهیه تک-ظرف ۳،۲-دی فنیل-۳،۲-دی هیدروکینازولین-۴(H) - اون معیار قرار دهیم. در این مورد، شرایط واکنش بهینه و غلظت مواد اولیه تعیین شد. با در دست داشتن شرایط واکنش بهینه (یعنی ایزاتوئیک انیدرید، آلدهید، آنیلین ۱،۱:۱:۱) تعدادی از مشتقات

حاوی آلدئیدهای آروماتیک مختلف با گروه های متیل، نیترو، کلرو، برومو و فلوئورو تهیه شد. این مشتقات در زمان واکنش کوتاه و بازده بالا تهیه شدند.

جدول ۴-۴: سنتز مشتقات ۲،۳ دی فنیل ۲،۳-دی هیدروکینازولین-۴-(H1)-اون کاتالیز شده توسط نانوساختارهای COF-MOF در شرایط حرارتی بدون حلال

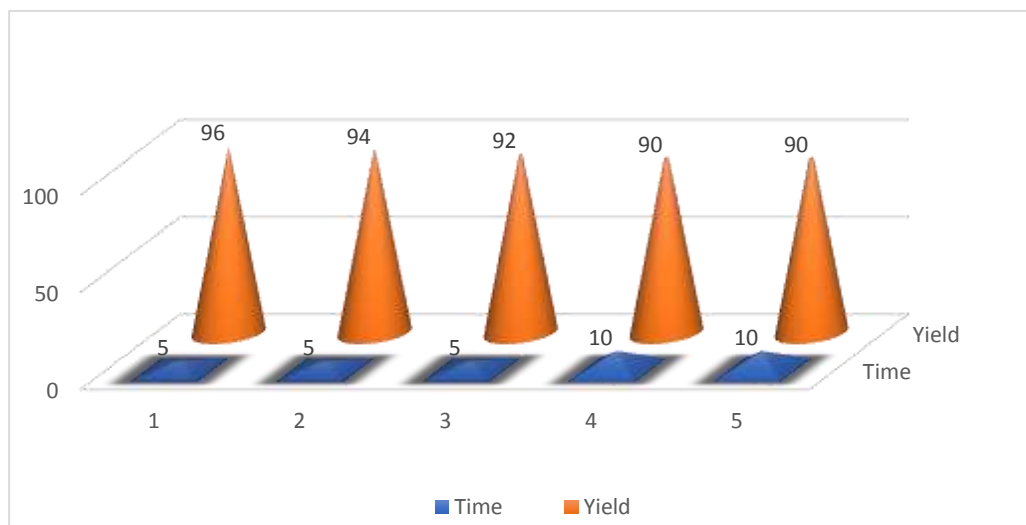


ردیف	ArCHO	محصولات	زمان (min)	بازده (%)
۱			۵	۹۸ <sup>۱۳۰</sup>
۲			۱۵	۹۲ <sup>۱۳۰</sup>
۳			۱۰	۹۴ <sup>۱۳۰</sup>
۴			۱۰	۹۸ <sup>۱۳۰</sup>

۵			۲۰	۸۹ <sup>۱۳۱</sup>
۶			۲۰	۸۸ <sup>۱۳۱</sup>
۷			۱۰	۸۹ <sup>۱۳۱</sup>
۸			۱۰	۹۵ <sup>۱۳۱</sup>
۹			۱۰	۹۶ <sup>۱۳۱</sup>
۱۰			۵	۹۸ <sup>۱۳۱</sup>

۹-۴- بازیافت و استفاده مجدد نانوکاتالیزگر COF-MOF در سنتز دی هیدروکینازولین ها

مهم‌ترین مزیت سیستم‌های کاتالیزگری ناهمگن نسبت به سیستم‌های کاتالیزگری همگن، بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیزگرهای ناهمگن می‌باشد. به منظور بررسی بازیافت و استفاده مجدد کاتالیزگر، قابلیت استفاده مجدد کاتالیزور نیز بر اساس اصول شیمی سبز ارزیابی شد. پس از آماده سازی محصول، بازیافت شد و برای چهار چرخه دیگر مورد استفاده قرار گرفت. نتایج پتانسیل بالای کاتالیست را با کاهش جزئی در فعالیت آن نشان می‌دهد (شکل ۱۰).



شکل ۴-۸: قابلیت استفاده مجدد کاتالیزور در واکنش بنزآلدئید، ایزاتوئیک انیدرید و استات آمونیوم در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد

در شرایط بدون حلال.

#### ۱۰-۴- مقایسه کارایی کاتالیزگر COF-MOF با دیگر کاتالیزگرهای بکار رفته برای سنتز دی

##### هیدروکینازولین‌ها

در نهایت برای نشان دادن شایستگی این روش، ما کاتالیزور خود را با برخی دیگر از کاتالیزورهای گزارش شده مقایسه کردیم. از جدول (۴-۱۴) مشخص است که نتایج روش ما در این مقاله از نظر مقدار کاتالیزور، زمان واکنش یا عملکرد محصول نسبت به بیشتر روش‌های گزارش شده پیشین برتر است

جدول ۴-۵: مقایسه کاتالیزور نانوساختار COF-MOF با دیگر کاتالیست ها در سنتز دی هیدروکینازولین ها

ردیف	کاتالیست	شرایط		زمان (دقیقه)	بازده (%)	مرجع
		حلال	سانتیگراد/دم			
۱	Montmorillonite K-10 (0.3g)	EtOH	رفلاکس	۳۹۰	۸۰	[۱۳۲]
۲	p-TSA (0.1g, 0.6 mmol)	H <sub>2</sub> O	رفلاکس	۱۵۰	۷۹	[۱۳۳]
۳	Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .12H <sub>2</sub> O(alum), (0.2g, 0.7mmol)	EtOH	رفلاکس	۲۴۰	۷۸	[۱۳۴]
۴	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .12H <sub>2</sub> O (alum) (0.2g, 0.7mmol)	H <sub>2</sub> O	رفلاکس	۶۰	۶۵	[۱۳۴]
۵	Al(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0.05g, 0.16mmol)	بدون حلال	۱۰۰	۳۵	۸۰	[۱۳۶]
۶	Silica sulfuric acid, (0.08g)	بدون حلال	۸۰	۳۰۰	۸۰	[۱۳۷]
۷	Citric acid (0.08g, 0.42 mmol)	EtOH	رفلاکس	۱۵	۹۵	[۱۳۸]
۸	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PSMASA 0/06g	اتانول	۸۰	۶۰	۹۲	[۱۲۵]
۹	COF-MOF	بدون حلال	۸۰	۵	۹۶	پژوهش ارائه شده

#### ۴-۱۱- کاربرد نانوکاتالیزگر COF-MOF در سنتز مشتقات زانتن ها

زانتن ها جزء دسته ی مهمی از هتروسیکل های فعال از نظر زیستی بوده و به دلیل داشتن نقش های فراوان مانند کاربرد در صنایع رنگ، فناوری لیزرو خواص درمانی و بیولوژیکی توجه ویژه ای را به خود جلب کرده است. بنابراین، توسعه روش های سنتز آسان برای تهیه این هتروسیکل ها از اهمیت بسیاری برخوردار هستند.

رایج ترین روش سنتز زانتن دیون ها شامل تراکم آلدئید ها با دیمدون در حضور کاتالیزگر های تترا بوتیل آمونیوم هیدروژن سولفات، PMA – SiO<sub>2</sub>، MCM-41-SO<sub>3</sub>H، H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> در آب و غیره می باشد. با این وجود در برخی از روش های موجود اشکالاتی از قبیل آلودگی های محیطی ناشی از استفاده ی حلال های آلی، زمان طولانی واکنش، سمی بودن شرایط واکنش، راندمان های غیر رضایت بخش و روش کار پیچیده، وجود دارد. بنابراین ارائه روشی کارآمد و

آسان برای غلبه بر این مشکلات امری ضروری می باشد در این پژوهش روشی سبز و کارآمد برای سنتز مشتقات زانتن ها با راندمان های بالا از تراکم آلدهید های گوناگون و دیمدون که توسط کاتالیزگر مذکور تحت شرایط بدون حلال انجام می شود، گزارش کردیم. مزیت های عمده روش حاضر عبارتند از: شرایط واکنش بدون حلال، راندمان خوب تا عالی وسنتز آسان.

#### ۱۲-۴- بهینه سازی شرایط واکنش برای سنتز مشتقات زانتن ها در حضور کاتالیزگر COF-MOF

برای بررسی کارایی کاتالیزور COF-MOF، در تهیه مشتقات ۱۴- آریل- ۱۴H- دی بنزو (a,j) زانتن ، واکنش بین ۱ میلی مول بنزالدهید و ۲ میلی مول بتافتول در شرایط بدون حلال انتخاب شد. به عنوان یک بستر مدل ساده در ابتدا ما تلاش خود را برای شناسایی مناسب ترین شرایط واکنش برای سنتز مشتقات ۱۴- آریل- ۱۴H- دی بنزو (a,j) زانتن ادامه دادیم. اثر پارامترهای مختلف واکنش مانند دمای واکنش، مقدار کاتالیزور و زمان واکنش در واکنش مدل بررسی شد. همانطور که مطالعات بهینه سازی در جدول (۱۱-۴) نشان داده شده است، هنگامی که واکنش در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد با حضور ۰/۰۲ گرم COF-MOF انجام شد، عملکرد عالی در مدت زمان کوتاهی بدست آمد (جدول ۲ ، ورودی ۶).

جدول ۴-۶: بهینه سازی شرایط واکنش ۱۴- آریل- ۱۴H- دی بنزو (a,j) زانتن با استفاده از مقادیر مختلف کاتالیزور و در دماهای مختلف

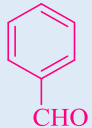
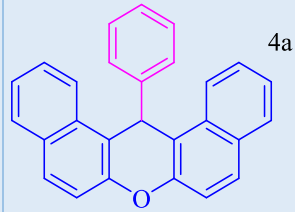
بازده (درصد)	زمان (دقیقه)	دما (سانتی گراد)	کاتالیست (گرم)	ردیف
۹	۳۶۰	۱۰۰	۰	۱
۷۹	۳۰	۹۰	۰,۰۱	۲
۸۲	۲۵	۱۰۰	۰,۰۱	۳
۹۲	۵	۱۰۰	۰,۰۲	۴
۹۴	۵	۹۰	۰,۰۲	۵
۸۶	۱۵	۸۰	۰,۰۲	۶
۹۰	۱۵	۸۰	۰,۰۳	۷
۹۰	۵	۹۰	۰,۰۳	۸
۹۵	۵	۱۰۰	۰,۰۳	۹

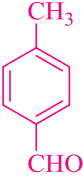
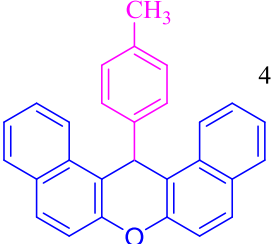
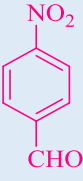
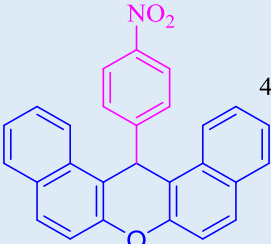
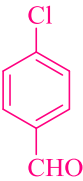
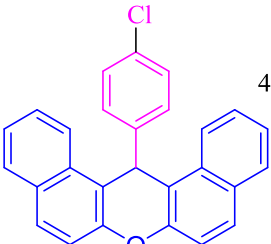
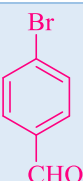
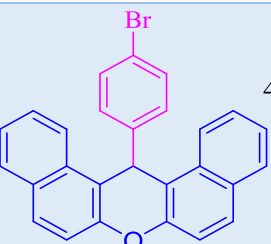
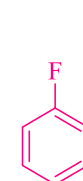
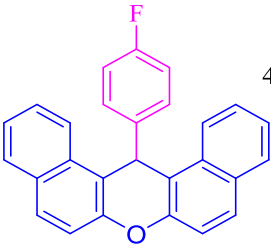
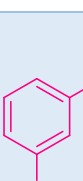
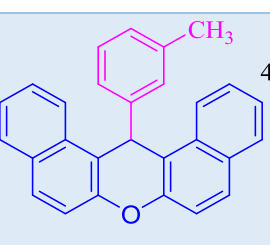
#### ۱۳-۴- سنتز مشتقات زانتن در حضور کاتالیزگر COF-MOF

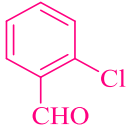
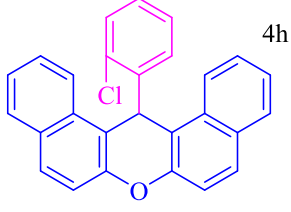
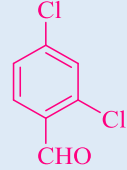
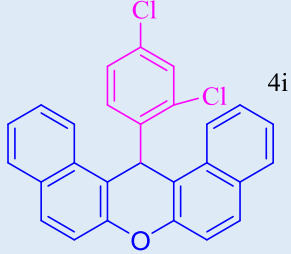
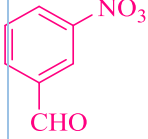
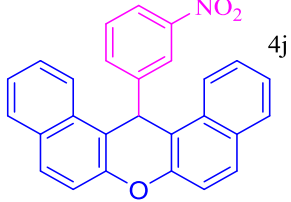


با استفاده از این شرایط بهینه شده، جهت گسترش دامنه ی کاربرد این کاتالیزور در سنتز مشتقات زانتن عمومیت این روش در طیف وسیعی از آلدئیدهای مختلف، آمونیوم استات و اتیل استو استات (۲،۲،۱) تحت شرایط عاری از حلال در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار گرفتند. قابل ذکر است که تنوع ساختاری مربوط به آلدئید بر روی حلقه آروماتیک تأثیر قابل توجهی در این تغییر نداشت، زیرا مشتقات ۱۴-آریل-۱۴H-دی بنزو (a,j) زانتن در راندمان بالا تا عالی با زمان واکنش کوتاه بدست آمدند. جدول (۱۲-۴، ورودی ۱-۱۰). پس از استفاده موفقیت آمیز از کاتالیزور نانوساختار COF-MOF در سنتز ۱۴-آریل-۱۴H-دی بنزو (a,j) زانتن در بازده خوب، تصمیم گرفتیم کاربرد آن را برای تهیه ۸ و ۱-دی اکسواکتاهیدرو زانتن آزمایش کنیم. بنابراین با واکنش بین دیمدون (۲ میلی مول) و آلدئیدهای آروماتیک مختلف (۱ میلی مول) تحت شرایط مشابهی که برای تهیه ۱۴-آریل-۱۴H-دی بنزو (a,j) زانتن ها استفاده شد، سنتز مشتقات ۸ و ۱-دی اکسواکتاهیدرو زانتن ها تولید گردید، همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده است، محصولات با بازده خوب و زمان کوتاه به دست آمد (جدول ۴-۱۳، ورودی ۱-۱۰).

جدول ۴-۷: سنتز مشتقات ۱۴-آریل-۱۴H-دی بنزو (a,j) زانتن ها در حضور کاتالیزور COF-MOF در شرایط عاری از حلال و دمای ۹۰°C

ردیف	R	محصول	زمان (دقیقه)	بازده (%)	نقطه ذوب (سانتی گراد)	سانتی (نقطه ذوب مرجع) (سانتی گراد)
۱			۵	۹۰	۱۹۱-۱۹۳	۱۹۰-۱۹۱ <sup>۱۳۹</sup>

۲		 4b	۱۵	۹۳	۲۲۵-۲۲۷	۲۲۷-۲۲۸ <sup>۱۴۹</sup>
۳		 4c	۵	۹۶	۳۱۲-۳۱۴	۳۱۰-۳۱۳ <sup>۱۴۰</sup>
۴		 4d	۱۰	۹۷	۲۸۹-۲۹۱	۲۸۵-۲۸۷ <sup>۱۴۰</sup>
۵		 4e	۵	۹۴	۲۹۸-۳۰۰	۲۹۶-۲۹۷ <sup>۱۴۰</sup>
۶		 4f	۱۰	۹۶	۲۴۱-۲۴۳	۲۳۹-۲۴۰ <sup>۱۴۱</sup>
۷		 4g	۱۰	۸۹	۱۹۷-۱۹۸	۱۹۸-۲۰۰ <sup>۱۴۱</sup>

۸			۱۵	۹۱	۲۱۶-۲۱۸	۲۱۴-۲۱۶ <sup>۴۱</sup>
۹			۱۰	۹۳	۲۵۰-۲۵۲	۲۵۳-۲۵۳ <sup>۴۱</sup>
۱۰			۵	۹۴	۲۱۲-۲۱۳	۲۱۱-۲۱۲ <sup>۴۱</sup>

#### ۴-۱۴- بررسی داده های طیفی برخی از مشتقات دی بنزو [a,j] زانتن ها و تفسیر آنها

- در طیف مادون قرمز ترکیب ۱۴- فنیل-۱۴H- دی بنزو [a,j] زانتن (۴a) (شکل ۲۵)، ارتعاش کششی (C-H) حلقه های آروماتیک در محدوده ی  $3019 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. پیک های موجود در نواحی  $1592 \text{ cm}^{-1}$ -  $1403$  مربوط به پیوندهای دوگانه حلقه های آروماتیک و ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن گروه اتری (C-O-C) در نواحی  $1243 \text{ cm}^{-1}$  و  $1252 \text{ cm}^{-1}$  می باشد.
- در طیف مادون قرمز این ترکیب ۱۴- (۴- نیترو فنیل)-۱۴H- دی بنزو [a,j] زانتن (۴c) (شکل ۲۶)، ارتعاش کششی (C-H) آلیفاتیک در محدوده ی  $2918 \text{ cm}^{-1}$  و پیک های مربوط به پیوندهای دوگانه حلقه های آروماتیک در نواحی  $1400 \text{ cm}^{-1}$  و  $1591 \text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است. ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن ( $\text{NO}_2$ ) در نواحی  $1340 \text{ cm}^{-1}$  و  $1513 \text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن گروه اتری (C-O-C) در نواحی  $1106 \text{ cm}^{-1}$  و  $1238 \text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده می باشد.
- در طیف مادون قرمز این ترکیب ۱۴- (۴- متیل فنیل)-۱۴H- دی بنزو [a,j] زانتن (۴b) (شکل ۲۸)، ارتعاش کششی (C-H) گروه متیل در محدوده ی  $2904 \text{ cm}^{-1}$  و پیک های مربوط به پیوندهای دوگانه حلقه های آروماتیک در نواحی  $1400$ - $1591 \text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است. پیک های ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن گروه اتری (C-O-C) در نواحی  $1239 \text{ cm}^{-1}$  و  $1248 \text{ cm}^{-1}$  می باشد.
- تفسیر طیف  $^1\text{H-NMR}$

در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب ۱۴- (۴- کلرو فنیل)- $^1\text{H}$ -۱۴ دی بنزو [a,j] زانتن (شکل ۳۱)، در ناحیه ppm  $6/48 =$  پیک تک شاخه متعلق به هیدروژن آلیفاتیک (a) دیده می‌شود و بقیه پیک ها در ناحیه آروماتیک می باشند. در ناحیه ppm  $7/12 =$  یک پیک دو شاخه با ثابت کوپلاژ  $J=8/1 \text{ Hz}$  مربوط به دو هیدروژن آروماتیک، پیک چند شاخه در ناحیه ppm  $7/42-7/51 =$  مربوط به شش هیدروژن آروماتیک، پیک سه شاخه در ناحیه ppm  $7/6 =$  با ثابت کوپلاژ  $J=7/5 \text{ Hz}$  مربوط به دو هیدروژن آروماتیک، پیک سه شاخه در ناحیه ppm  $7/84 =$  با ثابت کوپلاژ  $J=9/3 \text{ Hz}$  مربوط به چهار هیدروژن آروماتیک و یک پیک دوتایی در ناحیه ppm  $8/33 =$  با ثابت کوپلاژ  $J=8/4 \text{ Hz}$  مربوط به دو هیدروژن آروماتیک می باشد.

• تفسیر طیف  $^{13}\text{C-NMR}$


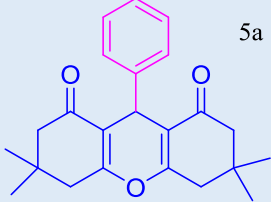
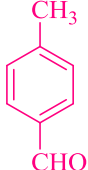
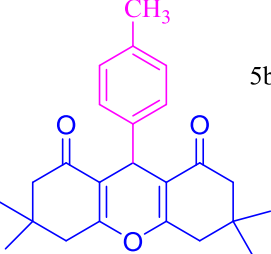
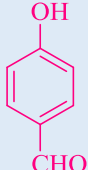
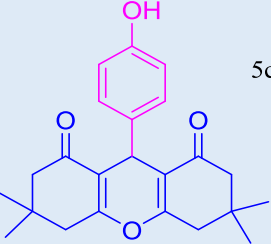
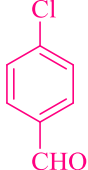
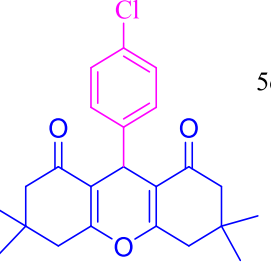
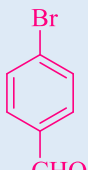
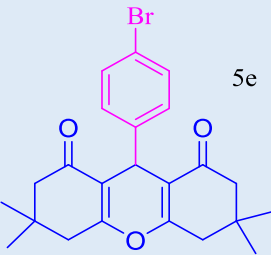
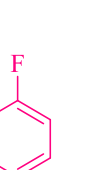
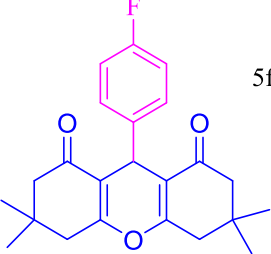
در طیف واجفت شده  $^{13}\text{C-NMR}$  این ترکیب ۱۴- (۴- کلرو فنیل)- $^1\text{H}$ -۱۴ دی بنزو [a,j] زانتن (۳j) (شکل ۳)، پیک کربن حلقه آلیفاتیک (a) در ناحیه ppm  $37/4 =$  و بقیه پیک ها مربوط به کربن های حلقه آروماتیک می باشد که در محدوده ی ppm  $116/73-132/07 =$  در ناحیه ppm  $143/5 =$  مربوط به کربن (b) و در ناحیه ppm  $148/7 =$  مربوط به کربن های (c) ظاهر شده اند.

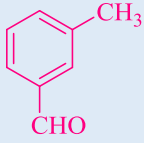
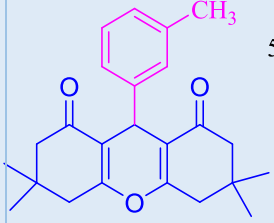
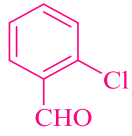
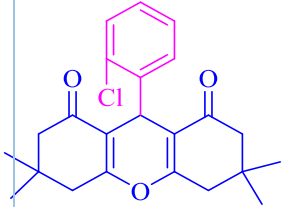
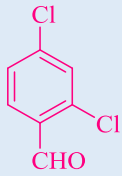
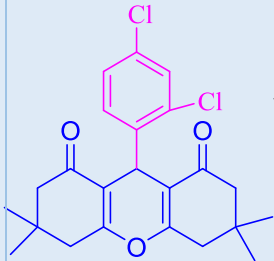
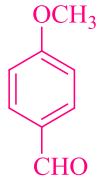
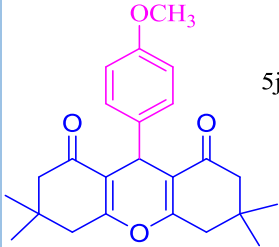
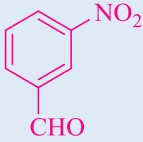
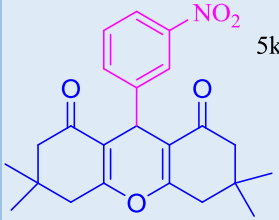
- *14-(4-Methylphenyl)-14H-dibenzo[a,j]-xanthene(3b)(Table3,entry2):Yield:94%;M.p=225-227°C (Lit.227228)<sup>42</sup>;IR(KBr,cm<sup>-1</sup>):3400,3017,2897,1619,1591,1507,1457,1247,1238,837,739.<sup>1</sup>HNMR(250MHz,CDCl<sub>3</sub>): $\delta$ 2.14(3H,CH<sub>3</sub>),6.46(1H,s,CH),6.958.42(m,16H,Ar H).<sup>13</sup>CNMR(CDCl<sub>3</sub>,62.5MHz):21.90,38.63,118.46,119.01,123.73,125.22,127.76,129.12,129.78,130.19,132.09,132.47,16.91,143.14,149.69 .*

جدول ۴-۸ : سنتز مشتقات ۸ و ۱-دی اکسو اکتا هیدرو زانتن ها در حضور کاتالیزور COF-MOF در شرایط عاری از حلال و دمای  $^{\circ}\text{C}$

۹۰

نقطه ذوب مرجع	نقطه ذوب	بازده	زمان	محصول	آلدهیدهای آروماتیک	ردیف
(سانتی گراد)	(سانتی گراد)	(درصد)	(دقیقه)			

1		 5a	Δ	94	205-207	204-206 <sup>1FF</sup>
2		 5b	Δ	96	217-219	216-218 <sup>1FF</sup>
3		 5c	10	92	244-246	245-248 <sup>1FF</sup>
4		 5d	Δ	97	221-220	226-228 <sup>1FF</sup>
Δ		 5e	Δ	96	231-240	240-241 <sup>1FF</sup>
6		 5f	Δ	92	226-227	224-226 <sup>1FF</sup>

۷		 5g	۱۰	۹۰	۲۰۶-۲۰۸	۲۰۶-۲۰۸ <sup>۱۴۴</sup>
۸		 5h	۱۵	۸۹	۲۲۵-۲۲۷	۲۲۴-۲۲۵ <sup>۱۴۴</sup>
۹		 5i	۱۰	۹۲	۲۴۸-۲۵۰	۲۵۱-۲۵۳ <sup>۱۴۴</sup>
۱۰		 5j	۱۰	۹۰	۲۴۰-۲۴۲	۲۴۱-۲۴۲ <sup>۱۴۴</sup>
۱۱		 5k	۱۰	۹۴	۱۶۲-۱۶۰	۱۶۶-۱۶۴ <sup>۱۴۴</sup>

#### ۴-۱۵- بررسی داده های طیفی برخی از مشتقات ۸ و ۱-دی اکسو اکتا هیدرو زانتن ها

- در طیف IR این ترکیب حلقه آروماتیک در ناحیه  $1606\text{ cm}^{-1}$  پیک مربوط به گروه کربونیلی، در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$   $1700$  پیک مربوط به حلقه آروماتیک و در نواحی  $1350\text{ cm}^{-1}$  و  $1550\text{ cm}^{-1}$  دو پیک مربوط به گروه نیترو قابل مشاهده است. در طیف IR ترکیب های ۵a و ۵b و ۵d پیک های ناحیه  $2900\text{ cm}^{-1}$  تا  $3000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به CH کششی گروههای متیلی باشد. پیک قوی در ناحیه  $1594\text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{C=O}$  گروههای کربونیل کتونی

و پیک قوی در ناحیه  $1374\text{ cm}^{-1}$  مربوط به C-O می باشند. در ترکیب **5b** پیک  $1198\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی متقارن C-Cl کششی است.

- در طیف IR ترکیب **5f** پیک های ناحیه  $2900\text{ cm}^{-1}$  تا  $3000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کششی گروههای متیل بوده. پیک قوی در ناحیه  $1594\text{ cm}^{-1}$  مربوط به C=O گروههای کربونیل کتونی و پیک قوی در ناحیه  $1374\text{ cm}^{-1}$  مربوط به C-O می باشند. پیک ناحیه  $1199\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی متقارن C-F است.

#### • تفسیر طیف $^1\text{H-NMR}$

در طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب **5f**، شش هیدروژن های گروه های  $\text{CH}_3$  در  $\delta = 0.99\text{ ppm}$  و  $\delta = 1.10\text{ ppm}$  به صورت دو پیک یکتایی ظاهر شده اند. در ناحیه  $\delta = 2.2\text{ ppm}$  چهار هیدروژن گروههای  $\text{CH}_2$  (نزدیک به پیوند دو گانه) به صورت یک پیک چهارتایی (ABq) با ثابت کوپلاژ  $^2J_{\text{HH}} = 16\text{ Hz}$  و چهار هیدروژن  $\text{CH}_2$  (نزدیک به گروه کربونیل) در ناحیه  $\delta = 2.46\text{ ppm}$  به صورت تک شاخه ظاهر می شود. در ناحیه  $\delta = 4.72\text{ ppm}$  پیک تک شاخه مربوط به CH می باشد. دو هیدروژن حلقه آروماتیک به صورت پیک سه شاخه در ناحیه  $\delta = 6.90\text{ ppm}$  با ثابت کوپلاژ  $^3J_{\text{HH}} = 7\text{ Hz}$  شکافته می شوند. دو هیدروژن دیگر حلقه آروماتیک به صورت پیک چند شاخه در ناحیه  $\delta = 7.20\text{ ppm}$  ظاهر می شوند.

#### • تفسیر طیف $^{13}\text{C-NMR}$

طیف واجفت شده  $^{13}\text{CNMR}$ ، ترکیب **5f** با نشان دادن ۱۳ پیک، ساختار ارائه شده را تأیید می کند. پیک های ناحیه  $\delta = 77.5\text{ ppm}$  مربوط به کربن حلال  $\text{CDCl}_3$  می باشد. کربنهای آلیفاتیک ترکیب (کربن های ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ و ۹) کمتر از  $\delta = 60\text{ ppm}$  قرار گرفته اند. پیک های ناحیه  $\delta = 114.7\text{ ppm}$  و  $\delta = 114.9\text{ ppm}$  مربوط به کربن شماره ۱۲ با ثابت کوپلاژ  $^2J_{\text{CF}} = 22\text{ Hz}$  می باشند. پیک ناحیه  $\delta = 115.4\text{ ppm}$  مربوط به کربن شماره ۱۰ می باشد. پیک ناحیه  $\delta = 122.5\text{ ppm}$  مربوط به کربن شماره ۸ می باشد. پیک های ناحیه  $\delta = 129.8\text{ ppm}$  مربوط به شکافتگی کربن شماره ۱۱ با اتم F با ثابت کوپلاژ  $^3J_{\text{CF}} = 8\text{ Hz}$  می باشد. دو پیک موجود در نواحی  $\delta = 140\text{ ppm}$  و  $\delta = 160\text{ ppm}$  مربوط به کربن شماره ۱۳ با ثابت کوپلاژ  $^1J_{\text{CF}} = 200\text{ Hz}$  می باشد. پیک موجود در ناحیه  $\delta = 162.45\text{ ppm}$  مربوط به کربن شماره ۱ می باشد. ناحیه  $\delta = 196\text{ ppm}$  مربوط به کربن های گروه کربونیل است.

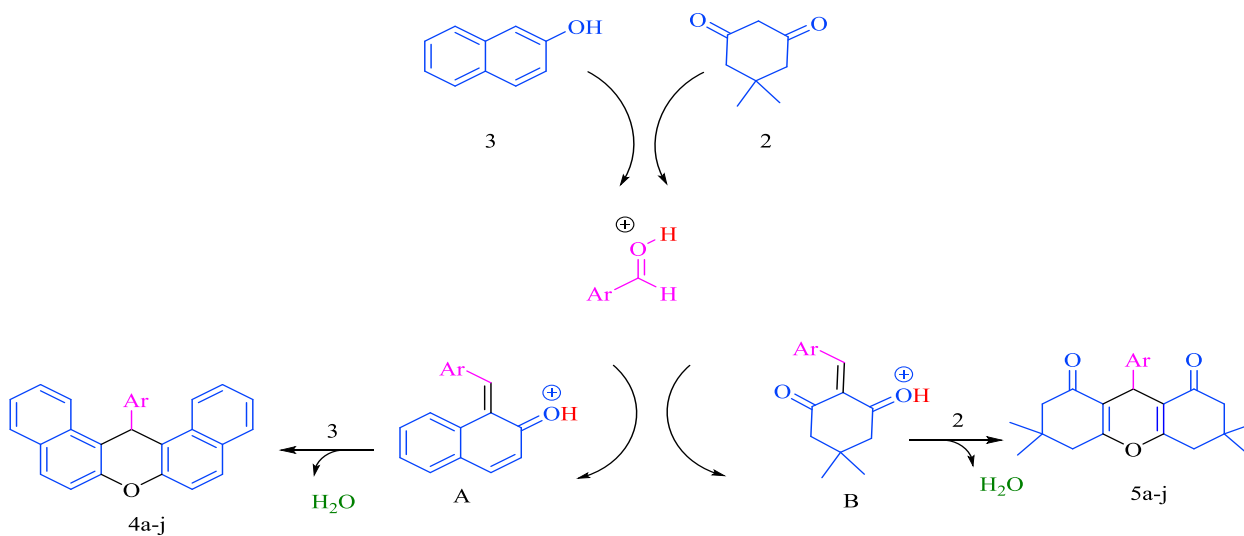
- **3,3,6,6-tetramethyl-9-(4-methylphenyl)-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione (5b)** (Table 4, entry 2); Yield: 94%; M.p=217-219°C; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3035, 2961, 1661, 1625, 1469, 1359, 1197, 1140;  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.98 (6H, s, 2 $\text{CH}_3$ ), 1.09 (6H, s, 2 $\text{CH}_3$ ), 2.18 (2H, d,  $J = 16.2\text{ Hz}$ , 2 $\text{CH}_2$ ), 2.20 (2H, d,  $J = 16.2\text{ Hz}$ , 2 $\text{CH}_2$ ), 2.23 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 2.45 (4H, s, 2 $\text{CH}_2$ ), 4.70 (1H, s,  $\text{CHAr}$ ), 7.01 (2H, d,  $J = 7\text{ Hz}$ ,  $\text{ArH}$ ), 7.17 (2H, d,  $J = 6.5\text{ Hz}$ ,  $\text{ArH}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 62.5

MHz

MHz):21.90,38.63,77.57,78.07,78.58,118.46,119.01,123.73,125.22,127.76,129.12,130.19,132.09,132.47,136.91,143.14,149.69

#### ۴-۱۶- مکانیسم پیشنهادی برای سنتز زانتن ها در حضور کاتالیزگر COF-MOF

مکانیسم قابل قبولی در طرح (۲-۴) نقش COF-MOF را در سنتز ۱۴- آریل- ۱۴H- دی بنزو (a,j) زانتن و ۱۸-دی اکسو اکتا هیدرو زانتن نشان می دهد. در ابتدا، آلدهید توسط پروتون حاصل از COF-MOF فعال می شود و در مرحله بعد، آلدهید گروه کربونیل توسط نوکلئوفیل بتافتول (۳) یا دیمدون (۲) مورد حمله قرار می گیرد تا محصولات واسطه ی (A, B) ایجاد شود. افزودن ترکیب (۳) یا (۲) به این واسطه ها، محصول اضافی حلقوی را می دهد، که با حذف یک مولکول H<sub>2</sub>O تحت چرخش درون مولکولی قرار می گیرد تا مشتقات زانتن مورد نظر را تأمین کند.



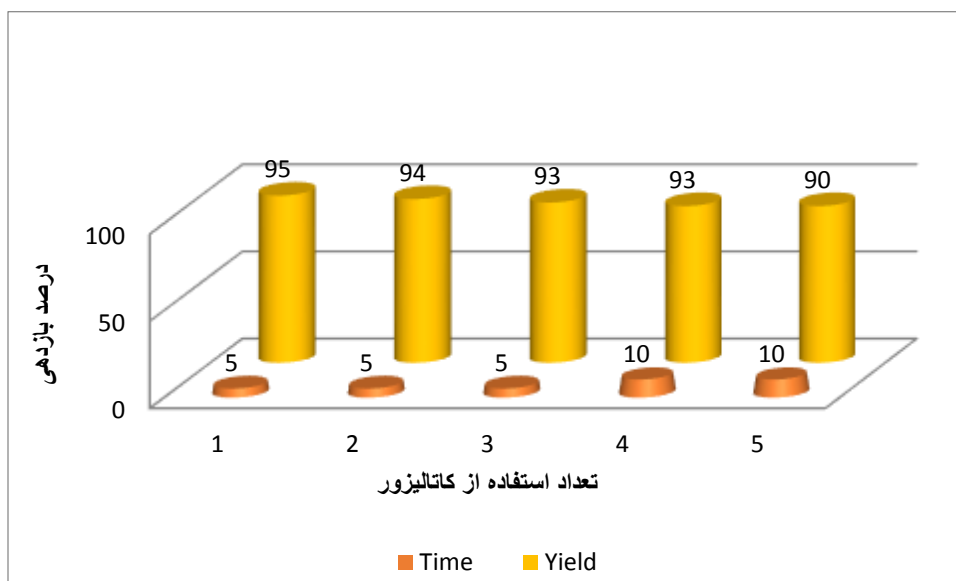
طرح ۴-۲: مکانیسم پیشنهادی برای سنتز زانتن ها در حضور کاتالیزگر COF-MOF

#### ۴-۱۷- بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیزگر COF-MOF در واکنش سنتز زانتن ها

با توجه به اصول شیمی سبز و همچنین اظهارات شیمی پایدار، قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزور در واکنش دیمدون و بنزالدهید ارزیابی شد. در این حالت، پس از اتمام واکنش کاتالیزور پس از جداسازی توسط اتانول ۳ الی ۴ مرتبه



شسته شد و پس از آن در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  به مدت ۵ ساعت در آون خشک شد و سپس کاتالیزور بازیابی شده جهت واکنش های مشابه مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داده شده در شکل (۴-۹) نشان می دهد که کاتالیزور می تواند حداقل برای پنج دوره فقط با کاهش جزئی فعالیت کاتالیزوری مورد استفاده قرار گیرد. با همان روش، قابلیت استفاده مجدد کاتالیزور در بتانفتول در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  در شرایط بدون حلال مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل (۴-۹) نشان داده شده است، کاتالیزور در این واکنش می تواند حداقل پنج بار بدون کاهش قابل توجه در این کاتالیزور نانوساختار متخلخل مورد استفاده مجدد قرار گیرد.



شکل ۴-۹: نمودار بازایافت و استفاده مجدد از نانو کاتالیزور COF-MOF

#### ۴-۱۸- مقایسه کارایی کاتالیزگر COF-MOF با دیگر کاتالیزگرهای بکار رفته برای سنتز زانتن ها

در نهایت برای نشان دادن شایستگی این روش، ما کاتالیزور خود را با برخی دیگر از کاتالیزورهای گزارش شده مقایسه کردیم. از جدول (۴-۹) مشخص است که نتایج روش ما در این مقاله از نظر مقدار کاتالیزور، زمان واکنش یا عملکرد محصول نسبت به بیشتر روشهای گزارش شده پیشین برتر است

جدول ۴-۹: مقایسه کاتالیزور نانوساختار COF-MOF با دیگر کاتالیست ها در سنتز زانتن ها

ردیف	کاتالیست	شرایط		زمان (دقیقه)	بازده (%)	کاتالیست بارگذاری شده مول % گرم	مرجع
		حلال	سانتیگراد/دما				
۱	Cyanuric chloride	بدون حلال	۱۱۰	۴۲	۹۴	۲۰ مول درصد	[۱۴۳]
۲	AcOH-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	متانول	۸۰	۴۳۸۰	۶۰	۱۰۰ مول %	[۱۴۴]
۳	NbCl <sub>5</sub>	دی کلرومتان	۲۵	۲۸۸۰	۹۰	۲۵ مول %	[۱۴۵]
۴	Sulfamic acid	بدون حلال	۱۲۵	۴۸۰	۹۳	۱۰ مول %	[۱۴۶]
۵	[Msim]Cl	بدون حلال	۱۲۰	۳۰	۹۳	۱۵ مول %	[۱۴۷]
۶	PVPP-BF <sub>3</sub>	بدون حلال	۱۲۰	۹۰	۹۴	۰/۰۵ گرم	[۱۴۸]
۷	[Et <sub>3</sub> N-SO <sub>3</sub> H][MeSO <sub>3</sub> ]	بدون حلال	۱۱۰	۳۵	۹۶	۰/۲۵۰ گرم	[۱۴۹]
۸	COF-MOF	بدون حلال	۹۰	۱۰-۵	۹۶-۸۸	۸,۲ مول درصد	پژوهش ارائه شده

- [1] Walimbe, K. G. Dhawal, P. P. Kakodkar, S. A, “Anticancer potential of biosynthesized silver nanoparticles: a review”, *European Journal of Biology and Biotechnology*, 3(2), pp.10-20, 2022
- [2]Sudha, P.N. Sangeetha, K. Vijayalakshmi, K. Barhoum, A , “Nanomaterials history, classification, unique properties, production and”,In *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*, pp. 341-84, 2018
- [3]Guo, T. Physical, “chemical and biological enhancement in X-ray nanochemistry”, *Physical Chemistry Chemical Physics*,NO. 29, pp.15917-31, 2019
- [4]Laskowski,F.A.L. Oener, S.Z. Nellist, M.R. Gordon, A.M. Bain, D.C. Fehrs, J.L. Boettcher,S.W,”Nanoscale semiconductor/catalyst interfaces in photoelectrochemistry”, *Nature Materials*, NO.19, pp.69–76, 2020
- [5] Ajala, T. O. Omoteso, O. A. Awe, O. M, “The design and evaluation of ciprofloxacin-loaded nanoformulations using Ipomoea batatas starch nanoparticles”, *Future Journal of Pharmaceutical Sciences*, 9(1), pp.1-15, 2023
- [6]Zhang, X. Guo, L. Luo, J. Zhao, X. Wang, T. Li .Y, “Metallic Nanoshells with Sub-10nm Thickness and Their Performance as Surface-Enhanced Spectroscopy Substrate”, *ACS Applied Materials & Interfaces*,NO.15, pp.9889-96, 2016
- [7]Penn, S.G. He, L. Natan, M.J,”Nanoparticles for bioanalysis”,*Current opinion in chemical biology*,NO. 5, pp.609-615, 2003
- [8]Liu, T.M. Conde, J. Lipiński, T. Bednarkiewicz, A. Huang, C.C, “Revisiting the classification of NIR-absorbing/emitting nanomaterials for in vivo bioapplications”, *NPG Asia Materials*, NO.8, pp. e295-e295, 2016
- [9] Alaqarbeh, M. Adil, S. F. Ghrear, T. Khan, M. Bouachrine, M. Al-Warthan, A, “Recent Progress in the Application of Palladium Nanoparticles: A Review”,*Catalysts*, 13(10), pp. 1343, 2023
- [10]Sudha, P.N. Sangeetha, K. Vijayalakshmi, K. Barhoum, A, “Chapter 12- Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market. In: Barhoum A, Makhlof ASH, editors *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*”, Elsevier, pp. 341-84, 2018
- [11]Khan,I.Saeed,K.Khan,”Nanoparticles:Properties,applicationsandtoxicities”,*Arabian journal of chemistry*,NO.7, pp.908-931, 2019

- [12] Wohleben, W. Mielke, J. Bianchin, A. Ghanem, A. Freiberger, H. Rauscher, H., Reliable “nanomaterial classification of powders using the volume-specific surface area method”, *Journal of Nanoparticle Research*, NO.2, p.61, 2017
- [13] Zhang, L. Jaroniec, M., “Strategies for development of nanoporous materials with 2D building units”, *Chemical Society Reviews*, NO.16, pp.6039-6055, 2020
- [14] Jeelani, P.G. Mulay, P. Venkat, R. Ramalingam, C., “Multifaceted application of silica nanoparticles”, *A review Silicon*, NO.6, pp.1337-1354, 2020
- [15] Gao, H. Wang, J. Chen, X. Wang, G. Huang, X. Li, A. Dong, W., “Nanoconfinement effects on thermal properties of nanoporous shape-stabilized composite PCMs” A review. *Nano Energy*, 53, pp.769-797, 2018
- [16] Song, W. Zhang, Y. Tran, C. H. Choi, H. K. Yu, D. G. Kim, I., “Porous Organic Polymers with Defined Morphologies: Synthesis, Assembly, and Emerging Applications”, *Progress in Polymer Science*, 101691, 2023
- [17] Gu, L. Hall, D.J. Qin, Z. Anglin, E. Joo, J. Mooney, D.J., “In vivo time-gated fluorescence imaging with biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles”, *Nature Communications*, NO.1:2326, 2013
- [18] Gao, H. Wang, J. Chen, X. Wang, G. Huang, X. Li, A. Dong, W., “Nanoconfinement effects on thermal properties of nanoporous shape-stabilized composite PCMs”, A review. *Nano Energ*, NO.53, pp.769-797.
- [19] Baig, N., “Two-dimensional nanomaterials: A critical review of recent progress, properties, applications, and future directions”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 165, 107362, 2023
- [20] Salimian, S. Zadhoush, A. Naeimirad, M. Kotek, R. Ramakrishna, S, A., “review on aerogel: 3D nanoporous structured fillers in polymer-based nanocomposites”, *Polymer Composites*, NO.10, pp.3383-3408, 2018
- [21] Zhang, L. Jaroniec, M., “Strategies for development of nanoporous materials with 2D building units”, *Chemical Society Reviews*, NO.16, pp.6039-6055, 2020
- [22] Su, H. Tian, Q. Price, C.A.H, Xu, L. Qian, K. Liu, J., “Nanoporous core@ shell particles, Design, preparation, applications in bioadsorption and biocatalysis”, *Nano Today*, NO.31, p.100834, 2020
- [23] Touchy, A. S. Siddiki, S. H., “Green Chemical Synthesis in the Presence of Nanoparticles as Catalysts”, *Emerging Applications of Nanomaterials*, 141, pp. 42-74, 2023
- [24] Guan, Q. Zhou, L. L. Dong, Y. B., “Construction of Covalent Organic Frameworks via Multicomponent Reactions”, *Journal of the American Chemical Society*, 145(3), pp.1475-1496, 2023

- [25] Rubab, L. Anum, A. Al-Hussain, S. A. Irfan, A. Ahmad, S. Ullah, S. Zaki, M. E, “Green Chemistry in Organic Synthesis: Recent Update on Green Catalytic Approaches in Synthesis of 1, 2, 4-Thiadiazoles”, *Catalysts*, 12(11), pp. 1329, 2022
- [26] Paul, B. Maji, M.Chakrabarti, K.Kundu,S, “Tandem transformations and multicomponent reactions utilizing alcohols following dehydrogenation strategy”, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 18, pp.2193-2214, 2020
- [27] Liu, L. Corma, A, “Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles”,*Chemical reviews*, 118(10), pp.4981-5079, 2018
- [28] Forsythe, R. C. Cox, C. P. Wilsey, M. K. Muller, A. M, “Pulsed laser in liquids made nanomaterials for catalysis”, *Chemical Reviews*, 121(13), pp.7568-7637, 2021
- [29] Polshettiwar, V. Varma, R.S, “Green chemistry by nano-catalysis ”, *Green Chemistry*, NO.5, pp.743-54, 2010
- [30] Sato, Y. Hayami, R. Gunji, T, “Characterization of NMR, IR, and Raman spectra for siloxanes and silsesquioxanes: a mini review”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 104(1), pp. 36-52, 2022
- [31] Veisi, H. Pirhayati, M. Mohammadi, P. Tamoradi, T. Hemmati, S. Karmakar, B, “Recent advances in the application of magnetic nanocatalysts in multicomponent reactions”, *RSC advances*, 13(30), pp. 20530-20556, 2023
- [32] Arrouvel, C. Sanches, S.G, Werckmann, J. Eon, J.G, “A theoretical and experimental study of the NiO nanocatalyst reactivity”, *Applied Surface Science*, NO.478, pp.398-407, 2019
- [33] Ge, H. Xu, F. Cheng, B. Yu, J. Ho, W, “S-scheme Heterojunction TiO<sub>2</sub>/CdS Nanocomposite Nanofiber as H<sub>2</sub>-Production Photocatalyst”, *ChemCatChem*, NO.24, pp.6301-9, 2019
- [34] Polshettiwar, V. Varma, R.S, “Green chemistry by nano-catalysis”, *Green Chemistry*, NO.12, pp.743-754, 2010
- [35] Kozlov, A.I. Kozlova, A.P. Liu, H. Iwasawa, Y, “A new approach to active supported Au catalysts”, *Applied Catalysis A, General*, NO.1, pp.9-28, 1999
- [36] Stencel, J.M. Diehl, J.R. Miller, S.R. Anderson, R.A. Zarochak, M.F. Pennline, H.W, “Iron/manganese oxide catalysts: surface specification and slurry -phase Fischer-Tropsch activity”, *Applied Catalysis*, NO.1, pp.129-43, 1987
- [37] Batrice, R. J. Karmel, I. S. Yardeni, G. Eisen, M. S, “Modern Applications of the Actinides in Catalysis”, In *The Lanthanides and Actinides: Synthesis, Reactivity, Properties and Applications* pp. 495-548, 2022
- [38] Gao, X. Wachs, I.E, “Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties”, *Catalysis Today*, NO.2, pp.233-54, 1999

- [39]Prieto, G. Zečević, J. Friedrich, H. de Jong, K.P. de Jongh, P.E, “Towards stable catalysts by controlling collective properties of supported metal nanoparticles”, *Nature Materials*, NO.1, pp.34-9, 2013
- [40]Ye, R. Zhukhovitskiy, A.V. Deraedt, C.V. Toste, F.D. Somorjai, G.A, “Supported Dendrimer-Encapsulated Metal Clusters: Toward Heterogenizing Homogeneous Catalysts”, *Accounts of Chemical Research*, NO.8, pp.1894-901, 2017
- [41]Schwab, M.G, Fassbender, B. Spiess, H.W. Thomas, A. Feng, X. Mullen, K, “Catalyst-free preparation of melamine-based microporous polymer networks through Schiff base chemistry”, *Journal of the American Chemical Society*, NO.21, pp. 7216-7217, 2009
- [42] López- Magano, A. Daliran, S. Oveisi, A. R. Mas- Ballesté, R. Dhakshinamoorthy, A. Alemán, J. Luque, R, “Recent advances in the use of covalent organic frameworks as heterogenous photocatalysts in organic synthesis”, *Advanced Materials*, 35(24), pp. 2209475, 2023
- [43] Tan, K. T. Ghosh, S. Wang, Z. Wen, F. Rodríguez-San-Miguel, D. Feng, J. Jiang, D, “Covalent organic frameworks”, *Nature Reviews Methods Primers*, 3(1), p. 1, 2023
- [44]Rodríguez-San-Miguel, D. Zamora, F, “Processing of covalent organic frameworks: an ingredient for a material to succeed”, *Chemical Society Reviews*, NO.16 pp.4375-4386, 2019
- [45]Li, Z. He, T. Gong, Y. Jiang, D, “Covalent organic frameworks: pore design and interface engineering”, *Accounts of Chemical Research*, NO.8, pp.1672-1685, 2020
- [46]Guan, X. Chen, F. Fang, Q. Qiu, S, “Design and applications of three dimensional covalent organic frameworks”, *Chemical Society Reviews*, 49, pp.1357-1384, 2020
- [47]Maschita, J. Banerjee, T. Savasci, G. Haase, F. Ochsenfeld, C. Lotsch, B.V, Ionothermal “Synthesis of Imide- Linked Covalent Organic Frameworks “, *Angewandte Chemie International Edition*, NO.36, pp.15750-15758, .2020
- [48]Alahakoon, S.B. Diwakara, S.D. Thompson, C.M. Smaldone, R.A, ” Supramolecular design in 2D covalent organic frameworks”, *Chemical Society Reviews*, NO.5, pp.1344-1356, 2020
- [49]Chen, X., Geng, K., Liu, R., Tan, K.T., Gong, Y., Li, Z., Tao, S., Jiang, Q. and Jiang, D, “Covalent Organic Frameworks: Chemical Approaches to Designer Structures and Built- In Functions”, *Angewandte Chemie International Edition*, 59, pp.5050-5091, 2020
- [50]Guan, Q. Wang, G.B. Zhou, L.L. Li, W.Y. Dong, Y.B, “Nanoscale covalent organic frameworks as theranostic platforms for oncotherapy: synthesis, functionalization, and applications”, *Nanoscale Advances*, NO.2, pp.3656-3733, 2020
- [51]Jin, E. Geng, K. Lee, K.H. Jiang, W. Li, J. Jiang, Q. Irle, S. Jiang, D, ”Topology- Templated Synthesis of Crystalline Porous Covalent Organic Frameworks”, *Angewandte Chemie*, 2020

- [52] Baeza, A. Ruiz-Molina, D. Vallet-Regí, M., "Recent advances in porous nanoparticles for drug delivery in antitumoral applications: inorganic nanoparticles and nanoscale metal-organic frameworks", *Expert Opinion on Drug Delivery*, NO.14, pp.783-96, 2017
- [53] Chen, Z. Li, Y. Cai, Y. Wang, S. Hu, B. Li, B. Wang, X., "Application of covalent organic frameworks and metal-organic frameworks nanomaterials in organic/inorganic pollutants removal from solutions through sorption-catalysis strategies", *Carbon Research*, 2(1), p. 8, 2023
- [54] Lyu, H. Diercks, C.S. Zhu, C. Yaghi, O.M., "Porous crystalline olefin-linked covalent organic frameworks", *Journal of the American Chemical Society*, NO.141, pp.6848-6852, 2019
- [55] Li, H. Chang, J. Li. S. Guan, X. Li, D. Li, C. Tang, L. Xue, M. Yan, Y. Valtchev, V. Qiu, S., "Three-Dimensional Tetrathiafulvalene-Based Covalent Organic Frameworks for Tunable", *Journal of the American Chemical Society*, NO.141, pp.13324-13329, 2019
- [56] Sahiner, N. Demirci, S., "The use of covalent organic frameworks as template for conductive polymer synthesis and their sensor applications", *Journal of Porous Materials*, NO.26, pp. 481-492, 2019
- [57] Ding, S.Y. Gao, J. Wang, Q. Zhang, Y. Song, W.G. Su, C.Y. Wang, W., "Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki-Miyaura coupling reaction", *Journal of the American Chemical Society*, NO.133, pp.19816-19822, 2011
- [58] Caminade, A.M. Turrin, C.O., "Dendrimers for drug delivery", *Journal of Materials Chemistry B*, NO.2, pp.4055-4066, 2014
- [59] Mahato, R. Tai, W. Cheng, K., "Prodrugs for improving tumor targetability and efficiency", *Advanced drug delivery reviews*, NO.63, pp.659-670, 2011
- [60] Rananaware, P. Brahmkhatra, V. P. Dasgupta, D. Patel, A., "Functionalized mesoporous silica for drug delivery of poorly soluble polyphenols: Synthesis, characterization, and antimicrobial action", *Journal of Solid State Chemistry*, 326, pp.124214, 2023
- [61] Tang, F. Li, L. Chen, D., "Mesoporous silica nanoparticles: synthesis, biocompatibility and drug delivery", *Advanced materials*, NO.24, pp.1504-1534, 2012
- [62] Qu, F. Zhu, G. Huang, S. Li, S. Sun, J. Zhang, D. Qiu, S., "Controlled release of Captopril by regulating the pore size and morphology of ordered mesoporous silica", *Microporous and Mesoporous Materials*, NO.92, pp. 1-9, 2006
- [63] Ma, Y. Nagy, G. Siebenbürger, M. Kaur, R. Dooley, K. M. Bharti, B., "Adsorption and catalytic activity of gold nanoparticles in mesoporous silica: effect of pore size and dispersion salinity", *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(5), pp. 2531-2541, 2022
- [64] Manzano, M. Vallet-Regí, M., "Mesoporous silica nanoparticles for drug delivery", *Advanced Functional Materials*, NO.30:p.1902634, 2020

- [65] Caminade, A.M.C. Turrin, O, “Dendrimers for drug delivery”, *Journal of Materials Chemistry B*, NO.2, pp.4055-4066, 2014
- [66] Martins, C. Sarmiento, B, “Multi- ligand functionalized blood- to- tumor sequential targeting strategies in the field of glioblastoma nanomedicine”, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, e1893, 2023
- [67] Sun, Y. Davis, E, “Nanoplatforms for targeted stimuli-responsive drug delivery: a review of platform materials and stimuli-responsive release and targeting mechanisms”, *Nanomaterials*, 11(3), p.746, 2021
- [68] Parra- Nieto, J. del Cid, M.A.G. de Cárcer, I.A. Baeza, A, “Inorganic Porous Nanoparticles for Drug Delivery in Antitumoral Therapy”, *Biotechnology Journal*. 2000150, 2020
- [69] Alyassin, Y. Sayed, E. G. Mehta, P. Ruparelia, K. Arshad, M. S. Rasekh, M. Chang, M. W, “Application of mesoporous silica nanoparticles as drug delivery carriers for chemotherapeutic agents”, *Drug discovery today*, pp.1359-6446, 2020
- [70] Sayed, E. Haj-Ahmad, R. Ruparelia, K. Arshad, M.S. Chang, M.W. Ahmad, Z, “Porous inorganic drug delivery systems a review”, *Aaps Pharmscitech*, NO.18, pp.1507-1525, 2017
- [71] Batista, H. Freitas, J. P. Abrunheiro, A., Gonçalves, T. Gil, M. H. Figueiredo, M. Coimbra, P, “Electrospun composite fibers of PLA/PLGA blends and mesoporous silica nanoparticles for the controlled release of gentamicin sulfate”, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 71(9), pp.635-646, 2022
- [72] Qu, F. Zhu, G. Huang, S. Li, S. Sun, J. Zhang, D. Qiu, S, “Controlled release of Captopril by regulating the pore size and morphology of ordered mesoporous silica”, *Microporous and Mesoporous Materials*, NO.92, pp.1-9, 2006
- [73] Orita, Y. Shimanuki, S. Okada, S. Nakamura, K. Nakamura, H. Kitamoto, Y. Kurashina, Y, “Acoustic-responsive carbon dioxide-loaded liposomes for efficient drug release”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 94,p. 106326, 2023
- [74] Parra- Nieto, J. del Cid, M.A.G. de Cárcer, I.A. Baeza, A, “Inorganic Porous Nanoparticles for Drug Delivery in Antitumoral Therapy”, *Biotechnology Journal*, 2000150, 2020
- [75] Alyassin, Y. Sayed, E. G. Mehta, P. Ruparelia, K. Arshad, M. S. Rasekh, M. Chang, M. W, “Application of mesoporous silica nanoparticles as drug delivery carriers for chemotherapeutic agents”, *Drug discovery today*, pp.1359-6446, 2020
- [76] Sayed, E. Haj-Ahmad, R. Ruparelia, K. Arshad, M.S. Chang, M.W. Ahmad, Z, “Porous inorganic drug delivery systems a review”, *Aaps Pharmscitech*, NO.18, pp.1507-1525, 2017



- [77]Qu, F. Zhu, G. Huang, S. Li, S. Sun, J. Zhang, D. Qiu, S, "Controlled release of Captopril by regulating the pore size and morphology of ordered mesoporous silica", *Microporous and Mesoporous Materials*, NO.92, pp.1-9, 2006
- [78]Shane, B, Folate chemistry and metabolism", *Folate in health and disease*, NO.2:1-19, 1995
- [79]Rafiee, E. Eavani, S, Polyoxometalates as heterogeneous catalysts for organic reactions", *Current Organic Chemistry*, NO.21, pp.752-778, 2017
- [80]Somwanshi, A. Pandit, Y.B. Gholap, A. Ghogare, R. Pandit, S,  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : "An efficient catalyst for one-pot multi-component synthesis of 1, 4-polyhydroquinoline derivatives through unsymmetrical Hantzsch reaction", *Quarterly Journal of Iranian Chemical Communication*, No.16, pp.293-300, 2017
- [81]Harale, R.R. Shitre, P.V. Sathe, B.R. Shingare, M.S, "Visible light motivated synthesis of polyhydroquinoline derivatives using CdS nanowires", *Research on Chemical Intermediates*, NO.43, pp.3237-3249, 2017
- [82]Khan, M.M. Shareef, S. Khan, S. Saigal-Sahoo, S.C, "Organocatalyzed highly efficient synthesis of densely functionalized pyrrole-fused 1,4-dihydropyridine derivatives", *Synthetic Communications*, NO.49, pp.2884-2894, 2019
- [83]Aute,D.Kshirsagar, A. Uphade, B. Gadhave, A, "Aluminized polyborate-catalysed green and efficient synthesis of polyhydroquinolines under solvent-free conditions", *RESEARCH ON CHEMICAL INTERMEDIATES*, 2020
- [84]Taheri-Ledari, R. Rahimi, J. Maleki, A, Synergistic catalytic effect between ultrasound waves and pyrimidine-2,4-diamine-functionalized magnetic nanoparticles: Applied for synthesis of 1,4-dihydropyridine pharmaceutical derivatives", *Ultrasonics sonochemistry*, NO.59,p.104737, 2019
- [85]Asha, T.M. Kurup, M.P, "Synthesis and characterization of homobimetallic molybdenum (VI) complexes of a dihydrazone as efficient catalysts for the synthesis of hexahydroxyquinolines via multicomponent Hantzsch reaction", *Journal of Molecular Structure*, 1204,p.127553, 2020
- [86]Khalil, B. Atashrazm, A. Rasoulia, M, "2,4-dioxo-1,3-diazaspiro [4,5] decane-3-sulfonic acid as a novel solid phase halogen-free acid catalyst: preparation, characterization and evaluation", *South African Journal of Chemistry*, NO.72, pp.195-200, 2019
- [87]Sayahi, M.H. Bahadorikhalili, S. Saghanezhad, S.J. Miller, M.A. Mahdavi, M," Sulfonic acid-functionalized poly (4-styrenesulfonic acid) mesoporous graphene oxide hybrid for one-pot preparation of coumarin-based pyrido [2,3-d] pyrimidine-dione derivatives", *Research on Chemical Intermediates*, NO.46, pp.491-507, 2020

- [88] Tamoradi, T. Ghorbani-Choghamarani, A. Ghadermazi, M. Veisi, H, "SBA-15@ Glycine-M (M= Ni and Cu): two green, novel and efficient catalysts for the one-pot synthesis of 5-substituted tetrazole and polyhydroquinoline derivatives", *Solid State Sciences*, NO. 91, pp.96-107, 2019
- [89] Sapkal, B.M. Labhane, P.K. Disale, S.T. More, D.H, "ZnO@ SnO<sub>2</sub> Mixed Metal Oxide as an Efficient and Recoverable Nanocatalyst for the Solvent Free Synthesis of Hantzsch 1,4-Dihydropyridines", *Letters in Organic Chemistry*, NO,16, pp.139-144, 2019
- [90] Moradi, L. Zare, M, "Ultrasound-promoted green synthesis of 1, 4-dihydropyridines using functionalized MWCNTs as a highly efficient heterogeneous catalyst. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 11(3), pp.197-208, 2018
- [91] Hu, X. Chen, L. Li, H. Xu, Q. Liu, X. Feng, X, "Enantioselective Catalytic Hantzsch Dihydropyridine Synthesis" *ACS Catalysis*, 13(10), pp. 6675-6682, 2023
- [92] Ghosh, P. Kwon, N. Y. Byun, Y. Mishra, N. K. Park, J. S. Kim, I. S, "Cobalt (II)-Catalyzed C-H Alkylation of N-Heterocycles with 1, 4-Dihydropyridines" *ACS Catalysis*, 12(24), pp. 15707-15714, 2022
- [93] Yazeed, E.I. Abou, W.A. .El-Reash, Y.G. Elatwy, L.A. Ahmed, A.I "Facile fabrication of bimetallic Fe-Mg MOF for the synthesis of xanthenes and removal of heavy metal ions," *RSC Advances*, NO. 10, pp.9693-9703, 2020
- [94] Pagadala, R. Kusampally, U, "BTMA-Br<sub>3</sub> Promoted One Pot Synthesis of 1,8-Dioxo-octahydroxanthenes under Eco-friendly Conditions", *Organic Preparations and Procedures International*, pp.1-7,2020
- [95] Prajapati, A. Kumar, M. Thakuria, R. Basak, A.K, "Stereoselective synthesis of 9-vinyl substituted unsymmetrical xanthenes and thioxanthenes", *Tetrahedron Letters*, NO,61,p152347, 2020
- [96] Salami, M. Ezabadi, A, "Synthesis of the nano-magnetic ionic liquid based on caffeine and its catalytic application in the synthesis of xanthenes", *Research on Chemical Intermediates*, NO.46, pp.4611-4626, 2020
- [97] Yazeed, E.I. Abou, W.A. .El-Reash, Y.G. Elatwy, L.A. Ahmed, A.I, "Facile fabrication of bimetallic Fe-Mg MOF for the synthesis of xanthenes and removal of heavy metal ions," *RSC Advances*, NO.10, pp.9693-9703, 2020
- [98] Bigdeli, A., Pourmousavi, S. A., Nazarzadeh Zare, E., & Mirani Nezhad, S, "Preparation of poly (styrene-co-maleic anhydride) based magnetic nanocomposite as an effective catalyst for the synthesis of 3, 2-dihydroquinazoline-4 (1H) derivatives", *Applied Chemistry*, 18, pp. 51-70, 2023

- [99]Wakshe, S. B. Dongare, P. R. Gore, A. H. Mote, G. V. Anbhule, P. V. Kolekar, G. B, “Furan-Dihydroquinazolinone Based Fluorescent Nanoprobe for Selective Recognition of 4-Nitrophenol: A Spectofluorimetric Approach”, *Journal of Fluorescence*, pp.1-12, 2023
- [100]Kundu, T. Mitra, B. Ghosh, P, “Eucalyptol: An efficient, unexplored, green media for transition metal free synthesis of 2, 3-dihydroquinazolin-4 (1 H)-one derivatives and isoxazolone derivatives”, *Synthetic Communications*, 53, pp. 779-794, 2023
- [101]Ding,S.Y. Gao, J. Wang, Q. Zhang, Y. Song, W.G. Su, C.Y. Wang, W, “Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki–Miyaura coupling reaction”, *Journal of the American Chemical Society*, 133,NO, pp.19816-19822, 2012
- [102]Daugherty, M.C. Vitaku, E. Li, R.L. Evans, A.M. Chavez, A.D. Dichtel, W.R, “Improved synthesis of  $\beta$ -ketoenamine-linked covalent organic frameworks via monomer exchange reactions”, *Chemical Communications*, NO.55, pp.2680-2683, 2019
- [103]Jiang, Y. Liu, C. Huang, A, “EDTA-functionalized covalent organic framework for the removal of heavy-metal ions”, *ACS applied materials & interfaces*,NO. 11, pp.32186-32191, 2019
- [104]Akyuz,L, “An imine based COF as a smart carrier for targeted drug delivery: From synthesis to computational studies”, *Microporous and Mesoporous Materials*, NO. 294,p.109850, 2020
- [105]Li, Y. Zhang, H. Chen, Y. Huang, L. Lin, Z. Cai, Z, “Core–shell structured magnetic covalent organic framework nanocomposites for triclosan and triclocarban adsorption", *ACS applied materials & interfaces*,NO.11, pp.22492-22500, 2019
- [106]Mobinikhaledi, A. Moghanian, H. “Ghazvini, S.M.B.H. and Dalvand, A, Copper containing poly (melamine-terephthaldehyde)-magnetite mesoporous nanoparticles: a highly active and recyclable catalyst for the synthesis of benzimidazole derivatives”, *Journal of Porous Materials*,NO. 25, pp.1123-1134, 2018
- [107]Gonçalves, R. B. Oliveira, A. B. Sindra, H. C. Archanjo, B.S. Mendoza, M. E. Carneiro, L. S. Buarque, C. D. Esteves,P. M, “Heterogeneous Catalysis by Covalent Organic Frameworks(COF):Pd(OAc)<sub>2</sub>@COF-300in Cross-Couplin Reactions”,*Chem Cat Chem*, No. 8, pp.743-750, 2016
- [108]Xu, H. Chen, X. Gao, J. Lin, J. Addicoat, M. Irle, S. Jiang, D, “Catalytic covalent organic frameworks via pore surface engineering”, *Chemical communications*, No. 50, pp.1292-1294, 2014

- [109]Lyu, H. Diercks, C.S. Zhu, C. Yaghi, O.M, “Porous crystalline olefin-linked covalent organic frameworks”, *Journal of the American Chemical Society*, No. 141, pp.6848-6852, 2019
- [110]Vardhan, H. Hou, L. Yee, E. Nafady, A. Al-Abdrabalnabi, M.A. Al-Enizi, A.M. Pan, Y. Yang, Z. Ma, S, “Vanadium docked covalent-organic frameworks: An effective heterogeneous catalyst for modified Mannich-type reaction”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, NO. 7, pp.4878-4888, 2019
- [111]Guo, Y. Yang, S. Xu, Q. Wu, P. Jiang, Z. Zeng, G, “Hierarchical confinement of PtZn alloy nanoparticles and single-dispersed Zn atoms on COF@ MOF-derived carbon towards efficient oxygen reduction reaction” *Journal of Materials Chemistry A*, 9, pp. 13625-13630, 2021
- [112]Wang, J. C. Liu, C. X. Kan, X. Wu, X. W. Kan, J. L. Dong, Y. B, “Pd@ COF-QA: a phase transfer composite catalyst for aqueous Suzuki–Miyaura coupling reaction” *Green Chemistry*, 22(4), pp.1150-1155, 2020
- [113]Miao, Q. Yang, S. Xu, Q. Liu, M. Wu, P. Liu, G. Zeng, G, “Constructing synergistic Zn- N4 and Fe- N4O dual- sites from the COF@ MOF derived hollow carbon for oxygen reduction reaction”. *Small Structures*, 3(4),p. 2100225, 2022
- [114]Rafiee, Z, “Fabrication of efficient Zn-MOF/COF catalyst for the Knoevenagel condensation reaction”, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 18, pp. 2657-2664, 2021
- [115]Rahmati, E. Rafiee, Z, “Synthesis of Co-MOF/COF nanocomposite: application as a powerful and recoverable catalyst in the Knoevenagel reaction”, *Journal of Porous Materials*, 28, pp.19-27, 2021
- [116]Ghorbani-Choghamarani, A. Kakakhani, Z. Taherinia, Z, “4, 6-Diamino-2-thiopyrimidine-based Cobalt Metal Organic Framework (Co-DAT- MOF): green, efficient, novel and reusable nanocatalyst for synthesis of multicomponent reactions”, *Scientific Reports*, 13, pp.1-14, 2023
- [117]Mao, C. Yin, K. Yang, C. Dong, G. Tian, G. Zhang, Y. Zhou, Y, “Fe-based MOFs@ Pd@ COFs with spatial confinement effect and electron transfer synergy of highly dispersed Pd nanoparticles for Suzuki-Miyaura coupling reaction”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 608, pp. 809-819, 2022
- [118]Kiasat, R.A. Mouradzadegun, A. Saghanezhad, J.S, “Phosphosulfonic acid, an efficient solid acid catalyst for the one-pot preparation of 14-aryl-14H-dibenzo [a, j] xanthenes and 1, 8-dioxo-octahydro-xanthenes under solvent-free conditions”, *Journal of the Serbian Chemical Society*, NO.78, pp.1291-1299, 2013

- [119]Saghanezhad, S.J. Nazari, Y. Davod, F, “Cucurbit [6] uril-OSO<sub>3</sub>H: a novel acidic nanocatalyst for the one-pot preparation of 14-aryl-14 H-dibenzo [a,j] xanthenes and 1, 8-dioxo-octahydro-xanthenes”, *RSC advances*, NO,6, pp.25525-25530, 2016
- [120]Maleki, B., Gholizadeh, M. Sepehr, Z, “1,3,5-Trichloro-2,4,6-triazinetriion: a versatile heterocycle for the one-pot synthesis of 14-aryl-or alkyl-14H-dibenzo [a,j] xanthene, 1,8-dioxooctahydroxanthene and 12-aryl-8, 9, 10, 12-tetrahydrobenzo [a] xanthene-11-one derivatives under solvent-free conditions”, *Bull. Korean Chem. Soc*, NO.32, pp.1697-1702, 2011
- [121]Faghihi, K. Moghanian, H. Mozafari, F. Shabaniyan, M, “Magnetic and heat resistant poly (imide-ether) nanocomposites derived from methyl rich 9H-xanthene: synthesis and characterization”, *Chinese Journal of Polymer Science*,NO.36, pp.822-834, 2018
- [122]Farsi, R., Mohammadi, M. K., & Saghanezhad, S. J, “Sulfonamide-functionalized covalent organic framework (COF-SO<sub>3</sub>H): An efficient heterogeneous acidic catalyst for the one-pot preparation of polyhydroquinoline and 1, 4-dihydropyridine derivatives”, *Research on Chemical Intermediates*, 47, pp.1161-1179, 2021
- [123]Alipour, A., & Naeimi, H, “Design, fabrication and characterization of magnetic nickel copper ferrite nanocomposites and their application as a reusable nanocatalyst for sonochemical synthesis of 14-aryl-14-H-dibenzo [a, j] xanthene derivatives”, *Research on Chemical Intermediates*, pp.1-19, 2023
- [124] Khoshdast, A. Beyramabadi, S. A. Allameh, S. Khashi, M. Morsali, A. “Pordel, M, [Cu (3-hydroxy-2-naphtoate) 2]. 4H<sub>2</sub>O: A Novel Reusable Heterogeneous Catalyst for Synthesis of Polyhydroquinoline and 2, 3- Dihydroquinazoline-4 (1H)-one Derivatives”, *Inorganic Chemistry Research*, 6, pp. 26-30, 2022
- [125]Bigdeli, A., Pourmousavi, S. A., Nazarzadeh Zare, E., & Mirani Nezhad, S, “Preparation of poly (styrene-co-maleic anhydride) based magnetic nanocomposite as an effective catalyst for the synthesis of 3, 2-dihydroquinazoline-4 (1H) derivatives”, *Applied Chemistry*, 18, pp. 51-70, 2023
- [126]Sreekandan, S., Thadathil, A., Joshy, D., Vellayan, K., & Periyat, P, “Synthesis of 2, 3-dihydroquinoxaline-4 (1H)-Ones using magnetically retrievable nickel based nanocatalyst”, *Results in Engineering*, 15,p. 100552, 2022
- [127]Chehab, S., Merroun, Y., Ghailane, T., Ghailane, R., Boukhris, S., & Souizi, A, “Mono-Ammonium Phosphate Fertilizer Modified by Cadmium: An Efficient and Recyclable Catalyst for 2, 3-Dihydroquinazolin-4 (1H)-One Derivatives Synthesis”, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 42, pp. 6199-6214, 2022

- [128]Zirakjou, S, Dekamin, M. G, Valiey, E. Dohendou, M, “Tannic acid-poly ethyleneimine magnetic nanoparticles: an efficient and recyclable catalyst for green synthesis of 2, 3-dihydroquinazole derivatives”, 2023
- [129] Kundu, T., Mitra, B., & Ghosh, P, “Eucalyptol: An efficient, unexplored, green media for transition metal free synthesis of 2, 3-dihydroquinazolin-4 (1 H)-one derivatives and isoxazolone derivatives”, *Synthetic Communications*, 53, pp. 779-794, 2023
- [130] Bakhtiarian, M., & Khodaei, M. M.” Synthesis of 2, 3-dihydro-4 (1 H) quinazolinones using a magnetic pectin-supported deep eutectic solvent”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 641,p. 128569, 2022
- [131] Sina, K. F. Yahyazadeh, A. Mahmoodi, N. O, “ Synthesis, Characterization and Antibacterial Evaluation of 2, 3Dihydroquinazolin-4 (1H)-Ones and Some New Bis 2, 3-Dihydroquinazolin-4 (1H)-Ones Using Pre-made Pyrazole Carbaldehyde Derivatives”, *Letters in Organic Chemistry*, 18, pp.176-182, 2021
- [132]Salehi, P. Dabiri, M. Baghbanzadeh, M. Bahramnejad, M, “One- Pot, three-component synthesis of 2,3-dihydro-4(1H)- quinazolinones by montmorillonite K-10 as an efficient and reusable catalyst”, *Synth. Commun.*, 36(16), pp.2287-2292, 2006
- [133]Baghbanzadeh, M. Salehi, P. Dabiri, M. Kozehgary, G, 2, pp.344-348, 2006
- [134]Dabiri, M. Salehi, P. Otokesh, S. Baghbanzadeh, M. Kozehgary, G. Mohammadi. A.A, “Efficient synthesis of mono and disubstituted 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones using KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O as a reusable catalyst in water and ethanol”, *Tetrahedron Let*, 46(36), pp. 6123-6126, 2005
- [135]Shaterian, H.R. Oveisi, A.R. Honarmand, M, “Synthesis of 2,3- dihydroquinazoline-4(1H)-ones. *Synth*”, *Commun.*, 40(8), pp.1231-1242, 2010
- [136]Dabiri, M. Salehi, P. Baghbanzadeh, M. Zolfigol, M.A. Agheb, M. Heydari, S.c, “Silica sulfuric acid: An efficient reusable hetero-geneous catalyst for the synthesis of 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)- ones in water and under solvent-free conditions”, *Catal. Commun.*, 9(5), pp.785-788, 2008
- [137]Fahimi, N., & Sardarian, A. R, “Citric acid: A green bioorganic catalyst for one-pot three-component synthesis of 2, 3-dihydroquinazoline-4 (1H)-ones”, *Curr. Organocatal*, 3(1), pp. 39-44, 2016
- [138]Shelke, K.F. Gholave, J.V, “Microwave Assisted Synthesis of 14-aryl-14H-dibenzo [a,j] xanthenes Catalyzed by Oxalic acid”, *Journal of Applicable Chemistry*, NO.8, pp.2213-2216, 2019
- [139]Yadav, K.K. Kumar, H. Pani, B. Roy, I. Kumar, P,” Mono Dispersable Water-Soluble Iron Sulfide Nanoclusters: Synthesis, Characterization and Catalytic Application for Highly Efficient

Synthesis of Xanthene Derivatives”, *Advanced Science, Engineering and Medicine*, NO.12, pp.603-611, 2020

[140]Pagadala, R. Kusampally, U, “BTMA-Br<sub>3</sub> Promoted One Pot Synthesis of 1,8-Dioxo-octahydroxanthenes under Eco-friendly Conditions”, *Organic Preparations and Procedures International*, pp.1-7, 2020

[141] Bigdeli, M.A. Heravi, M.M. Mahdavinia, G.H, “Wet cyanuric chloride catalyzed simple and efficient synthesis of 14-aryl or alkyl-14-H-dibenzo [a,j] xanthenes”, *Catalysis Communications*, NO.8, pp. 1595-1598, 2007

[142]Karhale, S, “Grafting of sulphamic acid on functionalized sawdust: A novel solid acid catalyst for the synthesis of 1,8-dioxo-octahydroxanthenes”, *Research on Chemical Intermediates*, pp.1-12, 2020

[143] Aute, D. Kshirsagar, A. Uphade, B. Gadhave, A, “An expedient and straightforward solvent-free synthesis of 1,8- dioxo- octahydroxanthenes using eco- friendly aluminized polyborate catalyst”, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, NO,p.57, 2020

[144]Sarma, R.J. Baruah, J.B, “One step synthesis of dibenzoxanthenes”, *Dyes and pigments*, NO.64, pp.91-92, 2005

[145]Bartolomeu, A.A. Menezes, M. Silva Filho, L, “Efficient one-pot synthesis of 14-aryl-14H-dibenzo [a,j] xanthene derivatives promoted by niobium pentachloride”, *Chemical Papers*, NO.68, pp.1593-1600, 2014

[146]Rajitha, B. Kumar, B.S. Reddy, Y.T. Reddy, P.N. “Sreenivasulu, N, Sulfamic acid: a novel and efficient catalyst for the synthesis of aryl-14H-dibenzo [a,j] xanthenes under conventional heating and microwave irradiation”, *Tetrahedron Letters*, NO.46, pp. 8691-8693, 2005

[147]Huynh, C.C. Tran, P.H. Le, T.N, “Brønsted Acidic Ionic Liquid-Catalyzed Synthesis of 14-Aryl-14 H-dibenzo [a,j] xanthenes with Controlled Microwave Heating under Solvent-Free Conditions”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, NO.56, pp.504-508, 2020

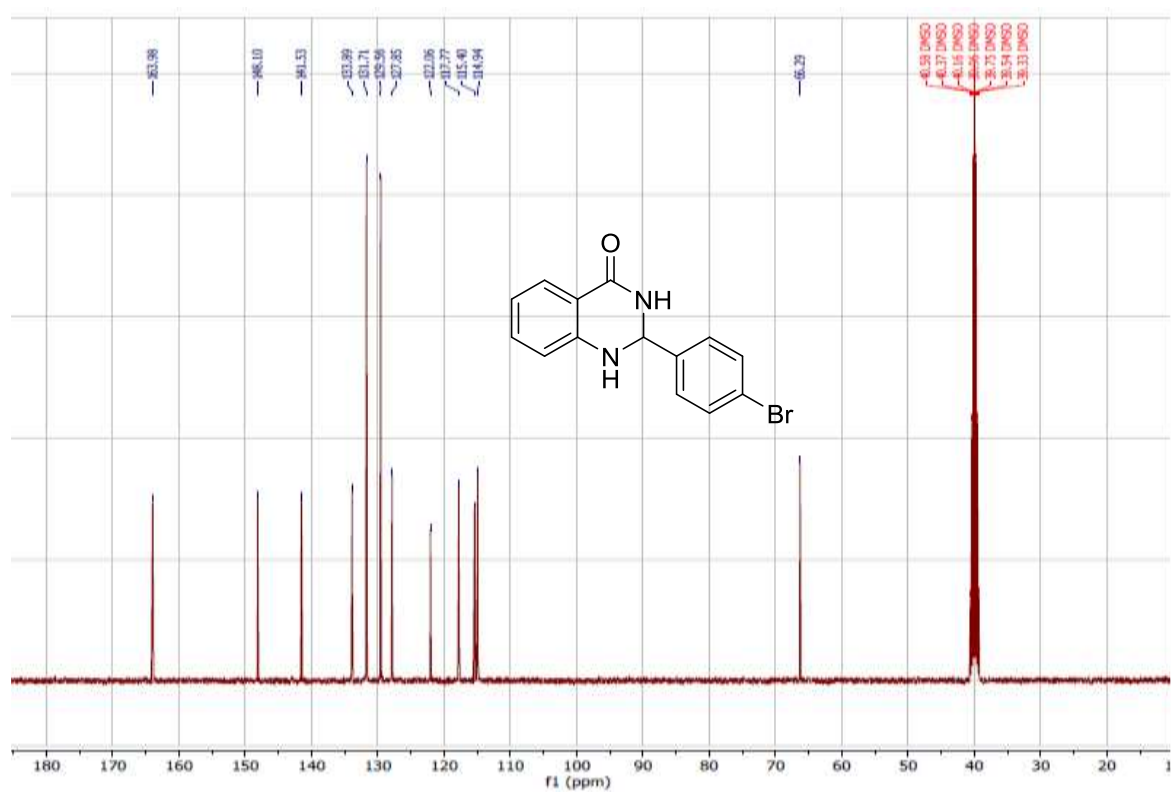
[148]Mokhtary, M. Refahati, S, Polyvinyl polypyrrolidone-supported boron trifluoride (PVPP-BF<sub>3</sub>): Mild and efficient catalyst for the synthesis of 14-aryl-14H-dibenzo [a,j] xanthenes and bis (naphthalen-2-yl-sulfane) derivatives”, *Dyes and Pigments*, NO.99, pp.378-381, 2013

[149]Takallo, M.S. Zare, A, “Novel ionic liquid [Et<sub>3</sub>N-SO<sub>3</sub>H][MeSO<sub>3</sub>]:Synthesis, characterization and catalytic performance for the synthesis of 14-aryl-14H-dibenzo [a,j] xanthenes”, *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 33, pp.69-76, 2019

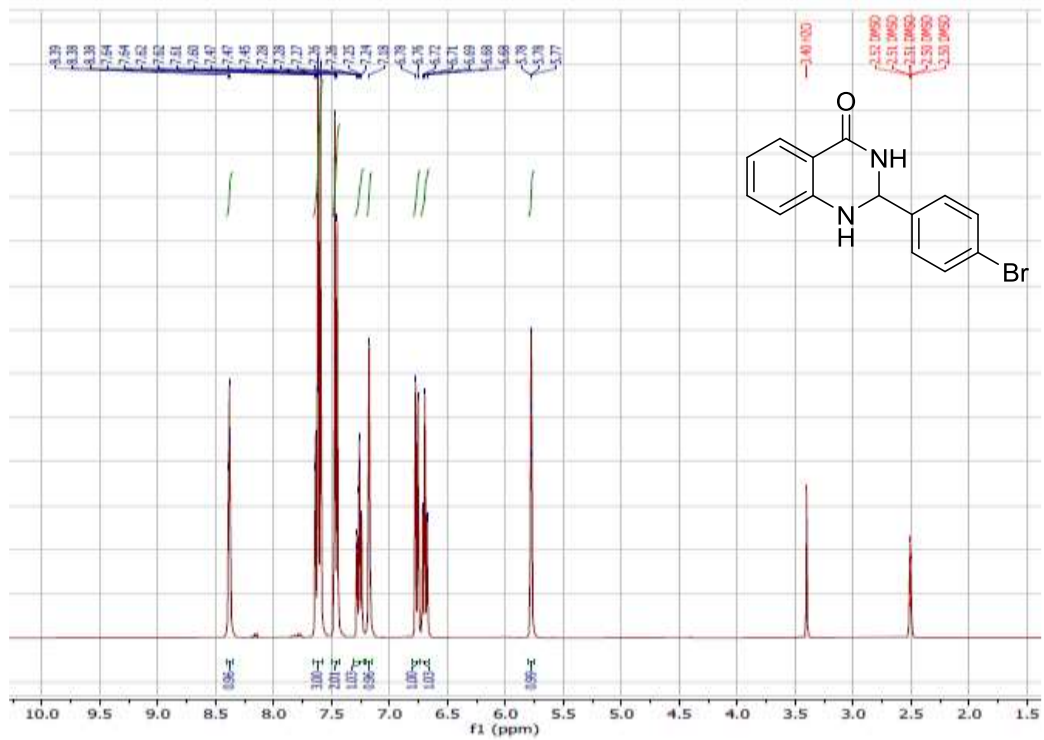




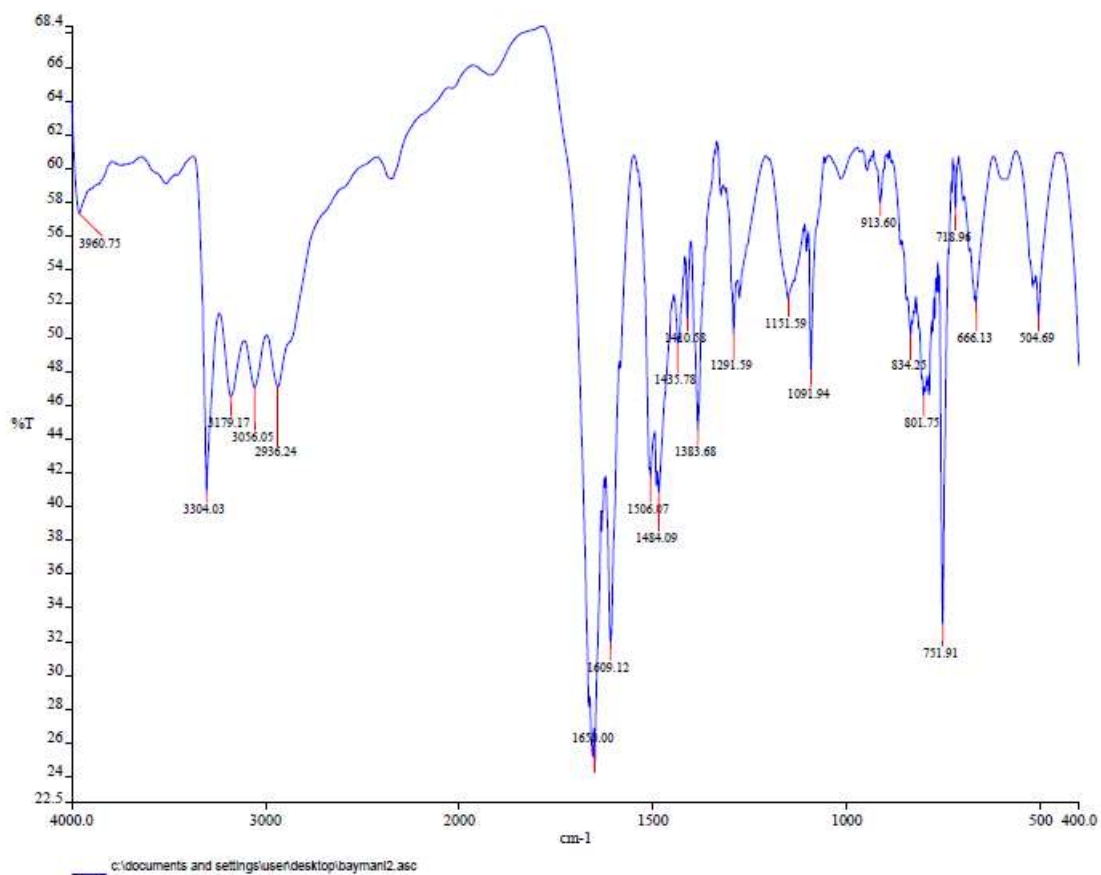
# پیوست



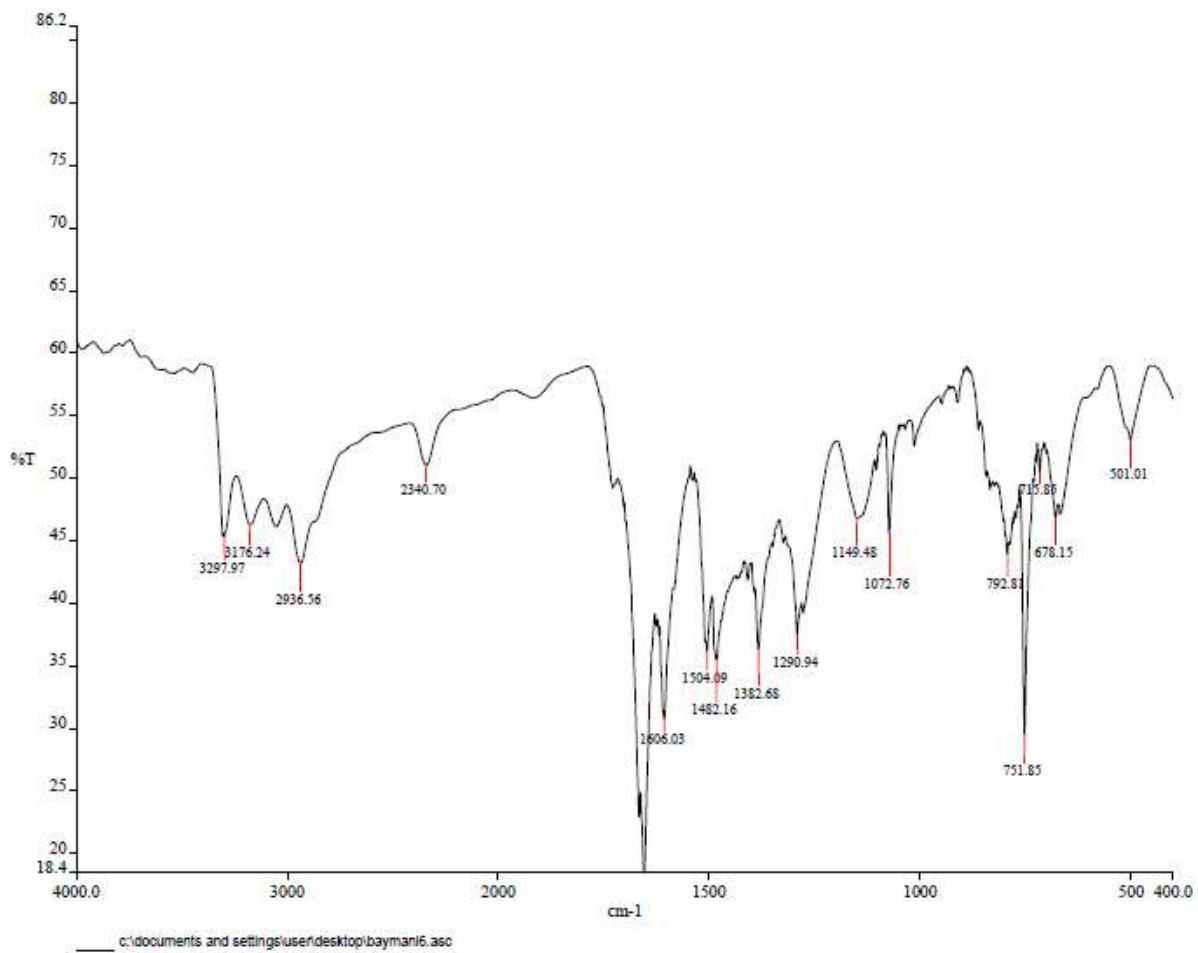
شکل ۱: طیف  $^{13}\text{C}$ NMR (۴-بروموفنیل)-۲،۳-دی هیدروکینازولین-۴(۱H)-اون



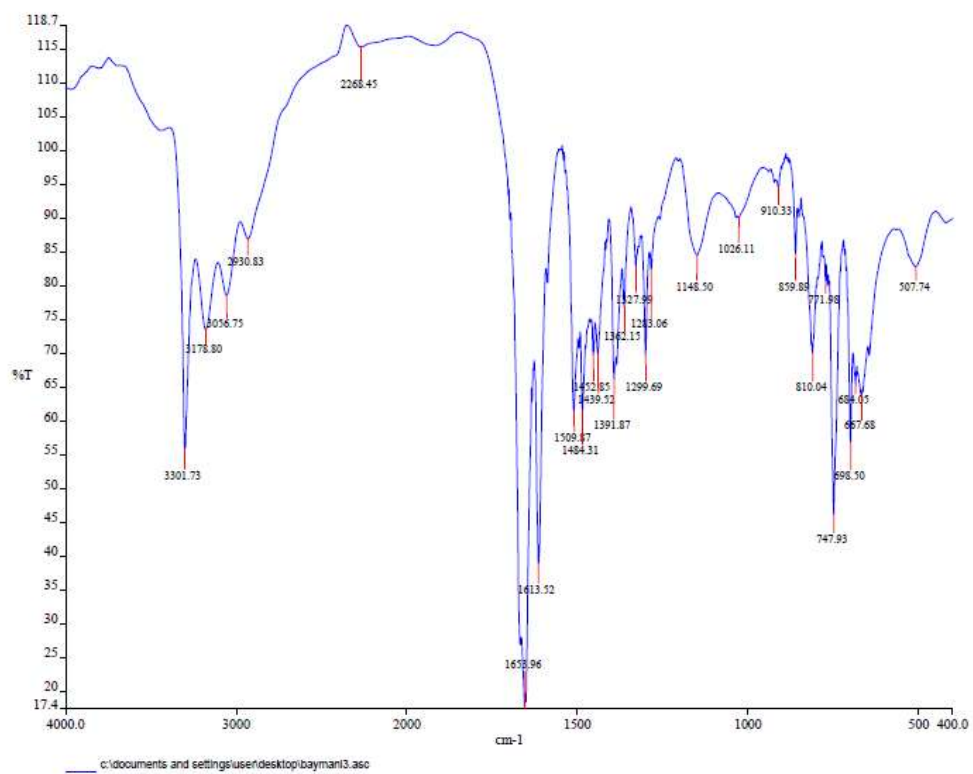
شکل ۲: طیف  $^1\text{H NMR}$  (۴-بروموفنیل)-۲،۳-دی هیدروکینازولین-۴-(۱H)-اون



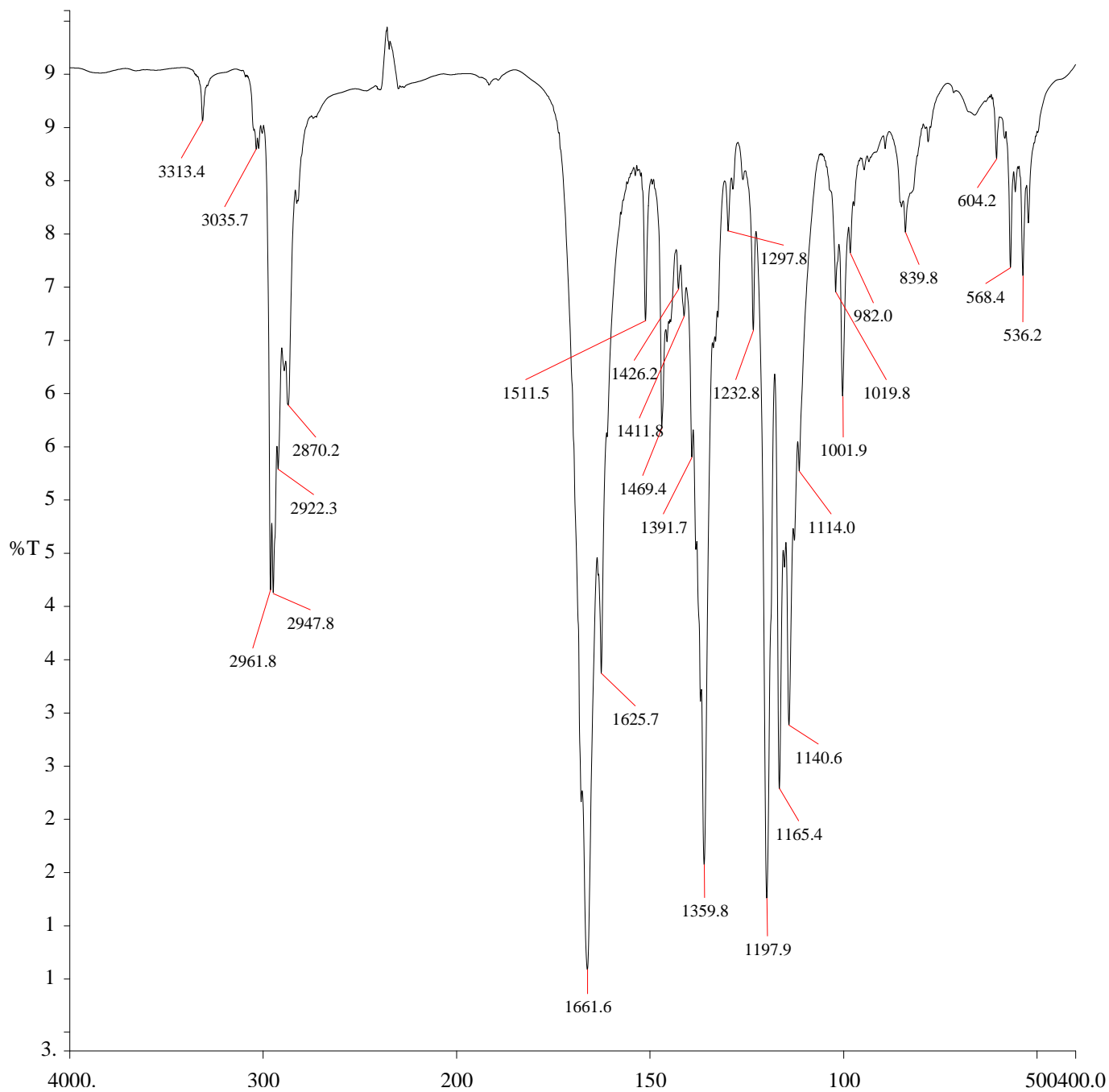
شکل ۳: طیف IR ۲-(۴-کلرو فنیل)-۳،۲-دی هیدروکینازولین-۴(1H)-اون



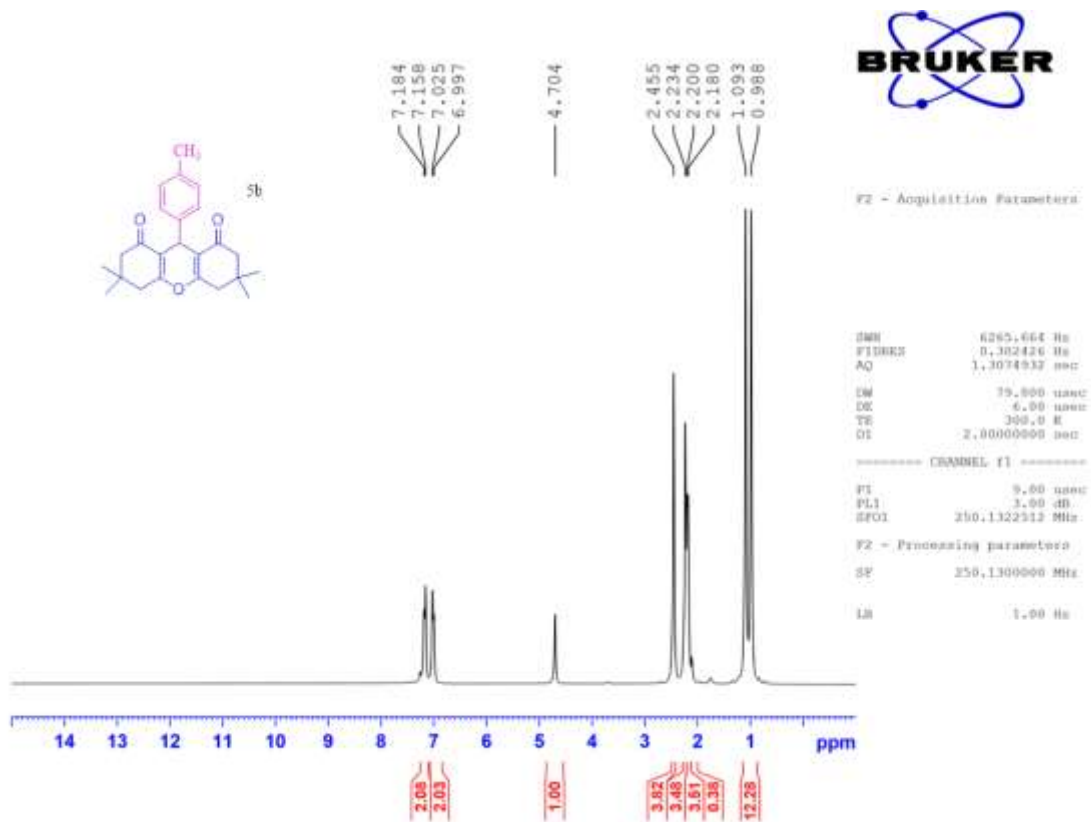
شکل ۴: طیف IR ۲-(۴-برومو فنیل)-۲،۳-دی هیدرو کینازولین-۴(۱H)-اون



شکل ۵: طیف IR ۲- (فنیل)-۳-دی هیدروکینازولین-۴-(1H)-اون

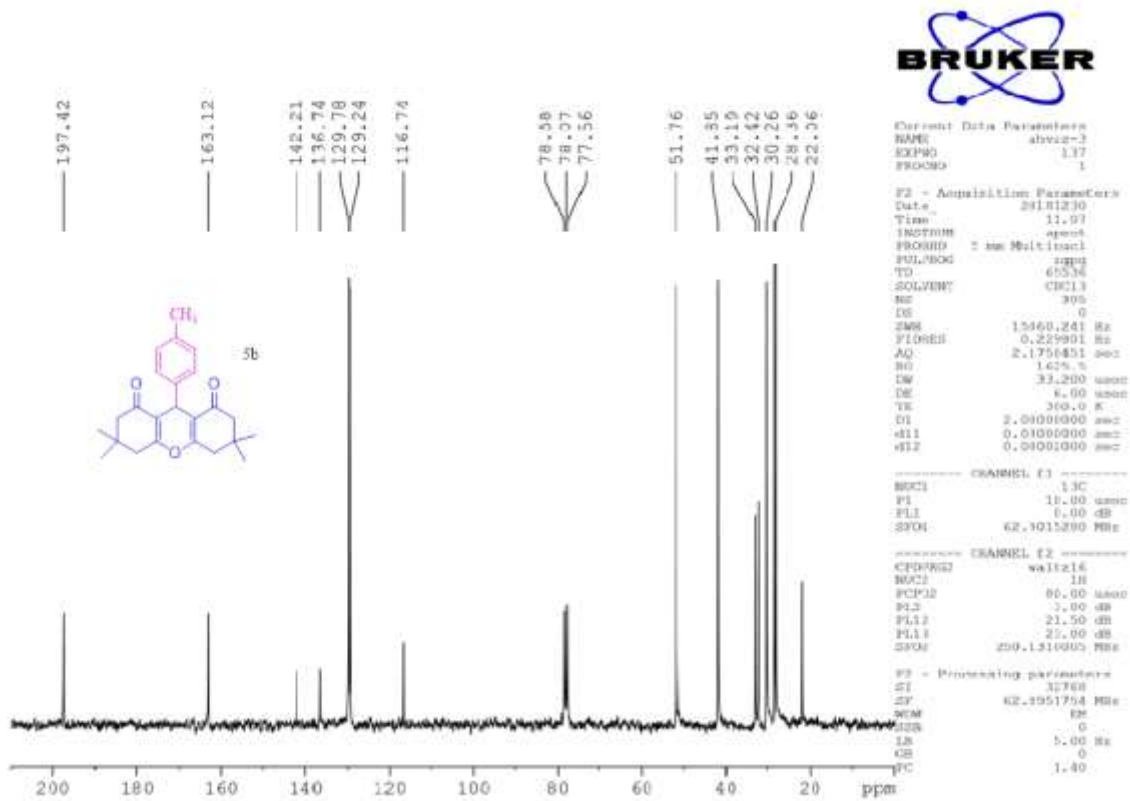


شکل ۶: طیف IR 3,6,6,3-تترا-متیل-۹-(پارا-تولیل)-۳,۴,۵,۶,۷,۹-هگزا هیدرو-1H-زانتن-۱,۸-(2H)-دیون

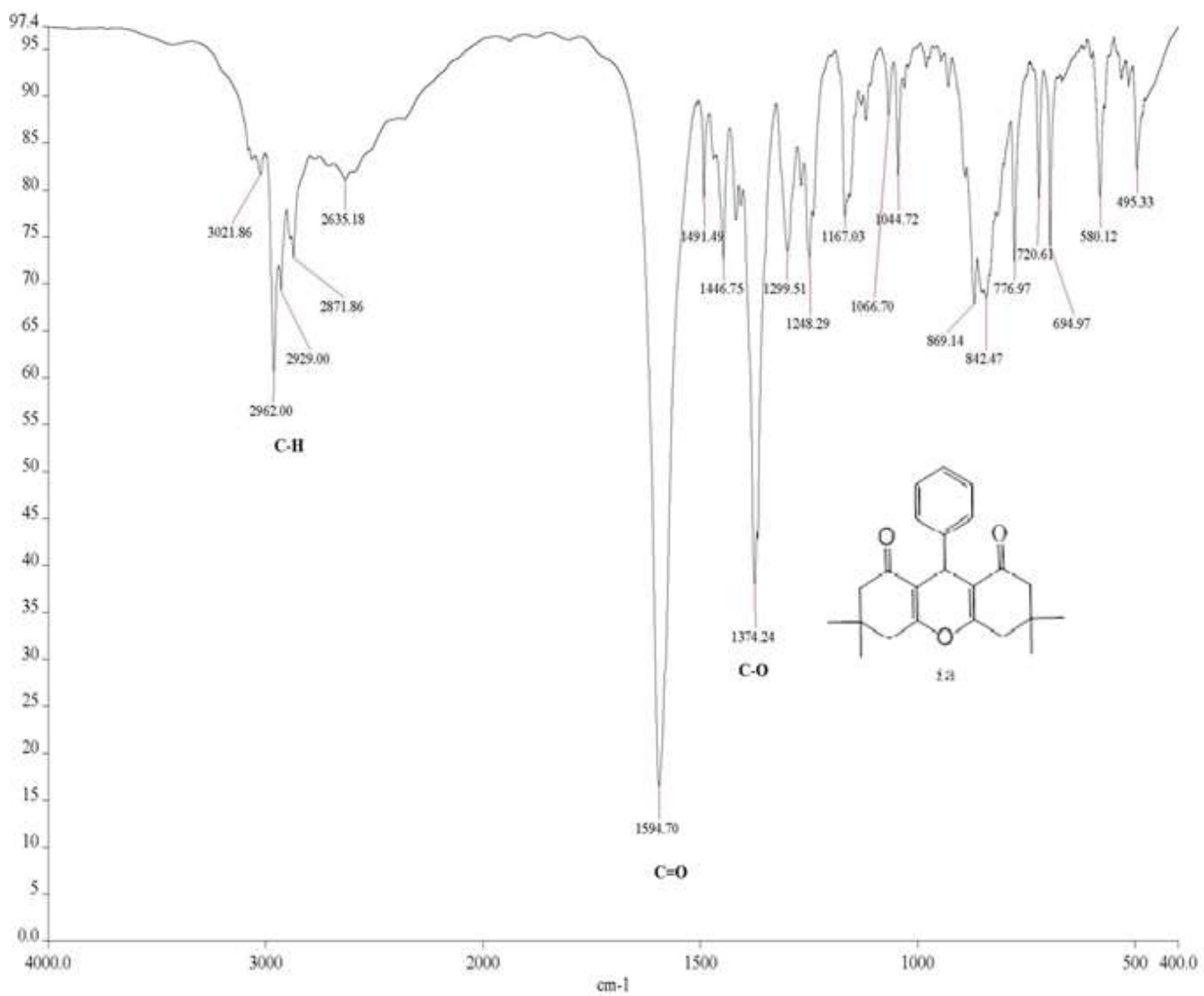


شکل ۷: طیف  $^1\text{H}$  NMR ترکیب ۳،۳،۶-تترامتیل-۹- (۴-فلوئورو فنیل)-۸،۱-دی اکسواکتا هیدرو زانتن

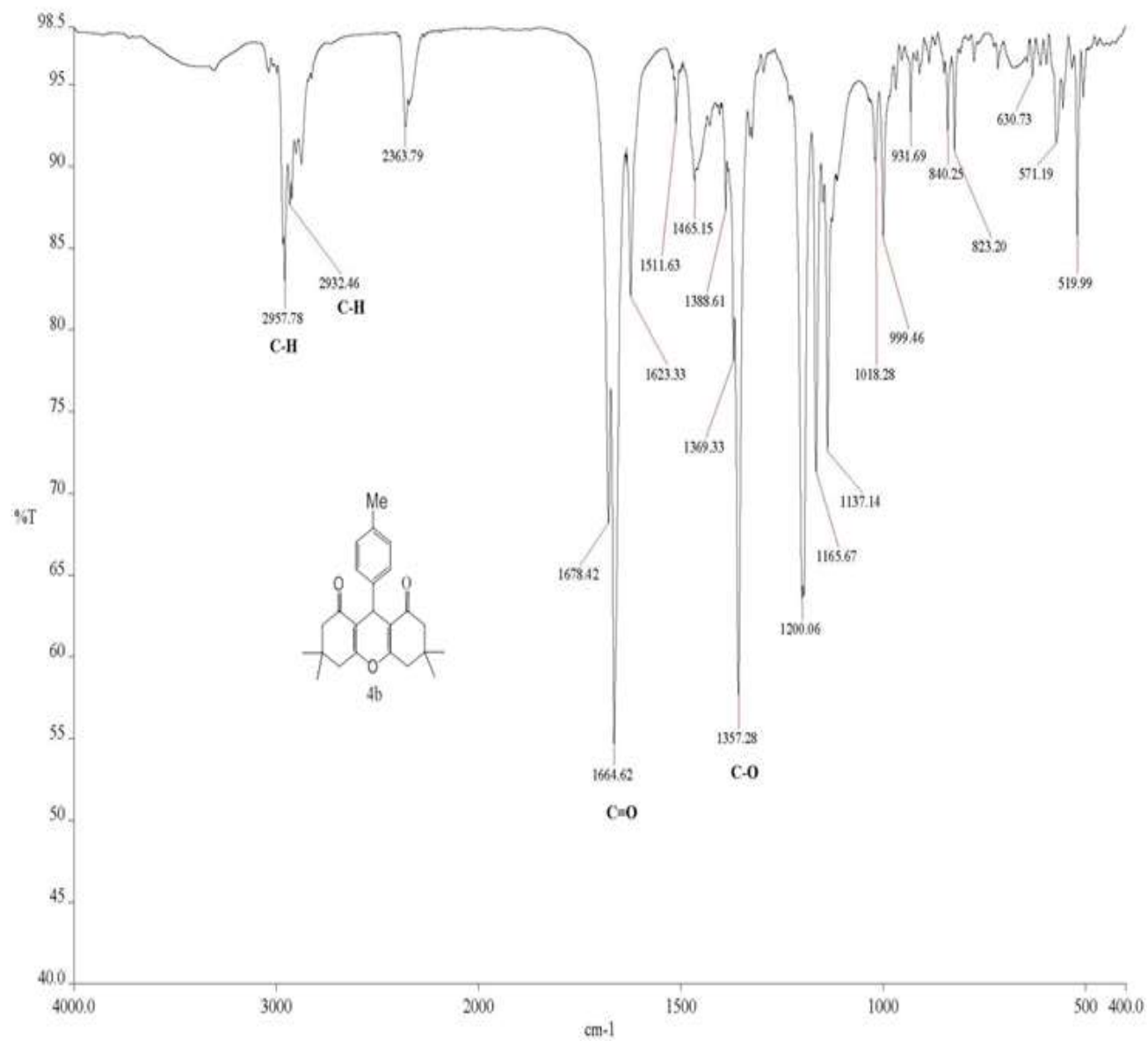




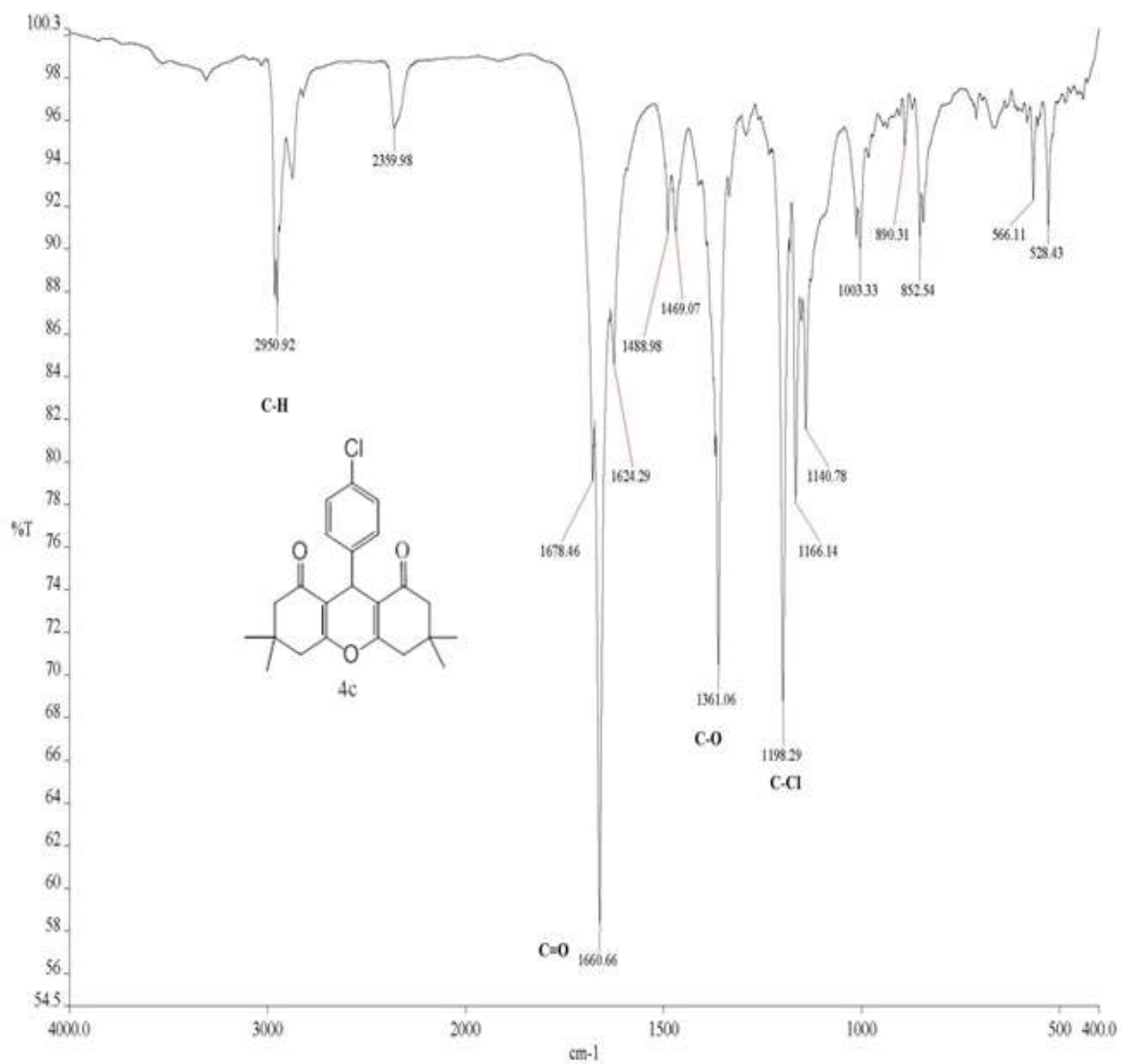
شکل ۸ : طیف  $^{13}\text{C}$  CNMR ترکیب ۳،۳،۶،۶-تترامتیل-۹-(۴-فلوئورو فنیل)-۸،۱-دی اکسواکتا هیدرو زانتن



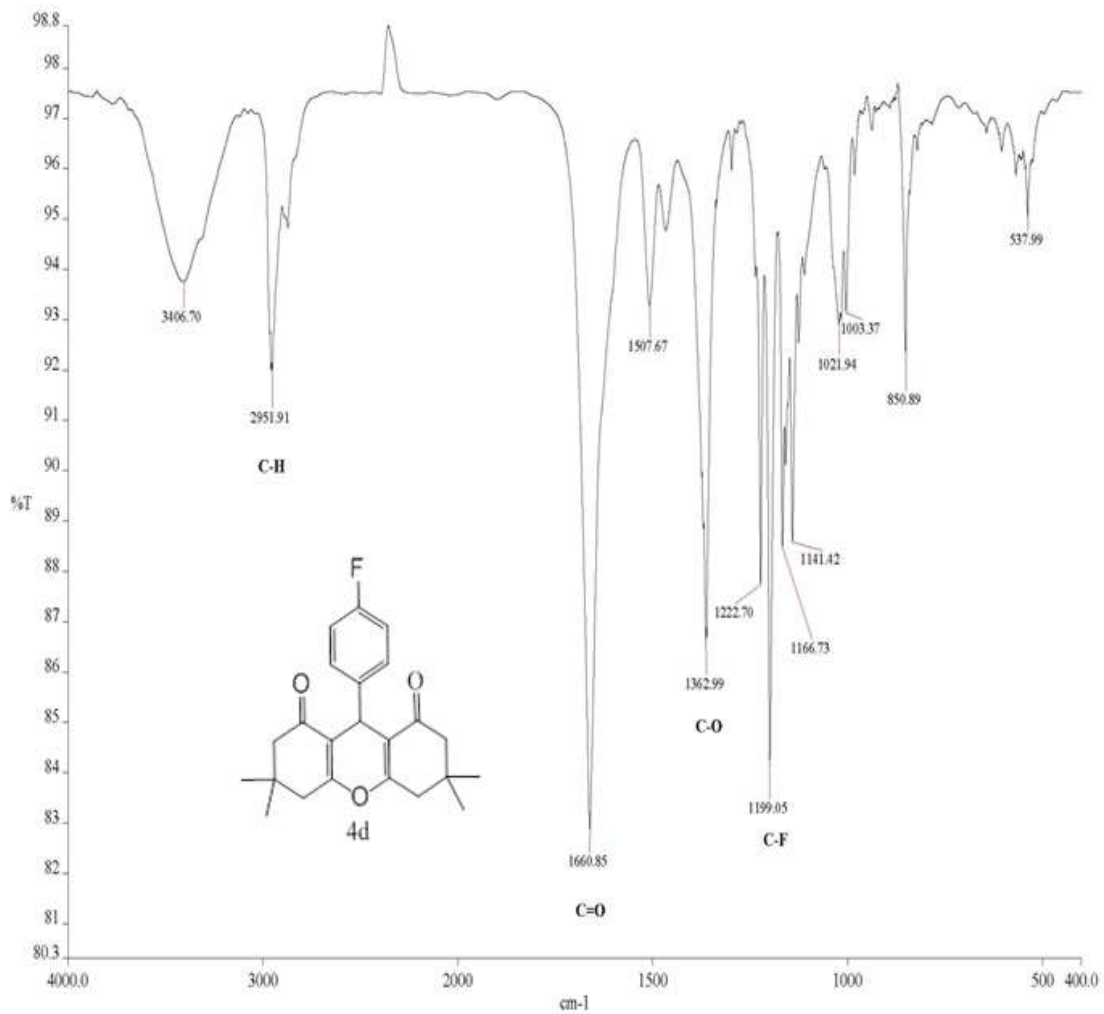
شکل ۹: طیف IR ترکیب ۳،۳،۶،۶-تترامتیل-۹-بنزآلدهید-۱،۸-دی اکسواکتا هیدرو زانتن



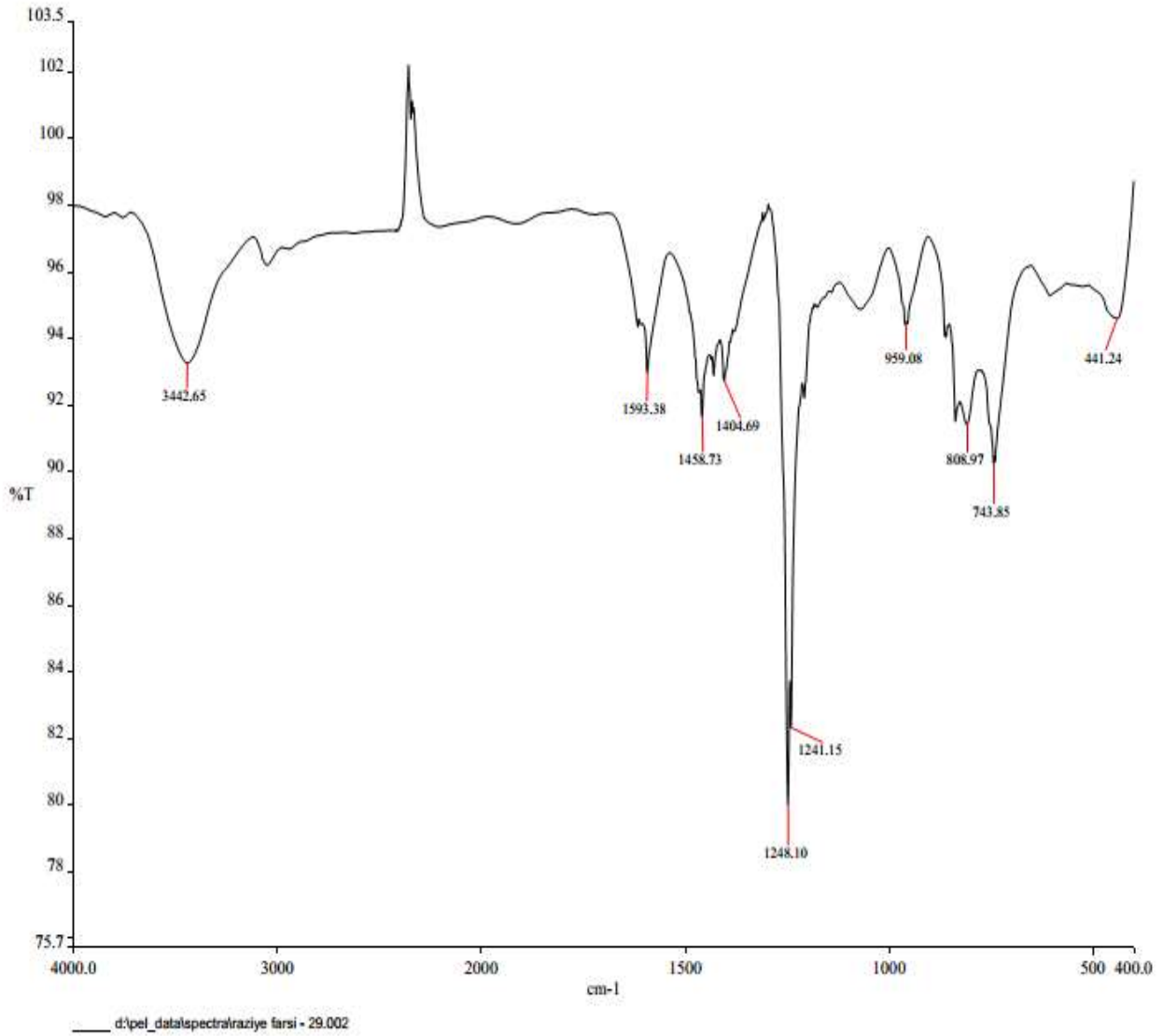
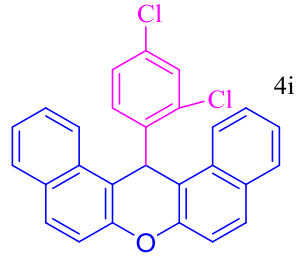
شکل ۱۰: طیف IR ترکیب ۳،۳،۶،۶-تترامتیل-۹-(۴-متیل)-۸،۱-دی اکسواکتا هیدرو زانتن



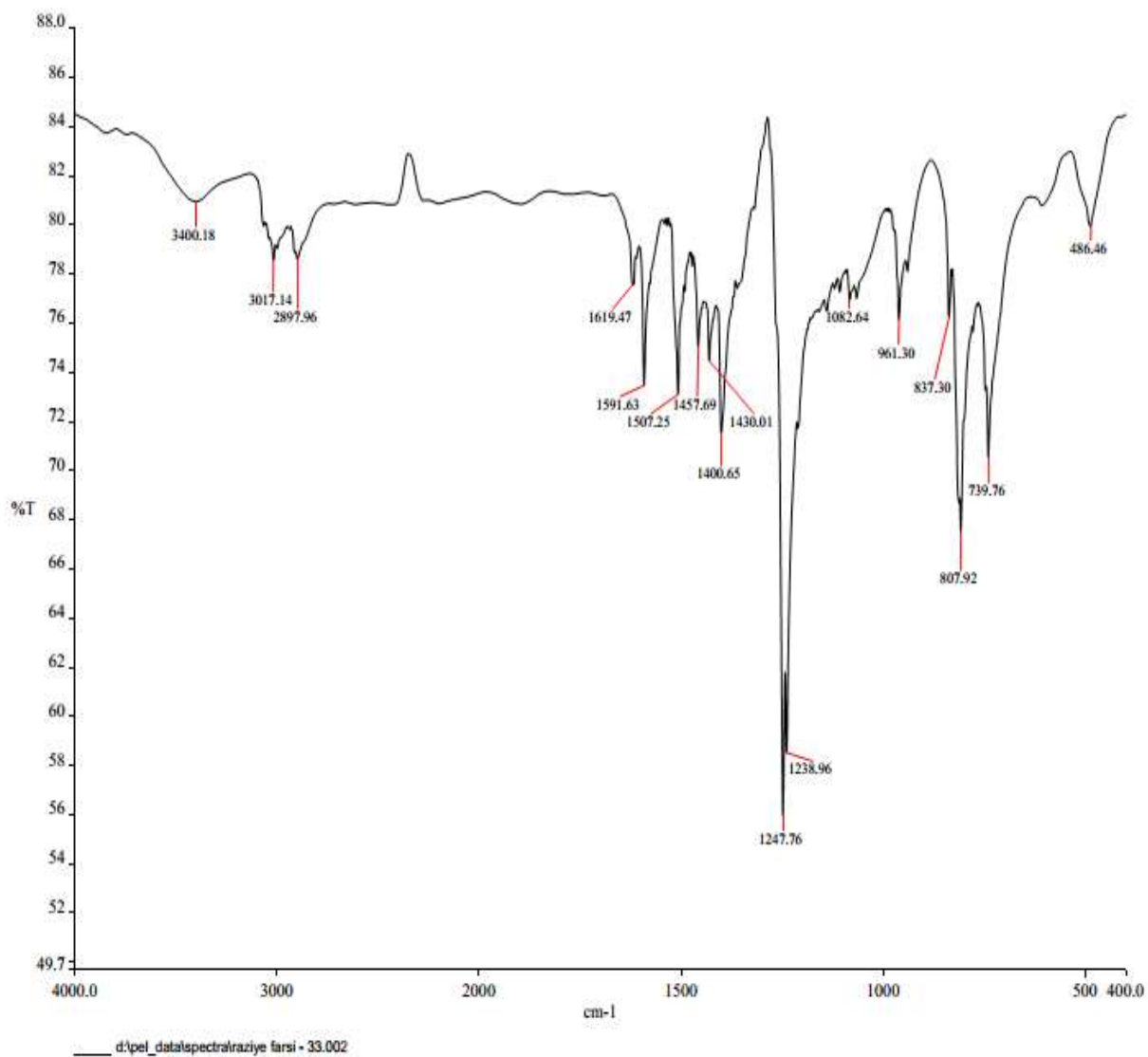
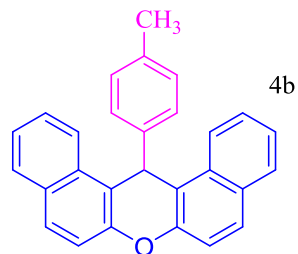
شکل ۱۱: طیف IR ترکیب ۶،۶،۳،۳-تترامتیل-۹-(۴-کلرو بنزآلدهید)-۸،۱-دی اکسواکتا هیدرو زانتن



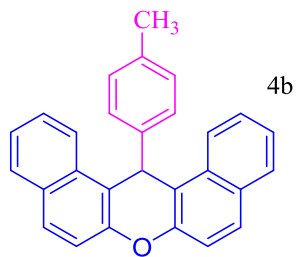
شکل ۱۲: طیف IR ترکیب ۳،۶،۶،۹-تترامتیل-۹-(۴-فلوئورو بنزالدهید)-۸،۱-دی اکسواکتا هیدرو زانتن



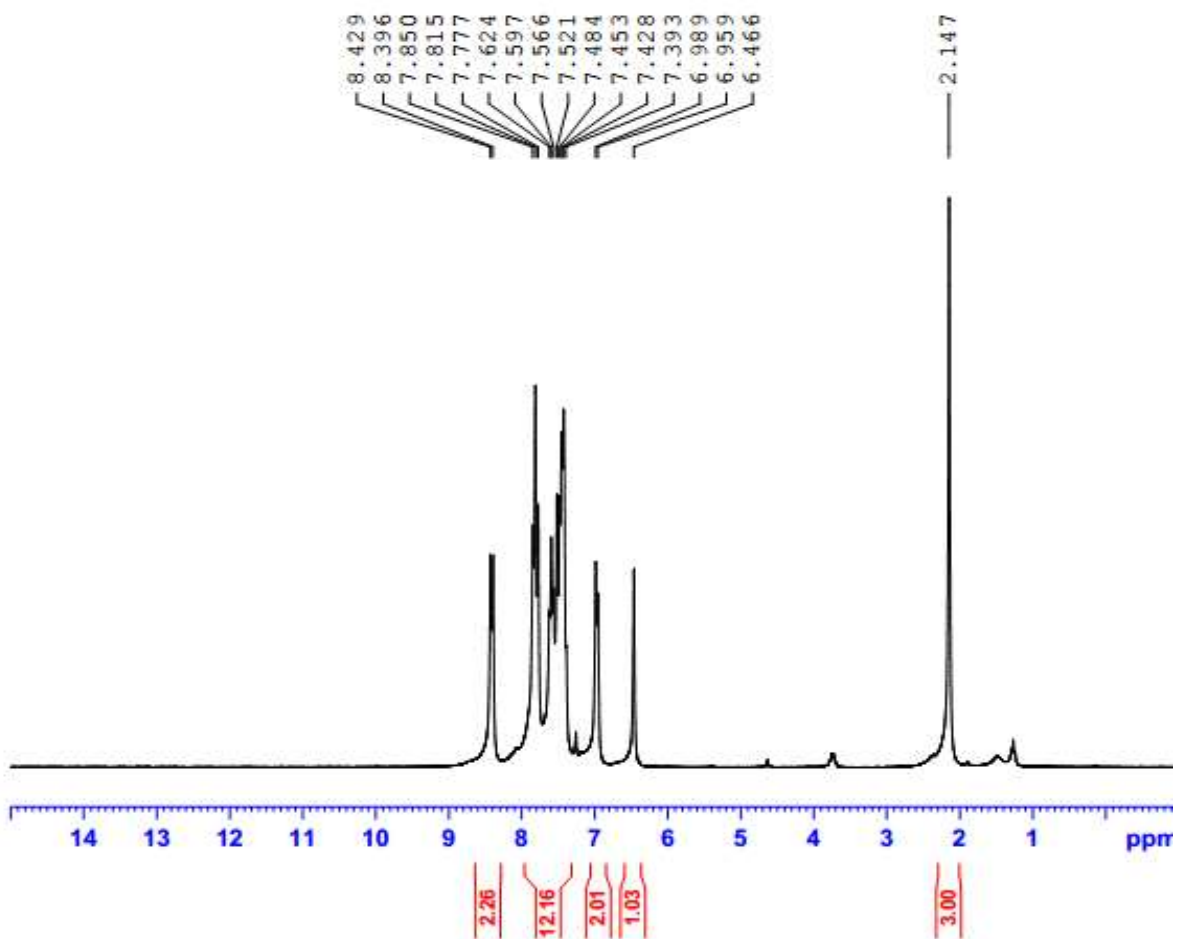
شکل ۱۳: طیف IR ترکیب ۱۴- (۲-دی کلرو فنیل)-۱۴H-دی بنزو [a,j] زانتن



شکل ۱۴ : طیف IR ترکیب ۱۴- (۴- متیل فنیل)-۱۴H- دی بنزو [a,z] زانتن

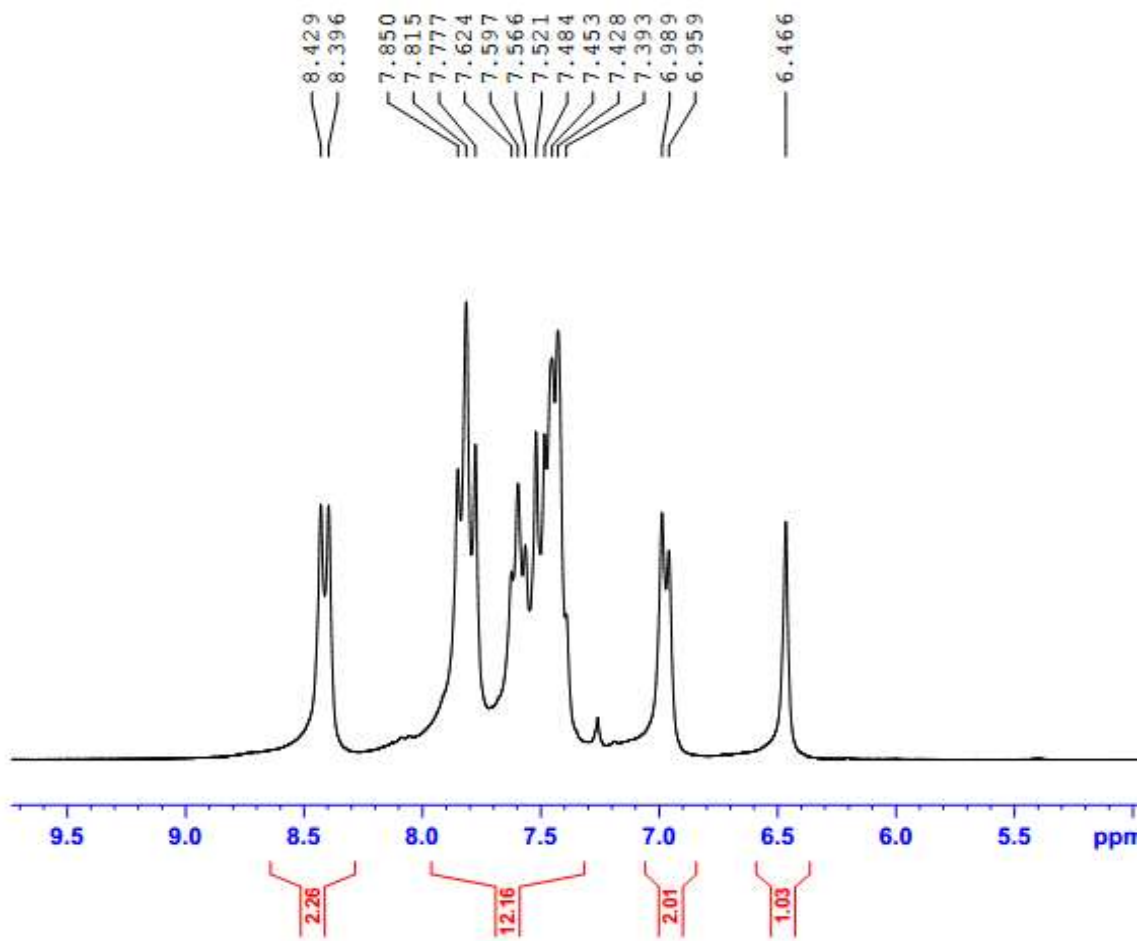
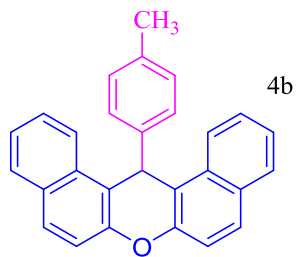


Farsi-4-methyl-beta-naphtol

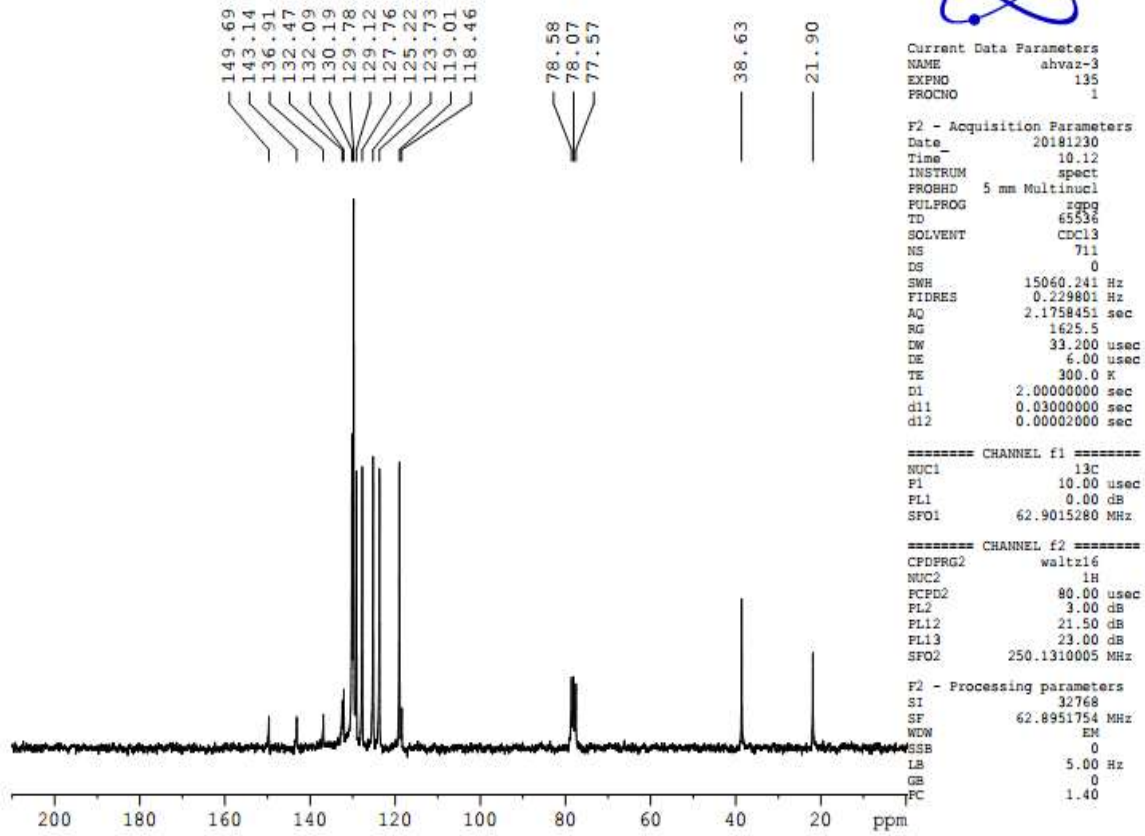


شکل ۱۵: طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب ۱۴-(۴-متیل فنیل)-۱۴H-دی بنزو [a,z] زانتن





شکل ۱۶: طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۱۴- (۴- متیل فنیل)- $^1\text{H}$ -۱۴- دی بنزو [a,j] زانتن



شکل ۱۷: طیف  $^{13}\text{C}$  NMR ترکیب ۱۴- (۴- متیل فنیل)-۱،۳-دی بنزو [a,j] زانتن

**Abstract:**

In this project, covalent organic framework supported metal-organic framework (COF-MOF) has been utilized as a porous recyclable catalyst for the one-pot preparation of 2,3-Dihydroquinazolin-4(1H)-ones, 1,8-dioxo-octahydroxanthenes and 14-aryl-14H-dibenzo[a,j]xanthenes. In this catalyst, melamine and terephthalaldehyde were used as the COF and 1,2,4,5-tetrabenzenecarboxylic acid and Cu(II) as the MOF moiety. COF-MOF was characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction analysis (XRD), Field emission scanning electron microscopy (FESEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Thermo-gravimetric analysis (TGA), Brunauer–Emmett–Teller (BET) porosimetry and elemental mapping (EMA) analysis. This methodology offers several advantages including solvent-free and eco-friendly conditions high yield of the products, short reaction time, simple work-up procedure, and ease of recyclability of the catalyst.

**Keywords:** Nanoporous Materials, Covalent Organic Frameworks (COF), Metal-Organic Framework (MOF), Melamine, terephthalaldehyde.

**Islamic Azad University  
Ahvaz Branch**



A Dissertation submitted in partial fulfillment of the requirement for the  
Ph.D. degree

**Subject:**

Application of Covalent Organic Framework-Metal-Organic-  
Framework(COF-MOF) As a Heterogeneous Nanostructured Catalyst in  
Multicomponent Reactions (MCRs)

**Supervisors:**

Dr. Haman Tavakkoli  
Dr. Seyyed Jafar Saghanezhad

**Advisor:**

Dr. Elham Tahanpesar

**By:**

Zahra Baymaninezhad

December 2023