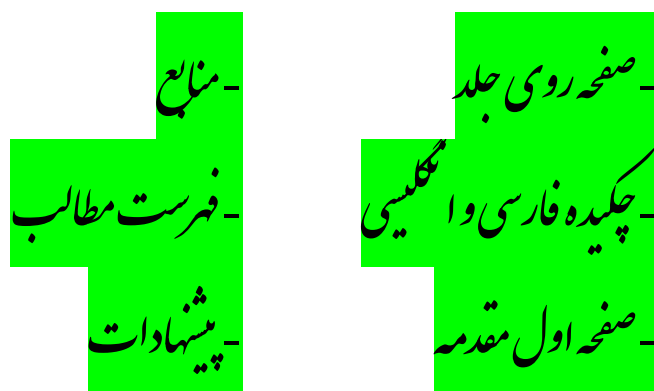


«پژوهشگر کرامی»

صفحاتی را که مشاهده می فرمائید، گزیده ای محدود از یک سند پژوهشی طولانی است که شامل:



برای مشاهده فهرست دیجیتال پایان نامه ها / رساله های می توانید به آدرس ذیل مراجعه کنید:

<http://lib.uok.ac.ir:8080>

در صورت به وجود آمدن هرگونه مشکل و پرسش در زمینه دسترسی، تهیه و استفاده از منابع الکترونیکی و دیجیتال به بخش پایان نامه ها و منابع دیجیتال کتابخانه مرکزی و مرکز اسناد مراجعه نموده و تماس بگیرید!

شماره تماس ۰۸۷-۳۳۶۲۴۰۰۶



دانشگاه کردستان
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش شیمی آلی

عنوان:

کاربرد چارچوب فلز-آلی $\text{CuO}@ \text{UiO}-66$ در واکنش اکسایش آلیلی آلکن ها

پژوهشگر:

شمس الله رضاجو

استاد راهنما:

دکتر سعدی صمدی

شهریور ۱۴۰۱





دانشگاه کردستان
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش شیمی آلی

عنوان:

کاربرد چارچوب فلز-آلی CuO@UiO-66 در واکنش اکسایش
آلیلی آلکنها

پژوهشگر:

شمس الله رضاچو

استاد راهنما:

دکتر سعدی صمدی

شهریور ۱۴۰۱



دانشگاه کردستان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش آلی

عنوان:

کاربرد چارچوب فلز-آلی CuO@UiO-66 در واکنش اکسایش
آلیلی آلکن‌ها

پژوهشگر:

شمس الله رضاجو

در تاریخ ۱۴۰۱/۰۶/۱۳ توسط کمیته تخصصی و هیات داوران زیر مورد بررسی قرار گرفت و
درجه عالی به تصویب رسید.

امضاء	مرتبۀ علمی	نام و نام خانوادگی	هیات داوران
	دانشیار	دکتر سعدی صمدی	۱- استاد راهنما
	استادیار	دکتر اکرم آشوری	۲- استاد داور داخلی
	دانشیار	دکتر مجتبی امینی نسب	۳- استاد داور داخلی

مهر و امضاء معاون آموزشی و تحصیلات تکمیلی دانشکده

دانشکده شیمی

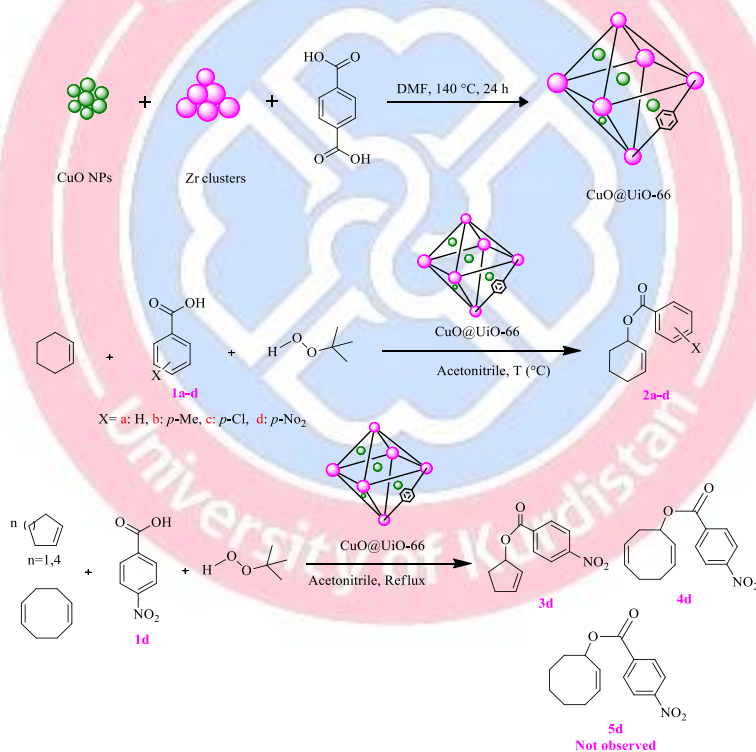
مهر و امضاء مدیر گروه

دکتر زینب قوامی

گروه شیمی

چکیده

استرهای آلیلی به دلیل این که از پراهمیت ترین حدواسطها در تهیه مواد دارویی به شمار می‌روند، در سال‌های اخیر توجه بسیاری را در سنتزهای آلی به خود جلب کرده‌اند. یکی از راه‌های تهیه این استرها، واکنش اکسایش آلیلی اولفین‌ها می‌باشد. در این پایان‌نامه، ابتدا نانوذرات مس (II) اکسید سنتز و با تثبیت همزمان آن‌ها بر چارچوب فلز-آلی UiO-66، کاتالیست CuO@UiO-66 تهیه گردید. ساختار کاتالیست سنتز شده با استفاده از تکنیک‌های FT-IR، SEM، XRD، BET و TEM مورد تأیید قرار گرفت. سپس، از کاتالیست سنتز شده در واکنش اکسایش آلیلی اولفین‌ها به منظور سنتز استرهای آلیلی با تغییر پارامترهای مختلف از جمله حلال، دما، نوع و مقدار کاتالیست، نوع اولفین و نوع مشتق بنزوئیک اسید استفاده شد و فرآورده‌هایی با بازده بالا در مدت زمان کوتاهی به دست آمدند. در نهایت، به منظور شناسایی ساختار استرهای آلیلی به دست آمده از تکنیک‌های طیف‌سنجی ^1H NMR و ^{13}C NMR استفاده شد.



شمای ۱: سنتز استرهای آلیلی با استفاده از واکنش اکسایش آلیلی اولفین‌ها در مجاورت چارچوب فلز-آلی CuO@UiO-66

کلید واژه: اکسایش آلیلی، چارچوب‌های فلز-آلی، کاتالیست ناهمگن، استرهای آلیلی.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: کاربرد چارچوب‌های فلز-آلی در واکنش اکسایش آللی	۱
مقدمه	۱
۱-۱- مواد نانومتخلخل	۱
۲-۱- پلیمرهای کئوردیناسیونی	۲
۳-۱- چارچوب‌های فلز-آلی	۲
۱-۳-۱- نامگذاری چارچوب‌های فلز-آلی	۶
۲-۳-۱- ویژگی‌های چارچوب‌های فلز-آلی	۸
۳-۳-۱- روش‌های سنتزی چارچوب‌های فلز-آلی	۹
۱-۳-۳-۱- سنتز سنتی	۱۰
۲-۳-۳-۱- سنتز مایکروویو	۱۱
۳-۳-۳-۱- سنتز الکتروشیمیایی	۱۱
۴-۳-۳-۱- سنتز مکانیکی-شیمیایی	۱۲
۵-۳-۳-۱- سنتز سونوشیمیایی	۱۲
۴-۳-۱- کاربردهای مختلف چارچوب‌های فلز-آلی	۱۲
۱-۴-۳-۱- چارچوب‌های فلز-آلی به‌عنوان میزبان	۱۳
۲-۴-۳-۱- جذب و جداسازی گازها	۱۴
۳-۴-۳-۱- ذخیره‌سازی هیدروژن	۱۵
۴-۱- چارچوب‌های فلز-آلی بر پایه زیرکونیوم	۱۶
۱-۴-۱- خوشه‌های زیرکونیومی	۱۶
۲-۴-۱- ساختارهای متنوع با لیگاندهای مختلف	۱۷
۵-۱- چارچوب فلز-آلی UiO-66	۱۷
۱-۵-۱- ساختار و ویژگی‌های UiO-66	۱۷
۲-۵-۱- سنتز UiO-66	۱۸
۳-۵-۱- کاربردهای UiO-66	۱۹
۶-۱- نانوذرات اکسید مس	۲۰
۷-۱- استرهای آللی	۲۱
۱-۷-۱- کاربرد استرهای آللی	۲۱
۸-۱- سنتز استرهای آللی	۲۳
۱-۸-۱- سنتز تک‌مرحله‌ای استرهای آللی بدون استفاده از فلز از طریق کربوکسیل‌زدایی	

ترکیبات کتواسیدی (α -اکسو کربوکسیلیک اسیدها) و فعال سازی پیوند C-H.....	۲۳
۱-۸-۲- سنتز استرهای آلیلی کاتالیز شده با مس با استفاده از دی‌ان‌ها به‌عنوان ماده اولیه	۲۵
۱-۸-۳- سنتز استرهای آلیلی با استفاده از کربوکسیلیک اسیدها.....	۲۶
۱-۳-۸-۱- دسترسی آسان به استرهای آلیلی از طریق استری شدن کاتالیز شده با آهن پیوندهای آلیلی C-H با کربوکسیلیک اسیدها.....	۲۶
۱-۳-۸-۲- سنتز استرهای آلیلی بدون استفاده از فلز کاتالیز شده با تترابوتیل‌آمونیم دیدید و ترشری بوتیل‌هیدروپراکسید به‌عنوان اکسنده با استفاده از کربوکسیلیک اسیدها.....	۲۷
۱-۳-۳-۸-۳- سنتز استرهای آلیلی از طریق واکنش اکسایش و هیدروژن زدایی همزمان آلکان‌های غیر فعال با استفاده از کربوکسیلیک اسیدها.....	۲۸
۱-۹-۱- اکسایش آلیلی.....	۲۹
۱-۱۰-۱- هدف از انجام پروژه.....	۳۱
فصل دوم: بخش تجربی	۳۲
۱-۲-۱- تجهیزات و مواد آزمایشگاهی.....	۳۲
۱-۱-۲- تجهیزات.....	۳۲
۲-۱-۲- مواد شیمیایی.....	۳۳
۱-۲-۱-۲- خشک کردن حلال‌ها.....	۳۳
۲-۲-۲- روش‌های آزمایشگاهی.....	۳۳
۱-۲-۲- سنتز سولوترمال چارچوب فلز-آلی UiO-66.....	۳۳
۲-۲-۲- سنتز نانوذرات مس (II) اکسید.....	۳۴
۳-۲-۲- سنتز CuO@UiO-66 به‌صورت تثبیت درجا نانوذرات مس (II) اکسید بر روی UiO-66.....	۳۴
۴-۲-۲- سنتز استرهای آلیلی از طریق اکسایش آلیلی اولفین‌ها با ترشری بوتیل هیدروپراکسید و مشتقات بنزوئیک اسید در مجاورت CuO@UiO-66.....	۳۵
فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری	۳۸
۱-۳-۱- مقدمه.....	۳۸
۲-۳-۲- سنتز کاتالیست‌های ناهمگن چارچوب‌های فلز-آلی.....	۳۹
۱-۲-۳- سنتز چارچوب فلز-آلی UiO-66.....	۳۹
۲-۲-۳- سنتز نانوذرات مس (II) اکسید.....	۴۱
۳-۲-۳- تثبیت نانوذرات مس (II) اکسید بر چارچوب فلز-آلی UiO-66.....	۴۳

۳-۳- بهینه‌سازی شرایط واکنش اکسایش پیوند کربن-هیدروژن آلیلی اولفین‌ها در مجاورت چارچوب فلز-آلی CuO@UiO-66 به‌منظور سنتز استرهای آلیلی..... ۴۶

۳-۴- بررسی قابلیت بازیافت کاتالیست CuO@UiO-66 در واکنش بهینه..... ۵۱

۳-۵- مکانیسم پیشنهادی واکنش اکسایش آلیلی اولفین‌ها در مجاورت CuO@UiO-66 ۵۱

۳-۵- نتیجه‌گیری ۵۳

پیوست ۵۴

منابع ۶۵



فهرست جدول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱: نمونه‌هایی از نام‌های متداول چارچوب‌های فلز-آلی.....	۷
جدول ۱-۲: مقایسه مساحت سطح ویژه چند ترکیب متخلخل.....	۹
جدول ۱-۳: نتایج آنالیز BET-BJH و XRD مربوط به CuO@UiO-66.....	۴۵
جدول ۲-۳: بررسی اثر دما در واکنش اکسایش آلیلی سیکلوهگزن.....	۴۷
جدول ۳-۳: بررسی اثر نوع حلال در واکنش اکسایش آلیلی سیکلوهگزن.....	۴۸
جدول ۳-۴: بررسی اثر نوع کاتالیست در واکنش اکسایش آلیلی سیکلوهگزن.....	۴۸
جدول ۳-۵: بررسی اثر مقدار کاتالیست مورد استفاده در واکنش اکسایش آلیلی سیکلوهگزن.....	۴۹
جدول ۳-۶: بررسی تأثیر اولفین‌های مختلف در شرایط بهینه واکنش اکسایش آلیلی در مجاورت کاتالیست CuO@UiO-66.....	۵۰

فهرست شکل

صفحه

عنوان

- شکل ۱-۱: نمونه‌هایی از ترکیب‌های متخلخل موجود در طبیعت؛ الف) حفره‌های درون ریه انسان، ب) لانه زنبور عسل، ج) اسفنج‌های دریایی و د) حفره‌های درون استخوان انسان..... ۱
- شکل ۱-۲: ساختار چارچوب‌های فلز-آلی..... ۳
- شکل ۱-۳: افزایش تحقیقات در زمینه چارچوب‌های فلز-آلی در سال‌های اخیر..... ۴
- شکل ۱-۴: چندین مثال از اتصال‌دهنده‌های آلی..... ۴
- شکل ۱-۵: چندین مثال از واحدهای ساختمانی ثانویه معدنی (مراکز فلزی)..... ۵
- شکل ۱-۶: تصاویر SEM نمونه‌های متفاوت MOF-5؛ الف) اختلاط مستقیم با تری‌اتیل‌آمین، ب) افزودن آهسته تری‌اتیل‌آمین و ج) روش سولو‌ترمال..... ۱۱
- شکل ۱-۷: خوشه‌هایی با پایه زیرکونیومی مشاهده شده؛ a) Zr_6O_8 ، b) Zr_6O_8 ، c) Zr_8O_6 ، d) ZrO_6 و ZrO_7 و e) ZrO_8 ۱۶
- شکل ۱-۸: چند نمونه از متداول‌ترین لیگاندهای مورد استفاده در Zr-MOFها..... ۱۷
- شکل ۱-۹: ساختار ترکیب‌های لینالیل‌فرمات، لینالیل‌استات و لینالیل‌بوتیرات..... ۲۱
- شکل ۱-۱۰: مثال‌هایی از مولکول‌های فعال زیستی حاوی واحدهای استر آلیلی..... ۲۲
- شکل ۱-۱۱: روش‌هایی برای سنتز استرهای آلیلی از طریق شکستن پیوند..... **Error!**
- Bookmark not defined.**
- شکل ۱-۱۲: کمپلکس‌های یونی آهن (III) حاوی کاتیون ایمیدازولیوم..... ۲۷
- شکل ۳-۱: طیف FT-IR چارچوب فلز-آلی UiO-66..... ۳۹
- شکل ۳-۲: الگوی پراش اشعه ایکس چارچوب فلز-آلی UiO-66..... ۴۰
- شکل ۳-۳: میکروگراف‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) چارچوب فلز-آلی UiO-66..... ۴۰
- شکل ۳-۴: طیف آنالیز عنصری سطح (EDX) چارچوب فلز-آلی UiO-66..... ۴۱
- شکل ۳-۵: طیف FT-IR نانوذرات مس (II) اکسید..... ۴۱
- شکل ۳-۶: الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نانوذرات مس (II) اکسید..... ۴۲
- شکل ۳-۷: میکروگراف‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوذرات مس (II) اکسید..... ۴۲
- شکل ۳-۸: طیف آنالیز عنصری (EDX) نانوذرات مس (II) اکسید..... ۴۳
- شکل ۳-۹: طیف FT-IR چارچوب فلز-آلی $CuO@UiO-66$ ۴۳
- شکل ۳-۱۰: آنالیز XRD چارچوب فلز-آلی $CuO@UiO-66$ ۴۴

- شکل ۳-۱۱: میکروگراف‌های حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) چارچوب فلز-آلی
CuO@UiO-66 ۴۴
- شکل ۳-۱۲: میکروگراف‌های حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری چارچوب فلز-آلی
CuO@UiO-66 ۴۵
- شکل ۳-۱۳: (a) ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن ساختار CuO@UiO-66، (b) منحنی توزیع
اندازه حفره CuO@UiO-66 ۴۶
- شکل ۳-۱۴: مراحل بازیافت کاتالیست CuO@UiO-66 ۵۱



فهرست طرح

صفحه	عنوان
۵	طرح ۱-۱: ساختارهای چارچوب‌های فلز-آلی مختلف با ترفتالیک اسید به‌عنوان اتصال‌دهنده آلی
۶	طرح ۲-۱: تهیه چارچوب‌های فلز-آلی مختلف با افزایش طول زنجیره اتصال‌دهنده‌ها
۱۹	طرح ۳-۱: سنتز ساختار UiO-66
۱۹	طرح ۴-۱: استال‌دار کردن بنزآلدهید با متانول در مجاورت UiO-66
۱۹	طرح ۵-۱: استردار کردن کربوکسیلیک اسیدها در مجاورت UiO-66
۲۰	طرح ۶-۱: واکنش بین بنزآلدهید و اتیلن‌گلیکول در مجاورت کاتالیست
۲۲	طرح ۷-۱: کاربرد استرهای آلیلی به‌عنوان حدواسط در تهیه داروهای الف) لکوترین B4 و ب) پروتوکسین
۲۴	طرح ۸-۱: واکنش جفت شدن متقابل کربوکسیل‌زدایی شده با مواد اولیه مختلف
۲۵	طرح ۹-۱: سنتز استرهای آلیلی و بنزیلی از طریق کربوکسیل‌زدایی α -اکسوکربوکسیلیک اسیدها و جفت شدن متقابل
۲۶	طرح ۱۰-۱: سنتز استرهای آلیلی با استفاده از دی‌ان‌ها به‌عنوان ماده اولیه
۲۷	طرح ۱۱-۱: سنتز استرهای آلیلی با استفاده از کربوکسیلیک اسید کاتالیز شده با فلز آهن
۲۸	طرح ۱۲-۱: سنتز استرهای آلیلی کاتالیز شده با TBAI با استفاده از کربوکسیلیک اسید
۲۹	طرح ۱۳-۱: سنتز استرهای آلیلی با استفاده از واکنش همزمان هیدروژن‌زدایی و کربوکسیل‌دار شدن کاتالیز شده با مس آلکان‌های غیر فعال
۳۰	طرح ۱۴-۱: سنتز استرهای آلیلی با استفاده از واکنش خراش-سوسنوسکی
۳۴	طرح ۱-۲: سنتز سولوترمال چارچوب فلز-آلی UiO-66
۳۴	طرح ۲-۲: سنتز نانوذرات مس (II) اکسید
۳۵	طرح ۳-۲: سنتز CuO@UiO-66 به‌صورت تثبیت درجا نانوذرات مس (II) اکسید بر روی UiO-66
۳۶	طرح ۴-۲: سنتز استرهای آلیلی در مجاورت CuO@UiO-66
۶۶	طرح ۱-۳: سنتز استر آلیلی سیکلوهگنز-۲-ان-۱-ايل-۴-نیتروبنزوات در مجاورت CuO@UiO-66
۶۶	طرح ۲-۳: مکانیسم پیشنهادی برای واکنش اکسایش آلیلی اولفین‌ها در مجاورت CuO@UiO-66
۵۲	۶۶

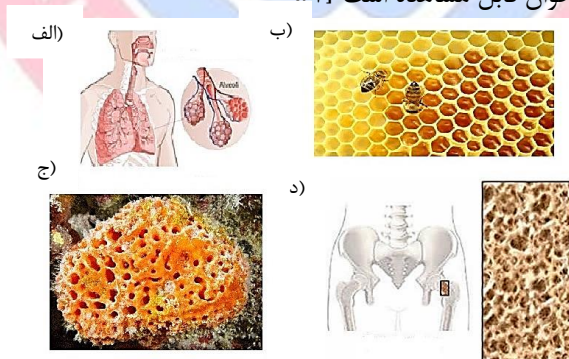
فصل اول

کاربرد چارچوب‌های فلز-آلی در واکنش اکسایش آلیلی

مقدمه

۱-۱- مواد نانومتخلخل

ترکیب‌هایی را که در ساختار خود حفره‌هایی در ابعاد نانو داشته باشند، به طوری که درصد بالایی از ساختارشان شامل منافذ خالی شود (درصد تخلخل بین ۲۰ الی ۹۵٪)، مواد نانومتخلخل می‌گویند. نمونه‌هایی از آنها در طبیعت اعم از لانه زنبور عسل، سطح پوست تخم مرغ، اسفنج‌ها و حفره‌های داخل استخوان قابل مشاهده است [۱].



شکل ۱-۱: نمونه‌هایی از ترکیب‌های متخلخل موجود در طبیعت؛ الف) حفره‌های درون ریه انسان، ب) لانه زنبور عسل، ج) اسفنج‌های دریایی و د) حفره‌های درون استخوان انسان

طبق تقسیم‌بندی سیستم آیوپاک، مواد نانومتخلخل براساس اندازه منافذشان به سه دسته تقسیم شده‌اند؛

- مواد میکروحفره ← ساختارهایی با اندازه حفره‌های کمتر از ۲ نانومتر
 - مواد مزوحفره ← ساختارهایی با اندازه حفره‌های بین ۲ تا ۵۰ نانومتر
 - مواد ماکروحفره ← ساختارهایی با اندازه حفره‌های بیش از ۵۰ نانومتر
- از مهم‌ترین مواد نانومتخلخل می‌توان به زئولیت‌ها، کربن فعال، POF^۱ها و MOF^۲ها اشاره کرد. این دسته از ترکیب‌ها به دلیل دارا بودن خصوصیتی از جمله نسبت سطح به حجم بالا، نفوذپذیری بالا، مقاومت گرمایی، گزینش‌پذیری مناسب و تخلخل خوب بسیار مورد توجه بوده و در زمینه‌های متفاوتی به کار می‌روند [۲].

۱-۲- پلیمرهای کئوردیناسیونی

یکی دیگر از ترکیب‌های نانومتخلخل، پلیمرهای کئوردیناسیونی هستند. به دلیل قابل تنظیم بودن اندازه، شکل، ابعاد و گروه‌های عاملی سطح حفره‌ها در این ترکیب‌ها، به‌عنوان موادی چندمنظوره قابل طراحی هستند. ساختارهایی که در آن‌ها لیگاندها به‌صورت پلی بین مراکز فلزی قرار گرفته‌اند و هر یک از این مراکز فلزی خود به بیش از یک لیگاند وصل باشند، پلیمر کئوردیناسیونی نامیده می‌شوند. تفاوت اساسی این پلیمرها با پلیمرهای آلی در نوع پیوند اصلی موجود در ساختار است [۳].

۱-۳- چارچوب‌های فلز-آلی

چارچوب‌های فلز-آلی (Metal-Organic Frameworks)، که به‌اختصار با نماد MOF نشان داده می‌شوند، دسته جدیدی از مواد بلورین و نانومتخلخل محسوب می‌شوند که زیرشاخه‌ای از پلیمرهای کئوردیناسیونی هستند. طی دهه‌های اخیر، رشد چشمگیری در این زمینه رخ داده است. این ترکیب‌ها خواص منحصربه‌فردی مثل تخلخل بالا (بیش از ۹۰٪ حجم خالی)، مساحت سطح درونی بالا (بیش از $6000 \text{ m}^2/\text{g}$) و چگالی کم از خود نشان می‌دهند. این چارچوب‌ها، بلورهای هیبریدی آلی-معدنی هستند که با اتصال یون‌های فلزی کوچک به چند لیگاند آلی از طریق پیوندهای کئوردیناسیونی تشکیل می‌گردند.

چارچوب‌های فلز-آلی از اواخر دهه ۱۹۵۰ شناخته شدند. هرچند که تحقیقات رسمی در مورد آن‌ها تا اواخر قرن گذشته وجود نداشت. تلاش‌های مکرر دانشمندی همچون روبسن^۳، یاقی^۴،

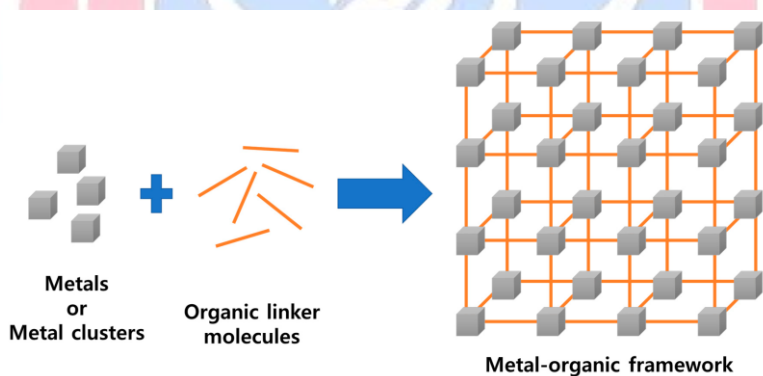
1. Porous Organic Frameworks

2. Metal-Organic Frameworks

3. Robson

4. Yaghi

کیتاگاوا^۱، لی^۲، فری^۳ و مور^۴ منجر به شناخت بهتر این ترکیب‌ها و رشد قابل توجه آن‌ها گردید. سال‌ها دغدغه دانشمندان تبدیل ترکیب‌های صفربعدی و تک‌بعدی به ترکیب‌های دو و سه‌بعدی بود. در سال ۱۹۹۵، عمر یاقی برای اولین بار از عبارت چارچوب‌های فلز-آلی استفاده کرد و آن‌ها را متمایز از دیگر ترکیب‌های متخلخلی مثل زئولیت دانست [۴]. در ابتدا، عمر یاقی ترکیبی را که از لحاظ ظاهری مشابه پلیمرهای کنوردیناسیونی با کاربردهای متفاوتی مثل جذب گاز بود، سنتز کرد. وی این ترکیب را که ساختار دویبعدی داشت، MOF-2 نامید. تفاوت مهم و اساسی این ترکیب نسبت به پلیمرهای کنوردیناسیونی در تعداد فلز بیشتر موجود در ساختار است. به‌طور کلی، ساختار چارچوب‌های فلز-آلی از دو قسمت اصلی معدنی و آلی تشکیل شده است؛ یون‌ها یا خوشه‌های فلزی (واحدهای ساختمانی ثانویه^۵ معدنی) که مراکز فلزی را تشکیل می‌دهند و اصطلاحاً به آن‌ها گره (Cluster) گفته می‌شود. قسمت دیگر لیگاندهای آلی یک، دو، سه یا چهارظرفیتی هستند و به آن‌ها اتصال‌دهنده (Linker) (واحدهای ساختمانی ثانویه آلی) گفته می‌شود که حکم ستون فقرات و داربست ساختار را دارند و با پیوندهای کووالانسی با تعداد بی‌شماری از شبکه‌های قفس مانند فلزی گرد هم می‌آیند [۵].



شکل ۱-۲: ساختار چارچوب‌های فلز-آلی

درواقع، چارچوب‌های فلز-آلی ویژگی‌های برتر واحدهای ساختاری آلی و معدنی را داخل یک سیستم در کنار هم قرار داده و منجر به ایجاد خواص ویژه‌ای مثل تبلور بالا، تخلخل دائمی، تنوع ساختار، چگالی کم و مساحت سطح بالا شده‌اند. به‌همین دلیل، طی سال‌های گذشته مطالعات و تحقیقات انجام شده در این زمینه افزایش یافته است [۶].

1. Kitagava

2. Lee

3. Ferey

4. Moor

5 Secondary building blocks (SBU)

منابع

- [1] Worrall, S. D.; Mann, H.; Rogers, A.; Bissett, M. A.; Attfield, M. P.; Dryfe, R. A. Electrochemical deposition of zeolitic imidazolate framework electrode coatings for supercapacitor electrodes. *Electrochim. Acta.* **2016**, *197*, 228-240.
- [2] Kanyi, C. Mesoporous zeolites: Preparation, characterization and applications. *Johnson Matthey Technol. Rev.* **2016**, *60*, 25-28.
- [3] Banerjee, P.; Kar, S.; Bhaumik, A.; Lee, G. H.; Peng, S. M.; Goswami, S. Isolation and characterization of ZnII and HgII coordination polymers with a designed azo-aromatic ligand: identification of micrometer- and nanometer-sized particles. *Chem. Eur. J.* **2007**, 835-845.
- [4] Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Nature*, **1995**, *378*, 703-706.
- [5] a) Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. Metal-organic framework materials as catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450-1459. b) Mirkovic, I.; Lei, L.; Ljubic, D.; Zhu, S. Crystal growth of metal-organic framework-5 around cellulose-based fibers having a necklace morphology. *ACS Omega.* **2019**, *4*, 169-175.
- [6] Butova, V. V. E.; Soldatov, M. A.; Guda, A. A.; Lomachenko, K. A.; Lamberti, C. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. *Russ. Chem. Rev.* **2016**, *85*, 280.
- [7] a) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. I. Functional porous coordination polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334-2375. b) Ye, Q.; Song, Y. M.; Wang, G. X.; Chen, K.; Fu, D. W.; Hong Chan, P. W.; Xiong, R. G. Ferroelectric metal-organic framework with a high dielectric constant. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6554-6555. c) Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, **2003**, *423*, 705-714.
- [8] a) Lillerud, K. P.; Olsbye, U.; Tilset, M. Designing heterogeneous catalysts by incorporating enzyme-like functionalities into MOFs. *Top. Catal.* **2010**, *53*, 859-868. b) Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, **1999**, *402*, 276-279.
- [9] Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850-13851.
- [10] a) Bradshaw, D.; Claridge, J. B.; Cussen, E. J.; Prior, T. J.; Rosseinsky, M. J. Design, chirality, and flexibility in nanoporous molecule-based materials. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 273-282. b) Férey, G. Microporous solids: From organically templated inorganic skeletons to hybrid frameworks... ecumenism in chemistry. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3084-3098.
- [11] Moulton, B.; Zaworotko, M. J. Coordination polymers: toward functional transition metal sustained materials and supermolecules: Molecular crystals. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 117-123.
- [12] Rowsell, J. L.; Yaghi, O. M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2004**, *73*, 3-14.

- [13] Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage. *Science*, **2002**, *295*, 469-472.
- [14] Lillerud, K. P.; Olsbye, U.; Tilset, M. Designing heterogeneous catalysts by incorporating enzyme-like functionalities into MOFs. *Top. Catal.* **2010**, *53*, 859-868.
- [15] a) Volkringer, C.; Popov, D.; Loiseau, T.; Férey, G.; Burghammer, M.; Riekel, C.; Taulelle, F. Synthesis, single-crystal X-ray microdiffraction, and NMR characterizations of the giant pore metal-organic framework aluminum trimesate MIL-100. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5695-5697. b) Kim, J.; Chen, B.; Reineke, T. M.; Li, H.; Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Yaghi, O. M. Assembly of metal-organic frameworks from large organic and inorganic secondary building units: new examples and simplifying principles for complex structures. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8239-8247.
- [16] a) Torad, N. L.; Li, Y.; Ishihara, S.; Ariga, K.; Kamachi, Y.; Lian, H. Y.; Yamauchi, Y. MOF-derived nanoporous carbon as intracellular drug delivery carriers. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 717-719. b) Orellana-Tavra, C.; Mercado, S. A.; Fairen-Jimenez, D. Endocytosis mechanism of nano metal-organic frameworks for drug delivery. *Adv. Healthc. Mater.* **2016**, *5*, 2261-2270.
- [17] Butova, V. V. E.; Soldatov, M. A.; Guda, A. A.; Lomachenko, K. A.; Lamberti, C. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. *Russ. Chem. Rev.* **2016**, *85*, 280.
- [18] a) Qiu, S.; Zhu, G. Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2891-2911. b) Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, **1999**, *402*, 276-279.
- [19] Biemmi, E.; Christian, S.; Stock, N.; Bein, T. High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2009**, *117*, 111-117.
- [20] a) Huang, L.; Wang, H.; Chen, J.; Wang, Z.; Sun, J.; Zhao, D.; Yan, Y. Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2003**, *58*, 105-114. b) Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Yaghi, O. M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 10186-10191.
- [21] Cravillon, J.; Münzer, S.; Lohmeier, S. J.; Feldhoff, A.; Huber, K.; Wiebcke, M. Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1410-1412.
- [22] Li, J.; Cheng, S.; Zhao, Q.; Long, P.; Dong, J. Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal-organic framework MOF-5. *Int. J. Hydrog. Energy.* **2009**, *34*, 1377-1382.
- [23] a) Horikoshi, S.; Serpone, N. Microwaves in nanoparticle synthesis: fundamentals and applications. *John Wiley & Sons.* **2013**. b) Hayes, B. L. Microwave synthesis: chemistry at the speed of light. *Cem Corporation.* **2002**.
- [24] a) Férey, G.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Millange, F.; Surblé, S.; Dutour, J.; Margiolaki, I. A hybrid solid with giant pores prepared by a combination of targeted chemistry, simulation, and powder diffraction. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6456-6461. b) Jhung, S. H.; Lee, J. H.; Yoon, J. W.; Serre, C.; Férey, G.; Chang,

- J. S. Microwave synthesis of chromium terephthalate MIL-101 and its benzene sorption ability. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 121-124.
- [25] Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933-969.
- [26] Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastre, J. Metal-organic frameworks—prospective industrial applications. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626-636.
- [27] a) James, S. L.; Adams, C. J.; Bolm, C.; Braga, D.; Collier, P.; Friščić, T.; Waddell, D. C. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 413-447. b) Boldyrev, V. V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Russ. Chem. Rev.* **2006**, *75*, 177.
- [28] a) Pichon, A.; Lazuen-Garay, A.; James, S. L. Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework. *CrystEngComm.* **2006**, *8*, 211-214. b) Yuan, W.; Garay, A. L.; Pichon, A.; Clowes, R.; Wood, C. D.; Cooper, A. I.; James, S. L. Study of the mechanochemical formation and resulting properties of an archetypal MOF: Cu₃ (BTC)₂ (BTC= 1, 3, 5-benzenetricarboxylate). *CrystEngComm.* **2010**, *12*, 4063-4065.
- [29] a) Qiu, L. G.; Li, Z. Q.; Wu, Y.; Wang, W.; Xu, T.; Jiang, X. Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal-organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines. *ChemComm.* **2008**, 3642-3644. b) Son, W. J.; Kim, J.; Kim, J.; Ahn, W. S. Sonochemical synthesis of MOF-5. *ChemComm.* **2008**, 6336-6338.
- [30] a) Czaja, A. U.; Trukhan, N.; Müller, U. Industrial applications of metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284-1293. b) Yang, Q.; Wiersum, A. D.; Llewellyn, P. L.; Guillerm, V.; Serre, C.; Maurin, G. Functionalizing porous zirconium terephthalate UiO-66 (Zr) for natural gas upgrading: a computational exploration. *ChemComm.* **2011**, *47*, 9603-9605.
- [31] Howlader, P.; Mukherjee, P. S. Solvent directed synthesis of molecular cage and metal organic framework of copper (II) paddlewheel cluster. *Isr. J. Chem.* **2019**, *59*, 292-298.
- [32] DeCoste, J. B.; Peterson, G. W. Metal-organic frameworks for air purification of toxic chemicals. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5695-5727.
- [33] Haque, E.; Lee, J. E.; Jang, I. T.; Hwang, Y. K.; Chang, J. S.; Jegal, J.; Jung, S. H. Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *181*, 535-542.
- [34] a) Alkordi, M. H.; Liu, Y.; Larsen, R. W.; Eubank, J. F.; Eddaoudi, M. Zeolite-like metal-organic frameworks as platforms for applications: on metalloporphyrin-based catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12639-12641. b) Montanari, F.; Casella, L. Metalloporphyrins catalyzed oxidations. *Springer Science & Business Media.* **2013**.
- [35] Liu, Y.; Tang, Z. Multifunctional nanoparticle@ MOF core-shell nanostructures. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5819-5825.
- [36] a) Yang, Q.; Xu, Q.; Jiang, H. L. Metal-organic frameworks meet metal nanoparticles: synergistic effect for enhanced catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4774-4808. b) Banach, E. M.; Stil, H. A.; Geerlings, H. Aluminium hydride nanoparticles nested in the porous zeolitic imidazolate framework-8. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 324-327.

- [37] Jiang, H. L.; Liu, B.; Akita, T.; Haruta, M.; Sakurai, H.; Xu, Q. Au@ ZIF-8: CO oxidation over gold nanoparticles deposited to metal– organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11302-11303.
- [38] Gascon, J.; Aktay, U.; Hernandez-Alonso, M. D.; van Klink, G. P. M.; Kapteijn, F. Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts. *J. Catal.* **2009**, *261*, 75–87.
- [39] Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Long, J. R. Carbon dioxide capture in metal–organic frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724-781.
- [40] a) Huo, S. H.; Yan, X. P. Metal–organic framework MIL-100 (Fe) for the adsorption of malachite green from aqueous solution. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7449-7455. b) Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastre, J. Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626-636.
- [41] Murray, L. J.; Dincă, M., Long, J. R. Hydrogen storage in metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294-1314.
- [42] Pachfule, P.; Chen, Y.; Jiang, J.; Banerjee, R. Experimental and computational approach of understanding the gas adsorption in amino functionalized interpenetrated metal organic frameworks (MOFs). *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17737-17745.
- [43] Yuan, S.; Feng, L.; Wang, K.; Pang, J.; Bosch, M.; Lollar, C.; Wang, Q. Stable metal–organic frameworks: design, synthesis, and applications. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704303.
- [44] Allan, P. K.; Xiao, B.; Teat, S. J.; Knight, J. W.; Morris, R. E. In situ single-crystal diffraction studies of the structural transition of metal– organic framework copper 5-sulfoisophthalate, Cu-SIP-3. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3605-3611.
- [45] Wang, X. S.; Ma, S.; Forster, P. M.; Yuan, D.; Eckert, J.; López, J. J.; Zhou, H. C. Enhancing H₂ Uptake by “Close-Packing” Alignment of Open Copper Sites in Metal–Organic Frameworks. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7373-7376.
- [46] Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850-13851.
- [47] Øien, S.; Wragg, D.; Reinsch, H.; Svelle, S.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Lillerud, K. P. Detailed structure analysis of atomic positions and defects in zirconium metal–organic frameworks. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5370-5372.
- [48] Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850-13851.
- [49] Kandiah, M.; Nilsen, M. H.; Usseglio, S.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Tilset, M.; Lillerud, K. P. Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6632-6640.
- [50] Bugaev, A. L.; Guda, A. A.; Lomachenko, K. A.; Kamyshova, E. G.; Soldatov, M. A.; Kaur, G.; Lamberti, C. Operando study of palladium nanoparticles inside UiO-67 MOF for catalytic hydrogenation of hydrocarbons. *Faraday Discuss.* **2018**, *208*, 287-306.

- [51] Butova, V. V. E.; Soldatov, M. A.; Guda, A. A.; Lomachenko, K. A.; Lamberti, C. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. *Russ. Chem. Rev.* **2016**, *85*, 280-307.
- [52] Dhakshinamoorthy, A.; Santiago-Portillo, A.; Asiri, A. M.; García Gómez, H. Engineering UiO-66 metal organic framework for heterogeneous catalysis. *ChemCatChem.* **2019**, *11*, 899-923.
- [53] Chen, L.; Luque, R.; Li, Y. Controllable design of tunable nanostructures inside metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4614-4630.
- [54] Li, X.; Goh, T. W.; Li, L.; Xiao, C.; Guo, Z.; Zeng, X. C.; Huang, W. Controlling catalytic properties of Pd nanoclusters through their chemical environment at the atomic level using isoreticular metal-organic frameworks. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3461-3468.
- [55] Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411-2502.
- [56] Lammert, M.; Wharmby, M. T.; Smolders, S.; Bueken, B.; Lieb, A.; Lomachenko, K. A.; Stock, N. Cerium-based metal organic frameworks with UiO-66 architecture: synthesis, properties and redox catalytic activity. *ChemComm.* **2015**, *51*, 12578-12581.
- [57] Luo, G.; Liu, Y.; Ding, N.; Li, X.; Zhao, Z. Metal-free C-H functionalization of allenamides: an access to branched allylic esters. *ACS Omega.* **2019**, *4*, 15312-15322.
- [58] Lu, B.; Zhu, F.; Wang, D.; Sun, H.; Shen, Q. Iron-catalyzed esterification of allylic sp³ C-H bonds with carboxylic acids: Facile access to allylic esters. *Tetrahedron. Lett.* **2017**, *58*, 2490-2494.
- [59] Ankisetty, S.; ElSohly, H. N.; Li, X. C.; Khan, S. I.; Tekwani, B. L.; Smillie, T.; Walker, L. Aromatic constituents of *Uvaria g randiflora*. *J. Nat. Prod.* **2006**, *69*, 692-694.
- [60] Macabeo, A. P.; Letada, A. G.; Budde, S.; Faderl, C.; Dahse, H. M.; Franzblau, S. G.; Alejandro, G. J.; Pierens, G. K.; Garson, M. J.; Antitubercular and cytotoxic chlorinated seco-cyclohexenes from *Uvaria alba*. *J. Nat. Prod.* **2017**, *8*, 3319-3323.
- [61] Hayes, R.; Wallace, T. W. A simple route to methyl 5S-(benzoyloxy)-6-oxohexanoate, a key intermediate in leukotriene synthesis. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3355-3356.
- [62] Claus, R. E.; Schreiber, S. L. Ozonolytic cleavage of cyclohexene to terminally differentiated products: Methyl 6-Oxohexanoate, 6, 6-Dimethoxyhexanal, Methyl 6, 6-Dimethoxyhexanoate. *Org. Synth.* **1986**, *64*, 150-150.
- [63] Alvarez, E.; Diaz, M. T.; Perez, R.; Ravelo, J. L.; Regueiro, A.; Vera, J. A.; Martin, J. D. Simple designs for the construction of complex trans-Fused polyether toxin frameworks. A linear strategy based on entropically favored oxirane ring enlargement in epoxycycloalkenes followed by carbon-carbon or carbon-oxygen bond-forming cyclizations. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2848-2876.
- [64] Xiang, J.; Orita, A.; Otera, J. Fluorous biphasic esterification directed towards ultimate atom efficiency. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4291-4293.
- [65] Mohan, K. K.; Narender, N.; Kulkarni, S. J. Zeolite catalyzed acylation of alcohols and amines with acetic acid under microwave irradiation. *Green Chem.* **2006**, *8*, 368-372.

- [66] Zhang, L.; Luo, Y.; Fan, R.; Wu, J. Metal- and solvent-free conditions for the acylation reaction catalyzed by carbon tetrabromide (CBr₄). *Green Chem.* **2007**, *9*, 1022-1025.
- [67] Samadi, S.; Ashouri, A.; Ghambarian, M. Use of CuO encapsulated in mesoporous silica SBA-15 as a recycled catalyst for allylic C–H bond oxidation of cyclic olefins at room temperature. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 19330-19337.
- [68] Giri, R.; Shi, B. F.; Engle, K. M.; Mangel, N.; Yu, J. Q. Transition metal-catalyzed C–H activation reactions: diastereoselectivity and enantioselectivity. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3242-3272.
- [69] Nakamura, A.; Nakada, M. Allylic oxidations in natural product synthesis. *Synthesis.* **2013**, *45*, 1421-1451.
- [70] Chen, M. S.; White, M. C. A sulfoxide-promoted, catalytic method for the regioselective synthesis of allylic acetates from monosubstituted olefins via C–H oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1346-1347.
- [71] Chen, M. S.; Prabakaran, N.; Labenz, N.A.; White, M. C. Serial ligand catalysis: a highly selective allylic C–H oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6970-6971.
- [72] Mitsudome, T.; Umetani, T.; Nosaka, N.; Mori, K.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. Convenient and efficient Pd-catalyzed regioselective oxyfunctionalization of terminal olefins by using molecular oxygen as sole reoxidant. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 495-499.
- [73] Gormisky, P. E.; White, M. C. Synthetic versatility in C–H oxidation: A rapid approach to differentiated diols and pyrans from simple olefins. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12584-12589.
- [74] Kharasch, M. S.; Sosnovsky, G.; Yang, N. C. Reactions of t-butyl peresters. I. The reaction of peresters with olefins. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5819-5824.
- [75] Eames, J.; Watkinson, M. Catalytic allylic oxidation of alkenes using an asymmetric Kharasch–Sosnovsky reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3567-3571.
- [76] Andrus, M. B.; Lashley, J. C. Copper catalyzed allylic oxidation with peresters. *Tetrahedron.* **2002**, *58*, 845-866.
- [77] Marín-Barrios, R.; Guerra, F. M.; García-Cabeza, A. L.; Moreno-Dorado, F. J.; Massanet, G. M. Multivariate optimization of the Kharasch–Sosnovsky allylic oxidation of olefins. *Tetrahedron.* **2012**, *68*, 1105-1108.
- [78] García-Cabeza, A. L.; Marín-Barrios, R.; Moreno-Dorado, F. J.; Ortega, M. J.; Massanet, G. M.; Guerra, F. M. Allylic oxidation of alkenes catalyzed by a copper–aluminum mixed oxide. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1598-1601.
- [79] Baudoin, O. New approaches for decarboxylative biaryl coupling. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1373-1375.
- [80] Cornella, J.; Larrosa, I. Decarboxylative carbon-carbon bond-forming transformations of (hetero) aromatic carboxylic acids. *Synthesis.* **2012**, *44*, 653-676.
- [81] Rodríguez, N.; Goossen, L. J. Decarboxylative coupling reactions: a modern strategy for C–C-bond formation. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5030-5048.
- [82] Goossen, L. J.; Mamone, P.; Oppel, C. Catalytic decarboxylative cross-ketonisation of aryl- and alkylcarboxylic acids using magnetite nanoparticles. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 57-63.
- [83] Cornella, J.; Righi, M.; Larrosa, I. Carboxylic acids as traceless directing groups for formal meta-selective direct arylation. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9601-9604.

- [84] Dai, J. J.; Liu, J. H.; Luo, D. F.; Liu, L. Pd-catalysed decarboxylative Suzuki reactions and orthogonal Cu-based O-arylation of aromatic carboxylic acids. *ChemComm.* **2011**, *47*, 677-679.
- [85] Myers, A. G.; Tanaka, D.; Mannion, M. R. Development of a decarboxylative palladation reaction and its use in a Heck-type olefination of arene carboxylates. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11250-11251.
- [86] Tanaka, D.; Myers, A. G. Heck-type arylation of 2-cycloalken-1-ones with arylpalladium intermediates formed by decarboxylative palladation and by aryl iodide insertion. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 433-4336.
- [87] Tanaka, D.; Romeril, S. P.; Myers, A. G. On the mechanism of the palladium (II)-catalyzed decarboxylative olefination of arene carboxylic acids. Crystallographic characterization of non-phosphine palladium (II) intermediates and observation of their stepwise transformation in Heck-like processes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10323-10333.
- [88] Shang, R.; Fu, Y.; Wang, Y.; Xu, Q.; Yu, H. Z.; Liu, L. Copper-catalyzed decarboxylative cross-coupling of potassium polyfluorobenzoates with aryl iodides and bromides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9350-9354.
- [89] Li, M.; Wang, C.; Ge, H. Pd (II)-catalyzed decarboxylative cross-coupling of potassium aryltrifluoroborates with α -oxocarboxylic acids at room temperature. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2062-2064.
- [90] Goossen, L. J.; Rudolphi, F.; Oppel, C.; Rodriguez, N. Synthesis of ketones from α -oxocarboxylates and aryl bromides by Cu/Pd-catalyzed decarboxylative cross-coupling. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3043-3045.
- [91] Gooßen, L. J.; Zimmermann, B.; Knauber, T. Palladium/copper-catalyzed decarboxylative cross-coupling of aryl chlorides with potassium carboxylates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7103-7106.
- [92] Li, M.; Ge, H. Decarboxylative acylation of arenes with α -oxocarboxylic acids via palladium-catalyzed C–H activation. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3464-3467.
- [93] Mo, H.; Chen, D.; Xu, L.; Chen, D.; Pan, F.; Yang, J. Metal-free, one-pot synthesis of allylic and benzylic esters via decarboxylation and C–H bond activation. *Synthesis.* **2015**, *47*, 209-215.
- [94] Yorimitsu, H.; Oshima, K. Recent progress in asymmetric allylic substitutions catalyzed by chiral copper complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4435-4439.
- [95] Alexakis, A.; Backvall, J. E.; Krause, N.; Pàmies, O.; Diéguez, M. Enantioselective copper-catalyzed conjugate addition and allylic substitution reactions. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2796-2823.
- [96] Rappoport, Z.; Winstein, S.; Young, W. G. Allylic oxidation of olefins by mercuric acetate. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2320-2329.
- [97] Meyers, A. I.; Tavares, F. X. Oxidation of oxazolines and thiazolines to oxazoles and thiazoles. Application of the kharasch–sosnovsky reaction. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8207-8215.
- [98] Corey, E. J. The logic of chemical synthesis. *Ripol Classic*, **1991**.
- [99] Warren, S.; Wyatt, P. Organic synthesis: the disconnection approach. *John Wiley & Sons*, **2008**.
- [100] Li, Y.; Han, Y.; Xiong, H.; Zhu, N.; Qian, B.; Ye, C.; Kantchev, EA.; Bao, H. Copper-catalyzed regioselective 1, 2-alkylesterification of dienes to allylic esters. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 392-395.

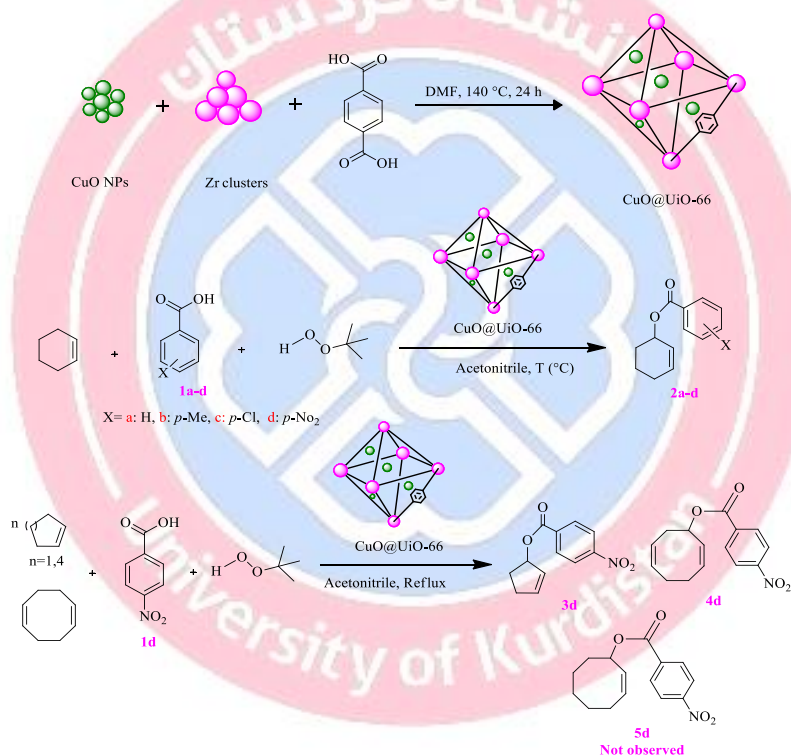
- [101] Bolm, C.; Legros, J.; Paih, J. L.; Zani, L. Iron-catalyzed reactions in organic synthesis. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217-6254.
- [102] Sherry, B. D.; Fürstner, A. The promise and challenge of iron-catalyzed cross coupling. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1500-1511.
- [103] Czaplik, W. M.; Mayer, M.; Cvengroš, J.; von Wangelin, A. J. Coming of age: Sustainable iron-catalyzed cross-coupling reactions. *ChemSusChem.* **2009**, *2*, 396-417.
- [104] Bauer, I.; Knölker, H. J. Iron catalysis in organic synthesis. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3170-3387.
- [105] Sun, C. L.; Li, B. J.; Shi, Z. J. Direct C–H transformation via iron catalysis. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1293-1314.
- [106] Lu, B.; Zhu, F.; Sun, H. M.; Shen, Q. Esterification of the primary benzylic C–H bonds with carboxylic acids catalyzed by Ionic iron (III) complexes containing an imidazolium cation. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1132-1135.
- [107] Lu, B.; Zhu, F.; Wang, D.; Sun, H.; Shen, Q. Iron-catalyzed esterification of allylic sp³ C–H bonds with carboxylic acids: Facile access to allylic esters. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 2490-2494.
- [108] Shi, E.; Shao, Y.; Chen, S.; Hu, H.; Liu, Z.; Zhang, J.; Wan, X. Tetrabutylammonium iodide catalyzed synthesis of allylic ester with tert-butyl hydroperoxide as an oxidant. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3384-3387.
- [109] Chen, M. S.; Prabakaran, N.; Labenz, N. A.; White, M. C. Serial ligand catalysis: a highly selective allylic C–H oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6970-6971.
- [110] Covell, D. J.; White, M. C. A chiral Lewis acid strategy for enantioselective allylic C-H oxidation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6448-6451.
- [111] Takenaka, K.; Akita, M.; Tanigaki, Y.; Takizawa, S.; Sasai, H. Enantioselective cyclization of 4-alkenoic acids via an oxidative allylic C–H esterification. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3506-3509.
- [112] Gormisky, P. E.; White, M. C. Synthetic versatility in C–H oxidation: A rapid approach to differentiated diols and pyrans from simple olefins. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12584-12589.
- [113] Tran, B. L.; Driess, M.; Hartwig, J. F. Copper-catalyzed oxidative dehydrogenative carboxylation of unactivated alkanes to allylic esters via alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17292-17301.
- [114] Bissot, T. C.; Benson, K. A. Oxidation of butane to maleic anhydride. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1963**, *2*, 57-60.
- [115] Kharasch, M.; Fono, A. Communications - A new method of introducing peroxy groups into organic molecules. *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 324-325.
- [116] Kharasch, M.; Fono, A. Communications - Radical substitution reactions. *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 325-326.
- [117] Andrus, M. B.; Argade, A. B.; Chen, X.; Pamment, M. G. The asymmetric kharasch reaction. Catalytic enantioselective allylic acyloxylation of olefins with chiral copper(I) complexes and tert-butyl perbenzoate. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2945-2948.
- [118] Samadi, S.; Arvinnezhad, H.; Nazari, S.; Majidian, S. Enantioselective allylic C–H bond oxidation of olefins using copper complexes of chiral oxazoline based ligands. *Top. Curr. Chem.* **2022**, *380*, 1-52.
- [119] Fiaz, M.; Athar, M.; Rani, S.; Najam-ul-Haq, M.; Farid, M. A. One pot solvothermal synthesis of Co₃O₄@ UiO-66 and CuO@ UiO-66 for improved

- current density towards hydrogen evolution reaction. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *239*, 122320.
- [120] Hong, Z. S.; Cao, Y.; Deng, J. F. A convenient alcoholthermal approach for low temperature synthesis of CuO nanoparticles. *Mater. Lett.* **2002**, *52*, 34-38.
- [121] Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850-13851.
- [122] Dubal, D. P.; Dhawale, D. S.; Salunkhe, R. R.; Jamdade, V. S.; Lokhande, C. D. Fabrication of copper oxide multilayer nanosheets for supercapacitor application. *J. Alloys Compd.* **2010**, *492*, 26-30.
- [123] Abid, H. R.; Ang, H. M.; Wang, S. Effects of ammonium hydroxide on the structure and gas adsorption of nanosized Zr-MOFs (UiO-66). *Nanoscale.* **2012**, *4*, 3089-3094.
- [124] Pourkhosravani, M.; Dehghanpour, S.; Farzaneh, F. Palladium nanoparticles supported on zirconium metal organic framework as an efficient heterogeneous catalyst for the Suzuki–Miyaura coupling reaction. *Catal. Lett.* **2016**, *146*, 499-508.



Abstract:

In recent years, allylic esters have gained a lot of attention due to their high importance as intermediates in the preparation of pharmaceutical compounds. Allylic oxidation of olefins is an effective method for the synthesis of these esters. In this thesis, first CuO nanoparticles were synthesized and then, by *in situ* incorporation of them into the metal-organic framework UiO-66, the CuO@UiO-66 was prepared as the catalyst. The structure of the synthesized catalyst was characterized by several techniques such as FT-IR, SEM-EDX, XRD, BET and TEM. After that, this synthesized catalyst was used in allylic oxidation of olefins in order to prepare allylic esters by changing different parameters such as solvent, temperature, type and amount of catalyst, type of olefin, and the type of benzoic acid derivative. Eventually, the resulting products were achieved with high yield in a short reaction time. Ultimately, the synthesized allylic esters were verified by ^1H NMR and ^{13}C NMR spectroscopy techniques.



Scheme : synthesis of allylic esters in the presence of metal-organic framework CuO@UiO-66 by allylic oxidation of olefins reaction.

Keywords: allylic oxidation, metal-organic frameworks, heterogeneous catalyst, allylic esters.



University of Kurdistan
Faculty of Sciences
Department of Chemistry

A Thesis
Submitted to the Postgraduate Studies Office in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Degree of M.Sc in Organic Chemistry

Title:

Application of CuO@UiO-66 Metal-Organic
Framework in Allylic Oxidation of Alkenes

By:

Shamsullah Rezajou

The above thesis was evaluated and approved by the following members of the thesis committee with **excellent** quality on September 2022

<u>Position</u>	<u>Name and Title</u>	<u>Signature</u>
1. Supervisor:	Assoct. Prof. Dr. Saadi Samadi	
2. Internal Examiner:	Assist. Prof. Dr. Akram Ashouri	
3. Internal Examiner:	Assoct. Prof. Dr. Mojtaba Amininasab	

Head of Department:

Dr. Rauf Ghavami

Faculty Graduate Coordinator:

Dr. Saber Naseri



University of Kurdistan
Faculty of Sciences
Department of Chemistry

A Thesis

**Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of M.Sc. in Organic Chemistry**

Title:

**Application of CuO@UiO-66 Metal-Organic
Framework in Allylic Oxidation of Alkenes**

By:

Shamsullah Rezajo

Supervisor:

Dr. Saadi Samadi

September, 2022



University of Kurdistan
Faculty of Sciences
Department of Chemistry

A Thesis
Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of M.Sc. in Organic
Chemistry

Title:
Application of CuO@UiO-66 Metal-Organic Framework in Allylic
Oxidation of Alkenes

By:
Shamsullah Rezajo

Supervisor:
Dr. Saadi Samadi

September, 2022