



دانشگاه پیام نور

مرکز ساری

گروه شیمی

# پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

## موضوع :

تهیه واکنشگر دی ( فنیل ) متیل تری فنیل فسفونیم پراکسو دی سولفات و تبدیل اکسیم ها ، فنیل هیدرازونها و سمی کاربازونها به ترکیبات کربونیل مربوطه با این واکنشگر.

## اساتید راهنما :

دکتر مهدی فروزانی

دکتر محمود تاجبخش

## تحقیق و نگارش :

سید مجتبی حسینی

شهریور 1388

## چکیده

محافظت از گروه‌های عاملی ویژه و محافظت زدایی مشتقات محافظت شده، از مراحل مهم بنیادی شیمی آلی سنتزی مولکول‌های چند عاملی است که شامل سنتز کلی محصولات طبیعی است. مشتقات ترکیبات کربونیل مانند اکسیمها، فنیل هیدرازونها و سمی کاربازونها نه تنها برای شناسایی و خلوص ترکیبات کربونیل استفاده می‌شوند، بلکه نقش مهمی را در محافظت ترکیبات کربونیل دارند. بنابر این تهیه ترکیبات کربونیل از مشتقاتشان تحت شرایط آرام، مرحله مهم در سنتز شیمی آلی است. روش کلاسیک برای شکست اکسیمها، فنیل هیدرازونها و سمی کاربازونها به آلدهیدها و کتون‌ها شامل هیدرولیز اسیدی است که برای ترکیبات حساس به اسید مناسب نیست. واکنشگر دی (فنیل) متیل تری فنیل فسفونیم پراکسودی سولفات ترکیبی است که به راحتی توسط افزایش محلول آبی دی (فنیل) متیل تری فنیل فسفونیم کلراید به محلول  $K_2S_2O_8$  در آب تهیه می‌شود. ساختار این ترکیب توسط خصوصیات طیفی و داده‌های فیزیکی شناخته شده است. این واکنشگر امتیازات زیادی نسبت به اکسندهای مشابه مانند زمان کوتاه واکنش، جداسازی آسان و راندمان بالا دارد.

## فهرست مطالب

صفحه

موضوع

### فصل اول..... مقدمه و تئوری.....1-31

- 1-1) نقش و خواص گروههای محافظت کننده.....2
- 2-1) توسعه گروههای محافظت کننده.....2
- 3-1) محافظت زدائی از مشتقات ترکیبات کربونیلی.....3
- 1-3-1) تبدیل اکسیم ها و سمی کاربازونها به ترکیبات کربونیل مربوطه به وسیله اکسایش با سریم (IV).....3
- 2-3-1) استفاده از Dowex-50 در بازیابی ترکیبات کربونیل از اکسیم ها و سمی کاربازونها.....3
- 3-3-1) آمبرلیست -15 یک کاتالیست گزینش پذیر، ملایم و عالی برای بازیابی ترکیبات کربونیلی از مشتقات نیتروژنی.....4
- 4-3-1) 3-کربوکسی پیریدینیوم کلروکرومات یک واکنشگر ارزان و موثر برای شکست پیوندهای دوگانه کربن-نیتروژن تحت شرایط غیرآبی.....5
- 5-3-1) پیریدینیوم دی کرومات یک اکسید کننده ملایم، کارا و موثر برای ترکیبات آلی مختلف تحت شرایط غیرآبی.....6
- 6-3-1) استفاده از 1- بنزیل -4- آزا-1- آزونیا بیسیکلو [2,2,2] اکتان پریدات برای شکست پیوندهای دوگانه کربن- نیتروژن تحت شرایط غیرآبی یا خنثی.....7
- 7-3-1) محافظت زدائی سریع و موثر از سمی کاربازونها و توسیل هیدرازونها توسط معرف هگزامتیلن تتراآمین برماید (HMTAB) و -N- برموسوکسینیمید، تحت شرایط ملایم، خنثی و بدون حلال.....8
- 8-3-1) تبدیل توسیل هیدرازونها، سمی کاربازونها، اکسیم ها و فنیل هیدرازونها به ترکیبات کربونیل مربوطه با استفاده از واکنشگر سلننیک انیدرید بنزن (BSA).....9
- 9-3-1) بازیابی آسان ترکیبات کربونیلی از سمی کاربازونها بوسیله پتاسیم برومات.....10
- 10-3-1) شکست پارا- نیتروفنیل هیدرازون ها و سمی کاربازونها با آمونیوم کلروکرومات و تری متیل آمونیوم کلروکرومات جذب شده روی آلومینا تحت شرایط غیرآبی.....10
- 11-3-1) یک روش موثر و انتخابی برای تبدیل اکسیم ها و سمی کاربازونها به ترکیبات کربونیل مربوطه تحت شرایط بدون حلال.....11
- 4-1) کاربرد یون پراکسو دی سولفات در مطالعات سیستیکسی اکسایشها.....14
- 5-1) کاربرد مشتقات پراکسو دی سولفات به عنوان عامل اکسنده و محافظت زدا.....15
- 1-5-1) آلیل تری فنیل فسفونیم پراکسو دی سولفات  $(CH_2 = CHCH_2PPh_3)_2 S_2O_8$ .....15
- 2-5-1) بنزیل تری فنیل فسفونیم پراکسودی سولفات  $(PhCH_2PPh_3)_2 S_2O_8$ .....16
- 3-5-1) متیل تری فنیل فسفونیم پراکسو دی سولفات (MTPPP).....18
- 4-5-1) -n بوتیل تری فنیل فسفونیم پراکسودی سولفات  $(n - BuPPh_3)_2 S_2O_8$ .....20
- 5-5-1) بیس (1- بنزیل -4- آزا-1- آزونیا بی سیکلو [2,2,2] اکتان) پراکسودی سولفات.....20
- 6-5-1) تتراکس (پیریدین) نقره (II) پراکسودی سولفات  $[Ag(py)_4] S_2O_8$ .....20
- 7-5-1) 3,6- بیس (تری فنیل فسفونیم) سیکلو هگزن پراکسودی سولفات (BTPCP).....21

- 24-1-8) آمونیوم پراکسودی سولفات..... 24
- 24-1-9) پتاسیم پراکسودی سولفات در آب..... 24
- 25-1-6) کاربرد مشتقات پراکسو مونو سولفات به عنوان عامل اکسنده و محافظت زدا..... 25
- 25-1-6) بنزیل تری فنیل فسفونیم پراکسی مونو سولفات..... 25
- 31-1-7) هدف تحقیق..... 31

## فصل دوم..... بخش تجربی..... 32-39

- 33-1-2) اطلاعات عمومی..... 33
- 33-2-2) تهیه مواد اولیه..... 33
- 34-2-3) روش عمومی تهیه اکسیم ها..... 34
- 34-2-4) روش عمومی تهیه فنیل هیدرازونها..... 34
- 34-2-5) روش عمومی تهیه سمی کاربازونها..... 34
- 35-2-6) تهیه واکنشگر دی (فنیل) متیل تری فنیل فسفونیم پراکسودی سولفات..... 35
- 35-2-7) تبدیل 4- کلروبنزآلدئیداکسیم به آلدئید مربوطه در حلالها و دماهای مختلف با واکنشگری (فنیل) متیل تری فنیل فسفونیم پراکسودی سولفات..... 36
- 36-2-8) انتخاب نسبت مولی بهینه واکنشگر به ماده اولیه برای اکسایش اکسیم ها، فنیل هیدرازونها و سمی کاربازونها به وسیله واکنشگر دی (فنیل) متیل تری فنیل فسفونیم پراکسودی سولفات..... 37
- 37-2-9) روش عمومی تبدیل اکسیم ها، فنیل هیدرازونها و سمی کاربازونها به ترکیبات کربونیل مربوطه با واکنشگر دی (فنیل) متیل تری فنیل فسفونیم پراکسودی سولفات..... 38
- 38-2-10) محافظت زدایی انتخابی اکسیم ها، فنیل هیدرازون ها و سمی کاربازون ها به ترکیبات کربونیل مربوطه در حضور 2و 4- دی نیترو فنیل هیدرازونها با واکنشگر دی ( فنیل ) متیل تری فنیل فسفونیم پراکسو دی سولفات..... 39

## فصل سوم..... بحث و نتیجه گیری..... 40-51

- 41-1-3) محافظت زدایی اکسیمها، فنیل هیدرازونها و سمی کاربازونها به ترکیبات کربونیل دار مربوطه با واکنشگر دی (فنیل) متیل تری فنیل فسفونیم پراکسودی سولفات..... 41
- 41-2-3) محافظت زدایی اکسیم ها به ترکیبات کربونیل دار مربوطه با واکنشگر دی (فنیل) متیل تری فنیل فسفونیم پراکسودی سولفات..... 42

- 3-2-2) تعیین نسبت مولی بهینه معرف به ماده اولیه برای محافظت زدائی اکسیم ها توسط واکنشگر دی (فنیل) متیل تری فنیل فسفونیم پراکسودی سولفات.....43
- 3-3) محافظت زدایی انتخابی اکسیم ها، فنیل هیدرازون ها و سمی کاربازون ها به ترکیبات کربونیل مربوطه در حضور 2و4- دی نیترو فنیل هیدرازونها با واکنشگر دی ( فنیل) متیل تری فنیل فسفونیم پراکسو دی سولفات.....48
- 3-4) نتیجه گیری.....51

فصل چهارم.....جداول.....52-58

فصل پنجم.....طیفها.....59-72

فصل ششم.....منابع و مراجع.....73-76

# مقدمه و تئوری

### 1-1) نقش و خواص گروههای محافظت کننده:

در مولکولهایی که دارای چندین موقعیت فعال هستند، وقتی قرار باشد یک واکنش به صورت انتخابی روی یکی از موقعیتهای فعال انجام شود، بقیه مواضع باید موقتا محافظت شوند. برای این منظور گروههای محافظت کننده بسیاری توسعه یافتند. یک گروه محافظت کننده باید دارای ویژگیهای زیر باشد. این گروهها باید به صورت انتخابی و با راندمان بالا برای بازیابی سوبسترای محافظت شده واکنش نمایند و در طول واکنش باید پایدار باقی بمانند. گروه محافظت کننده باید با راندمان خوب بوسیله یک روش ساده جدا شود، همچنین ترجیحا نباید تولید واکنشگرهای سمی بنماید و یا به گروه عاملی بازیابی شده حمله کند. گروه محافظ باید تشکیل مشتقی را دهد که براحتی از محصولات جدا شود. گروه محافظت کننده باید نسبت به دیگر مکانهای فعال واکنش، دارای حداقل فعالیت باشد.

### 1-2) توسعه گروههای محافظت کننده:

تا به حال به جز تعداد کمی از گروههای محافظت کننده، بقیه نتوانسته اند این معیارهای رضایتبخش برای سوبستراهای پیچیده را رعایت کنند. در نتیجه به یک تعداد زیادی از گروههای محافظت کننده تکمیلی نیاز می باشد که براحتی در دسترس باشند. قبلا در روشهای سنتزی، یک شیمیدان یک مشتق شناخته شده استاندارد را انتخاب می کرد که در طی واکنش های متوالی پایدار بماند. در بعضی از کارهای مهم بویژه روی کربوهیدراتها، اهمیت محافظت گروههای کربونیل و هیدروکسی، بصورت وسیع آشکار می شود. برای مثال، توضیح مختصری از محافظت انتخابی گروه هیدروکسی نوع اول و دوم در سنتز تری فنیل متیل اترها، در دهه 1870 انجام گرفت [1].

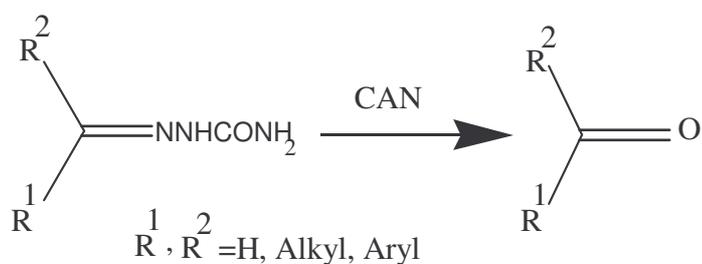
### 3-1) محافظت زدائی از مشتقات ترکیبات کربونیلی:

سمی کاربازونها، تیوکتالها، تیواستالها و دیگر مشتقات ترکیبات کربونیلی، ترکیباتی پایدار و به عنوان گروههای محافظ گروه کربونیلی عمل می کنند که براحتی تهیه می شوند. بازیابی ترکیبات کربونیلی از مشتقات آنها یکی از اهداف مهم در سنتز شیمی آلی می باشد. در اینجا به معرفی واکنشگرها و دیگر شرایط لازم برای محافظت زدائی این مشتقات می پردازیم.

#### 1-3-1) تبدیل اکسیم ها و سمی کاربازونها به ترکیبات کربونیل مربوطه به وسیله اکسایش با

سریم (IV) [2].

اکسیم ها و سمی کاربازونها بوسیله نترات آمونیوم سریک (CAN) به ترکیبات کربونیل مربوطه خود با بازده های خوب تبدیل می شوند. واکنش در حلالهای آبی از قبیل: الکل ها، استونیتریل و اسید استیک و در دمای صفر درجه سانتیگراد یا پائینتر به سرعت قابل انجام است. این روش برای بازیابی آلدهیدها و کتونها از مشتقات آنها نسبت به روشهای هیدرولیز در بعضی موارد ارجحتر می باشد.

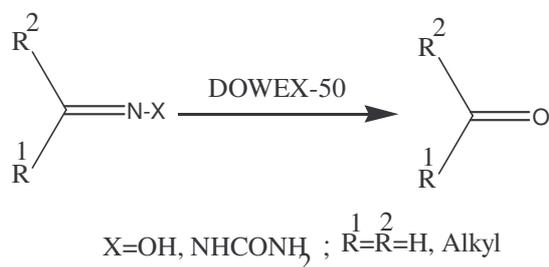


#### 2-3-1) استفاده از Dowex-50 در بازیابی ترکیبات کربونیل از اکسیم ها و سمی

کاربازونها [3].

اغلب روشهای ارائه شده برای بازیابی ترکیبات کربونیل برای مولکولهای ساده مفید بوده و برای مولکولهای پیچیده مناسب نیستند، چون: 1) باعث اکسایش یا کاهش دیگر گروههای قابل اکسید

شدن یا قابل احیاء شدن موجود در مولکول می شوند. (2) اکسایش یا احیاء اضافی کتونها یا آلدهیدهای آزاد شده را سبب می شوند و اغلب این معرفها سمی و گران می باشند. در این روش از یک رزین تعویض کاتیون، *Dowex-50* برای بازیابی ترکیبات کربونیل از اکسیم ها و سمی کاربازونها استفاده می شود. در این واکنش، مشتق ترکیب کربونیل (اکسیم یا سمی کاربازون) با یک سوسپانسیون آبی از *Dowex-50* گرما داده و همزده می شود.



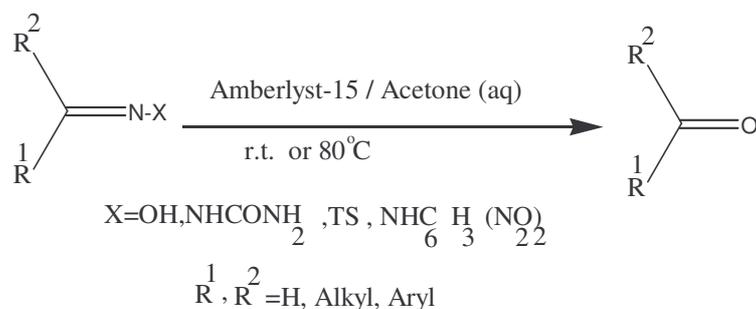
کتونها به آسانی با بازده های بالا تهیه می شوند در صورتیکه آلدهیدها به آهستگی تشکیل می شوند. این روش برای بازیابی بسیار خوب  $\beta$ -کتواسترها و بازیابی یک کتون در حضور یک آلدهید مناسب است.

### 3-3-1) آمبرلیست-15 یک کاتالیست گزینش پذیر، ملایم و عالی برای بازیابی ترکیبات

کربونیلی از مشتقات نیتروژنی [4].

اکسیم ها، سمی کاربازونها، 2 و 4-دی نیتروفنیل هیدرازونها و توسیل هیدرازونها به ترکیبات کربونیلی مربوطه اغلب با بازده های پائین از طریق تبادل تعادلی با استون آبی تبدیل می شوند و استفاده از کاتالیست اسیدی آمبرلیست-15 اغلب نتایج خوبی را با مشتقات آلدهیدی داده است. گروههای حساس به اسید تحت این شرایط واکنشی بکار گرفته می شوند. روشهایی که تاکنون عنوان شده اند در استفاده از استون با کمپلکس تری فلئورید بور- اترات بعنوان کاتالیست، گزارش شده

است که فقط با توسیل هیدرازونها مفید است. ارکر<sup>1</sup> و همکارانش، برای بازیابی کتونها از ترکیبات نیتروژنی، استون را بکار بردند. اما این روش برای آلدهیدها کاربرد ندارد، بطوریکه اگر برای مدت زمان طولانی استفاده شود بازده های پائینی را در بر خواهد داشت. در اینجا آمبرلیست-15 یک رزین تعویض یون شبکه ای که حاوی گروههای سولفونیک اسید قوی می باشد بعنوان یک کاتالیست خوب برای بازیابی ترکیبات کربونیل از مشتقات نیتروژنی آنها بکار می رود. در این روش واکنش در دمای اتاق یا 80 درجه سانتیگراد با حل شدن ساده مشتق کربونیل در استون آبی با یک مقدار معین از آمبرلیست-15 بعنوان کاتالیست به مدت 5 تا 24 ساعت، انجام می گیرد.



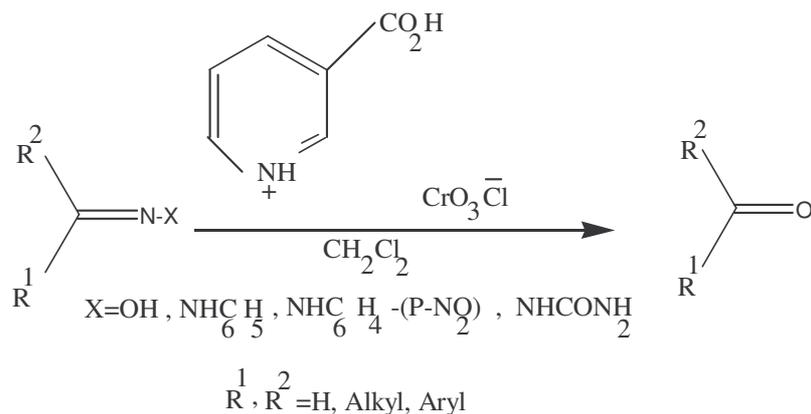
### 1-3-4) 3-کربوکسی پیریدینیوم کلروکرومات یک واکنشگر ارزان و موثر برای شکست

پیوندهای دوگانه کربن- نیتروژن تحت شرایط غیرآبی [5].

3- کربوکسی پیریدینیوم کلروکرومات یک معرف پایدار و ارزان می باشد که به آسانی تهیه می شود با

این معرف اکسیم ها، فنیل هیدرازون ها، پارا- نیتروفنیل هیدرازون ها، سمی کاربازونها و آزین ها به

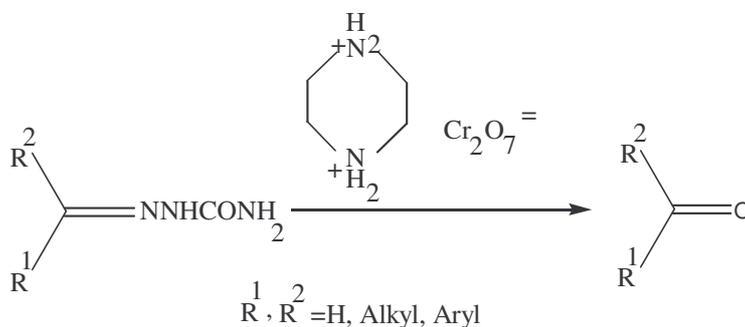
ترکیبات کربونیل مربوطه با راندمانهای بسیار خوب تبدیل می شوند.



اکسایش اضافی آلدوکسیم ها به کربوکسیلیک اسیدهای مربوطه تحت این شرایط انجام نمی گیرد. معرف 3-کربوکسی پیریدینیوم کلروکرومات، یک جامد زرد تا نارنجی رنگ و پایدار می باشد که به راحتی از واکنش اسید نیکوتینیک با تری اکسید کروم (VI) در اسید کلریدریک تهیه می شود. این معرف ترکیبات نیتروژنی را در دی کلرومتان و استونیتریل جوشان به ترکیبات کربونیل مربوطه اکسید می کند، همچنین این معرف در حلالهای قطبی از قبیل استونیتریل و استون محلول و در کلروفرم و دی کلرومتان به مقدار جزئی حل می شود در حالیکه در بنزن و هگزان نرمال غیرقابل حل می باشد.

### 1-3-5) پپیرازینیوم دی کرومات یک اکسید کننده ملایم، کارا و موثر برای ترکیبات آلی

مختلف تحت شرایط غیرآبی [6].



اکسایش گروههای عاملی ترکیبات آلی بوسیله کروم (VI) در محیط آبی و تحت شرایط اسیدی یا خنثی و در برخی موارد استفاده از حلالهای کمکی برای بهتر حل شدن واکنش دهنده های آلی معرفی

شده است. در اغلب این موارد *PH* پائین محیط واکنش و تشکیل آب، استفاده از این معرفها را برای اکسایش مولکولهای که حاوی گروههای حساس به اسید یا آب هستند را، محدود می کند. یک تعداد از کمپلکس های اکسوکرومیوم آمین برای این منظور توسعه و گزارش شدند.

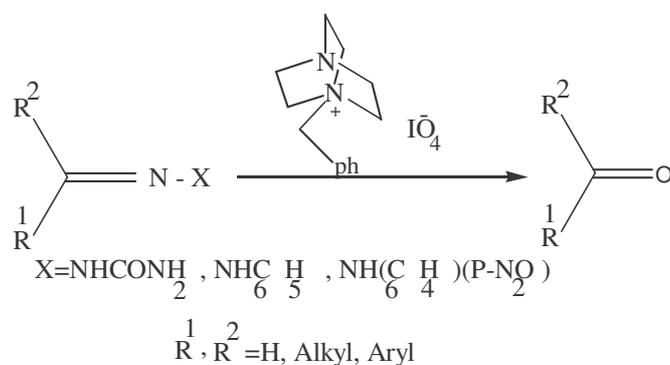
یک دسته مهم از این کمپلکس ها آمین دی کرومات ها می باشند که اولین آنها، معرف پیریدینیوم دی کرومات (*py-DC*) می باشد که توسط کوری و اسمیت<sup>1</sup> گزارش شد، که تیول ها را به دی سولفیدهای آنها و اکسیم ها را به ترکیبات کربونیل مربوطه تبدیل می کند. پیریرازینیوم دی کرومات (*Pz-DC*) یک ترکیب پایدار است که به آسانی تهیه می شود و بدون اینکه فعالیت آن از بین برود می توان آنرا ماهها نگهداری کرد. (*Pz-DC*) در آب، استون، تتراهیدروفوران و دی متیل فرمامید محلول و در کلروفرم و استونیتریل بطور جزئی حل می شود و در دی کلرومتان، سیکلوهگزان، هگزان و تولوئن غیرقابل حل می باشد.

6-3-1) استفاده از 1-بنزیل-4-آزا-1-آزونیابیسیکلو [2.2.2] اکتان پیریدات برای شکست

پیوندهای دوگانه کربن- نیتروژن تحت شرایط غیرآبی یا خنثی [7,8].

1-بنزیل-4-آزا-1-آزونیابیسیکلو [2.2.2] اکتان پیریدات (*BAABCP*) یک جامد نارنجی رنگ و

براحتی قابل تهیه است و در شرایط غیرآبی اکسید کننده خوبی محسوب می شود.

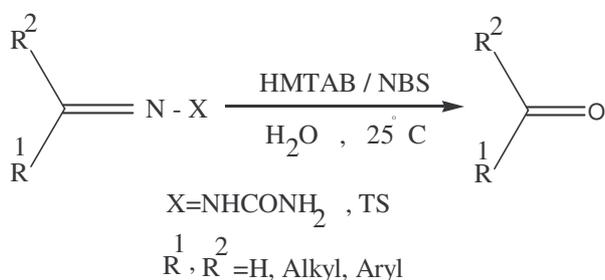


تحت این شرایط، این معرف، فنیل هیدرازونها، پارا-نیتروفنیل هیدرازونها، سمی کاربازونها و بتا-کتوسولفیدها را به ترتیب به ترکیبات کربونیل و بتا-کتوسولفوکسیدهای مربوطه تبدیل می کند. واکنش در استونیتریل جوشان با راندمان بالا و انتخابگری بسیار خوب انجام می شود.

### 1-3-7) محافظت زدائی سریع و موثر از سمی کاربازونها و توسیل هیدرازونها توسط معرف

هگزامتیلن تتراآمین برماید (*HMTAB*) و *N*-برموسوکسینیمید، تحت شرایط ملایم، خنثی و بدون حلال [9].

در این روش مخلوطی از سمی کاربازون و معرف مربوطه در حضور مقدار بسیار کمی آب و بدون حضور حلال مخلوط شده و بهم می خورد و در زمان بسیار کوتاه محصول با راندمان عالی بدست می آید.

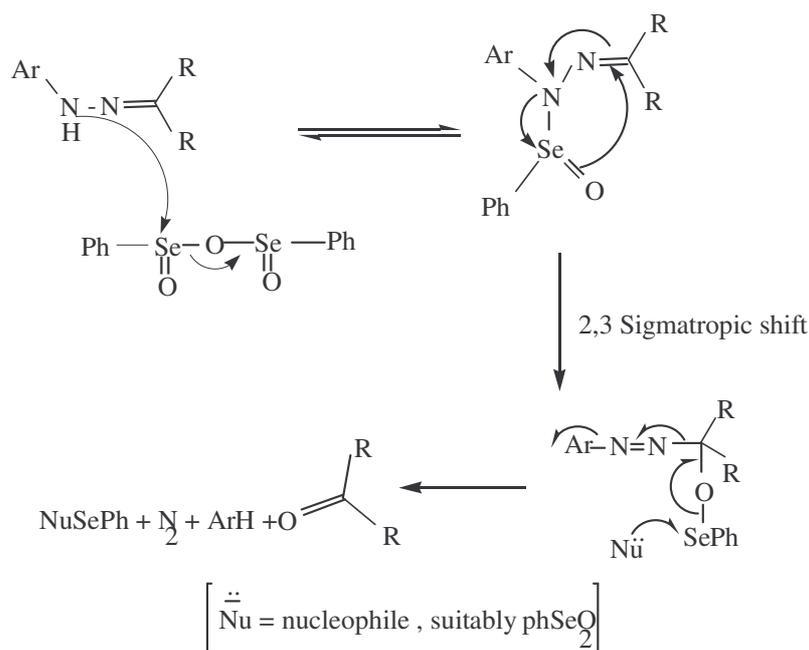


از مزایای این روش این است که این معرفها بر باند دو گانه کربن- کربن اثری ندارند و همچنین گروه هیدروکسی نوع دوم را اکسید نمی کند. مزیت شایان ذکر این روش این است که اکسایش اضافی آلدئیدها به کربوکسیلیک های مربوطه انجام نمی گیرد.

8-3-1) تبدیل توسیل هیدرازونها، سمی کاربازونها، اکسیم ها و فنیل هیدرازونها به ترکیبات

کربونیل مربوطه با استفاده از واکنشگر سلنیک انیدرید بنزن (BSA) [10].

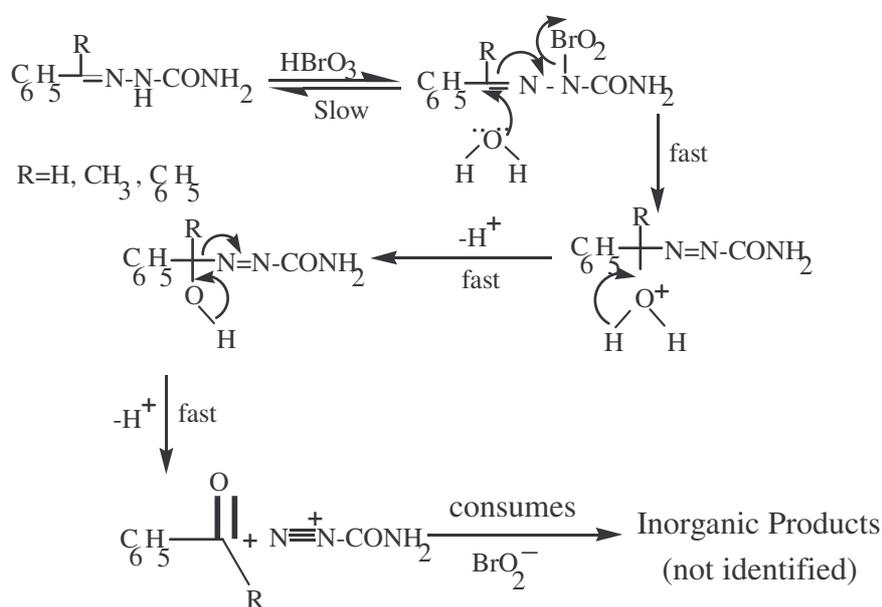
در این روش برای تبدیل مشتقات دارای پیوندهای  $C=N$  به ترکیبات کربونیل مربوطه از سلنیک انیدرید بنزن استفاده می شود. روش کار به این صورت است که نسبت های مولی برابر از واکنشگر و مشتقات دارای پیوندهای  $C=N$  در حلال تتراهیدروفوران در دمای 40-50 درجه سانتیگراد حرارت داده می شوند. مطالعات *ESR* نشان می دهد که واکنش از طریق رادیکالی پیش نمی رود بلکه احتمالاً از طریق مکانیسم زیر انجام می گیرد.



این واکنشگر به طور انتخابی با فنیل هیدرازونها، پارا-نیتروفنیل هیدرازونها، اکسیم ها، توسیل هیدرازون ها و سمی کاربازونها به خوبی واکنش می دهد ولی با دی نیتروفنیل هیدرازونها،  $N,N$ -دی متیل هیدرازونها و دی متیل اکسیم ها واکنش نمی دهد و یا بسیار جزئی واکنش می دهد.

### 9-3-1) بازیابی آسان ترکیبات کربونیلی از سمی کاربازونها بوسیله پتاسیم برومات [11].

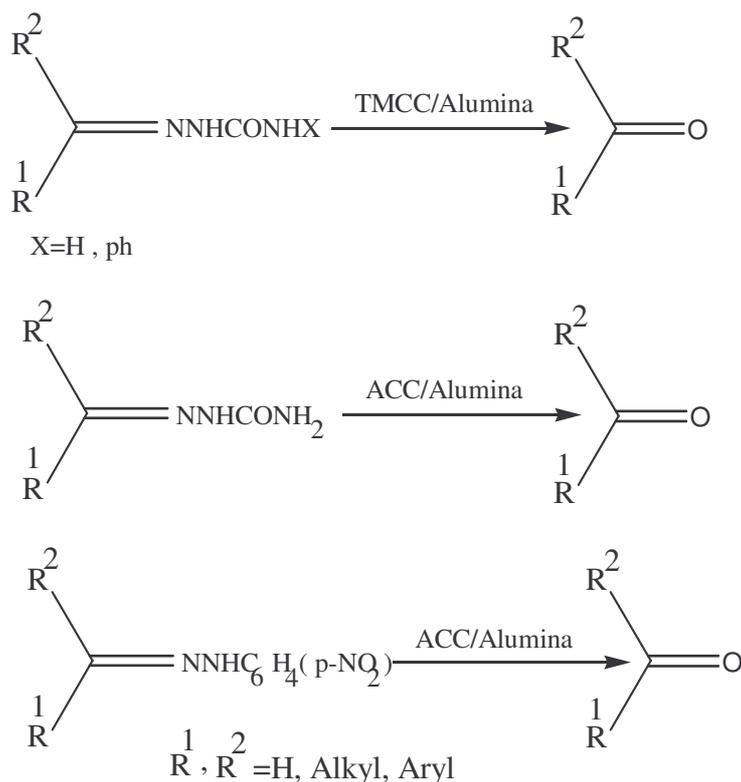
تبدیل سمی کاربازونها به آلدهیدها و کتون ها بوسیله پتاسیم برومات، با راندمان خوب در دمای پائین انجام می گیرد. سرعت این گونه از واکنشها کمتر تحت تاثیر تغییر استخلاف روی حلقه فنیل و یا قطبیت محیط قرار می گیرد. پیشنهاد می شود که واکنش از طریق تشکیل یک حد واسط،  $N$ -برومات استر در مرحله آهسته واکنش که به اندازه واکنش دهنده ها قطبی می باشد پیش برود.



### 10-3-1) شکست پارا- نیتروفنیل هیدرازون ها و سمی کاربازونها با آمونیوم کلروکرومات و

تری متیل آمونیوم کلروکرومات جذب شده روی آلومینا تحت شرایط غیرآبی [12,13].

پیش از این آمونیوم کلروکرومات جذب شده روی آلومینا (*ACC/Alumina*) بعنوان یک واکنشگر موثر برای اکسایش الکل ها و اکسیم زدائی تحت شرایط غیرآبی گزارش شده است. اکسایش مازاد آلدهیدها، به کربوکسیلیک اسید مربوطه آنها صورت نمی گیرد. از مزایای این روش می توان به شرایط ملایم واکنش، سادگی استخراج و بازده های بالا محصولات اشاره کرد.



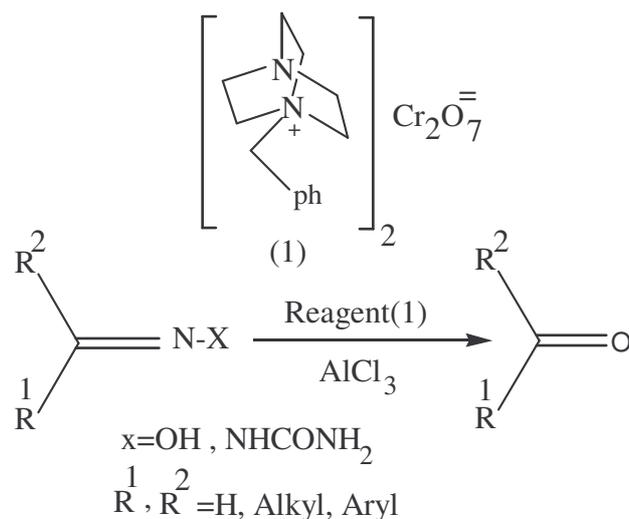
11-3-1) یک روش موثر و انتخابی برای تبدیل اکسیم ها و سمی کاربازونها به ترکیبات

کربونیل مربوطه تحت شرایط بدون حلال [14].

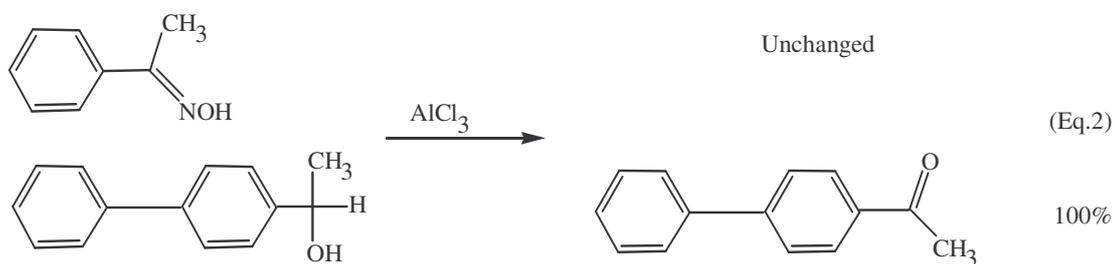
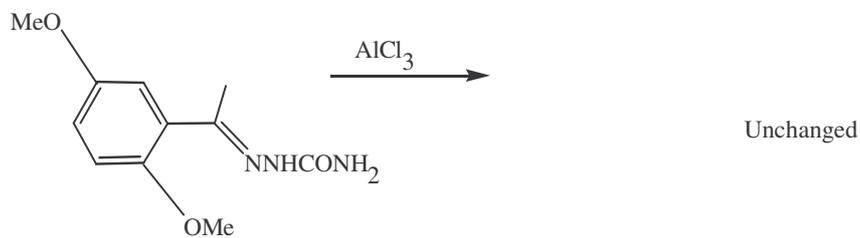
معرف 1-بنزیل-4-آزا-1-آزونیا بیسیکلو [2.2.2] اکتان دی کرومات (BAABCD) براحتی در دمای اتاق تهیه می شود و ماهها بدون اینکه فعالیت آن از بین برود قابل نگهداری است. در استونیتریل، استون و  $N,N$ -دی متیل فرماید قابل حل است، در کلروفرم، اتیل استات و دی کلرومتان بطور جزئی حل می شود و در تتراکلریدکربن و هگزان نرمال و دی اتیل اتر نامحلول می باشد.

BAABCD یک واکنشگر جدید و موثر برای شکست اکسایشی باند دو گانه  $C=N$  اکسیم ها و سمی کاربازونها در حضور آلومینیم کلرید می باشد. استفاده از این واکنشگر در حضور آلومینوم کلرید، اکسیم ها و سمی کاربازونهای مختلفی را با راندمان خوب به آلدهید و کتونهای مربوطه

محافظت زدائی می کند. در این واکنش *BAABCD*، آلومینیوم کلرید و اکسیم ها یا سمی کاربازونها در دمای اتاق به سادگی مخلوط می شوند. زمانهای واکنش بین 22 تا 55 ثانیه و راندمان واکنشها 79-95٪ می باشد نکته قابل توجه اینکه در این شرایط، آلدهیدها تحت اکسایش مازاد با این معرف به کربوکسیلیک اسیدهای مربوطه تبدیل نمی شوند.



در واکنش استوفنون اکسیم با این معرف بدون حضور آلومینیوم کلرید پس از گذشت حتی 30 دقیقه پیشرفتی مشاهده نشد. از دیگر مزایای این معرف این است که اکسیم ها را در حضور سمی کاربازونها بطور انتخابی اکسید می کند. مطابق معادله (1) وقتی مخلوط هم مولار از 3، 4-دی متوکسی بنزآلدهید اکسیم و 2، 5-دی متوکسی بنزآلدهید سمی کاربازون با این معرف همزمان وارد واکنش می شوند، فقط اکسیم بطور انتخابی به ترکیب کربونیل مربوطه اکسید می شود و سمی کاربازون بدون تغییر باقی می ماند. از طرفی در مخلوطی از استوفنون اکسیم و 1-بی فنیل اتانول، فقط اکسایش بنزیلیک الکل به کتون مربوطه با بازده 100٪ انجام می شود (معادله 2).



وقتی اکسیم  $\beta, \alpha$  - غیراشباع و مشتق سمی کاربازون آن وارد واکنش می شوند، فقط پیوند  $C=N$  بطور انتخابی به ترکیبات کربونیل مربوطه اکسید می شوند و معرف در اکسیدکردن پیوند دو گانه کربن-کربن بی تاثیر است.

پایداری و سهولت تهیه معرف *BAABCD*، سادگی روش استخراج، راندمان های بالای محصولات و شرایط بدون حلال از مزایای این روش است.

#### 1-4) کاربرد یون پراکسو دی سولفات در مطالعات سینتیکی اکسایشها:

عبارت پراکسی دی سولفات برای *CHEMICAL ABSTRACT* به کار برده می شود، در حالی که آیوپاک نام پراکسو دی سولفات را پیشنهاد کرده است، نام عمومی دیگری که بکار برده می شود، پرسولفات می باشد.

یون  $S_2O_8^{2-}$  از عوامل اکسنده ای است که در محلول های آبی شناخته شده است. پتانسیل



معادل 2/01- ولت تخمین زده می شود. به هر حال واکنشهایی که این یون در آن ها شرکت دارد، عموماً در دمای عادی کند پیش می رود. در ضمن بسیاری از اکسایشهای  $S_2O_8^{2-}$  به صورت سینتیکی مطالعه شده اند. پلی مریزاسیون هایی وجود دارد که از یون  $S_2O_8^{2-}$  استفاده می کنند و در اینجا تنها مواردی ذکر می شود که در آن ها وجوهی از مکانیزم های عمومی اکسایشهای پراکسی دی سولفات وجود داشته باشد. برای بسیاری از عوامل احیا کننده، اکسید شدن به وسیله پراکسی دی سولفات در دمای معمولی (25 درجه سانتیگراد) پیشرفتی نمی کند، مگر آن که از کاتالیزور استفاده شود. یون نقره (*I*) کاتالیزوری است که بیشترین مطالعه در مورد این واکنش ها به کمک آن صورت گرفته است، حال آن که در مطالعاتی نیز از یون مس (*II*) استفاده شده است. سرعت واکنش هایی که به وسیله این یونها کاتالیز شدند، بدون استثناء از تراکم عامل احیا کننده مستقل بوده، ولی با توان اول یون پراکسی دی سولفات و تراکم کاتالیست مرتبط بوده است. بنابراین مطالعات سینتیکی عموماً به دو دسته تقسیم می شوند [16]:

(a) آنان که از یون نقره به عنوان کاتالیست استفاده می کنند.

(b) مطالعات بدون کاتالیست

البته در برخی موارد هر دو نوع مورد مطالعه قرار گرفتند.

اکسایشهای بدون کاتالیزور نیز به سه دسته تقسیم می شوند.

الف) واکنش هایی که سرعت آن ها به توان اول تراکم پراکسی دی سولفات مرتبط بوده، ولی از تراکم عامل احیا کننده مستقل می باشد.

ب) واکنش هایی که سرعت رشد آن ها با توان اول تراکم عامل احیا و عامل اکسایش مرتبط است.

ج) مطالعاتی که طبیعت حد واسط دارند و در آن ها از توان های کسری مواد واکنش دهنده و تغییرات مرتبط با خصوصیات خود کاتالیزوری استفاده می شود.

## 1-5) کاربرد مشتقات پراکسو دی سولفات به عنوان عامل اکسنده و محافظت زدا :

### 1-5-1) آلیل تری فنیل فسفونیم پراکسو دی سولفات $(CH_2 = CHCH_2PPH_3)_2S_2O_8$ :

آلیل تری فنیل فسفونیم پراکسو دی سولفات (*ATPPD*) معرف موثری است که برای اکسایش

الکلهای نوع اول، دوم، تری متیل سیلیل اترها و هیدرا پیرانیل اترها به ترکیبات کربونیل مربوطه در

دمای جوش استون نیتریل با نسبت مولی 1/1:1 معرف به ماده واکنش دهنده بکاررفته است [17].