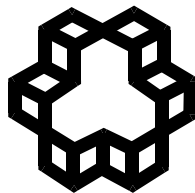


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

تاسیس ۱۳۰۷

دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

موضوع :

گسستن اکسایشی پیوندهای C=N به C=O
در حضور کلسیم هیپوکلریت تثبیت شده
بر روی مونتموریلونیت K ۱۰ مرطوب

استاد راهنما :

دکتر برهمن موثق

نگارش :

ابراهیم دهاقین

اسفند ماه ۱۳۸۲

تقدیر و تشکر

پژوهشی که گزارش آن تقدیم می گردد حاصل زحمات و راهنمایی های بی دریغ و ارزنده استاد گرامی آقای دکتر موثق است که در تمام مراحل انجام ، تدوین ، تصحیح و تکمیل آن از وجود ایشان بهره مند گشتم و بدین وسیله مراتب سپاس و تشکر خود را نزد ایشان تقدیم می دارم. همچنین سپاس بی پایان خود را نزد اساتید گرامی سرکار خانم دکتر رستمی زاده و جناب آقای دکتر بلالایی و دکتر درویش که در مراحل انجام این پژوهش مرا مورد لطف و کمکهای خود قرار دادند ابراز می دارم.

از ریاست محترم دانشکده علوم جناب آقای دکتر جباری و ریاست محترم تحصیلات تکمیلی دانشکده علوم جناب آقای دکتر مهجانی و دیگر اساتید گرامی گروه شیمی که همواره پشتیبان دانشجویان بوده اند کمال تشکر را دارم.

در اینجا جا دارد از کمکهای آقای عباسپور مسئول دستگاه ^{90}NMR مگاهرتز دانشگاه تربیت مدرس ، جناب آقای خانلو ، آقایان سعیدی فر و رسولی و سرکار خانم اسماعیلی کارشناسان محترم آموزشی دانشکده ومسئولین گرامی مرکز کامپیوتر آقایان مهندس فرج زاده و سلیمانی ، مسئولین گرامی مرکز کتابخانه ، انتشارات ، شیشه گری و کلیه دست اندرکاران دانشگاه خواجه نصیر که در مدت تحصیل در این دانشگاه از الطاف آنان بهره مند شده ام ، سپاسگزارم .

در خاتمه از کلیه دوستانم در داخل دانشگاه به خصوص آقایان مصدق ، حسینی ، اصغری و سرکار خانم گلستانی ، شمسی پور و نوجوان تشکر کرده و آرزوی موفقیت و سربلندی برای این عزیزان را دارم .

ابراهیم دهاقین

۱۳۸۲

تقدیم به همسر عزیزم بخاطر تمام زحماتش

و

به پدر و مادر عزیزم اولین معلمان زندگیم

چکیده

هیپوکلریت کلسیم تثبیت شده بر روی خاک مونتوریلونیت K_{10} که یک واکنشگر نسبتاً پایدار است و براحتی می توان آنرا نگهداری نمود ، بعنوان واکنشگری مؤثر جهت شکستن اکسایشی پیوند دوگانه کربن - نیتروژن در ترکیبات اکسیمی ، سمی کاربازونی و توسیل هیدرازونی معرفی می شود . واکنش اکسایشی بصورت ملایم ، در دمای اتاق با بازده خوب و زمان کوتاه ، ترکیبات کربونیل دار مربوطه را تولید می نماید . از محاسن این روش اجتناب از واکنشگرهای سمی و اسیدهای معدنی و فرآوری های طولانی است.

بخش اول

تئوری

کانیهای معدنی واکسیدانهای تثبیت شونده

۱-۱ مقدمه

امروزه یکی از اصلی ترین رقابت ها بین شیمییدانان این است که قبل از توسعه روشهای سنتز شیمیایی خود ، روشی را انتخاب کنند که کمترین آلودگی را برای محیط زیست به ارمغان آورد . در سطح بالاتر فرآیندهایی که در کارخانجات شیمیایی انجام میگردد می بایست از این اصل پیروی کنند و سبب خسارات دائمی و جبران ناپذیر به محیط زیست و اختلال در تعادل آن نشوند . همچنین روشهایی برای بهینه سازی مصرف انرژی و مواد اولیه ایی که در سنتز مواد شیمیایی مصرف می شوند ، باید مورد مطالعه و بررسی قرار گیرد . بخشی از شیمی که مستقیماً با رسیدن به اهداف فوق اختصاص یافته است ، شیمی سبز نام گرفته است و اکثر کشورها برنامه هایی جهت تشویق محققان در نظر گرفته اند که هرگونه ایده یا فرآیندهای شیمیایی اعم از سنتز ، آنالیز، جداسازی، کنترل واکنش و شناسایی کاتالیزورها یا شرایط واکنش که سبب کاهش در آلاینده های محیط زیست شوند را مورد حمایت قرار دهند [۱].

تلاشهایی برای شناسایی طرحهای شیمیایی صنعتی و سازگار با محیط زیست نیز صورت گرفته است . از این طرحها می توان در سنتز های آزمایشگاهی یا تولید محصولات صنعتی استفاده نمود ، بعنوان مثال می توان به موارد ذیل اشاره کرد :

- ۱ - توسعه شرایطی که واکنش ها ملایمتر انجام شوند ما نند : اجتناب از اسیدها یا بازهای قوی و محیط های خورنده دیگر و نیز پائین آوردن دما و فشار در واکنش .
- ۲ - کاهش تعداد مراحل واکنش .
- ۳ - تنظیم شرایطی که در آن منزوی ساختن محیط واکنش و مراحل خالص سازی مؤثرتر انجام شود .
- ۴ - جایگزین کردن واکنشگرها و مواد اولیه گران قیمت و خطرناک با نوع اقتصادی تر و امن تر آن.
- ۵ - توسعه مراحل عاری از حلال^۱ یا به حداقل رساندن استفاده از حلال و یا استفاده از حلالهایی که بطور کمی بتوان آن را با قیمت نازلی دوباره بازیابی نمود .
- ۶ - کشف مراحل سنتزی که در آن واکنش های ناحیه گزین یا فضا گزین دیده شود .

1.Solvent free

۱-۲ کنترل آلودگی محیط زیست توسط کاتالیزورها

برای رسیدن به بسیاری از این اهداف ، کاتالیزورها به کمک شیمییدانان آمدند . کاتالیزورها می توانند ساده یا پیچیده ، مصنوعی یا طبیعی باشند و قادرند واکنش هایی را که غیر عملی اند در شرایط ملایمتری ممکن سازند . یک خانواده مهم از کاتالیزورها که شیمییدانان در گیر با کارسنتز به آن توجه زیادی کرده اند ، مشتقاتی از خاک های معدنی یا بطور دقیق تر خاک چینی^۱ و زئولیت^۲ ها می باشند .

سالهای اخیر شاهد رشد فزاینده در استفاده از خاکهای معدنی بعنوان محیط واکنش های آلی بوده است [۲-۶] ، حتی این رشد به اندازه ای بوده است که در آینده ، بعلت مزایای خاصی که در استفاده از سطوح جامد وجود دارد ، شیمییدانان بجای اینکه از سیستم متداول همگن استفاده کنند ، سنتز شیمی آلی را در محیط های ناهمگن انجام خواهند داد [۳] . خاک های معدنی بخاطر طبیعت ذاتی و نیز مساحت خیلی زیادشان خاصیت جذب و تبادل یونی را دارند و بهمین علت می توان از آنها استفاده های ذیل را برد [۷] :

الف) بعنوان یک عامل کاتالیزوری فعال

ب) بعنوان تثبیت کننده خنثی یا با کاربرد ثانویه

ج) بعنوان پر کننده به کاتالیزور های جامد دیگر افزوده شوند تا خواص فیزیکی مورد نیاز را بدهد ، مانند : مقاومت در برابر فرسایش ، دارا بودن چگالی ، ظرفیت گرمایی خاص و

۱ ۳ ساختار معدنی خاک های چینی

خاکهای چینی از لایه های سیلیکاتی ساخته شده اند . آنها مواد کریستال شکلی هستند که از ذرات خیلی ریز با اندازه ای در حدود ۱-۱۵۰ میکرون (به شکل کلوئید) تشکیل شده اند . دو نوع ساختار لایه ای چهار وجهی و هشت وجهی برای خاکهای معدنی عمومیت دارند [۸] .

۱-۳-۱ ساختار لایه ای

ساختار چهار وجهی شامل صفحات پیوسته ای از سیلیکای چهار گوش است که از سه گوشه بهم متصل شده اند و شبکه شش وجهی را ایجاد کرده اند ، و چهارمین گوشه آن به لایه مجاور

1. Clay
2. Zeolites

متصل است که از کاتیونهای تشکیل شده اند (معمولاً Mg^{2+} یا Al^{3+}) که ایجاد شکل هشت وجهی می نمایند. لایه های هشت گوشه لایه های مسطحی هستند که از لبه بهم متصل اند و در رأس هر هشت گوش کاتیونهای Mg^{2+} یا Al^{3+} قرار می گیرند. این کاتیونها OH^- یا O^{2-} نیز به همراه دارند. خاکهای چینی را بسته به ترتیب قرار گرفتن این لایه ها می توان به دسته های زیر تقسیم بندی کرد:

(الف) صفحات چهار وجهی و هشت وجهی بطور متناوب قرار گیرند (ساختار ۱:۱ یا OT) مانند گروه کائولینیت^۱.

(ب) صفحه هشت وجهی بین دو صفحه چهاروجهی قرار گیرد (ساختار ۱:۲ یا OT) مانند خاک اسمکتیت^۲ که مونتموریلونیت^۳ معروفترین عضو آن است.

(ج) ساختاری که در آن سه لایه TOT با یک لایه از بروسیت^۴ بصورت متناوب قرار گیرد (ساختار ۱:۱:۲) مانند کلریت^۵. ساختارهای دیگری نیز مانند ورمیکولیت^۶ و ایلیت^۷ نیز وجود دارند که در حوصله این مقدمه نمی گنجد.

گاهی کانیهای سیلیکات دار ورقه ای بر اساس تعداد مکانهای هشت وجهی که توسط کاتیونها اشغال شده اند ، تعریف می شوند .

هنگامی که دو مکان از سه مکان خالی به وسیله کاتیونهای سه ظرفیتی اشغال شوند ، به کانی اصطلاحاً دو هشت وجهی^۸ گویند و هنگامی که هر سه مکان خالی توسط کاتیونهای دو ظرفیتی اشغال شوند ، به کانی واژه سه هشت وجهی^۹ اطلاق می شوند .

۱-۳-۲ ترکیب و اجزای خاک معدنی - جانیشینی هم شکلی

محل های چهار وجهی در ماده معدنی خاکهای چینی عمدتاً توسط Si^{4+} پر شده است . در هر صورت ، جانیشینی هم شکل^{۱۰} به وسیله Al^{3+} نیز متداول است . در حالت سه هشت وجهی ، مکانهای هشت وجهی که عموماً توسط Mg^{2+} اشغال شده اند با کاتیونهای دو ظرفیتی از قبیل Fe^{2+}

1. Kaolinite
2. Smectite
3. Montmorillonite
4. Brucite
5. Chlorite
6. Vermiculite
7. Illite
8. Dioctahedral
9. Trioctahedral
10. Isomorphous Substitution

یا Ni^{2+} یا با کاتیونهای تک ظرفیتی از قبیل Li^+ جانشینی هم شکلی انجام می دهند. در حالت دو هشت وجهی نیز که مکانهای هشت وجهی عموماً توسط Al^{3+} پر شده اند، جانشینی هم شکلی را با کاتیونهای سه ظرفیتی Fe^{3+} ، Cr^{3+} یا کاتیونهای دو ظرفیتی شبیه Mg^{2+} یا Fe^{2+} در ساختارهای ۲:۱ انجام می دهند.

هنگامی که کاتیونهای شبکه با یونهای با ظرفیت کمتر متحمل جانشینی هم شکلی شوند (بعنوان مثال جانشینی Mg^{2+} بجای Al^{3+})، یک بار منفی در شبکه از خود بجای میگذارند، که توسط کاتیونهایی نظیر K^+ ، Na^+ ، Ca^{2+} ، H_3O^+ که بین صفحات کانی قرار دارند، موازنه بار می شوند؛ به این کاتیونها، کاتیونهای درون لایه ای گفته می شود. این نکته نیز قابل ذکر است که نقص در لبه های کریستال نیز باعث بار منفی روی لایه ها می گردد.

۳-۳-۱ خواص خاک چینی

۱-۳-۳-۱ تبادل یون

وقتی خاک معدنی خشک است، کاتیونهای درون لایه ای در حفرات شش وجهی صفحات سیلیکاتی قرار می گیرند، اما وقتی با آب تماس پیدا می کنند این کاتیونها دوباره به ناحیه درون لایه ای مراجعت کرده و به آسانی می توانند با یک سری از کاتیون فلزی و نیز غیرفلزی دیگر مبادله شوند [۹]. یکی از کاربردی ترین خواص خاک چینی از این فرآیند نشأت می گیرد.

هنگامی که بار الکتریکی لایه ها زیاد باشند، نظیر میکا، کاتیون درون لایه ای بصورت پیوند یونی، این لایه ها را محکم به یکدیگر متصل می نماید؛ بنحوی که کاتیونهای جذب شده در سطح کانیها دیگر قابل تبادل نیستند. به عکس کاتیونهای جذب شده توسط کانیهای اسمکتیت به سهولت قابل تبادلند زیرا بار منفی لایه ها به اندازه ای نیست که کاتیونها را کامل به خود پیوند زده باشد. میزان غلظت کاتیونهایی که قابل تبادل باشند را ظرفیت تبادل کاتیونی^۱ (CEC) نامند و معمولاً بر حسب میلی اکی والان در ۱۰۰ گرم خاک خشک بیان می کنند. اسمکتیت ها بالاترین CEC را دارند و نوعاً مقدار ۷۰-۱۲۰ میلی اکی والان در ۱۰۰ گ را از خود نشان می دهند.

۱-۳-۳-۲ خاصیت تورم پذیری

بیشتر خاک های معدنی بین لایه هایشان آب جذب می نمایند که این امر باعث جدا شدن لایه ها از یکدیگر و متورم شدن خاک چینی می گردد .

برای متورم شدن موثر خاک چینی ، انرژی آزاد شده توسط کاتیونها و لایه های آب پوشیده می بایست بر نیروهای جاذب بین لایه ها (از قبیل پیوندهای یونی ، واندروالسی یا هیدروژنی) فائق آید .

در خاک معدنی OT (۱ : ۱) (کائولینیت) ، آب پیوند هیدروژنی قوی با گروه های هیدروکسیل لایه های هشت وجهی ایجاد می کنند و در نتیجه براحتی متورم می شوند .
در خاک معدنی TOT (۲ : ۱) توانایی تورم پذیری بستگی به میزان حلال پوشی کاتیونها درون لایه ای و نیز بار لایه دارد .

خاک معدنی با بار لایه ای کم (مانند تالک و پیروفیلیت) ، غلظت کمی از کاتیونهای درون لایه ای را دارند ، بنابراین براحتی متورم نمی شوند (دراین خاکها پیوند بین لایه ها از نوع واندروالسی است و حالت غیر قطبی و هیدروفوب بخود می گیرند) . از سویی ، خاکهای معدنی که بار لایه ای خیلی زیادی دارند (مانند میکا) نیروی الکتروستاتیک قوی ایجاد می کنند ، به نحوی که کاتیونهای درون لایه ای را به شدت جذب می نمایند و اجازه حلال پوشی و تورم را نمی دهند . بین این دو حد ، خاکهای اسمکتیت قرار دارند که بار لایه ای آنها در حد متوسط است ، بنابراین براحتی متورم می شوند . نکته قابل ذکر این است که این گروه دارای فضای بین لایه ای خوبی هستند بنحوی که مساحت سطح تماس لایه های داخلی خاک با مولکولهای آب نسبت به خاکهایی که فضای بین لایه ای کمی دارند چندین برابر است (حدود ۴۰ برابر کائولینیت) .

۱-۳-۳-۳ اسیدیته خاک

کاتیونهای درون لایه ای باعث اسیدی شدن خاک معدنی می شوند . بعضی از این کاتیونها ممکن است پروتون یا کاتیونهای قطبی (مثل Al^{3+}) باشند که خاصیت اسیدی قوی برونشند را دارند [۱۰] . هرچه الکترونگاتیوی M^{+} بزرگتر باشد ، محللهای اسیدی قوی تری نیز ایجاد می شود . گروه های هیدروکسیل انتهایی و اتم های اکسیژنی که نقش پل را بازی می کنند نیز می توانند در اسیدیته برونشند نقش داشته باشند ، حتی انحرافات یا نقص ها در سطح لایه یا لبه های ذرات

خاک نیز باعث باردار شدن لایه ها شده در نتیجه سبب کمی تغییر در اسیدیته برونشند یا لوئیس خاکها می شوند . قدرت اسیدی را معمولاً بصورت مقیاس هامت نشان می دهند . در این مقیاس ، اسیدیته خاک معدنی می تواند با اسید سولفوریک غلیظ نیز مقایسه شود . میزان اسیدیته خاکهای معدنی طبیعی با داشتن کاتیون درون لایه ای Na^+ یا NH_4^+ از $+1/5$ تا -3 تغییر می کند ، (کاتیونهای فلزی تک ظرفیتی و دو ظرفیتی باعث بازی شدن خاک می شوند و مقیاس هامت را مثبت می کنند ، اما کاتیونهای فلزی سه ظرفیتی مثل Al^{3+} و Cr^{3+} و NH_4^+ و پروتون باعث اسیدی شدن خاک شده و مقیاس هامت را منفی می کنند) . شستشوی خاک چینی با اسید معدنی ، از قبیل HCl تابع هامت (H_0) را تا -6 الی -8 پائین می آورد که می توان آن را با مقدار هامت -5 برای اسید نیتریک غلیظ و -12 برای اسید سولفوریک مقایسه کرد . خارج ساختن NH_3 توسط حرارت دادن یونهای NH_4^+ خاک های معدنی نیز سبب بالا رفتن اسیدیته خاک می شود . استفاده از خاکهای معدنی بجای اسیدهای قوی که خوردگی زیادی دارند ، یکی از راهکارهای حفاظت از محیط زیست است .

۱-۳-۴ خاصیت تثبیت کنندگی

خاکهای معدنی می توانند بعنوان یک تثبیت کننده ، واکنشگر را داخل حفراتش یا برروی سطوحش نگه دارد [۱۱ و ۴،۳] . مزیت واکنشگرهای تثبیت شده را می توان بصورت ذیل شرح داد :

الف) به نحو قابل ملاحظه ای باعث سهولت در بکارگیری و استفاده از واکنشگرها می شوند بنحوی که با یک عمل صاف کردن ساده می توان آلاینده ها و واکنشگرهای اضافی را از محصولات جدا نمود و در انتها با تبخیر حلال از مواد صاف شده ، محصول را بصورت خالص ایجاد کرد .

ب) کاهش ناخالصی در محصول بدلیل اتصال واکنشگرها به تثبیت کننده های خاکی

ج) امنیت نسبی بخاطر جذب شیمیایی مواد سمی توسط خاکها

د) کاهش مشکلات زیست محیطی در مرحله فرآوری . بیشتر گونه های معدنی ، اکسیدان- های قوی هستند و اغلب می توانند باعث احتراق شوند . در هر صورت می توان با جذب آن ها توسط تثبیت کننده های خاکی اثرات سوء شان را معتدل تر کرد .

ه) مقاومت خوب گرمایی و مکانیکی . در صورت لزوم اجازه کار در دماهای بالا و هم زدن با سرعت های بالا را می دهد .

و) بهبود در عملکرد واکنشگرها بدلیل پراکندگی خوب واکنشگرها روی محلهای فعال تثبیت کننده حاکی . پخش شدن واکنشگر بر روی خاک معدنی باعث بالاتر رفتن احتمال برخورد بین واکنشگر و مواد اولیه شده ، نیز بدام افتادن واکنشگر و مواد اولیه در منافذ خاکهای معدنی باعث کاهش ابعاد واکنش گشته ، سرعت واکنش را بطور فیزیکی بالا می برد . از طرفی جذب شیمیایی واکنشگرها بر روی خاک باعث سست شدن پیوندها در واکنشگرها شده و سرعت واکنش را بطور شیمیایی بالا می برد .

ز) بهبود در گزینش پذیری واکنش . هنگامی که از واکنشگرهای قوی معدنی (مانند اسید سولفوریک غلیظ و) استفاده می شود گزینش پذیری واکنش نسبت به مواد اولیه کاهش می یابد اما چنانچه واکنش در محیط های ملایم تر مانند خاکهای معدنی که اسیدیت کمتری دارند انجام شود گزینش پذیری واکنش بالاتر می رود .

آلومینا ، سیلیکا و آلومینا سیلیکاتها (خاکهای چینی و زئولیت ها) بدلیل دارا بودن گروه- های هیدروکسیل در سطح لایه ها نقش تثبیت کننده را در واکنشها بازی می کنند . بعنوان مثال پتاسیم پرمگنات تثبیت شده برروی خاکهای معدنی ، الکلهای نوع دوم را به کتون تبدیل می کنند [۱۲] . اکسایش گزینشی الکلهای آلیلی به کتونهای غیر اشباع نیز از جمله خواصی است که به این اکسیدان نسبت می دهند ، زیرا در مقایسه با واکنشگرهای قوی تر یا با مقدار اکسیدان زیادتر پیوندهای الفینی شکسته می شوند و با اکسیدانهای ضعیف تر مدت زمان واکنش طولانی تر خواهد شد . این اکسیدان نسبت به دی اکسید منگنز نیز مزیت دارد زیرا احتیاج به فعال ساختن واکنشگر ندارد .

۱-۳-۴ گروه اسمکتیت

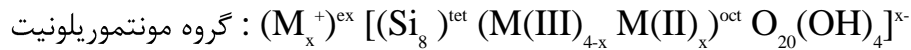
این گروه از خاک چینی ساختار لایه ای دو هشت وجهی یا سه هشت وجهی از نوع TOT را دارند و جانشینی هم شکلی ، بار منفی لایه ای کمتر از $1/2$ بر واحد فرمول را در آن ایجاد می نماید . فضای بین لایه های مجاور در حدود 10 تا 150 \AA می باشد و بطور کلی به طبیعت کاتیونهای درون لایه ای و رطوبت نسبی خاک بستگی دارد .

اسمکتیت ها را بر حسب دو عامل زیر به چهار زیر شاخه تقسیم می کنند :

- نوع لایه های هشت وجهی (دو هشت وجهی یا سه هشت وجهی)

- موقعیت بهتر مواضع بار روی لایه (هشت وجهی یا چهاروجهی)

بعنوان مثال مونتموریلونیت ، اسمکتیت دو هشت وجهی است که بار لایه ای آن بیشتر در مواضع هشت وجهی قرار دارد اما بایدلیت ، اسمکتیت دو هشت وجهی است که بار لایه ای آن بیشتر در مواضع چهار وجهی قرار گرفته است :



M^+ کاتیونهای درون لایه ای قابل مبادله می باشند و M(II) و M(III) کاتیونهای سه ظرفیتی کوئوردینه شده هشت وجهی اند که غیر قابل مبادله اند (مثل Al^{3+} و Mg^{2+}) ، x بار لایه ای است که در حدود $1/2 - 1/5$ می باشد .

از لحاظ علم کانی شناسی ، اسمکتیت ها بطور کلی از خاک معدنی پنتونیت^۱ تشکیل یافته است ، بطور مثال مونتموریلونیت عمدتاً " ۸۰-۹۰٪ وزنی از پنتونیت تشکیل شده است و باقی مانده مخلوطی از ناخالصی های معدنی شامل کوارتز ، کریستوبالیت ، فلدسپار و سایر مواد معدنی بسته به موقعیت جغرافیایی آن خاک ، است .

۱-۳-۴-۱ مونتموریلونیت

مونتموریلونیت ، مهمترین اسمکتیتی است که کاربرد کاتالیزوری دارد . ظرفیت بالای مبادله کاتیونی (CEC) و خاصیت تورم پذیری خوب آن به ما اجازه می دهد تا طیف وسیعی از انواع مونتموریلونیت ها که از لحاظ کاتالیزوری فعال هستند را بسازیم ؛ بطور مثال آنهائیکه شامل کاتیونهای اسیدی ، کمپلکسهای فلزی ، کاتیونهای فعال نسبت به نور و هستند امروزه ساخته شده اند .

اکثر اوقات مونتموریلونیت ها را بعنوان کاتالیزورهای اسید برونشده استفاده می کنند ، این دسته از مونتموریلونیت ها حاوی کاتیونهای قابل تبادل بصوت پروتون یا کاتیونهای قطبی مانند Al^{3+} ، Cr^{3+} یا Fe^{3+} هستند . قدرت مکانهای اسیدی به نوع کاتیونهای درون لایه ای بستگی دارند : $\text{H}_3\text{O}^+ > \text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$. قدرت اسیدی بیشتر ، عموماً ما را به فعالیت بیشتر کاتالیزور هدایت می کند ، اما از قدرت انتخاب پذیری محصولات می کاهد. با انتخاب صحیح کاتیون های

درون - لایه ای می توان قدرت اسیدی مکانها را کنترل نمود و گزینش پذیری کاتالیزورها را بهبود بخشید .

بار منفی روی لایه های مونتموریلونیت از جانشینی هم شکلی Al^{3+} با Si^{4+} در صفحات چهار وجهی و Mg^{2+} با کاتیون Al^{3+} در صفحات هشت وجهی ایجاد می شود ؛ نقص در لبه های کریستال نیز به ایجاد این بار منفی کمک می نماید . اگر تقریباً ۲۰٪ از محل های Al^{3+} با Mg^{2+} جایگزین شود ، مونتموریلونیت دارای غلظت تبادل کاتیونی ۱۰۰ میلی مول M^{+} در هر ۱۰۰ گرم از خاک معدنی خواهد شد . کاتیونهای درون لایه ای خاک مونتموریلونیت عموماً شامل Na^{+} Ca^{2+} ، Mg^{2+} است که به آسانی می توان آنها را با یک سری از کاتیونهای فلزی و غیر فلزی مانند H_3O^{+} ، NH_4^{+} ، Al^{3+} ، Fe^{3+} ، R_4N^{+} ، R_4P^{+} و مبادله کرد . یکی از کاربردی ترین خواص مونتموریلونیت از این واقعیت سرچشمه می گیرد .

واکنشهای آلی متنوعی را که توسط اسیدهای برونشند از قبیل اسید سولفوریک ، اسید نیتریک ، اسید استیک و یا اسید های لوئیس از قبیل کلرید آلومینیوم ، $TiCl_4$ و $FeCl_3$ کاتالیز شده اند را می توان توسط خاک معدنی مونتموریلونیت ، با کارایی بالا تحت شرایط ملایم تر و با گزینش پذیری بیشتر و حتی با راندمان بهتر و زمان واکنش کوتاهتر انجام داد . بعلاوه بخاطر سهولت در جداسازی کاتالیزور از مخلوط واکنش ، مرحله فرآوری و خالص سازی آسان تر خواهد شد . از آنجائیکه کاتالیزور می تواند بازیابی شده و دوباره استفاده شود ، کل فعالیت سنتزی اقتصادی تر و سازگارتر با محیط زیست است .

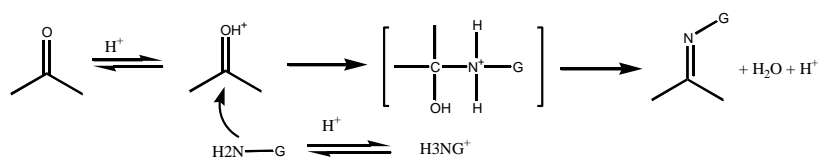
۴-۱ پیوند دوگانه کربن - نیتروژن ، مشتقات ایمینی

قبل از این که روشهای طیف نگاری بطور روزمره در دسترس قرار گیرند ، شیمییدانها با مقایسه نقطه ذوب مشتق ایمین ترکیب مجهول خود با نقطه ذوب مشتقات ایمین هزاران آلدئید و کتون در می یافتند که آیا ساختمان آلدئید و یا کتون مورد مطالعه با آنچه قبلاً شناخته شده است یکسان می باشد یا خیر . بنابراین اولین استفاده از ایمین ها ، شناسایی ترکیبات کربونیل دار ، بوده است .

این مشتقات آمونیاک همانند آمونیاک ، بازی هستند و در نتیجه با اسیدها ترکیب شده تا تشکیل نمک بدهند : هیدروکسیل آمین هیدروکلرید ، $\text{HONH}_3^+\text{Cl}^-$ ؛ فنیل هیدرازین کلرید ، $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_3^+\text{Cl}^-$ ؛ و سمی کاربازید هیدروکلرید ، $\text{NH}_2\text{CONHNH}_3^+\text{Cl}^-$. این نمک ها با سهولت کمتری نسبت به بازهای آزاد شان با هوا اکسید می شوند و این واکنشگرها در همین شکل است که به بهترین وجه نگهداری و مورد استفاده قرار می گیرند . در صورت لزوم ، واکنشگرهای بازی را می توان از نمکهای مربوطه در حضور یک ترکیب کربونیل دار با افزودن یک باز که معمولاً سدیم استات می باشد آزاد ساخت :



اغلب لازم است که میزان اسیدیته محیط واکنش را دقیقاً تنظیم نمود ، بعنوان مثال نشان داده شده است [۱۳] که سرعت تشکیل اکسیم ها در Ph حدود ۴ به بالاترین مقدار خود می رسد ، که به نوع ماده اولیه نیز بستگی دارد . افزایش شامل حمله نوکلئوفیلی به وسیله ترکیب نیتروژن دار به کربن کربونیل می باشد . پروتون دار نمودن اکسیژن کربونیل موجب می شود که کربن کربونیل در برابر حمله نوکلئوفیل آمادگی بیشتری کسب نماید ؛ در این صورت تا آنجا که به ترکیب کربونیل دار مربوط می شود ، افزایش به وسیله قدرت اسیدی زیاد ، تقویت خواهد شد . ولی مشتقات آمونیاک، $\text{H}_2\text{N-G}$ ، نیز می توانند پروتونه شوند و یون $^+\text{H}_3\text{N-G}$ را که فاقد الکترونها ی غیر اشتراکی است که نوکلئو فیل نیست را، تشکیل دهند ؛ در این صورت تا آنجا که به ترکیب نیتروژن دار مربوط می شود ، افزایش ، در قدرت اسیدی پائین تقویت می گردد .



پس شرایطی که در آن افزایش سریعتر انجام می شود ، نتیجه یک نوع مصالحه می باشد : محلول باید به قدر کافی اسیدی باشد تا این که بخش قابل توجهی از ترکیب کربونیل دار پروتونه شود ، ولی نه آنقدر اسیدی که غلظت ترکیب نیتروژن دار آزاد خیلی پائین بیاید . مرحله ۲ که حذف آب از حد واسط می باشد تأثیر کلی بر روی سرعت واکنش ندارد چون مرحله ۲ سریعتر از مرحله ۱ اتفاق می افتد . وقتی pH بالاتر از ۴ می رود ، مرحله ۲ تعیین کننده سرعت می شود زیرا مرحله ۱ با بالا رفتن pH و افزایش نسبی در ترکیب نیتروژن دار آزاد ، سریعتر می شود . اکنون مرحله ۲ است که با کاهش غلظت اسید آرامتر می شود .

۱-۴-۱ اکسیم ها

۱-۱-۴-۱ طرز تهیه اکسیم ها

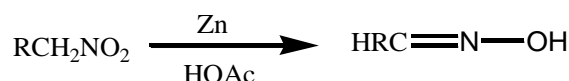
اکسیم ها را به طرق متعددی می توان از ترکیبات کربونیل دار و یا ترکیبات غیر کربونیلی ایجاد نمود که در ذیل به ذکر چند مورد از آن ها می پردازیم :

۱- افزایش هیدروکسیل آمین یا مشتقات آن مثل H_2NOSO_3H ، $HON(SO_3Na)_2$ [۱۴] و یا هیدروکسیل آمین هیدروکلرید [۱۵] به ترکیبات کربونیل دار . همانطور که قبلاً ذکر شد مشتقات هیدروکسیل آمین در محیط بازی مثل سدیم استات یا سود رقیق به باز آزاد هیدروکسیل آمین تبدیل می شوند .

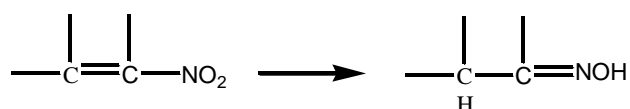
۲- با عبور مخلوطی از بخار کتون ، آمونیاک و گاز اکسیژن از میان کاتالیزور سیلیکاژل می توان اکسیم ها را بدست آورد .

۳- کتونها را می توان با مجاورت با سایر اکسیم ها به اکسیم های مربوطه تبدیل کرد که به آن اکسیم شدن متقاطع گویند [۱۶] .

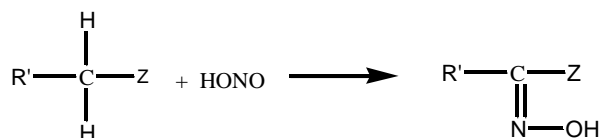
۴- ترکیبات نیترو که حاوی یک هیدروژن α باشند با سوسپانسیون پودر روی در اسید استیک [۱۷] یا سایر واکنشگرها مثل CS_2-Et_3N [۱۸] ، $CrCl_2$ [۱۹] و برای α - نیترو سولفون ها $NaNO_2$ [۲۰] می توانند به اکسیم ها احیاء شوند :



α - نیترو آلکن ها با سدیم هیپو فسفیت و $Pb-HOAc-DMF$ و نیز واکنشگرهای خاص دیگر به اکسیم تبدیل می شوند [۲۱] :



۵- کربنهایی که متصل به گروه هایی از قبیل (COOR, CHO, COR, CONR₂, COO⁻) z = (CN, NO₂, SOR, SO₂R, SO₂NR₂) هستند توسط اسید نیترو یا آلکیل نیتراتها ، نیتروز دار می شوند [۲۲]. این ترکیبات وقتی که هیدروژن قابل توتومری شدن نداشته باشند پایدارند اما در غیر اینصورت ، محصول اکسیم پایدار است :



۱-۴-۲-۱ خواص و کاربردهای ترکیبات اکسیمی

اکسیم ها مشتقات نیتروژنی آلدئیدها و کتونها هستند . این ترکیبات برای جداسازی موثر ، خالص سازی و شناسایی ترکیبات کربونیل دار استفاده می شوند [۲۳]. از اکسیم ها برای تهیه نیتریل ها [۲۴] و آمیدهایی که در اثر نوآرایی بکمن ایجاد می شوند [۲۵] یا برای فعال سازی گروه های کربونیل ونیز گروه های مستقر در موقعیت α ی آن نیز استفاده می شود [۲۶].

از مهمترین کاربردهای اکسیم ها ، محافظت گروه کربونیل می باشد [۲۷]. در مواردی که گروه کربونیل مزاحمت ایجاد می نماید می توان آن را به مشتقات ایمینی از جمله اکسیم ها تبدیل نمود و در انتها توسط یکی از روشهای مرسوم محافظت زدایی نمود .

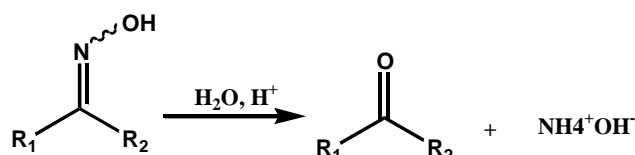
بنابراین همیشه تبدیل اکسیم به گروه های کربونیل مربوطه مورد توجه بوده است ؛ بویژه هنگامی که اکسیم ها از ترکیبات غیر کربونیلی ساخته شده باشند ، روش سنتزی جهت تهیه ترکیبات کربونیلی نیز خواهد بود . محافظت زدایی از اکسیم ها از دیر باز توسط روشهای کلاسیک مثل هیدرولیز اسیدی ، بازی یا در محیط خنثی انجام شده است ، اما هر کدام دارای محدودیتهایی بوده اند. بعنوان مثال هیدرولیز اسیدی برای کتونهای حساس به اسید یا کتونها و آلدئیدهای نامتقارن عملی نیست و نیز هیدرولیز بازی برای کتونهای حساس به باز انجام شدنی نیست ، همچنین هیدرولیز در محیط خنثی بخاطر رسیدن به یک تعادل بطور کامل به محصولات کربونیلی پیش نمی رود و بازده خوبی ندارد . تا کنون روشهای اکسایشی و احیاء جهت رفع معایب روشهای کلاسیک ابداع شده اند.

۵-۱ مروری بر تبدیل اکسیم ها به ترکیبات کربونیل دار مربوطه

۱-۵-۱ روشهای هیدرولیزی

۱-۱-۵-۱ هیدرولیز اسیدی

قدیمی ترین روش کلاسیک برای بازیابی آلدئیدها و کتونها از اکسیمهای مربوطه شان، هیدرولیز تحت شرایط اسیدی است که هیدروکسیل آمین را از تعادل خارج می سازد (شکل ۱)



$\text{R}_1 = \text{alkyl, aryl};$
 $\text{R}_2 = \text{H, alkyl, aryl}$

شکل ۱

در روشهایی که هیدرولیز تحت شرایط خنثی انجام می گیرد تعادلی بین هیدروکسیل آمین و ترکیبات کربونیلی وجود خواهد داشت، این تعادل ممکن است چند ساعت به طول انجامد تا کامل شود [۲۸].

در اواخر قرن دوازدهم هیدرولیز اسیدی توسط اسیدهای متنوع از جمله اسیدهای ذیل شروع شد:

اسید هیدروکلریک [۲۹]، اسید هیدروبرمیک [۳۰]، اسید سولفوریک [۳۱]، اسید لولینیک^۱ [۳۲]، ۴- تولوئن سولفونیک اسید [۳۳]، انیدرید فتالیک - آب [۳۴]، اسید اگزالیک [۳۵] یا اسید استیک [۳۶]. از این اسیدها در محیط مائی استفاده می شود که اغلب از یک حلال کمکی برای حل کردن اکسیم در آب نیز کمک گرفته می شود.

از میان اسیدها، اسید هیدروکلریک بیش از بقیه استفاده می شود؛ مخصوصاً برای تهیه آلدئیدها و کتونهای آروماتیک که از اکسیمهای حاصل از تراکم نمکهای دی آزونیم با محلول فرمالدکسیم یا استالدکسیم ایجاد شده اند. این روش تهیه اکسیم از ترکیبات غیر کربونیلی توسط بیچ^۲ ارائه شده است [۳۷].

1. Levulinic acid
 2. Beech

۱-۵-۱-۲- هیدرولیز بازی یا خنثی

هیدرولیز را نیز می توان در محیط خنثی یا بازی انجام داد [۳۸] ، اما نتایج در مقایسه با هیدرولیز اسیدی ، نامطلوب است . البته لازم بذکر است که آلومینیم ایزوپروپوکسید در ایزوپروپانل [۳۹] با موفقیت اجرا شده است . واضح است که این واکنشگر منجر به تولید حدواسط حجیمی می شود (یک رسوب سفید رنگ) لذا اکسیم های با ممانعت فضایی نمی توانند تحت تاثیر این واکنشگر قرار گیرند . پیرولیز- α فنیل سیکلوهگزانون اکسیم نیز در یک محفظه بسته با دمای حدود 220°C بمدت ۲۴ ساعت گزارش شده است [۴۰] .

۱-۵-۱-۳- هیدرولیز توسط کاتالیزورهای نمکی

جهت کامل شدن تبدیل اکسیم ها به مشتقات کربونیلی، می توان از روشهای دیگری مثل اضافه کردن کاتالیزورهای نمکی به محیط اسیدی یا استفاده از نمکهایی که نقش کاتالیزوری را نیز بازی می کنند ، بهره برد .

از روشهایی که در محیط اسیدی و یک کاتالیزور استفاده می شود ، می توان به سولفات آهن III اضافه شده به اسید هیدروبرمیک [۴۱] یا کلرید آهن III اضافه شده به اسید هیدروکلریک [۴۲] یا سولفات آمونیوم آهن III اضافه شده به اسید سولفوریک رقیق [۴۳] اشاره نمود .

از کلرید مس دو آبه [۴۴] ، سولفات مس پنج آبه [۴۵] ، نترات مس (II) تثبیت شده بر روی سیلیکاژل [۴۶] ، سولفات آمونیوم آهن III [۴۷] ، نترات آمونیوم تثبیت شده بر روی خاک معدنی (کلایان) ^۱ [۴۸] (که مخصوصاً برای اکسیم هایی که غنی از الکترون هستند استفاده می شود) ، دوکس-۵۰ (یک رزین تبادل کاتیونی) [۴۹] ، سولفونیل زیرکونیوم فسفونات [۵۰] و تونسیل (یک بنتونیت خاکی که قبلاً در دمای 270°C خشک شده است) [۵۱] ، نیز بعنوان کاتالیزورهای نمکی استفاده می شوند . دو روش آخر کاربرد اختصاصی دارند ، زیرا اولین کاتالیزور جهت ازدحام زدایی گزینشی از یک کتون استفاده شده است و دومین کاتالیزور در بعضی حالات می تواند محصولات نوارائی بکمن را ایجاد نماید .

سولفونیل زیرکونیوم فسفونات را می توان یک رزین آلی- معدنی که خاصیت تبادل یونی با شرایط خیلی اسیدی دارد ، دانست و در مقایسه با بیشتر رزین های استایرن- دی وینیل بنزن