



دانشکده شیمی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی

:

کاربرد سیستم فسفراکسی کلرید / هیدروژن پراکسید و تثبیت آن بر
روی آلومینا در تبدیلات اکسایشی ترکیبات آلی

:

دکتر مسلم منصور لکوریج

:

دکتر

:

وحید حسن تبار

شهریورماه 1388

نگارنده این پایان نامه وظیفه خود می داند که از کلیه عزیزانی که در به ثمر رسیدن این پروژه نقش حیاتی ایفا نموده اند، به شرح ذیل قدردانی نماید:

از استاد راهنمای ارجمندم جناب آقای دکتر مسلم منصور لکوریج که با راهنمایی های ارزنده، در پیشبرد اهداف کار، اینجانب را یاری نمودند صمیمانه سپاسگزارم.

از جناب آقای دکتر که با پشتیبانیهای علمی شان به عنوان استاد مشاور، اینجانب را مساعدت فرمودند کمال تشکر را دارم.

از جناب آقای دکتر حشمت الله علینژاد دکتر یعقوب صرافی که عهده دار داوری و تصحیح بوده اند و از جناب آقای دکتر گلچوبیان که به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی در جلسه اینجانب حضور داشتند تشکر می نمایم.

از دوستان مهربان و گرانقدرم آقایان حامد تشکریان سید میثم حسینی و که به نحوی در طی مراحل مختلف این پایان نامه اینجانب را یاری بخشیدند، سپاسگزارم.

از کارکنان و مسئولین محترم گروه شیمی، آزمایشگاه های شیمی، شیشه گری، انبار مواد شیمیایی، کتابخانه، انتشارات، اسپکتروسکوپی، خدمات فنی و سایر پرسنل دانشگاه تشکر می نمایم.

از پدر و مادر گرامیم، برادر و خواهر عزیزم سایر افراد خانواده ام صمیمانه کمال تشکر و قدردانی را دارم.

وحید حسن تبار

شهریور 1388

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم

دعای بی منتشان

به پاس محبت های بی دریغشان

و به پاس سایه پرمهرشان که الهی کم مباد

چکیده

در نظر گرفتن قواعد شیمی سبز در سنتز ترکیبات شیمیایی نیازی اساسی در صنایع مراکز تحقیقاتی محسوب می شود. به همین ترتیب در های اخیر کاربرد واکنشگرهای سبز و تثبیت شده بر روی بسترهای پلیمری و معدنی در تبدیلات آلی توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. تثبیت واکنشگر بر روی این نوع بسترها مزایای عملی زیادی برای واکنشگر ارائه می . مزایای ویژه ی چنین واکنشگرهایی سهولت جداسازی محصول از واکنشگر مصرفی افزایش گزینش پذیری واکنشگر بواسطه ممانعت فضایی و در بعضی موارد بازیابی واکنشگر مصرفی است. در این راستا شی ساده و موثر برای تهیه واکنشگر پرفسفریک اسید فسفر اکسی کلرید و آب اکسیژنه دمای صفر درجه سانتی گراد ارائه گردید. واکنشگر پرفسفریک اسید ی در ظرف واکنش تهیه و از آن برای اکسایش سولفیدها و تیول سانتی گراد . واکنشگر موردنظر از پایداری مناسب برخوردار نبوده و قابل ذخیره کردن نمی باشد. همان طور که گفته شد بطور آنی در ظرف واکنش تهیه و . برای رفع این نقیصه و ماندگاری بیشتر واکنشگر آلومینا به عنوان بستر معدنی تثبیت . واکنشگر تثبیت شده قابلیت اکسایش انتخابی سولفید به سولفوکسید را در دمای اتاق و شرایط ملایم دارد. این واکنشگر بواسطه انتخابگری ویژه در اکسایش سولفیدها در مجاورت تیول ها، آلکن ها، آلدهیدها، استرها و نیتریل ها و ایجاد تنها فسفریک اسید به عنوان معرفی زیست سازگار از مزایای خاصی برخوردار می باشد.

واژه های کلیدی: فسفراکسی کلرید، آب اکسیژنه، سولفید، سولفوکسید، تیول، دی

سولفید، آلومینا

:

۱ شیمی سبز	1-1
۲ بستر های معدنی	2-1
۲ سلیت	1-2-1
۳ سیلیکاژل	2-2-1
۴ آلومینا	3-2-1
۱۰ مونتموریلونیت K-۱۰ و گیردler KSF	4-2-1
۱۱ سولفوکسیدها	3-1
۱۱ اکسیداسیون سولفیدها به سولفوکسیدها بوسیله آب اکسیژنه	1-3-1
۱۲ اکسیداسیون سولفیدها به سولفوکسیدها بوسیله آب اکسیژنه در حلالهای مختلف	2-3-1
۱۳ اکسیداسیون سولفیدها به سولفوکسیدها بوسیله آب اکسیژنه در حضور کاتالیزورها	3-3-1
۱۸ اکسیداسیون سولفیدها به سولفوکسیدها بوسیله پراسیدهای آلی و پراکسیدها	4-3-1
۱۸ اکسیداسیون سولفیدها به سولفوکسیدها با استفاده از مشتقات هالوژن دار	5-3-1
۱۹ اکسیداسیون سولفید به سولفوکسید با استفاده از مشتقات نیتروژن اکسید	6-3-1
۲۰ اکسایش سولفیدها با استفاده از سایر عوامل اکسید کننده	7-3-1
۲۰ دی سولفیدهای آلی	4-1
۲۱ تهیه دی سولفید	1-4-1
۲۱ اکسیداسیون در حضور اکسیژن	1-1-4-1
۲۲ اکسایش با ید	2-1-4-1
۲۳ اکسایش با آب اکسیژنه	3-1-4-1
۲۳ اکسایش با کروماتها	4-1-4-1
۲۴ -N	5-1-4-1
۲۵ اکسید کننده های حاوی نیتروژن	6-1-4-1

۲۶ آلمینا و پتاسیم فلورید.....	7-1-4-1
۲۶	8-1-4-1
۲۷ هدف تحقیق.....	5-1
تجربی :		
۲۸ اطلاعات عمومی.....	1-2
۲۹ تهیه مواد اولیه.....	2-2
۲۹ تهیه سولفیدها از تیول ها A.....	1-2-2
۲۹ تهیه بنزیل فنیل سولفید به روش A.....	1-1-2-2
۳۰ B : با استفاده از دی آریل دی سولفید.....	2-2-2
۳۰ C : با استفاده از دی آلکیل دی سولفید.....	3-2-2
۳۱ روش تهیه پرفسفریک اسید.....	3-2
۳۱ روش تهیه فسفر اکسی کلرید تثبیت شده بر روی آلومینا.....	4-2
 کسایش سولفیدها به سولفوکسیدها با استفاده از هیدروژن پراکسید	5-2
۳۲ فسفر اکسی کلرید.....	
 بررسی اکسایش سولفید به سولفوکسید در حلال های مختلف با واکنشگر	1-5-2
۳۲ $POCl_3/H_2O_2$	
 بررسی اکسایش سولفید به سولفوکسید در دما های مختلف با واکنشگر	2-5-2
۳۳ $POCl_3/H_2O_2$	
 بررسی اکسایش سولفید به سولفوکسید در مقادیر مختلف هیدروژن پراکسید و	3-5-2
۳۳ فسفر اکسی کلرید.....	
 روش عمومی تبدیل سولفید به سولفوکسید با استفاده از هیدروژن پراکسید	4-5-2
۳۴ حضور فسفر اکسی کلرید.....	
 تبدیل دی بنزیل سولفید به دی بنزیل سولفوکسید با استفاده از هیدروژن	5-5-2
۳۴ پراکسید در حضور فسفر اکسی کلرید.....	

۳۵	اکسایش سولفیدها به سولفوکسید هیدروژن پراکسید	6-2
۳۵	فسفر اکسی کلرید تثبیت شده بر روی آلومینا.....	
۳۵	بررسی اکسایش سولفید به سولفوکسید در حلال های مختلف با واکنشگر alumina- POCl _۳ /H _۲ O _۲	1-6-2
۳۶	بررسی اکسایش سولفید به سولفوکسید در دماهای مختلف با واکنشگر alumina-POCl _۳ /H _۲ O _۲	2-6-2
۳۶	بررسی اکسایش سولفید به سولفوکسید در مقادیر مختلف واکنشگر alumina-POCl _۳ و هیدروژن پراکسید.....	3-6-2
۳۷	روش عمومی تبدیل سولفید به سولفوکسید با استفاده از هیدروژن پراکسید حضور فسفر اکسی کلرید تثبیت شده بر روی آلومینا.....	4-6-2
۳۷	تبدیل دی بنزیل سولفید به دی بنزیل سولفوکسید با استفاده از هیدروژن پراکسید در حضور فسفر اکسی کلرید تثبیت شده بر روی آلومینا.....	5-6-2
۳۸	اکسایش تیولها به دی سولفیدها با استفاده از هیدروژن پراکسید اکسی کلرید.....	7-2
۳۸	بررسی اکسایش تیوفنول با استفاده از هیدروژن پراکسید در حضور فسفر اکسی کلرید در حلال های مختلف.....	1-7-2
۳۹	بررسی اکسایش تیوفنول با استفاده از هیدروژن پراکسید در حضور فسفر اکسی کلرید در دماهای مختلف.....	2-7-2
۳۹	بررسی اکسایش تیوفنول با استفاده از مقادیر مختلف هیدروژن پراکسید و فسفر اکسی کلرید.....	3-7-2
۳۹	روش عمومی تبدیل تیول به دی سولفید با استفاده از هیدروژن پراکسید حضور فسفر اکسی کلرید.....	4-7-2

5-7-2	تبدیل تیو فنول به دی فنیل دی سولفید با استفاده از هیدروژن پراکسید
۴۰	حضور فسفراکسی کلرید.....

: بحث و نتیجه گیری

۴۲	واکنشگر پرفسفریک اسید.....	1-3
۴۵	کسایش سولفیدها به سولفوکسیدها.....	2-3
۴۶	بهینه سازی اکسایش سولفیدها با استفاده از هیدروژن پراکسید	1-2-3
۴۶	فسفراکسی کلرید.....	
۴۶	انتخاب دمای بهینه برای اکسایش سولفیدها به سولفوکسید.....	1-1-2-3
۴۷	انتخاب حلال مناسب برای اکسایش سولفیدها به سولفوکسید.....	2-1-2-3
۴۸	انتخاب مقدار بهینه فسفراکسی کلرید و هیدروژن پراکسید برای اکسایش سولفیدها به سولفوکسید.....	3-1-2-3
۴۹	بهینه سازی اکسایش سولفیدها با استفاده از هیدروژن پراکسید	2-2-3
۴۹	فسفراکسی کلرید تثبیت شده روی آلومینا.....	
۴۹	انتخاب دمای بهینه برای اکسایش سولفیدها به سولفوکسید.....	1-2-2-3
۵۰	انتخاب حلال مناسب برای اکسایش سولفیدها به سولفوکسید.....	2-2-2-3
۵۱	انتخاب مقدار بهینه فسفراکسی کلرید تثبیت شده و هیدروژن پراکسید	3-2-2-3
۵۱	اکسایش سولفیدها به سولفوکسید.....	
۵۲	اکسایش سولفیدهای مختلف به سولفوکسیدهای مربوطه با استفاده سیستم $POCl_3/H_2O_2$	3-3
۵۲	اکسایش سولفیدهای مختلف به سولفوکسیدهای مربوطه با استفاده سیستم.....	4-3

۵۳(POCl _۳ -alumina)/H _۲ O _۲	
	بررسی واکنش‌های رقابتی میان گروه‌های عاملی مختلف با استفاده از سیستم‌های	5-3
۵۶(POCl _۳ -alumina)/H _۲ O _۲ و POCl _۳ /H _۲ O _۲	
	مقایسه سیستم‌های اکسنده POCl _۳ / H _۲ O _۲ و (POCl _۳ -alumina)/H _۲ O _۲	-
۵۸ برخی از اکسنده برای اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدهای مربوطه.....	
۵۹ اکسایش تیولها با استفاده از هیدروژن پراکسید در حضور فسفراکسی کلرید.....	7-3
	بهینه سازی اکسایش تیول هیدروژن پراکسید در حضور فسفراکسی	1-7-3
۵۹ کلرید.....	
۵۹ انتخاب دمای بهینه برای اکسایش تیولها به دی سولفیدها.....	1-1-7-3
۶۰ انتخاب حلال مناسب برای اکسایش تیولها به دی سولفیدها.....	2-1-7-3
	انتخاب مقدار بهینه فسفراکسی کلرید و آب اکسیژنه برای اکسایش تیولها به دی	3-1-7-3
۶۱ سولفیدها.....	
	اکسایش تیول های مختلف به دی سولفیدهای مربوطه با استفاده از سیستم	8-3
۶۱POCl _۳ /H _۲ O _۲	
	مقایسه اکسایش تیول ها با استفاده از واکنشگرهای POCl _۳ /H _۲ O _۲ و	9-3
۶۳alumina-POCl _۳ /H _۲ O _۲	
۶۵ نتیجه گیری.....	10-3
۶۶ طیف ها.....	
۸۳	

فهرست شکل ها

3 واکنش دیلز- آلدردر ستون سیلیکاژل.....	شکل 1-1
4 نوآرایی تیومالونیمید در حضور سیلیکاژل.....	شکل 1-2
4 شکلهای مختلفی از آلومینا.....	شکل 1-3
6 تحت تاثیر KOH تثبیت شده روی آلومینا و CBr_2F_2	شکل 1-4
6 حذف آب از الکلها در حضور آلومینا برای تهیه آلکنها.....	شکل 1-5
7 واکنش I_2 تثبیت شده روی آلومینا با آلکن.....	شکل 1-6
9 محافظت الکلها، آلدهیدها و کتونها تحت تاثیر واکنشگرهای مختلف روی آلومینا.....	شکل 1-7
9 ترسیو بوتیل هیدروپراکسید تثبیت شده روی آلومینا برای اکسیداسیون سولفوکسیدها اپوکسید دار کردن انونها.....	شکل 1-8
10 ترسیو بوتیل هیدرو پراکسید جهت حذف سلنوکسید برای تهیه اولفینها.....	شکل 1-9
11 اکسیداسیون سولفیدها.....	شکل 1-10
13 اکسایش سولفیدها به کمک کمپلکس های وانادیم در حضور آب اکسیژنه.....	شکل 1-11
14 اکسایش سولفیدها به کمک ترکیبات رنیم حضور آب اکسیژنه.....	شکل 1-12
14 اکسایش سولفیدها به کمک ترکیبات تیتانیم در حضور آب اکسیژنه.....	شکل 1-13
15 تیتانیم تتراایزو پروپوکساید تثبیت روی سیلیکاژل.....	شکل 1-14
15 مولیبیدنیم (VI) اکسو دی پراکسو- پیریدین N - اکسید و مولیبیدنیم (VI) اکسو دی پراکسو- پیرازول تثبیت شده روی سیلیکاژل.....	شکل 1-15
16 اکسایش سولفیدها به کمک ترکیبات تلور در حضور آب اکسیژنه.....	شکل 1-16
16 اکسایش سولفیدها به کمک ترکیبات تنگستن در حضور آب اکسیژنه.....	شکل 1-17
17 اکسایش سولفیدها به کمک سلنیم دی اکسید در حضور آب اکسیژنه.....	شکل 1-18
17 اکسایش سولفیدها به کمک سلنیک اسید در حضور آب اکسیژنه.....	شکل 1-19
18 برخی از لیگاندهای شیف باز در کمپلکس های آهن.....	شکل 1-20

21	اکسیداسیون تیول ها با اکسیژن در حضور نمک های کبالت یا منگنز تثبیت سیلیکاژل....	شکل 1- 21
22	اکسیداسیون تیول ها با اکسیژن در حضور سیلیکا کلرید.....	شکل 1- 22
23	اکسیداسیون تیول حضور ید.....	شکل 1- 23
23	تهیه دی سولفید ها از واکنش آلکیل هالید با تیو اوره حضور آب اکسیژنه بازی.....	شکل 1- 24
24	اکسیداسیون تیول بیس (تری متیل سیلیل) کرومات تثبیت شده روی سیلیکا.....	شکل 1- 25
24	اکسیداسیون تیول برم روی سیلیکاژل هیدراته.....	شکل 1- 26
25	اکسیداسیون تیول در حضور تری کلرو نیترو متان.....	شکل 1- 27
26	اکسیداسیون تیول در حضور کاتالیزگر (AL ₂ O ₃ ,KF(40%)) تحت تابش مایکروویو.....	شکل 1- 28
26	اکسیداسیون تیول در حضور واکنشگر بورگس.....	شکل 1- 29
42	POCl ₃ /H ₂ O ₂ ساختار واکنشگر.....	شکل 3- 1
43	POCl ₃ /H ₂ O ₂ منحنی تیتراسیون.....	شکل 3- 2
44	(alumina-POCl ₃)/H ₂ O ₂ ساختار واکنشگر.....	شکل 3- 3
52	POCl ₃ /H ₂ O ₂ مکانیسم اکسایش سولفیدها در حضور واکنشگر.....	شکل 3- 4
54	(alumina-POCl ₃)/H ₂ O ₂ مکانیسم اکسایش سولفیدها در حضور واکنشگر.....	شکل 3- 5
	بررسی واکنش رقابتی بین سولفید و سولفوکسید در حضور واکنشگرهای POCl ₃ /H ₂ O ₂	شکل 3- 6
56	(alumina-POCl ₃)/H ₂ O ₂	
62	POCl ₃ /H ₂ O ₂ مکانیسم اکسایش تیول ها در حضور واکنشگر.....	شکل 3- 7

47	1-3	بررسی اکسایش سولفید به سولفوکسید در دماهای مختلف با استفاده از آب اکسیژنه در حضور فسفراکسی کلرید.....
48	2-3	تبدیل متیل فنیل سولفید به متیل فنیل سولفوکسید در حلال آب اکسیژنه در حضور فسفر اکسی کلرید.....
49	3-3	بررسی نسبت مولی آب اکسیژنه 30% و فسفراکسی کلرید در تبدیل متیل فنیل سولفید به متیل فنیل سولفوکسید.....
50	4-3	بررسی اکسایش سولفید به سولفوکسید در دماهای مختلف با استفاده از آب اکسیژنه در فسفر اکسی کلرید ساپورت شده بر روی آلومینا.....
51	5-3	تبدیل متیل فنیل سولفید به متیل فنیل سولفوکسید در حلال استفاده از فسفر اکسی کلرید تثبیت شده بر روی آلومینا
51	6-3	بررسی اثر مقادیر فسفر اکسی کلرید تثبیت شده بر روی آلومینا و آب اکسیژنه، در تبدیل متیل فنیل سولفید به متیل فنیل سولفوکسید.....
53	7-3	اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدهای مربوطه با استفاده از آب اکسیژنه در حضور فسفر اکسی کلرید.....
55	8-3	اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدهای مربوطه با استفاده از آب اکسیژنه در حضور فسفر اکسی کلرید تثبیت شده بر روی آلومینا.....
58	9-3	مقایسه سیستم های اکسنده در اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدهای.....
60	10-3	بررسی اکسایش تیول به دی سولفید در دماهای مختلف با استفاده از آب اکسیژنه در حضور فسفر اکسی کلرید.....
60	11-3	تبدیل تیو فنول به دی فنیل دی سولفید اکسیژنه در حضور فسفر اکسی کلرید در صفر د
	12-3	بررسی نسبت مولی آب اکسیژنه 30% و فسفراکسی کلرید در تبدیل تیو فنول به دی فنیل دی

- 61 سولفید در حلال دی اتیل اتر در دمای صفر درجه.....
- 13-3 اکسایش تیول ها به دی سولفیدهای مربوطه با استفاده از آب اکسیژنه در حضور فسفراکسی کلرید.....
- 63
- 14-3 مقایسه اکسایش رقابتی سولفیدها و تیول ها در حضور واکنشگر alumina-POCl₃/ H₂O₂.....
- 64

فهرست طیف ها

66	طیف IR آلومینای بازی	طیف شماره 1
67	طیف IR آلومینا - فسفراکسی کلرید	طیف شماره 2
68	طیف IR ترکیب دی بنزیل سولفوکسید	طیف شماره 3
69	طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب دی بنزیل سولفوکسید	طیف شماره 4
70	طیف IR ترکیب تترا هیدرو تیوفن اکسید	طیف شماره 5
71	طیف IR ترکیب 3- (متیل سولفینیل)	طیف شماره 6
72	طیف IR ترکیب اتیل 2- (فنیل سولفینیل)	طیف شماره 7
73	طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب اتیل 2- (فنیل سولفینیل)	طیف شماره 8
74	طیف IR ترکیب 2- (فنیل سولفینیل)	طیف شماره 9
75	طیف IR ترکیب متیل فنیل سولفوکسید	طیف شماره 10
76	طیف IR ترکیب 3- (فنیل سسولفینیل) پروپانیتریل	طیف شماره 11
77	طیف IR ترکیب دی آلیل سولفوکسید	طیف شماره 12
78	طیف IR ترکیب بنزیل فنیل سولفوکسید	طیف شماره 13
79	طیف IR ترکیب 1 2- بیس (4- برموفنیل) دی سولفید	طیف شماره 14
80	طیف IR ترکیب دی فنیل دی سولفید	طیف شماره 15
81	طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب دی فنیل دی سولفید	طیف شماره 16
82	NaOH POCl ₃ /H ₂ O ₂ pH	منحنی تیتراسیون

لیست علائم اختصاری

HFIP	-2
MTO	متیل تری اکسو رنیم
acac	استیل استونات
pb	(-) 4 5- پینن - 2 2- بی پیریدین
AcOOH	پراستیک اسید
MAB	4- آمینو بنزوئیک اسید
CAB	کبالت 4- آمینو بنزوئیک اسید
TMS	تترا متیل سیلان
IR	
NMR	رزونانس مغناطیسی هسته
DMF	دی متیل فرمامید
T.L.C	کروماتوگرافی لایه نازک
HMPT	هگزامتیل فسفرو تری آمید
[(DHQD) ₂ -PYR]	هیدروکینیدین-2 5- دی فنیل - 4 6- پیریمیدینیدیل اتر
UHP	هیدروژن پراکسیه

:

1-1 شیمی سبز

در نظر گرفتن قواعد شیمی سبز در سنتز ترکیبات شیمیایی نیازی اساسی در صنعت و تحقیقات دانشگاهی محسوب می شود ای که در سال های اخیر بسیار از آن نام برده می شود شیمی سبز می . شیمی سبز برنامه ای است که در طی آن از فرایندها و ترکیبات شیمیایی استفاده می شود که تولید مواد سمی و خطرناک را کاهش داده و یا حذف می کنند. 1990 در جوامع بین المللی برنامه جلوگیری از آلودگی محیط زیست 2005 سه کلید توسعه شیمی سبز؛ استفاده از کربن دی اکسید فوق بحرانی آب اکسیژنه آبی به عنوان اکسنده استفاده از هیدروژن در سنتزهای نامتقارن تعیین شد .

طراحی سنتزهای آلی بدون تولید مواد زائد سنتزهای آلی با سمیت پایین تر، استفاده از مواد و منابع تجدید پذیر بجای مواد تجدید ناپذیر، به کار بردن مواد شیمیایی کم خطر و تولید محصولات کم خطر، اجتناب از حلال های تجزیه کننده مواد شیمیایی، استفاده از واکنش های با مصرف انرژی کمتر، استفاده از فرایندهایی که زمان انجام آن ها کم باشد استفاده از واکنش های تک مرحله ای در اصول شیمی سبز مدنظر می [1,2].

یکی از گام هایی که می توان در راه شیمی سبز برداشت استفاده از اکسنده

کاتالیزگر

در این راستا استفاده از بسترهای پلیمری و منابع معدنی مانند زئولیت ها، سیلیکاژل و آلومینا افق تازه ای را بر روی محققین نمایان ساخت. علیرغم وجود

واکنشگرهای گوناگون در این زمینه، جستجو و تحقیق برای دست یابی به واکنشگرهای
' ، تر با حداقل معایب هنوز ادامه دارد. اخیراً" انجام واکنشها و تبدیلات
آلی به کمک بسترهای جامد معدنی یا پلیمری به علت جداسازی آسان و زیست سازگاری
و نیز بازیافت کاتالیزگر،

1-2-2 بسترهای معدنی

پیشرفت های مهمی در جنبه های تجربی سنتزهای آلی در طی

که دو مورد از کاتالیزگرهای واکنشگرهای متصل به پلیمر یا بسترهای معدنی بودند. کارهای
سینتیکی و مکانیسمی کمی بر روی واکنشگرهای تثبیت های معدنی در واکنش
ها از چند جنبه دارای اهمیت می باشند :

1) افزایش سطح تماس موثر برای واکنشها (2) فرجهایی که هم سوبسترا و هم مواد اولیه
را در بر می گیرد و بنابراین آنروپی فعال سازی واکنش را کاهش می دهد.

5 واکنشگرها به آسانی قابل بیان . خیلی از واکنش ها می توانند تمیز سرید

بازده بالا تحت شرایط واکنشگر تثبیت . در حالیکه تلاش ها برای انجام همان واکنش

واکنشگرهای تثبیت نشده شکست خورده بود و یا مخلوطی از محصولات تشکیل می شد. واکنش

معمول در حلال های آلی متداول نظیر تولوئن، اتانول، کربن تترا کلرید، دی کلرو متان و غیره انجام می شو

و جداسازی محصولات آلی به آسانی با سرریز کردن یا فیلتر کردن مخلوط واکنش و در نهایت تبخیر حلال
انجام می شود [3].

1-2-1 سلیت

ی است که کربنات نقره یک واکنشگر اکسایش الکل ها به آلدهید

کتون ها به لاکتون ها، هیدرو کینون ها، آمین ها و دیگر ترکیبات نیتروژن دار می

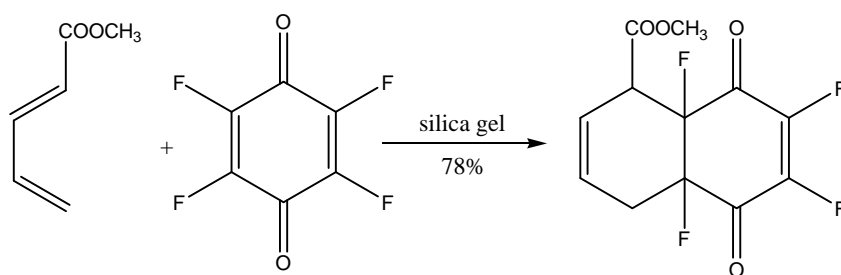
[4]. 1968 فتیزون¹ به تهیه خالص کربنات نقره توجه ویژه ای کرد آنرا از واکنش نیترا

سدیم کربنات بدست آورد. این واکنشگر اکسایش الکل ها دارای نقیصه هایی از جمله سختی کردن، بنابراین تکرار پذیری اکسایشی بسیار کمی برخوردار [5]. او یافت که این مشکلات می توانند با رسوب دادن کربنات نقره در حضور سلیت مرتبه . واکنشگر کربنات / سلیت به عنوان واکنشگر اکسید کننده تثبیت شده مفید در اکسایش [5,6].

2-2-1 سیلیکا

بررسی اصولی در واکنشگر تثبیت شده بر روی سیلیکا اخیراً بسیار مورد توجه قرار . سیلیکاژل دارای مقادیر متفاوتی از آب می باشد که حتی بعد از خشک کردن هم در آن باقی می ماند [7].

از نظر اینکه سیلیکاژل در انجام واکنش ها نقش کاتالیزگر دارد می توان به کارهای دانشمندی از قبیل هادلیکی² اشاره کرد. مثال نشان داد که وقتی یک محلول ی ا 1- استوکسی - 31- ان وتترا فلوئورو پارا بنزو کینون در یک ستون سیلیکاژل جای می گیرند در دمای اتاق واکنش دیلز- آلدلر با بازده خوبی انجام می شود که در غیاب سیلیکاژل همان واکنش نیاز به دمای حدود 98 درجه سانتی به مدت چندین ساعت دارد (شکل 1-1)[8].

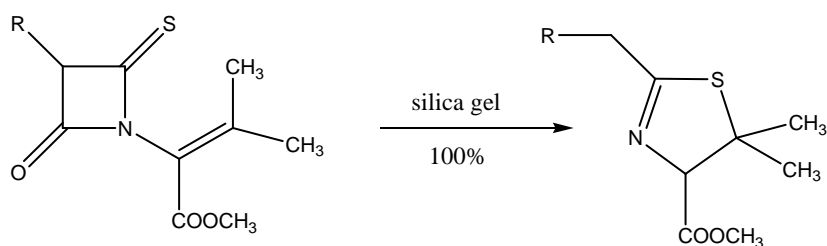


شکل (1-1)

همچنین از واکنش های کاتالیز شده دیگر می توان به نوآرایی جالب زیر اشاره کرد (شکل 2-1)[9].

¹ Fetizon

² Hudlicky



شکل (2-1)

واکنشگرهای تثبیت شده روی سیلیکا : واکنشگرهای تثبیت شده بر روی سیلیکاژل می توان به سولفوریل کلرید جهت کلر کردن [10] اکسایش [11] سدیم متوکسید جهت انجام واکنش¹ [12] کاتالیزگر [13]، سولفوریک اسید جهت محافظت زدایی از استالها و کتالها [14] سولفوریک اسید /سدیم نیتريت جهت نیترودار کردن فنول ها [15] سولفوریک اسید در حضور آب اکسیژنه جهت اکسایش سولفید به سولفوکسید و سولفون [16] اشاره کرد.

3-2-1 آلومینا

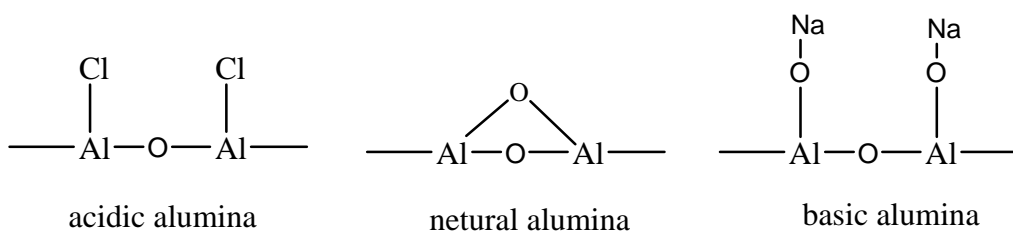
آلومینا مدت زمان طولانی است که به عنوان کاتالیزگر واکنشگر در سنتزهای آلی مورد استفاده قرار

می گیرد، همچنین بررسی های یا حامل واکنشگر

شکل . مختلفی از آلومینا شامل آلومینای اسیدی، خنثی و بازی می

(شکل 3-1) و همه آنها مقادیر متفاوتی از آب را دارا می باشند که در دمای بالای 400 سانتی گراد این

آب می تواند از دست برود [17].



شکل (3-1)

¹ Neff