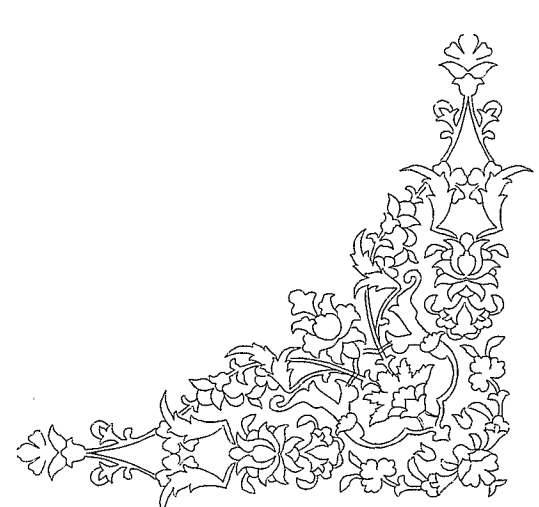
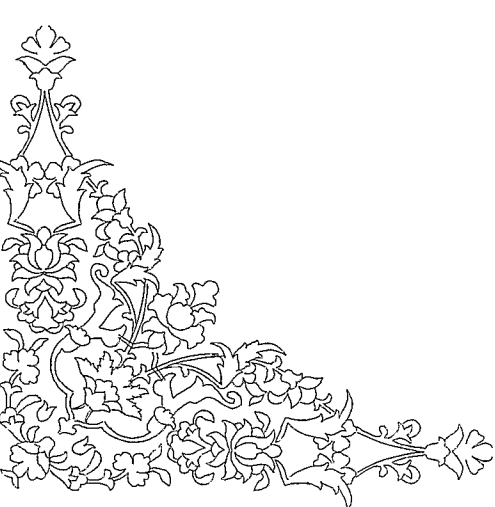


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۴
۳
۲
۱



۴
۳
۲
۱

دانشگاه کیلان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

گرایش آلی

بررسی تسریع واکنشهای اکسایشی در حضور
وانادیم هیدروژن سولفات

پژوهشگر:

مریم قاسمی

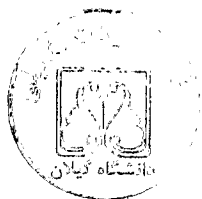
استاد راهنما:

دکتر فرهاد شیرینی

استاد مشاور:

دکتر کورش راد مقدم ۳ ۱۳۸۹/۷/۱

مرداد ماه ۸۸



۱۴۱۵۴۴

تقدیم به:

زیباترین آفرینش های خالق

به دو رشته ی محبت زندگی که پرستش را از ایشان آموختم

به آنان که یاریم کردند تا بیاموزم:

پدر و مادر مهربانم

و

آنانکه وجودشان گرمی بخش زندگیم بوده و فواید بود

فواهران و برادران عزیزم

تقدیر:

سپاس و ستایش پروردگار را که در این امر هدایت و یاریم نمود که اگر خواست و اراده او نبود، من بر انجام آن قادر نبودم.

با تشکر فراوان از:

خانواده مهربانم برای همه محبت ها و تشویقهایشان.
استاد ارجمند و فرزانه ام جناب آقای دکتر فرهاد شیرینی برای دانش فراوان و لطف بی پایانشان.

استاد گرامی جناب آقای دکتر کورش راد مقدم که مشاورت این پایان نامه را بعهده داشتند.
جناب آقای دکتر نصرت الله محمودی و سرکار خانم دکتر آسیه یحیی زاده داوران محترم پایان نامه.

سرکار خانم دکتر نینا عزیززاده نماینده محترم تحصیلات تکمیلی.

با تشکر صمیمانه از:

راهنمایهای بسیار ارزشمند سرکار خانم دکتر عابدینی.
همراهی و همدلی هم اتاقیهای عزیز و دوست داشتیم خانم ها: صادق زاده، گلعلی زاده، شعبانی، ولی پور، سعادت، حائری، سعیدی.

همکاران در آزمایشگاه، آقایان: البادی، موسی زاده، سخایی، ایمانی، ترابی.
دوستانم در گروه شیمی، خانم ها: حسینی، رزاقی، حیدری، قوی دست، لشکری

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۳	چکیده فارسی
۳	چکیده انگلیسی

فصل اول: مقدمه و تئوری

۲	۱-۱) اهمیت به کارگیری هیدروژن سولفاتها
۲	۲-۱) برخی از کاربردهای مهم نمکهای هیدروژن سولفات
۲	۱-۲-۱) اکسایش
۳	۱-۱-۲-۱) روش های اکسایش
۳	الف) اکسایش در فاز محلول
۳	ب) اکسایش در غیاب حلال (فاز جامد)
۴	۲-۱-۲-۱) اکسایش الکل ها
۴	الف) متیزیم هیدروژن سولفات
۴	ب) آلومینیوم هیدروژن سولفات
۵	ج) سدیم هیدروژن سولفات یک آبه
۵	د) فریک هیدروژن سولفات
۶	۲-۲-۱) گروههای محافظت کننده
۶	۱-۲-۲-۱) تهیه سایلل اترها
۶	الف) آلومینیوم هیدروژن سولفات
۷	ب) سزیم هیدروژن سولفات
۸	ج) فریک هیدروژن سولفات
۸	۲-۲-۲-۱) محافظت زدائی اکسایشی تری متیل سایلل اترها
۹	الف) سدیم هیدروژن سولفات یک آبه
۹	ب) آلومینیوم هیدروژن سولفات

- ج) فریک هیدروژن سولفات..... ۹
- ۳-۲-۲-۱) تهیه تتراهیدروپیرانیل اترها..... ۱۰
- الف) آلومینیوم هیدروژن سولفات..... ۱۱
- ب) سزیم هیدروژن سولفات..... ۱۱
- ج) فریک هیدروژن سولفات..... ۱۲
- ۴-۲-۲-۱) محافظت زدائی اکسایشی تتراهیدروپیرانیل اترها..... ۱۲
- الف) سدیم هیدروژن سولفات یک آب..... ۱۲
- ب) فریک هیدروژن سولفات..... ۱۳
- ۵-۲-۲-۱) تهیه متوکسی متیل اترها..... ۱۳
- ۶-۲-۲-۱) محافظت زدائی اکسایشی متوکسی متیل اترها..... ۱۴
- الف) فریک هیدروژن سولفات..... ۱۴
- ۳-۲-۱) شکست پیوند دوگانه کربن-نیتروژن..... ۱۵
- الف) منیزیم هیدروژن سولفات..... ۱۵
- ب) آلومینیوم هیدروژن سولفات..... ۱۵
- ج) فریک هیدروژن سولفات..... ۱۶
- ۴-۲-۱) اکسایش تیول ها و تیواترها..... ۱۷
- الف) منیزیم هیدروژن سولفات..... ۱۷
- ب) فریک هیدروژن سولفات..... ۱۷
- ۳-۱) کروم..... ۱۸
- ۱-۳-۱) ترکیبات کروم (II) $[d^4]$ ۱۸
- ۲-۳-۱) ترکیبات کروم (III) $[d^3]$ ۱۹
- ۳-۳-۱) ترکیبهای کروم (V) $[d^1]$ و کروم (IV) $[d^2]$ ۱۹
- ۴-۳-۱) ترکیبهای کروم (VI) $[d^0]$ ۱۹
- ۵-۳-۱) اکسایش الكلها..... ۱۹
- ۴-۱) وانادیم..... ۲۱
- ۱-۴-۱) ترکیبات وانادیم (V) $[d^0]$ ۲۲
- ۲-۴-۱) ترکیبات وانادیم (IV)..... ۲۳

۲۳	۳-۴-۱ ترکیبات وانادیم (III)
۲۳	الف) تهیه تتراهیدروفوران-۲-ایل (THF) اترها در حضور VCl_3
۲۴	ب) تهیه تتراهیدروپیرانیل اترها و تتراهیدروپیرانیل زدائی در حضور VCl_3
۲۵	پ) تهیه کومارین ها در حضور VCl_3
۲۵	ت) سنتز ترکیبات کینولینی از طریق واکنش دیلز-آلدر در حضور VCl_3
۲۶	س) تهیه ی دی هیدرو پیریمیدین ان ها (DHPMs) در حضور VCl_3
۲۷	۴-۴-۱ ترکیبات وانادیم (II)

فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

۲۹	۱-۲ مقدمه
۲۹	۲-۲ اکسایش الکلها در فاز محلول
۳۴	۳-۲ محافظت زدائی اکسایشی از تری متیل سایلبل اترها (TMS- اترها)
۳۵	۱-۳-۲ محافظت زدائی اکسایشی از تری متیل سایلبل اترها توسط $(NH_4)_2Cr_2O_7$ ، $V(HSO_4)_3$
۳۸	۴-۲ محافظت زدائی اکسایشی تتراهیدروپیرانیل اترها
۳۸	۱-۴-۲ محافظت زدائی اکسایشی از تتراهیدروپیرانیل اترها توسط $(NH_4)_2Cr_2O_7$ در حضور $V(HSO_4)_3$
۴۱	۵-۲ محافظت زدائی اکسایشی متوکسی متیل اترها
۴۱	۱-۵-۲ محافظت زدائی اکسایشی متوکسی متیل اترها توسط $(NH_4)_2Cr_2O_7$ در حضور $V(HSO_4)_3$
۴۳	۶-۲ اکسایش ترکیبات حاوی گوگرد (تهیه ی سولفو کسیدها)
۴۳	۱-۶-۲ اکسایش تیواترها توسط سیستم اکسایشی $(NH_4)_2Cr_2O_7/V(HSO_4)_3$
۴۵	۷-۲ شکست پیوند دو گانه کربن-نیتروژن
۴۵	۱-۷-۲ گسسته شدن پیوند دو گانه کربن-نیتروژن در سمی کاربازون ها توسط $V(HSO_4)_3$
۴۹	۸-۲ محافظت زدائی از ۱، ۳-اکساتیولانها
۴۹	۱-۸-۲ محافظت زدائی از ۱، ۳-اکساتیولانها حضور $V(HSO_4)_3$
۵۲	۹-۲ محافظت زدائی از دی استالها
۵۳	۱-۹-۲ محافظت زدائی از دی استالها در حضور $V(HSO_4)_3$ و سیلیکازل مرطوب
۵۵	نتیجه گیری
۵۶	پیشنهاد برای کارهای آینده

فصل سوم: کارهای عملی

- ۳) نتایج تجربی..... ۵۸
- ۱-۳) تکنیکهای عمومی..... ۵۸
- ۲-۳) روش عمومی اکسایش الکلها توسط آمونیوم دی کرومات در حضور وانادیوم هیدروژن سولفات..... ۵۹
- ۱-۲-۳) اکسایش ۲- کلرو بنزیل الکل توسط آمونیوم دی کرومات در حضور وانادیوم هیدروژن سولفات..... ۵۹
- ۳-۳) روش عمومی محافظت زدایی اکسایشی از تری متیل سایلبل اترها توسط $(NH_4)_2Cr_2O_7$ در حضور وانادیوم هیدروژن سولفات در حلال استونیتریل و در دمای اتاق..... ۶۰
- ۱-۳-۳) محافظت زدایی اکسایشی از ۲- متیل بنزیل تری متیل سایلبل اتر توسط $(NH_4)_2Cr_2O_7$ در حضور وانادیوم هیدروژن سولفات در حلال استونیتریل..... ۶۰
- ۴-۳) روش عمومی محافظت زدایی اکسایشی از تترا هیدروپیرانیل اترها توسط $(NH_4)_2Cr_2O_7$ در حضور وانادیوم هیدروژن سولفات در حلال استونیتریل در دمای اتاق..... ۶۱
- ۱-۴-۳) محافظت زدایی اکسایشی از ۲- برموبنزیل تترا هیدروپیرانیل اتر توسط آمونیوم دی کرومات در حضور وانادیوم هیدروژن سولفات در حلال استونیتریل در دمای اتاق..... ۶۱
- ۵-۳) روش عمومی محافظت زدایی اکسایشی از متوکسی متیل اترها توسط $(NH_4)_2Cr_2O_7$ در حضور وانادیوم هیدروژن سولفات در حلال استونیتریل..... ۶۲
- ۱-۵-۳) محافظت زدایی اکسایشی از بنزهیدرول متوکسی متیل اتر توسط $(NH_4)_2Cr_2O_7$ در حضور وانادیوم هیدروژن سولفات در حلال استونیتریل و در دمای اتاق..... ۶۲
- ۶-۳) روش عمومی اکسایش تیو اترها به سولفوکسیدها توسط $(NH_4)_2Cr_2O_7$ در حضور وانادیوم هیدروژن سولفات در مخلوط استونیتریل و آب و در شرایط رفلاکس..... ۶۳
- ۷-۳) روش عمومی شکست پیوند دوگانه کربن-نیتروژن در سمی کاربازونها توسط وانادیوم هیدروژن سولفات در حضور سیلیکاژل مرطوب در حلال استونیتریل..... ۶۳
- ۸-۳) روش عمومی محافظت زدایی ۱،۳-اکسایولانها در حضور وانادیوم هیدروژن سولفات و سیلیکاژل مرطوب در حلال هگزان نرمال..... ۶۴
- ۹-۳) روش عمومی محافظت زدایی از دی استالها در حضور وانادیوم هیدروژن سولفات و سیلیکاژل مرطوب..... ۶۵
- منابع..... ۶۷

فهرست جداول

عنوان

صفحه

- جدول (۱-۲): اکسایش ۴-کلروبنزیل الکل توسط مقادیر مختلف مولی از آمونیوم دی کرومات در حضور $V(HSO_4)_3$ و 0.1 گرم سیلیکاژل مرطوب (۵۰٪ وزنی) در حلال استونیتریل در دمای اتاق..... ۳۰
- جدول (۲-۲): اکسایش ۴-کلروبنزیل الکل توسط آمونیوم دی کرومات (۵ میلی مول) در حضور مقادیر مختلف مولی از $V(HSO_4)_3$ و 0.1 گرم سیلیکاژل مرطوب (۵۰٪ وزنی) در حلال استونیتریل در دمای اتاق..... ۳۰
- جدول (۳-۲): اکسایش ۴-کلروبنزیل الکل توسط آمونیوم دی کرومات (۵ میلی مول) در حضور $V(HSO_4)_3$ (۱ میلی مول) و در حضور مقادیر مختلف مولی از سیلیکاژل مرطوب (۵۰٪ وزنی) در حلال استونیتریل در دمای اتاق..... ۳۱
- جدول (۴-۲): اکسایش الکل ها توسط آمونیوم دی کرومات در حضور $V(HSO_4)_3$ در استونیتریل و در دمای اتاق..... ۳۲
- جدول (۵-۲): مقایسه برخی از نتایج حاصل از اکسایش الکل ها توسط آمونیوم دی کرومات در حضور $V(HSO_4)_3$ (I) ، DABCO-bromine (II) و O_2 (III)..... ۳۴
- جدول (۶-۲): محافظت زدائی اکسایشی از تری متیل سایلبل اترها توسط $(NH_4)_2Cr_2O_7$ در حضور $V(HSO_4)_3$ در حلال استونیتریل و در دمای اتاق..... ۳۵
- جدول (۷-۲): مقایسه برخی نتایج حاصل از اکسایش سایلبل اترها توسط $(NH_4)_2Cr_2O_7/V(HSO_4)_3$ (I) و $HIO_3/NaHSO_4.H_2O$ (II)..... ۳۷
- جدول (۸-۲): محافظت زدائی اکسایشی از تراهدروپیرانیل اترها در حلال استونیتریل و در دمای اتاق توسط $(NH_4)_2Cr_2O_7$ در حضور $V(HSO_4)_3$ ۳۸
- جدول (۹-۲): مقایسه برخی از نتایج حاصل از اکسایش تراهدروپیرانیل اترها در حضور $(NH_4)_2Cr_2O_7/V(HSO_4)_3$ (I) و $HIO_3/NaHSO_4.H_2O$ (II)..... ۴۰
- جدول (۱۰-۲): محافظت زدائی اکسایشی متوکسی متیل اترها توسط $(NH_4)_2Cr_2O_7$ در حضور $V(HSO_4)_3$ ۴۱
- جدول (۱۱-۲): اکسایش تیواترها توسط $(NH_4)_2Cr_2O_7$ در حضور $V(HSO_4)_3$ در حلال استونیتریل تحت شرایط تقطیر برگشتی..... ۴۴
- جدول (۱۲-۲): مقایسه برخی از نتایج حاصل از اکسایش تیواترها توسط $Fe(NO_3)_3.9H_2O/Fe(HSO_4)_3$ (I) و $HIO_3/NaHSO_4.H_2O$ (II) با سیستم اکسایشی $(NH_4)_2Cr_2O_7/V(HSO_4)_3$ (III)..... ۴۵
- جدول (۱۳-۲): شکست پیوند دوگانه کربن-نیتروژن در سمی کاربازونها توسط $V(HSO_4)_3$ در حضور سیلیکاژل مرطوب در استونیتریل و در دمای اتاق..... ۴۶

جدول (۲-۱۴): شرایط و مقادیر مولی بهینه در محافظت زدائی ۱، ۳-اکساتیولانها توسط $V(HSO_4)_3$ در حضور سیلیکاژل

مرطوب ۵۰

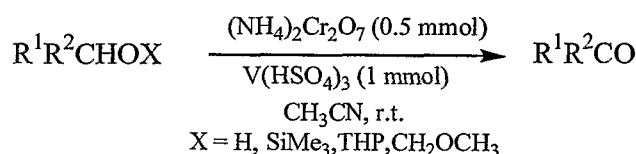
جدول (۲-۱۵): محافظت زدائی از ۱، ۳-اکساتیولانها توسط $V(HSO_4)_3$ در حضور سیلیکاژل مرطوب ۵۰

جدول (۲-۱۶): محافظت زدائی از دی استالها در حضور $V(HSO_4)_3$ و سیلیکاژل مرطوب ۵۳

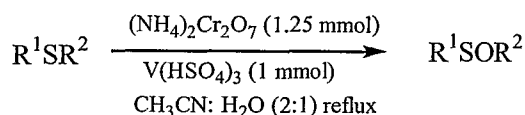
عنوان پایان نامه: بررسی تسریع واکنشهای اکسایشی در حضور وانادیم هیدروژن سولفات

نگارنده: مریم قاسمی

در پروژه حاضر آمونیوم دی کرومات در حضور وانادیوم هیدروژن سولفات $V(HSO_4)_3$ به عنوان یک سیستم اکسایشی بسیار موثر برای اکسایش الکلها و محافظت زدایی اکسایشی از تری متیل سایلیل، تراهایدروپیرانیل و متوکسی متیل اترها معرفی شده است.

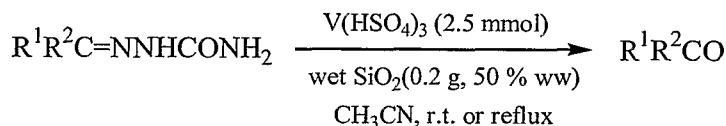


همچنین سیستم اکسایشی $(NH_4)_2Cr_2O_7 / V(HSO_4)_3$ به خوبی و با قابلیت جالب توجهی توانایی تبدیل سولفیدها به سولفو کسیدهای مربوطه را دارد.



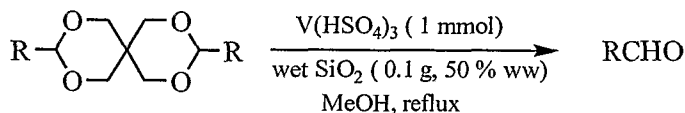
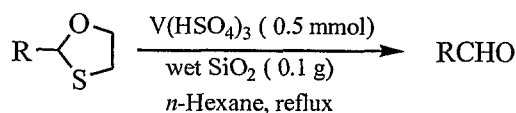
سمی کاربازونها با استفاده از سیستم $V(HSO_4)_3 / \text{wet SiO}_2$ با بازده های بالا به ترکیبات کربونیل دار مربوطه تبدیل

می شوند.



به علاوه می توان به اثر بخش بودن $V(HSO_4)_3 / \text{wet SiO}_2$ در بازیابی گروه کربونیل از ۱، ۳-اکساتیولانها و دی

استالها اشاره کرد.



کلید واژه: وانادیوم هیدروژن سولفات، سایلیل اترها، تراهایدروپیرانیل اترها، متوکسی متیل اترها، ۱، ۳-اکساتیولانها، دی

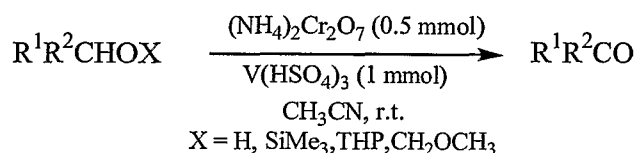
استالها .

Abstract

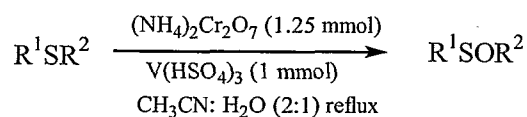
Title: Investigation of the effect of $V(HSO_4)_3$ in the acceleration of some organic reactions.

Author: Maryam Ghasemi

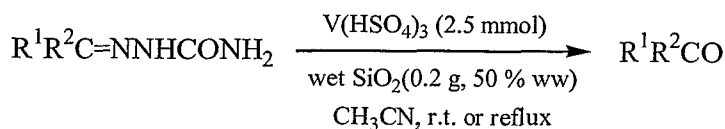
In this study, $(NH_4)_2Cr_2O_7$ in the presence of $V(HSO_4)_3$ was introduced as an efficient reagent system for the oxidation of alcohols and trimethylsilyl, tetrahydropyranyl and methoxymethyl ethers.



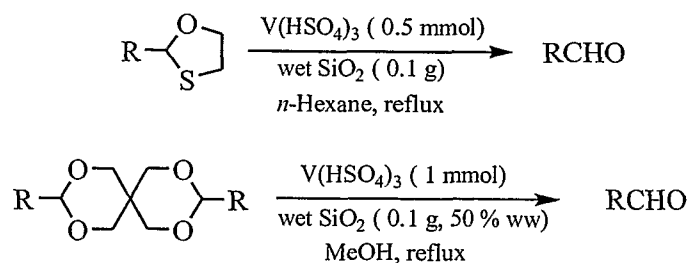
Sulfides are also quantitatively oxidized to their corresponding sulfoxides by using $(NH_4)_2Cr_2O_7 / V(HSO_4)_3$ reagent system.



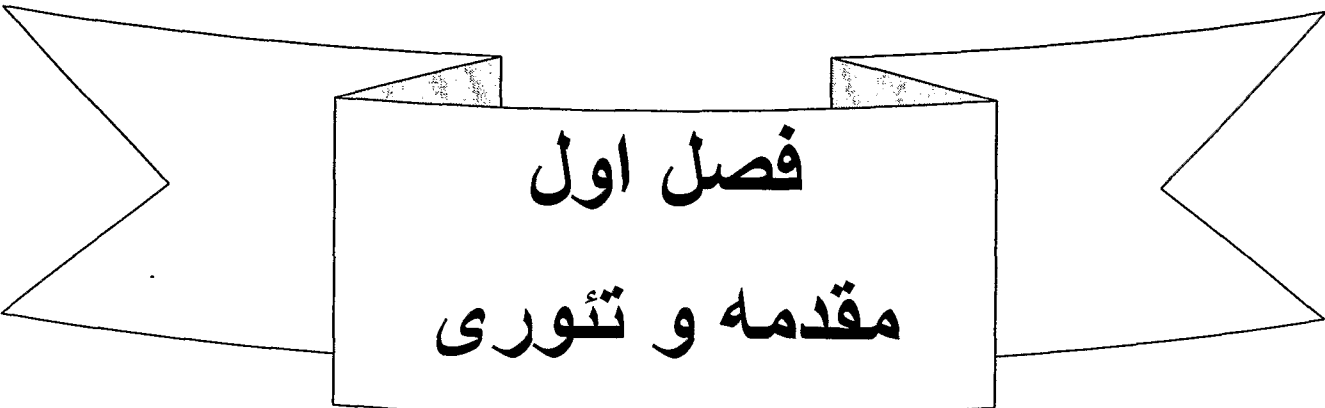
Semicarbazones were converted to their corresponding carbonyl compounds by using a combination of the $V(HSO_4)_3$ and wet SiO_2 in good to high yields.



$V(HSO_4)_3 / \text{wet } SiO_2$ is also able to use as an efficient reagent system for the regeneration of carbonyl compounds from 1,3- oxathiolanes and diacetals.



Key words: $V(HSO_4)_3$, Silyl ethers, THP ethers, Methoxymethyl ethers, 1,3- oxathiolanes, Diacetals.



فصل اول
مقدمه و تئوری

۱-۱) اهمیت به کارگیری هیدروژن سولفاتها

بسیاری از واکنش ها و سنتزهای آلی نظیر آسیلاسیون فریدل-کرافتس، استری شدن الکلها، تراکم آلدولی، اکسایش و غیره در شرایط اسیدی انجام می شوند. در این نوع واکنشها به منظور اسیدی کردن شرایط از انواع مختلف اسیدها، شامل اسیدهای معدنی: (HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 , ...)، اسیدهای لوئیس: ($AlCl_3$, $FeCl_3$, ...) و ترکیبات ارگانومتالیک استفاده می شود. در این میان مشکلاتی مانند: عدم دسترسی آسان، نمگیر بودن، خوردگی بالا و سمی بودن اغلب اسیدهای مورد استفاده کاربرد آنها را محدود ساخته است. بنابراین شیمی دانان درصدد برآمدند ترکیباتی که علاوه برداشتن قدرت اسیدی بالا، بتوانند جایگزین مناسبی برای موارد قبلی باشند و تا حد امکان مشکلات استفاده از آنها را برطرف نمایند را معرفی و مورد استفاده قرار دهند. در سالهای اخیر استفاده از هیدروژن سولفاتهای فلزاتی مانند آهن، آلومینیوم، منیزیم، سدیم و غیره، گسترش قابل ملاحظه ای داشته است. این ترکیبات جامد بوده و به همین دلیل کار کردن با آنها بسیار آسان و راحت می باشد.

هیدروژن سولفاتها با داشتن قدرت اسیدی مناسب، در اکثر واکنش ها توانمند ظاهر شده اند، بطوریکه در بسیاری از موارد واکنش ها با بهره بسیار خوب تا عالی انجام می شوند و محصولات جانبی در آنها کم تر مشاهده می شود. هم چنین در اغلب موارد، بازیابی محصول یا روشی ساده انجام می پذیرد و در بسیاری از موارد نیز می توان واکنش ها را در غیاب حلال با بهره هایی حتی بالاتر از فاز محلول پیش برد، که در این مورد مشکلات زیست محیطی استفاده از حلال هم وجود نخواهد داشت.

۱-۲) برخی از کاربردهای مهم نمکهای هیدروژن سولفات

در این بخش سعی می کنیم تا با بررسی مختصر برخی از کاربردهای مهم و اساسی تعدادی از نمکهای هیدروژن سولفات، تصویری از قابلیت های این دسته از ترکیبات در انجام واکنش های آلی ارائه نماییم. در این مطالعه و در ابتدای هر بحث به اختصار به توضیح عنوان هر واکنش می پردازیم.

۱-۲-۱) اکسایش

چنانچه که می دانیم یکی از ارکان علم شیمی علاوه بر شناخت مواد، تبدیل آنها به یکدیگر است. از روش های مهم این تبدیل ها تغییر گروه های عاملی است که برای انجام آنها از روش های مختلفی می توان بهره گرفت. اکسایش به عنوان یکی از واکنشهای اساسی که در شیمی آلی از جایگاه ویژه ای برخوردار است، از جمله مهم ترین این روشها است. در شیمی آلی، اکسایش به معنی بیشتر شدن تعداد پیوندهای C-O، کاهش تعداد پیوندهای C-H، از دست دادن الکترون، افزایش حالت اکسایشی و یا واکنشی که در آن تعدا عناصر الکتروننگاتوتر از کربن افزایش می یابد، تعریف می شود [۱].

علاوه بر تعاریف فوق، تعریف کاملتری نیز وجود دارد، و آن تعریف اکسایش با توجه به تعریف احیاء است. همان طور که می دانیم، اکسایش مخالف احیاء است. سه نوع فرایند در احیاء مطرح است. افزایش هیدروژن به پیوندهای چندگانه در حضور و غیاب کاتالیزور، استخلاف یک گروه عاملی با هیدروژن و افزایش یک الکترون به یک مرکز الکترون دوست. بنابراین برخلاف این فرایندها، اکسایش شامل: حذف هیدروژن جهت تشکیل پیوند چندگانه، جایگزینی هیدروژن با یک گروه عاملی نظیر OH یا هالوژن، کنده شدن یک الکترون از یک مرکز هسته دوست و در نهایت افزایش اتم هایی مانند اکسیژن، نیتروژن، فسفر و سولفور می باشد.

۱-۲-۱) روش های اکسایش

فرایندهای اکسایشی از نظر عملی به چند روش انجام می شوند:

الف) اکسایش در فاز محلول

- سیستم همگن (هموژن)^۱: در این شرایط اکسیدکننده و اکسیدشونده در حلال حل می شوند و بعد از انجام واکنش، محصول استخراج می گردد که گاهی مراحل استخراج، مشکل و طولانی هستند.
- سیستم غیرهمگن (هتروژن)^۲: در این سیستم، عامل اکسیدکننده را به گونه ای انتخاب می کنند که در حلال حل نشود. در این روش عموماً مراحل جداسازی محصولات راحت تر صورت می گیرد و در اغلب موارد بهره واکنش بالا است.
- سیستم دوفازی: در این روش مواد اکسیدکننده و اکسیدشونده را در دو فاز جداگانه حل نموده و سپس آنها را مخلوط می کنند. برای انجام واکنش می بایست از عوامل انتقال فاز، مانند اترهای تاجی و پورفین ها استفاده کرد.

ب) اکسایش در غیاب حلال (فاز جامد)

واکنش در فاز جامد واکنشی است که طی آن ماده ی اولیه و واکنشگر در غیاب حلال یا در حضور مقادیر بسیار کمی از آب، در معرض یکدیگر قرار می گیرند. این واکنش ها با هم زدن یا مخلوط کردن در یک هاون در دمای اتاق، تحت حرارت یا تحت تابش امواج مافوق صوت و یا ریزموج انجام می پذیرند. ناحیه گزینی و فضاگزینی سنتزهای آلی در فاز جامد موجب گردید که در ساخت مولکولهای داروئی به اکسایش با استفاده از این روش توجه بیشتری شود [۲].

1. Homogeneous
2. Heterogeneous

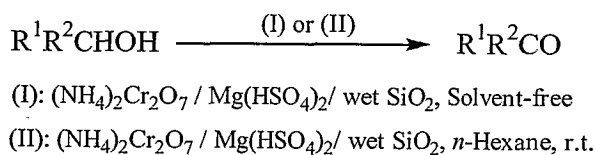
۲-۱-۲-۱) اکسایش الکل ها

به دلیل اهمیت فوق العاده محصولات حاصل از اکسایش الکل ها در سنتز ترکیبات مختلف، اکسایش این دسته از ترکیبات، یکی از واکنشهای مهم و عمده در شیمی آلی به شمار می رود. برای رسیدن به این هدف معرف های اکسیدکننده بسیاری ارائه شده اند که ترکیباتی بر پایه ی Cr(VI) مانند، *m*- بوتیل فنیل فسفونیوم دی کرومات [۳]، فریک دی کرومات [۴]، پیرازینیوم دی کرومات [۵]، معرف Dowex- 1X 8 (که در آن Cl⁻ بوسیله ی آنیون های دی کرومات و بی سولفات جایگزین شده است) [۶]، از جمله معروفترین آنها هستند. این ترکیبات علیرغم محاسن موجود، معایبی دارند که مهمترین آنها عبارتند از: قدرت اکسیدکنندگی بالا، ناپایداری و زمان طولانی واکنش.

از نمکهای هیدروژن سولفات در افزایش سرعت اکسایش الکل ها توسط برخی از عوامل اکسیدکننده بر پایه Cr(VI) استفاده شده است که از مهمترین آنها می توان به موارد ذیل اشاره کرد:

الف) منیزیم هیدروژن سولفات

در تلاش برای دستیابی به روشی ارزان و مناسب برای اکسایش الکل ها، این نوع از واکنش ها توسط آمونیوم دی کرومات در حضور منیزیم هیدروژن سولفات و SiO₂ مرطوب مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱-۱) [۷].

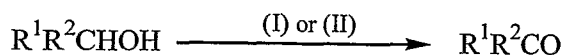


شکل (۱-۱)

واکنش ها در فازهای محلول و جامد در زمانهای کوتاه و با بهره ی بسیار خوبی انجام می شوند. روش ذکر شده برای اکسایش الکل های آلیفاتیک در فاز محلول مناسب نمی باشد و این در حالی است که اکسایش در فاز جامد برای الکل های آلیفاتیک و بنزیلیک بسیار مناسب بوده و در زمان های کوتاه با بهره ی مناسب تری انجام می شود.

ب) آلومینیوم هیدروژن سولفات

اکسایش انواع مختلف الکل ها توسط آمونیوم دی کرومات در حضور و غیاب حلال به خوبی و با بهره بالا در حضور Al(HSO₄)₃ تسریع می شود (شکل ۲-۱) [۸].



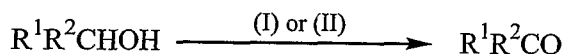
(I): $(NH_4)_2Cr_2O_7 / Al(HSO_4)_3 / \text{wet } SiO_2$, Solvent-free, r.t.

(II): $(NH_4)_2Cr_2O_7 / Al(HSO_4)_3 / \text{wet } SiO_2$, *n*-Hexane, r.t.

شکل (۲-۱)

ج) سدیم هیدروژن سولفات یک آبه

از CrO_3 تثبیت شده بر $NaHSO_4 \cdot H_2O$ برای اکسایش الکل ها به ترکیبات کربونیل دار مربوطه استفاده شده است. واکنش ها در حضور و عدم حضور حلال به راحتی قابل انجام بوده و محصولات با بهره های خوب بدست می آیند. روش فوق، برای اکسایش الکل های آلیلی مناسب نیست (شکل ۳-۱) [۹].



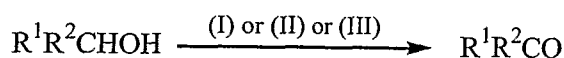
(I): $CrO_3 / NaHSO_4 \cdot H_2O$, Solvent-free, r.t.

(II): $CrO_3 / NaHSO_4 \cdot H_2O$, CH_2Cl_2 , r.t.

شکل (۳-۱)

د) فریک هیدروژن سولفات

فریک هیدروژن سولفات در حضور سیلیکاژل مرطوب و آمونیوم دی کرومات به خوبی می تواند واکنش اکسایش الکل ها را به انجام برساند. واکنش ها در حضور و عدم حضور حلال و تحت تابش ریزموج به راحتی قابل انجام بوده و طی آن محصولات با بهره ی خوب بدست می آیند. با توجه به تولید مخلوط محصولات، روش یاد شده برای اکسایش دی ال ها مناسب نیست (شکل ۴-۱) [۱۰].



(I): $(NH_4)_2Cr_2O_7 / Fe(HSO_4)_3 / \text{wet } SiO_2$, CH_3CN , r.t. or reflux

(II): $(NH_4)_2Cr_2O_7 / Fe(HSO_4)_3 / \text{wet } SiO_2$, Solvent-free, r.t. or 90 °C

(III): $(NH_4)_2Cr_2O_7 / Fe(HSO_4)_3 / \text{wet } SiO_2$, MW

شکل (۴-۱)

۱-۲-۲) گروههای محافظت کننده

در یک سنتز چند مرحله ای لازم است تغییر و تبدیلاتی در یک مرکز فعال انجام شود، بطوریکه مراکز فعال و واکنش پذیر دیگر بدون تغییر باقی بمانند. از دو روش برای رسیدن به این هدف استفاده می شود. یکی از این روش ها، انتخاب دقیق یک واکنشگر گزینش پذیر و یا انتخاب شرایط مناسب واکنش می باشد. روش دوم عبارت است از تغییر موقتی یک مرکز فعال در بخشی از واکنش که مورد نظر ما نیست، بطوریکه این مرکز فعال نسبت به مراکز فعال دیگر در طول واکنش دست نخورده باقی بماند و سپس در مرحله ی دیگر و در پایان توالی واکنش به راحتی به شکل اولیه خود برگردد.

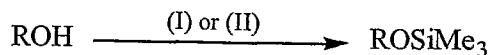
در این راستا موضوع گروهها و عوامل محافظت کننده از گروههای عاملی، توجه شیمیدانها را به خود جلب کرده است. چندین روش برای محافظت از الکل ها وجود دارد که از جمله مهم ترین آنها عبارتست از تبدیل آنها به سایلبل، تراهدروپیرانیل و متوکسی متیل اترهای مربوطه. در ادامه به معرفی روشهای متنوع محافظت از الکل ها و محافظت زدائی آنها می پردازیم.

۱-۲-۲-۱) تهیه سایلبل اترها

تبدیل گروه هیدروکسیل به سایلبل اترهای مشابه از روش های بسیار مهمی است که جهت محافظت از الکل ها مورد استفاده قرار می گیرد. یکی از عوامل سایلبل کننده مناسب، هگزامتیل دی سیلازان (HMDS) است که استفاده از آن علیرغم قیمت ارزان، پایداری و سهولت کارکرد، به دلیل قدرت کم سایلبل دارکنندگی، با مشکل روبه روست. به منظور افزایش قدرت HMDS روشهای متعددی گزارش شده است، که به عنوان مثال می توان از سایلبل دار کردن انواع الکل ها در حضور لیتیم پرکلرات [۱۱] و سایلبل کردن ۲،۱- اتان دی ال های استخلافی [۱۲] اشاره کرد. از برخی از انواع هیدروژن سولفات ها نیز برای افزایش قدرت سایلبل کنندگی HMDS استفاده شده است که در ادامه به شرح مختصری در مورد آنها می پردازیم.

الف) آلومینیوم هیدروژن سولفات

توانائی پایین سایلبل کنندگی HMDS در تری متیل سایلبل کردن الکلها بطور چشمگیری در حضور مقادیر کاتالیزوری از $Al(HSO_4)_3$ افزایش می یابد (شکل ۱-۵) [۱۳].

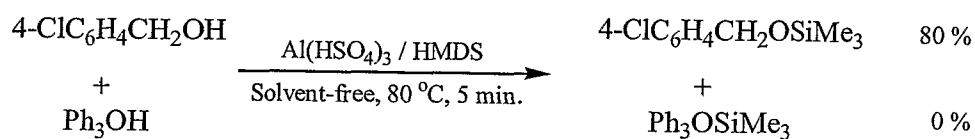


(I): $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$ / HMDS, n-Hexane, reflux

(II): $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$ / HMDS, Solvent-free, 80 °C

شکل (۵-۱)

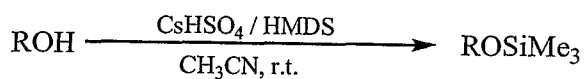
مطالعه تری متیل سایلیل دار کردن الکلها با HMDS تحت شرایط بدون حلال نشان می دهد که تنها الکلهای نوع اول در حضور $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$ محافظت می شوند، به همین علت از این روش برای سایلیل دار کردن انتخابی الکلهای نوع اول در مقابل الکلهای نوع دوم و سوم استفاده شده است (شکل ۶-۱).



شکل (۶-۱)

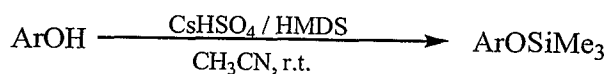
ب) سزیم هیدروژن سولفات

سایلبله کردن در حضور CsHSO_4 برای الکلهای آلیفاتیک و بنزلیک بسیار مناسب است بطوریکه واکنش در زمان های کوتاه و با بهره های بالائی انجام می شود (شکل ۷-۱) [۱۴].



شکل (۷-۱)

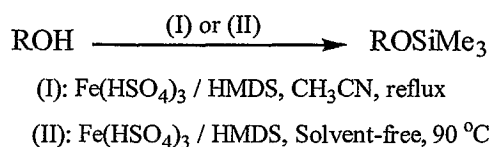
فنول ها نیز بوسیله HMDS در حضور CsHSO_4 با همان نسبت مولی مشابه الکل ها سایلبله می شوند (شکل ۸-۱) [۱۴].



شکل (۸-۱)

ج) فریک هیدروژن سولفات

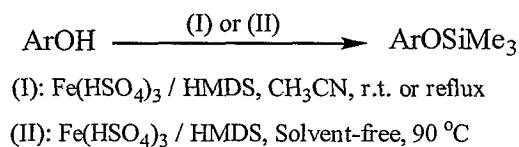
سایلیله کردن الکل ها در حضور $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$ هم در فاز محلول و هم در فاز جامد انجام می شود. نتایج نشان می دهد که انجام واکنش ها در غیاب حلال مناسب تر است (شکل ۹-۱) [۱۵].



شکل (۹-۱)

$\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$ همچنین قادر است تری متیل سایلیله شدن فنل ها توسط HMDS را در شرایط مشابه الکلها تسریع کند

(شکل ۱۰-۱) [۱۵].



شکل (۱۰-۱)

۲-۲-۲-۱) محافظت زدائی اکسایشی تری متیل سایلیل اترها

اکسایش مستقیم تری متیل سایلیل اترها از واکنش هائی است که برای تهیه ترکیبات کربونیل دار مورد استفاده قرار می گیرد. روش های متعددی برای انجام این نوع از واکنش ها ارائه شده اند که از آن جمله می توان به شکست اکسایشی تری متیل سایلیل اترهائی که در موقعیت گاما گروه هیدروکسیل نداشته باشند، توسط تریس تری نیتراوسریم پاراپریدات (TTCPP) [۱۶] و نیز محافظت زدائی اکسایشی تری متیل سایلیل و تتراهیدروپیرانیل اترها توسط بنزیل تری فنیل فسفونیوم کلرات (BTPPC) و تحت شرایط غیرآبی اشاره کرد [۱۷]. در ادامه به بررسی کاربردهای برخی از نمکهای هیدروژن سولفات در این نوع از واکنش ها می پردازیم.