

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

جمهوری اسلامی ایران
وزارت علوم تحقیقات و فناوری



دانشگاه اراک

دانشکده علوم پایه

کارشناسی ارشد شیمی (گرایش آلی)

تبدیل کتون‌ها و آلدئیدهای مختلف به دی‌هیدروپراکسیدهای دوقلو با استفاده از
سولفامیک اسید و هترو پلی اسید ($H_3PW_{12}O_{40}$) / زئولیت NaY به عنوان کاتالیزور و
بررسی کاربردشان در سنتز بنزایمیدازول‌ها

پژوهشگر:

فریبا پیربداقی

استاد راهنما:

دکتر کاوه خسروی

استاد مشاور:

دکتر خلیل فقیهی

مهر ۹۳

بسم الله الرحمن الرحيم

تبدیل کتون‌ها و آلدئیدهای مختلف به دی‌هیدروپراکسیدهای دوقلو با استفاده از سولفامیک اسید و هترو پلی اسید ($H_3PW_{12}O_{40}$)/زئولیت NaY به عنوان کاتالیزور و بررسی کاربردشان در سنتز بنزایمیدازول‌ها

توسط:

فریبا پیربداقی

پایان نامه

ارائه شده به مدیریت تحصیلات تکمیلی به عنوان بخشی از فعالیت‌های تحصیلی

لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی (گرایش شیمی آلی)

از

دانشگاه اراک

اراک-ایران

ارزیابی و تصویب شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی.....

دکتر کاوه خسروی (استاد راهنما و رئیس کمیته).....استادیار

دکتر خلیل فقیهی (استاد مشاور).....دانشیار

دکتر اکبر مبینی خالدي (داور داخلی).....استاد

مهر ۱۳۹۳

حمد و ثنا مخصوص خداوندی است که عطش علم و دانش را در وجودمان به ودیعه نهاد
تا ظلمت جهل و نادانی را به روشایی فهم و کمال بیارائیم.

ما حاصل آموخته هایم را تقدیم می کنیم به آنان که مهر آسمانی شان آرام بخش آلام
زمینی ام است:

تقدیم به پدرم؛

مهربانی مشفق، بردبار و حامی من در طول تمام زندگی...

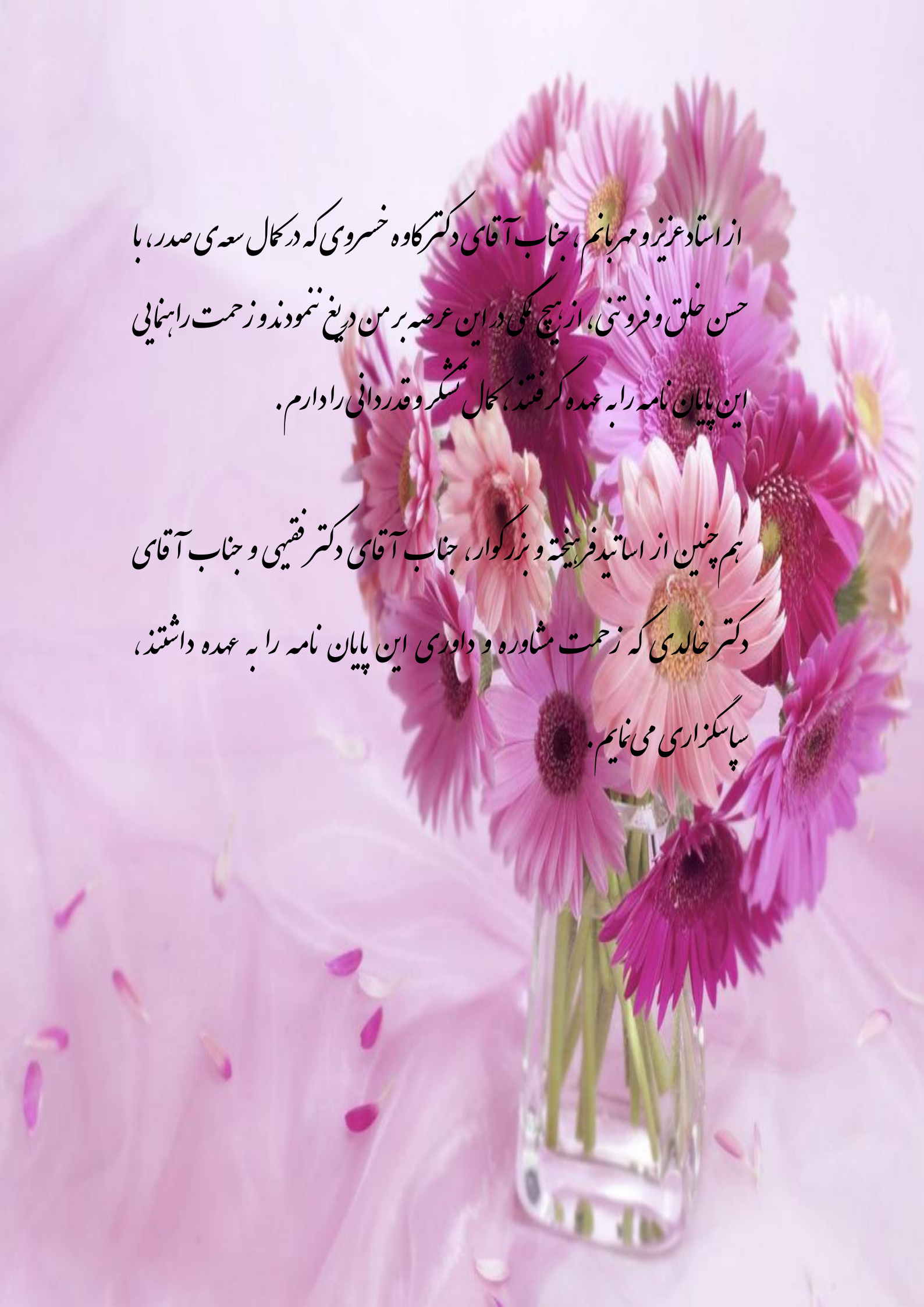
تقدیم به مادرم؛

دریای بی کران فداکاری و عشق که

آفتاب مهرش در قلمم، همواره پابرجاست و هرگز غروب نخواهد کرد.

و تقدیم به خواهر و برادران عزیزم، که وجودشان شادی بخش و صفایشان مایه

آرامش من است.

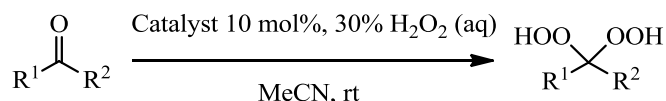


از استاد عزیز و مهربانم، جناب آقای دکتر کاوه خسروی که در کمال سعی صدر، با
حسن خلق و فروتنی، از هیچ کجی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمات را بهمانی
این پایان نامه را به عهده گرفتند، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

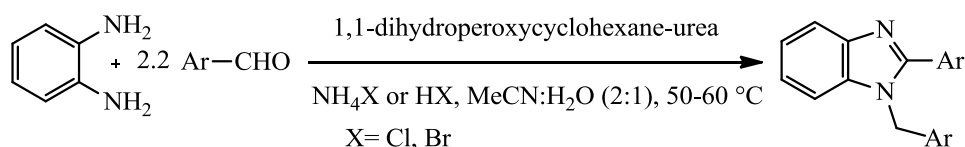
هم چنین از اساتید فریخته و بزرگوار، جناب آقای دکتر فقیهی و جناب آقای
دکتر خالدی که زحمات مشاوره و داوری این پایان نامه را به عهده داشتند،
سپاسگزاری می‌نمایم.

تبدیل کتون-ها و آلدئیدهای مختلف به دی هیدروپراکسیدهای دوقلو با استفاده از سولفامیک اسید و هترو پلی اسید ($H_3PW_{12}O_{40}$) / زئولیت NaY به عنوان کاتالیزور و بررسی کاربردشان در سنتز بنزایمیدازولها

استفاده از آب اکسیژنه به عنوان اکسید کننده در شیمی آلی با مشکلاتی از قبیل فعالیت ضعیف در حلال‌های آلی، ناپایداری، قابلیت انفجار و خوردگی همراه می‌باشد. اخیراً دی هیدروپراکسیدهای دوقلو به علت قدرت اکسید کنندگی بالایشان به عنوان جایگزین مناسب هیدروژن پراکسید مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این پایان نامه، کتون‌ها و آلدئیدهای مختلف از طریق واکنش با محلول هیدروژن پراکسید آبی ۳۰٪ در حضور کاتالیزورهای سولفامیک اسید و هترو پلی اسید ($H_3PW_{12}O_{40}$) / زئولیت NaY، به دی هیدروپراکسیدهای دوقلوی مربوطه تبدیل شده‌اند.



در بخش دوم، ۱،۱-دی هیدروپراکسی سیکلو هگزان حمایت شده با اوره همراه با آنیون هالید برای تولید در جای کاتیون هالوژن مثبت استفاده گردید و با استفاده از این سیستم بنزایمیدازول‌های ۲،۱- دواستخلافی از طریق تراکم اکسایشی ۲،۱- فنیلن دی آمین با آلدئیدهای مختلف سنتز شدند. شرایط واکنش ملایم، راندمان‌های بالا، زمان واکنش کوتاه و خالص سازی آسان از مزایای این روش سنتزی می‌باشد. همه محصولات سنتز شده توسط روش‌های طیف سنجی FT-IR، ^1H-NMR و $^{13}C-NMR$ مورد شناسایی قرار گرفتند.



جدول نمادها

جدول نمادها

ردیف	نماد	نام
۱	FT-IR	طیف مادون قرمز
۲	$^1\text{H-NMR}$	طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون
۳	$^{13}\text{C-NMR}$	طیف رزونانس مغناطیسی هسته کربن
۴	TLC	کروماتوگرافی لایه نازک
۵	DMF	دی متیل فرمامید
۶	DMSO- d_6	دی متیل سولفوکسید دوتره
۷	CDCl_3	کلروفرم دوتره
۸	CAN	سریم آمونیوم نیترات
۹	DNA	دزوکسی ریبونوکلئیک اسید
۱۰	RNA	ریبونوکلئیک اسید

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه	
۱-۱- پراکسیدها و کاربرد آنها در واکنش‌های اکسایشی در شیمی آلی	۲
۱-۱-۱- هیدروژن پراکسید (H_2O_2)	۲
۱-۱-۲- پراکسیدهای آلی	۳
۱-۱-۲-۱- اوره هیدروژن پراکسید (UHP)	۳
۱-۱-۲-۲- ترشیو بوتیل هیدروپراکسید (TBHP)	۴
۱-۱-۲-۳- دی اکسیران‌ها	۵
۱-۱-۲-۴- پرهیدرات‌ها (α - هیدروکسی هیدروپراکسیدها)	۶
۱-۱-۲-۵- دی هیدروپراکسیدهای دوقلو	۷
۱-۱-۳- مروری بر واکنش‌های انجام شده توسط دی هیدروپراکسیدهای دوقلو	۱۰
۱-۱-۴- سولفامیک اسید	۱۴
۱-۱-۵- زئولیت	۱۴
۱-۱-۵-۱- زئولیت به عنوان کاتالیزور	۱۵
۱-۲- ترکیبات هتروسیکل	۱۶
۱-۳- کاربرد ترکیبات هتروسیکل	۱۶
۱-۴- طبقه بندی ترکیبات هتروسیکل	۱۹
۱-۴-۱- هتروسیکل‌های غیر آروماتیک	۱۹
۱-۴-۲- هتروسیکل‌های آروماتیک	۲۰
۱-۴-۲-۱- هتروسیکل‌های شش اتمی با شش الکترون π	۲۰
۱-۴-۲-۲- هتروسیکل‌های پنج اتمی با شش الکترون π	۲۰
۱-۴-۲-۳- ترکیبات هتروسیکل با دو یا چند اتم نیتروژن	۲۱

- ۴-۲-۴-۱- هتروسیکل‌های جوش خورده با حلقه بنزن..... ۲۱
- ۵-۱- بنزایمیدازول و خواص شیمیایی آن ۲۲
- ۶-۱- خواص دارویی و بیولوژیکی بنزایمیدازول ۲۳
- ۷-۱- سنتز بنزایمیدازول‌ها..... ۲۵

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲- مواد مصرفی و تجهیزات..... ۳۲
- ۲-۲- روش عمومی سنتز دی هیدروپراکسیدهای دوقلو..... ۳۳
- ۱-۲-۲- نتایج حاصل از کاتالیزورهای مختلف ۳۳
- ۲-۲-۲- سنتز ۱،۱- دی هیدروپراکسی سیکلو هگزان حمایت شده با اوره ۳۴
- ۳-۲- سنتز ۲- آریل-۱- آریل متیل- $1H$ - بنزایمیدازول‌ها با استفاده از سیستم ۱،۱- دی هیدروپراکسی سیکلو هگزان حمایت شده با اوره..... ۳۹
- ۱-۳-۲- روش عمومی تهیه مشتقات ۲- آریل-۱- آریل متیل- $1H$ - بنزایمیدازول ۳۹

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۱-۳- مقدمه ۴۵
- ۲-۳- کاتالیزورهای مختلف در سنتز دی هیدروپراکسیدهای دوقلو..... ۴۵
- ۳-۳- آنالیز طیفی عمومی دی هیدروپراکسیدهای دوقلو ۴۶
- ۱-۳-۳- تفسیر طیف‌های ترکیب ۱،۱- دی هیدروپراکسی سیکلو پنتان (۱a) ۴۶
- طیف مادون قرمز (FT-IR) ترکیب (۱a) (شکل ۱-۴) ۴۶
- طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون (1H -NMR) ترکیب (۱a) (شکل ۲-۴) ۴۷
- طیف رزونانس مغناطیسی هسته کربن (^{13}C -NMR) ترکیب (۱a) (شکل ۳-۴) ۴۷
- ۲-۳-۳- تفسیر طیف‌های ترکیب ۱،۱- دی هیدروپراکسی سیکلو هگزان- اوره (۱c) ۴۷
- طیف مادون قرمز (FT-IR) ترکیب (۱c) (شکل ۴-۶) ۴۷

طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H-NMR}$) ترکیب (۱c) (شکل ۴-۷).....	۴۸
۳-۳-۳- تفسیر طیف‌های ترکیب ۲،۲- دی هیدروپراکسی-۴- متیل پنتان (۱e).....	۴۸
طیف مادون قرمز (FT-IR) ترکیب (۱e) (شکل ۴-۱۰).....	۴۸
طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H-NMR}$) ترکیب (۱e) (شکل ۴-۱۱).....	۴۹
۳-۳-۴- تفسیر طیف‌های ترکیب (۱،۱- دی هیدروپراکسی اتیل) بنزن (۱f).....	۴۹
طیف مادون قرمز (FT-IR) ترکیب (۱f) (شکل ۴-۱۲).....	۴۹
طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H-NMR}$) ترکیب (۱f) (شکل ۴-۱۳).....	۴۹
طیف رزونانس مغناطیسی هسته کربن ($^{13}\text{C-NMR}$) ترکیب (۱f) (شکل ۴-۱۴).....	۵۰
۳-۳-۵- تفسیر طیف‌های ترکیب ۱- (۱،۱- دی هیدروپراکسی اتیل)-۴- متوکسی بنزن (۱h).....	۵۰
طیف مادون قرمز (FT-IR) ترکیب (۱h) (شکل ۴-۱۷).....	۵۰
طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H-NMR}$) ترکیب (۱h) (شکل ۴-۱۸).....	۵۰
طیف رزونانس مغناطیسی هسته کربن ($^{13}\text{C-NMR}$) ترکیب (۱h) (شکل ۴-۱۹).....	۵۱
۳-۳-۶- تفسیر طیف‌های ترکیب ۱- (دی هیدروپراکسی متیل)-۴- متیل بنزن (۱k).....	۵۱
طیف مادون قرمز (FT-IR) ترکیب (۱k) (شکل ۴-۲۵).....	۵۱
طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H-NMR}$) ترکیب (۱k) (شکل ۴-۲۶).....	۵۱
طیف رزونانس مغناطیسی هسته کربن ($^{13}\text{C-NMR}$) ترکیب (۱k) (شکل ۴-۲۷).....	۵۲
۳-۳-۷- تفسیر طیف‌های ترکیب ۱- (دی هیدروپراکسی متیل)-۳- نیترو بنزن (۱l).....	۵۲
طیف مادون قرمز (FT-IR) ترکیب (۱l) (شکل ۴-۲۸).....	۵۲
طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H-NMR}$) ترکیب (۱l) (شکل ۴-۲۹).....	۵۳
۳-۴-۴- بهینه سازی شرایط واکنش در سنتز ترکیب ۱- (۳- نیترو بنزیل)-۲- (۳- نیترو فنیل)- ^1H بنزو[<i>d</i>]ایمیدازول (۲e).....	۵۳
۳-۵-۵- مکانیسم پیشنهادی برای تهیه مشتقات ۲- آریل-۱- آریل متیل- ^1H بنزایمیدازول.....	۵۴
۳-۶-۶- آنالیز طیفی عمومی مشتقات ۲- آریل-۱- آریل متیل- ^1H بنزایمیدازول.....	۵۵
۳-۶-۱- تفسیر طیف‌های ترکیب ۱- بنزیل-۲- فنیل- ^1H بنزو[<i>d</i>]ایمیدازول (۲a).....	۵۵
طیف مادون قرمز (FT-IR) ترکیب (۲a) (شکل ۴-۳۴).....	۵۵

۵۶	طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H-NMR}$) ترکیب (۲a) (شکل ۴-۳۵).....
۳-۶-۲-	تفسیر طیف‌های ترکیب ۱- (۴- کلرو بنزیل)-۲- (۴- کلرو فنیل)- ^1H -
۵۶	بنزو[<i>d</i>]ایمیدازول (۲b).....
۵۶	طیف مادون قرمز (FT-IR) ترکیب (۲b) (شکل ۴-۳۶).....
۵۷	طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H-NMR}$) ترکیب (۲b) (شکل ۴-۳۷).....
۵۷	طیف رزونانس مغناطیسی هسته کربن ($^{13}\text{C-NMR}$) ترکیب (۲b) (شکل ۴-۳۸).....
۳-۶-۳-	تفسیر طیف‌های ترکیب ۱- (۲- متوکسی بنزیل)-۲- (۲- متوکسی فنیل)- ^1H -
۵۷	بنزو[<i>d</i>]ایمیدازول (۲d).....
۵۷	طیف مادون قرمز (FT-IR) ترکیب (۲d) (شکل ۴-۴۲).....
۵۸	طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H-NMR}$) ترکیب (۲d) (شکل ۴-۴۳).....
۵۸	طیف رزونانس مغناطیسی هسته کربن ($^{13}\text{C-NMR}$) ترکیب (۲d) (شکل ۴-۴۴).....

فصل چهارم: طیف‌ها

۶۰	شکل (۴-۱): طیف FT-IR ترکیب (۱a).....
۶۰	شکل (۴-۲): طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱a) در حلال CDCl_3
۶۱	شکل (۴-۳): طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب (۱a) در حلال CDCl_3
۶۱	شکل (۴-۴): طیف FT-IR ترکیب (۱b).....
۶۲	شکل (۴-۵): طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱b) در حلال CDCl_3
۶۲	شکل (۴-۶): طیف FT-IR ترکیب (۱c).....
۶۳	شکل (۴-۷): طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱c) در حلال CDCl_3
۶۳	شکل (۴-۸): طیف FT-IR ترکیب (۱d).....
۶۴	شکل (۴-۹): طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱d) در حلال CDCl_3
۶۴	شکل (۴-۱۰): طیف FT-IR ترکیب (۱e).....
۶۵	شکل (۴-۱۱): طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱e) در حلال CDCl_3
۶۵	شکل (۴-۱۲): طیف FT-IR ترکیب (۱f).....

۶۶	CDCl ₃	در حلال (۱f)	ترکیب	¹ H-NMR طیف	شکل (۴-۱۳):
۶۶	DMSO- <i>d</i> ₆	در حلال (۱f)	ترکیب	¹³ C-NMR طیف	شکل (۴-۱۴):
۶۷			ترکیب (۱g)	FT-IR طیف	شکل (۴-۱۵):
۶۷	CDCl ₃	در حلال (۱g)	ترکیب	¹ H-NMR طیف	شکل (۴-۱۶):
۶۸			ترکیب (۱h)	FT-IR طیف	شکل (۴-۱۷):
۶۸	CDCl ₃	در حلال (۱h)	ترکیب	¹ H-NMR طیف	شکل (۴-۱۸):
۶۹	DMSO- <i>d</i> ₆	در حلال (۱h)	ترکیب	¹³ C-NMR طیف	شکل (۴-۱۹):
۶۹			ترکیب (۱i)	FT-IR طیف	شکل (۴-۲۰):
۷۰	CDCl ₃	در حلال (۱i)	ترکیب	¹ H-NMR طیف	شکل (۴-۲۱):
۷۰	CDCl ₃	در حلال (۱i)	ترکیب	¹³ C-NMR طیف	شکل (۴-۲۲):
۷۱			ترکیب (۱j)	FT-IR طیف	شکل (۴-۲۳):
۷۱	CDCl ₃	در حلال (۱j)	ترکیب	¹ H-NMR طیف	شکل (۴-۲۴):
۷۲			ترکیب (۱k)	FT-IR طیف	شکل (۴-۲۵):
۷۲	CDCl ₃	در حلال (۱k)	ترکیب	¹ H-NMR طیف	شکل (۴-۲۶):
۷۳	DMSO- <i>d</i> ₆	در حلال (۱k)	ترکیب	¹³ C-NMR طیف	شکل (۴-۲۷):
۷۳			ترکیب (۱l)	FT-IR طیف	شکل (۴-۲۸):
۷۴	CDCl ₃	در حلال (۱l)	ترکیب	¹ H-NMR طیف	شکل (۴-۲۹):
۷۴			ترکیب (۱m)	FT-IR طیف	شکل (۴-۳۰):
۷۵	CDCl ₃	در حلال (۱m)	ترکیب	¹ H-NMR طیف	شکل (۴-۳۱):
۷۵			ترکیب (۱n)	FT-IR طیف	شکل (۴-۳۲):
۷۶	CDCl ₃	در حلال (۱n)	ترکیب	¹³ C-NMR طیف	شکل (۴-۳۳):
۷۶			ترکیب (۲a)	FT-IR طیف	شکل (۴-۳۴):
۷۷	CDCl ₃	در حلال (۲a)	ترکیب	¹ H-NMR طیف	شکل (۴-۳۵):
۷۷			ترکیب (۲b)	FT-IR طیف	شکل (۴-۳۶):
۷۸	DMSO- <i>d</i> ₆	در حلال (۲b)	ترکیب	¹ H-NMR طیف	شکل (۴-۳۷):
۷۸	CDCl ₃	در حلال (۲b)	ترکیب	¹³ C-NMR طیف	شکل (۴-۳۸):

۷۹	شکل (۴-۳۹): طیف FT-IR ترکیب (۲c)
۷۹	شکل (۴-۴۰): طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۲c) در حلال CDCl_3
۸۰	شکل (۴-۴۱): طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب (۲c) در حلال CDCl_3
۸۰	شکل (۴-۴۲): طیف FT-IR ترکیب (۲d)
۸۱	شکل (۴-۴۳): طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۲d) در حلال CDCl_3
۸۱	شکل (۴-۴۴): طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب (۲d) در حلال CDCl_3
۸۲	شکل (۴-۴۵): طیف FT-IR ترکیب (۲e)
۸۲	شکل (۴-۴۶): طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۲e) در حلال CDCl_3
۸۳	شکل (۴-۴۷): طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب (۲e) در حلال CDCl_3
۸۳	شکل (۴-۴۸): طیف FT-IR ترکیب (۲f)
۸۴	شکل (۴-۴۹): طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۲f) در حلال $\text{DMSO-}d_6$
۸۴	شکل (۴-۵۰): طیف FT-IR ترکیب (۲g)
۸۵	شکل (۴-۵۱): طیف FT-IR ترکیب (۲h)
۸۵	شکل (۴-۵۲): طیف FT-IR ترکیب هترو پلی اسید/زئولیت NaY
۸۷	منابع و مأخذ

فهرست جدول‌ها

۳۵	جدول (۲-۱): دی هیدروپراکسیدهای دوقلوی حاصل از کتون‌ها و آلدئیدهای مختلف
۴۰	جدول (۲-۲): مشتقات ۲-آریل-۱-آریل-متیل- $1H$ -بنزایمیدازول
۴۵	جدول (۳-۱): نتایج حاصل از کاتالیزورهای مختلف
۵۳	جدول (۳-۲): بهینه سازی میزان پراکسید و حلال در تهیه ترکیب (۲e)

فصل اول:

مقدمه و تئوری

۱-۱- پراکسیدها و کاربرد آنها در واکنش‌های اکسایشی در شیمی آلی

اکسایش در شیمی آلی دارای سه توصیف زیر می‌باشد:

۱- از دست دادن الکترون

۲- از دست دادن هیدروژن

۳- گرفتن اکسیژن

در این پایان نامه بیشتر تعریف دوم و سوم از اکسایش مورد نظر می‌باشد. برای انتقال اکسیژن در شیمی آلی از معرف‌های اکسید کننده انتقال دهنده اکسیژن استفاده می‌شود. مهمترین و پرکاربردترین این معرف‌ها پراکسیدها می‌باشند که می‌توان آنها را به سه دسته کلی آب اکسیژنه (H_2O_2)، پراکسیدهای آلی^۱ و پراکسیدهای معدنی^۲ تقسیم کرد.

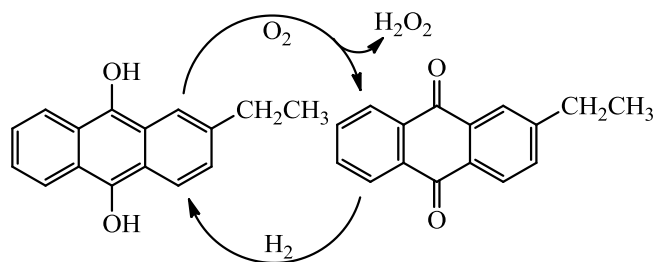
۱-۱-۱- هیدروژن پراکسید (H_2O_2):

اکسیدکننده‌ای قوی با خاصیت اسیدی ضعیف می‌باشد. هیدروژن پراکسید در آب کاملاً حل شده و محلول‌های بی‌رنگی تشکیل می‌دهد. این ترکیب به طور تجاری، به صورت محلول‌های آبی در غلظت‌های ۳-۹۰٪ در دسترس است. محلول‌های غلیظ‌تر از ۶۵٪ به خوبی در اغلب حلال‌های آلی حل می‌شوند. هیدروژن پراکسید ۱۰۰٪ خالص را می‌توان با استفاده از تبلور جزئی تهیه نمود. این فرم از هیدروژن پراکسید فقط برای کارهای پژوهشی به کار می‌رود و به صورت صنعتی وجود ندارد. از آنجایی که هیدروژن پراکسید با آب آزنوتروپ نمی‌دهد، با تقطیر به راحتی از آب قابل جداسازی می‌باشد.

تهیه آب اکسیژنه در صنعت با روش خود اکسایش صورت می‌گیرد. در این فرایند یکی از مشتقات آنتراکینون بر اثر واکنش با هیدروژن در مجاورت کاتالیزور پالادیوم به آنترا-هیدروکینون تبدیل می‌شود. با عبور هوا از ماده اخیر، محلول پراکسید هیدروژن ۲۰ درصد وزنی بدست می‌آید (طرح ۱-۱)^[۱].

¹. Organic Peroxides

². Inorganic peroxides



طرح (۱-۱)

این ترکیب با وجود کاربرد و مزایای فراوان دارای معایب زیر می‌باشد:

- ۱- فعالیت ضعیف در حلال‌های آلی
- ۲- مشکل حمل و نقل و توزین به علت مایع بودن آن
- ۳- ضرورت ذخیره و نگهداری در ظروف پلاستیکی تیره در یخچال
- ۴- حساسیت به هوا، حرارت، نور و یون‌های فلزی و خطر تجزیه و انفجار آن
- ۵- خورندگی
- ۶- نیاز به استفاده از فلزات واسطه جهت فعال‌سازی آن

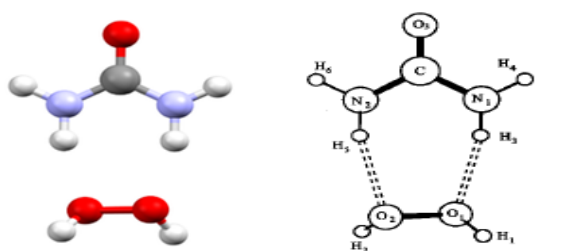
وجود این معایب شیمیست‌ها را مجبور به استفاده از سایر پراکسیدها کرده است که در ادامه معرفی می‌شوند.

۱-۱-۲- پراکسیدهای آلی

۱-۱-۲-۱- اوره هیدروژن پراکسید^۱ (UHP):

جامدی بلوری و سفید رنگ است که از هیدروژن پراکسید و اوره به دست می‌آید. این ترکیب که اغلب کربامید پراکسید نامیده می‌شود، در آب حل شده و تولید هیدروژن پراکسید آزاد به صورت درجا می‌نماید. در این ترکیب، مولکول‌های آب اکسیژنه در بین مولکول‌های اوره توسط پیوند هیدروژنی به دام می‌افتند (طرح ۱-۲) به طوری که اوره هیدروژن پراکسید حاوی ۳۵/۴٪ هیدروژن پراکسید می‌باشد که این خود سبب می‌شود اوره هیدروژن پراکسید خصلت اکسید کنندگی داشته باشد.

^۱. Urea Hydrogen Peroxide



طرح (۱-۲)

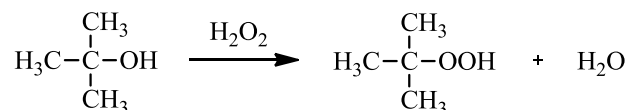
از این ترکیب برای انواع واکنش‌های اکسیداسیون از قبیل اپوکسیداسیون اولفین‌ها و چالکون‌ها، اکسایش بایر ویلیجر، اکسایش سولفیدها، اکسایش پیریدین‌ها و ... استفاده شده است.^[۲] اوره هیدروژن پراکسید با وجود داشتن برتری نسبی به هیدروژن پراکسید دارای معایب زیر می‌باشد:

- ۱- ملایم و پایین بودن قدرت اکسید کنندگی آن
- ۲- نیاز به مقادیر زیاد از معرف
- ۳- نیاز به استفاده از کاتالیزورهای فلزی جهت فعال‌سازی
- ۴- نیاز به حرارت جهت انجام اکسایش

۱-۲-۲-۱- ترشیو بوتیل هیدروپراکسید^۱ (TBHP):

مایعی است بی‌رنگ و روشن که به طور گسترده بصورت محلول آبی ۷۰-۹۰٪ و یا بدون آب در حلال‌های آلی در دسترس است. محلول آبی را همچنین می‌توان توسط فرایند جدایی فاز و سپس تقطیر آزنوتروپ خشک کرد. ترشیو بوتیل هیدرو پراکسید در صنعت به عنوان آغازگر پلیمریزاسیون رادیکالی به کار می‌رود. این معرف و کمپلکس‌های آن با فلزات به طور گسترده مطالعه شده‌اند. از این معرف در واکنش‌های اکسیداسیون مواد مختلف به منظور تشکیل اپوکسیدها، الکل‌ها، الکل‌های آللیک، کتون‌ها، ترکیبات نیترو و ایمین‌ها استفاده شده است. روشی که عمدتاً برای تهیه این ترکیب به کار می‌رود، واکنش ترشیو بوتیل الکل با هیدروژن پراکسید خالص در محیط‌های غیر آلی است (طرح ۱-۳)^[۳].

^۱. *Tert- Butyl Hydroperoxide*



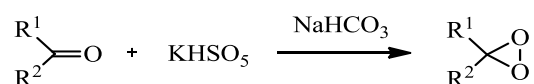
طرح (۳-۱)

معایب ترشیو بوتیل هیدروپراکسید:

- ۱- قدرت اکسیدکنندگی پایین
- ۲- سمی بودن و اشتعال پذیری
- ۳- خوردگی پوست و غشاء مخاطی
- ۴- ایجاد مشکلات تنفسی در صورت استنشاق
- ۵- مشکل بودن حمل و نقل و توزین به علت مایع بودن

۱-۲-۳- دی اکسیران‌ها^۱

دی اکسیران‌ها پراکسیدهای حلقوی سه عضوی شامل پیوند ضعیف اکسیژن-اکسیژن هستند و اغلب برای اپوکسیداسیون اولفین‌ها و چالکون‌ها استفاده می‌شوند. اگر کتون کایرال باشد اپوکسیداسیون انانتیوگزین رخ می‌دهد. دی اکسیران‌ها را معمولاً از واکنش اکسون و کتون‌های مناسب در محیط بازی تهیه می‌کنند (طرح ۴-۱).



طرح (۴-۱)

این ترکیبات ممکن است به صورت در جا^۲ تولید و مصرف شوند و یا اینکه جدا شده و بعداً مصرف گردند. اگر به صورت در جا تولید و مصرف شوند، نقش کاتالیزوری دارند و معمولاً خود کتون به عنوان حلال واکنش به کار می‌رود (مثلاً استون یا هگزا فلئوئورو استون). اکسایش با

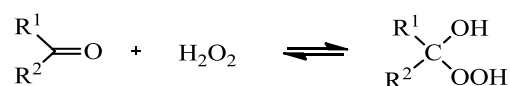
^۱. Dioxiranes

^۲. In situ

دی اکسیران‌ها به طور کلی بدون استفاده از فلز انجام می‌گیرد. دیگر اکسیداسیون‌هایی که با این ترکیبات انجام می‌گیرند شامل اکسایش الکل‌ها، سولفیدها، آمین‌ها و حلقه‌های آروماتیک است [۴].

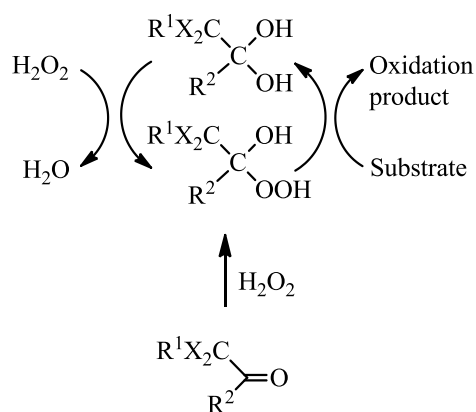
۱-۲-۴- پرهیدرات‌ها^۱ (α -هیدروکسی هیدروپراکسیدها)

پرهیدرات‌ها را می‌توان از واکنش هیدروژن پراکسید با کتون به صورت تعادلی تهیه نمود (طرح ۵-۱).



طرح (۵-۱)

این ترکیبات به صورت در جا تهیه شده و قابل جداسازی نیستند. پرهیدرات‌ها از قدرت اکسید کنندگی بیشتری از هیدروژن پراکسید برخوردارند زیرا سریعتر از هیدروژن پراکسید تجزیه می‌شوند. اکسیداسیون‌های مختلفی با این اکسیدان انجام گرفته است [۴]. مکانیسم عمل اکسیداسیون این دسته از ترکیبات در طرح (۶-۱) دیده می‌شود [۴].

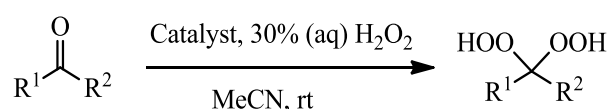


طرح (۶-۱)

¹. Perhydrates (α -hydroxy hydroperoxides)

۱-۱-۲-۵- دی هیدروپراکسیدهای دوقلو^۱

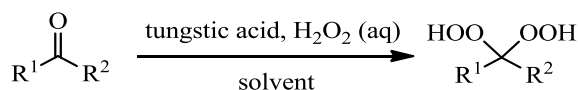
ترکیباتی که در آن‌ها دو عامل پراکسیدی در روی یک اتم کربن یکسان قرار داشته باشند دی هیدروپراکسیدهای دوقلو نامیده می‌شوند (طرح ۱-۷).



طرح (۱-۷)

این ترکیبات به عنوان پیش ماده برای تولید داروهای ضد مالاریا به کار می‌روند^[۹-۵]. به علت وجود معایب در هیدروژن پراکسید، اوره هیدروژن پراکسید و ترشیو بوتیل هیدروپراکسید، شیمی‌دان‌ها همواره تلاش کرده‌اند که از یک اکسید کننده استفاده کنند که در عین جامد بودن، دارای قدرت اکسید کنندگی بالا بوده و سمی نباشد. لذا در شیمی آلی مبحث جدید و مهمی به تهیه و کاربرد این دسته از اکسیدان‌ها اختصاص یافته است. جهت سنتز این ترکیبات در دهه‌های اخیر از اوزون، اسیدهای قوی و غلیظ استفاده شده است^[۱۰]. در چند دهه گذشته در زمینه سنتز این دسته از ترکیبات کارهای بسیار جالبی گزارش شده است که بر حسب سال به آن‌ها اشاره می‌گردد:

۱- جفورد^۲ و همکارانش در سال ۱۹۹۰ میلادی با استفاده از تنگستیک اسید^۳ کتون‌های مختلف را به دی هیدروپراکسیدهای دوقلوی متناظر تبدیل نمودند (طرح ۱-۸)^[۱۰].



طرح (۱-۸)

¹. Gem-dihydroperoxides

². Jefford

³. Tungstic acid