

این اثر را تقدیم می‌کنم به :
پدر و مادر عزیزم و
خانواده گرامیم ، که
همواره راه تحصیل را
بر من هموار ساخته و
در مراحل مختلف
زندگی ، پشتوانم
بوده‌اند . امیدوارم
همیشه شاهد سلامتی و
شادیشان باشم .

با تشکر صمیمانه از:

استاد ارجمند آقای دکتر
بدری که راهنمایی این پایان
نامه را بر عهده داشته
اند و همواره تکیه گاهی مطمئن
برای ادامه تلاشم بودند.

استاد ارجمند آقای دکتر حاجی
شالباف که امر مشاوره این
پایان نامه را به عهده و
تجربیات زیادی از محضرشان کسب
نمودهام.

اساتید محترم آقایان دکتر
علیرضا کیاست، دکتر بابک مرادی
که زحمت داوری این پایان نامه
را بر عهده داشتند.

و بالاخره دوستان هم
آزمایشگاهی که خاطره آنها همیشه
همراه من است.

دانشگاه شهید چمران اهواز

مدیریت تحصیلات تکمیلی

شماره:.....

تاریخ:

پیوست:

بسمه تعالی

(نتیجه ارزشیابی پایان نامه دوره کارشناسی ارشد)

بدینوسیله گواهی می گردد پایان نامه آقای مهدی احمدی دانشجوی رشته شیمی آلی از

دانشکده علوم به شماره دانشجویی ۸۵۲۹۶۰۳ تحت عنوان:

سنتز ۴،۱ بیس (تری فنیل فسفونیوم) بوتان کلرو کرومات و کاربرد آن در

اکسیداسیون الکل های بنزلی

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در تاریخ ۱۳۸۸/۶/۲۵ توسط هیئت داوران مورد ارزشیابی

قرار گرفت و با درجه عالی تصویب گردید.

۱- اعضا هیئت داوران: مرتبه علمی امضاء

الف) استاد راهنما: دکتر رشید بدری استاد

ب) استاد مشاور: دکتر حاجی شالباف استادیار

ج) داور ۱: دکتر علیرضا کیاست استاد

د) داور ۲: دکتر بابک مختاری استادیار

ه) نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه (استاد ناظر):

دکتر آرش مراد زادگان استادیار

۲- مدیر گروه: دکتر هوشنگ پرهام استاد

۳- معاون پژوهشی تحصیلات تکمیلی دانشکده: دکتر ناهید پوررضا استاد

۴- مدیر کل تحصیلات تکمیلی دانشگاه: دکتر عبدالرحیم هوشمند استادیار

چکیده پایان نامه

نام خانوادگی: احمدی	نام: مهدی
عنوان پایاننامه : سنتز ۴،۱- بیس (تری فنیل فسفونیوم) بوتان کلروکرومات و کاربرد آن در اکسیداسیون الکل های بنزیلی	
استاد راهنما: دکتر رشید بدری	
درجه تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: آلی	
محل تحصیل: دانشگاه شهید چمران اهواز	دانشکده: علوم
تاریخ فارغ التحصیلی: شهریور ۸۸	تعداد صفحه: ۸۳
واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون، ماکروویو، سیلیکاژل، ۴،۱ بیس (تری فنیل فسفونیوم) بوتان کلرو کرومات، ۴،۱ بیس (تری فنیل فسفونیوم) بوتان دی کلراید، تری اکسید کروم	
چکیده: الکلها ماده اولیه برای سنتز انواع مختلفی از ترکیبات آلی هستند و واکنش های متنوعی دارند. ترکیبات کربونیل دار هم اغلب به عنوان مهمترین عامل در شیمی آلی مورد توجه می باشند. در این تحقیقات، اکسید کننده ۴،۱ بیس (تری فنیل فسفونیوم) بوتان کلرو کرومات از طریق واکنش ۴،۱ بیس (تری فنیل فسفونیوم) بوتان دی کلراید با تری اکسید کروم و هیدروژن کلرید سنتز شد. سپس روی سیلیکاژل تثبیت شد و به عنوان اکسید کننده انتخاب گر جدید، برای اکسایش تعدادی از الکل های بنزیلی به ترکیبات کربونیلی مربوطه در غیاب کاتالیست با دو روش زیر مورد استفاده قرار گرفت : ۱- اکسیداسیون تحت شرایط رفلاکس در حلال استونیتریل ۲- اکسیداسیون تحت تابش مایکروویو اکسایش انتخابی الکل های بنزیلی با بازده خوب تا عالی ، زمان کوتاه واکنش از مزایای این روش می باشد. قابل ذکر است که اکسید کننده فوق، معرفی پایدار می باشد.	

فصل اول : مباحث نظری

بخش اول - اکسیداسیون الکل ها تحت شرایط رفلاکس

- ۱-۱ (۱-۱) مقدمه بر اکسیداسیون
- ۱-۱-۱ (۱-۱-۱) اکسیداسیون الکلها
- ۲-۱-۱ (۲-۱-۱) اکسیداسیون توسط مشتقات کروم
- ۳-۱-۱ (۳-۱-۱) ازونولیز
- ۴-۱-۱ (۴-۱-۱) اکسایش اولفینها به آلدهیدها و کتونها
- ۵-۱-۱ (۵-۱-۱) اکسیداسیون الکلها و اترها
- ۶-۱-۱ (۶-۱-۱) اکسیداسیون با ۴،۱ - دی بنزیل - ۴،۱ - دی آزونیا سیکلو [۲،۲،۲] - اکتان کلرو کرومات
- ۷-۱-۱ (۷-۱-۱) اکسیداسیون انتخاب پذیر
- ۸-۱-۱ (۸-۱-۱) اکسیداسیون توسط پیریدیم کلرو کرومات
- ۹-۱-۱ (۹-۱-۱) عوامل اکسنده قوی
- ۱۰-۱-۱ (۱۰-۱-۱) اکسیداسیون بنزیل الکلها با معرف جونز تثبیت شده بر روی بستر سیلیکاژل
- ۱۱-۱-۱ (۱۱-۱-۱) اکسیداسیون الکلهای نوع اول بوسیله $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- ۱۲-۱-۱ (۱۲-۱-۱) تشکیل ترکیبات کربونیل با استفاده از کوینولیم دی کرومات (QDC/alumina)
- ۱۳-۱-۱ (۱۳-۱-۱) اکسیداسیون ترکیبات آلی با کویناکسلینیم فلورو کرومات (QXFC)
- ۱۴-۱-۱ (۱۴-۱-۱) اکسیداسیون الکلها با بنزیل دی میتل تلورنیم دی کرومات
- ۱۵-۱-۱ (۱۵-۱-۱) اکسیداسیون آلکیل بنزنها به ترکیبات کربونیل مشابه با ۴،۱ بیس (تری فنیل فسفونیوم) سیکلو هگزن پرکسو دی سولفات (BTPCP)
- ۱۶-۱-۱ (۱۶-۱-۱) اکسیداسیون سولفیدها به سولفوکسیدهای مشابه با ۱ - بوتیل - ۴ - آزا - ۱ - آزونیا بی سیکلو [۲.۲.۲] اکتان دی کرومات (BAAOD)
- ۱۷-۱-۱ (۱۷-۱-۱) اکسیداسیون بنزیلیک با سدیم بیسموتات در استک اسید
- ۱۸-۱-۱ (۱۸-۱-۱) اکسیداسیون استیرین و مشتقات آن
- ۱۹-۱-۱ (۱۹-۱-۱) اکسیداسیون با سدیم پریدات (NaIO_4)
- ۲۰-۱-۱ (۲۰-۱-۱) اکسیداسیون الکلهای نوع اول به کربوکسیلیک اسیدها
- ۲۱-۱-۱ (۲۱-۱-۱) اکسیداسیون آریل متان
- ۲۲-۱-۱ (۲۲-۱-۱) اکسیداسیون فنولها
- ۲۳-۱-۱ (۲۳-۱-۱) اکسیداسیون در حضور سیلیکا سولفوریک اسید و سیلیکاژل مرطوب بوسیله $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- ۲۴-۱-۱ (۲۴-۱-۱) اکسیداسیون انتخابی بنزیل الکل ها به آلدهید با کمپلکس اکسو- پرکسو استیلید مولیبدیم به عنوان کاتا لیزور
- ۲۵-۱-۱ (۲۵-۱-۱) اکسیداسیون الکل ها با پتاسیم دی کرومات در حضور اسیدهای لوویس تحت شرایط فاز جامد

۲۸	۱-۱-۲۶) اکسیداسیون هوازی الکل های نوع اول به آلدهیدها با کمپلکس Ru(PPh ₃)(OH)-salen به عنوان کاتالیزور
	۱-۱-۲۷) پیشرفت (تسهیل) جفت شدن متقاطع مستقیم پیوند C-C الکل ها در موقیت β با آلدهیدها
۲۹	
۳۰	۱-۱-۲۸) اکسیداسیون سولفیدها و سولفوکسیدها با t – بوتیل هیدرو پرکسید و اکزون تثبیت شده روی سیلیکاژل و آلومینا
	بخش دوم – اکسیداسیون الکل ها با تابش ماکروویو
۳۲	۱-۲-۲) مقدمه ای بر مایکروویو
۳۳	۱-۲-۱) اصول کلی مایکروویو
۳۳	۱-۲-۱-۱) تئوری
۳۴	۱-۲-۱-۲) اتلاف دی الکتریک
۳۵	۱-۲-۱-۳) اندازه نمونه
۳۶	۱-۲-۲) اجزاء سازنده اجاق مایکروویو
۳۷	۱-۲-۳) ملاحظات آزمایشگاهی
۳۷	۱-۲-۳-۱) اجاقهای مایکروویو خانگی
۳۷	۱-۲-۳-۲) واکنشهای غیر حالت جامد
۳۸	۱-۲-۳-۳) واکنشهای حالت جامد
۳۸	۱-۲-۳-۴) اصلاح اجاقهای مایکروویو خانگی
۳۹	۱-۲-۳-۵) ظروف
۴۰	۱-۲-۳-۶) سیستم های تجاری
۴۱	۱-۲-۳-۷) حلا لها
۴۱	۱-۲-۴) نمودار اجزای اجاق مایکروویو
۴۲	۱-۲-۵) صفحه کنترل
۴۲	۱-۲-۶) منابع گرما
۴۳	۱-۲-۷) مزایای استفاده از دستگاه مایکروویو در واکنشهای شیمیایی

فصل دوم: کارهای تجربی

بخش اول – اکسیداسیون الکلها تحت شرایط رفلاکس

۴۵	۱-۱-۲) روش تهیه ۴۰۱ - بیس (تری فنیل فسفونیوم) بوتان کلرو کرومات تثبیت شده روی سیلیکاژل
۴۵	۱-۱-۲-۱) روش تهیه ۴۰۱ - بیس (تری فنیل فسفونیوم) بوتان دی کلرید
۴۵	۱-۱-۲-۲) روش تهیه ۴۰۱ - بیس (تری فنیل فسفونیوم) بوتان کلرو کرومات تثبیت شده روی سیلیکاژل
۴۶	۱-۲-۱) بهینه سازی شرایط برای اکسیداسیون در حضور حلال با BTPBC تثبیت شده روی سیلیکاژل
۴۶	۱-۲-۱-۲) حلالیت اکسیدان
۴۶	۱-۲-۲-۱) تعیین حلال مناسب برای اکسیداسیون
۴۶	۱-۲-۳-۱) تعیین نسبت مولی مناسب بین اکسیدان و سوبسترات
۴۷	۱-۲-۴-۱) تعیین حجم مناسب حلال استونیتریل
۴۷	۱-۲-۳) روش کلی اکسیداسیون الکلها
۴۸	۱-۲-۴) اکسیداسیون بنزیل الکل به بنزآلدهید
۴۸	۱-۲-۵) اکسیداسیون ۴- متوکسی بنزیل الکل
۴۹	۱-۲-۶) اکسیداسیون ۴- نیترو بنزیل الکل
۴۹	۱-۲-۷) مقایسه بین اکسیدان تثبیت شده روی سیلیکاژل و اکسیدان بدون سیلیکاژل در اکسیداسیون الکلها بخش دوم - اکسیداسیون با تابش مایکروویو
۵۰	۲-۲-۴) بهینه سازی شرایط برای اکسیداسیون الکل ها توسط تابش مایکروویو با BTPBC تثبیت شده روی سیلیکاژل
۵۰	۲-۲-۴-۱) تعیین نسبت بین اکسیدکننده و واکنشگر
۵۰	۲-۲-۴-۲) تعیین شدت تابش مایکروویو
۵۰	۲-۲-۵) روش کلی اکسیداسیون الکلها
۵۱	۲-۲-۶) روش اکسیداسیون بنزیل الکل به بنز آلدهید
۵۱	۲-۲-۷) اکسیداسیون ۴- نیترو بنزیل الکل
۵۲	۲-۲-۸) مقایسه بین اکسیدان تثبیت شده روی سیلیکاژل و اکسیدان بدون سیلیکاژل در اکسیداسیون الکلها بوسیله تابش مایکروویو

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۵۳	۱-۱-۳) تهیه ۴۰۱ - بیس (تری فنیل فسفونیوم) بوتان کلرو کرومات تثبیت شده روی سیلیکاژل
۵۴	۱-۲-۳) در باره BTPBC تثبیت شده روی سیلیکاژل
۵۴	۱-۳-۳) کاربرد BTPBC تثبیت شده روی سیلیکاژل
۵۵	۱-۳-۴) بررسی اثر سیلیکاژل یا آلومینا در پیشرفت واکنش
۵۸	۱-۳-۵) بهینه سازی شرایط تحت شرایط رفلکس
۶۱	۱-۳-۶) مقایسه بین اکسیدان تثبیت شده روی سیلیکاژل و اکسیدان بدون سیلیکاژل در حضور حلال

صفحه	عنوان
۶۱	۳-۱-۷) اکسیداسیون الکل ها
۶۴	۳-۲-۱) اکسیداسیون الکلها توسط تابش مایکروویو
۶۵	۳-۲-۲) بهینه سازی شرایط
۶۶	۳-۲-۳) مقایسه بین اکسیدان تثبیت شده روی سیلیکاژل و اکسیدان بدون سیلیکاژل در اکسیداسیون الکلها با تابش مایکروویو
۶۸	۳-۲-۴) مقایسه بین روش اکسیداسیون در حضور حلال و اکسیداسیون با دستگاه مایکروویو
۶۹	طیفها
۷۸	منابع
	چیکیده انگلیسی

فصل اول

مباحث تئوری

۱-۱) مقدمه ای بر اکسیداسیون :

از اکسیداسیون به عنوان یکی از متداولترین و مهم ترین واکنشها در شیمی آلی نام برده میشود. شیمیدان های معدنی اکسیداسیون را از دست دادن الکترون و افزایش عدد اکسایش تعریف میکنند [۱]. از جمله واکنشهایی روی آن زیاد کار شده و از اهمیت و جایگاه خاص در شیمی آلی بر خوردار است فرآیند اکسایش می باشد. امروزه در سنتز ترکیبهای آلی به روش مدرن تلاش زیادی برای سنتز واکنشگرهای گزینش پذیر شده که در این راستا واکنشگر های اکسندۀ توسعه بیشتری پیدا کردهاند. در اکثر این واکنشگرها از فلزات واسطه‌های همچون کروم، منگنز، روتنیم، اسمیم و ... استفاده شده است. در شیمی آلی برای واکنش های اکسایشی و کاهش ترکیبات آلی یک روند ساده برای عدد اکسایش در نظر می گیرند ، که تنها از طریق اختلاف عدد اکسایش بین ترکیبات حاصل میشود و عدد اکسایش واقعی ترکیبات نیست . زیرا عدد اکسایش واقعی به فرم کسری و اعشاری است. بنابراین شیمیدان های آلی یک سری از ترکیبات آلی را با توجه به افزایش عدد اکسایش مرتب کرده ، و با توجه به این طبقه بندی ، تبدیل یک گروه عاملی به گروه عاملی دیگر (که دارای عدد اکسایش بالاتری است) را اکسایش گویند. با توجه به اهمیت این واکنش ها شیمیدان های آلی همواره در جستجوی یافتن راههای ساده و معرف های ارزان قیمت بودهاند. چون با استفاده از اکسید کننده های مناسب ترکیباتی را که سنتز آنها مشکل یا شامل چند مرحله است ، میتوان به راحتی و در یک مرحله سنتز کرد . در این راه معرف های زیادی تهیه شده و مورد بررسی قرار گرفته است ولی فقط تعداد معدودی از آنها کاربرد عملی داشتهاند ، به همین دلیل تهیه اکسید کننده هایی که دارای پایداری قابل توجه باشند و در شرایط ملایم و خنثی ، به ویژه در حلال های آلی بدون پروتون ، بتوانند ترکیبات آلی را با بازده مناسب اکسید نمایند ، در سال های اخیر بخش عمده ای از تحقیقات شیمیدان های آلی را به خود اختصاص داده است .

بطور کلی معرفه‌های که برای اکسیداسیون ترکیبات آلی استفاده شده‌اند شامل سه دسته هستند [۲]:

- ۱- مشتقات فلزات واسطه
 - ۲- اوزون، اکسیژن پراکسید
 - ۳- معرفه‌های دیگر
- اکثر اکسیدکننده‌ها برای اکسیداسیون انتخابی الکل‌های نوع اول و دوم به آلدئیدها و کتون‌ها یا اسیدهای کربوکسیلیک استفاده میشوند [۳].

۱-۱-۱) اکسیداسیون الکلها

الکل‌های نوع اول در برابر عوامل اکسنده به آلدئید یا اسید تبدیل میشوند، الکل‌های نوع دوم به کتون تبدیل میشوند اما الکل‌های نوع سوم در برابر عوامل اکسنده مقاوم هستند و اکسید نمیشوند و بیشتر در واکنش‌های حذفی (حذف آب) شرکت میکنند.

تبدیل الکلها به ترکیبات کربو نیلی به دو روش انجام میشود :

الف) حذف کاتالیتیکی هیدروژن : این روش بیشتر برای تبدیل الکل‌های نوع اول بکار می رود. در هیدروژن زدایی کاتالیتیکی الکل‌های نوع اول را بصورت بخار در آورده و از روی کاتالیزور تثبیت شده بر بستر کاتالیزوری عبور می دهند. کاتالیزورهایی که برای این کار استفاده میشوند، معمولا فلزات واسطه بصورت خالص و یا اکسیدهای فلزات واسطه ست.

ب) اکسیداسیون شیمیایی : در این روش از مشتقات فلزات واسطه استفاده می شود که مشتقات کروم (VI) بیشترین کاربرد را دارند.

بطور کلی چهار روش برای تبدیل الکل‌های نوع اول و دوم به آلدئید و کتون وجود دارد :

۱ - استفاده از اکسندهای قوی : الکل‌های نوع دوم توسط اسید دی کرومات در دمای اتاق به کتون تبدیل میشوند.

اکسندهای قوی دیگر که برای این کار از آنها استفاده میشود شامل KMnO_4 ، Br_2 ، MnO_2 و ...

می باشد. الکل‌های نوع اول نیز توسط معرف‌های اکسید کننده قوی به آلدئید تبدیل میشوند ولی ممکن است آلدئید بدست آمده در حضور این معرف‌های قوی به کربوکسیلیک اسید تبدیل شود.

۲- حذف کاتالیتیکی هیدروژن از الکلها : برای تبدیل الکل‌های نوع اول به الدهید، این روش بهتر از روش قبلی است زیرا در این روش اکسیداسیون در مرحله تشکیل آلدئید متوقف میشود. از این روش بیشتر در صنعت استفاده میشود. معرف‌هایی که در این روش بکار می روند: اکسید مس [۴]، نیکل رانی [۵] و استات پالادیم [۶].

۳- اکسیداسیون اوپینیر^۱ : هر گاه یک کتون در حضور باز، به عنوان معرف اکسید کننده بکار رود واکنش را، اکسیداسیون اوپینیر میگویند [۷]. در این واکنش کتون به الکل تبدیل میشود و الکل نوع اول و دوم به آلدئید و کتون اکسید می شوند. کتون‌هایی که اغلب در این واکنش به کار میروند عبارتند از : استون، بوتانول و سیکلو هگزانون. باز مورد استفاده آلومنیوم t - بوتوکساید است.

۴- اکسیداسیون بوسیله n - برم سوکسینیمید (NBS^۲) و یا ترکیبات وابسته به آن: NBS و ترکیبات وابسته به آن اکسیدکننده‌های انتخابی هستند. این اکسیدکننده ها گروه‌های هیدروکسیل را در حضور گروه‌های عاملی دیگر اکسید میکنند [۸]. این ترکیبات حتی قادرند از بین چند گروه هیدروکسیل روی ملکول فقط یکی را اکسید کنند. NBS الکل‌های آلیفاتیک نوع اول را اکسید نمی کند اما n - کلرو سوکسینیمید (NCS^۳) این کار را انجام میدهد.

۱ -Oppenauer

۲ -N-Bromo succinimide

۳- N-Chloro succinimide

۱-۱-۲) اکسیداسیون توسط مشتقات کروم (VI)

در بین واکنشهای اکسایش ترکیبهای آلی توسط کروم (VI)، اکسایش الکلها جایگاه خاصی دارد. لذا اکسیدانهای متعددی بر پایه کروم (VI) برای این منظور بکار رفته است که کلا به چهار گروه تقسیم میشوند:

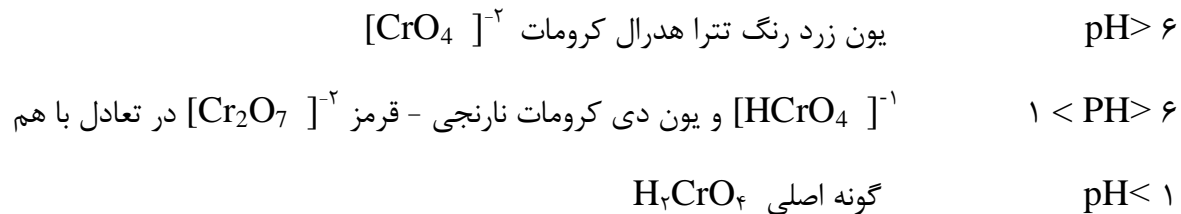
۱- اکسیدکنندههای کاتالیز شده اسیدی اسید کرومیک و تری اکسید کروم که در بسیاری از حلالها محلولند. این اکسیدانها از حل کردن اکسید کروم در آب و اسید سولفوریک و اسید استیک تهیه می شوند [۹،۱۰].

۲- اکسیدکنندههایی که از ترکیب تری اکسید کروم، اسید کرومیک و اسیدهای هالو کرومیک با بازهای هتروکرومیک تهیه میشوند. از آن جمله میتوان کمپلکس تری اکسید کروم - ۲ (پیریدین) را نام برد که از افزایش انیدرید کرومیک به مقدار اضافی پیریدین بدست میآید و به معرف کولینز^۱ معرف است [۱۱].

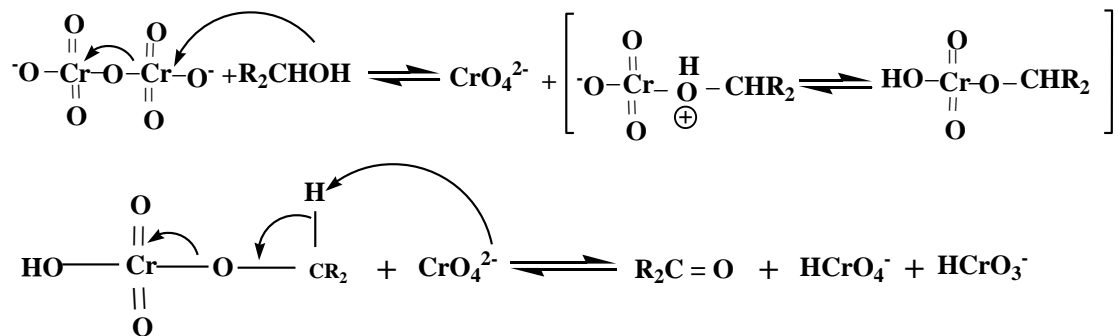
۳- اکسیدکنندههایی که تحت شرایط خنثی و یا تقریبا خنثی عمل اکسایش را انجام میدهند. از این دسته میتوان به دی ترسیو بوتیل کرومات اشاره کرد، که تز انحلال تری اکسید کروم در ترسیو بوتیل الکل بدست میآید [۱۲]. این اکسیدکننده الکلهای آلیفاتیک و آروماتیک نوع اول را به آلدئید مربوطه حتی در دمای پایین تبدیل میکند. [۱۳،۱۴].

۴- اکسیدکنندههایی که بر روی بسترهای پلیمری آلی یا معدنی، تثبیت شدهاند، از این سری میتوان واکنشگر کرومیک تثبیت شده بر روی رزینهای تبادلگر آنیونی، اسید کرومیک تثبیت شده روی سطح سیلیکاژل و اسید کرومیک جذب شده روی گرافیت را نام برد. واکنشگر پیریدیوم کلرو کرومات جذب شده روی سطح آلومینا نیز جزو همین دسته محسوب میشود.

شکل کروم (VI) در محلول آبی به غلظت و pH بستگی دارد.



مکانسیم اکسیداسیون الکل ها بوسیله دی کرومات به صورت زیر می باشد (شکل ۱-۱):



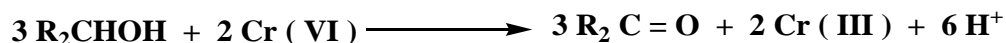
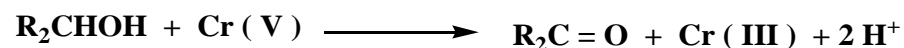
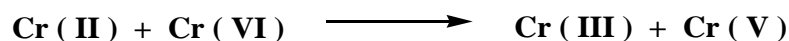
(شکل ۱-۱)

طبق معادلات داده شده، HCrO_3 یا $\text{Cr}(\text{IV})$ که در مرحله اولیه تولید می شوند پایدار نیستند، و

این گونه ها می توانند یک الکترون را به مرحله اکسیداسیون بعدی منتقل کنند. عقیده بر این است که

$\text{Cr}(\text{IV})$ به $\text{Cr}(\text{III})$ کاهش می یابد، سپس بوسیله $\text{Cr}(\text{VI})$ ، به $\text{Cr}(\text{V})$ اکسید می شود [۱۵]

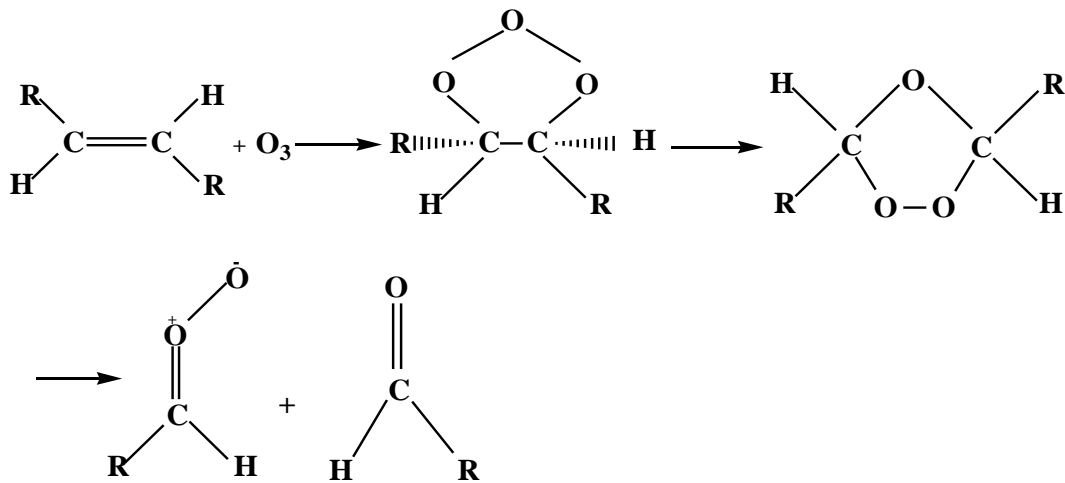
(شکل ۲-۱).



شکل (۲-۱)

۱-۱-۳) ازونولیز

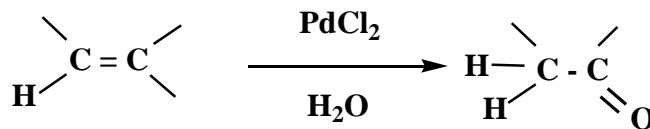
در این فرآیند، ابتدا ذراتی که نقش واسطه دارند تشکیل میشوند. این ذرات ۱ و ۲ و ۳ تری اکسالان یا ازونید اولیه و ۱ و ۲ و ۴ تری اکسالان ازونید میباشند (شکل ۳-۱).



شکل (۳-۱)

محصولات ناشی از ازونولیز وابسته به شرایط واکنش است. اگر در مرحله پایانی واکنش از ترکیبات اکسید کننده استفاده شود کربوکسیلیک اسیدها و کتونها بدست میآیند و اگر از ترکیبات احیاء کننده استفاده شود آلدهید یا کتون تشکیل می شود [۱۶].

۱-۱-۴) اکسایش اولفین ها به آلدهیدها و کتونها:

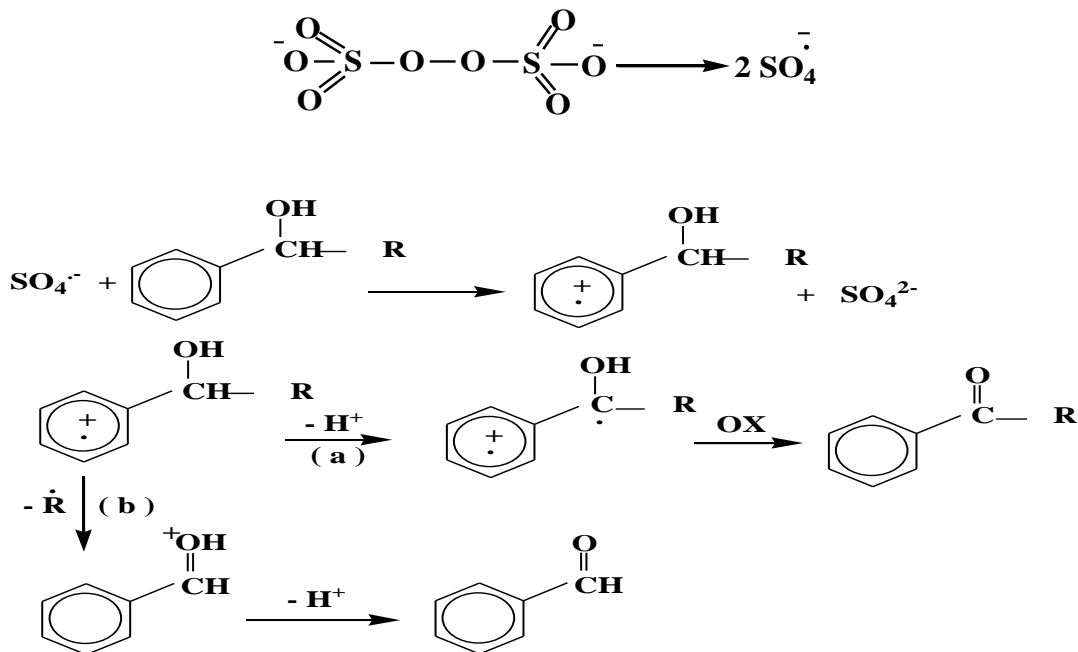


شکل (۴-۱)

در این واکنش اولفین ها تک استخلافی و ۱ و ۲-دی استخلافی، توسط PdCl_2 یا نمک های مشابه به آلدئید و کتون های مربوطه تبدیل می گردند. در حالی که اولفین های ۱ و ۱-دی استخلافی جواب خیلی ضعیفی میدهند. این روند اکسایشی برای تبدیل اتیلن به استالدهید در صنایع بکار می رود. در این روش کلرید پلادیم به پلادیم فلزی کاهش پیدا میکند. البته با توجه با گران بودن این فلز از یک اکسیدکننده کمکی استفاده شده تا Pd را دوباره به PdCl_2 اکسید کند. از O_3 ، Fe^{3+} ، PdO_2 به عنوان اکسیدکننده کمکی استفاده شده است که محصول نهائی واکنش اتیلن و آلدئید میباشد [۱۷].

۱-۱-۵) اکسیداسیون الکل ها و اترها:

اسنوک^(۱) و هامیلتون^(۲) دو مسیر برای اکسیداسیون آریل الکل ها به وسیله پراکسی دی سولفات ارائه دادند [۱۸] (شکل ۵-۱).



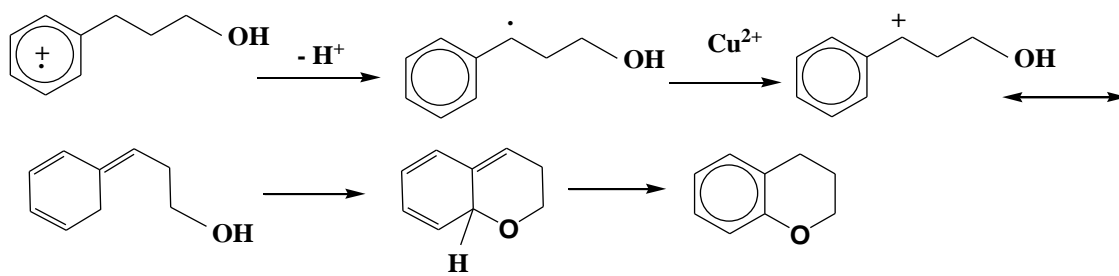
۱- Snook

2 -Hamilton

شکل (۵-۱)

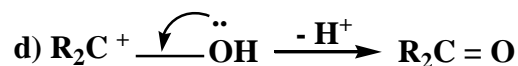
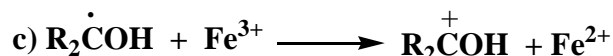
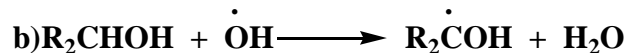
در مسیر (a) کاتیون رادیکال آروماتیک هیدروژن بنزیلی را از دست داده به ترکیب کربونیل مربوطه اکسید می شود. ولی در مسیر (b) پیوند کربن - کربن بنزیلی شکسته شده و رادیکال بنزیلی بدست آمده توسط مس به مشتقات بنز آلدهید اکسید میشود. بدیهی است با افزایش پایداری رادیکال R^{\bullet} میزان شکست پیوند کربن - کربن افزایش یافته در نتیجه مسیر (b) مناسب تر است. البته مسیر واکنش به شرایط حاکم بر واکنش نیز بستگی دارد به عنوان مثال در محیط بازی واکنش از مسیر (a) پیش می رود زیرا باز پروتون را گرفته و تعادل را به سمت تشکیل کتون جا بجا می کند. اکسیداسیون ۳- فنیل-۱- پروپانول به وسیله پراکسی دی سولفات مس (II) منجر به تشکیل محصولات حلقوی میشود.

(شکل ۱-۶)



شکل (۶-۱)

در این مکانیسم Cu^{2+} تک الکترون بنزیلی رادیکال را گرفته و بنزیلی کاتیون تشکیل می دهد. بعضی از الکل ها و اترها با استخلاف فنیل با استفاده از پراکسی دی سولفات و معرف فنتون [آهن (II) و پراکسید هیدروژن] به ترکیبات کربونیل مربوطه اکسید می شوند. مکانیسم اکسیداسیون الکل های آلیفاتیک با معرف فنتون به صورت زیر می باشد (شکل ۱-۷).



شکل (۷-۱)

اکسیداسیون الکل های آلیفاتیک به وسیله پراکسی دی سولفات در حضور یا عدم حضور یون های فلزات واسطه نشان میدهد که ابتدا الکل با آنیون رادیکال سولفات واکنش می دهد، که مشابه واکنش (b) است.



انتخاب پذیری آنیون رادیکال سولفات دو برابر فنیل الکل ها نسبت به الکل های آلیفاتیک نوع دوم از رادیکال OH بیشتر است. از نمک های نقره (I) نیز به عنوان کاتالیزور برای اکسیداسیون الکل ها توسط پراکسی دی سولفات استفاده شده است. آنیون رادیکال سولفات ابتدا یون نقره (I) را به نقره (II) اکسید کرده سپس نقره (II) الکل ها را به رادیکال آلوکسی تبدیل می نماید [۱۹]. اترهای بنزلیک در اثر اکسیداسیون با پراکسی دی سولفات مس (II) محصولات مشابه الکل های بنزلیک تولید می کنند، به عنوان مثال بنزیل متیل اتر به بنز آلدهید تبدیل می شود [۲۰].