

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه علوم پایه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش آلی)

کاربرد بنزیل دابکو تری بروماید در استال دار کردن انتخابی آلدئیدها،  
اکسایش انتخابی الکل های بنزیلیک و هیدروکینونها با پراکسید هیدروژن  
و استری کردن الکل ها با اسید استیک

توسط:

علی مرتاض

استاد راهنما:

دکتر سید علی پورموسوی

بهمن ماه ۱۳۸۸

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه علوم پایه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش آلی)

کاربرد بنزیل دابکو تری بروماید در استال دار کردن انتخابی آلدئیدها،  
اکسایش انتخابی الکل های بنزیلیک و هیدروکینونها با پراکسید هیدروژن  
و استری کردن الکل ها با اسید استیک

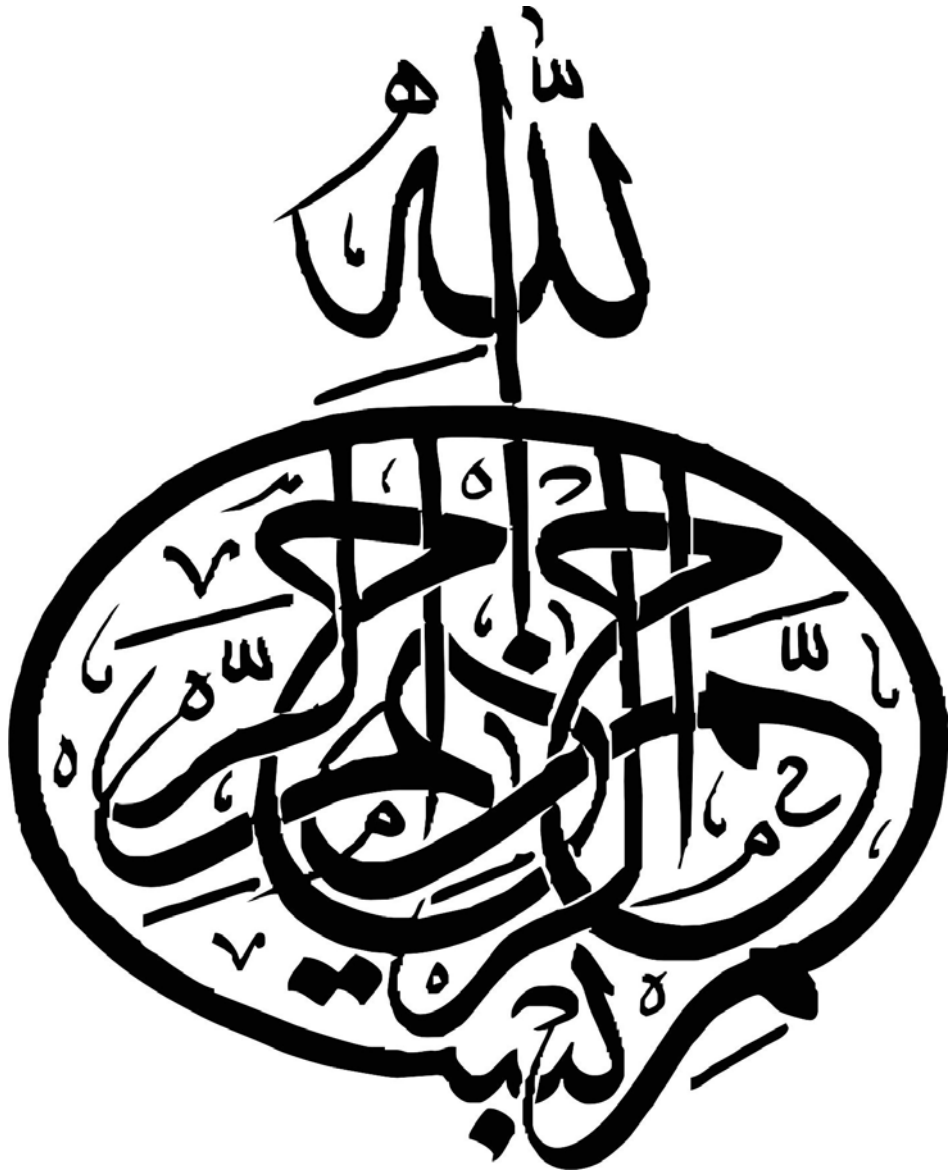
توسط:

علی مرتاض

استاد راهنما:

دکتر سید علی پورموسوی

بهمن ماه ۱۳۸۸



به نام خدا

کاربرد بنزیل دابکو تری بروماید در استال دار کردن انتخابی آلدئیدها،  
اکسایش انتخابی الکل های بنزلیک و هیدروکینونها با پراکسید هیدروژن  
و استری کردن الکل ها با اسید استیک

به وسیله ی:

علی مرتاض

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی  
از فعالیت های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته ی:

شیمی (گرایش آلی)

از دانشگاه علوم پایه دامغان

ارزیابی و تایید شده توسط کمیته پایان نامه با درجه:

دکتر سید علی پور موسوی، استادیار شیمی آلی (استاد راهنما).....  
دکتر سید قاسم آقاپور، استادیار شیمی آلی (استاد داور).....  
دکتر علیرضا پور علی، استادیار شیمی آلی (استاد داور).....  
دکتر غلامحسین گریوانی، استادیار شیمی معدنی (نماینده تحصیلات تکمیلی).....

بهمن ماه ۱۳۸۸

## چکیده

کاربرد بنزیل دابکو تری بروماید در استال دار کردن انتخابی آلدئیدها،  
اکسایش انتخابی الکل های بنزیلیک و هیدروکینونها با پراکسید هیدروژن  
و استری کردن الکل ها با اسید استیک

به وسیله‌ی:

## علی مرتاض

واژه های کلیدی: کاتالیزور BABOT، استال دار کردن، آلدئید، استری کردن، هیدروکینون

گروه‌های محافظت‌کننده ابزار مفیدی در سنتز ترکیب های آلی و تهیه ترکیبات پیچیده  
میباشند. از میان گروه های محافظت کننده استالها بخاطر راحتی قرار دادن آنها روی مولکول و  
نیز پایداری آنها در محیط بازی بسیار مهم میباشند. در این پروژه بنزیل دابکو تری بروماید  
(BABOT) با اکسایش یون برمید بوسیله  $KBrO_3$  در مجاورت بنزیل دابکو برمید تهیه  
میشود. کاربرد BABOT در استال دار کردن انتخابی آلدئیدها در مجاورت  
۲،۲- دی متیل-۳،۱- پروپان دی ال در شرایط بدون حلال بررسی شد. همچنین کاربرد آن به  
عنوان کاتالیزور در استری کردن الکل ها با اسیداستیک نیز بررسی گردید و در پایان اکسایش  
الکل های بنزیلیک و نیز هیدروکینونها به آلدئیدها و بنزوکینونهای وابسته در مجاورت  
BABOT در استو نیتریل به عنوان حلال در شرایط رفلاکس با بازده بالا انجام شد.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه .....
۲	۱-۱- شیمی برم.....
۴	۲-۱- مروری بر استال دار کردن ترکیبات کربونیل .....
۴	۱-۲-۱- تبدیل آلدئیدها به استالها به وسیله NBS.....
۶	۲-۲-۱- استفاده از سولفوریک اسید پیوند شده روی سیلیکاژل .....
۷	۳-۲-۱- استفاده از $\text{SO}_3\text{H}$ - جذب شده روی سیلیکاژل.....
۷	۴-۲-۱- استفاده از تری متیل سیلیل تری فلوئورو متان سولفونات (TMSOTf).....
۸	۵-۲-۱- کبالت (II) به عنوان عامل استال دار کننده.....
۱۰	۶-۲-۱- $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$ به عنوان یک کاتالیزور در شرایط ناهمگن و بدون حلال .....
۱۱	۷-۲-۱- محافظت کردن گروه کربونیل با استفاده از سولفامیک اسید.....
۱۱	۸-۲-۱- ایندیم تریفلات به عنوان عامل استال دار کننده آلدئیدها و کتونها.....
۱۲	۹-۲-۱- آمونیوم تریفلات جذب شده روی سیلیکاژل کاتالیزور جدید و قابل بازیابی.....
۱۴	۱۰-۲-۱- استفاده از $\text{Zr}(\text{HSO}_4)_4$ در دمای اتاق و شرایط بدون حلال .....
۱۴	۱۱-۲-۱- استال دار کردن آلدئیدها با استفاده از تری متیل اورتوفرمات.....
۱۶	۳-۱- مروری بر روش های استری کردن الکلها.....
۱۷	۱-۳-۱- استفاده از $(\text{K}_5\text{CoW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ به عنوان کاتالیزور.....
۱۷	۲-۳-۱- استفاده از اکسید آهن متصل به کربن فعال شده.....

- ۱۹ ..... ۳-۳-۱- استفاده از نمکهای تری اتیل آمونیوم بصورت مایعات یونی.....
- ۱۹ ..... ۴-۳-۱- استفاده از هترو پلی اکسومتالها به عنوان کاتالیزور.....
- ۲۰ ..... ۵-۳-۱- استفاده از تترا بوتیل آمونیوم تری بروماید در شرایط بدون حلال.....
- ۲۱ ..... ۶-۳-۱- استفاده از  $TiCl_3(OTf)$  به عنوان کاتالیزور.....
- ۲۲ ..... ۷-۳-۱- استفاده از  $ZrO_2$  حل شده در  $H_3BO_3$ .....
- ۲۳ ..... ۸-۳-۱- استفاده از اسید لوئیس yttria-zirconia برای استردار کردن الکلها.....
- ۲۳ ..... ۹-۳-۱- استفاده از خاک پیلارد به عنوان کاتالیزور.....
- ۲۵ ..... ۴-۱- مروری بر روشهای اکسایش بنزیل الکلها.....
- ۲۶ ..... ۱-۴-۱- اکسایش بنزیل الکلها با استفاده از  $AlCl_3$  به عنوان کاتالیزور.....
- ۲۶ ..... ۲-۴-۱- تترا آلکیل پیریدینیوم اکتامولیدات به عنوان یک کاتالیزور انتخابگر.....
- ۲۷ ..... ۳-۴-۱- استفاده از  $H_3PW_{12}O_{40}$  به عنوان یک کاتالیزو بی ضرر زیست محیطی.....
- ۲۸ ..... ۴-۴-۱- استفاده از  $Na_2WO_4$  و آمونیوم هیدروژن سولفات چهارتایی.....
- ۲۹ ..... ۵-۴-۱- استفاده از سیستم  $H_2O_2/HBr/[bmim]PF_6$  به عنوان کاتالیزور.....
- ۳۰ ..... ۶-۴-۱- استفاده از  $Na_4H_3[SiW_9Al_3(H_2O)_3O_{37}].12H_2O/H_2O$  به عنوان کاتالیزور.....
- ۳۰ ..... ۷-۴-۱- استفاده از  $LiCl$  تثبیت شده بر روی Montmorillonite K10.....
- ۳۲ ..... ۸-۴-۱- استفاده از ذرات نانو اکسید آهن.....
- ۳۳ ..... ۵-۱- هدف تحقیق.....
- ۳۴ ..... فصل دوم: بخش تجربی.....
- ۳۵ ..... ۱-۲- بخش عمومی.....
- ۳۶ ..... ۲-۲- تهیه واکنشگر ۱- بنزیل-۴-آزا-۱-آزونیا بی سیکلو [۲، ۲، ۲] اکتان برمید.....
- ۳-۲- تهیه واکنشگر ۱- بنزیل-۴-آزا-۱-آزونیا بی سیکلو [۲، ۲، ۲] اکتان تری برمید (BABOT) از
- ۳۶ ..... طریق اکسایش یون برمید به وسیله  $KBrO_3$ .....

۳۷	.....۴-۲- استال دار کردن آلدئیدها.....
۳۷	.....۱-۴-۲- روش کلی استال دار کردن آلدئیدها با استفاده از کاتالیزور BABOT.....
۳۷	.....۲-۴-۲- استال دار کردن ۲- متوکسی بنزآلدئید با استفاده از کاتالیزور BABOT.....
۳۸	.....۳-۴-۲- بررسی اثر حلال در استال دار کردن ۲- متوکسی بنزآلدئید.....
۳۸	.....۴-۴-۲- بررسی میزان کاتالیزور استفاده شده در استال دار کردن ۲- متوکسی بنزآلدئید.....
۳۸	.....۵-۴-۲- بررسی میزان دی ال استفاده شده در استال دار کردن آلدئیدها.....
۳۹	.....۶-۴-۲- واکنش رقابتی در استال دار کردن آلدئیدها و کتونها.....
۳۹	.....۵-۲- استری کردن الکلها.....
۳۹	.....۱-۵-۲- روش کلی استری کردن الکلها با استفاده کاتالیزور BABOT.....
۴۰	.....۲-۵-۲- تهیه ۳- فنیل پروپیل استات با استفاده کاتالیزور BABOT.....
۴۰	.....۳-۵-۲- بررسی مقدار اسید استیک استفاده شده در استری کردن ۳- فنیل پروپانول.....
۴۱	.....۴-۵-۲- بررسی مقدار کاتالیزور استفاده شده در استری کردن ۳- فنیل پروپانول.....
۴۱	.....۵-۵-۲- بررسی اثر حلال در استری کردن ۳- فنیل پروپانول.....
۴۱	.....۶-۲- اکسایش الکلهای بنزلی و هیدروکینونها.....
۴۱	.....۱-۶-۲- روش کلی اکسایش الکلهای بنزلی با استفاده از کاتالیزور BABOT.....
۴۲	.....۲-۶-۲- تهیه بنزآلدئید با استفاده از کاتالیزور BABOT.....
۴۲	.....۳-۶-۲- بررسی اثر حلال در اکسایش بنزیل الکل.....
۴۳	.....۴-۶-۲- بررسی مقدار کاتالیزور استفاده شده در اکسایش بنزیل الکل.....
	.....۵-۶-۲- واکنش رقابتی در اکسایش الکلهای بنزلی و غیر بنزلی در مجاورت کاتالیزور BABOT
۴۳	.....و هیدروژن پراکساید.....
۴۴	.....فصل سوم: بحث و نتیجه گیری.....
۴۵	.....۱-۳- استفاده از کاتالیزور BABOT در سنتز ترکیبات آلی.....
۴۵	.....۲-۳- استال دار کردن آلدئیدها با استفاده از کاتالیزور BABOT.....
۴۶	.....۳-۳- بررسی میزان دی ال استفاده شده در استال دار کردن آلدئیدها.....
۴۷	.....۴-۳- بررسی میزان کاتالیزور استفاده شده در استال دار کردن آلدئیدها.....



۴۷	.....۳-۵- بررسی مقدار تری اتیل اورتوفرمات استفاده شده در استال دار کردن آلدئیدها.....
۴۸	.....۳-۶- بررسی اثر حلال در استال دار کردن آلدئیدها.....
۵۴	.....۳-۷- مکانیسم پیشنهادی برای استال دار کردن آلدئیدها کاتالیز شده توسط BABOT.....
۵۵	.....۳-۸- واکنش رقابتی در استال دار کردن آلدئیدها و کتون‌ها.....
۵۶	.....۳-۹- استری کردن الکلها با استفاده از کاتالیزور BABOT.....
۵۶	.....۳-۱۰- بررسی مقدار اسید استیک استفاده شده در استری کردن الکلها.....
۵۷	.....۳-۱۱- بررسی مقدار کاتالیزور استفاده شده در استری کردن الکلها.....
۵۸	.....۳-۱۲- بررسی اثر حلال در استری کردن الکلها.....
۶۴	.....۳-۱۳- اکسایش الکل‌های بنزلی توسط کاتالیزور BABOT.....
۶۵	.....۳-۱۴- بررسی مقدار هیدروژن پراکسید استفاده شده در اکسایش الکل‌های بنزلی.....
۶۵	.....۳-۱۵- بررسی مقدار کاتالیزور استفاده شده در اکسایش الکل‌های بنزلی.....
۶۶	.....۳-۱۶- بررسی اثر حلال در اکسایش الکل‌های بنزلی.....
۷۱	.....۳-۱۷- واکنش رقابتی در اکسایش الکل‌های بنزلی و غیربنزلی.....
۷۳	.....۳-۱۸- اکسایش هیدروکینونها توسط پراکسید هیدروژن در مجاورت کاتالیزور BABOT.....
۷۴	.....۳-۱۹- بحث و نتیجه گیری.....
۸۳	..... منابع

## فهرست جداول

### عنوان و شماره

- جدول (۱-۱): انواع آمونیوم تری برمیدهای آلی مورد استفاده در واکنشهای آلی..... ۳
- جدول (۳-۱): تبدیل ۲-متوکسی بنزآلدئید (۱ mmol) به استال مربوطه در شرایط بدون حلال در مجاورت کاتالیزور BABOT (۰/۱ mmol) و دمای محیط با استفاده از مقادیر مختلف ۲،۲-دی متیل-۱،۳- پروپان..... ۴۶
- جدول (۲-۳): نسبتهای مختلف کاتالیزور BABOT در تبدیل ۲- متوکسی بنزآلدئید (۱ mmol) به استال مربوطه با استفاده از ۲،۲-دی متیل-۱،۳- پروپان دیول (۴ mmol) در شرایط بدون حلال و دمای محیط..... ۴۷
- جدول (۳-۳): تبدیل ۲- متوکسی بنزآلدئید (۱ mmol) به استال مربوطه با استفاده از ۲،۲-دی متیل-۱،۳- پروپان دیول (۴ mmol) در شرایط بدون حلال و دمای محیط با استفاده از کاتالیزور BABOT (۰/۱ mmol) و در مجاورت مقادیر مختلفی از تری اتیل ارتو فرمات..... ۴۸
- جدول (۴-۳): تبدیل ۲-متوکسی بنزآلدئید (۱ mmol) به استال مربوطه در حلالهای مختلف و بدون حلال در مجاورت کاتالیزور BABOT (۰/۱ mmol)، ۲،۲-دی متیل-۱،۳- پروپان دیول (۴mmol) و دمای محیط..... ۴۹
- جدول (۵-۳): استال دار کردن آلدئیدها (۱ mmol) با استفاده از ۲،۲-دی متیل-۱،۳- پروپان دیول (۴ mmol) در مجاورت کاتالیزور BABOT (۰/۱ mmol)، در شرایط بدون حلال و دمای اتاق..... ۵۰
- جدول (۶-۳): مقدار اسید استیک استفاده شده در استری کردن ۳- فنیل پروپانول (۱ mmol) و کاتالیزور BABOT (۰/۱ mmol) در دمای تقطیر برگشتی..... ۵۷

جدول (۷-۳): بهینه کردن مقدار کاتالیزور استفاده شده در استری کردن ۳- فنیل پروپانول  
۵۷ (۱ mmol) در دمای تقطیر برگشتی و مقدار (۱/۵ mmol) از اسید استیک.....

جدول (۸-۳): تبدیل ۳- فنیل پروپانول (۱ mmol) به استر مربوطه با استفاده از کاتالیزور  
۵۸ BABOT (۰/۰۴ mmol)، و اسید استیک (۱/۵ ml) در شرایط بدون حلال و حلال‌های  
مختلف و در دمای تقطیر برگشتی.....

جدول (۹-۳): تبدیل الکلها به استرهای مربوطه با استفاده از کاتالیزور BABOT (۰/۰۴ mmol)،  
۶۰ اسید استیک (۱/۵ ml) در شرایط بدون حلال و شرایط تقطیر برگشتی.....

جدول (۱۰-۳): بهینه کردن مقدار هیدروژن پراکساید استفاده شده در اکسایش بنزیل الکل، با  
استفاده از کاتالیزور BABOT (۰/۱ mmol)، در شرایط تقطیر برگشتی با استفاده از حلال  
۶۵ استو نیتریل.....

جدول (۱۱-۳): تبدیل بنزیل الکل (۱ mmol) به بنزآلدئید با استفاده از هیدروژن پراکساید  
۶۶ (۱/۵ mmol) در شرایط تقطیر برگشتی با استفاده از حلال استو نیتریل در مقادیر مختلف از  
کاتالیزور BABOT.....

جدول (۱۲-۳): تبدیل بنزیل الکل به بنزآلدئید با استفاده از کاتالیزور BABOT (۰/۱ mmol)،  
۶۶ هیدروژن پراکساید (۱/۵ mmol)، با استفاده از حلالهای مختلف و در شرایط  
تقطیر برگشتی.....

جدول (۱۳-۳): تشکیل آلدئیدها در اثر اکسایش الکل‌های بنزلی (۱ mmol) با استفاده از کاتالیزور  
۶۸ BABOT (۰/۱ mmol)، هیدروژن پراکساید (۱/۵ mmol)، در شرایط تقطیر برگشتی و با  
استفاده از حلال استو نیتریل.....

جدول (۱۴-۳): تشکیل بنزوکینونونها در اثر اکسایش مشتقات هیدرو کینونی (۱ mmol) با استفاده  
از کاتالیزور BABOT (۰/۱ mmol)، هیدروژن پراکساید (۱/۵ mmol)، در شرایط تقطیر برگشتی  
و با استفاده از حلال استو نیتریل.....  
۷۳

# فصل اول

مقدمه

## فصل اول - مقدمه

## ۱-۱- شیمی برم:

برم با عدد اتمی ۳۵ سومین عنصر از عناصر گروه هفتم جدول تناوبی با آرایش الکترونی  $[Ar]3d^{10}, 4s^2, 4p^5$  است که توسط ا.ج. بولارد<sup>۱</sup> در سال ۱۸۲۶ کشف شد [۱]. بولارد برم را از طریق واکنش کلر با  $MgBr_2$  موجود در آب مرداب تهیه کرد. به همین دلیل آن را برم که مشتق کلمه برونوس<sup>۲</sup> به معنای بدبو است نامگذاری کرد.

علیرغم توانایی برم در تشکیل ترکیب های کووالانسی در حالت اکسایشی  $+1$  ( $BrF$ )،  $+3$  ( $BrF_3$ )،  $+5$  ( $BrO_3^-$ ) و  $+7$  ( $BrO_4^-$ ). پایدارترین حالت اکسایشی آن  $-1$  است.

این عنصر یک عامل اکسنده قوی است بطوریکه با بیشتر فلزات در مجاورت  $H_2O$  به شدت وارد واکنش می شود و مجاورت آن با پوست تاوهای شدید ایجاد می کند. ایزوتوپ های اصلی برم  $^{79}Br$  و  $^{81}Br$  هستند که به ترتیب به مقدار  $50.69\%$  و  $49.31\%$  در طبیعت یافت می شوند [۲].

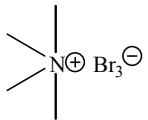
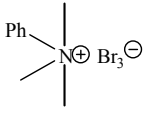
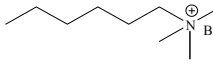
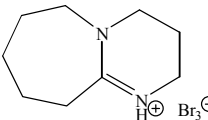
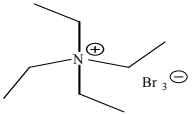
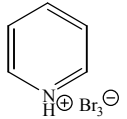
برخی از ترکیب های حاوی برم در صنعت کشاورزی و سیستم فاضلاب برای جلوگیری از آتش سوزی مورد استفاده قرار می گیرند. همچنین بعضی از ترکیب های برم دار بعنوان داروی مسکن بکار می روند.

1- E. J. Bolard

2-.Bronos

برم مایع یک ترکیب سمی و خطرناک می‌باشد و مشکلاتی نظیر ظرف به ظرف کردن و توزین آن باعث شده که به جای آن از نمک‌های تری برمید استفاده شود [۳ و ۴ و ۵ و ۶ و ۷ و ۸]. تری برمیدها مناسب تر از برم مایع هستند زیرا جامد بوده و بنابراین ذخیره، انتقال و نگهداری آنها آسان است، اخیراً کاربرد و استفاده از روشهای تولید تری برمیدها بدون استفاده از برم گسترش یافته و در این روش‌ها معمولاً از یک اکسیدکننده در جهت تولید  $Br_2$  از  $Br^-$  در محیط و تهیه تری برمیدها بدون خارج شدن برم از محیط واکنش استفاده شده است. (جدول ۱-۱).

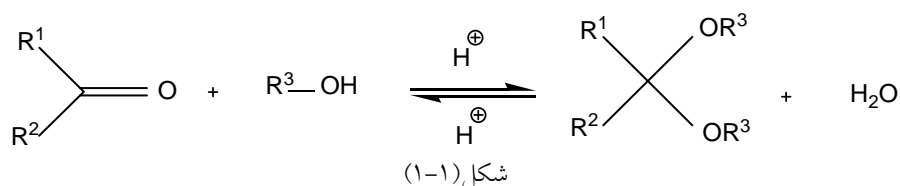
جدول (۱-۱): انواع آمونیوم تری برمیدهای آلی مورد استفاده در واکنشهای آلی

ردیف	نام	نام اختصاری	ساختار
۱	تترا متیل آمونیوم تری برمید	TMATB	
۲	فنیل تری متیل آمونیوم تری برمید	PTMATB	
۳	ستیل تری متیل آمونیوم تری برمید	Cet TMATB	
۴	۱،۸-دی آزا بی سیکلو [۰،۴،۵] ان-دک-۷-ان-هیدروبرمید پربرمید	DBUHBr <sub>3</sub>	
۵	تترا اتیل آمونیوم تری برمید	TEATB	
۶	پیریدین هیدرو برمید پربرمید	PyHBr <sub>3</sub>	

## ۱-۲-۲- مروری بر استال‌دار کردن ترکیب‌های کربونیل‌دار

محافظت آلدئیدها و کتون‌ها به صورت استال‌ها، یکی از کاربردی‌ترین روش‌های محافظت گروه کربونیل در سنتز ترکیب‌های آلی می‌باشد [۹]. به طور معمول، این ترکیب‌ها از چندین روش تهیه می‌شوند. یکی از معمول‌ترین این روش‌ها، واکنش الکل‌ها با آلدئیدها و کتون‌ها در محیط اسیدی می‌باشد. استال‌ها هم به عنوان ذره حدواسط و هم فرآورده نهایی در ترکیب‌های آلی مشاهده شده است. استال‌ها در سنتز مشتقات کربوهیدرات‌ها و استروئیدها، صنعت داروسازی، عطرسازی، لاک و رنگ‌سازی کاربرد فراوانی دارند [۱۰].

واکنش کلی تهیه آنها به صورت زیر می‌باشد (شکل ۱-۱):



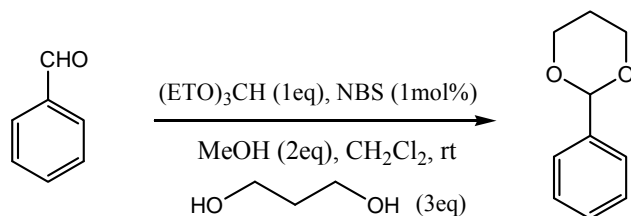
در این بخش به مرور روش‌های مختلف استال‌دار کردن ترکیب‌های کربونیل‌دار که در نوشتارهای شیمی گزارش شده می‌پردازیم.

### ۱-۲-۱- تبدیل آلدئیدها به استالها به وسیله NBS

استفاده از کاتالیزورهای مناسب نظیر اسیدهای لوئیس در تشکیل استالها بسیار اهمیت دارند، اما استفاده از واکنشگرهایی که علاوه بر تشکیل استالها با گروه‌های حساس به اسید مانند گروه‌های هیدروکسی، متوکسی اتوکسی متیل اترها، ترشیو بوتیل دی فنیل سیلیل اترها، و ۳ دی اکسانها و یا فنول بنزیل اترها واکنش ندهند بسیار مورد توجه هستند [۱۱].

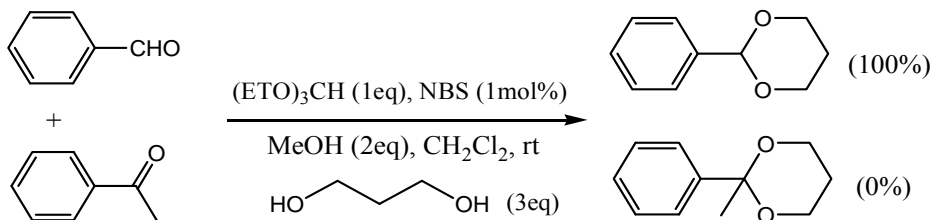
در سال ۱۹۹۹، کریمی و همکارانش از NBS به عنوان یک اسید بسیار ملایم برای تشکیل استالها استفاده کردند. (شکل ۲-۱).

آلدئیدها و کتون های مختلفی تحت این شرایط به استالهای مربوطه با بازده های مناسب تبدیل شدند [۱۲].



شکل (۱-۲)

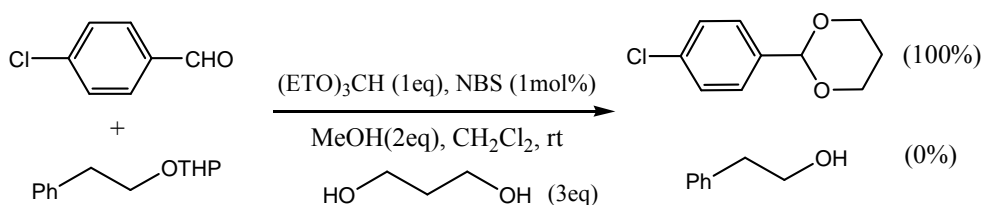
برای مشخص شدن انتخابگری این روش، واکنشهای رقابتی بین بنزالدئید و استوفنون و همچنین بوتانال و بنزیل استون انجام شد. نتایج بدست آمده انتخابگری کامل این روش را نشان داد (شکل ۱-۳).



شکل (۱-۳)

همچنین نتایج نشان داد که گروه های حساس به اسید، مانند تترا هیدرو پیرانیل اترها و ترشیو بوتیل دی متیل سیلسل اترها، با استفاده از NBS به عنوان کاتالیزور در حین محافظت دست نخورده باقی میمانند (شکل ۱-۴).

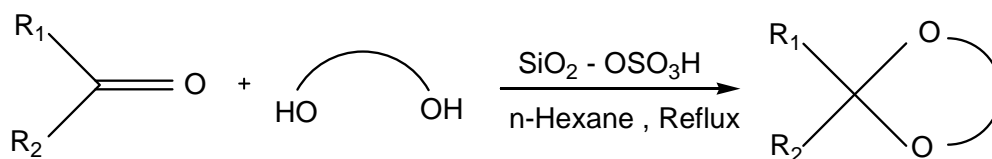




شکل (۱-۴)

### ۱-۲-۲- استفاده از سولفوریک اسید پیوند شده روی سیلیکاژل

در سال ۲۰۰۴، میر جلیلی و همکاران گزارش کردند آلدئیدها و کتون‌ها در مجاورت سولفوریک اسید پیوند زده بر سطح سیلیکاژل [۱۳] در  $n$ -هگزان و شرایط ملایم به استال‌های مربوط به خود با بازده بالا تبدیل می‌شوند [۹] (شکل ۱-۵).



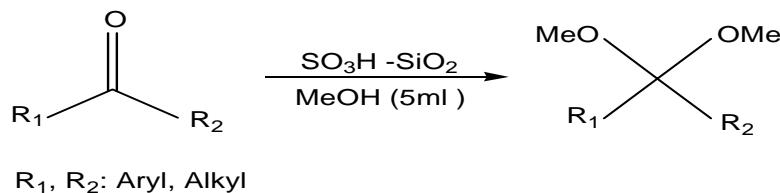
$\text{R}_1, \text{R}_2$  : Aryl, Alkyl

شکل (۱-۵)

در این روش، کاتالیزور قابل بازیابی است و بدون از دست دادن فعالیتش، چندین بار مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین قابل دسترس بودن واکنشگر، مراحل جداسازی راحت، سادگی و بازده بالا، سبب شده که این روش، روش جالبی برای سنتز ترکیب‌های آلی باشد.

۱-۲-۳- استفاده از  $\text{SO}_3\text{H}$ -جذب شده روی سیلیکاژل

در سال ۲۰۰۴، شیمیزو<sup>۱</sup> و همکاران سولفونیک اسید جذب شده روی سیلیکاژل را به عنوان یک کاتالیزور ( $\text{SO}_3\text{H-SiO}_2$ ) مناسب، مؤثر و قابل بازیابی برای استال دار شدن آلدئیدها و کتون‌ها در متانول و نیز تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌ها گزارش کردند [۱۴]. (شکل ۱-۶).



شکل (۱-۶)

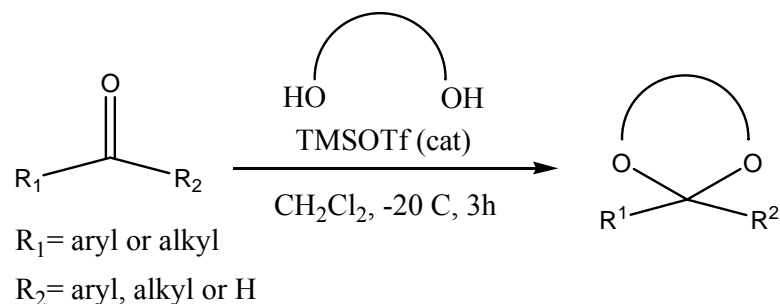
در این روش، کاتالیزور قابل بازیابی می‌باشد و می‌تواند بدون از دست دادن فعالیت کاتالیزوری‌اش حداقل تا سه بار مورد استفاده قرار گیرد.

## ۱-۲-۴- استفاده از تری متیل سیلیل تری فلئورو متان سولفونات (TMSOTf)

در سال ۲۰۰۳ کوری هارا<sup>۲</sup> و همکارانش از تری متیل سیلیل تری فلئورومتان سولفونات (TMSOTf) به عنوان کاتالیزور، در دی کلرو متان و شرایط ملایم برای استال دار کردن ترکیبات آلدئیدی استفاده کردند [۱۵]. (شکل ۱-۷).

در این روش نه تنها آلدئیدها، بلکه کتونهای دارای ممانعت فضایی و گروه‌های کربونیلی  $\alpha$  و  $\beta$  غیر اشباع، بدون مهاجرت بانده دوگانه به استال مربوطه تبدیل شدند.

1- Shimizu  
2- Masaaki Kurihara

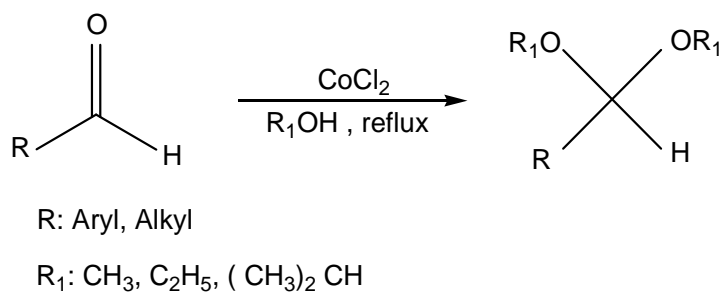


شکل (۷-۱)

### ۱-۲-۵- کبالت (II) به عنوان عامل استال‌دارکننده

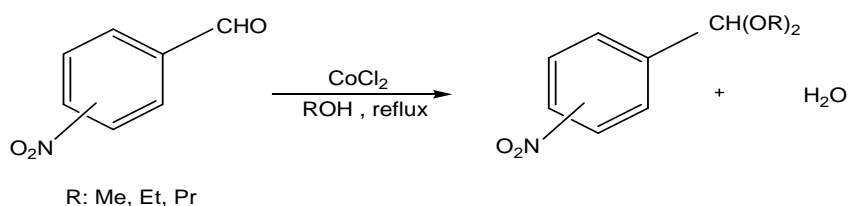
اخیراً، گزارش کردند  $\text{CoCl}_2$  به دلیل ارزان بودن، پایدار بودن در آب و اسید لوویس ملایم بودن به عنوان کاتالیزور کاربرد فراوانی در سنتز ترکیب‌های آلی نظیر واکنش‌های توسیلال‌دار کردن [۱۶] و آسیلال‌دار کردن [۱۷] الکل‌ها دارد.

در سال ۲۰۰۴، ولاسمی<sup>۱</sup> و همکاران استال‌دار شدن انتخابی آلدئیدها با بازده بالا نسبت به کتون‌ها در مجاورت متانول، اتانول و ۲-پروپانول و با استفاده از مقدار (۵ mol%) از  $\text{CoCl}_2$  در شرایط تقطیر برگشتی را گزارش کردند [۱۸] (شکل ۸-۱).



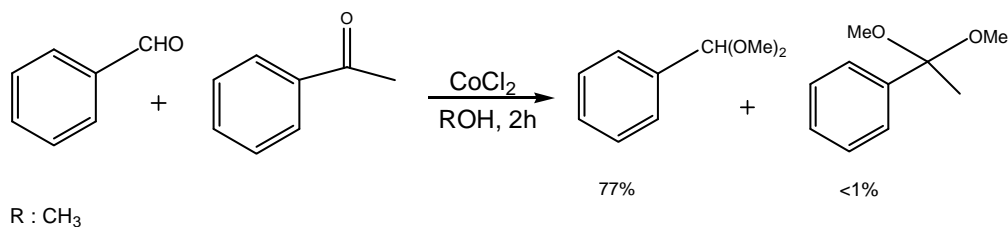
شکل (۸-۱)

همان طوری که اشاره شد استالدار کردن آلدئیدها نه تنها در متانول بلکه در اتانول و ۲- پروپانول در مجاورت کاتالیزور  $\text{CoCl}_2$  انجام شد. به عنوان نمونه، ۲- نیتروبنزآلدئید در مجاورت کاتالیزور  $\text{CoCl}_2$  و متانول در شرایط تقطیر برگشتی به مدت چهار ساعت به استال مربوط با بازده ۹۱٪ تبدیل شده است. این واکنش در اتانول و ۲- پروپانول فرآورده‌هایی به ترتیب با بازده ۸۴٪ و ۵۲٪ داده است. (شکل ۹-۱).



شکل (۹-۱)

همچنین این واکنش‌ها شیمی‌گزین می‌باشند. به عنوان نمونه، وقتی مخلوطی از بنزآلدئید و استوفنون در متانول و در مجاورت با مقدار (۵ mol%) از  $\text{CoCl}_2$ ، مورد واکنش قرار می‌گیرند، مشاهده شده که بنزآلدئید به صورت انتخابی به استال مربوط خود تبدیل شده، در حالی که استوفنون دست نخورده باقی مانده است (شکل ۱۰-۱).



شکل (۱۰-۱)

در این روش، کاتالیزور قابل بازیابی می‌باشد و می‌تواند بدون از دست دادن فعالیت کاتالیزوری‌اش مورد استفاده قرار گیرد.