

فصل اول

تاریخچه

## ۱-۱ مقدمه

در سال‌های اخیر رشد سریعی در گسترش پلیمرهای ساپورت شده<sup>۱</sup> مانند کاتالیزورها و واکنشگرهای ساپورت شده به چشم می‌خورد. از میان پلیمرهای انحلال پذیر، پلی‌اتیلن گلیکول‌ها موفق تر از سایر گونه‌ها عمل نموده اند. پلی‌اتیلن گلیکول یک پلیمر زنجیره‌ای می‌باشد که از واحدهای فرعی اتیلن گلیکول ساخته شده است که یک ماده غیرسمی، بی‌رنگ، بی‌بو، غیرفرار، خنثی و چرب می‌باشد. این پلیمر به شکل‌های پلی‌اتیلن گلیکول (PEG)، پلی‌اتیلن اکساید (PEO) و پلی‌اکسی اتیلن (POE) وجود دارد. پلی‌اتیلن گلیکول به پلیمرهایی با وزن مولکولی کمتر از ۲۰۰۰۰ گرم بر مول و پلی‌اتیلن اکساید به پلیمرهایی با وزن مولکولی بیشتر از ۲۰۰۰۰ گرم بر مول گفته می‌شود. پلی‌اتیلن گلیکول‌ها و پلی‌اتیلن اکساید، مایع و یا جامدهایی با نقطه ذوب پایین هستند. نقطه ذوب این ترکیبات به ساختار مولکولی آن‌ها بستگی دارد.

## ۲-۱ پلی‌اتیلن گلیکول

### ۱-۲-۱ کاربردهای پلی‌اتیلن گلیکول

پلی‌اتیلن گلیکول کاربردهای وسیعی دارد و به دلیل نقطه ذوب پایین اغلب به عنوان حلال و یا بستر در واکنش‌ها به کار می‌رود. کاربردهای پلی‌اتیلن گلیکول تنها به واکنش‌های شیمیایی محدود نمی‌شود بلکه PEG در صنعت داروسازی نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. از آنجا که پلی‌اتیلن گلیکول سمیت کمی دارد به عنوان حلال در ساخت داروها از آن استفاده می‌شود.

### ۲-۲-۱ مزایای پلیمرهای ساپورت شده

به طور کلی، مزایای پلیمرهای ساپورت شده را می‌توان در موارد زیر خلاصه کرد:

۱- حلالیت خوب آن‌ها در حلال‌های مختلف

۲- قدرت کاتالیزوری بالای آن‌ها به دلیل گروه‌های عاملی زیادی که بر روی زنجیره پلیمری دارند

۳- ایجاد شرایط مناسب جهت همجواری مواد اولیه و واکنشگرها

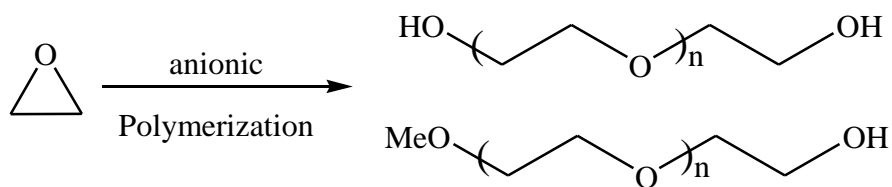
۴- شرایط آسان تر برای جداسازی کاتالیزور از محصول

۵- راندمان بالاتر

۶- آلودگی کمتر

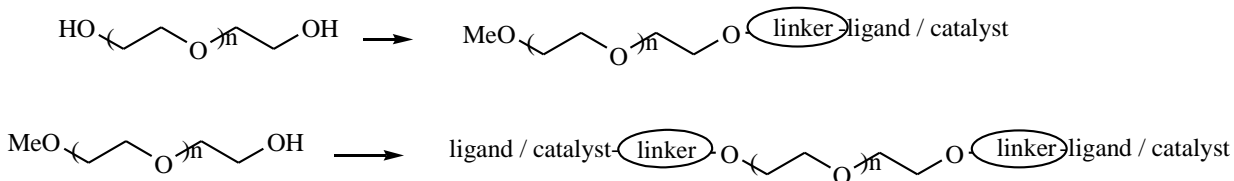
۷- گزینش پذیری بیشتر

وجود گروه‌های  $\text{CH}_2\text{OH}$  آزاد در این پلیمر اهمیت آن را افزایش داده است. این گروه‌ها توسط واکنش زیر بدست می‌آیند (شمای ۱-۱).



( شمای ۱-۱ )

همانطور که در شمای ۲-۱ مشاهده می‌شود کاتالیزورها و لیگاندهای مختلفی قابلیت اتصال به این گروه‌های آزاد را دارند و در نتیجه کاتالیزورهای جدیدی سنتز خواهند شد.



( شمای ۲-۱ )

پلی اتیلن گلیکول‌های ساپورت شده به دلیل واکنش پذیری بالا، نداشتن پدیده نفوذ و جداسازی ساده در سیستم هموژن بسیار حائز اهمیت هستند. همچنین به خاطر جداسازی و خالص سازی سریع محصول، در فاز جامد نیز مورد توجه قرار گرفته‌اند.

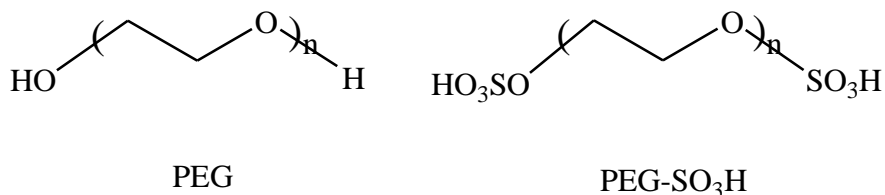
### ۳-۱ مقدمه ای بر پلی اتیلن گلیکول سولفونیک‌اسید

PEG-SO<sub>3</sub>H یکی از جدیدترین انواع ساپورت‌های PEG است که از واکنش پلی اتیلن گلیکول و کلروسولفونیک-اسید به دست می‌آید، این ترکیب به عنوان یک کاتالیزور اسیدی مؤثر در واکنش‌های آلی مورد استفاده قرار گرفته است. PEG-SO<sub>3</sub>H یک اسید جامد است که نسبت به اسیدهای مایع دارای مزایای زیر می‌باشد:

- ۱- ارزان و سازگار با محیط زیست است.
- ۲- واکنش اغلب در شرایط ملایم‌تری رخ می‌دهد.
- ۳- گزینش‌پذیرتر عمل می‌کند و راندمان واکنش افزایش می‌یابد.
- ۴- با فرایندهای ساده، کاتالیزور بازیافت می‌شود و طول عمر کاتالیزور افزایش می‌یابد.
- ۵- حجم ضایعات به شدت کاهش می‌یابد.
- ۶- فرایند حمل و نقل راحت‌تر انجام می‌شود.
- ۷- خوردگی سطوح و راکتورها کاهش می‌یابد.

### ۳-۱-۱ ساختار PEG-SO<sub>3</sub>H

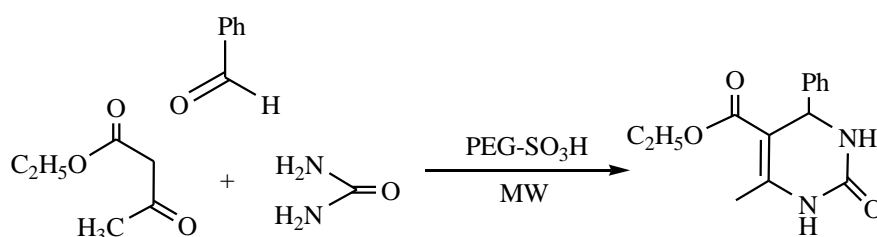
PEG از یک زنجیره کربنی تشکیل شده است که بعد از هر دو کربن، یک اکسیژن و در ابتدا و انتهای زنجیره یک گروه الکلی قرار دارد. اگر به گروه الکلی یک گروه SO<sub>3</sub>H متصل شود، این ساختار PEG-SO<sub>3</sub>H نامیده می‌شود (شمای ۳-۱) [۱].



(شمای ۳-۱)

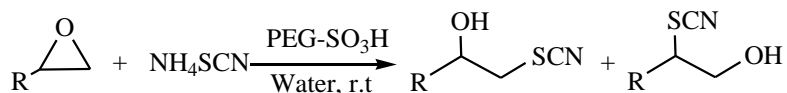
### ۲-۳-۱ واکنش‌های PEG-SO<sub>3</sub>H

در سال ۲۰۰۶ از PEG-SO<sub>3</sub>H به عنوان یک کاتالیزور مناسب برای تهیه ترکیبات ۴،۳-دی هیدروپیریمیدون تحت تابش مایکروویو استفاده شده و محصول با راندمان ۹۵٪ گزارش شده است (شمای ۴-۱) [۲].



(شمای ۴-۱)

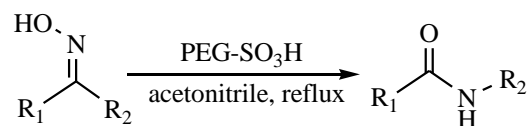
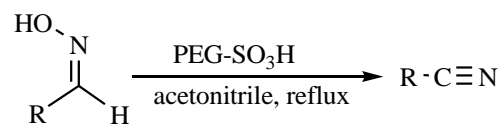
در سال ۲۰۰۸ کیاست و همکارش از PEG-SO<sub>3</sub>H به عنوان یک کاتالیزور جدید و دوستدار محیط زیست برای تهیه β-هیدروکسی تیوسیانات در واکنش باز شدن اپوکسیدها با استفاده از آمونیوم تیوسیانات در حلال آب استفاده کردند و محصولات با راندمان بالا بدست آمد (شمای ۵-۱) [۳].



(شمای ۵-۱)

همچنین یک روش ساده و مؤثر با گزینش پذیری بالا برای تبدیل کتواکسیم و آلوکسیم به آمید و نیتریل مربوطه از طریق نوآرایی بکمن و دهیدراسیون در حضور PEG-SO<sub>3</sub>H به عنوان کاتالیزور ارائه شده است (شمای ۴-۱).

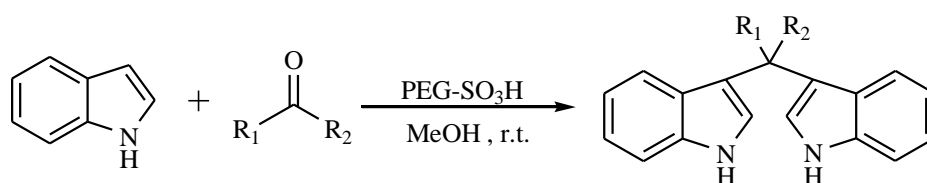
(۴-۱) [۴].



(شمای ۴-۱)

در سال ۲۰۰۸ سنتز بیس ایندولیل آلکانها در حضور PEG-SO<sub>3</sub>H در دمای اتاق و حلال متانول گزارش شد

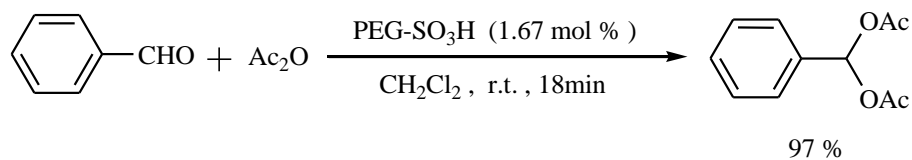
(شمای ۷-۱) [۵].



(شمای ۷-۱)

زارع و همکاران در سال ۲۰۱۰ واکنش آسیلاسیون بنزالدهید توسط استیک انیدرید را در حضور

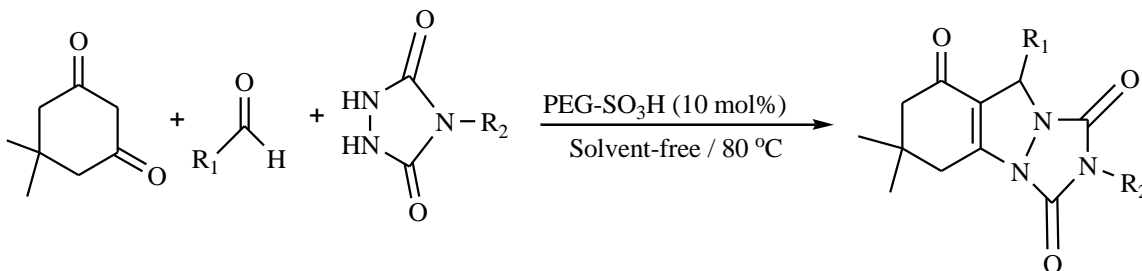
PEG-SO<sub>3</sub>H با راندمان ۹۷٪ در دمای اتاق انجام دادند (شمای ۸-۱) [۶].



(شمای ۸-۱)

همچنین در سال ۲۰۱۱ حسنی نژاد و همکارانش از PEG-SO<sub>3</sub>H به عنوان یک کاتالیزور، برای سنتز تری-

آزولو [a-۲,۱] ایندازول-تریان، استفاده کردند (شمای ۹-۱) [۷].



(شمای ۹-۱)

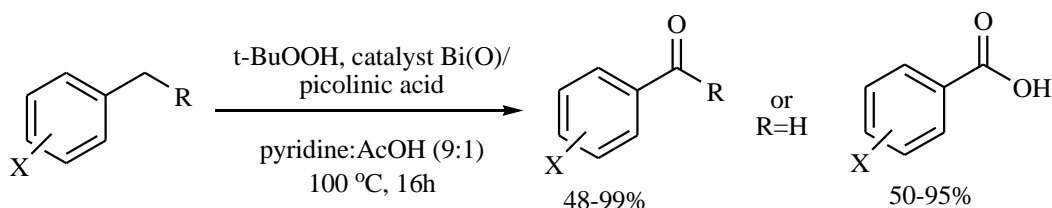
#### ۴-۱ مروری بر اکسیداسیون دسته ای از ترکیبات آلی (الکل‌ها، آلکیل‌آرن‌ها، سولفیدها و تیول‌ها)

واکنش‌های اکسیداسیون در زمره مهمترین تبدیلات در شیمی سنتز و غالباً روشی مهم برای معرفی و تعدیل گروه‌های عاملی می‌باشند. در دو دهه اخیر، توسعه قابل توجه‌ای در این زمینه بوجود آمده است و شمار زیادی از واکنش‌های اکسیداسیون جدید و پرکاربرد گسترش یافته‌اند. اکسیداسیون آلکیل‌آرن‌ها و الکل‌ها به ترکیبات کربونیل متناظرشان، همچنین اکسایش سولفیدها به سولفوکسید هم از جهت کاربرد در تحقیقات علمی و هم به دلیل استفاده در صنعت دارای اهمیت ویژه‌ای در شیمی آلی می‌باشند. سالیانه بیش از ۱۰ میلیون تن ترکیبات کربنیلی در جهان تولید می‌شود که بیشتر این ترکیبات از اکسیداسیون آلکیل‌آرن‌ها و الکل‌ها به دست می‌آیند [۸-۱۲]. ترکیبات تیول که در برخی ترکیبات هیدروکربنی مانند نفت حضور دارند به عنوان یکی از منابع بزرگ آلودگی زیست محیطی شناخته شده‌اند. این ترکیبات بوی بسیار شدید و ناخوشایندی دارند، همچنین دارای خصلت اسیدی می‌باشند. بنابراین یافتن روشی برای خارج ساختن این ترکیبات از مواد نفتی همواره مورد توجه بوده است. یکی از متداول‌ترین روش‌ها اکسیداسیون است که اولین بار در سال ۱۸۶۰ انجام شد و طی آن تیول موجود در فرآورده‌های نفتی به دی‌سولفید اکسید شد [۱۳]. انجام اکسیداسیون تیول‌ها منجر به تولید

محصولات دیگری نیز می‌شود که این محصولات از نظر شیمیایی و بیولوژیکی ترکیبات با اهمیتی هستند [۱۴]، از جمله این محصولات می‌توان تیوسولفونات‌ها و سولفون‌ها را ذکر کرد که هر دو در سنتز برخی ترکیبات دارویی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۵]. این ترکیبات، همچنین جزو حدواسط‌های مهم در سنتز ترکیبات آلی محسوب می‌شوند [۱۶]. ترکیبات تیوسولفونات با فرمول عمومی  $RSO_2SR$  برای اولین بار در سال ۱۸۴۰ معرفی شدند و از سال ۱۹۴۹ به بعد با کشف خاصیت ضد میکروبی و ضد قارچی آن‌ها، به طور گسترده در حیطه بیولوژی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۷].

#### ۱-۴-۱ واکنش‌های اکسیداسیون الکل‌ها و آلکیل‌آرن‌ها

اکسایش گروهی از آلکیل و سیکلوآلکیل‌آرن‌ها در سال ۲۰۰۵ توسط بارت<sup>۱</sup> و همکارانش با ترشری بوتیل هیدرو-پروکسید و کاتالیزور بیسموت<sup>۲</sup> انجام شد (شمای ۱۰-۱) [۱۸].



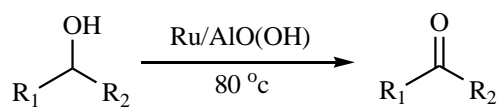
کوبایاشی<sup>۳</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۵ اکسایش الکل‌ها را با NMO و پلیمری از روتنیم<sup>۴</sup> انجام دادند (شمای



1-Barrett  
2- Bismuth  
3- Kobayashi  
4-Ruthenium



در سال ۲۰۰۶ پارک<sup>۱</sup> و همکارانش الکل‌ها را با روتنیم اکسید کردند (شمای ۱-۱۲) [۲۰].

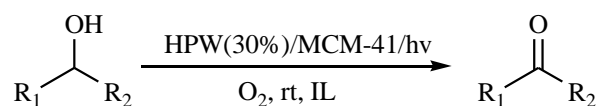


R<sub>1</sub> = aryl, allyl, alkyl  
R<sub>2</sub> = H, aryl, alkyl

(شمای ۱-۱۲)

اکسیداسیون فوتوکاتالیزوری<sup>۲</sup> الکل‌ها در مایعات یونی توسط شن<sup>۳</sup> در سال ۲۰۰۷ انجام گرفت (شمای ۱-۱۳)

[۲۱]

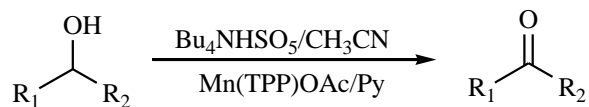


R<sub>1</sub> = aryl, allyl, alkyl  
R<sub>2</sub> = H, aryl, alkyl

(شمای ۱-۱۳)

همچنین در همان سال رضائی فرد و همکارانش اکسایش الکل‌ها را با تترا بوتیل آمونیوم پروکسی مونوسولفات

در حضور کاتالیزور منگنز-پرفیرین در حلال استونیتریل و دمای اتاق انجام دادند (شمای ۱-۱۴) [۲۲].



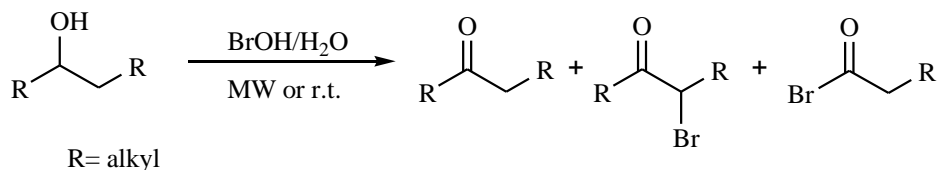
R<sub>1</sub> = aryl, allyl, alkyl  
R<sub>2</sub> = H, aryl, alkyl

(شمای ۱-۱۴)

---

1-Park  
2-photocatalytic  
3-Shen

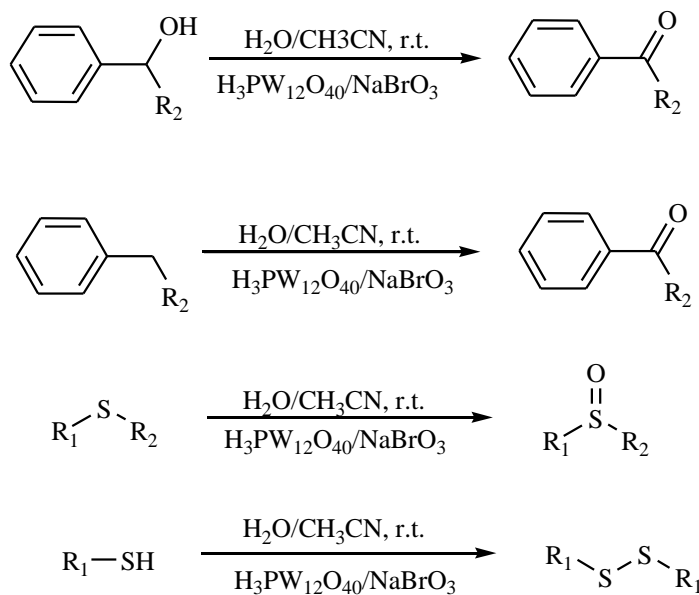
لاجونن<sup>۱</sup> در سال ۲۰۱۰ اکسایش الکل‌های نوع دوم را با سیستم برمات-برمید انجام داد (شمای ۱-۱۵) [۲۳].



(شمای ۱-۱۵)

#### ۲-۴-۱ واکنش‌های اکسیداسیون سولفیدها و تیول‌ها

شعبانی و همکارانش در سال ۲۰۰۹ علاوه بر اکسایش بنزیل الکل‌ها و آلکیل‌آرن‌ها، سولفیدها و تیول‌ها را نیز با سدیم برمات<sup>۲</sup> توسط کاتالیزور هتروپولی اسید در حلال آبی استونیتریل و در دمای اتاق اکسید کردند (شمای ۱-۱۶) [۲۴].

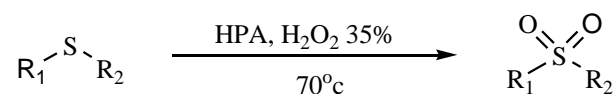
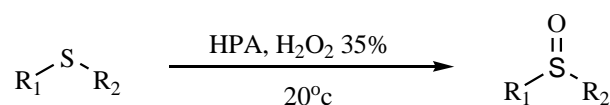
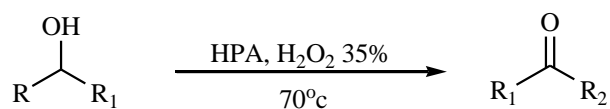


R<sub>1</sub> = aryl or alkyl  
R<sub>2</sub> = H, aryl or alkyl

(شمای ۱-۱۶)

1-Lajunen  
2-Sodium bromate

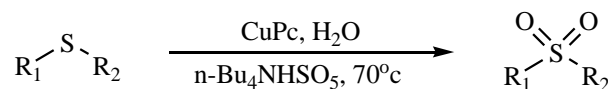
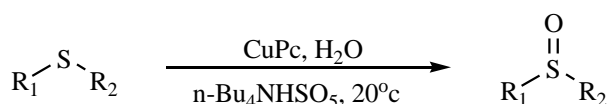
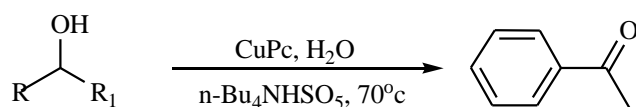
در سال ۲۰۱۰ توندو<sup>۱</sup> و همکارانش اکسایش الکل‌ها و سولفیدها را با هیدروژن پراکسید و در حضور کاتالیزور هتروپلی اسید و در حلال استونیتریل در دمای ۷۰ °C انجام دادند (شمای ۱-۱۷) [۲۵].



R= H, aryl or alkyl  
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>= aryl or alkyl

(شمای ۱-۱۷)

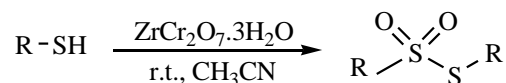
رضائی فرد و همکارانش در سال ۲۰۱۲ الکل‌ها و سولفیدها را با تترا بوتیل آمونیوم پروکسی مونوسولفات توسط کاتالیزور فتالوسیانین مس در حلال آب اکسید کردند (شمای ۱-۱۸) [۲۶].



R= H, aryl or alkyl  
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>= aryl or alkyl

(شمای ۱-۱۸)

اکسایش انتخابی تیول‌ها با روی دی‌کرومات سه‌آبه (ZDC) در حلال استونیتریل و دمای اتاق توسط سبحانی و همکارانش در سال ۲۰۱۱ انجام شد (شمای ۱-۱۹) [۲۷].



R= aryl, heteroaryl, alkyl, cyclic

(شمای ۱-۱۹)

### ۵-۱ مروری بر استیلاسیون الکل‌ها و فنل‌ها

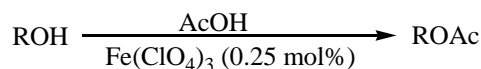
حفاظت گروه‌های هیدروکسیل الکل‌ها و فنل‌ها، به عنوان یک فرایند مهم در میان تبدیلات مختلف در یک توالی سنتزی به ویژه در سنتز نوکلئوزید<sup>۱</sup>ها، کربوهیدرات‌ها، استروئید<sup>۲</sup>ها و تولیدات طبیعی ضروری است [۲۸]. در میان گروه‌های مختلف، استیل به دلیل در دسترس بودن آن، پایداری در شرایط واکنش اسیدی، سهولت حذف آن توسط هیدرولیز ملایم قلیایی و استفاده از آن برای عامل هیدروکسیل رایج‌ترین گروه است [۲۸ و ۲۹]. روش‌های زیادی برای تهیه مشتقات استیل، شامل واکنشگرهای هموزن و هتروژن وجود دارد [۵۱-۳۰]، اما بعضی از روش‌های گزارش شده دارای معایبی از قبیل شرایط دشوار واکنش، استفاده از واکنشگرهای پرخطر و گران، تشکیل محصولات جانبی نامطلوب یا سمی، زمان طولانی واکنش و راندمان پائین محصول اصلی هستند و در بیشتر موارد تنها برای الکل‌ها کاربرد دارند. بنابراین هنوز روش‌های جدید و استفاده از کاتالیزورهای مختلف برای تهیه استات‌ها در حال بررسی است.

### ۱-۵-۱ واکنش‌های استیلاسیون الکل‌ها و فنل‌ها

در سال ۲۰۰۶ هروی و همکارانش توسط استیک اسید و با کاتالیست فریک پرکلرات استیلاسیون الکل‌ها و فنل‌ها را در دمای اتاق انجام دادند (شمای ۱-۲۰) [۵۲].

---

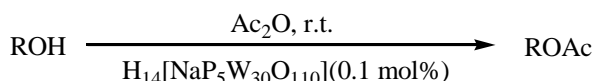
1- nucleoside  
2- esteroide



R= allyl-, aryl-, alkyl-, benzyl-, phenyl-, propargyl-.

(شماي ۱-۲۰)

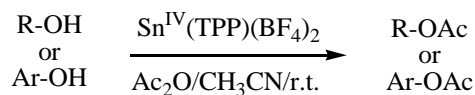
همچنين مجدداً در همان سال هروي اين استيلاسيون را با استيك انيدريد و کاتاليست هتروپلي اسيد در دماي محيط انجام داد (شماي ۱-۲۱) [۵۱].



R= benzyl-, allyl-, n-pentyl-, propargyl-, cyclohexyl-, 2-methyl cyclohexyl-, tert-butyl, cinnamyl-, p-methyl phenyl-, phenyl-, 4-nitro phenyl-, 2-butyl-, 2-chloro benzyl-, 4-methoxy benzyl-, 4-methyl benzyl-, isoamyl-, 2-furyl-, 4-methyl 2-pentyl-

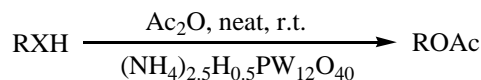
(شماي ۱-۲۱)

در سال ۲۰۰۷ استيلاسيون الكلها و فنلها با استيك انيدريد در حضور کمپلكسي از قلع به عنوان کاتاليزور در حلال استونيتريل و در دماي محيط (فنلها در دماي ۵۰°C)، توسط آقای مقدم و همکارانش انجام شد (شماي ۱-۲۲) [۵۳].



(شماي ۱-۲۲)

جايارام<sup>۱</sup> و همكارش در سال ۲۰۰۸ الكلها، فنلها و آمينها را با استيك انيدريد توسط کاتاليزور هتروپلي اسيد در شرايط سبز استيله کردند (شماي ۱-۲۳) [۵۴].

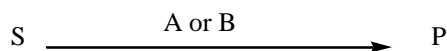


X= O/NH  
R= aliphatic/ aromatic

(شماي ۱-۲۳)

1- Jayaram

شیرینی در سال ۲۰۰۹ توسط کاتالیزور  $V(HSO_4)_3$ ، در حلال نرمال هگزان و در شرایط بدون حلال استیلاسیون الکل‌ها و فنل‌ها را در دمای اتاق انجام داد (شمای ۱-۲۴) [۵۵].



S= ROH; ArOH

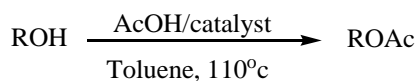
P= ROAc; ArOAc

A:  $Ac_2O$ ,  $V(HSO_4)_3$ , r.t., n-hexane, 5-45 min, 75-93%

B:  $Ac_2O$ ,  $V(HSO_4)_3$ , r.t., Solvent-free, 1-60 min, 80-95%

(شمای ۱-۲۴)

در سال ۲۰۱۰ بلانکو<sup>۱</sup> و همکارانش استیلاسیون الکل‌ها را با استیک انیدرید و کاتالیست زیرکونیم برات<sup>۲</sup> در حلال تلوئن<sup>۳</sup> و دمای ۱۱۰°C انجام دادند (شمای ۱-۲۵) [۵۶].



(شمای ۱-۲۵)

دتلیر<sup>۴</sup> در سال ۲۰۱۱ توسط نانو ذرات طلای ساپرت شده بر روی سیلیکات منیزیم استیلاسیون فنل‌ها را انجام داد [۵۷].

---

1-Blanco  
2-Borated zirconia  
3-Toluene  
4-Detellier

# فصل دوم

## بخش تجربی

## ۱-۲ دستگاه ها و مواد شیمیایی

برای اندازه‌گیری دمای ذوب از دستگاه Electrothermal 9100 استفاده شد. طیفهای IR توسط دستگاه Bruker DPX-250 و Bruker DPX-400 با دستگاه NMR های Perkin Elmer 780 ثبت شد. طیف های NMR با دستگاه Bruker DPX-250 و Bruker DPX-400 در حلال  $CDCl_3$  و TMS به عنوان استاندارد داخلی اندازه‌گیری شد. در کلیه گزارش‌ها، s نماد پیک یکتایی، d پیک دوتایی، t پیک سه‌تایی، C پیک پیچیده و J ثابت کوپلاژ بر حسب هرتز می‌باشد.

طیفهای جرمی با استفاده از دستگاه Shimadzu GCMS – QP 5050 ثبت شدند. مواد شیمیایی از شرکت مرک یا فلوکا تهیه شده‌اند. خلوص مواد و پیشرفت واکنش توسط TLC کنترل شد و جداسازی محصولات توسط صفحات سلیکاژل با مش ۶۰ (سلیکاژل ۲۵۴) انجام شد.



## ۲-۲ تهیه پلی اتیلن گلیکول سولفونیک اسید (PEG-SO<sub>3</sub>H)

برای تهیه پلی اتیلن گلیکول سولفونیک اسید (PEG-SO<sub>3</sub>H) ۱ میلی مول PEG-6000 (۶ گرم) در ۱۰ میلی لیتر دی کلرومتان حل و تا دمای صفر درجه سانتی گراد سرد شد. سپس در این دما ۱۰ میلی مول (۰/۶۶ میلی لیتر) کلروسولفونیک اسید به آن افزوده شد و محلول حاصل به مدت یک شب در دمای اتاق هم زده شد. محلول حاصل تحت خلأ تغلیظ، و به آن ۱۰ میلی لیتر دی اتیل اتر افزوده شد. رسوب حاصل که همان PEG-SO<sub>3</sub>H است صاف شد و ۳ بار با اتر شستشو داده شد. برای تعیین قدرت اسیدی PEG-SO<sub>3</sub>H ۰/۱ گرم از آن در آب حل شد و بعد از افزودن چند قطره فنول فتالین، محلول در حضور هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار تیترا شد. نقطه ختم عمل تغییر رنگ به ارغوانی است. آزمایش نشان داد ۰/۱ گرم پلی اتیلن گلیکول سولفونیک اسید تهیه شده، ۰/۰۵ میلی مول هیدروژن اسیدی دارد [۳].

۳-۲ روش عمومی اکسیداسیون الکل‌ها، آلکیل آرن‌ها، سولفیدها و تیول‌ها توسط  $\text{KBrO}_3$  با استفاده از کاتالیزور

### PEG-SO<sub>3</sub>H

در یک بالن ۲۵ میلی لیتری، ۰/۱ گرم (۵٪ مولی) کاتالیزور پلی اتیلن گلیکول سولفونیک‌اسید ریخته و سپس مقدار ۵ میلی لیتر حلال آب-استونیتریل (۳:۱۰) به آن اضافه شد. مخلوط توسط همزن مغناطیسی هم خورده و پس از انحلال کامل PEG-SO<sub>3</sub>H، مقدار ۱ میلی مول از ترکیب الکل، آرن، سولفید یا تیول مورد نظر به آن اضافه شد. سپس به مخلوط واکنش ۱/۱ میلی مول  $\text{KBrO}_3$  افزوده شد. پیشرفت واکنش از طریق TLC کنترل شد. پس از پایان واکنش به مخلوط واکنش ۳ میلی لیتر محلول ۵٪  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  اضافه شد تا رنگ مخلوط واکنش از قرمز به زرد تغییر کرد. به مخلوط واکنش اتر (۵×۳ میلی لیتر) اضافه و پس از جداسازی فاز اتری، حلال آن توسط روتاری تبخیر شد. محصول به دست آمده توسط صفحات سیلیکاژل با حلال نرمال هگزان و اتیل استات خالص سازی شد. راندمان ۸۵٪ تا ۹۵٪ برای محصولات به دست آمد (جدول ۳-۴).

### ۱-۳-۲ اکسایش بنزیل الکل به بنزآلدهید توسط $\text{KBrO}_3$ با استفاده از کاتالیزور PEG-SO<sub>3</sub>H

در یک بالن ۲۵ میلی لیتری، ۰/۱ گرم (۵٪ مولی) کاتالیزور پلی اتیلن گلیکول سولفونیک‌اسید ریخته و سپس مقدار ۵ میلی لیتر حلال آب-استونیتریل (۳:۱۰) به آن اضافه شد. مخلوط توسط همزن مغناطیسی هم خورده و پس از انحلال کامل PEG-SO<sub>3</sub>H، مقدار ۰/۱ میلی لیتر (۱ میلی مول) بنزیل الکل به آن اضافه شد. سپس به مخلوط واکنش ۰/۱۸ گرم (۱/۱ میلی مول)  $\text{KBrO}_3$  افزوده شد و واکنش به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. پیشرفت واکنش از طریق TLC کنترل شد. پس از پایان واکنش به مخلوط واکنش ۳ میلی لیتر محلول ۵٪  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  اضافه شد تا رنگ مخلوط واکنش از قرمز به زرد تغییر کرد. به مخلوط واکنش اتر (۵×۳ میلی لیتر) اضافه و پس از جداسازی فاز اتری، حلال آن توسط روتاری تبخیر شد. بنزآلدهید به دست آمده توسط صفحات سیلیکاژل با حلال نرمال هگزان و اتیل استات (با نسبت نرمال هگزان به اتیل استات ۱۰:۱) خالص سازی شد و

پس از شستن سیلیکاژل حاوی محصول با اتیل استات و تبخیر اتیل استات با روتاری، محصول خالص با راندمان ۹۵٪ به دست می‌آید (ردیف ۱ جدول ۳-۴).

۲-۳-۲ اکسایش ۴،۳،۲،۱ تتراهیدرونیفتالن به ۴،۳،۲،۱ تتراهیدرو-۱-نیفتالن توسط  $\text{KBrO}_3$  با استفاده از

#### کاتالیزور $\text{PEG-SO}_3\text{H}$

در یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری، ۰/۱ گرم (۵٪ مولی) کاتالیزور پلی‌اتیلن گلیکول سولفونیک‌اسید ریخته و سپس مقدار ۵ میلی‌لیتر حلال آب-استونیتریل (۳:۱۰) به آن اضافه شد. مخلوط توسط همزن مغناطیسی هم خورده و پس از انحلال کامل  $\text{PEG-SO}_3\text{H}$ ، مقدار ۰/۱۳ میلی‌لیتر (۱ میلی‌مول) تتراهیدرونیفتالن به آن اضافه شد. سپس به مخلوط واکنش ۰/۱۸ گرم (۱/۱ میلی‌مول)  $\text{KBrO}_3$  افزوده شد و واکنش به مدت ۵ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. پیشرفت واکنش از طریق TLC کنترل شد. پس از پایان واکنش به مخلوط واکنش ۳ میلی‌لیتر محلول ۵٪  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  اضافه تا رنگ مخلوط واکنش از قرمز به زرد تغییر کرد. به مخلوط واکنش اتر (۳×۵ میلی‌لیتر) اضافه و پس از جداسازی فاز اتری، حلال آن توسط روتاری تبخیر شد. محصول به دست آمده توسط صفحات سیلیکاژل با حلال نرمال هگزان و اتیل استات (با نسبت نرمال هگزان به اتیل استات ۱۰:۱) خالص سازی شد و پس از شستن سیلیکاژل حاوی محصول با اتیل استات و تبخیر اتیل استات با روتاری، محصول خالص با راندمان ۹۰٪ به دست آمد (ردیف ۸ جدول ۳-۴)

۲-۳-۳ اکسایش متیل فنیل سولفید به متیل فنیل سولفوکسید توسط  $\text{KBrO}_3$  با استفاده از کاتالیزور

#### $\text{PEG-SO}_3\text{H}$

در یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری، ۰/۱ گرم (۵٪ مولی) کاتالیزور پلی‌اتیلن گلیکول سولفونیک‌اسید ریخته و سپس مقدار ۵ میلی‌لیتر حلال آب-استونیتریل (۳:۱۰) به آن اضافه شد. مخلوط توسط همزن مغناطیسی هم خورده و پس از انحلال کامل  $\text{PEG-SO}_3\text{H}$ ، مقدار ۰/۱۲ گرم (۱ میلی‌مول) متیل فنیل سولفید به آن اضافه شد. سپس به

مخلوط واکنش ۰/۱۸ گرم (۱/۱ میلی مول)  $\text{KBrO}_3$  افزوده و واکنش به مدت ۱۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. پس از تعیین اتمام واکنش توسط TLC به مخلوط واکنش ۳ میلی لیتر محلول ۵٪  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  اضافه تا رنگ مخلوط واکنش از قرمز به زرد تغییر کرد. سپس به ظرف واکنش اتر (۳×۵ میلی لیتر) اضافه و پس از جداسازی فاز اتری، حلال آن توسط روتاری تبخیر شد. محصول به دست آمده توسط صفحات سیلیکاژل با حلال نرمال هگزان و اتیل استات (با نسبت نرمال هگزان به اتیل استات ۱۰ به ۵) خالص سازی شد و پس از شستن سیلیکاژل حاوی محصول با اتیل استات و تبخیر اتیل استات توسط روتاری مایع زرد رنگ متیل فنیل سولفوکسید با راندمان ۹۵٪ به دست آمد (ردیف ۹ جدول ۳-۴).

اطلاعات طیفی به دست آمده مربوط به متیل فنیل سولفوکسید:

$^1\text{H NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.7 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.49 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.61 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ )

$^{13}\text{CNMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  43.9, 123.5, 129.3, 131.0, 145.6

IR (KBr): 3060, 2990, 2920, 1585, 1475, 1445, 1405, 1305, 1160, 1090, 1050, 955, 750, 690

MS (70 eV),  $m/z$  (%): 142 (M+2, 5), 141 (M+1, 9), 140 ( $\text{M}^+$ , 100), 125 (M- $\text{CH}_3$ , 95), 97 (59), 77 (40.7)

## ۲-۳-۴ اکسایش تیوفنول به S-فنیل بنزن سولفونوتیوات توسط $\text{KBrO}_3$ با استفاده از کاتالیزور PEG-SO<sub>3</sub>H

در یک بالن ۲۵ میلی لیتری، ۰/۱ گرم (۵٪ مولی) کاتالیزور پلی اتیلن گلیکول سولفونیک اسید ریخته و سپس مقدار ۵ میلی لیتر حلال آب-استونیتریل (۳:۱۰) به آن اضافه شد. مخلوط توسط همزن مغناطیسی هم خورده و پس از انحلال کامل PEG-SO<sub>3</sub>H، مقدار ۰/۱۱ گرم (۱ میلی مول) تیوفنول به آن اضافه شد. سپس به مخلوط واکنش ۰/۱۸ گرم (۱/۱ میلی مول)  $\text{KBrO}_3$  افزوده شد و واکنش به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. پس از تعیین اتمام واکنش توسط TLC به مخلوط واکنش ۳ میلی لیتر محلول ۵٪  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  اضافه تا رنگ مخلوط واکنش از قرمز به زرد تغییر کرد. سپس به ظرف واکنش اتر (۳×۵ میلی لیتر) اضافه و پس از جداسازی فاز اتری، حلال آن توسط روتاری تبخیر شد. محصول به دست آمده توسط صفحات سیلیکاژل با حلال نرمال هگزان و اتیل استات (با نسبت نرمال هگزان به اتیل استات ۱۰ به ۱) خالص سازی شد و پس از شستن