



WA 919

« بسمه تعالی »

دانشگاه مازندران  
دانشکده علوم پایه

انستیتو شیمی

## پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان:

اکسایش الکل ها و محافظت زدایی اکسایشی تری  
متیل سیلیل اترها و تتراهیدروپیرانیل اترها توسط  
معرف آلیل تری فنیل فسفونیوم پراکسی دی سولفات

اساتید راهنما:

دکتر محمود تاج بخش

دکتر موسی قائمی

015421

استاد مشاور:

دکتر مسلم منصور لکوریج

توسط:

عبد الحمید فدوی

شماره پور ماه ۱۳۸۰

۳۸۶۱۶

«بسمه تعالی»

دانشگاه مازندران  
معاونت آموزشی  
تحصیلات تکمیلی

«ارزشیابی پایان نامه در جلسه دفاعیه»

دانشکده علوم پایه

نام و نام خانوادگی: عبدالحمید فدوی شماره دانشجویی: ۷۸۵۲۴۷۹۱۸  
رشته تحصیلی: شیمی آلی مقطع: کارشناسی ارشد سال تحصیلی: ۷۹-۸۰

عنوان پایان نامه: اکسایش الکل ها و محافظت زدائی اکسایشی ترکیبات هیدروکسی محافظت شده

بوسیله معرف آلیل تری فنیل فسفونیوم پراکسی دی سولفات

تاریخ دفاع: شنبه ۸۰/۶/۳۱ ساعت ۲ عصر

نمره پایان نامه (به عدد): ۱۹

نمره پایان نامه (به حروف): نوزده (۱۹)

هیأت داوران

استاد راهنما: آقای دکتر محمود تاجبخش

استاد راهنما: آقای دکتر موسی قائمی

استاد مدعو: آقای دکتر رحمان حسین زاده

استاد مدعو: آقای دکتر منصور لکوریج

نماینده کمیته تحصیلات تکمیلی:

امضاء

امضاء

امضاء

امضاء

تقدیم به خانواده عزیزم

و

اساتید گرامی: دکتر تاج بخش

دکتر قایمی

دکتر لکوریج

هم اکنون که با تائیدات باریتعالی دوران کارشناسی ارشد را به اتمام می رسانم برترین سپاس را شایسته پروردگار دانائی می دانم که خواندن را پیاموخت و به قلم و آنچه می نگارد سوگند یاد فرمود.

### **ای خدا**

زبانها از ادای ثنا و ستایش لایق تو قاصر  
و عقلها از ادراک کنه جمال و جلالت عاجز است  
خلق را راهی به سوی معرفت نمودی جز به اظهار عجز از معرفت

### **ای خدا**

ما را آن بندگان مقرر ساز که نهال شوق دیدارت در باغ دلهایشان همیشه سبز و خرم است و سوز شرار محبتت سراسر قلب آنان را فرا گرفته

**امام سجاد (ع)**

## چکیده:

تری متیل سیلیل اترها و تتراهیدروپیرانیل اترها از مهمترین گروههای محافظت کننده برای الکل ها در سنتزهای چند مرحله ای می باشند. اکسایش مستقیم این مشتقات به ترکیبات کربونیل مربوطه در سال های اخیر اخیر جلب توجه زیادی کرده است. گرچه روش های زیادی برای این تبدیل گزارش شده است اما محدودیت هایی مانند: پرهزینه بودن واکنش گر طولانی بودن زمان واکنش پایین بودن راندمان مشکل جداسازی محصولات و نیاز به آب در شرایط واکنش دیده می شود. بنابراین هنوز ابداع روش های جدید و استفاده از واکنش گرهای کم هزینه تر مورد توجه می باشد.

واکنش گر آلیل تری فنیل فسفونیوم پراکسی دی سولفات واکنش گر مفید و گزینش پذیری می باشد. این واکنش گر الکل ها و تری متیل سیلیل اترها و تتراهیدرو پیرانیل اترها را با راندمان های عالی و زمان های کوتاه به ترکیبات کربونیل مربوطه اکسید می نماید. ضمناً این معرف بر روی تمام سیستم های الیفاتیکی فوق بی اثر می باشد.

## فهرست

۷	مقدمه بخش الف	۱
۸	مقدمه ای کلی بر اکسیداسیون	۱-۱-۱
۹	واکنش‌هایی که روند کلی اکسایش را در بر می‌گیرند	۱-۱-۲
۹	انتقال مستقیم الکترون	۱-۱-۳
۱۰	انتقال هیدرید	۱-۱-۴
۱۰	انتقال اتم هیدروژن	۱-۱-۵
۱۰	تشکیل حد واسط استری	۱-۱-۶
۱۱	مکانیسم جانشینی	۱-۱-۷
۱۱	مکانیسم افزایش-حذف	۱-۱-۸
۱۱	واکنش‌ها بر حسب تغییری که در گروه عاملی آنها ایجاد می‌شوند	۱-۱-۹
۱۲	با عامل اکسیدکننده قوی	۱-۱-۱۰
۱۵	کاتالیست دهیدروژناسیون	۱-۱-۱۱
۱۵	اکسیداسیون Oppenauer	۱-۱-۱۲
۱۶	با NBS و با ترکیبات مربوطه	۱-۱-۱۳
۱۷	اکسیداسیون زنجیرهای جانبی ترکیبات آروماتیک	۱-۱-۱۴
۱۹	شکست اکسایشی گروه‌های آلکیل از حلقه‌ها	۱-۱-۱۵
۲۰	شکست اکسایشی با پیوند دوگانه و حلقه‌های آروماتیک	۱-۱-۱۶
۲۲	اکسیداسیون آریل متان	۱-۱-۱۷
۲۳	اکسیداسیون الکل‌های نوع اول به کربوکسیلیک اسیدها	۱-۱-۱۸
۲۴	اکسایش اولفین‌ها به آلدئیدها و کتون‌ها	۱-۱-۱۹
۲۶	اکسیداسیون کربوکسیلیک اسیدها به پراکسی اسیدها	۱-۱-۲۰
۲۷	اکسیداسیون اختصاصی توسط پراکسی دی سولفات $S_2O_8^{=}$	۱-۱-۲۱

۳۰	آروماتیک	۱-۱-۲۲
۳۷	اولفین ها	۱-۱-۲۳
۴۰	الکل ها، کتون ها و کربوکسیلیک اسیدها	۱-۱-۲۴
۴۳	اکسیداسیون انتخابگری	۱-۱-۲۵
۴۶	نتیجه گیری	۱-۱-۲۶
۴۸	مقدمه بخش ب	۱-۲-۱
۴۹	مقدمه	۱-۲-۱
۵۱	تبدیل سیلیل اترها به ترکیبات کربونیل و هیدروکسی مربوطه با عوامل مختلف کروم	۱-۲-۲
۵۱	واکنشگر جونز	۱-۲-۳
۵۲	تری اکسید کروم کئوردینه شده با پیریدین	۱-۲-۴
۵۴	پیریدینیوم کلرو کرومات	۱-۲-۵
۵۴	پیریدینیوم فلئورو کرومات	۱-۲-۶
۵۵	تبدیل تری متیل سیلیل اترها و تترا هیدرو پیرانیل اترها به ترکیبات کربونیل مربوطه با ۳- کربوکسی پیریدینیوم کلرو کرومات در شرایط غیر آبی	۱-۲-۷
۵۷	تبدیل تترا هیدرو پیرانیل اترها و تری متیل سیلیل اترها به ترکیبات کربونیل مربوطه با تری اکسید کروم جذب شده بر روی آلومینا	۱-۲-۸
۵۸	ترکیبات دیگر کروم که برای محافظت زدایی و اکسایش مستقیم سیلیل اترها به ترکیبات کربونیل مربوطه استفاده می شود	۱-۲-۹
۵۹	تبدیل سیلیل اترها به ترکیبات هیدروکسی و کربونیل مربوطه با دی متیل سولفو کسید	۱-۲-۱۰
۶۰	تبدیل تری متیل سیلیل اترها به ترکیبات کربونیل مربوطه با نیترات آهن (+۳) و مونتوریلونیت تحت تابش میکروویو	۱-۲-۱۱
۶۱	محافظت زدایی تترا هیدرو پیرانیل اترها و تری متیل سیلیل اترها بوسیله Sn-Pcat	۱-۲-۱۲



۶۲	تبدیل تتراهیدرو پیرانیل اترها به الکل های مربوطه با لیتیم کلراید	۱-۲-۱۳
۶۳	تبدیل تتراهیدرو پیرانیل اترها به الکل های مربوطه با Nafion- H	۱-۲-۱۴
۶۴	تبدیل تتراهیدرو پیرانیل اترها به الکل های مربوطه با خاک مونتوریلونیت	۱-۲-۱۵
۶۵	فصل دوم: بخش تجربی	۲
۶۶	اطلاعات عمومی	۲-۱
۶۶	روش عمومی تهیه تتراهیدرو پیرانیل اترها	۲-۲
۶۷	روش عمومی تهیه تری متیل سیلیل اترها بوسیله کاتالیزور یون $H^+$ تثبیت شده روی سیلیکاژل	۲-۳
۶۸	تهیه آلیل تری فنیل فسفونیوم بر مایند	۲-۴
۶۸	تهیه آلیل تری فنیل فسفونیوم پراکسی دی سولفات	۲-۵
۶۹	حلالیت اکسیدان در حلال های متداول آلی	۲-۶
۶۹	تبدیل بنزیدرول به بنزوفنون بوسیله معرف ATPPODS در رفلاکس حلالهای مختلف با نسبت مولی ۱:۱ اکسند به معرف	۲-۷
۷۰	تبدیل بنزیدرول به بنزوفنون در حلال استونیتریل در دماهای مختلف با واکنشگر آلیل تری فنیل فسفونیوم پراکسو دی سولفات:	۲-۸
۷۰	تبدیل بنزیدرول به بنزوفنون بوسیله معرف A TPPPODS در حلال استونیتریل جوش با نسبت های مولی مختلف	۲-۹
۷۰	تبدیل الکل ها به ترکیبات کربونیل مربوطه با واکنشگر آلیل تری فنیل فسفونیوم پراکسو دی سولفات	۲-۱۰
۷۱	تبدیل رقابتی بنزیدرول به بنزوفنون در حضور سیکلو هگزانول با واکنشگر آلیل تری فنیل فسفونیوم پراکسو دی سولفات	۲-۱۱
۷۲	تبدیل رقابتی بنزیدرول به بنزوفنون در حضور پروپارژیل الکل با واکنشگر آلیل تری فنیل فسفونیوم پراکسو دی سولفات	۲-۱۲

۷۲	تبدیل رقابتی ۴ - کلرو بنزیل الکل به ۴ - کلرو بنزالدهید در حضور پروپارژیل الکل با واکنشگر آلایل تری فنیل فسفونیوم پراکسودی سولفات	۲-۱۳
۷۳	تبدیل رقابتی ۲ - متوکسی بنزیل الکل به ۲ - متوکسی بنزالدهید در حضور نرمال اکتانول با واکنشگر آلایل تری فنیل فسفونیوم پراکسودی سولفات	۲-۱۴
۷۳	تبدیل تری متیل سیلیل اتر بنز هیدرول به بنزوفنون بوسیله معرف ATPPPODS در رفلاکس حلالهای مختلف با نسبت مولی ۱:۱ اکسند به معرف	۲-۱۵
۷۴	تبدیل تری متیل سیلیل اتر بنز هیدرول به بنزوفنون در حلال استونیتریل در دماهای مختلف با واکنشگر آلایل تری فنیل فسفونیوم پراکسودی سولفات	۲-۱۶
۷۴	تبدیل تری متیل سیلیل اتر بنز هیدرول به بنزوفنون بوسیله معرف ATPPPODS در حلال استونیتریل جوش با نسبت های مولی مختلف	۲-۱۷
۷۵	تبدیل تری متیل سیلیل اترها به ترکیبات کربونیل مربوطه با واکنشگر آلایل تری فنیل فسفونیوم پراکسودی سولفات	۲-۱۸
۷۵	تبدیل رقابتی تری متیل سیلیل اتر بنز هیدرول به بنزوفنون در حضور سیکلو هگزانول با واکنشگر آلایل تری فنیل فسفونیوم پراکسودی سولفات	۲-۱۹
۷۶	تبدیل رقابتی تری متیل سیلیل اتر بنز هیدرول به بنزوفنون در حضور پروپارژیل الکل با واکنشگر آلایل تری فنیل فسفونیوم پراکسودی سولفات	۲-۲۰
۷۶	تبدیل رقابتی تری متیل سیلیل اتر ۴ - کلرو بنزیل الکل به ۴ - کلرو بنزالدهید در حضور پروپارژیل الکل با واکنشگر آلایل تری فنیل فسفونیوم پراکسودی سولفات	۲-۲۱
۷۷	تبدیل رقابتی تری متیل سیلیل اتر ۲ - متوکسی بنزیل الکل به ۲ -	۲-۲۲

	متوکسی بنزالدهید در حضور نرمال اکتانول با واکنشگر آلیل تری فنیل فسفونیوم پراکسودی سولفات	
۷۷	تبدیل تتراهیدرو پیرانیل اتر بنزهیدرول به بنزوفنون بوسیله معرف A TPPPODS در رفلاکس حلالهای مختلف با نسبت مولی ۱:۱ اکسند به معرف	۲-۲۳
۷۸	تبدیل تتراهیدرو پیرانیل اتر بنزهیدرول به بنزوفنون در حلال استونیتریل در دماهای مختلف با واکنشگر آلیل تری فنیل فسفونیوم پراکسودی سولفات	۲-۲۴
۷۸	تبدیل تتراهیدرو پیرانیل اتر بنزهیدرول به بنزوفنون بوسیله معرف A TPPPODS در حلال استونیتریل جوش با نسبت های مولی مختلف	۲-۲۵
۷۹	تبدیل تتراهیدرو پیرانیل اترها به ترکیبات کربونیل مربوطه با واکنشگر آلیل تری فنیل فسفونیوم پراکسودی سولفات	۲-۲۶
۷۹	تبدیل رقابتی تتراهیدرو پیرانیل اتر بنزهیدرول به بنزوفنون در حضور سیکلو هگزانول با واکنشگر آلیل تری فنیل فسفونیوم پراکسودی سولفات	۲-۲۷
۸۰	تبدیل رقابتی تتراهیدرو پیرانیل اتر بنزهیدرول به بنزوفنون در حضور پروپارژیل الکل با واکنشگر آلیل تری فنیل فسفونیوم پراکسودی سولفات	۲-۲۸
۸۰	تبدیل رقابتی تتراهیدرو پیرانیل اتر ۴ - کلرو بنزیل الکل به ۴ - کلرو بنزالدهید در حضور پروپارژیل الکل با واکنشگر آلیل تری فنیل فسفونیوم پراکسودی سولفات	۲-۲۹
۸۱	تبدیل رقابتی تتراهیدرو پیرانیل اتر ۲ - متوکسی بنزیل الکل به ۲ - متوکسی بنزالدهید در حضور نرمال اکتانول با واکنشگر آلیل تری فنیل فسفونیوم پراکسودی سولفات	۲-۳۰
۸۲	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری	۳
۸۳	هدف تحقیق	۳-۱

۸۳	اطلاعات عمومی	۳-۲
۸۴	تهیه مواد اولیه	۳-۳
۸۵	تهیه آلایل تری فنیل فسفونیوم پراکسودی سولفات	۳-۴
۸۶	اکسیداسیون الکل ها	۳-۵
۹۰	اکسایش انتخابی الکل های بنزیلیک به ترکیبات کربونیل مربوطه در حضور الکل های آلیفاتیک :	۳-۶
۹۱	اکسیداسیون سیلیل اترها	۳-۷
۹۵	اکسایش انتخابی سیلیل اترهای بنزیلیک به ترکیبات کربونیل مربوطه در حضور سیلیل اترهای آلیفاتیک :	۳-۸
۹۶	اکسیداسیون تترا هیدرو پیرانیل اترها	۳-۹
۱۰۰	اکسایش انتخابی تترا هیدرو پیرانیل اترهای بنزیلیک به ترکیبات کربونیل مربوطه در حضور تترا هیدرو پیرانیل اترهای آلیفاتیک :	۳-۱۰
۱۰۱	اکسایش انتخابی گروههای هیدروکسی محافظت شده در حضور الکل های آلیفاتیک	۳-۱۱
۱۰۱	پیشنهاد برای ادامه کار	۳-۱۲
۱۰۲	نتیجه گیری	۳-۱۳
	فصل چهارم: طیفها	۴
	فصل پنجم: منابع	۵
	چکیده	

# مقدمه

## بخش الف

## ۱-۱-۱ مقدمه ای بر اکسیداسیون:

اکسیداسیون تحت عناوین مختلف بسته به شرایط کاری، تعاریف متفاوتی دارد، با توجه به این بیان، شیمیدانان معدنی اکسایش را به دو روش بیان می کنند (۱)، از دست دادن الکترون و افزایش عدد اکسایش. در شیمی آلی معمولاً این تعریف را با جریان انتقال الکترون در واکنش های اکسایش و کاهش ترکیبات آلی بطور مستقیم در نظر می گیرند، ولی چنین انتقال الکترون در این دسته از ترکیبات وجود ندارد. با این حال در واکنش های اکسایشی و کاهش ترکیبات آلی یک روند ساده برای عدد اکسایش در نظر می گیرند که تنها از طریق اختلاف عدد اکسایش (بسته به نوع پیوند) بین ترکیبات بدست می آید، نه از طریق عدد اکسایش واقعی ترکیبات (چرا که عدد اکسایش واقعی به فرم کسری و اعشاری است. مثلاً اختلاف بین دو اتم کربن در استیک اسید). بر این اساس شیمیدانان آلی یک سری از ترکیبات آلی را با توجه به افزایش عدد اکسایش منظم کرده، و با توجه به این دسته بندی، تبدیل یک گروه عاملی به گروه عاملی دیگر (که دارای عدد اکسایش بالاتری است) را اکسایش گویند. واکنش اکسایش و کاهش به طور همزمان در بطن یک واکنش انجام گرفته و هیچ واکنش اکسایش و کاهش بطور جداگانه انجام نمی گیرد. واکنش های اکسیداسیون معمولاً توسط مشتقات فلزات واسطه، اکسیژن، اوزون، پراکسیدها و معرف های دیگر انجام می گیرد (۲).

۱-۲ واکنش‌هایی که روند کلی اکسایش را در بر می‌گیرند (۳،۱):

۱-۱-۳ انتقال مستقیم الکترون

در تعدادی از واکنش‌ها، به راحتی الکترون گرفته می‌شود و یا از دست می‌دهد. مثل کاهش

برنج<sup>۱</sup>، که سدیم یک الکترون را مستقیماً به حلقه آروماتیک می‌دهد.

این نوع مکانیسم‌ها در واکنش‌های زیر مشاهده می‌شود:

الف: اکسایش و یا کاهش رادیکال آزاد (اکسایش به یون مثبت و یا کاهش به یون منفی)

ب: اکسایش یون منفی و یا کاهش یون مثبت به رادیکال آزاد پایدار مربوطه: مثل این واکنش که

به خاطر پایداری خوب رادیکال حاصله به راحتی انجام می‌شود.



ج: اکسایش و یا کاهش الکترولیتیک<sup>۲</sup>، مثل واکنش کولب<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> Brich

<sup>۲</sup> Electrolytic

<sup>۳</sup> Kolbe