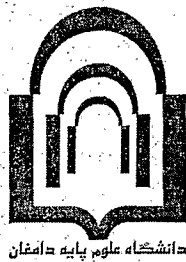




وزارت علوم تحقیقات و فناوری



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی گرایش آلی

سولفوریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل به عنوان یک کاتالیزور ارزان برای آسیلال دار کردن و
استال دار کردن انتخابی آلدئیدها و نیز استیل دار کردن فنلها

استاد راهنما:

دکتر سید علی پور موسوی

توسط:

زهرا زینتی

شهریور ۱۳۸۷

۱۵۲۶۳۵

۱۳۸۷ / ۸ / ۱۱

دانشگاه علوم پایه دامنجان
شهریور ۱۳۸۷

تقدیم به پدرم

که بی ادعا بار سخت مشکلات زندگی به دوشش است.

تقدیم به مادرم

که دعای خیرش پشتوانه معنوی من در زندگی است.

سپاس خداوند را که دانش را کلید رسیدن به حقیقت هستی قرار داد.

سپاسگزارم از:

استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر پورموسوی که با راهنمایی شایسته ایشان توانستم این پایان نامه را به ثمر برسانم.

سپاس از کوثر، محسن و عابد عزیزم که وجودشان دلگرمی من در مدت تحصیل بود.

سپاس از دخترعموی مهربانم، حکیمه که همیشه از محبت بی دریغش برخوردار بوده‌ام.

سپاس از دوستان عزیزم به خصوص آقای هداوندخانی و بچه‌های اتاق ۳۸ (محبوبه، زهره، الهه و مرضیه) که با مهربانی صمیمی‌شان از سخت‌ترین لحظات، شیرین‌ترین و زیباترین خاطره‌ها را تا ابد در ذهنم به یادگار گذاشتند.

| | |
|--|---------------|
| نام خانوادگی دانشجو: زیتی | نام: زهرا |
| عنوان پایان نامه: سولفوریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل به عنوان یک کاتالیزور ارزان برای آسیالدار کردن و استالدار کردن انتخابی آلدئیدها و نیز استیل دار کردن فنل ها | |
| استاد راهنما: دکترسید علی پورموسوی | |
| مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد | رشته: شیمی |
| گرایش: شیمی آلی | |
| دانشگاه علوم پایه دامغان | دانشکده: شیمی |
| تاریخ فارغ التحصیلی: شهریور ماه ۱۳۸۷ | |
| واژه‌های کلیدی: سولفوریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل، آسیالدار کردن، فنل ها، آلدئیدها، استالدار کردن، استیل دار کردن | |

چکیده

گروه‌های محافظت‌کننده ابزار مفیدی در سنتز ترکیب‌های آلی هستند و از این میان، آسیالدارها و استالدارها به دلیل پایداریشان در محیط بازی و اسیدی ملایم، بسیار مفید می‌باشند. چندین روش برای محافظت گروه‌های کربونیل به صورت آسیالدارها و استالدارها در مقالات گزارش شده است. در این پروژه، ما یک روش شیمی‌گزین و فوق‌العاده راحت و ملایم را برای تبدیل آلدئیدها به آسیالدارها و استالدارهای مربوط با استفاده از سولفوریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل در شرایط بدون حلال و حلال‌های مختلف انجام دادیم. آسیالدار شدن آلدئیدها در مقابل کتون‌ها در مجاورت استیک انیدرید به‌طور انتخابی و با بازده بالا انجام شد. از سولفوریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل برای محافظت آلدئیدها به صورت استالدارها در مجاورت اتانول و تری‌اتیل‌اورتوفرمات استفاده شد و در نهایت استیل‌دار شدن فنل‌ها با استفاده از سولفوریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل و در مجاورت استیک انیدرید در محیط بدون حلال با بازده بالا انجام شد.

بسم الله الرحمن الرحيم

سولفوریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل به عنوان یک کاتالیزور ارزان برای آسیال دار کردن و استال دار کردن انتخابی آلدئیدها و نیز استیل دار کردن فنلها

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی

بعنوان بخشی از فعالیتهای لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی

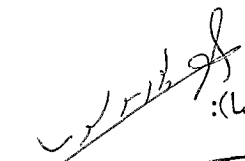
گرایش شیمی آلی

از دانشگاه علوم پایه دامغان

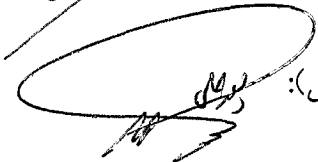
توسط:

زهرا زیتتی

ارزیابی و تصویب توسط کمیته داوران با درجه: عالی



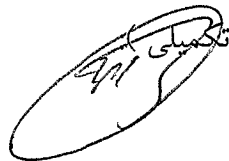
دکتر سید علی پور موسوی، استادیار دانشکده شیمی (استاد راهنما):



دکتر علیرضا پورعلی، استادیار دانشکده شیمی (داور داخلی):



دکتر حسین بهنیافر، استادیار دانشکده شیمی (داور داخلی):



دکتر ناصر هاشمی، استادیار دانشکده زمین شناسی (نماینده تحصیلات تکمیلی):

۱۳۸۷ / ۸ / ۱۱

شهریور ۸۷

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

| | |
|----|---|
| ۱ | فصل اول- مقدمه |
| ۲ | ۱-۱- مروری بر روش های آسیال دار کردن آلدئیدها |
| ۳ | ۱-۱-۱- تبدیل آلدئیدها به آسیال های مربوط توسط لیتم تترافلوئور و بورات (LiBF ₄) |
| ۴ | ۱-۱-۲- استفاده از زیرکونیوم سولفونیل فسفونات به عنوان کاتالیزور |
| ۴ | ۱-۱-۳- استفاده از Wells-Dawson acid (H ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ .24H ₂ O) |
| ۵ | ۱-۱-۴- استفاده از Fe(SO ₄) ₃ .xH ₂ O به عنوان کاتالیزور |
| ۶ | ۱-۱-۵- استفاده از ایندیم تریفلات برای تهیه آسیالها |
| ۷ | ۱-۱-۶- استفاده از لیتم پرکلرات جامد در شرایط بدون حلال |
| ۹ | ۱-۱-۷- استفاده از برمودی متیل سولفونیوم برمید در شرایط بدون حلال |
| ۱۰ | ۱-۱-۸- استفاده از InCl ₃ جذب شده روی آلومینا |
| ۱۰ | ۱-۱-۹- تبدیل آلدئیدها به آسیال ها در شرایط اسیدی و بازی |
| ۱۲ | ۱-۱-۱۰- استفاده از روی (II) پرکلرات در دمای اتاق و شرایط بدون حلال |
| ۱۱ | ۱-۱-۱۱- استفاده از پرکلریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل (HClO ₄ - SiO ₂) در شرایط بدون حلال |
| ۱۳ | ۱-۱-۱۲- استفاده از SO ₄ ²⁻ / SnO ₂ به عنوان کاتالیزور |
| ۱۳ | ۱-۱-۱۳- یک نگرش جدید در مکانیزم تشکیل آسیالها در مجاورت اسیدهای لوویس نظیر Cu(OTf) ₃ , ZnBr ₂ , InBr ₂ |
| ۱۷ | ۱-۱-۱۴- P ₂ O ₅ / Al ₂ O ₃ به عنوان کاتالیزور ناهمگن |
| ۱۸ | ۱-۱-۱۵- استفاده از Ionic Liquid در شرایط بدون حلال |
| ۲۰ | ۲-۱- مروری بر استیل دار کردن ترکیبات فنلی |
| ۲۰ | ۲-۱-۱- استفاده از zeolite HSZ - 360 به عنوان کاتالیزور |
| ۲۱ | ۲-۲-۱- استیل دار کردن فنل با استفاده از Al-MCM-41 |
| ۲۲ | ۲-۲-۳- استیل دار کردن الکلها و فنلها با استفاده از قلع (IV) پورفیرین |
| ۲۲ | ۲-۲-۴- استیل دار کردن الکلها و فنلها با استفاده از نیوبوم (V) کلرید |
| ۲۳ | ۲-۲-۵- گادولینیوم تریفلات، یک کاتالیزور مناسب و ملایم |
| ۲۴ | ۲-۲-۶- استیل دار کردن الکلها و فنلها با استفاده از فریک پرکلرات |
| ۲۵ | ۲-۲-۷- استفاده از بیس (سیکلو پنتادی انیل) زیر کونیوم دی کلرید به عنوان کاتالیزور |

- ۲۶-۸-۲-۱- استفاده از ید مولکولی در ایزوپروپنیل استات (IPA).....
- ۲۷-۹-۲-۱- $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$: یک کاتالیزور اسیدی هتروپلی.....
- ۲۸-۱۰-۲-۱- MoO_3 جذب شده روی آلومینا به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن.....
- ۲۹-۱۱-۲-۱- استفاده از $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ به عنوان یک کاتالیزور در شرایط بدون حلال.....
- ۳۰.....
- ۳۱-۱۲-۲-۱- استیل دار کردن الکل ها و فنل ها به وسیله کاتالیزور قلع (IV) پورفیرین و $Sn^{(IV)}(tpp)(BF_4)_2$
- ۳۳-۱۳-۲-۱- استفاده از $Al(OTf)_3$ به عنوان یک کاتالیزور در شرایط بدون حلال.....
- ۳۵-۱-۱- مروری بر استال دار کردن ترکیبات کربونیل.....
- ۳۵-۱-۳-۱- استفاده از سولفوریک اسید پیوند شده روی سیلیکاژل.....
- ۳۶-۲-۳-۱- استال دار کردن آلدئیدها با استفاده از تری متیل اورتوفرمات.....
- ۳۷-۳-۳-۱- استفاده از SO_3H جذب شده روی سیلیکاژل.....
- ۳۸-۴-۳-۱- کبالت (II) به عنوان عامل استال دارکننده.....
- ۴۰-۵-۳-۱- $Al(HSO_4)_3$ به عنوان یک کاتالیزور در شرایط ناهمگن و بدون حلال.....
- ۴۰-۶-۳-۱- محافظت کردن کربونیل با استفاده از سولفامیک اسید.....
- ۴۱-۷-۳-۱- ایندیم تریفلات به عنوان عامل استال دار کننده آلدئیدها و کتون ها.....
- ۴۲-۸-۳-۱- آمونیوم تریفلات جذب شده روی سیلیکاژل کاتالیزور جدید و قابل بازیابی.....
- ۴۳-۹-۳-۱- استفاده از $Zr(HSO_4)_4$ در دمای اتاق در شرایط بدون حلال.....
- ۴۴-۴-۱- هدف تحقیق.....
- فصل دوم- بخش تجربی.....
- ۴۵.....
- ۴۶-۱-۲- بخش عمومی.....
- ۴۶-۲-۲- تهیه کاتالیزور سولفوریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل.....
- ۴۷-۳-۲- آسیال دار کردن آلدئیدها.....
- ۴۷-۱-۳-۲- روش کلی آسیال دار کردن آلدئیدها با استفاده از سولفوریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل.....
- ۴۷-۲-۳-۲- تهیه آسیال بنز آلدئید با استفاده از سولفوریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل.....
- ۴۷-۳-۳-۲- بررسی اثر حلال در آسیال دار کردن بنز آلدئید.....
- ۴۸-۴-۳-۲- بررسی مقدار کاتالیزور استفاده شده در آسیال دار کردن بنز آلدئید.....

| | | |
|----------|---|----|
| ۴۹-۳-۲-۵ | بررسی مقدار استیک انیدرید استفاده شده در آسیال دار کردن بنز آلدئید | ۴۹ |
| ۴۹-۴-۲ | استیل دار کردن فنل ها | ۴۹ |
| ۴۹-۴-۲-۱ | روش کلی استیل دار کردن فنل ها با استفاده از سولفوریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل | ۴۹ |
| ۵۰-۴-۲-۲ | تهیه فنیل استات با استفاده از سولفوریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل | ۵۰ |
| ۵۰-۴-۲-۳ | بررسی اثر حلال در استیل دار کردن فنل | ۵۰ |
| ۵۱-۴-۲-۴ | بررسی مقدار کاتالیزور استفاده شده در استیل دار کردن فنل | ۵۱ |
| ۵۱-۴-۲-۵ | بررسی مقدار استیک انیدرید استفاده شده در استیل دار کردن فنل | ۵۱ |
| ۵۱-۵-۲ | استال دار کردن آلدیدها | ۵۱ |
| ۵۱-۵-۲-۱ | روش کلی استال دار کردن آلدیدها با استفاده از سولفوریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل | ۵۱ |
| ۵۱-۵-۲-۲ | تهیه استال بنز آلدئید با استفاده از سولفوریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل | ۵۲ |
| ۵۲-۵-۲-۳ | بررسی مقدار کاتالیزور استفاده شده در استال دار کردن بنز آلدئید | ۵۲ |
| ۵۳-۵-۲-۴ | بررسی مقدار تری اتیل اورتوفرمات استفاده شده در استال دار کردن بنز آلدئید | ۵۳ |
| ۵۴ | فصل سوم- بحث و نتیجه گیری | ۵۴ |
| ۵۵-۳-۱ | تهیه سولفوریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل | ۵۵ |
| ۵۶-۳-۲ | آسیال دار کردن آلدیدها با استفاده از سولفوریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل | ۵۶ |
| ۵۶-۳-۳ | بررسی اثر حلال در آسیال دار کردن آلدیدها | ۵۶ |
| ۵۷-۳-۴ | بررسی مقدار کاتالیزور استفاده شده در آسیال دار کردن آلدیدها | ۵۷ |
| ۵۸-۳-۵ | بررسی مقدار استیک انیدرید استفاده شده در آسیال دار کردن آلدیدها | ۵۸ |
| ۶۶-۳-۶ | استری کردن فنل ها با استفاده از سولفوریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل | ۶۶ |
| ۶۶-۳-۷ | بررسی اثر حلال در استری کردن فنل ها | ۶۶ |
| ۶۷-۳-۸ | بررسی مقدار کاتالیزور استفاده شده در استری کردن فنل ها | ۶۷ |
| ۶۸-۳-۹ | بررسی مقدار استیک انیدرید استفاده شده در استری کردن فنل ها | ۶۸ |
| ۷۳-۳-۱۰ | استال دار کردن آلدیدها با استفاده از سولفوریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل | ۷۳ |
| ۷۴-۳-۱۱ | بررسی مقدار کاتالیزور استفاده شده در استال دار کردن آلدیدها | ۷۴ |
| ۷۵-۳-۱۲ | بررسی مقدار تری اتیل اورتوفرمات استفاده شده در استال دار کردن آلدیدها | ۷۵ |
| ۸۹ | مراجع | ۸۹ |

فهرست جدول‌ها

صفحه

عنوان

- جدول (۱-۱): نتایج واکنش ۴-کلروبنزآلدئید با استیک انیدرید در شرایط مختلف کاتالیزوری..... ۱۴
- جدول (۳-۱): تبدیل بنزآلدئید به آسیلال مربوط در حلال‌های مختلف و در شرایط بدون حلال... ۵۷
- جدول (۳-۲): بررسی مقدار کاتالیزور استفاده شده در آسیلال‌دار کردن بنزآلدئید..... ۵۸
- جدول (۳-۳): بررسی مقدار استیک انیدرید استفاده شده در آسیلال‌دار کردن بنزآلدئید..... ۵۹
- جدول (۳-۴): تشکیل آسیلال‌ها با استفاده از سولفوریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل..... ۶۰
- جدول (۳-۵): تشکیل استات فنل با استفاده از سولفوریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل..... ۶۷
- جدول (۳-۶): بررسی مقدار کاتالیزور استفاده شده در استات‌دار کردن فنل..... ۶۸
- جدول (۳-۷): بررسی مقدار استیک انیدرید استفاده شده در استات‌دار کردن فنل..... ۶۸
- جدول (۳-۸): تشکیل استات‌های مشتقات فنل با استفاده از سولفوریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل..... ۶۹
- جدول (۳-۹): بررسی مقدار کاتالیزور استفاده شده در استال‌دار کردن بنزآلدئید..... ۷۵
- جدول (۳-۱۰): بررسی مقدار تری اتیل اورتو فرمات استفاده شده در استال‌دار کردن بنزآلدئید..... ۷۶
- جدول (۳-۱۱): تشکیل استال‌ها با استفاده از سولفوریک اسید جذب شده روی سیلیکاژل..... ۷۷

فصل اول:

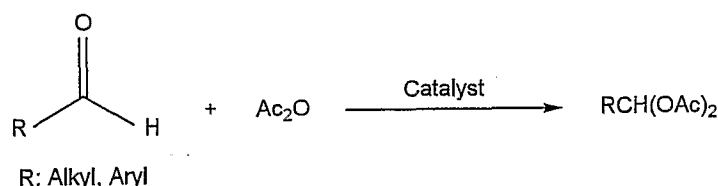
مقدمه

۱-۱- مروری بر روش های آسیلال دار کردن آلدئیدها

گروه محافظت کننده، گروهی می باشد که در طی یک واکنش شیمیایی به منظور جلوگیری از واکنش نامطلوب یا تأثیر نامطلوب، بر روی یک مولکول چندعاملی قرار گرفته و پس از اتمام واکنش، برداشته می شود. محافظت گروه عاملی از جمله گروه کربونیل در سنتز ترکیب های آلی نقش بسیار مهمی را ایفا می کند [۱].

یکی از روش های محافظت گروه کربونیل، محافظت به صورت آسیلال می باشد که در دهه اخیر به دلیل پایداریشان در شرایط مختلف بازی، اسیدی ملایم و خنثی و همچنین تهیه راحت و آسان آنها، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲]. این ترکیب ها به عنوان مواد اولیه در واکنش های حلقه زایی دیلز-آلدر [۳ و ۴] و حدواسط های صنعتی [۵] کاربرد فراوانی دارند.

به طور کلی، آسیلال ها از واکنش آلدئیدها با استیک انیدرید در مجاورت یک کاتالیزور مناسب نظیر اسیدهای لوویس [۶]، اسیدهای پروتونی، هتروپولی اسیدها [۷] و اسیدهای جامد [۸] انجام می شود. از بین این کاتالیزورها، اسیدهای لوویس به دلیل شرایط ملایم واکنش، قدرت انتخاب گری بالا و بازده خوب کاربرد فراوانی دارند. واکنش کلی تهیه آسیلال ها به صورت زیر می باشد. (شکل ۱-۱):



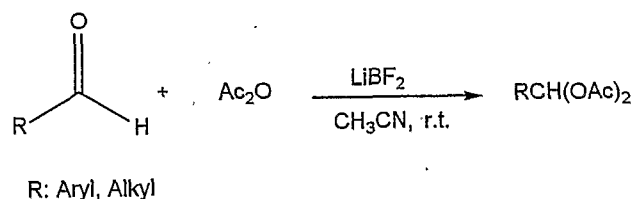
شکل (۱-۱)

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

۱-۱-۱- تبدیل آلدئیدها به آسیلال‌های مربوط توسط لیتم تترافلوروبورات (LiBF_4)

در سال ۲۰۰۲، یاداو^۱ و همکارانش، از لیتم تترافلوروبورات در استونیتریل به‌عنوان یک محیط واکنش مؤثر و قوی برای تبدیل آلدئیدها به آسیلال‌های مربوط در شرایط خنثی استفاده کردند. به‌طور مثال، واکنش بنزالدئید با استیک انیدرید در مجاورت لیتم تترافلوروبورات در استونیتریل و دمای اتاق، منجر به تشکیل بنزال دی‌استات با بازده ۹۰٪ شده است [۹].

در این روش، آلدئیدهای استخلاف‌دار مختلفی به خوبی با استیک انیدرید واکنش داده و آسیلال‌های مربوط با بازده بالا تولید شده‌اند. (شکل ۲-۱).



شکل (۲-۱)

از جمله مزیت مهم این روش، محافظت انتخابی آلدئیدها به صورت آسیلال در مجاورت گروه‌هایی نظیر استال،^۲ THP،^۳ TBDMS، اتر که در شرایط اسیدی قوی پایدار نیستند، می‌باشد.

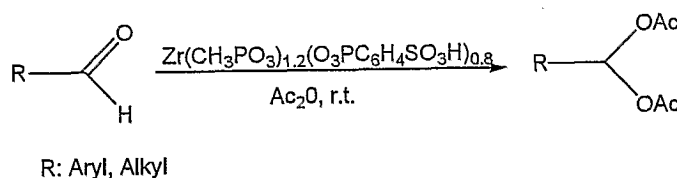
1- Yadav

2- Tetrahydropyranyl

3- t-Butyldimethylsilyl

۱-۲- استفاده از زیرکونیوم سولفوفنیل فسفونات به عنوان کاتالیزور

در سال ۲۰۰۲، کورینی^۱ و همکارانش، یک روش ساده و پربازده را برای تهیه آسیال‌ها از آلدئیدها با استفاده از زیرکونیوم سولفوفنیل فسفونات به عنوان کاتالیزور، گزارش کردند [۱۰]. در این روش، آلدئیدهای آلیفاتیک و آروماتیک متفاوت در شرایط بدون حلال با استفاده از استیک انیدرید به عنوان عامل آسیال‌دار کننده در مجاورت کاتالیزور زیرکونیوم سولفوفنیل فسفونات در دمای اتاق با بازده بالا و مدت زمان کوتاه، به آسیال مربوط تبدیل شدند. کتون‌ها در این شرایط با بازده خیلی کم آسیال‌دار می‌شوند و یا این که دست‌نخورده باقی می‌مانند. بنابراین این روش یک انتخاب‌گری آسیال‌دار شدن آلدئیدها نسبت به کتون‌ها را نشان می‌دهد (شکل ۳-۱).

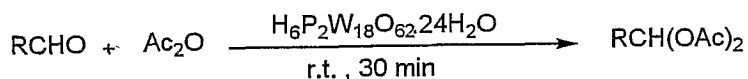


(شکل ۳-۱)

۱-۳- استفاده از Wells-Dawson acid ($\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$)

در سال ۲۰۰۳، رومانلی^۲ و همکاران تبدیل آلدئیدهای آلیفاتیک و آروماتیک به آسیال را در شرایط ملایم با استفاده از استیک انیدرید و کاتالیزور $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ گزارش کردند [۷]. فرایند آسیال‌دار کردن در استیک انیدرید و کاتالیزور ($\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) با مقدار کمتر از ۱٪ مولی، در دمای اتاق و شرایط بدون حلال، فرآورده‌هایی با بازده بالا (۹۸٪-۸۸٪) تولید کرده است. تعدادی از کتون‌های آلیفاتیک و آروماتیک در این شرایط هیچ فرآورده‌ای ندادند. همچنین ۴- (دی متیل آمینو) بنزالدئید نیز، به آسیال مربوط تبدیل نشد (شکل ۴-۱).

1- Curini
2- Romanelli

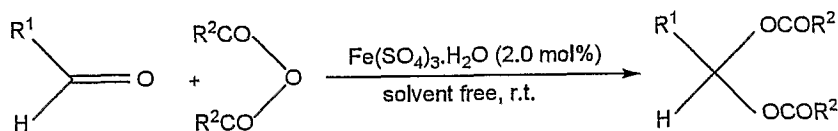


R: Aryl, Alkyl

(شکل ۴-۱)

۱-۱-۴- استفاده از $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ به عنوان کاتالیزور

در سال ۲۰۰۳، زانگ^۱ و همکاران از $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ به عنوان یک اسید لوویس ناهمگن و ملایم [۱۱] برای تبدیل آلدئیدها به آسیالها استفاده کرده‌اند. در این روش، هم آلدئیدهای آلیفاتیک و هم آروماتیک با استیک انیدرید واکنش داده و آسیالهای مربوط را با بازده بالا تولید کردند. حتی آلدئیدهای غیرفعال نظیر پارا نیتروبنزآلدئید و متا نیتروبنزآلدئید نیز فرآورده‌هایی با بازده خوب تولید کردند، اما نیاز به مدت زمان بیشتری داشتند [۱۲] (شکل ۵-۱).

R¹: aromatic or aliphatic groupR²: CH₃, CH₃CH₂

شکل (۱-۵)

علاوه بر این، در این واکنش ممانعت فضایی هیچ تأثیر خاصی بر روی میزان بازده فرآورده‌ها ندارد. به طور مثال، اورتوکلروبنزآلدئید با بازده ۹۲٪ و مدت زمان کوتاه به آسیال مربوط تبدیل می‌شود.

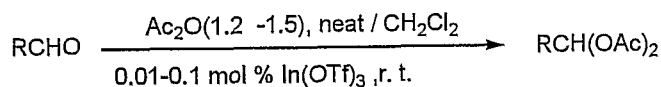
پایداری گروه‌های عاملی مختلف، در این شرایط قابل توجه است. به طوری که گروه‌های حساس به اسید یا گروه‌های قابل اکسایش مانند متوکسی، متیلن دی اکسی، نیترو، کلرو و

پیوندهای دوگانه دست نخورده باقی می‌مانند و استوفنون نیز، هیچ محصول آسیلال‌داری تولید نمی‌کند. بنابراین محافظت کردن انتخابی یک آلدئید در مجاورت یک کتون با استفاده از این روش امکان پذیر می‌باشد.

از ویژگی‌های کاتالیزور $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ می‌توان به قابل دسترس بودن، ارزان بودن و عملکرد بالای آن اشاره کرد. همچنین حلالیت کم این کاتالیزور در تعدادی از حلال‌های آلی سبب شده که از این ترکیب به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن استفاده شود که به راحتی از مخلوط واکنش جدا شده و با CH_2Cl_2 شسته می‌شود و قابل بازیافت نیز می‌باشد. در نتیجه، این روش ممکن است یک روش خوب زیست محیطی برای تهیه آسیلال‌ها باشد.

۱-۱-۵- استفاده از ایندیم تریفلات برای تهیه آسیلال‌ها

در سال ۲۰۰۴، رینا گاش^۱ و همکاران یک روش مؤثر و مناسب برای تبدیل شیمی‌گزین آلدئیدها به آسیلال‌های مربوط با بازده بالا، با استفاده از استیک انیدرید در مجاورت مقدار کاتالیزوری ($0.1 - 0.01 \text{ mol\%}$) از $\text{In}(\text{OTf})_3$ گزارش کردند [۱۳]. در این روش، آلدئیدهای آروماتیک و آلیفاتیک با استیک انیدرید در دی کلرومتان در دمای اتاق، آسیلال‌های مربوط را با بازده بالا (۸۲-۹۹٪)، در مدت زمان کوتاه تولید می‌کنند. کتون‌ها در این شرایط دست نخورده باقی می‌مانند (شکل ۱-۶).



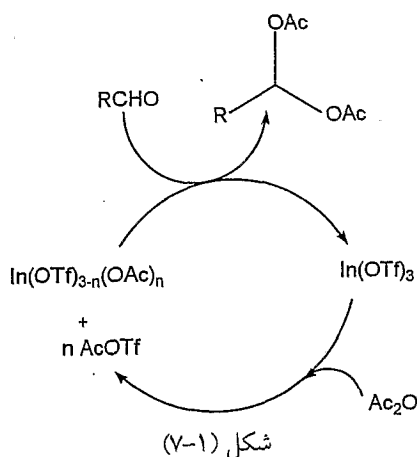
R: Aryl, Alkyl

شکل (۱-۶)

همچنین این کاتالیزور می‌تواند بازیافت شود و بدون از دست دادن فعالیت کاتالیزوری‌اش، تا حد ده آزمایش متوالی با بازده بالا (۹۴٪) مورد استفاده قرار گیرد.

سوبستراهایی مانند فورفورال و سینامالدهید، آسیلال‌های مربوط را با بازده بالا و بدون تشکیل فرآورده جانبی تولید می‌کنند. در حالی که، پارا-N,N-دی متیل آمینو بنزالدهید به دلیل غیرفعال بودن گروه کربونیل حتی بعد از دو روز دست نخورده باقی می‌ماند [۱۴]. همان طوری که انتظار می‌رود، آسیلال‌دار کردن متا هیدروکسی بنزالدهید و وانیلین با بازده بالا، به ترتیب، ۹۹٪ و ۹۶٪ با استیله شدن گروه‌های OH فنلی این ترکیبات همراه است [۱۵].

یک چرخه برای تولید مجدد کاتالیزور $\text{In}(\text{OTf})_3$ در (شکل ۷-۱) نشان داده شده است.

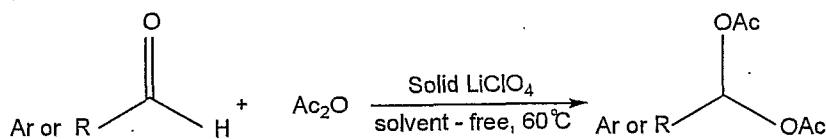


استیل‌دار کردن، شامل تشکیل اولیه $\text{Ac}(\text{OTf})$ همراه با تشکیل $\text{In}(\text{otf})_{3-n}(\text{OAc})_n$ می‌باشد که به ترتیب با آلدئید و استیک انیدرید واکنش داده و آسیلال مربوط را تولید می‌کند. طی این فرایند، $\text{In}(\text{OTf})_3$ مجدداً تولید می‌شود.

۱-۱-۶- استفاده از لیتیم پرکلرات جامد در شرایط بدون حلال

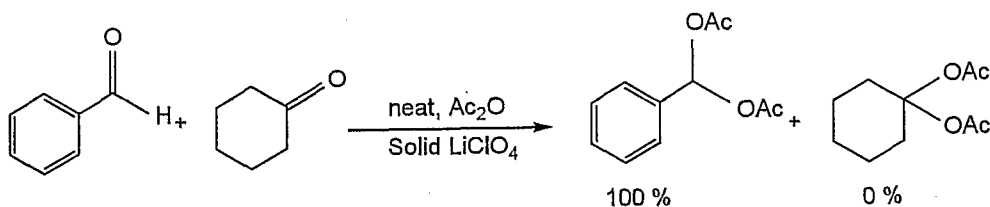
واکنش‌های بدون حلال در سنتز ترکیبات آلی در مقیاس زیاد، مورد توجه قرار گرفته است. در سال‌های اخیر، استفاده از محلول غلیظ لیتیم پرکلرات در دی‌اتیل‌اتر به عنوان یک محیط واکنش هم به دلیل افزایش سرعت و هم افزایش انتخاب‌گری در تولید فرآورده‌های آلی مختلف، بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

به دنبال علاقه ضیایی و همکاران به کاربرد لیتیم پرکلرات به عنوان یک کاتالیزور ارزان، قابل دسترس، قابل بازیافت و ناهمگن برای تبدیل‌های آلی مختلف، در سال ۲۰۰۵، یک روش ساده و پربازده را برای محافظت ترکیبات کربونیل با استفاده از این کاتالیزور در شرایط خنثی و بدون حلال، گزارش کردند [۱۶] (شکل ۸-۱).



شکل (۸-۱)

این روش برای تهیه آسیلال‌ها از آلدئیدها از انتخاب‌گری بالایی برخوردار است. بدین ترتیب که آسیلال‌دار کردن آلدئیدها در مجاورت کتون‌ها با استفاده از لیتیم پرکلرات جامد به عنوان کاتالیزور در شرایط بدون حلال و در درجه حرارت کم (60°C)، فقط آسیلال از آلدئیدهای مربوط حاصل می‌شود. در دمای بالاتر، کتون‌هایی مانند سیکوهگزانون، می‌توانند با بازده کم به آسیلال‌های مربوط تبدیل شوند (حدود ۲۰٪ بازده بعد از ۴۰ دقیقه در دمای 100°C) (شکل ۹-۱).



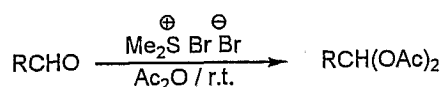
شکل (۹-۱)

اگرچه هنوز جزئیات مکانیزم واکنش مشخص نشده است. اما از تحقیقات اولیه، اطلاعات مفیدی در مورد کاتالیزور به دست آمده است. نقش لیتیم پرکلرات به عنوان کاتالیزور در محافظت کردن آلدئیدها با استیک انیدرید، ممکن است از طریق اتصال کثوردینه هم آلدئید و هم استیک انیدرید با Li^+ باشد و بدین ترتیب هر دو آنها در شرایط بدون حلال فعال می‌شوند.

واکنش آسیلال دار کردن در لیتیم پرکلرات جامد نسبت به محلول لیتیم پرکلرات راحت تر و آسان تر پیش می رود که این تفاوت به خاصیت اسیدی یون لیتیم مربوط می شود، خاصیت اسیدی-اش در اتصال با حلالی مانند اتر نسبت به شرایط بدون حلال، کمتر می شود.

۷-۱-۱- استفاده از برمودی متیل سولفونیوم برمید در شرایط بدون حلال

در سال ۲۰۰۵، آبوتی خان^۱ و همکاران گزارش کردند آلدئیدهای مختلف در مجاورت ۱۰٪ مولی از پیش کاتالیزور برمودی متیل سولفونیوم برمید و ۴ اکی والان از استیک انیدرید می توانند به آسیلال های مربوط با بازده بالا تبدیل شود [۱۷] (شکل ۱-۱۰).



R: Aryl, Alkyl

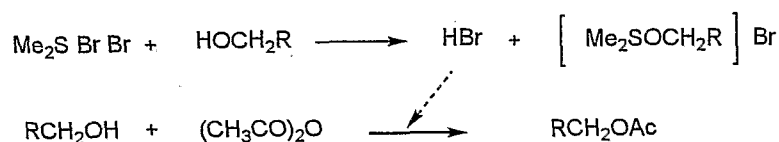
شکل (۱-۱۰)

نکته قابل توجه آن که α -برم دار شدن و سیکلوتری مرشدن در طول واکنش مشاهده نشده است. آلدئیدهای α و β غیراشباع به آسیلال های مربوط تبدیل می شود، در حالی که پیوند دوگانه در طول واکنش دست نخورده باقی می ماند. همچنین استوفنون به آسیلال مربوط تبدیل نمی شود.

در این روش، برمودی متیل سولفونیوم برمید ممکن است در واکنش با متانول HBr را تولید کند [۱۸]. HBr تولید شده به صورت درجا^۲، واکنش استیل دار کردن الکل ها، فنل ها، آمین ها، تیول ها، تیوفنل ها و آلدئیدها را به مشتقات استات های مربوطه شان، کاتالیزور می کند. همچنین pH محلول در طول واکنش بین ۲-۳ می باشد (شکل ۱-۱۱).

1- Abu T. Khan

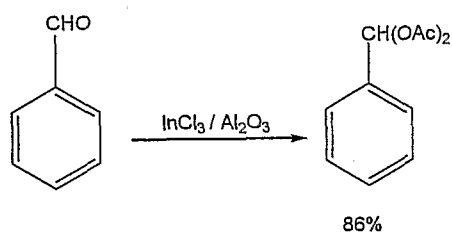
2- Insitu



شکل (۱۱-۱)

۸-۱-۱ استفاده از InCl_3 جذب شده روی آلومینا

در سال ۲۰۰۵، صلواتی و همکاران گزارش کردند آلدئیدهای آلیفاتیک و آروماتیک می-توانند در شرایط مؤثر و ملایم با استیک انیدرید در مجاورت $\text{InCl}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ واکنش داده و آسیلال‌های مربوطه را تولید کنند. این روش از انتخاب‌گری بالایی در تهیه آسیلال‌ها از آلدئیدها نسبت به کتون‌ها برخوردار است [۱۹] (شکل ۱۲-۱).



شکل (۱۲-۱)

همچنین این کاتالیزور غیر سمی و پایدار در برابر رطوبت هوا می‌باشد و برای مدت طولانی، بدون از دست دادن فعالیت کاتالیزوری‌اش باقی می‌ماند.

۹-۱-۱-۹ تبدیل آلدئیدها به آسیلال‌ها در شرایط اسیدی و بازی

در سال ۲۰۰۵، کساوالا^۱ و همکاران گزارش کردند تترا بوتیل آمونیوم تری برمید (TBATB)-یک کاتالیزور مؤثر و مناسب برای آسیلال‌دار کردن ترکیبات کربونیل می‌باشد [۲].