

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

١٣١٩٥



# تبدیل ترکیبات کربونیل دار به اکسیم ها توسط کاتالیست های

جدید

پژوهشگر:

مریم پورعباسی

دانشگاه ارومیه، دانشکده علوم، گروه شیمی

۱۳۸۸

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی

اطلاعات درج شده  
تسبیح درج

استاد راهنما:

دکتر بهزاد زینی زاده

۱۳۸۹/۴/۸

۱۳۸۸-۹۵

حق چاپ برای دانشگاه ارومیه محفوظ است

پایان نامه خانم مریم پورعباسی در تاریخ ۱۳۸۸/۱۰/۲۶ به شماره ۱۷-۱۰۱۷-۲ مورد پذیرش هیات محترم داوران  
با رتبه عالی و نمره ۱۹٫۳ قرار گرفت.

۱- آقای دکتر بهزاد زینی زاده: استاد راهنما و رئیس هیئت داوران

۲- پروفسور محمد مهدی برادرانی: داور خارجی

۳- دکتر کریم اکبری دیلمقانی: داور داخلی

۴- دکتر سعید استاد باشی: نماینده تحصیلات تکمیلی

تقدیم به:

## پدر و مادرم

آنان که وجودم برایشان همیشه رنج بوده و وجودشان برایم همه مهر، توانشان رفت تا به توانایی برسم و مویشان سپیدی گرفت تا روسپید بمانم، بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم.

## همسرم

شاه بیت غزل زندگیم، او که با حضور سبزش زندگیم را تالووی دلنشین بخشید و عشق و شور زندگی را برایم معنایی دوباره کرد، کسی که تمامی زیبایی زندگی به خاطر وجود اوست.

## تقدیر و تشکر:

سپاس بیکران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت. اکنون در آستانه راهی نو به پاس نعمات بی حد پروردگار بر خود لازم می دانم سپاس گذار تمام عزیزانی باشم که در برابر سختی ها و نامالایمات روزگار یاریم نمودند. تشکر می کنم از:

- استاد راهنمای ارجمندم جناب آقای دکتر زینی زاده که در همه مراحل پروژه و در همه لحظات از راهنمایی های استادانه و پدرانه خود دریغ نفرمودند و در این مدت نه تنها استاد علمی بودند، بلکه از محضر ایشان درسهای بسیاری از ادب و زندگی فراگرفتم. با آروزی توفیق و سلامت برای آن استاد ارجمند.

- اساتید بزرگووارم جناب آقای پروفیسور برادرانی و جناب آقای دکتر اکبری که داوری این پایان نامه را پذیرفتند و در جلسه دفاعیه حضور یافتند و دکتر استاد باشی نماینده تحصیلات تکمیلی که قبول زحمت کرده و نظارت دفاع از این پایان نامه را پذیرفتند.

- مدیریت محترم گروه شیمی جناب آقای دکتر نجفی و کلیه اساتیدی که در طول مدت حضورم در دانشگاه ارومیه چه در مقطع کارشناسی و چه در مقطع کارشناسی ارشد از کلاس های درس ایشان بهره مند بودم.

- جناب آقای دکتر افغان که در طول این مدت از هیچگونه کمکی دریغ نکردند، همینطور دانشجویان دکتری شیمی آلی جناب آقای پورستار و سرکار خانم ها: کوهکن و عیسوی که از راهنمایی هایشان بهره گرفتم.

- مسئولین محترم آزمایشگاههای شیمی جناب آقای ارکاک، سرکار خانم ها: صالحیان و محمد زاده که در طی مراحل مختلف کار از هیچگونه همکاری دریغ نمودند.

- مسئول محترم دستگاههای طیف سنجی *NMR* و *FT-IR* جناب آقای قویدل که زحمت گرفتن طیف ها را داشتند.

- خانواده بزرگووارم، خواهر و برادرانم که مهر و عاطفه را با آنها تجربه کرده و بهترین دوران زندگیم در کنار آنان شکل گرفت.

- خانواده همسرم که در این مدت حامی و پشتیبان من بوده اند.

- کلیه دوستان و همکلاسی های عزیزم خانم ها: شمسی، معظم، آذریان، بکتاش، امید خواه، سالم نوش، اصغر زاده، امیر پور، قزلباش، ایزدی، حاتمی نژاد، سعیدی، حسن زاده، مهر آرا، بیگ محمدی، غنیارلو، گرجی و آقایان: نظر زاده و محمودی.

- هم اتاقی های مهربانم خانم ها: بشیر بنائم، مهدوی، اعلایی و بنی اسد که محبت هایشان را هرگز فراموش نمی کنم.

و با تشکر از همه کسانی که خواسته و ناخواسته در این مسیر یاریگرم بودند.

---

... در هر حرفه ای که هستید نه اجازه دهید به بدبینی های بیحاصل آلوده شوید و نه بگذارید لحظات تأسف بار، که برای هر ملتی پیش می آید شما را به یأس و ناامیدی بکشاند. در آرامش حاکم بر آزمایشگاهها و کتابخانه هایتان زندگی کنید. نخست از خود بپرسید برای یادگیری و خود آموزی چه کرده ام؟ سپس همچنان که پیشتر می روید بپرسید من برای کشورم چه کرده ام؟ و این پرسش را آنقدر ادامه دهید تا به این احساس شادی بخش و هیجان انگیز برسید که شاید سهم کوچکی در پیشرفت و اعتلای بشریت داشته اید. اما هر پاداشی که زندگی به تلاشهایمان بدهد یا ندهد، هنگامی به که پایان تلاشهایمان نزدیک می شویم، هر کدامان حق آنرا داشته باشیم که با صدای بلند بگوئیم:

**من آنچه در توان داشته ام انجام داده ام...**

**"لوتس پاستور"**

# فہرست مطالب



## فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- اکسیم چیست؟..... ۱
- ۲-۱- ساختار..... ۲
- ۳-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی..... ۲
- ۴-۱- واکنش ترکیبات کربونیل دار با  $NH_2OH$ ..... ۳
- ۵-۱- روشهای سنتز..... ۴
- ۱-۵-۱- آموکسیمیشن..... ۴
- ۲-۵-۱- واکنش بارتن..... ۵
- ۳-۵-۱- تبدیل الکل ها به اکسیم..... ۵
- ۴-۵-۱- تهیه آلدوکسیم ها از آریل آلدئیدها، اتیلن دی آمین و اکسون در آب..... ۵
- ۵-۵-۱- نیترو آلکان های کایرال..... ۶
- ۶-۵-۱- استفاده از نیترو سیکلو آلکان ها..... ۷
- ۶-۱- استفاده از ترکیبات کربونیل دار در سنتز اکسیم ها..... ۷
- ۱-۶-۱- استفاده از سیلیکاژل در شرایط بدون حلال..... ۷
- ۲-۶-۱- استفاده از  $CaO$ ..... ۸
- ۳-۶-۱- استفاده از  $Al_2O_3$  بازی و مولکولارسیو  $4A^\circ$ ..... ۸
- ۴-۶-۱- استفاده از مایعات یونی برای سنتز کتوکسیم ها..... ۸
- ۵-۶-۱-  $TiO_2/SO_4^{2-}$  یک کاتالیست مناسب برای تهیه اکسیم های آروماتیک..... ۹
- ۶-۶-۱- سنتز انتخابی ایزومرهای  $Z, E$ -اکسیم ها با استفاده از کاتالیست های  $K_2CO_3$  و  $CuSO_4$ ..... ۱۰
- ۷-۶-۱- سنتز اکسیم ها بدون کاتالیست و بدون حلال تحت تابش مایکروویو..... ۱۱
- ۸-۶-۱- استفاده از کاتالیزورهای انتقال فاز..... ۱۱

- ۱۱.....۹-۶-۱- استفاده از  $NaOH$  در شرایط بدون حلال.....
- ۱۲.....۱۰-۶-۱- استفاده از پلی آکسومتالات ها.....
- ۱۲.....۱۱-۶-۱- استفاده از  $H_3PMO_{12}O_{40}$  در شرایط بدون حلال.....
- ۱۳.....۷-۱- واکنش ها.....
- ۱۳.....۱-۷-۱- هیدرولیز اکسیم ها.....
- ۱۴.....۲-۷-۱- اکسیداسیون اکسیم ها.....
- ۱۶.....۳-۷-۱- تبدیل اکسیم به ترکیب کربونیل دار اولیه با استفاده از  $I_2$  در حضور سورفاکتانت.....
- ۱۷.....۴-۷-۱- احیای اکسیم ها.....
- ۱۸.....۵-۷-۱- آبرزایی از اکسیم ها.....
- ۱۹.....۶-۷-۱- تجزیه بکمن.....
- ۲۰.....۷-۷-۱- واکنش پونزیو.....
- ۲۰.....۸-۷-۱- واکنش فورستر.....
- ۲۲.....۸-۱- نوآرایی در اکسیم ها.....
- ۲۲.....۱-۸-۱- نوآرایی بکمن.....
- ۲۳.....۲-۸-۱- نوآرایی نبر.....
- ۲۴.....۳-۸-۱- نوآرایی تایمن.....
- ۲۵.....۹-۱- تهیه اکسیم اترها.....
- ۲۵.....۱۰-۱- ایزومریزاسیون در اکسیم ها.....
- ۲۷.....۱۱-۱- کاربردهای اکسیم ها.....
- ۲۸.....۱۲-۱- اهداف رساله.....
- فصل دوم: نتایج تجربی
- ۲۹.....۱-۲- کلیات.....

- ۲-۲- حلال مناسب..... ۲۹
- ۳-۲- دستورالعمل کلی برای تبدیل آلدئیدها/کتون ها به اکسیم های مربوطه با استفاده از هیدروکسیل آمین
- ۲۹..... معرف  $NH_4Cl$  در شرایط رفلاکس
- ۲-۴- دستورالعمل اختصاصی برای تبدیل ۳- نیترو بنزآلدئید به اکسیم مربوطه با استفاده از سیستم  $NH_4Cl/NH_2OH \cdot HCl$  در شرایط رفلاکس..... ۳۰
- ۲-۵- دستورالعمل کلی برای تبدیل آلدئیدها/کتون ها به اکسیم های مربوطه با استفاده از هیدروکسیل آمین
- ۳۰..... معرف های  $Pb(OAc)_2 \cdot 3H_2O$  و  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  در شرایط بدون حلال
- ۲-۶- دستورالعمل اختصاصی برای تبدیل ۲ و ۴- دی کلرو بنزآلدئید به اکسیم مربوطه با استفاده از سیستم  $Pb(OAc)_2 \cdot 3H_2O / NH_2OH \cdot HCl$  در شرایط بدون حلال..... ۳۱
- ۲-۷- دستورالعمل کلی برای تبدیل آلدئیدها/کتون ها به اکسیم های مربوطه با استفاده از هیدروکسیل آمین
- ۳۱..... معرف  $Mg(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  در حلال آب
- ۲-۸- دستورالعمل اختصاصی برای تبدیل ۴- متوکسی استوفنون به اکسیم مربوطه با استفاده از هیدروکسیل آمین
- ۳۲..... معرف  $Mg(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  در حلال آب
- ۲-۹- دستورالعمل کلی برای تبدیل آلدئیدها/کتون ها به اکسیم های مربوطه با استفاده از هیدروکسیل آمین
- ۳۲..... معرف  $NaOAc \cdot 3H_2O$  در حلال آب
- ۲-۱۰- دستورالعمل اختصاصی برای تبدیل ۳- نیترواستوفنون به اکسیم مربوطه با استفاده از سیستم  $NaOAc \cdot 3H_2O / NH_2OH \cdot HCl$  در حلال آب..... ۳۳

### فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۳-۱- مکانیسم عمومی تهیه اکسیم..... ۳۵
- ۳-۲- عوامل مؤثر در مکانیسم واکنش تهیه اکسیم..... ۳۶
- ۳-۳- مکانیسم هامت برای تهیه اکسیم..... ۳۸
- ۳-۴- استفاده از اسید لوئیس..... ۳۹

- ۳-۵- تبدیل ترکیبات کربونیل دار به اکسیم های مربوطه با استفاده از سیستم هیدروکسیل آمین
- ۴۰..... هیدروکلراید/آمونوم کلراید در شرایط رفلاکس
- ۳-۶- تبدیل ترکیبات کربونیل دار به اکسیم های مربوطه با استفاده از سیستم هیدروکسیل آمین
- ۴۲..... هیدروکلراید/ قلع (II) کلرید دوآبه ( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ) در شرایط بدون حلال
- ۳-۷- تبدیل ترکیبات کربونیل دار به اکسیم های مربوطه با استفاده از سیستم هیدروکسیل آمین
- ۴۴..... هیدروکلراید/ استات سرب سه آبه ( $Pb(OAc)_2 \cdot 3H_2O$ ) در شرایط بدون حلال
- ۳-۸- تبدیل ترکیبات کربونیل دار به اکسیم های مربوطه با استفاده از سیستم هیدروکسیل آمین
- ۴۵..... هیدروکلراید/ منیزیم دی استات چهارآبه ( $Mg(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ ) تحت شرایط رفلاکس
- ۳-۹- تبدیل ترکیبات کربونیل دار به اکسیم های مربوطه با استفاده از سیستم هیدروکسیل آمین
- ۴۷..... هیدروکلراید/ استات سدیم سه آبه ( $NaOAc \cdot 3H_2O$ ) تحت شرایط رفلاکس
- جداول
- جدول ۳-۱- بهینه سازی حلال های گوناگون برای تبدیل بنزالدئید به بنزالدوکسیم..... ۴۹
- جدول ۳-۲- بهینه سازی شرایط واکنش برای تبدیل پاراکلرواستوفنون به پاراکلرواستون اکسیم توسط سیستم  $NH_4Cl / NH_2OH \cdot HCl$ ..... ۴۹
- جدول ۳-۳- اکسیماسیون آلدئید ها توسط سیستم  $NH_4Cl / NH_2OH \cdot HCl$  تحت شرایط رفلاکس..... ۵۰
- جدول ۳-۴- اکسیماسیون کتون ها توسط سیستم  $NH_4Cl / NH_2OH \cdot HCl$  تحت شرایط رفلاکس..... ۵۱
- جدول ۳-۵- بهینه سازی شرایط واکنش برای تبدیل بنزالدئید به بنزالدوکسیم
- ۵۲..... توسط سیستم  $SnCl_2 \cdot 2H_2O / NH_2OH \cdot HCl$
- جدول ۳-۶- اکسیماسیون آلدئید ها توسط سیستم  $SnCl_2 \cdot 2H_2O / NH_2OH \cdot HCl$  تحت شرایط بدون حلال..... ۵۲
- جدول ۳-۷- اکسیماسیون کتون ها توسط سیستم  $SnCl_2 \cdot 2H_2O / NH_2OH \cdot HCl$  تحت شرایط بدون حلال..... ۵۳
- جدول ۳-۸- بهینه سازی شرایط واکنش برای تبدیل بنزالدئید به بنزالدوکسیم
- ۵۴..... توسط سیستم  $Pb(OAc)_2 \cdot 3H_2O / NH_2OH \cdot HCl$

جدول ۳-۹- اکسیماسیون آلدئید ها توسط سیستم  $Pb(OAc)_2 \cdot 3H_2O / NH_2OH \cdot HCl$  تحت شرایط بدون حلال... ۵۴

جدول ۳-۱۰- اکسیماسیون کتون ها توسط سیستم  $Pb(OAc)_2 \cdot 3H_2O / NH_2OH \cdot HCl$  تحت شرایط بدون حلال... ۵۵

جدول ۳-۱۱- بهینه سازی شرایط واکنش برای تبدیل بنزالدئید به بنزالدوکسیم

توسط سیستم  $Mg(OAc)_2 \cdot 4H_2O / NH_2OH \cdot HCl$  ..... ۵۶

جدول ۳-۱۲- اکسیماسیون آلدئید ها توسط سیستم  $Mg(OAc)_2 \cdot 4H_2O / NH_2OH \cdot HCl$  تحت شرایط رفلاکس ..... ۵۶

جدول ۳-۱۳- اکسیماسیون کتون ها توسط سیستم  $Mg(OAc)_2 \cdot 4H_2O / NH_2OH \cdot HCl$  تحت شرایط رفلاکس ..... ۵۷

جدول ۳-۱۴- بهینه سازی شرایط واکنش برای تبدیل بنزالدئید به بنزالدوکسیم

توسط سیستم  $NaOAc \cdot 3H_2O / NH_2OH \cdot HCl$  ..... ۵۸

جدول ۳-۱۵- اکسیماسیون آلدئید ها توسط سیستم  $NaOAc \cdot 3H_2O / NH_2OH \cdot HCl$  تحت شرایط رفلاکس ..... ۵۹

جدول ۳-۱۶- اکسیماسیون کتون ها توسط سیستم  $NaOAc \cdot 3H_2O / NH_2OH \cdot HCl$  تحت شرایط رفلاکس ..... ۵۹

#### طیف های $^1H NMR$ و $^{13}C NMR$ و IR

طیف ۳-۱-  $^1H NMR (CDCl_3)$  ترکیب بنزالدوکسیم ..... ۶۰

طیف ۳-۲-  $^{13}C NMR (CDCl_3)$  ترکیب بنزالدوکسیم ..... ۶۱

طیف ۳-۳-  $IR (Neat, \nu cm^{-1})$  ترکیب بنزالدوکسیم ..... ۶۱

طیف ۳-۴-  $^1H NMR (CDCl_3)$  ترکیب ۴ متیل بنزالدوکسیم ..... ۶۲

طیف ۳-۵-  $^{13}C NMR (CDCl_3)$  ترکیب ۴ متیل بنزالدوکسیم ..... ۶۳

طیف ۳-۶-  $IR (KBr, \nu cm^{-1})$  ترکیب ۴ متیل بنزالدوکسیم ..... ۶۳

طیف ۳-۷-  $^1H NMR (CDCl_3)$  ترکیب ۴و۲ - دی کلروبنزالدوکسیم ..... ۶۴

طیف ۳-۸-  $^{13}C NMR (CDCl_3)$  ترکیب ۴و۲ - دی کلروبنزالدوکسیم ..... ۶۵

طیف ۳-۹-  $IR (KBr, \nu cm^{-1})$  ترکیب ۴و۲ - دی کلروبنزالدوکسیم ..... ۶۵

طیف ۳-۱۰-  $^1H NMR (CDCl_3)$  ترکیب ۳- بروموبنزالدوکسیم ..... ۶۶

طیف ۳-۱۱-  $^{13}C NMR (CDCl_3)$  ترکیب ۳- بروموبنزالدوکسیم ..... ۶۷

- طيف ١٢-٣- طيف  $IR(KBr, \nu \text{ cm}^{-1})$  تركيب ٣- بروموبنزالدوكسيم ..... ٦٧
- طيف ١٣-٣- طيف  $^1H NMR (CDCl_3)$  تركيب ٤- متوكسى بنزالدوكسيم ..... ٦٨
- طيف ١٤-٣- طيف  $^{13}C NMR (CDCl_3)$  تركيب ٤- متوكسى بنزالدوكسيم ..... ٦٩
- طيف ١٥-٣- طيف  $IR( Neat, \nu \text{ cm}^{-1})$  تركيب ٤- متوكسى بنزالدوكسيم ..... ٦٩
- طيف ١٦-٣- طيف  $^1H NMR (CDCl_3)$  تركيب ٣- نيترو بنزالدوكسيم ..... ٧٠
- طيف ١٧-٣- طيف  $^{13}C NMR (CDCl_3)$  تركيب ٣- نيترو بنزالدوكسيم ..... ٧١
- طيف ١٨-٣- طيف  $IR(KBr, \nu \text{ cm}^{-1})$  تركيب ٣- نيترو بنزالدوكسيم ..... ٧١
- طيف ١٩-٣- طيف  $^1H NMR (CDCl_3)$  تركيب ١- نفتاليدوكسيم ..... ٧٢
- طيف ٢٠-٣- طيف  $^{13}C NMR (CDCl_3)$  تركيب ١- نفتاليدوكسيم ..... ٧٣
- طيف ٢١-٣- طيف  $IR( Neat, \nu \text{ cm}^{-1})$  تركيب ١- نفتاليدوكسيم ..... ٧٣
- طيف ٢٢-٣- طيف  $^1H NMR (CDCl_3)$  تركيب استوفنون اكسيم ..... ٧٤
- طيف ٢٣-٣- طيف  $^{13}C NMR (CDCl_3)$  تركيب استوفنون اكسيم ..... ٧٥
- طيف ٢٤-٣- طيف  $IR(KBr, \nu \text{ cm}^{-1})$  تركيب استوفنون اكسيم ..... ٧٥
- طيف ٢٥-٣- طيف  $^1H NMR (CDCl_3)$  تركيب ٤- متيل استوفنون اكسيم ..... ٧٦
- طيف ٢٦-٣- طيف  $^{13}C NMR (CDCl_3)$  تركيب ٤- متيل استوفنون اكسيم ..... ٧٧
- طيف ٢٧-٣- طيف  $IR(KBr, \nu \text{ cm}^{-1})$  تركيب ٤- متيل استوفنون اكسيم ..... ٧٧
- طيف ٢٨-٣- طيف  $^1H NMR (CDCl_3)$  تركيب ٣- نيترواستوفنون اكسيم ..... ٧٨
- طيف ٢٩-٣- طيف  $^{13}C NMR (CDCl_3)$  تركيب ٣- نيترواستوفنون اكسيم ..... ٧٩
- طيف ٣٠-٣- طيف  $IR(KBr, \nu \text{ cm}^{-1})$  تركيب ٣- نيترواستوفنون اكسيم ..... ٧٩
- طيف ٣١-٣- طيف  $^1H NMR (CDCl_3)$  تركيب ٤- كلرواستوفنون اكسيم ..... ٨٠
- طيف ٣٢-٣- طيف  $^{13}C NMR (CDCl_3)$  تركيب ٤- كلرواستوفنون اكسيم ..... ٨١
- طيف ٣٣-٣- طيف  $IR(KBr, \nu \text{ cm}^{-1})$  تركيب ٤- كلرواستوفنون اكسيم ..... ٨١

- طیف ۳-۳۴- طیف  $^1H NMR (CDCl_3)$  ترکیب ۴- متوکسی استوفنون اکسیم ..... ۸۲
- طیف ۳-۳۵- طیف  $^{13}C NMR (CDCl_3)$  ترکیب ۴- متوکسی استوفنون اکسیم ..... ۸۳
- طیف ۳-۳۶- طیف  $IR (KBr, \nu cm^{-1})$  ترکیب ۴- متوکسی استوفنون اکسیم ..... ۸۳
- طیف ۳-۳۷- طیف  $^1H NMR (CDCl_3)$  ترکیب ایندانون اکسیم ..... ۸۴
- طیف ۳-۳۸- طیف  $^{13}C NMR (CDCl_3)$  ترکیب ایندانون اکسیم ..... ۸۵
- طیف ۳-۳۹- طیف  $IR (KBr, \nu cm^{-1})$  ترکیب ایندانون اکسیم ..... ۸۵
- طیف ۳-۴۰- طیف  $^1H NMR (CDCl_3)$  ترکیب سیکلو هگزانون اکسیم ..... ۸۶
- طیف ۳-۴۱- طیف  $^{13}C NMR (CDCl_3)$  ترکیب سیکلو هگزانون اکسیم ..... ۸۷
- طیف ۳-۴۲- طیف  $IR (KBr, \nu cm^{-1})$  ترکیب سیکلو هگزانون اکسیم ..... ۸۷
- طیف ۳-۴۳- طیف  $^1H NMR (CDCl_3)$  ترکیب بنزال استون اکسیم ..... ۸۸
- طیف ۳-۴۴- طیف  $^{13}C NMR (CDCl_3)$  ترکیب بنزال استون اکسیم ..... ۸۹
- طیف ۳-۴۵- طیف  $IR (KBr, \nu cm^{-1})$  ترکیب بنزال استون اکسیم ..... ۸۹
- طیف ۳-۴۶- طیف  $^1H NMR (CDCl_3)$  ترکیب بنزیل اکسیم ..... ۹۰
- طیف ۳-۴۷- طیف  $^{13}C NMR (CDCl_3)$  ترکیب بنزیل اکسیم ..... ۹۱
- طیف ۳-۴۸- طیف  $IR (KBr, \nu cm^{-1})$  ترکیب بنزیل اکسیم ..... ۹۱
- مراجع ..... ۹۲

افزایش هیدروکسیل آمین هیدروکلراید به ترکیبات کربونیل دار جهت تهیه اکسیم ها یکی از مهمترین واکنش ها در سنتز آلی به شمار می رود. اکسیم ها از رفلاکس محلول الکلی ترکیبات کربونیل دار با هیدروکسیل آمین هیدروکلراید در حضور اسیدها و بازها تهیه می شوند. اما استفاده از حلال های آلی به دلیل مضر و خطرناک بودن از نظر زیست محیطی و همچنین استفاده از کاتالیستهای اسیدی یا بازی برای آلدئید و کتون هایی که دارای گروه های حساس به اسید یا باز هستند محدودیت هایی را در سنتز اکسیم ها بوجود می آورند. در نتیجه توسعه حلال ها و کاتالیستهای دوستدار محیط زیست برای واکنش های شیمی آلی یک مبحث مهم و قابل توجه می باشد. اخیراً استفاده از آب به عنوان حلال، هم از نظر اقتصادی و هم از نظر زیست محیطی بسیار جالب توجه بوده است. واکنش های بدون حلال هم به دلیل دارا بودن مزایایی همچون راندمان و گزینش پذیری بالا، هزینه پایین و همچنین سادگی روش امروزه مورد توجه زیادی قرار گرفته است. در این رساله سنتز اکسیم ها از ترکیبات کربونیل دار در شرایط بدون حلال و یا در حضور حلال سبز و بی خطر آب با استفاده از کاتالیستهای جدید و ارزان قیمت بصورت زیر صورت پذیرفته است:

- سیستم  $NH_4Cl / NH_2OH \cdot HCl$  در شرایط رفلاکس و در حضور استونیتریل به عنوان حلال

- سیستم  $SnCl_2 \cdot 2H_2O / NH_2OH \cdot HCl$  در شرایط بدون حلال

- سیستم  $Pb(OAc)_2 \cdot 3H_2O / NH_2OH \cdot HCl$  در شرایط بدون حلال

- سیستم  $Mg(OAc)_2 \cdot 4H_2O / NH_2OH \cdot HCl$  در حضور آب به عنوان حلال

- سیستم  $NaOAc \cdot 3H_2O / NH_2OH \cdot HCl$  در شرایط رفلاکس و در حضور آب به عنوان حلال

از مزایای این روش ها می توان به سهولت اجرا، راندمان بالا، مطلوب بودن از نظر زیست محیطی، روش جداسازی آسان و تمیز و همچنین گزینش پذیری بالا اشاره کرد. این روش ها به دلیل ایجاد شرایط مطلوب واکنش برای تهیه اکسیم ها می توانند به عنوان روش های مفیدی در متدولوژی سنتز اکسیم ها به کار روند.

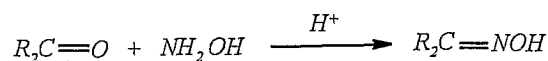


# فصل اوّل

مقدمه و پیشینه کار

### ۱-۱-۱- اکسیم چیست؟

در شیمی آلی ترکیباتی را که شامل گروه  $C=N-OH$  باشند و از تراکم آلدئیدها و کتون ها با هیدروکسیل آمین تهیه شده باشند اکسیم می نامند (واکنش ۱-۱). اکسیم ها اولین بار در سال ۱۸۸۲ میلادی توسط ویکتور می یر<sup>۱</sup> تهیه شده اند. [۱] فرمول عمومی اکسیم ها به صورت  $RR'C=N-OH$  می باشد که در آن  $R$  و  $R'$  می توانند هیدروژن و یا هر گروه کربنی باشند. واژه اکسیم در قرن ۱۹ میلادی از دو کلمه اکسیژن و ایمید (Oxygen & Imide) گرفته شده است.



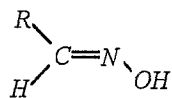
*Oxime*

(واکنش ۱-۱)

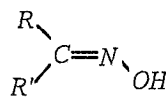
دو نوع اکسیم شناخته شده است :

- آلدوآکسیم ها: که از تراکم آلدئیدها با هیدروکسیل آمین تهیه می شوند (شکل ۱-۱).

- کتوآکسیم ها: که از تراکم کتون ها با هیدروکسیل آمین تهیه می شوند (شکل ۱-۱).



*Aldoxime*

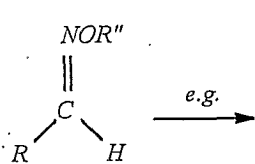


*Ketoxime*

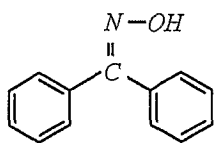
(شکل ۱-۱)

اگر ترکیبات کربونیل دار با هیدروکسیل آمینی که در موقعیت اکسیژن خود استخلاف دار شده است واکنش دهند، اکسیم

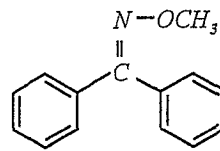
حاصل اکسیم *O*-جانشین شده نامیده می شود (شکل ۲-۱).



*O*-substituted oxime



*Benzophenon oxime*



*benzophenon O-methyl oxime*

(شکل ۲-۱)

## ۲-۱- ساختار

پیوند دوگانه کربن-نیتروژن ( $C=N$ ) سبب ایجاد دو ایزومر هندسی سین و آنتی ( $Z, E$ ), ( $H$  و  $OH$ ) نسبت به همدیگر) برای اکسیم ها می شود (شکل ۳-۱)، این ایزومرها خواص فیزیکی و فعالیت بیولوژیکی متفاوتی دارند. [۲] با

استفاده از روش های شیمیایی گوناگون می توان این ایزومرها را از هم جداسازی کرد. [۳-۶]



*Syn or E-benzaldehyde oxime*    *Anti or Z-benzaldehyde oxime*

(شکل ۳-۱)

آلدوکسیم ها به جز آلدوکسیم های آروماتیک، فقط به حالت سین ( $Z$ ) وجود دارند، در حالیکه کتوکسیم ها می توانند به دو صورت ایزومر  $E$  و  $Z$  وجود داشته باشند.

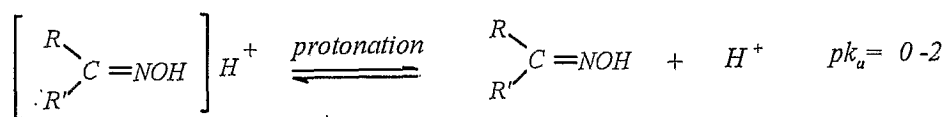
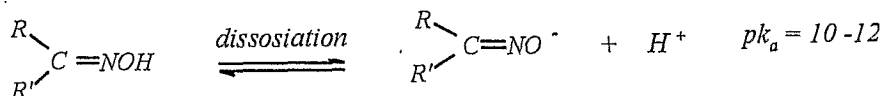
## ۳-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی

به جز فرمالدوکسیم ( $H_2C=NOH$ ) و برخی کتوکسیم های آلیفاتیک که مایعانی بیرنگ می باشند و بدون اینکه

تجزیه شوند می جوشند اکثر اکسیم ها جامداتی به شدت کریستالی می باشند و حلالیت پایینی در آب دارند. [۷]

اکسیم ها خاصیت بازی ضعیف (به دلیل حضور اتم نیتروژن) و اسیدی ضعیف (به دلیل حضور گروه هیدروکسیل)

دارند (واکنش ۲-۱).

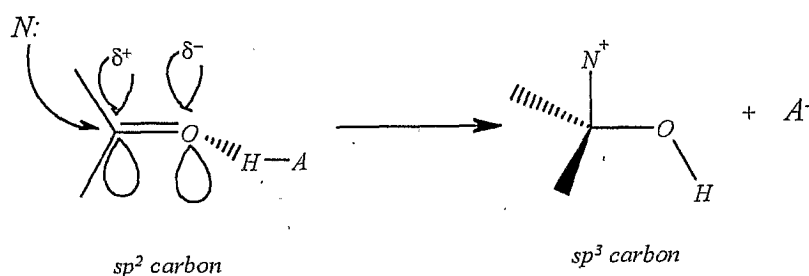


(واکنش ۲-۱)

بنابراین اکسیم ها می توانند هم با بازها و هم با اسیدها تشکیل نمک بدهند.

## ۴-۱- واکنش ترکیبات کربونیل دار با $NH_2OH$

ترکیباتی را که دارای گروه عاملی  $C=O$  باشند ترکیبات کربونیل دار می نامند، آلدئیدها و کتون ها ساده ترین ترکیبات کربونیل دار هستند و به عنوان پیش ماده های مفیدی در سنتز ترکیبات آلی مورد استفاده قرار می گیرند. این ترکیبات به دلیل تمایل اتم اکسیژن گروه کربونیل به جذب الکترون (به دلیل توانایی بالای اکسیژن در تحمل بار منفی) واکنش پذیری بالایی در برابر حمله هسته دوست ها<sup>۱</sup> دارند، معمولاً آلدئیدها در برابر این واکنش ها فعالتر از کتون ها عمل می کنند. واکنش های افزایشی هسته دوستی ترکیبات کربونیل دار نیاز به حمله جفت الکترون تنها از معرف هسته دوست به اتم کربن گروه کربونیل دارند (شکل ۴-۱)، در برخی مواقع واکنش با حذف آب انجام می گیرد که این واکنش ها، واکنش های افزایشی - حذفی<sup>۲</sup> و یا واکنش های تراکمی<sup>۳</sup> نامیده می شوند.



حمله هیدروکسیل آمین به گروه کربونیل در حضور و یا در غیاب کاتالیست جهت تهیه اکسیم ها به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته است [۸]، این واکنش ها معمولاً توسط اسیدها و بازهای مختلف کاتالیز می شوند و روش مناسبی برای تهیه اکسیم ها می باشند. [۹-۱۲]

واکنش تهیه اکسیم ها از طریق حمله هسته دوستی هیدروکسیل آمین به ترکیبات کربونیل دار و تشکیل حد واسطه کریینول آمین<sup>۴</sup> انجام می گیرد (واکنش ۳-۱).

1. Nucleophiles
2. Addition-Elimination Reactions
3. Condensation Reactions
4. Carbinolamine Intermediate