



۳۳۹۴۹



دانشگاه مازندران
دانشکده علوم پایه

عنوان:

اکسایش الکلهای، محافظت زدایی و اکسایش مستقیم ترکیبات
دارای گروههای عاملی محافظت شده توسط واکنشگر
۶،۲-دی گربوکسی پیریدینیوم کلرو کرومات

۱۳۸۱ / ۵ / ۳۰

رئیس دانشکده علوم پایه مازندران
مستقیم

اساتید راهنما:

دکتر محمود تاجبخش

دکتر رحمان حسین زاده

نگارش

سید محمد یزدانی نیاکی

تیر ۱۳۸۱

۳۳۶۶۹

«بِسْمِ اللَّهِ»

دانشگاه مازندران
معاونت آموزشی
تحصیلات تکمیلی

«ارزشیابی پایان نامه در جلسه دفاعیه»

دانشکده علوم پایه

نام و نام خانوادگی: محمد یزدانی نیایی شماره دانشجویی: ۷۸۵۲۴۷۹۰۷

رشته تحصیلی: شیمی آلی مقطع: کارشناسی ارشد سال تحصیلی: ۸۰-۸۱

عنوان پایان نامه: اکسیداسیون الکل ها و محافظت زدایی مستقیم تتراهیدروپیرانیل اترها

-اکسیم ها استال ها و کتال ها

تاریخ دفاع: سه شنبه ۸۱/۴/۴ ساعت ۱۰ صبح

نمره پایان نامه به عدد: ۱۹.۷۵

نمره پایان نامه به حروف: نوزده و هفتاد و پنج درصد

هیأت داوران

امضاء

استاد راهنما: آقای دکتر رحمان حسین زاده

امضاء

استاد راهنما: آقای دکتر محمود تاجبخش

امضاء

استاد مدعو: آقای دکتر مجید مری

امضاء

استاد مدعو: آقای دکتر منصور لکوریج

امضاء

نماینده تحصیلات تکمیلی: آقای دکتر یعقوب صرافعی

تقدیم به روح پدرم که برگهای زندگی اش پژمرد
تا غنچه جوانیم شکوفا گردد

تقدیم به مادرم که با اشک دل فراز و نشیب های
زندگی را برایم هموار نمود

تقدیم به دستان برادر

و چشمان خواهرم

بخاطر همه چیز

و

تقدیم به او که در نیمه راه زندگی بال گشود
و همسفرم گردید

شایسته است صمیمانه ترین مراتب سپاسگذاری خود را به حضور:

-جناب آقایان دکتر محمود تاج بخش و دکتر رحمان حسین زاده به پاس
آموخته هایم از ایشان و راهنماییهای ارزندهشان در حین انجام پروژه

-جناب دکتر مجید هروی و دکتر منصور لکوریج اساتید مدعو جلسه دفاعیه

-جناب دکتر صرافی نماینده تحصیلات تکمیلی در جلسه دفاعیه

-اساتید محترم دانشکده علوم پایه دانشگاه مازندران به پاس آموخته هایم از ایشان

- اساتید محترم دانشکده علوم پایه دانشگاه رازی کرمانشاه در دوره کارشناسی

-از دوستانم که همواره با محبتهای صادقانه خویش مرا مورد لطف قرار دادهاند

-پرسنل محترم و زحمتمکش انتشارات، انبار مواد شیمیایی، شیشه گری و کتابخانه
انستیتو شیمی که از هر گونه همکاری با اینجانب دریغ نورزیدند

تقدیم نمایم.

سید محمد یزدانی نیاکی

۱۳۸۱/۴/۵

چکیده:

اکسایش الكلها، محافظت زدایی و اکسایش مستقیم گروههای عاملی در سنتز ترکیبات آلی از اهمیت ویژه ای برخوردار است. محافظت زدایی و اکسایش مستقیم تتراهیدروپیرانیل اترها و تری متیل سیلیل اترها همچنین محافظت زدایی اکسیمها، استال ها و کتالها و تبدیل آنها به ترکیبات کربونیل مربوطه تحت شرایط آبی اسیدی انجام میگیرد ولی هنوز روش های جدیدتر و ملایم تر مورد تقاضا می باشد. تلاش ما در این زمینه منجر به تهیه واکنشگری بنام ۶۰۲-دی کربوکسی پیریدینیوم کلرو کرومات شده است.

در این گزارش ما نشان می دهیم که معرف ۶۰۲-دی کربوکسی پیریدینیوم کلرو کرومات می تواند بطور موثری الكل ها، تتراهیدروپیرانیل اترها، تری متیل سیلیل اترها، اکسیم ها و استال ها و کتال های بنتزلیک و آلیفاتیک را در حلال استونیتریل، در دمای اتاق، زمان کوتاه واکنش، نسبت مولی پایین و راندمان بالا به ترکیبات کربونیل مربوطه تبدیل نماید. همچنین آلدئیدها در اثر اکسیداسیون مازاد به اسیدهای کربوکسیلیک مربوطه تحت شرایط واکنش تبدیل نمی گردند. از مزیت های این معرف پایداری آن در دمای محیط، تهیه آسان، راندمان بالای واکنش و استخراج ساده آن می باشد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول
	بخش الف-اکسیداسیون الکل ها
۲	۱-۱- مقدمه ای بر اکسیداسیون
	۲-۱- اکسیداسیون الکل ها
۳	۱-۲-۱- اکسیداسیون الکل های نوع اول به آلدئید ها
۵	۲-۲-۱- اکسیداسیون الکل های نوع دوم به کتون ها
۵	الف) اکسیداسیون کاتالینتی
۶	ب) روش اوپنوار
۷	ج) واکنشگرهای کروم
	۳-۱- واکنشگرهای کروم (VI) جهت اکسیداسیون الکل های نوع اول و دوم در شیمی آلی:
۸	۱-۳-۱- انیدرید کرومیک
۱۲	۲-۳-۱- کمپلکس پیریدین-کروم تری اکسید
۱۴	۳-۳-۱- پیریدینیوم کلرو کرومات (PCC)
۱۷	۴-۳-۱- پیریدینیوم کلرو کرومات جذب شده بر سطح جامد
۲۲	۵-۳-۱- پی پیریدینیوم کلرو کرومات (biPCC)

۲۴	۱-۳-۶- پیریدینیوم فلورور کرومات
۲۵	۱-۳-۷- آمونیوم کلرو کرومات جذب شده روی آلومینا
۲۶	۱-۳-۸- N-متیل پیریدینیوم کلرو کرومات جذب شده روی آلومینا
	بخش ب- اکسیداسیون تری متیل سیلیل اترها و تتراهیدروپیرانیل اترها
۲۹	۲-مقدمه
۳۰	۲-۱- تبدیل سیلیل اترها به ترکیبات کربونیل و هیدروکسی مربوط با عوامل مختلف کروم
۳۰	۲-۱-۱- واکنشگر جونز
۳۲	۲-۱-۲- تری اکسید کروم کتوردینه شده با پیریدین (واکنشگر کولینز)
۳۴	۲-۱-۳- پیریدینیوم کلرو کرومات
۳۴	۲-۱-۴- پیریدینیوم فلورور کرومات
۳۵	۲-۱-۵- تبدیل تتراهیدروپیرانیل اترها و تری متیل سیلیل اترها به ترکیبات مربوطه با ۳- کربوکسی پیریدینیوم کلرو کرومات در شرایط غیر آبی
۳۷	۲-۱-۶- تبدیل تتراهیدروپیرانیل اترها و تری متیل سیلیل اترها به ترکیبات مربوطه با تری اکسید کروم جذب شده روی آلومینا
۳۸	۲-۱-۷- ترکیبات دیگر کروم برای محافظت زدایی و اکسایش مستقیم سیلیل اترها به ترکیبات کربونیل مربوطه
۳۸	۲-۲- تبدیل سیلیل اترها به ترکیبات هیدروکسی و ترکیبات کربونیل مربوطه با تری فنیل متیل تترا فلورو بورات
۳۹	۲-۳- تبدیل سیلیل اترها به ترکیبات کربونیل توسط دی متیل سولفو کسید (DMSO)

۴۰ ۴-۲- تبدیل تری متیل سیلیل اترها به ترکیبات کربونیل توسط نیترات آهن (III)
و مونتموریلونیت تحت تابش مایکروویو

۴۱ ۵-۲- محافظت زدایی تراهِیدروپیرانیل اترها و تری متیل سیلیل اترها توسط Sn-Peat

۴۲ ۶-۲- تبدیل تراهِیدروپیرانیل اترها به الکل های مربوطه با لیتیم کلراید

۴۳ ۷-۲- تبدیل تراهِیدروپیرانیل اترها به الکل های مربوطه با Nafion-H

۴۴ ۸-۲- تبدیل تراهِیدروپیرانیل اترها به الکل های مربوطه با خاک مونتموریلونیت

بخش ج - اکسیداسیون اکسیم ها

۴۶ ۳-مقدمه

۴۶ ۱-۳- تبدیل اکسیم ها به ترکیبات کربونیل مربوطه با نمک های نیتروژنیم و نیتروزونیم

۴۸ ۲-۳- تبدیل اکسیم ها به ترکیبات کربونیل مربوطه با دی اکسید منگنز فعال شده

۵۰ ۳-۳- تبدیل اکسیم ها به ترکیبات کربونیل مربوطه توسط تری کلرید بیسموت

تحت تابش مایکروویو

۵۱ ۴-۳- تبدیل اکسیم ها به ترکیبات کربونیل مربوطه با TBHP

۵۲ ۵-۳- تبدیل مستقیم اکسیم ها به آلدئیدها و کتون ها توسط نیترات تالیوم (III)

بخش دوم: بخش تجربی

۵۶ ۴-اطلاعات عمومی

۵۷ ۱-۴- روش عمومی تهیه الکلها از آلدئید مربوطه

۵۷ ۲-۴- روش عمومی تهیه تراهِیدروپیرانیل اترها

- ۵۸ ۳-۴- روش عمومی تهیه تری متیل سیلیل اترها بوسیله کاتالیزور یون H^+ تثبیت شده
- روی سیلیکاژل
- ۵۹ ۴-۴- روش عمومی تهیه اکسیم ها
- ۵۹ ۵-۴- روش عمومی تهیه کتالها و استالها
- ۶۰ ۶-۴- سنتز ۲ و ۶-دی کربوکسی پیریدینیوم کلروکرومات (2,6-DCPCC)
- ۶۱ ۷-۴- حلالیت اکسیدان در حلال های متداول آلی
- ۶۱ ۸-۴- تبدیل بنزهیدرول به بنزوفنون بوسیله معرف (2,6-DCPCC) در حلال های مختلف
- با نسبت مولی ۱:۱ اکسنده به معرف
- ۶۲ ۹-۴- تبدیل بنزهیدرول به بنزوفنون بوسیله معرف (2,6-DCPCC) در حلال استونیتریل
- با نسبت های مولی مختلف
- ۶۲ ۱۰-۴- تبدیل الکل های بنزیلیک به ترکیبات کربونیل مربوطه با واکنشگر (2,6-DCPCC)
- ۶۳ ۱۱-۴- تبدیل الکل های آلیفاتیک به ترکیبات کربونیل مربوطه با واکنشگر (2,6-DCPCC)
- ۶۴ ۱۲-۴- تبدیل الکل های مزدوج غیر اشباع به ترکیبات کربونیل با واکنشگر (2,6-DCPCC)
- ۶۴ ۱۳-۴- تبدیل رقابتی بنزهیدرول به بنزوفنون در حضور سیکلو هگزانونول با واکنشگر
- (2,6-DCPCC)
- ۶۵ ۱۴-۴- تبدیل رقابتی بنزهیدرول به بنزوفنون در حضور ۲-فنیل اتانول با واکنشگر (2,6-DCPCC)
- ۶۵ ۱۵-۴- تبدیل رقابتی ۴- کلرو بنزیل الکل به ۴- کلرو بنزالدهید در حضور
- سیکلو هگزانونول با واکنشگر (2,6-DCPCC)
- ۶۶ ۱۶-۴- تبدیل رقابتی ۲- متوکسی بنزیل الکل به ۲- متوکسی بنزالدهید در حضور

۵-نونانول با واکنشگر (2,6-DCPCC)

۶۶ ۱۷-۴-تبدیل بنزهیدرول تری متیل سیلیل اثر به بنزوفتون بوسیله معرف (2,6-DCPCC)

در حلالهای مختلف با نسبت مولی ۱:۱ اکسنده به معرف

۶۷ ۱۸-۴-تبدیل بنزهیدرول تری متیل سیلیل اثر به بنزوفتون بوسیله

معرف (2,6-DCPCC) در حلال استونیتریل با نسبت های مولی مختلف

۶۷ ۱۹-۴-تبدیل تری متیل سیلیل اثرها به ترکیبات کربونیل مربوطه با واکنشگر (2,6-DCPCC)

۶۸ ۲۰-۴-تبدیل رقابتی بنزهیدرول تری متیل سیلیل اثر به بنزوفتون در حضور

سیکلو هگزانول با واکنشگر (2,6-DCPCC)

۶۸ ۲۱-۴-تبدیل رقابتی بنزهیدرول تری متیل سیلیل اثر به بنزوفتون در حضور

۲-فنیل اتانول با واکنشگر (2,6-DCPCC)

۶۹ ۲۲-۴-تبدیل رقابتی تری متیل سیلیل اثر ۴- متوکسی پتزیل الکل به ۴- متوکسی

بنزالدهید در حضور ۵-نونانول با واکنشگر (2,6-DCPCC)

۶۹ ۲۳-۴-تبدیل بنزهیدرول تراهِیدرو پیرانیل اثر به بنزوفتون بوسیله معرف (2,6-DCPCC)

در حلالهای مختلف با نسبت مولی ۱:۱ اکسنده به معرف

۷۰ ۲۴-۴-تبدیل بنزهیدرول تراهِیدرو پیرانیل اثر به بنزوفتون بوسیله معرف (2,6-DCPCC)

در حلال استونیتریل با نسبت های مولی مختلف

۷۰ ۲۵-۴-تبدیل تراهِیدرو پیرانیل اثرها به ترکیبات کربونیل مربوطه با واکنشگر (2,6-DCPCC)

۷۱ ۲۶-۴-تبدیل رقابتی بنزهیدرول تراهِیدرو پیرانیل اثر به بنزوفتون در حضور سیکلو هگزانول

با واکنشگر (2,6-DCPCC)

- ۷۲ ۲۷-۴- تبدیل رقابتی بنزهیدرول تتراهیدرو پیرانیل اتر به بنزوفنون در حضور ۲-فنیل اتانول
با واکنشگر (2,6-DCPCC)
- ۷۲ ۲۸-۴- تبدیل رقابتی تتراهیدرو پیرانیل اتر ۴- متوکسی بنزیل الکل به ۴- متوکسی بنزالدهید
در حضور ۵-نونانول با واکنشگر (2,6-DCPCC)
- ۷۳ ۲۹-۴- تبدیل بنزالدئید اکسیم به بنزالدئید در حلال های مختلف با واکنشگر (2,6-DCPCC)
- ۷۴ ۳۰-۴- تبدیل بنزالدئید اکسیم به بنزالدئید بوسیله معرف (2,6-DCPCC) در حلال استونیتریل
با نسبت های مولی مختلف
- ۷۴ ۳۱-۴- تبدیل اکسیم های مختلف به ترکیبات کربونیل دار مربوطه با واکنشگر (2,6-DCPCC)
- ۷۴ ۳۲-۴- کوشش جهت تبدیل سمی کاربازون ها به ترکیبات کربونیل دار مربوطه با
واکنشگر (2,6-DCPCC)
- ۷۵ ۳۳-۴- کوشش جهت تبدیل فنیل هیدرازون ها به ترکیبات کربونیل دار مربوطه با
واکنشگر (2,6-DCPCC)
- ۷۵ ۳۴-۴- تبدیل رقابتی بنزالدئید اکسیم به بنزالدئید در حضور بنزالدئید سمی کاربازون با
واکنشگر (2,6-DCPCC)
- ۷۶ ۳۵-۴- تبدیل رقابتی ۲-متوکسی بنزالدئید اکسیم به ۲-متوکسی بنزالدئید در حضور
بنزالدئید سمی کاربازون با واکنشگر (2,6-DCPCC)
- ۷۶ ۳۶-۴- تبدیل رقابتی بنزالدئید اکسیم به بنزالدئید در حضور بنزالدئید فنیل هیدرازون با
واکنشگر (2,6-DCPCC)
- ۷۷ ۳۷-۴- تبدیل رقابتی ۲-متوکسی بنزالدئید اکسیم به ۲-متوکسی بنزالدئید در حضور

۴- کلرو بنزالدئید فنیل هیدرازون با واکنشگر (2,6-DCPCC)

۷۷ ۴-۳۸- تبدیل بنزالدئید استال به بنزالدئید در حلال های مختلف با واکنشگر (2,6-DCPCC)

۷۸ ۴-۳۹- تبدیل بنزالدئید استال به بنزالدئید بوسیله معرف (2,6-DCPCC) در حلال استونیتریل

با نسبت های مولی مختلف

۷۸ ۴-۴۰- تبدیل استال ها و کتال ها به ترکیبات کربونیل دار مربوطه با واکنشگر (2,6-DCPCC)

بخش سوم: بحث و نتیجه گیری

۸۱ ۱-۵- هدف تحقیق

۸۱ ۲-۵- اطلاعات عمومی

۸۲ ۳-۵- تهیه مواد اولیه

۸۷ ۴-۵- تهیه واکنشگر ۲ و ۶-دی کربوکسی پیریدینیوم کلرو کرومات

۸۸ ۵-۵- ویژگیهای واکنشگر ۲ و ۶-دی کربوکسی پیریدینیوم کلرو کرومات

۸۸ ۶-۵- اکسیداسیون الکل ها

۸۹ ۱-۶-۵- انتخاب حلال مناسب برای اکسیداسیون الکل ها توسط معرف (2,6-DCPCC)

۹۰ ۲-۶-۵- تعیین نسبت مولی بهینه برای اکسیداسیون الکل ها توسط معرف (2,6-DCPCC)

۹۰ ۳-۶-۵- اکسیداسیون الکل های مختلف توسط معرف اکسنده

۹۲ ۷-۵- اکسیداسیون انتخابی الکل های بنزیلیک به ترکیبات کربونیل مربوطه در حضور

الکل های آلفاتیکی

۹۴ ۸-۵- اکسیداسیون تری متیل سیلیل اترها

۹۴ ۱-۸-۵- انتخاب حلال مناسب برای اکسیداسیون سیلیل اترها توسط معرف

۹۵ ۲-۸-۵- تعیین نسبت مولی بهینه برای اکسیداسیون سیلیل اترها توسط معرف

۹۶ ۳-۸-۵- اکسیداسیون سیلیل اترهای مختلف توسط معرف اکسنده

۹۸ ۹-۵- اکسیداسیون انتخابی سیلیل اترهای بنتزلیک به ترکیبات کربونیل مربوطه در حضور

الکل های آلیفاتیک

۹۹ ۱۰-۵- اکسیداسیون تتراییدرو پیرانیل اترها

۱۰۰ ۱-۱۰-۵- انتخاب حلال مناسب برای اکسیداسیون تتراییدرو پیرانیل اترها توسط معرف

2,6-DCPCC

۱۰۱ ۲-۱۰-۵- تعیین نسبت مولی بهینه برای اکسیداسیون تتراییدرو پیرانیل اترها توسط معرف

۱۰۱ ۳-۱۰-۵- اکسیداسیون تتراییدرو پیرانیل اترهای مختلف توسط معرف اکسنده

۱۰۳ ۱۱-۵- اکسیداسیون انتخابی تتراییدرو پیرانیل اترهای بنتزلیک به ترکیبات کربونیل مربوطه در

حضور الکل های آلیفاتیک

۱۰۴ ۱۲-۵- محافظت زدایی اکسیم ها

۱۰۴ ۱-۱۲-۵- انتخاب حلال مناسب برای محافظت زدایی اکسیم ها توسط معرف

۱۰۵ ۲-۱۲-۵- تعیین نسبت مولی بهینه برای محافظت زدایی اکسیم ها توسط معرف

۱۰۵ ۳-۱۲-۵- اکسیداسیون اکسیم های مختلف توسط معرف اکسنده

۱۰۷ ۱۳-۵- اکسیداسیون انتخابی اکسیم های بنتزلیک به ترکیبات کربونیل دار مربوطه در حضور

سمی کاربازون

۱۰۸ ۱۴-۵- اکسیداسیون انتخابی اکسیم های بنتزلیک به ترکیبات کربونیل دار مربوطه در حضور

فنیل هیدرازون ها