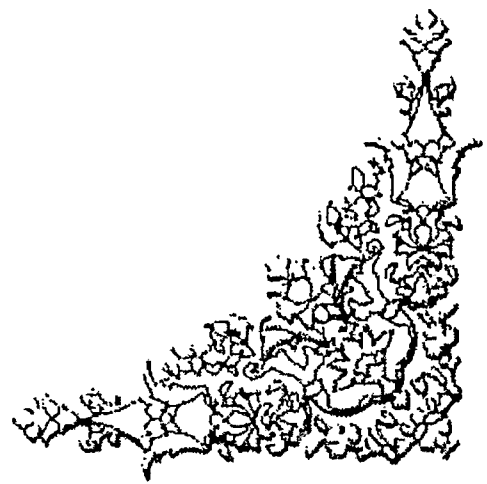
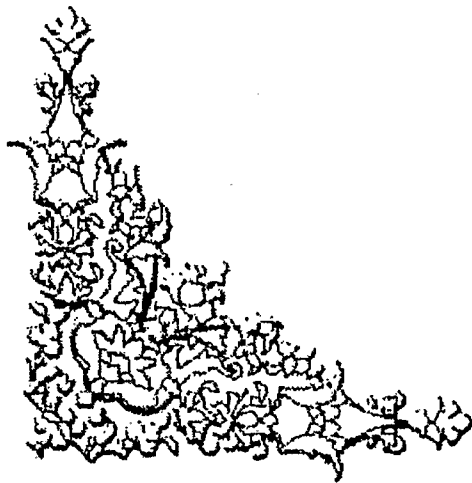


صلى الله عليه وسلم



١٤١٥٢

دانشگاه گیلان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

گرایش آلی

کرومیم تری اکسید تثبیت شده بر سیلیکا سولفوریک  
اسید به عنوان یک عامل اکسید کننده مناسب

پژوهشگر:

پریسا صادق زاده

استاد راهنما:

دکتر فرهاد شیرینی

استاد مشاور:

دکتر نصرت ا... محمودی

مرداد ماه ۸۸



۱۴۱۵۴۲

**تقدیم**

با نهایت عشق و احترام به:

**پدر و مادر عزیز و مهربانم**

## تقدیر

سپاس و ستایش پروردگاری را که در این امر هدایت و یاریج نمود  
و قدرت اندیشه و فرصت آموختن را به من عطا کرد.

### با تقدیر و تشکر فراوان از:

استاد فرزانه و ارجمندم، جناب آقای دکتر فرهاد شیرینی به پاس راهنمایی های  
ارزنده و زحمات بی دریغشان در تمامی مراحل این پروژه.  
استاد مشاور محترم، جناب آقای دکتر نصرت ا... محمودی.  
استاد گرانقدر و داوران گرامی، جناب آقای دکتر کورش راد مقدم و سرکار خانم دکتر  
آسیه یحیی زاده.

نماینده محترم تمصیلات تکمیلی، جناب آقای دکتر علی محمد فواد.

### و با تشکر صمیمانه از:

خانواده عزیزم: پدر، مادر، فواهر و برادرانم که مشوق من در طی انجام این پروژه  
بودند.

دوست فراموش نشدنی ام: خانم دکتر معصومه عابدینی به پاس زحمات بی  
دریغشان.

همراهی و همدلی هم اتاقی های عزیز و مهربانم خانم ها: قاسمی، گلعلی زاده،  
شعبانی، سعادت، ولی پور، مائری، سعیدی.

همکاران آزمایشگاهی، آقایان: البادی، موسی زاده، سفایی، ایمانی.

دوستان فوبج در گروه شیمی: رزاقی، مسینی، لشکری، میدری، قوی دست، صامب  
جمع.

عنوان	صفحه
چکیده فارسی.....	د
چکیده انگلیسی.....	ز

### فصل اول: مقدمه و تئوری

۱-۱) بسترهای جامد.....	۲
۲-۱) برخی از موارد استفاده از سیلیکاژل به عنوان بستر در واکنش های آلی.....	۳
۱-۲-۱) سدیم هیدروژن سولفات.....	۳
۲-۲-۱) آمونیوم کلروکرومات (ACC).....	۴
۳-۲-۱) سولفوریل کلراید.....	۴
۴-۲-۱) سدیم متوکسید.....	۵
۵-۲-۱) تری اکسید کرم.....	۵
۶-۲-۱) فریک کلراید.....	۶
۳-۱) سیلیکا سولفوریک اسید (SSA).....	۶
۴-۱) استفاده از سیلیکا سولفوریک اسید در انواع واکنش های آلی.....	۸
۱-۴-۱) واکنش های چند جزئی.....	۸
۲-۴-۱) واکنش های مربوط به شکست و تشکیل پیوندهای کربن-اکسیژن.....	۱۱
۳-۴-۱) واکنش های مربوط به تشکیل و شکست پیوندهای کربن-نیتروژن.....	۱۴
۴-۴-۱) واکنش های اکسایشی.....	۱۶
۵-۴-۱) واکنش های متفرقه.....	۲۰
۵-۱) اکسایش و اهمیت آن.....	۲۲
۶-۱) کرم و ترکیبات کرم (VI).....	۲۳

## فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

- ۲۵..... (۲) بحث و نتیجه گیری.....
- ۲۵..... (۱-۲) هدف تحقیق.....
- ۲۶..... (۲-۲) اکسایش الکلها به ترکیبات کربونیل.....
- ۲۶..... (۱-۲-۲) اکسایش الکلها توسط تری اکسید کرم (VI) تثبیت شده بر روی سیلیکا سولفوریک اسید (SSA) در حضور سیلیکاژل مرطوب.....
- ۲۶..... (۲-۲) بهینه سازی شرایط واکنش.....
- ۳۱..... (۳-۲) محافظت زدایی اکسایشی از تری متیل سایلبل اترها ( TMS اترها).....
- ۳۱..... (۱-۳-۲) محافظت زدایی اکسایشی تری متیل سایلبل اترها توسط  $CrO_3$  تثبیت شده بر روی SSA در حضور سیلیکاژل مرطوب.....
- ۳۴..... (۴-۲) محافظت زدایی اکسایشی از تتراهیدروپیرانیل اترها (THP اترها).....
- ۳۵..... (۱-۴-۲) محافظت زدایی اکسایشی از تتراهیدروپیرانیل اترها (THP اترها) توسط  $CrO_3$  تثبیت شده بر روی SSA در حضور سیلیکاژل مرطوب.....
- ۳۷..... (۵-۲) محافظت زدایی اکسایشی از متوکسی متیل اترها ( MOM اترها).....
- ۳۸..... (۱-۵-۲) محافظت زدایی اکسایشی متوکسی متیل اترها توسط  $CrO_3$  تثبیت شده بر روی سیلیکاسولفوریک اسید در حضور سیلیکاژل مرطوب.....
- ۴۰..... (۶-۲) اکسایش کنترل شده سولفیدها.....
- ۴۱..... (۱-۶-۲) اکسایش سولفیدها توسط تری اکسید کرم (VI) تثبیت شده بر روی SSA.....
- ۴۲..... (۷-۲) محافظت و محافظت زدایی.....
- ۴۳..... (۱-۷-۲) تهیه ۱،۳-اکساتیولانها از آلدئیدها و کتونها توسط ۲-مرکاپتواتانول در حضور سیلیکاسولفوریک اسید SSA.....
- ۴۷..... (۲-۷-۲) محافظت زدایی از ۱،۳-اکساتیولانها در حضور سیلیکاسولفوریک اسید و سیلیکاژل مرطوب.....
- ۵۱..... نتیجه گیری.....
- ۵۲..... پیشنهاد برای کارهای آینده.....

## فصل سوم: کارهای تجربی

- ۳) کارهای تجربی..... ۵۴
- ۱-۳) تکنیک های عمومی..... ۵۴
- ۲-۳) روش تهیه  $CrO_3$  تثبیت شده بر روی سیلیکا سولفوریک اسید (SSA)..... ۵۴
- ۳-۳) روش عمومی اکسایش الکل ها توسط  $CrO_3$  تثبیت شده بر روی سیلیکا سولفوریک اسید در حضور سیلیکاژل مرطوب در حلال استونیتریل در دمای اتاق..... ۵۵
- ۱-۳-۳) اکسایش ۴- کلروبنزیل الکل توسط  $CrO_3$  تثبیت شده بر روی سیلیکا سولفوریک اسید در حضور سیلیکاژل مرطوب در حلال استونیتریل در دمای اتاق (روش کار نمونه)..... ۵۵
- ۴-۳) روش عمومی محافظت زدایی اکسایشی تری متیل سایلیل اترها توسط  $CrO_3$  تثبیت شده بر روی سیلیکا سولفوریک اسید در حضور سیلیکاژل مرطوب در حلال استونیتریل در دمای اتاق..... ۵۶
- ۱-۴-۳) محافظت زدایی اکسایشی ۴-کلروبنزیل تری متیل سایلیل اتر توسط  $CrO_3$  تثبیت شده بر روی سیلیکا سولفوریک اسید در حضور سیلیکاژل مرطوب در حلال استونیتریل در دمای اتاق (روش کار نمونه)..... ۵۶
- ۵-۳) روش عمومی محافظت زدایی اکسایشی ترا هیدروپیرانیل اترها توسط  $CrO_3$  تثبیت شده بر روی سیلیکا سولفوریک اسید در حضور سیلیکاژل مرطوب در حلال استونیتریل در دمای اتاق..... ۵۷
- ۱-۵-۳) محافظت زدایی اکسایشی ۲-کلروبنزیل ترا هیدروپیرانیل اتر توسط  $CrO_3$  تثبیت شده بر روی سیلیکا سولفوریک اسید و با حضور سیلیکاژل مرطوب در حلال استونیتریل در دمای اتاق (روش کار نمونه)..... ۵۷
- ۶-۳) روش عمومی محافظت زدایی اکسایشی از متوکسی متیل اترها توسط  $CrO_3$  تثبیت شده بر روی سیلیکا سولفوریک اسید در حضور سیلیکاژل مرطوب در حلال استونیتریل در دمای اتاق..... ۵۸
- ۱-۶-۳) محافظت زدایی اکسایشی ۲-کلروبنزیل متوکسی متیل اتر توسط  $CrO_3$  تثبیت شده بر روی سیلیکا سولفوریک اسید و با حضور سیلیکاژل مرطوب در حلال استونیتریل در دمای اتاق (روش کار نمونه)..... ۵۸
- ۷-۳) روش عمومی اکسایش سولفیدها توسط  $CrO_3$  تثبیت شده بر روی سیلیکا سولفوریک اسید در مخلوط آب و استونیتریل تحت شرایط رفلاکس..... ۵۹

- ۳-۷-۱) اکسایش متیل فنیل سولفید توسط  $\text{CrO}_3$  تثبیت شده بر روی سیلیکا سولفوریک اسید در مخلوط آب و استونیتریل تحت شرایط رفلاکس (روش کار نمونه)..... ۵۹
- ۳-۸) روش عمومی تهیه ۳،۱-اکساتیولانها از ترکیبات کربونیل دار توسط ۲-مرکاپتواتانل در حضور سیلیکا سولفوریک اسید در حلال n - هگزان تحت شرایط رفلاکس..... ۶۰
- ۳-۸-۱) روش تهیه ۳-کلروبنزو اکساتیواستال از ۳-کلروبنزو آلدئید توسط ۲-مرکاپتواتانل در حضور سیلیکا سولفوریک اسید در حلال n - هگزان تحت شرایط رفلاکس (روش کار نمونه)..... ۶۰
- ۳-۹) روش عمومی محافظت زدایی از ۳،۱-اکساتیولانها در حضور سیلیکا سولفوریک اسید و سیلیکاژل مرطوب در حلال n - هگزان تحت شرایط رفلاکس..... ۶۱
- ۳-۹-۱) روش محافظت زدایی از ۳-متیل بنزاکساتیولان توسط سیلیکاژل مرطوب و در حضور سیلیکا سولفوریک اسید در حلال n - هگزان تحت شرایط رفلاکس (روش کار نمونه)..... ۶۱
- ۳-۱۰) روش عمومی محافظت زدایی از ۳،۱-اکساتیولانها در حضور سیلیکا سولفوریک اسید و سیلیکاژل مرطوب در دمای  $90^\circ\text{C}$  در غیاب حلال (فاز جامد)..... ۶۲
- ۳-۱۰-۱) محافظت زدایی از ۴-برومو بنزو اکساتیولان توسط سیلیکا سولفوریک اسید و سیلیکاژل مرطوب در دمای  $90^\circ\text{C}$  در غیاب حلال (فاز جامد) (روش کار نمونه)..... ۶۲
- مراجع..... ۶۴



## فهرست جدول ها

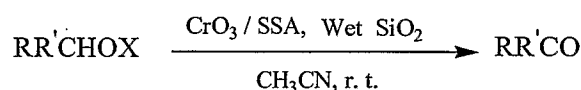
صفحه	عنوان
۲۶	جدول (۱-۲): اکسایش ۴- کلرو بنزیل الکل توسط $\text{CrO}_3$ تثبیت شده روی SSA در حضور سیلیکاژل مرطوب (۵۰٪ وزنی) در حلال های مختلف تحت شرایط رفلاکس.....
۲۷	جدول (۲-۲): اکسایش ۴- کلرو بنزیل الکل در حضور نسبت های مختلفی از سیلیکاژل مرطوب توسط $\text{CrO}_3$ تثبیت شده بر روی SSA در حلال استونیتریل تحت شرایط رفلاکس.....
۲۷	جدول (۳-۲): اکسایش ۴- کلرو بنزیل الکل توسط مقادیر متفاوتی از $\text{CrO}_3$ تثبیت شده روی SSA در حضور سیلیکاژل مرطوب در حلال استونیتریل تحت شرایط رفلاکس.....
۲۸	جدول (۴-۲): اکسایش الکل های مختلف توسط $\text{CrO}_3$ تثبیت شده بر روی SSA در حضور $\text{SiO}_2$ مرطوب در حلال استونیتریل در دمای اتاق.....
۳۰	جدول (۵-۲): مقایسه برخی از نتایج حاصل از اکسایش الکلها توسط $\text{CrO}_3 / \text{SSA} / \text{SiO}_2$ wet در حلال استونیتریل در دمای اتاق با نتایج مشابه حاصل از به کار گیری $\text{TNCB} / \text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ در حلال استونیتریل در دمای اتاق و $\text{CrO}_3 / \text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ در حلال استون در دمای اتاق.....
۳۲	جدول (۶-۲): محافظت زدایی اکسایشی تری متیل سایلین اترها توسط $\text{CrO}_3$ تثبیت شده بر روی SSA در حضور سیلیکاژل مرطوب در حلال استونیتریل در دمای اتاق.....
۳۴	جدول (۷-۲): مقایسه نتایج حاصل از محافظت زدایی اکسایشی ۲- متیل بنزیل تری متیل سایلین اتر و ۳- متوکسی بنزیل تری متیل سایلین اتر با سیستم های $\text{CrO}_3 / \text{SSA} / \text{SiO}_2$ wet در حلال استونیتریل در دمای اتاق ، $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 / \text{ZrCl}_4 / \text{SiO}_2$ wet در حلال استونیتریل تحت شرایط رفلاکس و $\text{HIO}_3 / \text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ در حلال استونیتریل تحت شرایط رفلاکس.....
۳۵	جدول (۸-۲): محافظت زدایی اکسایشی تراهدروپیرانیل اترها توسط $\text{CrO}_3$ تثبیت شده بر روی سیلیکا سولفوریک اسید در حضور سیلیکاژل مرطوب در حلال استونیتریل در دمای اتاق.....
۳۵	جدول (۹-۲): مقایسه برخی نتایج حاصل از محافظت زدایی اکسایشی از تراهدروپیرانیل اترها توسط سیستم اکسایشی $\text{SiO}_2$ wet در حلال استونیتریل در دمای اتاق با نتایج مشابه حاصل از به کار گیری سیستم $\text{CrO}_3 / \text{SSA} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 / \text{ZrCl}_4 / \text{wet SiO}_2$ در حلال استونیتریل تحت شرایط رفلاکس و سیستم $\text{HIO}_3 / \text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ در استونیتریل مرطوب تحت شرایط رفلاکس

- ۳۷.....
- جدول (۲-۱۰): محافظت زدایی اکسایشی از متوکسی متیل اترها توسط تری اکسید کرم (VI) تثبیت شده بر روی سیلیکاسولفوریک اسید در حضور سیلیکاژل مرطوب در حلال استونیتریل در دمای اتاق.....
- ۳۸.....
- جدول (۲-۱۱): مقایسه محافظت زدایی اکسایشی متوکسی متیل اترها توسط سیستم اکسایشی  $\text{CrO}_3/\text{SSA}/\text{wet SiO}_2$  در حلال استونیتریل در دمای اتاق با سیستم های  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{ZrCl}_4/\text{wet SiO}_2$  در حلال استونیتریل تحت شرایط رفلاکس و  $\text{HIO}_3/\text{NaHSO}_4.\text{H}_2\text{O}$  در حلال استونیتریل تحت شرایط رفلاکس.....
- ۴۰.....
- جدول (۲-۱۲): اکسایش سولفیدها توسط  $\text{CrO}_3$  تثبیت شده بر روی SSA در مخلوط آب و استونیتریل در شرایط رفلاکس.....
- ۴۱.....
- جدول (۲-۱۳): تهیه ۱، ۳-اکساتیولانها از ۴-کلروبنزآلدئید در حضور سیلیکاسولفوریک اسید و مقادیر مختلف از ۲-مرکاپتواتانول در حلال n-هگزان و شرایط رفلاکس.....
- ۴۳.....
- جدول (۲-۱۴): تهیه ۱، ۳-اکساتیولانها از ۴-کلروبنزآلدئید و ۲-مرکاپتواتانول در حضور مقادیر متفاوتی از سیلیکاسولفوریک اسید در حلال n-هگزان و شرایط رفلاکس.....
- ۴۴.....
- جدول (۲-۱۵): تهیه ۱، ۳-اکساتیولانها از آلدئیدها و کتونها توسط ۲-مرکاپتواتانول در حضور سیلیکاسولفوریک اسید در حلال n-هگزان تحت شرایط رفلاکس.....
- ۴۵.....
- جدول (۲-۱۶): محافظت زدایی از ۱، ۳-اکساتیولانها در حضور سیلیکاسولفوریک اسید و سیلیکاژل مرطوب در حلال n-هگزان.....
- ۴۷.....
- جدول (۲-۱۷): محافظت زدایی از ۱، ۳-اکساتیولانها در حضور سیلیکاسولفوریک اسید سیلیکاژل مرطوب در غیاب حلال تحت دمای ۹۰ درجه سانتیگراد.....
- ۴۹.....

## چکیده

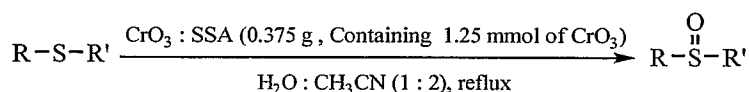
کرومیم تری اکسید تثبیت شده بر روی سیلیکا سولفوریک اسید به عنوان یک عامل اکسیدکننده مناسب پریسا صادق زاده

در پروژه حاضر اکسایش الکل ها، محافظت زدایی اکسایشی از تری متیل سایلبل اترها، ترا هیدرو پیرانیل اترها و متوکسی متیل اترها توسط تری اکسید کرم (VI) تثبیت شده بر روی سیلیکا سولفوریک اسید و با حضور سیلیکاژل مرطوب در حلال استونیتریل مورد بررسی قرار گرفته شده است.

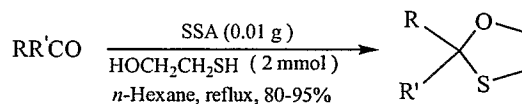


X = H, SiMe<sub>3</sub>, THP, MOM

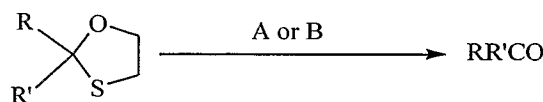
بعلاوه CrO<sub>3</sub> تثبیت شده بر روی سیلیکا سولفوریک اسید به عنوان واکنشگر مؤثر برای تبدیل سولفیدها به سولفوکسیدهای مربوطه بکار برده شده است.



همچنین محافظت گروه های کربونیلی در آلدهیدها و کتون ها توسط ۲-مرکاپتواتانل در حضور سیلیکا سولفوریک اسید با بهره های خوب تا عالی انجام شد.



در ادامه محافظت زدایی از ۱، ۳-اکساتیولانها در حضور سیلیکا سولفوریک اسید و سیلیکاژل مرطوب با بهره های خوب تا عالی انجام شد.



A: SSA (0.25 g), wet SiO<sub>2</sub> (0.3 g), n-Hexane, reflux

B: SSA (0.25 g), wet SiO<sub>2</sub> (0.3 g), Solvent-free, 90 °C

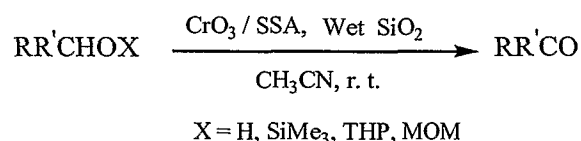
**کلید واژه:** اکسایش، محافظت، محافظت زدایی اکسایشی، CrO<sub>3</sub>، سیلیکا سولفوریک اسید، ترکیبات کربونیلی، ۱، ۳-اکساتیولانها

## Abstract

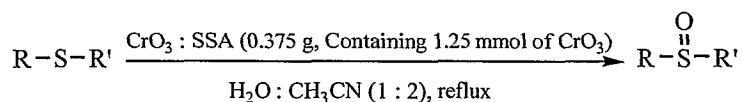
### Chromium trioxide Supported On Silica Sulfuric Acid as an Efficient Oxidation Reagent

Parisa Sadeghzadeh

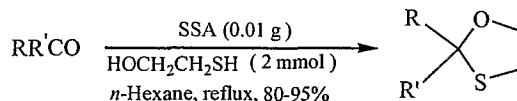
In this study, oxidation of alcohols and oxidative deprotection of trimethylsilyl, tetrahydropyrenyl and methoxymethyl ethers to their corresponding carbonyl compounds is investigated by using  $\text{CrO}_3$  supported on silica sulfuric acid in the presence of wet silicagel in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .



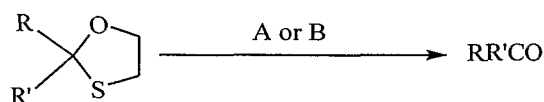
$\text{CrO}_3$  supported on silica sulfuric acid is also efficiently used for the conversion of sulfides to sulfoxides.



Protection of carbonyl groups of aldehydes and ketones with 2-mercaptoethanol is also catalyzed in the presence of silica sulfuric acid.



Deprotection of 1,3-Oxathiolans is also efficiently performed by using silica sulfuric acid in the presence of wet  $\text{SiO}_2$ .

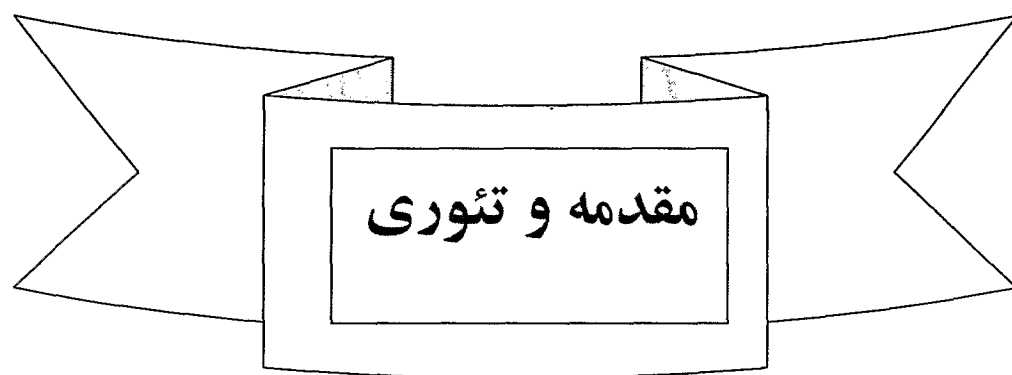


A: SSA (0.25 g), wet  $\text{SiO}_2$  (0.3 g), *n*-Hexane, reflux

B: SSA (0.25 g), wet  $\text{SiO}_2$  (0.3 g), Solvent-free, 90 °C

**Key word:** Oxidation, Protection, Oxidative deprotection,  $\text{CrO}_3$ , Silica sulfuric acid, Carbonyl compounds, 1,3- Oxathiolans

فصل اول:



## ۱-۱) بسترهای جامد

طی دهه های اخیر پیشرفت های مهمی در زمینه ی سترز آلی صورت گرفته است. برخی از این پیشرفت ها مثل استفاده از واکنشگرهای پیوند شده بر پلیمرها تا حد قابل ملاحظه ای توسعه یافته اند.

بسیاری از واکنش های آلی با استفاده از واکنشگرهای تثبیت شده بر روی بستر، در شرایط واکنش ملایم، با سرعت و بازده بالا و گزینش پذیری مناسب به آسانی قابل انجام هستند [۲۱] و این در حالی است که کوشش برای انجام همان واکنش ها با خود واکنشگرها به تنهایی، بی نتیجه مانده و یا منجر به تولید مخلوطی از محصولات شده است. جنبه ی مهم استفاده از این روش، علیرغم اینکه واکنشگر و محصولی که قرار است تشکیل شود قویا روی سطح بستر جذب شده و یا در تماس با آن هستند، بی اثر بودن بستر مورد استفاده از نظر شیمیایی است. در این شرایط واکنش ها در حضور و غیاب حلال قابل انجام هستند و جداسازی و خالص سازی نهایی اغلب شامل مرحله ساده ای مثل صاف کردن و جدا کردن کاتالیست و به دنبال آن تبخیر حلال می باشد. در این سیستم ها کاتالیست ها اغلب قابل بازیافت هستند.

سیلیکاژل جامدی بلوری مشتمل بر گروه های هیدروسیلی سطحی است که به طور گسترده توسط دانشمندان در بخش های متعددی مورد استفاده قرار می گیرد. از سیلیکاژل در صنایع گوناگونی استفاده می شود که از مهمترین آن ها عبارتند از استفاده به عنوان جاذب سطحی<sup>۱</sup>، جاذب رطوبت<sup>۲</sup> و همچنین بکارگیری به عنوان پایه ای برای کاتالیزورها. این ترکیب همچنین در صنایعی مانند خالص سازی گازهای صنعتی ( $CO_2, O_2, N_2, Cl_2$ )، آبیگری از هوا جهت احتراق، دی سولفورده کردن کربن، خالص سازی روغن های سبک و مواد مقطر نفتی، دی هیدراسیون، داروسازی و ساخت لوازم آرایشی و بهداشتی استفاده می شود. عمده کاربرد سیلیکاژل در واکنش های آلی به عنوان یک بستر مناسب برای سایر واکنشگرها است. بر اساس گزارش های متنوعی که در خصوص استفاده از سیلیکاژل در واکنش های آلی ارائه شده، می توان موارد زیر را به عنوان مزیت های این ترکیب و دلایل استفاده رو به گسترش آن در فرایندهای آلی برشمرد:

<sup>۱</sup> . Adsorbent

<sup>۲</sup> . Desiccant

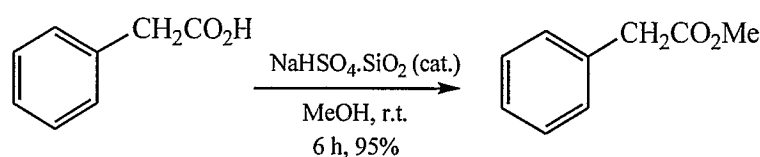
۱. فراهم کردن بستری مناسب جهت همجواری واکنش دهنده ها و واکنشگرها
۲. افزایش امکان برخورد مواد اولیه به دلیل وجود خلل و فرج فراوان در سطح سیلیکاژل
۳. فراهم ساختن شرایطی ملایم برای واکنش دهنده هایی با گروه های عاملی مختلف
۴. افزایش انتخابگری واکنشگرها
۵. افزایش بهره و کاهش زمان پیشرفت واکنش ها در اغلب موارد
۶. کاهش آلودگی ناشی از انجام واکنش ها و جداسازی نسبتاً آسان محصولات در صورت استفاده از آن

### ۲-۱) برخی از موارد استفاده از سیلیکاژل به عنوان بستر در واکنش های آلی

واکنشگرهای متفاوتی می توانند بر روی سیلیکاژل تثبیت و در گستره ی وسیعی از واکنش ها به کار برده شوند، که در ادامه به شرح مختصری در خصوص برخی از این موارد می پردازیم.

#### ۱-۲-۱) سدیم هیدروژن سولفات<sup>۱</sup>

سدیم هیدروژن سولفات تثبیت شده بر روی سیلیکاژل از واکنشگرهایی است که استفاده از آن به دلیل بکارگیری راحت و آسان، گزینش پذیری خوب، امکان جداسازی محصولات و بهره بالای محصولات تولید شده در شیمی آلی گسترش قابل ملاحظه ایی یافته است. تشکیل و شکستن پیوندهای C-O در اسیدها، الکل ها، اترها، استرها، آلدئیدها و کتون ها از جمله مهمترین واکنش هایی هستند که با استفاده از NaHSO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> انجام می شوند. به عنوان مثال اسیدهای کربوکسیلیک آلیفاتیک در حضور الکل و NaHSO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> به خوبی به استرهای مورد نظر تبدیل می شوند. این واکنش ها در دمای اتاق و با راندمان بالا قابل انجام هستند (شکل ۱-۱) [۳].

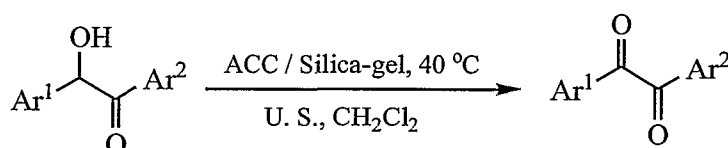


شکل (۱-۱)

<sup>1</sup>. Sodium hydrogen sulfate

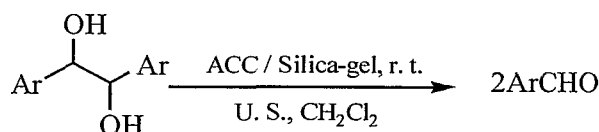
۱-۲-۲) آمونیوم کلروکرومات (ACC)<sup>۱</sup>

آمونیوم کلروکرومات تثبیت شده بر روی سیلیکاژل از عواملی است که برای اکسایش ترکیبات آلی مورد استفاده قرار گرفته است. این اکسیدان به راحتی تهیه می شود و از مزایای مهم بکارگیری آن راندمان بالای محصولات و اجتناب از اکسایش بیشتر مواد اولیه است. از جمله واکنش های گزارش شده در حضور ACC/Silicagel، اکسایش بنزوئین ها به بنزیل های مربوطه در حلال CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> تحت تابش فراصوت در دمای ۴۰ °C می باشد (شکل ۱-۲) [۴].



شکل (۲-۱)

یکی دیگر از واکنش هایی که به کمک ACC / Silicagel تحت تابش فراصوت انجام می شود سنتز آلدئیدها طی شکست اکسایشی دی ال های مجاور است. از این واکنش ها در بسیاری از فرایندهای بیوشیمیایی مهم استفاده می شود (شکل ۱-۳) [۵].



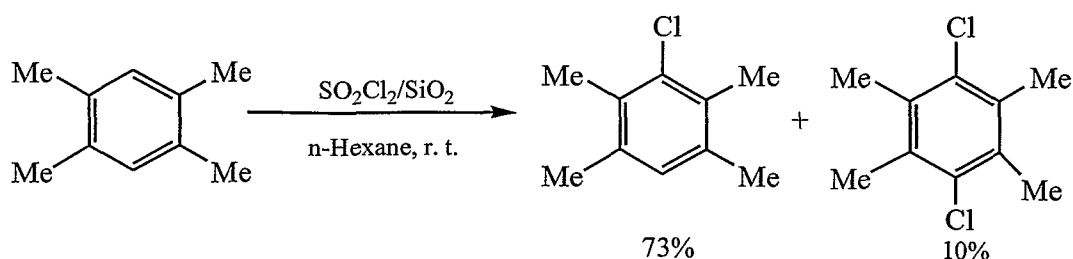
شکل (۳-۱)

۱-۲-۳) سولفوریل کلراید<sup>۲</sup>

طبق تحقیقات انجام شده، فعالیت سولفوریل کلراید به شدت تحت تأثیر حضور سیلیکاژل (به تنهایی) یا سیلیکاژل آبدار است. این تأثیر در واکنش های کلردار کردن آروماتیکی الکتروفیلی به خوبی مشاهده می شود. به عنوان مثال، اضافه کردن کمی سیلیکاژل به مخلوط واکنش دورن<sup>۳</sup> در هگزان نرمال، باعث آزاد شدن فوری سولفور دی اکساید و هیدروژن کلراید می گردد و محصولات مونو و دی کلرو دورن به نسبت ۷۳:۱۰ تشکیل می شوند (شکل ۱-۴) [۶].

1. Ammonium chlorochromate  
2. Sulphuryl chloride  
3. Durene





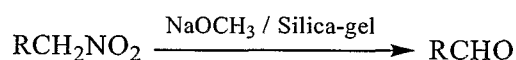
شکل (۴-۱)

برای مواد آروماتیک از جمله اکتامتیل نفتالن، درجه کلردار کردن به راحتی با تغییر نسبت  $\text{SOCl}_2$  تغییر می کند و در هر

نسبت، محصولات با راندمان عالی بدست می آیند [۷].

#### ۱-۲-۴) سدیم متوکسید

سیستم سیلیکاژل / سدیم متوکسید که از مخلوط کردن محلول متانولی سدیم متوکسید با سیلیکاژل بدست می آید [۸]، واکنشگر مناسبی برای تبدیل ترکیبات نیترو به کتون ها و آلدئیدهاست. این تبدیل که قبلا از طریق هیدرولیز و در حضور کاتالیزور اسید نمک های نیتروئات (اکسیداسیون نف<sup>۱</sup> [۹ و ۱۰]) انجام گرفته است، نیاز به محیط اسیدی قوی دارد. استفاده از سیستم سیلیکاژل / سدیم متوکسید محیط ملایمی را برای انجام این تبدیل با بهره های بسیار خوب فراهم می آورد (شکل ۱-۶).



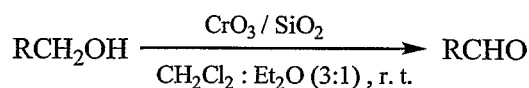
شکل (۶-۱)

#### ۱-۲-۵) تری اکسید کرم

تری اکسید کرم ( $\text{CrO}_3$ ) واکنشگری است که در تهیه ی واکنشگرهایی همچون معرف جونز<sup>۲</sup> [۱۱]، معرف کالینز<sup>۳</sup> [۱۲] و معرف کوری<sup>۴</sup> [۱۳] مورد استفاده بوده است. از  $\text{CrO}_3$  به صورت تثبیت شده بر روی سیلیکاژل نیز استفاده شده است. واکنشگر تولید شده به شدت فعال بوده و با انواع مولکول های آلی و غیر آلی واکنش می دهد. به عنوان مثال اکسایش الکل های

1. Kneff oxidation  
2. Jones' reagent  
3. Collins' reagent  
4. Corey' reagent

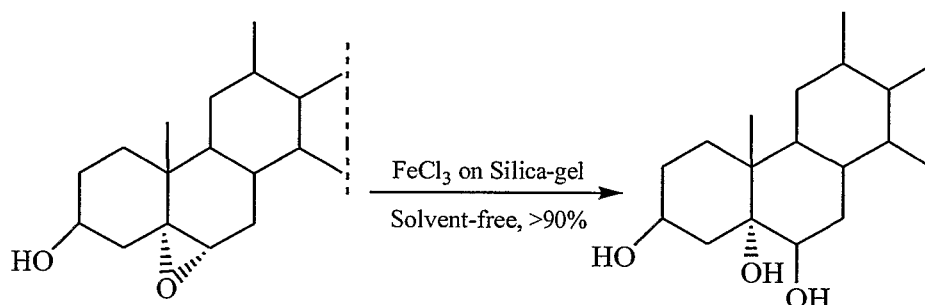
نوع اول و دوم آلیفاتیک و بنزیلیک به آلدئیدهای مربوطه توسط سیستم  $\text{Cr(VI)}/\text{SiO}_2$  طی مدت زمان بسیار کوتاه و با راندمان بالا انجام می شود (شکل ۷-۱) [۱۴].



شکل (۷-۱)

### ۶-۲-۱) فریک کلراید

فریک کلراید تثبیت شده روی سیلیکاژل، یک کاتالیزور بسیار مؤثر برای تسریع واکنش های آگیری از الکل ها، نوآرایی آسیلویین و پیناکول<sup>۱</sup>، به شمار می رود. این واکنشگر همراه با ۲٪ آب اضافی و در غیاب حلال، الکل های نوع سوم را پلیمریزه می کند. از جمله موارد استفاده دیگر این سیستم تبدیل اپوکسیدها را به دی ال های مربوطه است (۸-۱) [۱۵].



شکل (۸-۱)

مشتقات مختلفی نیز از سیلیکاژل تهیه و در واکنش های آلی به کار گرفته شده اند. یکی از مهمترین این مشتقات سیلیکا سولفوریک اسید است که در ادامه به شرح موارد استفاده از این واکنشگر در شیمی آلی می پردازیم.

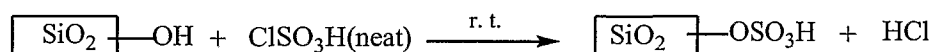
### ۳-۱) سیلیکا سولفوریک اسید (SSA)

در بین کاتالیزورهای اسیدی  $\text{HF}$ ،  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ،  $\text{HClO}_4$ ،  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (در حالت مایع یا تثبیت شده روی سیلیکاژل) عمومی ترین آن ها هستند. بکارگیری اسیدهای جامد فواید بسیاری دارد که از آن جمله می توان به سهولت بکارگیری آن ها در

<sup>1</sup>. Acyloin and Pinacol rearrangement

واکنش‌ها، کاهش مشکلات مربوط به فرسودگی و خوردگی راکتورها و ظروف و مصرف راحت و بی‌خطر آن‌ها اشاره کرد. از مزایای دیگر استفاده از اسیدهای جامد کاهش ضایعات و محصولات فرعی در حین استفاده از آن‌ها است. از طرفی هر نوع کاهش در مقدار اسید سولفوریک مورد نیاز و یا هر نوع ساده‌سازی در مسیرهای سنتزی سبب کاهش احتمال خطر در توسعه اقتصادی و حفظ محیط زیست می‌شود [۱۶-۱۸].

در سال‌های اخیر شاهد پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای در بکارگیری سیستم‌هایی که در آن‌ها از واکنشگرهای غیر همگن<sup>۱</sup> استفاده می‌شود هستیم. در ادامه مطالعات بر روی کاربردهای نمک‌های اسیدهای معدنی، زلفی گل<sup>۲</sup> به این نتیجه رسید که سیلیکاژل طی واکنش با کلرو سولفونیک اسید، پودر سفید رنگی را تولید می‌کند که وی آن را سیلیکاسولفوریک اسید (SSA) نامید. تهیه‌ی سیلیکا سولفوریک اسید بسیار ساده است به طوری که از اضافه کردن کلرو سولفونیک اسید به سیلیکاژل در یک بالن در دمای اتاق به دست می‌آید. نکته‌ی قابل ذکر در این واکنش این است که محصول بدست آمده نیازی به جداسازی و خالص‌سازی ندارد چرا که تنها محصول فرعی تولید شده گاز HCl است که براحتی از محیط واکنش خارج می‌شود (شکل ۱-۹) [۱۹].



شکل (۱-۹)

این اسید جامد که بنیان سیلیکاژلی دارد به عنوان یک واکنشگر یا کاتالیست بسیار فعال در تبدیلات مربوط به گروه‌های عاملی آلی شرکت می‌کند. تمامی این واکنش‌ها تحت شرایط ملایم و غیرهمگن انجام می‌شود. این واکنشگر در تشکیل یا شکست پیوندهای C-C, C-N, C-O و محافظت و محافظت زدایی گروه‌های مختلف و بسیاری واکنش‌های دیگر نقش مؤثری ایفا می‌کند. یکی از محاسن مهم SSA بازیابی و بکارگیری مجدد آن است. از این ماده حتی به عنوان ماده اولیه برای تهیه سایر واکنشگرها با خواص منحصر به فرد استفاده می‌شود.

<sup>۱</sup>. Heterogen

<sup>۲</sup>. Zolfigol

### ۴-۱) استفاده از سیلیکا سولفوریک اسید در انواع واکنش های آلی

همانطور که اشاره شد در سال های اخیر استفاده از سیلیکا سولفوریک اسید به عنوان یک کاتالیست فعال و قابل بازیافت در واکنش آلی گسترش قابل ملاحظه ای یافته است که در ادامه و به طور مختصر به برخی از آن ها می پردازیم.

#### ۱-۴-۱) واکنش های چند جزئی

طی سال های اخیر، واکنش های چند جزئی (MCRs) موفقیت های قابل ملاحظه ای در زمینه ی تولید مولکول های پیچیده از طریق یک سنتز ساده کسب کرده اند [۲۰]. این فرایندها عموماً شامل دو یا تعداد بیشتری مرحله ی سنتزی می باشند که طی آن ها نیازی به جداسازی حدواسط های تولید شده نیست و در انتها با گذشت مدت زمان کوتاهی محصول اصلی بدست می آید. امروزه، MCRs به عنوان یک ابزار قدرتمند در کشف فرایندهای جدید دارویی به شمار می روند [۲۱].

سیلیکا سولفوریک اسید به عنوان یک کاتالیست مؤثر در بسیاری از واکنش های چند جزئی، مورد توجه و استفاده قرار گرفته است. یک روش ساده و کارآمد برای سنتز  $\alpha$ -آمینونیتریل ها، واکنش چند جزئی بین آلدئیدها، آمین ها و تری متیل سایلبل سیانید در حضور SSA در دمای اتاق می باشد (شکل (۱۰-۱) [۲۲].



شکل (۱۰-۱)

در این شرایط آلدئیدهای آلیفاتیک و آروماتیک در واکنش شرکت کرده و محصولات مورد انتظار را تولید می کنند، در حالی که کتون ها نتیجه ی قابل قبولی را به دست نمی دهند. مشخص شده است که با به کارگیری این روش، انواع آمین های نوع اول (آلیفاتیک و آروماتیک) و آمین های نوع دوم حلقوی (پیرولیدین و مورفولین) نتایج رضایت بخشی را حاصل می کنند.