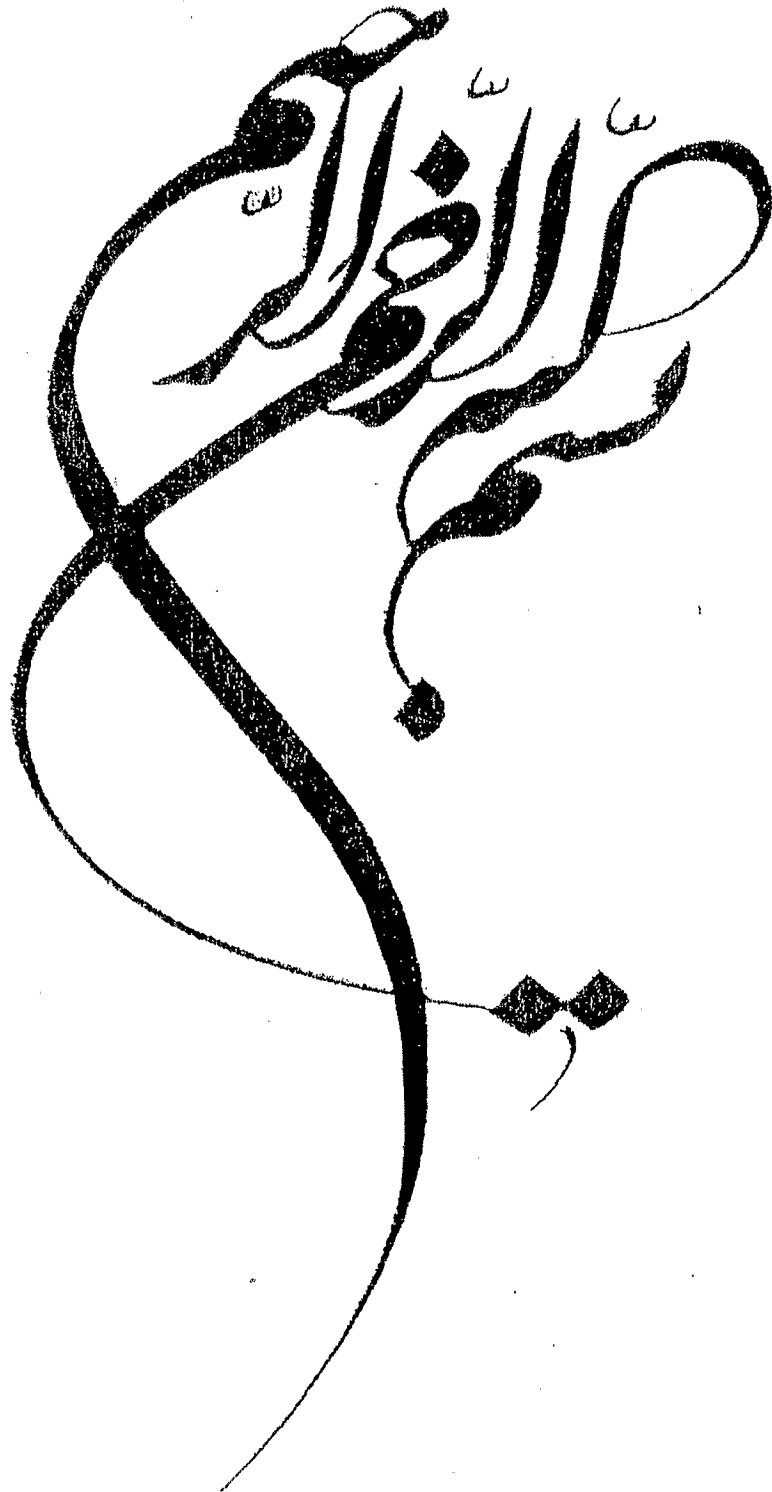


۸۷/۱۰۱۶۷۸
۸۷/۱۰۲۱



۱۰۸۵۲۷

دانشگاه گیلان

دانشکده علوم پایه

گرایش شیمی آلی

گروه شیمی

نام خانوادگی: ...

مقدمه ای بر اکسایش ترکیبات آلی توسط سیستم اکسایشی

$\text{HIO}_3/\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

از:

مریم خادمیان قادیکلایی

استاد راهنما:

دکتر فرهاد شیرینی

استاد مشاور:

دکتر روح ... محمودی

۱۳۸۷ / ۱۰ / ۵



شهریور ۱۳۸۷

۱۰۸۰۴۷

با نهایت احترام پایان نامه ام را تقدیم می کنم به:

پدر و مادر مهربانم

و با سپاس فراوان از:

خواهر و برادران عزیزم

با تقدیر فراوان از:

- استاد فهیم و ارجمند جناب آقای دکتر شیرینی که با راهبری عالمانه موجب پیشرفت هرچه بیشتر امور مربوط به این پروژه بودند.
- استاد فرزانه جناب آقای دکتر محمودی که با مشاوره ها و مساعدتهای بی دریغشان در تمام مراحل این پروژه مرا یاری رساندند.
- اساتید بزرگوار جناب آقای دکتر یزدان بخش و جناب آقای دکتر رادمقدم که زحمت داوری این پروژه را بر عهده گرفتند.
- استاد گرامی جناب آقای دکتر مامقانی نماینده محترم تحصیلات تکمیلی

با تشکر صمیمانه از:

- راهنمایهای بسیار ارزشمند سرکار خانم عابدینی.
- همکاران و دوستان عزیزم در آزمایشگاه خانم ها: مهدوی، شهریاری و آقای موسی زاده.
- همراهی و همدلی سایر دوستان عزیزم، به خصوص دوستان دلسوز و مهربانم خانم ها: نیستانی، تقی زاده، عاشوری، فخار.

عنوان	صفحه
چکیده فارسی.....	د.....
چکیده انگلیسی.....	ذ.....
فصل اول: مقدمه و تئوری	
۱-۱) اکسایش.....	۲.....
۲-۱) روشهای اکسایش.....	۲.....
۱-۲-۱) فاز محلول.....	۲.....
۱-۲-۱) اکسایش در شرایط همگن.....	۲.....
۲-۲-۱) اکسایش در شرایط غیر همگن.....	۲.....
۳-۱-۲-۱) سیستم دو فازی.....	۳.....
۲-۲-۱) اکسایش در غیاب حلال (فاز جامد).....	۳.....
۳-۱) ید.....	۳.....
۴-۱) کاربردهای ید.....	۴.....
۱-۴-۱) پریدیک اسید ($H_5 IO_6$).....	۵.....
۲-۴-۱) پریداتهای سدیم و پتاسیم (KIO_4 , $NaIO_4$).....	۱۱.....
۳-۴-۱) تریس [تری نیترا توسریم (IV)] پارا پریدات (TTCPP).....	۱۵.....
۱-۳-۴-۱) کاربردهای (TTCPP) در واکنشهای اکسایش.....	۱۵.....
۴-۴-۱) اکسنده های یددار پرتزرفیت (IBX , DMP).....	۱۸.....
۵-۴-۱) ارتو - یدوکسی بنزوئیک اسید (IBX).....	۲۱.....
۶-۴-۱) یدیک اسید (HIO_3) و خصوصیات آن.....	۲۳.....
۱-۶-۴-۱) کاربردهای HIO_3 در واکنشهای آلی.....	۲۴.....
۷-۴-۱) سدیم هیدروژن سولفات.....	۳۵.....
۱-۷-۴-۱) سدیم هیدروژن سولفات تثبیت شده روی سیلیکا.....	۳۵.....

۳۵ $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ کاربردها ی (۱-۷-۴-۱)
۳۷ سدیم هیدروژن سولفات یک آبه. (۲-۷-۴-۱)
فصل دوم: بحث و نتیجه گیری	
۴۲ بحث و نتیجه گیری. (۲)
۴۲ هدف و تحقیق. (۱-۲)
۴۲ اکسایش الکلهای بنزیلیک. (۲-۲)
۴۲ بهینه سازی شرایط اکسایش الکلهای بنزیلیک. (۱-۲-۲)
۴۶ محافظت زدایی اکسایشی تری متیل سایلبل اترها. (۳-۲)
۴۶ محافظت زدایی اکسایشی تری متیل سایلبل اترها در حضور سدیم هیدروژن سولفات آبدار در حلال استونیتریل مرطوب تحت شرایط رفلاکس. (۱-۳-۲)
۴۹ محافظت زدایی اکسایشی از ترا هیدروپیرانیل اترها (THP اترها). (۴-۲)
۴۹ محافظت زدایی اکسایشی تترا هیدروپیرانیل اترها به ترکیبات کربونیل دار مربوطه توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات آبدار در حلال استونیتریل مرطوب. (۱-۴-۲)
۵۲ محافظت زدایی اکسایشی از متوکسی متیل اترها. (۵-۲)
۵۲ محافظت زدایی اکسایشی متوکسی متیل اترها توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات آبدار در حلال استونیتریل مرطوب در شرایط رفلاکس. (۱-۵-۲)
۵۴ شکست پیوند دو گانه کربن-نیتروژن توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک آبه در استونیتریل مرطوب تحت شرایط رفلاکس. (۶-۲)
۵۴ شکست اکسایشی سمی کاربازونها. (۱-۶-۲)
۵۶ محافظت زدایی ا۱-دی استاتها، استالها و کتالها. (۷-۲)
۵۶ محافظت زدایی ا۱-دی استاتها، استالها و کتالها توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات آبدار در استونیتریل مرطوب تحت شرایط رفلاکس. (۱-۷-۲)
۵۸ اکسایش کنترل شده سولفیدها و تیولها. (۸-۲)
۶۰ مکانیسم اکسایش با استفاده از HIO_3 در حضور $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (۹-۲)

نتیجه گیری..... ۶۱.....

پیشنهاد برای کار های آینده..... ۶۲.....

فصل سوم: نتایج تجربی

۳) نتایج تجربی..... ۶۴.....

۱-۳) تکنیک های عمومی..... ۶۴.....

۲-۳) روش عمومی اکسایش الکلهای توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک آبه در استونیتریل مرطوب تحت

شرایط رفلاکس..... ۶۴.....

۱-۲-۳) اکسایش ۲-کلروبنزین الکل توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک آبه در استونیتریل مرطوب تحت

شرایط رفلاکس (روش کار نمونه)..... ۶۵.....

۳-۳) روش عمومی محافظت زدایی اکسایشی تری متیل سایلین اترها توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک

آبه در استونیتریل مرطوب تحت شرایط رفلاکس..... ۶۵.....

۱-۳-۳) محافظت زدایی اکسایشی ۲-کلروبنزین تری متیل سایلین اتر توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک

آبه در استونیتریل مرطوب تحت شرایط رفلاکس (روش کار نمونه)..... ۶۶.....

۴-۳) روش عمومی محافظت زدایی اکسایشی تترا هیدرو پیرانیل اترها توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک

آبه در استونیتریل مرطوب تحت شرایط رفلاکس..... ۶۶.....

۱-۴-۳) محافظت زدایی اکسایشی ۴-کلروبنزین تترا هیدرو پیرانیل اتر توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک

آبه در استونیتریل مرطوب تحت شرایط رفلاکس (روش کار نمونه)..... ۶۷.....

۵-۳) روش عمومی محافظت زدایی اکسایشی از متوکسی متیل اترها توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک

آبه در استونیتریل مرطوب تحت شرایط رفلاکس..... ۶۷.....

۱-۵-۳) محافظت زدایی اکسایشی ۲-کلروبنزین متوکسی متیل اتر توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک آبه

در استونیتریل مرطوب تحت شرایط رفلاکس (روش کار نمونه)..... ۶۸.....

۳-۶) روش عمومی سمی کاربازونها توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک آبه در استونیتریل مرطوب در

دمای اتاق یا تحت شرایط رفلاکس..... ۶۸.....

- ۳-۶-۱) محافظت زدایی اکسایشی از ۳- متوکسی بنز آلدهید سمی کاربازون توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک آبه در استونیتریل مرطوب در دمای اتاق (روش کار نمونه)..... ۶۹
- ۳-۷-۱) روش عمومی محافظت زدایی اکسایشی از ۱،۱- دی استاتها، استالها و کتالها توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک آبه در استونیتریل مرطوب تحت شرایط رفلاکس..... ۶۹
- ۳-۷-۱) محافظت زدایی اکسایشی مشتق ۱،۱- دی استات مربوط به ۴- کلروبنز آلدهید توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک آبه در استونیتریل مرطوب تحت شرایط رفلاکس (روش کار نمونه)..... ۷۰
- ۳-۸-۱) روش عمومی اکسایش سولفیدها و تیولها توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک آبه در استونیتریل مرطوب تحت شرایط رفلاکس..... ۷۰
- ۳-۸-۱) جفت شدن اکسایشی-۱- اکتان تیول توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک آبه در استونیتریل مرطوب تحت شرایط رفلاکس (روش کار نمونه)..... ۷۱

مراجع

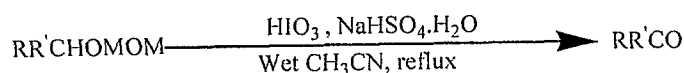
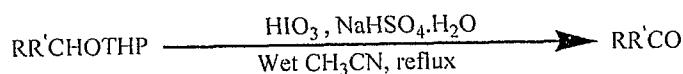
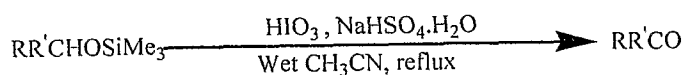
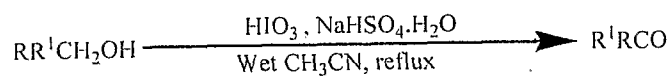
فهرست جدولها

- جدول (۱-۱): خواص فیزیکی و اتمی ید..... ۳
- جدول (۱-۲): مقایسه نتایج حاصل از محافظت زدایی اکسایشی تتراهیدروپیرانیل اترها در فازهای جامد (I) و محلول (II) توسط KIO_4 و $K_2S_2O_8$ در حضور ۳،۱- دی برموز-۵،۵- دی متیل هیدانتوئین..... ۱۳
- جدول (۱-۳): مقایسه برخی از نتایج حاصل از اکسیم، هیدرازون و سمی کاربازون زدایی توسط TTCPP (۱) با نتایج مشابه دست آمده از به کارگیری متیل آمونیوم کلرو کرومات جذب شده بر روی آلومینا (۲) ، سدیم پر بورات (۳۶) ، پیریدینیوم کلرو کرومات (۴) و اوزون (۵)..... ۱۸
- جدول (۱-۴): خصوصیات فیزیکی یدیک اسید..... ۲۴
- جدول (۱-۵): مقایسه برخی نتایج حاصل از اکسایش متیل فنیل سولفیدها توسط HIO_3 / Wet SiO_2 با برخی از نتایج مشابه گزارش شده در مقالات..... ۲۹
- جدول (۱-۲): اکسایش ۲- کلروبنز الکل توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات آبدار در حلال استونیتریل مرطوب تحت شرایط رفلاکس..... ۴۳

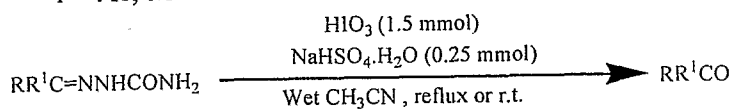
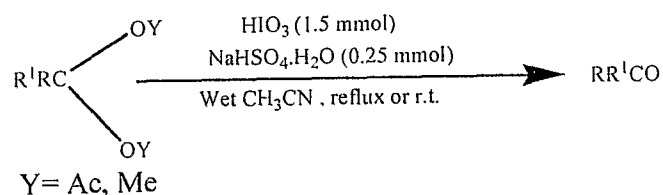
- جدول (۲-۲): اکسایش ۲- کلروبنزیل الکل توسط نسبت‌های مولی مختلف از یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات آبدار در حلال استونیتریل مرطوب تحت شرایط رفلاکس..... ۴۳
- جدول (۳-۲): اکسایش الکلها بوسیله یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک آبه در حلال استونیتریل مرطوب تحت شرایط رفلاکس..... ۴۴
- جدول (۴-۲): اکسایش الکل‌های بنزیلی توسط I_2O_5/KBr در حلال آب در دمای اتاق (I) [۸۴]، تری کلروملاتین (TCM) (II) [۸۵] و $HIO_3/NaHSO_4.H_2O$ در حلال استونیتریل مرطوب (III)..... ۴۶
- جدول (۵-۲): محافظت زدایی اکسایشی تری متیل سایلین اترها توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک آبه در حلال استونیتریل مرطوب در شرایط رفلاکس..... ۴۷
- جدول (۶-۲): مقایسه نتایج حاصل از اکسایش ۴- کلروبنزیل تری متیل سایلین اتر با یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات آبدار در استونیتریل مرطوب (I)، آمونیوم دی کرومات در حضور $NaCl$ و سیلیکاژل مرطوب در حلال استونیتریل (II) و TNCB در غیاب حلال در $90^\circ C$ (III)..... ۴۹
- جدول (۷-۲): محافظت زدایی اکسایشی تترا هیدروپیرانیل اترها توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک آبه در حلال استونیتریل مرطوب در شرایط رفلاکس..... ۵۰
- جدول (۸-۲): مقایسه برخی نتایج حاصل از محافظت زدایی اکسایشی از تترا هیدروپیرانیل اترها توسط (I) $HIO_3/NaHSO_4$ در استونیتریل مرطوب در شرایط رفلاکس با نتایج حاصل از (II) $KMnO_4$ در فاز جامد..... ۵۱
- جدول (۹-۲): محافظت زدایی اکسایشی تترا هیدروپیرانیل اترها توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک آبه در حلال استونیتریل مرطوب در شرایط رفلاکس..... ۵۲
- جدول (۱۰-۲): اکسایش سمی کاربازونها بوسیله یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک آبه در حلال استونیتریل مرطوب تحت شرایط رفلاکس یا در دمای اتاق..... ۵۴
- جدول (۱۱-۲): محافظت زدایی اکسایشی ۱۰- دی استاتنها، استالها و کتالها توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات آبدار در استونیتریل مرطوب تحت شرایط رفلاکس..... ۵۷
- جدول (۱۲-۲): اکسایش سولفیدها و تیولها توسط یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک آبه در حلال استونیتریل مرطوب تحت شرایط رفلاکس..... ۵۹

بررسی تاثیر HIO_3 در تسريع برخی از واکنشهای آلی
مریم خادمیان قادیکلایی

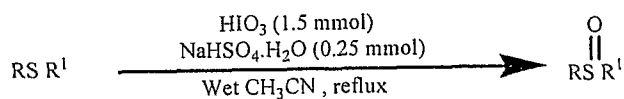
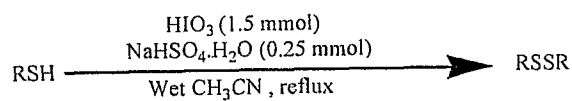
در پروژه حاضر اکسایش الکلها، محافظت زدایی اکسایشی از تری متیل سایلبل اترها، ترا هیدرو پیرانیل اترها و متوکسی متیل اترها با یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات یک آب در حلال استونیتریل مرطوب مورد بررسی قرار گرفته شده است.



بعلاوه می توان به اثر بخش بودن این سیستم در بازیابی گروههای کربونیل از استالها، کتالها و سمی کاربازونها اشاره کرد.



همچنین سیستم اکسایشی $\text{HIO}_3/\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ به خوبی توانایی تبدیل تیولها به دی سولفیدها و سولفیدها به سولفو کسیدهای مربوطه را دارد.

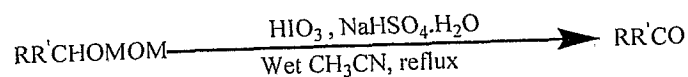
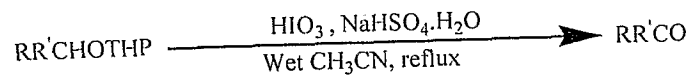
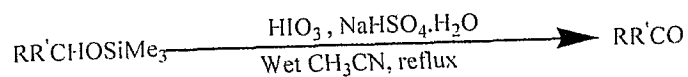
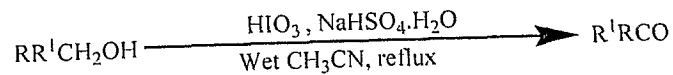


کلید واژه: اکسایش، محافظت زدایی اکسایشی، یدیک اسید، سدیم هیدروژن سولفات یک آب، ترکیبات کربونیلی.

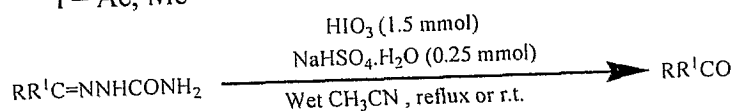
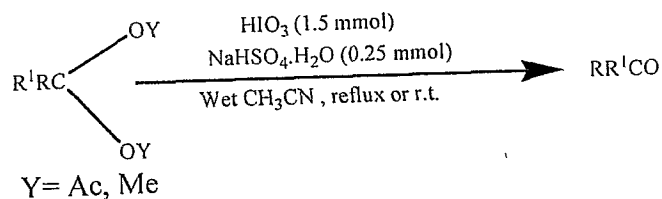
Abstract

Investigation in the effect of HIO_3 on the acceleration of some organic reactions.
Maryam Khademian Ghadykolaee

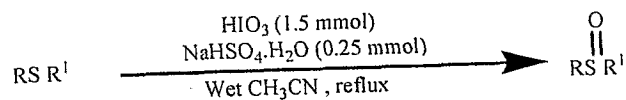
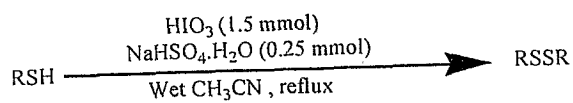
In this study oxidation of alcohols and oxidative deprotection of trimethylsilyl, tetrahydropyranyl and methoxy methyl ethers to their corresponding carbonyl compounds is investigated by using HIO_3 in the presence of $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



This reagent system is also able to use for the regeneration the parent carbonyl compounds from acetals, ketals and semicarbazones.



Thiols and sulfides are also quantitatively oxidized to the related disulfides and sulfoxides by using $\text{HIO}_3 / \text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ reagent system.



Key words: Oxidation, oxidative deprotection, iodic acid, sodium hydrogensulfate monohydrate, carbonyl compounds.

فصل اول:

مقدمه و تئوری

۱-۱) اکسایش

تبدیل مواد به یکدیگر یکی از کاربردهای مهم و ارزنده علم شیمی است. تغییر گروههای عاملی از جمله ابزارهای اصلی برای این تبدیل ها به شمار می رود، که برای انجام آن می توان از روشهای متفاوتی بهره گرفت. یکی از این روشها اکسایش است. برای اکسایش تعاریف مختلفی ارائه شده است. از جمله این تعاریف عبارتند از:

۱) فرایندهایی که طی آن یک جزء H^- از دست بدهد.

۲) فرایندهایی که طی آن یک جزء الکترون از دست بدهد.

۳) فرایندهایی که طی آن یک جزء هالوژن به دست آورد.

به طور کلی اکسایش به واکنشهایی اطلاق می شود که طی آن یک اتم یا یک گروه اتمی، الکترون از دست می دهد (در برخی موارد الکترون، بدون ترک کامل مولکول، در درون آن جا به جا می شود. این کمبود نسبی الکترون نیز اکسایش نامیده می شود) [۱].

اکسایش الکلیها به ترکیبات کربونیلی مربوطه از مهم ترین واکنشهای اکسایشی است که برای آن از روشهای گوناگونی همچون اکسایش سورن^۱ و نیز از واکنشگرهایی مانند واکنشگر دس مارتین^۲ و معرفهای فلزی استفاده شده است [۲].

به دلیل اهمیت این نوع واکنشها و مشکلاتی مانند بهره کم، زمان طولانی واکنش و دشواری در استخراج محصولات که در مسیر استفاده از روشهای حاضر وجود دارد، تلاش برای رسیدن به روشهای مؤثرتر ادامه دارد.

۱-۲) روشهای اکسایش

در ادامه به شرح مختصری در مورد تکنیکهای مورد استفاده در فرایند اکسایش می پردازیم.

۱-۲-۱) فاز محلول

۱-۲-۱-۱) اکسایش در شرایط همگن

در شرایط همگن اکسید شونده و اکسید کننده در حلال حل می شوند و بعد از انجام واکنش محصول استخراج می شود. در اغلب موارد این سیستم با مراحل استخراج طولانی و دشوار روبرو می باشد.

۱-۲-۱-۲) اکسایش در شرایط غیرهمگن

در این سیستم عامل اکسید کننده را به گونه ای انتخاب می کنند که در داخل حلال حل نشود. در این روش مراحل جداسازی راحت تر است و به همین علت در بیشتر موارد محصولات با بهره بیشتری به دست می آیند.

^۱ Swern

^۲ Dess-Martin

۳-۱-۲-۱ سیستم دو فازی

در این روش مواد اکسید کننده و اکسید شونده را در دو فاز جداگانه حل می کنند و سپس این دو فاز را با هم مخلوط می نمایند. برای انجام واکنش مورد نظر می باید از عوامل انتقال فاز مانند کرون اترها و پورفیرین ها استفاده کرد.

۳-۱-۲-۱ اکسایش در غیاب حلال (فاز جامد)

اکسایش در فاز جامد واکنشی است که طی آن ماده اولیه و واکنشگر در غیاب حلال یا در حضور مقادیر کمی از آب، در مجاورت یکدیگر قرار می گیرند. این واکنشها با هم زدن یا مخلوط کردن در یک هاون در دمای اتاق، تحت حرارت حمام روغن، تحت تابش امواج مافوق صوت و یا ریز موج به انجام می رسند.

۳-۱-۱ ید

ید، عنصری است با عدد اتمی ۵۳ که در جدول تناوبی با نشان I مشخص می شود. نام این عنصر که در سال ۱۸۱۱ توسط برنند کورتیوس^۱ کشف شد، از واژه ی یونانی Iodes به معنی بنفش گرفته شده است [۳].

این عنصر جامد درخشانی است به رنگ آبی مایل به سیاه که در دماهای استاندارد به بخاری بنفش رنگ و بدبو تبدیل می گردد. ید در واکنش با برخی از عناصر، ترکیباتی را می سازد اما از سایر عناصر گروه هالوژنها فعالیت کمتری داشته و الکترون دهنده ترین هالوژن شبه فلز به شمار می رود. ید اگر چه در آب به مقدار کمی حل می شود اما به راحتی در کلروفرم، تتراکلرید کربن و دی سولفید کربن حل می شود و محلولهای ارغوانی رنگی را به وجود می آورد. رنگ آبی سیر با محلول نشاسته ویژگی ید آزاد می باشد. در جدول (۱-۱) به خواص فیزیکی و اتمی ید اشاره شده است [۴].

جدول (۱-۱): خواص فیزیکی و اتمی ید

جامد (غیرمغناطیس)	حالت ماده
$۳۳۶/۶۶^{\circ}\text{K}$, $۳۸۶/۱۸۵^{\circ}\text{F}$	نقطه ذوب
$۳۶۳/۷^{\circ}\text{K}$, $۴۵۷/۴^{\circ}\text{F}$	نقطه جوش
$۲۰/۲۵۲$ KJ/mol	گرمای هم جوشی
$۱۲۶/۹۰۴۴۷$ uma	وزن اتمی

^۱ Brand Courtios

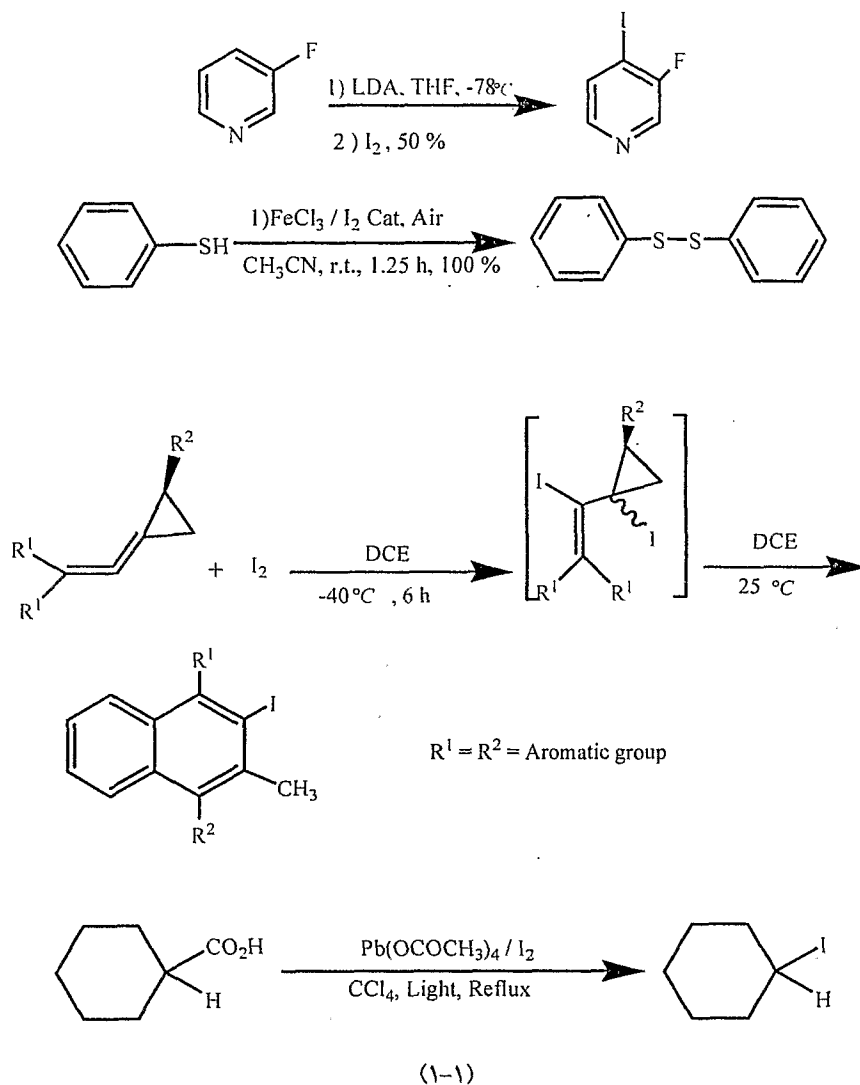
۱۴۰ (۱۱۵)	pm	شعاع اتمی
۱۳۳	pm	شعاع کوالانس
$[Kr] 4d^1 5s^1 5p^6$		ساختار الکترونی
۱۹۸	pm	شعاع واندروالسن
± 1.0705		درجه اکسیداسیون
اورتورومیک		ساختار کریستالی

۱-۴) کاربردهای ید

کمبود ید در رژیم غذایی ساکنین مناطقی که در آنها غذای دریایی مورد مصرف قرار نمی گیرد احتمال به بیماری گواتر (گواتر محلی) را افزایش می دهد. در بیشتر این مناطق با افزودن مقدار کمی یدید سدیم به نمک طعام (نمک یددار) می توان از ابتلا به این بیماری جلوگیری کرد. از موارد دیگر حضور ید می توان به حضور این عنصر در هورمون تیروئید تیروکسین و تری یدو تیروئین که نقش اساسی در ادامه حیات ایفا می کنند، اشاره کرد.

تنتورید (۳٪ ید عنصری در پایه آب / اتانول) از اجزا مهم تمامی وسایل کمکهای اولیه است که علاوه بر ضد عفونی کردن زخمها برای پاکسازی آبهای شرب سطحی نیز مورد استفاده قرار می گیرد (۳ قطره در هر لیتر، پس از ۳۰ دقیقه تأثیر می کند). از مشتقات مهم دیگر ید که در صنعت مورد استفاده قرار می گیرند عبارتند از یدید پتاسیم، یدید تنگستن و یدید نیتروژن که به ترتیب در عکاسی، لامپ سازی و صنایع نظامی کاربرد دارند.

ذکر این نکته بسیار ضروری است که در هنگام کار با ید از تماس مستقیم آن با پوست و نیز رسیدن بخارات آن به چشم جلوگیری به عمل آید چرا که می تواند موجب بروز آسیبهای جدی و جبران ناپذیر شود. از ید نیز نظیر سایر هالوژنها در بسیاری از واکنشهای آلی استفاده شده است که از جمله مهم ترین آن ها عبارتند از یددار کردن، اکسایش و نیز استفاده به عنوان یک کاتالیزور جهت تسریع برخی از واکنشها (۱-۸) [۵-۸].



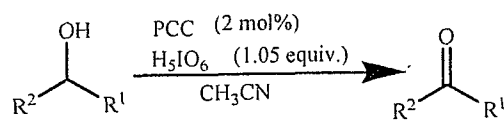
ترکیبات و معرفهای بسیار زیادی نیز از ید وجود دارند که از آن جمله می توان هالیدهای هیدروژن، هالید های نمکی، هالیدهای کووالانسی، ترکیبات بین هالوژنی و اسیدهای اکسیژن دار ید را نام برد. این ترکیبات کاربردهای فراوانی در شیمی معدنی و آلی دارند که در ادامه به شرح مختصری در مورد کاربرد های برخی از آن ها می پردازیم.

۱-۴-۱) پریدیک اسید ($H_5 IO_6$)

به کارگیری اسید های جامد دارای مزایایی مانند کاهش میزان واکنشگر، کاهش فرسایش دستگاه، قابلیت حمل، توزین و دسترسی آسان و نیز کاهش میزان محصولات فرعی (در اغلب موارد) می باشد. به همین دلیل در سالهای اخیر توجه زیادی به استفاده از این دسته از ترکیبات در واکنش های آلی شده است. پریدیک اسید از جمله این ترکیبات است که در حضور کاتالیزورهای مختلف برای اکسایش انواع ترکیبات استفاده شده است. در ادامه به چند نمونه از این موارد اشاره می گردد.

انواع مختلف الکلها با استفاده از سیستم اکسایشی H_5IO_6 / PCC با بهره های خوب به ترکیبات کربونیل دار مربوطه تبدیل

می شوند (۲-۱) [۹].



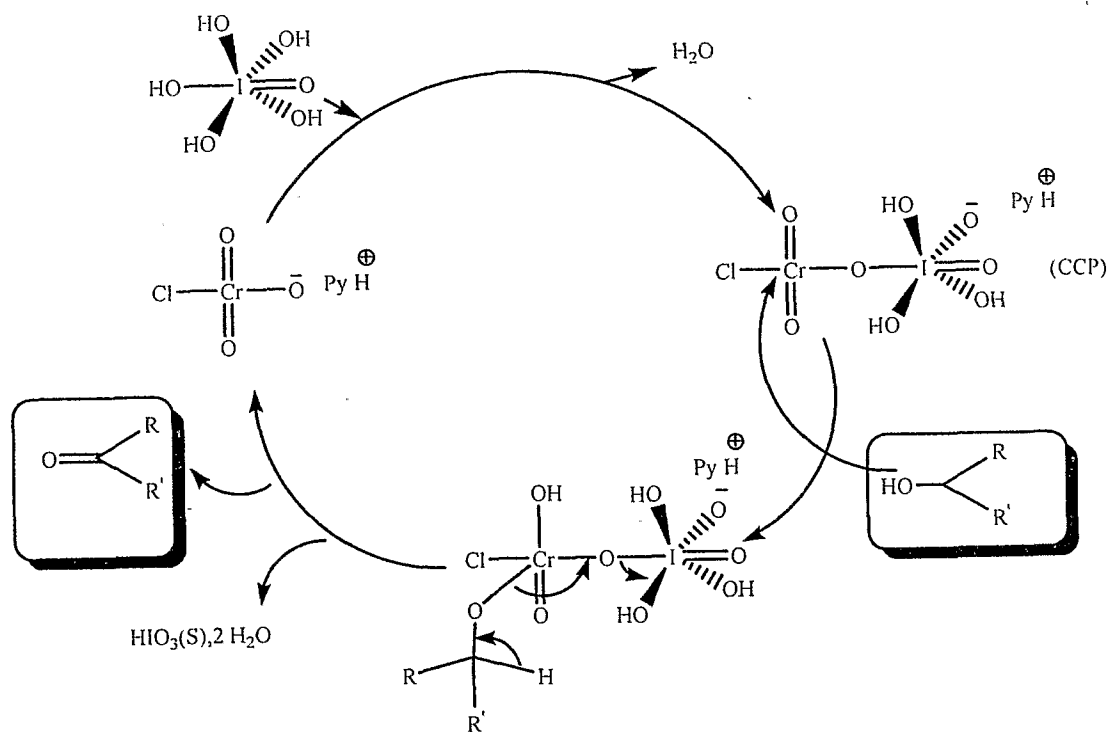
(۲-۱)

پیش بینی می شود که در مسیر انجام واکنش، برهم کنش پیریدیک اسید و پیریدینیم کلرو کرومات (PCC) منجر به تشکیل

کلرو کروماتوپیریدات (CCP) که نسبت به کلرو کرومات اکسید کننده قویتری است، شود و این ترکیب نقش اصلی به عنوان

عامل اکسید کننده را بر عهده داشته باشد.

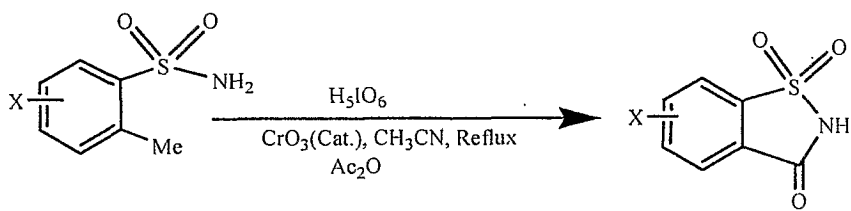
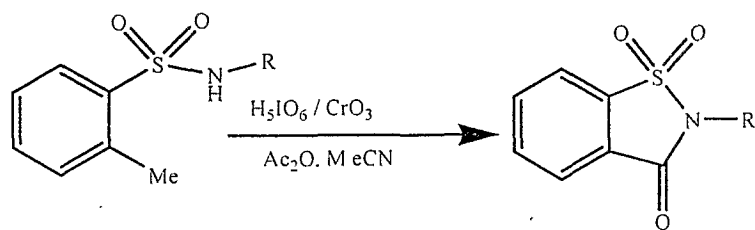
بر همین اساس مکانیسم زیر برای این واکنش پیشنهاد می شود (۳-۱).



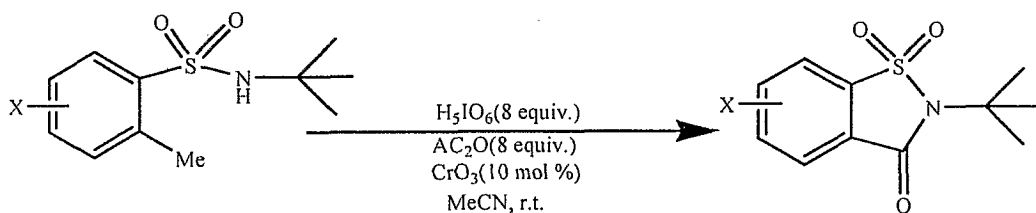
(۳-۱)

ساختارین و مشتقات آن از جمله ترکیباتی هستند که از نظر بیولوژیکی دارای اهمیت ویژه ای می باشند. H_5IO_6 در حضور

CrO_3 و استیک انیدرید از طریق یک فرایند اکسایشی برای سنتز برخی از ترکیبات یاد شده استفاده شده است [۱۰].



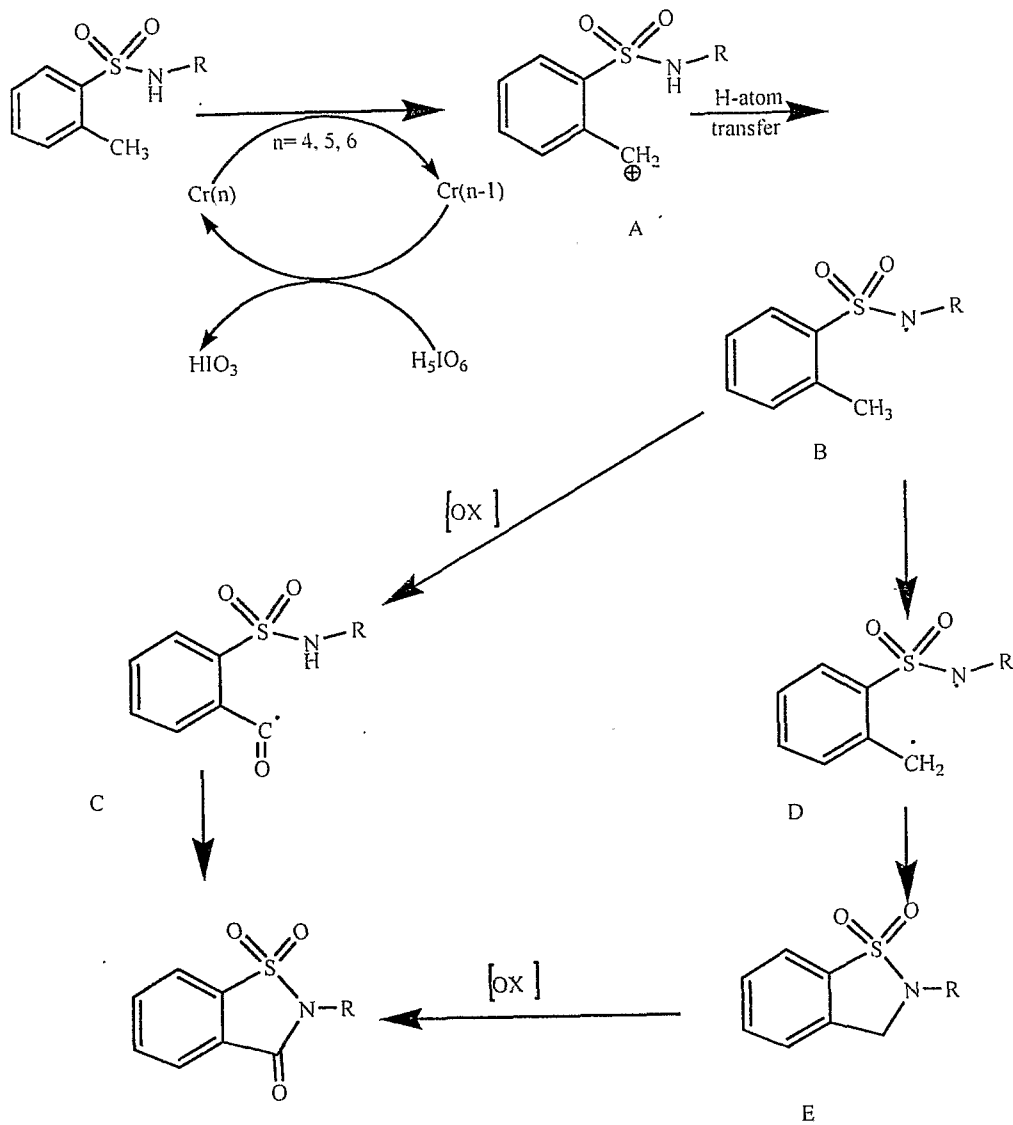
X = Cl, Br, F, CO₂H, SO₂Me, SONH₂, NO₂



X = t.Bu, Cl, F, MeSO₂, SO₂, NO₂, t.BuNH

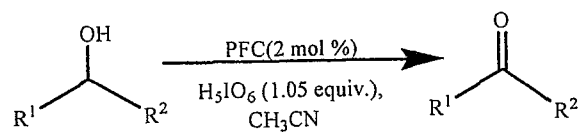
(1-4)

روش کلی که برای تهیه ساخارین و مشتقات آن وجود دارد در شکل (۱-۵) نشان داده شده است.



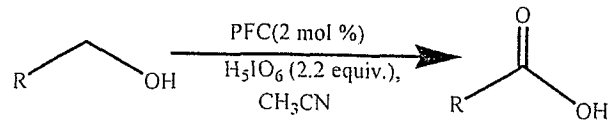
با استفاده از نقش کاتالیزوری پیریدینیوم فلوروکرومات می توان اکسایش الکلهای نوع ۱ و ۲ به آلدهید و کتونهای مربوطه

توسط H_5IO_6 را به خوبی تسریع کرد (۶-۱) [۱۱].



همچنین در صورت استفاده از مقدار ۲/۲ کی والان از H_5IO_6 می توان الکلهای نوع اول را در این شرایط و به طور مستقیم

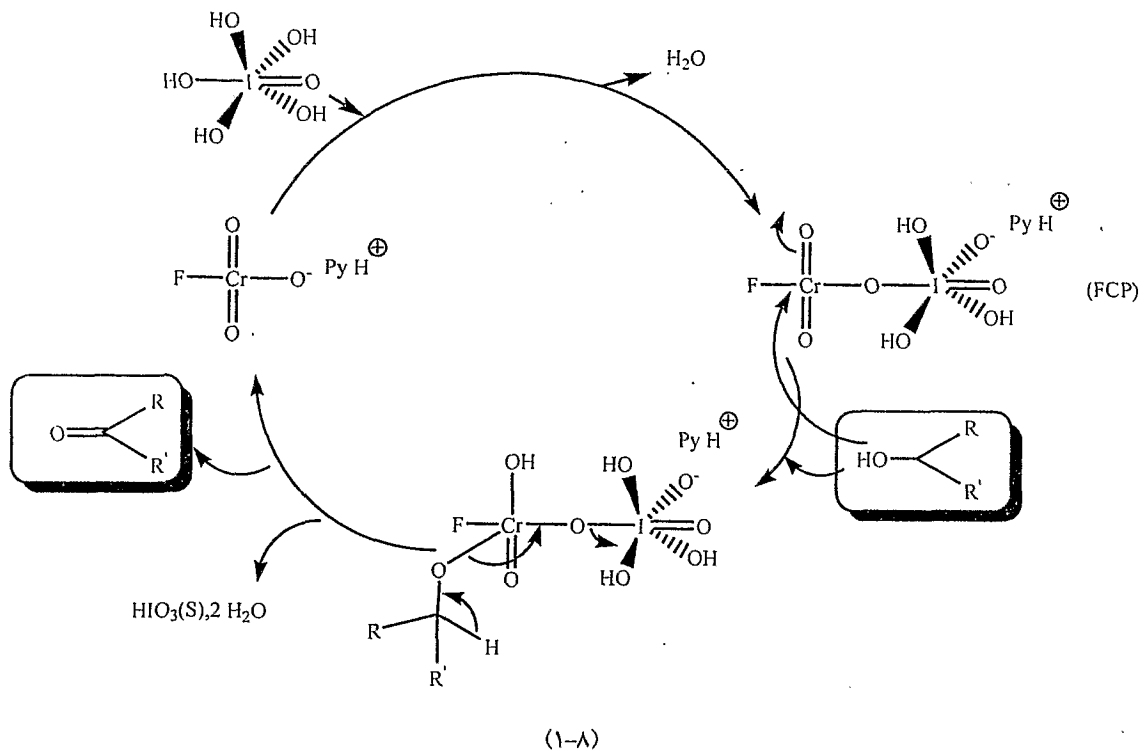
به کریوکسیلیک اسیدهای مربوطه تبدیل کرد (۷-۱).



(V-1)

می توان حدس زد که ترکیب $\text{H}_5\text{IO}_6/\text{PFC}$ منجر به تشکیل فلوروکروماتو پریدات (FCP) که به احتمال زیاد قدرت

اکسیدکنندگی آن به مراتب از PFC بیشتر است، بشود (1-8).



اکسایش ملایم الکلها به آلدهیدها و کتون های مربوطه با H_5IO_6 در حضور $\text{Cr}(\text{acac})_3$ نیز در حلال استونیتریل و در دمای

اتاق با بهره های خوب تا عالی انجام می شود (1-9) [12].

