

صلى الله عليه وسلم

وزارت علوم و تحقیقات و فناوری



دانشگاه پیام نور مازندران

مرکز ساری

سنتز و کاربرد ارتو زایلین تری فنیل فسفونیوم کلرو کرومات و ارتو زایلین  
بیس(تری فنیل فسفونیوم) دی کرومات به عنوان اکسیدان هایی کارا برای  
ترکیبات آلی تحت شرایط بدون حلال

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

علی نورانی

اساتید راهنما

دکتر مهدی فروزانی و پروفسور محمود تاجبخش

استاد مشاور

دکتر علی عموزاده

۱۳۸۹



دانشگاه پیام نور  
استان مازندران  
باسم تعالی

شماره :  
تاریخ : / /  
پیوست :

## << تصویب نامه پایان نامه >>

نام و نام خانوادگی : علی نورانی

رشته : شیمی آلی

مرکز : ساری

عنوان پایان نامه : سنتز و کاربرد ارتوزایلین تری فنیل فسفونیوم کلروکرومات و ارتوزایلین بیس تری فنیل فسفونیوم دی کرومات به عنوان اکسیدانهای کارا برای اکسایش ترکیبات آلی تحت شرایط بدون حلال

تاریخ دفاع: ۸۹/۱۱/۲۴      نمره: ۱۸/۵      درجه ارزشیابی: عالی

اعضای هیأت داوران:

نام و نام خانوادگی	هیأت داوران	مرتبۀ علمی	امضاء
۱- آقای دکتر مهدی فروزانی	استاد راهنما	استادیار مرکز ساری	
۲- آقای دکتر محمود تاجبخش	استاد راهنما	استاد دانشگاه مازندران	
۳- آقای دکتر علی عموزاده	استاد مشاور	دانشیار دانشگاه سمنان	
۴- آقای دکتر حسین میقانی	استاد داور	استاد یار دانشگاه گلستان	
۵- سرکار خانم دکتر ریحانه راهنما	نماینده گروه آموزشی	استادیار مرکز ساری	

ساری ، بیست متری اول  
دانشگاه پیام نور مرکز ساری  
کد پستی: ۴۸۱۸۸۰۸۰۶۵  
تلفن: ۰۱۵۱-۳۲۵۸۹۶۱۱  
۰۱۵۱۳۲۵۸۹۶۲  
۰۱۵۱۳۲۵۸۹۶۳  
شماره: ۰۱۵۱۳۲۵۸۹۶۰  
آدرس اینترنتی:  
www.sari.mpnu.ac.ir

و اینک بر خود فرض می دانم صمیمانه ترین سپاس هایم را نثار نمایم به اساتید بزرگوار جناب آقای  
پروفسور محمود تاجبخش و جناب آقای دکتر مهدی فروزانی که زحمت راهنمایی و هدایت بنده را در این  
پروژه تحقیقاتی بر عهده داشتند و جناب آقای دکتر علی عموزاده که ضمن مشاوره این طرح پژوهشی از  
ایشان درس اخلاق را نیز فرا گرفتم. همچنین از استاد ارجمند جناب آقای دکتر حسین میقانی که زحمت  
داوری این طرح را متقبل گردیدند بسیار ممنون و سپاسگذارم و از همه دوستان و همکلاسی های عزیزم و  
همکاران گروه شیمی دانشگاه سمنان که صادقانه در پیمایش این مقطع تحصیلی مددکارم بودند نهایت  
تشکر و قدردانی را دارم.

تقدیم به روح پاک پدرم

که لحظه های زندگی ام در دلتنگی او سپری می شود ..... و

تقدیم به مادر عزیزم که هستی اش را صرف اعتلایم نمود.....و

تقدیم به همسر عزیزم که صبورانه همراهیم کرد.....و

تقدیم به برادران و خواهران عزیزم که کانون عشق و امیدم بوده اند و برهان

توسعه و ترقی ام را همواره در جمع گرم و صمیمی شان یافته ام.....و

تقدیم به دوستان، همکلاسی ها و همکاران گروه شیمی دانشگاه سمنان که به

مددشان پیمایش این مقطع تحصیلی بر من میسر گردید.

## فهرست مطالب

۱	عنوان پایان نامه
۲	تصویب نامه پایان نامه
۳	سپاس گذاری
۴	تقدیم به
۵	فهرست مطالب
۱۰	چکیده
۱۱	مقدمه
۱۲	فصل اول
۱۳	۱-۱- شیمی سبز
۱۴	۲-۱- تعریف اکسیداسیون
	۳-۱- خواص عمومی اکسیدانهای خوب
۱۵	۴-۱- شیمی کروم
۱۷	۱-۴-۱- کلروکرومات ها
۱۸	۱-۴-۱-۲- پلی وینیل - پیریدینیوم کلرومات (PVPCC)
	۱-۴-۱-۳- تری متیل سیلیل کلرو کرومات
	۱-۴-۱-۴- تری متیل آمونیوم کلروکرومات (TMACC)
۱۹	۱-۴-۱-۵- مورفولینیم کلروکرومات (MCC)
	۱-۴-۱-۶- ۲،۲- بای پیریدینیوم کلروکرومات (BipyCC)
	۱-۴-۱-۷- ۴- آمینو پیریدینیوم کلروکرومات (APCC)
	۱-۴-۱-۸- بنزیل تری اتیل آمونیوم کلروکرومات
۲۰	۱-۴-۱-۹- منیزیوم کلروکرومات نه آبه
	۱-۴-۱-۱۰- ۲،۶- دی کربوکسی پیریدینیوم کلروکرومات (2,6-DCPCC)
	۱-۴-۱-۵- دی کرومات ها

- .....(PDC) دی کرومات (PDC) ۱-۵-۱- پیریدینیوم
- ۲۲..... ۲-۵-۱- پتاسیم دی کرومات
- ..... ۳-۵-۱- باریم دی کرومات
- .....(IQDC) دی کرومات (IQDC) ۴-۵-۱- ایزوکیونلینیم
- .....(ZDC.3H<sub>2</sub>O) سه آبه ۵-۵-۱- روی دی کرومات
- ۲۳.....(TMEDADC) دی کرومات (TMEDADC) ۶-۵-۱- ترا متیل اتیلن دی آمونیوم
- ..... ۷-۵-۱- n- بوتیل تری فنیل فسفونیوم دی کرومات
- .....(TPCDC) دی کرومات (II) کبالت (پیریدینیوم) ۸-۵-۱- تتراکیس
- ۲۴.....(QDC) دی کرومات (QDC) ۹-۵-۱- کوئینولینیوم
- .....(INDC) دی کرومات (INDC) ۱۰-۵-۱- نیکوتینیوم و ایزو نیکوتینیوم دی کرومات
- ..... ۱۱-۵-۱- بنزیل تری فنیل فسفونیوم دی کرومات
- ۲۶..... ۶-۱- استفاده از ترکیب های کروم به عنوان کاتالیزور در اکسایش ترکیب های آلی
- ..... ۱-۶-۱- اکسید کروم(VI) - ترشیو- بوتیل هیدروپراکسید CrO<sub>3</sub>/t-BuOOH
- ۲۷..... ۲-۶-۱- پیریدینیوم دی کرومات (PDC)
- ..... ۳-۶-۱- استر حلقوی کرومات
- ۲۸..... ۷-۱- واکنش های حالت جامد
- ..... ۱-۷-۱- گرینیارد، رفورماتسکی و واکنش لوچ
- ..... ۲-۷-۱- واکنش های اکسایش آلکیل آرن ها با KMnO<sub>4</sub> قرار گرفته بر روی مونت موریلونیت K10
- ۲۹..... ۳-۷-۱- اکسایش انتخابی الکل های نوع اول با CrO<sub>3</sub> در حالت جامد
- ..... ۴-۷-۱- اکسایش انتخابی الکل های نوع اول با MnO<sub>2</sub> در حالت جامد
- ۳۰..... ۵-۷-۱- انتقال گوگرد در حالت جامد
- ..... ۶-۷-۱- محافظت کردن و محافظت زدایی در حالت جامد
- ۳۱..... ۸-۱- محافظت کردن و محافظت زدایی از گروه های عاملی
- ..... ۱-۸-۱- محافظت زدایی اکسیم ها و فنیل هیدرازون ها و تبدیل آنها به آلدئیدها و کتون های
- ۳۲..... مربوطه در حضور حلال
- ..... ۲-۸-۱- محافظت زدایی اکسیم ها و فنیل هیدرازون ها و تبدیل آنها به آلدئیدها و کتون های
- ۳۴..... مربوطه در شرایط بدون حلال

- ۹-۱- مروری بر اکسایش گروههای عاملی مختلف..... ۳۵
- ۱-۹-۱- مروری بر اکسایش تیول ها به دی سولفیدها.....
- ۲-۹-۱- مروری بر اکسایش تیول ها به دی سولفیدها در شرایط بدون حلال..... ۴۱
- ۳-۹-۱- مروری بر تبدیل الکل ها به ترکیبات کربونیل دار مربوطه در شرایط بدون حلال..... ۴۲
- فصل دوم: بخش تجربی..... ۴۳
- ۱-۲- تهیه مواد اولیه..... ۴۴
- ۱-۱-۲- روش عمومی تهیه برخی الکل ها از آلدهیدها و کتون های مربوطه..... ۴۵
- ۲-۱-۲- روش عمومی تهیه اکسیم ها..... ۴۶
- ۳-۱-۲- روش عمومی تهیه سولفیدها..... ۴۷
- ۲-۲- روش تهیه ارتو زایلین تری فنیل فسفونیوم برمید..... ۴۹
- ۳-۲- روش تهیه واکنشگر ارتو زایلین تری فنیل فسفونیوم کلرو کرومات (*o*-XTPPCC)..... ۵۰
- ۴-۲- حلالیت معرف (*o*-XTPPCC) در حلالهای متداول آلی..... ۵۱
- ۵-۲- روش کلی اکسایش الکل ها به ترکیب های کربونیل دار مربوطه توسط واکنشگر *o*-XTPPCC در شرایط بدون حلال با نسبت مولی ۱ : ۱ واکنشگر به ماده اولیه.....
- ۱-۵-۲- اکسایش بنزیل الکل به عنوان نمونه ای از تبدیل الکل ها به ترکیب های کربنیل دار مربوطه با استفاده از واکنشگر *o*-XTPPCC در شرایط بدون حلال.....
- ۶-۲- روش کلی اکسایش تیول ها به دی سولفیدها با استفاده از واکنشگر *o*-XTPPCC در شرایط بدون حلال با نسبت مولی ۰/۵ : ۱ واکنشگر به ماده اولیه..... ۵۲
- ۱-۶-۲- اکسایش تیوفنول به دی فنیل سولفید به عنوان نمونه ای از تبدیل تیول ها به دی سولفیدهای مربوطه با استفاده از واکنشگر *o*-XTPPCC در شرایط بدون حلال.....
- ۷-۲- روش عمومی برای تبدیل اکسیم ها و فنیل هیدرازون ها به ترکیبات کربونیل دار مربوطه با واکنشگر *o*-XTPPCC در شرایط بدون حلال..... ۵۳
- ۱-۷-۲- تبدیل استوفنون اکسیم و استوفنون فنیل هیدرازون به استوفنون بعنوان نمونه ای از تبدیل اکسیم ها و فنیل هیدرازون ها به ترکیبات کربنیل دار مربوطه بوسیله واکنشگر *o*-XTPPCC در شرایط بدون حلال.....
- ۸-۲- اکسایش انتخابی تیول ها به دی سولفیدهای مربوطه در حضور الکل ها، اکسیم ها، فنیل هیدرازون ها و سولفیدها با واکنشگر *o*-XTPPCC در شرایط بدون حلال..... ۵۴



- ۲-۹- روش تهیه واکنشگر ارتو زایلین بیس (تری فنیل فسفونیوم) دی کرومات (o-XBTPPDC)..... ۵۵
- ۲-۱۰- حلالیت معرف (o-XBTPPDC) در حلالهای متداول آلی..... ۵۶
- ۲-۱۱- روش کلی اکسایش الکل ها به ترکیب های کربونیل دار مربوطه توسط واکنشگر o-XBTPPDC در شرایط بدون حلال.....
- ۲-۱۱-۱- اکسایش بنزیل الکل به عنوان نمونه ای از تبدیل الکل ها به ترکیب های کربونیل دار مربوطه با استفاده از واکنشگر o-XBTPPDC در شرایط بدون حلال.....
- ۲-۱۲- روش کلی اکسایش تیول ها به دی سولفید ها با استفاده از واکنشگر o-XBTPPDC در شرایط بدون..... ۵۷
- ۲-۱۲-۱- اکسایش تیوفنول به دی فنیل سولفید با استفاده از واکنشگر o-XBTPPDC در شرایط بدون حلال..... ۵۸
- ۲-۱۳- روش عمومی برای محافظت زدایی از اکسیم ها و فنیل هیدرازون ها و تبدیل آنها به ترکیبات کربونیل مربوطه با واکنشگر o-XBTPPDC در شرایط بدون حلال.....
- ۲-۱۴- اکسایش انتخابی تیول ها به دی سولفیدهای مربوطه در حضور الکل ها، سولفیدها و اکسیم ها با واکنشگر o-XBTPPDC در شرایط بدون حلال..... ۵۹
- ۲-۱۵- اکسایش انتخابی الکل های بنزینی به ترکیبات کربونیل مربوطه در حضور الکل های آلیفاتیک با واکنشگرهای o-XTPPCC و o-XBTPPDC در شرایط بدون حلال..... ۶۰
- ۶۱..... **فصل سوم: بحث و نتیجه گیری**
- ۳-۱- تهیه واکنشگر ارتو زایلین تری فنیل فسفونیوم کلروکرومات (o-XTPPCC)..... ۶۲
- ۳-۲- ویژگیهای واکنشگر ارتو زایلین تری فنیل فسفونیوم کلرو کرومات (o-XTPPCC)..... ۶۴
- ۳-۳- اکسایش الکل های مختلف توسط واکنشگر o-XTPPCC در شرایط بدون حلال.....
- ۳-۴- اکسایش الکل های مختلف توسط واکنشگر o-XTPPCC در استونیتریل جوشان..... ۶۷
- ۳-۵- انتخاب نسبت مولی بهینه واکنشگر به ماده اولیه برای اکسایش الکل ها توسط واکنشگر o-XTPPCC در شرایط بدون حلال..... ۶۹
- ۳-۶- اکسایش تیول های مختلف با استفاده از واکنشگر o-XTPPCC در شرایط بدون حلال..... ۷۰
- ۳-۷- اکسایش تیول های مختلف با استفاده از واکنشگر o-XTPPCC در حلال استونیتریل..... ۷۲
- ۳-۸- انتخاب نسبت مولی بهینه واکنشگر به ماده اولیه برای اکسایش تیول ها توسط واکنشگر o-XTPPCC در شرایط بدون حلال..... ۷۴

۹-۳- محافظت زدایی اکسیم ها و تبدیل آنها به ترکیبات کربونیل دار مربوطه توسط واکنشگر	
o-XTPPCC در شرایط بدون حلال.....	۷۵
۱۰-۳- انتخاب نسبت مولی بهینه واکنشگر به ماده اولیه برای اکسایش اکسیم ها توسط واکنشگر	
o-XTPPCC در شرایط بدون حلال.....	۷۷
۱۱-۳- محافظت زدایی فنیل هیدرازون ها و تبدیل آنها به ترکیبات کربونیل دار مربوطه توسط	
واکنشگر o-XTPPCC در شرایط بدون حلال.....	۷۸
۱۲-۳- اکسایش انتخابی تیول ها در حضور الکل ها، سولفیدها، اکسیم ها یا فنیل هیدرازون ها	
با واکنشگر o-XTPPCC در شرایط بدون حلال.....	۸۰
۱۳-۳- تهیه واکنشگر ارتو زایلین بیس ( تری فنیل فسفونیوم) دی کرومات (o-XBTPPDC).....	۸۳
۱۴-۳- ویژگیهای واکنشگر ارتو زایلین بیس ( تری فنیل فسفونیوم) دی کرومات (o-XBTPPDC).....	۸۵
۱۵-۳- اکسایش الکل های مختلف توسط واکنشگر o-XBTPPDC در حالت جامد.....	
۱۶-۳- اکسایش الکل های مختلف توسط واکنشگر o-XBTPPDC در استو نیتریل جوشان.....	۸۷
۱۷-۳- انتخاب نسبت مولی بهینه واکنشگر به ماده اولیه برای اکسایش الکل ها توسط واکنشگر	
o-XBTPPDC در شرایط بدون حلال.....	۹۰
۱۸-۳- اکسایش تیول های مختلف با استفاده از واکنشگر o-XBTPPDC در شرایط بدون حلال.....	۹۱
۱۹-۳- اکسایش تیول های مختلف با استفاده از واکنشگر o-XBTPPDC در حلال استو نیتریل.....	۹۳
۲۰-۳- انتخاب نسبت مولی بهینه واکنشگر به ماده اولیه برای اکسایش تیول ها توسط واکنشگر	
o-XBTPPDC در شرایط بدون حلال.....	۹۵
۲۱-۳- پیشنهاد برای ادامه کار.....	۹۶
۲۲-۳- نتیجه گیری.....	۹۷
فصل چهارم: طیف ها.....	۹۹
فصل پنجم: مراجع.....	۱۳۳
چکیده لاتین.....	۱۴۱

## چکیده

در این کار تحقیقاتی اکسیداسیون الکل ها و تیول ها و همچنین محافظت زدایی از اکسیم ها و فنیل هیدرازون ها با رویکرد شیمی سبز و از طریق سنتز و استفاده از دو واکنشگر ارتو زایلین تری فنیل فسفونیوم کلرو کرومات و ارتو زایلین بیس (تری فنیل فسفونیوم) دی کرومات به عنوان اکسیدان هایی جدید، پایدار و انتخابگر در شرایط بدون حلال مورد بررسی قرار گرفته است.

ارتو زایلین تری فنیل فسفونیوم کلرو کرومات قادر است الکل ها و تیول ها را در شرایط بدون حلال با بازده بسیار خوبی به ترتیب به آلدئید/کتون و دی سولفیدهای مربوطه و همچنین اکسیم ها و فنیل هیدرازون ها را تحت واکنش محافظت زدایی در شرایط بدون حلال به ترکیبات کربنیل دار مربوطه تبدیل نماید.

ارتو زایلین بیس (تری فنیل فسفونیوم) دی کرومات در شرایط مشابه تیول ها را با راندمان خوبی به دی سولفیدهای مربوطه اکسید نموده اما اکسایش الکل ها توسط این واکنشگر با راندمان مناسبی همراه نمی باشد. این معرف توانایی اکسایش و محافظت زدایی از اکسیم ها و فنیل هیدرازون ها را نیز ندارد.

اکسیداسیون کلیه ترکیب ها در دمای محیط و در شرایط بدون حلال انجام پذیرفت و ساختار محصول ها از طریق اندازه گیری نقطه ذوب، طیف های IR, NMR و مقایسه آنها با نمونه های استاندارد شناخته شده شناسایی و مورد تایید قرار گرفت.

از مزایای این واکنشگرها می توان به تهیه آسان، صرفه اقتصادی، پایداری در شیشه های رنگی در دمای محیط برای مدت طولانی، گزینشی عمل کردن در مقابل گروههای عاملی مختلف اشاره نمود و از مزایای عمده این روش نیز کوتاه بودن زمان واکنش و سازگاری با محیط زیست بواسطه کاهش پسماندهای ناشی از حلال، کاهش مصرف انرژی و جداسازی آسان فرآورده تولید شده می باشد.

## مقدمه

از جمله اصول دوازده گانه شیمی سبز اصل پنجم آن است که اشاره دارد بایستی استفاده از مواد کمکی مانند حلال ها و... به کمترین میزان ممکن برسد و در شرایط اضطرار از مواد کم خطرتر استفاده شود [۱]. حال با چنین رویکردی و با توجه به اهمیت اکسایش ترکیب های آلی در سنتز مدرن، به تبع آن سنتز واکنشگرهایی که بطور گزینشی عمل اکسایش را انجام دهند نیز توسعه پیدا کرده اند [۲]. در میان واکنش های اکسایش، اکسیداسیون الکل ها و تیول ها به ترتیب به ترکیب های کربنیل دار و دی سولفید های مربوطه به واسطه نقش برجسته ای که در سنتز ترکیب های آلی دارند، به عنوان فرایندهایی مهم در شیمی آلی شناخته شده اند [۳]. واکنشگرهای زیادی جهت اکسایش چنین ترکیب هایی شناخته شده اند که از جمله می توان به پیریدینیوم کلروکرومات [۴]، کینولینیوم فلئوروکرومات [۵]، سدیم دی کرومات [۶]، اکسید منگنز (VI) [۷] و سدیم پرمنگنات [۸] اشاره نمود. متأسفانه در اغلب مواقع مقادیر بیش از یک اکی والان از این عوامل اکسنده که سمی و خطرناک نیز هستند برای اکسایش الکل ها به مشتق های کربنیل دار آنها تحت شرایط اسیدی یا بازی در آب مورد نیاز است. به علت نامحلول بودن و همچنین حساسیت الکل ها نیاز به استفاده از اکسیدان هایی که هم ارزان بوده و هم در شرایط غیر آبی، ختشی و عاری از حلال بتوانند الکل ها را به ترکیب های کربنیل دار مربوطه اکسید کنند، از اهمیت بالایی برخوردار است. از بین این عوامل اکسنده مشتق های کروم (VI) به روش های گوناگون مورد استفاده قرار گرفته اند. بطور کلی واکنشگرهای دی کرومات ها و کلروکرومات ها اکسنده های خوبی برای خیلی از ترکیبات آلی می باشند [۴، ۵، ۶، ۹، ۱۰، ۱۲، ۱۳، ۱۴]. با تعویض کاتیونهای مربوط به این آنیونها خصلت اکسندگی واکنشگرها به مقدار قابل ملاحظه ای تغییر می کند. در این پروژه از کاتیون ارتو زایلین بیس (تری فنیل فسفونیم) استفاده شده است. این واکنشگرها بسادگی از طریق واکنش بین تری فنیل فسفین با ارتو زایلین دی برماید و متعاقب آن واکنش با نمکهای دی کرومات و کلروکرومات ساخته می شوند. هدف از این پروژه بررسی اثرات اکسندگی و انتخابگری این واکنشگرها در مورد ترکیبات آلی در شرایط بدون حلال و در دمای محیط می باشد.

# فصل اول :

## تئوری و مبانی نظری

## ۱-۱- شیمی سبز [۱]

علم شیمی طی روند پیشرفت خود، که همواره با سود رساندن به جامعه همراه بوده آسیب های چشم گیری نیز بر سلامت آدمی و محیط زیست وارد کرده است. شیمیدانها طی سالها کوشش و پژوهش، مواد خاصی را از طبیعت برداشت نموده اند که با سلامت انسان و شرایط محیط زیست سازگاری بسیار داشته اند، ولی آنها را به موادی تبدیل کرده اند که سلامت آدمی و محیط زیست را به چالش کشیده اند. امروزه در طراحی فرایندهای شیمیایی، از رویکردی نوین با عنوان شیمی سبز یاد می شود که عبارت است از: طراحی فرآورده ها و فرایندهای شیمیایی که، بکارگیری و تولید مواد آسیب رسان بر سلامت انسان و محیط زیست را کاهش داده یا از بین می برند. شیمی سبز بر ۱۲ اصل استوار است که عبارتند از:

- ۱- بهتر است مواد زاید در فرایندها تولید نشوند تا اینکه به فکر راهی برای از بین بردن آنها باشیم.
- ۲- روش های ساخت مواد باید به گونه ای طراحی شوند که بیشترین استفاده از مواد واکنش دهنده انجام شود و تمامی آن مواد به محصول تبدیل شوند.
- ۳- تا آنجا که امکان پذیر است روش های ساخت مواد به گونه ای طراحی شود که خطری را متوجه انسان یا محیط زیست نسازند.
- ۴- محصولات جدید باید به گونه ای طراحی شوند که بیشترین کارایی همراه با کمترین میزان سمیت را داشته باشند.
- ۵- استفاده از مواد کمکی مانند حلال ها و... به کمترین میزان ممکن برسد و در شرایط اضطرار هم از مواد کم خطرتر استفاده شود.
- ۶- انرژی مورد نیاز فرایندها با توجه به شرایط اقتصادی و محیطی فراهم شود و تا آنجا که ممکن است فرایندهای شیمیایی در دما و فشار معمولی انجام شوند.
- ۷- از مواد خامی استفاده شود که قابلیت تولید مجدد در طبیعت را داشته باشند (منابع تجدیدشونده).
- ۸- تا آنجا که امکان پذیر است مراحل فیزیکی و شیمیایی واکنش ها کوتاه شود.
- ۹- از واکنشگرهای کاتالیزوری به جای واکنشگرهای استوکیومتری استفاده شود.
- ۱۰- سعی شود محصولات فرایندهای شیمیایی به صورت زیست تخریب پذیر باشند.
- ۱۱- روش های تجزیه ای برای کنترل لحظه به لحظه واکنش های شیمیایی طراحی و توسعه داده شوند تا به توان در هر لحظه تولید مواد مضر را تشخیص داد.

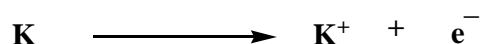
۱۲- از مواد یا حالتی از مواد استفاده شود که کمترین قابلیت برای ایجاد حوادثی مانند نشت، انفجار و آتش سوزی را داشته باشد.

حال در این پروژه نظر به دوازده اصل فوق سعی نمودیم در درجه اول با عنایت به اینکه حلال های آلی با توجه به کاربرد زیادشان، اصلی ترین منابع آلودگی های شیمیایی بوده و کنترل موثر آنها می تواند پیشرفت های اساسی در مسائل زیست محیطی به همراه داشته باشد و با این اعتقاد که بهترین راه برای خلاص شدن از مشکلاتی که حلال ها به همراه دارند، استفاده نکردن از آنها است، کلیه واکنش ها را در شرایط بدون حلال بررسی نمائیم و در درجه دوم بمنظور کاهش مصرف انرژی تا حد امکان شرایط واکنش را در دما و فشار معمولی بهینه نمائیم.

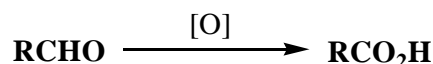
### ۱-۲- تعریف اکسیداسیون

اکسایش یکی از مهمترین گروه واکنش های شیمی آلی بوده و در سنتز ترکیبات آلی نیز نقش ویژه ای دارد. اکسیداسیون عموماً به صورتها ی زیر معرفی می گردد:

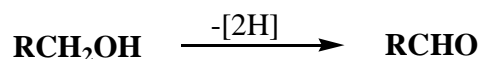
۱- از دست دادن الکترون



۲- افزایش اکسیژن به ترکیبات آلی



۳- از دست دادن هیدروژن



به دلیل نقش ویژه اکسایش در سنتز ترکیب های آلی، شیمیدانان از گذشته های دور همواره درصدد کشف معرفهای اکسنده ارزان و فراهم نمودن شرایط مناسبی برای انجام این واکنشها بر آمده اند.

### ۱-۳- خواص عمومی اکسیدانهای خوب

به طوراختصار خواص عمومی اکسیدانهای خوب عبارتند از:

۱- غیر حساس بودن به نور و رطوبت و پایداری زیاد

۲- زمان مناسب واکنش اکسیداسیون همراه با راندمان بالا

۳- اکسیداسیون ملایم و دارای انتخابگری بالا

۴- جداسازی آسان محصول بعد از انجام اکسیداسیون

۵- هزینه کم و سهولت تهیه

بطور عمده می توان گروههای اکسنده را در سه دسته طبقه بندی کرد:

۱- مشتقات فلزات واسطه

۲- پراکسیدها، ازون و اکسیژن

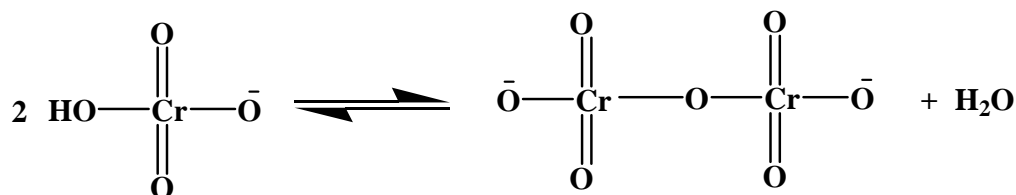
۳- اکسنده های متنوع دیگر

#### ۴-۱- شیمی کروم

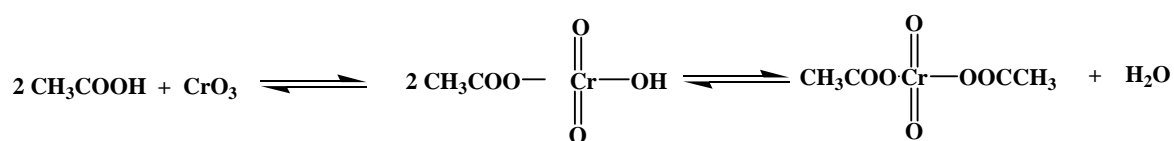
کروم با عدد اتمی ۲۴ در تناوب چهارم و گروه شش فرعی (VIB) جدول تناوبی به عنوان یک فلز واسطه قرار دارد و دارای شش الکترون در لایه ظرفیت خود ( $3d^5, 4s^1$ ) می باشد. کروم تمامی حالت های اکسایش از ۲- تا ۶+ را در بر می گیرد که عمومی ترین و پایدارترین آنها ۲+ و ۳+ و ۶+ می باشد. حالت های اکسایش ۴+ و ۵+ نسبتاً کمیاب هستند و فقط تعداد محدودی ترکیب از کروم ۴+ و ۵+ جداسازی شده اند که در آب ناپایدارند [۱۱].

کروم VI به عنوان بالاترین حالت اکسایش کروم اغلب بصورت ترکیب های اکسو وجود دارد و در تمامی ترکیب هایش به جز  $CrF_6$  یک اکسنده خوب است [۱۲]. شکل کروم شش در محلول های آبی بستگی به غلظت و PH دارد. در محلول های رقیق، یون کرومیک اسید مونومری وجود دارد و با افزایش غلظت یون دی کرومات تشکیل می شود.





مقدار پروتون دار شدن این یون ها بستگی به PH دارد. در استیک اسید، کروم +6 به صورت انیدریدی از استیک اسید و کرومیک اسید وجود دارد [۱۴].



مطالعات زیادی در مورد استفاده از کروم VI به عنوان اکسیدان صورت گرفته است و شاید بتوان گفت ترکیب های کروم VI از معروفترین واکنشگرهای اکسید کننده در سنتزهای آلی پنجاه سال اخیر بوده اند [۱۵]. از مهمترین تبدیل هایی که توسط اکسیدان های شامل کروم VI صورت می گیرد، اکسایش الکل ها به آلدئیدها و کتون های مربوطه است [۱۴]. یکی از مشکلات همراه با اکسایش الکل های نوع اول به آلدئید از طریق کروم VI، امکان اکسایش بیشتر و تبدیل آلدئید به اسید می باشد. بر اساس مطالعات انجام شده آلدئید زمانی به اسید اکسید می شود که واکنش در شرایط آبی انجام شود. پس در شرایط غیر آبی فقط می توان آلدئید به دست آورد [۱۵]. قدرت اکسایش کروم VI تحت تأثیر ساختار واکنشگر، شرایط واکنش و PH محیط است.

به طور کلی واکنشگرهای دارای کروم VI که برای اکسایش الکل ها به کار رفته اند را می توان به چهار گروه دسته بندی کرد:

- ۱- تری اکسید کروم و کرومیک اسید که توسط محیط اسیدی کاتالیز می شوند.
- ۲- کمپلکس های تری اکسید کروم و بازهای هتروسیکلی مانند کمپلکس پیریدین - تری اکسید کروم (واکنشگرسارت<sup>۱</sup>) و همچنین نمک هایی از اسید هالوژن دار کروم با بازهای هتروسیکلی (پیریدینیوم کلروکرومات)، که این ترکیب ها در حلال های آلی به ویژه دی کلرومتان حل می شوند. بنابراین در شرایط غیر آبی به کار می روند.

<sup>1</sup> sarret reagent

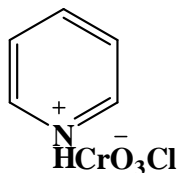
۳- واکنشگر هایی از کروم VI که در شرایط خشی عمل اکسایش را انجام می دهند. دی ترشیو بوتیل کرومات و تری اکسید کروم در هگزا متیل فسفریک تری آمید جزء این دسته هستند.

۴- یک گروه دیگر از واکنشگرهای کروم VI به وسیله قرار دادن تری اکسید کروم، کرومیک اسید یا هالوکرومیک اسید بر سطح پلیمر ها به دست می آیند [۱۲].

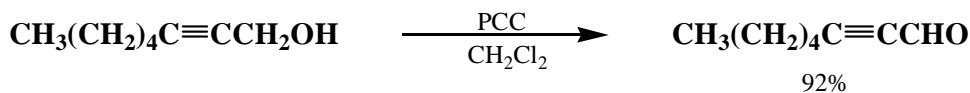
حال مروری بر واکنشگرهای شامل کروم (VI) که برای اکسایش الکل ها مورد استفاده قرار گرفته اند داریم:

### ۱-۴-۱- کلروکرومات ها

۱-۱-۴-۱- پیریدینیوم کلرو کرومات (PCC)



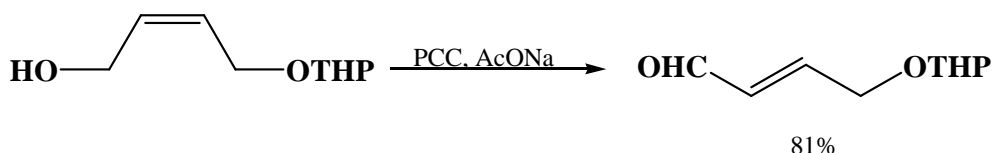
اولین گزارش مربوط به آنیون کلروکرومات به سال ۱۸۳۳ بر می گردد که تهیه پتاسیم کلرو کرومات شرح داده شده است [۱۶]. پیریدینیوم کلرو کرومات (PCC) که جامدی به رنگ زرد پرتغالی است، از افزایش پیریدین به محلولی از تری اکسید کروم در هیدرو کلریک اسید ۶ نرمال به دست می آید ( روش کوری<sup>۱</sup>). این واکنشگر می تواند الکل های نوع اول و نوع دوم را با بازده خوب به آلدئیدها و کتون های مربوطه اکسید کند. واکنش اکسایش با PCC در حلال دی کلرومتان و با ۱/۵ برابر مقدار واکنشگر در دمای اتاق در حدود ۱-۲ ساعت انجام می شود. بازده فراورده ها تقریبا برابر یا بیشتر از بازده های به دست آمده با واکنشگر کولینز<sup>۲</sup> ( دی پیریدین اکسید کروم ) که به طور معمول ۵ برابر از واکنشگر را نیاز دارد، هستند [۱۷].



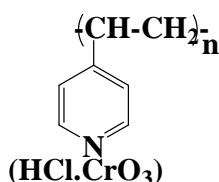
اکسایش آلدئید به اسید به ندرت صورت می گیرد. اما می توان اسید را به طور مستقیم از اکسایش آلدئید به وسیله PCC و سدیم سیانید در حلال تتراهیدروفوران (THF) به دست آورد [۱۱]. به دلیل آنکه PCC دارای خاصیت اسیدی است لذا در مورد ترکیب هایی که دارای گروههای حساس به اسید هستند، شرایط واکنش با سدیم استات بافر می شود. با این وجود ایزومری شدن سیس و ترانس بعضی از الکل های آلیلیک در تحت این شرایط می تواند صورت بگیرد [۱۷].

<sup>1</sup> Corey, s method

<sup>2</sup> Collins , reagnt



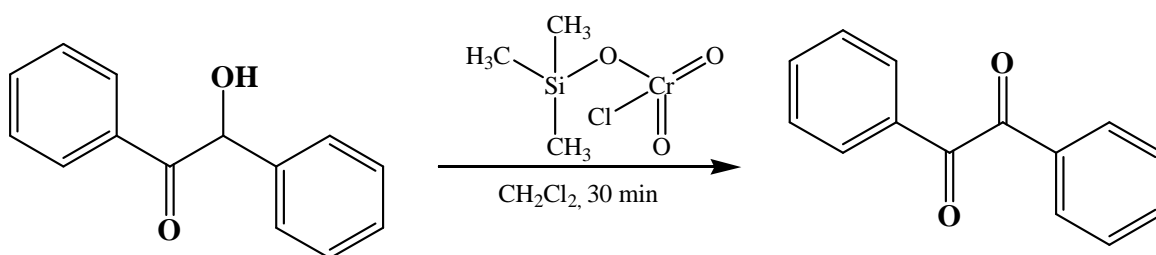
#### ۱-۴-۱-۲- پلی وینیل - پیریدینیوم کلرومات PVPCC



واکنشگر PVPCC که یک واکنشگر موثر برای اکسایش انواع الکل هاست، از افزایش کرومیک اسید و هیدروکلریک اسید غلیظ به سوسپانسیون وینیل پیریدین در آب به دست می آید و به خاطر آنکه پلیمر اولیه و همچنین فرآورده جانبی آن در حلال مورد استفاده (سیکلوهگزان) نامحلول هستند، با یک صاف کردن ساده جدا می شوند [۱۸].

#### ۱-۴-۱-۳- تری متیل سیلیل کلرومات<sup>۱</sup> (TMSCC)

این واکنشگر که از واکنش بین پتاسیم دی کرومات و کلروتتری متیل سیلان به نسبت ۴:۱ یا ۳:۱ و یا از واکنش تری اکسید کروم و کلروتتری متیل سیلان به نسبت ۱:۱ تهیه می شود، می تواند الکل های نوع اول و دوم را با بازده خوب به ترکیب های کربونیل دار مربوطه اکسید کند ضمن اینکه آلدئید حاصل را به اسید اکسید نمی کند [۱۹].



#### ۱-۴-۱-۴- تری متیل آمونیوم کلروکرومات<sup>۲</sup> (TMACC) [۲۰]

تری متیل آمونیوم کلروکرومات، یک ترکیب کریستالی زرد نارنجی بوده و در نتیجه افزودن سدیم دی کرومات به محلول آبی تری متیل آمین تهیه می شود. این معرف در برابر هوا پایدار، اما به نور حساس می باشد و قادر است در حلالهایی نظیر دی کلرومتان یا ۲،۱ دی کلرواتان، الکل های آلیفاتیک نوع اول را به

<sup>۱</sup> Trimethylsilyl Chlorochromate

<sup>۲</sup> Trimethylammonium Chlorochromate

آلدهیدهای مربوطه اکسید نماید. در حضور این معرف الکلهای بنزیلیک و آلیلیک با راندمان خوبی و در مدت زمان کوتاهی به ترکیبات کربونیل مربوطه اکسید می شوند.

#### ۱-۴-۱-۵- مورفولینیم کلروکرومات<sup>۱</sup> (MCC) [۲۱]

این واکنشگر الکل های آلیفاتیک نوع اول را در حلال دی متیل سولفوکسید (DMSO) به آلدئید های مربوطه اکسید می نماید. این واکنش توسط یون هیدروژن کاتالیز می شود.

#### ۱-۴-۱-۶-۲- بای پیریدینیوم کلروکرومات<sup>۲</sup> (BipyCC) [۲۲]

۲،۲- بای پیریدینیوم کلروکرومات، معرفی است که الکلهای نوع اول و دوم را با راندمانهای خوبی به آلدهیدها و کتونهای مربوطه تبدیل می کند. این معرف جاذب رطوبت نبوده، و به طور تجارتي در دسترس می باشد و برای اکسایش مولکولهای حساس به محیط اسیدی بسیار مناسب است.

#### ۱-۴-۱-۷-۴- آمینو پیریدینیوم کلروکرومات<sup>۳</sup> (APCC) [۲۳]

۴- آمینو پیریدینیوم کلروکرومات، معرفی است که در حضور بستر سیلیکاژل الکلهای نوع اول و دوم را با راندمانهای خوبی به آلدهیدها و کتونهای مربوطه تبدیل می کند

#### ۱-۴-۱-۸- بنزیل تری اتیل آمونیوم کلروکرومات<sup>۴</sup> [۲۴]

این معرف با افزایش محلول تری اکسید کروم در اسید هیدروکلریدریک رقیق به محلول آبی بنزیل تری اتیل آمونیوم کلرید تهیه می شود و قادر است در حلال هگزا متیل فسفریک تری آمید (HMPA)، کلروفرم

<sup>1</sup>Morpholinium Chlorochromate

<sup>2</sup> 2,2'-Bipyridinium Chlorochromate

<sup>3</sup> 4-Aminopyridinium Chlorochromate

<sup>4</sup> Benzyltriethylammonium Chlorochromate