

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱۹۱۵۱۷

دانشگاه گیلان

دانشکده علوپایه

گروه شیمی

(گرایش آلی)

رساله دکتری

استفاده از سیستم اکسایشی جدید در واکنش بایر - ویلیگر

و

لاکتونی کردن آریل اسیدها با آنیون پراکسی دی سولفات و نمکهای فلزی

از:

سعید ضرابی

استاد راهنما:

دکتر نصرت ا... محمودی

استادان مشاور:

دکتر خلیل طباطبائیان

دکتر محمدرضا یزدانبخش

مجموعه اطلاعات مدارک علمی یزدان
تیم بزرگ

۱۳۸۸ / ۷ / ۳

شهریور ۱۳۸۸



۱۴۱۵۱۷

تقدیم به استاد عزیز و گرامی

دکتر نصرت ا... محمودی

با تشکر و سپاس فراوان از زحمات و راهنماییهای پروفسور نصرت ا. محمودی که همواره مشوق من به ادامه تحصیل بوده و لطف و محبتی بیدریغ داشته اند. علاوه بر این که از نظرات ایشان در انجام رساله دکتری و کارشناسی ارشد استفاده نموده ام، در دوران تحصیل در مقطع کارشناسی نیز افتخار شاگردی ایشان را داشته ام. از اساتید مشاور رساله، جناب آقای دکتر طباطبائیان و جناب آقای دکتر یزدانبخش بسیار سپاسگزارم که افتخار شاگردی هر دو بزرگوار را در مقطع کارشناسی داشته ام.

از داوران داخلی، پروفسور فرهاد شیرینی و دکتر آسیه یحیی زاده که قبول زحمت نموده و رساله اینجانب را مطالعه نموده اند تشکر ویژه می نمایم.

همچنین از داور خارجی پروفسور داود حبیبی سپاسگزارم که علاوه بر مطالعه رساله، قبول زحمت نموده و در جلسه دفاع از رساله اینجانب حضور یافتند.

از معاونت تحصیلات تکمیلی دانشکده علوم، جناب آقای دکتر سعیدی بخاطر انجام مراحل برگزاری و شرکت در جلسه دفاع از رساله تشکر ویژه می نمایم.

همچنین از زحمات مدیر اسبق گروه شیمی جناب آقای دکتر انصاری و مدیر فعلی گروه جناب آقای دکتر قلمی نیز تشکر می نمایم.

در پایان از زحمات فراوان و بیدریغ همسرم که از ابتدای زندگی مشترک تاکنون متقبل شده و همواره با فراهم نمودن آرامش خاطر بنده، مرا در انجام و به پایان رساندن این مهم یاری نموده است متشکر و سپاسگزارم.

سعید ضرابی

شهریور ۱۳۸۸

صفحه	عنوان
س	چکیده فارسی
ش	چکیده انگلیسی
	بخش اول - فصل اول - مقدمه و تئوری
۲	مقدمه
۲	(۱) اکسایش
۳	(۱-۱) مکانیسم اکسایش
۳	(۱-۱-۱) انتقال مستقیم الکترون
۴	(۱-۱-۲) انتقال یون هیدرید
۴	(۱-۱-۳) انتقال اتم هیدروژن
۴	(۱-۱-۴) تشکیل حد واسط استر
۵	(۱-۱-۵) مکانیسم جایگزینی
۵	(۱-۱-۶) مکانیسم افزایش - حذف
۶	(۲) اکسیداسیون بایر - ویلیگر
۶	(۲-۱) مکانیسم واکنش
۹	(۲-۲) واکنشگرها
۱۰	(۲-۳) کاربرد ها
۱۱	(۲-۴) روشهای نوین
۱۲	(۲-۴-۱) هیدروژن پراکسید
۱۳	(۲-۴-۱-۱) فعالسازی الکتروفیلی گروه کربونیل
۱۴	(۲-۴-۱-۲) فعالسازی الکتروفیلی حد واسط
۱۵	(۲-۴-۱-۳) فعالسازی نوکلئوفیلی حد واسط
۱۵	(۲-۴-۱-۴) فعالسازی الکتروفیلی هیدروژن پراکسید
۱۶	(۲-۴-۱-۵) واکنشهای کاتالیزوری با استفاده از هیدروژن پراکسید
۱۶	(۲-۴-۱-۵-۱) اکسیداسیون آلدئید ها
۱۸	(۲-۴-۱-۵-۲) اکسیداسیون کتونهای حلقوی
۲۴	(۲-۴-۱-۵-۳) اکسیداسیون کتونهای خطی
۲۵	(۲-۴-۱-۵-۴) اکسیداسیون انانتیوگزین
۲۶	(۲-۴-۲) سیستم های آنزیمی (بیو کاتالیست ها)

صفحه	عنوان
۲۸	۲-۴-۱) اکسیداسیون اناکتیوگزين
۲۹	۲-۴-۲) اکسیداسیون ناحیه گزين
۳۰	۲-۴-۳) اکسیداسیون شیمی گزين
۳۱	۲-۴-۳) اکسیداسیون ناهمگن
۳۱	۲-۴-۳-۱) پراسیدهای جامد
۳۱	۲-۴-۳-۲) اسیدهای لوئیس جامد
۳۲	۲-۴-۳-۳) کاتالیزورهای جامد
بخش اول - فصل دوم - بحث و نتیجه گیری	
۳۵	۲-۱) هدف تحقیق
۳۵	۲-۲) روش تحقیق
۳۶	۲-۳) بهینه سازی اکسیداسیون بایر- ویلیگر با استفاده از سیکلو پنتانون و نمکهای مختلف (سدیم، پتاسیم و آمونیوم) پراکسی دی سولفات
۳۸	۲-۴) اکسیداسیون بایر - ویلیگر کتونهای حلقوی
۳۸	۲-۴-۱) اکسیداسیون بایر - ویلیگر سیکلو پنتانون
۳۸	۲-۴-۲) اکسیداسیون بایر - ویلیگر سیکلو هگزانون
۳۹	۲-۴-۳) اکسیداسیون بایر - ویلیگر سیکلو هپتانون
۴۰	۲-۴-۴) اکسیداسیون بایر - ویلیگر ۴- ترسیوبوتیل سیکلو هگزانون
۴۱	۲-۴-۵) اکسیداسیون بایر - ویلیگر ۲،۶- دی متیل سیکلو هگزانون
۴۳	۲-۴-۶) اکسیداسیون بایر - ویلیگر ۲،۴- دی هیدروایندن-۱- آن
۴۵	۲-۴-۷) اکسیداسیون بایر - ویلیگر ۳،۴- دی هیدرونفالن-۱(۲H)- آن
۴۷	۲-۴-۸) اکسیداسیون بایر - ویلیگر ۹H- فلورن-۹- آن
۴۸	۲-۴-۹) اکسیداسیون بایر - ویلیگر ۲-آدامانتانون
۴۹	۲-۴-۱۰) نتیجه گیری
۵۰	۳-۴) اکسیداسیون بایر - ویلیگر کتونهای خطی
۵۰	۳-۴-۱) اکسیداسیون بایر - ویلیگر استن
۵۱	۳-۴-۲) اکسیداسیون بایر - ویلیگر ۳- پنتانون
۵۲	۳-۴-۳) اکسیداسیون بایر - ویلیگر ۴- هپتانون
۵۴	۳-۴-۴) اکسیداسیون بایر - ویلیگر ۲- بوتانول
۵۵	۳-۴-۵) اکسیداسیون بایر - ویلیگر ۲- هپتانول

صفحه	عنوان
۵۷	۳-۴-۶) اکسیداسیون بایر - ویلیگر ۳-متیل-۲- بوتانول
۵۹	۳-۴-۷) اکسیداسیون بایر - ویلیگر ۳،۳-دی متیل -۲- بوتانول
۶۰	۳-۴-۸) اکسیداسیون بایر - ویلیگر ۴-متیل -۲- پنتانول
۶۱	۳-۴-۹) نتیجه گیری
۶۲	۳-۵) اکسیداسیون بایر - ویلیگر کتونهای آروماتیک
۶۲	۳-۵-۱) اکسیداسیون بایر - ویلیگر استوفنون
۶۴	۳-۵-۲) اکسیداسیون بایر - ویلیگر ۴-متیل استوفنون
۶۶	۳-۵-۳) اکسیداسیون بایر - ویلیگر ۴-هیدروکسی استوفنون
۶۷	۳-۵-۴) اکسیداسیون بایر - ویلیگر ۴-نیتر استوفنون
۶۹	۳-۵-۵) اکسیداسیون بایر - ویلیگر ۴،۴-دی متوکسی استوفنون
۷۱	۳-۵-۶) اکسیداسیون بایر - ویلیگر سیکلوهگزیل فنیل کتون
۷۳	۳-۵-۷) اکسیداسیون بایر - ویلیگر بنزوفنون
۷۴	۳-۵-۸) اکسیداسیون بایر - ویلیگر ۱- استونفتون
۷۶	۳-۵-۹) نتیجه گیری
۷۷	۳-۶) ترانس استریفیکاسیون یک مرحله ای محصولات پدست آمده از اکسیداسیون بایر - ویلیگر با استفاده از پتاسیم پراکسی دی سولفات و اسید سولفوریک در حضور الکل ها
۷۷	۳-۶-۱) اکسیداسیون بایر - ویلیگر استن و ترانس استریفیکاسیون محصول در اتانول
۷۸	۳-۶-۲) اکسیداسیون بایر - ویلیگر استن و ترانس استریفیکاسیون محصول در ۱- پروپانول
۷۹	۳-۶-۳) اکسیداسیون بایر - ویلیگر استن و ترانس استریفیکاسیون محصول در ۲- پروپانول
۸۰	۳-۶-۴) اکسیداسیون بایر - ویلیگر استن و ترانس استریفیکاسیون محصول در ۱- بوتانول
۸۱	۳-۶-۵) اکسیداسیون بایر - ویلیگر استن و ترانس استریفیکاسیون محصول در ۱- بوتانول
۸۲	۳-۶-۶) اکسیداسیون بایر - ویلیگر استن و ترانس استریفیکاسیون محصول در سیکلوهگزانول
۸۳	۳-۶-۷) اکسیداسیون بایر - ویلیگر ۳- پنتانول و ترانس استریفیکاسیون محصول در متانول
۸۴	۳-۶-۸) اکسیداسیون بایر - ویلیگر ۳- پنتانول و ترانس استریفیکاسیون محصول در ۱- پروپانول
۸۵	۳-۶-۹) اکسیداسیون بایر - ویلیگر ۳- پنتانول و ترانس استریفیکاسیون محصول در حضور ۱- بوتانول
۸۶	۳-۶-۱۰) اکسیداسیون بایر - ویلیگر سیکلوهگزانول و ترانس استریفیکاسیون محصول در حضور متانول
۸۷	۳-۶-۱۱) اکسیداسیون بایر - ویلیگر سیکلوهگزانول و ترانس استریفیکاسیون محصول در حضور اتانول
۸۸	۳-۶-۱۲) اکسیداسیون بایر - ویلیگر سیکلوهگزانول و ترانس استریفیکاسیون محصول در ۱- پروپانول
۸۹	۳-۶-۱۳) اکسیداسیون بایر - ویلیگر سیکلوهگزانول و ترانس استریفیکاسیون محصول در متانول

صفحه	عنوان
۹۰	۳-۶-۱۴) اکسیداسیون بایر - ویلیگر سیکلو هگزانون و ترانس استریفیکاسیون محصول در اتانول
۹۱	۳-۶-۱۵) اکسیداسیون بایر - ویلیگر سیکلو هگزانون و ترانس استریفیکاسیون محصول در ۱- پروپانول
۹۲	۳-۶-۱۶) نتیجه گیری
	بخش اول - فصل سوم - کارهای تجربی
۹۵	تکنیک های عمومی
۹۵	۳-۱) اکسیداسیون بایر - ویلیگر سیکلو پنتانون با استفاده از سدیم ، پتاسیم و آمونیوم پراکسی دی سولفات
۹۵	۳-۱-۱) اکسیداسیون بایر - ویلیگر سیکلو پنتانون با استفاده از سدیم پراکسی دی سولفات [سنتز لاکتون ۵ - پنتانولید (ترا هیدروپیران ۲ - آن)]
۹۶	۳-۱-۲) اکسیداسیون بایر - ویلیگر سیکلو پنتانون با استفاده از پتاسیم پراکسی دی سولفات [سنتز لاکتون ۵ - پنتانولید (ترا هیدروپیران ۲ - آن)]
۹۷	۳-۱-۳) اکسیداسیون بایر - ویلیگر سیکلو پنتانون با استفاده از آمونیوم پراکسی دی سولفات [سنتز لاکتون ۵ - پنتانولید (ترا هیدروپیران ۲ - آن)]
۹۸	۳-۲) اکسیداسیون بایر - ویلیگر کتونهای حلقوی
۹۸	۳-۲-۱) سنتز لاکتون ترا هیدروپیران ۲ - آن (۵ - پنتانولید)
۹۹	۳-۲-۲) سنتز لاکتون اکسیان ۲ - آن (۶ - هگزانونولید)
۹۹	۳-۲-۳) سنتز لاکتون اکسوکان ۲ - آن (۷ - هپتانولید)
۱۰۰	۳-۲-۴) سنتز لاکتون ۶- ترسیوبوتیل اکسیان ۲- آن
۱۰۰	۳-۲-۵) سنتز لاکتون ۳،۷- دی متیل اکسیان ۲- آن
۱۰۱	۳-۲-۶) سنتز لاکتون های کرومان ۲- آن و ایزوکرومان ۱- آن
۱۰۲	۳-۲-۷) سنتز لاکتون ۴،۵- دی هیدروبنزو [b] اکسپین - ۲(۳H) - آن و ایزومر ۴،۵- دی هیدروبنزو [c] اکسپین - ۱(۳H) - آن
۱۰۳	۳-۲-۸) سنتز لاکتون ۶H- بنزو [c] کرومن ۶- آن
۱۰۳	۳-۲-۹) سنتز ۲- اکسو تری سیکلو [۴،۳،۱،۱ ^۴] دودکان ۳- آن
۱۰۴	۳-۳) اکسیداسیون بایر - ویلیگر کتونهای خطی
۱۰۴	۳-۳-۱) سنتز متیل استات
۱۰۴	۳-۳-۲) سنتز اتیل پروپانوات
۱۰۵	۳-۳-۳) سنتز پروپیل بوتانوات
۱۰۶	۳-۳-۴) سنتز اتیل استات و متیل پروپیونات

صفحه	عنوان
۱۰۶	۳-۳-۵) سنتز پتیل استات و متیل هگزانوات
۱۰۷	۳-۳-۶) سنتز ایزو پروپیل استات و متیل ایزوبوتیرات
۱۰۷	۳-۳-۷) سنتز متیل پیوالات و ترسیوبوتیل استات
۱۰۸	۳-۳-۸) سنتز متیل ۳- متیل بوتانوات و ایزوبوتیل استات
۱۰۹	۳-۴) اکسیداسیون بایر - ویلیگر کتونهای آروماتیک :
۱۰۹	۳-۴-۱) سنتز فنیل استات و متیل بنزوات
۱۰۹	۳-۴-۲) سنتز پارا-تولیل استات و متیل ۴-متیل بنزوات
۱۱۰	۳-۴-۳) سنتز ۴- هیدروکسی فنیل استات
۱۱۱	۳-۴-۴) سنتز ۴- نیترو فنیل استات و متیل ۴- نیترو بنزوات-
۱۱۱	۳-۴-۵) سنتز ۳،۴- دی متوکسی فنیل استات
۱۱۲	۳-۴-۶) سنتز سیکلوهگزیل بنزوات و فنیل سیکلوهگزان کربوکسیلات
۱۱۳	۳-۴-۷) سنتز فنیل بنزوات
۱۱۳	۳-۴-۸) سنتز ۱- نفتیل استات و متیل ۱- نفتونات
۱۱۴	۳-۵) ترانس استریفیکاسیون یک مرحله ای محصولات بدست آمده از اکسیداسیون بایر - ویلیگر با استفاده از پتاسیم پراکسی دی سولفات و اسید سولفوریک در حضور الکل ها
۱۱۴	۳-۵-۱) سنتز اتیل استات
۱۱۵	۳-۵-۲) سنتز پروپیل استات
۱۱۵	۳-۵-۳) سنتز ایزو پروپیل استات
۱۱۶	۳-۵-۴) سنتز بوتیل استات
۱۱۶	۳-۵-۵) سنتز ۴- بوتیل استات
۱۱۷	۳-۵-۶) سنتز سیکلوهگزیل استات
۱۱۷	۳-۵-۷) سنتز متیل پروپانوات
۱۱۸	۳-۵-۸) سنتز پروپیل پروپانوات
۱۱۹	۳-۵-۹) سنتز بوتیل پروپانوات
۱۱۹	۳-۵-۱۰) سنتز متیل ۵- هیدروکسی پنتانوات
۱۲۰	۳-۵-۱۱) سنتز اتیل ۵- هیدروکسی پنتانوات
۱۲۰	۳-۵-۱۲) سنتز پروپیل ۵- هیدروکسی پنتانوات
۱۲۱	۳-۵-۱۳) سنتز متیل ۶- هیدروکسی هگزانوات
۱۲۲	۳-۵-۱۴) سنتز اتیل ۶- هیدروکسی هگزانوات

صفحه	عنوان
۱۲۲	۳-۵-۱۵) سنتز پروپیل ۶- هیدروکسی هگزانوات بخش اول - فصل چهارم - طیف ها
۱۲۵	طیف ها بخش اول - مراجع
۱۹۱	مراجع بخش دوم - فصل اول - مقدمه و تئوری
۱۹۸	مقدمه
۱۹۸	(۱) سنتز لاکتون ها
۱۹۸	۱-۱) لاکتونی شدن هیدروکسی اسید ها
۲۰۰	۱-۲) یدو لاکتونی شدن
۲۰۱	۱-۳) اکسیداسیون بایر- ویلیگر کتون ها
۲۰۲	۱-۴) لاکتونی شدن اکسایشی دیول ها
۲۰۳	۱-۵) لاکتونی شدن هالو استرهای غیر اشباع بخش دوم - فصل دوم - بحث و نتیجه گیری
۲۰۵	۲-۱) هدف تحقیق
۲۰۵	۲-۲) روش تحقیق
۲۰۵	۲-۳) لاکتونی کردن با استفاده از پتاسیم پراکسی دی سولفات و روتنیوم تری کلرید
۲۰۵	۲-۳-۱) لاکتونی کردن ۵ - (پارا - متیل فنیل) پنتانوئیک اسید با پتاسیم پراکسی دی سولفات در حضور کاتالیزور روتنیوم تری کلرید (سنتز ۶- (پارا- متیل فنیل) - δ - والرو لاکتون)
۲۰۶	۲-۳-۲) لاکتونی کردن ۵ - (۳،۴- دی متیل فنیل) پنتانوئیک اسید با پتاسیم پراکسی دی سولفات در حضور کاتالیزور روتنیوم تری کلرید (سنتز ۶- (۳،۴- دی متیل فنیل) - δ - والرو لاکتون)
۲۰۸	۲-۳-۳) لاکتونی کردن ۸ - (پارا- متیل بنزیل) نفتالن-۱- کربوکسیلیک اسید با پتاسیم پراکسی دی سولفات در حضور کاتالیزور روتنیوم تری کلرید (سنتز پارا-تولیل بنزو[<i>de</i>]ایزوکرومن - (۳H)-آن)
۲۱۰	۲-۴) لاکتونی کردن با استفاده از آمونیوم پراکسی دی سولفات و کاتالیزور کلرید مس (II)
۲۱۰	۲-۴-۱) لاکتونی کردن ۵ - (پارا - متیل فنیل) پنتانوئیک اسید با آمونیوم پراکسی دی سولفات در حضور کاتالیزور کلرید مس (II) (سنتز ۶- (پارا- متیل فنیل) - δ - والرو لاکتون)
۲۱۰	۲-۴-۲) لاکتونی کردن ۵ - (۳،۴- دی متیل فنیل) پنتانوئیک اسید با آمونیوم پراکسی دی سولفات در حضور کاتالیزور کلرید مس (II) (سنتز ۶- (۳،۴- دی متیل فنیل) - δ - والرو لاکتون)

عنوان	صفحه
۳-۴-۲) لاکتونی کردن ۸- (پارا- متیل بنزیل) نفتالن-۱- کربوکسیلیک اسید با آمونیوم پراکسی دی سولفات در حضور کاتالیزور کلرید مس (II) (سنتز پارا-تولیل بنزو[de] ایزوکرومن -۱(۳H)-آن)	۲۱۰
۲-۵) نتیجه گیری	۲۱۱
بخش دوم - فصل سوم - کارهای تجربی	
تکنیک های عمومی	۲۱۳
۳-۱) لاکتونی کردن آریل اسیدها با پتاسیم پراکسی دی سولفات و روتنیوم تری کلرید	۲۱۳
۳-۱-۱) لاکتونی کردن ۵ - (پارا - متیل فنیل) پنتانوئیک اسید با پتاسیم پراکسی دی سولفات در حضور کاتالیزور روتنیوم تری کلرید (سنتز ۶- (پارا- متیل فنیل) - δ - والرو لاکتون)	۲۱۳
۳-۱-۲) لاکتونی کردن ۵- (۴،۳- دی متیل فنیل) پنتانوئیک اسید با پتاسیم پراکسی دی سولفات در حضور کاتالیزور روتنیوم تری کلرید (سنتز ۶- (۴،۳- دی متیل فنیل) - δ - والرو لاکتون)	۲۱۴
۳-۱-۳) لاکتونی کردن ۸- (پارا- متیل بنزیل) نفتالن-۱- کربوکسیلیک اسید با پتاسیم پراکسی دی سولفات در حضور کاتالیزور روتنیوم تری کلرید (سنتز پارا-تولیل بنزو[de] ایزوکرومن -۱(۳H)-آن)	۲۱۴
۳-۲) لاکتونی کردن آریل اسیدها با آمونیوم پراکسی دی سولفات و کلرید مس (II)	۲۱۵
۳-۲-۱) لاکتونی کردن ۵ - (پارا - متیل فنیل) پنتانوئیک اسید با آمونیوم پراکسی دی سولفات در حضور کاتالیزور کلرید مس (II) (سنتز ۶- (پارا- متیل فنیل) - δ - والرو لاکتون)	۲۱۵
۳-۲-۲) لاکتونی کردن ۵- (۴،۳- دی متیل فنیل) پنتانوئیک اسید با آمونیوم پراکسی دی سولفات در حضور کاتالیزور کلرید مس (II) (سنتز ۶- (۴،۳- دی متیل فنیل) - δ - والرو لاکتون)	۲۱۶
۳-۲-۳) لاکتونی کردن ۸- (پارا- متیل بنزیل) نفتالن-۱- کربوکسیلیک اسید با آمونیوم پراکسی دی سولفات در حضور کاتالیزور کلرید مس (II) (سنتز پارا-تولیل بنزو[de] ایزوکرومن -۱(۳H)-آن)	۲۱۶
بخش دوم - فصل چهارم - طیف ها	
طیف ها	۲۱۹
بخش دوم - مراجع	
مراجع	۲۲۹

صفحه	عنوان
	بخش اول - فصل دوم - بحث و نتیجه گیری
۴۹	جدول ۲-۱
۶۱	جدول ۲-۲
۷۶	جدول ۲-۳
۹۲	جدول ۲-۴
۲۱	شکل ۱-۱
	بخش دوم - فصل دوم - بحث و نتیجه گیری
۲۱۱	جدول ۲-۱
	بخش اول - فصل اول - مقدمه و تئوری
۱۳	شمای ۱-۱
۱۴	شمای ۱-۲
۲۲	شمای ۱-۳
۲۳	شمای ۱-۴
۲۴	شمای ۱-۵
۲۶	شمای ۱-۶
۲۷	شمای ۱-۷
	بخش اول - فصل دوم - بحث و نتیجه گیری
۳۷	شمای ۲-۱
۳۷	شمای ۲-۲
۳۹	شمای ۲-۳
۳۹	شمای ۲-۴
۴۰	شمای ۲-۵
۴۱	شمای ۲-۶
۴۲	شمای ۲-۷
۴۲	شمای ۲-۸
۴۳	شمای ۲-۹
۴۴	شمای ۲-۱۰
۴۴	شمای ۲-۱۱

صفحه	عنوان
۴۵	شمای ۲-۱۲
۴۶	شمای ۲-۱۳
۴۶	شمای ۲-۱۴
۴۷	شمای ۲-۱۵
۴۸	شمای ۲-۱۶
۵۰	شمای ۲-۱۷
۵۱	شمای ۲-۱۸
۵۱	شمای ۲-۱۹
۵۲	شمای ۲-۲۰
۵۳	شمای ۲-۲۱
۵۳	شمای ۲-۲۲
۵۴	شمای ۲-۲۳
۵۵	شمای ۲-۲۴
۵۶	شمای ۲-۲۵
۵۶	شمای ۲-۲۶
۵۷	شمای ۲-۲۷
۵۸	شمای ۲-۲۸
۵۸	شمای ۲-۲۹
۵۹	شمای ۲-۳۰
۶۰	شمای ۲-۳۱
۶۰	شمای ۲-۳۲
۶۱	شمای ۲-۳۳
۶۳	شمای ۲-۳۴
۶۳	شمای ۲-۳۵
۶۴	شمای ۲-۳۶
۶۴	شمای ۲-۳۷
۶۵	شمای ۲-۳۸
۶۵	شمای ۲-۳۹
۶۶	شمای ۲-۴۰

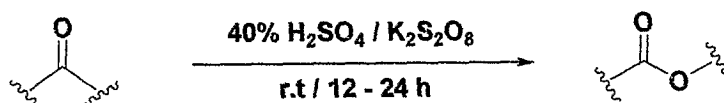
صفحه	عنوان
۶۷	شمای ۲-۴۱
۶۸	شمای ۲-۴۲
۶۸	شمای ۲-۴۳
۶۹	شمای ۲-۴۴
۷۰	شمای ۲-۴۵
۷۰	شمای ۲-۴۶
۷۱	شمای ۲-۴۷
۷۲	شمای ۲-۴۸
۷۳	شمای ۲-۴۹
۷۴	شمای ۲-۵۰
۷۴	شمای ۲-۵۱
۷۵	شمای ۲-۵۲
۷۵	شمای ۲-۵۳
۷۶	شمای ۲-۵۴
۷۸	شمای ۲-۵۵
۷۹	شمای ۲-۵۶
۸۰	شمای ۲-۵۷
۸۱	شمای ۲-۵۸
۸۲	شمای ۲-۵۹
۸۳	شمای ۲-۶۰
۸۴	شمای ۲-۶۱
۸۵	شمای ۲-۶۲
۸۶	شمای ۲-۶۳
۸۷	شمای ۲-۶۴
۸۸	شمای ۲-۶۵
۸۹	شمای ۲-۶۶
۹۰	شمای ۲-۶۷
۹۱	شمای ۲-۶۸
۹۲	شمای ۲-۶۹

صفحه	عنوان
	بخش دوم - فصل دوم - بحث و نتیجه گیری
۲۰۶	شما ۱-۲
۲۰۶	شما ۲-۲
۲۰۷	شما ۳-۲
۲۰۸	شما ۴-۲
۲۰۹	شما ۵-۲
۲۰۹	شما ۶-۲

چکیده

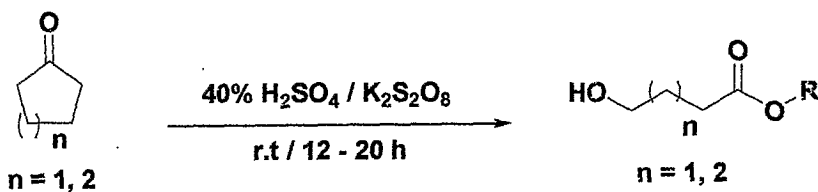
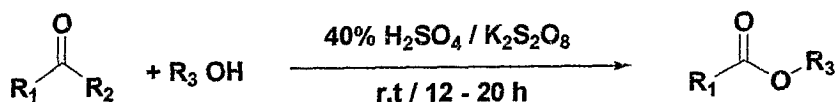
عنوان: استفاده از سیستم اکسایشی جدید در واکنش بایر- ویلیگر و لاکتونی کردن آریل اسیدها با آنیون پراکسی دی سولفات و نمک های فلزی
سعید ضرابی

پتاسیم پراکسی دی سولفات در حضور اسید سولفوریک در آب یا آب/دی اکسان، با کتون های آلفاتیکی و حلقوی در دمای اتاق واکنش نموده و آنها را در شرایط ملایم به استر و لاکتون مربوطه اکسید می کند. در این پایان نامه استری شدن و لاکتونی شدن مستقیم تعدادی کتون های متفاوت با راندمان های مناسب در اسید سولفوریک مائی با استفاده از منبع دهنده اکسیژن مانند پتاسیم پراکسی دی سولفات گزارش می شود.



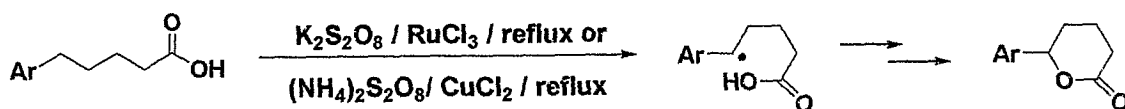
شکل ۱

در تلاشی دیگر تعدادی از کتون های آلفاتیکی و حلقوی در حضور الکل های مختلف و از طریق ترانس استری شدن در شرایط واکنش بایر - ویلیگر به استرهای جدید و هیدروکسی استرها تبدیل می شوند. در کلیه موارد، محصولات واکنش و بازده ها توسط دستگاه GC-Mass بررسی شد.



شکل ۲

در بخش دیگر، لاکتونی شدن مستقیم ۵- آریل پنتانوئیک اسیدها در حضور پتاسیم پراکسی دی سولفات و روتنیوم کلرید $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 / \text{RuCl}_3$ یا آمونیوم پراکسی دی سولفات و کلرید مس $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 / \text{CuCl}_2$ در محلول آبی و تحت شرایط رفلکس منجر به سنتز ۵- لاکتون های مربوطه از طریق حلقوی شدن رادیکال بنزیل شد.



شکل ۳

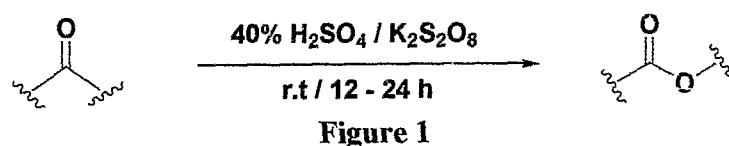
کلید واژه: اکسیداسیون بایر - ویلیگر، کتون ها، لاکتونی شدن، ترانس استری شدن، پتاسیم پراکسی دی سولفات، آمونیوم پراکسی دی سولفات، روتنیوم کلرید، مس (II) کلرید.

Abstract

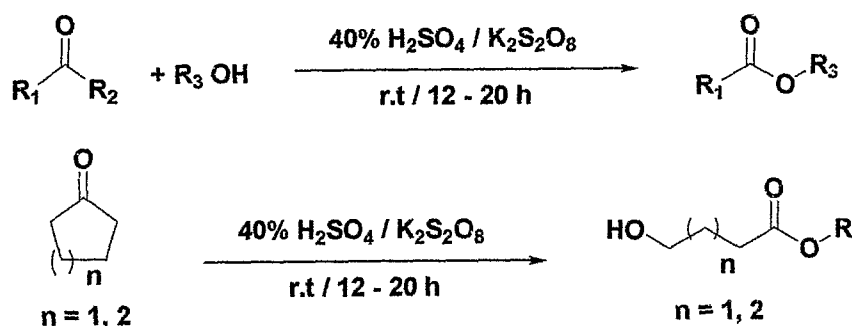
Title: Use of new oxidizing system in Baeyer-Villiger reaction & Lactonization of Arylacids with Peroxydisulfate anion and metallic salts
Saeid Zarrabi

Potassium peroxydisulfate ($K_2S_2O_8$) in presence of sulfuric acid in water or water/dioxin, efficiently reacts with aliphatic and cyclic ketones at room temperature and oxidize them in mild conditions to give the corresponding esters and lactones.

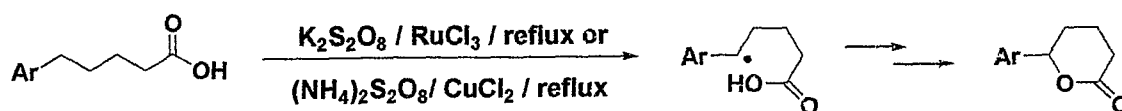
In this thesis direct esterification and lactonization of several aliphatic and cyclic ketones in satisfactory yields in aqueous sulfuric acid utilizing stable source of oxygen donor such as potassium peroxydisulfate ($K_2S_2O_8$) are enclosed.



In the other efforts several aliphatic and cyclic ketones were transformed to new esters (or hydroxy esters) in presence of different alcohols via transesterification under Baeyer-Villiger reaction condition. In all cases the products and yields of reaction analysed by GC-Mass instrument.



In the other part, direct lactonization of 5-aryl pentanoic acid in the presence of $K_2S_2O_8/\text{RuCl}_3$ or $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{CuCl}_2$ in water under reflux condition leads to the synthesis of corresponding δ -lactones via benzyl radical cyclization.



Keywords: Baeyer-Villiger oxidation, Ketones, Lactonization, Transesterification, Potassium peroxydisulfate, Ammonium peroxydisulfate, Ruthenium chloride, copper(II) chloride.

بخش اول

فصل اول

مقدمه و تئوری

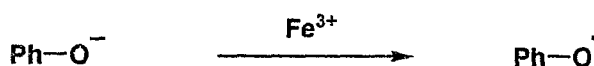
مقدمه

واکنشهای اکسایش و کاهش از مهم ترین و گسترده ترین روشهای سنتزی در شیمی آلی به شمار می روند که کاربرد فراوانی دارند. در شیمی معدنی، اکسایش به دو صورت تعریف می شود که عبارتند از افزایش در عدد اکسیداسیون و یا از دست دادن الکترون. البته با توجه به این نکته که اکسایش یک گونه همواره با کاهش دیگری همراه است و واکنشهای اکسایش و کاهش بالعکس یکدیگر بوده و مستقل از یکدیگر نمی باشند، به سادگی می توان دریافت که کاهش به صورت واکنش معکوس یعنی بدست آوردن الکترون و یا کاهش در عدد اکسیداسیون تعریف می شود. در شیمی آلی اغلب واکنشهای اکسایش را می توان به صورت بدست آوردن اکسیژن و یا از دست دادن هیدروژن نیز تعریف نمود که مطابق با تعریف اصلی لاوازیه از اکسایش است. بر طبق این تعریف از دست دادن اکسیژن و یا بدست آوردن هیدروژن، کاهش نامیده می شود.

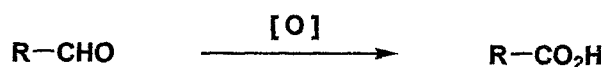
(۱) اکسایش:

اکسایش را می توان به یکی از سه صورت زیر در نظر گرفت:

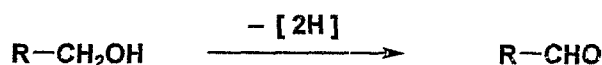
(۱) از دست دادن الکترون:



(۲) بدست آوردن اکسیژن



(۳) از دست دادن هیدروژن



بدیهی است که کاهش را می توان به صورت عکس واکنشهای فوق در نظر گرفت. تا کنون واکنشگرهای اکسنده معدنی و آلی بسیاری شناخته شده است که تعدادی از آنها دارای کاربرد عمومی بوده و بسیاری از گروههای عاملی مختلف را اکسید نموده و تعدادی نیز دارای عملکرد اختصاصی بوده و گروههای عاملی خاصی را اکسید می کنند. بطور کلی عوامل اکسنده را به سه گروه بزرگ تقسیم می کنند که عبارتند از:

- (۱) اکسیدها و نمکهای فلزات واسطه مانند: $\text{SeO}_2 - \text{AgO} - \text{CrO}_3 - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{MnO}_2 - \text{KMnO}_4$
 $\text{PdCl}_2 - \text{FeCl}_3 - \text{Ti}(\text{NO}_3)_3 - \text{Cu}(\text{OAc})_2 - \text{RuO}_4 - \text{Hg}(\text{OAc})_2 - \text{Pb}(\text{OAc})_4 - \text{OsO}_4$
 $\text{Ti}(\text{O-i-Pr})_4 - \text{Co}(\text{OAc})_2 - \text{Ce}(\text{NO}_3)_6 - (\text{NH}_4)_2$

۲) اکسیژن، ازون و سایر پراکسیدها مانند: هیدروژن پراکسید، دی الکیل پراکسیدها، الکیل هیدروپراکسیدها، پراکسی اسیدهای آلی، پر اکسیدهای معدنی مانند سدیم پراکسی کربنات (Na_2CO_4)، سدیم پرپرومات (NaBrO_3)، سدیم پراکسی دی فسفات ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8$)، و سدیم پراکسی دی سولفات ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

۳) سایر اکسندها که طیف گستردهای را نیز تشکیل می دهند مانند: هالوژنها، دی متیل سولفوکسید، سولفور تری اکسید، دی سیکلو هگزیل کربودی ایمید (DCC)، دی کلرو دی سیانو ۱،۱-بنزوکینون (DDQ).

اگرچه اکسایش و کاهش مکمل یکدیگر بوده و هنگامی که در یک واکنش یک گونه اکسید می شود گونه دیگر کاهش می شود، اما معمولاً در شیمی آلی طبقه بندی یک واکنش برحسب اکسایش یا کاهش با توجه به ترکیب آلی مورد نظر انجام می شود. برای مثال واکنش یک الکل با نمک دی کرومات در محیط اسیدی، یک واکنش اکسایشی در نظر گرفته می شود اگرچه دی کرومات نیز کاهش می یابد. البته در بعضی از موارد مانند واکنش کانیزارو، کاربرد این طبقه بندی چندان رضایت بخش نیست زیرا بر اثر تسهیم یک مولکول از آلدئید اکسید شده و مولکول دیگر کاهش می یابد.



۱-۱) مکانیسم اکسایش:

مکانیسم واکنشهای اکسایش و کاهش به علت تنوع ترکیبات آلی و گونه های اکسیدکننده بسیار متفاوت است اما می توان آنها را به شش گروه کلی تقسیم نمود [۱] که عبارتند از:

۱-۱-۱) انتقال مستقیم الکترون [۲ و ۳]:

بعضی از واکنشهای اکسایش و کاهش از طریق انتقال مستقیم الکترون انجام می شوند. از این میان می توان به واکنش احیای بیرج^۱ (که در طی آن الکترون مستقیماً از سدیم فلزی به حلقه آروماتیک منتقل می شود) و یا احیای دو مولکولی آلدئیدها و کتونها به ۲،۱-دیولها اشاره نمود.

