





دانشگاه لرستان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

بررسی اثرات کاتالیتیکی پروسکیت ( $\text{LaCoO}_3$ ) در واکنش  
تری متیل سایلبل دار کردن الکلها و فنلها

نگارش

امسان بهارلوئی

استاد راهنما

دکتر ابراهیم مهدی پور

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی آلی

اسفند ماه ۱۳۸۶

۱۳۸۸ / ۳ / ۱

لطفاً اطلاعات درون همی برون  
تسبیه برون

۱۱۳۷۷۱

**دانشگاه لرستان**

**دانشکده علوم پایه**

**گروه شیمی**

**بررسی اثرات کاتالیتیکی پروسکیت ( $\text{LaCoO}_3$ ) در واکنش  
تری متیل سایلیل دار کردن الکلها و فنلها**

**نگارش**

**امسان بهارلوئی**

**استاد راهنما**

**دکتر ابراهیم مهدی پور**

**اساتید مشاور**

**دکتر علی کاکانزادی فرد**

**دکتر سعید فرهادی**

**پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد**

**در رشته شیمی آلی**

**اسفند ماه ۱۳۸۶**



## صور تجلسه ی ارزشیابی پایان نامه ی کارشناسی ارشد

جلسه ی دفاع از پایان نامه ی کارشناسی ارشد آقای احسان بهار لوئی

تحت عنوان :

استفاده از پروسکیت  $LaCoO_3$  در واکنش سایلیل دار کردن الکلها به عنوان کاتالیزور

در تاریخ یازدهم اسفند ماه یکهزار و سیصد و هشتاد و هشتاد و شش ( ۱۳۸۶/۱۲/۱۱ ) در دانشکده علوم پایه دانشگاه لرستان ارائه گردید و هیئت داوران بر اساس کیفیت پایان نامه ، استماع دفاعیه ونحوه ی پاسخ به سوال ها ، پایان نامه ایشان را برای دریافت درجه ی کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی معادل با ۸ واحد بانمره ی (به حروف) ...  
*فوزیه* (به عدد) ...  
*فوزیه* ... و با درجه ی ...  
مورد تایید قرارداد.

امضاء	مرتبہ علمی	هیات داوران
<i>[Signature]</i>	استادیار	۱- استاد راهنما : دکتر ابراهیم مهدی پور
<i>[Signature]</i>	دانشیار / دانشیار	۲- اساتید مشاور : دکتر علی کاکانژادی فرد / دکتر سعید فرهادی
<i>[Signature]</i>	استادیار	۳- استاد مدعو : دکتر محمد علی مقدسی
<i>[Signature]</i>	استادیار	۴- استاد مدعو : دکتر محسن عادل
<i>[Signature]</i>	استادیار	۵- نماینده تحصیلات تکمیلی دانشکده : دکتر بهمن غضنفری

دکتر ناصر اکبری  
مدیریت تحصیلات تکمیلی دانشگاه لرستان  
اداره تحصیلات تکمیلی  
دانشگاه لرستان

دکتر علیرضا غیاثوند

رئیس دانشکده علوم پایه

دکتر سید پیمان هاشمی

مدیر گروه شیمی



تقدیم به:

پشتوانه های زندگی ام، امید  
دهندگان فرداهایم، بزرگ یاورانم  
در افق ناپیدای زندگی و کوههای  
استواری که وجودشان برای  
طلوعی بی پایان بوده است.

پدر و مادرم  
برادران و خواهرانم

## تشکر و قدردانی:

اینک که در سایه عنایات الهی این مهم به انجام رسیده است بر خود لازم می دانم از بزرگوارانی که با مساعدت های خویش به نوعی در به ثمر رسیدن این پروژه اینجانب را یاری کرده اند تشکر و قدردانی نمایم.

از استاد راهنمای بزرگوام جناب آقای دکتر مهدی پور، که بدون راهنمایی های ارزنده و زحمات خالصانه ایشان چنین امری امکان نمی یافت، از صمیم قلب سپاسگزار می باشم و موفقیت روزافزون ایشان را از ایزد منان خواهانم.

از اساتید مشاورم جناب آقایان دکتر سعید فرهادی و دکتر علی کاکانژادی فرد که همواره با راهنمایی هایشان اینجانب را مورد لطف قرار دادند، صمیمانه تشکر می کنم.

از جناب آقای دکتر هاشمی، مدیر محترم گروه شیمی به خاطر همیاری، گره گشایی و زحماتی که کشیده اند قدردانی می کنم.

از کلیه اساتید محترم گروه شیمی که از محضر ایشان کسب فیض نموده ام، ابراز تشکر می نمایم.

از جناب آقای حسونند که زحمت گرفتن طیف های GC-MS اینجانب را متقبل شدند تشکر می کنم.

در پایان از آقایان رجبی، علیخانی، حاجی حسینی، مقبلی، طوسی، بیاتی، ذوالفقاری، امیدی، حیاتی، باقری، کوشکی، نوابیان، یاراحمدی، برزویی و خانم ها اسدی، فارسی زاده، فرجی، زرنگار، ناصری، طاهری مهر، صادقی و دیگر سرورانی که مرا در پیمودن این راه همراهی نموده اند تشکر و قدردانی می نمایم.

چکیده

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- محافظت گروه هیدروکسی ..... ۲
- ۱-۲- سایلیل دار کردن با واکنشگرهای عمومی (به استثنا هگزا متیل دی سیلازان) ..... ۴
- ۱-۲-۱- استفاده از واکنشگر تری آلکیل هیدرو سیلان در حضور کمپلکس فسفین - مس (I) و کمپلکس فسفین - طلا (I) ..... ۴
- ۱-۲-۲- استفاده از متالیل سیلانها در حضور اسکاندنیم تری فلوئورومتان سولفونات  $Sc(OTf)_3$  ..... ۸
- ۱-۲-۳- فعالسازی سایلیل فسفین ها با دی اتیل آزو دی کربوکسیلات (DEAD) ..... ۱۰
- ۱-۲-۴- استفاده از دی رودیم (II) پر فلوئورو کربوکسیلات در شرایط دو فازی برای الکلهاى نوع اول ..... ۱۲
- ۱-۲-۵- سایلیل دار کردن بنزیلیک الکلها با استفاده از تریس ۶،۲- دی فنیل بنزیل آمین (TDA) و تریس ۶،۲- دی فنیل بنزیل فسفین (TDP) ..... ۱۴
- ۱-۲-۶- استفاده از اسید پرهنیک ( $HReO_4$ ) برای سایلیل دار کردن در حضور  $Me_2PhSiH$  ..... ۱۶
- ۱-۳- تری متیل سایلیل دار کردن با استفاده از هگزا متیل دی سیلازان (HMDS) ..... ۱۷
- ۱-۳-۱- سایلیل دار کردن  $\alpha$ - هیدروکسی فسفوناتها در حضور ید یا تریفلات مس  $[Cu(OTf)_2]$  ..... ۱۸

- ۱-۳-۲- سایلپیل دار کردن الکلها و فنل ها با هگزا متیل دی سیلازان در حضور لیتیم پر کلرات  
(LiClO<sub>4</sub>)..... ۱۹
- ۱-۳-۳- استفاده از پلی ( N - برمبنزن - ۱,۳ - دی سولفونامید ) [PBBS] و -N',N',N,N-  
تترابرمو - ۱,۳- دی سولفونامید [TBBDA] کاتالیزور های موثر برای سایلپیل دار کردن الکلها ، فنل  
وتیولها با هگزا متیل دی سیلازان در حلال یا بدون حلال و شرایط ماکروویو ..... ۲۰
- ۱-۳-۴- استفاده از اسید سولفونیک - به دام افتاده در نانو سیلیکا - برای سایلپیل دار کردن الکلها با  
بازده بسیار بالا ..... ۲۱
- ۱-۳-۵- استفاده از لانتانیم تری کلراید (LaCl<sub>3</sub>) برای سایلپیل دار کردن گروه هیدروکسی ..... ۲۳
- ۱-۴- استفاده از پروسکیت برای سایلپیل دار کردن الکلها..... ۲۴

### فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

- ۲-۱- دستگاہی ..... ۲۷
- ۲-۲- بررسی طیف های GC-MASS ..... ۲۷
- ۲-۲-۱- بررسی طیف GC-MASS ، تری متیل سایلپیل سیلکو هگزیل اتر ..... ۲۷
- ۲-۲-۲- بررسی طیف GC-MASS ، تری متیل سایلپیل بنزیل اتر ..... ۲۹
- ۲-۲-۳- بررسی طیف GC-MASS ، تری متیل سایلپیل ۳- فنیل پروپیل اتر ..... ۳۰
- ۲-۲-۴- بررسی طیف GC-MASS ، ۲ - فورانیل متوکسی تری متیل سایلپیل ..... ۳۱
- ۲-۲-۵- بررسی طیف GC-MASS تری متیل سایلپیل ۱- فنیل پروپیل اتر..... ۳۲
- ۲-۲-۶- بررسی طیف GC-MASS ، تری متیل سایلپیل ۳- پیریدیل متیل اتر..... ۳۳



فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۳۴.....	۲-۲-۷- بررسی طیف GC-MASS ، تری متیل سایللیل ۲- فنیل اتیل اتر
۳۵.....	۲-۲-۸- بررسی طیف GC-MASS ، فنوکسی تری متیل سایللیل
۳۶.....	۲-۲-۹- بررسی طیف GC-MASS ، تری متیل سایللیل ۴- پیریدیل متیل اتر
۳۷.....	۲-۲-۱۰- بررسی طیف GC-MASS ، تری متیل سایللیل ۲- فنیل پروپیل اتر
۳۸.....	۲-۲-۱۱- بررسی طیف GC-MASS ، تری متیل سایللیل (۴- ایزو پروپیل ) فنیل متیل اتر
۳۹.....	۲-۲-۱۲- بررسی طیف GC-MASS ، تری متیل سایللیل ۲- متیل پروپیل اتر
۴۰.....	۲-۲-۱۳- بررسی طیف GC-MASS ، تری متیل سایللیل ۲،۲- دی متیل اتیل اتر
۴۱.....	۲-۲-۱۴- بررسی طیف GC-MASS ، آللوکسی تری متیل سایللیل (تری متیل سایللیل ۲- پروپنیل اتر)
۴۲.....	۲-۲-۱۵- بررسی طیف GC-MASS ، تری متیل سایللیل ۲- پروپنیل اتر
۴۳.....	۲-۲-۱۶- بررسی طیف GC-MASS ، تری متیل سایللیل پنتیل اتر
۴۴.....	۲-۲-۱۷- بررسی طیف GC-MASS ، تری متیل سایللیل بوتیل اتر
۴۵.....	۲-۲-۱۸- بررسی طیف GC-MASS ، تری متیل سایللیل ۱- نفتیل اتر
۴۶.....	۲-۲-۱۹- بررسی طیف GC-MASS ، تری متیل سایللیل ۲- پروپیل اتر
۴۷.....	۲-۲-۲۰- بررسی طیف GC-MASS ، تری متیل سایللیل تری فنیل متیل اتر
۴۸.....	۲-۲-۲۱- بررسی طیف GC-MASS ، واکنش همزمان بنزین الکل و سیلکوهگزانول با هگزا متیل دی سیلازان
۴۸.....	۲-۲-۲۲- بررسی طیف GC-MASS ، واکنش همزمان ۱- پنتانول و سیلکوهگزانول با هگزا متیل دی سیلازان
۴۹.....	۲-۲-۲۳- بررسی طیف GC-MASS ، واکنش همزمان ۱- پنتانول و سیلکوهگزانول با هگزا متیل دی سیلازان

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۵۰	۲-۲-۲۳- بررسی طیف GC-MASS، واکنش همزمان سیلکو هگزانول و ترشیو بوتیل الکل با هگزا متیل دی سیلازان.....
۵۲	۲-۳- بدست آوردن بهترین بازده در زمانهای مختلف.....
۵۲	۲-۳-۱- زمان بهینه برای سیلکو هگزانول.....
۵۲	۲-۳-۲- زمان بهینه برای بنزیل الکل.....
۵۲	۲-۳-۳- زمان بهینه برای ۱- نفتل.....
۵۳	۲-۴- نتیجه گیری.....

فصل سوم: بخش تجربی

۵۷	۳-۱- محاسبه بازده.....
۵۷	۳-۲- مواد شیمیایی مورد نیاز.....
۵۹	۳-۳- روش کار.....
۵۹	۳-۳-۱- سنتز تری متیل سایلبل سیلکو هگزیل اتر در دمای ۴۰°C.....
۵۹	۳-۳-۲- سنتز تری متیل سایلبل ۲- پروپیل اتر در دمای ۴۰°C.....
۶۰	۳-۳-۳- سنتز تری متیل سایلبل فنیل متیل اتر در دمای ۴۰°C.....
۶۰	۳-۳-۴- سنتز تری متیل سایلبل بوتیل اتر در دمای ۴۰°C.....
۶۱	۳-۳-۵- سنتز تری متیل سایلبل ۳- فنیل پروپیل اتر در دمای ۴۰°C.....
۶۱	۳-۳-۶- سنتز تری متیل سایلبل فورانیل اتر در دمای ۴۰°C.....
۶۲	۳-۳-۷- سنتز تری متیل سایلبل ۱- فنیل پروپیل اتر در دمای ۴۰°C.....

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۶۲.....	۳-۳-۸- سنتز تری متیل سایللیل ۳- پیریدیل متیل اتر در دمای ۴۰°C
۶۳.....	۳-۳-۹- سنتز تری متیل سایللیل ۴- پیریدیل متیل اتر در دمای ۴۰°C
۶۳.....	۳-۳-۱۰- سنتز تری متیل سایللیل ۲- فنیل اتیل اتر در دمای ۴۰°C
۶۴.....	۳-۳-۱۱- سنتز تری متیل سایللیل فنوکسی اتر در دمای ۴۰°C
۶۴.....	۳-۳-۱۲- سنتز تری متیل سایللیل ۲- فنیل پروپیل اتر در دمای ۴۰°C
۶۵.....	۳-۳-۱۳- سنتز تری متیل سایللیل ۴- ایزو پروپیل فنیل متیل اتر در دمای ۴۰°C
۶۵.....	۳-۳-۱۴- سنتز تری متیل سایللیل ۱،۱- دی متیل اتیل اتر در دمای ۷۰°C
۶۶.....	۳-۳-۱۵- سنتز تری متیل سایللیل ۲- پروپیل اتر در دمای ۴۰°C
۶۶.....	۳-۳-۱۶- سنتز تری متیل سایللیل ۲- پروپیل اتر در دمای ۴۰°C
۶۷.....	۳-۳-۱۷- سنتز تری متیل سایللیل تری فنیل متیل اتر در دمای ۴۰°C
۶۷.....	۳-۳-۱۸- سنتز تری متیل سایللیل ۱- نفتیل اتر در دمای ۴۰°C
۶۸.....	۳-۳-۱۹- سنتز تری متیل سایللیل ۲- متیل پروپیل اتر در دمای ۴۰°C
۶۸.....	۳-۳-۲۰- سنتز تری متیل سایللیل پنتیل اتر در دمای ۴۰°C
۶۹.....	۳-۳-۲۱- سنتز همزمان تری متیل سایللیل بنزیل الکل و تری متیل سایللیل سیکلو هگزیل اتر در دمای ۴۰°C
۶۹.....	۳-۳-۲۲- سنتز همزمان تری متیل سایللیل پنتیل اتر و تری متیل سایللیل سیکلو هگزیل اتر در دمای ۴۰°C

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۲۳-۳-۳- سننز همزمان تری متیل سایلپیل سیکلو هگزپیل اتر و تری متیل سایلپیل ۱،۱-دی متیل اتیل	
۷۰.....	اثر در دمای ۴۰°C
۷۲.....	ضمیمه
۱۰۳.....	منابع

## فهرست شکل ها

صفحه

شماره شکل

### فصل اول

۵.....	شکل (۱-۱): تری آلکیل سایلپیل دار کردن الکل در حضور کمپلکس فسفین-مس (I)
۵.....	شکل (۱-۲): واکنش الکل با تری هیدرو سیلان در حضور کاتالیزور.....
۶.....	شکل (۱-۳): مکانیسم تری آلکیل سایلپیل دار کردن الکل در حضور کمپلکس فسفین-مس (I)
۷.....	شکل (۱-۴): تری آلکیل سایلپیل دار کردن الکل در حضور کمپلکس فسفین-طلا (I)
۸.....	شکل (۱-۵): مکانیسم تری آلکیل سایلپیل دار کردن الکل در حضور کمپلکس فسفین-طلا (I)
۹.....	شکل (۱-۶): واکنش الکل با متالیل سیلانها.....
	شکل (۱-۷): واکنش الکل با متالیل سیلانها در حضور اسکاندنیم تری فلوئورومتان سولفونات
۹.....	Sc(OTf) <sub>3</sub>
۱۰.....	شکل (۱-۸): تری آلکیل سایلپیل دار شدن انتخابی گروه هیدروکسی.....

- شکل (۹-۱): واکنش تری متیل سایللیل فسفین (Ia) با بنز آلدهید ..... ۱۱
- شکل (۱۰-۱): واکنش دی اتیل آزو دی کربوکسیلات (DEAD) با Ib ..... ۱۱
- شکل (۱۱-۱): واکنش الکل با Ib ..... ۱۱
- شکل (۱۲-۱): توقف تولید محصول (۲) با پروتونه شدن ..... ۱۲
- شکل (۱۳-۱): سایللیل دار کردن الکل در حضور  $Rh_2L_4$  ..... ۱۳
- شکل (۱۴-۱): مکانیسم سایللیل دار کردن الکل با تتراکیس دی رودیم (II) پرفلوئورو بوتیرات ..... ۱۳
- شکل (۱۵-۱): ساختار TDA و TDP ..... ۱۴
- شکل (۱۶-۱): تری آلکیل سایللیل دار کردن مکانهای متفاوت الکل با کاتالیزورهای مختلف ..... ۱۵
- شکل (۱۷-۱): سایللیل دار کردن الکل با  $Me_2PhSiH$  در حضور اسید پرهنیک ( $HReO_4$ ) ..... ۱۶
- شکل (۱۸-۱): تری متیل سایللیل دار کردن  $\alpha$ - هیدروکسی فسفوناتها در حضور ید ..... ۱۸
- شکل (۱۹-۱): تری متیل سایللیل دار کردن  $\alpha$ - هیدروکسی فسفوناتها در حضور تریفلات مس  
[Cu(OTf)<sub>2</sub>] ..... ۱۹
- شکل (۲۰-۱): تری متیل سایللیل دار کردن بنزیل الکل با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  
لیتیم پر کلرات ( $LiClO_4$ ) ..... ۱۹
- شکل (۲۱-۱): واکنش تهیه اسید سولفونیک - به دام افتاده در نانو سیلیکا - برای سایللیل دار کردن  
الکلها ..... ۲۲
- شکل (۲۲-۱): واکنش الکل با HMDS در حضور کاتالیزور ..... ۲۲
- شکل (۲۳-۱): مکانیسم تری متیل سایللیل دار کردن الکل با HMDS در حضور لانتانیم تری کلراید ..... ۲۳

فصل دوم

- شکل (۲-۱): شمای کلی واکنش الکلها با هگزا متیل دی سیلازان ..... ۲۷
- شکل (۲-۲) واکنش سیکلو هگزانول با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  $\text{LaCoO}_3$  ..... ۲۸
- شکل (۲-۳): واکنش بنزیل الکل با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  $\text{LaCoO}_3$  ..... ۲۹
- شکل (۲-۴): واکنش ۳- فنیل ۱- پروپانول با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  $\text{LaCoO}_3$  ..... ۳۰
- شکل (۲-۵): واکنش فورفوریل الکل با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  $\text{LaCoO}_3$  ..... ۳۱
- شکل (۲-۶): واکنش ۱- فنیل ۱- پروپانول با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  $\text{LaCoO}_3$  ..... ۳۲
- شکل (۲-۷): واکنش ۳- پیریدیل متانول با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  $\text{LaCoO}_3$  ..... ۳۳
- شکل (۲-۸): واکنش بنزیل اتانول با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  $\text{LaCoO}_3$  ..... ۳۴
- شکل (۲-۹): واکنش فنل با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  $\text{LaCoO}_3$  ..... ۳۵
- شکل (۲-۱۰): واکنش ۴- پیریدیل متانول با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  $\text{LaCoO}_3$  ..... ۳۶
- شکل (۲-۱۱): واکنش ۲- فنیل ۱- پروپانول با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  $\text{LaCoO}_3$  ..... ۳۷
- شکل (۲-۱۲): واکنش ایزوپروپیل بنزیل الکل با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  $\text{LaCoO}_3$  ..... ۳۸
- شکل (۲-۱۳): واکنش ایزو بوتانول با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  $\text{LaCoO}_3$  ..... ۴۰
- شکل (۲-۱۴): واکنش ترشیو بوتیل الکل با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  $\text{LaCoO}_3$  ..... ۴۱
- شکل (۲-۱۵): واکنش آلیل الکل با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  $\text{LaCoO}_3$  ..... ۴۲
- شکل (۲-۱۶): واکنش ۲- پروپین ۱- ال (پروپازیل الکل) با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  $\text{LaCoO}_3$  ..... ۴۳
- شکل (۲-۱۷): واکنش ۱- پنتانول با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  $\text{LaCoO}_3$  ..... ۴۴

## فهرست شکل ها

صفحه

شماره شکل

- شکل (۲-۱۸): واکنش ۱- بوتانول با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  $\text{LaCoO}_3$  ..... ۴۵
- شکل (۲-۱۹): واکنش ۱- نفتل با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  $\text{LaCoO}_3$  ..... ۴۶
- شکل (۲-۲۰): واکنش ۲- پروپانول با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  $\text{LaCoO}_3$  ..... ۴۷
- شکل (۲-۲۱): واکنش تری فنیل متانول با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  $\text{LaCoO}_3$  ..... ۴۸
- شکل (۲-۲۲): واکنش بنزیل الکل و سیکلو هگزانول با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  $\text{LaCoO}_3$  ..... ۴۹
- شکل (۲-۲۳): واکنش ۱- پنتانول و سیکلو هگزانول با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  $\text{LaCoO}_3$  ..... ۵۰
- شکل (۲-۲۴): واکنش سیکلو هگزانول و ترشیو بوتیل الکل با هگزا متیل دی سیلازان در حضور  $\text{LaCoO}_3$  ..... ۵۱

## فهرست جداول

صفحه

شماره جدول

### فصل اول

- جدول (۱-۱): نسبت بازده واکنش ۱-۱۶ با کاتالیزورهای متفاوت ..... ۱۵

### فصل دوم

- جدول (۲-۱): بازده واکنش الکلها و فنلها با هگزا متیل دی سیلازان در حضور کاتالیزور  $(\text{LaCoO}_3)$  و شرایط متفاوت ..... ۵۴
- جدول (۲-۲): تری متیل سایلبل دار انتخابی الکلها در حضور کاتالیزور ..... ۵۵

## چکیده

انواع گروه‌های عاملی هیدروکسی بصورت تری متیل سایللیل مربوطه با استفاده از هگزا متیل دی سیلازان (HMDS) در حضور پروسکیت ( $\text{LaCoO}_3$ ) محافظت می‌شوند. کاتالیزور، هگزا متیل دی سیلازان (HMDS) را فعال کرده و سرعت واکنش را تحت شرایط ملایم در دمای اتاق یا دمای  $40^\circ\text{C}$  برای دستیابی به محصولات سایللیل دار شده مربوطه در بازده‌های بالا، افزایش می‌دهد. کاتالیزور مقاومت حرارتی دارد، به سادگی بازیابی می‌شود و دوباره بدون از دست دادن فعالیت در واکنش استفاده می‌شود.



فصل اول

مقدمه

## مقدمه

امروزه با پیشرفت دانش بشری در ساخت مولکولهای پیچیده نیاز روز افزونی به استفاده از محافظهای گروههای عاملی احساس می‌شود و شاید بتوان گفت که محافظت گروههای عاملی در سنتز مواد همواره مراحل را به خود اختصاص می‌دهد.

به همین دلیل است که بخشی از تحقیقات در سنتز مواد آلی مربوط به محافظت از گروههای عاملی است. البته هدف اصلی در این تحقیقات ارائه روشهایی است که علاوه بر ایجاد بستر مناسب برای واکنش، در عین حال ساده باشند و نیازی به شرایط پیچیده نداشته باشند.

## ۱-۱) محافظت گروه هیدروکسی

یکی از گروههای عاملی که محافظت از آن در سنتز مواد آلی مورد توجه قرار گرفته است، گروه هیدروکسی می باشد. برای محافظت گروه هیدروکسی روشهای مختلفی وجود دارد که اهم آن عبارتند از:

۱- محافظت به صورت استر

۲- الکوکی آلکیل اترها

۳- توسیلات ها

۴- سایلیل اترها

از میان این روشها، شاید بهترین و کاربردی ترین روش برای محافظت الکلهای، محافظت به صورت سایلیل اتر<sup>۱</sup> است. سایلیل اترها به راحتی تهیه می شوند، در مقابل اکسیداسیون از خود مقاومت نشان می دهند، مقاومت گرمایی خوبی دارند، ویسکوزیته پایین و فراریت بالا دارند و به

<sup>۱</sup> - Silyl ethers

راحتی به ترکیب اولیه خودشان بازیافت می شوند. همچنین از سایلبل اترها می توان در روشهای کروماتوگرافی گازی<sup>۱</sup> استفاده نمود [۱].

روشهای سایلبل دار کردن گروه هیدروکسی بر اساس نوع واکنشگر استفاده شده عموماً شامل دو روش زیر می باشد [۲-۳] که عبارتند از:

۱- سایلبل دار کردن با هگزا متیل دی سیلان

۲- سایلبل دار کردن با سایر واکنشگرها

در ذیل انواع واکنشگرها و کاتالیزورهای مختلف مورد استفاده در سایلبل دار کردن گروه هیدروکسی مشاهده می شود:

### الف ( واکنشگرها<sup>۲</sup> )

هگزا متیل دی سیلان<sup>۳</sup> (HMDS) [۴]، کلرو تری متیل سیلان [۵]، هگزا متیل دی سایللو اکسان [۶]، کتن متیل تری آلکیل سایلبل استالها [۷]، آلیل تری متیل سیلان [۸]،  $O_2N$  - بیس ( تری متیل سایلبل ) استامید و  $O_2N$  - بیس ( تری متیل سایلبل ) اوره [۹]، تری اتیل هیدرو سیلان [۱۰]، ترشیو بوتیل دی متیل سیلان [۱۱]، تری متیل سایلبل کلراید [۱۲]، تری متیل سایلبل برمید [۱۳]، تری متیل سایلبل آزید [۱۴] متالیل سیلانها [۳۷] و دی فنیل هیدرو سیلان [۵۲].

### ب ( کاتالیزورها<sup>۴</sup> )

پیریدین [۱۵-۲۰]، ید [۲۱]، لیتیم دی سولفید [۲۲]، پیریدینیوم تریفلات [۶]، تترا بوتیل آمونیوم فلوراید [۲۳]، سولفونیک اسید [۲۴]، تری فلوئورید استیک اسید [۲۵]، آمین و نمکهای آمونیوم [۲۶]، ایمیدازول [۲۷]، کمپلکس فسفین-مس [۲۸]، کمپلکس فسفین-طلا [۲۹]، اسکاندنیم تری فلوئورو متان سولفونات [۳۸]، دی اتیل آزو دی کربوکسیلات [۴۰]، دی رودیم (II) پر

<sup>۱</sup> - Gas Chromatography

<sup>۲</sup> - Reagents

<sup>۳</sup> - Hexamethyldisilazane

<sup>۴</sup> - Catalysts

فلوئورو ربوکسیلات [۴۶] ، تریس ۶،۲- دی فنیل بنزیل آمین [۴۹] ، تریس ۶،۲- دی فنیل بنزیل فسفین [۵۱] ، اسید پرهنیک [۵۲] ، تری فلات مس [۷۵] ، لیتیم پر کلرات [۷۶] ، پلی (N برموبنزن ۱،۳- دی سولفونامید) [۷۸] ،  $N',N',N,N$ - تترابرمو ۱،۳- دی سولفونامید [۷۹] ، اسید سولفونیک به دام افتاده در سیلیکا [۸۸] و لانتانیم تری کلراید [۸۹].

در ادامه به بررسی واکنشگرها و کاتالیزورهای جدید که در چند سال اخیر (سال ۲۰۰۰ به بعد) مورد استفاده قرار گرفته‌اند ، اشاره می‌شود .

## ۱-۲) سایلیل دار کردن با واکنشگرهای عمومی (به استثنا هگزا متیل دی سیلان)

همانگونه که در مباحث قبلی اشاره شد برای سایلیل دار کردن از انواع مختلف واکنشگرها می‌توان استفاده نمود . این واکنشگرها قدرت سایلیل دار کردن بالا ندارند و نیاز به حضور کاتالیزور دارند . از واکنشگرهای بسیار مهم این دسته می‌توان از تری آلکیل سایلیلها نام برد . که در ذیل به انواع این واکنشگرها اشاره می‌شود .

### ۱-۲-۱) استفاده از واکنشگر تری آلکیل هیدرو سیلان در حضور کمپلکس فسفین

#### - مس (I) و کمپلکس فسفین - طلا (I)

کمپلکسهای فسفین-مس (I) و فسفین-طلا (I) کاتالیزورهای عالی با انتخابگری بالا می‌باشند . در این دو روش از واکنشگرهای مختلف تری آلکیل هیدرو سیلان استفاده شده است ، که تری اتیل هیدرو سیلان بهترین این واکنشگرها می‌باشد (شکل ۱-۱) [۲۸-۲۹].