



۱۹۱۸۲۷ - ۲۰۲۴ ۲۳



دانشگاه مازندران
دانشکده شیمی

پایان نامه دوره دکتری در رشته شیمی آلی - پلیمر

موضوع:

تهیه و کاربرد برمید پربرمید و هیدرو برمید پربرمیدهای
جدید در سنتزهای آلی

استاد راهنما:

دکتر مسلم منصور لکوریج

استادان مشاور:

دکتر محمود تاج بخش

دکتر ایرج محمدپور

نام دانشجو:

کیوان قدرتی

۱۳۸۸/۷/۱۶

مجلس استادیات مازندران
شعبه شیمی

اردیبهشت ماه ۱۳۸۷

ب

۱۲۱۵۶۷

پروردگارا:

به پیشگاه پاک و مقدس پیشکش می دارم که بندگی تنها و تنها تو را سزد. آنچه داده ای بیش از

شایستگی من است، گر چه در خور بخشایندگی توست.

وصال اوز عمر جاودان به خداوندا مرا آن ده که آن به

سپاسگزاری

نگارنده این پایان نامه وظیفه خود می داند که از کلیه عزیزانی که در به ثمر رسیدن این پروژه نقش حیاتی ایفا نموده اند، به شرح ذیل قدردانی نماید:

از استاد راهنمای ارجمندم جناب آقای دکتر مسلم منصور لکورج که با راهنماییهای ارزنده، در پیشبرد اهداف کار، اینجانب را یاری نمودند صمیمانه سپاسگزارم.

جناب آقایان دکتر محمود تاجبخش و دکتر ایرج محمدپور که با پشتیبانیهای علمی شان و با حمایت های همه جانبه به عنوان استادان مشاور، اینجانب را مساعدت فرمودند کمال تشکر را دارم.

از جناب آقایان دکتر برهمن موقت و دکتر شادپور ملک پور و دکتر موسی قائمی که عهده دار داوری و تصحیح رساله بوده اند و از جناب آقای دکتر رحمان حسین زاده که به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی و نیز داور در جلسه اینجانب حضور داشتند تشکر می نمایم.

از جناب آقای دکتر مجید هروی که در جلسه اینجانب حضور داشتند تشکر می نمایم.

همچنین از همکاری صمیمانه سایر اساتید، دوستان و همکاران در آزمایشگاه های شیمی به ویژه آقایان حامد تشکریان و ابوالفضل حسینی و محمد علی کرمی، مسئولین و کارکنان محترم گروه شیمی به ویژه کارکنان محترم واحدهای شیشه گری، انبار مواد شیمیایی، کتابخانه، انتشارات، اسپکتروسکوپی، خدمات فنی و سایر پرسنل دانشگاه مازندران خالصانه تشکر می نمایم.

در خاتمه از پدر و مادر گرامیم، همسر مهربان، برادران و خواهر گرامی و سایر اعضای خانواده خود صمیمانه و خالصانه کمال تشکر و قدردانی را دارم.

کیوان قدرتی

اردیبهشت ۱۳۸۷

تقدیم به:

او که خواهد آمد تا در پهنه گیتی عدالت به پا کند.

روح بلند شهدای میهنم به ویژه شهدای مظلوم گردد.

پدر و مادر عزیزتر از جانم، که هر چه دارم از زحمات و دعای خیر آنهاست.

همسر مهربانم، به پاس صبر و فداکاریش.

برادران و خواهرم؛ که وجودشان به من نیرو بخشید.

چکیده:

با توجه به محدودیت‌هایی که در کار با برم وجود دارد کمپلکس‌هایی از برم تهیه شد و مورد استفاده قرار گرفت. اما این دسته از ترکیبات دارای پایداری مناسبی نمی‌باشند. نیاز به نگهداری برخی از این کمپلکس‌ها در دماهای زیر صفر، فعالیت بالا و نیاز به دماهای بسیار پائین برای انجام واکنش انتخابی از معایب این دسته واکنشگرها است. با توجه به این محدودیت‌ها مجموعه‌ای از ترکیبات حاوی یون هیدروبرمیدپربرمید و برمیدپربرمید تهیه گردید. این واکنشگرها پایداری بیشتری نسبت به واکنشگرهای قبلی دارد و حتی می‌توان آنها را در دمای محیط نگهداری کرد. اما بسیاری از مواد مورد استفاده در تهیه این واکنشگر دارای مشکلاتی همچون دردسترس نبودن، سمیت زیاد و قیمت بالا می‌باشد.

در این تحقیق شش واکنشگر مختلف، دو واکنشگر ۳-کربوکسی پیریدین (نیکوتینیک اسید) و ۶و۲-دی کربوکسی پیریدین بر پایه هیدروبرمید پربرمید، دو واکنشگر مونومری و بصورت بیس آمونیوم یعنی، N',N -دی بنزیل N',N',N,N -تترا متیل اتیلن دی آمونیوم دی برمید و N',N -دی بنزیل ۱و۴-دی آزابی سیکلو[۲و۲و۲] اکتان دی برمید بر پایه برمید پربرمید و همچنین دو واکنشگر پلیمری بصورت ۴و۲-آیونن با پایه N',N',N,N -تترا متیل اتیلن دی آمین و ۱و۴-دی برم بوتان و نیز ۱و۴-دی آزابی سیکلو[۲و۲و۲] اکتان و ۱و۴-دی برم بوتان بصورت برمید پربرمید تهیه شده است و اثرات برمه‌کنندگی آنها بر روی ترکیبات آلی از جمله آلکن‌ها، ترکیبات کربنیل دار، متیلن‌های فعال، حلقه‌های آروماتیکی و تبدیل‌الکل‌ها به آلکیل برمیدها و همچنین اثرات اکسیدکنندگی آنها بر روی ترکیبات آلی از جمله تیول‌ها، سولفیدها، الکل‌ها، اکسیم‌ها، سیلیل‌اترها، فنیل هیدرازون‌ها، استال‌ها، تیواستال‌ها، تیوآمیدها، سنتز ایمیدازولین‌ها و ترکیبات دیگر مورد بررسی قرار گرفته است.

دو ترکیب ۳-کربوکسی پیریدین و نیز ۶و۲-دی کربوکسی پیریدین استفاده شده است که بصورت تجارتي در دسترس هستند و سمیت بسیار اندکی دارند. به عنوان مثال ۳-کربوکسی پیریدین (اسید نیکوتینیک) نوعی ویتامین ب محسوب می‌شود.

پلیمرهای مورد استفاده در این تحقیق از نوع ۴و۲-آیونن و خطی بوده و برای نخستین بار است که واکنشگری بر روی آن تثبیت می شود. از مزایای این واکنشگرها سادگی تهیه، پایداری، انتخابگری در واکنش، سهولت جداسازی و قابلیت تولید مجدد واکنشگر را می توان نام برد.

واژه های کلیدی:

اکسایش، برم دار کردن، محافظت زدایی، برماید پیرماید، پلیمر تثبیت شده، آیونن، ترکیبات کربونیل، دی سولفید.

لیست علایم و اختصارات

Solid supported reagents	SSR
Poly vinyl pyridine	PVP
Pyrazine	Pz
Poly vinyl pyrrolidine	PVPy
Poly vinyl pyridine	PVP
Polymer supported	PS
2,4-Ionene bromide	PI-Br
Xylylene ionene chloride	PII-Cl
<i>N,N'</i> -Dibenzyl- 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octane diammonium bromide perbromide	PBDACB
<i>N,N'</i> -Dibenzyl- <i>N,N,N',N'</i> -tetramethyl ethylene diammonium bromide perbromide	PBTMAB
2,4-Ionene bromide perbromide	PIBP
Perbromide reagent	PBR
<i>N,N,N',N'</i> -tetramethyl ethylene diamine	TMEDA
1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octane	DABCO
<i>N</i> -Methylpyridine zinc borohydride	ZBNMP
Litium alominium hydride	LAH
Thin Layer Chromatogheraphy	TLC
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	DMF
Tetrahydrofurane	THF
Hexamethylphosphorictriamide	HMPA

فهرست

صفحه	عنوان
	فصل اول:
۱	۱- مقدمه
۱	۱-۱- برم
۹	۲-۱- مشتقات برم
۹	۱-۲-۱- برم- ترسیبوتیل آمین
۱۰	۲-۲-۱- برم- ۴- دی آزایی سیکلو [۲و۲و۲] اکتان DABCO.2Br ₂
۱۲	۳-۲-۱- برم- ۴- دی اکسان
۱۴	۴-۲-۱- ۲و۱- بیس (دی فنیل فسفینو) اتان تترابرمید
۱۵	۵-۲-۱- هگزامتیلن تترآمین- برم
۱۶	۶-۲-۱- کمپلکس برم با پلی (استایرن-کو-۴- وینیل پیریدین)
۱۷	۷-۲-۱- برم- تالیم (III) استات
۱۸	۸-۲-۱- برم- اکسید جیوه (II)
۱۹	۹-۲-۱- ۵,۵- دی برم- ۲,۲- دی متیل- ۳,۱- دی اکسان- ۶,۴- دی آن
۲۰	۱۰-۲-۱- ۵- برم- ۵, ۲, ۲- تری متیل- ۳, ۱- دی اکسان- ۶, ۴- دی آن
۲۲	۳-۱- ترکیبات حاوی پیوند نیتروژن- برم
۲۲	۱-۳-۱- IV- برموسوکسینیمید
۲۵	۲-۳-۱- ۱, ۱- دی برم- ۵, ۵- دی متیل هیدانتوین
۲۷	۴-۱- ترکیبات حاوی پربرماید
۲۷	۱-۴-۱- پیریدینیوم هیدروبرمید پربرمید PHBPPB
۳۴	۲-۴-۱- ۲- پیرولیدون هیدروتری برماید
۳۶	۳-۴-۱- IV- متیل پیرولیدون ۲- آن هیدروتری برمید
۳۶	۴-۴-۱- ۲و۴- دی آمینو- ۳و۱- تiazول هیدروتری برمید
۳۸	۵-۴-۱- ۸و۱- دی آزاییسیکلو [۵, ۴, ۰] آندک- ۷- ان هیدروبرمید پربرمید
۳۸	۶-۴-۱- بنزیل تری متیل آمونیوم تری برماید
۴۲	۷-۴-۱- فنیل تری متیل آمونیوم پربرماید
۴۵	۸-۴-۱- بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برماید
۴۶	۹-۴-۱- تترامتیل آمونیوم تری برمید
۴۷	۱۰-۴-۱- تترابوتیل آمونیوم تری برماید
۴۸	۱۱-۴-۱- کربوکسی اتیل تری فنیل فسفونیوم پربرمید

- ۴۹ - ۴-۱۲ - ستیل تری متیل آمونیوم پربرمید
- ۵۰ - ۴-۱۳ - ۱- بوتیل -۳- متیل ایمیدازولیوم تری برماید
- ۵۰ - ۵-۱ - نگاهی گذرا در مورد معرفتهای پلیمری
- ۵۲ - ۱-۵-۱ - تهیه واکنشگر تثبیت شده بر روی پلیمر
- ۵۳ - ۶-۱ - پربرمید تثبیت شده بر روی پلیمر
- ۵۳ - ۱-۶-۱ - پلی (۴- وینیل پیریدینیوم برماید پربرماید) P(4-VPBPB)
- ۵۴ - ۲-۶-۱ - آمبرلیست A-26
- ۵۶ - ۳-۶-۱ - پلی (متیل متاکریلات) تغییر یافته با تری فنیل فسفین
- ۵۷ - ۴-۶-۱ - پلی (وینیل پیرولیدون) هیدروتری برمید
- ۵۸ - ۷-۱ - جمع بندی
- ۵۸ - ۱-۷-۱ - مزایا و معایب استفاده از بسترهای پلیمری

فصل دوم:

- ۶۲ - ۲- بخش تجربی
- ۶۲ - ۱-۲ - اطلاعات عمومی
- ۶۳ - ۲-۲ - تهیه مواد اولیه
- ۶۳ - ۳-۲ - روش عمومی تهیه برخی الکلها از آلدهیدها و کتون های مربوطه
- ۶۳ - ۴-۲ - روش عمومی تهیه اکسیم ها
- ۶۴ - ۵-۲ - روش عمومی تهیه سولفید ها
- ۶۴ - ۶-۲ - روش عمومی تهیه سیلیل اتراها
- ۶۵ - ۷-۲ - روش عمومی تهیه تیول ها
- ۶۵ - ۸-۲ - تهیه N',N - دی بنزیل $-N',N',N,N$ - تترا متیل اتیلن دی آمونیوم دی برماید
- ۶۶ - ۹-۲ - تهیه N',N - دی بنزیل او ۴- دی آزا بی سیکلو[۲و۲و۲] اکتان دی برماید
- ۶۷ - ۱۰-۲ - تهیه پلیمر ۴و۲-آیونن بر پایه $-N',N',N,N$ - تترا متیل اتیلن دی آمین و او ۴-دی برم بوتان
- ۶۷ - ۱۱-۲ - حلالیت معرف ۴و۲-آیونن بر پایه $-N',N',N,N$ - تترا متیل اتیلن دی آمین و او ۴-دی برم بوتان
- در حلالهای متداول آلی
- ۶۸ - ۱۲-۲ - تهیه پلیمر ۴و۲-آیونن بر پایه او ۴- دی آزا بی سیکلو[۲و۲و۲] اکتان و او ۴-دی برم بوتان
- ۶۹ - ۱۳-۲ - حلالیت معرف ۴و۲-آیونن بر پایه او ۴- دی آزا بی سیکلو[۲و۲و۲] اکتان و او ۴-دی برم بوتان
- در حلالهای متداول آلی
- ۶۹ - ۱۴-۲ - تهیه واکنشگر ۳- کربوکسی پیریدینیوم هیدروبرماید پربرماید
- ۷۰ - ۱۵-۲ - تهیه واکنشگر ۲و۶-دی کربوکسی پیریدینیوم هیدروبرماید پربرماید
- ۷۰ - ۱۶-۲ - تهیه واکنشگر $-N',N$ - دی بنزیل - $-N',N',N,N$ - تترا متیل اتیلن دی آمونیوم برماید پربرماید
- ۷۱ - ۱۷-۲ - تهیه واکنشگر N,N' - دی بنزیل او ۴- دی آزا بی سیکلو[۲و۲و۲] اکتان دی برماید پربرماید
- ۷۲ - ۱۸-۲ - تهیه پلیمر ۴و۲-آیونن برماید پربرماید بر پایه $-N',N',N,N$ - تترا متیل اتیلن دی آمین و او ۴-دی برم بوتان

- ۱۹-۲- تهیه پلیمر ۴و۲-آیونن برآمید پربرماید بر پایه ۴و۱-دی آزا بی سیکلو[۲و۲و۲] اکتان و ۴و۱-دی ۷۲
برمو بوتان
- ۲۰-۲- روش عمومی برای تبدیل الکل های بنزینی به ترکیبات کربونیل مربوطه با واکنشگرهای حاوی ۷۳
پربرماید در حلال دی کلرومتان
- ۲۱-۲- محافظت زدایی اکسیم ها و فنیل هیدرازون ها و تیواستالها به ترکیبات کربونیل مربوطه با ۷۴
واکنشگرهای حاوی پربرماید
- ۲۲-۲- روش عمومی برای تبدیل تیول ها به دی سولفیدهای مربوطه با واکنشگرهای پربرماید در سیستم ۷۵
بدون حلال
- ۲۳-۲- روش عمومی برای تبدیل تیول ها به دی سولفیدهای مربوطه با واکنشگرهای حاوی پربرماید در ۷۵
حلال دی اتیل اتر
- ۲۴-۲- روش عمومی برای تبدیل سولفیدها به سولفوکسیدها با واکنشگرهای پربرماید ۷۶
- ۲۵-۲- روش عمومی برای برم دار کردن آلکن ها با واکنشگرهای پربرماید ۷۷
- ۲۶-۲- روش عمومی برای متوکسی- برم دار کردن آلکن ها با واکنشگرهای پربرماید ۷۷
- ۲۷-۲- روش عمومی برای برم دار کردن حلقه های آروماتیک با واکنشگرهای پربرماید ۷۸
- ۲۸-۲- روش عمومی برای برم دار کردن متیلنهای فعال با واکنشگرهای پربرماید ۷۸
- ۲۹-۲- روش عمومی برای تبدیل تیوآمیدها به آمیدهای مربوطه با واکنشگرهای پربرماید ۷۹
- ۳۰-۲- روش عمومی برای تبدیل سیلیل اترها به آلکیل برآمیدهای مربوطه با واکنشگرهای پربرماید ۸۰
- ۳۱-۲- روش عمومی برای تبدیل الکلها به آلکیل برآمیدهای مربوطه در حضور تری متیل سیلیل کلراید با ۸۰
کمک واکنشگرهای پربرماید
- ۳۲-۲- روش عمومی برای تبدیل الکل ها به آلکیل برآمیدهای مربوطه با واکنشگرهای پربرماید در ۸۱
حضور (HMDS)
- ۳۳-۲- روش عمومی برای تبدیل آلدئیدهای آروماتیک به ایمیدازولین های مربوطه با واکنشگرهای ۸۲
پربرماید
- ۳۴-۲- روش عمومی برای بازیابی واکنشگرهای هیدروبرماید پربرماید ۸۳
- ۳۵-۲- روش عمومی برای بازیابی واکنشگرهای برآمید پربرماید ۸۳
- فصل سوم:
- بحث و نتیجه گیری
- ۱-۳- هدف تحقیق ۸۵
- ۲-۳- اطلاعات عمومی ۸۶
- ۳-۳- تهیه مواد اولیه ۸۶
- ۴-۳- تهیه N',N - دی بنزیل N',N',N',N - تترا متیل اتیلن دی آمونیوم دی برمید ۸۷
- ۵-۳- تهیه N',N - دی بنزیل ۴و۱- دی آزا بی سیکلو[۲و۲و۲] اکتان دی برمید ۸۸
- ۶-۳- تهیه پلیمر ۴و۲-آیونن بر پایه N',N',N',N - تترا متیل اتیلن دی آمین و ۴و۱-دی برمو بوتان ۸۹
- ۷-۳- تهیه پلیمر ۴و۲- آیونن بر پایه ۴و۱- دی آزا بی سیکلو[۲و۲و۲] اکتان و ۴و۱-دی برمو بوتان ۸۹

- ۹۰- ۸-۳- تهیه واکنشگر ۳- کربوکسی پیریدینیوم هیدروبرمید پربرمید
- ۹۱- ۹-۳- تهیه واکنشگر ۲و۶- دی کربوکسی پیریدینیوم هیدروبرمید پربرمید
- ۹۲- ۱-۹-۳- ویژگیهای واکنشگرهای ۳- کربوکسی پیریدینیوم هیدروبرمید پربرمید و ۲و۶- دی کربوکسی پیریدینیوم هیدروبرمید پربرمید
- ۹۲- ۱۰-۳- تهیه واکنشگر N',N - دی بنزیل- \bar{N},\bar{N},N',N' - تترا متیل اتیلن دی آمونیوم برمید پربرمید
- ۹۳- ۱۱-۳- تهیه واکنشگر N',N - دی بنزیل او۴- دی آزا بی سیکلو[۲و۲و۲] اکتان دی برمید پربرمید
- ۹۴- ۱-۱۱-۳- ویژگیهای واکنشگرهای N',N - دی بنزیل- N',N',N,N - تترا متیل اتیلن دی آمونیوم برمید پربرمید و N',N - دی بنزیل او۴- دی آزا بی سیکلو[۲و۲و۲] اکتان دی برمید پربرمید
- ۹۴- ۱۲-۳- تهیه پلیمر ۲و۴- آیونن برمید پربرمید بر پایه N',N',N,N - تترا متیل اتیلن دی آمین و او۴- دی برم بوتان
- ۹۵- ۱۳-۳- تهیه پلیمر ۲و۴- آیونن برمید پربرمید بر پایه او۴- دی آزا بی سیکلو[۲و۲و۲] اکتان و او۴- دی برم بوتان
- ۹۵- ۱-۱۳-۳- ویژگیهای واکنشگرهای پربرماید تثبیت شده بر روی دو پلیمر تهیه شده بر پایه ۲و۴- آیونن
- ۹۶- ۱۴-۳- اکسیداسیون الکل ها با واکنشگرهای پربرمید
- ۹۸- ۱-۱۴-۳- انتخاب حلال مناسب برای اکسایش الکل ها توسط واکنشگرهای حاوی پربرمید
- ۹۹- ۲-۱۴-۳- انتخاب نسبت مولی بهینه واکنشگر به ماده اولیه برای اکسایش الکل ها توسط واکنشگر
- PBTMAPB**
- ۱۰۰- ۳-۱۴-۳- اکسایش الکل های مختلف به ترکیبات کربونیل مربوطه با واکنشگرهای پربرمید تهیه شده
- ۱۰۱- ۴-۱۴-۳- اکسایش انتخابی الکل های بنزلی به ترکیبات کربونیل مربوطه در حضور الکل های آلیفاتیک یا سولفیدها با واکنشگرهای پربرمید
- ۱۰۲- ۱۵-۳- اکسایش تیول ها به دی سولفیدها
- ۱۰۴- ۱-۱۵-۳- انتخاب حلال مناسب برای اکسایش تیول ها توسط واکنشگر PBTMAPB
- ۱۰۵- ۲-۱۵-۳- انتخاب شرایط بهینه برای اکسایش تیول ها به دی سولفیدها با واکنشگر PBTMAPB در حلال دی اتیل اتر
- ۱۰۶- ۳-۱۵-۳- اکسایش تیول های مختلف به دی سولفیدهای مربوطه با واکنشگرهای پربرمید
- ۱۰۷- ۱۶-۳- اکسیداسیون سولفیدها
- ۱۰۹- ۱-۱۶-۳- انتخاب حلال مناسب برای اکسایش سولفیدها توسط واکنشگر پلیمری ۲و۴- آیونن برمید
- PBTMAPB پربرمید**
- ۱۱۰- ۲-۱۶-۳- انتخاب نسبت مولی بهینه واکنشگر به ماده اولیه برای اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها
- PBTMAPB توسط واکنشگر**
- ۱۱۱- ۳-۱۶-۳- تبدیل سولفیدها به سولفوکسیدهای مربوطه با واکنشگرهای پربرمید
- ۱۱۱- ۱۷-۳- اکسایش انتخابی تیول ها در حضور سولفیدها و الکل ها با واکنشگرهای پربرمید
- ۱۱۲- ۱۸-۳- محافظت زدایی از اکسیم ها
- ۱۱۴- ۱-۱۸-۳- انتخاب حلال مناسب برای محافظت زدایی از اکسیم ها توسط واکنشگر پلیمری ۲و۴- آیونن
- برمید پربرمید PBTMAPB**

- ۱۱۵-۲-۱۸-۳- انتخاب نسبت مولی بهینه واکنشگر به ماده اولیه برای محافظت زدایی از اکسیم ها توسط
واکنشگر PBTMAPB
- ۱۱۶-۳-۱۸-۳- تبدیل اکسیم ها به گروههای کربونیل مربوطه با واکنشگرهای پربرمید
- ۱۱۶-۳-۱۹- اکسایش انتخابی اکسیم ها در حضور استال ها با واکنشگرهای پربرمید
- ۱۱۸-۳-۲۰- محافظت زدایی از فنیل هیدرازون ها
- ۱۱۸-۳-۲۰-۱- انتخاب حلال مناسب برای محافظت زدایی از فنیل هیدرازون ها توسط واکنشگر
PBTMAPB
- ۱۱۹-۳-۲۰-۲- انتخاب نسبت مولی بهینه واکنشگر به ماده اولیه برای محافظت زدایی از فنیل هیدرازون ها
توسط واکنشگر PBTMAPB
- ۱۲۰-۳-۲۰-۳- تبدیل فنیل هیدرازون ها به گروههای کربونیل مربوطه با واکنشگرهای پربرمید
- ۱۲۰-۳-۲۱- اکسایش انتخابی فنیل هیدرازون ها در حضور استال ها با واکنشگرهای پربرمید
- ۱۲۱-۳-۲۲- محافظت زدایی از تیواستال ها
- ۱۲۲-۳-۲۲-۱- انتخاب حلال مناسب برای محافظت زدایی از تیواستال ها توسط واکنشگر پلیمری ۴و۲-
آیونن برمید پربرمید PBTMAPB
- ۱۲۳-۳-۲۲-۲- انتخاب نسبت مولی بهینه واکنشگر به ماده اولیه برای محافظت زدایی از اکسیم ها توسط
واکنشگر PBTMAPB
- ۱۲۴-۳-۲۲-۳- تبدیل تیواستال ها به گروههای کربونیل مربوطه با واکنشگرهای پربرمید
- ۱۲۵-۳-۲۳- اکسایش انتخابی تیواستال ها در حضور استال ها و ۴و۲- دی نیترو فنیل هیدرازون ها با
واکنشگرهای پربرمید
- ۱۲۶-۳-۲۴- تبدیل اکسایشی تیوآمیدها به آمیدهای مربوطه
- ۱۲۷-۳-۲۴-۱- انتخاب حلال مناسب برای تبدیل از تیوآمیدها توسط واکنشگر PBTMAPB
- ۱۲۸-۳-۲۴-۲- انتخاب نسبت مولی بهینه واکنشگر به ماده اولیه برای تبدیل تیوآمیدها به آمیدهای مربوطه
توسط واکنشگر PBTMAPB
- ۱۲۹-۳-۲۴-۳- تبدیل تیوآمیدها به آمیدهای مربوطه با واکنشگرهای پربرمید
- ۱۳۰-۳-۲۵- اکسایش انتخابی تیوآمیدها در حضور استال ها با واکنشگرهای پربرمید
- ۱۳۱-۳-۲۶- برم دار کردن آلکن ها
- ۱۳۱-۳-۲۶-۱- انتخاب حلال مناسب برای برم دار کردن آلکن ها توسط واکنشگر پلیمری ۴و۲- آیونن برمید
پربرمید PBTMAPB
- ۱۳۲-۳-۲۶-۲- انتخاب نسبت مولی بهینه واکنشگر به ماده اولیه برای برم دار کردن آلکن ها مربوطه توسط
واکنشگر PBTMAPB
- ۱۳۳-۳-۲۶-۳- برم دار کردن آلکن ها با کمک واکنشگرهای پربرمید
- ۱۳۴-۳-۲۷- برم دار کردن هیدروژنهای فعال
- ۱۳۴-۳-۲۷-۱- انتخاب حلال مناسب برای برم دار کردن هیدروژنهای فعال ها در کتون ها و دی کتون ها
توسط واکنشگر PBTMAPB

۱۳۴	۲-۲۷-۳- انتخاب نسبت مولی بهینه واکنشگر به ماده اولیه برای برم دار کردن هیدروژن های فعال توسط
	واکنشگر PBTMAPB
۱۳۵	۳-۲۷-۳- برم دار کردن هیدروژن های فعال در کتون ها و دی کتون ها با کمک واکنشگرهای پربرمید
۱۳۵	۳-۲۸-۳- برم دار کردن حلقه های آروماتیک فعال
۱۳۶	۳-۲۸-۱- انتخاب حلال مناسب برای برم دار کردن فنل ها توسط واکنشگر پلیمری ۴و۲- آیونن برمید
	پربرمید PBTMAPB
۱۳۷	۳-۲۸-۲- انتخاب نسبت مولی بهینه واکنشگر به ماده اولیه برای برم دار کردن فنل ها توسط واکنشگر
	PBTMAPB
۱۳۷	۳-۲۸-۳- برم دار کردن حلقه های آروماتیک فعال با کمک واکنشگرهای پربرمید
۱۳۸	۳-۲۹-۳- تبدیل الکل ها به آلکیل برمید
۱۳۹	۳-۲۹-۱- تبدیل الکل به آلکیل برمید در حضور تری متیل سیلیل کلرید توسط واکنشگر PBTMAPB
۱۴۰	۳-۲۹-۲- انتخاب حلال مناسب برای تبدیل الکل ها به آلکیل برمید در حضور هگزامتیل دی سیلان
	توسط واکنشگر PBTMAPB
۱۴۱	۳-۲۹-۳- انتخاب نسبت مولی بهینه واکنشگر به ماده اولیه برای تبدیل الکل به آلکیل برمید مربوطه توسط
	واکنشگر PBTMAPB
۱۴۲	۳-۲۹-۴- تبدیل الکل ها به آلکیل برمید مربوطه با کمک واکنشگرهای پربرمید در حضور HMDS
۱۴۳	۳-۳۰-۳- تبدیل آلئید ها به ایمیدازولین های مربوطه
۱۴۴	۳-۳۰-۱- انتخاب حلال مناسب برای تبدیل بنزآلئیدها به ایمیدازولین های مربوطه در حضور اتیلن دی
	آمین توسط واکنشگر PBTMAPB
۱۴۵	۳-۳۰-۲- انتخاب نسبت مولی بهینه واکنشگر به ماده اولیه برای تبدیل آلئید به ایمیدازولین مربوطه
	توسط واکنشگر PBTMAPB
۱۴۶	۳-۳۰-۳- تبدیل بنزآلئید ها به ایمیدازولین های مربوطه با کمک واکنشگرهای پربرمید
۱۴۶	۳-۳۱-۳- نتیجه گیری نهایی
۱۵۲	جداول
۱۸۹	طیفاها
۲۱۹	مراجع

فهرست جداول

- جدول ۱-۲ بررسی حلالیت معرف ۴و۲- آیونن در حلالهای متداول آلی ۶۸
- جدول ۲-۲ بررسی حلالیت معرف ۴و۲- آیونن در حلالهای متداول آلی ۶۹
- جدول ۱-۳ تبدیل ۴- کلرو بنزیل الکل به ۴- کلرو بنزآلدهید بوسیله واکنشگر PBTMAPB ۹۸
- جدول ۲-۳ انتخاب نسبت مولی بهینه برای اکسایش ۴- کلرو بنزیل الکل به ۴- کلرو بنزآلدهید ۹۹
بوسیله PBTMAPB
- جدول ۳-۳ اکسایش انتخابی الکل های بنزلی در حضور الکل های آلیفاتیک با واکنشگر PBTMAPB ۱۰۱
- جدول ۴-۳ تبدیل تیوفنول به دی سولفید مربوطه با واکنشگر PBTMAPB ۱۰۵
- جدول ۵-۳ انتخاب نسبت مولی بهینه برای اکسایش تیوفنول با واکنشگر PBTMAPB ۱۰۶
- جدول ۶-۳ تبدیل متیل فنیل سولفید به متیل فنیل سولفوکسید با واکنشگر PBTMAPB ۱۰۹
- جدول ۷-۳ انتخاب نسبت مولی بهینه برای اکسایش متیل فنیل سولفید به متیل فنیل سولفوکسید ۱۱۰
توسط واکنشگر PBTMAPB
- جدول ۸-۳ اکسایش انتخابی تیول ها در حضور سولفیدها و الکل ها با واکنشگر PBTMAPB ۱۱۲
- جدول ۹-۳ تبدیل ۴- کلروبنزآلدواکسیم به ۴- کلروبنزآلدنید با واکنشگر PBTMAPB ۱۱۴
- جدول ۱۰-۳ انتخاب نسبت مولی بهینه برای محافظت زدایی از ۴- کلروبنزآلدواکسیم به ۴- کلروبنزآلدنید توسط واکنشگر PBTMAPB ۱۱۵
- جدول ۱۱-۳ اکسایش انتخابی اکسیم ها در حضور استال ها و ۴و۲- دی نیترو فنیل هیدرازون ها ۱۱۷
با واکنشگر PBTMAPB
- جدول ۱۲-۳ انتخاب نسبت مولی بهینه برای محافظت زدایی از ۴- کلروبنزآلدنید-فنیل هیدرازون ۱۱۹
به ۴- کلروبنزآلدنید توسط واکنشگر PBTMAPB
- جدول ۱۳-۳ اکسایش انتخابی فنیل هیدرازون ها در حضور استال ها با واکنشگر PBTMAPB ۱۲۱
- جدول ۱۴-۳ تبدیل ۴- کلروبنزآلدنید تیواستال به ۴- کلروبنزآلدنید با واکنشگر PBTMAPB ۱۲۳
- جدول ۱۵-۳ انتخاب نسبت مولی بهینه برای محافظت زدایی از ۴- کلروبنزآلدنید تیواستال به ۴- کلروبنزآلدنید توسط واکنشگر PBTMAPB ۱۲۴
- جدول ۱۶-۳ اکسایش انتخابی تیواستال ها در حضور استال ها و ۴و۲- دی نیترو فنیل هیدرازون ها ۱۲۶
با واکنشگر PBTMAPB
- جدول ۱۷-۳ تبدیل تیوآمید به آمید با واکنشگر PBTMAPB ۱۲۸
- جدول ۱۸-۳ انتخاب نسبت مولی بهینه برای تبدیل اکسایشی تیوآمید به آمید توسط واکنشگر PBTMAPB ۱۲۹
- جدول ۱۹-۳ اکسایش انتخابی تیوآمید ها در حضور استال ها و ۴و۲- دی نیترو فنیل هیدرازون با واکنشگر PBTMAPB ۱۳۰
- جدول ۲۰-۳ برم دار کردن آلکن ها با واکنشگر PBTMAPB ۱۳۲

- جدول ۳-۲۱ انتخاب نسبت مولی بهینه برای برم دار کردن آلکن ها توسط واکنشگر
PBTMAPB
- جدول ۳-۲۲ برم دار کردن فنل ها با واکنشگر PBTMAPB
- جدول ۳-۲۳ تبدیل ۴- کلروبنزئیل الکل با آنکیل برمید مربوطه در حضور تری متیل سیلیل کلرید به
واکنشگر PBTMAPB
- جدول ۳-۲۴ تبدیل مشتق تری متیل سیلیل اتر ۴- کلروبنزئیل الکل به آلکیل برمید مربوطه با
واکنشگر PBTMAPB
- جدول ۳-۲۵ تبدیل ۴- کلروبنزئیل الکل با آلکیل برمید مربوطه در حضور هگزامتیل دی سیلان با
واکنشگر PBTMAPB
- جدول ۳-۲۶ انتخاب نسبت مولی بهینه برای تبدیل الکل به آلکیل برمید مربوطه توسط واکنشگر
PBTMAPB
- جدول ۳-۲۷ تبدیل ۲- کلروبنزآلدئید به ایمیدازولین مربوطه در اتیلن دی آمین به واکنشگر
PBTMAPB
- جدول ۳-۲۸ انتخاب نسبت مولی بهینه برای تبدیل ۲- کلروبنزآلدئید به ایمیدازولین مربوطه توسط
واکنشگر PBTMAPB
- جدول ۴-۱ اکسایش تیولهای مختلف به دی سولفیدهای مربوطه با واکنشگرهای پربرماید در
حلال اتر در دمای محیط
- جدول ۴-۲ اکسایش تیولهای مختلف به دی سولفیدهای مربوطه با واکنشگرهای پربرماید در
غیاب حلال در دمای محیط
- جدول ۴-۳ اکسایش سولفیدهای مختلف به سولفاکسیدهای مربوطه با واکنشگرهای پربرماید در
حلال اتر در دمای محیط
- جدول ۴-۴ اکسایش الکلهای مختلف به ترکیبات کربونیل مربوطه با واکنشگرهای پربرماید در
حلال دی کلرومتان در دمای محیط
- جدول ۴-۵ برم دار کردن آلکن ها با واکنشگرهای پربرماید
- جدول ۴-۶ برم دار کردن کتون ها و هیدروژن های فعال با واکنشگرهای پربرماید
- جدول ۴-۷ برم دار کردن حلقه های آروماتیک فعال با واکنشگرهای پربرماید
- جدول ۴-۸ محافظت زدایی از اکسیمهای مختلف به ترکیبات کربونیل مربوطه با واکنشگرهای
پربرماید
- جدول ۴-۹ محافظت زدایی از تیواسالها مختلف به ترکیبات کربونیل مربوطه با واکنشگرهای
پربرماید
- جدول ۴-۱۰ محافظت زدایی از فنیل هیدرازونها مختلف به ترکیبات کربونیل مربوطه با
واکنشگرهای پربرماید
- جدول ۴-۱۱ تبدیل اکسایشی تیوآمیدها به آمیدهای مربوطه با واکنشگرهای پربرماید
- جدول ۴-۱۲ تبدیل الکل ها به آلکیل برمیدهای مربوطه با واکنشگرهای پربرماید
- جدول ۴-۱۳ تبدیل آلدئیدها به ایمیدازولین های مربوطه با واکنشگرهای پربرماید

فهرست طیفها

صفحه	عنوان
۱۸۹	طیف-۱: $^1\text{HNMR}$ ۳- کربوکسی پیریدینیم برمید پربرمید
۱۹۰	طیف-۲: گسترش یافته $^1\text{HNMR}$ ۳- کربوکسی پیریدینیم برمید پربرمید
۱۹۱	طیف-۳: $^1\text{HNMR}$ ۲و۶- دی کربوکسی پیریدینیم برمید پربرمید
۱۹۲	طیف-۴: FT-IR N',N - دی بنزیل N',N',N,N - تترا متیل اتیلن دی آمونیوم دی برمید
۱۹۳	طیف-۵: $^1\text{HNMR}$ N',N - دی بنزیل N',N',N,N - تترا متیل اتیلن دی آمونیوم دی برمید
۱۹۴	طیف-۶: $^{13}\text{CNMR}$ N',N - دی بنزیل N',N',N,N - تترا متیل اتیلن دی آمونیوم دی برمید
۱۹۵	طیف-۷: FT-IR N',N - دی بنزیل او۴- دی آزا بی سیکلو[۲و۲و۲] اکتان دی برمید
۱۹۶	طیف-۸: $^1\text{HNMR}$ N',N - دی بنزیل او۴- دی آزا بی سیکلو[۲و۲و۲] اکتان دی برمید
۱۹۷	طیف-۹: $^{13}\text{CNMR}$ N',N - دی بنزیل او۴- دی آزا بی سیکلو[۲و۲و۲] اکتان دی برمید
۱۹۸	طیف-۱۰: FT-IR پلیمر تترا متیل اتیلن دی آمین - او۱- دی برم بوتان
۱۹۹	طیف-۱۱: $^1\text{HNMR}$ پلیمر تترا متیل اتیلن دی آمین - او۱- دی برم بوتان
۲۰۰	طیف-۱۲: $^{13}\text{CNMR}$ پلیمر تترا متیل اتیلن دی آمین - او۱- دی برم بوتان
۲۰۱	طیف-۱۳: FT-IR پلیمر دابکو - او۱- دی برم بوتان
۲۰۲	طیف-۱۴: $^1\text{HNMR}$ او۱-۲- زایلن دی سولفید
۲۰۳	طیف-۱۵: $^1\text{HNMR}$ ۴- متیل فنیل دی سولفید
۲۰۴	طیف-۱۶: $^{13}\text{CNMR}$ ۴- متیل فنیل دی سولفید
۲۰۵	طیف-۱۷: $^1\text{HNMR}$ (۴- متیل فنیل) بنزیل سولفوآکسید
۲۰۶	طیف-۱۸: FT-IR ۴- فنیل سیکلو هگزانون
۲۰۷	طیف-۱۹: $^1\text{HNMR}$ ۲و۶- دی متیل ۴- برومو فنل
۲۰۸	طیف-۲۰: FT-IR ۴- برومو آنیسول
۲۰۹	طیف-۲۱: $^1\text{HNMR}$ ۴- متیل N - فنیل بنزوات
۲۱۰	طیف-۲۲: FT-IR N - بنزیل بنزوات

۲۱۱	طیف- ۲۳: $^1\text{HNMR}$ ۴- متیل بنزیل برماید
۲۱۲	طیف- ۲۴: $^1\text{HNMR}$ ۴- بروموبنزیل برمید
۲۱۲	طیف- ۲۵: $^1\text{HNMR}$ گسترش یافته ۴- بروموبنزیل برمید
۲۱۳	طیف- ۲۶: $^1\text{HNMR}$ ۴- کلروبنزیل برمید
۲۱۴	طیف- ۲۷: $^1\text{HNMR}$ برومودی فنیل متان
۲۱۵	طیف- ۲۸: $^1\text{HNMR}$ ۲- کلروبنزیل برمید
۲۱۵	طیف- ۲۹: $^1\text{HNMR}$ گسترش یافته ۲- کلروبنزیل برمید
۲۱۶	طیف- ۳۰: FT-IR ۱- برموا-۱- فنیل اتان
۲۱۷	طیف- ۳۱: $^1\text{HNMR}$ ۲- کلروفنیل ایمیدازولین

فصل اول:

مقدمه و تئوری

- مقدمه

۱-۱- برم

برم مایعی به رنگ قرمز مایل به قهوه ای است که دارای نقطه ذوب $7/25$ - درجه سانتیگراد است و در $59/5$ درجه سانتیگراد به جوش می آید. دانسیته آن در صفر درجه سانتیگراد $3/187$ گرم بر سانتی متر مکعب است. این ترکیب در آب اتانول، اتر، کلروفرم، دی سولفیدکربن و حلال های هیدروکربنی (مانند پنتان، اتر نفت) به خوبی حل می شود و بصورت محلول ۱ مولار در تتراکلریدکربن نیز بفروش می رسد. مقدار خلوص این ترکیب با تیتراسیون یدومتری مشخص می گردد.

برم در حالت مایع و یا در حالت بخار ترکیبی بسیار خورنده و سمی است. این ترکیب در صورت تماس با پوست باعث ایجاد تاول و سوختگی شدید می شود. در صورت تماس باید محل تماس با آب و سپس محلول ۱۰ درصد تیوسولفات سدیم شسته شود و سریعاً به پزشک مراجعه نمود. در هنگام کار با این ترکیب باید کاملاً موارد ایمنی را رعایت نموده و نیاز است که تمام واکنشها را در زیر هود انجام داد. برم باید در مکانی خشک و خنک نگهداری شود. برم با ترکیباتی نظیر آمونیاک، هیدروکسیدهای قلیایی، فلزات (مانند آلومینیوم، جیوه، منیزیم تیتانیم) و انواع لاستیک ها و پلاستیک ها ناسازگار بوده و باید با احتیاط بکار رود.

برم یکی از مهمترین عوامل برمه کننده ترکیبات آلی است که برای سیستم های مختلف استفاده شده است. برم می تواند آلکیل بنزن ها را در موقعیت بنزلی تحت شرایط رادیکالی برم دار نماید [۱]

(شماي ۱-۱).