

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه سمنان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها و بررسی واکنش‌های آنها

توسط :

لیلا معصومی

استاد راهنما:

دکتر علی عموزاده

استاد مشاور:

دکتر اسکندر کلوری

مهر ماه ۱۳۹۰



دانشگاه سمنان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

موضوع:

اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها و بررسی واکنش‌های آنها

ارائه شده توسط:

لیلا معصومی

در تاریخ ۲۴ مهر ماه ۱۳۹۰ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت:

دکتر علی عموزاده

دکتر اسکندر کلوری

دکتر فیروزه نعمتی

دکتر حسین نظری

استاد راهنما

استاد مشاور

استاد داور داخلی

استاد داور خارجی

از استاد راهنمای بزرگوالم جناب آقای دکتر عموزاده که در طول این مدت صبورانه و دلسوزانه مرا
در جهت رشد علمی راهنمایی کردند کمال تشکر را دارم.

فهرست مطالب

چکیده

فصل ۱: مقدمه	۱
۱-۱ روش‌های مختلف اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها	۱
۱-۱-۱ اکسیداسیون با استفاده از مشتقات هالوژن‌ها	۲
۱-۱-۱-۱ اکسیداسیون با هالوژن‌های مولکولی	۲
۱-۱-۱-۲ اکسیداسیون سولفیدها با هیپوکلریت‌ها	۴
۱-۱-۱-۳ اکسیداسیون سولفیدها با کلریت‌ها و برمیت‌ها	۵
۱-۱-۱-۴ اکسیداسیون سولفیدها با برمات‌ها	۶
۱-۱-۱-۵ اکسیداسیون سولفیدها با ترکیبات ید	۶
۱-۱-۱-۶ اکسیداسیون سولفیدها با مشتقات هالوژن‌دار شده	۸
۱-۱-۲ اکسیداسیون با استفاده از نیتریک اسید	۹
۱-۱-۳ اکسیداسیون هوازی سولفیدها	۱۰
۱-۱-۴ اکسیداسیون سولفیدها با ازن	۱۱
۱-۱-۵ اکسیداسیون سولفیدها با هیدروژن پراکسید	۱۲
۱-۱-۵-۱ اکسیداسیون سولفیدها به سولفوکسیدها با هیدروژن پراکسید در حضور	
کاتالیزورها	۱۳

۱۳ ۱-۱-۵-۱-۱ کاتالیزورهای وانادیم
۱۳ ۲-۱-۵-۱-۱ کاتالیزورهای رنیوم
۱۴ ۳-۱-۵-۱-۱ کاتالیزورهای تیتانیوم
۱۴ ۴-۱-۵-۱-۱ کاتالیزورهای مولیبدنیم
۱۵ ۵-۱-۵-۱-۱ کاتالیزورهای تلوریم
۱۶ ۶-۱-۵-۱-۱ کاتالیزورهای تنگستن
۱۶ ۷-۱-۵-۱-۱ کاتالیزورهای سلنیوم
۱۷ ۸-۱-۵-۱-۱ کاتالیزورهای آهن
۱۸ ۲-۵-۱-۱ اکسیداسیون سولفیدها تحت شرایط بدون حلال
۱۹ ۳-۵-۱-۱ اکسیداسیون سولفیدها تحت شرایط بدون فلز
۱۹ ۶-۱-۱ اکسیداسیون سولفیدها در مایعات یونی
۲۱ ۲-۱ خواص سولفوکسیدها
۲۱ ۱-۲-۱ طبیعت پیوندهای سولفوکسیدی
۲۳ ۲-۲-۱ بازیستی پیوند S-O
۲۴ ۳-۱ کاربردهای سولفوکسیدها
۲۴ ۱-۳-۱ آلئین
۲۴ ۲-۳-۱ DMSO
۲۵ ۱-۲-۳-۱ کاربردهای DMSO
۲۶ ۳-۳-۱ آرمودافینیل

۲۸ ۴-۳-۱ ازومپرازول
۳۰ ۴-۱ واکنش‌های سولفوکسیدها
۳۰ ۱-۴-۱ ایمین‌دار کردن
۳۰ ۱-۱-۴-۱ ایمین‌دار کردن با کاتالیزور فلزی
۳۱ ۲-۱-۴-۱ ایمین‌دار کردن بدون فلز سولفوکسیدها
۳۲ ۲-۴-۱ کاهش سولفوکسیدها
۳۴ ۳-۴-۱ نوآرایی میسلو- براورمن- ایوانس
۳۵ ۴-۴-۱ اکسیداسیون سوئرن
۳۷ ۵-۴-۱ نوآرایی پومرر
۴۱ ۶-۴-۱ واکنش کورن بلوم
۴۲ ۷-۴-۱ پیرولیز
۴۳ ۸-۴-۱ کربانیون‌های α - سولفونیل و واکنش‌های آن‌ها
۴۴ ۱-۸-۴-۱ واکنش‌های کربانیون‌های α - سولفونیل با گروه‌های عاملی مختلف
۴۷ فصل ۲: بخش تجربی
۴۷ ۱-۲ دستگاه‌ها و مواد شیمیایی
۴۷ ۱-۱-۲ دستگاه‌ها
۴۸ ۲-۱-۲ مواد شیمیایی
۴۸ ۲-۲ کروماتوگرافی لایه نازک
۴۸ ۱-۲-۲ تاریخچه

۴۸ نکات عمده‌ی روش ۲-۲-۲
۴۹ روش‌های مکان‌یابی ۳-۲-۲
۴۹ نتایج به‌دست آمده از بهینه‌سازی‌ها ۳-۲-۲
۴۹ بهینه‌سازی مقدار H_2O_2 ۱-۳-۲
۵۰ بررسی انجام‌پذیر بودن واکنش اکسیداسیون سولفیدها در حضور حلال‌های مختلف ۲-۳-۲
۵۱ بهینه‌سازی دمای واکنش اکسیداسیون ۳-۳-۲
۵۱ اکسیداسیون سولفیدهای مختلف با شرایط بهینه‌شده ۴-۳-۲
۵۳ روش عمومی به کار رفته برای اکسیداسیون سولفیدها به سولفوکسیدها ۵-۳-۲
۵۳ بررسی واکنش سولفوکسیدها ۴-۲
۵۳ بررسی واکنش بنزیل فنیل سولفوکسید با استیک انیدرید و $AlCl_3$ ۱-۴-۲
۵۴ روش عمومی انجام واکنش بنزیل فنیل سولفوکسید با استیک انیدرید و $AlCl_3$ ۲-۴-۲
۵۴ بررسی واکنش بنزیل فنیل سولفوکسید با استیک انیدرید و تیوفنول ۳-۴-۲
۵۷ فصل ۳: بحث و نتیجه‌گیری ۵۷
۵۷ اهمیت پروژه ۱-۳
۵۸ بررسی نتایج به‌دست آمده اکسایش سولفیدها با استفاده از H_2O_2 به عنوان اکسیدکننده ۲-۳
۶۰ مکانسیم اکسیداسیون سولفیدها به سولفوکسیدها ۱-۲-۳
 نتایج اکسیداسیون ترکیب <i>t</i> - بوتیل-۳- هیدروکسی-۵- ایزوپروپیل-۲- (فنیل تیو) سیکلو
۶۱ هگزیل کربامات ۶۱
۶۵ مکانسیم پیشنهادی واکنش بنزیل فنیل سولفید با استیک انیدرید در حضور $AlCl_3$ ۳-۳

۳-۴ داده‌های به‌دست آمده از طیف MS واکنش بنزیل فنیل سولفوکسید و استیک انیدرید در حضور

AlCl₃ ۶۶

۳-۵ مکانیسم پیشنهادی واکنش بنزیل فنیل سولفوکسید با استیک انیدرید و تیوفنول ۶۷

۳-۶ طیف مادون قرمز محصولات تولید شده ۶۸

مراجع ۷۵

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱. اکسیداسیون با مولکول برم ۲
- شکل ۲-۱. اکسیداسیون توسط مولکول کلر ۲
- شکل ۳-۱. اکسیداسیون سولفیدها توسط DABCO-2Br_2 ۳
- شکل ۴-۱. استفاده از مولکول ید برای اکسایش ۴
- شکل ۵-۱. استفاده از سدیم هیپوکلریت برای اکسایش سولفیدها ۴
- شکل ۶-۱. اکسیداسیون سولفیدها توسط کلسیم هیپوکلریت ۵
- شکل ۷-۱. اکسیداسیون سولفیدهای کوئینوکسالین توسط سدیم برمیت ۶
- شکل ۸-۱. اکسیداسیون ۹،۹-دی اتیل اکساتن توسط یدوبنزن دی کلراید ۷
- شکل ۹-۱. اکسیداسیون سولفیدها توسط ۴-ترشیو بوتیل-یدوکسی بنزن ۷
- شکل ۱۰-۱. اکسیداسیون فلئورو آلکیل سولفنیل آکریلات‌ها توسط NaIO_4 ۸
- شکل ۱۱-۱. اکسیداسیون سولفیدها توسط تری کلروایزوسیانوریک اسید ۹
- شکل ۱۲-۱. اکسیداسیون سولفیدها توسط ۴،۴-دی برم-۳-متیل پیرازول-۵-اون ۹
- شکل ۱۳-۱. اکسیداسیون سولفیدها با نیتریک اسید در حضور P_2O_5 نگه داشته شده روی سیلیکاژل ۱۰
- شکل ۱۴-۱. مکانیسم اکسیداسیون سولفیدها با نیتریک اسید در حضور P_2O_5 نگه داشته شده روی سیلیکاژل ۱۰
- شکل ۱۵-۱. ساختار $[\text{Pd}(\text{PBU}^1_2\text{H})(\mu\text{-PBU}^1_2)]_2$ و اکسیداسیون هوازی سولفیدها توسط ۱۴ ۱۱

- شکل ۱-۱۶. اکسیداسیون سولفیدها با مولکول ازن ۱۱
- شکل ۱-۱۷. اکسیداسیون سولفیدها توسط H_2O_2 ۱۲
- شکل ۱-۱۸. اکسایش سولفیدها توسط کاتالیزورهای وانادیم ۱۳
- شکل ۱-۱۹. اکسایش سولفیدها توسط متیل تری اکسورنیوم ۱۴
- شکل ۱-۲۰. اکسایش سولفیدها توسط H_2O_2 کاتالیز شده با تیتانیوم تری کلراید ۱۴
- شکل ۱-۲۱. اکسایش در حضور کاتالیزور آمونیوم مولیبدات ۱۵
- شکل ۱-۲۲. اکسیداسیون سولفیدها توسط کمپلکس H_2O_2 - TeO_2 ۱۶
- شکل ۱-۲۳. اکسایش متیل فنیل سولفید توسط WO_3 -سین چونا آلکالوئیدها ۱۶
- شکل ۱-۲۴. اکسایش سولفیدها با استفاده از کاتالیزور سلنیوم دی اکسید ۱۷
- شکل ۱-۲۵. لیگاندهای شیف- باز به کار برده شده برای تهیه کمپلکس‌های آهن ۱۸
- شکل ۱-۲۶. اکسیداسیون سولفیدها در حضور بوریک اسید و H_2O_2 ۱۸
- شکل ۱-۲۷. اکسیداسیون سولفیدها توسط هیدروژن پراکسید و استیک اسید گلاسیال ۱۹
- شکل ۱-۲۸. مایعات یونی متنوع ۲۰
- شکل ۱-۲۹. سولفوکسیداسیون کاتالیز شده با CPO ۲۱
- شکل ۱-۳۰. ساختار رزونانسی سولفوکسید ۲۲
- شکل ۱-۳۱. شکل هندسی چهاروجهی سولفوکسید ۲۲
- شکل ۱-۳۲. ساختار مولکولی آئین و آیسین ۲۴
- شکل ۱-۳۳. ساختار مولکولی DMSO ۲۵
- شکل ۱-۳۴. ساختار مولکولی آرمودافینیل ۲۷

- شکل ۱-۳۵. فرآیند تولید تجاری آرمودافینیل ۲۸
- شکل ۱-۳۶. ساختار مولکولی ازومپرازول ۲۸
- شکل ۱-۳۷. اکسیداسیون سولفید ۵۱ برای تهیه ازومپرازول ۲۹
- شکل ۱-۳۸. بازهای به کار رفته برای تهیه ازومپرازول ۳۰
- شکل ۱-۳۹. ایمین دار کردن سولفوکسیدها ۳۰
- شکل ۱-۴۰. ایمین دار کردن متیل فنیل سولفوکسید کاتالیز شده با نقره ۳۱
- شکل ۱-۴۱. ایمین دار کردن بدون فلز سولفوکسیدها ۳۲
- شکل ۱-۴۲. N -نوسیل سولفوکسیمین های مختلف ۳۲
- شکل ۱-۴۳. کاهش سولفوکسیدها با سیستم $\text{HBcat}/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ۳۳
- شکل ۱-۴۴. کتکول بوران ۳۳
- شکل ۱-۴۵. مکانیسم کاهش سولفوکسیدها با HBcat و کاتالیز شده با MoO_2Cl_2 ۳۳
- شکل ۱-۴۶. نوآرایی میسلو- براورمن- ایوانس ۳۴
- شکل ۱-۴۷. نوآرایی میسلو- براورمن- ایوانس ۱- کلرو-۲- متیل ایزوپروپیتیل پارا تولید سولفوکسید ۳۴
- شکل ۱-۴۸. مکانیسم محتمل نوآرایی میسلو- براورمن- ایوانس ۳۵
- شکل ۱-۴۹. شرایط اکسیداسیون سوئرن ۳۶
- شکل ۱-۵۰. مکانیسم اکسیداسیون سوئرن ۳۶
- شکل ۱-۵۱. نمونه های اولیه واکنش پومر ۳۷
- شکل ۱-۵۲. مکانیسم صحیح واکنش پومر ۳۹

- شکل ۱-۵۳. واکنش پومرر با فلزات اسیدی لوئیس ۴۱
- شکل ۱-۵۴. واکنش کورن بلوم ۴۲
- شکل ۱-۵۵. فرآیند تولید فنیل گلی اکسال توسط واکنش کورن بلوم ۴۲
- شکل ۱-۵۶. پیرولیز سولفوکسیدها توسط کینگ بوری و کرام ۴۲
- شکل ۱-۵۷. فرآیند پیرولیز سولفوکسیدها ۴۳
- شکل ۱-۵۸. حدواسط تولید شده در فرآیند پیرولیز آلکیل وینیل سولفوکسیدها ۴۳
- شکل ۱-۵۹. فرآیند تولید کربانیون‌های α -سولفونیل ۴۳
- شکل ۱-۶۰. واکنش کربانیون‌های α -سولفونیل با گروه کربونیل ۴۴
- شکل ۱-۶۱. واکنش کربانیون‌های α -سولفونیل با استرها ۴۴
- شکل ۱-۶۲. واکنش کربانیون‌های α -سولفونیل با ایمین‌ها ۴۴
- شکل ۱-۶۳. واکنش کربانیون‌های α -سولفونیل با بنزاین‌ها ۴۴
- شکل ۱-۶۴. واکنش کربانیون‌های α -سولفونیل با کاربن ۴۵
- شکل ۱-۶۵. واکنش کربانیون‌های α -سولفونیل با الفین‌ها ۴۵
- شکل ۱-۶۶. واکنش کربانیون‌های α -سولفونیل با آلکین‌ها ۴۵
- شکل ۱-۶۷. واکنش کربانیون‌های α -سولفونیل با آلدهیدها ۴۶
- شکل ۱-۶۸. واکنش کربانیون‌های α -سولفونیل با هیدروکربن‌های پلی سیکلیک آروماتیک ۴۶
- شکل ۱-۶۹. واکنش کربانیون‌های α -سولفونیل با آلکیل هالیدها یا توسیلات‌ها ۴۶
- شکل ۱-۲. مراحل انجام TLC ۴۹
- شکل ۲-۲. واکنش مرجع بهینه‌سازی شرایط اکسیداسیون سولفید به سولفوکسید ۵۰

- شکل ۲-۳. شرایط بهینه شده برای اکسیداسیون سولفیدها به سولفوکسیدها ۵۲
- شکل ۲-۴. TLC واکنش بنزیل فنیل سولفوکسید با استیک انیدرید و $AlCl_3$ ۵۳
- شکل ۲-۵. واکنش بنزیل فنیل سولفوکسید با استیک انیدرید و $AlCl_3$ ۵۴
- شکل ۲-۶. مسیر نوآرایی پومرر ۵۴
- شکل ۲-۷. حمله نوکلئوفیلی PhS^- به یون تیونیوم ۵۵
- شکل ۲-۸. TLC واکنش بنزیل فنیل سولفوکسید با استیک انیدرید و تیوفنول ۵۵
- شکل ۲-۹. واکنش دی متیل سولفید و استیک انیدرید و تیوفنول ۵۶
- شکل ۳-۱. اکسایش سولفیدها در حضور H_2O_2 و استون ۵۸
- شکل ۳-۲. مکانیسم اکسیداسیون سولفیدها به سولفوکسیدها ۶۰
- شکل ۳-۳. محصولات دیاستریومری اکسایش *t*- بوتیل-۳- هیدروکسی-۵- ایزوپروپیل-۲- (فنیل تیو) سیکلو هگزیل کربامات ۶۱
- شکل ۳-۴. کنفورماسیون پایدار *t*- بوتیل-۳- هیدروکسی-۵- ایزوپروپیل-۲- (فنیل تیو) سیکلو هگزیل کربامات ۶۱
- شکل ۳-۵. مکانیسم اکسایش توسط H_2O_2 ۶۲
- شکل ۳-۶. طیف X-Ray ترکیب *t*- بوتیل-۳- هیدروکسی-۵- ایزوپروپیل-۲- (فنیل سولفونیل) سیکلو هگزیل کربامات اکسید شده توسط $NaClO_2$ ۶۲
- شکل ۳-۷. مکانیسم اکسایش توسط $NaClO_2$ ۶۳
- شکل ۳-۸. طیف 1H NMR ترکیب *t*- بوتیل-۳- هیدروکسی-۵- ایزوپروپیل-۲- (فنیل سولفونیل) سیکلو هگزیل کربامات اکسید شده با H_2O_2 (حلال $CDCl_3$) ۶۴

- شکل ۳-۹. طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب *t*-بوتیل-۳-هیدروکسی-۵-ایزوپروپیل-۲- (فنیل سولفونیل) سیکلو هگزیل کربامات اکسید شده با NaClO_2 (حلال MeOD) ۶۴
- شکل ۳-۱۰. مکانیسم واکنش کاهش بنزیل فنیل سولفوکسید ۶۵
- شکل ۳-۱۱. مکانیسم تشکیل α -کلروبنزیل فنیل سولفید ۶۵
- شکل ۳-۱۲. طیف Mass محصول واکنش بنزیل فنیل سولفوکسید و استیک انیدرید در حضور AlCl_3 ۶۶
- شکل ۳-۱۳. مکانیسم واکنش بنزیل فنیل سولفوکسید با استیک انیدرید و تیوفنول ۶۷
- شکل ۳-۱۴. طیف FT-IR ترکیب بنزیل فنیل سولفوکسید ۶۸
- شکل ۳-۱۵. طیف FT-IR ترکیب دی بنزو تیوفن سولفون ۶۹
- شکل ۳-۱۶. طیف FT-IR ترکیب *p*-برمو تیوآنیسول دی اکسید ۷۰
- شکل ۳-۱۷. طیف FT-IR ترکیب دی بنزیل سولفوکسید ۷۱
- شکل ۳-۱۸. طیف FT-IR ترکیب *t*-بوتیل-۳-هیدروکسی-۵-ایزوپروپیل-۲- (فنیل سولفونیل) سیکلو هگزیل کربامات ۷۲
- شکل ۳-۱۹. طیف FT-IR ترکیب دی فنیل دی سولفید ۷۳
- شکل ۳-۲۰. طیف FT-IR ترکیب بنزیل فنیل سولفید ۷۴

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱. مقدار PKa برخی از سولفوکسیدها ۲۳
- جدول ۱-۲. نتایج به‌دست آمده از بهینه‌سازی مقدار H_2O_2 ۵۰
- جدول ۲-۲. نتایج به‌دست آمده از بهینه‌سازی نوع حلال ۵۱
- جدول ۳-۲. نتایج به‌دست آمده از بهینه‌سازی دما ۵۱
- جدول ۴-۲. نتایج به‌دست آمده از اکسایش سولفیدهای مختلف ۵۲
- جدول ۱-۳. نتایج به‌دست آمده از اکسیداسیون سولفیدهای مختلف ۵۸
- جدول ۲-۳. مقایسه روش اکسایش به کار رفته در این تحقیق با دیگر مقالات ۶۰

اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها و بررسی واکنش‌های آنها

چکیده

در این تحقیق واکنش اکسیداسیون سولفیدها برای سنتز سولفوکسیدها با یک روش سریع، ارزان، سبز، تمیز، دیاستریوگزین، دوست‌دار محیط زیست و با بازده بالا انجام شد. این روش شامل استفاده از H_2O_2 به عنوان یک اکسیدکننده سبز در حلال استون است. برای اثبات سولفوکسیدها از روش‌های کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) در حین آزمایش و اسپکتروسکوپی مادون قرمز (IR) برای شناسایی گروه‌های عاملی استفاده کردیم. ساختار ترکیبات جدید سنتز شده با طیف‌های FT-IR و 1H NMR ثابت شدند. همچنین در این تحقیق برخی از واکنش‌های سولفوکسیدها مورد بررسی قرار گرفتند.

واژه‌های کلیدی: سولفید، سولفوکسید، H_2O_2 ، استون، اکسیداسیون سولفید

فصل ۱

مقدمه

۱-۱ روش‌های مختلف اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها

اکسیداسیون سولفیدها به سولفوکسیدها اهمیت مهمی در شیمی آلی، از لحاظ آزمایشگاهی و صنعت دارد. سنتز سولفوکسیدها برای اولین بار توسط مارکر^۱ در سال ۱۸۶۵ گزارش شد و پس از آن روش‌های زیادی برای تبدیل سولفید به سولفوکسید توسعه پیدا کردند. مقالات جامعی برای اکسیداسیون سولفید به سولفوکسید در گذشته منتشر شده‌اند، که تعداد زیادی از این روش‌ها به خصوص در ۲۰ سال گذشته جمع‌آوری شده‌اند. معرف‌های متنوعی برای این تبدیل کلیدی وجود دارد، که متأسفانه اغلب این معرف‌ها رضایتبخش نیستند. آن‌ها اغلب مضر و گران هستند و یک روش ساده به دلیل اکسیداسیون بیشتر سولفوکسید به سولفون، به راحتی در دسترس نیست. با وجود کنترل دقیق دمای واکنش، زمان واکنش و مقدار نسبی اکسیدکننده‌ها، اجتناب کامل از اکسیداسیون بیشتر مشکل است. از آنجاییکه سولفوکسیدها برای تشکیل پیوند

^۱ . Marker

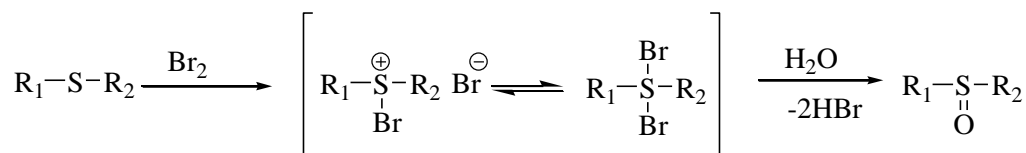
C-C و تبدیلات گروه عاملی مهم هستند، تحقیقات برای روش‌های جدیدتر اکسیداسیون گزینشی سولفیدها به سولفوکسیدها ادامه دارد. [۱]

۱-۱-۱ اکسیداسیون با استفاده از مشتقات هالوژن‌ها

هالوژن‌ها و مشتقات آن‌ها دوستدار محیط زیست نیستند اما به دلیل مزایایشان که عبارتند از دسترسی آسان به صورت تجاری، قیمت پایین و پایداری نسبتاً بالا، به وفور مورد استفاده قرار گرفته‌اند. مکانیسم اکسیداسیون سولفید به سولفوکسید توسط هالوژن‌ها هنوز در حال پیشرفت است، به خصوص اکسیدکننده‌هایی که دارای نگه‌دارنده‌های معدنی هستند که به طور موثری تحت شرایط بدون حلال کار می‌کنند و در اکسیداسیون‌های نامتقارن موثرند.

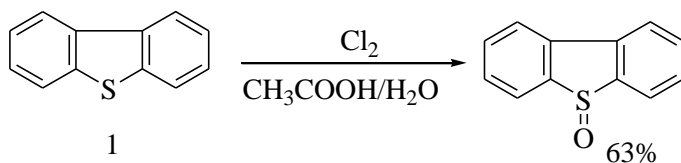
۱-۱-۱-۱ اکسیداسیون با هالوژن‌های مولکولی

مولکول‌های هالوژن با سولفیدهای آلی تشکیل نمک هالو سولفونیوم می‌دهند که هیدرولیز بعدی آن به سولفوکسید منجر می‌شود، همانطور که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱ اکسیداسیون با مولکول برم

خیلی زود مشخص شد که واکنش‌های جانبی نامطلوب اغلب بر تشکیل سولفوکسید غالب هستند. در مورد اکسیداسیون آریل سولفیدها با مولکول کلر، کلردار شدن حلقه آروماتیک نیز مشاهده شد. کلر در یک مخلوط استیک اسید/آب، سولفید ۱ را به سولفوکسید مربوطه در بازده‌های قابل قبول اکسید می‌کند (شکل ۱-۲).

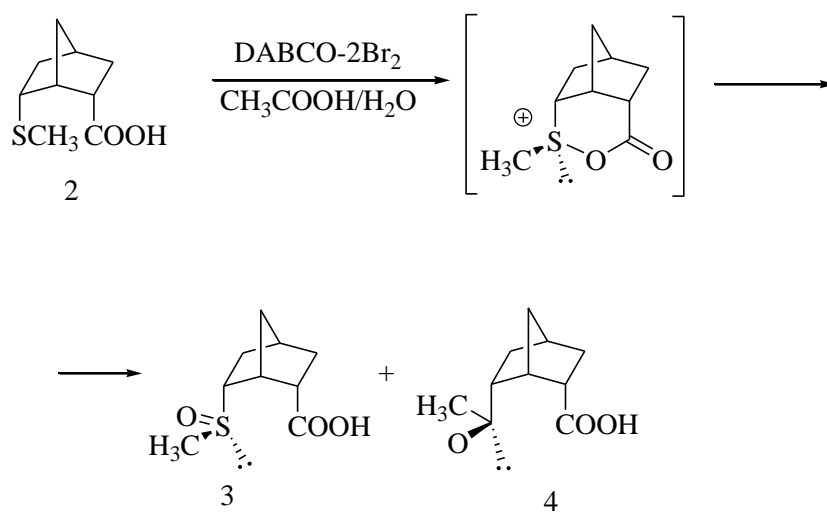


شکل ۱-۲. اکسیداسیون توسط مولکول کلر

اشکال بزرگ بکارگیری مولکول برم در اکسیداسیون سولفیدها، تشکیل محصولات جانبی همچون سولفونیک و سولفینیک اسیدها، سولفیدهای استخلاف شده با مولکول برم و سولفون‌ها است. در این روش هیدروژن برمید مسئول واکنش‌های ناخواسته در نظر گرفته شده است که این را می‌توان به آسانی توسط انجام واکنش تحت شرایط مناسب مانع شد.

شعبانی و قودهری^۱ از کمپلکس هگزا متیلن تترا آمین- Br_2 (HMTAB) استفاده کردند در حالی که آبی^۲ و همکارانش کمپلکس های برم با ترشیاری آمین ها (به عنوان مثال پیریدین یا ۴،۱-دی آزا بی سیکلو [۲،۲،۲] اکتان (DABCO) به کار بردند که به عنوان پذیرنده HBr عمل می کند. گلس^۳ و همکارانش کمپلکس DABCO-Br_2 را گزارش کردند که به طور دیاستریومرگزین، سولفیدها را به سولفوکسیدها در استیک اسید آبی اکسید می کند. این واکنش توسط گروه هیدروکسیل یا کربونیل همسایه کنترل شده و سولفوکسید دیاستریومری ۳ از ۲ در بازده ۷۲٪ مشاهده می شود (شکل ۱-۳).

اکسیداسیون اندو اسید ۲ با پراستیک اسید در اتیل استات یا با m -کلروپرنزوئیک اسید در دی کلرومتان یک مخلوط از سولفیدهای دیاستریومری ۳ و ۴ در یک نسبت ۱:۵ در بازده ۸۴٪ تهیه می کند.



شکل ۱-۳. اکسیداسیون سولفیدها توسط DABCO-2Br_2

گزارش های نسبتاً کمی در ارتباط با استفاده از مولکول ید برای اکسایش سولفیدها وجود دارد زیرا واکنش ها نسبتاً کند انجام می شوند. با این حال اکسیداسیون یدین سولفیدها به شدت از سوی برخی از هسته دوست ها کاتالیز شده است. دوی^۴ و همکارانش استفاده از یک محلول آبی I_2 برای اکسیداسیون سولفیدهای مزو حلقوی به سولفوکسیدها گزارش کردند. در pH برابر با ۳/۵، اکسیداسیون ۵،۱-دی تیا سیکلو اکتان (5a) به مونو سولفوکسید با بازده ۹۵٪ در ۲ دقیقه کامل می شود، در حالیکه، موقعی که pH به ۱/۵ کاهش می یابد واکنش کاملاً معکوس است. فرآیندهای برگشت پذیر یکسان نیز برای ۵-متیل-۱-تیا-۵-آزا سیکلو هگزان (5b) و سولفوکسیدش مشاهده شد. پیشنهاد شده که این تبدیل درونی سولفید به سولفوکسید منحصر به فرد

¹. Ghoudhary

². Oae

³. Glass

⁴. Doi