

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

١٤١٧

دکتر
دینار

دانشکده علوم پایه
گروه شیمی
گرایش آلی

ارائه متدهای جدید برای تغییر گروههای عاملی در ترکیبات آلی

از:

معصومه عابدینی

استاد راهنما:

دکتر فرهاد شیرینی

استاد مشاور:

دکتر منوچهر مامقانی

۱۳۸۹/۷/۲
گروه شیمی آلی
دانشگاه تبریز



مرداد ماه ۸۸

۱۴۱۵۳۰

خدایا:

" چنان کن که دیده شوم. اگر ندیدند، پس شنیده شوم. اگر نشنیدند، پس خوانده شوم.
و اگر هیچ کدام از اینها میسر نشد، **آدمم کن** که بواسطه رانده شدن از بهشت **بخشیده** شوم.

"

" تقدیم به پدر بزرگوارم که اولین معلم من هستند

و

به استاد ارجمندم پروفیسور فرهاد شیرینی که همه زندگی من هستند."

تقدیر:

ستایش بی پایان پروردگاری را که قدرت اندیشه، فرصت آموختن و شهامت صبر کردن به من عطا فرمود.

در اینجا بر خود واجب می دانم که از زحمات کسانی که در این راه یاریگر من بودند، کمال تشکر و قدر دانی را داشته باشم:

استاد ارجمند و فرزانه ام پروفسور فرهاد شیرینی به پاس آنچه در مسیر علم و زندگی به من آموختند و شاگردی ایشان برایم مایه افتخار و مباهات است.

استاد گرامی ام پروفسور منوچهر مامقانی مشاور محترم پایان نامه، که در دوران تحصیل از کمک های ایشان بهره مند بودم.

استاد ارجمند پروفسور ایرج محمد پور که رنج سفر را متحمل شده و داوری این رساله را بر عهده گرفتند. اساتید گرامی پروفسور نصرت ... محمودی و دکتر کورش راد مقدم داوران محترم پایان نامه که در دوران تحصیل یاریگرم بودند.

استاد ارجمند دکتر روضاتی نماینده محترم تحصیلات تکمیلی دانشکده

پدر و مادر و خواهران و برادرانم که مشوق من در دوران تحصیل بودند.

دوستان و همکاران آزمایشگاهی ام که لحظات خوشی را برایم رقم زدند.

و از تمام اساتید گروه شیمی دانشگاه گیلان که خود را مدیون تک تک ایشان می دانم.

گروه شیمی ومدیر محترم گروه

مسئولان محترم آزمایشگاهها و کارکنان محترم دانشگاه

برای تمامی این عزیزان آرزوی سلامتی، سعادت و موفقیت دارم.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
مقدمه	چکیده فارسی
مقدمه	چکیده انگلیسی

بخش اول : تهیه ساخارین سولفونیک اسید (SaSA) و بررسی برخی از کاربردهای آن در واکنش های آلی

	فصل اول: مقدمه و تئوری
۲	(۱) مقدمه
۲	(۱-۱) N-هالوسوکسین ایمیدها
۹	(۲-۱) N-هالوفتالیمیدها
۱۱	(۳-۱) ارتوترن دی سولفونامید
۱۴	(۴-۱) ساخارین
	فصل دوم: بحث و نتیجه گیری
۲۳	(۱-۲) هیدروژن سولفاتها
۲۳	(۲-۲) تهیه ساخارین سولفونیک اسید (SaSA)
۲۴	(۳-۲) تهیه سایلبل اترها
۲۹	(۴-۲) مکانیسم واکنش تهیه سایلبل اترها در حضور SaSA
۲۹	(۵-۲) استری شدن الکلها، فنلها و آمینها
۳۶	(۶-۲) مکانیسم واکنش استیله شدن در حضور SaSA
۳۶	(۷-۲) استری شدن الکلها با اتیل استات
۳۹	(۸-۲) سنتز ۱،۱-دی استات ها (آسیلال ها)
۴۲	(۹-۲) محافظت از گروه آمینی
۴۵	(۱۰-۲) بررسی محافظت از گروه عاملی هیدروکسیل الکلها بوسیله معرف $(Boc)_2O$
۴۸	(۱۱-۲) تهیه بیس ایندولیل متان ها
۵۱	(۱۲-۲) تهیه زانتین ها

۵۵	بحث و نتیجه گیری
۵۶	پیشنهاد برای کارهای آینده

فصل سوم: کارهای عملی

۵۸	۳) تکنیکهای عمومی
۵۹	۳-۱) تهیه ساخارین سولفونیک اسید (SaSA)
۵۹	۳-۲) روش عمومی تهیه سایلبل اترها از الکلها توسط هگزا متیل دی سیلازان (HMDS) در حضور ساخارین سولفونیک اسید در حلال استونیتریل در دمای اتاق
۶۰	۳-۳) روش عمومی استری کردن الکلها، فنلها و آمین ها با استیک انیدرید در حضور ساخارین سولفونیک اسید در حلال دی کلرومتان تحت شرایط رفلاکس
۶۱	۳-۴) روش عمومی استری کردن الکلها با اتیل استات در حضور ساخارین سولفونیک اسید در شرایط رفلاکس
۶۱	۳-۵) روش عمومی تهیه ۱،۱-دی استات ها توسط انیدرید استیک در حضور ساخارین سولفونیک اسید در غیاب حلال در دمای اتاق
۶۱	۳-۶) روش عمومی محافظت از آمین ها (یا الکلها) توسط $(\text{Boc})_2\text{O}$ در حضور ساخارین سولفونیک اسید در حلال هگزان نرمال
۶۳	۳-۷) روش عمومی تهیه بیس ایندولیل متان ها از مشتقات ایندول و آلدئیدها در حضور ساخارین سولفونیک اسید در غیاب حلال در دمای ۹۵ درجه سانتیگراد
۶۳	۳-۸) روش عمومی تهیه مشتقات زانتین در حضور ساخارین سولفونیک اسید در غیاب حلال در دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد
۶۶	طیف ها
۹۴	منابع

فهرست جداول بخش اول

صفحه	عنوان
۲۶	جدول (۱-۲): سایلبل شدن الکلها بوسیله HMDS با نسبت مولی (۱:۰/۷) در حضور SaSA (۰/۱ میلی مول) در حلال استونیتریل در دمای اتاق
۲۸	جدول (۲-۲): مقایسه برخی از نتایج بدست آمده برای سایلبل کردن الکلها توسط HMDS در حضور SaSA با نتایج مشابه گزارش شده بوسیله تری کلرو ایزوسیانوریک اسید، سولفونیک اسید و $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$
۳۰	جدول (۳-۲): استری شدن ۲-کلرو بنزیل الکل بوسیله استیک انیدرید (با نسبت مولی ۱: ۱/۲) در حضور SaSA (۰/۰۵ میلی مول) در حلال های مختلف تحت شرایط رفلاکس
۳۰	جدول (۴-۲): استری شدن ۲-کلرو بنزیل الکل بوسیله استیک انیدرید (با نسبت مولی ۱: ۱/۲) در حضور مقادیر مختلف از SaSA در حلال دی کلرومتان تحت شرایط رفلاکس
۳۱	جدول (۵-۲): استری شدن الکلها بوسیله استیک انیدرید (با نسبت مولی ۱: ۱/۲) در حضور SaSA (۰/۰۵ میلی مول) در حلال دی کلرومتان تحت شرایط رفلاکس

- جدول (۶-۲): استیله شدن فنلها و آمینها توسط استیک انیدرید (با نسبت مولی ۱ : ۱/۲) در حضور SaSA (۰/۰۵ میلی مول) در حلال دی کلرومتان در دمای اتاق
۳۳
- جدول (۷-۲): استیله شدن ۲-متیل بنزیل الکل با اتیل استات (با نسبت مولی ۱۰:۱) در حضور مقادیر مختلف از SaSA تحت شرایط رفلاکس
۳۷
- جدول (۸-۲): استیله شدن الکلها با اتیل استات (با نسبت مولی ۱۰:۱) در حضور SaSA (۰/۲ میلی مول) تحت شرایط رفلاکس
۳۸
- جدول (۹-۲): آسیله شدن ۲-متیل بنز آلدهید بوسیله انیدرید استیک (با نسبت مولی ۱ : ۳) در حضور مقادیر مختلف از SaSA در غیاب حلال در دمای اتاق
۴۰
- جدول (۱۰-۲): تهیه ۱،۱-دی استات ها از آلدهیدها بوسیله انیدرید استیک (با نسبت مولی ۱ : ۳) در حضور SaSA (۰/۳ میلی مول) در غیاب حلال در دمای اتاق
۴۱
- جدول (۱۱-۲): واکنش آمین ها با معرف $(Boc)_2O$ با نسبت مولی (۱:۱) در حضور SaSA (۰/۲ میلی مول) در حلال هگزان نرمال در دمای اتاق
۴۳
- جدول (۱۲-۲): نتایج حاصل از واکنش برخی از الکلها با معرف $(Boc)_2O$ با نسبت مولی (۱:۱) در حضور SaSA (۰/۲ میلی مول) در حلال هگزان نرمال تحت شرایط رفلاکس
۴۶
- جدول (۱۳-۲): مقایسه نتایج واکنش الکلها با معرف $(Boc)_2O$ در حضور SaSA و $Mg(ClO_4)_2$
۴۷
- جدول (۱۴-۲): تهیه بیس ایندول متان ها در حضور SaSA (۰/۱ میلی مول) در دمای ۹۵ درجه سانتیگراد
۴۹
- جدول (۱۵-۲): مقایسه نتایج بدست آمده از واکنش تهیه بیس ایندولیل متان ها در حضور SaSA با نتایج گزارش شده توسط برخی از هیدروژن سولفاتها
۵۱
- جدول (۱۶-۲): بررسی تاثیر مقدار SaSA در سنتز زانتین ها
۵۲
- جدول (۱۷-۲): بررسی تاثیر دما در سنتز زانتین ها
۵۲
- جدول (۱۸-۲): تهیه زانتین ها در حضور SaSA (۰/۳ میلی مول) در غیاب حلال در دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد
۵۳
- جدول (۱۹-۲): مقایسه نتایج تهیه زانتین ها در حضور SaSA با نتایج مشابه حاصل از بکارگیری Select fluorTM، پارا تولوئن سولفونیک اسید، I_2 و دی پیریدین کبالت کلرید
۵۴

بخش دوم: کاربردهای $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} / \text{KBr})$ و $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ در واکنش های آلی

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه و تئوری
۹۹	شیمی برم و مشتقات آن
۹۹	(۱) بروماتها
۱۰۰	۱-۱ کاربردهای سدیم برومات (NaBrO_3) در واکنش های آلی
۱۰۰	۱-۱-۱ اکسایش آلکیل آرن ها
۱۰۰	۱-۱-۲ اکسایش سولفید ها به سولفو کسید ها و تیولها به دی سولفیدها
۱۰۰	۱-۱-۳ اکسایش الکلها
۱۰۱	۱-۱-۴ محافظت زدایی اکسایشی از استالها و کتالها
۱۰۱	۲-۱ کاربردهای پتاسیم برومات (KBrO_3) در واکنش های آلی
۱۰۲	۱-۲-۱ سیلیکا کلرید (SC)
۱۰۲	۲-۲-۱ ترکیبات زیر کونیم
۱۰۳	۳-۲-۱ هیدروژن سولفاتها
۱۰۳	۴-۲-۱ دی برم دی متیل هیدانتوئین
۱۰۳	۵-۲-۱ مولیدن تری اکسید (MoO_3)
۱۰۴	۲) N-هالو آمیدها
۱۰۵	۱-۲) N-برموسوکسین ایمید (NBS)
۱۰۵	۱-۱-۲) برماسیون کتونها
۱۰۵	۲-۱-۲) تبدیل الکل های بنزلی به برماید های بنزلی
۱۰۶	۳-۱-۲) تهیه استرها
۱۰۶	۴-۱-۲) شکست اکسایشی اکسیم ها
۱۰۶	۲-۲) هیدانتوئین و مشتقات آن
۱۰۷	۱-۲-۲) ۱-۳، ۱-۵، ۱-۵-دی متیل هیدانتوئین (DBDMH)
۱۰۷	۱-۲-۲) ۱-۱-۲-۲) اکسایش الکل ها
۱۰۸	۲-۲-۲) ۲-۱-۲-۲) تهیه سایلل اترها
۱۰۸	۳-۱-۲-۲) ۳-۱-۲-۲) محافظت زدایی اکسایشی از تری متیل سایلل اترها
۱۰۸	۴-۱-۲-۲) ۴-۱-۲-۲) تهیه تتراهیدرو پیرانیل اترها
۱۰۹	۵-۱-۲-۲) ۵-۱-۲-۲) محافظت زدایی اکسایشی از تتراهیدرو پیرانیل اترها

۱۰۹	(۳) پتاسیم برومید (KBr)
۱۰۹	(۱-۳) اکسایش الکل ها
۱۱۰	(۲-۳) تهیه سایلبل اترها
۱۱۰	(۳-۳) اکسایش یورازولها و بیس یورازولها
۱۱۰	(۴) تترا بوتیل آمونیم برماید ($m\text{-Bu}_4\text{NBr}$)
۱۱۰	(۱-۴) جفت شدن آریل هالیدها
۱۱۱	(۲-۴) تهیه آلکن ها
۱۱۱	(۳-۴) آریل دارشدن نیتروژن حلقه هتروسیکلی
۱۱۲	(۴-۴) واکنش های تراکمی
۱۱۲	(۵-۴) اکسایش الکل ها
۱۱۲	(۵) نیترات ها
۱۱۳	(۱-۵) نیترات آهن ۹ آبه
۱۱۳	(۱-۱-۵) اکسایش الکل ها
۱۱۴	(۲-۱-۵) محافظت زدایی و محافظت زدایی اکسایشی از تری متیل سایلبل اترها
۱۱۴	(۳-۱-۵) محافظت زدایی اکسایشی از تتراهیدروپیرانیل اترها
۱۱۵	(۴-۱-۵) محافظت زدایی اکسایشی از متوکسی متیل اترها
۱۱۵	(۵-۱-۵) تهیه سولفو کسیدها
۱۱۵	(۶-۱-۵) تهیه دی سولفیدها
۱۱۶	(۷-۱-۵) محافظت زدایی اکسایشی ۳،۱-دی اکسالانها
۱۱۶	(۸-۱-۵) آروماتیک کردن ۴،۱-دی هیدروپیریدین ها
۱۱۷	(۹-۱-۵) نیتراسیون فنل ها

فصل دوم : بحث و نتیجه گیری

۱۲۰	(۱-۲) اکسایش الکل ها توسط نیترات آهن ۹ آبه در حضور پتاسیم برومید
۱۲۰	(۱-۱-۲) اکسایش الکل ها به ترکیبات کربونیلی
۱۲۴	(۲-۲) محافظت زدایی و محافظت زدایی توام با اکسایش
۱۲۴	(۳-۲) محافظت زدایی اکسایشی از تری متیل سایلبل اترها در فاز محلول
۱۲۷	(۴-۲) محافظت زدایی اکسایشی از تتراهیدروپیرانیل اترها
۱۳۰	(۵-۲) محافظت زدایی اکسایشی متوکسی متیل اترها
۱۳۲	(۶-۲) اکسایش ترکیبات حاوی گوگرد (تهیه دی سولفیدها و سولفو کسیدها)
۱۳۲	(۱-۶-۲) تهیه دی سولفیدها
۱۳۳	(۲-۶-۲) اکسایش تیول ها به دی سولفیدها در حضور $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} / \text{KBr}$
۱۳۴	(۳-۶-۲) تهیه سولفو کسیدها
۱۳۴	(۱-۳-۶-۲) اکسایش تیواترها توسط سیستم اکسایشی $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} / \text{KBr}$
۱۳۶	(۷-۲) شکست پیوند دوگانه کربن-نیتروژن
	(۱-۷-۲) گسسته شدن پیوند دوگانه کربن-نیتروژن در سمی کاربازونها (سمی کاربازون زدائی) توسط

۱۳۷	سیستم اکسایشی $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O / KBr$
۱۳۹	۲-۷-۲) گسسته شدن پیوند دو گانه کربن- نیتروژن در هیدرازونها توسط سیستم اکسایشی $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O / KBr$
۱۴۱	۲-۸) ترا بوتیل آمونیوم برومید
۱۴۱	۲-۸-۱) تهیه سایلبل اترها
۱۴۶	۲-۸-۲) مکانیسم سایلبل دار کردن الکلها در حضور $n-Bu_4NBr$
۱۴۶	۲-۹) تهیه ترا هیدرو پیرانیل اترها
۱۵۰	بحث و نتیجه گیری
۱۵۱	پیشنهاد برای کارهای آینده

فصل سوم: کارهای عملی

۱۵۳	۳-۱) تکنیکهای عمومی
۱۵۴	۳-۲) روش عمومی اکسایش الکلها توسط نترات آهن ۹ آبه در حضور پتاسیم برومید در حلال استونیتریل
۱۵۴	۳-۲-۱) اکسایش ۴- کلرو بنزیل الکل توسط نترات آهن ۹ آبه در حضور پتاسیم برومید در حلال استونیتریل
۱۵۵	۳-۳) روش عمومی محافظت زدایی اکسایشی از تری متیل سایلبل اترها توسط نترات آهن ۹ آبه در حضور پتاسیم برومید در حلال استونیتریل
۱۵۵	۳-۳-۱) محافظت زدایی اکسایشی از ۲- کلرو بنزیل تری متیل سایلبل اتر توسط نترات آهن ۹ آبه در حضور پتاسیم برومید در حلال استونیتریل
۱۵۶	۳-۴) روش عمومی محافظت زدایی اکسایشی از ترا هیدرو پیرانیل اترها توسط نترات آهن ۹ آبه در حضور پتاسیم برومید در حلال استونیتریل
۱۵۶	۳-۴-۱) محافظت زدایی اکسایشی از ۲- برموبنزیل ترا هیدرو پیرانیل اتر توسط نترات آهن ۹ آبه در حضور پتاسیم برومید در حلال استونیتریل
۱۵۶	۳-۵) روش عمومی محافظت زدایی اکسایشی از متوکسی متیل اترها توسط نترات آهن ۹ آبه در حضور پتاسیم برومید در حلال استونیتریل
۱۵۷	۳-۶) روش عمومی اکسایش تیولها به دی سولفیدها توسط نترات آهن ۹ آبه در حضور پتاسیم برومید در حلال استونیتریل
۱۵۸	۳-۷) روش عمومی اکسایش تیواترها به سولفو کسیدها توسط نترات آهن ۹ آبه در حضور پتاسیم برومید در حلال استونیتریل و در دمای اتاق
۱۵۹	۳-۸) روش عمومی شکست پیوند دو گانه کربن- نیتروژن در سمی کاربازونها توسط نترات آهن ۹ آبه در حضور پتاسیم برومید در حلال استونیتریل و در دمای اتاق
۱۵۹	۳-۹) روش عمومی شکست پیوند دو گانه کربن- نیتروژن در هیدرازونها توسط نترات آهن ۹ آبه در حضور پتاسیم برومید در حلال استونیتریل و در دمای اتاق
۱۶۰	۳-۱۰) روش عمومی تهیه سایلبل اترها از الکلها توسط هگزا متیل دی سیلانان (HMDS) در حضور ترا بوتیل آمونیوم برومید در حلال استونیتریل در دمای اتاق
۱۶۱	۳-۱۱) روش عمومی تهیه ترا هیدرو پیرانیل اترها از الکلها به وسیله ۳،۴- دی هیدرو- (۲H)- پیران در حضور ترا بوتیل آمونیوم برومید در حلال کلروفرم و تحت شرایط رفلاکس

منابع

فهرست جداول بخش دوم

صفحه	عنوان
۱۲۰	جدول (۱-۲): اکسایش ۴-کلروبنزیل الکل در حضور نسبت‌های گوناگون از $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ و KBr
۱۲۱	جدول (۲-۲): اکسایش الکلها (۱ میلی مول) توسط $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (۲ میلی مول) در حضور KBr (۰/۳۵ میلی مول) تحت شرایط رفلاکس در حلال استونیتریل
۱۲۳	جدول (۳-۲): مقایسه برخی از نتایج حاصل از اکسایش الکلها توسط نیترات آهن ۹ آب، در حضور پتاسیم برومید با نتایج مشابه در حضور $\text{HIO}_3 / \text{KBr}$ و $\text{HIO}_4 / \text{KBr}$
۱۲۵	جدول (۴-۲): محافظت‌زدایی اکسایشی از تری متیل سایلبل اترها (۱ میلی مول) توسط $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (۲ میلی مول) در حضور KBr (۰/۳۵ میلی مول) تحت شرایط رفلاکس در حلال استونیتریل
۱۲۶	جدول (۵-۲): مقایسه برخی از نتایج حاصل از اکسایش تری متیل سایلبل اترها توسط نیترات آهن ۹ آب، در حضور پتاسیم برومید با نتایج مشابه در حضور $\text{DBDMH}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
۱۲۸	جدول (۶-۲): محافظت‌زدایی اکسایشی از تراهایدروپیرانیل اترها (۱ میلی مول) توسط $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (۲ میلی مول) در حضور KBr (۰/۳۵ میلی مول) تحت شرایط رفلاکس در حلال استونیتریل
۱۲۹	جدول (۷-۲): مقایسه برخی از نتایج حاصل از اکسایش تراهایدروپیرانیل اترها توسط نیترات آهن ۹ آب، در حضور پتاسیم برومید با نتایج مشابه در حضور $\text{HIO}_3 / \text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
۱۳۱	جدول (۸-۲): محافظت‌زدایی اکسایشی از متوکسی متیل اترها (۱ میلی مول) توسط $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (۲ میلی مول) در حضور KBr (۰/۳۵ میلی مول) تحت شرایط رفلاکس در حلال استونیتریل
۱۳۳	جدول (۹-۲): اکسایش تیول‌ها به دی‌سولفیدها توسط $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (۲ میلی مول) در حضور KBr (۰/۵ میلی مول) در استونیتریل و در دمای اتاق
۱۳۵	جدول (۱۰-۲): اکسایش تیواترها به سولفو کسیدها توسط $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (۲ میلی مول) در حضور KBr (۰/۵ میلی مول) در استونیتریل و در دمای اتاق
۱۳۸	جدول (۱۱-۲): شکست پیوند دو گانه کربن-نیتروژن در سمی کاربازونهای مشتق از کتونها توسط $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (۲ میلی مول) در حضور KBr (۰/۵ میلی مول) در حلال استونیتریل و دمای اتاق
۱۴۰	جدول (۱۲-۲): شکست پیوند دو گانه کربن-نیتروژن در هیدرازون‌های مشتق از کتونها توسط $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (۲ میلی مول) در حضور KBr (۰/۵ میلی مول) در دمای اتاق
۱۴۲	جدول (۱۳-۲): تهیه سایلبل اترها از الکل‌ها (۱ میلی مول) بوسیله HMDS (۰/۷ میلی مول) در حضور $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ (۰/۵ میلی مول) در حلال استونیتریل در دمای اتاق
۱۴۵	جدول (۱۴-۲): سایلبل دار کردن رقابتی الکل‌ها در حضور $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$
۱۴۵	جدول (۱۵-۲): مقایسه برخی از نتایج حاصل از سایلبل دار کردن الکلها در حضور تترابوتیل آمونیوم برومید با نتایج مشابه در حضور تری کلرو ایزو سیانوریک اسید و $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$
۱۴۸	جدول (۱۶-۲): تهیه تراهایدروپیرانیل اترها از الکل‌ها (۱ میلی مول) بوسیله DHP (۱/۴ میلی مول) در حضور $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ (۰/۲ میلی مول) در حلال کلروفرم تحت شرایط رفلاکس

فهرست فرمولهای بخش اول

صفحه	عنوان	صفحه	عنوان	صفحه	عنوان
۱۶	(۳۱-۱)	۸	(۱۶-۱)	۳	(۱-۱)
۱۶	(۳۲-۱)	۸	(۱۷-۱)	۳	(۲-۱)
۱۷	(۳۳-۱)	۹	(۱۸-۱)	۳	(۳-۱)
۱۷	(۳۴-۱)	۹	(۱۹-۱)	۴	(۴-۱)
۱۷	(۳۵-۱)	۱۰	(۲۰-۱)	۴	(۵-۱)
۱۸	(۳۶-۱)	۱۰	(۲۱-۱)	۴	(۶-۱)
۱۸	(۳۷-۱)	۱۱	(۲۲-۱)	۵	(۷-۱)
۱۸	(۳۸-۱)	۱۲	(۲۳-۱)	۵	(۸-۱)
۱۹	(۳۹-۱)	۱۲	(۲۴-۱)	۵	(۹-۱)
۱۹	(۴۰-۱)	۱۲	(۲۵-۱)	۶	(۱۰-۱)
۱۹	(۴۱-۱)	۱۳	(۲۶-۱)	۶	(۱۱-۱)
۲۰	(۴۲-۱)	۱۴	(۲۷-۱)	۶	(۱۲-۱)
۲۰	(۴۳-۱)	۱۴	(۲۸-۱)	۷	(۱۳-۱)
۲۱	(۴۴-۱)	۱۵	(۲۹-۱)	۷	(۱۴-۱)
		۱۵	(۳۰-۱)	۸	(۱۵-۱)
۴۴	(۱۲-۲)	۳۳	(۷-۲)	۲۴	(۱-۲)
۴۵	(۱۳-۲)	۳۶	(۸-۲)	۲۵	(۲-۲)
۴۸	(۱۴-۲)	۳۷	(۹-۲)	۲۸	(۳-۲)
۴۹	(۱۵-۲)	۴۰	(۱۰-۲)	۲۸	(۴-۲)
۵۳	(۱۶-۲)	۴۲	(۱۱-۲)	۲۹	(۵-۲)
				۳۰	(۶-۲)
۶۳	(۷-۳)	۴	(۴-۳)	۵۹	(۱-۳)
۶۴	(۸-۳)	۶۲	(۵-۳)	۶۰	(۲-۳)
		۶۲	(۶-۳)	۶۰	(۳-۳)

فهرست فرمولهای بخش دوم

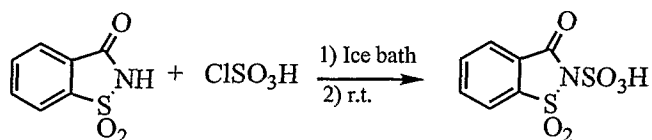
صفحه	عنوان	صفحه	عنوان	صفحه	عنوان
۱۱۲	(۳۱-۱)	۱۰۵	(۱۶-۱)	۱۰۰	(۱-۱)
۱۱۳	(۳۲-۱)	۱۰۶	(۱۷-۱)	۱۰۰	(۲-۱)
۱۱۴	(۳۳-۱)	۱۰۶	(۱۸-۱)	۱۰۱	(۳-۱)
۱۱۴	(۳۴-۱)	۱۰۸	(۱۹-۱)	۱۰۱	(۴-۱)
۱۱۵	(۳۵-۱)	۱۰۸	(۲۰-۱)	۱۰۱	(۵-۱)
۱۱۵	(۳۶-۱)	۱۰۸	(۲۱-۱)	۱۰۲	(۶-۱)
۱۱۵	(۳۷-۱)	۱۰۹	(۲۲-۱)	۱۰۲	(۷-۱)
۱۱۶	(۳۸-۱)	۱۰۹	(۲۳-۱)	۱۰۲	(۸-۱)
۱۱۶	(۳۹-۱)	۱۰۹	(۲۴-۱)	۱۰۳	(۹-۱)
۱۱۶	(۴۰-۱)	۱۱۰	(۲۵-۱)	۱۰۳	(۱۰-۱)
۱۱۷	(۴۱-۱)	۱۱۰	(۲۶-۱)	۱۰۳	(۱۱-۱)
		۱۱۱	(۲۷-۱)	۱۰۴	(۱۲-۱)
		۱۱۱	(۲۸-۱)	۱۰۴	(۱۳-۱)
		۱۱۱	(۲۹-۱)	۱۰۴	(۱۴-۱)
		۱۱۲	(۳۰-۱)	۱۰۵	(۱۵-۱)
۱۳۹	(۹-۲)	۱۳۰	(۵-۲)	۱۲۱	(۱-۲)
۱۴۲	(۱۰-۲)	۱۳۳	(۶-۲)	۱۲۳	(۲-۲)
۱۴۶	(۱۱-۲)	۱۳۴	(۷-۲)	۱۲۴	(۳-۲)
۱۴۷	(۱۲-۲)	۱۳۷	(۸-۲)	۱۲۷	(۴-۲)
۱۶۰	(۹-۳)	۱۵۸	(۵-۳)	۱۵۴	(۱-۳)
۱۶۱	(۱۰-۳)	۱۵۸	(۶-۳)	۱۵۵	(۲-۳)
		۱۵۹	(۷-۳)	۱۵۶	(۳-۳)
		۱۶۰	(۸-۳)	۱۵۷	(۴-۳)

ارائه متدهای جدید برای تغییر گروههای عاملی در ترکیبات آلی

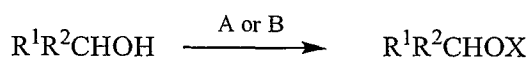
معصومه عابدینی

در پروژه حاضر ساختارین سولفونیک اسید (SaSA) به عنوان یک واکنشگر جدید و موثر برای واکنشهای آلی معرفی

شده است.

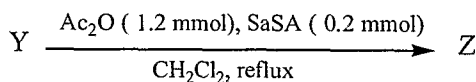


این واکنشگر به خوبی قادر است واکنش تری متیل سایلبله شدن انواع الکلها توسط HMDS، استری شدن الکلها، آمینها و فنلها با استیک انیدرید و نیز استیله شدن الکلها با اتیل استات را تسریع نماید.



A: HMDS (0.7 mmol), SaSA (0.1 mmol), CH₃CN, r.t. X= SiMe₃

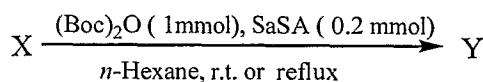
B: EtOAc (10 mmol), SaSA (0.2 mmol), reflux X= Ac



Y = ROH Z = ROAc
Y = RNH₂ Z = RNHAc

محافظت از آمینها به صورت مشتقات Boc و نیز تبدیل الکلها به ترشیوبوتیل اترهای مربوطه نیز در حضور SaSA به

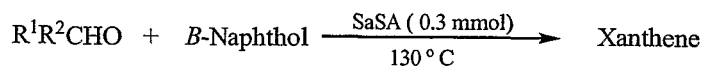
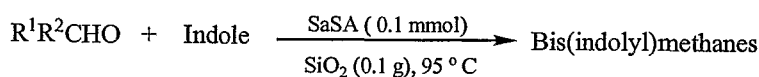
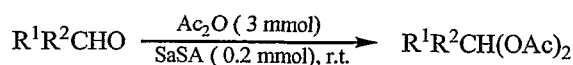
خوبی و با بهره های عالی به انجام می رسد.



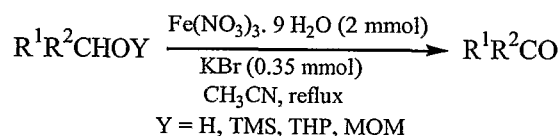
X = ROH Y = ROCMe₃
X = RNH₂ Y = RNHBoc

همچنین SaSA به عنوان یک واکنشگر موثر و مناسب در تهیه ۱،۱-دی استات ها، بیس ایندولیل متانها و زانتن ها مورد

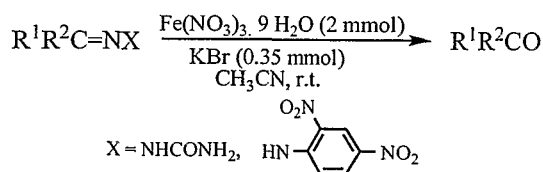
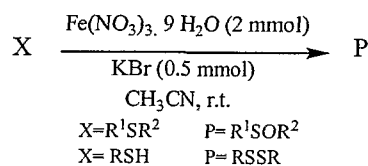
استفاده قرار گرفته است.



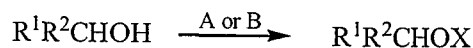
در ادامه مطالعات، نیترات آهن ۹آبه در حضور پتاسیم برومید به عنوان یک سیستم اکسایشی بسیار موثر برای اکسایش الکل ها و محافظت زدایی اکسایشی از تری متیل سایلبل، تترا هیدرو پیرانیل و متوکسی متیل اترها معرفی شده است.



همچنین این سیستم واکنشی می تواند با قابلیت بالا در تبدیل تیولها به دی سولفیدها و تیواترها به سولفوکسیدهای مربوطه و بازیابی گروههای کربونیل از سمی کاربازون ها و فنیل هیدرازون ها مورد استفاده قرار بگیرد.



در پایان تترا بوتیل آمونیوم برومید به عنوان یک کاتالیزور موثر برای تری متیل سایلبل و تترا هیدرو پیرانیله کردن الکلها معرفی شده است.



A: HMDS (0.7 mmol), *n*-Bu₄NBr (0.05 mmol), CH₃CN, r.t. X = SiMe₃

B: DHP (1.4 mmol), *n*-Bu₄NBr (0.2 mmol), CHCl₃, reflux X = THP

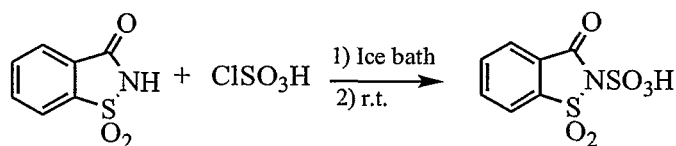
کلید واژه: ساختارین سولفونیک اسید، آسیلال، بیس ایندولیل متان، زانتن، پتاسیم برومید، تترا بوتیل آمونیوم برومید، نیترات آهن ۹آبه، سایلبل اتر، تترا هیدرو پیرانیل اتر، متوکسی متیل اتر.

Abstract

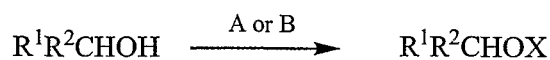
Introduction of new methods for functional group transformations in organic compounds

Masoumeh abedini

In this study, saccharin sulfonic acid (SaSA) is introduced as a new and efficient reagent for organic reactions.

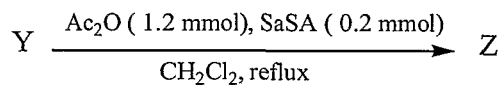


This reagent is quantitatively accelerated the trimethylsilylation of alcohols with HMDS, estrification of alcohols, phenols and amines with Ac_2O and acetylation of alcohols with EtOAc.



A: HMDS (0.7 mmol), SaSA (0.1 mmol), CH_3CN , r.t. X= SiMe_3

B: EtOAc (10 mmol), SaSA (0.2 mmol), reflux X= Ac



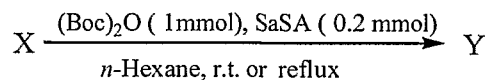
Y = ROH

Z = ROAc

Y = RNH_2

Z = RNHAc

Protection of amines as N-Boc derivatives and conversion of alcohols to their corresponding t-butyl ethers were carried out in the presence of SaSA in good to high yields.



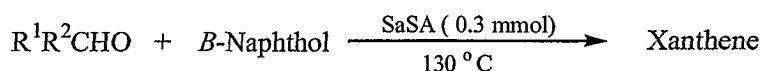
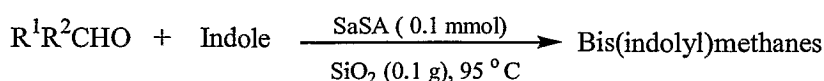
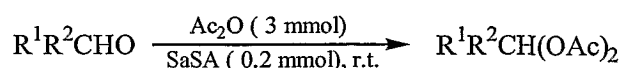
X = ROH

Y = ROCMe_3

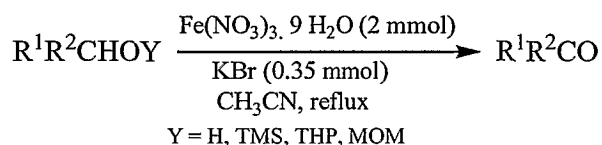
X = RNH_2

Y = RNHBoc

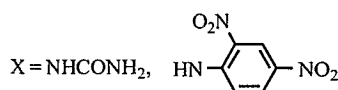
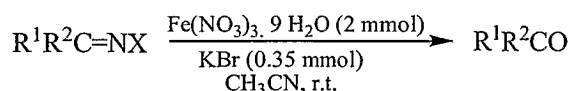
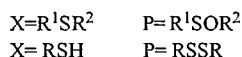
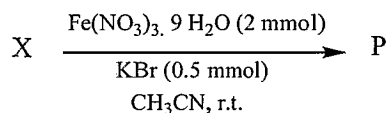
In addition, SaSA has been applied as an efficient catalyst for the preparation of acylals, bis(indolyl)methanes and xanthenes in the absence of solvent.



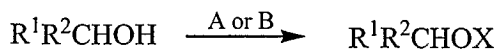
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ in the presence of KBr is introduced as an efficient reagent for the oxidation of alcohols and trimethyl silyl, tetrahydro pyranyl and methoxy methyl ethers.



In addition, this reagent system was used for the conversion of thiols and sulfides to their corresponding disulfides and sulfoxides and semicarbazones and hydrazones to their corresponding carbonyl compounds.



Also, trimethylsilylation and tetrahydropyranlation of different types of alcohols with HMDS and DHP were carried out in the presence of *n*-Bu₄NBr in good to high yields.



A: HMDS (0.7 mmol), *n*-Bu₄NBr (0.05 mmol), CH₃CN, r.t. X = SiMe₃

B: DHP (1.4 mmol), *n*-Bu₄NBr (0.2 mmol), CHCl₃, reflux X = THP

Key words: SaSA, Acylal, Bis(indolyl)methane, Xanthene, KBr, *n*-Bu₄NBr, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Silyl ether, THP ether, Methoxy methyl ether.

بخش اول : تهیه ساخارین سولفونیک اسید (SaSA)
و بررسی برخی از کاربردهای آن در واکنش های
آلی

مقدمه و تئوری

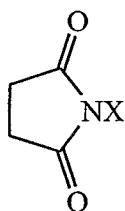
۱) مقدمه

متدولوژی شاخه ی مهمی از علم شیمی است که در آن تهیه معرف های جدید، تلاش برای دستیابی به شرایط مناسب واکنش ها و ارائه روش های نوین و گزینشی مورد مطالعه قرار میگیرد.

بسیاری از واکنش ها در این بخش، در حضور کاتالیزورهایی انجام می شوند که انتخاب آنها به شرایط واکنش و ویژگی های مورد انتظار بستگی دارد. از این میان مشتقات ایمیدها و سولفون ایمیدها (بویژه مشتقات هالوژن دار آنها) در انواع واکنش ها به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفته اند. با توجه به اهمیت این دسته از ترکیبات، در این بخش به مطالعه کاربردهای برخی از انواع مهم این ترکیبات در واکنشهای آلی می پردازیم.

۱-۱) N- هالوسوکسین ایمیدها

وجود توانایی های ویژه در N- هالوسوکسین ایمیدها منجر به استفاده وسیع از آنها در واکنش های آلی شده است. این ترکیبات با فرمول عمومی (I)، شامل مشتقات حامل کلر (NCS)، برم (NBS) و ید (NIS) به عنوان واکنشگرهای ارزان قیمت به صورت تجاری در دسترس می باشند و در بسیاری از شاخه های سنتز آلی و در شیمی ترکیبات طبیعی مورد استفاده قرار می گیرند که در ادامه به شرح مختصر برخی از آنها می پردازیم (شکل ۱-۱).



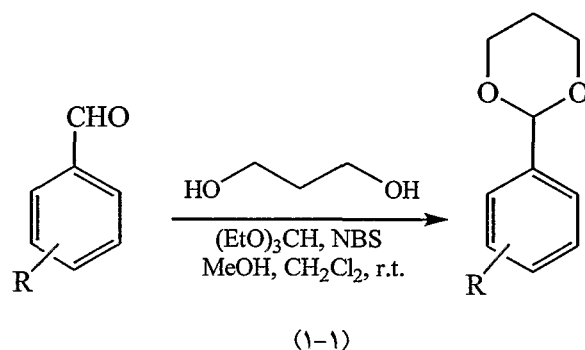
X = Cl, Br, I

(I)

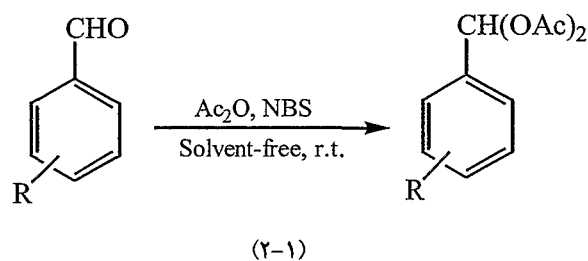
شکل (۱-۱)

محافظت گروه کربونیل نقش مهمی در شیمی آلی بویژه در شیمی کربوهیدراتها ایفا می کند، به همین دلیل تلاش برای یافتن روش مناسب برای این دسته از ترکیبات همچنان ادامه دارد. ثابت شده است که مقدار بسیار کمی از NBS می تواند واکنش محافظت از گروه کربونیل را به صورت ۳،۱-دی اکسالان در مخلوطی از حلال دی کلرومتان و متانل در دمای اتاق با

موفقیت و با بازده عالی تسریع نماید. در این واکنش گروه‌های حساس به اسید نظیر تتراهیدروپیرانیل اترها و سایلیل اترها دست نخورده باقی می‌مانند (۱-۱) [۱].



همچنین، واکنش انواع آلدئیدها با استیک انیدرید در حضور مقادیر کاتالیزوری از NBS، ۱،۱-دی استات‌ها را با راندمان بسیار بالا تولید می‌کند (۲-۱) [۲].



سولفوکسیدها که به عنوان پیش ماده‌های مهم در سنتز آلی به شمار می‌روند، می‌توانند از اکسایش سولفیدها بوسیله H_2O_2 در شرایط بافری و در حضور NBS با بهره‌های عالی بدست آیند [۳]. در این مورد به دلیل کنترل اسیدیته محیط واکنش، گزینش پذیری قابل ملاحظه‌ای برای اکسایش سولفیدها مشاهده می‌شود، به طوری که در این شرایط گروه‌های حساس به اسید نظیر استال‌ها دست نخورده باقی می‌مانند (۳-۱).

