

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

١٧٩٧١

۸۷/۱/۱۰۱۶۱۶
۸۷/۱۰/۲۱

دانشکده علوم پایه
گروه شیمی
گرایش شیمی آلی

اکسایش ترکیبات آلی توسط KBrO_3 تسریع
شده در حضور MoO_3

از:
زهرا نیستانی

استاد راهنما:
دکتر فرهاد شیرینی

استاد مشاور:
دکتر کوروش راد مقدم

۱۳۸۷ / ۱۰ / ۱۳



شهریور ۱۳۸۷

۱۰۷۹۷۸

تقديم به تندیس مسلم واژه های عشق، ایثار، درایت و رأفت

پدر و مادر عزیزم

که همراه در سبز بودنم می کوشند

خداوند بزرگ را شاکرم که به اندازه ادراک من کوچک شد و در مخلوقی ناچیز از
بیکرانیش جلوه کرد تا او را بینم و بیشتر بشناسم. او راسپاس می گذارم به خاطر تک تک
روزهایی که به من هدیه کرد، تا فرصت زندگی کردن، آموختن و تجربه کردن را داشته
باشم و در این مسیر بزرگترین نعمت هایش را پس از خانواده ام به من ارزانی داشت،
عزیزانی که این تجربه در کنارشان میسر شد، آنچنانکه از خود او طلب میکنم توان
تقدیر از ایشان را:

استاد راهنمای فرهیخته و ارجمندم:

جناب آقای دکتر فرهاد شیرینی

که انگیزه تحصیل در این رشته را در من ایجاد نمودند.

استاد مشاور فرزانه ام جناب آقای دکتر کوروش راد مقدم
داوران محترم این پروژه جناب آقایان دکتر طباطبائیان و دکتر محمودی
نماینده محترم تحصیلات تکمیلی سرکار خانم مهندس رضانی

و با سپاس فراوان از:

سرکار خانم معصومه عابدینی
دوستان و همکارانم در آزمایشگاه خانم ها و آقایان:
مهدوی، شهریاری، صادق زاده، قاسمی، موسی زاده، سخایی، ایمانی.
و از دوستان عزیزم خانم ها: خادمیان، عاشوری، تقی زاده، فخار، صالحیان، بهبودی،
میرزایی، سلامت، حبیبی، سمعی.

خ	چکیده فارسی.....	
د	چکیده انگلیسی.....	
	فصل اول: مقدمه و تئوری	
۱	۱-۱) اکسایش و روشهای انجام آن.....	
۱	۲-۱) روشهای اکسایش.....	
۱	۱-۲-۱) فاز محلول.....	
۱	۱-۱-۲-۱) اکسایش در شرایط همگن.....	
۱	۲-۱-۲-۱) اکسایش در شرایط غیرهمگن.....	
۱	۳-۱-۲-۱) سیستم دو فازی.....	
۱	۲-۲-۱) اکسایش در غیاب حلال (فاز جامد).....	
۱	۳-۱) اکسید کننده های شیمیایی.....	
۲	۴-۱) شیمی برم.....	
۳	۵-۱) کاربردهای برم.....	
۱۰	۶-۱) واکنشگرهای بر پایه برم.....	
۱۱	۱-۶-۱) N برموسو کسینیمید.....	
۱۲	۲-۶-۱) نمک های برم با فلزات.....	
۱۳	۳-۶-۱) تری نیتراتو سریم (IV) برمات (TNCB).....	
۱۳	۱-۳-۶-۱) کاربرد TNCB در واکنش های اکسایش.....	
۱۵	۷-۱) اکسی اسید های برم.....	
۱۶	۸-۱) استفاده از برخی برومات ها در واکنش های آلی.....	
۱۶	۱-۸-۱) سدیم برومات و خصوصیات آن.....	
۱۷	۱-۱-۸-۱) کاربرد سدیم برومات در واکنش های آلی.....	

- ۲۱ (۲-۸-۱) پتاسیم برومات
- ۲۲ (۱-۲-۸-۱) کاربرد پتاسیم برومات در واکنش های آلی
- ۲۷ (۹-۱) شیمی مولیدن
- ۲۹ (۱-۹-۱) کاربرد های مولیدن و ترکیبات آن
- ۲۹ (۲-۹-۱) کاربرد های ترکیبات مولیدن در کاتالیست ها و واکنش های آلی

فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

- ۳۱ (۲) بحث و نتیجه گیری
- ۳۱ (۱-۲) هدف تحقیق
- ۳۱ (۲-۲) اکسایش الکلها
- ۳۱ (۱-۲-۲) بهینه سازی شرایط اکسایش واکنش
- ۳۳ (۲-۲-۲) اکسایش الکل های الیفاتیك و اروماتیک توسط پتاسیم برومات در حضور مولیدنیم تری اکسید
- ۳۶ (۳-۲) محافظت زدایی و محافظت زدایی اکسایشی
- ۳۶ (۴-۲) سایلبل اترها
- ۳۷ (۱-۴-۲) محافظت زدایی اکسایشی از تری متیل سایلبل اترها
- ۳۹ (۵-۲) محافظت زدایی اکسایشی از ترا هیدروپیرانیل اترها
- (۱-۵-۲) محافظت زدایی اکسایشی ترا هیدروپیرانیل اترها با استفاده از پتاسیم برومات در حضور مولیدنیم تری اکسید در مخلوط
- ۴۰ استونیتریل / آب
- ۴۲ (۶-۲) محافظت زدایی اکسایشی ۱،۱-دی استاتنها، استالها و کتالها
- ۴۲ (۱-۶-۲) محافظت زدایی ۱،۱-دی استاتنها، استالها و کتالها توسط سیستم اکسایشی پتاسیم برومات در حضور مولیدنیم تری اکسید
- ۴۵ (۷-۲) شکست پیوند دوگانه کربن- نیتروژن
- ۴۵ (۱-۷-۲) شکست اکسایشی پیوند دوگانه کربن- نیتروژن در سمی کاربازونها با استفاده از $KBrO_3$ در حضور MoO_3
- ۴۸ (۸-۲) محافظت زدایی اکسایشی از متوکسی متیل اترها
- ۴۸ (۱-۸-۲) محافظت زدایی اکسایشی از متوکسی متیل اترها توسط سیستم اکسایشی $KBrO_3/MoO_3$
- ۵۱ (۹-۲) اکسایش سولفیدها و تیولها توسط سیستم اکسایشی $KBrO_3/MoO_3$

- ۵۲ ۱-۹-۲) مکانیسم اکسایش با استفاده از $KBrO_3$ در حضور MoO_3
- ۵۳ نتیجه گیری
- ۵۴ پیشنهاد برای کار های آینده
- فصل سوم: نتایج تجربی**
- ۵۴ ۳) نتایج تجربی
- ۵۴ ۱-۳) تکنیک های عمومی
- ۲-۳) روش عمومی اکسایش الکلها توسط پتاسیم برومات در حضور مولیبدنوم تری اکسید در مخلوط استونیتریل و آب تحت شرایط رفلاکس ۵۴
- ۱-۲-۳) اکسایش ۲-کلروبنزیل الکل توسط $KBrO_3$ در حضور MoO_3 در مخلوط آب/استونیتریل تحت شرایط رفلاکس (روش کار نمونه) ۵۵
- ۳-۳) روش عمومی محافظت زدایی اکسایشی تری متیل سایلبل اترها توسط $KBrO_3$ در حضور MoO_3 در مخلوط آب/استونیتریل تحت شرایط رفلاکس ۵۵
- ۱-۳-۳) محافظت زدایی اکسایشی از ۴-کلروبنزیل تری متیل سایلبل اتر توسط $KBrO_3$ در حضور MoO_3 در مخلوط آب/استونیتریل تحت شرایط رفلاکس (روش کار نمونه) ۵۶
- ۴-۳) روش عمومی محافظت زدایی اکسایشی ترا هیدرو پیرانیل اترها توسط $KBrO_3$ در حضور MoO_3 در مخلوط آب/استونیتریل تحت شرایط رفلاکس ۵۶
- ۱-۴-۳) محافظت زدایی اکسایشی از ۴-برمو بنزیل ترا هیدرو پیرانیل اتر توسط $KBrO_3$ در حضور MoO_3 در مخلوط آب/استونیتریل تحت شرایط رفلاکس (روش کار نمونه) ۵۷
- ۵-۳) روش عمومی محافظت زدایی اکسایشی متوکسی متیل اترها توسط $KBrO_3$ در حضور MoO_3 در مخلوط آب/استونیتریل تحت شرایط رفلاکس ۵۸
- ۱-۵-۳) محافظت زدایی اکسایشی از ۲-متیل بنزیل متوکسی متیل اتر توسط $KBrO_3$ در حضور MoO_3 در مخلوط آب/استونیتریل تحت شرایط رفلاکس (روش کار نمونه) ۵۸
- ۶-۳) روش عمومی محافظت زدایی اکسایشی از ۱،۱-دی استانها، استالها و کتالها توسط $KBrO_3$ در حضور MoO_3 در مخلوط استونیتریل/آب تحت شرایط رفلاکس ۵۹

- ۱-۶-۳) محافظت زدایی اکسایشی مشتق ۱،۱-دی استات حاصل از ۴-کلروبنزآلدهید توسط $KBrO_3$ در حضور MoO_3 در مخلوط استونیتریل / آب تحت شرایط رفلاکس (روش کار نمونه) ۵۹
- ۷-۳) روش عمومی اکسایش سولفیدها و تیولها توسط $KBrO_3$ در حضور MoO_3 در مخلوط آب / استونیتریل تحت شرایط رفلاکس ۶۰
- ۸-۳) جفت شدن اکسایشی تیولها توسط $KBrO_3$ در حضور MoO_3 در مخلوط آب / استونیتریل تحت شرایط رفلاکس (روش کار نمونه) ۶۰
- ۹-۳) روش عمومی اکسایش سمی کاربازونها توسط $KBrO_3$ در حضور MoO_3 در مخلوط استونیتریل / آب تحت شرایط رفلاکس ۶۱
- ۱-۹-۳) محافظت زدایی اکسایشی از ۳-متوکسی بنزالدئید سمی کاربازون توسط $KBrO_3$ در حضور MoO_3 در مخلوط استونیتریل / آب تحت شرایط رفلاکس (روش کار نمونه) ۶۱

مراجع

فهرست جدولها

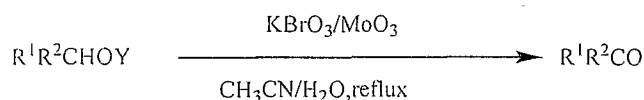
- جدول (۱-۱): برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی برم ۲
- جدول (۲-۱): برخی نتایج حاصل از برم دار شدن مشتقات فنل ۶
- جدول (۳-۱): خواص فیزیکی و شیمیایی مولیدن ۲۸
- جدول (۴-۱): ایزوتوپ های مولیدن ۲۸
- جدول (۵-۱): کاتالیست های تهیه شده بر مبنای مولیدن ۲۹
- جدول (۱-۲): نتایج حاصل از بهینه سازی اکسایش ۲-کلرو بنزین الکل ۳۳
- جدول (۲-۲): اکسایش الکل های آلیفاتیک و آروماتیک توسط پتاسیم برومات در حضور مولیدن نیوم تری اکسید در حلال استونیتریل و آب تحت شرایط رفلاکس ۳۴
- جدول (۳-۲): مقایسه نتایج حاصل از اکسایش الکلها توسط $KBrO_3$ در حضور سیلیکا کلرید و سیلیکا ژل مرطوب در فاز محلول تحت شرایط رفلاکس (I) با نتایج مشابه به دست آمده از به کارگیری سیستم اکسایشی $MoO_3 / KBrO_3$ در فاز محلول در شرایط رفلاکس (II) ۳۵

- جدول (۲-۴): محافظت زدایی اکسایشی از تری متیل اترها توسط پتاسیم برومات در حضور MoO_3 در مخلوط استونیتریل و آب تحت شرایط رفلاکس ۳۷
- جدول (۲-۵): مقایسه نتایج حاصل از محافظت زدایی اکسایشی از تری متیل سایلین اترها توسط سیستم اکسایشی KBrO_3 / ZrCl_4 Wet SiO_2 در فاز محلول (I)، آمونیوم دی کرومات/ NaCl در حضور Wet SiO_2 در فاز محلول (II) با نتایج مشابه حاصل از بکارگیری سیستم KBrO_3 / MoO_3 در فاز محلول (III) ۳۹
- جدول (۲-۶): اکسایش تراهدروپیرانیل اترها در مخلوط استونیتریل و آب تحت شرایط رفلاکس توسط سیستم اکسایشی پتاسیم برومات / مولیبدنیوم تری اکسید ۴۰
- جدول (۲-۷): مقایسه نتایج حاصل از محافظت زدایی اکسایشی از تراهدروپیرانیل اترها توسط سیستم اکسایشی KBrO_3 / MoO_3 در فاز محلول (I)، با نتایج مشابه حاصل از به کارگیری سیستم اکسایشی KBrO_3 / ZrCl_4 / Wet SiO_2 در فاز محلول (II) ۴۱
- جدول (۲-۸): محافظت زدایی اکسایشی او-۱ دی استاتها، استالها و کتالها توسط پتاسیم برومات در حضور مولیبدنیوم تری اکسید در مخلوط استونیتریل و آب تحت شرایط رفلاکس ۴۲
- جدول (۲-۹): شکست اکسایشی پیوند دو گانه کربن - نیتروژن در سمی کاربازون ها توسط سیستم اکسایشی KBrO_3 / MoO_3 در مخلوط استونیتریل و آب تحت شرایط رفلاکس ۴۵
- جدول (۲-۱۰): محافظت زدایی اکسایشی از متوکسی متیل اترها توسط سیستم اکسایشی پتاسیم برومات / مولیبدنیوم تری اکسید در مخلوط استونیتریل و آب تحت شرایط رفلاکس ۴۸
- جدول (۲-۱۱): مقایسه نتایج حاصل از محافظت زدایی اکسایشی از متوکسی متیل اترها توسط سیستم اکسایشی KBrO_3 / ZrCl_4 / Wet SiO_2 (I) در فاز محلول با نتایج مشابه حاصل از به کارگیری $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ در حضور $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ در فاز جامد (II) و سیستم اکسایشی KBrO_3 / MoO_3 در فاز محلول (III) ۴۹
- جدول ۲-۱۲: اکسایش سولفیدها و تیولها با سیستم اکسایشی پتاسیم برومات / مولیبدنیوم تری اکسید در مخلوط استونیتریل و آب تحت شرایط رفلاکس ۵۰

اکسایش ترکیبات آلی توسط KBrO_3 تسریع شده در حضور MoO_3

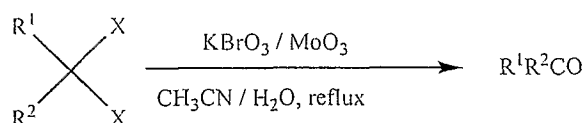
زهرانیستانی

در پروژه حاضر اکسایش الکلها، محافظت زدایی اکسایشی از تری متیل سایلبل اترها، ترا هیدرو پیرانیل اترها و متوکسی متیل اترها با پتاسیم برومات / مولیبدنیوم تری اکسید در مخلوط استونیتریل و آب مورد بررسی قرار گرفته است.

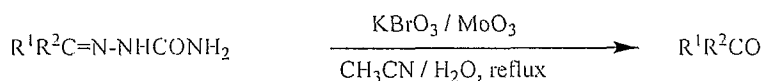


$\text{Y}=\text{H, SiMe}_3, \text{THP, MOM}$

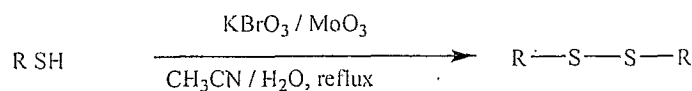
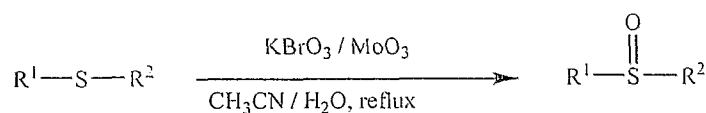
به علاوه می توان به اثر بخش بودن این سیستم در بازیابی گروههای کربونیل از استالها، کتالها و سمی کاربازونها اشاره کرد.



$\text{X}=\text{OAc, OMe}$



همچنین سیستم اکسایشی $\text{KBrO}_3 / \text{MoO}_3$ به خوبی توانایی تبدیل تیولها به دی سولفیدها و سولفیدها به سولفوکسیدهای مربوطه را دارد.

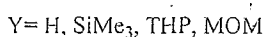
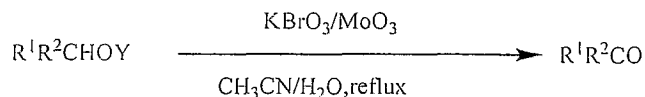


کلید واژه: اکسایش، محافظت زدایی اکسایشی، پتاسیم برومات، مولیبدنیوم تری اکسید، ترکیبات کربونیلی.

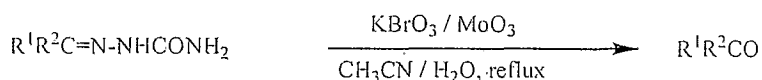
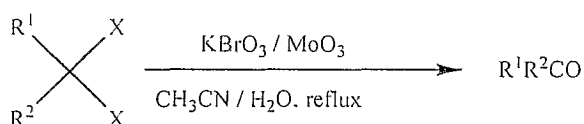
Abstract

Oxidation of organic compounds with KBrO_3 catalyzed by MoO_3 . Zahra Neyestani

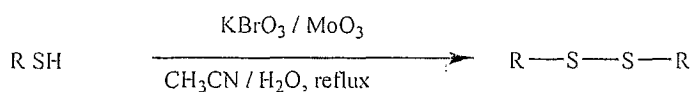
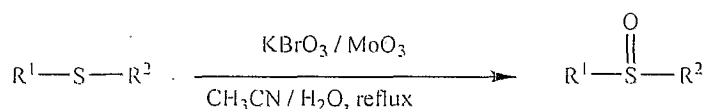
In this study oxidation of alcohols and oxidative deprotection of trimethylsilyl, tetrahydropyranyl and methoxy methyl ethers, is investigated in the presence of $\text{KBrO}_3/\text{MoO}_3$ in a mixture of acetonitril and water.



In addition this reagent system is able to use for the regeneration of the parent carbonyl compounds from acetals, ketals and semicarbazones.



Thiols and sulfides are also quantitatively oxidized to the related disulfides and sulfoxides by using $\text{KBrO}_3 / \text{MoO}_3$ reagent system.



Key words: Oxidation, oxidative deprotection, potassium bromate, molybdenum trioxide, carbonyl compounds.

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱) اکسایش و روشهای انجام آن

اکسایش از جمله مهمترین فرایندهای شیمیایی است که به طور وسیع برای تبدیل گروه های عاملی به یکدیگر مورد استفاده قرار می گیرد. به همین دلیل در سالهای اخیر شاهد مطالعات گسترده ای برای ارائه روشهای مناسب برای انجام این نوع واکنش ها بوده ایم [۱].

به طور کلی اکسایش به واکنش هایی گفته می شود که طی آن ها یک اتم و یا یک گروه اتمی الکترون از دست می دهد و در برخی موارد نیز الکترون بدون ترک کامل مولکول در درون آن جابه جا می شود که این کمبود نسبی الکترون نیز اکسایش نامیده می شود.

یک فرایند اکسایشی از نظر تکنیکی به چند روش انجام می شود.

الف) اکسایش در فاز محلول

۱- شرایط همگن: در شرایط همگن اکسید کننده و اکسید شونده در حلال حل می شوند و بعد از انجام واکنش محصول استخراج می شود. در این سیستم گاهی مراحل استخراج مشکل و طولانی است.

۲- شرایط غیرهمگن: در این سیستم عامل اکسید کننده را به گونه ای انتخاب می کنند که در داخل حلال حل نشود. در این حالت معمولاً مراحل جداسازی راحت تر است و به همین علت در اغلب موارد بهره واکنش بیشتر است [۲].

۳- سیستم دوفازی: در این روش اکسید کننده و اکسید شونده را در دو فاز جداگانه حل نموده و سپس این دو فاز را با هم مخلوط می کنند. برای انجام واکنش مورد نظر می بایست از عوامل انتقال فاز مانند کراون اترها و پورفیرین ها استفاده کرد.

ب) اکسایش در فاز جامد: واکنش فاز جامد واکنشی است که طی آن ماده اولیه و واکنشگر در غیاب حلال یا در حضور مقدار کمی آب در کنار هم قرار داده می شوند. این واکنش ها در دمای اتاق یا تحت حرارت و با هم زدن انجام می پذیرند [۳].

۱-۱-۱) اکسید کننده های شیمیایی

در شیمی آلی بسته به نوع گروه های عاملی مورد مطالعه و شرایط انتخابی از عوامل اکسید کننده گوناگونی استفاده می شود که آن ها را به طور عمده می توان به دو دسته تقسیم کرد:

الف) عوامل اکسنده فلزی: مانند عوامل اکسید کننده بر پایه $(H_2CrO_4, H_2Cr_2O_7) Cr$ ، $(KMnO_4) Mn$ ، $(NaMnO_4)$ ، $(Ag_2CO_3/Celite) Ag$ ، $(RuO_4) Ru$ ، $(OsO_4) Os$ ، $(MoO_5) Mo$ ، Pd ، Al ، Ni ، Ta و Pb [۴] $[Pb(OAc)_4]$.

ب) عوامل اکسنده غیرفلزی: مانند $DMSO$ ، O_2 ، O_3 ، ترکیبات یددار، پرواکسیدها، سلنیم، اکسون و برم.

۱-۱-۲) شیمی برم

برم با عدد اتمی ۳۵، سومین عنصر از عناصر گروه هفتم جدول تناوبی با آرایش الکترونی $4s^2, 4p^5, 3d^{10}, [Ar]$ است که توسط ا.ج. بولارد^۱ در سال ۱۸۲۶ کشف شد. بولارد برم را از طریق واکنش کلر با $MgBr_2$ موجود در آب باتلاق، تهیه کرد. به همین دلیل آن را برم که مشتق کلمه برونوس^۲ به معنای بدبو است، نامگذاری کرد.

علیرغم توانایی برم در تشکیل ترکیب های کووالانسی در حالت اکسایشی +۱ (BrF)، +۳ (BrF_3)، +۵ (BrO_3^-) و +۷ (BrO_4^-) پایدارترین حالت اکسایشی آن -۱ است.

این عنصر یک عامل اکسنده قوی است به طوری که با بیشتر عناصر به ویژه با فلزات در حضور آب به شدت واکنش می شود و مجاورت آن با پوست تاول های شدید ایجاد می کند. ایزوتوپ های اصلی برم ^{79}Br و ^{81}Br هستند که به ترتیب به مقدار ۵۰/۶۹٪ و ۴۹/۳۱٪ در طبیعت یافت می شوند.

محصولات شامل برم در کشاورزی، سیستم فاضلاب و برای جلوگیری از آتش سوزی مورد استفاده قرار می گیرند. همچنین بعضی از ترکیبات برم دار به عنوان داروی مسکن به کار می روند [۵].

برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی این عنصر در جدول ۱ مشاهده می شود.

جدول ۱-۱: برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی برم [۶-۱۰]

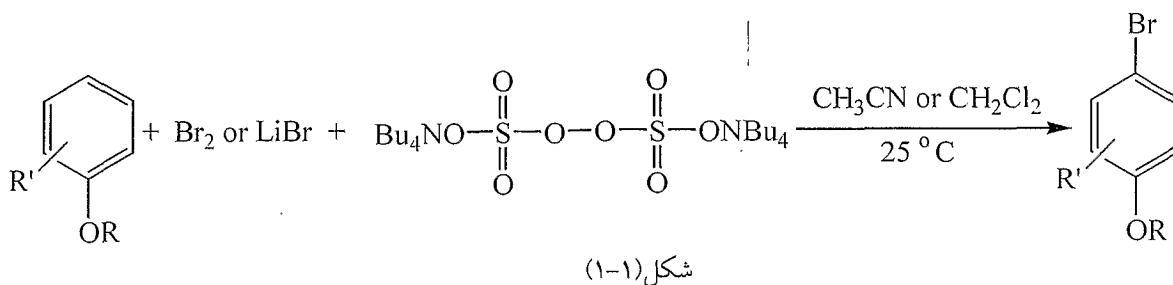
فاز	مایع
دانسیته	$Br_2, liquid 3.1028 \text{ gr/cm}^{-3}$
نقطه ذوب	265.8 K, -1.2 °C
نقطه جوش	332 K, 58.8 °C
گرمای ذوب	10.577 KJ / mol
گرمای تبخیر	29.96 KJ / mol
گرمای ظرفیت	75.69 KJ / mol

ساختار کریستالی	ارترومبیک
حالت اکسایشی	اکسیداسیون قوی
الکترون گاتیویته	2.96
انرژی یونیزاسیون	1 st : 11339 KJ / mol 2 nd: 2103 KJ / mol 3 rd : 3470 KJ / mol
شعاع اتمی	115 pm
شعاع کووالانسی	114 pm

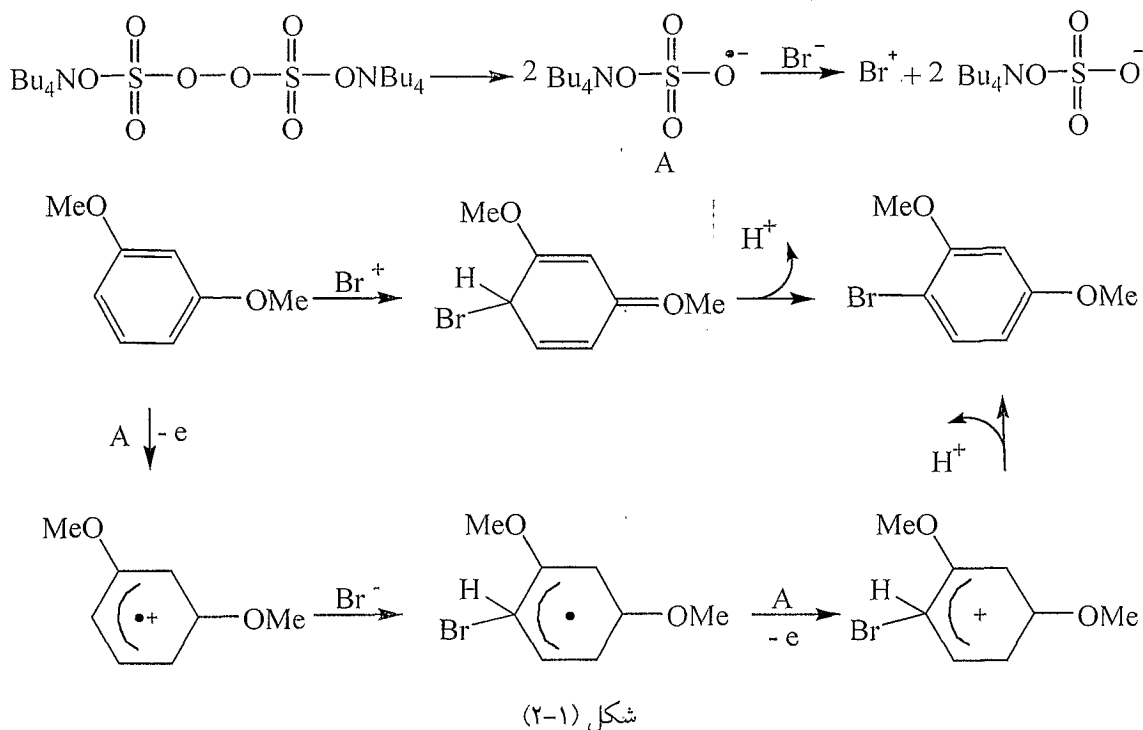
^۱ A. J. Bolard
^۲ Boronose

از برم مانند سایر هالوزن ها در واکنش های گوناگونی در شیمی آلی استفاده می شود که در ادامه به شرح مختصری در مورد برخی از آن ها می پردازیم.

بروماسیون دسته وسیعی از ترکیبات آروماتیک دارای استخلاف الکترون دهنده مثل هیدروکسی، متوکسی یا آمینو به طور فضاگزینی به وسیله واکنش با Br_2 یا $LiBr$ در حضور تترابوتیل آمونیوم پراکسی دی سولفات تحت شرایط ملایم در استونیتریل با راندمان عالی انجام شود (شکل ۱-۱) [۱۱].

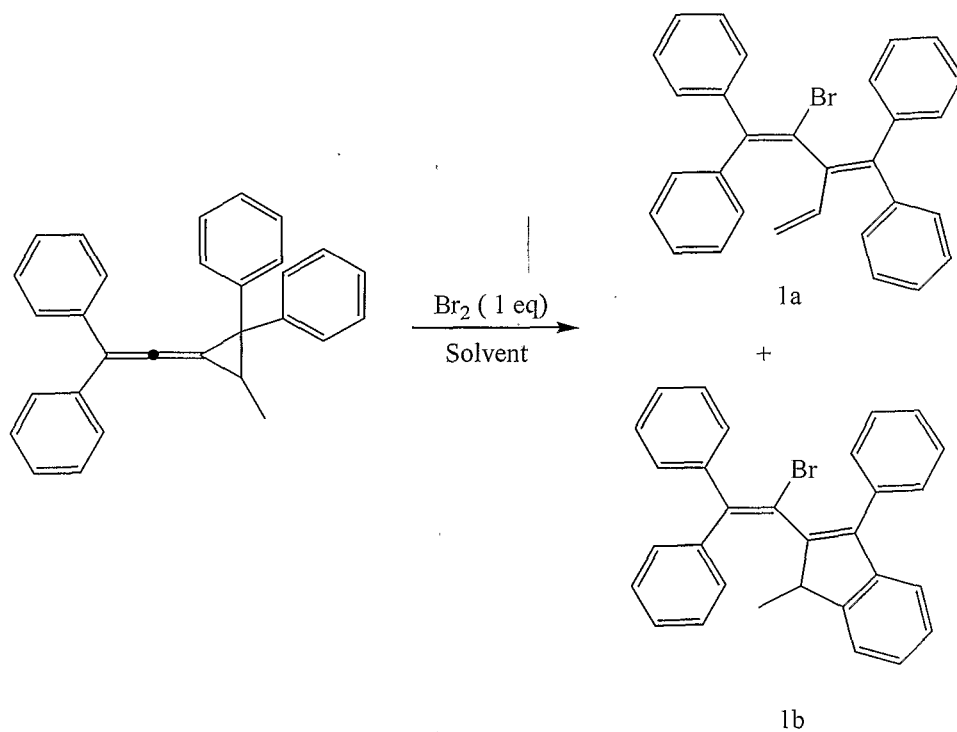


مکانیسم پیشنهادی برای بروماسیون با $LiBr$ و تترابوتیل آمونیوم پراکسی دی سولفات در شکل (۲-۱) مشاهده می شود.



واکنش افزایش دی آریل وینیلیدین سیکلو پروپان^۱ منجر به تولید مشتقات ایندین^۲ با استخلاف برم می شود. مشتقات تری ان همچنین می توانند در شرایط ملایم با راندمان بالا، با یکدیگر مزدوج شوند (شکل ۳-۱) [۱۲].

^۱ Diaryl vinylidene cyclopropane
^۲ Indene

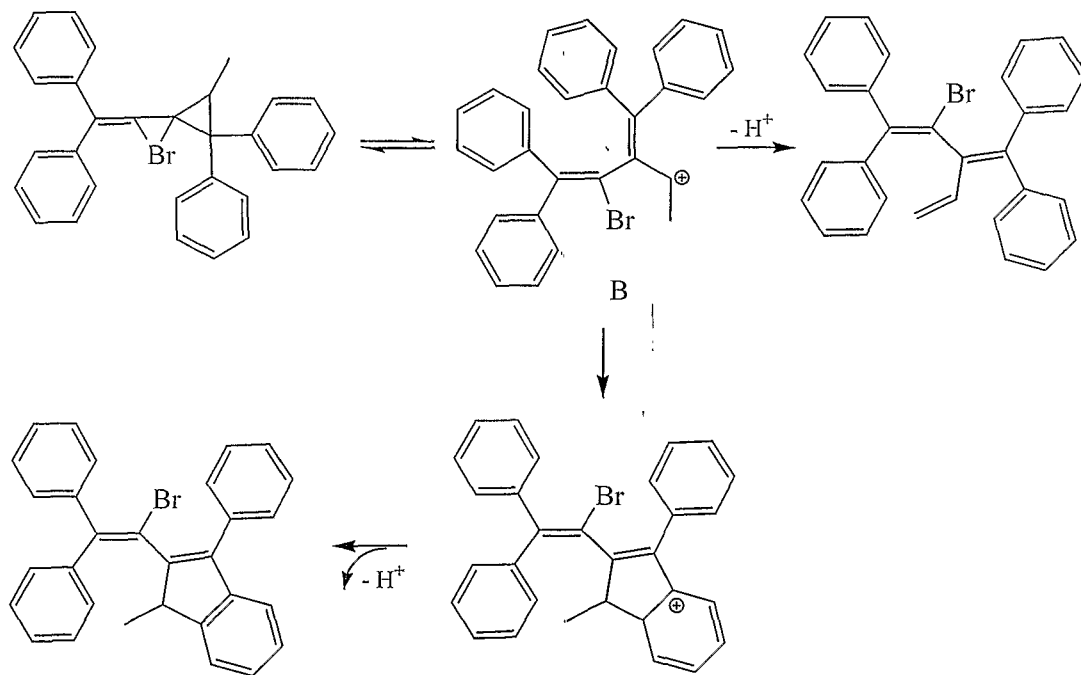


شکل (۳-۱)

ترکیب 1a در مدت زمان ۱۰ دقیقه از واکنش در حلال CH_2Cl_2 و ترکیب 1b در مدت زمان مشابه در حلال Et_2O حاصل

می شود.

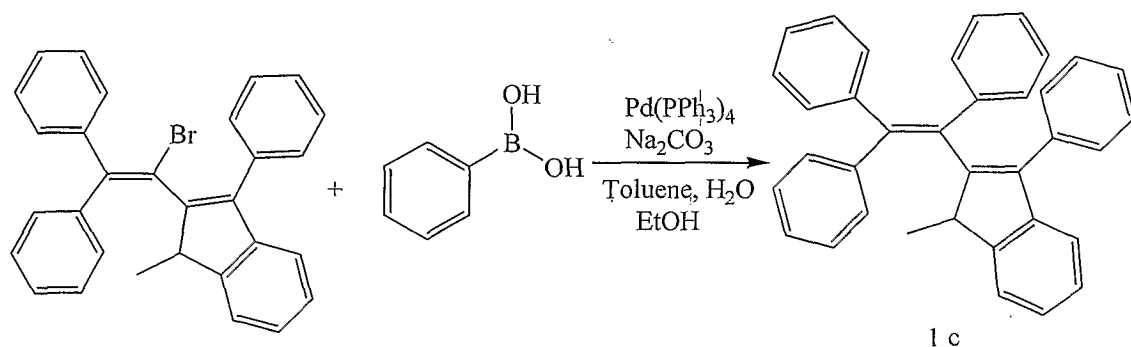
مکانیسم نشان داده شده در شکل (۴-۱) برای انجام این واکنش پیشنهاد شده است.



شکل (۴-۱)

از واکنش میان ترکیب 1a و PhB(OH)_2 می توان ترکیب 1c را به دست آورد. این واکنش به واکنش جفت شدن

سوزوکی¹ معروف است (شکل ۵-۱).

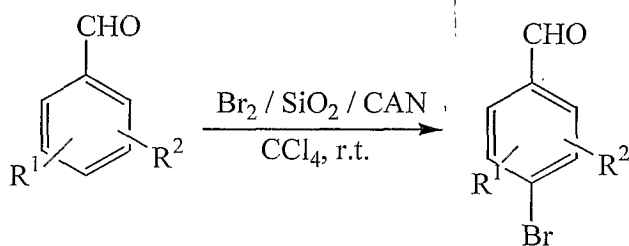


شکل (۵-۱)

آلدئیدهای آروماتیک برم دار شده ترکیبات مهمی هستند که به عنوان ماده مشکله برخی فراورده های طبیعی و لیگاندهایی که

به طور وسیع در کاتالیزورهای نامتقارن به کار می روند، مورد استفاده قرار می گیرند. برم دار شدن آلدئیدهای آروماتیک به طور

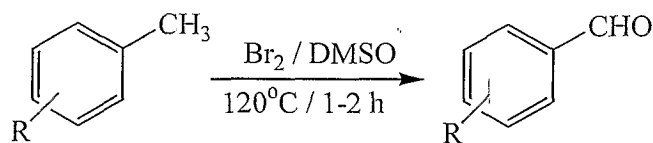
انتخابی در دمای اتاق در حضور SiO_2 و سربیک آمونیوم نیترات (CAN) انجام می پذیرد (شکل ۶-۱) [۱۳].



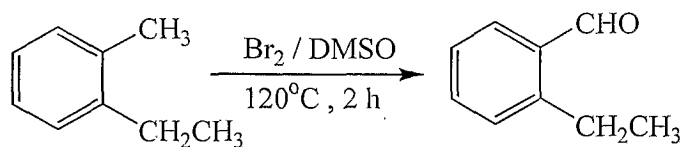
شکل (۶-۱)

اکسایش متیل آرن ها به آلدئیدهای مربوطه در حضور سیستم کاتالیزوری ملایم $\text{Br}_2 / \text{DMSO}$ انجام می شود. واکنش

برروی تولوئن و مشتقات آلکیل دار آن به طور کاملاً شیمی گزین به انجام می رسد (شکل ۷-۱) [۱۴].



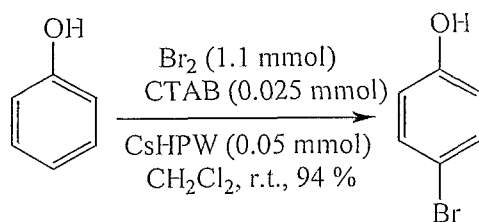
$\text{R} = \text{H}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{NO}_2, \text{OMe}, \text{Me}, \text{Et}, \text{CHO}$



شکل (۷-۱)

¹ Suzuki coupling reaction

برم دار شدن فضاگزين فنل ها و تركيبات آروماتيک با استفاده از Br₂ در حضور يک سيستم کاتاليزوري غيرهمگن Cetyl trimethyl ammonium bromide/CS_{2.5}H_{0.5}PW₇₂O₄₀ با راندمان بالا انجام مي پذيرد. در اين شرايط فنل هاي داراي گروه هاي الکترون دهنده به سرعت و به طور انتخابي با راندمان بالا در موقعيت پارابرم دار مي شوند. همچنين تحت شرايط مشابه تركيبات آروماتيک چند حلقه اي در صورت کنترل غلظت برم به طور موثر به محصولات منو بروم تبديل مي شوند (شکل ۸-۱) [۱۵]. در جدول (۲-۱) برخي نتايج حاصل از اين نوع واکنش ها آورده شده است.

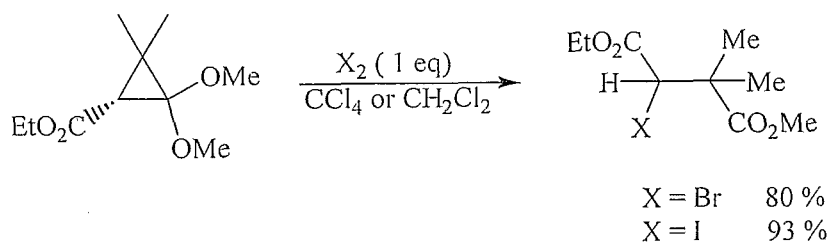
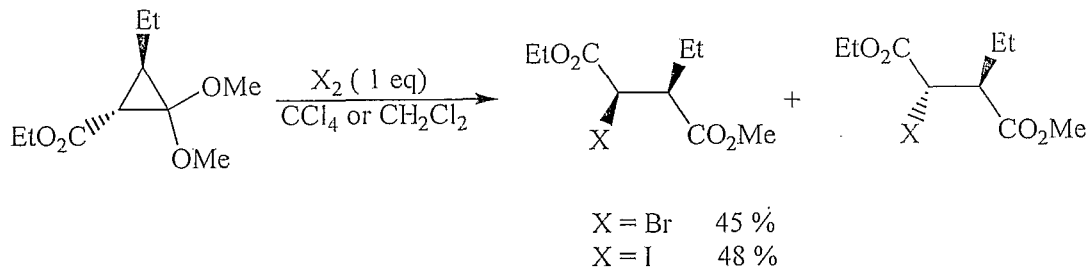
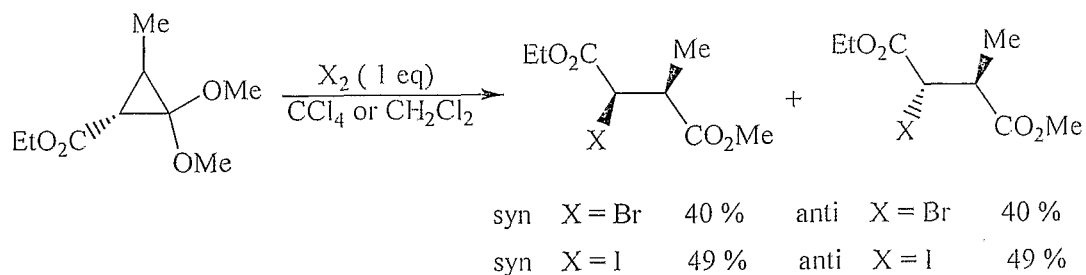


شکل (۸-۱)

جدول ۲-۱: برخي نتايج حاصل از برم دار شدن مشتقات فنل

Substra	Time(min)	Product	Yeild %
o-Cresol	15	4-Bromo-o- cresol	92
2-Naphthol	15	1-Bromo-2-Naphthol	91
Anisole	10	4-Bromoanisole	97
N,N-dimethyl aniline	10	4-Bromo, N,N-dimethyl aniline	97
Acetanilide	10	4-Bromoacetanilide	98

سيستم هاي اتيل ۲ و ۲-دي متوکسي سيکلوپروپان کربوکسيلات در CCl₄ يا CH₂Cl₂ به آساني با Br₂ و I₂ وارد واکنش شده و آنالوگ هاي ۲- اتوکسي سيس و ترانس را با راندمان بالا به دست مي دهند. برم دار کردن اين دسته از تركيبات در حضور بيريدين، NBS و تري متيل فسفات نيز انجام مي پذيرد (شکل ۹-۱) [۱۶].



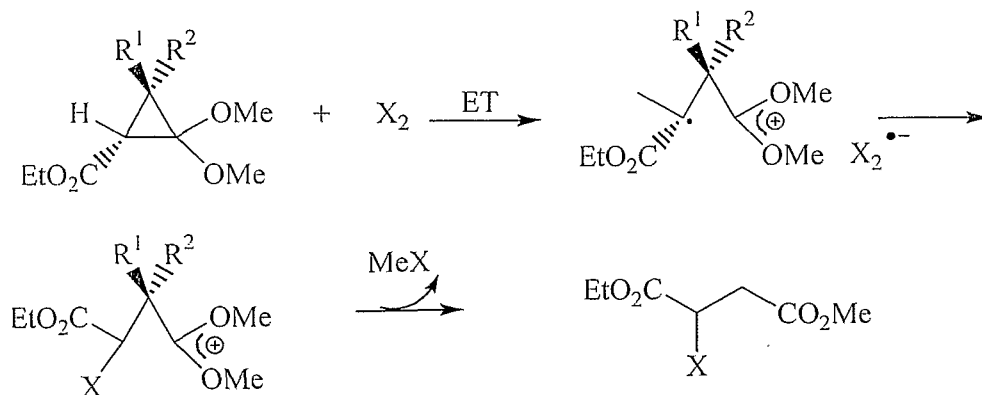
شکل (۹-۱)

مکانیسم انجام واکنش به صورت زیر توضیح داده می شود:

انتقال یک الکترون از پیوند C₁-C₂ از سیکلوپروپان به هالوژن یک کاتیون-رادیکال پایدار را تولید می کند. این کاتیون-

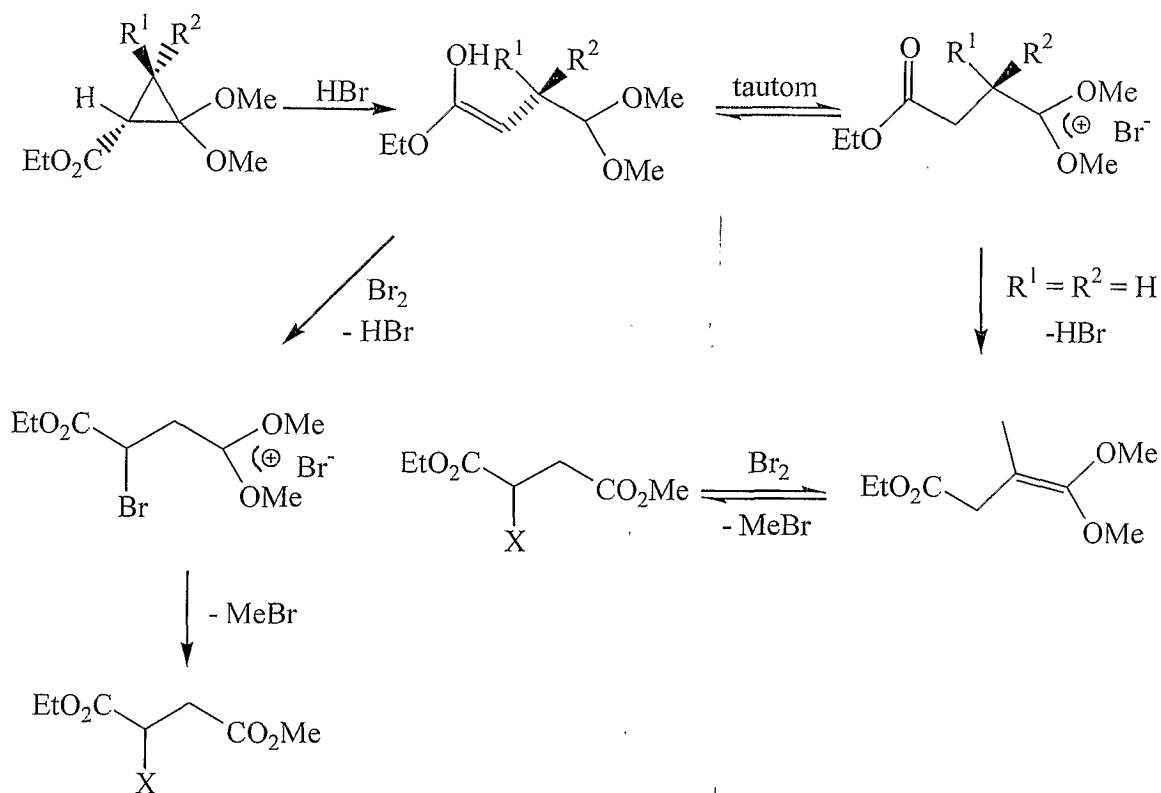
رادیکال مسطح بوده و محتمل هالوژناسیون از دو طرف صفحه می شود که نتیجه آن بدست آمدن یک مخلوط دیاستروئیک با

گذشتن از چند حد واسط است (شکل ۱۰-۱).



شکل (۱۰-۱)

حضور HBr و Br₂ مکانیسم رقابتی برم دار شدن را تغییر می دهد (شکل ۱-۱۱).



شکل (۱-۱۱)

افزایش Br₂ به پیوند دو گانه C=C یکی از واکنش های معمولی در ترکیبات سیر نشده است. طبیعت حد واسط به ساختار سوبسترا و شرایط واکنش بستگی دارد. حد واسط پل دار با یون برمونیوم درگیر برم دار شدن می شوند و محصول افزایشی آنتی را حاصل می کنند. برم دار کردن سیستم های دو حلقه ای سیر نشده منجر به نوآرایی ساختار مولکولی می شود (شکل ۱-۱۴) [۱۷]. به عنوان مثال افزایش الکترون دوستی برم به بنزوبوران دی ان، منجر به تشکیل محصول حاصل از نوآرایی واگنر-مروین^۱ می شود.

^۱ Wagner-Merwein rearrangement