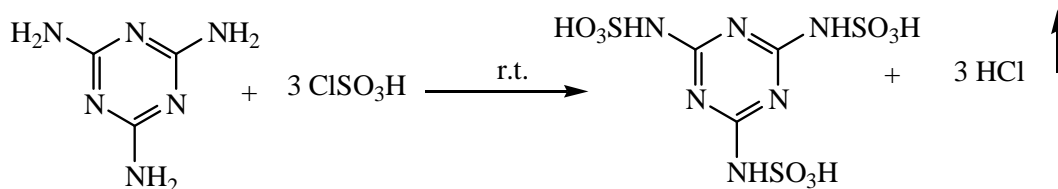
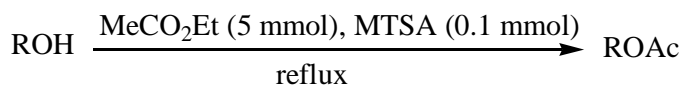
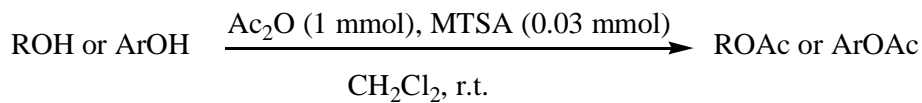
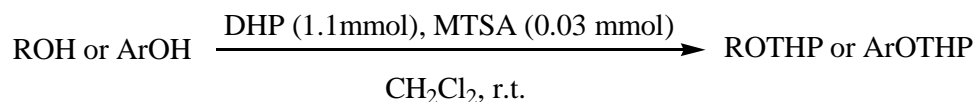
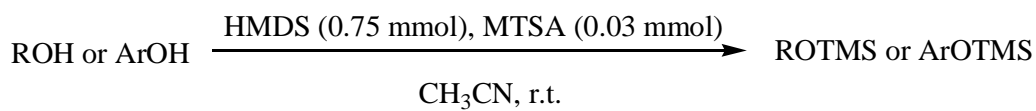


معرفی ملامین تری سولفونیک اسید به عنوان یک واکنشگر مؤثر در واکنش های آلی
جلال البادی

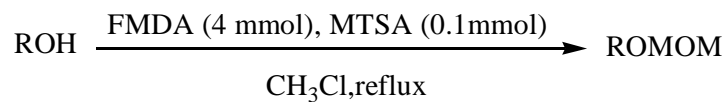
در پروژه حاضر ملامین تری سولفونیک اسید (MTSA) به عنوان یک واکنشگر جدید و موثر برای واکنش های آلی معرفی شده است.



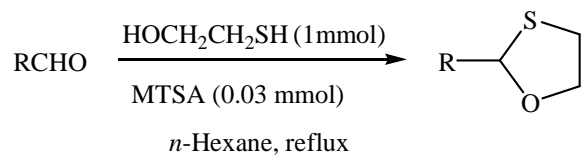
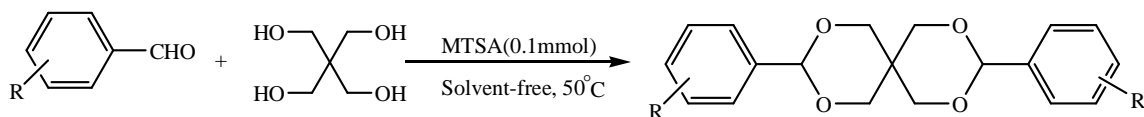
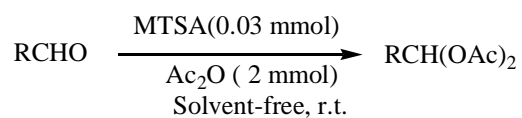
این واکنشگر به خوبی قادر است فرایند تبدیل الکلها و فنلها به تری متیل سایلیل اترها، تتراهیدروپیرانیل اترها و استرهای استات مربوطه را تسریع نماید.



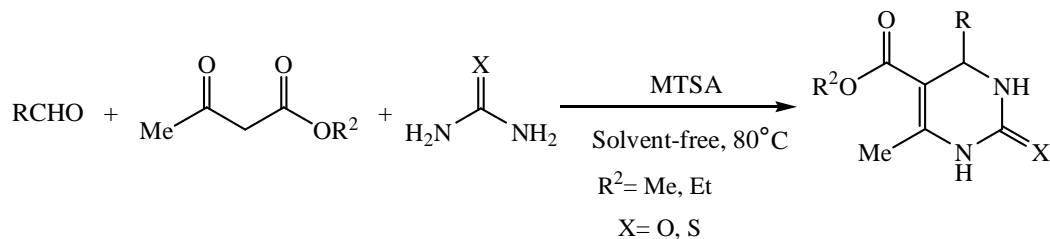
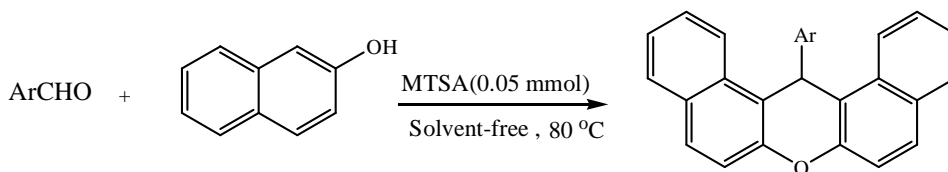
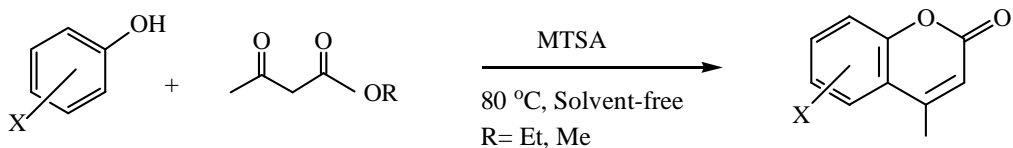
MTSA همچنین می تواند به عنوان یک کاتالیزور موثر برای محافظت از الکلها به صورت مشتقات متوکسی متیل اتر مربوطه مورد استفاده قرار بگیرد.



تبدیل آلدهیدها به ۱،۱-دی استات ها، استالهای پنتا اریتریتول و ۱،۳-اکساتیولانها از جمله واکنش های مهم دیگری است که در حضور MTSA تسریع می شوند.



همچنین این کاتالیزور می تواند با قابلیت بالا در سنتز کومارین ها ، زانتن ها و ۴،۳- دی هیدرو پیریمیدین ان ها مورد استفاده قرار بگیرد.

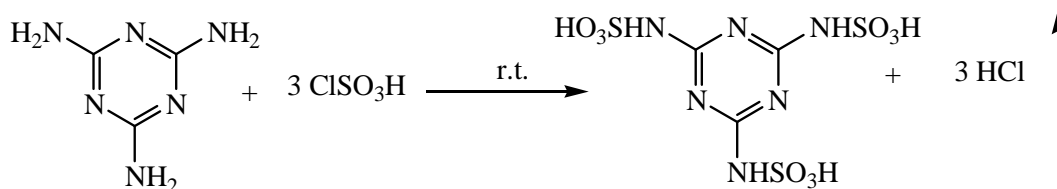


کلید واژه: ملامین تری سولفونیک اسید، آسیلال، استال، کومارین ، دی هیدروپیریمیدین ، زانتن، سایلیل اتر، تتراهیدروپیرانیل اتر، متوکسی متیل اتر.

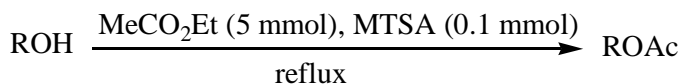
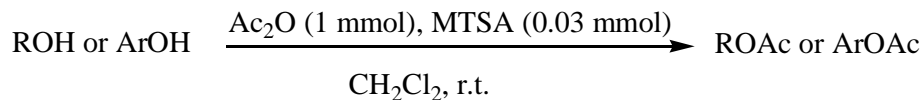
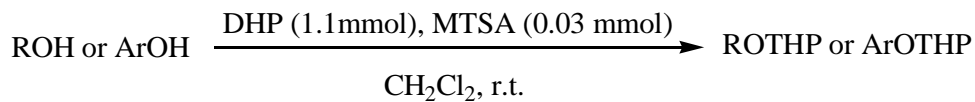
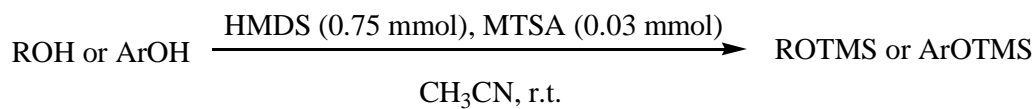
Abstract

Introduction of melamine trisulfonic acid as an efficient reagent in organic reactions Jalal albad

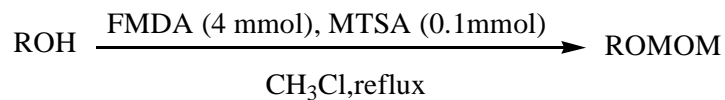
In this study, melamine trisulfonic acid (MTSA) is introduced as a new and efficient reagent for organic reactions.



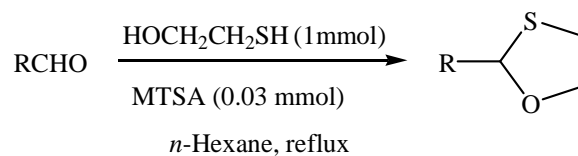
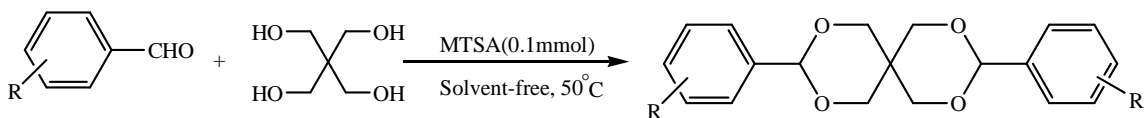
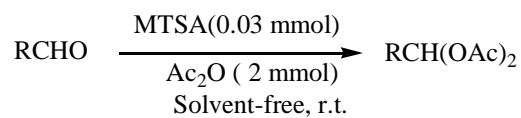
This reagent is efficiently able to catalyze the conversion of alcohols and phenols to their corresponding trimethylsilyl ethers, tetrahydropyranyl ethers and acetates.



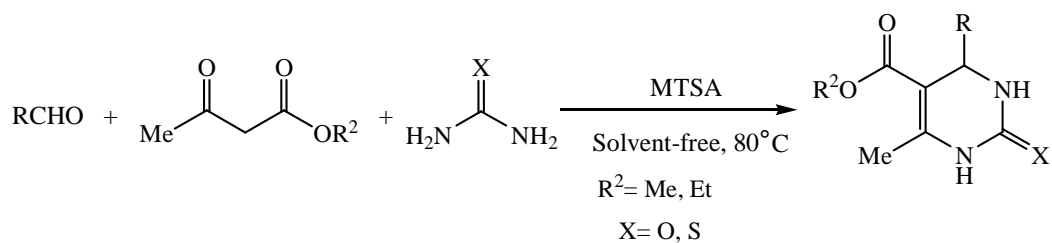
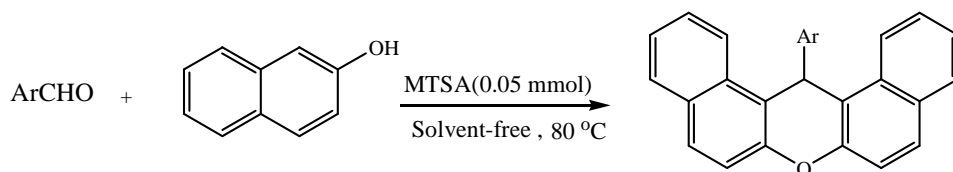
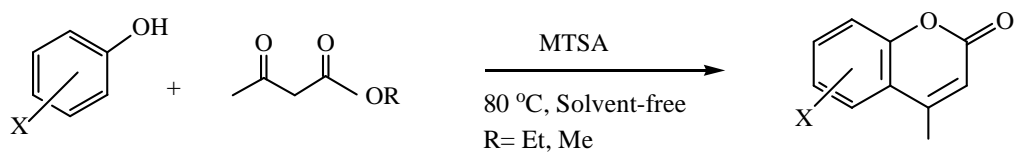
MTSA is also can be used for the promotion of the methoxymethylation of alcohols.



Conversion of aldehydes to their corresponding 1,1 diacetates , pentaerythritol acetates and 1,3- oxathiolanes is the other important use of MTSA as a catalyst.



In addition, this reagent was used for the synthesis of coumarins, xanthenes and 3,4-dihydropyrimidine ones .



Key words: MTSA, Acylals, Acetals, Trimethylsilyl ethers, Tetrahydropyranyl ethers, Methoxy methyl ethers, Coumarins, Dihydropyrimidine, Xanthenes.

فهرست م

فحه	عنوان
ژ	چکیده فارسی
ص	چکیده انگلیسی
ف ل اول مقدمه و ت وری	
2	2-1) تری کلرو ایزوسیانوریک اسید (TCCA)
2	1-2-1) واکنش های اکسایشی
3	1-1-2-1) اپوکسی دار کردن ترکیبات کربونیلی سیر نشده β, α
3	2-1-2-1) اپوکسی دار کردن الکن ها
4	3-1-2-1) اکسایش یورازول ها و بیس یورازول ها
4	2-2-1) تهیه دی هیدروپیریمیدین ان ها (واکنش بایجنیلی)
5	3-2-1) تهیه تتراهیدروپیرانیل اترها
6	4-2-1) تهیه استرها
7	3-1) 1، 3، 5- دی برم-5، 5- دی متیل هیدانتوئین (DBH)
8	1-3-1) برم دار کردن فنل ها
8	2-3-1) N- نیتروزدار کردن آمین ها
9	3-3-1) فلوئوردار کردن دی سولفیدها
10	4-3-1) تهیه سایلیل اترها
10	4-1) سولفامیک اسید H_2NSO_3H
11	1-4-1) تهیه آریل-H14- دی بنزو زانتن ها
12	2-4-1) محافظت از گروه عاملی کربونیل
12	3-4-1) محافظت از آمین ها
13	4-4-1) تهیه ترکیبات بتا آمینو کربونیل
14	5-1) پاراتولون سولفونیک اسید (<i>p</i> -TSA)
13	1-5-1) تهیه مشتقات گوناگون از زانتن ها و بنزوزانتن ها
15	2-5-1) نوآرایی بکمن
16	6-1) واکنشگرهای بر پایه ساخارین دارای استخلاف بر روی اتم نیتروژن
16	1-6-1) باز شدن حلقه اپوکسید
17	2-6-1) هالوژناسیون ترکیبات آروماتیک
17	3-6-1) اکسایش تیول ها
18	4-6-1) تهیه سایلیل اترها
19	5-6-1) تهیه بیس ایندولیل متان ها
20	6-6-1) محافظت از عامل کربونیل

20	7-1-N - هالو سولفونامیدها
20	1-7-1) بروماسیون ترکیبات آروماتیک
21	2-7-1) اکسایش آمین ها
22	3-7-1) محافظت زدایی اکسایشی
23	4-7-1) تهیه استرها
24	8-1-N - هالوفتالیمیدها (NXP)
24	1-8-1) شکست پیوند دوگانه کربن - نیتروژن
25	2-8-1) اکسایش تیول ها
26	3-8-1) برم دار کردن ترکیبات آروماتیک
26	4-8-1) کلردار کردن ترکیبات آلی
27	9-1) تری کلروملامین (TCM)
28	1-9-1) اکسایش الکل ها
28	2-9-1) تهیه سایللیل اترها

فصل دوم : بحث و نتیجه گیری

31	1-2) مقدمه
31	2-2) روش تهیه ملامین تری سولفونیک اسید (MTSA)
32	3-2) تهیه استرها
33	1-3-2) استری شدن الکلها توسط استیک انیدرید در حضور MTSA
36	2-3-2) استری شدن فنلها و آمینها توسط استیک انیدرید در حضور MTSA
40	3-3-2) مکانیسم واکنش استیله شدن توسط استیک انیدرید در حضور MTSA
40	4-2) استری شدن الکلها توسط اتیل استات در حضور MTSA
45	1-4-2) مکانیسم واکنش استیله شدن الکل ها توسط اتیل استات در حضور MTSA
46	5-2) تهیه تتراهیدروپیرانیل اترها
46	1-5-2) تهیه تتراهیدرو پیرانیل اترها در حضور MTSA
49	2-5-2) بررسی تتراهیدروپیرانیه شدن فنلها در حضور MTSA
51	3-5-2) مکانیسم تهیه THP اترها در حضور MTSA
52	6-2) تهیه سایللیل اترها
52	1-6-2) تهیه سایللیل اترها از الکل ها و فنل ها در حضور MTSA
59	2-6-2) مکانیسم سایللیله شدن گروه هیدروکسی در حضور MTSA
60	7-2) تهیه متوکسی متیل اترها
60	1-7-2) تهیه متوکسی متیل اترها در حضور MTSA
64	2-7-2) مکانیسم متوکسی متیله شدن الکلها در حضور MTSA
64	8-2) تهیه استالها
65	1-8-2) تهیه 1,3-اکساتیولانها در حضور MTSA
69	2-8-2) تهیه استالهای پنتا اریتریتول در حضور MTSA
72	9-2) تهیه آسیلالها

73	2-9-1) تهیه آسیالها در حضور MTSA
76	2-9-2) مکانیسم تهیه ۱،۱- دی استات ها از آلدهیدها MTSA
77	2-10-10) تهیه دی هیدروپیریمیدین ان ها (DHPMS)
77	2-10-1) تهیه دی هیدروپیریمیدین ان ها تسریع شده در حضور MTSA در غیاب حلال
82	2-10-2) مکانیزم تهیه دی هیدروپیریمیدین ان ها کاتالیز شده در حضور MTSA
83	2-11-1) تهیه کومارین ها
83	2-11-1) تهیه کومارین ها در حضور MTSA در فاز جامد
88	2-11-2) مکانیزم تهیه کومارین ها در حضور MTSA
88	2-12-1) تهیه زانتن ها
89	2-12-1) تهیه زانتن ها در حضور MTSA در فاز جامد
92	2-6-2) مکانیزم تهیه آریل-14H- دی بنزوزانتن ها در حضور MTSA
93	چ و نتیجه گیری
94	پیشنهاد برای کارهای آینده

فصل سوم: کارهای عملی

96	3) تکنیکهای عمومی
96	3-1-1) تهیه ملامین تری سولفونیک اسید (MTSA)
97	3-2-2) روش عمومی استری کردن الکلها، فنلها و آمین ها با استیک انیدرید در حضور تری ملامین سولفونیک اسید در حلال دی کلرومتان در دمای اتاق
97	3-2-1) استری شدن 3- نیترو بنزیل الکل با استیک انیدرید در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در حلال دی کلرومتان در دمای اتاق (روش کار نمونه)
98	3-3-3) روش عمومی استری کردن الکلها با اتیل استات در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در شرایط رفلکس
98	3-3-1) استری شدن 3- فنیل-1- پروپانل با اتیل استات در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در شرایط رفلکس (روش کار نمونه)
98	3-4-4) روش عمومی تهیه تتراهیدروپیرانیل اترها از الکلها توسط 3،4- دی هیدرو-2H- پیران در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در حلال دی کلرومتان و در دمای اتاق
99	3-4-1) تهیه تتراهیدروپیرانیل اتر از 2- کلرو بنزیل الکل توسط 3،4- دی هیدرو-2H- پیران در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در حلال دی کلرومتان و در دمای اتاق (روش کار نمونه)
99	3-4-2) روش عمومی تهیه تتراهیدروپیرانیل اترها از فنل ها توسط 3،4- دی هیدرو-2H- پیران در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در حلال دی کلرومتان و در شرایط رفلکس
100	3-4-3) تهیه تتراهیدروپیرانیل اتر از 4- متوکسی فنل توسط 3،4- دی هیدرو-2H- پیران در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در حلال دی کلرومتان و در شرایط رفلکس (روش کار نمونه)
100	3-5-5) روش عمومی تهیه سایلیل اترها از الکلها و فنل ها توسط هگزامتیل دی سیلازان (HMDS) در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در حلال استونیتریل در دمای اتاق
101	3-5-1) تهیه سایلیل اتر از 4- کلروبنزیل الکل توسط هگزامتیل دی سیلازان در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در حلال استونیتریل و دمای اتاق (روش کار نمونه)
101	3-6-6) روش عمومی تهیه متوکسی متیل اترها از الکلها توسط فرمالدهید دی متیل استال (FDMA) در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در حلال کلروفرم تحت شرایط رفلکس

- 101 1-6-3) تهیه متوکسی متیل اتر از 2- برموبنزئیل الکل توسط فرمالدهید دی متیل استال (FDMA) در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در حلال کلروفرم و شرایط رفلاکس (روش کار نمونه)
- 102 7-3) روش عمومی تهیه 3،1-اکساتیولانها از آلدهیدها به وسیله 2-مرکاپتواتانل در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در حلال هگزان نرمال و شرایط رفلاکس
- 103 1-7-3) تهیه 3،1-اکساتیولان از 4-کلروبنزآلدهید به وسیله ملامین تری سولفونیک اسید در حلال هگزان نرمال و در شرایط رفلاکس (روش کار نمونه)
- 103 8-3) روش عمومی تهیه استالهای پنتا اریتریتول از آلدهیدها در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در غیاب حلال و در دمای 50°C
- 104 1-8-3) تهیه استال پنتا اریتریتول از 4-متیل بنزآلدئید در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در غیاب حلال و در دمای 50°C (روش کار نمونه)
- 104 2-8-3) تهیه سایر مشتقات استالهای پنتا اریتریتول از آلدهیدها در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در غیاب حلال و در دمای 50°C
- 108 9-3) روش عمومی تهیه 1،1-دی استات ها توسط انیدرید استیک در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در غیاب حلال در دمای اتاق
- 108 1-9-3) تهیه 1،1-دی استات از 3-کلروبنزآلدهید توسط استیک انیدرید در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در غیاب حلال (روش کار نمونه)
- 109 10-3) روش عمومی تهیه 4،3-دی هیدرو پیریمیدین-2-(H1)-ان ها و تیون ها در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در غیاب حلال و در دمای 80°C
- 109 1-10-3) تهیه 5-اتوکسی کربونیل-6-متیل-4،3-دی هیدرو پیریمیدین-2-(H1)-ان از بنزآلدئید در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در غیاب حلال و در دمای 80°C (روش کار نمونه)
- 110 2-10-3) تهیه سایر مشتقات 4،3-دی هیدرو پیریمیدین-2-(H1)-ان (تیون) در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در غیاب حلال و در دمای 80°C
- 114 11-3) روش عمومی تهیه کومارین ها در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در غیاب حلال در دمای 80°C
- 114 1-11-3) تهیه 8،7-دی هیدروکسی -4-متیل کومارین در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در غیاب حلال و در دمای 80°C (روش کار نمونه)
- 115 2-11-3) تهیه سایر مشتقات کومارین در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در غیاب حلال و در دمای 80°C
- 118 12-3) روش عمومی تهیه 14-آریل -14H-دی بنزو زانتن ها در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در غیاب حلال و در دمای 80°C
- 118 1-12-3) تهیه 14-فنیل-14H-دی بنزو زانتن در حضور ملامین تری سولفونیک اسید در غیاب حلال و در دمای 80°C (روش کار نمونه)
- 118 2-12-3) تهیه سایر مشتقات دی بنزو زانتن هادر حضور ملامین تری سولفونیک اسید در غیاب حلال و در دمای 80°C

فهرست جداول

فحه	عنوان
33	جدول (1-2): شرایط ومقادیر مولی بهینه در استری شدن 4-کلروبنزیل الکل توسط استیک انیدرید در حضور MTSA
33	جدول (2-2): استری شدن الکلها به وسیله استیک انیدرید در حضور MTSA در حلال دی کلرومتان در دمای اتاق
36	جدول (3-2): استیله شدن فنلها و آمینها توسط استیک انیدرید در حضور MTSA در حلال دی کلرومتان در دمای اتاق
38	جدول (2-4): مقایسه برخی از نتایج بدست آمده برای استیله کردن الکل ها و فنل ها در حضور MTSA (1)، با نتایج مشابه گزارش شده توسط BiCl_3 (2) [79] ، و بیس (سیکلو پنتادی انیل) زیر کونیم دی کلرید (3) [80]
41	جدول (5-2): شرایط ومقادیر مولی بهینه در استری شدن 4-کلروبنزیل الکل توسط اتیل استات در حضور MTSA
41	جدول (6-2): استری شدن الکلها و فنلها با توسط اتیل استات در حضور MTSA تحت شرایط رفلاکس
44	جدول (7-2): استیله کردن کردن شیمی گزین الکلها در حضور آمینها، و فنولها توسط اتیل استات در حضور MTSA
45	جدول (2-8): مقایسه برخی نتایج بدست آمده از استیله شدن الکل ها توسط اتیل استات در حضور MTSA (1)، با نتایج مشابه گزارش شده توسط $\text{K}_5\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II) [81] و $\text{PCl}_3\text{-n}(\text{SiO}_2)_n$ (3) Silphos [82]
46	جدول (9-2): شرایط ومقادیر مولی بهینه در تهیه THP اترها از الکلها توسط DHP در حضور
47	جدول (10-2): تهیه THP اترها از الکلها توسط DHP در حضور MTSA
49	جدول (11-2): تهیه THP اترها از فنلها توسط DHP در حضور MTSA تحت شرایط رفلاکس
51	جدول (12-2): مقایسه برخی از نتایج بدست آمده برای تتراهیدروپیرانیه کردن الکلها در حضور MTSA (1) با نتایج مشابه گزارش شده از LiOTf (2) [83] و $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (3) [84]
52	جدول (13-2): شرایط ومقادیر مولی بهینه در سایلبل دار کردن الکلها HMDS در حضور MTSA
53	جدول (14-2): تهیه سایلبل اترها از الکلها توسط HMDS در حضور MTSA در حلال استونیتریل تحت دمای اتاق
56	جدول (15-2): تهیه سایلبل اترها از فنل ها توسط HMDS در حضور MTSA در حلال استونیتریل تحت دمای اتاق
58	جدول (16-2): سایلبله کردن شیمی گزین الکلها و فنلها در حضور آمینها، و تیولها توسط HMDS در حضور MTSA
59	جدول (17-2): مقایسه برخی از نتایج بدست آمده از سایلبله کردن الکلها با HMDS در حضور MTSA (1) با نتایج مشابه گزارش شده توسط Sulfonic acid (2) [85] و $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$ (3) [86]
60	جدول (18-2): شرایط ومقادیر مولی بهینه در متوکسی متیل دار کردن 4-کلروبنزیل الکل توسط FDMA در حضور MTSA
61	جدول (19-2): اتری شدن الکلها به وسیله FMDA در حضور MTSA در حلال کلروفرم و در شرایط رفلاکس
63	جدول (20-2): مقایسه برخی از نتایج بدست آمده برای متوکسی متیل اتری شدن الکل ها در حضور MTSA (1)، با نتایج مشابه گزارش شده توسط $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$ (2) [87] و سیلیکاسولفوریک اسید (3) [88]
65	جدول (21-2): شرایط ومقادیر مولی بهینه در تهیه S ₂ O ₈ - استال از 4-کلروبنزآلدهید توسط 2- مرکاپتو اتانل در حضور MTSA در شرایط رفلاکس

- 67 جدول (22-2): اکسا تیواستالیزه شدن آلدهیدها توسط 2- مرکاپتو اتانل در حضور MTSA در حلال هگزان نرمال و تحت شرایط رفلاکس
- 69 جدول (23-2): شرایط و مقادیر مولی بهینه در تهیه استالهای پنتاریتریتول در حضور MTSA در غیاب حلال
- 70 جدول (24-2): تهیه استالهای پنتاریتریتول در حضور MTSA در دمای 50 درجه سانتیگراد
- 72 جدول (25-2): مقایسه نتایج حاصل از تهیه استال پنتاریتریتول از بنزالدئید در حضور MTSA و کاتالیزورهای دیگر
- 73 جدول (26-2): شرایط و مقادیر مولی بهینه در آسیله شدن 4-متیل بنزآلدهید توسط استیک انیدرید در حضور MTSA در شرایط بدون حلال تحت دمای اتاق
- 74 جدول (27-2): تهیه 1،1- دی استات ها از آلدهیدها توسط استیک انیدرید در حضور MTSA در غیاب حلال تحت دمای اتاق
- 76 جدول (28-2): مقایسه برخی از نتایج بدست آمده برای تهیه 1،1- دی استات از آلدهیدها در حضور MTSA (1)، با نتایج مشابه گزارش شده توسط PTSA (2) [104] و Sulfamic acid (3) [105]
- 78 جدول (29-2): شرایط و مقادیر مولی بهینه جهت تهیه دی هیدروپیریمیدین ان ها در حضور MTSA در فاز جامد
- 78 جدول (30-2): تهیه برخی از 3،4- دی هیدروپیریمیدین -2- (H1) - ان ها و تیون ها در حضور MTSA در فاز جامد تحت دمای 80 درجه سانتیگراد
- 80 جدول (31-2): نتایج حاصل از بازیابی کاتالیزگر در تهیه 5- اتوکسی کربونیل -6- متیل -3،4- دی هیدرو پیریمیدین 2- (H1) - ان از بنزآلدئید
- 81 جدول (32-2): مقایسه نتایج بدست آمده از تهیه دی هیدرو پیریمیدین -2- (H1) - ان ها از بنزالدئید، اوره و اتیل استو استات در حضور ملامین تری سولفونیک اسید با نتایج مشابه بدست آمده در حضور کاتالیز گرهای دیگر
- 83 جدول (33-2): شرایط و مقادیر مولی بهینه جهت تهیه کومارین ها در حضور MTSA در فاز جامد
- 84 جدول (34-2): تهیه کومارین ها از فنل ها و اتیل استو استات در حضور MTSA در غیاب حلال تحت دمای 80 °C
- 86 جدول (35-2): تهیه کومارین ها از فنل ها و متیل استو استات در حضور MTSA در غیاب حلال تحت دمای 80°C
- 87 جدول (36-2): نتایج حاصل از بازیابی کاتالیزگر در تهیه کومارین از 3- متوکسی فنل و اتیل استو استات در حضور MTSA
- 87 جدول (37-2): مقایسه نتایج بدست آمده از تهیه کومارین ها از 3- متوکسی فنل و اتیل استو استات در حضور ملامین تری سولفونیک اسید با نتایج مشابه بدست آمده در حضور کاتالیز گرهای دیگر
- 89 جدول (38-2): شرایط و مقادیر مولی بهینه جهت تهیه زانتن ها در حضور MTSA در فاز جامد
- 90 جدول (39-2): تهیه زانتن ها در حضور MTSA در غیاب حلال در دمای 80 ° C
- 91 جدول (40-2): نتایج حاصل از بازیابی کاتالیزگر در تهیه زانتن از 4-کلروبنزالدئید و β- نفتل در حضور MTSA
- 91 جدول (41-2): مقایسه نتایج حاصل از تهیه بنزو زانتن ها در حضور MTSA و کاتالیزورهای دیگر

122

ی ه

166

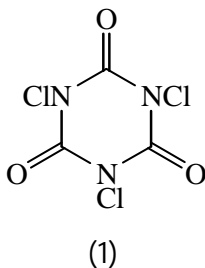
ناب

1-1) مقدمه

با توجه به نقش کاتالیزورها در تسریع واکنش‌های آلی تلاش برای معرفی کاتالیزورهای جدید، بخش مهمی از تحقیقات شیمی‌دانهای آلی را به خود اختصاص داده است. در این راستا استفاده از کاتالیزورهایی که اساس و ساختار آلی دارند به خصوص انواع جامد و پایدار آنها، گسترش قابل توجهی داشته است. در اغلب موارد در حضور این ترکیبات واکنش‌ها با بهره‌های بالا و در زمان‌های نسبتاً کوتاهی انجام می‌گیرند و محصولات جانبی در آنها کمتر مشاهده می‌شود. همچنین روشهای جداسازی و خالص‌سازی محصول در صورت به‌کارگیری این ترکیبات بر راحتی انجام پذیر است. از جمله مزیت‌های دیگر این کاتالیزورها، قابلیت بازیابی آنها در بیشتر موارد است به گونه‌ای که می‌توان آنها را پس از انجام چندین واکنش دوباره مورد استفاده قرار داد. در ادامه با معرفی تعدادی از کاتالیزورهایی که اساس و ساختمان آلی دارند به بررسی کاربردهای آنها در واکنش‌های آلی می‌پردازیم.

2-1) تری کلرو ایزوسیانوریک اسید (TCCA)

تری کلرو ایزوسیانوریک اسید (TCCA، 1) جامد سفیدرنگی است که اولین بار در سال 1902 از واکنش بین نمک پتاسیم سیانوریک اسید با گاز کلر سنتز شد [1]. TCCA معمولاً با نام‌های دیگری مانند Symclosen، Acl-58 و کلرال نیز شناخته شده است [2 و 3]. بررسی‌ها نشان داده که این ترکیب دارای خواص ضدعفونی‌کنندگی است به همین دلیل از آن برای ضدعفونی و تمیزکردن استخرهای شنا و حمام استفاده می‌شود. به‌کارگیری این ترکیب در واکنش‌های آلی نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. TCCA می‌تواند به عنوان یک واکنشگر موثر در واکنش‌های مختلف آلی از جمله اکسایش، محافظت گروه‌های عاملی و همچنین واکنش‌های سنتزی مورد استفاده قرار گیرد. در ادامه به مروری مختصر در مورد برخی از کاربردهای این واکنشگر می‌پردازیم.

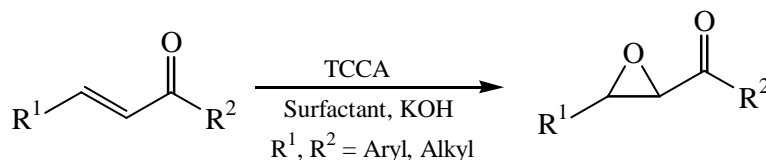


1-2-1 واکنش های اکسایشی

اکسایش به عنوان یکی از واکنش های مهم در شیمی، از جایگاه ویژه ای برخوردار است. در شیمی آلی اکسایش به معنی بیشتر شدن تعداد پیوندهای C-O، کاهش تعداد پیوندهای C-H، از دست دادن الکترون و افزایش حالت اکسایشی و یا واکنشی که در آن تعداد عناصر الکترونگاتیوتر از کربن افزایش می یابد، تعریف می شود [4]. شیمیدانها با مطالعه واکنش های اکسایشی همواره به دنبال آن هستند که روشهای مناسب تری را با داشتن مزیت هایی مانند زمان کوتاه واکنش، بهره بالا، گزینش پذیری، ارزان بودن معرف ها و استخراج آسان تر محصولات ابداع کنند. TCCA واکنشگری مناسب و موثر است که در واکنش های اکسایشی مورد استفاده قرار گرفته است.

1-1-2-1 اپوکسی دار کردن ترکیبات کربونیلی سیر نشده α ، β

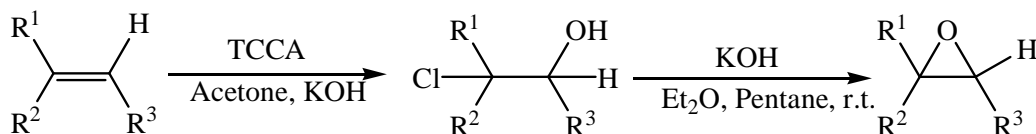
اپوکسیدها پیش ماده های مهم برای تهیه انواع ترکیبات آلی نظیر β -آلکوکسی الکل ها و دی ال های مجاور هستند که در سنتز آلی از اهمیت ویژه ای برخوردارند. تاکنون روشها و معرف های گوناگونی برای تهیه اپوکسیدها ارائه شده است. از جمله این روشها، استفاده از TCCA در حضور یک باز است که طی آن ترکیبات کربونیلی سیر نشده α و β ، به اپوکسیدهای مربوطه تبدیل می شوند (واکنش 1-1) [5].



(واکنش 1-1)

2-1-2-1 اپوکسی دار کردن الکن ها

از TCCA برای تهیه اپوکسیدها از الکن ها نیز استفاده شده است. این واکنش در دو مرحله انجام می شود، در مرحله اول الکن مربوطه در حلال آبی استون و در حضور یک باز به کلروهیدرین تبدیل می شود و در مرحله بعد که در حلال دی اتیل اتر و پنتان انجام می شود، اپوکسید مربوطه سنتز می شود (واکنش 2-1) [6].

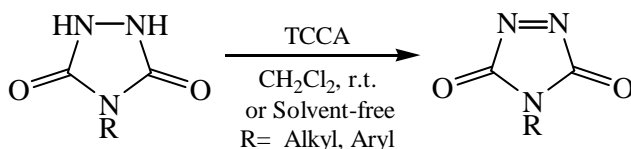


$\text{R}^1 = \text{Aryl, Alkyl}, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H, Alkyl}$

(واکنش 2-1)

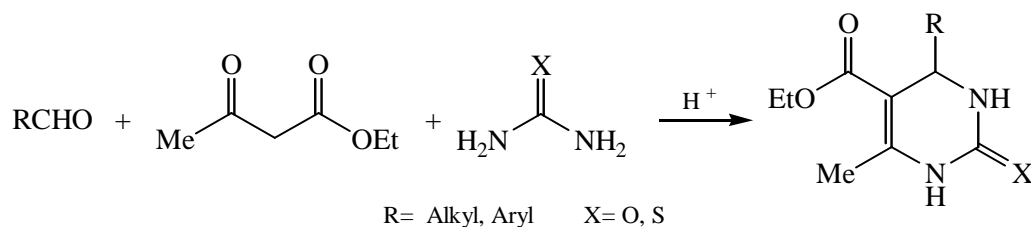
3-1-2-1) اکسایش یورازول ها و بیس یورازول ها

4,2,1- تری آزول-3, 5- دی اونها از ترکیبات مهم و باارزشی هستند که در بسیاری از واکنش ها مثل واکنش حلقه زایی [7]، واکنش دیلزآلدر [8] و اکسایش الکل ها به آلدئیدها و کتون ها [9] شرکت می کنند. این ترکیبات از اکسایش یورازولها بدست می آیند. از روشهای قدیمی اکسایش یورازول ها، استفاده از گاز N_2O_4 است. این روش علیرغم موثر و مفیدبودن به علت خوردگی و سمیت بالای این گاز و احتیاج به مراقبت شدید هنگام کار با آن، مورد توجه واقع نشده است، به طوریکه محققین تلاشهای گسترده ای را برای یافتن روش های جایگزین مناسب تر به انجام رسانده اند. از جمله این روشها اکسایش یورازول ها توسط TCCA است که منجر به نتایج قابل قبولی می شود. این واکنش مهم امکان انجام در حضور و غیاب حلال را دارد و طی آن محصولات در زمانهای کوتاه، با بهره های بسیار عالی بدست می آیند (واکنش 3-1) [10].



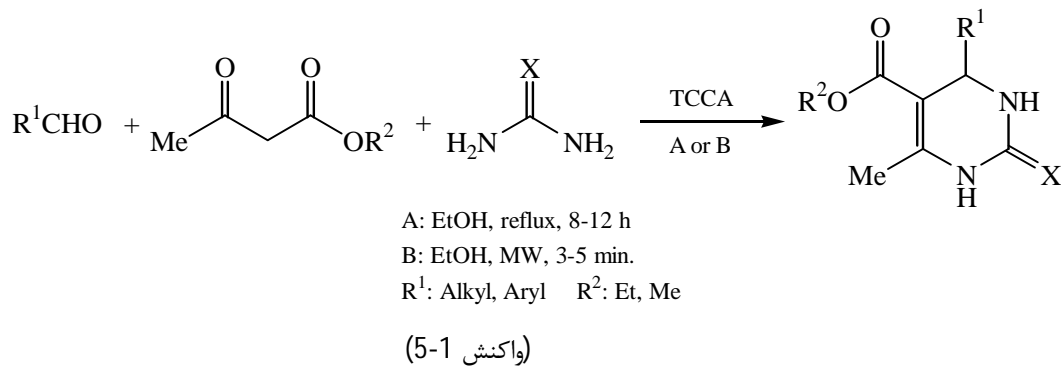
2-2-1) تهیه دی هیدروپیریمیدین ان ها (واکنش بایجنیلی¹)

دی هیدروپیریمیدین ان ها (DHMPs) در تولید محصولات طبیعی بیولوژیکی با خواص دارویی نقش به سزایی دارند. این دسته از ترکیبات خواص ضد باکتریایی و ضد ویروسی از خود نشان داده و به عنوان داروهای ضد حساسیت و کاهش فشارخون مورد استفاده قرار می گیرند [11]. در سال 1893، بایجنیلی برای اولین بار یک روش مهم براساس تراکم سه جزئی تک مرحله ای یک آلدئید آروماتیک، اوره و یک بتاکتواستر برای تهیه این دسته از ترکیبات گزارش کرد (واکنش 4-1) [12].



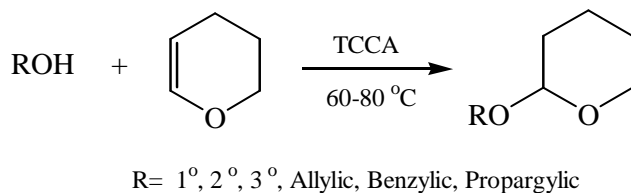
¹ - Biginelli Reaction

علیرغم نتایج قابل ملاحظه حاصل از این روش، بازده اندک از مهمترین دلایلی است که منجر به انجام تحقیقات گسترده به منظور ارائه روش های جدید برای انجام این واکنش شده است. یکی از این روشها شامل استفاده از TCCA است که به نحو موثری منجر به افزایش بازده محصولات می گردد. در این روش که تحت تابش ریزموج (MW) و یا در حلال اتانول جوشان انجام می شود، بهره های بدست آمده خوب تا عالی است و هیچ محصول جانبی تشکیل نمی شود (واکنش 1-5) [13].



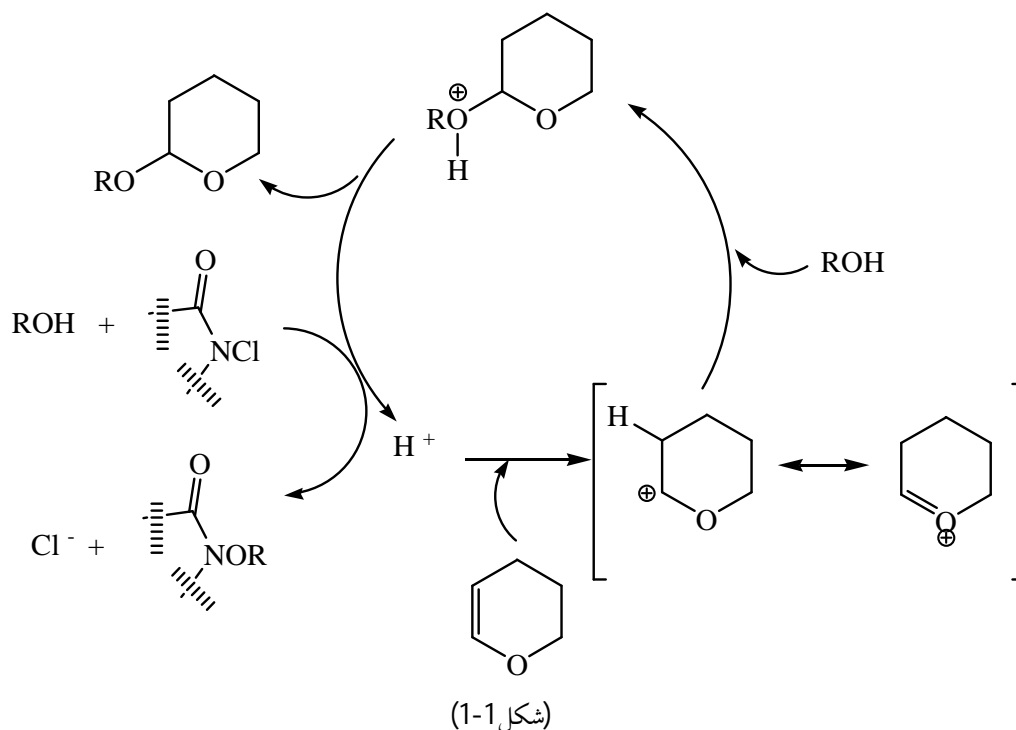
3-2-1 تهیه تتراهیدروپیرانیل اترها

محافظت گروه هیدروکسیل با تبدیل این گروه به تتراهیدروپیرانیل اترهای مربوطه، یک روش عمومی در سنتز آلی به شمار می رود. از این روش به علت پایداری محصولات در برابر تعداد زیادی از واکنشگرهای بازی و آلی-فلزی، استفاده زیادی شده است. تتراهیدروپیرانیل اترها از واکنش الکل ها با 3، 4-دی هیدرو-2H-پیران (DHP) در حضور کاتالیزورهای اسیدی تهیه می شوند [14-16]. با توجه به داشتن معایبی مانند نیاز به دمای بالا، زمان طولانی واکنش، استفاده از حلال های آلی فرار و تشکیل محصولات جانبی، استفاده از کاتالیزگرهای مناسب دیگر مورد توجه قرار گرفته است. مطالعات نشان می دهد که تتراهیدروپیرانیل دار کردن انواع الکل ها در حضور TCCA، با تولید محصولات مورد نظر با بهره های خوب تا عالی در زمانهای بسیار مناسب به انجام می رسد (واکنش 1-6) [17].



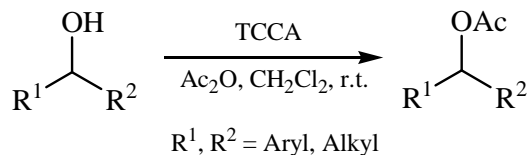
(واکنش 1-6)

مکانیسم پیشنهاد شده برای این واکنش در شکل (1-1) آورده شده است.



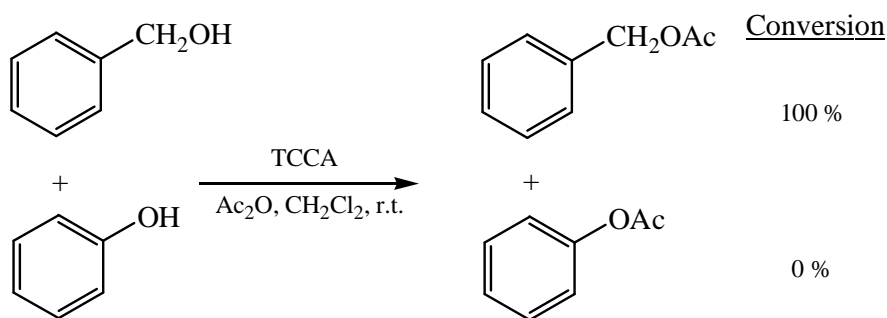
4-2-1 تهیه استرها

تبدیل الکل ها به استرها از طریق آسیل دار کردن عامل هیدروکسیل، به عنوان یکی از روشهای مهم برای محافظت از گروه هیدروکسیل مورد توجه قرار دارد. در روش های معمول برای استری کردن از واکنش اسید و الکل در حضور اسیدهای معدنی کلاسیک نظیر سولفوریک اسید استفاده می شود. در این شرایط علاوه بر مشکلاتی نظیر خوردگی اسید، احتمال وقوع واکنش های جانبی نظیر نوآرایی و آب زدایی نیز وجود دارد. یک روش عمومی استیله شدن واکنش میان الکل و استیک انیدرید است که در حضور کاتالیزورهای مختلف تسریع می شود. ثابت شده است الکل های نوع اول، دوم و سوم در حضور مقدار کاتالیزوری از TCCA در حلال دی کلرومتان و در دمای اتاق توسط استیک انیدرید به خوبی استیله می شوند (واکنش 7-1) [18].



(واکنش 7-1)

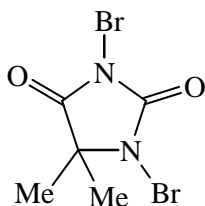
طی این فرایند فنل ها وارد واکنش نمی شوند، بنابراین از این روش می توان برای آسیل دار کردن انتخابی الکل ها در حضور فنل ها استفاده کرد (واکنش 8-1).



(واکنش 8-1)

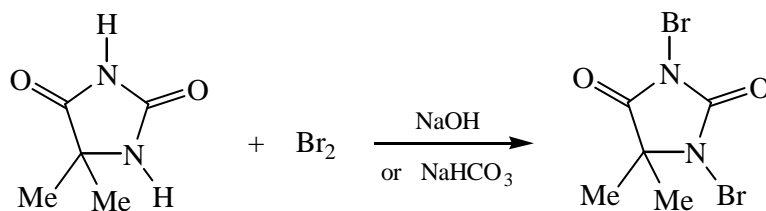
3-1 (3-1) دی برم-5، 5- دی متیل هیدانتوئین (DBH)

3،1- دی برم-5، 5- دی متیل هیدانتوئین (DBH، 2) با نام تجاری Brom-55، جامدی است با نقطه ذوب $186-192^{\circ} \text{C}$. این واکنشگر که قابل حل در تتراکلریدکربن، بنزن و آب می باشد، به دلیل داشتن مزایای اقتصادی، کاربردهای زیادی در فرایندهای صنعتی پیدا کرده است. این ترکیب به عنوان ضد عفونی کننده، ضد قارچ در محافظت از میوه ها و همچنین در افزایش مقاومت مواد پلاستیکی در برابر نور، کاربرد دارد [19].



(2)

این واکنشگر را می توان از واکنش برم دار کردن 5، 5- دی متیل هیدانتوئین (DMH) در حضور NaOH یا NaHCO_3 تولید کرد (واکنش 9-1) [20].



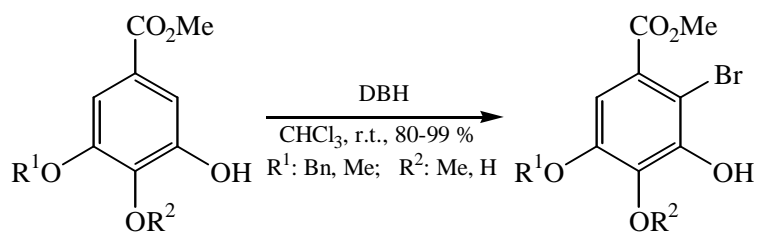
(واکنش 9-1)

با توجه به اهمیت به کارگیری DBH در واکنش های مختلف آلی، در ادامه به بررسی برخی از کاربردهای این ترکیب

می پردازیم.

1-3-1) برم دار کردن فنل ها

ترکیبات آروماتیک برم دار حد واسط های مهمی در سنتزهای آلی هستند. این ترکیبات در تولید تعدادی از محصولات صنعتی مانند آفت کش ها، حشره کش ها و به عنوان مولکول های فعال دارویی مورد استفاده قرار می گیرند. به همین دلیل برماسیون ترکیبات آروماتیک از اهمیت زیادی برخوردار است. در سال 2005 تسوبوی¹ و همکارانش توانستند با استفاده از DBH برم دار کردن فنل ها را انجام دهند. محصولات بدست آمده همگی ارتو- مونو برمه بوده و با بازده بالا حاصل می شوند (واکنش 10-1) [21].

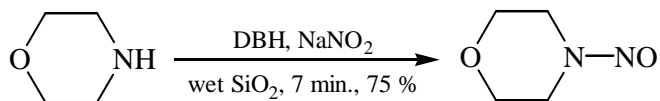


(واکنش 10-1)

1-3-2) N- نیتروزدار کردن آمین ها

N- نیتروزدار کردن آمین های نوع دوم یک واکنش مهم و شناخته شده در شیمی آلی است. تاکنون انواع مختلفی از معرف های نیتروزه کننده گزارش شده اند که مهمترین آنها عبارتند از بیس (تریس فنیل فسفین) نیتروژن نیتريت [22]، دی نیتروژن تتراکسید [23] و N- هالوآمید/سدیم نیتريت تحت شرایط انتقال فاز [24].

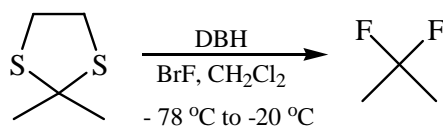
بررسی ها نشان می دهد که در حضور مخلوطی از DBH، NaNO_2 و سیلیکاژل مرطوب، واکنش نیتروزدارشدن انواع مختلفی از آمین های نوع دوم در دمای اتاق و با بهره خوب تا عالی و در زمانهای بسیار کوتاه، به انجام می رسد (واکنش 11-1) [25].



(واکنش 11-1)

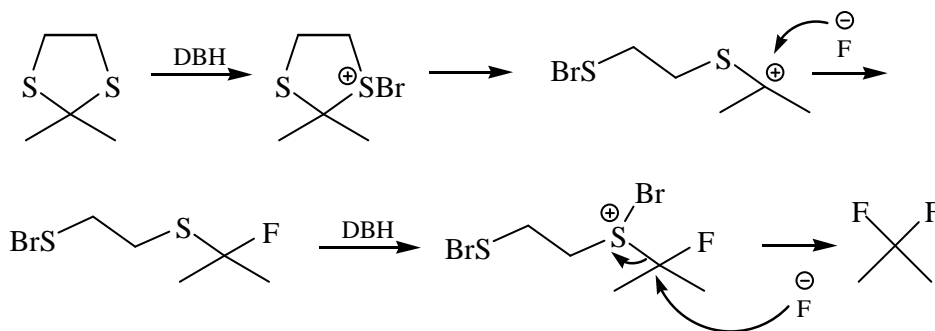
3-3-1) فلئوردار کردن دی سولفیدها

با توجه به اهمیت زیاد ترکیبات فلئوردار تلاش برای دستیابی به روشهای مناسب برای سنتز این ترکیبات مورد توجه قرار دارد. DBH به عنوان معرفی مناسب و موثر جهت تبدیل دی سولفیدها به ترکیبات فلئوردار مربوطه در حضور BrF مورد استفاده قرار گرفته است (واکنش 12-1) [26].



(واکنش 12-1)

مسیر نشان داده شده در شکل (2-1) برای این واکنش پیشنهاد شده است:



شکل (2-1)