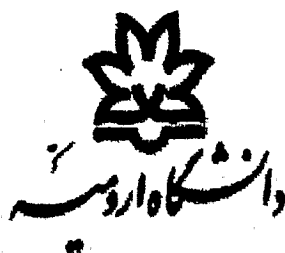


١٧/١/١٥٦٦١٩
١٧/١٢/٢٤

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



۸۷/۱۰۹۹۸۴
۸۷/۱۲/۲۴

سنتز آلکیل یدید های نوع اول و نوع دوم با استفاده از معرف ۴-کلرو-۵،۳ دی اکسا
-۴- فسفا سیکلوهپتا [a - ۱،۲ ؛ ۴،۳ - a] دی نفتالن (BINOL-PCI) از الکل
های مربوطه و تبدیل فضا گزین و مکان گزین الکل های نوع سوم به آلکن های
مربوطه در حضور این معرف

حسین خانی میتق

دانشکده علوم

گروه شیمی

اسفند ۱۳۸۶

پایاننامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در گرایش شیمی آلی

اساتید راهنما

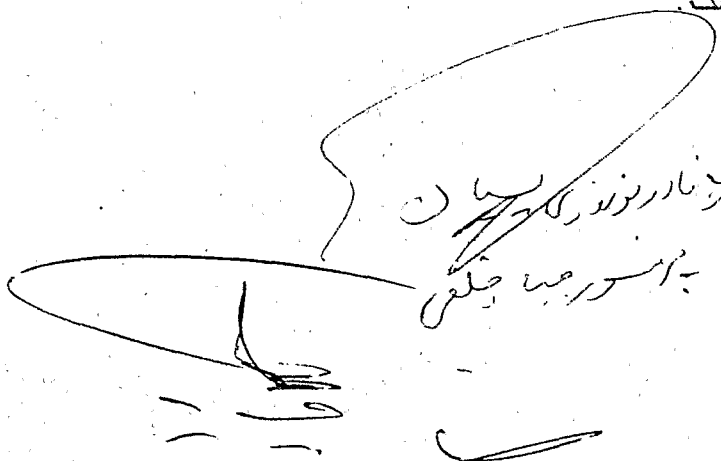
دکتر نادر نوروزی پروفیسور جبار خلفی

۱۱/۲/۸۷

۱۱۰۸۱۲

پایان نامہ: ^{اسٹیٹ} جسٹس سید حسین علی - جہ تاریخ: ۱۲/۱۲/۸۶ شماره: ۱۱۳۱-۲ مورد پذیرش هیات محترم

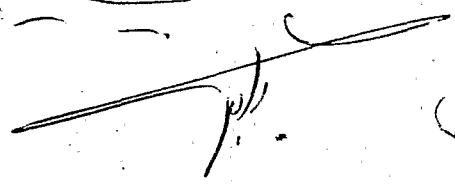
داوران جارتہ عمان و نمبر ۱۹،۲ قرار گرفت



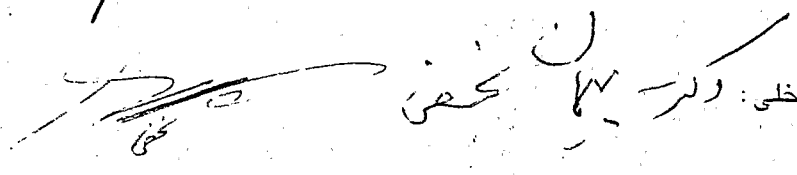
ڈاکٹر نادر زیدی
پروفیسر میڈیسن

۱- استاد راهنما و رئیس ہیئت داوران:

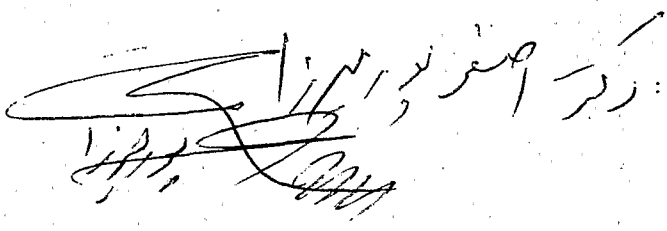
۲- استاد مشاور:



۳- داور خارجی: پروفیسر برادرانی



۴- داور داخلی: ڈاکٹر ایمل خان



۵- نماینده تحصیلات تکمیلی: ڈاکٹر اسیم انور

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم

که مشوق همیشگی من بودند

تقدیم به

برادر و خواهرانم
که سنگ صبورم بودند

و تقدیم به

آنانکه صبر و استقامت مرا صد چندان کردند

شرح حال

حسین خانی مینق در تاریخ ۱۳۵۹/۱۲/۲۴ دیده به جهان گشود. وی پس از اتمام دوره دبیرستان و پیش دانشگاهی در دبیرستان شهید مطهری تبریز، در سال ۱۳۷۹ برای تحصیل در رشته شیمی، وارد دانشگاه پیام نور تبریز شد و در اسفند ماه سال ۱۳۸۳ موفق به اخذ مدرک لیسانس از این دانشگاه گردید. وی در مهر ماه ۱۳۸۴ در مقطع کارشناسی ارشد از دوزه روزانه دانشگاه ارومیه در رشته شیمی آلی پذیرفته شده و در تاریخ ۱۳۸۶/۱۲/۱۳ از پایاننامه خویش دفاع کرد.

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱ خصوصیات آلکیل یدیدها..... ۱
- ۲-۱ آلکیل یدیدها در طبیعت ۲
- ۳-۱ آلکیل یدیدها در صنعت..... ۳
- ۴-۱ نگهداری آلکیل یدیدها..... ۳
- ۵-۱ کاربردهای سنتزی آلکیل یدیدها..... ۳
- ۶-۱ روش های تهیه آلکیل یدیدها..... ۴
- ۱-۶-۱ تبدیل الکل ها به آلکیل یدیدها..... ۴
- ۲-۶-۱ تهیه آلکیل یدیدها از آلکان ها..... ۱۲
- ۳-۶-۱ یدیناسیون کاتالیتیکی و فضا گزین پیوند پروکایرال C-H..... ۱۳
- ۴-۶-۱ تهیه آلکیل یدیدها از آلکیل فلوئوریدها..... ۱۴
- ۵-۶-۱ سنتز آلیل یدیدهای E و Z از واکنش گرهای بایلس هیلمن..... ۱۴
- ۶-۶-۱ تشکیل آلکیل یدیدها از اولفین ها تحت اثر I_2/H_2O ۱۶
- ۱-۷ واکنش های آلکیل یدیدها..... ۱۶
- ۱-۷-۱ تبدیل آلکیل یدیدها به آلکیل فلوئوریدها..... ۱۶
- ۱-۸ شیمی ۲ و ۲ دی هیدروکسی ۱ و ۱ بی نفتیل..... ۱۷
- ۱-۸-۱ سنتز ۲ و ۲ دی هیدروکسی ۱ و ۱ بی نفتیل..... ۱۸
- ۲-۸-۱ ساختار و شیمی فضایی ۲ و ۲ دی هیدروکسی ۱ و ۱ بی نفتیل..... ۱۹
- ۳-۸-۱ کاربردهای ۲ و ۲ دی هیدروکسی ۱ و ۱ بی نفتیل در سنتزهای نامتقارن..... ۱۹

فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

- ۱-۲ ترکیبات سه تایی فسفر..... ۲۰

۲-۲ اصل اثر حلقه..... ۲۱

۳-۲ سنتز ۴- کلرو-۵،۳ دی اکسا -۴- فسفا سیکلوهپتا [۱،۲- a - ۴،۳- a'] دی نفتالن (۳۷)..... ۲۱

۴-۲ سنتز آلکیل یدیدهای نوع اول و نوع دوم با استفاده از ۴- کلرو-۵،۳ دی اکسا -۴- فسفا سیکلوهپتا [۱،۲- a - ۴،۳- a']

۲۳..... دی نفتالن [۴،۳- a' - ۴،۳- a]

۵-۲ مکانیسم تشکیل آلکیل یدیدها..... ۲۶

۶-۲ واکنش ۴- کلرو-۵،۳ دی اکسا -۴- فسفا سیکلوهپتا [۱،۲- a - ۴،۳- a'] دی نفتالن با الکل های نوع سوم و

بررسی واکنش های حذفی فسفیت های مربوطه..... ۲۹

۷-۲ تفسیر و بررسی داده های طیفی..... ۳۳

۱-۷-۲ اثر اتم سنگین ید بر روی کربن α - متیلن..... ۳۴

فصل سوم : بخش تجربی

۱-۳ دستگاه ها..... ۴۳

۲-۲ سنتز بی نفتل (۳۶)..... ۴۳

۳-۳ واکنش بی نفتل با PCl_3 (سنتز ۴- کلرو-۵،۳ دی اکسا -۴- فسفا سیکلوهپتا [۱،۲- a - ۴،۳- a'] دی نفتالن

.....) ۴۳

۴-۳ روش عمومی آلکیل یدیدهای نوع اول و نوع دوم با استفاده از ۴- کلرو-۵،۳ دی اکسا -۴- فسفا سیکلوهپتا [۱،۲- a - ۴،۳- a']

۴۴..... دی نفتالن [۴،۳- a' - ۴،۳- a]

۵-۳ مشخصات طیفی و فیزیکی آلکیل یدیدهای نوع اول و نوع دوم..... ۴۵

۶-۳ واکنش الکل های نوع سوم با ۴- کلرو-۵،۳ دی اکسا -۴- فسفا سیکلوهپتا [۱،۲- a - ۴،۳- a'] دی نفتالن و

تهیه آلکن های مربوطه..... ۵۰

۱-۶-۳ واکنش ترکیب ۴- کلرو-۵،۳ دی اکسا -۴- فسفا سیکلوهپتا [۱،۲- a - ۴،۳- a'] دی نفتالن با ۱-فنیل سیکلو

هگزانول..... ۵۰

۳-۶-۲ واکنش ۴-کلرو-۵،۳ دی اکسا-۴-فسفا سیکلوهپتا [۲،۱- a ؛ ۳،۴- a] دی نفتالن با ۲- فنیل -۲-

پتانول ۵۱

۳-۶-۳ واکنش ۴-کلرو-۵،۳ دی اکسا-۴-فسفا سیکلوهپتا [۲،۱- a ؛ ۳،۴- a] دی نفتالن با ۲- متیل -۱- فنیل

سیکلو پتانول (۳۸-ق)..... ۵۲

۳-۷ ستر الکل های نوع سوم با استفاده از معرف گرینارد و بررسی مشخصات طیفی آنها ۵۴

ضمایم و پیوست ها ۵۵

منابع ۸۱

چکیده ۸۴

چکیده

در این کار تحقیقاتی الکل های نوع اول و نوع دوم با استفاده از معرف ۴-کلرو-۳،۵-دی اکسا-۴-فسفا سیکلو هپتا [۱،۲- a ؛ ۳،۴- a⁻] دی نفتالن (BINOL-PCI) به آلکیل یدید های مربوطه با بازده بالا تبدیل می شوند. الکل های نوع سوم در حضور این معرف، از طریق واکنش حذفی جهت گزین و فضا ویژه به آلکن های مربوطه تبدیل می شوند. مثلاً واکنش این معرف با ۲-متیل-۱-فنیل سیکلو پنتانول به طور جهت گزین به تشکیل مخلوطی از ۲-متیل-۱-فنیل سیکلو پنتن (محصول اصلی) و ۳-متیل-۲-فنیل سیکلو پنتن (محصول حذفی) منجر می شود. ۲-فنیل-۲-پنتانول نیز به طور فضا ویژه و جهت گزین به تولید (E)-۲-فنیل-۲-پنتن و ۲-فنیل-۱-پنتن منجر می شود و هیچ گونه اثری از محصول (Z)-۲-فنیل-۲-پنتن دیده نمی شود. همه آلکیل یدیدهای نوع اول تهیه شده در طیف ¹³CNMR، اثر اتم سنگین ید را بر روی کربن- α متیلن نشان می دهد.

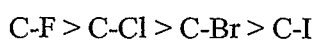
فصل اول: مقدمه

۱-۱ خصوصیات آلکیل یدیدها

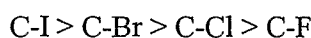
آلکیل یدیدها ترکیبات هیدروکربنی هستند که در ساختمان خود دارای یک یا چند اتم ید میباشند طبق قواعد IUPAC برای نامگذاری این ترکیبات از آلکیل یدید ویدو آلکان استفاده میشود. آلکیل یدیدها دارای خصوصیات منحصر به فردی میباشند که آنها را از سایر هالیدها متمایز میکند.

این ترکیبات در خانواده هالیدها بالاترین نقطه جوش را دارند. علت این امر بالاتر بودن جرم مولکولی آنها بواسطه اندازه بزرگ اتم ید و افزایش برهمکنش های بین مولکولی به علت قطبش پذیری بالای ید میباشد و بسته به نوع زنجیر تشکیل دهنده آنها به صورت گاز مایع و جامد وجود دارند.

در بین هالیدها، یدیدها با داشتن انرژی پیوند (۲۳۸ کیلو ژول بر مول) ضعیفترین و فلوئوریدها با داشتن انرژی پیوند ۴۸۴ کیلو ژول بر مول قویترین پیوند را دارا هستند. ترتیب زیر نشانگر قدرت پیوند در خانواده هالیدها میباشد.



میدانیم که شکستن پیوندهای قوی مشکل است در حالیکه تشکیل این نوع پیوندها راحت تر صورت میگیرد بنابراین واکنش پذیری به ترتیب زیر صورت میگیرد.



برای توجیه مشاهدات صورت گرفته باید اوربیتالهای درگیر در واکنش را بررسی کنیم. اوربیتال های درگیر پیوند در اتم کربن شامل 2s و 2p میباشد که از همپوشانی آنها اوربیتالهای sp^3 حاصل میشود. اوربیتالهای شرکت کننده در اتم ید شامل 5s و 5p میباشد که از همپوشانی آنها نیز اوربیتالهای SP^3 اتم ید حاصل میشود. بر اساس اصول کوانتومی با افزایش عدد کوانتومی اصلی اندازه اوربیتال بزرگتر و انرژی آن افزایش می یابد بنابراین اوربیتال sp^3 در اتم کربن با اوربیتال درگیر در اتم ید دارای اختلاف انرژی زیادی میباشد از این رو پیوند کربن- ید پیوند سستی خواهد بود.

طبق اصول کوانتومی یک پیوند زمانی قوی خواهد بود که:

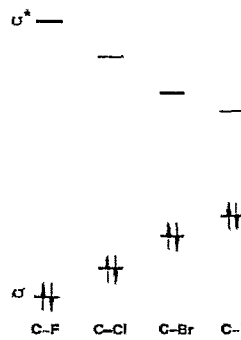
(۱-) اوربیتالهای درگیر در تشکیل پیوند از لحاظ سطح انرژی به هم نزدیک باشند

۲- تشکیل پیوند از لحاظ تقارنی مجاز باشد .

در حالیکه پیوند کربن-فلوئور که از بر همکنش 2S و 2P اتم فلوئور با اوربیتالهای 2S و 2P اتم کربن حاصل می شود پیوند بسیار محکمی خواهد بود و از نظر ترمودینامیکی بسیار مطلوب می باشد.

از مجموع نتایج بدست آمده میتوان نتیجه گرفت گرفت که تشکیل پیوند کربن- ید از نظر ترمودینامیکی چندان مطلوب نیست بنابراین تهیه این ترکیبات در مقایسه با سایر آلکیل هالیدها مشکلتر میباشد. [۱]

طرح (۱-۱) سطح انرژی نسبی اوربیتالهای σ و σ^* پیوند کربن- هالوژن را نشان میدهد. [۲]



طرح (۱-۱)

واضح است که سطح انرژی σ از فلوئورید تا یدید افزایش می یابد.

$$\sigma (C-I) > \sigma (C-Br) > \sigma (C-Cl) > \sigma (C-F)$$

در حالیکه انرژی σ^* از فلوئورید تا یدید کاهش می یابد.

$$\sigma^* (C-F) > \sigma^* (C-Cl) > \sigma^* (C-Br) > \sigma^* (C-I)$$

این ترتیب نشان میدهد که انرژی انتقال $\sigma (C-X)$ به $\sigma^* (C-X)$ از آلکیل فلوئورید به آلکیل یدید کاهش می یابد . به همین دلیل آلکیل یدیدها در حضور نور می شکنند. با جذب نور یکی از الکترونهای σ به σ^* برانگیخته میشود که آن هم به نوبه خود تشکیل رادیکال میدهد.

۲-۱ اهمیت ترکیبات یددار

ترکیبات آلی ید دسته مهمی از ترکیبات آلی هستند. برخی از این ترکیبات در طبیعت وجود دارند و برخی دیگر در آزمایشگاه تولید میشوند. هورمون تیروکسین که از مهمترین هورمون های بدن میباشد یک ترکیب یددار

میباشد. معلوم شده است که هورمون تیروکسین (thyroxine) در تیروئید از مشتق تیروزین یعنی ۳-۵-دی-یدو - L - تیروزین (DIT) سنتز میشود مکانیسم تبدیل هنوز به درستی معلوم نشده است. [۲]

در طبیعت بسیاری از این ترکیبات به عنوان سم برای دفاع در برابر دشمنان استفاده میشود. ثابت شده است که جلبکها و فیتو پلانکتون های دریایی قادر به تولید آلکیل یدیدها میباشند. علاوه بر این آنزیم های درگیر در تولید آلکیل یدیدها مثل هالو پراکسیداز و متیل ترانسفراز شناسائی شده اند. [۴]

۳-۱ آلکیل یدیدها در صنعت

آلکیل یدیدها در صنعت کاربرد وسیعی دارند آنها به عنوان ماده خام برای تولید محصولات شیمیایی به کار میروند. این ترکیبات به عنوان حلال و مواد ضد عفونی کننده کاربرد دارند. متیل یدید به خاطر داشتن دمای جوش پایین برای ضد عفونی کردن خاک چوب نجاری محصولات کشاورزی و سازه ها کاربرد دارد و همچنین این ماده میتواند به حالت گاز در محیط وجود داشته باشد.

۴-۱ نگهداری آلکیل یدیدها

آلکیل یدیدها در اثر تماس با نور و رطوبت گرما تخریب می شوند آنها بر اثر رطوبت، ید والکل آزاد می کنند ید تولید شده در آلکیل یدید حل شده و محلول قهوه ای تیره تولید میکند ید تولید شده نه تنها آلکیل یدید را تخریب میکند بلکه باعث تخریب ظرف نگهدارنده هم می شود برای جلوگیری از این کار قسمت داخلی ظرف را با تترافلوراید اتیلن میپوشانند. همچنین به محلول آلکیل یدیدها مواد پایدار کننده شامل فلزات مس یا نقره یا آلیاژهای آنها افزوده می شود. مواد پایدار کننده تمایل بالایی به ید دارند و با واکنش سریع با ید آن را به صورت یدید نقره و مس خارج میسازند و از مقدار ید در محلول می کاهند. [۵]

۵-۱ کاربردهای سنتزی آلکیل یدیدها

آلکیل یدیدها ترکیبات مهمی در شیمی آلی هستند [۶-۷] این ترکیبات برای اتصال رادیکالی یا یونی کربن-کربن مورد استفاده قرار میگیرند. آنها به عنوان حد واسط در واکنشهای حذفی، استخلافی و نوآرایی به کار میروند، در واکنش با واکنشگر گیلمن تنها آلکیل هالید فعال هستند این ترکیبات لیتیم دار شده و از طریق تبادل

لیتیم - یدید گونه های هسته دوست ایجاد میکنند. [۸] آلکیل یدیدها از برمید و کلرید مربوطه بسیار ناپایدارترند و در برخی موارد تنها گونه واکنش پذیر میباشند. آلکیل یدیدها در مقایسه با سایر هالیدها واکنش پذیرترند حتی از لحاظ سنتزی نسبت به آلکیل فلوئوریدهای متناظر که بسیار ارزاتر هستند مفید تر هستند. [۹] این ترکیبات با نوکلئوفیل ها مانند آمینها و آلکوکسیدها برای ایجاد محصولات استخلافی واکنش میدهند. الکل ها به آسانی به مشتقات داکسی از طریق یدیدها تبدیل میشوند. ساکاریدهای داکسی به طور گسترده به عنوان حد واسط برای سنتز داکسی ساکاریدهای غیر اشباع، آمینو ساکاریدها و..... به کار میروند. [۱۰-۱۱].

۱، ۲- آلکوکسی یدو آلکانها حد واسط های کلیدی برای تبدیل به اولفین ها هستند. [۱۲-۱۳] علاوه بر اینها ترکیبات یددار دارای فعالیت بیولوژیکی هستند [۴]

۱-۶-۱ روشهای تهیه آلکیل یدیدها

۱-۶-۱-۱ تبدیل الکلها به آلکیل یدیدها

روش استاندارد که بتوان برای تهیه آلکیل یدید از الکل مورد استفاده قرار داد وجود ندارد زیرا این واکنش استخلافی با واکنشهای جانبی همچون واکنشهای حذفی یا واکنشهای تجزیه ای در مورد گروههای حساس به اسید یا باز همراه است.

متداول ترین روش تهیه، استفاده از الکل ها میباشد، برای این منظور روشهای مختلفی به کاررفته است که در زیر به آنها اشاره میکنیم

یک پروسه دو مرحله ای شامل تبدیل الکل به توسیلات و بدنبال آن جایگزینی SN_2 یون هالید و همچنین واکنش تری یدید فسفر و الکل به عنوان یک روش کلاسیک برای این منظور استفاده میشود [۱۴-۱۵] با اینحال روش توسیله کردن مخصوصاً در مورد سابسترتهای دارای ممانعت فضایی، بازده پایین دارد. همچنین این واکنش شرایط سختی می طلبد. [۱۶] فسفر تری یدید هم بسیار ناپایدار است و در حضور جزئی رطوبت اسید فسفر و آزاد میکند ضمن اینکه این ترکیب کاهنده قوی نیز میباشد. بنابراین کار کردن با این ترکیب بسیار سخت است. [۱۷] تشکیل آلکیل یدید از تیول ها هم معمول است.

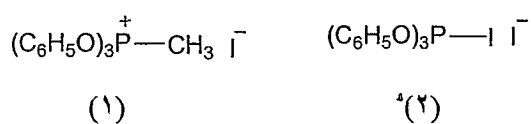
برای تبدیل مستقیم الکل به آلکیل یدید معمولاً واکنش‌گرهای فسفردار و بوران‌ها به کار می‌رود. واکنش این ترکیبات با الکل‌ها معمولاً از نظر سینتیکی و ترمودینامیکی مساعد می‌باشد. قبلاً از منیزیوم یدید MgI_2 ، تتراییدید دی فسفر P_4I_2 استفاده شده است. [۱۸]

امروزه سیستم‌های دیگری مانند تری فنیل فسفین و منبع هالوژن مانند تتراییدید کربن، [۱۹] N-یدو سوکسین ایمید [۲۰] و اخیراً تری یدو ایمیدازول یا ید برای ترکیبات پلی هیدروکسیل مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۱] که به برخی از آنها اشاره خواهیم کرد.

ترکیبات آلی ید از تبادل هالوژن هم بدست می‌آیند. فرایند غالب تبدیل الکل به آلکیل کلرید می‌باشد نکته‌ای که مشکل به نظر می‌رسد آلوده شدن محصول یددار به آلکیل کلرید است که جداسازی آن هم راحت نیست. [۲۲-۲۳]

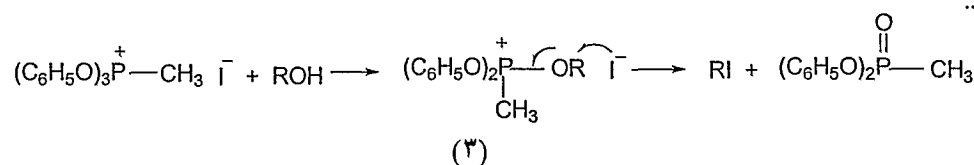
برای اولین بار در سال ۱۹۵۳ Rydon یکسری روش‌هایی را برای یدیناسیون الکلها با استفاده از ترکیبات فسفونیوم یدید معرفی کرد. [۲۴-۲۷]

مهمترین واکنشگر مورد استفاده که کاربرد زیادی پیدا کرده است شامل متیل تری فنوکسی فسفونیوم یدید (۱) و یدو تری فنوکسی فسفونیوم یدید (۲) می‌باشد. این واکنشگرها به ترتیب از واکنش تری فنیل فسفیت با متیل یدید و مولکول ید حاصل میشوند. [۲۸]



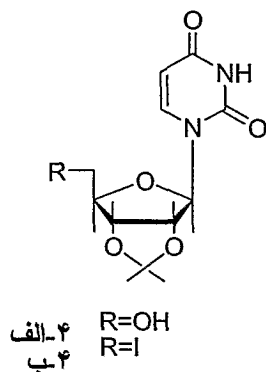
با اینکه این واکنشگرها به صورت گونه‌های یونی نشان داده میشوند ولی آنها، مخصوصاً در حلال‌های غیر قطبی به صورت فرم‌های پنج‌والانسی هستند. مطالعات بیانگر این هستند که تری فنیل فسفین دی یدیدها در اثر قطبیت حلال خاصیت یونی را بروز میدهند. [۲۹]

واکنش تری فنوکسی فسفونیوم یدید با الکل از طریق حمله نوکلئوفیلی الکل بر روی اتم فسفر و خارج شدن فنول با تشکیل نمک آلکوکسی فسفونیوم (۳) فسفونیوم صورت می‌گیرد که به تشکیل آلکیل یدید مربوطه منجر میشود.



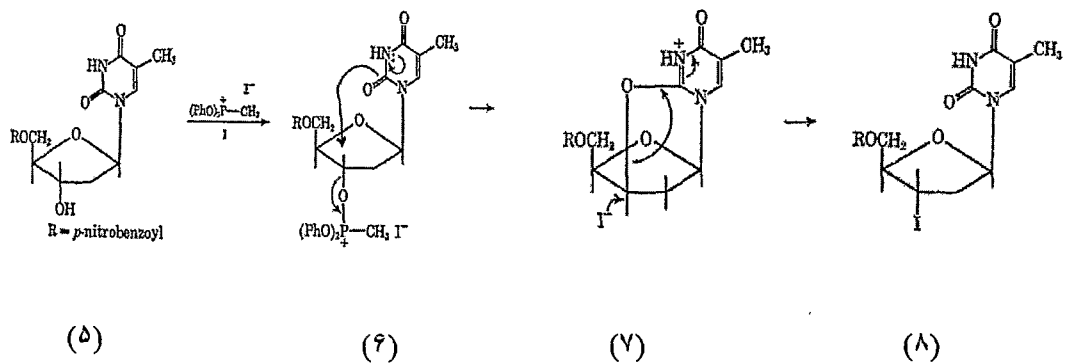
واکنش گروههای 5'-هیدروکسیل نوکلئوزیدهای پیریمیدین دارای استخلاف های مناسب با متیل تری فنوکسی فسفونیوم یدید (۱) در حلال DMF خیلی سریع و با بازده بالا انجام میگیرد. این واکنش به تشکیل نوکلئوزیدهای 5'-داکسی-5'-یدو نوکلئوزید مربوطه منجر میشود. به عنوان مثال 2', 3'-O-ایزو پروپیلیدن یوریدین (4-الف) به تشکیل محصول 5'-داکسی-5'-یدو-2', 3'-O-ایزو پروپیلیدن یوریدین (4-ب) منجر

میشود. [۳۱]



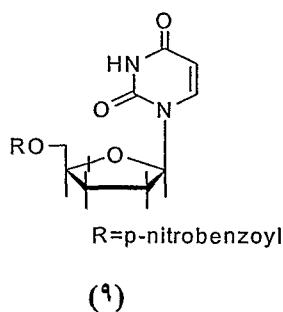
یدیناسیون گروههای هیدروکسیل نوع دوم نوکلئوزیدها متیل تری فنوکسی فسفونیوم یدید محصولات غیر منتظره ای بدست داده است. واکنش مشتقات تیمیدین (محافظت شده در موقعیت 5') با متیل تری فنوکسی فسفونیوم یدید در حلال DMF، در دمای اتاق به تشکیل 3'-داکسی-3'-یدو نوکلئوزید مربوطه همراه با ابقای کنفیگوراسیون منجر میشود. این واکنش با تشکیل سریع حد واسطه 5²، 3'-سیکلو نوکلئوزید و متعاقباً باز شدن این حلقه توسط یون یدید انجام میشود. [۳۱]

واکنش 5'-p-o-نیترو بنزوئیل (5) با واکنشگر (۱) در DMF در دمای اتاق به تشکیل 3'-داکسی-3'-یدو-5'-p-o-نیترو بنزوئیل تیمیدین (۸) با بازده بالا منجر میشود. مکانیسم واکنش شامل حمله جفت الکترون اکسیژن کربونیل شماره ی ۲ و خارج شدن متیل فسفونات در ترکیب (۶) و تشکیل 5²، 3'-سیکلو تیمیدین (۷) میباشد نهایتاً باز شدن حلقه توسط یون یدید در (۷) به تشکیل محصول اریتر (erythro) (۸) منجر میشود.



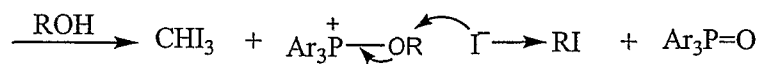
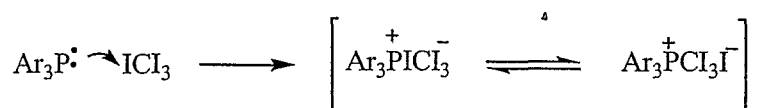
در حالیکه بر اساس واکنشگر Rydon تشکیل محصول ترئو (threo) (9) که همراه با وارونگی است انتظار

می رفت. [۳۲]



در گام بعدی از مخلوط تری فنیل فسفین و تترا یدید کربن برای تهیه آلکیل یدیدها از الکلها استفاده شد این

واکنش از طریق مکانیسم یونی صورت میگیرد. [۳۳] (طرح ۲-۱)



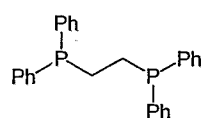
(طرح ۲-۱)

تبدیل الکل به آلکیل یدید با استفاده از منبع فسفین با قابلیت جداسازی بالا گزارش شده است.

استفاده از کمپلکس تری فنیل فسفین-کربن تترا هالید به طور گسترده برای تبدیل الکل به هالید استفاده

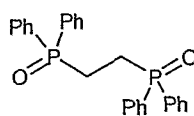
میشود. [۳۴]

یکی از موانع واکنشگر تری فنیل فسفین تشکیل مقدار استوکیومتری فسفین اکسید به عنوان محصول جانبی می باشد که به سختی از محصول جدا می شود. یکی از راه حل های این مسئله استفاده از تری فنیل فسفین ساپورت شده با پلیمر می باشد [۳۵]. گروه Oneil برای رفع این مشکل از ۲،۱- بیس (دی فنیل فسفینو) اتان (diphos) (۱۰) به عنوان جایگزین برای تری فنیل اکسین استفاده کردند. Diphos- O₂ (۱۱) حاصله به صورت رسوب از مخلوط واکنش جدا می شود. [۳۶]



Diphos

(۱۰)



Diphos-O₂

(۱۱)

قبلا اشاره شد که بدلیل تشکیل محصول جانبی فسفین اکسید که به سختی با تکنیک های کروماتوگرافی ستونی یا پلیت جداسازی میشوند، استفاده از تری فنیل فسفین ساپورت شده با پلیمر [۳۷-۳۸] و تریس [۴-۴] (1H,1H - پرفلوئورو اکتیل اکسی فنیل) فسفین استفاده شد. [۳۹]

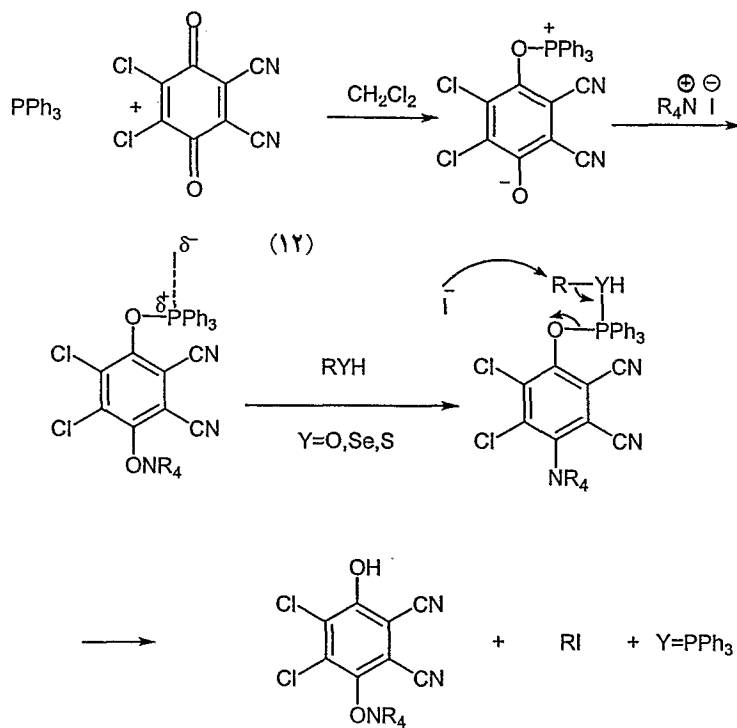
Diphos منبع دیگری بود که معرفی شد ولی هنوز یک مشکل تکنیکی داشت، آن هم اینکه ۷۵٪ دیفوس اکسید تشکیل شده جداسازی می شود.

سیلیسکا فسفین (سیلفوس) (silphos) $[p(Cl)_{3-n}(SiO_2)_n]$ یک واکنشگر نا همگن است که توسط گروه فیروزآبادی معرفی شد این واکنشگر الکل ها و تیول ها را در حضور I₂ به آلکیل یدید مربوطه با بازده بالا تبدیل می کند. این روش به خاطر جداسازی بسیار آسان محصول جانبی سیلفوس اکسید با روش فیلتراسیون بسیار عملی می باشد. ساختار سیلفوس که از واکنش سیلیکاژل با PCl_3 حاصل می شود دقیقاً معلوم نیست، معلوم شده است که همه اتمهای کلر PCl_3 با سیلیکا جایگزین نمی شوند. [۴۰]

تری فنیل فسفین ۲،۳/ دی کلرو -۵، ۶- دی سیانو بنزو کینون واکنشگر دیگری بود که به عنوان یک سیستم گزینشی و خنثی برای تبدیل الکل، تیول و سلنول به آلکیل یدید در حضور یون یدید معرفی شد. مخلوط تری فنیل فسفین و ۲،۳/ دی کلرو -۵، ۶- دی سیانو بنزو کینون (۱۲) در حلال دی کلرو متان تشکیل کمپلکس می دهد که در دمای اتاق در حضور آلکیل آمونیم یدید (R₄NI) باعث تبدیل الکل، تیول و سلنول به

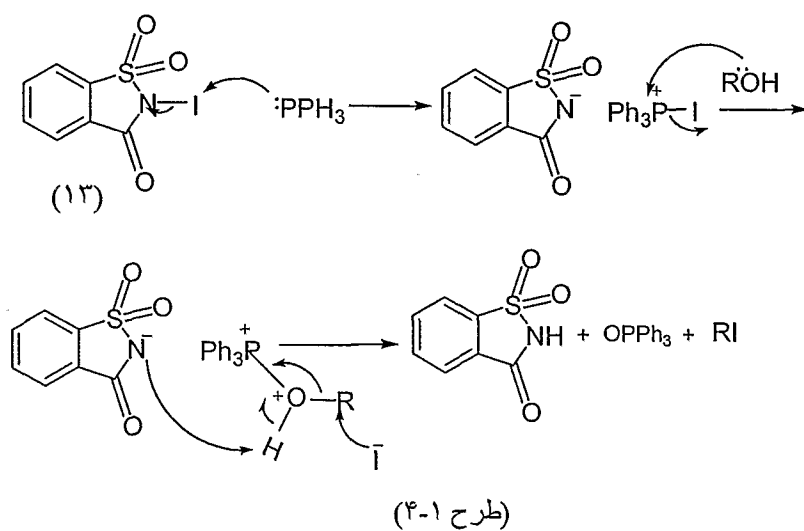
آلکیل یدیدهای مربوطه با بازده بالا میشود که مکانیسم واکنش S_N2 بوده و نیروی پیش برنده واکنش آروماتیزه

شدن DDQ می باشد. [۴۱] (طرح ۳-۱)

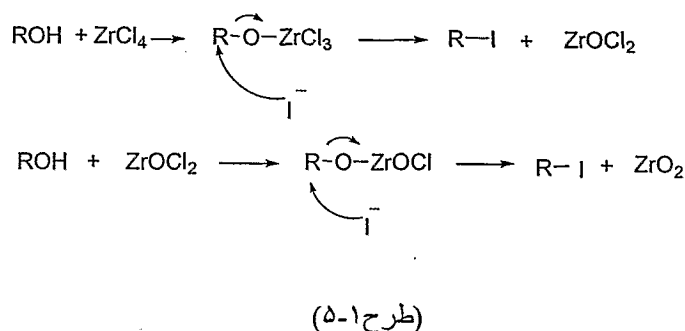


N -یدو ساخارین (۱۳) در حضور تری فنیل فسفین ، الکلها را به مشتقات یدید مربوطه با بازده بالا در

شرایط خنثی تبدیل میکند مکانیسم واکنش در طرح (۴-۱) آورده شده است. [۴۲]



یدیناسیون الکلهای نوع اول، دوم، آلیلی و بنزیلی با استفاده از $ZrCl_4/NaI$ در استو نیتریل خشک با راندمان بالا صورت گرفته است در این واکنش احتمالاً $ZrCl_4$ و ZrO_2 باهم در مخلوط واکنش حضور دارند. مکانیسم پیشنهاد شده برای این واکنش در طرح (۵-۱) آورده شده است.



$ZrCl_4$ سمیت پایینی دارد ضمن اینکه این واکنشگر به طور تجاری در دسترس می باشد. [۴۳]

یدو تری متیل سیلان (TMSI) به خاطر خصلت اسید لوئیس بالای سیلیکون و قدرت نوکلئوفیلی بالای یدید واکنشگر بسیار مهمی برای شکستن پیوند کربن اکسیژن در گروههای عاملی اکسیژن دار مانند اترها، لاکتون، استر، کتال و کربامات میباشد. همچنین این واکنشگر، الکل ها و سولفوکسید ها را به ترتیب یدید و سولفید مربوطه تبدیل میکند [۴۴-۴۶]. محققان دانشگاه کلمبیا در حین آلکیل زدایی از فسفو تری استرها متوجه شدند که آلیل و بنزیل دی اتیل فسفاتها (۱۴) منجر به تشکیل آلیل و بنزیل یدید با بازده بسیار بالا میشوند. از آنجا که این واکنشگر تحت شرایط ملایم عمل میکند این واکنشگر به عنوان معرفی برای تشکیل آلکیل یدید ها معرفی شد. (طرح ۱-۶). مکانیسم پیشنهادی شامل تشکیل گونه های تری متیل سیلوکسی فعال شده در مرکز فسفر (۱۵) برای آلکیل زدایی میباشد. متعاقباً یون یدید تا حد واسط تشکیل شده در مرکز کربن آلیلی و بنزیلی واکنش داده و باعث آلکیل زدایی از فسفو تری استر و تشکیل آلیل و بنزیل یدید میشود. [۴۷]