

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه کردستان

دانشکده علوم

اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها و تبدیل الکل ها به تری متیل سایللیل اترهای  
مربوطه، از طریق تولید همزمان با مصرف  $X^+$

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی

مریم حجامی

اساتید راهنما

دکتر کمال امانی

دکتر محمد علی زلفی گل

## تقدیر و تشکر

خدایا، من چه حجمی را بگویم که تو در آن آسمان نداشته باشی.

می خواهم از خدای خود تشکر کنم، زیرا به من نعمت آموختن و تلاش کردن را عطا فرمود، و مرا در مسیری قرار داد که اکنون بتوانم از کسانی که در این راه مرا راهنمایی و حمایت کرده اند قدردانی کنم.

از اساتید راهنمای بزرگوارم جناب آقای دکتر امانی و جناب آقای دکتر زلفی گل بخاطر زحمات بی دریغ، راهنمایی ها، دلسوزی ها و دانشی که به من آموختند سپاسگزارم. هر چند کلمات نمی توانند قدر و ارزش این عزیزان را بیان کنند.

از استاد مشاور و همسر عزیزم جناب آقای دکتر قربانی که همواره الگوی من در زمینه علم و اخلاق بودند، بخاطر کمک ها و حمایت هایشان متشکرم.

از داورهای پایان نامه ام جناب آقای دکتر قربانی واقعی و دکتر نصیری بی نهایت ممنونم. از تمام معلمان و اساتید دلسوزم که در تمام دوران تحصیلم به من علم و معرفت آموختند از صمیم قلب تشکر می کنم.

از خانواده عزیزم که در تمام مراحل تحصیل مشوق و مایه دلگرمی من بودند بخصوص مادر مهربانم قدردانی می کنم.

در پایان از تمام دوستان و همکلاسی های خوبم متشکرم.

کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایج مطالعات،

ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع این

پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه کردستان است.

پایان نامه ام را تقدیم می کنم به کسانی که بهانه زندگی ام هستند:

به مادر دلسوز و مهربانم که دریای فداکاری و گذشت است،

به همسر عزیزم ،

و به برادر و خواهر دوست داشتنی ام ( علی و زهرا).

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
۱	چکیده
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- مقدمه
۲	۲-۱- مقدمه ای بر خواص سولفو کسیدها و کاربرد آنها در شیمی آلی
۴	۱-۲-۱- ایجاد پیوند ساده کربن- کربن
۶	۲-۲-۱- نو آرایه های مولکولی
۷	۳-۱- محافظت گروه های عاملی
۷	۱-۳-۱- محافظت گروه های الکلی
	فصل دوم: مرور منابع (پیشینه تحقیق)
۹	۱-۲- مروری بر واکنشهای اکسایش سولفیدها
۱۸	۲-۲- مروری بر واکنشهای سایلیل دار کردن الکل ها
۲۵	۳-۲- معرفی واکنشگرهای استفاده شده
۲۵	۱-۳-۲- دی کلرو- ۵،۵- دی متیل هیدانتوین (DCH)
۲۶	۲-۳-۲- تری کلروملامین
۲۶	۳-۳-۲- سریم (IV) آمونیوم نترات (CAN)
۲۷	۴-۳-۲- آهن (۳) نترات نه آبه، $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
۲۷	۵-۳-۲- نیتریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل و یا پلی وینیل پیرولیدون

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۲۸	۴-۲ - هدف و موارد مطرح شده در این پایان نامه فصل سوم: مواد و روش ها
۲۹	۳-۱-۱- اطلاعات عمومی دستگاهها
۲۹	۳-۲-۲- ورقه‌های TLC
۲۹	۳-۳-۳- حلال‌ها، معرف‌ها و واکنش دهنده‌ها
۳۰	۳-۴-۴- تهیه معرفهای استفاده شده
۳۰	۳-۴-۱- تهیه سیلیکاژل مرطوب (۵۰٪ w/w)
۳۰	۳-۴-۲- تهیه نیتریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل (SiO <sub>2</sub> -HNO <sub>3</sub> , 58% w/w)
۳۰	۳-۴-۳- تهیه نیتریک اسید تثبیت شده بر روی پلی وینیل پیرولیدون (PVP-HNO <sub>3</sub> , 37% w/w)
۳۰	۳-۵-۱- اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها
۳۰	۳-۵-۱-۱- روش اختصاصی اکسایش دی بنزیل سولفید به دی بنزیل سولفو کسید، با استفاده از سریم...
۳۱	۳-۵-۲- روش عمومی اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها، با استفاده از سریم آمونیوم نترات...
۳۱	۳-۵-۳- روش اختصاصی اکسایش دی بوتیل سولفید به دی بوتیل سولفو کسید، با استفاده از...
۳۲	۳-۵-۴- روش عمومی اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها، با استفاده از Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O ...
۳۳	۳-۵-۵- روش اختصاصی اکسایش بنزیل فنیل سولفید به بنزیل فنیل سولفو کسید، با استفاده از...
۳۳	۳-۵-۶- روش عمومی اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها، با استفاده از نیتریک اسید...
۳۴	۳-۵-۷- روش اختصاصی اکسایش متیل فنیل سولفید به متیل فنیل سولفو کسید، با استفاده از...
۳۴	۳-۵-۸- روش عمومی اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها، با استفاده از نیتریک اسید تثبیت شده...

۳۵	۳-۶- تری متیل سایلبل دار کردن الکلها
۳۵	۳-۶-۱- روش عمومی محافظت گروه عاملی هیدروکسی به صورت تری متیل سایلبل اتر...
۳۶	۳-۶-۲- روش عمومی محافظت گروه عاملی هیدروکسی به صورت تری متیل سایلبل اتر...
	فصل چهارم: نتایج و بحث
۳۷	۴-۱- مقدمه
۳۷	۴-۲- بررسی واکنشهای اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها
۳۹	۴-۲-۱- اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها، با استفاده از سریم آمونیم نترات ...
۴۲	۴-۲-۲- اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها، با استفاده از آهن (۳) نترات ...
۴۵	۴-۲-۳- اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها، با استفاده از نیتریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل ...
۵۱	۴-۲-۴- بررسی نقش سدیم برمید و پتاسیم برمید بعنوان کاتالیز گر در اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها
۵۲	۴-۲-۵- بررسی گزینش پذیری در اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها
۵۳	۴-۲-۵-۱- اکسایش شیمی گزین سولفیدها به سولفو کسیدها در مجاورت گروه هیدروکسیل
۵۳	۴-۲-۵-۲- اکسایش همانند گزین تیانترن به تیانترن منو سولفو کسید
۵۴	۴-۲-۶- مکانیسم اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها
۵۶	۴-۲-۷- مشخصات طیفی سولفو کسیدهای حاصل
۵۹	۴-۳- بررسی واکنشهای تری متیل سایلبل دار کردن
۵۹	۴-۳-۱- بررسی واکنشهای تری متیل سایلبل دار کردن الکل ها
۶۳	۴-۳-۲- بررسی واکنشهای تری متیل سایلبل دار کردن فنل ها، آمین ها و تیول ها
۶۵	۴-۳-۳- مکانیسم سایلبل دار کردن گروه هیدروکسی با استفاده از سیستم های...



<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۶۶	۴-۳-۴- بررسی مشخصات طیفی تری متیل سایلایل اترها
۷۰	۴-۴- نتیجه گیری
۷۲	۵-۴- طیف های IR, $^1\text{H NMR}$ , $^{13}\text{C NMR}$ برخی از محصولات
۹۷	مراجع

## فهرست جداول

صفحه	عنوان
۱۶	جدول ۱-۲: تعداد دیگری از واکنش های اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها
۲۳	جدول ۲-۲: تعداد دیگری از واکنش های سایلبل دار شدن الکل ها
۳۸	جدول ۱-۴: مقایسه اکسید کننده های گوناگون، برای اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها...
۴۰	جدول ۲-۴: اکسایش دی بنزیل سولفید با استفاده از CAN و مقادیر کاتالیتیکی از ...
۴۱	جدول ۳-۴: اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدهای مربوطه با استفاده از CAN (I) و...
۴۳	جدول ۴-۴: اکسایش دی بنزیل سولفید، با استفاده از $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ و مقادیر ...
۴۴	جدول ۵-۴: اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدهای مربوطه، با استفاده از...
۴۷	جدول ۶-۴: اکسایش دی بنزیل سولفید با استفاده از سیستم $\text{SiO}_2\text{-HNO}_3$ و $\text{PVP-HNO}_3$ ...
۴۸	جدول ۷-۴: اکسایش دی بنزیل سولفید، با استفاده از $\text{SiO}_2\text{-HNO}_3/\text{KBr}$ (۵۸٪ w/w) ( $\alpha$ ) و...
۴۹	جدول ۸-۴: اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدهای مربوطه، با استفاده از $\text{SiO}_2\text{-HNO}_3$ ...
۵۲	جدول ۹-۴: اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها، با استفاده از سریم آمونیوم نترات...
۶۰	جدول ۱۰-۴: تری متیل سایلبل دار کردن بنزیل الکل با استفاده از HMDS/DCH ( $\alpha$ ) یا ...
۶۲	جدول ۱۱-۴: تری متیل سایلبل دار کردن الکلها به تری متیل سایلبل اترهای مربوطه، با استفاده از...
۶۴	جدول ۱۲-۴: تری متیل سایلبل دار کردن فنل ها، آمین ها و تیول ها با استفاده از HMDS ...

## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۴	شکل ۱-۱: تعدادی از ترکیبات دارویی، دارای گروه عاملی سولفو کسیدی
۱۳	شکل ۱-۲: اکسایش گزینش پذیر سولفیدها به سولفو کسیدهای مربوطه بوسیله کاتالیزگری بر پایه سیلیکا
۱۵	شکل ۲-۲: استرهاى ۲- یدو بنزوئیک اسید
۴۶	شکل ۱-۴: نیتریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل و پلی وینیل پیرولیدون
۵۴	شکل ۲-۴: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ تیانترن و تیانترن منو سولفو کسید
۶۰	شکل ۳-۴: ۳،۱-دی کلرو- ۵،۵-دی متیل هیدانتوئین (DCH) و تری کلرو ملامین (TCM)
۷۱	شکل ۴-۴: طیف $^1\text{HNMR}$ حلال کلروفرم دوتره
۷۲	شکل ۵-۴: طیف $^1\text{HNMR}$ بنزیل فنیل سولفو کسید
۷۳	شکل ۶-۴: طیف IR بنزیل فنیل سولفو کسید
۷۴	شکل ۷-۴: طیف $^1\text{HNMR}$ ۲- فنیل سولفینیل اتانول
۷۵	شکل ۸-۴: طیف $^1\text{HNMR}$ ۲- فنیل سولفینیل اتانول در آب دوتره
۷۶	شکل ۹-۴: طیف IR ۲- فنیل سولفینیل اتانول
۷۷	شکل ۱۰-۴: طیف $^1\text{HNMR}$ متیل-۳- (متیل سولفینیل) پروپانوات
۷۸	شکل ۱۱-۴: طیف IR متیل-۳- (متیل سولفینیل) پروپانوات
۷۹	شکل ۱۲-۴: طیف $^1\text{HNMR}$ دی بنزن تیوفن سولفو کسید
۸۰	شکل ۱۳-۴: طیف IR دی بنزن تیوفن سولفو کسید
۸۱	شکل ۱۴-۴: طیف $^1\text{HNMR}$ تیانترن مونوسولفو کسید
۸۲	شکل ۱۵-۴: طیف $^{13}\text{CNMR}$ تیانترن مونوسولفو کسید
۸۳	شکل ۱۶-۴: طیف IR تیانترن مونوسولفو کسید
۸۴	شکل ۱۷-۴: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب حاصل از تری متیل سایللیل دار کردن بنزیل الکل
۸۵	سیزده

- ۸۶ شکل ۴-۱۸: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن بنزیل الکل
- ۸۷ شکل ۴-۱۹: طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن ۲-پیریدیل متانول
- ۸۸ شکل ۴-۲۰: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن ۲-پیریدیل متانول
- ۸۹ شکل ۴-۲۱: طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن کلسترول
- ۹۰ شکل ۴-۲۲: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن کلسترول
- ۹۱ شکل ۴-۲۳: طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن بنزویین
- ۹۲ شکل ۴-۲۴: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن بنزویین
- ۹۳ شکل ۴-۲۵: طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب حاصل از تری متیل سایلیله کردن ۳- (۴- متوکسی فنوکسی) - ۱ و ۲ - ....
- ۹۴ شکل ۴-۲۶: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن ۳- (۴- متوکسی فنوکسی) - ۱ و ۲ - پروپان دی ال
- ۹۵ شکل ۴-۲۷: طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن فنل
- ۹۶ شکل ۴-۲۸: طیف IR ترکیب حاصل از تری متیل سایلیل دار کردن فنل

## چکیده

یکی از جنبه های مهم فناوری پاک، استفاده از کاتالیزگرهای سازگار با محیط زیست می باشد. توسعه سیستم های کاتالیستی جدید و موثر برای واکنش های گوناگون آلی یک زمینه تحقیقاتی پویا می باشد که همواره به سمت شرایط ملایم در واکنشها حرکت می کند. در این پایان نامه، سیستم های کاتالیستی جدیدی برای دو واکنش آلی ارائه شده است: (۱) اکسایش گزینشی سولفیدها به سولفو کسیدها (۲) تری متیل سایللیل دار کردن الکلها.

اگرچه سولفیدها را بسادگی می توان با استفاده از انواع مختلفی از واکنشگرهای اکسید کننده به سولفو کسیدها تبدیل نمود، اما بسیاری از این روشها دارای معایبی از جمله اکسایش شدید به سولفون ها، گزینش پذیری پایین، بازده پایین محصولات، ملال آور بودن جداسازی محصول، سمی بودن، گران بودن واکنشگرها و کاتالیزگرها می باشند. بنابراین، به منظور برطرف نمودن معایب ذکر شده، تصمیم گرفته شد که یک سیستم کاتالیستی جدید بر پایه تولید همزمان با مصرف  $Br^+$  برای اکسایش گزینش پذیر سولفیدها به سولفو کسیدها بکار گرفته شود. در این پایان نامه، برای اکسایش سولفیدها چهار سیستم گوناگون مورد استفاده قرار داده شد، که در زیر آمده است.

**a)**  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6 \cdot 2H_2O / MBr / wet\ SiO_2$ ; **b)**  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O / MBr / wet\ SiO_2$ ; **c)**  $SiO_2 - HNO_3 / MBr$ ; **d)**  $PVP - HNO_3 / MBr$ .

همه واکنشهای اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها بطور گزینش پذیر در حلال دی کلرو متان در دمای اتاق با بازده خوب تا عالی انجام گرفتند.

سایللیل اترها، یکی از عمومی ترین و مفید ترین گروههای محافظت کننده برای محافظت کردن گروه عاملی هیدروکسی در شیمی آلی می باشند. واکنشگرهای گوناگونی برای تری متیل سایللیل دار نمودن الکل ها در نشریات علمی گزارش شده است، اما بعضی از این روشها، اساساً دارای یکسری موانع و معایب می باشند، مانند گزینش پذیری پایین، طولانی بودن زمان واکنش، سمی بودن، خسته کننده بودن مرحله خالص سازی، واکنش پذیری پایین و مسائل و مشکلات مربوط به جدا نمودن محصولات جانبی. بنابر این در این قسمت از پایان نامه، تصمیم گرفته شد که یک سیستم کاتالیستی جدید برای تری متیل سایللیل دار کردن گزینش پذیر الکل ها با استفاده از ۱،۱،۱،۳،۳،۳-هگزامتیل دی سیل آزان (HMDS) در حضور مقادیر کاتالیتیکی از دو معرف  $N$ -هالو به نامهای ۳و۱-دی کلرو-۵و۵-دی متیل هیدانتوئین (DCH) و تری کلرو ملامین (TCM) در مخلوطی از دی کلرو متان و استونیتربیل تحت شرایط هتروژن و ملایم، در دمای اتاق با بازده مناسب معرفی شود.

کلمات کلیدی: سولفید، سولفو کسید، اکسیداسیون، تری متیل سایللیل اسیون، الکل، همانند گزین، ۱و۱و۱و۳و۳و۳-هگزامتیل دی سیلازان.

کلمات کلیدی: سولفید، سولفو کسید، اکسیداسیون، تری متیل سایللیل اسیون، الکل، همانند گزین، ۱و۱و۱و۳و۳و۳-هگزامتیل دی سیلازان.

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱- مقدمه

توسعه روشهای جدید و سازگار با محیط زیست و همچنین سیستمهای کاتالیستی برای تبدیلات گزینش پذیر ترکیبات آلی، یک هدف بسیار مهم در شیمی جدید و سنتز شیمیایی می باشد. اگرچه برای انجام هر واکنش آلی گستره بسیار وسیع و متنوعی از واکنشگرها وجود دارد، اما همواره واکنشگرهای جدید و روش های نو مورد استقبال و توجه شیمیدانان می باشد. بنابراین، در سالهای اخیر جستجو برای یافتن روشها و فرایندهای شیمیایی، که از لحاظ زیست محیطی مناسب باشند، بسیار مورد توجه بوده است. علاوه بر این، توسعه سیستم های کاتالیستی برای سنتز ترکیبات آلی و تبدیل گروههای عاملی، زمینه تحقیقاتی وسیع و ویژه ای را به خود اختصاص داده است. کاتالیست ها، ترکیباتی هستند که واکنشها را از مسیری پیش می برند که انرژی فعالسازی کمتری لازم داشته باشد، در نتیجه، سرعت واکنشها را افزایش می دهند. استفاده از کاتالیست، یکی از اصول دوازده گانه شیمی سبز<sup>۱</sup> می باشد، زیرا بکار بردن کاتالیست از بکار بردن مقادیر استوکیومتری و یا اضافی واکنشگرها می کاهد. در این پروژه، سیستمهای کاتالیستی جدیدی برای دو واکنش مهم در شیمی آلی، یعنی تری متیل سایلیل دار کردن الکلها و اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها ارائه می گردد. بنابراین، مقدمه ای بر این واکنشها ارائه و اهمیت محصولات حاصل از این واکنشها مورد بررسی قرار می گیرد.

#### ۱-۲- مقدمه ای بر خواص سولفوکسیدها و کاربرد آنها در شیمی آلی

اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها، هم از لحاظ تحقیقات بنیادی و هم از جنبه کاربردهای بسیار متنوع سولفوکسیدها، یکی از واکنش های مهم در شیمی آلی به شمار می رود. اولین بار در سال ۱۸۶۵، سنتز

<sup>۱</sup> Green Chemistry

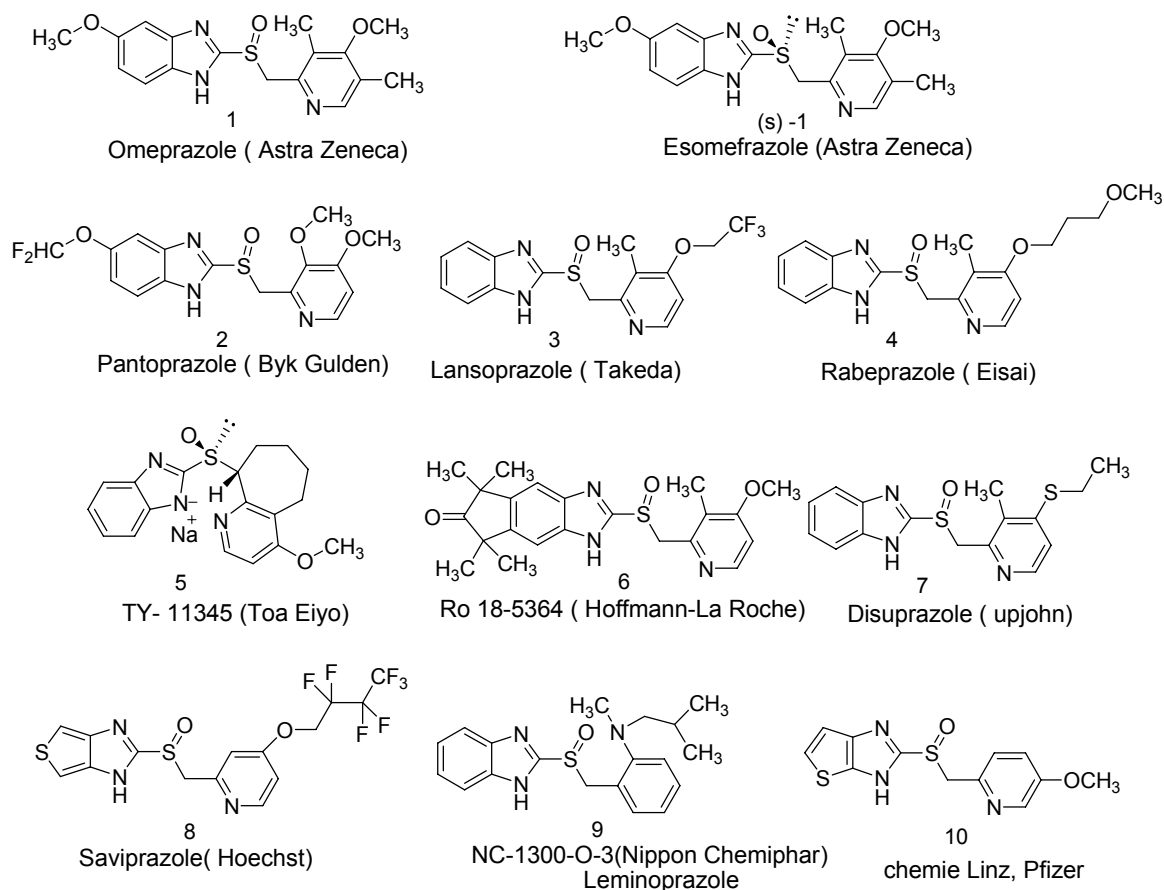
سولفوکسیدها توسط مارکر<sup>۲</sup> گزارش شد و بعد از آن، روشهای بسیار زیادی برای سنتز این ترکیبات ارائه گردید. واکنشگرها و روشهای مختلفی برای اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها در مجلات علمی گزارش شده است، اما متاسفانه، بسیاری از آن‌ها رضایت بخش نبوده و دارای معایب زیادی هستند، از جمله سمی و گران قیمت بودن ترکیبات اکسنده، اکسایش بیشتر و تولید سولفون و غیره [۱]. گروه عاملی سولفوکسیدی، به طور وسیعی در ساختار داروها وجود دارد و این اهمیت سولفوکسیدها را از نظر خواص بیولوژیکی می‌رساند [۲]، شکل ۱، تعدادی از ترکیبات دارویی، دارای گروه عاملی سولفوکسیدی را نشان می‌دهد. سولفوکسید کایرال ۱، پرفروش‌ترین دارو در تمام دنیا در سال ۲۰۰۰ شناخته شده است. این دارو با توجه به خاصیت کنترل پمپ پروتون گاستریک، به عنوان داروی زخم معده کاربرد دارد. سولفوکسیدهای ۲-۴ نیز چنین خواصی دارند. بخاطر کاربردهای فراوان و متنوع آزمایشگاهی و صنعتی سولفوکسیدها، همواره شیمیدانان به دنبال روشهای جدیدی برای تولید گزینش پذیر آن‌ها می‌باشند. در بسیاری از موارد، سولفوکسیدها حدواسطهای مهم سنتزی برای ساختن مولکولهایی هستند که اهمیت بیولوژیکی و شیمیایی دارند. در این قسمت بطور خلاصه، به دو دسته مهم از واکنشهایی که در اثر وجود گروه عاملی سولفوکسیدی انجام می‌گیرند، اشاره می‌گردد.

الف) ایجاد پیوند ساده کربن-کربن

ب) نوآراییهای مولکولی<sup>۳</sup>

<sup>۲</sup> Marker

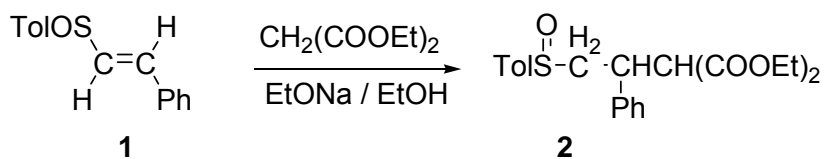
<sup>۳</sup> molecular rearrangements



شکل (۱-۱)

## ۱-۲-۱- ایجاد پیوند ساده کربن-کربن

ایجاد پیوند بین دو اتم کربن در شیمی آلی از اهمیت فوق العاده بالایی برخوردار می باشد. زیرا، امکان اتصال دو مولکول آلی و سنتز مولکول بزرگتری را میسر می سازد. یکی از واکنشهایی که منجر به تشکیل پیوند کربن-کربن می گردد و در شیمی آلی بسیار مشهور است، واکنش افزایش مایکل<sup>۴</sup> می باشد. در این واکنش، یک یون انولات به یک ترکیب  $\alpha, \beta$ - غیر اشباع اضافه می شود. در سال ۱۹۷۳، اولین واکنش افزایش مایکل یک یون انولات به سولفو کسیدهای  $\alpha, \beta$ - غیر اشباع انجام گرفت [طرح (۱-۱)] [۳].



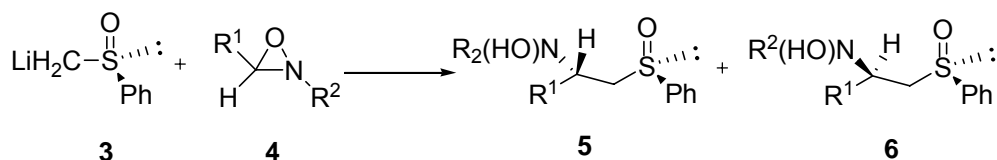
طرح (۱-۱)

<sup>4</sup> Michael addition reaction



یکی دیگر از واکنشهایی که در آن یک پیوند کربن-کربن می تواند تشکیل گردد، واکنش جانشینی هسته دوستی یک ترکیب آلی فلزی است. در طرح (۲-۱)، واکنش سولفوکسید لیتیم دارشده ۳ با اکسازیریدین ۴،

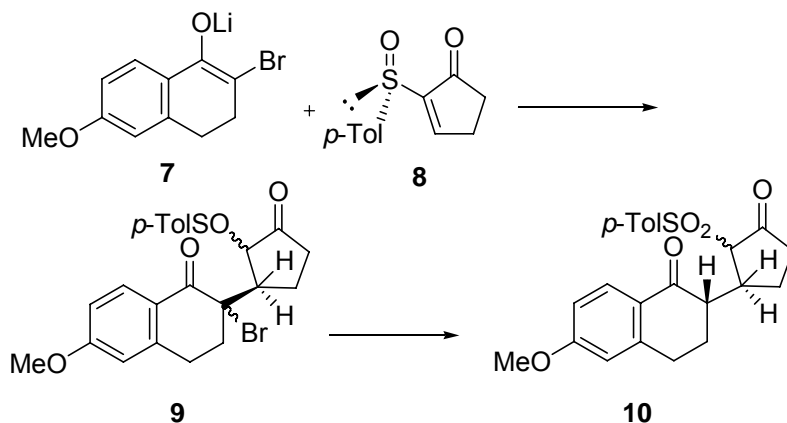
منجر به تشکیل محصولات ۵ و ۶ می گردد [۴].



طرح (۲-۱)

ترکیب ۱۰، که یک پیش ماده برای سنتز هورمونهای استروئیدی استرون و استرادیول می باشد، در اثر

افزایش دیاستریومر گزین انولات ۷ به ترکیب سولفوکسیدی ۸ بدست می آید [ طرح (۳-۱) ] [۵].



طرح (۳-۱)

هیدروژن  $\alpha$  سولفوکسیدها، به دلیل اثرات الکترون کشندگی گروه سولفوکسیدی، دارای خصلت اسیدی

بوده و به وسیله بازهای قوی کنده شده و یک کربانیون تشکیل می دهد. کربانیون حاصل با افزایش به

آلدهیدها و کتونها، در ایجاد پیوند کربن-کربن شرکت می کند. در طرح (۴-۱)، سولفوکسید ۱۱ در

مجاورت بوتیل لیتیم، به یک کربانیون تبدیل و در اثر واکنش با یک آلدهید آلیفاتیک، ترکیب ۱۲ و ۱۳ را

ایجاد می نماید [۶].



### ۱-۳- محافظت گروه‌های عاملی<sup>۵</sup>

وقتی که در یک ترکیب چند عاملی قرار است یک واکنش شیمیایی بر روی گروه عاملی ویژه ای انجام گیرد، سایر گروه‌های فعال آن مولکول را بایستی موقتاً محافظت نمود تا در جریان واکنش اصلی دخالت نکنند. بدین منظور، تعداد زیادی از گروه‌های محافظت کننده معرفی شده اند. بطور کلی، یک گروه محافظت بایستی:

۱. بطور کاملاً گزینش پذیر و با بازده بالا، ترکیب محافظت شده را تولید نماید.
  ۲. تحت شرایط واکنش مورد نظر بعدی، پایدار باشد.
  ۳. براحتی و با روش‌های ساده بتوان آن را از مولکول برداشت.
  ۴. تا حد امکان سمی نباشند.
  ۵. یک مشتق را از ترکیب مورد نظر تولید کند که بسادگی از سایر محصولات جانبی قابل جداسازی باشد.
  ۶. به سایر مراکز فعال حمله نکند و خود نیز به یک مرکز فعال و واکنش پذیر در مولکول تبدیل نگردد.
- کمتر گروه محافظتی وجود دارد که تمام این ویژگیها را با هم داشته باشد، ولی بایستی با توجه به شرایط مورد نظر، بهترین گزینه را انتخاب نمود. با توجه به گسترش روز افزون در زمینه طراحی مولکول‌ها و همچنین سنتز مولکول‌های طبیعی، که اغلب دارای چندین گروه عاملی مختلف هستند، شناخت گروه‌های محافظت کننده مناسب و کارآمد ضروری می‌باشد [۹].

#### ۱-۳-۱- محافظت گروه‌های الکلی

بسیاری از ترکیبات سنتزی و بیولوژیکی، مانند نوکلئوزیدها، استروئیدها، پلی‌اترها و برخی مشتقات آمینو اسیدها، گروه الکلی دارند. در طول واکنش‌های اکسایش، آسیل دار کردن، هالوژن دار کردن و یا واکنش-های هیدروژن زدایی این ترکیبات، ممکن است نیاز به محافظت گروه‌های هیدروکسیل باشد. این امر موجب گسترش و توجه بیشتر به محافظت انتخابی گروه هیدروکسیل در مجاورت گروه‌های عاملی دیگر شده است و

<sup>5</sup> protection of functional groups

در این زمینه واکنشگرهای فراوانی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از بین گروه‌های محافظت‌کننده الکل‌ها که دارای طیف وسیعی می‌باشند، سایلبل اترها بیشترین کاربرد را دارند. زیرا سرعت شکستن و تشکیل آن‌ها می‌تواند با انتخاب استخلاف‌های مناسب روی اتم سیلیسیم تغییر کند. اثرات الکترونی و فضایی این استخلاف‌ها نقش عمده‌ای در فعالیت گروه‌های سایلبل اتر دارند. سایلبل اترها به آسانی تشکیل می‌شوند، در مقابل اکسایش پایدارند، ویسکوزیته اندک دارند و به آسانی قابل تبدیل به مواد اولیه می‌باشند. جهت تری متیل سایلبل دار کردن الکل‌های متفاوت تعداد زیادی عامل سایلبل‌کننده وجود دارد. عموماً، الکل‌های با ازدحام فضایی کمتر، خیلی سریعتر سایلبل می‌شوند و هیدرولیز آنها با اسید و با باز سریع اتفاق می‌افتد. اکثراً، تری متیل سایلبل دار کردن جهت ساخت مشتقات فرار گروه‌های عاملی برای کروماتوگرافی گازی و طیف‌سنجی جرمی به کار می‌رود [۹].

از بین گروه‌های بسیار زیادی که برای محافظت الکل‌ها و بطور کلی گروه عاملی هیدروکسیل مورد استفاده قرار می‌گیرند، سایلبل اترها بیشترین کاربرد را دارند [۱۰]. سایلبل کردن الکلها، نه تنها بعنوان یک روش مهم در محافظت الکلها دارای اهمیت است، بلکه برای سنتز ترکیبات آلی سیلیکون دار نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۱].