



گروه شیمی کاربردی

عنوان:

معرفی بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید بعنوان یک عامل اکسید

کننده جدید و مؤثر

اساتید راهنما:

دکتر غلامحسن ایمانزاده و دکتر فرهاد شیرینی

استاد مشاور:

دکتر محمد رضا زمانلو

توسط:

سید علیرضا موسی زاده حسنی

دانشگاه محقق اردبیلی

اسفند ۱۳۸۷

تقدیم به آنان که ناتوان شدند تا من به توانایی برسم

موهایشان سپید شد تا در اجتماع روسپید شوم

و عاشقانه سوختند تا روشنگر راهم باشند و گرما بخش

وجودم

پدر و مادر عزیزم

به پاس صبوری و کمک های بی دریغشان

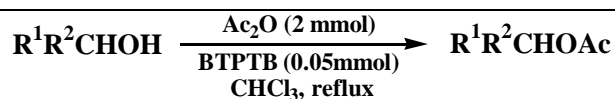
سپاسگزاری:

به نام یزدان پاک و آفریننده جهان هستی که هیچ باغ اندیشه ای بدون باران عنایتش سر سبز نخواهد شد و هیچ نهال آرزویی بدون خواست و مشیت او به بار نخواهد نشست شاکر خداوند بخشنده ای هستم که ستایش را به من آموخت تا بتوانم این نعمتش را به کسانی که راهنمایان و همگامان من در به ثمر رسیدن این پایان نامه بودند هدیه کنم.

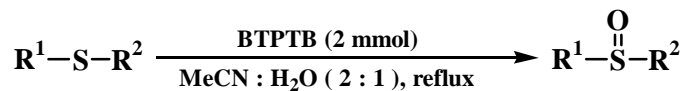
با سپاس فراوان:

از پدر و مادر عزیزم به خاطر همه محبت ها و حمایت های بی دریغشان.
از استاد ارجمند جناب آقای دکتر فرهاد شیرینی که همواره در پیشبرد این پایان نامه صبورانه راهنما و مشوق من بودند و تشکر از همکاری صمیمانه جناب آقای دکتر غلامحسن ایمانزاده.
از استاد بزرگوار جناب آقای دکتر محمد رضا زمانلو که مشاورت این پایان نامه را بر عهده داشتند.
از استاد عزیز و گرامی جناب آقای دکتر علی اکبر بخاطر کمک و همراهی بی دریغشان.
از استادان گرامی آقایان دکتر منصوری و دکتر بنایی داوران محترم پایان نامه.
نماینده محترم تحصیلات تکمیلی.
دوستان و همکاران عزیزم آقایان: اتقیا، کریم پور، سخایی، اکبرزاده، شرافتی، فلاح، یوسفی، ایمانی، افتخاری، پورامیر، داداشی، کیانی، مرادی، محمدی، و دکتر صمیمی
خانمها: خادمیان، مهدوی، نیستانی، قاسمی، صادق زاده و با سپاس فراوان از کمکها و حمایت های بی دریغ خانم دکتر معصومه عابدینی.

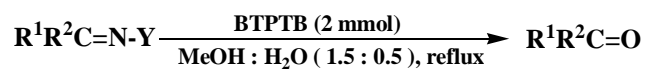
| | |
|--|-----------------|
| نام خانوادگی دانشجو: موسی زاده حسنی | نام: سید علیرضا |
| عنوان پایان نامه: معرفی بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید بعنوان یک عامل اکسید کننده و مؤثر در واکنشهای آلی | |
| استاد راهنما: دکتر غلامحسن ایمانزاده و دکتر فرهاد شیرینی استاد مشاور: دکتر محمد رضا زمانلو | |
| مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: آلی دانشگاه: محقق اردبیلی دانشکده: علوم - گروه شیمی کاربردی تاریخ فارغ التحصیلی: 87/12/13 تعداد صفحه: 109 | |
| کلید واژه: BTPTB، اکسایش، محافظت کردن، محافظت زدایی | |
| چکیده در این مطالعه اکسایش الکلها و محافظت زدایی اکسایشی تری متیل سایلیل ، تترا هیدرو پیرانیل و متوکسی متیل اترها با استفاده از BTPTB به ترکیبات کربونیل متناظر مورد بررسی قرار گرفت . $\text{R}^1\text{R}^2\text{CHOH} \xrightarrow[\text{MeOH : H}_2\text{O (1.5 : 0.5), reflux}]{\text{BTPTB (2 mmol)}} \text{R}^1\text{R}^2\text{CO}$ $\text{R}^1\text{R}^2\text{CHOTHP} \xrightarrow[\text{MeOH : H}_2\text{O(1.5:0.5), reflux}]{\text{BTPTB (2 mmol)}} \text{R}^1\text{R}^2\text{CO}$ $\text{R}^1\text{R}^2\text{CHOMOM} \xrightarrow[\text{MeOH : H}_2\text{O (1.5 : 0.5), reflux}]{\text{BTPTB (2 mmol)}} \text{R}^1\text{R}^2\text{CO}$ $\text{R}^1\text{R}^2\text{CHOTMS} \xrightarrow[\text{MeOH : H}_2\text{O (1.5 : 0.5), reflux}]{\text{BTPTB (2 mmol)}} \text{R}^1\text{R}^2\text{CO}$ به علاوه تترا هیدرو پیرانیه کردن و متوکسی متیله کردن انواع مختلف الکل ها با DHP و MOM در حضور BTPTB با بازده خوبی انجام شد . $\text{R}^1\text{R}^2\text{CHOH} \xrightarrow[\text{BTPTB (0.1 mmol), CHCl}_3, \text{ reflux}]{\text{FDMA (3 mmol)}} \text{R}^1\text{R}^2\text{CHOMOM}$ $\text{R}^1\text{R}^2\text{CHOH} \xrightarrow[\text{BTPTB (3.3 \times 10^{-3} mmol), CHCl}_3, \text{ r.t.}]{\text{DHP (1.4 mmol)}} \text{R}^1\text{R}^2\text{CHOTHP}$ همچنین تری متیل سایلیله کردن انواعی از الکل ها با استفاده از HMDS در حضور BTPTB تحت شرایط رفلکس انجام گرفت . تری متیل سایلیل اترها در حضور این واکنشگر و در دمای اتاق به الکل های اولیه تبدیل می شوند . $\text{R}^1\text{R}^2\text{CHOH} \xrightarrow[\text{BTPTB (0.005mmol), CHCl}_3, \text{ reflux}]{\text{HMDS (2 mmol)}} \text{R}^1\text{R}^2\text{CHOTMS}$ $\text{R}^1\text{R}^2\text{CHOTMS} \xrightarrow[\text{MeOH, r.t.}]{\text{BTPTB (0.025mmol)}} \text{R}^1\text{R}^2\text{CHOH}$ الکل های آلیفاتیک و بنزلی نوع اول ، دوم ، و سوم به طور موثری توسط استیک انیدرید و در حضور BTPTB به استرهای متناظر تبدیل شدند . | |



از BTPTB همچنین می توان به عنوان یک واکنشگر موثر برای اکسایش سولفید ها به سولفوکسید های متناظر در مخلوط آب و استونیتریل تحت شرایط رفلاکس استفاده کرد .



BTPTB همچنین قادر است تبدیل اکسیمها و سمی کاربازونها به ترکیبات کربونیل دار متناظر را به خوبی و با بهره های بالا تسریع نماید. این دسته از واکنشها در مخلوط آب و متانول تحت شرایط رفلاکس انجام پذیر هستند.



Y = OH, NNHCONH₂
R¹, R²= Aryl, Alkyl

عنوان صفحه

فصل اول

۱-۱ مقدمه ۱

۲-۱ اکسیدکننده های شیمیایی ۱

۱-۲-۱ عوامل اکسنده فلزی ۱

۲-۲-۱ عوامل اکسنده غیرفلزی ۱

۳-۱ شیمی برم ۱

۴-۱ معرفی تری برمیدهای آلی ۲

۵-۱ روش های تهیه آمونیوم تری برمید های آلی (OATB) ۳

۶-۱ روش های شناسایی ۷

۷-۱ برخی کاربردهای آمونیم تری برمیدهای آلی در واکنشهای آلی ۸

۸-۱ تری برمید های آلی بر مبنای فسفر ۲۱

فصل دوم

بخش تجربی ۲۳

۱-۲ تکنیکهای عمومی ۲۳

۲-۲ روش ساخت بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید (BTPTB) ۲۳

۳-۲ روش عمومی اکسایش الکلها توسط بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید در مخلوط آب و متانول تحت شرایط رفلاکس ۲۴

۴-۲ روش عمومی تهیه تتراهیدروپیرانیل اترها با DHP در حضور بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید در حلال کلروفرم تحت شرایط رفلاکس ۲۴

۵-۲ روش عمومی محافظت زدایی اکسایشی تتراهیدروپیرانیل اترها با بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید در مخلوط متانول و آب تحت شرایط رفلاکس ۲۵

- ۶-۲ روش عمومی تهیه متوکسی متیل اترها توسط **FDMA** در حضور بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید در حلال کلروفرم تحت شرایط رفلاکس ۲۶
- ۷-۲ محافظت زدایی اکسایشی متوکسی متیل اترها با بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید در حلال متانول و آب تحت شرایط رفلاکس ۲۷
- ۸-۲ روش عمومی تهیه تری متیل سایللیل اترها با **HMDS** در حضور بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید در حلال کلروفرم تحت شرایط رفلاکس ۲۷
- ۹-۲ روش عمومی محافظت زدایی تری متیل سایللیل اترها با بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید در حلال متانول در دمای اتاق ۲۸
- ۱۰-۲ محافظت زدایی اکسایشی تری متیل سایللیل اترها با بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید در حلال متانول و آب تحت شرایط رفلاکس ۲۹
- ۱۱-۲ روش عمومی آسیلاسیون الکلها توسط استیک انیدرید در حضور بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید در حلال کلروفرم تحت شرایط رفلاکس ۳۰
- ۱۲-۲ روش عمومی شکست پیوند دوگانه کربن-نیتروژن در اکسیم ها در حضور بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید در مخلوط آب و متانول تحت شرایط رفلاکس ۳۱
- ۱۳-۲ روش عمومی شکست پیوند دوگانه کربن-نیتروژن درسمی کاربازونها در حضور بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید در مخلوط آب و متانول تحت شرایط رفلاکس ۳۱
- ۱۴-۲ روش عمومی اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها توسط بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید در مخلوط آب و استونیتریل تحت شرایط رفلاکس ۳۲

فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

- ۱-۳ ساخت و بهینه سازی شرایط تولید بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید (BTPTB) ۳۴
- ۲-۳ روشهای شناسایی بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید ۳۷
- ۳-۳ اکسایش ۳۹
- ۱-۳-۳ بهینه سازی شرایط اکسایش الکلها ۳۹
- ۲-۳-۳ مکانیسم اکسیداسیون الکلها با بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید ۴۳
- ۴-۳ محافظت گروه هیدروکسیل الکل ها با ۳-۴-دی هیدرو- $2H$ پیران (DHP) ۴۳

- ۳-۴-۱- بهینه سازی شرایط واکنش محافظت کردن گروه هیدروکسی در الکل ها با 3-O - دی هیدرو-۲- پیران (DHP) در حضور مقادیر کاتالیتیکی از بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید ۴۴
- ۳-۴-۲- مکانیسم واکنش محافظت گروه هیدروکسیل الکلها با 3-O - دی هیدرو- $2H$ - پیران در حضور بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید ۴۷
- ۳-۵-۵- محافظت زدایی اکسایشی از تتراهیدروپیرانیل اترها (THP اترها) ۴۸
- ۳-۵-۱- محافظت زدایی اکسایشی تتراهیدروپیرانیل اترها توسط بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید در متانول و آب تحت شرایط رفلاکس ۴۸
- ۳-۵-۲- مکانیسم واکنش محافظت زدایی اکسایشی تتراهیدروپیرانیل اترها در حضور BTPTB ۵۰
- ۳-۶-۶- محافظت گروههای هیدروکسیل الکل ها به صورت متوکسی متیل اترهای مربوطه ۵۱
- ۳-۶-۱- محافظت الکلها بصورت متوکسی متیل اترهای مربوطه در حضور بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید در حلال کلروفرم تحت شرایط رفلاکس ۵۲
- ۳-۶-۲- مکانیسم واکنش محافظت گروه هیدروکسیل الکی با FDMA در حضور BTPTB در حلال کلروفرم تحت شرایط رفلاکس ۵۴
- ۳-۷-۷- محافظت زدایی اکسایشی از متوکسی متیل اترها ۵۵
- ۳-۷-۱- محافظت زدایی اکسایشی از متوکسی متیل اترها توسط BTPTB در مخلوط $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ تحت شرایط رفلاکس ۵۵
- ۳-۷-۲- مکانیسم محافظت زدایی اکسایشی متوکسی متیل اترها توسط BTPTB ۵۷
- ۳-۸-۸- محافظت گروه هیدروکسیل الکلها توسط هگزا متیل دی سیلازان (HMDS) ۵۷
- ۳-۸-۱- محافظت الکلها با هگزا متیل دی سیلازان (HMDS) در حضور BTPTB در حلال کلروفرم تحت شرایط رفلاکس ۵۸
- ۳-۸-۲- مکانیسم واکنش محافظت الکلها با HMDS در حضور BTPTB ۶۱
- ۳-۹-۹- محافظت زدایی از تری متیل سایللیل اترها ۶۱
- ۳-۹-۱- محافظت زدایی از تری متیل سایللیل اترها با BTPTB در حلال متانول و دمای اتاق ۶۲
- ۳-۹-۲- مکانیسم محافظت زدایی تری متیل سایللیل اترها با BTPTB ۶۳
- ۳-۱۰-۱۰- محافظت زدایی اکسایشی تری متیل سایللیل اترها ۶۴

| | |
|--------|---|
| ۱-۱۰-۳ | محافظة زدایی اکسایشی تری متیل سایللیل اترها با BTPTB در مخلوط $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ |
| ۶۴ | تحت شرایط رفلاکس |
| ۲-۱۰-۳ | مکانیسم محافظة زدایی اکسایشی تری متیل سایللیل اترها با BTPTB |
| ۶۶ | |
| ۱۱-۳ | آسیلاسیون الکلها با استیک انیدرید |
| ۶۷ | |
| ۱-۱۱-۳ | آسیلاسیون الکلها با استیک انیدرید در حضور BTPTB در حلال کلروفرم تحت شرایط |
| ۶۷ | رفلاکس |
| ۲-۱۱-۳ | مکانیسم آسیلاسیون الکلها با استیک انیدرید در حضور BTPTB |
| ۶۹ | |
| ۱۲-۳ | شکست پیوند دوگانه کربن-نیتروژن در اکسیم ها و سمی کاربازونها |
| ۶۹ | |
| ۱-۱۲-۳ | شکست پیوند دوگانه کربن-نیتروژن در اکسیم ها و سمی کاربازونها در حضور BTPTB در |
| ۷۰ | مخلوط متانول/آب تحت شرایط رفلاکس |
| ۷۴ | |
| ۲-۱۲-۳ | مکانیسم شکست پیوند دوگانه کربن-نیتروژن در اکسیم ها و سمی کاربازونها |
| ۷۴ | |
| ۱۳-۳ | اکسایش کنترل شده سولفیدها |
| ۷۵ | |
| ۱-۱۳-۳ | اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها در حضور BTPTB در مخلوط استونیتریل و آب تحت |
| ۷۵ | شرایط رفلاکس |
| ۲-۱۳-۳ | مکانیسم اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها توسط BTPTB |
| ۷۷ | |
| ۷۸ | نتیجه گیری |
| ۷۹ | پیشنهاد برای کارهای آینده |
| ۱۰۱ | منابع |

فهرست جداول و اشکال

صفحه عنوان

جداول

جدول ۱-۱ برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی برم ۲

جدول ۲-۱ انواع آمونیوم تری برمیدهای آلی مورد استفاده در واکنشهای آلی ۳

- جدول ۱-۳ برم دار کردن ترکیبات آروماتیک با TBATB ۹
- جدول ۱-۴ برم دار کردن ترکیبات آروماتیک با CetTMATB ۹
- جدول ۱-۵ محافظت و محافظت زدایی الکلها با DHP در حضور TBATB ۱۳
- جدول ۱-۶ وابستگی حلال در محافظت زدایی ترشری بوتیل ، دی متیل سایلایل اترها (TBDMS) .. ۱۴
- جدول ۱-۳ بهینه سازی ساخت بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید با افزایش محلول ۰/۵ مولار Br_2 در متانول به محلول بنزیل تری فنیل فسفونیوم برمید (۰/۲۱۵ گرم) در اتانول (۵ میلی لیتر) ۳۴
- جدول ۳-۲ اکسایش ۴-کلرو بنزیل الکل با BTPTB در حلالهای گوناگون در شرایط مختلف ۴۰
- جدول ۳-۳ اکسایش ۴-کلرو بنزیل الکل (۱ mmol) با مقادیر مختلف از BTPTB در مخلوط آب و متانول (۰/۵ : ۱/۵) در شرایط رفلاکس ۴۱
- جدول ۳-۴ اکسایش الکلها توسط BTPTB (۲ mmol) در مخلوط (۱/۵ : ۰/۵) $MeOH:H_2O$ تحت شرایط رفلاکس ۴۱
- جدول ۳-۵ بهینه سازی شرایط واکنش محافظت ۴-کلرو بنزیل الکل با DHP در حضور BTPTB .. ۴۴
- جدول ۳-۶ محافظت الکلها با ۳و۴-دی هیدرو-۲H-پیران در حضور مقادیر کاتالیتیکی از BTPTB در کلروفرم در دمای اتاق ۴۵
- جدول ۳-۷ محافظت گروه هیدروکسی با DHP در حضور TBATB (I) در حلال دی کلرومتان و در حضور BTPTB در حلال کلروفرم (II) ۴۷
- جدول ۳-۸ محافظت زدایی اکسایشی تتراهیدروپیرانیل اترها توسط BTPTB در مخلوط متانول و آب تحت شرایط رفلاکس ۴۹
- جدول ۳-۹ مقایسه برخی نتایج حاصل از محافظت زدایی اکسایشی از تتراهیدروپیرانیل اترها توسط BTPTB (I) در مخلوط متانول/آب در شرایط رفلاکس با نتایج مشابه حاصل از بکارگیری $KMnO_4$ در فاز جامد ۵۱
- جدول ۳-۱۰ محافظت الکلها با FDMA (۳ mmol) در حضور BTPTB (۰/۱ mmol) در حلال کلروفرم تحت شرایط رفلاکس ۵۳
- جدول ۳-۱۱ مقایسه برخی از نتایج به دست آمده از متوکسی متیله کردن الکلها در حضور $Sc(OTf)_3$ (FDMA= ۱۰۰ mmol) (I) ، $Bi(OTf)_3$ (FDMA= ۸ mmol) (II) ، BTPTB (۳ mmol) (III) (FDMA= ۵۴

- جدول ۳-۱۲ محافظت زدایی اکسایشی متوکسی متیل اترها با BTPTB (۲ mmol) در مخلوط متانول/آب (۱/۵ : ۰/۵) تحت شرایط رفلاکس ۵۶
- جدول ۳-۱۳ بررسی واکنش محافظت ۴- کلرو بنزیل الکل (۱ میلی مول) توسط HMDS در حلالهای مختلف ۵۸
- جدول ۳-۱۴ محافظت الکلها با HMDS (۲ mmol) در حضور BTPTB (۰/۰۰۵ mmol) در حلال کلروفرم تحت شرایط رفلاکس ۵۹
- جدول ۳-۱۵ محافظت زدایی سایلبل اترها (۱ mmol) با BTPTB (۰/۰۲۵ mmol) در حلال متانول در دمای اتاق ۶۲
- جدول ۳-۱۶ محافظت زدایی اکسایشی تری متیل سایلبل اترها با BTPTB (۲ mmol) در مخلوط متانول و آب تحت شرایط رفلاکس و دمای اتاق ۶۴
- جدول ۳-۱۷ مقایسه نتایج حاصل از اکسایش تری متیل سایلبل اترها با، TNCB در غیاب حلال در ۹۰°C (I) ، یدیک اسید در حضور سدیم هیدروژن سولفات آبدار در استونیتریل مرطوب (II) و BTPTB در مخلوط متانول و آب (III) ۶۶
- جدول ۳-۱۸ آسیلاسیون الکلها با استیک انیدرید (۲ mmol) در حضور BTPTB (۰/۰۰۵ mmol) و در حلال کلروفرم تحت شرایط رفلاکس ۶۸
- جدول ۳-۱۹ شکست پیوند دوگانه کربن-نیتروژن در اکسیم ها و سمی کاربازونها توسط BTPTB در مخلوط متانول و آب تحت شرایط رفلاکس ۷۰
- جدول ۳-۲۰ مقایسه نتایج حاصل از شکست پیوند دوگانه کربن-نیتروژن با، n- بوتیل تری فنیل فسفونیوم پراکسوسولفات $[(nBuPPh_3)_2S_2O_8]$ (I) ، آمونیوم پرسولفات $[(NH_4)_2S_2O_8]$ (II) و BTPTB در مخلوط متانول و آب (III) ۷۳
- جدول ۳-۲۱ اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها با BTPTB (۲ mmol) در مخلوط استونیتریل و آب تحت شرایط رفلاکس ۷۶
- جدول ۳-۲۲ مقایسه نتایج حاصل از اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها با $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ در حضور $Fe(HSO_4)_3$ (I) و BTPTB در مخلوط استونیتریل و آب (II) ۷۸

اشکال

- شکل ۱-۱ چرخه کاتالیزوری هالو پراکسید ۵
- شکل ۲-۱ اکسایش Br^- به Br_3^- توسط $[(\text{VO})_2(\text{O}_2)_2]$ ۵
- شکل ۳-۱ کاتالیز اکسایش Br^- با H_2O_2 توسط VO_2^+ ۶
- شکل ۴-۱ ساختار کریستالی تتراپوتیل آمونیوم تری برمید (TBATB) ۸
- شکل ۵-۱ ترموگراویمتری TBATB و CTMATB و TEATB ۱۰
- شکل ۶-۱ واکنش برم دار کردن حلقه فعال بنزنی و پیوند اولفینی ۱۱
- شکل ۷-۱ بروماسیون گزینشی پیوند اولفینی با CTMATB ۱۱
- شکل ۸-۱ تبدیل سولفید به سولفوکسید با استفاده از CTMATB ۱۲
- شکل ۹-۱ محافظت الکلها با DHP در حضور TBATB ۱۲
- شکل ۱۰-۱ محافظت زدایی از THP اترها با TBATB در حلال متانول ۱۳
- شکل ۱۱-۱ محافظت زدایی از سایلبل اترها با TBATB در حلال متانول ۱۴
- شکل ۱۲-۱ محافظت کربونیل با اتان دی تیول در حضور TBATB ۱۵
- شکل ۱۳-۱ محافظت گزینشی آلدهیدها با اتان دی تیول در حضور TBATB ۱۶
- شکل ۱۴-۱ تاثیر گروههای الکترون دهنده بر افزایش گزینش پذیری بنزآلدهیدها در واکنش محافظت کربونیل با اتان دی تیول در حضور TBATB ۱۶
- شکل ۱۵-۱ زاویه بورگی-دونیتز ۱۷
- شکل ۱۶-۱ واکنش رقابتی میان ۲-اتان دی ال و ۱-اتان دی تیول در گزینش پذیری گروههای دارای استخلاف کشنده و دهنده ۱۷
- شکل ۱۷-۱ واکنش گزینشی در تعویض گروه محافظت کننده ۲-اتان دی ال با ۱-اتان دی تیول ۱۸
- شکل ۱۸-۱ واکنش رقابتی بین استال و کتال در تعویض گروه محافظت کننده کربونیل از ۲-اتان دی ال به ۱-اتان دی تیول ۱۸
- شکل ۱۹-۱ واکنش رقابتی بین استال متقارن و نامتقارن در تعویض گروه محافظت کننده کربونیل از ۲-اتان دی ال به ۱-اتان دی تیول ۱۹
- شکل ۲۰-۱ اکسایش الکلها با BTMATB ۱۹
- شکل ۲۱-۱ واکنش تهیه BTPTB با Oxone و محلول NaBr و BTPB ۲۱

- شکل ۱-۲۲ محافظت کربونیل با اتان دی تیول در حضور BTPTB ۲۱
- شکل ۱-۲۳ محافظت الکلها با DHP در حضور BTPTB ۲۲
- شکل ۳-۱-۳ مراحل ساخت بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید ۳۶
- شکل ۳-۲ طیف جذبی بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید ۳۷
- شکل ۳-۳ شناسایی بنزیل تری فنیل فسفونیوم تری برمید به روش ولتامتری چرخه ایی (CV) ۳۸
- شکل ۳-۴ مکانیسم اکسایش الکلها با BTPTB ۴۳
- شکل ۳-۵ مکانیسم واکنش محافظت گروه هیدروکسیل الکلها با ۳و۴- دی هیدرو-۲H- پیران در حضور BTPTB ۴۸
- شکل ۳-۶ مکانیسم واکنش محافظت زدایی اکسایشی THP اترها در حضور BTPTB ۵۱
- شکل ۳-۷ مکانیسم واکنش تهیه متوکسی متیل اترها در حضور BTPTB ۵۵
- شکل ۳-۸ مکانیسم محافظت زدایی اکسایشی متوکسی متیل اترها در حضور BTPTB ۵۷
- شکل ۳-۹ مکانیسم تهیه تری متیل سایلیل اترها در حضور BTPTB ۶۱
- شکل ۳-۱۰ مکانیسم محافظت زدایی تری متیل سایلیل اتر با BTPTB ۶۳
- شکل ۳-۱۱ مکانیسم محافظت زدایی اکسایشی تری متیل سایلیل اترها با BTPTB ۶۶
- شکل ۳-۱۲ مکانیسم آسیلاسیون الکلها با استیک انیدرید در حضور BTPTB ۶۹
- شکل ۳-۱۳ مکانیسم شکست پیوند دوگانه کربن-نیتروژن در اکسیم ها و سمی کاربازونها ۷۴
- شکل ۳-۱۴ مکانیسم اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها در حضور BTPTB ۷۷

General abbreviations

| | |
|---------------------|---|
| BTPB | benzyltriphenylphosphonium bromide |
| BTPTB | benzyltriphenylphosphonium tribromide |
| CetTMATB | cetyltrimethylammonium tribromide |
| CV | cyclovoltametry |
| DBU | 1,4-diazabicyclo[2,2,1]undec-5-ene |
| DBUHBr ₃ | 1,4-diazabicyclo[2,2,1]undec-5-ene hydrobromide perbromide |
| DHP | 3,4-dihydro-2H-pyran |
| DMAP | 4-Dimethylaminopyridine |
| DMT | dimethoxytrityl |
| FDMA | formaldehyde dimethoxy acetal |
| HMDS | hexamethyldisilazane |
| MOM | methoxymethylether |
| OAc | O-acylation |
| OATB | organic ammonium tribromide |
| PPY | ε-(1-pyrrolidinyl)pyridine |
| PTMATB | phenyltrimethylammonium tribromide |
| PyHBr ₃ | pyridine hydrobromide perbromide |
| TBAB | tetrabutylammonium bromide |
| TBATB | tetrabutylammonium tribromide |
| TBDMS | tert-butyldimethylsilyl |
| TBDPS | tert-butyldiphenylsilyl |
| TEATB | tetraethylammonium tribromide |
| THP | tetrahydropyranyl ether |
| TMATB | tetramethyl ammonium tribromide |
| TNCB | trinitratocerium(IV) bromated |
| VBrPO | vanadium bromoperoxidase |
| VHPO | vanadium haloperoxidase |

فصل اول

1-1 مقدمه

2-1 اکسیدکننده های شیمیایی

در شیمی آلی بسته به نوع گروههای عاملی مورد مطالعه و شرایط انتخابی از عوامل اکسیدکننده گوناگونی استفاده می شود که آنها را بطور عمده می توان به دو دسته تقسیم کرد.

1-2-1 عوامل اکسندۀ فلزی:

از جمله این عوامل می توان به عوامل تهیه شده بر مبنای Cr (معرف جونز H_2CrO_4 ، $H_2Cr_2O_7$)، Mn، $(Ag_2CO_3/Celite)$ Ag، $(KMnO_4)$ ، $(NaMnO_4)$ ، (RuO_4) Ru، (OsO_4) Os، (MoO_5) Mo، $[Pb(OAc)_4]$ اشاره کرد.

2-2-1 عوامل اکسندۀ غیر فلزی:

از نمونه های مهم این دسته از اکسید کننده ها عبارتند از: O_3 ، O_2 ، DMSO، ترکیبات یددار، پراکسیدها، سلنیم، اکسون و برم.

3-1 شیمی برم

برم با عدد اتمی 35 سومین عنصر از عناصر گروه هفتم جدول تناوبی با آرایش الکترونی $[Ar]3d^{10}4s^24p^5$ است که توسط ا.ج.بولارد¹ در سال 1826 کشف شد. بولارد برم را از طریق واکنش

۱. E. J. Bolard

کلر با $MgBr_2$ موجود در آب مرداب تهیه کرد. به همین دلیل آن را برم که مشتق کلمه برونوس¹ به معنای بدبو است نامگذاری کرد.

علیرغم توانایی برم در تشکیل ترکیب های کووالانسی در حالت اکسایشی $+1$ (BrF)، $+3$ (BrF_3)، $+5$ (BrO_3^-) و $+7$ (BrO_4^-) پایدارترین حالت اکسایشی آن -1 است.

این عنصر یک عامل اکسنده قوی است بطوریکه با بیشتر فلزات در حضور H_2O به شدت وارد واکنش می شود و مجاورت آن با پوست تاولهای شدید ایجاد می کند. ایزوتوپ های اصلی برم ^{79}Br و ^{81}Br هستند که به ترتیب به مقدار $50/69\%$ و $49/31\%$ در طبیعت یافت می شوند.

برخی از ترکیبات حاوی برم در صنعت کشاورزی و سیستم فاضلاب برای جلوگیری از آتش سوزی مورد استفاده قرار می گیرند. همچنین بعضی از ترکیبات برم دار بعنوان داروی مسکن بکار می روند. برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی این عنصر در جدول (1-1) مشاهده می شود.

جدول (1-1): برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی برم

| | | | |
|-------------|----------------------------|------------------|---|
| فاز | مایع | ساختار کریستالی | ارترومبیک |
| دانسیتته | $Br_2, liquid 3,1028 g/cm$ | حالت اکسایش | اکسیداسیون قوی |
| نقطه ذوب | $265,8k, -1,2^{\circ}C$ | الکترونگاتیویته | 2,96 |
| نقطه جوش | $322k, 58,8^{\circ}C$ | انرژی یونیزاسیون | 1st:1139 kJ/mol 2nd:2103 kJ/mol 3rd:3470 kJ/mol |
| گرمای ذوب | 10,577 kJ/mol | شعاع اتمی | 115pm |
| گرمای تبخیر | 29,96 kJ/mlo | شعاع کووالانسی | 114pm |
| گرمای ظرفیت | 75,69 kJ/mol | | |

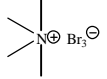
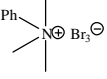
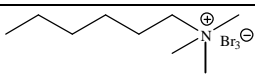
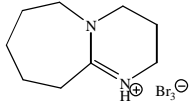
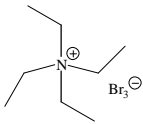
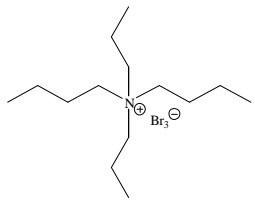
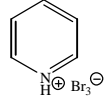
4-1 معرفی تری برمیدهای آلی

از برم همچون سایر هالوژنها و بصورت های مختلف در واکنش های آلی استفاده می شود. در ادامه و بطور ویژه و خلاصه تهیه انواع ترکیبات حاوی Br_3^- و کاربرد آنها در برخی از واکنش های آلی مورد بررسی قرار

۱. Bronos

می گیرد. از ترکیبات مهم دارای Br_3^- که در شیمی آلی مورد استفاده قرار گرفته اند آمونیوم تری برمیدهای آلی¹ هستند که در جدول (2-1) ساختار و نام اختصاری آنها ذکر شده است

جدول (2-1): انواع آمونیوم تری برمیدهای آلی مورد استفاده در واکنشهای آلی

| ردیف | نام | نام اختصاری | ساختار |
|------|---|---------------------|---|
| 1 | تترا متیل آمونیوم تری برمید | TMATB |  |
| 2 | فنیل تری متیل آمونیوم تری برمید | PTMATB |  |
| 3 | ستیل تری متیل آمونیوم تری برمید | Cet TMATB |  |
| 4 | 8,1-دی آزا بی سیکلو [5,4,0] ان-دک-7-ان-هیدروبرمید پربرمید | DBUHBr ₃ |  |
| 5 | تترا اتیل آمونیوم تری برمید | TEATB |  |
| 6 | تترا بوتیل آمونیوم تری برمید | TBATB |  |
| 7 | پیریدین هیدرو برمید پربرمید | PyHBr ₃ |  |

5-1 روشهای تهیه آمونیوم تری برمید های آلی (OATB)

تترا n- بوتیل آمونیوم برمید (TBAB) بعنوان جامدی پایدار با نقطه ذوب $116/5 - 116$ C° توسط رانر² تهیه شد. این ترکیبات در سالهای بعد به دو روش زیر برای تهیه تری برمید مربوطه مورد استفاده قرار گرفت (مکینتاش³ و همکاران 1940).

۱. Organic ammonium tribromides (OATB)

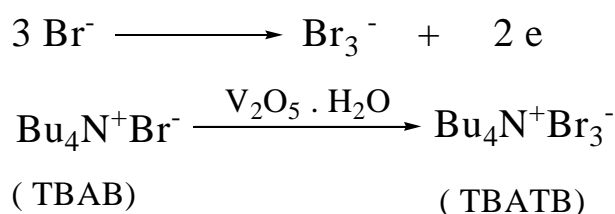
۲. Raner

۳. Mcintosh

در روش اول 0/4 گرم (مول 0/0012 TBAB) در 25 میلی لیتر CCl₄ حل شد. سپس این محلول با 25 میلی لیتر محلول 0/05 مولار Br₂ در CCl₄ مخلوط گردید. طی این فرایند به سرعت رسوب نارنجی رنگ روشنی تشکیل شد که آن را به کمک کاغذ صافی جدا نموده و راندمان 91% را برای آن گزارش کردند (mp: 70-72 C°) (بوک لز¹ و همکاران 1951).

در روش دوم TBAB به مدت 3 ساعت در معرض بخار Br₂ قرار گرفت که منجر به تشکیل جامد نارنجی رنگی شد. این جامد به کمک CCl₄ شستشو داده شد و محصول با راندمان 84% جداسازی شد (mp: 70-72 C°) (بوک لز و همکاران 1951).

در سالهای اخیر براساس فعالیت سیستمهای پروکسی وانادیم روشهای جدیدی در تهیه OATB ابداع شده است که اساس آن اکسید کردن برمید و تولید تری برمید است (اوپاسانا² و همکاران 2001).

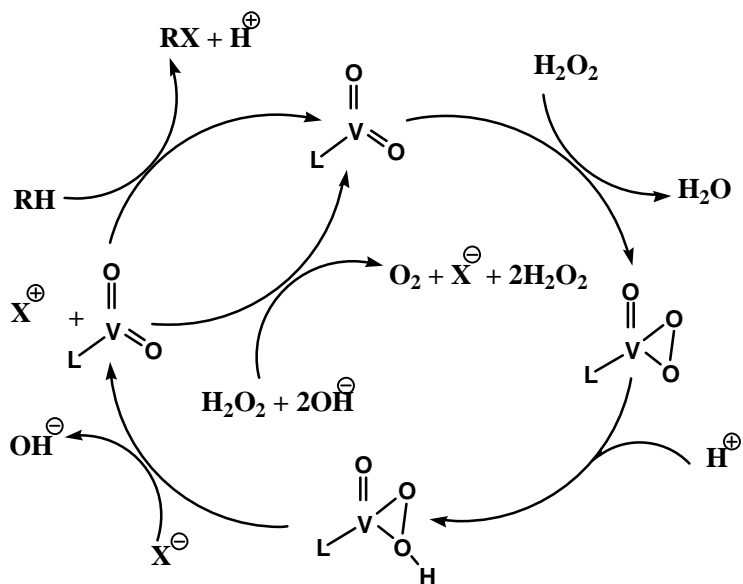


در اواخر سال 1980 پیشرفت غیرمنتظره ای رخ داد که پی آمد آن جداسازی وانادیم متصل به هالوپراکسید بود (VHPO) (ویلتر³ همکاران 1984). هالوپراکسیدها در ساختار آنزیمهایی هستند که اکسیداسیون هالیدها را کاتالیز می کنند و بعنوان کاتالیزور در جانداران دریایی بویژه انواع جلبکها فعالیت می کنند (باتلر⁴ و همکاران 1993).

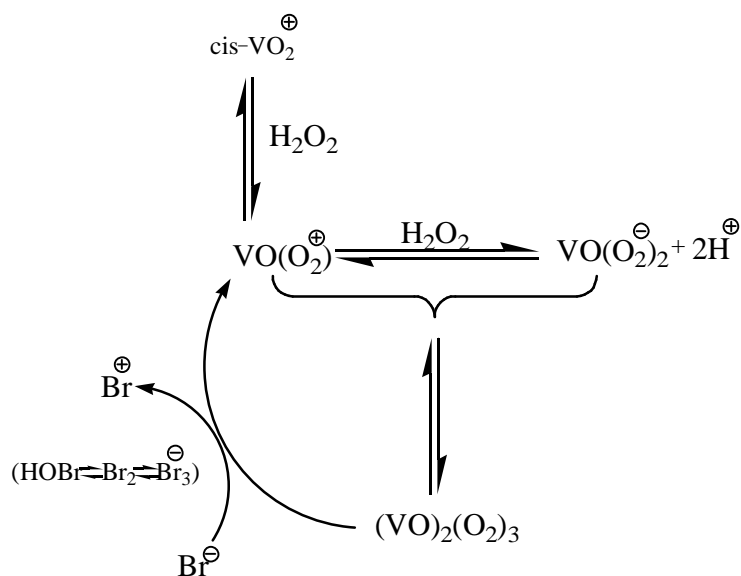
در این دسته از ترکیبات وجود وانادیم با عدد اکسایش +5 هیدروژن پراکسید را از طریق تشکیل کمپلکس با آن فعال می کند که نتیجه آن فعال شدن عامل پراکسید بعنوان یک اکسیدکننده هالید است.

۱. Buckles
۲. Upasana
۳. Vilter
۴. Butler

در این راستا تعدادی کمپلکس اکسو-پراکسو وانادیم سنتز شد و پس از مطالعه زیاد بر روی عملکرد آنها مکانیسمی که در شکل های (1-1) و (2-1) و (3-1) نشان داده شده است برای توجیه وقوع واکنش مورد نظر ارائه شد (پکورارو¹ و همکاران 1998):



شکل (1-1): چرخه کاتالیزوری هالو پراکسید



شکل (2-1): اکسایش Br^- به Br_3^- توسط $[(\text{VO})_2(\text{O}_2)_3]$

۱. Pecoraro