

# سنتز بنزیل وینیل اترها با واکنش دومینو بنزیل الکل ها با دی متیل سولفو کسید در حضور آرژنین و پتاسیم هیدروکسید بدون استفاده از کاتالیزگرهای فلزی

محمد سلیمان بیگی\*<sup>+</sup>، مهسا عباسی، هما کهزادی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران

**چکیده:** یک روش نوین، تک ظرفی و دومینو برای سنتز وینیل اترها بدون استفاده از کالیست و فلز در حضور آرژنین و دی متیل سولفو کسید گزارش می شود. آرژنین، به عنوان یک آمینو اسید ارزان و در دسترس در پیشبرد این واکنش، به ویژه تبدیل بنزیل الکل به آلدهید، نقش به سزایی داشته است. دی متیل سولفو کسید افزون بر آن که حلال واکنش است به عنوان منبع کربن در سنتز بنزیل وینیل اترها مؤثر است. در شرایط بهینه واکنش، تعدادی از مشتق های بنزیل وینیل اتر با بازده خوب تا درخشان و در زمان مناسب سنتز شدند. بازده بالا (۸۷ تا ۸۷٪)، جداسازی آسان، به کارگیری مواد ارزان و در دسترس، به صرفه بودن از نظر زمان و هزینه پایین واکنشگرها از جمله مهم ترین برتری های این واکنش می باشد.

**واژگان کلیدی:** واکنش دومینو، اکسایش، بنزیل الکل، وینیل اتر، دی متیل سولفو کسید، آرژنین.

**KEYWORDS:** Domino reaction, Oxidation, Benzyl alcohols, Vinyl ether, Dimethyl sulfoxide, Arginine

## مقدمه

باشد، شرایط واکنش ثابت باشد و نیازی به جداسازی و خالص سازی حدواسطها نباشد. این نوع از تبدیل ها به عنوان واکنش های دومینو یا فرایندهای دومینو مطرح می شوند. واکنش های دومینو دری را به سوی سنتز مولکول های درشت و پیچیده از مولکول های ساده، به روی شیمیدان ها گشوده است. به عبارت دیگر، واکنش دومینو فرایندی است که طی آن، دو یا چند پیوند (به طور معمول پیوند C-C) در شرایطی یکسان و بدون افزودن واکنشگرها و کاتالیزگرهای اضافی طی واکنش های متوالی تشکیل می شوند [۱۰-۴]. یکی از واکنشگرهای مورد استفاده در این واکنش ها دی متیل سولفو کسید است. دی متیل سولفو کسید نقش های متفاوتی در واکنش ها بازی می کند. در برخی واکنش ها به عنوان حلال [۱۱]، اکسیدکننده [۱۲]، منبع کربن [۱۳]، لیگاند [۱۴] و تثبیت کننده [۱۵]

سنتز مولکول های درشت و پیچیده از دیرباز آرزوی شیمیدان ها بوده است. امروزه با توسعه سنتزهای مدرن این رویا به حقیقت پیوسته است. توسعه کارآمد سنتز ترکیب های فعال زیستی مانند ترکیب های طبیعی و مشتق های آنها، داروها، سم های گیاهی، رنگ ها و غیره در سطح صنعت و دانشگاه از مهم ترین موضوع های شیمی نوین است [۳-۱]. در سنتزهای نوین دو نکته شایان توجه است: یکی بحث طبیعت که شامل حفظ منابع و دوری از استفاده از واکنشگرهای سمی و حلال های سمی می باشد. دیگری بحث اقتصادی است که شامل کاهش زمان فرآوری فرآورده، کاهش هدررفت فرآورده و صرفه جویی در انرژی و مواد اولیه می باشد. بنابراین، در یک سنتز ایده آل پیوندهای تشکیل شده و تبدیل های انجام شده باید بدون افزودن هر واکنشگر و کاتالیزگر اضافی

+ E-mail: SoleimanBeigi@yahoo.com

\* عهده دار مکاتبات

عمل می‌کند. دی‌متیل سولفوکسید به دلیل قطبیت بالا بیشتر در واکنش‌ها نقش حلال داشته است. این ترکیب به‌عنوان منبع کربن نقش دارد که با تشکیل پیوند کربن - کربن در واکنش‌ها شرکت می‌کند [۱۶].

پیش‌تر اثرهای گزارش شده برای دی‌متیل سولفوکسید، به ویژگی‌های خاص این ترکیب در حل کردن بسیاری از ترکیب‌های قطبی و غیرقطبی و قابلیت اختلاط پذیری آن با آب و مایعات فیزیولوژیک مربوط می‌باشد. تولید پیوند کربن - اکسیژن از واکنش‌های مهم شیمی سنتز به‌حساب می‌آید. روش‌های سنتز پیوندهای کربن - اکسیژن بیش از یک قرن است که مورد بررسی قرار گرفته‌اند، در دهه گذشته روش‌ها و مسیرهای نوین زیادی برای تشکیل پیوند کربن - اکسیژن ارائه شده‌اند. وینیل‌اترها، از مهم‌ترین ترکیب‌های آلی اکسیژن دار هستند که در شیمی، بیوشیمی و سنتزهای آلی نقش یگانه‌ای دارند. این ترکیب‌ها به‌عنوان معرف‌های چند منظوره در سنتزهای آلی به کار می‌روند و قطعه‌های ساختاری سودمند برای سنتز ترکیب‌های آلی اکسیژن دار می‌باشند. وینیل‌اترها به دلیل داشتن طبیعت غنی از الکترون، بسترهای ایده آلی در شیمی آلی هستند که دارای ویژگی دو گروه‌اترها و الکن‌ها هستند [۱۷، ۱۸]. وینیل‌اترها به‌طور گسترده‌ای در شاخه‌های گوناگون علم پزشکی، داروسازی و کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۹]. در حوزه داروسازی می‌توان به وجود این ترکیب‌ها در ساختار آنتی‌بیوتیک‌ها و فعالیت ضدباکتریایی آن‌ها اشاره کرد که برای درمان زخم‌ها و بیماری‌های عفونی به کار می‌روند. پلی وینیل‌اترها و کوپلیمرهای آن‌ها نیز کاربردهای بسیاری در صنعت مانند چسب، انتشار و پوشش‌های سطحی، روان‌کننده‌ها، گریس‌ها، الاستومرها، عامل‌های ضدخوردگی، ترکیب‌های قالب‌گیری، فرآورده‌های مراقبت شخصی، پوشش فیبر و نساجی دارند [۲۰].

عمل می‌کند. دی‌متیل سولفوکسید به دلیل قطبیت بالا بیشتر در واکنش‌ها نقش حلال داشته است. این ترکیب به‌عنوان منبع کربن نقش دارد که با تشکیل پیوند کربن - کربن در واکنش‌ها شرکت می‌کند [۱۶].

پیش‌تر اثرهای گزارش شده برای دی‌متیل سولفوکسید، به ویژگی‌های خاص این ترکیب در حل کردن بسیاری از ترکیب‌های قطبی و غیرقطبی و قابلیت اختلاط پذیری آن با آب و مایعات فیزیولوژیک مربوط می‌باشد. تولید پیوند کربن - اکسیژن از واکنش‌های مهم شیمی سنتز به‌حساب می‌آید. روش‌های سنتز پیوندهای کربن - اکسیژن بیش از یک قرن است که مورد بررسی قرار گرفته‌اند، در دهه گذشته روش‌ها و مسیرهای نوین زیادی برای تشکیل پیوند کربن - اکسیژن ارائه شده‌اند. وینیل‌اترها، از مهم‌ترین ترکیب‌های آلی اکسیژن دار هستند که در شیمی، بیوشیمی و سنتزهای آلی نقش یگانه‌ای دارند. این ترکیب‌ها به‌عنوان معرف‌های چند منظوره در سنتزهای آلی به کار می‌روند و قطعه‌های ساختاری سودمند برای سنتز ترکیب‌های آلی اکسیژن دار می‌باشند. وینیل‌اترها به دلیل داشتن طبیعت غنی از الکترون، بسترهای ایده آلی در شیمی آلی هستند که دارای ویژگی دو گروه‌اترها و الکن‌ها هستند [۱۷، ۱۸]. وینیل‌اترها به‌طور گسترده‌ای در شاخه‌های گوناگون علم پزشکی، داروسازی و کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۹]. در حوزه داروسازی می‌توان به وجود این ترکیب‌ها در ساختار آنتی‌بیوتیک‌ها و فعالیت ضدباکتریایی آن‌ها اشاره کرد که برای درمان زخم‌ها و بیماری‌های عفونی به کار می‌روند. پلی وینیل‌اترها و کوپلیمرهای آن‌ها نیز کاربردهای بسیاری در صنعت مانند چسب، انتشار و پوشش‌های سطحی، روان‌کننده‌ها، گریس‌ها، الاستومرها، عامل‌های ضدخوردگی، ترکیب‌های قالب‌گیری، فرآورده‌های مراقبت شخصی، پوشش فیبر و نساجی دارند [۲۰].

از این رو سنتز این دسته از ترکیب‌های بسیار دارای اهمیت می‌باشد. تاکنون روش‌های سنتزی گسترده و بسیاری برای سنتز آن‌ها با استفاده از ترکیب‌های اکسیژن دار ارائه شده است. به‌عنوان نمونه استفاده از معرف‌هایی مانند<sup>۱</sup> DMSO, KOH, air, Phenol (20mol%), [۲۰].<sup>۲</sup> [IrCl(COD)<sub>2</sub>], [۲۱].<sup>۳</sup> AuCl, Au(I), AuClPPh<sub>3</sub>/AgOAc, [۲۲].<sup>۴</sup> Pd(II), [۲۳].<sup>۵</sup> Fe(CO)<sub>5</sub>, [۲۴].<sup>۶</sup> Ag/C, DMSO, KOH, [۲۵].

### بخش تجربی مواد و دستگاه‌ها

همه مواد اولیه برای انجام واکنش‌ها و حلال‌های مورد استفاده در این پژوهش فرآورده شرکت مرک<sup>۸</sup> و آلدیج<sup>۹</sup> بوده‌اند. برای شناسایی ترکیب‌های مورد نظر، تعیین زمان واکنش‌ها و همچنین اطمینان از خلوص فرآورده‌ها و مواد اولیه از ورقه‌های TLC<sup>۱۰</sup> (کروماتوگرافی لایه نازک) از نوع سیلیکاژل 60GF<sub>254</sub><sup>۱۱</sup> استفاده شد. تعیین نقطه ذوب با دستگاه Electrothermal 9100 انجام شد. همچنین کلیه طیف‌های NMR<sup>۱۲</sup> در حلال CDCl<sub>3</sub><sup>۱۳</sup> و DMSO-d<sub>6</sub><sup>۱۴</sup> با شاهد درونی تترامتیل سیلان<sup>۱۵</sup> در دمای معمولی بر حسب ppm گرفته شده است. در اطلاعات طیفی، نمادهای یکتایی: s، دوتایی: d، سه‌تایی: t، چهارتایی: quartet، چندتایی: m و پهن br: است. همچنین کلیه طیف‌های IR<sup>۱۶</sup> با دستگاه Bruker Germany vertex 70 با قرص KBr<sup>۱۷</sup> گرفته شده است.

### سنتز نمونه: سنتز (E)-(۲)-(بنزیلوکسی) وینیل بنزن

در یک بالن ته گرد ۱۰ میلی‌لیتری مجهز به مبرد تقطیر برگشتی، مخلوطی از بنزیل‌الکل (۱ میلی‌مول، ۱۴۰/۱۴ میلی‌گرم)، آرژنین (۱ میلی‌مول، ۱۷۴/۲ میلی‌گرم) در حضور باز پتاسیم‌هیدروکسید (۳ میلی‌مول، ۱۶۸/۳ میلی‌گرم) و ۲ میلی‌لیتر دی‌متیل سولفوکسید (DMSO)

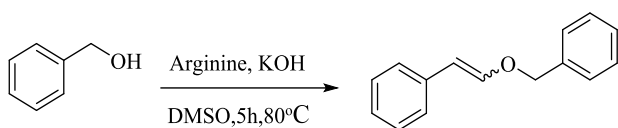
(۱) Dimethyl sulfoxide, Potassium hydroxide, air, Phenol (20 mol%)  
(۲) gold(I), Triphenyl phosphine gold(I) chloride/ Silver acetate  
(۳) Iron pentacarbonyl  
(۴) Calcium carbide  
(۵) Alderich  
(۶) Silica gel 60 Gf 254  
(۷) Deuterated chloroform  
(۸) Tetramethylsilane  
(۹) Potassium bromide

(۱) Cyclooctadiene iridium chloride dimer  
(۲) Palladium(II)  
(۳) Silver/ carbon, Dimethyl sulfoxide, Potassium hydroxide  
(۴) Merck  
(۵) Thin-layer chromatography  
(۶) Nuclear magnetic resonance  
(۷) Methyl sulfoxide-d<sub>6</sub>  
(۸) IR spectroscopy

جدول ۱- بررسی شرایط بهینه سنتز بنزیل وینیل اترها در حضور آرژنین و دی متیل سولفوکسید

ردیف	باز	واکنشگر	دما (درجه سلسیوس)	زمان (ساعت)	بازده
۱	پتاسیم هیدروکسید	آرژنین	دمای محیط	۲	۳۰
۲	پتاسیم هیدروکسید	آرژنین	۴۰	۴	۴۵
۳	سدیم بی کربنات	آرژنین	۸۰	۸	۲۶
۴	پتاسیم هیدروکسید	آرژنین	۶۰	۵	۵۷
۵	پتاسیم هیدروکسید	گوآنیدین	۸۰	۶	۱۲
۶	پتاسیم هیدروکسید	-----	۸۰	۵	۲۹
۷	پتاسیم هیدروکسید	آرژنین	۸۰	۵	۸۷
۸	پتاسیم هیدروکسید	آرژنین	۱۰۰	۴	۴۵
۹	سدیم هیدروکسید	آرژنین	۸۰	۶	۴۳
۱۰	پتاسیم هیدروکسید	تیواوره	۸۰	۶	۲۷
۱۱	پتاسیم هیدروکسید	اوره	۸۰	۶	۵۶
۱۲	تری اتیل آمین	آرژنین	۸۰	۶	۴۱

شرایط واکنش: بنزیل الکل (۱ میلی مول)، واکنشگر (۱ میلی مول)، باز (۳ میلی مول)، دی متیل سولفوکسید (۲ میلی لیتر)، ب محصول جداسازی شده.



شکل ۱- سنتز بنزیل وینیل اتر از بنزیل الکل ها با استفاده از آرژنین و دی متیل سولفوکسید

پتاسیم کربنات و تری اتیل آمین دارای بازدهی پایین تری نسبت به پتاسیم هیدروکسید می باشند. طبق نتیجه های به دست آمده واکنش سنتز وینیل اترها در حضور باز پتاسیم هیدروکسید در زمان کمتری و بازدهی بالاتری نسبت به سایر بازها انجام می شود با توجه به نتیجه های آرایه شده در جدول ۱، شرایط بهینه معلوم شد و سایر مشتق ها به روشی مناسب در شرایط تک ظرفی در دمای ۸۰ درجه سلسیوس سنتز شدند. واکنش سنتز وینیل اترها بدون آرژنین مورد بررسی قرار گرفت. طبق راندمان به دست آمده نتیجه گرفته شد که واکنش سنتز وینیل اترها در حضور آرژنین دارای بازدهی بالاتر (۸۷٪) نسبت به بدون آرژنین (۲۹٪) می باشد و نتیجه گرفته شد که برای پیشرفت واکنش آرژنین تأثیر زیادی در سنتز وینیل اترها دارد. به نظر می رسد آرژنین در مرحله اول و تبدیل

به مدت ۵ ساعت در حمام روغن در دمای ۸۰ درجه سلسیوس چرخانده شد. پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) در مخلوط حلال های اتیل استات و *n*-هگزان (۸:۱) کنترل شد. برای شناسایی پیشرفت واکنش برای مشتق های آروماتیک از لامپ UV<sup>۱</sup> و برای مشتق های آلیفاتیک از مخزن ید استفاده شد. پس از پایان واکنش، به مخلوط واکنش آب افزوده شد، سپس فاز آلی به وسیله قیف جداکننده جداسازی و مواد آلی توسط حلال اتیل استات (۱۰ میلی لیتر، دو مرتبه) از مخلوط واکنش استخراج شد. سپس فاز آلی توسط سدیم سولفات خشک شد و حلال اتیل استات تبخیر شد. خالص سازی مخلوط به دست آمده با استفاده از کروماتوگرافی صفحه ای انجام شد و سرانجام (E)-۲-(بنزیلوکسی) وینیل) بنزن با خلوص و بازده ۷۸٪ به دست آمد.

## نتیجه ها و بحث

در سال های اخیر، از نقره در سنتز مستقیم وینیل اترها استفاده شده است [۲۵]. در این پروژه از آرژنین به عنوان یک جایگزین مناسب برای نقره استفاده شد. افزون بر جنبه اقتصادی آرژنین، به سمیت کم تر و همچنین فراوانی بیش تر آن در طبیعت نیز می توان اشاره نمود. یکی از مهم ترین برتری های آرژنین ارزان و در دسترس بودن آن می باشد. در این راستا، روشی دوستدار محیط زیست، اقتصادی تر و نوین برای سنتز وینیل اترها در حضور آرژنین آرایه شده است. واکنش تبدیل بنزیل الکل به بنزیل (E)-۲-(بنزیلوکسی) وینیل) بنزن، در حضور آرژنین و پتاسیم هیدروکسید در دی متیل سولفوکسید (DMSO) در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به عنوان واکنش الگو و مدل مورد بررسی قرار گرفت.

نخست تأثیر دما بر روی پیشرفت واکنش بررسی شد. واکنش در دمای محیط پیشرفت چشمگیری نداشت (کم تر از ۴۰ درصد)، بنابراین دماهای گوناگونی مورد بررسی قرار گرفت. بیش ترین بازده (۸۷٪) پس از ۵ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به دست آمد. در نتیجه دما اثر چشمگیری بر پیشرفت واکنش داشت. با توجه به نتیجه ها مشخص شد که بهترین دما برای انجام واکنش دمای ۸۰ درجه سلسیوس می باشد. زیرا در دماهای بالاتر از ۸۰ درجه سلسیوس، با وجود این که فرآورده ها در زمان کمتری سنتز می شوند ولی بازده واکنش کاهش می یابد.

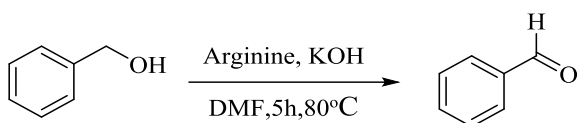
واکنش در حضور بازهای گوناگونی مانند پتاسیم هیدروکسید، سدیم هیدروکسید، پتاسیم کربنات و تری اتیل آمین مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتیجه ها، مشخص شد که در سنتز وینیل اترها بازها، سدیم هیدروکسید،

(۱) Ultraviolet-visible spectroscopy

جدول ۳- واکنش در حضور حلال‌های گوناگون - بررسی اثر حلال در پیشرفت واکنش

ردیف	حلال	زمان (ساعت)	بازده (درصد)
۱	دی متیل فرمامید	۸	محصول متفاوت (آلدهید)
۲	۴و۱ دی اکسان	۸	واکنش نمی دهد
۳	تولوئن	۸	واکنش نمی دهد
۴	دی متیل سولفوکسید	۵	۸۷

شرایط واکنش: بنزیل الکل (۱ میلی مول)، آرژنین (۱ میلی مول)، پتاسیم هیدروکسید (۳ میلی مول)، دما ۸۰ درجه سانتی گراد.

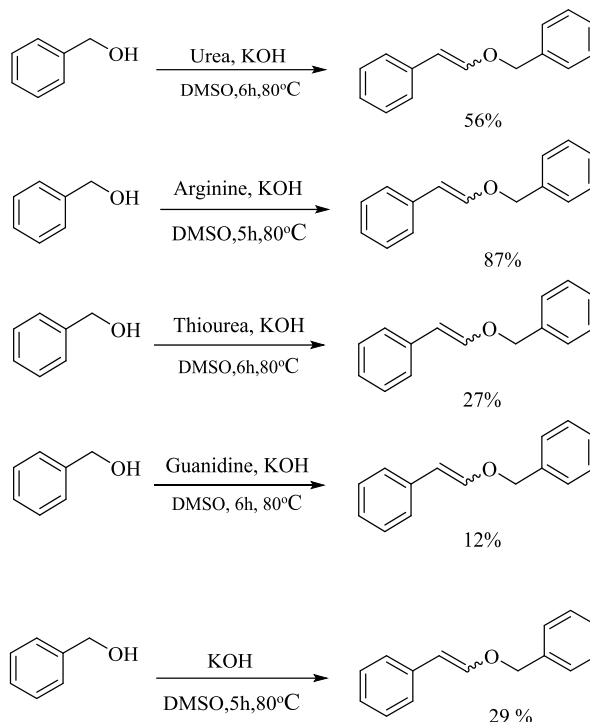


شکل ۳- اکسیایش بنزیل الکل‌ها با استفاده از آرژنین

فراورده به دست آمده در دی‌متیل فرمامید، بنزآلدهید بود که با معرف ۴و۲ دی‌نیتروفنیل‌هیدرازین و طیف FT-IR<sup>۱</sup> کنترل شد در حالی که فراورده به دست آمده در دی‌متیل سولفوکسید، بنزیل وینیل‌اتر بود. بنابراین طبق واکنش سنتز بنزیل وینیل‌اترها، دی‌متیل سولفوکسید به عنوان منبع کربن و حلال عمل کرده و در روند انجام واکنش مهم و تأثیرگذار است.

پس از به دست آوردن شرایط بهینه، بنزیل‌الکل‌های گوناگون با استفاده از آرژنین و دی‌متیل سولفوکسید به بنزیل وینیل‌اترها، گوناگونی تبدیل شدند که نتیجه‌ها در جدول ۱ جمع‌آوری شده است. واکنش با الکل‌های دارای گروه‌های الکترون‌دهنده در زمان کوتاه‌تری انجام شد و در حضور گروه‌های الکترون‌کشنده در مدت زمان طولانی‌تری صورت گرفت. با مقایسه نتیجه‌های جدول‌ها می‌توان به این نتیجه رسید که در شرایط بهینه مشتق‌های گوناگون بنزیل وینیل‌اترها با بازده مناسب (۵۷-۸۷٪) در مدت زمان ۵-۸ ساعت به دست آمدند. در این واکنش الکل‌های بنزلی نوع اول با موفقیت به بنزیل‌وینیل‌اترها (سیس و ترانس) تبدیل شدند که طبق طیف‌های گرفته شده نسبت ایزومر ترانس به تقریب دو برابر سیس است؛ ولی الکل‌های نوع دوم به کتون متناظر تبدیل نشدند. ایزومرهای ترانس این ترکیب‌ها از ایزومرهای متناظر سیس پایدارتر هستند. ایزومرهای سیس به دلیل برهمکنش‌های واندروالسی (فضایی) استخلاف‌های ۱ و ۲ پیوند آکنی، نسبت به ایزومرهای متناظر ترانس پایداری کم‌تری دارند.

جدول ۲- پژوهش‌های انجام شده در زمینه سنتز وینیل‌اترها با آرژنین و دی‌متیل سولفوکسید



شکل ۲- واکنش سنتز وینیل‌اترها بدون حضور آرژنین

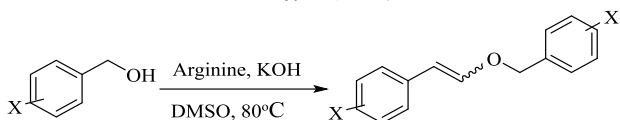
الکل به آلدهید (واکنش اکسایش) در واکنش نقش دارد و به پتاسیم هیدروکسید و دی‌متیل سولفوکسید کمک کرده تا در زمان کم‌تری اکسید صورت گیرد. آرژنین باعث می‌شود که واکنش سنتز وینیل‌اترها در زمان کم‌تر و با بازدهی بالاتر و درخشان انجام شود.

واکنش سنتز بنزیل‌وینیل‌اترها در حضور ترکیب‌هایی مانند اوره، تیواوره و گوانیدین نیز مورد بررسی قرار گرفت. طبق جدول ۱ راندمان واکنش سنتز وینیل‌اترها برای اوره، تیواوره و گوانیدین نسبت به آرژنین خیلی کمتر بوده و در مدت زمان بیش‌تری انجام می‌شوند (جدول‌های ۱ و ۲).

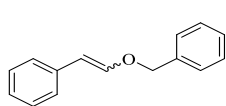
برای بررسی نقش دی‌متیل سولفوکسید در روند انجام واکنش، واکنش در حضور حلال‌های تولوئن، ۴و۱ دی‌اکسان، دی‌متیل فرمامید و دی‌متیل سولفوکسید مورد بررسی قرار گرفت. واکنش در حضور حلال‌های تولوئن، ۴و۱ دی‌اکسان انجام نگرفت ولی در حضور دی‌متیل فرمامید فراورده متفاوت بود و به سمت اکسید شدن الکل می‌رود.

(۱) Fourier Transform Infrared Spectroscopy

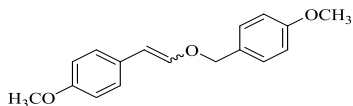
جدول ۴- سنتز مخلوطی از E و Z (برای بهره واکنش ارایه شده) از بنزیل الکلها با استفاده از آرژنین و دی متیل سولفوکسید و در حضور پتاسیم هیدروکسید



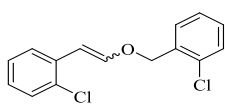
X= H, Cl, Br, F, NO<sub>2</sub>, OMe, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C, Benzyl 87%



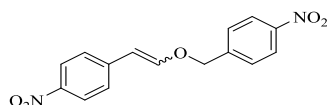
87%, 5h, E/Z= 46/54 [18]



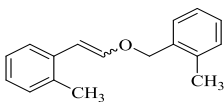
85%, 5h, E/Z=75/25 [18]



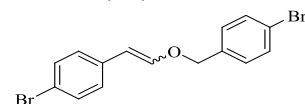
82%, 8h, E/Z=86/14



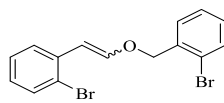
63%, 8h, E/Z=82/18



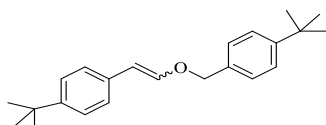
80%, 5h, E/Z=86/14



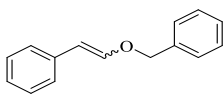
68%, 8h, E/Z=86/14 [18]



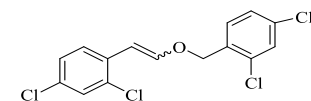
82%, 8h, E/Z=86/14



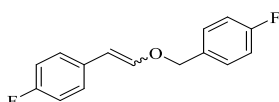
87%, 5h, E/Z=87/13



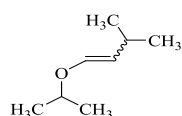
70%, 8h, E/Z= 67/33[18]



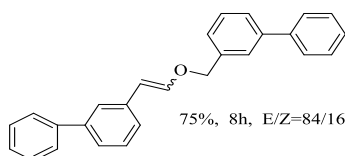
65%, 8h, E/Z=83/17



57%, 8h, E/Z=44/56

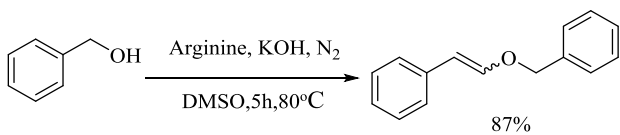


70%, 8h, E/Z=87/13



75%, 8h, E/Z=84/16 [18]

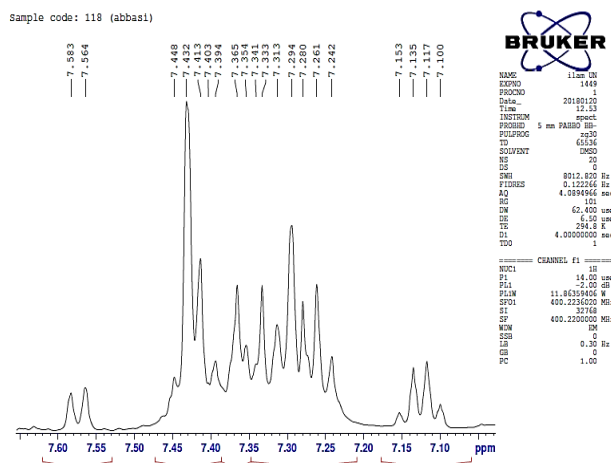
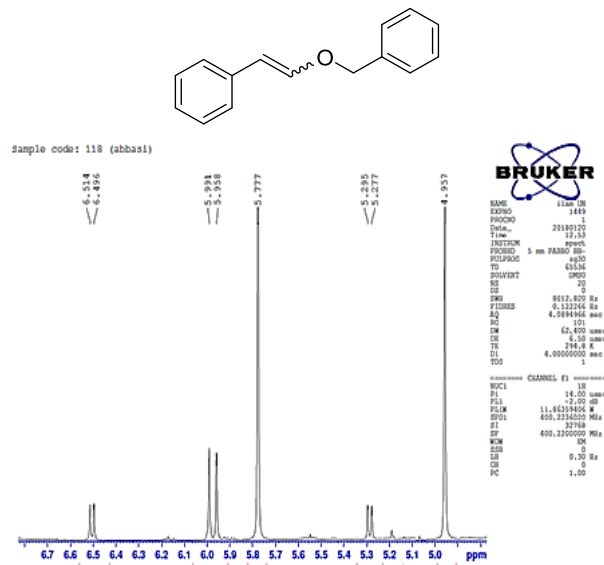
شرایط واکنش: بنزیل الکل (۱ میلی مول)، آرژنین (۱ میلی مول) پتاسیم هیدروکسید (۳ میلی مول)، دی متیل سولفوکسید (۲ میلی لیتر) و دما (۸۰ درجه سلسیوس)



87%

شکل ۴- واکنش سنتز بنزیل وینیل اترها در غیاب گاز اکسیژن

طیف <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ترکیب (E, Z) - (۲- بنزیلوکسی) وینیل بنزن



به منظور بررسی نقش اکسیژن هوا در پیشرفت واکنش، سنتز بنزیل وینیل اترها تحت گاز نیتروژن (درغیاب گاز اکسیژن) انجام شد و فرآورده واکنش با بازده مناسب به دست آمد.

هر چند ارایه یک مکانیسم دقیق در اینجا مقدور نیست، ولی مکانیسم زیر پیشنهاد می شود: در مرحله اول بنزیل الکل در حضور پتاسیم هیدروکسید و آرژنین به بنزآلدهید اکسید می شود. آرژنین در روند انجام واکنش اکسایشی به پتاسیم هیدروکسید و دی متیل سولفوکسید کمک می کند تا روند اکسایش در مدت زمان کمتری صورت گیرد. سپس آلدهید در حضور دی متیل سولفوکسید و پتاسیم هیدروکسید به ترکیب (I) تبدیل می شود. در ادامه آن نیز به بنزیل وینیل اترهای مربوطه تبدیل می شود [۲۰].

**(E, Z) -2- (benzyloxy) vinyl benzene**

FT-IR: KBr, 1645 (C=O), 1456, 1601 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 1456, 1645 (C=C) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ 7.58–7.56 (m, 4H), 7.44–7.24 (m, 1H), 7.15–7.10 (m, 4H), 7.21–7.18 (m, 1H), E (7.14(d, J= 12.2 Hz, 0.92, 1H), 6.51(d, J= 12.2 Hz, 0.92, 1H)), Z (5.99 (d, J= 6.2 Hz, 0.08, 1H), 5.29 (d, J= 6.2 Hz, 0.08, 1H)), 5.06(s, 0.08, 2H), 4.95 (s, 0.92, 2H).

<sup>13</sup>C NMR: (100MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ 148.8, 147.78, 136.6, 136.3, 129.0, 128.9, 128.6, 128.4, 128.3, 128.2, 127.95, 126.0, 125.92, 106.74, 105.5, 74.85, 71.81 mp 41–43 °C.

**(E)-1-(tert-butyl)-4-(2-((4-(tert-butyl)benzyl)oxy)vinyl)benzene**

FT-IR: KBr, 1638(C=O), 1403-1514(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 1403-1514 (C=C), 2863-2956(CH<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ 7.47 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.35 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.24 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.12 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.88 (d, J = 12.9 Hz, 1H), 5.98 (d, J = 12.6 Hz, 1H), 4.91(s, 2H), 1.41 (s, 9H), 1.33 (s, 9H).

<sup>13</sup>C NMR: (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ 151.1, 148.7, 147.3, 133.8, 133.4, 127.5, 125.5, 125.4, 124.0, 106.5, 71.8, 34.6, 34.4, 31.3. mp 114–116 °C.

GC-Mass(C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O) (m/z 322.489), (EI, 70 eV): m/z (%) 322(5), 205(68), 177(11), 161(41), 163(18), 147(100), 133(11), 117(9), 89(7), 45(5).

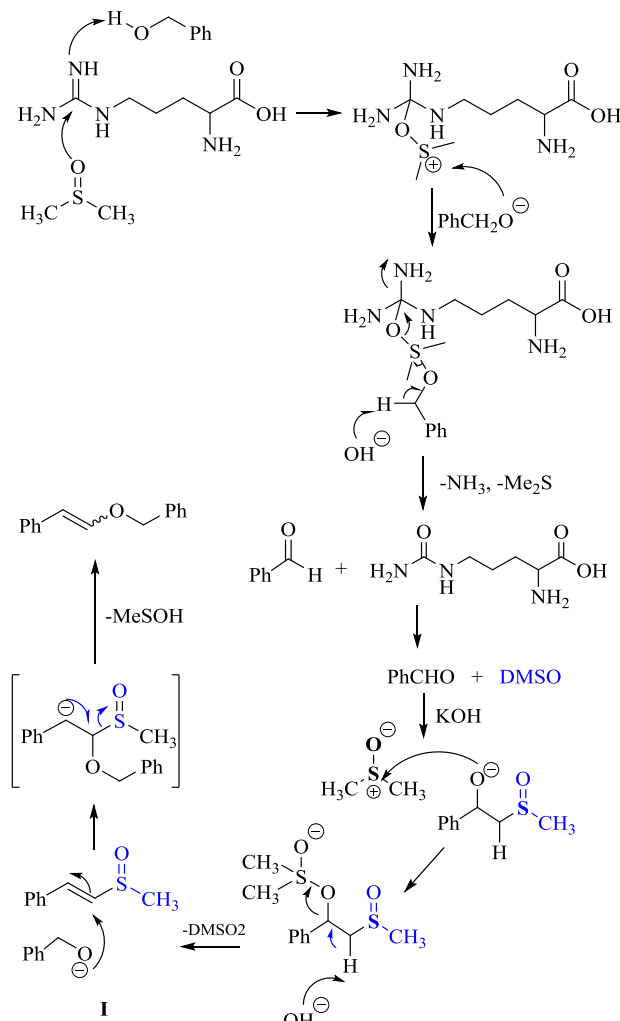
**نتیجه گیری**

در این پژوهش، یک روش ساده، تک ظرفی و مؤثر برای سنتز بنزیل وینیل اترها بدون استفاده از فلز واسطه و لیگاند ارایه شد. این واکنش اولین نمونه از سنتز وینیل اترها با استفاده از آرژنین و دی متیل سولفوکسید می باشد. بازده بالا (۵۷–۸۷٪)، جداسازی آسان، به کارگیری مواد ارزان و در دسترس، کاهش تعداد مرحله های سنتز، به صرفه بودن از نظر زمان و هزینه، استفاده از مواد اولیه با کمترین سمیت، و هزینه پایین واکنشگرها با بازده بالا از جمله مهم ترین برتری های این واکنش ها می باشد.

**قدر دانی**

این پژوهش با حمایت دانشگاه ایلام انجام شده که جای تقدیر و تشکر دارد

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸، ۰۴، ۲۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸، ۰۷، ۲۹



شکل ۵- مکانیسم پیشنهادی سنتز بنزیل وینیل اترها از بنزیل الکلها با استفاده از پتاسیم هیدروکسید، آرژنین و دی متیل سولفوکسید

ساختار فراورده ها افزون بر ویژگی های فیزیکی مانند نقطه ذوب و حالت فیزیکی فراورده، به وسیله فناوری های طیف سنجی NMR مورد تأیید قرار گرفتند.

در این ساختارها بارزترین پیک های مشترک در <sup>1</sup>H NMR برای هر ترکیب، متعلق به هیدروژن های (C=C) در ناحیه ی (۸-۶ppm) و در <sup>13</sup>C NMR مربوط به کربن های پیوند دوگانه (C=C) در ناحیه ی (۱۲۰-۱۰۰ppm) می باشد.

همه فراورده های گزارش شده، شناخته شده می باشند و داده های به دست آمده از آنالیزها با نتیجه های گزارش شده در منابع مطابقت داده شده اند که همخوانی کامل دیده شد که نتیجه های آنالیز تعدادی از این ترکیبها آورده شده است.

(۱) Proton nuclear magnetic resonance

## مراجع

- [1] Tejedor D., Méndez- Abt G., Cotos L., Ramirez M.A., García- Tellado F.A., [A Microwave-Assisted Domino Rearrangement of Propargyl Vinyl Ethers to Multifunctionalized Aromatic Platforms](#), *Chem. A. Eur. J.* **17**(12): 3318-3321 (2011).
- [2] Trejos A., Fardost A., Yahiaoui S., Larhed M., [Palladium \(II\)-Catalyzed Coupling Reactions with a Chelating Vinyl Ether and Arylboronic Acids: A New Heck/Suzuki Domino Diarylation Reaction](#), *Chem, Commun.* **48**: 7587-7589 (2009).
- [3] Shade R.E., Hyde A.M., Olsen J.C., Merlic C.A., [Copper-Promoted Coupling of Vinyl Boronates and Alcohols: A Mild Synthesis of Allyl Vinyl Ethers](#), *J. Am. Chem. Soc.* **132**(4): 1202-1203 (2010).
- [4] Stockland, R., ["Practical Functional Group Synthesis"](#), John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, (2016).
- [5] Tejedor D., Cotos L., García-Tellado F., [Microwave-Assisted Domino Access to C2-Chain Functionalized Furans from Tertiary Propargyl Vinyl Ethers](#), *Org. Lett.* **13**(16): 4422-4425 (2011).
- [6] Méndez Abt G., ["Propargyl Vinyl Ethers: Synthetic Applications"](#), Universidad de La Laguna, Servicio de Publicaciones (2014).
- [7] Foster D.J., Tobler E., [Organomercury Chemistry. A Novel Synthesis of Vinyl Esters, Vinyl Ethers and Vinyl Thioethers](#), *J. Am. Chem. Soc.* **83**(4): 851-855(1961).
- [8] Kadzimirsz D., Kramer D., Sripanom L., Opiel I.M., Rodziewicz P., Doltsinis N.L., Dyker G., [A Domino Annulation Reaction under Willgerodt– Kindler Conditions](#), *J. Org. Chem.* **73**(12): 4644-4649 (2008).
- [9] Tietze L.F., Brasche G., Gericke K., [„Domino Reactions in Organic Synthesis“](#). Wiley-VCH., Weinheim (2006).
- [۱۰] معادی، تارا؛ قهرمان زاده، رامین؛ یوسفی، مریم؛ محمدی، فرشته، تهیه نانوذره‌های نقره توسط عصاره چهار گونه گیاهی و بررسی ویژگی‌های ضد میکروبی آن، *تشریح شیمی و مهندسی شیمی ایران*. ۳۳(۴): ۹۱ تا ۱۳۹۳ (۱۳۹۳).
- [11] (a) Cho C.G., Feit B.A., Webster O.W., [Initiation of Vinyl Ether Polymerization by Trimethylsilyl Triflate, Dimethyl Sulfide, and Adventitious Water](#), *Macromolecules.* **25**(8), 2081-2085 (1992).  
(b) Bordwell FG., [Equilibrium Acidities in Dimethyl Sulfoxide Solution](#), *Accounts. Chem. Res.* **21**(12): 456–463 (1988).
- [12] (a) Epstein W.W., Sweat F.W., [Dimethyl Sulfoxide Oxidations](#), *Chem. Rev.* **67** (3):247–260(1967).  
(b) Tidwell T.T., [Oxidation of Alcohols by Activated Dimethyl Sulfoxide and Related Reactions: An Update](#), *Synthesis.* **10**: 857–870 (1990).
- [13] Wu X.F., Natte K., [The Applications of Dimethyl Sulfoxide as Reagent in Organic Synthesis](#), *Adv. Synth. Catal.* **358**(3): 336-352 (2016).
- [14] Alligaris M., [Structure and Bonding in Metal Sulfoxide Complexes: An Update](#). *Coordin. Chem. Rev.* **248** (3–4): 351–375 (2004).



- [15] Ansari S.A.M.K. , Ficiarà E., Ruffinatti F.A., Stura I., Argenziano M., Abollino O., D'Agata F., **Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Functionalization for Biomedical Applications in the Central Nervous System**, *Materials*. **12**(3): 465 (2019).
- [16] (a) Liu Y.F., Ji P.Y., Xu J.W., Hu Y.Q., Liu Q., Luo W.P., & Guo C.C., **Transition Metal-Free  $\alpha$ -Csp<sup>3</sup>-H Methylation of Ketones to form C=C Bond Using Dimethyl Sulfoxide as Carbon Source**, *J. Org. Chem.* **82**(14): 7159-7164 (2017).
- (b) Yu Z.W., Quinn P.J., **Dimethyl Sulphoxide: A Review of Its Applications in Cell Biology**, *Bio. Reports*. **14**(6): 259-281 (1994).
- [17] Winternheimer D.J., Shade R.E., Merlic C.A., **Methods for Vinyl Ether Synthesis**, *Synthesis*. **15**: 2497-2511 (2010).
- [۱۸] خانلری، طیبیه، تهیه پلیمر حمایت کننده پالادیوم، برپایه پلی وینیل الکل و استفاده از آن در واکنش هیک، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران. **۳۴**(۲) : ۴۰ تا ۴۵ (۱۳۹۴).
- [19] Nurmanov S.E., Gevorgyan A.M., Matmuratov S.A., Kasimova O., Sirlibaev T.S., Kalyadin V.G., **Synthesis of Vinyl Phenyl Ether and Its Use for Ammetric Titration of Silver (I)**, *Russ. J. Appl. Chem.* **75**(3): 480-482 (2002).
- [20] Yang K., Song Q., **Styryl Ether Formation from Benzyl Alcohols Under Transition-Metal-Free Basic DMSO Conditions**, *Org. & Bio. Chem.* **13**(8): 2267-2272 (2015).
- [21] Okimoto Y., Sakaguchi S., Ishii Y., **Development of a Highly Efficient Catalytic Method for Synthesis of Vinyl Ethers**, *J. Am. Chem. Soc.* **124**(8): 1590-1591 (2002).
- [22] (a) Xi Y., Dong B., Shi X., **Ambient Gold-Catalyzed O-Vinylation of Cyclic 1, 3-Diketone: A Vinyl Ether Synthesis**, *Beilstein. J. Org. Chem.* **9**(1): 2537-2543 (2013).
- (b) Kuram M.R., Bhanuchandra M., Sahoo A.K., **Gold-Catalyzed Intermolecular Hydrophenoxylation of Unactivated Internal Alkynes**, *J. Org. Chem.* **75**(7): 2247-2258 (2010).
- [23] Handerson S., Schlaf M., **Palladium (II)-Catalyzed Transfer Vinylation of Protected Monosaccharides**, *Org. Lett.* **4**(3): 407-409 (2002).
- [24] Crivello J.V., Kong S., **Efficient Isomerization of Allyl Ethers and Related Compounds Using Pentacarbonyliron**, *J. Org. Chem.* **63**(19): 6745-6748 (1998).
- [25] Zhang Q., Cai S., Li L., Chen Y., Rong H., Niu Z., Li Y., **Direct Syntheses of Styryl Ethers from Benzyl Alcohols via Ag Nanoparticle-Catalyzed Tandem Aerobic Oxidation**, *ACS. Catal.* **3**(7): 1681-1684 (2013).
- [26] Gilbert J.C., Weerasooriya U., **Generation of Aldehydic Enol Ethers and Enamines by Olefination of Ketones**, *J. Org. Chem.* **48**(4): 448-453 (1983).
- [27] Magnus P., Roy G., **Silicon in Synthesis. 14.(Methoxy (Trimethylsilyl) Methyl) Lithium. A New Reagent for Carbonyl Homologation**, *Organometallics*. **1**(3): 553-559 (1982).
- [28] Mataka R., Adachi Y., Matsubara H., **Synthesis of Vinyl Ethers of Alcohols Using Calcium Carbide Under Super Basic Catalytic Conditions (KOH/DMSO)**, *Green. Chem.* **18**(9): 2614-2618 (2016).