



١١٤٢١



دانشگاه تهران
تحقیقات تكمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد در شیمی فیزیک

عنوان:

مطالعه نظری سینتیک و مکانیزم واکنش بین تری
فنیل فسفین و دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلیت
در حضور CH_NH ، و اسیدها

استاد راهنما:

دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی

استاد مشاور:

دکتر علی ابراهیمی

امیر احمدی
تمیز

تحقيق و نگارش:

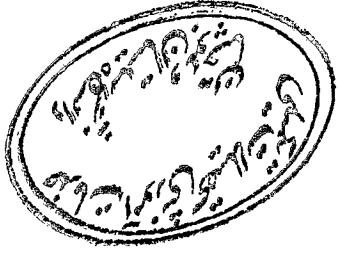
محمد امین کاظمیان

۱۳۸۸ / ۴ / ۷

(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده است)

آسفند ۱۳۸۷

۱۱۴۲۱۱



بسمه تعالیٰ

این پایان نامه با عنوان مطالعه نظری سینتیک و مکانیزم واکنش بین تری فنیل فسفین و دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور NH , CH , و SH اسیدها قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی فیزیک توسط دانشجو محمد امین کاظمیان تحت راهنمایی استاد پایان نامه دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

محمد امین کاظمیان

این پایان نامه.... واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ۱۳۹۴/۰۸/۲۷ توسط هیئت داوران بررسی و درجه.....
به آن تعلق گرفت.

تاریخ

امضاء

نام و نام خانوادگی

استاد راهنما:

دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی

استاد مشاور:

دکتر علی ابراهیمی

داور ۱:

دکتر علی اکبر میرزاچی

داور ۲:

دکتر ملک طاهر مقصودلو

نماینده تحصیلات تکمیلی:

دکتر حمیده سراوانی



دانشگاه‌ی‌ستان‌و‌لوچستان

تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب محمد امین کاظمیان تأیید می کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: محمد امین کاظمیان

امضاء

تقدیم به:

به پدر و مادر مهریانم دو موجود مقدس که توانشان رفت تا من توان یابم و موهاشان سپید
گشت تا من رو سپید باشم

به همسر عزیزم که بدون همراهی و همیاری ایشان کسب این مرتبه میسر نمی گردید
و به تمام کسانی که در طی این طریق مدیونشان هستم.

سپاسگزاری

منت خدای را عزوجل که طاعتش موجب قربت است و به شکر اندرش مزید نعمت.

با تشکر و سپاس فراوان از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی که در تمام مراحل کار با صبر و شکبیاری بسیار، راهنمای و مشوق بنده بوده اند و همواره خوشه چین دانش ایشان بوده ام و از رهنماوهای بی دریغ علمی و اخلاقیشان بپرهمند شده ام.

با تشکر از جناب آقای دکتر علی ابراهیمی که مشاوره این پایان نامه را بر عهده داشتند و در طول این کار با صبر و حوصله مرا راهنمایی کرده اند.

همچنین بر خود لازم دانم از زحمات جناب آقای دکتر ملک طاهر مقصودلو به خاطر سالها کار علمی و تحقیقاتی ارزنده در دانشگاه سیستان و بلوچستان تقدیر و تشکر نمایم.

با تشکر از جناب آقای دکتر علی اکبر میرزا ای که تلاش های طولانی در جهت تجهیز آزمایشگاه های تحقیقاتی در دانشگاه انجام داده اند.

قدردانی از تمامی کسانی که در طی این دوره همواره مرا یاری نمودند، به خصوص سرکار خانم مرضیه محمدی، جناب آقای حمید رضا مسعودی و دوست صمیمی خودم جناب آقای پویا کریمی.

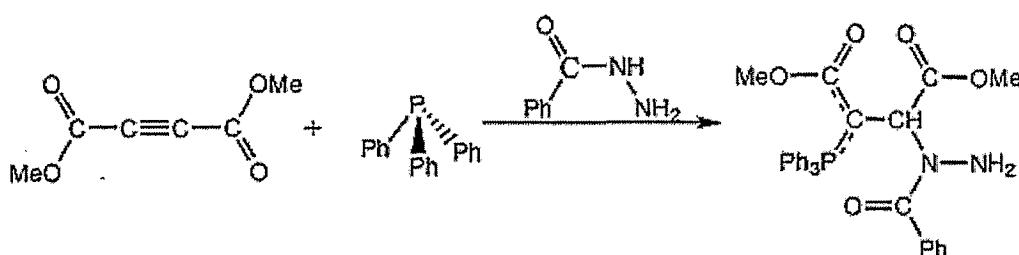
چکیده

دراین کار، مکانیسم های منطقی مختلف برای واکنش تریفنیل فسفین با دی‌آلکیل استیلن‌دی-کربوکسیلیت در حضور واکنشگر پروتون دهنده در فاز گازی (طرح ۱) مورد مطالعه قرار گرفته و مناسب ترین مکانیسم از نقطه نظر انرژی معرفی شده است. محاسبات توسط نرم افزار Gaussian98 در سطح hf/6-631G(d,p) انجام شده است. همچنین برای اتم فسفر،تابع پایه بزرگتر (3df,3pd) 6-631G(d,p) نیز مورد استفاده قرار گرفته و برای وارد کردن وابستگی الکترونی محاسبات انرژی تک نقطه در سطح B3LYP/6-631G(d,p) نیز انجام شده است.

برای به دست آوردن ساختار حالت‌های گذار (TS) از جاروب دو بعدی استفاده شده است. برای مراحل مختلف واکنش نمودارهای انرژی نسبی بز حسب فاصله اتم‌ها مربوط به اسکن حالت‌های گذار رسم شد و میزان انرژی مورد نیاز هر مرحله از تفاوت ساختار بهینه‌ی حالت گذار و حالت پایه محاسبه شد.

در روش HF محاسبات فرکانس در مورد ساختارهای -NH- اسید، حالت‌های گذار و محصولات در سطح 6-631G(d,p) صورت گرفت و توابع $\Delta G^\#$ ، $\Delta H^\#$ و $\Delta S^\#$ از فعال سازی مراحل مختلف واکنش محاسبه گردید و با استفاده از معادله‌ی آیرینگ ثابت‌های سرعت هر مرحله بدست آمد. با توجه به این نتایج مرحله تعیین کننده‌ی سرعت واکنش و مکانیزم واکنش مشخص گردید که با نتیجه تجربی در فاز محلول همخوانی دارد.

پس از مشخص شدن مرحله تعیین کننده سرعت و محاسبه $\Delta G^\#$ ، سرعت واکنش به کمک معادله آیرینگ به دست آمده است.



فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: شیمی ایلیدهای فسفر
۱	۱-۱- ایلید.....
۲	۱-۲- انواع ایلید.....
۲	۱-۳- ایزومری در ایلیدها.....
۴	۱-۴- واکنش‌های ایلیدها.....
۷	۱-۵- تهیه ایلیدهای فسفر.....
۹	۱-۵-۱- تهیه ایلیدهای فسفر از نمک‌های فسفونیوم.....
۹	۱-۵-۲- سایر روش‌های تهیه ایلیدهای فسفر.....
۱۰	۱-۶- واکنش‌های استریه استینلی با تری فنیل فسفین.....
۱۲	۱-۷- جدیدترین واکنش سنتز ایلیدها در دانشگاه سیستان و بلوچستان.....
۳۱	۱-۸- تعدادی از بررسی‌های سینتیک انجام شده بر روی واکنش سنتز ایلیدها.....
۳۴	۱-۹- فهرست منابع.....
۳۸	فصل دوم: نگرشی بر شیمی محاسباتی
۴۴	۲-۱- مقدمه.....
۴۵	۲-۲- طبقه‌بندی روش‌های کوانتمی.....
۴۶	۲-۳- توابع پایه.....
۴۷	۲-۴- مجموعه‌های پایه گاووسی (GTO).....
۴۹	۲-۵- اوربیتال‌های گاووسی منقبض (GGTO).....
۵۰	۲-۶- مجموعه‌های پایه به سبک پاپل.....
۵۰	۲-۷- خطای انطباق مجموعه‌پایه (BSSE).....
۵۲	۲-۸- همبستگی الکترونی.....
۵۲	۲-۹- نظریه اختلال مولر-پلست.....
۵۴	۲-۱۰- معرفی نرم افزار گاووسی ۹۸.....
۵۵	۲-۱۱- فهرست منابع.....
۵۹	فصل سوم: بررسی چند مکانیسم پیشنهادی برای واکنش بین تری فنیل فسفین، دی-آلکیل استینلن دی کربوکسیلات‌ها در حضور N-H اسید بنزوهیدرازید با استفاده از تکنیک‌های محاسباتی
۶۰	۳-۱- مقدمه.....
۶۱	

۶۱	- روش‌های محاسباتی.....
۶۳	- بحث و بررسی نتایج.....
۶۳	- بررسی مکانیسم اول.....
۸۱	- بررسی دومین مکانیسم پیشنهادی
۸۹	- بررسی مکانیسم پیشنهادی شماره ۳.....
۹۳	- تحلیل و محاسبات فرکانس
۹۷	- بررسی پایداری دو ایزومر Z و E.....
۱۰۱	- نتیجه گیری
۱۰۲	مراجع
۱۰۷	پیوست ها
۱۰۸	پیوست (الف) جدول ها.....
۱۲۲	پیوست (ب) Z-Matrix ترکیبات.....

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان جدول
۵۷	جدول ۱-۲ برخی از مجموعه‌های پایه موجود در برنامه گاووسی
۶۳	جدول ۱-۳ مهمترین پارامترهای ساختاری مربوط به واکنش دهنده تری فنیل فسفین
۶۴	جدول ۲-۳ مهمترین پارامترهای ساختاری مربوط به واکنش دهنده A
۶۵	جدول ۳-۳ مهمترین پارامترهای ساختاری مربوط به گونه کمپلکس فعال TS ₁
۱۰۸	جدول ۴-۳ مهمترین پارامترهای ساختاری مربوط به گونه حد واسط I ₁
۷۱	جدول ۵-۳ انرژی تشکیل گونه‌های درگیر در مرحله اول مکانیسم پیشنهادی
۷۲	جدول ۶-۳ مهمترین پارامترهای ساختاری مربوط به واکنش دهنده NH اسید بنزوهیدرازید
۱۰۹	جدول ۷-۳ مهمترین پارامترهای ساختاری مربوط به گونه حد واسط I ₂
۱۱۰	جدول ۸-۳ مهمترین پارامترهای ساختاری مربوط به گونه حد واسط TS ₂
۷۷	جدول ۹-۳ انرژی تشکیل گونه‌های درگیر در مرحله دوم مکانیسم پیشنهادی
۱۱۲	جدول ۱۰-۳ مهمترین پارامترهای ساختاری مربوط به گونه محصول نهایی
۱۱۴	جدول ۱۱-۳ مهمترین پارامترهای ساختاری مربوط به گونه TS ₅
۱۱۶	جدول ۱۲-۳ مهمترین پارامترهای ساختاری مربوط به گونه I ₃
۱۱۸	جدول ۱۳-۳ مهمترین پارامترهای ساختاری مربوط به گونه TS ₄
۱۲۰	جدول ۱۴-۳ مهمترین پارامترهای ساختاری مربوط به گونه TS ₃
۹۲	جدول ۱۵-۳ ΔE های مکانیسم‌های پیشنهادی سه‌گانه
۹۳	جدول ۱۶-۳ اولین فرکانس کششی به دست آمده برای گونه‌های موجود در مکانیسم شماره ۱
۹۴	جدول ۱۷-۳ پارامترهای $\Delta G^{\#}$ و $\Delta H^{\#}$ و $\Delta S^{\#}$ مراحل متفاوت و کل مکانیسم پیشنهادی
۹۶	جدول ۱۸-۳ مقادیر ثابت سرعت مراحل مکانیسم
۹۶	جدول ۱۹-۳ مقادیر Ea مراحل مکانیسم

۹۷	جدول ۲۰-۳ انژی نسبی پایداری ایزومرهاي Z و E
۹۸	جدول ۲۱-۳ مقادير $\nabla^2 \rho \times 10^{-3}$ به دست آمده برای ایزومرهاي 4a
۹۸	جدول ۲۲-۳ مقادير $\nabla^2 \rho \times 10^{-3}$ به دست آمده برای ایزومرهاي 4b
۹۹	جدول ۲۳-۳ مقادير بار به دست آمده با روش AIM
۱۰۰	جدول ۲۴-۳ مقادير بار به دست آمده با روش NBO

فهرست شکل ها

عنوان شکل		صفحه	
.....	۶۱ شکل ۱-۳ واکنش کلی
.....	۶۲ شکل ۲-۳ مکانیسم پیشنهادی شماره یک
.....	۶۳ شکل ۳-۳ ساختار بهینه شده تری فنیل فسفین
.....	۶۴ شکل ۴-۳ ساختار بهینه شده دی متیل استیلن دی کربوکسیلات
.....	۶۶ شکل ۵-۳ ساختار بهینه شده گونه کمپلکس فعال TS_1
.....	۶۷ شکل ۶-۳ ساختار بهینه شده گونه حد واسط I_1
.....	۷۱ شکل ۷-۳ بساختار بهینه شده NH اسید بنزوهیدرازید (D)
.....	۷۴ شکل ۸-۳ نمایی از ساختار بهینه شده TS_2
.....	۷۵ شکل ۹-۳ نمایی از ساختار بهینه شده I_2
.....	۷۹ شکل ۱۰-۳ نمایی از ساختار بهینه شده محصول نهایی
.....	۸۱ شکل ۱۱-۳ ۱۱ مراحل مکانیسم پیشنهادی شماره ۲
.....	۸۴ شکل ۱۲-۳ ساختار بهینه شده TS_5
.....	۸۵ شکل ۱۳-۳ ساختار بهینه شده I_3
.....	۸۸ شکل ۱۴-۳ ساختار بهینه شده TS_4
.....	۸۹ شکل ۱۵-۳ مراحل مکانیسم پیشنهادی شماره ۳
.....	۹۲ شکل ۱۶-۳ ساختار بهینه شده TS_3
.....	۹۷ شکل ۱۷-۳ ایزومرهای Z و E ترکیب 4b
.....	۹۸ شکل ۱۸-۳ پیوندهای هیدروژنی برای ایزومرهای Z و E ایلید حاصل از ۵-آمینو تترازول
.....	۹۹ شکل ۱۹-۳ پیوندهای هیدروژنی برای ایزومرهای Z و E ایلید حاصل از ۵-مرکاپتو ۱-متیل تترازول

فهرست نمودار ها

صفحه	عنوان نمودار
۷۰	نمودار ۱-۳ مقادیر انرژی تشکیل بر حسب افزایش طول پیوند $C_{1a}-P_{1b}$
۷۳	نمودار ۲-۳ مقادیر انرژی تشکیل بر حسب افزایش فاصله اتم های C_{2a} و H_{4d}
۷۸	نمودار ۳-۳ مقادیر انرژی تشکیل بر حسب افزایش فاصله اتم های C_{2a} و N_{3d}
۸۲	نمودار ۴-۳ مقادیر انرژی تشکیل بر حسب افزایش فاصله اتم های O_{7a} - H_{4d}
۸۳	نمودار ۵-۳ مقایسه مقادیر انرژی تشکیل TS های فرضی فاصله اتم های C_{2a} - N_{3d}
۸۶	نمودار ۶-۳ مقادیر انرژی تشکیل بر حسب پیشرفت واکنش
۸۷	نمودار ۷-۳ جاروب معکوس پیوند $O_{7a}-H_{4d}$ و انتقال هیدروژن روی کربن ۲a
۹۰	نمودار ۸-۳ مقادیر انرژی تشکیل بر حسب افزایش فاصله اتم های $C_{2a}-H_{4d}$
۹۱	نمودار ۹-۳ مقایسه مقادیر انرژی تشکیل TS های فرضی بر حسب افزایش فاصله اتم های $C_{2a}-N_{3d}$

فصل اول

شیمی ایلیدهای فسفر

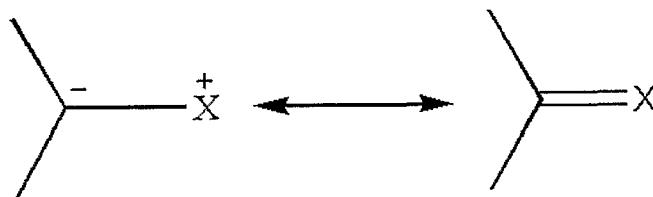
۱-۱-۱- ایلید

۱-۱-۱- تعریف ایلیدها و ساختار آنها

واژه آلمانی *ylid* برای اولین بار در سال ۱۹۴۴ توسط ویتیگ مطرح شد، پسوند *yl* نشانگر ظرفیت باز (عمل نکرده) فسفر است. همانطوری که در *methyl*، پسوند *yl* نشان دهنده این است که کربن یک ظرفیت دیگر برای برقراری پیوند دارد، *id* نشانگر آنیون بودن ایلید است همانطوری که برای آنیون $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}^-$ از واژه *Acetylid* استفاده می شود.

ایلید سیستمی است که در آن یک کربانیون مستقیماً به یک هترواتوم دارای بارمثبت متصل شده است [۱]. بیشتر ایلیدهای معمول شامل ایلیدهای فسفونیوم هستند، که در واکنش ویتیگ جهت سنتز پیوند دوگانه از گروههای کربونیل دار استفاده می شود. ایلیدها می توانند پایدار یا ناپایدار باشند. ایلیدهای ناپایدار به آسانی با آلدهیدها و کتونها واکنش می دهند، در حالیکه ایلیدهای پایدار فقط با آلدهیدها واکنش می دهند.

سنتز اولین ایلید در سال ۱۸۹۴ توسط میکائیلیس و گیمبورن^۱ گزارش شد، اما ساختار پیشنهادی آنها درست نبود [۲] بیشترین پیشرفتها در این زمینه مربوط به پنجاه سال اخیر است.

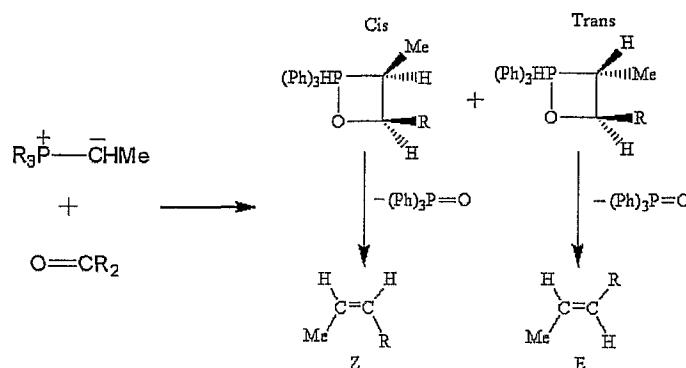


تا قبل از کشف واکنش ویتیگ در سال ۱۹۵۳ کارهای مختلفی در این زمینه انجام شده بود. کشف ویتیگ مطالعه گسترده ایلیدهای فسفر و ترکیبات آلی فسفر دار را سبب شد [۲].

۲-۱-۱- انواع ایلید [۳]

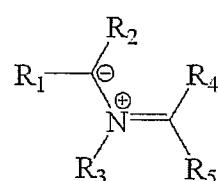
متداول ترین ایلیدها، ایلیدهای فسفونیوم هستند که در واکنش ویتیگ جهت سنتز محصول دارای پیوند دوگانه از گروههای کربونیل، بکار می روند:

^۱ Michaelis - Gimborn



نمودار ۱-۱ واکنش ویتیگ جهت ایجاد پیوند دوگانه

از دیگر ایلیدها می‌توان ایلیدهای سولفونیوم و سولفوکسونیوم را نام برد. همچنین ایلیدهای با پایه نیتروژنی نیز به عنوان ایلیدهای آزمتین با ساختار عمومی زیر وجود دارند:

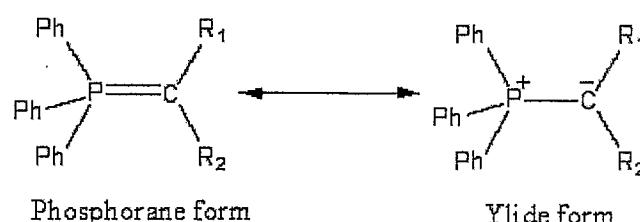


نمودار ۲-۱ ساختار ایلیدهای آزمتین

این ترکیبات را می‌توان بصورت کاتیون‌های ایمینیوم قرار گرفته در مجاورت یک کربانیون، در نظر گرفت. استخلاف‌های R_1 و R_2 گروه‌های الکترون کشنده می‌باشند. [۴]

۲-۱ ساختار و ماهیت پیوند شیمیایی در ایلیدهای فسفر

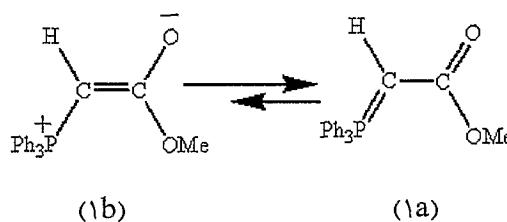
ایلیدهای فسفونیوم حامل گروه $P-C$ بوده و معروفترین آنها، ایلیدهای تری‌فنیل‌فسفونیوم می‌باشند که آنها را به فرم زیر می‌توان نشان داد.



در فرم بالا، پیوند فسفر با کربن آلفا تا حدی خصلت دوگانه دارد. این خصلت دوگانه از همپوشانی اوربیتال کوچک $2P$ کربن با اوربیتال $3d$ فسفر ناشی می‌شود.

به هر حال این رزونانس مستلزم گسترش هشتایی روی اتم فسفر است، که در اثر رزونانس ایلید به ایلن تبدیل می‌شود که در ایلن فسفر ۱۰ الکترونه می‌شود که به علت دارا بودن اوربیتال d^5 می‌تواند لایه ظرفیت خود را گسترش دهد. مطالعات $^{31}\text{PNMR}$, $^{13}\text{CNMR}$, $^1\text{HNMR}$ و ^{15}NMR همه مؤید این هستند که ایلید فسفر بیشتر در قسم دو قطبی است، یعنی فرمی که بار مثبت و منفی در کنار هم قرار گرفته‌اند.

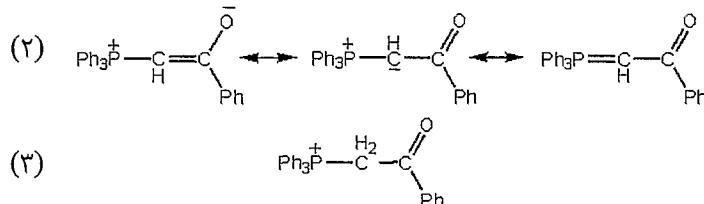
در روش تعیین ساختار بلوری معلوم شده است که طول پیوند P=C در این ترکیبات کوتاه است. به عنوان مثال در $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, طول پیوند فسفر-کربن 1.66 \AA است که ماهیت پیوند را بین ساده و دوگانه نشان می دهد، طیف IR بسیاری از ایلیدها جذبی در ناحیه $1200-1220 \text{ cm}^{-1}$ نشان می دهند که مربوط به کشش پیوند C=P است [۵]. از طرفی دیگر طیف IR بعضی از ایلیدها نشان می دهد که فرم ایلیدی این ترکیبات ارجح است. برای مثال در ترکیب (۱) فرکانس کششی C=O کمتر از مقدار معمول آن است، بنابراین بین دو ساختار (۱a) و (۱b) ساختار (۱a) غالب است.



۱-۳-ایزومری در ایلیدها

با وجود اینکه ایلیدهای فسفر از مدت‌ها پیش شناخته شده‌اند، اما استفاده چندانی از طیف بینی NMR برای مطالعه این ایلیدها به عمل نیامده است. بررسی آلفا-کربونیل ایلیدها به وسیله طیف سنجی $^1\text{H-NMR}$ ¹، ایزومرهاي سیس و ترانس را نشان می‌دهد. که مشخص، کننده وجود بیوند C—C با خصلت

دوگانه است [۷ و ۸]. بستمن و اشنایدر^۱ کوپلاز دوقلو $P-H$ در چندین ایلید فسفونیوم را در دمای پایین گزارش دادند برای $CO-CH_3$, $Ph_3P=CH$, پیام دوتایی متاین در دمای $-28^{\circ}C$ در $\delta = 3/68$ قرار می- گیرد ($J_{HP}=24.5\text{Hz}$ ^۲), پیام دوتایی متاین در دمای بالا به یک پیام یکتایی تبدیل می-شود [۹]. رندال و جانسون^۳ طیف 1H NMR ^۱Trکیب بسیار خالص تری فنیل فسفونیوم فناسیلید (۲) را با توجه به جذب متاین به عنوان تابعی از دما و افزایش R , مورد آزمایش قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که وابستگی دمایی مهمی برای کوپلاز $H-P$ وجود ندارد (بر خلاف گزارشی که توسط بستمن و اشنایدر داده شده بود) [۱۰].



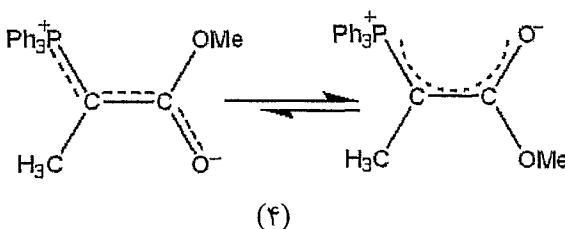
به هر حال مسلم است که اثر تبادل پروتون در اثر گرمایی واسطه حضور اسید مزدوج فناسیلید (۳) ایجاد می- شود. بدین معنی که پیام دوتایی متاین فناسیلید با افزایش دما روی هم نمی-افتد، اما در اثر حضور یک منبع پروتون روی هم می-افتد، وسعت روی هم افتادن این پیامها تابعی از سرعت تبادل است.

اشنایدر و شرونیج^۳ در سال ۱۹۶۷ گزارش کردند که پیام دوتایی متاین $(CH_3)_3P=CH_2$ با گرم کردن محلول ایلید تا $100^{\circ}C$ و یا با افزایش منبع پروتون دهنده، به یک پیام یکتایی تبدیل می-شود، روی هم افتادن به تبادل پروتون در هر دو نمونه مربوط می-شود [۱۱]. اندازه کوپلاز $H-P$ متاین ($J_{HP}=24.5\text{Hz}$), در فناسیلید (۳) به طور قابل ملاحظه‌ای بزرگتر از اندازه کوپلاز در اسید مزدوج آن می-باشد و این ناشی از تغییر هیبریداسیون کربن آلای نمک فسفونیوم از SP^2 به SP^3 در ایلید می-باشد بستمن و اشنایدر برای پروتون‌های کوپلازی در حدود 7 Hz در دمای $28^{\circ}C$ - گزارش کردند و اشنایدر و شرونیج، نیز برای پروتون‌های متیلن $(CH_3)_3P=CH_2$ در دمای $20^{\circ}C$ فقط ($J=6.9\text{Hz}$) ملاحظه کردند [۱۱].

راندل و جانسون نتوانستند چرخش ممانعت شده حول پیوند کربن- کربن فناسیلید (۲) را حتی در دمای پایین مانند $60^{\circ}C$ - اثبات کنند [۷]. ولی بستمن و همکارانش این شواهد را برای استر ایلید (۴) گزارش کردند [۸]. با توجه به طیف NMR ایلید (۴) دریافتند که این مولکول به دو فرم ایزومر چرخشی وجود دارد:

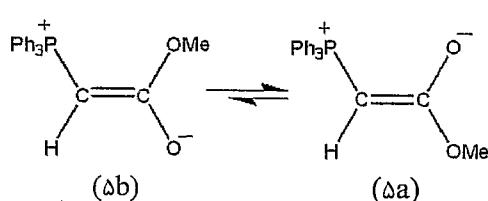
¹ Bestman - Schnider

² Randall - Johnson



پروتون‌های گروه متوكسی در ${}^2J_{\text{HP}} = 13/9$ ppm نشان می‌دهد. با کاهش دما از 28°C در $1/6$ ppm تبدیل می‌شود پروتون‌های فنیل هم در $7/9$ ppm و $7/3$ ppm می‌آیند که به تغییرات دما وابسته نیستند. با توجه به این داده‌ها، پژوهشگران فوق به این نتیجه رسیدند که این تغییرات با فرض وجود دو شکل ایزومر چرخشی منطقی است. با توجه به نسبت پروتون‌های گروه متوكسی، نسبت این ایزومرهای چرخشی $1:3$ می‌باشد.

همچنین طیف ^1H NMR کربومتوکسی متیلن (۸) هم بررسی شده است [۶]. این طیف در دماهایی در -60°C ، -31°C ، $+37^\circ\text{C}$ و $+48^\circ\text{C}$ در محلول CDCl_3 گرفته شده است. در 60°C - پروتون های متیل یک پیام دوتایی تیز نامساوی به نسبت ۱:۲ در $3/43$ ppm و $3/72$ ppm نشان می دهند. این پیام دوتایی با افزایش دما به یک پیام یکتایی تبدیل می شود. این مشاهده ناشی از تعادل وابسته به دما بین ایزومرهای هندسی (۵a) و (۵b) است که از چرخش ممانعت شده منتج می شود. درجه حرارتی که در آن یکی شدن اتفاق می افتد حدود 43°C است، در حالیکه برای ایلید متیل آلفا 55°C بود. انتظار می رود که به علت اثرات جاذبه یونی و همچنین الگوی جذب متاین نیز مشخص می کند که ایزومر اصلی (۵b) است. جذب متاین ایلید استر خالص 60°C - به صورت یک حفت دوتایی، است که شدت یکسان ندارند.



نمی‌تواند از یک دوتایی به یک پکتایی با افزایش دما تبدیل شود.

اگر فرایند تبادل پروتون را برای فناصلیلید در نظر بگیریم، روی هم افتادگی جذب متاین به یک یکتایی و کوپلاز P-H که در گزارش بستمن و اشنایدر مشاهده نشد، قابل قبول می‌شود. با افزایش مقدار کمی (۱/۱)، از اسید مزدوج ایلید (۵) تبادل سریع پروتون بین ایلید و اسید مزدوج اتفاق می‌افتد. بنابراین دو عامل در چند تایی شدن جذب پروتون متاین مؤثر هستند. یکی از تبادل بین ایزومرهای هندسی شکل انولی ایلید (۵a) و (۵b) نتیجه می‌شود و دیگری از فرایند تبادل پروتون روی ایلید کربانیون حاصل می‌شود. اگر مطمئن باشیم که منبع پروتون حتی به مقدار کم وجود ندارد، فقط یک عامل که از چرخش ممانعت شده به دست می‌آید. قابل مشاهده است. پهن شدگی متاین به وسیله یک یا هر دوی این عوامل قابل توضیح است. در کار دیگری هم درصدی که برای ایلید (۵) در دو شکل چرخشی به دست آمد به نسبت ۳:۱ برای ایزومر سیس و ترانس بود.

[۱۲]

۴- واکنش‌های ایلیدها

واکنشگرها ویتیگ به عنوان هسته دوست در جایگزینی SN_2 وارد واکنش می‌گردند [۱۳]. بسیاری از ایلیدها، ۱,۳-دو قطبی می‌باشند و در واکنش‌های حلقه‌زایی ۱,۳-دو قطبی اندرکنش می‌کنند. به عنوان مثال یک ایلید آزمتین در واکنش پراتو^۴ با فولرن‌ها، یک دو قطبی است [۱۴]. بسیاری از ایلیدها نیز در واکنش‌های نوآرایی به عنوان الفین واکنش می‌دهند، مانند واکنش [۳,۳]-سیگماتروبی که در ایلیدهای فسفونیوم معینی مشاهده شده است [۱۵]. بدون تردید یکی از مهمترین واکنش‌های ایلیدها، واکنش ویتیگ می‌باشد که طی آن پیوند دو گانه ایجاد می‌گردد [۱۶] تا [۲۱]. در زیر مکانیسم یک واکنش ویتیگ برای تهیه آلکن‌ها آورده شده است:

⁴ Prato