



دانشگاه سیستان و بلوچستان

تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد در شیمی آلی

عنوان:

مطالعه واکنش های ۳ جزیی سنتز ایلیدهای
پایدار فسفر و استرهای فسفونات از واکنش تری
فنیل فسفین، تری فنیل فسفیت با استرهای
استیلنی در حضور کاربامات

استاد (اساتید) راهنما:

دکتر ملک طاهر مقصودلو

دکتر نوراله حاضری

استاد مشاور:

دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی

تحقیق و نگارش:

مریم شکوهیان

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

تیر ۱۳۹۰

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان مطالعه واکنش های ۳ جزیبی سنتز ایلیدهای پایدار فسفر و استرهای فسفونات از واکنش تری فنیل فسفین، تری فنیل فسفیت با استرهای استیلنی در حضور کاربامات قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی آلی توسط دانشجو مریم شکوهیان با راهنمایی استاد پایان نامه دکتر ملک طاهر مقصودلو و دکتر نور الله حاضری 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.

مریم شکوهیان

این پایان نامه ۸ واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ توسط هیئت داوران بررسی و درجه به آن تعلق گرفت.

تاریخ	امضاء	نام و نام خانوادگی	
		ملک طاهر مقصودلو	استاد راهنما:
		نورالله حاضری	استاد راهنما:
		سید مصطفی حبیبی خراسانی	استاد مشاور:
		دکتر رضا حیدری	داور ۱:
		دکتر علی ابراهیمی	داور ۲:
		دکتر حمیده سراوانی	نماینده تحصیلات تکمیلی:



تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب مریم شکوهیان تعهد می‌کنم که مطالب مندرج در این پایان‌نامه 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 پایان‌نامه 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 می‌باشد.

مریم شکوهیان

امضاء

پاس و تقدیر از خداوندی که در تمام لحظات زندگی حضورش را حس می‌کنم.

خدای راسبی ما که از روی کرم خانواده‌ای فداکار نصیبم ساخته تا سایه درخت پربار وجودشان بیایم:

تقدیم به بهترین‌های وجود:

پدر و مادر مهربانم

آنان که صادقانه زیستن را به من آموختند و صورانه بودن را فدایم نمودند. آنان که راستی قائم در سنگستی قاتلان تجلی

یافت. عزیزانی که سعادت و سرفرازی امروزم را دیون سالهای رنج و زحمت بی‌دینشان، هتم و دیر است که شرمسار

محبت‌های آن‌هایم.

تقدیم به خورشید همیشه فروزان وجودم

همسر عزیزم

به او که پشتیبان و مشوق من در پی نمودن راه علم و اخلاق و انگیزه موفقیتم بوده و هست.

و تقدیم به خواهرانم و برادرانم.

سپاس و ستایش از او که هر چه دارم از لطف و عشق اوست. به کد این زبان می توان سپاس او گفت که همین زبان از آن اوست.

سپاس و قدر دانی عمیق خود را به واسطه کام های استوار پدر و دستان پر مهر مادرم تقدیم می دارم. کوششتم برای رسیدن به همه داشته هایم به

واسطه آنان بوده است. همه داشته هایم نثار قدمای نازنیشان باد.

با سپاس از اساتید عزیزم که همواره از اکنون تا ابد بنده مهر و محبت ایشان هستم. بر خود لازم می دانم از استاد فریخته و شایسته ام جناب

آقای دکتر ملک طاهر مقصود لو که راهبانی مراد این پایان نامه بر عهده داشته اند تشکری ویژه داشته باشم. استادی که ساگردیش تا ابد بایه

مباهاتم است و برای اندیشه های زیبا و کلام پر مهرشان ماندنی نمی یابم تا مراتب اخلاص خود را تقدیم کنم.

بچنین از استاد راهنمای دوم خود جناب آقای دکتر نوراله حاضری نیز کمال تشکر را دارم.

از جناب آقایان دکتر رضا حیدری و دکتر علی ابراهیمی که زحمات و دواوری این پایان نامه را متقبل شده اند و بچنین افتخار ساگردی را در

حضرایشان داشته ام سپاس و قدر دانی دارم.

بچنین از خانم دکتر حمیده سراوانی غایبه تحصیلات تکلیفی نیز سپاس گذارم.

قدر دانی از تمامی کسانی که در طی این دوره همواره مرا یاری نمودند

و تمامی دوستانی که در طی این مدت خاطرات بر یادماندی را در ذهنم رقم زدند.

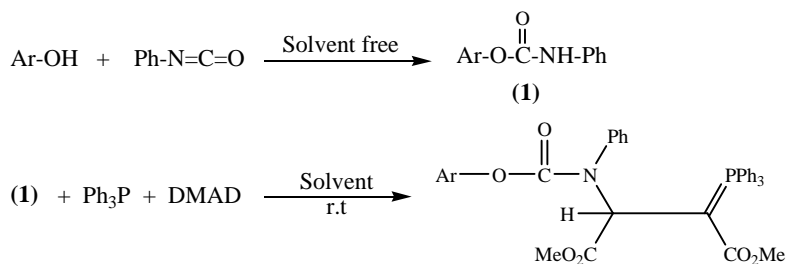
چکیده:

واکنش بین تری فنیل فسفین و تری فنیل فسفیت و دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور کارباماتها که از ترکیب فنولها و فنیل ایزوسیانات مشتق می شوند مطالعه شد. ساختار ایلیدهای فسفر و استر هلی فسفونات از طریق اطلاعات طیف بینی ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR و Mass و IR شناسایی گردیدند.

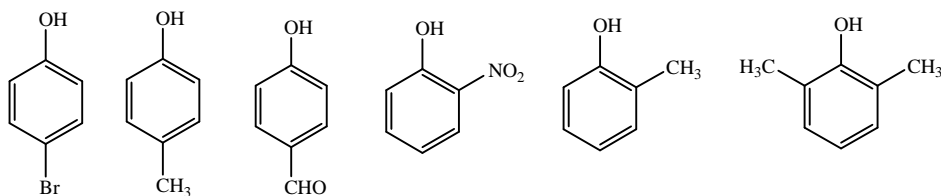
کلمات کلیدی: دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات- تری فنیل فسفین- تری فنیل فسفیت- استر فسفونات-

ایلید فسفر

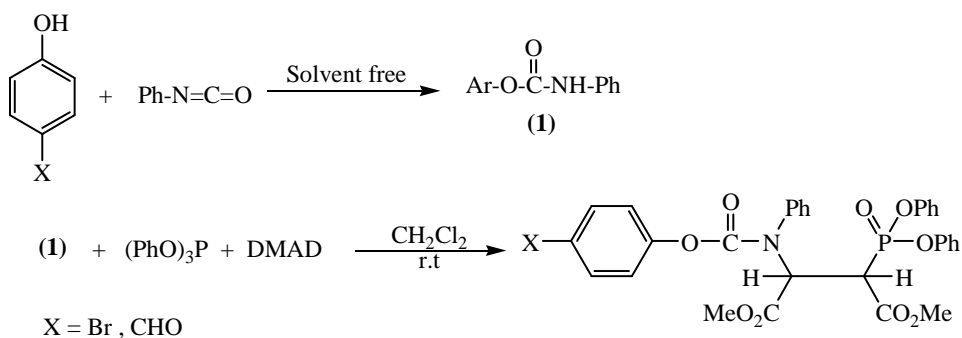
تهیه ایلیدهای فسفر:



Ar-OH :



تهیه استر فسفونات:



فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۲	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- مقدمه
۳	۲-۱- فسفین (فسفان)
۴	۱-۲-۱- ترکیبات اورگانو فسفین
۴	۲-۲-۱- خصوصیات مهم فسفین ها
۵	۳-۲-۱- بررسی عملکرد فسفین ها در واکنش ها
۵	۱-۳-۲-۱- سنتز آلکیل ها از طریق واکنش اپل
۵	۲-۳-۲-۱- واکنش استودینگر
۶	۳-۳-۲-۱- واکنش میتسونوبو
۷	۴-۳-۲-۱- تشکیل پیوند کربن-کربن به وسیله واکنش مایکل
۷	۳-۱- فسفیت ها
۸	۱-۳-۱- سنتز فسفیت ها
۸	۱-۱-۳-۱- آلکولیز اکسیدهای فسفر
۸	۲-۱-۳-۱- آلکولیز تری هالیدهای فسفر
۸	۳-۱-۳-۱- ترانس استریفیکاسیون
۹	۴-۱-۳-۱- واکنش اپوکسید با تری هالید فسفر
۹	۲-۳-۱- بررسی برخی واکنش های فسفیت ها
۹	۱-۲-۳-۱- واکنش پرکوو
۱۰	۲-۲-۳-۱- سنتز ترکیبات آلی فسفردار از طریق واکنش ناوناگل
۱۱	۳-۲-۳-۱- واکنش میکائیلیس-آربوزو
۱۱	۳-۳-۱- کاربرد فسفیت ها
۱۲	۴-۱- ایلیدهای فسفر
۱۲	۱-۴-۱- ساختار و ماهیت پیوند شیمیایی در ایلیدهای فسفر
۱۳	۲-۴-۱- پایداری ایلیدها
۱۴	۳-۴-۱- تهیه ایلیدهای فسفر
۱۴	۱-۳-۴-۱- تهیه ایلید های فسفر از نمک های فسفونیوم
۱۵	۲-۳-۴-۱- سایر روش های تهیه ایلیدها
۱۵	۴-۴-۱- کاربرد ایلیدهای فسفردار در سنتز ترکیبات آلی
۱۵	۱-۴-۴-۱- واکنش ویتینگ
۱۶	۲-۴-۴-۱- تهیه آلکیل هالیها از طریق واکنش اپل

۱۷	۱-۴-۳- اصلاح اشلوسر
۱۸	۱-۴-۵- کاربرد ایلیدهای فسفونیوم
۱۹	۱-۵-۵- کاربامات ها
۱۹	۱-۵-۱- کارباماتها و خواص آفت کشی
۱۹	۱-۵-۲- خواص دارویی کارباماتها
۲۰	۱-۵-۳- سنتز کارباماتها
۲۰	۱-۵-۳-۱- سنتز کارباماتهای بدون استخلاف روی اتم نیتروژن
۲۰	۱-۵-۳-۱- الف- روش دو مرحله ای کوکوسکی
۲۱	۱-۵-۳-۱- ب- روش کورمندی
۲۱	۱-۵-۳-۲- سنتز کارباماتهای حاوی استخلاف روی اتم نیتروژن
۲۱	۱-۵-۳-۲- الف- افزایش الکل ها به ایزوسیاناتها
۲۱	۱-۵-۳-۲- ب- تبدیل تک مرحله ای آزید به کاربامات در حضور ایندیوم
	۱-۵-۳-۲- ج- سنتز کارباماتها به وسیله اوره استخلافی و کربناتهای آلی در حضور کاتالیست
۲۲	
۲۲	۱-۵-۳-۲- د- سنتز کارباماتها با استفاده از دی اکسید کربن

۲۳ فصل دوم: بررسی برخی از واکنش های فسفیت ها و فسفین ها

۲۴	۱-۲- بررسی برخی از واکنشهای استرهای استیلنی با تری فنیل فسفین
	۱-۱-۲- سنتز یک جزیی ترکیبات آزوبیک و مشتقات آنتراکینون شامل واکنش های چند ترکیبی
۲۴	۱-۲-۲- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر از واکنش بین تری فنیل فسفین و استرهای استیلنی فعال شده در حضور هتروسیکل ها
۲۵	۱-۲-۳- اثرات حلال بر فضاگزینی ایلیدهای پایدار فسفر شامل یک سولفونامید
۲۶	۱-۲-۴- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر در حضور سدیم دودسیل سولفات در محیط آبی
۲۷	۱-۲-۵- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر شامل کلرید و سولفور مشتق شده از ۶-کلرو-۲-بنزوکسازول و ۲-کلرو-فنوتیازین
۲۸	۱-۲-۲- بررسی برخی از واکنش های استرهای استیلنی با تری فنیل فسفیت
۲۸	۱-۲-۲- سنتز استرهای فسفونات و ایلیدهای پایدار فسفونات از واکنش بین استیلن های فعال شده و تری فنیل فسفیت در حضور سولفونامید و هتروسیکل NH اسید
۳۰	۱-۲-۲- سنتز دیاستروسلکتیو استرهای فسفونات از کلرو- و فلورو-آنیلین در یک شرایط سه جزیی
۳۰	۱-۲-۳- سنتز استرهای فسفونات شامل هتروسیکل ها در یک دیاستروسلکتیویته و فضاگزینی بالا
۳۱	۱-۲-۴- سنتز فسفوریل دی اکسو هگزا هیروپیریدین از N ₂ O ₂ -دی متیل اوره، استیلنهای فعال شده و تری آلکیل فسفیت
۳۳	۱-۲-۵- سنتز مشتقات استرهای فسفونات آمین آروماتیک از واکنش استروسلکتیو بین تری فنیل فسفیت و دی متیل استیلن دی کربوکسیلات
۳۳	

۳۴	فصل سوم: بخش تجربی
۳۵	۱-۳- دستگاهها و مواد شیمیایی مورد استفاده
	۲-۳- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر از واکنش تری فنیل فسفین با استر استیلنی در حضور
۳۵	کارباماتها
۳۵	۱-۲-۳- مطالعه واکنش
۳۶	۲-۲-۳- شناسایی محصولات
۳۶	۳-۲-۳- مکانیسم واکنش
۳۷	۴-۲-۳- روش کار عمومی
۳۹	۵-۲-۳- سنتز و شناسایی ایلیدها
	۱-۵-۲-۳- سنتز و شناسایی دی متیل ۲- [۴-برموفنیل فنیل کاربامات-N-ایل]-۳-تری
۳۹	فنیل فسفورانیلیدن) بوتان دیوآت:
	۲-۵-۲-۳- سنتز و شناسایی دی متیل ۲- [۲-نیتروفنیل فنیل کاربامات-N-ایل]-۳-تری
۴۱	فنیل فسفورانیلیدن) بوتان دیوآت:
	۳-۵-۲-۳- سنتز و شناسایی دی متیل ۲- [۴-متیل فنیل فنیل کاربامات-N-ایل]-۳-تری
۴۳	فنیل فسفورانیلیدن) بوتان دیوآت:
	۴-۵-۲-۳- سنتز و شناسایی دی متیل ۲- [۲-متیل فنیل فنیل کاربامات-N-ایل]-۳-تری
۴۵	فنیل فسفورانیلیدن) بوتان دیوآت:
	۵-۵-۲-۳- سنتز و شناسایی دی متیل ۲- [۲،۶-دی متیل فنیل فنیل کاربامات-N-ایل]-
۴۷	۳- (تری فنیل فسفورانیلیدن) بوتان دیوآت:
	۶-۵-۲-۳- سنتز و شناسایی دی متیل ۲- [۴-فرمیل فنیل فنیل کاربامات-N-ایل]-۳-
۴۹	(تری فنیل فسفورانیلیدن) بوتان دیوآت:
	۳-۳- سنتز استرهای فسفونات از واکنش تری فنیل فسفیت با استر استیلنی در حضور
۵۱	کارباماتها
۵۱	۱-۳-۳- مطالعه واکنش
۵۱	۲-۳-۳- مکانیسم واکنش
۵۳	۳-۳-۳- شناسایی محصولات
۵۳	۴-۳-۳- روش کار عمومی
۵۴	۵-۳-۳- سنتز و شناسایی استرهای فسفونات
	۱-۵-۳-۳- سنتز و شناسایی دی متیل ۲- [۴-برموفنیل فنیل کاربامات-N-ایل]-۳-دی
۵۴	فنوکسی فسفوریل) بوتان دیوآت:
	۲-۵-۳-۳- سنتز و شناسایی دی متیل ۲- [۴-فرمیل فنیل فنیل کاربامات-N-ایل]-۳-دی
۵۶	فنوکسی فسفوریل) بوتان دیوآت:
۵۷	بحث و نتیجه گیری
۵۸	ضمیمه

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان شکل
۳	شکل ۱-۱- تهیه فسفین نوع اول پایدار از طریق کاهش فسفونات
۴	شکل ۱-۲- تهیه تری فنیل فسفین در صنعت
۴	شکل ۱-۳- واکنش تری فنیل فسفین با ترکیبات غیر اشباع
۵	شکل ۱-۴- نمونه هایی از سنتز آلکیل هالیدها با استفاده از تری فنیل فسفین در واکنش اپل
۵	شکل ۱-۵- واکنش کلی استودینگر
۶	شکل ۱-۶- جزئیات واکنش استودینگر در سنتز آمین ها
۶	شکل ۱-۷- مکانیسم واکنش میتسونوبو
۷	شکل ۱-۸- مثالی از واکنش مایکل با استفاده از تری فنیل فسفین و DMAD
۸	شکل ۱-۹- سنتز فسفیت ها با آلکولیز اکسیدهای فسفر
۸	شکل ۱-۱۰- سنتز فسفیت با آلکولیز تری هالیدهای فسفر
۸	شکل ۱-۱۱- سنتز فسفیت با ترانس استریفیکاسیون
۹	شکل ۱-۱۲- سنتز فسفیت ها از اپوکسیدها
۹	شکل ۱-۱۳- واکنش پرکوو
۹	شکل ۱-۱۴- واکنش مشابه با یک آلدهید
۱۰	شکل ۱-۱۵- مکانیسم عمده واکنش پرکوو
۱۰	شکل ۱-۱۶- سنتز استرهای فسفونات با استفاده از تری اتیل فسفونواستیک اسید در واکنش ناوونگل
۱۱	شکل ۱-۱۷- واکنش میکایللیس-آربوزو
۱۲	شکل ۱-۱۸- ساختار ایلید و ایلن
۱۲	شکل ۱-۱۹- ساختار ایلیدهای تری فنیل فسفونیوم
۱۳	شکل ۱-۲۰- ساختارهای رزونانسی ایلیدهای α -کربونیل دار
۱۴	شکل ۱-۲۱- ساختار نمک فسفونیوم
۱۴	شکل ۱-۲۲- سنتز ایلید با استفاده از نمک های فسفونیوم
۱۵	شکل ۱-۲۳- تهیه ایلیدهای فسفر با استخلاف های هالوژن در موقعیت α آنها
۱۵	شکل ۱-۲۴- افزایش مایکل به نمک های فسفونیوم در تهیه ایلیدها
۱۵	شکل ۱-۲۵- تهیه ایلید های فسفر از نمک های سیکلوپروپیل فسفونیوم
۱۶	شکل ۱-۲۶- واکنش ویتینگ
۱۶	شکل ۱-۲۷- مکانیسم واکنش ویتینگ
۱۶	شکل ۱-۲۸- تهیه آلکیل هالید از طریق واکنش اپل

- شکل ۱-۲۹- اصلاح اشلوسر واکنش ویتیک برای تولید ایزومر E آلکن ها ۱۷
- شکل ۱-۳۰- سنتز اسکوالن با واکنش ویتیک ۱۸
- شکل ۱-۳۱- سنتز β -کاروتن از ایلید فسفر ۱۸
- شکل ۱-۳۲- ۲-فلوئورو-۶-O-پروپارژیل-۱۱ و ۱۲-کاربامات کتولید ۲۰
- شکل ۱-۳۳- (+) دیسکودرمولید ۲۰
- شکل ۱-۳۴- سنتز کاربامات از روش کوکووسکی ۲۰
- شکل ۱-۳۵- سنتز کارباماتها با روش کورمندی ۲۱
- شکل ۱-۳۶- سنتز کارباماتها از طریق افزایش الکل به ایزوسیانات یا p-نیتروفنیل کلروکربنات ۲۱
- شکل ۱-۳۷- سنتز کارباماتها از طریق تبدیل آزید در حضور ایندیوم ۲۱
- شکل ۱-۳۸- سنتز کارباماتها به وسیله اوره های استخلافی ۲۲
- شکل ۱-۳۹- سنتز کاربامات با استفاده از دی اکسید کربن ۲۲
- شکل ۲-۱- سنتز ایلید پایدار فسفر از ترکیبات آزویک و مشتقات آنتروکینون ۲۴
- شکل ۲-۲- سنتز ایلید پایدار فسفر هتروسیکل ها ۲۵
- شکل ۲-۳- سنتز ایلید فسفر شامل سولفونامید ۲۶
- شکل ۲-۴- سنتز ایلید پایدار فسفر در حضور سدیم دودسیل سولفاتدر محیط آبی ۲۷
- شکل ۲-۵- سنتز ایلید پایدار فسفر ۶-کلرو-۲-بنزوکسازول و ۲-کلرو-فنوتیازین ۲۸
- شکل ۲-۶- سنتز استر فسفونات در حضور سولفونامید ۳۰
- شکل ۲-۷- سنتز ایلید فسفر در حضور NH-هتروسیکل ها ۳۱
- شکل ۲-۸- سنتز استر فسفونات از مشتقات کلرو - و فلوئورو- آنیلین ۳۱
- شکل ۲-۹- سنتز استرهای فسفونات مشتقات هتروسیکل ها ۳۲
- شکل ۲-۱۰- سنتز فسفوریل دی اکسو هگزاهیروپیریدین از N و N-دی متیل اوره ۳۳
- شکل ۲-۱۱- سنتز مشتقات استرهای فسفونات آمین آروماتیک ۳۳
- شکل ۳-۱- سنتز ایلید های پایدار فسفر با استفاده از کارباماتها ۳۶
- شکل ۳-۲- مکانیسم پیشنهادی سنتز ایلید ها ۳۷
- شکل ۳-۳- سنتز دی متیل ۲-۴-برمو فنیل فنیل کاربامات N-ایل-۳-تری فنیل فسفورانیلیدن(بوتان دیوآت ۳۹
- شکل ۳-۴- ایزومری در دی متیل ۲-۴-برمو فنیل فنیل کاربامات N-ایل-۳-تری فنیل فسفورانیلیدن(بوتان دیوآت ۳۹
- شکل ۳-۵- سنتز دی متیل ۲-۲-نیتروفنیل فنیل کاربامات N-ایل-۳-تری فنیل فسفورانیلیدن(بوتان دیوآت ۴۱
- شکل ۳-۶- ایزومری در دی متیل ۲-۲-نیترو فنیل فنیل کاربامات N-ایل-۳-تری فنیل فسفورانیلیدن(بوتان دیوآت ۴۱
- شکل ۳-۷- سنتز دی متیل ۲-۴-متیل فنیل فنیل کاربامات N-ایل-۳-تری فنیل فسفورانیلیدن(بوتان دیوآت ۴۳
- شکل ۳-۸- لیزومری در دی متیل ۲-۴-متیل فنیل فنیل کاربامات N-ایل-۳-تری فنیل فسفورانیلیدن(بوتان دیوآت ۴۳
- شکل ۳-۹- سنتز دی متیل ۲-۲-متیل فنیل فنیل کاربامات N-ایل-۳-تری فنیل ۴۳

- ۴۵ فسفورانیلیدن) بوتان دیوآت
شکل ۳-۱۰- ایزومری در دی متیل ۲- [۲-متیل فنیل فنیل کاربامات-N-ایل]-۳-(تری فنیل
- ۴۵ فسفورانیلیدن) بوتان دیوآت
شکل ۳-۱۱- سنتز دی متیل ۲- [۲،۶-دی متیل فنیل فنیل کاربامات-N-ایل]-۳-(تری فنیل
- ۴۷ فسفورانیلیدن) بوتان دیوآت
شکل ۳-۱۲- ایزومری در دی متیل ۲- [۲،۶-دی متیل فنیل فنیل کاربامات-N-ایل]-۳-(تری
- ۴۷ فنیل فسفورانیلیدن) بوتان دیوآت
شکل ۳-۱۳- سنتز دی متیل ۲- [۴-فرمیل فنیل فنیل کاربامات-N-ایل]-۳-(تری فنیل
- ۴۹ فسفورانیلیدن) بوتان دیوآت
شکل ۳-۱۴- ایزومری در دی متیل ۲- [۴-فرمیل فنیل فنیل کاربامات-N-ایل]-۳-(تری
- ۴۹ فنیل فسفورانیلیدن) بوتان دیوآت
- ۵۱ شکل ۳-۱۵- سنتز استرهای فسفونات با استفاده از کارباماتها
- ۵۲ شکل ۳-۱۶- مکانیسم پیشنهادی سنتز استرهای فسفونات
- شکل ۳-۱۷- سنتز دی متیل ۲- [۴-برموفنیل فنیل کاربامات-N-ایل]-۳-(دی فنوکسی
- ۵۴ فسفوریل) بوتان دیوآت
شکل ۳-۱۸- استر فسفونات سنتز شده از واکنش ۴-برمو فنول، فنیل ایزو سیانات، تری فنیل
- ۵۴ فسفین و DMAD
- شکل ۳-۱۸- سنتز دی متیل ۲- [۴-فرمیل فنیل فنیل کاربامات-N-ایل]-۳-(دی فنوکسی
- ۵۶ فسفوریل) بوتان دیوآت

فصل اول

مقدمه

فسفر در سال ۱۶۶۹ میلادی، به وسیله هینگ براند کشف شد. چون در دمای اتاق در هوا افروخته می شد آن را فسفر یعنی فروزان نام دادند. این عنصر با عدد اتمی ۱۵ و آرایش الکترونی ($1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2$) در تناوب سوم و گروه پنجم زیر نیتروژن در جدول تناوبی قرار گرفته است. در آخرین مدار فسفر، $3p^3$ الکترون وجود دارد و شیمی مشتقات آلی آن به شیمی ترکیبات نیتروژن شباهت دارد، اما ترکیبات آلی فسفردار، مانند ترکیبات آلی نیتروژن دار، همچون ترکیبات اشباع نشده چون نیتریل، نیتروز، دی آزو و ترکیبات هتروسیکل چون پیرول و پیریدین هنوز مشاهده نشده است [۱].

شیمی ارگانو فسفرها بر پایه وجود پیوند C-P با کربن مشتقات آلی حاوی گروههای عاملی است. امروزه کاربردهای معمول زیادی از ترکیبات آلی فسفر وجود دارد و از این ترکیبات به عنوان واکنشگرهای ارزشمند در سنتز ترکیبات آلی گوناگون استفاده می شود. شیمی ترکیبات آلی فسفر از قرن نوزدهم آغاز شده است. سنتز هایی به وسیله تنارد^۱ و خصوصا هافمن^۲ انجام شده است. کارهای آزمایشگاهی زیادی نیز در دانشگاه رستوگ آلمان از سال ۱۸۷۴ تا ۱۹۱۶ به وسیله میکایلیس^۳، آگوست^۴، آرنولد^۵ و کارل^۶ انجام شده است که منجر به کشف و شناسایی بعضی ترکیبات آلی با گروههای عاملی ارزشمند گردیده که امروزه در سنتز از آنها استفاده می کنیم. این ترکیبات ایلیدهای فسفر هستند، ایلیدهای فسفر یک موفقیت برجسته در شیمی قرن بیستم هستند. آنها در بسیاری از واکنش های سنتیک شیمیایی، مخصوصا سنتز مواد طبیعی، ترکیباتی با فعالیت زیستی و دارویی مورد استفاده قرار می گیرند [۲].

این ترکیبات موفقیت مهمی هستند که به عنوان معرف هایی برای به هم پیوستن حلقه های زنجیر سنتیکی به شکل پیوند های دوگانه کربن-کربن به صورت گسترده مورد استفاده قرار می گیرند، که این علاقه را برای مطالعه سنتز، ساختار و خواص ایلیدهای فسفر و مشتقات آنها تحریک می کند. هر ساله تقریبا ۱۲۰ تا ۱۵۰

¹ P. E. Thenard

² A. W. Von. Hofmann

³ Michaelis

⁴ Agoust

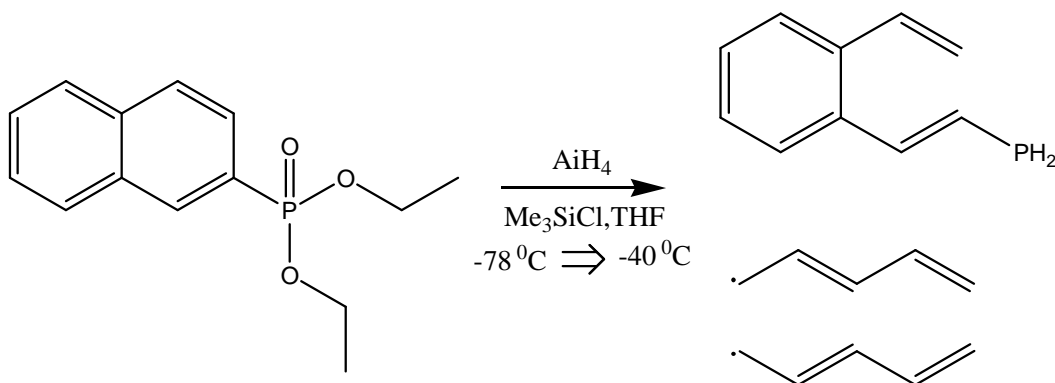
⁵ Arnold

⁶ Caral

مقاله جدید مربوط به ایلیدهای فسفر چاپ می شوند. این تعداد مقالات و استفاده از ایلیدهای فسفر به عنوان معرف های مهم، باعث شده است تا آنها بیشترین موفقیت را در علم شیمی کسب کنند [۳].

۲-۱) فسفین (فسفان)

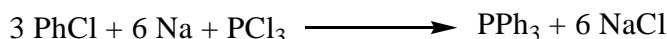
فسفین نام رایج هیدرید فسفر (PH_3) است به نام IUPAC فسفان می باشد، که گاهی فسفامین نیز نامیده می شود. ترکیبات مادر PH_3 در ایالت متحده آمریکا و انگلستان تحت عنوان فسفین و در دیگر کشورها فسفان نامیده می شود. جایگزینی یک یا تعداد بیشتری پروتون با گروههای آلی $\text{PH}_3\text{-xR}_x$ فسفین یا فسفان آلی (بسته به کشور مورد نظر) را ایجاد می کند [۴]. فسفین ها با توجه به گروههای آلی متصل شده به فسفین نوع اول، دوم و سوم طبقه بندی می شوند [۵]. فسفین ها، به دلیل داشتن جفت الکترون غیر پیوندی و دادن الکترون به مراکز الکتروفیل، بسیار واکنش پذیرند. اغلب فسفین ها در برابر هوا حساس بوده و در نگهداری طولانی مدت به فسفین اکسیدها با ساختار کلی $\text{R}_3\text{P=O}$ و عدد اکسایش -۱ تبدیل می شوند. فسفین اکسید نوع سوم پایدارترین دسته از ترکیبات آلی فسفر را تشکیل می دهند [۶]. از آنجا که فسفین به ویژه مونو دی آلکیل فسفین ها به سرعت در مجاورت اکسیژن موجود در اتمسفر اکسید می شوند و حتی بخار تری متیل فسفین نیز در مجاورت هوا آتش می گیرد. موارد بسیار محدودی در علم شیمی وجود دارند اما در یک کار تحقیقاتی همانطور که در شکل (۱-۱) نمایش داده شده، به کمک کاهش فسفونات مربوطه، ترکیب پایدار فسفان آروماتیک نوع اول تهیه شده است که پایداری آن در مقابل اکسیژن هوا ناشی از رزونانس حلقه آروماتیک با زوج یون فسفر می باشد [۷]. در بین فسفین ها، آریل فسفین ها به ویژه تری آریل فسفین ها پایدارترند.



شکل ۱-۱- تهیه فسفین نوع اول پایدار از طریق کاهش فسفونات

۱-۲-۱- ترکیبات اورگانو فسفین

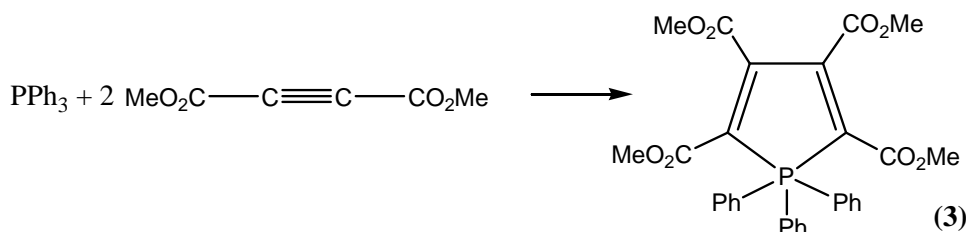
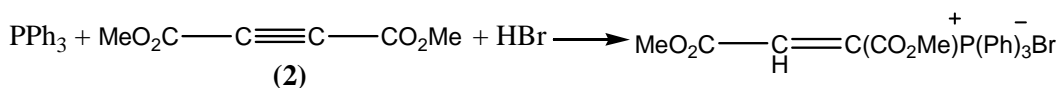
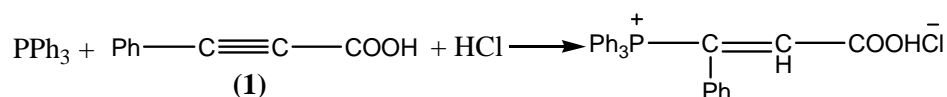
اولین سنتز یک اورگانو فسفین در سال ۱۸۴۵ توسط تنارد انجام شد [۸]. ارگانو فسفین ها نظیر اغلب ترکیبات سه ظرفیتی فسفر، ترکیباتی فعال هستند، از این رو همه آنها تمایل به اکسید شدن دارند در بین ترکیبات ارگانو فسفین، آریل فسفین ها بسیار پایدارند و برای انجام واکنش در شرایط ملایم بکار برده می شوند. در صنعت از واکنش کلروبنزن با سدیم مذاب و تری کلرید فسفر، تری فنیل فسفین به دست می آید (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲- تهیه تری فنیل فسفین در صنعت

۱-۲-۲- خصوصیات مهم فسفین ها

گسترده‌گی و اهمیت فسفین ها بر جفت الکترونیهای غیر پیوندی فسفر و در دسترس بودن آن برای تشکیل پیوندهای جدید متمرکز شده است. در اختیار گذاشتن الکترون به مراکز الکترون دوست باعث واکنش پذیری فسفین ها شده است. فسفین های نوع سوم در مجاورت اسیدهای معدنی، به اتم کربن غیر اشباع اسیدها (مانند ۱) و استرها (مانند ۲) اضافه می شود و اگر اسید معدنی وجود نداشته باشد، زوج یون اولیه که تشکیل شد با یک مول دیگر از دی متیلن استیل دی کربوکسیلات (DMAD) واکنش می دهد که در نهایت ترکیب حلقوی (۳) به دست می آید [۹].



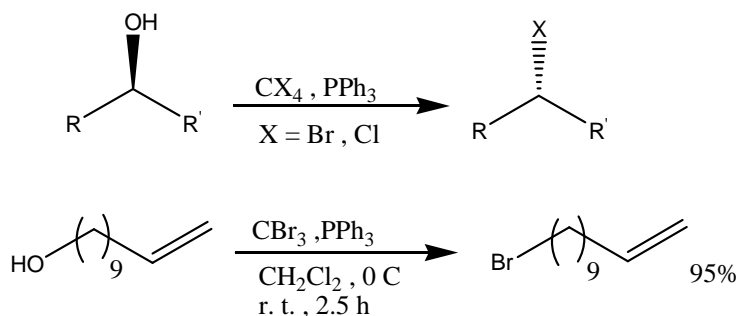
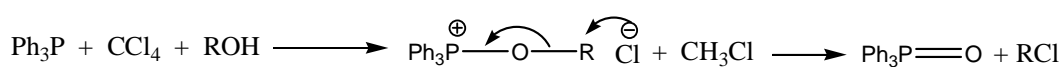
شکل ۱-۳- واکنش تری فنیل فسفین با ترکیبات غیر اشباع

۳-۲-۱- بررسی عملکرد فسفین ها در واکنش ها

۱-۳-۲-۱- سنتز آلکیل هالید از طریق واکنش اپل^۱

در این واکنش، تری فنیل فسفین در تتراکلریدکربن با الکل ها واکنش داده و منجر به تبدیل الکل به آلکیل هالیدهای مربوطه می گردد. در این واکنش، آلکیل هالیدها با هر اندازه و با استفاده از مواد اولیه ارزان قیمت بدون هیچ گونه ایزومریزاسیون در آلکن و بازیافت کامل واکنشگرهای اولیه واکنش نداده ساخته می شوند. نیروی جلوبرنده این واکنش تبدیل قوی فسفر-کربن می باشد [۱۰].

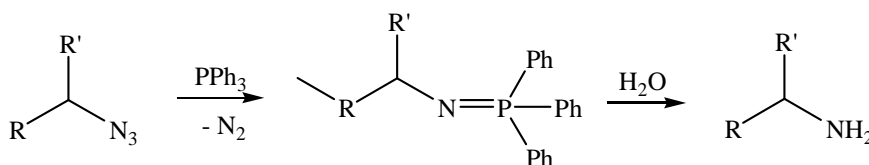
نمونه این واکنش ها در شکل (۴-۱) مشاهده می شود.



شکل ۴-۱- نمونه هایی از سنتز آلکیل هالیدها با استفاده از تری فنیل فسفین در واکنش اپل

۱-۲-۳-۲-۱- واکنش استودینگر^۱

واکنش استودینگر به عنوان یکی از واکنش های مفید در شیمی آلی و زیست شناسی شناخته شده است. فسفین ها به عنوان عوامل کاهنده در واکنش استودینگر منجر به تبدیل کاهشی آزیدها به آمین می شوند (شکل ۵-۱).

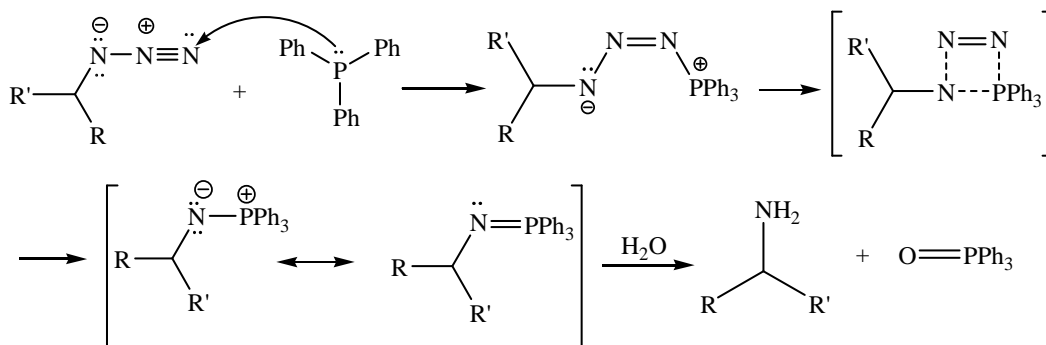


شکل ۵-۱- واکنش کلی استودینگر

^۱ Appel Reaction

^۱ Staudinger reaction

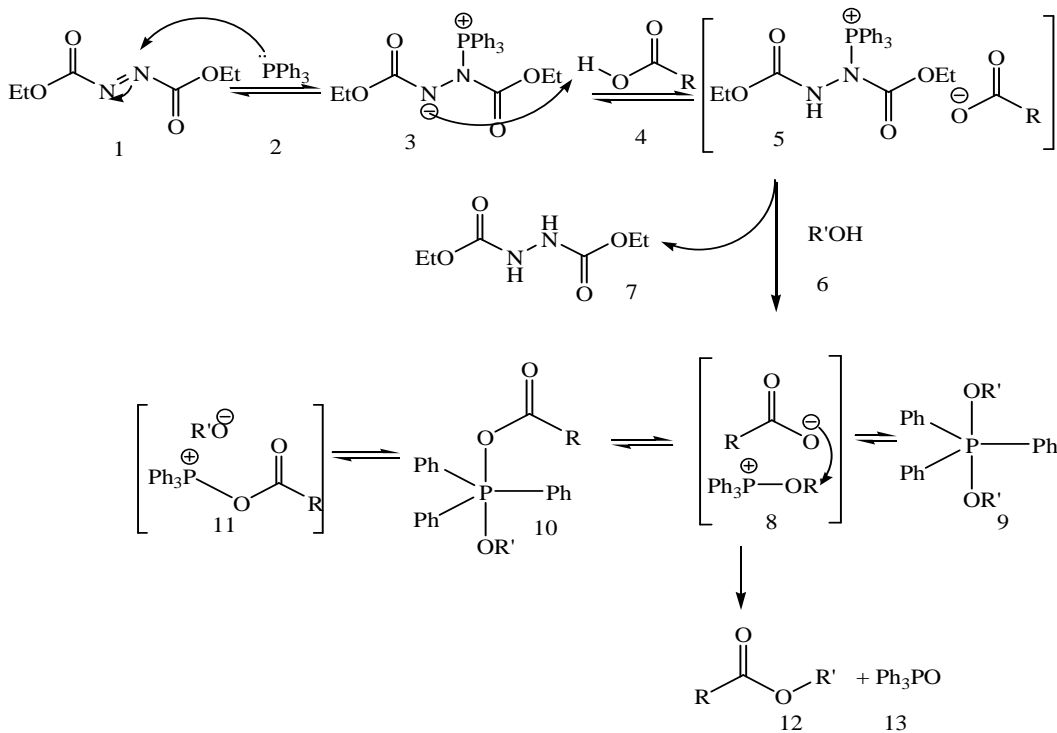
مکانیسم این واکنش در سنتز آمین ها در شکل (۶-۱) رسم شده است [۱۱].



شکل ۶-۱- جزئیات واکنش استودینگر در سنتز آمین ها

۱-۲-۳-۳- واکنش میتسونوبو^۱

فسفین ها در واکنش میتسونوبو تحت شرایط ملایمی منجر به تبدیل الکل ها به استرها شده و خود نیز به فسفین اکسید می شوند. این واکنش یک فرایند دو مرحله ای است که در آن تری فنیل فسفین و دی اتیل آزودی کربوکسیلات (DEAD) با الکی که به عنوان الکتروفیل به کار می رود ترکیب شده است و سپس با یک ذره نوکلئوفیل مناسب واکنش می دهد [۱۲].

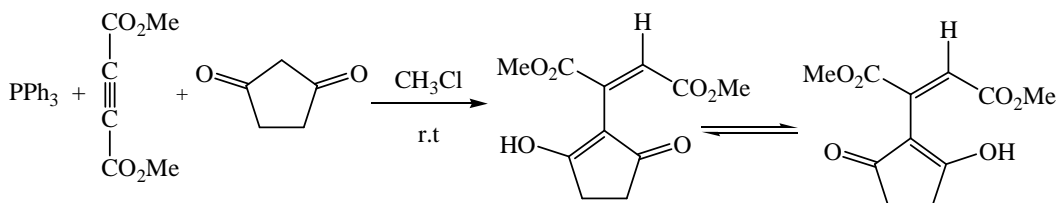


شکل ۷-۱- مکانیسم واکنش میتسونوبو

¹ Mitsunobu reaction

۱-۲-۳-۴- تشکیل پیوند کربن-کربن به کمک واکنش مایکل^۱

در افزایش مایکل، حمله نوکلئوفیلی به ترکیبات کربونیل دار β,α -غیراشباعی، منجر به تشکیل پیوند کربن-کربن می گردد. تری آلکیل و تری فنیل فسفین ها هر دو می توانند واکنش مایکل را کاتالیز می کنند. به عنوان مثال در شکل (۸-۱) واکنش بین سیکلوپنتا-۱ و ۳-دی اون و دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) در حضور تری فنیل فسفین نشان داده شده است [۱۳].



شکل ۸-۱- مثالی از واکنش مایکل با استفاده از تری فنیل فسفین و DMAD

۱-۳- فسفیت ها

فسفیت ها یا فسفیت استرها یک دسته از ترکیبات آلی با فرمول عمومی $P(OR)_3$ ($R = \text{alkyl or H}$) و در واقع استر اسید فسفوروس (H_3PO_3) می باشند. ساده ترین فسفیت استر، تری متیل فسفیت $P(OCH_3)_3$ ، مایعی بیرنگ و سمی با بوی بسیار تند است. یون فسفیت $(PO_3)^{3-}$ ، یک یون چند اتمی با اتم مرکزی فسفر و باز مزدوج اسید فسفورس می باشد. ترکیب فسفیت از نظر ساختاری نسبت به گروه فسفات با فرمول $OP(OR)_3$ یک اتم اکسیژن کم دارد. در نتیجه، رفتار شیمیایی آنها با هم متفاوت است. بسیاری از فسفاتها در دما و فشار استاندارد در آب نامحلولند، اما اغلب فسفیت ها مانند بسیاری از نمک های فسفیت از جمله آمونیوم فسفیت در آب محلولند [۱۴].

¹ Michel reaction