

۱۰۷۶۱۶



دانشگاه پشاور

تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

عنوان:

# واکنش ویتیک بین ایلیدهای پایدار فسفر و گروههای کربونیل

اساتید راهنما:

دکتر رضا حیدری

دکتر ملک ظاهر مقصودلو

استاد مشاور:

دکتر نورالله حاضری

تحقیق و نگارش:

بلقیس آدرم

تیر ۱۳۸۷

۱۰۷۶۱۴

۱۳۸۷ / ۱۹ / ۲۴

کتابخانه مرکزی دانشگاه پشاور

## بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان وکنش وپتینگ بین ایلیدهای پایدار فسفر و گروههای کربونیل قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی آلی. توسط دانشجو بلقیس آدرم تحت راهنمایی اساتید پایان نامه دکتر رضاحیدری و دکتر ملک طاهر مقصودلو 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.

(نام و امضاء دانشجو)

این پایان نامه ۸۰... واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ۹/۱۰/۱۳۹۷ توسط هیئت داوران بررسی و درجه ... به آن تعلق گرفت.

نام و نام خانوادگی	امضاء	تاریخ
استاد راهنما:	دکتر رضا حیدری	
استاد راهنما:	دکتر ملک طاهر مقصودلو	
استاد مشاور:	دکتر نورالله حاضری	
داور ۱:	دکتر محمد رضا حسینی طباطبائی	
داور ۲:	مهندس مصیبه	
نماینده تحصیلات تکمیلی:	عسیر سرمد	



دانشگاه سیستان و بلوچستان

### تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب بلقیس آدرم تأیید 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.

نام و نام خانوادگی دانشجو:

امضاء

ناتانائیل ،

آرزو مکن که خدا را در جایی جز همه جا بیابی. هر مخلوقی نشانی از خداست و هیچ مخلوقی او را هویدا نمی سازد. همان دم که مخلوقی نظر ما را به خویشتن منحصر کند، ما را از خدا بر می گرداند. به هر کجا بروی جز خدا چیزی را دیدار نمی توانی کرد. خدا همان است که پیش روی ماست.

ناتانائیل ،

ای کاش «عظمت» در نگاه تو باشد نه در چیزی که به آن مینگری.

ناتانائیل ،

شوق را به تو خواهم آموخت، اعمال ما به ما وابسته است؛ همچنانکه درخشندگی به فسفر. درست است که اعمال ما، ما را می سوزانند ولی تابندگی ما از همین است. و اگر روح ما ارزش چیزی را داشته، دلیل بر آن است که سخت تر از دیگران سوخته است.

آندره ژید

## با ژرفترین سپاس ها :

❖ از لطف بی پایان الهی که مرا توفیق تحول دوباره عطا کرد و هدایت گر درونم را

شوق آموختن هدیه نمود .

❖ از قلب پاک مادر و روح مهربان پدرم برای همه محبتها ، فرزاندگی ها و

تشویق هایشان.

❖ از اساتید ارجمند و فرزانه ام

جناب آقای دکتر ملک طاهر مقصودلو

و

جناب آقای دکتر رضا حیدری

برای حضور گسترده مهر و صداقتشان.

❖ و از همه آموزگاران ، دوستان و دوستانم که بر شادمانی ، دانش و آگاهی ام

افزودند.

## با ژرفترین سپاس ها :

❖ از لطف بی پایان الهی که مرا توفیق تحول دوباره عطا کرد و هدایت گر درونم را

شوق آموختن هدیه نمود .

❖ از قلب پاک مادر و روح مهربان پدرم برای همه محبتها ، فرزاندگی ها و

تشویق هایشان.

❖ از اساتید ارجمند و فرزانه ام

جناب آقای دکتر ملک طاهر مقصودلو

و

جناب آقای دکتر رضا حیدری

برای حضور گسترده مهر و صداقتشان.

❖ و از همه آموزگاران ، دوستان و دوستانانم که بر شادمانی ، دانش و آگاهی ام

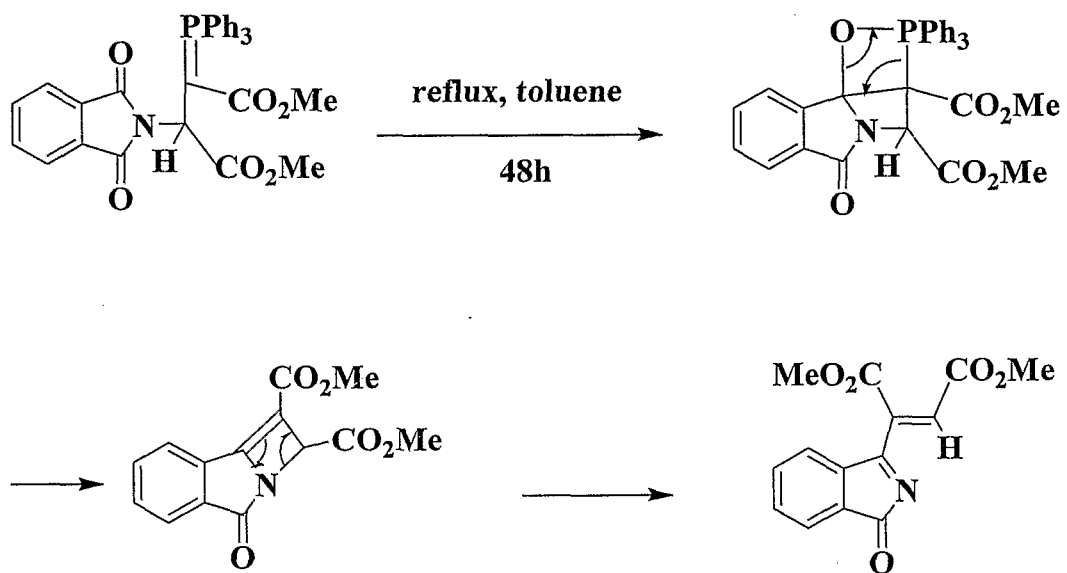
افزودند.





### چکیده:

پروتوناسیون محصول افزایشی ۱:۱ در واکنش بین تری فنیل فسفین و دی متیل استیلن دی کربوکسیلات با فتالیمید منجر به سنتز ایلید پایدار فسفر میشود که تحت واکنش ویتینگ درون مولکولی دی متیل (۲-۱)-اکسو-۱۱-اچ-ایزوایندول-۳-ایل) مالئات را تولید می کند. ساختار محصولات با استفاده از اطلاعات طیف بینی  $^1\text{H NMR}$ ،  $^{13}\text{C NMR}$ ، IR شناسایی شده است.



فصل اول: بخش اول مقدمه .....	۱
۱-۱- مقدمه .....	۱
۲-۱- ترکیبات فسفر سه ظرفیتی.....	۱
۳-۱- کاربردهای ترکیبات ارگانو فسفر در سنتز مواد آلی.....	۲
۱-۳-۱- تبدیل گروههای عاملی با استاده از واکنشگرهای فسفر (III) .....	۲
۱-۳-۱- هالوژناسیون الکلهای با استفاده از (Triphenylphosphine-CCl <sub>4</sub> ).....	۲
۲-۳-۱- واکنش ویلمیر.....	۲
۳-۱- واکنش میتسونوبو.....	۳
۴-۱- ایلید.....	۵
۵-۱- ایلیدهای فسفر.....	۹
۲-۵-۱- ساختار و ماهیت پیوند شیمیایی در ایلیدها.....	۹
۲-۵-۱- پایداری ایلیدها.....	۱۰
۳-۵-۱- مشخصات ایلیدهای پایدار.....	۱۲
۵-۱- مشخصات ایلیدهای ناپایدار.....	۱۲
۶-۱- تهیه ایلیدهای فسفر.....	۱۴
۱-۶-۱- تهیه ایلیدهای فسفر از نمکهای فسفونیوم.....	۱۴
۶-۱- سایر روشهای تهیه ایلیدهای فسفر.....	۱۵
۷-۱- ایزومری در ایلیدها.....	۱۶
۸-۱- واکنش ویتینگ .....	۱۹
۱-۸-۱- مکانیسم واکنش.....	۲۰
۲-۸-۱- افزایش ایلیدهای فسفر به آلدیدها و کتونها.....	۲۲
۳-۸-۱- اصلاح اشلوسر.....	۲۳
۴-۸-۱- سنتز آلکنها با استفاده از ایلیدها و فسفونات کربانیونها .....	۲۶
۵-۸-۱- اندازه و فشار حلقه .....	۲۹
۶-۸-۱- اهمیت و خصوصیات گروههای فسفریل P=O.....	۳۰
۷-۸-۱- واکنش ویتینگ با استرها.....	۳۲
فصل اول: بخش دوم مجموعه واکنشهای مرتبط در سالهای اخیر .....	۴۱
۱-۲-۱- واکنش استرهای استیلنی با تری فنیل فسفین .....	۴۲
۱-۲-۱-۱- واکنش استرهای استیلنی با CH اسیدهایی مانند N و N-دی متیل باربیتوریک اسید ، ملدروم اسید و ایندان .....	۴۲

۲-۱-۲-۱- واکنش تری فنیل فسفین و استر استیلنی در مجاورت فتالیمید مالونات بعنوان یک C-H اسید.....	۴۲
۳-۱-۲-۱- واکنش استرهای استیلنی با CH اسیدهایی نظیر N و N-دی متیل باربیتوریک اسید و ملدروم اسید .....	۴۳

- ۱-۲-۱-۴- سنتز ایلید پایدار فسفر حاصل از واکنش ترکیبات ۱ و ۳- دی کربونیلی با استرهای استیلنی در حضور تری فنیل فسفین..... ۴۳
- ۱-۲-۱-۵- سنتز ایلید پایدار فسفر حاصل از واکنش CH اسیدهای ۱ و ۳- دی کربونیلی با استرهای استیلنی در حضور تری فنیل فسفین..... ۴۴
- ۱-۲-۱-۶- واکنش استرهای استیلنی با NH- اسید در مخلوط آب و تتراهیدروفوران ۱:۶ در حضور تری فنیل فسفین..... ۴۵
- ۱-۲-۱-۷- واکنش استرهای استیلنی با ایمیدازولیدین-۲- تیون در حضور تری فنیل فسفین..... ۴۵
- ۱-۲-۱-۸- واکنش استرهای استیلنی با مشتقات ۲- مرکاپتو- ۱- متیل ایمیدازول و ۲- تiazولین-۲- تیول در حضور تری فنیل فسفین..... ۴۶
- ۱-۲-۱-۹- واکنش استرهای استیلنی با ۷- آزا ایندول در حضور تری فنیل فسفین..... ۴۶
- ۱-۲-۱-۱۰- سنتز ایلید پایدار فسفر حاصل از واکنش ترکیبات CH اسید با استر- های استیلنی در حضور تری فنیل فسفین..... ۴۷
- ۱-۲-۱-۱۱- واکنش استرهای استیلنی با مشتقات پیرازول و ایندازول در حضور تری فنیل فسفین..... ۴۸
- ۱-۲-۱-۱۲- سنتز ایلید پایدار فسفر حاصل از واکنش ۲ و ۳- دی هیدروکسی بنز- آلدئید و ۲- هیدروکسی- ۴- متوکسی بنز آلدئید با استرهای استیلنی در حضور تری فنیل فسفین..... ۴۸
- ۱-۲-۱-۱۳- واکنش بین NH- اسیدهای هتروسیکلیک و تری فنیل فسفین در حضور استرهای استیلنی فسفین..... ۴۹
- ۱-۲-۱-۱۴- واکنش استرهای استیلنی با مشتقات ۲- بنزواکسازولینون و ۲- مرکاپتو بنزواکسازول در حضور تری فنیل فسفین..... ۵۰
- ۱-۲-۱-۱۵- سنتز ایلید پایدار فسفر حاصل از واکنش مشتقات ۲- مرکاپتو پیریمیدین با استرهای استیلنی در حضور تری فنیل فسفین..... ۵۰
- ۱-۲-۱-۱۶- سنتز ایلید پایدار فسفر حاصل از واکنش مشتقات پیرول با استرهای استیلنی در حضور تری فنیل فسفین..... ۵۱
- ۱-۲-۱-۱۷- سنتز ایلید پایدار فسفر حاصل از واکنش ۲- مرکاپتو بنزایمیدازول و ۲- هیدروکسی بنزایمیدازول با استرهای استیلنی در حضور تری فنیل فسفین..... ۵۲
- ۱-۲-۱-۱۸- سنتز ایلید پایدار فسفر حاصل از واکنش مشتقات ایمیدازول با استر- های استیلنی در حضور تری فنیل فسفین..... ۵۳
- ۱-۲-۱-۱۹- واکنش استرهای استیلنی با ایندول-۷- کربوکسالدئید در حضور تری فنیل فسفین..... ۵۴
- ۱-۲-۱-۲۰- واکنش استرهای استیلنی با دی استیل هیدرازین در حضور تری فنیل فسفین..... ۵۴
- ۱-۲-۲-۱- واکنش ویتیک درون مولکولی..... ۵۵
- ۱-۲-۲-۱- واکنش سنتز اسپروایمیدازول-۴- اون از طریق اسپیرانها..... ۵۵
- ۱-۲-۲-۲- واکنش ملایم N- ایزو پروپنیل بنزایمیدازولون با استرهای استیلنی و تری فنیل فسفین..... ۵۵
- ۱-۲-۲-۳- واکنش آرام درون مولکولی ویتیک ایلید پایدار فسفر حاصل از واکنش ترکیبات ۱- متیل پارابانیک اسید با استرهای استیلنی در حضور تری فنیل فسفین..... ۵۶
- ۱-۲-۲-۴- تولید ایمینو فسفرانها در اثر واکنش آرام ایلیدهای پایدار حاصل از واکنش استرهای استیلنی با

- ۵۷..... دوره در حضور تری فنیل فسفین در تولوئن جوشان.....
- ۵-۲-۲-۱- واکنش درون مولکولی ویتیک ایلید پایدار فسفر حاصل از واکنش ethyl ۲-(۱-naphthylamino)-۲-oxoacetate با استرهای استیلنی در حضور تری فنیل فسفین
- ۵۷.....
- ۶-۲-۲-۱- تشکیل آلکیل سیناماتها از واکنش استرهای استیلنی با ۳- هیدروکسی - ۴- متوکسی بنزالدهید در حضور تری فنیل فسفین .
- ۵۸.....
- ۷-۲-۲-۱- واکنش ویتیک درون مولکولی ایلید به دست آمده از برهمکنش ۲- aminobenzo[d]isothiazol-۳-one با استرهای استیلنی در حضور تری فنیل فسفین.....
- ۵۸.....
- ۸-۲-۲-۱- واکنش درون مولکولی ویتیک ایلید حاصل از برهمکنش مشتقات N- آمینوفتالیمید با استرهای استیلنی و تری فنیل فسفین
- ۵۹.....
- ۹-۲-۲-۱- واکنش ویتیک درون مولکولی ایلیدهای حاصل از NH - اسیدهای هتروسیکلیک و تری فنیل فسفین در حضور استرهای استیلنی.....
- ۶۰.....
- فصل دوم: فعالیت تجربی، بخش اول ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از واکنش ۲- استامیدوفلورن.....
- ۶۱.....
- ۱-۲-۱- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از واکنش ۲- استامیدوفلورن با استرهای استیلنی در مجاورت تری فنیل فسفین.....
- ۶۲.....
- ۲-۱-۲- دستگاه و مواد شیمیایی.....
- ۶۳.....
- ۳-۱-۲- روش کار عمومی.....
- ۶۳.....
- فصل دوم: بخش دوم ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از واکنش ۲- آمینوبنزایمیدازول.....
- ۶۷.....
- ۱-۲-۲- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از واکنش ۲- آمینوبنزایمیدازول با استرهای استیلنی در مجاورت تری فنیل فسفین.....
- ۶۸.....
- ۲-۲-۲- روش کار عمومی.....
- ۶۹.....
- فصل دوم: بخش سوم ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از واکنش ۲- هیدروکسی- ۳- نیتروپیریدین.....
- ۷۳.....
- ۱-۳-۲- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از واکنش ۲- هیدروکسی- ۳- نیتروپیریدین با استرهای استیلنی در مجاورت تری فنیل فسفین.....
- ۷۴.....
- ۲-۳-۲- روش کار عمومی.....
- ۷۵.....
- فصل دوم: بخش چهارم ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از واکنش ۲- استیل بوتیرولاکتون.....
- ۷۸.....
- ۱-۴-۲- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از واکنش ۲- استیل بوتیرولاکتون با استرهای استیلنی در مجاورت تری فنیل فسفین.....
- ۷۹.....
- ۲-۴-۲- روش کار عمومی.....
- ۸۰.....
- فصل دوم: بخش پنجم ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از واکنش ۴، ۳، ۲، ۱- تتراهیدروکاربازول.....
- ۸۴.....
- ۱-۵-۲- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از واکنش ۲- استیل بوتیرولاکتون با استرهای استیلنی در مجاورت تری فنیل فسفین.....
- ۸۵.....
- ۲-۵-۲- روش کار عمومی.....
- ۸۶.....
- فصل دوم: بخش ششم و بنیل حاصل از واکنش ویتیک درون مولکولی ایلید پایدار فسفر فتالیمید.....
- ۹۰.....
- ۱-۶-۲- سنتز وینیل حاصل از واکنش ویتیک درون مولکولی

ایلید فسفر حاصل از فتالیمید.....۹۱

۹۲..... روش کار عمومی.....۲-۶-۲

.....مراجع

### فهرست شکل ها

#### عنوان شکل

شکل ۱-۱.....	۲.....
شکل ۲-۱.....	۳.....
شکل ۳-۱.....	۴.....
شکل ۴-۱.....	۵.....
شکل ۵-۱.....	۶.....
شکل ۶-۱.....	۷.....
شکل ۷-۱.....	۸.....
شکل ۸-۱.....	۸.....
شکل ۹-۱.....	۱۲.....
شکل ۱۰-۱.....	۱۳.....
شکل ۱۱-۱.....	۱۴.....
شکل ۱۲-۱.....	۱۶.....
شکل ۱۳-۱.....	۲۰.....
شکل ۱۴-۱.....	۲۱.....
شکل ۱۵-۱.....	۲۲.....
شکل ۱۶-۱.....	۲۳.....
شکل ۱۷-۱.....	۲۴.....
شکل ۱۸-۱.....	۲۷.....

۲۹.....	شکل ۱-۱۹.....
۲۹.....	شکل ۱-۲۰.....
۳۳.....	شکل ۱-۲۱.....
۳۳.....	شکل ۱-۲۲.....
۳۳.....	شکل ۱-۲۳.....
۳۵.....	شکل ۱-۲۴.....
۳۶.....	شکل ۱-۲۵.....
۳۷.....	شکل ۱-۲۶.....
۳۸.....	شکل ۱-۲۷.....
۳۹.....	شکل ۱-۲۸.....
۴۰.....	شکل ۱-۲۹.....

### فهرست طیفها

۹۴.....	طیف $^1\text{H NMR}$ - ۱C.....
۹۸.....	طیف $^{13}\text{C NMR}$ - ۱C.....
۱۰۳.....	طیف $^{31}\text{P NMR}$ - ۱C.....
۱۰۴.....	طیف IR - ۱C.....
۱۰۵.....	طیف $^1\text{H NMR}$ - ۲C.....
۱۰۹.....	طیف $^{13}\text{C NMR}$ - ۲C.....
۱۱۷.....	طیف $^{31}\text{P NMR}$ - ۲C.....
۱۱۸.....	طیف IR - ۲C.....
۱۱۹.....	طیف $^1\text{H NMR}$ - ۳C.....
۱۲۳.....	طیف $^{13}\text{C NMR}$ - ۳C.....
۱۲۹.....	طیف $^{31}\text{P NMR}$ - ۳C.....

١٣١.....	طيف IR - <sup>١٣</sup> C
١٣٢.....	طيف <sup>١</sup> H NMR - <sup>١٣</sup> C
١٣٧.....	طيف <sup>١٣</sup> C NMR - <sup>١٣</sup> C
١٤١.....	طيف <sup>٣١</sup> P NMR - <sup>١٣</sup> C
١٤٢.....	طيف IR - <sup>١٣</sup> C
١٤٣.....	طيف <sup>١</sup> H NMR - <sup>١٣</sup> C
١٤٧.....	طيف IR - <sup>١٣</sup> C
١٤٨.....	طيف <sup>١</sup> H NMR - <sup>١٣</sup> C
١٥٢.....	طيف <sup>٣١</sup> P NMR - <sup>١٣</sup> C
١٥٣.....	طيف IR - <sup>١٣</sup> C
١٥٤.....	طيف <sup>١</sup> H NMR - <sup>١٣</sup> C
١٥٧.....	طيف <sup>١٣</sup> C NMR - <sup>١٣</sup> C
١٦١.....	طيف <sup>٣١</sup> P NMR - <sup>١٣</sup> C
١٦٣.....	طيف IR - <sup>١٣</sup> C
١٦٤.....	طيف <sup>١</sup> H NMR - <sup>١٣</sup> C
١٦٨.....	طيف <sup>١٣</sup> C NMR - <sup>١٣</sup> C
١٧٢.....	طيف <sup>٣١</sup> P NMR - <sup>١٣</sup> C
١٧٣.....	طيف IR - <sup>١٣</sup> C
١٧٤.....	طيف <sup>١</sup> H NMR - <sup>١٣</sup> C
١٧٦.....	طيف <sup>١٣</sup> C NMR - <sup>١٣</sup> C
١٨٠.....	طيف <sup>٣١</sup> P NMR - <sup>١٣</sup> C
١٨١.....	طيف IR - <sup>١٣</sup> C
١٨٢.....	طيف <sup>١</sup> H NMR - <sup>١٠</sup> C
١٨٦.....	طيف <sup>٣١</sup> P NMR - <sup>١٠</sup> C
١٨٧.....	طيف <sup>١</sup> H NMR - <sup>١١</sup> C

١٩١.....	طيف $^{13}\text{C}$ NMR - ١١C
١٩٧.....	طيف $^{31}\text{P}$ NMR - ١١C
١٩٨.....	طيف IR - ١١C
١٩٩.....	طيف $^1\text{H}$ NMR - ١٢C
٢٠٣.....	طيف $^{13}\text{C}$ NMR - ١٢C
٢٠٩.....	طيف $^{31}\text{P}$ NMR - ١٢C
٢١١.....	طيف IR - ١٢C
٢١٢.....	طيف $^1\text{H}$ NMR - ١٣C
٢١٦.....	طيف $^{13}\text{C}$ NMR - ١٣C
٢٢٢.....	طيف $^{31}\text{P}$ NMR - ١٣C
٢٢٤.....	طيف $^1\text{H}$ NMR - ١٤C
٢٣٧.....	طيف $^{13}\text{C}$ NMR - ١٤C
٢٣٣.....	طيف $^{31}\text{P}$ NMR - ١٤C
٢٣٥.....	طيف $^1\text{H}$ NMR - ١٥C
٢٣٨.....	طيف $^{13}\text{C}$ NMR - ١٥C



تقديم به:

به عاشقان راه او . . .  
و شيفتگان کوي او . . .  
که با دلي خون بار از درد هجران،  
و با دیدگاني اشکبار از طول انتظار،  
سر هر کوي و برزن از ديار يار مي پرسند،  
تا روزه اي به کوي او بازيابند و به سوي او بشتابند.

## با ژرفترین سپاس ها :

❖ از لطف بی پایان الهی که مرا توفیق تحول دوباره عطا کرد و هدایت گر درونم را

شوق آموختن هدیه نمود .

❖ از قلب پاک مادر و روح مهربان پدرم برای همه محبتها ، فرزاندگی ها و

تشویق هایشان.

❖ از اساتید ارجمند و فرزانه ام

جناب آقای دکتر ملک طاهر مقصودلو

و

جناب آقای دکتر رضا حیدری

برای حضور گسترده مهر و صداقتشان.

❖ و از همه آموزگاران ، دوستان و دوستانانم که بر شادمانی ، دانش و آگاهی ام

افزودند.

۹۱.....ایلید فسفر حاصل از فتالیمید

۹۲.....۲-۶-۲ - روش کار عمومی

.....مراجع

## فهرست شکل ها

عنوان شکل	
شکل ۱-۱	۲
شکل ۲-۱	۳
شکل ۳-۱	۴
شکل ۴-۱	۵
شکل ۵-۱	۶
شکل ۶-۱	۷
شکل ۷-۱	۸
شکل ۸-۱	۸
شکل ۹-۱	۱۲
شکل ۱۰-۱	۱۳
شکل ۱۱-۱	۱۴
شکل ۱۲-۱	۱۶
شکل ۱۳-۱	۲۰
شکل ۱۴-۱	۲۱
شکل ۱۵-۱	۲۲
شکل ۱۶-۱	۲۳
شکل ۱۷-۱	۲۴
شکل ۱۸-۱	۲۷
شکل ۱۹-۱	۲۹
شکل ۲۰-۱	۲۹
شکل ۲۱-۱	۳۳
شکل ۲۲-۱	۳۳