

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

101 / 1386

9. 241



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه بین المللی امام خمینی «ره»
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

سنتز ترکیبات ارگانو فسفر با استفاده از واکنش بین تری فنیل فسفین و استرهای استیلنی در مجاورت مالئیک انیدرید

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی

استاد راهنما:

دکتر محمد بیات

استاد مشاور:

دکتر عیسی یآوری

دکتر حسین ایمانیه

نگارنده:

حسین عباسی

اسفند - ۱۳۸۵

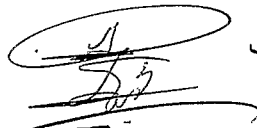
۱۳۸۶ / ۱۵ / ۷

۹۰۳۴۱

بسمه تعالی
دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد حسین عباسی دانشجوی رشته شیمی آلی تحت عنوان «سنتز ترکیبات ارگانو فسفر با استفاده از واکنش بین تری فنیل فسفین و استرهای استیلنی در مجاورت مالئیک انیدرید» در روز شنبه مورخه ۱۳۸۵/۱۲/۱۲ در واحد «سالن اجتماعات» دانشکده معماری و شهرسازی برگزار گردید و پایان نامه با درجه عالی مورد تایید نهایی داوران قرار گرفت.

استاد راهنما: دکتر محمد بیات



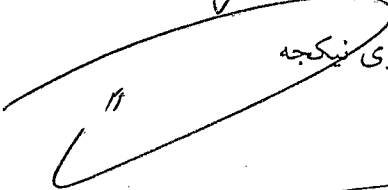
استاد مشاور: دکتر عیسی یآوری



استاد مشاور: دکتر حسین ایمانیه



داور داخلی: دکتر میر محمد علوی نیکجه



داور خارجی: دکتر نادر زبرد



نماینده تحصیلات تکمیلی: دکتر محمدرضا خانمحمدی

تایید



۱۳۸۶ / ۱۵ / ۱۷

اطلاعات در آگهی علمی از
تاریخ ۱۳۸۶ / ۱۵ / ۱۷

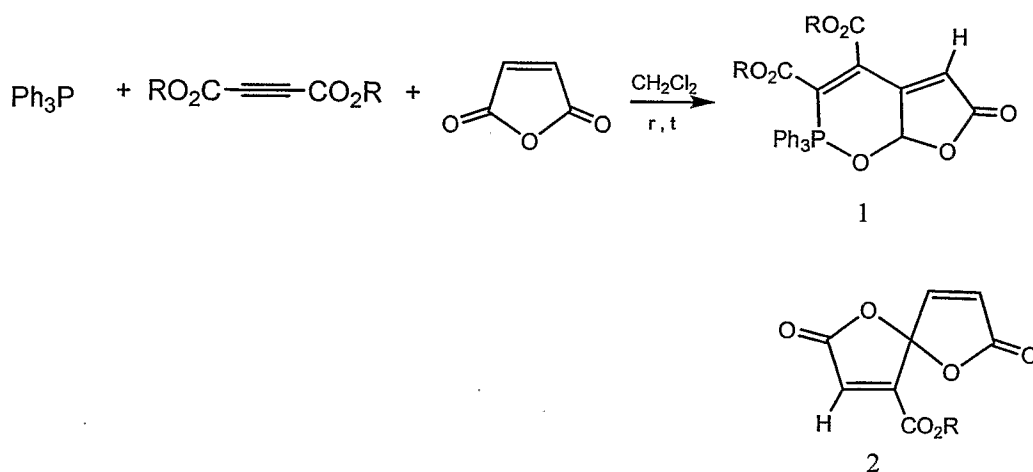
تقدیم به:

پدرم،
الگوی تلاش و کوشش و امید؛
و
مادرم،
سرمشق زیبای مهربانی.

چکیده:

افزایش تری فنیل فسفین به دی آلکیل دی استیلن دی کربوکسیلاتها در مجاورت مالئیک انیدرید منجر به

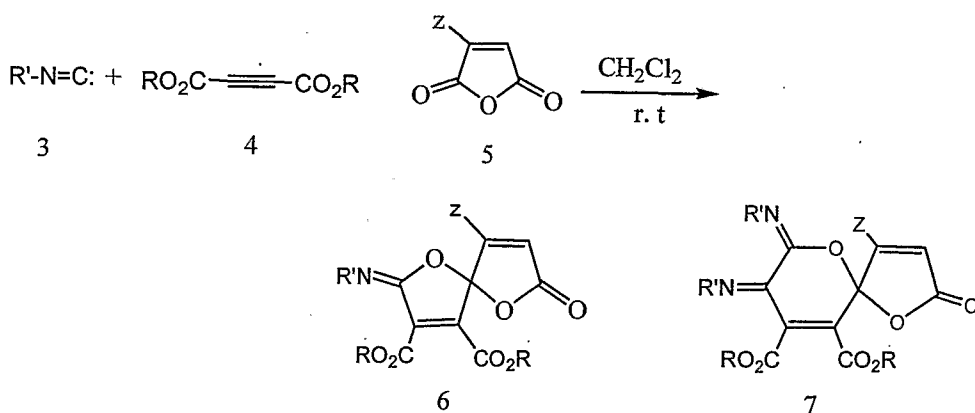
تولید ترکیبات پراستخلاف ۱، ۲ می شود.



واکنش یک مرحله ای ایزوسیانیدها ۳ با دی آلکیل دی استیلن دی کربوکسیلاتها ۴ در مجاورت انیدریدها

۵ نظیر مالئیک انیدرید یا سیتراکونیک انیدرید در دمای اتاق منجر به تولید ترکیبات جدید اسپرو ۶، ۷

با بازده نسبتاً خوب می شود.



ساختار ترکیبات تولید شده ۱، ۲، ۶، ۷ با استفاده از اطلاعات طیف سنجی IR، Mass، $^1\text{H NMR}$

و $^{13}\text{C NMR}$ ، $^{31}\text{P NMR}$ و آنالیز عنصری مورد تأیید قرار گرفته است.

- ۱ فصل اول.
- ۲ (۱-۱) ترکیبات آلی فسفر
- ۲ (۲-۱) استرهای استیلنهای مزدوج
- ۳ (۳-۱) واکنشها
- ۳ (۱-۳-۱) استفاده از تری بوتیل فسفین بعنوان کاتالیزور در سنتز ترکیبات آلی
- ۳ واکنش هیلمن
- ۴ واکنش استیتر
- ۵ تراکم بنزوئین
- ۷ (۲-۳-۱) N -وینیلایونیون ایمیدها توسط کاتالیزور Bu_3P
- (۳-۳-۱) O -وینیلایونیون ۲-هیدروکسی ۳-سیکلوپنتن-۱-اون
- ۹ در حضور کاتالیزور Bu_3P
- (۴-۳-۱) سنتز یک مرحله‌ای مشتقات دی‌آلکیل ۲-(N -ایمیدو- N -ایل)-۳-
- ۱۰ (تری فنیل فسفین فسفرانیلیدین)-بوتا دی‌انها
- ۱۰ (۵-۳-۱) واکنشهای O -وینیلایونیون در حضور کاتالیزور تری فنیل فسفین
- ۱۱ (۶-۳-۱) سنتز سوکسینیک استرها
- ۱۲ (۷-۳-۱) سنتز ایزوکسازولها
- ۱۳ (۸-۳-۱) واکنش بین اسید هتروسیکلیک $N-H$ و دی بنزویل استیلن
- ۱۴ (۹-۳-۱) سنتز ۴،۱-بنزوکسازین و مشتقات کومارین

- ۱۵ ۱-۳-۱۰) سنتز فورانهای پراستخلاف با استفاده از سیستم انولی
- ۱۵ ۱-۴) لاکتونها
- ۱۶ ۱-۴-۱) سنتز لاکتونها
- ۱۶ ۱-۴-۲) ۷-اسپیرولاکتونها
- ۱۹ ۱-۴-۳) روشهای سنتز ۷-اسپیرولاکتونها
- ۱۹ ۱-۴-۴) سنتز ۷-اسپیرولاکتونها با استفاده از واکنشهای رادیکال آزاد
- ۱-۴-۵) سنتز ترکیبات اسپيرو-۷-لاکتون با استفاده از واکنش کربونیل‌های فعال با
- ۲۱ استرهای استیلنی در حضور تری‌فنیل‌فسفین
- ۲۴ ۱-۴-۶) سنتز ترکیبات اسپيرو ۷-ایمینولاکتام
- ۲۵ ۱-۴-۷) واکنش ایزوسیانید-DMAD، با ترکیب سه کربونیلی همسایه
- ۲۷ ۱-۴-۸) سنتز فسفورانهای دو یونی
- ۲۷ ۱-۵) واکنش ویتیگ
- ۲۹ ۱-۵-۱) استرئوشیمی واکنش ویتیگ
- ۳۱ ۱-۵-۲) سنتز الکیلیدین فسفورانها
- ۳۲ ۱-۶) برخی از روشهای تهیه ایلیدهای فسفر
- ۳۲ ۱-۶-۱) پیرولیز نمک فسفونیوم
- ۳۲ ۱-۶-۲) واکنش کاربنها با تری‌فنیل‌فسفین
- ۳۲ ۱-۶-۳) افزایش فسفینها به آلکنها و آلکینها

۳۳	۷-۱) واکنش ویتیک درون مولکولی
۳۵	۸-۱) ارگانو فسفرها
۳۶	۱-۸-۱) بی فسفینها
۳۶	۲-۸-۱) روشهای سنتز ترکیبات ارگانو فسفر
	فصل دوم:
	سنتز ترکیبات ارگانو فسفر با استفاده از واکنش بین تری فنیل فسفین و استرهای استیلنی در مجاورت مالئیک انیدرید
۳۸	
۳۹	۱-۲) مقدمه
۴۰	۲-۲) واکنش مالئیک انیدرید با استرهای استیلنی و تری فنیل فسفین
	۲-۲-۱) افزایش همزمان تری فنیل فسفین و مالئیک انیدرید به
۴۲	DMAD در دمای اتاق
	۲-۲-۲) افزایش تری فنیل فسفین به محلول DMAD و
۴۴	مالئیک انیدرید در دمای زیر صفر
	۲-۲-۳) افزایش مالئیک انیدرید به محلول تری فنیل فسفین و
۴۷	DEAD در دمای زیر صفر.
	۲-۳) واکنش مالئیک انیدرید با استرهای استیلنی و
۴۸	آلکیل ایزوسیانیدها
	فصل سوم:

۵۳	بخش تجربی و طیفها
۵۴	۱-۳) مقدمه.
۵۴	۲-۳) دستگاهها و مواد شیمیایی.
۵۵	۳-۳) روش کار عمومی سنتز ترکیبات. 2a-4f
۵۶	۴-۳) سنتز ترکیبات 2a-2c
۵۶	مشخصات طیفی ترکیب ۲a
۵۷	۵-۳) سنتز ترکیبات 4a-4f, 5a
	۱-۵-۳) شرایط واکنش مالئیک انیدرید با تری فنیل فسفین و
۵۷	دی متیل استیلان دی کربوکسیلات.
۵۷	مشخصات طیفی ترکیب ۴a
۵۸	مشخصات طیفی ترکیب ۴b
۵۸	مشخصات طیفی ترکیب ۴d
۵۹	مشخصات طیفی ترکیب ۴e
۵۹	۲-۵-۳) واکنش بین تری فنیل فسفین و مالئیک انیدرید (سنتز ترکیب 5a)
۶۰	مشخصات طیفی ترکیب 5a
۶۰	۶-۳) روش کار عمومی برای سنتز ترکیبات ایزوسیانیید 9a-10d
۶۱	مشخصات طیفی ترکیب ۹a
۶۲	مشخصات طیفی ترکیب ۹b

۶۲	مشخصات طیفی ترکیب ۹c
۶۴	مشخصات طیفی ترکیب ۹d
۶۴	مشخصات طیفی ترکیب ۹e
۶۵	مشخصات طیفی ترکیب ۹f
۶۵	مشخصات طیفی ترکیب ۹g
۶۶	مشخصات طیفی ترکیب ۹h
۶۷	مشخصات طیفی ترکیب ۹i
۶۸	مشخصات طیفی ترکیب ۹j
۶۸	مشخصات طیفی ترکیب ۹k
۶۹	مشخصات طیفی ترکیب ۹l
۷۰	مشخصات طیفی ترکیب ۱۰a
۷۰	مشخصات طیفی ترکیب ۱۰b
۷۰	مشخصات طیفی ترکیب ۱۰c
۷۲	مشخصات طیفی ترکیب ۱۰d
۷۳	۷-۳) بخش مراجع
۷۶	۸-۳) بررسی طیفی ترکیبات سنتز شده
۷۷	۱-۸-۳) طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب 4a
۷۸	۲-۸-۳) طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب 4a
۷۹	۳-۸-۳) طیف IR ترکیب 4a
۸۰	۴-۸-۳) طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب 4b

۸۱	طیف ^{13}C NMR ترکیب 4b (۵-۸-۳)
۸۲	طیف IR ترکیب 4b (۶-۸-۳)
۸۳	طیف ^1H NMR ترکیب 4d (۷-۸-۳)
۸۴	طیف ^{13}C NMR ترکیب 4d (۸-۸-۳)
۸۵	طیف IR ترکیب 4d (۹-۸-۳)
۸۶	طیف ^1H NMR ترکیب 4e (۱۰-۸-۳)
۸۷	طیف ^{13}C NMR ترکیب 4e (۱۱-۸-۳)
۸۸	طیف IR ترکیب 4e (۱۲-۸-۳)
۸۹	طیف ^1H NMR ترکیب 5a (۱۳-۸-۳)
۹۰	طیف ^{13}C NMR ترکیب 5a (۱۴-۸-۳)
۹۱	طیف ^{13}C NMR ترکیب 5a (طیف باز شده) (۱۵-۸-۳)
۹۲	طیف IR ترکیب 5a (۱۶-۸-۳)
۹۳	طیف ^{31}P NMR ترکیب 5a (۱۷-۸-۳)
۹۴	طیف ^1H NMR ترکیب 9g (۱۸-۸-۳)
۹۵	طیف ^{13}C NMR ترکیب 9g (۱۹-۸-۳)
۹۶	طیف IR ترکیب 9g (۲۰-۸-۳)
۹۷	طیف Mass ترکیب 9g (۲۱-۸-۳)
۹۸	طیف ^1H NMR ترکیب 9a,10a (۲۲-۸-۳)

۹۹	طيف ^{13}C NMR تركيب 9a,10a (۲۳-۸-۳)
۱۰۰	طيف IR تركيب 9a,10a (۲۴-۸-۳)
۱۰۱	طيف Mass تركيب 9a,10a (۲۵-۸-۳)
۱۰۲	طيف ^1H NMR تركيب 9b,10b (۲۶-۸-۳)
۱۰۳	طيف ^{13}C NMR تركيب 9b,10b (۲۷-۸-۳)
۱۰۴	طيف IR تركيب 9b,10b (۲۸-۸-۳)
۱۰۵	طيف Mass تركيب 9b,10b (۲۹-۸-۳)
۱۰۶	طيف ^1H NMR تركيب 9c (۳۰-۸-۳)
۱۰۷	طيف ^{13}C NMR تركيب 9c (۳۱-۸-۳)
۱۰۸	طيف IR تركيب 9c (۳۲-۸-۳)
۱۰۹	طيف Mass تركيب 9c (۳۳-۸-۳)

فصل اول:

مقدمه

و

مروری بر تحقیقات انجام شده

۱-۱) ترکیبات آلی فسفر

ترکیبات آلی فسفر نقش زیادی در سنتز آلی دارند. تری فنیل فسفین در واکنشهای مختلف بعنوان کاتالیزور به کار می‌رود. از افزایش تری فنیل فسفین به استرهای کم الکترون نمکهای فسفونیوم تولید می‌شود که این نمکها در واکنشهای مختلف از جمله واکنشهای دیمر شدن و واکنشهای ویتیک شرکت می‌کنند. شیمی فسفورانها به واکنش ویتیک و یا ویتیک درون مولکولی محدود نمی‌شود، نقش کاتالیزوری آنها به اندازه استفاده‌های استوکیومتری از ارگانوفسفرها و فسفرانها در سنتز ترکیبات آلی اهمیت دارد. تری فنیل فسفین در واکنشهای ایزومری شدن آلکنها و آنها و یا افزایش هسته دوستی در مالونات‌ها و متیل پروپیلات‌ها به عنوان کاتالیزور عمل می‌کند. افزایش تری فنیل فسفین به الکنها تولید ترکیبات دویونی می‌کند که در مرحله بعد این ترکیبات دویونی به آلکنهای دیگر افزوده شده و دیمر تشکیل می‌شود. از دیگر واکنشهای این دسته می‌توان به افزایش استرهای استیلنی به کربونیل‌های فعال مانند α -کتواسترها و α -کتونیتریل‌ها که در حضور تری فنیل فسفین کاتالیز می‌شوند، اشاره کرد. این دسته از واکنشها که اخیراً مورد توجه قرار گرفته‌اند، حلقه‌های اسپیرولاکتونی تولید می‌کنند.

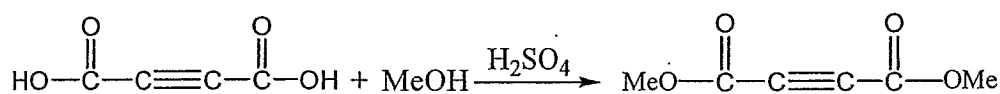
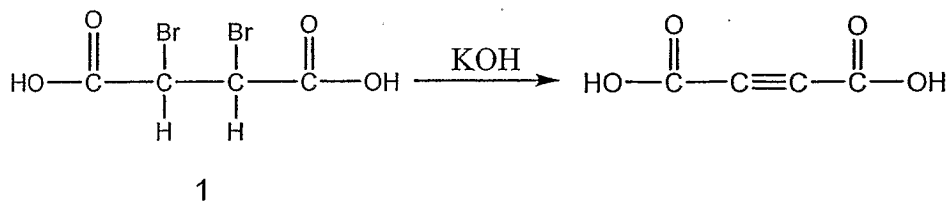
۱-۲) استرهای استیلنهای مزدوج

فعالیت پیوند سه‌گانه کربن-کربن در استیلن‌های مزدوج نسبت به استیلن‌های غیر مزدوج بیشتر است. به طور کلی پیوندهای سه‌گانه دارای گروه‌های عاملی‌کننده، فعال‌ترند. واکنش ترکیبات هسته دوست با ترکیبات استیلنی واکنشی افزایشی است و فرآورده‌های افزایشی با بازده بالا مستقیماً به دست می‌آیند. در این افزایش ابتدا حد واسط آنیونی به وجود می‌آید. این حد واسط آنیونی با نوآرایی، حلقوی شدن، یا واکنش با مولکول دیگر بعنوان باز یا نوکلئوفیل پایدار می‌شود. این واکنشها منجر به تهیه تعداد زیادی از ترکیبات هتروسیکلیک

شده‌اند. [۱]

استیلن دی کربوکسیلیک اسید در اثر واکنش α, β -دی برموسوکسینیک اسید ۱ با پتاسیم هیدروکسید

متانلی تهیه می شود. [۲]



(۱-۱)

۳-۱ واکنشها

(۱-۳-۱) استفاده از تری بوتیل فسفین بعنوان کاتالیزور در سنتز ترکیبات آلی

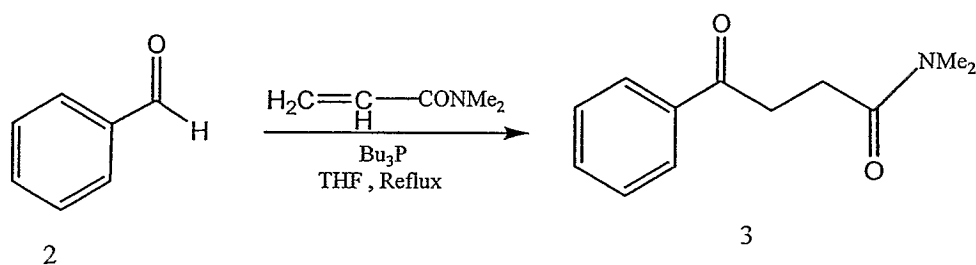
واکنش هیلمن^۱ یکی از بهترین نوع از واکنشهای جفت شدن آلدهیدها و آلکنهای فعال شده است که در حضور کاتالیزور آمین نوع سوم و یا فسفین نوع سوم^۲ انجام می گیرد. آلکنهای فعال شده شامل اتیل اکریلات، اکریلونیتریل، آلکیل وینیل کتون، آریل وینیل سولفون و غیره می باشند. به هر حال آکریل آمید نمی تواند بعنوان یک الکتروفیل در واکنش هیلمن در شرایط معمولی، استفاده شود به این دلیل که خاصیت الکتروفیلی موقعیت بتای آکریل آمید ضعیف می باشد. واکنش هیلمن در مورد آکریل آمیدها در بهترین شرایط واکنش، در فشار بالا و یا در مجاورت پرتوهای مایکروویو راندمان کمی را نتیجه می دهد. [۳-۶].

اخیراً مجموعه ای از کاتالیزورهای مشتقات فنل در واکنش هیلمن با تری بوتیل فسفین گزارش شده است. فنل به صورت یک اسید برونشده برای فعال کردن گروه کربونیل آلدهید و پلاریزاسیون آلکن به کار می رود.

¹ Baylis-Hillman reaction

² Tertiary phosphines

بنابراین پیش بینی می‌شود که استفاده از فنل در واکنش هیلمن بر روی N,N -دی‌متیل‌آکریل‌آمید و بنز آلدهید می‌تواند موجب محصول افزایشی هیلمن شود. واکنش بنز آلدهید (۲) و N,N -دی‌متیل‌آکریل‌آمید در حلال THF و در حضور تری‌بوتیل فسفین و فنل با توجه به شرایط واکنش هیلمن بررسی شده و محصول N,N -دی‌متیل‌بنزیل‌پروپیون‌آمید^۳ را با راندمان ۲۵٪ به صورت روغن جداسازی شده است که این محصول، محصول افزایشی هیلمن نیست. همچنین واکنش بدون حضور فنل نیز انجام می‌شود. (شکل ۲-۱) [۷]



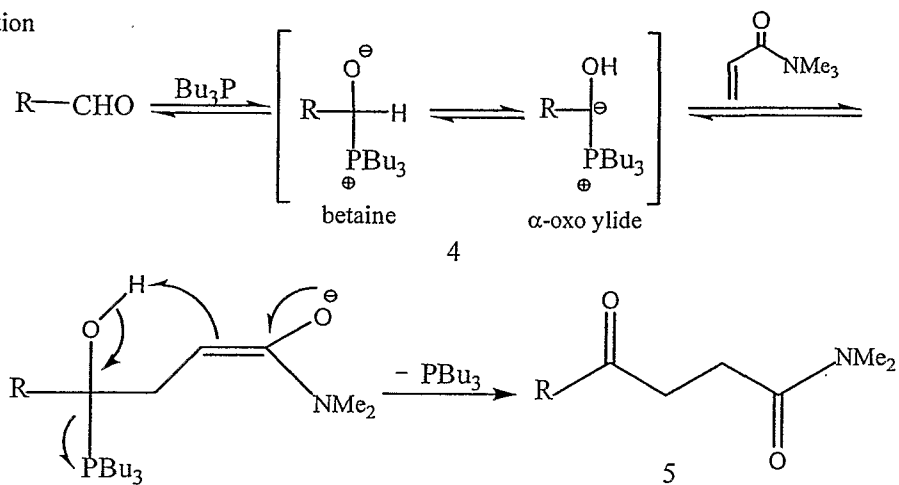
مکانیسم واکنش می‌تواند شبیه مکانیسم واکنش استیتر^۱ توصیف شود. تری‌بوتیل فسفین برای ایجاد ایلید به بنز آلدهید حمله می‌کند. افزایش ایلید به N,N -دی‌متیل‌آمید و متعاقب آن تری‌بوتیل فسفین (از طریق i در واکنش ۳-۱) منجر به تشکیل محصول افزایشی ۴،۱ می‌شود. افزایش نوکلئوفیل به پیوند دوگانه الکتروفیل به واکنش استیتر مشهور است. که روش مناسب برای تهیه محصولات ۴،۱ دی‌کربونیل دار می‌باشد. یون سیانید و نمک تیزاولیوم در واکنش استیتر بعنوان کاتالیزور استفاده می‌شوند. سایر روشهای قابل انجام دیگر در واکنش (۳-۱) نشان داده شده است. افزایش برگشت‌پذیر واکنشگر تری‌بوتیل فسفین همراه با آلدهید (افزایش ۲،۱ از طریق i و iii در واکنش ۳-۱) یا N,N -دی‌متیل‌آکریل‌آمید (افزایش ۴،۱ از طریق ii در واکنش ۳-۱) ممکن

^۱ Stetter

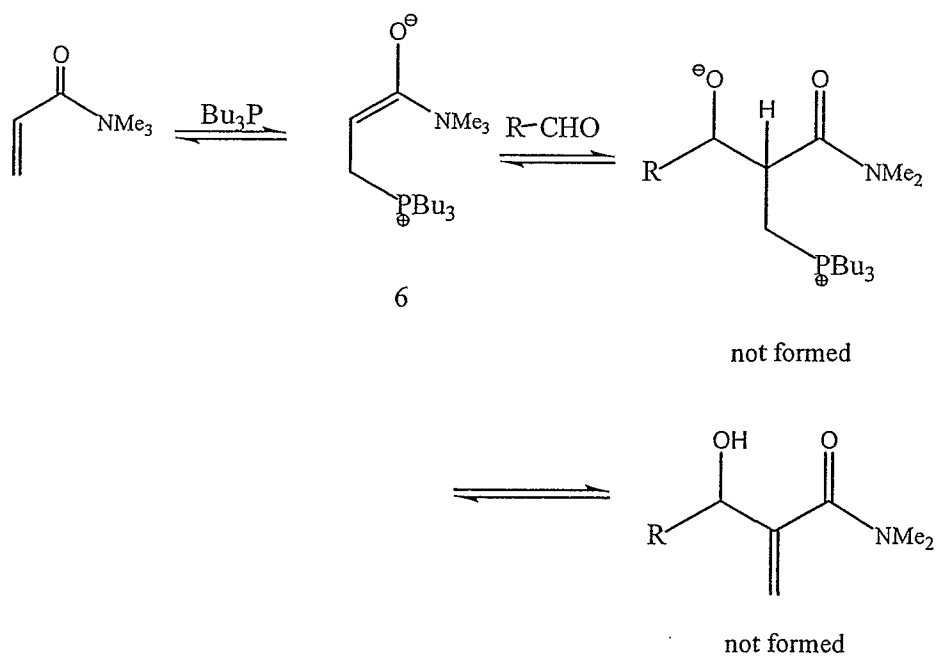
است منجر به یک ترکیب شود. در این واکنش هیچ یک از محصولات واکنش هیلمن و همچنین محصولات

تراکمی بنزوئین^۱ دیده نمی‌شود. [۵-۶]

i-Stetter reaction

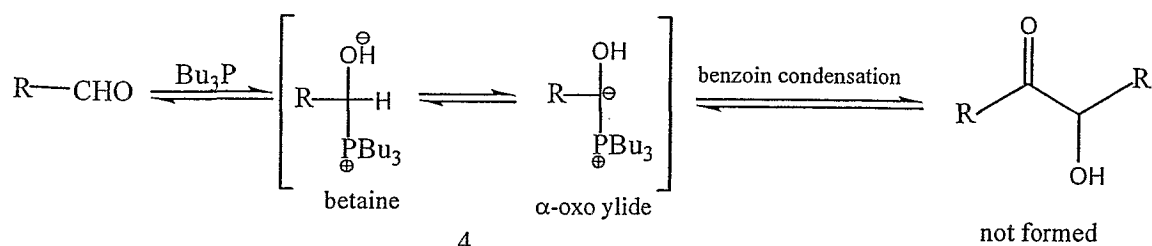


ii-Baylis-Hilman reaction



¹ Benzoin

iii-benzoin condensation reaction



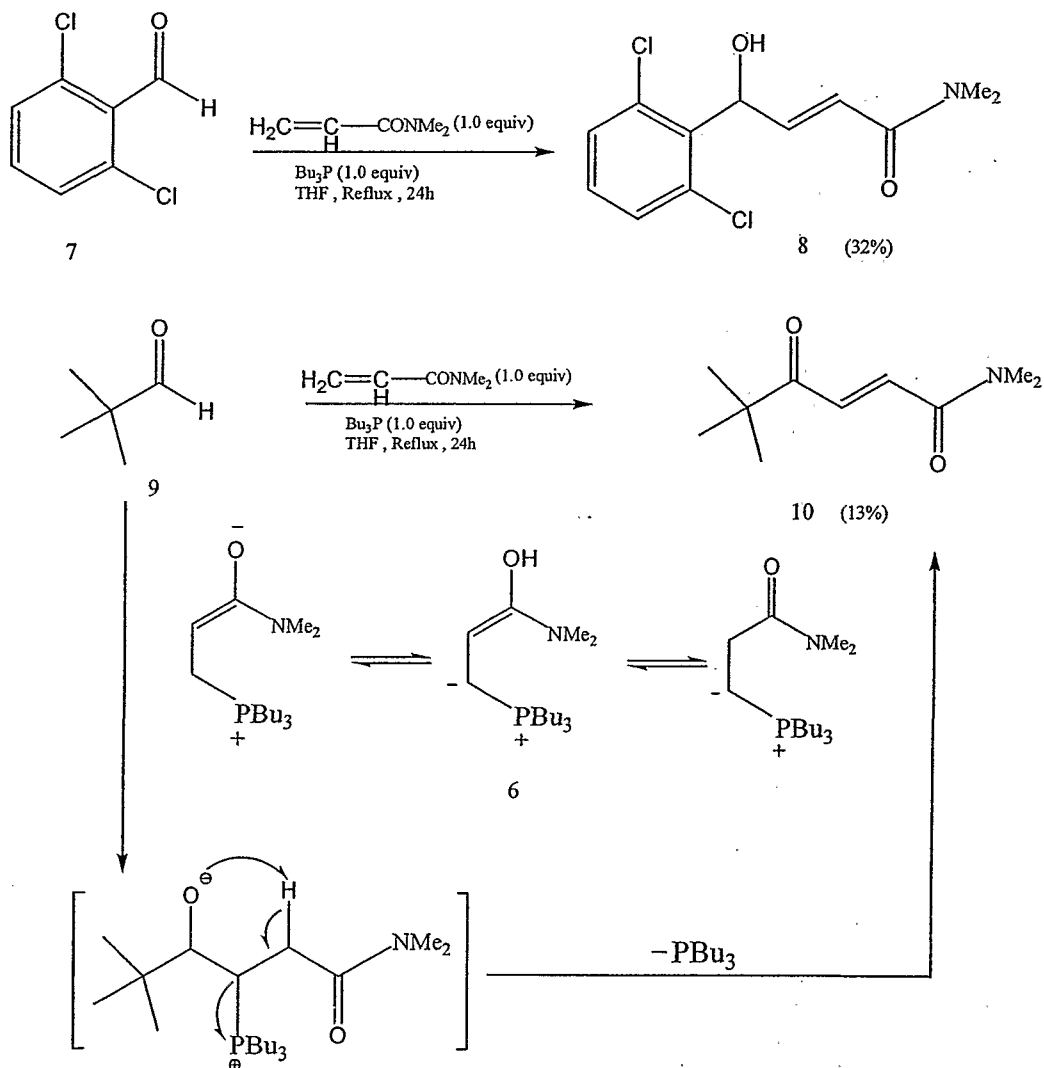
(۳-۱)

موقعیت بتا در N,N -دی‌متیل‌آکریل‌آمید خاصیت الکتروفیلی کمتری نسبت به آلکنهای معمولی مورد استفاده در واکنش هیلمن دارد که این آلکنهای فعال شده عبارتند از: اتیل‌آکریلات، آلکیل‌وینیل‌کتن یا آریل وینیل سولفون بنابر این در این واکنش افزایش هیلمن دیده نمی‌شود و عمدتاً به صورت افزایش ۲،۱ با بنز آلدهید واکنش می‌دهد. بتائین تشکیل شده با آلفا-اکسی‌ایلید در تعادل است. آلفا اکسی‌ایلید در تراکم بنزوئین به کربانیون شبیه است. به هر حال در مخلوط واکنش محصول تراکمی بنزوئین مشاهده نمی‌شود. این موضوع به صورت زیر قابل توجیه است. افزایش کربانیون به آلدهید که منجر به محصول تراکمی بنزوئین می‌شود برگشت پذیر می‌باشد. در حالی که افزایش مزدوج به N,N -دی‌آکریل‌آمید که منجر به محصول (۵) می‌شود، برگشت‌ناپذیر می‌باشد. از این گذشته به نظر می‌رسد که به علت سد راه ایجاد شده، حدواسط (۴) نمی‌تواند به کربن کربونیل بنزآلدهید حمله بکند.

مشتقات آلکیل‌الکل (۸، ۱۰) را با راندمانهای گزارش شده در شکل (۴-۱) می‌توان به دست آورد. مکانیسم مناسب برای این ترکیبات در شکل (۴-۱) برای تشکیل محصول (۱۰) نوشته شده است. برای آلدهیدها با ممانعت فضایی زیاد ابتدا تری‌بوتیل‌فسفین به صورت ۴،۱ به N,N -دی‌متیل‌آکریل‌آمید افزوده می‌شود که منجر به حد واسط (۶) می‌شود. (از طریق II در واکنش ۳-۱) واکنش حدواسط (۶) و واکنشگر (۹) بعد از حذف تری‌بوتیل‌فسفین، محصول (۱۰) را می‌دهد. [۸] واکنش با سایر آکریل‌آمیدها مانند N,N -دی‌متیل‌آکریل‌آمید و

آکریل آمید کند است. بنابراین نمی توان مشتقات آلکیل را در واکنش استتیر با راندمانهای قابل قبول جداسازی

کرد. [۸]

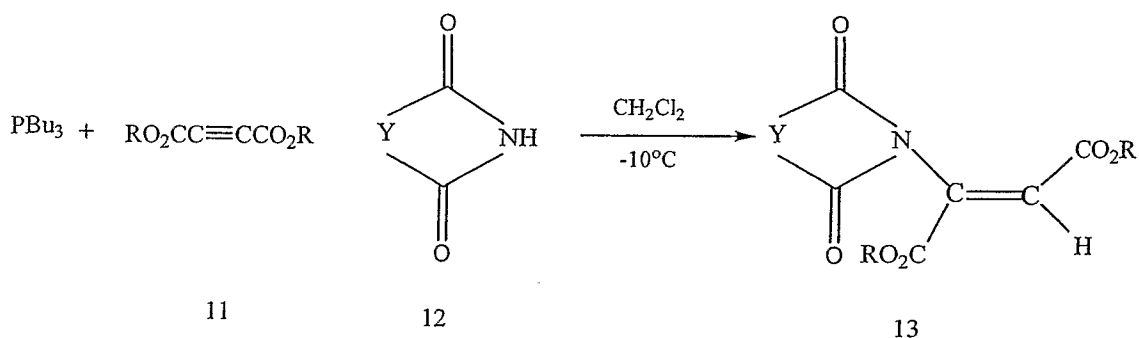


(۴-۱)

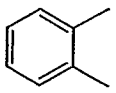
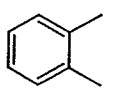
۱-۳-۲) N-وینیل‌اسیون‌ایمیدها توسط کاتالیزور Bu₃P

واکنش تری‌بوتیل‌فسفین با مشتقات استر استیلنی (۱۱) به همراه ایمید (۱۲) در حلال دی‌کلرومتان منجر

به تشکیل مشتقات ایمیدهای مربوطه (۱۳) می‌شود. (شکل ۵-۱) [۹]



(۵-۱)

	a	b	c	d	e
R	Me	Et	t-Bu	Me	Et
Y	-CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -CH ₂ -		

جدول (۱-۱)

در این واکنش ابتدا تری‌بوتیل فسفین به شیوه مایکل به استر استیلنی (۱۱) اضافه می‌شود و منجر به تشکیل آنیون (۱۴) می‌گردد. وینیل آنیون حاصله توسط امید حاوی پروتون اسیدی، پروتونه شده و تشکیل زوج یون (۱۵) را می‌دهد و سپس آنیون مربوطه به شیوه مایکل به کاتیون تری‌بوتیل فسفین اضافه شده و ایمیدو فسفوران (۱۶) را می‌دهد که این ترکیب با از دست دادن تری‌بوتیل فسفین به محصول (۱۷) تبدیل می‌شود. (شکل ۵-۱).

