

صلاة الاضلاع



دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه تحصیلی برای دریافت درجه کارشناسی ارشد شیمی آلی

بررسی واکنش سه جزئی استرهای استیلنی با ترکیبات گوگرد دار
و سنتز نمک های فسفونیوم و ایلیدهای پایدار

استاد راهنما:

دکتر محمدرضا اسلامی

مؤلف:

بتول حسنی

شهریور ماه 1388

اثری کوچک است، خیلی کوچک و شاید هیچ!

اما به یاد عهد قدیم و رسم ادب

تقدیم می شود به:

روح بزرگ مهندس افضلی پور و برادر شهید منصور

پدر و مادر مهربانم:

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این سردترین روزگاران بهترین پشتیبان است
به پاس قلب های بزرگشان که فریاد رس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می گراید
و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند

همسر عزیزم:

کسی که به خاطر صداقت قلبش و همراهی صمیمانه اش رنج و سختی برایم هموار شد
و یگانه همراه زندگی ام که وجودش مایه آرامش است

خواهران عزیزم و برادران خوبم:

که به پاس داشتنتان خدا را می ستایم

و تقدیم به:

تمامی آنانی که هنوز هم تکه ای از آسمان در چشمانشان

جرعه ای از دریا در دستانتان

و تجسمی زیبا از خاطره گل سرخ در معبد ارغوانی دلهایشان به یادگار مانده است

پون قلم اندر نوشتن می شناخت

پون به عشق آمد قلم بر خود شناخت

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریقی علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی هراوان علم و دانش مفتخرمان نمود و فوشه پینی از علم و معرفت را روزیمان سافت. اکنون در آستانه راهی نو به پاس نعمات بی حد پروردگار بر خود لازم می دانم سپاس گزار تمام عزیزانی باشم که در برابر سستی ها و تا ملایمات روزگار یاری ام نمودند. عالیترین مراتب تشکر را از استار بزرگوار و ارجمندم جناب آقای دکتر ممد رضا اسلامی دارم که همواره با صبوری و مهربانی مشوق و رهنمون راهم در تمصیل و زندگی بوده اند. همپنین شایسته است از اساتید گرانقدرم جناب آقای دکتر کاظم سعیدی و جناب آقای دکتر حسن شیبانی که زحمت داوری این پایان نامه را قبول زحمت نمودند تقدیر و تشکر نموده و از همه اساتید بخش شیمی به ویژه سرکار خانم دکتر شمس پور و جناب آقای دکتر مقصودی که در مضمیرشان کسب علم نموده ام، کمال سپاس را بیای آورم.

و با سپاس فراوان از مصراب دل، پدربزرگوارم که عظمت روح سفاوتمندش همواره یاورم می باشد و عبادتگاه جانم، مادر نازنینم که مهربانی هایش همواره بال و پریم می دهد و با آرزوی روزهای آبی و سرشار از زندگی برای آنها که تقسم شکیبایی اند.

از خانواده همسر، به ویژه از همسر عزیزم که بالهای محبت خود را گسترانید و با تممل دشواری ها، سبب شد تا در کمال آسودگی خیال و فراغت بال، شوق آموختن در من زنده بماند صمیمانه سپاسگزارم.

مراتب سپاس صمیمانه خود را از فواهر مهربان و عزیزم زهرا و دیگر فواهران و برادرانم دارم که در تمام مراحل تمصیل همواره مشوق و پشتیبانم بوده اند و با رهنمود های ارزنده خود راهگشای راهم.

شایسته است از تمامی دوستانم که پیمودن این راه ممکن نبود مگر در کنار آنها به ویژه، سرکار خانم ها دکتر حسنی، دکتر کلانتری، دکتر فزونی و جناب آقای دکتر آقائی، دکتر فیاززاده، دکتر عباس زاده و دوستان عزیزم در مقطع کارشناسی ارشد خانم ها شیبانی، حسین فانی، بابائی، اسفندیاریور و همه دوستانم که ذکر نام آنها در این مجال نمی گنجد، تشکر نمایم.

و از همه کارمندان بخش شیمی و دانشکده علوم به ویژه جناب آقای مهندس مشرفی و دوست عزیزم سرکار خانم عمرانی که در این مدت با مساعدت هایشان گره گشای تمصیل بوده اند کمال تشکر را دارم.

چکیده:

در سالهای اخیر سنتز و شیمی ترکیبات فسفر بطور قابل ملاحظه ای مورد توجه قرار گرفته است. بدلیل اینکه این ترکیبات کاربرد زیادی در سنتز مواد آلی دارند. در این تحقیق، یک روش یک مرحله ای، ساده و سریع برای سنتز ایلیدهای فسفر به وسیله واکنش سه جزیی بین تری فنیل فسفین، دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات و SH- اسیدهای آلیفاتیک و آروماتیک با راندمان بالا گزارش شده است. داده های طیف سنجی IR, $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ نشان می دهند که فسفوران حاصله به صورت مخلوطی از دو ایزومر هندسی است که در محلول وجود دارند. به علاوه در این کار با استفاده از پارابانیک اسید در دمای محیط، حد واسط پایدار نمک فسفونیوم مربوطه جداسازی و بوسیله طیف سنجی IR, $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ شناسایی شده است.

علاوه بر سنتزهای فوق با توجه به اهمیت نوآرایی بنزیلیک که یکی از واکنش های معروف در شیمی آلی است، در زمینه سنتز مشتقات بنزیلیک اسید روشی یک مرحله ای گزارش می گردد. در این کار با استفاده از مشتقات بنزوئین در حضور آب اکسیژنه در یک مرحله بنزیلیک اسید و مشتقات آن شامل 2- هیدروکسی-2،2- دی پارا- تولیل استیک اسید و 2،2- بیس (4- کلروفنیل)-2- هیدروکسی استیک اسید که حاصل نوآرایی بنزیلیک می باشد تهیه شده است.

فصل اول / مقدمه

۱-۱	استرهای استیلنی	۱
۱-۱-۱	واکنش نوکلئوفیل های نیتروژن دار با استرهای استیلنی	۱
۱-۱-۱-۱	آمین های آروماتیک نوع اول	۲
۱-۱-۱-۲	هیدرازون ها	۲
۱-۱-۱-۳	واکنش سه جزئی	۳
۱-۱-۱-۴	واکنش نوکلئوفیل های اکسیژن دار با استرهای استیلنی	۴
۱-۱-۱-۵	واکنش نوکلئوفیل های گوگرد دار با استرهای استیلنی	۵
۱-۱-۱-۵	واکنش نوکلئوفیل های فسفر دار با استرهای استیلنی	۵
۱-۱-۱-۶	واکنش نوکلئوفیل های فسفر دار با استرهای استیلنی و ترکیبات اسیدی	۶
۱-۲-۱	واکنش با C-H اسیدها	۷
۱-۲-۱-۱	واکنش ۱ و ۳-دی کربونیل ها	۷
۱-۲-۱-۲	واکنش ملدروم اسید و ۱ و ۳-دی متیل باربیوتیک اسید	۷
۱-۲-۱-۳	واکنش ۱،۱،۱،۵،۵،۵-هگزا فلئورو-۲،۴-دی اون	۸
۱-۲-۱-۴	واکنش ۱،۱،۱-تری فلئورو-۴-آریل بوتان-۲،۴-دی اون	۸
۱-۲-۱-۵	واکنش ۲-(۲-اکسو-۲-فنیل اتیل)-۵،۵-دی متیل-۱،۳-سیکلو هگزان دی اون	۹
۱-۲-۲-۱	واکنش با O-H اسیدها	۱۰
۱-۲-۲-۱	واکنش پارا برومو فنل	۱۰
۱-۲-۲-۱	واکنش رزورسینول	۱۰
۱-۲-۲-۱	واکنش ۲-هیدروکسی بنزالدهید	۱۱
۱-۲-۲-۱	واکنش ۲-هیدروکسی کتون ها	۱۱
۱-۲-۲-۱	واکنش ناین هایدرین	۱۲
۱-۲-۲-۱	واکنش با N-H اسیدها	۱۲
۱-۳-۲-۱	واکنش N-آمینو فتالیمید	۱۲
۱-۳-۲-۱	واکنش استانیلید	۱۳
۱-۳-۲-۱	واکنش ساخارین	۱۳
۱-۳-۲-۱	واکنش اتیل ۲-(۱،۲-دی فنیل هیدرازین)-۲-اکسو استات	۱۴
۱-۳-۲-۱	رقابت بین N-H اسید با S-H اسید	۱۴
۱-۴-۲-۱	واکنش ۲-آمینو تیو فنول	۱۵
۱-۴-۲-۱	رقابت بین N-H اسید با O-H اسید	۱۵

۱-۲-۵-۱ واکنش ۲- آمینو فنول	۱۵
۳-۱ تیوفنل ها	۱۶
۱-۳-۱ واکنش های تیوفنل ها	۱۷
۱-۳-۱ روشهای جدید سنتز آگروپین ها با استفاده از رادیکال تیوفنل	۱۷
۲-۱-۳-۱ تیوفنل پیوند شده با رزین به عنوان عاملی جهت سنتز آمینو دی پیرازیدین ها	۱۸
۳-۱-۳-۱ تهیه محصولات در واکنش مایکل به فرم خالص انانتیومری با استفاده از تیوفنل ها	۱۹
۴-۱-۳-۱ افزایش مایکل تیول ها در شرایط بدون حلال و در حضور حلال	۱۹
۴-۱ ایلید	۲۰
۱-۴-۱ تاریخچه ایلیدهای فسفر	۲۲
۲-۴-۱ نامگذاری ایلیدهای فسفر	۲۴
۳-۴-۱ طبقه بندی ایلیدها از نظر پایداری	۲۵
۱-۳-۴-۱ ایلیدهای پایدار	۲۵
۲-۳-۴-۱ ایلیدهای نیمه پایدار	۲۶
۳-۳-۴-۱ ایلیدهای ناپایدار	۲۶
۴-۴-۱ طبقه بندی ایلیدها از نظر گروه متصل به اتم کربن و فسفر	۲۶
۵-۴-۱ روشهای تهیه ایلیدهای فسفر	۲۷
۱-۵-۴-۱ سنتز فسفونیم ایلیدها با استفاده از نمک های فسفونیم (روش نمک)	۲۷
۲-۵-۴-۱ روش الکتروشیمیایی	۲۸
۳-۵-۴-۱ روش مافوق صوت	۲۹
۴-۵-۴-۱ تبدیل ایلیدهای فسفر ساده به ایلیدهای پیچیده تر	۲۹
الف- آسیل دار کردن یک فسفونیم ایلید ساده	۳۰
ب- آلکیل دار کردن یک فسفونیم ایلید ساده	۳۰
۵-۵-۴-۱ سنتز فسفونیم ایلیدها از طریق افزایش به الفین ها و آلکین ها	۳۰
۴-۵-۴-۱ سنتز فسفونیم ایلیدها با استفاده از کاربن ها	۳۱
۵-۵-۴-۱ سنتز فسفونیم ایلیدها با استفاده از استرهای استیلنی فعال	۳۱
۶-۴-۱ واکنش های ایلیدهای فسفر	۳۲
۱-۶-۴-۱ واکنش ویتیک	۳۲
۲-۶-۴-۱ واکنش با ترکیبات ۱ و ۳ دی پلار	۳۵
۳-۶-۴-۱ واکنش با نیتریل اکسیدها، نیتریل ایمین ها، نیتریل ایلیدها	۳۵
۳-۶-۴-۱ واکنش های نوری	۳۶
۴-۶-۴-۱ واکنش های حرارتی	۳۷

۳۸	۱-۴-۶-۵ هیدرولیز ایلیدها
۳۸	۱-۴-۷ کاربرد فسفونیم ایلیدها در سنتز ترکیبات طبیعی
۳۸	۱-۴-۷-۱ سنتز فرمون ها
۳۹	۱-۴-۷-۲ سنتز ترکیبات دارویی مانند پروستاگلندین ها
۳۹	۱-۴-۷-۳ سنتز استروئیدها
۴۰	۱-۴-۷-۴ سنتز کاروتنوئیدها
۴۱	۱-۴-۷-۵ سنتز کربوهیدرات ها
۴۲	۱-۵ پارابانیک اسید
۴۳	۱-۶ بنزوئین و مشتقات آن
۴۴	۱-۶-۱ روش های سنتز
۴۴	۱-۶-۱-۱ استفاده از سیانید به عنوان کاتالیزور
۴۴	۱-۶-۴ واکنش های بنزوئین
۴۵	۱-۶-۵ نوآرانی بنزلیک
۴۶	۱-۶-۶ واکنش های بنزلیک اسید
۴۶	۱-۶-۶-۱ تهیه فلورن کربوکسیلیک اسیدها از بنزلیک اسید
۴۷	۱-۶-۶-۲ حلقه زائی او ۲- دی کتون ها به عنوان Building Blocks در سنتز ترکیبات آلی

فصل دوم / تجربی

۴۸	۲-۱ مواد و دستگاههای مورد نیاز
۴۸	۲-۲ روش کار عمومی تهیه دی متیل ۲- (۳- متوکسی فنیل) سولفونیل ۳- (۱،۱،۱-تری فنیل - λ^5 - فسفورانیلیدن)- سوکسینات (۶a)
۵۰	۲-۳ تهیه دی اتیل ۲- (۳- متوکسی فنیل) سولفونیل ۳- (۱،۱،۱-تری فنیل - λ^5 - فسفورانیلیدن)- سوکسینات (۶b)
۵۱	۲-۴ تهیه دی ایزوپروپیل ۲- (۳- متوکسی فنیل) سولفونیل ۳- (۱،۱،۱-تری فنیل - λ^5 - فسفورانیلیدن)- سوکسینات (۶c)
۵۱	۲-۵ روش کار عمومی تهیه دی متیل ۲- (۴- متوکسی بنزیل) سولفونیل ۳- (۱،۱،۱-تری فنیل - λ^5 - فسفورانیلیدن)- سوکسینات (۸a)
۵۳	۲-۶ تهیه دی اتیل ۲- (۴- متوکسی بنزیل) سولفونیل ۳- (۱،۱،۱-تری فنیل - λ^5 - فسفورانیلیدن)- سوکسینات (۸b)
۵۶	۲-۷ روش کار عمومی تهیه پارابانیک اسید (۱۱)
۵۷	۲-۷-۱ روش کار عمومی تهیه [۳-متوکسی -۱- (متوکسی کربونیل) -۳-اکسو-۱- پروپیل] (تری فنیل) فسفونیم ایمیدازولین -۵،۴،۲- تری ان (۱۲a)

۲-۷-۲ تهیه [۳-اتوکسی -۱-(اتوکسی کربونیل) -۳-اکسو-۱-پروپنیل][تری فنیل] فسفونیم ایمیدازولین -۵،۴۰۲-	تری ان (۱۲b).....
۲-۸ روش کار عمومی تهیه بنزلیک اسید(۱۴a).....	۵۸.....
۲-۹ تهیه ۲-هیدروکسی-۲،۲-دی پارا- تولیل استیک اسید(۱۴b).....	۵۹.....
۲-۱۰ تهیه ۲،۲- بیس(۴-کلروفنیل)-۲- هیدروکسی استیک اسید(۱۴c).....	۶۰.....

فصل سوم/ بحث و نتیجه گیری

۳-۱ سنتز سه جزئی ایلدهای فسفر پایدار.....	۶۱.....
۳-۲ سنتز نمک های فسفونیم.....	۶۸.....
۳-۳ نوآرانی بنزلیک اسید.....	۷۳.....

فصل چهارم/ ضمیمه

.....	۷۵.....
-------	---------

مراجع

.....	۱۱۵.....
-------	----------

فصل اول

مقدمه

Introduction

۱-۱ استرهای استیلنی

واکنشهای متعددی از استرهای استیلنی در متون علمی گزارش شده است که تعدادی از آنها منجر به تولید ترکیبات هتروسیکل می شوند. همچنین آنها به عنوان دی پلاروفیل در واکنشهای حلقه زایی ۱ و ۳ دی پلار و همچنین دی انوفیل در افزایش های دیلز آلدردر شرکت می کنند. استرهای استیلنی ذاتاً پذیرنده مایکل مناسبی هستند، این ترکیبات متحمل واکنشهای افزایشی خیلی آسانی با نوکلئوفیل های متعددی می شوند [۱]. این نوکلئوفیل ها عبارتند از:

۱- نوکلئوفیل های نیتروژن دار

۲- نوکلئوفیل های اکسیژن دار

۳- نوکلئوفیل های گوگرددار

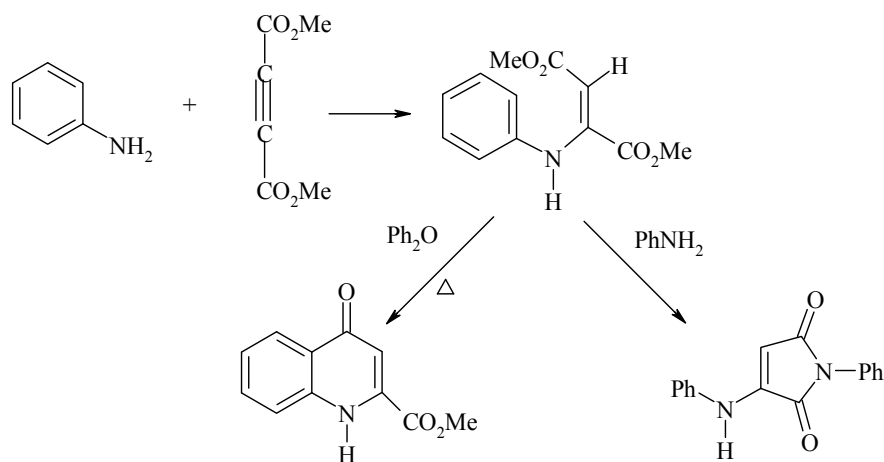
۴- نوکلئوفیل های فسفردار

۱-۱-۱ واکنش نوکلئوفیل های نیتروژن دار با استرهای استیلنی

این نوکلئوفیل ها شامل آمین های نوع اول، آمین های نوع دوم، آمین های نوع سوم، هیدرازین ها، اکسیم ها، ایزوسیانیدها، آمیدها، انامین ها و... می باشند. به عنوان نمونه به تعدادی از این نوع واکنش ها اشاره می شود.

۱-۱-۱-۱ آمین های آروماتیک نوع اول

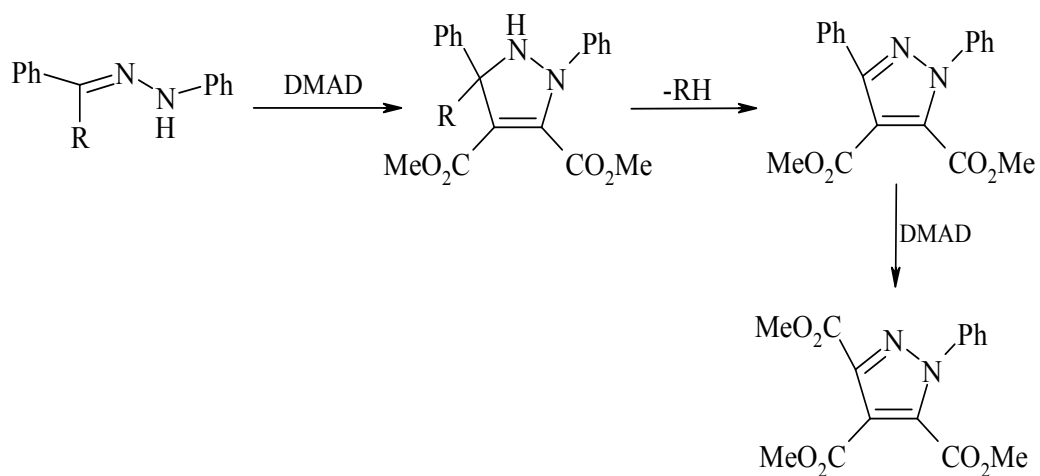
بطور کلی آمین های آروماتیک نوع اول با استرهای استیلنی واکنش کرده و تولید انامین می کنند. محصول انامین تشکیل شده متحمل واکنش حلقه زایی شده و ترکیبات هتروسیکل به وجود می آیند [۱].



۲-۱-۱-۱ هیدرازون ها

در یک تحقیق توسط جورج^۱ و همکارانش نشان داده شد، بنزآلدهید فنیل هیدرازون در واکنش با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات، مخلوطی از محصولات ۱ و ۳-دی فنیل پیرازولین-۵ و ۴-دی کربوکسیلات و دی متیل ۱ و ۳-دی فنیل پیرازول-۵ و ۴-دی کربوکسیلات و مقدار کمی تری متیل ۱-فنیل پیرازول-۳-۴-۵-تری کربوکسیلات تولید می شود [۱].

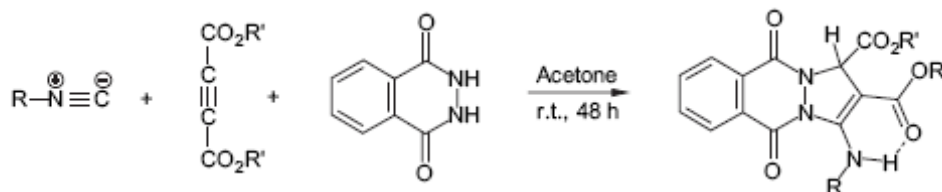
¹ George



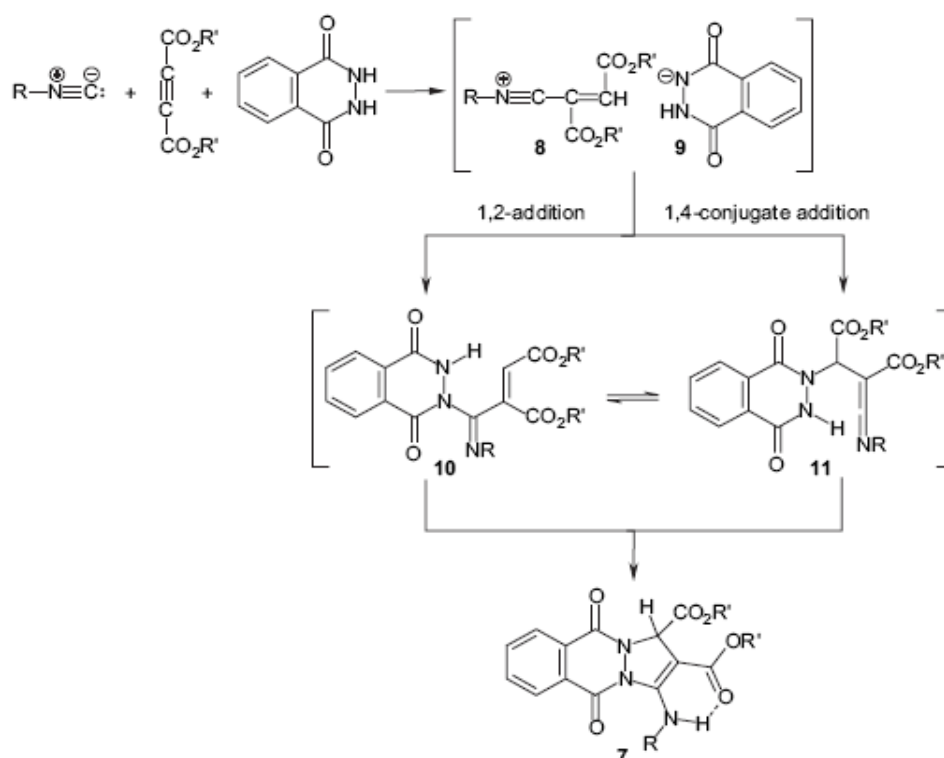
۳-۱-۱-۱ واکنش سه جزئی

در واکنشی دیگر از استرهای استیلنی، می توان به واکنش سه جزئی که تیموری^۱ آن را

انجام داد اشاره کرد [۲].



¹ Teimouri



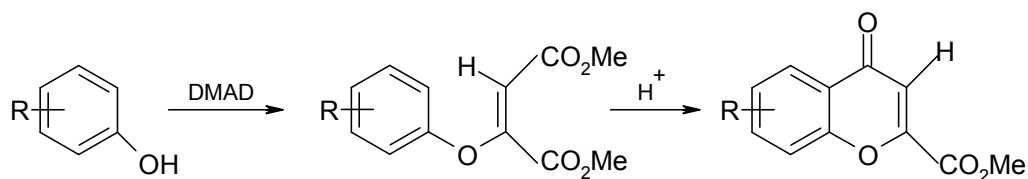
۱-۲ واکنش نوکلئوفیل های اکسیژن دار با استرهای استیلنی

موریو^۱ در تحقیقاتش نشان داد الکلها به وسیله سدیم متوکسید به استرهای استیلنی کاتالیز می شوند و همچنین نشان داد انول اترها به عنوان محصول اولیه تشکیل می شوند. در این سری واکنش ها از ترکیباتی از قبیل پتاسیم سیانید، اکسید جیوه، تری فلئورید بورسولفات مس بدون آب و چندین ماده دیگر می توان به عنوان کاتالیزور استفاده کرد. راهمن^۲ از واکنش فنل ها با استر استیلنی توانست چندین مشتق کرومون^۳ را سنتز کند [۱].

¹ Moureu

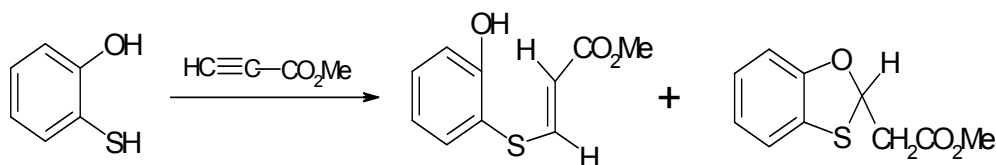
² Ruhemann

³ Chromone



۱-۱-۳ واکنش نوکلئوفیل های گوگرد دار با استرهای استیلنی

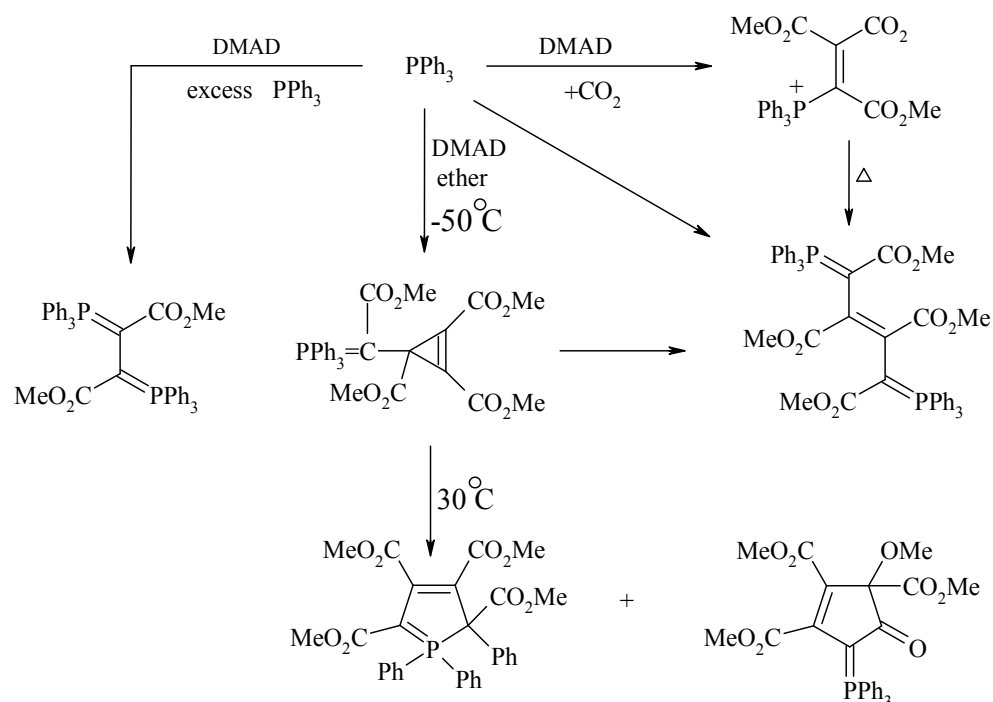
آندهم و لی^۱ نشان دادند که در اثر اضافه کردن تیو فنل به استر استیلنی همراه با یک حلقه زایی، بنزوتیوفن تشکیل می شود. در واکنش ارتو- هیدروکسی تیو فنول با متیل پروپیولات، مخلوطی از تیو اترو ۲- کربو متوکسی متیل ۱و ۳- بنزو اکسا تیول تشکیل می شود [۱].



۱-۱-۴ واکنش نوکلئوفیل های فسفر دار با استرهای استیلنی

تعداد زیادی مقاله برای واکنش نوکلئوفیل های فسفر دار با استرهای استیلنی تا کنون گزارش شده است. تری فنیل فسفین با استرهای استیلنی واکنش کرده و محصولات متفاوتی که وابسته به شرایط انجام واکنش است، تشکیل می شود. برای مثال واکنش تری فنیل فسفین با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات در شرایط مختلف محصولات زیر را تولید می کند [۱].

¹ Andheim and Lie



۲-۱ واکنش نوکلئوفیل های فسفر دار با استرهای استیلنی و ترکیبات

اسیدی

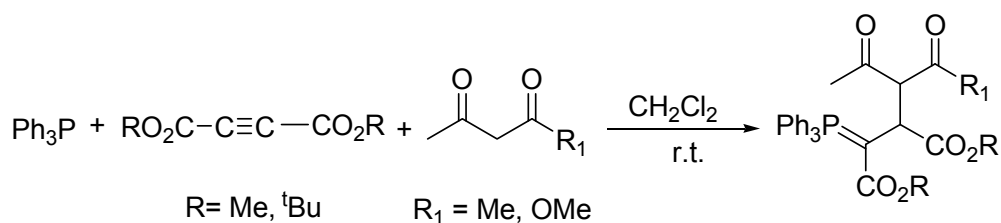
اخیراً رمضانی^۱ و همکارانش یک مقاله مروری در مورد سنتز ایلیدهای فسفر منتشر نموده است. که در این مقاله به ترکیبات اسیدی همچون C-H اسیدها، O-H اسیدها، S-H اسیدها، N-H اسیدها و نیز ترکیبات دو عاملی و سایر ترکیبات اشاره نموده است. برای نمونه به تعدادی از این واکنش ها اشاره می کنیم.

¹ Ramezani

۱-۲-۱ واکنش با C-H اسیدها

۱-۱-۲-۱ واکنش ۱، ۳-دی کربونیل ها

تری فنیل فسفین و دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور C-H اسیدهایی مثل استیل استون و متیل استو استات با یکدیگر واکنش کرده و ایلیدهای مربوطه با راندمانهای عالی بدست می آیند [۳].

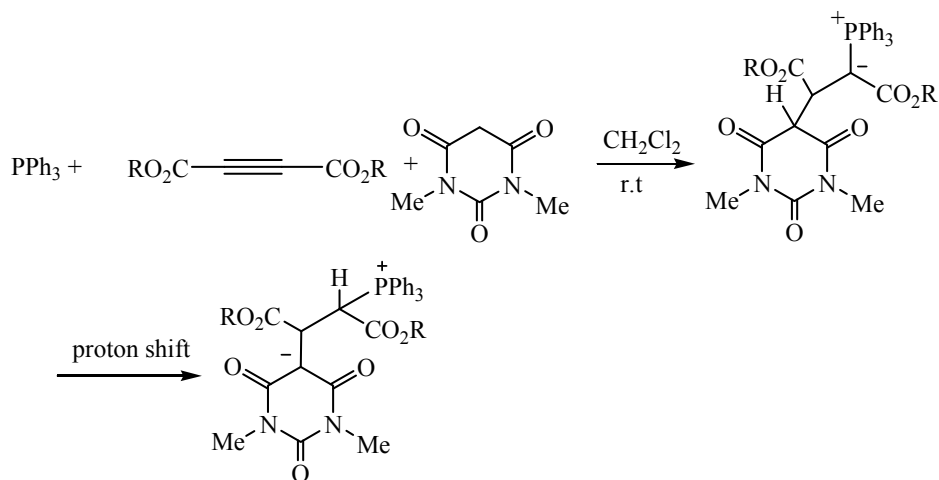


۱-۲-۱-۲ واکنش ملدروم اسید^۱ و ۱، ۳-دی متیل باربیوتیک اسید^۲

از واکنش تری فنیل فسفین با دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور C-H اسیدهایی مثل ملدروم اسید و ۱، ۳-دی متیل باربیوتیک اسید، ترکیبات ۱ و ۴-دو یونی مربوطه با راندمانهای بالا بدست می آیند [۴].

¹ Meldrum acid

² Barbituric acid

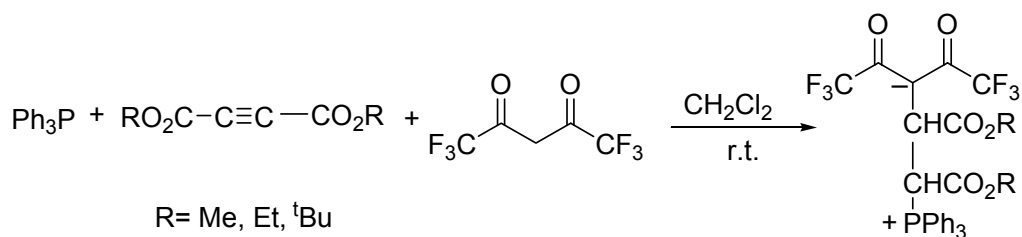


۱-۲-۱-۳ واکنش ۱،۱،۱،۵،۵،۵-هگزا فلئورو-۲،۴-دی اون

از واکنش تری فنیل فسفین با دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور C-H اسید

۱،۱،۱،۵،۵،۵-هگزا فلئورو-۲،۴-دی اون، ترکیبات ۱ و ۴-دو یونی پایدار مربوطه با

راندمانهای بالا بدست می آیند [۵].



۱-۲-۱-۴ واکنش ۱،۱،۱-تری فلئورو-۴-آریل بوتان-۲،۴-دی اون

از واکنش تری فنیل فسفین با دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور C-H اسیدهای

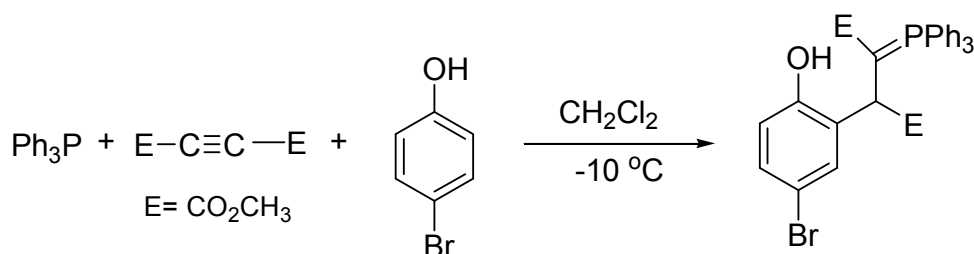
۱،۱،۱-تری فلئورو-۴-آریل بوتان-۲،۴-دی اون، از طریق حدواسط ایلیدی طی واکنش

۲-۲-۱ واکنش با O-H اسیدها

۱-۲-۲-۱ واکنش پارا برومو فنل

از واکنش تری فنیل فسفین با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور O-H اسید پارا

بروموفنل، ایلید مربوطه با راندمان متوسط بدست می آید [۸].



۲-۲-۲-۱ واکنش رسورسینول

از واکنش دو مول تری فنیل فسفین با دو مول دی متیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور

O-H اسید رزورسینول، دو ماده مشخص زیر بعنوان محصولات واکنش بدست می آیند [۹].

