

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه سوادکوه

دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی (MSc)

مطالعه سنتزی واکنش مشتقات بنزوهیدروکسامیک
اسید با استرهای استیلنی در حضور سیلیکای نانو
ساختار

زهرا رنج دوست

استاد راهنما:

دکتر علی رضانی

اساتید مشاور:

دکتر علی مرسلی

دکتر علی سولدوزی

شهریورماه ۱۳۸۷

۱ ۰ ۴ ۳ ۷ ۷

۱۳۸۷ / ۹ / ۲۳

دانشگاه سوادکوه
گروه شیمی

✓



دانشگاه زنجان

صورتجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

شماره: ۱۱۸۸
تاریخ: ۱۷/۶/۲۷

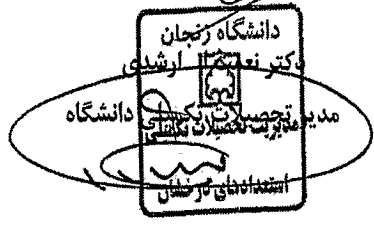
با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم زهرا رنج دوست گرایش شیمی آلی

تحت عنوان: "مطالعه سنتزی واکنش مشتقات بنزوئیدروکسامیک اسید با استرهای استیلنی در حضور سیلیکای نانو ساختار"

در تاریخ ۱۷/۶/۲۷ با حضور هیأت محترم دوران در دانشگاه زنجان برگزار گردید و نظر هیأت داوران بشرح زیر می باشد:
قبول (با درجه: ۱۹.۸۵ امتیاز: عالی) دفاع مجدد مردود

- ۱- عالی (۱۸-۲۰)
- ۲- بسیار خوب (۱۷/۹۹-۱۶)
- ۳- خوب (۱۵/۹۹-۱۴)
- ۴- قابل قبول (۱۳/۹۹-۱۲)

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	دکتر علی رضایی	استاد	
۲- استاد مشاور اول	دکتر علی سولدوزی	استادیار	
۳- استاد مشاور دوم	دکتر علی مرسلی	دانشیار	
۴- استاد ممتحن داخلی	دکتر عباس عزیزیان	استادیار	
۵- استاد ممتحن خارجی	دکتر فرزین مرندی	استادیار	
۶- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر نادر نوشیران زاده	استادیار	



دکتر محمدعلی اسم خانی
معاون آموزشی و تحصیلات تکمیلی
دانشکده علوم
۱۷/۶/۲۷

۱۳۸۷ / ۹ / ۲۳

تقدیم به اسطوره صبر و محبت

مادرم

او که دریایی است و دریا نیز کفایتش نکند

او که با حضورش، بودنم را معنا بخشید

و اکنون

حاصل این تلاش‌ها قطره‌ای است

تقدیم به دریای وجودش

باشد که

از امروز تا همهٔ فرداهای دور

دعایش بدرقه‌ی راهم باشد.

تقدیر و تشکر

سپاس یگانه‌ای را که آموختن آموخت تا از آموخته‌هایمان راز آفرینش را فرا بگیریم، سپاس آفریننده‌ی عشق را و سپاس کسانی که آموختن را عشق می‌دانند، سپاس آنان را که روشنای ردای علمشان نردبان ناجی نادانی است. آنان که معلم میثاق مهرند و شکوفاگر شاخه‌های شباب اندیشه.

بر خود لازم می‌دانم تا از سروران ارجمند که در این راه مرا یاری نموده‌اند قدردانی کنم.

ابتدا از استاد ارجمند جناب آقای دکتر علی رضائی که از اولین لحظات پیمودن این راه تا پایان مرا از راهنمایی هوشمندانه‌ی خویش بهره‌مند ساخته‌اند، صمیمانه تشکر می‌کنم، همچنین از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر علی سولدوزی و دکتر علی مرسلی که مشاورت پایانامه را عهده‌دار بوده‌اند، قدردانی می‌نمایم.

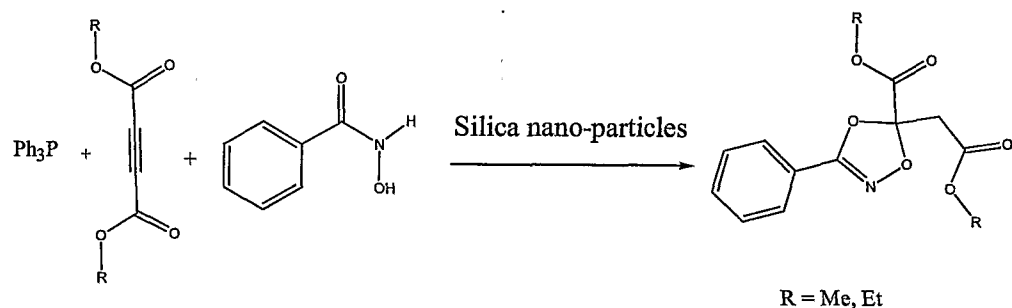
از اساتید محترم جناب آقای دکتر عباس عزیزیان و دکتر فرزین مرندی که زحمت مطالعه پایانامه و شرکت در جلسه دفاع را تقبل فرموده‌اند، سپاسگزارم.

از جناب آقای دکتر نوشیران زاده نماینده‌ی تحصیلات تکمیلی کمال تشکر را دارم. از خانواده‌ی عزیزم به ویژه مادرم، که در تمام مدت تحصیل همکاری لازم را با من داشتند، سپاسگزارم.

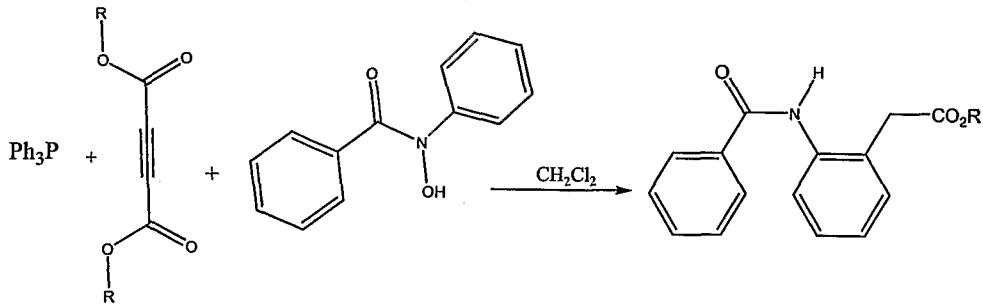
از تمامی دوستانم که جای جای این پایانامه نشانی از حضور پاک و صمیمی آنهاست بی‌نهایت متشکرم و امیدوارم که همواره موفق و مؤید باشند.

چکیده

پروتونه شدن حد واسط های ۱:۱ تولید شده از واکنش بین تری فنیل فسفین و دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات ها به وسیله مشتقات بنزوهیدروکسامیک اسید منجر به ایجاد نمک های وینیل تری فنیل فسفونیوم می شود. این نمک ها تحت واکنش افزایشی مابکل توسط باز مزدوج ایلیدهای فسفررا تولید می کنند. ایلیدهای تولید شده با حذف تری فنیل فسفین در حضور نانو ذرات سیلیکا و در شرایط بدون حلال به الکن های کم الکترون تبدیل می شوند. در این کار تحقیقی از حلال های استون و آب به ترتیب به نسبت ۱:۶ استفاده شده، همچنین از نانو ذرات سیلیکا به عنوان کاتالیزگر استفاده شد که به این طریق با استفاده از این کاتالیزگر راندمان واکنش افزایش و واکنش های جانبی کاهش پیدا کرد.

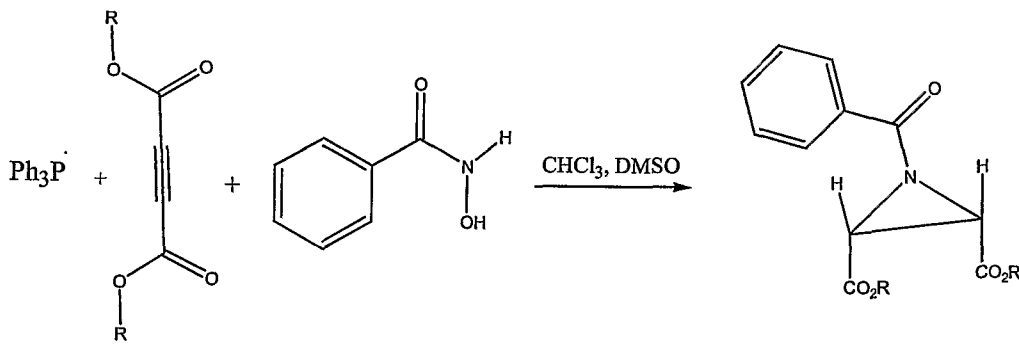


پروتونه شدن حد واسط های ۱:۱ تولید شده از واکنش بین تری فنیل فسفین و دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات ها به وسیله ان-بنزوئیل-ان-فنیل هیدروکسیل آمین منجر به ایجاد نمک های وینیل تری فنیل فسفونیوم می شود. این نمک ها از طریق چندین واکنش متوالی در دی کلرومتان، محصول آلکیل ۲- [۲- (بنزوئیل آمینو) فنیل] استات را با بهره نسبتاً خوب تولید می کنند.



R = Me, Et

پروتونه شدن حد واسطه های ۱:۱ تولید شده از واکنش بین تری فنیل فسفین و دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات ها به وسیله مشتقات بنزوهیدروکسامیک اسید منجر به ایجاد نمک های وینیل تری فنیل فسفونیوم می شود. این نمک ها از طریق چندین واکنش متوالی در مخلوطی از دی متیل سولفوکسید و کلروفرم به ترتیب به نسبت ۱۰:۱ مشتقات آزیریدین کم الکترون را تولید می کنند. شیمی فضایی مشتقات آزیریدین کم الکترون به شیوهی تعیین ساختار تک بلور با روش پراش پرتوهای ایکس تعیین گردید. واکنش کاملاً دیاستریومر گزین است.



R = Me, Et

لغات کلیدی:

دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات، تری فنیل فسفین، بنزوهیدروکسامیک اسید، نانو ذرات سیلیکا، آزیریدین، ان-بنزوئیل-ان-فنیل هیدروکسیل آمین، افزایش مایکل.

فصل اول : مقدمه و مروری بر تحقیقات گذشته

۱	۱-۱ مقدمه
۲	۲-۱ واکنش ویتیک
۳	۱-۲-۱ انواع واکنش‌های ویتیک
۳	۱-۲-۱-۱ واکنش ویتیک بین مولکولی
۴	۲-۱-۲-۱ واکنش ویتیک درون مولکولی
۴	۳-۱ هیدروکسامیک اسیدها
۵	۴-۱ عوامل موثر در تشکیل کانفورمرهای مختلف برای ساختار هیدروکسامیک اسید
۵	۱-۴-۱ ساختارهای مختلف هیدروکسامیک اسیدها
۸	۵-۱ آلکیل دار کردن بنزوهیدروکسامیک اسید
۱۰	۶-۱ کاربرد های هیدروکسامیک اسید ها
۱۵	۷-۱ اثر استخلاف بر خواص هیدروکسامیک اسید
۱۵	۸-۱ روش‌های سنتز هیدروکسامیک اسیدها
۲۱	۹-۱ واکنش‌های هیدروکسامیک اسیدها
۲۶	۱۰-۱ آزریدین‌ها
۲۷	۱۱-۱ کاربردهای آزریدین‌ها
۲۸	۱۲-۱ روش‌های سنتز آزریدین‌ها
۳۸	۱۳-۱ تاریخچه نانو فناوری
۳۸	۱-۱۳-۱ مقدمه نانو
۳۹	۲-۱۳-۱ تغییرات عمده در خواص مواد با کوچک شدن اندازه میکروساختارها
۳۹	۱۴-۱ عوامل موثر در شکل و ساختار نانو ذرات سیلیکا
۴۰	۱۵-۱ کاربرد ذرات نانو سیلیکا
۴۰	۱۶-۱ مواد نانو ساختار در آینده

فهرست مطالب

۴۱	۱۷-۱ سنتز بدون حلال
۴۴	۱۸-۱ سیستم‌های Solid-Surface
۴۴	۱-۱۸-۱ مزایای تکنیک Solid-Surface نسبت به واکنش‌های محلول
۴۵	۲-۱۸-۱ انواع Solid-Surface
	فصل دوم : بخش تجربی
۴۶	۱-۲ کلیات مواد، دستگاه‌ها و روش های مورد استفاده
۴۶	۱-۱-۲ مواد شیمیایی بکار رفته
۴۶	۲-۱-۲ حلال های مورد استفاده
۴۶	۳-۱-۲ دستگاه‌ها و روش های مورد استفاده
۴۷	۲-۲ شیمی استرهای استیلنی
۴۹	۱-۲-۲ واکنش ایلیدها با (DMAD) در حلال بدون پروتون
۴۹	۲-۲-۲ واکنش ایلیدها با (DMAD) در حلال پروتون دار
۵۰	۳-۲ واکنش‌هایی که در حضور کاتالیزور تری فنیل فسفین انجام شده‌اند
۵۱	۴-۲ سنتز یک مرحله ای آلکیل ۲ - [۲- (بنزوئیل آمینو) فتیل] استات
۵۲	۱-۴-۲ مکانیسم پیشنهادی واکنش
	۵-۲ سنتز یک مرحله ای آلکیل ۵- (۲-آلکوکسی-۲-اکسواتیل) -۳- فنیل -۱ و ۴-۲- دی
۵۴	اکسازول-۵- کربوکسیلات
۵۴	۱-۵-۲ مکانیسم پیشنهادی واکنش
۵۹	۶-۲ سنتز یک مرحله ای ان - فنیل استامید (استانیلید)
۶۰	۷-۲ سنتز یک مرحله ای دی آلکیل-۱- بنزوئیل- ۲ و ۳- آزیران دی کربوکسیلات
۶۰	۱-۷-۲ مکانیسم پیشنهادی واکنش
	فصل سوم : خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی

فهرست مطالب

۶۵	۱-۳ خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی متیل ۲- [۲- (بنزوئیل آمینو) فنیل] استات
۷۲	۲-۳ خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی اتیل ۲- [۲- (بنزوئیل آمینو) فنیل] استات
	۳-۳ خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی متیل ۵- (۲- متوکسی- ۲- اکسواتیل) -۳- فنیل-۱ و ۴ و ۲-
۸۲	دی اکسازول- ۵ - کربوکسیلات
	۴-۳ خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی اتیل ۵- (۲- اتوکسی- ۲- اکسواتیل) -۳- فنیل-۱ و ۴ و ۲-
۹۳	دی اکسازول- ۵ - کربوکسیلات
۱۰۱	۵-۳ خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی ان- فنیل- استامید
۱۰۸	۶-۳ خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی دی متیل- ۱- بنزوئیل- ۲ و ۳- آزیران دی کربوکسیلات
۱۱۹	۷-۳ خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی دی اتیل- ۱- بنزوئیل- ۲ و ۳- آزیران دی کربوکسیلات
۱۳۱	۸-۳ خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی
۱۳۹	بحث و نتیجه گیری
۱۴۰	مراجع

فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۱) راندمان محصول اکسایشی بایر- ویلیگر در فاز جامد و در فاز محلول (حلال کلروفرم).
۴۳
- جدول (۱-۲) تأثیر حلال‌های مختلف در سنتز ۱a
۵۳
- جدول (۲-۲) تأثیر حلال‌های مختلف، حضور و عدم حضور تری فنیل فسفین در سنتز ۲a
۵۷
- جدول (۳-۲) تأثیر کاتالیزگر نانو سیلیکا در سنتز ۲a
۵۷
- جدول (۴-۲) تأثیر حلال‌های مختلف و اثر تری فنیل فسفین در سنتز ۲b
۵۸
- جدول (۵-۲) تأثیر کاتالیزگر نانو سیلیکا در سنتز ۲b
۵۸
- جدول (۶-۲) روش‌های سنتز با استرهای نامتقارن
۵۹
- جدول (۷-۲) تأثیر حلال‌های مختلف و اثر تری فنیل فسفین و تری بوتیل فسفین در سنتز ۴a
۶۲
- جدول (۸-۲) تأثیر حلال‌های مختلف و اثر تری فنیل فسفین و تری بوتیل فسفین در سنتز ۴b
۶۳

فهرست شکل‌ها

فصل سوم

- ۶۶ شکل (۱-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۱a
- ۶۷ شکل (۲-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۱a
- ۶۸ شکل (۳-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۱a
- ۶۹ شکل (۴-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۱a
- ۷۰ شکل (۵-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۱a
- ۷۱ شکل (۶-۳) طیف IR ترکیب ۱a
- ۷۳ شکل (۷-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۱b
- ۷۴ شکل (۸-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۱b
- ۷۵ شکل (۹-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۱b
- ۷۶ شکل (۱۰-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۱b
- ۷۷ شکل (۱۱-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۱b
- ۷۸ شکل (۱۲-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (D_2O) ترکیب ۱b
- ۷۹ شکل (۱۳-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (D_2O) ترکیب ۱b
- ۸۰ شکل (۱۴-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (D_2O) ترکیب ۱b
- ۸۱ شکل (۱۵-۳) طیف IR ترکیب ۱b
- ۸۳ شکل (۱۶-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۲a

فهرست شکل‌ها

- ۸۴ شکل (۱۷-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۲a
- ۸۵ شکل (۱۸-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۲a
- ۸۶ شکل (۱۹-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۲a
- ۸۷ شکل (۲۰-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۲a
- ۸۸ شکل (۲۱-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۲a
- ۸۹ شکل (۲۲-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (D_2O) ترکیب ۲a
- ۹۰ شکل (۲۳-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (D_2O) ترکیب ۲a
- ۹۱ شکل (۲۴-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (D_2O) ترکیب ۲a
- ۹۲ شکل (۲۵-۳) طیف IR ترکیب ۲a
- ۹۴ شکل (۲۶-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۲b
- ۹۵ شکل (۲۷-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۲b
- ۹۶ شکل (۲۸-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۲b
- ۹۷ شکل (۲۹-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۲b
- ۹۸ شکل (۳۰-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۲b
- ۹۹ شکل (۳۱-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۲b
- ۱۰۰ شکل (۳۲-۳) طیف IR ترکیب ۲b
- ۱۰۲ شکل (۳۳-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۳

فهرست شکل‌ها

- ۱۰۳ شکل (۳۴-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۳
- ۱۰۴ شکل (۳۵-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۳
- ۱۰۵ شکل (۳۶-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۳
- ۱۰۶ شکل (۳۷-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۳
- ۱۰۷ شکل (۳۸-۳) طیف IR ترکیب ۳
- ۱۰۹ شکل (۳۹-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۴a
- ۱۱۰ شکل (۴۰-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۴a
- ۱۱۱ شکل (۴۱-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۴a
- ۱۱۲ شکل (۴۲-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۴a
- ۱۱۳ شکل (۴۳-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۴a
- ۱۱۴ شکل (۴۴-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۴a
- ۱۱۵ شکل (۴۵-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۴a
- ۱۱۶ شکل (۴۶-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (D_2O) ترکیب ۴a
- ۱۱۷ شکل (۴۷-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (D_2O) ترکیب ۴a
- ۱۱۸ شکل (۴۸-۳) طیف IR ترکیب ۴a
- ۱۲۰ شکل (۴۹-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۴b
- ۱۲۱ شکل (۵۰-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۴b

فهرست شکل‌ها

- ۱۲۲ شکل (۵۱-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۴b
- ۱۲۳ شکل (۵۲-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۴b
- ۱۲۴ شکل (۵۳-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۴b
- ۱۲۵ شکل (۵۴-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۴b
- ۱۲۶ شکل (۵۵-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۴b
- ۱۲۷ شکل (۵۶-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (D_2O) ترکیب ۴b
- ۱۲۸ شکل (۵۷-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (D_2O) ترکیب ۴b
- ۱۲۹ شکل (۵۸-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (D_2O) ترکیب ۴b
- ۱۳۰ شکل (۵۹-۳) طیف IR ترکیب ۴b
- ۱۳۲ شکل (۶۰-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۵
- ۱۳۳ شکل (۶۱-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۵
- ۱۳۴ شکل (۶۲-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۵
- ۱۳۵ شکل (۶۳-۳) طیف $^{13}\text{CNMR}$ (62.9 MHz) (CDCl_3) ترکیب ۵
- ۱۳۶ شکل (۶۴-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (D_2O) ترکیب ۵
- ۱۳۷ شکل (۶۵-۳) طیف $^1\text{HNMR}$ (250 MHz) (D_2O) ترکیب ۵
- ۱۳۸ شکل (۶۶-۳) طیف IR ترکیب ۵

فصل اول

مقدمه

و

مروری بر تحقیقات گذشته

۱۳۸۷

۱-۱ مقدمه

اولین بار یک کیمیاگر آلمانی به نام هنیگ براندت^۱ در سال ۱۶۶۹ با تقطیر ادرار در حرارت های بالا و سپس متراکم نمودن بخار آن ماده مومی شکل سفیدرنگی به دست آورد، که در تاریکی وقتی در معرض هوا قرار می گرفت می درخشید. در ادامه این فرآیند رابرت بویل^۲ در سال ۱۶۸۰ فسفریک اسید را تهیه کرد و آن را آنتن هوایی شب تاب نامید. ولی خیلی زود نام فسفر به طور عمومی پذیرفته شد. نام فسفر مشتق شده از کلمات یونانی $\theta\omega\delta$ (نور) و $\theta\epsilon\rho\omega$ (زاییدن) می باشد.

قابلیت تبدیل فسفر (III) به فسفر (V) پیوندهای نسبتاً قوی بین فسفر و اتم های اکسیژن و گوگرد، و حضور اوربیتال خالی $3d$ در اتم فسفر باعث شده است تا واکنش گره های آلی فسفر کاربرد فراوانی در سنتز مواد آلی داشته باشند. فسفر سه ظرفیتی می تواند به عنوان یک هسته دوست آغازگر واکنش باشد تا از یک سو با ایجاد بار منفی در یک قسمت مولکول آن را فعال تر سازد و از سوی دیگر باعث پایداری بار منفی نزدیک خود شود. از جمله واکنش گره های مهم فسفر، ایلیدهای فسفر می باشند که در سنتز بسیاری از ترکیبات آلی بکار می روند.

فسفر با عدد اتمی ۱۵، عنصری نافلز از گروه پنجم جدول تناوبی با پیکربندی $3p^3, 3s^2$ می باشد. این عنصر دارای شیمی بسیار گسترده و متنوعی است، که از حد و مرز شیمی معدنی سنتی فراتر رفته، نه تنها به دلیل این که تمایلی به تشکیل ترکیبات آلی فسفر دارد، بلکه نقش بسیار زیادی را در بیوشیمی و مواد زنده نیز ایفا می کند.

مشتقاتی از فسفر که در آنها یک گروه آلی (آلکیل یا آریل) به طور مستقیم از طریق اتم کربن و یا به طور غیر مستقیم توسط اتم های دیگری مثل اکسیژن به اتم فسفر متصل شده باشند، را

¹ Hennig Brandt

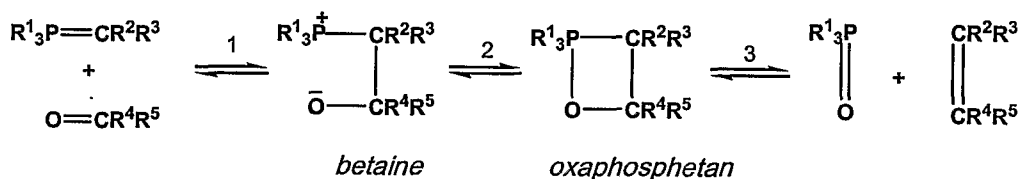
² Robert Boyle

ترکیبات آلی فسفر می‌نامند. دسته مهمی از ترکیبات آلی فسفر ایلیدهای فسفر می‌باشند، که به عنوان حد واسط‌های بسیار مهم در سنتز بسیاری از ترکیبات آلی کاربرد دارند [۱].

۲-۱ واکنش ویتینگ

واکنش ویتینگ یکی از مشهورترین واکنش‌های ایلیدهای فسفر است که شامل یک تراکم و حذف بین ایلید فسفونیوم و یک آلدهید یا کتون برای تشکیل یک اولفین و فسفین اکسید می‌باشد، که به افتخار جورج ویتینگ از دانشگاه هایدلبرگ به این نام معروف گردید. پروفیسور جورج ویتینگ به دلیل این کشف مهم موفق به دریافت جایزه نوبل شیمی در سال ۱۹۷۹ میلادی گردید.

با توجه به تحقیقات گسترده در این زمینه هنوز ارایه یک مکانیسم واحد و فراگیر برای این واکنش ممکن نیست، ولی یک مکانیسم عمومی که شامل دو یا سه مرحله می‌باشد، برای انجام این واکنش پذیرفته شده است (واکنش ۱-۱).



واکنش (۱-۱)

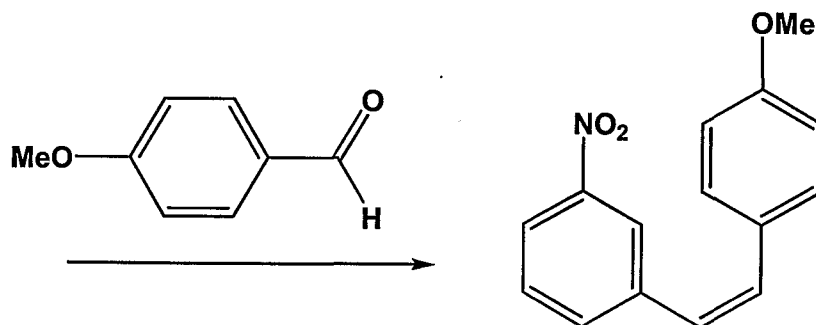
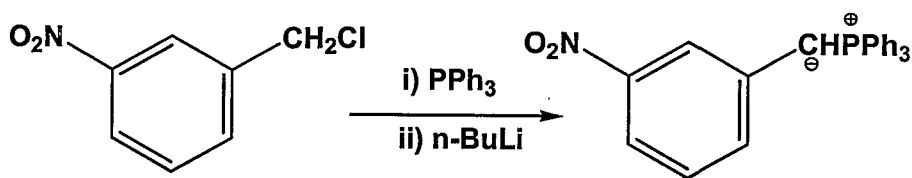
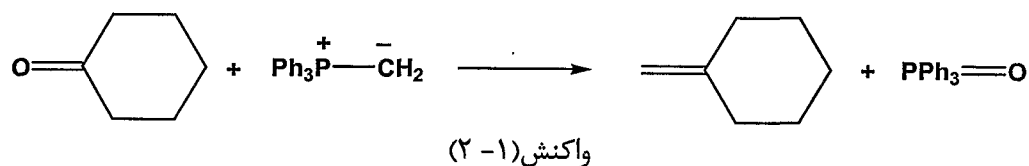
ایلیدی که در این واکنش شرکت می‌کند می‌تواند حاوی پیوندهای چندگانه و یا گروه‌های عاملی دیگر باشد. ایلیدهای ناپایدار بسیار فعال هستند و می‌توانند علاوه بر گروه کربونیلی با آب، اکسیژن، دی‌اکسیدکربن و الکل‌ها واکنش دهند، لذا واکنش باید در غیاب چنین موادی انجام شود. ایلیدهای پایدار که گروه‌های الکترون‌کشنده در موقعیت α دارند، فعالیت کمتری دارند. چنین ایلیدهایی معمولاً با آلدهیدها سریعتر از کتون‌ها واکنش می‌دهند. آلدهید یا کتون مورد نظر می‌تواند آلیفاتیک، آلی‌سیکلیک و یا آروماتیک باشد. حضور پیوندهای چندگانه و گروه‌های

هیدروکسی، آلوکوسی، آمینو، هالو و حتی گروه استری مزاحمتی برای این واکنش ایجاد نمی کند [۲].

۱-۲-۱ انواع واکنش های ویتیک

۱-۱-۲-۱ واکنش ویتیک بین مولکولی^۱

در این واکنش ایلید فسفر در روی یک مولکول و گروه کربونیل در روی مولکول دیگر قرار دارد. سنتز اولفین های اگزو به راحتی با این روش امکان پذیر می باشد. واکنش (۲-۱) مثالی از واکنش ویتیک بین مولکولی می باشد که در آن سیکلو هگزانون با متیلن تری فنیل فسفران واکنش می دهد و اولفین اگزو تهیه می شود [۳]. واکنش (۳-۱) مثال دیگری از واکنش ویتیک بین مولکولی می باشد که محصول Z با بازده ۸۹٪ تولید می شود [۴].

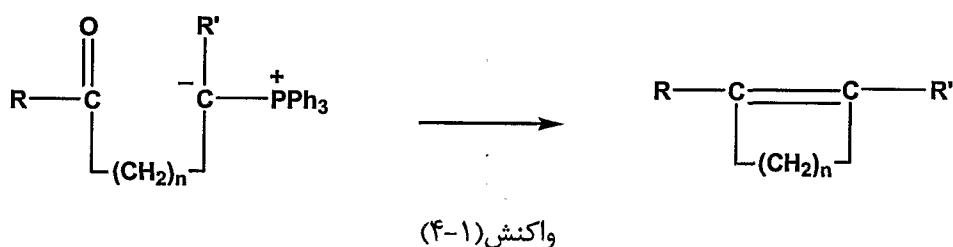


¹ Inter molecular

واکنش (۳-۱)

۲-۱-۲-۱ واکنش ویتیک درون مولکولی^۱

در واکنش ویتیک درون مولکولی، ایلید و گروه کربونیل بر روی یک مولکول قرار دارند. از واکنش ویتیک درون مولکولی برای سنتز سیکلوآلکنها استفاده می‌شود. حلقه‌های ایجاد شده می‌توانند دارای ۵ تا ۱۶ اتم کربن باشند (واکنش ۴-۱) [۵].

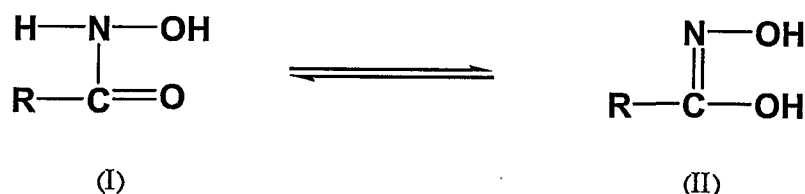


۳-۱ هیدروکسامیک اسیدها :

ساختار هیدروکسامیک اسیدها برای اولین بار در سال ۱۸۷۲ توسط لوسن^۲ مورد بررسی قرار گرفتند.

هیدروکسامیک اسیدها مشتقاتی از ان-آسیل هیدروکسی آمین‌ها می‌باشند [۶-۸]. که در گروه اکسیدها طبقه بندی می‌شوند.

این دسته از ترکیبات جزء لیگاندهای دو دندانه محسوب شده و به دو فرم توتومری (I) و (II) دیده می‌شوند [۹،۱۰].



¹ Intra molecular

² W.Lossen