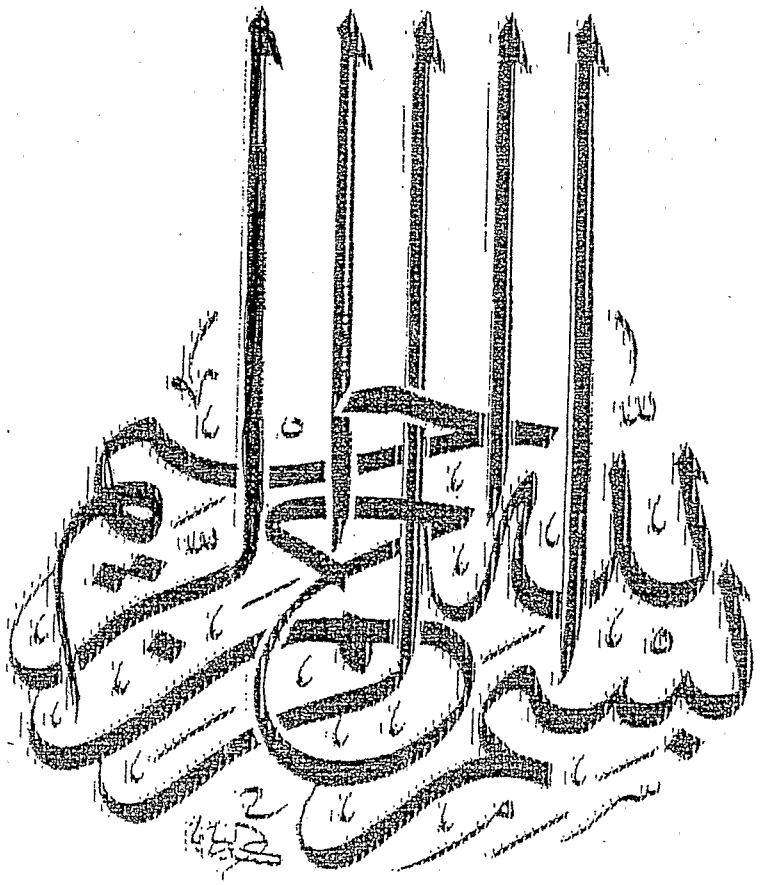


١٠٤٣٧٤

دانشگاه شهید باهنر کرمان

دانشکده علوم

بخش شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان:

سنتز ایلید های فسفر پایدار دارای استخلاف دی تیوکاربامات

استاد راهنما:

دکتر محمد رضا اسلامی

ارائه دهنده:

عیسی یوسف نیا

۱۳۸۷ /۹/ ۲۳

شهریور ماه ۸۵

۱۰۴۲۷۴

تقدیم به :

محمد مهدی عزیز که احتزارش جریان روح کودکان آینده بود:

وقتی به کوچه باغ

می برد بوی دلکش ریحان را

بر بالهای خسته خود، باد

گویی که بوی زلف تو می داد.

تقدیم به :

روح بزرگوار پدرم که معلم صبر وصداقتم بود:

بی تو من چیستم ؟ ابر اندوه

بی تو سرگردانتر از پژواکم

درکوه.

تقدیم به :

تنها واژه پرستشم ، مادر:

آواز مهربانی تو با من

در کوچه باغهای محبت

مثل شکوفه های سپید سیب

ایثار سادگی ست.

تقدیم به :

برادرها وخواهرهای ارجمندم که وجودشان سراسر مهر وشادی است.

دانشگاه شهید باهنر کرمان

این پایان نامه به عنوان یکی از شرایط احراز درجه کارشناسی ارشد به

بخش شیمی

دانشکده علوم

دانشگاه شهید با هنر کرمان

تسلیم شده است و هیچ گونه مدرکي به عنوان فراغت از تحصیل دوره مزبور شناخته نمي شود.

دانشجو : عیسی یوسف نیا

استاد راهنما: آقای دکتر محمدرضا اسلامی

استاد مشاور پروژه :

داور۱ : آقای دکتر کاظم سعیدی

داور۲ : آقای دکترحسن شیبانی

نماینده تحصیلات تکمیلی دانشکده: آقای دکترسیدجمیل الدین فاطمی

حق چاپ محفوظ و متعلق به مولف است

تشکر وقدردانی

آنکه دانست زبان بست

وآنکه می گفت ندانست.

خداوند را سپاسگذارم که توفیق کسب علم به من ارزانی کرد . هر چند که آموخته هایم قطره ای در برابر دریای علم و معرفت بیش نیست . باشد که خدمتگزار بندگانش باشم.

بر خود لازم می دانم از استاد گرانقدرم آقای دکتر اسلامی که با سعه صدر فراوان اینجانب را راهنمایی کرده و بنده را از عنایات خویش بهره مند نمودند تشکر وقدر دانی می کنم . از آقای دکتر سعیدی و دکتر شیبانی که زحمت داوری این پایان نامه را تقبل کردند تشکر می کنم . از تمامی اساتید وکارکنان بخش شیمی بویژه خانم جمشیدی وآقای مشرفی و آقای ابوسعیدی که نهایت همکاری را با اینجانب داشتند کمال امتنان را دارم.

تشکر ویژه ومخصوص دارم از آقای حجت ا... نخباز زاده که صادقانه وبی ریا در طول این دوره مرا از راهنمایی ها ومعلوماتشان بی نصیب نگذاشتند.

از دوستان عزیزم آقایان : بهنام نادی، علی احمدی، محمد یاورزاده ، علی شکرانی وخانمها : حسنی وفوزیه ملازهی که از راهنمایی ها وهمکاری بی دریغشان برخوردار بوده ام سپاسگذاری می کنم.

چکیده

دی تیوکارباماتها از نظر بیو لوژیکی مولکول های فعالی هستندکه کاربرد وسیعی در ساخت حشره کشها دارند و اخیراً در درمان بیماری ایدز نیز بکار برده شده اند. در این کار از واکنش با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات یا دی اتیل استیلن دی کربوکسیلات و تری فنیل فسفین با دی تیوکارباماتها ایلیدهای فسفر گوگرددار نسبتا" پایدار تهیه شده اند که ساختار ترکیبات سنتز شده با استفاده از طیف های IR، ^{1}HNMR، ^{13}CNMR و نیز طیف جرمی آنها مورد تأیید قرار گرفته است.

فـهـرست

عنـو ان	
فصل اول: مقدمه	۱
۱-۱ مقدمه	۲
۱-۲ انواع ایلید	۳
۱-۲-۱ ایلید های فسفر	۳
۱-۲-۲ نامگذاری ایلید های فسفر	۴
۱-۲-۳ طبقه بندی ایلید ها از نظر پایداری	۵
۱-۲-۴ ساختار و خواص فیزیکی و شیمایی ایلید ها	۶
۱-۲-۴-۱ بررسی ساختار شیمیایی ایلید ها	۶
۱-۲-۴-۲ بررسی خصوصیات فیزیکی ایلیدها	۸
۱-۲-۵ طیف سنجی ایلید های فسفر	۱۰
۱-۲-۵-۱ طیف بینی مادون قرمز	۱۰
۱-۲-۵-۲ طیف بینی روزنانس مغناطیسی هسته (NMR)	۱۰
۱-۲-۶ روش های تهیه ایلید های فسفر و کاربرد آن ها	۱۱
۱-۲-۶-۱ سنتز فسفونیم ایلید ها با استفاده از کاربن	۱۲
۱-۲-۶-۲ سنتز فسفونیم ایلید ها با استفاده از فسفین آزین	۱۳
۱-۲-۶-۳سنتز فسفونیم ایلید از طریق افزایش به بنزاین	۱۴
۱-۲-۶-۴ سنتز فسفونیم ایلید های پایدار	۱۴
۱-۲-۶-۵ سنتز ایلید های پایدار با استفاده از CN اسیدی	۱۶
۱-۲-۶-۶ سنتز ایلید های پایدار فسفر با استفاده از ایلید ها	۱۶
۱-۳ ایلیدهای گوگرد	۱۷

۱-۳-۱ انواع ایلید های گوگرد ۱۸

۱-۳-۲ روش های سنتز ایلید های گوگرد ۱۹

۱-۴ ایلید های نیتروژن ۲۰

۱-۵ ایلید های ارسینک، آنتیموان و بسموت ۲۰

۱-۶ دی تیوکار با ماتها ۲۱

۱-۶-۱ مکانیسم جدید برای واکنش آمینها، با دی تیوکار باماتهای روی ۲۲

۱-۶-۲ سنتز دی تیومار باماتها ۲۴

۱-۶-۳ نتیجه و بحث ۲۵

بخش تجربی ۲۸

۲-۱ مواد و دستگاه های مورد نیاز ۲۸

۲-۲ روش کار تهیه مشتقات S – متیل دی تیوکار بامات ها ۲۸

۲-۳ تهیه دی متیل ۲-[آنیلینوکاربوتیونیل]سولفانیل]-۳-(اراوا-تری فنیل- λ^5 -فسفورانیلیدین) سوکسینات ۲۹

۲-۴-تهیه دی اتیل ۲-[(آنیلینو کربوتیونیل) سولفانیل]-۳-(۱و۱و۱- تری فنیل- λ^5 - فسفورانیلیدین) سوکسینات ۳۱

۲-۵-تهیه دی متیل ۲-[(۴-تولوئیدینوکربوتیونیل سولفانیل]-۳-(۱ و ۱ و ۱-تری منیل- λ^5 - فسفورانیلیدین) سوکسینات ۳۳

۲-۶-تهیه دی اتیل ۲-[(۴-تولوئیدینوکربوتیونیل) سولفانیل]-۳-(۱ و ۱و ۱- تری متیل- λ^5 - فسفورانیلیدین) سوکسینات ۳۵

۲-۷-تهیه دی اتیل ۲-[(۲-تولوئیدینوتیوکربوتیونیل) سولفانیل -۳- (۱و۱و ۱- تری متیل- λ^5 - فسفورانیلیدین) سوکسینات ۳۸

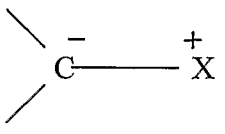
۳-۱-سنتز ایلیدهای فسفر ۴۱

فصل اول

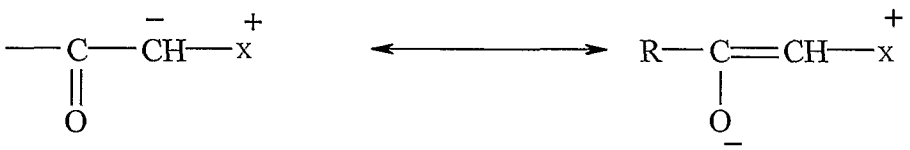
مقدمه

۱-۱ مقدمه

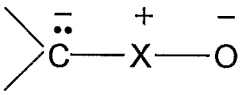
ایلید[1] به ترکیباتی گفته می شود که در آنها یک کربانیون مستقیماً به یک هتـرواتم دارای بـار مثبت متصل باشد. که یون هترواتم عمدتاً اتم هـایی از گـروه هـای پـنجم و ششـم جـدول تنـاوبی مثـل نیتروژن، فسفر، گوگرد، آرسنیک، آنتیموان و بیسموت می باشد.



در این تعریف کربانیون می تواند با گروههای کشنده الکترون نیز رزونانس داشته باشد.



همچنین تعریف فوق شامل سیستم های مولکولی که هترواتمها سهم کمتری در محل بار مثبت دارند نیز می شود.

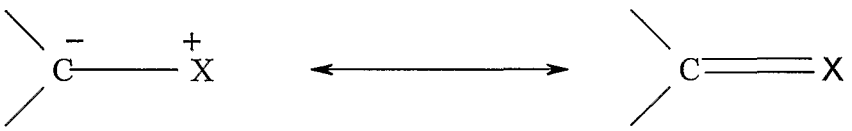


[1] - Ylide

بر طبق تعاریف فوق می توان گفت ایلید یک نوع خاصی از جفت یون یا بتائین[۲] می باشد. که البته اصطلاح بتائین بهتر است برای انواع دیگر از جفت یونها نظیر آمینو اسیدها بکار رود.

واژه ایلید برای اولین بار در سال ۱۹۲۴ توسط جورج ویتیگ[۳] استفاده شده است[۱]. همانگونه که در گروه متیل پسوند ایل نشاندهنده این است که کربن یک ظرفیت دیگر برای برقراری پیوند دارد در اینجا نیز پیشوند ایل نشانگر این است که هترواتم می تواند که پیوند دیگر نیز تشکیل دهد و پسوند اید نشانگر آنیون ایلید است.

بعلت پیوند $P\pi - d\pi$ برگشتی می توان برای ایلیدها به غیراز ایلیدهای نیتروژن در فرم رزونانسی نوشت. ایلن[۴] سهم کمتری در رزونانس دارد [۲].



۱-۲ انواع ایلیدها

۱-۲-۱ ایلیدهای فسفر

از واکنش بین فسفین و یک الکیل هالید نمک فسفونیم ایجاد می شود که اگر یک باز مناسب را بر نمک فسفونیوم اثر دهیم با از دست دادن یک پروتون از موقعیت آنها نمک فسفونیم به فسفونیم ایلید تبدیل می شود [۳]. فسفر بدلیل داشتن اوربیتهای خالی 3d می تواند پیوند $P\pi - d\pi$ تشکیل داده و فرم ایلن را بوجود آورد.

---

[2]- Betain

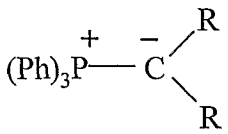
[3] - George Witting

[4] - Ylene

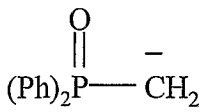
به همین دلیل ایلیدهای فسفر پایداری نسبتاً بالایی دارند.

ایلیدهای فسفر به چهار دسته تقسیم می شوند:

۱- ایلیدهای فسفونیم

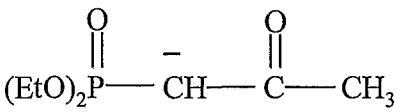


۲- فسفین اکسی کربانیون ها



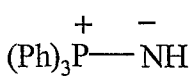
۳- فسفونات کربانیون ها

(استونیل دی اتیل فسفونات)



٤- ایمینو فسفوران ها

(ایمینو تری فنیل فسفوران)



۱-۲-۲ نامگذاری ایلیدهای فسفر [٤]

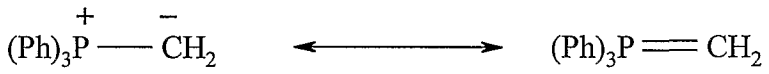
ایلیدهای فسفونیم به چند طریق نامگذاری می شوند.

الف- فسفونیوم آلکیلدها

ب- فسفین متیلن ها

ج- فسفوران ها

بعنوان مثال ترکیب زیر به سه طریق فوق نامگذاری می شود.



الف- تری فنیل فسفونیوم متیلید

ب- تری فنیل فسفین متیلن

ج- متیل تری فنیل فسفوران

۱-۲-۳ طبقه بندی ایلیدها از نظر پایداری

پایداری ایلیدها بستگی به استخلافهای اتم کربن ایلید دارد که بر این اساس به سه دسته تقسیم می شوند.

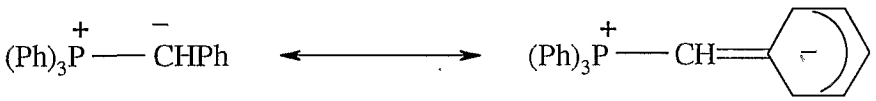
الف- ایلیدهای پایدار[5]

در این ایلیدها استخلافهای کشنده الکترون روی کربن ایلید قرار دارند که می توانند بار منفی روی کربن را از طریق رزونانس پایدار کنند.

[5]- Stable Ylides

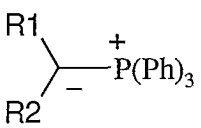
ب- ایلیدهای نیمه پایدار[6]

این ایلیدها دارای گروههای بنزین و آمیلی هستند و بارمنفی در حال رزونانس با حلقه آروماتیک یا گروه آمیل می باشد.



ج- ایلیدهای ناپایدار[7]

در این ایلیدها هیچ یک از گروههای عاملی ذکر شده در موارد پیشین وجود ندارد و این ایلیدها قابل جداسازی نمی باشند.



R1 = R2 = H or Alkyl

۱-۲-۴ ساختار و خواص فیزیکی و شیمیایی ایلیدها

بدلیل آنکه اکثر ایلیدهای فسفر به صورت خالص جدا می شوند بنابراین خواص فیزیکی آنها بیشتر از سایر ایلیدها می باشد.

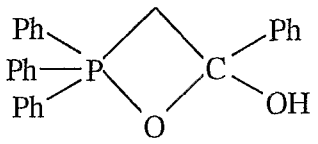
۱-۲-۴-۱ بررسی ساختار شیمیایی ایلیدها

اولین ایلیدی که روی ساختار شیمیایی آن مطالعه شد، فناسیلیدن تری فنیل فسفین بود. مایکلز و کوهلر نشان داده اند که ترکیب تری فنیل فسفین با فناسیل برمید، نمک فسفونیوم با فرمول

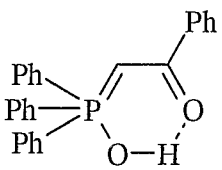
6- Semistable Ylides

7 - Unstable Ylides

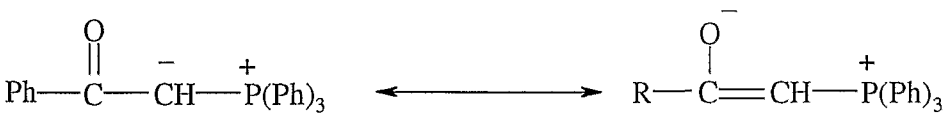
$C_{26}H_{22}POBr$ سنتز می شود [۵]. این ترکیب در حضور هیدروکسید یا کربنات به یک ترکیب با نقطه ذوب ^{o}c ۱۸۴-۱۸۳ و فرمول $C_{26}H_{23}PO_2$ تبدیل می شود وساختار زیر را برای آن در نظر گرفتند.



این ساختار مورد قبول همگان بود. تا اینکه در سال ۱۶۵۴ ویتیگ و اسکول کوپ[۸] همان ماده را به روش دیگری تهیه کردند و فرمول ارائه شده توسط مایکلز را نپذیرفته و آنرا به شکل فسفونیوم بتائین گزارش کردند [۶].



در سال ۱۹۵۶ رامیرز و درشوانیز[۹] مجدداً این مسئله را بررسی کرده و ساختار آنرا به صورت زیر تصحیح کردند [۷].



8- U. Schollkopf

9- F. Ramires and S. Dershowitz

این ساختار با فرمول مولکولی $C_{26}H_{21}PO$ که یک مولکول آب از ساختار آن حذف شده است، به دلایل زیر صحیح می باشد.

۱- این ترکیب در اثر هیدرولیز به استوقنون و تری فنیل اکسید تبدیل می شود.

۲- در واکنش با برمید هیدروژن نمک فسفونیم برمید تولید می کند.

۳- در واکنش ویتیگ شرکت کرده و با بترآلدهید به بنزال استوفنون تبدیل می شود.

۵- گشتاور دو قطبی آن ۵/۴۵ دبای می باشد.

۶- در IR باند جذبی برای OH مشاهده نمی شود و باند جذبی گروه کربونیل در فرکانس پایین ($1518\ cm^{-1}$) به دلیل مزدوج شدن با حلقه آروماتیک و کربن منفی ظاهر شده است.

۱-۲-۴-۲ بررسی خصوصیات فیزیکی ایلیدها

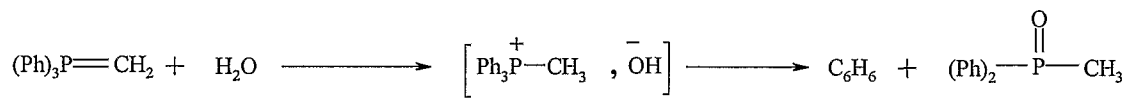
فسفونیوم ایلیدها مواد منحصر بفردی هستند و ممان دو قطبی حدود ۳/۲ الی ۹/۳ دبای برای آنها گزارش شده است که نشان دهنده دو قطبی بودن این مواد می باشد. ایلیدهای که بر روی اتم فسفر گروههای الکترون دهنده دارند، معان دو قطبی بزرگتری دارند که نشان دهنده جدائی بار بیشتر در پیوند کربن- فسفر است. بدین معنی که درصد فرم ایلن از طریق همپوشانی $P\pi - d\pi$ افزایش یافته است. ایلیدهای فسفر اگر چه مولکولهای قطبی هستند، اما در حلالهای آلی مثل اتر، بنزن و کلروفرم محلولند ولی اغلب در آب و اتانل نامحلولند. این نشانگر اینست که ایلیدها مانند مولکول های دو قطبی که در آب یونیزه می شوند عمل نمی کنند.

ایلیدهای فسفر معمولاً مواد رنگی هستند، مثلاً متیلن تری فنیل فسفوران، فناسیلیدن تری فنیل فسفوران و بیشتر آسیل ایلیدها مواد زرد رنگی هستند اما بنزهیدرویلیدن تری فنیل فسفوران قرمز رنگ و ۲- نیترو فلورینیلیدن تری فنیل فسفوران برنگ پتاسیم

پرمنگنات است [۷و۸].

اغلب ایلیدهای فسفر جداسازی و کریستاله شده اند. بعضی از آنها مانند تری متیل سیلیل متیلن فنیل فسفوران نقطه ذوب پائینی داشته و در دمای اتاق مایع است [۹].

ولی برخی از آنها فلورینیلیدن تری فنیل فسفوران در ^{o}c ۲۵۳ ذوب می شود که نقطه ذوب بالایی است و ایلید مربوطه نیز پایدار است[۱۰]. ناپایداری شیمیایی برخی ایلیدهای فسفر از طریق خاصیت بازی و واکنش پذیری آنها با آب نشان داده شده است. برای مثال متیلن تری فنیل فسفوران با آب واکنش می کند، احتمالاً در این روش متیلن تری فنیل فسفونیم هیدروکسید به متیلن دی فنیل فسفین اکسید و بنزن تبدیل می شود [۱۱].



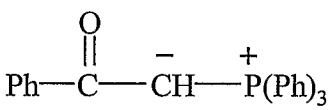
اکثر ایلیدهای ناپایدار این واکنش را انجام می دهند. ایلیدهای پایدار به دلیل داشتن خاصیت بازی کم و ناتوانی در انجام مرحله اول با آب واکنش نمی کنند. فسفونیم ایلیدها معمولاً در آب نامحلولند، اما در محلول اسیدی رقیق حل شده و به نمک فسفونیم تبدیل می شوند از نظر مقایسه قدرت بازی ایلیدها باید گفت ایلید با قدرت بازی زیاد، چگالی الکترون کربانیون بیشتر می باشد. و الکترونهای آن کمتر در رزونانس شرکت می کند. ترتیب کاهش قدرت بازی برخی ایلیدها اینچنین است [۱۲]:

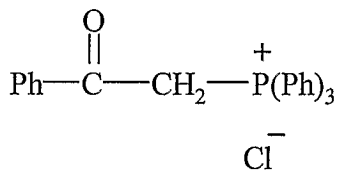
فلوئورن ایلید < بنزیلید < متیلید

۱-۲-۵ طیف سنجی ایلیدهای فسفر

۱-۲-۵-۱ طیف بینی مادون قرمز

فرکانس کششی کربن – فسفر در ایلیدهای تری متیل فسفونیم حدو cm^{-1} ۸۹۹-۸۷۷ ظاهر می شود. اما اگر ایلید تری فنیل فسفونیم داشته باشیم چون طول پیوند فسفر – کربن بلندتر شده است پس فرکانس کششی کربن – فسفر از cm^{-1} ۸۹۹پائین تر است.ایلیدهای فسفونیم می توانند بوسیله رزونانس با گروه کربونیل پایدار شده و این عمل باعث افزایش خصلت پیوند ساده کربن – اکسیژن در گروه کربونیل می شود و طیف IR کاهش فرکانس را برای گروه کربونیل نشان می دهد. بعنوان مثال، فرکانس ارتعاشی گروه کربونیل نمک فناسیل تری فنیل فسفونیم در cm^{-1} ۱۶۷۰ ظاهر می شود در حالیکه فرکانس گروه کربونیل ایلید فناسیل تری فنیل فسفوران cm^{-1} ۱۵۰۰ می باشد





۱-۲-۵-۲ طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)

الف- بررسی طیف HNMR ایلیدها:

در ایلیدها نیز جابجایی های شیمیایی نسبت به تترامتیل سیلان (TMS) سنجیده می شوند و

مقادیر مثبتی دارند . ایلیدهای فسفونیم در مقایسه با نمکهای فسفونیم پروتون کربن ایلیدی پوشیده تر[10] می باشد. جابجایی شیمیایی پروتون های CH_2 ترکیب (a) در $\delta = 0/61ppm$ بصورت یک پیک دوتایی، بعلت شکافتگی ناشی از اتم فسفر ظاهر می شود. گروه های الکترون کشنده بر روی کربن ایلیدی، پروتون های متینی را نپوشیده[11] می سازد.و بعنوان مثال جابجایی شیمیایی پروتون متینی ترکیب (b) در $\delta = 3/71ppm$، ترکیب (c) در $\delta = 3/19ppm$ و ترکیب (b) در $\delta = 4/43ppm$ ظاهر می شود [۱۴].

$CH_2{=}{=}P(Ph)_3$ **(a)**

$CNCH{=}{=}P(Ph)_3$ **(b)**

$CH_3{-}C(=O){-}CH{=}{=}P(Ph)_3$ **(c)**

$Ph{-}C(=O){-}CH{=}{=}P(Ph)_3$ **(d)**

ب- بررسی طیف $^{13}CNMR$ ایلیدها:

جانشینی گروه الکیل با گروه آریل بر روی کربن ایلیدی، باعث بی حفاظ شدن کربن ایلیدی می شود و نشانگر اثر القایی الکترون کشندگی گروه فنیل است. در اغلب موارد کربن ایلیدی پوشیده تر از نمک فسفونیم است [۱۵].

۱-۲-۶ روشهای تهیه ایلیدهای فسفر و کاربرد آنها

ایلیدهای فسفر بعنوان معرف های بسیار مفیدی در سنتز بسیاری از مواد آلی مانند آلکن ها،

---

[10]- Shield

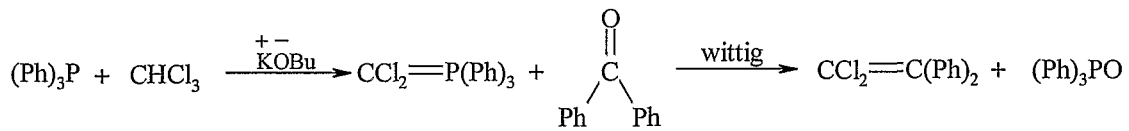
[11]- Deshield

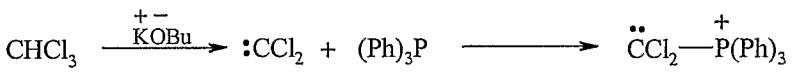
استیلن ها، ترکیبات حلقوی و هتروسیکل ها بکار می روند. همچنین این ترکیبات در سنتز فرمونها، استروئیدها، کارتنوئیدها و ترکیبات فعال بیولوژیکی مانند آنتی بیوتیک ها و پروستاگلنوین ها استفاده می شوند [۱۶]. از ایلیدهای فسفر بعنوان لیگاند در تشکیل کمپلکس های مختلفی با فلزات متعددی از جمله پلاتین و پالادیم و ... در شیمی معدنی استفاده شده است [۱۷].

ایلیدهای فسفر سیلسیم دار بعنوان مواد اولیه برای تهیه داروها مورد استفاده قرار گرفته اند [۱۸].

۱-۲-۶-۱ سنتز فسفونیم ایلیدها با استفاده از کاربن

اسپیزیال[12] و همکارانش اولین کسانی بودند که این روش را مطرح کردند. آنها از افزایش کلروفرم به مخلوط سرد تری فنیل فسفین و پتاسیم ترشری بوتوکسید هپتان سوسپانسیون زرد رنگی بدست آورند که در حضور بنزوفنون به ۱،۱- دی کلرو- ۲،۲ – دی فنیل اتن و تری فنیل فسفین اکسید تبدیل می شود [۱۹].





تری فنیل فسفین به عنوان نوکلئوفیل و کاربین به عنوان الکتروفیل عمل می کند. تهیه ایلیدهای فسفونیم به این روش برای تهیه ایلیدهای کلرومتیلن تری فنیل فسفوران و دی برمو متیلن تری فنیل فسفوران گزارش شده است.

12- A. J. Speziale