



دانشگاه سیستان و بلوچستان  
تحصیلات تکمیلی

پایان نامه دکتری شیمی آلی

عنوان:

# سنتز ایلیدهای پایدار فسفر و استرهای فسفونات با استفاده از تری آلکیل و تری آریل فسفیت

اساتید راهنما:

دکتر ملک طاهر مقصودلو

دکتر نورا... حاضری

اساتید مشاور:

دکتر عیسی یآوری

دکتر علی ابراهیمی

تحقیق و نگارش:

محسن رستمی زاده

(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده است)

شهریور ۱۳۹۰

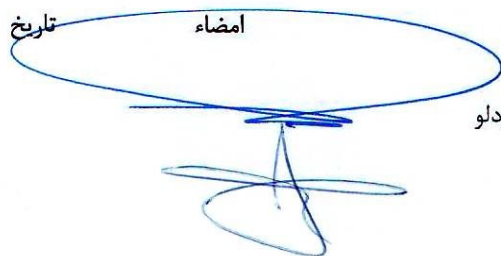
## بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان سنتز ایلیدهای پایدار فسفر و استرهای فسفونات با استفاده از تری آلکیل و تری آریل فسفیت قسمتی از برنامه آموزشی دوره دکتری شیمی آلی توسط دانشجو محسن رستمی زاده با راهنمایی استاد پایان نامه دکتر ملک طاهر مقصدلو/ دکتر نورا.. حاضری 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.

محسن رستمی زاده



امضاء



تاریخ

نام و نام خانوادگی

دکتر ملک طاهر مقصدلو

استاد راهنما:

دکتر نورا.. حاضری

استاد راهنما:

دکتر عیسی یاوری

استاد مشاور:

دکتر علی ابراهیمی

استاد مشاور:

دکتر حسین عشقی

داور:

دکتر رضا حیدری

داور:

دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی

داور:

دکتر مژگان خراسانی مطلق

داور:

دکتر میثم نوروزی فر

نماینده تحصیلات تکمیلی:



دانشگاه سیستان و بلوچستان

## تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب محسن رستمی زاده تعهد می کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه 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 پایان نامه 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 می باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: محسن رستمی زاده

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم که دوستشان دارم  
به خاطر همه مهربانیها و از خودگذشتگی هایشان

برادران و خواهران عزیزم

و همه آنان که پشتکار، مقاومت و اراده مرا صد چندان کردند.

## سپاسگزاری

سپاس خدای را عز و جل

اکنون که به لطف خداوند مهربان این پایان نامه به سرانجام رسیده است جا دارد از اساتید گرانقدر جناب آقای دکتر ملک طاهر مقصودلو و دکتر نورا... حاضری که علاوه بر راهنمایی این پایان نامه، درس زندگی به من آموختند، سپاسگزاری ویژه و خالصانه ای داشته باشم.

از اساتید گرامی جناب آقای دکتر عیسی یآوری و دکتر علی ابراهیمی به عنوان اساتید مشاور بنده، به خاطر رهنمودهایشان سپاسگزاری می کنم و همچنین بر خود لازم می دانم که از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی، دکتر رضا حیدری، دکتر حسین عشقی و سرکار خانم دکتر مژگان خراسانی مطلق به خاطر ارزیابی این پایان نامه کمال تشکر را داشته باشم. از نماینده ی محترم تحصیلات تکمیلی جناب آقای دکتر میثم نوروزی فر سپاسگزارم.

از همه کارکنان گروه شیمی، تحصیلات تکمیلی و معاونت پژوهشی به خاطر حمایت های مالی این پایان نامه کمال قدردانی را دارم.

از پدر، مادر، برادران و خواهران عزیزم که با قلب مهربان خود همواره یاورم بوده اند، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

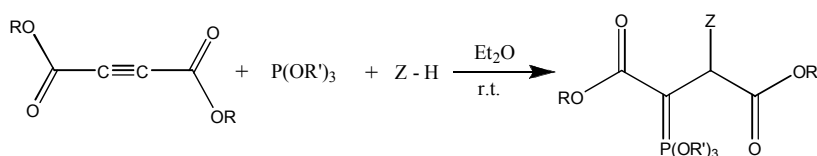
از دوستان گرامی آقایان دکتر عادل بیک بابائی، دکتر فرامرز رستمی چراتی، دکتر مرتضی ضیاءالدینی، دکتر قاسم مرندی، دکتر محمود نصیری، دکتر مجید قشنگ، سید سجاد سجادی، مجتبی لشکری، اصغر حسینیان، محمد امین کاظمیان، محمد رضا میراولیائی، خانم دکتر نیلوفر اکبر زاده و تمامی دوستان و همکاران آزمایشگاه که مجال نامبردن از همه ی آنها وجود ندارد صمیمانه تشکر می نمایم.

## چکیده

در این پایان نامه سنتز ایلیدهای پایدار فسفر و آلفا آمینو فسفوناتها مورد بررسی قرار گرفته است. ایلیدهای پایدار فسفر از واکنش بین تری آلکیل فسفیت و دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور ترکیبات هتروسیکل دارای هیدروژن اسیدی تهیه شدند (طرح ۱). در ادامه کار آلفا آمینو فسفوناتها به روش جدید، موثر و ساده ای در دمای اتاق با استفاده از واکنش سه جزئی بین مشتقات بنزآلدهید، مشتقات آنیلین، تری متیل فسفیت یا تری اتیل فسفیت در حضور کاتالیست های ناهمگن سیلیکا سولفوریک اسید و سیلیکا پرکلریک اسید تهیه شدند (طرح ۲). همچنین دسته دیگری از آلفا آمینو فسفوناتها با استفاده از تری فنیل فسفیت به جای تری آلکیل فسفیت و در حلال استیک اسید تهیه شدند (طرح ۳).

محصولات از طریق طیف بینی های IR،  $^1\text{H}$ ،  $^{13}\text{C}$ ،  $^{31}\text{P}$  NMR، Mass و X-ray شناسائی شده اند.

**کلمات کلیدی:** ایلید، آلفا آمینو فسفونات، استرهای استیلنی، سیلیکا سولفوریک اسید، سیلیکا پرکلریک اسید، تری فنیل فسفیت، تری آلکیل فسفیت

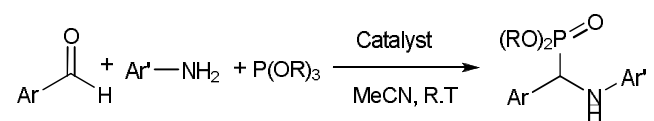


R: Me, Et, O<sup>t</sup>Bu

R': Me, Et

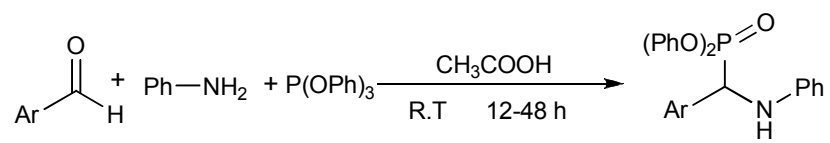
Z: 2-Bezoxazolinon, 2-Mercaptobenzoxazole, Oxindole, Phetalimide, Carbazole

طرح ۱



Catalyst:  $\text{SiO}_2\text{-OSO}_3\text{H}$ ,  $\text{HClO}_4\text{-SiO}_2$

طرح ۲



طرح ۳

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: ایلید .....
۲	(۱-۱) مقدمه .....
۲	(۲-۱) ساختار و تاریخچه ایلید .....
۳	(۳-۱) کاربرد ایلید .....
۷	(۴-۱) روشهای سنتز ایلیدهای فسفر .....
۱۱	(۵-۱) سنتز ایلیدهای فسفیت با استفاده از تری فنیل فسفیت .....
۱۱	(۶-۱) سنتز ایلیدهای فسفیت با استفاده از سمی کاربازونهای آلدهیدی .....
۱۲	(۷-۱) سنتز هیدانتوئین های استخلافدار حاوی بخش ایلیدی .....
۱۳	(۸-۱) سنتز فضاگزین مشتقات ۲ و ۳-دی هیدرو-۱ و ۵-بنزو دی آرپین-۲-اون حاوی بخش ایلیدی.....
۱۴	فصل دوم: آلفا آمینو فسفونات ها .....
۱۵	(۱-۲) مقدمه .....
۱۶	(۲-۲) خواص آلفا آمینو فسفونات ها .....
۱۶	(۳-۲) روشهای تهیه آلفا آمینو فسفوناتها و آلفا آمینو فسفونیک اسیدها.....
۲۱	(۴-۲) سنتز آلفا آمینو فسفوناتها با استفاده از سدیم دودسیل سولفات .....
۲۲	(۵-۲) سنتز آلفا آمینو فسفوناتها با استفاده از مایعات یونی .....
۲۳	(۶-۲) سنتز آلفا آمینو فسفونات ها با استفاده از امواج ماکروویوو .....
۲۳	(۷-۲) سنتز آلفا هیدروکسی و آلفا آمینو فسفونات با استفاده از کاتالیزت اکسالیک اسید .....
۲۴	(۸-۲) سنتز آلفا آمینو فسفوناتها از آلفا آمینواسید و بتا آمینو الکلهها .....
۲۵	(۹-۲) سنتز مشتقات (۲-آمینو-۳-سیانو- کرومن-۴-یل) فسفونات استر .....
۲۵	(۱۰-۲) سنتز دیاسترئومرگزین وینیل سولفون فسفوناتها با استفاده تری متیل و تری اتیل فسفیت.....



۲۷	..... واکنش بین نفتولها و دی متیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور فسفیتها
۲۸	..... سنتز فضاگزین دی اتیل (۱-آمینو آلکیل) تیوفسفونات ها
۲۹	..... سنتز ۲-ایندولینون-آلفا هیدروکسی فسفونات
۲۹	..... سنتز مشتقات ۹،۱۰-آنتراکینونهای حاوی گروه دی آلکیل (دی آرل) فسفوریل
	..... بررسی واکنش سه جزئی بین فسفیتها، استرهای استیلنی و ایزوسیانات یا بنزن کربونیل
۳۰	..... ایزوتیوسیانات
۳۱	..... فصل سوم: بخش تجربی
۳۲	..... (۱-۳) مواد و تجهیزات
۳۲	..... (۲-۳) تهیه ایلیدهای پایدار فسفر
۳۳	..... (۱-۲-۳) روش عمومی تهیه ایلیدهای فسفر
۳۴	..... (۲-۲-۳) مکانیسم پیشنهادی تشکیل ایلیدهای پایدار فسفر
	..... (۱-۲-۲-۳) واکنش بین تری اتیل فسفیت با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) در حضور
۳۷	..... ۲-ایندولینون
	..... (۲-۲-۲-۳) واکنش بین تری اتیل فسفیت با دی اتیل استیلن دی کربوکسیلات (DEAD) در حضور
۳۸	..... ۲-ایندولینون
	..... (۳-۲-۲-۳) واکنش بین تری اتیل فسفیت با دی ترشیو بوتیل استیلن دی کربوکسیلات (DTAD) در
۴۱	..... حضور ۲-ایندولینون
	..... (۴-۲-۲-۳) واکنش بین تری اتیل فسفیت با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) در حضور
۴۵	..... ۲-بنزوکسازولینون
	..... (۵-۲-۲-۳) واکنش بین تری اتیل فسفیت با دی اتیل استیلن دی کربوکسیلات (DEAD) در حضور
۴۹	..... ۲-بنزوکسازولینون
	..... (۶-۲-۲-۳) واکنش بین تری اتیل فسفیت با دی ترشیو بوتیل استیلن دی کربوکسیلات (DTAD) در
۵۰	..... حضور ۲-بنزوکسازولینون

- ۷-۲-۲-۳) واکنش بین تری اتیل فسفیت با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) در حضور  
 ۵۴ ..... ۲- مرکاپتو بنزوکسازول.....
- ۸-۲-۲-۳) واکنش بین تری اتیل فسفیت با دی اتیل استیلن دی کربوکسیلات (DEAD) در حضور  
 ۵۵ ..... ۲- مرکاپتو بنزوکسازول.....
- ۹-۲-۲-۳) واکنش بین تری اتیل فسفیت با دی ترشیو بوتیل استیلن دی کربوکسیلات (DTAD) در  
 ۵۶ حضور ۲- مرکاپتو بنزوکسازول.....
- ۱۰-۲-۲-۳) واکنش بین تری متیل فسفیت با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور کاربازول.....  
 ۵۷
- ۱۱-۲-۲-۳) واکنش بین تری متیل فسفیت با دی اتیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور کاربازول.....  
 ۵۸
- ۱۲-۲-۲-۳) واکنش بین تری اتیل فسفیت با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور کاربازول.....  
 ۵۹
- ۱۳-۲-۲-۳) واکنش بین تری اتیل فسفیت با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور فتالیمید.....  
 ۵۹
- ۱۴-۲-۲-۳) واکنش بین تری اتیل فسفیت با دی ترشیو بوتیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور  
 ۶۰ فتالیمید.....
- ۳-۳) تهیه استرهای فسفونات (آلفا آمینو فسفونات ها) از واکنش تری آلکیل فسفیت، آلدهید و آمین با  
 ۶۱ استفاده از کاتالیست سیلیکا سولفوریک اسید ( $\text{SiO}_2\text{-OSO}_3\text{H}$ ).....
- ۱-۳-۳) تهیه کاتالیست سیلیکا سولفوریک اسید ( $\text{SiO}_2\text{-OSO}_3\text{H}$ ).....  
 ۶۱
- ۲-۳-۳) مطالعه اثر حلال.....  
 ۶۲
- ۳-۳-۳) مطالعه اثر کاتالیست.....  
 ۶۲
- ۴-۳-۳) مطالعه قابلیت استفاده مجدد کاتالیست.....  
 ۶۳
- ۵-۳-۳) روش عمومی تهیه استرهای فسفونات (آلفا آمینو فسفونات ها).....  
 ۶۴
- ۶-۳-۳) مکانیسم پیشنهادی تشکیل آلفا آمینو فسفونات ها.....  
 ۶۶
- ۱-۶-۳-۳) واکنش بین آنیلین، ۲،۴-دی کلرو بنزآلدهید و تری متیل فسفیت در حضور کاتالیست  
 ۶۷ سیلیکا سولفوریک اسید.....
- ۲-۶-۳-۳) واکنش بین آنیلین، ۲-کلرو-۶-فلوئورو بنزآلدهید و تری اتیل فسفیت در حضور کاتالیست

- ۶۸ ..... سیلیکا سولفوریک اسید.....  
 ۳-۶-۳) واکنش بین آنیلین، ۲،۴-دی متوکسی بنزآلدهید و تری اتیل فسفیت در حضور کاتالیست
- ۶۹ ..... سیلیکا سولفوریک اسید.....  
 ۳-۴) تهیه استرهای فسفونات (آلفا آمینو فسفونات ها) از واکنش تری آلکیل فسفیت، آلدهید و آمین با  
 استفاده از کاتالیست سیلیکا پرکلریک اسید ( $\text{HClO}_4\text{-SiO}_2$ ).....
- ۷۰ .....  
 ۳-۴-۱) تهیه کاتالیست سیلیکا پرکلریک اسید.....
- ۷۰ .....  
 ۳-۴-۲) مطالعه اثر حلال.....
- ۷۱ .....  
 ۳-۴-۳) مطالعه اثر کاتالیست.....
- ۷۲ .....  
 ۳-۴-۴) مطالعه قابلیت استفاده مجدد کاتالیست.....
- ۷۲ .....  
 ۳-۴-۵) روش عمومی تهیه استرهای فسفونات (آلفا آمینو فسفونات ها).....  
 ۳-۴-۵-۱) واکنش بین ۴-برمو آنیلین، ۲،۶-دی کلرو بنزآلدهید و تری متیل فسفیت در حضور
- ۷۴ ..... کاتالیست سیلیکا پرکلریک اسید.....  
 ۳-۴-۵-۲) واکنش بین ۴-متوکسی آنیلین، ۲،۴-دی متوکسی بنزآلدهید و تری متیل فسفیت در
- ۷۴ ..... حضور کاتالیست سیلیکا پرکلریک اسید.....  
 ۳-۴-۵-۳) واکنش بین ۴-کلرو آنیلین، ۲،۵-دی متوکسی بنزآلدهید و تری متیل فسفیت در حضور
- ۷۵ ..... کاتالیست سیلیکا پرکلریک اسید.....  
 ۳-۴-۵) تهیه استرهای فسفونات (آلفا آمینو فسفونات ها) از واکنش تری فنیل فسفیت، آلدهید و آمین در
- ۷۶ ..... حضور استیک اسید.....
- ۷۷ .....  
 ۳-۴-۵-۱) روش عمومی تهیه استرهای فسفونات (آلفا آمینو فسفونات ها).....
- ۷۸ .....  
 ۳-۴-۵-۱-۱) واکنش بین آنیلین، بنزآلدهید و تری فنیل فسفیت در حلال استیک اسید.....
- ۷۹ .....  
 ۳-۴-۵-۱-۲) واکنش بین آنیلین، ۲-نیترو بنزآلدهید و تری فنیل فسفیت در حلال استیک اسید.....
- ۸۰ .....  
 ۳-۴-۵-۱-۳) واکنش بین آنیلین، ۳-نیترو بنزآلدهید و تری فنیل فسفیت در حلال استیک اسید.....
- ۸۱ .....  
 ۳-۴-۵-۱-۴) واکنش بین آنیلین، ۴-نیترو بنزآلدهید و تری فنیل فسفیت در حلال استیک اسید.....

۸۱	.....۳-۵-۱-۵) واکنش بین آنیلین، ۳-کلرو بنزآلدهید و تری فنیل فسفیت در حلال استیک اسید.....
۸۳	.....۳-۵-۱-۶) واکنش بین آنیلین، ۴-کلرو بنزآلدهید و تری فنیل فسفیت در حلال استیک اسید.....
۸۴	.....۳-۵-۱-۷) واکنش بین آنیلین، ۲،۴-دی کلرو بنزآلدهید و تری فنیل فسفیت در حلال استیک اسید.....
۸۵	.....۳-۵-۱-۸) واکنش بین آنیلین، ۲،۶-دی کلرو بنزآلدهید و تری فنیل فسفیت در حلال استیک اسید.....
۸۶	.....۳-۵-۱-۹) واکنش بین آنیلین، ۲-فلوئورو بنزآلدهید و تری فنیل فسفیت در حلال استیک اسید.....
۸۷	.....۳-۵-۱-۱۰) واکنش بین آنیلین، ۳-فلوئورو بنزآلدهید و تری فنیل فسفیت در حلال استیک اسید.....
۸۸	.....۳-۵-۱-۱۱) واکنش بین آنیلین، ۴-فلوئورو بنزآلدهید و تری فنیل فسفیت در حلال استیک اسید.....
	.....۳-۵-۱-۱۲) واکنش بین آنیلین، ۲،۳-دی متوکسی بنزآلدهید و تری فنیل فسفیت در حلال استیک
۸۹	.....اسید.....
	.....۳-۵-۱-۱۳) واکنش بین آنیلین، ۲،۵-دی متوکسی بنزآلدهید و تری فنیل فسفیت در حلال استیک
۹۰	.....اسید.....
۹۱	.....۳-۵-۱-۱۴) واکنش بین آنیلین، ۲-متیل بنزآلدهید و تری فنیل فسفیت در حلال استیک اسید.....
۹۲	.....۳-۵-۱-۱۵) واکنش بین آنیلین، ۳-متیل بنزآلدهید و تری فنیل فسفیت در حلال استیک اسید.....
۹۳	.....۳-۵-۱-۱۶) واکنش بین آنیلین، ۴-متیل بنزآلدهید و تری فنیل فسفیت در حلال استیک اسید.....
۹۴	نتیجه گیری
۹۶	منابع و مراجع.....
۱۰۱	ضمیمه: طیفهای NMR, IR, Mass.....

# فصل اول

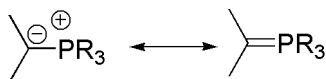
## ایلید

## ۱-۱) مقدمه

ایلیدها دسته ای از ترکیبات آلی فسفر هستند که به لحاظ سنتزی در تهیه ترکیباتی با خواص بیولوژیکی از جایگاه ویژه ای در شیمی آلی برخوردارند [۷-۱]. یکی از اهداف سنتزی در شیمی آلی ایجاد پیوندهای کربن-کربن برای سنتز ترکیبات جدید است. از این رو ایلیدها حدواسط های سنتزی مهمی در اینگونه واکنشها به شمار می آیند. همچنین دسته ای از ایلیدهای فسفر در اثر هیدرولیز به استرهای مربوطه تبدیل می شوند و همانطور که در فصل قبل اشاره شد این ترکیبات به لحاظ سنتزی، خواص دارویی و کاربردهای صنعتی از اهمیت ویژه ای برخوردارند. نکته قابل توجه در سنتز ایلیدها توانایی تولید و به دام انداختن این ترکیبات به عنوان حدواسط برای استفاده در واکنشهای بعدی است و با توجه به اینکه اکثر ایلیدها واکنش پذیری بالایی دارند سنتز این دسته از ترکیبات همواره مورد توجه شیمیدان ها قرار داشته است.

## ۲-۱) ساختار و تاریخچه ایلید

به ترکیباتی که در آنها یک بخش آنیونی کربنی مستقیماً به یک هترواتم دارای بار مثبت که معمولاً اتمهایی از قبیل نیتروژن، فسفر، آرسنیک، آنتیموان، گوگرد و بیسموت متصل شده باشد ایلید می گویند . معروفترین آنها، ایلید های تری فنیل فسفونیوم هستند که آنها را می توان به فرم زیر نشان داد (طرح ۱-۱):

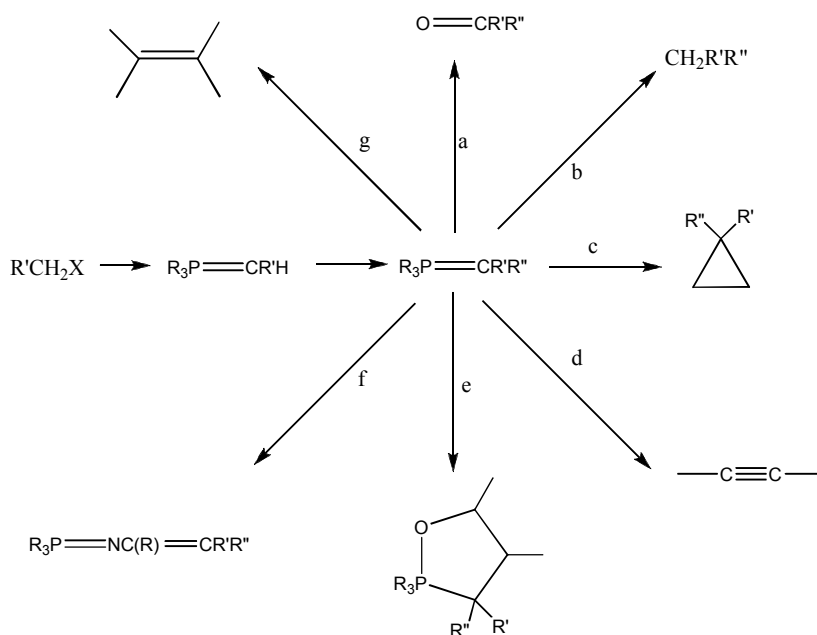


طرح ۱-۱. فرمهای رزونانسی ایلید های تری فنیل فسفونیوم

ایلید های فسفر برای اولین بار بیش از صد سال پیش سنتز شدند. میکائیلیس و همکارانش در پایان قرن نوزدهم و در سال ۱۸۹۴ سنتز اولین ایلید را گزارش کردند، هر چند که آنها ساختاری اشتباه برای این مواد پیشنهاد دادند [۸].

### ۳-۱ کاربرد ایلید

ایلیدهای فسفر کاربردهای سنتزی فراوانی دارند که در طرح ۱-۲ چند مورد از واکنشهای آنها دیده می شود.



a) oxidation; b) hydrolysis; c)  $R_2C=CR_2$  ;

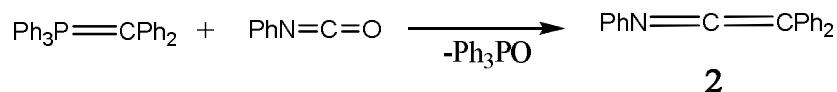
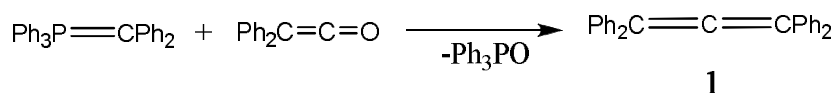
d)  $R'RC(O)R$ , intramolecular wittig reaction

e) oxirane; f)  $RC\equiv N$  g)  $R_2C=O$  , intermolecular wittig reaction

طرح ۱-۲. کاربردهای سنتزی ایلیدهای فسفر

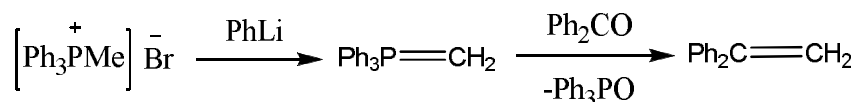
تولید پیوندهای کربن-کربن یکی از اهداف شیمییدانه می باشد که با استفاده از ایلیدهای فسفر این امر به حقیقت می پیوندد بیشترین پیشرفتها در این زمینه به بعد از کشف واکنش ویتیگ مربوط می شود. واکنشی که در آن از واکنش بین یک فسفونیوم ایلید با یک آلدهید یا کتون آلکن و فسفین اکسید تولید می شود.

واکنش ویتیگ در سالهای ۱۹۲۱-۱۹۱۹ متولد شد، زمانی که استودینگر و همکارانش ترکیبات ۱ و ۲ (طرح ۱-۳) را که دارای پیوند دوگانه بودند از واکنش تری فنیل فسفونیوم دی فنیل متیلید با فنیل ایزوسیانات یا دی فنیل کتن مشاهده کردند [۹-۱۰].



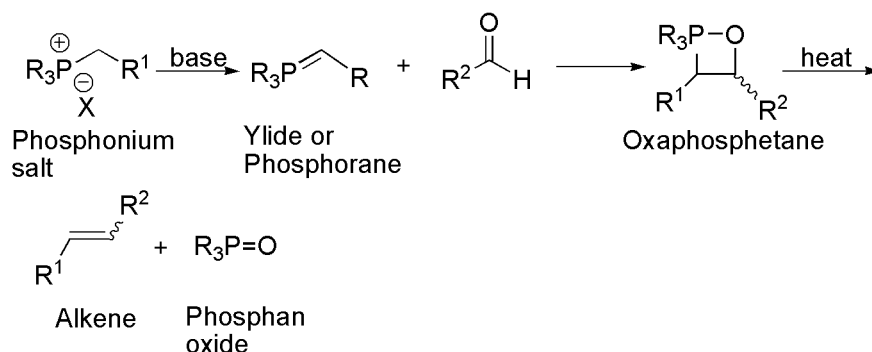
طرح ۱-۳. واکنش تری فنیل فسفونیوم دی فنیل متیلید با فنیل ایزوسیانات یا دی فنیل کتن

استودینگر و همکارانش اولین کسانی بودند که واکنش ایلید با ترکیبات کربونیل دار را شناسائی کردند که بعدها بخاطر توسعه این واکنش توسط جورج ویتیک، به واکنش ویتیک معروف شد. در سال ۱۹۵۳ ویتیک و گیسلاز واکنش متیل تری فنیل فسفونیوم برمید با فنیل لیتیم، تری فنیل فسفونیوم متیلید ایجاد کردند که در اثر واکنش با بنزوفنون تولید ۱ و ۱-دی فنیل اتیلن و تری فنیل فسفین اکسید نمود (طرح ۱-۴) [۱۱].



طرح ۱-۴. واکنش متیل تری فنیل فسفونیوم برمید با فنیل لیتیم

ویتیک در ادامه تحقیقاتش [۱۲-۱۳] این واکنش را در سنتز بقیه اولفینها توسعه داد و بخاطر انجام این واکنشها جایزه نوبل شیمی را در سال ۱۹۷۹ به خود اختصاص داد. شمای کلی واکنش ویتیک در زیر نمایش داده شده است (طرح ۱-۵).



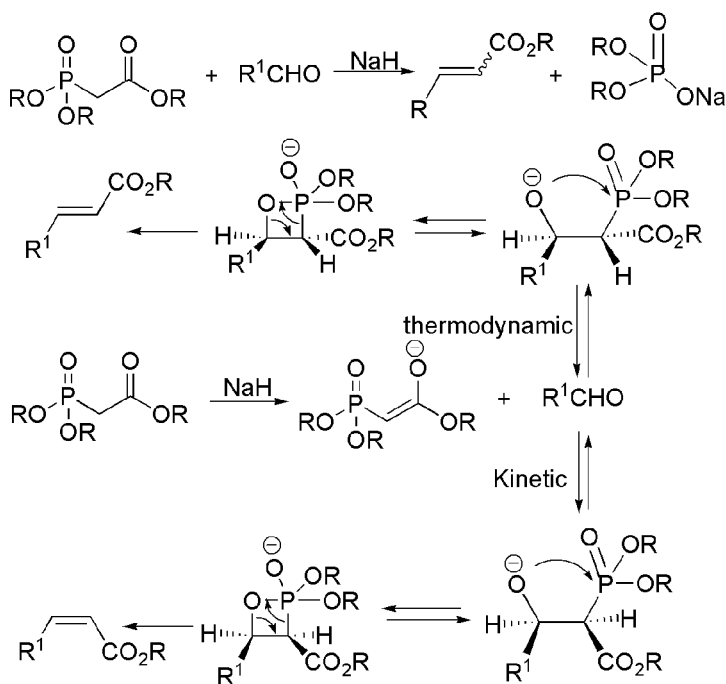
طرح ۱-۵. شمای کلی واکنش ویتیک



جنبه با ارزش واکنش ویتیک این است که برخلاف واکنشهای حذفی و پیرولیز موقعیت پیوند دوگانه در واکنشهای بدست آمده قطعی است و واکنش با بازده بالا صورت می گیرد.

اصلاحات زیادی در واکنش ویتیک برای کنترل فضائی و همچنین کسب نتایج بهتر صورت گرفته است. یکی از این واکنشهای اصلاح شده به واکنش وادورث-ایمونس معروف است. در این واکنش از فسفونات استر برای تهیه ایلید استفاده می شود. بازده این واکنش نسبت به واکنش ویتیک بیشتر است. مزیت دیگر این واکنش این است که محصول فرعی فسفات تولید شده در آب محلول است.

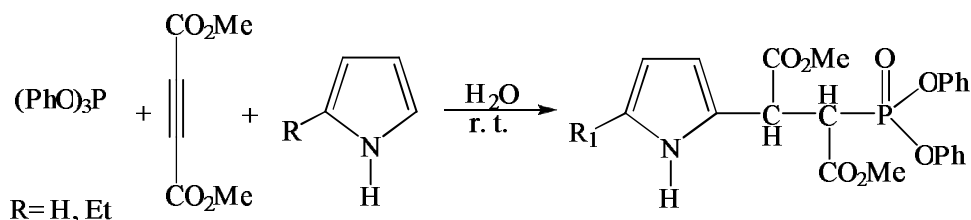
نمونه ای از این واکنش همراه با مکانیسم در ادامه آورده شده است (طرح ۱-۶).



طرح ۱-۶. استفاده از فسفونات استر برای تهیه ایلید به کمک واکنش وادورث-ایمونس

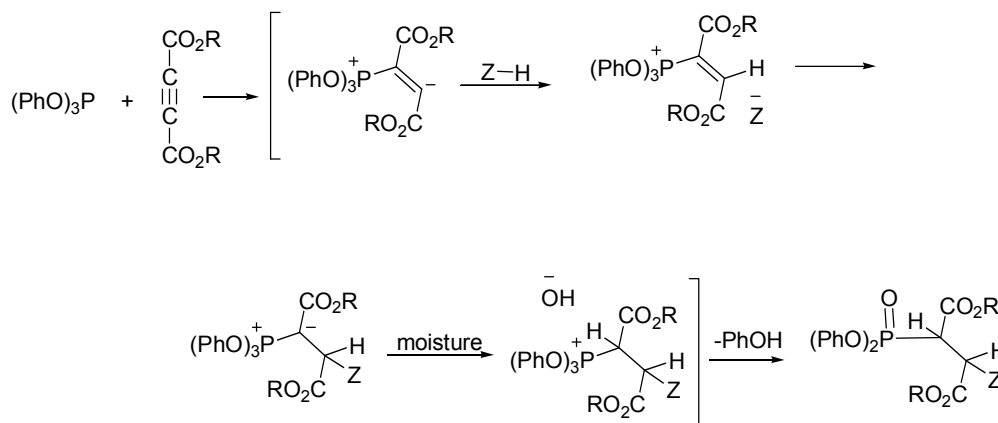
یکی دیگر از جنبه های کاربردی ایلیدها استفاده از این ترکیبات در تولید فسفونات استرها است که درباره اهمیت این دسته از ترکیبات در بخش قبل اشاره شد.

دسته ای از ایلیدهای فسفر که مورد بحث در این پایان نامه نیز هستند از واکنش سه جزئی استرهای استیلنی و فسفیتها در حضور یک منبع پروتون تولید می شوند. در این سری واکنشها انوعی از ترکیبات متنوع مانند ترکیبات حاوی SH, OH, NH, CH به عنوان منبع پروتون مورد استفاده قرار می گیرند. ایلیدهای حاصل از این واکنشها را می توان به کمک هیدرولیز در شرایط به مناسب به استرهای مربوطه تبدیل نمود [۱۴-۱۵].  
نمونه ای از این دسته از واکنشها در زیر آورده شده است (طرح ۷-۱) [۱۶].



طرح ۷-۱. سنتز استرهای فسفونات حاصل از واکنش پیرول و استرهای استیلنی

در این واکنشها ابتدا ایلید به عنوان حدواسط واکنش تولید و در ادامه در اثر هیدرولیز استر مربوطه را تولید می کند. مکانیسم پیشنهادی انجام این سری از واکنشها به صورت زیر است (طرح ۸-۱).

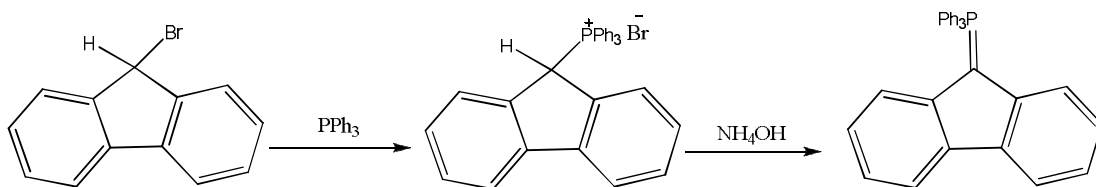


طرح ۸-۱. مکانیسم واکنش سنتز استرهای فسفونات

در واکنش فوق منبع پروتون اسیدی واکنش با فرم کلی Z-H نشان داده شده است.

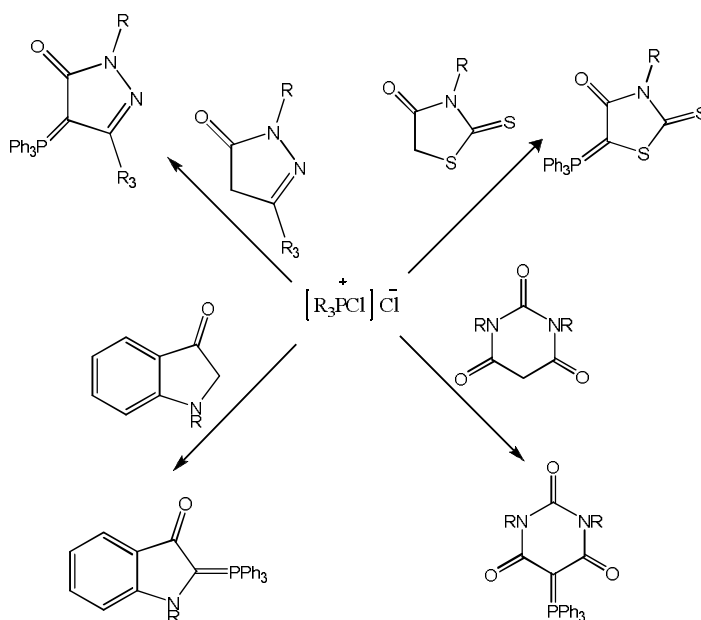
### ۴-۱) روشهای سنتز ایلیدهای فسفر

متداولترین روش در سنتز ایلیدهای فسفر هیدروهالوژن زدائی از نمکهای فسفونیوم مربوطه به کمک یک باز است. برای اولین بار ایلید فسفر در سال ۱۸۹۴ به کمک میکائیلیس و گیمبورن به همین روش تهیه شد. مهمترین نکته در سنتز ایلیدهای فسفر در این روش انتخاب باز مناسب برای پروتون زدائی از نمک فسفونیوم است. به عنوان مثال فلوئورن تری فنیل فسفونیوم برمید در محلول آمونیاک به ایلید مربوطه تبدیل می شود (طرح ۱-۹) [۱۷].



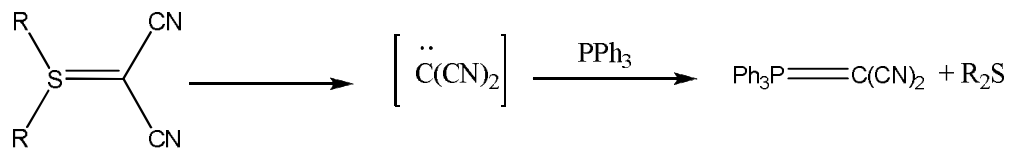
طرح ۱-۹. تبدیل فلوئورن تری فنیل فسفونیوم برمید در محلول آمونیاک به ایلید

روش دیگر در تهیه ایلیدهای فسفر استفاده از ترکیبات دارای گروههای متیلن فعال است (طرح ۱-۱۰) [۱۸].



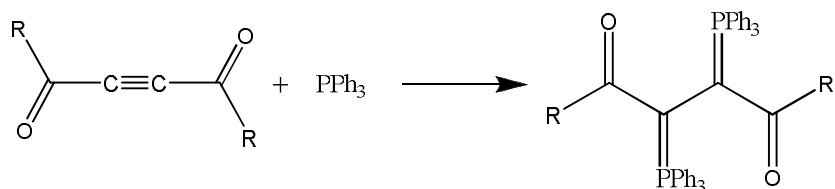
طرح ۱-۱۰. استفاده از ترکیبات دارای گروههای متیلن فعال در سنتز ایلیدهای فسفر

از واکنش تری فنیل فسفین با سولفونیوم دی سیانو متیلید در دمای ۱۴۰-۱۳۰ درجه سانتیگراد دی سیانو متیلید و سولفید تولید می شود (طرح ۱-۱۱) [۱۹].



طرح ۱-۱۱. واکنش تری فنیل فسفین با سولفونیوم دی سیانو متیلید

همچنین می توان از آلکین ها در سنتز ایلیدها استفاده کرد. واکنش تری آریل فسفین با استرهای استیلنی می تواند منجر به تولید ایلیدهای فسفر شود [۲۰-۲۷]. واکنش تری فنیل فسفین با استیلن دی کربوکسیلات ها محصولات متنوعی می تواند ایجاد کند که بسته به نسبت واکنشگرها و شرایط واکنش، نوع فراورده ها متفاوت خواهد بود. به عنوان مثال از واکنش تری فنیل فسفین و دی متیل استیلن دی کربوکسیلات یا دی بنزوئیل استیلن، ۱-۲-بیس آلکیلیدها ایجاد می شوند (طرح ۱-۱۲) [۲۰-۲۱].



R: OMe, Ph

طرح ۱-۱۲. واکنش تری فنیل فسفین و دی متیل استیلن دی کربوکسیلات یا دی بنزوئیل استیلن

واکنش بیس (دی فنیل فسفینو) متان با ترکیبات استیلنی 5H-فسفولها را تولید می کند (طرح ۱-۱۳) [۲۲-۲۴].