



پایان نامه کارشناسی ارشد ارشد شیمی
گرایش شیمی فیزیک

عنوان:

بررسی تئوری پایداری ایزومرهای E , Z ترکیبات ایلیدهای فسفر همراه با افزایش ازدحام فضایی بروی الکیل

استاد راهنما:

دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی

استاد مشاور:

دکتر علی ابراهیمی

تحقیق و نگارش:

زهرا قهقایی

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

مهر ۱۳۸۹

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان بررسی تئوری پایداری ایزومرهای E , Z ترکیبات ایلیدهای فسفر همراه با افزایش ازدحام فضایی قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد گرایش شیمی فیزیک توسط دانشجو زهرا قهقایی با راهنمایی استاد پایان نامه دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی 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.

زهرا قهقایی

این پایان نامه ۸ واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ۸۹/۷/ توسط هیئت داوران بررسی و درجه به آن تعلق گرفت.

نام و نام خانوادگی	امضاء	تاریخ
استاد راهنما:	مصطفی حبیبی خراسانی	
استاد مشاور:	علی ابراهیمی	
داور ۱:	ملک طاهر مقصودلو	
داور ۲:	علی اکبر میرزایی	
نماینده تحصیلات تکمیلی:	انصاری فرد	



تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب زهرا قهقایی تعهد می‌کنم که مطالب مندرج در این پایان‌نامه 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 پایان‌نامه 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 می‌باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: زهرا قهقایی

امضاء

تقدیم به:

شمع همیشه فروزان زندگیم
همانی که هر جا بود، نور بود و عشق....
همانی که در قطره، قطره آب شدنش به باور نشستن رویاهایش را دیدم
همانی که از خود و دنیایش گذشت
تا من...

تقدیم به مادرم
ناب ترین بوسه ام برد سانت
بان، همیشه برایم بان.
تقدیم به روان پاک پدرم که جایش در قلم تا ابد باقی است.
و تقدیم به پاکترین عشق زندگیم، همسر مهربان و دوست داشتنی ام.

سپاسگزاری

به نام آنکه جان را فکرت آموخت
چراغ
دل به نور جان برافروخت

سپاس تنه‌برازنده اوست، ماهمه مخلوقیم و وادار لطف و کرم او.

چگونه سکر خالق را کزارد، کسی که پاس مخلوقش ندارد؟

از زحمات استاد ارجمند جناب آقای دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی که

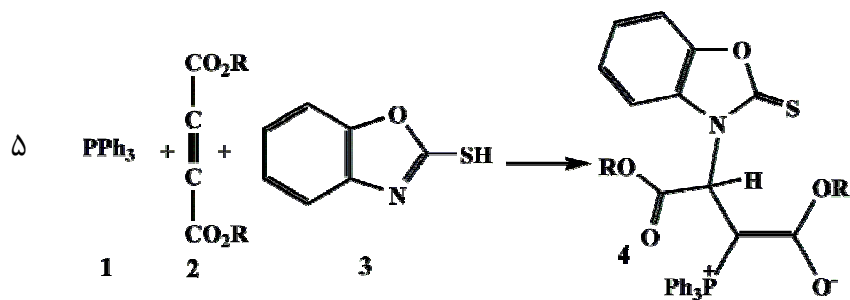
راهنمایی این پایان نامه را بر عهده داشتند نهایت سپاس را دارم. امیدوارم

در مسند شاکردی ایشان، شاکردی قدر شناسش بوده باشم.

و همچنین از دکتر علی ابراهیمی به عنوان استاد مشاور این پایان نامه و استاد
بزرگوار می که دلسوزانه به من کمک کردند سپاسگزارم.
از اساتید بزرگوار دکتر علی اکبر میرزایی و دکتر ملک طاهر مقصودلو که
قبول زحمت فرمودند و داوری پایان نامه را بر عهده گرفتند تشکر می‌کنم.
در نهایت از همراهِی و کمک آقای کاظمیان، آقای قاسم پور و خانم
خواج‌ه علی همکارانم در آزمایشگاه کمال تشکر و قدردانی را دارم.

چکیده:

در این کار، تعیین پایداری ایزومرهای هندسی $Z-$ و $E-$ در ایلیدهای فسفر حاصل از واکنش بین
تری‌فنیل فسفین با دی‌آلکیل استیلن‌دی‌کربوکسیلات در حضور $S-H$ ، $N-H$ و $C-H$ اسیدها (شکل‌های ذیل)
توسط روش‌های AIM و NPA انجام شده است. محاسبات کوانتوم مکانیکی امکان سنتز ایلیدها را در محلول
بصورت مخلوطی از دو ایزومرهای هندسی $Z-$ و $E-$ به عنوان فرم اصلی یا فرعی تأیید می‌کند. واکنش‌های
ذیل در این پایان نامه، برای بررسی دو ایزومر $Z-$ و $E-$ به کمک روش‌های AIM و NPA مورد مطالعه قرار
گرفته‌اند.



کلمات کلیدی: تری فنیل فسفین، دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات، ایزومرهای *Z*- و *E*-، ایلیدهای فسفر

پایدار، AIM.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول : شیمی تری فنیل فسفین ها و ایلیدهای فسفر	۱
۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- تری فنیل فسفین ها	۲
۱-۲-۱- تهیه تری فنیل فسفین	۳
۳-۱- ایلیدها	۳
۱-۳-۱- ایلیدها و ماهیت پیوند شیمیایی در این ترکیبات:	۳

۴-۳-۱- ایزومری در ایلیدها.....	۴
۴-۱- تاریخچه ی سنتز ایلیدها و پیشرفت های اخیر در سنتز این گروه از ترکیبات	۷
۴-۱-۱- واکنش N-فنیل استامید و N-فنیل بنزامید با استرهای استیلنی در حضور تری فنیل فسفین	۹
۴-۱-۲- واکنش ایزاتین با استرهای استیلنی در حضور تری فنیل فسفین	۹
۴-۱-۳- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر با استفاده از S-H اسیدها.....	۱۰
۴-۱-۴- سنتز ایلید پایدار فسفر هیدروکسی بنزالدهید	۱۰
۴-۱-۵- سنتز ایلیدهای فسفر حاصل از واکنش بین CH اسیدهای هتروسیکلیک و تری فنیل فسفین در حضور استرهای استیلنی	۱۰
۴-۱-۶- سنتز ایلیدهای استر فسفونات	۱۱
۵-۱- بررسی تعدادی از مطالعات سنتیکی انجام شده بروی سنتز ایلیدها	۱۱
۵-۱-۱- بررسی مکانیسم سنتز ایلید پایدار حاصل از واکنش ۳ و ۶- دی برمو کربازول با استرهای استیلنی در حضور تری فنیل فسفین	۱۲
۵-۱-۲- واکنش ۵ و ۶- دی متیل بنزیمیدازول با استرهای استیلنی در حضور تری فنیل فسفین	۱۲
۵-۱-۳- واکنش بنزیمیدازول با استرهای استیلنی در حضور تری فنیل فسفین	۱۲
مراجع	۱۳
فصل دوم: بخش محاسباتی	۱۶
۱-۲- مقدمه	۱۷
۲-۲- روش میدان خود سازگار هارتری - فوک	۱۸
۳-۲- توابع پایه	۱۹
۴-۲- مجموعههای پایه گاوسی (GTO)	۲۱
۵-۲- همبستگی الکترونی	۲۲
۶-۲- نظریه اتم ها در مولکول ها (AIM)	۲۴
۷-۲- تحلیل اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO)	۲۷
۸-۲- معرفی نرم افزار گاوسی 03	۲۷
مراجع:	۳۰
فصل سوم: بخش تجربی	۳۱
۱-۳- مقدمه	۳۲
۲-۳- روش های محاسباتی به کار گرفته شده	۳۳
۳-۳- بررسی پایداری دو ایزومر E- و Z- در چند ترکیب متفاوت از ایلیدهای پایدار فسفر	۳۳
۳-۳-۱- بررسی پایداری در ایلید فسفر متشکل از ۲-مرکاپتو- ۱- متیل ایمیدازول	۳۶
۳-۳-۲- بررسی پایداری در ایلید فسفر متشکل از ۲-تيازولين -۲-تیول	۴۶
۳-۳-۳- پایداری ایلید فسفر شامل ۲- دایمدون ۱- ایل	۵۶
۳-۳-۴- پایداری ایلید فسفر شامل متیل کربامات	۶۴
۳-۳-۵- پایداری ایلید فسفر شامل ۲-مرکاپتو بنزوکسازول	۷۰

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان جدول
۳۸	جدول ۱-۳. انرژی نسبی برای دو ایزومر Z - و E - ایلیدهای 4a و 4c با استفاده از تابع پایه HF/6-31G(D,P) و B3LYP/6-311++G(D,P).....
۴۰	جدول ۲-۳. مقادیر $\nabla^2\rho \times 10^3$, $\rho \times 10^3$ و هامیلتونی $-H(r) \times 10^4$ برای ایزومرهای Z -4a و E -4a از ایلید 4a محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی. همه ی مقادیر بر حسب واحد اتمی می باشند.

جدول ۳-۳. مقادیر $\rho \times 10^3$, $\nabla^2 \rho \times 10^3$ و هامیلتونی $-H(r) \times 10^4$ برای ایزومرهای Z-4c و E-4c از ایلید 4c محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی. همه ی مقادیر بر حسب واحد اتمی می باشند. ۴۱

جدول ۳-۴. مهمترین پارامترهای هندسی شامل مقادیر $-H_{tot}/au$, ممان دوقطبی و پیوندهای هیدروژنی برای دو ایزومر Z- و E- از ایلیدهای 4a و 4c. ۴۱

جدول ۳-۵. پارامترهای چرخشی مهم مربوط به پیوندهای هیدروژنی [طول پیوندها (بر حسب انگستروم) و زاویه مربوط به آنها (بر حسب درجه)] برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای 4a و 4c. ۴۲

جدول ۳-۶. بار روی اتم های مختلف دو ایزومر Z- و E- در ایلیدهای 4c و 4a در سطح HF/6-31G(D,P). ۴۳

جدول ۳-۷. جابه جایی های شیمیایی δ / ppm و ثابت های کوپلاژ J/ Hz برای تعدادی از گروه های عاملی در ایزومر E-4a بدست آمده از محاسبات 1H NMR. ۴۴

جدول ۳-۸. جابه جایی های شیمیایی δ / ppm و ثابت های کوپلاژ J/ Hz برای تعدادی از گروه های عاملی در ایزومر Z-4a بدست آمده از محاسبات 1H NMR. ۴۴

جدول ۳-۹. جابه جایی های شیمیایی δ / ppm و ثابت های کوپلاژ J/ Hz برای تعدادی از گروه های عاملی در ایزومر Z-4a بدست آمده از محاسبات ^{13}C NMR. ۴۵

جدول ۳-۱۰. چند جابه جایی شیمیایی δ / ppm و ثابت های کوپلاژ J/ Hz برای تعدادی از گروه های عاملی در ایزومر E-4a بدست آمده از محاسبات ^{13}C NMR. ۴۵

جدول ۳-۱۱. انرژی نسبی برای دو ایزومر Z- و E- ایلیدهای 4a و 4c با استفاده از تابع پایه HF/6-31G(D,P) و B3LYP /6-311++G(D,P). ۴۷

جدول ۳-۱۲. پارامترهای چرخشی مهم مربوط به پیوندهای هیدروژنی [طول پیوندها (بر حسب انگستروم) و زاویه مربوط به آنها (بر حسب درجه)] برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای 4a و 4c. ۵۰

جدول ۳-۱۳. مهمترین پارامترهای هندسی شامل مقادیر $-H_{tot}/au$, ممان دوقطبی و پیوندهای هیدروژنی برای دو ایزومر Z- و E- از ایلیدهای 4a و 4c. ۵۱

جدول ۳-۱۴. مقادیر $\rho \times 10^3$, $\nabla^2 \rho \times 10^3$ و هامیلتونی $-H(r) \times 10^4$ برای ایزومرهای Z-4a و E-4a از ایلید 4a محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی. همه ی مقادیر بر حسب واحد اتمی می باشند. ۵۱

جدول ۳-۱۵. مقادیر $\rho \times 10^3$, $\nabla^2 \rho \times 10^3$ و هامیلتونی $-H(r) \times 10^4$ برای ایزومرهای Z-4c و E-4c از ایلید 4c محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی. همه ی مقادیر بر حسب واحد اتمی می باشند. ۵۲

جدول ۳-۱۶. بار روی اتم های مختلف دو ایزومر Z- و E- در ایلیدهای 4c و 4a در سطح HF/6-31G(D,P). ۵۳

جدول ۳-۱۷. جابه جایی های شیمیایی δ / ppm و ثابت های کوپلاژ J/ Hz برای تعدادی از گروه های عاملی در ایزومر E-4a بدست آمده از محاسبات 1H NMR. ۵۴

جدول ۳-۱۸. جابه جایی های شیمیایی δ / ppm و ثابت های کوپلاژ J/ Hz برای تعدادی از گروه های عاملی در ایزومر Z-4a بدست آمده از محاسبات 1H NMR. ۵۴

جدول ۳-۱۹. جابه جایی های شیمیایی δ / ppm و ثابت های کوپلاژ J/ Hz برای تعدادی از گروه های عاملی در ایزومر E-4a بدست آمده از محاسبات ^{13}C NMR. ۵۵

جدول ۳-۲۰. جابه جایی های شیمیایی δ / ppm و ثابت های کوپلاژ J/ Hz برای تعدادی از گروه های عاملی در ایزومر Z-4a بدست آمده از محاسبات ^{13}C NMR. ۵۶

جدول ۳-۲۱. انرژی نسبی برای دو ایزومر Z - و E - ایلیدهای 4a و 4c با استفاده از تابع پایه HF/6-31G(D,P) و B3LYP/6311++G(d,p) ۵۷

جدول ۳-۲۲. مقادیر $\rho \times 10^3$, $\nabla^2 \rho \times 10^3$ و هامیلتونی $H(r) \times 10^4$ برای ایزومرهای Z -4a و E -4a از ایلید 4a محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی. همه ی مقادیر بر حسب واحد اتمی می باشند. ۵۸

جدول ۳-۲۳. مقادیر $\rho \times 10^3$, $\nabla^2 \rho \times 10^3$ و هامیلتونی $H(r) \times 10^4$ برای ایزومرهای Z -4c و E -4c از ایلید 4c محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی. همه ی مقادیر بر حسب واحد اتمی می باشند. ۵۹

جدول ۳-۲۴. مهمترین پارامترهای هندسی شامل مقادیر H_{tot}/au , ممان دوقطبی و پیوندهای هیدروژنی برای دو ایزومر Z - و E - از ایلیدهای 4a و 4c ۶۲

جدول ۳-۲۵. پارامترهای چرخشی مهم مربوط به پیوندهای هیدروژنی [طول پیوندها (بر حسب انگستروم) و زاویه مربوط به آنها (بر حسب درجه)] برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای 4a و 4b ۶۲

جدول ۳-۲۶. بار روی اتم های مختلف دو ایزومر Z - و E - در ایلیدهای 4c و 4a توسط روش های AIM , ChelpG و NBOred در سطح HF/6-31G(d,p) ۶۳

جدول ۳-۲۷. انرژی نسبی برای دو ایزومر Z - و E - ایلیدهای 4a و 4c با استفاده از تابع پایه HF\6-31G(D,P) و B3LYP/6-311++G(D,P) ۶۴

جدول ۳-۲۸. مقادیر $\rho \times 10^3$, $\nabla^2 \rho \times 10^3$ و هامیلتونی $H(r) \times 10^4$ برای ایزومرهای Z -4a و E -4a از ایلید 4a محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی. همه ی مقادیر بر حسب واحد اتمی می باشند. ۶۸

جدول ۳-۲۹. مقادیر $\rho \times 10^3$, $\nabla^2 \rho \times 10^3$ و هامیلتونی $H(r) \times 10^4$ برای ایزومرهای Z -4b و E -4b از ایلید 4b محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی. همه ی مقادیر بر حسب واحد اتمی می باشند. ۶۹

جدول ۳-۳۰. مهمترین پارامترهای هندسی شامل مقادیر $-H_{tot}/au$, ممان دوقطبی و پیوندهای هیدروژنی برای دو ایزومر Z - و E - از ایلیدهای 4a و 4b ۶۹

جدول ۳-۳۱. بار روی اتم های مختلف دو ایزومر Z - و E - در ایلیدهای 4b و 4a توسط روش های AIM , ChelpG و NBOred در سطح HF/6-31G(d,p) ۷۰

جدول ۳-۳۲. انرژی نسبی برای دو ایزومر Z - و E - ایلیدهای 4a و 4c با استفاده از تابع پایه HF/6-31G(D,P) و B3LYP/6-311++G(D,P) ۷۱

جدول ۳-۳۳. مقادیر $\rho \times 10^3$, $\nabla^2 \rho \times 10^3$ و هامیلتونی $H(r) \times 10^4$ برای ایزومرهای Z -4a و E -4a از ایلید 4a محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی. همه ی مقادیر بر حسب واحد اتمی می باشند... ۷۵

جدول ۳-۳۴. مقادیر $\rho \times 10^3$, $\nabla^2 \rho \times 10^3$ و هامیلتونی $H(r) \times 10^4$ برای ایزومرهای Z -4c و E -4c از ایلید 4c محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی. همه ی مقادیر بر حسب واحد اتمی می باشند... ۷۵

جدول ۳-۳۵. مهمترین پارامترهای هندسی شامل مقادیر $-H_{tot}/au$, ممان دوقطبی و پیوندهای هیدروژنی برای دو ایزومر Z - و E - از ایلیدهای 4a و 4c ۷۶

جدول ۳-۳۶. بار روی اتم های مختلف دو ایزومر Z - و E - در ایلیدهای 4c و 4a توسط روش های AIM , ChelpG و NBOred در سطح HF/6-31G(D,P) ۷۶

جدول ۳-۳۷. جابه جایی های شیمیایی δ / ppm و ثابت های کوپلاژ J / Hz برای تعدادی از گروه های عاملی در ایزومرهای Z -4a و E -4a بدست آمده از محاسبات ^{13}C NMR ۷۷

جدول ۳-۳۸. جابه جایی های شیمیایی δ / ppm و ثابت های کوپلاژ J / Hz برای تعدادی از گروه های عاملی در ایزومرهای Z -4a و E -4a بدست آمده از محاسبات 1H NMR ۷۸

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان شکل
۳	شکل ۱-۱. دوساختار رزونانسی در ایلیدهای فسفونیوم.....
۳-۱	شکل ۱-۳. واکنش بین دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات (دی متیل، دی اتیل، دی ترشیو بوتیل) با تری فنیل فسفین و C-H ، S-H ، N-H اسید برای تهیه ایلید پایدار فسفر.....
۳۲	

شکل ۳-۲. الف) واکنش بین تری فنیل فسفین ۱، دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات ۲ و ۲- مرکاپتو-۱- متیل ایمیدازول ۳ برای تشکیل ایلید پایدار فسفر ۴ (ب) دو ایزومر $Z-4a$ و $E-4a$ (به ترتیب، درصد محصول کمتر و درصد محصول بیشتر) از ایلید $4a$ ۳۶

شکل ۳-۳. الف) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین ها) در دو ایزومر هندسی $E-4a$ و $Z-4a$ از ایلید پایدار $4a$ (ب) قسمتی از گراف مولکولی شامل پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی در نقاط بحرانی (BCPs) برای دو ایزومر هندسی $E-4a$ و $Z-4a$ ۳۷

شکل ۳-۴. الف) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین ها) در دو ایزومر هندسی $E-4c$ و $Z-4c$ از ایلید پایدار $4c$ (ب) قسمتی از گراف مولکولی شامل پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی در نقاط بحرانی (BCPs) برای دو ایزومر هندسی $E-4c$ و $Z-4c$ ۳۸

جدول ۳-۴. مهمترین پارامترهای هندسی شامل مقادیر $-H_{tot}/au$ ، ممان دوقطبی و پیوندهای هیدروژنی برای دو ایزومر $Z-$ و $E-$ از ایلیدهای $4a$ و $4c$ ۴۱

جدول ۳-۵. پارامترهای چرخشی مهم مربوط به پیوندهای هیدروژنی [طول پیوندها (بر حسب انگستروم) و زاویه مربوط به آنها (بر حسب درجه)] برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای $4a$ و $4c$ ۴۲

شکل ۳-۵. الف) واکنش بین تری فنیل فسفین ۱، دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات ۲ و ۲- تیاژولین ۲- تیول ۳ برای تشکیل ایلید پایدار فسفر ۴ (ب) دو ایزومر $Z-4a$ و $E-4a$ (به ترتیب، درصد محصول کمتر و درصد محصول بیشتر) از ایلید $4a$ ۴۶

شکل ۳-۶. الف) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین ها) در دو ایزومر هندسی $E-4a$ و $Z-4a$ از ایلید پایدار $4a$ (ب) قسمتی از گراف مولکولی شامل پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی در نقاط بحرانی (BCPs) برای دو ایزومر هندسی $E-4a$ و $Z-4a$ ۴۸

شکل ۳-۷. الف) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین ها) در دو ایزومر هندسی $E-4c$ و $Z-4c$ از ایلید پایدار $4c$ (ب) قسمتی از گراف مولکولی شامل پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی در نقاط بحرانی (BCPs) برای دو ایزومر هندسی $E-4c$ و $Z-4c$ ۴۹

جدول ۳-۱۲. پارامترهای چرخشی مهم مربوط به پیوندهای هیدروژنی [طول پیوندها (بر حسب انگستروم) و زاویه مربوط به آنها (بر حسب درجه)] برای هر دو ایزومرهای Z و E از ایلیدهای $4a$ و $4c$ ۵۰

شکل ۳-۸. الف) واکنش بین تری فنیل فسفین ۱، دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات ۲ و دایمون-۱- ایل ۳ برای تشکیل ایلید پایدار فسفر ۴ (ب) دو ایزومر $E-4a$ و $Z-4a$ (به ترتیب، درصد محصول کمتر و درصد محصول بیشتر) از ایلید $4a$ ۵۷

شکل ۳-۹. الف) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین ها) در دو ایزومر هندسی $E-4a$ و $Z-4a$ از ایلید پایدار $4a$ (ب) قسمتی از گراف مولکولی شامل پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی در نقاط بحرانی (BCPs) برای دو ایزومر هندسی $E-4a$ و $Z-4a$ ۶۰

شکل ۳-۱۰. الف) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین ها) در دو ایزومر هندسی $E-4a$ و $Z-4a$ از ایلید پایدار $4a$ (ب) قسمتی از گراف مولکولی شامل پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی در نقاط بحرانی (BCPs) برای دو ایزومر هندسی $E-4a$ و $Z-4a$ ۶۱

شکل ۳-۱۱. الف) واکنش بین تری فنیل فسفین ۱، دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات ۲ و متیل کربامات ۳ برای تشکیل ایلید پایدار فسفر ۴ (ب) دو ایزومر $Z-4$ و $E-4$ (به ترتیب، درصد محصول بیشتر و درصد محصول کمتر) ۶۵

شکل ۳-۱۲. الف) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین ها) در دو ایزومر هندسی $E-4a$ و $Z-4a$ از ایلید پایدار $4a$. ب) قسمتی از گراف مولکولی شامل پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی در نقاط بحرانی (BCPs) برای دو ایزومر هندسی $E-4a$ و $Z-4a$ ۶۶

شکل ۳-۱۳. الف) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین ها) در دو ایزومر هندسی $E-4b$ و $Z-4b$ از ایلید پایدار $4b$. ب) قسمتی از گراف مولکولی شامل پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی در نقاط بحرانی (BCPs) برای دو ایزومر هندسی $E-4b$ و $Z-4b$ ۶۷

۳-۱۴. الف) واکنش بین تری فنیل فسفین ۱، دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات ۲ و ۲-مرکاپتو بنزوکسازول ۳ برای تشکیل ایلید پایدار فسفر ۴ ب) دو ایزومر Z - و E - (به ترتیب، درصد محصول کمتر و درصد محصول بیشتر) از ایلید ۴ ۷۱

شکل ۳-۱۵. الف) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین ها) در دو ایزومر هندسی $E-4a$ و $Z-4a$ از ایلید پایدار $4a$. ب) قسمتی از گراف مولکولی شامل پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی در نقاط بحرانی (BCPs) برای دو ایزومر هندسی $E-4a$ و $Z-4a$ ۷۲

شکل ۳-۱۶. الف) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین ها) در دو ایزومر هندسی $E-4c$ و $Z-4c$ از ایلید پایدار $4c$. ب) قسمتی از گراف مولکولی شامل پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی در نقاط بحرانی (BCPs) برای دو ایزومر هندسی $E-4c$ و $Z-4c$ ۷۳

فصل اول

شیمی تری فنیل فسفین ها و ایلیدهای فسفر

۱-۱- مقدمه

فسفر در سال ۱۹۶۹ میلادی توسط شیمیدانی آلمانی با نام هنینگ براند^۱ کشف شد. او در تلاش بود با تقطیر ادرار، نوعی عصاره حیاتی بدست آورد. سرانجام موفق شد به ماده سفیدی دست یابد که در تاریکی می درخشید [۱]. این ماده چون در دمای اتاق و در هوا فروخته می شد فسفر یعنی فروزان نام گرفت. فسفر یکی از عناصر ضروری است که معمولاً در طبیعت، در ترکیب با اکسیژن و بصورت فسفات وجود دارد. اکثر فسفات بدن در استخوان ها جای دارد، اما مولکول های حاوی فسفات (فسفو لیپیدها) نیز اجزای مهم غشاء های سلولی و لیپوپروتئین ها (مانند HDL و LDL) را تشکیل می دهند. فسفر یکی از عناصر سازنده DNA ، RNA و نیز ATP است و همچنین عنصر ضروری برای تمام سلول های زنده می باشد. ترکیبات سه تایی فسفر، فسفین ها به فرمول عمومی $P_2(X)$ با زاویه پیوند اندکی بیشتر از ۹۰ درجه و دارا بودن یک جفت الکترون آزاد، می تواند مانند یک باز لوئیس، در واکنش اسید و باز شرکت نماید. آن دسته از ترکیبات فسفر که پیوند P-C دارند، ترکیبات ارگانو فسفر^۲ یا کربو فسفر^۳ نامیده می شوند.

در این فصل به بررسی ترکیبات تری فنیل فسفین و اهمیت آنها در تهیه ایلیدهای فسفونیوم پرداخته می شود.

۱-۲- تری فنیل فسفین ها

تری فنیل فسفین ترکیب ارگانو فسفر متداولی با فرمول $P(C_6H_5)_3$ است که اغلب بصورت PPh_3 یا Ph_3P نوشته می شود. این ماده در سنتز ترکیبات آلی و آلی فلزی کاربرد گسترده ای دارد. در دمای اتاق بصورتی نسبتاً پایدار، بی رنگ و متبلور وجود دارد. در حلال های آلی غیر قطبی مانند بنزن و دی اتیل اتر حل می شود. این ماده شیمیایی باید در محل های دارای تهویه مطبوع و در زیر هود استفاده شود.

-
1. Hening Brand
 2. Organophosphorus
 3. Carbophosphorus

۱-۲-۱- تهیه تری فنیل فسفین

اگرچه این ماده گران قیمت نیست، اما می تواند در آزمایشگاه از واکنش تری کلرید فسفر با فنیل منیزیم برمید یا فنیل لیتیم تهیه شود.

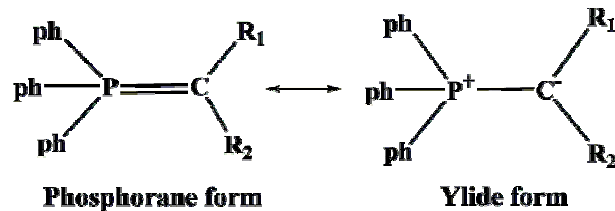
تری فنیل فسفین در صنعت از واکنش میان تری کلرید فسفر، کلرو بنزن و سدیم سنتز می شود [۲].
PPh₃ دارای ساختاری هرمی با آرایش کایرال و پروانه مانند سه حلقه فنیل است. به علت ازدحام فضایی گروه های حجیم فنیل، دارای زاویه مخروطی ۱۴۵° می باشد که حالت بینابین زاویه ۱۷۰° در P(C₆H₁₁)₃ و ۱۱۵° در P(CH₃)₃ است.

۱-۳-۱. ایلیدها

۱-۳-۱- ماهیت پیوند شیمیایی در این ترکیبات:

واژه آلمانی ایلید^۱ برای اولین بار در سال ۱۹۴۴ توسط ویتینگ مطرح شد، پیشوند yl نشانگر ظرفیت باز (عمل نکرده) فسفر است. همانطوری که در methyl، پسوند yl نشان دهنده این است که کربن یک ظرفیت دیگر برای برقراری پیوند دارد، id نشانگر آنیون بودن ایلید است همانطوری که برای آنیون R-C≡C⁻ از واژه Acetylid استفاده می شود.

ایلید مولکولی خنثی و دارای یک بار مثبت و یک بار منفی بر روی اتم های مجاور است. این مولکول ها در شیمی آلی بصورت واکنشگرها یا حد واسطه هایی واکنش پذیر عمل می کنند. یک ایلید اغلب به همراه ساختار رزونانسی پیوند دوگانه اش نمایش داده می شود:

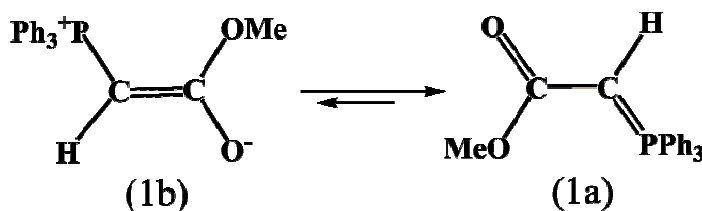


شکل ۱-۱. دوساختار رزونانسی در ایلیدهای فسفونیوم

توزیع واقعی الکترون در پیوند به کل ساختار مولکولی بستگی دارد [۳]. در فرم بالا، پیوند فسفر با کربن آلفا تا حدی خصلت دوگانه دارد. این خصلت دوگانه از همپوشانی اوربیتال کوچک ۲P کربن با اوربیتال ۳d فسفر ناشی می‌شود.

به هر حال این رزونانس مستلزم گسترش هشتایی روی اتم فسفر است، که در اثر رزونانس ایلید به ایلن تبدیل می‌شود که در ایلن فسفر ۱۰ الکترونه می‌شود که به علت دارا بودن اوربیتال ۳d می‌تواند لایه ظرفیت خود را گسترش دهد. مطالعات $^1\text{HNMR}$ ، $^{13}\text{CNMR}$ و $^{31}\text{PNMR}$ همه مؤید این هستند که ایلید فسفر بیشتر در فرم دو قطبی است، یعنی فرمی که بار مثبت و منفی در کنار هم قرار گرفته‌اند.

در روش تعیین ساختار بلوری معلوم شده است که طول پیوند P=C در این ترکیبات کوتاه است. به عنوان مثال در $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ ، طول پیوند فسفر-کربن 166°A است که ماهیت پیوند را بین ساده و دوگانه نشان می‌دهد، طیف IR بسیاری از ایلیدها جذبی در ناحیه $1200-1220\text{cm}^{-1}$ نشان می‌دهند که مربوط به کشش پیوند P=C است [۴]. از طرفی دیگر طیف IR بعضی از ایلیدها نشان می‌دهد که فرم ایلیدی این ترکیبات ارجح است. برای مثال در ترکیب (1a) فرکانس کششی C=O کمتر از مقدار معمول آن است، بنابراین بین دو ساختار (1a) و (1b) ساختار (1a) غالب است.



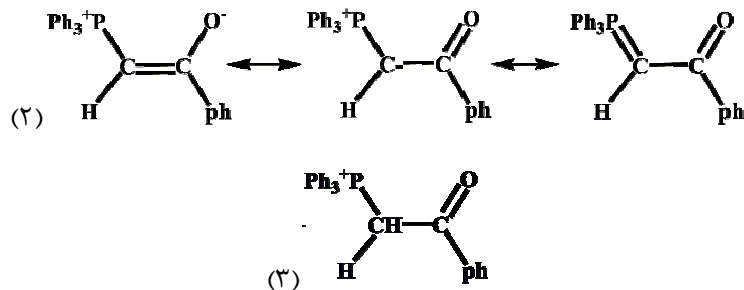
بیشتر ایلیدهای معمول شامل ایلیدهای فسفونیوم هستند، که در واکنش ویتیک جهت سنتز پیوند دوگانه از گروه‌های کربونیل‌دار استفاده می‌شود. ایلیدها می‌توانند پایدار یا ناپایدار باشند. ایلیدهای ناپایدار به آسانی با آلدئیدها و کتون‌ها واکنش می‌دهند، در حالیکه ایلیدهای پایدار فقط با آلدئیدها واکنش می‌دهند.

۱-۳-۲- ایزومری در ایلیدها

با وجود اینکه ایلیدهای فسفر از مدت‌ها پیش شناخته شده‌اند، اما استفاده چندانی از طیف بینی NMR برای مطالعه این ایلیدها به عمل نیامده است. بررسی آلفا-کربونیل ایلیدها به وسیله طیف سنجی $^1\text{HNMR}$ ،

ایزومرهای سیس و ترانس را نشان می دهد. که مشخص کننده وجود پیوند C-C با خصلت دوگانه است [۵ و ۶]. بستمن و اشنایدر^۱ کوپلاژ دوقلو P-H در چندین ایلید فسفونیوم را در دمای پایین گزارش دادند برای CO-CH₃, Ph₃P=CH- پیام دوتایی متاین در دمای ۲۸ °C در $\delta = 3/68$ قرار می گیرد ($^2J_{HP}=24.5\text{Hz}$), پیام دوتایی متاین در دمای بالا به یک پیام یکتایی تبدیل می شود [۷].

رنдал وجانسون^۲ طیف 1H NMR ترکیب بسیار خالص تری فنیل فسفونیوم فناسیلید (۲) را با توجه به جذب متاین به عنوان تابعی از دما و افزایش R، مورد آزمایش قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که وابستگی دمایی مهمی برای کوپلاژ P-H وجود ندارد (بر خلاف گزارشی که توسط بستمن و اشنایدر داده شده بود) [۸].



به هر حال مسلم است که اثر تبادل پروتون در اثر گرما به واسطه حضور اسید مزدوج فناسیلید (۳) ایجاد می شود. بدین معنی که پیام دوتایی متاین فناسیلید با افزایش دما روی هم نمی افتد، اما در اثر حضور یک منبع پروتون روی هم می افتد، وسعت روی هم افتادن این پیام ها تابعی از سرعت تبادل است.

اشنایدر و شرونیچ^۳ در سال ۱۹۶۷ گزارش کردند که پیام دوتایی متاین (CH₃)₃P=CH₂ با گرم کردن محلول ایلید تا ۱۰۰ °C و یا با افزایش منبع پروتون دهنده، به یک پیام یک تایی تبدیل می شود، روی هم افتادن به تبادل پروتون در هر دو نمونه مربوط می شود [۹]. اندازه کوپلاژ P-H متاین ($J_{HP}=24.5\text{Hz}$), در فناسیلید (۳) به طور قابل ملاحظه ای بزرگتر از اندازه کوپلاژ در اسید مزدوج آن می باشد و این ناشی از تغییر هیبریداسیون کربن آلفای نمک فسفونیوم از SP³ به SP² در ایلید می باشد بستمن و اشنایدر برای پروتون های Ph₃P=CH₂ کوپلاژی در حدود (۷ Hz) در دمای ۲۸ °C گزارش کردند و شرونیچ، نیز برای پروتون های متیلن (CH₃)₃P=CH₂ در دمای ۲۰ °C فقط ($J=6.9\text{Hz}$) ملاحظه کردند [۹].

1. Bestman - Schnider
2. Randall - Johnson