



دانشگاه پشاور و بلوچستان
تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد در گرایش شیمی آلی

عنوان:

بررسی واکنش های ترکیبات NH و CH اسید در حضور استرهای استیلنی در محیط آب

اساتید راهنما:

دکتر رضا حیدری

دکتر نورالله حاضری

استاد مشاور:

دکتر ملک طاهر مقصودلو

تحقیق و نگارش:

نام دانشجو: فرحناز براهوئی

تیرماه ۱۳۸۷

۱۰۷۵۱۴



دانشگاه سیستان و بلوچستان

تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب فرحناز براهویی تأیید 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: فرحناز براهویی

امضاء

بنام خدا

خدایا هر که هستم و به هر صفت که باشم ترا خواهم و به بندگی تو زیست کنم . خدایا شناختت برایم آرزوی بزرگ
ولیکن پنداری محال است. پس در ظلمت وجودم آفتاب روشنی و صفا و رستگاری بتابان و بر گناهان بسیار سنگینم
قلم عفو بکش که تو یاور درماندگان چون منی و این بنده حقیر اسیر بلایا و تشنه عظمت و پاکی وجودت .
ای تو همه چیز و من هیچ وای تو ماندنی و من فانی ، به رحمتت و به کرمیت ترا سوگند می دهم که دمی مرا در
سرای فانی و جهان باقی بی یار و یاور مگذاری.

تقدیم به عزیزانم

مادرم

که وجودش تجلی عشق و ایثار و از خود گذشتگی است.

روح پدرم

خواهر و برادرانم

که آسمان نگاه پر مهر شان شوق پیمودن این راه را در من زنده کرد.

سپاسی ناچیز از اساتید گرانمایه

سپاس ایزدمنان را

اکنون که به یاری خداوند توانا این پایان نامه به اتمام رسیده است از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر ملک طاهر مقصودلو ، دکتر رضا حیدری و دکتر نور الله حاضری که نقش موثر و تعیین کننده را در به ثمر رسیدن این پایان نامه داشتند ، تشکر و قدردانی می کنم.

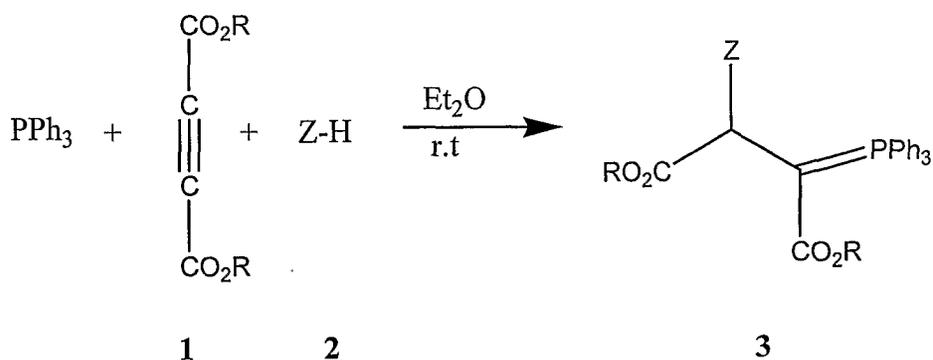
اساتیدی که نه تنها راهنمای علمی من بوده بلکه همچنین در این مدت افتخار شاگردی در محضر درس اخلاق ایشان را نیز داشته ام.

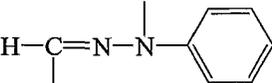
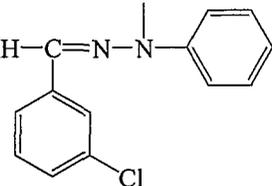
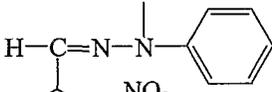
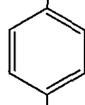
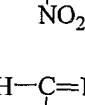
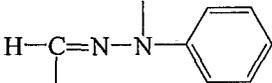
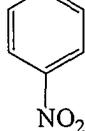
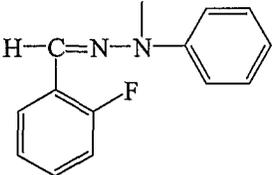
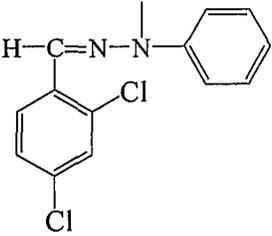
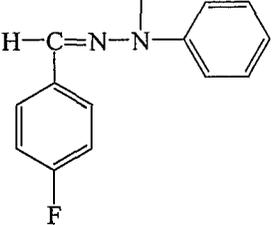
چکیده

ایلیدهای فسفر سیستمهای فعالی هستند که به عنوان واکنشگر در سنتز ترکیبات آلی در واکنشهای متعددی مورد استفاده قرار می گیرند. که مهمترین آنها واکنش ویتینگ است. روشهای متعددی برای تهیه ایلیدهای فسفر گزارش شده است.

در این پایان نامه واکنش هایی را بررسی می کنیم که در آن تری فنیل فسفین با استرهای استیلنی و مشتقات آلدئید فنیل هیدرازون از قبیل ۱- بنزیلیدین-۲- فنیل هیدرازین ، ۱- (۳- کلرو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین ، ۱- (۴- دی نیترو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین ، ۱- (۲- فنیل هیدرازین ، ۱- (۲- فلوئورو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین ، ۱- (۴- دی نیترو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین ، ۱- (۲- فنیل هیدرازین ، ۱- (۴- دی کلرو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین و ۱- (۴- فلوئورو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین در حلال دی اتیل اتر واکنش کرده و ایلیدهای پایدار را تولید می کنند. ساختار محصولات با استفاده از اطلاعات طیف بینی IR, ^1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR و طیف جرمی شناسائی شده است. طیف های محصولات نشان می دهد که ایلیدهای پایدار حاصل به صورت دو تا روتامر وجود دارد.

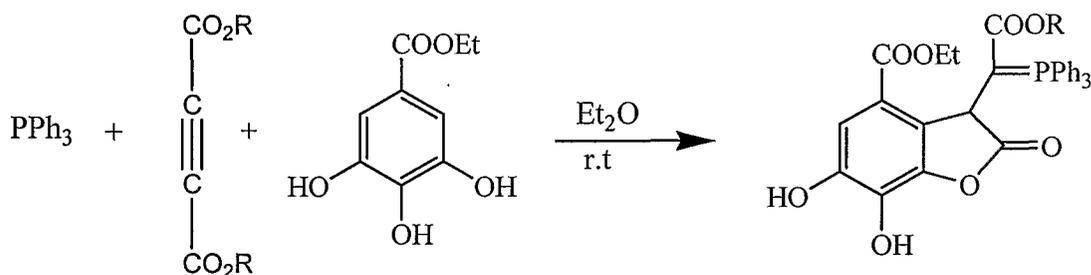
کلمات کلیدی: تری فنیل فسفین ، استرهای استیلنی ، آلدئید فنیل هیدرازون ، ایلید پایدار



3	Z	R	%Yield
a		Me	98
b		Et	98
c		Me	97
d		Me	98
e		Et	97
f		tBu	98
g		Et	98
h		tBu	98
i		Et	98
j		Me	98
k		Et	98

و همچنین واکنش هایی را بررسی می کنیم که در آن تری فنیل فسفین با استرهای استیلنی در مجاورت اتیل گالات در حلال دی اتیل اتر واکنش کرده و ایلیدهای پایداری را تولید می کنند. طیف های محصولات نشان می دهد که ایلیدهای پایدار حاصل به صورت یک روتامر وجود دارد.

کلمات کلیدی: تری فنیل فسفین ، استرهای استیلنی ، اتیل گالات ، ایلید پایدار



R	Yield%
Me	97
Et	95

و همچنین واکنش هایی را بررسی می کنیم که در آن تری فنیل فسفین با استرهای استیلنی در مجاورت ۲-تiazولین-۲-تیول ، ۱و۳-دی فنیل پروپان-۱و۳-دی اون ، ملدروم اسید و باربیتوریک اسید در محیط آب در حضور سدیم دو دسیل سولفات واکنش کرده و ایلیدهای پایدار فسفر و یا ترکیبات ۱و۴-دی یونیک را تولید می کنند.

کلمات کلیدی: تری فنیل فسفین ، استرهای استیلنی ، سدیم دو دسیل سولفات ، ایلید پایدار

فصل اول

مقدمه

۱	۱-۱- ترکیبات ارگانو فسفر
۲	۲-۱- خصوصیات مهم فسفین ها
۳	۳-۱- اهمیت و خصوصیات گروه فسفریل $P=O$
۶	۴-۱- واکنش میتسونوبو
۱۰	۴-۱-۱- واکنش میتسونوبو با الکلها
۱۱	۴-۱-۲- واکنش میتسونوبو در سنتز آریل استرها
۱۱	۵-۱- تهیه ایلیدهای فسفر
۱۱	۵-۱-۱- تهیه ایلیدهای فسفر از نمکهای فسفونیوم
۱۳	۵-۱-۲- سایر روشهای تهیه ایلیدهای فسفر
۱۵	۶-۱- ساختار و ماهیت پیوند شیمیایی در ایلیدها
۱۷	۷-۱- واکنش ایلید با آب
۱۷	۸-۱- ایلیدهای پایدار و ناپایدار
۱۹	۹-۱- ایزومری در ایلیدها
۲۳	۱۰-۱- باربیتوریک اسید و باربیتوراتها
۲۴	۱۱-۱- سنتز باربیتوراتها
۲۵	۱۱-۱-۱- روش مالون استر
۲۶	۱۱-۱-۲- روش سیانو استیک
۲۷	۱۱-۱-۳- روش اگزالیک استر
۲۸	۱۱-۱-۴- سنتز باربیتوراتهای N -متیله
۲۹	۱۲-۱- ملدروم اسید
۲۹	۱۳-۱- متدلوزی در سنتز ایلیدهای پایدار فسفر

۲۹	۱-۱۳-۱- استفاده از ترکیب حلال
۳۰	۱-۱۳-۲- واکنش در محیط بدون حلال
۳۱	۱-۱۳-۳- واکنش بر روی بسترهای جامد
۳۲	۱-۱۳-۴- واکنش در محیط آبی
۳۲	۱-۱۳-۴-۱- کاتالیزورهای انتقال فاز
۳۳	۱-۱۳-۴-۲- سورفکتانت
۳۵	۱-۱۳-۴-۳- سدیم دودسیل سولفات
۳۶	۱-۱۳-۴-۴- خواص فیزیکی سدیم دو دسیل سولفات
۳۷	۱-۱۴- بررسی برخی از واکنشهای استرهای استیلنی با تری فنیل فسفین در حضور ترکیبات NH, CH, SH و OH

.....

فصل دوم

.....

بخش تجربی

.....

بخش اول

.....

۴۸	۲-۱-۱- روش کار عمومی تهیه آلدئید فنیل هیدرازون ها
۴۹	۲-۱-۲- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از واکنش ۱- بنزیلیدین ۲- فنیل هیدرازین با استرهای استیلنی در مجاورت تری فنیل فسفین
۵۰	۲-۱-۳- دستگاه و مواد شیمیایی

- ۵۱ ۲-۱-۴- روش کار عمومی
- ۵۲ ۲-۱-۵- اطلاعات طیفی

بخش دوم

- ۵۴ ۲-۲-۱- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر از واکنش ۱- (۳-کلرو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین با استرهای استیلنی در مجاورت تری فنیل فسفین
- ۵۵ ۲-۲-۲- روش کار عمومی
- ۵۶ ۲-۲-۳- اطلاعات طیفی

بخش سوم

- ۵۷ ۲-۳-۱- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از واکنش ۱- (۲و۴-دی نیترو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین با استرهای استیلنی در مجاورت تری فنیل فسفین
- ۵۸ ۲-۳-۲- روش کار عمومی
- ۵۹ ۲-۳-۳- اطلاعات طیفی

بخش چهارم

- ۶۲ ۲-۴-۱- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از ۱- (۴- نیترو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین با استرهای استیلنی در مجاورت تری فنیل فسفین
- ۶۳ ۲-۴-۲- روش کار عمومی
- ۶۴ ۲-۴-۳- اطلاعات طیفی

بخش پنجم

۶۶ ۲-۵-۱- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از ۱-(۲-فلوئورو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین با استرهای
استیلنی در مجاورت تری فنیل فسفین

۶۷ ۲-۵-۲- روش کار عمومی

۶۸ ۲-۵-۳- اطلاعات طیفی

بخش ششم

۶۹ ۲-۶-۱- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از ۱-(۲و۴-دی کلرو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین با
استرهای استیلنی در مجاورت تری فنیل فسفین

۷۰ ۲-۶-۲- روش کار عمومی

۷۱ ۲-۶-۳- اطلاعات طیفی

بخش هفتم

۷۲ ۲-۷-۱- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از ۱-(۴-فلوئورو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین با استرهای
استیلنی در مجاورت تری فنیل فسفین

۷۳ ۲-۷-۲- روش کار عمومی

۷۴ ۲-۷-۳- اطلاعات طیفی

بخش هشتم

۷۵ ۲-۸-۱- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از اتیل گالات با استرهای استیلنی در مجاورت تری فنیل

فسفین

۷۷ ۲-۸-۲- روش کار عمومی

۷۸ ۲-۸-۳- اطلاعات طیفی

بخش نهم

۸۰ ۲-۹-۱- روش کار عمومی

۸۲ ۲-۹-۲- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از ۲- تیازولین -۲- تیول با استرهای استیلنی در مجاورت

تری فنیل فسفین

۸۴ ۲-۹-۳- اطلاعات طیفی

۸۶ ۲-۹-۴- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از ۱و۳- دی فنیل پروپان - ۱و۳- دی اون با استرهای

استیلنی در مجاورت تری فنیل فسفین

۸۸ ۲-۹-۵- اطلاعات طیفی

۹۰ ۲-۹-۶- واکنش استرهای استیلنی با ملدروم اسید در مجاورت تری فنیل فسفین که منجر به تولید

ترکیبات فسفر ۱و۴- دی یونیک می شود

۹۲ ۲-۹-۷- اطلاعات طیفی

۹۴ ۲-۹-۸- واکنش استرهای استیلنی با ۱و۳- دی متیل باربیتوریک اسید در مجاورت تری فنیل فسفین که

منجر به تولید ترکیبات فسفر ۱و۴- دی یونیک می شود

۹۶ ۲-۹-۹- اطلاعات طیفی

پیوست ها

صفحه	فهرست طیف ها
۹۸	۱- طیف ^1H NMR ایلید فسفر -۱- بنزیلیدین -۲- فنیل هیدرازین مشتق DMAD
۱۰۱	۲- طیف ^{31}P NMR ایلید فسفر -۱- بنزیلیدین -۲- فنیل هیدرازین مشتق DMAD
۱۰۳	۳- طیف ^{13}C NMR ایلید فسفر -۱- بنزیلیدین -۲- فنیل هیدرازین مشتق DMAD
۱۰۷	۴- طیف MASS ایلید فسفر -۱- بنزیلیدین -۲- فنیل هیدرازین مشتق DMAD
۱۰۸	۵- طیف IR ایلید فسفر -۱- بنزیلیدین -۲- فنیل هیدرازین مشتق DMAD
۱۰۹	۶- طیف ^1H NMR ایلید فسفر -۱- بنزیلیدین -۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD
۱۱۳	۷- طیف ^{31}P NMR ایلید فسفر -۱- بنزیلیدین -۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD
۱۱۵	۸- طیف ^{13}C NMR ایلید فسفر -۱- بنزیلیدین -۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD
۱۲۱	۹- طیف MASS ایلید فسفر -۱- بنزیلیدین -۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD
۱۲۲	۱۰- طیف IR ایلید فسفر -۱- بنزیلیدین -۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD
۱۲۳	۱۱- طیف ^1H NMR ایلید فسفر -۱- (۳- کلرو بنزیلیدین) -۲- فنیل هیدرازین مشتق DMAD
۱۲۶	۱۲- طیف ^{31}P NMR ایلید فسفر -۱- (۳- کلرو بنزیلیدین) -۲- فنیل هیدرازین مشتق DMAD
۱۲۸	۱۳- طیف ^{13}C NMR ایلید فسفر -۱- (۳- کلرو بنزیلیدین) -۲- فنیل هیدرازین مشتق DMAD
۱۳۴	۱۴- طیف MASS ایلید فسفر -۱- (۳- کلرو بنزیلیدین) -۲- فنیل هیدرازین مشتق DMAD
۱۳۵	۱۵- طیف IR ایلید فسفر -۱- (۳- کلرو بنزیلیدین) -۲- فنیل هیدرازین مشتق DMAD
۱۳۶	۱۶- طیف ^1H NMR ایلید فسفر -۱- (۲و۴- دی نیترو بنزیلیدین) -۲- فنیل هیدرازین مشتق DMAD
۱۳۹	۱۷- طیف ^{31}P NMR ایلید فسفر -۱- (۲و۴- دی نیترو بنزیلیدین) -۲- فنیل هیدرازین مشتق

	DMAD
۱۴۱	۱۸- طیف ^{13}C NMR ایلید فسفر -۱- (۴و۲- دی نیترو بنزلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DMAD
۱۴۶	۱۹- طیف MASS ایلید فسفر -۱- (۴و۲- دی نیترو بنزلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DMAD
۱۴۷	۲۰- طیف IR ایلید فسفر -۱- (۴و۲- دی نیترو بنزلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DMAD
۱۴۸	۲۱- طیف ^1H NMR ایلید فسفر -۱- (۴و۲- دی نیترو بنزلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD
۱۵۱	۲۲- طیف ^{31}P NMR ایلید فسفر -۱- (۴و۲- دی نیترو بنزلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD
۱۵۳	۲۳- طیف ^{13}C NMR ایلید فسفر -۱- (۴و۲- دی نیترو بنزلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD
۱۵۹	۲۴- طیف MASS ایلید فسفر -۱- (۴و۲- دی نیترو بنزلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD
۱۶۰	۲۵- طیف IR ایلید فسفر -۱- (۴و۲- دی نیترو بنزلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD DEAD
۱۶۱	۲۶- طیف ^1H NMR ایلید فسفر -۱- (۴و۲- دی نیترو بنزلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DTAD
۱۶۵	۲۷- طیف ^{31}P NMR ایلید فسفر -۱- (۴و۲- دی نیترو بنزلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DTAD
۱۶۷	۲۸- طیف ^{13}C NMR ایلید فسفر -۱- (۴و۲- دی نیترو بنزلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DTAD
۱۷۲	۲۹- طیف IR ایلید فسفر -۱- (۴و۲- دی نیترو بنزلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DTAD DTAD
۱۷۳	۳۰- طیف ^1H NMR ایلید فسفر -۱- (۴- نیترو بنزلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD
۱۷۷	۳۱- طیف ^{31}P NMR ایلید فسفر -۱- (۴- نیترو بنزلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD
۱۷۹	۳۲- طیف MASS ایلید فسفر -۱- (۴- نیترو بنزلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD DEAD

۱۸۰	۳۳- طیف IR ایلید فسفر-۱-(۴- نیترو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD
۱۸۱	۳۴- طیف $^1\text{H NMR}$ ایلید فسفر-۱-(۴- نیترو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DTAD
۱۸۴	۳۵- طیف $^{31}\text{P NMR}$ ایلید فسفر-۱-(۴- نیترو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DTAD
۱۸۵	۳۶- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ایلید فسفر-۱-(۴- نیترو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DTAD
۱۹۰	۳۷- طیف MASS ایلید فسفر-۱-(۴- نیترو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DTAD
۱۹۱	۳۸- طیف IR ایلید فسفر-۱-(۴- نیترو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DTAD
۱۹۲	۳۹- طیف $^1\text{H NMR}$ ایلید فسفر-۱-(۲- فلئورو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD
۱۹۶	۴۰- طیف $^{31}\text{P NMR}$ ایلید فسفر-۱-(۲- فلئورو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD
۱۹۸	۴۱- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ایلید فسفر-۱-(۲- فلئورو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD
۲۰۶	۴۲- طیف MASS ایلید فسفر-۱-(۲- فلئورو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD
۲۰۷	۴۳- طیف IR ایلید فسفر-۱-(۲- فلئورو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD
۲۰۸	۴۴- طیف $^1\text{H NMR}$ ایلید فسفر-۱-(۴و۲- دی کلرو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DMAD
۲۱۱	۴۵- طیف $^{31}\text{P NMR}$ ایلید فسفر-۱-(۴و۲- دی کلرو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DMAD
۲۱۳	۴۶- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ایلید فسفر-۱-(۴و۲- دی کلرو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DMAD
۲۱۷	۴۷- طیف MASS ایلید فسفر-۱-(۴و۲- دی کلرو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DMAD

۲۱۸	۴۸- طیف IR ایلید فسفر-۱-(۴و۲- دی کلرو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DMAD
۲۱۹	۴۹- طیف $^1\text{H NMR}$ ایلید فسفر-۱-(۴- فلوئورو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD
۲۲۳	۵۰- طیف $^{31}\text{P NMR}$ ایلید فسفر-۱-(۴- فلوئورو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD
۲۲۵	۵۱- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ایلید فسفر-۱-(۴- فلوئورو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD
۲۳۲	۵۲- طیف MASS ایلید فسفر-۱-(۴- فلوئورو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD
۲۳۳	۵۳- طیف IR ایلید فسفر-۱-(۴- فلوئورو بنزیلیدین)-۲- فنیل هیدرازین مشتق DEAD
۲۳۴	۵۴- طیف $^1\text{H NMR}$ ایلید فسفر اتیل گالات مشتق DMAD
۲۳۷	۵۶- طیف $^{31}\text{P NMR}$ ایلید فسفر اتیل گالات مشتق DMAD
۲۳۸	۵۷- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ایلید فسفر اتیل گالات مشتق DMAD
۲۴۲	۵۸- طیف IR ایلید فسفر اتیل گالات مشتق DMAD
۲۴۳	۵۹- طیف $^1\text{H NMR}$ ایلید فسفر اتیل گالات مشتق DEAD
۲۴۷	۶۰- طیف $^{31}\text{P NMR}$ ایلید فسفر اتیل گالات مشتق DEAD
۲۴۸	۶۱- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ایلید فسفر اتیل گالات مشتق DEAD
۲۵۴	۶۲- طیف IR ایلید فسفر اتیل گالات مشتق DEAD
۲۵۵	۶۳- طیف IR ایلید فسفر-۲- تیازولین-۲- تیول مشتق DMAD
۲۵۶	۶۴- طیف IR ایلید فسفر-۲- تیازولین-۲- تیول مشتق DEAD
۲۵۷	۶۵- طیف IR ایلید فسفر-۲- تیازولین-۲- تیول مشتق DTAD
۲۵۸	۶۶- طیف IR ایلید فسفر-۱و۳- دی فنیل پروپان - ۱و۳- دی اون مشتق DMAD
۲۵۹	۶۷- طیف IR ایلید فسفر-۱و۳- دی فنیل پروپان - ۱و۳- دی اون مشتق DEAD

فصل اول

مقدمه ای بر شیمی ترکیبات آلی فسفر