



پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

عنوان:

# مطالعه واکنش بین تری فنیل فسفین و دی آلکیل های استیلنی دی کربوکسیلات در حضور مشتقات آنیلین

اساتید راهنما:

دکتر نوراله حاضری

دکتر ملک طاهر مقصودلو

استاد مشاور:

دکتر عیسی یآوری

تحقیق و نگارش:

مریم فتاح پور

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

آبان ۱۳۸۹



## تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب **مریم فتاح پور** 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: **مریم فتاح پور**

امضاء

## بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان .....  
قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی آلی توسط دانشجو مریم فتاح پور تحت  
راهنمایی استاد پایان نامه نورالله حاضری / ملک طاهر مقصودلو 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.

(نام و امضاء دانشجو)

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

نام و نام خانوادگی	امضاء	تاریخ
استاد راهنما:	دکتر نوراله حاضری	
استاد راهنما:	دکتر ملک طاهر مقصودلو	
استاد مشاور:	دکتر عیسی یاوری	
داور ۱:	دکتر رضا حیدری	
داور ۲:	دکتر سید مصطفی حبیبی	
نماینده تحصیلات تکمیلی:	دکتر حمیده سراوانی	

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم

به پاس زحمت های بی دریغ شان

و برادرانم

که با رهاوردی از مهر و امید گرمی بخش زندگیم هستند

## سپاسگزاری

سپاس خدای را عزوجل

اکنون که به لطف خداوند مهربان این پایان نامه به سرانجام رسیده است جا دارد از اساتید گرانقدر جناب آقایان دکتر ملک طاهر مقصودلو و دکتر نوراله حاضری که راهنمایی این پایاننامه را برعهده داشتند، کمال تشکر و سپاسگزاری را داشته باشم.

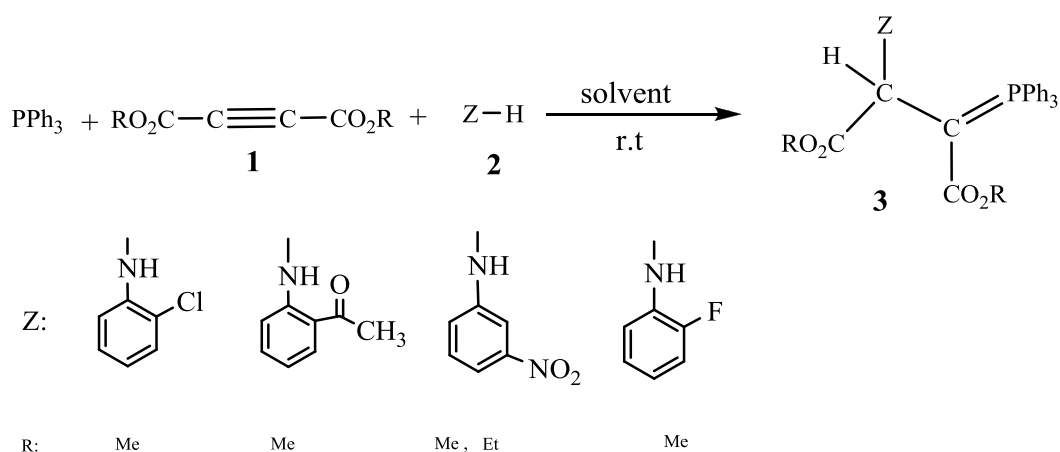
از استاد گرامی جناب آقای دکتر عیسی یوری به عنوان استاد مشاور اینجانب سپاسگزارم و همچنین بر خود لازم می دانم که از اساتید ارجمند جناب آقایان دکتر رضا حیدری و دکتر علی ابراهیمی به خاطر داوری و ارزیابی این پایان نامه کمال تشکر را داشته باشم. از نماینده تحصیلات تکمیلی سرکار خانم دکتر سراوانی سپاسگزارم.

در پایان از دوست عزیزم سرکار خانم زینب معصومی آسیابی که در این دوره افتخار همراهی با ایشان را داشتم کمال سپاسگزاری را داشته و همچنین از دانشجویان دوره دکترا آقایان محسن رستمی زاده، سید سجاد سجادی خواه، مجتبی لشکری، مرتضی ضیال‌الدینی و سرکار خانم خاطره خندان بارانی متشکرم و نیز از کلیه همکاران در آزمایشگاه تحقیقاتی آقایان امیر داودی، میثم رشید، مجید هادی زاده و علیرضا عابدی و همه عزیزانی که در لحظه به لحظه این دوره خاطرات خوبی در ذهن من جای گذاشتند تشکر بسیار دارم.

## چکیده:

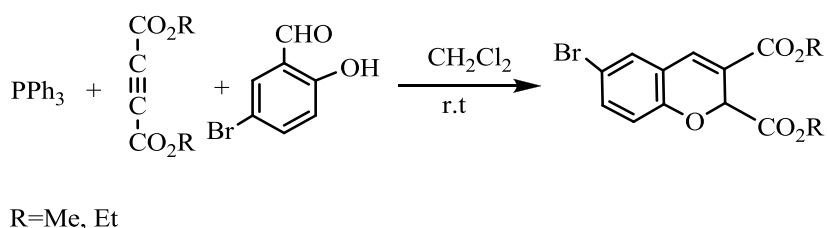
در این کار تحقیقاتی (۱) واکنش تری فنیل فسفین با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور ۲- کلروآنیلین، ۲- آمینواستوفنون، ۳- نیتروآنیلین و ۲- فلئوروآنیلین که منجر به سنتز ایلیدهای پایدار فسفر می شود مورد بررسی قرار گرفته است و ساختار محصولات با استفاده از اطلاعات طیف بینی IR،  $^1\text{H NMR}$ ،  $^{13}\text{C}$  NMR،  $^{31}\text{P NMR}$  و Mass شناسایی شده است.

**کلمات کلیدی:** دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات - تری فنیل فسفین - ایلیدهای فسفر



(۲) واکنش بین تری فنیل فسفین و استرهای استیلنی در حضور ۵- برمو ۲- هیدروکسی بنزالدهید تحت واکنش ویتیگ درون مولکولی منجر به سنتز وینیل شد. ساختار محصولات با استفاده از اطلاعات طیف بینی IR،  $^1\text{H NMR}$ ،  $^{13}\text{C NMR}$  و Mass شناسایی شده است.

**کلمات کلیدی:** دی متیل استیلن دی کربوکسیلات، تری فنیل فسفین، واکنش ویتیگ درون مولکولی



## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه
۱-۱	۱-۱- مقدمه
۲	۲-۱- فسفین‌ها
۳	۳-۱- واکنش‌های چندجزئی (MCRs)
۳	۱-۳-۱- هالوژناسیون الکلها با استفاده از (Triphenylphosphin- $CCl_4$ )
۴	۲-۳-۱- واکنش میتسونوبو
۵	۴-۱- ایلید
۶	۵-۱- نامگذاری ایلیدها
۷	۶-۱- ایلیدهای فسفر
۷	۱-۶-۱- ساختار و ماهیت پیوند شیمیایی در ایلیدها
۸	۷-۱- ایزومری در ایلیدها
۱۱	۸-۱- سنتز آلکلیدین فسفران‌ها
۱۱	۹-۱- پایداری ایلیدها
۱۲	۱۰-۱- تهیه ایلیدهای پایدار
۱۳	۱۱-۱- واکنش ایلیدهای پایدار
۱۳	۱-۱۱-۱- واکنش ایلیدهای پایدار با هالوژن‌ها
۱۵	۲-۱۱-۱- واکنش ایلیدهای پایدار با گروه نیتریل
۱۶	۱۲-۱- واکنش ایلیدها با (DMAD) در حلال بدون پروتون
۱۶	۱۳-۱- واکنش ایلیدها با (DMAD) در حلال پروتون‌دار
۱۶	۱۴-۱- کاربرد فسفونیوم ایلیدها
۱۷	۱۵-۱- واکنش ویتگ
۲۰	۱-۱۵-۱- افزایش ایلیدهای فسفر به آلدیدها وکتون‌ها
۲۱	۱۶-۱- اصلاح اشلوسر
۲۵	۱۷-۱- واکنش استرهای استیلنی با تری فنیل فسفین
C-۱۸-۱	۱-۱۸-۱- واکنش تری فنیل فسفین و استرهای استیلنی در مجاورت فتالیمید مالونات به عنوان یک
۲۵	H اسید
۲۵	۲-۱۸-۱- واکنش استرهای استیلنی با ایمیدازولیدین-۲- تیون در حضور تری فنیل فسفین
۲۵	۳-۱۸-۱- واکنش استرهای استیلنی با مشتقات ۲-مرکاپتو-۱-متیل ایمیدازول و ۲-تiazولین-۲-تیول در حضور تری فنیل فسفین
۲۵	۴-۱۷-۱- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از واکنش ۲-بنزوکسازولینون و ۲-مرکاپتوبنزوکسازول با تری فنیل فسفین در حضور استرهای استیلنی

۱۷-۵- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از واکنش فنوتیازین با تری فنیل فسفین در حضور استرهای استیلنی.....	۲۷
۱۷-۶- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر با استفاده از مشتقات فنیل هیدرازون.....	۲۸
۱۷-۷- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر شامل کلر و سولفور مشتق شده از ۶-کلرو-۲-بنزول تیول و ۲-کلرو فنوتیازین با تری فنیل فسفین در حضور استرهای استیلنی.....	۲۸
۱۸-۱- واکنش ویتینگ درون مولکولی.....	۲۹
۱۸-۱-۱- واکنش ویتینگ درون مولکولی ایلیدهای حاصل از NH - اسیدهای هتروسیکلیک و تری فنیل فسفین در حضور استرهای استیلنی .....	۲۹
۱۸-۲- واکنش درون مولکولی ویتینگ ایلید پایدار فسفر حاصل از واکنش استرهای استیلنی با تری فنیل فسفین در حضور ethyl 2-(1-naphthylamino)-2-oxoacetate .....	۲۹
<b>فصل دوم: بخش تجربی.....</b>	
۱-۲- مطالعه واکنش.....	۳۱
۲-۲- مکانیسم کلی سنتز ایلیدهای پایدار فسفر .....	۳۱
۳-۲- دستگاه و مواد شیمیایی.....	۳۲
۴-۲- روش کار عمومی.....	۳۳
۴-۲-۱- سنتز دی متیل ۲- (۲- کلرو فنیل آمینو) -۳- تری فنیل فسفورانیلیدن بوتان دی ات .....	۳۳
۴-۲-۲- سنتز دی متیل ۲- (۲- استو فنون فنیل آمینو) -۳- تری فنیل فسفورانیلیدن بوتان دی ات .....	۳۵
۴-۲-۳- سنتز دی متیل ۲- (۳- نیترو فنیل آمینو) -۳- تری فنیل فسفورانیلیدن بوتان دی ات و دی اتیل ۲- (۳- نیترو فنیل آمینو) -۳- تری فنیل فسفورانیلیدن بوتان دی ات.....	۳۷
۴-۲-۴- سنتز دی متیل ۲- (۲- فلوئورو فنیل آمینو) -۳- تری فنیل فسفورانیلیدن بوتان دی ات.....	۴۰
۴-۲-۵- مطالعه واکنش.....	۴۲
۴-۲-۵-۱- سنتز دی متیل ۶- برمو -۲H- کرومن- ۲ و ۳- دی کربوکسیلات و دی اتیل ۶- برمو -۲H- کرومن- ۲ و ۳- دی کربوکسیلات.....	۴۳
۴-۲-۵-۲- روش کار .....	۴۳
۴-۲-۵-۳- روش کار.....	۴۴
۴۵- نتیجه گیری .....	۴۵
۴۶- ضمیمه.....	۴۶
۱۴۰- مراجع.....	۱۴۰



## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان شکل
۳	شکل ۱-۱. تولید تری فنیل فسفین در صنعت.....
۳	شکل ۱-۲. هالوژناسیون الکل ها.....
۴	شکل ۱-۳. مکانیسم واکنش میتسونوبو.....
۵	شکل ۱-۴. تشکیل استر با روش میتسونوبو.....
۱۱	شکل ۱-۵. سنتز آلکلیدین فسفران ها.....
۱۳	شکل ۱-۶. تهیه ایلیدهای پایدار حاصل از واکنش ۲- کلرو اتیل استات با تری فنیل فسفین.....
۱۳	شکل ۱-۷. تهیه ایلید پایدار دی اتیل ۲-اکسو ۳- تری فنیل فسفورانیلیدن بوتان دی ادآت.....
	شکل ۱-۸. تهیه ایلید پایدار از واکنش تری فنیل فسفین با استرهای استیلنی فعال در حضور
۱۳	دی بنزوئیل متان.....
۱۴	شکل ۱-۹. واکنش ایلید پایدار با در گاز کلر حضور آب.....
۱۴	شکل ۱-۱۰. واکنش ایلید پایدار با برم در حضور آب.....
۱۵	شکل ۱-۱۱. تشکیل آلکن ها از طریق تشکیل یون هالونیوم.....
۱۵	شکل ۱-۱۲. واکنش ایلیدهای پایدار با گروه نیتریل.....
۱۶	شکل ۱-۱۳. واکنش ایلیدها با (DMAD) در حلال بدون پروتون.....
۱۶	شکل ۱-۱۴. واکنش ایلیدها با (DMAD) در حلال پروتون دار.....
۱۷	شکل ۱-۱۵. سنتز حد واسط اسکوالن با استفاده از فسفونیوم ایلیدها.....
۱۷	شکل ۱-۱۶. سنتز $\beta$ - کاروتن با استفاده از فسفونیوم ایلیدها.....
۱۸	شکل ۱-۱۷. واکنش ویتیک.....
۱۸	شکل ۱-۱۸. مکانیسم واکنش ویتیک.....
۱۹	شکل ۱-۱۹. نمونه نخستین واکنش ویتیکی که در سال ۱۹۵۳ توسط ویتیک و گسلا انجام شده است.....
۲۰	شکل ۱-۲۰. سنتز ویتامین A <sub>1</sub> به روش ویتیک.....
۲۱	شکل ۱-۲۱. تشکیل آلکن به روش ویتیک.....
۲۲	شکل ۱-۲۲. اصلاح اشلوسر.....
۲۳	شکل ۱-۲۳. مکانیسم اصلاح اشلوسر.....
۲۴	شکل ۱-۲۴. تولید مشتقات فسفران ها از فسفیت ها.....
۲۴	شکل ۱-۲۵. تهیه کتون از آمید از طریق واکنش ویتیک.....
۲۵	شکل ۱-۲۶. واکنش تری فنیل فسفین و استرهای استیلنی در مجاورت فتالیمید مالونات.....
۲۵	شکل ۱-۲۷. واکنش استرهای استیلنی با ایمیدازولیدین-۲- تیون در حضور تری فنیل فسفین.....
۲۶	شکل ۱-۲۸. واکنش استرهای استیلنی با مشتقات ۲-مرکاپتو-۱-متیل ایمیدازول و ۲-تيازولين-۲-تیول.....
۲۶	شکل ۱-۲۹. سنتز ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از واکنش فنوتیازین.....

- شکل ۱-۳۰. سنتز ایلیدهای پایدار فسفر با استفاده از مشتقات فنیل هیدرازون ..... ۲۷
- شکل ۱-۳۱. سنتز ایلیدهای پایدار فسفر شامل کلر و سولفور ..... ۲۸
- شکل ۱-۳۲. سنتز ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از واکنش ۲-بنزوکسازولینون و ۲-مرکاپتوبنزوکسازول ..... ۲۸
- شکل ۱-۳۳. واکنش ویتینگ درون مولکولی ایلیدهای حاصل از NH - اسیدهای هتروسیکلیک ..... ۲۹
- شکل ۱-۳۴. واکنش درون مولکولی ویتینگ ایلید پایدار فسفر حاصل از واکنش استرهای استیلنی با تری فنیل فسفین در حضور ethyl 2-(1-naphthylamino)-2-oxoacetate ..... ۲۹

## فصل اول

### مقدمه

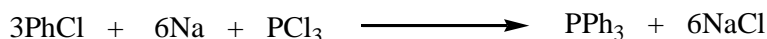
## ۱-۱- مقدمه

فسفر یکی از اعضای نافلز چندظرفیتی گروه نیتروژن می‌باشد که در سال ۱۶۶۹، یک آلمانی به نام هینگ براند با تخلیص، آن را از اوره جدا نمود. این عنصر به چندین شکل آلوتروپی در طبیعت یافت شده است و یکی از عناصر حیاتی برای زندگی ارگانیسم‌های طبیعی (ترکیب موجودات زنده) می‌باشد. با آن که بیش از ۲۰۰ سال از سنتز نخستین ترکیب آلی فسفر دار می‌گذرد، اما در طول سه دهه اخیر تنوع و کاربرد این ترکیبات بیش از هر زمان دیگری رشد و پیشرفت داشته است. در حال حاضر بررسی و پژوهش در خصوص سنتز و کاربرد این ترکیبات مورد توجه بسیاری از شیمیدان‌های جهان قرار گرفته است. متداولترین موارد استفاده از ترکیبات فسفر عبارتند از:

در کشاورزی برای تولید کود و علف کش و تولید انواع مختلف سموم فسفره آلی به عنوان حشره کش .  
در صنعت به عنوان نرم کننده و پایدارکننده، ضد اکسیداسیون، افزودنی های مواد نفتی، جاذب فلزات سنگین از پساب کارخانه ها، ساخت بسپارهای سنتزی، کندکننده آتش، ساخت سیمان و مواد نسوز .  
در ترکیبات دارویی شامل ضدسرطان‌ها، ضدویروس‌ها، ضدباکتری‌ها و عواملی برای درمان بیماری‌های استخوان.

## ۱-۲- فسفین‌ها

فسفین‌ها به دلیل داشتن جفت الکترون غیرپیوندی و دادن الکترون به مراکز الکتروفیل، بسیار واکنش پذیرند. مانند اغلب ترکیبات سه ظرفیتی فسفر این ترکیبات فعال بوده به طوری که مونو و دی آلکیل فسفین‌ها به سرعت اکسید می‌شوند و بخار تری اتیل فسفین نیز در هوا آتش می‌گیرد. در بین فسفین‌ها، آریل فسفین‌ها و به ویژه تری آریل فسفین‌ها بسیار پایدارند. تری فنیل فسفین به دلیل خاصیت نوکلئوفیلی و خصلت احیاءکنندگی به طور وسیعی در سنتز ترکیبات آلی کاربرد دارد. این ترکیب ارگانو فسفر در مجاورت هوا پایدار بوده و در حلال‌های آلی غیر قطبی مانند دی اتیل اتر حل می‌شود [۱ و ۲].  
تری فنیل فسفین در آزمایشگاه از واکنش فسفر تری کلرید با فنیل منیزیم برمید یا فنیل لیتیم ساخته می‌شود و در صنعت از واکنش فسفر تری کلرید با سدیم و کلروبنزن تولید می‌گردد.



شکل ۱-۱. تولید تری فنیل فسفین در صنعت

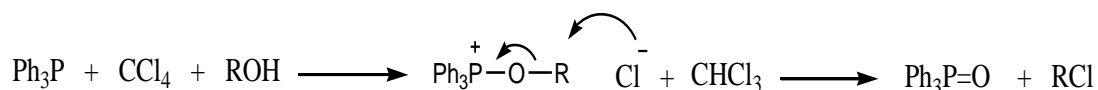
### ۳-۱- واکنش های چندجزئی (MCRs)<sup>۱</sup>

امروزه اهمیت و گسترش واکنش های چندجزئی بر هیچ شیمی‌دانی پوشیده نیست. استفاده از واکنش های چندجزئی تری فنیل فسفین، با توجه به تعداد زیاد ترکیبات در دسترس طرفداران زیادی را به خود جذب کرده است و به عنوان روشی سریع برای سنتز ترکیبات طبیعی و شبه طبیعی شناخته شده است. واکنش هایی که در آن بیش از دو ماده برای تشکیل محصول حضور دارند، به صورتی که اکثر اتم های مواد اولیه در محصول موجود باشند را واکنش چندجزئی گویند. این تعریف ساده برای تشخیص بین واکنش دو ترکیبی از واکنش های چند جزئی مناسب می باشد

واکنش های چند جزئی زیادی معرفی شده اند که در اینجا به اختصار هالوژناسیون الکل ها با استفاده از (Triphenylphosphin- CCl<sub>4</sub>) و واکنش میتسونوبو را معرفی می کنیم.

#### ۱-۳-۱- هالوژناسیون الکل ها با استفاده از (Triphenylphosphin- CCl<sub>4</sub>)

یک واکنش بسیار معمول، هالوژناسیون الکل ها به ذرات هالوآلکان مشابه می باشد. فسفین ها به طور گسترده در واکنش هایی از این نوع به کار می روند. به طوری که شکل گیری پیوند قوی P-O نیروی پیش برنده کلیدی برای شکل گیری هالوآلکان دلخواه می باشد.



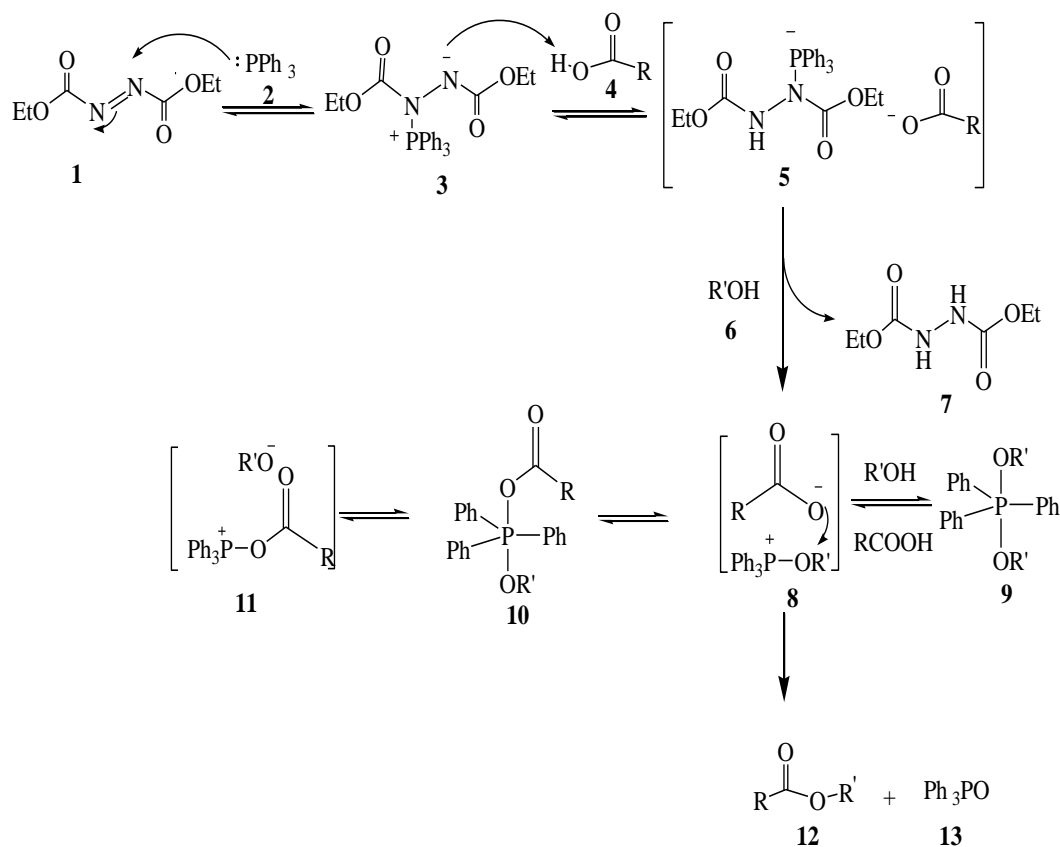
شکل ۱-۲. هالوژناسیون الکل ها

<sup>۱</sup> Multi component reactions

### ۱-۳-۲ واکنش میتسونوبو<sup>۱</sup>

واکنش میتسونوبو یک فرایند دو مرحله‌ای است که در آن یک الکل ابتدا به گروه ترک کننده بهتر نظیر (Cl, Br, I, OTs, OMs) تبدیل شده و سپس با یک ذره نوکلئوفیل مناسب واکنش می‌دهد. این رویکرد مستلزم دو مرحله مجزا است، در این حالت یک واکنش بسیار ملایم میانجیگری شده توسط فسفر (واکنش میتسونوبو) قادر به تبدیل مستقیم یک الکل به اتر یا استر مشابه می‌باشد. در این واکنش  $PPh_3$  و دی اتیل آزو دی کربوکسیلات (DEAD) با الکی که به عنوان الکتروفیل به کار می‌رود ترکیب شده و به این مخلوط نوکلئوفیل اضافه می‌گردد.

مکانیسم در ابتدا شامل افزایش فسفین به پیوند نسبتاً ضعیف  $N=N$  برای به دست آوردن یک آنیون است که به واسطه یک واحد استری پایدار می‌شود. بنابراین نوکلئوفیل نیتروژن تولید می‌شود و سپس پروتون ناشی از گروه هیدروکسیل کربوکسیلیک را جذب می‌کند. با پروتون زدایی کربوکسیلیک اسید جفت یون تولید می‌شود. یون کربوکسیلات با پروتون زدایی الکل تشکیل آلکوکسید می‌دهد [۳].

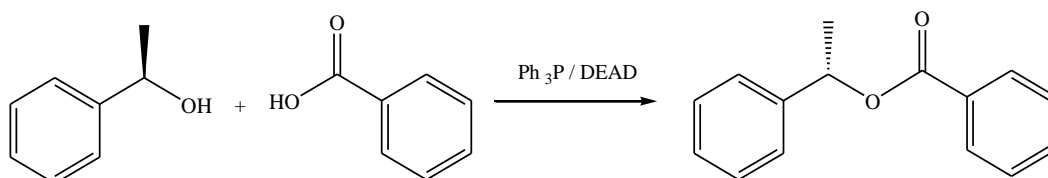


شکل ۱-۳. مکانیسم واکنش میتسونوبو

<sup>1</sup> Mitsunobu

الکوکسید بدین سان حملات به مرکز فسفر با بار مثبت را شکل داده و به طریق همزمان یک آنیون نیتروژن ثانویه که به وسیله یک واحد استری پایدار شده است را جایگزین می‌کند و یک کاتیون آلکوکسی فسفونیوم تولید می‌گردد.

این یک واکنش  $S_N2$  در مرکز فسفر است، آنیون نیتروژن پایدار شده به عنوان یک باز بر روی نوکلئوفیل عمل کرده یک پروتون جذب نموده و به این ترتیب آن را برای حمله نوکلئوفیلی بعدی در یک واکنش جانشینی در مرکز کربن  $\alpha$  مشتقات الکی آماده می‌سازد. فسفین اکسید محصولات دیگر واکنش می‌باشد. روی هم رفته پیوند پایدار C-O شکسته شده است. نظر به اینکه پیوند C-O اصلی در واکنش میتسونوبو از طریق یک مکانیسم  $S_N2$  شکسته می‌شود وارونگی در آن مرکز کربنی رخ داده و در واقع این روش برای تولید اترها یا استرها با وارونگی کانفیگوراسیون به کار می‌رود [۳].

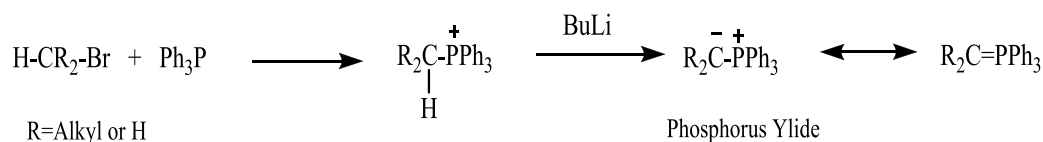


شکل ۱-۴. تشکیل اتر به روش میتسونوبو

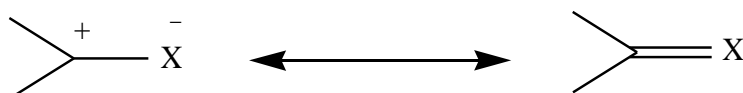
واکنش میتسونوبو یک واکنش بسیار متنوع بوده و به خوبی تبدیل موثر الکل‌ها به اترها و استرها را میانجیگری می‌نماید و می‌تواند برای تهیه آلکیل هالیدها به کار رود و یک رویکرد معمول برای به دست آوردن یدیدهای بسیار واکنش‌پذیر باشد.

#### ۱-۴-۴- ایلید

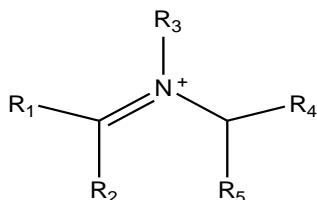
ایلید سیستمی است که در آن یک کربانیون مستقیماً به یک هترو اتم دارای بار مثبت متصل شده است [۴]. بیشتر ایلیدهای معمول ایلیدهای فسفونیوم هستند که در واکنش ویتینگ جهت سنتز پیوند دوگانه از گروه‌های کربونیل‌دار استفاده می‌شود و معمولاً به وسیله واکنش یک نمک فسفونیوم با یک باز مناسب ایجاد می‌گردند. از برهمکنش تری فنیل فسفین و یک الکیل هالید، نمک‌های فسفونیوم به دست می‌آیند که اغلب به وسیله واکنش با بازهای قوی نظیر  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{BuLi}$ ,  $\text{NaH}$  و  $\text{RNa}$  به ایلید تبدیل می‌شوند [۵].



سنتز اولین ایلید در سال ۱۸۹۴ توسط میکائیلیس و گیمبورن<sup>۱</sup> گزارش شد، اما ساختار پیشنهادی آن‌ها درست نبود [۶]، و بیشترین پیشرفت‌ها در این زمینه مربوط به پنجاه سال اخیر است.



انواع دیگری از ایلیدها، شامل ایلیدهای سولفونیوم و ایلیدهای سولفوکسونیوم هستند که به عنوان معرف جانسون-کری-چایکووسکی<sup>۲</sup> برای تهیه اپوکسیدها [۷] یا در نوآرایی استیونس<sup>۳</sup> [۸] استفاده می‌شود. همچنین ایلیدهای نیتروژن مانند ایلیدهای آزومتین با ساختار کلی زیر وجود دارند:



این ترکیبات میتوانند به عنوان کاتیون‌های ایمینیوم قرار گرفته در کنار یک کربانیون در نظر گرفته شوند. استخلاف‌های  $\text{R}_4$  ,  $\text{R}_5$  گروه‌های الکترون‌دهنده هستند. [۹].

تا قبل از کشف واکنش ویتینگ در سال ۱۹۵۳ کارهای مختلفی در این زمینه انجام شده بود. کشف واکنش ویتینگ مطالعه گسترده ایلیدهای فسفر و ترکیبات آلی فسفردار را سبب شد [۱۰].

### ۵-۱- نامگذاری ایلیدها

ایلیدهای فسفونیوم، به سه طریق نامگذاری می‌شوند:

الف) فسفونیوم آلکیلیدها

ب) فسفین-متیلن‌ها

<sup>1</sup> Michaelis - Gimborn

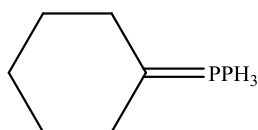
<sup>2</sup> Johnson- Corey- Chaykovsky reagent

<sup>3</sup> Stevens rearrangement



ج) فسفوران ها ( $\text{PH}_5$ )

برای مثال ترکیب (۱۴) به سه طریق نامگذاری می شود.



14

الف) تری فنیل فسفونیوم سیکلو هگزانیلید

ب) سیکلوهگزیلیدن تری فنیل فسفین

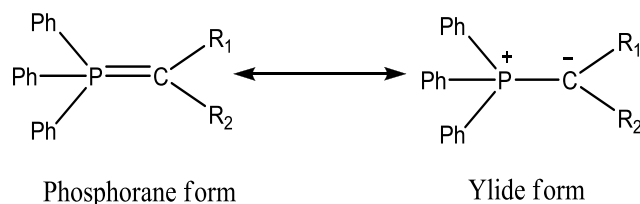
ج) تری فنیل فسفورانیل سیکلوهگزان

### ۱-۶- ایلیدهای فسفر

#### ۱-۶-۱- ساختار و ماهیت پیوند شیمیایی در ایلیدها

ایلیدهای فسفونیوم حامل گروه P-C بوده و معروفترین آنها تری فنیل فسفونیوم می باشد که آنها را می

توان به شکل زیر نشان داد:



در فرمول بالا پیوند فسفر با کربن آلفا تا حدی خصلت دوگانه دارد. این خصلت دوگانه از همپوشانی

اوربیتال کوچک 2p کربن با اوربیتال 3d فسفر ناشی می شود.

به هر حال این رزونانس مستلزم گسترش هشتتایی روی اتم فسفر است که در اثر رزونانس ایلید به ایلن

تبدیل می شود که در ایلن، فسفر ۱۰ الکترونه می شود که به علت دارا بودن اوربیتال 3d می تواند لایه ظرفیت

خود را گسترش دهد. مطالعات NMR همه مؤید این هستند که ایلید فسفر بیشتر در فرم دو قطبی است،

یعنی فرمی که بار مثبت و منفی در کنار هم قرار گرفته اند. در روش تعیین ساختار بلوری معلوم شده است که

طول پیوند فسفر - کربن در این ترکیبات کوتاه است. به عنوان مثال در  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ ، طول پیوند فسفر-

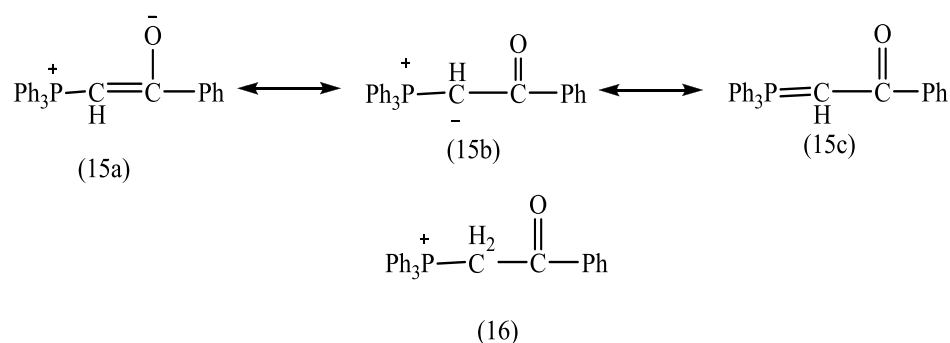
کربن  $^{13}\text{C}$  است که ماهیت پیوند را بین دوگانه و سه‌گانه نشان می‌دهد، طیف IR بسیاری از ایلیدها جذبی در ناحیه  $1220-1200\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهند که مربوط به کشش پیوند  $\text{P}=\text{C}$  است [۱۱].

### ۷-۱- ایزومری در ایلیدها

با وجود اینکه ایلیدهای فسفونیوم از مدت‌ها قبل شناخته شده‌اند، اما استفاده چندانی از طیف سنجی NMR برای مطالعه این ایلیدها به دست نیامده است. بررسی آلفاکربونیل ایلیدها به وسیله طیف‌سنجی  $^1\text{H}$  NMR، ایزومرهای سیس و ترانس را نشان می‌دهد، که مشخص‌کننده پیوند کربن-کربن با خصلت دوگانه است [۱۲ و ۱۳].

بستمن و اشنايدر<sup>۱</sup> کوپلاژ دو قلو P-H در چندین ایلید فسفونیوم را در دمای پایین گزارش دادند. برای  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ ، پیام دوتایی متین در دمای  $^{-28}^\circ\text{C}$  در  $\delta = 3/68$  قرار می‌گیرد (۵/۲۴ Hz)  $^2J_{\text{HP}}=$  پیام دوتایی متین در دمای بالا به یک پیام یکتایی تبدیل می‌شود [۱۴].

رنال و جانسون طیف  $^1\text{H}$  NMR ترکیب بسیار خالص تری فنیل فسفونیوم فناسیلید (۱۵c) را با توجه به جذب متین 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 (خلاف گزارشی که توسط بستمن و اشنايدر داده شده بود) [۱۵].

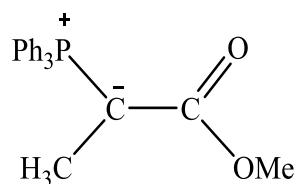


به هر حال مسلم است که اثر تبادل پروتون در اثر گرما به واسطه حضور اسید مزدوج فناسیلید (۱۶) ایجاد می‌شود، بدین معنی که پیام دوتایی متین فناسیلید با افزایش دما روی هم نمی‌افتد، اما در حضور یک منبع پروتون روی هم می‌افتد و وسعت روی هم افتادن این پیام‌ها تابعی از سرعت تبادل است.

<sup>1</sup> Bestman - schnider

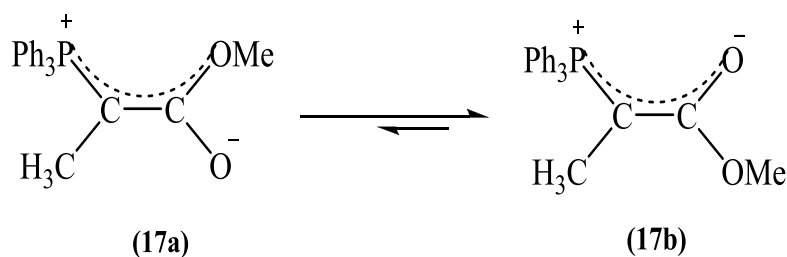
اشنایدر و ترونیچ در سال ۱۹۶۷ گزارش کردند که پیام دوتایی متین برای ترکیب  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  با گرم کردن محلول ایلید تا  $100^\circ\text{C}$  و یا با افزایش منبع پروتون دهنده، به یک پیام یکتایی تبدیل می‌شود، روی هم افتادن به تبادل پروتون در هر دو نمونه مربوط می‌شود [۱۶]. اندازه کوپلاژ P-H متاین (۵/۲۴ Hz)  $^2J_{\text{HP}}=$  در فناسیلید (۱۶) به طور قابل ملاحظه ای بزرگ تر از اندازه کوپلاژ در اسید مزدوج آن می‌باشد و این ناشی از تغییر هیبریداسیون کربن آلفای نمک فسفونیوم (۱۶) از  $sp^3$  به  $sp^2$  در ایلید (15c) می‌باشد. بستمن و اشنایدر برای پروتون های متیلن  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  کوپلاژی حدود (۷ Hz) در دمای  $28^\circ\text{C}$  گزارش کردند و اشنایدر و ترونیچ، نیز برای پروتون های متیلن  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  در دمای  $20^\circ\text{C}$  فقط (  $J= 6/9 \text{ Hz}$  ) ملاحظه کردند [۱۶].

رانداال و جانسون نتوانستند چرخش ممانعت شده حول پیوند کربن-کربن فناسیلید (۱۵c) را حتی در دمای پایین مانند  $60^\circ\text{C}$  اثبات کنند [۱۵]. ولی بستمن و همکارانش این شواهد را برای استر ایلید (۱۷) گزارش کردند [۱۳].



(17)

و با توجه به طیف NMR ایلید (۱۷) دریافتند که این مولکول به دو فرم ایزومر چرخشی وجود دارد:



(17a)

(17b)

پروتون های گروه متوکسی در  $20^\circ\text{C}$  دو پیام در  $1/3$  و  $3/6 \text{ ppm}$   $\delta$  می دهد که با افزایش دما این

پیام دوتایی به یک پیام یکتایی در  $3/3 \text{ ppm}$   $\delta$  دیده می شود.

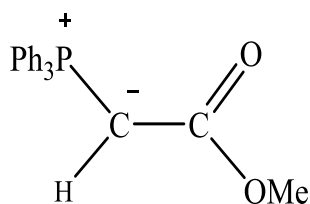
پروتون های متیل روی کربن آلفا یک پیام دوتایی در  $1/6 \text{ ppm}$   $\delta$  با (  $^2J_{\text{HP}}= 13/9 \text{ Hz}$  ) نشان

می دهد.

با کاهش دما از  $28^{\circ}\text{C}$  این پیام به یک پیام چهارتایی تبدیل می‌شود. پروتون های فنیلی هم در ppm  $7/9$  و  $7/3$  می‌آیند که تغییرات دما وابسته نیستند.

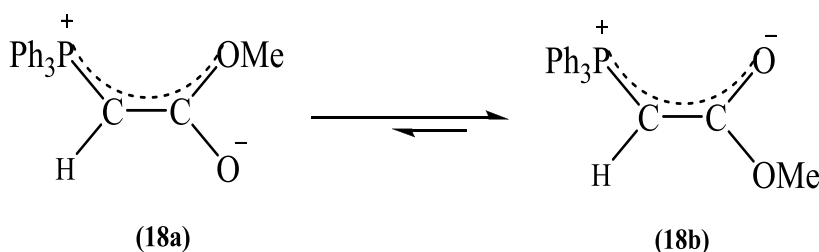
با توجه به این نتایج، پژوهشگران فوق به این نتیجه رسیدند که این تغییرات با فرض وجود دو شکل ایزومر چرخشی منطقی است. با توجه به نسبت پروتون‌های گروه متوکسی، نسبت این ایزومرهای چرخشی  $1:3$  می‌باشد.

همچنین طیف  $^1\text{H NMR}$  کربومتوکسی متیلن (۱۸) هم بررسی شده است [۱۲]. در دماهای  $60^{\circ}\text{C}$ ،  $31^{\circ}\text{C}$ ،  $37^{\circ}\text{C}$ ،  $42^{\circ}\text{C}$ ،  $48^{\circ}\text{C}$  در محلول  $\text{CDCl}_3$  گرفته شده است. در  $60^{\circ}\text{C}$  پروتون‌های متیل یک پیام دوتایی تیز نامساوی به نسبت  $1:2$  در  $3/43$  ppm و  $3/72$   $\delta$  نشان می‌دهند.



18

این پیام دوتایی با افزایش دما به یک پیام یکتایی تبدیل می‌شود. این مشاهده ناشی از تعادل وابسته به دما بین ایزومرهای هندسی (۱۸a) و (۱۸b) است که از چرخش ممانعت شده منتج می‌شود. انتظار می‌رود که به علت اثرات جاذبه یونی و همچنین الگوی جذب متاین ایزومر اصلی (۱۸b) باشد. جذب متاین ایلید استر خالص در  $60^{\circ}\text{C}$  به صورت یک جفت دوتایی است که شدت یکسان ندارند.



(18a)

(18b)

این پیوستگی به دلیل همان تعادل وابسته به دما بین (5a) و (5b) است. افزایش دما به  $48^{\circ}\text{C}$  موجب می‌شود این پیام چهارتایی در  $2/91$  ppm  $\delta$  با  $(^2J_{\text{HP}} = 21/5 \text{ Hz})$  به جذب متاین استر خالص نمی‌تواند از یک دوتایی به یک یکتایی با افزایش دما تبدیل شود.

اگر فرایند تبادل پروتون را برای فناسیلید در نظر بگیریم، روی هم افتادگی جذب متاین به یک یکتایی و کوپلاژ P-H که در گزارش بستمین و اشنايدر مشاهده نشده، قابل قبول می‌شود. با افزایش مقدار کمی (۰.۱٪) از