

بسمه تعالی



تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی

گرایش شیمی فیزیک

عنوان:

بررسی سینتیک و دینامیک $^1\text{HNMR}$ ایلیدهای

پایدار فسفر و فسفیت

استاد راهنما:

دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی

استاد مشاور:

دکتر ملک طاهر مقصود لو

تحقیق و نگارش:

شاهین نصیری

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

شهریور ۸۹

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان بررسی داینامیک و سنتیک ایلیدهای پایدار فسفر و فسفیت با استفاده از تکنیک $^1\text{HNMR}$ قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی فیزیک توسط دانشجو شاهین نصیری تحت راهنمایی 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.

شاهین نصیری

این پایان نامه ۸ واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ۸۹/۶/۲۸ توسط هیئت داوران بررسی و درجه به آن تعلق گرفت.

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



تعهد نامه اصالت اثر

اینجانب شاهین نصیری تایید می کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و بر 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:

امضاء

چکیده

در این پایان نامه، بررسی دینامیک و سینتیک ایلیدهای پایدار فسفر به عنوان محصول عمده از واکنش افزایشی ۱:۱:۱، بین تری فنیل فسفین و دی متیل استیلن دی کربوکسیلات با یک S-H یا N-H اسید قوی مانند ۲-مرکاپتو بنز ایمیدازول و ۲-مرکاپتو بنزوکسازول و ۲-ایندولینون در حضور تری فنیل فسفین و یا تری اتیل فسفیت مطالعه می شود. این ایلیدهای پایدار به صورت مخلوطی از ۲ ایزومر هندسی می باشند که در اثر چرخش محدود شده حول پیوند دوگانه کربن-کربن (C=C) به وجود می آیند. پارامترهای ترمودینامیکی و سینتیکی فعال سازی این اثر در طیف های دینامیک $^1\text{HNMR}$ ایلیدهای فسفر و فسفیت توسط معادله آیرینگ و گاتوفسکی محاسبه می شود. همچنین، سینتیک واکنش تعادلی در دو ایزومر E و Z در ایلیدهای پایدار فسفر برای اولین بار توسط تکنیک $^1\text{HNMR}$ مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که این تبدیل برای واکنشهای رفت و برگشت از معادله سرعت مرتبه اول پیروی می کند. علاوه بر این، ایزومر E از پایداری بیشتری نسبت به ایزومر Z برخوردار است.

کلمات کلیدی ۲-ایندولینون، تری اتیل فسفیت، دی متیل استیلن دی کربوکسیلات، دینامیک $^1\text{HNMR}$ ،

۲-مرکاپتو بنزوکسازول و ۲-مرکاپتو بنز ایمیدازول.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل ۱.....	۱
۱-۱- تعریف ایلیدها وساختار آنها.....	۲
۲-۱- فسفروواکنشهای مربوط به آن.....	۲
۳-۱- ترکیبات ارگانو فسفین.....	۵
۴-۱- تهیه ایلیدها فسفر از نمکهای فسفونیوم.....	۶
۵-۱- سایر روشهای تهیه ایلیدهای فسفر.....	۷
۱-۵-۱- ایلیدهای فسفر با استخلاف هالوژن در موقعیت آلفا.....	۷
۲-۵-۱- افزایش مایکل به نمکهای فسفونیوم.....	۸
۳-۵-۱- نمکهای سیکلو پروپیل فسفونیوم.....	۸
۶-۱- روشهای تهیه ایلیدهای فسفر و ایلیدهای فسفیت.....	۸
۱-۶-۱- واکنش استرهای استیلنی با استانیلید و مشتقات آن در حضور تری فنیل فسفین.....	۸
۲-۶-۱- استانیلید و مشتقات آن در سنتز ایلیدهای فسفر.....	۸
۳-۶-۱- واکنش استرهای استیلنی با استانیلید و مشتقات آن در حضور تری اتیل فسفیت.....	۹
۴-۶-۱- واکنش مشتقات بنزوکسازیلون با استرهای استیلنی در حضور تری فنیل فسفیت.....	۹
۷-۱- واکنش سنتز ایلیدها در دانشگاه سیستان و بلوچستان.....	۱۰
۸-۱- تعدادی از بررسی های سنتیکی انجام شده بر روی واکنش سنتز ایلیدها.....	۱۱
مراجع.....	۱۳
فصل دوم.....	۱۶

۱۷	۱-۲-دینامیک NMR.....
۱۹	۲-۲-کوالسنس ^۱ (هم آمیزی).....
۲۲	۳-۲-اندازه‌گیری سرعت واکنش.....
۲۳	۴-۲-واکنش‌های برگشت پذیر مرتبه اول.....
۲۴	۵-۲-واکنش‌های برگشت پذیر مرتبه دوم.....
۲۶	۶-۲-ایزومرهای هندسی.....
۲۸	مراجع:.....
۳۰	فصل سوم (بخش تجربی).....
۳۱	۱-۳- مطالعه دینامیک NMR ایلیدهای پایدار فسفر.....
۳۱	۲-۳-دستگاهها و مواد شیمیایی.....
	۳-۳- اندازه‌گیری سد انرژی چرخشی حول پیوند C=C و پیوند C-C در ترکیب دی متیل-۲- (۲- مرکاپتو بنزوایمیدازول-S-ایل)-۳- (تری فنیل فسفر اتیلیون) سوکسینات.....
	۳-۳-۱- بررسی طیفی مولکول دی متیل-۲- (۲- مرکاپتو بنزوایمیدازول-S-ایل)-۳- (تری فنیل فسفر اتیلیون) سوکسینات.....
۳۲	۳-۳-۲- بررسی دینامیک ترکیب دی متیل-۲- (۲- مرکاپتو بنزوایمیدازول-S-ایل)-۳- (تری فنیل فسفر اتیلیون) سوکسینات در دمای بالا.....
	۳-۳-۳- بررسی دینامیک ترکیب دی متیل-۲- (۲- مرکاپتو بنزوایمیدازول-S-ایل)-۳- (تری فنیل فسفر اتیلیون) سوکسینات در دمای پایین.....
	۴-۳- اندازه‌گیری سد انرژی چرخشی حول پیوند C=C و پیوند C-C در ترکیب دی متیل-۲- (۲- مرکاپتو بنزوکسازول-۳- ایل)-۳- (تری فنیل فسفانیلیدن)- بوتان دیوآت.....
۳۱	۴-۳-۱- سنتز ترکیب دی متیل-۲- (۲- مرکاپتو بنزوکسازول-۳- ایل)-۳- (تری فنیل فسفانیلیدن)- بوتان دیوآت.....

1.Coalescence

۳-۴-۲- دینامیک ترکیب دی متیل - ۲ - (۲- مرکاپتو بنزوکسازول - ۳ - ایل) - ۳ - (تری فنیل فسفانیلیدن) - بوتان دیوات در دمای پایین ..	۳۴.....
۳-۴-۳- بررسی دینامیک ترکیب دی متیل - ۲ - (۲- مرکاپتو بنزوکسازول - ۳ - ایل) - ۳ - (تری فنیل فسفانیلیدن) - بوتان دیوات در دمای بالا.....	۳۶.....
۳-۵- اندازه گیری سد انرژي چرخش حول پیوند C=C و C-C و C-N در دی متیل - ۲ - (N-۲- مرکاپتوبنزوکسا زول - L- ایل) - ۳ - (تری اکسی فسفوران ایلیدن) - بوتان دیوات.....	۴۲.....
۳-۵-۱- بررسی طیفی ترکیب دی متیل - ۲ - (N-۲- مرکاپتوبنزوکسازول - L- ایل) - ۳ - (تری اکسی فسفوران ایلیدن) - بوتان دیوات.....	۴۳.....
۳-۵-۲- بررسی دینامیک دی متیل - ۲ - (N-۲- مرکاپتوبنزوکسازول - L- ایل) - ۳ - (تری اکسی فسفوران ایلیدن) - بوتان دیوات در دمای بالا.....	۴۴.....
۳-۵-۳- بررسی دینامیک دی متیل - ۲ - (N-۲- مرکاپتوبنزوکسازول - L- ایل) - ۳ - (تری اکسی فسفوران ایلیدن) - بوتان دیوات در ناحیه (C-N) و در دمای پایین.....	۴۵.....
۳-۵-۴- دینامیک دی متیل - ۲ - (N-۲- مرکاپتوبنزوکسازول - L- ایل) - ۳ - (تری اکسی فسفوران ایلیدن) - بوتان دیوات در ناحیه ایلیدی و در دمای پایین.....	۴۷.....
۳-۶- اندازه گیری سرعت واکنش.....	۴۸.....
۳-۶-۱- سینتیک تبدیل ایزومرهای Z و E دی متیل - ۲ - (۲- مرکاپتو بنزوایمیدازول - S- ایل) - ۳ - (تری فنیل فسفر اتیلیون) سوکسینات با استفاده از تکنیک ¹ H NMR.....	۴۸.....
۳-۷- مطالعه سنتیک ایلیدهای پایدار فسفر.....	۴۸.....
نتیجه گیری:	۵۵.....
مراجع:	۵۸.....
طیفاها.....	۶۱.....

فهرست جدول ها

صفحه

عنوان جدول

- جدول ۳-۱. محاسبات پارامترهای فعال سازی حاصل از بررسی دینامیک روتامر M (دینامیک مربوط به هیدروژن گروه متوکسی + دینامیک ناحیه ایلیدی) در اثر چرخش آهسته حول پیوند C-C.....۳۴
- جدول ۳-۲. محاسبات پارامترهای فعال سازی حاصل از بررسی دینامیک روتامر m (دینامیک ناحیه ایلیدی + دینامیک مربوط به هیدروژن گروه متوکسی) در اثر چرخش آهسته حول پیوند C-C.....۳۶
- جدول ۳-۳. شامل دمای هم آمیزی (T_c)، ثابت سرعت (k_c)، شیفتهای شیمیایی (δ)، اختلاف شیفتهای شیمیایی ($\Delta\delta$) و پارامترهای فعال سازی $\Delta G^\#$ ، $\Delta H^\#$ ، $\Delta S^\#$ و E_a ترکیب دی متیل -۲- (۲- مرکاپتو بنزوکسازول -۳- ایل) -۳- (تری فنیل فسفانیلیدن) - بوتان دیوآت.....۳۷
- جدول ۳-۴. محاسبات پارامترهای فعال سازی حاصل از بررسی دینامیک روتامر M و m (دینامیک مربوط به هیدروژن گروه متوکسی + دینامیک ناحیه ایلیدی) در اثر چرخش سریع حول پیوند دو گانه C-C.....۴۰
- جدول ۳-۵. محاسبات پارامترهای فعال سازی حاصل از بررسی دینامیک روتامر M (دینامیک ناحیه ایلیدی + دینامیک مربوط به هیدروژن گروه متوکسی) در اثر چرخش آهسته حول پیوند C-C.....۴۱
- جدول ۳-۶. محاسبات پارامترهای فعال سازی حاصل از بررسی دینامیک روتامر m (دینامیک ناحیه ایلیدی + دینامیک مربوط به هیدروژن گروه متوکسی) در اثر چرخش آهسته حول پیوند C-C.....۴۲
- جدول ۳-۷. محاسبات پارامترهای فعال سازی حاصل از بررسی دینامیک روتامر M و m (دینا میک ناحیه ایلیدی+ دینامیک مربوط به هیدروژن گروه متوکسی) در اثر چرخش سریع حول پیوند دو گانه C-C.....۴۵
- جدول ۳-۸. محاسبات پارامترهای فعال سازی حاصل از بررسی دینامیک روتامر M (دینامیک مربوط به هیدروژن گروه متوکسی و اتوکسی) در اثر چرخش آهسته حول پیوند یگانه (C-N).....۴۶
- جدول ۳-۹. محاسبات پارامترهای فعال سازی حاصل از بررسی دینامیک روتامر m (دینا میک مربوط به هیدروژن گروه متوکسی و اتوکسی) در اثر چرخش آهسته حول پیوند یگانه (C-N) دردمای پایین.....۴۶
- جدول ۳-۱۰. محاسبات پارامترهای فعال سازی حاصل از بررسی دینامیک روتامر M (دینا میک مربوط به هیدروژنهای ناحیه ایلیدی) در اثر چرخش آهسته حول پیوند یگانه (C-C) دردمای پایین.....۴۷
- جدول ۳-۱۱. محاسبات پارامترهای فعال سازی حاصل از بررسی دینامیک روتامر m (دینا میک مربوط به

هیدروژنهای ناحیه ایلیدی) در اثر چرخش آهسته حول پیوند یگانه (C-C) در دمای پایین..... ۴۷

جدول ۳-۱۲. مقادیر غلظت ایزومر E در فاصله های زمانی یکسان در دمای 30°C (303k)..... ۴۹

جدول ۳-۱۳. مقادیر پارامترهای k_1 , k_{-1} , K_e و $(k_1 + k_{-1})$ برای واکنشهای برگشت پذیر در چندین

دما..... ۵۱

جدول ۳-۱۴. پارامترهای ترمودینامیکی برای فرآیند تبدیلی میان دو ایزومر چرخش مرحله دوم (j)

واکنش تعادلی (شکل ۳)..... ۵۳

جدول ۳-۱۵. پارامترهای فعال سازی برای فرآیند تبدیلی میان دو ایزومر چرخشی مرحله دوم (j)

واکنش تعادلی (شکل ۳-۸)..... ۵۴

جدول ۳-۱۶. پارامترهای فعال سازی و سینتیکی برای فرآیند تبدیلی میان دو ایزومر چرخشی مرحله دوم

(j) واکنش تعادلی (شکل ۳-۸)..... ۵۴

جدول ۳-۱۷. فراوانی ایزومرهای Major و minor حاصل از رابطه بولتزمن و سنتز، در ترکیب دی متیل-

۲- (۲- مرکاپتو بنزوایمیدازول-S-ایل)-۳- (تری فنیل فسفر اتیلیون) سوکسینات..... ۵۶

فهرست شکل ها

عنوان شکل	صفحه
شکل ۱-۱. واکنش هسته دوستی ترکیبات فسفر سه ظرفیتی.....	۳
شکل ۱-۲. واکنش فسفر سه ظرفیتی با دی ان ها.....	۴
شکل ۱-۳. واکنش الکترون دوستی از ترکیبات فسفر پنج ظرفیتی.....	۴
شکل ۱-۴. واکنش فسفین های نوع اول، دوم، سوم با اکسیژن هوا.....	۵
شکل ۱-۵. تهیه تری فنیل فسفین در صنعت.....	۶
شکل ۱-۶. تهیه ایلیدهای فسفر از نمکهای فسفونیوم.....	۶
شکل ۱-۷. تهیه ایلیدهای فسفر با استخلافهای هالوژن در موقعیت آلفا.....	۷
شکل ۱-۸. تهیه ایلیدهای فسفر از نمک وینیل تری فسفونیوم.....	۸
شکل ۱-۹. تهیه ایلیدهای فسفر از نمک سیکلو پروپیل فسفونیوم.....	۸
شکل ۱-۱۰. واکنش استرهای استیلنی با استانیلید و تشکیل ایلید فسفر.....	۸
شکل ۱-۱۱. استانیلید و مشتقات آن.....	۹
شکل ۱-۱۲. واکنش استرهای استیلنی با استانیلید در حضور تری اتیل فسفیت و تشکیل ایلید فسفیت.....	۹
شکل ۱-۱۳. واکنش بنزوکسازیلون با استرهای استیلنی در حضور تری فنیل فسفیت.....	۱۰
شکل ۱-۱۴. سنتز ایلیدها با استفاده از اکسیمها و تری فنیل فسفیت.....	۱۰
شکل ۱-۱۵. بررسی مکانیسم سنتزو سرعت ایلید پایدار حاصل از واکنش 6O^3 دی برمو کربازول با استرهای استیلنی در حضور تری فنیل فسفین.....	۱۱
شکل ۱-۱۶. بررسی مکانیسم سنتزو سرعت ایلید پایدار حاصل از واکنش 5O^3 دی متیل پیرازول با استرهای استیلنی در حضور تری فنیل فسفین.....	۱۱
شکل ۲-۱-۲. مطالعه فرایندهای تبدیلی چند ترکیب با NMR.....	۱۸
شکل ۲-۲. طیف $^1\text{HNMR}$ یک سیستم تبدیلی با جمعیت مساوی هسته های A و B.....	۲۱
شکل ۲-۳. طیف $^1\text{HNMR}$ یک سیستم تبدیلی با جمعیت نامساوی هسته های A و B.....	۲۱
شکل ۲-۴. واکنش سنتز ایلید فسفر.....	۲۶
شکل ۲-۵. مکانیسم تشکیل ایلید فسفر.....	۲۷
شکل ۲-۶. تبادل بین ۲ فرم ایزومری (Z,E).....	۲۷
شکل ۳-۱. سنتز واکنش بین دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (۱) و ۲-مرکاپتو بنزوکسازول (۲) در حضور تری فنیل فسفین (۳) برای ایجاد ایلید فسفر (۴).....	۳۲
شکل ۳-۲. فرآیند تبدیلی میان دو ایزومر چرخشی (Z-۳) و (E-۳).....	۳۲

فرآیند چرخشی محدود شده (III, 183 K) حول پیوند یگانه C-C [Entry (a)]. (b) فرآیند چرخشی محدود شده (IV, 185 K) حول پیوند یگانه C-C [Entry (b)]. (c) فرآیند چرخشی محدود شده (e, 336 K) حول پیوند دوگانه ۳۳

شکل ۳-۴. سنتز واکنش بین دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (۱) و ۲- ایندولینول (۲) در حضور تری فنیل فسفین برای ایجاد ایلید فسفر (۳)..... ۳۷

شکل ۳-۵. تبادل بین ۲ فرم ایزومر چرخشی (۳-Z) و (۳-E)..... ۳۸

شکل ۳-۶. (a) چرخش حول پیوند یگانه C-C در دمای (III, 194 K). (b) چرخش حول پیوند یگانه C-C در دمای (IV, 195 K). (c) چرخش حول پیوند دوگانه C-C در دمای (e, 345K)..... ۳۹

شکل ۳-۷. سنتز واکنش بین دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (۱) و ۲- مرکاپتو بنزوکسازول (۲) در حضور تری اتیل فسفیت برای ایجاد ایلید فسفیت (۳)..... ۴۲

شکل ۳-۸. تبادل بین ۲ فرم ایزومری E,Z به یکدیگر..... ۴۳

شکل ۳-۹. (a) چرخش حول پیوند یگانه C-N در دمای (III, 237 K). (b) چرخش حول پیوند یگانه C-N در دمای (IV, 242 K). (c) چرخش حول پیوند یگانه C-C در دمای پایین تر از (VI), (236 K) (e) چرخش حول پیوند دوگانه C-C در دمای (I, I, 294 K)..... ۴۴

شکل ۳-۱۰. (i) سنتز واکنش بین دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (۱) و ۲- مرکاپتو بنزوایمیدازول (۲) در حضور تری فنیل فسفین برای ایجاد ایلید فسفر (۳)..... ۴۸

شکل ۳-۱۱. نمودار $\ln(M-X)$ بر حسب زمان (t) برای واکنشهای رفت و برگشت..... ۵۰

شکل ۳-۱۲. وابستگی ثابت سرعت واکنش رفت از مرتبه اول ($\ln k_1$) بر حسب عکس دما در واکنش تعادلی تبدیل دو ایزومر E و Z..... ۵۲

شکل ۳-۱۳. وابستگی ثابت سرعت واکنش برگشت از مرتبه اول ($\ln k_{-1}$) بر حسب عکس دما در واکنش تعادلی تبدیل دو ایزومر E و Z..... ۵۲

شکل ۳-۱۴. وابستگی ثابت سرعت واکنش کلی از مرتبه اول ($\ln k_{total}$) بر حسب عکس دما در واکنش تعادلی تبدیل دو ایزومر E و Z..... ۵۲

شکل ۳-۱۵. وابستگی ثابت تعادل ($\ln K_e$) بر حسب عکس دما برای مرحله دوم (j) واکنش تعادلی (شکل ۳-۸)..... ۵۳

فصل ۱

معرفی ایلیدهای فسفر

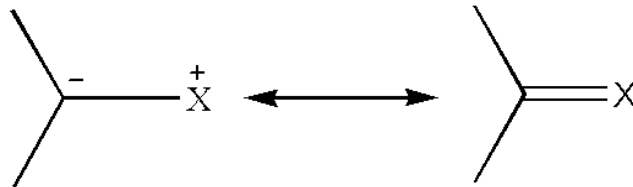
ایلید و فسفرهای ایلیدی

۱-۱- تعریف ایلیدها و ساختار آنها

واژه آلمانی ایلید برای اولین بار در سال ۱۹۴۴ توسط ویتیگ مطرح شد، پسوند yl نشانگر ظرفیت باز (عمل نکرده) فسفر است. همانطوری که در متیل، پسوند ایل نشان دهنده این است که، کربن یک ظرفیت دیگر برای برقراری پیوند دارد، id نشانگر آنیون بودن ایلید است. همانطوری که برای آنیون $R-C\equiv C^-$ از واژه استیلد استفاده می شود.

ایلید سیستمی است که در آن یک کربانیون مستقیماً به یک هترواتم دارای بار مثبت متصل شده است [۱]. بیشتر ایلیدهای معمول شامل ایلیدهای فسفونیوم هستند، که در واکنش ویتیگ جهت سنتز پیوند دوگانه از گروه‌های کربونیل‌دار استفاده می شود. ایلیدها می توانند پایدار یا ناپایدار باشند. ایلیدهای ناپایدار به آسانی با آلدئیدها و کتون‌ها واکنش می دهند، در حالیکه ایلیدهای پایدار فقط با آلدئیدها واکنش می دهند.

سنتز اولین ایلید در سال ۱۸۹۴ توسط میکائیلیس و گیمبورن^۲ گزارش شد، اما ساختار پیشنهادی آنها درست نبود، [۲] بیشترین پیشرفت‌ها در این زمینه مربوط به پنجاه سال اخیر است.



تا قبل از کشف واکنش ویتیگ در سال ۱۹۵۳ کارهای مختلفی در این زمینه انجام شده بود. کشف ویتیگ مطالعه گسترده ایلیدهای فسفر و ترکیبات آلی فسفر دار را سبب شد [۲].

۱-۲- فسفر و واکنشهای مربوط به آن

فسفر در سال ۱۶۶۹ میلادی، بوسیله هنینگ براندکشف شد. چون در دمای اتاق در هوا افروخته می شد آن را فسفر یعنی فروزان نام دادند. فسفر از عناصر گروه پنجم جدول تناوبی، بر خلاف عنصر هم خانواده خود یعنی نیتروژن، در جو یافت نمی شود و در طبیعت نیز به حالت آزاد وجود ندارد. ولی اکسیدهای مختلف این عنصر

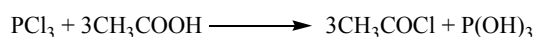
1. Michaelis – Gimborn

در همه جای کره زمین، در خاکها و اقیانوسها، در همه سلولهای زنده و در بیشتر غذاها یافت می شود. آپاتیت^۲ از مهمترین ترکیبات اکسی فسفر است که به فراوانی در زمین یافت می شود. در بین ترکیبات فسفر، فسفریک اسید بیشترین ارزش اقتصادی و تجاری را دارد. از استرهای آلی فسفات، داکسی ریبو نوکلئیک اسیدها^۴ (DNA) در همه شکل های حیات وجود دارند و در واقع قلب بیوشیمی و ژنتیک است. ترکیبات سه تایی فسفر، فسفین ها به فرمول عمومی $P_3(X)$ 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.

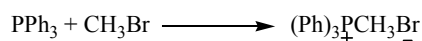
آن دسته از ترکیبات فسفر که پیوند P-C دارند، ترکیبات ارگانو فسفر^۵ یا کربو فسفر^۶ نامیده می شوند. در این فصل به ویژگیهای آنها می پردازیم.

فسفر در ترکیبات سه ظرفیتی خود، زوج الکترون غیر پیوندی دارد که معمولاً با در اختیار گذاشتن آن، خصلت هسته دوستی از خود نشان می دهد. این ترکیبات فسفر نسبت به ترکیبات نیتروژن دار مشابه خود، هسته دوست ترند. این امر ناشی از پخش الکترون های غیر پیوندی روی اتم بزرگتر می باشد که آن را قطبش پذیر می سازد. از اینرو می بینیم PEt_3 در واکنش با متیل یدید بسیار فعال تر از NEt_3 عمل می کند.

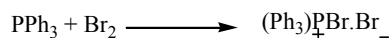
ترکیبات سه ظرفیتی فسفر با مراکز که کمبود الکترون دارند ۱، مراکز که کربن اشباع دارند ۲ و با هالوژن ها ۳. واکنش هسته دوستی انجام می دهند. شکل ۱-۱.



1



2

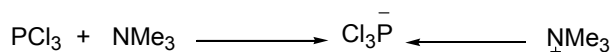


3

شکل ۱-۱. واکنش هسته دوستی ترکیبات فسفر سه ظرفیتی

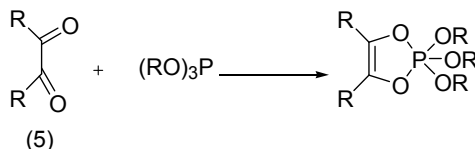
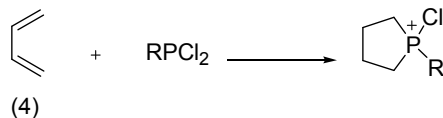
بعضی از ترکیبات سه ظرفیتی فسفر بر خلاف مشتقات نیتروژن در بعضی از واکنش ها نیز می توانند خصلت الکترون دوستی داشته باشند که این امر نیز ناشی از اوربیتال خالی d در دسترس اتم فسفر می باشد.

-
- 2. Apatite
 - 3. Deoxyribonucleic acid
 - 4. Organophosphorus
 - 5. Carbophosphorus



بعضی از ترکیبات سه ظرفیتی فسفر خصوصیت دی آن دوستی از خود بروز می دهند و به پیوندهای دو گانه

کربن - کربن نظیر ۴, یا پیوندی چندگانه دیگر نظیر ۱,۲ - دی کتون ها ۵ اضافه می شوند. شکل ۱-۲.

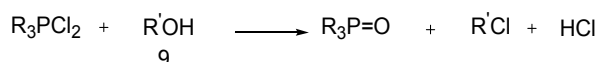
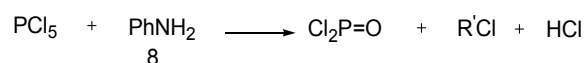
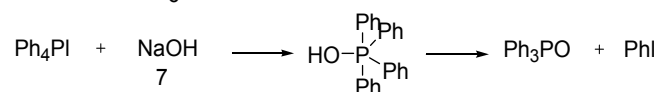
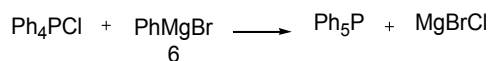


شکل ۱-۲. واکنش فسفر سه ظرفیتی با دی آن ها

اتم فسفر در بعضی از ترکیبات خود خصلت دو گانه ای از خود بروز می دهد. یعنی در یک واکنش هم خصلت الکترون دوستی و هم خصلت هسته دوستی نشان می دهد.

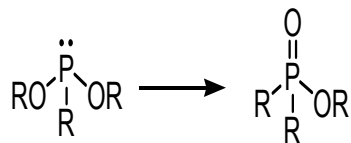
به عنوان مثال در تهیه فسفریل ها مثل $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$ ایلیدها $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}_2$ و فسفین ایمین ها $\text{R}_3\text{P}=\text{NR}$ ، اتم فسفر در تشکیل پیوند π نقش هسته دوست دارد و در همان حال با پذیرفتن الکترون از طریق باز پس دهی و تشکیل پیوند π نقش الکترون دوست دارد. این ویژگی ناشی از اوربیتال های خالی d می باشد که در دسترس اتم فسفر است.

فسفر در ترکیبات پنج ظرفیتی خود، خصوصیت الکترون دوستی از خود نشان می دهد. این ترکیبات که ساختار دو هرمی مثلث القاعده دارند، اگر گروه ترک کننده خوبی داشته باشند به آسانی با هسته دوست های مناسب نظیر ۶، ۷، ۸، ۹ واکنش می دهند که با حذف گروه ترک کننده، گروه فسفریل^۷ تشکیل خواهد شد.



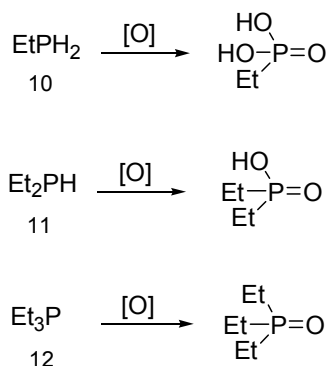
شکل ۱-۳. واکنش الکترون دوستی از ترکیبات فسفر پنج ظرفیتی

فسفر نسبت به نیتروژن و آرسنیک، پیوند قویتری با اکسیژن می دهد. تشکیل همین پیوند بسیار قوی در فسفریل، منشاء بسیاری از واکنشهای فسفر شده است. نوآرایی در بسیاری از واکنش های فسفر، اغلب شامل تشکیل این پیوند است.



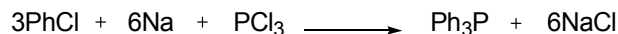
۱-۳- ترکیبات ارگانو فسفین^۱

اولین سنتز یک ارگانو فسفین در سال ۱۸۴۵ توسط تنارد انجام شده است [۳-۴]. ارگانو فسفین ها نظیر اغلب ترکیبات سه ظرفیتی فسفر، ترکیباتی فعال هستند از اینرو همه آنها تمایل به اکسید شدن دارند. ترکیبات منو و دی آلکیل فسفین ۱۰ و ۱۱، تمایل زیادی به واکنش با اکسیژن هوا دارند. بخار تری اتیل فسفین ۱۲ در هوا آتش می گیرد. شکل ۱-۴.



شکل ۱-۴. واکنش فسفین های نوع اول، دوم، سوم با اکسیژن هوا .

در بین ترکیبات ارگانو فسفین، آریل فسفین ها خصوصاً تری آریل فسفین ها بسیار پایدارند و برای انجام واکنش در شرایط ملایم به کار برده می شوند. در صنعت از واکنش کلرو بنزن با سدیم مذاب و فسفر تری کلرید، تری فنیل فسفین به دست می آید شکل ۱-۵.

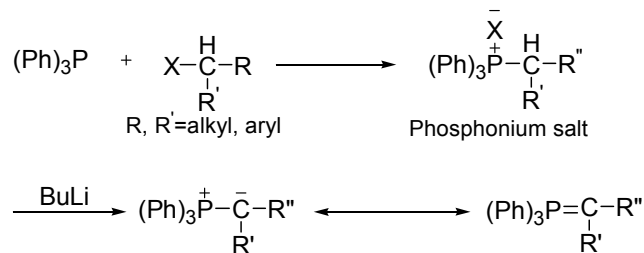


شکل ۵-۱. تهیه تری فنیل فسفین در صنعت

۴-۱- تهیه ایلیدها فسفر از نمکهای فسفونیوم

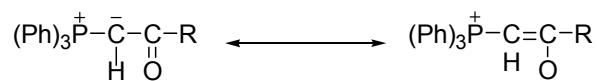
ایلیدهای فسفر معمولاً از واکنش یک نمک فسفونیوم با یک باز مناسب ایجاد می شود شکل ۶-۱. نمکهای فسفونیوم از فسفین و یک آلکیل هالید تهیه می شوند. نمکهای فسفونیوم اغلب بوسیله واکنش با بازهای قوی نظیر $\text{NaH} - \text{BuLi} - \text{NaNH}_2 - \text{RNa}$ به ایلید تبدیل می شوند.

باز مناسب با توجه به قدرت اسیدی نمک فسفونیوم انتخاب می شود. اگر نمک به حد کافی اسیدی باشد یا اگر گروههای R و R' بار منفی را از طریق رزونانس یا اثر القائی پایدار کنند، بازهای نسبتاً ضعیفی مانند آمونیاک یا کربنات سدیم را می توان بکار برد. وقتی هیچ نوع عامل پایدار کنندهای در کار نباشد بازهای قوی مانند n-BuLi بوتیل لیتیم کارساز هستند. [۵-۱۲] شکل ۶-۱.

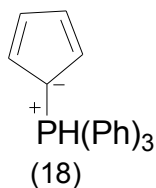


شکل ۶-۱. تهیه ایلیدهای فسفر از نمکهای فسفونیوم

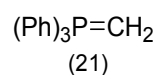
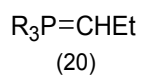
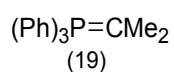
ایلید فسفر ممکن است شامل پیوندهای دو گانه یا سه گانه و گروههای عاملی ویژه باشد. ایلیدهای که فعالیت زیادی دارند، نظیر ($\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{alkyl}$), با اکسیژن، آب، اسیدهای هیدروهاالیدها و الکاها به خوبی ترکیبات کربونیل و استرهای کربوکسیلیک واکنش می دهند، لذا واکنش ویتینگ باید تحت شرایطی که این گروه های عاملی حضور ندارند، صورت گیرد، وقتی یک گروه الکترون کشنده نظیر $\text{COR}, \text{CN}, \text{COOR}, \text{CHO}$ در موقعیت های آلفا حضور داشته باشد، ایلیدهایی با پایداری بسیار زیادی حاصل می شود، چون بار منفی روی کربن بوسیله رزونانس پخش می شود:



این ایلیدها به سرعت با آلدهیدها واکنش می دهند اما با کتونها یا آهسته واکنش می دهند یا وارد واکنش نمی شوند. به طور مثال ایلید ۱۸ که ایلید بسیار پایداری است، با آلدهید یا کتون واکنش نمی دهد [۱۶-۱۳].



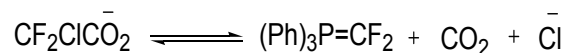
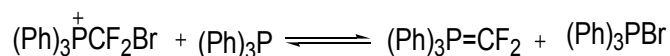
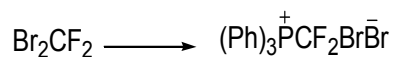
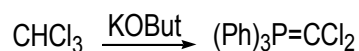
بر عکس استخلافهای الکترون دهنده روی کربانیون، آن ایلید را ناپایدار و فعال می سازند. از اینرو ترکیبات ۱۹ ، ۲۰ ، ۲۱ سریعاً با آب واکنش می دهند.



استخلاف روی اتم فسفر، اثر کمی روی پایداری ایلیدها دارد. ولی بطور کلی، ترکیبات تری آریل فسفونیوم ایلیدها پایدارتر از تری الکیل فسفونیوم ایلیدها هستند.

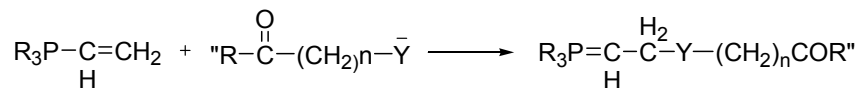
۵-۱- سایر روشهای تهیه ایلیدهای فسفر

۵-۱-۱- ایلیدهای فسفر با استخلاف هالوژن در موقعیت آلفا از کاربنهای مربوطه [۱۶] شکل ۷-۱.



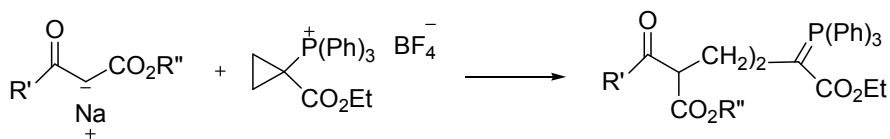
شکل ۷-۱. تهیه ایلیدهای فسفر با استخلافهای هالوژن در موقعیت آلفا

۱-۵-۲- افزایش مایکل به نمکهای فسفونیوم یکی دیگر از روشهای بسیار با اهمیت در تهیه ایلیدها است. [۱۷] شکل ۸-۱.



شکل ۸-۱. تهیه ایلیدهای فسفر از نمک وینیل تری فسفونیوم

۱-۵-۳- نمکهای سیکلو پروپیل فسفرنیوم نیز برای تهیه ایلیدهای فسفر مناسب هستند [۱۷] شکل ۹-۱.



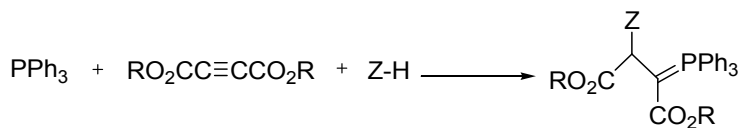
شکل ۹-۱. تهیه ایلیدهای فسفر از نمک سیکلو پروپیل فسفونیوم

۱-۶-۶- روشهای تهیه ایلیدهای فسفر و ایلیدهای فسفیت

در سالهای اخیر برخی واکنشهای استرهای استیلنی با تری فنیل فسفین در مجاورت پروتون دهنده‌های آلی مطالعه شده است که در زیر به بررسی چند مورد از آنها می پردازیم:

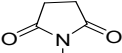
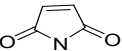
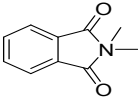
۱-۶-۱- واکنش استرهای استیلنی با استانیلید و مشتقات آن در حضور تری فنیل فسفین.

شکل ۱۰-۱



شکل ۱۰-۱. واکنش استرهای استیلنی با استانیلید و تشکیل ایلید فسفر

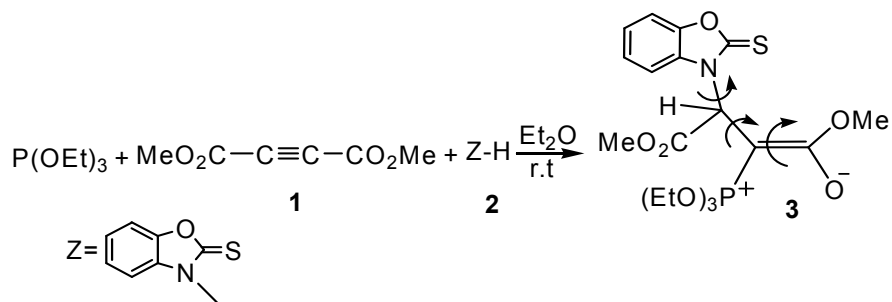
۱-۶-۲- استانیلید و مشتقات آن در سنتز ایلیدهای فسفر نقش مهمی دارند شکل ۱۱-۱.

3	Z	R	%Yield
a	$C_6H_5-N-COCH_3$	Me	90
b	$C_6H_5-N-COCH_3$	Bu ^t	95
c	$4-CH_3C_6H_4-N-COCH_3$	Me	96
d	$4-CH_3C_6H_4-N-COCH_3$	Bu ^t	95
e	$4-CH_3O-C_6H_4-N-COCH_3$	Bu ^t	95
f	$4-Br-C_6H_4-N-COCH_3$	Bu ^t	94
g	$2-CN-C_6H_4-N-COCH_3$	Me	95
h		Me	95
i		Me	92
j		Me	96

شکل ۱-۱۱. استانیلید و مشتقات آن

۱-۶-۳- واکنش استرهای استیلنی با استانیلید و مشتقات آن در حضور تری اتیل فسفیت

شکل ۱-۱۲.



شکل ۱-۱۲. واکنش استرهای استیلنی با استانیلید در حضور تری اتیل فسفیت و تشکیل ایلید فسفیت

۱-۶-۴- واکنش مشتقات بنزوکسازیلون با استرهای استیلنی در حضور تری فنیل فسفیت

شکل ۱-۱۳.