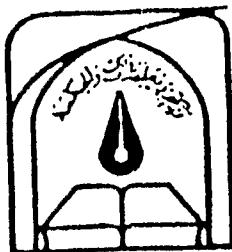


فَرَس

FFANS



۱۳۸۱ / ۱۲ / ۱۰

دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده علوم پایه

رساله دکتری شیمی (آلی)

ستتر جدید ترکیبات آلی فسفردار براساس واکنش بین
فسفیت ها، استرهای کم الکترون و اسیدهای CH

نادر زبرجد شیراز

استاد راهنما

دکتر عیسی یاوری

استاد مشاور

دکتر احمد شعبانی

تابستان ۱۳۸۱

۶۶۸۷

تأییدیه اعضای هیأت داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

اعضاي هيئت داوران نسخه نهائي رساله خانم/آقاي نادر زبرجدشيراز

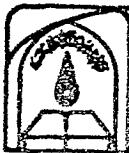
تحت عنوان: سنتز جديد تركيبات آلي فسفوردار بر اساس واكنش بين فسفيتها، استرهای کم الکترون و

اسيدهای CH

را از نظر فرم و محتوا بررسی نموده و آنرا برای اخذ درجه رساله مورد تایيد قرار دادند.

اعضاي هيأت داوران	نام و نام خانوادگي	رتبه علمي	امضاء
۱- استاد راهنما	آقاي دكتر عيسى ياورى	استاد	
۲- استاد مشاور	آقاي دكتر احمد شعباني	دانشيار	
۳- استاد ناظر	آقاي دكتر مهدى قندى	استاد	
۴- استاد ناظر	آقاي دكتر پرويز رشيدى رنجبر	دانشيار	
۵- استاد ناظر	آقاي دكتر هوشنگ پيرالهي	دانشيار	
۶- استاد ناظر	آقاي دكتر خدایار قلیوند	دانشيار	
۷- نماینده تحصیلات تكمیلی	آقاي دكتر خدایار قلیوند	دانشيار	

بسم الله تعالى



آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرّس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرّس، میّن بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱ در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) های خود، مراتب را قبلًا به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲ در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:
«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد / رساله دکتری نگارنده در رشته ^{سرمهی} است
که در سال ۱۳۸۱ در دانشکده علوم زیستی دانشگاه تربیت مدرّس به راهنمایی سرکار خانم / جناب آقای دکتر ^{سید حسن} درز، مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر ^{الله} سید ^{حسین} و مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر ^{احمد} از آن دفاع شده است.»

ماده ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴ در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرّس، تأديه کند.

ماده ۵ دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفادی حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

ماده ۶ اینجانب ^{۱۴} از ^۹ دانشجوی رشته ^{سرمهی} تمهيد فوق مقطع امتحان وضمانات اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شویم.

نام و نام خانوادگی: ^{۱۶}
[Handwritten signature]

تاریخ و امضا:
۱۳۸۱/۷/۲۶

شیوه دید

همسرم و فرزندم آرمهین

که مشکلات این دوره را تحمل کردند و
با صبر و شکیایی همواره در کنار من بودند.

تقدیر و تشکر از:

استاد ارجمند جناب آقای دکتر عیسی یاوری که در تمامی این دوره با صبر و شکیبایی زیاد مرا راهنمایی کردند صمیمانه تشکر می نمایم.

آقای دکتر احمد شعبانی مشاور رساله، آقای دکتر خدایار قلیوند مدیر بخش شیمی، نماینده تحصیلات تکمیلی و عضو داوران رساله، از استاد محترم آقایان دکتر هوشنگ پیرالهی، دکتر سیدمهدی قندی، دکتر پرویز رشیدی رنجبر که زحمت مطالعه و داوری رساله بنده را قبول کردند، سپاسگزارم.

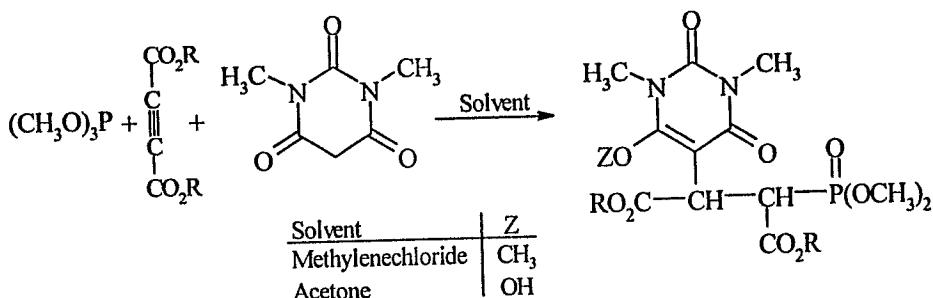
همسر و فرزندم که مشکلات این دوره را تحمل کردند و با صبر و شکیبایی همواره در کنار من بودند تقدیر و تشکر می کنم.

جناب آقایان حمیدرضا بیژن زاده، مجید عباسپور و رحیم حسنی به خاطر تهیه طیف های NMR و آنالیز عنصری و آقای الیاس شمس به خاطر همکاری در تهیه و تحویل مواد و تجهیزات آزمایشگاهی.

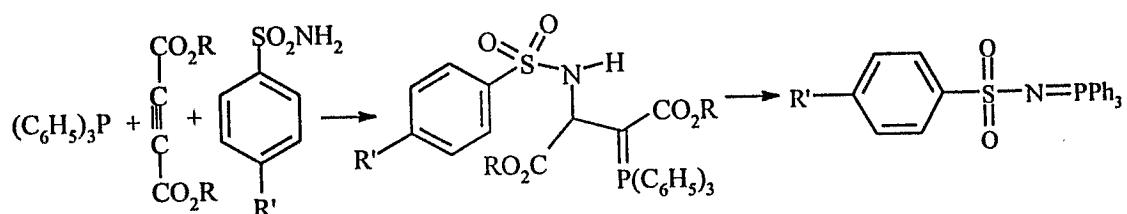
تمامی بستگانی که در این مدت مرا یاری فرمودند و با شرکت در جلسه دفاع از رساله باعث دلگرمی اینجانب شدند.

مسئولین و کارکنان دانشگاه تربیت مدرس بخصوص دانشکده علوم پایه.
دوستان ارجمند جناب آقایان محمد بیات، عبدالعلی علیزاده، دکتر محمد ادیب، محمد اناری، عزیزاله حبیبی، فاروق نصیری، ستار ارشدی، حسین توکل، سعید امیراصلان زاده، دکتر مقصودلو، دکتر عباسعلی اسماعیلی و عزیزانی که هر یک به نوعی مرا یاری کردند.

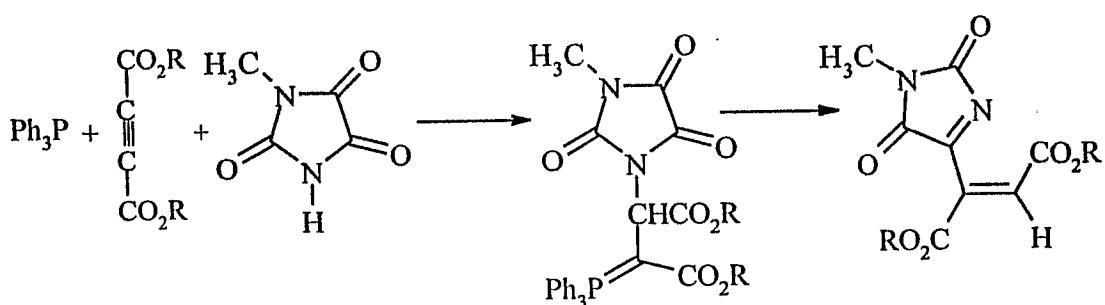
چکیده: امکان به دام انداختن حدواتسط ۱:۱ حاصل از واکنش تری متیل فسفیت، دی آکریل استیلن دی کربوکسیلات ها با N,N' -دی متیل باربیتوریک اسید و تاثیر نوع حلال بر محصول واکنش بررسی شده است.



روش سنتزی کارآمدی برای تهیه ایلیدهای فسفر و ایمینوفسفوران های گوگرددار از واکنش تری فنیل فسفین، دی آکریل استیلن دی کربوکسیلات ها و NH -اسیدی مانند آریل سولفونامیدها با بازده بالا گزارش شده است.



روشی براساس واکنش ویتیگ درون مولکولی برای سنتز ایلیدهای فسفر حاوی پارابانیک اسید و ۳-ایمیدازولین-۲،۵-دی ان-۴-وینیل دار ارائه شده است. رفتار دینامیکی این ایلیدها نیز مطالعه شده است.



فهرست

صفحه

۱	فصل ۱
۱	۱-۱ مقدمه
۱	۲-۱ تشکیل پیوند C-C با استفاده از ترکیبات آلی فسفردار
۲	الف) واکنش ترکیبات آلی فسفردار با آلکیل هالیدها
۲	ب) افزایش ترکیبات آلی مس به ترکیبات وینیل فسفر
۳	ج) افزایش ایلیدهای فسفر به آلکن های فعال
۳	د) واکنش ایلیدهای فسفر با اسید کلریدها
۴	ه) استفاده از کربانیون فسفونات - α -استخلافدار
۴	و) واکنش ایلیدهای فسفر با گروه نیتریل
۵	ز) واکنش فسفول با دی ان دوست ها
۵	ح) واکنش کربانیون با نمک های فسفونیوم
۶	۳-۱ تشکیل پیوند C=C با استفاده از ترکیبات آلی فسفردار
۶	الف) واکنش ویتیگ
۸	ب) واکنش هورنر-ویتیگ
۹	ج) واکنش هورنر-وادسورس-امونز (HWE)
۱۱	د) تبدیل اپوکسید به آلکن با ترکیبات آلی فسفردار
۱۲	ه) واکنش حذفی - β -هیدروکسی فسفینوتیوئیک امیدها
۱۳	و) واکنش حذفی β -هیدروکسی فسفونیک اسید بیس امیدها (روش کوری)
۱۳	ز) واکنش ایلیدها با استیلن های کم الکترون
۱۴	ح) واکنش کنووناکل با استفاده از ترکیبات آلی فسفردار
۱۴	ط) واکنش ویلسمایر
۱۵	۴-۱ تشکیل پیوند C≡C با استفاده از ترکیبات آلی فسفردار
۱۶	۱-۴-۱ استفاده از ایلیدهای فسفونیوم (فسفوران ها)
۱۶	الف) استفاده از β -کتوایلید
۱۶	ب) استفاده از α - α -دی هالومتیلن(تری فنیل فسفوران
۱۷	ج) استفاده از هالومتیلن تری فنیل فسفوران

فهرست

صفحه

۱۷	د) استفاده از (یدومتیل)تری فنیل فسفونیوم فناسیلید
۱۸	ه) استفاده از ایلید های فسفاکومولن
۱۸	۲-۴-۱ استفاده از فسفرنات ها
۱۸	الف) استفاده از ۱-دیازومتیل فسفرنات ها
۲۰	ب) متیل فسفرنات های α -هالوژندار
۲۳	ج) دی آکیل α -هالوبنзیل فسفرنات
۲۳	د) تری اتیل α -هالوفسفرنات
۲۴	ه) دی اتیل ۲-پرفلوئوروالکینیل فسفرنات
۲۴	۱-۴-۱ استفاده از انول فسفات ها
۲۵	فصل ۲
۲۶	۱-۲ مقدمه
۲۹	۲-۲ نتایج و بحث
۳۱	۳-۲ نتیجه گیری
۳۱	۴-۲ بخش تجربی
۳۱	۱-۴-۱ دستگاهها و مواد شیمیایی
۳۱	۲-۴-۲ روش کار عمومی
۳۳	۳-۴-۲ روش کار عمومی
۳۶	شکل ۱-۲ طیف ^1H NMR ترکیب ۱۲a
۳۷	شکل ۲-۲ طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۲a
۳۸	شکل ۳-۲ طیف ^{31}P NMR ترکیب ۱۲a
۳۹	شکل ۴-۲ طیف IR ترکیب ۱۲a
۴۰	شکل ۵-۲ طیف ^1H NMR ترکیب ۱۲b
۴۱	شکل ۶-۲ طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۲b
۴۲	شکل ۷-۲ طیف ^{31}P NMR ترکیب ۱۲b
۴۳	شکل ۸-۲ طیف IR ترکیب ۱۲b
۴۴	شکل ۹-۲ طیف ^1H NMR ترکیب ۱۳a
۴۵	شکل ۱۰-۲ طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۳a

صفحه	فهرست
۴۶	شکل ۱۱-۲ طیف ^{31}P NMR ترکیب ۱۳a
۴۷	شکل ۱۲-۲ طیف IR ترکیب ۱۳a
۴۸	شکل ۱۳-۲ طیف ^1H NMR ترکیب ۱۳b
۴۹	شکل ۱۴-۲ طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۳b
۵۰	شکل ۱۵-۲ طیف ^{31}P NMR ترکیب ۱۳b
۵۱	شکل ۱۶-۲ طیف IR ترکیب ۱۳b
۵۲	فصل ۳
۵۳	۱-۳ مقدمه
۵۳	۱-۱-۳ ایلیدهای فسفر
۵۴	۲-۱-۳ ایمینوفسفران ها
۵۶	۳-۱-۳ سولفونامیدها
۵۸	۲-۳ بحث و نتایج
۶۱	۳-۳ نتیجه گیری
۶۲	۴-۳ بخش تجربی
۶۲	۱-۴-۳ دستگاهها و مواد شیمیایی
۶۲	۲-۴-۳ روش کار عمومی
۶۹	۳-۴-۳ روش کار عمومی
۷۲	شکل ۱-۳ طیف ^1H NMR ترکیب ۱۷a
۷۳	شکل ۲-۳ طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۷a
۷۴	شکل ۳-۳ طیف ^{31}P NMR ترکیب ۱۷a
۷۵	شکل ۴-۳ طیف IR ترکیب ۱۷a
۷۶	شکل ۵-۳ طیف ^1H NMR ترکیب ۱۷b
۷۷	شکل ۶-۳ طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۷b
۷۸	شکل ۷-۳ طیف ^{31}P NMR ترکیب ۱۷b
۷۹	شکل ۸-۳ طیف IR ترکیب ۱۷b
۸۰	شکل ۹-۳ طیف ^1H NMR ترکیب ۱۷c
۸۱	شکل ۱۰-۳ طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۷c
۸۲	شکل ۱۱-۳ طیف ^{31}P NMR ترکیب ۱۷c

فهرست

صفحة

٨٣	شكل ١٢-٣ طيف IR تركيب ١٧c
٨٤	شكل ١٣-٣ طيف ^1H NMR تركيب ١٧d
٨٥	شكل ١٤-٣ طيف ^{13}C NMR تركيب ١٧d
٨٦	شكل ١٥-٣ طيف ^{31}P NMR تركيب ١٧d
٨٧	شكل ١٦-٣ طيف IR تركيب ١٧d
٨٨	شكل ١٧-٣ طيف ^1H NMR تركيب ١٧e
٨٩	شكل ١٨-٣ طيف ^{13}C NMR تركيب ١٧e
٩٠	شكل ١٩-٣ طيف ^{31}P NMR تركيب ١٧e
٩١	شكل ٢٠-٣ طيف IR تركيب ١٧e
٩٢	شكل ٢١-٣ طيف ^1H NMR تركيب ١٧f
٩٣	شكل ٢٢-٣ طيف ^{13}C NMR تركيب ١٧f
٩٤	شكل ٢٣-٣ طيف ^{31}P NMR تركيب ١٧f
٩٥	شكل ٢٤-٣ طيف IR تركيب ١٧f
٩٦	شكل ٢٥-٣ طيف ^1H NMR تركيب ١٧g
٩٧	شكل ٢٦-٣ طيف ^{13}C NMR تركيب ١٧g
٩٨	شكل ٢٧-٣ طيف ^{31}P NMR تركيب ١٧g
٩٩	شكل ٢٨-٣ طيف IR تركيب ١٧g
١٠٠	شكل ٢٩-٣ طيف ^1H NMR تركيب ١٨a
١٠١	شكل ٣٠-٣ طيف ^{13}C NMR تركيب ١٨a
١٠٢	شكل ٣١-٣ طيف ^{31}P NMR تركيب ١٨a
١٠٣	شكل ٣٢-٣ طيف IR تركيب ١٨a
١٠٤	شكل ٣٣-٣ طيف ^1H NMR تركيب ١٨b
١٠٥	شكل ٣٤-٣ طيف ^{13}C NMR تركيب ١٨b
١٠٦	شكل ٣٥-٣ طيف ^{31}P NMR تركيب ١٨b
١٠٧	شكل ٣٦-٣ طيف IR تركيب ١٨b
١٠٨	شكل ٣٧-٣ طيف ^1H NMR تركيب ١٨c
١٠٩	شكل ٣٨-٣ طيف ^{13}C NMR تركيب ١٨c
١١٠	شكل ٣٩-٣ طيف ^{31}P NMR تركيب ١٨c
١١١	شكل ٤٠-٣ طيف IR تركيب ١٨c

صفحه	فهرست
۱۱۲	فصل ۴
۱۱۳	۱-۴ مقدمه
۱۱۴	۴-۱ روشهای سنتز پارابانیک اسید
۱۱۴	الف) واکنش اوره یا مشتقاتش با مشتقات اگزالیک اسید
۱۱۵	ب) واکنش سولفونامیدها و اگزالیل کلرید
۱۱۵	ج) استفاده از ایزوسیانات ها و اگزالیل کلرید در مجاورت آمین
۱۱۶	د) واکنش آزیریدین ها و اگزالیل کلرید
۱۱۶	ه) واکنش نیتریل ها با ایزوسیانات ها
۱۱۶	و) تجزیه گرمایی تیازوپیریمیدین دی ان ها
۱۱۷	ز) اکسایش کافین
۱۱۷	ح) اکسایش اوریک اسید
۱۱۸	ط) ارزونولیز هالواوراسیل ها
۱۱۸	ی) اکسایش مشتقات ۵-کلرو ایمیدازول
۱۱۹	۲-۴ بحث و نتایج
۱۲۰	۴-۳ نتیجه گیری
۱۲۰	۴-۴ بخش تجربی
۱۲۰	۱-۴-۱ دستگاهها و مواد شیمیایی
۱۲۵	۲-۴-۴ روش کار عمومی
۱۲۸	۳-۴-۴ روش کار عمومی
۱۳۰	شکل ۱-۴ طیف ^1H NMR ترکیب ۱۵a
۱۳۱	شکل ۲-۴ طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۵a
۱۳۲	شکل ۳-۴ طیف ^{31}P NMR ترکیب ۱۵a
۱۳۳	شکل ۴-۴ طیف IR ترکیب ۱۵a
۱۳۴	شکل ۵-۴ طیف ^1H NMR ترکیب ۱۵b
۱۳۵	شکل ۶-۴ طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۵b
۱۳۶	شکل ۷-۴ طیف ^{31}P NMR ترکیب ۱۵b

فهرست

صفحة

١٣٧	شكل ٨-٤ طيف IR تركيب ١٥b
١٣٨	شكل ٩-٤ طيف ^1H NMR تركيب ١٥c
١٣٩	شكل ١٠-٤ طيف ^{13}C NMR تركيب ١٥c
١٤٠	شكل ١١-٤ طيف ^{31}P NMR تركيب ١٥c
١٤١	شكل ١٢-٤ طيف IR تركيب ١٥c
١٤٢١	شكل ١٣-٤ طيف ^1H NMR تركيب ١٦a
١٤٣	شكل ١٤-٤ طيف ^{13}C NMR تركيب ١٦a
١٤٤	شكل ١٥-٤ طيف IR تركيب ١٦a
١٤٥	شكل ١٦-٤ طيف ^1H NMR تركيب ١٦b
١٤٦	شكل ١٧-٤ طيف ^{13}C NMR تركيب ١٦b
١٤٧	شكل ١٨-٤ طيف ^1H NMR تركيب ١٦c
١٤٨	شكل ١٩-٤ طيف ^{13}C NMR تركيب ١٦c
١٤٩	

مراجع

فصل ۱

نقش ترکیبات آلی فسفردار
در تشکیل پیوند کربن-کربن

۱-۱ مقدمه

تشکیل پیوند کربن-کربن هنوز مهمترین پدیده ای است که یک شیمیدان در سنتز مولکول های آلی با آن روبرو است. واکنش هایی که با روشی مطمئن، موثر، و فضایگزین چنین هدفی را برآورده می سازند در سنتز آلی بالارزش هستند. استفاده از ترکیبات آلی فسفردار یکی از مهمترین و گسترده ترین روش ها برای تشکیل پیوند ساده، دوگانه، و سه گانه کربن-کربن است. در بخش های زیر، نمونه هایی از کاربرد ترکیبات آلی فسفردار در تشکیل پیوند کربن-کربن آورده شده است.

۲-۱ تشکیل پیوند C-C با استفاده از ترکیبات آلی فسفردار

ایلیدهای فسفر می توانند بار منفی روی کربن مجاور را پایدار کند. این پایداری به روش همپوشانی اریتال ۲P اتم کربن دارای الکترون اضافی با اریتال خالی $3d$ اتم فسفر انجام می شود. این بار منفی بصورت هسته دوست به ترکیبات مختلف حمله می کند و پیوند C-C تشکیل می دهد [۱].