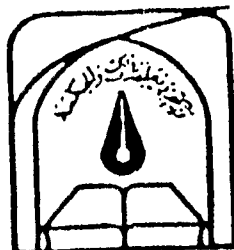


الله أكبر

FRAS.

۱۳۸۱ / ۱۲ / ۱۰



دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده علوم پایه

رساله دکتری شیمی (آلی)

وزارت اطلاعات و ارتباطات
تعمیرات

سنتز جدید ترکیبات آلی فسفردار براساس واکنش بین

فسفیت‌ها، استرهای کم الکترون و اسیدهای CH

نادر زهرجد شیراز

استاد راهنما

دکتر عیسی یآوری

استاد مشاور



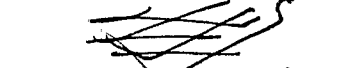


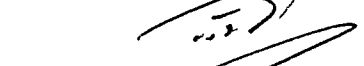

دکتر احمد شعبانی

تابستان ۱۳۸۱

۴۶ ۸۸۶

تأییدیه اعضای هیأت داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

اعضای هیئت داوران نسخه نهایی رساله خانم/ آقای نادر زبرجدشیران تحت عنوان: سنتز جدید ترکیبات آلی فسفردار بر اساس واکنش بین فسفیت‌ها، استرهای کم الکترون و اسیدهای CH را از نظر فرم و محتوا بررسی نموده و آنرا برای اخذ درجه رساله مورد تأیید قرار دادند.

امضاء	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	اعضای هیأت داوران
	استاد	آقای دکتر عیسی یآوری	۱- استاد راهنما
	دانشیار	آقای دکتر احمد شعبانی	۲- استاد مشاور
	استاد	آقای دکتر مهدی قندی	۳- استاد ناظر
	دانشیار	آقای دکتر پرویز رشیدی رنجبر	۴- استاد ناظر
	دانشیار	آقای دکتر هوشنگ پیرالهی	۵- استاد ناظر
	دانشیار	آقای دکتر خدایار قلیوند	۶- استاد ناظر
	دانشیار	آقای دکتر خدایار قلیوند	۷- نماینده تحصیلات تکمیلی

تغذیه

سرم و فرزند آرمین

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

تقدیر و تشکر از:

استاد ارجمندم جناب آقای دکتر عیسی یآوری 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 اساتید محترم آقایان دکتر هوشنگ پیرالهی، دکتر سیدمهدی فندی، 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 IR، 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.

صفحه	فهرست
	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 اسیدکلریدها
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 ویتگ
۸	ب) واکنش هورنر-ویتگ
۹	ج) واکنش هورنر-وادسورس-امونز (HWE)
۱۱	د) تبدیل اپوکسید به آلکن با ترکیبات آلی فسفردار
۱۲	ه) واکنش حذفی β -هیدروکسی فسفینوتیونیک 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 کنووناگل با استفاده از ترکیبات آلی فسفردار
۱۴	ط) واکنش ویلسمایر
۱۵	۴-۱ تشکیل پیوند C \equiv 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 - β -دی هالومتیلن(تری فنیل فسفوران
۱۷	ج) استفاده از هالومتیلن تری فنیل فسفوران

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

۸۳	شکل ۱۲-۳ طیف IR ترکیب ۱۷c
۸۴	شکل ۱۳-۳ طیف ^1H NMR ترکیب ۱۷d
۸۵	شکل ۱۴-۳ طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۷d
۸۶	شکل ۱۵-۳ طیف ^{31}P NMR ترکیب ۱۷d
۸۷	شکل ۱۶-۳ طیف IR ترکیب ۱۷d
۸۸	شکل ۱۷-۳ طیف ^1H NMR ترکیب ۱۷e
۸۹	شکل ۱۸-۳ طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۷e
۹۰	شکل ۱۹-۳ طیف ^{31}P NMR ترکیب ۱۷e
۹۱	شکل ۲۰-۳ طیف IR ترکیب ۱۷e
۹۲	شکل ۲۱-۳ طیف ^1H NMR ترکیب ۱۷f
۹۳	شکل ۲۲-۳ طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۷f
۹۴	شکل ۲۳-۳ طیف ^{31}P NMR ترکیب ۱۷f
۹۵	شکل ۲۴-۳ طیف IR ترکیب ۱۷f
۹۶	شکل ۲۵-۳ طیف ^1H NMR ترکیب ۱۷g
۹۷	شکل ۲۶-۳ طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۷g
۹۸	شکل ۲۷-۳ طیف ^{31}P NMR ترکیب ۱۷g
۹۹	شکل ۲۸-۳ طیف IR ترکیب ۱۷g
۱۰۰	شکل ۲۹-۳ طیف ^1H NMR ترکیب ۱۸a
۱۰۱	شکل ۳۰-۳ طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۸a
۱۰۲	شکل ۳۱-۳ طیف ^{31}P NMR ترکیب ۱۸a
۱۰۳	شکل ۳۲-۳ طیف IR ترکیب ۱۸a
۱۰۴	شکل ۳۳-۳ طیف ^1H NMR ترکیب ۱۸b
۱۰۵	شکل ۳۴-۳ طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۸b
۱۰۶	شکل ۳۵-۳ طیف ^{31}P NMR ترکیب ۱۸b
۱۰۷	شکل ۳۶-۳ طیف IR ترکیب ۱۸b
۱۰۸	شکل ۳۷-۳ طیف ^1H NMR ترکیب ۱۸c
۱۰۹	شکل ۳۸-۳ طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۸c
۱۱۰	شکل ۳۹-۳ طیف ^{31}P NMR ترکیب ۱۸c
۱۱۱	شکل ۴۰-۳ طیف IR ترکیب ۱۸c

صفحه	فهرست
۱۱۲	فصل ۴
۱۱۳	۴-۱ مقدمه
۱۱۴	۴-۱-۱ 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 تیاژوپیریمیدین دی ان ها
۱۱۷	ز) اکسایش کافئین
۱۱۷	ح) اکسایش اوریک اسید
۱۱۸	ط) اوزونولیز هالووراسیل ها
۱۱۸	ی) اکسایش مشتقات ۵-کلرو ایمیدازول
۱۱۹	۴-۲ بحث و نتایج
۱۲۵	۴-۳ نتیجه گیری
۱۲۵	۴-۴ بخش تجربی
۱۲۵	۴-۴-۱ دستگاهها و مواد شیمیایی
۱۲۵	۴-۴-۲ روش کار عمومی
۱۲۸	۴-۴-۳ روش کار عمومی
۱۳۰	شکل ۴-۱ طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱۵a
۱۳۱	شکل ۴-۲ طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۱۵a
۱۳۲	شکل ۴-۳ طیف $^{31}\text{P NMR}$ ترکیب ۱۵a
۱۳۳	شکل ۴-۴ طیف IR ترکیب ۱۵a
۱۳۴	شکل ۴-۵ طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱۵b
۱۳۵	شکل ۴-۶ طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۱۵b
۱۳۶	شکل ۴-۷ طیف $^{31}\text{P NMR}$ ترکیب ۱۵b

صفحه	فهرست
۱۳۷	شکل ۸-۴ طیف IR ترکیب ۱۵b
۱۳۸	شکل ۹-۴ طیف ^1H NMR ترکیب ۱۵c
۱۳۹	شکل ۱۰-۴ طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۵c
۱۴۰	شکل ۱۱-۴ طیف ^{31}P NMR ترکیب ۱۵c
۱۴۱	شکل ۱۲-۴ طیف IR ترکیب ۱۵c
۱۴۲۱	شکل ۱۳-۴ طیف ^1H NMR ترکیب ۱۶a
۱۴۳	شکل ۱۴-۴ طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۶a
۱۴۴	شکل ۱۵-۴ طیف IR ترکیب ۱۶a
۱۴۵	شکل ۱۶-۴ طیف ^1H NMR ترکیب ۱۶b
۱۴۶	شکل ۱۷-۴ طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۶b
۱۴۷	شکل ۱۸-۴ طیف ^1H NMR ترکیب ۱۶c
۱۴۸	شکل ۱۹-۴ طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۶c
۱۴۹	منابع

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 فضاگزين چنین هدفی را برآورده می سازند در سنتز آلی باارزش 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 تواند بار منفی روی کربن مجاور را پایدار کند. این پایداری به روش همپوشانی اربیتال $2p$ اتم کربن دارای الکترون اضافی با اربیتال 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].

۳
کوهان