

## کاربردهای کاتالیستی ترکیب‌های فسفرآمیدی

نسرین اروچ‌زاده<sup>۱\*</sup>، علیرضا سدرپوشان<sup>۲</sup> و زهرا برادران<sup>۳</sup>

۱- استادیار گروه صنایع معدنی و کاتالیست‌ها، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

۲- استادیار گروه صنایع آلی و دارویی، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

۳- دانشجوی دکتری گروه صنایع معدنی و کاتالیست‌ها، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

دریافت: آبان ۱۳۹۷، بازنگری: فروردین ۱۳۹۸، پذیرش: فروردین ۱۳۹۸

**چکیده:** فسفرآمیدها گروه مهمی از ترکیب‌های ارگانوفسفره هستند که با توجه به ویژگی‌های ساختاری خود کاربردهای فراوانی در صنایع متفاوت دارند. لیگاندهای فسفرآمیدی و کمپلکس‌های فلزی آن‌ها می‌توانند کاتالیست‌های بسیار کارآمدی برای انواع واکنش‌های شیمیایی مانند کاهش ترکیبات کربنیل‌دار و افزودن ترکیب‌های روی دی‌آلکیل به آن‌ها، آمین‌دارشدن و آلکیل‌دارشدن آلیلی، آلیل‌دارشدن نامتقارن، اپوکسیددارشدن، ترانس‌استریشدن، جفت‌شدن پیناکول، بسپار، واکنش‌های آلدولی و فریدل-کرافتس باشند. در این مقاله مروری، فعالیت کاتالیستی ترکیب‌های گفته‌شده در واکنش‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. در کار حاضر، ضمن گردآوری و معرفی کاتالیست‌های فسفرآمیدی و واکنش‌های کاتالیست شده، اثر عامل‌های متفاوت مانند نوع و ساختار کاتالیست، دما و افزودنی بر سرعت و بازده بررسی شد. همچنین، در مورد برخی از واکنش‌ها، مطالعات سینتیکی نیز انجام گرفت. بررسی‌ها نشان‌دهنده آن بود که بازده و گزینش‌پذیری قابل قبول در خصوص کاتالیست‌های فسفرآمیدی، با بهینه‌سازی عامل‌های مؤثر در واکنش‌ها، مانند دما، حلال و مقدار کاتالیست قابل دستیابی است.

**واژه‌های کلیدی:** کاتالیست، فسفرآمید، لیگاندها، کمپلکس

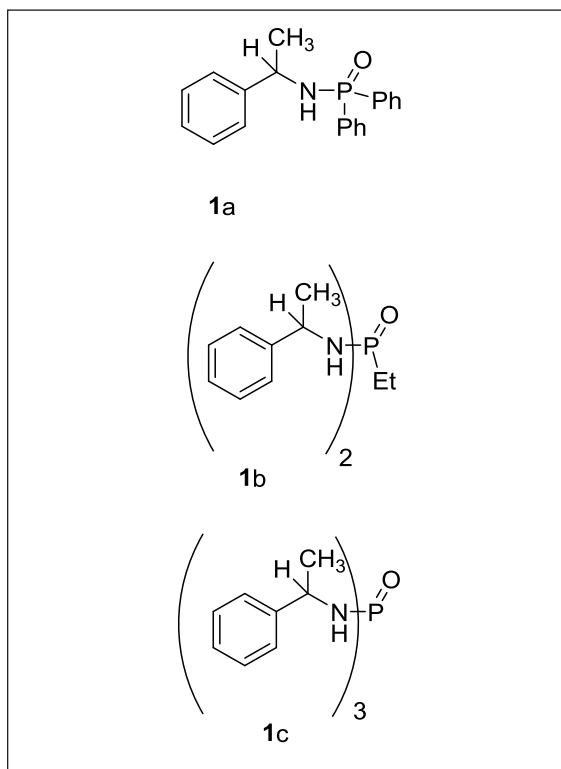
## مقدمه

و آفت‌کش [۱۶] و در صنایع دارویی به‌عنوان دارو و پیش‌داروهای ضدسرطان مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۷ تا ۱۹]. در صنایع شیمیایی، نیز موارد کاربردی بسیاری در گزارش‌ها و مقاله‌ها، برای آن‌ها یافت می‌شود. شیمی کئوردیناسیون این ترکیب‌ها، با توجه به ساختار ارزشمند آن‌ها به‌عنوان لیگاندها، همواره بسیار مورد توجه بوده است [۲۰ تا ۲۴]. در برخی از این ساختارها، لیگاندهای دودندانه کی‌لیت با اتم‌های دهنده اکسیژن، کمپلکس‌های بسیاری را با یون‌های فلزی  $d$ ،  $p$ ،  $s$  و  $f$  تشکیل می‌دهند [۲۵]. یکی از

فسفرآمیدها گروهی از ارگانوفسفرها با پیوندهای  $P-N$  و  $P=O$  هستند که در آن‌ها یک یا چند گروه  $OH$  فسفریک اسید با یک آمین جایگزین شده است [۱]. به‌تازگی، موارد بسیاری از تهیه این ترکیب‌ها و کاربردهای گوناگون آن‌ها گزارش شده است [۲ تا ۱۵]. این ترکیب‌ها با توجه به ویژگی‌های ساختاری خود، کاربردهای گوناگونی در صنایع متفاوت کشاورزی، دارویی و شیمیایی دارند. این ترکیب‌ها در صنایع کشاورزی به‌عنوان حشره‌کش، قارچ‌کش

قرار گرفته است. در مورد برخی از واکنش‌ها مطالعات سینتیکی نیز انجام شده است. همچنین، به تعدادی از کمپلکس‌هایی که به صورت درجا<sup>۲</sup> تولید می‌شوند و به‌عنوان کاتالیست‌های اسید و باز مزدوج لوئیس در واکنش‌های آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند، نیز اشاره شده است.

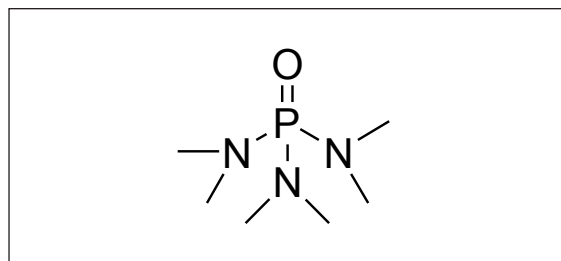
*کاتالیست‌های فسفرآمیدی و واکنش‌های کاتالیست شده با آن‌ها کاهش گروه کربونیل در حضور کاتالیست فسفرآمیدی برنز<sup>۳</sup> و همکارانش گروه جدیدی از کاتالیست‌های فسفرآمیدی (شکل ۲) را برای کاهش گروه کربونیل ارائه کردند. از این ترکیب‌ها در کاهش استوفنون با کمپلکس بور دی‌متیل سولفید استفاده شد. در حضور این کاتالیست‌ها فراورده‌هایی با خلوص انانتیومری متوسط و با سرعت زیاد تولید شدند [۵۲].*



شکل ۲ کاتالیست‌های فسفرآمیدی (1a-c)، به کار گرفته شده برای کاهش نامتقارن استوفنون

1. Chiral 2. In situ 3. Burns

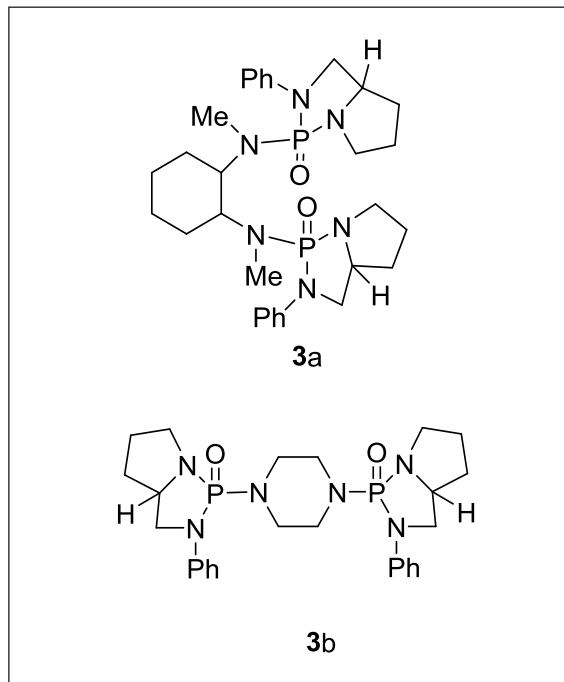
مهم‌ترین کاربردهایی که در صنایع شیمیایی برای فسفرآمیدها و کمپلکس‌های فلزی آن‌ها گزارش شده است، به‌کارگیری آن‌ها به‌عنوان کاتالیست برای واکنش‌های متفاوت است. لیگاندهای دستوار<sup>۱،۲</sup> دی‌آمینو فسفرآمید در واکنش کاتالیستی افزایش نامتقارن ترکیب‌های آلی روی به آلدهیدها و کتون‌ها و همچنین، در سایر واکنش‌های نامتقارن آلی بسیار مفید هستند [۲۶ تا ۳۹]. در واکنش اپوکسیددارشدن با ترکیب‌هایی با پایه تنگستن و با لیگاندهایی مانند فسفونیک‌اسید و فسفوتری‌آمید، بازده بالایی به دست آمده است [۴۰ و ۴۱]. کاتالیست فسفرآمیدی که بر پایه MCM-41 تثبیت شده، برای اپوکسیددارشدن در حضور هیدروژن‌پراکسید به کار رفته است. این ماده قادر به اپوکسیددارشدن طیف وسیعی از اولفین‌ها به روش ناهمگن است [۴۲]. هگزامتیل فسفریک‌تری‌آمید (HMPA) (شکل ۱) از پرکاربردترین واکنشگرهای کاتالیستی آلی است و در واکنش‌های متفاوتی مانند واکنش آلدولی [۴۳]، افزایش آنیونی وینیل [۴۴ و ۴۵]، آلایل‌دارشدن [۴۶]، آلکیل‌دارشدن انولات [۴۷]، اکسایش [۴۸]، افزایش مزدوج ۱ و ۴ [۴۹]، تشکیل پیوند C=C ایلیدی [۵۰] کاربرد دارد.



شکل ۱ هگزامتیل فسفریک‌تری‌آمید

در این مقاله مروری، لیگاندها و کمپلکس‌های فسفرآمیدی که تاکنون واکنش‌های متفاوتی مانند اپوکسیددارشدن، بسیاری و افزایش آلکیل به ترکیب‌های کربنیلی را کاتالیست کرده‌اند، گردآوری و معرفی شده است. با توجه به نتایج جمع‌آوری شده از گزارشات بسیار، اثر عامل‌های متفاوت بر سرعت و بازده مورد بررسی

با این روش آلفاهالوالکل‌های مربوط با انانتیومرگزینی ۹۰ تا ۹۵٪ به‌دست آمد [۵۴].



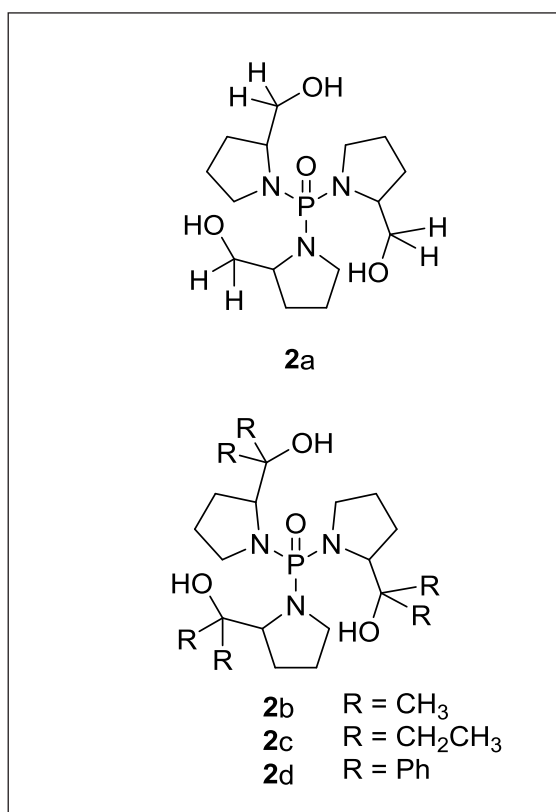
شکل ۴ کاتالیست‌های دستوار فسفرآمیدی به‌کار رفته در کاهش آلفاهالوکتون‌ها

اثر مقدار بارگذاری کاتالیست فسفرآمیدی در واکنش‌های کاهش گروه کربنیل

جدول ۱ تأثیر مقدار کاتالیست را بر بازده و گزینش‌پذیری واکنش‌های ذکر شده نشان می‌دهد. قابل‌مشاهده است که بعضی از این واکنش‌ها بدون حضور کاتالیست نیز انجام می‌شوند اما در این موارد بازده پایین بوده و انانتیومرگزینی دیده نمی‌شود (مورد ۱). با توجه به تفاوت کم بین مقادیر کاتالیست در سطوح متفاوت، پیشنهاد می‌شود که تمام واکنش‌های کاهش، حتی در پایین‌ترین سطح مقدار کاتالیست، از طریق مسیر کاتالیستی انجام شوند [۵۲]. مشخص است که کاهش در مقدار کاتالیست 2d از ۱۰ به ۵ درصد مولی در دمای اتاق، موجب کاهش شدیدی در انانتیومرگزینی و کاهش جزئی در بازده می‌شود (موارد ۷ و ۸) [۵۳].

1. Du 2. Basavaiah

گروهی از لیگاندهای جدید و دستوار تریس (β-هیدروکسی فسفرآمید) با تقارن C<sub>3</sub> در شکل ۳، از طریق واکنش بین تریس فسفرآمید استر و واکنشگر گرینیار، تهیه شدند. کاهش کاتالیستی نامتقارن کتون‌های متفاوت با ترکیب بور و با به‌کارگیری این لیگاندها (2a-d) توسط گروه دو<sup>۱</sup> و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت [۵۳]. لیگاند 2d یک کاتالیست کارآمد برای کاهش انانتیومرگزین کتون‌های با چگالی کم الکترون و همچنین، کتون‌های غنی از الکترون است. با این لیگاند انانتیومرگزینی (ee) بالا (تا ۹۸٪) به‌دست آمد.



شکل ۳ لیگاندهای دستوار فسفرآمیدی تریس (β-هیدروکسی فسفرآمید) با تقارن C<sub>3</sub>

باساوایا<sup>۲</sup> و همکارانش کاتالیست فسفرآمیدی جدیدی (شکل ۴)، برای کاهش آلفاهالوکتون‌ها با حد واسط بوران تهیه کردند.

جدول ۱ تأثیر مقدار بارگذاری کاتالیست بر بازده و انانتیوم‌گزینی در واکنش‌های کاهش گروه کربنیل در دمای اتاق

شماره	کاتالیست	مقدار کاتالیست (% یا eq)	بازده (%)	زمان واکنش (h)	انانتیوم‌گزینی (%)	مرجع
۱	-	۰	۷۵	۱۰	-	[۵۲]
۲	1a	۲	۷۵	۱,۵	۲۳	[۵۲]
۳	1a	۱۰	۸۲	<۱	۲۷	[۵۲]
۴	1b	۲	۷۹	<۱	۲۳	[۵۲]
۵	1b	۱۰	۸۸	<۱	۲۷	[۵۲]
۶	1b	۲۰	۸۲	<۱	۳۳	[۵۲]
۷	2d	۵	۸۸	۱	۷۲	[۵۳]
۸	2d	۱۰	۹۴	۱	۹۲	[۵۳]

یک حالت گذار قابل قبول، یک اتم بور است که در ارتباط با سه اتم اکسیژن گروه‌های هیدروکسی قرار می‌گیرد. برهم‌کنش باز لوئیس اتم اکسیژن فسفرآمید با بوران دیگر، حمله بوران به گروه کربنیل را از یک سمت خاص تسهیل می‌کند و بنابراین، الکل نوع دوم با پیکربندی R (شکل ۵) به دست می‌آید [۵۳].

همان‌طور که در جدول ۲ مشخص است، انانتیوم‌گزینی در حضور ترکیب 2a کمترین و با استفاده از ترکیب 2d بیش‌ترین مقدار است. در ترکیب 2a اتم‌های هیدروژن در همسایگی گروه‌های هیدروکسیل قرار دارند اما در ترکیب‌های 2b، 2c و 2d به ترتیب گروه‌های متیل، اتیل و فنیل در اطراف OH قرار می‌گیرند. در حالت گذار فرضی، گروه هیدروکسیل در یک برهم‌کنش اسید - باز لوئیس شرکت می‌کند و به‌عنوان باز در ارتباط با بوران قرار می‌گیرد. روشن است که هر قدر این گروه از الکترون غنی‌تر باشد، راحت‌تر وارد واکنش شده و تشکیل محیط دستوار در اطراف اتم فسفر تسهیل می‌شود. بنابراین، گروه‌های همسایه گروه هیدروکسیل نقش مهمی در این فرایند دارند و در حضور اتم هیدروژن با کم‌ترین مقدار الکترون‌دهندگی، کمترین گزینش‌پذیری و در حضور فنیل با بیش‌ترین الکترون‌دهندگی، بالاترین مقدار انانتیوم‌گزینی مشاهده شده است.

با توجه به این موارد می‌توان نتیجه گرفت در این گونه واکنش‌ها، انانتیوم‌گزینی به مقدار زیاد و بازده به مقدار کمتری تحت تأثیر مقدار کاتالیست قرار می‌گیرد. با توجه به اینکه بسیاری از این کاتالیست‌ها دستوار هستند، به نظر می‌رسد افزایش انانتیوم‌گزینی در حضور این گروه از ترکیب‌ها بدیهی باشد.

تأثیر نوع و ساختار کاتالیست فسفرآمیدی بر واکنش کاهش گروه کربنیل

جدول ۲ اثر نوع کاتالیست را بر بازده و گزینش‌پذیری واکنش کاهش گروه کربنیل نشان می‌دهد. لیگاندهای 2a و 2b انانتیوم‌گزینی کمی (کمتر از ۲۵٪) را نشان می‌دهند. با لیگاند 2c نتیجه خوبی (۷۶٪) به دست آمد. بهترین نتیجه با لیگاند (۹۰٪) به دست آمد (موارد ۴-۱).

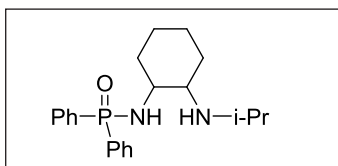
از ساختار ترکیب 2d می‌توان فهمید که به دلیل برهم‌کنش پیوند هیدروژنی، P=O و سه گروه OH در یک سمت مولکول قرار می‌گیرند. این سامانه منحصر به فرد برای تشکیل یک محیط دستوار در اطراف اتم فسفر اهمیت دارد. بنابراین، این محیط دستوار متشکل از کمپلکس بوران، به انانتیوم‌گزینی بالایی در واکنش کاهش کتون‌ها منجر می‌شود. گروه دو معتقدند که

جدول ۳ بازیابی کاتالیست در واکنش‌های کاهش گروه کربنیل در حلال THF

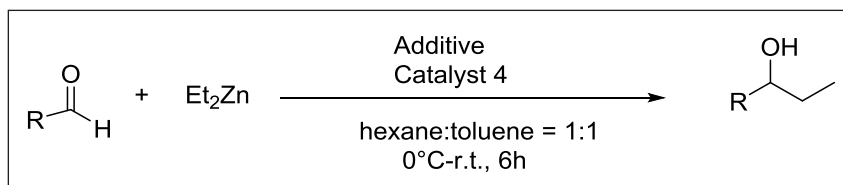
شماره	کاتالیست	انانتیومرگزینی (%)	بازده (%)	مرجع
۱	2d-۱	۸۷	۹۹	[۵۳]
۲	2d-۲	۹۵	۹۹	[۵۳]
۳	2d-۳	۹۱	۹۹	[۵۳]
۴	2d-۴	۹۳	۹۹	[۵۳]
۵	2d-۵	۹۱	۹۹	[۵۳]
۶	2d-۶	۹۳	۹۹	[۵۳]
۷	2d-۷	۹۰	۹۹	[۵۳]
۸	2d-۸	۸۹	۹۹	[۵۳]

افزایش روی‌دی‌آکیل به گروه کربنیل در حضور کاتالیست فسفرآمیدی

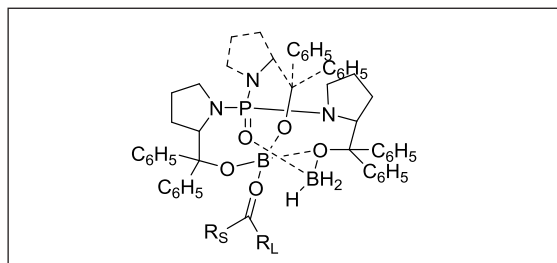
گروه زانگ<sup>۲</sup> و همکارانش گزارش دادند که نمک غیردستوار آمونیم تأثیر قابل‌توجهی در افزایش نامتقارن روی دی‌اتیل به آلدیها دارد. این واکنش در حضور کمپلکس دستوار روی فسفرآمیدی به‌عنوان کاتالیست انجام شد [۳۷]. لیگاند فسفرآمیدی در شکل ۶ نمایش داده شده است. از بین نمک‌های آمونیم به کار رفته، Bu<sub>4</sub>NBr کارایی بهتری داشت. بازده به دست آمده در حضور ۱۰٪ مولی از این نمک و فقط ۵٪ مولی فسفرآمید دستوار برابر با بازده گزارش شده با ۱۰٪ مولی فسفرآمید بود. شکل ۷ واکنش افزایش روی‌دی‌اتیل به آلدیها را می‌دهد.



شکل ۶ لیگاند دستوار ۴ مشتق شده از ۱-(2R,1R) و ۲-سیکلوهاگزیل دی‌آمین



شکل ۷ افزایش انانتومرگزین روی‌دی‌اتیل به آلدیها با استفاده از ترکیب ۴ و افزودنی



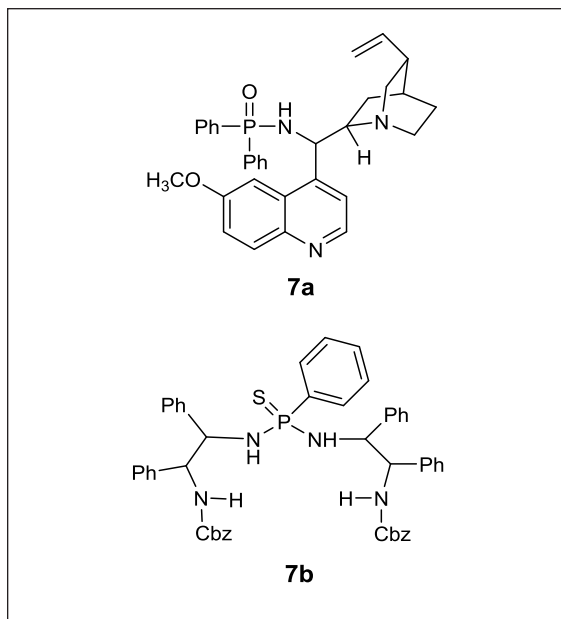
شکل ۵ حالت گذار فرضی در واکنش کاهش گروه کربنیل با بوران

جدول ۲ اثر نوع و ساختار کاتالیست بر بازده و انانتیومرگزینی در واکنش‌های کاهش گروه کربنیل در حلال THF و دمای اتاق

شماره	کاتالیست	بازده (%)	زمان (h)	انانتیومرگزینی (%)	مرجع
۱	2a	۹۲	۱	۰	[۵۳]
۲	2b	۹۸	۱	۲۳	[۵۳]
۳	2c	۹۳	۱	۷۶	[۵۳]
۴	2d	۹۵	۱	۹۰	[۵۳]

بازیابی کاتالیست فسفرآمیدی در واکنش کاهش گروه کربنیل دو<sup>۱</sup> و همکارانش، بازیابی کاتالیست را در واکنش کاهش کتون بررسی کردند. آن‌ها ۸ بار پی‌درپی، بوران و استوفنون را به سامانه افزودند. نتایج در جدول ۳ آورده شده است. کاتالیست موردنظر فعالیت کاتالیستی خود را پس از پایان واکنش حفظ کرد و حتی پس از هشت بار واکنش، هیچ کاهش در فعالیت یا انانتیومرگزینی مشاهده نشد (موارد ۱ تا ۸) [۵۳].

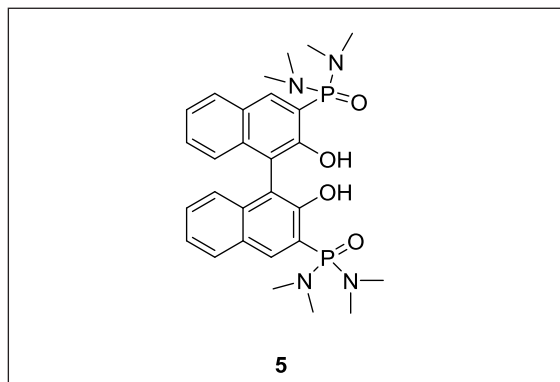
واکنش‌های افزایشی نامتقارن بین آلدهیدهای غیرآروماتیک و روی دی‌اتیل، توسط گروه لی<sup>۲</sup> و همکارانش انجام شد [۵۶]. این واکنش‌ها با فسفرآمید (7a) و تیوفسفرآمید (7b) کاتالیست شدند (شکل ۱۰). با هر دو نوع لیگاند نتایج قابل قبولی به دست آمد. در حضور ترکیب 7a و آلدهیدهای آلیفاتیک بدون شاخه، انانتیومرگزینی متوسطی به دست آمد. اما با آلدهیدهای α-β-غیراشباع بدون شاخه، فرآورده‌های راسمیک به دست آمد. در مورد آلدهیدهای آلیفاتیک بدون شاخه لیگاند 7b نسبت به 7a عملکرد بهتری نشان داد و فرآورده‌های مربوط با انانتیومرگزینی بالایی به دست آمد. در شرایط بهینه و در حضور 7a الکل‌های غیرآروماتیک نوع ۲ (R) با بازده ۹۴٪ و انانتیومرگزینی ۹۵٪ تولید شد. در همین شرایط و با 7b به عنوان کاتالیست، الکل‌های غیرآروماتیک نوع ۲ (S) با بازده ۹۴٪ و انانتیومرگزینی ۹۹٪ به دست آمدند.



شکل ۱۰ ترکیب‌های دستوار فسفرآمید و تیوفسفرآمید به کار رفته در واکنش افزایش روی دی‌آلکیل به آلدهیدها

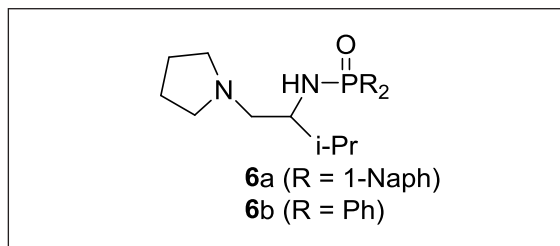
گروه هوانگ<sup>۴</sup> و همکارانش دریافتند که لیگاند ۱ و

هاتانو<sup>۱</sup> و همکارانش افزایش انانتیومرگزینی روی دی‌آلکیل به آلدهیدها را در حضور کاتالیست دستوار روی (+۲)- باینولات انجام دادند. این کاتالیست در شکل ۸ که شامل گروه‌های فسفرآمیدی است، به صورت در جا<sup>۲</sup> تهیه شد. این واکنش‌ها با آلدهیدهای آروماتیک و هتروآروماتیک با استفاده از حداقل مقدار واکنشگر روی دی‌آلکیل، در شرایط ملایم و بدون حضور هرگونه فعال‌کننده دیگری مانند Ti(Oi-Pr)<sub>4</sub> انجام شد [۵۵].



شکل ۸ باینول دو استخلافی حاوی گروه‌های فسفرآمیدی

هاتانو و همکارانش افزایش کاتالیستی و انانتیومرگزینی آلکیل‌های نوع دوم به آلدهیدها با استفاده از واکنشگر روی دی‌آلکیل را گزارش کردند [۳۳]. در این واکنش رعایت نسبت مولی ۱/۶:۲/۵:۱ NaOMe: RMgCl: ZnCl<sub>2</sub> و همچنین، حضور لیگاندهای دستوار 6a و 6b در شکل ۹ ضروری است. انجام این واکنش در شرایط بدون حلال موجب شد تولید فرآورده‌های جانبی به حداقل برسد.

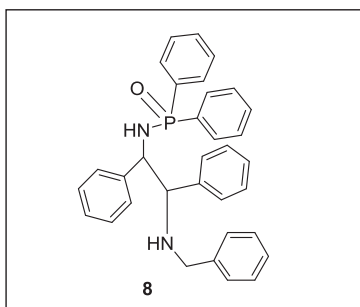


شکل ۹ لیگاندهای فسفرآمیدی و دستوار 6a و 6b به کار گرفته شده در افزایش آلکیل به آلدهیدها

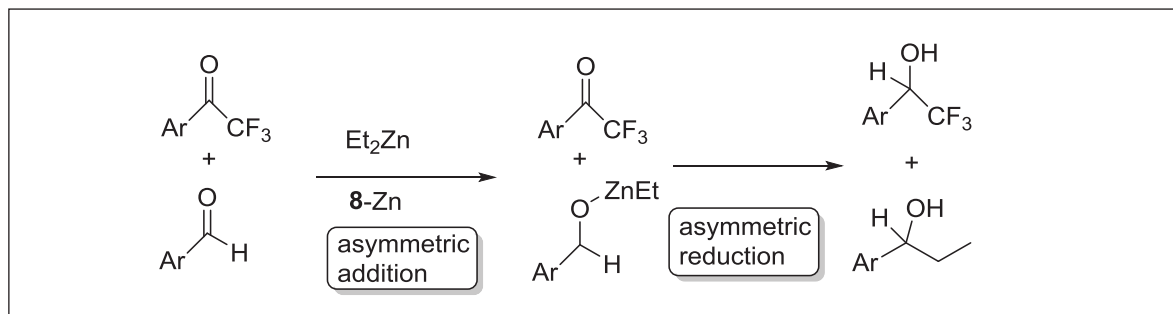
1. Hatano 2. In situ 3. Li 4. Huang

هستند با بازده خوب تا عالی و انانتیومرگزینی ۷۷٪ تولید شدند. گروه هاتانو<sup>۱</sup> و همکارانش چند لیگاند دستوار فسفرآمیدی (شکل ۱۳) را تهیه کردند و آن‌ها را به‌عنوان کاتالیست اسید-باز مزدوج لوئیس برای افزایش انانتیومرگزینی ترکیب‌های آلی روی به کتون‌ها (شکل ۱۴) به‌کار گرفتند. در این روش، الکل‌های موردنظر با بازده بالا به‌دست آمدند. با این کاتالیست، از انواع متفاوت کتون‌های غیرفعال آروماتیک و آلیفاتیک، الکل‌های فعال نوری مربوط با بازده و انانتیومرگزینی بالا (تا ۹۸٪) در شرایط ملایم ایجاد شد [۲۷].

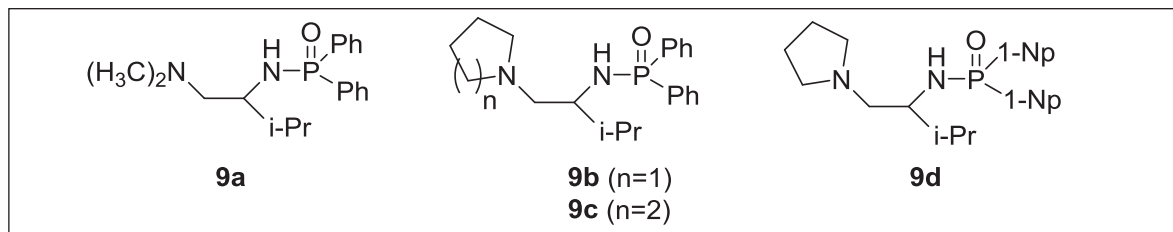
۲-آمینوفسفرآمید (۸) (شکل ۱۱) قادر است کاهش نامتقارن آلفاتری‌فلوئورو کتون‌ها و همچنین، اتیله‌شدن انانتیومرگزین آلدئیدها با واکنشگر روی دی‌اتیل را به‌طور هم‌زمان و در یک واکنش کاتالیست کند (شکل ۱۲) [۵۷]. این کاتالیست ساده‌ی آلی فلزی می‌تواند دو واکنش نامتقارن مجزا را در یک مرحله هدایت کند. فراورده‌های افزایشی مربوط که الکل‌های نوع دوم هستند، با بازده بالا (تا ۹۹٪) و با انانتیومرگزینی عالی (در حدود ۹۸٪) به‌دست آمدند. همچنین، فراورده‌های کاهش‌ی که آلفاتری‌فلوئورو الکل‌ها



شکل ۱۱ لیگاند دستوار فسفرآمیدی (۸)، کاتالیست واکنش‌های هم‌زمان کاهش آلفاتری‌فلوئورو کتون‌ها و اتیله‌شدن آلدئیدها

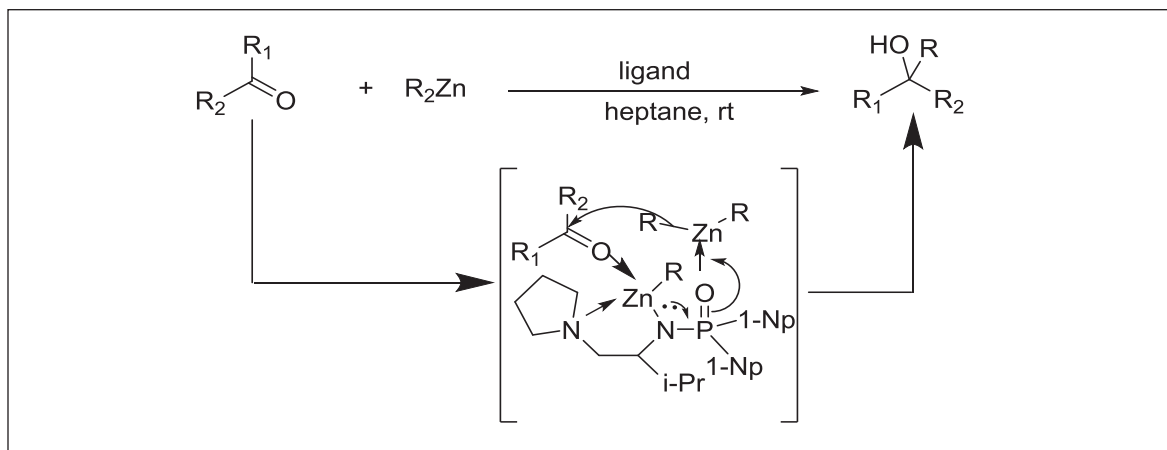


شکل ۱۲ واکنش‌های هم‌زمان کاهش آلفاتری‌فلوئورو کتون‌ها و اتیله‌شدن آلدئیدها کاتالیست شده با ترکیب ۸-روی (+۲)



شکل ۱۳ لیگاندهای دستوار فسفرآمیدی به‌عنوان کاتالیست واکنش افزایش آلکیل به گروه کربنیل

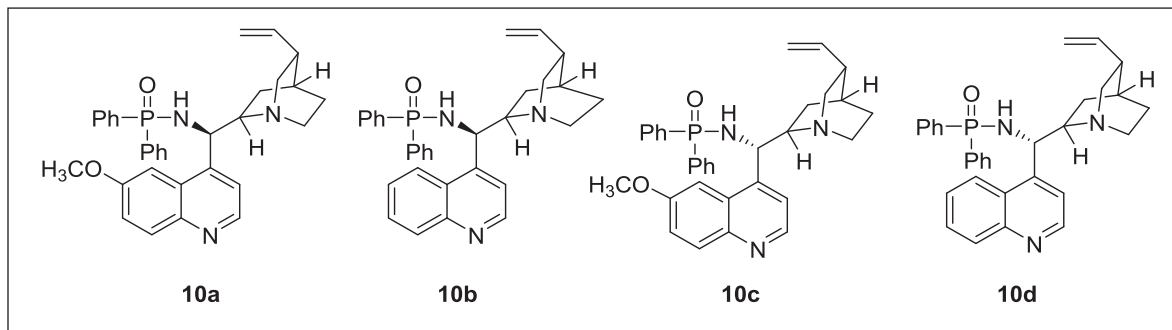
1.Hatano



شکل ۱۴ کمپلکس دستوار فسفرآمییدی ۹-روی (+۲) به عنوان کاتالیست اسید-باز مزدوج لوئیس

داده شده‌اند. این کمپلکس‌ها می‌توانند به عنوان کاتالیست‌های بسیار مؤثر دستوار برای واکنش‌های انانتیومرگزین افزایش روی‌دی‌اتیل به آلدهیدها عمل کنند و فراورده‌هایی را با بازده عالی و مقادیر بالای انانتیومرگزینی تا ۹۹٪ تولید کنند [۲۶].

شن<sup>۱</sup> و همکارانش کمپلکس‌های فسفرآمیید- Zn (II) را برای کاتالیست واکنش‌های افزایشی نامتقارن بین انواع متفاوت آلدهیدها و روی‌دی‌اتیل، به منظور تولید فراورده‌های افزایشی موردنظر به کار بردند. لیگاندهای فسفرآمییدی در شکل ۱۵ نشان



شکل ۱۵ لیگاندهای فسفرآمییدی به کار رفته در واکنش‌های افزایشی بین آلدهیدها و روی‌دی‌اتیل

انجام می‌شوند. با استفاده از ۱۰٪ مولی کاتالیست ۴ بازده و گزینش‌پذیری بالایی به دست می‌آید. اما با همین مقدار از ترکیب ۸ بازده واکنش کاهش یافته و گزینش‌پذیری یکسان اما در زمان بالاتر و دمای کمتر به دست می‌آید. در این گونه واکنش‌ها بازده به مقدار زیادی تحت تأثیر تغییرات مقدار کاتالیست قرار می‌گیرد. برای مثال، در مقایسه با ۰٫۱ eq از

اثر مقدار بارگذاری کاتالیست فسفرآمییدی در واکنش‌های افزایشی روی‌دی‌اتیل به گروه کربنیل

جدول ۴ تأثیر مقدار کاتالیست بر بازده و گزینش‌پذیری واکنش‌های افزایشی روی‌دی‌اتیل به گروه کربنیل را نشان می‌دهد. همان‌طور که قائل مشاهده است، این واکنش‌ها در حضور مقدار کمی از کاتالیست با بازده و انانتیومرگزینی خوب

1. Shen



با توجه به این که واکنش‌های کاتالیستی یکسان در شرایط متفاوت انجام شده‌اند، در این مورد نمی‌توان مقایسه جامعی انجام داد. به نظر می‌رسد با توجه به برهم‌کنش‌های پیچیده اثرات دما، زمان و مقدار بارگذاری کاتالیست و همچنین، با توجه به ساختار و نوع هر کاتالیست مقدار بهینه‌ای برای بارگذاری در واکنش وجود دارد که با آن می‌توان بازده و گزینش‌پذیری مناسبی به دست آورد.

کاتالیست 10a، دو برابر کردن مقدار کاتالیست تا 0.2eq موجب بهبود بازده و گزینش‌پذیری نمی‌شود (مورد ۱۲). کاهش مقدار کاتالیست 10a تا 0.05eq، ۹۰٪ بازده و ۹۲٪ گزینش‌پذیری را به دست می‌دهد (مورد ۱۴)، اما کاهش بیشتر مقدار 10a به 0.02eq منجر به کاهش شدیدی در بازده و کاهش به نسبت کمتری در انانتیومرگزینی می‌شود (مورد ۱۵) [۲۶].

جدول ۴ تأثیر مقدار بارگذاری کاتالیست بر بازده و انانتیومرگزینی در واکنش‌های افزایش روی دی‌آلکیل به گروه کربنیل

شماره	کاتالیست	مقدار کاتالیست (eq یا %)	دما (°C)	زمان واکنش (h)	بازده (%)	انانتیومرگزینی (%)	مرجع
۱	4	٪۱۰	۰-r.t.	۶	۹۹	۹۶	[۳۷]
۲	4	٪۵	۰-r.t.	۶	۹۸	۹۵	[۳۷]
۳	4	٪۳	۰-r.t.	۶	۹۸	۹۵	[۳۷]
۴	4	٪۱	۰-r.t.	۶	۹۶	۹۴	[۳۷]
۵	4	٪۰.۵	۰-r.t.	۶	۹۵	۹۳	[۳۷]
۶	4	٪۰.۳	۰-r.t.	۶	۹۲	۹۳	[۳۷]
۷	4	٪۰.۱	۰-r.t.	۶	۸۴	۹۰	[۳۷]
۸	4	٪۰.۰۵	۰-r.t.	۶	۴۰	۷۶	[۳۷]
۹	8	٪۱۰	-۲۰	۱۲	۶۸	۹۶	[۵۷]
۱۰	8	٪۳۰	-۲۰	۱۲	۹۷	۹۸	[۵۷]
۱۱	10a	0.1 Equiv	-۳۰-r.t.	۶	۹۹	۹۵	[۲۶]
۱۲	10a	0.2 Equiv	-۳۰-r.t.	۶	۹۹	۹۵	[۲۶]
۱۳	10a	0.8 equiv	-۳۰-r.t.	۶	۹۵	۹۳	[۲۶]
۱۴	10a	0.5 equiv	-۳۰-r.t.	۶	۹۰	ee=۹۲	[۲۶]
۱۵	10a	0.2 equiv	-۳۰-r.t.	۶	۲۵	ee=۷۷	[۲۶]

۹۵٪ نشان می‌دهد.

لیگاند دستوار 9a و Et<sub>2</sub>Zn یک مرکز کبلیت شونده Zn(II) را به عنوان اسید لوئیس فراهم می‌آورند که یک کتون را فعال می‌کند. نیمه P=O به عنوان باز لوئیس و از طریق مزدوج شدن پیوندهای Zn-N-P=O فعال شده، به واکنش‌دهنده Et<sub>2</sub>Zn کتوردینه می‌شود. در نتیجه در پیوند با یک کتون، حلقه شش‌عضوی با پیکربندی صندلی ایجاد می‌شود (شکل‌های ۱۶ و ۱۷). گروه‌های آمین حلقوی ترکیب‌های 9b و 9c که به دلیل عوامل الکترونی و فضایی، ویژگی بازی بیشتر و ممانعت فضایی کمتر دارند، بهتر

تأثیر نوع و ساختار کاتالیست فسفرآمیدی در واکنش‌های افزایش روی دی‌آلکیل به گروه کربنیل

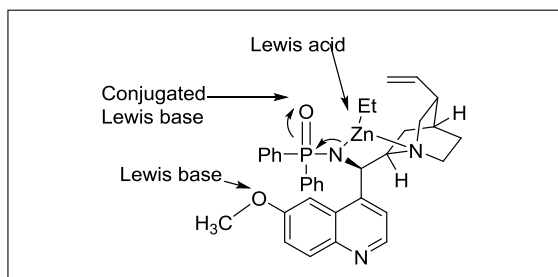
جدول ۵ تأثیر ساختار کاتالیست بر بازده و گزینش‌پذیری واکنش‌های افزایش روی دی‌آلکیل به گروه کربنیل را نشان می‌دهد. لیگاندهای دستوار 9b یا 9c که به جای گروه NMe در 9a، حاوی گروه پیرولیدینیل یا پیپریدینیل هستند، فعالیت کاتالیستی بهتری را نشان می‌دهند اما نسبت به 9a انانتیومرگزینی مشابه یا کمتری دارند. اما لیگاند 9d که حامل (۱-نفیتیل) است، بهبود مشخصی را هم در بازده و هم در انانتیومرگزینی (تا

10b بدون گروه OMe منجر به بازده و انانتیومرگزینی متوسطی می‌شود (مورد ۶). تحت همان شرایط واکنش، فرآورده‌ها در حضور 10c با بازده ۹۴٪ و انانتیومرگزینی ۹۰٪، و در حضور 10d با بازده ۷۰٪ و ۷۰ee٪ تولید می‌شوند (موارد ۷ و ۸). گروه شن و همکارانش نقش 10a را به این صورت بررسی کردند: در حضور گروه OMe، کمپلکس دستوار 10a-Zn (شکل ۱۵) به صورت کاتالیست با سه عملکرد رفتار کرده و از گروه OMe به عنوان باز لوئیس دوم برای کمک به P=O استفاده می‌کند. بنابراین، هسته دوستی و واکنش‌پذیری Et<sub>2</sub>Zn بیشتر شده و در همین زمان، پیکربندی حالت گذار صلب‌تر و انانتیومرگزینی بهتر می‌شود [۲۶].

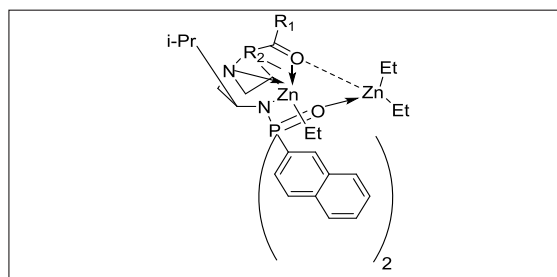
از گروه NMe موجود در ترکیب 9a به مرکز Zn(II) کئوردینه می‌شوند. بنابراین، در حضور ترکیب‌های 9b و 9c بازده بهبود می‌یابد. اگرچه ممکن است ممانعت گروه پی‌پیریدینیل موجود در 9c منجر به کاهش انانتیومرگزینی شود. برخلاف نیمه P-فنیل در ترکیب‌های 9a-c، نیمه P-(۱-نفتیل) در 9d از نظر فضایی، با صورت‌بندی مناسب‌تری به مرکز Zn(II) کئوردینه می‌شود [۲۷]. لیگاندهای 10a-d فرآورده‌هایی با بازده و انانتیومرگزینی متوسط تا خوب تولید می‌کنند (موارد ۵-۸). در بین آن‌ها، 10a با گروه OMe در حلقه آروماتیک، الکل مربوط را با پیکربندی R و با بازده ۹۷٪ و ۹۴ee٪ تولید می‌کند (مورد ۵). از طرف دیگر،

جدول ۵ اثر نوع و ساختار کاتالیست بر بازده و انانتیومرگزینی در واکنش‌های افزایش روی‌دی‌آکیل به گروه کربنیل

شماره	کاتالیست	حلال	انانتیومرگزینی (%)	بازده (%)	زمان (h)	دما (°C)	مرجع
۱	9a	هیپتان	۸۰	۳۰	۲۴	r.t.	[۲۷]
۲	9b	هیپتان	۸۰	۵۳	۲۴	r.t.	[۲۷]
۳	9c	هیپتان	۶۴	۶۱	۲۴	r.t.	[۲۷]
۴	9d	هیپتان	۵۸	۷۰	۲۴	r.t.	[۲۷]
۵	10a	تولون/دی‌کلرومتان (۱/۲)	۹۴	۹۷	۶	۰-r.t.	[۲۶]
۶	10b	تولون/دی‌کلرومتان (۱/۲)	۷۷	۷۷	۶	۰-r.t.	[۲۶]
۷	10c	تولون/دی‌کلرومتان (۱/۲)	۹۰	۹۴	۶	۰-r.t.	[۲۶]
۸	10d	تولون/دی‌کلرومتان (۱/۲)	۷۰	۷۲	۶	۰-r.t.	[۲۶]



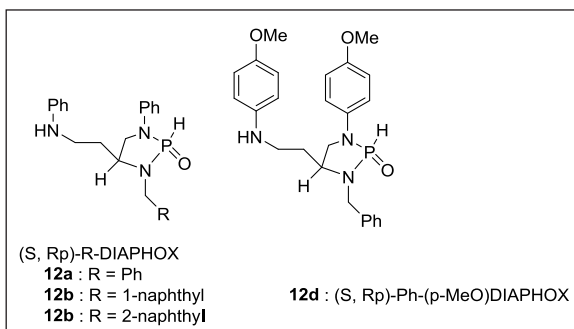
شکل ۱۷ کاتالیست دستوار در افزایش نامتقارن روی دی‌اتیل به آلدیدها



شکل ۱۶ حالت گذار پیشنهاد شده برای واکنش‌های افزایش روی‌دی‌آکیل به گروه کربنیل

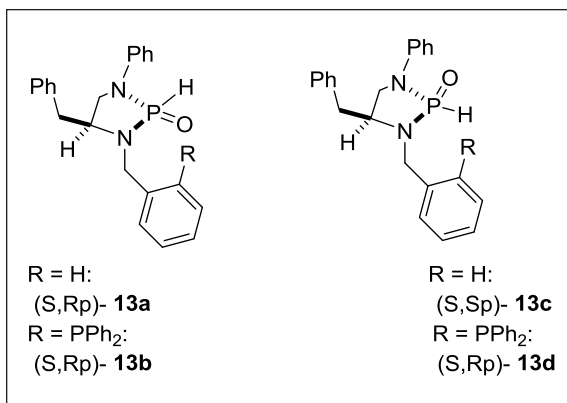
1. Shen

دی‌آمینوفسفین اکسید در شکل ۱۹ و در حضور  $Zn(OAc)_2$  فرآورده‌های مربوط با انانتیومرگزینی ۹۵٪ تولید می‌شوند.



شکل ۱۹ ساختار دی‌آمینوفسفین اکسیدها

(S)-L-فنیل آلانین‌های جدید در شکل ۲۰ مشتق شده از دی‌آمینو فسفین اکسید (DIAPHOX) دستوار و دودندانه توسط هارادا<sup>۲</sup> و همکارانش تهیه شدند [۶۰]. این ترکیب‌ها در آلکیل‌دارشدن آلیلی نامتقارن کاتالیست شده با پالادیم با بازده بالا به‌کار رفتند.



شکل ۲۰ لیگاندهای دستوار 13a-d به کار رفته در آلکیل‌دارشدن آلیلی نامتقارن

تأثیر نوع و ساختار کاتالیست فسفرآمیدی در واکنش‌های آلکیل‌دارشدن

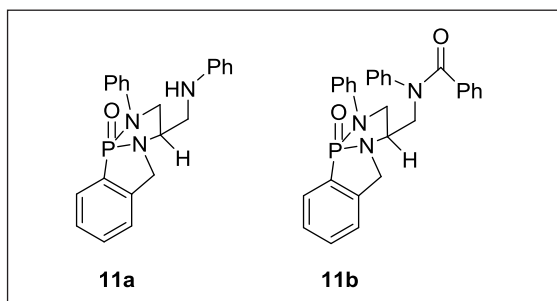
جدول ۶ تأثیر ساختار کاتالیست بر بازده و گزینش‌پذیری

1.Nemoto 2.Harada

همان‌طور که در واکنش‌های کاهش کربنیل نیز مشاهده شد، به نظر می‌رسد کاتالیست‌های فسفرآمیدی انجام واکنش را از طریق ایجاد یک حالت گذار پیش می‌برند. علت تشکیل این حالت گذار، برهم‌کنش‌های اسید - باز لوئیس است و به‌طور معمول، نیمه P=O به‌عنوان باز لوئیس در این برهم‌کنش‌ها شرکت می‌کند. حال هر چه عوامل الکترونی و فضایی موجود در مولکول این باز لوئیس را تقویت کنند، بازده و گزینش‌پذیری واکنش بهبود می‌یابد.

آلیل‌دارشدن، آلکیل‌دارشدن و آمین‌دارشدن با استفاده از کاتالیست فسفرآمیدی

تهیه فنیل فسفونامیدهای 11a و 11b (شکل ۱۸) از طریق جانشینی نوکلئوفیلی درون مولکولی توسط نموتو و همکارانش تشریح شد [۵۸]. این ترکیب‌ها می‌توانند به‌عنوان کاتالیست‌های باز لوئیس دستوار در واکنش آلیل‌دارشدن نامتقارن بنزآلدهید به‌کار گرفته شوند و مشتق‌های الکل هم‌آلیلی را با انانتیومرگزینی تا ۵۴٪ تولید کنند.



شکل ۱۸ کاتالیست‌های فنیل فسفونامید، به کار رفته در واکنش آلیل‌دارشدن نامتقارن بنزآلدهید

نموتو<sup>۱</sup> و همکارانش آلکیل‌دارشدن آلیلی نامتقارن ترکیب‌های کربنیل  $\alpha$ - $\beta$ -غیراشباع را با بتاکتواسترهای حلقوی به‌عنوان نوکلئوفیل‌های پیش دستوار انجام دادند [۵۹]. در این واکنش ترکیبی از پالادیم به‌عنوان کاتالیست به‌کار رفت. با استفاده از ۲ تا ۵ درصد مولی کاتالیست پالادیم و ۴ تا ۱۰ درصد مولی

از ترکیب‌های 12a-12d مورد بررسی قرار گرفت. در حضور 12c به عنوان لیگاند، فراورده مورد نظر با بازده ۹۹٪ و انانتیومرگزینی ۹۵٪ تولید شد. با مطالعه جدول ۶ می‌توان نتیجه گرفت که برخلاف واکنش‌های کاهش گروه کربنیل و افزایش روی دی‌آکیل به گروه کربنیل، این نوع واکنش آکیل‌دارشدن به مقدار کمی تحت تأثیر عوامل الکترونی و ممانعت فضایی قرار دارد و با استفاده از کاتالیست‌های فسفرآمیدی با ساختارهای متفاوت از نظر حضور گروه‌های الکترون‌دهنده و یا حجیم، بازده و انانتیومرگزینی تفاوت چندانی نمی‌کند (موارد ۵ تا ۸).

#### واکنش آلدولی در حضور کاتالیست فسفرآمیدی

واکنش آلدولی وینیلی کاتالیست شده با یک باز لوئیس دستوار (شکل ۲۱) با فراورده گاما‌هیدروکسی انون توسط دنمارک<sup>۱</sup> و همکارانش طراحی شد [۶۱]. با به کارگیری مقدار کمی کاتالیست فسفرآمیدی بازده و گزینش‌پذیری بالایی به دست آمد.

واکنش‌های آکیل‌دارشدن را نشان می‌دهد. با استفاده از ۱ درصد مولی  $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl}]_2$  و ۴٪ مولی ترکیب 13a (۱/۲ = لیگاند/Pd)، واکنش در دمای ۴ °C به آرامی انجام و بازدهی معادل ۹۹٪ با ۹۵ee٪ به دست می‌آید (مورد ۱). ولی همین واکنش با به کارگیری 13c، بسیار آرام پیش رفته و حتی پس از ۹۶ ساعت فراورده‌ایی با استریوشیمی مخالف و با بازده ۳۵٪ تولید می‌شود (مورد ۲). واضح است که مقدار بازده این واکنش تا چه حد به نوع کاتالیست حساس است و ترکیب‌های 13a و 13c که دو انانتیومر هستند تا چه حد در مقدار بازده و گزینش‌پذیری به دست آمده و همچنین، در سرعت واکنش با یکدیگر تفاوت دارند. کاتالیست‌های دستوار پالادیم که با استفاده از 13b و 13d تهیه می‌شوند، به‌طور مؤثری واکنش را کاتالیست می‌کنند. به ویژه هنگامی که واکنش با استفاده از ۱٪ مولی  $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl}]_2$  و ۲٪ مولی 13d (۱/۱ = لیگاند/Pd) انجام شود، فراورده با بازده ۹۹٪ و ۹۳ee٪ به دست می‌آید (مورد ۴).

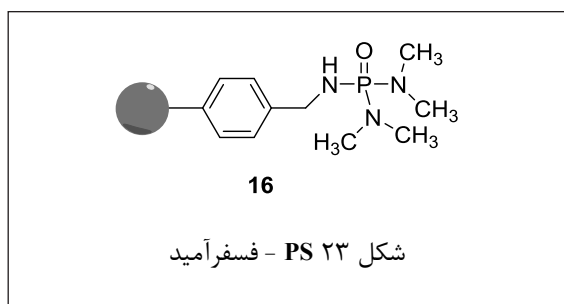
تأثیر ساختار لیگاند بر آکیل‌دارشدن آلیلی نامتقارن با استفاده

جدول ۱ اثر نوع و ساختار کاتالیست بر بازده و انانتیومرگزینی در واکنش‌های آکیل‌دارشدن

شماره	کاتالیست	حلال	بازده (%)	زمان (h)	دما (°C)	انانتیومرگزینی (%)	مرجع
۱	13a	دی کلرومتان	۹۹	۴	۴	۹۵	[۶۰]
۲	13c	دی کلرومتان	۳۵	۹۶	۴	۸۹	[۶۰]
۳	13b	دی کلرومتان	۹۹	۰.۵	۴	۶۹	[۶۰]
۴	13d	دی کلرومتان	۹۹	۰.۵	۴	۹۳	[۶۰]
۵	12a	تولوئن	۹۹	۲۴	r.t.	۹۱	[۵۹]
۶	12b	تولوئن	۹۷	۲۴	r.t.	۹۵	[۵۹]
۷	12c	تولوئن	۹۹	۲۴	r.t.	۹۵	[۵۹]
۸	12d	تولوئن	۹۹	۲۴	r.t.	۹۲	[۵۹]

1. Denmark

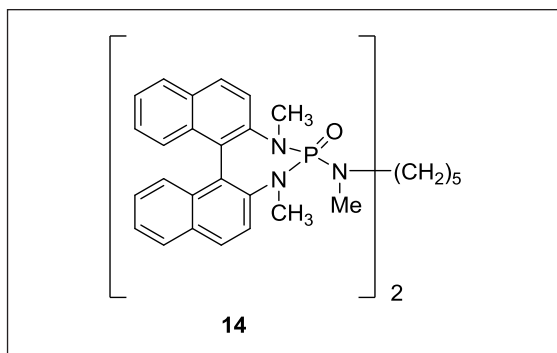
فلورز<sup>۲</sup> و همکارانش یک فسفرآمید بر پایه بسیاری (شکل ۲۳) را طراحی کرده (PS - فسفرآمید) و از آن به عنوان کاتالیست در واکنش آلدولی بین تری کلروسیلیل انول اتر و آلدهیدها استفاده کردند [۶۳]. این واکنش‌ها با افزایش قابل توجه سرعت، در دماهای پایین انجام شدند و بازده ملایم تا خوب و همچنین، دیاسترومرگزینی قابل قبولی به دست آمد. در مقایسه با فسفرآمیدهای همگن، این ترکیب جدید دوفازی و ناهمگن، ایمن تر بوده و به عنوان یک کاتالیست قابل بازیافت، قابلیت استفاده بهتری دارد.



شکل ۲۳ PS - فسفرآمید

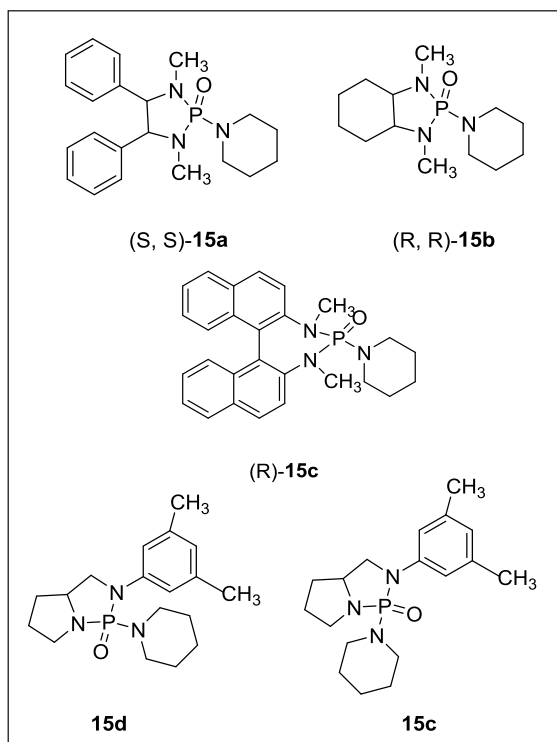
اثر مقدار بارگذاری کاتالیست فسفرآمیدی در واکنش‌های آلدولی جدول ۷ تأثیر مقدار کاتالیست بر بازده و گزینش پذیری واکنش‌های آلدولی را نشان می‌دهد. در مورد کاتالیست 15a افزایش مقدار کاتالیست از ۲ به ۵ درصد مولی موجب افزایش بازده واکنش می‌شود اما افزایش از ۵ به ۱۰ درصد مولی، کاهش اندکی در گزینش پذیری را به دنبال دارد. واکنش آلدولی بدون کاتالیست ۱۶ نیز قابل انجام است اما در حضور این ترکیب بازده افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد که مقدار بارگذاری کاتالیست اثر مشهودتری برافزایش بازده دارد و گزینش پذیری به مقدار کمتری تحت تأثیر مقدار کاتالیست قرار می‌گیرد.

تأثیر نوع و ساختار کاتالیست فسفرآمیدی در واکنش آلدولی جدول ۸ تأثیر ساختار کاتالیست بر بازده و گزینش پذیری واکنش آلدولی را نشان می‌دهد. تمام فسفرآمیدهای 15a-e در کاتالیست کردن واکنش آلدولی مؤثر بودند. در حضور ۱۰٪



شکل ۲۱ کاتالیست دستوار فسفرآمیدی، کاتالیست واکنش آلدولی وینیلی

گروه دانمارک<sup>۱</sup> تأثیر فسفرآمیدهای دستوار (شکل ۲۲) را به عنوان کاتالیست در واکنش افزایش آلدولی کتون انولاتها بررسی کرده‌اند [۶۲]. به طور خاص، فسفرآمید مشتق شده از (S,S)-استیلین دی‌آمین نه تنها در سرعت بخشیدن به واکنش، بلکه در تنظیم دیاسترومرگزینی و همچنین، در تولید فراورده‌های افزایشی آلدولی با انانتیومرگزینی خوب تا عالی به طور قابل توجهی مؤثر است.



شکل ۲۲ فسفرآمیدهای مشتق شده از آمین‌های دستوار

1. Denmark 2. Flowers

ترکیب‌های 15d و 15e ایزومر فضایی یکدیگرند و همان‌طور که در جدول نیز مشخص است، در این دو مورد بازده و گزینش‌پذیری به‌تقریب یکسان است. مقایسه ترکیب‌ها 15a-C که گروه‌ها و در نتیجه بازده و گزینش‌پذیری متفاوت دارند، نشان می‌دهد که به احتمال در واکنش آلدولی اثر عوامل الکترونی بیشتر از اثرات فضایی است. به نظر می‌رسد در این مورد واکنش آلدولی برخلاف واکنش آلکیل‌دارشدن است (دو کاتالیست ایزومر فضایی، بازده، گزینش‌پذیری و سرعت به‌طور کامل متفاوتی به‌دست آوردند).

مولی از فسفرآمیدها، فراورده‌های افزایشی آلدولی با بازده بالا به‌دست آمدند. فسفرآמיד 15a بهترین نتایج را در نسبت‌های انانتیومری فراورده‌ها، به‌دست آورد (مورد ۱) و با فسفرآמיד 15b انانتیومرگزینی متوسطی به‌دست آمد (مورد ۲). فسفرآמיד 15c مشتق شده از بای‌نفتیل دی‌آمین، تنها فسفرآמיד سین‌گزین است اما انانتیومرگزینی در هر دو فراورده سین و آنتی به‌نسبت کم بود (مورد ۳). فسفرآمیدهای 15d و 15e کمی آنتی‌گزین بودند اما در حضور آن‌ها، انانتیومرگزینی بسیار کم بود (موارد ۴ و ۵).

جدول ۷ تأثیر مقدار بارگذاری کاتالیست بر بازده و انانتیومرگزینی در واکنش‌های آلدولی

شماره	کاتالیست	مقدار کاتالیست (eq یا %)	زمان واکنش (h)	دما (°C)	بازده (%)	انانتیومرگزینی (%)	مرجع
۱	15a	٪۱۰	-	-۷۸	۹۴	۱۶,۹,۱	[۶۲]
۲	15a	٪۵	-	-۷۸	۹۰	۱۷,۹,۱	[۶۲]
۳	15a	٪۲	-	-۷۸	۸۴	۱۴,۹,۱	[۶۲]
۴	16	٪۰	۲	-۲۳	۶۷	-	[۶۳]
۵	16	٪۱۰	۲	-۲۳	۸۳	-	[۶۳]

جدول ۸ اثر نوع و ساختار کاتالیست بر بازده و گزینش‌پذیری در واکنش‌های آلدولی در حلال دی‌کلرومتان و دمای °C -۷۸

شماره	کاتالیست	گزینش‌پذیری	بازده (%)	زمان (h)	مرجع
۱	15a	Syn/anti=۱,۵۰	۹۴		[۶۲]
۲	15b	Syn/anti=۱,۲,۰	۹۱	۲	[۶۲]
۳	15c	Syn/anti=۳,۲,۱	۸۷	۲	[۶۲]
۴	15d	Syn/anti=۱,۱,۱	۹۴	۲	[۶۲]
۵	15e	Syn/anti=۱,۳,۱	۹۶	۲	[۶۲]

و دستوار ۱ و ۱-(R,R) و ۱ و ۵-(S,S)-به یس (متیل بنزیل)-۳- و ۷-دی‌فنیل-۱ و ۵-دی‌آزا-۳ و ۷-دی‌فسفاسیکلوکتان (17f) یا (17s) می‌شود، توسط کاراسیک<sup>۱</sup> و همکارانش شرح داده شد [۶۴].

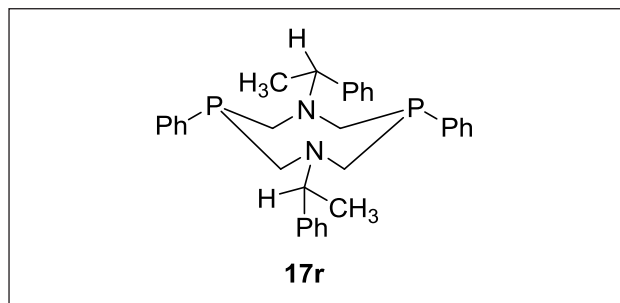
واکنش بسیارش در حضور کاتالیست فسفرآمییدی

واکنش به یس (هیدروکسی متیل) فنیل فسفین با (R) یا (S)- متیل‌بنزیل آمین که منجر به تولید لیگاندهای بیس‌فسفین جدید

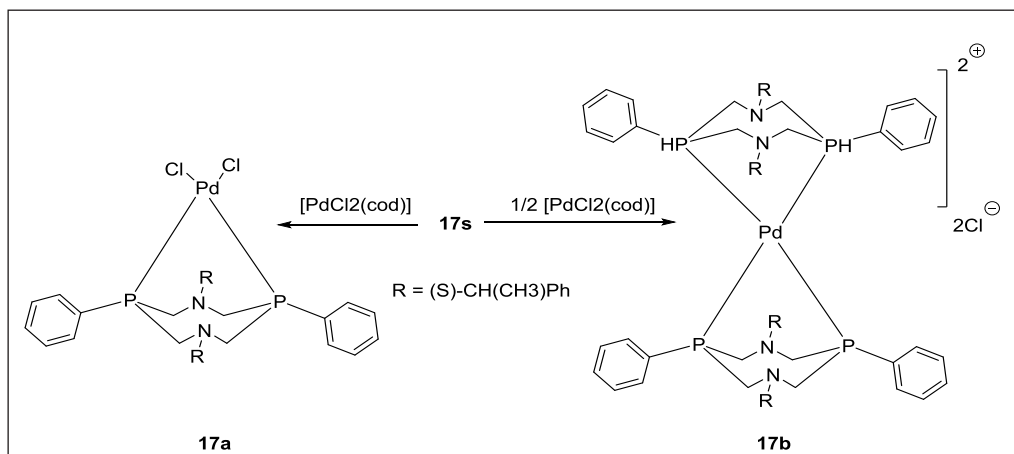
1. Karasik

بسپارش و همچنین، توزیع وزن مولکولی (MWD) هم‌بسپار، قابل مقایسه یا بالاتر از بهترین کاتالیست‌های شناخته‌شده است [۶۵ تا ۶۷].

از ترکیب ۱۷ در شکل ۲۴ برای تهیه یک کاتالیست پالادیم در شکل ۲۵ برای واکنش هم‌بسپارش کربن مونوکسید و نوربورنادی‌ان استفاده شد. با به‌کارگیری این سامانه کاتالیستی، مقدار سرعت



شکل ۲۴ ۱ و ۵-(R,R) یا ۱ و ۵-(S,S)-به یس (متیل بنزیل)-۳ و ۷-دی فنیل-۱ و ۵-دی آزا-۳ و ۷ دی فسفاسیکلوکتان (17r یا 17s)



شکل ۲۵ واکنش با 17s با [PdCl<sub>2</sub>(cod)]

کاتالیستی این کاتالیست جدید برابر است با ۳۵۳۰ g PSt/g Nd مطالعات سینتیکی نشان داد که سرعت بسپارش نسبت به غلظت تکپار و کاتالیست درجه اول بوده و همچنین، انرژی فعال‌سازی بسپارش ۴۰/۱ kJ/mol است.

هم‌بسپارش استایرن (St) و ایزوپرن (IP) با یک سامانه کاتالیستی متشکل از کمپلکس لاتانیدی هگزامتیل فسفرامید (AOC) (LnCl<sub>3</sub>-HMPA) و یک ترکیب آلی آلومینیم

گروه جیانگ<sup>۱</sup> و همکارانش یک سامانه کاتالیستی کئوردیناسیونی متشکل از فسفونات عناصر خاکی نادر، دی-n-بوتیل منیزیم (n-Bu<sub>2</sub>Mg) و HMPA و همچنین، کاربرد آن را در بسپارش استایرن گزارش کردند [۶۸]. پلی‌استایرن با وزن مولکولی بالا (M<sub>v</sub> = 50-70 × 10<sup>۴</sup>) و تبدیل ۱۰۰٪ تحت این شرایط به‌دست می‌آید: [Nd] = ۶<sup>-۸</sup> × ۱۰<sup>-۴</sup> mol/l ، [St] = ۳۰ mol/l ، = [Mg] = ۱۱ و ۵-۱ HMPA/Mg = (ترکیب 20a). فعالیت

1.Jiang

است [۶۸].

تحت شرایط امتحان شده در واکنش هم‌بسپارش ایزوپرن و استایرن، ترکیب‌ها بدون آب  $YCl_3$ ،  $TbCl_3$  و  $ErCl_3$  هیچ فعالیت کاتالیستی از خود نشان نداده و ترکیب‌های بدون آب  $GdCl_3$ ،  $LaCl_3$  و  $PrCl_3$  نیز فعالیت پایینی داشتند (موارد ۸ تا ۱۰). در حضور  $NdCl_3$  واکنش هم‌بسپارش با بازده خوبی انجام شد (مورد ۱۱). به نظر می‌رسد نوع عنصر لانتانیدی به کار رفته نقش مهمی در انجام واکنش دارد.

مطالعات سینتیکی واکنش بسپارش کاتالیست شده با ترکیب فسفرآمیدی

ارتباط بین درصد تبدیل تکپار و زمان بسپارش استایرن در ۵ غلظت متفاوت کاتالیست در شکل ۲۶ نشان داده شده است. از نقاط نمودار، سرعت‌های اولیه بسپارش بر پایه روش هوآره<sup>۲</sup> محاسبه شد [۷۰]. نمودار  $\ln R$  نسبت به  $\ln [Cat.]$  خط صافی با شیب ۱٫۰۸ است که بسپارش درجه اول را نسبت به غلظت

توسط زو<sup>۱</sup> و همکارانش بررسی شد [۶۹]. در بین کاتالیست‌های آزمایش شده، کاتالیست  $NdCl_3.HMPA/Al(i-Bu)_3$  فعالیت بالایی در هم‌بسپارش نشان داد. با این کاتالیست مقدار واحد سیس-۱ و ۴ ایزوپرن در هم‌بسپار، بسیار بالا (۹۵٪) بود.

تأثیر نوع و ساختار کاتالیست فسفرآمیدی در واکنش‌های بسپارش جدول ۹ تأثیر ساختار کاتالیست بر بازده واکنش‌های بسپارش را نشان می‌دهد. منیزیم دی‌آلکیل، دی‌آلکیل منیزیم-HMPA و سامانه کاتالیستی کئوردیناسیونی دوجزئی عناصر نادر خاکی  $[Nd(P_{204})_3-n-Bu_2Mg]$ ، بسپارش استایرن را به‌طور ضعیفی انجام می‌دهند (موارد ۱ تا ۳). کاتالیست کئوردیناسیونی عناصر نادر خاکی سه‌جزئی شامل  $MgBu_2^n$  و HMPA فعالیت بالایی نشان داده و بسپارهایی با وزن مولکولی بالا تولید می‌کند. واضح است که هگزامتیل فسفرآمید به‌عنوان سومین جزء، اثر زیادی در کاتالیست واکنش دارد (موارد ۵ تا ۷). اما برهم‌کنش دقیق آن با اجزاء دیگر موجود در این کاتالیست، هنوز به خوبی شناخته نشده

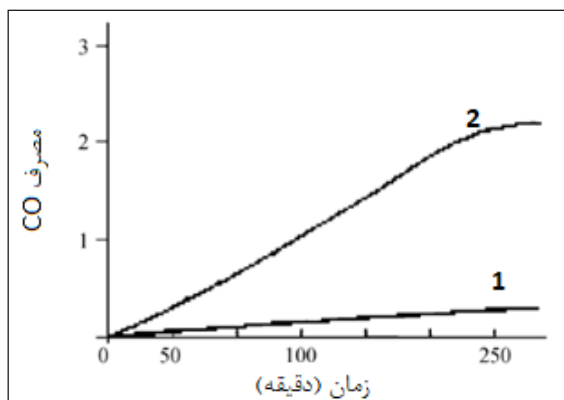
جدول ۹ اثر نوع و ساختار کاتالیست بر بازده در واکنش بسپارش

شماره	کاتالیست	حلال	زمان (h)	دما (°C)	بازده (%)	مرجع
۱	n-Bu <sub>2</sub> Mg	تولون	۸	۵۰	-	[۶۸]
۲	n-Bu <sub>2</sub> Mg-HMPA (1:1)	دی‌کلرومتان	۸	۵۰	۸	[۶۸]
۳	Nd(P <sub>204</sub> ) <sub>3</sub> -n-Bu <sub>2</sub> Mg (1:11)	دی‌کلرومتان	۸	۵۰	3	[۶۸]
۴	Nd(P <sub>204</sub> ) <sub>3</sub> -AlEt <sub>3</sub> -HMPA (1:11:1)	تولون	۲۴	۵۰	۱۰	[۶۸]
۵	Nd(P <sub>204</sub> ) <sub>3</sub> -n-Bu <sub>2</sub> Mg-HMPA (1:11:1)	تولون	۲	۵۰	۸۷	[۶۸]
۶	Nd(P <sub>204</sub> ) <sub>3</sub> -n-Bu <sub>2</sub> Mg-TMEDA (1:11:1)	تولون	۸	۵۰	۶	[۶۸]
۷	Nd(P <sub>204</sub> ) <sub>3</sub> -n-Bu <sub>2</sub> Mg-AcAc (1:11:1)	تولون	۲۴	۵۰	-	[۶۸]
۸	LaCl <sub>3</sub> .HMPA/Al(i-Bu) <sub>3</sub>	تولون	۶	۵۰	۲۲	[۶۹]
۹	GdCl <sub>3</sub> .HMPA/Al(i-Bu) <sub>3</sub>	تولون	۶	۵۰	۴٫۲	[۶۹]
۱۰	PrCl <sub>3</sub> .HMPA/Al(i-Bu) <sub>3</sub>	تولون	۶	۵۰	۳۱	[۶۹]
۱۱	NdCl <sub>3</sub> .HMPA/Al(i-Bu) <sub>3</sub>	تولون	۶	۵۰	۹۸	[۶۹]

1. XU, Xiao-Min 2. Hoare's method



شکل ۲۸ منحنی سینتیکی واکنش هم‌بسیارش نوربوندی‌ان و کربن‌منوکسید را در حضور  $CF_3COOH$  و  $p-CH_3C_6H_4SO_3H$  نشان می‌دهد. در حضور  $p-CH_3C_6H_4SO_3H$  سرعت و بازده واکنش، به‌طور مشخصی بالاتر از  $CF_3COOH$  است. اما وزن مولکولی هم‌بسیار در این مورد کمتر است. پیدایش پالادیم سیاه در مخلوط واکنش و کارایی به‌نسبت کم کاتالیست‌ها را می‌توان با تشکیل کمپلکس یونی  $[PdL_2]^{2+}$  در حضور آنیون‌های  $-CF_3COO$  و یا  $p-CH_3C_6H_4SO_3$  توضیح داد. مقدار اضافی پالادیم استات، تخریب‌شده و پالادیم سیاه را به وجود می‌آورد. فعالیت و گزینش‌پذیری کمپلکس‌های کاتیونی به دلیل ممانعت فضایی اطراف اتم پالادیم در کمپلکس‌های کاتیونی، کم است [۶۴].

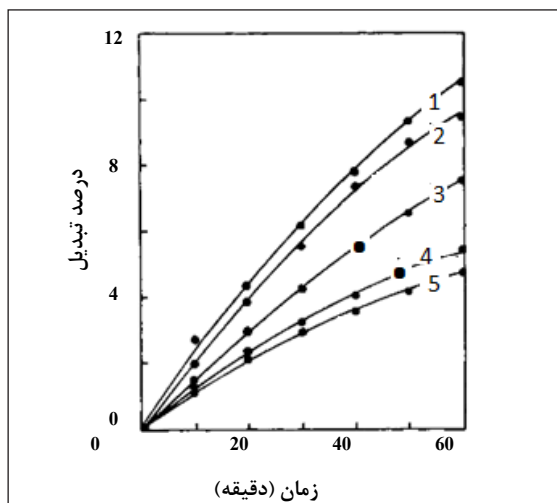


شکل ۲۸ منحنی سینتیکی هم‌بسیارش نوربوندی‌ان و منوکسیدکربن در حضور  $CF_3COOH$  (a) و  $p-CH_3C_6H_4SO_3H$  (b)

واکنش اپوکسید/ارشدن در حضور کاتالیست فسفرآمیدی

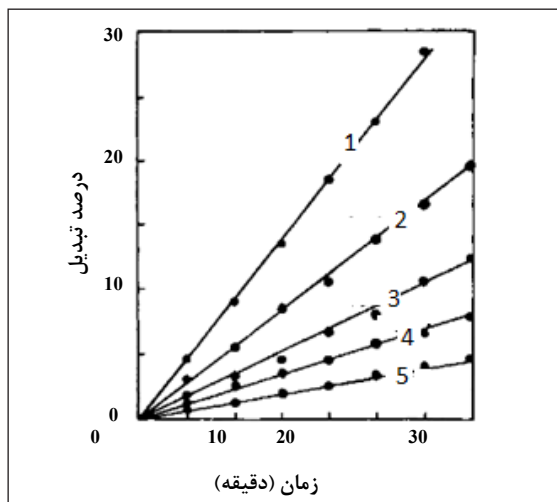
اکسایش ترکیب‌های آلکن و تبدیل آن‌ها به اپوکسید یک واکنش صنعتی مهم است. این واکنش با کمپلکس پورفیرینی منگنز انجام شده است [۷۱]. در پژوهشی دیگر، رجبی و همکارانش تهیه، ساختار بلور و شناسایی طیف‌سنجی کمپلکس به یس- $N$  [ایزونیوتینیل  $N'$ ،  $N''$ - (به یس پیرولیدینیل) فسفریک‌تری‌آمید -منگنز (II) دی‌کلرید (ترکیب 18) با ساختار سیس (شکل ۲۹)] را گزارش دادند [۷۲]. آن‌ها یک سامانه کاتالیستی ساده و کارآمد

کاتالیست پیشنهاد می‌کند. از شکل ۲۷ دریافت می‌شود که RP (سرعت بسیارش) نسبت به غلظت تکپار (M) درجه اول است. بنابراین، معادله سرعت بسیارش را می‌توان این گونه نوشت:  $Rp = k_p[M] [Cat.]$  [۶۸].



شکل ۲۶ معادله بین تبدیل بسیارش نسبت به زمان در غلظت‌های متفاوت کاتالیست در دمای  $50^\circ C$  (شرایط بسیارش):

(۱)  $[Nd]=1.2 \times 10^{-3} mol/l$ ,  $[Nd]=1.0 \times 10^{-3} mol/l$  (۲)  
 (۳)  $[Nd]=8.1 \times 10^{-3} mol/l$ ,  $[Nd]=6.8 \times 10^{-3} mol/l$  (۴)  
 (۵)  $[Nd]=6.7 \times 10^{-3} mol/l$ ,  $[St]=1.5 mol/l$  و  $Mg/Nd = 11$  و  $HMPA/Mg = 10$



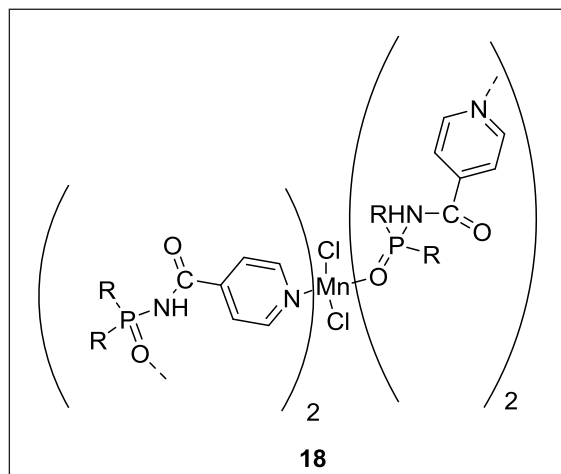
شکل ۲۷ نمودار تبدیل بسیارش نسبت به زمان در دماهای متفاوت بسیارش:

$30^\circ C$  و  $40^\circ C$  (۴)،  $50^\circ C$  (۳)،  $60^\circ C$  (۲)،  $70^\circ C$  (۱)  
 (شرایط بسیارش:  $[Nd]=1.65 \times 10^{-3} mol/l$ ,  $[St]=1.5 mol/l$  و  $Mg/Nd = 11$  و  $HMPA/Mg = 10$ )

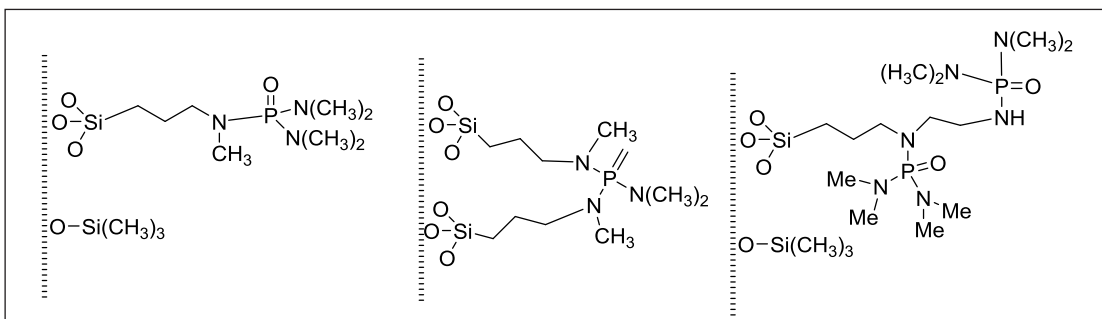
اپوکسیددار شدن آلکن‌ها با هیدروژن‌پراکسید و با استفاده از کمپلکس فسفرآمییدی تنگستن تثبیت‌شده بر یک بستر سیلیسی (شکل‌های ۳۰ و ۳۱)، توسط گلبارد<sup>۱</sup> و همکارانش انجام گرفت [۷۳]. در این پژوهش، چندین ماده سیلیکایی مانند سیلیکای بی‌شکل، مونت موریلونیت K10 و هکتوریت به‌عنوان حامل به کار رفتند.

گلبارد در پژوهشی دیگر، واکنش اپوکسیددار شدن آلکن‌ها با ترکیب‌های مشابه را انجام داد [۷۴]. در این واکنش‌ها واحدهای  $WO_5$  که با فسفرهای تثبیت‌شده بر بسپار، کمپلکس تشکیل داده‌اند (شکل‌های ۳۲ و ۳۳)، به‌عنوان کاتالیست به‌کار رفتند. لیگاندهای غیر یونی تثبیت‌شده بر پلی‌استایرن فسفونامیدی (19a) و فسفرآمییدی (19b)، TOF بالاتری نسبت به کاتالیست‌های محلول مشابه نشان دادند. در این واکنش‌ها نیز هیدروژن‌پراکسید به‌عنوان عامل اکسنده به‌کار رفت.

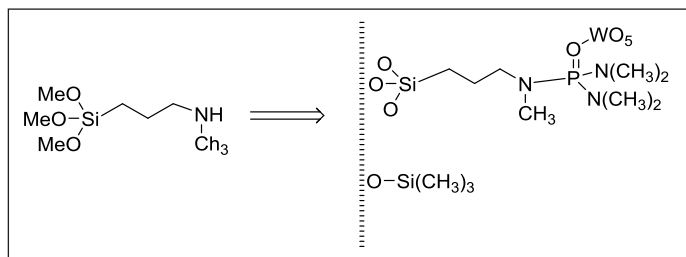
را طراحی کردند که در آن کمپلکس 18 به‌عنوان کاتالیست، استیک اسید به‌عنوان کوکاتالیست و  $H_2O_2$  به‌عنوان اکسنده در واکنش اپوکسیددار شدن آلکن‌ها به‌کار رفتند. در این پژوهش، در شرایط مناسب واکنش، از اپوکسیددار شدن سیکلوهگزن به‌عنوان واکنش استاندارد استفاده شد. همچنین، تأثیر ترکیب ۲۱ در اپوکسیددار شدن چندین آلکن بررسی شد.



شکل ۲۹ ساختار ترکیب 18

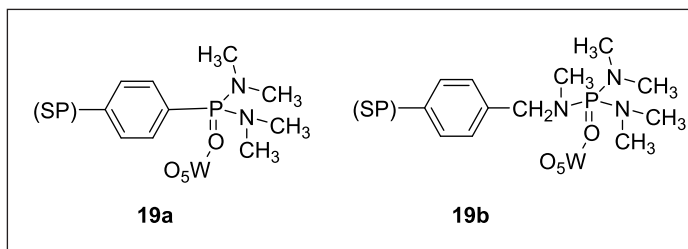


شکل ۳۰ پیوند فسفرآمیید بر مواد سیلیکایی و سیلیل‌دار شدن

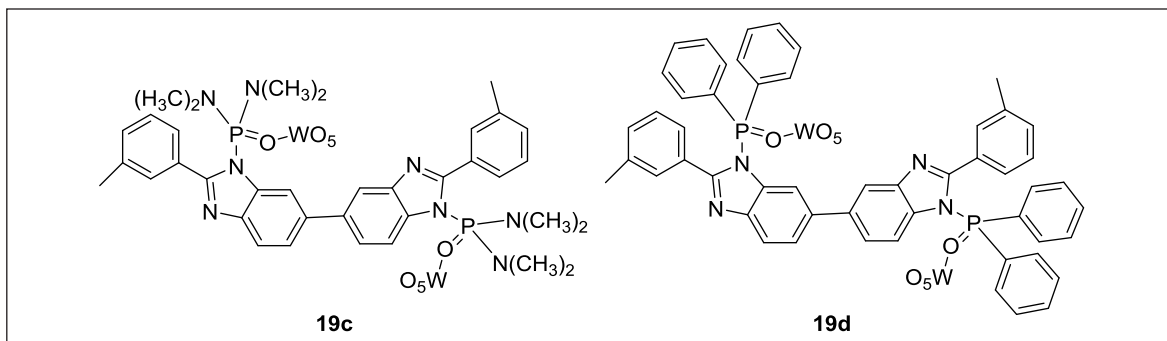


شکل ۳۱ ساختار عمومی کمپلکس تنگستن تثبیت‌شده بر ماده سیلیکایی

1. Gelbard



شکل ۳۲ کمپلکس‌های تنگستن فسفونامید (19a) و فسفرآمید (19b) تثبیت شده بر بستر پلیاستارین



شکل ۳۳ کمپلکس‌های تنگستن فسفوتری آمید (19c) و فسفینامید (19d) تثبیت شده بر بستر پلیبیزایمیدازول

اپوکسیددارشدن اولفین‌ها انجام دادند. جدول ۱۱ داده‌های این آزمایش‌ها را نشان می‌دهد. نتایج، پایداری خوب این سامانه‌های کاتالیستی ناهمگن را نشان دادند (موارد ۱ تا ۱۰) [۷۴].

جدول ۱۱ بازیابی کاتالیست در واکنش اپوکسیددارشدن در حلال دی‌اکسان

شماره	کاتالیست	بازده (%)	مرجع
۱	19a-۱	TOF=۱۷۵	[۷۴]
۲	19a-۲	TOF=۱۴۷	[۷۴]
۳	19b-۱	TOF=۳۹۰	[۷۴]
۴	19b-۲	TOF=۳۷۲	[۷۴]
۵	19b-۳	TOF=۱۱۰	[۷۴]
۶	19d-۱	۷۴	[۷۴]
۷	19d-۲	۷۸	[۷۴]
۸	19d-۳	۵۲	[۷۴]
۹	19d-۴	۶۰	[۷۴]
۱۰	19d-۵	۸۲	[۷۴]

تأثیر نوع و ساختار کاتالیست فسفرآمیدی در واکنش اپوکسیددارشدن جدول ۱۰ تأثیر ساختار کاتالیست بر بازده واکنش اپوکسیددارشدن را نشان می‌دهد. کاتالیست 19a نتایج ضعیفی در اپوکسیددارشدن اولفین‌ها نشان داد ولی با TOF 19b خوبی به دست آمد. اپوکسیددارشدن سیکلوهگزن با کاتالیست 19d نیز انجام شد که نتایج بهتر از کاتالیست 19c بود (موارد ۱-۴).

جدول ۱۰ تأثیر ساختار کاتالیست بر بازده واکنش اپوکسیددارشدن در حلال دی‌اکسان و دمای ۷۰ °C

شماره	کاتالیست	بازده (%)	زمان (h)	مرجع
۱	19a	TOF = ۱۷۵	۱٫۵	[۷۴]
۲	19b	TOF = ۳۹۰	۰٫۵	[۷۴]
۳	19c	۴۴	-	[۷۴]
۴	19d	۷۴	-	[۷۴]

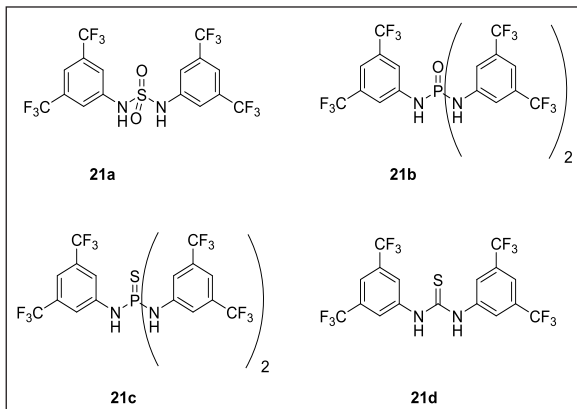
بازیابی کاتالیست فسفرآمیدی در واکنش اپوکسیددارشدن  
گلبارد و همکارانش آزمایش‌های بازیابی کاتالیست را در واکنش

جدول ۱۲ اثر نوع و ساختار کاتالیست بر بازده و گزینش‌پذیری در واکنش هیدروژن‌دارشدن در حلال دی‌کلرومتان و دمای ۶۰ °C

شماره	کاتالیست	انانتیومرگزینی (%)	بازده (%)	زمان (h)	مرجع
۱	20a	۲۹	۴۹	۲۳۸	[۷۵]
۲	20b	۶۰	>۹۹	۲۴	[۷۵]
۳	20c	Nd	>۹۸	۱۸	[۷۵]

آسیل‌دارکردن فریدل-کرافتس یک روش ارزشمند برای تهیه بسیاری از حدواسط‌های کلیدی به منظور تهیه ترکیب‌های دارویی، رنگ‌ها، طعم دهنده‌ها و پلاستیک‌هاست [۷۶]. از خاک رس به‌عنوان یک کاتالیست طبیعی و ناهمگن در این واکنش استفاده‌شده و در حضور عوامل آسیله‌کننده کلرید اسید و انیدرید، فرآورده با بازده مناسب به‌دست آمد [۷۷].

ترکیب‌های جدید سولفامید، فسفریک تری‌آمید و تیوفسفریک تری‌آمید 21a-c (شکل ۳۵) تهیه شدند و فعالیت آن‌ها به‌عنوان کاتالیست پیوند هیدروژنی در واکنش‌های فریدل-کرافتس و بایلیس-هیلمن توسط رودریگز و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت [۷۸]. این ترکیب‌ها با کاتالیست فعال و شناخته‌شده تیواوره مقایسه شدند. هر سه ترکیب به‌عنوان کاتالیست پیوند هیدروژنی (HB) فعالیت می‌کنند. افزون‌بر این نسبت به تیواوره، بهبود متوسط (۲٫۶-۱٫۵ برابر) در سرعت این واکنش‌ها دیده شد.

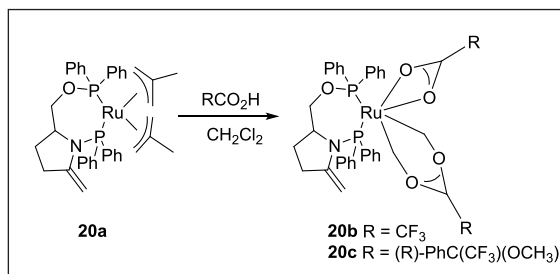


شکل ۳۵ ساختار سولفامید، فسفریک تری‌آمید، تیوفسفریک تری‌آمید و تیواوره

1. Blandin

مثال‌هایی دیگر از واکنش‌های کاتالیست شده با استفاده ترکیب‌های فسفرآمیدی

گروه بلاندين<sup>۱</sup> و همکارانش اثر حلال را در واکنش هیدروژن‌دارشدن متیل ۳ و ۵-دی‌اکسوگزانوات ۲ و ۴-پنتان‌دی‌ان بررسی کردند [۷۵]. در این واکنش‌ها کمپلکس‌های  $(20a) \eta^3-C_4H_7=X) Ru[(S)-Ph, Ph-oxoProNOP]X_2$  و  $(20b) CF_3CO_2$  و  $(R)-MTPA=(R)-\alpha$ -متوکسی- $\alpha$ (تری‌فلوئورومتیل) فنیل استات (20c) (شکل ۳۴) به‌عنوان پیش‌ماده‌های کاتالیست به‌کار رفتند. این پژوهشگران نشان دادند که ترکیب  $Ru[(S)-Ph, PhoxoProNOP][(R)-MTPA]_2$  فقط با تغییر ماهیت حلال، قادر است فرآورده‌هایی با دیاسترومرگزینی سین-دیول یا آنتی-دیول را تولید کند.



شکل ۳۴ پیش‌ماده‌های کاتالیست دستوار (آمیدوفسفین-فسفینیت) Ru

جدول ۱۲ تأثیر ساختار کاتالیست بر بازده و گزینش‌پذیری این واکنش را نشان می‌دهد. هیدروژن‌دارشدن متیل ۳ و ۵-دی‌اکسوگزانوات ۲ و ۴-پنتان‌دیان، در حضور 20a به آرامی انجام می‌شود و در حضور 20b و 20c به صورت روشنی سرعت می‌گیرد (موارد ۱-۳). با توجه به اینکه این سه ترکیب کاتالیستی در لیگاندهای فسفرآمیدی مشابه‌اند و تفاوتشان در لیگاندهای دیگر است، می‌توان نتیجه گرفت که عامل تأثیرگذار بر بازده و انانتیومرگزینی لیگاندهای فسفرآمیدی نیستند و اثرات الکترونی و فضایی دیگر لیگاندها باعث تفاوت در مقدار بازده و انانتیومرگزینی می‌شود.

در گروه کاتالیست‌های HB قرار می‌دهد. همچنین، تیوفسفریک تری‌آمید 21c در مقایسه با تیواوره 21d افزایش فعالیتی به مقدار ۲/۶ برابر نشان می‌دهد. واکنش بایلیس-هیلمن بین متیل آکریلات و بنزالدهید نیز با کاتالیست‌های 21a-d امتحان شد. با متیل آکریلات به مقدار ۱۰ برابر بنزالدهید، این واکنش هم سینتیک شبه درجه اول نشان داد و ثابت‌های سرعت نسبی نیز محاسبه شد. در این واکنش نیز تمام کاتالیست‌های 21a-c فعالیتی برابر یا چندین برابر کاتالیست مرجع 21d نشان دادند. سولفامید 21a به روش جالبی واکنش را با سرعت ۵۰٪ بیشتر از تیواوره کاتالیست کرد [۷۸].

جدول ۱۳ داده‌های سینتیکی محاسبه‌شده در واکنش‌های فریدل-کرافتس و بایلیس-هیلمن را نشان می‌دهد. واکنش فریل-کرافتس بین N-متیل‌اندول و  $\beta$ -نیترواستایرن به‌عنوان نخستین واکنش برای تعیین فعالیت کاتالیستی ترکیب‌های 21a-c انتخاب شد. در مطالعات پیشین دیده‌شده است که تیواوره کاتالیست خوبی برای این انتقال است [۷۹]. با ایندول به‌عنوان ماده شروع‌کننده به مقدار اضافی (سه برابر)، سینتیک شبه‌درجه اول دیده شد و ثابت سرعت نسبی برای هر کاتالیست محاسبه شد. در واکنش منتخب، تمام ترکیب‌های جدید 21a-c فعالیت کاتالیستی نشان می‌دهند که آن‌ها را برای نخستین بار

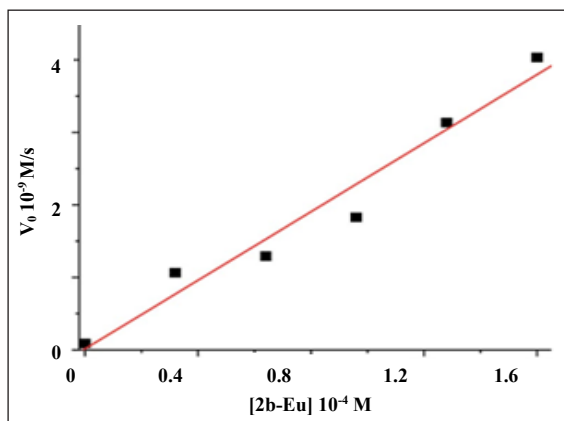
جدول ۱۳ داده‌های سینتیکی محاسبه‌شده در واکنش‌های فریدل-کرافتس و بایلیس-هیلمن در دمای اتاق

شماره	کاتالیست	درصد تبدیل	زمان (h)	ثابت سرعت	مرجع
۱	-	<۱	۲۴	$k_{rel} < 0.2$ (واکنش فریدل-کرافتس)	[۷۸]
۲	21a	۴۹	۲۴	$k_{rel} = 1.0$ (واکنش فریدل-کرافتس)	[۷۸]
۳	21b	۲۰	۲۴	$k_{rel} = 0.3$ (واکنش فریدل-کرافتس)	[۷۸]
۴	21c	۸	۲۴	$k_{rel} = 0.1$ (واکنش فریدل-کرافتس)	[۷۸]
۵	21d	۸۰	۲۴	$k_{rel} = 2.6$ (واکنش فریدل-کرافتس)	[۷۸]
۶	-	۳۲	۴۸	$k_{rel} = 0.5$ (واکنش بایلیس-هیلمن)	[۷۸]
۷	21a	۵۸	۴۸	$k_{rel} = 1.0$ (واکنش بایلیس-هیلمن)	[۷۸]
۸	21b	۷۳	۴۸	$k_{rel} = 1.5$ (واکنش بایلیس-هیلمن)	[۷۸]
۹	21c	۵۹	۴۸	$k_{rel} = 1.1$ (واکنش بایلیس-هیلمن)	[۷۸]
۱۰	21d	۶۷	۴۸	$k_{rel} = 1.3$ (واکنش بایلیس-هیلمن)	[۷۸]

برابر بیشتر از واکنش بدون کاتالیست است. این سه عنصر لاتتانییدی بارالکترونی مشابهی دارند اما چون  $\text{Lu}^{\text{III}}$  کوچک‌ترین شعاع را دارد، قوی‌ترین اسید لوئیس است. بنابراین، به احتمال به پروتون‌زدایی ملکول آب کئوردینه شده و تشکیل یک گروه هیدروکسیل فعال کمک می‌کند [۲۵]. داده‌های سینتیکی برای تمام کمپلکس‌های  $22\text{b-Ln}$  و  $22\text{c-Ln}$  نشان می‌دهد که سرعت آب‌کافت به‌طور خطی به غلظت کمپلکس بستگی دارد (شکل ۳۷).

جدول ۱۴ داده‌های سینتیکی محاسبه‌شده در واکنش ترانس استری شدن درون مولکولی در دمای  $25^\circ\text{C}$

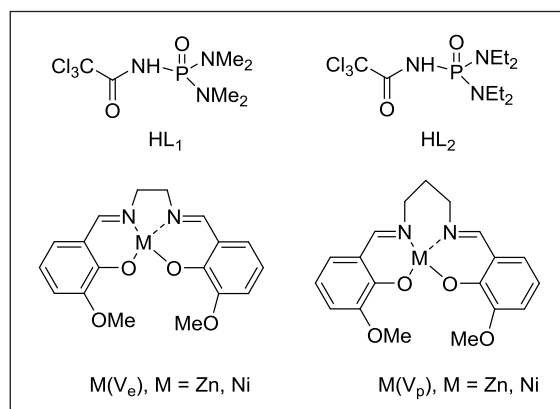
شماره	کاتالیست	ثابت سرعت	مرجع
۱	22b-La	$k_{\text{obs}} = (7,44 \pm 0,18) \times 10^{-6}$	[۲۵]
۲	22b-Eu	$k_{\text{obs}} = (2,34 \pm 0,38) \times 10^{-5}$	[۲۵]
۳	22b-Lu	$k_{\text{obs}} = (3,36 \pm 0,12) \times 10^{-5}$	[۲۵]
۴	22c-La	$k_{\text{obs}} = (6,16 \pm 0,53) \times 10^{-6}$	[۲۵]
۵	22c-Eu	$k_{\text{obs}} = (1,07 \pm 0,09) \times 10^{-5}$	[۲۵]
۶	22c-Lu	$k_{\text{obs}} = (1,61 \pm 0,10) \times 10^{-5}$	[۲۵]
۷	-	$k_{\text{obs}} = 1,4 \times 10^{-10}$	[۲۵]



شکل ۳۷ نمودار سرعت واکنش نسبت به غلظت کمپلکس 2b-Eu برای واکنش آب‌کافت HPNP.  $[\text{HPNP}] = 1/16 \text{ M}$ ، دما  $25^\circ\text{C}$ ،  $\text{pH} = 8$ ، حلال  $\text{DMSO}/\text{Tris}\cdot\text{HCl}$  (۱:۱)

سم‌مین‌کیم<sup>۲</sup> و همکارانش واکنش جفت‌شدن پیناکول

سنتز، شناسایی ساختار و ویژگی کاتالیستی کمپلکس‌های جدید دوهسته‌ای حاوی مراکز فلزی 3d-4f و لیگاندهای کرباسیل آمیدوفسفات (CAPH) و شیف باز در شکل ۳۶، توسط گروه امیرخانف<sup>۱</sup> و همکارانش گزارش شد. آن‌ها با ترکیب فلزات 3d و 4f در یک مولکول، توانایی سامانه را برای کاتالیست واکنش ترانس استری شدن درون مولکولی ۲- (هیدروکسی پروپیل) -p-نیتروفنیل فسفات (HPNP)، مورد آزمایش قرار دادند. در بسیاری از موارد، گونه‌های دوهسته‌ای فعال‌تر از گونه‌های تک‌هسته‌ای عمل می‌کنند. به این دلیل که در سامانه‌های دوهسته‌ای، یکی از یون‌های فلزی به پیش‌ماده متصل می‌شود و یون دیگر می‌تواند با یک گروه OH پیوند تشکیل دهد و به‌عنوان یک نوکلئوفیل عمل کند [۲۵]. آزمون اولیه‌ی فعالیت کاتالیستی  $[(\text{Zn}(\mu\text{-Vp})\text{Ln}(\text{L}^2))_2(\mu\text{-OAc})]$  (22b-Ln) و  $[(\text{Ni}(\mu\text{-Vp})(\text{MeOH})\text{Ln}(\text{L}^2))_2(\mu\text{-OAc})]$  (22c-Ln) در دمای  $25^\circ\text{C}$ ،  $\text{pH}$  برابر ۸ و در مخلوط دیمتیل سولفو کساید:آب (۱:۱) انجام شد. در این واکنش‌ها  $\text{Ln}^{\text{III}}$  عناصر  $\text{La}^{\text{III}}$ ،  $\text{Eu}^{\text{III}}$  و  $\text{Lu}^{\text{III}}$  است.



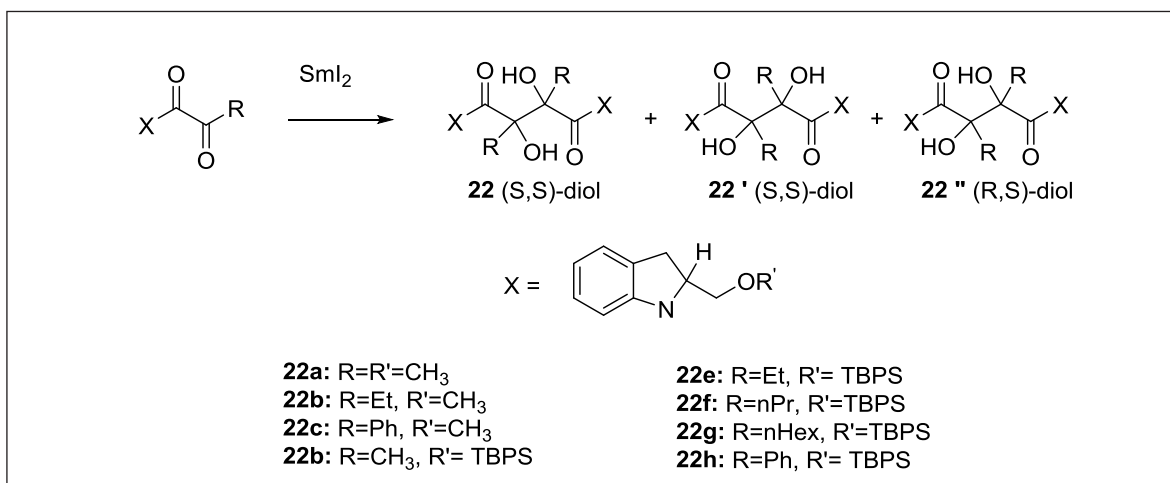
شکل ۳۶ پیش‌ماده‌های تهیه کمپلکس‌های 3d-4f

جدول ۱۴ داده‌های سینتیکی محاسبه‌شده در واکنش‌های نام برده شده را نشان دهد. ثابت‌های سرعت شبه درجه اول  $k_{\text{obs}}$  از معادله  $V_0 = k_{\text{obs}}[\text{complex}]$  به‌دست آمدند. ثابت‌های سرعت  $k_{\text{obs}}$  برای ترکیب‌های 22b-Ln و 22c-Ln از ترتیب  $\text{Lu} > \text{Eu} > \text{La}$  پیروی می‌کنند. سرعت واکنش در حضور 22b-Lu، بیش‌ترین مقدار و ۵

1. Amirkhanov 2. Sam Min Kim

جفت شدن ترکیب 22a با استفاده از SmI<sub>2</sub>، در غیاب HMPA و ترشیوبوتیل الکل، گزینش پذیری کمی را به دست می آورد (مورد ۱). ولی جفت شدن 22a در حضور SmI<sub>2</sub>، HMPA و ترشیوبوتیل الکل با دیاسترومرگزینی بالایی رخ می دهد (مورد ۳). در واکنش هایی با واسطه SmI<sub>2</sub>، HMPA سرعت و گزینش پذیری را افزایش می دهد و ترشیوبوتیل الکل نیز به طور معمول به عنوان یک منبع پروتون استفاده می شود [۸۰]. با توجه به جدول ۱۵ به نظر می رسد که ترکیب هگزامتیل فسفرآمید باعث کاهش بازده شده ولی بر گزینش پذیری اثر افزایشی دارد.

دیاسترومر و انانتومرگزین α-کتوآمیدهای دستوار را با SmI<sub>2</sub> (شکل ۳۸) انجام دادند [۸۰]. این واکنش ها در حضور HMPA و ترشیوبوتیل الکل و در حلال THF دیاسترومرگزینی بالایی (در بعضی موارد تا ۹۹٪) نشان دادند. با توجه به ساختار α-کتوآمیدها، مشتقات (S,S) یا (R,R)-دی آلکیل تارتاریک اسید، می توانند برای نخستین بار تهیه شوند. جدول ۱۵ تأثیر مقدار کاتالیست را بر بازده و گزینش پذیری این واکنش نشان می دهد. به نظر می رسد که مقدار کاتالیست نقش مهمی در گزینش پذیری واکنش جفت شدن پیناکول دارد.



شکل ۳۸ واکنش های جفت شدن پیناکول ترکیب های 22a-h در حضور SmI<sub>2</sub>، HMPA و TBPS. tBuOH=ترشیوبوتیل دی فنیل سیلیل و HMPA=هگزامتیل فسفرآمید

جدول ۱۵ تأثیر مقدار بارگذاری کاتالیست بر بازده و گزینش پذیری در واکنش جفت شدن پیناکول در دمای ۷۸ °C- (زمان واکنش ۶ دقیقه)

شماره	کاتالیست	گزینش پذیری (%)	بازده (%)	مقدار کاتالیست (eq)	مرجع
۱	HMPA	de: 22:22':22'' ۷۱:۰:۲۹	۶۴	۰	[۸۰]
۲	HMPA	de: 22:22':22'' = ۰:۶:۹۴	۵۱	۲	[۸۰]
۳	HMPA	de: 22:22':22'' = ۰:۵:۹۵	۴۲	۲	[۸۰]

## نتیجه‌گیری

تشکیل شده و نقش کاتالیستی خود را ایفا می‌کند. به‌طور معمول، چگونگی عملکرد کمپلکس‌های فلزی فسفرآمیدی از طریق تشکیل یک سامانه اسید-باز مزدوج لوئیس است. با استفاده از ترکیب‌های فسفرآمیدی و همچنین، بهینه‌کردن عامل‌های مؤثر در واکنش مانند دما، حلال و مقدار کاتالیست می‌توان به بازده قابل قبولی دست یافت.

فسفرآمیدها ترکیب‌های کارآمدی برای کاتالیست انواع واکنش‌ها هستند. فسفرآمیدهایی که قابلیت کئوردینه‌شدن دارند، می‌توانند با بسیاری از فلزات به ویژه لاتانیدها، کمپلکس تشکیل دهند و به‌عنوان کاتالیست در واکنش‌های متفاوت به‌کارگرفته شوند. در بسیاری از واکنش‌ها کمپلکس فلزی به صورت «درجا»

## مراجع

- [1] Gholivand, K.; Oroujzadeh, N.; *Main Group Chemistry* 7, 251–269, 2008.
- [2] Oroujzadeh, N.; Gholivand, K.; Rezaei Jamalabadi, S.; *Polyhedron* 122, 29–38, 2017.
- [3] Oroujzadeh, N.; Delpazir, E.; Shariatinia, Z.; *Particulate Science and Technology* 20, 1–7, 2018.
- [4] Gholivand, K.; Shariatinia, Z.; Oroujzadeh, N.; *Heteroatom Chemistry* 24, 404–412, 2013.
- [5] Oroujzadeh, N.; Rezaei Jamalabadi, S.; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 191, 1501–1503, 2016.
- [6] Oroujzadeh, N.; Delpazir, E.; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 191, 1467–1469, 2016.
- [7] Oroujzadeh, N.; Gholivand, K.; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 191, 1274–1279, 2016.
- [8] Oroujzadeh, N.; Gholivand, K.; *Journal of the Iranian Chemical Society* 13, 847–857, 2016.
- [9] Oroujzadeh, N.; Rezaei Jamalabadi, S.; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 191, 1572–1573, 2016.
- [10] Gholivand, K.; Oroujzadeh, N.; Shariatinia, Z.; *Heteroatom Chemistry* 21, 168–180, 2010.
- [11] Oroujzadeh, N.; Gholivand, K.; Shariatinia, Z.; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 188, 183–191, 2013.
- [12] Gholivand, K.; Oroujzadeh, N.; Erben, M.F.; Della Védova, C.O.; *Polyhedron* 28, 541–547, 2009.
- [13] Gholivand, K.; Oroujzadeh, N.; Shariatinia, Z.; *Journal of Chemical Sciences* 122, 549–559, 2010.
- [14] Gholivand, K.; Oroujzadeh, N.; *Main Group Chemistry* 7, 251–269, 2008.
- [15] Gholivand, K.; Mostaanzadeh, H.; Shariatinia, Z.; Oroujzadeh, N.; *Main Group Chemistry* 5, 95–109, 2006.
- [16] Berlicki, L.; Kafarski, P.; *Pesticide Biochemistry and Physiology* 73, 94–103, 2002.
- [17] Mallender, W.D.; Szegletes, T.; Rosenberry, T.L.; *Biochemistry* 39, 7753–7763, 2000.
- [18] Pang, Y.; M.Kollmeyer, T.; Hong, F.; Lee, J.; Hammond, P.; Haugabouk, S.; Brimijoin, S.; *Chemistry & Biology* 10, 491–502, 2003.
- [19] Baldwin, A.; Huang, Z.; Jounaidi, Y.; Waxman, D. J.; *Archives of Biochemistry and Biophysics* 409, 197–206, 2003.
- [20] Gholivand, K.; Oroujzadeh, N.; Rajabi, M.; *Journal of the Iranian Chemical Society*, 9, 865–876, 2012.
- [21] Gholivand, K.; Molaei, F.; Oroujzadeh, N.; *Inorganica Chimica Acta* 423, 107–116,



- 2014.
- [22] Gholivand, K.; Oroujzadeh, N.; Afshar, F.; Journal of Organometallic Chemistry 695, 1383–1391, 2010.
- [23] Gubina, K.E.; Ovchynnikov, V.A.; Amirkhanov, V.M.; Fischer, H.; Stumpf, R.; Skopenko, V.V.; Zeitschrift für Naturforschung B, 55, 576–582, 2000.
- [24] Trush, V.A.; Domasevitch, K.V.; Amirkhanov, V.M.; Sieler, J.; Zeitschrift für Naturforschung B, 54, 451–455, 1999.
- [25] Amirkhanov, O.V.; Moroz, O.V.; Znovjyak, K.O.; Sliva, T.Y.; Penkova, L.V.; Yushchenko, T.; Szyrwił, L.; Konovalova, I.S.; Dyakononko, V.V.; Shishkin, O.V.; Amirkhanov, V.M.; European Journal of Inorganic Chemistry 20, 3720–3730, 2014.
- [26] Shen, B.; Huang, H.; Bian, G.; Zong, H.; Song, L.; Chirality 25, 561–566, 2013.
- [27] Hatano, M.; Miyamoto, T.; Ishihara, K.; Organic Letters 9, 4535–4538, 2007.
- [28] Huang, H.; Zong, H.; Bian, G.; Yue, H.; Song, L.; Journal of Organic Chemistry 79, 9455–9464, 2014.
- [29] Liu, Y.-L.; Zhou, F.; Cao, J.-J.; Ji, C.-B.; Ding, M.; Zhou, J.; Organic & Biomolecular Chemistry 8, 3847–3850, 2010.
- [30] Gao W.M.; Yu, J.S.; Zhao, Y.L.; Liu, Y.L.; Zhou, F.; Wu, H.H.; Zhou, J.; Chem. Commun. 50, 15179–15182, 2014.
- [31] Yu, J.-S.; Liao, F.M.; Gao, W.-M.; Liao, K.; Zuo, R.L.; Zhou, J.; Angewandte Chemie International Edition 54, 7381–7385, 2015.
- [32] Hatano, M.; Mizuno, T.; Ishihara, K.; Synlett. 2010, 2024–2028, 2010.
- [33] Hatano, M.; Mizuno, T.; Ishihara, K.; Chemical Communications 46, 5443–5445, 2010.
- [34] Hatano, M.; Mizuno, T.; Ishihara, K.; Tetrahedron 67, 4417–4424, 2011.
- [35] Hatano, M.; Gouzu, R.; Mizuno, T.; Abe, H.; Yamada, T.; Ishihara, K.; Catalysis Science & Technology 1, 1149–1158, 2011.
- [36] Huang, H.; Zong, H.; Bian, G.; Song, L.; The Journal of Organic Chemistry 77, 10427–10434, 2012.
- [37] Zong, H.; Huang, H.; Bian, G.; Song, L.; Tetrahedron Letters 54, 2722–2725, 2013.
- [38] Yue, H.; Huang, H.; Bian, G.; Zong, H.; Li, F.; Song, L.; Tetrahedron: Asymmetry 25, 170–180, 2014.
- [39] Huang, H.; Zong, H.; Shen, B.; Yue, H.; Bian, G.; Song, L.; Tetrahedron 70, 1289–1297, 2014.
- [40] Sheldon, R.A.; “Metal-Catalysed Epoxidations of Olefins with Hydroperoxides,” in Aspects of Homogeneous Catalysis, Springer, Netherlands, 3–70, 1981.
- [41] Mimoun, H.; “Transition-metal peroxides-synthesis and use as oxidizing agents,” in Peroxides, John Wiley & Sons, Ltd., UK, 463–482, 1983.
- [42] Hoegaerts, D.; Sels, B.F.; De Vos, D.E.; Verpoort, F.; Jacobs, P.A.; Catalysis Today 60, 209–218, 2000.
- [43] Denmark, S.E.; Wong, K.T.; Stavenger, R.A.; Journal of the American Chemical Society 119, 2333–2334, 1997.
- [44] Li, G.; Wei, H.X.; Willis, S.; Tetrahedron Letters 39, 4607–4610, 1998.
- [45] Xu, L.H.; Kündig, E.P.; Helvetica Chimica Acta 77, 1480–1484, 1994.
- [46] Kobayashi, S.; Nishio, K.; Tetrahedron Letters 34, 3453–3456, 1993.
- [47] Meinwald, J.; Journal of Chemical Education 42, 899-910, 1965.
- [48] Davis, F.A.; Sheppard, A. C.; Chen, B. C.;

- Haque, M.S.; Journal of the American Chemical Society 112, 6679–6690, 1990.
- [49] Brown C.A.; Yamaichi, A.; J. Chem. Soc., Chem. Commun. 3, 100–101, 1979.
- [50] Corey, E.; Clark, D.; Goto, G.; Marfat, A.; Mioskowski, C.; Samuelsson, B.; Hammarstrom, S.; Journal of the American Chemical Society 102, 10, 3663–3663, 1980.
- [51] Mitzel, N.W.; Lustig, C.; Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions 18, 3177–3183, 1999.
- [52] Burns, B.; Studley, J. R.; Wills, M.; Tetrahedron Letters 34, 7105–7106, 1993.
- [53] Du, D.M.; Fang, T.; Xu, J.; Zhang, S.W.; Organic Letters 8, 1327–1330, 2006.
- [54] Basavaiah, D.; Reddy, G.J.; Chandrashekar, V.; Tetrahedron: Asymmetry 12, 685–689, 2001.
- [55] Hatano, M.; Miyamoto, T.; Ishihara, K.; Synlett. 20, 1762–1764, 2006.
- [56] Li, F.; Huang, H.; Zong, H.; Bian, G.; Song, L.; Tetrahedron Letters 56, 2071–2076, 2015.
- [57] Huang, H.; Zong, H.; Bian, G.; Song, L.; The Journal of Organic Chemistry 80, 12614–12619, 2015.
- [58] Nemoto, T.; Hitomi, T.; Nakamura, H.; Jin, L.; Hatano, K.; Hamada, Y.; Tetrahedron: Asymmetry 18, 1844–1849, 2007.
- [59] Nemoto, T.; Fukuda, T.; Matsumoto, T.; Hitomi, T.; Hamada, Y.; Advanced Synthesis & Catalysis 347, 11–13, 1504–1506, 2005.
- [60] Harada, T.; Nemoto, T.; Jin, L.; Hamada, Y.; Chemical & Pharmaceutical Bulletin 59, 412–415, 2011.
- [61] Denmark S. E.; Collins, W. R.; Organic Letters 9, 3801–3804, 2007.
- [62] Denmark, S.E.; Pham, S.M.; Stavenger, R.A.; Su, X.; Wong, K.T.; Nishigaichi, Y.; The Journal of Organic Chemistry 71, 3904–3922, 2006.
- [63] Flowers, R.A.; Xu, X.; Timmons, C.; Li, G.; European Journal of Organic Chemistry 2004, 2988–2990, 2004.
- [64] Karasik, A.A.; Naumov, R.N.; Sinyashin, O.G.; Belov, G.P.; Novikova, H.V.; Lönnecke, P.; Hey-Hawkins, E.; Dalton Trans. 10, 2209–2214, 2003.
- [65] Soai, K.; Niwa, S.; Chemical Reviews 92, 833–856, 1992.
- [66] Pu, L.; Yu, H.B.; Chemical Reviews 101, 757–824, 2001.
- [67] Binder C.M.; Singaram, B.; Organic Preparations and Procedures International 43, 139–208, 2011.
- [68] Jiang, L.; Shen, Z.; Zhang, Y.; Zhang, F.; Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 41, 3519–3525, 2003.
- [69] Xu, X.M.; Ni, X.F.; Shen, Z.Q.; Chinese Journal of Chemistry 22, 764–767, 2004.
- [70] Hoare, J.P.; Journal of Chemical Education 38, 570, 1961.
- [71] \* شیروان، سید صدیف‌الله؛ حیدری‌دزفولی، سارا؛ نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی ۵ (۱)، ۳۹–۴۴، ۱۳۹۰، (۲۰۱۱).
- [72] Rajabi M.; Gholivand, K.; Salami, R.; Molaei, F.; Thibonnet, J.; Zare, K.; Fadaei Tirani, F.; Schenk, K.; Inorganica Chimica Acta 432, 149–157, 2015.
- [73] Gelbard, G.; Gauducheau, T.; Vidal, E.; Parvulescu, V.I.; Crosman, A.; Pop, V.M.; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 182–183, 257–266, 2002.
- [74] Gelbard, G.; Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry 3, 757–764, 2000.
- [75] Blandin, V.; Carpentier, J.F.; Mortreux, A.;

- New Journal of Chemistry 24, 309–312, 2000.
- [76] Desmurs J.R.; Ratton, S.; The roots of organic development. Amsterdam, Elsevier, 1996.
- [77] \*
- \* سعادت، فریبا؛ آقاجانلو، هادی؛ پیری، سمیه؛ نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی ۱۱ (۲)، ۱۵–۲۲، ۱۳۹۶ (۲۰۱۷).
- [78] Rodriguez, A.A.; Yoo, H.; Ziller, J.W.; Shea, K.J.; Tetrahedron Letters 50, 6830–6833, 2009.
- [79] Dessole, G.; Herrera, R.P.; Ricci, A.; Synlett. 2004, 2374–2378, 2004.
- [80] Kim, S.M.; Byun, I.S.; Kim, Y.H.; Angewandte Chemie 112, 744–747, 2000.

## Catalytic applications of phosphoramidate compounds

Nasrin Oroujzadeh<sup>1,\*</sup>, Alireza Sedrpoushan<sup>2</sup> and Zahra Baradaran<sup>3</sup>

1. Assistant Prof. in Inorganic Chemistry, Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology, Tehran, Iran
2. Assistant Prof. in Organic Chemistry, Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology, Tehran, Iran
3. Student in Inorganic Chemistry, Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology, Tehran, Iran

Received: October 2018, Revised: March 2019, Accepted: March 2019

**Abstract:** Phosphoramidates are an important class of organophosphorus compounds, which have many applications in various industries, considering their structural characteristics. Phosphoramidate ligands and their metal complexes can be highly efficient catalysts for a variety of chemical reactions, including reduction of carbonyl compounds and addition of dialkylzinc to them, allylic amination and alkylation, asymmetric allylation, epoxidation, transesterification, Pinacol coupling, polymerization, aldol, and Friedel–Crafts reactions. This review article examines the catalytic activity of mentioned compounds in various reactions. In the present work, in addition to collecting and introducing phosphoramidate catalysts and catalyzed reactions, the effect of different parameters such as structure of the catalyst, temperature, and additive on rate and efficiency, have been studied. Also, for some reactions, kinetic studies have been investigated. Studies showed that acceptable yield and selectivity for phosphoramidate catalysts could be achieved by optimization of effective reaction parameters, like temperature, solvent, and the dose of catalyst loading.

**Keywords:** Catalyst, Phosphoramidate, Ligand, Complex