



دانشگاه پشاور
تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد در شیمی آلی

عنوان:

سنتز ایلیدهای پایدار فسفر از واکنش تری اتیل فسفیت و استرهای استیلنی در حضور NH هتروسیکل ها و مشتقات آنیلین

اساتید راهنما:

دکتر ملک طاهر مقصودلو

دکتر نوراله حاضری

استاد مشاور:

دکتر علی ابراهیمی

تحقیق و نگارش:

لیلا آزادی مطلق

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

تیر ۱۳۹۰

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان سنتز ایلیدهای پایدار فسفر از واکنش تری اتیل فسفیت و استرهای استیلنی در حضور NH هتروسیکل ها و مشتقات آنیلین قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی توسط دانشجو لیلا آزادی مطلق با راهنمایی استاد پایان نامه آقایان دکتر ملک طاهر مقصودلو و دکتر نوراله حاضری 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.

لیلا آزادی مطلق

این پایان نامه ۸ واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ۱۳۹۰/۴/۵ توسط هیئت داوران بررسی و درجه به آن تعلق گرفت.

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



تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب لیلا آزادی مطلق تعهد می کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این 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: لیلا آزادی مطلق

امضاء

تقدیم به:

پدر و مادرم

سپاسگزاری

سپاس خدای را عز و جل

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

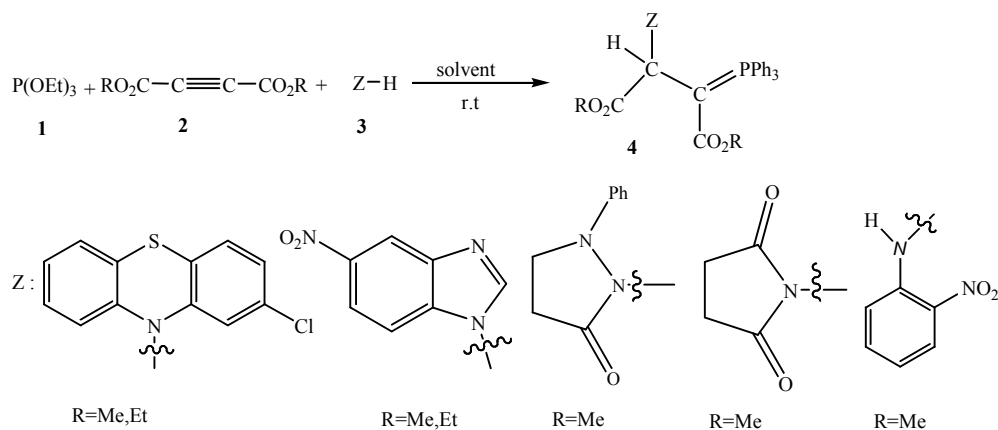
از استاد گرامی جناب آقای دکتر علی ابراهیمی به عنوان استاد مشاور این پایان نامه سپاسگزارم و همچنین بر خود لازم می دانم که از اساتید ارجمند جناب آقایان دکتر رضاحیدری و دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی به خاطر داورى و ارزیابی این پایان نامه کمال تشکر را داشته باشم. از نماینده تحصیلات تکمیلی خانم دکتر حمیده سراوانی سپاسگزارم.

در این قسمت فرصت را مغتنم شمرده از پدر و مادرم و همچنین خواهر و برادرانم به خاطر حمایت ها و مهربانی هایشان کمال تشکر و قدردانی را دارم.

در پایان از کلیه دوستان و همکاران عزیزم در آزمایشگاه های تحقیقات گروه شیمی صمیمانه تشکر می نمایم.

چکیده:

سنتز ایلیدهای پایدار فسفر از واکنش بین تری اتیل فسفیت و استرهای استیلنی در حضور ۲-کلرو فنوتیارین، ۵-نیتروبنزایمیدازول، ۱-فنیل-۳-پیرازولیدینون، سوکسین ایمید ، ۲-نیترو آنیلین، ارائه گردیده است. محصولات از طریق طیف های IR، ^1H ، ^{13}C ، ^{31}P NMR، Mass شناسائی شده اند.



کلمات کلیدی: ایلیدهای پایدار فسفر دار، تری آلکیل فسفیت، استرهای استیلنی

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- مقدمه
۲	۲-۱- فسفر
۳	۳-۱- نامگذاری ترکیبات آلی فسفر
۴	۴-۱- فسفیت ها
	۱-۴-۱- خواص شیمیایی و فیزیکی تری اتیل فسفیت ۴
۵	۵-۱- سنتز فسفیت ها
۵	۱-۵-۱- الکلوز تری هالید های فسفر
۶	۲-۵-۱- ترانس استریفیکاسیون
۶	۳-۵-۱- واکنش اپوکسیدها با تری هالید فسفر
۶	۶-۱- کاربرد فسفیت ها
۷	۷-۱- بررسی نقش تری آلکیل فسفیت ها به عنوان واکنشگر
۷	۱-۷-۱- واکنش پرکوو (Perkow reaction)
۸	۲-۷-۱- واکنش میکائیلیس-آربوزو (Michaelis-Arbuzov reaction)
۸	۳-۷-۱- سنتز ترکیبات آلی فسفردار به کمک واکنش ناوناگل (Knoevenagel reaction)
۹	۸-۱- ایلید های فسفر
۹	۱-۸-۱- ساختار و ماهیت پیوند شیمیایی در ایلیدهای فسفر
۱۰	۲-۸-۱- تهیه ایلید های فسفر از نمک های فسفونیوم
۱۲	۹-۱- واکنش ویتینگ (Wittig reaction)
۱۳	۱۰-۱- اصلاح اشلوسر (Schlosser modification) [۲۷]
۱۶	فصل دوم : بررسی برخی از واکنش های فسفیت و فسفین ها.
۱۷	۱-۲- بررسی برخی از واکنش های آلکیل و آریل فسفیت ها
	۱-۱-۲- سنتز ایلید و استرهای فسفونات با استفاده از تری فنیل فسفیت در حضور NH اسیدهای هتروسیکل
۱۸	[۳۱]
۱۹	۲-۱-۲- سنتز ایلیدهای فسفر با استفاده از سمی کاربازون های آلدهیدی [۳۲]
۲۰	۳-۱-۲- N-آلکیلایسیون آمینو ۹، ۱۰-آنتراکینون ها با تری آلکیل فسفیت [۳۳].
	۲-۲- بررسی برخی از واکنشهای فسفین ها ۲۰
	۱-۲-۲- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر حاوی ترکیبات آروئیک و مشتقات آنتراکینون [۳۴]. ۲۰
۲۱	۲-۲-۲- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر با استفاده از تری فنیل فسفین در حضور ۶-آزاوراسیل [۳۵].
	۳-۲-۲- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از واکنش ۲-بنزوکسازولینون و ۲-مرکاپتوبنزوکسازول با تری
۲۱	فنیل فسفین در حضور استرهای استیلنی [۳۶]

۲۲	۴-۲-۲- بررسی واکنش پیروول با استرهای استیلنی و تری فنیل فسفین در شرایط مختلف حلال [۳۷]
۲۳	فصل سوم : بخش تجربی
۲۴	۳-۱- مطالعه واکنش تشکیل ایلید پایدار فسفر
۲۴	۳-۲- مکانیسم کلی سنتز ایلیدهای پایدار فسفر
۲۵	۳-۳- روش کار عمومی
۲۷	۳-۴- شناسایی محصولات
۲۷	۳-۴-۱- دستگاه ها و مواد شیمیایی مورد استفاده
	۳-۴-۲- سنتز ایلید پایدار فسفر از واکنش تری اتیل فسفیت با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) در حضور ۲- کلرو فنو تیازین ۲۷
	۳-۴-۳- سنتز ایلید پایدار فسفر از واکنش تری اتیل فسفیت با دی اتیل استیلن دی کربوکسیلات (DEAD) در حضور ۲- کلرو فنو تیازین
۲۹	۳-۴-۴- سنتز ایلید پایدار فسفر از واکنش تری اتیل فسفیت با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) در حضور ۵- نیترو بنز ایمیدازول
۳۰	۳-۴-۵- سنتز ایلید پایدار فسفر از واکنش تری اتیل فسفیت با دی اتیل استیلن دی کربوکسیلات (DEAD) در حضور ۵- نیترو بنز ایمیدازول
۳۱	۳-۴-۶- سنتز ایلید پایدار فسفر از واکنش تری اتیل فسفیت با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) در حضور ۱- فنیل ۳- پیرازولیدینون ۳۲
	۳-۴-۷- سنتز ایلید پایدار فسفر از واکنش تری اتیل فسفیت با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) در حضور سوکسین ایمید
۳۳	۳-۴-۸- سنتز ایلید پایدار فسفر از واکنش تری اتیل فسفیت با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) در حضور ۲- نیتروآنیلین
۳۴	
۳۵	نتیجه گیری
۳۶	ضمیمه
۱۰۷	مراجع

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱. ساختار و نامگذاری ترکیبات آلی فسفر.	۴
جدول ۱-۳. خلاصه واکنش‌های انجام شده در پایانامه.	۲۵

فهرست شکل‌ها

عنوان شکل	صفحه
شکل ۱-۱. ساختار مولکولی تری اتیل فسفیت	۵
شکل ۱-۲. الکل‌های تری هالیدهای فسفر	۵
شکل ۱-۳. ترانس استرفیکاسیون	۶
شکل ۱-۴. واکنش اپوکسیدها با تری هالید فسفر	۶
شکل ۱-۵. واکنش پرکوو	۷
شکل ۱-۶. مکانیسم واکنش پرکوو	۸
شکل ۱-۷. واکنش میکایلیس-آربوزو	۸
شکل ۱-۸. شمای یک واکنش ناوناگل	۹
شکل ۱-۹. ساختار ایلیدهای تری فنیل فسفونیوم	۱۰
شکل ۱-۱۰. تهیه ایلیدهای فسفر با استفاده از نمک‌های فسفونیوم	۱۱
شکل ۱-۱۲. واکنش ویتینگ	۱۲
شکل ۱-۱۳. مکانیسم کلی واکنش ویتینگ	۱۳
شکل ۱-۱۴. مکانیسم اصلاح اشلوسر	۱۴
شکل ۱-۱۵. تولید مشتقات فسفورانها از فسفیتها	۱۵
شکل ۱-۱۶. تهیه کتون از آمید از طریق واکنش ویتینگ	۱۵
شکل ۱-۲. سنتز ایلید و استرهای فسفونات	۱۸
شکل ۲-۲. سنتز ایلیدهای فسفر با استفاده از سمی کاربازون‌های آلدهیدی	۱۹
۱-۲-۳- N -آلکیلاسیون آمینو ۹، ۱۰-آنتراکینون‌ها با تری آلکیل فسفیت [۳۴].	۱۹
شکل ۲-۳. N -آلکیلاسیون با استفاده از تری آلکیل فسفیت	۲۰
شکل ۲-۴. سنتز ایلیدهای پایدار فسفر	۲۰
شکل ۲-۵. سنتز ایلیدهای پایدار فسفر ۶-اوراسیل	۲۱

- شکل ۲-۶. سنتز ایلیدهای پایدار فسفر حاصل از واکنش ۲-بنزوکسازولینون و ۲-مرکاپتوبنزوکسازول
شکل ۲-۷. بررسی واکنش پیروول در تهیه ایلید در شرایط مختلف حلال
شکل ۳-۱. واکنش کلی سنتز ایلیدهای پایدار فسفر
شکل ۳-۲. مکانیسم پیشنهادی واکنش تشکیل ایلید پایدار فسفر
شکل ۳-۳. مکانیسم پیشنهادی واکنش تشکیل ایلید پایدار فسفر در حضور ۲-کلروفنو تیاژین
شکل ۳-۴: دی متیل ۲- (۲- کلروفنوتیاژین- N- ایل) ۳- (تری اتوکسی فسفوران ایلیدین)- بوتان دیوات
شکل ۳-۵. واکنش سنتز مشتق DEAD ایلید پایدار فسفر در حضور ۲- کلروفنو تیاژین
شکل ۳-۶: دی اتیل ۲- (۲- کلروفنوتیاژین- N- ایل) ۳- (تری اتوکسی فسفوران ایلیدین)- بوتان دیوات
شکل ۳-۷. واکنش سنتز مشتق DMAD ایلید پایدار فسفر در حضور ۵-نیترو بنز ایمیدازول
شکل ۳-۸: دی متیل ۲- (۵-نیترو بنز ایمیدازول- ۱- ایل) ۳- (تری اتوکسی فسفوران ایلیدین)- بوتان دیوات
شکل ۳-۹. واکنش سنتز مشتق DEAD ایلید پایدار فسفر در حضور ۵-نیترو بنز ایمیدازول
شکل ۳-۱۰: دی اتیل ۲- (۵-نیترو بنز ایمیدازول- ۱- ایل) ۳- (تری اتوکسی فسفوران ایلیدین)- بوتان دیوات
شکل ۳-۱۱. واکنش سنتز مشتق DMAD ایلید پایدار فسفر در حضور ۱- فنیل- ۳- پیرازولیدینون
شکل ۳-۱۲: دی متیل ۲- (۱- فنیل- ۳- پیرازولیدینون- ۲- ایل) ۳- (تری اتوکسی فسفوران ایلیدین)- بوتان دیوات
۳۳ |
شکل ۳-۱۳. واکنش سنتز مشتق DMAD ایلید پایدار فسفر در حضور سوکسین ایمید
شکل ۳-۱۴: دی متیل ۲- (سوکسین ایمید- ۱- ایل) ۳- (تری اتوکسی فسفوران ایلیدین)- بوتان دیوات
شکل ۳-۱۵. واکنش سنتز مشتق DMAD ایلید پایدار فسفر در حضور ۲-نیترو آنیلین
شکل ۳-۱۶: دی متیل ۲- (۲-نیترو آنیلین- N- ایل) ۳- (تری اتوکسی فسفوران ایلیدین)- بوتان دیوات

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه

در سالهای اخیر توجه به ترکیبات آلی فسفردار (organophosphorus compounds) بسیار چشمگیر بوده است. این توجهات ناشی از کاربرد وسیع ترکیبات فسفر در بسیاری از فرآیندهای سنتزی شیمیایی و همچنین نقش بسیار مهم این عنصر در سیستم‌های بیولوژیکی می‌باشد. به عنوان مثال فسفرهای معدنی نقش کلیدی در مولکول‌های بیولوژیکی DNA و RNA داشته و همچنین سلول‌های زنده از فسفرهای معدنی برای ذخیره و انتقال انرژی سلولی از طریق آدنوزین تری فسفات (ATP) استفاده می‌کنند [۱].

۱-۲- فسفر

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

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

فسفر بسیار سمی بوده بطوریکه جذب ۵۰ میلی گرم آن منجر به مرگ می شود. میزان پرتو دهی آن از ۰/۱ میلی گرم بر متر مکعب تجاوز نمی کند. فسفر سفید در زیر آب نگهداری می شود. هنگامی که در معرض نور خورشید قرار گرفته یا داغ شده باشد، حرارت آن به ۲۵۰ درجه سانتی گراد می رسد که می تواند در این حالت به فسفر نوع قرمز تبدیل شود. این فرم از فسفر به خودی خود آتشگیر نبوده و به اندازه فسفر سفید خطرناک نیست.

۳-۱- نامگذاری ترکیبات آلی فسفر

اغلب در مقالات و کتاب های علمی مشاهده می شود که یک نامگذاری غیر سیستماتیک برای ترکیبات آلی فسفردار (organophosphorus compounds) بکار برده می شود. اما نامگذاری سیستماتیک درک صحیح تری از ساختار این مواد را امکان پذیر می سازد. در جدول ۱-۱ ساختار و نامگذاری ترکیبات فسفر سه و چهار کئوردینه با توجه به تعداد پیوند های کربن-فسفر نشان داده شده است [۲]

		Number of C-P Bonds			
		0	1	2	3
Coordination Number	3	$\begin{array}{c} \text{P(OH)}_3 \\ \parallel \\ \text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{H} \end{array} \\ \text{phosphorous acid} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{P(OH)}_2\text{OR} \\ \text{monoalkyl phosphite} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{P(OR)}_2\text{OH} \\ \text{dialkyl phosphite} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{P(OR)}_3 \\ \text{trialkyl phosphite} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{PH}_3 \\ \text{phosphine} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{P(OH)}_2\text{R} \\ \parallel \\ \text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{R}' \\ \text{H} \end{array} \\ \text{alkylphosphonous acid} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{P(OH)(OR)R}' \\ \text{monoalkyl alkylphosphonite} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{P(OR)}_2\text{R}' \\ \text{dialkyl alkylphosphonite} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{PH}_2\text{R}' \\ \text{primary phosphine} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{P(OH)R}'_2 \\ \parallel \\ \text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \text{R}' \\ \text{R}' \\ \text{H} \end{array} \\ \text{dialkylphosphinous acid} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O=P(OR)R}'_2 \\ \text{alkyl dialkylphosphinite} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{PHR}'_2 \\ \text{secondary phosphine} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{PR}'_3 \\ \text{tertiary phosphine} \end{array}$
	4	$\begin{array}{c} \text{O=P(OH)}_3 \\ \text{phosphoric acid} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O=P(OH)}_2\text{OR} \\ \text{monoalkyl phosphate} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O=P(OR)}_2\text{OH} \\ \text{dialkyl phosphate} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O=P(OR)}_3 \\ \text{trialkyl phosphate} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O=P(OH)}_2\text{R}' \\ \text{alkylphosphonic acid} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O=P(OH)(OR)R}' \\ \text{alkyl alkylphosphonate} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O=P(OR)}_2\text{R}' \\ \text{dialkyl alkylphosphonate} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O=P(OH)R}'_2 \\ \text{dialkylphosphinic acid} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O=P(OR)R}'_3 \\ \text{alkyl dialkylphosphinate} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O=PR}'_3 \\ \text{tertiary phosphine oxide} \end{array}$

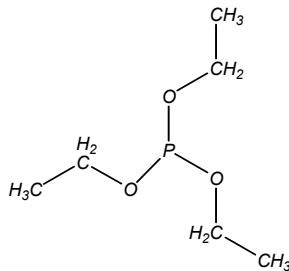
۴-۱- فسفیت ها

یون فسفیت $(\text{PO}_3)^{3-}$ یک یون چند اتمی با اتم مرکزی فسفر است. یک مثال ساده از استرهای فسفیت، تری متیل فسفیت $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ می باشد. در برخی از موارد به منظور درک بهتر از معنی استر های فسفیت $\text{P}(\text{OR})_3$ ، واژه فسفیت مورد استفاده قرار می گیرد. بسیاری از نمک های فسفیت مانند آمونیوم فسفیت در آب محلول هستند. اسید مزدوج آنیون فسفیت، فسفریوس اسید (H_3PO_3) می باشد. ترکیب فسفیت از نظر ساختاری، یک اتم اکسیژن کمتر از فسفات دارد. بنابراین رفتار شیمیایی آنها با هم متفاوت است. فسفیت ها نسبت به فسفات ها حلالیت بیشتری در آب دارند [۳].

همه آلکیل فسفیت ها مواد خطرناک و سوزش آوری هستند. این مواد می توانند بر روی چشم، پوست و ریه تأثیر گذار باشند. این تأثیرات نامطلوب را می توان با شستشوی صحیح سطح تحت تأثیر قرار گرفته شده و مراقبت های بعدی برطرف ساخت. البته لازم به ذکر است که مسمومیت با غلظت بالا توسط این مواد باعث ایجاد ورم در ریه ها شده (ریه به وسیله مایع پر شده) که می تواند در اثر خفگی منجر به مرگ شود.

۱-۴-۱- خواص شیمیایی و فیزیکی تری اتیل فسفیت

تری اتیل فسفیت یک ترکیب آلی فسفر دار با فرمول مولکولی $C_6H_{15}O_3P$ و فرمول ساختاری $P(OEt)_3$ می باشد، که به اختصار با $P(OEt)_3$ نشان داده می شود. تری اتیل فسفیت مایعی سمی، بی رنگ با بوی زننده و نامطبوع است. وزن مولکولی آن $166/16$ گرم بر مول و دانسیته آن $0/969$ گرم بر میلی لیتر است. نقطه ذوب و نقطه جوش آن به ترتیب -70 و 156 درجه سانتی گراد است. ساختار تری اتیل فسفیت در شکل زیر نشان داده شده است.

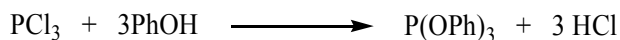
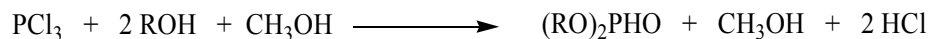
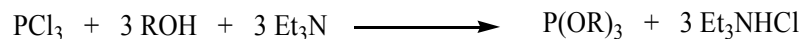


شکل ۱-۱. ساختار مولکولی تری اتیل فسفیت

۱-۵-۱- سنتز فسفیت ها

۱-۵-۱-۱- الکلوز تری هالید های فسفر

با استفاده از روش های زیر می توان فسفیت ها را از الکلوز فسفر تری کلرید با یک الکل در حضور یک آمین نوع سوم سنتز کرد [۴].

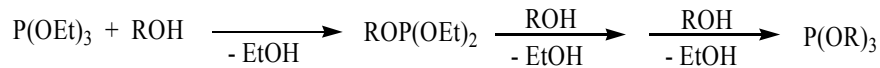


شکل ۱-۲. الکلوز تری هالید های فسفر

تری فنیل فسفیت بسیار پایدارتر از سایر مشتقات تری آلکیل فسفیت است و می تواند بدون نیاز به پذیرنده HCl تولید شده طی واکنش، تهیه شود. اما سنتز فسفیت های دیگر در حضور تری اتیل آمین یا پیریدین به عنوان پذیرنده HCl انجام پذیر می باشد.

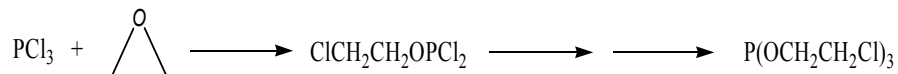
۱-۵-۲ ترانس استریفیکاسیون

در این واکنش می توان از یک فسفیت به عنوان ماده اولیه در تهیه فسفیت دیگر استفاده کرد [۴].



شکل ۱-۳. ترانس استریفیکاسیون

۱-۵-۳ واکنش اپوکسیدها با تری هالید فسفر



شکل ۱-۴. واکنش اپوکسیدها با تری هالید فسفر

۱-۶-۶ کاربرد فسفیت ها

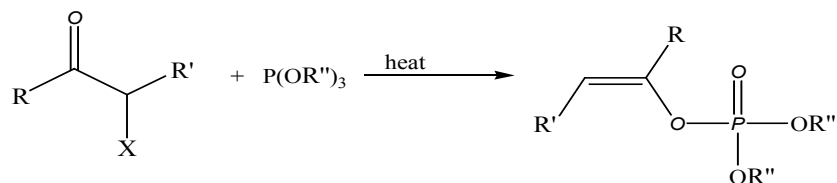
همانطور که قبلا اشاره شد فسفیت ها نسبت به فسفات ها حلالیت بیشتری در آب دارند. بنابراین، توسط برگ و ریشه گیاهان جذب می شوند. فسفیت ها تأثیرات ویژه ای بر روی متابولیسم گیاهان دارند. بعد از گذشت مدتی، میکروارگانیسم های خاک، فسفیت ها را جذب کرده و با گرفتن انرژی و مواد مغذی، فسفات آزاد می شود. مطالعات زیادی در ارتباط با تأثیر فسفیت ها بر روی خاک به عنوان یک منبع مغذی برای محصولات انجام گرفته است. پیش از این، در مبارزه با عوامل بیماری زای گیاهان از موادی همچون روی، منگنز، مس، سولفور و همچنین اسپری های فسفات استفاده می شد. امروزه تحقیقات نشان داده است که ترکیبات فسفیت به طور مؤثری خاصیت قارچ کشی دارند و می توانند جایگزین فسفات شوند. همچنین فسفیت ها به ویژه تری فنیل فسفیت ها به عنوان تثبیت کننده در چسب ها، تنظیم کننده ویسکوزیته و رنگ در پلی استرها، پوششها، پلی اورتان، PVC و نیز به عنوان آنتی اکسیدانت و ضد آتش هم بکار می روند [۵].

۷-۱- بررسی نقش تری آلکیل فسفیت ها به عنوان واکنشگر

۷-۱-۱- واکنش پرکوو (Perkow reaction)

در این واکنش از برهمکنش تری آلکیل فسفیت با هالوکتون، وینیل فسفونات و آلکیل هالید به دست می

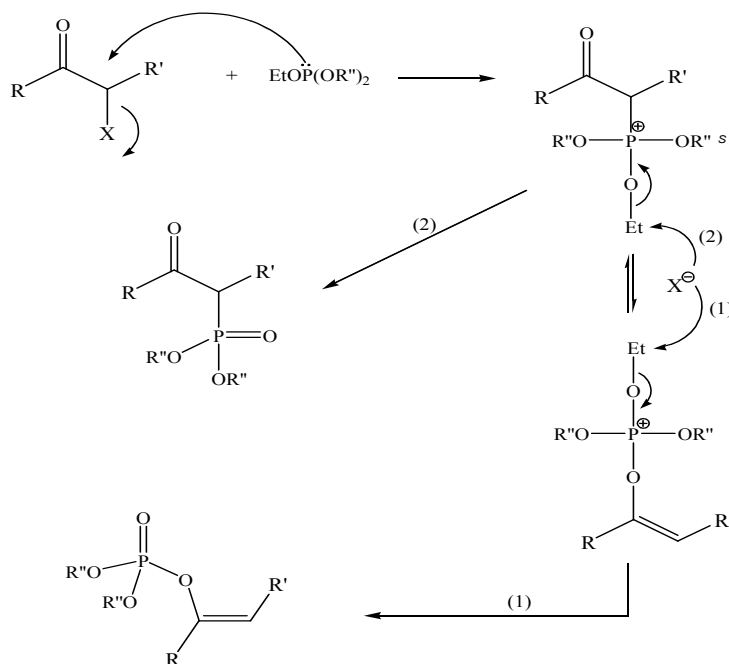
آید [۶].



R = alkyl, aryl functional group R', R'' = alkyl X = Cl, Br

شکل ۱-۵. واکنش پرکوو

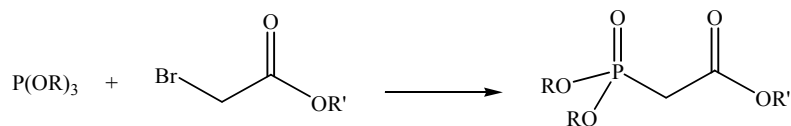
این واکنش شامل جانشینی نوکلئوفیلی اتم α -هالوژن با نوکلئوفیل فسفر است. نمک فسفیت ایجاد شده سپس در معرض توتومری انول-کتو قرار می گیرد. اگر ایزومر انول غالب باشد افزایش پرکوو صورت می گیرد و در غیر این صورت، فرم کتو منجر به افزایش میکائلیس-آربوزو (Michaelis-Arbuzov addition) می گردد. در مرحله بعد، جانشینی نوکلئوفیلی دوم، مربوط به آنیون هالید روی فسفیت آلکوکسید است که باعث تشکیل انول فسفونیوم اکسید می گردد. این مکانیسم در شکل صفحه بعد نشان داده شده است.



شکل ۱-۶. مکانیسم واکنش پرکوو

۱-۷-۲- واکنش میکائیلیس-آربوزو (Michaelis-Arbuzov reaction)

یکی از مهمترین روش های تهیه استر های فسفونیک (فسفونات استرها)، روش میکائیلیس-آربوزو می باشد. در این واکنش تری آلکیل فسفیت و آلکیل هالید یا α -هالو استرها با هم واکنش داده و فسفونات ها را تشکیل می دهند [۷].



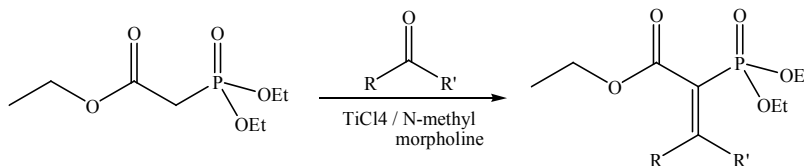
شکل ۱-۷. واکنش میکائیلیس-آربوزو

۱-۷-۳- سنتز ترکیبات آلی فسفردار به کمک واکنش ناوناگل (Knoevenagel reaction)

واکنش کربانیون حاصل از یک بتا دی کتون، بتا دی استر و یا بتا کربونیل فسفریل با یک کربونیل دیگر را واکنش ناوناگل می گویند. با توجه به این که در این واکنش گروه فسفونات خارج نمی شود، می توان از این واکنش نیز برای سنتز فسفونات های پیچیده تر استفاده کرد [۸].

از واکنش تری اتیل فسفونو استیک اسید با آلدهیدهای آلیفاتیک و آروماتیک یا کتون های آروماتیک در حضور

$\text{TiCl}_4/\text{N-methyl morpholine}$ ، محصول E به دست می آید [۹].



شکل ۸-۱. شمای یک واکنش ناونگل

۸-۱-۸- ایلید های فسفر

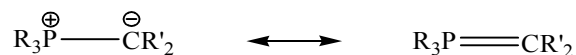
سنتز ایلید های فسفر یک موفقیت بزرگ علم شیمی در قرن بیستم می باشد. ایلیدهای فسفر کاربرد های فراوانی در زمینه های شیمی و صنایع داروسازی به عنوان ترکیبات فعال بیولوژیکی و دارویی دارند. در واقع پیشرفت شیمی مدرن طبیعی و مواد فعال فیزیولوژیکی بدون ایلید های فسفر غیر ممکن بود.

ایلید های فسفر برای اولین بار بیش از صد سال پیش سنتز شدند. در پایان قرن نوزدهم میکائیلوس (Michaelis) و همکارانش سنتز برخی ایلید ها را گزارش کردند، هر چند که آنها ساختاری اشتباه برای این مواد پیشنهاد دادند [۱۰]. لازم به ذکر است که بعد از گذشت ۵۰ تا ۶۰ سال به وسیله اکسنس (Aksness)، رامیرز (Ramirez) و دیرشوویتز (Dershowitz) مشخص شد که نخستین ایلید توسط میکائیلوس تهیه شده بود [۱۱].

در سال ۱۹۱۹ استادینگر (Staudinger) و مایر (Meyer)، تری فنیل فسفونیوم دی فنیل متیلید را سنتز و شناسایی کردند [۱۲ و ۱۳]. این کار در سال ۱۹۲۱ تحت عنوان واکنش این ایلید با دی فنیل کتن و فنیل ایزوسیانات چاپ شد و در واقع آنها برای اولین بار به واکنش دست یافتند که بعدها به واکنش ویتینگ (Wittig reaction) معروف شد.

۸-۱-۸-۱- ساختار و ماهیت پیوند شیمیایی در ایلیدهای فسفر

ایلید سیستمی است که در آن یک کربانیون مستقیماً به یک هترواتم دارای بار مثبت متصل شده است [۱۴]. ایلید های فسفونیوم شامل گروه P-C هستند و معروفترین آنها، ایلید های تری فنیل فسفونیوم هستند که آنها را می توان به فرم زیر نشان داد:



شکل ۱-۹. ساختار ایلیدهای تری فنیل فسفونیوم

در ساختار فوق، پیوند فسفر با کربن آلفا تا حدی خصلت دو گانه دارد. این خصلت دوگانه از همپوشانی اوربیتال کوچک 2p کربن با اوربیتال 3d فسفر ناشی می شود. به روش تعیین ساختار بلوری معلوم شده است که طول پیوند کربن-فسفر در این ترکیبات کوتاه است. به عنوان مثال در $Ph_3P=CH_2$ طول پیوند کربن-فسفر 1.66 \AA است که ماهیت پیوند را بین ساده و دوگانه نشان می دهد [۱۵].

۱-۸-۲- تهیه ایلیدهای فسفر از نمک های فسفونیوم

معمولاً ایلیدهای فسفر از واکنش یک نمک فسفونیوم با یک باز مناسب تشکیل می شود. نمک های فسفونیوم از فسفین و یک آلکیل هالید تهیه می شوند. باز مناسب با توجه به قدرت اسیدی نمک فسفونیوم انتخاب می شود. چنانچه قدرت اسیدی نمک به اندازه کافی زیاد باشد و یا گروه های R و R' بار منفی را پایدار کنند، بازهای نسبتاً ضعیفی مانند آمونیاک یا کربنات سدیم را می توان به کار برد. در صورتیکه هیچ عامل پایدار کننده ای وجود نداشته باشد بازهای قوی نظیر n- بوتیل لیتیم مورد استفاده قرار می گیرند [۱۶] (شکل ۱-۱۰).