



پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

عنوان:

# بررسی واکنش تری آلکیل فسفیت در حضور استر های استیلنی، ترکیبات آلی حاوی NH

اساتید راهنما:

دکتر ملک طاهر مقصودلو

دکتر نوراله حاضری

استاد مشاور:

دکتر رضا حیدری

تحقیق و نگارش:

مجید هادی زاده

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

آذر ۱۳۸۹

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان **بررسی واکنش تری آلکیل فسفیت در حضور استرهای استیلنی، آلدهیدها و ترکیبات آلی حاوی NH** قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی توسط دانشجو **مجید هادی زاده** تحت راهنمایی اساتید 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.

مجید هادی زاده

این پایان نامه ۸ واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ۸۹ / ۹ / 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 رضا حیدری	
داور ۱:	دکتر حمید رضا شاطریان	
داور ۲:	دکترعلیرضا رضوانی	
نماینده تحصیلات تکمیلی:	دکتر طاهری	



## تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب **مجید هادی زاده** تأیید می‌کنم 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: **مجید هادی زاده**

امضاء

## اولین و عزیزترین موهبت الهی

### و فرشته جاودان زندگیم، مادرم

که اشتیاق نگاهش و تعالی روح بزرگ مهربانیش در سراسر زندگانیم، خاطر مرا آرام و عزمم را طوفانی می کند.

نوشته فوق نشانه کوچکی است از بزرگی احساسم به کسانی که یاریم نمودند و مروری است کوتاه بر یاد کسانی که محبتشان همیشه در یادم خواهد ماند.

به برادر عزیزتر از جانم که با لطف و مهربانی خود کمک بزرگی برای این بنده حقیر بود.

## 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.

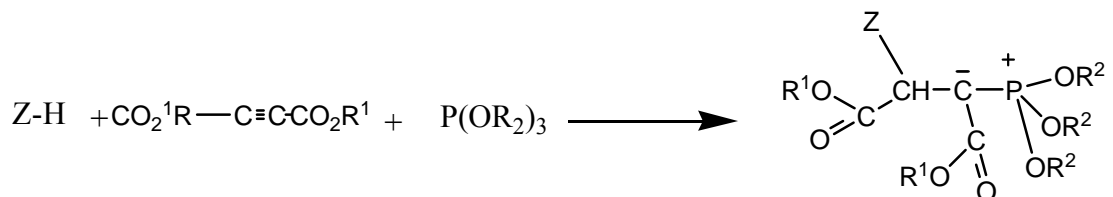
از استاد گرامی جناب آقای دکتر دکترا رضا حیدری به عنوان استاد مشاور این پایان نامه سپاسگزارم و همچنین بر خود لازم می دانم که از اساتید ارجمند جناب آقایان دکتر حمید رضا شاطریان و دکتر رضوانی به خاطر داوری و ارزیابی این پایان نامه کمال تشکر را داشته باشم. از نماینده تحصیلات تکمیلی جناب آقای دکتر طاهری سپاسگزارم.

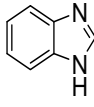
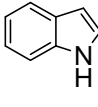
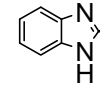
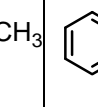
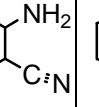
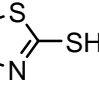
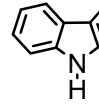
در این قسمت فرصت را مغتنم شمرده از پدر و مادرم و همچنین خواهر و برادرانم به خاطر حمایت ها و مهربانی هایشان کمال تشکر و قدردانی را دارم.

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

## چکیده:

(1) سنتز ایلیدهای پایدار فسفر از واکنش بین تری الکیل فسفیت و استرهای استیلنی در حضور ترکیبات OH و NH اسیدی ارائه گردیده است. محصولات از طریق طیف های NMR، IR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ )، شناسائی شده اند.



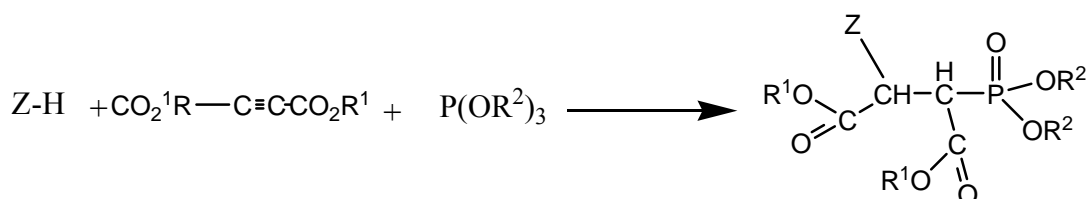
Z-H							
R <sub>2</sub> =Et	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
R <sub>1</sub> =Me	✓	✓	✓	✓	✓	----- -	-----
R <sub>1</sub> =Et	-----	-----	-----	-----	-----	✓	✓
R <sub>1</sub> = t-Bu	----- -	✓	-----	-----	-----	✓	

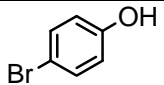
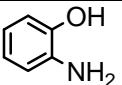
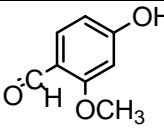
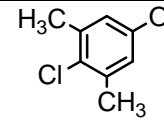
R<sub>1</sub>=Me,Et,t-Bu

R<sub>2</sub>=Me,Et

حلال ها= اترها، دی کلرومتان، تولوئن

۲) تهیه استر فسفونات از واکنش تری متیل فسفیت و تری اتیل فسفیت با دی متیل استیلن کربوکسیلات (DMAD) و دی ترشیو استیلن کربوکسیلات DTAD دی اتیل استیلن کربوکسیلات DEAD در حضور ترکیبات  $\text{NH}_2\text{OH}$  اسیدی ارائه گردیده است. محصول از طریق طیف های  $\text{IR}$ ،  $\text{NMR}$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ )، شناسائی شده است.



Z				
$\text{R}_1 = \text{Me}$	-----	-----	-----	-----
$\text{R}_1 = \text{Et}$	✓	✓	✓	✓
$\text{R}_1 = \text{Me}$	✓	✓	✓	✓
$\text{R}_1 = \text{Et}$	-----	-----	-----	-----

$\text{R}_1 = \text{Me, Et}$

$\text{R}_2 = \text{Me, Et}$

حلال = دی کلرومتان - استونیتریل - اتر

**کلمات کلیدی:** ترکیبات آلی فسفردار، تری آلکیل فسفیت، استرهای استیلنی.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- مقدمه
۲	۱-۲- فسفر
۳	۱-۳- نامگذاری ترکیبات آلی فسفر
۴	۱-۴- فسفیت ها
۴	۱-۴-۱- خواص شیمیایی و فیزیکی تری متیل فسفیت
۵	۱-۴-۲- خواص شیمیایی و فیزیکی تری اتیل فسفیت
۵	۱-۵- سنتز فسفیت ها استرها
۵	۱-۵-۱- الکلوز تری هالیدهای فسفر
۶	۱-۵-۲- ترانس استریفیکاسیون
۶	۱-۵-۳- واکنش اپوکسیدها با تری هالید فسفر
۶	۱-۶- کاربرد فسفیت ها
۷	۱-۷- فسفونات ها
۸	۱-۷-۱- کاربرد فسفونات ها
۱۰	۱-۷- بررسی نقش تری آلکیل فسفیت ها به عنوان واکنشگر
۱۰	۱-۸-۱- واکنش میکائلیس-آربوزو (Michaelis-Arbuzov reaction)
۱۱	۱-۸-۲- سنتز ترکیبات آلی فسفردار به کمک واکنش ناوناگل (Knoevenagel reaction)
۱۲	۱-۹- ایلیدهای فسفر
۱۲	۱-۹-۱- ساختار و ماهیت پیوند شیمیایی در ایلیدهای فسفر
۱۴	۱-۱۰- کاربرد ایلید های فسفردر سنتز ترکیبات آلی
۱۴	۱-۱۰-۱- واکنش ویتینگ (Wittig reaction)
۱۵	۱-۱۰-۲- اصلاح اشلوسر (Schlosser modification)
۱۷	فصل دوم: بررسی برخی از واکنش های فسفیت ها و فسفین ها
۱۷	۱- بررسی برخی از واکنش های آلکیل و آریل فسفیت ها
۱۷	۱-۱-۲- واکنش استرهای استیلنی با مشتقات ایمیدازول در حضور تری فنیل فسفین
۱۸	۱-۲-۲- واکنش استرهای استیلنی با مشتقات بنزانیلید در حضور تری فنیل فسفین



- ۱۹ - بررسی برخی از واکنشهای فسفیت ها
- ۲۰ - ۲-۲-۲- سنتز استرهای فسفونات پیرول
- ۲۱ - ۲-۲-۳-N-آلکیلاسیون آمینو ۹، ۱۰-آنتراکینون ها با تری آلکیل فسفیت
- ۲۱ - ۲-۲-۴- سنتز استرهای فسفونات با استفاده از تری متیل فسفیت
- فصل سوم: بخش تجربی**
- ۲۲ - ۳-۱- مطالعه واکنش تشکیل ایلید پایدار فسفر و استر فسفونات
- ۲۲ - ۳-۱-۱- انتخاب حلال
- ۲۳ - ۳-۱-۲- مکانیسم پیشنهادی واکنش تشکیل ایلید پایدار فسفر
- ۲۴ - ۳-۱-۳- مکانیسم پیشنهادی واکنش تشکیل استر فسفونات
- ۲۵ - ۳-۲-۱- شناسایی محصولات
- ۲۵ - ۳-۳-۱- دستگاهها و مواد شیمیائی مورد استفاده
- ۲۵ - ۳-۴- واکنش کلی سنتز ایلیدهای پایدار فسفر از واکنش تری متیل فسفیت با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور O-H و N-H اسیدی
- ۲۶ - ۳-۵- روش کار کلی واکنش
- ۲۸ - ۳-۶- تفسیر طیف
- ۲۸ - ۳-۴-۱- واکنش کلی سنتز ایلیدهای پایدار فسفر از واکنش تری اتیل فسفیت با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور O-H و N-H اسیدی
- ۲۷ - ۳-۴-۲- سنتز ایلید پایدار فسفر از واکنش تری اتیل فسفیت با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) در حضور بنزایمیرازول
- ۲۸ - ۳-۴-۳- سنتز ایلید پایدار فسفر از واکنش تری اتیل فسفیت با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) در حضور ۲-متیل بنزایمیرازول
- ۲۹ - ۳-۴-۴- سنتز ایلید پایدار فسفر از واکنش تری اتیل فسفیت با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) در حضور ایندول
- ۲۹ - ۳-۴-۵- سنتز ایلید پایدار فسفر از واکنش تری اتیل فسفیت با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) در حضور ۲-آمینونیتریل
- ۳۰ - ۳-۴-۶- سنتز ایلید پایدار فسفر از واکنش تری اتیل فسفیت با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) در حضور ۲-تیاژولین-۲-تیول
- ۳۱ - ۳-۴-۷- سنتز ایلید پایدار فسفر از واکنش تری اتیل فسفیت با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) در حضور ۲-هیدروکسی متیل فنل
- ۳۲ - ۳-۴-۸- سنتز ایلید پایدار فسفر از واکنش تری اتیل فسفیت با دی اتیل استیلن دی کربوکسیلات (DEAD) در حضور کربازول
- ۳۲ - ۳-۴-۹- سنتز ایلید پایدار فسفر از واکنش تری اتیل فسفیت با دی اتیل استیلن دی کربوکسیلات (DEAD) در حضور فتالیمید
- ۳۲ - ۳-۴-۱۰- سنتز ایلید پایدار فسفر از واکنش تری اتیل فسفیت با دی ترشیو- بوتیل استیلن

- ۳۳ ۱۱-۴-۳- سنتز ایلید پایدار فسفر از واکنش تری اتیل فسفیت با دی ترشیو- بوتیل استیلین
- ۳۳ دی کربوکسیلات (DTAD) در حضور ایندول
- ۳-۴-۱۲- سنتز ایلید پایدار فسفر از واکنش تری متیل فسفیت با دی متیل استیلین دی
- ۳۴ کربوکسیلات (DMAD) در حضور ایندول
- ۳-۴-۱۳- سنتز ایلید پایدار فسفر از واکنش تری متیل فسفیت با دی متیل استیلین دی
- ۳۵ کربوکسیلات (DMAD) در حضور ۲-تیازولین-۲-تیول
- ۳-۵-۵- واکنش کلی سنتز استرهای فسفونات از واکنش تری اتیل فسفیت با دی آلکیل استیلین
- ۳۵ دی کربوکسیلات در حضور ترکیبات دارای N-H یا OH اسیدی
- ۳-۵-۱- سنتز استر فسفونات از واکنش تری اتیل فسفیت با دی متیل استیلین دی
- ۳۷ کربوکسیلات (DMAD) در حضور ۴-بروموفنل
- ۳-۵-۲- سنتز استر فسفونات از واکنش تری اتیل فسفیت با دی متیل استیلین دی
- ۳۸ کربوکسیلات (DMAD) در حضور ۲-بروموفنل
- ۳-۵-۳- سنتز استر فسفونات از واکنش تری اتیل فسفیت با دی متیل استیلین دی
- کربوکسیلات (DMAD) در حضور ۴-هیدروکسی-۲-متوکسی بنزآلدهید
- ۳-۵-۴- سنتز استر فسفونات از واکنش تری اتیل فسفیت با دی متیل استیلین دی
- کربوکسیلات (DMAD) در حضور ۴-کلرو-۳-دی متیل فنل در حلال دی کلرومتان
- ۳-۵-۵- سنتز استر فسفونات از واکنش تری اتیل فسفیت با دی متیل استیلین دی
- کربوکسیلات (DMAD) در حضور ۴-کلرو-۳-دی متیل فنل در حلال اتر
- ۳-۵-۶- سنتز استر فسفونات از واکنش تری اتیل فسفیت با دی متیل استیلین دی
- کربوکسیلات (DMAD) در حضور فتالیمید

ضمیمه

مراجع

## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان شکل
۳	شکل ۱-۱ ساختار و نامگذاری ترکیبات آلی فسفر
۴	شکل ۲-۱. ساختار مولکولی تری متل فسفیت
۵	شکل ۳-۱. ساختار مولکولی تری اتیل فسفیت
۵	شکل ۴-۱. الکولیز تری هالید های فسفر
۶	شکل ۵-۱. ترانس استرفیکاسیون
۶	شکل ۶-۱. واکنش اپوکسیدها با تری هالید فسفر
۷	شکل ۷-۱. تهیه الكل با استفاده از فسفیت
۸	شکل ۸-۱. ساختار فسفات ها و فسفونات ها
۹	شکل ۹-۱. ساختار دو ترکیب فسفونات با خاصیت دارویی
۱۰	شکل ۱۰-۱. ساختار دو ماده حشره کش
۱۰	شکل ۱۱-۱. واکنش میکائلیس-آربوزو
۱۱	شکل ۱۲-۱. شمای یک واکنش ناوناگل
۱۱	شکل ۱۳-۱. شمای یک واکنش ناوناگل با آلدئید
۱۲	شکل ۱۴-۱ ساختار ایلید و ایلن
۱۲	شکل ۱۵-۱ ساختار ایلیدهای تری فنیل فسفونیوم
۱۳	شکل ۱۶-۱ ساختارهای رزونانسی ایلیدهای $\alpha$ - کربونیل دار
۱۵	شکل ۱۷-۱. مکانیسم کلی واکنش ویتینگ
۱۶	شکل ۱۸-۱. اصلاح اشلوسر واکنش ویتینگ برای تولید ایزومر E آلکنها
۱۸	شکل ۲-۱. سنتز ایلیدهای فسفر در حضور مشتقات ایمیدازول
۱۹	شکل ۲-۲. سنتز ایلیدهای فسفر با استفاده از تری فنیل فسفین
۲۰	شکل ۲-۳. سنتز استرهای فسفونات پیرول در حلال دی اتیل اتر
۲۱	شکل ۲-۴. N-آلکیلاسیون با استفاده از تر آلکیل فسفیت
۲۱	شکل ۲-۵. سنتز استرهای فسفونات تری متیل فسفیت
۲۴	شکل ۳-۱. مکانیسم پیشنهادی واکنش تشکیل ایلید پایدار فسفر
۲۵	شکل ۳-۲. مکانیسم پیشنهادی واکنش تشکیل استر فسفونات
۲۶	شکل ۳-۳. واکنش کلی سنتز ایلیدهای پایدار فسفر

# فصل اول

## مقدمه

### ۱-۱- مقدمه

به دلیل تنوع ترکیبات دارای کربن، علم شیمی به دو شاخه بسیار مهم آلی (ترکیبات کربن) و معدنی تقسیم می‌گردد. تحقیقات در زمینه شیمی فسفر به طور روزافزونی در حال گسترش است، بطوری‌که شیمی فسفر می‌تواند روزی به عنوان شاخه مهمی در شیمی مطرح شود. شیمی ارگانو فسفرها بر پایه وجود گروه‌های عاملی پایداری بنا شده که شامل پیوند کربن- فسفر یا مشتقات آلی اسیدهای معدنی فسفر است. امروزه بسیاری از روشهای سنتزی در شیمی آلی بر پایه شیمی ترکیبات فسفردار استوار است و از این ترکیبات به عنوان واکنش‌گرهای ارزشمند در سنتز ترکیبات آلی مختلف و مطالعه فرایندهای بیوشیمیایی استفاده می‌شود. سنتز ترکیبات آلی فسفر حاوی یک پیوند مستقیم کربن- فسفر، به دلیل کاربردهای فراوان در ساخت مواد شیمیایی، بیولوژیک و صنعتی دارای اهمیت می‌باشد. [ ۱-۴ ] در این طرح با استفاده از واکنش بین هسته‌دوست‌های فسفردار مانند تری‌آریل فسفیت و تری‌آلکیل فسفین با ترکیبات استیلنی دارای گروه‌های الکترون کشنده در مجاورت اسیدهای نیتروژن دار به سنتز برخی ترکیبات ارگانو فسفر می‌پردازیم.

در این فصل به ویژگیهای ارگانو فسفرها می‌پردازیم.

### ۱-۲- فسفر

واژه یونانی phosphoros از phos به معنی نور و phero به معنی در بر داشتن ساخته شده است و رویهم به معنی نورآوردن می‌باشد. این کلمه سپس به صورت phosphorous وارد انگلیسی شد. در سال ۱۶۶۹ بازرگان

و کیمیاگر هامبورگی به نام براند<sup>۱</sup> ماده شیمیایی جدیدی را از ادرار تهیه کرد. این ماده مومی به آسانی ذوب شده و در تاریکی به شدت می درخشید. در ۱۷۷۷، لاوازیه ماهیت عنصری فسفر را نشان داد. شیمی ارگانو فسفر در قرن نوزدهم آغاز شد. اولین سنتز در این زمینه توسط تنارد<sup>۲</sup> و هافمن<sup>۳</sup> انجام گرفت. اما از سال ۱۸۷۴ تا ۱۹۱۶ فردی به نام کارل میکائیلیس<sup>۴</sup> کار جدیدی را در آلمان انجام داد که منجر به کشف و شناسایی گروههای عاملی اصلی و سنتز آنها گردید، در حالیکه اهمیت پیشرفت و گسترش شیمی فسفر بیشتر به خاطر تحقیقات بسیار زیاد شیمیدان روسی یعنی آربوزو<sup>۵</sup> بود. تا سال ۱۹۷۰ حدود صد هزار ترکیب آلی فسفردار شناسایی شد و تا کنون نیز مصارف زیادی برای این ترکیبات کشف شده است. [۵]

### ۱-۳- 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 [۶].

---

<sup>۳</sup> Brand  
<sup>۴</sup> Thenard  
<sup>۵</sup> Hoffmann  
<sup>۶</sup> Michaelis  
<sup>۷</sup> Arbusov

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

#### ۱-۴- فسفیت ها

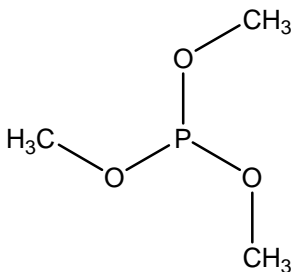
یون فسفیت  $(\text{PO})_3^{-3}$  یک یون چند اتمی با اتم مرکزی فسفر است. یک مثال ساده از استرهای فسفیت، تری متیل فسفیت  $\text{P(OCH}_3)_3$  می باشد. در برخی از موارد به منظور درک بهتر از معنی استرهای فسفیت  $\text{P(OR)}_3$ ، واژه فسفیت مورد استفاده قرار می گیرد. بسیاری از نمک های فسفیت مانند آمونیوم فسفیت در آب محلول هستند. اسید مزدوج آنیون فسفیت، فسفریوس اسید ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) 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 [۷].

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 متیل فسفیت

تری متیل فسفیت مایعی بیرنگ با بوی زننده و نامطبوع می باشد. فرمول مولکولی  $C_3H_9O_3P$  و فرمول ساختاری آن  $P(OCH_3)_3$  یا  $P(OMe)_3$  می باشد. وزن مولکولی آن ۱۲۴/۰۹ گرم بر مول، و دانسیته آن ۱/۰۴۶ گرم بر میلی لیتر است. نقطه ذوب و نقطه جوش آن به ترتیب ۷۸- و ۱۱۱ درجه سانتی گراد است. ساختار تری متیل فسفیت در شکل ۱-۲ آورده شده است.

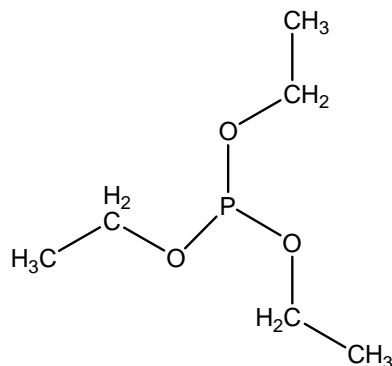


شکل ۱-۲. ساختار مولکولی تری متیل فسفیت

#### ۱-۴-۲- 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  $P(OCH_2CH_3)_3$  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 ۱۶۶/۱۶ گرم بر مول و دانسیته آن ۰/۹۶۹ گرم بر میلی لیتر

است. نقطه ذوب و نقطه جوش آن به ترتیب ۷۰- و ۱۵۶ درجه سانتی گراد است. ساختار تری اتیل فسفیت در شکل زیر نشان داده شده است.



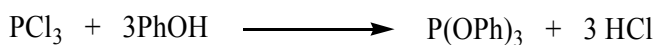
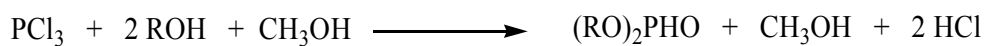
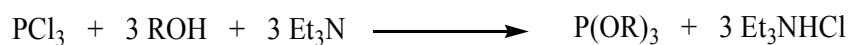
شکل ۱-۳. ساختار مولکولی تری اتیل فسفیت

#### ۱-۵- سننز فسفیت استرها

##### ۱-۵-۱- 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 سننز کرد [۸].



شکل ۱-۴. الکلوز تری هالید های فسفر

تری فنیل فسفیت بسیار پایدارتر از سایر مشتقات تری آلکیل فسفیت است و می تواند بدون نیاز به پذیرنده

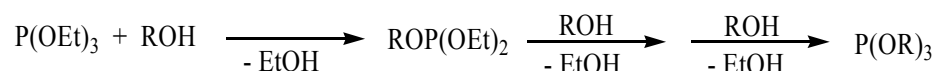
HCl تولید شده طی واکنش، تهیه شود. اما سننز فسفیت های دیگر در حضور تری اتیل آمین یا پیریدین به عنوان

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 [۸].



شکل ۱-۵. ترانس استریفیکاسیون

### ۱-۵-۳ واکنش اپوکسیدها با تری هالید فسفر



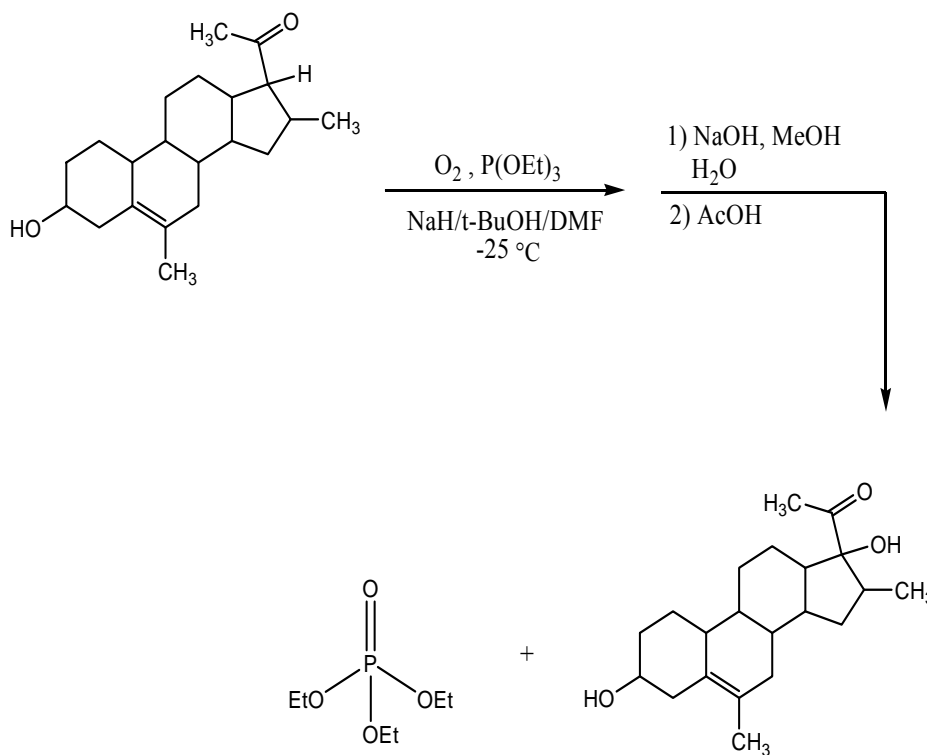
شکل ۱-۶ واکنش اپوکسیدها با تری هالید فسفر

### ۱-۶- 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 [۹].

فسفیت ها عوامل کاهنده خوبی هستند. به عنوان مثال، تری اتیل فسفیت  $P(OEt)_3$  برای کاهش هیدرو پراکسیدهای معینی و تبدیل آنها به الکل ها شناخته شده اند. در این فرآیند فسفیت به استر فسفات تبدیل می شود [۱۰].

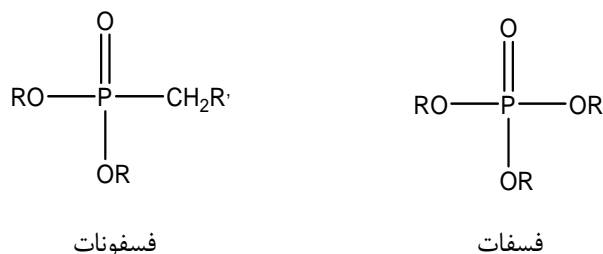


شکل ۷-۱. تهیه الکل با استفاده از فسفیت

### ۷-۱- فسفونات ها

فسفونات ها یا فسفونیک اسید ها ترکیبات آلی هستند که دارای یک یا تعداد بیشتری از گروه های C- $PO(OH)_2$  یا  $C-PO(OR)_2$  هستند. فسفونات ها در سال ۱۸۹۷ توسط بایر (Baeyer) و هافمن (Hofman) سنتز شدند. این ترکیبات از لحاظ ساختاری شبیه به فسفات ها هستند، و تنها در یک اتم اکسیژن تفاوت دارند.

فسفونات ها یک پیوند کربن-فسفر (C-P) دارند، اما فسفات ها دارای پیوند کربن-اکسیژن-فسفر (C-O-P) می باشند.



شکل ۸-۱. ساختار فسفات ها و فسفونات ها

### ۱-۷-۱- کاربرد فسفونات ها

فسفونات ها در شرایط سخت بسیار پایدار بوده و دارای ویژگی های مهم زیر می باشند.

الف) عوامل کی لیت کننده

در سال ۱۹۴۹ فسفونیک اسید ها به عنوان عامل کی لیت کننده (chelating agents) مؤثر برای یون های فلزی دو یا سه ظرفیتی شناخته شده اند. این ویژگی از رشد کریستال و تشکیل جرم جلوگیری می کند. اخیراً اثبات شده است که ترکیباتی مانند سدیم متیل فسفونات و سدیم دودسیل فسفونات در هیدروکلریک اسید و در دماهای مختلف می توانند از خوردگی فولاد جلوگیری کنند [۱۱].

ب) عوامل تثبیت کننده

فسفونات ها در صنعت نساجی به عنوان تثبیت کننده های بی رنگی پراکسید استفاده می شوند. در واقع در نقش عوامل کی لیت کننده فلزات باعث غیر فعال شدن پراکسید استفاده می شوند. فسفونات ها همچنین در

شوینده ها به صورت ترکیبی از عوامل کی لیت کننده، مهار کننده جرم و تثبیت کننده بی رنگی به کار می روند.

این مواد در ساخت کاغذ و خمیر نیز به کار می روند [۱۱].

ج) خنک کننده های صنعتی

یکی از کاربرد های مهم فسفونات ها، استفاده از آن ها به عنوان خنک کننده آب سیستم ها می باشد. در

سیستم های روغنی نیز برای جلوگیری از تشکیل جرم از فسفونات ها استفاده می شود. آمین تری متیلن فسفونات

(ATMP)، یکی از ترکیباتی است که خاصیت ضد جرم دارد [۱۲].

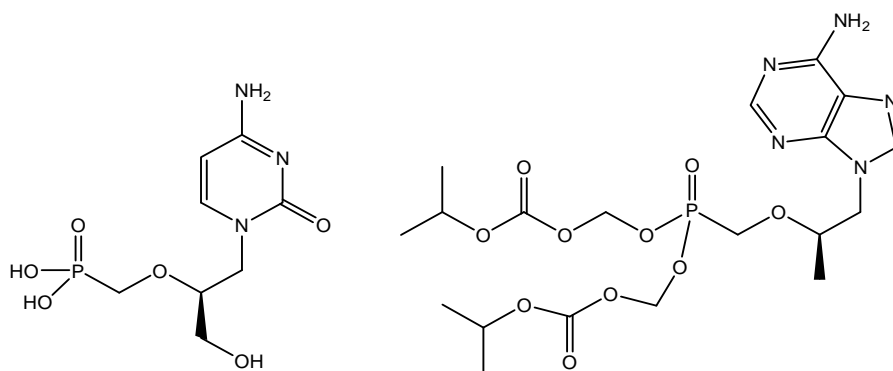
د) درمان بیماری ها

به خاطر شباهت فسفونات ها به فسفات های آلی موجود در سیستم های طبیعی، در پزشکی و داروسازی از

این مواد به عنوان دارو استفاده می شود. منوفسفونات ها به عنوان عوامل ضد باکتری و ضد ویروس و بیس فسفونات

ها در درمان روماتیسم به کار برده می شوند اخیراً نیز ترکیبات فسفونات به عنوان آنتی HIV گزارش شده اند

[۱۳]. چند نمونه از این ترکیبات در شکل زیر نشان داده شده اند.



Cidofovir

Tenofovir disoproxil fumarate

شکل ۹-۱. ساختار دو ترکیب فسفونات با خاصیت دارویی