



۱۲۴۵۶۷ - ۲۰۲۳



دانشگاه بلوچستان
تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

عنوان:

بررسی واکنش تری آلکیل فسفیت در حضور
استرهای استیلنی، آلدهیدها و ترکیبات آلی
حاوی NH

اساتید راهنما:

دکتر ملک طاهر مقصودلو

دکتر رضا حیدری

استاد مشاور:

دکتر نوراله حاضری

تحقیق و نگارش:

سید سجاد سجادی خواه

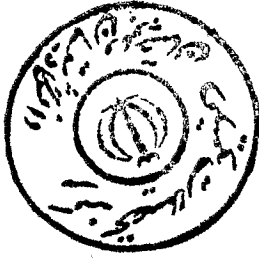
مرکز خدمات مرکز علمی بزرگ
سیستان بلوچستان

۱۳۸۸/۹/۱۸

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

شهریور ۱۳۸۸

۱۲۶۵۷۹



بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان بررسی واکنش تری آلکیل فسفیت در حضور استرهای استیلنی، آلدئیدها و ترکیبات آلی حاوی NH قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی توسط دانشجو سید سجاد سجادی خواه تحت راهنمایی اساتید پایان نامه آقایان دکتر ملک طاهر مقصودلو و دکتر رضا حیدری 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.

سید سجاد سجادی خواه

این پایان نامه ۸ واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ۸۸/۶/۲۵ توسط هیئت داوران بررسی و درجه عالی به آن تعلق گرفت.

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



تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب سید سجاد سجادی خواه 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 می‌باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: سید سجاد سجادی خواه

امضاء

تقدیم به:

پدر و مادرم

خواهر و برادرانم

و آنان که دوستشان دارم

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 رضا حیدری که راهنمایی این پایان نامه را بر عهده داشتند، کمال تشکر و سپاسگزاری را داشته باشم.

از استاد گرامی جناب آقای دکتر نوراله حاضری 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 سید مصطفی حبیبی خراسانی به خاطر داوری و ارزیابی این پایان نامه کمال تشکر را داشته باشم. از نماینده تحصیلات تکمیلی جناب آقای دکتر علی ابراهیمی سپاسگزارم.

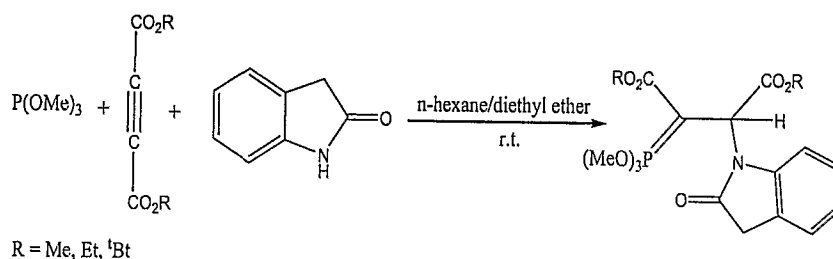
در این قسمت فرصت را مغتنم شمرده از پدر و مادرم و همچنین خواهر و برادرانم به خاطر حمایت ها و مهربانی هایشان کمال تشکر و قدردانی را دارم.

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

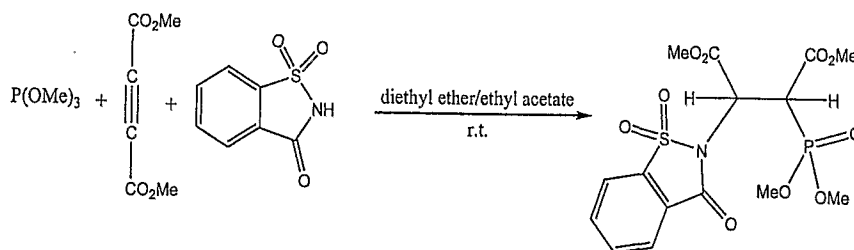
شهریور ۱۳۸۸

چکیده:

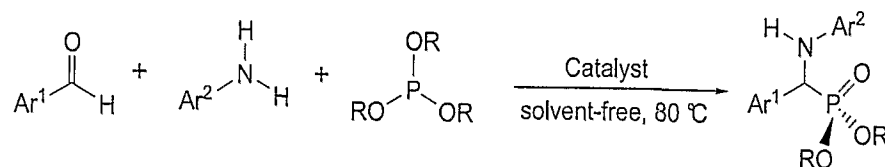
۱) سنتز ایلیدهای پایدار فسفر از واکنش بین تری متیل فسفیت و استرهای استیلنی در حضور ۲-ایندولینون ارائه گردیده است. محصولات از طریق طیف های IR, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P), Mass و تعیین ساختار پرتو ایکس (X-ray) شناسائی شده اند.



۲) تهیه استر فسفونات از واکنش تری متیل فسفیت با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) در حضور ساخارین ارائه گردیده است. محصول از طریق طیف های IR, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P), Mass شناسائی شده است.



۳) روش های موثر برای سنتز آلفا آمینو فسفونات ها با استفاده از واکنش چند جزئی و تک ظرفی بین مشتقات بنزالدهید، مشتقات آنیلین و تری متیل فسفیت یا تری اتیل فسفیت در حضور کاتالیست های ناهمگن PPA-SiO₂ و NaHSO₄-SiO₂ تحت شرایط گرمائی بدون حلال ارائه می گردد. محصولات از طریق طیف های IR, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P), Mass شناسائی شده اند.



کلمات کلیدی: ترکیبات آلی فسفردار، تری آلکیل فسفیت، استرهای استیلنی، کاتالیست های ناهمگن

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
۴	۱-۴-۱- خواص شیمیایی و فیزیکی تری متیل فسفیت
۵	۲-۴-۱- خواص شیمیایی و فیزیکی تری اتیل فسفیت
۵	۵-۱- سنتز فسفیت ها
۵	۱-۵-۱- الکلوز تری هالیدهای 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- فسفونات ها
۸	۱-۷-۱- کاربرد فسفونات ها
۱۰	۸-۱- آلفا آمینو فسفونات ها
۱۲	۹-۱- بررسی نقش تری آلکیل فسفیت ها به عنوان واکنشگر
۱۲	۱-۹-۱- واکنش پرکوف (Perkow reaction)
۱۳	۲-۹-۱- واکنش میکائیلیس-آربوزو (Michaelis-Arbuzov reaction)
۱۴	۳-۹-۱- سنتز ترکیبات آلی فسفردار به کمک واکنش ناوناگل (Knoevenagel reaction)
۱۵	۱۰-۱- ایلیدهای فسفر
۱۵	۱-۱۰-۱- ساختار و ماهیت پیوند شیمیایی در ایلیدهای فسفر
۱۶	۲-۱۰-۱- تهیه ایلیدهای فسفر از نمک های فسفونیوم
۱۷	۱۱-۱- واکنش ویتینگ (Wittig reaction)
۱۸	۱۲-۱- اصلاح اشلوسر (Schlosser modification)
۲۰	فصل دوم: بررسی برخی از واکنش های فسفیت ها و فسفین ها
۲۱	۱-۲- بررسی برخی از واکنش های آلکیل و آریل فسفیت ها
۲۲	۱-۱-۲- سنتز استرهای فسفونات پیرول با استفاده از مشتقات استرهای استیلنی
۲۳	۲-۱-۲- سنتز استرهای فسفونات با استفاده از تری متیل فسفیت
۲۳	۳-۱-۲- N-آلکیلآسیون آمینو ۹، ۱۰-آنتراکینون ها با تری آلکیل فسفیت

۲۴	۴-۱-۲- سنتز ایلید و استرهای فسفونات با استفاده از تری فنیل فسفیت در حضور NH اسیدهای هتروسیکل
۲۵	۵-۱-۲- سنتز ایلیدهای فسفر با استفاده از سمی کاربازون های آلدیدی
۲۶	۶-۱-۲- سنتز استرهای فسفونات ایندول، پیروول و بنزوتری آزول
۲۷	۷-۱-۲- سنتز آلفا آمینو فسفونات ها با استفاده از امواج ماکروویو
۲۸	۸-۱-۲- سنتز آلفا هیدروکسی و آلفا آمینو فسفونات با استفاده از کاتالیست اکسالیک اسید
۲۹	۹-۱-۲- سنتز فضاویژه استرهای فسفونات پیرازول و ایندازول
۳۰	۲-۲- بررسی برخی از واکنشهای فسفین ها
۳۱	۱-۲-۲- واکنش استرهای استیلنی با مشتقات بنزانیلید در حضور تری فنیل فسفین
۳۱	۲-۲-۲- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر با استفاده از مشتقات فنیل هیدارزون آلدیدی
۳۲	۳-۲-۲- سنتز ایلیدهای پایدار فسفر حاوی حلقه تترازول
۳۲	۴-۲-۲- بررسی واکنش پیروول با استرهای استیلنی و تری فنیل فسفین در شرایط مختلف حلال
۳۳	۵-۲-۲- سنتز و ارزیابی بیولوژیکی 1,2,9-trisubstituted 1,9-dihydro-6H-purin-6-ones
۳۴	فصل سوم: بخش تجربی
۳۵	۱-۳- واکنش کلی سنتز ایلیدهای پایدار فسفر از واکنش تری متیل فسفیت با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور ۲- ایندولینون
۳۶	۲-۳- سنتز ایلید پایدار فسفر از واکنش تری متیل فسفیت با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) در حضور ۲- ایندولینون
۳۶	۱-۲-۳- روش کار
۳۷	۳-۳- سنتز ایلید پایدار فسفر از واکنش تری متیل فسفیت با دی اتیل استیلن دی کربوکسیلات (DEAD) در حضور ۲- ایندولینون
۳۷	۱-۳-۳- روش کار
۳۸	۴-۳- سنتز ایلید پایدار فسفر از واکنش تری متیل فسفیت با دی ترشیو- بوتیل استیلن دی کربوکسیلات (DTAD) در حضور ۲- ایندولینون
۳۸	۱-۴-۳- روش کار
۳۹	۵-۳- سنتز استر فسفونات از واکنش تری متیل فسفیت با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) در حضور ساخارین
۳۹	۱-۵-۳- روش کار
۴۰	۶-۳- تهیه آلفا آمینو فسفونات ها از واکنش تری آلکیل فسفیت، آلدید و آمین با استفاده از کاتالیست پلی فسفریک اسید نشانده شده بر روی سیلیکا ژل (PPA-SiO ₂) در شرایط بدون حلال
۴۰	۱-۶-۳- تهیه کاتالیست PPA-SiO ₂
۴۱	۲-۶-۳- مطالعه اثر کاتالیست از نقطه نظر کمیت بر سرعت واکنش
۴۱	۳-۶-۳- روش کار کلی تهیه آلفا آمینو فسفونات ها با استفاده از کاتالیست PPA-SiO ₂
	۴-۶-۳- بررسی قابلیت استفاده مجدد کاتالیست PPA-SiO ₂ در واکنش تهیه آلفا آمینو

۴۳	فسفونات ها
	۳-۷- تهیه آلفا آمینو فسفونات ها از واکنش تری آلکیل فسفیت، آلدهید و آمین با استفاده از کاتالیست سدیم هیدروژن سولفات نشانده شده بر روی سیلیکاژل ($\text{NaHSO}_4\text{-SiO}_2$) در شرایط بدون حلال
۴۴	۳-۷-۱- تهیه کاتالیست $\text{NaHSO}_4\text{-SiO}_2$
۴۴	۳-۷-۲- روش کار کلی تهیه آلفا آمینو فسفونات ها با استفاده از کاتالیست $\text{NaHSO}_4\text{-SiO}_2$
۴۵	۳-۷-۳- بررسی قابلیت استفاده مجدد کاتالیست $\text{NaHSO}_4\text{-SiO}_2$ در واکنش تهیه آلفا آمینو فسفونات ها
۴۶	فسفونات ها
۴۷	فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری
۴۸	۴-۱- مطالعه واکنش تشکیل ایلید پایدار فسفر و استر فسفونات
۴۸	۴-۱-۱- انتخاب حلال
۴۸	۴-۱-۲- مکانیسم پیشنهادی واکنش تشکیل ایلید پایدار فسفر
۴۹	۴-۱-۳- پایداری ایلید های فسفر تهیه شده
۵۰	۴-۱-۴- مکانیسم پیشنهادی واکنش تشکیل استر فسفونات
۵۱	۴-۲- تهیه آلفا آمینو فسفونات ها
۵۳	۴-۲-۱- تهیه آلفا آمینو فسفونات ها در حضور PPA-SiO_2
۵۳	۴-۲-۲- مکانیسم پیشنهادی واکنش تشکیل آلفا آمینو فسفونات ها
۵۴	۴-۲-۳- تهیه آلفا آمینو فسفونات ها در حضور $\text{NaHSO}_4\text{-SiO}_2$
۵۵	۴-۳- شناسایی محصولات
۵۵	۴-۳-۱- دستگاه ها و مواد شیمیایی مورد استفاده
	۴-۳-۲- دی متیل-۲- (۲-ایندولینون-۱-ایل)-۳- (تری متوکسی فسفوران ایلیدن)- بوتان دیوات
۵۶	دیوات
۵۷	۴-۳-۳- دی اتیل-۲- (۲-ایندولینون-۱-ایل)-۳- (تری متوکسی فسفوران ایلیدن)- بوتان دیوات
	۴-۳-۴- دی-ترشیو-بوتیل-۲- (۲-ایندولینون-۱-ایل)-۳- (تری متوکسی فسفوران ایلیدن)- بوتان دیوات
۵۸	بوتان دیوات
۶۰	۴-۵- دی متیل-۲- (دی متوکسی فسفوریل)-۳- (ساخارین-N-ایل)- سوکسینات
۶۲	۴-۴- شناسایی محصولات آلفا آمینو فسفونات ها
۶۲	۴-۱-۴- دی متیل (فنیل آمینو) (۰- تولیل) متیل فسفونات
۶۳	۴-۲-۴- دی متیل (۲،۴- دی متوکسی فنیل) (فنیل آمینو) متیل فسفونات
۶۴	۴-۳-۴- دی متیل (۲،۵- دی متوکسی فنیل) (فنیل آمینو) متیل فسفونات
۶۵	۴-۴-۴- دی متیل (۲- کلرو-۶- فلوئورو فنیل) (فنیل آمینو) متیل فسفونات
۶۶	ضمیمه
۱۴۷	مراجع

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان جدول
۳	جدول ۱-۱. ساختار و نامگذاری ترکیبات آلی فسفر
۴۱	جدول ۱-۳. بهینه سازی مقدار کاتالیست PPA-SiO ₂
۴۲	جدول ۲-۳. تهیه آلفا آمینو فسفونات ها با استفاده از کاتالیست PPA-SiO ₂
۴۳	جدول ۳-۳. بررسی قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست PPA-SiO ₂
۴۵	جدول ۴-۳. تهیه آلفا آمینو فسفونات ها با استفاده از کاتالیست NaHSO ₄ -SiO ₂
۴۶	جدول ۵-۳. بررسی قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست NaHSO ₄ -SiO ₂

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان شکل
۲	شکل ۱-۱. تهیه فسفر
۴	شکل ۲-۱. ساختار مولکولی تری متل فسفیت
۵	شکل ۳-۱. ساختار مولکولی تری اتیل فسفیت
۵	شکل ۴-۱. الکلوز 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 الکل 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. مکانیسم کلی سنتز آلفا آمینو فسفونات ها با استفاده از واکنش کاباچنیک - فیلدز
۱۱	شکل ۱۲-۱. شمای کلی تهیه آلفا آمینو فسفونات ها
۱۲	شکل ۱۳-۱. واکنش پرکوو
۱۳	شکل ۱۴-۱. مکانیسم واکنش پرکوو
۱۳	شکل ۱۵-۱. واکنش میکائیلیس-آربوزو
۱۴	شکل ۱۶-۱. شمای یک واکنش نوناگل
۱۴	شکل ۱۷-۱. شمای یک واکنش نوناگل با آلدهید
۱۵	شکل ۱۸-۱. ساختار ایلیدهای تری فنیل فسفونیوم
۱۶	شکل ۱۹-۱. تهیه ایلید های فسفر با استفاده از نمک های فسفونیوم

- شکل ۱-۲۰. رزونانس پایدار کننده در ایلیدهای حاوی گروه های الکترون کشنده قوی ۱۷
- شکل ۱-۲۱. مکانیسم کلی واکنش ویتینگ ۱۸
- شکل ۱-۲۲. اصلاح اشلوسر واکنش ویتینگ برای تولید ایزومر E آلکنها ۱۹
- شکل ۲-۱. سنتز استرهای فسفونات پیروول در حلال در اتیل اتر ۲۲
- شکل ۲-۲. سنتز استرهای فسفونات پیروول در محیط آب ۲۲
- شکل ۲-۳. سنتز استرهای فسفونات تری متیل فسفیت ۲۳
- شکل ۲-۴. N-آلکیلاسیون با استفاده از تر آلکیل فسفیت ۲۳
- شکل ۲-۵. سنتز ایلید و استرهای فسفونات ۲۴
- شکل ۲-۶. سنتز ایلیدهای فسفر با استفاده از سمی کاربازون های آلدهیدی ۲۵
- شکل ۲-۷. سنتز استرهای فسفونات ایندول ۲۶
- شکل ۲-۸. سنتز استرهای فسفونات پیروول ۲۶
- شکل ۲-۹. سنتز استرهای فسفونات بنزوتری آزول ۲۷
- شکل ۲-۱۰. سنتز آلفا آمینو فسفونات ها با استفاده از امواج ماکروویوو ۲۷
- شکل ۲-۱۱. سنتز آلفا هیدروکسی و آلفا آمینو فسفونات ها ۲۸
- شکل ۲-۱۲. سنتز فضاویژه استرهای فسفونات پیرازول و ایندازول ۲۹
- شکل ۲-۱۳. سنتز ایلیدهای فسفر با استفاده از تری فنیل فسفین ۳۰
- شکل ۲-۱۴. سنتز ایلیدهای پایدار فسفر با استفاده از مشتقات فنیل هیدرازون آلدهیدی ۳۱
- شکل ۲-۱۵. سنتز ایلیدهای پایدار فسفر تترازول ۳۲
- شکل ۲-۱۶. بررسی واکنش پیروول در تهیه ایلید در شرایط مختلف حلال ۳۲
- شکل ۲-۱۷. استفاده از تری فنیل فسفین و واکنش آزا-ویتینگ در سنتز مواد بیولوژیکی ۳۳
- شکل ۳-۱. واکنش کلی سنتز ایلیدهای پایدار فسفر ۳۵
- شکل ۳-۲. واکنش سنتز مشتق DMAD ایلید پایدار فسفر ۳۶
- شکل ۳-۳. واکنش سنتز مشتق DEAD ایلید پایدار فسفر ۳۷
- شکل ۳-۴. واکنش سنتز مشتق DTAD ایلید پایدار فسفر ۳۸
- شکل ۳-۵. سنتز استر فسفونات ساخارین ۳۹

- شکل ۳-۶. تهیه آلفا آمینو فسفونات ها با استفاده از PPA-SiO₂ ۴۰
- شکل ۳-۷. تهیه آلفا آمینو فسفونات ها با استفاده از NaHSO₄-SiO₂ ۴۴
- شکل ۴-۱. مکانیسم پیشنهادی واکنش تشکیل ایلید پایدار فسفر ۴۹
- شکل ۴-۲. پایداری ایلید های فسفر تهیه شده ۵۰
- شکل ۴-۳. مکانیسم پیشنهادی واکنش تشکیل استر فسفونات ۵۱
- شکل ۴-۴. مکانیسم پیشنهادی واکنش سنتز آلفا آمینو فسفونات ها ۵۴
- شکل ۴-۵. ساختار مشتق DMAD ایلید پایدار فسفر ۵۶
- شکل ۴-۶. ساختار مشتق DEAD ایلید پایدار فسفر ۵۷
- شکل ۴-۷. ساختار مشتق DTAD ایلید پایدار فسفر ۵۸
- شکل ۴-۸. نمایش پرتو ایکس ساختار مشتق DTAD ایلید فسفر ۵۹
- شکل ۴-۹. ساختار استر فسفونات سنتز شده از واکنش تری متیل فسفیت، DMAD و ساخارین ۶۰
- شکل ۴-۱۰. ساختار آلفا آمینو فسفونات مشتق شده از ۲-متیل بنزآلدهید ۶۲
- شکل ۴-۱۱. ساختار آلفا آمینو فسفونات مشتق شده از ۴،۲-دی متوکسی بنزآلدهید ۶۳
- شکل ۴-۱۲. ساختار آلفا آمینو فسفونات مشتق شده از ۵،۲-دی متوکسی بنزآلدهید ۶۴
- شکل ۴-۱۳. ساختار آلفا آمینو فسفونات مشتق شده از ۲-کلرو-۵-فلوئرو بنزآلدهید ۶۵

فصل اول

مقدمه

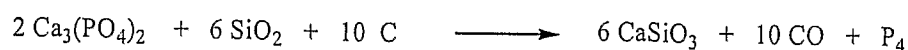
۱-۱- مقدمه

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 تری فسفات آدنوزین ATP استفاده می‌کنند [۱].

۱-۲- فسفر

فسفر از واژه یونانی phosphoros به معنای نورآوردن گرفته شده است. این کلمه سپس به صورت phosphorus وارد زبان انگلیسی شد. فسفر در سال ۱۶۶۹ توسط هنینگ براند (Henning Brand) آلمانی کشف شد. این عنصر دارای چهار آلوتروپی (allotrop) می‌باشد که به فرم‌های سفید یا زرد، قرمز، سیاه یا بنفش هستند. فسفر معمولی جامدی سفید رنگ و مومی شکل است. این عنصر در آب نامحلول بوده ولی در حلال آلی دی سولفید کربن حل می‌شود. فسفر در دمای اتاق در هوا آفروخته شده و پس از ترکیب با اکسیژن به پنتااکسید فسفر تبدیل می‌شود.

فسفر به حالت آزاد در طبیعت یافت نمی‌شود ولی ترکیبات آن به صورت گسترده‌ای در طبیعت وجود دارند. سنگ فسفات حاوی کانی آپاتیت دارای ناخالصی تری فسفات کلسیم است که این سنگ مهمترین منبع تولید فسفر می‌باشد. برای این منظور، فسفات کلسیم را با سیلیس و زغال کک در کوره الکتریکی حرارت می‌دهند. مطابق واکنش زیر فسفر آزاد می‌شود.



شکل ۱-۱. تهیه فسفر

فسفر بسیار سمی بوده بطوریکه جذب ۵۰ میلی گرم آن منجر به مرگ می‌شود. میزان پرتو دهی آن از ۰/۱ میلی گرم بر متر مکعب تجاوز نمی‌کند. فسفر سفید در زیر آب نگهداری می‌شود. هنگامی که در معرض نور خورشید قرار گرفته یا داغ شده باشد، حرارت آن به ۲۵۰ درجه سانتی گراد می‌رسد که می‌تواند 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 کوردینه با توجه به تعداد پیوند های کربن-فسفر نشان داده شده است [۲].

جدول ۱-۱. ساختار و نامگذاری ترکیبات آلی فسفر

		Number of C-P Bonds			
		0	1	2	3
Coordination Number	3	$\begin{array}{c} \text{P(OH)}_3 \\ \parallel \\ \text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \\ \text{H} \end{array} \end{array}$ <p><i>phosphorous acid</i></p> $\text{P(OH)}_2\text{OR}$ <p><i>monoalkyl phosphite</i></p> $\text{P(OR)}_2\text{OH}$ <p><i>dialkyl phosphite</i></p> P(OR)_3 <p><i>trialkyl phosphite</i></p> PH_3 <p><i>phosphine</i></p>	$\begin{array}{c} \text{P(OH)}_2\text{R} \\ \parallel \\ \text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{R}' \\ \text{H} \end{array} \end{array}$ <p><i>alkylphosphonous acid</i></p> $\text{P(OH)(OR)R}'$ <p><i>monoalkyl alkylphosphonite</i></p> $\text{P(OR)}_2\text{R}'$ <p><i>dialkyl alkylphosphonite</i></p> $\text{PH}_2\text{R}'$ <p><i>primary phosphine</i></p>	$\begin{array}{c} \text{P(OH)R}'_2 \\ \parallel \\ \text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{R}' \\ \diagdown \text{R}' \\ \text{H} \end{array} \end{array}$ <p><i>dialkylphosphinous acid</i></p> $\text{O}=\text{P(OR)R}'_2$ <p><i>alkyl dialkylphosphinite</i></p> PHR'_2 <p><i>secondary phosphine</i></p>	PR'_3 <p><i>tertiary phosphine</i></p>
	4	$\text{O}=\text{P(OH)}_3$ <p><i>phosphoric acid</i></p> $\text{O}=\text{P(OH)}_2\text{OR}$ <p><i>monoalkyl phosphate</i></p> $\text{O}=\text{P(OR)}_2\text{OR}$ <p><i>dialkyl phosphate</i></p> $\text{O}=\text{P(OR)}_3$ <p><i>trialkyl phosphate</i></p>	$\text{O}=\text{P(OH)}_2\text{R}'$ <p><i>alkylphosphonic acid</i></p> $\text{O}=\text{P(OH)(OR)R}'$ <p><i>alkyl alkylphosphonate</i></p> $\text{O}=\text{P(OR)}_2\text{R}'$ <p><i>dialkyl alkylphosphonate</i></p>	$\text{O}=\text{P(OH)R}'_2$ <p><i>dialkylphosphinic acid</i></p> $\text{O}=\text{P(OR)R}'_2$ <p><i>alkyl dialkylphosphinate</i></p>	$\text{O}=\text{PR}'_3$ <p><i>tertiary phosphine oxide</i></p>

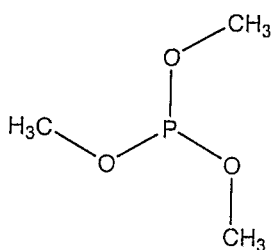
۱-۴- فسفیت ها

یون فسفیت $(PO_3)^{3-}$ یک یون چند اتمی با اتم مرکزی فسفر است. یک مثال ساده از استرهای فسفیت، تری متیل فسفیت $P(OCH_3)_3$ می باشد. در برخی از موارد به منظور درک بهتر از معنی استر های فسفیت $P(OR)_3$ ، 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 (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 متیل فسفیت

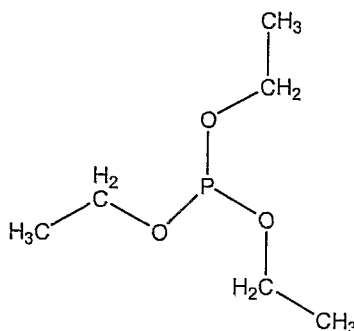
تری متیل فسفیت مایعی بیرنگ با بوی زننده و نامطبوع می باشد. فرمول مولکولی $C_3H_9O_3P$ و فرمول ساختاری آن $P(OCH_3)_3$ یا $P(OMe)_3$ می باشد. وزن مولکولی آن $124/09$ گرم بر مول، و دانسیته آن $1/046$ گرم بر میلی لیتر است. نقطه ذوب و نقطه جوش آن به ترتیب -78 و 111 درجه سانتی گراد است. ساختار تری متیل فسفیت 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 $166/16$ 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.

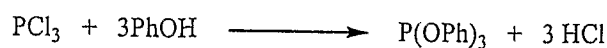
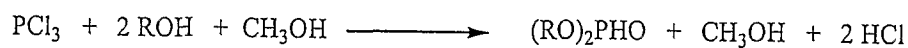
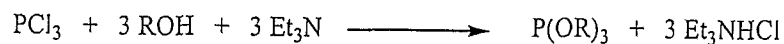


شکل ۱-۴. ساختار مولکولی تری اتیل فسفیت

۱-۵- سننز فسفیت ها

۱-۵-۱- الکلایز تری هالید های فسفر

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

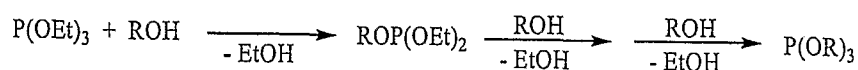


شکل ۱-۴. الکلایز تری هالید های فسفر

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.

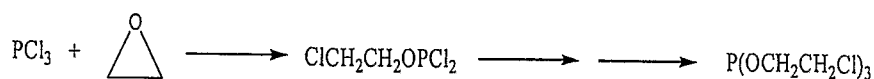
۱-۵-۲ ترانس استریفیکاسیون

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



شکل ۱-۵. ترانس استریفیکاسیون

۱-۵-۳ واکنش اپوکسیدها با تری هالید فسفر



شکل ۱-۶. 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