



دانشگاه بلوچستان  
تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد در شیمی آلی

عنوان:

# سنتز استرهای فسفونات از واکنش تری فنیل فسفیت واستر استیلنی در حضور ترکیبات نیتروژن دار

استاد (اساتید) راهنما:

دکتر ملک طاهر مقصودلو

دکتر نورالله حاضری

استاد مشاور:

دکتر علی ابراهیمی

تحقیق و نگارش:

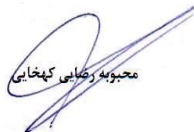
محبوبه رضایی کهخایی

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







بهار ۱۳۹۰

### بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان سنزاسترهای فسفونات از واکنش تری فنیل فسفیت و استر استیلنی در حضور ترکیبات نیتروژن دار قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی آلی توسط دانشجو محبوبه رضایی کهخایی با راهنمایی استاد پایان نامه دکتر ملک طاهر مقصودلو و دکتر نورالله 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.

  
محبوبه رضایی کهخایی

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

تاریخ	اعضاء	نام و نام خانوادگی	
		دکتر ملک طاهر مقصودلو	استاد راهنما ۱:
		دکتر نورالله حاضری	استاد راهنما ۲:
		دکتر علی ابراهیمی	استاد مشاور:
		سیدمصطفی حبیبی خراسانی	داور ۱:
		دکتر رضا حیدری	داور ۲:
		دکتر خلیل الله طاهری	نماینده تحصیلات تکمیلی:

صلى الله عليه وسلم



## تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب محبوبه رضایی کهخایی تعهد می‌کنم که مطالب مندرج در این پایان‌نامه 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 پایان‌نامه 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: محبوبه رضایی کهخایی

امضاء

تقدیم به

الهی عشق و ایثار "مادرم" و عزیز عالیقدر "پدرم"، آنان که ناتوان شدند تا من به توانایی برسم،  
موهایشان سپید شد تا من در اجتماع روسپید شوم و عاشقانه سوختند تا روشنگر راهم باشند و گرما بخش  
وجودم.

خواهران و برادرانم که نگاه پرمهرشان همواره در کوچه های زندگییم جاریست، مهربانانی که نسیم  
محبتشان آرامش وجود من و قلب پاک و پرمهرشان نوید بخش روزهای سبز آینده است.

و آنان که دوستشان دارم و از سر اخلاص رخصت بردن

نامشان را به من ندادند

"نامشان زمزمه نیمه شبم خواهد بود"

تا نگویند که از یاد فراموشانند"

سپاسگزاری :

من به سرچشمه خورشید نه خود بردم راه

ذره ای بودم ومهر تو مرا بالا برد

نخستین سپاس به پیشگاه حضرت دوست که هر چه هست از اوست.

سپاس از اساتید گرانقدر جناب آقایان دکتر ملک طاهر مقصودلو ، به خاطر وجود بی نظیرشان که برای من بهترین بود

دکتر علی ابراهیمی ، با دنیایی قدردانی از صبر و بردباری شان

دکتر نوراله حاضری ، به خاطر حضور بی ادعایشان

که اگر فانوس روشنی بخش این عزیزان نبود ، بی شک راه به جایی نمی بردم .

سپاس از نماینده محترم تحصیلات تکمیلی و داوران ارجمند

سپاس از خوبان خردمند آقایان سجادی خواه ، لشکری، ضیاءالدینی، رستمی زاده و سرکار خانم خندان و

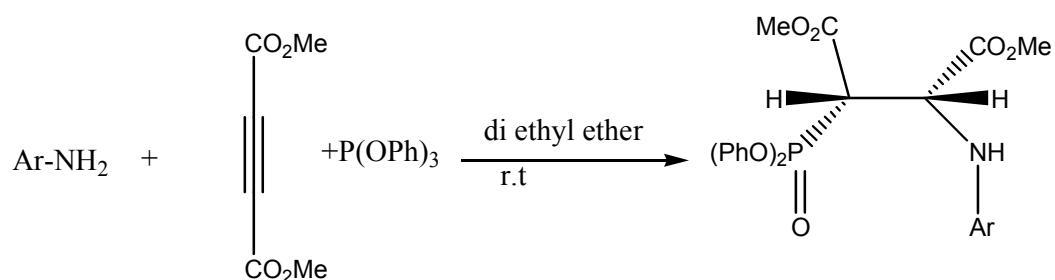
کسی که محبت خالصانه ای بیشتر از یک دوست به من ابراز داشت .

برای تمامی اساتید گرامی ودوستان عزیز،سلامتی،موفقیت و طول عمری با عزت را از یگانه مهربان هستی خواستارم.

## چکیده

در این کار تحقیقاتی، واکنش بین تری فنیل فسفیت با استرهای استیلنی در حضور آمین های آروماتیک مورد مطالعه قرار گرفته است و محصول استر فسفونات سنتز شده است، ساختار محصولات با استفاده از داده های NMR، Mass، IR شناسایی شده اند.

کلمات کلیدی : استر فسفونات - تری فنیل فسفیت - آنیلین



a	b	c
2-Me 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-Cl 2-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-Cl 3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول : مقدمه .....	۱
۱-۱- مقدمه .....	۲
۲-۱- فسفر .....	۲
۳-۱- فسفیت ها .....	۳
۴-۱- سنتز فسفیت ها .....	۳
۱-۴-۱- آلکولیز تری هالیدهای فسفر .....	۳
۲-۴-۱- واکنش اپوکسیدها با تری هالیدهای فسفر .....	۴
۳-۴-۱- ترانس استریفیکاسیون .....	۴
۵-۱- کاربرد فسفیت ها .....	۴
۶-۱- فسفونات ها .....	۵
۷-۱- کاربرد فسفونات ها .....	۵
۸-۱- بررسی نقش تری آلکیل فسفیت ها به عنوان واکنش گر .....	۷
۱-۸-۱- واکنش پرکوو (Perkow reaction) .....	۷
۲-۸-۱- واکنش میکائیلیس – آربوزو (Michaelis-Arbuzov reaction) .....	۹
۳-۸-۱- سنتز ترکیبات آلی فسفردار به کمک واکنش ناونگل (Knoevenagel reaction) .....	۱۰
فصل دوم : بررسی واکنش های فسفیت ها .....	۱۲
۱-۲- بررسی برخی از واکنش های آلکیل و آریل فسفیت ها .....	۱۳
۱-۱-۲- سنتز استرهای فسفونات پیرول با استفاده از مشتقات استرهای استیلنی .....	۱۴



- ۲-۱-۲- سنتز استرهای فسفونات با استفاده از تری متیل فسفیت..... ۱۵
- ۲-۱-۳- N- آلکیلاسیون آمینو ۹ و ۱۰- آنترا کینون با تری آلکیل فسفیت..... ۱۶
- ۲-۱-۴- سنتز فضا گزین استرهای فسفونات از واکنش DMAD با تری متیل فسفیت در حضور ترکیبات  
OH آروماتیک..... ۱۶
- ۲-۱-۵- سنتز استرهای فسفونات با استفاده از NH اسیدهای ایندول ، پیرول و بنزو تری آزول ..... ۱۷
- ۲-۱-۶- سنتز استرهای فسفونات با استفاده از تری فنیل فسفیت و DMAD در حضور NH اسیدهای هتروسیکل..... ۱۸
- ۲-۱-۷- سنتز فضاویژه استرهای فسفونات با استفاده از NH اسیدهای پیرازول و ایندازول..... ۱۹
- ۲-۱-۸- سنتز استر فسفونات از ماده اولیه بنزن..... ۱۹
- ۲-۱-۹- سنتز استرهای فسفونات در حضور ترکیبات هتروسیکل حاوی سولفور..... ۲۰
- ۲-۱-۱۰- سنتز α- آمینو فسفونات ها با استفاده از کاتالیزور و در حضور حلال استو نیتریل..... ۲۰
- ۲-۱-۱۱- سنتز استرهای فسفونات در حضور سولفون آمیدها..... ۲۱
- ۲-۱-۱۲- سنتز α- آمینو فسفونات در محیط استیک اسید..... ۲۱
- ۲-۱-۱۳- سنتز استر فسفونات با استفاده از ۹ و ۱۰- آنترا کینوید..... ۲۲
- ۲-۱-۱۴- سنتز استرهای فسفونات در حضور سوکسینات..... ۲۲
- ۲-۱-۱۵- سنتز استرهای فسفونات با استفاده از فسفونیک اسید والکل های مختلف در حضور  $\text{SiO}_2$ ..... ۲۳
- فصل سوم : بخش تجربی..... ۲۴
- ۳-۱- شناسایی محصولات..... ۲۵
- ۳-۱-۱- دستگاه ها و مواد شیمیایی مورد استفاده ..... ۲۵

۲-۳- واکنش کلی سنتز استرهای فسفونات از واکنش تری فنیل فسفیت با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور آنیلین

۲۶.....

۳-۳- سنتز استر فسفونات از واکنش تری فنیل فسفیت با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور ۲- متیل ۴- نیترو

آنیلین..... ۲۷

۳-۳- ۱- روش کار..... ۲۷

۳-۴- انتخاب حلال ..... ۲۸

۳-۵- مکانیسم پیشنهادی واکنش تشکیل استر فسفونات..... ۲۸

۳-۶- دی متیل ۲-((۴-کلرو-۲- نیترو فنیل)- آمینو)-۳-( دی فنوکسی فسفوریل ) سوکسینات ..... ۳۰

۳-۷- دی متیل ۲-((۴-کلرو-۳- نیترو فنیل)- آمینو)-۳-( دی فنوکسی فسفوریل ) سوکسینات..... ۳۱

۳-۸- دی متیل ۲-( دی فنوکسی فسفوریل )-۳-((۲-متیل ۴-نیترو فنیل)- آمینو)- سوکسینات..... ۳۲

۳-۹- دی متیل ۲-( دی فنوکسی فسفوریل )-۳-((۲-متیل ۴-نیترو فنیل)- آمینو)- سوکسینات..... ۳۳

۳-۱۰- نتیجه گیری ..... ۳۴

ضمیمه ..... ۳۵

مراجع ..... ۹۱

## فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- تهیه فسفر	۲
شکل ۲-۱- آلکولیز تری هالیدهای فسفر	۳
شکل ۳-۱- واکنش اپوکسیدها با تری هالید فسفر	۴
شکل ۴-۱- ترانس استریفیکاسیون	۴
شکل ۵-۱- ساختار فسفات ها و فسفونات ها	۵
شکل ۶-۱- ساختار دو ترکیب فسفونات با خاصیت دارویی	۶
شکل ۷-۱- ساختار دو ماده حشره کش	۷
شکل ۸-۱- واکنش پرکوو	۷
شکل ۹-۱- مکانیزم واکنش پرکوو	۸
شکل ۱۰-۱- واکنش میکائیلیس - آربوزو	۹
شکل ۱۱-۱- سنتز استر فسفونات با استفاده از ۲-کلرو متیل	۹
شکل ۱۲-۱- شمای یک واکنش میکائیلیس - آربوزو	۹
شکل ۱۳-۱- شمای یک واکنش میکائیلیس - آربوزو	۱۰
شکل ۱۴-۱- شمای یک واکنش ناوناگل	۱۰
شکل ۱۵-۱- شمای یک واکنش ناوناگل با آلدهید	۱۱

- شکل ۲-۱- سنتز استرهای فسفونات مشتق شده از پیرول در حلال دی اتیل اتر.....۱۴
- شکل ۲-۲- سنتز استرهای فسفونات مشتق شده از پیرول در محیط آب.....۱۵
- شکل ۲-۳- سنتز استرهای فسفونات تری متیل فسفیت.....۱۵
- شکل ۲-۴- N- آلکیلاسیون با استفاده از تری آلکیل فسفیت.....۱۶
- شکل ۲-۵- سنتز استر فسفونات با استفاده از ترکیبات OH آروماتیک.....۱۶
- شکل ۲-۶- سنتز استرهای فسفونات مشتق شده از ایندول.....۱۷
- شکل ۲-۷- سنتز استرهای فسفونات مشتق شده از پیرول.....۱۷
- شکل ۲-۸- سنتز استرهای فسفونات مشتق شده از بنزوتری آزول.....۱۸
- شکل ۲-۹- سنتز استرهای فسفونات در حضور NH اسیدهای هتروسیکل.....۱۸
- شکل ۲-۱۰- سنتز فضاویژه استرهای فسفونات مشتق شده از پیرازول و ایندازول.....۱۹
- شکل ۲-۱۱- سنتز استر فسفونات از ماده اولیه بنزن.....۱۹
- شکل ۲-۱۲- سنتز استر فسفونات در حضور ترکیبات هتروسیکل حاوی سولفور.....۲۰
- شکل ۲-۱۳- سنتز  $\alpha$ - آمینو فسفونات ها با استفاده از کاتالیزور.....۲۰
- شکل ۲-۱۴- سنتز استرهای فسفونات در حضور سولفون آمیدها.....۲۱
- شکل ۲-۱۵- سنتز  $\alpha$ - آمینو فسفونات در محیط استیک اسید.....۲۱
- شکل ۲-۱۶- سنتز استر فسفونات با استفاده از ۹ و ۱۰- آنترا کینوئید.....۲۲
- شکل ۲-۱۷- سنتز استر فسفونات در حضور سوکسینات.....۲۲
- شکل ۲-۱۸- سنتز استر فسفونات با استفاده از فسفونیک اسید.....۲۳

شکل ۳-۱- واکنش کلی سنتز استر فسفونات..... ۲۶

شکل ۳-۲- سنتز استر فسفونات مشتق شده از ۲- متیل ۴- نیترو آنیلین..... ۲۷

شکل ۳-۳- مکانیسم پیشنهادی واکنش تشکیل استر فسفونات..... ۲۹

# فصل اول

مقدمه

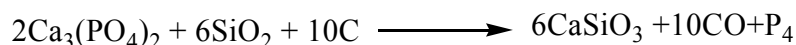
## ۱-۱- مقدمه

در سال های اخیر ترکیبات فسفردار (phosphorus compounds) توجه علاقمندان زیادی را به سمت خود جلب کرده است و این توجهات ناشی از کاربرد وسیع این ترکیبات در فرایندهای بیولوژیکی و آلی است. فسفرهای معدنی در مولکول های حیات DNA, RNA نقش اساسی دارند و انرژی سلول های زنده هم از طریق ATP تامین می گردد [۱].

## ۱-۲- فسفر

ریشه اصلی کلمه فسفر از واژه یونانی "phosphorus" می باشد و بصورت "phosphorous" وارد زبان انگلیسی شد و ترجمه این واژه "نور آوردن" است. فسفر در سال ۱۶۶۹ توسط براند (Brand) آلمانی کشف شد. این عنصر دارای ۴ آلوتروپ یا دگر شکل می باشد. فسفر معمولی جامدی سفیدرنگ و نامحلول در آب و در حلال آلی کربن دی سولفید محلول و مومی شکل می باشد. فسفر تمایل عجیبی به واکنش با اکسیژن دارد به طوری که برای تشکیل زوج  $P_2O_5$  از ظرفیت ۵ استفاده می کند.

فسفر به صورت آزاد در طبیعت یافت نمی شود ولی از ترکیبات آن به سنگ فسفات اشاره می شود که این سنگ طبق واکنش زیر باعث آزاد شدن فسفر می شود :



شکل ۱-۱- تهیه فسفر

لازم بذکر است فسفر عنصری بسیار سمی بوده بطوریکه جذب ۵۰ میلی گرم آن منجر به مرگ می شود. وقتی فسفر سفید داغ شود یا در معرض نور خورشید قرار گیرد حرارت آن به ۲۵۰ درجه سانتی گراد می رسد که می تواند تبدیل به فسفر قرمز شود این نوع فسفر ذاتا آتش گیر نبوده و به اندازه فسفر سفید خطرناک نیست.

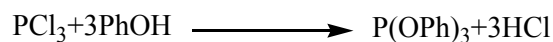
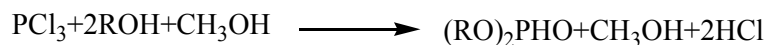
### ۳-۱- فسفیت ها $(PO_3)^{3-}$

یون فسفیت  $(PO_3)^{3-}$  یک یون چند اتمی با اتم مرکزی فسفر است . یک مثال ساده از استرهای فسفونات  $P(OPh)_3$  است . بسیاری از نمک های فسفیت مانند آمونیوم فسفیت محلول در آب اند. فسفیت ها نسبت به فسفات ها حلالیت بیشتری در آب دارند که علت آن از نظر ساختاری به راحتی قابل توجیه است ، فسفیت ها یک اتم اکسیژن کمتر از فسفات دارند [۲].

### ۴-۱- سنتز فسفیت ها

#### ۱-۴-۱- آلکولیز تری هالیدهای فسفر

با استفاده از واکنش های زیر می توان فسفیت ها را از آلکولیز فسفر تری کلرید با یک الکل در حضور آمین نوع سوم سنتز کرد [۳].



شکل ۱-۲- آلکولیز تری هالیدهای فسفر

تری فنیل فسفیت بسیار پایدارتر از سایر مشتقات تری آلکیل فسفیت است بنابراین در تولید آن نیاز به پذیرنده HCl نیست اما برای سنتز فسفیت های دیگر باید در واکنش، پذیرنده HCl مانند تری اتیل آمین یا پیریدین حضور داشته باشد.



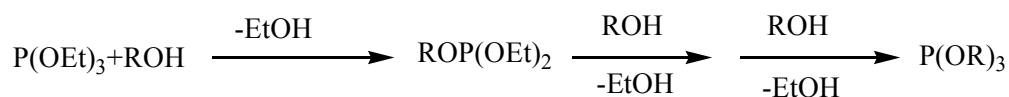
### ۱-۴-۲- واکنش اپوکسیدها با تری هالیدهای فسفر [۳]



شکل ۱-۳- واکنش اپوکسیدها با تری هالید فسفر

### ۱-۴-۳- ترانس استریفیکاسیون

در این واکنش یک فسفیت ماده اولیه برای تهیه فسفیت دیگر قرار می گیرد [۳].



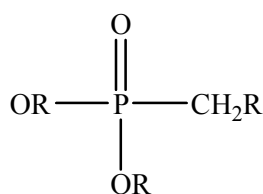
شکل ۱-۴- ترانس استریفیکاسیون

### ۱-۵- کاربرد فسفیت ها

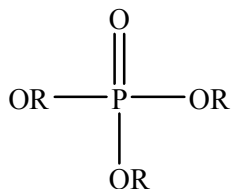
فسفیت موجود در آب توسط ریشه و برگ گیاهان جذب شده و در اثر گذشت زمان میکرو ارگانیسم های خاک، فسفیت ها را جذب کرده و با گرفتن انرژی، فسفات آزاد می کنند. در گذشته برای مبارزه با عوامل بیماری زای گیاهان از مواردی چون منگنز، روی، مس، سولفور و اسپری فسفات استفاده می شد اما امروزه تحقیقات نشان داده است که فسفیت ها به طور موثری خاصیت قارچ کشی دارند و می توانند جایگزین فسفات شوند. از تری فنیل فسفیت به عنوان تثبیت کننده در چسب ها، تنظیم کننده ویسکوزیته رنگ و در پلی استرهای پوشش، پلی اورتان، PVC و نیز به عنوان آنتی اکسیدانت و ضد آتش هم استفاده می شود [۴].

## ۱-۶- فسفونات ها

استرهای فسفونات در سال ۱۸۹۷ توسط بایر (Baeyer) و هافمن (Hoffman) سنتز شدند. این ترکیبات آلی دارای یک یا تعداد بیشتری از گروه های  $C-PO(OH)_2$  و یا  $C-PO(OR)_2$  می باشند. از لحاظ ساختاری شبیه به فسفات ها بوده با این تفاوت که فسفونات ها تنها یک پیوند C-P و فسفات ها دارای پیوند C-O-P می باشند.



فسفونات



فسفات

شکل ۱-۵- ساختار فسفات ها و فسفونات ها

## ۱-۷- کاربرد فسفونات ها

استرهای فسفونات در شرایط سخت شیمیایی نیز پایدارند و دارای ویژگی های مهم زیر می باشند :

### الف- عوامل کی لیت کننده

در سال ۱۹۴۹ استرهای فسفونات به عنوان عامل کی لیت کننده (chelating agents) موثر برای یون های فلزی دو یا سه ظرفیتی شناخته شده اند . این ویژگی از رشد کریستال و تشکیل جرم جلوگیری می کند . اخیرا اثبات شده که ترکیبی مانند سدیم متیل فسفونات در دماهای مختلف میتواند از خوردگی فولاد جلوگیری کند [۵].

## ب- عوامل تثبیت کننده

این ترکیبات در صنعت نساجی به عنوان تثبیت کننده های بی رنگی پراکسید استفاده می شوند. استرهای فسفونات هم چنین در شوینده ها به صورت ترکیبی از عوامل کی لیت کننده، مهار کننده و تثبیت کننده بی رنگی به کار می روند، این مواد در ساخت کاغذ و خمیر نیز به کار می روند [۵].

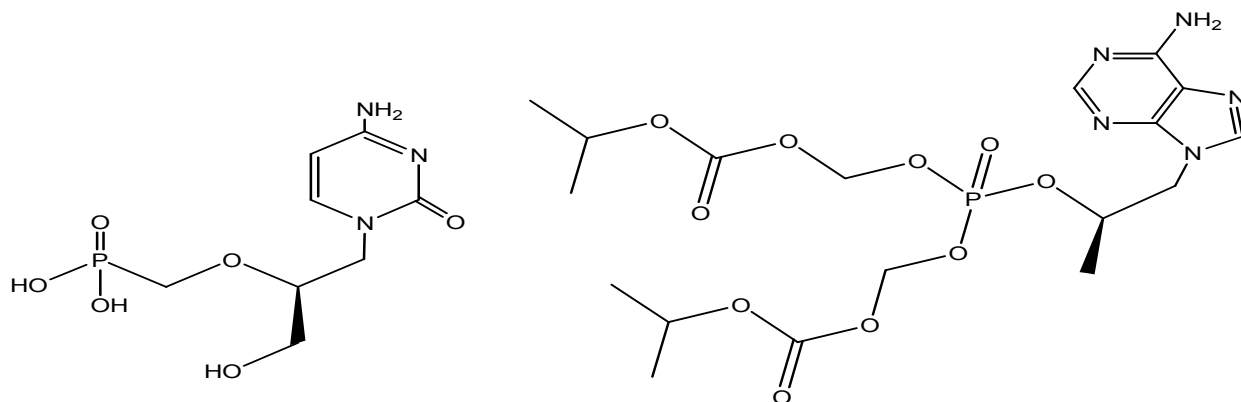
## ج- خنک کننده های صنعتی

یکی از کاربردهای مهم ترکیبات، استفاده به عنوان خنک کننده آب سیستم می باشد در سیستم های روغنی نیز برای جلوگیری از تشکیل جرم از فسفونات ها استفاده می شود. آمین تری متیلن فسفونات ها (ATMP) یکی از ترکیباتی است که خاصیت ضد جرم دارد [۶].

## د- درمان بیماری ها

به خاطر شباهت استرهای فسفونات به فسفات های آلی موجود در سیستم های طبیعی از این ترکیبات به عنوان دارو استفاده می شود. منو فسفات ها به عنوان عوامل ضد باکتری و ضد ویروس و بیس فسفونات ها در درمان روماتیسم به کار می روند [۳،۴].

اخیرا این ترکیبات به عنوان آنتی HIV گزارش شده اند [۷]. چند نمونه از این ترکیبات در شکل زیر نشان داده شده است.



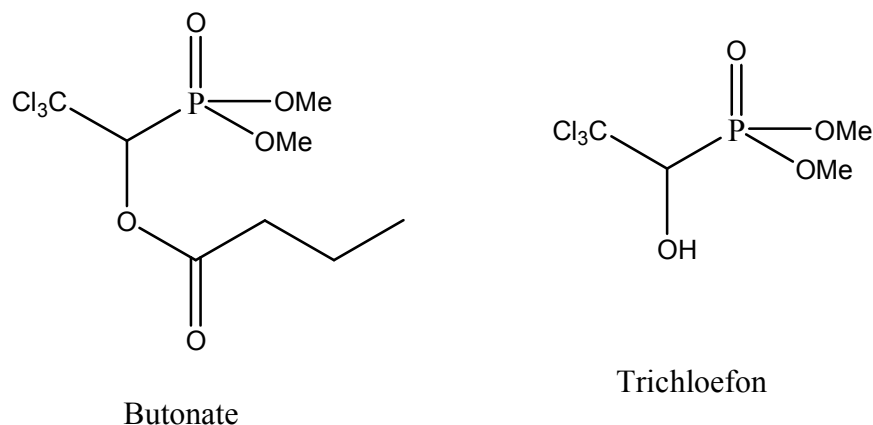
Cidofovir-Anti virus

Tenofovir disoproxil fumarate-Anti HIV

شکل ۱-۶- ساختار دو ترکیب فسفونات با خاصیت دارویی

و- سموم وحشره کش ها

این ترکیبات با داشتن خاصیت قارچ کشی به طور وسیعی در کنترل بیماری ها و آفات درختان و بعنوان حشره کش مورد استفاده قرار می گیرند [۹,۸]. دو نمونه از این حشره کش ها عبارتند از: بوتانوآت (Butanoate) و تریکلروفن (Trichloefon) که در شکل ۱-۷ مشاهده خواهید نمود.

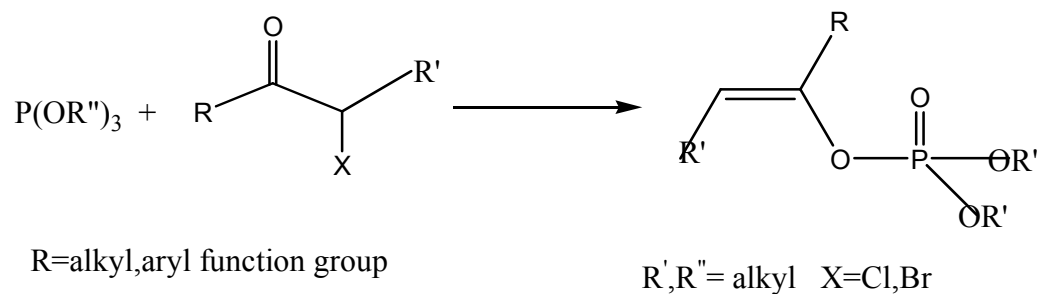


شکل ۱-۷- ساختار دو ماده حشره کش

۸-۱- بررسی نقش تری آلکیل فسفیت ها به عنوان واکنش گر

۱-۸-۱- واکنش پرکوو (Perkow reaction)

شرحی است بر تولید وینیل فسفونات و آلکیل هالید از واکنش بین تری آلکیل فسفیت با هالو کتون [۱۰].



شکل ۱-۸- واکنش پرکوو