



دانشگاه بلوچستان

تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد در شیمی فیزیک

عنوان:

بررسی سینتیک واکنش بین تری فنیل فسفیت و  
دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلاتها در حضور  
NH- اسیدهای متفاوت با استفاده از تکنیک  
اسپکتروفتومتری ماوراء بنفش

استاد راهنما:

پرفسور سید مصطفی حبیبی خراسانی

استاد مشاور:

پرفسور علی اکبر میرزائی

تحقیق و نگارش:

یونس قلندرزی

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

شهریور ۹۱

## بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان بررسی سینتیک واکنش بین تری فنیل فسفیت و دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلاتها در حضور NH- اسیدهای متفاوت با استفاده از تکنیک اسپکتروفوتومتری ماوراء بنفش قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی فیزیک توسط دانشجو یونس قلندرزی تحت راهنمایی استاد پایان نامه پرفسور سید مصطفی حبیبی خراسانی 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.

(یونس قلندرزی)

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

نام و نام خانوادگی	امضاء	تاریخ
استاد راهنما: پرفسور سید مصطفی حبیبی خراسانی		
استاد مشاور: پرفسور علی اکبر میرزایی		
داور ۱: پرفسور علی ابراهیمی		
داور ۲: دکتر علیرضا نوروزی		
نماینده تحصیلات تکمیلی: دکتر محمد انصاری فرد		



## تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب یونس قلندرزی تعهد 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: یونس قلندرزی

امضاء

مدیه قطره ای آب به دریایه شرمندگی است

و تقدیم شراره یک شمع به خورشید نشانه بی مایگی است

لیکن از این شرمندگی و بی مایگی که بگذریم

برای یک شاهین طلایی بال

تختین پرواز فرزندش در خور بالیدن است

و من تصویر این تختین پرواز را

به پدر و مادر عزیزم که کهواره بالهانشان

کهواره بستر من بوده است

تقدیم می دارم.

## سیاسگزاری

چگونه و با چه قلمی می توان از منابع متنوع و سرچشمه های فیاضی که باعث شکل گیری و انجام این رساله شده اند، سپاس و قدردانی کرد. نگارنده از یکسو وامدار عزیزانی است که تأملات و معلومات خود را بی هیچ مزد و منتی در اختیار او گذاشتند و از سوی دیگر مرهون کسانی است که در این مسیر صعب العبور به او قوت قلب، آرامش و اطمینان خاطر بخشیدند. حمد و سپاس بیکران نثار سرچشمه و الهام بخش علم و معرفت و منبع حقیقی آرامش، خداوند سبحان و پیامبر گرامی اش باد که همواره در شرایط ناهموار انجام رساله نام و یادش گره از کار می گشود.

با عرض امتنان از الطاف پر ارج استاد گرانمایه و فاضل جناب آقای پرفسور سید مصطفی حبیبی خراسانی به عنوان استاد راهنما که همواری این راه، وامدار همیاری و همراهی بزرگوارانه ایشان بود و گام به گام این سفر مرهون هدایت خردمندانه و بیدریغشان همگام لحظاتم بودند، با امید به اینکه بتوانم علم این بزرگوار را در تمام مراحل زندگیم سرلوحه ی امورم قرار دهم.

از جناب آقای پرفسور میرزایی به عنوان استاد مشاورم که هیچ گاه الطاف خود را از من دریغ نفرمودند.

از جناب آقای پرفسور ابراهیمی و دکتر نوروزی که زحمت داوری این پایان نامه را متقبل شدند.

و تشکر می کنم از همه دوستان و عزیزانی که وجودشان سرمایه ی امیدم بود.

آقایان: عثمان آشری، مهدی شهرکی، محمدامین کاظمیان، ابوالفضل عزیزی، میثم محمدی، جاسم ابونجمی،

ابراهیم هاشمزی، جمشید شه بخش، عبدالشکور ریگی، عثمان بلوچی، آرمان میرزاعلی، محمد محمدی، سعید

بزمانی، حسن اولیایی، محی الدین صفرزایی، محب شیرزایی، آرمان ایرندگان، امین معصوم نیا.

خانم ها: فاطمه قدسی، رویا به آدین، شیوا رضا زاده، ملیحه فضیلت خواه، مریم تمدنی، نجمه مصطفوی، سمیه

اسفندیاری.

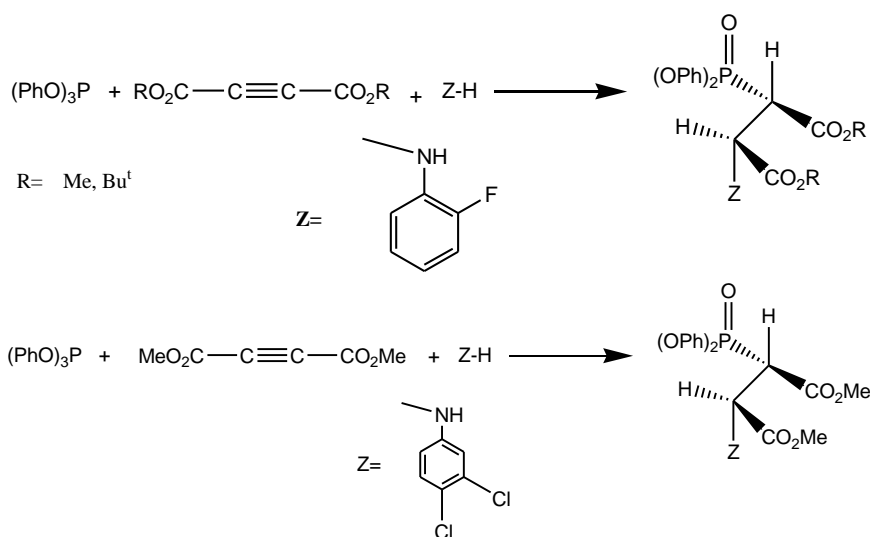
و تمامی دوستانی که در طی این مدت خاطرات به یادماندنی را در ذهنم رقم زدند.

## چکیده:

در این تحقیق سینتیک واکنش بین تری فنیل فسفیت و دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلاتها در حضور NH مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای سینتیکی واکنشها، با استفاده از تکنیک اسپکترو فتومتری UV مورد بررسی قرار گرفت. منحنیهای انطباق مرتبه اول و دوم توسط نرم افزار موجود در دستگاه اسپکتروفتومتر UV مدل Cary Bio-300 در طول موج مناسب رسم شدند، سپس مقادیر ثابت سرعت مرتبه دوم ( $k_2$ ) و ثابت سرعت مرتبه اول ( $k_{obs}$ ) با استفاده از معادلات سینتیکی قانون سرعت موجود در نرم افزار محاسبه شدند. تمامی واکنشها در یک بازه دمایی معین، با رابطه آرنیوس مطابقت خوبی داشته، که از نمودار مربوطه برای محاسبه انرژی فعالسازی واکنشها استفاده گردید. علاوه بر این، اطلاعات مفید دیگری از مطالعه اثر حلال، ساختار واکنشگرها ( شامل گروههای آلکیل متفاوت در دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلاتها و NH - اسیدهای متفاوت) و همچنین غلظت واکنشگرها روی سرعت واکنشها بدست آمد. در تمام حلالها و دماهای مورد مطالعه، واکنش از سینتیک مرتبه دوم تبعیت نموده و مرتبه واکنش نسبت به غلظت واکنشگرهای تری فنیل فسفیت، دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلاتها و NH- اسیدهای شرکت کننده در واکنش به ترتیب ۱، ۱ و ۰ به دست آمده است. مکانیسم پیشنهاد شده براساس داده های تجربی منطبق با تقریب حالت پایا بود. اولین مرحله و سومین مرحله شرکت کننده در مکانیسم واکنش ( $k_2, k_3$ ) در تمامی واکنشها به ترتیب به عنوان مرحله تعیین کننده سرعت و مرحله سریع بر اساس نتایج تجربی شناخته شد.

**کلمات کلیدی:** استر فسفونات، دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات، NH- اسید، مطالعه سینتیکی، تکنیک

اسپکترو فتومتری UV.



## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول
۱	ارگانو فسفیت (خواص، سنتز و واکنشها)
۲	۱-۱- مقدمه
۳	۲-۱- واکنشهای فسفر
۵	۳-۱- اهمیت و خصوصیات گروه فسفریل (P=O)
۷	۴-۱- فسفیت ها
۷	۵-۱- خواص شیمیایی و فیزیکی تری فنیل فسفیت
۸	۶-۱- کاربرد فسفیت
۸	۷-۱- سنتز فسفیت
۸	۱-۷-۱- الکلوز تری هالیدهای فسفر
۸	۲-۷-۱- ترانس استریفیکاسیون:
۹	۸-۱- بررسی عملکرد فسفیت ها در واکنش ها
۹	۱-۸-۱- هیدرولیز
۹	۲-۸-۱- تری الکیل فسفیت ها به عنوان عامل سولفورزدایی
۹	۳-۸-۱- واکنش آربازوف (Arbuzov)
۱۰	۹-۱- فسفوناتها
۱۰	۱۰-۱- کاربرد فسفوناتها
۱۲	۱۱-۱- سنتز فسفوناتها
۱۳	۱۲-۱- بررسی برخی از واکنش های آلکیل و آریل فسفیت ها
۱۴	مراجع
۱۶	فصل دوم
۱۶	سابقه استفاده از طیف بینی جذبی ماوراء بنفش و مرئی (UV-Vis)
۱۷	۱-۲- مقدمه
۱۸	۲-۲- بررسی مکانیسم اکسیداسیون ۴- هیدروکسی کومارین توسط محلول پرمنگنات قلیایی [۱]
۱۸	۳-۲- سینتیک و مکانیسم اکسیداسیون بنزن توسط OH
۱۹	۴-۲- سینتیک واکنش بین ۳- فرمیل کرومون با آمینواسید آروماتیک
۲۰	۵-۲- بررسی سینتیک اثرهای ایزوتوپی با استفاده از اسپکتروسکوپی UV
۲۱	۶-۲- بررسی سینتیک ایلیدها
۲۵	۷-۲- بررسی سینتیک استرهای فسفونات
۲۷	مراجع
۲۹	فصل سوم
	بررسی سینتیک واکنش بین تری فنیل فسفیت و دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور -NH
۲۹	اسیدهای متفاوت
۳۰	۱-۳- معرفی واکنشهای بررسی شده

۳۱	۲-۳- مواد شیمیایی و دستگاههای استفاده شده در بخش تجربی
۳۲	۳-۳- بخش تجربی
۳۵	۱-۳-۳- بررسیهای سینتیکی
۳۸	۲-۳-۳- اثر دما و حلال
۴۱	۳-۳-۳- اثر غلظت
۴۹	۴-۳-۳- اثر ساختار دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات بر روی سرعت واکنش
	۴-۳- بررسی سینتیک واکنش بین تری فنیل فسفیت و دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلاتها در حضور
۵۱	NH-اسید ۴،۳- دی کلرو آنیلین به روش طیف بینی UV
۵۱	۱-۴-۳- مقدمه
۵۳	۲-۴-۳- بررسیهای سینتیکی
۵۷	نتیجه گیری
۵۸	پیشنهادات
۵۹	مراجع



## فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۳ مقادیر ثابت سرعت مرتبه دوم برای واکنش بین ترکیبات ۱، ۲a و ۳ در حلالهای ۱و۲- دی کلرو اتان و مخلوط (۵۰: ۵۰) n-هگزان و ۱و۲- دی کلرو اتان و دماهای ۰/۰، ۲۵/۰، ۳۰/۰ و ۳۵/۰ درجه سانتیگراد	۳۹
جدول ۲-۳ پارامترهای فعالسازی ( $\Delta G^\ddagger$ ، $\Delta H^\ddagger$ و $\Delta S^\ddagger$ ) و انرژی فعالسازی واکنش بین ترکیبات (۱، ۲a و ۳) و (۱، ۲b و ۳) در حلال ۱و۲- دی کلرو اتان.	۴۰
جدول ۳-۳ مقادیر ثابت سرعت مرتبه دوم برای واکنش بین ترکیبات ۱، ۲b و ۳ در حلالهای ۱و۲- دی کلرو اتان و دماهای ۰/۰، ۲۵/۰، ۳۰/۰ و ۳۵/۰ درجه سانتیگراد.	۵۰
جدول ۴-۳ مقادیر ثابت سرعت مرتبه دوم برای واکنش بین ترکیبات ۱، ۲ و ۳ در حلالهای ۱و۲- دی کلرو اتان و مخلوط (۵۰: ۵۰) n-هگزان و ۱و۲- دی کلرو اتان و دماهای ۰/۰، ۲۵/۰، ۳۰/۰ و ۳۵/۰ درجه سانتیگراد.	۵۵
جدول ۵-۳ پارامترهای فعالسازی ( $\Delta G^\ddagger$ ، $\Delta H^\ddagger$ و $\Delta S^\ddagger$ ) و انرژی فعالسازی واکنش بین ترکیبات (۱، ۲ و ۳) در حلال ۱و۲- دی کلرو اتان.	۵۵

## فهرست شکل‌ها

عنوان شکل	صفحه
شکل ۱-۱ تعدادی از واکنش‌های هسته دوستی فسفر	۳
شکل ۲-۱ واکنش فسفر با ترکیبات هسته دوست	۵
شکل ۳-۱ ساختار مولکولی تری فنیل فسفیت	۷
شکل ۴-۱ واکنش‌های سنتز فسفیت‌ها از الکل‌های تری‌هالید	۸
شکل ۵-۱ واکنش تهیه فسفیت‌ها از طریق ترانس استریفیکاسیون	۹
شکل ۶-۱ واکنش هیدرولیز فسفیت‌ها	۹
شکل ۷-۱ واکنش سولفورزدایی فسفیت‌ها	۹
شکل ۸-۱ واکنش آربوزوف	۱۰
شکل ۹-۱ واکنش میکائیلیس-آربوزو	۱۰
شکل ۱۰-۱ واکنشی برای سنتز فسفونات‌ها	۱۰
شکل ۱۱-۱ ساختار دو ترکیب با خاصیت دارویی	۱۱
شکل ۱۲-۱ روشی برای سنتز $\beta$ -کتوفسفونات	۱۲
شکل ۱-۲ اکسیداسیون ۴-هیدروکسی کومارین توسط محلول پرمنگنات قلیایی	۱۸
شکل ۲-۲ اکسیداسیون بنزن توسط OH	۱۹
شکل ۳-۲ واکنش بین ۳-فرمیل با آمینواسید آروماتیک	۲۰
شکل ۴-۲ واکنش جابجایی یک عنصر توسط ایزوتوپش	۲۱
شکل ۵-۲ واکنش بین تری فنیل فسفین ۱، دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات ۲ (۲a، ۲b و ۲c) و ۳-و ۶-دی برم کاربازول ۳ برای تولید محصول ایلید پایدار فسفر ۴ (۴a، ۴b و ۴c)	۲۲
شکل ۶-۲ واکنش بین تری فنیل فسفین ۱، دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات ۲ (۲a، ۲b و ۲c) و پیرازول ۳ برای تولید محصول ایلید پایدار فسفر ۴ (۴a، ۴b و ۴c)	۲۲
شکل ۷-۲ واکنش بین تری فنیل فسفین ۱، دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات ۲ (۲a، ۲b و ۲c) و بنزهیدرازید ۳ برای تولید محصول ایلید پایدار فسفر ۴ (۴a، ۴b و ۴c)	۲۳
شکل ۸-۲ بررسی سینتیک ایلیدهای فسفر پایدار حاصل واکنش بین تری فنیل فسفین (1) با دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات (2a, 2c) در حضور SH اسید ۲-امینوتیوفنول (3)	۲۳
شکل ۹-۲ بررسی سینتیک ایلیدهای فسفر پایدار حاصل واکنش بین تری فنیل فسفین (1) با دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات (2a, 2b, 2c) در حضور NH اسید بنزامید (3)	۲۴
شکل ۱۰-۲ بررسی سینتیک ایلیدهای فسفر پایدار حاصل واکنش بین تری فنیل فسفین (1) با دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات (2a, 2b) در حضور NH اسید پیرول (3)	۲۴
شکل ۱۱-۲ واکنش ۳ و ۲-دی هیدروکسی بنزآلدئید با استرهای استیلنی در حضور تری فنیل فسفین	۲۵
شکل ۱۲-۲ واکنش بین تری فنیل فسفیت ۱، دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات ۲ (۲a، ۲b و ۲c) و SH	

اسیدهای ۲- مرکاپتو پیرمیدین و ۲- مرکاپتو- ۶و۴- دی متیل پیرمیدین ۳ (۳a و ۳b) برای تولید محصول برای تولید محصول استرفسفونات ۴ (۴a و ۴b)..... ۲۵

شکل ۱-۳ واکنش بین تری فنیل فسفیت ۱، دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات ۲ (۲a و ۲b) و ۲- فلئورو آنیلین ۳ برای تولید محصول استرفسفونات ۴ (۴a و ۴b)..... ۳۰

شکل ۲-۳ واکنش بین تری فنیل فسفیت ۱، دی متیل استیلن دی کربوکسیلات ۲ و ۴،۳- دی کلرو آنیلین ۳ برای تولید محصول استرفسفونات ۴..... ۳۱

شکل ۳-۳. طیف UV محلول ۱۰-۳ مولار از واکنشگر تری فنیل فسفیت ۱ در حلال ۱و۲- دی کلرو اتان. ۳۳

شکل ۴-۳. طیف UV محلول ۱۰-۳ مولار از واکنشگر دی متیل استیلن دی کربوکسیلات ۲a در حلال ۱و۲- دی کلرو اتان..... ۳۴

شکل ۵-۳. طیف UV محلول ۱۰-۳ مولار از واکنشگر ۲- فلئورو آنیلین ۳ در حلال ۱و۲- دی کلرو اتان.. ۳۴

شکل ۶-۳ الف) طیف UV پیشرفت واکنش بین ترکیبات ۱، ۲a و ۳ در محدوده طول موجهای بین ۲۵۰ تا ۳۶۰ نانومتر..... ۳۴

شکل ۶-۳ ب) طیف UV پیشرفت بزرگ شده واکنش بین ترکیبات ۱، ۲a و ۳ در محدوده طول موجهای بین ۲۹۰ تا ۳۶۰ نانومتر..... ۳۵

شکل ۷-۳. نمودار جذب بر حسب زمان در طول موج ۳۳۰ نانومتر برای واکنش بین ترکیبات ۱، ۲a و ۳ در دمای ۲۵/۰ °C درجه سانتیگراد و حلال ۱و۲- دی کلرو اتان..... ۳۶

شکل ۸-۳. منحنی انطباق مرتبه صفر بر روی نمودار جذب بر حسب زمان برای واکنش بین ترکیبات ۱، ۲a و ۳ در ۳۳۰ نانومتر..... ۳۷

شکل ۹-۳. منحنی انطباق مرتبه دو بر روی نمودار جذب بر حسب زمان برای واکنش بین ترکیبات ۱، ۲a و ۳ در ۳۳۰ نانومتر..... ۳۸

شکل ۱۰-۳. رابطه ثابت سرعت مرتبه دوم ( $\ln k_2$ ) بر حسب  $1/T$  برای واکنش بین ترکیبات ۱، ۲a و ۳ در حلال ۱و۲- دی کلرو اتان..... ۴۰

شکل ۱۱-۳. منحنی انطباق مرتبه دوم بر روی نمودار جذب بر حسب زمان برای واکنش بین ترکیبات ۱ و ۲a در حضور غلظت بالا از ترکیب ۳ (۳×۱۰<sup>-۲</sup> M) در دمای ۲۵/۰ °C و حلال ۱و۲- دی کلرو اتان..... ۴۱

شکل ۱۲-۳. منحنی انطباق مرتبه اول بر روی نمودار جذب بر حسب زمان برای واکنش بین ترکیبات ۳ و ۲a در حضور غلظت بالا از ترکیب ۱ (۳×۱۰<sup>-۲</sup> M) در دمای ۲۵/۰ °C و حلال ۱و۲- دی کلرو اتان..... ۴۲

شکل ۱۳-۳. مکانیسم احتمالی واکنش بین واکنشگرهای ۱، ۲ (۲a و ۲b) و ۳ برای تولید محصول استرفسفونات ۴ (۴a و ۴b)..... ۴۳

شکل ۱۴-۳. طرح ساده شده و شماتیک مکانیسم احتمالی واکنش بین واکنشگرهای ۱، ۲ (۲a و ۲b) و ۳ برای تولید محصول استرفسفونات ۴ (۴a و ۴b)..... ۴۴

شکل ۱۵-۳. منحنی انطباق مرتبه اول بر روی نمودار جذب بر حسب زمان برای واکنش بین ترکیبات ۳ و ۲b در حضور غلظت بالا از ترکیب ۱ (۳×۱۰<sup>-۲</sup> M) در دمای ۲۵/۰ °C و حلال ۱و۲- دی کلرو اتان..... ۵۰

شکل ۱۶-۳. واکنش بین تری فنیل فسفیت ۱، دی متیل استیلن دی کربوکسیلات ۲ و ۴،۳- دی کلرو آنیلین ۳ برای تولید محصول استرفسفونات ۴..... ۵۱

- شکل ۳-۱۷ طیف UV محلول ۳-۱۰ مولار از واکنشگر تری فنیل فسفیت ۱ در حلال ۱و۲- دی کلرو اتان. ۵۲
- شکل ۳-۱۸ طیف UV محلول ۳-۱۰ مولار از واکنشگر دی متیل استیلن دی کربوکسیلات ۲ در حلال ۱و۲- دی کلرو اتان. ۵۲
- شکل ۳-۱۹ طیف UV محلول ۳-۱۰ مولار از واکنشگر ۳،۴- دی کلرو آنیلین ۳ در حلال ۱و۲- دی کلرو اتان. ۵۲
- شکل ۳-۲۰ (الف) طیف UV پیشرفت واکنش بین ترکیبات ۱، ۲ و ۳ در محدوده طول موجهای بین ۲۷۰ تا ۳۸۰ نانومتر. ۵۳
- شکل ۳-۲۰ (ب) طیف UV پیشرفت بزرگنمایی شده واکنش بین ترکیبات ۱، ۲ و ۳ در محدوده طول موجهای بین ۳۲۰ تا ۳۶۰ نانومتر. ۵۳
- شکل ۳-۲۱ نمودار جذب بر حسب زمان در طول موج ۳۳۰ نانومتر برای واکنش بین ترکیبات ۱، ۲ و ۳ در دمای  $25/0^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد و حلال ۱و۲- دی کلرو اتان. ۵۴
- شکل ۳-۲۲ منحنی انطباق مرتبه دو بر روی نمودار جذب بر حسب زمان برای واکنش بین ترکیبات ۱، ۲a و ۳ در ۳۳۰ نانومتر. ۵۵
- شکل ۳-۲۳ رابطه ثابت سرعت مرتبه دوم ( $\ln k_2$ ) بر حسب  $1/T$  برای واکنش بین ترکیبات ۱، ۲ و ۳ در حلال ۱و۲- دی کلرو اتان. ۵۶

## فصل اول

ارگانو فسفیت (خواص، سنتز و واکنشها)

## ۱-۱- مقدمه

با آن که بیش از ۲۰۰ سال از سنتز نخستین ترکیب آلی فسفر دار می گذرد، اما در طول سه دهه اخیر تنوع و کاربرد این ترکیبات بیش از هر زمان دیگری رشد و پیشرفت داشته است. ترکیبات آلی فسفر (ترکیبات کربوفسفر) بر پایه وجود گروه عاملی پایداری بنا شده که شامل پیوند کربن-فسفر یا مشتقات آلی اسیدهای معدنی فسفر است. امروزه حفاظت از گیاهان به عنوان یکی از اصلی ترین منابع غذایی از توجه روز افزونی برخوردار است. ترکیب های آلی فسفر به علت داشتن آثار کوتاه مدت (از نظر پایداری، تخریب و ...)، تنوع و چگونگی عملکرد خاصشان توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. از این رو مطالعات ساختاری و مکانیسمی ترکیبات آلی فسفر گسترش روز افزونی داشته و شیمی فسفر همچون شیمی کربن به سرعت توسعه یافته است. واکنش های چنین ترکیباتی معمولاً در زیر مجموعه شیمی آلی طبقه بندی می شوند. چرا که از روش های آزمایشگاهی مشابهی استفاده می شود و واکنش های مشترکی برای این دو عنصر (کربن و فسفر) وجود دارد [۱]. شیمی ارگانو فسفر در قرن نوزدهم آغاز شد. اولین سنتز در این زمینه توسط تنارد<sup>۱</sup> و هافمن<sup>۲</sup> انجام گرفت. اما از سال ۱۸۷۴ تا ۱۹۱۶ آقای کارل میکائیلیس<sup>۳</sup> در آلمان به نتیجه مهمی رسید که منجر به کشف و شناسایی گروههای عاملی اصلی و سنتز آنها گردید با توجه به اینکه اهمیت پیشرفت و گسترش شیمی فسفر به خاطر تحقیقات بسیار زیاد شیمیدان روسی یعنی آربوز<sup>۴</sup> بود [۲].

متداولترین موارد استفاده از ترکیبات فسفر عبارتند از:

- ۱) مورد استفاده در ساخت کودهای شیمیایی،
- ۲) مورد استفاده در ساخت مواد شوینده، انجام عملیات سطحی روی سطح فلز،
- ۳) مورد استفاده در ساخت سیمان،
- ۴) مورد استفاده در ساخت مواد دندان سازی و دارویی،
- ۵) مورد استفاده در ساخت غذاهای حیوانی و ساخت استرهای فسفات صنعتی و آفت کش ها،
- ۶) مورد استفاده در ساخت بسپارهای سنتزی و کند کننده آتش و محصولات طبیعی.

---

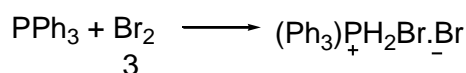
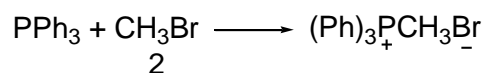
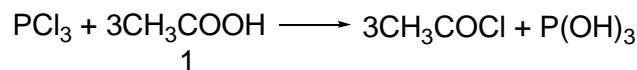
<sup>1</sup> -Thenard  
<sup>2</sup> -Hoffmann  
<sup>3</sup> -Kichaelis  
<sup>4</sup> -Arbuso

۷) استرهای فسفات که از جمله ترکیب های آلی فسفر هستند، از اجزای مهم موجودات زنده بدست می آیند که در بسیاری از فرآیندهای حیاتی مانند سنتز پروتئین ها، کد گذاری ژنتیکی، فتوسنتز، تثبیت نیتروژن و دیگر اعمال متابولیکی نقش اساسی ایفا می کنند.

### ۱-۲- واکنشهای فسفر

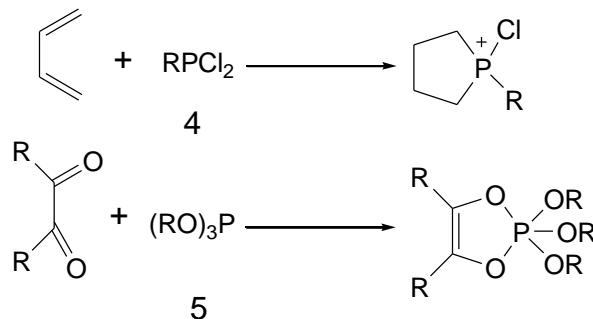
فسفر یکی از اعضای نافلز چند ظرفیتی گروه نیتروژن می باشد. این عنصر به چندین شکل آلوتروپی در طبیعت یافت شده است و یکی از عناصر حیاتی برای زندگی ارگانیسم های طبیعی (ترکیب موجودات زنده) می باشد. چندین شکل فسفر وجود دارند که عبارت اند از: فسفر سفید، قرمز، سیاه؛ اگر چه رنگ های آن ها تا حد زیادی به نظر می رسد تفاوت کمی با هم داشته باشد. فسفر سفید یکی از شکل های فسفر است که به طور صنعتی تولید می شود که در تاریکی می تابد و بی اختیار شعله ور می شود در زمانی که در معرض هوا قرار گیرد و سم مهلکی است. فسفر قرمز می تواند به خاطر تغییرات اندک در ساختار شیمیایی اش از رنگ نارنجی تا ارغوانی تغییر داشته باشد. شکل سوم، یعنی فسفر سیاه، که در زیر فشار بالا ساخته می شود شبیه به گرافیت بوده و مانند گرافیت توانایی هدایت الکتریکی را دارد فسفر در ترکیبات سه ظرفیتی خود، زوج الکترون غیر پیوندی دارد که معمولاً با در اختیار گذاشتن آن، خصلت هسته دوستی از خود نشان می دهد. این ترکیبات فسفر نسبت به ترکیبات نیتروژن دار مشابه خود، هسته دوست ترند. این امر ناشی از پخش الکترونها غیر پیوندی روی اتم بزرگتر می باشد که آن را قطبش پذیر می سازد. از اینرو  $PEt_3$  در واکنش با متیل یدید بسیار فعال تر از  $NEt_3$  عمل می کند.

ترکیبات سه ظرفیتی فسفر با مراکزی که کمبود الکترون دارند (۱)، مراکزی که کربن اشباع دارند (۲) و با هالوژن ها (۳) واکنش هسته دوستی انجام می دهند (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱ تعدادی از واکنشهای هسته دوستی فسفر

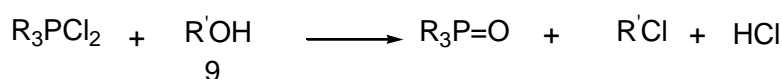
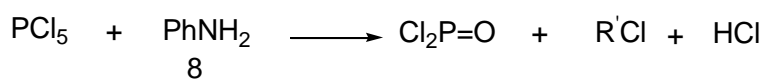
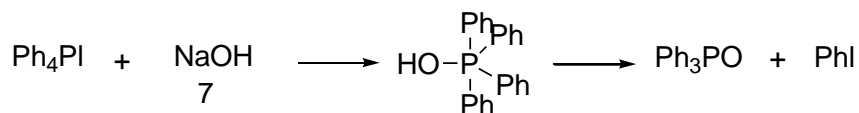
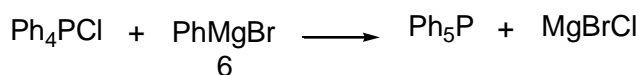
بعضی از ترکیبات سه ظرفیتی فسفر بر خلاف مشتقات نیتروژن در بعضی از واکنشها می توانند خصلت الکترون دوستی داشته باشند که این امر نیز ناشی از اوربیتال خالی  $d$  در دسترس اتم فسفر است. بعضی از ترکیبات سه ظرفیتی فسفر خصوصیت دی ان دوستی از خود بروز می دهند و به پیوندهای دو گانه کربن - کربن نظیر (۴) یا پیوندهای چندگانه دیگر نظیر ۱،۲ - دی کتونها (۵) اضافه می شوند (شکل زیر).



اتم فسفر در بعضی از ترکیبات خود خصلت دو گانه ای از خود بروز می دهد [۳]. یعنی در یک واکنش هم خصلت الکترون دوستی و هم خصلت هسته دوستی نشان می دهد. به عنوان مثال در تهیه فسفریل ها مثل  $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$ ، ایلیدها ( $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}_2$ ) و فسفین ایمین ها ( $\text{R}_3\text{P}=\text{NR}$ )، اتم فسفر در تشکیل پیوند  $\sigma$  نقش هسته دوست داشته و در همان حال با پذیرفتن الکترون از طریق باز پس دهی و تشکیل پیوند  $\pi$  نقش الکترون دوست دارد. این ویژگی ناشی از اوربیتالهای خالی  $d$  در دسترس اتم فسفر است. فسفر در ترکیبات پنج ظرفیتی خود، خصوصیت الکترون دوستی از خود نشان می دهد. این ترکیبات که ساختار دو هرمی مثلث القاعده دارند، اگر گروه ترک کننده خوبی داشته باشند به آسانی با هسته دوست های مناسب نظیر (۶) ، (۷) ، (۸) ، (۹) واکنش می دهند که با حذف گروه ترک کننده، گروه فسفریل<sup>۱</sup> تشکیل خواهد شد (شکل ۱-۲).

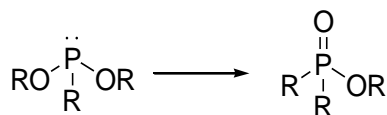
<sup>۱</sup> - Phosphoryl





شکل ۱-۲ واکنش فسفر با ترکیبات هسته دوست

فسفر نسبت به نیتروژن و آرسنیک، پیوند قویتری با اکسیژن تشکیل می دهد. تشکیل همین پیوند بسیار قوی در فسفریل، منشأ بسیاری از واکنشهای فسفر شده است. نوآرایی در بسیاری از واکنشهای فسفر، اغلب شامل تشکیل این پیوند است (شکل زیر).

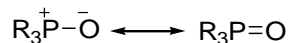


### ۱-۳- اهمیت و خصوصیات گروه فسفریل (P=O)

گروه فسفریل P=O از اهمیت خاصی در شیمی برخوردار است. ترکیباتی که دارای گروه P=O هستند، بیش از ترکیبات شامل گروههای عاملی دیگر شناخته شده اند. گروه فسفریل به راحتی تشکیل می شود و در برابر تغییرات شیمیایی مقاوم است. پایداری گرمایی زیاد این پیوند، با انرژی تفکیک  $139 - 128 \text{ kcal/mol}$ ، موجب پیدایش این خصوصیات و همچنین باعث تفاوت زیاد ترکیبات نیتروژن و فسفر شده است.

پایداری زیاد گروه فسفریل مربوط به پیوند دو گانه آن است. مطالعات زیادی بر روی اثرات پیوند دو گانه P=O انجام شده است. واضح است که اگر استخلافهای موجود بر روی فسفر تغییر کند، مسلماً اثرات گروه P=O نیز متفاوت خواهد بود. گروههای الکترونگاتیو قوی متصل به فسفر مرتبه چندگانگی پیوند را افزایش می دهد. با استفاده از اطلاعات طیف IR می توان مقایسه ای میان انرژی کششی پیوند P=O دارای استخلافهای مختلف انجام داد. برای مثال فرکانس کششی  $\text{F}_3\text{-P=O}$  برابر  $1418 \text{ cm}^{-1}$  است در حالیکه، فرکانس کششی  $\text{Me}_3\text{P=O}$  برابر  $1170 \text{ cm}^{-1}$  می باشد. برای استخلافهای دیگر با الکترونگاتیوی های بیشتر از کربن و کمتر از

فلوئور مقدار فرکانس بین این دو مقدار می باشد. فاصله بین هسته ای فسفر و اکسیژن نیز نشان می دهد که پیوند P-O چند گانه است. این فاصله در حدود  $1/490 - 1/475 \text{ \AA}$  بوده که کوتاه تر از طول پیوند یگانه P-O است [۴]. وجود پیوند دو گانه در گروه فسفریل را می توان با مفهوم پیوند برگشتی یک زوج الکترون از اکسیژن به یکی از اوربیتالهای خالی  $3d$  فسفر تبیین کرد که این مطلب موجب پیدایش رزونانس در این ساختار می شود (شکل زیر).



پیوند دو گانه P=O هیچ تشابهی با پیوند دو گانه C=C یا C=O که از بر هم کنش اوربیتال های P دو اتم حاصل شده است ندارد. برای مثال پیوند دو گانه کربن به راحتی در واکنش افزایشی شرکت کرده و محصول پایدار تولید می کند در حالیکه، گروه فسفریل تقریباً غیر فعال است. محاسبات شیمیایی اخیر که به کمک برنامه های رایانه ای انجام شده است نشان می دهد که اوربیتال  $d$  در تشکیل پیوندهای والانس گروه فسفریل هیچ نقشی ندارند. این مطالعات ماهیت پیوندی گروه فسفریل را که سالها پذیرفته شده بود رد می کند و نشان می دهد که پیوند دو گانه گروه فسفریل از بر همکنش اوربیتال  $2p$  اکسیژن با یک اوربیتال ضد پیوندی  $R_3P$  تشکیل می شود. این پدیده فوق مزدوج شدن منفی نامیده می شود. نقش اوربیتالهای  $d$  در گروه فسفریل، کمک به تشکیل پیوند با پلاریزه کردن دیگر اوربیتال والانس موجود است [۵-۷].

با مطرح شدن تئوری «اتمها در مولکول» چهره جدیدی از پیوند آشکار شد و مشخص شد که تنها یک پیوند عادی بین O و P وجود دارد. اتمهای O و P دارای بارهای الکتریکی قوی هستند و برهمکنش میان این اتمهای باردار باعث قوی شدن و کوتاه شده پیوند P-O می شود. به همین دلیل ترجیحاً گروه فسفریل به صورت  $P^+-O^-$  نمایش داده می شود. این فرم گروه فسفریل توسط اطلاعات EPR تأیید شده است [۸-۱۰]. شکی نیست که پیوند P=O کوتاه، قوی و بسیار قطبی است. در نتیجه ترکیبات دارای گروه فسفریل ممان دو قطبی زیادی دارند و تمایل زیادی برای تشکیل پیوند هیدروژنی از طریق اتم اکسیژن دارند. همچنین اکسیژن در برابر الکتروفیل های قوی خاصیت هسته دوستی نشان می دهد. مثلاً، فسفین اکسیدها با هالیدهای هیدروژن واکنش داده و  $R_3P(O)$  تولید می کنند. قدرت تشکیل پیوند هیدروژنی موجب می شود، ترکیبات دارای گروه P=O به خوبی در آب حل شوند. اگر چه حلالیت ترکیبات فسفریل که استخلاف الکوکسی یا آمینو دارند کمتر است، ترکیبات فسفریل دار جزء حلالهای بدون پروتون خوب به شمار می آیند [۵] در این کار

تحقیقاتی یکی از واکنشگرهای مورد استفاده فسفیت می باشد که در بخش بعدی، به معرفی خواص آن اشاره می شود.

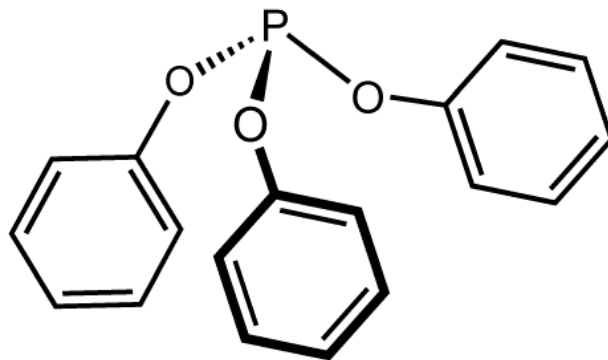
#### ۴-۱- فسفیت ها

فسفیت ها یا استرهای فسفیت یک دسته از ترکیبات آلی با فرمول  $P(OR)_3$  ( $R=alkyl \text{ or } H$ ) و در واقع استر اسید فسفوروس ( $H_3PO_3$ ) می باشند. ساده ترین فسفیت استر، تری متیل فسفیت،  $P(OCH_3)_3$  مایعی بیرنگ و سمی با بوی بسیار تند است. یون فسفیت  $(PO_3)^{3-}$ ، یک یون چند اتمی با اتم مرکزی فسفر و باز مزدوج اسید فسفوروس می باشد. ترکیب فسفیت از نظر ساختاری با گروه فسفات با فرمول  $OP(OR)_3$  یک اتم اکسیژن کمتر دارد. در نتیجه، رفتار شیمیایی آنها متفاوت است. بسیاری از فسفات ها در دما و فشار استاندارد در آب نامحلولند، اما اغلب فسفیت ها مانند بسیاری از نمک های فسفیت از جمله آمونیوم فسفیت، در آب محلول اند [۱۱].

همه ی آلکیل فسفیت ها مواد خطرناک و سوزش آوری هستند. این مواد می توانند بر روی چشم، پوست و ریه تاثیرگذار باشند. لازم به ذکر است که مسمومیت با غلظت بالا توسط این مواد باعث ایجاد ورم ریه ها شده که می تواند در اثر خفگی منجر به مرگ شود.

#### ۵-۱- خواص شیمیایی و فیزیکی تری فنیل فسفیت

تری اتیل فسفیت یک ترکیب آلی فسفردار با فرمول مولکولی  $P_2O_{15}H_{18}C$  می باشد که به اختصار با  $P(OPh)_3$  نشان داده می شود. تری فنیل فسفیت مایعی بی رنگ با بوی زننده و نامطبوع است. وزن مولکولی آن  $310.28$  گرم بر مول و دانسیته آن  $1/19$  گرم بر میلی لیتر است. نقطه ذوب و جوش آن به ترتیب  $24$  و  $360$  درجه سانتیگراد است. ساختار تری فنیل فسفیت در شکل زیر نشان داده است.



شکل ۳-۱ ساختار مولکولی تری فنیل فسفیت

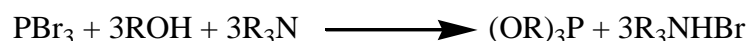
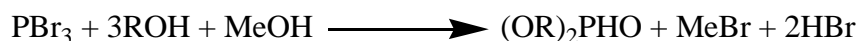
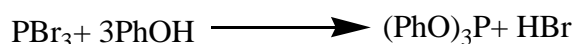
### ۱-۶- کاربرد فسفیت

فسفیت تاثیر بر متابولیسم گیاهان دارد. از آنجا که اغلب فسفیت ها در آب محلولند، بنابراین توسط برگ و ریشه گیاهان جذب می شوند. بعد از گذشت مدت زمانی، میکروارگانیسم های خاک، فسفیت را جذب کرده و با گرفتن انرژی و مواد مغذی، فسفات را آزاد می کنند. پیش از این، در مبارزه با عوامل بیماری زای گیاهان از عناصر روی، مس، سولفور و نیز اسپری های فسفات استفاده می شد. ولی امروزه تحقیقات نشان داده است که ترکیبات فسفیت به طور موثری خاصیت قارچ کشی دارند و می توان آنها را جایگزین فسفات نمود. همچنین فسفیت ها بویژه تری فنیل فسفیت ها، به عنوان تثبیت کننده در چسب ها، تنظیم کننده ویسکوزیته و رنگ در پلی استرها، پلی اورتان ها، و نیز به عنوان آنتی اکسیدان و ضد آتش به کار می رود [۱۲].

### ۱-۷- سنتز فسفیت

#### ۱-۷-۱- الکلوز تری هالیدهای فسفر

فسفیت استرها را می توان از طریق واکنش تری برمید یا کلرید فسفر با یک الکل یا آمین نوع سوم تهیه کرد (شکل ۱-۴).



شکل ۱-۴ واکنش های سنتز فسفیت ها از الکلوز تری هالید

تری فنیل فسفیت بسیار پایدارتر از سایر مشتقات تری آلکیل فسفیت است و می توان آن را بدون نیاز به پذیرنده HCl تهیه کرد. اما فسفیت های دیگر با استفاده از تری اتیل آمین به عنوان پذیرنده HCl و یا در حضور بازهایی مانند پیریدین سنتز می شوند [۱۳].

#### ۱-۷-۲- ترانس استریفیکاسیون:

در این واکنش می توان از یک فسفیت به عنوان ماده اولیه در تهیه فسفیت دیگر استفاده کرد (شکل ۱-۵).