

دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته ی شیمی (معدنی)

سنتز، شناسایی و بررسی طیفی فسفین لیگاندها و کمپلکس آنها با فلزات پالادیوم و پلاتین

توسط:

بیژن قبادی

استاد راهنما:

دکتر علی نقی پور

بهمن ۱۳۸۹

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

به نام خدا

سنتز، شناسایی و بررسی طیفی
فسفین لیگاندها و کمپلکس آنها با فلزات پالادیوم و پلاتین

توسط:

بیژن قبادی

پایان نامه ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیت‌های تحصیلی لازم
برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته:

شیمی (معدنی)

از دانشگاه ایلام

ایلام

جمهوری اسلامی ایران

در تاریخ ۸۹/۱۱/۲۶ توسط هیأت داوران زیر ارزیابی و با درجه عالی..... به تصویب نهایی رسید.

دکتر علی نقی پور، استادیار گروه شیمی (راهنما و رئیس هیأت داوران)
دکتر محسن نیکورزم، استادیار گروه شیمی (داور)
دکتر رضا صحرائی، استادیار گروه شیمی (داور)

بهمن ۱۳۸۹

چکیده

سنتز، شناسایی و بررسی طیفی فسفین لیگاندها و کمپلکس آنها با فلزات پالادیوم و پلاتین

توسط: بیژن قبادی

در این پروژه ابتدا فسفین لیگاند های $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$ و $(p\text{-Ph-Ph})\text{PPh}_2$ تهیه و سپس کمپلکس های پلاتین و پالادیوم فسفینی $[cis\text{-PtCl}_2(p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2]$ ، $[cis\text{-PtCl}_2\{(p\text{-Ph-Ph})\text{PPh}_2\}_2]$ و $[cis\text{-PdCl}_2(p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2]$ ، $[cis\text{-PdCl}_2\{(p\text{-Ph-Ph})\text{PPh}_2\}_2]$ سنتز شدند. فسفین لیگاند $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$ از واکنش ۱ و ۴-دی برومو بنزن و n -بوتیل لیتیم و کلرو دی فنیل فسفین تهیه شد، سپس از واکنش بین این فسفین لیگاند و PtCl_2 و PdCl_2 کمپلکس های آنها تهیه گردید. در ادامه فسفین لیگاند $(p\text{-Ph-Ph})\text{PPh}_2$ از واکنش ۴-برموبی فنیل با n -بوتیل لیتیم و کلرو دی فنیل فسفین تهیه شد. در پایان از واکنش بین این فسفین لیگاند و PtCl_2 و PdCl_2 کمپلکس های آنها تهیه گردید. تمامی ترکیبات سنتز شده، با روش های IR، طیف سنجی های $^{31}\text{P-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ و $^1\text{H-NMR}$ شناسایی شدند.

تقدیم به :

پدرم،

که حضور زیبایش در قاب عکس چشمانم برای همیشه خالیست.

مادرم،

بر پاس همه محبت و فداکاری هایش.

برادران و خواهرانم،

معنای ناب تکیه گاه.

همسر،

که شریک لحظه های تلخ و شیرینم بوده.

و

فرزندان و بندهم،

که نور چشمانم هستند.

سپاسگزاری

از رهگذر "من لم يشكر المخلوق لم يشكر الخالق" بر خود لازم می‌دارم از اساتید بزرگوارم و همه کسانی که مرا در تدوین و تنظیم این رساله یاری نموده‌اند تقدیر و تشکر نمایم، به ویژه استاد گرانقدر و صبورم **جناب آقای دکتر علی نقی پور** که با سعه صدر راهنمایی این رساله را بر عهده داشتند. از اساتید بزرگوارم عالی جنابان آقایان **دکتر محسن نیکورزم** و **دکتر رضا صحرایی** که از محضر درسشان بهره بردم و همچنین زحمت قرائت و داوری پایان نامه را بر عهده داشتند، بسیار سپاسگزارم. از تمام اساتید گروه شیمی که در طول دوره کارشناسی و کارشناسی ارشد افتخار شاگردیشان را داشته‌ام کمال تشکر را دارم. همچنین از همکلاسی‌های بسیار عزیز و دوستان گرانقدرم، به خصوص **یونس عباسی** کمال تشکر و قدردانی را دارم. امید است زندگی سراسر تلاش و کوشش آنان همواره سبز باشد. در پایان از زحمات بی‌دریغ مرحوم **پدر** و **مادر** مهربانم و خانواده عزیزم به خصوص **همسر** فداکار و فرزندان دلبندم **امیر حسین** جان و **آیناز** خانم که لحظه به لحظه مرا یاری نمودند تشکر نموده و امیدوارم که در تمام مراحل زندگی موفق و پیروز و سربلند باشند.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فهرست جدول ها
	فهرست شکل ها
	فهرست نشانه های اختصاری
ح	فصل اول (مقدمه)
ط	۱-۱- فسفر
ك	۲-۱- پالادیوم
۱	۳-۱- پلاتین
۱	۴-۱- ترکیبات آلی فسفردار
۲	۱-۴-۱- نامگذاری ترکیبات آلی فسفردار
۳	۵-۱- فسفین لیگاندها
۴	۱-۵-۱- مقدمه
۵	۲-۵-۱- روش های تهیه لیگاند فسفین
۶	۳-۵-۱- طیف سنجی
۱۰	۴-۵-۱- کاربردها
۱۱	۱-۴-۵-۱- واکنش هک
۱۳	۲-۴-۵-۱- واکنش سوزوکی
۱۳	۳-۴-۵-۱- سنتز نمکهای فسفونیوم
۱۴	۴-۴-۵-۱- هیدروژناسیون توسط فسفین لیگاند
۱۵	۵-۵-۱- مروری بر پژوهش های انجام شده
۱۶	فصل دوم (کارهای تجربی)
۱۹	۱-۲- دستگاه ها و مواد مورد استفاده
۱۹	۱-۱-۲- دستگاه ها
۱۹	۲-۱-۲- مواد شیمیایی
۱۹	۲-۲- اصول کلی و روش کار
۲۰	۱-۲-۲- فرایند خشک کردن حلال های بکار رفته

۲۰	p-BrC ₆ H ₄ PPh ₂ فرایند تهیه ی ترکیب
۲۱	[cis-PtCl ₂ (p-BrC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂] فرایند تهیه ی ترکیب
۲۱	[cis-PdCl ₂ (p-BrC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂] فرایند تهیه ی ترکیب
۲۲	(p-Ph-Ph) PPh ₂ فرایند تهیه ی ترکیب
۲۳	[cis-PtCl ₂ {(p-Ph-Ph)PPh ₂ } ₂] فرایند تهیه ی ترکیب
۲۳	[cis-PdCl ₂ {(p-Ph-Ph)PPh ₂ } ₂] فرایند تهیه ی ترکیب
۲۵	فصل سوم (بحث و بررسی)
۲۵	۱-۳- مطالعه و بررسی ساختار ترکیب p-BrC ₆ H ₄ PPh ₂
۲۵	۱-۱-۳- بررسی طیف ³¹ P-NMR
۲۵	۲-۱-۳- بررسی طیف ¹ H-NMR
۲۶	۳-۱-۳- بررسی طیف ¹³ C-NMR
۲۷	۴-۱-۳- بررسی طیف IR
۲۷	۲-۳- بررسی ساختار [cis-PdCl ₂ (p-BrC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂]
۲۷	۱-۲-۳- بررسی طیف ³¹ P-NMR
۲۸	۲-۲-۳- بررسی طیف ¹ H-NMR
۲۸	۳-۲-۳- بررسی طیف ¹³ C-NMR
۲۸	۴-۲-۳- بررسی طیف IR
۲۸	۳-۳- بررسی ساختار ترکیب [cis-PtCl ₂ (p-BrC ₆ H ₄ PPh ₂) ₂]
۲۹	۱-۳-۳- بررسی طیف ³¹ P-NMR
۲۹	۲-۳-۳- بررسی طیف ¹ H-NMR
۲۹	۳-۳-۳- بررسی طیف ¹³ C-NMR
۳۰	۴-۳-۳- بررسی طیف IR
۳۰	۴-۳- بررسی ساختار ترکیب (p-Ph-Ph) PPh ₂
۳۰	۱-۴-۳- بررسی طیف ³¹ P-NMR
۳۰	۲-۴-۳- بررسی طیف ¹ H-NMR
۳۱	۳-۴-۳- بررسی طیف ¹³ C-NMR
۳۱	۴-۴-۳- بررسی طیف IR
۳۱	۵-۳- ساختار ترکیب [cis-PdCl ₂ {(p-Ph-Ph)PPh ₂ } ₂]
۳۱	۱-۵-۳- بررسی طیف ³¹ P-NMR
۳۲	۲-۵-۳- بررسی طیف ¹ H-NMR
۳۲	۳-۵-۳- بررسی طیف ¹³ C-NMR
۳۲	۴-۵-۳- بررسی طیف IR
۳۳	۶-۳- بررسی ساختار ترکیب [cis-PtCl ₂ {(p-Ph-Ph)PPh ₂ } ₂]

۳۳	۳-۶-۱- بررسی طیف $^{31}\text{P-NMR}$
۳۳	۳-۶-۲- بررسی طیف $^1\text{H-NMR}$
۳۳	۳-۶-۳- بررسی طیف $^{13}\text{C-NMR}$
۳۴	۳-۶-۴- بررسی طیف IR
۳۵	منابع و مراجع
۳۷	پیوست

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان و شماره
۹	جدول ۱-۱: اندازه زاویه مخروطی لیگاندهای مختلف
۹	جدول ۱-۲: سرعت واکنش $cis-Mo(CO)_4L_2$
۱۱	جدول ۱-۳: موقعیت شیفتهای شیمیایی ^{31}P NMR ترکیبات فسفینی، فسفیتی و فسفین اکساید
۲۶	جدول ۱-۳-۱: مشخصات مربوط به طیف 1H -NMR $p-BrC_6H_4PPh_2$

فهرست شکل ها

صفحه

عنوان و شماره

- شکل ۱-۱-۱- حالت های مختلف اکسایش پلاتین ۳
- شکل ۱-۲-۱- نامگذاری ترکیبات فسفردار سه عاملی ۵
- شکل ۱-۳-۱- نامگذاری ترکیبات فسفردار چهار عاملی ۶
- شکل ۱-۴-۱- ایجاد پیوند در فسفینها (نمای قدیمی) ۷
- شکل ۱-۵-۱- اوربیتالهای پذیرنده فسفین (ساختار جدید) ۸
- شکل ۱-۶-۱- زاویه مخروط لیگاند ۸
- شکل ۱-۷-۱- مقایسه جابجایی شیمیایی در طیف ۱۲
- شکل ۱-۸-۱- معادله کلی واکنش هک ۱۳
- شکل ۱-۹-۱- معادله کلی واکنش سوروکی. واکنش بین آریل هالید و فنیل بورونیک اسید ۱۴
- شکل ۱-۱۰-۱- هیدروژناسیون توسط فسفین لیگاند ۱۵
- شکل ۱-۱۱-۱- تهیه لیگاند دو دندان فسفین و کمپلکس پینسر نامتقارن پالادیم ۱۷
- شکل ۱-۱۲-۱- تهیه لیگاندهای فسفین نامتقارن و کمپلکس های پینسر نامتقارن پالادیم ۱۷
- شکل ۲-۱-۱- مراحل سنتز ترکیب $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$ ۲۰
- شکل ۲-۲-۱- مراحل سنتز ترکیب $(p\text{-Ph-Ph})\text{PPh}_2$ ۲۲
- شکل ۲-۳-۱- مراحل سنتز ترکیب $[cis\text{-PtCl}_2\{(p\text{-Ph-Ph})\text{PPh}_2\}_2]$ ۲۳

Ph)PPh₂}₂]

۲۴ شکل ۲-۴- مراحل سنتز ترکیب (p-Ph-

Ph)PPh₂}₂]

۲۵ شکل ۳-۱: پروتون های معادل در ترکیب p-

BrC₆H₄PPh₂

۲۶ شکل ۳-۲- کربن های معادل در ترکیب p-BrC₆H₄PPh₂

۱-۱- فسفر

فسفر، دومین عنصر از گروه پنجم جدول تناوبی عناصر و دارای عدد اتمی ۱۵ می‌باشد. این عنصر بیشتر در کانیهای آپاتیت^۱ که جزء اصلی سنگهای فسفات بی‌شکل است یافت می‌شود. فسفر از کاهش سنگهای فسفات با مخلوطی از کک و شن در کوره الکتریکی بدست می‌آید. فسفر تقطیر شده در زیر آب به صورت P₄ متراکم می‌گردد. لایه والانس این عنصر به آرایش الکترونی 3P³ و 3S² ختم می‌شود و فسفر از نظر شیمیایی یک ناظر واقعی است.

فسفر در ترکیبات کنوردینانسی، دارای یک زوج الکترون تنها بوده و می‌تواند در نقش دهنده الکترون به فلزات واسطه به عنوان لیگاند عمل نماید. فسفر با هالوژنها به آسانی وارد واکنش می‌شود و همچنین در اثر واکنش این عنصر با نافلزات مختلف ترکیباتی نظیر فسفید، فسفین، هالیدها و اکسو هالیدها، اکسیدها، سولفیدها، اسیدهای اکسیژن‌دار، فسفاتها، فسفیتها، آمینو فسفیتها، فسفینیتها، فسفونیم‌ها و ترکیبات مختلف فراوان دیگری را به وجود می‌آورد.

فسفر، منحصراً ترکیبات کوالانسی می‌دهد که اکثر آنها از لحاظ الکترونی سیر شده‌اند، همچنین هالیدهای مولکولی با والانس پایین (PX₃) و والانس بالا (PX₅) تشکیل می‌دهد که به سهولت آبکافت می‌شوند. بعلاوه یک هیدرید گازی PH₃ و استرهای نوع دوم P(OR)₃ تشکیل می‌دهد که از لحاظ الکترونی سیر شده‌اند. هر چند که آرایش الکترونی لایه والانس این عنصر به آرایش الکترونی نیتروژن شباهت دارد ولی صرف نظر از تشابه استوکیومتری، بعضی از ترکیبات نظیر NH₃ و PH₃ بین شیمی فسفر و نیتروژن شباهت کمی وجود دارد. عوامل اصلی که در به وجود آوردن اختلاف بین شیمی نیتروژن و فسفر دخالت دارند عبارتند از:

الف) کاهش توانایی عناصر ردیف دوم در تشکیل پیوندهای چندگانه P_{II}-P_{II}

ب) امکان استفاده از اوربیتال 3d

امروزه به دلیل گسترش روزافزون استفاده از این عنصر، میلیونها تن از آن در سال مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد [۱].

¹ . Apatite

۱-۲- پالادیوم

پالادیوم، دومین عنصر از گروه دهم عناصر واسطه در جدول تناوبی و دارای عدد اتمی ۴۶ بوده که لایه والانس این عنصر به آرایش الکترونی d^8 ختم می‌شود. پالادیوم از فلزات کمیاب نقره‌ای تا سفید و از نظر شیمیایی همانند پلاتین بوده، از معادن مس و نیکل بدست می‌آید پالادیوم هم به صورت فلز آزاد و هم به صورت آلیاژ با طلا و پلاتین و دیگر فلزات یافت می‌شود. پالادیوم یک فلز سفید و نرم است که شبیه پلاتین بوده و در مجاورت هوا سیاه نمی‌شود. این فلز با چگالی اندک خود، پایین‌ترین نقطه ذوب را در میان فلزات گروه پلاتین دارد.

اعداد اکسایش معمولی پالادیوم +۲، +۳، +۴ می‌باشد اما اخیراً ترکیباتی از پالادیوم که در آنها این عنصر دارای عدد اکسایش +۶ می‌باشد نیز بدست آمده است. پالادیوم طبیعی دارای شش ایزوتوپ می‌باشد که پایدارترین آنها ^{107}Pd می‌باشد.

پالادیوم (II) کلراید، PdCl_2 از کلر دار کردن، پالادیوم بدست می‌آید که در بالاتر از 550°C دارای شکل ناپایدار آلفا و پایین‌تر از این دما دارای شکل بتا می‌باشد. شکل بتا، ساختار مولکولی با واحدهای Pd_6Cl_2 دارد و پایداری آن به خاطر وجود پل‌های هالوژن است و به دلیل پیوندهای فلز-فلز نیست. کمپلکس‌های پالادیوم (II) به صورت مربع یا پنج کئوردینانسی و فرمول آنها به یکی از صورت‌های PdL_4^{+2} ، PdL_5^{+2} و PdL_3X^+ ، سیس و ترانس PdL_2X_2 ، PdX_4^{-2} یا PdL_3X_2 است.

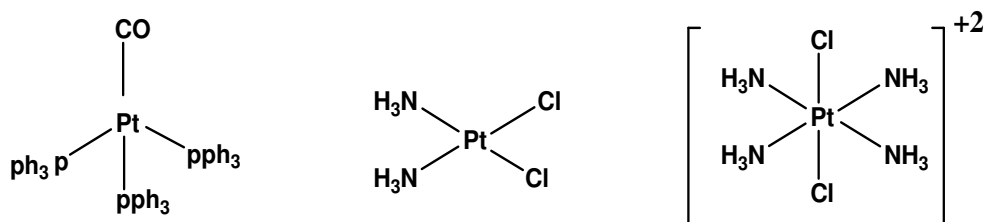
کمپلکس‌های مربوط به پالادیوم از نظر ترمودینامیکی و سنتیکی نسبت به کمپلکس‌های مشابه به پلاتین پایداری کمتری دارند، اما از جهات دیگر این دو سری کمپلکس‌های شبیه به هم هستند. پالادیوم تمایل زیادی به تشکیل کمپلکس با لیگاندهای آمین، هالوژنها، فسفینهای نوع سوم و سولفیتها دارد. بسیاری از کمپلکس‌های پالادیوم و پلاتین دارای پل‌های هالید یا پل‌های دیگر هستند. کمپلکس‌های پل‌دار را می‌توان به وسیله الکترون دهنده‌ها گسست تا اینکه گونه‌های تک هسته‌ای بدست آیند.

پالادیوم در خالص‌سازی گازها، جواهرسازی، تجهیزات و سیستمهای مخبراتی، دندان پزشکی، ساعت سازی، ساخت ابزار جراحی و اتصالات الکتریکی کاربرد دارد. پالادیوم در عمل تصفیه نفت به عنوان کاتالیزور برای واکنش‌های هیدروژن زدایی و هیدروژن دار کردن بسیاری از واکنش‌های سنتز مواد مختلف به کار می‌رود [۱ و ۲].

۱-۳- پلاتین

پلاتین، سومین عنصر از گروه دهم عناصر واسطه در جدول تناوبی و دارای عدد اتمی ۷۸ بوده که لایه والانس این عنصر به آرایش الکترونی d^8 ختم می‌شود. اگر چه در اصل پلاتین در آمریکای جنوبی کشف شده است، ولی چون این عنصر به صورت نسبتاً فراوانی در سال ۱۸۱۹ در روسیه استخراج می‌شد لذا بیشتر کارهای اولیه روی شیمی پلاتین را دانشمندان روسی انجام داده‌اند. در هر حال امروزه قسمت اعظم تولید پلاتین در افریقای جنوبی، کانادا و روسیه صورت می‌گیرد.

پلاتین در ترکیبات خود دارای سه حالت اکسایش ۰ و ۲ و ۴ بوده که برای هر حالت اکسایش آن در شکل (۱-۱) یک نمونه نشان داده شده است.



شکل ۱-۱- حالت های مختلف اکسایش پلاتین

از آنجاییکه بیشتر ترکیبات پلاتین (۰) دارای فعالیت کاتالیزوری می‌باشند و نیز به علت این که بعضی از آنها به صورت کمپلکس‌های خوشه‌ای دیده می‌شوند، لذا این نوع ترکیبات از اهمیت بالایی برخوردار هستند و به همین دلیل، از سال ۱۹۵۷ که اولین ترکیبات پلاتین (۰) ساخته شده، تاکنون تحقیقات گسترده‌ای برای سنتز و شناسایی آنها صورت گرفته است.

فراوانترین ترکیبات پلاتین، ترکیبات پلاتین (II) می‌باشد که از آنها برای بررسی و گسترش نظریه‌های شیمیایی مانند مطالعه اثرات ترانس استفاده زیادی می‌شود. از ترکیبات مهم پلاتین (II) هالیدهای این عنصر می‌باشند که از آنها به عنوان مواد اولیه برای سنتز سایر ترکیبات پلاتین (II) استفاده می‌شود. از یون‌های $(d^6)Pt(IV)$ ، کمپلکس‌های هشت وجهی خنثی، کاتیونی، و آنیونی زیادی شناخته شده است، کمپلکس‌های $Pt(IV)$ بدون استثناء دیا مغناطیس هستند؛ زیرا مقدار Δo برای عناصر واسطه سنگین تر مخصوصاً آنهایی که دارای حالت‌های اکسایش بالایی هستند زیاد می‌باشد. یکی از خصوصیات مهم کمپلکس‌های $Pt(IV)$ پایداری سنتیکی آنها می‌باشد [۱ و ۲].

۱-۴- ترکیبات آلی فسفردار

با آن که بیش از ۲۰۰ سال از سنتز نخستین ترکیب آلی فسفردار می‌گذرد، اما در طول سه دهه اخیر تنوع و کاربرد این ترکیبات بیش از هر زمان دیگری رشد و پیشرفت داشته است. تنوع و کاربردهای مهم این ترکیبات در ساخت کودهای شیمیایی، مواد شوینده، مواد ساختمانی، مواد مورد کاربرد در صنعت دندانسازی و داروسازی، غذاهای حیوانی، آفت کش‌ها، استرهای فسفات و محصولات طبیعی، انجام تحقیقات گسترده‌تر در این زمینه را ضروری ساخته است. در حال حاضر بررسی و پژوهش در خصوص سنتز و کاربرد این ترکیبات مورد توجه بسیاری از شیمیدان‌های جهان قرار گرفته است.

تقریباً در همه ترکیب‌های فسفر طبیعی، پیوند $O-P$ وجود دارد. در این میان اترهای فسفات آلی که دارای پیوند $C-O-P$ هستند اهمیت بیوشیمیایی فراوانی دارند. ترکیبات آلی فسفر (ترکیبات کربو فسفر) که پیوند $C-P$ دارند دومین گروه مهم ترکیبات فسفر را تشکیل می‌دهند. ترکیباتی که دارای پیوند $P-N$ هستند (ترکیب‌های آزا فسفر) سومین گروه این طبقه هستند. ترکیبات متالو فسفر که پیوند بین فلز و فسفر را شامل می‌شوند ($P-M$) گروه بسیار مهم و بزرگی از این ترکیبات را تشکیل می‌دهند که با شناخت و سنتز سایر ترکیبات هم گروه خود از نظر تعداد به سرعت در حال رشد هستند، ترکیبات هر یک از این گروه‌ها بسیار زیاد و متنوع است. آپاتیت معدنی، بزرگترین و گسترده‌ترین فسفر در جهان است و اسید فسفریک، مهمترین ترکیب صنعتی فسفر است. هم‌اکنون استرهای آلی فسفات که به عنوان داکسی ریبونوکلیک اسید (DNA) شناخته شده است قلب بیوشیمی و ژنتیک در دنیا محسوب می‌شوند و بیشترین مطالعات بر روی آنها انجام شده است.

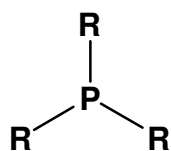
امروزه حفاظت از گیاهان به عنوان یکی از اصلی‌ترین منابع غذایی از توجه روز افزونی برخوردار است. ترکیب‌های آلی فسفر به علت داشتن آثار کوتاه مدت (از نظر پایداری، تخریب و ...)، تنوع و چگونگی عملکرد خاصشان توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. از این رو مطالعات ساختاری و مکانیسمی ترکیبات آلی فسفر گسترش روز افزونی داشته و شیمی فسفر همانند شیمی کربن به سرعت توسعه یافته است. واکنش‌های چنین ترکیباتی معمولاً در زیر مجموعه شیمی آلی طبقه‌بندی می‌شوند. چرا که از روش‌های آزمایشگاهی مشابهی استفاده می‌شود و واکنش‌های مشترکی برای این دو عنصر (کربن و فسفر) وجود دارد. از این ترکیبات می‌توان به صورت موثر در ساخت داروها از جمله داروهای ضد سرطان استفاده کرد. همچنین در صنعت از این ترکیبات به عنوان نرم‌کننده، آنتی اکسیدان و پایدار کننده استفاده می‌شود. ترکیبات آلی فسفر به عنوان

سموم و آفت کش‌هایی، مورد استفاده قرار می‌گیرند که در محیط زیست به دلیل تخریب، ترکیبات بی‌خطری تولید می‌کنند.

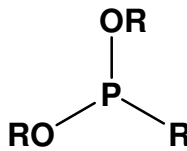
متداولترین کاربردهای ترکیبات فسفر عبارتند از: ساخت کودهای شیمیایی و مواد شوینده، انجام عملیات سطحی روی سطح فلز، ساخت عینک‌ها، سیمان، مواد نسوز و ساختمانی، ساخت مواد دندان سازی و دارویی، استفاده در تکنولوژی مواد غذایی و ساخت غذاهای حیوانی، سنتز اترهای فسفات صنعتی و آفت کش‌ها، ساخت اترهای سمی و ترکیبات دارویی و بسپارهای سنتزی و کند کننده آتش. اترهای فسفات که از جمله ترکیب‌های آلی فسفر هستند، از اجزای مهم موجودات زنده بدست می‌آیند که در بسیاری از فرایندهای حیاتی مانند سنتز پروتئین‌ها، کد گذاری ژنتیکی، فتوسنتز، تثبیت نیتروژن و دیگر اعمال متابولیکی نقش اساسی ایفا می‌کنند [۱ و ۲].

۱-۴-۱- نامگذاری ترکیبات آلی فسفردار

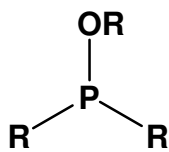
نامگذاری ترکیبات فسفردار به علت تداخل با ترکیبات آلی و غیرآلی دیگر پیچیده است. عموماً نامگذاری ترکیبات فسفردار وابسته به پیوند P-O-H است. به عنوان نمونه نامگذاری مورد استفاده برای ترکیبات آلی فسفردار سه عاملی و چهار عاملی در شکل‌های زیر آمده است.



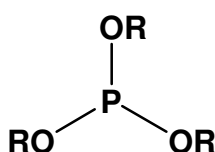
Phosphines
R= X, R, Ar, H



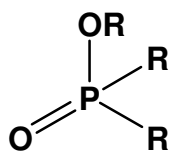
Phosphonies
R= R, Ar, H



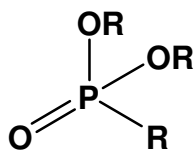
Phosphinies
R= R, H



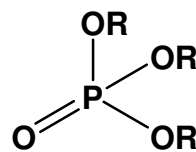
Phosphites
R= R, Ar, H



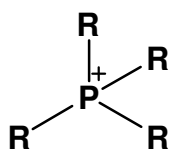
Phosphinates
R= R, Ar



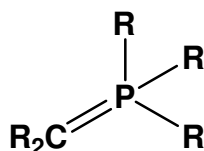
Phosphonates
R= R, Ar



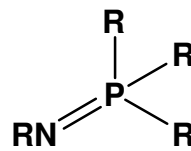
Phosphates
R= R, Ar



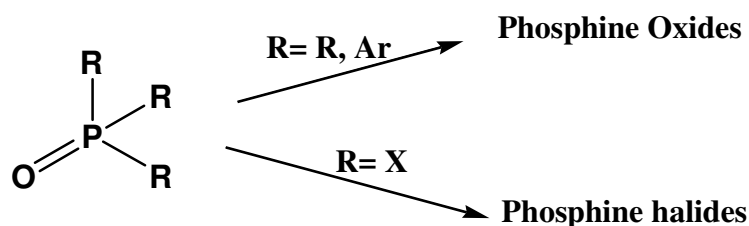
Phosphoniumsalts
R= R, Ar



Alkyne Phosphoranes
R= R, Ar



Aza Phosphenes
R= R, Ar

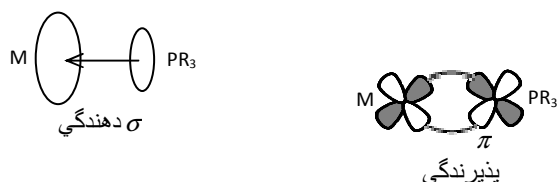


شکل ۱-۳- نامگذاری ترکیبات فسفردار چهار عاملی

۱-۵- فسفین لیگاندها

فسفین لیگاندها دارای فرمول کلی PR_3 می‌باشند. در این فرمول کلی R می‌تواند هیدروژن، آلکیل، آریل و یا هالید باشد که به فسفر پیوند شده است. همچنین R می‌تواند هر ترکیب حلقوی یا غیرحلقوی، آروماتیک یا آلیفاتیک باشد. فسفینها (PR_3) از جمله مهمترین لیگاندها به شمار می‌روند. سایر لیگاندهای دارای فسفر و فسفینها از بسیاری جهت‌ها شبیه لیگاندهای CO هستند. فسفینها، مانند CO، σ دهنده (از طریق یکی از اوربیتال‌های هیبریدی، دارای یک جفت الکترون، فسفر) و پذیرنده π می‌باشند. مدتها تصور می‌شد که، مانند آنچه در شکل (۱-۴) نشان داده شده، اوربیتال‌های 3d خالی فسفر به عنوان اوربیتال‌های پذیرنده عمل می‌کنند. به این ترتیب، هر چه گروه‌های متصل به فسفر الکترون‌گاتر باشند، بیشتر الکترون‌ها را از فسفر خارج کرده و در نتیجه

فسفر مثبت تر می شود و بهتر می تواند الکترونهاى فلز را از طریق اوربیتال d پذیرد. بنابراین ماهیت گروه R تعیین کننده قدرت دهندگی / پذیرندگی نسبی لیگانند است. برای مثال $P(CH_3)_3$ ، به واسطه ماهیت الکترون دهندگی گروههای متیل، یک σ دهنده قوی و π پذیرنده ضعیف به شمار می رود. از سوی دیگر PF_3 به واسطه ی الکترون کشندگی بالای فلئوئور یک π پذیرنده قوی و σ دهنده ضعیف بوده و به طور کلی قدرت بر هم کنش آن با اوربیتالهای d فلز مشابه CO است. همان طور که انتظار می رود کمپلکسهای دارای PR_3 از قاعده ۱۸ الکترون پیروی می کنند بنابراین با تغییر گروههای R می توان قدرت دهندگی / پذیرندگی فسفین را تنظیم کرد. در سال ۱۹۵۸ شکل جدیدی از نحوه ی ایجاد پیوند در فسفینها ارائه شد [۳]. طبق این نظریه همان گونه که در شکل (۱-۵) نشان داده شده، اوربیتال پذیرنده اصلی فسفین، یک اوربیتال خالص 3d نیست، بلکه ترکیبی از یک اوربیتال 3d و یک اوربیتال σ^* حاصل از پیوند P-R است. این اوربیتال، مانند اوربیتال 3d، دو لپ پذیرنده دارد که با توجه به پیوند P-R یک اوربیتال ضد پیوندی به شمار می رود. با مقایسه ی ساختارهای بلوری کمپلکسهای متفاوت فسفین با حالتهاى اکسایش متفاوت می توان صحت این شکل را بررسی کرد. در بیشتر این موارد، منفی تر شدن بار فلز، طول پیوند P-R افزایش می یابد با ورود چگالی الکترونی اضافه به یک اوربیتال ضد پیوندی P-R نیز همین پدیده مورد انتظار است.



شکل ۱-۴-۱- ایجاد پیوند در فسفینها (نمای قدیمی)