بسمه تعالی

تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک

عنوان:

بررسی سینتیک و دینامیک ایلیدهای پایدار فسفر با استفاده از تکنیک ^{1}H NMR

استاد راهنما:

دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی

استاد مشاور:

دکتر نورالله حاضری

تحقیق و نگارش:

الهام عقدایی

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

شهریور ۹۰

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان **بررسی سینتیک و دینامیک ایلیدهای پایدار فسفر با استفاده از تکنیک ^{1}H NMR** قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد **شیمی فیزیک** توسط دانشجو **الهام عقدایی** تحت راهنمایی **دکتر 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.

الهام عقدایی

این پایان نامه ۸ واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ۸۹/۶/۲۸ توسط هیئت داوران بررسی و درجه ..... به آن تعلق گرفت.

	نام و نام خانوادگی	**امضاء**	**تاریخ**
استاد راهنما:	مصطفی حبیبی خراسانی		
استاد راهنما:			
استاد مشاور:	نورالله حاضری		
داور ۱:			
داور ۲:			
نماینده تحصیلات تکمیلی:			

دانشگاه سیستان و بلوچستان

تعهد نامه اصالت اثر

اینجانب الهام عقدایی تایید می کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و بر 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:

امضاء

تقدیم به:

پدر بزرگوار و مادر مهربانم

دستان گرمشان بوسه گاه فرزندشان باد که راه دستیابی به گوهر دانش را به رویم گشودند.

همسرم، همراه صبور تمام لحظات زندگیم کسی که در سخت ترین روزها همراه شایسته ای برایم بوده

است.

برادرانم به پاس یک عمر مهربانی و محبتشان

سپاسگزاری

سپاس خدای را

که اول است و پیش از او اولی نبوده و آخر است و پس از او آخری نباشد.

خدایی که دیده های بینندگان از دیدنش ناتوانند و اندیشه های وصف کنندگان از عهده وصفش برنیایند.

اکنون که زمان سپاسگزاری فراهم شده بر خود لازم می دانم که از همه ی عزیزانی که همراه و همگام لحظاتم بودند نهایت تشکر را داشته باشم.

از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی به عنوان استاد راهنما که همواره همگام لحظاتم بودند نهایت تشکر و قدردانی را دارم و حضور در محضر این استاد بزرگوار برای من از افتخارات بزرگ و فراموش نشدنی خواهد بود.

از جناب آقای دکتر نورالله حاضری که در این پروژه به عنوان استاد مشاور من بودند، سپاسگذارم .

از جناب آقای دکتر ملک طاهر مقصودلو که زحمت داوری این پایان نامه را متقبل شدند و همواره با راهنمایی های ارزنده خود مرا مورد لطف و عنایت خویش قرار دادند صمیمانه تشکر می کنم.

از جناب آقای دکت ابراهیمی که زحمت داوری این پایان نامه را متقبل شدند و از تمامی اساتید محترم گروه شیمی دانشگاه سیستان و بلوچستان ، نهایت سپاس و قدردانی را دارم.

با تشکر فراوان از دوستان عزیزم خانم ها سارا سامه سالاری، مرضیه محمدی،زهره خواجه علی و آقایان باقری نژاد، شهرکی، دهقان، کاظمیان و قاسمپور و تمامی دوستانی که که در طی این مدت خاطرات به یاد ماندنی را در ذهنم رقم زدند.

چکیده

در این پایان نامه، بررسی دینامیک و سینتیک ایلیدهای پایدار فسفر به عنوان محصول عمده از واکنش افزایشی ۱:۱:۱، بین تری اتیل فسفیت یا تری فنیل فسفین با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور یک N-H اسید قوی مانند ۱-فنیل-۳ پیرازولیدینون و کربازول و ۲-بنزوکسازولینون مطالعه می شود. این ایلیدهای پایدار به صورت مخلوطی از ۲ ایزومر هندسی در اثر چرخش محدود شده حول پیوند دوگانه کربن-کربن (C=C) به وجود می آیند. پارامترهای فعال سازی این اثر در طیف های ^{1}H NMR ایلیدهای فسفر توسط معادله آیرینگ و گاتوفسکی محاسبه می شود. سینتیک واکنش تعادلی در دو ایزومر E و Z در ایلیدهای پایدار فسفر توسط تکنیک ^{1}H NMR مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که این تبدیل از معادله سرعت برگشتی مرتبه اول متابعت می کند.

کلمات کلیدی: ۱-فنیل-۳ پیرازولیدینون ، دی متیل استیلن دی کربوکسیلات ، دینامیک ^{1}H NMR، ایزومر هندسی ، ایلیدهای پایدار فسفر

فهرست مطالب

عنوان

صفحه

فصل اول: فسفر، ایلیدهای فسفری..... ۱

۱-۱- مقدمه..... ۲

۱-۲-اثرات فسفر بر سلامتی انسان..... ۳

۱-۳-فسفین ها..... ۳

۱-۴-فسفیت ها..... ۴

۱-۵-واکنشهای فسفر..... ۴

۱-۶-ایلیدها و خواص آنها ۷

۱-۷- تهیه ایلیدهای فسفر از نمک های فسفونیوم..... ۸

۱-۸-ساختار و ماهیت پیوند شیمیایی در ایلیدهای فسفر..... ۹

۱-۹-سایر روشهای تهیه ایلیدهای فسفر..... ۱۰

۱-۱۰-اهمیت استرهای استیلنی در سنتز ترکیبات هتروسیکل..... ۱۱

۱-۱۱-واکنش سنتز ایلیدها در دانشگاه سیستان و بلوچستان ۱۲

فصل دوم: دینامیک NMR و اندازه گیری سرعت واکنش..... ۲۲

۲-۱- تفسیر NMR (رزونانس مغناطیسی هسته)..... ۱۵

۲-۲-اجزای تشکیل دهنده دستگاه NMR ۱۵

۲-۳- دینامیک NMR ۱۷

۲-۳-۱- کوالسنس (هم آمیزی) ۱۹

۲-۴- تکنیک آزمایشگاهی..... ۲۲

۲-۵- کنترل و اندازه گیری دما..... ۲۳

۲-۶- اندازه گیری سرعت واکنش ۲۳

۲-۶-۱ مفهوم سرعت واکنش ۲۳

۲-۶-۲- واکنش های برگشت پذیر مرتبه اول ۲۴

۲-۶-۳- واکنش های برگشت پذیر مرتبه دوم..... ۲۵

فصل سوم: بخش تجربی..... ۲۶

۳-۱- مطالعه دینامیک ^{1}H NMR ایلیدهای پایدار فسفر..... ۲۷

۳-۲- دستگاهها و مواد شیمیایی ۲۷

۳-۳- ایزومرهای هندسی ۲۷

۳-۴- اندازه گیری سد انرژی چرخش حول پیوند C=C و پیوند C-C

درایلید دی متیل- ۲- (۲- بنزوکسازولینون- ۳- ایل)- ۳- (تری فنیل فسفانیلیدن)- بوتان دیوآت با استفاده از تکنیک ^{1}H NMR ۲۸

۳-۴-۱- سنتز ایلید دی متیل- ۲- (۲- بنزوکسازولینون- ۳- ایل)- ۳- (تری فنیل فسفانیلیدن)- بوتان دیوآت ۲۸

۳-۴-۲- بررسی طیفی ایلید دی متیل- ۲- (۲- بنزوکسازولینون- ۳- ایل)- ۳- (تری فنیل فسفانیلیدن)- بوتان دیوآت ۲۹

۳-۴-۳- بررسی دینامیک NMR در ایلید دی متیل- ۲- (۲- بنزوکسازولینون- ۳- ایل)- ۳- (تری فنیل فسفانیلیدن)- بوتان دیوآت در دمای پایین..... ۳۰

۳-۴-۴- بررسی دینامیک NMR در روتامرهای m وM در ایلید دی متیل- ۲- (۲- بنزوکسازولینون- ۳- ایل)- ۳- (تری فنیل فسفانیلیدن)- بوتان دیوآت..... ۳۱

۳-۴-۵- بررسی دینامیک NMR در روتامر M در ایلید دی متیل- ۲- (۲- بنزوکسازولینون- ۳- ایل)- ۳- (تری فنیل فسفانیلیدن)- بوتان دیوآت ۳۱

۳-۴-۶- بررسی دینامیک NMR در روتامر روتامر m در ایلید دی متیل- ۲- (۲- بنزوکسازولینون- ۳- ایل)- ۳- (تری فنیل فسفانیلیدن)- بوتان دیوآت ۳۲

۳-۴-۷- دینامیک ایلید دی متیل- ۲- (۲- بنزوکسازولینون- ۳- ایل)- ۳- (تری فنیل فسفانیلیدن)- بوتان دیوآت در دمای بالا ۳۳

۳-۵- اندازه گیری سد انرژی چرخش حول پیوند C=C درایلید دی متیل- ۲- (کربازول - ۱- ایل)- ۳- (تری فنیل فسفورانیلیدن)- بوتان دیوآت با استفاده از تکنیک ^{1}H NMR..... ۳۴

۳-۵-۱- سنتز ایلید دی متیل- ۲- (کربازول - ۱- ایل)- ۳- (تری فنیل فسفورانیلیدن)- بوتان دیوآت..... ۳۴

۳-۵-۲- بررسی طیفی ایلید دی متیل- ۲- (کربازول - ۱- ایل)- ۳- (تری فنیل فسفورانیلیدن)- بوتان دیوآت ۳۵

۳-۵-۳- بررسی دینامیک ^{1}H NMR در ایلید دی متیل- ۲- (کربازول - ۱- ایل)- ۳- (تری فنیل فسفورانیلیدن)- بوتان دیوآت در دمای بالا..... ۳۶

۳-۶- سنتز ایلید دی متیل- ۲- (۴و۵- دی هیدروتیازولین - ۲- تیو)- ۳- (تری اتوکسی فسفورانیلیدین)- بوتان دیوآت..... ۳۷

۳-۷- سنتز ایلید دی متیل- ۲- (۴و۵- دی هیدروتیازولین - ۲- تیو)- ۳- (تری اتوکسی فسفورانیلیدین)- بوتان دیوآت..... ۳۹

۳-۸- اندازه گیری سرعت واکنش ۴۱

۳-۸-۱- سینتیک تبدیل ایزومرهای Z و E در در دی متیل ۲-(ان-۲-ایندولینون -۱-ایل)-۳-(تری فنیل فسفانیلیدن)بوتان دیوآت با استفاده از تکنیک ^{1}H NMR..... ۴۱

۳-۸-۲- مطالعات سینتیک تعادل بین دو ایزومر E و Z در ترکیب در دی متیل ۲-(ان-۲-ایندولینون -۱-ایل)-۳-(تری فنیل فسفانیلیدن)بوتان دیوآت با استفاده از تکنیک ^{1}H NMR ۴۲

۳-۹- بحث و نتیجه گیری..... ۴۹

مراجع..... ۵۳

فهرست جدول ها

عنوان جدول **صفحه**

جدول ۳-۱. محاسبات پارامترهای فعال سازی حاصل از بررسی دینامیک روتامر M (دینامیک مربوط به ناحیه ایلیدی) در اثر چرخش آهسته حول پیوند C-C.....۳۱

جدول ۳-۲. محاسبات پارامترهای فعال سازی حاصل از بررسی دینامیک روتامر m (دینامیک ناحیه ایلیدی) در اثر چرخش آهسته حول پیوند C-C.....۳۳

جدول ۳-۳. شامل دمای هم آمیزی (T_c)، ثابت سرعت (k_c)، شیفت های شیمیایی (δ)، اختلاف شیفت های شیمیایی (Δδ) و پارامترهای فعال سازی $\Delta G^{\#}$، $\Delta H^{\#}$، $\Delta S^{\#}$ و E_a ترکیب دی متیل- ۲- (۲- بنزوکسازولینون- ۳- ایل)- ۳- (تری فنیل فسفانیلیدن)- بوتان دیوآت. ۳۴

جدول۳-۴. شامل دمای هم آمیزی (T_c)، ثابت سرعت (k_c)، شیفت های شیمیایی (δ)، اختلاف شیفت های شیمیایی (Δδ) و پارامترهای فعال سازی $\Delta G^{\#}$، $\Delta H^{\#}$، $\Delta S^{\#}$ و E_a ترکیب دی متیل- ۲- (کربازول- ۱- ایل)- ۳- (تری اکسی فسفورانیلیدن) بوتان دیوآت.....۳۷

جدول ۳-۵. دمای هم آمیزی (T_c)، ثابت سرعت (k_c)، شیفت های شیمیایی (δ)، اختلاف شیفت های شیمیایی (Δδ) و پارامترهای فعال سازی $\Delta G^{\#}$، $\Delta H^{\#}$، $\Delta S^{\#}$ و E_a ایلید دی متیل- ۲- (۴و۵- دی هیدروتیازولین - ۲- تیو)- ۳- (تری اتوکسی فسفورانیلیدین)- بوتان دیوآت، در دمای ۲۹۸k , ۲۹۶ k ۳۹

جدول ۳-۶. محاسبات پارامترهای فعال سازی حاصل از بررسی دینامیک ایلید دی متیل- ۲- (۱ فنیل- ۳- پیرازولیدینون - ۲-ایل)- ۳- (تری اتوکسی فسفورانیلیدین)- بوتان دیوآت در اثر چرخش حول پیوند C=C..... ۴۱

جدول ۳-۷. محاسبات پارامترهای فعال سازی حاصل از بررسی دینامیک ایلید دی متیل- ۲- (۱ فنیل- ۳- پیرازولیدینون - ۲-ایل)- ۳- (تری اتوکسی فسفورانیلیدین)- بوتان دیوآت در اثر چرخش حول پیوند (N-C) ۴۱

جدول ۳-۸. مقادیر غلظت ایزومر E در فواصل زمانی معین در دمای $10^{\circ}C$-..... ۴۰

جدول ۳-۹. مقادیر k_1، k_{-1} و K_e برای واکنش تعادلی در درجه حرارت های مختلف..... ۴۲

جدول ۳-۱۰. پارامترهای ترمودینامیکی برای فرآیند تبدیلی میان دو ایزومر چرخشی مرحله دوم (j) واکنش تعادلی (شکل ۳-۱۰) ۴۵

جدول ۳-۱۱. پارامترهای فعال سازی برای فرآیند تبدیلی میان دو ایزومر چرخشی مرحله دوم (j) واکنش تعادلی (شکل ۳-۱۰)..... ۴۶

جدول ۳-۱۲. پارامترهای فعال سازی و سینتیکی برای فرآیند تبدیلی میان دو ایزومر چرخشی مرحله دوم (j) واکنش تعادلی (شکل ۳-۱۰) ۴۶

جدول ۳-۱۳. ٪فراوانی ایزومرهای Major و minor حاصل از رابطه بولتزمن و سنتز، ترکیب دی متیل ۲-(ان-۲- ایندولینون -۱-ایل)-۳- (تری فنیل فسفانیلیدن) بوتان دیوآت..... ۴۸

فهرست شکل ها

عنوان شکل **صفحه**

شکل ۱-۱.تولید تری فنیل فسفین در صنعت..... ۴

شکل ۱-۲. واکنش هسته دوستی ترکیبات فسفر سه ظرفیتی..... ۵

شکل ۱-۳. واکنش الکترون دوستی ترکیب فسفر..... ۵

شکل ۱-۴. واکنش فسفر سه ظرفیتی با دی ان ها..... ۶

شکل ۱-۵. واکنش الکترون دوستی از ترکیبات فسفر پنج ظرفیتی..... ۶

شکل ۱-۶. ساختار ایلیدهای فسفر..... ۷

شکل ۱-۷. تهیه ایلید فسفر از نمکهای فسفونیوم..... ۸

شکل۱-۸. رزونانس پایدار کننده در ایلید های حاوی گروه های الکترون کشنده قوی..... ۹

شکل۱-۹. ساختار ایلیدهای تری فنیل فسفونیوم..... ۹

شکل۱-۱۰. تهیه ایلیدهای فسفر با استخلاف های هالوژن در موقعیت آلفا..... ۱۰

شکل۱-۱۱. تهیه ایلیدهای فسفر از نمک وینیل تری فسفونیوم..... ۱۱

شکل۱-۱۲. محصولات متنوع به دست آمده از حد واسط یون دوقطبی حاصل از استرهای استیلنی..... ۱۱

شکل۱-۱۳. واکنش DMAD با حلقه های سه ضلعی و چهار ضلعی نیتروژن دار..... ۱۲

شکل۱-۱۴. سنتز ایلیدها با استفاده از اکسیمها و تری فنیل فسفیت..... ۱۳

شکل۲-۱. ترکیب N و N دی متیل فرمامید.....۱۸

شکل۲-۲. فرآیند تبدیلی میان دو ایزومر چرخشی (Z) و (E). ۲۰

شکل ۲-۳. طیف های ^{1}H NMR یک سیستم تبادلی با جمعیت غیر مساوی هسته های A و B در سرعت های مختلف با افزایش دما از بالا به پایین.....۲۱

شکل۳-۱. سنتز واکنش بین دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (۱) و ۲- بنزوکسازولینون (۲) در حضور تری فنیل فسفین (۳) برای ایجاد ایلید فسفر (۴). ۲۸

شکل۳-۲. فرآیند تبدیلی میان دو ایزومر چرخشی(Z-۴) و (E-۴) از ایلید سنتزی ۴.....۲۹

شکل ۳-۳. فرآیندهای تبدیلی از ایزومرهای چرخشی در ایلید ۴ عبارتند از: (a) فرآیند چرخشی محدود شده (III, ۲۵۷ K) حول پیوند یگانه C-C [روند (a) , تعادلIII]. (b) فرآیند چرخشی محدود شده (IV, ۲۶۰ K) حول پیوند یگانه C-C [روند (b) , تعادل IV]. (c) فرآیند چرخشی محدود شده (e, ۳۳۵ K) حول پیوند دوگانه C=C [روند (e) , تعادل بین فرم های I,II] ۳۰

شکل۳-۴. سنتز واکنش بین دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (۱) و کربازول (۲) در حضور تری اتیل فسفیت (۳) برای ایجاد ایلید فسفر (۵). ۳۵

شکل۳-۵. فرآیند تبدیلی میان دو ایزومر چرخشی (Z-۵) و (E-۵) از ایلید سنتزی ۵.....۳۶

شکل ۳-۶. سنتز واکنش بین دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (۱) و ۴و۵-دی هیدرو تیازول-۲-تیول (۲) در حضور تری اتیل فسفیت (۳) برای ایجاد ایلید فسفر (۶) ۳۸

شکل ۳-۷. فرآیند تبدیلی میان دو ایزومر چرخشی (Z-۶) و (E-۶)از ایلید سنتزی ۶. .....۳۸

شکل ۳-۸. سنتز واکنش بین دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (۲) و ۱ فنیل- پیرازولیدین-۳-اون (۳) در حضور تری اتیل فسفیت (۱) برای ایجاد ایلید فسفر (۷). ۴۰

شکل ۳-۹. فرآیند تبدیلی میان دو ایزومر چرخشی (Z-۷) و (E-۷)از ایلید سنتزی ۷..... ۴۰

شکل۳-۱۰. (**i**) سنتز واکنش بین دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (**۱**) و ۲- ایندولینون (**۲**) در حضور تری فنیل فسفین برای ایجاد ایلید فسفر (**۳**) (**j**) فرآیند تبدیلی میان دو ایزومر چرخشی (**E-۳**) و (**Z-۳**)از ایلید سنتزی ۳..... ۴۲

شکل۳-۱۱. نمودار Ln(M-X) بر حسب زمان (t) برای واکنشهای رفت و برگشت (واکنش های بازگشتی) در (۲۶۳ K) ۱۰ $^{\circ}$C- در فرآیند تبدیلی میان ایزومرهای چرخشی E-۳ و Z-۳ در ایلید ۳ دی متیل ۲-(ان-۲-ایندولینون-۱-ایل)-۳-(تری فنیل فسفانیلیدن) بوتان دیوآت..... ۴۴

شکل۳-۱۲. وابستگی ثابت سرعت واکنش رفت از مرتبه اول ($Lnk_{۱}$) بر حسب عکس دما در واکنش بازگشتی تبدیل دو ایزومر E و Z در ترکیب دی متیل ۲- (ان-۲-ایندولینون -۱-ایل)-۳-(تری فنیل فسفانیلیدن) بوتان دیوآت.

..... ۴۶

شکل۳-۱۳. وابستگی ثابت سرعت واکنش برگشت از مرتبه اول ($Lnk_{-۱}$) بر حسب عکس دما در واکنش بازگشتی تبدیل دو ایزومر E و Z در ترکیب دی متیل ۲- (ان-۲-ایندولینون -۱-ایل)-۳-(تری فنیل فسفانیلیدن)بوتان دیوآت. ۴۶

شکل۳-۱۴. وابستگی ثابت سرعت واکنش کلی از مرتبه اول (Lnk_{total}) بر حسب عکس دما در واکنش بازگشتی تبدیل دوایزومرE -۳ و Z -۳ در ایلید ۳ دی متیل ۲-(ان-۲-ایندولینون -۱-ایل)-۳-(تری فنیل فسفانیلیدن)بوتان دیوآت. ۴۷

شکل۳-۱۵. وابستگی ثابت تعادل (LnK_e) بر حسب عکس دما برای مرحله دوم (**j**) واکنش بازگشتی (شکل ۳-۱۰)

..... ۴۸

فصل اول

فسفر، ایلیدهای فسفری

۱-۱- مقدمه

فسفر[۱] یک عنصر جامد به رنگ سفید واکسی می باشد که در سال ۱۶۶۹ توسط هنینگ براند[۲] از کشور آلمان کشف شد. این عنصر از سنگهای فسفاته بدست می آید. فسفر دارای ۴ آلوتروپی[۳] می باشد. این آلوتروپی ها به فرمهای سفید یا زرد، قرمز، سیاه یا بنفش می باشد. فسفر معمولی مومی شکل سفید رنگ و جامد است. فسفر زمانی که خالص باشد بیرنگ و شفاف است. فسفر سفید دو حالت آلفا و بتا دارد. این عنصر به حالت آزاد در طبیعت یافت نمی شود ترکیبات این عنصر به صورت گسترده ای در طبیعت پراکنده شده اند. سنگ فسفات حاوی کانی آپاتیت دارای ناخالصی کلسیم فسفات است که این سنگ مهمترین منبع تولید فسفر است. معادن بزرگ این عنصر در روسیه، مراکش، فلوریدا و بعضی از ایالتهای دیگر آمریکا یافت می شود. وقتی در معرض نور خورشید قرار بگیرد یا وقتی داغ شده باشد حرارت آن به ۲۵۰ درجه می رسد که می تواند در این حالت تبدیل به فسفات نوع قرمز شود. این فرم از فسفر به راحتی و به خودی خود آتش نمی گیرد و به اندازه فسفر سفید خطرناک نیست. در موقع کار با فسفر سفید باید بسیار دقت کرد چون هم بسیار سمی است و هم به راحتی درجه حرارت آن بالا می رود و آتش می گیرد. فسفر قرمز نسبت به سفید دارای پایداری بیشتری می باشد و برای ساخت کبریتهای بی خطر، مواد آتش بازی، آفت کشها، آتش افروزها، بمبهای دودزا و گلوله ها کاربرد دارد[۱]. فسفر سفید به روشهای مختلفی ساخته می شود. کلسیم فسفات یکی از اجزای اصلی سنگ فسفر است که در کوره های برقی یا سوخت کوره کاربرد دارد فسفریک اسید غلیظ که حاوی ۷۰ تا ۷۵ درصد فسفر است، عامل مهمی در تولیدات کشاورزی و مزرعه می باشد. این ترکیب برای تهیه کودهای شیمیایی کاربرد دارد. فسفاتها در تولید شیشه های مخصوص مثل لامپهای سدیم کاربرد دارد. کلسیم فسفات در ساخت ظروف چینی و پودر خمیرمایه استفاده می شود. فسفرها یکی از مهمترین عامل تولید فولاد، فسفر برنز و تولیدات مهم دیگر می باشد. سدیم فسفات عامل پاک کننده در تصفیه آب و دیگ بخارمی باشد. فسفرها عامل حیاتی در پروتوپلاسم همه سلولها، بافت های عصبی و استخوانها هستند[۲].

---

[۱] Phosphorus
[۲] Henning Brand
[۳] Allotrope

۱-۲- اثرات فسفر بر سلامتی انسان

فسفر سفید بسیارسمی است و در بسیاری موارد پرتودهی آن کشنده میباشد. بیشتر موارد مرگ گزارش شده بر اثر فسفر سفید به دلیل بلع مرگ موش میباشد. علائمی مانند استفراغ، گرفتگی معده و خواب آلودگی قبل از مرگ در فرد مشاهده میشود. این عنصر باعث سوختگی پوست میشود. در حین سوختگی پوست ، قسمتهایی از بدن مانند کبد، قلب و کلیه ها آسیب میبینند.

فسفر در مقایسه با فسفات در محیط زیست از فراوانی بیشتری برخوردار است. فسفاتها از اجزای تشکیل دهنده گیاهان هستند. انسان با افزودن کودهای غنی از فسفات به خاک و با استفاده از شوینده های حاوی فسفات باعث افزایش مقدار فسفات در طبیعت میشود.

در سالهای اخیر توجه به ترکیبات آلی فسفردار (organophosphorus compounds) بسیار چشمگیر بوده است. ترکیبات فسفر فعالیت شیمیایی بالایی دارند و به خوبی می توانند با مواد گوناگون وارد واکنش شوند. این ترکیبات با ورود به بدن وارد فرایندهای متابولیکی می شوند و بدلیل تنوع ساختاری می توانند تغییرات متابولیکی زیادی را در بدن ایجاد کنند[۳]. به عنوان مثال فسفرهای معدنی نقش کلیدی در مولکول های بیولوژیکی DNA و RNA داشته و همچنین سلول های زنده از فسفرهای معدنی برای ذخیره و انتقال انرژی سلولی از طریق تری فسفات آدونوزین ATP استفاده می کنند[۴]. تقریبا همه ترکیبات فسفر دار در محیط قلیایی هیدرولیز می شوند و محصولات غیر سمی تولید می کنند[۱].

۱-۳- فسفین ها

فسفین ها به دلیل داشتن جفت الکترون غیرپیوندی و دادن الکترون به مراکز الکتروفیل، بسیار واکنش پذیرند. مانند اغلب ترکیبات سه ظرفیتی فسفر این ترکیبات فعال بوده به طوری که مونو و دی آلکیل فسفین ها به سرعت اکسید می شوند و بخار تری اتیل فسفین نیز در هوا آتش می گیرد. در بین فسفین ها، آریل فسفین ها و به ویژه تری آریل فسفین ها بسیار پایدارند. تری فنیل فسفین به دلیل خاصیت نوکلئوفیلی و خصلت احیاءکنندگی به طور وسیعی در سنتز ترکیبات آلی کاربرد دارد. این ترکیب ارگانو فسفر در مجاورت هوا پایدار بوده و در حلالهای آلی غیر قطبی مانند دی اتیل اتر حل می شود[۵].

تری فنیل فسفین در آزمایشگاه از واکنش فسفر تری کلرید با منیزیم فنیل برمید یا لیتیم فنیل ساخته می شود و در صنعت از واکنش فسفر تری کلرید با سدیم و کلروبنزن تولید می گردد. (شکل ۱-۱) .

$$3PhCl + 6Na + PCl_3 \longrightarrow PPh_3 + 6NaCl$$

شکل ۱-۱. تولید تری فنیل فسفین در صنعت

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 استرهای 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[۵].

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 که می تواند در اثر خفگی منجر به مرگ شود. 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 [۶].

۱-۵- واکنشهای فسفر

فسفر در ترکیبات سه ظرفیتی خود، زوج الکترون غیر پیوندی دارد که معمولاً با 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 الکترونگاتیویتی کمتر فسفر نسبت به نیتروژن و پخش الکترون های غیر پیوندی روی اتم بزرگتر فسفر می باشد که آن را قطبش پذیر می سازد. از اینرو می بینیم $P(Et)_3$ در واکنش با متیل