

## بررسی واکنش‌های فسفرتری کلرید، فسفر پنتاکلرید و فسفریل کلرید با هیدروکنون

عباس طائب\*

گروه شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

هر قصی خسروی

گروه شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

کرم زارع

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید بهشتی، اورین، تهران ایران

رویا رنجینه خجسته

گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

### چکیده

در این تحقیق، واکنش ترکیبات فسفرتری کلرید، فسفر پنتاکلرید و فسفریل کلرید با هیدروکنون مورد مطالعه قرار گرفته و ساختار ترکیبات حاصل  $[Cl_7PO]_2C_6H_4$ ,  $(p-HOC_6H_4O)PCl_7$ ,  $(p-HOC_6H_4O)P(O)Cl_7$ ,  $^{31}P$ -IR,  $^{13}C$ -NMR و آنالیز عنصری C.H.N. مورد بررسی و تأیید قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: ارگانوفسفر، هیدروکنون، سنتز

### مقدمه

ترکیبات اکسی فسفر گروهی از ترکیبات ارگانوفسفره شامل اتصال فسفر - اکسیژن می‌باشد. این ترکیبات به طور عمده از واکنش هالیدهای فسفر با الکل‌ها به دست می‌آیند که بعضی از آنها به عنوان

آفتکشها و حشرهکشها عمل می‌نمایند<sup>(۱)</sup>.

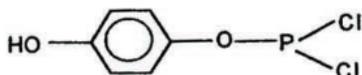
واکنش فسفر کلریدها (فسفتری کلرید، فسفر پنتا کلرید و فسفریل کلرید) بالکل های یک عاملی به تولید فسفات استرها می‌انجامد<sup>(۲)</sup>. گزارش های اندکی از واکنش فسفر کلریدها بالکل های یا قفل های دوعامی وجود دارد که اکثر آنها به تشکیل پلیمر انجامیده است<sup>(۳)</sup>. تنها گزارش هایی که از واکنش هیدروکسیون با فسفرتری کلرید و فسفریل کلرید منتشر شده، به ترتیب با نسبت ۲:۱ در دمای بالاتر از ۱۶۸°C به تشکیل پلیمر انجامیده است<sup>(۴)</sup>. هیچ گزارشی تاکنون از ترکیب تک استخلافی آن منتشر نشده است. بنابراین هدف از این کار تحقیقاتی آن بوده که با تغییر شرایط واکنش اعم از دما، حلال، زمان و نسبت مواد اولیه، محصول تک استخلافی آن سنتز گردد که نتایج کار ارائه گردیده است.

#### بخش عملی

حالات های بنزن ۹۹٪ و پترول اتر ۹۹٪ و استونیتریل ۹۹٪ و متانول ۹۹٪ و نرمال هگزان ۹۹٪ قبل از استفاده به روش استاندارد خشک و تقطیر شده و از شرکت مرک تهیه شده اند. مواد اولیه فسفرتری کلرید ۹۹٪ و فسفریل کلرید ۹۹٪ (قبل از استفاده تقطیر شدن) و فسفر پنتا کلرید ۹۵/۹۹ درصد و ماده اولیه هیدروکسیون ۹۹٪ درصد نیز از شرکت مرک تهیه شدند. طیف های رزونانس مغناطیسی هسته با دستگاه Bruker ۳۰۰ MHz Spectrospin ثبت گردیده اند. طیف های مادون قرمز با دستگاه ۱۰۰ ۱H NMR و ۱۳C NMR به وسیله تهیه فرص KBt آنها گرفته شده اند. تجزیه عنصری با دستگاه MB ۱۰۰ C. H. N-O-Rapid، Heraeus به دست آمده است.

#### ستز (۴ - هیدروکسی فیل) فسفر و دی کلریدیت (p-HOC<sub>۲</sub>H<sub>۴</sub>O)PCl<sub>۲</sub>

به ۲۲۶ میلی مول (۰ میلی لیتر) فسفرتری کلرید، ۲۰ میلی مول (۲/۲ گرم) هیدروکسیون اضافه می کنیم. مخلوط حاصل را در حال هم زدن به مدت ۴/۵ ساعت در دمای حدود ۷۵°C-۷۰°C رفلکس می کنیم. مخلوط روغنی حاصل را صاف کرده و تحت خلا، باقی مانده فسفرتری کلرید را جدا می کنیم. محصول حاصل را در استن حل کرده و سپس به آن هگزان اضافه می کنیم. درب ظرف را بسته و به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۵°C قرار می دهم. مایع روغنی کرم رنگی در ته ظرف تشکیل می گردد که از بقیه محصول جدا کرده، یک بار با هگزان و بار دیگر با پترول اتر شست و شو می دهم و سپس تحت خلا، حللات های باقی مانده جدا می گردد. محصول روغنی کرم رنگ با خلوص ۹۶/۱۵ درصد حاصل شده و به وسیله طیف سنجی <sup>۱</sup>H-NMR، <sup>۱۳</sup>C-IR و <sup>۳۱</sup>P IR و آنالیز عنصری C. H. N. مورد شناسایی قرار گرفته و فرمول (p-HOC<sub>۲</sub>H<sub>۴</sub>O)PCl<sub>۲</sub> موردن تأیید قرار گرفته است.



IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3260 (m), 1504 (s), 1451 (m), 1261 (s), 1173 (s), 1160 (s), 1097(m),  
1047(w), 983(s), 971(s), 832(s), 807(m), 757(w), 507(m).

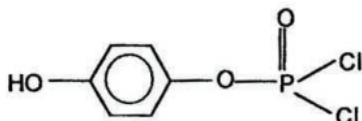
NMR:  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ;  $\delta$  = 6.71 (s), 7.76 (s), 10.10 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ;  $\delta$  = 14.40 (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ;  $\delta$  = 113.12(s), 123.02(s), 147.80(s), 205.73(s)

C=۳۴/۵	H=۲/۳۷۰	آنالیز عنصری محاسبه شده عبارت است از:
C=۳۴/۱۶۳	H=۲/۴.	آنالیز عنصری مشاهده شده عبارت است از:

ستز (۴ - هیدروکسی فنیل) فسفر و دی کلریدیت  $_2$  ( $p\text{-HOCC}_6\text{H}_4\text{O})\text{PCl}_2$ ) ۱۰ میلی مول (۱/۱۰۱ گرم) هیدروکینون به ۱۷۲ میلی مول (۱۶ میلی لیتر) فسفریل کلرید اضافه کرده و همواره با هم زدن مخلوط حاصل به مدت ۵ ساعت در دمای  $105-110^\circ\text{C}$  رفلاکس می گردد. پس از تقطیر محلول حاصله، مایع روغنی ویسکوز زردرنگی حاصل می شود که در استوینتریل حل کرده و به محلول شفاف زردرنگ حاصل هنگزان می افزایم. محلول کدر شده را به مدت ۴۸ ساعت در دمای  $5^\circ\text{C}$  قرار می دهم. نهایتاً مایع روغنی زردرنگ تشکیل شده از بقیه محلول جدا شده و به وسیله طیف سنجی  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , IR و آنالیز عنصری C, H, N. مورد شناسایی قرار گرفته و محصول  $(p\text{-HOCC}_6\text{H}_4\text{O})\text{P(O)Cl}_2$  با خلاوص ۹۶٪ درصد مورد تأیید قرار گرفته است.



IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3445 (m), 3114 (m), 1495 (s), 1281 (s), 1228 (s), 1156 (s), 1082(m),  
973(s), 841(s), 785(m), 680(s), 559(m).

NMR:  $^1\text{H}$  NMR (acetone) ;  $\delta$  = 6.77 (s), 8.10 (d,  $J$  = 33.515), 9.89(d,  $J$  = 35.82).

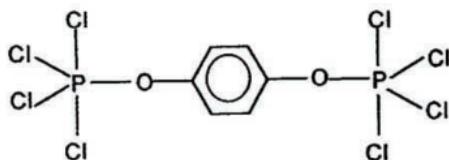
$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (acetone);  $\delta = 8.22$  (s)

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  NMR (acetone);  $\delta = 116.25$  (s), 126.49 (s), 150.60 (s), 207.27 (s)

$C=31/V_5$	$H=2/20\cdot 3$	آنالیز عنصری محاسبه شده عبارت است از:
$C=31/4$	$H=2/20$	آنالیز عنصری مشاهده شده عبارت است از:

### ستز فیلیس تراکلروفسفوران $[(\text{Cl}_3\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_4]$

۰/۰ مول (۱۷/۴ گرم) فسفرپتاکلرید را در ۲۰ میلی لیتر بنزن حل کرده، سپس ۰/۰۱ مول (۱/۱۰۱ گرم) هیدروکیتون به آن اضافه شده و محلول حاصل را به مدت ۵/۴ ساعت در دمای ۸۰-۸۵°C و فلاکس می کنیم. مخلوط حاصل را صاف کرده و رسوب را چندین بار با پترول اتر شست و شو داده و تحت خلا خشک می شود. سپس رسوب را در متانول حل کرده، صاف می کنیم. به محلول زیر صافی هگزان افزوده و محلول بی رنگ حدود ۲۴ ساعت در دمای ۱۰°C - قرار داده می شود. نهایتاً رسوب سفیدرنگ را از محلول جدا کرده و تحت خلا خشک می کنیم. سپس به وسیله طیف سنجی  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR و IR آنالیز عنصری مورد شناسایی قرار داده و محصول  $[(\text{Cl}_3\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_4]$  با خلوص ۹۶/۴ درصد مورد تایید قرار گرفته است.



IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3108 (m), 3074 (m), 1646 (m), 1594 (m), 1489 (s), 1305 (s), 1284 (s), 1191 (s), 1098 (s), 838 (s), 763 (s), 502 (s).

NMR:  $^1\text{H}$  NMR (methanol);  $\delta = 6.71$  (s).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (methanol);  $\delta = -14.80$  (s)

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  NMR (methanol);  $\delta = 137.77$  (s), 150.38 (s).

$C=15/V_{88}$	$H=+V_{88}$	آنالیز عنصری محاسبه شده عبارت است از:
$C=16/V_1$	$H=+V_1$	آنالیز عنصری مشاهده شده عبارت است از:

### بحث و نتیجه گیری

روش‌های متعدد و متفاوتی برای سنتز ترکیبات اکسی فسفر به کار می‌رود. طبق مطالعات انجام شده، سنتز دسته‌ای از این ترکیبات با استفاده از مواد اولیه فسفرتری کلرید، فسفریتاکلرید و فسفریل کلرید و یا ترکیبات الکل یا فنل مورد نظر انجام شده است. واکنش الکل (فنل) یا نمک آن با فسفرتری کلرید، فسفریل کلرید و فسفریتاکلرید به تولید محصولات مختلفی می‌انجامد. نوع محصول به ساختار الکل یا فنل و نسبت واکنش دهنده‌ها بستگی دارد. هنگامی که الکل یا فنل به مقدار خیلی خیلی زیاد به کار رود، توقع داریم که محصول‌های  $\text{R}(\text{OR})_2$  (R=آلکیل یا آریل) تشکیل شود، اما در حقیقت سنتز خالص‌سازی این دسته ترکیبات بسیار مشکل بوده و به ندرت جداسازی شده‌اند.

هیچ گزارشی از تهیه مواد  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{O})\text{Cl}_2$  و  $(\text{p}-\text{HOC}_6\text{H}_4\text{O})\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  موجود نمی‌باشد.

در سنتز  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{O})\text{Cl}_2$  و  $(\text{p}-\text{HOC}_6\text{H}_4\text{O})\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  از مواد اولیه فسفرتری کلرید و فسفریل کلرید به عنوان حلال استفاده گردیده است. دما و نسبت مواد اولیه فسفرتری کلرید و فسفریل کلرید به هیدروکینون نقش بسیار مهمی در نوع محصول به دست آمده دارد. این نسبت هنگامی که ۱:۱ است، در واکنش فسفریل کلرید با هیدروکینون محصول، پلیمری شفاف و نسبتاً نرم است و در واکنش فسفرتری کلرید با هیدروکینون محصول پلیمری خمیری اسفنجی شکل خواهد بود. این پلیمرها به علت داشتن پیوندهای P-O-C به راحتی هیدرولیز می‌شوند. با تغییر دما و نسبت مواد اولیه شرکت کننده در واکنش و با افزایش نسبت فسفرتری کلرید و فسفریل کلرید از تشکیل پلیمر جلوگیری می‌گردد تا اینکه محصول  $(\text{p}-\text{HOC}_6\text{H}_4\text{O})\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  از نسبت ۱۱:۱ به ترتیب هیدروکینون به فسفرتری کلرید در دمای ۷۰-۷۵°C به دست می‌آید و محصول  $(\text{p}-\text{HOC}_6\text{H}_4\text{O})\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  از نسبت ۱۷:۱ به ترتیب هیدروکینون به فسفریل کلرید در دمای ۱۰۵-۱۱۰°C به دست می‌آید. سنتز ترکیب  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{O})\text{Cl}_2$  در حلal بنزن انجام گردیده و بهترین نتیجه از نسبت ۲:۱ فسفریتاکلرید به هیدروکینون در دمای ۸۰-۸۵°C به دست آمده است. این محصولات به علت دارا بودن پیوندهای P-Cl بسیار فعال بوده و به سرعت تجزیه می‌گردد. در نتیجه پس از جداسازی و خالص‌سازی باید به سرعت مورد شناسایی قرار گیرند.

طیف  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  ماده اولیه فسفرتری کلرید نوار سینگلتی در حدود ۲۲۰ ppm و مخصوصاً  $(\text{p}-\text{HOC}_6\text{H}_4\text{O})\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  سینگلتی با خلوص ۹۶/۱۵ درصد در ۴۰ ppm نشان می‌دهند. طیف ماده اولیه فسفریل کلرید سینگلتی در ۴/۵ ppm و محصول  $(\text{p}-\text{HOC}_6\text{H}_4\text{O})\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  سینگلتی در ۸/۲۲ ppm با خلوص ۹۶/۰۶ درصد نشان می‌دهد. همچنین علامت ماده اولیه

فسفریتاکلرید در  $-76\text{ ppm}$  و محصول  $\text{Cl}_2\text{H}_2[\text{Cl}_2\text{PO}]_2$  در  $14/80\text{ ppm}$  را با خلوص  $4/96\%$  درصد ظاهر می‌کنند.

بررسی‌ها نشان می‌دهند که جایگزینی گروه هیدروکسیون ( $\text{O}-\text{Ph}-\text{OH}$ ) به جای کلر روی اتم فسفر  $\text{PCl}_3$  موجب جایه‌جایی شیمیایی فسفر به سمت میدان‌های بالاتر (جایه‌جایی منفی) می‌گردد. این در حالی است که جایگزینی گروه هیدروکسیونی ( $\text{O}-\text{Ph}-\text{OH}$ ) به جای کلر روی اتم فسفر  $\text{HPCl}_2$   $\text{PCl}_3$  مقادیر جایه‌جایی شیمیایی فسفر را به سمت میدان‌های پایین‌تر (جایه‌جایی مثبت) سوق می‌دهد و به عبارت دیگر موجب کاهش حفاظت و پوشش الکترونی فسفر می‌گردد.

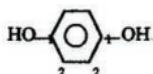
کوشش‌های زیادی در زمینه تعیین جایه‌جایی شیمیایی ترکیب‌های فسفر با خصوصیات پیوست و ساختار الکترونی آنها توسط دراگو<sup>۱</sup> و وان در وون<sup>۲</sup> و دیگران صورت گرفته‌اند. با آنکه کارهای تجزیی و نظری بسیاری برای بررسی پوشش الکترونی هسته فسفر انجام گرفته است، اما هنوز یک روش مناسب برای پیش‌بینی جایه‌جایی شیمیایی با استفاده از روابط تجزیی و نظری در دست نیست<sup>(۳)</sup>.

طیف  $^1\text{H NMR}$ <sup>۱</sup> ماده اولیه هیدروکسیون، پروتون فنیل سینگلتی در  $7/\text{ppm}$  و پروتون‌های حلقة آروماتیک نیز سینگلتی در  $7/6$  ظاهر می‌کنند. با توجه به این مسئله در طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب  $\text{p-HOC}_2\text{H}_2\text{O}\text{PCl}_2$  (نوار پروتون  $\text{OH}$ ) در  $7/1\text{ ppm}$  ظاهر شده و برای هر یک از پروتون‌های  $\text{CH}$  ارتو و متا نیز سینگلتی در  $7/76\text{ ppm}$  و  $10/10\text{ ppm}$  دیده می‌شود و نشان دهنده آن است که پروتون‌های حلقة در موقعیت ارتو به وسیله پروتون‌های حلقة در موقعیت متا شکافته نشده‌اند و بر عکس. این در حالی است که در طیف  $^1\text{H NMR}$  ممحصول  $\text{p-HOC}_2\text{H}_2\text{O}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$  (نوار پروتون  $\text{OH}$ ) در  $7/6\text{ ppm}$  ظاهر شده و برای هر یک از پروتون‌های  $\text{CH}$  حلقة در موقعیت ارتو و متا نیز دوتایی ناشی از کوپلاز  $\text{J}_{\text{HH}}^2$  در  $8/88\text{ ppm}$  و  $9/9/10\text{ ppm}$  دیده می‌شود که نشان دهنده کوپلاز پروتون‌های  $\text{CH}$  حلقة در موقعیت ارتو و متا با یکدیگر می‌باشد. نکته قابل توجهی که در ترکیب  $\text{C}_2\text{H}_2[\text{Cl}_2\text{PO}]_2$  به نظر می‌رسد، وجود تنها یک سینگال به صورت تکی در  $171\text{ ppm}$  است. این مسئله نیز دلیل دیگری بر انصال هیدروکسیون به دو اتم فسفر می‌باشد. به طوری که تمام پروتون‌های  $\text{CH}$  حلقة در موقعیت یکسانی نسبت به یکدیگر قرار می‌گیرند.

گریفین<sup>۳</sup> و گوردن<sup>۴</sup> چنین اظهار داشته‌اند که پروتون‌های متیل روی حلقة در موقعیت پارا، پروتون‌های الیک هستند. بنابراین از طریق فوق مزدوج با هسته فسفر جفت می‌شوند، اما پروتون‌های ارتو و متا

چنین موقعیتی ندارند و لذا با هسته فسفر جفت نمی‌شوند<sup>(۱۱)</sup>. داده‌های ارائه شده نیز این مسأله را تایید می‌کنند.

در طیف  $^{13}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR <sup>۱۳</sup>P ماده اولیه هیدروکیتون دو نوار که در دو موقعیت متفاوت قرار دارند، در نواحی به ترتیب شماره (۲)  $۱۱۸/۵$  و (۱)  $۱۵۱/۵$  به کربن‌های حلقه آروماتیک به صورت زیر نسبت داده می‌شوند<sup>(۱۲)</sup>.



طیف  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR <sup>۱۳</sup>C ترکیب  $\text{Cl}_2\text{C}(\text{H})(\text{OHO})\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$  چهار نوار مربوط به کربن‌های حلقه آروماتیک را در نواحی به ترتیب  $۱۱۳/۱۱$  ppm و  $۱۲۳/۰۲$  و  $۱۴۷/۸۰$  و  $۱۲۳/۰۵$  و  $۷۳/۲۰$  نشان می‌هد.

در طیف  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR <sup>۱۳</sup>C ترکیب  $\text{Cl}_2\text{C}(\text{H})(\text{OHO})\text{OC}(\text{O})\text{Cl}_2\text{C}(\text{H})(\text{OHO})\text{OC}(\text{O})\text{Cl}_2$  به کربن‌های حلقه آروماتیک به ترتیب در  $۲۵/۲۵$  ppm و  $۱۶/۱۱$  و  $۲۶/۴۹$  و  $۲۷/۰۶$  و  $۱۵/۰۷$  دیده می‌شود. طیف  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR <sup>۱۳</sup>C دو ترکیب فوق نشان می‌دهند که ظاهرآ در محصولات  $\text{Cl}_2\text{C}(\text{H})(\text{OHO})\text{OC}(\text{O})\text{Cl}_2$  و  $\text{Cl}_2\text{C}(\text{H})(\text{OHO})\text{OC}(\text{O})\text{Cl}_2$  کربن‌های موجود در حلقه آروماتیک بر چهار نوع می‌باشند و از این رو تنها چهار نوار برای رزونانس کربن‌های حلقه آروماتیک در طیف به دست آمده است.

طیف  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR <sup>۱۳</sup>C ترکیب  $\text{Cl}_2\text{C}(\text{H})(\text{OPO})\text{Cl}_2$  تها دو نوار مربوط به کربن‌های حلقه آروماتیک در  $۷/۷۸$  و  $۰/۱۵$  ppm دیده می‌شود که این مسأله نشان دهنده آن است که محیط شیمیایی چهار کربن ارتو و متا با هم یکسان بوده و دو کربن پارا متصل به اتم اکسیژن نیز با هم یکسان می‌باشند. در نتیجه برای چهار کربن یک نوار و برای دو کربن نیز یک نوار دیده می‌شود.

فرکانس جذبی گروه‌های عاملی در ترکیبات ارگانوفسفره به الکترونگاتیوی عناصر متصل به فسفر بستگی دارد. با افزایش الکترونگاتیوی عناصر متصل به فسفر فرکانس افزایش می‌یابد.

نتایج حاصل از طیف‌های IR و  $^{31}\text{P}$  NMR ترکیبات متتر شده در این کار تحقیقاتی نشان می‌دهند که افزایش فرکانس ارتعاش کششی  $\text{P=O}$  (در محدوده  $۱۱۸۶-۱۳۰۰\text{ cm}^{-۱}$ ) در این ترکیبات با جایه‌جایی شیمیایی  $^{31}\text{P}$  به سمت میدان‌های بالاتر در ارتباط مستقیم می‌باشد.

فرکانس ارتعاش کششی  $\text{P=O}$  از جمله فرکانس‌های مشخصه این ترکیب‌هاست که در نواحی  $۱۲۰۰-۹۸۰\text{ cm}^{-۱}$  ظاهر می‌شوند (جدول ۱).

جدول ۱: فرکانس‌های ارتعاشی گروه‌های عاملی ترکیبات سنتز شده

[Cl <sub>۲</sub> PO] <sub>۲</sub> C <sub>۲</sub> H <sub>۴</sub>	Cl <sub>۲</sub> P(O)(OC <sub>۲</sub> H <sub>۵</sub> OH)	Cl <sub>۲</sub> P(OC <sub>۲</sub> H <sub>۵</sub> OH)	ترکیب گروه عاملی
۵۰۷	۵۰۹	۵۰۷	νP-Cl
-	۱۲۸۱	-	νP=O
۱۰۹۸	۱۰۸۲	۱۰۹۷	νP-O
۱۲۸۹	۱۲۹۰	۱۰۰۴	νC=C
۲۱۰۸	۲۱۱۴	۳۰۴۶	νC-H
-	۲۲۴۰	۳۲۶۰	νO-H
۱۱۹۱	۱۱۰۶	۱۱۷۳	νC-O

تجزیه عناصر تشکیل دهنده محصولات سنتز شده حاکی از تایید فرمول‌های ارائه شده برای آنها می‌باشد.

#### منابع و مراجع

- 1- Harris, F. J. and Raitt, J. S., *Ger. Offen.* 1,916,147, Oct 16 (1969).
- 2- Raudsepp, Kh. T. and Pilorya, E. K., *Trudy Tallin. Politekh. Inst. Ser. A.*, No. 97, 166-82, (1958).
- 3- Kirillova, K. M.; Rul, V. D.; Kazymov, V.; et al. *Zh. Nauch. Prikl. Fotogr. Kinematogr.*, 15(3), 211-12, (1970).
- 4- Dynamit-Akt-Ges. Vorm. Alfred Nobel and Co. Ger. 843, 753, July 14, (1952).
- 5- Millich, F. and Garrather, C. E., Jr., *J. Polym. Sci.*, Part A-1, 7(9), 2669-78, (1969).
- 6- Massai, T., Kato, Y. and Fukui, N.; *Japan. 74* 33,337,06 Sep (1974).
- 7- Cass, Wm. E., *U. S. 2,616,873*, Nov. 4, (1952).
- 8- Masei, Y., Kato, X., Murayama K. and Fukui, N.; *Ger. Offen.* 2,111,202,30 Sep (1971).
- 9- Vander voon, P. C. and Drago, R. S., *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3255, (1966)
- 10- Letcher, J. H. and Van Wazer, J. R., *J. Chem. Phys.*, 44, 815, (1966).
- 11- Griffin, C. E. and Gordon, M., *J. Am. Chem. Soc.* 89, 4427, (1967).
- 12- Breitmaier, E. and Voelter, W., "Carbon-13 NMR Spectroscopy, High Resolution Methods and Application in Organic Chemistry and Biochemistry", Third Completely Revised Edition, (1990).

عنوان : بررسی واکنشهای فسفرتری کلراید ، فسفرینتاکلرایدوفسفریل کلراید با

## هیدروکیتون

نویسنده گان : خدایار قلیوند ، رویا رنجینه خجسته<sup>\*</sup> ، عباس طائب ، مرتضی خسروی ، کریم ذارع

نشانی : دانشگاه تربیت مدرس ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات ، دانشگاه علم و صنعت ایران ،

دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات

## چکیده

در راستای مطالعه ترکیبات ارگانوفسفره واکنش فسفرتری کلراید ، فسفرینتاکلراید و فسفریل کلراید با هیدروکیتون در انجام شده است . نسبت فسفریل کلراید و یا فسفرتری کلراید به هیدروکیتون بکار رفته عامل بسیار مهم در تنوع محصول بدست آمده میباشد . با تغییر شرایط واکنش اعم از دما و حلال و نسبت مواد اولیه ، نهایتاً در شرایط خاص محصولات حلal بنزن انجام شده است و بهترین نتیجه از نسبت ۲ : ۱ به ترتیب فسفرینتاکلراید به هیدروکیتون حاصل شده و حاکی از تشکیل محصول  $[C_4H_4PO_2C_6H_4]$  میباشد .

پس از جداسازی و خالص سازی محصولات حاصل ، ساختار آنها بوسیله اسپکتروسکوپی IR ،  $^1H$  ،  $^{13}C$  ،  $^{31}P$  ، NMR و آنالیز عنصری C.H.N. مورد بررسی و تأیید قرار گرفته اند .

## مقدمه

ترکیبات اکسی فسفر مهمترین گروه ترکیبات ارگانوفسفره شامل اتصال فسفر - اکسیژن میباشند . این ترکیبات عمدها از واکنش هالیدهای فسفر با الکلها بدست می آیند که بعضی از آنها به عنوان آفت کشها و حشره کشها عمل می نمایند <sup>(۱)</sup> .

واکنش فسفر کلرایدها (فسفرتری کلراید ، فسفرینتاکلراید و فسفریل کلراید) با الکلها یک عاملی منجر به تولید فسفات استرها می‌گردد که گزارشات بسیار زیادی از این نوع واکنشها<sup>(۲)</sup> در مقایله‌های متعددی ارائه گردیده است . گزارشات اندکی از واکنش فسفر کلرایدها با الکلها دو عاملی وجود دارد که اکثر آنها منجر به تشکیل پلیمر گردیده است<sup>(۳)</sup> . در تشکیل اینگونه پلیمرها وجود دمای بالا و دو گروه فعال Cl - P در فسفر کلرایدها و H - O در الکلها باعث گسترش زنجیر از دو طرف می‌گردد<sup>(۴)</sup> . هیدروکربنون الکل دو عاملی محسوب شده و تنها گزارشی که از آن منتشر شده مربوط به واکنش هیدروکربنون با فسفرتری کلراید و فسفریل کلراید میباشد که به ترتیب با نسبت ۱ : ۲ در دمای بالاتر از ۱۶۸<sup>0</sup> منجر به تشکیل پلیمر گردیده است<sup>(۵)</sup> . همچنان گزارشی از اتصال یک گروه هیدروکربنون به فسفر کلرایدها منتشر نشده است . بنابراین هدف از این کار تحقیقاتی آن است که با تغییر شرایط واکنش اعم از دما و نسبتهای مواد اولیه تنها یک گروه هیدروکربنون به فسفر کلرایدها متصل گردد .

## پخشش عملی

حلالهای بنزن ، پترول اتر ، استو نیتریل ، متانول و نرمال هگزان قبل از استفاده به روش استاندارد خشک و تقطیر شدند . مواد اولیه فسفرتری کلراید و فسفریل کلراید با خلوص ۹۹٪ قبل از استفاده تقطیر شدند . طیفهای رزونانس مغناطیسی هسته با دستگاه Bruker Spectrospin 300 MHz نسبت به گردیده اند . <sup>31</sup>P NMR نسبت به رزونانس خارجی اسیدفسفریک و <sup>1</sup>H NMR نسبت به رزوننس خارجی TMS و <sup>13</sup>C NMR نسبت به رزوننس خارجی TMS تهیه شده اند . طیفهای زیرقرمز با دستگاه Bomem MB 100 و بویسله تهیه قرص آنها گرفته شده اند . تجزیه عنصری با تجزیه کننده عنصری Heraeus C.H.N - O - Rapid بدست آمده است .

## ستنتر ( Cl<sub>3</sub>P ( OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH )

ایندا فسفرتری کلراید را تقطیر کرده و سپس به ۰ .۰۲ مولی لیتر از آن ، ۰/۰۲ مول ( ۲/۲ گرم ) هیدروکربنون

اضافه می کنیم . مخلوط حاصل را درحال هم زدن بمدت ۴/۵ ساعت در دمای حدود  $70-75^{\circ}\text{C}$  رفلaks می کنیم . رسوب حاصل را از محلول صاف کرده و تحت خلا باقی مانده فسفرتری کلراید را جدا می کنیم تا رسوب سفید چسبناکی حاصل شود . رسوب سفید رنگ را در استن حل می کنیم مخلوط شفاف بیرنگی حاصل می شود ، سپس به مخلوط حاصل هگزان اضافه می گردد تا اینکه محلول کدر رنگ شود . درب ظرف را بسته بمدت ۴۸ ساعت در دمای  $5^{\circ}\text{C}$  قرار میدهیم . لکه های روغنی زرد رنگی در ته ظرف تشکیل می گردد که از بقیه محلول جدا می شود . مایع روغنی زرد رنگ را یکبار با هگزان و بار دیگر با پترول اتر شستشو می دهیم و سپس تحت خلا تمام حلل های باقی مانده جدا می گردد . مایع روغنی زرد رنگ با خلوص  $96/15$  درصد حاصل شده بوسیله آسپکتروسکوپی IR ,  $^{1}\text{H}$  ,  $^{13}\text{C}$  ,  $^{31}\text{P}$  , NMR C.H.N. و آنالیز عنصری مورد شناسایی قرار گرفته و فرمول  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$  مورد تائید قرار گرفته است .

IR ( KBr ,  $\text{cm}^{-1}$  ) : 3108 ( m ) , 3046 ( m ) , 1191 ( s ) , 1227 ( s ) , 1284 ( s ) , 1594 ( m )  
 1646 ( m ) , 1014 ( s ) , 838 ( s ) , 763 ( s ) , 502 ( s ) .

NMR :  $^{1}\text{H}$  - NMR (  $\text{CDCl}_3$  ) ;  $\delta = 6.711$  ( s ) , 7.762 ( s ) , 10.105 ( s ) .  
 $^{31}\text{P}$  { 1H } NMR (  $\text{CDCl}_3$  ) ;  $\delta = 14.398$  ( s )  
 $^{13}\text{C}$  { 1H } NMR (  $\text{CDCl}_3$  ) ;  $\delta = 113.116$  ( s ) , 123.020 ( s ) , 147.804 ( s ) , 205.735 ( s ) ,  
 $\text{C} = 34.5$        $\text{H} = 2.370$  عبارت است از : آنالیز عنصری محاسبه شده برای  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$   
 $\text{C} = 34.163$        $\text{H} = 2.4$       عبارت است از : آنالیز عنصری مشاهده شده برای  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$

### ستز ( $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$ )

قبل از انجام واکنش فسفریل کلراید تقطیر می گردد . ۰/۱ مول ( ۱/۱ گرم ) هیدروکیتون به ۱۶ میلی لیتر فسفریل کلراید اضافه کرده و همواره با هم زدن مخلوط حاصل بمدت ۵ ساعت در دمای  $10.5-11.0^{\circ}\text{C}$  رفلaks می گردد . محلول زرد رنگی حاصل می شود که بوسیله تقطیر فسفریل کلراید اضافی را از آن جدا می نمائیم . مایع روغنی ویسکوز کرم رنگی حاصل می شود که آن را در استونتیریل حل می کنیم به محلول شفاف کرم رنگ حاصل هگزان افزوده و محلول کدر شده را بمدت ۴۸ ساعت در دمای  $5^{\circ}\text{C}$  قرار می دهیم . مایع روغنی

تئ نشین شده در طی این مدت را جدا کرده و مجددا به محلول هگزان افزوده و در دمای  $^0\text{C}$  ۵ قرار میدهیم . مایع

روغنی کرم رنگ تشکیل شده را از بقیه محلول جدا کرده و بوسیله اسپکتروسکوپی IR ,  $^1\text{H}$  ,  $^{13}\text{C}$  ,  $^{31}\text{P}$  , NMR

و آنالیز عنصری C.H.N. مورد شناسایی قرار داده و محصول ( OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH ) ( Cl<sub>2</sub>P ( O ) ) با خلوصن ۹۶/۰ درصد

مورد تأیید قرار گرفته است .

IR ( KBr , cm<sup>-1</sup> ) : 3445 ( m ) , 3114 ( m ) , 1495 ( s ) , 1281 ( s ) , 1156 ( s ) , 1082 ( m )

973 ( s ) , 841 ( s ) , 785 ( m ) , 680 ( s ) , 559 ( m ) .

NMR :  $^1\text{H}$  – NMR ( Aceton ) ;  $\delta$  = 6.772 ( s ) , 8.102 ( d , J = 33.515 ) ,

9.893 ( d , J = 35.82 ) .

$^{31}\text{P}$  { 1H } NMR ( Aceton ) ;  $\delta$  = 8.218 ( s )

$^{13}\text{C}$  { 1H } NMR ( Aceton ) ;  $\delta$  = 116.254 ( s ) , 126.488 ( s ) , 150.600 ( s ) , 207.272 ( s )

C = 31.755 H = 2.203 Cl<sub>2</sub>P ( O ) ( OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH ) عبارت است از :

آنالیز عنصری مشاهده شده برای ( OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH ) ( Cl<sub>2</sub>P ( O ) ) با خلوصن ۹۶/۰ درصد تأیید شد.

### [ Cl<sub>2</sub>PO ]<sub>2</sub> C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> سنتز

۲ مول ( ۱/۷ گرم ) فسفرپنتاکلراید را در ۲۰ میلی لیتر بنزن حل کرده سپس ۱ مول ( ۱/۰۱ گرم )

هیدروکربنون به آن اضافه شده و محلول حاصل را بمدت ۴/۵ ساعت در دمای  $^0\text{C}$  ۸۰ – ۸۵ رفلاکس می کنیم .

مخلوط حاصل را صاف کرده و رسوب را چندین بار با پترول اتر شستشو داده و تحت خلا خشک می شود . سپس

رسوب را در متانول حل کرده سپس صاف می کنیم به محلول زیر صافی هگزان افزوده و محلول بیرنگ حدود ۲۴

ساعت در دمای  $10^0\text{C}$  – قرار داده می شود . پس از اینکه چند بار این عمل تکرار گردید نهایتا رسوب سفید رنگ

را از محلول جدا کرده و تحت خلا خشک می کنیم سپس بوسیله اسپکتروسکوپی IR ,  $^1\text{H}$  ,  $^{13}\text{C}$  ,  $^{31}\text{P}$  , NMR

و آنالیز عنصری C.H.N. مورد شناسایی قرار داده و محصول [ Cl<sub>2</sub>PO ]<sub>2</sub> C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> با خلوصن ۹۶/۴ درصد تأیید گردید .

IR ( KBr , cm<sup>-1</sup> ) : 3260 ( m ) , 1504 ( s ) , 1451 ( m ) , 1173 ( s ) , 1160 ( s ) , 1097 ( m )

1074 ( w ) , 1047 ( w ) , 983 ( s ) , 971 ( s ) , 832 ( s ) , 807 ( m ) , 757 ( w )

, 507 ( m )

NMR :  $^1\text{H}$  – NMR ( Methanol ) ;  $\delta$  = 6.711 ( s ) .

$^{31}\text{P} \{ ^1\text{H} \}$  NMR ( Methanol ) ;  $\delta = -14.798$  ( s ).

$^{13}\text{C} \{ ^1\text{H} \}$  NMR ( Methanol ) ;  $\delta = 137.77$  ( s ), 150.384 ( s ).

C = 15.886                          H = 0.881 [ برای عبارت است از :

C = 16.1                                  H = 0.9 [ Cl<sub>4</sub>PO ]<sub>2</sub> C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> عبارت است از :

## بحث و تیجه گیری

روشهای متعدد و متفاوتی برای سنتز ترکیبات اکسی فسفر بکار می‌برود. طبق مطالعات انجام شده سنتز دسته

انی از این ترکیبات باستفاده از مواد اولیه فسفرتری کلراید، فسفریل کلراید و فسفریتناکلراید و با ترکیب الكل مورد نظر انجام شده است. واکنش الكل یا نمک آن با فسفرتری کلراید، فسفریل کلراید و فسفر پینتا کلرایدمونجر به تولید محصولات مختلفی میگردد. نوع محصول به ساختار الكل و نسبت واکنش دهنده ها بستگی دارد. هنگامیکه الكل به مقدار خیلی زیاد بکار رود توقع داریم که محصول های  $\text{R}_3\text{P}(\text{O})(\text{OR})_3$  آکیل یا آریل تشکیل شود، اما در حقیقت سنتز خالص سازی این دسته ترکیبات بسیار مشکل بوده و بندرت جذاسازی شده است. هیچ گزارشی از تهیه مواد  $\text{Cl}_4\text{PO}_2\text{Ph}$ ,  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})(\text{O}-\text{Ph}-\text{OH})$  و  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O}-\text{Ph}-\text{OH})_2$  موجود نمیباشد.

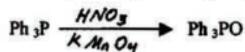
ا تم فسفردر  $\text{R}_3\text{P}$  با داشتن یک زوج الکترون بصورت دهنده الکترون عمل میکند اما با داشتن اربیتالهای

خالی کم انرژی ( اربیتال خالی d ) قادر به پذیرش الکترون می باشند این اربیتالها می توانند دانسته الکترونی را از اربیتالهای پر d پذیرفته و تشکیل پیووندهای از نوع  $(\text{d}-\text{s})$ -d بدeneند ( ۱ ) .

از طرف دیگر بعلت قطبیت زیاد پیووند Cl-P و افزایش توانایی دهنده گی آن ( اتم فسفر ) خیلی سریع در بسیاری از واکنشهای شیمیایی شرکت میکند.



این واکنش آجنبان سریع انجام میگیرد که فسفینهای آلیاتیک را باید از تأثیر اکسیژن جو محافظت کرد. تری آریل فسفینها از این جهت پایدارترند، با وجود این میتوانند به آسانی اکسید شوند ( ۱ ) .



در سنتز ( Cl<sub>2</sub>P(O)(O-Ph-OH) )<sub>2</sub> از مواد اولیه فسفرتری کلراید و فسفریل کلراید

به عنوان حلال استفاده گردیده است. دما و نسبت مواداولیه فسفرتری کلراید و فسفریل کلراید به هیدروکیتون نقش بسیار مهمی در نوع محصول بدست آمده دارد. این نسبت هنگامیکه ۱:۱ است در واکنش فسفریل کلراید با هیدروکیتون محصول، پلیمر شفاف و نسبتاً نرم است و در واکنش قسفلر تری کلراید با هیدروکیتون محصول پلیمری خمیری استخراج شکل خواهد بود. این پلیمرها به علت داشتن پیوندهای  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  به راحتی هیدرولیز می‌شوند. با تغییر دما و نسبت مواداولیه شرکت کننده در واکنش و با افزایش نسبت فسفرتری کلراید و فسفریل کلراید از تشکیل پلیمر جلوگیری می‌گردد تا اینکه محصول  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})(\text{O}-\text{Ph}-\text{OH})$  از نسبت ۱:۴ به ترتیب هیدروکیتون به فسفریل کلراید در دمای  $110^\circ\text{C}$ -۱۰۵ $^\circ\text{C}$  بدست می‌آیند.

این محصولات بعلت دارا بودن پیوندهای  $\text{Cl}-\text{P}$  بسیار قابل بوده و پس از جداسازی و خالص سازی باید سریعاً مورد شناسایی قرار گیرد.

ستز  $\text{Cl}_2\text{PO}_2\text{Ph}$  [بالاستفاده از مواداولیه فسفرپنتاکلراید و هیدروکیتون انجام شده است. فسفر پنتاکلرایدر حالت گازی دارای ساختار دوهرمی مثلث القاعده و در حالت جامد بصورت  $[\text{PCl}_5]_3$  می‌باشد. فسفر پenta کلرایدر محلول تراکلراید کردن بصورت دیمر و ساختار آن دوهشت وجهی با الایهای مشترک می‌باشد در محلول بنزن و  $10\text{--}12^\circ\text{C}$  کلرواتان بصورت منفر و ظاهرا با ساختار دو هرمی مثلث القاعده می‌باشد<sup>(۴)</sup>. بنابراین ستز ترکیب  $\text{Cl}_2\text{PO}_2\text{Ph}$  [ در حلال بنزن انجام گردیده و بهترین نتیجه از نسبت ۱:۱ بدست آمده است. این محصول نیز دارای پیوندهای  $\text{Cl}-\text{P}$  قابل باشد و در نتیجه پس از انجام واکنش باید سریعاً جداسازی، خالص سازی و شناسایی گردد.

### **$^{31}\text{P}$ NMR طیف**

رزونانس مغناطیسی هسته فسفر نتش فرایندیه ایسی رادربررسی ویژگیهای ساختاری و شناسایی کیفی ترکیبات فسفر ایگامینماید. لتجر<sup>۱</sup> و وانواز<sup>۲</sup> دریک مقاله جامع<sup>(۱)</sup> یک محاسبه کوانتم مکانیکی MO-LCAO رابرای جایجایی شیمیایی  $^{31}\text{P}$  با استفاده از اربیتالهای  $s$ ,  $p$ ,  $d$  و بارندگان گرفتن امکان پیوند پایی  $\pi$  به انجام رسانده اند. این

محاسبات نشان میدهد که جابجایی شیمیایی  $^{31}\text{P}$  بطور عمده به نامتقارن بودن پارالکترونی حساس بوده و روشی را برای تخمین پوئندیابی (x - P) - (z - P) در فسفر قرامم می‌سازند. واندروون<sup>1</sup> و دراگو<sup>2</sup> پوئندیابی در کلروفلوریدهای پنج کوئوئرینه فسفر را از نظر تثویر موردمطالعه فرازداده اند. بنابراین کوششهای زیادی در زمینه تعیین جابجایی شیمیایی ترکیب‌های فسفر با خصوصیات پوئند و ساختارالکترونی آنها صورت گرفته است. با آنکه کارهای تجربی و نظری بسیاری برای بررسی پوشنش الکترونی هسته فسفر انجام گرفته است اما هنوز یک روش مناسب برای پیش‌بینی جابجایی شیمیایی با استفاده از روابط تجربی و نظری در دست نیست. از نظر کمی حفاظت الکترونی یک هسته بطور قابل ملاحظه این به دو انر متشاد یعنی الکترونگاتیویته و توانایی تشکیل پوئند دوگانه بستگی دارد<sup>(11)</sup>.

طیف  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ماده اولیه فسفرتری کلراید پیک سینگلتی در حدود ۲۲. ppm نشان میدهد و محصول  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}-\text{OH}$  سینگلتی با خلوص ۹۶/۱۵ درصد  $14/39\text{ ppm}$  ظاهر می‌کند. تغییر جابجایی شیمیایی فسفر با تشکیل محصول پسمند میدان بالا نشان دهنده اتصال گروه هیدروکیتون به فسفر افزایش دانسته الکترونی بر روی فسفر می‌باشد.

طیف  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ماده اولیه فسفربل کلراید سینگلتی در ۴/۵ ppm سینگلتی در  $8/21\text{ ppm}$  با خلوص ۶۰/۶ درصد نشان می‌دهد. همچنین علامت ماده اولیه فسفر پنتا کلراید در  $7-8\text{ ppm}$  و محصول  $\text{Ph}[\text{Cl}_4\text{PO}]_2$  در  $7/79\text{ ppm}$  - ۱ - با خلوص ۹۶/۴ درصد ظاهر می‌گردد. جدول ۱ تغییر جابجایی شیمیایی هسته فسفر را در انر جایگزینی گروه هیدروکیتون بهای کلر نشان می‌دهد.

بررسی جدول ۱ نشان میدهد که جایگزینی گروه هیدروکیتون بهای کلر روی اتم فسفر  $\text{PCl}_3$  موجب جابجایی شیمیایی فسفر پسمند میدانهای بالاتر (جابجایی منفی) می‌گردد. چنین رفتاری رامیتوان به خاصیت الکترون دهنده‌گی (x - z) برگشتی گروه هیدروکیتونی  $\text{O}-\text{Ph}-\text{OH}$  - نسبت داد که باعث افزایش حفاظت و پوشش الکترونی فسفر می‌شوند. این در حالیست که جایگزینی گروه هیدروکیتونی  $\text{O}-\text{Ph}-\text{OH}$  - بهای کلر در  $\text{PCl}_3$  و  $\text{POCl}_3$  مقادیر جابجایی

فسفر را بسمت میدانهای پائین تر (جایگاهی منبیت) و بعارت دیگر کاهاش حفاظت و پوشش الکترونی فسفر میگردد. بنابراین جایگاهی شیمیایی فسفر به میزان دانسیته الکترونی بستگی دارد.

### <sup>1</sup>H NMR طیف

طیف <sup>1</sup>H NMR <sup>1</sup> ترکیبات سنتز شده با توجه به پروتونهای OH الکلی و CH<sub>3</sub> حلقة آروماتیک قابل بررسی میباشدند.

در طیف <sup>1</sup>H NMR <sup>1</sup> ماده اولیه هیدروکسیون پروتون الکلی سینگلتی در 7 ppm و پروتون های حلقة آروماتیک نیز که همگی موقعیت یکسانی دارند یک سینگلتی در 7/9 ppm ظاهر می سازند.

در طیف <sup>1</sup>H NMR <sup>1</sup> محصول (Cl<sub>2</sub>P(O)-Ph-OH) یک پروتون OH در 7/1 ppm دیده میشود. برای هریک از پروتون های CH ارتو و متا نیز سینگلتی در 7/6 ppm و 7/1 ppm دیده میشود. این مسئله نشان دهنده آن است که پروتون های CH حلقة در موقعیت ارتو بوسیله پروتون های حلقة در موقعیت متا شکافته نشده اندو بر عکس.

در طیف <sup>1</sup>H NMR <sup>1</sup> محصول (Cl<sub>2</sub>P(O)-Ph-OH) یک پروتون OH در 7/7 ppm دیده میشود که نشان دهنده کوپلر پروتون های CH حلقة در موقعیت ارتو و متا نیز دبلیتی در 8/8/3 ppm و 8/1 ppm دیده میشود که نشان دهنده کوپلر پروتون های CH حلقة در موقعیت ارتو و متا با یکدیگر می باشد.

در طیف <sup>1</sup>H NMR <sup>1</sup> محصول [Cl<sub>4</sub>PO]<sub>2</sub> Ph تنها یک سینگلت بصورت سینگلت در 7/14 ppm مشاهده می شود این مسئله نشان دهنده اتصال هیدروکسیون به دو اتم فسفر می باشد بطوریکه تمام پروتونهای CH حلقة در موقعیت یکسانی نسبت به یکدیگر قرار می گیرند.

پروتونهایی که دارای پیوند هیدروژنی هستند موقعیت بسیار متغیری را در محدوده بزرگی از طیفها نشان میدهند. به همین دلیل جایگاهی شیمیایی پروتونهای متصل به اکسیژن معمولا در ناحیه 5-8 ppm مشاهده میشود. بالغایش پیوند هیدروژنی، پروتون بسمت میدان ضعیفتر میبرود. غلظت، نوع حللال و درجه حرارت در محل باند جذبی موثر است<sup>(12)</sup>.

در طیف  $^1\text{H}$  NMR محصول  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})(\text{O}-\text{Ph}-\text{OH})$  علامت مربوط به پروتون های آروماتیک برای هر دو نوع پروتون ارتو و متا بصورت دوتایی ظاهر شده است. این دایلک ناشی از جفت شدن این پروتونها با یکدیگر است و نشان دهنده آن است که پروتون های ارتو و متا با هسته فسفر جفت نشده اند. گریفین<sup>1</sup> و گوردن<sup>2</sup> چنین اظهار داشته اند که پروتون های متیل روی حلقه در موقعیت ارتو و هارا پروتونهای الیلیک هستند. بنابراین از طریق فوق مزدوج با هسته فسفر جفت می شوند اما پروتون های ارتو و متا چنین موقعیتی ندارند و لذا با هسته فسفر جفت تغییش نمی شوند<sup>(12)</sup>.

### $^{13}\text{C}$ NMR طیف

تنها پارامتر مفید و قابل استفاده در طیف های  $^{13}\text{C}$  تغییر مکان شیمیایی است که عواملی مانند الکترونگاتیویته، هیبریداسیون و اینزوتروفوبی بر آن تأثیر می گذارد<sup>(13)</sup>.

تمام هیدروژنهای متصل به اتمهای C  $^{13}$  شکاف اسپین - اسپین را ایجاد می کنند. در طیف  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ماده اولیه هیدرو کینون دو بیک سینگلت در نواحی ۱۰۱/۵، ۱۱۸/۵ ppm مربوط کرینهای حلقه آروماتیک که در دو موقعیت متقابل قرار دارند، نسبت داده می شود.

در طیف  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR محصول  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O}-\text{Ph}-\text{OH})$  چهار بیک سینگلت در نواحی به ترتیب ۱۱۶/۱۱۳، ۱۲۳/۰۲۰، ۱۴۷/۰۴۰، ۲۰۵/۷۳۵ ppm مربوط به کرینهای حلقه آروماتیک نسبت داده می شود.

در طیف  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR محصول  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})(\text{O}-\text{Ph}-\text{OH})$  چهار بیک سینگلت مربوط به کرینهای حلقه آروماتیک در ۱۱۶/۲۵۴ ppm نشان داده می شود.

در طیف  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ترکیب  $[\text{Cl}_4\text{PO}]_2\text{Ph}$  تنها دو بیک سینگلت مربوط به کرینهای حلقه آروماتیک در ۱۳۷/۷۷۹ ppm نشان داده می شود. این مستله ناشی از یکسان بودن چهار موقعیت کرین های ارتو و متا با یکدیگر و دو موقعیت پارا نیز با هم می باشد.

نتایج بدست آمده از طیف سنجی ترکیبهای سنتز شده نشان میدهد که

۱- جفت شدن اسپین - اسپین هسته های کربن و فسفر در ترکیبات سنتز شده صورت می گیرد به نحوی که تمامی کربن های موجود در ترکیبات سنتز شده در اثر اسپین هسته فسفر شکافتگی می یابند. این مسئله را بخوبی میتوان در توجیه پیوندیابی فسفر و گروههای متصل به آن بکار برد. شکافتگی رزونانس مربوط به تمامی کربن های موجود در گروه آروماتیک ترکیبهاست شده حاکی از برهم کنش فسفر با سیستم الکترونی  $\pi$  می باشد.

۲- طیف  $^{13}\text{C}$  NMR ترکیب های سنتز شده نشان میدهد که ظاهرا در محصولات  $(\text{O} - \text{Ph} - \text{OH})$   $(\text{O} - \text{Ph} - \text{Cl}_2\text{P})$  کربنهای موجود در حلقة آروماتیک بر جهار نوع می باشند و از این رو تنها چهارپلک برای رزونانس کربن های حلقة آروماتیک در طیف بدست آمده است، این بیانگر آن است که محیط شیمیایی دو کربن موقعیت ارتو با هم و دو کربن موقعیت متنا بیز با هم، پکسان میباشند. در محصول  $\text{[Cl}_4\text{PO]}_2\text{Ph}$  نیز تنها دو پلک برای رزونانس کربن های حلقة آروماتیک در طیف بدست آمده است و این مسئله نشان دهنده آن است که محیط شیمیایی چهار کربن ارتو و متنا با هم یکسان بوده و دو کربن پارا متصل به اکسیژن نیز با هم یکسان می باشند در نتیجه برای چهار کربن یک پلک و برای دو کربن نیز یک پلک دیده می شود.

### طیف IR

فرکانس جذبی ترکیبات ارگانوفسفره به الکترونگانیوی عناصر متصل به فسفر بستگی دارد، با افزایش الکترونگانیوی عناصر متصل به فسفر فرکانس افزایش می یابد.  
واگنر<sup>۱</sup> در یک مقاله جامع<sup>(۱۰)</sup> ویژگی پیوند یابی فسفر را در پیوند  $\text{O} = \text{P}$  برای مولکولهای  $\text{POY}_3$  با استفاده از روش LCAO - MO مورد مطالعه قرارداده و ارتباط مستقیم آن را با الکترونگانیویتی گروه های  $\text{C}\pi$  نمود. طبق این نتایج افزایش الکترونگانیویتی گروه های  $\text{C}\pi$  موجب افزایش مرتبه  $\pi$  پیوند  $\text{O} = \text{P}$  شده و این مسئله با افزایش فرکانس ارتعاش  $\text{O} = \text{P}$  کاملاً مطابقت مینماید. نتایج حاصل از طیف های IR و  $^{31}\text{P}$  NMR ترکیبات سنتز شده در این کار تحقیقاتی نشان میدهند که افزایش فرکانس ارتعاش کشنی  $\text{O} = \text{P}$  در این ترکیبات با جایگای شیمیایی  $\text{P}$  بسمت میدان های بالاتر در ارتباط مستقیم می باشد.

1) Wagner

نتایج حاصل از طیف های زیرقرمز ترکیبات سنتز شده و مواد اولیه آنها در جدول ۲ لیست شده است.

فرکانس ارتعاش کششی O – P از جمله فرکانس های مشخصه این ترکیبها است که در نواحی  $980 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می شوند. فرکانس کششی O – P در ترکیب  $\text{Ph}[\text{Cl}_4\text{PO}]_2$  در ناحیه  $1173 \text{ cm}^{-1}$  واقع است. این فرکانس در فرکانس های بالاتر از ناحیه مشخصه فرکانس ارتعاش کششی O – P قرار می گیرد که این مسئله به دلیل اتصال یک گروه هیدروکسیون به دو گروه فسفرینتاکلراید و پل ایجاد شده بین دو فسفر می باشد.

#### C.H.N. آنالیز عنصری

تجزیه عناصر تشکیل دهنده محصولات سنتز شده حاکی از تایید فرمول های ارائه شده برای آنها می باشد.

در جدول ۳ آنالیز عنصری مشاهده شده و محاسبه شده جهت مقایسه ارائه گردیده است.

جدول ۱

$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{31}\text{P}$	درصد خالص	ترکیب
۱۰۱/۰.۱۱۸/۵	۷/۹ - ۶/۷	-	۹۹	$\text{OHPbOH}$
۱۲۲/-۲.۱۱۳/۱۱ ۲-۰/۷۷.۱۴۷/۸-	۱-۱-۰.۷/۷۶.۶/۷۱	۱۴/۳۹	۹۶/۱۰	$\text{Cl}_2\text{P(OphOH)}$
۱۲۶/۲۸.۱۱۶/۲۵ ۲-۰.۷/۷۷.۱۰-۰-۶-	۹/۸ - ۸/-۰.۶/۷۷	۸/۲۱	۹۶/-۶	$\text{Cl}_2\text{P(O)(OPhOH)}$
۱۰-۰/۲۸.۱۳۷/۷۷	۶/۷۱	-۱۴/۷۹	۹۶/۴	$[\text{Cl}_4\text{PO}]_2 \text{C}_6\text{H}_4$

جدول ۲

$[\text{Cl}_4\text{PO}]_2 \text{C}_6\text{H}_4$	$\text{Cl}_2\text{P(O)(OPhOH)}$	$\text{Cl}_2\text{P(OphOH)}$	گروه عاملی	ترکیب
-	۱۲۸۱	-	$\text{P}=\text{O}$	
۱۱۷۳.۱۱۶-	۹۷۳	۱-۹۸	$\text{P}-\text{O}$	
۰-۷	۰۰۹	۰-۲	$\text{P}-\text{Cl}$	
-۳۲۶-۰	۳۴۴۵	۳۱-۸	$\text{O}-\text{H}$	
۱۴۵۱	۳-۷۸.۳۱۱۸	۳-۴۶	$\text{C}-\text{H}(\text{St})$	
۱۰-۴	۱۴۹۵	۱۶۴۶.۱۰۹۴	$\text{C}=\text{C}(\text{St})$	
۷۰۷	۶۸-	۷۶۳	$\text{C}=\text{C}(\text{Be})$	
۱-۹۷	۱۱۰۶	۱۲۲۷.۱۱۹۱	$\text{C}-\text{O}$	
۹۷۱.۸۳۲	۱-۸۲.۷۸۰	۱-۱۴۸۳۷	$\text{C}-\text{H}(\text{Be})$	

جدول ۳

	مشاهده شده			محاسبه شده			
C	H	N	C	H	N		ترکیب
۳۹/۰	۷/۹	-	۳۹/۱۶۳	۷/۳۷-	-		$\text{Cl}_2\text{P(OphOH)}$
۳۱/۴	۷/۲	-	۳۱/۷۵۵	۷/۲۰-۳	-		$\text{Cl}_2\text{P(O)(OPhOH)}$
۱۶/۱	-/۹	-	۱۵/۸۸۶	-/۸۸۱۷	-		$[\text{Cl}_4\text{PO}]_2 \text{C}_6\text{H}_4$

## منابع و مراجع

- 1 ) Harris , F. J. ; Raitt , J. S. ; Ger. Offen. 1 , 916 , 14 .
- 2 ) Raudsepp , Kh. T. ; Pilorya , E. K. ; Ser. A. , No 97 , 166-82 , (1958) .
- 3 ) Kirillova , K. M. ; Rul , V. D. ; Kazymov , A. V. , et. al. Zh. Nauch. Prikl. Fotogr. Kinematogr. , 15 ( 3 ) , 211-12 , ( 1970 ) .
- 4 ) Alfred Nobel and Co. Ger. 843,753, July 14 , ( 1952 ) .
- 5 ) Millich , F. ; Garraher , C. E. , Jr. , J. Polym. Sci. , Part A-1 , 7 ( 9 ) , 2669-78 , ( 1969 ) .
- 6 ) Massai , T. ; Kato , Y. ; Fukui , N. ; Japan . 7433,337
- 7 ) Cass , Wm. E. ; U. S. 2,616,873, Nov. 4 , ( 1952 ) .
- 8 ) Masei , Y. ; Kato , X. ; Murayama . K. ; Fukui , N. ; Ger. Offen. 2,111,202 ;30 Sep. ( 1971 ) .
- 9 ) Cotton , F. A. ; Wilkinson , G. "Basic Inorganic Chemistry " John Wiley and Sons , Inc : New York , ( 1976 ) .
- 10 ) Prajsnar , B. ; Politech , Z. N. ; Chem. , 20 , 148 , ( 1963 ) .
- 11 ) Letcher , G. H. ; Van Wazer , J. R. ; J. Chem. Phys. , 44 , 815 , ( 1966 ) .
- 12 ) Nielsen , M. L. ; Pustinger , J. V. ; J. Phys. Chem. , 1964,68 , 152 .
- 13 ) Pavia , D. L. ; Lampman , G. M. ; Kriz , G. S. " Introduction to Spectroscopy " Sanders , W. B. Company : Washington , ( 1987 ) .
- 14 ) Griffin , C. E. ; Gordon , M. ; J. Am. Chem. Soc. , 89 , 4427 , ( 1967 ) .
- 15 ) Wagner , E. L. ; ibid , 85,161, ( 1963 ) .