

## سنتز و مطالعه پلی استرهای فسفره

نوشته :

دکتر مرتضی خسروی

دانشیار دانشکده علوم

### ۱ - مقدمه

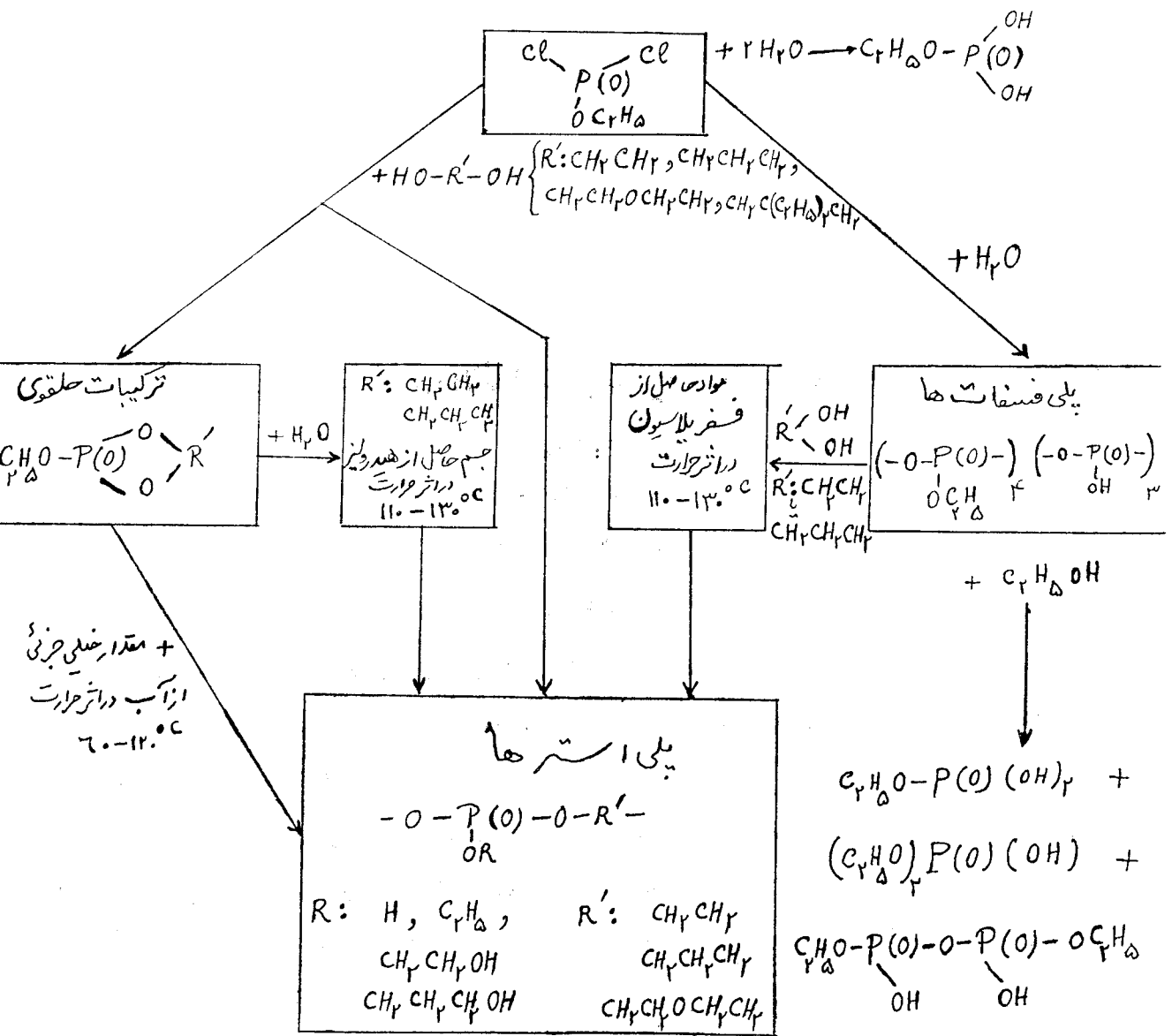
مطالعه ترکیبات ارگانوفسفره بطور اعم و استرهای فسفریکی بخصوص ، پیوسته در حال توسعه و گسترش می باشد . اهمیت این دسته از مواد ( یعنی نوکلئوتیدها - فسفولیپیدها ) را باید بیشتر در قسمت های بیولوژی جستجو نمود .

در این مقاله بدون توجه به جنبه بیوشیمیائی موضوع به برخی از مطالعات انجام شده بر روی پلی استرهای فسفره می پردازیم . تا چند سال قبل در این زمینه اطلاعات و تجارب خیلی کم بود و با این تصور که میتوان دلائر کندانسسیون ( تراکم ) ترکیباتی با رشته زنجیرهای طویل تهیه نمود این مطالعات شروع گردید .

ماده اولیه دی کلروراتیل فسفریل «  $C_2H_4O - \overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{P}}} = O$  » است که قاعدتاً دلائر تراکم با

دی ال های آلیفاتیک باید تولید پلی استرهای با اوزان مولکولی متوسط ۱۰۰۰ تا ۸۰۰۰ بنماید . ضمناً همراه این مواد کندانسه شده ، استرهای حلقوی به حالت مونومر نیز جدا می گردد . برای شناسائی واکنش های ثانوی باید برخی از خواص آن ها از قبیل هیدرولیز ، تأثیر اسید کلریدریک و پلی مریزاسیون را مورد مطالعه قرار دارد .

از هیدرولیز نسبی دیکلروراتیل فسفریل ، پای فسفات های اتیل تهیه می شود که به علت پائین بودن درجه تراکم دارای اوزان مولکولی کوچک می باشند در صورتی که از تراکم دیکلروراتیل فسفریل با دی ال ها پلی استرهای مربوطه تهیه می شود . شمای ۱ بطور خلاصه مجموعه ای از این واکنش ها را نشان می دهد ( ۱ ) .



شمای 1

### ۲ - روش های تجزیه و تهیه ماده اولیه

#### روش های تجزیه

در باره این ترکیبات روش های تجزیه ای زیر توصیه می گردد:

- اندازه گیری فسفر: ذوب قلیائی و اندازه گیری به روش Parr-Wurzchmitt (۲).

- اندازه گیری کلر: ذوب قلیائی یا هیدرولیز قلیائی در گرما و اندازه گیری بصورت AgCl.

- اندازه گیری کربن و هیدروژن : احتراق در کوره نیمه میکروآنالیز «Hermann-Moritz» و افزایش ایندیرید تنگستیک به توصیه Belcher و همکاران (۳) جهت اجتناب از اثرات نامطلوب ایندیرید - فسفریک هنگام احتراق .

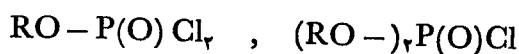
- اندازه گیری اسیدیته : اندازه گیری اسیدیته استرهای نوع اول  $RO-P(O)(OH)_2$  و استرهای نوع دوم  $(RO)_2P(O)(OH)$  به روش پتانسیومتری به کمک خم های حاصل از خنثی شدن .

- اندازه گیری ازت : این اندازه گیری به دو صورت امکان پذیر است یکی به روش نیمه میکروکجدال و دیگری روش اسیدسنجی که به کمک رزین های مبادله کننده «IR 120 Amberlite» یون  $NH_4^+$  به وسیله یون  $H^+$  جابجا و سپس یون  $H^+$  اندازه گیری می شود .

- کروماتوگرافی : جدا نمودن استرهای فسفره بوسیله کروماتوگرافی روی کاغذ انجام می گیرد که توسط Hanes et Isherwood (۴) و Ebel (۵) مورد تأیید قرار گرفته است . کروماتوگرافی پلی استرهای فسفره در دو جهت یا دو بعد بوسیله الکل  $96^\circ$  (۹۵٪) - آمونیاک غلیظ (۵٪) و بوتانول (۴۰٪) - اسید استیک (۱۰٪) - آب (۵۰٪) انجام می گیرد . برای ظهور کروماتوگرام دونوع ماده ظهور مورد استفاده قرار می گیرد یکی برای ظاهر کردن عامل استرفسفریکی به کمک راکتيف Isherwood  $\delta$  و روش Schwappe (۶) و دیگری راکتيف Isherwood  $\delta$  Hnes (۷) مربوط به ظهور عوامل اسیدی . پس از تخلیص بوسیله کروماتوگرافی به علت این که  $DP < 20$  است می توان از روی نتایج حاصل از آنالیز و اندازه گیری عوامل انتهائی وزن مولکولی متوسط را تعیین نمود .

### تهیه ماده اولیه :

روش های متعددی جهت تهیه کلورهای آلکوئیل فسفریل یا هالوفسفات ها به فرمول عمومی :



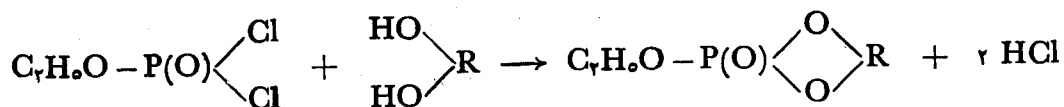
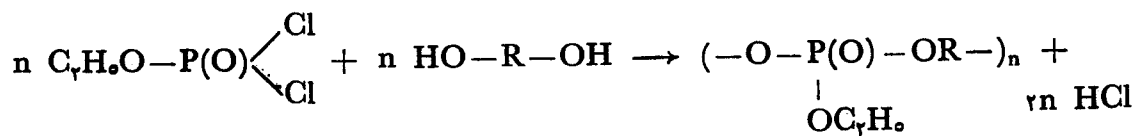
در کتاب Kosolapov (۸) داده شده است که اغلب از اثر اکسی کلورفسفر بر روی الکل ها یا فنل ها می توان این مواد را تهیه نمود . یکی از این مواد دی کلورواتیل فسفریل « $C_2H_5O-P(O)Cl_2$ » با نقطه جوش  $58^\circ C$  در فشار ۱۲ میلی متر جیوه است که برخی از مشخصات آن در جدول ۱ داده شده است .

عنصر	نسبت درصد محاسبه شده	نسبت درصد بدست آمده بطریق تجربی
P	۱۹٫۰۲	۱۸٫۷۴
Cl	۴۳٫۵۵	۴۳٫۴۴
	داده شده در کتاب ها	مقدار بدست آمده بطریق تجربی
$d_4^{20}$	۱٫۳۸۴۲	۱٫۳۸۲۶
$n_D^{20}$	۱٫۴۴۴۶	۱٫۴۴۴۶

جدول ۱

### ۳- تراکم دی کلورو اتیل فسفریل با دی ال های زنجیری

تراکم دی کلورو اتیل فسفریل با دی ال های زنجیری منجر به ترکیبات خطی یا حلقوی براساس واکنش های زیر می گردد (۹) .



لازم به تذکر است که تهیه پلی استرهای فسفره از نظر صنعتی تنها جالب توجه نبوده بلکه از نظر بیولوژیکی

نیز حائز اهمیت است زیرا رشته زنجیر «  $-\text{O}-\underset{\text{OH}}{\text{P}(\text{O})}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$  » اسکلت

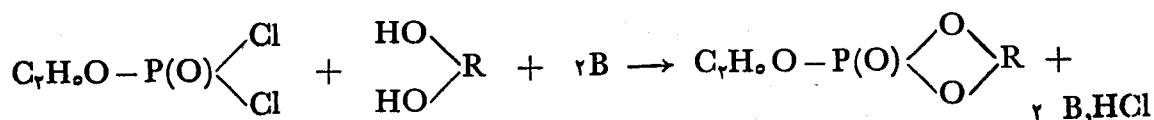
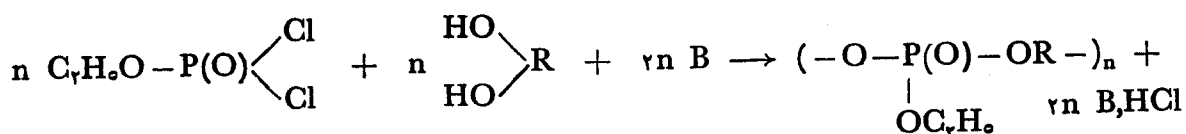
ساختمانی برخی از ترکیبات طبیعی از قبیل کاردیولیپیدها و اسیدهای نوکلئیک را تشکیل می دهد . عمل تراکم ممکن است به سه صورت زیر انجام گیرد :

- بحالت توده

- بحالت محلول یا امولسیون

- بحالت محلول در حضور یک آمین نوع سوم جهت جذب HCl و ایجاد کلریدرات مربوطه که

قابلیت انحلال کمی در فاز واکنش دارد . در این حالت واکنش را می توان بصورت زیر نوشت درحالی که B نماینده یک مولکول آمین نوع سوم می باشد .



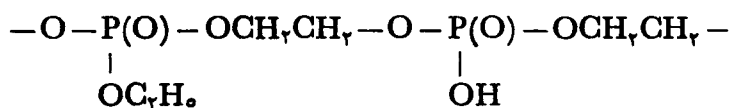
### اثر دیکلورو اتیل فسفریل بر روی دی ال ها به حالت توده

در کلیه حالات واکنش استوکیومتری و گرمازا می باشد . خاتمه واکنش زمانی است که اگر

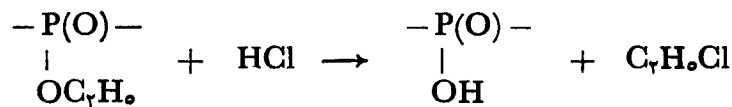
نمونه ای از مخلوط در آب اسید نیتریکی حل گردد با نیترات نقره رسوبی ایجاد نماید . تخلیص در اثر انحلال

مخلوط در الکل و تراسب بوسیله اتر انجام پذیر است .

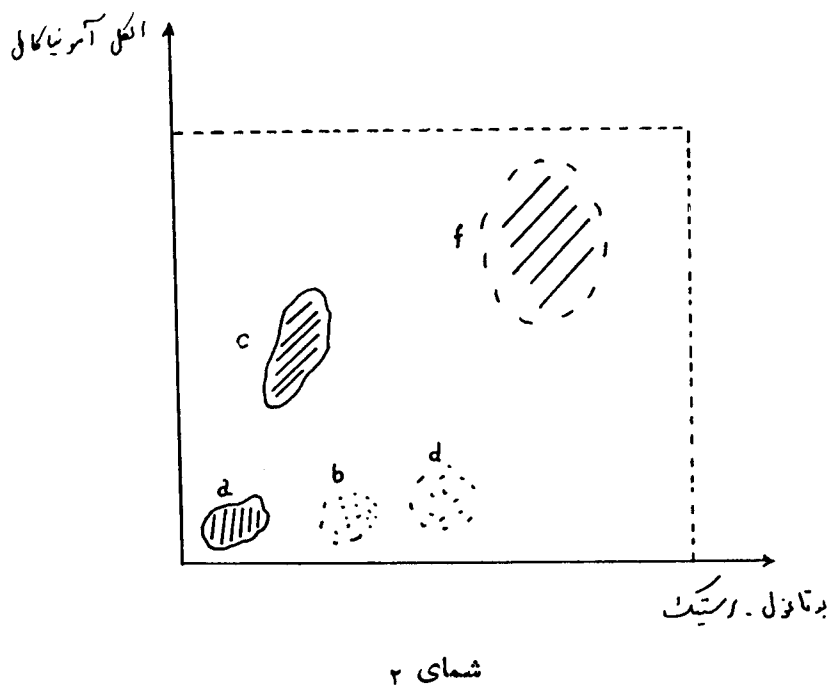
● از تراکم یک مول دی کلروراتیل فسفریل با یک مول اتان دی ال، پلی مری با وزن مولکولی متوسط ۸۰۰۰ بدست می آید که موتیف یا واحد ساختمانی آن چنین می باشد (۹).



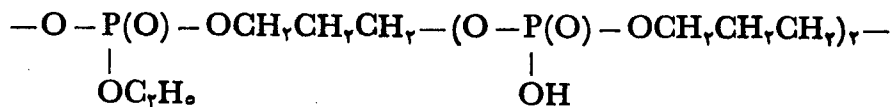
در این عمل تراکم، از استرهای حلقوی تشکیل نمی گردد و وجود عوامل P-OH به علت تاثیر اسید کلریدریک حاصله بر روی پیوندهای P-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> می باشد.



● از تراکم دی کلروراتیل فسفریل با پروپان دی ال ۱ و ۳ مایع ویسکوزی بدست می آید که کروماتوگرافی روی کاغذ آن وجود پنج ترکیب از اسیدهای فسفره را نشان می دهد که دوتای آن ها b و d به سختی قابل مشاهده می باشند (شمای ۲).

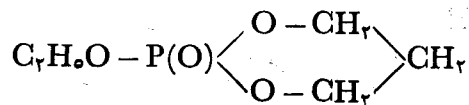


- از انحلال پلی کندانسا در اتانول و تراسب در اتر جسمی با وزن مولکولی متوسط ۹۰۰ جدا می گردد که از کروماتوگرافی آن فقط لکه a با اسکلت ساختمانی زیر مشاهده خواهد شد. بیلان وزنی این قبیل پلی استرها در حدود ۹۲٫۳ درصد می باشد.

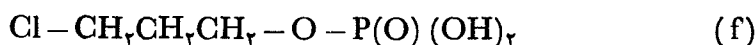
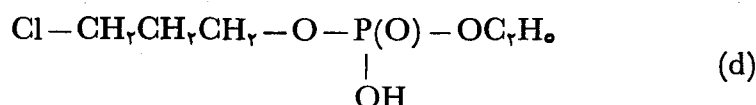
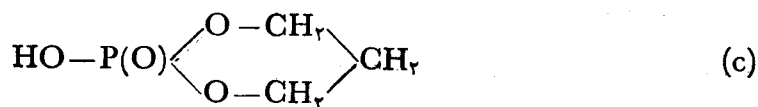


- لکه B به اسید مونواتیل فسفریک نسبت داده می‌شود ( مقایسه با کروماتوگرام حاصل از استر خالص این جسم ) .

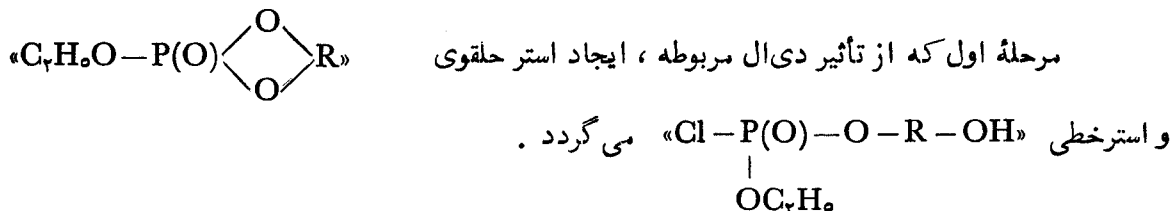
- از تقطیر قسمتی پلی‌کنیدانسا درحلاء استر حلقوی نوع سوم به فرمول :



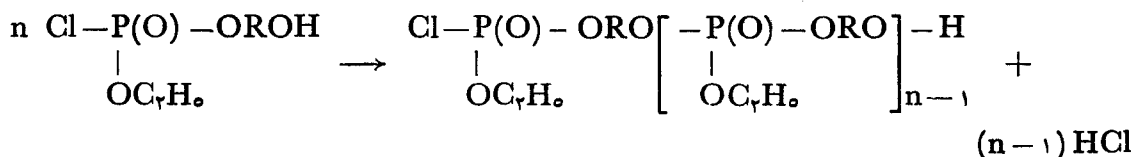
به نسبت ۰ درصد وزنی جمع‌آوری می‌گردد . لکه‌های c و d و f به علت تأثیر اسید کلریدریک بر روی این استر است که میزان آن‌ها در مخلوط به ۴۷ درصد می‌رسد .



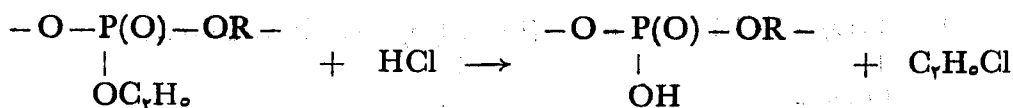
● از تراکم دی‌کلروراتیل فسفریل با دی‌اتیل ۲ و پروپان دی‌ال ۱ و ۳ مایع ویسکوزی تولید می‌شود که مکانیسم عمل را می‌توان منوط به مراحل مختلف زیر دانست .

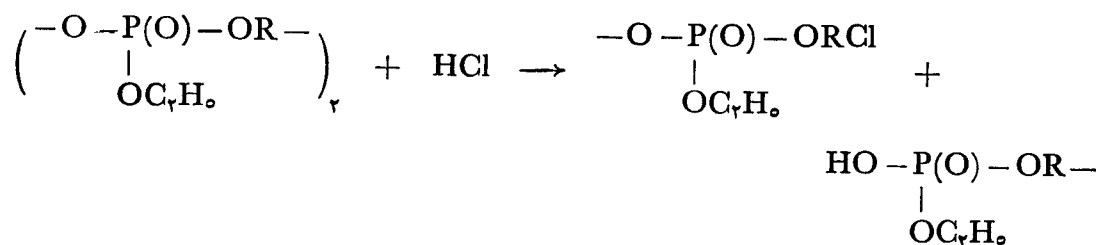


مرحله دوم که از تراکم استر خطی حاصل پلی‌مری به فرمول زیر تهیه می‌شود :



بالاخره مرحله سوم تأثیر اسید کلریدریک بر روی مواد حاصل است که ایجاد واکنش‌های ثانوی را می‌نماید .  
تأثیر اسید بر روی استر حلقوی ایجاد ترکیباتی مشابه با ترکیبات نسبت داده شده به لکه‌های c ، d و f را می‌نماید درحالی‌که تأثیر آن بر روی استرهای خطی امکان انجام دو واکنش زیر را می‌دهد .

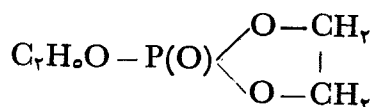




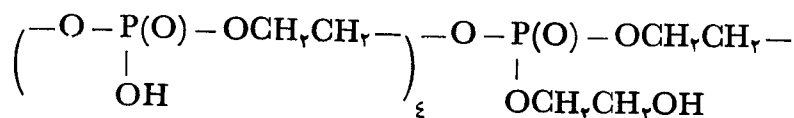
### اثر دی کلروراتیل فسفریل بر روی دی‌ال‌ها به‌حالت محلول

اغلب وجود حلال باعث بطئی شدن سرعت واکنش می‌گردد. پلی‌کندانسای حاصل از این عمل را بوسیله تقطیر درخلاء یا بوسیله اکستراکسیون و تقطیر از مخلوط جدا می‌نمایند.

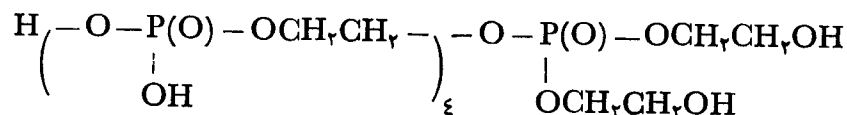
● اثر دیکلورواتیل فسفریل بر روی اتان دی‌ال در بنزن: چون اتان دی‌ال در بنزن محلول است لذا امکان دارد واکنش در محلول یا در سطح آن انجام گیرد. در این عمل در حدود ۱ درصد از استر حلقوی به فرمول:



که در الکل و اتر نامحلول است بدست می‌آید. بر اساس تجزیه عنصری، واحد ساختمانی زیر به پلی‌کندانسای نسبت داده می‌شود.

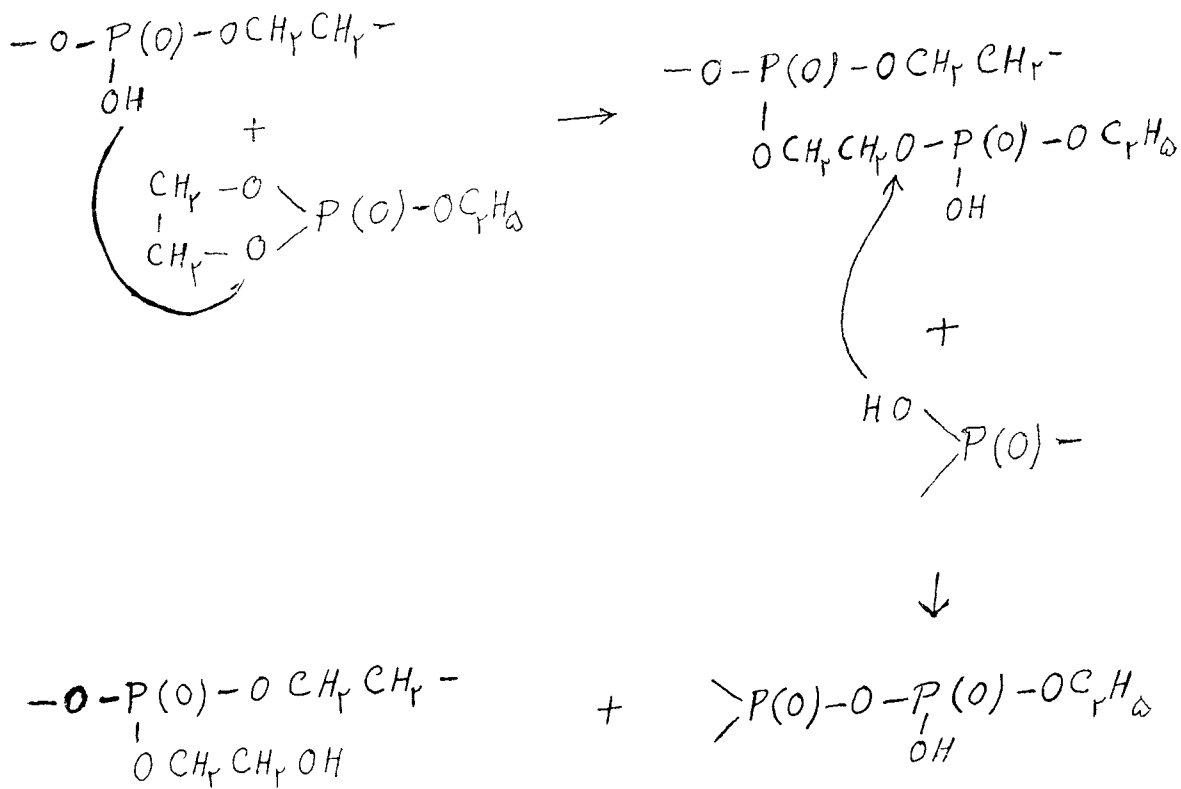


اما با توجه به وزن مولکولی اندازه‌گیری شده که برابر ۶۰۰ است فرمول آن چنین خواهد بود.



مکانیسم تثبیت عامل هیدروکسی‌اتیل بر روی شاخه جانبی را می‌توان بر اساس واکنش‌های زیر

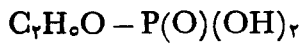
تصور نمود.



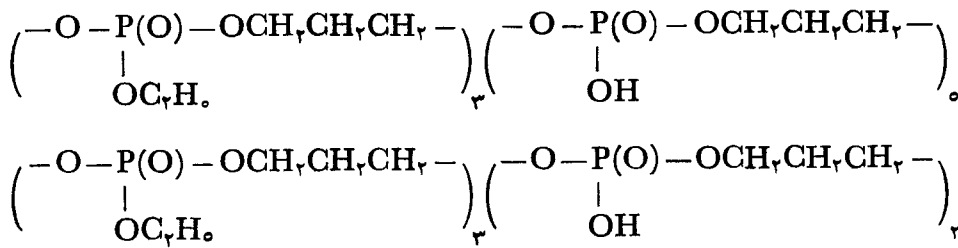
● اثر دی کلروراتیل فسفریل بروی پروپان دی ال ۱ و ۳ درحلال های مختلف : اغلب از بنزن، اتر، دیکلرو ۱ و ۲ اتان، نیترومتان، و استونیتریل به عنوان حلال استفاده می شود. در برخی از حالات ترکیبات بدست آمده پدینقرار است.

$C_2H_5O-P(O)\begin{array}{l} \diagup O-CH_2 \\ \diagdown O-CH_2 \end{array} > CH_2$	نه بوسيله معرف Schewpe و نه بوسيله معرف Isherwood δ Hanes بروی کروماتوگرام ظاهر می شود.	٪۷۵
$C_2H_5O-P(O)(OH)-OCH_2CH_2CH_2Cl$ $HO-P(O)\begin{array}{l} \diagup O-CH_2 \\ \diagdown O-CH_2 \end{array} > CH_2$ $ClCH_2CH_2CH_2O-P(O)(OH)_2$	به کمک A.a و B.a ایجاد لکه های مشخص می نمایند	٪۱۸۷

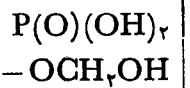




با عوامل انتهائی



احتمالی



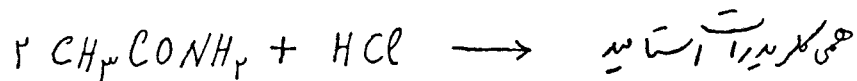
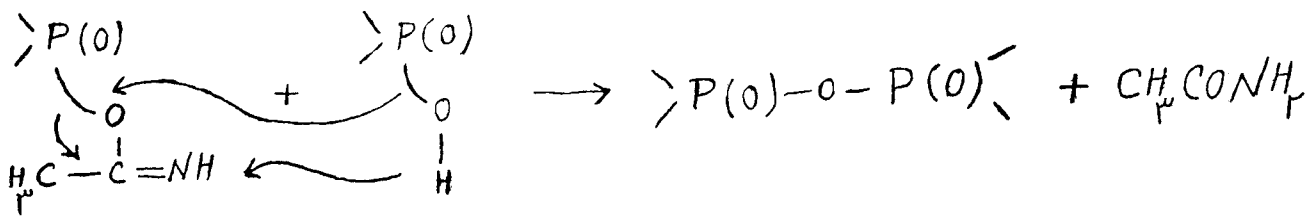
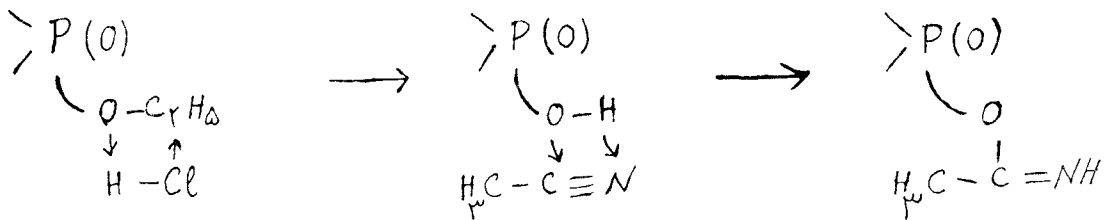
٪ ۶۷۳

و با وزن مولکولی

۲۰۰۰

ضمناً امکان واکنش های ثانوی نیز وجود دارد که براساس نظریه Cramer (۱۰ و ۱۱) از اثر

اسید کلریدریک بر روی اتیل فسفات حلقوی پروپیلن درحلال استونیتریل تولید همی کلریدرات استامید می گردد.



لازم به تذکر است که راندمان استر حلقوی نوع سوم درحلال هائی که از قبیل اتر و بنزن دارای

ثابت دی الکتریک و ممان دی پولر ضعیف هستند زیاد و بالعکس در مورد استونیتریل کم می باشد (شمای ۳).

تراکم دیکلورواتیل فسفریل با اتان دی ال و پروپان دی ال ۱ و ۳ بحالت محلول و در حضور آمین

نوع سوم :

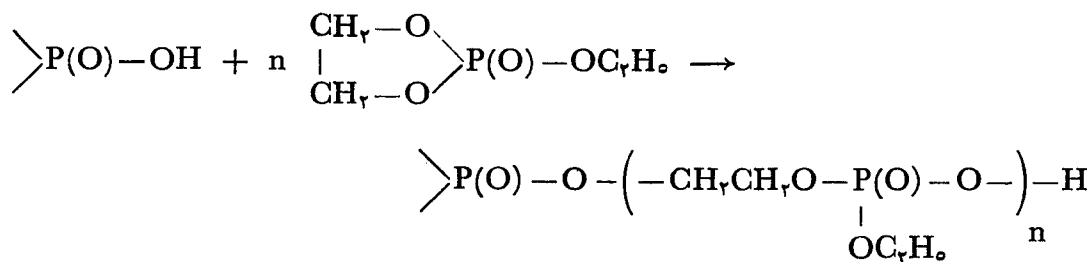
به علت وجود آمین نوع سوم واکنش های ثانوی مربوط به اسید کلریدریک حذف می گردد . از

آمین های مورد استفاده می توان تری اتیل آمین و ۶ - ۲ لوتیدین را نام برد . کلریدرات حاصل در محیط

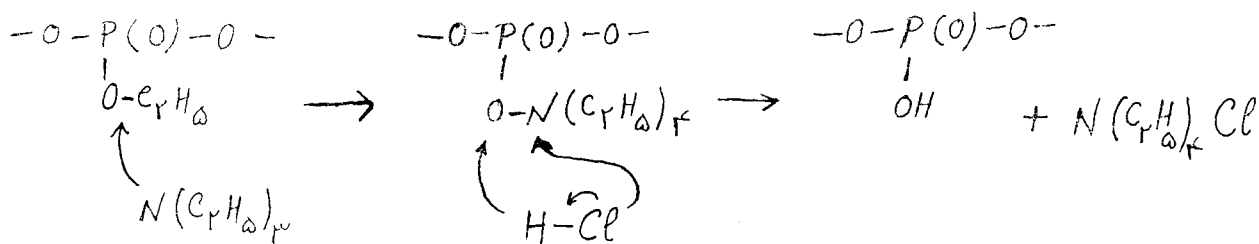
واکنش بصورت رسوب است که پس از جدا نمودن ، مایع صاف شده شامل مواد متراکم شده مانند حالت

قبل ( یعنی بدون حضور آمین ) می باشد .

● اثر دی کلروراتیل فسفریل بر روی اتان دی ال : اتان دی ال که خیلی کم قابل حل در بنزن است کاملاً در مخلوط آمین - بنزن حل می گردد به نحوی که عمل تراکم به حالت محلول انجام می گیرد. مواد متراکم شده را می توان بعد از جدا نمودن کلریدرات به کمک تقطیر در خلاء از یکدیگر جدا نمود. در ضمن تقطیر از تأثیر عامل اسیدی P-OH استرهای خطی بر روی استر حلقوی که به مقدار زیاد تشکیل شده است به علت باز شدن حلقه ، واکنش های پلی آدیسیون بوجود خواهد پیوست .



هرچه زمان حرارت دادن زیاد باشد مقدار n بزرگتر خواهد بود . یکی از واکنش های ثانوی که امکان دارد از اثر تری اتیل آمین بر روی اتصال P-O-C بدست آید می توان بطریق زیر نمایش داد (۱۲) .



● اثر دی کلروراتیل فسفریل بر روی پروپان دی ال ۱ و ۳ : عمل تقریباً مشابه با حالت اتان دی ال می باشد (۱۳ و ۱۴) اما به علت پایدار بودن اتیل فسفات حلقوی پروپیلن نسبت به اتیل فسفات حلقوی اتیلن یک تقطیر سریع بی فایده می باشد. نتایج بدست آمده با استفاده از حلال های مختلف در شمای ۳ داده شده است. از مقایسه اعداد ستون های مختلف نتیجه می شود که تهیه استرهای حلقوی با بهترین راندمان در حضور حلال و آمین نوع سوم امکان پذیر می باشد .

بدون آمین				در حضور آمین			
درصد استرهای حلقوی نوع سوم که تحت اثر HCl قرار می گیرند	درصد پلی استرها و $C_rH_eOP(O)(OH)_r$	درصد استر اسید حلقوی + *	درصد استر حلقوی نوع سوم	وضع ساختمانی ترکیبات خطی	درصد استر حلقوی نوع سوم	درصد استر حلقوی نوع سوم	حلال
۲۰	۶۳	۱۸۵۷	۷۰	$HO-P(O)\begin{matrix} \diagup O-CH_r \\ \diagdown O-CH_r \end{matrix} \begin{matrix} \diagup CH_r \\ \diagdown CH_r \end{matrix} P(O)(OH)_r$ $C_rH_eO-P(O)-OCH_rCH_rCH_rCl^*$	۹۰	۸۰	اتر $\epsilon=2728, \mu=1915$
۲۰	۶۳	۱۸۵۷	۷۰	_____	۸۲	۸۰	بنزن $\epsilon=424, \mu=5$ دیکلرو ۱ و ۲ اتان $\epsilon=10, \mu=209$
۲۰	۲۰	۱۵	۱۰	_____	۷۴	۷۴	
۶۳	۷۲	۲	۲۱	$HO-P(O)\begin{matrix} \diagup O-CH_r \\ \diagdown O-CH_r \end{matrix} \begin{matrix} \diagup CH_r \\ \diagdown CH_r \end{matrix} P(O)(OH)_r$ $C_rH_eO-P(O)-OCH_rCH_rCH_rOH$		۳۱	نیترومتان $\epsilon=359, \mu=317$
۱۷	۷۰	۰	۲۰	$HO-P(O)\begin{matrix} \diagup O-CH_r \\ \diagdown O-CH_r \end{matrix} \begin{matrix} \diagup CH_r \\ \diagdown CH_r \end{matrix} P(O)(OH)_r$ $C_rH_eO-P(O)-OCH_rCH_rCH_rCl$	۸۰	۸۰	استونیتریل $\epsilon=375, \mu=337$

## بیبلیوگرافی

- 1) A. Munoz , Double-liaison, 1966, N° 125 , 37-71
- 2) M. Pesez et P. Poirier, Méthodes et réactions de l'analyse organique, 1<sup>re</sup> éd. , Masson et Cie, Paris, 1952, P. 129
- 3) R. Belcher, J. E. Fildes et A. J. Nutten , Anal. chim. Acta, 1955, 13, 43
- 4) C.S. Hanes et F. A. Isherwood, Nature, 1949, 164, 1107
- 5) J. P. Ebel, Bull. Soc. chim. , 1953, 868
- 6) L. Velluz et M. Pesez, Bull. Soc. chim. , 1950, 868
- 7) H. Schweppe, In Papier chromatographie in der Botanik, Springer, Heidelberg, 1955, P. 82
- 8) G. M. Kosolapov, Organophosphorus Compounds, 1<sup>re</sup> édition, J. Wiley and Sons, New-York , 1950, P. 211
- 9) J. P. Vives, J. Navech et J. Petit, C. R. Acad. Sci. , 1959, 249, 922
- 10) F. Cramer et H. J. Baldauf , Angew. chem. 1960, 17, 627
- 11) F. Cramer et G. Weimann, Ber. , 1961, 94, n° 4, 996-1007
- 12) J. Baddiley, V. M. Clarck, J. J. Michalsky et A. R. Tood, J. chem. Soc. , 1949, 815-821
- 13) J. Navech et J. P. Vives. , C. R. Acad. Sci. , 1959, 248, 1354
- 14) M. Revel, J. Navech et J. P. Vives, Bull. Soc. chim. , 1962, 2327