

6/1.022
1302

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱۰ / ۴۱ / ۱۳۷۸



دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی

گرایش معدنی

سنتز و شناسایی برخی از ترکیبات

فسفر آمیدو کلریدیک اسید استر

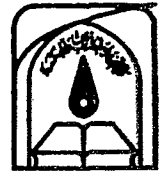
مقصود کشاورز هدایتی

۳۷۱۹

استاد راهنما: دکتر خدایار قلی وند

استاد مشاور: دکتر علیرضا محبوب

اسفند ماه ۱۳۷۷



تاریخ:.....
 شماره:.....
 پیوست:.....

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظریه اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱ در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به مرکز نشر دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲ در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد/رساله دکتری نگارنده در رشته است که در سال در دانشکده دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم / جناب آقای دکتر و مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر از آن دفاع شده است.»

ماده ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه های نشریات دانشگاه تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به مرکز نشر دانشگاه اهدا کند دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴ در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس تأدیه کند.

ماده ۵ دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

ماده ۶ اینجانب دانشجوی رشته مقطع تعهد فوق

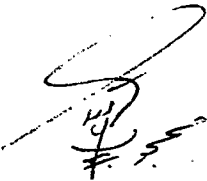
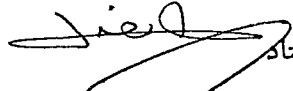


و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

تأییدیه اعضای هیأت داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

اعضای هیئت داوران نسخه نهایی پایان نامه خانم / آقای مقصود کشاورز هدایتی

تحت عنوان: سنتز و شناسایی برخی از ترکیبات فسفر آمیدیک اسید استرها

را از نظر فرم و محتوی بررسی نموده و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد پیشنهاد می کنند.

اعضای هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	آقای دکتر خدایار قلی وند	دانشیار	
۲- استاد مشاور	آقای دکتر علیرضا محجوب	استادیار	
۳- استاد ناظر	آقای دکتر منصور عابدینی	استاد	
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	مهدی قائمی	استادیار	

تقدیم به:

پدر و مادر بزرگوارم که در تمامی دوران زندگی به بزرگواری
خود در جواب بی وفایی های من چیزی جز محبت و صفا
نشان ندادند.

خواهر و برادران عزیزم که در هنگام مشکلات همیشه یار و
یاور من بودند.

همه عزیزانی که در زندگی به دنبال حق و حقیقت بوده اند

تشکر و قدردانی

تصاغر عند تعظیم آلائک شگری

یارمردان خدا باش که در کشتی نوح هست خاکی که به آبی نخرد توفان را

از تمامی بزرگوارانی که در تمام مراحل زندگی مرا مورد لطف خود قرار داده اند سپاسگزارم عزیزانی که شاید نام گرامیشان در اینجا نباشد ولی نام زیبایشان را برای همیشه در دل نگاشته ام.

از استاد عزیزم جناب دکتر خدایار قلی وند که راهنمایی پایان نامه را بر عهده داشتند متشکرم. از استاد عزیز جناب دکتر علیرضا محبوب که استاد مشاور من بودند تشکر دارم همینطور از اساتید عزیز آقایان جناب دکتر عابدینی، دکتر هادیپور و دکتر قائمی سپاسگزارم.

نهایت تشکر و سپاس را از دوست و برادر و همکار عزیز و بزرگوارم آقای اکبر فروزانفر دارم که بیشتر مشکلات مربوط به اجرای تز بر عهده ایشان بود از برادر عزیزم مرتضی محمودیان متشکرم. از دوستان عزیزم آقایان سعید دهقانپور - عباس اسلامی - علی مومنی - رحمانی فر - امامی - ارشادی - ارشاد - علیرضا کرمی - سید مرتضی موسوی - حسن آبادی - عباسی - شهریار غمامی - بهجت منش سپاسگزارم. همینطور از خانمها اصغری و نور محمدیان سپاسگزارم.

از مسئولین محترم آزمایشگاهها آقایان بیژن زاده - شمس - حسنی - عباسپور - سپاس فراوان

دارم.

چکیده:

در این تحقیق سنتز و شناسایی فسفرآمیدوکلریدریک N -(۳-متیل فنیل) اسید (۳-متیل فنیل) استر و N -(۴-متیل فنیل) اسید (۳-متیل فنیل) استرو همینطور فسفرودی آمیدیک N^2, N -(۴-متیل فنیل) اسید (۳-متیل فنیل) استر شرح داده شده است.

برای تهیه این استرها ابتدا متاکروزول به فسفریل کلرید (با نسبت ۱:۱) در مجاورت حرارت بالا اضافه شد. سپس آمین مربوطه در حضور پیریدین به ترکیب حاصل اضافه می شود. با استفاده از روش کروماتوگرافی ستونی و با ترکیب حلال اتیل استات و n -هگزان محصول خالص سازی شد. این ترکیبات با استفاده از اطلاعات طیف سنجی ^{31}P -NMR، ^{13}C ، 1H و طیف سنجی مادون قرمز و نتایج تجزیه عنصری شناسایی شدند. با جانشین شدن آمین های آروماتیک به ۳-متیل فنیل فسفرودی کلرید باعث کاهش جابه جایی شیمیایی ^{31}P شده و فرکانس ارتعاشی $P=O$ افزایش می یابد.

به علت حضور اتم فسفر در این ترکیبات برخی از کربن های واقع بر حلقه آروماتیک در طیف ^{13}C -NMR دچار شکافتگی می شوند، در حالیکه در حضور تنها یک حلقه تمامی کربن ها شکافته می شوند با حضور حلقه دوم اکثر کربن ها شکافته نمی شوند.

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه و تاریخچه
۲	(۱-۱) مقدمه
۴	(۲-۱) تاریخچه
۶	(۳-۱) هدف
۷	فصل دوم: مباحث نظری
۷	ساختار و واکنشهای ترکیبات مختلف فسفر
۸	(۱-۲) ترکیبات فسفر با عدد کوئور دینا سیون ۱
۱۰	(۱-۲) ترکیبات فسفر با عدد کوئور دینا سیون ۲
۱۳	(۱-۲) ترکیبات فسفر با عدد کوئور دینا سیون ۳
۱۷	(۱-۲) ترکیبات فسفر با عدد کوئور دینا سیون ۴
۱۸	(۵-۲) ساختار و پیوند در ترکیبات فسفریل
۱۹	(۶-۲) مکانیسم واکنشهای فسفریلاسیون
۱۹	(۱-۶-۲) مکانیسم افزایش - حذفی EA
۲۰	(۲-۶-۲) مکانیسم حذفی - افزایشی AE
۲۳	(۳-۶-۲) استفاده از فعالیت نوری برای تعیین مکانیسم در واکنشهای فسفریلاسیون
۲۴	(۴-۲) کاربرد های صنعتی ترکیبات آلی فسفر

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۲۸	فصل سوم: بخش تجربی.....
۲۹	۱-۳) حلالهای مورد استفاده.....
۲۹	۲-۳) مواد مورد استفاده.....
۲۹	۳-۳) دستگاههای مورد استفاده.....
۳۰	۴-۳) شرایط دستگاههای مورد استفاده.....
۳۰	۵-۳) سنتز ۳-متیل فنیل فسفر دی کلرید I.....
۳۱	۶-۳) سنتز N-(۳-متیل فنیل) فسفر آمیدو دی کلرید II.....
۳۱	۷-۳) سنتز N-(۴-متیل فنیل) فسفر آمیدو دی کلرید (III).....
۳۲	۸-۳) سنتز N-(۳-متیل فنیل) فسفر آمیدو کلریدیک اسید (۳-متیل فنیل) استر.....
۳۳	۹-۳) سنتز N-(۴-متیل فنیل) فسفر آمیدو کلریدیک اسید (۳-متیل فنیل) استر.....
۳۳	۱۰-۳) سنتز N-N بیس (۴-متیل فنیل) فسفر دی آمیدیک اسید (۳-متیل فنیل) استر.....
۵۸	فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری.....
۵۹	۱-۴) روش سنتز فسفر آمیدو کلریدیک اسید استرها.....
۶۰	۲-۴) بررسی طیفهای H-NMR.....
۶۰	۱-۲-۴) کوپلاز فسفر با پروتونهای با فاصله هفت پیوند (${}^7J_{P-H}$).....
۶۲	۲-۲-۴) بررسی کوپلاز فسفر با پروتونهای با فاصله دو پیوند (${}^2J_{P-N-H}$).....
۶۴	۳-۲-۴) بررسی ناحیه آروماتیک طیفهای ${}^1H-NMR$
۶۴	۳-۴) بررسی طیفهای ${}^{31}P-NMR$

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۶۵	۴-۴) بررسی طیفهای $^{13}\text{C-NMR}$
۶۹	۵-۴) بررسی طیفهای IR.....
۶۹	۴-۵-۱) ویژگیهای عمومی طیفهای IR در ترکیبات فسفرآمید و کلریدیک اسید استرها.....
۶۹	۴-۵-۲) اثر گروههای استخلافی بر روی فرکانس ارتعاشی P=O
۷۰	۴-۵-۳) ارتباط فرکانس ارتعاشی P=O با جایه جایی شیمیایی ^{31}P
۷۱	۴-۶) نتیجه گیری کلی.....
۷۴	فصل پنجم: مراجع.....

فهرست شکلهای

- شکل ۱-۲) ساختار مولکولی PSCL و POCL ۱۳
- شکل ۲-۲) ساختار مولکولی $\text{Ph}_2\text{C}=\text{P}(2,4,6-\text{Me}_3\text{Ph})_2(\text{SiMe}_3)_2$ ۱۳
- شکل ۳-۲) ساختار فضایی ترکیبات نامتقارن سه کوئوردینه فسفر ۱۴
- شکل ۱-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۳-متیل فنیل فسفر دی کلرید (I) ۳۴
- شکل ۲-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب ۳-متیل فنیل فسفر دی کلرید (I) ۳۵
- شکل ۳-۳) طیف $^{31}\text{P-NMR}$ ترکیب ۳-متیل فنیل فسفر دی کلرید (I) ۳۶
- شکل ۴-۳) طیف زیر فرمز ترکیب ۳-متیل فنیل فسفر دی کلرید (I) ۳۷
- شکل ۵-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب N-(۳-متیل فنیل) فسفر آمیدو دی کلرید (II) ۳۸
- شکل ۶-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب N-(۳-متیل فنیل) فسفر آمیدو دی کلرید (II) ۳۹
- شکل ۷-۳) طیف $^{31}\text{P-NMR}$ ترکیب N-(۳-متیل فنیل) فسفر آمیدو دی کلرید (II) ۴۰
- شکل ۸-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب N-(۴-متیل فنیل) فسفر آمیدو دی کلرید (III) ۴۱
- شکل ۹-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب N-(۴-متیل فنیل) فسفر آمیدو دی کلرید (III) ۴۲
- شکل ۱۰-۳) طیف $^{31}\text{P-NMR}$ ترکیب N-(۴-متیل فنیل) فسفر آمیدو دی کلرید (III) ۴۳
- شکل ۱۱-۳) طیف زیر فرمز ترکیب N-(۴-متیل فنیل) فسفر آمیدو دی کلرید (III) ۴۴
- شکل ۱۲-۳) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب N-(۳-متیل فنیل) فسفر آمیدو کلریدیک اسید ۴۵
- شکل ۱۳-۳) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب N-(۳-متیل فنیل) فسفر آمیدو کلریدیک اسید ۴۶
- شکل ۱۴-۳) طیف $^{31}\text{P-NMR}$ ترکیب N-(۳-متیل فنیل) فسفر آمیدو کلریدیک اسید ۴۷
- شکل ۱۵-۳) طیف زیر فرمز ترکیب N-(۳-متیل فنیل) فسفر آمیدو کلریدیک اسید ۴۷

- ۴۸ (۳- متیل فنیل) استر
 شکل ۳-۱۶) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب N - (۴- متیل فنیل) فسفر آمیدو کلریدیک اسید
- ۴۹ (۳- متیل فنیل) استر
 شکل ۳-۱۷) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب N - (۴- متیل فنیل) فسفر آمیدو کلریدیک اسید
- ۵۰ (۳- متیل فنیل) استر
 شکل ۳-۱۸) طیف $^{31}\text{P-NMR}$ ترکیب N - (۴- متیل فنیل) فسفر آمیدو کلریدیک اسید
- ۵۱ (۳- متیل فنیل) استر
 شکل ۳-۱۹) طیف زیر قرمز ترکیب N - (۴- متیل فنیل) فسفر آمیدو کلریدیک اسید
- ۵۲ (۳- متیل فنیل) استر
 شکل ۳-۲۰) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب N و N بیس (۴- متیل فنیل) فسفر آمیدیک اسید
- ۵۳ (۳- متیل فنیل) استر (VI)
 شکل ۳-۲۱) طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب N و N بیس (۴- متیل فنیل) فسفر آمیدیک اسید
- ۵۴ (۳- متیل فنیل) استر (VI)
 شکل ۳-۲۲) طیف $^{31}\text{P-NMR}$ ترکیب N و N بیس (۴- متیل فنیل) فسفر آمیدیک اسید
- ۵۵ (۳- متیل فنیل) استر (VI)
 شکل ۳-۲۳) طیف مادون قرمز ترکیب N و N بیس (۴- متیل فنیل) فسفر آمیدیک اسید
- ۵۶ (۳- متیل فنیل) استر (VI)

فهرست جداول

- جدول ۱-۲) برخی از خصوصیات پیوندی و مولکولی در فسفیدها ۸
- جدول ۲-۲) برخی از خواص فیزیکی $HC \equiv P$ و $Bu - C \equiv P^+$ ۱۰
- جدول ۱-۳) نتایج تجزیه عنصری ترکیبات I، IV، V و VI ۵۷
- جدول ۱-۴) جابه‌جایی شیمیایی گروه‌های متیل ۶۱
- جدول ۲-۴) جابه‌جایی شیمیایی گروه‌های متیل و ثابت کوپلاژ فسفر و متیل ($^7J_{P-H}$) برای
برخی ترکیبات مشابه ۶۲
- جدول ۳-۴) جابه‌جایی شیمیایی گروه‌های (-NArH) و ثابت کوپلاژ فسفر با آنها
($^2J_{P-N-H}$) ۶۳
- جدول ۴-۴) جابه‌جایی شیمیایی NH و ثابت کوپلاژ فسفر با آنها برای برخی ترکیبات
مشابه ۶۳
- جدول ۵-۴) جابه‌جایی شیمیایی ناحیه آروماتیک ^1H-NMR ۶۵
- جدول ۶-۴) جابه‌جایی شیمیایی $^{31}P-NMR$ ۶۵
- جدول ۷-۴) جابه‌جایی شیمیایی ^{13}C و ثابت‌های کوپلاژ آنها بر اساس شکل (۱) ۶۷
- جدول ۸-۴) جابه‌جایی شیمیایی ^{13}C و ثابت‌های کوپلاژ آنها بر اساس شکل (۲) ۶۸
- جدول ۹-۴) نتایج طیف سنجی زیر قرمز ۷۰
- جدول ۱۰-۴) فرکانس کششی $P=O$ در برخی از مولکولهای Y_3PO ۷۱
- جدول ۱۱-۴) ارتباط فرکانس کششی $P=O$ با جابه‌جایی شیمیایی ^{31}P ۷۲

فصل اول

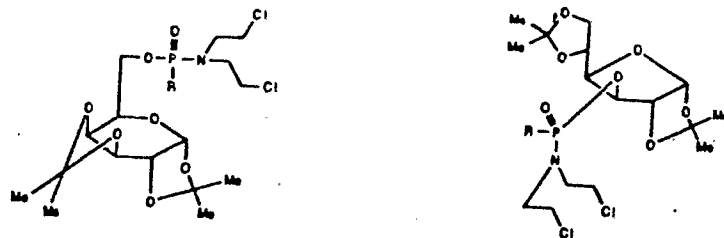
مقدمه و تئوری

۱-۱) مقدمه:

ترکیبات فسفریل شاید بزرگترین گروهی باشند که بتوانند جانشین گروه فسفاتها شوند. این ترکیبات شامل یک اتم اکسیژن و ۳ گروه یک ظرفیتی هستند که به فسفر متصل می‌باشند [۴]. این ترکیبات دارای پیوند P-O (که بسیار قطبی می‌باشد) هستند که همین پیوند بسیار قطبی عامل فعالیت بالای این ترکیبات می‌باشد.

قطبیت بالای پیوند P-O در فسفریلها در طیفهای IR مشاهده شده است که در ناحیه $1300-1200 \text{ cm}^{-1}$ دارای جذب می‌باشند، فرکانس جذبی این ترکیبات به الکترونگاتیوی عناصر متصل به فسفر بستگی دارد، (با افزایش الکترونگاتیوی عناصر فرکانس افزایش می‌یابد) [۴].

ترکیبات آلی فسفر دارای خواص بیوشیمیایی می‌باشند، از این ترکیبها امروزه در علم پزشکی به عنوان داروهای ضد سرطان^(۱) استفاده می‌شود که می‌توان به مولکولهای زیر اشاره کرد [۳۲].



شکل ۱-۱: ساختار دو ترکیب که خاصیت ضد سرطانی در آنها مشاهده شده است.