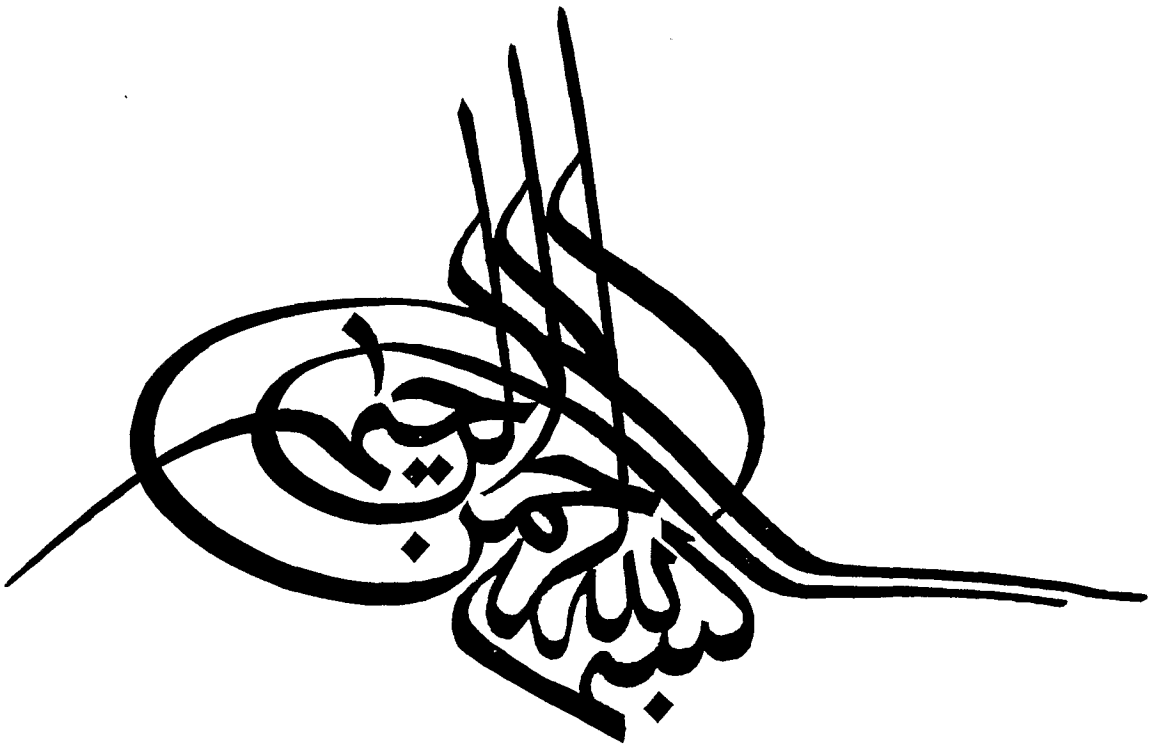
١٥٨٩٢



١٠٣٩٥

دانشکده علوم پایه

پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد

شیمی (معدنی)

عنوان

طراحی و سنتز برخی از ترکیبات جدید فسفرو مطالعات طیفی و ساختاری آنها

نگارش

فرزانه دائی پور

استاد راهنما

دکتر خدایار قلیوند

۱۳۸۷ /۵/ ۲۲

دی ماه ۱۳۸۶

۱۰۲۹۷۵

بسمه تعالی

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

اعضای هیئت داوران نسخهٔ نهایی پایان نامه خانم **فرزانه دائی پور** رشته **شیمی (معدنی)** تحت عنوان:

«طراحی و سنتز برخی از ترکیبات جدید فسفر و مطالعات طیفی و ساختاری آنها» از نظر فرم و محتوا بررسی نموده و آنرا برای اخذ درجهٔ کارشناسی ارشد مورد تائید قرار دادند.

اعضای هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبهٔ علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	دکتر خدایار قلیوند	استاد	
۲- استاد ناظر داخلی	دکتر علی مرسلی	استادیار	
۳- استاد ناظر داخلی	دکتر علیرضا محجوب	استاد	
۴- استاد ناظر خارجی	دکتر مصطفی پورامینی	استاد	
۵- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر علی مرسلی	استادیار	

بسمه تعالی

انشگاه تربیت مدرس
دانشکده علوم پایه

آیین‌نامهٔ چاپ پایان‌نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان‌نامه (رساله)های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش‌آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

مادهٔ ۲ در صفحهٔ سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند

«کتاب حاضر حاصل پایان‌نامهٔ کارشناسی‌ارشد/~~رساله دکتری~~ نگارنده در رشتهٔ شیمی معدنی است که در سال ۱۳۸۶ در دانشکدهٔ علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار~~خانم~~/جناب آقای دکتر خدایار قلیوند ، مشاورهٔ سرکار خانم/جناب آقای دکتر ـــــ و مشاورهٔ سرکار خانم/جناب آقای دکتر ـــــ از آن دفاع شده است.»

مادهٔ ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

مادهٔ ۴- درصورت عدم رعایت مادهٔ ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ‌شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس ، تادیه کند.

مادهٔ ۵- دانشجو تعهد و قبول می‌کند درصورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در مادهٔ ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه‌شدهٔ نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

مادهٔ ۶- اینجانب فرزانه دائی‌پور دانشجوی رشته شیمی معدنی مقطع کارشناسی‌ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می‌شوم.

نام و نام خانوادگی: فرزانه دائی‌پور
تاریخ و امضا: ۸۶/۱۲/۴

دستورالعمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه تربیت‌مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاستهای پژوهشی دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد ذیل را رعایت نمایند:

ماده ۱- حقوق مادی و معنوی پایان‌نامه‌ها/ رساله‌های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هرگونه بهره‌برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آیین‌نامه‌ها و دستورالعملهای مصوب دانشگاه باشد.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی می‌باید به نام دانشگاه بوده و **استاد راهنما** نویسنده **مسئول مقاله** باشند.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشرمی‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و براساس آئین‌نامه‌های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این دستورالعمل در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۱۳۸٤/٤/۲۵ در شورای پژوهشی دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب لازم‌الاجرا است و هرگونه تخلف از مفاد این دستورالعمل از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری خواهد بود.۱۳۸٤/٦/۱۲پ

فرزانه دانایی

شکرخدا که هرچه طلب کردم از خدا برمنتهای مطلب خود کامران شدم

<<حافظ>>

اینک که با یاری الطاف بیکران الهی حاصل کار خویش‌را بـه جامعـهٔ علمـی کـشورتقدیم میدارم،لازم میدانم که از محبت و بذل بی‌شائبهٔ استاد ارجمندم،جناب آقای دکترقلیوند که درتمـامی مراحل انجام این پایان نامه نهایت همکاری را با اینجانب متقبل شدند،تشکر نمـوده وبـرای ایـشان آرزوی توفیق روزافزون نمایم.

و از اساتید محترم آقایان دکتر پورامینی، دکتر محجوب و دکتر مرسـلی کـه منـت نهـاده و پایان نامه اینجانب را مطالعه نمودند، کمال تشکر را دارم.

همچنین از همکاری صمیمانه سرکار خانم دکتر شریعتی نیا و مسئولین محترم آزمایشگاهها آقایان بیژن زاده، حسنی وآهوپای که هر یک به نحوی در انجام این پروژه مرا یـاری رسـانده انـد، تشکر نموده وموفقیت روز افزون ایشان را از خداوند منان خواهـانم. از سـایر دوسـتان عزیـزم در آزمایشگاه دکتر قلیوند که در مواقع نیاز از همفکری آنها بهـره منـد شـده ام، نیـز تقـدیر و تـشکر می کنم.

امیدوارم که آنچه‌درقالب رسالهٔ حاضرارائه میشود،درراه گسترش فرهنگ بهره‌گیری ازدانش شیمی موثر بوده وراهگشای ادامهٔ تحقیقات و بررسی‌های بیشتردرمسیر رفع مشکلات وکاستی‌هـای موجود در صنعت کشور باشد.

فرزانه دایی پور

دی ماه۱۳۸۶

صبحگاهان ایستادم به تماشای افق

مرغکانی همه بابال سفید،می نوشتندبرآن لوح کبود

که قلم های شما ای هنرآموختگان ساقه های پر ماست

پر افتاده ما باعث پرواز شماست

...واین لحظه،لحظه ای است که عمری انتظارهارا به دنبال خود کشیده، انتظاری که از شوروشعف گریه های نوزادی آغاز گشته،در خنده های معصومانه ونشاط رویایی کودکی رشدنموده،از خون دل وسوز درون بالنده شده واکنون یکی از میوه هایش برشاخه های فراوان زندگی به ثمر نشسته است. پدر و مادر عزیزم این لحظه را مدیون شما هستم.

تقدیم به پدرومادرعزیزومهربانم

که وجودشان روشنی بخش حیاتم،کلامشان رهگشای طریقم ومهرشان تسلای وجودم است.آنان که عشق وامیدرادرحاصل سال ها زحمت بی پایان معنی کردند.آموزگارانی که جلوه زیبای مهر محبت ومفهوم بی نظیرعشق ودوستی هستند.

پدر ومادر مهربانم،از ابتدای راه مشوقم بودیدودرپیمودن مسیر یاریم رساندید وسختی هارابه دوش کشیدید تا از رنج من بکاهید.زحماتتان را ازچ مینهم وسپاس می گویم که صبورانه موفقیت مرا به انتظار نشستید.

تقدیم به:

دختر کوچکم کیمیا و همسر خوبم یاور همیشگی وبهترین همفکروتکیه‌گاهم در زندگی،مهندس رامین رمضانی کلهر که با وجودش زندگی برایم معنی یافت وهمراهیش باعث افتخار من است.باشد که همواره با موفقیت به سوی آینده‌ای پر امید گام بر داریم.

تقدیم به:

برادران عزیزم فریبرز و فرزاد که در تمام روزهای شادی وغم ،دست در دست یکدیگر، با هم و برای هم زندگی کرده ایم، از صمیم قلب به آنها عشق می‌ورزم و برایشان آرزوی کامیابی وسعادتی جاودانه دارم.

چکیده

امروزه سنتز و بررسی خواص دارویی ترکیبات فسفر و بخصوص فسفر آمیدها مورد توجه بسیاری از شیمیدانان است به همین جهت در این تحقیق، سنتز و بررسی خواص طیفی ترکیبات فسفر آمید مورد توجه قرار گرفت و از حدواسطی با ساختار $CNCH_2CONHPO(Cl)_2$ برای سنتز ترکیبات جدیدی از خانواده فسفرآمید با فرمول عمومی $CNCH_2CONHPO(R)(R')$ استفاده شده است. از حدواسط نام برده در واکنش با آمین های مختلف نظیر سیکلوهگزیل آمین، سیکلوپنتیل آمین، پارافلوئوروآنیلین، پاراکلروآنیلین، پارابرموآنیلین، پارابوتیل آنیلین، فورفوریل آمین و ۲و۲ دی متیل -۱و۳ پروپیلن دی آمین ترکیبات ذیل سنتز شده و توسط طیف سنجی های IR,^{1}H,^{13}C,^{31}PNMR شناسایی شدند.

2-$CNCH_2CONHPO\ (C_6H_{13}\ N)_2$
3-$CNCH_2CONHPO\ (C_5H_{11}N)_2$
4-$CNCH_2CONHPO\ (4\text{-}NHC_6H_4F)_2$
5-$CNCH_2CONHPO\ (4\text{-}NHC_6H_4Cl)_2$
6-$CNCH_2CONHPO\ (4\text{-}NHC_6H_4Br)_2$
7-$CNCH_2CONHPO\ (4\text{-}NHC_6H_4(CH_2)_3CH_3)_2$
8-$CNCH_2CONHPO\ (NH\ CH_2(C_4H_3O))_2$

9-$CNCH_2CONHPO$ (NH-CH2-C(CH3)2-CH2-NH)
10-$PO\ (C_6H_{11}N)_3$

کلمات کلیدی: فسفر آمید، جابجایی شیمیایی، ثابت جفت شدن، بلور نگاری با پرتو ایکس،IR, MR

فهرست مطالب

عنوان | صفحه

فصل اول: کلیات

۱-۱)مقدمه ۱
۱-۲) تاریخچه ۳
۱-۳) کاربردها ۴
۱-۴) اهداف ۷

فصل دوم: مباحث نظری

۲-۱)ترکیبات فسفر ۹
۲-۲)آزافسفرها ۱۰
۲-۳)بررسی ماهیت پیوند PN در ترکیبات فسفرآمیدیت ۱۱
۲-۴)واکنش های PCl_5 ..... ۱۲
۲-۵)انواع واکنش های PCl_5 ..... ۱۲
۲-۶)بررسی واکنش حد واسط های آمیدی ۱۳
۲-۷)فسفر آمیدها ۱۴
۲-۸)کمپلکس های ترکیبات فسفر با فلزات اصلی و واسطه ۱۴

فصل سوم: مواد و روش ها

۳-۱) حلال ها و مواد شیمیایی مورد استفاده ۱۷
۳-۲) دستگاههای مورد استفاده ۱۹
۳-۳) بررسی روشهای سنتز ترکیبات ۲۰
۳-۳-۱) سنتز N- سیانو استیل فسفرآمیدیک دی کلرید (۱) ۲۱
۳-۳-۲) سنتز N- سیانواستیل N'',N' - بیس (سیکلو هگزیل) فسفریک تری آمید (۲) ۲۲
۳-۳-۳) سنتز N- سیانواستیل N'',N' بیس (سیکلو پنتیل) فسفویک تری آمید (۳) ۲۳
۳-۳-۴) سنتز N- سیا نواستیل N'',N' بیس (۴- فلوئوروفنیل) فسفریک تری آمید (۴) ۲۴
۳-۳-۵) سنتز N- سیانواستیل N'',N' - بیس (۴- کلرو فنیل) فسفریک تری آمید (۵) ۲۵
۳-۳-۶) سنتز N- سیانواستیل N'',N' - بیس (۴- برموفنیل) فسفریک تری آمید (۶) ۲۶
۳-۳-۷) سنتز N- سیانواستیل N'',N' - بیس (۴- بوتیل فنیل) فسفریک تری آمید (۷) ۲۷

۳-۳-۸) سنتز N- سیانواستیل N'',N' بیس (فورفویل) فسفریک تری آمید (۸)..... ۲۸
۳-۳-۹) سنتز ۵و ۵ دی متیل -۲- (N-سیانواستیل)- ۱, ۲,۳- دی آزا فسفورنیان -۲- اکسید (۹).. ۲۹
۳-۳-۱۰) سنتز تریس(N-سیکلوهگزیل)- فسفریک تری آمید (۱۰)..... ۳۰

فصل چهارم:بحث و نتیجه گیری

۴-۱) روش عمومی سنتز ترکیبات..... ۶۵
۴-۲) بررسی طیف های مادون قرمز..... ۶۶
۴-۳) بررسی طیف های ^{1}H-NMR..... ۶۸
۴-۴) بررسی طیف های ^{13}C-NMR..... ۷۱
۴-۵) بررسی طیف های ^{13}P-NMR..... ۷۴
۴-۶) بررسی ساختار بلوری ترکیب ۸..... ۷۵
نتیجه گیری کلی..... ۸۴
مراجع..... ۸۶

فهرست جدول ها

جدول (۲-۱) ترکیبات آزا فسفر ۱۱

جدول (۳-۱) حلال ها و مواد شیمیایی ۱۷

جدول (۳-۲) دستگاه ها ۱۹

جدول(٤-۱) ترکیبات سنتز شده ٦٦

جدول (٤-۲) داده های حاصل از IR ٦٧

جدول (٤-۳) جابجایی های شیمیایی طیف ^{1}HNMR ٦٨

جدول (٤-٤) ثابت های کوپلاژ مشاهده شده در ^{1}H NMR ۷۰

جدول (٤-٥) جابجایی های شیمیایی در ^{13}CNMR ۷۲

جدول (٤-٦) ثابت های کوپلاژ طیف ^{13}CNMR ۷٤

جدول (٤-۷) جابجایی های شیمیایی ^{31}P NMR ۷٥

جدول (٤-۸) داده های بلور نگاری ترکیب ۸ ..... ۷۷

جدول (٤-۹) طول پیوند و زوایای ترکیب ۸ ..... ۷۸

جدول (٤-۱۰) زوایای پیچشی ترکیب ۸ ..... ۷۹

جدول (٤-۱۱) طول و زاویه پیوند هیدوژنی ترکیب ۸ ..... ۸۱

فهرست شکل ها

شکل(۳-۱) طیف $^{31}P\{^{1}H\}$NMR ترکیب (۱) ۳۲

شکل(۳-۲) طیف ^{1}H NMR ترکیب (۱) ۳۲

شکل (۳-۳) طیف ^{13}CNMR ترکیب(۱) ۳۳

شکل(۳-٤) طیف های باز شده ^{13}CNMR ترکیب (۱)..... ۳۳

شکل(۳-٥) طیف IR ترکیب (۱)..... ۳٤

شکل(۳-٦) طیف $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR ترکیب (۲) ۳٥

شکل(۳-۷) طیف ^{31}P NMR ترکیب (۲)..... ۳٥

شکل(۳-۸) طیف $^{1}H\{^{31}P\}$ NMR ترکیب(۲) ۳٦

شکل(۳-۹) طیف ^{1}H NMR ترکیب (۲) ۳٦

شکل(۳-۱۰) طیف ^{13}C NMR ترکیب(۲) ۳۷

شکل(۳-۱۱) طیف IR ترکیب (۲) ۳۷

شکل(۳-۱۲) طیف $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR ترکیب (۳) ۳۸

شکل(۳-۱۳) طیف ^{31}P NMR ترکیب (۳) ۳۸

شکل(۳-۱٤) طیف ^{1}HNMR ترکیب (۳) ۳۹

شکل(۳-۱٥)طیف $^{1}H\{^{31}P\}$NMR ترکیب(۳) ۳۹

شکل(۳-۱٦) طیف ^{13}C NMR ترکیب (۳) ٤۰

شکل(۳-۱۷) طیف IR ترکیب (۳) ٤۰

شکل(۳-۱۸) طیف $^{31}P\{^{1}H\}$NMR ترکیب (٤) ٤۱

شکل(۳-۱۹) طیف ^{31}P NMR ترکیب (٤) ٤۱

شکل(۳-۲۰) طیف ^{1}H NMR ترکیب (٤) ٤۲

شکل(۳-۲۱)طیف $^{1}H\{^{31}P\}$NMR ترکیب (٤) ٤۲

شکل(۳-۲۲) طیف ^{13}C NMR ترکیب (٤) ٤۳

شکل(۳-۲۳) طیف IR ترکیب (٤) ٤۳

شکل(۳-۲٤) طیف $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR ترکیب(٥) ٤٤

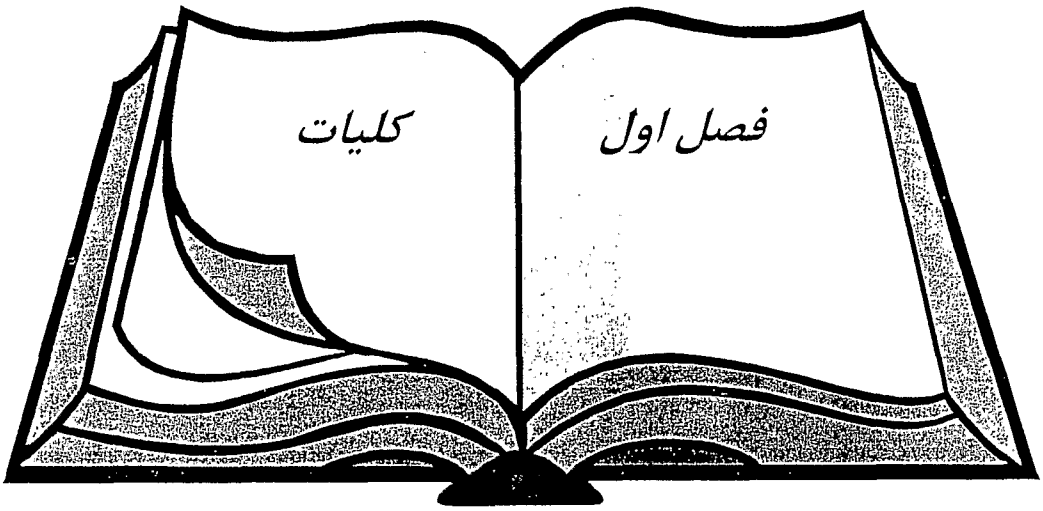
شکل(۳-۲٥) طیف ^{31}P NMR ترکیب(٥) ٤٤

شکل(۳-۲٦) طیف ^{1}H NMR ترکیب (٥) ٤٥

شکل(۳-۲۷) طیف $^{1}H\{^{31}P\}$ NMR ترکیب(٥)..... ٤٥

شکل(۳-۲۸) طیف ^{13}C NMR ترکیب (۵)..... ٤٦
شکل(۳-۲۹) طیف IR ترکیب(۵) ٤٦
شکل(۳-۳۰) طیف ^{31}P {^{1}H} NMR ترکیب (٦) ٤٧
شکل(۳-۳۱) طیف ^{31}P NMR ترکیب (٦) ٤٧
شکل(۳-۳۲) طیف ^{1}H NMR ترکیب (٦) ٤٨
شکل(۳-۳۳) طیف ^{31}P} NMR{ ترکیب (٦)..... ٤٨
شکل(۳-۳٤) طیف ^{1}H ^{13}C NMR ترکیب (٦) ٤٩
شکل (۳-۳۵)طیف IR ترکیب (٦) ٤٩
شکل(۳-۳٦) طیف ^{31}P {H} NMR ترکیب (۷) ۵۰
شکل(۳-۳۷) طیف ^{31}P NMR ترکیب (۷) ۵۰
شکل(۳-۳۸) طیف ^{1}H NMR ترکیب (۷) ۵۱
شکل(۳-۳۹) طیف ^{31}P} NMR{ ^{1}H ترکیب (۷)..... ۵۱
شکل(۳-٤۰) طیف ^{13}C NMR ترکیب (۷) ۵۲
شکل(۳-٤۱) طیف IR ترکیب (۷) ۵۲
شکل(۳-٤۲) طیف ^{31}P {^{1}H} NMR ترکیب (۸) ۵۳
شکل(۳-٤۳) طیف ^{31}P NMR ترکیب (۸) ۵۳
شکل(۳-٤٤) طیف ^{1}H NMR ترکیب(۸) ۵٤
شکل(۳-٤۵) طیف ^{1}H{P}NMR ترکیب (۸) ۵٤
شکل(۳-٤٦) طیف ^{13}C NMR ترکیب (۸) ۵۵
شکل(۳-٤۷) طیف IR ترکیب (۸) ۵۵
شکل(۳-٤۸) طیف ^{31}P{^{1}H} NMR ترکیب (۹) ۵٦
شکل(۳-٤۹) طیف ^{31}P NMR ترکیب (۹) ۵٦
شکل(۳-۵۰) طیف ^{1}H NMR کمپلکس (۹) ۵۷
شکل(۳-۵۱) طیف ^{31}P} NMR{ ^{1}H ترکیب(۹) ۵۷
شکل(۳-۵۲) طیف ^{13}CNMR ترکیب (۹)..... ۵۸
شکل(۳-۵۳) طیف IR ترکیب(۹)..... ۵۸
شکل(۳-۵٤) طیف ^{31}P{^{1}H}NMR ترکیب (۱۰) ۵۹
شکل(۳-۵۵) طیف ^{31}PNMR ترکیب (۱۰) ۵۹

شکل(۳-۵۶) طیف ^{1}H NMR ترکیب (۱۰) ۶۰
شکل(۳-۵۷) طیف $^{1}H\{^{31}P\}$ NMR ترکیب (۱۰) ۶۰
شکل(۳-۵۸) طیف ^{13}CNMR ترکیب (۱۰) ۶۱
شکل(۳-۵۹) طیف IR ترکیب (۱۰) ۶۱
شکل(٤-۱) ساختار مولکولی ترکیب ۸..... ۸۱
شکل (٤-۲) شمایی از پیوند هیدروژنی ترکیب ۸..... ۸۲
شکل (٤-۳) انباشتگی سلول واحد ترکیب ۸..... ۸۲
شکل (٤-٤) شمایی از پلیمر زنجیری یک بعدی ترکیب ۸..... ۸۳


فصل اول
کلیات

فصل اول

کلیات

۱-۱)مقدمه

ترکیبات شامل پیوندP-N و P-O خانواده مهمی از ترکیبات معدنی را تشکیل می دهند، از این دسته، آمیدها و استرهای فسفر به دلیل کاربردهای دارویی، تهیه گازهای اعصاب و حشره کش ها وفسفات ها به جهت استفاده در مصارف صنعتی به ویژه در فرایند استخراج کاتیون های فلزی اهمیت ویژه ای دارند [۱-۳]. مکانیسم عمل آمید ها و استر های فسفر در محیط بیولوژیکی شامل بر همکنش آن ها با گروه هیدروکسی سرین[1] در مرکز فعال آنزیم[2] استیل کولین استراز[3] می باشد که منجر به غیر فعال شدن این آنزیم ضروری می شود. به علاوه این ترکیبات ونیز لیگاند های[4] دهنده اکسیژن در واکنش با یون های فلزی عمل کرده و مطالعه واکنش کمپلکس[5] شدن آن ها با کاتیون های فلزی سخت [۴] مورد توجه شیمی دانان می باشد.دسته ای از تری آمید های فسفر با فرمول عمومی $RC(O)NHP(O)(R')_2$ مورد مطالعه قرار گرفت.این ترکیبات از واکنش$RC(O)NHP(O)(Cl)_2$ با آمین ها تهیه می گردند. نارولا[6] و همکارانش در سال ۱۹۹۹ ساختار ترکیب$CF_3C(O)NHP(O)(Cl)_2$ را گزارش داده [۵] و مطالعاتی بر

[1] Serine
[2] Enzyme
[3] Acetylcholine esterase
[4] Ligands
[5] Complex
[6] Narula

روی ولتامتری[1] چرخه ای این ترکیب انجام دادند. کار عمده ای که تاکنون در زمینه این نوع از تری آمید های فسفر انجام شده مربوط به مطالعا ت امیر خانوف می باشد که از این ترکیبات به عنوان لیگاند هـای O- دهنده یا O,O´- دهنده در واکنش با کاتیون های سخت استفاده کرد[۶]. او و همکـارانش ترکیبـاتی نظیر دی مورفولیدو-N-تری کلـرو اسـتیل فـسفوریل آمیـد، $CCl_3C(O)NHP(O)[N(CH_2CH_2)_2O]_2$ و نمـــک ســـدیم آن [۷] بـــیس(N,N´-مورفولیـــدو)-[(N"- مورفولیـــدو)-کربوکـــسامید] فـــسفات $[O(CH_2CH_2)NC(O)NHP(O)[N(CH_2CH_2)O]_2$ [۸]، N,Ń- تتـــرا متیـــل -N"-ρ-کلـــرو بنزوئیـــل فسفوریل تری آمید، N,Ń- تترا متیل -N"-o-فلوئورو بنزوئیل فسفریل تری آمید[۹]، N,Ń- تترا متیـل -N"-بنزوئیل فسفریل تری آمید و دی مورفولیدو-N-بنزوئیل فـسفریل تـری آمیـد [۱۰] را تهیـه نمودنـد (لازم به توضیح است که نام گذاری ترکیبات بر اساس آنچه که در مقالات بود آورده شد) هر چند امیـر خانوف[2] و همکارانش مطالعات جالبی را بر روی کمـپلکس شـدن ایـن دسـته از ترکیبـات [۱۱-۱۳] و بررسی طیف های الکترونی آنها انجام داده اند، مطالعات چندانی بر روی مباحث مربوط به NMR چنین ترکیبـــاتی در مراجـــع موجـــود نیـــست. در ایـــن پژوهش از فـــسفر آمیـــدیت هـــایی بـــا فرمـــول $RC(O)NHP(O)(R´)_2$ استفاده شد با این تفاوت که در آن R=CN است و سعی بر آن است کـه اثـر آن بر جابجایی های شیمیایی فسفر در طیف های NMR و فرکانس های کششی در طیـف هـای IR مـورد بررسی قرار گیرد.بیش از یک قرن است که از سنتز تریس (آلکیل یا آریـل آمیـدو) ارتـو فـسفات هـا بـا فرمول عمومی $OP[N(H)R]_3$ می گذرد. در این تحقیق از این روش جهت سـنتز مولکـولی بـا فرمـول $OP[N(H)(C6H11)]_3$ استفاده شد و این نمونه جالبی برای مقایسه جابجایی هـای شـیمیایی فـسفر بـا مولکول $CNCH_2C(O)NHP(O)(NHC_6H_{11})_2$ است.

[1] Voltametry
[2] Amirkhanov

۱-۲) تاریخچه:

اولین بار گرهارت[1] در سال ۱۸۳۸،واکنش بین پنتا کلرید فسفر و کربوکسیل آمیدها را انجام داد[۱۴]. سی و پنج سال بعد این واکنش توسط والاش[2] تکرار شد.وی پیشنهاد کرد که در طی این واکنش، ابتدا یک دی کلرو آمین (I)و اکسی کلرید فسفر تشکیل می شود.سپس دی کلرو آمین با از دست دادن HCl تبدیل به کلرید ایمیدوییل (II)می شود، که از آن واکنش با $POCl_3$ ترکیب (III) ایجاد می شود[۱۵].

$$RCONH_2+PCl_5 \longrightarrow RCCl_2NH_2\ (I) + POCl_3 \longrightarrow RCCl{:}\ NH\ (II) + HCl$$
$$(II) + POCl_3 \longrightarrow RCCl{:}\ NPOCl_2\ (III) + HCl$$

پس از والاش دو دانشمند دیگر به نامهای تیترلی[3] و ورال[4] واکنش بین بنزآمید و پنتا کلرید فسفر را مطالعه کرده ویک محصول از واکنش را با عنوان N-بنزوییل فسفر آمیدیک دی کلرید شناسایی کردند.از آنجایی که این محصول شامل دو اتم اکسیژن بود،احتمال دادند که این ترکیب از واکنش آب روی یک حدواسط ناپایدار صورت گرفته باشد[۱۶].

$$PhCONH_2 + PCl_5 \longrightarrow PhCCl_2NH_2 + POCl_3 \longrightarrow PhCCl_2NHPOCl_2 + HCl$$
$$PhCCl{:}\ NPOCl_2+H_2O \longrightarrow PhC(OH){:}NPOCl_2 \longrightarrow PhCONHPOCl_2$$

میکائیلیس[5] و همکارانش از دانشگاه روستوک[6] آلمان در سالهای ۱۹۱۶-۱۸۷۴ از پیشگامان اصلی پیشرفت شیمی ارگانوفسفر بودند. کرسانوف[7] در سال ۱۹۵۴ کار دانشمندان قبلی خود را ادامه داد و در سال ۱۹۵۶ توانست از واکنش PCl_5 با تری کلرو استامید ترکیب $CCl_3C(O)NHP(O)(R)_2$ را تهیه کند[۱۷]. همچنین او در سال ۱۹۶۱ توانست ترکیبات مختلفی از فسفر آمیدهاتهیه کند که در آنها یکی از استخلافات فسفر، گروه نوکلئوفیل بنز آمید و تری کلرو استامید بود [۱۸].

---

[1] Gerhardt
[2] Wallach
[3] Titherley
[4] Worral
[5] Michaelis
[6] Rostok
[7] Kirsanov

۱-۳) کاربردها:

پس از جنگ جهانی دوم جنبه های کاربردی شیمی ترکیبات فسفر بیشتر مورد توجه قرار گرفت، به نحوی که حشره کشهای قوی شامل اسیدهای فسفر و اسید استرهای فسفر ساخته شد و تا سال ۱۹۷۰ صد هزار ترکیب فسفر شناخته و بیش از هزاران ترکیب دیگر تا به امروز سنتز شد. در ضمن این سالها، فعالیت های تحقیقی در این زمینه کاهش پیدا نکرد و بسیاری از کاربردهای دیگر ترکیبات فسفر کشف شد که برخی از آنها در اینجا به صورت خلاصه ذکر شده است:

۱- در شیمی کشاورزی شامل حشره کشها، علف کش ها و کودهای شیمیایی

۲- در شیمی دارویی به عنوان عامل ضد سرطان، ضد باکتری و عاملی برای معالجه مرگ استخوان و پمادهای چشمی

۳- استفاده از ترکیبات فسفر سه استخلافی در فرایندهای صنعتی بعنوان سیستم کاتالیزوری (اکسو هیدروفرومیلاسیون و هیدروژناسیون الفین)

۴- سنتزهای کاملاً متقارن با استفاده از کمپلکسهای فعال نوری فسفر

۵- در ساخت وسایل پیش ساخته پلاستیکی

۶- عامل پایدار کننده وفرم دهنده در صنعت پلاستیک

۷- استخراج انتخاب نمک فلزات بویژه اورانیوم از سنگ معدن

۸- عامل ممانعت کننده از فساد تدریجی

۹- در ساخت نرم کننده ها و ترکیبات ضد اکسایش

۱۰- مواد آرایشی و بهداشتی از قبیل، پاک کننده ها، شوینده ها، خمیر دندان و نرم کننده

۱۱- گازهای اعصاب

۱۲- کبریت سازی