



دانشکده علوم پایه

ارائه شده جهت اخذ درجه‌ی دکتری در رشته‌ی شیمی معدنی

عنوان

سنتز، شناسایی طیفی و بررسی ساختاری ترکیبات جدید فسفریک تری آمید با فرمول $(4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{C(O)NH)P(O)(NR}^1\text{R}^2)_2$ و $(\text{C}_6\text{F}_5\text{C(O)NH)P(O)(NR}^1\text{R}^2)_2$ و تهیه کمپلکس جدید $\text{Fe(NO}_3)_3(\text{P(O)(NH(C}_6\text{H}_{11})_3)_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ، آنالیز آماری پارامترهای هندسه مولکول ها با استفاده از داده های ثبت شده در پایگاه ساختاری کمبریج

نگارش:

مهناز رستمی چایجان

استاد راهنما:

دکتر مهرداد پورایوبی

اساتید مشاور:

دکتر علیرضا سلیمی

دکتر محمد ایزدیار

چکیده

در این پژوهش ۱۰ ترکیب جدید از خانواده N-کربونیل فسفریک تری آمید با فرمول عمومی $[XC(O)NH]P(O)Y_2$ ($C_6F_5 = X$ و $C_3H_{10}N_2 = Y_2$ یا (۱) $C_4H_{10}N = Y$ یا (۲) $C_7H_{15}N$ ، (۳) $C_8H_{17}N$ ، (۴) $C_8H_{11}N$ ، (۵) $C_{14}H_{15}N$ و (۶) C_4H_9NO یا (۷) $4-NO_2-C_6H_4 = X$ و $C_{14}H_{15}N = Y$ یا (۸) C_3H_7N ، (۹) و (۱۰) سنتز شد. علاوه بر این $(C_6H_{11}NH)_3PO$ به عنوان لیگاند دهنده اکسیژن در واکنش با کاتیون آهن (III) برای تهیه کمپلکس جدید $Fe(NO_3)_3(P(O)(NH(C_6H_{11}))_3).2CH_3COCH_3$ استفاده شد. ترکیبات تهیه شده در این پژوهش توسط بلورنگاری با پرتو ایکس، طیف سنجی های IR، 1H NMR، ^{13}C NMR، ^{31}P NMR و ^{19}F NMR مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج به دست آمده از بررسی های طیفی و ساختاری از قرار زیر می باشد:

۱- برهم کنش های π ... lone pair، $C=O \dots \pi$ و $P=O \dots \pi$ برای نخستین بار بر روی N-کربونیل فسفریک تری آمیدهای شامل ساختارهای جدید و ساختارهای هم خانواده ثبت شده در پایگاه ساختاری کمبریج (CSD) مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این جهت گیری گروه $C=O$ نسبت به حلقه آروماتیک مورد بررسی قرار گرفت. هشت ساختار دارای برهم کنش $C=O \dots \pi$ بودند، جهت گیری گروه کربونیل در دو ساختار نسبت به حلقه آروماتیک مستقیم می باشد. اکسیژن گروه کربونیل در پنج ساختار دارای جهت گیری زاویه دار و در یک ساختار جهت گیری اکسیژن گروه کربونیل نسبت به حلقه آروماتیک مستقیم می باشد. پنجاه ساختار N-کربونیل فسفریک تری آمید دارای برهم کنش $P=O \dots \pi$ می باشد. پیوندهای هیدروژنی $C-H \dots F$ ، $C=O \dots H-N$ ، $P=O \dots H-N$ و برهم کنش های $C-H \dots \pi$ در ترکیبات فسفریک تری آمید های جدید مورد بحث و بررسی قرار گرفت. مقایسه پیوند هیدروژنی $N-H \dots O=P$ در ساختارهای جدید و فسفریک تری آمید های هم خانواده دارای قطعه $C(O)NHP(O)$ در پایگاه داده های ساختاری کمبریج نشان داد که فاصله پیوندی $N \dots O$ در ترکیبات ۳، ۴ و ۶ (محدوده ی $2.70 \text{ \AA}$ تا $2.75 \text{ \AA}$) در ناحیه کوتاه-ترین فاصله $N \dots O$ قرار دارد (حدود ۵٪ از کل داده ها). این مساله به اثر الکترونی ایجاد شده به وسیله گروه

الکترون کشنده C_6F_5 بر می گردد. این ویژگی الکترونی هم‌چنین منجر به کاهش طول پیوند $C=O$ می شود. علاوه بر این اتم هیدروژن در $C_6F_5C(O)NHP(O)$ در مقایسه با ترکیبات هم‌خانواده شامل $C_6H_5C(O)NHP(O)$ دارای ویژگی اسیدی نسبتاً بالا بوده و مناسب برای تشکیل پیوند هیدروژنی به نسبت قوی می‌باشد.

۲- در ساختار بلوری ترکیب (۱)، گروه کربونیل در تشکیل پیوند هیدروژنی شرکت نکرده در حالی که گروه فسفریل به عنوان پذیرنده دوگانه پیوند هیدروژنی عمل می نماید. این امر منجر به الگوی پیوند هیدروژنی جدید، شامل موتیف‌های حلقوی $R_3^2(10)$ ، که تاکنون در هیچ یک از فسفریک‌تری‌آمیدهای دارای $C(O)NHP(O)$ مشاهده نشده است.

۳- زوایای پیوندی اتم نیتروژن در فسفریک‌تری‌آمیدهای $P(O)[NR^1R^2][NR^3R^4][NR^5R^6]$ بررسی و با فسفریک‌تری‌آمیدهای $RC(O)NHP(O)[NR^1R^2]_2$ مقایسه شد. بررسی نشان داد که اتم نیتروژن در گروه NR^nR^{n+1} در ترکیبات فسفریک‌تری‌آمید اول اتم نیتروژن تمایل بیشتری به محیط هر می دارند.

۴- ارتباط بین جابه‌جایی شیمیایی ^{31}P و توانایی الکترون دهنده‌گی گروه‌های متصل به فسفر مورد مطالعه قرار گرفت.

کلمات کلیدی: برهم‌کنش $C=O \dots \pi$ ، فسفریک تری آمید، الگوهای پیوند هیدروژنی، مطالعات طیف سنجی

فهرست مطالب

عنوان

صفحه

۱-۱- مقدمه.....	۲
۱-۲-۱- N- کربونیل فسفریک تری آمید.....	۷
۱-۳- ترکیبات فسفر- فلز.....	۹
۱-۴- واکنش های پنتا کلرید فسفر.....	۱۰
۱-۵- روش های شناسایی فسفر آمیدها.....	۱۲
۱-۵-۱- طیف سنجی زیر قرمز.....	۱۲
۱-۵-۲- طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته.....	۱۳
۱-۵-۲-۱- مکان شیمیایی ^{31}P در ^{31}P NMR.....	۱۳
۱-۵-۲-۲- ثابت های جفت شدن فسفر با هیدروژن و کربن.....	۱۴
۱-۵-۲-۳- ثابت جفت شدن فسفر-فسفر.....	۱۵
۱-۵-۲-۴- ثابت جفت شدن فسفر-فلوئور.....	۱۵
۱-۵-۲-۵- عوامل موثر در جابه جایی شیمیایی اتم فسفر.....	۱۶
۱-۶- مطالعات بلور نگاری.....	۱۷
۱-۷- آنالیز سطح هرشفیلد.....	۱۷
۱-۸- اهداف.....	۱۸
۱-۲- مواد مورد استفاده.....	۲۱
۲-۲- دستگاه های مورد استفاده.....	۲۲
۲-۳- تهیه ی مواد اولیه.....	۲۳
۲-۴- تهیه ترکیبات.....	۲۴
۲-۴-۱- ۱-۲، ۳، ۴، ۵، ۶- پنتا فلوئورو بنز آمید- ۱، ۳، ۲- دی آزا فسفرینان - ۲- اکسید (۱).....	۲۴
۲-۴-۲- N- (۲، ۳، ۴، ۵، ۶- پنتا فلوئورو بنزوئیل)- N'، N''- بیس (t- بوتیل) فسفریک تری آمید (۲).....	۲۴
۲-۴-۳- N- (۲، ۳، ۴، ۵، ۶- پنتا فلوئورو بنزوئیل)- N'، N''- دی سیکلو هگزیل - N'، N''- دی متیل فسفریک تری- آمید (۳).....	۲۵

۲-۴-۴-N - پنتا فلوئورو بنزوئیل) -N',N'' - دی سیکلوهگزیل -N',N'' - دی اتیل فسفریک تری- آمید (۴)..... ۲۶	۲-۴-۵-N - پنتا فلوئورو بنزوئیل) -N',N'' - دی بنزیل -N'',N' - دی متیل فسفریک تری آمید (۵)..... ۲۷
۲-۴-۶-N - پنتا فلوئورو بنزوئیل) -N'',N'',N',N' - تترا بنزیل فسفریک تری آمید (۶)..... ۲۷	۲-۴-۷-N - پنتا فلوئورو بنزوئیل) -N'',N' - بیس (مورفولین) فسفریک تری آمید (۷)..... ۲۸
۲-۴-۸-N - نیترو بنزوئیل) -N'',N'',N',N' - تترا بنزیل فسفریک تری آمید (۸)..... ۲۹	۲-۴-۹-N - نیترو بنزوئیل) -N' - بیس (آلیل آمین) فسفریک تری آمید (۹)..... ۲۹
۲-۴-۱۰-N - نیترو بنزوئیل) -N'',N' - بیس (۳- متیل بنزیل) فسفریک تری آمید (۱۰)..... ۳۰	۲-۴-۱۱ - تهیه ترکیب $[\text{Fe}(\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})_3)_3(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ (۱۱)..... ۳۰
۳-۱- بررسی طیفی ترکیبات فسفریک تری آمید..... ۶۰	۳-۱-۱- بررسی طیف IR..... ۶۰
۳-۱-۲- بررسی طیف NMR..... ۶۱	۳-۱-۲-۱- پنتا فلوئورو بنز آمید - ۱، ۳، ۲- دی آزا فسفرینان - ۲- اکسید..... ۶۱
۳-۱-۲-۲-N - پنتا فلوئورو بنزوئیل) -N'',N' - بیس (t- بوتیل) فسفریک تری آمید (۲)..... ۶۲	۳-۱-۲-۳-N - پنتا فلوئورو بنزوئیل) -N'',N' - دی سیکلوهگزیل -N'',N' - دی متیل فسفریک تری آمید (۳)..... ۶۳
۳-۱-۲-۴-N - پنتا فلوئورو بنزوئیل) -N'',N' - دی سیکلوهگزیل -N'',N' - دی اتیل فسفریک تری آمید (۴)..... ۶۵	۳-۱-۲-۵-N - پنتا فلوئورو بنزوئیل) -N'',N' - دی بنزیل -N'',N' - دی متیل فسفریک تری آمید (۵)..... ۶۵
۳-۱-۲-۶-N - پنتا فلوئورو بنزوئیل) -N'',N'',N',N' - تترا بنزیل فسفریک تری آمید (۶)..... ۶۶	۳-۱-۲-۷-N - پنتا فلوئورو بنزوئیل) -N'',N' - بیس (مورفولین) فسفریک تری آمید (۷)..... ۶۷
۳-۱-۲-۸-N - نیترو بنزوئیل) -N'',N' - بیس (۳- متیل فنیل) فسفریک تری آمید (۱۰)..... ۶۸	۴-۱- بررسی ساختار بلوری ترکیب های تهیه شده..... ۷۱
۴-۱-۱- بررسی ساختار بلوری ۲، ۳، ۴، ۵، ۶- پنتا فلوئورو بنز آمید - ۱، ۳، ۲- دی آزا فسفرینان - ۲- اکسید (۱) ۷۱	

۴-۱-۲- بررسی ساختار بلوری N- (۲,۳,۴,۵,۶ پنتا فلوئورو بنزوئیل)-N', N''- بیس (t- بوتیل) فسفریک تری آمید (۲).....	۷۳
۴-۱-۳- بررسی ساختار بلوری N- (۲,۳,۴,۵,۶ پنتا فلوئورو بنزوئیل)-N', N''- دی سیکلو هگزیل-N', N''- دی متیل فسفریک تری آمید (۳).....	۷۶
۴-۱-۴- بررسی ساختار بلوری N- (۲,۳,۴,۵,۶ پنتا فلوئورو بنزوئیل)-N', N''- دی سیکلو هگزیل-N', N''- دی اتیل فسفریک تری آمید (۴).....	۷۸
۴-۱-۵- بررسی ساختار بلوری N- (۲,۳,۴,۵,۶ پنتا فلوئورو بنزوئیل)-N', N''- دی بنزیل-N', N''- دی متیل فسفریک تری آمید (۵).....	۸۲
۴-۱-۶- بررسی ساختار بلوری N- (۲,۳,۴,۵,۶ پنتا فلوئورو بنزوئیل)-N', N'', N'', N''- تترا بنزیل فسفریک تری آمید (۶).....	۸۵
فسفریک تری آمید (۷).....	۸۷
۴-۱-۸- بررسی ساختار بلوری ترکیب N- (۴- نیترو بنزوئیل)-N', N'', N'', N''- تترا بنزیل فسفریک تری آمید (۸).....	۹۰
۴-۱-۹- بررسی ساختار بلوری N- (۴- نیترو بنزوئیل)-N', N''- بیس (آلیل) فسفریک تری آمید (۹).....	۹۲
۴-۱-۱۰- بررسی ساختار بلوری ترکیب N- (۴- نیترو بنزوئیل)-N', N''- بیس (۳- متیل فنیل) فسفریک تری آمید (۱۰).....	۹۵
۴-۱-۱۱- بررسی ساختار بلوری $[\text{Fe}(\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})_3)_3(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2$ (۱۱).....	۹۸
۵-۱- بررسی برهمکنش های غیر کووالانس $\text{C}=\text{O} \dots \pi$ و $\text{P}=\text{O} \dots \pi$ در ترکیب های فسفریک تری آمید.....	۱۰۲
۵-۲- بررسی طول پیوند $\text{C}=\text{O}$ در ترکیبات فسفریک تری آمید با ساختار $\text{RC}(\text{O})\text{NMP}(\text{O})[\text{NR}^1\text{R}^2]_2$	۱۰۴
۵-۳- بررسی هندسه ی اتم نیتروژن در ترکیب های با قطعه $[\text{N}]_3\text{PO}$	۱۰۶
۵-۴- بررسی طیف های ^{31}P NMR.....	۱۰۸
References.....	۱۱۴

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۲۳	شکل ۲-۱: شمای واکنش تهیه ترکیباتی از خانواده کربونیل آمیدو فسفات‌ها
۳۱	شکل ۲-۲: فرمول گسترده ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(NH)_2C_3H_6$
۳۲	شکل ۲-۳: طیف IR ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(NH)_2C_3H_6$
۳۲	شکل ۲-۴: طیف ^{31}P NMR ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(NH)_2C_3H_6$
۳۳	شکل ۲-۵: طیف 1H NMR ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(NH)_2C_3H_6$
۳۳	شکل ۲-۶: طیف ^{13}C NMR ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(NH)_2C_3H_6$
۳۴	شکل ۲-۷: طیف ^{19}F NMR ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(NH)_2C_3H_6$
۳۴	شکل ۲-۸: فرمول گسترده ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(NHC(CH_3)_3)_2$
۳۵	شکل ۲-۹: طیف IR ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(NHC(CH_3)_3)_2$
۳۵	شکل ۲-۱۰: طیف ^{31}P NMR ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(NHC(CH_3)_3)_2$
۳۶	شکل ۲-۱۱: طیف 1H NMR ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(NHC(CH_3)_3)_2$
۳۶	شکل ۲-۱۲: طیف ^{13}C NMR ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(NHC(CH_3)_3)_2$
۳۷	شکل ۲-۱۳: طیف ^{19}F NMR ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(NHC(CH_3)_3)_2$
۳۷	شکل ۲-۱۴: فرمول گسترده ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(N(CH_3)(C_6H_{11}))_2$
۳۸	شکل ۲-۱۵: طیف IR ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(NCH_3(C_6H_{11}))_2$
۳۸	شکل ۲-۱۶: طیف ^{31}P NMR ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(N(CH_3)(C_6H_{11}))_2$
۳۹	شکل ۲-۱۷: طیف 1H NMR ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(N(CH_3)(C_6H_{11}))_2$
۳۹	شکل ۲-۱۸: طیف ^{13}C NMR ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(N(CH_3)(C_6H_{11}))_2$
۴۰	شکل ۲-۱۹: طیف ^{19}F NMR ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(N(CH_3)(C_6H_{11}))_2$
۴۰	شکل ۲-۲۰: فرمول گسترده ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(N(C_2H_5)(C_6H_{11}))_2$
۴۱	شکل ۲-۲۱: طیف IR ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(NC_2H_5(C_6H_{11}))_2$
۴۱	شکل ۲-۲۲: طیف 1HNMR ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(N(C_2H_5)(C_6H_{11}))_2$
۴۲	شکل ۲-۲۳: طیف $^{13}CNMR$ ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(N(C_2H_5)(C_6H_{11}))_2$
۴۲	شکل ۲-۲۴: طیف $^{19}FNMR$ ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(N(C_2H_5)(C_6H_{11}))_2$
۴۳	شکل ۲-۲۵: طیف $^{31}PNMR$ ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(N(C_2H_5)(C_6H_{11}))_2$
۴۳	شکل ۲-۲۶: فرمول گسترده ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(N(CH_3)(CH_2C_6H_5))_2$
۴۴	شکل ۲-۲۷: طیف IR ترکیب $C_6F_5C(O)NHP(O)(N(CH_3)(CH_2C_6H_5))_2$

- شکل ۲-۲۸: طیف ^{31}P NMR ترکیب $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5))_2$ ۴۴
- شکل ۲-۲۹: طیف ^1H NMR ترکیب $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5))_2$ ۴۵
- شکل ۲-۳۰: طیف ^{13}C NMR ترکیب $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5))_2$ ۴۵
- شکل ۲-۳۱: طیف ^{19}F NMR ترکیب $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5))_2$ ۴۶
- شکل ۲-۳۲: فرمول گسترده ترکیب $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})[\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ ۴۶
- شکل ۲-۳۳: طیف IR ترکیب $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})[\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ ۴۷
- شکل ۲-۳۴: طیف ^{31}P NMR ترکیب $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})[\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ ۴۷
- شکل ۲-۳۵: طیف ^1H NMR ترکیب $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})[\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ ۴۸
- شکل ۲-۳۶: طیف ^{13}C NMR ترکیب $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})[\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ ۴۸
- شکل ۲-۳۷: طیف ^{19}F NMR ترکیب $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})[\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ ۴۹
- شکل ۲-۳۸: فرمول گسترده ترکیب $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})_2$ ۴۹
- شکل ۲-۳۹: طیف IR ترکیب $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})_2$ ۵۰
- شکل ۲-۴۰: طیف ^{31}P NMR ترکیب $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})_2$ ۵۰
- شکل ۲-۴۱: طیف ^1H NMR ترکیب $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})_2$ ۵۱
- شکل ۲-۴۲: طیف ^{13}C NMR ترکیب $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})_2$ ۵۱
- شکل ۲-۴۳: طیف ^{19}F NMR ترکیب $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})_2$ ۵۲
- شکل ۲-۴۴: فرمول گسترده ترکیب $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2$ ۵۲
- شکل ۲-۴۵: طیف IR ترکیب $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2$ ۵۳
- شکل ۲-۴۶: فرمول گسترده ترکیب $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{NHCH}_2\text{CHCH}_2)_2$ ۵۳
- شکل ۲-۴۷: طیف IR ترکیب $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{NHCH}_2\text{CHCH}_2)_2$ ۵۴
- شکل ۲-۴۸: فرمول گسترده ترکیب $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-3-CH}_3)_2$ ۵۴
- شکل ۲-۴۹: طیف IR ترکیب $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-3-CH}_3)_2$ ۵۵
- شکل ۲-۵۰: طیف $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ترکیب $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-3-CH}_3)_2$ ۵۵
- شکل ۲-۵۱: طیف ^{31}P NMR ترکیب $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-3-CH}_3)_2$ ۵۶
- شکل ۲-۵۲: طیف ^1H NMR ترکیب $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-3-CH}_3)_2$ ۵۶
- شکل ۲-۵۳: طیف ^{13}C NMR ترکیب $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-3-CH}_3)_2$ ۵۷
- شکل ۲-۵۴: فرمول گسترده ترکیب $[\text{Fe}(\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})_3)_3(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ ۵۷
- شکل ۲-۵۵: طیف IR ترکیب $[\text{Fe}(\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})_3)_3(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ ۵۸
- شکل ۳-۱: طیف ^{19}F NMR ترکیب ۳. مقایسه پهنای پیک علامت یکتایی با علامتهای سه تایی (تصویر سمت راست) و علامت دو تایی (تصویر سمت چپ). ۶۴

- شکل ۳-۲: مقایسه پهنای پیک علامت یکتایی در ترکیب ۷ با علامت‌های سه تایی و دو تایی ۶۸
- شکل ۴-۱: شمای ORTEP ساختار ملکولی ترکیب ۱ ۷۲
- شکل ۴-۲: نمایش انباشتگی مولکول‌های ترکیب ۱ در سلول واحد در راستای محور b ۷۲
- شکل ۴-۳: شمایی از انباشتگی بلوری ایجاد شده توسط پیوندهای هیدروژنی بین ملکولی ۷۳
- شکل ۴-۴: شمای ORTEP ساختار ملکولی ترکیب ۲ ۷۴
- شکل ۴-۵: شمایی از انباشتگی بلوری ایجاد شده به وسیله پیوندهای هیدروژنی ۷۵
- شکل ۴-۶: شمایی از برهم‌کنش $P=O \dots \pi$ در ساختار بلوری ترکیب ۲ ۷۵
- شکل ۴-۷: شمای ORTEP ترکیب ۳ ۷۷
- شکل ۴-۸: شمایی از دایمر در ساختار بلوری ترکیب ۳ حاصل از پیوند هیدروژنی ۷۷
- شکل ۴-۹: شمایی از تجمع دایمرها از طریق برهم‌کنش $C=O \dots \pi$ موازی محور b ۷۸
- شکل ۴-۱۰: شمای ORTEP ترکیب ۴ ۸۰
- شکل ۴-۱۱: شمایی از دایمر در ساختار بلوری ترکیب ۴ ایجاد شده پیوند هیدروژنی ۸۰
- شکل ۴-۱۲: شمایی از انباشتگی بلوری ایجاد شده توسط پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی $C-H \dots F$ ۸۱
- شکل ۴-۱۳: اتصال دایمرها از طریق برهم‌کنش $C=O \dots \pi$ موازی محور c در ساختار بلوری ترکیب ۴ ۸۱
- شکل ۴-۱۴: شمای ORTEP ترکیب ۵ ۸۳
- شکل ۴-۱۵: شمایی از دایمر در ساختار بلوری ترکیب ۵ حاصل از پیوند هیدروژنی $N_{C(O)NHP(O)}-H \dots O=P$ و برهم‌کنش $P=O \dots \pi$ ۸۳
- شکل ۴-۱۶: نمایش قسمتی از انباشتگی ساختار بلوری ترکیب ۵ موازی صفحه bc ۸۴
- شکل ۴-۱۷: شمایی از تجمع دایمرها موازی محور b از طریق برهم‌کنش $C=O \dots \pi$ ۸۴
- شکل ۴-۱۸: شمای ORTEP ترکیب ۶ ۸۶
- شکل ۴-۱۹: اتصال ملکولها در ساختار بلوری ترکیب ۶ از طریق پیوند هیدروژنی $N_{CP}-H \dots O=P$ ۸۶
- شکل ۴-۲۰: شمایی از برهم‌کنشهای $C=O \dots \pi$ در شبکه بلوری ترکیب ۶ و ایجاد شبکه پیوند هیدروژنی دو بعدی موازی صفحه ab ۸۷
- شکل ۴-۲۱: شمای ORTEP ترکیب ۷ ۸۸
- شکل ۴-۲۲: شمایی از تشکیل دایمر با مرکز تقارن از طریق پیوند هیدروژنی $N_{CP}-H \dots O=P$ و تشکیل موتیف حلقوی $R_2^2(8)$ ۸۹
- شکل ۴-۲۳: شمایی از انباشتگی ملکولها در ساختار بلوری ترکیب ۷ از طریق برهم‌کنشهای $C-H \dots F$ (علامت ۸۹
- شکل ۴-۲۴: شمایی از اتصال دایمرها از طریق پیوند هیدروژنی $C-H \dots F$ (علامت a) و پیوند هیدروژنی $H \dots O$ (علامت b) ۹۰

- شکل ۴-۲۵: شمای ORTEP ترکیب ۸. ۹۱.....
- شکل ۴-۲۶: شمایی از دایمر ایجاد شده توسط پیوندهای هیدروژنی $N_{CP}-H...O=P$ و $C-H...O=P$ در ساختار ملکولی ترکیب ۸. ۹۱.....
- شکل ۴-۲۷: شمایی از انباشتگی بلوری ایجاد شده توسط پیوندهای هیدروژنی $N-H...O=P$ ، $N-H...O=C$ و برهمکنشهای $C-H...π$ در ساختار ترکیب ۸. ۹۲.....
- شکل ۴-۲۸: شمای ORTEP ترکیب ۹. ۹۳.....
- شکل ۴-۲۹: نمایش قسمتی از انباشتگی ساختار بلوری ترکیب ۹ موازی با محور c. ۹۴.....
- شکل ۴-۳۰: نمایش قسمتی از انباشتگی ساختار بلوری ترکیب ۹ موازی با صفحه bc. ۹۵.....
- شکل ۴-۳۱: شمای ORTEP ترکیب ۱۰. ۹۶.....
- شکل ۴-۳۲: نمایش قسمتی از انباشتگی ساختار بلوری ترکیب ۱۰ در راستای محور b و زنجیرهای یک بعدی حاصل از پیوند هیدروژنی $N_{CP}-H...O=P$ (علامت a) و $N-H...O=C$ (علامت b). ۹۷.....
- شکل ۴-۳۳: نمایش قسمتی از انباشتگی ساختار بلوری ترکیب ۱۰ موازی محور ab و از طریق برهمکنشهای پیوند هیدروژنی $P=O...H-C$ (علامت a) و $N-O...H-C$ (علامت b) و برهمکنشهای $C-H...π$ (علامت c). ۹۸.....
- شکل ۴-۳۴: شمای بیضوی گرمایی ترکیب ۱۲. ۹۹.....
- شکل ۴-۳۵: شمایی از انباشتگی دو بعدی شبکه پیوند هیدروژنی ترکیب ۱۲ موازی با محور b. ۱۰۰.....
- شکل ۵-۱: پارامترهای مختلف برای اندازه گیری برهمکنش $C=O...π$. M مرکز حلقه آروماتیک و D فاصله اکسیژن گروه کربونیل تا مرکز حلقه. ۱۰۳.....
- شکل ۵-۲: هیستوگرام از طول پیوندی $C=O$ در ترکیبهای فسفرآمید با اسکلت $C(O)NHP(O)[NR^1R^2]_2$. ۱۰۵.....
- شکل ۵-۳: مجموع زاویههای اطراف اتم نیتروژن در ترکیبهای دارای اسکلت $[R^1R^2N]P(O)[NR^3R^4][NR^5R^6]$ (منحنی آبی رنگ) و ترکیبات دارای فرمول $RC(O)NHP(O)[NR^1R^2]$ (منحنی قرمز رنگ). ۱۰۸.....
- شکل ۵-۴: سطوح هیرشفلد ایجاد شده با فاصله d_{norm} برای ترکیب ۱ نشان داده شده در دو جهت مختلف. ۱۱۱.....
- شکل ۵-۵: نمودار دو بعدی اثر انگشت برای ترکیب ۱. ۱۱۲.....

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۱۶.....	جدول ۱-۲: جابه‌جایی‌های شیمیایی و ثابت‌های جفت شدن برخی از سموم ارگانوفسفر عصبی.....
۲۱	جدول ۲-۱: مواد مورد استفاده در این پژوهش.....
۲۲	جدول ۲-۲: دستگاه‌های مورد استفاده
۶۰.....	جدول ۳-۱: اعداد موجی مربوط به نوارهای جذبی ارتعاشات N—H و N—H , P=O , C=O
۱۰۴.....	جدول ۵-۱: پارامترهای D و ω در برهمکنش $[\text{C}][\text{N}]\text{C=O}\dots\pi$ در ترکیبات فسفریک تری آمید با ساختار $\text{RC(O)NHP(O)[NR}^1\text{R}^2\text{]}_2$
۱۰۹.....	جدول ۵-۲: جابه‌جایی شیمیایی $^{31}\text{PNMR}$ برای ترکیب‌های سنتز شده

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه

ترکیب‌هایی را که از واکنش فسفریل کلرید با یک آمین به دست می آید، "فسفرآمید"^۱ می نامند [۱].

شیمی فسفرآمیدها به دلیل کاربرد گسترده‌ی آن در فرآیندهای بیولوژیکی، توجه‌ی بسیار زیادی را به

خود جلب کرده است. این خانواده از ترکیب‌ها، حداقل با یک گروه دارای $P-NR^1R^2$ و $R^2 =$

آلکیل، آریل یا هیدروژن) شناخته می‌شوند. فسفرآمیدها، کاربردهای فراوانی از جمله حشره‌کش^۲

[۲،۳]، علف‌کش^۳ [۴]، ضدآتش^۴ [۵]، داروهای ضد-سرطان^۵ [۶-۸]، ضد ویروس‌ایدز^۶ [۹،۱۰]،

بازدارنده‌ی ویروس هپاتیت C^۷ [۱۱-۱۲] و عامل‌های ضد مالاریا^۸ [۱۳] از خود نشان می‌دهند. هم

چنین این ترکیب‌ها به عنوان لیگاندهای اکسیژن دهنده^۹ در تهیه‌ی کمپلکس‌های عنصرهای اصلی [۱۴،۱۵]، عنصر-

های واسطه [۱۶،۱۷] و لانتانیدها و آکتینیدها [۱۸،۲۱] استفاده می‌شوند. فسفرآمیدها از مهم‌ترین این ترکیب‌ها متعلق

به خانواده‌ی فسفازان‌ها به شمار می‌روند که دارای پیوند یگانه‌ی فسفر - نیتروژن هستند.

فسفر آمیدها شامل پنج زیر گروه هستند:

۱- فسفریک تری آمیدها

¹ Phosphoramidate

² Insecticide

³ Herbicide

⁴ Fire proof

⁵ Anticancer drugs

⁶ Anti-retroviral

⁷ Inhibitors of hepatitis C virus

⁸ Antimalarial agent

⁹ O-donor

۱- فسفریک دی آمیدها

۲- سیکلو فسفرآمیدها

۳- فسفرآمیدیک اسید استرها

۴- بیس فسفرآمیدها

فسفریک تری آمیدها با فرمول عمومی $P(O)[NR^1R^2][NR^3R^4][NR^5R^6]$ زیرمجموعه‌ای از ترکیب‌های

فسفرآمید می باشند. با جایگزینی یک گروه NR^1R^2 با یک گروه $RC(O)NH$ در فسفریک تری آمیدها

ترکیب‌های جدیدی از خانواده فسفرآمید به نام N -کربونیل فسفریک تری آمید با فرمول

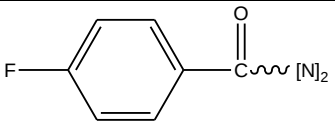
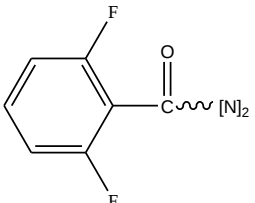
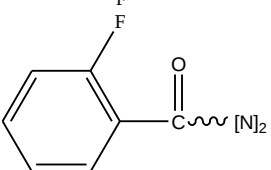
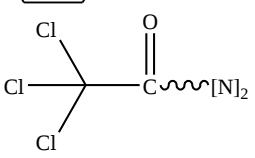
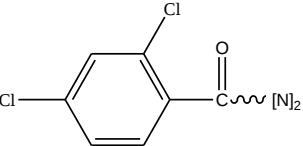
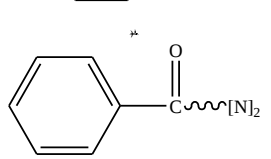
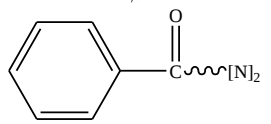
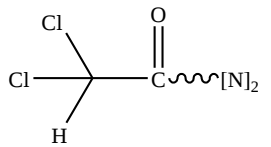
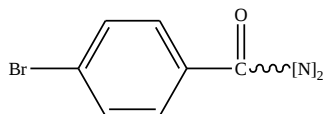
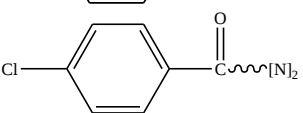
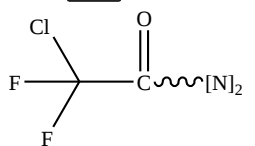
$RC(O)NHP(O)[NR^1R^2]_2$ به دست می‌آید. تا کنون، ترکیب‌های فراوانی از این خانواده از ترکیب‌ها با

گروه‌های متفاوت R در پایگاه ساختاری کمبریج به ثبت رسیده است. جدول ۱-۱ تفراوانی و نوع گروه R را

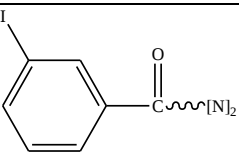
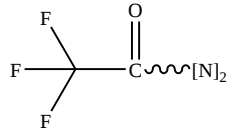
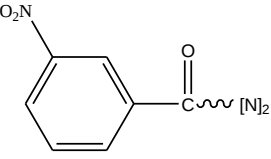
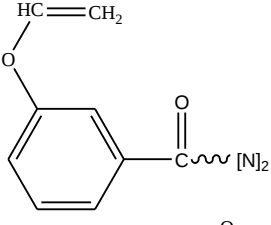
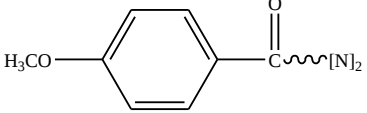
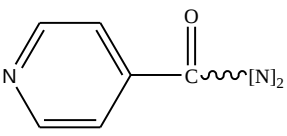
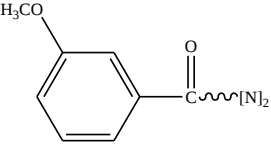
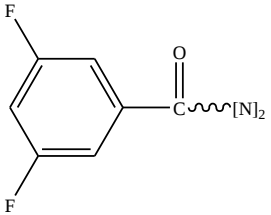
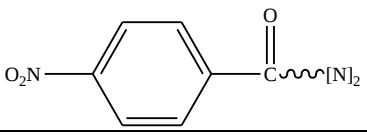
در ترکیب‌های فسفریک تری آمید ثبت شده در پایگاه ساختاری کمبریج^۱ (CSD) نشان می‌دهد.

¹ Cambridge Structural Database

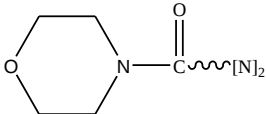
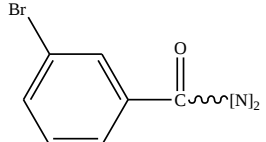
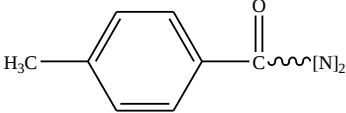
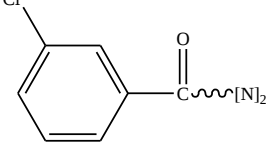
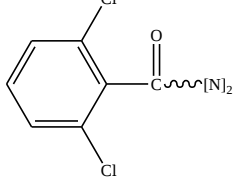
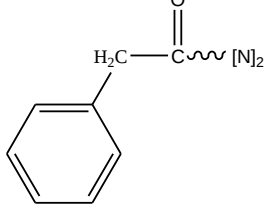
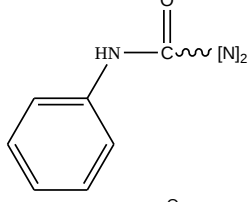
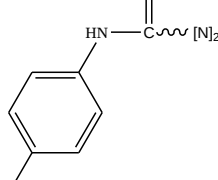
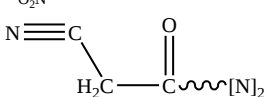
جدول ۱-۱. تعداد و نوع گروه R در ترکیبات فسفریک تری آمید با ساختار کلی $R-C(O)NH(O)[N]_2$

No	R	Number of CIFs in CSD
1		15
2		9
3		5
4		20
5		12
6		2
7		20
8		8
9		5
10		7
11		5

ادامه جدول ۱-۱

No	R	Number of CIFs in CSD
15		1
16		7
17		2
18		1
19		3
20		2
21		1
13		3
14		6

ادامه جدول ۱-۱

No	R	Number of CIFs in CSD
22		1
23		1
24		2
25		1
26		3
27		1
28		1
29		1
30		2

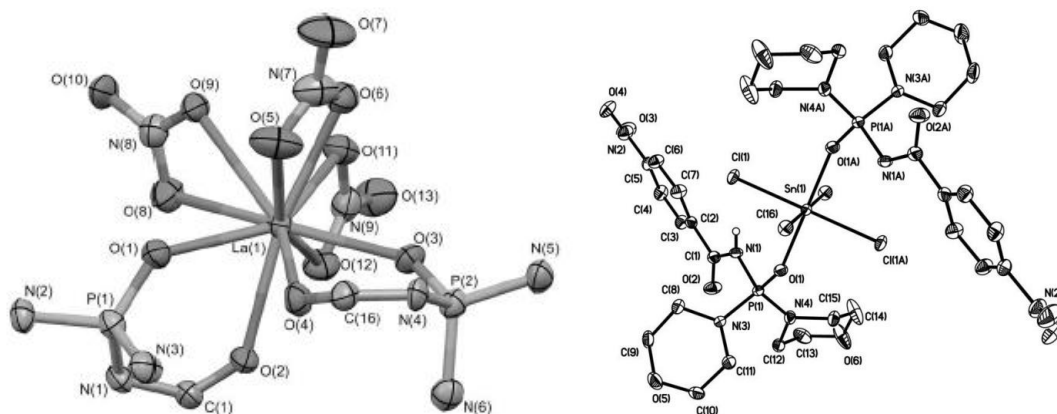
در این پژوهش ساختار بلوری-ملکولی ترکیب‌های جدیدی از خانواده فسفریک‌تری‌آمیدها با فرمول

$\text{RC}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})[\text{NR}^1\text{R}^2]_2$ ($\text{C}_6\text{F}_5 = \text{R}$) مورد بررسی موشکافانه قرار خواهد گرفت. تا کنون هیچ‌گونه

ترکیبی از این خانواده از ترکیبها متشکل از گروههای ارائه شده در جدول ۱-۱ در پایگاه ساختاری کمبریج ثبت نشده است.

۱-۲-N- کربونیل فسفریک تری آمید

فسفریک تری آمیدهای $RC(O)NHP(O)[NR^1R^2]_2$ به دلیل دارا بودن همزمان گروههای $C=O$ و $P=O$ در یک مولکول می توانند هم به عنوان لیگاند تک دندانه (از طریق گروه $P=O$) و هم به عنوان لیگاند دو دندانه (از طریق گروه $C=O$ و $P=O$) در واکنشهای تشکیل کمپلکس با فلزهای عنصرهای اصلی، واسطه، واسطه لانتانیدها و آکتینیدها مورد استفاده قرار گیرند (شکل ۱-۱) [۲۲، ۲۳]. وجود گروه کربونیل در ساختار این ترکیبها و در نتیجهی رزونانس زوج الکترون اتم نیتروژن قطعهی $C(O)NHP(O)$ با آن، باعث ایجاد تفاوتهایی در برخی ویژگیهای ساختاری این خانواده از ترکیبها نسبت به فسفریک تری آمیدها با فرمول کلی $P(O)[NR^1R^2][NR^3R^4][NR^5R^6]$ می شود که از آن جمله می توان به کاهش الکترون دهندهی اتم نیتروژن (N_{CP}) به اتم فسفر و بلندتر شدن طول پیوند $P-N_{CP}$ نسبت به طول پیوندهای $P-N$ (پیوند فسفر با اتمهای نیتروژن قطعه $P(O)(NR^1R^2)_2$ ، $(R^1 \neq H, R^2 = H \text{ or } \neq H)$)، افزایش ویژگی اسیدی اتم هیدروژن در $N_{CP}-H$ و به دنبال آن افزایش قدرت پیوند هیدروژنی آن با گروه فسفریل در پیوندهای هیدروژنی $N_{C(O)NHP(O)}-H \dots O=P$ و نیز، وجود پیوندهای هیدروژنی جدید $N-H \dots O=C$ در شبکه ی بلوری این ترکیبها اشاره نمود که الگوی پیوند هیدروژنی متفاوتتری را نسبت به فسفریک تری آمیدها تشکیل می دهند.



شکل ۱-۱. ترکیب‌های کمپلکسی تشکیل شده از N-کربونیل فسفریک تری آمیدها به عنوان لیگاند یک دندانه (اتصال از طریق P=O، تصویر سمت چپ) و لیگاند دو دندانه (اتصال از طریق C=O و P=O، تصویر سمت راست).

هم چنین با توجه به موارد گفته شده، وجود گروه کربونیل می تواند باعث تغییر در هندسه و زوایه‌های

اطراف اتم نیتروژن در قطعه‌ی NR^1R^2 در ترکیب‌های دارای اسکلت $C(O)NHP(O)[NR^1R^2]_2$ نسبت به

ساختارهای $P(O)[NR^1R^2][NR^3R^4][NR^5R^6]$ شود. در این پژوهش، هم چنین به بررسی زوایه‌ها و

هندسه‌ی اطراف اتم نیتروژن در فسفریک‌تری‌آمیدها با فرمول عمومی $P(O)[NR^1R^2][NR^3R^4][NR^5R^6]$ در

مقایسه فسفریک تری آمیدهای $RC(O)NHP(O)[NR^1R^2]_2$ پرداخته می‌شود.

فسفریک‌تری‌آمیدها ی $(RC(O)NHP(O)[NR^1R^2]_2)$ از واکنش پیش ماده‌های $RC(O)-NH-$

$IP(O)Cl_2$ با آمین‌های متفاوت (از واکنش PCl_5 با آمید $RC(O)-NH_2$ و سپس واکنش با فرمیک اسید

(واکنش‌گرهای فسفر-کلر $RC(O)NHP(O)Cl_2$ تهیه می‌شوند. بر اساس اطلاعات به دست آمده از پایگاه

ساختاری کمبریج تاکنون ساختارهای بسیاری از این خانواده با استخلاف‌های متنوع آلکیلی و آریلی متصل

به گروه کربونیل، گزارش شده‌اند [۲۴].

۱-۳- ترکیبات فسفر-فلز

نخستین پژوهش‌ها در زمینه شیمی کوئوردیناسیون فسفرآمیدها به دلیل تمایل گروه فسفریل به لانتانوئیدها و آکتینیدها، روی این کاتیون‌های فلزی انجام شده است [۲۵]. امروزه کمپلکس‌های فسفریل-لانتانید به خاطر اهمیت در علم بیولوژیکی [۲۶، ۲۷] و سیستم‌های لومینسانس [۲۸، ۲۹] مورد توجه بسیاری از شیمی‌دان‌ها قرار گرفته است.

فسفریک‌تری‌آمیدها با فرمول عمومی $P(O)[NR^1R^2][NR^3R^4][NR^5R^6]$ به عنوان لیگاندهای اکسیژن دهنده در واکنش با فلزهای عناصرهای اصلی و عناصر واسطه مورد استفاده قرار می‌گیرند. بر اساس بررسی‌های انجام شده در پایگاه اطلاع رسانی کمبریج تا کنون ترکیب‌های فسفریک‌تری‌آمید $P(O)[N(CH_3)_2]_3$ ، $P(O)[NHC(CH_3)_3]_3$ ، $P(O)[NHCH_2(C_6H_5)]_3$ ، $P(O)(NC_4H_8)_3$ و $P(O)[NH(C_6H_{11})]_3$ به عنوان لیگاند اکسیژن دهنده در واکنش با فلزهای اصلی (Mg، Ba و Sn)، فلزهای واسطه (Cu، Mo، Co و Hg) و هم چنین لانتانوئیدها (Nd و Eu، Sm) مورد استفاده قرار گرفته است. در این پژوهش، کمپلکس آهن هفت کوئوردینه با لیگاند $P(O)[NH(C_6H_{11})]_3$ تهیه و تعیین ساختار شد که دومین مثال از کمپلکس آهن با لیگاند فسفریک‌تری‌آمید به شمار می‌رود.