



سنترز و بررسی طیفی ترکیب های $[CIP(O)(NC_6H_4-4-CH_3)]_2$ و



مهسا اقبالی طولارود^۱، مهرداد پورایوبی^۲

Email: Mahsa.eghballi6889@yahoo.com، دانشگاه فردوسی مشهد، گرایش معدنی، رشته شیمی، دانشجوی دکتری، مرکز پژوهش های صنعتی و معدنی

Email: pourayoubi@um.ac.ir، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشیار گروه شیمی معدنی، مرکز پژوهش های صنعتی و معدنی

چکیده

در این تحقیق ترکیب های فسفر-کلر $[CIP(O)(NC_6H_4-4-CH_3)]_2$ و $CIP(O)(NHC_6H_4-4-CH_3)_2$ سنتز شد. شناسایی این ترکیبات به کمک طیف سنجی مادون قرمز و طیف جرمی انجام شد. مسیرهای قطعه شدن در طیف جرم و همچنین فرکانس های ارتعاشی در طیف مادون قرمز مورد بررسی قرار گرفت.

کلمات کلیدی: ترکیب فسفر-کلر، ترکیب فسفر-نیتروژن، طیف جرمی، طیف مادون قرمز.

Synthesis and spectral investigation of $[CIP(O)(NC_6H_4-4-CH_3)]_2$ and $CIP(O)(NHC_6H_4-4-CH_3)_2$ compounds

¹Mahsa Eghbali Toularoud, ²Mehrdad Pourayoubi

¹Mahsa.eghballi6889@yahoo.com

²pourayoubi@um.ac.ir

Abstract

In this study the phosphorus-chlorine compounds $[CIP(O)(NC_6H_4-4-CH_3)]_2$ and $CIP(O)(NHC_6H_4-4-CH_3)_2$ have been synthesized and characterized by IR and mass spectroscopies. Fragmentation pathways in mass spectra and vibration frequencies in IR spectra were investigated.

Keywords: Phosphorus-chlorine compound, Phosphorus-nitrogen compound, Mass spectrometry, IR spectroscopy.

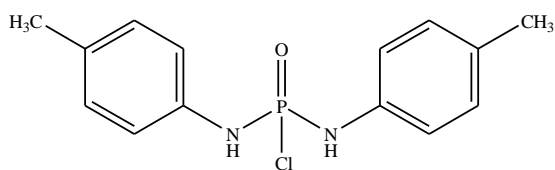
مقدمه
فرآوانی گزارش شده است. با اتصال استخلاف های آلی به فسفر و یا نیتروژن، دامنه وسیع و بسیار متنوعی از ترکیب ها با اعداد اکسیداسیون مختلف (عمدتا +۳، +۵ و همچنین +۲ و +۴ و غیره

در دهه های اخیر، رشد و پیشرفت قابل ملاحظه ای در شاخه شیمی-فسفر مشاهده شده و ترکیب های جدید و جالب

MS (70 ev, EI): m/z (%) = 376 (20) $[M]^+$ (one ^{37}Cl & one ^{35}Cl), 375 (63) $[M + 1]^+$ (two ^{35}Cl), 374 (66) $[M]^+$ (two ^{35}Cl), 292 (6) $[\text{P}(\text{O})(\text{NC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{Cl})]^+$, 192 (3) $[\text{P}(\text{O})(\text{NCl})_2]^+$, 152 (32) $[\text{P}(\text{O})\text{NC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)]^+$, 105 (95) $[\text{NC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)]^+$, 35 (94) $[\text{Cl}]^+$.

۲-۲. سنتز ترکیب (b) $\text{CIP}(\text{O})(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3)_2$

این ترکیب در یک روش مشابه با ترکیب (a) اما با این تفاوت که بجای نسبت های مولی یک به یک، نسبت های مولی یک به دو به ترتیب برای فسفرپنتاکلرید و پاراتولوئیدین بکار برده شد.



شکل (۲) - شمای واکنش تهیه ترکیب (b)

IR (KBr, cm^{-1}): 3300, 2918, 2582, 1889, 1720, 1618, 1511, 1473, 1386, 1279, 1230, 1113, 983, 809, 704.

MS (70 ev, EI): m/z (%) = 295 (3) $[M+1]^+$, 294 (9) $[M]^+$, 293 (16) $[M-1]^+$, 112 (5) $[\text{P}(\text{O})(\text{NH})_2^{35}\text{Cl}]^+$, 106 (80) $[\text{NHC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)]^+$, 107 (100) $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)]^+$, 82 (26) $[\text{P}(\text{O})^{35}\text{Cl}]^+$, 37 (78) $[\text{Cl}]^+$, 35 (64) $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)]^+$.

نتیجه و جمع بندی

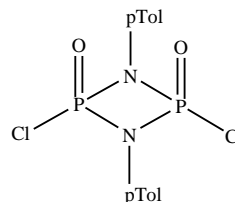
در این پژوهش دو ترکیب فسفر-کلر با استفاده از ماده های اولیه یکسان اما با تغییر شرایط واکنش تهیه شد. این ترکیبات به دلیل داشتن پیوند فعال فسفر-کلر می توانند در تهیه ترکیبات دارای پیوند فسفر-اکسیژن و فسفر-نیتروژن استفاده شوند. گروه عاملی شاخص این ترکیبات $\text{P}=\text{O}$ است که در ترکیبات (a) و (b) به ترتیب دارای اعداد موجی 1248 cm^{-1}

در ترکیب های دارای $\text{P}=\text{P}$ و کئوردیناسیون مختلف (از اعداد کئوردیناسیونی کمیاب ۱ و ۲ تا اعداد کئوردیناسیونی متداول ۳، ۴، ۵ و ۶) تشکیل می شوند. در این خانواده، ترکیب های فسفرآمیدی با اسکلت اصلی $\text{O}=\text{P}-\text{N}$ به دلیل کاربردهای فراوان در زمینه های مختلف پزشکی [۱]، استخراج کاتیون های فلزی [۲]، تهیه حشره کش ها [۳]، گازهای اعصاب [۴] و به عنوان کاتالیزور باز لوئیس [۵] مورد توجه قرار گرفته اند. به علاوه، این ترکیب ها می توانند به عنوان لیگندهای دهنده اکسیژن در واکنش با یون های فلزی گوناگون [۶]، به ویژه فلزات سنگین [۷] مورد استفاده قرار گیرند.

۲. بخش تجربی

۲-۱. سنتز ترکیب (a) $[\text{CIP}(\text{O})(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3)]_2$

برای سنتز ترکیب دو کلره (a) با فرمول $[\text{CIP}(\text{O})(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3)]_2$ از واکنش فسفر پنتا کلرید با پاراتولوئیدین (با نسبت مولی ۱:۱) در حلال تترا کلرید کربن خشک در دمای K ۳۵۸ استفاده شد. بعد از حدود ۳ ساعت اسید فرمیک به مخلوط واکنش (با نسبت ۱:۱ با هر یک از دو ماده اولیه قبلی) در حمام آب و یخ (دمای K ۲۷۳) اضافه گردید. ترکیب (a) که دارای دو پیوند فسفر-کلر می باشد بدست آمد. مسیر واکنش در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- شمای واکنش تهیه ترکیب دو کلره (a)

IR (KBr, cm^{-1}): 2923, 1743, 1613, 1515, 1452, 1383, 1248, 1107, 1014, 877, 812, 777, 749, 706, 651.



[5]. S. E. Denmark, X. Su, Y. Nishigaichi, D. M. Coe, K.-T. Wong, S. B. D. Winter, J. Y. Choi, J. Org. Chem. 1999, 64, 1958.

[6]. (a) E. A. Trush, V. A. Trush, T. Y. Sliva, I. S. Konovalova, V. M. Amirkhanov, Acta Cryst. 2011, E67, m369; (b) O. O. Litsis, V. A. Ovchynnikov, T. Y. Sliva, I. S. Konovalova, V. M. Amirkhanov, Acta Cryst. 2010, E66, m426.

[7]. K. O. Znovjyak, O. V. Moroz, V. A. Ovchynnikov, T. Y. Sliva, S. V. Shishkina, V. M. Amirkhanov, Polyhedron, 2009, 28, 3731.

و ۱۲۷۹ دیده می شود. همچنین ترکیب (b) با داشتن گروه N—H نوار جذبی در عدد موجی 3050 cm^{-1} را نشان می دهد.

به منظور شناسایی و محاسبه جرم مولکولی و نیز الگوی شکسته شدن ترکیب های تهیه شده، طیف جرمی برای این پیش ماده ها ثبت شد. طیف های ثبت شده به خوبی جرم مولکولی پیش بینی شده برای ترکیب های سنتز شده را نشان می دهند. همچنین، نحوه شکسته شدن مولکول در مرحله یونیزاسیون و ایجاد قطعات یون مولکول، رادیکال کاتیونی یا کاتیونی متنوع به پیش بینی ساختارهای تهیه شده کمک می کند. به عنوان مثال پیک پایه در ترکیب (b) با $m/z = 107$ مربوط به قطعه ی $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)]^+$ می باشد. همچنین قطعات $[\text{P}(\text{O})^{35}\text{Cl}]^+$ و $[\text{P}(\text{O})(\text{NH})_2^{35}\text{Cl}]^+$ مشاهده شده اند. در ترکیب (a)، $m/z = 192$ مربوط به قطعه $[(\text{P}(\text{O})\text{NCl})_2]^+$ است. قطعه یون مولکولی $[\text{M}]^+$ با $m/z = 374$ مربوط به حضور کلر با ایزوتوپ ^{35}Cl می باشد. همچنین علامت مربوط به یون مولکول با ایزوتوپ های ^{35}Cl و ^{37}Cl در $m/z = 376$ دیده می شود.

۴. منابع

[1]. (a) R. F. Roush, E. M. Nolan, F. Löhr, Ch. T. Walsh, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 3603; (b) P. B. Farmer, P. J. Cox, J. Med. Chem. 1975, 18 (No. 11), 1106.

[2]. D. M. Roundhill, "Extraction of metals from solids and waters (Modern Inorganic Chemistry)", Springer science (Kluwer Academic/Plenum publisher), 2001, Chap. 9, p. 222, edited by J. P. Fackler.

[3]. S. Zhou, K. Lin, H. Yang, L. Li, W. Liu, J. Li, Chem. Res. Toxicol, 2007, 20, 400.

[4]. N. H. Barakat, X. Zheng, C. B. Gilley, M. MacDonald, K. Okolotowicz, J. R. Cashman, Sh. Vyas, J. M. Beck, Ch. M. Hadad, J. Zhang, Chem. Res. Toxicol. 2009, 22, 1669.