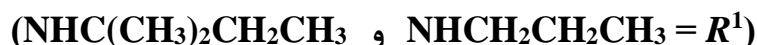




سنتز و بررسی طیف جرمی فسفریک تری آمیدهای جدید



زینت افتخاری^۱، مهرداد پورایوبی^۲

دانشجوی کارشناسی ارشد، رشته شیمی، گرایش معدنی، eftekhary.zinat@yahoo.com

دانشیار گروه شیمی معدنی، دانشگاه فردوسی مشهد، pourayoubi@um.ac.ir

چکیده

در این تحقیق با استفاده از واکنشگر فسفر-کلر $(2,6\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{C(O)NH)P(O)Cl}_2$ ، دو فسفریک تری آمید جدید با فرمول $(2,6\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{C(O)NH)P(O)(NHR}^1)_2$ ، سنتز و به کمک طیف سنجی مادون قرمز، طیف جرمی و همچنین آنالیز عنصری CHN بررسی شد. مسیرهای قطعه شدن در طیف جرم و فرکانس های ارتعاشی در طیف IR مطالعه شد.

واژه های کلیدی: فسفریک تری آمید، طیف مادون قرمز، طیف جرمی.

Synthesis and mass spectrometry investigation of new phosphoric triamides $(2,6\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{C(O)NH)P(O)(NHR}^1)_2$ ($R^1 = \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ and $\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

¹Zinat Eftekhary, ²Mehrdad Pourayoubi

eftekhary.zinat@yahoo.com, pourayoubi@um.ac.ir

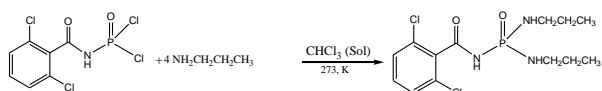
Abstract

In this research using phosphorus-chlorine reagent $(2,6\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{C(O)NH)P(O)Cl}_2$ two new phosphoric triamides with formula $(2,6\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{C(O)NH)P(O)(NHR}^1)_2$, $R^1 = \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (1), $\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (2), have been synthesized and characterized by IR, mass spectrometry and CHN elemental analysis. Fragmentation pathway in mass spectra and vibration frequencies in IR spectra were studied.

Keyword: phosphoric triamide, IR spectra, Mass spectrometry.

۱. مقدمه

به محلولی از $(2,6\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{C(O)NH)P(O)Cl}_2$ (۰/۶۱۴) گرم، ۲ میلی مول) در ۱۰ میلی لیتر کلروفرم محلولی از پروپیل آمین (۰/۲۳۶) گرم، ۴ میلی مول) در ۵ میلی لیتر کلروفرم به صورت قطره قطره در دمای ۲۷۳ K (حمام آب و یخ) افزوده شد. محلول شفاف حاصل به مدت ۴ ساعت در دمای ۲۷۳ K بهم خورد. پس از تبخیر حلال در دمای محیط رسوب سفید رنگی بجا ماند که جهت خالص سازی و حذف نمک $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ رسوب با آب مقطر شستشو داده شد. محصول سفید رنگ خالص شده جدا و خشک گردید. مسیر سنتز واکنش در شکل (۲) رسم شده است.



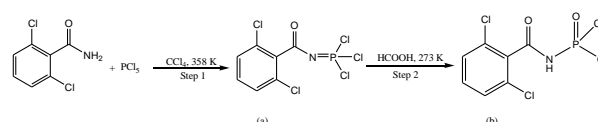
شکل (۲) - شمای واکنش تهیه ترکیب (۱)

شیمی ترکیبات ارگانوفسفر در طول دو دهه گذشته به دلیل نقش حیاتی آنها در زندگی روزمره توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱]. از کاربردهای مهم این ترکیبات در ساخت آفت کش ها و حشره کش ها می باشد [۲-۳]. دسته ای از ارگانوفسفرها دارای قطعه C(O)NHP(O) ترکیبات موثری در ساخت داروها از جمله داروهای ضد سرطان می باشند [۴]. بنابراین انجام این تحقیق و سنتز این ترکیبات می تواند گام موثری در پیشبرد اهداف علمی و کاربردهای صنعتی کشاورزی و داروسازی در کشور باشد.

۲. بخش تجربی

۲-۱. سنتز $(2,6\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{C(O)NH)P(O)Cl}_2$

برای سنتز پیش ماده دو کلره (b) با فرمول $(2,6\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{C(O)NH)P(O)Cl}_2$ فسفر پنتا کلرید و 2,6- $\text{Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{C(O)NH}_2$ (با نسبت مولی ۱:۱) در حلال تتراکلرید کربن خشک (عاری از هرگونه رطوبت) در دمای ۳۵۸ K وارد واکنش شد. بعد از حدود ۳ ساعت اسید فرمیک به حد واسط تشکیل شده (a) در حمام آب و یخ (دمای ۲۷۳ K) اضافه گردید (با نسبت ۱:۱ با هریک از دو ماده اولیه قبلی) که منجر به تشکیل پیش ماده (b) دارای دو پیوند فسفر-کلر شد. مسیر واکنش در شکل ۱ نشان داده شده است.



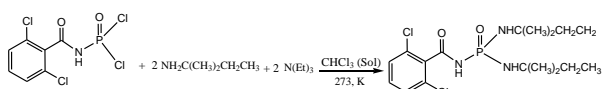
شکل ۱- شمای واکنش تهیه پیش ماده ی دو کلره (b)

IR (KBr, cm^{-1}): 3220, 3081, 2959, 2873, 1669, 1575, 1469, 1429, 1280, 1207, 1115, 1089, 1016, 922, 881, 850, 806, 777, 744, 686. MS (70 eV, EI): m/z (%) = 353 (29) $[\text{M}+2]^+$, 351 (59) $[\text{M}]^+$, 348 (66) $[\text{M}-3]^+$, 171 (82) $[\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{CN}]^+$, 58 (100) $[\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 43 (63) $[\text{C(O)NH}]^+$, 30 (95) $[\text{CH}_3-\text{CH}_3]^+$. Anal. Calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_2\text{PCl}_2$; C, 44.33; H, 5.72; N, 11.93%. Found: C, 44.64; H, 5.59; N, 11.81%.

۲-۲. سنتز (۲)



روش سنتز مطابق روش قبلی می باشد و مسیر واکنش در شکل (۳) نشان داده شده است.



شکل (۳) - شمای واکنش تهیه ترکیب (۲)

۲-۲. سنتز (۱)



IR (KBr, cm^{-1}): 3358, 3067, 2970, 2885, 1675, 1574, 1472, 1432, 1379, 1284, 1237, 1199, 1152, 1034, 981,



$[NH-CH(CH_3)_2]^+$ و $[NH-C_3H_7]^+$ می باشد.

882, 846, 803, 776, 736, 685. MS (70 ev, EI): m/z (%) = 411 (1) $[M]^+$ (two ^{37}Cl), 172 (90) $[2,6-^{35}Cl_2-C_6H_3CNH]^+$, 85 (45) $[N-C(CH_3)_2-C_2H_5]^+$, 58 (100) $[NH-CH(CH_3)_2]^+$, 43 (84) $[C(O)NH]^+$. **Anal. Calcd.** for $C_{17}H_{28}N_3O_2PCl_2$; C, 50.01; H, 6.91; N, 10.29%. Found: C, 49.68; H, 6.12; N, 9.69%.

۴. منابع

- [1]. S. Selladurai, K. Subramanian, " Structure of 2-Aminodinaphtho[2,1-di 1,2-f1[1,3,2]dioxaphosphine-2-thione-Di-n-Butylamine Adduct", C. Nagaraju. Acta Cryst., 1991, C47, 1429-1432.
- [2]. G.N. Singh, M. Megharaj, W.P. Gates, G.J. Churchman, J. Anderson, R.S. Kookana, " Bioavailability of an organophosphorus Pesticide, Fenamiphos, Sorbed on an organo Clay", J. Agric. Food Chem., 2003, 51, 2653-2658.
- [3]. V.F. Paula, L.C.A. Barbosa, R.R. Teixeira, M.C. Picanco, G.A. Silva, " Synthesis and insecticidal activity of new 3-benzylfuran-2-yl N,N,N',N'-tetraethylamidophosphate derivatives", Pest Manage. Sci. 64 (2008) 863-872.
- [4]. Q. Dang, S.R. Kasibhatla, T. Jiang, K. Fan, Y. Liu, F. Taplin, W. Schulz, D.K. Cashion, K.R. Reddy, P.D. van Poelje, J.M. Fujitaki, S.C. Pottre, M.D. Erion, " Discovery of phosphonic Diamide Prodrugs and their use of the Oral Delivery of a Series of Fructose 1,6-Bisphosphatase Inhibitors", J. Med. Chem., 2008, 51, 4331-4339.

۳. بحث و نتیجه گیری:

در ترکیبات فسفر-کلر که دارای حداقل یک کلر می باشند چون هدف شکستن پیوند فسفر-کلر و تشکیل پیوند فسفر-نیتروژن می باشد برای جایگزینی یک اتم کلر باید یک مول آمین مصرف گردد. در ضمن اینکه یک مول آمین اضافه نیز به عنوان جاذب HCl مصرف می شود. همچنین می توان از تری اتیل آمین به عنوان جاذب HCl استفاده نمود که در سنتز ترکیب (۲) بکار برده شده است.

طیف جرمی ترکیبات (۱) و (۲) قطعات یونی با $m/z = 171$ را نشان می دهد که مربوط به کاتیون $[2,6-Cl_2-C_6H_3CN]^+$ می باشد. این قطعه یونی ناشی از یک نوآرایی که با شکسته شدن پیوند P—N و تشکیل پیوند P—O آغاز می شود همراه است. ماده حاصل از نوآرایی تفکیک شده و کاتیون گفته شده حاصل می شود. در اثر این شکسته شدن مولکول آمیدوفسفریک اسید آزاد می شود. در ترکیب (۱) قطعه کاتیونی با $m/z = 30$ با شدت بالا دیده شده است که مربوط به قطعه $[CH_3-CH_3]^+$ است. پیک پایه در ترکیب های (۱) و (۲) با $m/z = 58$ به ترتیب مربوط به قطعه های