

تحضير عدد من الأمينات المعوضة على سداسي كلورو ثلاثي فوسفازين الحلقي

صفاء عبد الرحمن احمد السامرائي
نبأ نبيل محمد البيراغ

قسم الكيمياء / كلية التربية / جامعة سامراء

استلم البحث في: 13 كانون الثاني ٢٠١٥، قبل البحث في: 23 شباط ٢٠١٥

الخلاصة

تم تحضير المركب (1) $(P_3N_3Cl_5(NAM))$ والمركب (2) $(P_3N_3Cl_5(DPA))$ والمركب $(P_3N_3Cl_4(BC)_2)$ (3) من تفاعل سداسي كلورو ثلاثي فوسفازين الحلقي (A) والنيكوتين أميد (B)، ثنائي فنييل أمين (C) والبنزوكائين (D) بنسب مولية مختلفة وبوجود ثلاثي اثيل امين. تم تشخيص المركبات المحضرة بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء FTIR وطيف الرنين النووي المغناطيسي $^1H, ^{31}P$.

الكلمات المفتاحية: الفوسفازينات، سداسي كلورو ثلاثي فوسفازين الحلقي، ثنائي كلورو رباعي فوسفازين الحلقي.

المقدمة

الفوسفازينات صنف من المركبات التي تمتلك مجموعة $P=N$ في تركيبها، وتعد من الأصناف المهمة في كيمياء الفوسفور والنيتروجين [1-3]. وتمتلك الفوسفازينات خصائص مثيرة للاهتمام حيث تظهر خواص مقاومة للحرارة نتيجة لمحتواها العالي من الفوسفور والنيتروجين، وتعد ذات معاملات انكسار عالٍ ولها تطبيقات في البصرييات غير الخطية كونها مواد لها خاصية الاستقطاب الكهربائي المستمر وكونها مواد فعالة ضوئياً [4]. وهذه المركبات تمتلك أيضاً عدداً من الخصائص والتطبيقات الحيوية نتيجة لامتلاكها فعالية قوية كونها مواد مضادة للأورام [5]، وقد تم دراسة الفعالية البيولوجية لهذه المركبات كونها مواد مضادة للميكروبات والبكتيريا [6].

سداسي كلورو ثلاثي فوسفازين الحلقي $P_3N_3Cl_6$ وثماني كلورو رباعي فوسفازين الحلقي $P_4N_4Cl_8$ أول المركبات الحلقية غير المتجانسة التي تم عزلها في عام 1830م [1]، من تفاعل خماسي كلوريد الفوسفور (PCl_5) مع كلوريد الامونيوم (NH_4Cl). وحتى الآن تم تحضير عدة أنواع من الفوسفازينات الحلقية كما في الشكل (1).

يعد سداسي كلورو ثلاثي فوسفازين الحلقي ($P_3N_3Cl_6$) مادة بادئة في تحضير مشتقات جديدة مهمة [7]، ووجد أن عدداً من هذه المشتقات تظهر خصائص حيوية وعقارية [8،9]. نتائج تفاعل مشتقات الفوسفازين مع الكواشف النيوكليوفيلية تعتمد على ظروف التفاعل [10].

الجزء العملي

تم تحضير المركبات باستعمال حمام النيتروجين السائل وحمام الثلج الجاف كوسط تبريد. المذيبات الأسيتون وثنائي اثيل ايثر النقي والجاف [11]. سداسي كلورو ثلاثي فوسفازين الحلقي النقي تم شرائه من (Cross Organic). النيكوتين اميد، البنزوكاينين مجهزة من (BDH) وثنائي فنييل امين من (Merck). بينما ثلاثي اثيل امين (Et_3N) تم تنقيته وتقطيره قبل الاستعمال.

1. تحضير المركب 2-(2,4,4,6,6-pentachloro) cyclotriphosphazene ($P_3N_3Cl_5(NAM)$)

تم تحضير المركب $P_3N_3Cl_5(NAM)$ من تفاعل سداسي كلورو فوسفازين $P_3N_3Cl_6$ (0.35gm, 1mmol) مع النيكوتين أميد (NAM) (0.122gm, 1mmol) باستعمال الأيثانول كمذيب وبوجود ثلاثي اثيل امين (0.14ml, 1mmol) مع التحريك المستمر، تم إجراء التفاعل في قنينة مغلقة وباستعمال حمام النيتروجين السائل لمدة 3 ساعات. وتم الحصول على المركب بعد الترشيح وتبخير المذيب، نسبة الناتج 95%. المخطط (1).

2. تحضير المركب 2-(2,4,4,6,6-pentachloro 2-(diphenylamine) cyclotriphosphazene ($P_3N_3Cl_5(DPA)$)

تم تحضير المركب $P_3N_3Cl_5(DPA)$ من تفاعل سداسي كلورو فوسفازين $P_3N_3Cl_6$ (0.35gm, 1mmol) مع ثنائي فنييل امين (DPA) (0.169gm, 1mmol) باستعمال الأيثر كمذيب وبوجود ثلاثي اثيل امين (Et_3N) (0.14ml, 1mmol) مع التحريك المستمر، تم إجراء التفاعل في قنينة مغلقة وباستعمال حمام النيتروجين السائل لمدة 3 ساعات. وتم الحصول على المركب بعد الترشيح وتبخير المذيب، نسبة الناتج 77%. المخطط (2).

3. تحضير المركب 2,4,6,6-tetrachloro 2,4-di(benzocaine)cyclotriphosphazene ($P_3N_3Cl_4(Bc)_2$)

تم تحضير المركب $P_3N_3Cl_4(Bc)_2$ من تفاعل سداسي كلورو فوسفازين $P_3N_3Cl_6$ (0.35gm, 1mmol) مع البنزوكاينين (Bc) (0.34gm, 2mmol) باستعمال الأسيتون الجاف كمذيب وبوجود ثلاثي اثيل امين (Et_3N) (0.28ml, 2mmol) مع التحريك المستمر، تم إجراء التفاعل في قنينة مغلقة وباستعمال حمام ثلجي لمدة 5 ساعات. وتم الحصول على المركب بعد الترشيح وتبخير المذيب، نسبة الناتج 66%. المخطط (3).

النتائج والمناقشة

تم تشخيص المركبات المحضرة للتأكد من نقاوتها عن طريق قياس درجة انصهارها والموضحة في الجدول رقم (1) باستعمال جهاز قياس درجة الانصهار Melting Point المجهز من شركة BUCHI في مختبرات الشركة العامة لصناعة الادوية والمستلزمات الطبية/ سامراء. وكذلك تم تشخيصها بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء FTIR-8400S ذو المدى $(500-4000cm^{-1})$ والمجهز من شركة SHIMADZU في مختبرات الشركة العامة لصناعة الادوية والمستلزمات

الطبية/ سامراء، وطيف الرنين النووي المغناطيسي ^1H , ^{31}P NMR (Bruker-500MHZ Spectrometer) في مختبرات جامعة العلوم الماليزية USM / كلية العلوم/ قسم الكيمياء. المركبات المحضرة تظهر في المخططات ١-٣.

طيف الأشعة تحت الحمراء IR:

يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (١) حزمة امتصاص عند الموقع 3425cm^{-1} تعود إلى مجموعة $\nu(\text{N-H})$ ، وحزمة امتصاص مجموعة $\nu(\text{C=C})$ عند 1625cm^{-1} . وحزمة امتصاص مجموعة $\nu(\text{C=O})$ تظهر عند 1672cm^{-1} ، بينما تظهر حزمة الامتصاص لمجموعة $\nu(\text{P=N})$ عند 1207cm^{-1} ، وحزمة امتصاص $\nu(\text{P-Cl})$ تظهر عند 607cm^{-1} [١٢]، الجدول رقم (٢) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء FTIR للمركبات المحضرة.

طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{31}P NMR:

يظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{31}P NMR للمركب (٢) إشارة ثنائية عند الموقع 12.777ppm ، 12.507ppm تمثل مجموعة (PCl_2) في حلقة الفوسفازين، أما الإشارة الثلاثية عند الموقع -1.205ppm - 0.893ppm و -0.823ppm تمثل ارتباط الليكاند مع الحلقة [١٣، ١٤]، الجدول رقم (٣) يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{31}P NMR للمركبات المحضرة.

طيف الرنين النووي المغناطيسي ^1H NMR:

يظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي ^1H NMR للمركب (٣) إشارة ثلاثية عند المواقع $\delta\text{H}=1.338\text{ppm}$ ، $\delta\text{H}=1.380\text{ppm}$ ، $\delta\text{H}=1.432\text{ppm}$ تقابل بروتون مجموعة المثل، وإشارة أحادية عند المواقع $\delta\text{H}=2.602\text{ppm}$ تقابل بروتونات المذيب المستعمل (DMSO)، وإشارة رباعية عند الموقع $\delta\text{H}=4.356\text{ppm}$ ، $\delta\text{H}=4.386\text{ppm}$ ، $\delta\text{H}=4.409\text{ppm}$ ، $\delta\text{H}=4.412\text{ppm}$ تقابل بروتونات مجموعة الأثيل. وإشارتين ثنائيتين عند المواقع $\delta\text{H}=6.909\text{ppm}$ ، $\delta\text{H}=6.932\text{ppm}$ و $\delta\text{H}=7.824\text{ppm}$ ، $\delta\text{H}=7.862\text{ppm}$ تعود إلى بروتونات الحلقة، أما الأشارة الأحادية عند الموقع $\delta\text{H}=6.750\text{ppm}$ تقابل بروتون مجموعة الاميد [١٥].

المصادر

1. Liebig, J. (1834), Ueber die darstellung des mercaptans und den schwefelcyanäther, Ann. Chem., 11, 1, (14-18).
2. Gleria, M. and De Jaeger, R. (2004), Phosphazenes: A Worldwide Insight, Nova Science Publishers, New York.
3. Gladstone, J.H. and Holmes, J.D. (1864), On chlorophosphuret of nitrogen, and its products of decomposition J. Chem. Soc., 17, (225-237).
4. Olshavsky, M.A. and Allcock, H.R. (1995), Polyphosphazenes with high refractive indices: synthesis, Macromolecules, 28, 18, (6188-6197).
5. Jun, Y.J.; Kim, J.I.; Jun M.J. and Sohn, Y.S. (2005), Selective tumor targeting by enhanced permeability and retention effect. Synthesis and antitumor activity of polyphosphazene-platinum (II) conjugates, J. Inorg. Biochem., 99, 8, (1593-1601).
6. Brandt, K.; Kruszynski, R.; Bartczak, T.J. and Czomperlik, I.P. (2001), AIDS-related lymphoma screen results and molecular structure determination of a new crown ether bearing aziridinylcyclophosphazene, potentially capable of ion-regulated DNA cleavage action, Inorg. Chim. Acta., 322, (1-2), (138-144).
7. Schenk, R. and Romer, G. (1924), Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), Eur. J. Inorg. Chem., 57, 8, (1343-1355).
8. Laurencin, C.T.; Koh, H.G.; Neenan, T.X.; Allcock, H.R. and Langer, R. (1987), Controlled release using a new biodegradable polyphosphazene matrix system, J. Biomed. Mater. Res., 21, (1231-1246).
9. Andrianov, A.K.; Svirkin, Y.Y. and Legolvan, M.P. (2004), Synthesis and biologically relevant properties of polyphosphazene polyacids, Biomacromolecules, 5, 5, (1999-2006).

10. Das, R.N.; Shaw, R.A.; Smith, B.C. and Woods, M. , (1973) , J. Chem. Soc , Dalton Trans., Phosphorus–nitrogen compounds. Part XXXIV. The reactions of hexachloro cyclotriphosphazatriene with ethylamine: comparisons with isopropylamine and t-butylamine, 7 ,(709-715).
11. Ahmed, S.A. , (2013) , Synthesis, Characterization and antimicrobial studies of geminal and non-geminal amino derivatives of hexachlorocyclotriphosphazene. , Sci. Int.(Lahore). , 25 , 1 , (85-89).
12. Salah, M. , (2011) , The In-Situ Reaction of Hexachlorocyclotriphosphazene with (2- and 4- hydroxyaniline) In the Presence of 25 mole Percent Epoxidized Natural Rubber , Iraqi National Journal of Chemistry , 43 , (447-466).
13. Ozay, H.; Yildiz M and Dulger B , (2010) , U.H. Usyin Synthesis, spectroscopic studies and antimicrobial activity of tetrakis (4-bromo-2-formylphenoxy) cyclotriphosphazene and its imino-amino derivatives , Asia. J. Chem. , 22 , 5 , (3813-3823).
14. Kühl, O. , (2008) , Phosphorus-³¹NMR spectroscopy: A concise introduction for the synthetic organic and organometallic chemist. Berlin Heidelberg:Springer-Verlag , 978-3-540-79117-1.
15. Teotonio, E.S.; Espinola, J.G.; Brito, H.F.; etal. , (2002) , Influence of the N-(methylpyridyl) acetamide ligands on the photoluminescent properties of Eu(III)-perchlorate complexes , Polyhydron , 21 , 18 , (1837-1844).

جدول رقم (١): بعض الصفات الفيزيائية للمركبات المحضرة.

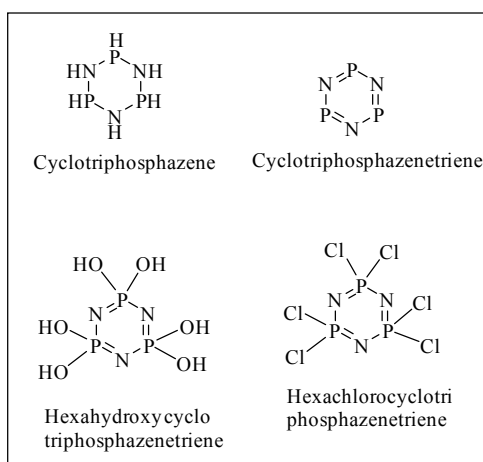
Complex	Formula	M. wt	Color	M.P °C	Yield%
1	C ₆ H ₅ Cl ₅ N ₅ OP ₃	433.31	White	245°C	95%
2	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₅ N ₄ P ₃	480.41	White	102-103°C	77%
3	C ₁₉ H ₂₃ Cl ₄ N ₅ O ₄ P ₃	620.15	White	151-153°C	66%

جدول رقم (٢): طيف الاشعة تحت الحمراء IR للمركبات المحضرة.

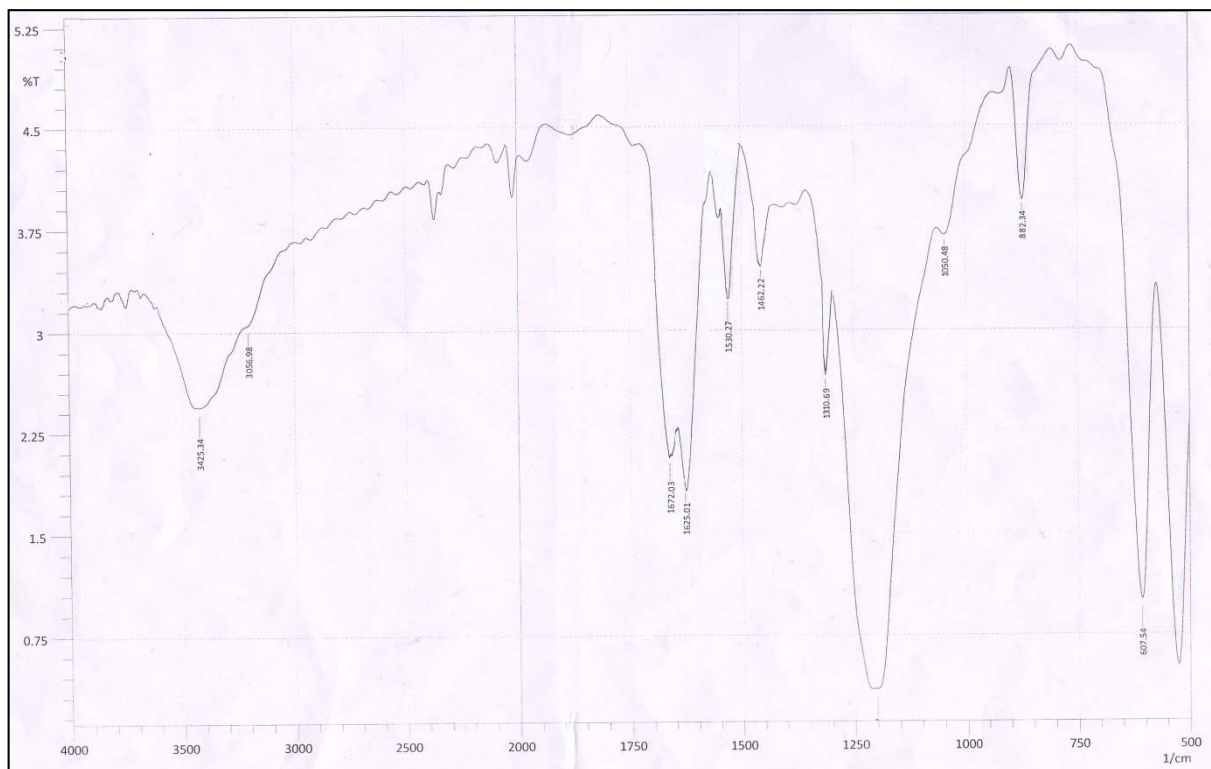
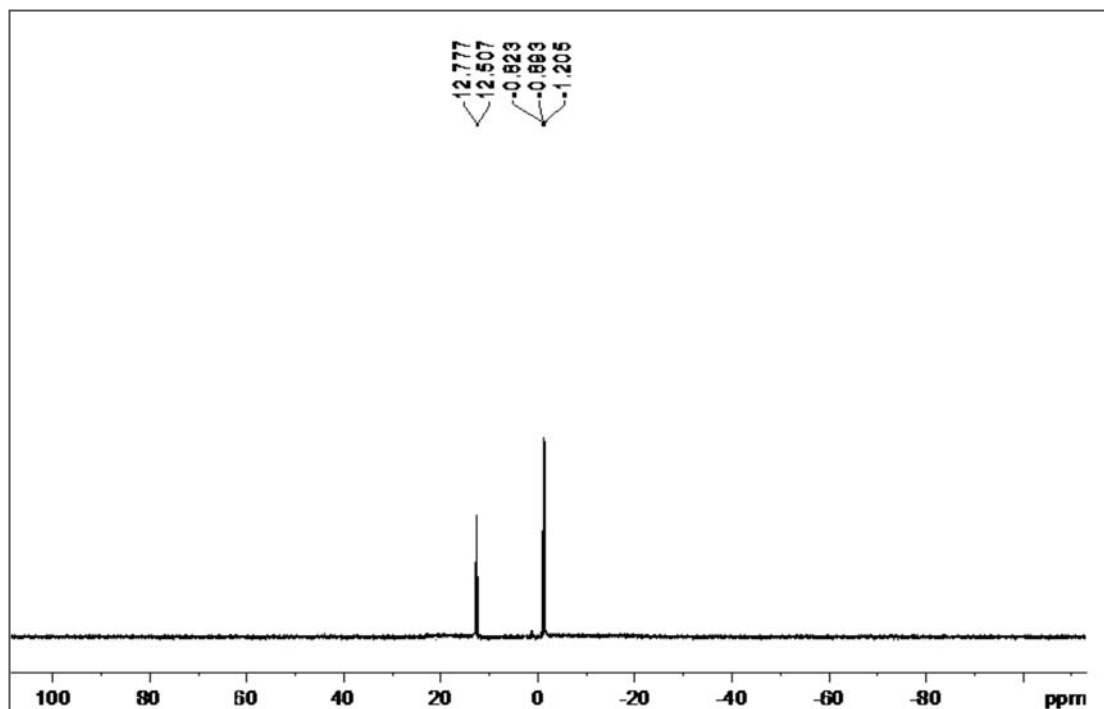
Complex	$\nu(\text{NH})\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{C})\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{O})\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{P}=\text{N})\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{P}-\text{N})\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{P-Cl})\text{cm}^{-1}$
1	3425(m)	1625(s)	1672(s)	1207(s)	882(m)	607(s)
2	1605(s)	1204(s)	895(m)	603(s)
3	3240(m)	1600(m)	1650(s)	1150(s)	805(m)	562(m)

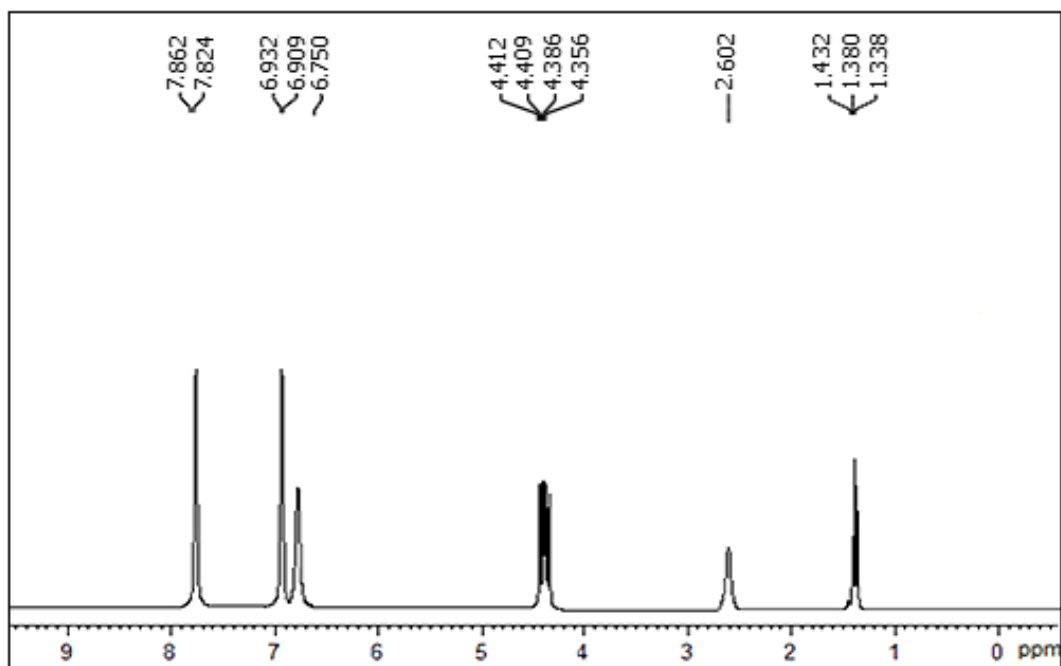
جدول رقم (٣) : طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{31}P NMR.

Complex	(P(NH)Cl) ppm	(P-Cl) ₂ ppm
1	-1.198, -1.022, -1.388	0.747, 1.448
2	-1.205, -0.893, -0.823	12.777, 12.507
3	-12.759, -13.460	1.151, 1.310, 1.384



شكل رقم (١): بعض انواع مشتقات ثلاثي فوسفازين الحلقي.

شكل رقم (٢) : طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب $P_3N_3Cl_5(NAM)$.شكل رقم (٣) : طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{31}P NMR للمركب $P_3N_3Cl_5(DPA)$.



شكل رقم (٤) : طيف الرنين لنووي المغناطيسي $^1\text{H NMR}$ للمركب $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{Bc})_2$.

Synthesis A Number of Amino Substitutions on Hexachlorocyclotriphosphazene

Safaa A. Al-Samarrai

Naba' N. Al-Berag

Dept. of Chemistry / College of Education/ University of Samarra

Received in: 13 January 2015, Accepted in 23 February 2015

Abstract:

The preparation of compound (1) ($(P_3N_3Cl_5(NAM))$) and compound (2) ($(P_3N_3Cl_5(DPA))$) and compound (3) ($(P_3N_3Cl_4(Bc)_2)$) of the reaction hexachlorocyclotriphosphazene (A) and Nicotinamide (B), di phenylamine (C) and Benzocaine (D) at different rates and by the presence of triethylamine. The synthesized compounds were characterized by FT-IR infrared spectrum and $^1H, ^{31}P$ NMR spectrum.

Keywords: phosphazenes, hexachlorocyclotriphosphazene, octachlorocyclotetraphosphazene.