

تشظية مشتقات الايزوكسازول الميثيلية ضمن مطياف الكتلة بواسطة الصدمة الالكترونية FRAGMENTATIONS DES METHYLS ISOXAZOLES

EN SPECTRO METRIE DE MASSE PAR

IMPACT ELECTRONIQUE

د . شهيد مصطفى

مدرس في كلية العلوم
جامعة تشرين

نبين لنا من دراسة مشتقات الايزوكسازول الميثيلية أن تفاعلات التشظي تبدأ بفصم الرابطة (N — O) في الخاتم العطري ، التي تتطلب طاقة تنشيط قريبة من 44 K Cal/Mole .

لم نلاحظ أثناء هذه الدراسة انتقال من النمط (2 — 1) لزمرة الميثيل ، في حين ان انتقال هذه الزمرة من الموضع ك في الخاتم الى ذرة الأروت ، بعد فصم الرابطة (N — O) ، يتم بسهولة .

لا يتماكب ثلاثي ميثيل الايزوكسازول الى ثلاثي ميثيل الأوكسازول عند استخدام طاقة تشتت كبيرة .

إن المشتقات التي تضم زمراً ميثيلية في نفس المواضع لها طيوف متشابهة ، فمثلاً طيف المركب 2 يشابه طيف المركب 5 .

مقدمة :

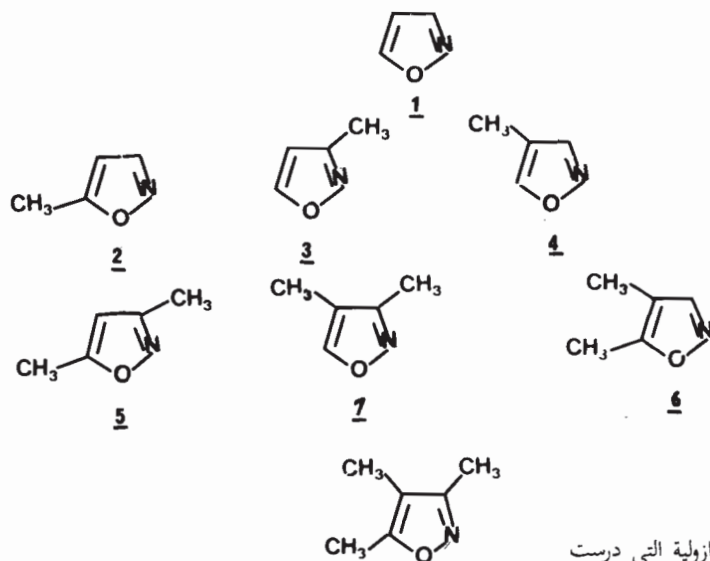
المستحلب الفوتوغرافي الذي يغطي شريط الفلم يزيد من
تصلبه (3) .

هذه التطبيقات المختلفة لمشتقات الأيزوكسازول ودورها
الهام في حياتنا دفعتنا الى دراسة تفكك المشتقات الأيزوكسازولية
وبشكل خاص المشتقات الميثيلية .

النتائج التجريبية والمناقشة :

تمت دراسة المركبات الموضحة في الشكل (١) التي
يمكن تقسيمها الى المجموعات التالية :

تتمتع مشتقات الأيزوكسازول بنشاط بيولوجي هام مما
جعل استخداماتها منتشرة ليس فقط في تحضير المضادات الحيوية
مثل « ANTILEPREUSE » و « ANTI (1) »
« TUSSIVES » وفي تحضير المواد المضادة للبكتريات
والفطريات ، « ANTI BACTRERIENNES (2) »
« ANTIFUNGiques » ، بل تعداها الى الصناعات
الفوتوغرافية ، حيث وجد أن إضافة 5 — ميثيل أيزوكسازول الى



حات الايزوكسازولية التي درست

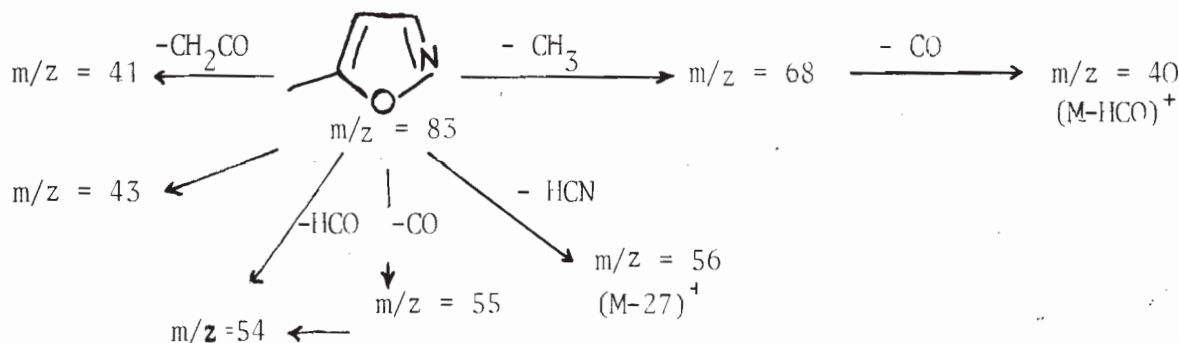
١ - مشتقات إحادية الميثيل (2 , 3 , 4) :

آ - 5 - ميثيل أيزوكسازول 2 : يتضمن طيف هذا المركب (شكل ٢) قمتين ذات شدة نسبية عالية $[M - CH_3]^+ M/Z 68$ و $[CH_3 - C \equiv O]^+ M/Z 43$ بالإضافة الى القمة $[M]^+ M/Z 83$ الموافقة للكتلة الجزئية لهذا المركب .

تتضاءل شدة القمة $[M - CH_3]^+ M/Z 40$ تدريجياً باستخدام طاقات تشرد مختلفة (جدول 1) حتى تختفي تماماً عند استخدام طاقة تشرد قريبة من 15 ev ، وهذا ما يفسر ارتفاع طاقة التنشيط اللازمة لظهور هذه القمة ($PA = 4,7 \text{ ev}$) . تتكون القمة $M/Z 41$ من خليط من الشوارد حيث وجد باستخدام تقنية الفصل الدقيق « La Haute Resolution » وطاقة تشرد 70 ev أنها تتكون من $(C_2H_0)^+ 65\%$ و $(C_2H_3N)^+ 35\%$.

إن البحث المنظم عن تفكك الشاردة الجزئية $[M]^+ M/Z 83$ ، والشاردة الجزئية $[M - CH_3]^+ M/Z 68$ ، باستخدام تقنية القمم الموافقة للشوارد شبه المستقرة « Meta stable » ، أظهر أن الشاردة الجزئية تتفكك معطية القمم التالية :

أما الشاردة الجزئية $M/Z = 68, 56, 55, 54, 43, 41$ ، فإنها تطرد جزيء أول أكسيد الكربون (CO) معطية القمة $M/Z 40$. لكن استخدام الطريقة المعاكسة وذلك بالبحث عن الشاردة الأم (المنتجة للشاردة الجزئية) بين أن الشاردة الموافقة للقمة $M/Z 41$ ناتجة من الشاردة الجزئية فقط بينما تنتج الشاردة $M/Z 54$ من تفكك الشاردة الجزئية $(M)^+$ ومن الشاردة الجزئية الموافقة للقمة $M/Z 55$. استناداً الى المعطيات السابقة يمكننا وضع مخطط التشظي التالي للمركب 2 .



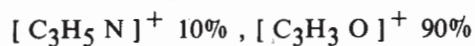
مخطط (١) : مخطط يبين آلية تشظي 5 - ميثيل ايزوكسازول

ب - 3 - ميثيل أيزوكسازول 3 : يشكل طرد ذرة

الهيدروجين الموجودة في الموضع 5 من الخاتم العطري ، المؤدي الى الشاردة $[M - H]^+$ ، التشظي الرئيسي لهذا المركب سواء باستخدام طاقة تشرد مرتفعة أو منخفضة . أما شدة القمة شبه المستقرة الموافقة لهذا التشظي فتشكل 90% من مجموع شدات القمم شبه المستقرة الموافقة للتشظيات الأخرى .

لقد أظهر استخدام تقنية الفصل الدقيق إن الشاردة

الموافقة للقمة $M/Z 55$ تتكون من مزيج من الشوارد التالية :



Pics	70 eV	30 eV	15 eV	m*	PA — PI (eV)
40	25	6	—	—	4,70
41	14	10	10	16	2,40
42	4	2	—	—	—
43	27	56	57	20	0,75
54	5	4	8	—	1,65
55	2	2	1	< 4	—
56	8	1	1	< 4	—
68	25	14	25	58	1,4

جدول (1) : يبين تغيرات شدة القمم بتغير طاقة التشرد وطاقة التنشيط .

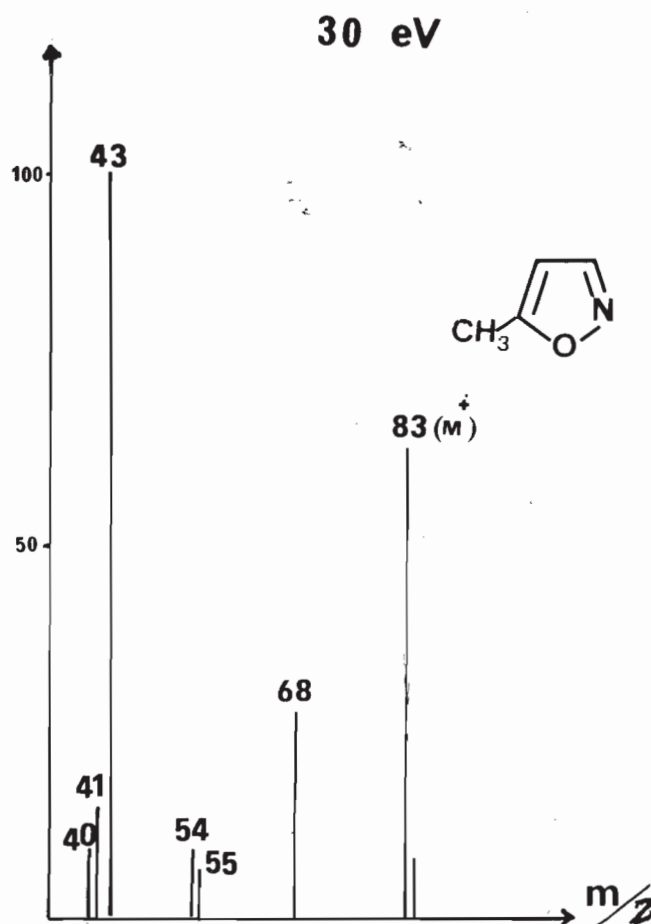
يبين الجدول (2) أن الشاردة $M/Z 82 [M - H]^+$

تتطلب طاقة تنشيط منخفضة جداً ($E_0 = 0,5 \text{ eV}$) .

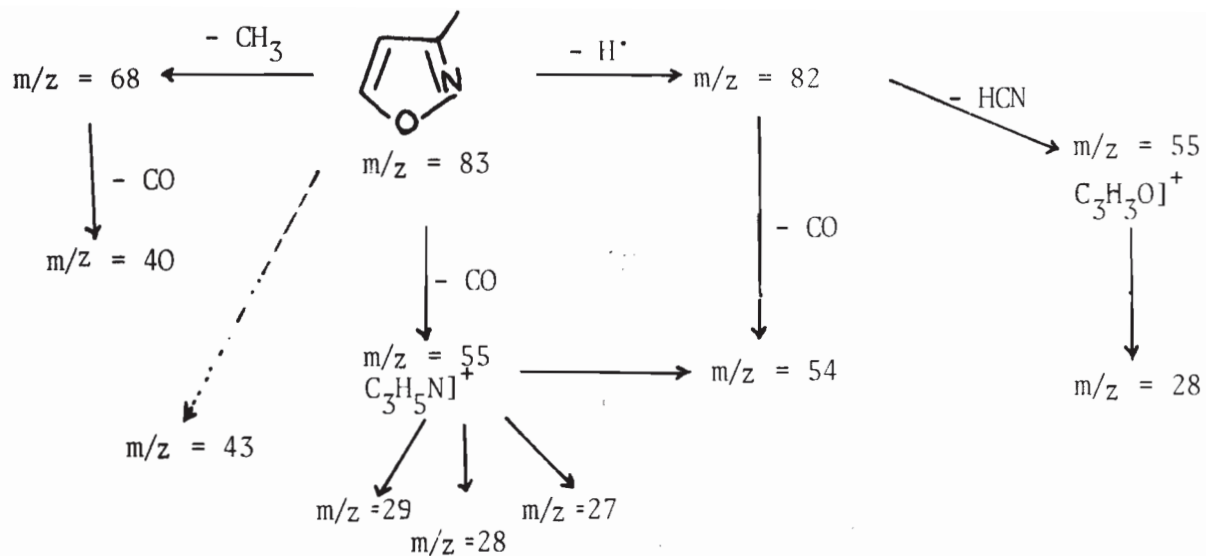
تتفكك الشاردة الجزئية $M/Z 82 [M - H]^+$ طاردة

جزئي أول أكسيد الكربون Co وجزئي حمض سيان الهيدروجين

HCN وفق الآلية التالية :



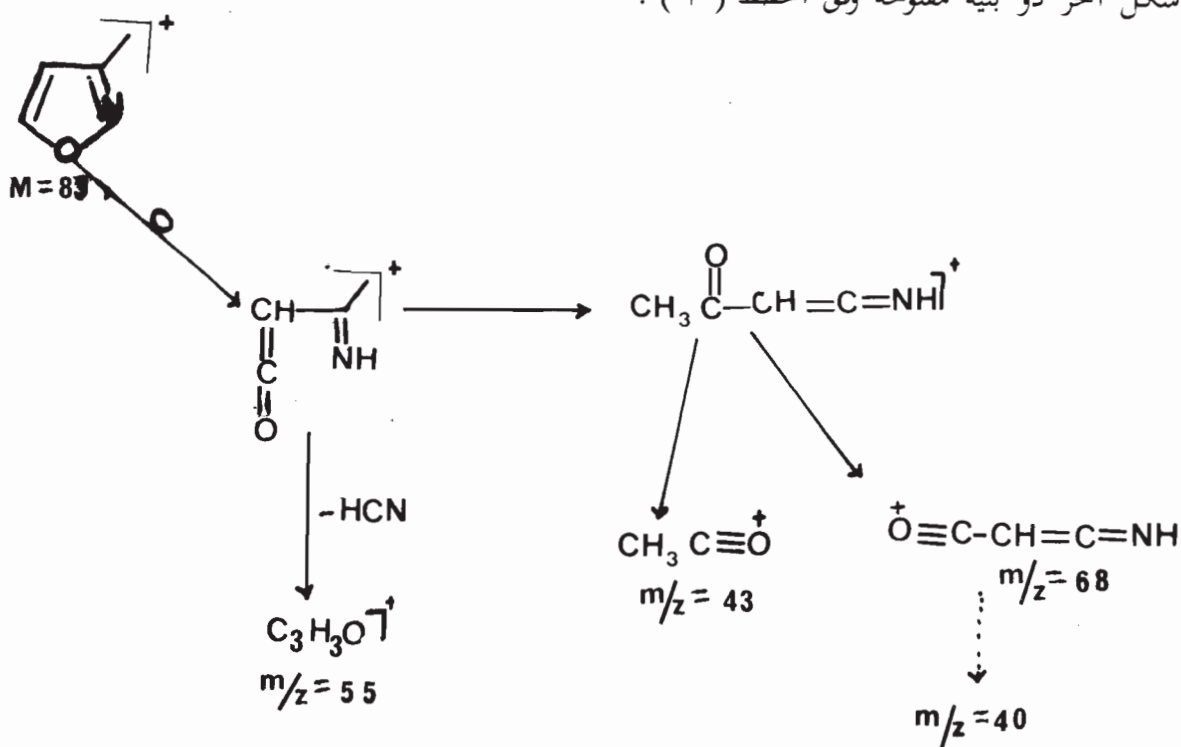
شكل (٢) : طيف الكتلة للمركب 5 - ميثيل ايزوكسازول (طاقة التشرد 30 eV) .



مخطط (٢) : آلية تشظي المركب 3

يتطلب هذا التماكب طاقة تنشيط مرتفعة حيث لم يلاحظ وجود قمة للشاردة شبه المستقرة الموافقة للقمة $M/Z 43$ في حين إن القمة الموافقة لـ $M/Z 68$ ضعيفة جداً .

يكشف وجود القمم $[CH_3-C=O]^+$ $M/Z 43$, ضمن طيف هذا المركب (شكل ٣) وجود ظاهرة انتقال زمرة الميتيل بعد تماكب الشاردة الجزئية الى شكل آخر ذو بنية مفتوحة وفق المخطط (٣) .

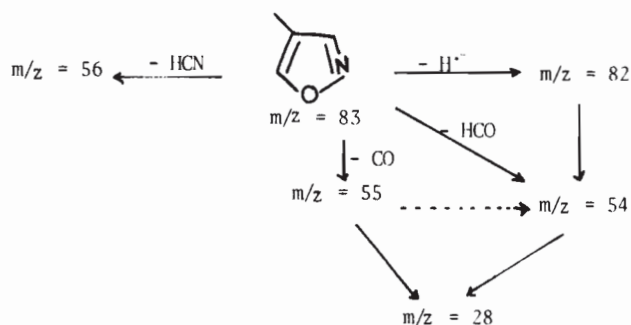


مخطط (٣) : آلية تماكب لشاردة الجزئية 3 وانتقال زمر الميتيل

ح - 4 - ميثيل أيزوكسازول 4 : بين الجدول (3)

والشكل (٤) شدة القمم الناتجة عن تشظي هذا المركب عند استخدام طاقات تشرد مختلفة . يختلف هذا المركب عن المركبات السابقة من حيث ان التفكك الرئيسي لا يتضمن طرد الزمرة المرتبطة في الموضع 5 من الخاتم العطري لأن طرد الجزيئات HCN , CO لا يتطلب إلا طاقة تنشيط منخفضة جداً .

نستنتج من ذلك أن وجود زمرة الميثيل في الموضع 4 من الخاتم لا يساعد على طرد الزمرة الموجودة في الموضع 5 من الخاتم ، بل ينشط ظاهرة التماكب للشاردة الجزيئية من أجل تسهيل طرد الجزيء CO . استناداً الى المعطيات السابقة وتقنية الفصل الدقيق فقد تم وضع المخطط التالي الذي يمثل تشظي المركب 4 .



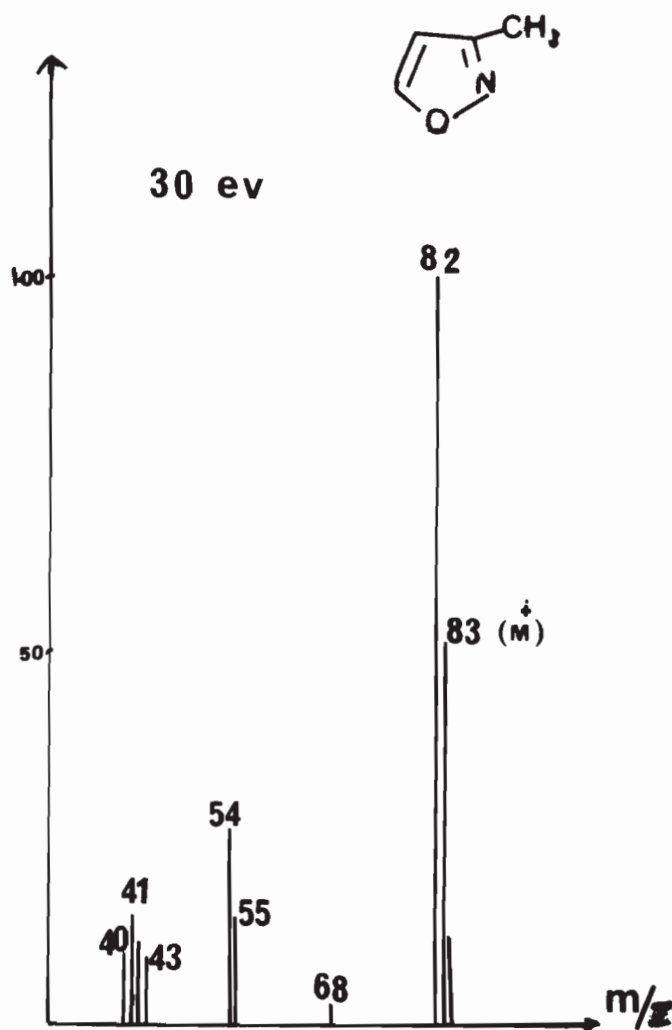
مخطط (٤) : بين آلية تشظي المركب 4 .

Pics	70 eV	30 eV	15 eV	m*	PA — PI (eV)
43	2	—	—	—	—
54	38	33	16	27	1,65
55	28	36	48	56 α	1,25
56	6	19	23	17	—
82	5	11	12	Σ	1,25 ^b

جدول (3) : بين شدة القمم النسبية الناتجة عن تفكك المركب 4 وكذلك طاقات التنشيط اللازمة لكل تشظي

Pics	70 eV	30 eV	15 eV	m*	PA — PI (eV)
40	6	5	—	—	—
41	3	7	5	—	—
42	4	5	3	—	—
43	7	3	4	—	—
54	26	13	7	—	2,0
55	9	7	4	—	2,2
56	1	1	—	—	—
68	3	1	—	—	—
82	33	50	75	> 95	0,5

جدول (2) : بين تغير شدة القمم الناتجة عن تشظي المركب 3 بتغير طاقة التشرد المستخدمة .



شكل (٣) : طيف المركب 3 الموافق لطاقة تشرد مقدارها 30 eV

٢ - مشتقات ثنائية الميثيل (5, 6, 7) :

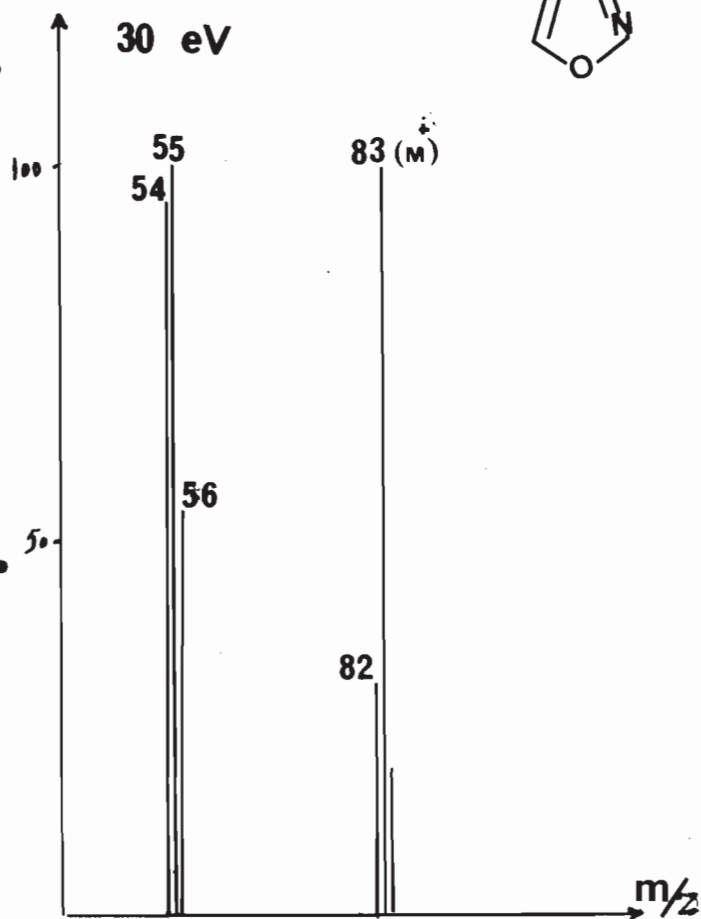
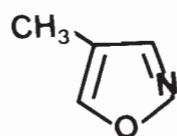
آ - 3, 5 - ثنائي ميثيل أيزوكسازول 5 : يشابه

طيف هذا المركب طيوف المركبات 5 - ميثيل و 3 - ميثيل أيزوكسازول . يعود التشابه مع طيف 5 - ميثيل أيزوكسازول الى وجود قمم ذات شدة نسبية مرتفعة موافقة للشوارد M/Z 82 و M/Z 83 ، أما التشابه مع المركب الثاني فمصدره التشظي المتشابه للشاردة M/Z 82 الناتجة عن فقدان الزمرة الموجودة في الموضع 5 من الخاتم العطري . لقد بينت طريقة الفصل الدقيق أن الشاردة M/Z 55 تتكون من الشوارد $[C_3H_5N]^+ \equiv [M - C_2H_2O]^+$ و $[C_3H_3O]^+ \equiv [M - C_2H_4N]^+$ بنسبة 3/2 .

يعطي الجدول (4) قيم طاقات التنشيط والظهور اللازمة لتشكيل الشوارد ، كما يبين ن التفكك المؤدي للشاردة $[M - CH_3]^+$ هو الأسهل .

يبين تشظي المركب 3, 5 - ثنائي ميثيل أيزوكسازول الموسوم بالدوتريوم في الموضع 4 من الخاتم العطري عدم وجود أي تبادل لذرة الهيدروجين في هذا الموضع مع ذرات الهيدروجين الأخرى . كما ويبين أن هذا الهيدروجين لا يساهم في تشكيل جزيء HCN المطرود من الشاردة M/Z 83 ، $[M - CH_3]^+$ ، ولكنه يطرد عند تشكل القمة M/Z 54 بدءاً من القمة M/Z 55 .

يعطي مخطط تفكك الجزيء 5 بالشكل التالي :



شكل (٤) : طيف المركب 4 المسجل عند استخدام طاقة تشرد 30 eV

Pics	70 eV	30 eV	15 eV	m ⁺	PA - PI (eV)
30	3	1	—	—	—
41	5	2	—	—	4,30
42	5	2	—	—	3,60
43	26	22	10	< 5	2,60
54	23	24	16	—	2,50
55	11	13	10	—	2,70
82	28	36	64	> 95	1,60

جدول (4) : يبين تغيرات شدة القمم الموجودة في طيف المركب كما ويبين طاقات التنشيط المقابلة لكل تنشيط

5 — ميتيل أيزوكسازول والقمم الموافقة للشوارد , $[M - CO]^+$, $[M - HCN]^+$ الخاصة بالمركب 4 — ميتيل أيزوكسازول .

لقد بينت تقنية الفصل الدقيق أن القمة M/Z 55 تتكون

من شاردتين ذات بنى ونسب مختلفة 66% $[C_3H_3O]^+$ و 34% $[C_3H_5N]^+$.

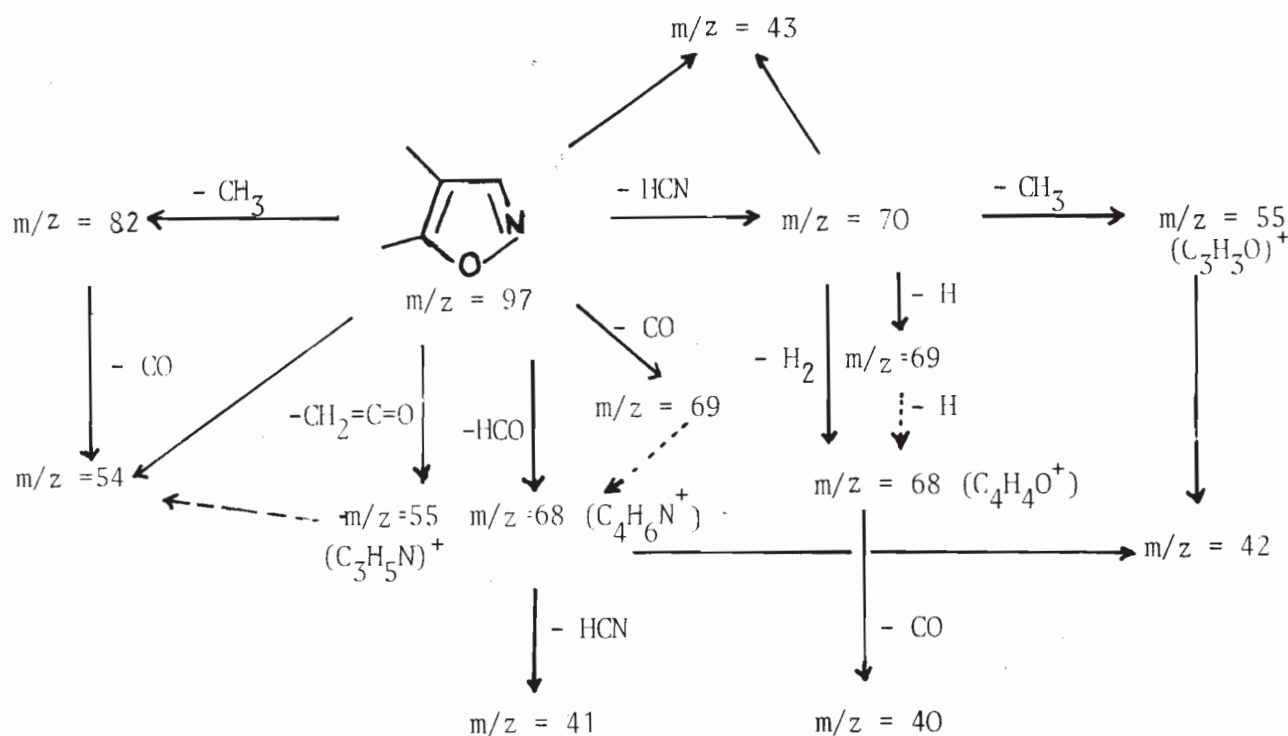
ب — 4 , 5 — ثنائي ميتيل أيزوكسازول 6 :

يضم طيف هذا المركب طيفي المركبين 5 — ميتيل و 4 — ميتيل أيزوكسازول . وهكذا نجد القمم الموافقة للشوارد $[CH_3 - C \equiv O]^+$, $[M - HCO]^+$,

$[M - C_2H_2O]^+$, $[M - CH_3]^+$ المميزة للمركب 5

أما قياس طاقات الظهور (الجدول 5) فقد أكد وجود منافسة بين العديد من التشظيات ذات طاقات تنشيط متقاربة ومنخفضة .

يوضح المخطط التالي كيفية تشظي المركب 6 :



مخطط (٦) : آلية تشظي المركب 6

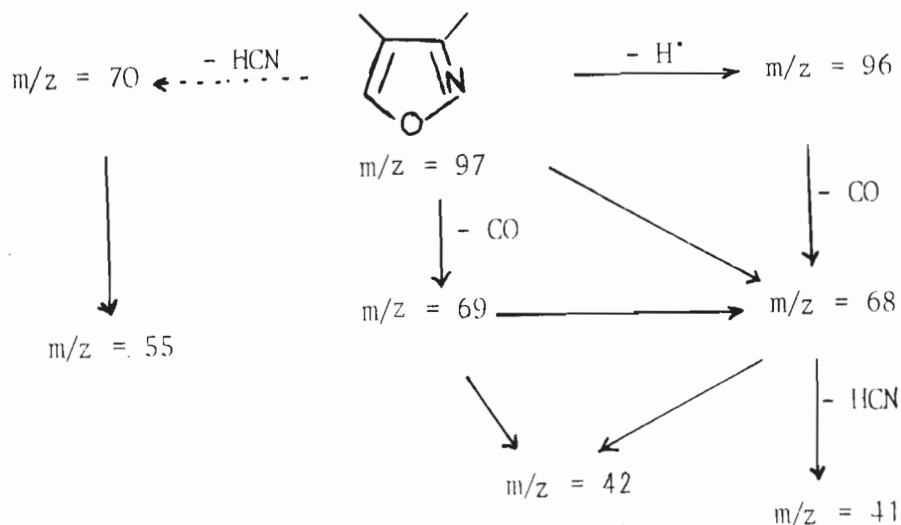
ح - 3, 4 — ثنائي ميتيل أيزوكسازول 7 :

يشبه طيف هذا المركب طيف 4 — ميتيل أيزوكسازول ، حيث أن القمم ذات الشدة النسبية المرتفعة (جدول 6) ، تعود الى فصم الروابط $C_3 - C_4$ و $C_4 - C_5$. تتمتع القمم شبه المستقرة الموافقة لطرد جزئي $M/Z 68$ (HCO) و $M/Z 69$ (CO) بشده نسبية مرتفعة إذا ما قورنت بشداتها في اطياف المركبات المماكية السابقة . تبين هذه الملاحظة أن :

— انتقال ذرة الهيدروجين يؤدي الى مماكب ذي بنية مفتوحة يسهل فيها طرد جزئي (CO) . يتطلب هذا الانتقال طاقة أقل من تلك الطاقة الموافقة لانتقال زمرة الميتيل الضروري من أجل تفسير تشكل الشاردة $[M - CO]^+$ اثناء تفكك وتشظي المركبات 5 و 6 .

— وجود القمة $M/Z 43$ في طيف هذا المركب يتطلب إنتقال زمرة ميتيل كما بينا سابقاً بالنسبة للمركب 3 ، إن تناقص شدة هذه القمة بتغير طاقة التشرد المستخدمة هو دليل على ارتفاع قيمة الطاقة اللازمة لانتقال زمرة ميتيل من النمط (3 — 1) .

يتشظي الجزيء 7 وفق المخطط التالي :



مخطط (٧) : يبين كيفية تشظي 4,3 — ثنائي ميتيل أيزوكسازول

لقد لوحظ هنا أيضاً أن القمة $M/Z 82$ تنشظى بالطريقة التي ذكرت في المركبات السابقة ، وأن القمة شبه المستقرة الموافقة لتشكل هذه الشاردة لها نفس الشكل ونفس عرض القمة التي ظهرت في طيوف المركبات 4 و 5 .

Pics	70 eV	30 eV	15 eV	m ⁺	PA — PI (eV)
40	2	1	—	—	—
41	5	4	—	—	—
42	5	4	4	—	—
43	34	43	15	1	2
54	22	22	25	22	1,85
55	10	12	20	16	1,70
56	1	1	2	—	—
68	3	3	10	18	2,20
69	1	1	2	1	—
70	3	3	10	18	2,20
82	5	4	8	6	2,35

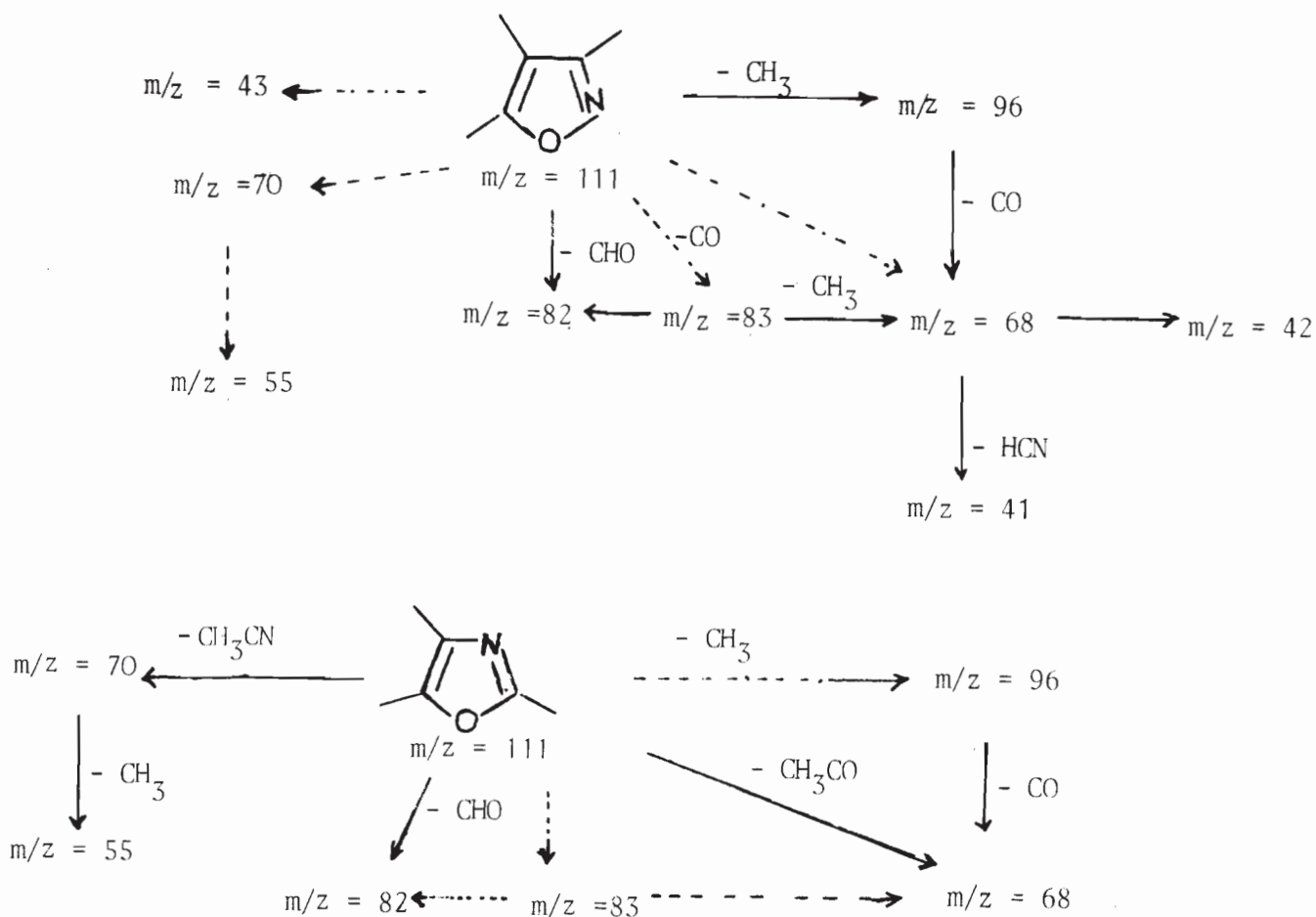
جدول (5) : يعطي الشدة النسبية للقمم العادية والشبه مستقرة في طيف المركب 4, 5 — ثنائي ميتيل أيزوكسازول

pice	30 eV	15 eV	m*
41	11	10	—
42	30	24	—
43	7	6	—
54	4	5	—
55	7	5	—
68	17	30	72
69	7	7	24
70	2	2	< 1
96	7	10	<

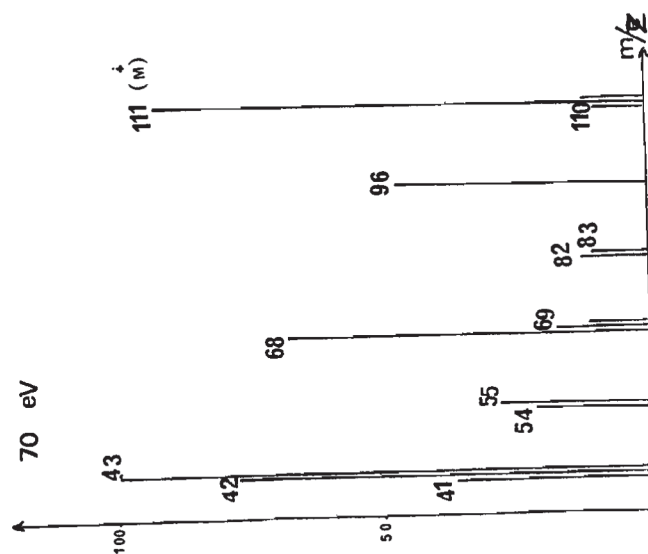
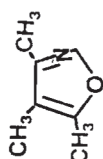
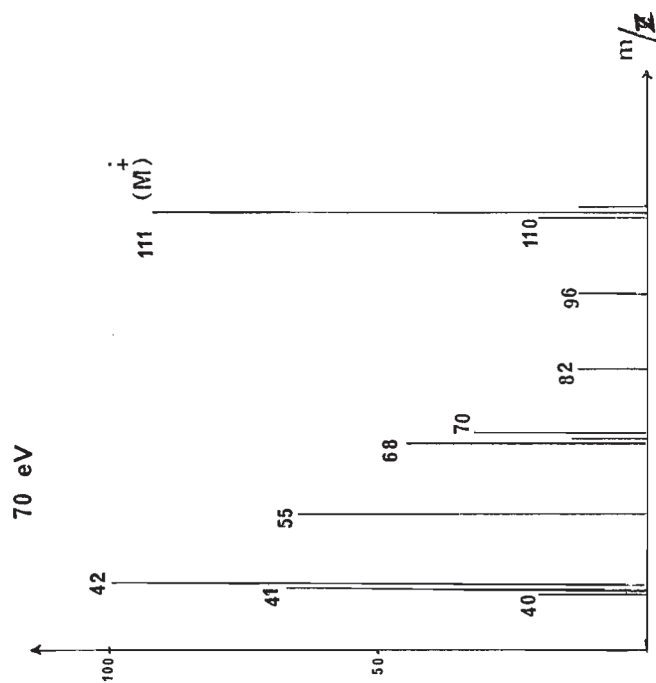
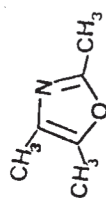
٣ - المشتقات ثلاثية الميثيل : 8

تمت مقارنة طيف المركب 3, 4, 5 - ثلاثي ميثيل الأيزوكسازول مع طيف المركبات السابقة وكذلك مع طيف المركب المماكب ثلاثي ميثيل أوكسازول (شكل ٥) .

جدول (6) : يضم شدة القيم الموافقة لنشطي المركب 7 ، وكذلك شدة القيم الموافقة للشوارد الشبه مستقرة m*



مخطط (٨) : آلية تشطي ثلاثي ميثيل أوكسازول وثلاثي ميثيل أيزوكسازول



شکل (۵) : یضم طیفی ثلاثی میتیل آنکسازول و ثلاثی میتیل آنرکسازول

خاتمة :

ساعدت هذه الدراسة لمشتقات الايزوكسازول الميثيلية في إيضاح تأثير الزمر الأكسيلية ودورها في تفاعلات التشظي للخاتم العطري وهكذا أوضحنا :

أ — أن تفاعلات التشظي تبدأ بتحطيم الرابطة (N — O) الأضعف في الخاتم العطري .

ب — أن وجود زمرة ميثيل مرتبطة في الموضع 5 من الخاتم يؤدي الى تشظيات مميزة مثل ظهور القمة M/Z 43 الموافقة للشاردة $[CH_3 - C \equiv O]^+$ ضمن الطيف ثم طرد متتالٍ وسهل لزمة الميثيل وجزئي (CO) .

ج — أن ارتباط زمرة ميثيل في الموضع 3 يسهل كثيراً إزالة الزمر الموجودة في الموضع 5 (زمرة ميثيل أو ذرة هيدروجين) . لذا نجد في طيف مثل هذه المركبات أن القمة الأساسية توافق التشظي المذكور .

كما وأكدت هذه الدراسة وجود ظاهرة انتقال زمر الميثيل خلال التشظي ، حيث وجد أن :

أ — انتقال زمرة الميثيل وفق النمط (4 — 1) بدءاً من الموضع 5 إلى ذرة الآزوت ، بعد فصم الرابطة (N — O) ، يتم بسهولة .

ب — انتقال زمرة ميثيل وفق النمط (3 — 1) بدءاً من الموضع 3 الى الموضع 5 بعد فتح الخاتم يتطلب طاقة تنشيط مرتفعة .

ج — انتقال زمرة ميثيل وفق النمط (2 — 1) يتطلب طاقة مرتفعة جداً وهذا الانتقال لم يلاحظ اثناء هذه الدراسة فمثلاً المركب 4 لم يعط في طيفه قمة M/Z 43 موافقة لهذا النمط من الانتقال .

القسم التجريبي :

١ — لقد سجلت طيوف الكتلة على جهاز من النمط VARIAN CH.5 في مخبر الاصطناع العضوي / مدرسة

بينت النتائج المعطاة في الجدول (7) أن طيف هذا المركب وطيف مماكبة ثلاثي ميثيل اوكسازول مختلفان بالرغم من أن مخططات التشظي التالية والموافقة للمركبين والموضوعة استناداً الى تقنية القمم شبه المستقرة تبدو متشابهة .

	70 eV		m*	
	isox.	oxaz.	isox.	oxaz.
pics				
40	2	2	—	—
41	8	5	—	—
42	16	16	—	—
43	25	26	—	—
54	4	—	—	—
55	8	18	—	—
68	15	10	30	23
69	2	3	—	—
70	2	8	21	23
82	2	3	25	45
83	2	1	—	15
96	12	3	24	4
110	2	5	—	—

يعطي الجدول (7) التالي شدة القمم العادية والقمم شبه المستقرة في طيوف ثلاثي ميثيل اوكسازول وثلاثي ايزوكسازول المسجلة باستخدام طاقة تشرّد مقدارها 70 eV .

البوليتكنيك / فرنسا ، أمّا البحث المنظم للشوارد شبه
المستقرة فقد تم بواسطة جهاز من نوع
. KARTOS MS.50 .

٢ — يمكن الحصول على المركبات 2, 3, 4, 5, 6, 8 تجارياً ولكن
لا بد من اجراء عملية تنقية وخاصة بواسطة الكروماتوغرافيا
السائلة (L.C) قبل اجراء الدراسة وتسجيل الطيف .

٣ — حضر المركب 4 — ميتيل ايزوكسازول وفق الطرق المذكورة
في المرجع (4) ، أمّا المركب 4'3 — ثنائي ميتيل
الايزوكسال فقد حضر وفق الطرق المذكورة في المراجع (5)
و (6) .

٤ — إن تحضير المشقق 5,3 — ثنائي ميتيل أيزوكسازول الموسوم
بالدوتريوم في الموضع (4) سوف أتكلم عليه في مقالة
قادمة .

مراجع البحث

1 — KANO,H., ADACHIN. I., KIDO.R,
HIROSE.K. J — Med. chem. 10 (3), 411 — 418, 1967
(Eng).

— RANDALL. L.O., BAYDON. R.E, Ann.N.Y.,
Acad. Sci., 80, 626, 1959.

2 — DOYLE. F.P., NAYLER. J.H.C. Patent, 2, 996,
501 10/4/1961. (U.S).

3 — GRUENER Heinrich (Chemische Werke Halss
A.G) Ger. offon. C.A Vol-77, 164666n, 1972.

4 — Moustapha chahid THESE 3eme Cycle,
Univerdite' de PARIS XI (ORSAY), 26/6/1980.

5 — C.A. 38,2350, 1944.

6 — HISAO NAKATA, O.M.S, VOL 1, P. 199-204,
1961.

— KOHLER, E.P, CHADWELL. H.M., org. Synth.,
Coll. Vol. 1, P-78, Wiley New York, 1964.