

MIKROSYNTÉZY A ANALYTICKÁ DATA PRO OCAD 2017 – 2019

MICROSYNTHESIS AND ANALYTICAL DATA FOR OCAD 2017 - 2019

Vladislava Talandová^{a*}, Vladimír Podborský^a, Petr Zavadilík

Vojenský výzkumný ústav, s. p., Veslařská 230, 637 00 Brno

Korespondující autor. e-mail: talandova@vvubrno.cz, tel: +420 352 191 324

Abstrakt

Příspěvek volně navazuje na prezentaci z roku 2016, kdy byl v rámci posterové sekce konference HAZMAT 2016 ukázán podíl VVÚ Brno, s. p. (dříve VTÚO Brno) na tvorbě a rozšiřování Centrální analytické databáze OPCW (OCAD) za období 1993 – 2016. Jsou zde popsány práce provedené v letech 2017-2019, kdy byly připravovány látky skupiny 1. A. 02 Seznamu Úmluvy o chemickém odzbrojení a pořízena jejich analytická data. Cílem práce je předvést možnosti selektivní identifikace jednotlivých homologických řad (N,N-dimethyl-, N,N-diethyl, N,N-dipropyl resp. N,N-diisopropyl- fosforamidokyanidátů) na základě jejich spektrálních dat. Jsou uvedeny charakteristické hmotnostní fragmenty pro tyto skupiny látek. Je popsána infračervená spektrometrie tabunových derivátů, uvedeny hlavní charakteristické pásy v IR spektrech dialkylfosforamidokyanidátů a zdůrazněn význam vzájemné komplementarity metod GC/MS a GC/FT-IR.

Klíčová slova: hmotnostní spektra, infračervená spektra, chromatografické retenční indexy, tabunové deriváty, mikrosyntézy, fragmentace, identifikace, databáze, Úmluva o chemickém odzbrojení.

Abstract

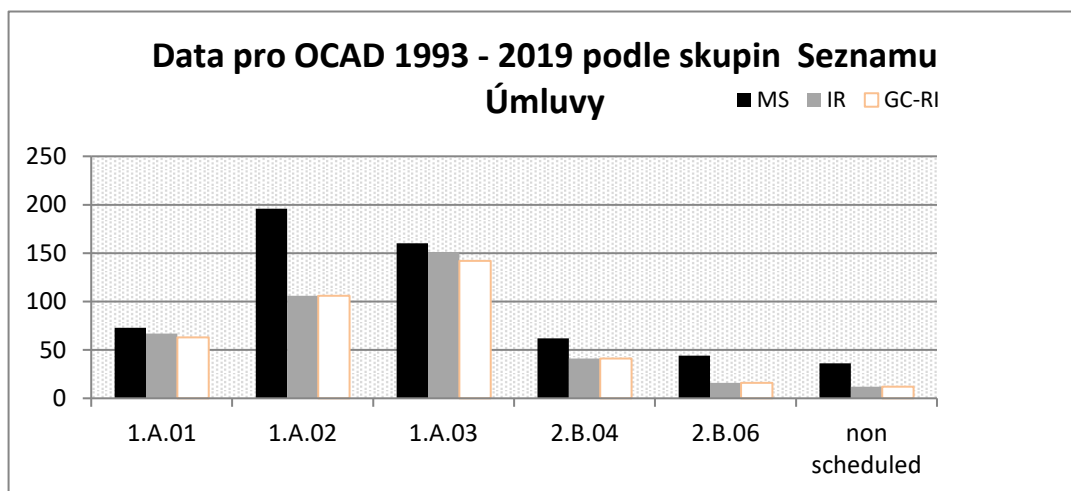
The paper follows the contribution of VVÚ Brno (formerly VTÚO Brno) to the formation and enlargement of Central Analytic Database OPCW (OCAD) from 1993 to 2016 and was presented in the poster section of the HAZMAT 2016 Conference. When describing the performed work (2017 – 2019), we paid particular attention to the substances 1. A. 02 Schedule of the Chemical Weapons Convention (also called “tabun derivatives”), whose data were obtained. The main goal of the paper is to demonstrate the possibilities of the selective identification of homologous series (N,N-dimethyl-, N,N-diethyl, N,N-dipropyl or N,N-diisopropyl-phosphoroamidocyanidates) based on their spectral data, the characteristic mass fragments of these groups of chemicals, and their fragmentation schemes are presented. The infrared spectrometry of tabun derivatives is also described, the main characteristic bands in the IR spectra of N,N-dialkyl phosphoroamidocyanidates are given and the importance of the mutual complementarity of GC/MS and GC/FT-IR analytical methods is highlighted.

Key terms: mass spectra, infrared spectra, chromatographic retention indexes, tabun derivatives, micro synthesis, fragmentation, identification, database, Chemical Weapons Convention.

1. ÚVOD

Letošní příspěvek volně navazuje na předchozí prezentaci z roku 2016, kdy byl v rámci posterové sekce konference HAZMAT 2016 ukázán podíl VVÚ Brno, s. p. (dříve VTÚO Brno) na tvorbě Centrální analytické databáze OPCW (OCAD) za období 1993 – 2016. V následujícím textu je shrnuto období let 2017 – 2019 se zaměřením na identifikaci a vlastnosti látek ze skupiny 1. A. 02 Seznamu Úmluvy někdy také nazývané „tabunové deriváty“.

Analytické laboratoře VVÚ Brno se zabývají studiem spektrálních vlastností O-Alkyl N,N-dialkylamidofosforkyanidátů již od konce devadesátých let minulého století. Text popisující první poznatky o hmotnostních spektrech tabunových derivátů z řad N,N-dipropyl- a N,N-diisopropylfosforamidokyanidátů byl prezentován jako oficiální příspěvek České republiky do programu „Partnership for Peace“ na 3. zasedání pracovní skupiny NATO//Land Group 7/SIBCA/PfP v květnu 1998 v Bruselu[1]. Tyto tabunové deriváty byly připravovány v mikromnožství dnes již běžně používaným postupem (viz část 3.2). Pro připomenutí je uveden graf s počty připravených tabunových derivátů v období 1993 – 2019 ve srovnání s ostatními typy látek ve skupinách Seznamu Úmluvy.



Obrázek 1: Množství analytických dat poskytnutých VVÚ/VTÚO Brno ve prospěch rozšiřování OCAD podle skupin Seznamu Úmluvy

Z grafu je zřejmé, že ze všech spektrálních dat poskytnutých ve prospěch tvorby a rozšiřování OCAD je nejvíce hmotnostních spekter tabunových derivátů a to celkem 196. V případě IR spekter a chromatografických retenčních indexů bylo více dat pouze u látek řady „V“ (skupina 1. A. 03 Seznamu Úmluvy), která je největší co do počtu teoreticky možných struktur (celkem 80 040).

Od roku 1997 jsou práce na pořizování analytických dat ve prospěch tvorby OCAD finančně podporovány SÚJB Praha a poskytovaná analytická data jsou tak považována za oficiální příspěvek České republiky jako signatářské země Úmluvy o chemickém odzbrojení k činnosti OPCW.

Poslední verze Databáze OCAD nese pořadové číslo 21 a byla vydána v březnu 2019.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Přehled mikrosyntéz za období 2017 - 2019

Od roku 2015 v rámci projektů dotovaných SÚJB Praha je každoročně připravováno 10 látek podléhajících kontrole podle Úmluvy a následně pořizována jejich analytická data. Ve sledovaném období let 2017 – 2019 to byly „tabunové deriváty“ z řad N,N-diethyl- a N, N-dipropylfosfor-amidokyanidátů. Celkový přehled uskutečněných mikrosyntéz je uveden v následující Tabulce 1.

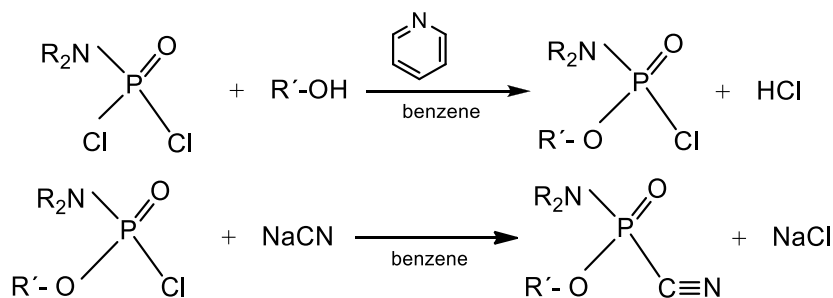
Jak je patrné z této tabulky, každoročně je předkládán validační skupině OPCW kompletní balík hmotnostních a infračervených spekter a chromatografických retenčních indexů deseti vybraných substancí, což je přínosné zejména v případě vzájemné srovnávání chromatografických parametrů homologických řad jednotlivých skupin látek.

rok	"tabunový" derivát	přirůstkové číslo OPCW		
		IR	MS	GCRI
2017	3-Methylbutyl N,N-diethylphosphoramidocyanidate	04-1-0394.v	04-2-0582	04-4-0391
	1-Methylbutyl N,N-diethylphosphoramidocyanidate	04-1-0395.v	04-2-0583	04-4-0392
	1-Methylhexyl N,N-diethylphosphoramidocyanidate	04-1-0396.v	04-2-0584	04-4-0393
	1-Methylheptyl N,N-diethylphosphoramidocyanidate	04-1-0397.v	04-2-0585	04-4-0394
	1-Methyloctyl N,N-diethylphosphoramidocyanidate	04-1-0398.v	04-2-0586	04-4-0395
	1-Methylnonyl N,N-diethylphosphoramidocyanidate	04-1-0399.v	04-2-0587	04-4-0396
	Nonyl N,N-diethylphosphoramidocyanidate	04-1-0400.v	04-2-0588	04-4-0397
	Decyl N,N-diethylphosphoramidocyanidate	04-1-0401.v	04-2-0589	04-4-0398
	2-Methylcyclohexyl N,N-diethylphosphoramidocyanidate	04-1-0402.v	04-2-0590	04-4-0399
	3,5-Dimethylcyclohexyl N,N-diethylphosphoramidocyanidate	04-1-0403.v	04-2-0591	04-4-0400
2018	2,2-Dimethylpropyl N,N-diethylphosphoramidocyanidate	04-1-0404.v	04-2-0592	04-4-0401
	1-Ethylpropyl N,N-diethylphosphoramidocyanidate	04-1-0405.v	04-2-0593	04-4-0402
	1,1,2-Trimethylpropyl N,N-diethylphosphoramidocyanidate	04-1-0406.v	04-2-0594	04-4-0403
	Pinacolyl N,N-diethylphosphoramidocyanidate	04-1-0407.v	04-2-0595	04-4-0404
	tert-Butyl N,N-diethylphosphoramidocyanidate	04-1-0408.v	04-2-0596	04-4-0405
	1,4-Dimethylpentyl N,N-diethylphosphoramidocyanidate	04-1-0409.v	04-2-0597	04-4-0406
	1-Isopropyl-2-methylpropyl N,N-diethylphosphoramidocyanidate	04-1-0410.v	04-2-0598	04-4-0407
	2-Methylcyclopentyl N,N-diethylphosphoramidocyanidate	04-1-0411.v	04-2-0599	04-4-0408
	2,6-Dimethylcyclohexyl N,N-diethylphosphoramidocyanidate	04-1-0412.v	04-2-0600	04-4-0409
	4-tert-Butylcyclohexyl N,N-diethylphosphoramidocyanidate	04-1-0413.v	04-2-0601	04-4-0410
2019	2,2-Dimethylpropyl N,N-dipropylphosphoramidocyanidate	04-1-0414.v	04-2-0602	04-4-0411
	1-Ethylpropyl N,N-dipropylphosphoramidocyanidate	04-1-0415.v	04-2-0603	04-4-0412
	1,1,2-Trimethylpropyl N,N-dipropylphosphoramidocyanidate	04-1-0416.v	04-2-0604	04-4-0413
	Pinacolyl N,N-dipropylphosphoramidocyanidate	04-1-0417.v	04-2-0605	04-4-0414
	tert-Butyl N,N-dipropylphosphoramidocyanidate	04-1-0418.v	04-2-0606	04-4-0415
	1,4-Dimethylpentyl N,N-dipropylphosphoramidocyanidate	04-1-0419.v	04-2-0607	04-4-0416
	1-Isopropyl-2-methylpropyl N,N-dipropylphosphoramidocyanidate	04-1-0420.v	04-2-0608	04-4-0417
	2-Methylcyclopentyl N,N-dipropylphosphoramidocyanidate	04-1-0421.v	04-2-0609	04-4-0418
	2,6-Dimethylcyclohexyl N,N-dipropylphosphoramidocyanidate	04-1-0422.v	04-2-0610	04-4-0419
	4-tert-Butylcyclohexyl N,N-dipropylphosphoramidocyanidate	04-1-0423.v	04-2-0611	04-4-0420

Tabulka 1: Přehled mikrosyntéz ve prospěch OPCW za období let 2017 – 2019

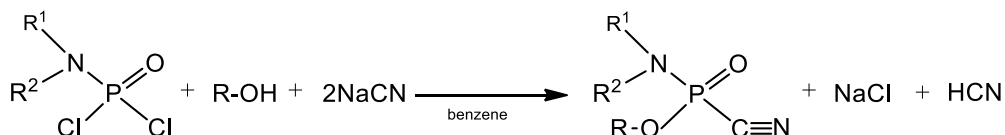
2.2. Příprava „tabunových“ derivátů v mikromnožství

Vlastní příprava „tabunových derivátů“ se provádí dvoustupňovou mikrosyntézou, kterou je možno znázornit následujícími reakcemi:



V prvním stupni reakce se esterifikuje příslušný N,N-dialkylamidofosforyl dichlorid vybraným alkoholem v prostředí benzenu za přítomnosti báze, kterou je pyridin – u méně reaktivních alkoholů (> C5) lze esterifikaci provádět přímo v pyridinu. Druhým stupněm reakce je převod vzniklého chlorderivátu na kyanoderivát, který se provádí účinkem alkalického kyanidu většinou za zvýšené teploty reakční směsi.

U stericky komplikovaných alkoholů byly zkoušeny rovněž alternativní metody přípravy tabunových derivátů, z nichž se nejlépe osvědčila jednostupňová mikrosyntéza, kterou lze znázornit následující reakcí:



Podstatou této metody je použití stechiometrického nadbytku kyanidu sodného, který představuje vedle reakční komponenty jako báze rovněž katalyzátor reakce. Reakční směs je třeba zahřívát k bodu varu rozpouštědla (cca 60–70 °C) a konverze na kyanoderivát trvá poměrně dlouho, podle reaktivity použitého alkoholu 1 – 2 týdny. Takto byla připravena většina O-Alkyl N,N-diethylfosforamidokyanidátů v letech 2017 a 2018 a všechny N,N-dipropylfosforamidokyanidáty v roce 2019. Hlavní předností této jednostupňové mikrosyntézy je relativně malé množství vedlejších produktů reakce na rozdíl od mikrosyntézy dvoustupňové, kdy je v prvním stupni reakce nasazen pyridin jako báze, který však sám často reaguje s příslušným dichloridem za vzniku nejrůznějších bi - produktů. Tato okolnost činí určité problémy zejména při pořizování FT-IR spekter, kde při měření v „light-pipe“ dohází ke značné kontaminaci KBr čel světelné kyvety.

2.3. Měření hmotnostních spekter

Měření hmotnostních spekter se provádí na přístroji GC/MS, který splňuje požadavky jak nastavení parametrů pro plynovou chromatografii i pro hmotnostní spektrometrii, tak i naladění hmotnostního detektoru. Ladění MSD (vnitřní kalibrace) se provádí automaticky na standard perfluortributylaminu (PFTBA). Nastavení parametrů měřicí metody je ověřováno pomocí směsi standardů (OPCW Test Mix - viz Tabulka 2). Parametry metody vycházejí z doporučených parametrů pro kvalitativní analýzu kapalných vzorků metodou GC/MS, jejichž hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 3.

Chemical name (Abbreviation)	Molecular formula	CAS Register Number
TEST COMPOUNDS		
Trimethyl phosphate (TMP)	C ₃ H ₉ O ₄ P	512-56-1
2,6-Dimethylphenol (DMPH)	C ₈ H ₁₀ O	576-26-1
5-Chloro-2-methylaniline (5Anil)	C ₇ H ₈ ClN	95-79-4
Tri- <i>n</i> -butyl phosphate (TBP)	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	126-73-8
Dibenzothiophene (DBTh)	C ₁₂ H ₈ S	132-65-0
Malathion (Mal)	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	121-75-5
Methyl stearate (MeSt)	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	112-61-8
CALIBRATION COMPOUNDS		
<i>n</i> -Octane (C8)	C ₈ H ₁₈	111-65-9
<i>n</i> -Decane (C10)	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5
<i>n</i> -Dodecane (C12)	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3
<i>n</i> -Tetradecane (C14)	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4
<i>n</i> -Hexadecane (C16)	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3
<i>n</i> -Octadecane (C18)	C ₁₈ H ₃₈	593-45-3
<i>n</i> -Eicosane (C20)	C ₂₀ H ₄₂	112-95-8
<i>n</i> -Docosane (C22)	C ₂₂ H ₄₆	629-97-0
<i>n</i> -Tetracosane (C24)	C ₂₄ H ₅₀	646-31-1

Tabulka 2: Složení směšného standardu „OPCW Test Mix“.

GC parametry	MSD parametry
injektor / teplota injektoru : EPC split-splitless / 220 - 250 °C	hmotnostní rozsah : 20 – 550 amu
nástřik vzorku : 1 – 2 µL (splitless 0,50 min)	energie elektronů : 70,0 eV
kolona : HP-5MS (5% diphenyl + 95 % dimethylpolysiloxan)	emisní proud : 200 mA
délka : 30 m	rychlost skenování : 2,78 scan.sec ⁻¹
vnitřní průměr : 0,25 mm	napětí na fotonásobiči : 1500 – 2500 V
tloušťka filmu : 0,25 µm	pozadí (baseline) : 150
nosný plyn : He (v režimu "Constant flow")	teplota MSD transfer line : 280 °C
průtok : 0,9 ml.min ⁻¹	
lineární rychlost : 35 cm.sec ⁻¹	
teplotní program : 40 °C (2 min) - 10 °C.min ⁻¹ - 280 °C (10 min)	

Tabulka 3: Parametry nastavení přístroje GC/MS pro měření hmotnostních spekter a retenčních indexů.

Hmotnostní spektra získaná měřením na naladěném a otestovaném přístroji GC/MS a při nastavení parametrů měření podle Tabulky 3 musí splňovat tzv. „akceptační kritéria“, aby bylo reálné jejich schválení Validační skupinou a zahrnutí do Databáze OPCW. Tato akceptační kritéria jsou uvedena v Tabulce 4.

Akceptační kritéria pro plynovou chromatografii	Akceptační kritéria pro hmotnostní spektrometrii
<ul style="list-style-type: none"> všechny testovací i kalibrační standardy jsou nalezeny (celkem 16 látek) retenční indexy všech 7 testovacích standardů se liší od hodnot tabelovaných pro použitou kolonu o méně než ± 10 jednotek retenční časy TMP, TBP a MeSt se liší od hodnot tabelovaných pro použitou kolonu o méně než ± 0,5 min šířka piků v polovině jejich výšky (PW50) všech testovacích i kalibračních standardů je menší nebo rovna 4 skenům MSD poměr signálu k šumu (S/N Ratio) piků všech testovacích i kalibračních standardů je vyšší než 300 	<ul style="list-style-type: none"> shoda naměřených spekter všech testovacích i kalibračních standardů se spektry referenčními (NIST ver.05) je vyšší než 85 % při porovnání naměřených a referenčních spekter všech testovacích i kalibračních standardů je rozdíl intenzit hlavních hmotnostních piků menší než 30 % naměřená spektra všech testovacích i kalibračních standardů obsahují pouze hmotnostní piky o správných hmotnostních číslech, zvláštní hmotnostní piky mohou dosahovat jen intenzity nižší než 2 % izotopický poměr hmot 143/141 (³⁷Cl/³⁵Cl) ve spektru 5-chlor-2-methylanilinu (5Anil) je v rozsahu 32 ± 2 % izotopický poměr hmot 186/184 (³⁴S/³²S) ve spektru dibenzothiofenu (DBTh) je v rozsahu 5,4 ± 0,3 %

Tabulka 4: Akceptační kritéria pro hmotnostní spektrometrii a plynovou chromatografii.

2.4. Měření infračervených spekter

Podobně jako u hmotnostních spekter musí být přístroj řádně kalibrován, což se provádí měřením směsného standardu dibutylsulfidu, 2-amino-4-nitrotoluenu a tri-n-butylfosfátu. Dále je nutné provést kompenzaci pozadí (eliminace pásů H₂O a CO₂ z atmosféry) a nastavit správné parametry měřící metody. Tyto parametry jsou obsahem Tabulky 6. Data naměřená za výše uvedených předpokladů pak musí rovněž splňovat „akceptační kritéria pro FT-IR spektra“ (viz Tabulka 7).

GC parametry		FTIR parametry	
injektor / teplota injektoru :	EPC split-splitless / 200 - 220 °C	technika měření :	světelná kyveta ("light-pipe") spektra v plynné fázi
nástřik vzorku :	1 – 3 µL (splitless 0,40 min)	režim měření :	Absorbance
kolona :	DB-5MS 5MS (5% diphenyl + 95 % dimethylpolysiloxan)	detektor :	MCT-A (mercury-cadmium-telluride)
délka :	15 m	chlazení detektoru :	kapalný dusík
vnitřní průměr :	0,53 mm	spektrální rozsah :	4000 – 650 cm ⁻¹
tloušťka filmu :	1,0 µm	rozišení :	8 cm ⁻¹
nosný plyn :	He (v režimu "Constant flow")	počet skenů :	16 scans/spectrum
průtok :	2,8 ml.min ⁻¹	teplota FTIR transfer line :	230 °C
lineární rychlost :	35 cm.sec ⁻¹	teplota "light-pipe" :	250 °C
teplotní program :	40 °C (2 min) - 10 °C.min ⁻¹ - 280 °C (10 min)		

Tabulka 5: Parametry nastavení přístroje GC/FT-IR pro měření IR spekter.

Akceptační kritéria pro spektra FTIR
<ul style="list-style-type: none"> • spektrum musí odpovídat molekulární struktuře uváděné látky • minimální spektrální rozsah všech IR spekter musí být 700 – 3700 cm⁻¹ • minimální rozlišení spekter v plynné fázi měřené technikou "light-pipe" musí být 8 cm⁻¹ • minimální počet skenů k naměření jednoho spektra v plynné fázi měřené technikou "light-pipe" musí být 8 scans/spectrum • nejintenzivnější absorpční pás nesmí být saturován • ve spektru nesmí být přítomny pásy nečistot vyšší než 5% nejintenzivnějšího absorpčního pásu • spektrum musí být korigováno na CO₂ a H₂O (CO₂ a H₂O pásy nesmí být vyšší než 5% nejintenzivnějšího absorpčního pásu)

Tabulka 6: Akceptační kritéria pro infračervená spektra v plynné fázi.

2.5. Výpočet chromatografických retenčních indexů

Chromatografické retenční indexy vztažené na standardy sudých uhlovodíků jsou definovány podle vztahu:

$$RI(x)_C = 100C_n + 100(C_{n+i} - C_n) \times \frac{t_{R(x)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+i)} - t_{R(n)}}$$

C_n - C_{n+i} - počet atomů uhlíku kalibračních standardů před a za testovacím standardem
 $t_{R(x)}$ - retenční čas testovacího standardu
 $t_{R(n)}$ - $t_{R(n+i)}$ - retenční časy C_n a C_{n+i} kalibračních standardů

Slouží jako doplňková informace při identifikaci látek podléhajících kontrole podle Seznamů Úmluvy na základě spektrálních informací. Data potřebná pro jejich výpočet se měří metodou GC/MS a platí zde stejná pravidla (směs standardů, parametry měřící metody, akceptační kritéria) jako v případě měření hmotnostních spekter (viz Tabulky 3 a 4).

2.6. Zpracování naměřených výsledků

Hmotnostní spektra poskytovaná k rozšíření Databáze OPCW jsou předkládána v tištěné a elektronické podobě (standardní NIST formát). Tabulka dat x, y je kopírována přímo z ChemStation Data Analysis po úpravách naměřeného spektra (odečtení pozadí, vyloučení hmotnostních píků o intenzitě nižší než 0,5%, resp. 0,1%).

Úprava surových IR spekter spočívá opět v odečtení pozadí, event. v úpravě základní linie. Data se generují přímo z analytického software Omnic,

Chromatografické retenční indexy se zpracovávají do tabulky, která musí obsahovat kromě údajů o měřených látkách také retenční indexy standardů naměřených za stejných podmínek pro kontrolu správnosti předkládaných dat a odkaz na odpovídající hmotnostní spektrum měřené látky.

3. VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1. Interpretace naměřených dat

Hmotnostní spektrometrií tabunových derivátů se zabývala řada autorů [2][3][4][5], převážně vojenských chemiků a to hlavně v souvislosti s likvidací starých zásob chemické munice z období II. světové války. Většina těchto prací však je orientována především do oblasti dekontaminace, hmotnostní spektrometrie je zde zmíněna jen okrajově. Fragmentační schémata jednotlivých skupin tabunových derivátů, která bylo možno vytvořit na základě velkého množství naměřených dat, by měla pomoci při kvalitativní analýze vzorků s potenciálním obsahem tabunů a jejich rozkladných produktů.

Nemalou roli při spolehlivé identifikaci dialkylfosforamidokyanidátů hrají rovněž IR spektra pořízená v kombinaci s plynovou chromatografií, a to zejména z důvodu přítomnosti či nepřítomnosti charakteristického pásu $C \equiv N$ vazby při 2150 až 2300 cm^{-1} . Přesná identifikace na základě infračervených spekter vyžaduje počítačové porovnání spektra naměřeného s vhodnou databází spekter referenčních. Pokud není taková databáze k dispozici, je třeba porovnat vlnočty maxim hlavních spektrálních pásů. Pro n-alkyl N,N-dimethylfosforamidokyanidáty jsou tyto hodnoty uvedeny v Tabulce 8. Takto lze tedy využít k identifikaci tabunových derivátů vzájemně se doplňující spektrální data pořízená metodami GC/MS a GC/FT-IR.

Při studiu hmotnostních a infračervených spekter a při tvorbě fragmentačních schémat byly využity informace a pravidla pro interpretaci EI-MS spekter, obsažená v monografické literatuře, např. [7][8][9]. Obecně lze říci, že spektra prvních dvou členů jednotlivých homologických řad, tedy O-Methyl a O-Ethyl N,N-dialkylamidofosforokyanidátů, jsou podstatně jiná, než spektra ostatních derivátů a zákonitosti fragmentace pro danou homologickou řadu tedy platí až od derivátů s C3 alkyly v esterové skupině. V případě IR spekter takovéto zobecnění neplatí, důležité je při interpretaci každého spektra správně přiřadit typické spektrální pásy odpovídající příslušným vazbám nebo funkčním skupinám v molekule analyzovaného N,N-dialkylfosforamidokyanidátu. Typickou charakteristikou pro každou látku je v jejím IR spektru tzv. „oblast otisku palce“ (1500 – 500 cm^{-1}), kde dochází k vzájemnému spřáhování vibrací a která je proto unikátní pro každou chemickou strukturu.

3.2. Identifikace O-Alkyl N,N-dialkylfosforamidokyanidátů pomocí hmotnostní spektrometrie

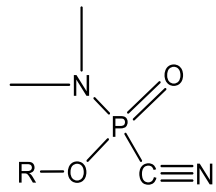
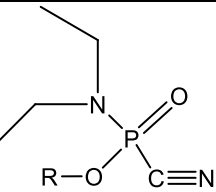
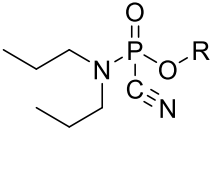
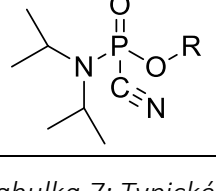
Hmotnostní spektra O-Alkyl N,N-dimethylamidofosforokyanidátů vykazují nejvíce odlišností od spekter ostatních homologických řad tabunových derivátů. Nejdůležitějším zástupcem této „základní“ skupiny je O-Ethyl N,N-dimethylfosforamidokyanidát – tabun. Ve standardním hmotnostním spektru tabunu jsou dominantní hmotnostní fragmenty m/z 42, 43 (base pík) a 44, které vznikají odštěpením a následnými přesmyky dimethylamidické skupiny. Druhý nejintenzivnější pík m/z 70 je rovněž produktem přeskupení části molekuly tabunu (dimethylamidická skupina, kyanidová skupina), zatímco ztráta labilní ethylskupiny má za následek vznik hmotnostního fragmentu o m/z 133.

Standardní hmotnostní spektra „diethyl-tabunů“ jsou v celé škále C3 až C10 O-alkylů navzájem velmi podobná, mimo O-Methyl, O-1-Methylheptyl, O-1-Methyl-oktyl a O-1-Methylnonyl- derivát tvoří base pík hmotnostní fragment m/z 147, odpovídající struktuře molekuly po ztrátě labilního methylu z diethylamidické skupiny a odštěpení esterového radikálu. Podobně jako u dimethyl- derivátů se i zde snadno odštěpuje z molekulové struktury alkenylový radikál za vzniku hmotnostního fragmentu m/z 163, který bývá zpravidla druhým nejintenzivnějším hmotnostním píkem ve spektrech „diethyl-tabunů“, a u derivátů s C8 – C10 nelineárním alkylem tvoří dokonce base pík. Poměrně velký význam pro identifikaci látek dané homologické řady mají v kombinaci s hmotami m/z 147 a m/z 163 hmotnostní fragmenty odpovídající molekulovým strukturám po ztrátě methylu resp. ethylu z diethylamidické skupiny („labile methyl/ethyl lost“) m/z Mm-15 a Mm-29.

Fragmentace dipropyl- tabunových derivátů je velmi podobná fragmentaci „diethyl- tabunů“, pouze s tím rozdílem, že se na dipropyl- amidické skupině uplatňuje mechanismus tzv. McLaffertyho přesmyku. Z propylu se odštěpí labilní ethyl radikál a zbytek původní molekuly pak vytvoří cyklickou strukturu, analogickou k fragmentaci tabunu. Tato struktura odpovídá m/z Mm-29. Následným odštěpením alkenylového radikálu esterové skupiny vzniká hmotnostní fragment m/z 161, který představuje base pík charakteristický pro „dipropyl- tabuny“. Pokračující rozpad této struktury vede přes odštěpení neutrální kyanidové skupiny (HCN) ke vzniku hmotnostního fragmentu m/z 133. Druhý nejintenzivnější hmotnostní pík ve spektrech dipropyl- tabunových derivátů m/z 191 je jako u dimethyl- a diethyl- homologických řad výsledkem primárního odštěpení alkenylového radikálu esterové skupiny z původní molekuly. Pro identifikaci „dipropyl- tabunů“ jsou vedle již zmíněných hmotnostních fragmentů m/z 161 a m/z 191 významné rovněž hmoty Mm-15 vznikající v intenzitě do 3 % po ztrátě labilního methylu a a Mm-42 po odštěpení propenylového radikálu z dipropyl- amidické skupiny o intenzitě do 5 %.

Ze všech studovaných tabunových derivátů je ve spektrech alkyl diisopropylfosforamidokyanidátů nejvyšší hmotnostní pík m/z Mm – 15 (3 – 12%) odpovídající ztrátě labilního methylu z diisopropylamidické skupiny, neboť ze sterických důvodů je rozštěpení vazby C – C mezi methylovým a primárním atomem uhlíku energeticky nejméně náročné. Ostatní methyl- skupiny se odštěpují v dalším kroku (při vyšší ionizační energii elektronů). Za vzniku struktury odpovídající m/z 133, tato hmota představuje base pík pro všechny „diisopropyl tabuny“ s výjimkou derivátů s C7 a vyšším cykloalkylem v esterové skupině. Zde tvoří base pík hmotnostní fragment m/z 191, který vzniká, jako u všech předchozích homologických řad tabunových derivátů, odštěpením alkenylového radikálu esterové skupiny. Druhý nejintenzivnější ion m/z 175 je pak produktem současného odštěpení esterové skupiny a labilního methylu z diisopropylamidické skupiny.

Pro správnou identifikaci jednotlivých typů tabunových derivátů může posloužit následující tabulka obsahující typické hmotnostní fragmenty všech typů Alkyl N,N-dialkylfosforamidokyanidátů.

	MNC O-Alkyl N,N-dimethylamidofosforokyanidáty	135 (100%) 70 (10–40%) 117 (5–30%) 43(10-20%) 44 (5-15%) 42 (3-15%) 108 (3-10%)
	ENC O-Alkyl N,N-diethylamidofosforokyanidáty	147 (1500%) 163 (10–80%) 119 (5–30%) M _m (1-3%) M _m -15 (1-3%) M _m -29 (1-3%)
	PNC O-Alkyl N,N-.dipropylamidofosforokyanidáty	161 (100%) 191 (10–80%) 133 (2-4%) M _m -29 (2-5%) M _m -42 (1-3%) M _m -15 (1-3%)
	INC O-Alkyl N,N-diisopropylamidofosforokyanidáty	133 (100%) 175 (20–80%) 191 (10-40%) M _m -15 (3-12%) M _m -42 (1-3%)

Tabulka 7: Typické hmotnostní fragmenty jednotlivých typů Alkyl N,N-dialkylfosforamidokyanidátů

3.3. Identifikace O-Alkyl N,N-dialkylfosforamidokyanidátů pomocí infračervené spektrometrie

V případě IR spektrometrie je důležité při interpretaci každého spektra správně přiřadit typické spektrální pásy odpovídající příslušným vazbám nebo funkčním skupinám v molekule analyzovaného N,N-dialkylfosforamidokyanidátu. IR spektra v plynné fázi, pořízená v kombinaci s plynovou chromatografií, mají velký význam při správné identifikaci tabunových derivátů a to zejména z důvodu přítomnosti či nepřítomnosti charakteristického pásu $C \equiv N$ vazby při 2150 až 2300 cm^{-1} (viz literaturaf). Tento pás, ačkoliv bývá zpravidla střední nebo slabší intenzity, je natolik specifický pro látky obsahující kyanidovou či nitrilovou funkční skupinu, že jeho přítomnost v IR spektru prakticky stoprocentně potvrzuje, že se jedná o tabunovou strukturu. Významná pro správnou identifikaci je rovněž přítomnost velmi silných či silných pásů valenčních vibrací vazby $P = O$ (při 950 až 1050 cm^{-1})f a deformačních vibrací vazeb $P - O - C$ (při 1200 až 1300 cm^{-1})f. Na typ dialkyl-amidické skupiny je možno usuzovat z tvaru pásů vibrací CH_3 - a $-CH_2$ - skupin v rozsahu 3000 až 2800 cm^{-1} . Intenzita těchto pásů je přímo úměrná množství methylových a methylenových skupin v molekule a indikuje tedy velikost esterové skupiny.

Interval maxim pásů charakteristických vibrací v molekulách n-Alkyl N,N-dialkylfosforamidokyanidátů						
N,N-dialkyl	P = O	P–O–C	CH ₃ -	-CH ₂ -	C ≡ N	P–C
	(cm-1)	(cm-1)	(cm-1)	(cm-1)	(cm-1)	(cm-1)
N,N-dimethyl-	999,9 - 1043,2 (vs)	1284,2 - 1317,3 δ(s)	2940,1 - 2952,6 δ(m/s)	2879,6 - 2886,4 (m/s)	2192,0 - 2194,6 (w)	676,3 - 752,8 (m)
N,N-diethyl-	995,7 - 1039,1 (vs)	1291,0 - 1294,8 δ(s)	2936,3 - 2984,7 δ(m/s)	2867,1 - 2876,6 (m/s)	2192,7 - 2195,5 (w)	696,0 - 703,3 (m)
N,N-dipropyl-	1012,3 - 1041,8 (vs)	1288,5 - 1295,4 δ(s)	2940,1 - 2986,3 δ(s/vs)	2885,7 - 2892,0 (m/s)	2194,0 - 2195,6 (w)	702,0 - 736,9 (m)
N,N-diisopropyl-	998,1 - 1043,7 (vs)	1291,3 - 1293,6 δ(s)	2945,2 - 2981,6 δ(s/vs)	2882,4 - 2890,1 (m/s)	2192,9 - 2194,1 (w)	674,4 - 677,5 (w/m)

Tabulka 8: Interval maxim charakteristických spektrálních pásů v IR spektrech n-alkyl

N,N-dialkylfosforamidokyanidátů

Vysvětlivky: (vs) – very strong, (s) – strong, (m) – medium, (w) – weak, d - dublet

4. ZÁVĚR

Hlavním cílem prací popisovaných v článku bylo usnadnění identifikace tzv. „tabunových derivátů“ v neznámých vzorcích pomocí typických hmotnostních fragmentů a odpovídajících fragmentací. V článku jsou shrnuty výsledky více než dvacetileté práce na měření a vyhodnocování hmotnostních spekter elektronické ionizace O-Alkyl N,N-dialkylamidofosforokyanidátů. Tyto látky, patřící do skupiny 1. A. 02 Seznamu Úmluvy o chemickém odzbrojení, byly připravovány v mikromnožství postupem popsáním v teoretické části článku. Z velkého množství takto získaných dat bylo vybráno přes 150 standardních hmotnostních spekter tvořících čtyři homologické řady tabunových derivátů a na základě porovnávání spekter v jednotlivých řadách a s využitím obecných zásad vzniku hmotnostních spekter elektronové ionizace byla vypracována fragmentační schémata jednotlivých řad tabunových derivátů a sestaven přehled typických hmotnostních fragmentů pro každou z homologických řad O-Alkyl N,N-dialkylamidofosforokyanidátů.

V rámci infračervené spektroskopie bylo možno porovnávat zhruba poloviční množství IR spekter „tabunových derivátů“. I přes to byly indikovány určité zákonitosti ve spektrech jednotlivých skupin látek Seznamu Úmluvy o chemickém odzbrojení 1. A. 02, které mohou přispět k pozitivní identifikaci těchto látek v analyzovaných vzorcích. Každopádně rozhodující při identifikaci jsou výsledky dosažené metodou GC/MS, technika GC/FT-IR vzhledem k určitým omezením oproti hmotnostní spektrometrii poskytuje doplňující informace.

Podrobnější výsledky a další informace k uvedené problematice najdou zájemci v literatuře [10][11].

Použitá literatura

- [1] Podborský V., Vácová, M.: *Analytical Data of Some O-Alkyl-N,N-dialkylphosphoramidocyanidates*, [in "3rd Meeting of the NAAG/Land Group 7/SIBCA Sub-Group", Brussels, Belgium May 1998].
- [2] D'Agostino P. A., Hansen A. S., Lockwood P. A., Provost L. R.: *Column gas chromatography – mass spectrometry of tabun*, Journal of Chromatography, 347 (1985), 257-266.
- [3] D'Agostino P. A., Provost L. R., Looye K. M.: *Identification of tabun impurities by combined capillary column gas chromatography – mass spectrometry*, Journal of Chromatography, 465 (1989), 271-283.
- [4] D'Agostino P. A., Provost L. R.: *Mass spectrometric identification of products formed during degradation of ethyl dimethylphosphoramidocyanidate (tabun)*, Journal of Chromatography, 598 (1992), 89-95.
- [5] Gillis R. G. and Occoclowitz J. L. in Halman M. (Editor): *The Mass Spectrometry of Phosphorus Compounds*, Interscience, New York, 1972, 295-331.
- [6] Socrates G.: *Infrared Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts*, Second Edition, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- [7] McLafferty F. W., Turecek F.: *Interpretation of Mass Spectra Fourth Edition*, University Science Books, Mill Valley, California, 1993.
- [8] Gross J. H.: *Mass Spectrometry a Textbook*, Springer, 2017.
- [9] Vanninen P. (Editor): *Recommended Operating Procedures for Analysis in the Verification of Chemical Disarmament*, The Ministry for Foreign Affairs of Finland, University of Helsinki, 2017 Edition.
- [10] Podborský V., Talandová V., Fabiánová Z.: *Mikrosyntézy a analytická data pro Databázi OPCW 1993-2016*, Chem. Listy 111, 494 (2017).
- [11] Podborský V., Zavadilík P., Šafářová L.: *Fragmentace tabunových derivátů ve standardních spektrech elektronové ionizace*, Chem. Listy 113, 168 (2019).