سنتز نیتریمین ها و مطالعه طیف دینامیک nmr آنها

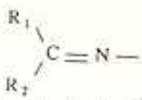
دکتر رحیم تدینی - عزیز الله حبیبی

گروه شیمی - دانشکده علوم - دانشگاه تربیت معلم تهران

چکیده

در ادامه پژوهشهای خود در زمینه ایمین ها سنتز تعدادی از نیتریمین های جدید واکسیم مربوطه از جمله بنزالدهید نیتریمین، سیکلوهگزانون نیتریمین و ۲- پنتانون نیتریمین را به انجام رساندیم. روش های سنتز و نیز وارونگی و چرخش در نیتروژن ایمین مورد بحث قرار گرفته است.

مقدمه

نیتریمین ها به فرمول کلی  ترکیبات ناپایداری می‌باشند. در سنتز آنها باید تمهیدات ویژه ای اعمال گردد (۱). ساده ترین روش تهیه آنها شامل واکنش یک الدئید و یا یک کتون با هیدروکسیل امین است که اکسیم مربوطه را ایجاد می‌نماید و آن نیز در اثر نیتریت سدیم و یا N_2O_5 به نیتریمین تبدیل می‌گردد. در مورد برخی از نیتریمین ها نمی‌توان این روش را بکار برد و سنتز آنها به طرق دیگر انجام می‌پذیرد (۲و۳) برای مثال بنزالدئید نیتریمین از تراکم نیتریمید، با بنزالدئید ایجاد می‌شود.

ما در تعقیب تحقیقات خود در این زمینه که منجر به پیشنهاد یک مکانیسم جدید برای تشکیل نیتریمین ها از اکسیم گردیده است (۳) اقدام به سنتز تعدادی از اکسیم ها نموده موفق شدیم آنها را با بازده بسیار خوبی تهیه نماییم در ضمن نیتریمین مربوط به آنها نیز تهیه شدند تعدادی از آنها پایداری کافی برای نگهداری نداشتند و لازم بود پس از تهیه بلافاصله تعیین ساختمان گردند و بقیه که پایداری نسبتاً خوبی داشتند پس از جداسازی مطالعات دینامیک nmr روی آنها انجام شد و از سیکلوهگزانون نیتریمین نتایج خوبی بدست آمد.

استریوشیمی نیتریمین : در نیتریمین ها احتمال حضور حالت رزونانسی که بار مثبت را از نیتروژن گروه نیترو بر روی کربن پخش نماید وجود دارد هر چند که میزان این حالت رزونانسی به دلیل جدایی زیاد بارهای الکتریکی کم می‌باشد موجب می‌شود که از درجه پیوند دوگانه کاسته شده و سد انرژی چرخش بدور پیوند C=N کاهش یابد و تعادل تبدیل دو ایزومر به یکدیگر سرعت بیشتری بگیرد. چنانچه تبدیل آنها بیکدیگر خیلی سریع باشد محیط الکترونی R^1 و R^2 یکسان شده و در طیف nmr قابل مشاهده خواهد شد اما در حالتیکه چرخش سریع نباشد علامات دو ایزومر متفاوت و در طیف این اختلاف مشخص می‌گردد.

ضمناً از طریق وارونگی نیز دو ایزومر می‌توانند به همدیگر تبدیل شوند به این جهت هدفمان از سنتز نیتریمین ها بیشتر مطالعه دمای تعادل و در صورت امکان تعیین نیروی C=N در آنها می‌باشد در ضمن

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-06-19]

ایزومری شدن در اکسیم نیز بررسی گردید مطابق محاسبات تئوری در - N فنیل بنزالدهید ایمین انرژی فعالیت تبدیل دو ایزومر به یکدیگر ۱۶/۵ کیلو کالری بر مول است. با مقایسه آن با ۱ و ۲ - دی فنیل اتیلن که دارای انرژی فعالیت تبدیل دو ایزومر برابر ۴۲/۸ کیلو کالری بر مول می‌باشد می‌توان نتیجه گرفت که احتمال تبدیل دو ایزومر به همدیگر در مورد C=N بیشتر از C=C می‌باشد ضمنا احتمال وارونگی در پیوند C=N بیشتر از امکان چرخش به دور پیوند دوگانه می‌باشد و تبدیل دو ایزومر به یکدیگر می‌تواند از این طریق انجام پذیرد تاکنون به علت دشواری سنتز نیتریمین ها و ناپایدار بودن این ترکیبات در دماهای بالا مطالعه وارونگی و چرخش در نیتریمین ها به جز موارد بسیار اندک صورت نگرفته (٤و مهمی منتشر نشده است.

بحث و نتایج

مطالعه اکسیم ها با Dnmr: طیف nmr در دماهای مختلف مورد مطالعه قرار داد مشاهده نگردید تنها تغییر قابل ذکر مربوط OH می‌باشد که به دما حساس است تغییرات خلاصه شده است.

تغییرات جابجایی شیمیایی و شدت جذب پروتون عامل اکسیم در دماهای متفاوت

جدول ۱

	T(°K)	جابجایی شیمیایی δ (ppm)	شدت Intensity
استواکسی	۳۹۸	۸/۱۲	۰/۰۲۸
	۱۸۳	۱۰/۶۸	۱/۱۶۵
سیکلو هگزانون	۲۹۸	۹/۳۱	۰/۰۷
	۱۸۰	۱۰/۸۸	۲/۸۶
استوفنون اک	۲۹۳	۱۰/۳۰	۱/۶۲
	۱۸۳	۱۱/۳۲	۳/۸۰
دی بنزیل اک	۲۹۸	۱۰/۸۲۹	۳/۸۳
	۲۵۰	۹/۹۲	۰/۱۸۷

بررسی طیف Dnmr نیتریمین ها

نمونه ای از نیتریمین های تهیه شده که در جدول ۳ معرفی شده اند برای مطالعه دما متغیر nmr انتخاب گردید. مختصری از ایزومری شدن C=N مشاهده گردید به علت حضور گروه NO_2 در روی نیتروژن رسیدن به حالت گذار خطی وارونگی را محتمل تر می‌سازد. از میان نیتریمین های معرفی شده در جدول ۳، بررسی روی دو محصول متمرکز گردید: ۲- پنتانون نیتریمین پس از سنتز شدن در مدت زمان اندکی طیف گیری شد اما چون تغییرات در نا جذب های مجاور تداخل داشت لذا نتیجه قا نمونه مربوط به سیکلو هگزانون نیتریمین در خود نشان داد: ۱- هیدروژنهای موقعیت α د جذب دادند. ۲- در دمای زیر صفر (۲۲۳°K هیدروژنهای موقعیت α جذب های متفاوت دار

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-06-19]

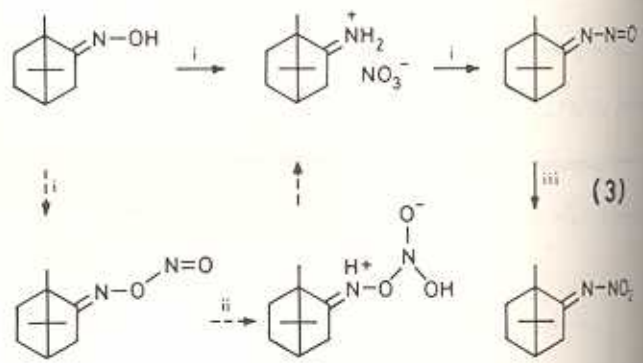
وارونگی و تبدیل دو ایزومر بیکدیگر با سرعت قابل ثبت می‌باشد باید اشاره شود که دی ایزو پروپیل نیتریمین تا دمای ۱۶۰C وارونگی نشان نمی‌دهد(۳).

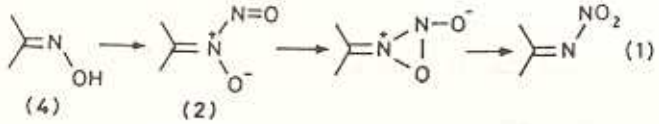
مکانیسم واکنش تهیه نیتریمین ها از اکسیم

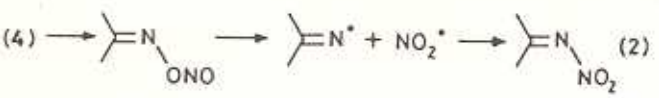
مکانیسم واحدی که مورد قبول عموم محققین قرار گرفته باشد برای این واکنش ها وجود ندارد. اولین بار در سال ۱۹۶۱ فریمن (۶) مکانیسمی پیشنهاد کرد که براساس تشکیل نیتروزو نایترون می‌باشد (مکانیسم شماره ۱). کامرون (۵و۷) و همکارانش براساس عدم قرار گرفتن گروه NO2 در وضعیت هندسی متقابل نسبت به گروه هیدروکسی مکانیسم پیشنهادی فریمن و همکارانش را مردود می‌دانند و یک مکانیسم رادیکالی پیشنهاد کرده است (مکانیسم شماره ۲).

مکانیسم پیشنهادی ما (مکانیسم شماره ۳) با نتایج تجربی و تغییر رنگ در جریان سنتز مطابقت داشته و در ضمن مبتنی بر گزارشهای زیر است: ۱- از ترکیب اکسیم با یک اکی والان نیتریت سدیم نمک نیترات ایمین جدا می‌گردد (۸) ۲- از اکسایش نیترات ایمینیوم نیتریمین ایجاد می‌شود (۱۰). مکانیسم پیشنهادی ما که در واقع تایید همان مکانیسم پیشنهادی قبلی مان (۳) می‌باشد براساس تشکیل یک واسط نیروزوایمین رنگی است اگرچه این نوع ترکیبات ناپایدارند اما تعدادی از آنها با ساختمان ویژه پایدار می‌باشند و جدا شده اند (۹) و اغلب به رنگ قرمز گلی می‌باشند.

سه مکانیسم پیشنهادی :







بخش تجربی

طیف های IR با دستگاه پرکین المر مدل ۸۲۳ و ۵۹۸ و طیف های Hnmr با دستگاه بروکر ۱۰۰ مگاهرتز گرفته شده است.

روش عمومی تهیه اکسیم : ۰/۱ مول کتون و ۰/۳ مول هیدروکسیل امین هیدروکلراید در مخلوطی از ۳۵ میلی لیتر آب و ۱۵۰ میلی لیتر اتانول (۹۵%) و ۳۰ میلی لیتر محلول آبی ۳۰% سود تا رفلاکس حرارت داده می‌شود طول مدت رفلاکس برای کتونها متفاوت از چند ساعت تا سه روز تغییر می‌کند پس از پایان مدت رفلاکس برای جداسازی و تخلیص اکسیم حاصل چنین عمل کردیم:

الف) اگر اکسیم مایع است برای این نوع محصول پس از کمی تغلیظ عمل استخراج با اتر انجام می‌گیرد محلول اتری شامل اتانول و کتون باقیمانده و اکسیم است. ب) اگر اکسیم حاصل جامد است پس از قطع رفلاکس به منظور جلوگیری از مزاحمت کتون باقیمانده محلول آبی واکنش کمی تغلیظ شده نمونه را در همان فاز آبی جهت تبلور اکسیم در یخچال قرار دادیم پس از ۲ تا ۳ روز نمونه متبلور را جدا و آن را مجدداً در اتانول متبلور می‌نمایم اکسیم به صورت خالص بدست می‌آید. اطلاعات زیر پیرامون سنتز اکسیم های تهیه شده (جدول شماره ۲) می‌باشد.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-06-19]

جدول ۲ – شرایط واکنش برای تهیه اکسیم از کتن های مورد استفاده

شماره طیف			اکسیم		راندمان	مدت رفلاکس	دمای رفلاکس	نام کتن م
U.V	N.MR	I.R	b.p (°C)	m.p *		ساعت		استفا
A.13		A.1		۶۰-۶۱	٪۴۲	۲	۰	۱(حمام یخ
	A.3	A.2	۱۶۵-۱۶۶		٪۴۰	۲-۶	۷۵-۸۰	۲- پنتا
A.13	A.5	A.4		۸۹-۹۰	٪۵۵	۷۲	۹۰-۹۵	سیکلوهگ
A.13	A.8	A.7		۵۲-۶۲	٪۴۳	۷۲	۹۰-۹۵	استوفنو
A.13	A.10	A.9		۳۴-۳۵	٪۷۵	۷۲	۹۰-۹۵	دی بنزیل
	A.12	A.11		۱۱۲-۱۱۳	٪۶۵	۹۶	۱۰۰-۱۱۰	کامفو

* نقاط ذوب اکسیم های سنتز شده با نقاط ذوب ذکر شده در منابع علمی برای آنها مطابقت دارد.

روش عمومی سنتز نیتریمین

۸/۱۵ میلی مول اکسیم را در ۲۰ میلی لیتر اتر حل نموده و به آن محلول ۲۳ میلی مول نیتریت سدیم در ۱۰ میلی لیتر آب اضافه می‌گردد سپس در حالیکه مخلوط در یک بالن مجهز به قیف شیردار در حمام یخ قرار دارد و بهم زده می‌شود قطره قطره به آن ۲۵ میلی لیتر اسید سولفوریک دو مولار افزوده می‌شود محلول برای مدت یکساعت دیگر بهم زده می‌شود سپس لایه اتری یا نمک سولفات سدیم خشک می‌شود برای نمونه ای که جامد است حلال جدا شده و باقیمانده پس از تقطیر و جامد شدن با حلال الکل - آب

می‌گردد مشکل جدی در سنتز نیتریمین ها هی
به کتون اولیه است بطوریکه در دماهای بالاتر
بوده و در دماهای زیر صفر محصول قابل اعت
می‌آید در جدول شماره ۳ شرایط ویژه نیتر
نوشته شده است.

جدول ۳

شماره طیف			نقطه ذوب	نقطه جوش	راندمان	مدت واکنش	دمای محیط	نا
U.V	N.MR	I.R		بمیتر		ساعت	واکنش	
B.13		B.1,2	۶۵-۶۷		٪۱۰	۲.۵	-۵	ا
B.15		B.3				۲.۵	۰	۲-
B.12,14	B.6	B.4,5	۷۳-۷۲		٪۱۵	۲.۵	-۱۰	سیکلو
		B.7				۲.۵	-۱۵	است
B.16		B.8			٪۵۲	۲.۵	۲۵	کا
		B.10				۲.۵	-۱۰	دی

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-06-19]

طیف IR :

الف – طیف IR اکسیم های سنتز شده

		نام ترکیب	عدد موجی کششی O-H cm^{-1}	عدد موجی کششی C=N cm^{-1}
۱	A_1	استون اکسیم	۳۵۰۰-۳۱۰۰ cm^{-1} ماکزیمم در ۳۳۰۰	۱۶۲۵ cm^{-1}
۲	A_2	۲- پنتانون اکسیم	۳۵۰۰ -۲۷۰۰ cm^{-1} ماکزیمم در ۳۲۵۰	۱۶۲۵ cm^{-1}
۳	A_4	سیکلوهگزانون اکسیم	۳۵۰۰ - ۳۰۰۰ ماکزیمم در ۳۳۰۰	۱۶۶۰ cm^{-1}
۴	A_7	استوفنون اکسیم	ماکزیمم در ۳۲۵۰	۱۶۲۵ cm^{-1}
۵	A_{11}	کامفور اکسیم	۳۵۰۰ - ۳۱۰۰ ماکزیمم در ۳۳۰۰	۱۶۲۵ cm^{-1}

ب – طیف IR نیتریمین های سنتز شده

		نام ترکیب	عدد موجی کششی C=N cm^{-1}	عدد موجی کششی نامتقارن NO_2 cm^{-1} =Nm NO_2	کششی متقارن NO_2 cm^{-1} =N- NO_2
۱	B_1	استون نیتریمین	۱۶۵۵	۱۵۶۰	۱۳۶۰
۲	B_3	۲- پنتانون نیتریمین	۱۶۷۰	۱۵۷۰	۱۳۸۰
۳	B_4	سیکلوهگزانون نیتریمین	۱۶۶۰	۱۵۶۰	۱۳۲۰
۴	B_7	استوفنون نیتریمین	۱۶۷۵	۱۵۶۰	۱۳۶۰
۵	B_8	کامفور نیتریمین	۱۶۴۰	۱۵۶۰	۱۳۱۵

طیف Hnmr ترکیبات سنتز شده

۱	A_5	سیکلو هگزانون اکسیم	۲/۸ - ۲ دوتا 2H d (هیدروژنهای α) : ۲/۲ - ۱/۹ بقیه H های سیکلو هگزان 1H S ۸/۷ (هیدروژن عامل OH)
۲	A_8	استوفنون اکسیم	5H m ۷/۹ - ۷/۲ : 3H S ۲/۳۵
۳	A_{10}	دی بنزیل کتون اکسیم	۱۰H bs ۷/۰ : 4H S دوتا ۳/۶ - ۳/۲
۴		سیکلو هگزانون نیتریمین	۶H m ۲/۲ - ۱ : 4H t ۲/۶
۵		استون نیتریمین	S ۱/۸

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-06-19]

از همکار ارجمند آقای دکتر عبدی اسکوئی که مشاوره علمی و تحقیقاتی این پروژه بوده است صمیمانه تشک

Dtsch chem. Ges (1888), 21, 2176.
.S. Mayers and G.F. Wright J. org chem
:. A. J. Boulton; and R. Tadayoni, J.
Trans (1987), 1, 2073.
nd A. M. Murray Y. chem soc Perkin
1570.

5. T. S. Cameron, R. E. Cordes; D. G. Morris and A. M. Murray, J. chem soc Perkin Trans (1979), 2, 300.
6. J. P. Freeman, J. org chem (1961), 26, 4190.
7. T. Wieland and D. Grimm chem Ber (1963), 46, 275.
8. F.S. Guziec and J. M. Russo, synthesis (1984), 479.
9. H. E. Zimmerman and D. H. Paskovich, J. Am chem soc (1968), 33, 2852.
10. Tiemann Ber Dtsch chem Ger (1895), 28, 1079.

of Nitrimines and their stereo chemistry study by NMR Dynamic Spectrum.

R. Tadayoni - A. Habibi
epartment of Chemistry, Tarbeyat Moallem University, Tehran, Iran

t :

the cours of our study about the Nitrimines we investigated the mecanism of reaction of with Nitrous acide and the barrier to inversion nitrimines at the imine. Nitrogen by dynamic thods.

this study synthesis of some nitrimines was performed and desirable nitrimine was sa[illegible]ion nitrimine.

r results showed that inversion of cyclohexanon - nitrimines depends temperature.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-06-19]

از همکار ارجمند آقای دکتر عبدی اسکوئی که مشاوره علمی و تحقیقاتی این پروژه بوده است صمیمانه

chem. Ges (1888), 21, 2176.
Mayers and G.F. Wright J. org chem
J. Boulton; and R. Tadayoni, J.
ns (1987), 1, 2073.
A. M. Murray Y. chem soc Perkin
).

5. T. S. Cameron, R. E. Cordes; D. G. Morris and A. M. Murray, J. chem soc Perkin Trans (1979), 2, 300.
6. J. P. Freeman, J. org chem (1961), 26, 4190.
7. T. Wieland and D. Grimm chem Ber (1963), 46, 275.
8. F.S. Guziec and J. M. Russo, synthesis (1984), 479.
9. H. E. Zimmerman and D. H. Paskovich, J. Am chem soc (1968), 33, 2852.
10. Tiemann Ber Dtsch chem Ger (1895), 28, 1079.

Nitrimines and their stereo chemistry study by NMR Dynamic Spectrum.

R. Tadayoni - A. Habibi
Department of Chemistry, Tarbeyat Moallem University, Tehran, Iran

Courses of our study about the Nitrimines we investigated the mecanism of reaction of
Nitrous acide and the barrier to inversion nitrimines at the imine. Nitrogen by dynamic
s.
s study synthesis of some nitrimines was performed and desirable nitrimine was
n nitrimine.
alt showed that inversion of cyclohexanon - nitrimines depends temperature.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-06-19]