

سنتر نیتروژن 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 سنتر تعدادی از نیتروژن های جدید و اکسیم مربوطه از جمله بنزالدهید نیتروژن، سیکلوهگزانون نیتروژن و ۲- پنتانون نیتروژن را به انجام رساندیم. روش های سنتر و نیز وارونگی و چرخش در نیتروژن ایمین مورد بحث قرار گرفته است.

مقدمه

نیتروژن ها به فرمول کلی $\begin{matrix} R_1 \\ | \\ C=N-NO_2 \\ | \\ R_2 \end{matrix}$ ترکیبات ناپایداری می باشند. در سنتر آنها باید تمهیدات ویژه ای اعمال گردد (۱). ساده ترین روش تهیه آنها شامل واکنش یک الدئید و یا یک کتون یا هیدروکسیل امین است که اکسیم مربوطه را ایجاد می نماید و آن نیز در اثر نیتريت سدیم و یا N_2O_5 به نیتروژن تبدیل می گردد. در مورد برخی از نیتروژن ها نمی توان این روش را بکار برد و سنتر آنها به طرق دیگر انجام می پذیرد (۲ و ۳) برای مثال بنزالدئید نیتروژن از تراکم نیتروژن با بنزالدئید ایجاد می شود.

ما در تعقیب تحقیقات خود در این زمینه که منجر به پیشنهاد یک مکانیسم جدید برای تشکیل نیتروژن ها از اکسیم گردیده است (۳) اقدام به سنتر تعدادی از اکسیم ها نموده موفق شدیم آنها را با بازده بسیار خوبی تهیه نماییم در ضمن نیتروژن 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 نیتروژن نتایج خوبی بدست آمد.

استرئوشیمی نیتروژن: در نیتروژن 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 می باشد موجب می شود 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 می گردد.



ضمناً از طریق وارونگی نیز دو ایزومر می توانند به همدیگر تبدیل شوند به این جهت هدفمان از سنتر نیتروژن ها بیشتر مطالعه دمای تعادل و در صورت امکان تعیین نیروی $C=N$ در آنها می باشد در ضمن

جز موارد بسیار اندک صورت نگرفته (۴) و مهمی منتشر نشده است.

بحث و نتایج

مطالعه اکسیم ها با Dnmr: طیف

در دماهای مختلف مورد مطالعه قرار دادیم مشاهده نگردید تنها تغییر قابل ذکر مربوط OH می باشد که به دما حساس است تغییرات خلاصه شده است.

ایزومری شدن در اکسیم نیز بررسی گردید مطابق محاسبات تئوری در - N فنیل بنزالدهید ایمن 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 ۲۲/۸ کیلو کالری بر مول می باشد می توان نتیجه گرفت که احتمال تبدیل دو ایزومر به همدیگر در مورد C=N بیشتر از C=C می باشد ضمناً احتمال وازونگی در پیوند C=N بیشتر از امکان چرخش به دور پیوند دوگانه می باشد و تبدیل دو ایزومر به یکدیگر می تواند از این طریق انجام پذیرد تاکنون به علت دشواری سنتز نیتروکسیم ها و ناپایدار بودن این ترکیبات در دماهای بالا مطالعه وازونگی و چرخش در نیتروکسیم ها به

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

جدول ۱

	T(°K)	جابجایی شیمیایی δ (ppm)	شدت Intensity
استواکسیم	۲۹۸	۸/۱۲	۰/۰۲۸
	۱۸۳	۱۰/۶۸	۱/۱۶۵
سیکلو هگزانون	۲۹۸	۹/۳۱	۰/۰۷
	۱۸۰	۱۰/۸۸	۲/۸۶
استونون اک	۲۹۳	۱۰/۳۰	۱/۶۲
	۱۸۳	۱۱/۳۲	۳/۸۰
دی بنزیل اک	۲۹۸	۱۰/۸۲۹	۳/۸۳
	۲۵۰	۹/۹۴	۰/۱۸۷

بررسی طیف Dnmr نیتروکسیم ها

اندکی طیف گیری شد اما چون تغییرات در ناپیوسته جذب های مجاور تداخل داشت لذا نتیجه قابل اعتمادی در نمونه مربوط به سیکلو هگزانون نیتروکسیم در دماهای خود نشان داد: ۱- هیدروژنهای موقعیت α جذب دادند. ۲- در دمای زیر صفر (۲۲۳°K) هیدروژنهای موقعیت β جذب های متفاوت دارند.

نمونه ای از نیتروکسیم 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 زوی نیتروژن رسیدن به حالت گذار خطی وازونگی را محتمل تر می سازد. از میان نیتروکسیم های معرفی شده در جدول ۳، بررسی روی دو محصول متمرکز گردید: ۲- پنتانون نیتروکسیم پس از سنتز شدن در مدت زمان

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

نام کتن استفاده	دمای رنفلاکس	مدت رنفلاکس ساعت	راندمان	اکسیم mp* (°C) bp	طیف		
					I.R.	NMR	U.V.
(۱) حمام یخ	۰	۲	۰.۲۲	۶۰-۶۱	A.1		A.13
۲- پنبه	۷۵-۸۰	۲-۶	۰.۲۰	۱۶۵-۱۶۶	A.2	A.3	
سیکلوهگزام	۹۰-۹۵	۷۲	۰.۵۵	۸۹-۹۰	A.4	A.5	A.13
استون	۹۰-۹۵	۷۲	۰.۲۳	۵۲-۶۲	A.7	A.8	A.13
دی پتیل	۹۰-۹۵	۷۲	۰.۷۵	۳۲-۳۵	A.9	A.10	A.13
گامفر	۱۰۰-۱۱۰	۹۶	۰.۶۵	۱۱۲-۱۱۳	A.11	A.12	

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

روش عمومی سنتز نیتروکسین

از تقطیر و جامد شدن، با حلال الکل - آب

می گردد مشکل جدی در سنتز نیتروکسین ها نیست
به کتون اولیه است بطوریکه در دماهای بالاتر
بوده و در دماهای زیر صفر محصول قابل اعداد
می آید در جدول شماره ۳ شرایط ویژه نیترو
نوشته شده است.

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

جدول ۳

شماره	طیف		نقطه ذوب نیتروکسین	راندمان	مدت واکنش ساعت	دمای محیط واکنش
	I.R.	NMR				
B.13	B.1,2		۶۵-۶۷	۰.۱۰	۲.۵	-۵
B.15	B.3				۲.۵	۰
B.12,14	B.4,5	B.6	۷۳-۷۲	۰.۱۵	۲.۵	-۱۰
	B.7				۲.۵	-۱۵
B.16	B.8			۰.۵۲	۲.۵	۲۵
	B.10				۲.۵	-۱۰

طیف IR :

الف - طیف IR اکسیم های سنتز شده				
عدد موجی کششی cm^{-1} C=N	عدد موجی کششی O-H cm^{-1}	نام ترکیب		
1625 cm^{-1}	$3100-3500$ ماکزیمم در 3300	استون اکسیم	A1	۱
1625 cm^{-1}	$2700-3500$ ماکزیمم در 3250	۲- پتانول اکسیم	A2	۲
1660 cm^{-1}	$3000-3500$ ماکزیمم در 3300	سیکلو هگزانون اکسیم	A4	۳
1625 cm^{-1}	ماکزیمم در 3250	استوفنون اکسیم	A7	۴
1625 cm^{-1}	$3100-3500$ ماکزیمم در 3300	گامفور اکسیم	A11	۵

ب - طیف IR نیترومین های سنتز شده					
کششی متقارن NO_2 cm^{-1} =N-NO ₂	عدد موجی کششی نامتقارن NO_2 cm^{-1} =Nm NO ₂	عدد موجی کششی cm^{-1} C=N	نام ترکیب		
۱۳۶۰	۱۵۶۰	۱۶۵۵	استون نیترومین	B1	۱
۱۳۸۰	۱۵۷۰	۱۶۷۰	۲- پتانول نیترومین	B3	۲
۱۳۲۰	۱۵۶۰	۱۶۶۰	سیکلو هگزانون نیترومین	B4	۳
۱۳۶۰	۱۵۶۰	۱۶۷۵	استوفنون نیترومین	B7	۴
۱۳۱۵	۱۵۶۰	۱۶۴۰	گامفور نیترومین	B8	۵

طیف Hnmr ترکیبات سنتز شده

۲- ۲/۸ دوتا ۴H d (هیدروژنهای α) : ۱/۹ - ۲/۲ بقیه H های سیکلو هگزان ۱H S ۸/۷ (هیدروژن عامل OH)	سیکلو هگزانون اکسیم	A5	۱
۵H m ۷/۹ - ۷/۲ : ۳H S ۲/۵	استوفنون اکسیم	A8	۲
۱۰H bs ۷/۰ : ۴H S دوتا ۳/۶ - ۳/۴	دی بنزیل کتون اکسیم	A10	۳
۸H m ۲/۲ - ۱ : ۴H l ۲/۶	سیکلو هگزانون نیترومین		۴
S ۱/۸	استون نیترومین		۵

از همکار ارجمند آقای دکتر عیدی اسکوتی که مشاوره علمی و تحقیقاتی این پروژه بوده است صمیمانه تشکر

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.
- 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.
- and A. M. Murray Y. chem soc Perkin 1570.

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

R. Tadayoni - A. Habibi

Department of Chemistry, Tarbiyat 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 methods.

this study synthesis of some nitrimines was performed and desirable nitrimine was Nitron nitrimine.

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

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

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, Tarbiyat Moallem University, Tehran, Iran

In the course of our study about the Nitrimines we investigated the mechanism of reaction of

Nitrous acid and the barrier to inversion nitrimines at the imine. Nitrogen by dynamic

In this study synthesis of some nitrimines was performed and desirable nitrimine was

nitrimine.

It showed that inversion of cyclohexanon - nitrimines depends temperature.