

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

مقدمه

نیترومین ها به فرمول کلی
$$\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ C=N-NO_2 \\ \diagup \\ R_2 \end{matrix}$$
 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 با هیدروکسیل امین است که اکسیم مربوطه را ایجاد می نماید و آن نیز در اثر نیتريت سدیم و یا N_2O_5 به نیترومین تبدیل می گردد. در مورد برخی از نیترومین ها نمی توان این روش را بکار برد و سنتر آنها به طرق دیگر انجام می پذیرد (۲ و ۳) برای مثال بنزالدئید نیترومین از تراکم نیترومین با بنزالدئید ایجاد می شود.

ما در تعقیب تحقیقات خود در این زمینه که منجر به پیشنهاد یک مکانیسم جدید برای تشکیل نیترومین 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 نیترومین 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 نیترومین نتایج خوبی بدست آمد.

استرئوشیمی نیترومین: در نیترومین 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 نیترومین 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 وارونگی 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 وارونگی و چرخش در نیتروکسیم ها به

تغییرات جابجایی شیمیایی و شدت جذب پروتون عامل اکسیم در دماهای متفاوت جدول ۱

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

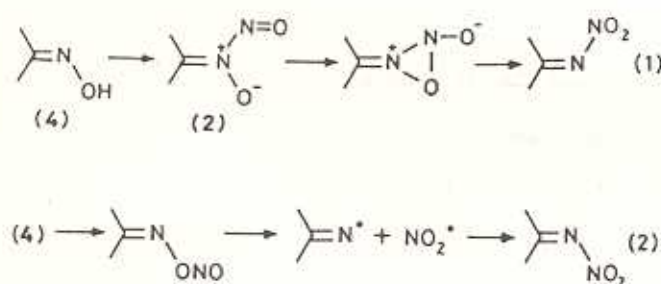
بررسی طیف Dnmr نیتروکسیم ها

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 NO₂ در روی نیتروژن رسیدن به حالت گذار خطی وارونگی 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

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

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 نیتريت سدیم نمک نیترات ایمین جدا می‌گردد (۸) ۲- از اکسایش نیترات ایمینیوم نیتريمین ایجاد می‌شود (۱۰). مکانیسم پیشنهادی ما که در واقع تایید همان مکانیسم پیشنهادی قبلی مان (۳) می‌باشد براساس تشکیل یک واسطه 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 :

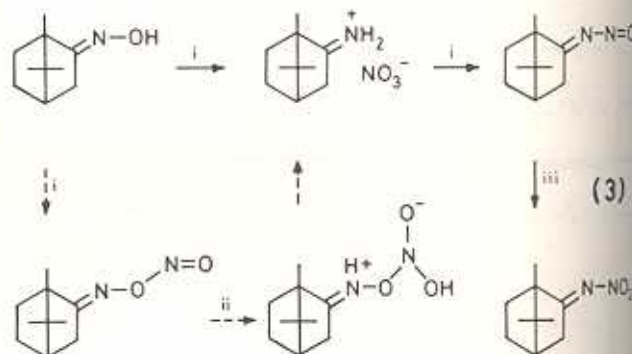


الف) اگر اکسیم مایع است برای این نوع محصول پس از کمی تغلیظ عمل استخراج با اتر انجام می‌گیرد محلول اتری شامل اتانول و کتون باقیمانده و اکسیم است. ب) اگر اکسیم حاصل جامد است پس از قطع رفلکس به منظور جلوگیری از مزاحمت کتون باقیمانده محلول آبی واکنش کمی تغلیظ شده نمونه را در همان فاز آبی جهت تبلور اکسیم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

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

مکانیسم واکنش تهیه نیتريمین 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 (۷) و همکارانش براساس عدم قرار گرفتن گروه NO₂ در وضعیت هندسی متقابل نسبت به گروه هیدروکسی مکانیسم پیشنهادی فریمن و همکارانش را مردود می‌داند و یک مکانیسم رادیکالی پیشنهاد کرده است (مکانیسم شماره ۲).



بخش تجربی

طیف های IR با دستگاه پركين 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 آمین هیدروکلراید در مخلوطی از ۳۵ میلی لیتر آب و ۱۵۰ میلی لیتر اتانول (۹۵٪) و ۳۰ میلی لیتر محلول آبی ۳۰٪ سود تا رفلکس حرارت داده می‌شود طول مدت رفلکس برای کتونها متفاوت از چند ساعت تا سه روز تغییر می‌کند پس از پایان مدت رفلکس برای جداسازی و تخلیص اکسیم حاصل چنین عمل کردیم:

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

شماره	طیف	اکسیم		زمان واکنش	مدت واکنش	زمان واکنش	نام کتن
		IR	NMR	U.V	ساعت	درجه واکنش	
A.13		A.1			۲	۰	(حمام یخ)
		A.2	A.3		۲-۶	۷۵-۸۰	۲- پنتان
A.13		A.4	A.5		۷۲	۹۰-۹۵	سیکلوهگزان
A.13		A.7	A.8		۷۲	۹۰-۹۵	استون
A.13		A.9	A.10		۷۲	۹۰-۹۵	دی بنزیل
		A.11	A.12		۹۶	۱۰۰-۱۱۰	گامفر

* 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 یا حلال الکلی - 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 نیتروکسین نوشته شده است.

۸/۱۵ میلی مول اکسیم را در ۲۰ میلی لیتر اترا 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 یک ساعت 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		زمان واکنش	مدت واکنش	زمان واکنش	نام کتن
		IR	NMR	U.V	ساعت	درجه واکنش	
B.13		B.1,2			۲.۵	-۵	۱- پنتان
B.15		B.3			۲.۵	۰	۲- پنتان
B.12,14		B.4,5	B.6		۲.۵	-۱۰	سیکلوهگزان
		B.7			۲.۵	-۱۵	استون
B.16		B.8			۲.۵	۲۵	دی بنزیل
		B.10			۲.۵	-۱۰	گامفر

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		
۱۶۲۵ cm^{-1}	۳۴۰۰ - ۳۵۰۰ ماکزیمم در ۳۳۰۰ cm^{-1}	استون اکسیم	A1	۱
۱۶۲۵ cm^{-1}	۳۲۵۰ - ۳۵۰۰ ماکزیمم در ۳۲۵۰ cm^{-1}	۲- پتانول اکسیم	A2	۲
۱۶۶۰ cm^{-1}	۳۳۰۰ - ۳۵۰۰ ماکزیمم در ۳۳۰۰ cm^{-1}	سیکلو هگزانون اکسیم	A4	۳
۱۶۲۵ cm^{-1}	ماکزیمم در ۳۲۵۰ cm^{-1}	استوفنون اکسیم	A7	۴
۱۶۲۵ cm^{-1}	۳۳۰۰ - ۳۵۰۰ ماکزیمم در ۳۳۰۰ cm^{-1}	گامفور اکسیم	A11	۵

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

طیف Hnmr ترکیبات سنتز شده

۲-۲/۸ دوتا ۴H d (هیدروژنهای α) : ۱/۹ - ۲/۲ بقیه H های سیکلو هگزان ۸/۷ S ۱H (هیدروژن عامل OH)	سیکلو هگزانون اکسیم	A5	۱
۵H m ۷/۹ - ۷/۲ : ۳H S ۲/۲۵	استوفنون اکسیم	A8	۲
۱۰H bs ۷/۰ : ۴H S دوتا ۳/۸ - ۳/۲	دی بنزیل کتون اکسیم	A10	۳
۸H m ۲/۲ - ۱ : ۴H t ۲/۶	سیکلو هگزانون نیتروکسین		۴
S ۱/۸	استون نیتروکسین		۵

از همکار ارجمند آقای دکتر عیدی اسکونی 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 Nitrimes 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 Nitrimes we investigated the mecanism of reaction of
with Nitrous acide and the barrier to inversion nitrimes at the imine. Nitrogen by dynamic
thods.

this study synthesis of some nitrimes was performed and desirable nitrime was
Nitrime.

r results showed that inversion of cyclohexanon - nitrimes 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.
- chem, Ges (1888), 21, 2176.
- layers and G.F. Wright J. org chem
- J. Boulton; and R. Tadayoni, J.
- is (1987), 1, 2073.
- A. M. Murray Y. chem soc Perkin

Nitrimines and their stereo chemistry study by NMR Dynamic Spectrum.

R. Tadayoni - A. Habibi

Department of Chemistry, Tarbiyat Moallem University, Tehran, Iran

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

study synthesis of some nitrimines was performed and desirable nitrimine was

showed that inversion of cyclohexanon - nitrimines depends temperature.