

## 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 Dnmr 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	۹/۹۳	۰/۱۸۷

**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 NO<sub>2</sub> در روی 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

اندکی طیف گیری شد اما چون تغییرات در نیتروکسیم جذب های مجاور تداخل داشت لذا نتیجه قابل مشاهده 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.

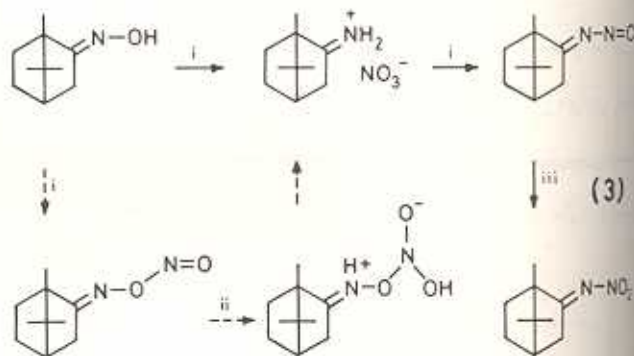
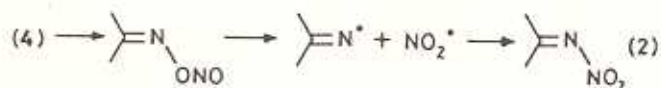
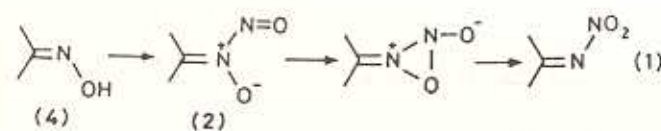
مکانیسم پیشنهادی ما (مکانیسم شماره ۳) با نتایج تجربی و تغییر رنگ در جریان سنتز مطابقت داشته و در ضمن مبتنی بر گزارشهای زیر است: ۱- از ترکیب اکسیم با یک اکی والان نیتريت سدیم نمک نیترات ایمنین جدا می‌گردد (۸) ۲- از اکسایش نیترات ایمنینوم نیتريمین ایجاد می‌شود (۱۰). مکانیسم پیشنهادی ما که در واقع تایید همان مکانیسم پیشنهادی قبلی مان (۳) می‌باشد براساس تشکیل یک واسطه نیتروزوایمنین 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.

وارونگی و تبدیل دو ایزومر بیکدیگر با سرعت قابل ثبت می‌باشد باید اشاره شود که دی ایزو پروپیل نیتريمین تا دمای ۱۶۰C 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 NO<sub>2</sub> 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).

### 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.

### بخش تجربی

طیف های IR با دستگاه پرکین المر مدل ۸۴۳ 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 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

نام کتن استفاده	دمای رنفلاکس	مدت رنفلکس ساعت	راندمان	اکسیم		طیف		
				mp *	(°C) bp	I.R.	NMR	U.V.
(حمام یخ)	۰	۲	۰.۲۲	۶۰-۶۱		A.1		A.13
۲- پنتان	۷۵-۸۰	۲-۶	۰.۲۰		۱۶۵-۱۶۶	A.2	A.3	
سیکلوهگزان	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، یا حلال الکل - آب می‌گردد مشکل جدی در سنتز نیتروکسین ها پیدا می‌گردد. به کتون اولیه است بطوریکه در دماهای بالاتر بوده و در دماهای زیر صفر محصول قابل اعداد می‌آید در جدول شماره ۳ شرایط ویژه نیتروکسین 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 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

جدول ۳

نام کتن	دمای محیط واکنش	مدت واکنش ساعت	راندمان	نقطه ذوب		طیف		
				نقطه جوش	نیتروکسین	I.R.	NMR	U.V.
(۱) اکتان	-۵	۲.۵	۰.۱۰		۶۵-۶۷	B.1,2		B.13
۲- پنتان	۰	۲.۵				B.3		B.15
سیکلوهگزان	-۱۰	۲.۵	۰.۱۵		۷۳-۷۲	B.4,5	B.6	B.12,14
استون	-۱۵	۲.۵				B.7		
کامفر	۲۵	۲.۵	۰.۵۲			B.8		B.16
دی پتیل	-۱۰	۲.۵				B.10		

## طیف IR :

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

ب - طیف IR نیتروکسیم های سنتز شده					
کششی متقارن $\text{NO}_2$ $\text{cm}^{-1}$ =N-NO <sub>2</sub>	عدد موجی کششی نامتقارن $\text{NO}_2$ $\text{cm}^{-1}$ =Nm NO <sub>2</sub>	عدد موجی کششی $\text{cm}^{-1}$ C=N	نام ترکیب		
۱۳۶۰	۱۵۶۰	۱۶۵۵	استون نیتروکسیم	B1	۱
۱۳۸۰	۱۵۷۰	۱۶۷۰	۲- پتانون نیتروکسیم	B3	۲
۱۳۲۰	۱۵۶۰	۱۶۶۰	سیکلو هگزانون نیتروکسیم	B4	۳
۱۳۶۰	۱۵۶۰	۱۶۷۵	استوفنون نیتروکسیم	B7	۴
۱۳۱۵	۱۵۶۰	۱۶۴۰	گامفور نیتروکسیم	B8	۵

## طیف Hnmr ترکیبات سنتز شده

۲- ۲/۸ دوتا ۴H d (هیدروژنهای $\alpha$ ) : 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 ۲/۳	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 نیتروکسیم		۴
S ۱/۸	استون نیتروکسیم		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 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 methods.

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

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.

### *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.