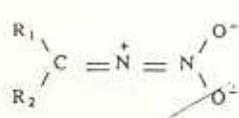
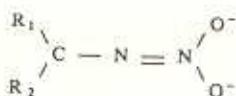


ستتر نیترومین ها و مطالعه طیف دینامیک nmr آنها

دکتر رحیم تدبیری - عزیز الله حبیبی

گروه شیمی - دانشکده علوم - دانشگاه تربیت معلم تهران

مشتمل تعدادی از آنها پایداری کافی برای نگهداری نداشتند و لازم بود پس از تهیه بلا فاصله 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. استریووشیمی نیترومین: در نیترومین ها احتمال حضور حالت روزانه که با مرثیت را از نیتروژن گروه نیترو بر روی کردن پخش تماید وجود دارد هر چند که میزان این حالت روزانه به دلیل جداولی زیاد بارهای الکتریکی کم میباشد موجب میشود که از درجه پیوند دوگانه کاسته شده و سد اتریزی چرخش بدور پیوند $\text{C}=\text{N}$ کاهش پاید 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 حالیکه 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 ستتر نیترومین ها بیشتر مطالعه دمای تعادل و در صورت امکان تعیین تبروی $\text{C}=\text{N}$ در آنها میباشد در ضمن

چکیده

در ادامه پژوهشها خود در زمینه ایمین ها ستتر تعدادی از نیترومین های جدید واکسیم مربوطه از جمله بنزالدینید نیترومین، سیکلوهگزانون نیترومین و ۲-پتانون نیترومین را به انجام رساندیم. روش های ستتر و نیز وارونگی و چرخش در نیتروژن ایمین مورد بحث قرار گرفته است.

مقدمه

نیترومین ها به فرمول کلی $\text{R}_1 \backslash \text{C} = \text{N} - \text{NO}_2 \quad \text{R}_2$ ترکیبات نایپایداری میباشند. در ستتر آنها باید تمهدات ویره ای اعمال گردد (۱). ساده ترین روش تهیه آنها شامل واکنش یکالدینید 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 نیترومین تبدیل میگردد. در مورد برخی از نیترومین ها نمیتوان این روش را بکار برد و ستتر آنها به طرق دیگر انجام میذیرد (۲ و ۳) برای مثال بنزالدینید نیترومین از تراکم نیتریمید، با بنزالدینید ایجاد میشود.

ما در تعقیب تحقیقات خود در این زمینه که متجر به پیشنهاد یک واکسیم جدید برای تشکیل نیترومین ها از اکسیم گردیده است (۲) اتفاق به ستتر تعدادی از اکسیم ها نموده موفق شدیم آنها را با بازده سیار خوبی تهیه نماییم در ضمن نیترومین مربوط به آنها نیز تهیه

جز موارد بسیار اندک صورت نگرفته (۴۴)
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 اینین ارزی 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 ارزی 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 $\text{C}=\text{N}$ بیشتر از $\text{C}=\text{C}$ می باشد ضمناً احتمال وارونگی در پیوند $\text{C}=\text{N}$ بیشتر از امکان چرخش به دور پیوند دو گانه می باشد و تبدیل دو ایزومر به یکدیگر می تواند از این طریق انجام پذیرد تاکنون به علت دشواری سنتز نیتریمین ها و نایابیار بودن این ترکیبات در دماهای بالا مطالعه وارونگی و چرخش در نیتریمین ها به

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

جدول ۱

	$T(^{\circ}\text{K})$	جابجاگری شیمیایی δ (ppm)	شدت Intensity
استو اکس	۲۹۸	۸/۱۲	۰/۰۲۸
	۱۸۳	۱۰/۶۸	۱/۱۶۵
سیکلو هگزانون	۲۹۸	۹/۳۱	۰/۰۷
	۱۸۰	۱۰/۸۸	۲/۸۶
استو قنون اک	۲۹۳	۱۰/۳۰	۱/۶۲
	۱۸۳	۱۱/۳۴	۲/۸۰
دی پتریل اک	۲۹۸	۱۰/۸۴۹	۲/۸۳
	۴۵۰	۹/۹۲	۰/۱۸۷

بررسی طیف Dnmr نیتریمین ها

نمونه ای از نیتریمین های تهیه شده که در جدول ۲ معرفی شده اند برای مطالعه دما متغیر Dnmr انتخاب گردید. مختصراً از ایزومری شدن $\text{C}=\text{N}$ مشاهده گردید به علت حضور گروه NO_2 در روی نیتروژن رسیدن به حالت گذار خطی وارونگی را محتمل تر می سازد. از میان نیتریمین های معرفی شده در جدول ۲، بررسی روی دو محصول مستمرکز گردید: ۱- پتانلون نیتریمین پس از سنتز شدن در مدت زمان

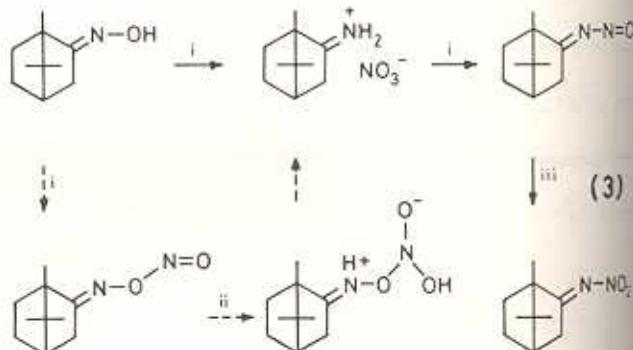
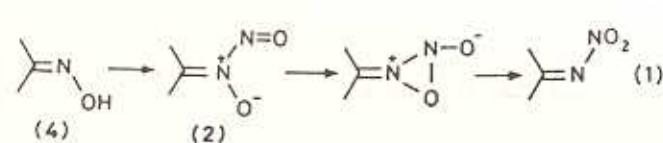
مکانیسم پیشنهادی ما (مکانیسم شماره ۳) با نتایج تجربی و تئوری رنگ در جریان سنتز مطابقت داشته و در ضمن مبتنی بر گزارش‌های زیر است: ۱- از ترکیب اکسیم با یک اکسی والان نیتریت سدیم نمک نیترات ایمین جدا می‌گردد (۸) ۲- از اکسایش نیترات ایمینیوم نیتریمین ایجاد می‌شود (۱۰). مکانیسم پیشنهادی ما که در واقع تایید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

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

مکانیسم واکنش تهیه نیتریمین‌ها از اکسیم

مکانیسم واحدی که مورد قبول عموم محققین قرار گرفته باشد برای این واکنش‌ها وجود ندارد. اولین بار در سال ۱۹۶۱ فریمن (۶) مکانیسم پیشنهاد کرد که براساس تشکیل نیتروزو نایترون می‌باشد (مکانیسم شماره ۱). کامرون (۵) 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)،

سه مکانیسم پیشنهادی:



الف) اگر اکسیم مایع است برای این نوع محصول پس از کمی تغییط عمل استخراج با اتر انجام می‌گیرد محلول اتری شامل اتانول و کتون باقیمانده و اکسیم است. ب) اگر اکسیم حاصل چامد است پس از قطع رفلaksن به منظور جلوگیری از مزاحمت کتون باقیمانده محلول آبی واکنش کمی تغییط 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 اکسیم‌های تهیه شده (جدول شماره ۲) می‌باشد.

بخش تعریفی

طیف‌های IR با دستگاه پرکین‌مر مدل ۸۴۲ و ۵۹۸ و طیف Hnmr با دستگاه بروکر ۱۰۰ مگاهرتز گرفته شده است.

روش عمومی تهیه اکسیم: ۱/۰ مول کتون و ۲/۰ مول هیدروکسیل امین هیدروکلراید در مخلوطی از ۲۵ میلی لیتر آب و ۱۵ میلی لیتر اتانول (۹۰%) و ۳۰ میلی لیتر محلول آبی ۲۰% سود تازفلaksن حرارت داده می‌شود طول مدت رفلaksن برای کتونها مشارات از چند ساعت تا سه روز تغییر می‌کند پس از پایان مدت رفلaksن برای جداسازی و تخلیص اکسیم حاصل چنین عمل کردیم:

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

نام کتن استفاده	نمای رفلکس	مدت رفلکس	زاندمان	اکسیم	شماره طیف				
					mp *	(°C) bp	I.R.	N.MR	U.V
حمام بخ	*	۴	"۰۴۸	۶۰-۶۱			A.1		A.13
پستا	۷۳-۸۰	۲-۶	"۰۴۰		۱۶۳-۱۶۶		A.2	A.3	
بیکلورومگ	۹۰-۹۵	۷۲	"۰۵۵	۸۹-۹۰			A.4	A.5	A.13
استوفن	۹۰-۹۵	۷۲	"۰۴۳	۵۲-۶۲			A.7	A.8	A.13
عنی پتریل	۹۰-۹۵	۷۲	"۰۷۵	۳۲-۳۵			A.9	A.10	A.13
کامفور	۱۰۰-۱۱۰	۹۶	"۰۶۵	۱۱۲-۱۱۴			A.11	A.12	

* نشاط خوب اکسیم های سنتز شده با تقاضه ذوب ذکر شده در منابع علمی برای آنها مطابقت دارد

از تنظیر و جامد شدن با حلال الکل - آب

من گردد مشکل جدی در سنتز لیتریمین ها هی به کتون اولیه است بطون یکه در دماهای بالاتر بوده و در دماهای زیر صفر محصول قابل اع

محلول ۲۲ میلی مول لیتریت سدیم در ۱۰ میلی لیتر آب اضافه من گردد سپس در حالیکه مخلوط در یک بالن مجهرز به قیف شیردار در حمام بخ قرار دارد و بهم زده می شود قطره قطره به آن ۲۵ میلی لیتر اسید سولفوریک دو مولاز افزوده می شود محلول برای مدت یک ساعت دیگر بهم زده می شود سپس لایه اتری با نمک سولفات سدیم خشک می شود برای تموثه ای که جامد است حلال جدا شده و باقیمانده پس

جدول ۳

نام اکسیم	نمای محیط واکنش	مدت واکنش	ساندمان	نقطه حوش پیش بین	شماره طیف			
					I.R.	N.MR	U.V	
۱-۱	-۵	۲۵	"۰۱۰		۶۵-۶۷	B.1,2		B.13
۱-۲	*	۲۵				B.3		B.15
بیکلورومگ	-۱۰	۲۵	"۰۱۵		۷۲-۷۲	B.4,5	B.6	B.12,14
استوفن	-۱۵	۲۵				B.7		
کامفور	۲۵	۲۵	"۰۵۲			B.8		B.16
عنی پتریل	-۱۰	۲۵				B.10		

: IR طیف

الف - طیف IR اکسیم های سنتز شده

عدد موجی کشنی cm^{-1} $\text{C}=\text{N}$	cm^{-1} O-H عدد موجی کشنی	نام ترکیب		
۱۶۲۵ cm^{-1}	۳۱۰۰ - ۳۵۰۰ cm^{-1} ماکریسم در ۳۳۰۰	استون اکسیم	A1	۱
۱۶۲۵ cm^{-1}	۳۵۰۰ - ۲۲۰۰ cm^{-1} ماکریسم در ۲۲۵۰	- پستانون اکسیم	A2	۲
۱۶۲۰ cm^{-1}	۳۵۰۰ - ۳۰۰۰ ماکریسم در ۳۳۰۰	سیکلومگرانون اکسیم	A4	۳
۱۶۲۵ cm^{-1}	۳۲۵۰ ماکریسم در ۳۲۵۰	استونون اکسیم	A7	۴
۱۶۲۵ cm^{-1}	۳۵۰۰ - ۲۱۰۰ ماکریسم در ۳۳۰۰	کامفور اکسیم	A11	۵

ب - طیف IR نیتروینین های سنتز شده

کشنی متقارن cm^{-1} $=\text{N}-\text{NO}_2$	کشنی متقارن cm^{-1} $=\text{N}-\text{NO}_2$	کشنی cm^{-1} $\text{C}=\text{N}$	نام ترکیب		
۱۳۶۰	۱۵۶۰	۱۶۵۵	استون نیتروینین	B1	۱
۱۳۸۰	۱۵۷۰	۱۶۲۰	- پستانون نیتروینین	B3	۲
۱۳۲۰	۱۵۶۰	۱۶۶۰	سیکلومگرانون نیتروینین	B4	۳
۱۳۶۰	۱۵۶۰	۱۶۲۵	استونون نیتروینین	B7	۴
۱۳۱۵	۱۵۶۰	۱۶۴۰	کامفور نیتروینین	B8	۵

طیف Hnmr ترکیبات سنتز شده

۲/۲-۲/۸ دوتا d ۴H (هیدروژنهای آ) سیکلومگران ۱H S ۸/۲ (هیدروژن عامل OH)	سیکلومگرانون اکسیم	A5	۱
۵H m ۲/۹ - ۲/۲: ۳H S ۲/۲۵	استونون اکسیم	A8	۲
۱۰H bs ۲/۰: ۳/۶ دوتا ۲H S ۲/۲	دی بتزیل کتون اکسیم	A10	۳
۶H m ۲/۲ - ۱: ۴H ۱/۶	سیکلومگرانون نیتروینین		۴
S ۱/۸	استون نیتروینین		۵

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

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

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 thods.

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

results showed that inversion of cyclohexanon - nitrimines depends temperature.

از همکار ارجمند آقای دکتر عبدالاسکوونی که مشاوره علمی و تحقیقاتی این پژوهه 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, Tarbeyat Moallem University, Tehran, Iran

courses 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

8.

This study synthesis of some nitrimines was performed and desirable nitrimine was
in nitrimine.

It showed that inversion of cyclohexanon - nitrimines depends temperature.