

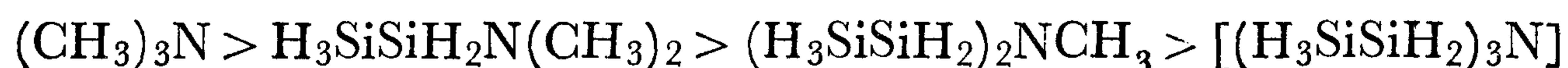
نشریه دانشکده علوم، جلد سوم، شماره چهارم، دیماه ۱۳۵۰

طیف رزونانس مغناطیسی پروتون* و قدرت بازی دیسیلانیل آمین‌ها**

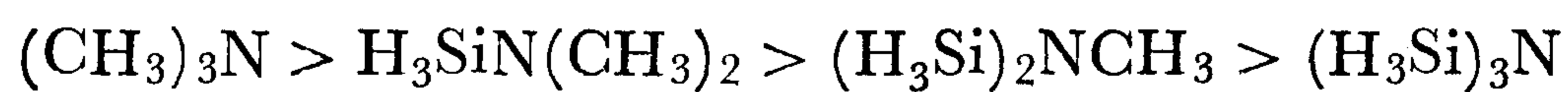
دکتر منصور عابدینی

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه تهران

مقدمه - بروموردیسیلانیل، H_3SiSiH_2Br با منومتیل آمین، CH_3NH_2 ترکیب می‌شود و جسم جدیدی به فرمول $(H_3SiSiH_2)_2NCH_3$ بدست می‌دهد. طیف رزونانس مغناطیسی پروتون دیسیلانیل آمین‌ها ثبت شده و داده‌های حاصل می‌رساند که نقصان قدرت بازی این آمین‌ها به ترتیب زیر است:



سیلیل آمین‌ها، $H_3SiN(CH_3)_2$ ، $(H_3Si)_2NCH_3$ و $(H_3Si)_3N$ در مجلات علمی گزارش شده‌اند (۱، ۲، ۳) و قدرت بازی نسبی این آمین‌ها که بطریق شیمیائی تعیین گردیده (۱، ۴، ۵) بقرار زیر است:



داده‌های مربوط به طیف رزونانس مغناطیسی پروتون این آمین‌ها گزارش شده است (۶) و پیشنهاد گردیده که جابجائی شیمیائی رزونانس پروتون گروه متیل با ترتیب نسبی بازیسته‌ای که در بالا آمده است هماهنگی دارد. نتایج مربوط به تریس دیسیلانیل آمین، $(H_3SiSiH_2)_3N$ و N - دیسیلانیل دی‌متیل- آمین، $H_3SiSiH_2N(CH_3)_2$ در مجلات علمی (۷، ۸) گزارش شده است. برای تکمیل این سری، $(H_3SiSiH_2)_2NCH_3$ تهیه گردید و طیف رزونانس مغناطیسی پروتون این سری آمین‌ها فراهم شده است تا معلوم شود که آیا می‌توان براساس این داده‌ها در باره ترتیب نسبی بازیسته آمین‌های مذکور اظهارنظری کرد یا نه؟

نتایج حاصل

بروموردیسیلانیل، H_3SiSiH_2Br ، و نمومتیل آمین، CH_3NH_2 در درجه حرارت عادی ترکیب می‌شوند و محصول جدید، N, N - بیس (دیسیلانیل) متیل آمین است:



جابجائی شیمیائی CH_3 ، SiH_2 و SiH_3 مربوط به دیسیلانیل آمین‌ها همراه با جابجائی شیمیائی CH_3 و SiH_3 مربوط به سیلیل آمین‌ها در جدول I آمده است:

جدول I

جابجائی شیمیائی SiH_3 ، SiH_2 و CH_3 سیلیل آمین‌ها و دیسیلانیل آمین‌ها*

جسم	غلظت %	δSiH_3^a	δCH_3^a	جسم	غلظت %	δSiH_2	δSiH_3	δCH_3
$N(CH_3)_3$	5	—	-0.7 _o	$N(CH_3)_3$	5	—	—	-0.7 _o
$H_3SiN(CH_3)_2$	5	-2.9 _o	-0.9 _o ^b	$Si_2H_5N(CH_3)_2$	21	-3.30	-1.71	-1.07
$(H_3Si)_2NCH_3$	5	-3.0 _o	-1.2 ₃	$(Si_2H_5)_2NCH_3$	20	-3.33	-1.75	-1.17
$(H_3Si)_3N$	5	-3.0 _o	—	$(Si_2H_5)_3N$	27	-3.40	-1.84	—

(*) جابجائی شیمیائی به حسب ppm (در میدان ضعیف) نسبت به سیکلوهاگزان داده شده است.

(a) جابجائی شیمیائی با تغییر غلظت ثابت می‌ماند بجز برای رزونانس متیل در $H_3SiN(CH_3)_2$

که در غلظت ۹۰٪، 1.0_5 ppm می‌باشد.

(b) این رقم در غلظت ۲۱٪ تقریباً ۰.۹۳ - خواهد بود.

در مورد ترکیبات $(CH_3)_3N$ ، $H_3SiN(CH_3)_2$ و $(H_3Si)_2NCH_3$ رزونانس پروتون

متیل از $(CH_3)_3N$ به $(H_3Si)_2NCH_3$ به طرف میدان ضعیف‌تر انتقال می‌یابد و این مطلب می‌رساند

که با اضافه شدن گروه SiH_3 مقدار حفاظتی که پروتون‌های متیل دریافت می‌دارند کمتر می‌شود و این

پدیده هم‌آهنگی دارد با این مطلب که زوج الکترون آزاد اتم از طریق پیوند $p_\pi - d_\pi$ به سمت اتم سیلیکون

جذب می‌شود و در نتیجه داده‌های PMR می‌رساند که قدرت بازی این ترکیبات به ترتیب زیر

نقصان می‌یابد.



و این ترتیب با آنچه از طریق شیمیائی بدست آمده (۱، ۴، ۵) موافقت دارد.

با توجه به جدول I ملاحظه می‌شود که جابجائی شیمیائی متیل در دیسیلانیل آمین‌ها سیر

مشابهی مانند سیلیل آمین ها دارد پس می توان پیشنهاد کرد که در دیسیلانیل آمین ها نیز قدرت بازی به ترتیب زیر نقصان می یابد :



قسمت تجربی

کاپه کارهای تجربی در دستگاه خلاء ساخته شده از شیشه پیرکس انجام گرفته است. منومتیل-آمین تجارتنی در مجاورت فلز لیتیوم بی آب گردید. برومور و یدوردیسیلانیل از واکنش Si_2H_6 با HBr (۹) و HI (۱۰) تهیه گردید. تریس دیسیلانیل آمین، $(\text{H}_3\text{SiSiH}_2)_3\text{N}$ از واکنش $\text{Si}_2\text{H}_5\text{I}$ با NH_3 (۷) بدست آمد و N-دیسیلانیل دی متیل آمین، $\text{H}_3\text{SiSiH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ، هم از واکنش $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$ با $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (۸) تهیه شد.

متیل آمین (۱۵/۲ میلی مول) در یک لوله جانبی که از طریق شیر خلاء به یک حباب ۲ لیتری متصل بود متراکم گردید و بروموردیسیلانیل (۹/۲ میلی مول) نیز به یک لوله که در انتهای حباب قرار داشت منتقل شد. نخست بروموردیسیلانیل در درون حباب تبخیر گردید که فشاری برابر ۷۸ میلی متر وارد نمود. سپس ازت مایع از اطراف لوله محتوی متیل آمین برداشته شد و قبل از اینکه تماسی متیل آمین تبخیر گردد شیر رابط باز گردید. در این موقع واکنش سریعی صورت گرفت و سطح داخلی حباب از جامد سفیدرنگی پوشیده شد و فشار داخل حباب تا ۱۸ میلی متر سقوط کرد. باین که فشار هنوز روبه تنزل بود، ولی واکنش در این موقع خاتمه یافته تلقی گردید و محصولات فرار از درون حمام هائی در ۲۳-، ۶۴-، و ۱۹۶- عبور داده شد. مایع جمع شده در حمام ۶۴- به یک لوله شیشه ای منتقل گردید و این لوله، که در آن مایع هیچ تماسی با گریس نداشت، بمدت ۶۸ ساعت در درجه حرارت عادی قرار داده شد. پس از آن محتوی لوله در درجه حرارت پائین تقطیر گردید و جزئی که بین ۴۵- تا ۴۰- تقطیر شد N، N- بیس (دیسیلانیل) متیل آمین « $(\text{H}_3\text{SiSiH}_2)_2\text{NCH}_3$ » خالص بود. تجزیه کمی این ترکیب به صورت زیر است: محاسبه شده برای $\text{CH}_{13}\text{NSi}_4$: C, ۷۹۹۳ ; H, ۸۹۶۵ ; N, ۹۲۵۵ ; Si, ۷۴۱۷ ; مقادیر تجربی (۱۱) : C, ۸۹۰۷ ; H, ۸۹۶۶ ; N, ۹۲۴۰ ; Si, ۷۴۲۲ .

طیف جرمی $(\text{H}_3\text{SiSiH}_2)_2\text{NCH}_3$ در عدد جرمی ۱۵۱ یک پیک مربوط به یون اصلی نشان داد و اجزای عمده مشاهده شده در این طیف را به حسب نقصان فراوانی آنها ممکن است به صورت زیر تعیین کرد:

HSiSiNCH_3^+ ، $\text{H}_3\text{SiSiNCH}_3\text{SiH}_2^+$ ، $\text{H}_3\text{SiSiH}_2\text{NCH}_3\text{SiH}_2^+$ ، $\text{H}_3\text{SiSiNCH}_3^+$ و SiSiN^+ و $\text{H}_3\text{SiSiH}_2\text{NCH}_3$. طیف زیر قرمز $(\text{H}_3\text{SiSiH}_2)_2\text{NCH}_3$ با اسپکتروفتومتر پیرکین-المرمدل B ۱۳۷ در فاز گازی در ۲۵۰ و فشار ۳۰ میلی متر ثبت شده است و نوارهای جذبی ماکزیمم به حسب cm^{-1} عبارتند از: ۲۸۷۵، ۲۹۶۷، ۳۰۰۰ (خیلی ضعیف؛ کشش C-H) (۱۲)، (۱۳)، (۱۴)، ۲۱۸۷ (خیلی قوی،

۲۱۳۶ قوی (کشش Si—H) (۱۵) ، ۱۱۹۶ (ضعیف ؛ CH_3 راک) (۱۳) ، ۱۰۸۷ (متوسط ؛ کشش N—C) (۱۳) ، ۹۳۹ (قوی ؛ کشش N—Si) (۱۳) ، (۱۶) ، ۸۸۷ متوسط ؛ ۸۴۱ قوی ؛ ۸۰۳ خیلی قوی ؛ ۷۴۶ شانه ، خیلی ضعیف (CH_3 راک ، SiH_3 یا SiH_2 دفرمسیون) (۱۲) (۱۶) .

طیف PMR دیسیلانیل آمین ها ساده است . رزونانس SiH_2 بوسیله سه پروتون گروه SiH_3 به یک دسته چهارتائی و رزونانس SiH_3 به وسیله دو پروتون گروه SiH_2 به یک دسته سه تائی تقسیم می گردد و برای پروتون های متیل نیز یک پیک رزونانس مشاهده می شود . نسبت پروتون $\text{SiH}_3:\text{SiH}_2$ در $(\text{H}_3\text{SiSiH}_2)_3\text{N}$ ، $1/00 : 1/51$ بود (نسبت واقعی $1/00 : 1/50$ است) . نسبت پروتون $\text{CH}_3 : \text{SiH}_3 : \text{SiH}_2$ در $(\text{H}_3\text{SiSiH}_2)_2\text{NCH}_3$ ، $1/36 : 1/95 : 1/00$ بود (در مقایسه با نسبت های واقعی $1/33 : 2/00 : 1/00$) و نسبت پروتون $\text{CH}_3 : \text{SiH}_3 : \text{SiH}_2$ در $\text{H}_3\text{SiSiH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $1/40 : 3/10 : 1/00$ بود (در مقایسه با نسبت های واقعی $1/40 : 3/10 : 1/00$) .

* در اینجا اطلاعات کلی درباره رزونانس مغناطیسی پروتون (PMR) داده می شود . طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) بر اساس جذب در حوزه رادیو فرکانس قرار دارد و این نوع طیف سنجی به حالات انرژی مختلف موبان مغناطیسی پاره ای از هسته ها ، بخصوص ، هسته های که عدد کوانتائی اسپین (I) آنها $\frac{1}{2}$ است (مانند ، ^1H ، ^{19}F ، ^{31}P) بستگی دارد . تا کنون ، مهمترین این هسته ها ^1H بوده است و از این رو هنگامی که این قبیل مطالعات مورد نظر باشد ، واژه رزونانس مغناطیسی پروتون PMR بکار برده می شود .

چنین هسته ای را می توان بطور تقریب به یک میله مغناطیسی بسیار کوچک تشبیه کرد و وقتی آن را در یک میدان مغناطیسی یکنواخت ، H_0 ، قرار می دهیم یکی از $(2I + 1)$ وضع ممکن را اختیار می کند . برای پروتون چون $(I = \frac{1}{2})$ است پس تعداد این وضع های ممکن به دو محدود می شود . این دو وضع ممکن را می توان یکی به صورت وضع موازی یا کم انرژی تلقی کرد که میله مغناطیس با میدان خارجی در یک امتداد قرار می گیرد و دیگری وضع پراثری یا غیرموازی که میله مغناطیس مخالف امتداد میدان خارجی واقع می شود . چون این دو وضع از نظر انرژی اختلاف دارند پس اگر از درون جسم تابش الکترومغناطیسی در یک فرکانس کوانتائی شده مناسب بگذرانیم برای هسته ها امکان دارد که این تابش را جذب کنند و از حالت کم انرژی به حالت پراثری بروند .

در عمل ، معمولاً علامت رادیو فرکانس ثابت است و میدان مغناطیسی ، H_0 ، متغیر می باشد . وقتی رزونانس صورت می گیرد یا به عبارت دیگر انتقال یا جهش بین دو تراز اتفاق می افتد نشانه این است که انرژی رادیو فرکانس جذب شده است . در این حالت نقصانی در مقدار ولت مدار پدید می آید که قابل

سنجش است و می‌توان آن را تقویت و ثبت کرد. میدان مغناطیسی در هسته یک اتم با میدان خارجی به علت اثرات متقابل بین میدان خارجی و الکترون‌هایی که هسته را احاطه می‌کنند متفاوت خواهد بود. وقتی میدان‌های مغناطیسی محلی مخالف میدان خارجی باشد گفته می‌شود که هسته به وسیله الکترون‌های اطراف آن «حفاظت شده» و تغییرات کوچک در این حفاظت سبب پیدایش جابجائی شیمیائی که در رزونانس هسته‌ای دیده می‌شود می‌گردد. افزایش حفاظت در اطراف یک هسته نشانه جابجائی به میدان قوی‌تر است چون انرژی بیشتری از طرف میدان خارجی برای بوجود آوردن رزونانس لازم می‌شود. جابجائی شیمیائی، δ ، اشاره‌ای است به فاصله‌ای که بین فرکانس رزونانس مشاهده شده و فرکانس رزونانس یک استاندارد مثل تتراستیل سیلان یا سیکلو هگزان وجود دارد.

علامت رزونانس اصلی ممکن است در نتیجه جفت شدن غیر مستقیم مومان‌های مغناطیسی هسته‌های مولکول «ساختمان ظریف» اضافی از خود نشان بدهد. این اثرات متقابل مستقل از میدان مغناطیسی خارجی است. برای مثال وقتی پروتون‌های یک گروه با پروتون‌های گروه دیگر تأثیر متقابل دارند، علامت رزونانس به چندین پیک تقسیم می‌شود که تعداد آنها به پروتون‌هایی که برهم تأثیر دارند بستگی دارد. بطور کلی یک علامت رزونانس به $(2nI + 1)$ پیک تقسیم می‌شود که n تعداد هسته‌هایی است که اسپین هسته‌ای (I) دارند و برهم اثر می‌کنند.

*** این کار تحقیقی در دانشگاه پنسیلوانیا توسط نویسنده انجام گرفته است و قبلاً در نشریه دیگری بچاپ نرسیده است.

*** رفرنس‌ها در متن انگلیسی مقاله آمده است.