

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه پیام نور

مرکز قزوین

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی آلی

عنوان پایان نامه:

۱- بررسی سنتز مشتقات جدید بازهای بتی دوتایی

۲- بررسی سنتز مشتقات بنزو زانتن در حضور کاتالیزگر گوانیدینیوم کلرید

۳- سنتز مشتق تیو بیس فنل

مرتضی رضایی مطلق

استاد راهنما:

دکتر ابوالفضل علیائی

استاد مشاور:

دکتر مهدیه صادق پور

آبان ماه ۱۳۹۱

با ژرف‌ترین سپاس‌ها:

- از استاد ارجمند آقای دکتر ابوالفضل علیائی برای دانش فراوان و لطف بی‌پایانش

- از آقای دکتر محمدرضا پورهرروی برای زحمت داوریشان

- از استاد گرانقدر خانم دکتر صادقپور

- از پدر و مادرم عزیزم برای ایجاد شوق و امید در راه رسیدن به هدفم

- و از همه دوستان و حامیانم که بر شادمانی، دانش و آگاهی‌ام افزودند.

چکیده

بخش اول

از واکنش تک ظرفی و سه جزئی ۱ میلی مول ترفتالدهید، ۲ میلی مول نفتول و ۲- میلی مول آمین ناجور حلقه تحت شرایط بدون حلال و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و در حضور کاتالیزگر اسید فرمیک، بازهای بتی دوتایی جدید با بازده‌های بالا تهیه شدند.

کلید واژه‌ها:

باز بتی دوتایی، هتروآریل آمین، ترفتالدهید، نفتول و اسید فرمیک

بخش دوم

از واکنش سه جزئی، دایمیدون با نفتول و آلدئید آروماتیک، تحت شرایط بدون حلال و در حضور کاتالیزگر گوانیدینیوم کلرید مشتقات زانتن ۱۲- آریل - ۱۲ و ۱۰ و ۹ و ۸- تتراهیدرو بنزو [a] زانتن-۱۱- اون با بازده‌های بالا تشکیل شدند.

کلید واژه‌ها:

آلدئید آروماتیک، نفتول، زانتن، دایمیدون و گوانیدینیوم کلرید

بخش سوم

یک مشتق جدید تیو بیس فنل توسط تراکم ۲' و ۲- تیو بیس [۴- متیل فنول] و ایزاتوئیک انیدرید در حضور K_2CO_3 تحت شرایط رفلاکس در حلال استونیتریل سنتز شد.

کلید واژه‌ها:

۲' و ۲- تیو بیس [۴- متیل فنل]، ایزاتوئیک انیدرید، حلال استونیتریل و K_2CO_3

فهرست مطالب

بخش اول: سنتز بازهای بتی دوتایی

- فصل اول: مقدمه و تئوری..... ۱
- ۱-۱- واکنش‌های چند جزئی ۲
- ۱-۱-۲- ترکیبات پلی آزا پلی سیکلیک..... ۵
- ۱-۱-۲-۱- تراکم آمونیاک با فرمالدهید..... ۵
- ۱-۱-۲-۲- تراکم آمونیاک با آلدهیدها..... ۶
- ۱-۱-۲-۳- تراکم آمین‌های نوع اول با فرمالدهید..... ۶
- ۱-۱-۳- واکنش مانیش ۸
- ۱-۴-۱- بازهای بتی..... ۱۰
- ۱-۴-۱-۱- تراکم ۲- نفتول با بنزآلدهید و N, N' - دی اتیل آمین..... ۱۳
- ۱-۴-۱-۲- تراکم ۲- نفتول با بنزآلدهید و n - بوتیل آمین..... ۱۳
- ۱-۴-۱-۳- آمینو آلکیلاسیون ترکیبات آروماتیک غنی از الکترون..... ۱۴
- ۱-۴-۱-۴- تراکم ۲- نفتول با بنزآلدهید و α, N - دی متیل بنزیل آمین..... ۱۴
- ۱-۴-۱-۵- تراکم ۲- نفتول با نفتالدهید و α, N - دی متیل بنزیل آمین..... ۱۵
- ۱-۴-۱-۶- سنتز ۱- α - (۱- آزا سیکلو آلکیل) بنزیل- ۲- نفتولها..... ۱۵
- ۱-۴-۱-۷- سنتز کایرال N - متیل N - آلکیل بازهای بتی..... ۱۷
- ۱-۴-۱-۸- تراکم ۲- نفتول و آلکوکسی بنزآلدهید و $S(-)-\alpha$ - متیل بنزیل آمین..... ۱۸

۱-۱-۴-۹- سنتز آمینو نفتول‌های دیگر توسط تراکم مانیش ۱۸

۱-۱-۴-۱۰- تراکم ۲- نفتول و ایزو بوتیرآلدهید و $R-(+)-1-(1-)$ نفتیل) اتیل آمین ۱۹

۱-۱-۴-۱۱- سنتز ماکرو مولکول بازهای بتی ۲۰

۱-۱-۵- سنتز بازهای مانیش دوتایی از ۲- نفتول ۲۱

۱-۶-۱- تهیه بازهای بتی دوتایی ۲۲

۱-۶-۱-۱- استفاده از ۲و۶- دی هیدروکسی نفتالن ۲۲

۱-۶-۱-۲- استفاده از دی‌آلدهید ۲۳

۶-۱-۳- روش دیگر سنتز بازهای بتی دوتایی ۲۳

فصل دوم : بحث و نتیجه گیری ۲۸

۱-۲-۱- بحث و نتیجه گیری ۲۸

۱-۲-۲- روش عمومی سنتز بازهای بتی دوتایی ۲۸

۱-۲-۲-۱- بررسی مکانیسم واکنش ۲۹

۱-۲-۲-۱- بررسی‌های طیفی ترکیب ۱a ۳۰

۱-۲-۲-۱- بررسی‌های طیفی ترکیب ۱b ۳۳

۱-۲-۲-۱- بررسی‌های طیفی ترکیب ۱c ۳۵

۱-۲-۲-۱- بررسی‌های طیفی ترکیب ۱d ۳۶

۱-۲-۲-۱- بررسی‌های طیفی ترکیب ۱e ۳۷

۱-۲-۲-۱- بررسی‌های طیفی ترکیب ۱f ۳۸

۱-۲-۲-۱- بررسی‌های طیفی ترکیب ۱g ۴۰

- ۹-۲-۲-۱- بررسی های طیفی ترکیب ۱h ۴۱
- ۱۰-۲-۲-۱- بررسی های طیفی ترکیب ۱i ۴۲
- ۱۱-۲-۲-۱- بررسی های طیفی ترکیب ۱j ۴۴
- ۱۲-۲-۲-۱- بررسی های طیفی ترکیب ۱k ۴۵
- ۴۷..... فصل سوم : بخش تجربی
- ۱-۳-۱- بخش تجربی ۴۸
- ۲-۳-۱- سنتز مشتقات بازهای بتی دوتایی ۴۸
- ۱-۲-۳-۱- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب ۴و ۱- بیس [۲- آمینو-۲- پیریدینیل آمینو (۲- هیدروکسی نفتالن-۱- ایل)متیل] بنزن (۱a) ۴۹
- ۲-۲-۳-۱- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب ۴و ۱- بیس [۲- آمینو-۳- متیل پیریدینیل (۲- هیدروکسی نفتالن-۱- ایل)متیل] بنزن (۱b) ۴۹
- ۳-۲-۳-۱- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب ۴و ۱- بیس [۲- آمینو-۴- متیل پیریدینیل (۲و ۷- دی هیدروکسی نفتالن-۱- ایل)متیل] بنزن (۱c) ۵۰
- ۴-۲-۳-۱- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب ۴و ۱- بیس [۲- آمینو-۳- نیترو پیریدینیل (۲- هیدروکسی نفتالن-۱- ایل)متیل] بنزن (۱d) ۵۰
- ۵-۲-۳-۱- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب ۴و ۱- بیس [۲- آمینو- ۵- کلرو پیریدینیل (۲- هیدروکسی نفتالن-۱- ایل)متیل] بنزن (۱e) ۵۱
- ۶-۲-۳-۱- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب ۴و ۱- بیس [۳- پیریدینیل آمینو (۲- هیدروکسی نفتالن-۱- ایل)متیل] بنزن (۱f) ۵۱

- ۱-۳-۲-۷- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب ۴و ۱- بیس [۳- آمینو-۲- کلرو پیریدینیل (۲)-
 هیدروکسی نفتالن-۱- ایل) متیل] بنزن (۱g) ۵۲
- ۱-۳-۲-۸- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب ۴و ۱- بیس [۲- پیریدیمیدینیل آمینو(۲)- هیدروکسی
 نفتالن-۱- ایل) متیل] بنزن (۱h) ۵۲
- ۱-۳-۲-۹- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب ۴و ۱- بیس [۲- آمینو-۴- متیل پیریدیمیدینیل (۷و ۲)-
 دی هیدروکسی نفتالن-۱- ایل) متیل] بنزن (۱i) ۵۳
- ۱-۳-۲-۱۰- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب ۴و ۱- بیس [۲- آمینو-۶و ۴- دی متیل پیریدیمیدینیل
 (۷و ۲)- دی هیدروکسی نفتالن-۱- ایل) متیل] بنزن (۱j) ۵۳
- ۱-۳-۲-۱۱- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب ۴و ۱- بیس [۲- آمینو-۴- کلرو-۶- متیل
 پیریدیمیدینیل (۲)- هیدروکسی نفتالن-۱- ایل) متیل] بنزن (۱k) ۵۴

بخش دوم : تهیه دی بنزو زانتن ها

- فصل اول : مقدمه و تئوری ۵۵
- ۱-۲- مقدمه و تئوری ۵۵
- ۱-۱-۲- واکنش‌های چند جزئی و کاربرد آنها ۵۶
- ۲-۱-۲- سنتز ۱۴- آریل یا آلکیل- ۱۴هیدرو- دی بنزو [a,j] زانتن ها ۵۶
- ۱-۲-۱-۲- در حضور کاتالیزگر $\text{SiO}_2\text{-PrSO}_3\text{H}$ ۵۷
- ۲-۲-۱-۲- در حضور کاتالیزگر ید ۵۸
- ۳-۲-۱-۲- در حضور کاتالیزگر $\text{Fe}(\text{HSO}_4)$ ۵۹

۲-۱-۳- سنتز ۱۲- آریل- ۵H- دی بنزو [b,i] زانتن- ۱۴ و ۱۳ و ۱۲ و ۷ و ۵- (۱۳H)- تترا

- ۵۹ اون
- ۲-۱-۴- سنتز ۱۸- دی اکسواکتاهیدرو زانتن ۶۰
- ۲-۱-۵- سنتز تترا هیدرو آکریدین-۸- اون و مشتقاتش ۶۱
- ۲-۱-۶- سنتز تک ظرفی مشتقات کرومن [b-۳ و ۴] کوئینولین ۶۲
- ۲-۱-۷- سنتز ۱۲- آریل/آلکیل- ۱۲ و ۱۰ و ۹ و ۸- تتراهیدرو بنزو [a] زانتن-۱۱- اون ۶۲
- ۲-۱-۷-۱- در حضور کاتالیزگر P_2O_5 یا $InCl_3$ ۶۲
- ۲-۱-۷-۲- در حضور کاتالیزگر ۶ و ۴ و ۲- تری کلرو-۵ و ۳ و ۱- تری آزین (TCT) ۶۴
- ۲-۱-۷-۳- در حضور مایع یونی ۶۵
- ۲-۱-۷-۴- سنتز با کاتالیزگر زئولیت HY ۶۵
- ۲-۱-۷-۵- سنتز بنزو زانتن ها با ۷ و ۲- دی هیدروکسی نفتالن ۶۸
- ۷۰ فصل دوم : بحث و نتیجه گیری
- ۲-۲- بحث و نتیجه گیری ۷۱
- ۲-۲-۱- واکنش آلدهیدهای آروماتیک و نفتول و دایمیدون ۷۱
- ۲-۲-۱-۱- بررسی مکانیسم واکنش ۷۲
- ۲-۲-۱-۲- بررسی های طیفی ترکیب ۲a ۷۳
- ۲-۲-۱-۳- بررسی های طیفی ترکیب ۲b ۷۵
- ۲-۲-۱-۴- بررسی های طیفی ترکیب ۲c ۷۶
- ۲-۲-۱-۵- بررسی های طیفی ترکیب ۲d ۷۷

۷۸	۲-۲-۱-۶- بررسی‌های طیفی ترکیب ۲e
۷۹	۲-۲-۱-۷- بررسی‌های طیفی ترکیب ۲f
۸۰	۲-۲-۱-۸- بررسی‌های طیفی ترکیب ۲g
۸۲	۲-۲-۱-۹- بررسی‌های طیفی ترکیب ۲h
۸۳	۲-۲-۱-۱۰- بررسی‌های طیفی ترکیب ۲i
۸۵	۲-۲-۱-۱۱- بررسی‌های طیفی ترکیب ۲j
۸۶	۲-۲-۱-۱۲- بررسی‌های طیفی ترکیب ۲k
۸۷	۲-۲-۱-۱۳- بررسی‌های طیفی ترکیب ۲l
۸۹	۲-۲-۱-۱۴- بررسی‌های طیفی ترکیب ۲m
۹۲	فصل سوم : بخش تجربی
۹۳	۲-۳- بخش تجربی
۹۳	۲-۳-۱- سنتز مشتقات ۱۲- آوریل-۱۲ و ۱۰ و ۹ و ۸- تترا هیدرو بنزو [a] زانتن-۱۱- اون
	۲-۳-۱-۱- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب ۱۲- (۴- متیل فنیل)-۹ و ۹- دی متیل-۸ و ۹ و ۱۰ و ۱۲-
۹۴	تترا هیدرو بنزو [a] زانتن-۱۱- اون (۲a)
	۲-۳-۱-۲- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب ۱۲- (۴- متوکسی فنیل)-۹ و ۹- دی متیل-
۹۴	۸ و ۹ و ۱۰ و ۱۲- تترا هیدرو بنزو [a] زانتن-۱۱- اون (۲b)
	۲-۳-۱-۳- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب ۱۲- (۴- کلرو فنیل)-۹ و ۹- دی متیل-۸ و ۹ و ۱۰ و ۱۲-
۹۵	تترا هیدرو بنزو [a] زانتن-۱۱- اون (۲c)

- ۲-۳-۱-۴- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب ۱۲- (۴- برومو فنیل)-۹و۹- دی متیل-۸و۹و۱۰و۱۲-
 تترا هیدرو بنزو [a] زانتن-۱۱- اون (۲e) ۹۵
- ۲-۳-۱-۵- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب ۱۲- (۲- هیدروکسی فنیل)-۹و۹- دی متیل-
 ۸و۹و۱۰و۱۲- تترا هیدرو بنزو [a] زانتن-۱۱- اون (۲f) ۹۶
- ۲-۳-۱-۶- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب ۱۲- (۲- هیدروکسی-۳- متوکسی فنیل)-۹و۹- دی
 متیل-۸و۹و۱۰و۱۲- تترا هیدرو بنزو [a] زانتن-۱۱- اون (۲g) ۹۶
- ۲-۳-۱-۷- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب ۲- هیدروکسی ۱۲- (۴- متیل فنیل)-۹و۹- دی
 متیل-۸و۹و۱۰و۱۲- تترا هیدرو بنزو [a] زانتن-۱۱- اون (۲h) ۹۷
- ۲-۳-۱-۸- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب ۲- هیدروکسی ۱۲- (۴- متوکسی فنیل)-۹و۹- دی
 متیل-۸و۹و۱۰و۱۲- تترا هیدرو بنزو [a] زانتن-۱۱- اون (۲i) ۹۷
- ۲-۳-۱-۹- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب ۲- هیدروکسی ۱۲- (۴- کلرو فنیل)-۹و۹- دی متیل-
 ۸و۹و۱۰و۱۲- تترا هیدرو بنزو [a] زانتن-۱۱- اون (۲j) ۹۸
- ۲-۳-۱-۱۰- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب ۲- هیدروکسی ۱۲- (۲- کلرو فنیل)-۹و۹- دی
 متیل-۸و۹و۱۰و۱۲- تترا هیدرو بنزو [a] زانتن-۱۱- اون (۲k) ۹۸
- ۲-۳-۱-۱۱- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب ۲- هیدروکسی ۱۲- (۲- هیدروکسی-۳- متوکسی
 فنیل)-۹و۹- دی متیل-۸و۹و۱۰و۱۲- تترا هیدرو بنزو [a] زانتن-۱۱- اون (۲l) ۹۹
- ۲-۳-۱-۱۲- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب ۲- هیدروکسی ۱۲- (۲- هیدروکسی-۵- برومو
 فنیل)-۹و۹- دی متیل-۸و۹و۱۰و۱۲- تترا هیدرو بنزو [a] زانتن-۱۱- اون (۲m) ۹۹

بخش سوم: تهیه تیو بیس فنل

فصل اول : مقدمه و تئوری	۱۰۱
۱-۳- مقدمه و تئوری	۱۰۲
فصل دوم : بحث و نتیجه گیری	۱۰۳
۲-۳- بحث و نتیجه گیری	۱۰۴
۱-۲-۳- واکنش ایزاتوئیک انیدرید و دی بنزو سولفید	۱۰۴
۱-۲-۳- بررسی مکانیسم واکنش	۱۰۵
فصل سوم : بخش تجربی	۱۰۷
۳-۳- بخش تجربی	۱۰۸
۱-۳-۳- سنتز ترکیب ۲' و ۲- تیو بیس (۴- متیل فنیل)-۲- آمینو بنزوات	۱۰۸
۱-۲-۹- اطلاعات طیفی بدست آمده از ترکیب از ترکیب ۲' و ۲- تیو- بیس (۴- متیل فنیل)-۲- آمینو بنزوات (۲۵)	۱۰۹
ضمیمه	۱۱۰
منابع	۱۵۵

بخش اول:

تهیه بازهای بتی دوتایی

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱- مقدمه و تئوری

۱-۱-۱- واکنش‌های چند جزئی

واکنش‌های چند جزئی فرآیندهایی هستند که شامل واکنش بین سه جزء یا اجزای بیشتر واکنشگرها در مخلوط می‌باشند. اجزاء واکنشگرها باید با یکدیگر سازگاری داشته باشند تا بتوانند واکنش را پیش ببرند. اگرچه تعداد زیادی از واکنش‌های چند جزئی بیش از یک قرن است که مورد توجه و بررسی قرار گرفته‌اند، تعداد زیادی از اصول و کارآیی بزرگ این واکنش‌ها در دهه‌های اخیر همراه با ظهور شیمی ترکیبی بطور وسیع توجه شیمیدان‌ها را به خود جلب کرده است [۳-۱]. ایجاد تغییرات جدید در واکنش‌های چند جزئی قدیمی همراه با کشف سری جدید از واکنش‌های چند جزئی و تعداد زیادی از کاربردهای آنها در سنتز آلی، شیمی ترکیبی، شیمی پزشکی و شیمی فرآیند در سال‌های اخیر چشمگیر بوده است [۴-۷].

مطابق با نظریه ایوار یوگی^۱، از پیشروان شیمی واکنش‌های چند جزئی مدرن، [۴] این واکنش‌ها در

سه بخش عمده طبقه‌بندی می‌شوند:

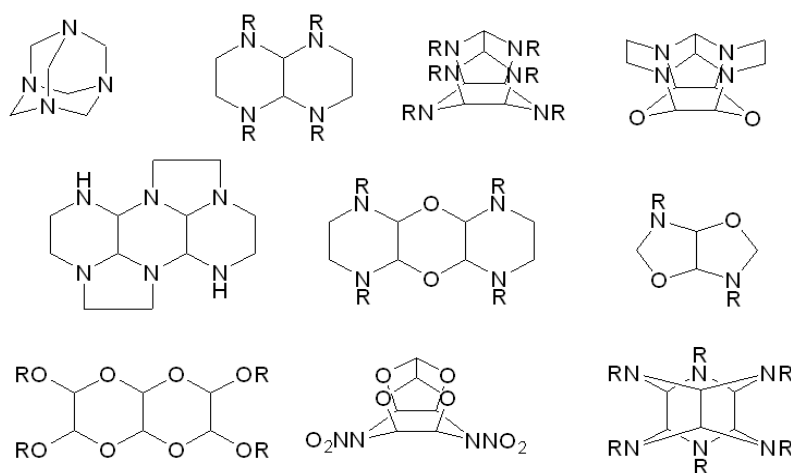
الف) واکنش‌های چند جزئی نوع اول: در این سری از واکنش‌ها چندین تعادل شیمیایی بین مواد واکنشگر و حدواسطها مشاهده می‌شود.

ب) واکنش‌های چند جزئی نوع دوم: در این سری تنها یک مرحله‌ی برگشت‌ناپذیر برای تولید محصول وجود دارد.

۱. Ugi

ج) واکنش‌های چند جزئی نوع سوم: شامل یک سری از مراحل برگشت ناپذیر پشت سرهم می‌باشد. از میان این سه دسته از واکنش‌های چند جزئی، نوع دوم در سنتز بیشتر جالب توجه است و می‌تواند محصولات خالص با بازده بالا را تشکیل دهد. در واقع برگشت‌ناپذیر بودن یک واکنش زمانی اتفاق می‌افتد که محصول نهایی به صورت رسوب در ظرف واکنش تولید شود. بطور کلی در این سری از واکنش‌ها، تعداد مراحل واکنش کم شده و بازده کلی واکنش بالا می‌رود. تاکنون صدها واکنش در رابطه با واکنش‌های چند جزئی در مقالات و منابع علمی گزارش شده و تا حدودی بررسی مکانیسم آنها نیز مورد توجه قرار گرفته است. در این پایان‌نامه ابتدا به بررسی واکنش‌های چند جزئی آمین‌ها و ترکیبات کربونیل دار خواهیم پرداخت بطوریکه محصول این واکنش‌ها ایجاد یک سری از ترکیبات پلی آزا پلی اکسا پلی سیکلیک می‌باشد.

پلی آزا پلی اکسا پلی سیکلیک‌ها، مولکول‌های حلقوی یا قفسی شکل شامل دو یا چند اتم نیتروژن یا اکسیژن در درون حلقه می‌باشند. این مولکول‌ها از تراکم آمونیاک، آمین‌های نوع اول و دی‌آمین‌ها با فرمالدهید، گلی‌اکسال و دی‌هالیدها تهیه می‌شوند. بدلیل رفتارهای متفاوت آمین‌ها با ترکیبات کربونیل دار (فرمالدهید و گلی‌اکسال)، و همچنین با تغییر شرایط واکنش (نسبت مولی، دما، حلال، زمان واکنش و...) می‌توان مولکول‌های جدیدی از ترکیبات پلی آزا پلی اکسا پلی سیکلیک را تهیه و ساختار آنها را مورد بررسی قرار داد. در شکل ۱-۱-۱ نمونه‌هایی از این ترکیبات که تاکنون سنتز شده و ساختار آنها در مقالات گزارش شده است، مشاهده می‌شوند.



شکل (۱-۱-۱)

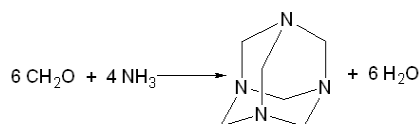
اگر ساختار هیدروکربنی این ترکیبات را در نظر بگیرید، با جایگزینی یک یا چند اتم نیتروژن و اکسیژن به جای کربن می‌توان آنها را به عنوان ترکیبات پلی آزا پلی اکسا پلی سیکلیک در نظر گرفت. فرمالدهید، گلی‌اکسال، الکل‌ها و هالیدهای بدون استخلاف، بخاطر عدم برهم‌کنش‌های فضایی و واکنش‌پذیری بهتر، مناسب‌ترین مواد برای تراکم با آمین‌ها و تشکیل ترکیبات قفسی حاوی نیتروژن و اکسیژن می‌باشند. این ترکیبات به دلیل کاربرد وسیع در صنایع دارویی، لاستیک سازی و مواد پرانرژی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. نظر به اهمیت آمین‌ها در تشکیل اسکلت این ترکیبات، در این مقدمه واکنش‌های تعدادی از آمین‌ها با فرمالدهید و گلی‌اکسال و همچنین مکانیسم تشکیل محصولات و حدواسط‌های ممکن و همچنین به بررسی واکنش‌های چند جزئی آمین‌های هترو آروماتیک، آلدهیدهای آروماتیک و نفتول‌ها خواهیم پرداخت که محصول این واکنش‌ها ایجاد یک سری از مشتقات جدیدی از آمینو نفتول‌ها می‌باشد که به بازهای بتی^۲ معروف هستند.

۲. betti bases

۱-۱-۲- ترکیبات پلی آزا پلی سیکلیک

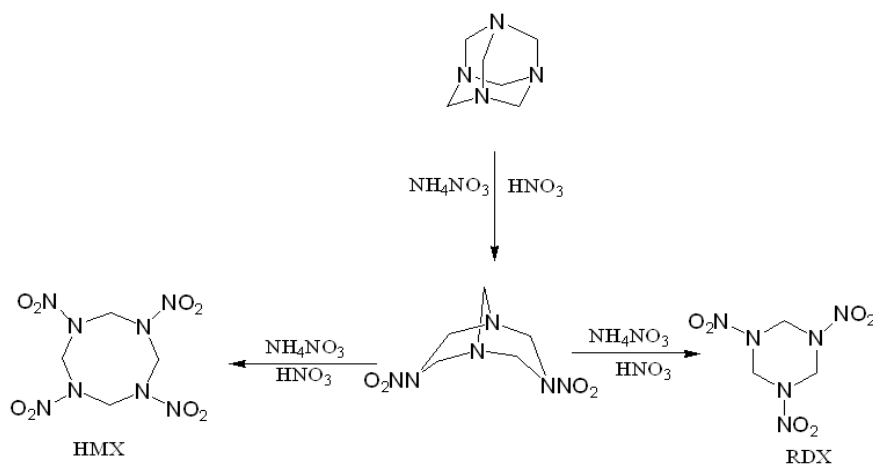
۱-۱-۲-۱- تراکم آمونیاک با فرمالدهید

اولین و مهمترین مولکول از ترکیبات پلی آزا پلی سیکلی، هگزامین متیلن تترامین با نام تجاری هگزامین می باشد که در شرایط مناسب و بطور کمی از تراکم آمونیاک و فرمالدهید بدست می آید [۸-۱۰] (شمای ۱-۱-۱).



شمای (۱-۱-۱)

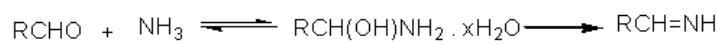
هگزامین یک مادهی ارزشمند در صنایع شیمیایی بخصوص مادهی اولیهی صنعتی و دارویی است. از هگزامین، مواد پرانرژی HMX (۱ و ۳ و ۵ و ۷- تترا نیترو-۱ و ۳ و ۵ و ۷- تترا آزا سیکلو اکتان) و RDX (۱ و ۳ و ۵- تری نیترو-۱ و ۳ و ۵- تری آزا سیکلو هگزان) را تهیه می کنند. در $\text{pH} = 3$ از اثر اسیدنیتریک بر هگزامین محصول HMX و در $\text{pH} = 1$ محصول RDX تشکیل می گردد (شمای ۱-۱-۲) [۱۱ و ۱۲].



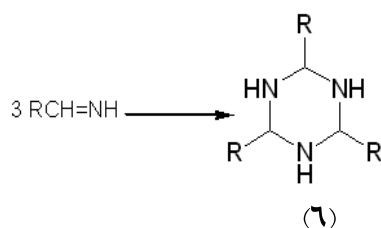
شمای (۲-۱-۱)

۱-۱-۲-۲- تراکم آمونیاک با آلدهیدها

واکنش آلدهیدهای آلیفاتیک با مقدار اضافی از آمونیوم هیدروکسید در دمای $10 \pm 15^\circ\text{C}$ - سریعاً ماده‌ی جامد ناپایدار با نقطه‌ی ذوب پایین تولید می‌کنند که ۱- آمینو-۱- آلکانول هیدرات (۴) نامیده می‌شود. این ترکیب با قرار گرفتن در دمای صفر تا پنج درجه سانتیگراد ترکیب ۲ و ۴ و ۶- تری‌آکیل-۱ و ۳ و ۵- هگزا هیدروتتری آزین را تشکیل می‌دهد که جداسازی و شناسایی می‌شود. در مکانیسم پیشنهادی که در شمای ۱-۱-۳ مشاهده می‌شود پس از تشکیل ترکیب (۴)، آکیلیدن ایمین (۵) بوجود می‌آید که می‌تواند تریمر شده و محصول نهایی (۶) را تولید کند [۱۳].



R: Me, Et, nPr,
iPr, nBu, iBu,
nPen, nHex

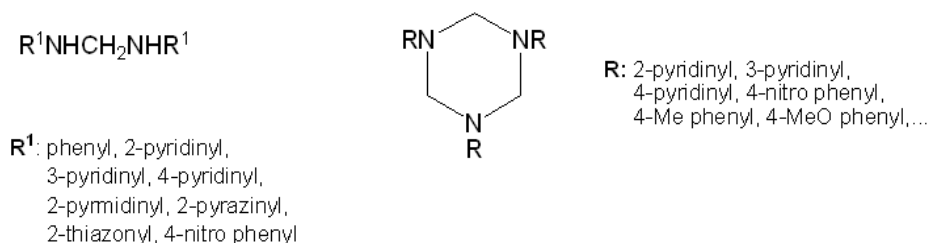


شمای (۱-۱-۳)

۱-۱-۲-۳- تراکم آمین‌های نوع اول با فرمالدهید

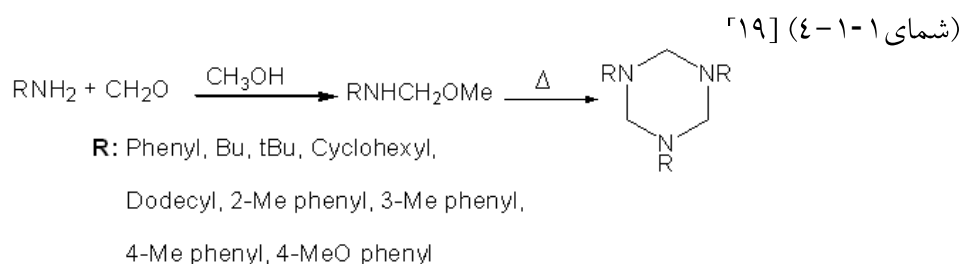
واکنش آمین‌های نوع اول با فرمالدهید بسته به استوکیومتری مواد اولیه، نوع حلال، pH محلول و دمای واکنش می‌تواند محصولات متنوعی را تولید کند. در صورت کنترل نکردن واکنش، ترکیبات پلیمری

بدست می‌آید. اگر نسبت استوکیومتری آمین به فرمالدهید دو به یک انتخاب شود، محصول N و N' - بیس (آلکیل یا آریل) متان دی آمین (۷) تشکیل می‌شود و در صورتی که این نسبت یک به یک انتخاب شود و با بهینه کردن شرایط می‌توان مشتقاتی از $1,3,5$ - تری آلکیل یا آریل هگزا هیدرو- $1,3,5$ - تری آزین (۸) (یک ترکیب پلی آزا) را بدست آورد. (شکل ۱-۲) [۱۴-۱۸]



شکل (۱-۲)

روش دیگری که برای سنتز S - تری آزین‌ها که در مقالات گزارش شده است، تراکم آمین‌ها با فرمالدهید در حلال متانول می‌باشد. در این واکنش ابتدا ترکیب N - (متوکسی متیل) آلکیل یا آریل (۹) بدست می‌آید که این ترکیب پس از گرم شدن در فشار پایین به تری آزین مربوط تبدیل می‌شود



شمای (۱-۱-۴)