

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشگاه تهران

دانشکده علوم

پایان نامه :

برای دریافت درجه فوق لیسانس

در رشته شیمی

موضوع :

سنتز پلی آمینهای حلقوی جدید از تراکم گلی اکسال و بنزیل آمین

استاد راهنما :

دکتر سید مرتضی فرنیسا

نگارنده :

علی کاکا نژادی فرد

۱۳۷۰

۱۵۵۲۳



جمهوری اسلامی ایران
دانشگاه تهران

دانشکده علوم

شماره

تاریخ

پیوست

آموزش دوره های کارشناسی ارشد و دکترا

جلسه هیات ممکنه برای رسیدگی به پایان نامه

طبق دعوت گروه آموزشی

خانم علی کاظمی نژادی فرد دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی
آقای در ساعت روز مورخ ۱۸، ۹، ۷۰
با حضور اعضاء کنندگان ذیل تشکیل گردید.

در باره پایان نامه خویش که

در این جلسه ابتدا خانم علی کاظمی نژادی فرد

تحت عنوان آقاي
تنظیم شده بود، توضیحات لازم را ارائه نمود و سپس به سئوالات وارده پاسخ داد.

هیات ممکنه پس از مشاوره، کار تحقیقی / تحقیقی و توصیفی / توصیفی ایشان را

معادل با ۶ واحد با نمره ۲۰ به ارزشیابی کردند.

هیات ممکنه

امضاء

۱ - استاد راهنمای پایان نامه: دکتر زلفی فرنا

۲ - آقای دکتر علی قندی استاد

۳ - آقای دکتر ابراهیم استاد

۴ - آقای دکتر بهرامی استاد

۵ - آقای دکتر غفور گامی استاد

۶ - آقای دکتر عابدی استاد

۷ - آقای دکتر استاد

مدیر گروه آموزشی زلفی

تقدیم به :

پدر و مادرم به پاس زحمات و رنجهایشان

و همسرم به خاطر فداکاریش

لم يشكر المخلوق لم يشكر الخالق

سپاس خداوندی را که امر بر سیر و کنجاوی در آفاق و انفس و کشف اسرار مخلوقاتش نموده
است شکر قادر علیمی را که امر بر آموختن و بر بنده حقیرش توفیق گام نهادن در ایسن راه
مقدس ارزانی داشت .

خداوندا تورا شکر گزارم که به من توفیق دادی تا تحت راهنمایی و ارشادات بنده خوبت جناب آقای
دکتر سید مرتضی فامیل فرنیبا بتوانم این رساله را به انجام رسانده و باتشکر از ایشان که چگونگی
تحقیق را به من آموخت .

بر خود واجب می دانم از زحمات اساتید محترم گروه شیمی دانشگاه تهران آقایان دکتر مهدی قندی
، دکتر هوشنگ پیرالهی ، دکتر سید حسن پژوهش و دکتر یونس ایپکچی استاد دانشگاه گیس آلمان
به خاطر راهنمایی و همکاری های لازم تشکر و قدردانی نمایم .

از مساعدتهای مربیان محترم گروه شیمی آقایان مجید همزه لوتی ، محمد رضا گنجعلی و خانم
فرزانه برومند یزدی و همچنین از آقایان کاسی پور ، بذرانبار ، سرشتی ، خواهران علیمسدد و
فرزانه تشکر و قدردانی می نمایم .

" فهرست مطالب "

صفحه

۳	چکیده	
۴	فصل اول : بررسی اجمالی آمینهای پلی آزا پلی سیکلیک	
۵	۱-۱ : ترکیبات حلقوی سه و چهار عضوی	
۵	۱-۱-۱ : آزیریدین و آزتیدینها	
۵	۱-۱-۲ : ۱ و N دی آزا آزتیدینها	
۶	۱-۱-۳ : پلی آزا پلی سیکلیک های سه و چهار عضوی	
۸	۱-۲ : ترکیبات تک حلقه ای پنج و شش عضوی	
۹	۱-۳ : ترکیبات تک حلقه ای پلی آزا ای هشت عضوی	
۱۱	۱-۴ : ترکیبات دو حلقه ای پلی آزا پلی سیکلیک	
۲۱	۱-۵ : ترکیبات پلی آزا پلی سیکلیک	
۲۱	۱-۵-۱ : هگزا متیلن تترامین	
۳۱	۱-۵-۲ : هگزا آزا آدا منتین	
۳۲	۱-۵-۳ : پلی آزا پلی سیکلیکهای جدید	
۳۶	۱-۶ : نتیجه گیری	

فصل دوم : سنتز ۲،۴،۶،۸-تترا بنزیل-۲،۴،۶،۸-تترا آزا بی سیکلو

[۳،۳،۵] اکتان

صفحه

۳۷	۲-۱ : مقدمه
۴۳	۲-۲ : نتایج
۴۹	۲-۳ : بحث
۵۴	۲-۴ : بخش تجربی (عملی)
۵۶	۲-۵ : طیف های ضمیمه

فصل سوم : سنتز ۲،۴،۶،۸-تترا بنزیل-۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲-هگزا بنزیل-۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲

هگزا آزا تترا سیکلو [۵،۹،۳،۱۱،۵،۵،۵،۵،۵،۵] دودکان

۶۳	۳-۱ : مقدمه
۶۳	۳-۲ : نتایج
۷۸	۳-۳ : بحث
۸۰	۳-۴ : مکانیزم
۸۲	۳-۵ : بخش تجربی (عملی)
۸۵	۳-۶ : طیف های ضمیمه
۹۵	۴-۱ : منابع

چکیده :

مولکول پلی آزا پلی سیکلیک ۲ ، ۴ ، ۶ ، ۸ - تترا بنزیل - ۲ ، ۴ ، ۶ ، ۸
 تترا آزا بی سیکلو [۳ ، ۳ ، ۰] اکتان از تراکم استوکیومتری گلی اکسال ، بنزیل آمین
 و فرمالدئید در حلال متانول یا استونیتریل سنتز می گردد . محدودیتها ، عوامل موثر در
 انجام واکنش ، مکانیزم و حد واسطهای آن جداسازی و مطالعه شده اند .
 آنالیز ساختمانی مولکول توسط NMR نشان می دهد که این مولکول از چهار اتم نیتروژن
 متصل به اتمهای کربن گلی اکسال و فرمالدئید ساخته شده و دارای ساختمان فضائی سیس
 و کنفورماسیون پاکتی - سین است این تراکم محدود به فرمالدئید است و در عدم حضور
 فرمالدئید واکنش ایجاد ترکیب پلی آزا پلی سیکلیک - ۲ ، ۴ ، ۶ ، ۸ ، ۱۰ ، ۱۲ - هگزا
 بنزیل - ۲ ، ۴ ، ۶ ، ۸ ، ۱۰ ، ۱۲ - هگزا آزا تترا سیکلو
 [۳ ، ۱۱ ، ۲ ، ۵ ، ۹ ، ۵ ، ۵] دودکسان را می کند که شرایط و عوامل موثر
 در این تراکم نیز مطالعه و مکانیزم و حد واسطهای آن شناسائی شده اند . بررسیها نشان
 می دهد که مکانیزم این دو مولکول حد واسط مشترکی دارد . مهمترین عامل در این تراکمها
 اسید یته محیط بوده و راندمان واکنش در $PH = 9 - 9/5$ به حداکثر خواهد رسید .
 آنالیز ساختمانی مولکول توسط (400MHZ) NMR نشان دهنده تراکم شش اتم
 نیتروژن درون حلقه ای و سه مولکول گلی اکسال است ، که در یک ساختمان قفسه ای متراکم
 شده اند . بررسیها نشان می دهد که گروههای بنزیل ۲ ، ۸ در موقعیت exo ، ۶
 و ۱۲ در موقعیت endo و در حالت محلول تعادل سریعی بین این دو حالت برقرار است .
 گروههای متیلن ۲ ، ۶ ، ۸ و ۱۲ در مولکول موقعیت فضائی متفاوت و یک سیستم
 AB را تشکیل می دهند .

فصل اول

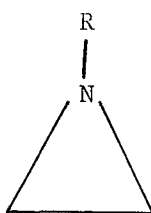
بررسی اجمالی آمینهای پلی آزای پلی سیکلیک

۱-۱ ترکیبات حلقوی سه و چهار عضوی

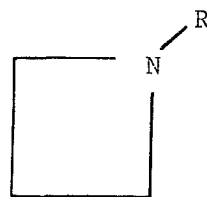
۱-۱-۱: آزیریدین و آزتیدینها :

آزیریدین و آزتیدینها سری مهمی از این ترکیبات بوده و بیش از یک قرن از شناخت و سنتز آنها در شیمی هتروسیکل می گذرد و روشهای سنتز گوناگونی برای آنها ابداع شده

۱-۲ است ۱، ۲ .



۱



۲

بیشترین تحقیقات انجام شده در مورد این ترکیبات به دلیل پتانسیل ضد سرطانی آنها بوده است.^۳ حلقه آزتیدین عضو ثابت ساختمان شیمیایی بیشتر ترکیبات آنتی بیوتیک بوده که خود شاخه وسیعی از شیمی دارویی را تشکیل می دهد.^۴ ۳- هیدروکسی آزتیدینها دسته مهم دیگری از این ترکیباتند که از واکنش آمینها و اپیکلروهیدرین و یا از نوآرایی آزیریدینهای استخلافی^{۵-۶} با گروههای ترک کننده مناسب سنتز می گردند.^۷

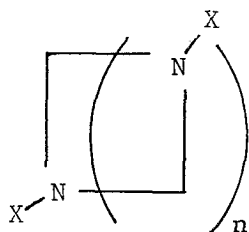
۱-۱-۲: (۱، N دی آزا آزتیدینها)

۸-۱۰

تحقیقات در زمینه دی آزیریدینها محدود است. ۱ و ۳ دی آزتیدین کوچکترین مولکول سیکلیک از ترکیبات ۱ و ۳ دی آزا است^۳ و مشتقات زیادی از آن شناخته شده و سنتز گردیده است. مشتقات این مولکول بعنوان ماده اولیه در صنایع پلاستیک کاربرد^{۱۱-۱۵}

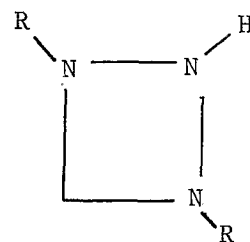
داشته و گزارشات در این باره فاش نشده (Patent) است.^{۱۶}

می توان گفت که ۱ و ۳ دی آزاهای بخش مهمی از ترکیبات پیرانرژی هستند و مهمترین مواد انفجاری مانند RDX ($n = 2$) و HMX ($n = 3$) دو ترکیب انفجاری شناخته شده از این سری می باشند و ترکیبات با $n > 3$ و ۱ و ۳ دی آزاهای ناشناخته اند و نیتراسیون مولکول ۱ و ۳ دی آزتیدین همواره مورد توجه بوده و در این زمینه مطالعاتی نیز صورت گرفته است ۱۷
۳.



۳

n=1	X=H	
n=2	X=No ₂	RDX
n=3	X=No ₂	HMX



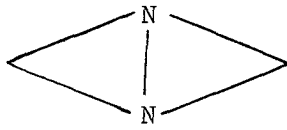
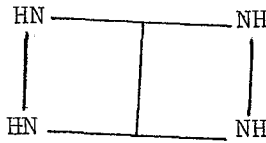
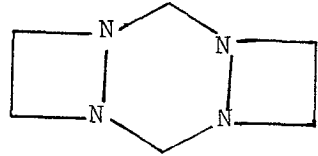
۴

۱ و ۲ دی آزتیدینها را می توان به روش افزایشی ۱ و ۲ سنتز نمود . در این میان مولکول تری آزا آزتیدین ۴ با همین روش سنتز و ساختمان آن بررسی شده است . این مولکول تنها مولکول شناخته شده از حلقه های چهار تایی است که در آن بیشترین تعداد اتم نیتروژن وجود دارد ۴ .

۳-۱-۱: " ترکیبات پلی آزا پلی سیکلیک سه و چهار عضوی "

ترکیبات پلی آزا پلی سیکلیک با حلقه های سه و چهار تایی محدود اند و

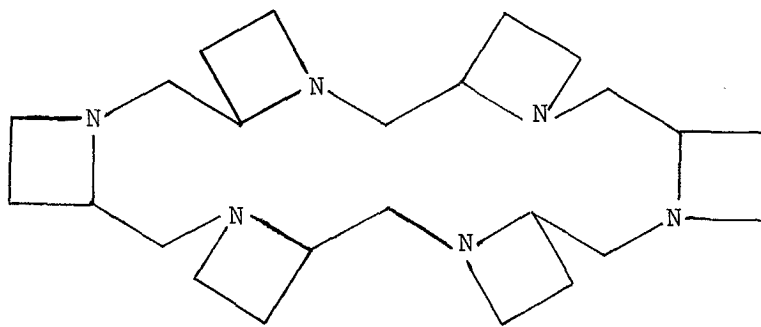
گزارشات منتشره در این مورد بیشتر شامل محصولات هیدرازین با آلدئید های مشخصی می باشد . مولکول دو حلقه ای ۵ حاصل تراکم هیدرازین و فرم آلدئید است . مولکول دو حلقه ای ۶ نیز از تراکم گلی اکسال ، هیدرازین و مولکول ۷ نیز به روش مشابه ۵ و ۶ سنتز می گردد . مولکول ۶ ماده اولیه ارزشمندی است و در صنایع پلیمر و لاستیک موارد استفاده دارد و همچنین پلیمرهای نیترو آن شناخته شده است .

۵۶۷

مولکول ۸ و سایر ترکیبات مشابه آن اهمیت ویژه ای در سنتز پلی پپتید های سیکلیک دارند .

۲۴-۲۵

دارند .

۸

۱-۲: " ترکیبات تک حلقه ای پنج و شش تایی "

مولکولهای تک حلقه ای پنج و شش تایی حاوی یک اتم نیتروژن به روش گابریل

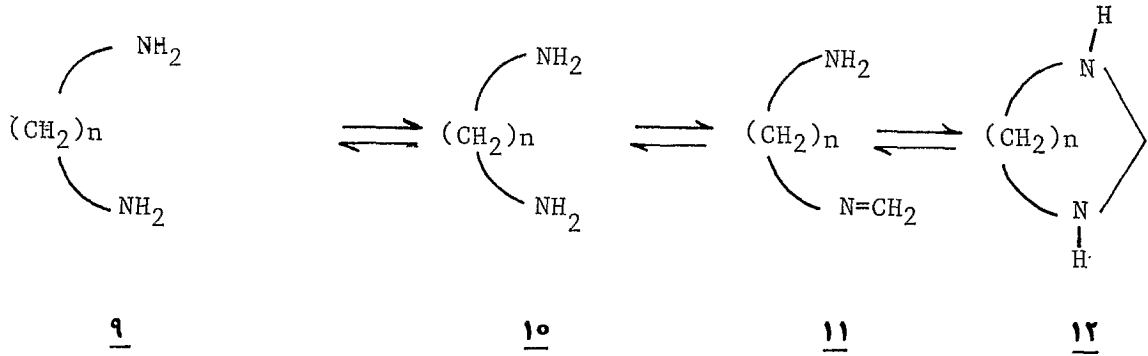
۱۲۶ و

سنتز می گردند و از این میان ترکیبات ۱ و ۳ پلی آزا اهمیت بیشتری دارند .

این ترکیبات از تراکم N و N' دی آمینهای دو استخلافی با آلدهیدها

۲۷ - ۲۸

به وجود می آیند (شمای I) .



شمای I

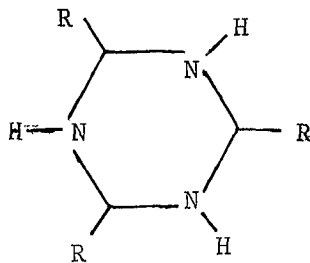
۲۹۳۱

یکی از اجزاء آلکالوئید های طبیعی هگزامیدروپیریمیدین از ترکیبات ۱ و ۳ دی آزا است.

از دیگر ترکیبات ۱ و ۳ دی آزا می توان به هگزامیدرو - ۱ ، ۳ ، ۵ تری آزین ۱۳ اشاره

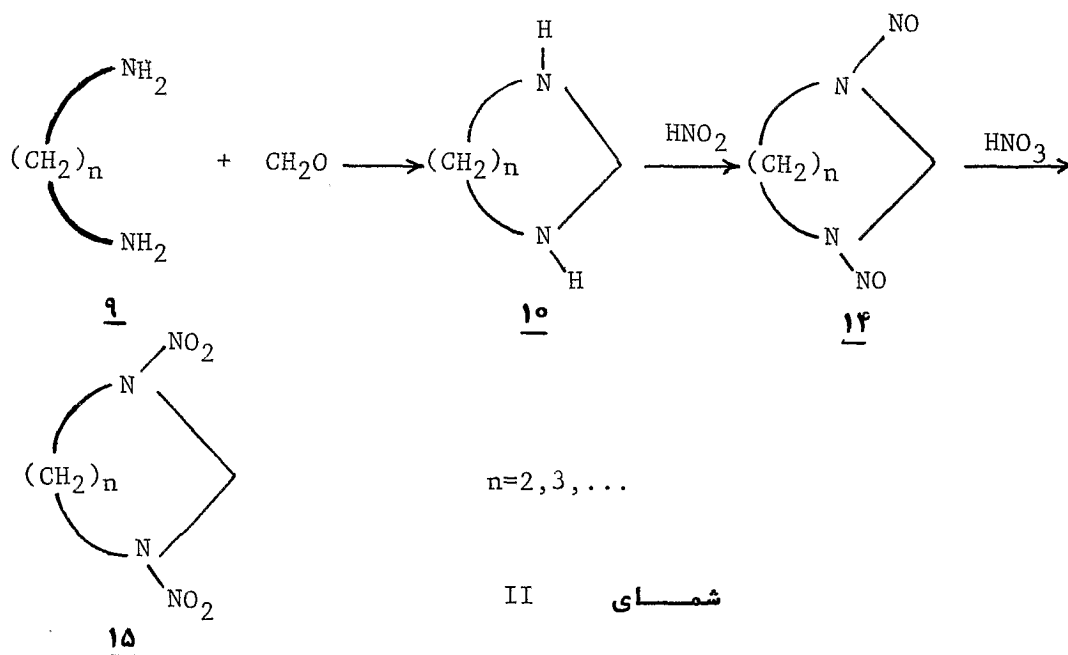
۳۲-۳۴

نمود که از تراکم استالدهید و آمونیاک سنتز می گردد .



۱۳

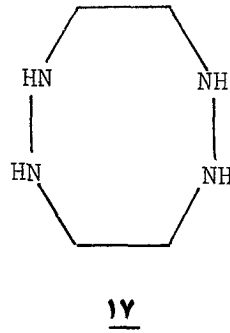
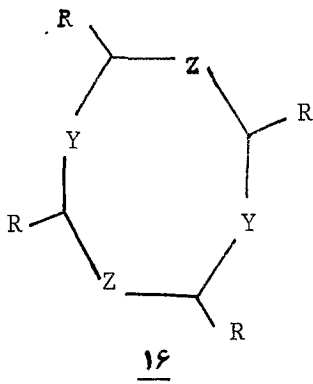
۱ و ۳ دی نیترامینهای حلقوی از مواد پر انرژی مرتبط با ۱ و ۳ و ۵ تری نیترو- ۱، ۳، ۵، تری آزا سیکلوهگزان (RDX) و ۱، ۳، ۵، ۷ تترانیترو- ۱، ۳، ۵، ۷ تترا آزا سیکلواکتان (HMX) هستند. روشهای متفاوتی برای سنتز این ترکیبات گزارش شده است. شمای II بهترین روش سنتز متناوب ۱ و ۳ دی نیترامینهای فوق را نشان می دهد که بازده بیشتر و زمان کمتری برای انجام واکنش نیاز دارد. در حقیقت این روش توسط راییت (Wright) برای نیتراسیون RDX بکار رفت.



۱-۳: " ترکیبات پلی آزا تک حلقه ای هشت تایی "

تحقیقات در زمینه ترکیبات پلی آزا محدود به حلقه های پنج یا شش تایی است. سیستمهای پلی آزا پلی سیکلیک یک یا دو حلقه ای یا حلقه های بیش از پنج و یا شش

عضوی نادرند ، هر چند که در سالهای اخیر گزارشاتی در مورد آنها منتشر شده است .
 مولکول ۱ و ۳ دی هترو اتم ۱۶ سنتز شده و مشتق ۱ و ۳ دی نیترا مین آن (HMX)
 یک مولکول بسیار معروف و کاربردی است .



کنفورماسیون برترین نوع مولکولها به صورت Crown و
 boat - chair است .^{۳۸}

مولکولهای ۱ و ۳ پلی آزا با حلقه های بزرگتر از هشت ناشناخته هستند ولی از
 مولکولهای مشابه با ۱ و ۴ دی آزا سیکلو هگزان ^{۴۰} ۱۸ می توان به هگزا آزا سیکلو اکتان ۱۹
 و تترا آزا سیکلو دودکان ^{۴۱-۴۳} ۲۰ اشاره نمود .

