

سنتز و بررسی کنفورماسیون ۸،۶،۴،۲ - تترا بنزیل - ۸،۶،۴،۲ تترا آزایی سیکلو [۳.۳.۰] اکتان از تراکم گلی اکسال، بنزیل آمین و فرمالدئید

سید مرتضی فرنیبا*
علی کاکنزادی فرد

تهران، دانشگاه تهران، دانشکده علوم، صندوق پستی ۱۴۳-۱۳۱۴۵

(تاریخ وصول: ۷۰/۱۰/۱۵، تاریخ پذیرش: ۷۱/۴/۸)

خلاصه: تراکم گلی اکسال با بنزیل آمین در مجاورت فرمالدئید به ایجاد ۸،۶،۴،۲ - تترا بنزیل - ۸،۶،۴،۲ - تترا آزایی سیکلو [۳.۳.۰] اکتان انجامید. محدودیتها و عوامل مؤثر در انجام واکنش به طور کامل مطالعه شده‌اند. در دماهای پایین این واکنش مخلوطی از (۶) و دیول (۷) را به وجود می‌آورد.

واژه‌های کلیدی: تترا آزایی سیکلو [۳.۳.۰] اکتان، سین دی پاکی، پلی آزا پلی سیکلیک

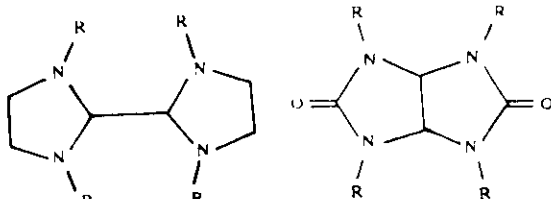
KEY WORDS : Tetraaza-bicyclo [3.3.0] octane, Syn-dienvelope, Polyaza polycyclic

مقدمه:

تاکنون گزارشهای متعددی از تراکم آلدئیدها و آمینها گزارش شده است که به ایجاد ترکیبهای پلی آزی حلقوی منجر شده است. برای مثال واکنش آمونیاک با فرمالدئید ترکیب حلقوی هگزامتیلن تترا آمین را به وجود می‌آورد که همونوع ساختاری ترکیبهای آدامتین می‌باشد. گلی کولوریل (۱) و مشتقات آن از تراکم گلی اکسال و اوره سنتز شده‌اند [۱-۵]. همچنین تراکم گلی اکسال و اتیلن دی آمین نیز ایمیدازولیدین (۲) را همراه با سایر محصولات به وجود می‌آورد [۶-۸].

پیش از این گزارشهایی در مورد تهیه مشتق N, N, N, N چهار استخلافی اتیلن (۴) از واکنش آنیلین با گلی اکسال منتشر شده است [۱۰ و ۱۱]. همچنین گزارش شده است که تراکم

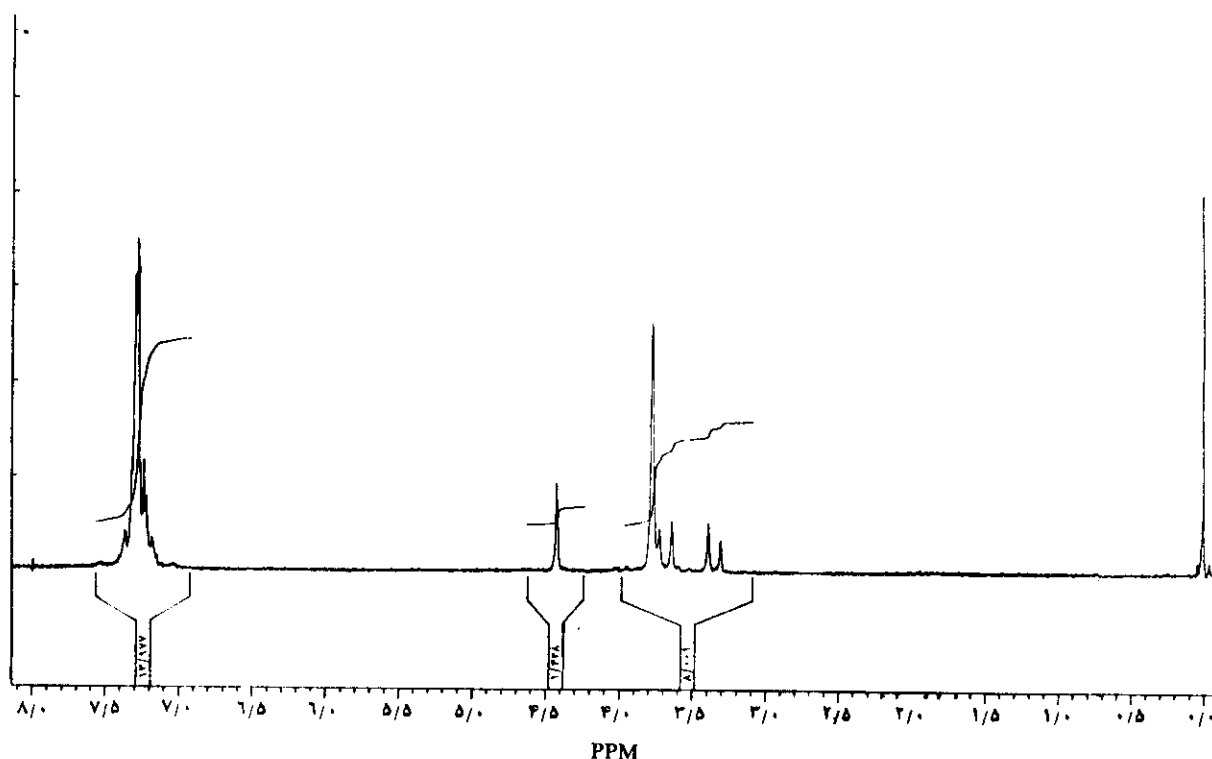
آمینهای دیگر با گلی اکسال، دی ایمین (۵) را به وجود می‌آورد [۹ و ۱۲ و ۱۳].



R: آلکیل، آریل، ...
(۲)

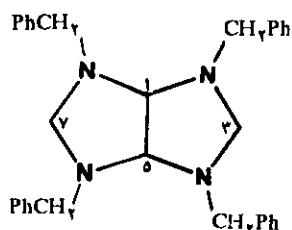
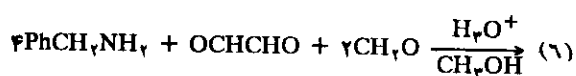
R: C₆H₅CH₂-, C₆H₅-
(۱)

* عهده‌دار مکاتبات

طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۶)

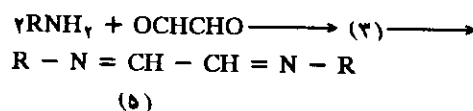
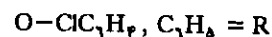
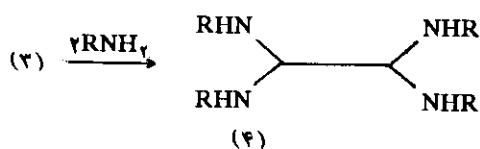
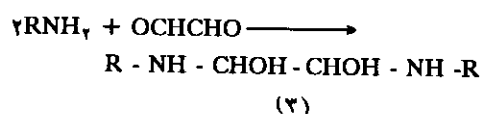
نتایج و بحث:

تراکم بنزیل آمین، فرمالدئید و گلی اکسال ۳۰٪ در مجاورت کاتالیستهای اسیدی رسوب سفید رنگ ساختار (۶) را مطابق واکنش زیر به وجود می آورد:

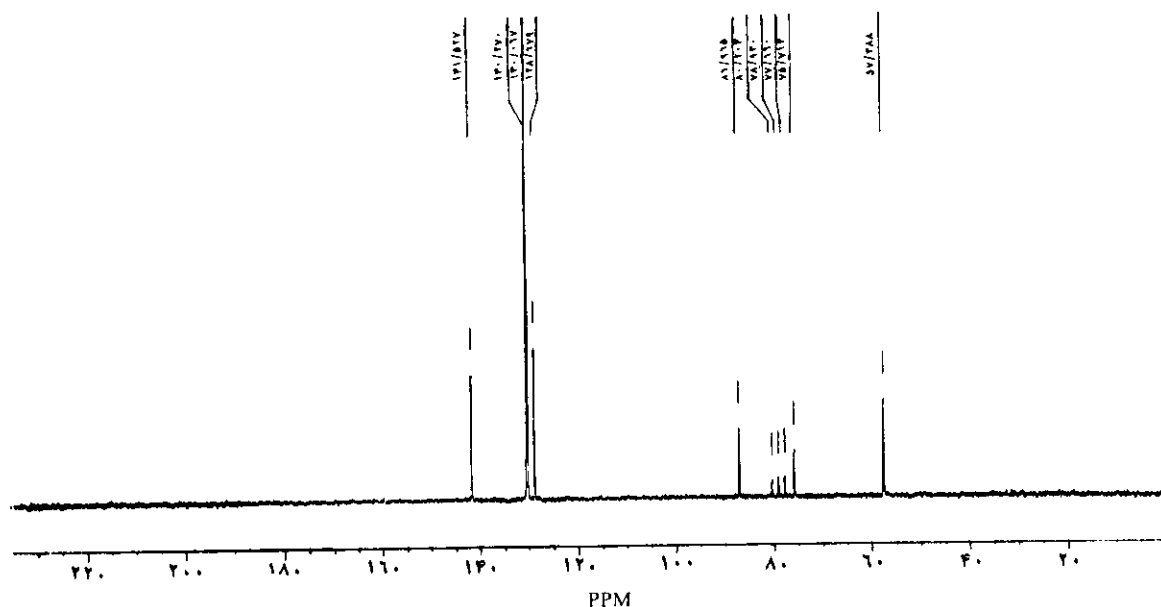
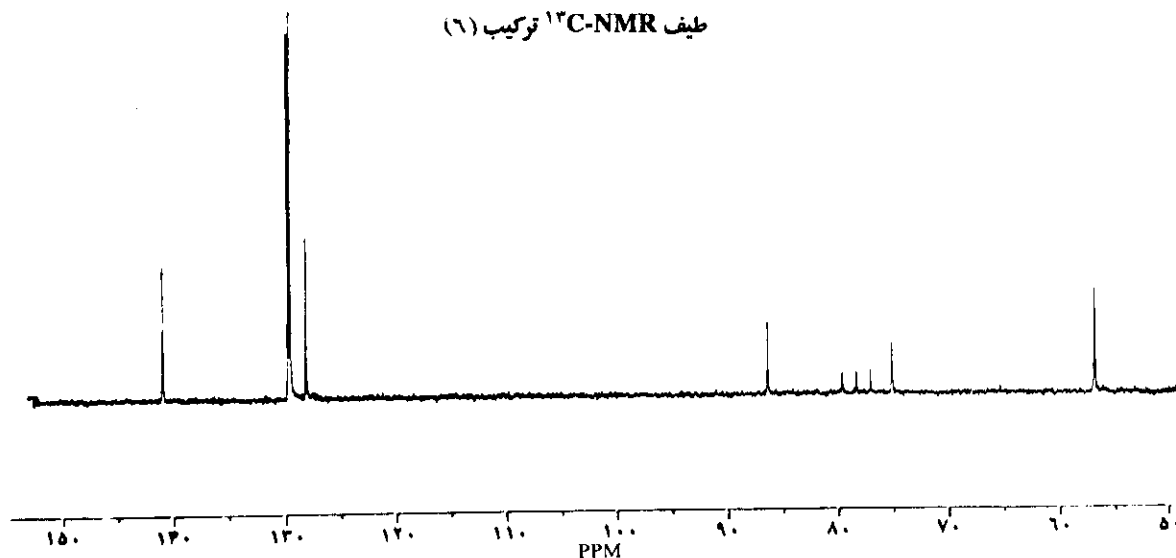


(۶)

این واکنش به بنزیل آمین و چند آمین استخلاف شده فنیله محدود می باشد و آمینهای آلیفاتیک نوع اول و دوم معمولاً دی کرینول آمین (۳) و یا دی ایمین (۵) را به وجود می آورند [۹-۱۳]. واکنش در حلال متانول و در دمای 20°C منجر به ایجاد رسوبهایی از ساختار (۶) می شود. کاتالیستهای اسیدی مانند اسید فرمیک را به میزان (۰/۱ مول درصد) به مخلوط واکنش



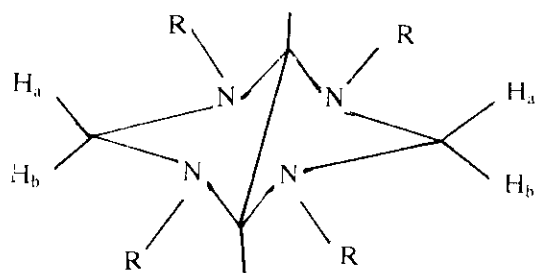
در این مقاله توصیف یک تراکم جالب دیگر از گلی اکسال با بنزیل آمین و فرمالدئید در ایجاد حلقه جدید ترا آزابی سیکلو ۸،۶،۴،۲ - ترا بنزیل - ۸،۶،۴،۲ - ترا آزابی سیکلو [۳.۳.۰] اکتان گزارش شده است. این ترکیب حلقوی، مشتقات آن و سایر ترکیبهای پلی آزایی سیکلیک می توانند به عنوان مواد اولیه برای تهیه مواد پُر انرژی مورد استفاده قرار گیرند.

طیف ^{13}C -NMR ترکیب (۶)طیف ^{13}C -NMR ترکیب (۶)

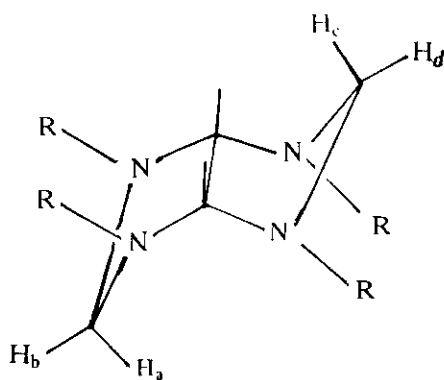
نقطه ذوب بلورهای سوزنی سفید رنگ، $81-83^\circ\text{C}$ و تجزیه‌عنصری: کربن $81/18\%$ ، هیدروژن $7/28\%$ و نیتروژن $11/5\%$ می‌باشد. طیف جرمی نشان دهنده پیک مشخص یون مولکولی ($M + 1$) در m/e ۴۷۵ است. پیک 100% در $m/e = 91$ متعلق به جرم یون بنزیم می‌باشد. براساس نتایج به دست آمده فرمول مولکولی ترکیب $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2$ می‌باشد. به منظور تشخیص دقیقتر ساختار مولکولی این ترکیب از طیف‌سنجی NMR و IR استفاده شده است.

در طیف زیر قرمز (KBr) بلورهای سفید ساختار (۶) نشانه‌ای از پیکهای مربوط به $\text{C}=\text{O}$ ، NH و $\text{C}=\text{N}$ وجود ندارد. در طیف‌سنجی ^1H -NMR یک پیک تک تایی در

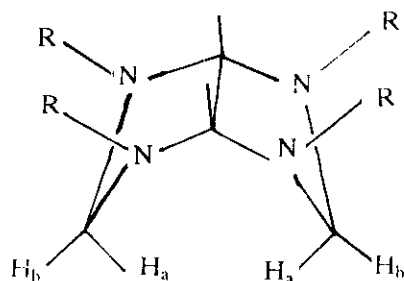
اضافه کرده تا قدرت اسیدی محیط در محدوده $\text{pH} = 9 - 9.5$ باقی بماند. واکنش در این شرایط بسیار سریع است و در مدت چند ساعت کامل می‌شود. بلورهای ساختار (۶) را از مخلوط واکنش به وسیله صافی جدا کرده و سپس در حلال استونیتریل و تبلور مجدد، بلورها با بهره $75-80\%$ بدست آمدند. بهترین بهره در محدوده $\text{pH} = 9 - 9.5$ بدست می‌آید ولی در محیطهای قلیایی شدید و یا اسیدی بهره بلورهای تهیه شده به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد ($\text{pH} > 7$). بهره واکنش نیز شدیداً به دما وابسته است و بهترین نتیجه در محدوده دمایی $15 - 25^\circ\text{C}$ بدست می‌آید، در دمای 0°C واکنش کامل نبوده و مخلوطی از محصول و دیول (۷) ایجاد می‌شود.



۶a: ترانس - نیمه صندلی
 $C_6H_8CH_2^- = R$



۶b: سیس - آنتی - پاکتی



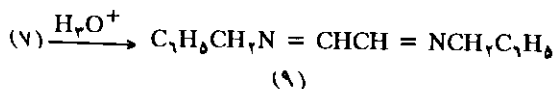
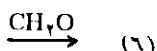
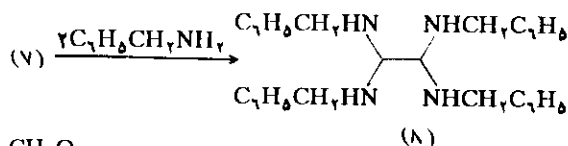
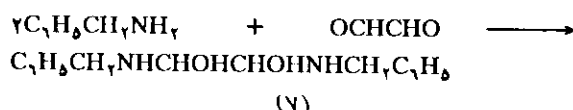
۶c: سیس - سین - پاکتی

دارای عنصر تقارن C_2 و صفحات تقارنی است که در نتیجه پروتونهای A و B در این ساختار دارای محیط شیمیایی یکسان می‌باشند و یک پیک یک تایی در این ناحیه برای تمام پروتونهای انتظار می‌رود. علاوه بر این، ملاحظات مولکولی در مورد (۶a) نشان دهنده افزایش فشار مولکولی می‌باشد که ایجاد آن بسیار نامطلوب به نظر می‌رسد. همچنین داده‌های 1H -NMR با جفت شدن پروتونهای متیلن ۳ و ۷ در فرم آنتی (۶b) مطابقت ندارد، زیرا انتظار می‌رود که این پروتونها در یک سیستم AB، CD رزونانس کنند. کنفورماسیون سین (۶c) به طور کامل با نتایج 1H -NMR مطابقت دارد و می‌بایستی که پایدارترین فرم ساختاری مولکول تشکیل شده باشد. اطلاعات مبسوطی در مورد مولکولهای مشابه که فرم سین را دارند انتشار یافته است. برای

۴/۴۳δ برای متینهای حلقه مشاهده می‌شود. همچنین دو پیک دوتایی در ۳/۷δ و ۳/۳δ ($J=8Hz$) متعلق به پروتونهای متیلن و یک پیک یک تایی در ۳/۸δ متعلق به متیلن‌گروههای بنزیل مشاهده می‌شود. طیف ^{13}C -NMR این ترکیب نشان دهنده یک پیک برای دو اتم کربن متینی در ۸۶/۹ppm است. همچنین پیکهای متیلن بنزیل در ۵۷/۴ppm و متیلن حلقه در ۷۵/۷ppm ظاهر شده است. طیف IR فقدان پیوندهای N-H و $C=O$ را نشان می‌دهد.

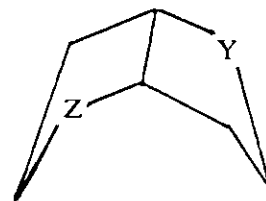
مکانیسم تشکیل تراآزایی سیکلو اکتان (۶) از طریق ایجاد دیول (۷) که در دمای $0^\circ C$ ایزوله شده (شمای ۱)، انجام می‌شود. در مجاورت فرمالدئید، دیول (۷) با آمینهای موجود در محیط، واکنش داده [۹-۱۳] و تتراآمین (۸) را به وجود می‌آورد که سریعاً حلقوی شده و ساختار (۶) را تولید می‌کند. دیول (۷) در صورت عدم وجود فرمالدئید و در محیطهای اسیدی سریعاً آب‌زدایی (Dehydration) شده و دی‌ایمین (۹) را به وجود می‌آورد. در حالتی که آمین واکنش دهنده بنزیل آمین باشد، دی‌ایمین (۹) تریمریزه شده و یک محصول پلی‌آزایی سیکلیک دیگری را ایجاد می‌کند که گزارش آن متعاقباً ارائه خواهد شد.

شمای ۱



برای ساختار (۶) سه کنفورمر ساختاری ترانس (۶a)، آنتی (۶b) و سین (۶c) را می‌توان در نظر گرفت. این کنفورمرها را می‌توان از جفت شدن هیدروژنهای متیلن حلقه در طیف 1H -NMR و ^{13}C -NMR تشخیص داد.

طیف 1H -NMR (۶) نشان دهنده یک پیک دوتایی با شدت مساوی برای پروتونهای متیلن ۳ و ۷ است. این به وضوح یک سیستم AB را تشکیل می‌دهد و نشان دهنده وجود یک محیط نامساوی برای رزونانس پروتونهای A و B می‌باشد. ساختار ترانس (۶a) منطبق بر داده‌های 1H -NMR نیست، زیرا



(۱۱)

 $Z = Y = O, S, NH, NR$

مثال ساختار (۱۱) و مشتقات آن دارای کنفورماسیون پاکتی سین هستند و انرژی پایداری بیشتری دارند [۱۶-۱۴].
براساس نتایج NMR و در غیاب اطلاعات X-ray، ساختار سیس و یک کنفورماسیون پاکتی سین برای مولکول ۸،۶،۴،۲- تترابنزیل - ۸،۶،۴،۲ - تترآزایی سیکلو [۳.۳.۰] اکتان پیش‌بینی می‌شود.

بخش تجربی: مواد اولیه

گلی اکسال، فرمالدئید و آمین از کمپانی مرک آلمان تهیه شده و تماماً از نوع سنتزی می‌باشند.

دستگاهها

تجزیه جرمی با طیف‌نگار GC-MS، ۸۴۳۰ Finnigan Matt انجام شده است. طیفهای NMR با طیف‌سنج Brucker AE۱۰۰، MHz و طیف IR (KBr) با طیف‌سنج Shimadzu ۴۳۰۰ FT-IR به دست آمده است.
تجزیه‌های عنصری C.H.N.O با دستگاه کافنده Rapid-Herous (Analyser) و نقاط ذوب با دستگاه Callenkamp تعیین شده است.

روشها

۱- سنتز ۸،۶،۴،۲- تترابنزیل - ۸،۶،۴،۲- تترآزایی سیکلو [۳.۳.۰] اکتان (۶):

محلولی از ۵/۴ گرم بنزیل آمین (۵۰ میلی مول)، ۰/۲۷۵ گرم اسید فرمیک (۵/۲۵ میلی مول) ۱/۸ میلی لیتر آب مقطر و ۵۰ میلی لیتر متانول در یک بالون ۲۵۰ میلی لیتری تهیه و به این محلول در دمای ۲۰°C قطره قطره ۲/۴۲ گرم گلی اکسال

مراجع:

- [1] Pinner, A., *Chem. Ber.*, 1997 (1887).
- [2] Bottinger, C., *Chem. Ber.*, 10 (1923).
- [3] Mock, W. L., Manimaran, T., Freeman, W. A., Kuksuk, R. M., Maggio, J. E., and Williams, D. H., *J. Org. Chem.* 50, 60 (1985).
- [4] Freeman, W. A., Mock, W. L., and Shih, N. Y., *J. Am. Chem. Soc.* 103, 2307 (1981).
- [5] Smeets, J. W. H., Sijbesma, R. P., Niele, F. G., Spek, A. L., Smeets, W. J. J., and Nolte, R. J. M., *J. Am. Chem. Soc.* 109, 928 (1987).

۳۰٪ (۱۲/۵ میلی مول) و سپس ۲/۰۳ گرم فرمالدئید ۳۷٪ (۲۵ میلی مول) در مدت ۱۰ دقیقه اضافه کرده و در تمام این مدت محلول بهم زده می‌شود. پس از آن محلول را به مدت ۶۰ دقیقه دیگر بهم زده و سپس تا دمای صفر درجه سانتی‌گراد سرد کرده تا رسوبهای سفید تشکیل شوند. رسوب به دست آمده صاف شده و مقدار کمی از محصول نیز از تخلیظ محلول زیرصافی به دست می‌آید. کل بهره واکنش ۴/۷۴ گرم (۷۹/۱٪) رسوب خام با نقطه ذوب ۷۷°C-۷۴ است. رسوب در استونیتریل، متبلور شده تا مجدداً بلورهای سفید و خالص ساختار (۶) (۴/۳۵ گرم، ۷۵٪) با نقطه ذوب ۸۱-۸۳°C تشکیل شود.

۲- تجزیه عنصری:

تجربی: کربن ۸۱/۱۸٪، هیدروژن ۷/۲۸٪، نیتروژن ۱۱/۵۱٪.

محاسباتی: کربن ۸۰/۹۸٪، هیدروژن ۷/۲۲٪، نیتروژن ۱۱/۸٪.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ ۳/۳۴ (d, ۲H, J = ۸Hz), δ ۳/۷۹ (d, ۲H, J = ۸Hz), δ ۴/۴۲ (s, ۲H, J = ۸Hz), δ ۷/۲۲ (s, ۲H, J = ۸Hz), δ ۷/۲۲ (s, ۲H, J = ۸Hz); (C_6H_5 , ۲۰H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ ۵۷/۳۹ (۴C CH_2Ph), δ ۷۵/۷۱ (۲C, ۳,۷), δ ۸۶/۹۶ (۲C, ۱,۵), δ ۱۲۸/۶۸ (پارا, ۴C), δ ۱۳۰/۰۸ (ارتو, ۴C), δ ۱۳۰/۲۷ (متا, ۴C), δ ۱۴۱/۵۳ (ایسو, ۴C);

GC-MS: (شدت نسبی) m/e ۴۷۵ (MH^+ , ۴٪), ۳۸۴ ($\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}^+$, ۱۰٪), ۹۱ (Ph-CH_2^+ , ۱۰۰٪); IR (KBr): فاقد پیکهای NH و C=O است.

تشکر و قدردانی:

بدینوسیله از معاونت پژوهشی دانشگاه تهران که هزینه لازم برای این تحقیق را فراهم کرده‌اند و نیز از اساتید محترم آقایان دکتر پیرالهی به جهت همکاری مفید ایشان و دکتر پژوهش برای همکاری در تجزیه عنصری ترکیبها، تشکر و قدردانی می‌شود.

- [6] Wanzlick, H. W., and Lochel, W. L., *Chem. Ber.* **86**, 1463 (1953).
- [7] Wanzlick, H. W., Liebiegs., *Ann. Chem.* **195**, 196-8 (1975).
- [8] Willer, R. L., and Moore, D. W., *J. Org. Chem.* **50**, 2365 (1985).
- [9] Kliegman, J. M., and Barnes, R. K., *Tetrahedron*, **26**, 2555 (1970).
- [10] Kliegman, J. M., and Barnes, R. K., *J. Org. Chem.* **35**, 3140 (1970).
- [11] Kliegman, J. M., and Barnes, R. K., *J. Hetro. Chem.* **7**, 1153 (1970).
- [12] Tom Dieck, H., and Renk, I. W., *Chem. Ber.* **104**, 92 (1971).
- [13] Tom Dieck, H., and Dietrich, J., *ibid.* **117**, 694 (1984).
- [14] Cope, A. C., and Shen, T. V., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5912, *ibid* 5916 (1956).
- [15] Jeffrey, G. A., and Kim, S. H., *Chem. Commun.* 211 (1966).
- [16] Riddell, G. "The Conformational Analysis Of Hetrocyclic Compounds" Academic Press (1980).