

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

ساخت پلی اوره ها و پلی آمید های جدید بر پایه ی ترکیب
۴- (فتالیمیدو-N-ايل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون

نگارنده:

فاطمه مفیدیان

استاد راهنما:

دکتر حسین نصر اصفهانی

استاد مشاور :

دکتر علی کیوانلو

شهریور ۱۳۹۶

شماره: ۱۶۰۰ > ش

تاریخ: ۹۶/۷/۳

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای فاطمه مفیدیان با شماره دانشجویی ۹۳۱۶۲۶۴ رشته شیمی گرایش آلی تحت عنوان ساخت پلی اوره ها و پلی آمید های جدید بر پایه ی ترکیب ۴- (فتالیمیدو-N-یل) -۴،۲،۱-تری آزولیدین -۵،۳-دی اون که در تاریخ ۱۳۹۶/۰۶/۲۱ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با امتیاز ۱۹-۱۰ درجه عالی)	☒
مردود	☐
نوع تحقیق: نظری	☐
عملی	☒

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر حسین نصرافهانی	دانشیار	
۲- استاد راهنمای دوم			
۳- استاد مشاور	دکتر علی کیوانلو	دانشیار	
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر قدمعلی باقریان دهقی	دانشیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر محمد باخرد	استاد تمام	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر مهدی میرزایی	استادیار	



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده

تیسره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع

مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم به

پدر و مادر عزیز و مهربانم

که در سختی‌ها و دشواری‌های زندگی

همواره یآوری دلسوز و فداکار و پشتیبانی محکم و مطمئن

برایم بوده‌اند.

تشکر و قدردانی

پروردگارم را شاکرم که دست یاری او هر لحظه در نشیب و فراز صخره‌های سخت زندگی مرا از اندیشه‌ی پرتگاه‌های ناسپاسی وا گذاشته است و چگونه می‌توان شکر او به جای آورد حال آنکه توفیق سپاس‌گزاری از او خود محتاج شکر دیگریست و با کدام زبان به سپاس پردازم که گردش زبان به سپاس خود نیازمند تشکر است.

بی‌کران‌ترین سپاس‌ها نثار پدر و مادر مهربانم، به پاس تعبیر عظیم و انسانیشان از کلمه‌ی ایثار و از خودگذشتگی. والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم، چرا که پس از پروردگار مایه هستی‌ام بوده‌اند، دستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پراز فراز و نشیب آموختند.

مراتب سپاس صمیمانه خود را از استاد بزرگوار جناب آقای دکتر حسین نصرافهانی دارم که در تمام مراحل این تحقیق، با رهنمودهای ارزنده خود راهگشای اینجانب بوده است. آرزو مندم که ایشان در تمامی مراحل زندگی موفق و سربلند باشند.

از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر علی کیوانلو، دکتر محمد باخردو دکتر مهدی میرزایی که با اظهارات ارزشمند خود مرا در تدوین این پایان‌نامه یاری نموده و زحمت مشاوره، داوری و بازخوانی آن را به عهده داشتند، کمال تشکر را دارم.

از جناب آقای دکتر قدمعلی باقریان دهقی نماینده تحصیلات تکمیلی سپاس گزارم.

از کلیه دوستان و هم‌آزمایشگاهی‌های عزیز که در مراحل مختلف مرا یاری نمودند و ذکر نامشان در این مجال نمی‌گنجد تشکر می‌کنم و بهترین‌ها را برایشان آرزو مندم.

خدایا، زیباترین لحظه‌ها را نصیب عزیزانم کن که زیباترین لحظه‌هایشان را

به‌خاطر من از دست داده‌اند.

تعهد نامه

اینجانب فاطمه مفیدیان دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه ساخت پلی اوره ها و پلی آمید های جدید بر پایه ی ترکیب ۴- (فتالیمیدو-N-ایل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون تحت راهنمایی دکتر حسین نصرافهانی و مشاوره دکتر علی کیوانلو متعهد می شوم :

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

امضای دانشجو

تاریخ

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

۴- (فتالیمیدو- N -ایل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون از طریق واکنش ۴-آمینو-۴،۲،۱-تری-آزولیدین-۵،۳-دی اون با فتالیک انیدرید در حضور تترا بوتیل آمونیوم برمید ساخته شد. یورازول به-دست آمده با دو نوع دی ایزوسیانات : متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات و ۴،۱-فنیلن دی ایزوسیانات وارد واکنش پلیمر شدن گردید. پلی اوره های به دست آمده با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز، رزونانس مغناطیسی هسته، ویسکومتری، آنالیز حرارتی و تجزیه عنصری شناسایی شدند. همچنین، ۴- (فتالیمیدو- N -ایل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون با دو نوع دی اسید کلرید : سوکسینیل کلرید و ترفتالوئیل کلرید وارد واکنش پلیمر شدن شد. پلی آمیدهای به دست آمده با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز، رزونانس مغناطیسی هسته، و همچنین ویسکومتری، آنالیز حرارتی و تجزیه عنصری شناسایی شدند.

کلمات کلیدی: تترا بوتیل آمونیوم برمید - دی ایزوسیانات - پلی اوره - پلی آمید - ویسکومتر.

فهرست مطالب

فصل اول

مقدمه

۱-۱- یورازول ها (۱).....	۲
۱-۱-۱- خواص و کاربرد یورازول.....	۲
۱-۱-۲- تهیه مشتقات یورازول.....	۳
۲-۱- یورازین (۲۰).....	۵
۱-۲-۱- تهیه یورازین.....	۵
۳-۱- مایعات یونی.....	۸
۱-۳-۱- ساختار مایعات یونی.....	۸
۱-۳-۲- کاربردهای مایعات یونی.....	۹
۴-۱- دی ایزوسیانات ها.....	۱۰
۵-۱- پلی اوره ها.....	۱۱
۱-۵-۱- کاربرد پلی اوره ها.....	۱۲
۶-۱- پلی آمیدها.....	۱۳
۱-۶-۱- کاربرد پلی آمیدها.....	۱۴

فصل دوم

بحث و نتیجه گیری

۱-۲- تهیه ی ۴- آمینو-۱،۲،۴- تری آزولیدین-۵،۳- دی اون (یورازین) (۲۰).....	۱۸
--	----

- ۲-۲- تهیه ی ۴- (فتالیمیدو- N -ايل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۳۳)..... ۱۸
- ۲-۳- واکنش ۴- (فتالیمیدو- N -ايل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۳۳) با متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات و ۴،۱-فنیلن دی ایزوسیانات؛ تهیه پلیمرهای (۳۵) و (۳۶)..... ۱۹
- ۲-۳-۱- شواهد طیفی پلیمر (۳۵)..... ۱۹
- ۲-۳-۲- شواهد طیفی پلیمر (۳۶)..... ۲۲
- ۴-۲- واکنش ۴- (فتالیمیدو- N -ايل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۳۳) با سوکسینیل-کلراید و ترفتالوئیل کلراید؛ تهیه پلیمرهای (۴۴) و (۴۵)..... ۲۳
- ۴-۲-۱- شواهد طیفی پلیمر (۴۴)..... ۲۳
- ۴-۲-۲- شواهد طیفی پلیمر (۴۵)..... ۲۴
- ۵-۲- نتیجه گیری..... ۲۷
- ۶-۲- آینده نگری..... ۲۸
- فصل سوم
- روش تجربی
- ۳-۱- دستگاه ها..... ۳۲
- ۳-۲- مواد اولیه..... ۳۳
- ۳-۳- تهیه ی ۴- آمینو-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (یورازین) (۲۰)..... ۳۳
- ۴-۳- تهیه ی ۴- (فتالیمیدو- N -ايل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۳۳)..... ۳۴
- ۵-۳- واکنش ۴- (فتالیمیدو- N -ايل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۳۳) با متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۳۵)..... ۳۵

۳-۶-۴- (فتالیمیدو-N-ایل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۳۳) با ۴،۱-فنیلن دی-

ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۳۶) ۳۶

۳-۷-۴- (فتالیمیدو-N-ایل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۳۳) با سوکسینیل-

کلراید؛ تهیه پلیمر (۴۴) ۳۷

۳-۸-۴- (فتالیمیدو-N-ایل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۳۳) با ترفتالوئیل-

کلراید، تهیه پلیمر (۴۵) ۳۸

منابع

۴-۱-مراجع ۴۰

ضمیمه ۴۵

فهرست طرح ها

طرح ۱-۱: اکسید شدن یورازول ها ۲

طرح ۲-۱: سنتز اولین مشتق ۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون با آزاد کردن آمونیاک. ۳

طرح ۳-۱: سنتز یورازول براساس مشتقات هیدرازو کربوکسامید ۳

طرح ۴-۱: سنتز یورازول از سمی کاربازید ۴

طرح ۵-۱: روش دو مرحله ای سنتز یورازول براساس مرحله اضافه شدن آمین ۵

طرح ۶-۱: سنتز یورازین از پیش ماده سمی کاربازید ۶

طرح ۷-۱: سنتز یورازین طی دو مرحله با روش تجزیه حرارتی ۶

طرح ۸-۱: تهیه یورازین با استفاده از هیدرازین در فشار و دماهای مختلف ۷

طرح ۹-۱: سنتز یورازین از طریق خودتراکمی کربوهیدرازید ۷

طرح ۱۰-۱: سنتز یورازین از طریق واکنش حلقه زایی-حذفی ۷

- طرح ۱-۱۱: کاتیون‌های متداول در ساختار مایعات یونی ۹
- طرح ۱-۱۲: اتیل آمونیوم نیترات ۹
- طرح ۱-۱۳: تترابوتیل آمونیوم برومید ۱۰
- طرح ۱-۱۴: واکنش بین گروه ایزوسیانات و ترکیبات دارای هیدروژن فعال ۱۰
- طرح ۱-۱۵: واکنش یک دی‌اسید با یک دی‌آمین ۱۴
- طرح ۱-۱۶: پلیمریزاسیون حلقه‌گشایی لاکتام ۱۵

فهرست جداول

- جدول ۱-۲: تست حلالیت پلیمرهای (۳۵)، (۳۶)، (۴۴) و (۴۵) ۲۶
- جدول ۱-۳: آنالیز حرارتی پلیمر شماره (۳۵) ۳۵
- جدول ۲-۳: تجزیه عنصری پلیمر (۳۵) $C_{25}H_{16}N_6O_6$ ۳۵
- جدول ۳-۳: آنالیز حرارتی پلیمر شماره (۳۶) ۳۶
- جدول ۴-۳: تجزیه عنصری پلیمر (۳۶) $C_{18}H_{10}N_6O_6$ ۳۶
- جدول ۵-۳: آنالیز حرارتی پلیمر شماره (۴۴) ۳۷
- جدول ۶-۳: تجزیه عنصری پلیمر (۴۴) $C_{14}H_8N_4O_6$ ۳۷
- جدول ۷-۳: آنالیز حرارتی پلیمر شماره (۴۵) ۳۸
- جدول ۸-۳: تجزیه عنصری پلیمر (۴۵) $C_{18}H_8N_4O_6$ ۳۸

فهرست طیف ها

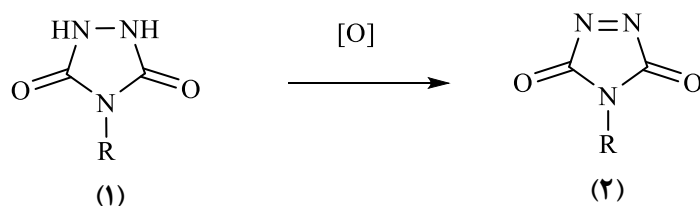
شکل ۵-۱: طیف IR ترکیب شماره (۳۳).....	۴۶
شکل ۵-۲: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب شماره (۳۳).....	۴۶
شکل ۵-۳: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب شماره (۳۳).....	۴۶
شکل ۵-۴: طیف IR پلیمر شماره (۳۵).....	۴۶
شکل ۵-۵: طیف NMR پلیمر شماره (۳۵).....	۴۶
شکل ۵-۶: نمودار آنالیز حرارتی پلیمر شماره (۳۵).....	۴۶
شکل ۵-۷: طیف IR پلیمر شماره (۳۶).....	۴۶
شکل ۵-۸: نمودار آنالیز حرارتی پلیمر شماره (۳۶).....	۴۶
شکل ۵-۹: طیف IR پلیمر شماره (۴۴).....	۴۶
شکل ۵-۱۰: طیف NMR پلیمر شماره (۴۴).....	۴۶
شکل ۵-۱۱: نمودار آنالیز حرارتی پلیمر شماره (۴۴).....	۴۶
شکل ۵-۱۲: طیف IR پلیمر شماره (۴۵).....	۴۶
شکل ۵-۱۳: طیف NMR پلیمر شماره (۴۵).....	۴۶
شکل ۵-۱۴: نمودار آنالیز حرارتی پلیمر شماره (۴۵).....	۴۶

فصل اول

مقدمه

۱-۱- یورازول ها (۱)

یورازول ها، جزء طبقه بندی ترکیبات هتروسیکل هستند که شامل یک حلقه پنج عضوی دارای سه اتم نیتروژن و دو گروه کربونیل می باشند و در موقعیت چهار آن ها استخلاف هیدروژن، گروه های آلیفاتیک یا آروماتیک قرار می گیرد. نام آیوپاک آن ها ۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون^۱ می باشد [۱]. این دسته از ترکیبات شیمیایی دارای دو نیتروژن آمیدی و یک نیتروژن ایمیدی هستند. دو پیوند N-H آن ها رفتار کاملاً اسیدی دارد و با $pK_{a1} = 4/71$ تقریباً مانند استیک اسید رفتار می کنند. اگرچه یورازول ها بسیار پایدارند اما می توانند به آسانی اکسید شده و به ترکیب بسیار فعال تری آزولین دی اون^۲ (۲) تبدیل شوند (طرح ۱-۱) [۲، ۳، ۴].



طرح ۱-۱: اکسید شدن یورازول ها

۱-۱-۱- خواص و کاربرد یورازول

یورازول ها، به دلیل داشتن توانایی انجام بسیاری از واکنش ها در شرایط معمولی، جزء مواد شیمیایی بسیار مهم در آزمایشگاه و همچنین در صنعت می باشند. در آزمایشگاه به عنوان یک معرف در ترکیبات آلی فلزی و ترکیبات هتروسیکلی استفاده شده اند [۵]. در صنعت برای سنتز پلیمرهای گرمانرم، ساخت پوشش های مقاوم گرمایی، عامل متورم کننده^۳ در پلاستیک ها، تولید کیسه های هوا در خودرو و پایدار کننده^۴ شیر، از آن ها استفاده شده است [۶]. همچنین، یورازول ها کاربردهای مهمی در پزشکی و صنعت داروسازی دارند که از جمله آن ها خواص ضد چربی از طریق کاهش سطح کلسترول و

^۱1,2,4-Triazolidine-3,5-dione

^۲Triazolinedione

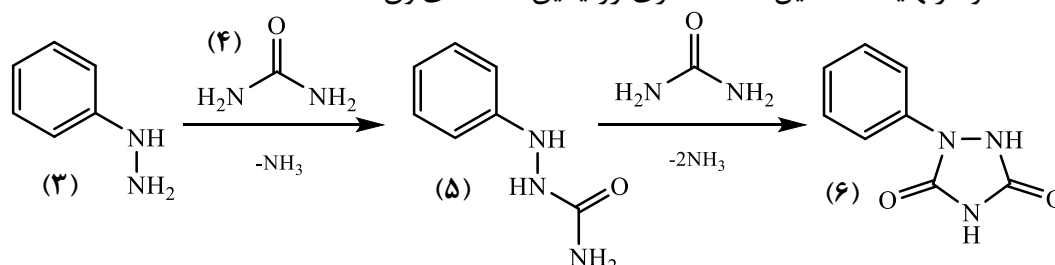
^۳Blowing agent

^۴Stabilizer

تری گلیسرید در خون، ضد تشنج، ضد التهاب و ضد سلول‌های سرطانی می‌باشد [۷، ۸]. همچنین از آن‌ها در تولید ترکیبات ضد قارچ، آفت کش، حشره کش و علف کش استفاده می‌شود [۶].

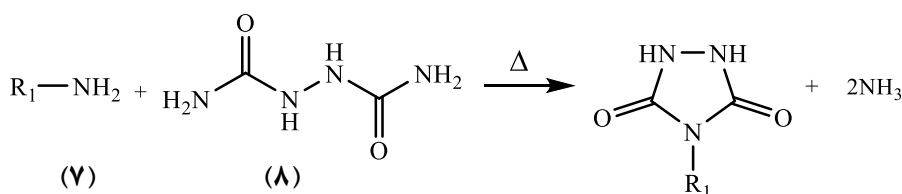
۲-۱-۱ تهیه مشتقات یورازول

اولین گزارش سنتز یورازول‌ها به سال ۱۸۸۷ برمی‌گردد که توسط پینر^۱ ساخته شدند و او نام این دسته ترکیب حلقوی پنج عضوی را یورازول نامید (طرح ۲-۱). سنتز این ترکیبات از طریق واکنش بین فنیل‌هیدرازین (۳) و اوره (۴) انجام شد که با آزاد کردن آمونیاک، ۱-فنیل سمی‌کاربازید^۲ (۵) تولید شده و در نهایت ۱-فنیل-۴،۵-تری‌آزولیدین-۳-دی‌اون (۶) ساخته شد [۹].



طرح ۲-۱: سنتز اولین مشتق ۴،۵-تری‌آزولیدین-۳-دی‌اون با آزاد کردن آمونیاک

قدیمی‌ترین مسیر سنتزی برای یورازول دارای استخلاف موقعیت-۴ در نیمه دوم قرن نوزدهم اتفاق افتاده که همه بر اساس مشتقات هیدرازودی‌کربوکسامید^۳ بوده است.



طرح ۳-۱: سنتز یورازول بر اساس مشتقات هیدرازوکرکوسامید

این واکنش بین آمین (۷) و بی‌اوره (۸) در حرارت ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود که به طور مستقل توسط تایل^۴، استینج^۱، پالیزاری^۲ و کانو^۳ انجام شد [۱۰، ۱۱].

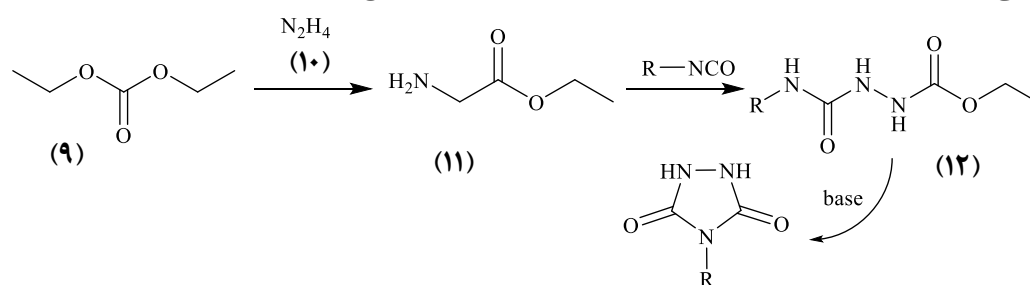
^۱Pinner

^۲1-Phenyl semicarbazide

^۳Hydrazodicarboxamide derivatives

^۴Thiele

در سال ۱۹۷۱، به جای استفاده از بی‌اوره به عنوان ماده اولیه از پیش ماده سمی کاربازید استفاده شد که این واکنش تحت شرایط ملایم انجام می‌شود. این روش اولین بار توسط زیمر و دئوکر گزارش شد [۱۲]. همچنین کوکسون^۴ و همکارانش با روش کوکسون، یورازول‌های جدید را ساختند. این روش بدین صورت است که واکنش بین دی‌اتیل کربنات (۹) و هیدرازین (۱۰) اتیل کربازات (۱۱) را تولید می‌کند که در ادامه با ایزوسیانات وارد واکنش شده و اتوکسی کربونیل سمی کاربازید (۱۲) را ایجاد می‌نماید که در اثر واکنش با باز، منجر به یورازول شود (طرح ۱-۴) [۱۳].



طرح ۱-۴: سنتز یورازول از سمی کاربازید

به غیر از روش‌های گفته شده برای تولید یورازول‌ها تعدادی روش سنتزی دیگر نیز گزارش شده است. بایناک^۵ و همکارانش یک روش دومرحله‌ای (طرح ۱-۵) پیشنهاد کردند که در مرحله اول فنیل کلروفرمات (۱۳) با آمین (۷) وارد واکنش شده و تشکیل *N,N*-دی‌فنیل‌ایمیدودی‌کربنات (۱۴) را می‌دهد. در مرحله بعد این محصول با هیدرازین در دمای اتاق وارد واکنش شده و با حلقه‌زایی به یورازول تبدیل می‌گردد [۱۴].

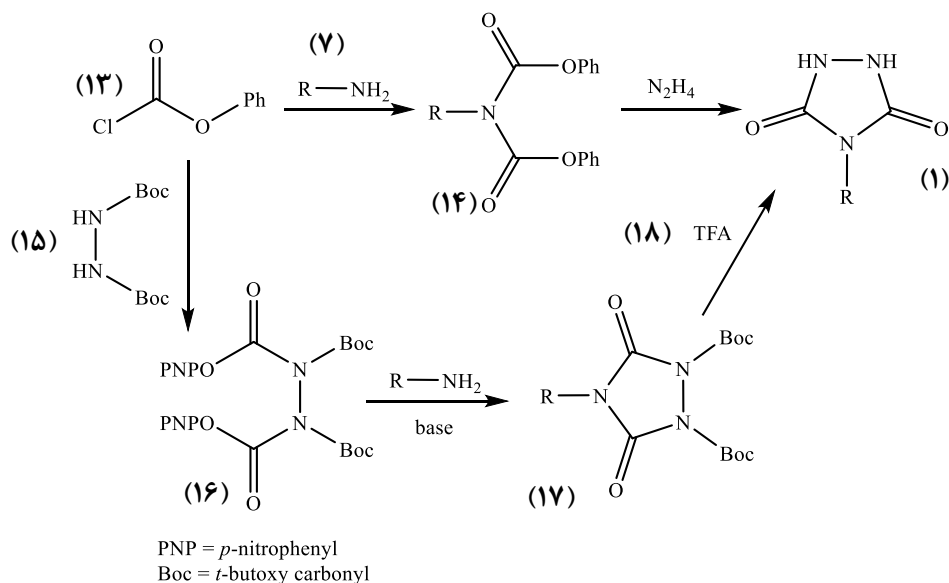
¹Stange

²Pallizzari

³Cuneo

⁴Cookson

⁵Buynak



طرح ۱-۵: روش دومرحله ای سنتز یورازول براساس مرحله اضافه شدن آمین

باینک و همکارانش یک روش جایگزین را نیز مطرح کردند که در آن آمین در مرحله‌ی نهایی وارد می‌شود. این روش به گروه فعال تر مثل پارانیتروفنیل کلروفرمات و فرم هیدرازین حفاظت شده نیاز دارد. در این روش، فنیل کلروفرمات با دی‌ترشیوبوتیل هیدرازودی‌کربوکسیلات (۱۵) وارد واکنش شده و مشتق هیدرازین (۱۶) را تولید می‌کند. سپس با آمین در حضور یک باز مانند پیریدین وارد واکنش شده و دی‌ترشیوبوتیل دی‌کربوکسیلات یورازول (۱۷) را تولید و در نهایت در حضور تری‌فلوئوراستیک اسید^۱ (۱۸)، یورازول (۱) تولید می‌شود [۱۵].

۱-۲- یورازین^۲ (۲۰)

یورازین با نام آیوپاک ۴-آمینو-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌اون، یکی از مشتقات یورازول‌ها محسوب می‌شود که یک اسید ضعیف با $pK_{a1} = 5/49$ می‌باشد [۱۶].

۱-۲-۱- تهیه یورازین

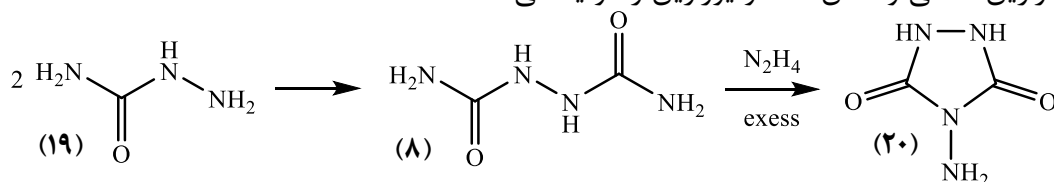
اولین گزارش تولید یورازین (۲۰)، در سال ۱۸۹۴ با پیش‌ماده سمی کاربازید و طی دو مرحله واکنش بوده است (طرح ۱-۶). مرحله‌ی اول توسط کورتیوس^۱ و هیدنریچ^۲ انجام شد که در

^۱ Trifluoroacetic acid

^۲ Urazine

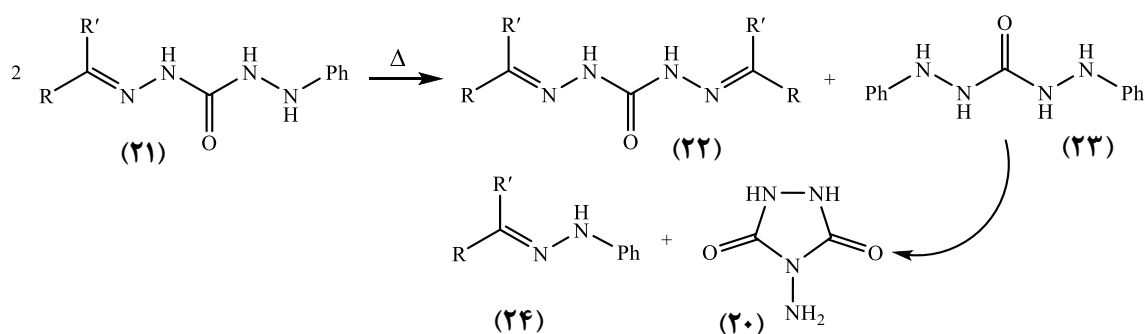
آن سمی کاربازید (۱۹) در اثر حرارت، هیدرازین را از دست داده و هیدرازودی کربونامید (۸) تولید می‌شود. در مرحله‌ی دوم که توسط تایل و استینج انجام شد، هیدرازودی کربونامید با

هیدرازین اضافی واکنش داده و یورازین را تولید می‌کند [۱۰، ۱۷].



طرح ۱-۶: سنتز یورازین از پیش ماده سمی کاربازید

بعد از آن در سال ۱۹۲۷ روش دیگری برای سنتز یورازین، که این نیز واکنشی دومرحله‌ای است، توسط ویلسون^۳ و همکارانش گزارش شد (طرح ۷-۱). در مرحله‌ی اول با تجزیه حرارتی فنیل کربوهیدرازون (۲۱)، کربوهیدرازون (۲۲) و دی فنیل کربوهیدرازید (۲۳) تولید می‌شود که در مرحله‌ی بعد به فنیل هیدرازون (۲۴) و یورازین (۲۰) تبدیل می‌شود [۱۸].



طرح ۱-۷: سنتز یورازین طی دو مرحله با روش تجزیه حرارتی

در سال ۱۹۴۹ باکلی^۴ و بعد از آن در سال ۱۹۵۲ سامپسون^۵ یورازین را با استفاده از هیدرازین در فشار و دماهای مختلف تهیه کردند (طرح ۸-۱). مونواکسیدکربن با هیدرازین تحت فشار بالا وارد واکنش می‌شوند. انتظار می‌رود در این واکنش، هیدرازید تولید شده و سپس حلقه‌زایی صورت

^۱ Curtius

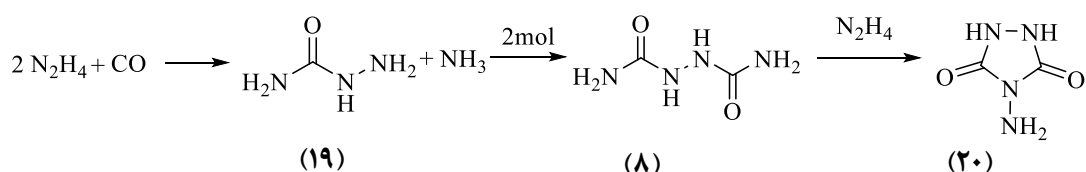
^۲Heidenreich

^۳Wilson

^۴Buckley

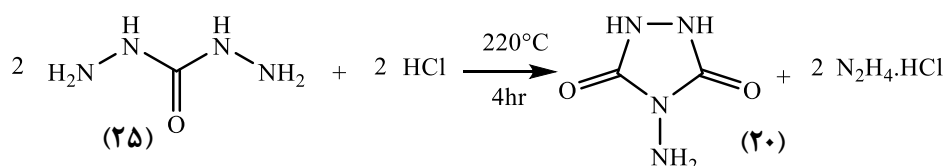
^۵Sompson

گیرد؛ اما نتیجه شگفت‌انگیز آن است که محصولات آن در دمای ۲۰ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ اتمسفر تنها سمی‌کاربازید (۱۹) و آمونیاک می‌باشند. در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱۰۰۰ اتمسفر محصول بعدی که بی‌اوره^۱ (۸) است تشکیل می‌شود و در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۳۰۰۰ اتمسفر یورازین (۲۰) تولید می‌شود [۱۹].



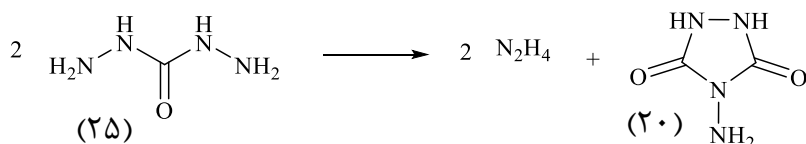
طرح ۸-۱: تهیه یورازین با استفاده از هیدرازین در فشار و دماهای مختلف

در سال ۱۹۷۰ آدریس^۲ و همکارانش توانستند با خودتراکمی کربوهیدرازید (۲۵) در حضور هیدروکلریک اسید ۱۲ مولار، در دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد، طی ۴ ساعت، یورازین (۲۰) را با بازده ۷۳ درصد تولید کنند (طرح ۹-۱) [۲۰، ۲۱].



طرح ۹-۱: سنتز یورازین از طریق خودتراکمی کربوهیدرازید

در سال ۱۹۹۷ نچبار^۳ و همکارانش از تجزیه‌ی حرارتی کربوهیدرازید (۲۵) طی یک واکنش حلقه‌زایی-حذفی، یورازین را تولید کردند (طرح ۱۰-۱) [۲۲].



طرح ۱۰-۱: سنتز یورازین از طریق واکنش حلقه‌زایی-حذفی

^۱ Biurea

^۲ Audrieth

^۳ Nachbaur

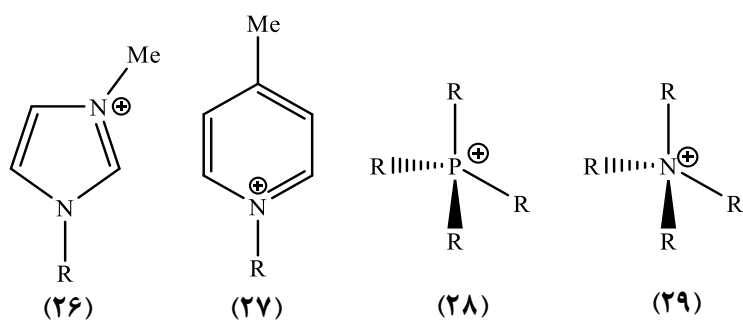
۱-۳ مایعات یونی^۱

استفاده گسترده از حلال‌های سمی و فرار در صنایع شیمیایی منجر به آسیب‌دیدگی جدی محیط زیست می‌شود؛ لذا یافتن جایگزین مناسبی برای این حلال‌ها که از نظر زیست محیطی سالم بوده و در عین حال خواص حلال‌های متداول را داشته باشد، به شدت در صنایع دارویی و شیمیایی حس می‌شود. از حلال‌های جدیدی که به عنوان حلال و همچنین کاتالیزگر سبز شناخته می‌شوند، دی‌اکسید کربن فوق بحرانی و مایعات یونی را می‌توان نام برد [۲۳]. مایعات یونی ترکیباتی آلی هستند که تماماً از یون‌ها تشکیل شده‌اند. مهمترین مزیت آن‌ها این است که فشار بخار قابل ملاحظه‌ای نداشته به همین دلیل غیر فرار بوده و مشکلی برای محیط زیست ایجاد نمی‌کنند. از دیگر مزایای آن‌ها می‌توان به بالا بودن تنوع آن‌ها، رسانایی بالا و قطبی بودن زیاد آن‌ها اشاره کرد [۲۴، ۲۵].

۱-۳-۱ ساختار مایعات یونی

ساختار مولکولی مایعات یونی متشکل از کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف است. معمولاً نقش کاتیون را یک ترکیب آلی حجیم (با بار مثبت) بازی می‌کند اما آنیون‌ها از لحاظ حجم بسیار کوچکتر از کاتیون‌ها هستند (با بار منفی) و ساختار آن‌ها معدنی است. به دلیل تفاوت اندازه بین آنیون‌ها و کاتیون‌ها، پیوند میان دوجزء تشکیل دهنده مایعات یونی ضعیف بوده و این ترکیبات در دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به صورت مایع بوده و همچنین در گستره وسیعی از دما یعنی تا دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به صورت مایع روان هستند [۲۶]. کاتیون‌های متداول، مولکول‌های ایمیدازولیوم (۲۶)، پیریدینیوم (۲۷)، فسفونیوم (۲۸)، آمونیوم (۲۹) و آنیون‌های متداول شامل PF_4^- ، BF_4^- ، Br^- ، Cl^- و PF_6^- می‌باشند [۲۷].

^۱ Ionic Liquid



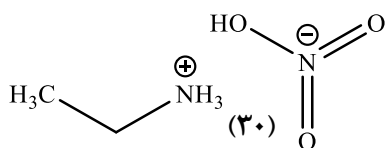
طرح ۱-۱۱: کاتیون‌های متداول در ساختار مایعات یونی

۱-۳-۲- کاربردهای مایعات یونی

طبق برآوردهای انجام شده، حدود بیست میلیون تن از حلال‌های آلی فرار که هرساله آزاد می‌شوند، از عوامل عمده آلودگی هوا می‌باشند. به همین دلیل شیمیدانانی که در جستجوی فرآیندهای کارآمدتر و سازگار با محیط زیست هستند، به تازگی از حلال‌های سبز به خصوص مایع یونی استفاده می‌کنند. از مایعات یونی می‌توان به عنوان یک کاتالیزگر نیز استفاده کرد؛ اما کاربرد عمده آن‌ها به عنوان حلال است. استفاده از این ترکیبات به عنوان حلال، باعث بالا رفتن سرعت واکنش‌ها و افزایش جهت‌گزینی فضایی نسبت به حلال‌های دیگر می‌شود. این حلال‌ها همچنین در الکتروشیمی و استخراج نیز کاربرد دارند [۲۷، ۲۸].

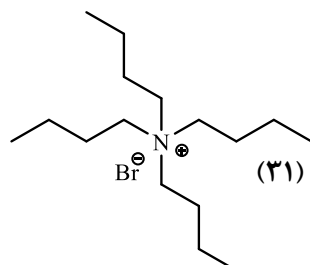
مایع یونی برای اولین بار در سال ۱۹۱۴، با معرفی اتیل آمونیوم نیترات (۳۰) و با نقطه ذوب ۱۲

درجه سانتی‌گراد گزارش شد [۲۹].



طرح ۱-۱۲: اتیل آمونیوم نیترات

به تازگی تترابوتیل آمونیوم برومید^۱ (۳۱) مذاب، به عنوان یک کاتالیزگر کارآمد در تعدادی از تبدیلات مفید سنتزی استفاده شده است. این ترکیب به عنوان یک مایع یونی با سمیت کم و مقرون به صرفه، مورد استفاده قرار می گیرد [۳۰].

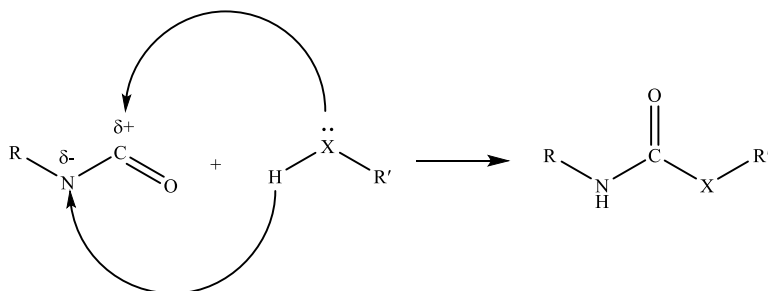


طرح ۱-۱۳: تترابوتیل آمونیوم برومید

۴-۱ دی ایزوسیانات ها

دی ایزوسیانات ها به دو دسته آلیفاتیک و آروماتیک تقسیم می شوند. دی ایزوسیانات های آلیفاتیک شامل هگزامتیلن دی ایزوسیانات، ایزوفورن دی ایزوسیانات و ۴، ۴'-دی سیکلوهگزیل متان دی ایزوسیانات می باشند. دی ایزوسیانات های آروماتیک شامل تولوئن دی ایزوسیانات، متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات، زایلن دی ایزوسیانات و نفتالن-۱، ۵-دی ایزوسیانات می باشند [۳۱].

در واکنش گروه ایزوسیانات، اتم کربن قطبیده مثبت بوده و مورد حمله ی نوکلئوفیل قرار می گیرد؛ و اتم های نیتروژن و اکسیژن قطبیده منفی بوده و مورد حمله ی الکتروفیل ها قرار می گیرند.



طرح ۱-۱۴: واکنش بین گروه ایزوسیانات و ترکیبات دارای هیدروژن فعال

^۱TBAB

اگر گروه R متصل به گروه ایزوسیانات الکترون کشنده باشد، واکنش پذیری NCO- را افزایش می‌دهد و درمقابل، اگر الکترون دهنده باشد، واکنش پذیری را کاهش می‌دهد.

اگر R یک گروه آروماتیک باشد، به‌خاطر این که بار منفی در حلقه رزونانس دارد باعث کشندگی الکترون می‌شود. بنابراین ایزوسیانات آروماتیک فعال‌تر از ایزوسیانات آلیفاتیک می‌باشد که این مسئله امکان سنتز پلیمر بدون کاتالیزور را فراهم می‌نماید [۳۲].

۱-۵ پلی‌اوره‌ها

پلی‌اوره‌ها، مواد بسیار محکم با سختی بالا و مقاومت شیمیایی خوب می‌باشند. چندین روش برای آماده‌سازی پلی‌اوره‌ها استفاده شده است؛ اما بهترین روش، واکنش ایزوسیانات با آمین به‌وسیله‌ی یک پلیمریزاسیون مرحله‌ای می‌باشد [۳۳].

اولین مرجع واقعی برای پلی‌اوره در سال ۱۹۴۸ هنگامی که برخی محققان خواص حرارتی در سیستم‌های پلیمری را ارزیابی می‌کردند، بود. آن‌ها مقاومت حرارتی پلی‌استر، پلی‌اتیلن خطی، پلی-اورتان، پلی‌آمیدها و پلی‌اوره‌ها را مقایسه کرده و دریافتند که پلی‌اوره‌ها دارای خواص حرارتی بسیار بالایی بوده و دارای نقطه ذوب بسیار بالایی هستند.

در سال ۱۹۸۹ اولین استفاده تجاری از پلی‌اوره‌ها به‌عنوان پوشش به صنعت معرفی شد. قبلاً در سال ۱۹۸۶ این فناوری به‌صورت اسپری معرفی شده بود که در پوشش‌های عایق استفاده می‌شد. اولین کار واقعی با فناوری دوجزئی پلی‌اوره، در سال ۱۹۷۰ با استفاده از پلی‌آمین‌های اصلاح شده و سطوح بالایی از پلاستیک‌ها و حلال‌ها بوده که برای دستیابی به یک سیستم اسپری برای پوشش استفاده شد. این کار در برنامه‌های آزمایشگاهی موفق بود ولی در سطح صنعتی و گسترده، هرگز پذیرفته نشد [۳۴].

در سال ۱۹۹۸، انجمن ملی مهندسان خوردگی^۱ مقایسه اولیه‌ی پلی‌اوره‌ها با پلی‌اورتان‌ها را منتشر کرد. مراحل سنتزی پلی‌اوره شبیه به سنتز پلی‌اورتان می‌باشد؛ اما، برخلاف پلی‌اورتان‌های تشکیل شده در واکنش ایزوسیانات با پلی‌ال‌ها، نیازی به کاتالیزگر ندارند. پلی‌اوره‌ها به دلیل وجود گروه اوره می‌توانند پیوند هیدروژنی برقرار کنند. به این دلیل، این ترکیبات دارای مقاومت بهتر در برابر pH بالا و نقطه‌ی ذوب بالاتر نسبت به پلی‌اورتان‌ها یا دیگر پلیمرها می‌باشند [۳۵].

در سال ۲۰۱۳، هولزورث^۲ و همکارانش به نتیجه رسیدند که نسبت استوکیومتری بر خواص مکانیکی پلی‌اوره تاثیر می‌گذارد [۳۶]. از لحاظ تئوری، مولکول ایزوسیانات و مولکول آمین باید با دو نسبت استوکیومتری ۱ : ۱ مخلوط شوند؛ به طوری که تعداد کل ایزوسیانات‌های انتهایی برابر با تعداد آمین‌ها باشد. در این مطالعه، نسبت مولی ایزوسیانات به آمین‌ها ۱/۰۵ توصیه می‌شود. درواقع این ایزوسیانات، اضافی به حساب می‌آید که در اثر واکنش با رطوبت باقی مانده در هنگام مصرف، از دست می‌رود.

تلاش برای سنتز انواع جدیدی از پلی‌اوره‌ها با پایداری حرارتی مانند پلی‌اوره‌های حاوی فسفر و هتروسیکلی برای به دست آوردن خواص متفاوت گزارش شده است [۳۷].

۱-۵-۱- کاربرد پلی‌اوره‌ها

پلی‌اوره‌ها، به علت مقاوم بودن در برابر شوک یا ضربه برای جلوگیری از آسیب‌های مغزی ناشی از انفجار استفاده می‌شوند [۳۸]. کاربرد اصلی این ترکیبات به‌طور گسترده در پوشش‌های دارویی، نیمکت پارک‌ها، مخازن آب، آکواریوم، استادیوم‌ها و سقف به دلیل هزینه‌های پایین و صرفه جویی در وقت می‌باشند. همچنین این ترکیبات به دلیل داشتن انعطاف‌پذیری ذاتی، برای سازه‌هایی مثل پل‌ها که در معرض ارتعاش و حرکت قرار دارند، استفاده می‌شوند [۳۹، ۴۰، ۴۱].

^۱NACE

^۲Holzworth

۱-۶ پلی آمیدها

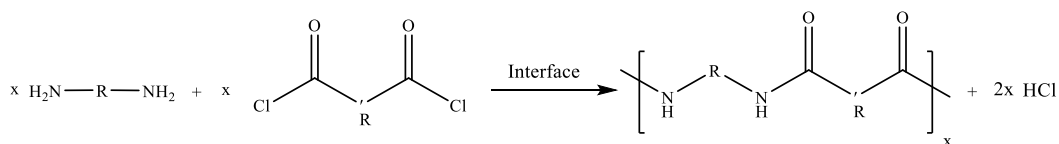
پلی آمیدها به عنوان یک دسته از پلیمرهای مقاوم در برابر حرارت در تجارت شناخته شده‌اند [۴۲]. تقریباً ۸۰ سال است که پلی آمیدها وارد بازار شده‌اند. اولین بار کاروترز^۱ در شرکت دوپانت^۲ به‌خاطر کار بر روی پلی استرها و تاکید بر روی پلی آمیدها، پایه‌گذار سنتز نوعی الیاف به‌نام نایلون شده است که در سال ۱۹۳۸ در بازار عرضه شد. الیاف ساخته شده از نایلون ۶ و نایلون ۶۶ اولین محصول تجاری پلی آمید بوده است که تا به امروز، نقش مهمی در تولید و بازار داشته‌اند. در طول قرن بیستم، از این پلی آمیدها تنها در تولید الیاف استفاده می‌شد. با این حال از دهه پنجاه به‌خاطر تقاضای روزافزون، تولید در بخش رزین نیز وجود داشته است. در حال حاضر، بیشترین مقدار تولید و مصرف پلی آمید الیاف می‌باشد؛ اما بخش رزین دارای نرخ‌های بالاتر می‌باشد، زیرا رزین پلی آمید می‌تواند در شرایط خاص هم برای گستره وسیعی از کاربردها مناسب باشد [۴۳].

ساخت پلیمرها با ساختار یا واحدهای هتروسیکلی راهی مناسب برای به‌دست آوردن مواد پایدار حرارتی می‌باشد. بنابراین برای تهیه پلی آمیدهای جدید با افزایش پایداری حرارتی، مونومرهای جدیدی آمینی حاوی گروه هتروسیکلیک یورازول و گروهی از یورازول‌ها که در موقعیت-۴ حلقه متصل است، برای آماده‌سازی پلی آمیدها استفاده می‌شوند. پیوستن واحدهای هتروسیکلی و اتصالات انعطاف‌پذیر می‌تواند اثرات مفیدی بر روی حلالیت داشته باشد؛ زیرا این روش باعث تضعیف پیوند هیدروژنی و همچنین در اثر افزایش حجم، سبب باز شدن زنجیره‌ها می‌شود [۴۴].

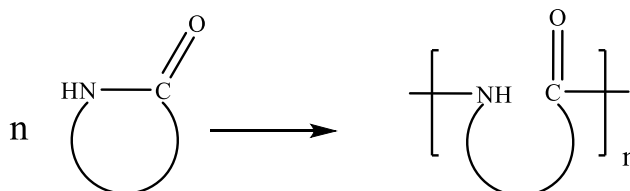
پلی آمیدها، با یکی از دو روش "واکنش یک دی‌اسید با یک دی‌آمین" یا "پلیمریزاسیون حلقه‌گشایی لاکتام"، تولید می‌شوند. این پلیمرها می‌توانند آلیفاتیک و یا آروماتیک باشند [۴۵، ۴۶].

^۱Corothers

^۲Dupont



طرح ۱-۱۵: واکنش یک دی‌اسید با یک دی‌آمین



طرح ۱-۱۶: پلیمریزاسیون حلقه‌گشایی لاکتام

پلی‌آمیدهای آروماتیک که اغلب آرامید نامیده می‌شوند، دارای مقاومت حرارتی، استحکام بالاتر و حلالیت بهتر نسبت به پلی‌آمیدهای آلیفاتیک هستند اما گران‌تر هستند و سخت‌تر تولید می‌شوند [۴۷].

دو پلی‌آمید آروماتیک مهم‌تر، پلی‌پارافنیلن ترفتالامید بانام تجاری کولار^۱ و پلی‌متافنیلن-ایزوفتالامید با نام تجاری نومکس^۲ و دو پلی‌آمید آلیفاتیک مهم‌تر پلی‌کاپرولاکتام (نایلون ۶) و پلی-هگزامتیلن‌آدیپامید (نایلون ۶۶) می‌باشند [۴۸].

۱-۶-۱ کاربرد پلی‌آمیدها

بیش‌تر از ۶۰ درصد پلی‌آمیدهای آلیفاتیک به‌صورت الیف تجاری در فرش، کمربند ایمنی، روکش مبلمان، طناب و همچنین به علت جذب رطوبت از محیط اطرافشان در پوشاک استفاده می‌شوند [۴۹].

^۱Kevlar

^۲Nomex

از پلی‌آمیدهای آروماتیک، می‌توان در تهیه لباس مقاوم مقابل آتش برای آتش‌نشان‌ها و فضانوردان، جلیقه ضدگلوله، راکت تنیس، چوگان‌هاکی، پارو برف، دیواره موتور جت، قسمت‌هایی از ترمز، چرخ دنده و واشر استفاده نمود.

این دسته از پلیمرها همچنین دارای کاربردهای وسیعی در تولید سیمان، تایر، لوله، زیپ‌ها و برس‌های دارای موهای زبر می‌باشند [۴۸، ۵۰].

فصل دوم

بحث و نتیجه گیری

۱-۲- تهیه ی ۴-آمینو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (یورازین) (۲۰)

ترکیب (۲۰)، طبق دستورکار قبلی تهیه شد [۵۱].

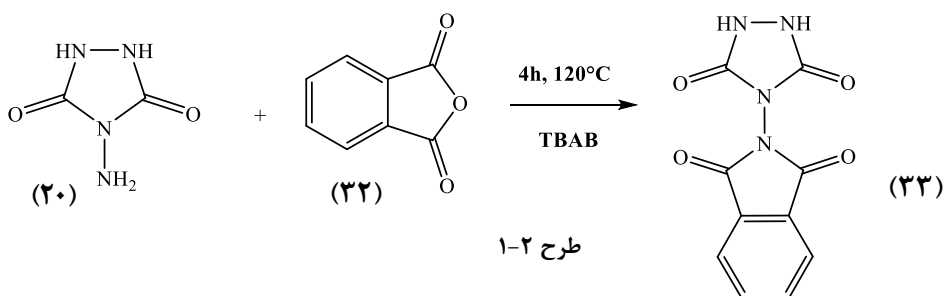
۲-۲- تهیه ی ۴-(فتالیمیدو-N-ایل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۳۳)

این ترکیب در اثر حرارت دادن یورازین و فتالیک انیدرید در مایع یونی تترا بوتیل آمونیوم برمید تا دمای ۱۲۰ درجه ی سانتی گراد به مدت ۴ ساعت تهیه شد (طرح ۱-۲).

طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۵-۱)، نوار جذبی قوی را در 3386cm^{-1} برای ارتعاشات کششی پیوندهای N-H نشان می دهد. دو نوار جذبی مربوط به گروه های کربونیل حلقه ی یورازین و ایمید در نواحی 1758cm^{-1} و 1725cm^{-1} مشاهده می شود. نوارهای جذبی موجود در 1468cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک می باشند.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، (شکل ۵-۲)، قله ی ظاهر شده در ناحیه ی ۸/۱۳ - ۸/۰۳ ppm مربوط به پروتون های حلقه آروماتیک با سطح زیر پیک چهار پروتون است. قله ی پهن ظاهر شده در ۱۱/۳ ppm مربوط به پروتون NH می باشد.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب، (شکل ۵-۳)، قله های مربوط به دو نوع گروه کربونیل در ۱۶۴ ppm و ۱۵۰/۴ ppm ظاهر شده است. همچنین کربن های حلقه آروماتیک در ۱۳۷ ppm، ۱۲۹ و ۱۲۵ ppm مشاهده می شوند.

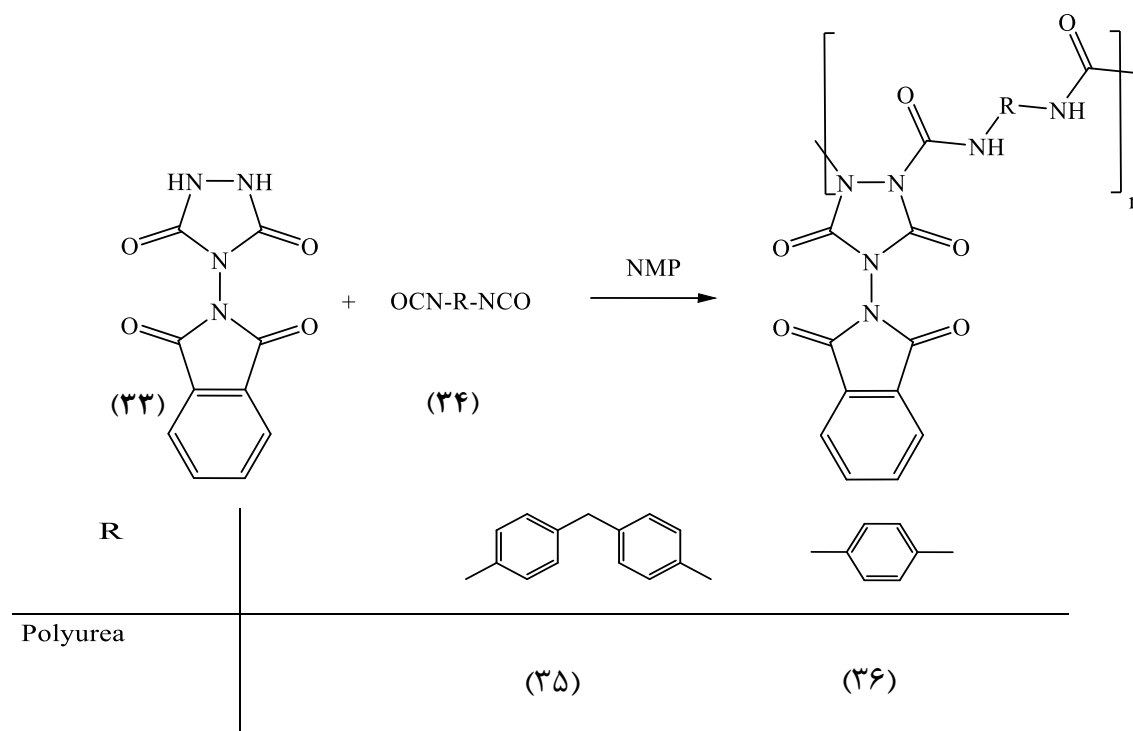


۳-۲- واکنش ۴- (فتالیمیدو-*N*-ایل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۳۳) با متیلن-

دی فنیل دی ایزوسیانات و ۴،۱-فنیلن دی ایزوسیانات؛ تهیه پلیمرهای (۳۵) و (۳۶)

ترکیب (۳۳)، با دی ایزوسیانات‌های مختلف (۳۴) در مقادیر مولی یکسان، برپایه روش گفته شده در

بخش ۳-۵ و ۳-۶، واکنش داده شد (طرح ۲-۲)



طرح ۲-۲

۲-۳-۱- شواهد طیفی پلیمر (۳۵)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، (شکل ۵-۴)، نوار جذبی در 3320 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی

پیوندهای N-H است. نوار جذبی در 3028 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H

آروماتیک و در 2922 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک می‌باشد. نوارهای

جذبی گروه‌های کربونیل حلقه‌ی یورازین و ایمید در 1715 cm^{-1} و 1648 cm^{-1} ظاهر شده است. نوار

جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلیمر در 1597 cm^{-1} ظاهر شده است. نوارهای

جذبی در ناحیه 1543 cm^{-1} و 1509 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند $\text{C}=\text{C}$ حلقه آروماتیک می‌باشد.

درطیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، (شکل ۵-۵)، قله‌ی یک‌تایی ظاهر شده در $3/82\text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های گروه متیلن می‌باشد. قله‌های چندتایی در $7-8\text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های آروماتیک است. پروتون آمیدی به‌صورت قله‌ی یک‌تایی در $8/7\text{ ppm}$ ظاهر شده است.

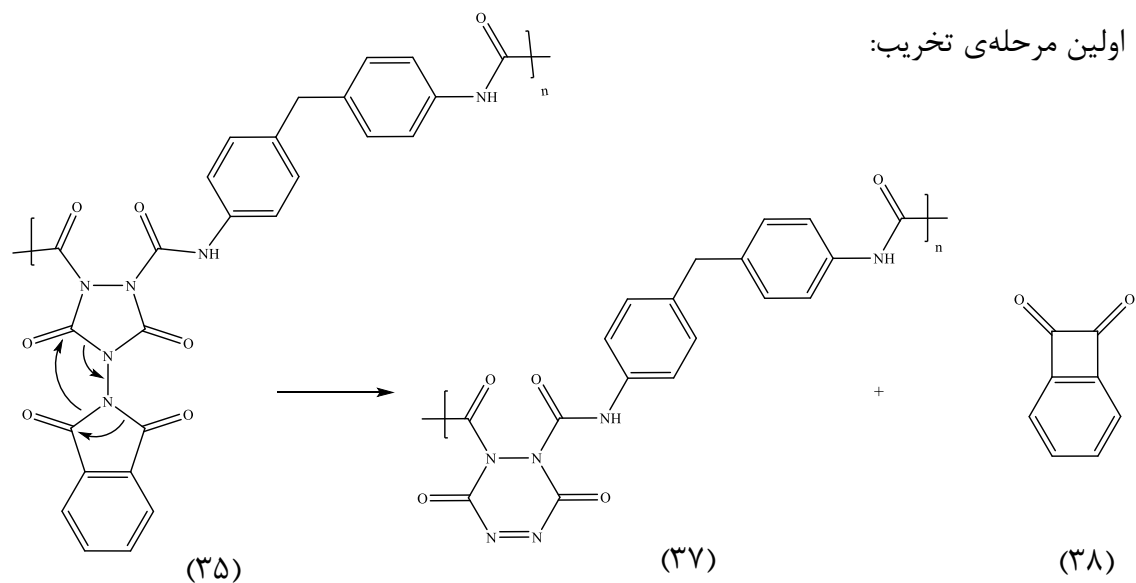
آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۵-۶)، نشان می‌دهد که 5% کاهش وزن در دمای 185°C و 10% کاهش وزن در دمای 278°C صورت گرفته است (جدول ۳-۱) 68% از جرم پلیمر تا دمای 490°C کاهش یافته که با توجه به نمودار DTG آن، بیشترین سرعت کاهش جرم در دمای 340°C صورت گرفته است. همچنین این نمودار نشان می‌دهد که 76% از پلیمر در دمای 600°C تخریب شده است.

گرانروی این پلیمر، $0/64\text{ dl g}^{-1}$ است که نشان‌دهنده‌ی جرم مولکولی حدود 64000 می‌باشد. تعداد متوسط واحدهای زنجیر پلیمر 129 واحد می‌باشد.

نتایج آنالیز عنصری برای این پلیمر (جدول ۳-۲)، مطابقت بسیار خوبی با مقادیر محاسباتی داشته و درصد‌های عناصر موجود در پلیمر را به خوبی تایید می‌نماید.

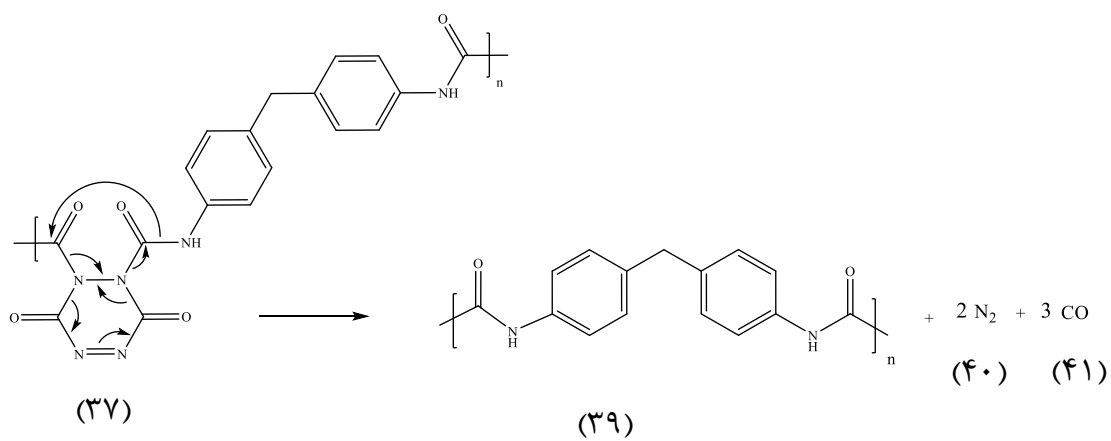
مراحل پیشنهادی تخریب:

اولین مرحله‌ی تخریب:



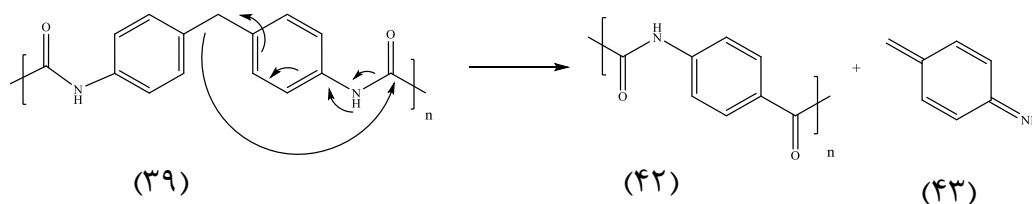
طرح ۲-۳

دومین مرحله‌ی تخریب:



طرح ۲-۴

سومین مرحله‌ی تخریب:



طرح ۵-۲

۲-۳-۲- شواهد طیفی پلیمر (۳۶)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، (شکل ۵-۷)، نوار جذبی در 3300 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. نوار جذبی در حدود 3050 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک می‌باشد. نوارهای جذبی گروه‌های کربونیل حلقه‌ی یورازین و ایمید در 1641 cm^{-1} ظاهر شده است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلیمر در 1614 cm^{-1} ظاهر شده است. نوارهای جذبی در ناحیه 1556 cm^{-1} و 1509 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=C حلقه آروماتیک می‌باشد.

آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۵-۸)، نشان می‌دهد که ۵٪ کاهش وزن در دمای 220°C و ۱۰٪ کاهش وزن در دمای 300°C صورت گرفته است (جدول ۳-۳) ۹۰٪ از جرم پلیمر تا دمای 400°C کاهش یافته است که با توجه به نمودار DTG آن، بیشترین سرعت کاهش جرم در دمای 377°C صورت گرفته است. همچنین این نمودار نشان می‌دهد که ۹۵٪ از پلیمر در دمای 600°C تخریب شده است.

به دلیل حل نشدن این پلیمر در حلال‌های موردنظر، گرانشی این ترکیب اندازه‌گیری نشده است.

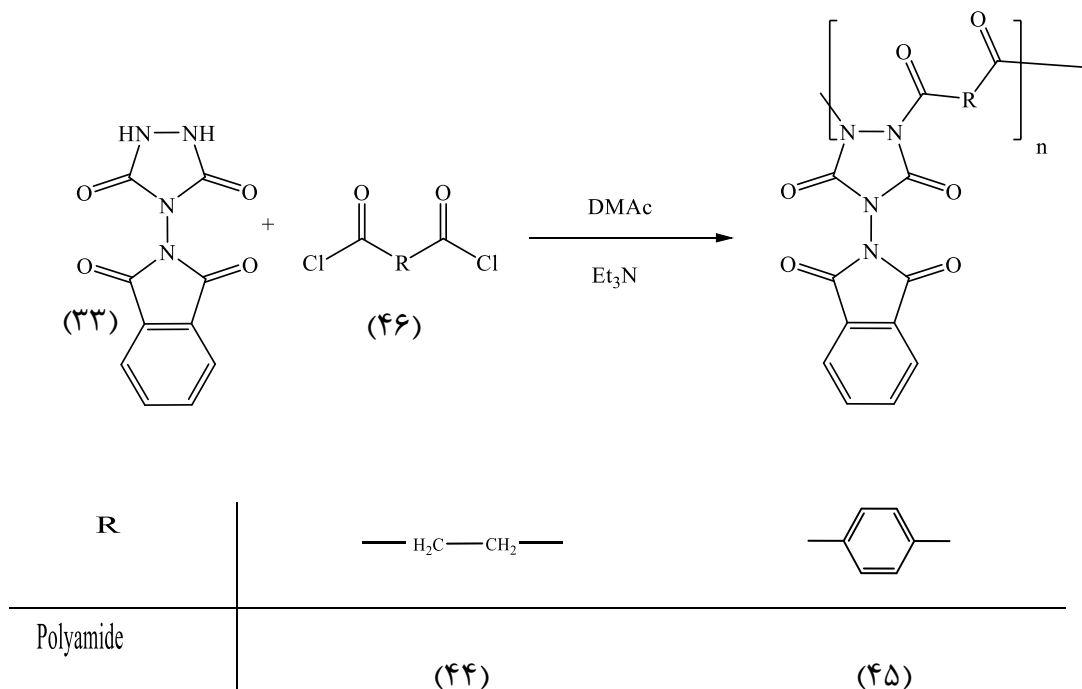
نتایج آنالیز عنصری برای این پلیمر (جدول ۳-۴)، مطابقت بسیار خوبی با مقادیر محاسباتی داشته و درصد‌های عناصر موجود در پلیمر را به خوبی تایید می‌نماید.

۴-۲- واکنش ۴- (فتالیمیدو-*N*-ایل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۳۳) با

سوکسینیل کلراید و ترفتالوئیل کلراید؛ تهیه پلیمرهای (۴۴) و (۴۵)

ترکیب (۳۳) با دی اسید کلریدهای مختلف (۴۶) با مقدار مولی برابر، برپایه روش گفته شده

در بخش، واکنش داده شد (طرح ۶-۲).



طرح ۶-۲

۲-۴-۱- شواهد طیفی پلیمر (۴۴)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، (شکل ۵-۹)، نوار جذبی در $3416-3074/5 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی گروه اسید انتهایی است. نوار جذبی در حدود 2921 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H می باشد. نوارهای جذبی گروههای کربونیل حلقه ی یورازین و ایمید در 1778 cm^{-1} و 1729 cm^{-1} ظاهر شده است. همچنین نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلیمر در 1650 cm^{-1} ظاهر شده است. نوارهای

جذبی در ناحیه 1466 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند $\text{C}=\text{C}$ حلقه آروماتیک می-باشد.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، (شکل ۵-۱۰)، قله‌های چندتایی در ۸ ppm مربوط به پروتون‌های آروماتیک است. قله مربوط به ناحیه آلیفاتیکی با قله‌های مربوط به دی‌متیل‌سولفوکسید، همپوشانی کرده است.

آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۵-۱۱)، نشان می‌دهد که ۵٪ کاهش وزن در دمای 195°C و ۱۰٪ کاهش وزن در دمای 265°C صورت گرفته است (جدول ۳-۵) ۸۵٪ از جرم پلیمر تا دمای 380°C کاهش یافته است که باتوجه به نمودار DTG آن، بیشترین سرعت کاهش جرم در دمای 290°C صورت گرفته است. همچنین این نمودار نشان می‌دهد که ۹۴٪ از پلیمر در دمای 600°C تخریب شده است.

گرانروی این پلیمر، 0.43 dl g^{-1} است که نشان‌دهنده‌ی جرم مولکولی حدود ۴۳۰۰۰ می-باشد. تعداد متوسط واحدهای زنجیر پلیمر ۱۳۱ واحد می‌باشد.

نتایج آنالیز عنصری برای این پلیمر (جدول ۳-۶)، مطابقت بسیار خوبی با مقادیر محاسباتی داشته و درصد‌های عناصر موجود در پلیمر را به خوبی تایید می‌نماید.

۲-۴-۲- شواهد طیفی پلیمر (۴۵)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، (شکل ۵-۱۲)، نوار جذبی در $3103-2550\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی گروه اسید انتهایی است. نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک با نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی گروه اسید انتهایی همپوشانی کرده است. نوارهای جذبی گروه‌های کربونیل حلقه‌ی یورازین و ایمید 1783 cm^{-1} و 1687 cm^{-1} ظاهر شده است. همچنین نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلیمر در 1574 cm^{-1} ظاهر شده است.

نوارهای جذبی در ناحیه 1509 cm^{-1} و 1425 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند $\text{C}=\text{C}$ حلقه آروماتیک می‌باشد.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، (شکل ۵-۱۳)، قله‌های چندتایی در $7/9\text{ ppm}$ - $8/1\text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های آروماتیک است.

آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۵-۱۴)، نشان می‌دهد که ۵٪ کاهش وزن در دمای 230°C و ۱۰٪ کاهش وزن در دمای 265°C صورت گرفته است (جدول ۳-۷) ۸۰٪ از جرم پلیمر تا دمای 360°C کاهش یافته است که باتوجه به نمودار DTG آن، بیشترین سرعت کاهش جرم در دمای 340°C صورت گرفته است. همچنین این نمودار نشان می‌دهد که ۹۵٪ از پلیمر در دمای 600°C تخریب شده است.

گرانروی این پلیمر، $0/56\text{ dl g}^{-1}$ است که نشان‌دهنده‌ی جرم مولکولی حدود 56000 می‌باشد. تعداد متوسط واحدهای زنجیر پلیمر 149 واحد می‌باشد.

نتایج آنالیز عنصری برای این پلیمر (جدول ۳-۸)، مطابقت بسیار خوبی با مقادیر محاسباتی داشته و درصدهای عناصر موجود در پلیمر را به خوبی تایید می‌نماید.

جدول ۱-۲: تست حلالیت پلیمرهای (۳۵)، (۳۶)، (۴۴) و (۴۵)

گرم				سرد				نوع حلال
پلیمر (۴۵)	پلیمر (۴۴)	پلیمر (۳۶)	پلیمر (۳۵)	پلیمر (۴۵)	پلیمر (۴۴)	پلیمر (۳۶)	پلیمر (۳۵)	
±	±	-	-	-	-	-	-	متانول
±	±	-	-	-	-	-	-	اتانول
-	-	-	-	-	-	-	-	آب
+	+	-	-	±	±	-	-	استن
-	-	-	-	-	-	-	-	تولون
-	-	-	-	-	-	-	-	کلروفرم
-	-	-	-	-	-	-	-	تتراهیدرو فورن
-	-	-	-	-	-	-	-	دی کلرومتان
+	+	±	+	+	+	-	+	N,N -دی متیل استامید
+	+	±	+	+	+	-	+	N,N -دی متیل فرامید
+	+	±	+	+	+	-	+	N -متیل-۲- پیرولیدون
+	+	±	+	+	+	-	+	دی متیل سولفو کسید

۲-۵- نتیجه گیری

در صنعت، یورازول‌ها برای سنتز پوشش‌های پلیمری با خواص حرارتی خوب استفاده می‌شوند. هم-چنین پلی‌اوره‌ها در مقایسه با سایر پلیمرها خواص حرارتی بسیار بالایی داشته و نقطه ذوب بسیار بالایی دارند. در این پروژه همان‌طور که انتظار داشتیم، از این مونومر با ساختار یورازول (۳۳) برای تهیه این پلی‌اوره‌های جدید استفاده شده است که دارای خواص پلیمری مطلوب چون ویسکوزیته و مقاومت حرارتی بالا می‌باشند.

وجود ساختارهای هتروسیکلی در پلی‌آمیدها به‌خاطر افزایش حجم، سبب باز شدن زنجیره-های پلیمری شده که این باعث انعطاف‌پذیری اتصالات می‌شود و می‌تواند اثرات مفید بر روی حلالیت داشته باشد. در این پروژه وجود مونومر حاوی گروه هتروسیکلیک یورازول (۳۳) که در موقعیت-۴ آن حلقه متصل است باعث افزایش حلالیت این پلی‌آمیدهای جدید شده است.

تهیه‌ی ۴-(فتالیمیدو-*N*-ایل)-۴،۲،۱-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌اون (۳۳) با روش (طرح ۲-۱) تاکنون گزارش نشده و سنتز این ترکیب با این روش برای اولین بار گزارش می‌گردد.

ساختار مونومر سنتز شده، به‌وسیله‌ی روش‌های طیف‌سنجی $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ و مادون قرمز، تایید گردید.

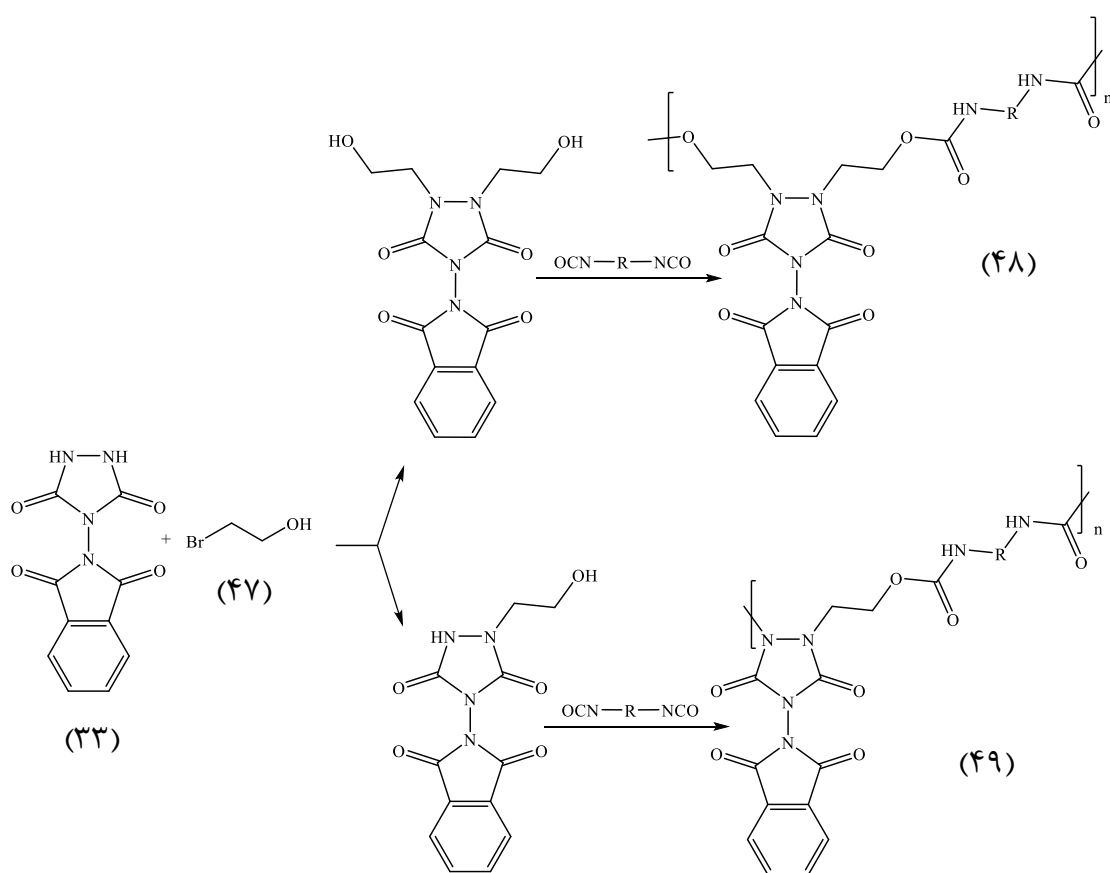
از واکنش مونومر سنتز شده با دی‌ایزوسیانات‌های متیلن‌دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات و ۴،۱-فنیلن دی‌ایزوسیانات، پلی‌اوره‌های جدید (۳۵) و (۳۶) تهیه شد. همچنین از واکنش این مونومر با دی-اسید کلریدهای سوکسینیل کلراید و ترفتالوئیل کلراید، پلی‌آمیدهای جدید (۴۴) و (۴۵) سنتز گردید. این چهار پلیمر کاملاً جدید بوده و تهیه‌ی آن‌ها قبلاً گزارش نشده است.

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز، گرانی و آنالیز حرارتی برای پلیمرها گزارش شده است.

۶-۲- آینده نگری

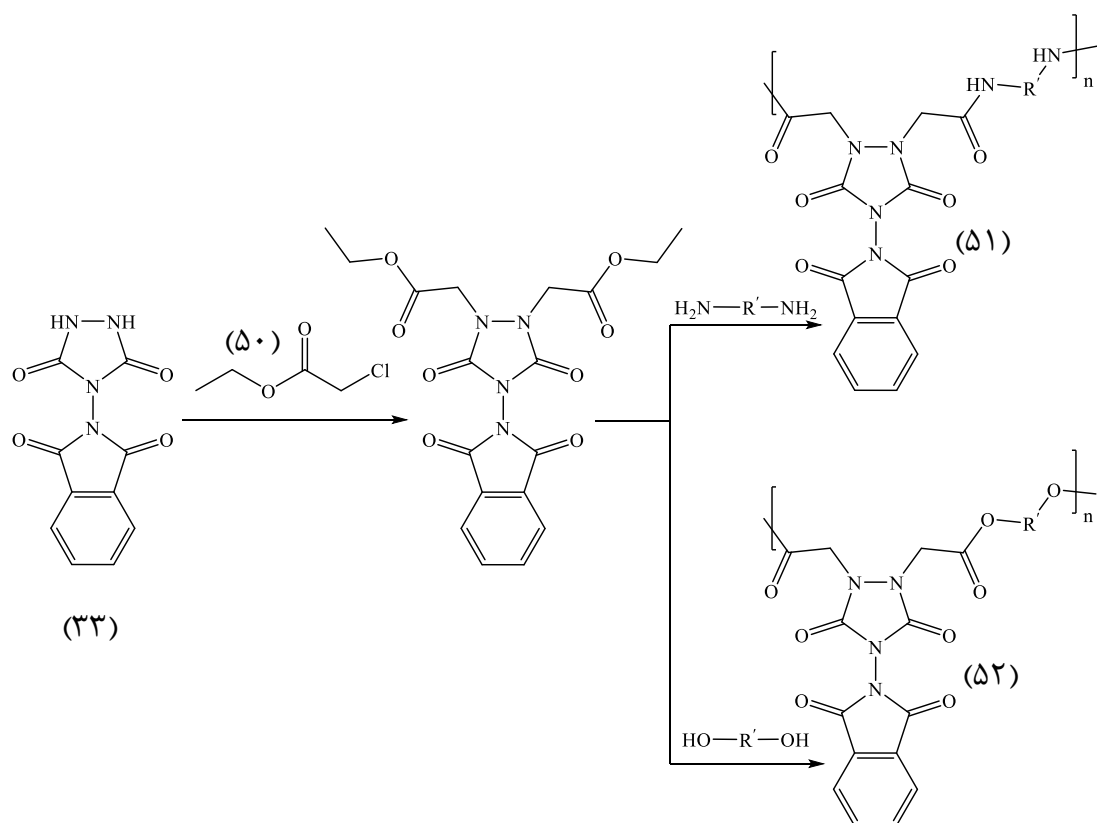
در آینده می‌توان با استفاده از مونومر تهیه شده در این پروژه، واکنش‌های زیر انجام داد:

- ۱- ترکیب (۳۳) را با نسبت‌های مختلف از برمواتانول (۴۷) وارد واکنش کرد. پلیمرهایی که در اثر واکنش با دی‌ایزوسیانات‌ها به دست خواهد آمد، پلی‌اورتان‌های (۴۸) و پلی‌اورتان-اوره‌های (۴۹) جدید با ساختارهای زیر می‌باشد که تهیه این پلیمرها می‌تواند خواص جدیدی را معرفی کند (طرح ۷-۲).



طرح ۷-۲

۲- همچنین می‌توان ترکیب (۳۳) را با اتیل کلرواستات (۵۰) وارد واکنش کرده و بیس استر جدید را تهیه نمود. در اثر واکنش این ترکیب با دی‌آمین‌ها و دی‌ال‌های مختلف، پلی‌آمیدها (۵۱) و پلی-استرهای (۵۲) جدیدی را می‌توان سنتز کرد (طرح ۸-۲).



طرح ۸-۲

فصل سوم

روش تجربی

۱-۳- دستگاه‌ها

طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ی هیدروژن ($^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$) با میدان ۳۰۰ MHz توسط دستگاه BRUKER در بخش آنالیز دستگاهی پژوهشگاه بوعلی مشهد انجام گرفته‌است. چندگانگی رزونانس مغناطیسی، به صورت یکتایی (s)، دوتایی (d)، سه‌تایی (t)، چندتایی (m) و پهن (br)، مشخص شده است. از تترا متیل سیلان (TMS) نیز، به عنوان استاندارد داخلی استفاده گردیده است.

طیف‌سنجی مادون قرمز (IR) به وسیله‌ی دستگاه BRUKER دانشگاه تحصیلات تکمیلی زنجان ثبت گردیده است. طیف‌های مواد جامد به صورت قرص‌های KBr گرفته شده است. فرکانس‌های انتقال‌های ارتعاشی در واحد عدد موجی (cm^{-1}) می‌باشند.

گرانروی درونی به وسیله‌ی دستور کارهای استاندارد و با استفاده از ویسکومتر استوالد اندازه‌گیری شده است.

آنالیز عنصری (CHN) پلیمرها، توسط دستگاه Costech ECS4010 در بخش آنالیز دستگاهی پژوهشگاه بوعلی مشهد انجام شده است.

آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) پلیمرها، توسط دستگاه METTLER در بخش آنالیز دستگاهی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران انجام شده است. نمونه‌های تهیه شده با سرعت گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در گستره دمایی $25-600^\circ\text{C}$ تحت جو نیتروژن حرارت داده می‌شوند.

نقطه ذوب مواد به وسیله‌ی دستگاه Bamstead اندازه‌گیری شده است.

۲-۳- مواد اولیه

مواد اولیه از شرکت‌های تجاری Aldrich، Fluka، Merk خریداری شده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

۳-۳- تهیه ۴-آمینو-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌اون (یورازین) (۲۰)

مقدار ۵/۶ گرم (۰/۰۵ مول) از سمی کاربازید هیدروکلرید و مقدار ۵ میلی‌لیتر (۰/۱ مول) از هیدرازین هیدرات (۹۹٪-۱۰۰٪) به همراه ۲۵ میلی‌لیتر اتانول ۹۵٪ به مدت ۳ ساعت رفلکس شد. در اثر حذف حلال واکنش به وسیله تقطیر، محلول غلیظی باقی ماند. محلول شربت مانند به همراه ۶ میلی‌لیتر HCl غلیظ، ابتدا به مدت ۲ ساعت رفلکس و سپس در حمام شنی به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۱۵-۲۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد حرارت داده شد. محتویات واکنش تا دمای محیط سرد شد و رسوب سفید رنگ به دست آمده، مقدار ۲۵ میلی‌لیتر آب جوش اضافه گردید. سپس محلول به وسیله حمام یخ تا دمای ۴- درجه‌ی سانتی‌گراد سرد شد و پس از گذشت ۱۲ ساعت بلورهای سفید رنگ با راندمان ۶۴٪ تشکیل گردید. نقطه ذوب: ۲۷۷-۲۷۵ °C.

نقطه ذوب مرجع: ۲۷۶-۲۸۰ °C [۵۱].

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۰۰, ۳۱۰۰, ۱۷۲۰, ۱۶۹۰ cm⁻¹.

۳-۴-تهیه ی ۴-(فتالیمیدو-N-ایل)-۴,۲,۱-تری آزولیدین-۵,۳-دی اون (۳۳)

در یک لوله آزمایش مجهز به همزن مغناطیسی مقدار ۳۰۰ میلی گرم (۲/۵ میلی مول) یورازین (۲۰) و ۳۸۲ گرم (۲/۵ میلی مول) انیدریک فتالیک (۳۲) و ۱/۵ گرم تترا بوتیل آمونیم برمید (۳۱) ریخته شد. مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد. سپس به مخلوط واکنش مقداری آب اضافه کرده و به خوبی هم زده شد. رسوب سفید رنگ حاصل صاف، و با کلروفرم شستشو داده شد. مقدار ۰/۵۴ گرم (۷۳٪) رسوب سفید رنگ حاصل شد که تبلور مجدد آن توسط آب صورت گرفت. نقطه ذوب: ۲۷۲-۲۷۴ °C.

نقطه ذوب مرجع: ۲۶۶-۲۷۰ °C [۵۲].

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۸۶, ۱۷۵۸, ۱۷۲۵, ۱۴۶۸, ۱۳۶۱, ۱۲۳۷, ۱۰۷۸, ۸۸۰, ۷۱۰ cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ ۸/۱ (m, ۴H, H-Ar), ۱۱/۳ (br, NH).

¹³C-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): ۱۲۵, ۱۲۹, ۱۳۷ (C=C), ۱۵۰/۴, ۱۶۴ (C=O).

۳-۵-واکنش ۴-(فتالیمیدو-N-ایل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۳۳) با متیلن-دی-

فنیل دی ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۳۵)

در یک بالون ۱۰ میلی لیتری مقدار ۲۰۳ میلی گرم (۰/۸ میلی مول) متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات و ۰/۵ میلی لیتر N-متیل-۲-پیرولیدون خشک به همراه ۲۰۰ میلی گرم (۰/۸ میلی مول ترکیب (۳۳) ریخته شد. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانروی، دما به ۸۵ درجه سانتی گراد رسانده شد. با افزایش گرانروی طی واکنش پلیمر شدن، به محتویات بالون یک یا دو قطره حلال اضافه شد. ژل به دست آمده در آب رسوب داده شد. مقدار ۰/۳۷۵ گرم (۰/۹۳٪) رسوب سفیدرنگ به دست آمد. گرانروی (25°C ، 0.64 dl g^{-1}).

IR (KBr): 3320 ، 1715 ، 1648 ، 1597 ، 1543 ، 1509 ، 1411 ، 1379 ، 1306 ، 1231 ، 813 ، 762 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ ۳/۸۲(s, ۲H, CH₂), ۷-۸(m, ۱۲H, H-Ar), ۸/۷(s, NH).

جدول ۳-۱: آنالیز حرارتی پلیمر شماره (۳۵)

بازده کربن در 600°C	T_{10} ($^{\circ}\text{C}$)	T_5 ($^{\circ}\text{C}$)
۲۴٪	۲۷۸	۱۸۵

جدول ۳-۲: تجزیه عنصری پلیمر (۳۵) $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_6$

H (%)	N (%)	C (%)	تجزیه عنصری
۳/۲۲	۱۶/۹۳	۶۰/۴۸	محاسبه شده
۳/۸۶	۱۶/۶۱	۵۹/۷۳	تجربی

۳-۶-۴- (فتالیمیدو-N-ایل)-۴,۲,۱-تری آزولیدین-۵,۳-دی اون (۳۳) با ۴,۱-فنیلن دی-

ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۳۶)

در یک بالون ۱۰ میلی لیتری مقدار ۱۶۳ میلی گرم (۱ میلی مول) ۴,۱-فنیلن دی ایزوسیانات و ۰/۷ میلی لیتر N-متیل-۲-پیرولیدون خشک به همراه ۲۵۰ میلی گرم (۱ میلی مول) ترکیب (۳۳) ریخته شد. مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد همزده شد. به دلیل زیاد شدن گرانروی، دما به ۸۵ درجه سانتی گراد رسانده شد. با افزایش گرانروی طی واکنش پلیمر شدن، به محتویات بالون یک یا دو قطره حلال اضافه شد. ژل به دست آمده در آب رسوب داده شد. مقدار ۰/۳۶۷ گرم (۰/۸۹٪) رسوب قهوه ای رنگ به دست آمد.

IR(KBr): ۳۳۰۰, ۱۷۲۰, ۱۶۴۱, ۱۶۱۴, ۱۵۵۶, ۱۵۰۹, ۱۴۰۵, ۱۳۰۳, ۱۲۱۳/۵, ۸۲۹ cm⁻¹.

جدول ۳-۳: آنالیز حرارتی پلیمر شماره (۳۶)

T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	بازده کربن در ۶۰۰ °C
۲۲۰	۳۰۰	۰/۵٪

جدول ۳-۴: تجزیه عنصری پلیمر (۳۶) C₁₈H₁₀N₆O₆

تجزیه عنصری	C (%)	N (%)	H (%)
محاسبه شده	۵۳/۲۰	۲۰/۶۹	۲/۴۶
تجربی	۵۲/۸۶	۲۰/۱۱	۲/۶۷

۳-۷-واکنش ۴-(فتالیمیدو-N-ایل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۳۳) با

سوکسینیل کلراید؛ تهیه پلیمر (۴۴)

در یک بالون ۱۰ میلی لیتری مقدار ۲۳۳ میلی گرم (۱/۵ میلی مول) سوکسینیل کلراید و ۱ میلی لیتر *N,N*-دی متیل استامید خشک به همراه ۳۷۰ میلی گرم (۱/۵ میلی مول) ترکیب (۳۳) و ۰/۴۲ میلی لیتر تری اتیل آمین (۳ میلی مول) ریخته شد. مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای محیط و سپس به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد همزده شد. به دلیل زیاد شدن گرانروی، دما به ۸۵ درجه سانتی گراد رسانده شد. با افزایش گرانروی طی واکنش پلیمر شدن، به محتویات بالون یک یا دو قطره حلال اضافه شد. ژل به دست آمده در آب رسوب داده شد. مقدار ۰/۴۱ گرم (۰/۸۳٪) رسوب قهوه ای کم رنگ به دست آمد. گرانروی (25°C ، 0.43 dl g^{-1}).

IR (KBr): $3416-3074/5$, 1778 , 1729 , 1650 , 1466 , 1352 , 1238 , 881 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) : δ ۸/۱۱-۸/۰۶ (m, ۴H, H-Ar).

جدول ۳-۵: آنالیز حرارتی پلیمر شماره (۴۴)

بازده کربن در 600°C	T_{10} ($^{\circ}\text{C}$)	T_5 ($^{\circ}\text{C}$)
۰/۶٪	۲۶۵	۱۹۵

جدول ۳-۶: تجزیه عنصری پلیمر (۴۴) $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$

H (%)	N (%)	C (%)	تجزیه عنصری
۲/۴۴	۱۷/۰۷	۵۱/۲۲	محاسبه شده
۲/۳۲	۱۶/۷۳	۵۰/۸۹	تجربی

۳-۸-واکنش ۴-(فتالیمیدو-*N*-ایل)-۴,۲,۱-تری آزولیدین-۵,۳-دی اون (۳۳) با ترفتالوئیل کلراید، تهیه پلیمر (۴۵)

در یک بالون ۱۰ میلی لیتری مقدار ۳۳۰ میلی گرم (۱/۶ میلی مول) ترفتالوئیل کلراید و ۱ میلی لیتر *N,N*-دی متیل استامید خشک به همراه ۴۰۰ میلی گرم (۱/۶ میلی مول) ترکیب (۳۳) و ۰/۴۵ میلی لیتر تری اتیل آمین (۳/۲ میلی مول) ریخته شد. مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانی، دما به ۸۵ درجه سانتی گراد رسانده شد. با افزایش گرانی طی واکنش پلیمر شدن، به محتویات بالون یک یا دو قطره حلال اضافه شد. ژل به دست آمده در آب رسوب داده شد. مقدار ۰/۴۱۳ گرم (۶۷٪) رسوب شیری رنگ به دست آمد. گرانی (۲۵°C، ۰/۵۶ dl g⁻¹).

IR (KBr): ۳۱۰۳-۲۵۵۰, ۱۷۸۳, ۱۶۸۷, ۱۵۷۴, ۱۵۰۹, ۱۴۲۵, ۱۲۸۵, ۱۱۱۲/۵, ۱۰۱۹, ۹۳۷, ۷۳۱/۵ cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ ۸/۱-۷/۹ (m, ۸H, H-Ar).

جدول ۳-۷: آنالیز حرارتی پلیمر شماره (۴۵)

بازده کربن در ۶۰۰ °C	T ₁₀ (°C)	T ₅ (°C)
۵٪	۲۶۵	۲۳۰

جدول ۳-۸: تجزیه عنصری پلیمر (۴۵) C₁₈H₈N₄O₆

تجزیه عنصری	C (%)	N (%)	H (%)
محاسبه شده	۵۷/۴۵	۱۴/۸۹	۲/۱۳
تجربی	۵۶/۸۳	۱۴/۰۷	۲/۵۸

منابع

- [1] Mallakpour, S. E.; Rafiee, Z. (2007), A novel one-pot synthesis of 4-substituted 1, 2, 4-triazolidine-3, 5-diones, *Synlett.*, 8, 1255-1256.
- [2] Mallakpour, S. E.; Rafiee, Z. (2007), Preparation and characterization of new photoactive polyamides containing 4-(4-dimethylaminophenyl) urazole units, *J. Appl. Polym. Sci.*, 103, 947-954.
- [3] Mallakpour, S. E.; Sheikholeslami, B. (1999), Synthesis and characterization of novel polyureas with 4-phenylurazole moieties in the chain, *Iran Polym J.*, 8, 61-66.
- [4] Chai, W.; Chang, Y.; Buynak, J. D. (2012), An efficient and general Urazole synthesis, *Tetrahedron Lett.*, 53, 3514-3517.
- [5] Rezaei, B.; Mallakpour, S. E. (2005), A Simple and rapid spectrophotometric method for determination of Ultra trace amounts of ThalliumIII with 4-(4'-N,N-dimethylaminophenyl) urazole as a new reagent, *Ann. Chim. Rom.*, 95, 897-903.
- [6] Jensen, J. O. (2003), Vibrational frequencies and structural determinations of Urazole, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.*, 59, 637-650.
- [7] Ghorbani-Choghamarani, A.; Nikoorazm, M.; Azadi, G. (2014), One-pot and novel route for the synthesis of 4-substituted-1,2,4-triazolidine-3,5-diones, *Chin. Chem. Lett.*, 25, 451-454.
- [8] Nasr-Isfahani, H.; Soldoozi, S. (2012), Co-polycondensation of 4-(4-Phthalimido Phenyl)-1,2,4-triazoline-3,5-dione and 4-(4-Nitrophenyl)-1,2,4-triazoline-3,5-dione with Diisocyanates, *Tra. Sci. Inc.*, 8, 7-11.
- [9] Pinner, A. (1887), Einwirkung Von Harnstoff Auf Phenylhydrazin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 20, 2358-2360.
- [10] Thiele, J.; Stange, O. (1894), Ueber Semicarbazid, *Just. Lieb. Ann. Chem.*, 283, 1-46.
- [11] De Bruycker, K.; Billiet, S.; Houck, H. A.; Chattopadhyay, S.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. (2016), Triazolinediones as highly enabling synthetic tools, *Chem. Rev.*, 116, 3919-3974.
- [12] Zinner, G.; Deucker, W. (1961), Zur Synthese Von Urazolen, *Arch. Pharm.*, 294, 370-372.
- [13] Cookson, R. C.; Gupte, S. S.; Stevens, I. D. R.; Watts, C. T. (1971), 4-Phenyl-1,2,4-Triazoline-3,5-Dione, *Org. Synth.*, 51, 121-127.

- [14] Chai, W.; Nguyen, E.; Doran, J.; Han, K.; Weatherbie, A.; Fernandez, D.; Karimi, S.; Mynam, R.; Humphrey, C.; Rana, S. (2013), Urazole synthesis. Part 2: facilitating N⁴ substitution, *Tetrahedron Lett.*, 54, 2308-2310.
- [15] Chai, W.; Chang, Y.; Buynak, J. D. (2012), An Efficient and General Urazole Synthesis, *Tetrahedron Lett.*, 53, 3514–3517.
- [16] Lanfranchi, M.; Gianolio, D. A. (2000), Synthesis and characterization of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of 4-amino-1,2,4-triazolidine-3,5-dione (urazine), *Inorg. Chim. Acta.*, 309, 91-102.
- [17] Curtius, Th.; Heidenreich, K. (1894), Hydrazide der Kohlensäure und der geschwefelten Kohlensäuren, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 27, 55-58.
- [18] Baird, W.; Wilson, J. (1927), The Action of Hydrazines on Semi- carbazones. Part III, *J. Chem.Soc.*, 280, 2114-2117.
- [19] Buckley, G. D.; Ray, N. H. (1949), High-pressure Reactions of Carbon Monoxide. Part III. Reaction with Hydrazine, *J. Chem. Soc.*, 248, 1156-1157.
- [20] Audrieth, L. F.; Mohr, E. B. (1953), Urazine, *Inorg. Syn.*, 4, 29-32.
- [21] Kurzer, F.; Wilkinson, M. (1970), The Chemistry of carbohydrazide and thiocarbohydrazide, *Chem. Rev.*, 70, 111-149.
- [22] Schoppelrei, J. W.; Brill, T. B. (1997), Spectroscopy of Hydrothermal Reactions. 6. Kinetics and Pathway of Conversion of Carbohydrazide to CO₂ and N₂H₄ at 503-543 K, *J. Phys. Chem. A.*, 101, 2298-2303.
- [23] Erdemi, H.; Akbey, Ü.; Mayer, W. H. (2010), Conductivity behavior and solid state NMR investigation of imidazolium-based polymeric ionic liquids, *Solid state ionics*, 181, 1586-1595.
- [24] Mallakpour, S. E.; Dinari, M. (2009), Soluble New Optically Active Polyamides Derived from 5-(4-Methyl-2-phthalimidylpentanoylamino) isophthalic acid and Different Diisocyanates under Microwave Irradiation in Molten Ionic Liquid, *J. Appl. Polym. Sci.*, 112, 244-253.
- [25] Mallakpour, S. E.; Dinari, M. (2010), A Study of the Ionic Liquid Mediated Microwave Heating for the Synthesis of New Thermally Stable and Optically Active Aromatic Polyamides under Green Procedure, *Iran. Polym. J.*, 19, 983-1004.
- [26] Martin, M. A. P.; Frizzo, C. P.; Moreira, D. N.; Zanatta, N.; Bonacorso, H. G. (2008), Ionic liquids in hetrocyclic synthesis, *Chem. Rev.*, 108, 2015-2050.

- [27] Welton, T. (2004), Ionic liquids in catalysis, *Coord. Chem. Rev.*, 248, 2459-2477.
- [28] Ranu, B. C.; Dey, S. S.; Hajra, A. (2003), Catalysis by an ionic liquid: efficient conjugate addition of thiols to electron deficient alkenes catalyzed by molten tetrabutylammonium bromide under solvent-free conditions, *Tetrahedron*, 59, 2417-2421.
- [29] Henderson, W. A.; Fylstra, P. (2012), Crystal structure of the ionic liquid EtNH₃NO₃-Insights into the thermal phase behavior of protic ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 16041-16046.
- [30] Rad-Moghadam, K.; Sharifi-Kiasarai, M.; Taheri-Amlashi, H. (2010), Synthesis of symmetrical and unsymmetrical 3,3-di(indolyl)indolin-2-ones under controlled catalysis of ionic liquids, *Tetrahedron*, 66, 2316-2321.
- [31] Kreye, O., Mutlu, H., Meier, M. A. (2013), Sustainable routes to polyurethane precursors, *Green Chem.*, 15, 1431-1455.
- [32] Sáenz-Pérez, M.; Lizundia, E.; Laza, J. M.; García-Barrasa, J.; Vilas, J. L.; León, L. M. (2016), Methylene diphenyl diisocyanate (MDI) and toluene diisocyanate (TDI) based polyurethanes: thermal, shape-memory and mechanical behavior, *RSC Adv.*, 6, 69094-69102.
- [33] Iqbal, N.; Tripathi, M.; Parthasarathy, S.; Kumar, D.; Roy, P. K. (2016), Polyurea coatings for enhanced blast-mitigation: a review, *RSC Adv.*, 6, 109706-109717.
- [34] Primeaux, Dudley J. (2004), Polyurea elastomer technology: history, chemistry & basic formulating techniques, *Primeaux Associates LLC*, 1-20.
- [35] Sánchez-Ferrer, A.; Rogez, D.; Martinoty, P. (2010), Synthesis and characterization of new polyurea elastomers by sol/gel chemistry, *Macromol. Chem. Phys.*, 211, 1712-1721.
- [36] Nantasetphong, W.; Jia, Z.; Amirkhizi, A. V.; Nemat-Nasser, S. (2016), Dynamic properties of polyurea-milled glass composites Part I: Experimental characterization, *J. Mech. Mater. Struct.*, 98, 142-153.
- [37] Holzworth, K.; Jia, Z.; Amirkhizi, A. V.; Qiao, J.; Nemat-Nasser, S. (2013), Effect of isocyanate content on thermal and mechanical properties of polyurea, *Polym.*, 54, 3079-3085.

- [38] Arman, B.; Reddy, A. S.; Arya, G. (2012), Viscoelastic properties and shock response of coarse-grained models of multiblock versus diblock copolymers: Insights into dissipative properties of polyuria, *Macromolecules*, 45, 3247-3255.
- [39] Feng, J.; Liao, L. M.; Chen, L.; Xiao, C. J.; Wang, S. F.; Li, H. (2013), Research on the formula of polyaspartic ester polyurea concrete coating and its application, *J. Mech. Mater. Struct.*, 423, 1159-1163.
- [40] Toutanji, H. A.; Choi, H.; Wong, D.; Gilbert, J. A.; Alldredge, D. J. (2013), Applying a polyurea coating to high-performance organic cementitious materials, *Const. Build. Mat.*, 38, 1170-1179.
- [41] Nasa p. (2014), A review on pharmaceutical packaging material, *WJPR*, 3, 344-368.
- [42] Mallakpour, S.; Sepehri, S. (2008), Polycondensation of new optically active diacid with diisocyanates in the presence of tetrabutylammonium bromide as a green media under microwave heating, *React. Funct. Polym.*, 68, 1459-1466.
- [43] Wesołowski, J.; Płachta, K. (2016), The Polyamide Market, *FIB. TEXT. East. Eur.*, 24, 120.
- [44] Mallakpour, S.; Rafiee, Z. (2005), Step-growth polymerization reaction of 4-(4-acetamidophenyl)-1, 2, 4-triazolidine-3, 5-dione with aliphatic diacid chlorides, *Iran. Polym. J.*, 14, 1066.
- [45] Hashimoto, K. (2000), Ring-opening polymerization of lactams. Living anionic polymerization and its applications, *Prog. Polym. Sci.* 25, 1411-1462.
- [46] Beaman, R. G.; Morgan, P. W.; Koller, C. R.; Wittbecker, E. L.; Magat, E. E. (1959), Interfacial polycondensation. III. Polyamides, *J. Polym. Sci. A*, 40, 329-336.
- [47] Kobashi, K.; Kobayashi, K.; Yasuda, H.; Arimachi, K.; Uchida, T.; Wakabayashi, K.; Yamazaki, S.; Kimura, K. (2009), Direct Synthesis of Wholly Aromatic Polyamides by Using Reaction-Induced Crystallization, *Macromolecules*, 42, 6128-6135.
- [48] Deshmukh, Y. S.; Wilsens, C. H.; Verhoef, R.; Hansen, M. R.; Dudenko, D.; Graf, R.; Rastogi, S. (2016), Conformational and Structural Changes with Increasing Methylene Segment Length in Aromatic–Aliphatic Polyamides, *Macromolecules*, 49, 950-962.

[۴۹] استیونز، م. پ.، (۱۳۸۹)، "شیمی پلیمر" جلد دوم، شکروی ع، صدری م و خزایی ا.، چاپ

اول، دانشگاه تربیت معلم، تهران، صفحه ۱۹۲.

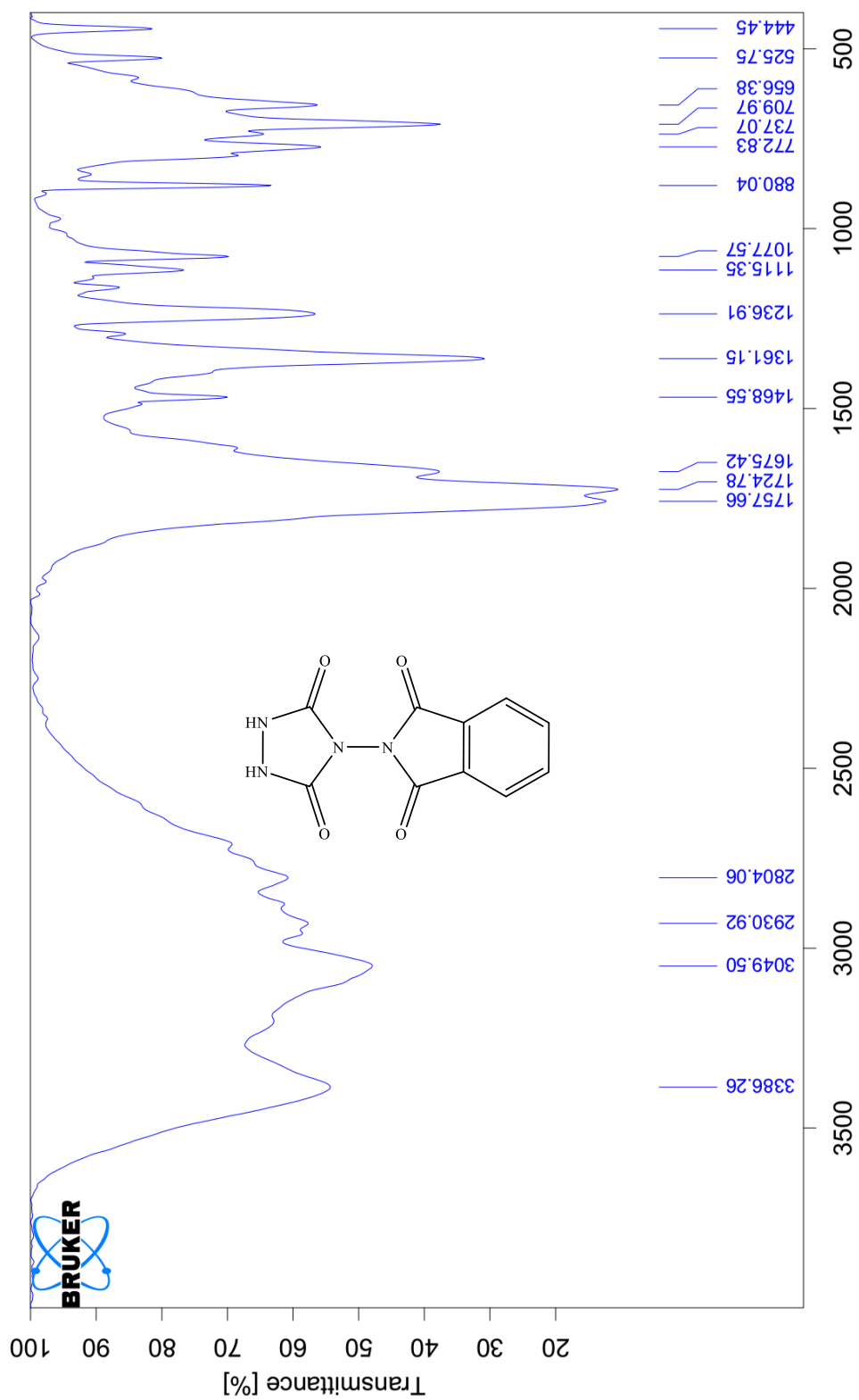
[۵۰] قائمی. م.، (۱۳۷۸) "مبانی شیمی پلیمر" چاپ اول، دانشگاه مازندران، بابلسر، صفحه ۳۵۱.

[۵۱] حبیبی. س.، (۱۳۹۱)، پایان نامه ارشد: "تهیه و پلیمر کردن یک مونومر جدید برپایه ی داروی

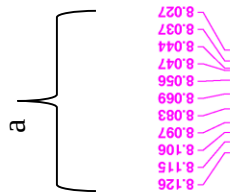
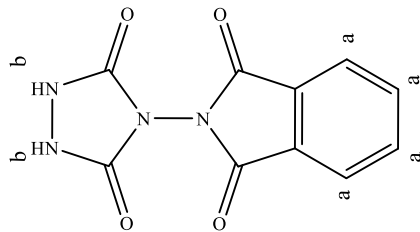
ضد چربی یورازین"

[۵۲] معافی. ن.، (۱۳۹۰)، پایان نامه ارشد: "سنتز ترکیبات جدید بر مبنای یورازین"

ضمیمہ



شکل ۵-۱: IR ترکیب شماره (۳۳)

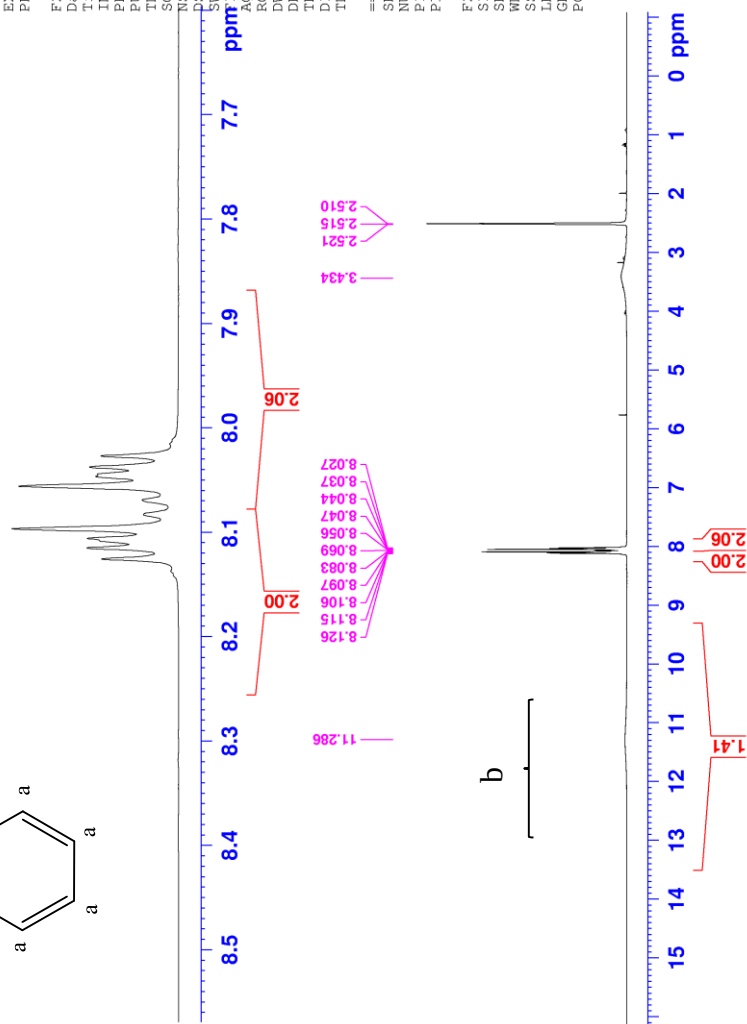


Current Data Parameters
NAME Shahroud
EXPNO 97
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20170124
Time 12.20
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 32
DS 2
SWH 6024.096 Hz
AQ 0.091920 sec
RG 5.4394879
DE 181.36
WDW 83.000 usec
TE 6.50 usec
IE 292.0 K
D1 1.00000000 sec
ID0 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.8484063 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PL1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.8465480 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
EC 1.00



شکل ۵-۲ : ^1H -NMR ترکیب شماره (۳۳)



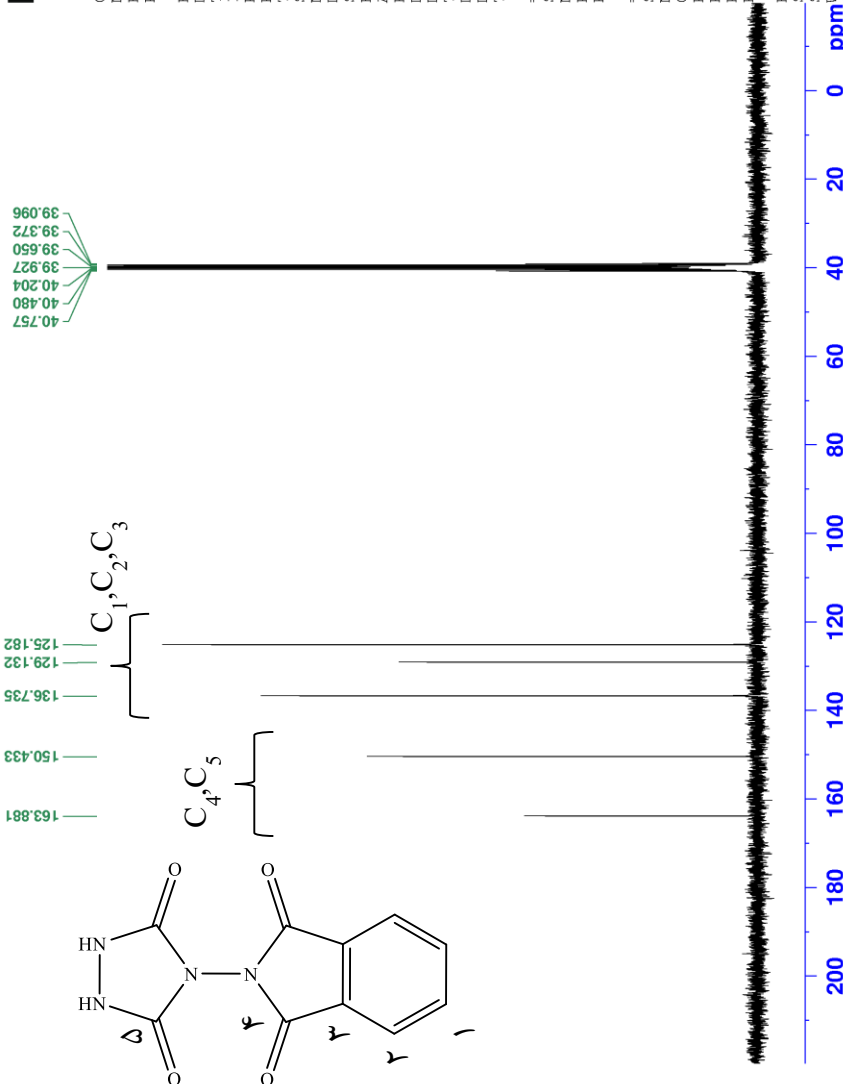
Current Data Parameters
NAME Shahroud
EXPNO 98
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20170124
Time 12.53
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 512
DS 4
SWH 18115.941 Hz
FIDRES 0.276427 Hz
AQ 1.8087935 sec
RG 202
DW 27.600 usec
DE 6.50 usec
TE 292.8 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1

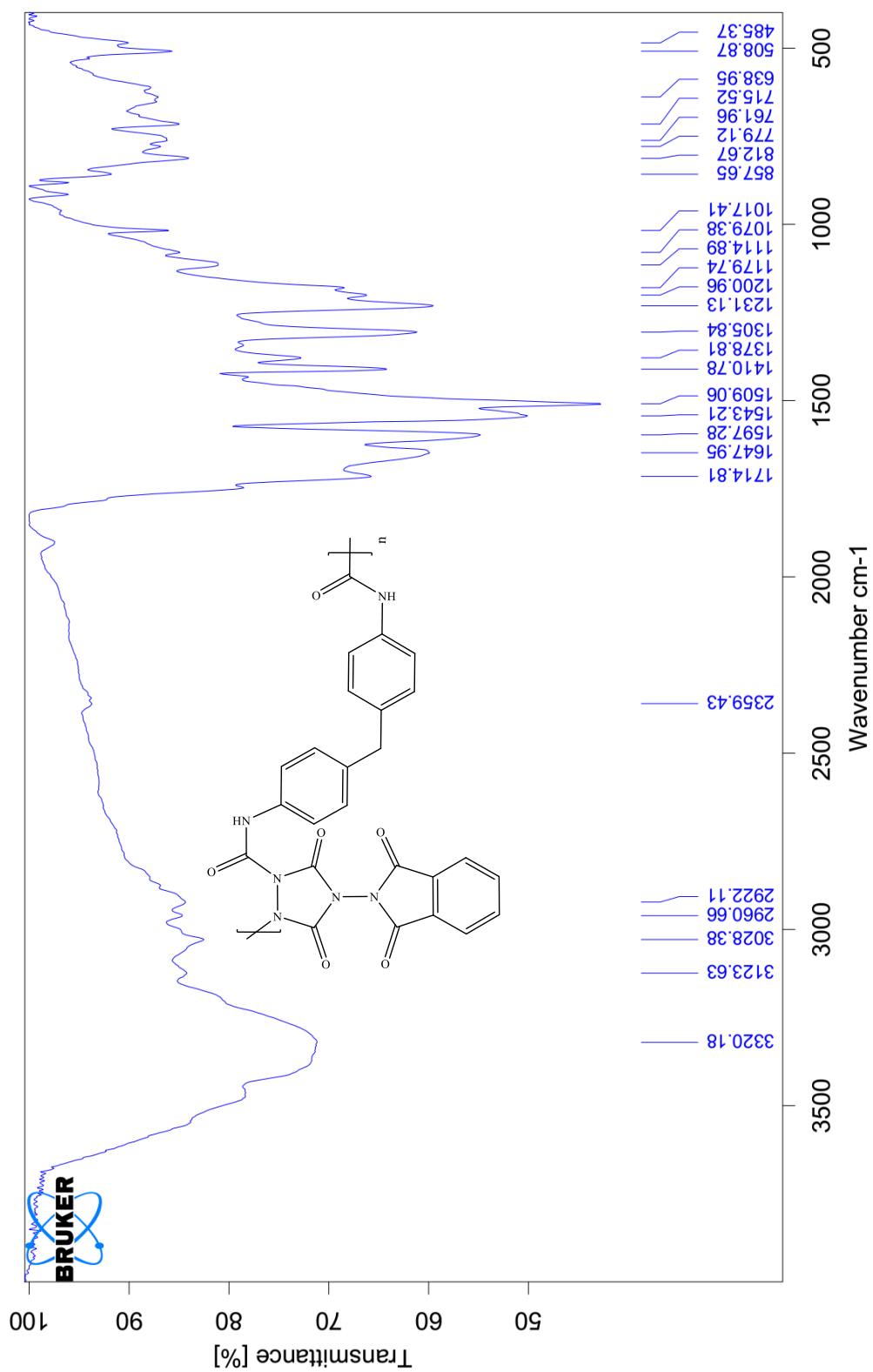
===== CHANNEL f1 =====
SFO1 75.6554892 MHz
NUC1 13C
P1 10.00 usec
PLW1 30.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
SFO2 300.8477518 MHz
NUC2 1H
CPDPRG[2] waltz16
PCPD2 90.00 usec
PLW2 6.40000010 W
PLW12 0.17778000 W
PLW13 0.14399999 W

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.6479250 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40



شکل ۵-۳: ^{13}C -NMR ترکیب شماره (۳۳)



شکل ۴-۵ : IR ترکیب شماره (۳۵)



Current Data Parameters
NAME Shahrhoud
EXPNO 2064
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20170606
Time 16.38

INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536

SOLVENT DMSO
NS 512
DS 2

SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.001699 Hz
AQ 5.456522 sec

RG 83.922
DW 83.200 usec
DE 6.50 usec

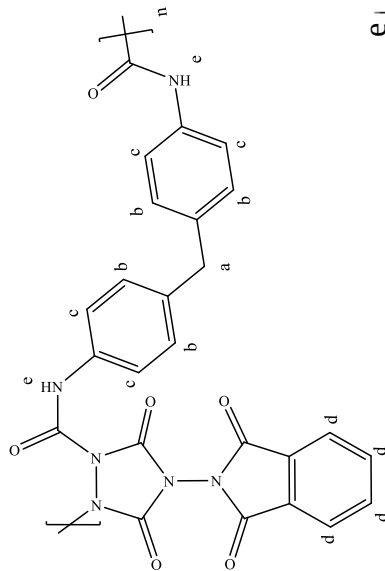
TE 298.9 K
D1 298.9 K
D1 1.00000000 sec

TD0 1
CHANNEL f1

SFO1 300.8118576 MHz
NUC1 1H
P1 15.00 usec
PLA1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.810000 MHz
WDW EM
SSE 0
LB 0
GB 0
PC 1.00

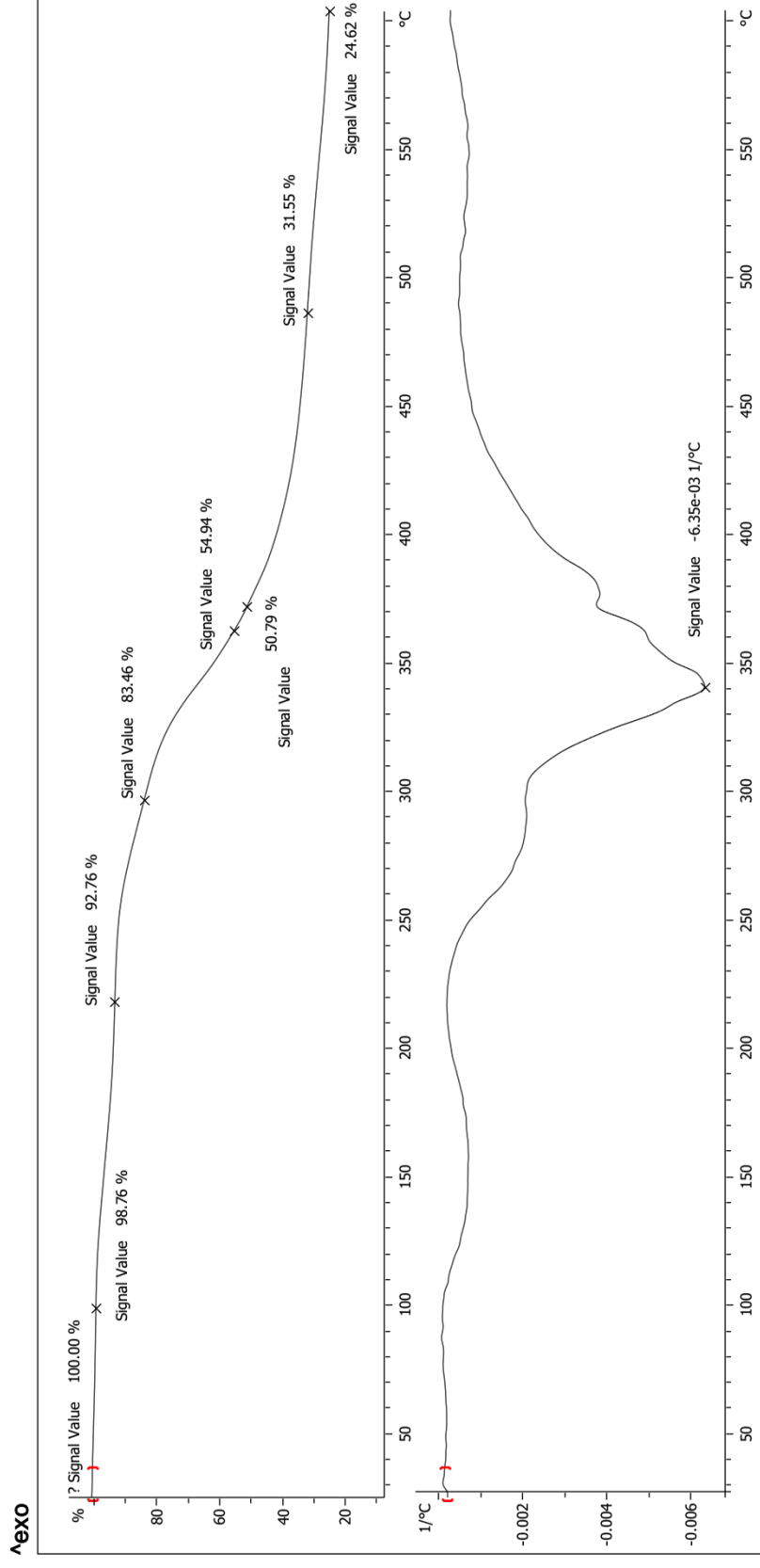
8.683
7.889
7.878
7.970
7.960
7.912
7.904
7.893
7.395
7.374
7.129
7.102



۵



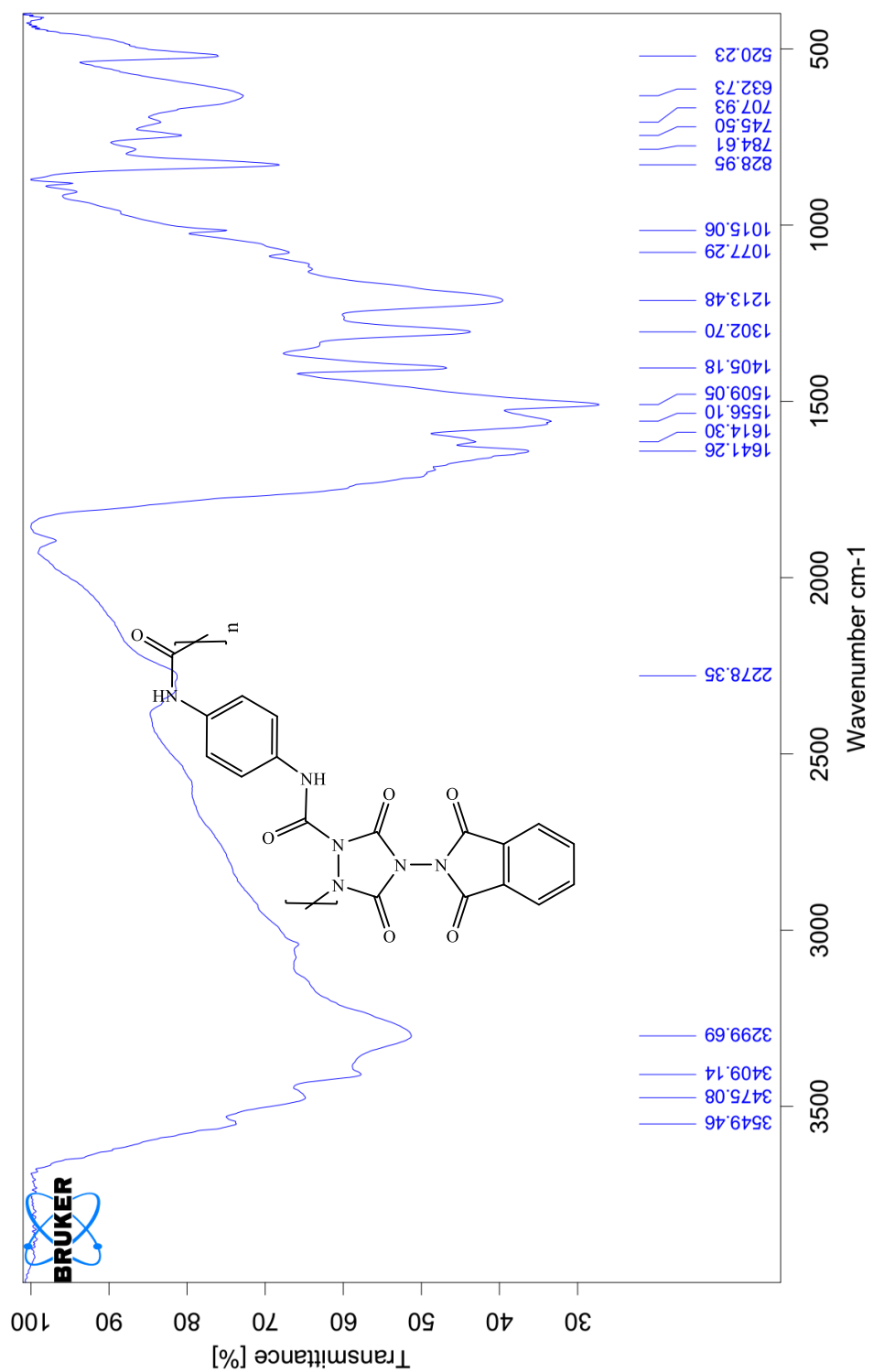
شکل ۵-۵ : ¹H-NMR پلیمر شماره (۳۵)



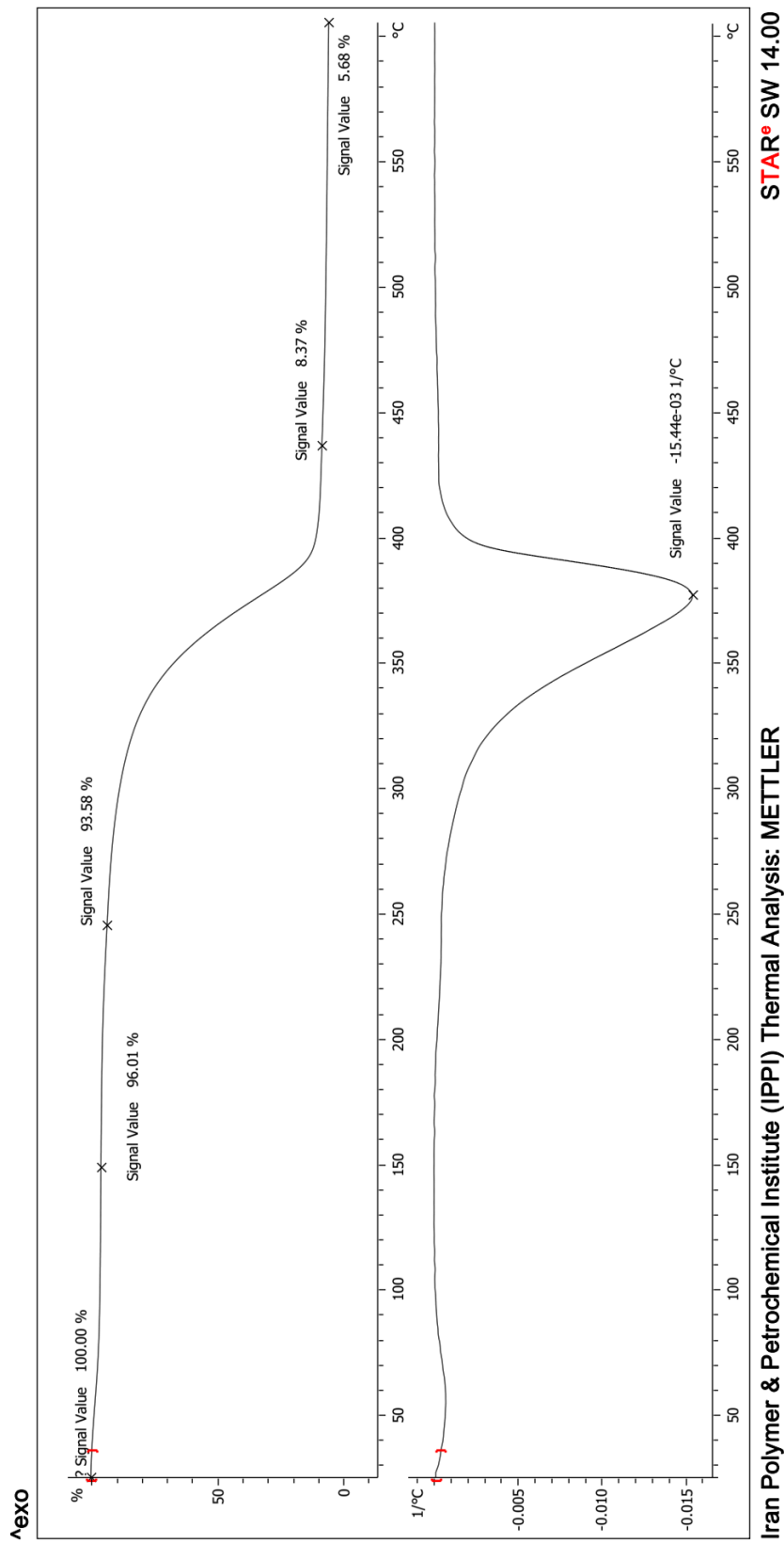
Iran Polymer & Petrochemical Institute (IPPI) Thermal Analysis: METTLER

STAR® SW 14.00

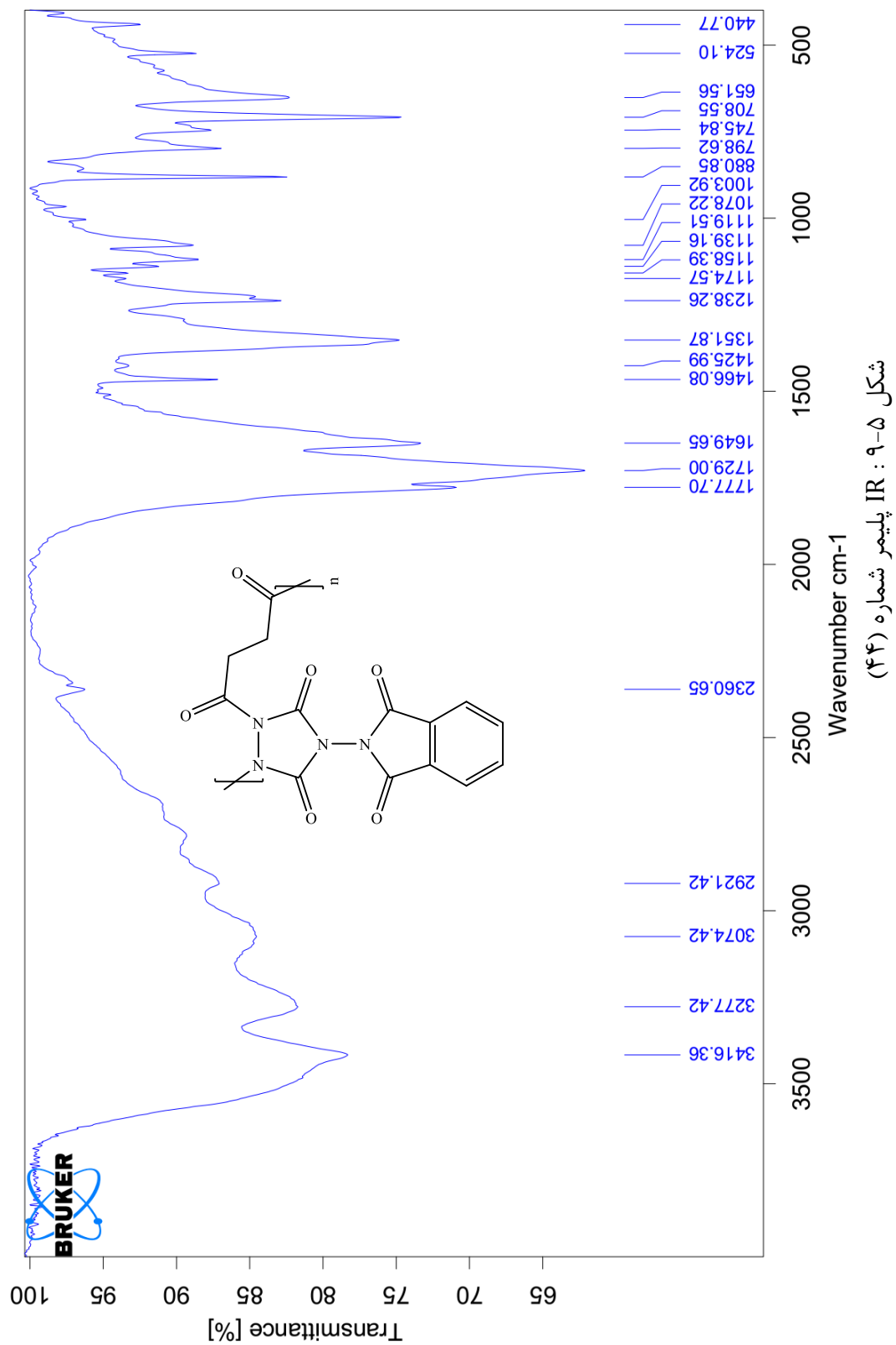
شکل ۵-۶ : آنالیز حرارتی پلیمر شماره (۳۵)



شکل ۷-۵ IR پلیمر شماره (۳۶)



شکل ۸-۵ : آنالیز حرارتی پلیمر شماره (۳۶)





Current Data Parameters
NAME Shahroud
EXPNO 2066
PROCNO 1

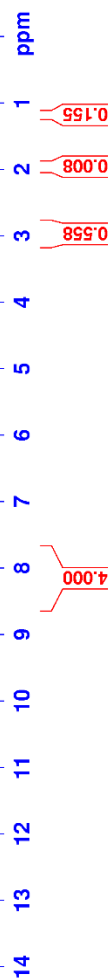
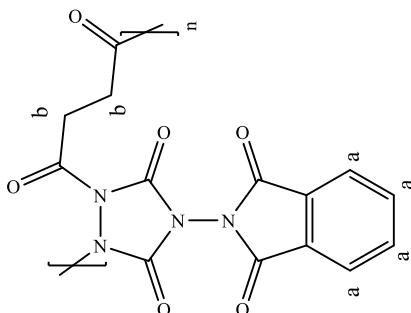
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20170606
Time 17.40
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 128
DS 2
SWH 6009.615 Hz
FIDRES 0.091609 Hz
AQ 5.452592 sec
RG 181.36
DW 83.200 usec
DE 6.300 usec
TE 298.2 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1 300.8118576 MHz
NUC1 ¹H
P1 15.00 usec
PLW1 6.40000010 W

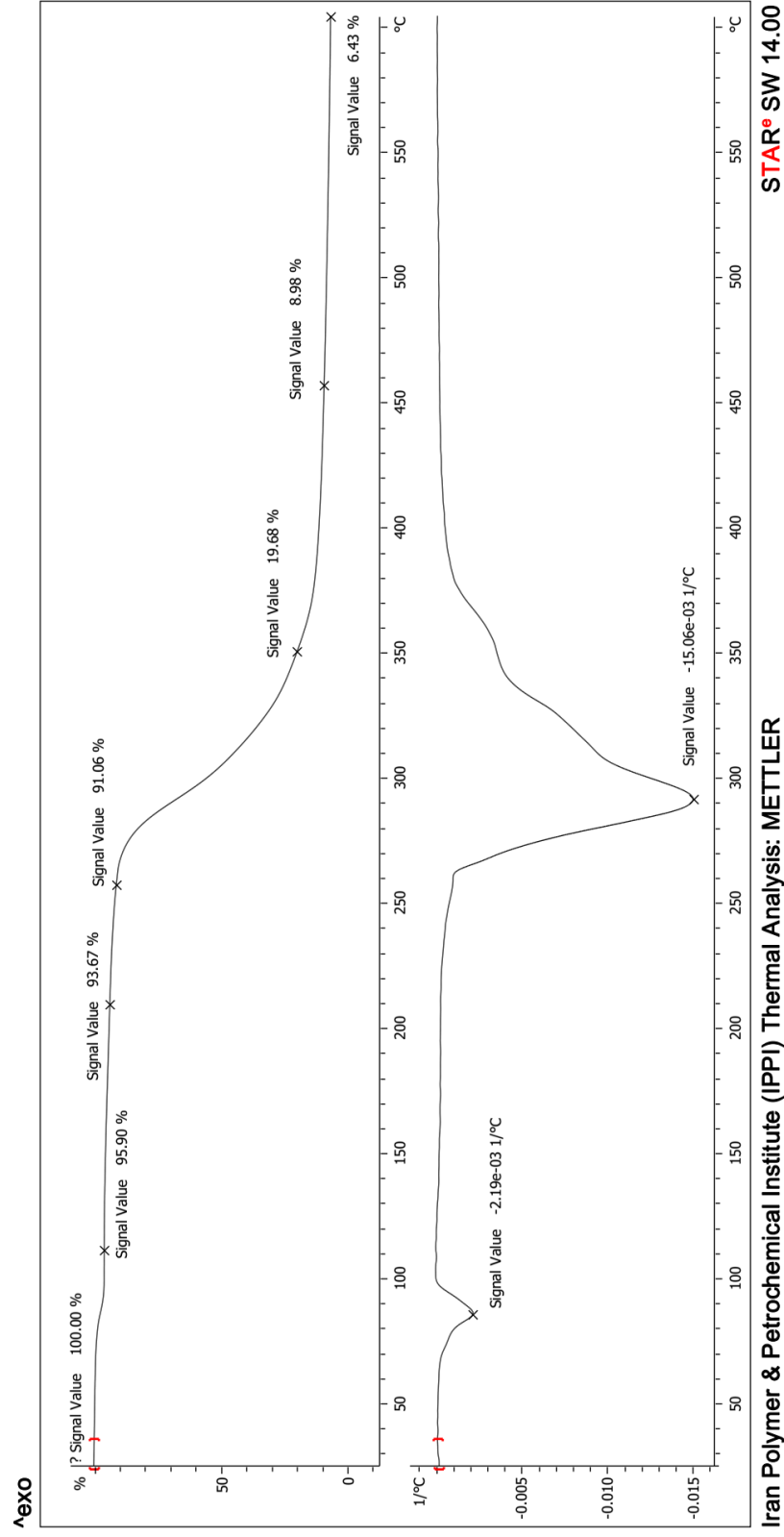
F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.8100000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

3.420
3.396
3.143
3.120
3.096
2.525

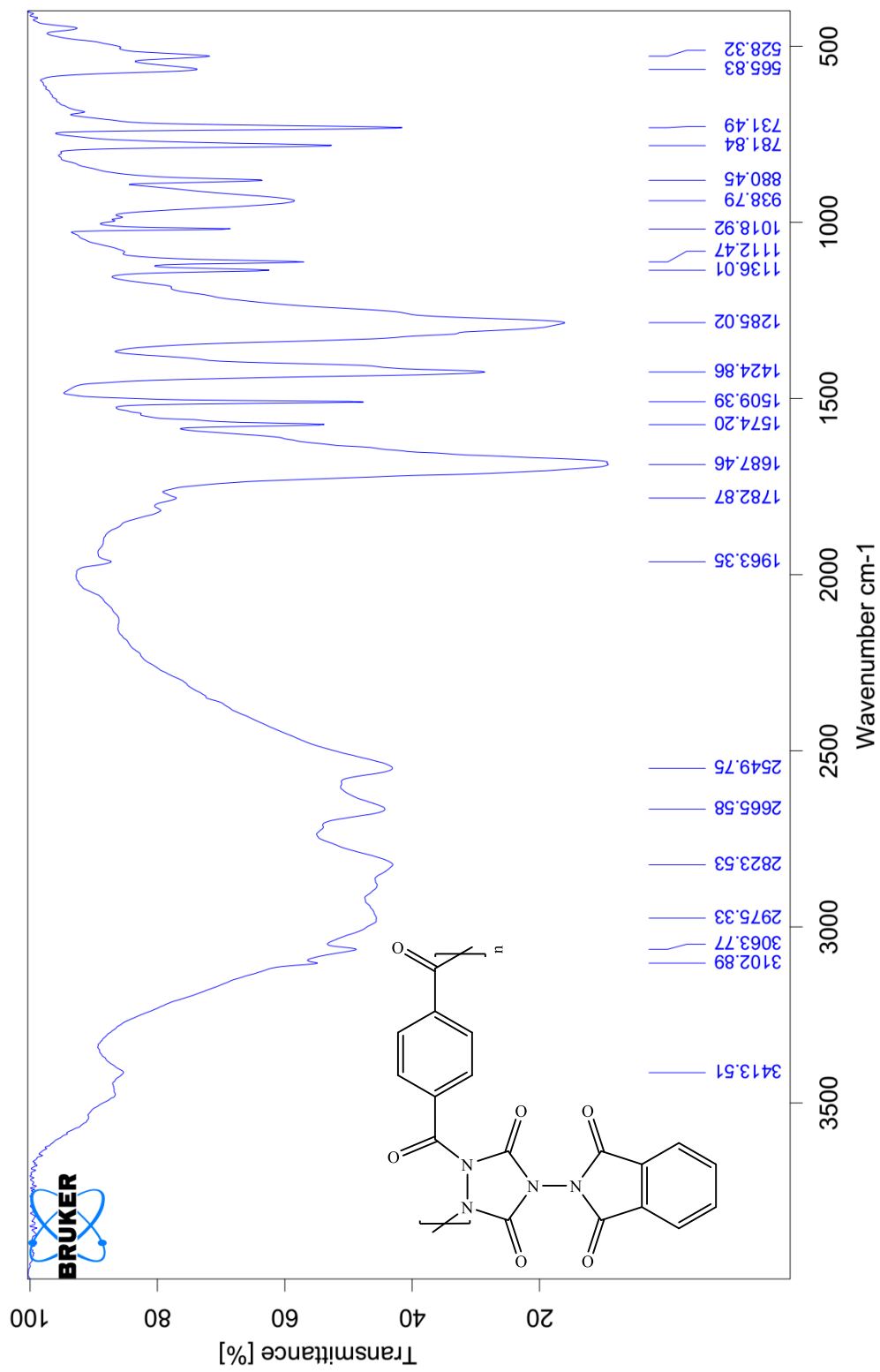
8.110
8.102
8.062



شکل ۵-۱۰: ¹H-NMR پلیمر شماره (۴۴)



شکل ۵-۱۱ : آنالیز حرارتی پلیمر شماره (۴۴)



شکل ۵-۱۲ : IR پلیمر شماره (۴۵)



Current Data Parameters
NAME: Shahroud
EXPNO: 2063
PROCNO: 1

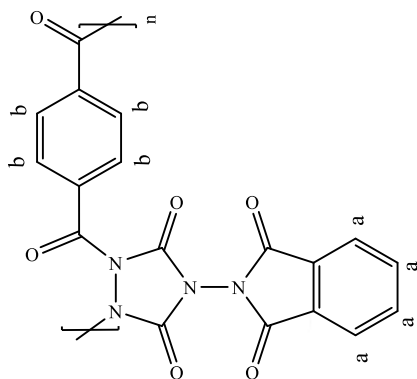
F2 - Acquisition Parameters
Date_: 20170606
Time: 17.22
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm PABBO BB
PULPROG: zg30
TD: 65536
SOLVENT: DMSO
NS: 304
DS: 2
SRR: 6009.615 Hz
FIDRES: 0.091699 Hz
AQ: 5.4525952 sec
RG: 89.13
DW: 83.200 usec
DE: 6.50 usec
TE: 299.0 K
D1: 1.00000000 sec
TD0: 1

CHANNEL f1
SFO1: 300.8118576 MHz
NUC1: 1H
P1: 15.00 usec
PLA1: 6.40000010 W

F2 - Processing parameters
SI: 65536
SF: 300.8100019 MHz
WDW: EM
SSB: 0
LB: 0.30 Hz
GB: 0
PC: 1.00

a, b

8.133
8.125
8.114
8.106
8.095
8.065
8.052
8.022
8.005
7.992
7.972
7.963
7.912
7.893

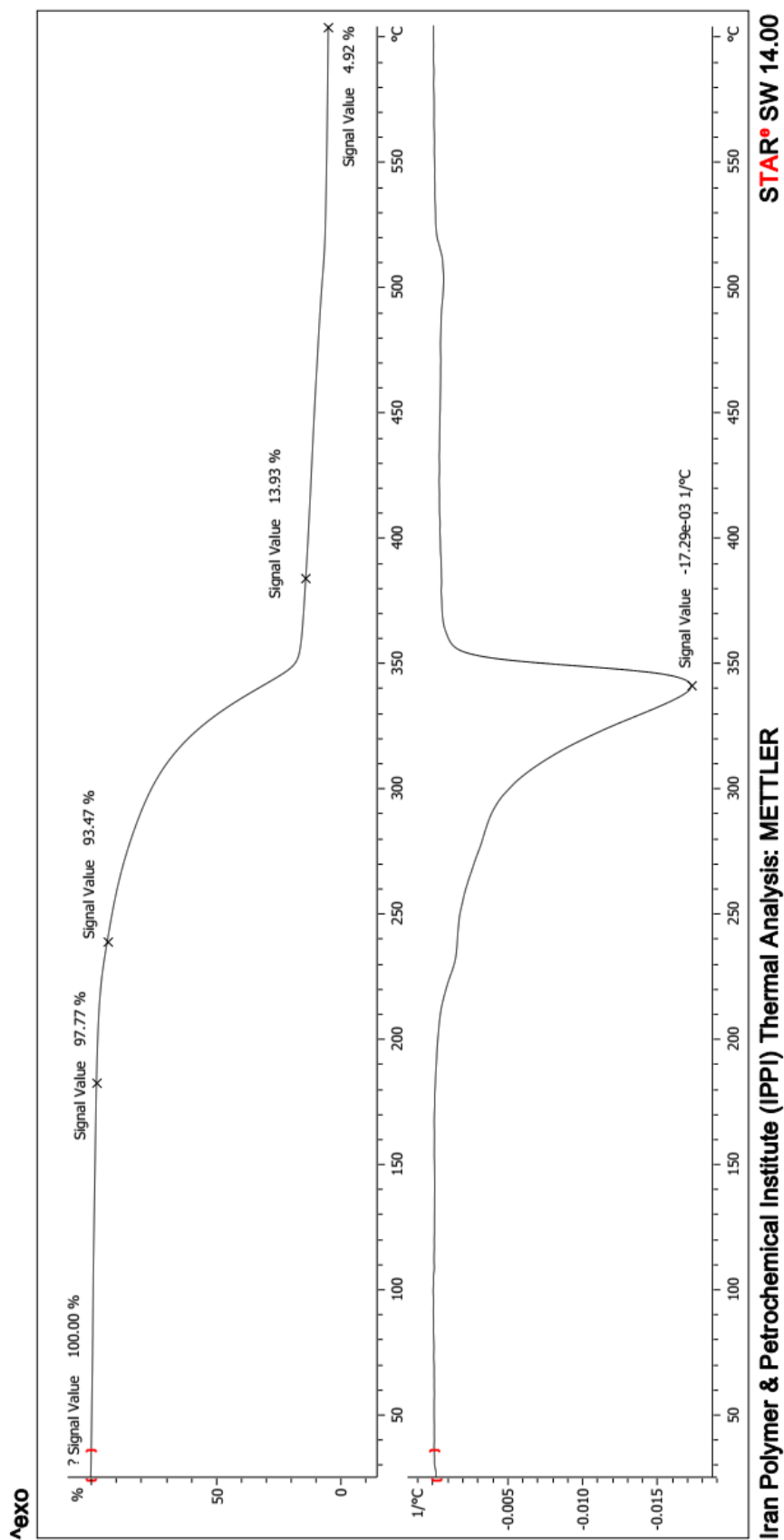


2.516

15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 ppm

12.556
1.000

شکل ۵-۱۳: $^1\text{H-NMR}$ پلیمر شماره (۴۵)



شکل ۵-۱۴ : آنالیز حرارتی پلیمر شماره (۴۵)

Abstract

4-(Phthalimido-N-yl)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione was synthesized by the reaction of 4-amino-1,2,4-triazolidine-3,5-dione with phthalic anhydride in the presence of tetrabutylammonium bromide. The obtained urazole was polymerized with two diisocyanates: 4,4'-Methylenebis(phenyl isocyanate) (MDI) and 1,4-phenylene diisocyanate (*p*-PDI). The resultant polyurease were characterized by IR, ¹HNMR spectroscopy, viscometry, thermal gravimetric analysis (TGA/DTG) and elemental analysis. Also, 4-(Phthalimido-N-yl)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione was polymerized with two diacyl chlorides: succinyl chloride and terphthaloyl chloride. The resultant polyamides were characterized by IR, ¹HNMR spectroscopy, viscometry, thermal gravimetric analysis (TGA/DTG) and elemental analysis.

Keyword: Tetrabutylammonium bromide - Diisocyanate - Polyurea - Polyamide - Viscometry.



Shahrood University of Technology
Faculty of Chemistry
M. Sc. Thesis in Organic Chemistry

Synthesis of new Polyureas and Polyamides based on
4-(phthalimido-*N*-yl)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione

By:
F. Mofidian

Supervisor:
Dr. H. Nasr-Isfahani

Advisor:
Dr. A. Keivanloo

September 2017