

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقدیم به

پدر و مادر مهربانم که همواره بزرگترین مشوق و راهنمای من بوده‌اند و

استاد بزرگوارم که با سعه صدر، سخاوتمندانه و بی دریغ در تمام مراحل انجام این

رساله یاریم نموده است.

سپاس

خدایا ! نه شناخت تو را توان نه ثناء تو را زبان، نه دریای جلال و کبریا تو را کران، پس تو را مدح و ثنا چون توان، تو را که داند که تو را تو دانی تو، تو را نداند کس، تو را تو دانی و بس. الهی! ترا به چه چیز جویم که تویی و بس، نه در پیش من چیز و نه ورای تو کس. الهی! آنرا که تو خواهی آب در جوی روان است و آنرا که تو نخواهی چه درمان است.

تشکر و قدردانی

از زحمات استاد بزرگوارم آقای دکتر نصر اصفهانی که با سعه صدر و تأمل بسیار مرا در انجام این پژوهش راهنمایی و مساعدت نمودند کمال تشکر را دارم. همچنین از آقای دکتر باخرد که زحمت مشاوره این پایان نامه را بر عهده داشتند سپاسگزارم.

از اساتید ارجمند آقای دکتر کیوانلو و آقای دکتر گودرزی که زحمت داوری و بازخوانی پایان نامه اینجانب را بر عهده داشتند کمال تشکر را دارم.

از کارشناسان محترم آزمایشگاه، آموزش دانشکده شیمی، که در این مدت دلسوزانه مرا یاری کردند بینهایت سپاسگزارم و توفیق روز افزون را برای این عزیزان از درگاه خداوند منان خواستارم. و در نهایت از تمام دوستان گرامی که مرا در انجام این رساله یاری نمودند صمیمانه تشکر می‌نمایم.

چکیده

از واکنش ۴-یدو بنزوئیک اسید به عنوان ماده اولیه با تیونیل کلراید، ۴-یدو بنزوئیل کلراید تولید شد. این ترکیب در استون و آب با سدیم آزاید وارد واکنش گردید، ۴-یدو بنزوئیل آزاید بدست آمد. ۴-یدو بنزوئیل آزاید حاصل، در واکنش با اتیل هیدرازین کریوکسیلات (اتیل کربازات)، محصول ۱-اتوکسی کربونیل-۴-۴-یدوفنیل (سمی کاربازید) را تولید کرد.

سمی کاربازید حاصله با پتاسیم هیدروکسید خنثی گردید، محصول ۴-۴-یدوفنیل (۱،۲،۴-تری-آزولیدین-۵،۳-دی اون حاصل شد. ساختار ترکیب سنتز شده به وسیله طیف سنجی مادون قرمز، رزونانس مغناطیسی هسته‌ای و آنالیز عنصری تأیید گردید.

ترکیب ۴-۴-یدوفنیل (یورازول با n-بوتیل ایزوسیانات واکنش داده شد و از محصول آن به عنوان مدل، برای واکنشهای پلیمر شدن استفاده گردید.

۴-۴-یدوفنیل (یورازول با فنیل ایزوسیانات واکنش داده شد و از محصول آن به عنوان مدل، برای واکنشهای پلیمر شدن استفاده گردید. ساختار مدل‌های سنتز شده به وسیله طیف سنجی مادون قرمز و داده‌های حاصل از آزمایشات آنالیز عنصری و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای تأیید گردید.

۴-۴-یدوفنیل (۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون. با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، دی فنیل متان-۴،۴-دی ایزوسیانات و تولیلن دی ایزوسیانات در حلال DMF پلیمره شده، پلی اوره‌های جدید با گرانی $0.14-0.1 \text{ dLg}^{-1}$ به دست آمد. ساختار پلیمرهای سنتز شده به وسیله طیف سنجی مادون قرمز و داده‌های حاصل از آزمایشات آنالیز عنصری تأیید گردید.

۴-۴-یدوفنیل (یورازول و ۴-فنیل یورازول با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، دی فنیل متان-۴،۴-دی ایزوسیانات و تولیلن دی ایزوسیانات در حلال DMF واکنش داده شد. ، کوپلی اوره‌های جدید با گرانی

$0.1-0.24 \text{ dLg}^{-1}$ به دست آمد. ساختار کوپلیمرهای سنتز شده به وسیله طیف سنجی مادون قرمز و داده‌های حاصل از آزمایشات آنالیز عنصری تأیید گردید.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب	ب
چکیده	د
فصل اول: مقدمه	
۱-۱- پلیمرهای عامل‌دار	۲
۱-۱-۱- پلیمرهای حاوی گروه‌های فنوکسید و هیدروکسید	۲
۲-۱-۱- پلیمرهای حاوی گروه عاملی هالوژن	۳
۳-۱-۱- پلیمرهای حاوی گروه عاملی اکستان	۹
۲-۱- واکنش‌های ترکیبات آروماتیک هالوژن‌دار	۱۰
۱-۲-۱- واکنش سوناگوشیرا	۱۰
۲-۲-۱- واکنش هک	۱۳
۳-۲-۱- جفت شدن کومادو کوری	۱۵
۴-۲-۱- جفت شدن یاماموتو	۱۸
۵-۲-۱- جفت شدن استیل	۲۱
۶-۲-۱- واکنش سوزوکی-میاورا	۲۴
۷-۲-۱- جفت شدن اولمن	۲۷
۸-۲-۱- واکنش نگیشی	۳۳
۳-۱- یورازول‌ها	۳۵
۴-۱- واکنش تری آزولین دی‌اوناها	۳۶

۱-۴-۱-واکنش دیلز آلدِر ۳۶

۱-۴-۲-واکنش ان ۳۹

فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

۱-۲-تهیه ۴-یدوبنزوییل کلرید (۱۶۹) ۴۲

۲-۲-تهیه ۴-یدوبنزوییل آزید (۱۷۱) ۴۲

۲-۳-تهیه ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-یدوفنیل) سمی کاربازید (۱۷۲) ۴۳

۲-۴-تهیه ۴-(۴-یدوفنیل) یورازول (۱۷۳) ۴۴

۲-۵-تهیه ۲،۱-بیس (n-بوتیل آمیدو کربونیل) -۴-(۴-یدو فنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین

-۳،۵-دی اون (۱۷۴) ۴۵

۲-۶-تهیه ۲،۱-بیس (فنیل آمیدو کربونیل)-۴-(۴-یدو فنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین

-۳،۵-دی اون (۱۷۶) ۴۶

۲-۷-پلیمر شدن ۴-(۴-یدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون با هگزامتیلن

دی ایزوسیانات: تهیه هموپلیمر (۱۷۸) ۴۷

۲-۸-پلیمر شدن ۴-(۴-یدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون با دی فنیل متان

-۴،۴-دی ایزوسیانات تهیه هموپلیمر (۱۷۹) ۴۹

۲-۹-پلیمر شدن ۴-(۴-یدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون با تولیلن

دی ایزوسیانات: تهیه هموپلیمر (۱۸۰) ۵۰

۲-۱۰-کوپلیمر شدن ۴-فنیل یورازول و ۴-(۴-یدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین

-۵،۳-دی اون (۱۷۳) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات: تهیه کوپلیمر (۱۸۲) ۵۱

۲-۱۱-کوپلیمر شدن ۴-فنیل یورازول و ۴-(۴-یدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین

-۵،۳-دی اون (۱۷۳) با دی فنیل متان-۴،۴-دی ایزوسیانات: تهیه کوپلیمر (۱۸۴) ۵۳

۲-۱۲-کوپلیمر شدن ۴-فنیل یورازول و ۴-(۴-یدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین

-۵،۳-دی اون (۱۷۳) با تولیلن دی ایزوسیانات: تهیه کوپلیمر (۱۸۵) ۵۴

۵۵.....	۱۳-۲- نتیجه گیری
۵۵.....	۱۴-۲- آینده نگری
۵۷.....	طیفها
	فصل سوم: بخش تجربی
۸۰.....	۱-۳- دستگاهها
۸۰.....	۲-۳- مواد اولیه
۸۱.....	۳-۳- تهیه ۴-یدوبنزوییل کلرید (۱۶۹)
۸۱.....	۳-۴- تهیه ۴-یدوبنزوییل آزید (۱۷۱)
۸۲.....	۳-۵- تهیه ۱-اتوکسی کربونیل-۴- (۴-یدوفنیل) سمی کاربازید (۱۷۲)
۸۳.....	۳-۶- تهیه ۴- (۴-یدوفنیل) یورازول (۱۷۳)
	۳-۷- تهیه ۱،۲-بیس (n-بوتیل آمیدو کربونیل) -۴- (۴-یدو فنیل)-
۸۴.....	۴-۱،۲-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۱۷۴)
	۳-۸- تهیه ۱،۲-بیس (فنیل آمیدو کربونیل) -۴- (۴-یدو فنیل)- ۴-۱،۲-تری آزولیدین
۸۵.....	-۳،۵-دی اون (۱۷۶)
	۳-۹- پلیمر شدن ۴- (۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون با هگزامتیلن
۸۶.....	دی ایزوسیانات: تهیه هموپلیمر (۱۷۸)
	۳-۱۰- پلیمر شدن ۴- (۴-یدوفنیل)- ۴،۲،۱-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون با دی فنیل متان
۸۷.....	-۴،۴-دی ایزوسیانات تهیه هوموپلیمر (۱۷۹)
	۳-۱۱- پلیمر شدن ۴- (۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون با تولیلن
۸۸.....	دی ایزوسیانات: تهیه هموپلیمر (۱۸۰)
	۳-۱۲- کوپلیمر شدن ۴-فنیل یورازول و ۴- (۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین
۸۹.....	-۳،۵-دی اون (۱۷۳) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات: تهیه کوپلیمر (۱۸۲)
	۳-۱۳- کوپلیمر شدن ۴-فنیل یورازول و ۴- (۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین
۹۰.....	-۳،۵-دی اون (۱۷۳) با دی فنیل متان-۴،۴-دی ایزوسیانات: تهیه کوپلیمر (۱۸۴)

- ۳-۱۴- کوپلیمر شدن ۴-فنیل یورازول و ۴-(۴-یدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین
-۵،۳-دی اون (۱۷۳) با تولیلن دی ایزوسیانات: تهیه کوپلیمر (۱۸۵) ۹۱
- مراجع ۹۵

فصل اول

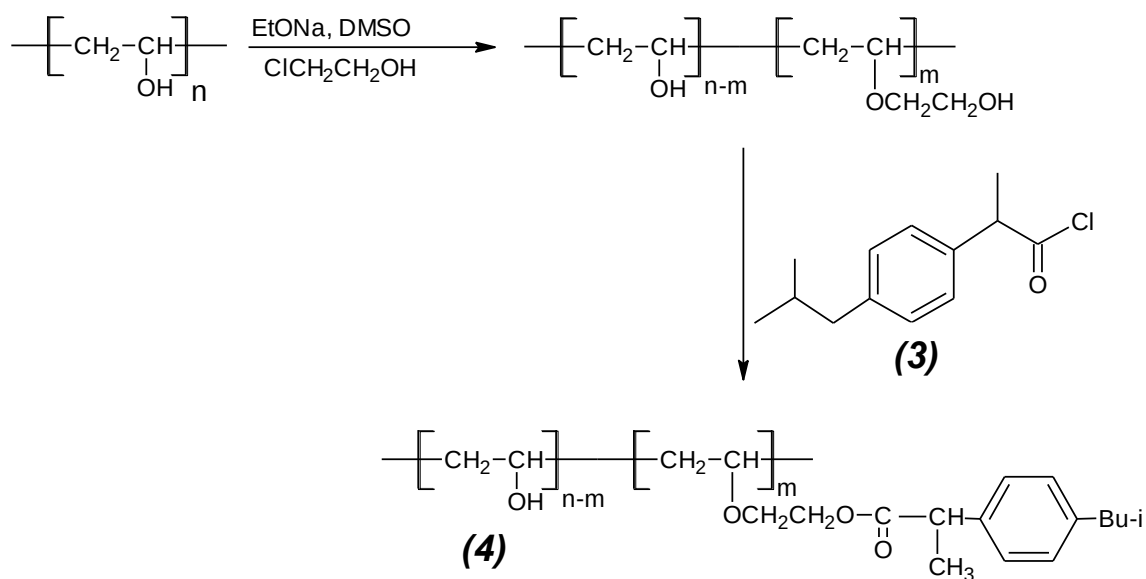
مقدمه

1-1- پلیمرهای عامل دار

پلیمرهای عامل دار پلیمرهایی هستند که دارای یک یا دو گروه قابل جابجا شدن در واحد تکرار شونده خود می باشند و قادرند با ترکیبات عامل دار دیگر وارد واکنش گردیده پلیمرهای جدیدی را سنتز کنند. مثال های متنوعی از پلیمرهای عامل دار در این قسمت توضیح داده شده است.

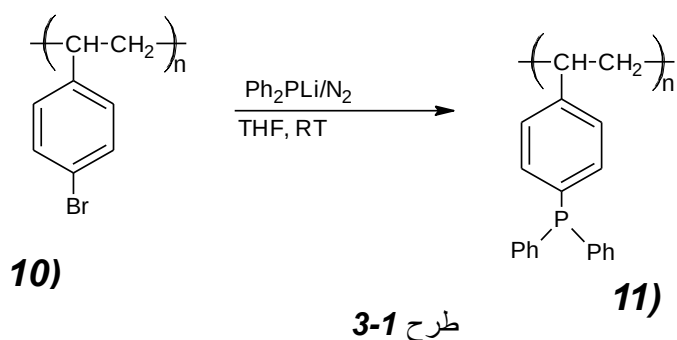
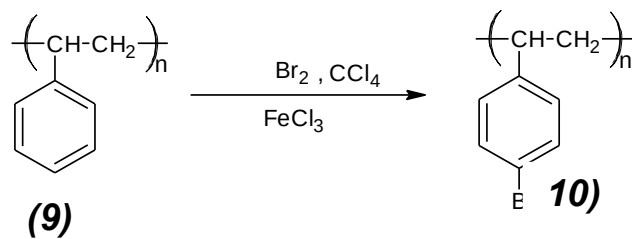
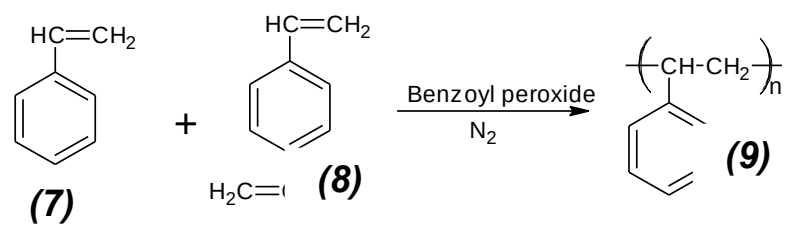
1-1-1- پلیمرهای حاوی گروه هیدروکسی و فنوکسید

پلی وینیل الکل (1) با ترکیبات دو عاملی مانند کلرو اتانول واکنش داده و یکی از گروه های عاملی به پلی وینیل الکل چسبیده، پلی (هیدروکسی اتیل وینیل) (2) سنتز شده، توسط گروه عاملی هیدروکسی خود با گروه عاملی دارو ایبوبروفن (3) طبق طرح 1-1 واکنش می دهد [1].

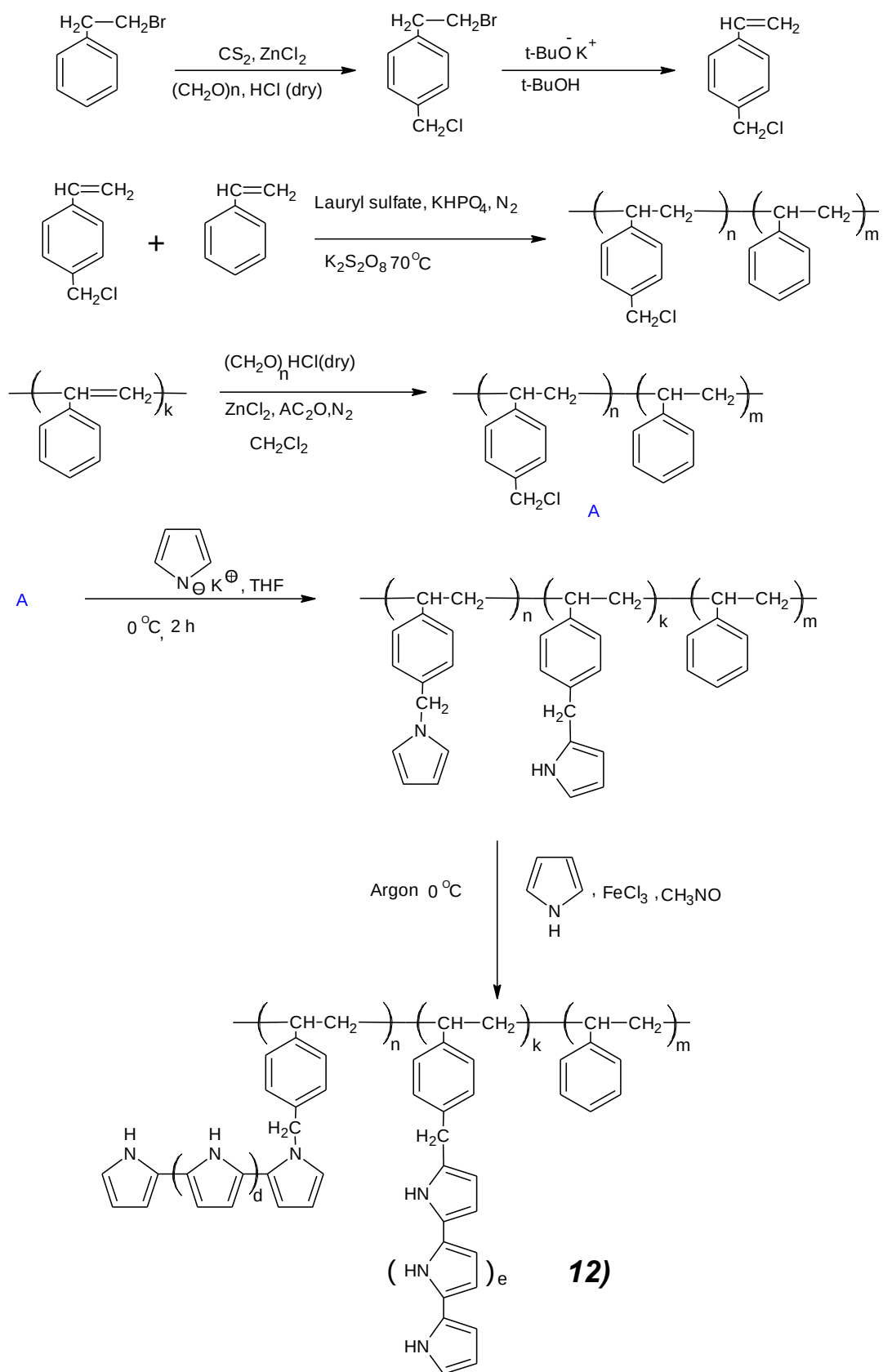


طرح 1-1

پلی وینیل الکل (1) از طریق گروه عاملی هیدروکسی خود با سالیسیل آلدهید وارد واکنش گردیده و حلقه شش عضوی استال را تشکیل می‌دهد (5) گروه عاملی هیدروکسی فنولی از سالیسیلک آلدهید، می‌تواند با گروه آسید کلراید (3) وارد واکنش گردیده و ترکیب استری (6) طرح 2-1 را تولید نماید [1].

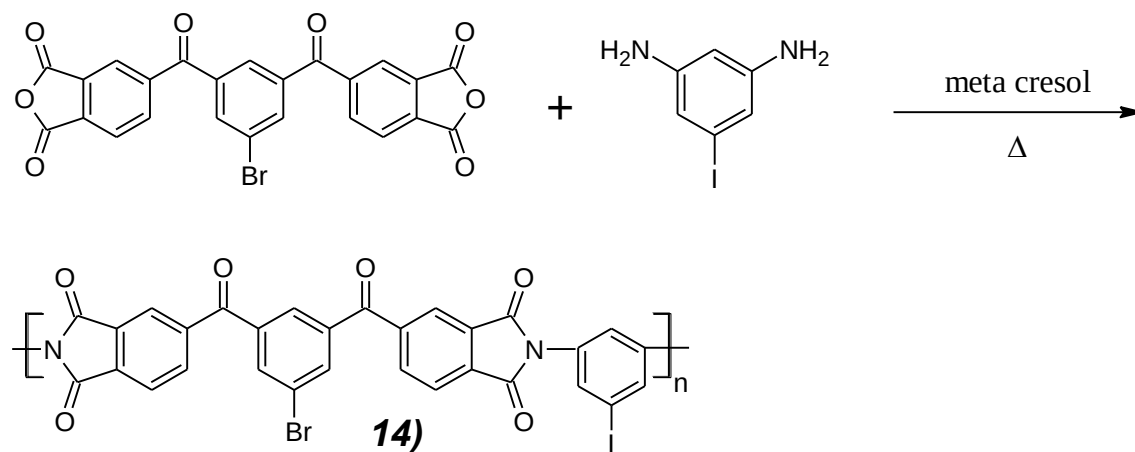
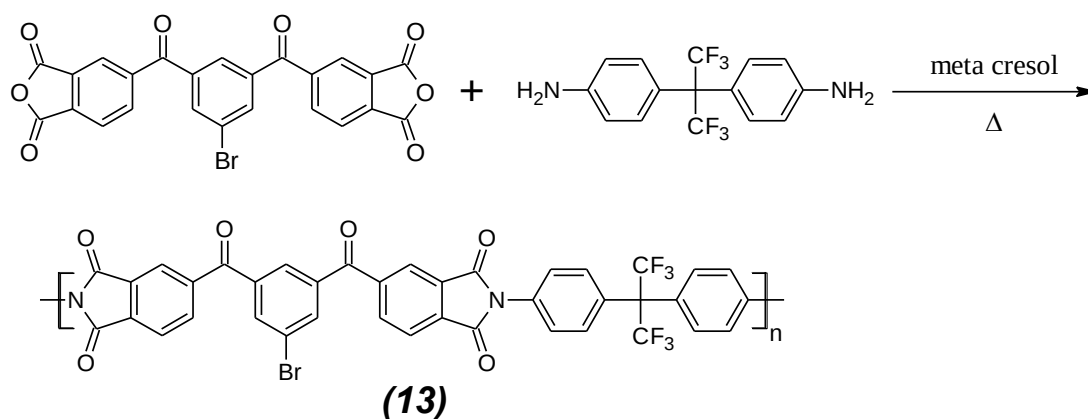


یکی دیگر از فواید پلیمرهای عامل‌دار تهیه کوپلیمرهای پیوندی¹ می‌باشد. به عنوان مثال گرفت پلی پیرول‌ها (12) توسط پلیمرهای عامل‌دار طبق طرح 4-1 سنتز گردیدند [3].



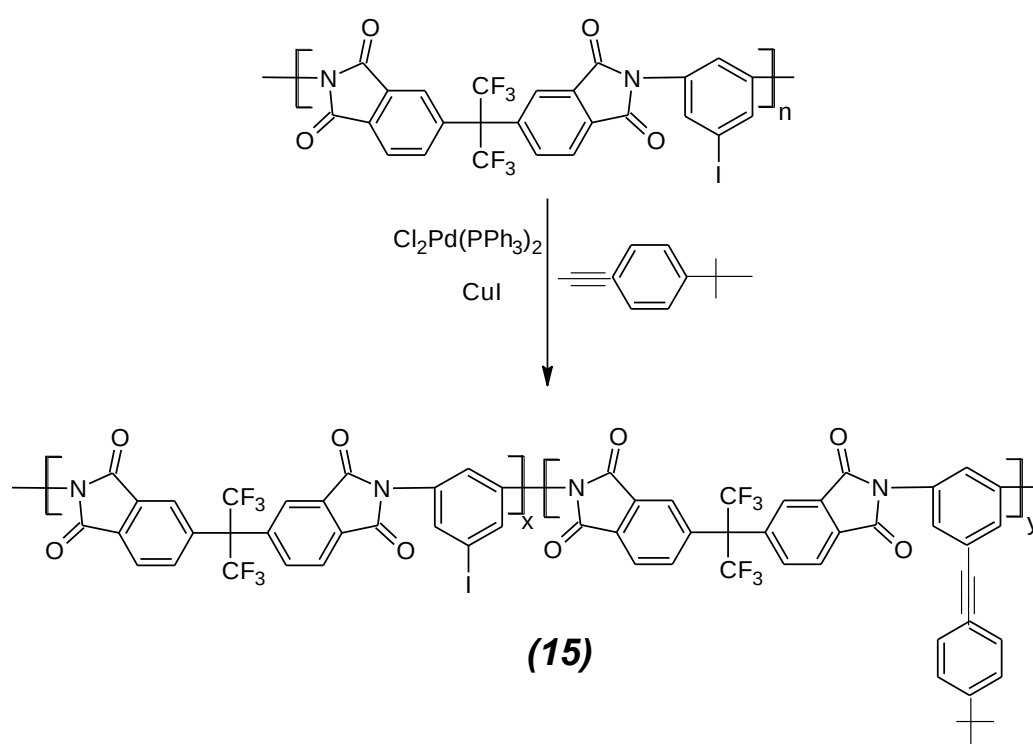
طرح 4-1

پلی‌ایمیدهایی سنتز شده است که دارای اتم هالوژن در واحد تکرار شوند. اتم‌های هالوژن در این پلیمرها نه تنها سبب ایجاد خاصیت دیر اشتعالی می‌شوند؛ بلکه می‌توان گروه‌های عاملی جدیدی را به جای اتم‌های هالوژن جایگزین کرد [5] طرح (5-1).



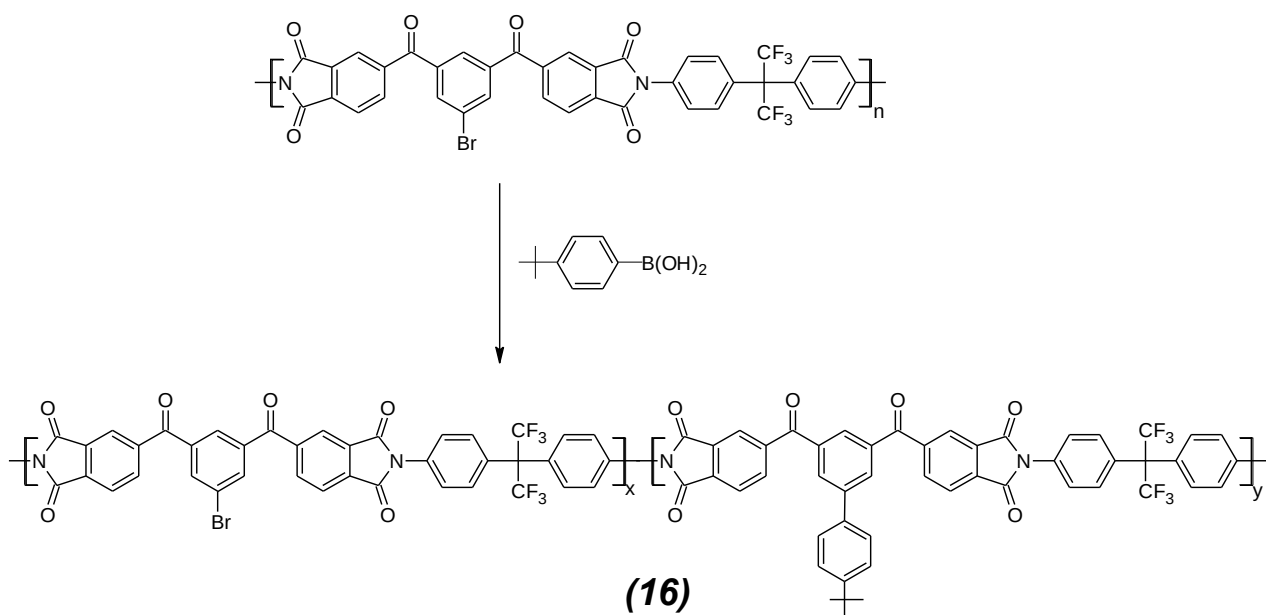
طرح 5-1

پلیمرهای آروماتیکی که حاوی یک یا دو گروه قابل تعویض در واحد تکرار شونده خود هستند سنتز گردیده است که قادر هستند با واکنش هک، به کمک آلکن‌ها، با ترکیبات برنیک در واکنش جفت شدن سوزوکی و یا ترکیبات اتینیل در واکنش سونوگاشیرا شرکت نموده و پلیمرهای جدید دیگری را سنتز نمایند [4]. به عنوان مثال پلی ایمید زیر با ترشیو بوتیل فنیل استیلن وارد واکنش شده و از طریق جفت شدن سونوگاشیرا با کاتالیزور پالادیم، طبق طرح 7-1 پلی ایمید جدیدی سنتز گردیده است (طرح 6-1). [5].



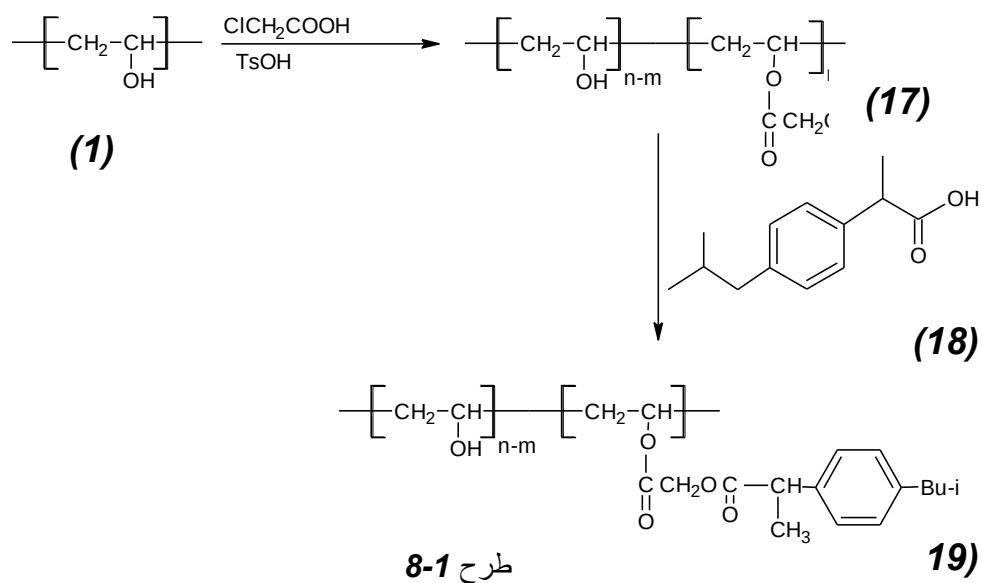
طرح 6-1

پلی ایمید عامل‌دار با 4-ترشیو بوتیل فنیل بورانیک اسید در حضور پالادیم صفر وارد واکنش شده و پلی ایمید طرح 7-1 را تشکیل داده است [6].



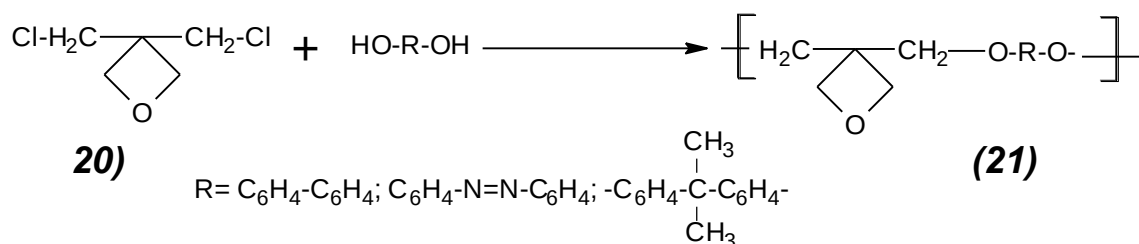
طرح 7-1

پلی وینیل الکل با ترکیبات دو عاملی همانند کلرو استیک اسید وارد واکنش شده، یکی از گروه‌های عاملی به پلی وینیل الکل **(1)** چسبیده و گروه عاملی دیگر آن با گروه عاملی داروی ایوبروفن **(18)** طبق طرح 8-1 وارد واکنش می‌شود **[1]**.



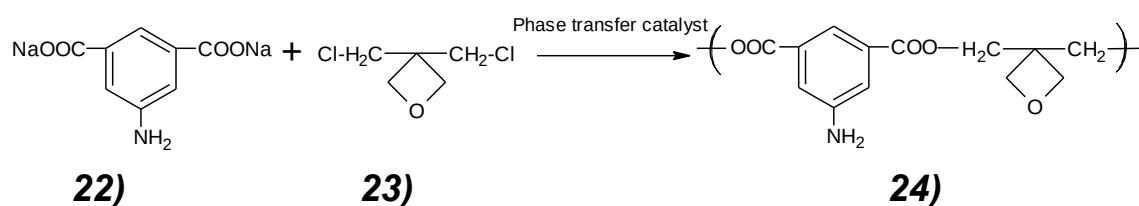
3-1-1- پلیمرهای حاوی گروه عاملی اکستان

مقاومت گرمایی پلی اترها و کوپلی اترهای حاوی حلقه‌های اکستان طرح 9-1 در زنجیره اصلی به اثبات رسیده است. همچنین حلقه اکستان به عنوان گروه عاملی می‌تواند با گروه‌های عاملی دیگر واکنش داده و پلیمرهای جدید دیگری به این روش تولید نماید [7].



طرح 9-1

پلی استرها بر پایه 5- آمینو سدیم ایزوفتالات (22) و 3،3-بیس (کلرو متیل) اکستان (23) توسط کاتالیست انتقال فاز طبق طرح 10-1 تهیه و پلیمرهای کریستال-مایع سنتز گریده‌اند. در دمای بالاتر از نقطه ذوب پلیمر، گروه‌های آویزان NH_2 ، قادر هستند که در پیوند هیدروژنی شرکت کرده و با گروه اکستان واکنش داده و پلیمری با اتصالات عرضی را تولید نماید. [8].



طرح 10-1

2-1- واکنش‌های ترکیبات آروماتیک هالوژن‌دار

1-2-1- واکنش سونوگاشیرا²

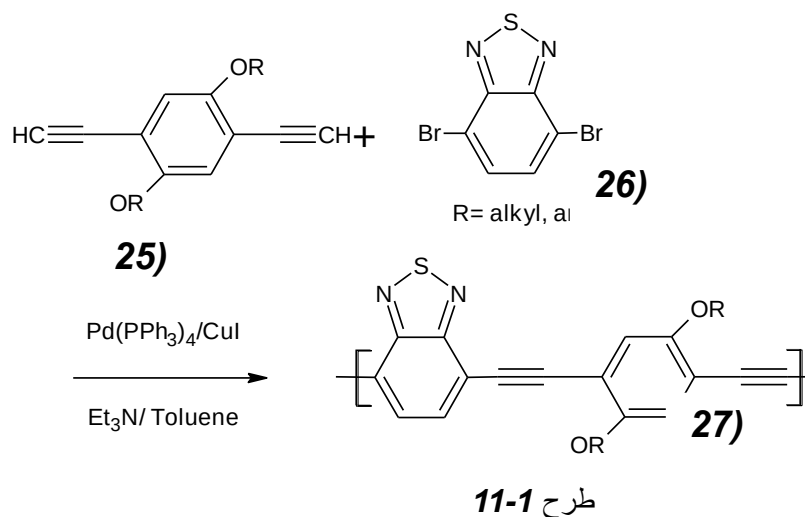
ترکیبات آروماتیک یه دار از جمله مهمترین واکنشگرها برای تهیه ترکیبات آلی-فلزی و حد واسطه‌های مناسبی برای سنتز ترکیبات دارویی و حیاتی هستند. این‌گونه ترکیبات در واکنش‌های جفت شدن با کاتالیزور، همانند واکنش‌های هک³، استیل⁴، نگیشی⁵ و در تشکیل پیوندهای کربن-کربن و کربن-نیتروژن به کار می‌روند [9، 10]. پلیمرهای رسانا و هالوآروماتیک به علت قابلیت رسانایی، فیزیک نوری، سیستم مزدوج و گروه عاملی، مورد توجه بسیاری از دانشمندان قرار گرفته و پلیمرهای متعددی سنتز گردیده است.

واکنش سونوگاشیرا شامل واکنش جفت شدن آلکین‌های انتهایی با آریل و وینیل هالید ها در حضور پالادیم می‌باشد که یکی از گسترده‌ترین روش‌ها برای تشکیل پیوند کربن-کربن است.

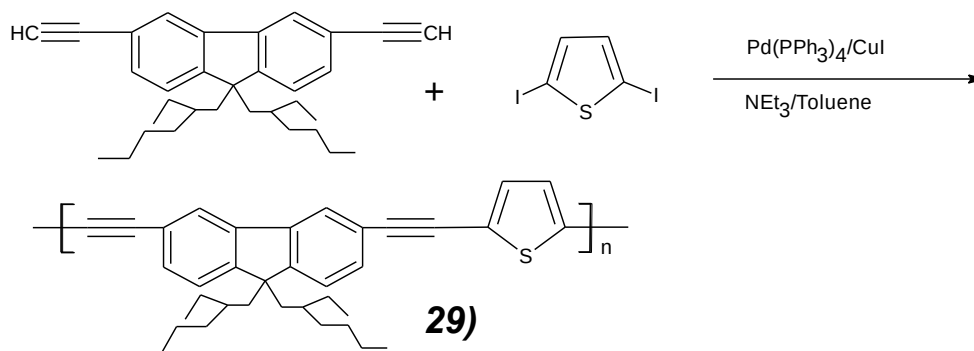
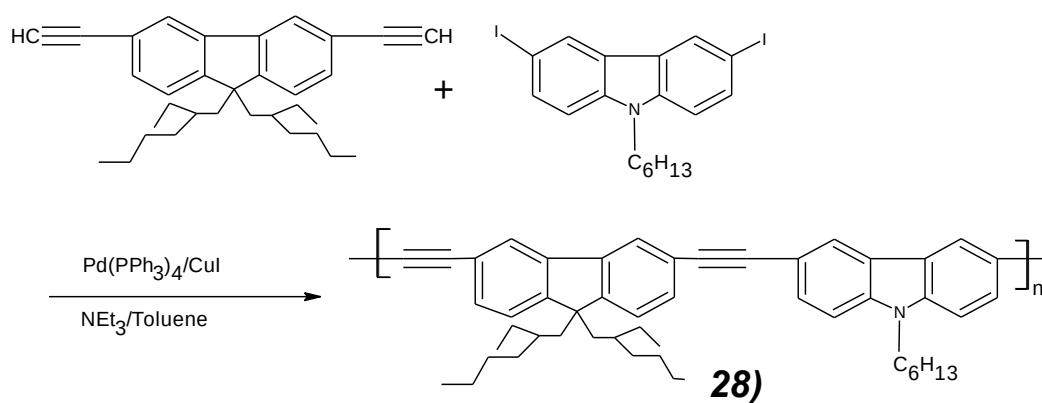
این نوع واکنش‌ها پایه و اساس تشکیل آریل آلکین‌هایی می‌باشند که حد واسطه ترکیبات دارویی و مواد آلی جدید هستند.

برای تشکیل این‌گونه محصولات یک سیستم کاتالیستی مورد توجه قرار گرفته و از حلال‌های آلی مانند بنزن، تولوئن، دی متیل فرم‌امید و دی‌اکسان استفاده می‌گردد. این واکنش‌ها به بازهایی از قبیل دی‌اتیل‌آمین، تری‌اتیل‌آمین و دی‌ایزوپروپیل‌اتیل‌آمین نیاز دارند. کاتالیست‌های مورد استفاده $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ، همراه با یدید مس (I) می‌باشد [11]. معمولاً در این قبیل واکنش‌ها از وینیل‌هالیدها، آریل یدیدها و آریل برمیدها استفاده می‌شود. نمونه‌ای از پلیمر پلی آریلن اتینیلن (25)، به روش طرح 1-11 سنتز گردید [12].

1-Sonogashira
2-Heck
3-Stille
4-Negishi

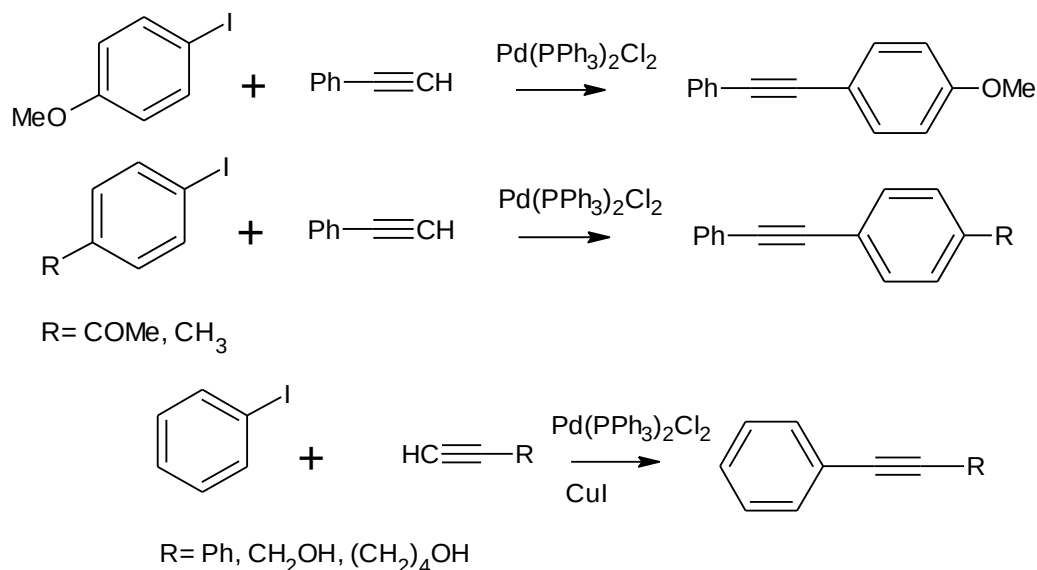


پلی(آریلن اتینیلن)ها بر پایه فلورن ها و گروه های کربازول و تیوفن توسط کاتالیزور پالادیم در طرح 12-1 سنتز گردیده است [13].



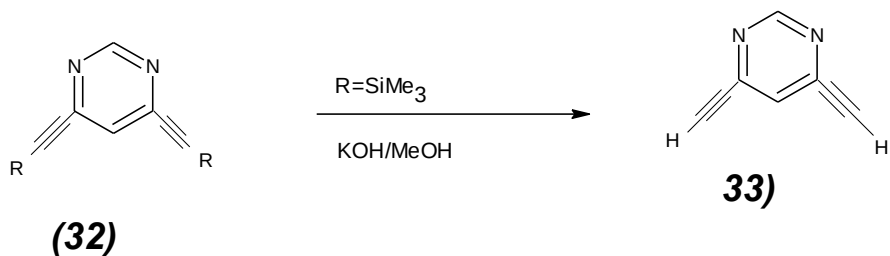
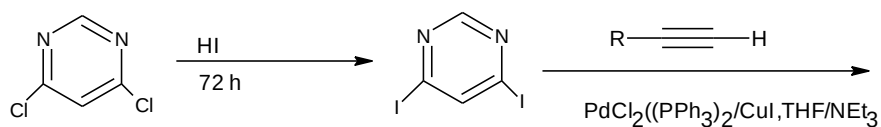
طرح 12-1

در مورد آریل یدیدها واکنش سونوگاشیرا در دمای محیط صورت می‌گیرد ولیکن به طور کلی این قبیل واکنش‌ها به زمان زیادی نیاز دارد همچنین جفت شدن آریل یدیدها با آلکین‌های انتهایی در مایعات یونی به عنوان حلال گزارش شده است که جداسازی محصول را از کاتالیست و مایع یونی آسان گردانیده است (طرح 13-1)[12].



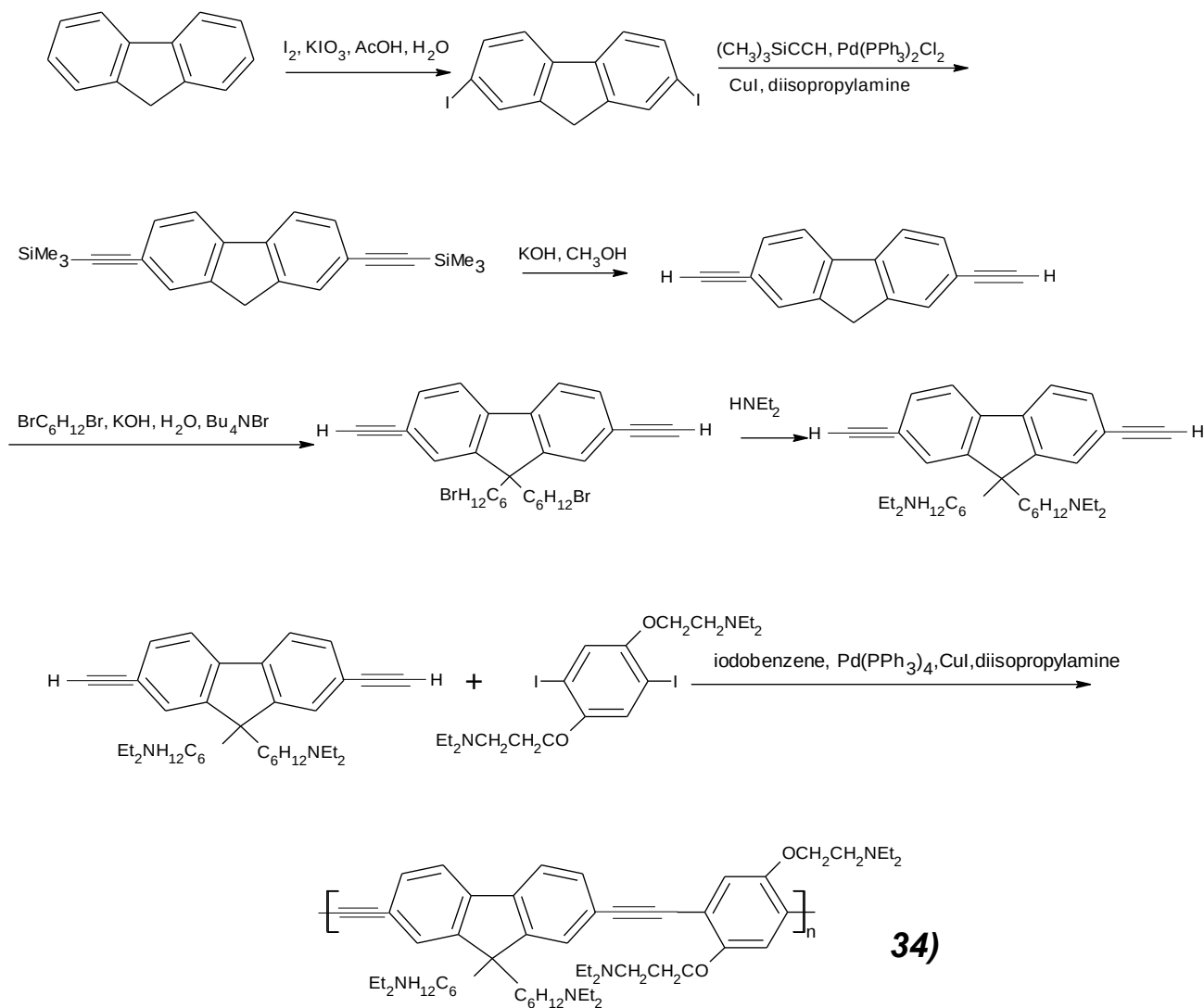
طرح 13-1

اولین بار یاماناکا⁶ و همکارانش 2،4-دی‌یدو-پیریمیدین و 4،6-دی‌یدو-پیریمیدین (31) را از طریق جانشینی نوکلئوفیلی مشتقات کلره (30) بدست آوردند سپس با واکنش جفت شدن سونوگاشیرا و حذف گروه تری متیل سیلیل توسط هیدروکسید پتاسیم از دی‌آلکین‌های (32) سنتز شده، محصول نهایی (33) مطابق طرح 14-1 حاصل گردیده است.[15،14].



طرح 14-1

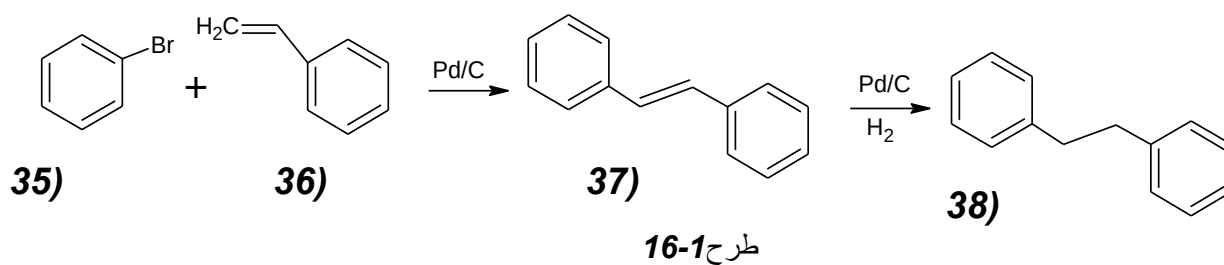
پلیمر مزدوج و فلورسانت حاوی گروه فلورن (34) از طریق طرح 15-1 سنتز گردیده است [16].



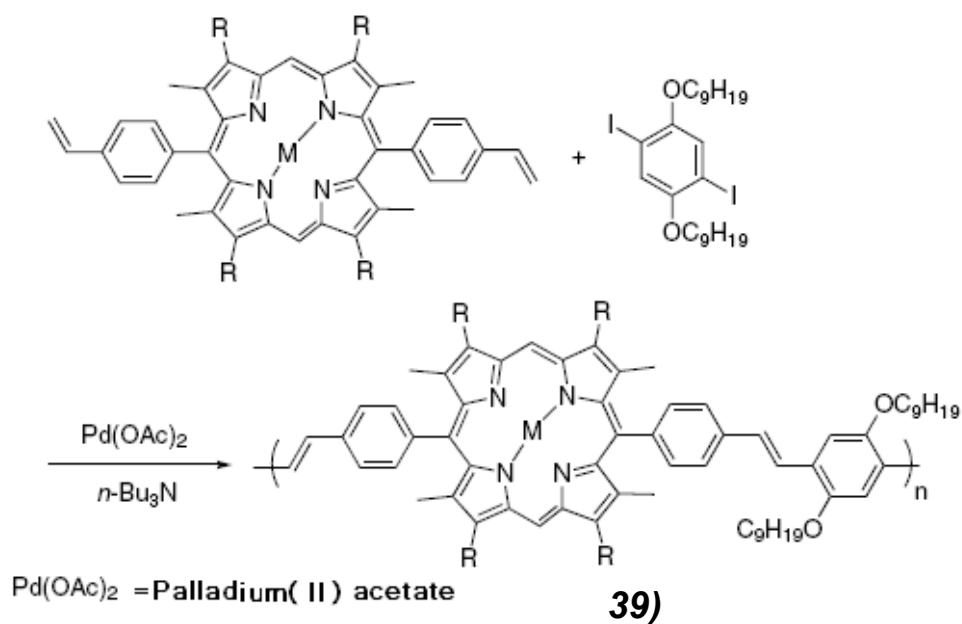
طرح 15-1

1-2-2- واکنش هک

واکنش هک یکی از قدرتمندترین فرایندها برای سنتز آریل آلکن‌های عامل‌دار توسط کاتالیست فلزی و تشکیل پیوند کربن-کربن است. همچنین بسیاری از واکنش‌های هک در حلال‌های آبی و آلی صورت گرفته است [17].

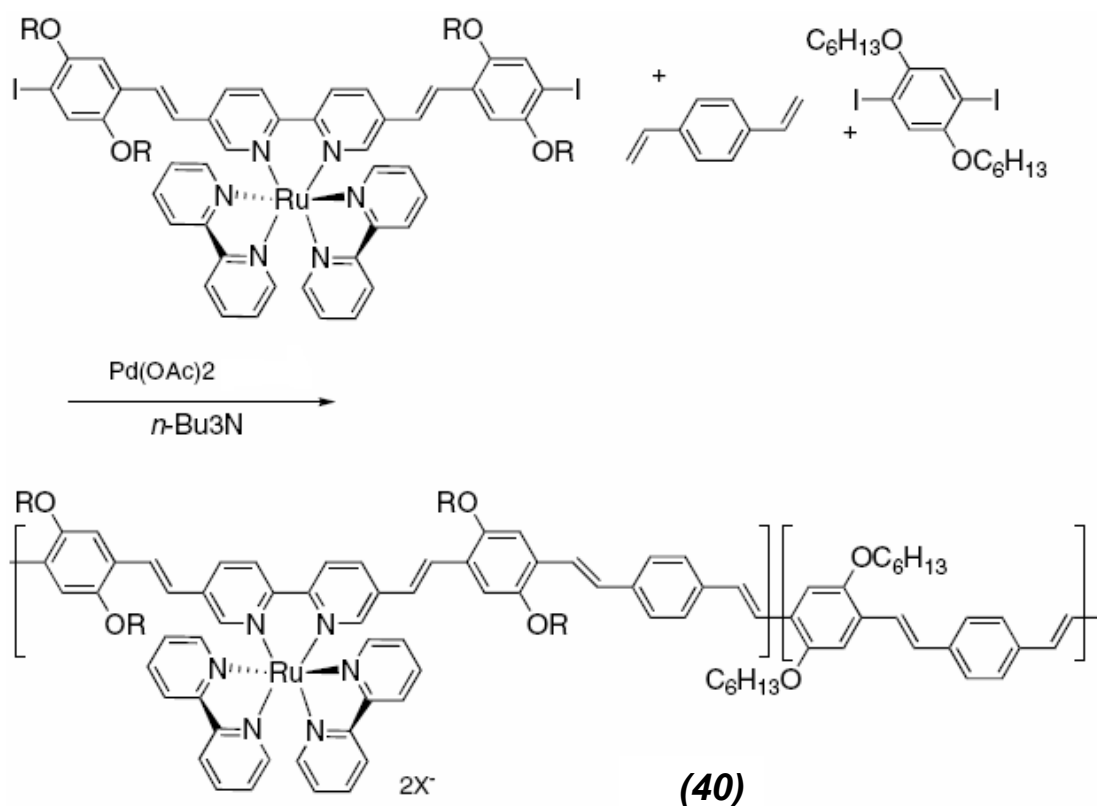


پلیمرهای فلز-لوپروپیرین⁷ (39) توسط واکنش هک در طرح 1-17 سنتز گردیده است [18].



طرح 1-17

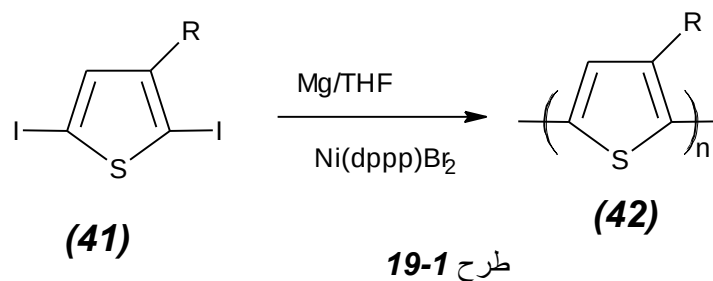
کوپلیمرهای حاوی روتنیم (40) از طریق واکنش هک و کاتالیزور پالادیم، طبق طرح 18-1 سنتز کرده است [19].



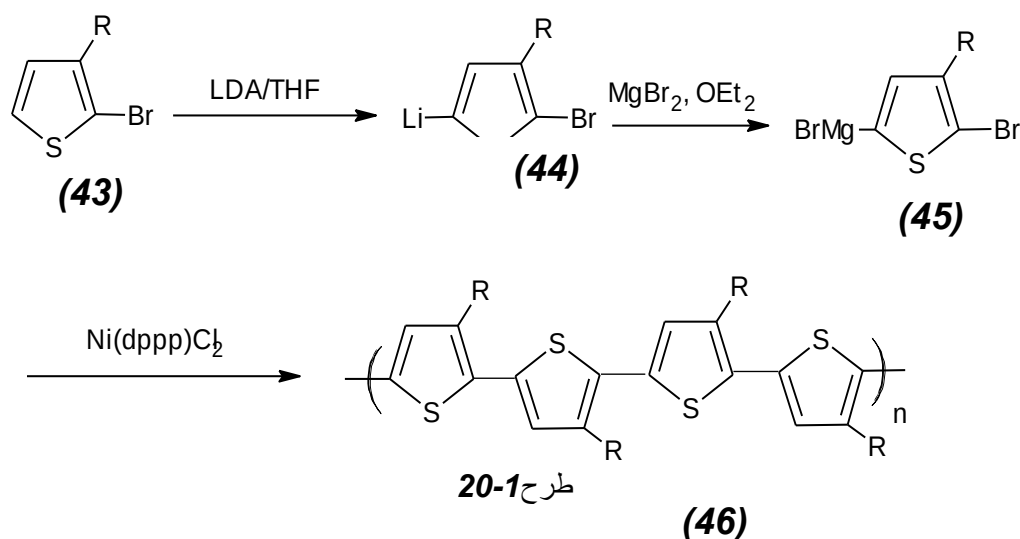
طرح 18-1

3-2-1- جفت شدن کومادو-کوری⁸

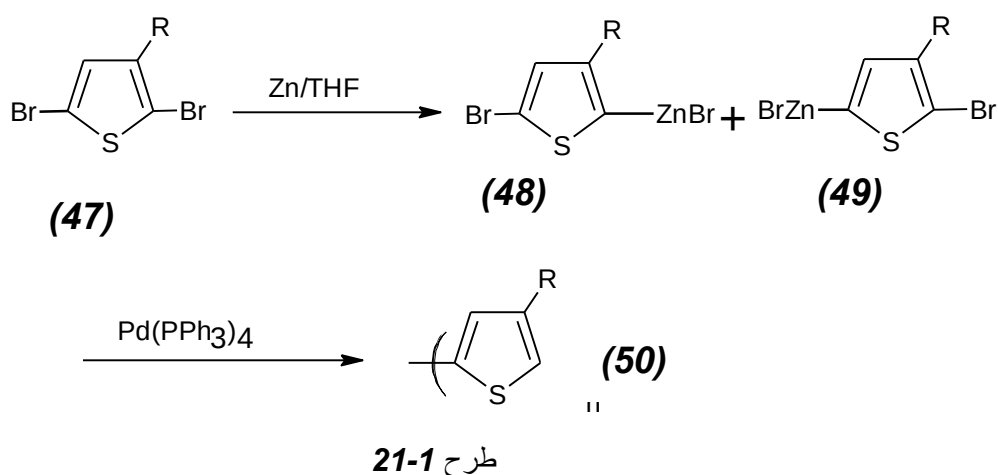
پیوندهای کربن-ید در 3-آکیل-2-یدو تیوفن (41) به کمک کاتالیزور نیکل در حضور منیزیم واکنش داده و مطابق طرح 19-1 جفت می‌شوند [20].



با لیتیم دار کردن 2-برومو 3-آلکیل تیوفن (43) توسط لیتیم دی ایزوپروپیل آمید به کمک منیزیم برمید و کاتالیست $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ پلی تیوفن (46) طرح 20-1 بدست آمده است [21].

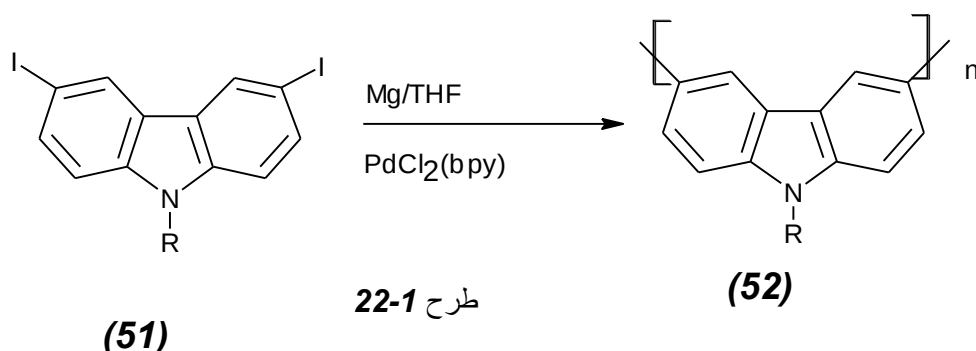


واکنش پذیري بالاي فلز روي با 5،2-دي برومو تیوفن (47) منجر به تشکیل 2-برومو-زینکیو-5-برومو تیوفن¹⁰ می شود که طی آن، پلی (تیوفن-2،5-دی ایل) (50)¹¹ بصورت طرح 21-1 حاصل گردیده است [22].

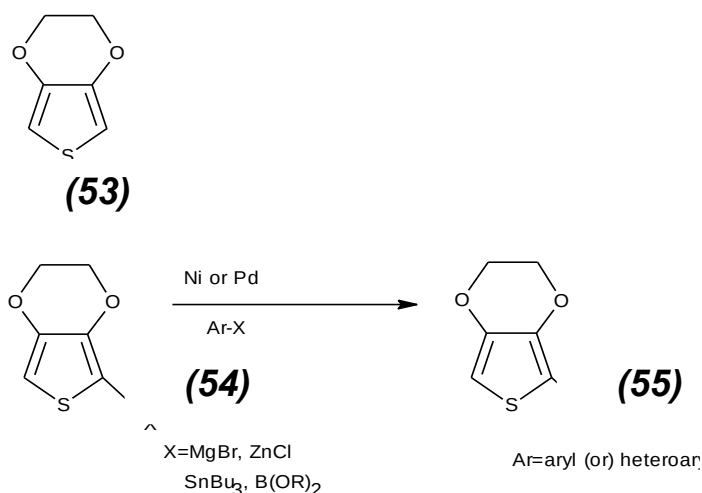


1- 1,3(diphenylphosphin)propan
2-2-bromo-zincio-5-bromothiophene
3-Poly (thiophen-2,5-diyl)

این واکنش همچنین می‌تواند در سنتز پلی(9-آکیل کربازول-3 و 6-دی‌ایل) (52) توسط کاتالیزور پالادیم و تشکیل اتصالات عرضی طبق طرح زیر دخیل باشد [23].

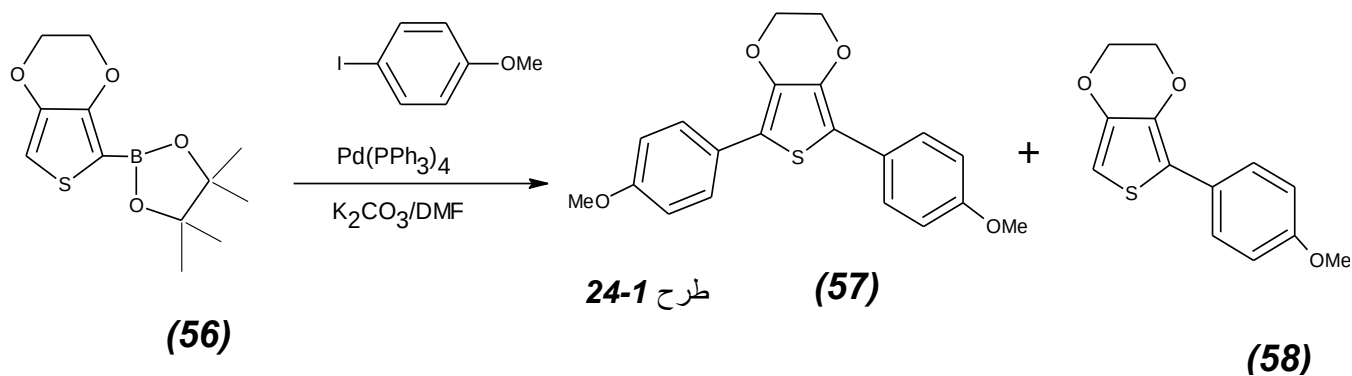


سنتز 3،4-اتیلن دی‌اکسی تیوفن (EDOT) (53) پایه و اساسی برای سنتز پلیمرهای مزدوج جدید می‌باشند. طبق طرح 23-1 با تغییر متغیر X واکنش‌های جفت شدن کومادا، نگیشی، استیل و سوزوکی¹² صورت گرفته است [24، 26].

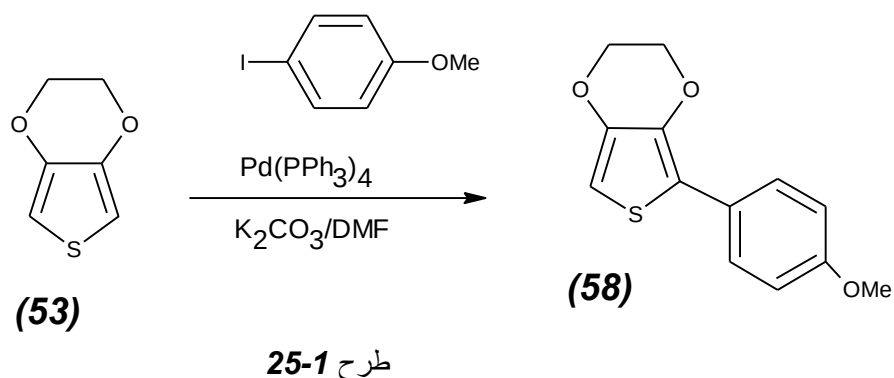


طرح 23-1

واکنش EDOT برومات استر (56) و 4-یدوآنیسول در حضور پالادیم و جفت شدن سوزوکی و جداسازی محصول توسط کروماتوگرافی دو محصول مونو و بیس-آنیسیل EDOT، طرح 24-1 را تولید کرده است [27].

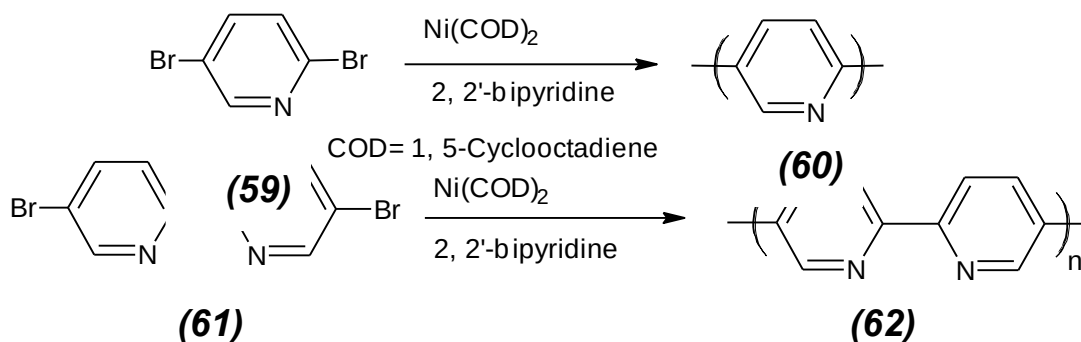


محصول مونوآنیسیل (58) توسط واکنش مستقیم EDOT با 4-یدوآنیسول در $\text{Pd(PPh}_3)_4$ کربنات پتاسیم در حلال DMF سنتز گردیده است (طرح 25-1) [28].



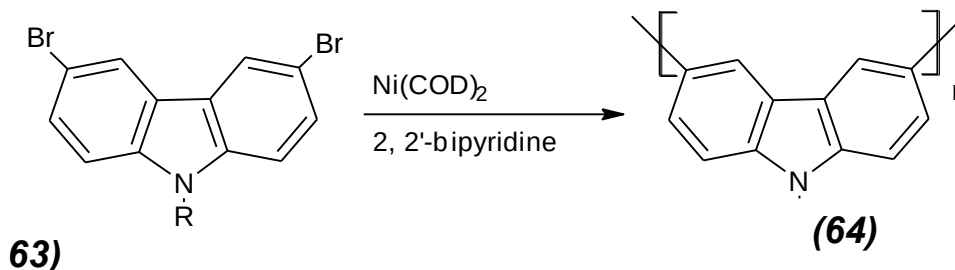
4-2-1- جفت شدن یاماموتو¹³

پلیمریزاسیون 2،5- دی برومو پیریدین (59) و بای پیریدین ها (61) توسط نیکل (0) و باز (طرح 26-1) انجام می شود [29-31].



طرح 26-1

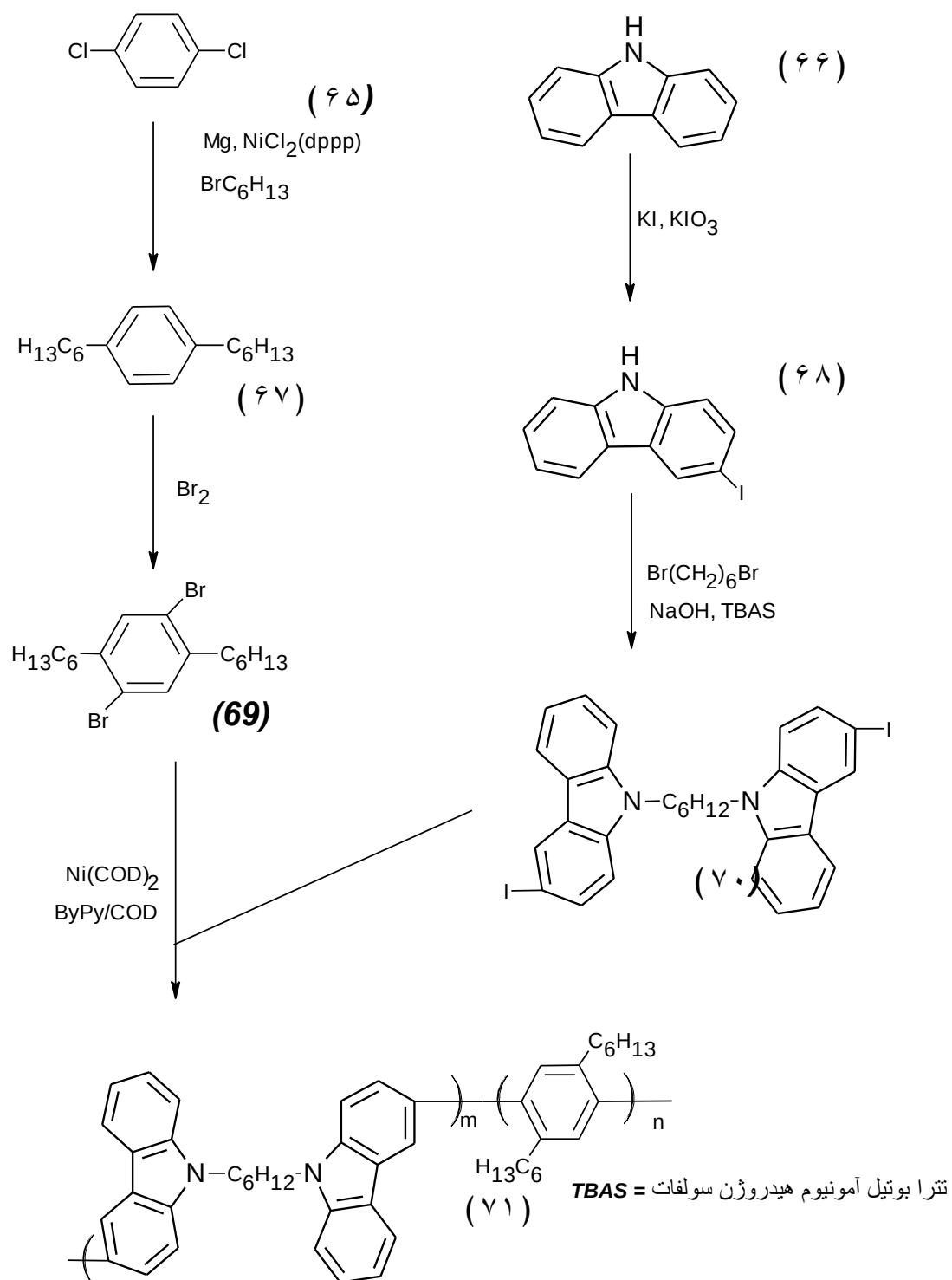
پلیمریزاسیون آلکیل-3،6- دی برومو کربازول (63) از طریق جفت شدن یاماموتو، پلیمری با حلالیت و مقاومت گرمایی بالا تشکیل داده است طرح (27-1) [32].



طرح 27-1

سنتز پلیمرهایی که حاوی واحدهای کربازولیلن¹⁴ و فنیلن می باشند در طرح 28-1 داده شده است. مونومرهای 1،4-دی برومو-2،5-دی هگزیل بنزن (69) از طریق 1،4-دی کلرو بنزن (65) و با اضافه کردن 1 و 4-دی هگزیل بنزن (67) حاصل گردیده است. با یدید کردن 9-H- کربازول (66) با استفاده از پتاسیم یدید و پتاسیم یدات در اسید استیک، 3-یدو-9-H- کربازول (68) سنتز شده است که با ترکیب شدن با 1 و 6-دی برومو هگزان در محیط بازی، مونومری با دو گروه عاملی ید 1،6-دی (3- یدو-9-کربازولیل) هگزان (70) بدست آمده است.

با هوموپلیمریزاسیون مونومر (70) و یا کوپلیمریزاسیون مونومر (69) و (70) تحت واکنش یاماموتو و استفاده از کاتالیزور بیس (1 و 5-سیکلو اکتا دیان) نیکل (0) 2،2 بای پیریدیل و سیکلو اکتا دیان کوپلیمر (71) سنتز می گردد [33].

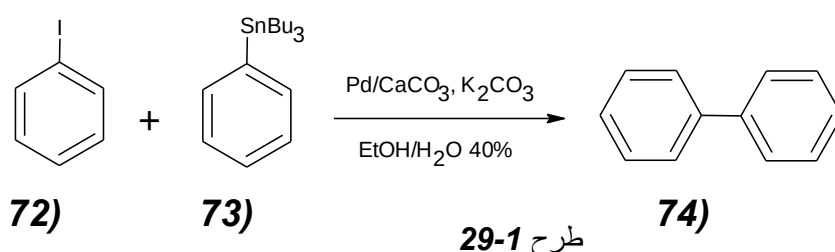


طرح 28-1

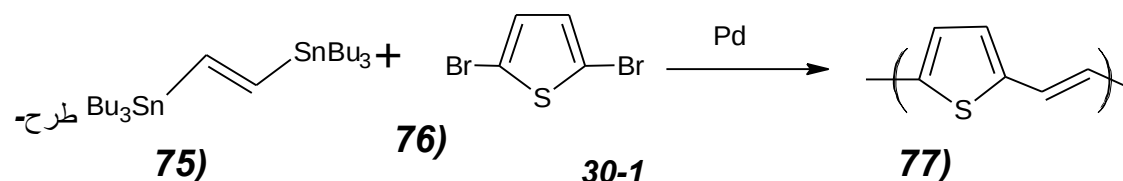
5-2-1- جفت شدن استیل

در سال‌های اخیر توجه دانشمندان به واکنش جفت شدن استیل و کاتالیزور پالادیم برای تشکیل پیوند کربن-کربن بیشتر معطوف گردیده است. سیستم‌های کاتالیستی متفاوتی از قبیل پالادیم همراه با سیلیکا، PC/d و Pd/CaCO_3 برای اینگونه واکنش‌ها به کار برده شده است [34، 33].

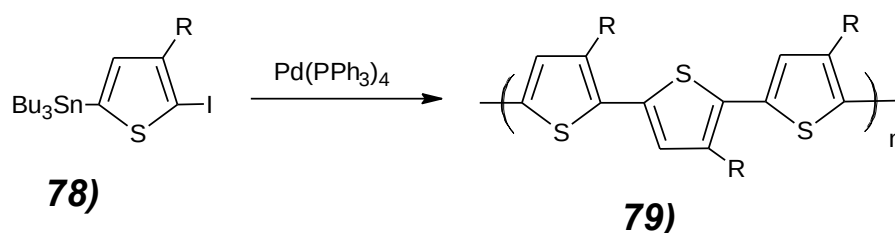
فعالیت ابتدایی آن‌ها روی جفت شدن عرضی یدو بنزن (72) و تری‌بوتیل فنیل تین¹⁵ (73) در طرح 29-1 بوده است [35].



واکنش دی‌هالوژن تیوفن و 1،2-بیس تری‌بوتیل استانیل (75) اتن طرح 30-1 توسط واکنش استیل یکی از روش‌ها برای ساختن پلیمرهای رسانا است [37، 36].

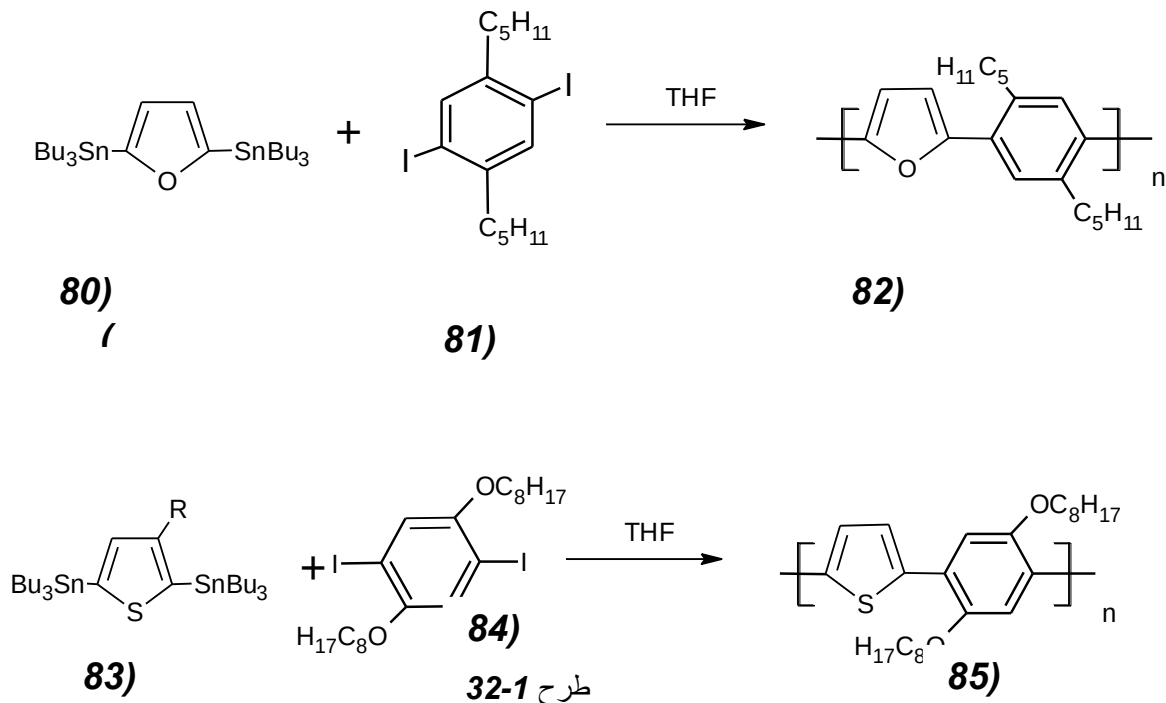


2-یدو-هگزیل-5-استانیل تیوفن (78) توسط واکنش جفت شدن استیل، پلی(3-هگزیل تیوفن) (79) طرح 31-1 را تولید می‌کند [38].



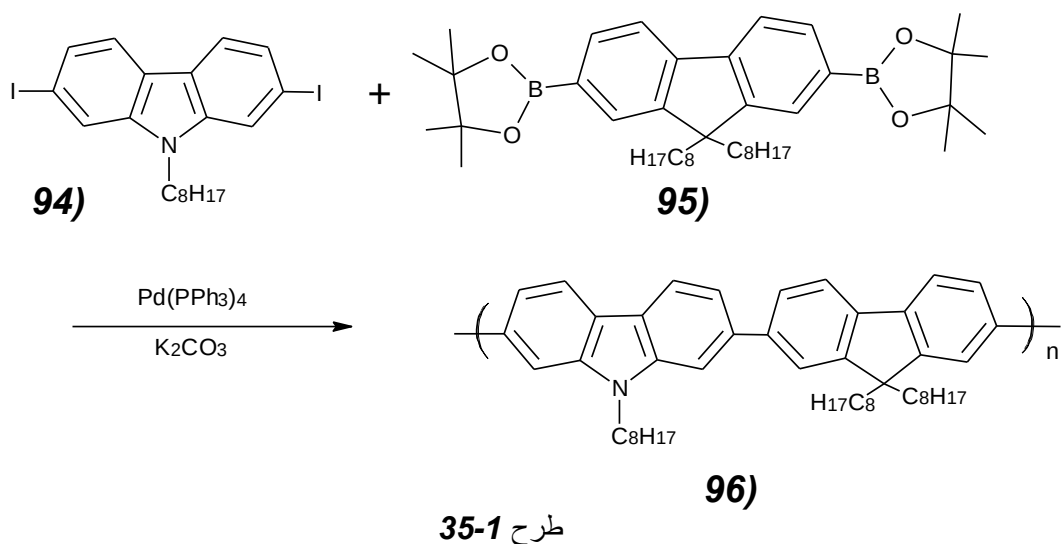
طرح 31-1

کوپلیمرهای فنیلن-فوران (82) و تیوفن-دی‌آلکوکسی فنیلن (85) طرح 32-1، مشابه طرح قبل سنتز گردیده است [40، 39].



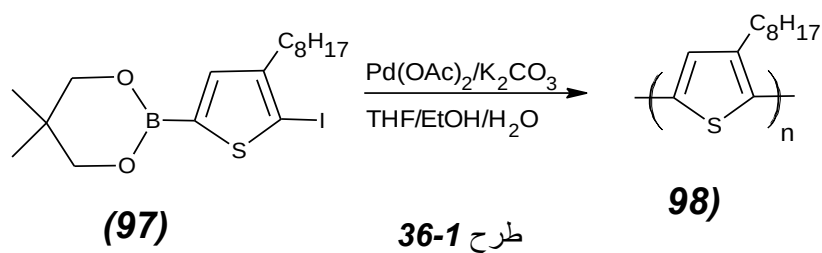
اخيراً سنتز پلیمرهای مزدوج با حلقه‌های 5 عضوی مانند پلی(3- آلکیل تیوفن) ها و یا 1،2،4 تری آزول‌ها رایج گردیده است.

نوعی کوپلیمر از 1،2،4 تری آزول/تیوفن سنتز گردیده است که خاصیت لومینسانسی قابل توجهی از خود نشان می‌دادند. کوپلیمر زیر به روش کوپل شدن استیل توسط کاتالیزور پالادیم طبق طرح 33-1 تهیه شده است [44-41].

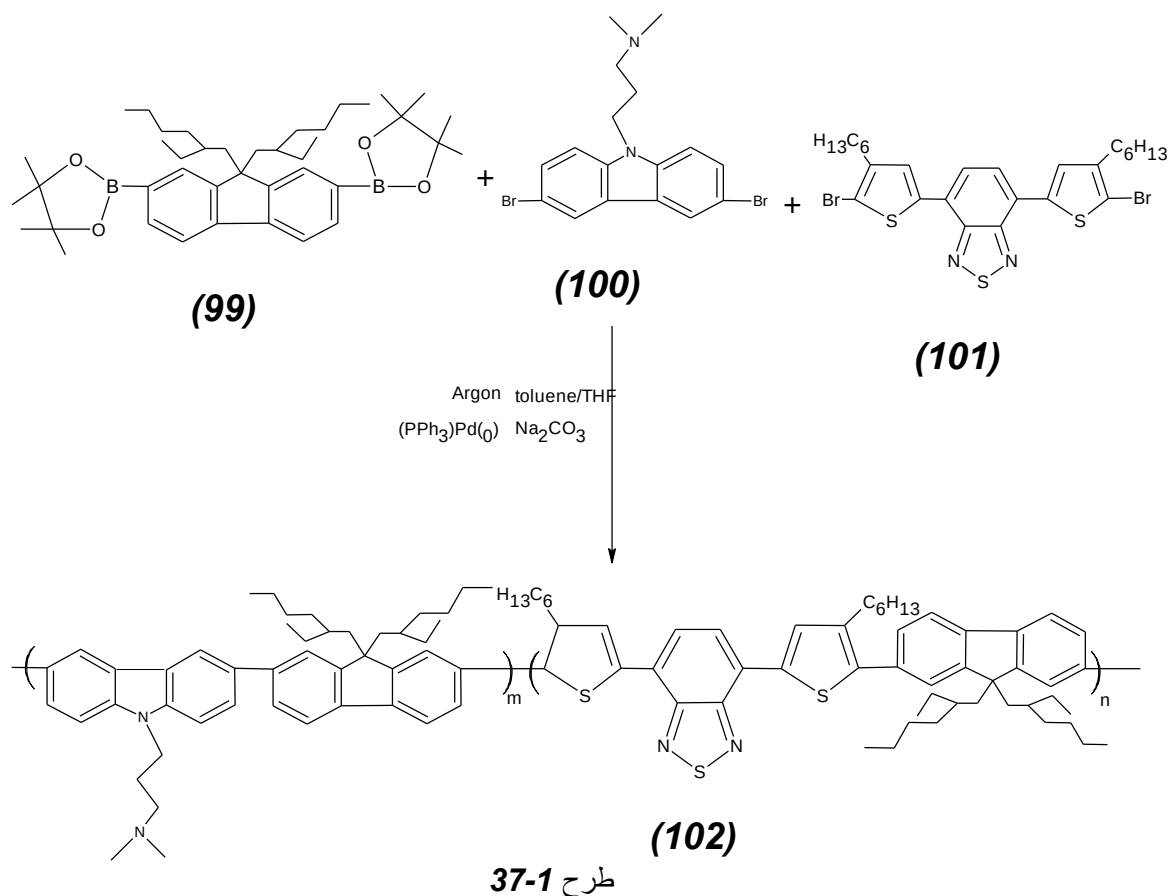


مشتقات 3-آلکیل تیوفن ها نیز می توانند در واکنش جفت شدن سوزوکی میاورا شرکت کنند (1)-

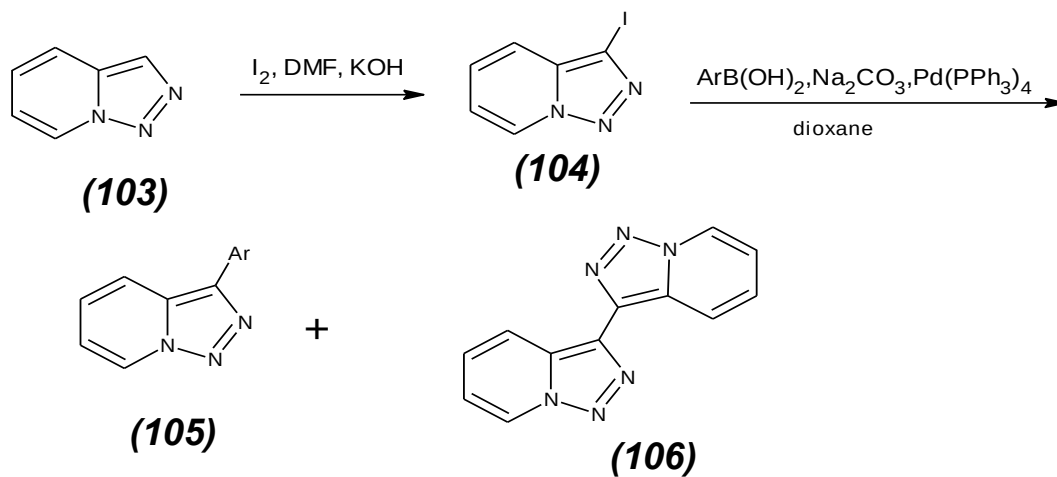
(36) [48].



کوپلیمرهای مزدوج، حاوی گروه های آمینو، پلی فلورن ها (102) و مشتقات آن سنتز کرده است. نور قرمز نشر شده از پلی فلورن ها جالب توجه بود. طرح 37-1 کوپلیمریزاسیون فلورن ها (100) با واحدهای کربازول (99) به روش سوزوکی را نشان می دهد [49].

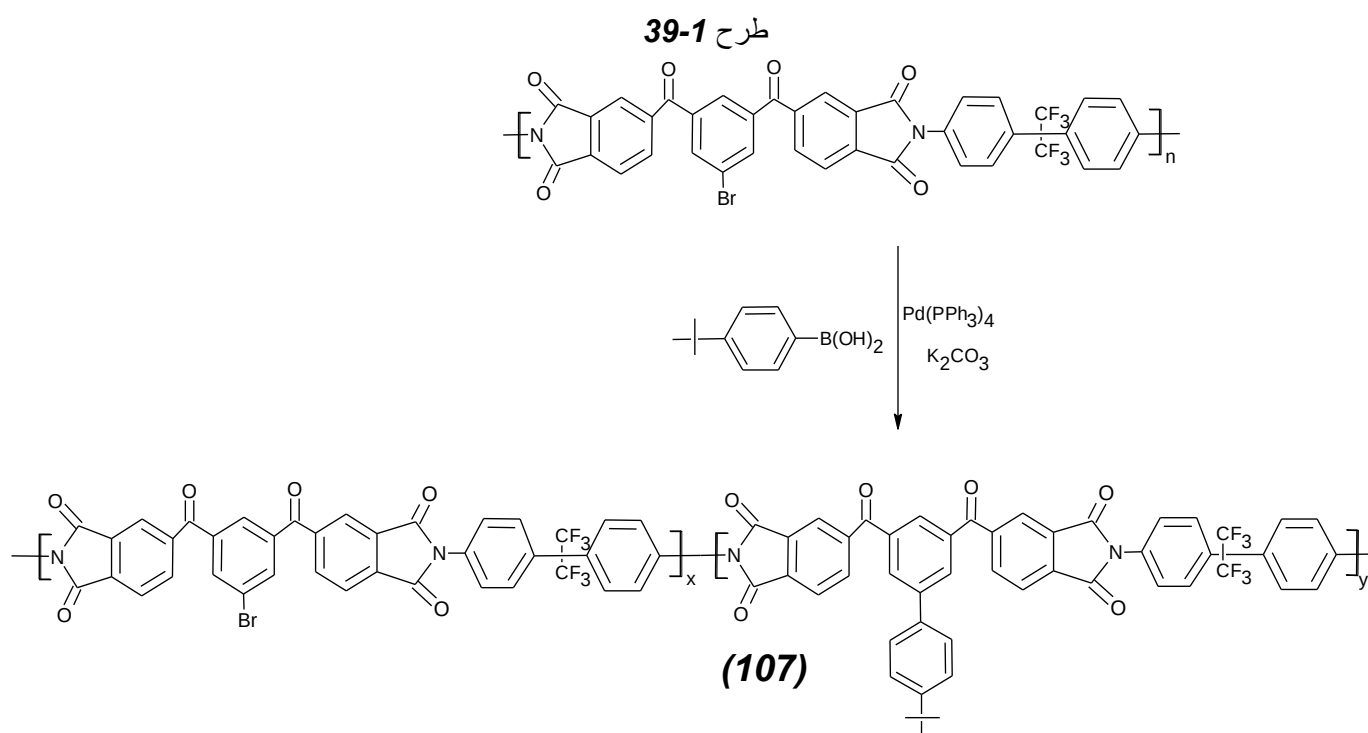


ماده اولیه **[1,2,3]** تري آزولو **[a-5,1]** پيريدين **(103)** در حضور يد، دي متيل فرمamide و هيدروكسيد پتاسيم، تركيب 3-يدو- **[3,2,1]** تري آزولو **[a-5,1]** پيريدين **(104)** را توليد مي كند كه آن نيز تحت واكنش سوزوكي با آريل برونيك اسيد ها وارد واكنش شده و تركيب 3- آريل تري آزولو پيريدين **(105)** سنتز مي گردد سپس محصول ثانويه 3,3-باي تري-آزولو پيريدين **(106)** طبق طرح 38-1 از طريق جفت شدن اولمن¹⁷ تشكيل مي شود **[50]**.



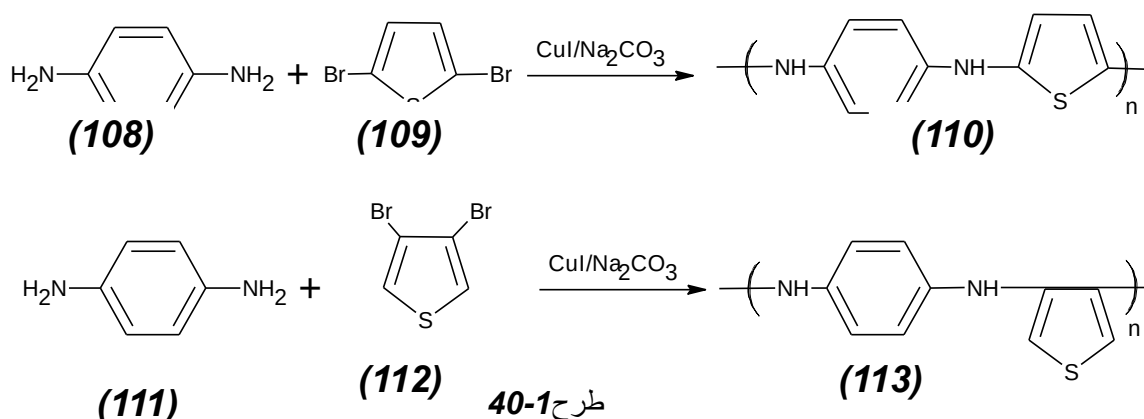
طرح 38-1

پلی ایمید در شکل زیر با 4-ترشیوبوتیل بورانیک اسید در حضور پالادیم صفر واکنش داده و ترکیب (107) سنتز می‌گردد طرح (39-1) [6].

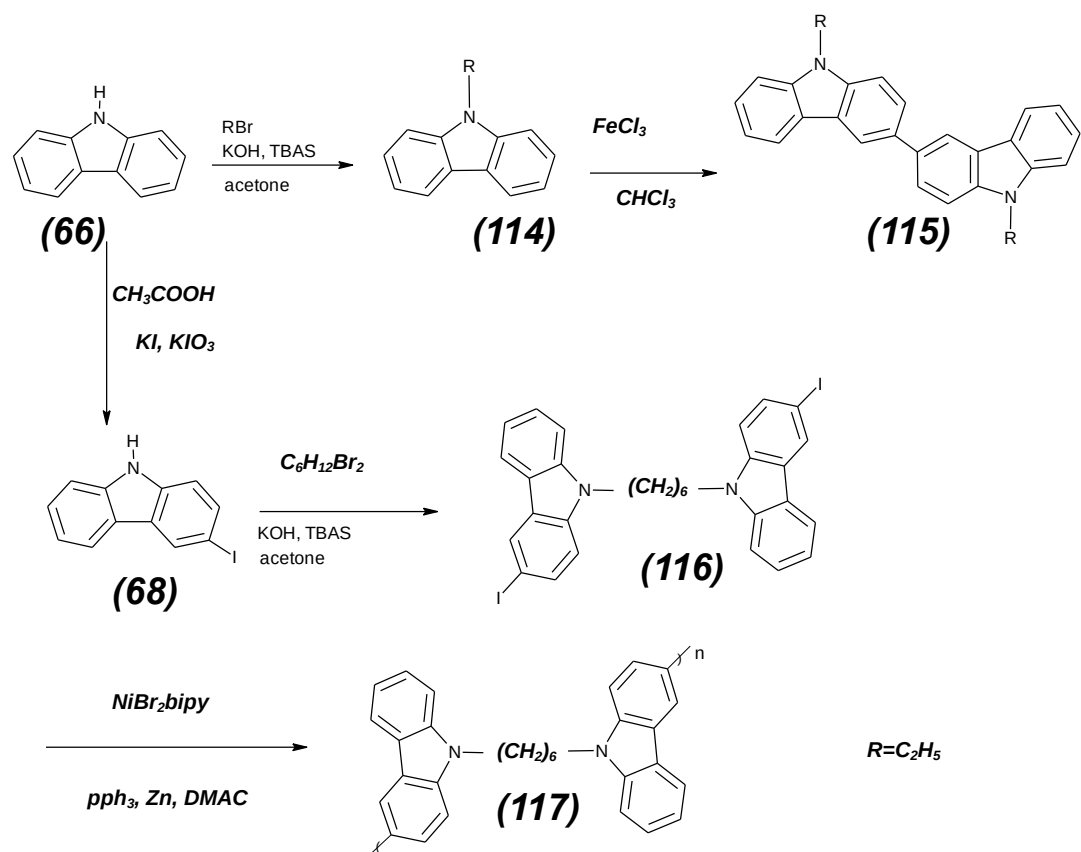


7-2-1- جفت شدن اولمن

تراکم 2،5- دی برومو تیوفن (109) یا 3،4- دی برومو تیوفن (112) با 1،4- دی آمینوفنیلین ها تحت شرایط اولمن، در حضور یدید مس و کربنات سدیم، سری کوپلیمرهای آنیلین- تیوفن را تشکیل داده اند (طرح 40-1) [51].



پلیمر، 9،9- دی اتیل-3،3- دی کربازیل (115) از طریق اکسیداسیون 9- آلکیل کربازول (114) در حضور FeCl₃، که آن نیز از طریق آلکیل دار کردن H₉- کربازول (66) طبق طرح 23-1 انجام پذیر می باشد، سنتز گردید. پلیمرهای کربازول، حاوی واحدهای 3،3- دی کربازیل در زنجیره اصلی (117) از طریق آلکیل دار کردن 3- یدو- H₉- کربازول (68) و هالوژن زدایی از 1،6- دی (3- یدو-9- کربازولیل) هگزان (116) حاصل گردیده است [52].

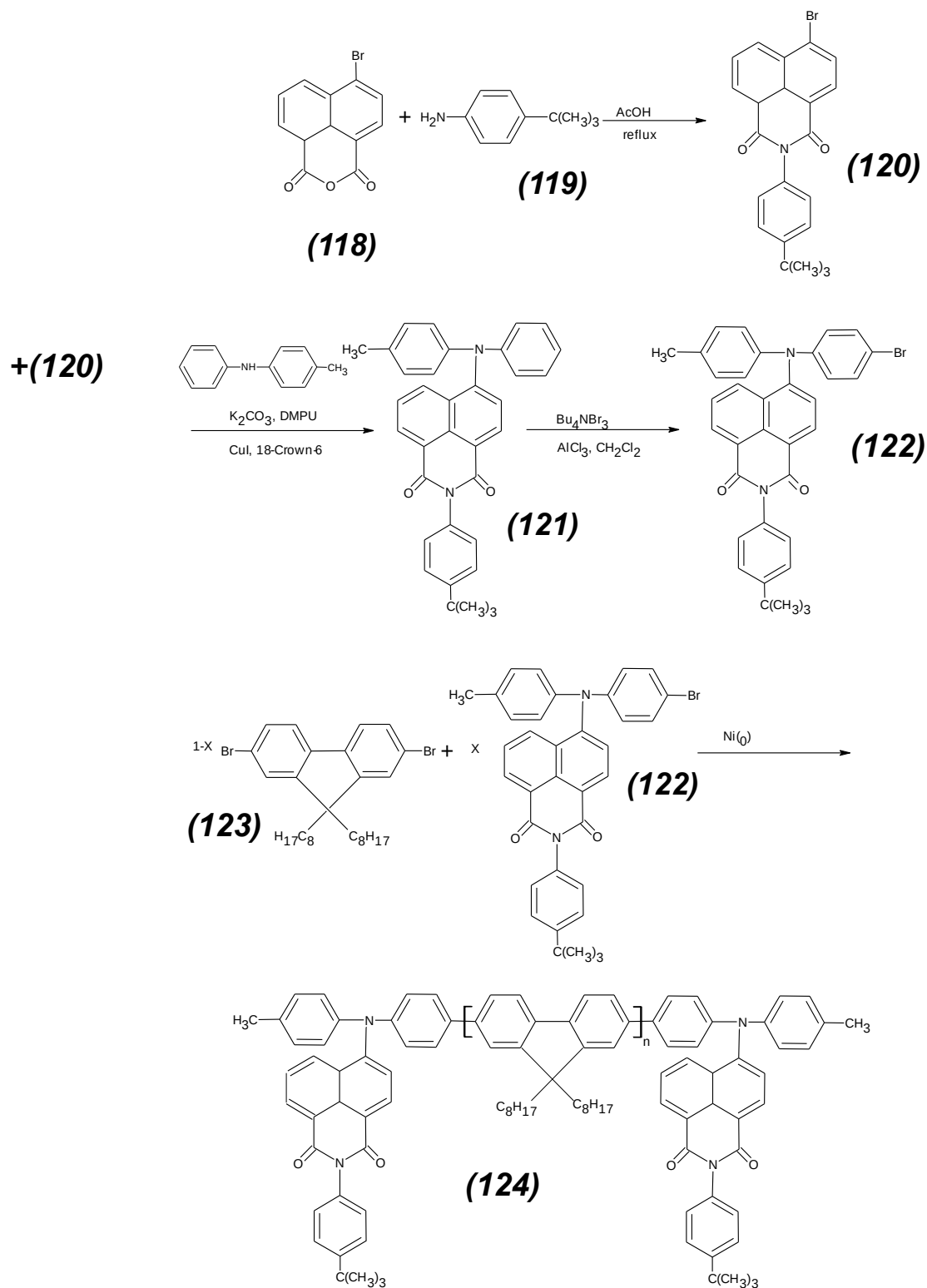


طرح 41-1

پلیمرهای نشر نوری بالاخص پلی‌فلورن‌ها به علت خاصیت فلورسانسی، مقاومت شیمیایی و گرمایی و نشر نور مورد توجه قرار گرفته است. در اینجا گروهی از مشتقات پلی‌فلورن‌ها حاوی رنگینه‌های 1،8-نفتالیمید به عنوان گروه‌های انتهایی گزارش گردیدند.

برای ساخت ترکیب (121) در طرح (42-1) از 4-برومو-1،8-نفتالیک انیدرید (118) به عنوان ماده اولیه استفاده می‌شود که با ترکیب 4-ترشیو-بوتیل آنیلین (121) جفت گردیده و ترکیب 4-برومو-9-(4-ترشیو-بوتیل فنیل)-1،8-نفتالیمید (120) را تشکیل می‌دهد. ترکیب (120) تحت واکنش اولمن با فنیل-پارا-تولیل-آمین وارد واکنش شده، ترکیب (121) حاصل، و برمه می‌گردد.

مقادیر گوناگونی از 4-N-(4-متیل فنیل)-4-N-(4-برومو فنیل)-9-(4-ترشیو بوتیل فنیل)-1،8-نفتالیمید (122) به عنوان واکنشگر انتهایی به ترکیب 2،7-دی‌برومو-9،9-دی‌اکتیل فلورن (123) تحت واکنش یاماموتو، افزوده شده است. با افزودن نسبت متناسبی از واکنشگر انتهایی به 2،7-دی‌برومو-9،9-دی‌اکتیل فلورن، پلی‌فلورن مورد نظر در طرح 42-1 سنتز گردیده است [53].

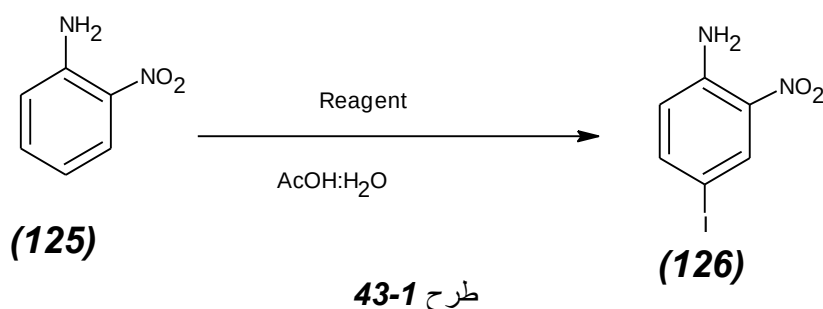


طرح 42-1

به علت خاصیت الکتروفیلی پایین ید، ساخت آریل یدید ها، بسیار سخت تر از دیگر آریل هالیدها

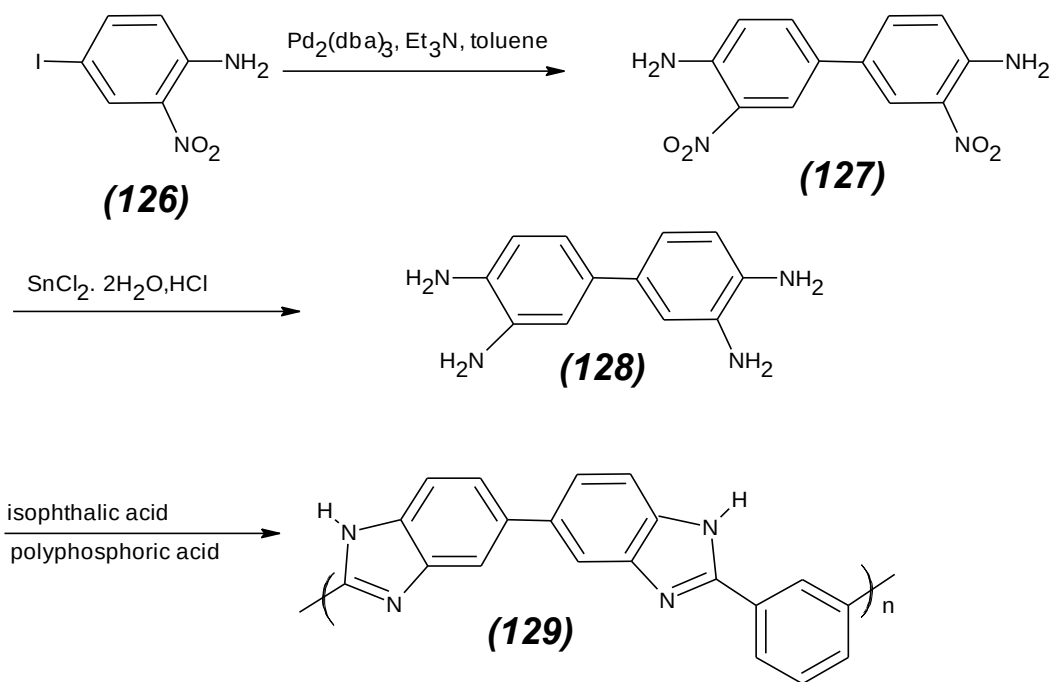
می باشد.

یکی از روش‌های ارزان برای تولید 3،4،5-تترا آمینو بای فیل (129) که یکی از مونومر-های مفید در پیل‌های سوختی است، از ید دار کردن 2-نیترو آنیلین (125) و سنتز 4-یدو-2-نیترو آنیلین، (126) با استفاده از یدید پتاسیم و یا یدید سدیم به عنوان عامل یددار کننده و NaIO_4 به عنوان اکسید کننده در محلول AcOH که هم به عنوان اسید و هم حلال کاربرد دارد، بدست می‌آید (طرح 1-43) [54].



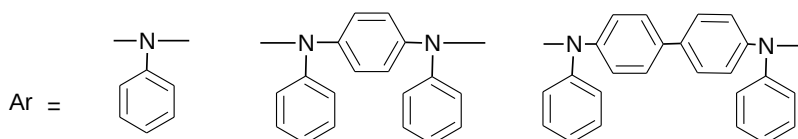
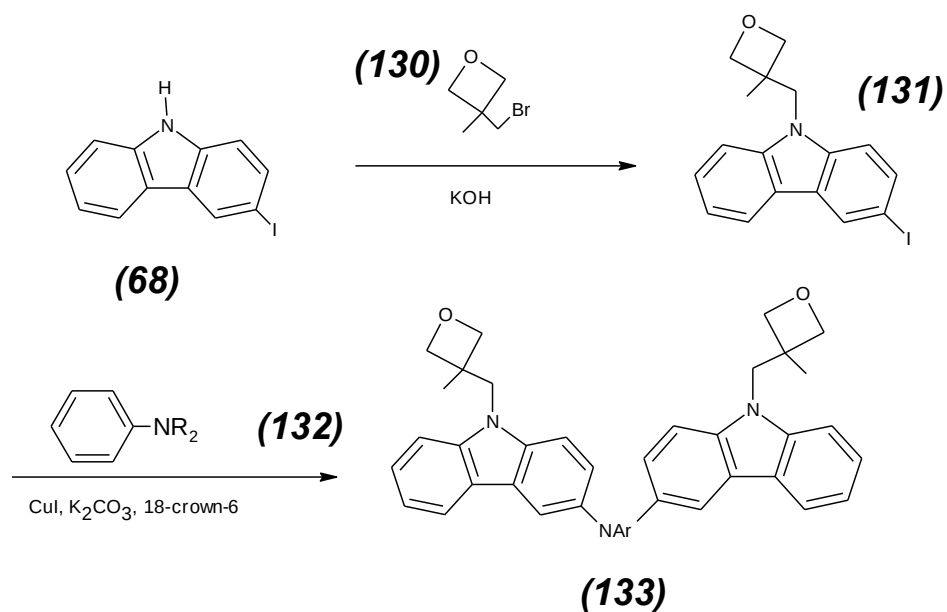
4-یدو-2-آنیلین (126) سنتز شده از این روش تحت واکنش جفت شدن با کاتالیست¹⁸ پالادیم قرار می‌گیرد و 3،3-دی نیترو بنزیدین (127) را تولید می‌کند که با احیای گروه نیترو و پلیمریزاسیون تترامین با استفاده از ایزوفتالیک اسید، پلیمر بنزایمیدازول، (129) که در پیل‌های سوختی کاربرد موثری را دارد، سنتز می‌گردد (طرح 1-44) [55].

¹-Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium



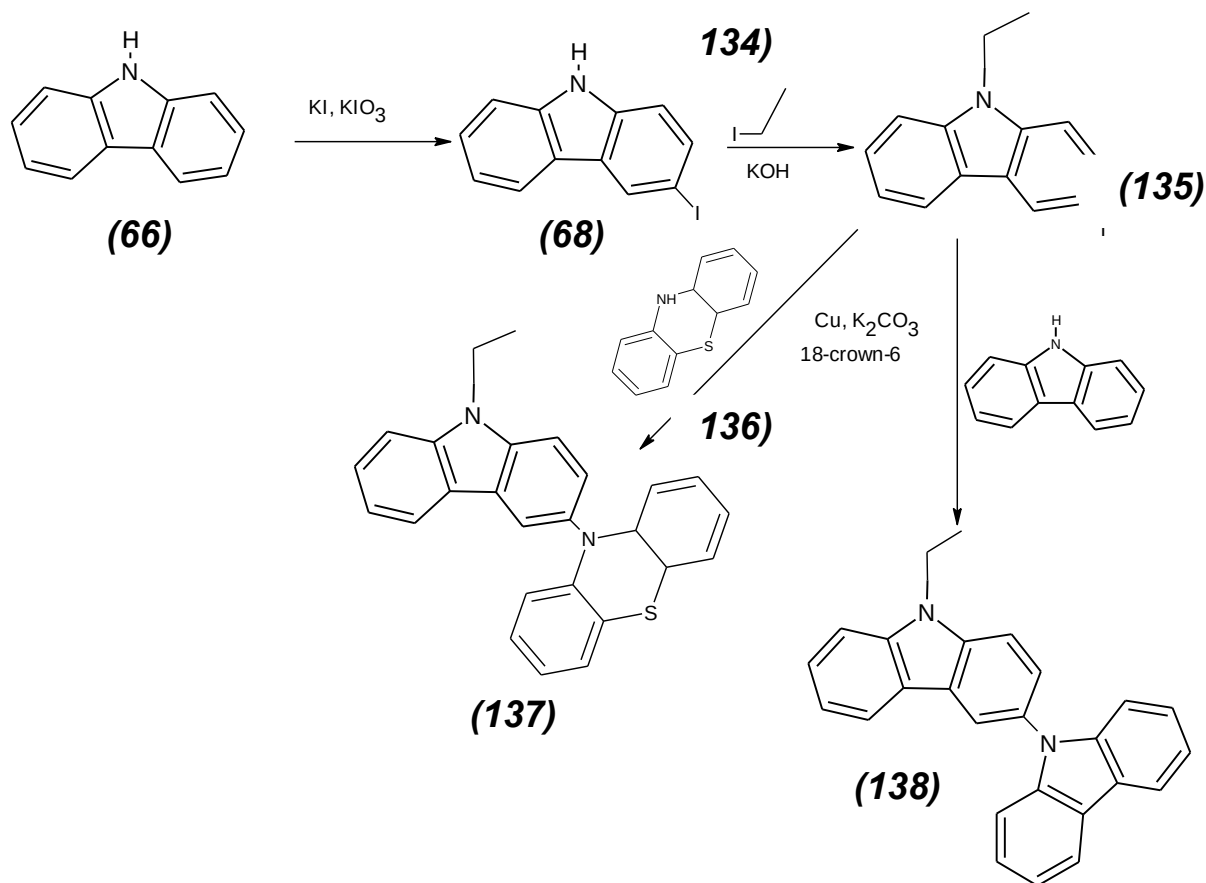
طرح 44-1

3-یدو-9-کربازول (68) که از **9-کربازول (66)** به روش ید دار کردن تاکر¹⁹ در حضور یدید ویدات پتاسیم در استیک اسید سنتز گردیده بود، توسط **3-برومومتیل-3-متیل-اکستان (130)** در شرایط بازی و در حضور کاتالیست انتقال فاز عامل دار گردید و **3-یدو-9-(3-متیل اکستان-3-یل متیل) کربازول (131)** به دست آمده است و در آخر توسط واکنش اولمن به کمک **18-کرون-6** به عنوان کاتالیست انتقال فاز و **1،2-دی کلرو بنزن** به عنوان حلال، ترکیب **(133)** سنتز شده است (طرح 45-1) [56].



طرح 45-1

یکی دیگر از مشتقات کربازول با ید دار کردن 9-H-کربازول (66) به روش تکرار در حضور یدید و یدات پتاسیم، 3-یدو-9-H-کربازول (68) سنتز گردیده است که با آلکیل دار کردن آن مشتقات یده شده کربازول بدست آمده و از طریق واکنش اولمن ترکیبات طرح 46-1 حاصل می‌گردد [57].

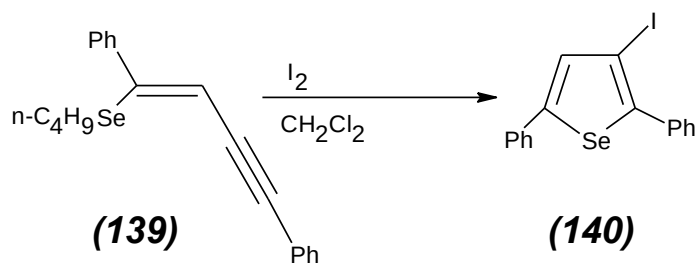


طرح 46-1

8-2-1- واکنش نگیشی

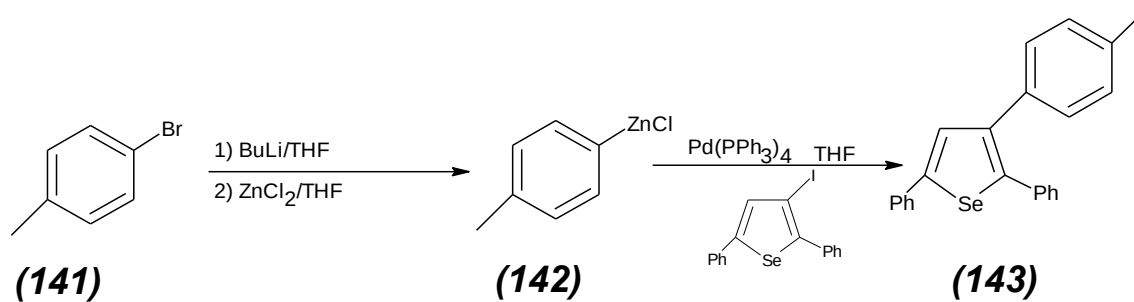
جفت شدن توسط فلز روی از طریق واکنش جفت شدن نگیشی یکی از بهترین و اقتصادی ترین روش ها برای تشکیل ترکیبات آروماتیک می باشند [58]. به عنوان مثال مشتقات سلنوفن²⁰، از طریق واکنش نگیشی و همراه با ترکیب آلی فلزی روی-کلرید سنتز گردیده است. با واکنش حلقه دار کردن الکتروفیلی (Z)-سلنو-انین ها²¹ (139) توسط ید در دی کلرو متان، ماده اولیه 3- یدو سلنوفن (140) تشکیل شده است (طرح 47-1).

1-Selenophen
1-(Z)-seleno-enynes



طرح 47-1

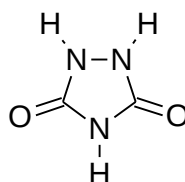
سپس مخلوطی از 3-یدو سلفون و پارا-تولیل-کلرید روی (142) که از واکنش 4-برومو تولوئن (141) در حضور n-بوتیل لیتیم و ZnCl_2 حاصل شده بود، به کمک کاتالیزور $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ وارد واکنش نگیشتی شده و 2،5-دیفنیل-3-پارا-تولیل سلفون (143) (طرح 48-1) را تشکیل داده‌اند [59].



طرح 48-1

3-1- یورازولها

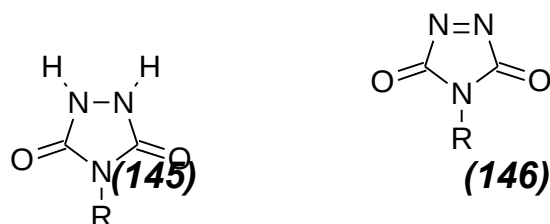
یورازولها با نام آیوپاک 1، 2، 4- تري آزولیدین 3- و 5- دي اون (144) ترکیبات حلقوي 5 عضوي هستند که دارای سه اتم نیتروژن و دو گروه کربونیل می باشند. این ترکیبات دارای دو پروتون نسبتاً اسیدی متصل به نیتروژن هستند. پیوند N-H آمیدی تقریباً 15 کیلو کالری بر مول ضعیفتر از پیوند N-H ایمیدی است. بنابراین پروتون آمیدی، اسیدیترین پروتون در یورازول است.



(144)

یورازول، ترکیب شیمیایی مهم در صنعت و آزمایشگاه است. در صنعت، از یورازول برای ساخت کیسه های هوا در اتومبیل، به عنوان عامل متورم کننده در پلاستیک ها، به عنوان پایدار کننده در شیر، تولید ترکیبات ضد قارچ، در ساختار علف کش ها، حشره کش ها و آفت کش ها استفاده می شود. برخی مشتقات یورازول خاصیت ضد سرطانی داشته، برخی دیگر از مشتقات یورازول به خاطر پایین آوردن سطح تري گلیسیرید و کلسترول در خون در داروسازی کاربرد دارند. ترکیبات یورازول به عنوان عوامل ضد التهاب نیز به کار می روند. سنتز پلیمرهای گرما نرم، ساخت پوشش های مقاوم گرمایی و رزین های ملامین، از طریق پلیمره کردن مشتقات یورازول صورت گرفته است. یورازول، در آزمایشگاه برای سنتز ترکیبات هتروسیکل جدید و ترکیبات آلی فلزی به کار می رود [60].

یورازول‌ها نسبت به عوامل اکسید کننده و شرایط محیط بسیار حساس هستند. واکنش‌گرهای گوناگونی قادرند یورازول‌ها را به مشتقات تري‌آزولين دي‌اون مربوطه اکسید کنند. یورازول‌هایی که در موقعیت 4 خود دارای استخلاف هستند (145)، پیش ماده‌های مهمی برای سنتز 1،2،4- تري-آزولين-3،5-دي‌اون‌های دارای استخلاف در موقعیت 4 می‌باشند. ترکیبات (146) بسیار الکترون دوست هستند؛ از این رو در شمار قوی‌ترین دي‌انوفیل‌ها، انوفیل‌ها و الکتروفیل‌ها به حساب می‌آیند.



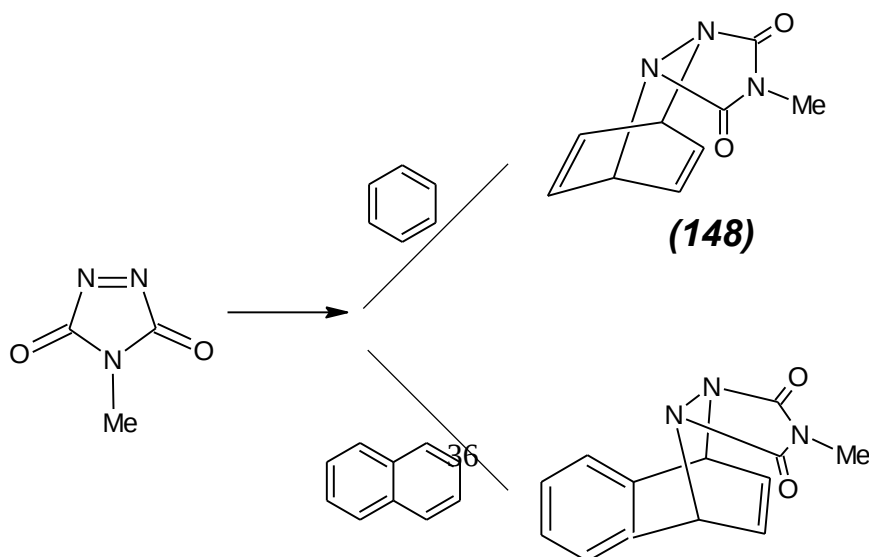
اگر چه ترکیبات (145) بسیار پایدارند و طول عمرشان به چندین سال می‌رسد؛ اما به آسانی به وسیله عوامل اکسید کننده به ترکیبات (146) تبدیل می‌شوند [61].

4-1- واکنش‌های تري‌آزولين دي‌اون‌ها

1، 2، 4- تري-آزولين-3،5-دي‌اون‌های دارای استخلاف در موقعیت 4 به خاطر شرکت در گستره‌ی وسیعی از واکنش‌ها برای مثال حلقه‌زایی [4+2] و [2+2]، واکنش‌های ان و واکنش‌های جانشینی الکتروفیلی آروماتیکی و اکسایش الكل‌ها به آلدهیدها و کتون‌ها مورد توجه خاص قرار گرفته‌اند.

1-4-1- واکنش دیلز-آلدر

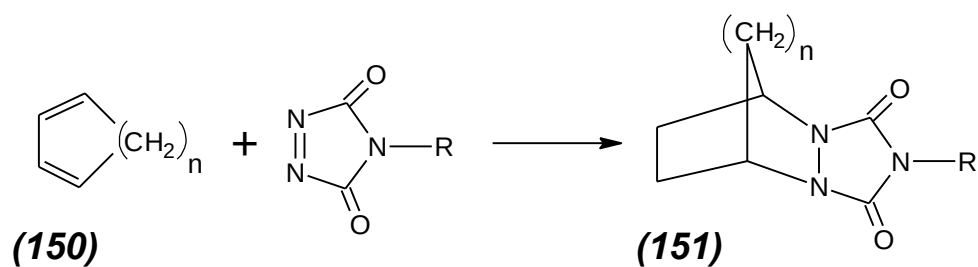
واکنش دیلز-آلدر یکی دیگر از واکنش‌های مهم تري‌آزولين دي‌اون‌ها می‌باشد. از این واکنش برای سنتز مشتقات مختلف استفاده می‌شود. از آن جایی‌که، تري‌آزولين دي‌اون‌ها واکنش‌پذیری بالایی دارند، حتی با حلقه‌های آروماتیک نیز وارد واکنش شده محصولات چند حلقه‌ای پل‌دار به وجود می‌آورند (طرح 49-1 و 50-1) [63، 62].



(147)

(149)

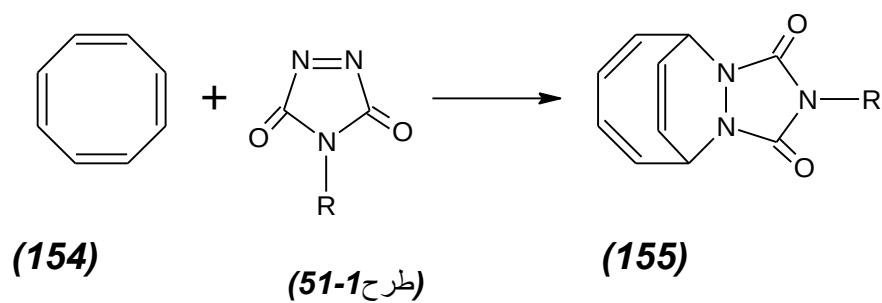
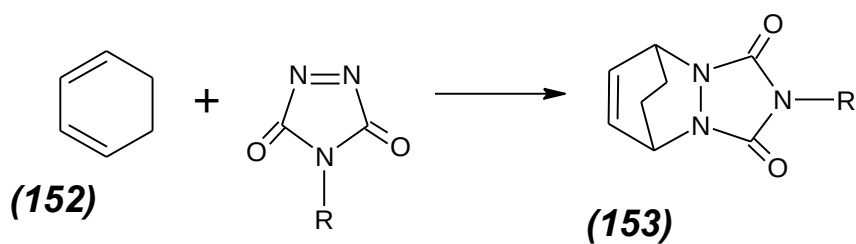
طرح 49-1



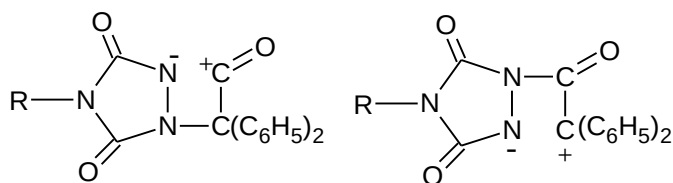
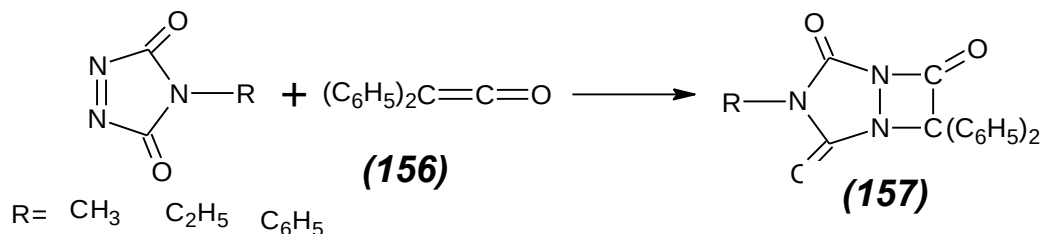
$n = 1-4$ $R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$

طرح 50-1

در سال **1976** از تري آزولين دي اونها براي سنتز داروهاي جديد استفاده شد كه تري آزولين- دي اونها در اين سنتز به صورت همزمان در ظرف واكنش توليد و مصرف مي شوند (طرح 51-1) **[64]**.

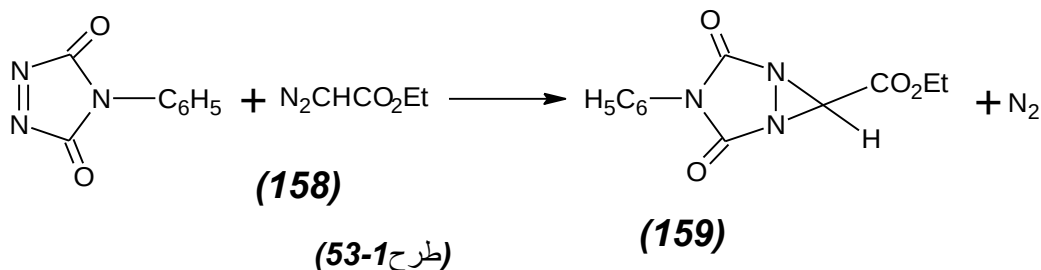


تري آزولين دي اونها، همچنين در واكنش هاي **[2+2]** شركت مي كنند. نمونه اي از واكنش **[2+2]** در (طرح 52-1) آورده شده است. اين واكنش همزمان نمي باشد و يك حد واسطه دوقطبي تشكيل مي شود **[65]**.



(طرح 52-1)

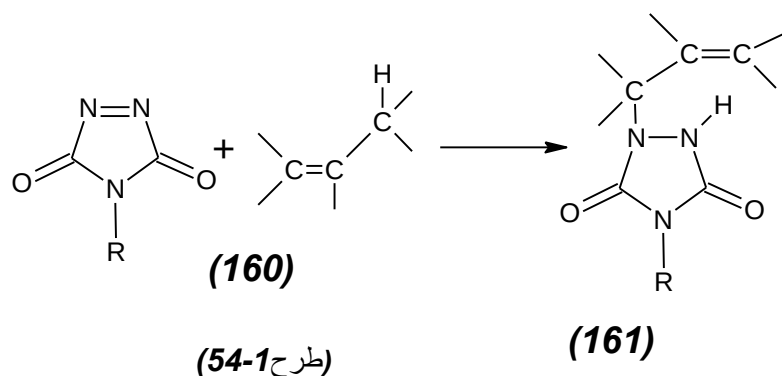
نمونه ديگر از واكنش تري آزولين دي اونها در طرح (53-1) مشاهده مي شود **[66]**.



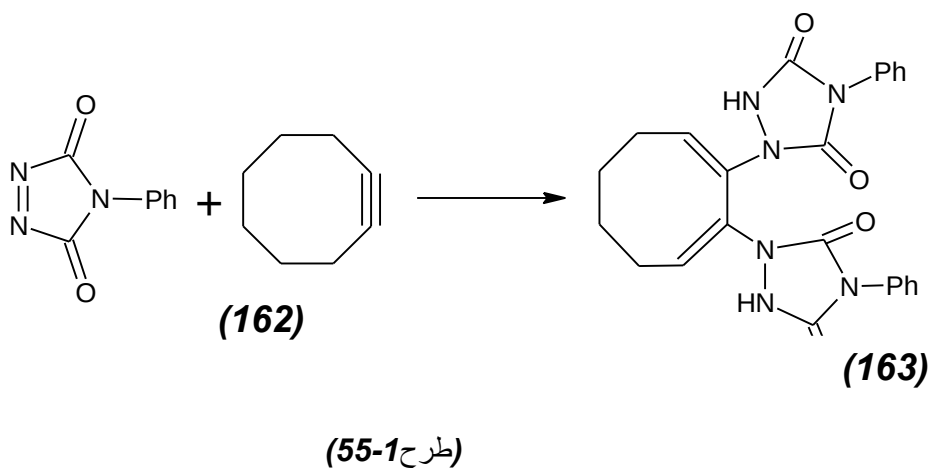
=

2-4-1 - واكنش 22 ان

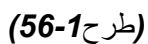
تري آزولين دي اونها، تمايل زيادي به شركت در واكنش ان دارند طرح (54-1) **[67]**.



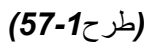
تري آزولين دي اونها، با استيلن ها نيز وارد واكنش مي شوند طرح (55-1) [67].



نمونه اي از واكنش ان، جهت تهيه مشتق 2- پروپينل از يك يورازول در طرح (56-1) آورده شده است [68].



همچنین اصلاح پلی بوتادیان و پلی ایزوپرن استفاده شده است طرح (57-1) [69].



فصل دوم

بحث و نتیجه گیری

یورازول های دارای استخلاف در موقعیت ۴، به عنوان ترکیبات دوعاملی هسته دوست در سنتز آلی و پلیمر مطرح هستند. خواص دارویی و بیولوژیک این ترکیبات به اثبات رسیده است. تغییر استخلاف موجود در موقعیت ۴ یورازول ها خواص آنها را تغییر می دهد. بسپارش ترکیبات حاصل پلیمرهای جدید با خواص متنوع را معرفی می کند. در این پروژه تهیه ترکیب ۴- (۴- یدوفنیل) - ۴،۲،۱- تری آزولیدین ۳- ۵- دی اون برای اولین بار گزارش شده است. از آنجا که گروه عاملی ید را در واکنش هایی از قبیل واکنش اولمن می توان با گروه های عاملی دیگر جایگزین کرد، تهیه پلیمر از این ترکیب می تواند مبنایی برای تهیه سایر پلیمرها و یا کوپلیمرهای عامل دار باشد. پلیمرهای دارای قطعه یورازولی قبلاً تهیه شده اند این پلیمرها می تواند از طریق پلیمر کردن تراکمی یورازول ها با دی ایزوسیانات ها به دست آیند.

۲-۱- تهیه ی ۴-یدوبنزوییل کلرید (۱۶۹)

۴-یدوبنزوییک اسید (۱۷۰) با تیونیل کلرید در حلال اتیل استات رفلکس شد. از آنجا که ۴-یدو بنزوییک اسید در مخلوط واکنش، نامحلول است، شفاف شدن مخلوط، نشان دهنده پایان واکنش می باشد. پس از ۲ ساعت رفلکس، تیونیل کلرید اضافی و اتیل استات به وسیله ی تقطیر در فشار کاهش یافته، خارج شده، ۴-یدوبنزوییل کلرید به دست آمد (طرح ۱-۲).

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۱)، ارتعاش کششی پیوند C-H آروماتیک در cm^{-1} 3100^1 و ارتعاش کششی پیوند C=O در cm^{-1} 1750 مشاهده می شود. همچنین نوار جذبی قوی در cm^{-1} 1550^1 مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=C حلقه آروماتیک می باشد. نوارهای جذبی واقع در فرکانس های پائین در تعیین نوع استخلاف حلقه کمتر قابل استفاده اند، چون این نوارهای جذبی از تأثیر متقابل فرکانس خمشی خارج از صفحه ای پیوند C-H حاصل می شوند.

۲-۲- تهیه ی ۴-یدوبنزوییل آزید (۱۷۱)

۴- یدوبنزوییل آزید از طریق افزایش محلول آبی سدیم آزید به محلول ۴-یدوبنزوییل کلرید در استون در دمای ۵ درجه سانتی گراد ساخته شد. از آنجا که محصول واکنش در استون محلول بوده و از طرف دیگر آب گریز می‌باشد، به هم زدن شدید در پیشرفت واکنش نقش مهمی دارد؛ چون اگر مخلوط واکنش به طور ملایم به هم بخورد، دوفازی شده، سدیم آزید و ۴-یدوبنزوییل کلرید از دسترس همدیگر دور می‌شوند.

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۲)، ارتعاش کششی پیوند C-H آروماتیک در cm^{-1} ۳۱۰۰^۱ مشاهده می‌شود. نوار جذبی مربوط به گروه آزید به صورت یک دو شاخه در ۲۱۹۰ و cm^{-1} ۲۱۱۰ ظاهر شده است. نوار جذبی مشاهده شده در cm^{-1} ۱۶۹۰ مربوط به گروه کربونیل است. نوار جذبی واقع در cm^{-1} ۱۵۵۰ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=C آروماتیک مشاهده می‌شود.

۲-۳- تهیه ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-یدوفنیل) سمی کاربازید (۱۷۲)

۴-یدوبنزوییل آزید در تولوئن خشک و در اتمسفر ازت حرارت داده شد. در اثر حرارت، یک مولکول ازت از ترکیب خارج شده و حدواسط فعال‌ترین تشکیل می‌شود. نیتروژن حاصل در اثر نوآرایی کورتیس به ایزوسیانات مربوطه تبدیل می‌شود. پس از پایان زمان حرارت دادن، در حالی که سیستم هنوز بسته است، مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد، سپس رسوب زرد رنگ به وسیله‌ی صافی بوختر جداسازی شد. محلول زیرصافی را تا دمای ۵ درجه سانتی گراد سرد کرده، محلول اتیل کربازات در تولوئن به آن اضافه شد. مخلوط واکنش در این دما به هم زده شده، سپس رفلکس گردید. رسوب حاصل پس از سرد شدن به وسیله‌ی صافی بوختر جداسازی شد.

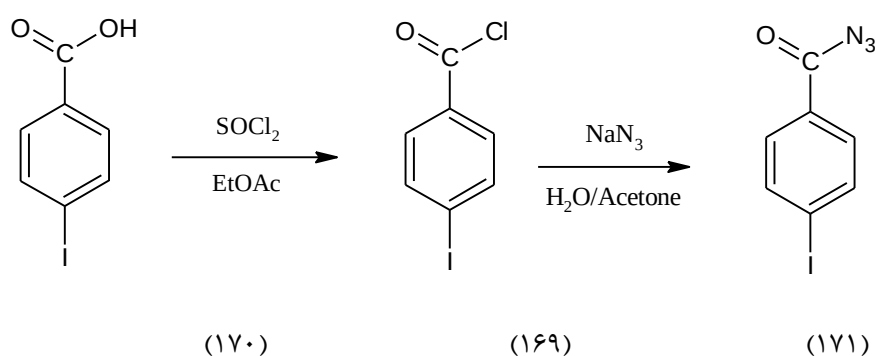
طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۳)، یک نوار جذبی قوی برای ارتعاشات کششی پیوندهای N-H در ناحیه cm^{-1} ۳۳۰۰ نشان می‌دهد. نوار جذبی مشاهده شده در cm^{-1} ۳۱۰۰ مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-H آروماتیک می‌باشد. نوار جذبی مشاهده شده در cm^{-1} ۳۰۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک می‌باشد. نوار جذبی قوی در cm^{-1} ۱۷۰۰ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=O گروه اتوکسی کربونیل و نوار جذبی قوی در cm^{-1} ۱۶۷۰ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=O

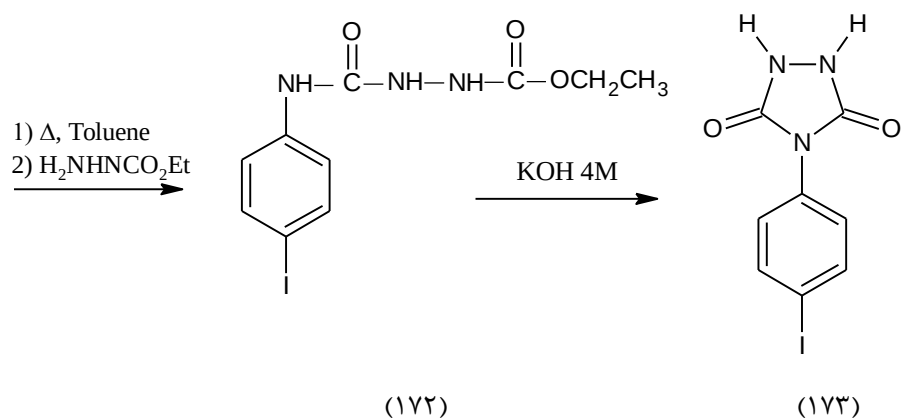
گروه سمی کاربازاید می‌باشد. نوار جذبی قوی در ناحیه 1600 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای $\text{C}=\text{C}$ آروماتیک و نوار جذبی واقع در 1275 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند $\text{C}-\text{O}$ می‌باشد.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (شکل ۲-۴)، پروتونهای گروه اتیل بصورت یک قله سه تایی در $1/1\text{ ppm}$ مربوط به پروتونهای a و یک قله ۴ تایی مربوط به هیدروژن b در 4 ppm و همچنین ۲ قله ۲ تایی در $7/3\text{ ppm}$ (مربوط به پروتونهای واقع در موقعیت ارتو نسبت به گروه ید) و $7/5\text{ ppm}$ (مربوط به پروتونهای واقع در موقعیت ارتو نسبت به گروه یورازول) ظاهر شده‌اند. پروتونهای e, f, g آمین بصورت سه قله یکتایی در 8 ppm ، $8/8$ و $8/9$ ظاهر شده‌اند.

۴-۲- تهیه ۴-۴-یدوفنیل یورازول (۱۷۳)

این ترکیب در اثر گرم کردن محلول ۱-توکسی کربونیل-۴-۴-یدوفنیل (سمی کاربازاید در 4 KOH مولار تا 70 درجه سانتی‌گراد تهیه شد. محصول به وسیله آب داغ نوبلور شد.





طرح ۱-۲

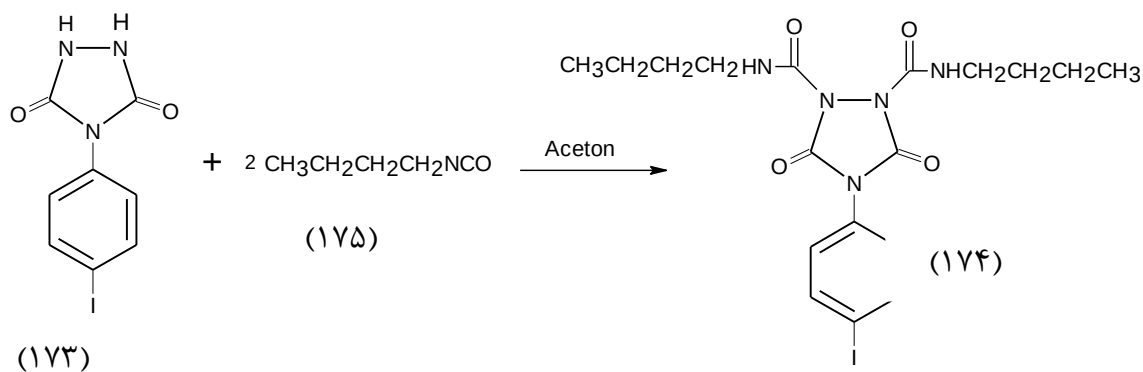
طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۵)، یک نوار جذبی قوی در 3200 cm^{-1} برای ارتعاشات کششی پیوندهای N-H نشان می‌دهد. نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه 3070 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک می‌باشد. نوارهای جذبی ظاهر شده در ناحیه 1700 cm^{-1} خاص گروههای کربونیل حلقه یورازولی می‌باشد. نوارهای جذبی موجود در 1480 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک می‌باشد.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (شکل ۲-۶)، پروتونهای آروماتیک بصورت دو قله دوتایی در $7/3\text{ ppm}$ (مربوط به پروتونهای واقع در موقعیت ارتو نسبت به گروه ید) و $7/8\text{ ppm}$ (مربوط به پروتونهای واقع در موقعیت ارتو نسبت گروه یورازول) ظاهر شده‌اند. پروتونهای حلقه یورازول بصورت یک قله یکتایی پهن در $10/6\text{ ppm}$ ظاهر شده‌اند. نتایج آنالیز عنصری کربن، هیدروژن و نیتروژن برای این ترکیب با مقادیر محاسبه شده مطابقت خوبی داشته، ساختار محصول را به خوبی تأیید می‌کند.

۲-۵- تهیه ۲،۱-بیس (n-بوتیل آمیدوکربونیل)-۴-(۴-یدوفنیل) یورازول (۱۷۴)

این ترکیب در اثر واکنش ۴-(۴-یدوفنیل) یورازول (۱۷۳) با n-بوتیل ایزوسیانات (۱۷۵) در حلال استون

و در دمای اتاق تهیه گردید (طرح ۲-۲)

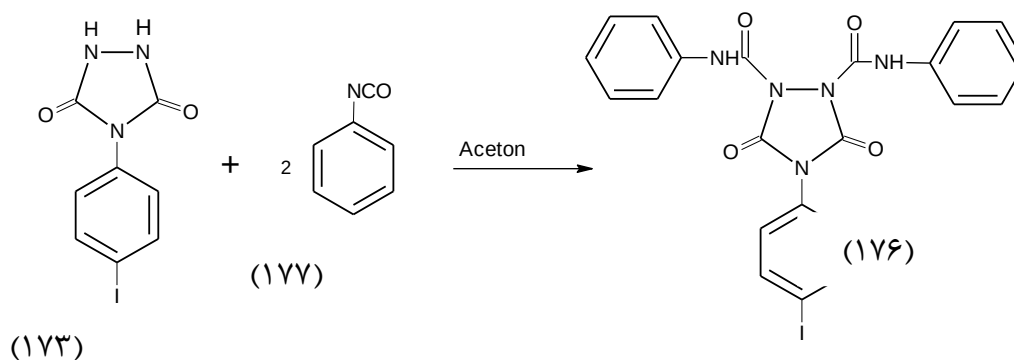


طرح ۲-۲

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۷)، یک نوار جذبی در 3375cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H، یک نوار جذبی در 3100cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک و دو نوار جذبی در 2950 و 2850cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک مشاهده می‌شود. یک نوار جذبی پهن در 1740cm^{-1} ناحیه مربوط به ظاهر شدن ارتعاشات کششی پیوندهای کربونیل یورازولی و پیوندهای کربونیل استخلافهای n-بوتیل آمیدوکربونیل را پوشش می‌دهد. نوار جذبی ظاهر شده در 1500cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک می‌باشد. نوارهای جذبی ظاهر شده در 1410 و 1250cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-N می‌باشد. در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (شکل ۲-۸)، یک قله سه‌تایی در 0.9ppm مربوط به پروتونهای گروه متیل، یک قله چند تایی در 1.3ppm تا 1.5 مربوط به پروتونهای گروههای متیلن میانی و یک قله چند تایی در 3.3ppm مربوط به پروتونهای گروههای متیلن آمیدی مشاهده می‌شود. پروتونهای آروماتیک به صورت دو قله دوتایی در 7.3 و 8ppm به ترتیب برای پروتونهای واقع در موقعیت ارتو نسبت به حلقه یورازولی و پروتونهای واقع در موقعیت ارتو نسبت به گروه ید ظاهر شده‌اند. قله مربوط به پروتونهای NH آمیدی نیز در زیر قله 8.0ppm قرار گرفته است. نتایج آنالیز عنصری کربن، هیدروژن و نیتروژن برای این ترکیب با مقادیر محاسبه شده مطابقت خوبی داشته، ساختار محصول را به خوبی تأیید می‌کند.

۲-۶- تهیه ۲،۱-بیس(فنیل آمیدوکربونیل)-۴-(۴-یدوفنیل) یورازول (۱۷۶)

این ترکیب در اثر واکنش ۴-(۴-یدوفنیل)یورازول (۱۷۳) با فنیل ایزوسیانات (۱۷۷) در حلال استون و در دمای اتاق تهیه گردید (طرح ۳-۲). در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۹)، یک



طرح ۳-۲

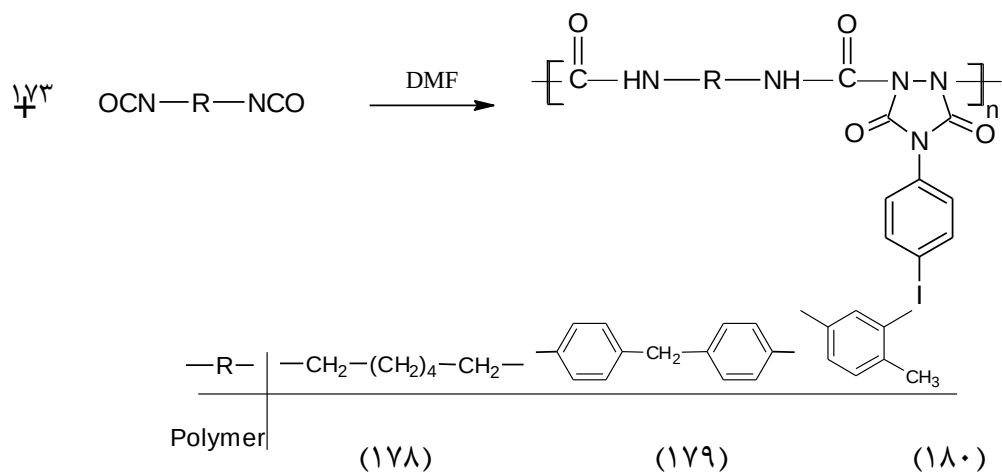
نوار جذبی در 3375cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H، یک نوار جذبی در cm^{-1} 3100^1 مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک و یک نوار جذبی پهن در 1740cm^{-1} ناحیه مربوط به ظاهر شدن ارتعاشات کششی پیوندهای کربونیل یورازولی و پیوندهای کربونیل استخلافهای فنیل آمیدوکربونیل را پوشش می‌دهد. نوار جذبی ظاهر شده در 1590cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک می‌باشد. نوارهای جذبی ظاهر شده در 1410 و 1230cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-N می‌باشد.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (شکل ۲-۱۰)، یک قله سه‌تایی در $7/0\text{ppm}$ مربوط به پروتونهای پروتون‌های e، یک قله چهارتایی در $7/2\text{ppm}$ مربوط به پروتونهای a,c و یک قله دوتایی در $7/5\text{ppm}$ مربوط به پروتونهای d,b مشاهده می‌شود. قله مربوط به پروتونهای NH آمیدی نیز در $8/6\text{ppm}$ قرار گرفته است. نتایج آنالیز عنصری کربن، هیدروژن و نیتروژن برای این ترکیب با مقادیر محاسبه شده مطابقت خوبی داشته، ساختار محصول را به خوبی تأیید می‌کند.

۷-۲- واکنش ۴-(۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۱۷۳) با هگزامتیلن

دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۱۷۸)

ترکیب (۱۷۳) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات در مقادیر مولی یکسان واکنش داده شد. واکنش ابتدا در دمای محیط صورت گرفت. سپس دما تا ۶۰ درجه سانتی گراد افزایش داده شد. پس از افزایش گرانیوی مخلوط واکنش، دما به ۸۰ درجه سانتی گراد افزایش و به مدت ۲۴ ساعت در این دما به هم زده شد. محلول ژله ای در متانول رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۴-۲).



طرح ۴-۲

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۱۱-۲) نوار جذبی در 3300 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی

پیوندهای N-H است. نوار جذبی موجود در حدود 3100 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H

آروماتیک است. ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های متیلن در 2920 و 2850 cm^{-1} ظاهر شده است. نوارهای جذبی در 1765 و 1705 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های کربونیل حلقه یورازول و. نوار جذبی گروه کربونیل زنجیر پلیمر است. نوارهای جذبی در 1580 و 1515 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای $\text{C}=\text{C}$ آروماتیک است.

نتایج آنالیز عنصری کربن، هیدروژن و نیتروژن برای این ترکیب با مقادیر محاسبه شده مطابقت خوبی داشته و ساختار محصول را تأیید می‌کند.

آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۲-۱۲)، 5% کاهش وزن را در دمای 180°C و 10% کاهش وزن را در دمای 200°C نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن 0% از جرم پلیمر را در 600°C نشان می‌دهد.

۲-۸- واکنش ۴- (۴-یدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-دی‌اون (۱۷۳) با دی فنیل متان - ۴،۴-دی‌ایزوسیانات ، تهیه‌ی پلیمر (۱۷۹)

ترکیب (۱۷۳) با دی فنیل متان - ۴،۴-دی‌ایزوسیانات در مقادیر مولی یکسان واکنش داده شد. واکنش ابتدا در دمای محیط صورت گرفت. سپس دما تا 60°C درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد. پس از افزایش گرانیوی مخلوط واکنش، دما به 80°C درجه سانتی‌گراد افزایش و به مدت 24 ساعت در این دما به هم زده شد. محلول ژله‌ای در متانول رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۲-۴).

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۱۳) نوار جذبی در 3300 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندی N-H است. نوار جذبی در حدود 3100 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک است. نوارهای جذبی در 1720 و 1690 cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربونیل حلقه یورازول است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلیمر در 1630 cm^{-1} ظاهر شده است. نوار جذبی در 1515 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای $\text{C}=\text{C}$ آروماتیک است.

نتایج آنالیز عنصری کربن، هیدروژن و نیتروژن برای این ترکیب با مقادیر محاسبه شده مطابقت خوبی داشته و ساختار محصول را به خوبی تأیید می‌کند.

آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۲-۱۴)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای 200°C و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای 220°C نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۲/۵٪ از جرم پلیمر را در 600°C نشان می‌دهد.

۹-۲- واکنش ۴-(۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی‌اون (۱۷۳) با تولیلن دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (۱۸۰)

ترکیب (۱۷۳) با تولیلن دی‌ایزوسیانات در مقادیر مولی یکسان واکنش داده شد. واکنش ابتدا در دمای محیط صورت گرفت. سپس دما تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد. پس از افزایش گرانی‌مخلوط واکنش، دما به ۸۰ درجه سانتی‌گراد افزایش و به مدت ۲۴ ساعت در این دما به هم زده شد. محلول ژله‌ای در متانول رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۲-۴).

در طیف مادون قرمز پلیمر (۱۸۰) (شکل ۲-۱۵) نوار جذبی در 3250 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندی N-H است. نوار جذبی در حدود 3100 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک است. نوارهای جذبی در 1765 و 1715 cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربونیل حلقه یورازول است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلیمر در 1650 cm^{-1} ظاهر شده است. نوار جذبی در 1515 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک است.

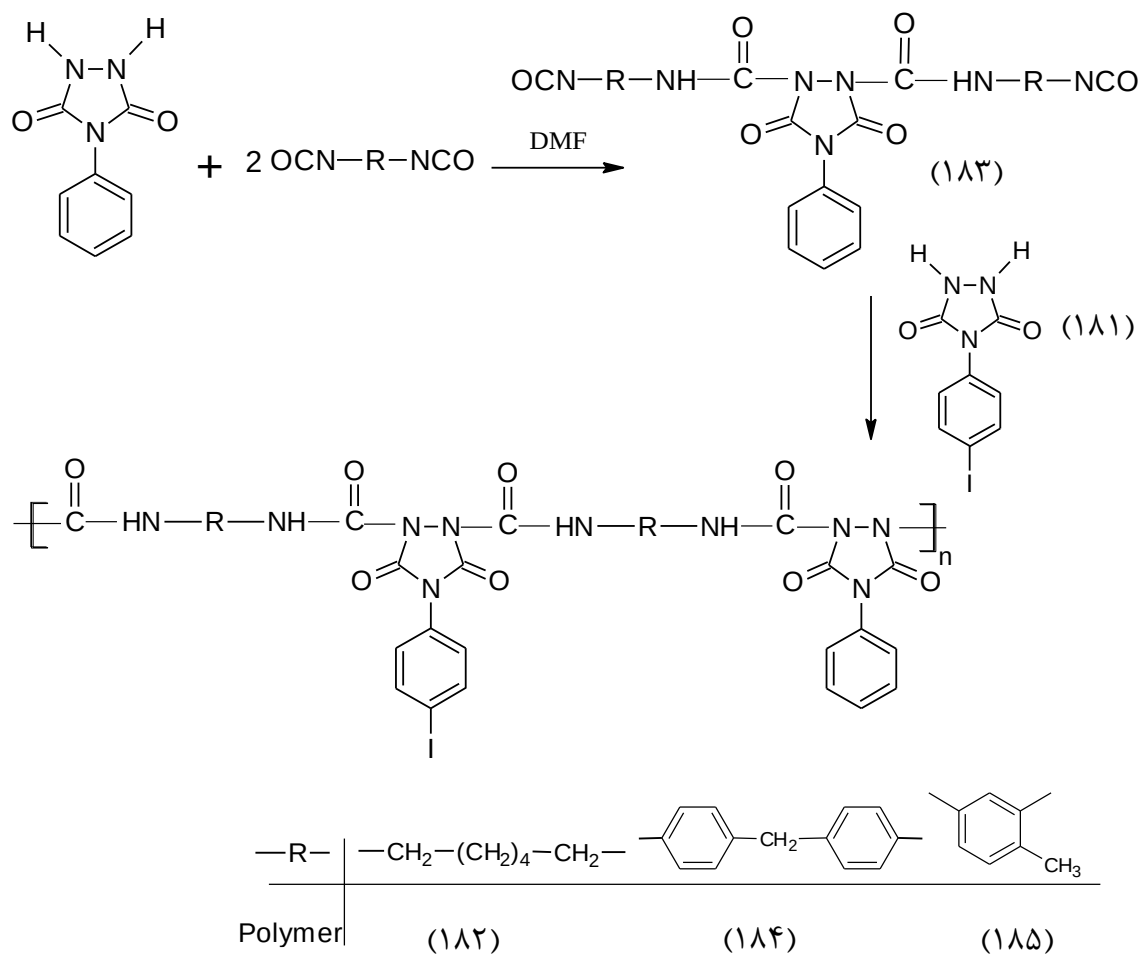
نتایج آنالیز عنصری کربن، هیدروژن و نیتروژن برای این ترکیب با مقادیر محاسبه شده مطابقت خوبی داشته و ساختار محصول را به خوبی تأیید می‌کند.

آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۲-۱۶)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای 205°C و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای 215°C نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۰٪ از جرم پلیمر را در 600°C نشان می‌دهد.

۲-۱۰- واکنش ۴-فنیل یورازول (۱۸۱) و ۴-(۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱- تری آزولیدین-۵،۳-دی اون با

هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه‌ی کوپلیمر (۱۸۲)

۴-فنیل یورازول با دو برابر مولی هگزامتیلن دی ایزوسیانات در حلال DMF واکنش داده شده، ترکیب دو عاملی (۱۸۳) سنتز شد [۷۰]. ترکیب (۱۸۳) بدون جداسازی با ۴-(۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۱۷۳)، با نسبت مولی یکسان واکنش داده شد. مخلوط واکنش، ابتدا در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت به هم زده شد. سپس دما تا ۶۰ درجه سانتی گراد افزایش داده شد. پس از گذشت ۹ ساعت، به دلیل افزایش گرانیوی مخلوط واکنش، دما به ۸۵ درجه سانتی گراد رسانده شد. پس از ۲۴ ساعت ژل حاصل، در متانول رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۲-۵). در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۱۷) نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H آمیدی در 3300 cm^{-1} مشاهده می‌شود. نوارهای جذبی در ۲۹۰۰ و 2880 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های متیلن است. نوار جذبی در ۱۷۳۰ و 1650 cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربونیل حلقه یورازول است. نوار جذبی در 1590 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های C=C آروماتیک است.



طرح ۵-۲

نتایج آنالیز عنصری کربن، هیدروژن و نیتروژن برای این ترکیب با مقادیر محاسبه شده مطابقت خوبی داشته، ساختار محصول را به خوبی تأیید می‌کند.

آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۱۸-۲)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای ۱۶۰°C و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای ۱۸۰°C نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۰٪ از جرم پلیمر را در ۶۰۰°C نشان می‌دهد.

۱۱-۲- واکنش ۴-فنیل یورازول و ۴-(۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون با دی

فنیل متان ۴-،۴-دی ایزوسیانات، تهیه‌ی کوپلیمر (۱۸۴)

۴-فنیل یورازول با دو برابر مولی دی فنیل متان ۴-،۴-دی ایزوسیانات در حلال DMF واکنش داده شده، ترکیب دو عاملی (۱۸۳) سنتز شد. ترکیب (۱۸۳) بدون جداسازی با ۴-(۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۱۷۳)، با نسبت مولی یکسان با واکنش داده شد. مخلوط واکنش، ابتدا در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت به هم زده شد. سپس دما تا ۶۰ درجه سانتی گراد افزایش داده شد. پس از گذشت ۲۴ ساعت، به دلیل افزایش گرانیوی مخلوط واکنش، دما به ۸۵ درجه سانتی گراد رسانده شد. پس از ۲۴ ساعت ژل حاصل، در متانول رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۲-۵).

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۱۹) نوار جذبی قوی در 3340 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. نوار جذبی در 3010 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک است. نوارهای جذبی در ۱۷۲۰ و ۱۶۵۰ مربوط به گروه‌های کربونیل حلقه یورازول و نوار جذبی مربوط به گروه‌های کربونیل زنجیر پلیمر در 1630 cm^{-1} ظاهر شده است. نوار جذبی قوی در 1540 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه‌های N-H است.

نتایج آنالیز عنصری کربن، هیدروژن و نیتروژن برای این ترکیب با مقادیر محاسبه شده مطابقت خوبی داشته، ساختار محصول را به خوبی تأیید می‌کند.

آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۲-۲۰)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای 220°C و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای 280°C نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۸٪ از جرم پلیمر را در 600°C نشان می‌دهد.

۱۲-۲- واکنش ۴-فنیل یورازول و ۴-(۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون با تولیلن

دی ایزوسیانات، تهیه‌ی کوپلیمر (۱۸۵)

۴-فنیل یورازول با با دو برابر مولی تولیلن دی‌ایزوسیانات در حلال DMF واکنش داده شده، ترکیب دو عاملی (۱۸۳) سنتز شد. ترکیب (۱۸۳) بدون جداسازی با ۴-(۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌اون (۱۷۳)، با نسبت مولی یکسان واکنش داده شد. مخلوط واکنش، ابتدا در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت به هم زده شد. سپس دما تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد. پس از گذشت ۲۴ ساعت، به دلیل افزایش گرانیوی مخلوط واکنش، دما به ۸۵ درجه سانتی‌گراد رسانده شد. پس از ۲۴ ساعت ژل حاصل، در متانول رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۲-۵).

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۲۱)، نوار جذبی در 3300 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. نوار جذبی در حدود 3100 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک است. نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H گروه متیل در 2900 cm^{-1} ظاهر شده است. نوارهای جذبی در 1700 و 1650 cm^{-1} مخصوص گروه‌های کربونیل حلقه یورازول و نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلیمر ظاهر شده است. نوار جذبی قوی در 1550 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه‌های N-H است.

نتایج آنالیز عنصری کربن، هیدروژن و نیتروژن برای این ترکیب با مقادیر محاسبه شده مطابقت خوبی داشته، ساختار محصول را به خوبی تأیید می‌کند.

آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۲-۲۲)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای 150°C و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای 200°C نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۰٪ از جرم پلیمر را در 600°C نشان می‌دهد.

۲-۲- نتیجه‌گیری

تهیه ترکیب ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-یدوفنیل)سمی کاربازید (۱۷۲) تا کنون گزارش نشده است و برای اولین بار سنتز گردیده است

تهیه ترکیب ۴-(۴-یدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۱۷۳) تا کنون گزارش نشده است و برای اولین بار سنتز گردیده است.

ترکیب (۱۷۳) با n-بوتیل ایزوسیانات واکنش داده شد تا از محصول آن به عنوان مدل، برای واکنشهای پلیمر شدن استفاده شود.

۴-(۴-یدوفنیل) یورازول با فنیل ایزوسیانات واکنش داده شد تا از محصول آن به عنوان مدل، برای واکنشهای پلیمر شدن استفاده شود.

ترکیب (۱۷۳) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، دی فنیل متان-۴،۴-دی ایزوسیانات و تولیلن دی-ایزوسیانات در حلال DMF پلیمره شد تا، پلی اوره های جدید با گرانی 1 dLg^{-1} به دست آید.

۴-(۴-یدوفنیل) یورازول و ۴-فنیل یورازول با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، دی فنیل متان-۴،۴-دی ایزوسیانات و تولیلن دی ایزوسیانات در حلال DMF واکنش داده شد. تا، کوپلی اوره های جدید با گرانی 1 dLg^{-1} به دست آید.

ساختارهای ترکیبات مونومری سنتز شده به وسیله ی طیف سنجی مادون قرمز، NMR و داده های حاصل از آزمایشات آنالیز عنصری تأیید گردید

نتایج طیف سنجی مادون قرمز، ویسکوزیته آنالیز حرارتی و آنالیز عنصری برای پلیمر گزارش شده است.

۲-۳- آینده نگری:

ترکیب ۴-(۴-یدوفنیل) یورازول (۱۷۳) به عنوان یک ماده کلیدی، دارای دو نوع گروه عاملی مختلف یعنی دو گروه N-H یورازولی فعال و یک گروه هالوژن می باشد، از آنجا که گروه عاملی ید را طی واکنش های مختلف میتوان با گروه های عاملی دیگر جایگزین کرد، تهیه پلیمر از این ترکیب می تواند مبنایی برای تهیه سایر پلیمرهای عامل دار باشد.

همچنین واکنش ترکیب (۱۷۳) با منومرهای دو عاملی مانند دی اسیدها و یا ترکیبات دی کلره با نسبت ۱:۱ در دمای پایین و برای به دست آوردن یک پلیمر خطی دارای یک گروه عاملی جهت اصلاح شیمیایی می تواند از اهمیت خاصی برخوردار باشد.

فصل سوم

بخش تجربی

۳-۱- دستگاه‌ها

رزونانس مغناطیسی هسته‌ای هیدروژن ($^1\text{H-NMR}$) با میدان ۵۰۰ MHz توسط بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه صنعتی شریف و میدان ۳۰۰ MHz توسط بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه شهید بهشتی انجام گرفته است. چندگانگی رزونانس مغناطیسی هسته به صورت یکتایی (s)، دوتایی (d)، چندتایی (m) و پهن (br) مشخص شده‌اند. از تترامتیل سیلان (TMS) نیز به عنوان استاندارد داخلی استفاده شده است.

طیف‌های مادون قرمز (IR) به وسیله‌ی دستگاه Shimadzu 470 IR Spectrometer ثبت گردیده‌اند. طیف‌های مواد جامد به وسیله‌ی تهیه‌ی قرص‌های KBr گرفته شده‌اند. فرکانس‌های انتقال‌های ارتعاشی در واحد عدد موجی (cm^{-1}) می‌باشند. شدت باندهای جذبی به صورت ضعیف (w)، متوسط (m)، دارای شانه (sh)، قوی (s) و پهن (br) مشخص گردیده‌اند.

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

آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) پلیمرها توسط بخش آنالیز دانشگاه صنعتی امیر کبیر انجام گرفته است. نقطه ذوب مواد به وسیله‌ی دستگاه Bamstead اندازه‌گیری شده است. آنالیز عنصری توسط بخش آنالیز دانشگاه فردوسی مشهد انجام گرفته است.

۲-۳- مواد اولیه

مواد اولیه از شرکت های تجاری Fluka, Aldrich و Merk خریداری شده‌اند.

۳-۳- تهیه ی ۴-یدو بنزوییل کلرید (۱۶۹)

در یک بالون ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، ژاکت حرارتی و مبرد آب سرد، مقدار ۵/۰۰ گرم (۰/۰۲۰۸ مول) ۴-یدوبنزویک اسید (۱۷۰)، ۵ میلی لیتر (۰/۰۴۶۱ مول) تیونیل کلرید و ۲۰ میلی لیتر اتیل استات ریخته شد. مخلوط به مدت ۲ ساعت رفلاکس شد تا مخلوط واکنش کاملاً شفاف شود. حلال و مقدار اضافی تیونیل کلرید به وسیله ی تقطیر در فشار کاهش یافته خارج شده، محصول خشک گردید. مقدار محصول ۵/۴۳ گرم (۹۷٪) بود. پودر زرد رنگ حاصله به وسیله ی تتراکلرید کربن نوبلور شده، بلورهای زرد رنگ سوزنی شکل به دست آمد. نقطه ذوب ۷۱-۷۲°C.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۱۰۰ (m), ۲۳۵۰(m), ۱۷۵۰(s), ۱۷۰۰(w), ۱۵۵۰(s), ۱۴۹۰(w), ۱۳۹۰(s), ۱۱۶۰(s), ۱۱۵۰(s), ۱۰۳۰(m), ۱۰۰۰(m), ۸۹۰(s), ۸۰۰(m), ۷۱۰ (w), ۶۹۰(s), ۶۵۰(m), ۵۱۰(w) cm⁻¹.

۴-۳- تهیه ی ۴-یدو بنزوییل آزید (۱۷۱)

در یک بالون ۱۰۰ میلی لیتری محلولی ۵/۴۳ گرم (۰/۰۲۰۳ مول) ۴-یدو بنزوییل کلرید (۱۶۹) در ۱۰ میلی لیتر استون ریخته شد. محلول در حالی که به وسیله ی یک همزن مغناطیسی به طور شدید به هم می خورد، به وسیله ی یک حمام یخ تا دمای درجه ۵ سانتی گراد سرد گردید. سپس محلولی از ۱/۳۶ گرم

(۰/۰۲۰۹ مول) سدیم آزید در ۷ میلی لیتر آب، قطره قطره، طی مدت ۳۰ دقیقه به ظرف واکنش اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه دیگر نیز به هم زده شد. سپس ۵ میلی لیتر آب اضافه شده، به مدت ۳۰ دقیقه دیگر در دمای اتاق به هم زده شد. ماده جامد به وسیله صافی بوختر صاف شده، در هوا خشک گردید. مقدار ۴/۹۵ گرم (۹۴٪) پودر سفید رنگ به دست آمد. نقطه ذوب °C ۴۵-۵۰.

IR (KBr): ۳۱۰۰ (m), ۲۱۹۰ (m), ۲۱۱۰ (sh), ۲۱۱۰ (s), ۱۶۹۰ (s), ۱۵۵۰ (s), ۱۴۵۰ (w), ۱۳۵۰ (m), ۱۲۲۰ (sh), ۱۱۸۰ (m), ۱۰۳۰ (m), ۱۰۰۰ (s), ۸۵۰ (w), ۸۱۰ (w), ۷۳۰ (s), ۶۹۰ (s), ۴۸۰ (w) cm⁻¹.

۳-۵- تهیه ۱-اتوکسی کربونیل-۴-۴-یدوفنیل) سمی کاربازید (۱۷۲)

در یک بالون ته گرد ۲۵۰ میلی لیتری، ۴/۰۰ گرم (۰/۱۴۶ مول) ۴-یدو بنزوییل آزید (۱۷۱) و ۷۵ میلی لیتر تولوئن خشک اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت تحت گاز ازت رفلکس شد. سپس مخلوط واکنش سرد گردیده، سریعاً به وسیله صافی بوختر صاف شد. محلول زیر صافی به یک بالون ته گرد مجهز به همزن مغناطیسی و حمام یخ انتقال داده شد. محلول تا دمای ۵ درجه سانتی گراد سرد شده و محلولی از ۲/۷۸ گرم (۰/۱۴۶ مول) اتیل هیدرازین کربوکسیلات (اتیل کربازات) در ۴۰ میلی لیتر تولوئن خشک، قطره قطره طی مدت ۱۵ دقیقه به آن اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه در حمام یخ به هم زده شده، سپس به مدت یک ساعت دیگر در دمای محیط به هم زده شد. سرانجام مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت رفلکس شد. سپس سرد شده و به وسیله صافی بوختر صاف گردید. پس از خشک شدن، ۴/۸ گرم (۹۳٪) پودر سفید به دست آمد. نقطه ذوب °C ۲۲۰-۲۱۹.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۰۰ (s, sh), ۳۱۵۰ (s), ۳۰۰۰ (m), ۱۷۰۰ (s), ۱۶۷۰ (s), ۱۶۰۰ (s), ۱۵۵۰ (s), ۱۴۹۰ (w), ۱۴۵۰ (m), ۱۴۱۰ (w), ۱۳۶۰ (s), ۱۲۷۵ (br), ۱۲۱۰ (sh), ۱۱۰۰ (w), ۱۰۰۰ (m), ۹۹۰ (w), ۹۸۰ (w), ۹۰۰ (w), ۸۹۰ (w), ۸۳۰ (m), ۸۵۰ (w), ۸۰۰ (s), ۷۲۰ (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ ۱/۲ (t, ۳H, $J=7$ Hz), ۴ (d, ۲H, $J=10$ Hz), ۷/۳ (d, ۲H, $J=10$ Hz), ۷/۵ (d, ۲H, $J=10$ Hz), ۸ (s, ۱H), ۸/۸ (s, ۱H), ۸/۹ (s, ۱H).

۳-۶- تهیه ۴- (۴-یدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۱۷۳)

در یک بالون ته گرد ۲۵۰ میلی لیتری مجهز به حمام روغن و همزن مغناطیسی، ۳/۰۰ گرم ($^{-3}$) $10 \times 8/60$ مول) ۱-اتوکسی کربونیل-۴- (۴-یدوفنیل) سمی کاربازاید (۱۷۲) و ۴۰ میلی لیتر پتاسیم هیدروکسید ۴ مولار ریخته شد. مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد حرارت داده شده، آنگاه تا دمای اتاق سرد گردید. pH مخلوط به وسیله ی اسید کلریدریک ۳۰/۵٪ به یک رسانیده شده، پس از سرد کردن در حمام یخ صاف گردید. مقدار ۲/۵۰ گرم (۹۶٪) رسوب سفید شیری به دست آمد. رسوب به دست آمده به وسیله ی آب داغ نوبلور گردید. نقطه ذوب $260-263^\circ\text{C}$.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۲۰۰ (s, br), ۳۰۷۰ (s, br), ۱۷۰۰ (m), ۱۴۸۰ (s, br), ۱۴۰۰ (s), ۱۲۰۰ (sh), ۱۱۰۰ (m),

۱۰۵۰ (m), ۱۰۰۰ (m), ۸۱۰ (m), ۷۹۰ (s), ۷۵۰ (m), ۶۹۰ (m), ۴۹۰ (m, br) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ ۱۰/۵۹ (s, ۲H, br), ۷/۶۶ (d, ۲H, $J=10$ Hz), ۷/۵۶ (d, ۲H, $J=10$ Hz).

آنالیز عنصری ترکیب (۱۷۳) $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$:

تجزیه عنصری	N(%)	H(%)	C(%)
محاسبه شده	۱۳/۸۵	۱/۹۷	۳۱/۶۴
تجربی	۱۴/۲۳	۲/۰۰	۳۲/۱۰

۳-۷- تهیه ۱،۲-بیس (n-بوتیل آمیدو کربونیل)-۴-۴- (یدو فنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-

دی اون (۱۷۴)

در یک بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری، ۰/۱۳۰۸ گرم ($10^{-3} \times 13198$ مول) n-بوتیل ایزوسیانات (۳۳) به محلولی از ۰/۲۰۰ گرم ($10^{-4} \times 65993$ مول) ترکیب (۱۷۳) در چهار میلی لیتر استون اضافه شد. محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق بهم زده شد. باقیمانده در ۵۰ میلی لیتر آب رسوب داده شد. پس از صاف و خشک کردن، ۰/۲۵ گرم (۷۵٪) رسوب زرد کمرنگ به دست آمد. نقطه ذوب ۱۱۰-۱۱۵°C.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۷۵ (w), ۳۱۰۰ (m), ۲۸۵۰ (w), ۱۷۸۰۰ (m), ۱۷۲۰ (s), ۱۶۹۰ (m, sh), ۱۵۹۰ (s), ۱۵۵۰ (s), ۱۴۸۰ (s), ۱۴۵۰ (s), ۱۴۱۰ (s), ۱۳۰۰ (w), ۱۲۸۰ (w), ۱۲۳۰ (s), ۱۱۵۰ (m), ۱۰۹۰ (w), ۱۰۵۰ (w), ۱۰۰۰ (s), ۹۲۰ (m), ۸۹۰ (m), ۸۰۰ (m), ۷۸۰ (s), ۷۱۰ (m), ۶۹۰ (s) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ ۰/۹ (t, ۳H, $J=6$ Hz), ۱/۳ (m, ۲H), ۱/۵ (m, ۲H),

۳ (m, ۲H), ۷/۳ (d, ۱H, $J=6$ Hz), ۸ (m, ۲H).

آنالیز عنصری ترکیب (۱۷۴): $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{O}_4$

تجزیه عنصری	N(%)	H(%)	C(%)
محاسبه شده	۱۳/۹۶	۴/۸۲	۴۳/۱۳
تجربی	۱۳/۷۴	۴/۶۹	۴۲/۳۸

۳-۸- تهیه ۱،۲-بیس(فنیل آمیدو کربونیل)-۴-(۴-یدو فنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-
دی اون (۱۷۶)

در یک بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری، ۰/۱۵۷ گرم (۳- 10×10^{-3} مول) فنیل ایزوسیانات (۱۷۷) به محلولی از ۰/۲۰۰ گرم (۴- 10×10^{-3} مول) ترکیب (۳۱) در یک میلی لیتر استون اضافه شد. محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق بهم زده شد. باقیمانده در ۵۰ میلی لیتر آب رسوب داده شد. پس از صاف و خشک کردن، ۰/۳ گرم (۸۵٪) رسوب زرد کمرنگ به دست آمد. نقطه ذوب ۲۵۰-۲۴۰°C.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۷۵ (w), ۳۱۰۰ (m), ۲۹۴۰ (w), ۱۷۸۰ (m), ۱۷۲۰ (s), ۱۶۹۰ (m), ۱۵۹۰ (s), ۱۵۵۰ (s), ۱۴۸۰ (s), ۱۴۵۰ (s), ۱۴۱۰ (s,br), ۱۳۰۰ (w), ۱۲۸۰ (w), ۱۲۳۰ (s), ۱۱۵۰ (w), ۱۰۹۰ (w), ۱۰۵۰ (w), ۱۰۰۰ (m), ۹۲۰ (m), ۸۹۰ (m), ۸۰۰ (m), ۷۸۰ (s), ۲۹۴۰ (w), ۱۷۸۰ (m), ۶۹۰ (s), ۶۵۰۰ (m), cm⁻¹.

1.

¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS): δ ۷ (t, ۱H, J=۱۰ Hz), ۷/۳ (q, ۲H), ۷/۵ (d, ۲H, J=۷ Hz), ۸/۵ (s, ۱H).

آنالیز عنصری ترکیب (۱۷۶): C_{۲۲}H_{۱۶}N_۵O_۴I

تجزیه عنصری	N(%)	H(%)	C(%)
محاسبه شده	۱۲/۹۳	۲/۹۷	۴۸/۸۲
تجربی	۱۳/۲۸	۲/۵۸	۴۴/۲۸

۳-۹- واکنش ۴-(۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۱۷۳) با هگزامتیلن

دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۱۷۸)

۰/۱۸۸۷ گرم ($10^{-3} \times 1/1220$ مول) هگزامتیلن دی ایزوسیانات داخل بالون ۱۰ میلی لیتری ریخته شده، به آن مقدار ۰/۱۷ گرم ($10^{-4} \times 5/610$ مول) از ترکیب (۱۷۳) و ۰/۵ میلی لیتر DMF اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. مقدار ۰/۵ میلی لیتر DMF به محتویات بالون اضافه شده، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانروی، دما به ۸۵ درجه سانتی گراد رسانده شده، مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در این دما به هم زده شد. ژل به دست آمده در ۵۰ میلی لیتر متانول رسوب داده شده، صاف گردید. مقدار ۰/۲ گرم (۷۶٪) پودر زرد رنگ به دست آمد. نقطه ذوب 257°C . گرانروی (25°C ، DMF، $0/5 \text{ g dL}^{-1}$) $0/12 \text{ dL g}^{-1}$. آنالیز حرارتی: $T_5 180^{\circ}\text{C}$ ، $T_{10} 200^{\circ}\text{C}$ ، بازده کربن در 600°C : ۰٪.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): 3300 (m) , 3100 (w) , 2920 (m) , 2850 (m) , 1765 (m) , 1715 (s, br) , 1705 (s) , 1650 (m) , 1580 (s) , 1515 (m, sh) , 1410 (s) , 1280 (m) , 1220 (w) , 1100 (w) , 1050 (w) , 1000 (m) , 900 (w) , 850 (w) , 810 (w) , 600 (w) , 550 (w) , 5000 (m) , cm^{-1} .

آنالیز عنصری پلیمر (۱۷۸) $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{O}_4\text{I}$

تجزیه عنصری	N(%)	H(%)	C(%)
محاسبه شده	۱۴/۸۵	۳/۸۴	۴۰/۷۸
تجربی	۱۵/۰۲	۴/۰۶	۴۰/۴۶

۳-۱۰- واکنش ۴- (۴- یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۱۷۳) با دی فنیل متان -

۴،۴-دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۱۷۹)

۰/۲۸۰۸ گرم ($10^{-3} \times 1/1220$ مول) دی فنیل متان-۴،۴- دی ایزوسیانات در بالون ۱۰ میلی لیتری ریخته شده، به آن مقدار ۰/۱۷ گرم ($10^{-4} \times 5/610$ مول) ترکیب (۱۷۳) و ۴ میلی لیتر DMF اضافه گردید. محتویات بالون به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط، ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد و ۲۴ ساعت در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد به هم زده شد. ژل حاصل در ۵۰ میلی لیتر متانول رسوب داده شده، صاف گردید. مقدار ۰/۲۲ گرم (۷۱٪) پودر زرد رنگ به دست آمد. نقطه ذوب $C < 30.0^{\circ}$. گرانیروی ($25^{\circ}C$ ، DMF ، 0.5 g dL^{-1}) 0.18 dL g^{-1} آنالیز حرارتی: $T_{10} 220^{\circ}C$ ، بازده کربن در $^{\circ}C$

۶۰۰ : ۲/۵٪

مشخصات طیفی:

IR (KBr): 3300 (w), 3100 (w), 2900 (m), 2250 (w), 1720 (m), 1690 (s, br), 1630 (s), 1540 (m), 1515 (s), 1435 (m), 1300 (s), 1235 (m), 1090 (m), 990 (w), 790 (m), 720 (w), 670 (m), 600 (w), (s) cm^{-1} .

آنالیز عنصری پلیمر (۱۷۹) $C_{22}H_{17}N_4O_5$:

تجزیه عنصری	N(%)	H(%)	C(%)
محاسبه شده	۱۲/۶۵	۲/۹۱	۴۹/۹۳
تجربی	۱۲/۹۵	۳/۱۱	۵۰/۵۹

۳-۱۱- واکنش ۴- (۴- یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۳،۵-دی‌اون (۱۷۳) با تولین دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (۱۸۰)

۰/۱۹۵۴ گرم ($10^{-3} \times 1/1220$ مول) تولین دی‌ایزوسیانات در بالون ۱۰ میلی لیتر ریخته شده، به آن مقدار ۰/۱۷ گرم ($10^{-4} \times 5/610$ مول) ترکیب (۱۷۳) و ۰/۵ میلی لیتر DMF اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق و ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانی، مقدار ۰/۵ میلی لیتر DMF به مخلوط واکنش اضافه شده، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. محلول ژله‌ای در ۵۰ میلی لیتر متانول رسوب داده شده، صاف گردید. مقدار ۰/۲ گرم (۸۰٪) پودر زرد رنگ به دست آمد. 300°C > نقطه ذوب. گرانی (۲۵ °C، DMF، 0.5 g dL^{-1}) dLg⁻¹ ۰/۱۱^۱. آنالیز حرارتی: T₅ ۲۰۵°C، T₁₀ ۲۱۵°C، بازده کربن در ۶۰۰ °C: ۰٪.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۲۵۰(w, br), ۳۱۰۰(w), ۲۳۰۰ (w), ۱۷۶۵(m), ۱۷۱۵(s), ۱۶۵۰(s), ۱۶۲۰ (s), ۱۵۹۰(m), ۱۵۱۰ (s), ۱۴۸۰ (w), ۱۴۰۰ (br), ۱۲۹۰ (w), ۱۲۰۰ (s), ۱۰۰۰ (m), ۹۸۰ (w), ۸۰۰ (m), ۸۳۰ (w), ۶۱۰ (m), ۵۱۰ (w), ۴۵۰ (w), ۶۶۰ (w), cm^{-1} .

آنالیز عنصری پلیمر (۱۸۰): $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_4\text{I}$

تجزیه عنصری	N(%)	H(%)	C(%)
محاسبه شده	۱۴/۶۷	۲/۵۳	۴۲/۷۹
تجربی	۱۴/۹۸	۳/۸۸	۴۳/۹۶

۳-۱۲- واکنش ۴-فنیل یورازول (۱۸۱) و ۴-(۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی کوپلیمر (۱۸۲)

در بالون ته گرد ۲۵ میلی لیتری، مقدار ۰/۱۸۸۷ گرم ($۱/۱۲۱۸ \times ۱۰^{-۳}$ مول) هگزامتیلن دی ایزوسیانات، ۰/۰۹۹۳ گرم ($۵/۶۰۹۴ \times ۱۰^{-۴}$ مول) از ۴-فنیل یورازول و مقدار ۱ میلی لیتر DMF ریخته شد. محتویات بالون به مدت یک روز در دمای اتاق به هم زده شد تا ترکیب دو عاملی (۱۸۳) به دست آید. سپس مقدار ۰/۱۷ گرم ($۵/۶۰۹۴ \times ۱۰^{-۴}$ مول) ترکیب (۱۷۳) به مخلوط واکنش اضافه شد. محتویات بالون به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد به هم زده شد. پس از اضافه کردن مقدار ۰/۵ میلی لیتر DMF به مخلوط واکنش، محتویات بالون به مدت ۲۴ ساعت دیگر در این دما به هم زده شد. محلول ژله ای حاصل در ۵۰ میلی لیتر متانول رسوب داده شده، صاف گردید. مقدار ۰/۳۰ گرم

(۷۳٪) پودر زرد رنگ به دست آمد. نقطه‌ی ذوب : ۲۵۰ °C گرانروی (۰/۵ g dL⁻¹, DMF, ۲۵ °C) ۰/۲۳ dLg⁻¹.

آنالیز حرارتی: T₅ ۱۶۰ °C, T₁₀ ۱۸۰ °C, بازده کربن در ۶۰۰ °C : ۰٪.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۰۰ (s), ۳۱۰۰ (w), ۲۹۰۰ (s), ۲۸۰۰ (m), ۲۶۰۰ (m), ۱۷۳۰ (m), ۱۶۵۰ (s), ۱۵۹۰ (s), ۱۴۳۵ (m), ۱۴۲۰ (w), ۱۳۸۰ (w), ۱۳۱۰ (m), ۱۲۵۰ (s), ۱۲۰۰ (s), ۱۰۸۰ (m), ۹۹۰ (w), ۸۱۰ (m), ۷۹۰ (w), ۷۰۰ (w), ۶۰۰ (s), ۵۰۰ (w) cm⁻¹.

آنالیز عنصری کوپلیمر (۱۸۲): C_{۳۲}H_{۳۷}N_۱.O_۸I

تجزیه عنصری	N(%)	H(%)	C(%)
محاسبه شده	۱۷/۱۴	۴/۵۶	۴۷/۴۲
تجربی	۱۷/۱۹	۵/۱۳	۴۸/۷۸

۳-۱۳- واکنش ۴-فنیل یورازول (۳۹) و ۴-(۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی‌اون با

دی فنیل متان-۴،۴-دی ایزوسیانات، تهیه‌ی کوپلیمر (۱۸۴)

۰/۲۸۰۷ گرم (۱۰^{-۳} × ۱/۱۲۱۸ مول) دی فنیل متان-۴،۴-دی ایزوسیانات به همراه ۰/۰۹۹۳ گرم (۴-)

۱۰ × ۵/۶۰۹۴ مول) ترکیب ۴-فنیل یورازول داخل بالون ۱۰ میلی لیتری ریخته شده، به آن یک میلی لیتر

DMF اضافه گردید. محتویات بالون به مدت یک روز در دمای اتاق به هم زده شد سپس مقدار ۰/۱۷ گرم (۴-)

۱۰ × ۴/۶۰۹۴ مول) ترکیب (۱۷۳) به مخلوط واکنش اضافه شد. محتویات بالون به مدت ۲۴ ساعت در دمای

محیط و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به هم زده شد. مقدار ۰/۵ میلی لیتر DMF به

مخلوط واکنش اضافه شده، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۷ درجه سانتی گراد به هم زده شد. ژل حاصل در

۵۰ میلی لیتر متانول رسوب داده شده، صاف گردید. مقدار ۰/۴۰ گرم (۷۲٪) پودر زرد رنگ به دست آمد.

نقطه ذوب : ۲۶۱°C. گرانیوی (۲۵ °C، DMF، ۰/۵ g dL⁻¹) . آنالیز حرارتی: ۲۲۰°C T₅ ، >۳۰۰°C

T₁₀، بازده کربن در ۶۰۰°C : ۸٪.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۴۰ (s), ۳۰۱۰ (w), ۲۹۰۰ (s), ۲۲۵۰ (w), ۱۷۲۰ (m), ۱۶۸۰ (s, br), ۱۶۳۰ (s, br), ۱۵۴۰ (m), ۱۵۰۰ (sh), ۱۴۲۰ (s), ۱۳۰۰ (m), ۱۲۱۰ (m), ۱۰۹۰ (w), ۹۹۰ (m, br), ۷۹۰ (m), ۷۲۰ (m), ۶۷۰ (w), ۶۰۰ (w), ۴۸۰ (m), cm⁻¹.

آنالیز عنصری کوپلیمر (۱۸۴) : C_{۴۶}H_{۳۳}N_۱.O_۸I

تجزیه عنصری	N(%)	H(%)	C(%)
محاسبه شده	۱۴/۲۷	۳/۳۸	۵۶/۳۴
تجربی	۱۴/۸۵	۴/۰۵	۵۷/۹۱

۳-۱۴- واکنش ۴-فنیل یورازول و ۴-(۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون با تولیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی کوپلیمر (۱۸۵)

۰/۱۹۵۳ گرم (۱۰^{-۳} × ۱/۱۲۱۸ مول) تولیلن دی ایزوسیانات داخل بالون ته گرد ۱۰ میلی لیتری ریخته شده، به آن مقدار ۰/۰۹۹۳ گرم (۱۰^{-۴} × ۵/۶۰۹۴ مول) ترکیب ۴-فنیل یورازول و ۱ میلی لیتر DMF اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت یک روز در دمای اتاق به هم زده شد. سپس مقدار ۰/۱۷ گرم (۱۰^{-۴}) ۴×۴/۶۰۹۴ (مول) ترکیب (۱۷۳) به محتویات بالون اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانیوی ۰/۵ میلی لیتر DMF به محتویات بالون اضافه شده، در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. محتویات بالون به مدت ۲۴ ساعت در این دما به هم زده شد. پس از آن در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد قرار داده شده، به مدت ۲۴ ساعت در این دما به هم زده شد. ژل حاصل

در ۵۰ میلی لیتر متانول رسوب داده شده، صاف گردید. مقدار ۰/۳۷ گرم (۸۶٪) پودر زرد رنگ به دست آمد.

نقطه ذوب 310°C . گرانیوی (DMF, 22°C , $0/5\text{ g dL}^{-1}$) $0/11\text{ dL g}^{-1}$. آنالیز حرارتی: $T_5 150^{\circ}\text{C}$, $T_{10} 200^{\circ}\text{C}$.

، بازده کربن در 600°C : ۰٪.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): 3100 (m) , 2900 (w) , 2350 (w) , 1700 (m) , 1650 (s, sh) , 1550 (s, br) , 1510 (m) , 1500 (s) , 1480 (s) , 1390 (w) , 1320 (m) , 1200 (w) , 1080 (s) , 990 (m) , cm^{-1} .

آنالیز عنصری کوپلیمر (۱۸۵): $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{N}_1\text{O}_4$

تجزیه عنصری	N(%)	H(%)	C(%)
محاسبه شده	۱۶/۹۰	۳/۰۳	۴۹/۲۹
تجربی	۱۷/۸۷	۳/۹۱	۵۰/۳۴

جدول ۱-۳

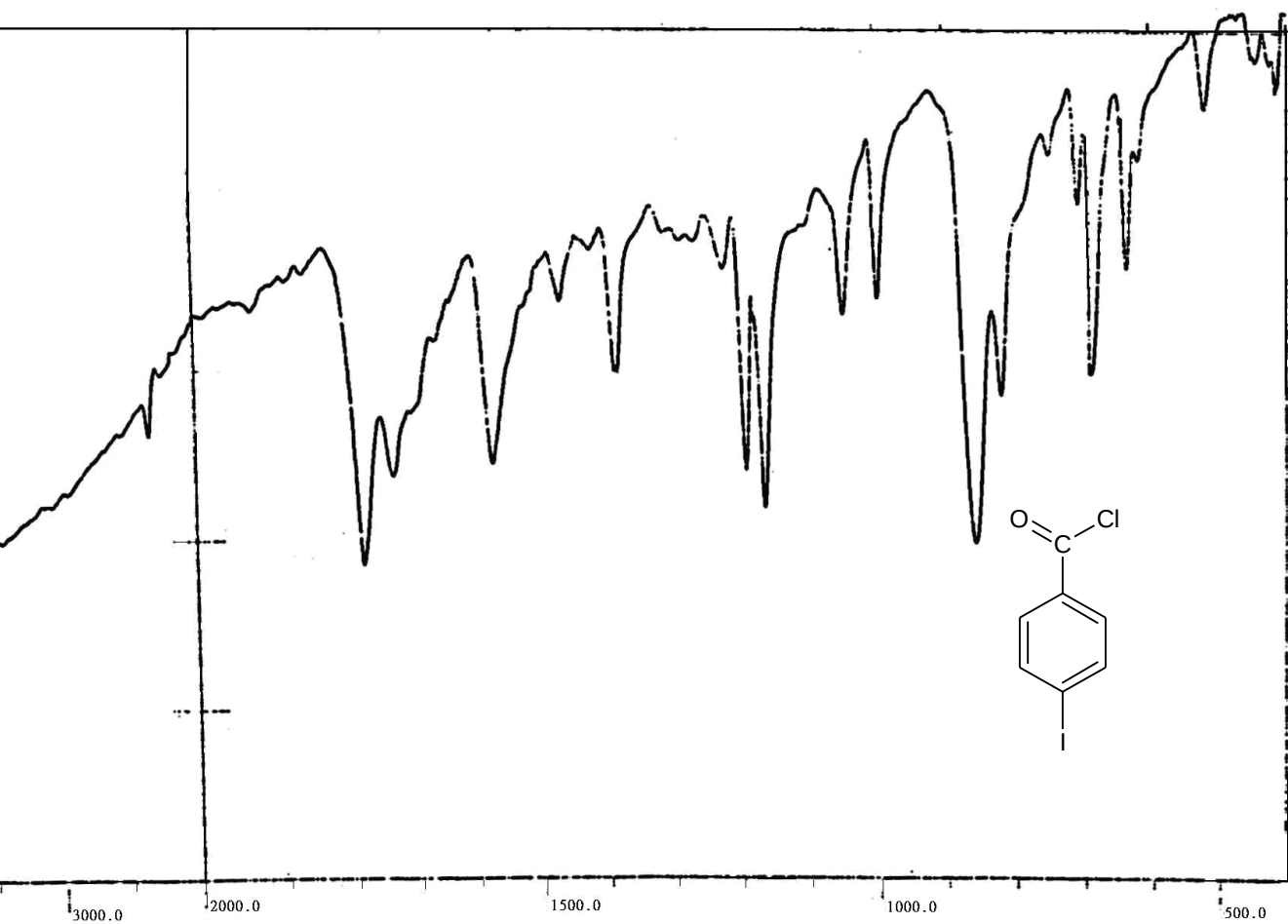
جدول حلالیت پلیمر						
نوع حلال	سرد			داغ		
	پلیمر (۱۷۸)	پلیمر (۱۷۹)	پلیمر (۱۸۰)	پلیمر (۱۷۸)	پلیمر (۱۷۹)	پلیمر (۱۸۰)
اتیل استات	-	-	-	-	-	-
دی اکسان	-	-	-	-	-	-
اتانول	-	-	-	-	-	-
متانول	-	-	-	-	-	-
استونیتریل	-	-	-	-	-	-
نرمال هگزان	-	-	-	-	-	-

-	-	+	-	-	-	اسید استیک
+	+	+	-	-	-	DMAC
+	+	+	-	-	-	DMF
+	+	+	-	+	-	DMSO

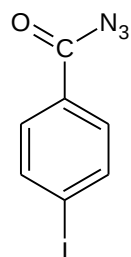
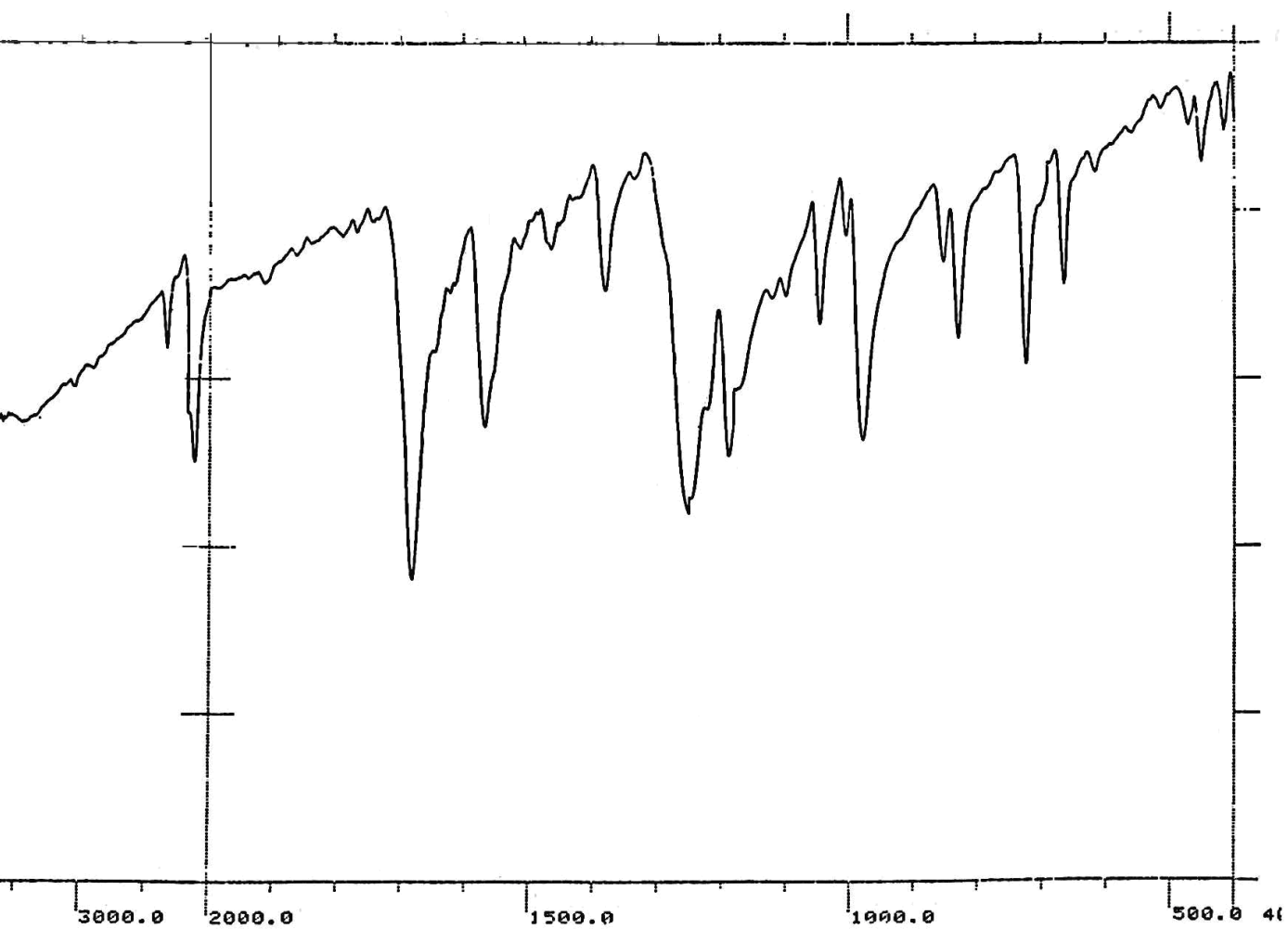
جدول ۲-۳

جدول حلالیت کوپلیمر						
داغ			سرد			نوع حلال
کوپلیمر (۱۸۵)	کوپلیمر (۱۸۴)	کوپلیمر (۱۸۳)	کوپلیمر (۱۸۵)	کوپلیمر (۱۸۴)	کوپلیمر (۱۸۲)	
-	-	-	-	-	-	اتیل استات
+	-	-	-	-	-	دی اکسان
-	-	-	-	-	-	اتانول
-	-	-	-	-	-	متانول
-	-	-	-	-	-	استونیتریل
-	-	-	-	-	-	نرمال هگزان
-	-	+	-	-	-	اسید استیک

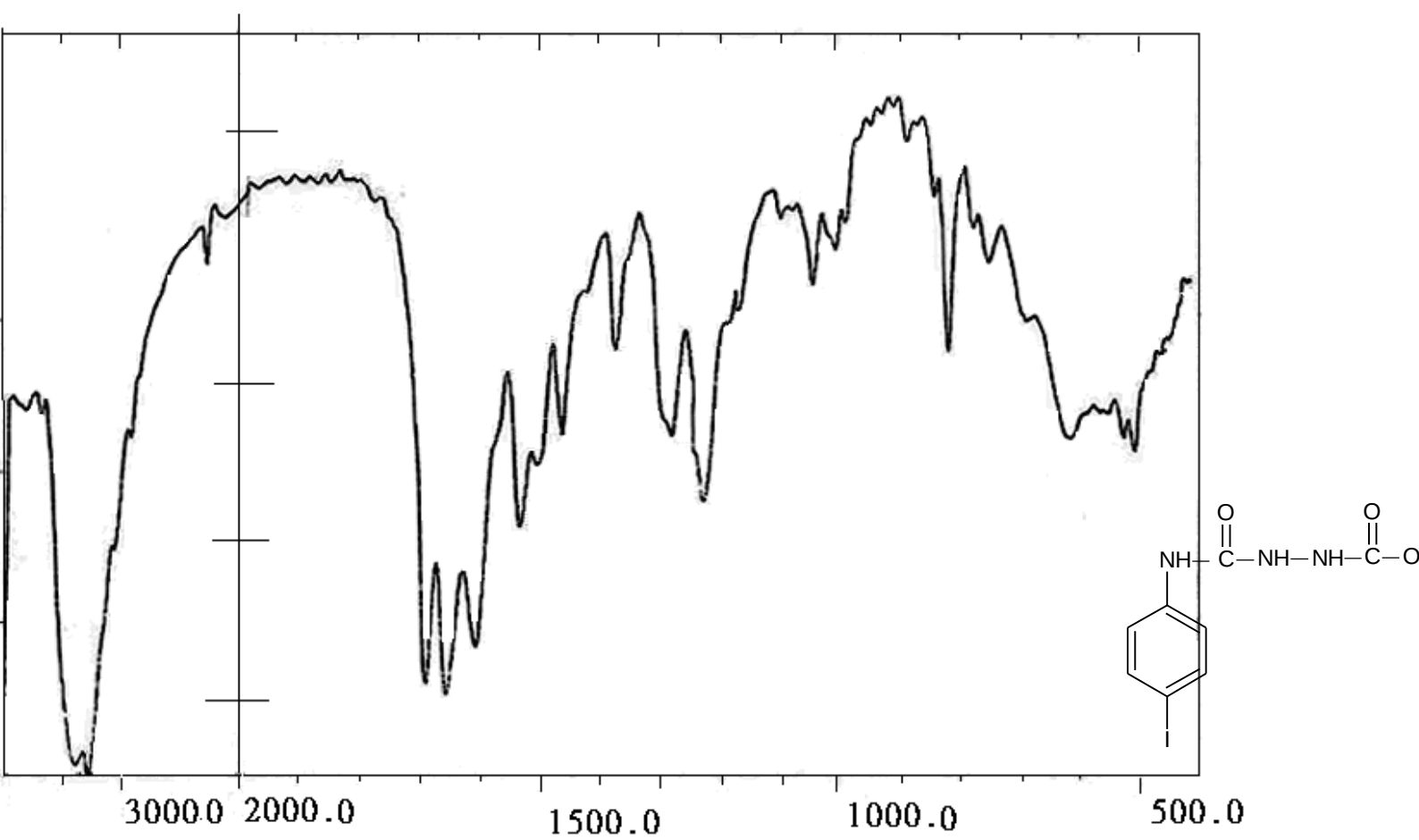
+	+	+	-	-	-	DMAC
+	+	+	-	-	-	DMF
+	+	+	-	+	-	DMSO



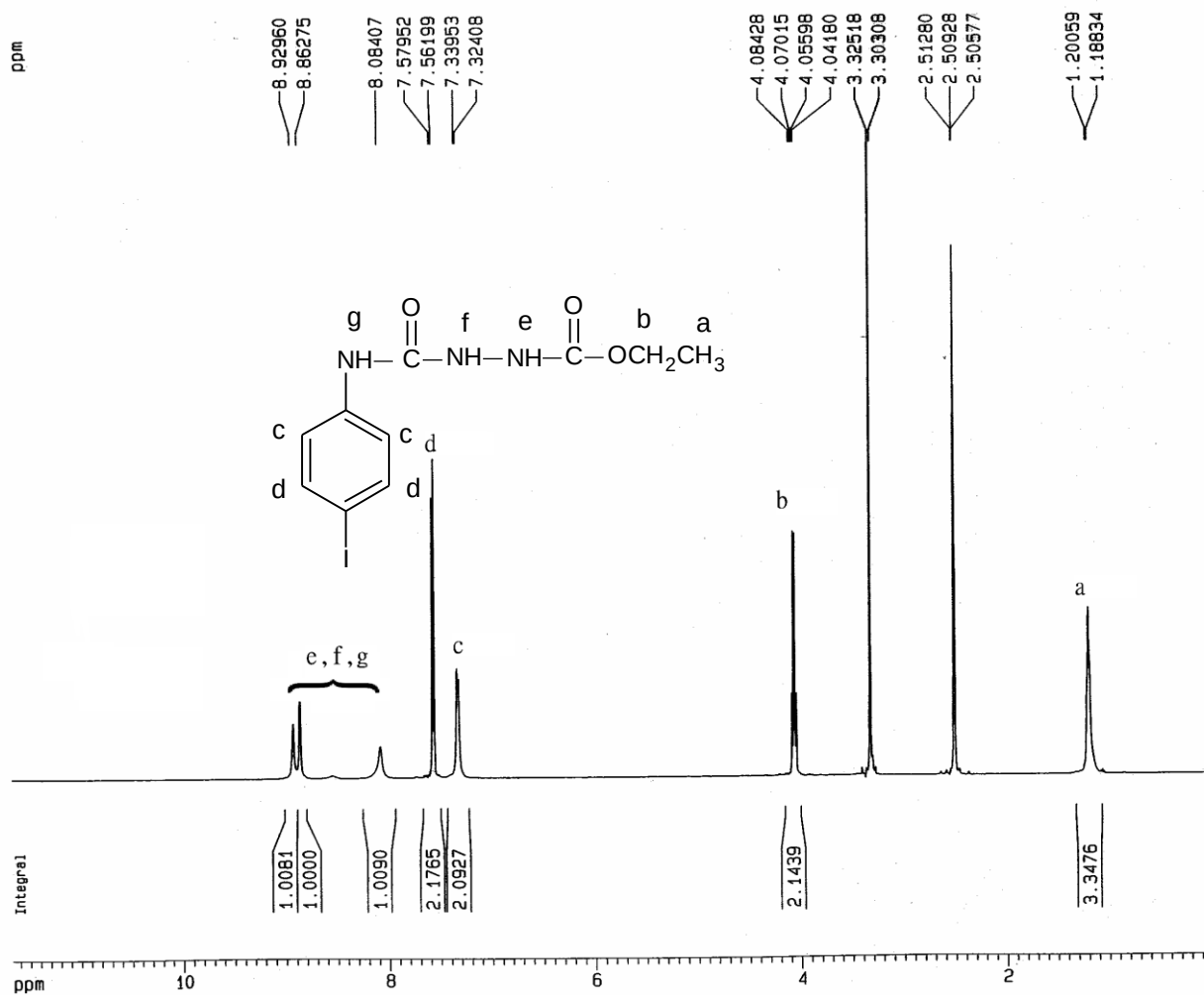
شکل (1-2) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (169)



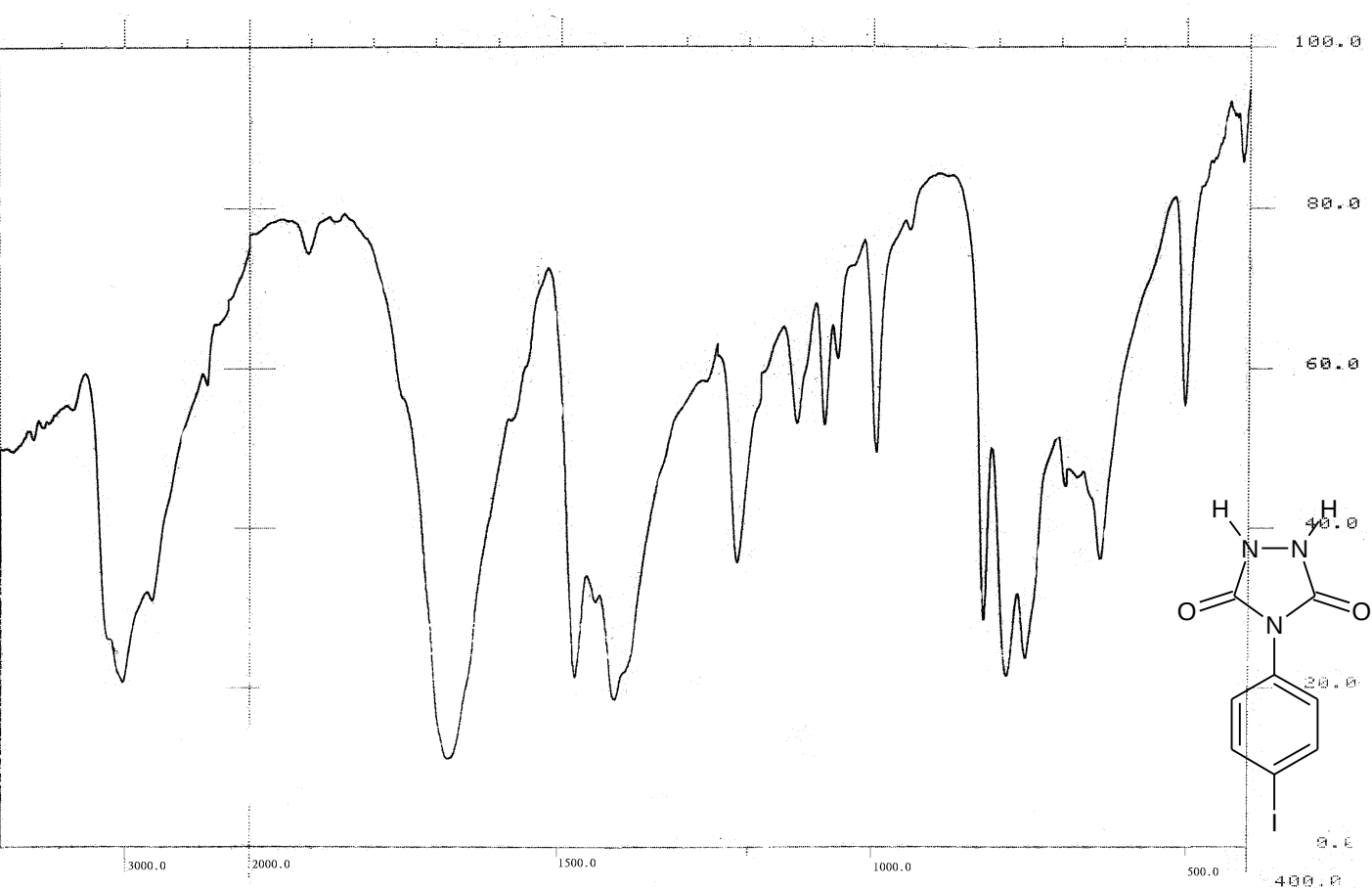
شکل (2-2) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (171)



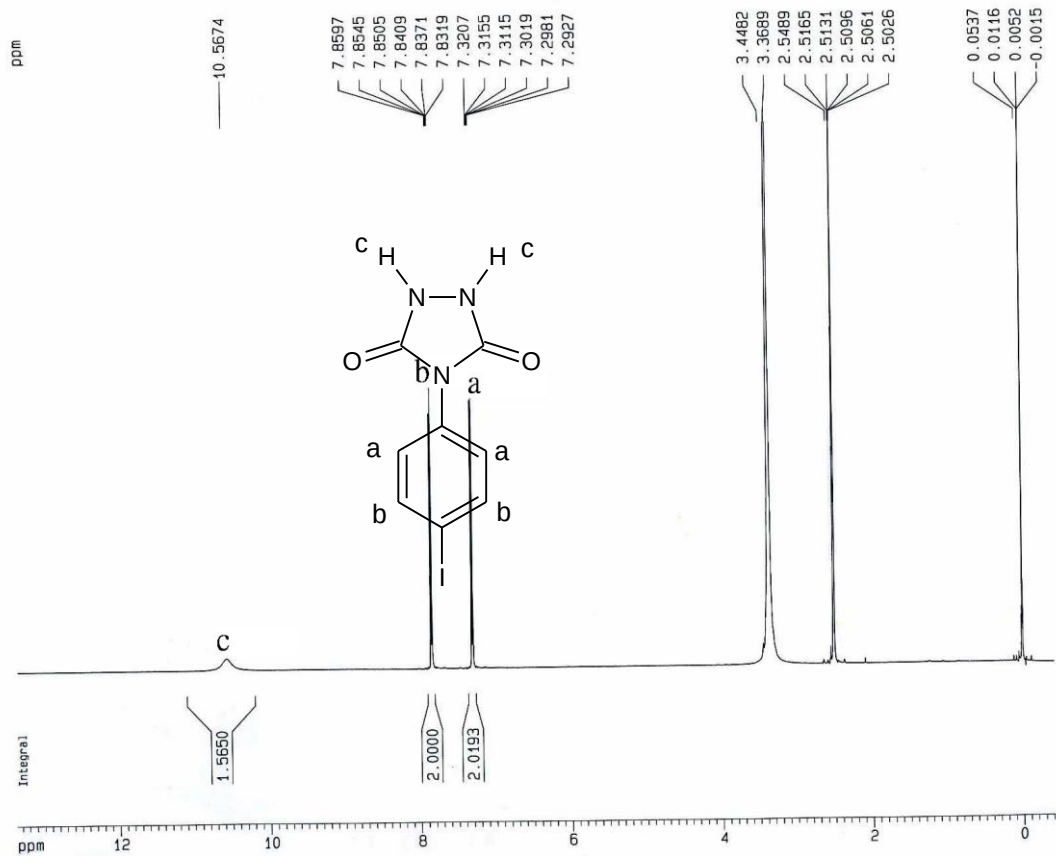
شکل (3-2) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (172)



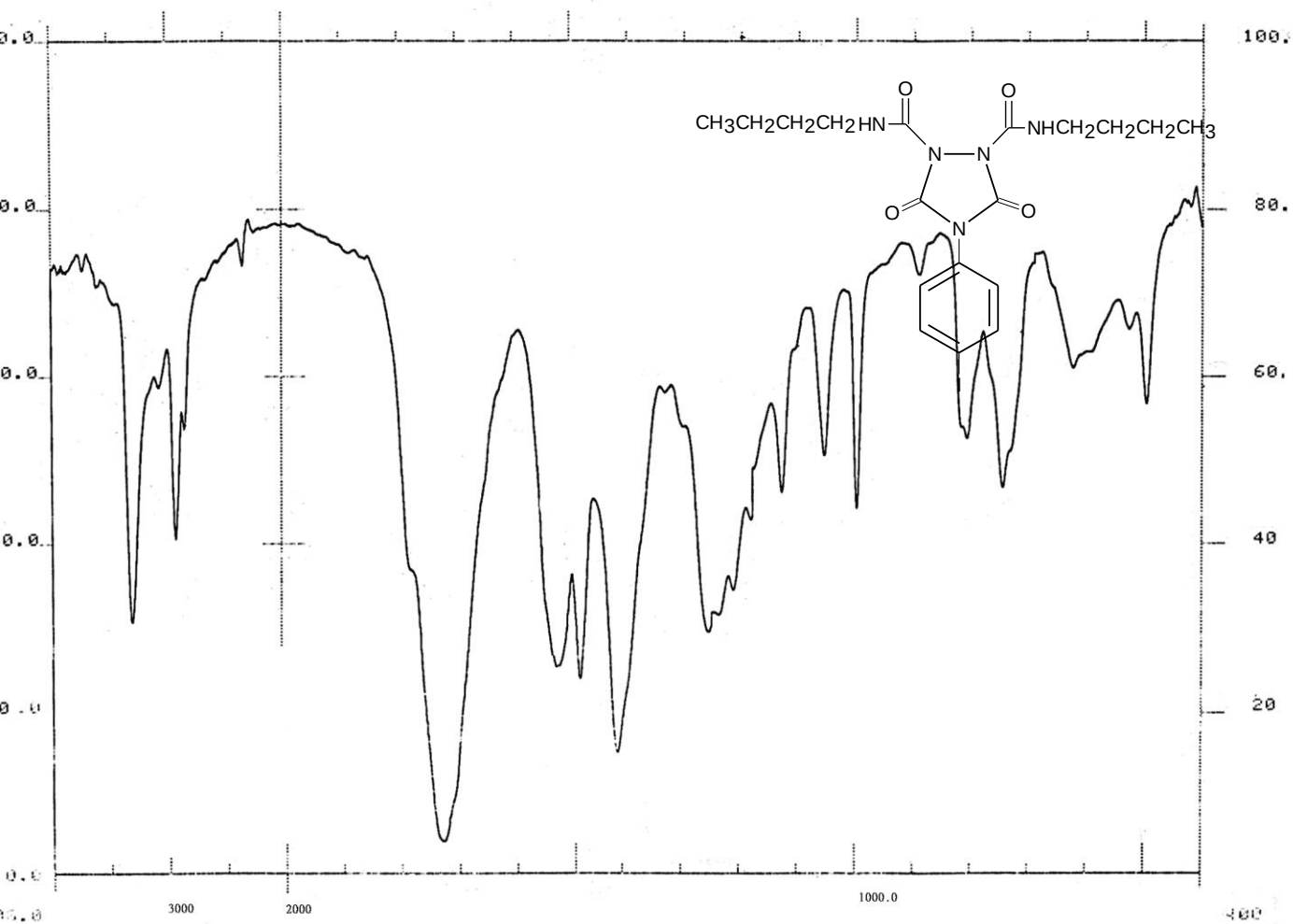
شکل (4-2) طیف ¹H-NMR ترکیب (172) در حلال DMSO



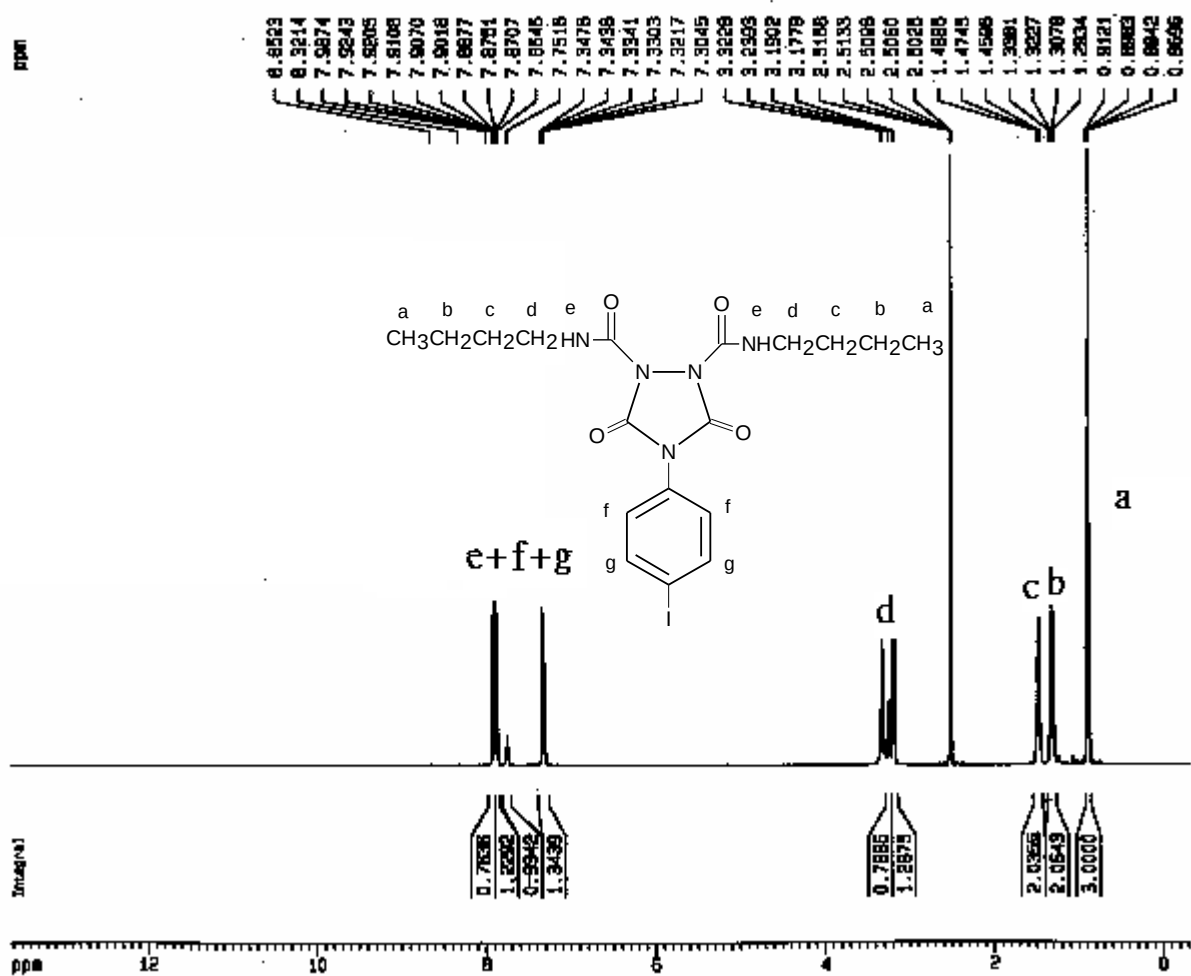
شکل (5-2) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (173)



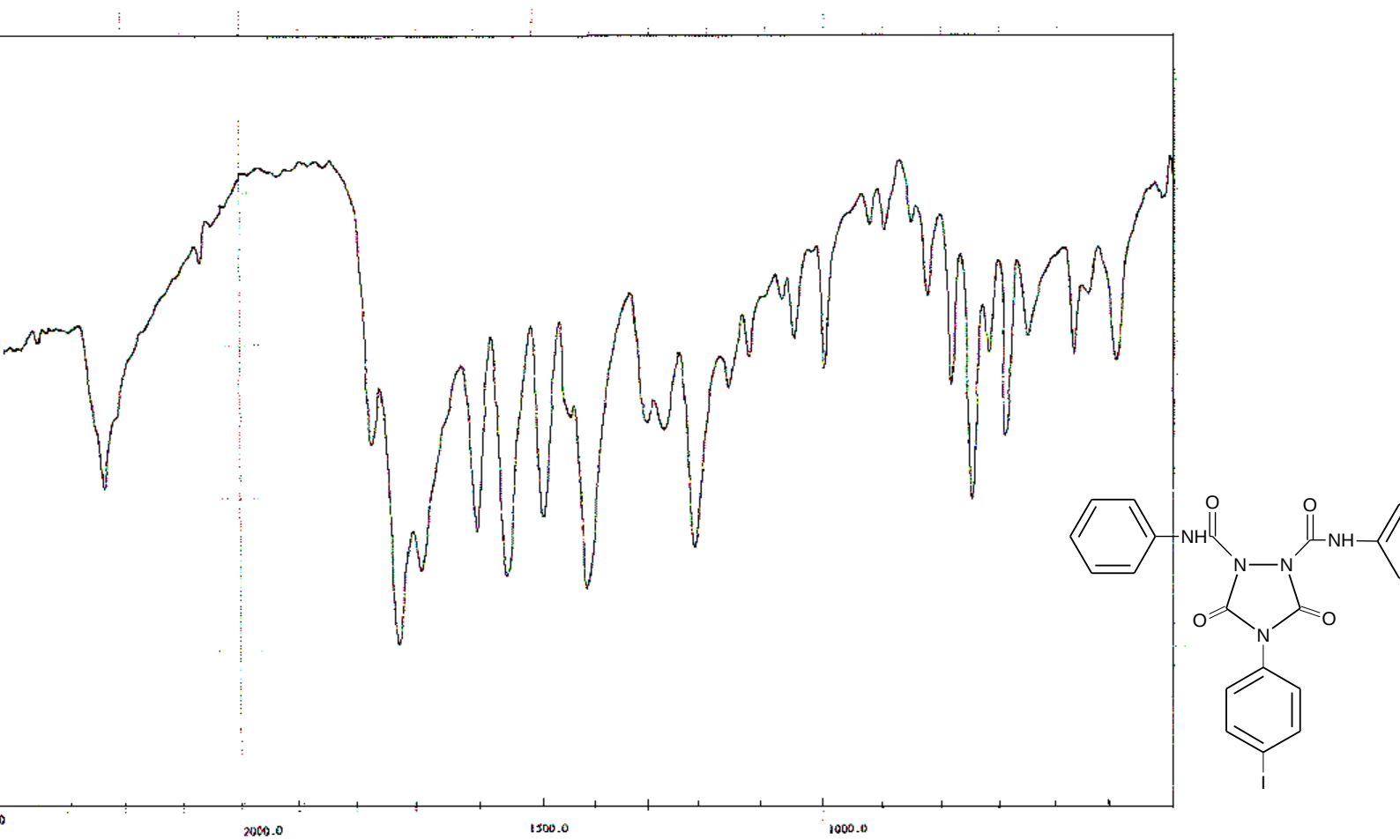
شکل (6-2) طیف ¹H-NMR ترکیب (173) در حلال DMSO



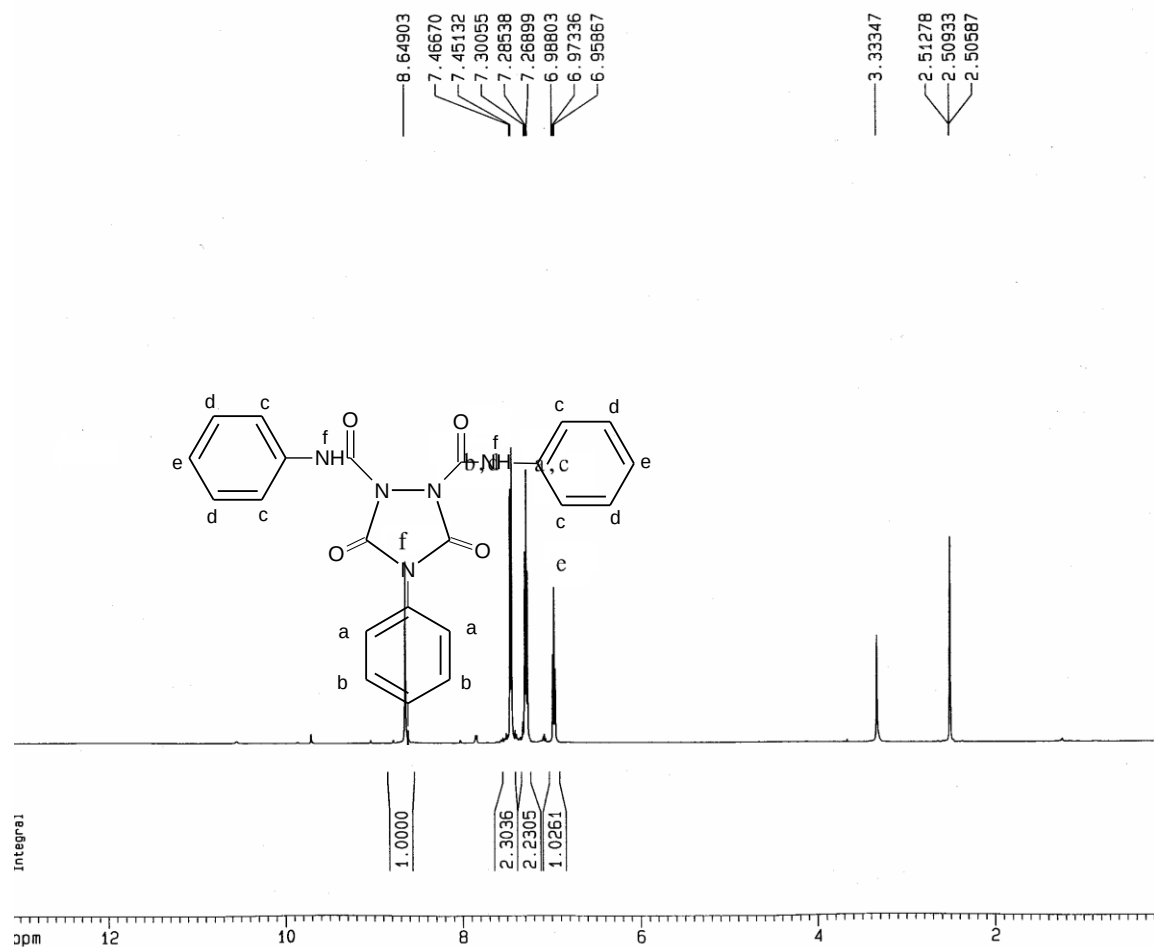
شکل (7-2) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (174)



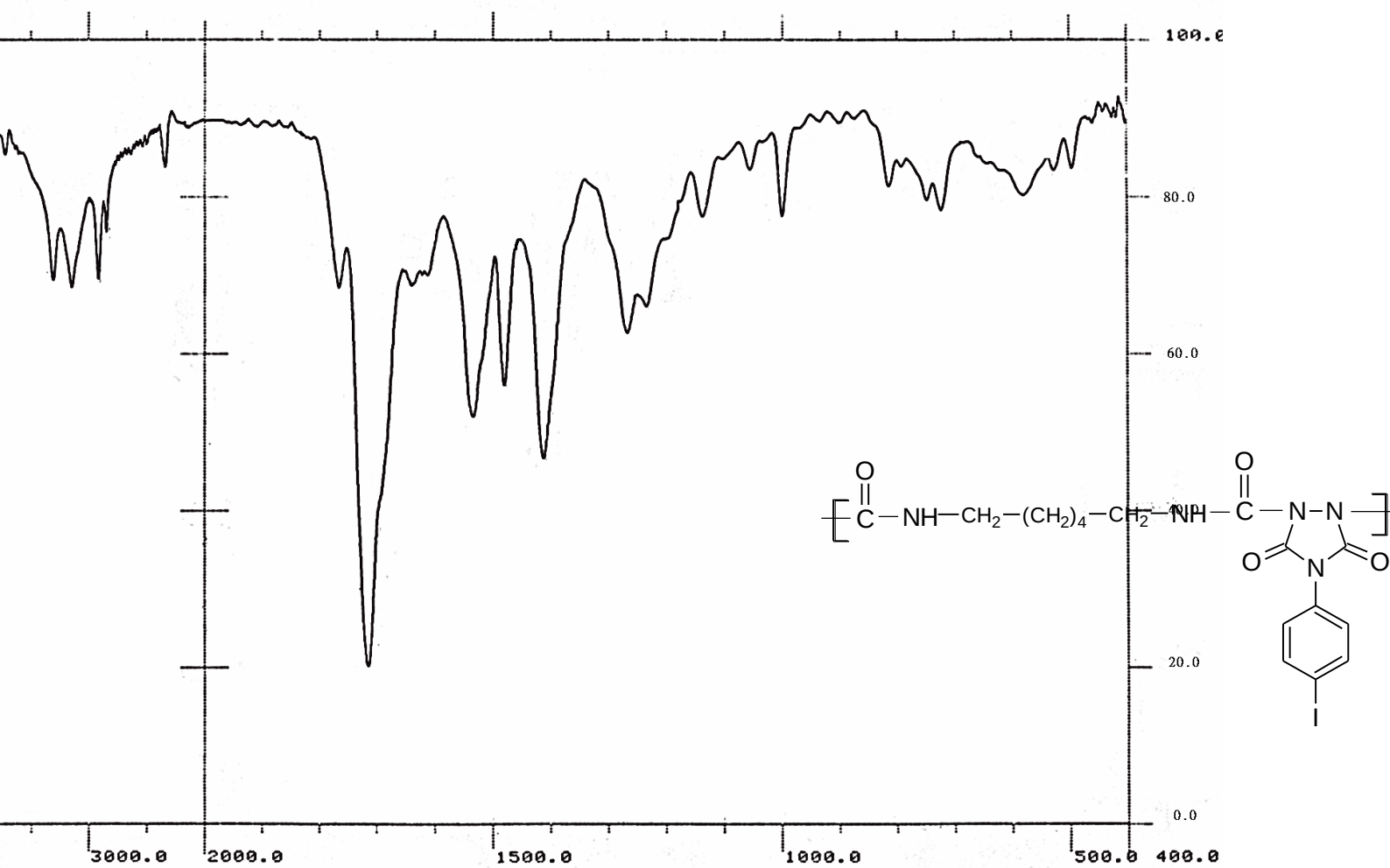
شکل (8-2) طیف ¹H-NMR ترکیب (174) در حلال DMSO



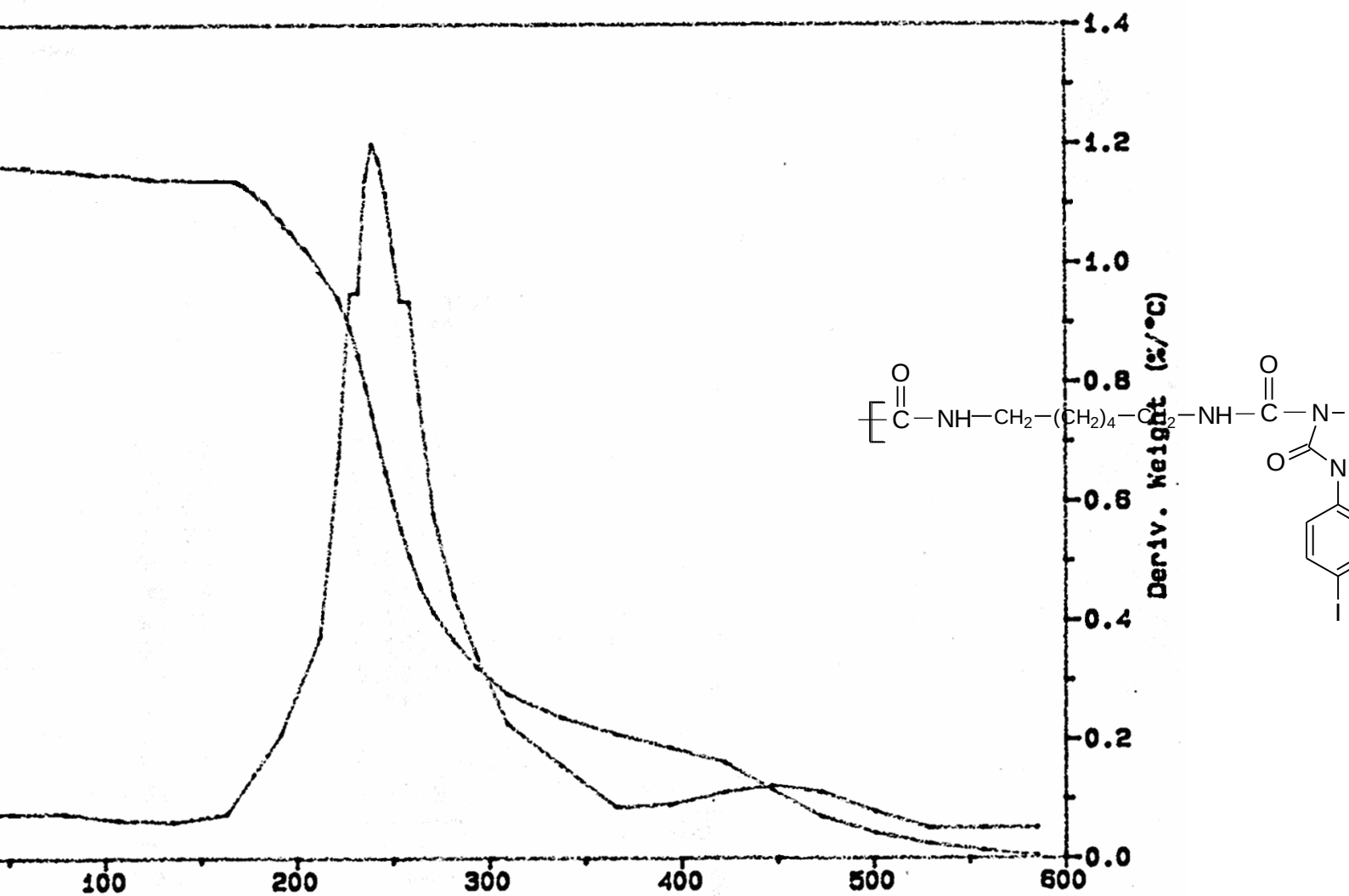
شکل (9-2) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (176)



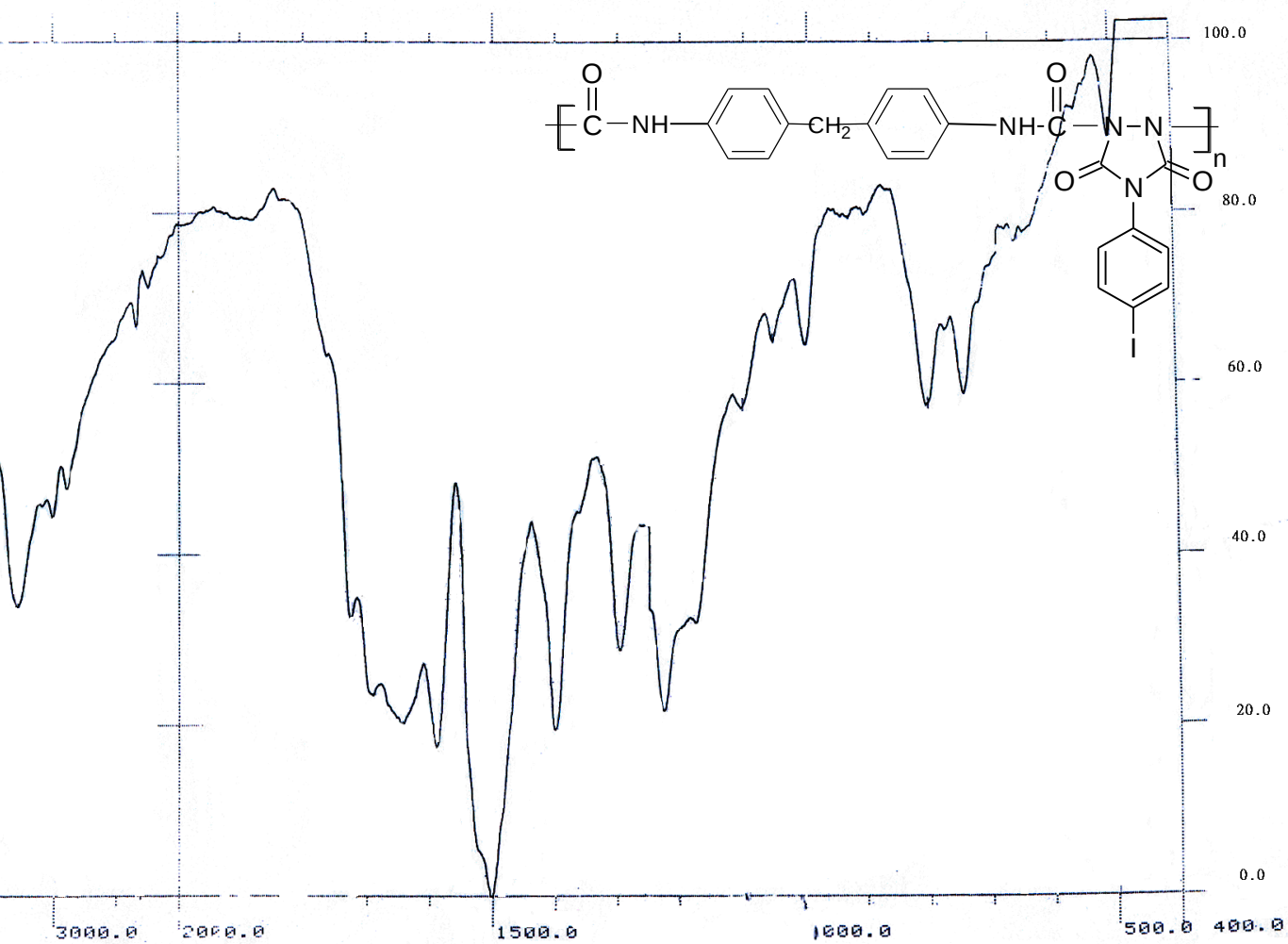
شکل (10-2) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (176) در حلال DMSO



شکل (11-2) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (178)

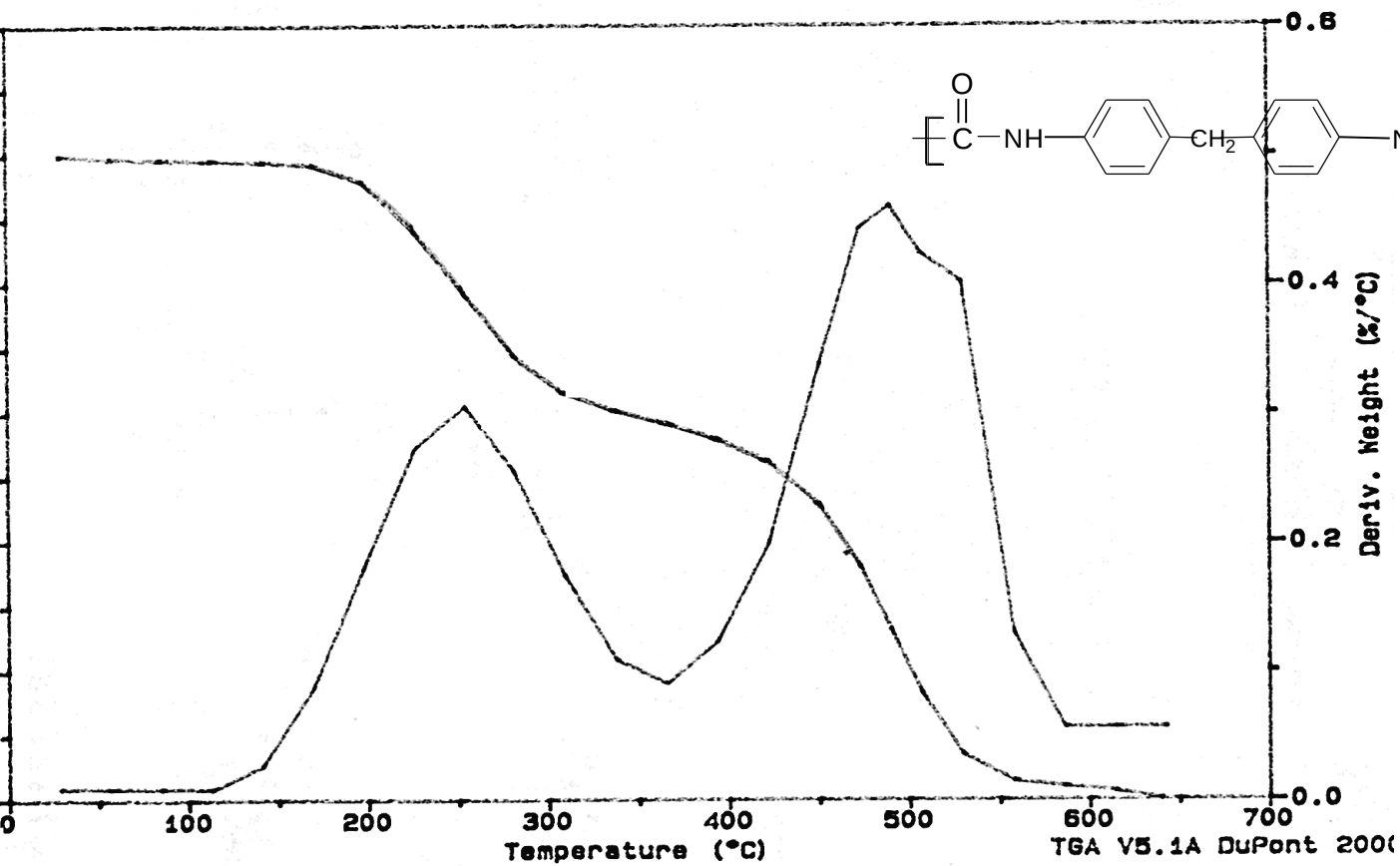


شكل (12-2) طيف تحليل حراري (TGA/DTG) بلمر (178)

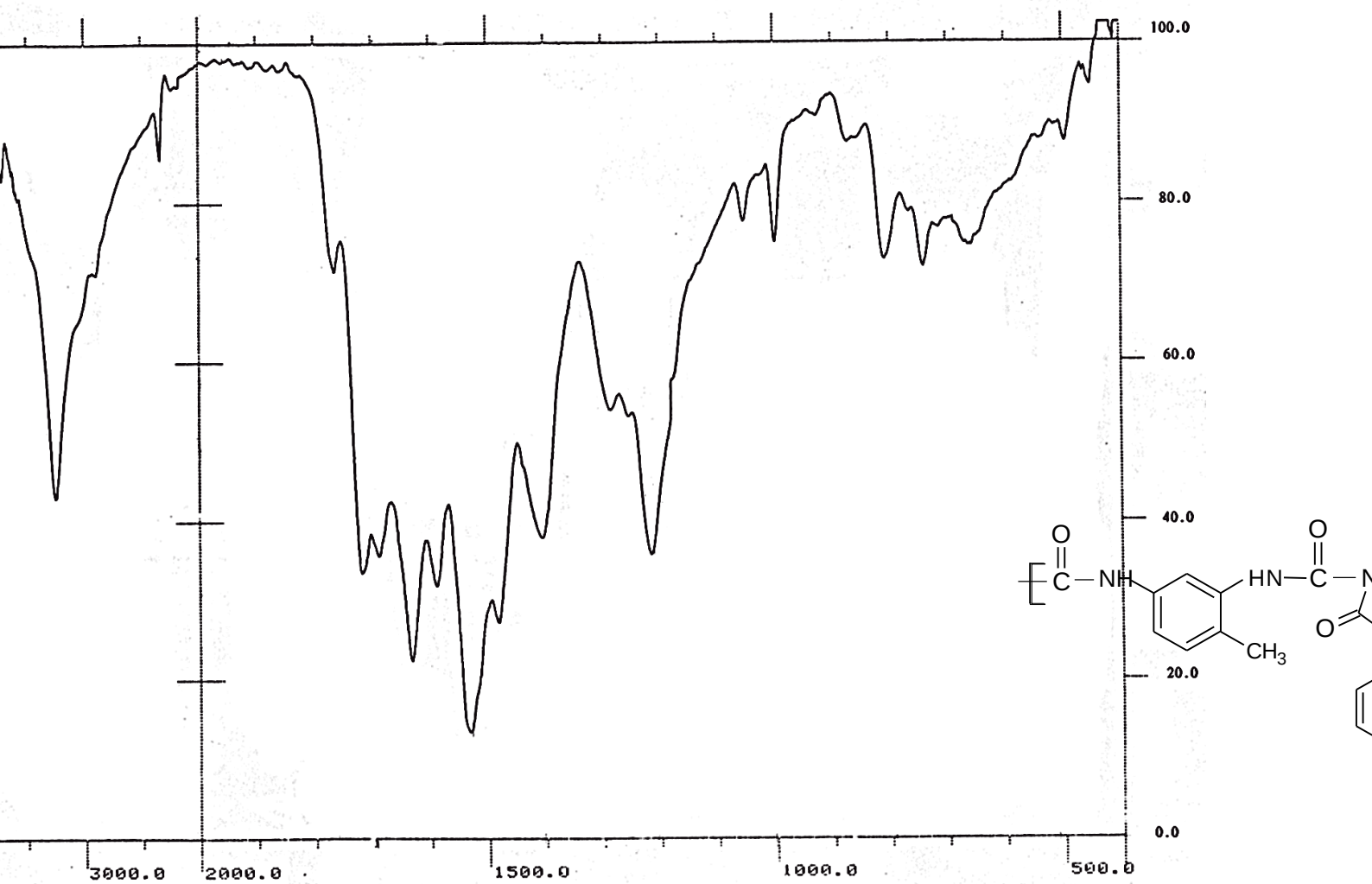


شکل (13-2) طیف مادون قرمز (KBr) پلیمر (179)

TGA

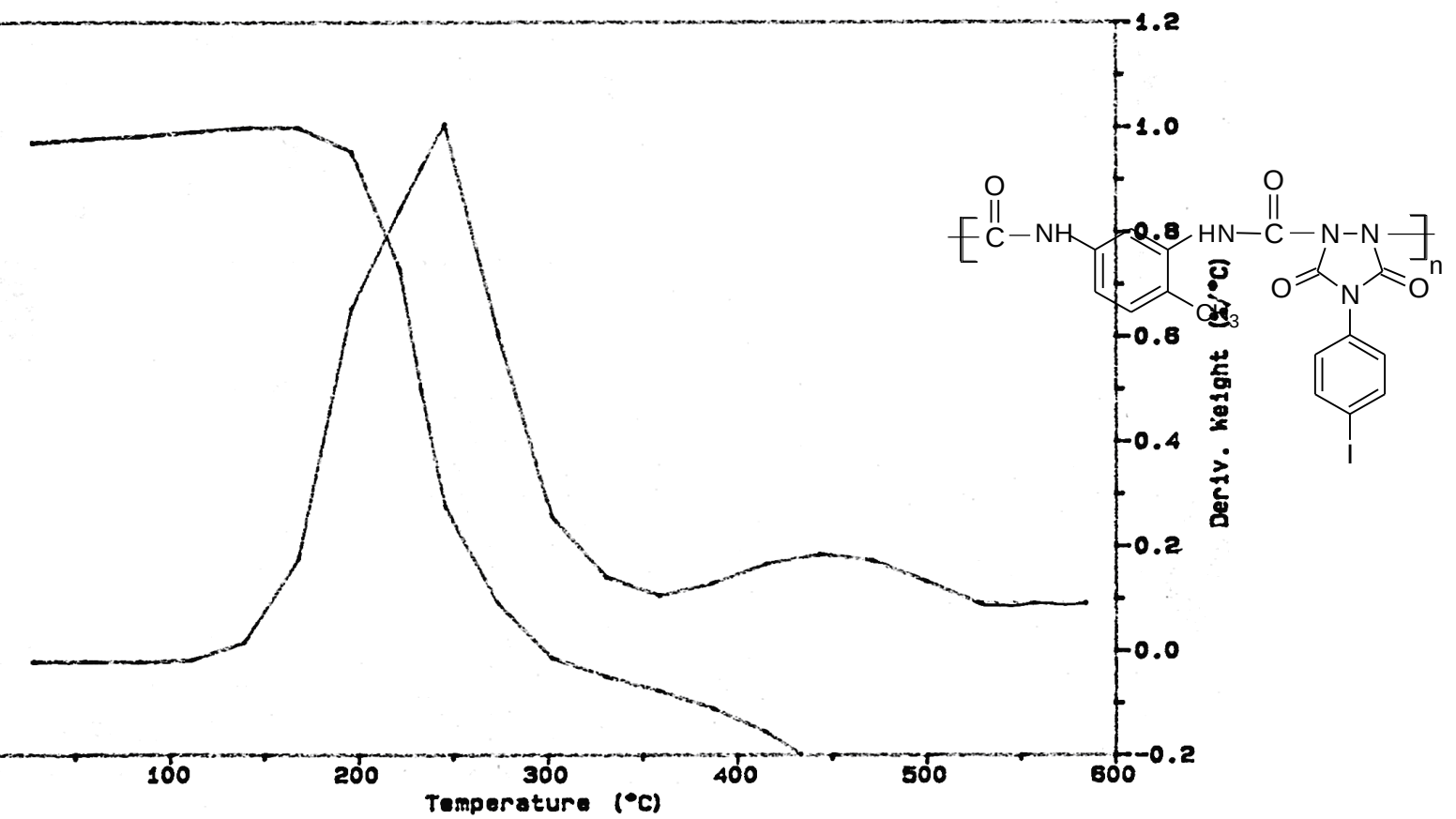


شکل (14-2) طیف آنالیز حرارتی (TGA/DTG) پلیمر (179)

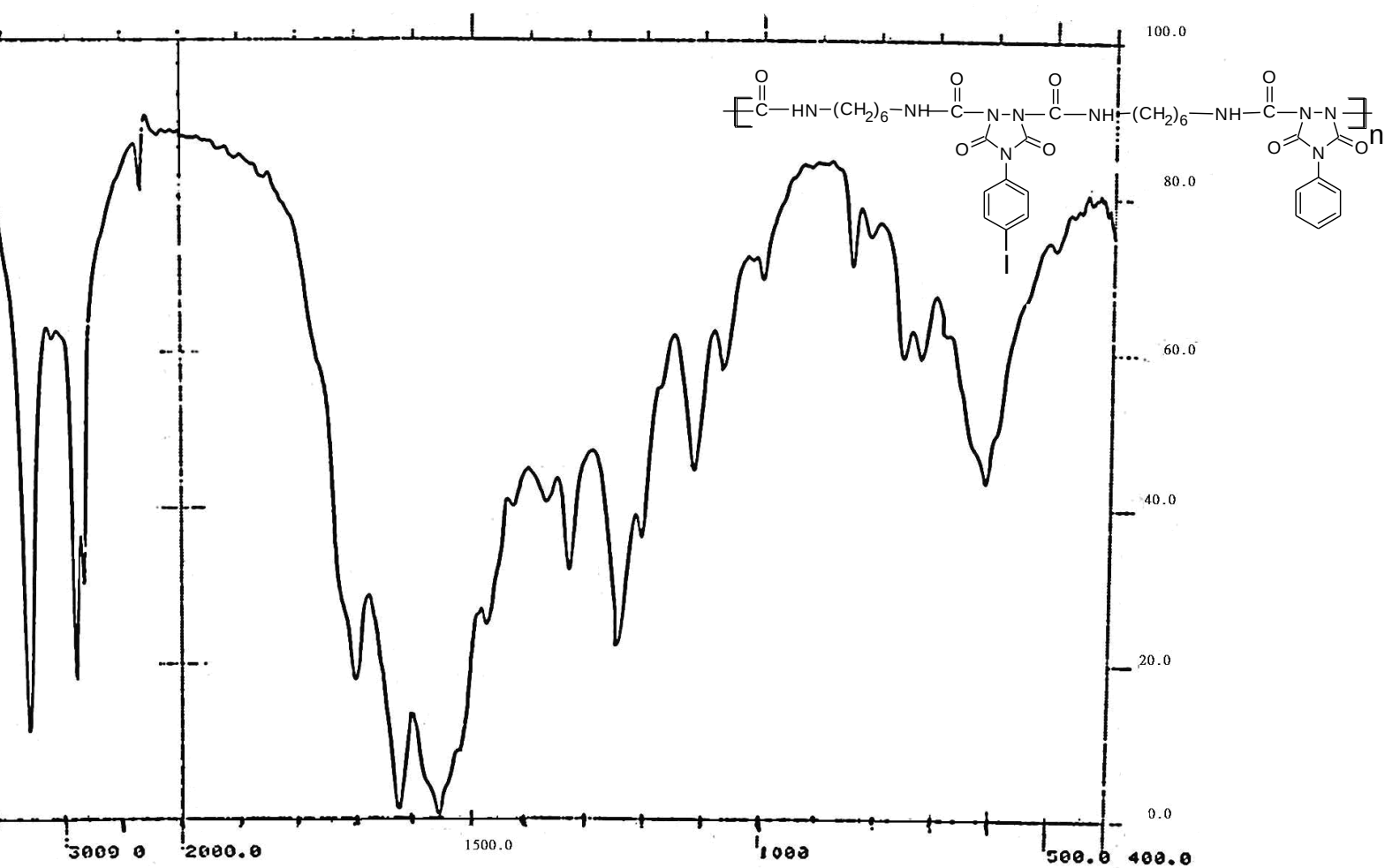


شکل (15-2) طیف مادون قرمز (KBr) پلیمر (180)

TGA

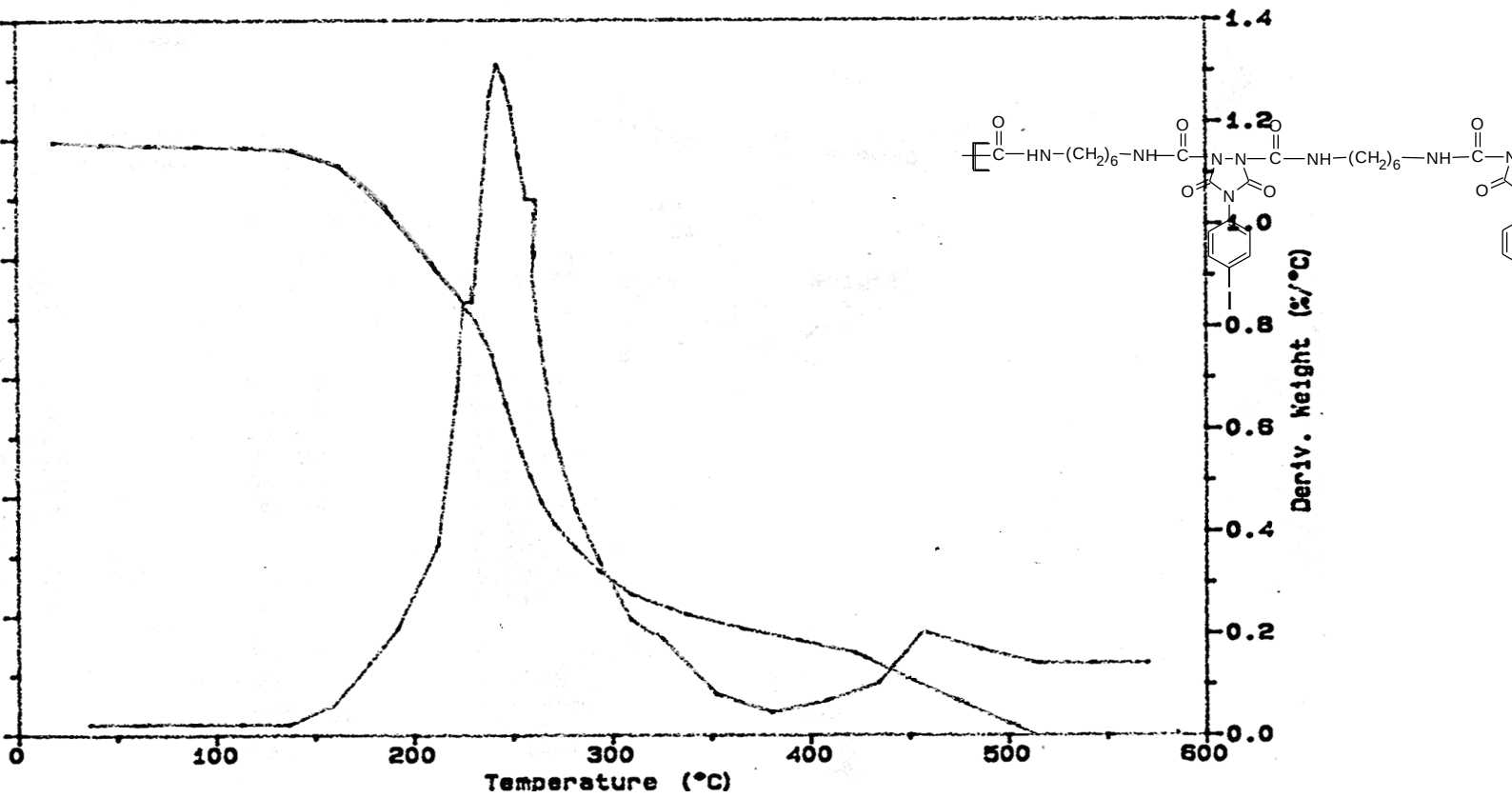


شكل (16-2) طيف تحليل حراري (TGA/DTG) بلمر (180)

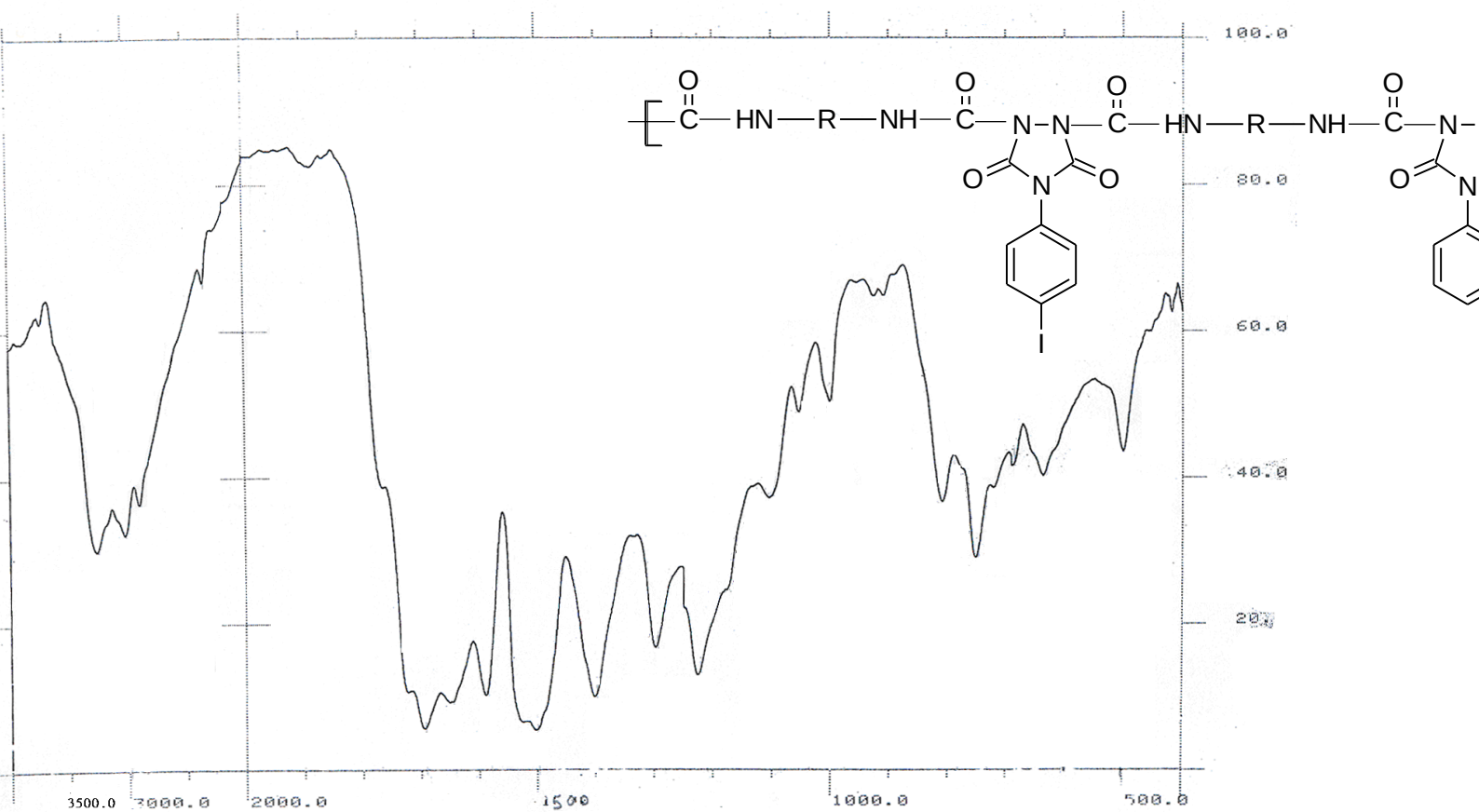


شکل (17-2) طیف مادون قرمز (KBr) کو پلیمر (182)

TGA

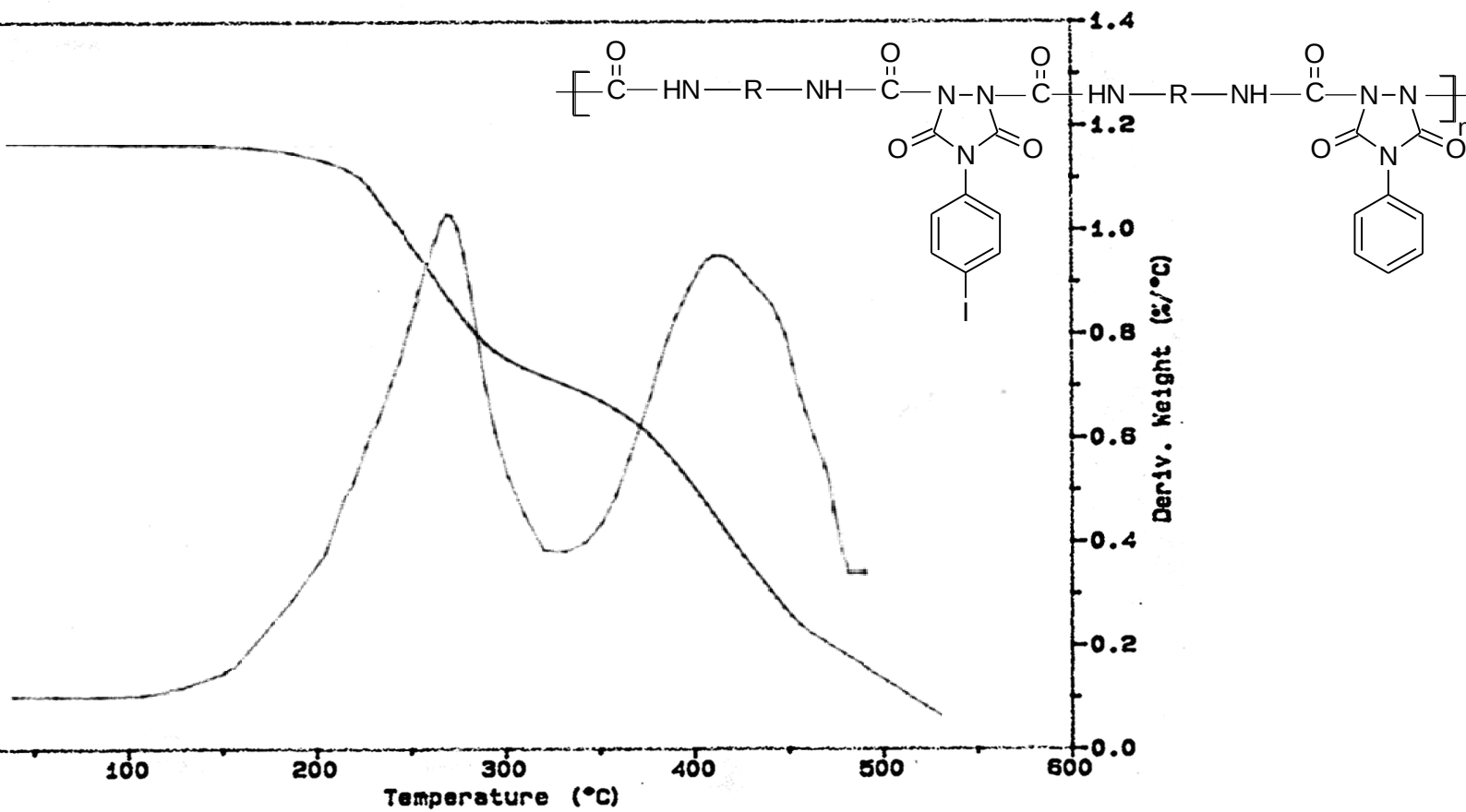


شکل (18-2) طیف آنالیز حرارتی (TGA/DTG) کو پلیمر (182)

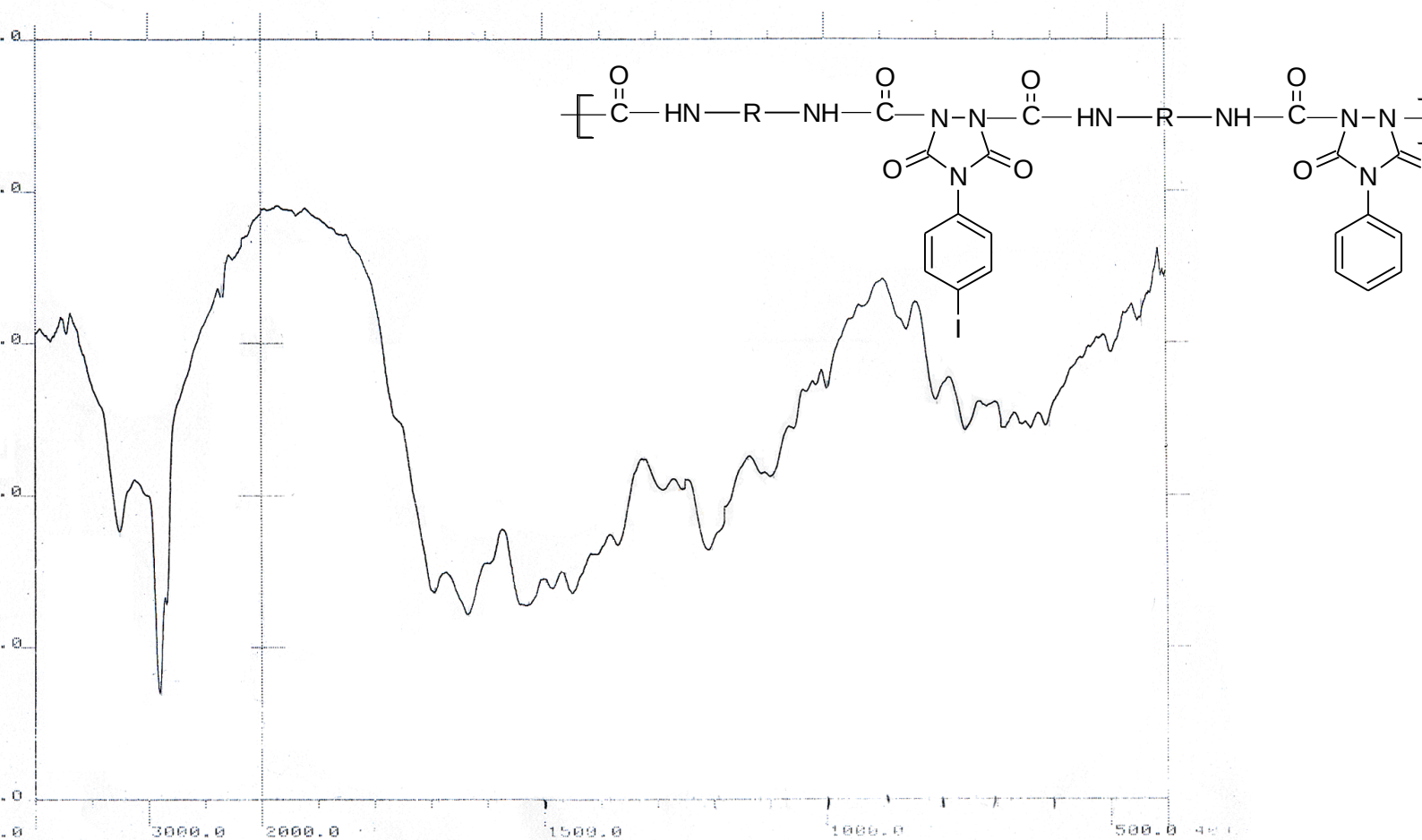


شکل (19-2) طیف مادون قرمز (KBr) کو پلیمر (184)

TGA

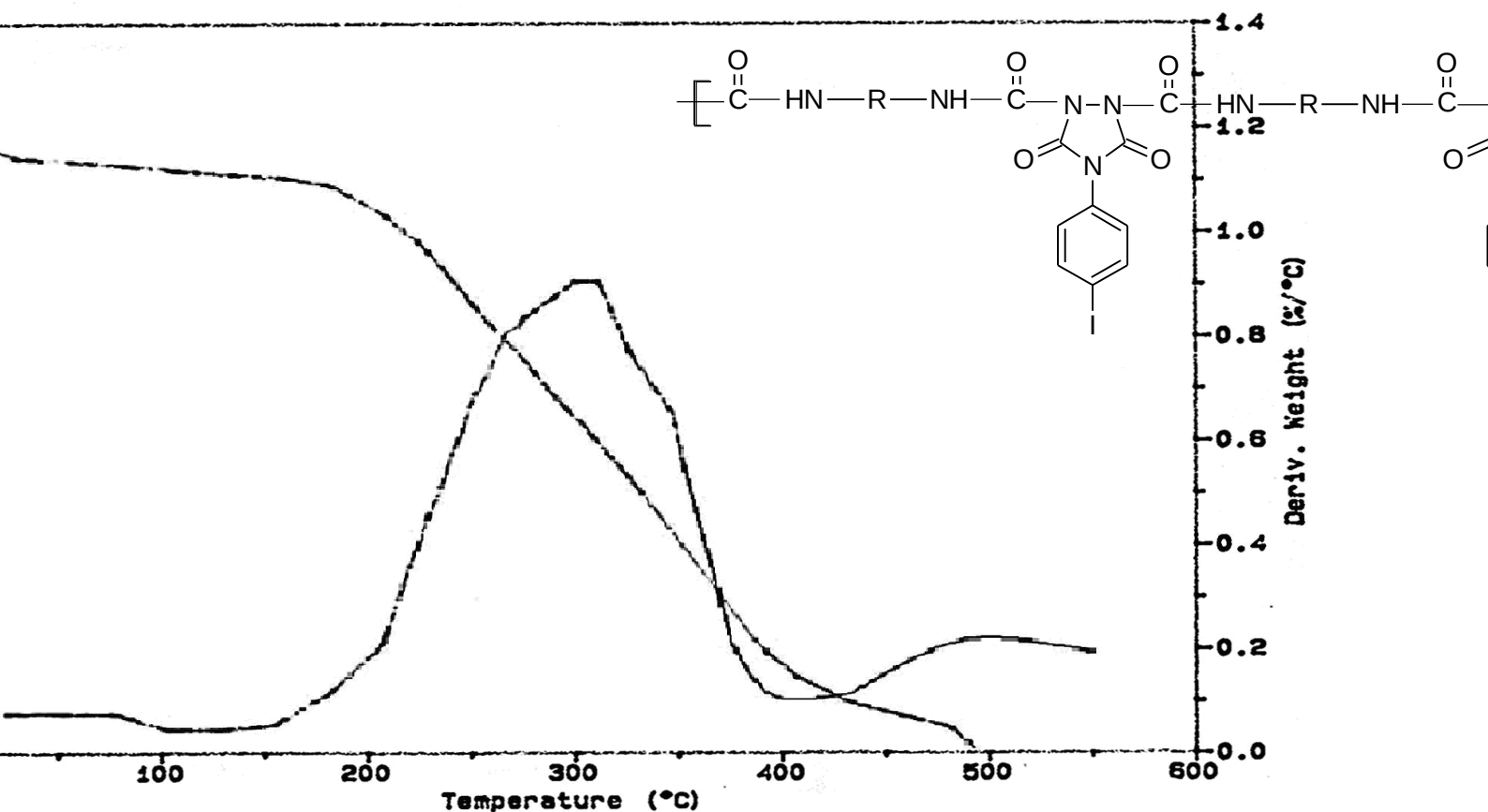


شکل (20-2) طیف آنالیز حرارتی (TGA/DTG) کو پلیمر (184)



شکل (21-2) طیف مادون قرمز (KBr) کو پلیمر (185)

TGA



شکل (22-2) طیف آنالیز حرارتی (TGA/DTG) کو پلیمیر (185)

Abstract

4-iodobenzoic acid was refluxed with thionyl chloride the residue was filtered off, dried to give 4-iodobenzoylchloride. The resulted compound reacted with sodium azide dissolved in acetone and water, the solid was filterd off, dried to give white powder.

4-iodobenzoyl azide was refluxed in tolouen then reacted with Ethylhydrazincarboxilate the was filtered off. powder of 1-ethoxy carbonyl-4-(4-iodophenyl)semicarbazide

1-Ethoxycarbonyl-4-(4-iodophenyl)semicarbazide and a water solution of potassium hydroxide were added for neutralization, then 4-(4-iodophenyl)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione precipitated as powder The structure of this compound was confirmed using infrared spectroscopy, thermal analysis and CHN analysis.

4-iodophenyl urazole was reacted with equal mole of hexamethylene diisocyanate (HMDI), diphenylmethan-4,4'-diisocyanate (DPMDI) and tolylen diisocyanate (TDI) in dimethylformamide (DMF) to produce novel related polymers. The structure of these polymers were confirmed using infrared spectroscopy, viscometry, thermal analysis (TGA-DTG) and CHN analysis.

4-iodophenyl urazole was reacted with 2 moles of hexamethylene diisocyanate (HMDI), diphenylmethan-4,4'-diisocyanate (DPMDI) and tolylen diisocyanate (TDI) and equal mole of phenyl urazole in dimethylformamide (DMF) to produce novel related copolymers. The structure of these copolymers were confirmed using infrared spectroscopy, viscometry, thermal analysis (TGA-DTG) and CHN analysis.

مراجع:

- [1] Davaran, S., Entezami, A., *J. Iranian Poly.*, 5, 3, 1996.
- [2] Dabbagh, A, Mallakpour, Sh., *J. Iranian Poly.*, 7, 3, 1998
- [3] Stanke, D., Hallensleben, M., *Synth. Met.*, 55, 1108-1113, 1993.
- [4] Heck RF. *Palladium reagent in organic synthesis*. London: Academic Press, 1985.
- [5] Eva, M., Maya Jose, G., de la Campa, *Polymer*, 46, 11247-11254, 2005.
- [6] Breslow, R., *Acc. Chem. Res.*, 24, 159, 1991.
- [7] Hurduc, N., Ionescu, D., *J. Iranian Poly.*, 4, 2, 1995.
- [8] Toader, V., Hurduc, N., *J. Iranian Poly.*, 4, 2, 1995.
- [9] Colombetti, L. G., In *Principles of radio pharmacology*; CRC Press: Boca Raton, 1, 189-350, 1979.
- [10] Miyaura, N., Suzuki, A., *Chem. Rev.* 95, 2457, 1995.
- [11] Sonagashira, K., Tohda, Y., Hagihara, N., *Tetrahedron Lett.*, 4467, 1975.
- [12] Yamamoto, T., Fang, Q., Morikita, T., *Macromolecules*, 36, 4262, 2003.
- [13]. Zhen, X., Liu, Y., Yu, G., Wu, X., *J. Mater. Chem.* 11, 1606, 2001.
- [14] Edo, K., Yamanaka, H., Sakamoto, T., *Heterocycles*, 9, 271, 1978.
- [15] Vlad, G., Horvath, I. T., *J. Org. Chem*, 67, 6550, 2002.
- [16] Qu-Li Fan, Wei Huang, *Polymer*, 47, 5233-5238, 2006.
- [17] Laurent Djakovitch, Markus Gruber, *Applied Catalilysis*, 265, 161-169, 2004.

- [18]. Bao, Z., Chen, Y., Yu, L., *Macromolecules*, 27, 4629, 1994.
- [19] Peng, Z., Yu, L., *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 3777, 1996.
- [20] Ruiz, J.P., Nayak, K., *Macromolecules*, 22, 1231, 1989.
- [21] McCullough, R.D., Lowe, R.D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 70, 1992.
- [22] Chen, T.-A., Rieke, R.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10087, 1992.
- [23] Iraqi, A., Wataru, I., *Synth. Methods*, 119, 159, 2001.
- [24] Sotzig, G. A., Reynolds, J. R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 6, 703-704, 1995.
- [25] Zhu, S. S., Swager, T. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 12568-12577, 1997.
- [26] Mohanakrishnan, Lakshmikantham, *Tetrahedron*, 55, 11745-11754, 1999.
- [27] Mohanakrishnan, Amaladass, P., *Tetrahedron Lett*, 46, 4235-4229, 2005.
- [28] Amaladas, P., Arul Clement, J., *Tetrahedron Lett*, 48, 539-544, 2007.
- [29] Yamamoto, T., *J. Organomet. Chem.*, 653, 195, 2002.
- [30] Yamamoto, T., Ito, T., Kubota, K., *Chem. Lett.*, 153, 1988.
- [31] Yamamoto, T., Maruyama, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 4832, 1994.
- [32] Motonaga, M., Torimitsu, K., *Macromolecules*, 35, 1988, 2002.
- [33] Narayanan, El-Sayed, M. A., *J. Catal.*, 234, 348, 2005.
- [34] Yin, L., Liebscher, *J. Chem. Rev.*, 107, 133, 207.
- [35] Andrea Luzia F. de Souza, Antunes, O. A. C., *Tetrahedron Lett.*, 48, 7671-7674, 2007.
- [36] Stille, J.K., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25, 508, 1986.
- [37] Galarini, A., Musco, J., *Chem. Soc., Chem. Commun.*, 364, 1991.
- [38]. Iraqi, A., Barker, G.W., *J. Mater. Chem.*, 8, 25, 1998.
- [39] Bao, Z., Chan, W., Yu, L., *Chem. Mater.*, 5, 2, 1993.
- [40] Saadeh, H., Goodson III, T., Yu, L., *Macromolecules*, 30, 4608, 1997.
- [41] Adach, C., Tsutsui, T., Saito, S., *Appl Phys Lett*, 55, 1489, 1989.
- [42] Kido, J., Ohtaki, C. Hongawa, K., *Jpn J. Appl Phys*, 32, L917, 1993.
- [43] Adachi, C., Baldo, MA., *Appl Phys Lett.*, 77, 904, 2000.
- [44] Yamamoto, T., Yasuda, T., *Polymer*, 48, 4375-4384, 2007.
- [45] Yamamoto, T., Arai, M., *Macromolecules*, 36, 7986, 2003.
- [46] Yamamoto, T., Arai, M., *J. Polym. Sci. Part A*, 41, 1449, 2003.
- [47] Martina, S., Schluter, A.-D., *Macromolecules*, 25, 3607, 1992.
- [48] Guillerez, S., Bidan, G., *Synth. Methods*, 93, 123, 1998.

- [49] Yang, W., Li, C., *Dyes and pigments*, 78, 165-172, 2008.
- [50] Abarca, B., Blanco, F., *Tetrahedron Lett.*, 47, 8101-8103, 2006.
- [51] Polis, D.W., Dalton, L.R., *Macromolecules*, 23, 3231, 1990.
- [52] Grigalevicius, S., Antulis, J., *Polymer*, 43, 5693-5697, 2002.
- [53] Ma, D., Wang, L., *Synthetic Metals*, 152, 237-240, 2005.
- [54] Sudalai, A., Shukla, R.K., *Tetrahedron Lett.*, 47, 4793-4796, 2006.
- [53] Penalva, V., Hassan, J., Gozzi, C., *Tetrahedron Lett.*, 39, 2559, 1998.
- [56] Grigalevicius, S., Zhang, B., *Synthetic Metals*, 158, 213-218, 2008.
- [57] Grazulevicius, J.V., Simokaitiene, J., *Dyes and pigments*, 79, 40-47, 2008.
- [58] Negishi, E., Anastasia, L., *Chem. Rev.*, 103, 1979, 2003.
- [59] Alves, D., Luchese, C., *J. Org. Chem.*, 72, 6726, 2007.
- [60] Ohashi, S., Leong, K.W., Matyasewski, K., Butler, G.B., *J.Org.Chem*, 45, 3467, 1980
- [61] Bausch, M.J., Dobrowolski, P., Guadalupe, C., Gostowski, R., Srlmarten, D., Prasad, V., Wang, L.H., *J.Org.Chem.*, 55, 5643, 1991
- [62] Gray, W, Breton, Newton, A., *J. Org. Chem*, 65, 3863, 2000.
- [63] Ohashi, C.H., Ruch, W., Butler, G.B., *J.Org.Chem.*, 46, 614, 1981.
- [64] Aray, V.P., Shenoy, S.Y., *Indian J.Chem*, 14, 883, 1976.
- [65] Hall, H., Krishnam, G., *J.Org.Chem.*, 49, 2498, 1984.
- [66] Izydore, R., Mclean, S., *J.Am. Chem. Soc.*, 1975.
- [67] Cheny, C.C., Green, D., *J.Org.Chem*, 49, 2917, 1984.
- [68] Mallakpour, S.E., Butler, G.B., *Macromolecules.*, 18, 342, 1985.
- [69] Ohashi, C.H., Lenong, V.W., Matyjaszewski, K., Butier, G.B., *J.Org.Chem*, 45, 198, 1980.
- [70] Rawat, R., Preparation of New polymers Based on 4-[4-(2-Hydroxy-1-naphthylazo)phenyl]-1,2,4-triazolidine-3,5-dion, 2008