



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

تهیه کوپلی آمیدهای جدید بر مبنای ۴-(۴-متوکسی فنیل) ۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون

صدیقه سینایی

استاد راهنما:

دکتر حسین نصر اصفهانی

استاد مشاور:

دکتر سید علینقی طاهری

بهمن ۱۳۸۹

عنوان.....صفحه

فهرست

مطالب.....ب

چکیده.....و

## فصل اول : مقدمه

۱-۱-۱- یورازول ها..... ۱

۱-۱-۱-۱- خواص و کاربرد یورازول ها..... ۲

۱-۱-۲- واکنش های یورازول ها..... ۳

۱-۲-۱-۱- اکسایش یورازول ها..... ۳

الف) اکسایش با استفاده از کمپلکس یونی..... ۳

ب) اکسایش با استفاده از سیلیکاسولفوریک اسید/ سدیم نیتريت..... ۳

پ) اکسایش با استفاده از تری فنیل بیسموت کربنات..... ۴

ت) اکسایش با استفاده از کلسیم هیپوکلریت..... ۴

ث) اکسایش با پتاسیم دی کرومات و آلومینیم کلرید..... ۴

۱-۲-۲-۱- واکنش های سه جزئی..... ۶

۲-۱- پلی اوره ها..... ۷

۱-۲-۱- ساختار و خواص پلی اوره ها..... ۷

۲-۲-۱- روش های سنتز پلی اوره ها..... ۸

۱-۲-۲-۱- واکنش دی آمین و کربنات های فلزات قلیایی..... ۸

۲-۲-۲-۱- واکنش دی آمین و فسژن..... ۹

۳-۲-۲-۱- واکنش دی آمین با دی اکسید کربن..... ۱۰

- ۱۱ .....واکنش دی آمین با بیس کاربامیل هالیدها. ۴-۲-۲-۱
- ۱۲ .....واکنش دی ایزوسیانات ها و دی آمین ها. ۵-۲-۲-۱
- ۱۳ .....کاربرد پلی اوره ها. ۳-۲-۱
- ۱۴ .....واکنش های پلیمرشدن. ۳-۱
- ۱۴ .....واکنش دی ایزوسیانات ها با یورازول و تهیه پلی اوره. الف
- ۱۶ .....واکنش پلیمرشدن ۴-سیکلو هگزیل یورازول با دی اسیل کلریدها. ب
- ۱۷ .....واکنش کوپلیمرشدن ۴-سیکلو هگزیل یورازول و ۴-فنیل یورازول با دی اسیل کلریدها. ت
- ۱۸ .....واکنش های تری آزولین دی اون ها. ۴-۱
- ۱۸ .....واکنش با آلیل سیلان های حلقوی. ۱-۴-۱
- ۲۱ .....واکنش های رادیکالی. ۲-۴-۱
- ۲۲ .....واکنش «ان». ۳-۴-۱
- ۲۵ .....واکنش های افزایشی. ۴-۴-۱
- ۲۵ .....واکنش های [۲+۲]. الف
- ۲۵ .....واکنش دیلز آلدو. ب
- ۲۷ .....واکنش حلقه زایی [۲+۲] ۴-متیل-۱،۲،۴-تری آزولین-۳،۵-دی اون با دی فنیل کتن. پ
- ۲۸ .....واکنش وینیل ایندول با تری آزولین دی اون ها. ۵-۴-۱

## فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

- ۳۱ .....هدف.
- ۳۲ .....تهیه ی ۴-متوکسی بنزوئیل کلرید (۱۰۴). ۱-۲
- ۳۳ .....تهیه ی ۴-متوکسی بنزوئیل آزید (۱۰۵). ۲-۲
- ۳۳ .....تهیه ی ۱-توکسی کربونیل-۴-(۴-متوکسی فنیل)سمی کاربازید (۱۰۷). ۳-۲
- ۳۴ .....تهیه ۴-۴-(۴-متوکسی فنیل)یورازول (۱۰۸). ۴-۲

۵-۲-کوپلیمرشدن ۴-(۴-متوکسی فنیل)یورازول و اتیلن دی آمین با ۱،۶-هگزان دی اوییل

کلرید (۱۰۹)..... ۳۵

۶-۲-کوپلیمرشدن ۴-(۴-متوکسی فنیل)یورازول و ۱،۳-پروپان دی آمین با ۱،۶-هگزان دی اوییل -

کلرید (۱۱۰)..... ۳۶

۷-۲-کوپلیمرشدن ۴-(۴-متوکسی فنیل)یورازول و ۱،۶-هگزان دی آمین با ۱،۶-هگزان دی اوییل -

کلرید (۱۱۱)..... ۳۷

۸-۲-کوپلیمرشدن ۴-(۴-متوکسی فنیل)یورازول و ۱،۴-دی آمینوبنزن با ۱،۶-هگزان دی اوییل -

کلرید (۱۱۲)..... ۳۸

۹-۲-کوپلیمرشدن ۱،۳-پروپان دی آمین و ۴-(۴-متوکسی فنیل)یورازول با ترفتالوئیل

کلرید (۱۱۳)..... ۳۹

۱۰-۲-کوپلیمرشدن ۱،۲-اتیلن دی آمین و ۴-(۴-متوکسی فنیل)یورازول با ترفتالوئیل

کلرید (۱۱۴)..... ۴۰

۱۱-۲-کوپلیمرشدن ۱،۶-هگزان دی آمین و ۴-(۴-متوکسی فنیل)یورازول با ترفتالوئیل

کلرید (۱۱۵)..... ۴۱

۱۲-۲-نتیجه گیری..... ۴۲

۱۲-۳-آینده نگری..... ۴۲

طیف ها..... ۴۳

## فصل سوم: بخش تجربی

۱-۳-دستگاه ها..... ۵۶

۲-۳-مواد اولیه..... ۵۶

۳-۳-تهیه ۴-متوکسی بنزوئیل کلرید (۱۰۴)..... ۵۷

۴-۳-تهیه ۴-متوکسی بنزوئیل آزید (۱۰۵)..... ۵۷

۳-۵- تهیه ۱- اتوکسی کربونیل-۴-(۴-متوکسی) سمی کاربازید (۱۰۷)..... ۵۸

۳-۶- تهیه ۴-(۴-متوکسی فنیل) یورازول (۱۰۸)..... ۵۹

۳-۷- واکنش ۴-(۴-متوکسی فنیل) یورازول (۱۰۸) و ۱،۶-هگزاندی‌اوایل کلرید با اتیلن دی‌آمین، تهیه کوپلیمر(۱۰۹)..... ۶۰

۳-۸- واکنش ۴-(۴-متوکسی فنیل) یورازول (۱۰۸) و ۱،۶-هگزاندی‌اوایل کلرید با ۱،۳-پروپان دی‌آمین ، تهیه کوپلیمر(۱۱۰)..... ۶۱

۳-۹- واکنش ۴-(۴-متوکسی فنیل) یورازول (۱۰۸) و ۱،۶-هگزاندی‌اوایل کلرید با ۱،۶-دی‌آمینو- هگزاندی‌اوایل کلرید (۱۱۱)..... ۶۲

۳-۱۰- واکنش ۴-(۴-متوکسی فنیل) یورازول (۱۰۸) و ۱،۶-هگزاندی‌اوایل کلرید با ۱،۴-دی‌آمینوبزنز ، تهیه کوپلیمر(۱۱۲)..... ۶۳

۳-۱۱- واکنش ۴-(۴-متوکسی فنیل) یورازول (۱۰۸) و ترفتالوئیل دی‌کلرید با ۱،۳-دی‌آمینوپروپان، تهیه کوپلیمر(۱۱۳)..... ۶۴

۳-۱۲- واکنش ۴-(۴-متوکسی فنیل) یورازول (۱۰۸) و ترفتالوئیل دی‌کلرید با اتیلن دی‌آمین ، تهیه کوپلیمر(۱۱۴)..... ۶۵

۳-۱۳- واکنش ۴-(۴-متوکسی فنیل) یورازول (۱۰۸) و ترفتالوئیل دی‌کلرید با ۱،۶-دی‌آمینوهگزان، تهیه کوپلیمر: (۱۱۵)..... ۶۶

مراجع..... ۶۷

## چکیده

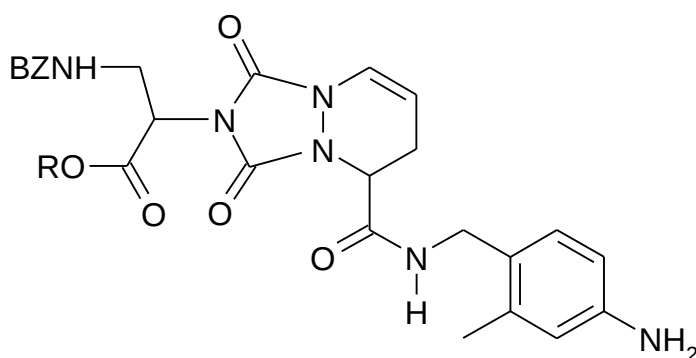
واکنش ۴-متوکسی بنزوئیک اسید با تیونیل کلرید، ۴-متوکسی بنزوئیل کلرید را تولید نمود. واکنش ۴-متوکسی بنزوئیل کلرید با سدیم آزید، ۴-متوکسی بنزوئیل آزید را ایجاد کرد. حرارت دادن ۴-متوکسی بنزوئیل آزید در تولوئن خشک، ۴-متوکسی فنیل ایزوسیانات را تولید کرد که بدون جداسازی با اتیل کربازات واکنش داده شد تا ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-متوکسی فنیل)-سمی کاربازید را تولید نماید. واکنش ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-متوکسی فنیل)-سمی کاربازید با محلول پتاسیم هیدروکسید (۴ مولار)، ترکیب ۴-(۴-متوکسی فنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون را تولید کرد. چهار دی آمین آلیفاتیک و آروماتیک، ۱،۲-دی آمینواتان، ۱،۳-دی آمینوپروپان، ۱،۶-دی آمینو-هگزان و ۱،۴-دی آمینوبنزن با آدی پوئیل کلرید و ترفتالوئیل کلرید در حلال دی متیل استامید واکنش داده شد. دی آسیل کلریدهای حاصله، بدون جداسازی، با ۴-(۴-متوکسی فنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون واکنش داده شده و کوپلی آمیدهای جدید با گرانی  $0.35 - 0.1 \text{ dLg}^{-1}$  به دست آمد. ساختار کوپلی آمیدهای جدید به وسیله طیف سنجی مادون قرمز و نتایج آنالیز حرارتی تایید گردید.

# فصل اول

## مقدمه

### ۱-۱- یورازول‌ها<sup>۱</sup>

ترکیبات هتروسیکل، در طبیعت فراوان و برای زندگی بشر، ضروری هستند. تعداد زیادی از ملکول‌های هتروسیکل نیتروژن‌دار از نظر بیولوژیکی فعال و برخی نیز خواص دارویی دارند. از میان ترکیبات هتروسیکل نیتروژن‌دار، مشتقات یورازول، بسیار جالب توجه هستند؛ زیرا آنها طبقه مهمی از ترکیبات طبیعی و غیرطبیعی را تشکیل می‌دهند و تعداد زیادی از آنها دارای فعالیت‌های بیولوژیکی مفیدی می‌باشند. برای مثال ترکیب (۱) به عنوان داروی بازدارنده ترومبولین<sup>۲</sup> در روانشناسی بالینی کاربرد دارد [۱].



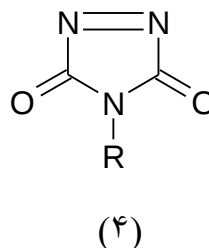
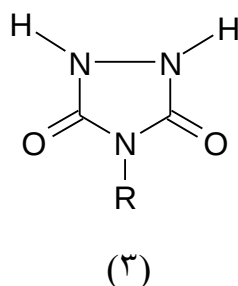
(۱)

---

۱) urazoles

۲) Thrombolin inhibitor

یورازول‌ها ترکیبات حلقوی پنج عضوی هستند که دارای سه اتم نیتروژن و دو گروه کربونیل غیر مجاور می‌باشند. نام آیوپاک این ترکیبات ۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون می‌باشد. این ترکیبات دارای دو پروتون نسبتاً اسیدی متصل به نیتروژن هستند [۲].



#### ۱-۱-۱- خواص و کاربرد یورازول‌ها

خاصیت ضد سرطانی بعضی از مشتقات یورازول در انسان و موش به اثبات رسیده است. خاصیت زیست شیمیایی دیگر یورازول‌ها، فعالیت ضد چربی آنها از طریق پایین آوردن میزان کلسترول و نیز میزان تری‌گلیسرید در خون می‌باشد [۳ و ۴]. در صنعت، از یورازول برای ساخت کیسه‌های هوا در اتومبیل، به عنوان پایدارکننده در شیر، به عنوان عامل متورم کننده در پلاستیک‌ها [۵]، در ساختار علف‌کش‌ها [۶]، حشره‌کش‌ها [۷]، آفت‌کش‌ها [۸] و تولید ترکیبات ضدقارچ [۹] استفاده می‌شود. از دیگر کاربردهای یورازول‌ها، می‌توان ساخت پلیمرهای گرمانرم [۱۰]، لاستیک تایر با استحکام زیاد [۱۱] و ساخت پوشش‌های مقاوم در برابر حرارت [۱۲] نام برد.

یورازول‌ها نسبت به عوامل اکسنده و شرایط محیط بسیار حساس هستند. واکنش‌های زیادی قادرند یورازول‌ها را به مشتقات تری‌آزولین‌دی‌اون اکسید کنند. تری‌آزولین‌دی‌اون‌ها (۴) بسیار الکترون دوست هستند؛ از این رو جزء قوی‌ترین دی‌انوفیل‌ها، انوفیل‌ها و الکتروفیل‌ها به شمار می‌روند.

## ۱-۱-۲-واکنش‌های یورازول‌ها

### ۱-۱-۲-۱-اکسایش یورازول‌ها:

برای اکسایش یورازول‌ها روش‌های مختلفی وجود دارد که در ذیل به چند نمونه از آن‌ها اشاره

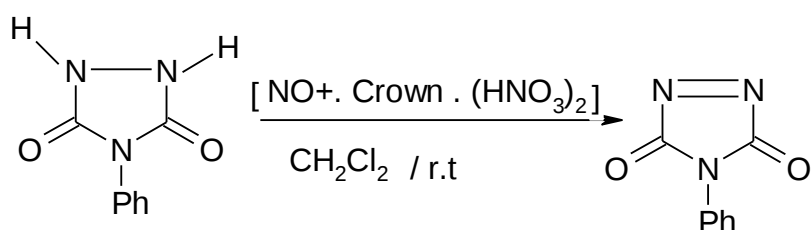
می‌شود.

الف) اکسایش با استفاده از کمپلکس یونی  $[\text{NO}^+ \cdot \text{Crown} \cdot \text{H}(\text{NO}_3)_2]$

این کمپلکس یونی به راحتی از  $\text{N}_2\text{O}_4$  در حضور پلی‌اتر حلقوی ۱۸-کراون-۶ به دست می‌آید و

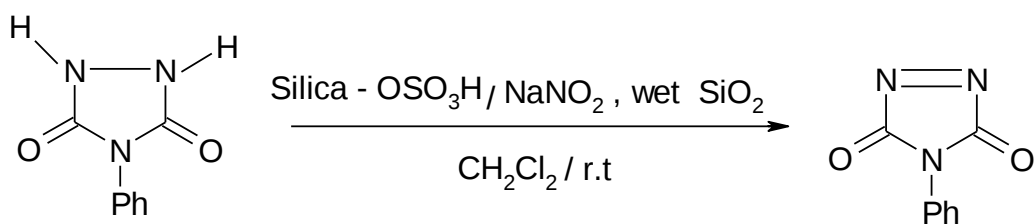
به عنوان یک واکنشگر موثر و نسبتاً پایدار برای اکسایش یورازول‌ها به کار می‌رود [۱۴].

اکسیداسیون تحت شرایط ملایم و کاملاً ناهمگن انجام می‌شود (طرح ۱-۱).



(طرح ۱-۱)

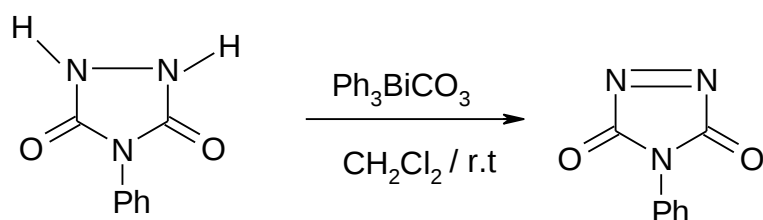
ب) اکسایش با استفاده از سیلیکاسولفوریک اسید/ سدیم نیتريت (طرح ۱-۲) [۱۵].



(طرح ۱-۲)

پ) اکسایش با استفاده از تری فنیل بیسموت کربنات

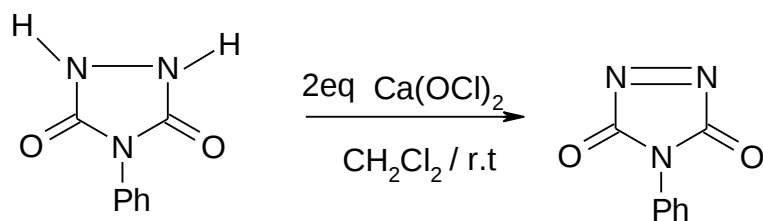
در این روش، اکسیداسیون یورازول ها تحت شرایط ملایم و با بهره ی بالا انجام می شود. ملایمت واکنش اکسیداسیون با تری فنیل بیسموت کربنات، امکان تبدیل راحت یورازول ها به تری آزولین دی اون ها در حضور دی ان های با گروه های عاملی مختلف را فراهم می سازد. در این روش تری آزولین دی اون ها همان زمان که سنتز می شوند توسط دی ان ها به دام افتاده و واکنش حلقه زایی دیلز آلدر را انجام می دهند. مزیت دیگر این روش این است که بیسموت کمترین سمیت را در میان فلزات سنگین دارد (طرح ۱-۳) [۱۶].



(طرح ۱-۳)

ت) اکسایش با استفاده از کلسیم هیپوکلریت

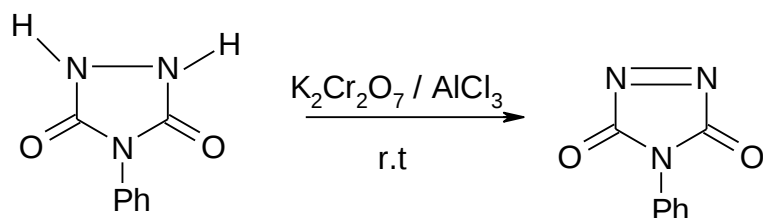
کلسیم هیپوکلریت به عنوان یک واکنشگر موثر برای اکسیداسیون یورازول ها تحت شرایط ملایم و ناهمگن به کار می رود. همچنین شرایط آسان و ارزان بودن این روش از دیگر مزایای آن است (طرح ۱-۴) [۱۷].



(طرح ۱-۴)

ث) اکسایش با پتاسیم دی کرومات و آلومینیم کلرید

از مزایای این روش موثر، این است که در حضور کاتالیزگر بکار برده شده دیگر نیازی به استفاده از حلال نمی باشد. (طرح ۱-۵) [۱۸].

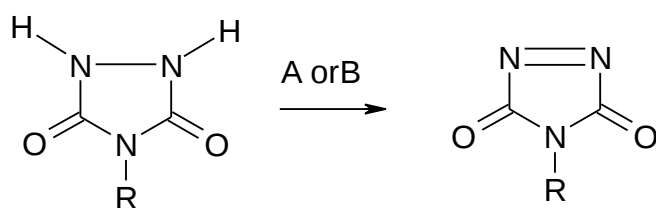


(طرح ۱-۵)

گرچه واکنشگرهای مختلفی می توانند یورازول ها را به ۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون اکسید کنند اما اکثر واکنشگرهای گزارش شده، محصول جانبی تولید کرده که از محصول اصلی به سختی قابل جداسازی است. از معایب دیگر روش های قدیمی ذکر شده، این است که واکنشگرهای به کار برده شده در این روش ها سمیت بالایی دارند اما در روش جدیدی که در زیر می آید، شرایط واکنش، ملایم و علاوه بر آن که ساده و ارزان است، کمترین مواد زائد شیمیایی تولید می شود [۱۹].

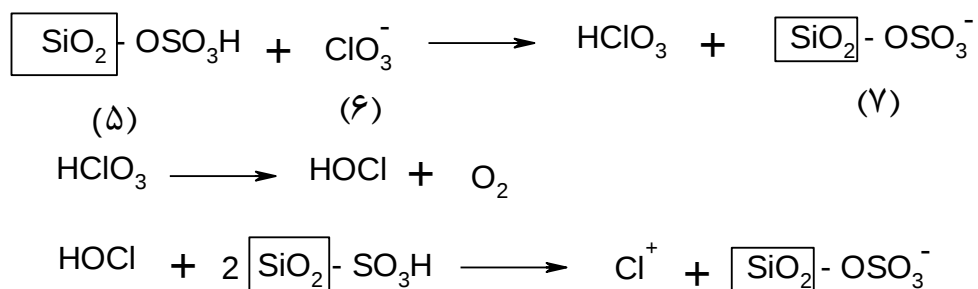
در این روش، ترکیبی از  $KClO_3 / SiO_2 - OSO_3H$  یا  $Oxone / SiO_2$  در حضور  $SiO_2$  مرطوب به عنوان

واکنشگر اکسنده به کار برده می شود (طرح ۱-۶).

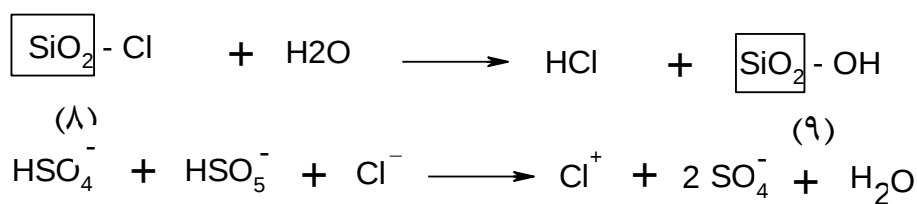


R = Me , ph

اکسندهی A:

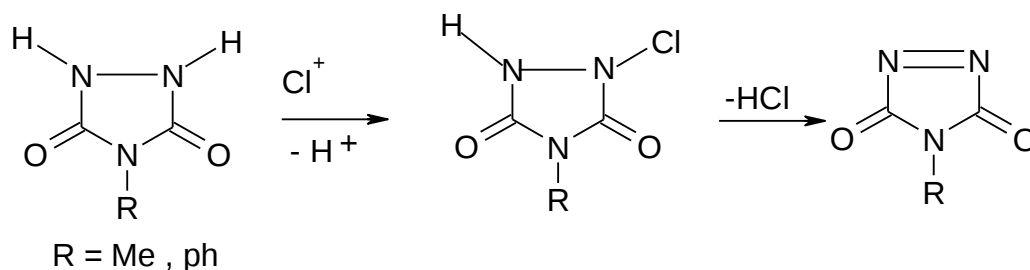


اکسندهی B:



(طرح ۱-۶)

مکانیسم واکنش:



(۱۰)

۱-۱-۲-۲-واکنش‌های سه‌جزئی<sup>۱</sup>

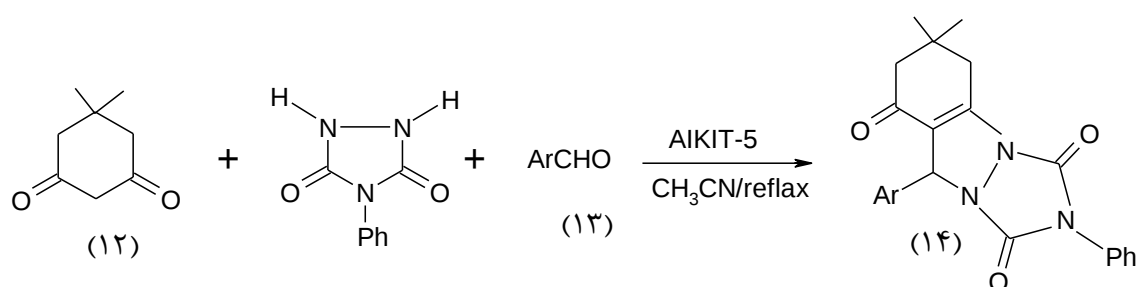
کاتالیزگر آلومینوسیلیکات متخلخل<sup>۲</sup> (ALKIT-5)، کاتالیزگر بسیار فعالی برای سنتز تک

مرحله‌ای تری‌آزولو (a-۱،۲) ایندازول-۱،۳،۸-تری‌اون (۱۴) از دیمدون (۱۲)، یورازول و آلدهیدهای

۱) Three component

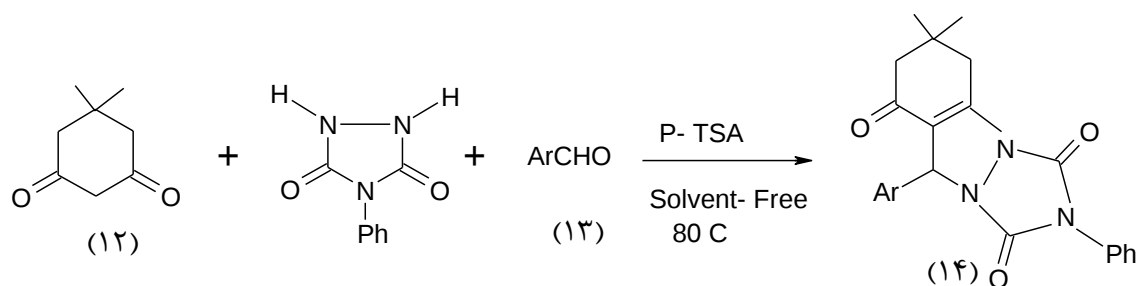
۲) mesoporous AluminoSilicate

آروماتیک (۱۳) در حلال استونیتریل (طرح ۷-۱) است. این کاتالیزگر را می‌توان از مواد ارزان قیمت تهیه و همچنین به آسانی بازیافت کرد. کاتالیزگر ALKIT-5، در واکنش‌های کاتالیز شده اسیدی مختلف به کار می‌رود و فعالیت کاتالیتیکی آن در مقایسه با دیگر متخلخل‌ها و ریزمتخلخل‌ها بسیار عالی است [۲۰].



(طرح ۷-۱)

واکنش فوق در شرایط بدون حلال با استفاده از کاتالیزگر همگن پاراتولوئن سولفونیک اسید نیز انجام شده است (طرح ۸-۱) [۱].



(طرح ۸-۱)

گرچه کاتالیزگرهای همگن در این واکنش کارایی بهتری دارند اما به دلیل معایبی همچون قیمت بالا، نیاز به استفاده از مقدار زیاد کاتالیزگر و لزوم جداسازی محصول از مخلوط واکنش به وسیله کاتالیزگرهای ناهمگنی مثل آلومینوسیلیکات متخلخل کاتالیز می‌شوند.

## ۱-۲- پلی اوره‌ها

### ۱-۲-۱ ساختار و خواص پلی اوره‌ها:

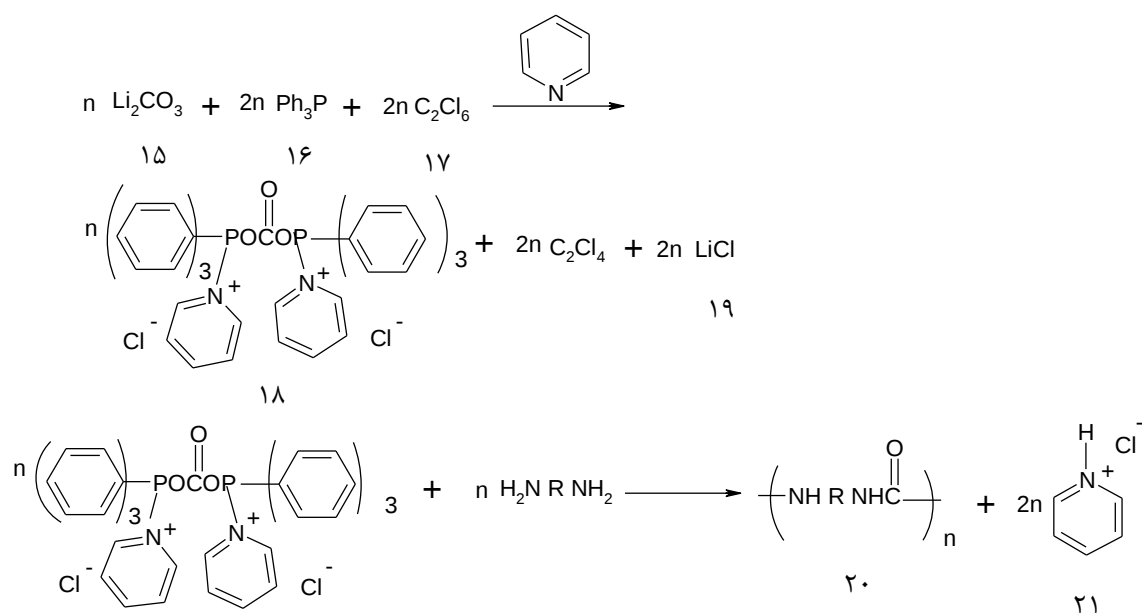
پلی اوره‌ها گروهی از پلیمرها هستند که در آنها گروه عاملی  $\text{-NH-CO-NH-}$  به طور متناوب در زنجیر پلی مری تکرار می‌شود. زنجیره‌ها به صورت خطی یا غیرخطی و شامل واحدهای ساختاری تکرار شونده آلیفاتیک، آروماتیک یا هتروآروماتیک می‌باشند. آنها پلی آمیدهایی از کربوکسیلیک اسید هستند و نقطه ذوب بالایی دارند. پلی اوره‌ها دارای پیوندهای آمیدی هستند ولی به صورت یک گروه مستقل و جدا از پلی آمیدها عمل می‌کنند و تفاوت عمده‌ای از لحاظ خواص و ساختار دارند. حلالیت و انعطاف پذیری پلی اوره‌ها با افزایش تعداد ترکیبات آلیفاتیک در طول زنجیره پلی مری افزایش می‌یابد؛ هر چند در این حال بلورینگی پلیمر به شدت کاهش می‌یابد [۲۱]. از این رو، تلاش شده است که پلی اوره‌هایی سنتز شود که با داشتن دمای انتقال شیشه و نقطه ذوب بالا، حلالیت آنها در حلال‌های با دمای جوش پایین و قطبیت کم مثل  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ،  $\text{CHCl}_3$ ، THF بالا باشد [۲۲]. بدین منظوری شده است قطعات انعطاف پذیر مثل گروه‌های آلکیل، سولفون، اتری و ترکیبات فلوردار را به صورت گروه‌های آویزان یا درون زنجیر پلیمر، در پلی مر وارد کرده‌اند [۲۳].

### ۱-۲-۲ روش‌های سنتز پلی اوره‌ها:

اکثر پلی اوره‌ها از واکنش‌های دی آمین‌ها و واکنشگرهایی که دارای گروه کربوکسی مثل کربن دی اکسید، بیس یورتان‌ها، کربنات‌های فلزی، بیس کاربامیل هالیدها هستند، به دست می‌آیند. بهترین روش تهیه پلی اوره‌ها، واکنش دی آمین با دی ایزوسیانات‌هاست. این واکنش محصول جانبی ندارد. در زیر به برخی از روش‌های تهیه پلی اوره‌ها اشاره می‌شود.

## ۱-۲-۲-۱- واکنش دی‌آمین و کربنات‌های فلزات قلیایی

پلی‌اوره‌ها از واکنش چندتراکمی مستقیم دی‌آمین‌ها و کربنات‌های فلزات قلیایی به دست می‌آیند. به این ترتیب که یک فلز قلیایی، تری‌فنیل فسفین و یک ترکیب چند هالوژنه در حلال پیریدین واکنش داده می‌شوند تا یک حدواسط فعال آسیل (۱۸) ایجاد شود. در مرحله بعد، این حدواسط در اثر آمینولیز توسط دی‌آمین به پلی‌اوره تبدیل می‌شود که در طرح (۹-۱) نشان داده شده است [۲۴].

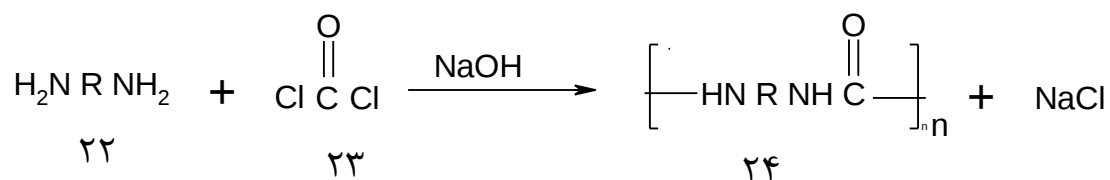


(طرح ۹-۱)

## ۱-۲-۲-۲-۱- واکنش دی‌آمین و فسژن

واکنش‌های دی‌آمین‌ها با فسژن با استفاده از تکنیک بین‌سطحی، هم در فاز مایع - مایع و هم در فاز مایع/گاز صورت می‌گیرد که در تهیه پلی‌اوره‌های آلیفاتیک به کار می‌رود. این واکنش چند تراکمی شامل دو محلول غیرقابل امتزاج، محلول آبی دی‌آمین یا مخلوطی از دی‌آمین و یک محلول

آلی از فسژن می‌باشد. یک باز که معمولاً سدیم‌هیدروکسید می‌باشد به محلول آبی دی‌آمین اضافه می‌شود تا به عنوان جاذب هیدروکلریک اسید عمل کند. زمانی که مخلوطی از دی‌آمین‌ها استفاده شود کوپلی‌مر حاصل دارای توزیع اتفاقی واحدهای ساختاری تکرارشونده در طول زنجیره پلی‌مر می‌باشد [۲۵]. مزیت تهیه پلی‌اوره به روش بین‌سطحی این است که واکنش در دمای پایین انجام می‌شود و مشکلات مربوط به ناپایداری محصول در دمای بالا که در سایر روش‌ها مشکل ساز است، رخ نمی‌دهد. روش بین‌سطحی تهیه پلی‌(هگزامتیلن‌اوره) با وزن ملکولی بالا روش بسیار خوبی است (طرح ۱-۱۰).



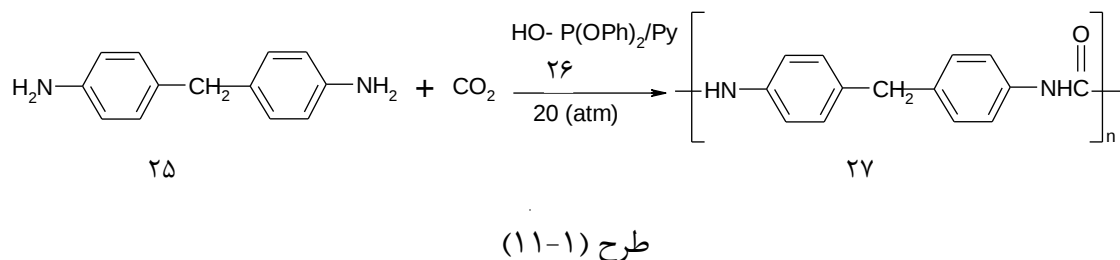
(طرح ۱-۱۰)

#### ۱-۲-۳-واکنش دی‌آمین با دی‌اکسیدکربن

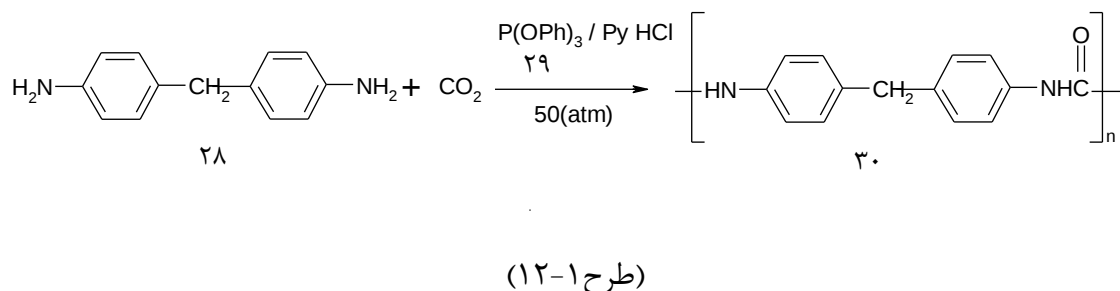
در این واکنش آب به عنوان یک محصول جانبی واکنش تراکمی تولید می‌شود. برای به دست آوردن پلی‌اوره‌هایی با وزن ملکولی بالا، باید آب از محیط عمل خارج شود. این عمل را می‌توان با قرار دادن یک عامل آب‌گیر در ظرف واکنش، انجام داد. در این روش سنتزی نیاز به دمای بالا بوده و به دلیل مشکلات خاص خود، از اهمیت بالایی برخوردار نمی‌باشد.

مطالعات بر روی واکنش دی‌آمین و دی‌اکسیدکربن، نشان داده است زمانی که دی‌اکسیدکربن وارد محلولی از پیریدین، دی‌فنیل‌فسفیت و دی‌آمین در دمای اتاق و تحت فشار جو می‌شود، پلی‌اوره تولید می‌گردد. این واکنش در فشار بالا با سهولت صورت می‌گیرد و پلی‌مرهای با وزن ملکولی بالا تحت فشار ۲۰ اتمسفر تولید شده‌اند. برای مثال از واکنش ۴، ۴'-متیلن‌دی‌فنیل‌آمین با گاز دی‌اکسیدکربن

در فشار ۲۰ اتمسفر، پلی‌اوره با ویسکوزیته ۲/۲ تولید شده است (طرح ۱-۱۱) [۲۶].



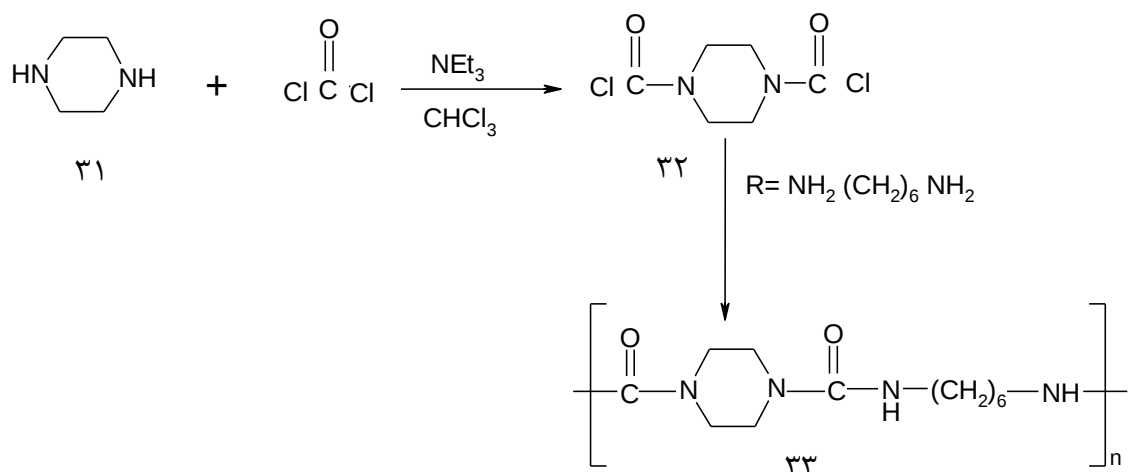
با به کارگیری تری‌فنیل فسفین به جای دی‌فنیل فسفیت واکنش پلی‌مر شدن در پیریدین صورت نمی‌گیرد اما استفاده از مقدار کاتالیتیکی پیریدینیوم هیدروکلرید منجر به تولید پلی‌اوره با وزن ملکولی بالا، همانند روش استفاده از دی‌فنیل فسفیت می‌شود (طرح ۱-۱۲) [۲۷].



#### ۱-۲-۲-۴-واکنش دی‌آمین با بیس کاربامیل هالیدها:

بیس کاربامیل هالیدها از واکنش دی‌آمین و مقدار مازاد فسژن به دست می‌آید و این ترکیب می‌تواند با یک دی‌آمین دیگر با ساختار متفاوت واکنش داده و کوپلی‌مر متناوب، مطابق با واکنش‌های نشان داده شده در طرح (۱-۱۳) را تولید نماید [۲۸]. اکثر کوپلی‌مرهای تشکیل شده در این روش با استفاده از پی‌پیرازین-۱،۴-دی کاربامیل کلرید می‌باشد. واکنش در محلول آلی به صورت بین سطحی با مخلوطی از محلول دی‌آمین و باز در دمای اتاق منجر به تشکیل پلی‌مر می‌شود. با این روش یک سری

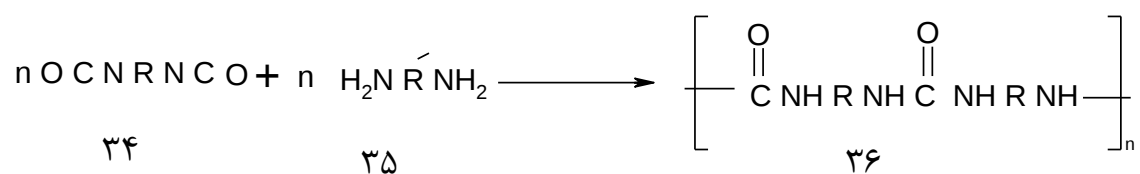
از کوپلی‌اوره‌ها با وزن ملکولی و راندمان بالا، با استفاده استوکیومتری از دی‌آمین  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n \text{NH}_2$  که در آن  $n$  متغیر می‌باشد، تهیه شده است.



(طرح ۱-۱۳)

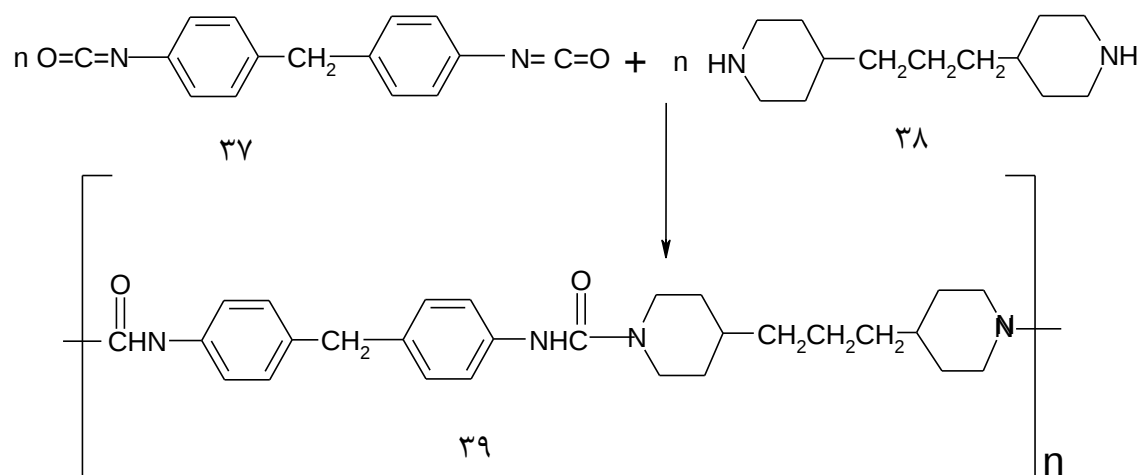
#### ۱-۲-۲-۵- واکنش دی‌ایزوسیانات‌ها و دی‌آمین‌ها

این روش از مهمترین روش‌های مورد استفاده برای تهیه پلی‌اوره‌ها می‌باشد. از ویژگی‌های مهم این روش تولید پلی‌اوره بدون هیچ محصول جانبی می‌باشد. در ساده‌ترین حالت، یک دی‌آمین با یک دی‌ایزوسیانات واکنش داده می‌شود، زمانی که  $\text{R}=\text{R}'$  باشد یک هموپلی‌اوره حاصل می‌شود. استفاده از واکنش‌گرهای با تعداد گروه‌های عاملی بیشتر از ۲، پلی‌اوره با اتصالات عرضی تولید می‌شود [۲۹].



(طرح ۱-۱۴)

در تهیه پلی‌اوره‌های آروماتیک، به علت ممانعت فضایی گروه‌های عاملی که به وسیله حلقه بنزنی ایجاد می‌شود، احتمال ایجاد اتصالات عرضی کم می‌باشد. حلال‌های قطبی مانند تترامیلین سولفون، دی‌متیل سولفوکسید، N,N-دی‌متیل استامید (دی‌مک)<sup>۱</sup> حلال‌های خوبی برای واکنش‌گرها و پلی‌اوره تولید شده می‌باشند، زیرا این حلال‌ها از رسوب کردن محصولات تولید شده با وزن ملکولی کم در طی پلی‌مر شدن جلوگیری می‌کنند. مثال‌هایی از واکنش دی‌آمین با دی‌ایزوسیانات‌ها برای تهیه پلی‌اوره در زیر آورده شده است (طرح ۱-۱۵) [۳۰].



طرح (۱-۱۵).

### ۱-۲-۳- کاربرد پلی‌اوره‌ها

کاربرد پلی‌اوره‌ها بسیار متنوع است. از پلی‌اوره‌ها در میکروکپسول‌دار کردن علف‌کش‌ها، جوهرها، رنگدانه‌ها و داروها استفاده می‌شود. پلی‌اوره‌های شامل گروه‌های کربوکسیلیک و سولفونیک، پلی‌الکترولیت‌های با خاصیت آب‌دوستی و اثرات بافری هستند و به عنوان تعویض‌گر یونی عمل می‌کنند، لذا برای زدودن قیر، روغن و مواد دیگر از فاضلاب به طریق شناورسازی به کار می‌روند. همچنین از آنها به عنوان عایق الکتریکی برای سیم‌های مسی با انعطاف‌پذیری بالا و مقاومت در برابر

۱) DMAc

گرم و ساییدگی استفاده می‌شود.

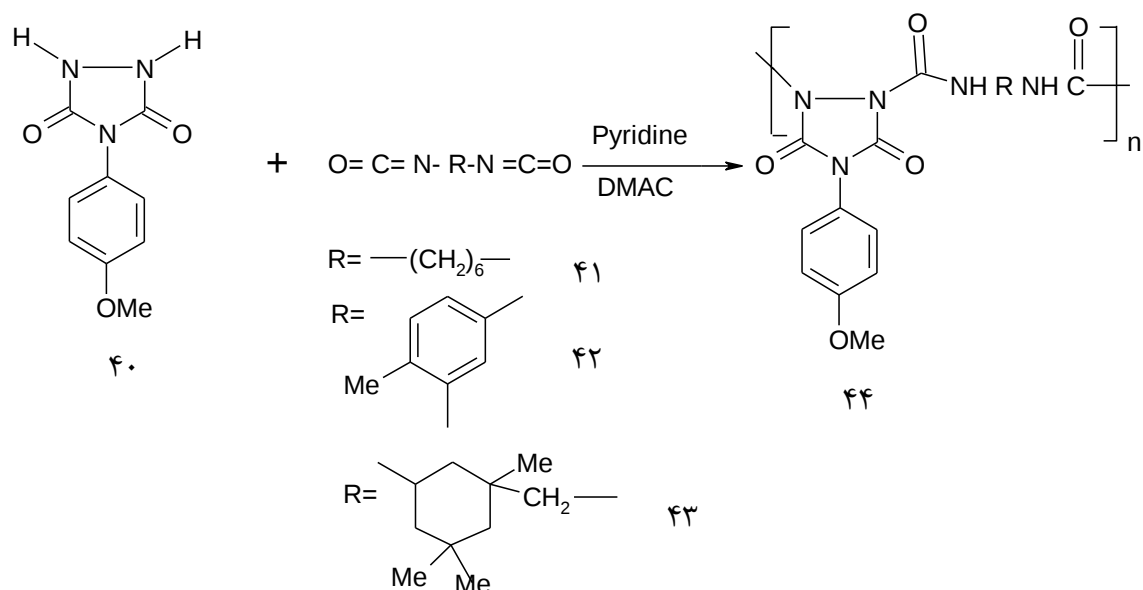
برای استخراج نفت از چاه‌های نفتی با تزریق پلی‌آمین و پلی‌ایزوسیانات در چاه، پلی‌اوره تولید می‌شود که در تجمع شن‌های روغنی و جلوگیری از ریزش و متورم شدن خاک رس نقش دارد. از پلی‌مرهای تجاری حاوی گروه اوره‌ای برای پوشش سطح استفاده می‌شود. همچنین کاربرد پلی‌اوره-های کریستال مایع در پلی‌مرهای زیست تخریب‌پذیر، پیروالکترولیت‌ها، غشاهای نفوذپذیر و مواد مقاوم در برابر هیدرولیز، گزارش شده است [۳۱].

### ۱-۳- واکنش‌های پلیمرشدن:

یورازول‌ها به دلیل داشتن هیدروژن‌های اسیدی (اسیدیته در حد استیک اسید) روی اتم نیتروژن در حضور پیریدین یا تری‌اتیل‌آمین با مونومرهای دو عاملی مثل دی‌ایزوسیانات‌های آلیفاتیک و آروماتیک پلی‌اوره تولید می‌کنند. همچنین یورازول‌ها با این مونومرهای دو عاملی می‌توانند تشکیل کوپلی‌مر دهند [۳۲].

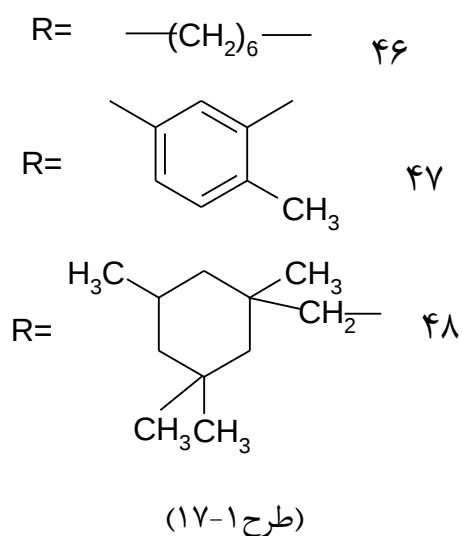
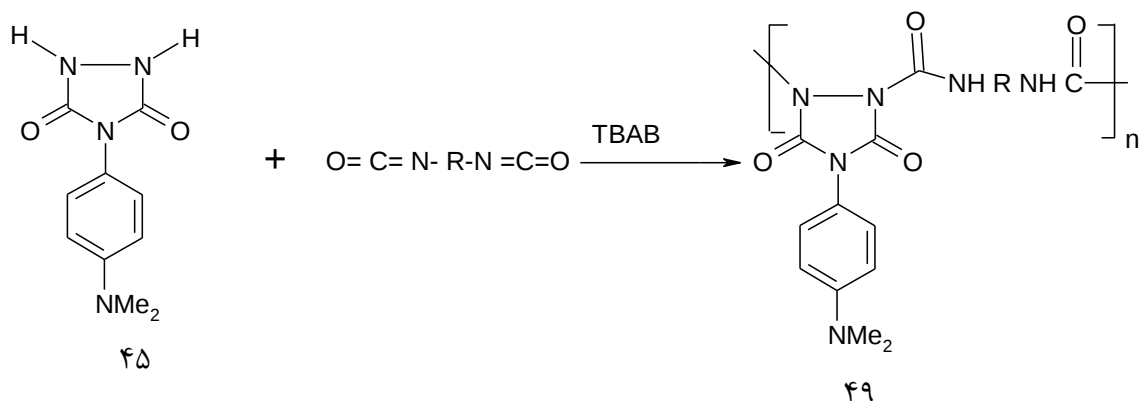
### الف) واکنش دی‌ایزوسیانات‌ها با یورازول و تهیه پلی‌اوره:

از واکنش ۴- (۴-متوکسی‌فنیل) یورازول با ایزوسیانات‌های (۴۱)، (۴۲)، (۴۳) در دمای اتاق در حلال دی‌مک پلی‌اوره‌های جدید (۴۴) به دست می‌آید. این واکنش در طرح (۱-۱۶) نمایش داده شده است [۳۳].



(طرح ۱-۱۶)

در صنایع شیمیایی، واکنش‌های بسپارش تراکمی در حلال‌های آلی فراری مثل DMF, DMAC, NMP, Pyridine و غیره انجام می‌شود. از آنجایی که این حلال‌ها فرار هستند و اکثر آنها اشتعال‌پذیر، سمی و مضر نیز هستند، بنابراین حذف حلال‌های آلی در سنتز پلی‌مرها از اهمیت زیادی برخوردار است. از مزایای مایعات یونی، غیرفرار بودن، پایداری گرمایی خوب، غلظت بالا و غیرقابل اشتعال بودن آن‌ها می‌توان نام برد. بنابراین در این بسپارش تراکمی از مایع یونی تترا بوتیل آمونیوم-برماید (TBAB) برای سنتز هتروسیکل‌های پلی‌اوره استفاده شده است و دیگر نیازی به وجود کاتالیزگر در این واکنش نمی‌باشد. همچنین حذف حلال سمی مثل دی‌مک از دیگر مزایای این روش است (طرح ۱-۱۷) [۳۴].

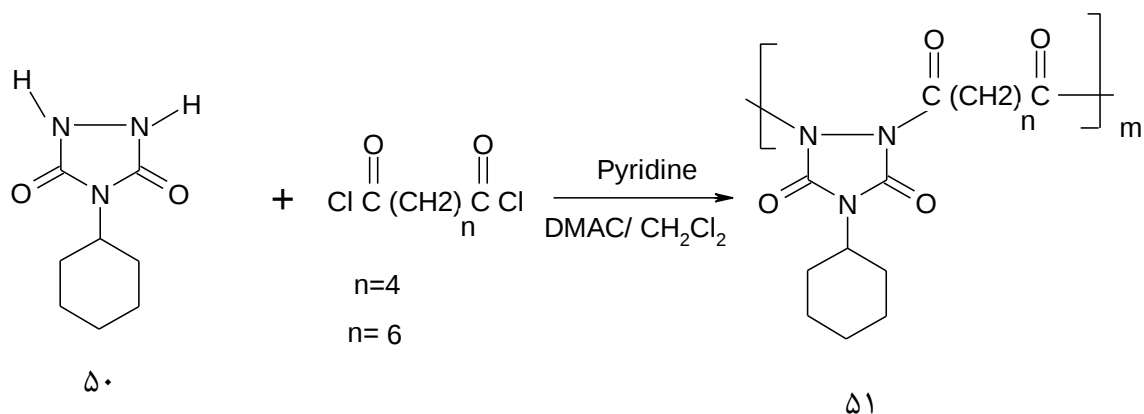


(ب) واکنش پلیمر شدن ۴-سیکلو هگزایل یورازول با دی اسیل کلریدها:

واکنش ۴-سیکلو هگزایل یورازول با سوبرویل کلرید<sup>۱</sup> و آدیپوئیل کلرید<sup>۲</sup> در حضور مقدار کاتالیستی از پیریدین منجر به تشکیل پلی آمیدهای آلیفاتیک جدید با ویسکوزیته خوب می شود (طرح ۱-۱۸) [۳۵].

۱) Suberoylchloride

۲) Adipoylchloride



(طرح ۱-۱۸)

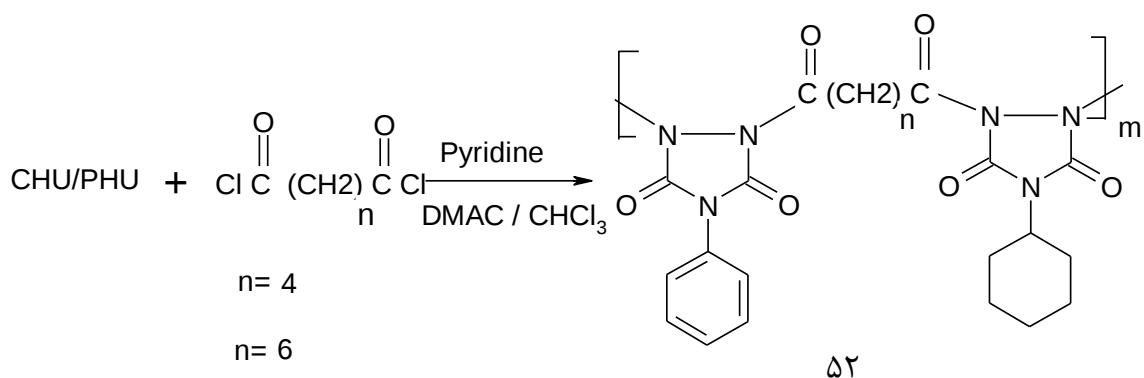
ت ( واکنش کوپلیمر شدن ۴-سیکلوهگزایل یورازول و ۴-فنیل یورازول با دی اسیل کلریدها:

از واکنش کوپلی مر شدن ۴-سیکلوهگزایل یورازول (CHU) و ۴-فنیل یورازول (PHU) با

سوبرویل کلرید (SC) و آدی پوئیل کلراید (AC) پلی آمیدهای محلول جدیدی سنتز گردید که دارای دو

بخش یورازولی روی اسکلت کوپلی مر است و در اکثر حلال های آلی قابل حل می باشد (طرح ۱-۱۹)

[۳۵].

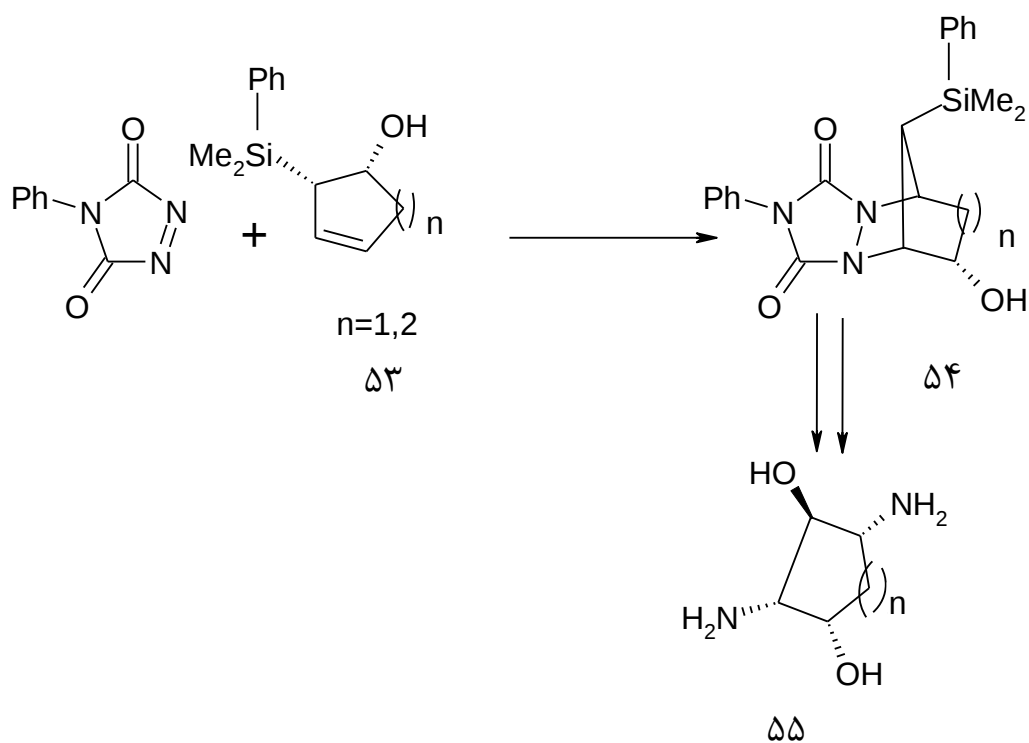


(طرح ۱-۱۹)

۴-۱- واکنش‌های تری‌آزولین‌دی‌اوناها:

۴-۱-۱ واکنش با آلایل‌سیلان‌های حلقوی:

آلیل‌سیلان‌های حلقوی با ۴-فنیل‌تری‌آزولین‌دی‌اوناها طی یک واکنش آنولاسیون [۳+۲] ترکیبات سیس-۱،۳-دی‌آمینوسیکلیتول<sup>۱</sup> را تولید می‌کنند (طرح ۱-۲۰). آمینوسیکلیتول‌ها، نماینده گروه وسیعی از ترکیباتی با خواص بیولوژیکی هستند که گزارش شده بعضی از آنها فعالیت آنتی-بیوتیکی قوی از خود نشان می‌دهند. بنابراین سنتز این ترکیبات از نظر پزشکی و زیست‌شناسی از اهمیت زیادی برخوردار است [۳۶].



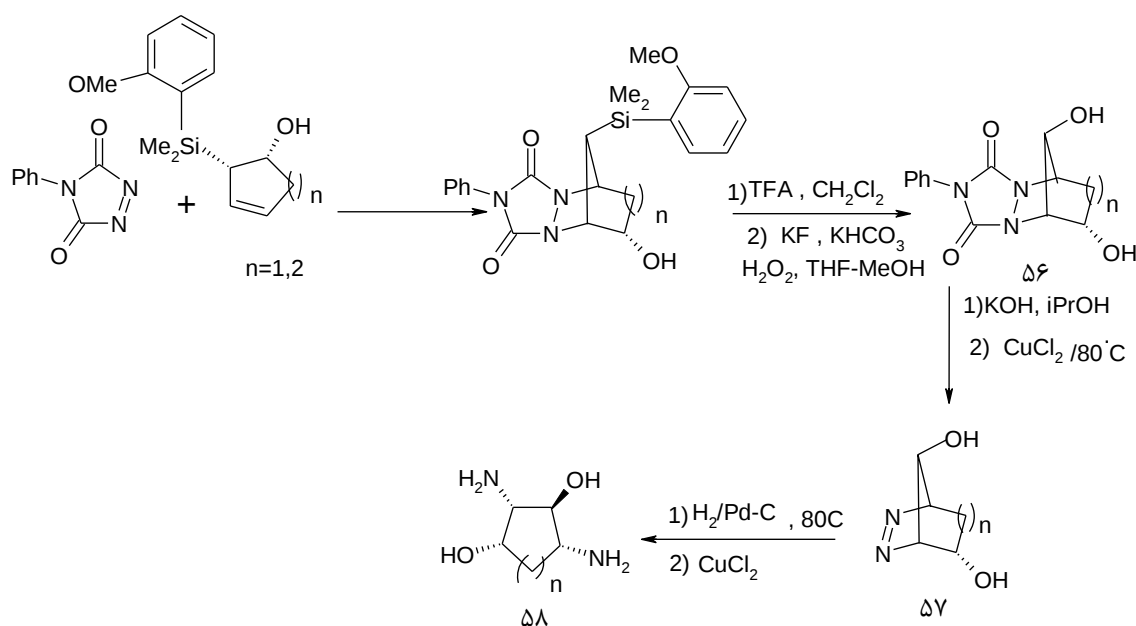
(طرح ۱-۲۰)

۱) Cyclitole

مکانیسم واکنش:

ابتدا واکنش آنولاسیون آلایل سیلان با ۴-فنیل تری آزلین دی اون حدواسط (۵۴) را ایجاد می کند، از این مرحله به بعد، واکنش می تواند از دو مسیر پیش برود. در مسیر شماره (۱) اول، اکسیداسیون تامائو-فلمینگ<sup>۱</sup> اتفاق می افتد و دی اول (۵۶) سنتز می شود. در مرحله بعدی، هیدرولیز و اکسایش ترکیب (۵۶)، دی آزین (۵۷) را ایجاد می کند و سرانجام در نتیجه کاهش، حلقه دی آزین باز شده و دی آمینوسیکلیتول (۵۸) تولید می شود (طرح ۱-۲۱).

مکانیسم مسیر اول:

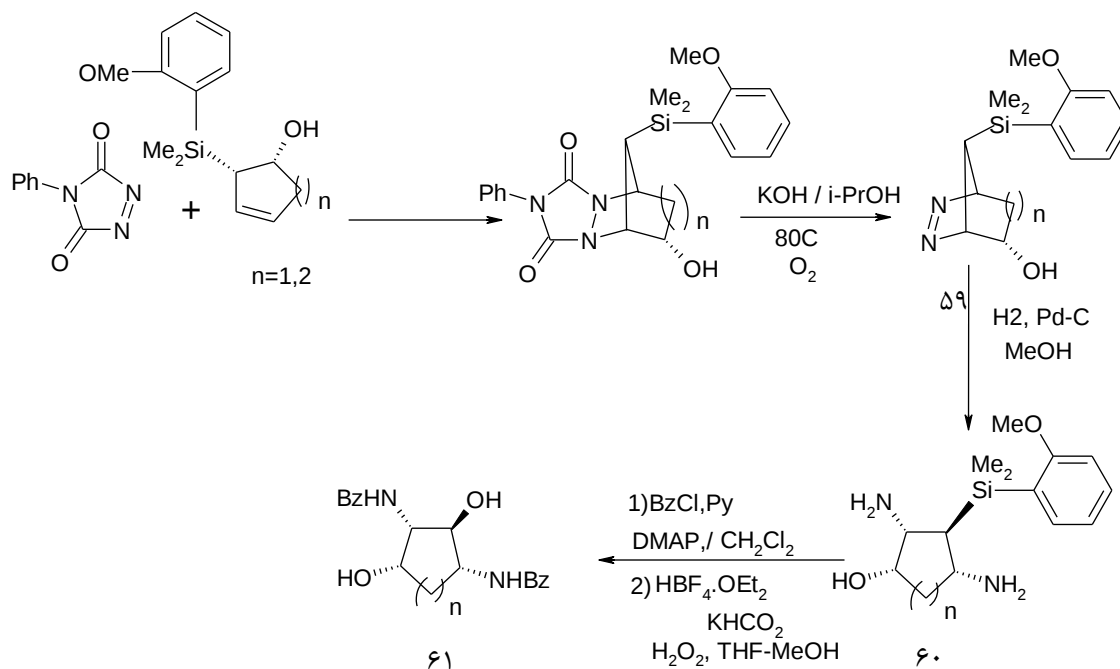


(طرح ۱-۲۱)

۱) Tamao-Fleming

در مسیر دوم، ابتدا حدواسط (۵۴) تشکیل می‌شود. بعد این ترکیب طی فرایند هیدرولیز و به دنبال آن اکسیداسیون به دی‌آزین (۵۹) تبدیل می‌گردد. احیا دی‌آزین سنتز شده موجب باز شدن حلقه شده و در نهایت، با محافظت دی‌آمین و سپس اکسیداسیون تامائو-فلمینگ، دی‌آمینوسیکلیتول (۶۱) به دست می‌آید (طرح ۱-۲۲).

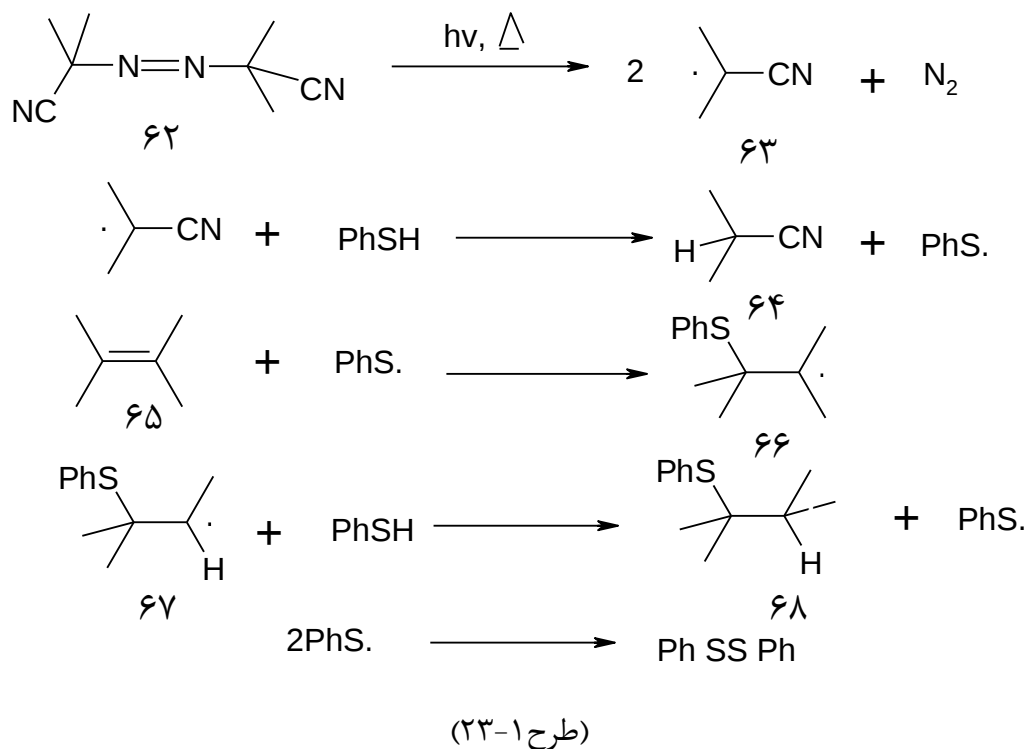
مکانیسم مسیر دوم:



(طرح ۱-۲۲)

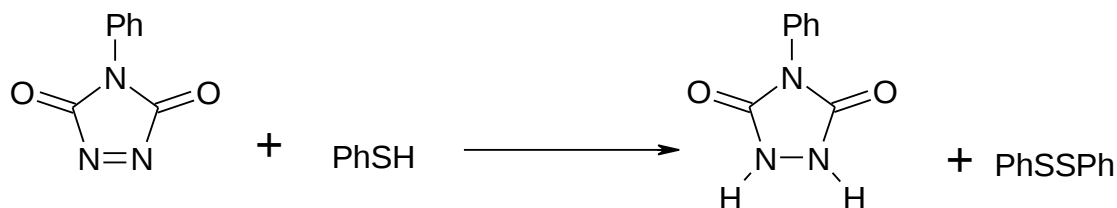
#### ۱-۴-۲- واکنش‌های رادیکالی:

افزایش رادیکالی تیول‌ها به آلکن‌ها یک واکنش شناخته شده است که در دمای اتاق، دمای بالا، یا تحت شرایط تابش UV انجام می‌شود و یک مکان‌گزینی آنتی‌مارکونیکوف را نشان می‌دهد. این واکنش توسط آغازگر رادیکالی ۲،۲-آزوبیس(۱-متیل‌پروپیونیتریل)<sup>۱</sup> (۶۲) آغاز می‌شود طرح (۱-۲۳) [۳۷].



۴-فنیل‌تری‌آزولین‌دی‌اون یک ترکیب دی‌آزو حلقوی است که می‌تواند به عنوان یک آغازکننده موثر برای واکنش افزایشی رادیکالی (آنتی‌مارکونیکوف) تیوفنول به ۲-متیل-۲-بوتن به کار رود. مکانیسم این واکنش در طرح (۱-۲۴) آمده است [۳۸].

۱) AIBN

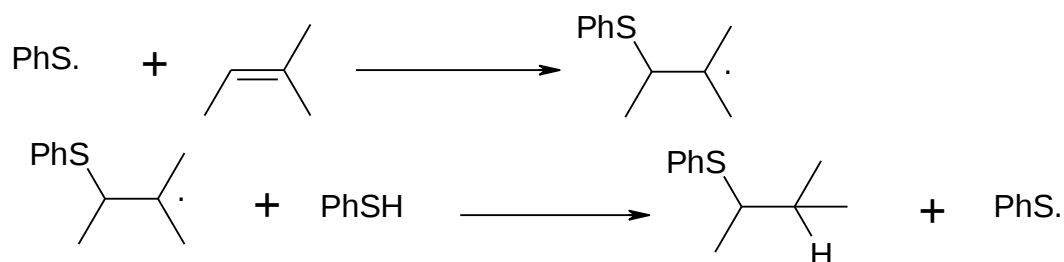


مکانیسم:

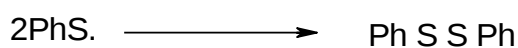
مرحله ی آغاز



مرحله ی پیشرفت



مرحله ی پایان

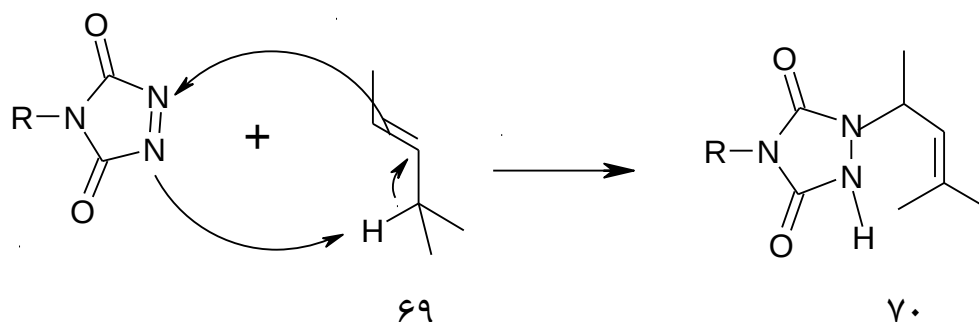


(طرح ۱-۲۴)

۱-۴-۳- واکنش «ان»<sup>۱</sup>:

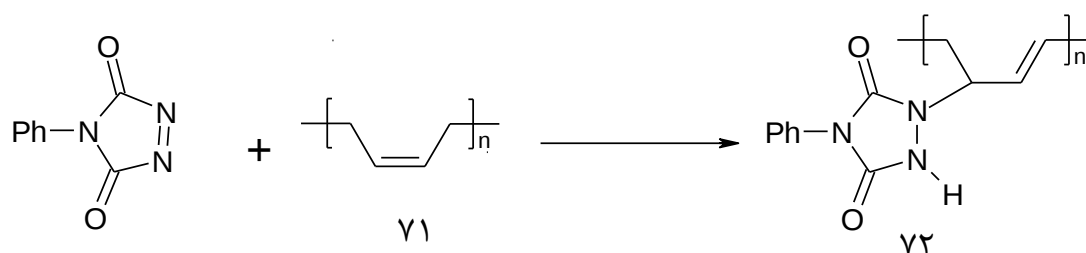
واکنش ان، یک واکنش ربایش هیدروژن همراه با افزایش است. واکنش ان بسیار کندتر از واکنش دیلز آلدر [۴+۲] انجام می شود. وقتی که امکان انجام واکنش دیلز آلدر و ان هر دو وجود داشته باشد، تنها مسیر دیلز آلدر پیش می رود. شمای کلی واکنش ان در طرح (۱-۲۵) آمده است.

۱) Ene Reaction



(طرح ۱-۲۵)

پستو<sup>۱</sup> و کن<sup>۲</sup> اولین کسانی بودند که واکنش دیلزآلدر را روی فنیل تری آزولین دی اون انجام دادند. این دو دانشمند واکنش (۴-فنیل بوتیلیدین) سیکلو پروپان را با فنیل تری آزولیدین دی اون بررسی کردند. این واکنش در مقایسه با زمانی که از آزودی کربوکسیلات استفاده شود، ۳۰۰۰۰ بار سریعتر انجام می-شود. کوکسن، گیلانی<sup>۳</sup> و استیون ثابت کردند که تری آزولین دی اون ها (به علت فعالیت بسیار زیادشان) در حضور مواد مناسبی مثل استایرن و مشتقات آن می توانند واکنش دیلزآلدر - ان را انجام دهند. در سال ۱۹۹۷ ملک پور و همکارانش تهیه پلی بوتادی ان های فعال نوری را با استفاده از واکنش ( ان ) گزارش کردند. آنها توانستند با وارد کردن گروه های فعال نوری به صورت شاخه های آویزان از بوتادی ان، این خاصیت را برای اولین بار در پلی بوتادی ان ها ایجاد کنند (طرح ۱-۲۶) [۴۱].

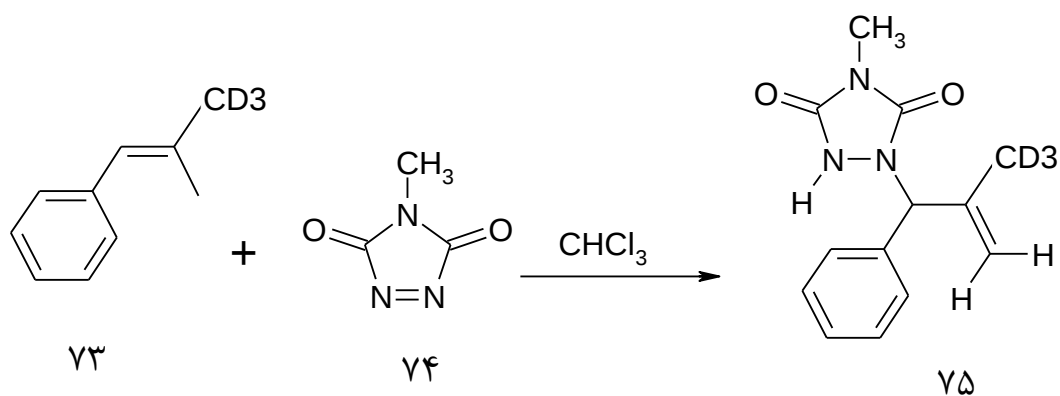


(طرح ۱-۲۶)

۱) Pasto

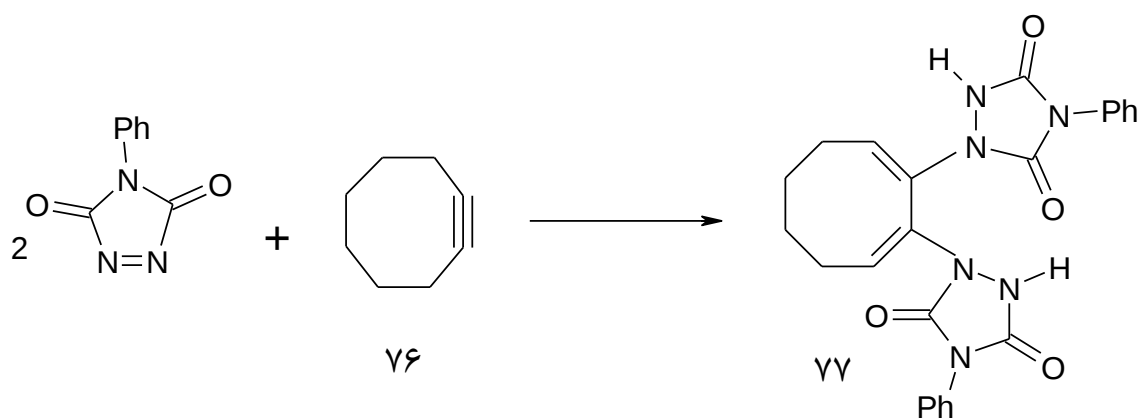
۲) Ken

۳) Gilani



طرح (۲۷-۱)

۴-فنیل تری آزولین دی اون همچنین با سیکلواکتین خیلی سریع واکنش داده و محصولی که نتیجه دو واکنش آن پی در پی می باشد را تولید می نماید (طرح ۱-۲۸) [۴۰].

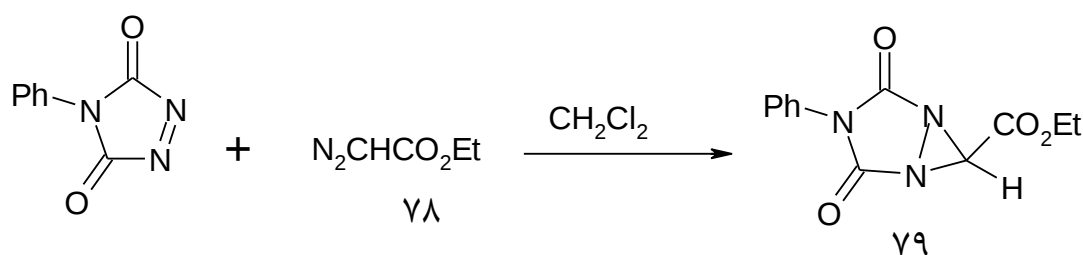


( طرح ۱-۲۸ )

#### ۱-۴-۴- واکنش‌های افزایشی

##### الف) واکنش‌های [۲+۲]

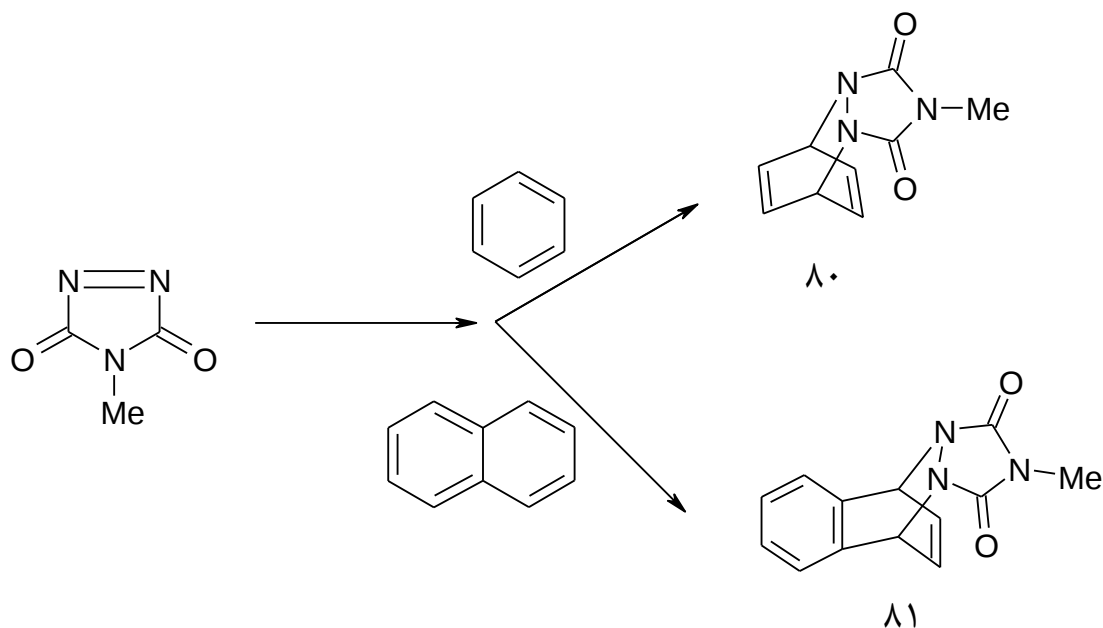
تشکیل سیستم‌های حلقوی کربوکسیلیک سه عضوی به وسیله واکنش حدواسط‌های کاربنی، الفینی و استیلنی، به خوبی اثبات شده است. منابع کاربنی مثل اتیل‌دی‌آزوستات در شرایط ملایم اگزوترمیک با ترکیب ۴-فنیل-۱،۲،۴-تری‌آزولین-۳،۵-دی‌اون در دمای صفر درجه سانتی‌گراد واکنش شدیدی داده و ترکیبات دی‌آزیریدین را تولید می‌کند (طرح ۱-۲۹) [۴۱].



طرح (۱-۲۹)

##### ب) واکنش دیلزآلدر:

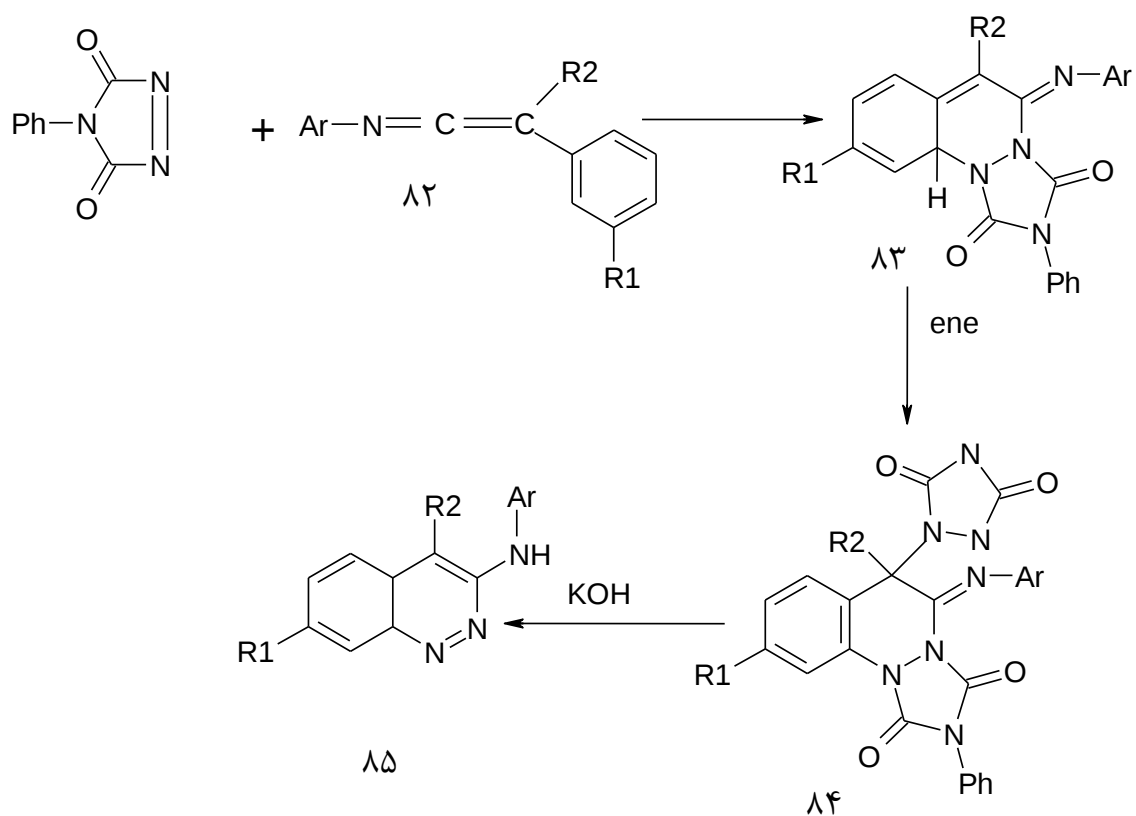
واکنش دیلزآلدر از واکنش‌های مهم ترکیبات ۱،۲،۴-تری‌آزولین‌دی‌اون‌ها می‌باشد زیرا از این طریق می‌توان مشتقات مختلف آن را سنتز نمود. به دلیل واکنش پذیری بالای تری‌آزولین‌دی‌اون‌ها، این ترکیبات می‌توانند حتی با حلقه‌های آروماتیک واکنش دهند و محصولات چند حلقه‌ای پل‌دار را ایجاد کنند (طرح ۱-۳۰) [۴۲].



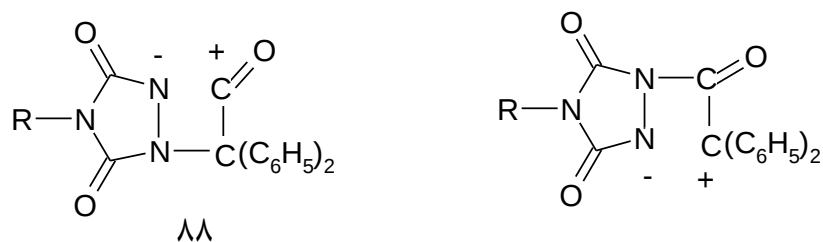
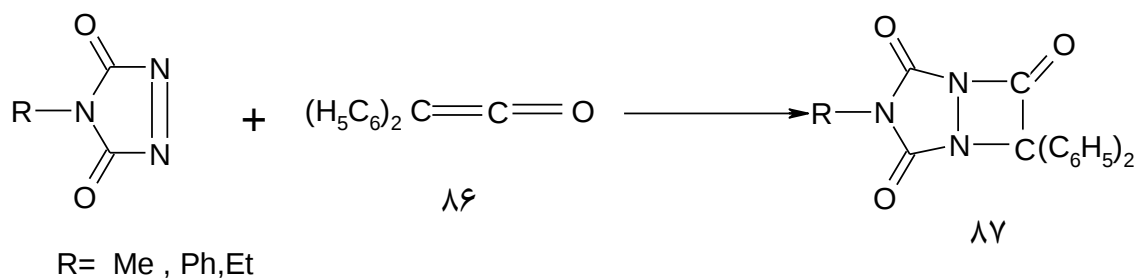
(طرح ۱-۳۰).

کتنايمينها با ۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولین-۳،۵-دی اونها واکنش حلقه زایی [۴+۲] انجام می دهند. در این واکنش، کتنايمين به عنوان یک دی ان عمل می کند. واکنش شامل دو مرحله است. در مرحله اول یک اکی والان از ۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولین-۳،۵-دی اون با کتنايمين خیلی سریع واکنش حلقه زایی [۴+۲] داده و حدواسط افزایشی (۸۳) را ایجاد می کند. در مرحله بعد، طی یک واکنش ان این حدواسط با اکی والان دیگر ۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولین-۳،۵-دی اون وارد واکنش شده و ترکیب (۸۴) را تولید می کند. در پایان افزایش پتاسیم هیدروکسید به آن، منجر به تشکیل ۳-آمینوسینولین<sup>۱</sup> می شود. مکانیسم این واکنش در طرح (۱-۳۱) نشان داده شده است [۴۳].

۱) 3-Amino cinnoline

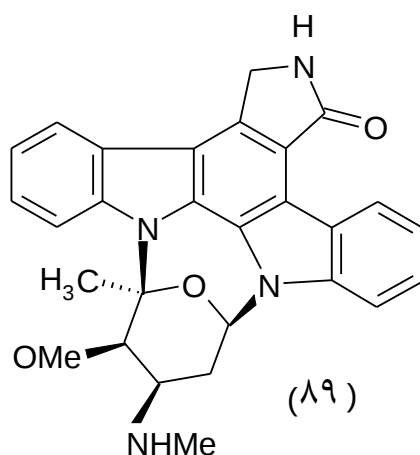


پ) واکنش حلقه‌زایی [۲+۲] ۴-(متیل)-۱،۲،۴-تری‌آزولین-۳،۵-دی‌اون با دی‌فنیل‌کتن:  
این یک واکنش همزمان نمی‌باشد و لذا یک حدواسط دوقطبی تشکیل می‌شود (طرح ۳۲-۱) [۴۴].

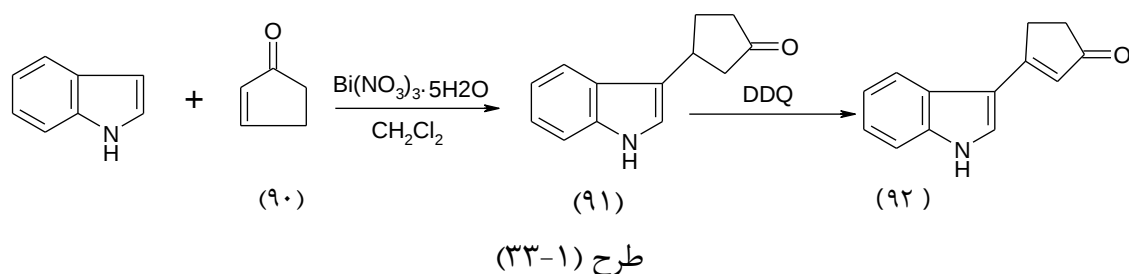


#### ۱-۴-۵- واکنش وینیل ایندول با تری آزولین دی اونها:

سنتز کربازول ها و بیس ایندول های آلکالوئیدی به دلیل گستره وسیع فعالیت های بیولوژیکی آنها بسیار مورد توجه است. برای مثال ترکیب (۸۹) که یک ایندولوکربازول<sup>۱</sup> آلکالوئیدی است، فعالیت های بیولوژیکی مختلفی، مثل فعالیت ضد میکروبی، ضد فشارخون، ضد سم، بازدارنده پروتئین کیناز (آنزیمی که یک ملکول را فسفردار می کند) و جلوگیری از تجمع پلاکت خون را به عهده دارد [۴۵].

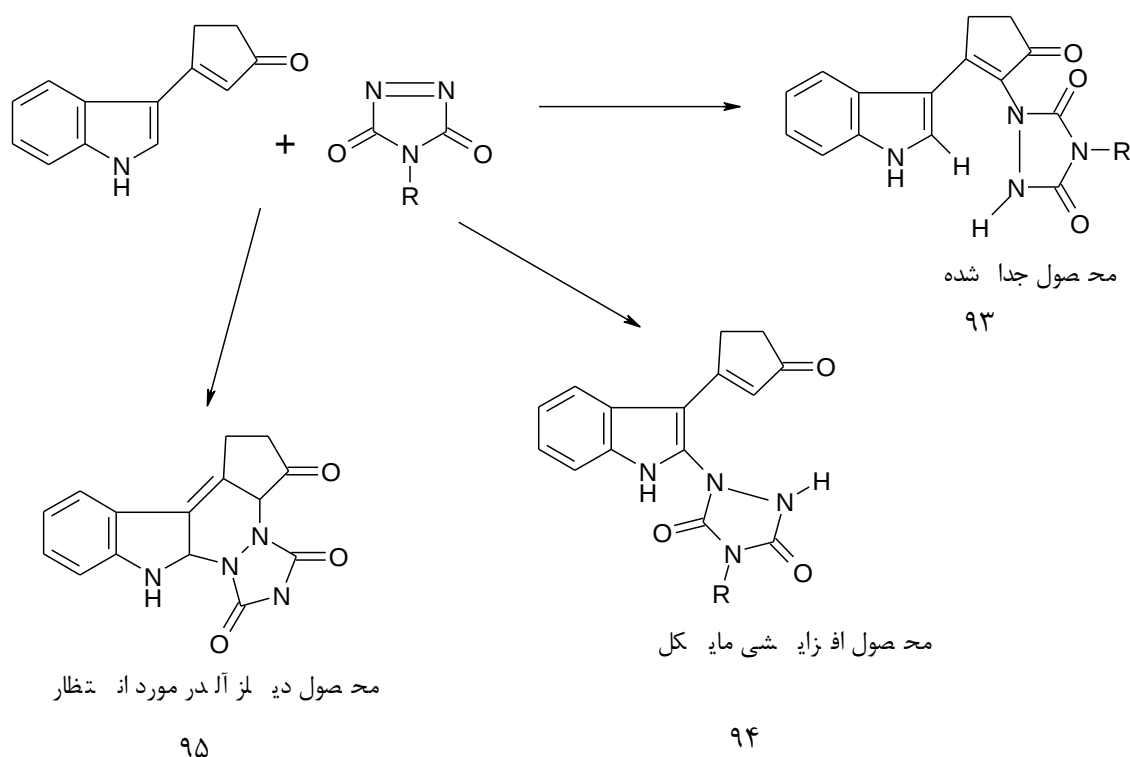


وینیل ایندول ها تحت واکنش افزایشی مایکل سنتز می شوند که جزئیات مکانیسمی آن نشان داده شده است (طرح ۱-۳۳) [۴۶].



۱) Staurosporine

در واکنش وینیل‌ایندول با ۴-فنیل‌تری‌آزولین‌دی‌اون (PTAD) ما انتظار محصول حاصل از واکنش دیلزآلدر و همچنین امکان سنتز احتمالی محصول ناشی از افزایش مایکل را داریم اما محصول جدا شده ترکیبی است که هیچ کدام از این دو مسیر را دنبال نمی‌کند. مطالعات دقیقتر نشان داده است که واکنش آزا-بیس-هیلمن<sup>۱</sup> اتفاق افتاده است که این واکنش، نوعی واکنش موریتا-بیلیس – هیلمن<sup>۲</sup> می‌باشد. در این نوع واکنش‌ها، یک آلکن با کمبود الکترون که معمولاً یک ترکیب کربونیلی  $\alpha, \beta$ -غیراشباع متصل به ایمین است، در حضور یک نوکلئوفیل، یک آمین‌آلیلی را تولید می‌کند. در اینجا دو مکانیسم پیشنهادی وجود دارد (طرح ۱-۳۴).



۱) Aza-Bis-Hillman

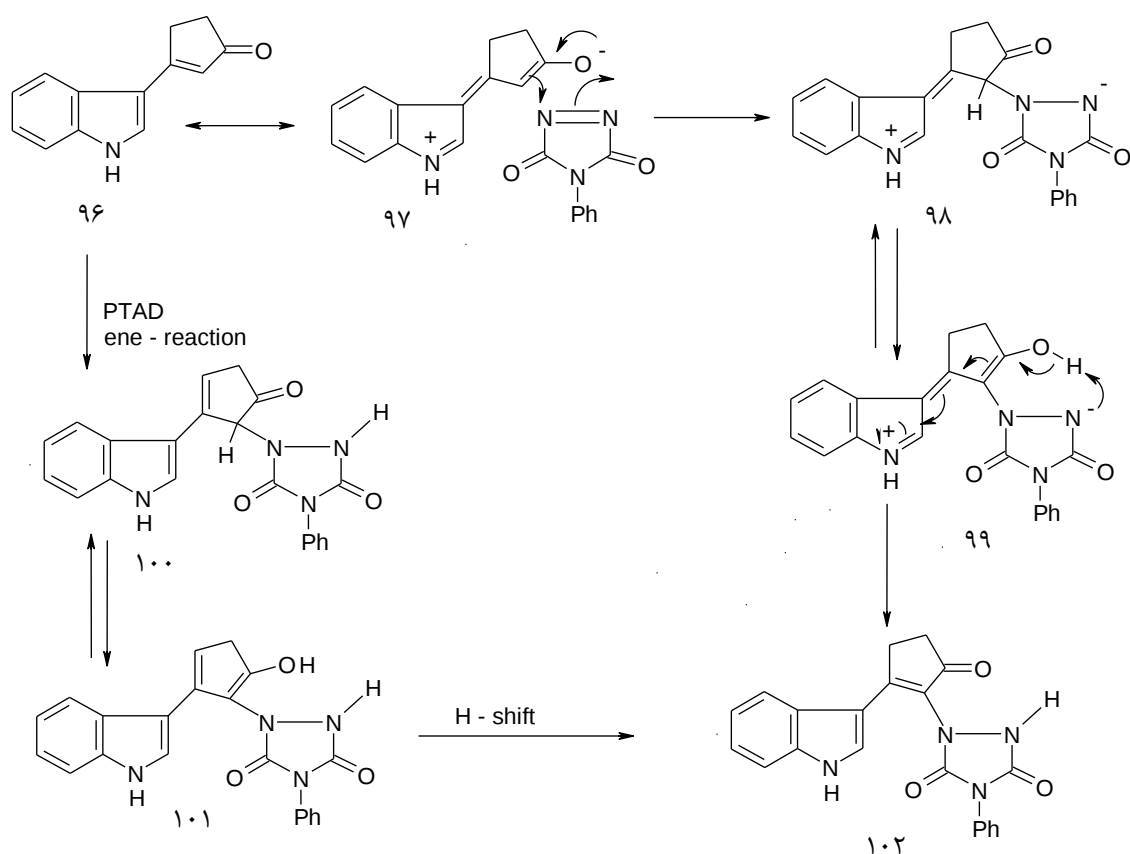
۲) Morita -Bis-Hillman

## مکانیسم اول:

در مکانیسم اول، ساختار رزونانسی وینیل ایندول (۹۷) به پیوند دوگانه N=N در (PTAD) اضافه شده و حدواسط (۹۸) را ایجاد می‌کند. در مرحله بعد توتومری گروه کربونیل اتفاق افتاده و سپس با انتقال پروتون، محصول نهایی (۱۰۲) تشکیل می‌شود.

## مکانیسم دوم:

در این مکانیسم، ابتدا واکنش ان بین PTAD و پیوند دوگانه کتون  $\alpha$ ،  $\beta$ -غیراشباع انجام شده و حدواسط (۱۰۰) تشکیل می‌شود. سپس انتقال پروتون رخ داده و ترکیب نهایی (۱۰۲) سنتز می‌شود.



(طرح ۱-۳۴)

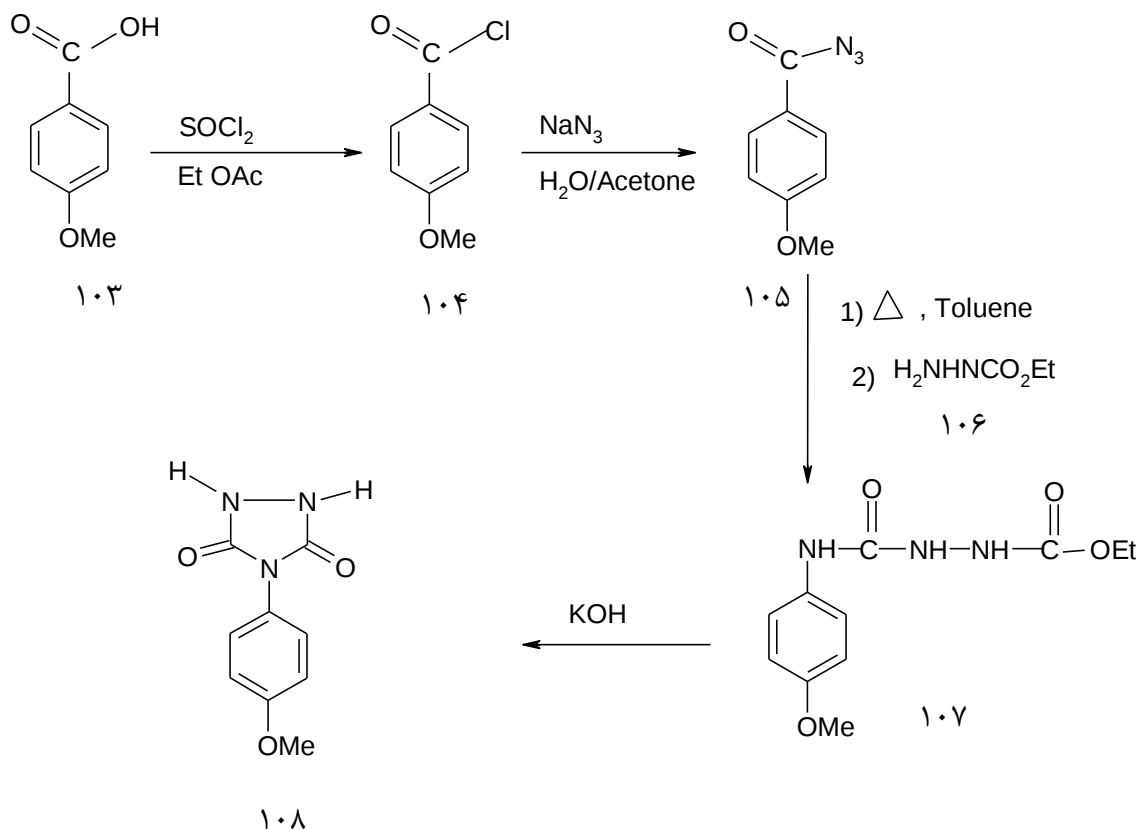
## فصل دوم

### بحث و نتیجه گیری

هدف:

هدف از انجام این پروژه، تهیه کوپلیمرهای جدید از ترکیبات یورازول، از طریق واکنش آن با دی آسیل کلریدهای مختلف و دی آمین های الیفاتیک و آروماتیک می باشد. برای انجام این پروژه، به ترکیب ۴-متوکسی فنیل یورازول نیاز می باشد که این ترکیب می تواند از طریق بسته شدن حلقه ۱- اتوکسی کربونیل-۴- (۴-متوکسی فنیل) سمی کاربازید ساخته شود. این ترکیب نیز می بایست از طریق واکنش اتیل کربازات با ۴-متوکسی فنیل ایزوسیانات تهیه شود. از آنجایی که ۴-متوکسی فنیل ایزوسیانات در دسترس نبود، می بایست از پیش ماده های دیگری تهیه می شد. این ترکیب از طریق نوآرایی کورتیس تهیه گردید. در این روش ۴-متوکسی بنزوئیل آزید در تولوئن خشک حرارت داده شد که در اثر این عمل، گاز ازت آزاد شده و حدواسط فعال نیتروژن به وجود می آید. نوآرایی این حدواسط، ۴-متوکسی فنیل ایزوسیانات را تولید می کند. ۴-متوکسی بنزوئیل آزید مورد نیاز این واکنش می تواند از واکنش ۴-متوکسی بنزوئیل کلرید با سدیم آزید تهیه شود. ۴-متوکسی بنزوئیل کلرید نیز از واکنش

۴-متوکسی بنزویک اسید با تیونیل کلرید تهیه می شود.



(طرح ۱-۲)

## ۱-۲-تهیه ی ۴-متوکسی بنزوئیل کلراید (۱۰۴)

۴-متوکسی بنزویک اسید (۱۰۳) با تیونیل کلراید در حلال اتیل استات رفلکس شد. از آنجایی که ۴-متوکسی بنزویک اسید در مخلوط واکنش نا محلول است، شفاف شدن مخلوط واکنش، نشان دهنده پایان واکنش می باشد. پس از ۲ ساعت رفلکس، تیونیل کلراید اضافی و اتیل استات به وسیله تقطیر تحت خلا خارج شده و ۴-متوکسی بنزوئیل کلراید با راندمان بسیار خوب به دست آمد (طرح ۱-۲).

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۱-۲)، ارتعاش کششی پیوند C-H آروماتیک در ناحیه  $3100\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش کششی پیوند C=O در ناحیه  $1770\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود. همچنین نوار جذبی قوی در ناحیه  $1600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=C حلقه آروماتیک می باشد. نوار

جذبی قوی در ناحیه  $1160\text{ cm}^{-1}$  و ناحیه  $1270\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O است.

## ۲-۲-تهیه ی ۴-متوکسی بنزوییل آزید (۱۰۵)

برای تهیه ترکیب ۴-متوکسی بنزوییل آزید، محلول آبی سدیم آزید به محلول ۴-متوکسی- بنزوییل کلرید در استون در دمای  $5^{\circ}\text{C}$  اضافه شد. از آنجایی که محصول واکنش در استون محلول بوده و از طرف دیگر آب گریز می باشد، به هم زدن شدید در پیشرفت واکنش نقش مهمی دارد؛ چون اگر مخلوط واکنش به طور ملایم هم زده شود، دو فاز می شود، سدیم آزید و ۴-متوکسی بنزوییل کلرید از دسترس یکدیگر دور می شوند (طرح ۲-۱).

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۲)، ارتعاش کششی پیوند C-H آروماتیک در ناحیه  $3100\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود، همچنین نوار جذبی مربوط به گروه آزید به صورت یک دو شاخه در ناحیه  $2190\text{ cm}^{-1}$  و ناحیه  $2110\text{ cm}^{-1}$  دیده می شود. نوار جذبی مربوط به گروه کربونیل در ناحیه  $1680\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده می شود و نوار جذبی واقع در ناحیه  $1590\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=C آروماتیک است.

## ۳-۲-تهیه ی ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-متوکسی فنیل)سمی کاربازید (۱۰۷)

۴-متوکسی بنزوییل آزید در تولوئن خشک و در اتمسفر ازت حرارت داده شد. در اثر حرارت، یک ملکول ازت از ترکیب خارج شده و حدواسط فعال نیتروژن تشکیل می شود. نیتروژن حاصل در اثر نوآرایی کورتیس به ایزوسیانات مربوط تبدیل می شود. پس از سپری شدن زمان حرارت دادن، در حالی که سیستم هنوز بسته است، مخلوط واکنش را تا دمای اتاق سرد، سپس رسوب سفیدرنگ اوره را به وسیله صافی بوخنر جدا می کنیم. محلول زیرصافی را تا دمای  $5^{\circ}\text{C}$  سرد کرده و محلول اتیل- کربازات در تولوئن را به آن اضافه می کنیم. مخلوط واکنش در این دما به هم زده شده، سپس به مدت ۲ ساعت رفلکس گردید. رسوب حاصله ترکیب (۱۰۷) پس از سرد شدن به وسیله صافی بوخنر جداسازی شد.

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۳)، یک نوار جذبی قوی برای ارتعاشات کششی پیوندهای N-H در ناحیه  $3300\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-H آروماتیک در ناحیه  $3100\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه  $2900\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک است. همچنین نوار جذبی ظاهر شده در ناحیه  $1720\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند  $\text{C=O}$  گروه اتوکسی کربونیل و نوار جذبی قوی در ناحیه  $1680\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند  $\text{C=O}$  گروه سمی کاربازاید است. نوار جذبی قوی در ناحیه  $1600\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده ارتعاشات کششی پیوندهای  $\text{C=C}$  آروماتیک می‌باشد، نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O نیز در ناحیه  $1250\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود.

## ۲-۴-تهیه ۴-(۴-متوکسی فنیل)یورازول (۱۰۸)

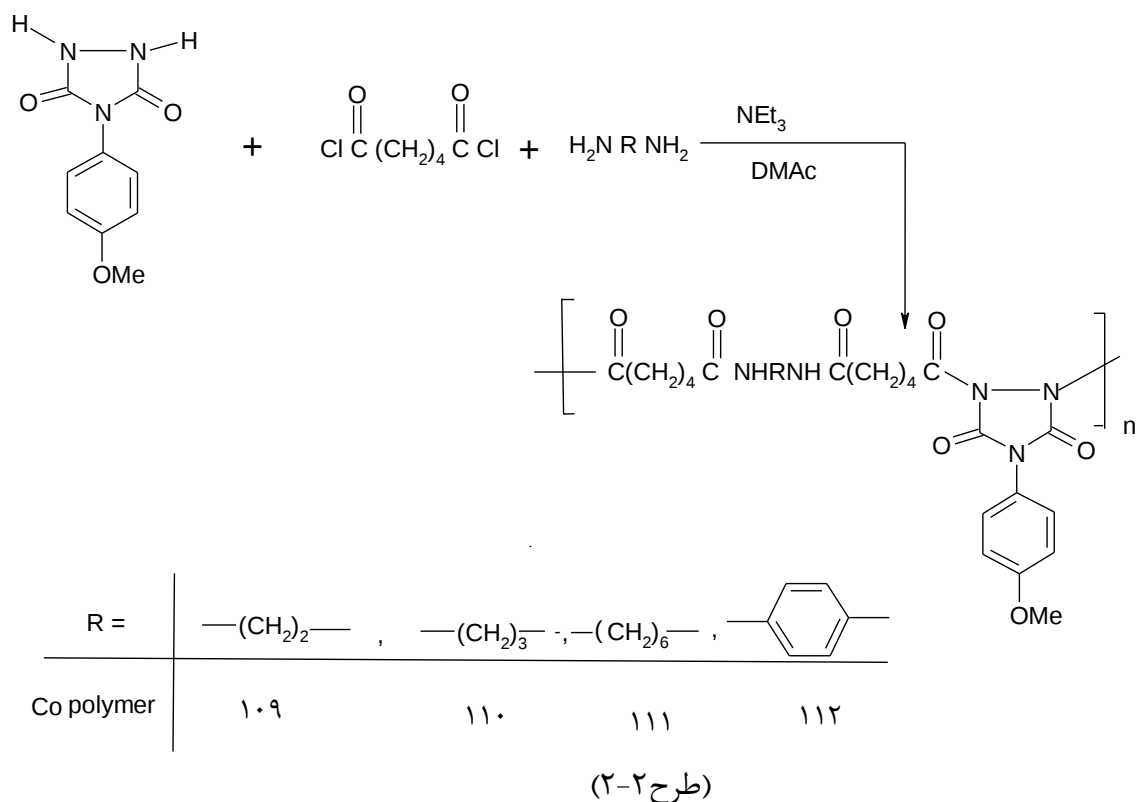
۱- اتوکسی کربونیل-۴-(۴-متوکسی فنیل)سمی کاربازید به محلول آبی پتاسیم هیدروکسید ۴ مولار اضافه شده و تا دمای  $80^{\circ}\text{C}$  گرم شد. مخلوط واکنش به مدت ۱/۵ ساعت در این دما هم زده شد. سپس سرد شده و با HCl غلیظ تا  $\text{pH}=5$  خنثی گردید. رسوب سفیدرنگ حاصله به وسیله آب داغ نوبلور شد.

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۴)، نوار جذبی قوی در  $3300\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H می‌باشد. همچنین نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه  $3100\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک است. نوارهای جذبی مشاهده شده در ناحیه  $1760\text{ cm}^{-1}$  خاص گروه‌های کربونیل حلقه یورازولی می‌باشد. نوارهای جذبی مشاهده شده در ناحیه  $1600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای  $\text{C=C}$  آروماتیک است.

۲-۵- کوپلیمر شدن ۴- (۴-متوکسی فنیل) یورازول و اتیلن دی آمین با ۶،۱-هگزان دی اویل- کلرید (۱۰۹)

اتیلن دی آمین با دو برابر مولی ۶،۱-هگزان دی اویل کلرید در حلال دی مک خشک واکنش داده شد و دی اسیل کلرید حاصل، بدون جداسازی با محلولی از ۴- (۴-متوکسی فنیل) یورازول و تری اتیل- آمین، با نسبت مولی برابر واکنش داده شد. مخلوط واکنش به مدت نیم ساعت در دمای اتاق به هم زده شد، پس از آن به علت افزایش گرانیوی مخلوط واکنش، دما به  $50^{\circ}\text{C}$  افزایش داده شد. بعد از گذشت ۲ ساعت دوباره گرانیوی مخلوط واکنش زیاد شد که افزایش دما تا  $75^{\circ}\text{C}$  باعث روان شدن آن گردید. ۱۶ ساعت در این دما هم زده شد و باز هم به علت افزایش گرانیوی مخلوط واکنش، دما به  $85^{\circ}\text{C}$  رسانده شد، پس از ۲ ساعت گرانیوی مخلوط واکنش زیاد شد که افزایش دما تا  $90^{\circ}\text{C}$  موجب روان شدن آن شد. پس از ۵ ساعت ژل حاصل، در متانول رسوب داده شده، صاف گردید و کوپلیمر جدید با راندمان بالا بدست آمد.

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۵)، نوار جذبی قوی در  $3300\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H می باشد. همچنین نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه  $3100\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک است. نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه های متیلن، در  $2900\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده و نوارهای جذبی مشاهده شده در ناحیه  $1710\text{ cm}^{-1}$ ،  $1780\text{ cm}^{-1}$  خاص گروه های کربونیل حلقه یورازولی می باشد. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل آمیدی زنجیر پلی مر در  $1640\text{ cm}^{-1}$  دیده می شود. نوارهای جذبی مشاهده شده در ناحیه  $1540\text{ cm}^{-1}$ ،  $1550\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک است. طیف آنالیز حرارتی این ترکیب (شکل ۲-۶)، ۵٪ کاهش جرم را در دمای  $260^{\circ}\text{C}$  و ۱۰٪ کاهش جرم را در دمای  $290^{\circ}\text{C}$  نشان می دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۲/۵٪ از جرم پلیمر را در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  نشان می دهد.



۶-۲- کوپلیمر شدن ۴- (۴-متوکسی فنیل) یورازول و ۱،۳- پروپان دی آمین با ۶،۱- هگزان- دی اوییل کلرید (۱۱۰)

۱،۳- پروپان دی آمین با دو برابر مولی ۶،۱- هگزان دی اوییل کلرید در حلال دی مک خشک واکنش داده شد و دی اسیل کلرید حاصل، بدون جداسازی با محلولی از ۴- (۴-متوکسی فنیل) یورازول و تری اتیل آمین، با نسبت مولی برابر واکنش داده شد. مخلوط واکنش، به مدت ۱۲ ساعت، در دمای اتاق به هم زده شد. سپس، به علت افزایش گرانی، دما را به  $60^{\circ}\text{C}$  رسانده و مدت ۲۴ ساعت در این دما هم زده شد. دوباره با افزایش گرانی دما را به  $70^{\circ}\text{C}$  رسانده و مدت ۶ ساعت در این دما هم زده شد. پس از گذشت این مدت زمان، گرانی مخلوط واکنش، زیاد شد که افزایش دما تا  $80^{\circ}\text{C}$  باعث روان شدن آن گردید. پس از ۲۴ ساعت ژل حاصل در متانول رسوب داده شد و صاف گردید. کوپلیمر جدید با گرانی خوب و راندمان بالا بدست آمد.

در طیف مادون قرمز این ترکیب شکل (۷-۲)، نوار جذبی قوی در  $3300\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H می‌باشد. همچنین نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه  $3100\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک است. نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های متیلن، در  $2900\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده و نوارهای جذبی مشاهده شده در ناحیه  $1720\text{ cm}^{-1}$ ،  $1780\text{ cm}^{-1}$  خاص گروه‌های کربونیل حلقه یورازولی می‌باشد. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلی‌مر در  $1640\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. نوارهای جذبی مشاهده شده در ناحیه  $1540\text{ cm}^{-1}$ ،  $1560\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک است.

## ۷-۲- کوپلیم‌شدن ۴-(۴-متوکسی‌فنیل)یورازول و ۱،۶-هگزان‌دی‌آمین با ۶،۱-هگزان-دی‌اوبیل کلرید (۱۱۱)

۱،۶-هگزان‌دی‌آمین با دو برابر مولی از ترکیب ۱،۶-هگزان‌دی‌اوبیل کلرید، واکنش داده، دی‌اسیل کلرید حاصل بدون جداسازی با محلولی از ۴-(۴-متوکسی‌فنیل)یورازول و تری‌اتیل‌آمین، با نسبت مولی برابر واکنش داده شد. مخلوط واکنش به مدت نیم ساعت، در دمای اتاق به هم زده شد. سپس به علت افزایش گرانی، دما را به  $60^{\circ}\text{C}$  رسانده و مدت ۲ ساعت در این دما هم زده شد. با افزایش گرانی، مخلوط واکنش، دما را به  $70^{\circ}\text{C}$  رسانده و پس از ۱۲ ساعت، مقدار ۰/۱ میلی‌لیتر حلال دی‌مک اضافه شد و دو ساعت دیگر در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  به هم زده شد. باز هم گرانی، مخلوط واکنش، زیاد شد به طوری که همزن مغناطیسی قادر به چرخیدن نبود. بنابراین دما را به  $80^{\circ}\text{C}$  رسانده و بعد از ۱۲ ساعت، ژل حاصل در متانول رسوب داده شد و کوپلیمری با گرانی درونی خوب بدست آمد.

در طیف مادون قرمز این ترکیب، (شکل ۲-۸)، نوار جذبی قوی در  $3300\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای N-H می‌باشد. همچنین نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه  $3050\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک است. نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های متیلن، در  $2950\text{ cm}^{-1}$  و  $2800\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوارهای جذبی مشاهده شده در ناحیه  $1720\text{ cm}^{-1}$ ،  $1790\text{ cm}^{-1}$  خاص گروه‌های کربونیل حلقه یورازولی می‌باشد. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلی‌مر در  $1640\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. نوارهای جذبی مشاهده شده در ناحیه  $1540\text{ cm}^{-1}$ ،  $1560\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک است.

۲-۸- کوپلیمر شدن ۴-(۴-متوکسی فنیل)یورازول و ۱،۴-دی‌آمینوبنزن با ۶،۱-هگزان دی-

#### اوایل کلرید (۱۱۲)

واکنش ۱،۴-دی‌آمینوبنزن با دو برابر مولی از ترکیب ۶،۱-هگزان دی‌اوایل کلرید، دی‌اسیل کلرید مربوطه را تولید کرد. ترکیب حاصل، بدون جداسازی با محلولی از ۴-(۴-متوکسی فنیل)یورازول و تری‌اتیل-آمین، با نسبت مولی برابر واکنش داده شد. مخلوط واکنش، به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. به علت افزایش گرانی، دمای واکنش را به  $60^{\circ}\text{C}$  رسانده و به مدت ۲۴ ساعت در این دما هم زده شد. با افزایش گرانی، مخلوط واکنش، دما را به  $70^{\circ}\text{C}$  رسانده و پس از ۳ ساعت که باز هم گرانی، مخلوط واکنش، زیاد شده بود، افزایش دما تا  $80^{\circ}\text{C}$  باعث روان شدن آن گردید. مدت ۱۲ ساعت در این دما هم زده شد، ژل حاصل در متانول رسوب داده شد. محصول واکنش، کوپلیمری با گرانی خوبی بود.

در طیف مادون قرمز این ترکیب، (شکل ۲-۹)، نوار جذبی قوی در  $3300\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H می‌باشد. همچنین نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه  $3100\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک است. نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های متیلن، در  $2900\text{ cm}^{-1}$  و  $2600\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوارهای جذبی مشاهده شده در ناحیه  $1740\text{ cm}^{-1}$ ،  $1780\text{ cm}^{-1}$  خاص گروه‌های کربونیل حلقه یورازولی می‌باشد. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلی‌مر در  $1650\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. نوارهای جذبی مشاهده شده در ناحیه  $1520\text{ cm}^{-1}$ ،  $1550\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک است.

## ۹-۲- کوپلیمر شدن ۱،۳-پروپان‌دی‌آمین و ۴-(۴-متوکسی‌فنیل)یورازول با ترفتالوئیل-

کلرید (۱۱۳)

۱،۳-پروپان‌دی‌آمین با دو برابر مولی از ترکیب ترفتالوئیل‌کلرید در حلال دی‌مک خشک واکنش داده شد و دی‌اسیل‌کلرید حاصل، بدون جداسازی با ۴-(۴-متوکسی‌فنیل)یورازول با نسبت مولی یکسان واکنش داده شد. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق، هم زده شد. با افزایش گرانی مخلوط واکنش، دما به  $60^{\circ}\text{C}$  افزایش داده شد. پس از گذشت ۲۴ ساعت باز هم گرانی مخلوط واکنش زیاد شد بنابراین دما به  $70^{\circ}\text{C}$  افزایش داده شد. مدت ۲ ساعت در این دما هم زده شد، سپس به علت افزایش گرانی، دما را به  $80^{\circ}\text{C}$  افزایش داده و پس از ۲۰ دقیقه ۰/۲ میلی‌لیتر حلال دی‌مک اضافه شده، دما به  $90^{\circ}\text{C}$  رسانیده شد. پس از گذشت ۹ ساعت ژل حاصل در متانول رسوب داده شد.

در طیف مادون قرمز این ترکیب، (شکل ۲-۱۰)، نوار جذبی قوی در  $3300\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H می‌باشد، همچنین نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه  $3100\text{ cm}^{-1}$

مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک است. نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های متیلن، در  $2900\text{ cm}^{-1}$  و در  $2600\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده و نوارهای جذبی مشاهده شده در ناحیه  $1740\text{ cm}^{-1}$ ،  $1780\text{ cm}^{-1}$  خاص گروه‌های کربونیل حلقه یورازولی می‌باشد. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلی‌مر در  $1650\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. نوارهای جذبی مشاهده شده در ناحیه  $1520\text{ cm}^{-1}$ ،  $1550\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک است. آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۲-۱۱)، ۵٪ کاهش جرم را در دمای  $225^{\circ}\text{C}$  و ۱۰٪ کاهش جرم را در دمای  $270^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. همچنین این نمودار زوال کامل جرم پلیمر را در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد (شکل ۲-۱۱).

۲-۱۰- کوپلیمر شدن ۱،۲-اتیلن‌دی‌آمین و ۴-(۴-متوکسی‌فنیل)یورازول با ترفتالوئیل-

کلرید (۱۱۴)

۱،۲-اتیلن‌دی‌آمین با دو برابر مولی از ترکیب ترفتالوئیل کلرید در حلال دی‌مک خشک واکنش داده شد و ترکیب دو عاملی به دست آمد. این ترکیب بدون جداسازی با ۴-(۴-متوکسی‌فنیل)یورازول با نسبت مولی یکسان واکنش داده شد. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق، هم زده شد. با افزایش گرانیوی مخلوط واکنش، دما به  $60^{\circ}\text{C}$  افزایش داده شد. پس از گذشت ۲۴ ساعت باز هم گرانیوی مخلوط واکنش زیاد شد و دما به  $75^{\circ}\text{C}$  افزایش داده شد. مدت ۲ ساعت که در این دما هم زده شد، گرانیوی مخلوط واکنش آنقدر زیاد شد که دما را به  $85^{\circ}\text{C}$  افزایش داده و مدت ۵ ساعت در این دما هم زده شد و سپس ژل حاصل در متانول رسوب داده شد.

در طیف مادون قرمز این ترکیب، (شکل ۲-۱۲)، نوار جذبی قوی در  $3300\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H می‌باشد، همچنین نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه  $3100\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک است. نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی

متقارن و نامتقارن گروه‌های متیلن، در  $2900\text{ cm}^{-1}$  و در  $2600\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده و نوارهای جذبی مشاهده شده در ناحیه  $1740\text{ cm}^{-1}$ ،  $1780$  خاص گروه‌های کربونیل حلقه یورازولی می‌باشد. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلی‌مر در  $1650\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. نوارهای جذبی مشاهده شده در ناحیه  $1520\text{ cm}^{-1}$ ،  $1550\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای  $\text{C}=\text{C}$  آروماتیک است.

## ۲-۱۱- کوپلیمر شدن ۱،۶-هگزان‌دی‌آمین و ۴-(۴-متوکسی‌فنیل)یورازول با ترفتالوئیل - کلرید (۱۱۵)

۱،۶-هگزان‌دی‌آمین با دو برابر مولی از ترکیب ترفتالوئیل‌کلرید در حلال دی‌مک خشک واکنش داده شد. دی‌اسیل‌کلرید حاصل، بدون جداسازی با ۴-(۴-متوکسی‌فنیل)یورازول با نسبت مولی یکسان واکنش داده شد. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق، هم زده شد. با افزایش گرانیوی مخلوط واکنش، دما به  $60^{\circ}\text{C}$  افزایش داده شد. پس از گذشت ۳ ساعت باز هم گرانیوی مخلوط واکنش زیاد شد بنابراین دما به  $80^{\circ}\text{C}$  افزایش داده شد. مدت ۱۷ ساعت که در این دما هم زده شد، به علت افزایش گرانیوی، مخل دما را به  $95^{\circ}\text{C}$  افزایش داده و پس از گذشت ۲۴ ساعت ژل حاصل در متانول رسوب داده شد.

در طیف مادون قرمز این ترکیب، (شکل ۲-۱۳)، نوار جذبی قوی در  $3300\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای  $\text{N-H}$  می‌باشد، همچنین نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه  $3100\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای  $\text{C-H}$  آروماتیک است. نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های متیلن، در  $2900\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده و نوارهای جذبی مشاهده شده در ناحیه  $1720\text{ cm}^{-1}$ ،  $1680$  خاص گروه‌های کربونیل می‌باشد. نوارهای جذبی مشاهده شده در ناحیه  $1630$ ،  $1580\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای دوگانه حلقه بنزن است.

## ۲-۱۲- نتیجه گیری

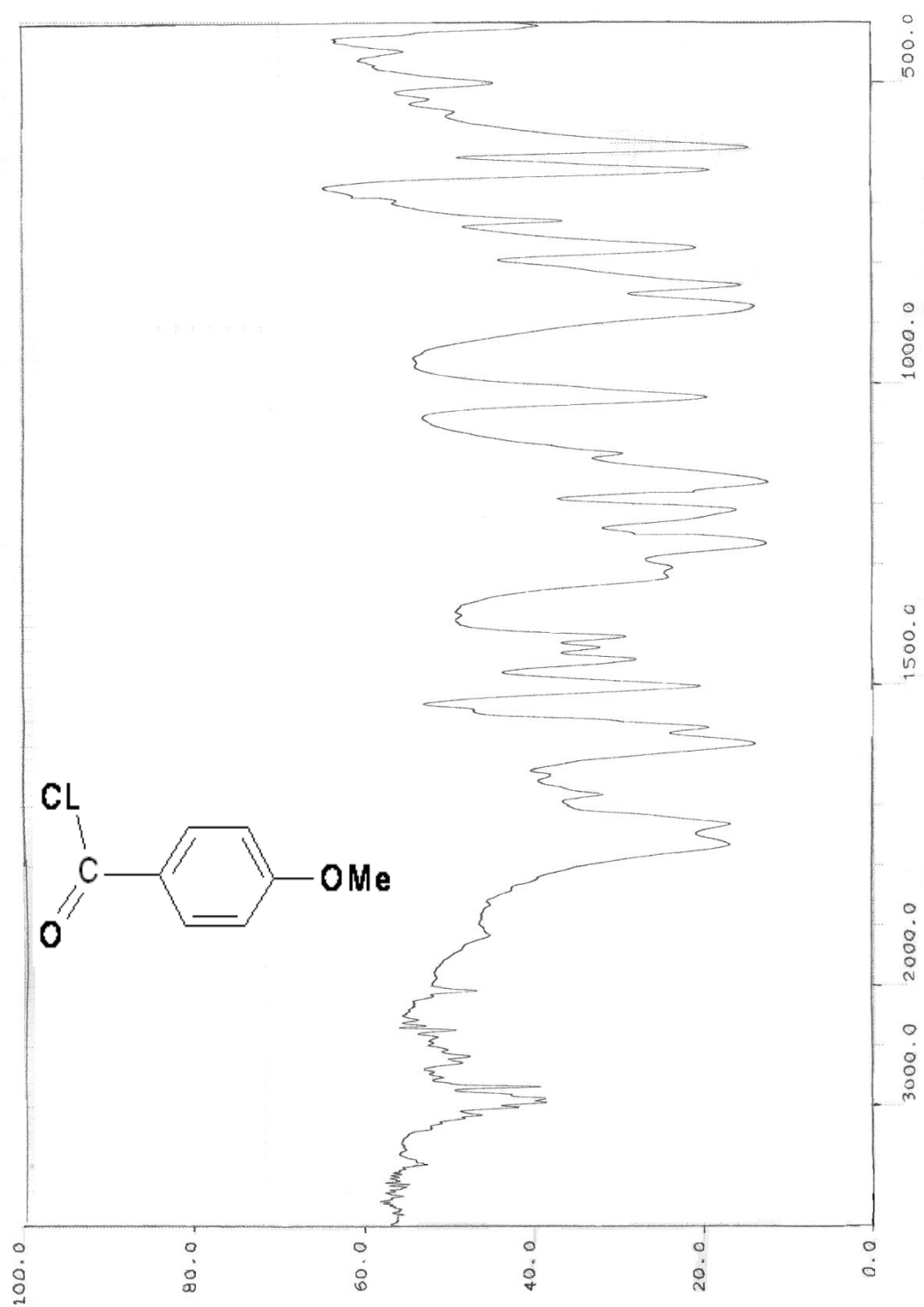
۴-۴- (۴-متوکسی فنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۱۰۸) در اثر واکنش ۱-اتوکسی کربونیل-۴- (۴-متوکسی فنیل) سمی کاربازید با پتاسیم هیدروکسید به دست آمد.

۱-اتوکسی کربونیل-۴- (۴- متوکسی فنیل) سمی کاربازید از واکنش اتیل کربازات با ۴-متوکسی فنیل- ایزوسیانات تهیه شد. ۴-متوکسی فنیل ایزوسیانات از حرارت دادن ۴-متوکسی بنزوئیل آزید در تولوئن خشک، تهیه شد و ۴-متوکسی بنزوئیل آزید از واکنش ۴-متوکسی بنزوئیل کلرید با سدیم آزید تهیه شد.

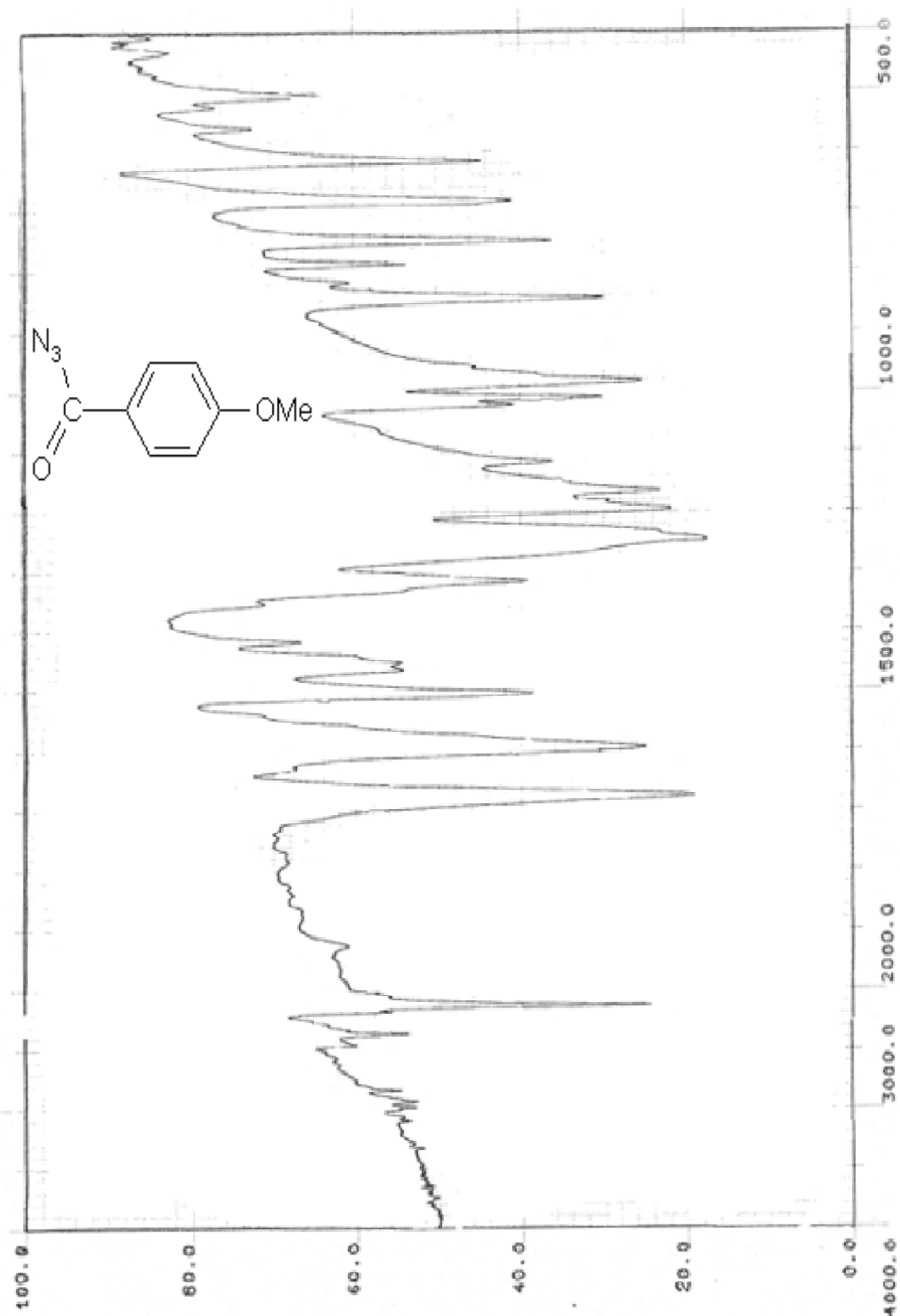
چهار دی آمین آلیفاتیک و آروماتیک با آدی پوئیل کلرید و ترفتالوئیل کلرید واکنش داده و دی اسیل کلریدهای حاصله، بدون جداسازی با ۴- (۴-متوکسی فنیل) یورازول واکنش داده شد. در نهایت کوپلی- آمیدهای جدید با گرانیوی ۰/۳۵-۰/۱ به دست آمد.

## ۲-۱۳- آینده نگری

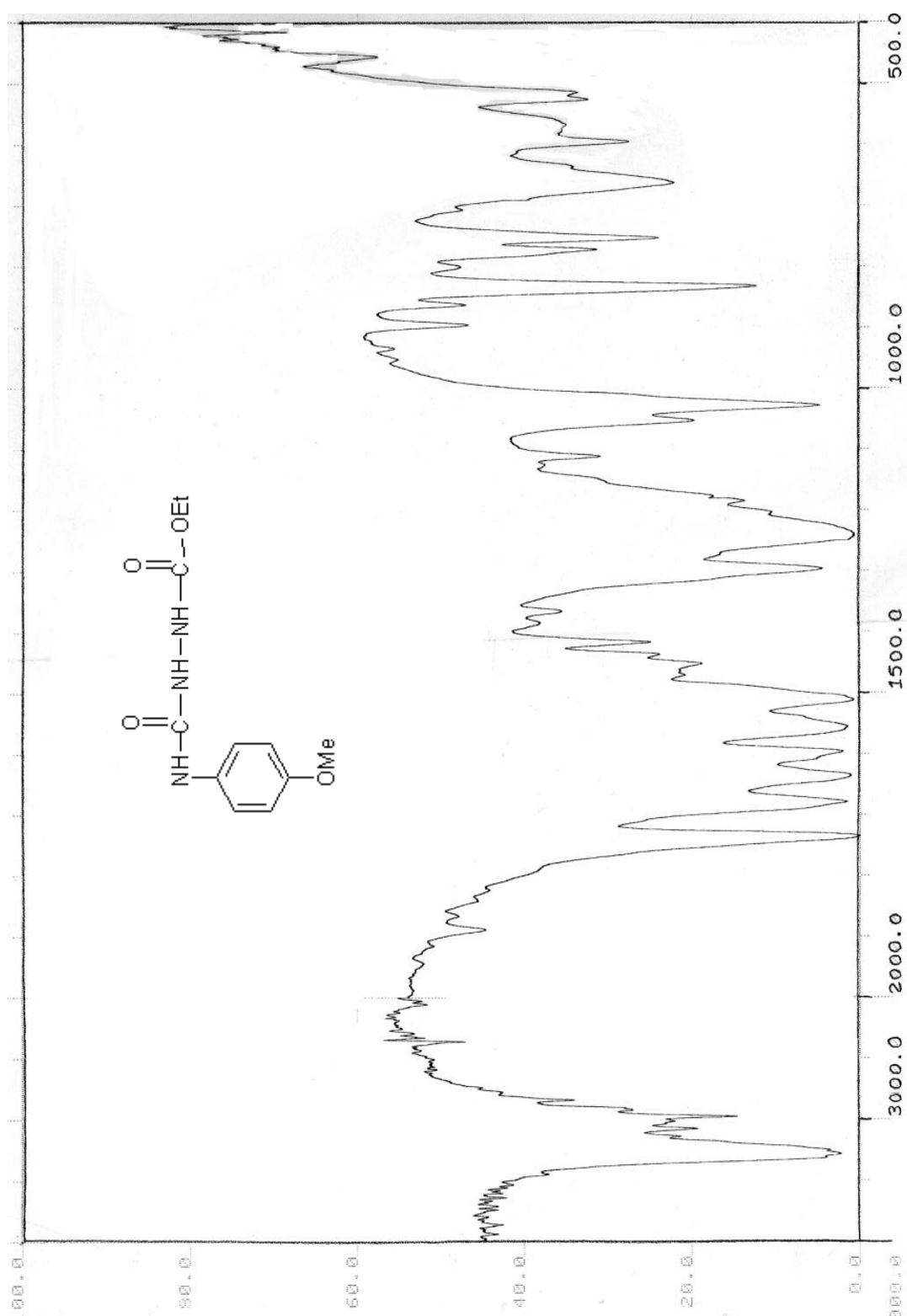
از آنجایی که ترکیب ۴- (۴-متوکسی فنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۱۰۸) دارای دو گروه NH یورازولی فعال است، می توان دو مول از این ترکیب را با یک مول از دی اسیل کلرید وارد واکنش کرد و دایمر حاصله، با یک مول دی اسیل کلرید جدید وارد واکنش شود و کوپلی مرهای جدیدی با خواص جدید به دست آورد.



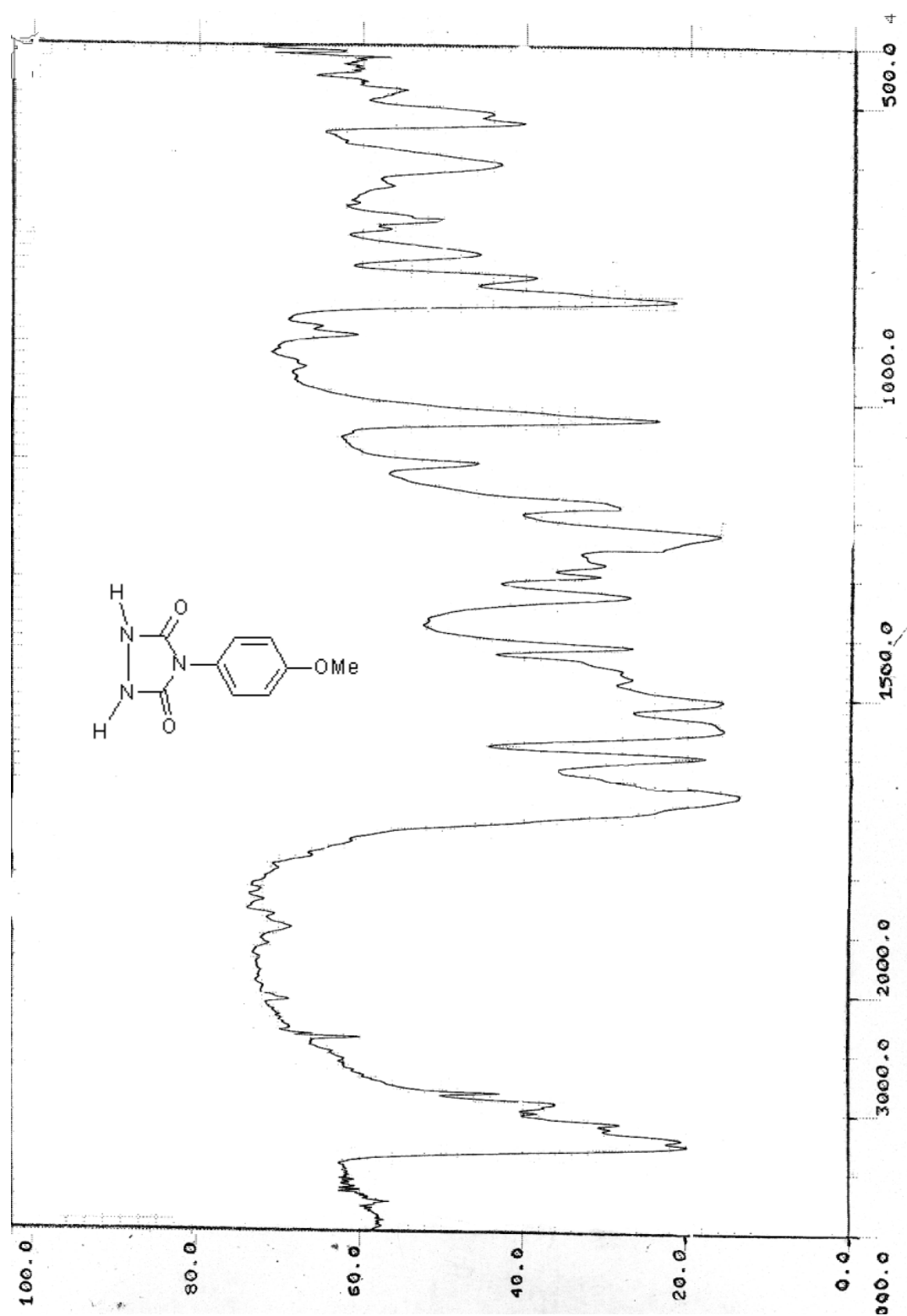
شکل (۱-۲) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۰۴)



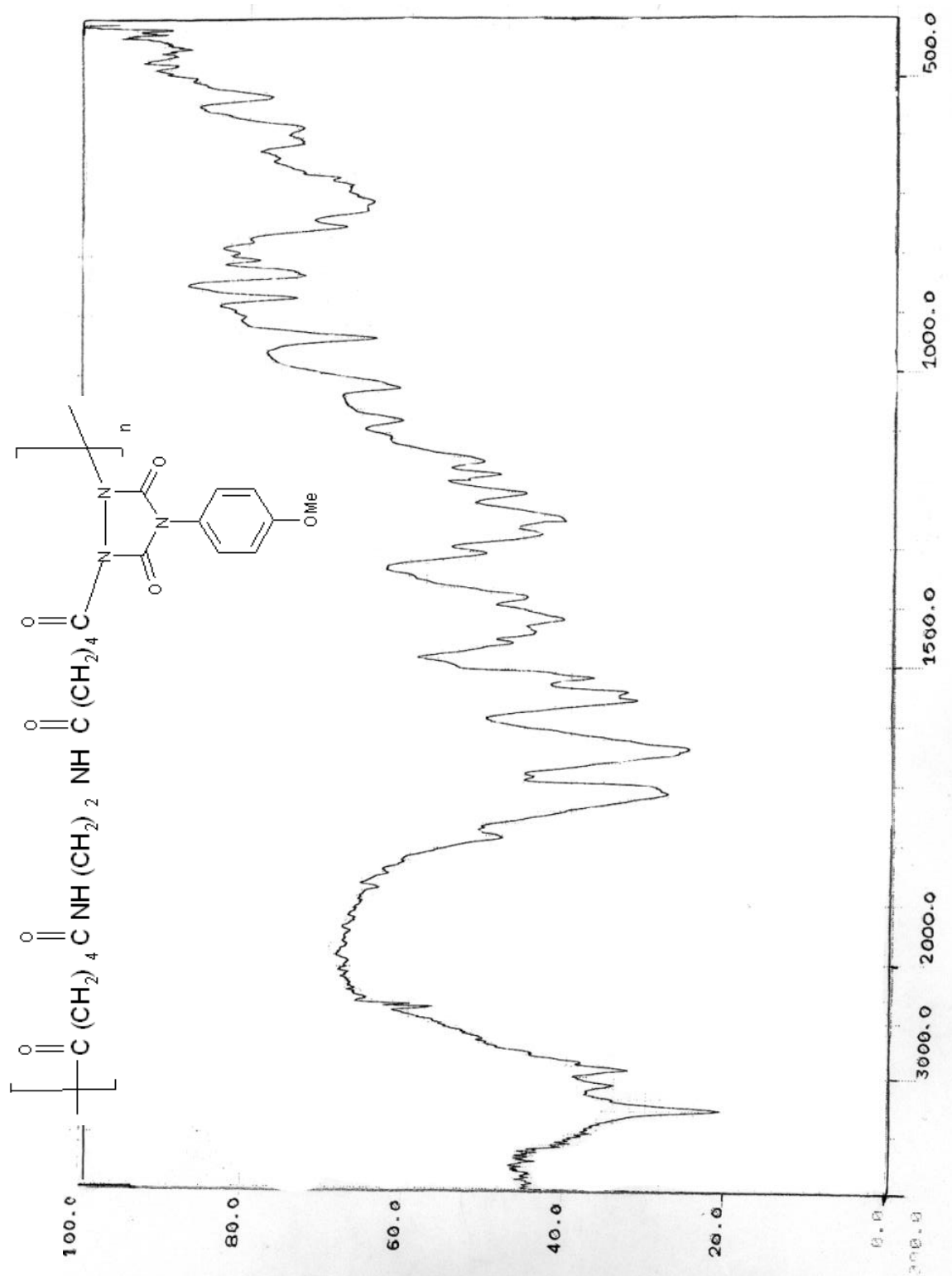
شکل (۲-۲) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۰۵)



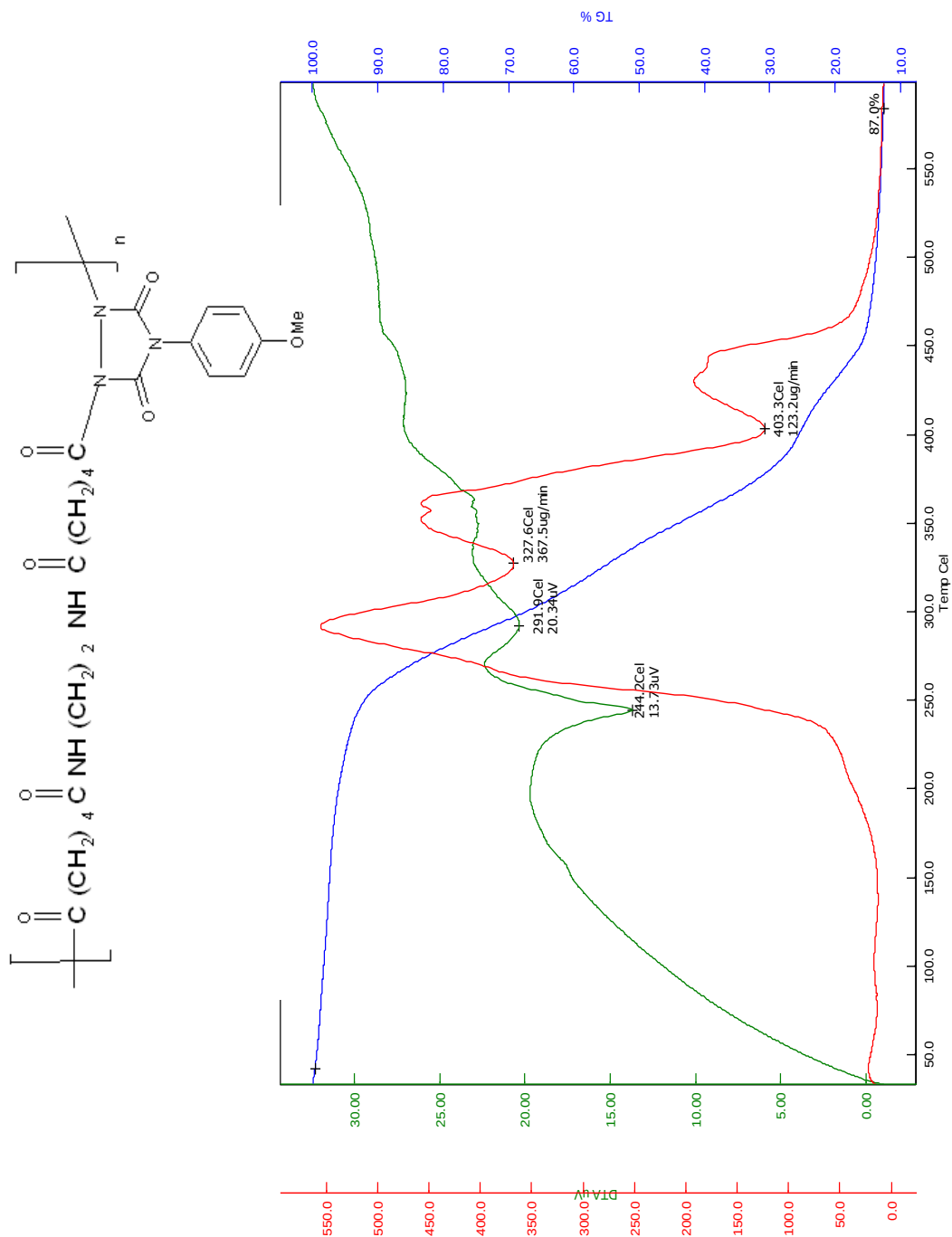
شکل (۳-۲) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۰۷)



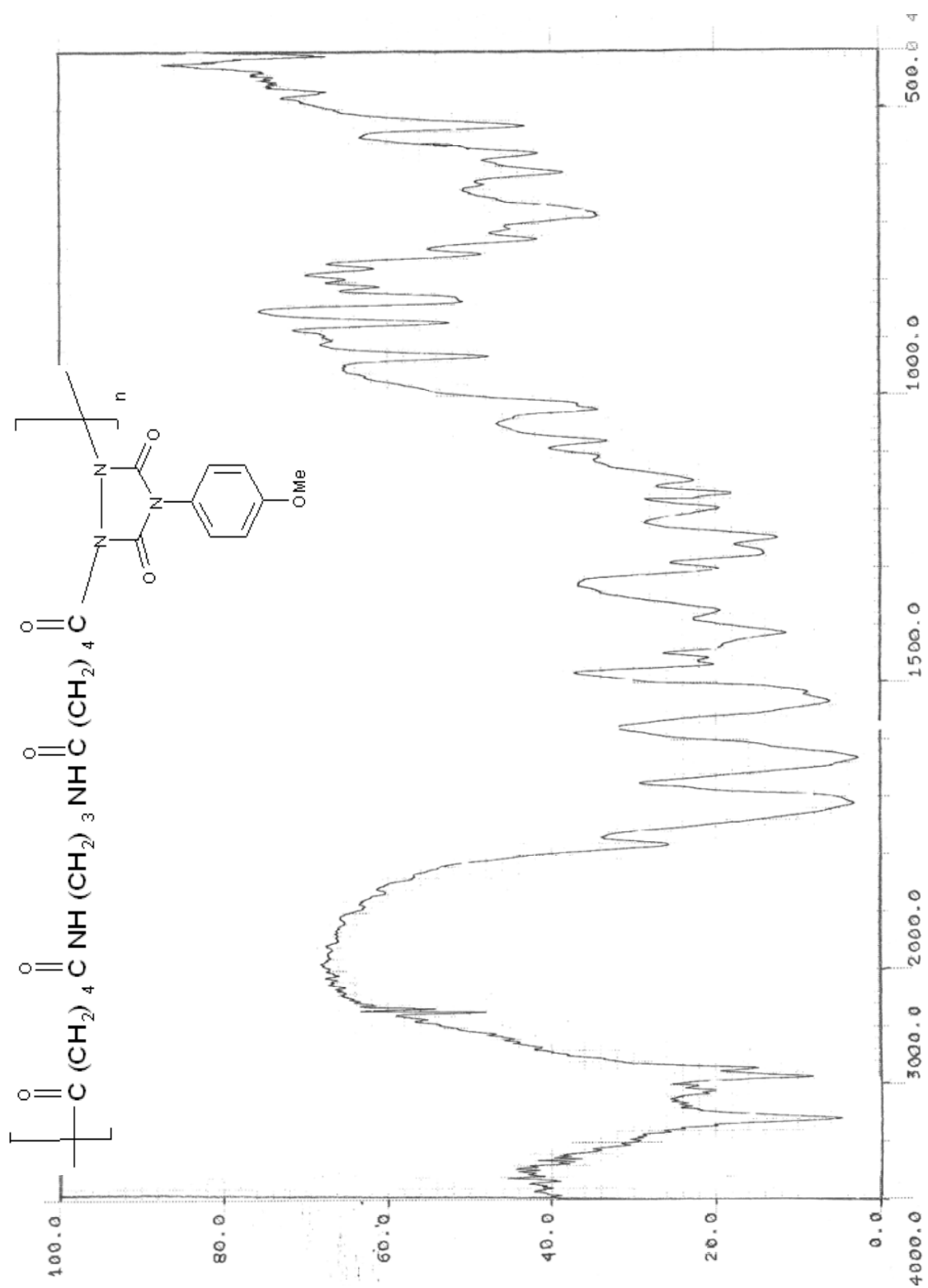
شکل (۴-۲) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۰۸)



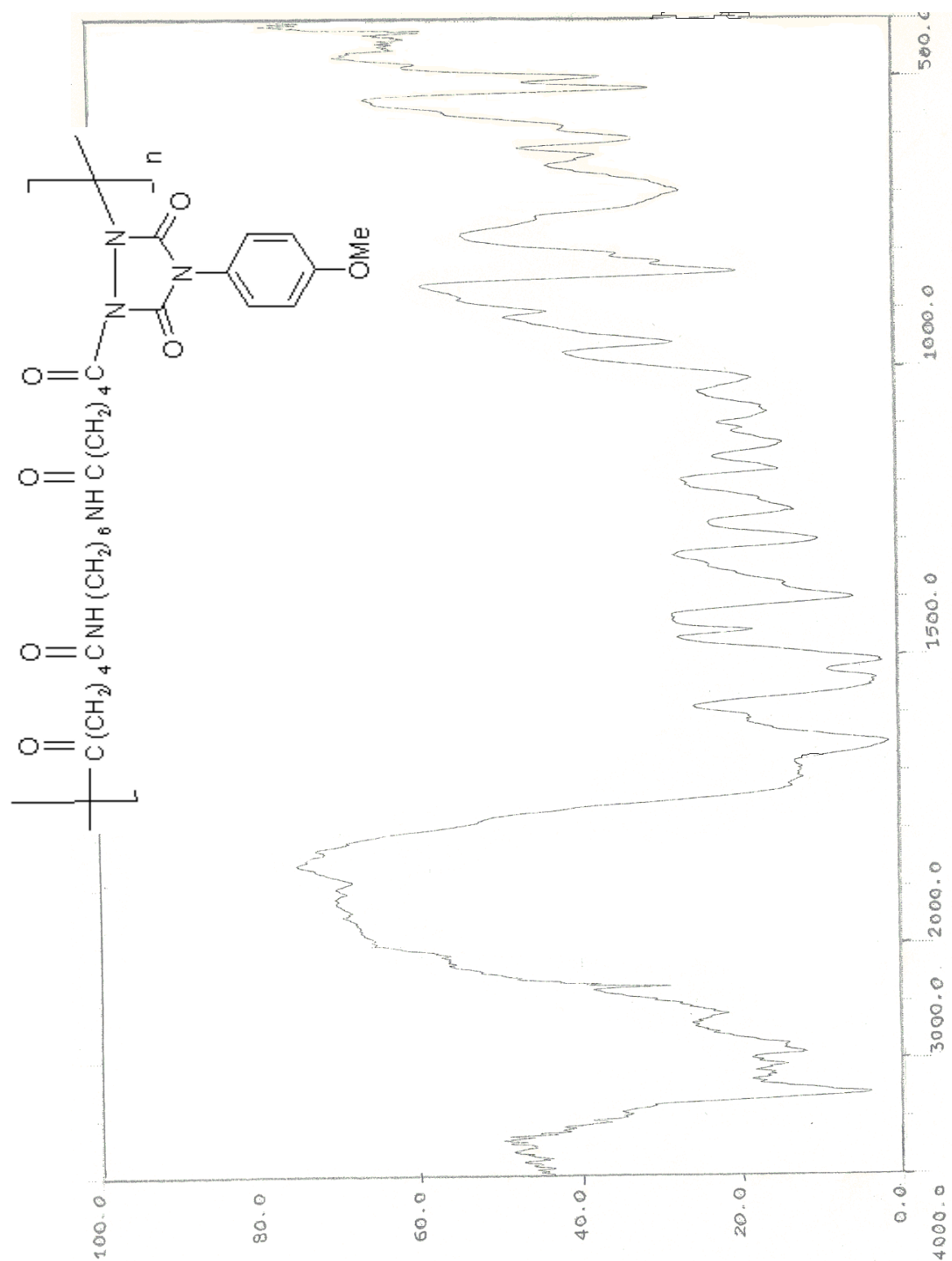
شکل (۵-۲) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۰۹)



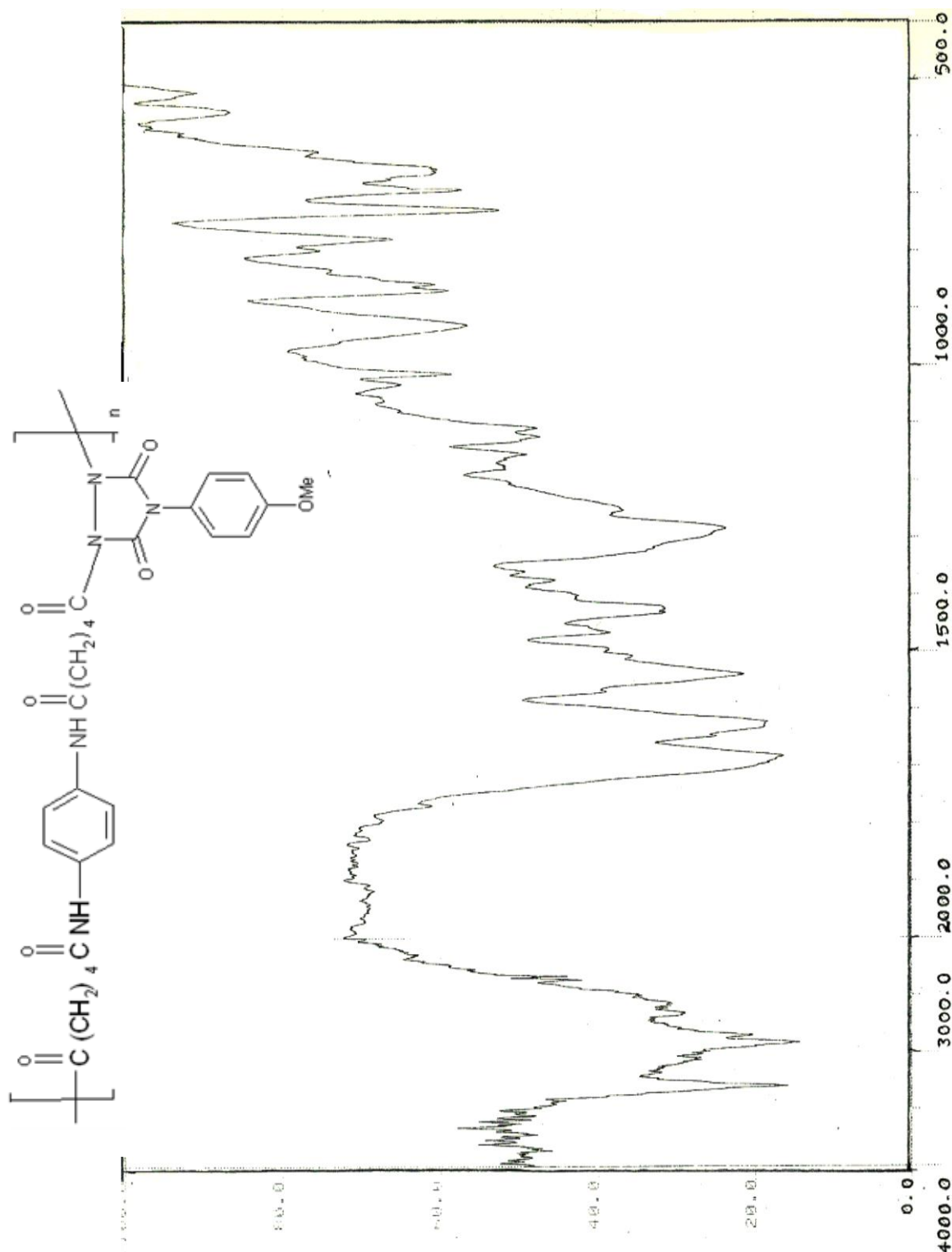
شکل (۲-۶) طیف آنالیز حرارتی (TGA/DTG) ترکیب (۱۰۹)



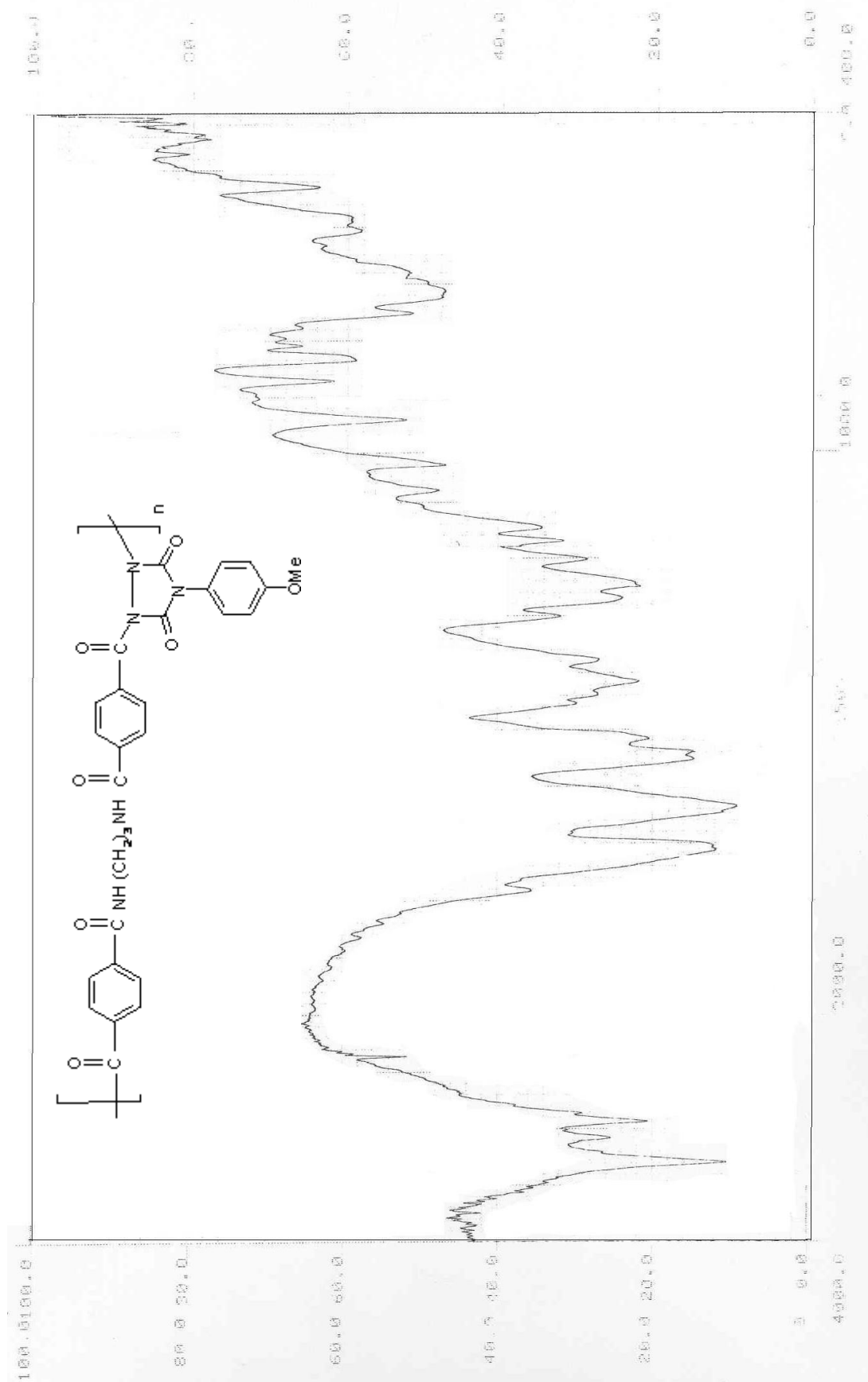
شکل (۷-۲) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۱۰)



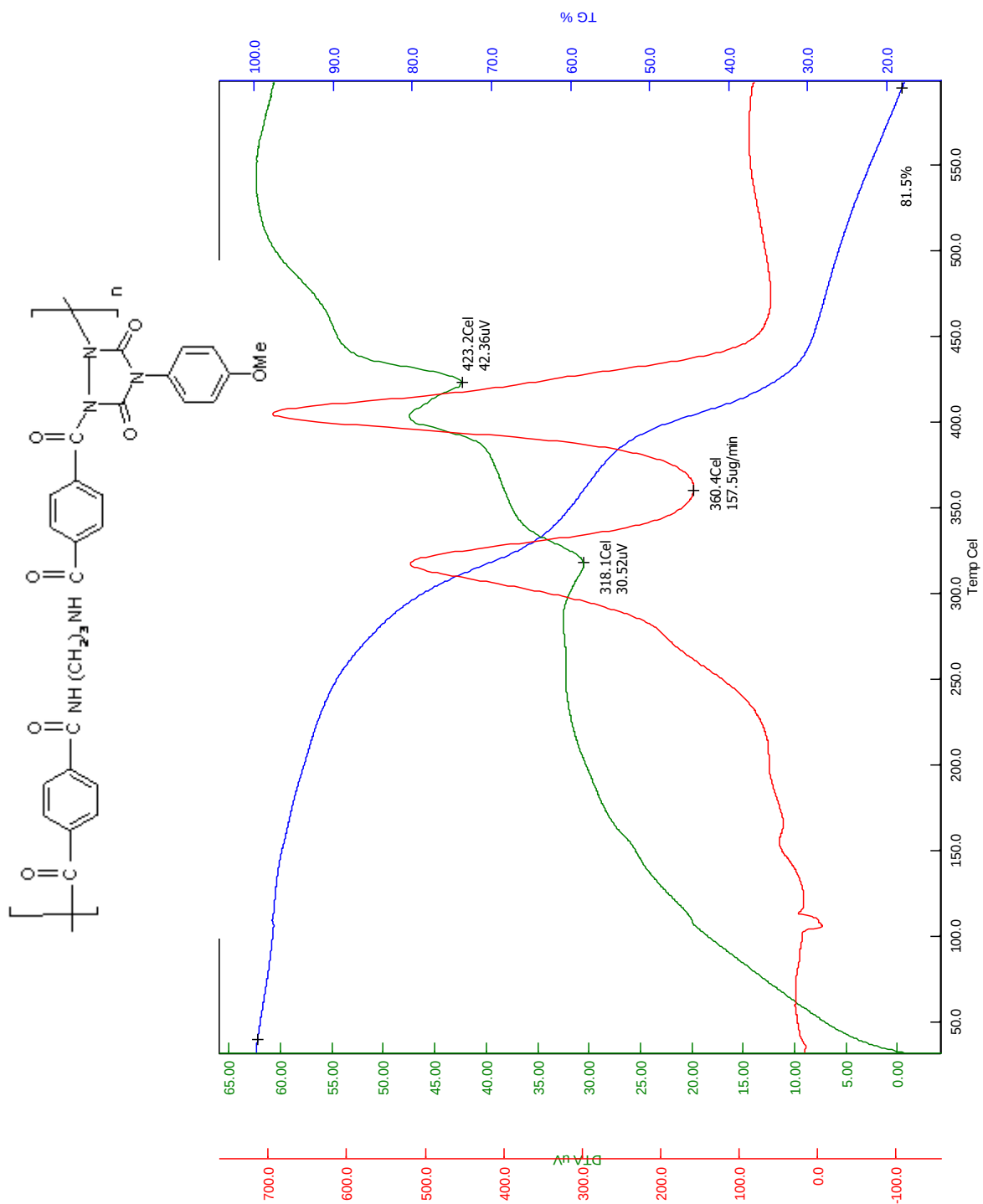
شکل (۸-۲) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۱۱)



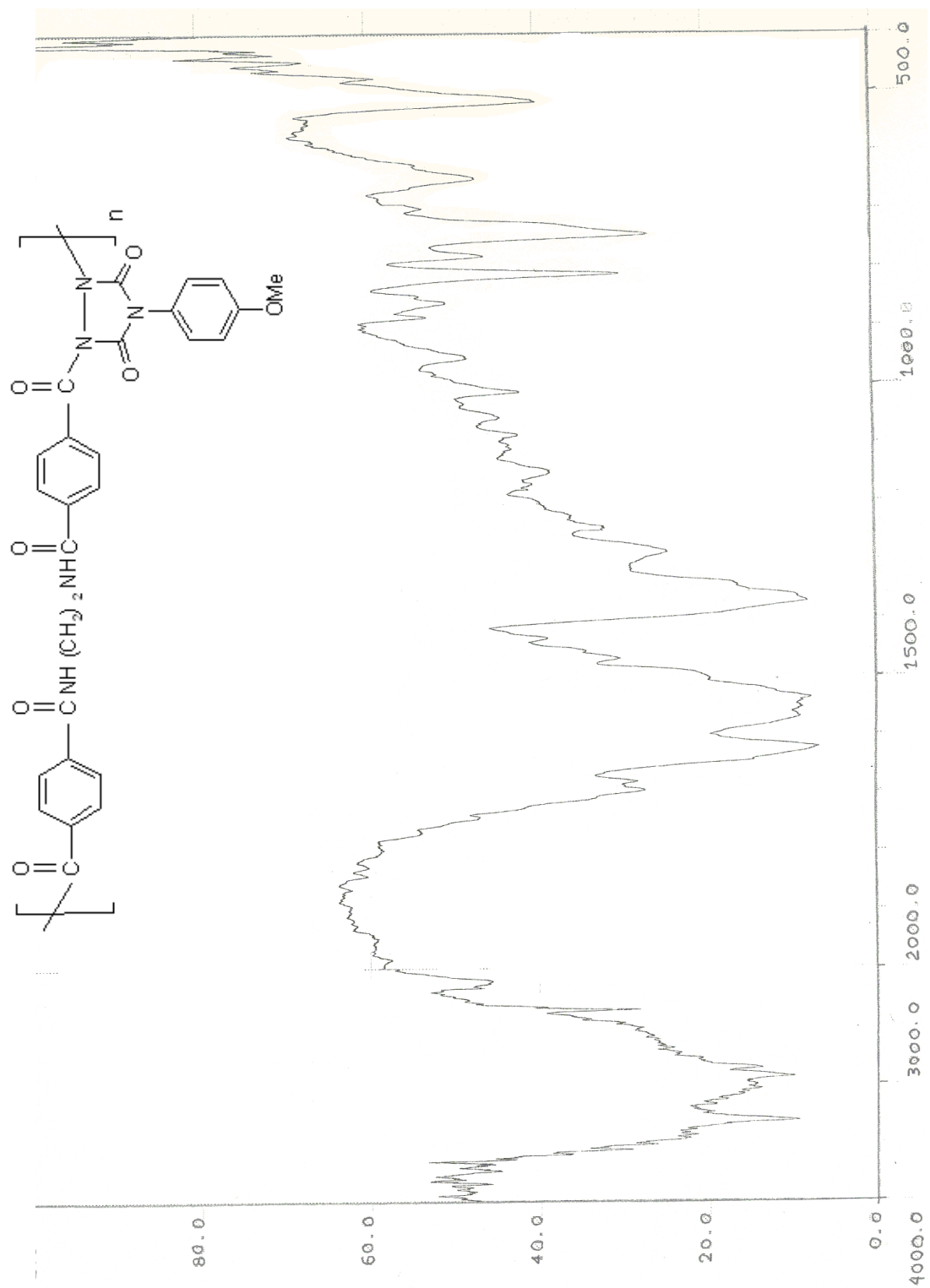
شکل (۹-۲) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۱۲)



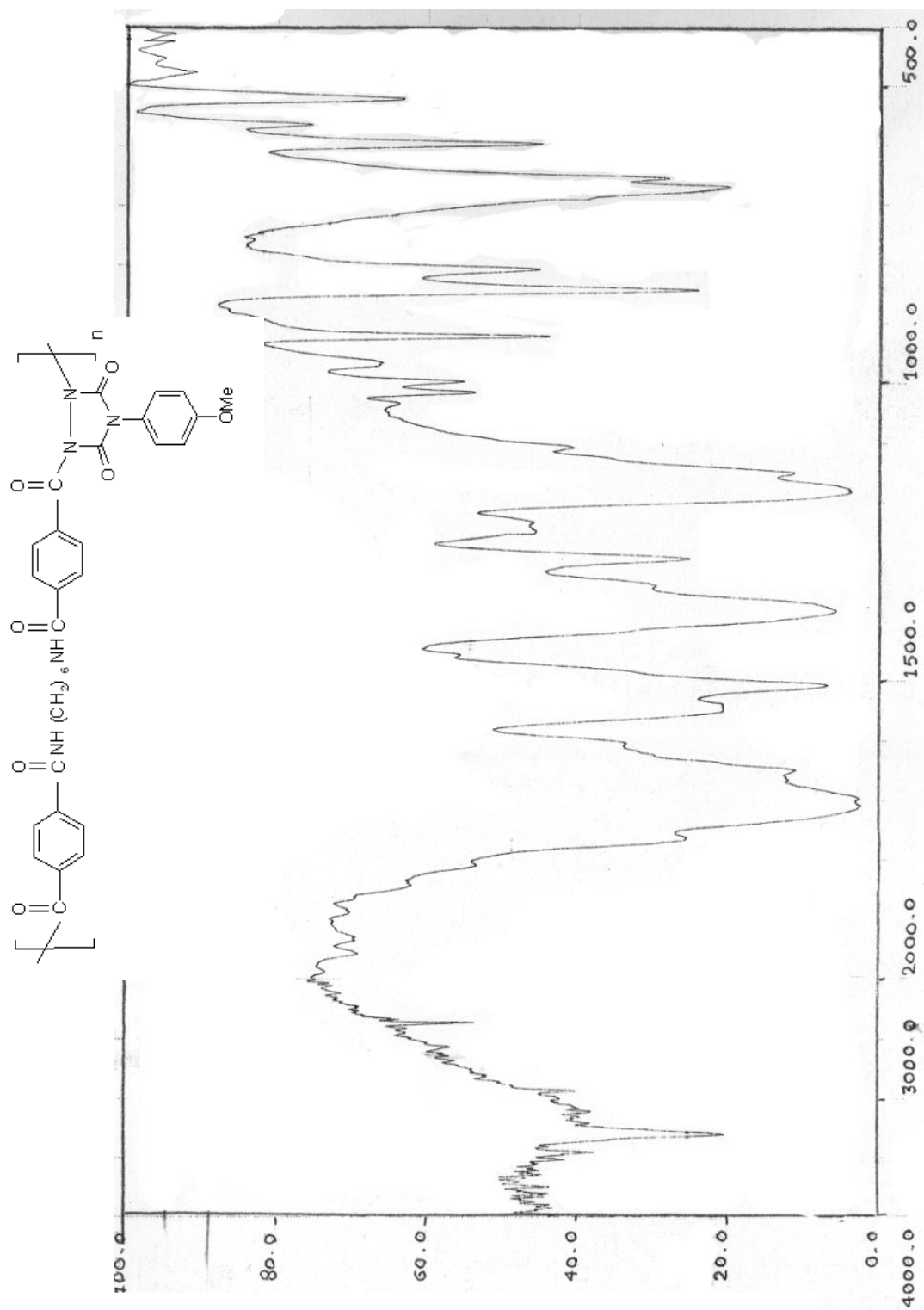
شکل (۱۰-۲) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۱۳)



شکل (۱۱-۲) طیف آنالیز حرارتی (TGA/DTG) ترکیب (۱۱۳)



شکل (۱۲-۲) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۱۴)



شکل (۲-۱۳) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۱۵)

## فصل سوم

### بخش تجربی

#### ۳-۱- دستگاه‌ها

آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) پلیمرها توسط پژوهشکده رنگ و پلیمر تهران انجام گرفته است. نقطه ذوب مواد به وسیله دستگاه Bamsted اندازه‌گیری شده است. طیف‌های مادون قرمز (IR) به وسیله دستگاه Shimadzu ۴۷۰ IR Spectrometer ثبت گردیده است. طیف‌های مواد جامد به صورت قرص‌های KBr گرفته شده‌اند. فرکانس‌های انتقال‌های ارتعاشی در واحد عدد موجی ( $\text{cm}^{-1}$ ) می‌باشند. شدت باندهای جذبی به صورت ضعیف (w)، متوسط (m)، دارای شانه (sh)، قوی (s) و پهن (br) مشخص گردیده‌اند. گرانیروی درونی به وسیله دستور کارهای استاندارد و با استفاده از ویسکومتر استوالد اندازه‌گیری شده‌اند.

#### ۳-۲- مواد اولیه

مواد اولیه از شرکت‌های تجاری Merk و Fluka و Aldrich خریداری شده‌اند.

### ۳-۳-تهیه ی ۴-متوکسی بنزوییل کلرید (۱۰۴)

در یک بالن ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، ژاکت حرارتی و مبرد آب سرد، مقدار (۵/۰۰ gr, ۰/۰۳۲۸mol) ۴-متوکسی بنزوییک اسید (۱۰۳)، ۵ میلی لیتر (۰/۰۴۶۱ mol) تیونیل کلرید و ۲۰ میلی لیتر اتیل استات ریخته شد. مخلوط به مدت ۲ ساعت رفلکس شد تا مخلوط واکنش کاملاً شفاف شود. حلال و مقدار اضافی تیونیل کلرید به وسیله تقطیر در فشار کاهش یافته خارج شد و محصول خشک به صورت پودر زرد رنگ به دست آمد. تبلور مجدد در تتراکلریدکربن منجر به تشکیل بلورهای سوزنی شکل گردید. (۵/۵ gr و ۹۸٪) نقطه ذوب ۳۲-۳۳°C

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۱۰۰(m), ۲۹۰۰(s), ۱۷۶۰(s), ۱۷۳۰(s), ۱۶۰۰(s), ۱۵۶۰(s), ۱۵۰۰(s), ۱۴۶۰(s), ۱۴۲۰(s), ۱۳۴۰(w,sh), ۱۲۷۰(s), ۱۲۱۰(s), ۱۱۷۰(s,sh), ۱۰۲۰(s), ۸۷۰(s), ۸۴۰(s), ۷۷۰(s), ۷۴۰(s), ۶۴۰(s), ۶۱۰(s), ۵۰۰(m)  $\text{cm}^{-1}$

### ۳-۴-تهیه ی ۴-متوکسی بنزوییل آزید (۱۰۵)

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری محلولی از (۵/۰۰ gr, ۰/۰۲۹۳ mol) ۴-متوکسی بنزوییل کلرید (۱۰۴) در ۱۰ میلی لیتر استون ریخته شد. محلول در حالی که به وسیله یک همزن مغناطیسی به طور شدید به هم می خورد به وسیله یک حمام یخ تا دمای ۵°C سرد گردید. سپس محلولی از (۱/۹۰ mol, ۰/۰۲۹) سدیم آزید در ۷ میلی لیتر آب، قطره قطره، طی مدت ۳۰ دقیقه به محلول بالا اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه دیگر به هم زده شد. سپس ۵ میلی لیتر آب اضافه

شد و فرایند هم زدن به مدت ۳۰ دقیقه دیگر دیگر ادامه یافت. رسوب تشکیل شده به وسیله قیف بوختر صاف شده و در هوا خشک گردید. محصول به صورت پودر سفید رنگ (۴/۸۳ gr، ۹۳٪ درصد) به دست آمد که دارای نقطه ذوب °C ۵۸-۶۰ بود.

IR(KBr): ۳۱۰۰(w), ۲۹۰۰(m), ۲۱۹۰(m), ۲۱۱۰(s,sh), ۱۷۸۰(s), ۱۵۹۰(s,sh), ۱۵۱۰(s), ۱۴۷۰(s), ۱۴۵۰(s,sh), ۱۴۱۰(m), ۱۳۲۰(s,sh), ۱۲۹۰(s,sh), ۱۲۵۰(s,sh), ۱۱۷۰(s,sh), ۱۱۲۰(s), ۱۰۲۰(s), ۱۰۱۰(s), ۹۸۰(s,sh), ۸۴۰(s,sh), ۷۹۰(s), ۷۵۰(s), ۶۹۰(s), ۶۲۰(s), ۵۶۰(m), ۵۱۰(s,sh) cm<sup>-1</sup>.

### ۳-۵-تهیه ی ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-متوکسی فنیل) سمی کار بازید (۱۰۷)

در یک بالن ته گرد ۲۵۰ میلی لیتری، مجهز به همزن مغناطیسی، ژاکت حرارتی و مبرد آب سرد، مقدار (۴/۸۱ gr، ۰/۰۲۷۰ mol) ۴-متوکسی بنزوئیل آزید (۱۰۵) و ۴۰ میلی لیتر تولوئن خشک اضافه شده، مخلوط واکنش به مدت ۱۰ ساعت تحت گاز ازت رفلکس شد، پیشرفت واکنش به وسیله TLC دنبال شد. سپس مخلوط واکنش سرد گردیده، سریعاً به وسیله صافی بوختر صاف گردید. محلول زیر صافی به یک بالن ته گرد مجهز به همزن مغناطیسی و حمام یخ انتقال داده شد. محلول تا دمای °C ۵ سرد شده و محلولی از اتیل کربازات (۲/۸۱ gr، ۰/۰۲۷۰ mol) در ۳۰ میلی-لیتر تولوئن خشک، قطره قطره طی مدت ۱۰ دقیقه به آن اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه در حمام یخ، سپس به مدت یک ساعت دیگر در دمای اتاق به هم زده شد. سپس مخلوط واکنش بعد از ۳ ساعت رفلکس شدن، سرد شده و به وسیله قیف بوختر صاف گردید. پس از خشک شدن محصول به صورت پودر سفید رنگ (۶/۲۲ gr، ۹۱٪ درصد) به دست آمد که دارای نقطه ذوب °C ۱۶۶-۱۶۷ بود.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۳۰۰(s,sh), ۳۱۰۰(m), ۲۹۰۰(s,sh), ۱۷۴۰(s), ۱۶۸۰(s), ۱۶۵۰(s),  
۱۶۰۰(s,sh), ۱۵۶۰(s), ۱۵۲۰(s,br), ۱۵۰۰(s), ۱۴۶۰(m), ۱۳۰۰(s), ۱۲۵۰(s,br), ۱۱۶۰(m),  
۱۰۶۰(m), ۱۰۴۰(s), ۸۸۰(m), ۸۶۰(m), ۸۴۰(s), ۷۷۰(s), ۷۵۰(s), ۶۶۰(s,sh), ۵۹۰(s),  
۵۵۰(w,br), ۵۲۰(m,sh)  $\text{cm}^{-1}$ .

۳-۶-تهیه ی ۴-(۴-متوکسی فنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۱۰۸)

در یک بالن ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری مقدار (۶/۲۲ gr , ۰/۰۲۴۵ mol) از ۱-اتوکسی کربونیل-  
۴-(۴-متوکسی فنیل) سمی کاربازید (۱۰۷) و ۲۶/۲۷ میلی لیتر پتاسیم هیدروکسید ۴ مولار ریخته شد.  
مخلوط واکنش به مدت ۱/۵ ساعت در دمای  $۸۰^{\circ}\text{C}$  حرارت داده شد، آنگاه تا دمای اتاق سرد گردید.  
pH مخلوط به وسیله اسید کلریدریک ۳۵٪ به ۵-۶ رسانیده شده پس از سرد کردن در حمام یخ صاف  
گردید. مقدار (۳/۲۱ gr , ۷۰٪) رسوب سفید به دست آمد که در آب داغ تبلور مجدد گردید. نقطه  
ذوب  $۲۱۶-۲۱۳^{\circ}\text{C}$

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۳۰۰(s), ۳۲۰۰(s), ۳۱۰۰(m), ۲۹۰۰(m,sh), ۱۷۷۰(s,br), ۱۶۰۰(s),  
۱۵۶۰(s,br), ۱۵۱۰(s,br), ۱۴۲۰(s), ۱۳۳۰(s), ۱۳۰۰(m), ۱۲۲۰(s,br), ۱۱۸۰(s), ۱۱۰۰(m),  
۱۰۳۰(s), ۸۹۰(m,sh), ۸۳۰(s), ۷۹۰(m), ۷۷۰(s), ۶۹۰(m,sh), ۶۰۰(s,br), ۵۳۰(s)  $\text{cm}^{-1}$ .

۳-۷-واکنش ۴-(۴-متوکسی فنیل) یورازول (۱۰۸) و ۱،۶-هگزاندی‌اوییل کلرید با اتیلن-

دی‌آمین، تهیه کوپلیمر (۱۰۹)

در یک بالون ته گرد ۲۵ میلی‌لیتری، مقدار (۰/۱۷۶۷ gr,  $10^{-4} \text{ mol} \times 9/65$ ) ۱،۶-هگزاندی-اوییل کلرید، (۰/۰۲۹ gr,  $10^{-4} \text{ mol} \times 4/82$ ) اتیلن‌دی‌آمین و ۰/۲ میلی‌لیتر تری‌اتیل‌آمین و ۰/۵ میلی‌لیتر حلال دی‌مک‌خشک ریخته شد. محتویات بالون به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط هم زده شد، مقدار (۰/۱ gr,  $10^{-4} \text{ mol} \times 4/82$ ) ۴-(۴-متوکسی فنیل) یورازول به مخلوط واکنش اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت نیم ساعت در دمای اتاق هم زده شد و سپس با افزودن ۰/۳ میلی‌لیتر حلال دی‌مک‌خشک دما به  $60^{\circ}\text{C}$  افزایش داده شد و به مدت ۲ ساعت در این دما هم زده شد. پس از آن به مدت ۱۶ ساعت دیگر در دمای  $75^{\circ}\text{C}$  و ۲ ساعت در دمای  $85^{\circ}\text{C}$  و ۸ ساعت در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  هم زده شد تا محصول ژل مانند به دست آید. ژل حاصل در ۳۰ میلی‌لیتر متانول رسوب داده شد و صاف گردید. محصول واکنش پودر زرد رنگ (۰/۲۰ gr, ۸۵٪) با نقطه ذوب  $280^{\circ}\text{C}$  به دست آمد.

گرانروی درونی ( $25^{\circ}\text{C}$ ، DMSO،  $0/5 \text{ g dL}^{-1}$ )، آنالیز حرارتی:  $T_{10} 290^{\circ}\text{C}$ ، بازده کربن در  $600^{\circ}\text{C}$ : ۲/۵٪

مشخصات طیفی:

IR(KBr):  $3300(\text{s})$ ,  $3100(\text{m})$ ,  $2900(\text{s, sh})$ ,  $1780(\text{m})$ ,  $1710(\text{s})$ ,  $1640(\text{s, sh})$ ,  
 $1550(\text{s})$ ,  $1540(\text{m})$ ,  $1510(\text{m})$ ,  $1450(\text{w})$ ,  $1440(\text{w})$ ,  $1420(\text{s})$ ,  $1380(\text{m})$ ,  $1300(\text{m})$ ,  
 $1270(\text{m})$ ,  $1250(\text{s, br})$ ,  $1200(\text{m})$ ,  $1170(\text{m})$ ,  $1150(\text{m, br})$ ,  $1100(\text{s})$ ,  $950(\text{s})$ ,  $880(\text{s})$ ,  
 $840(\text{s, sh})$ ,  $750(\text{s})$ ,  $730(\text{m, br})$ ,  $580(\text{m, br})$ ,  $520(\text{s, sh})$

۳-۸-واکنش ۴-(۴-متوکسی فنیل) یورازول (۱۰۸) و ۱،۶-هگزاندی‌اویل کلرید با ۱،۳-

پروپان‌دی‌آمین ، تهیه کوپلیمر (۱۱۰)

در یک بالون ته گرد ۲۵ میلی‌لیتری، مقدار ( $9/65 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ,  $0/1767 \text{ gr}$ ) ۱،۶-هگزاندی‌اویل کلرید ( $4/82 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ,  $0/357 \text{ gr}$ ) ۱،۳-پروپان‌دی‌آمین و  $0/2$  میلی‌لیتر تری‌اتیل‌آمین و  $0/5$  میلی‌لیتر حلال دی‌مک‌خشک ریخته شد. محتویات بالون به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط هم زده شد، مقدار ( $4/82 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ,  $0/1 \text{ gr}$ ) ۴-(۴-متوکسی فنیل) یورازول به مخلوط واکنش اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق، ۲۴ ساعت در دمای  $60^\circ\text{C}$ ، ۶ ساعت در دمای  $70^\circ\text{C}$  و ۲۴ ساعت در دمای  $80^\circ\text{C}$  هم زده شد. ژل حاصل در  $30$  میلی‌لیتر متانول رسوب داده شد و صاف گردید. پودر زرد رنگ ( $0/22 \text{ gr}$ ,  $90\%$ ) با نقطه ذوب  $286^\circ\text{C}$  به دست آمد

گرانروی درونی ( $25^\circ\text{C}$ ، DMSO،  $1/\Delta \text{gdL}^{-1}$ )  $0/1 \text{ dLg}^{-1}$

مشخصات طیفی:

IR(KBr):  $3300(\text{s,br})$ ,  $3100(\text{m})$ ,  $2900(\text{m,br})$ ,  $1780(\text{w})$ ,  $1720(\text{s,br})$ ,  $1640(\text{s,br})$ ,  
 $1560(\text{s})$ ,  $1540(\text{s})$ ,  $1520(\text{m})$ ,  $1470(\text{m})$ ,  $1420(\text{s,br})$ ,  $1380(\text{m})$ ,  $1300(\text{m})$ ,  $1270(\text{m})$   
 $1250(\text{m,br})$ ,  $1200(\text{s})$ ,  $1180(\text{m})$ ,  $1140(\text{m,br})$ ,  $1080(\text{m})$ ,  $1020(\text{s})$ ,  $940(\text{s})$ ,  $880(\text{s})$ ,  
 $850(\text{s,br})$ ,  $750(\text{m})$ ,  $720(\text{w})$ ,  $690(\text{w,br})$ ,  $530(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$

۳-۹-واکنش ۴-(۴-متوکسی فنیل) یورازول (۱۰۸) و ۱،۶-هگزاندی‌اویل کلرید با ۱،۶-

دی‌آمینوهگزان، تهیه کوپلیمر (۱۱۱)

در یک بالون ته گرد ۲۵ میلی‌لیتری، مقدار (۰/۱۷۶۷ gr,  $10^{-4}$  mol,  $9/65 \times 10^{-4}$ ) ۱،۶-هگزاندی‌اویل-کلرید و مقدار (۰/۵۶۰ gr,  $10^{-4}$  mol,  $4/82 \times 10^{-4}$ ) ۱،۶-دی‌آمینوهگزان و ۰/۲ میلی‌لیتر تری‌اتیل‌آمین و ۰/۵ میلی‌لیتر حلال دی‌مک‌خشک ریخته شد. محتویات بالون به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط هم زده شد. مقدار (۰/۱ gr,  $10^{-4}$  mol,  $4/82 \times 10^{-4}$ ) ۴-(۴-متوکسی فنیل) یورازول به مخلوط واکنش اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت نیم ساعت در دمای اتاق، ۲ ساعت در دمای  $60^{\circ}\text{C}$ ، ۱۲ ساعت در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  هم زده شد. سپس با افزایش ۰/۱ میلی‌لیتر حلال دی‌مک‌خشک به مدت ۲ ساعت در این دما و ۱۲ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  هم خورد. ژل حاصل در ۳۰ میلی‌لیتر متانول رسوب داده شد و صاف گردید. محصول واکنش پودر قهوه‌ای رنگ (۰/۲۳ gr, ۸۷٪) با نقطه ذوب  $278^{\circ}\text{C}$  به دست آمد. گرانیروی درونی ( $25^{\circ}\text{C}$ , DMSO,  $0/5\text{gdL}^{-1}$ )، ( $0/1\text{dLg}^{-1}$ )

مشخصات طیفی:

IR(KBr):  $3300(\text{s})$ ,  $3100(\text{w})$ ,  $3050(\text{m})$ ,  $2950(\text{s})$ ,  $2800(\text{m})$ ,  $1790(\text{m})$ ,  $1720(\text{s,br})$ ,  $1640(\text{s,br})$ ,  $1540(\text{s,sh})$ ,  $1520(\text{s})$ ,  $1470(\text{m,br})$ ,  $1420(\text{s,br})$ ,  $1380(\text{m})$ ,  $1300(\text{s})$ ,  $1280(\text{m})$ ,  $1250(\text{s})$ ,  $1200(\text{m})$ ,  $1170(\text{m,sh})$ ,  $1150(\text{m})$ ,  $1080(\text{m})$ ,  $1030(\text{m,br})$ ,  $940(\text{s})$ ,  $870(\text{s})$ ,  $840(\text{s,br})$ ,  $820(\text{m})$ ,  $780(\text{m})$ ,  $750(\text{s})$ ,  $730(\text{s})$ ,  $690(\text{s,br})$ ,  $610(\text{s})$ ,  $590(\text{s})$ ,  $530(\text{s,br})\text{ cm}^{-1}$

۳-۱۰-واکنش ۴-(۴-متوکسی فنیل) یورازول (۱۰۸) و ۱،۶-هگزاندی‌اوپیل کلرید با ۱،۴-دی‌آمینوبنزن، تهیه کوپلیمر (۱۱۲)

در یک بالون ته گرد ۲۵ میلی‌لیتری، مقدار (۰/۱۷۶۷ gr,  $10^{-4}$  mol,  $9/65 \times 10^{-4}$ ) و مقدار ۱، ۶-هگزاندی‌اوپیل کلرید و مقدار (۰/۵۲۲ gr,  $10^{-4}$  mol,  $4/82 \times 10^{-4}$ ) ۱،۴-دی‌آمینوبنزن و ۰/۲ میلی‌لیتر تری‌اتیل‌آمین و ۰/۵ میلی‌لیتر حلال دی‌مک‌خشک ریخته شد. محتویات بالون به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط هم زده شد، مقدار (۰/۱ gr,  $10^{-4}$  mol,  $4/82 \times 10^{-4}$ ) ۴-(۴-متوکسی فنیل) یورازول به مخلوط واکنش اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق، ۲۴ ساعت در دمای  $60^{\circ}\text{C}$ ، ۳ ساعت در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  و ۱۲ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  هم زده شد. ژل حاصل در ۳۰ میلی‌لیتر متانول رسوب داده شد و صاف گردید. محصول واکنش پودر قهوه‌ای رنگ (۰/۲۴ gr, ۹۰٪) با نقطه ذوب  $T > 390^{\circ}\text{C}$  به دست آمد. گرانی درونی ( $\text{DMSO}, 25^{\circ}\text{C}$ ),  $0/35 \text{ dLg}^{-1}$ .

مشخصات طیفی:

IR(KBr):  $3300(\text{s})$ ,  $3100(\text{m})$ ,  $2900(\text{m,sh})$ ,  $2600(\text{m,br})$ ,  $1780(\text{w,br})$ ,  $1740(\text{w,br})$ ,  $1650(\text{s,sh})$ ,  $1550(\text{s,br})$ ,  $1520(\text{m})$ ,  $1460(\text{m})$ ,  $1410(\text{s})$ ,  $1380(\text{m})$ ,  $1350(\text{s,br})$ ,  $1320(\text{m,sh})$ ,  $1280(\text{m})$ ,  $1220(\text{m,sh})$ ,  $1180(\text{m,br})$ ,  $960(\text{s})$ ,  $920(\text{m,sh})$ ,  $850(\text{s,sh})$ ,  $680(\text{s,br})$ ,  $580(\text{s})$ ,  $520(\text{s,sh}) \text{ cm}^{-1}$ .

۳-۱۱-واکنش ۴-(۴-متوکسی فنیل) یورازول (۱۰۸) و ترفتالوئیل کلرید با ۱،۳-دی آمینو- پروپان، تهیه کوپلیمر (۱۱۳)

در یک بالون ۲۵ میلی لیتری، مقدار (  $0.196 \text{ gr}$ ,  $10^{-4} \text{ mol}$ ,  $9/65$  ) ترفتالوئیل کلرید، مقدار (  $0.357 \text{ gr}$ ,  $10^{-4} \text{ mol}$ ,  $4/82$  ) ۱،۳-دی آمینوپروپان و  $0.2$  میلی لیتر تری اتیل آمین و  $0.5$  میلی لیتر حلال دی مک خشک ریخته شد. محتویات بالون به مدت ۱۶ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. سپس مقدار (  $0.1 \text{ gr}$ ,  $10^{-4} \text{ mol}$ ,  $4/82$  ) ۴-(۴-متوکسی فنیل) یورازول به مخلوط واکنش اضافه شد. محتویات بالون به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق، ۲۴ ساعت در دمای  $60^{\circ}\text{C}$ ، ۲ ساعت در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  و نیم ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  هم زده شد. سپس با افزودن  $0.2$  میلی لیتر حلال دی مک خشک ۹ ساعت در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  هم زده شد. ژل حاصل در  $30$  میلی لیتر متانول رسوب داده شد و صاف گردید. محصول واکنش پودر سفید رنگ (  $0.24 \text{ gr}$ ,  $93\%$  ) با نقطه ذوب  $287-291^{\circ}\text{C}$  به دست آمد.

گرانروی درونی ( $25^{\circ}\text{C}$ ، DMSO،  $0.5 \text{ g dL}^{-1}$  )،  $0.35 \text{ dL g}^{-1}$ ، آنالیز حرارتی:  $225^{\circ}\text{C}$ ،  $T_5$ ،  $270^{\circ}\text{C}$ ،  $T_{10}$  بازده کربن در  $600^{\circ}\text{C}$ :  $0\%$ .

مشخصات طیفی:

IR(KBr):  $3300(\text{s})$ ,  $3100(\text{m})$ ,  $2900(\text{s,sh})$ ,  $1740(\text{m})$ ,  $1680(\text{s,br})$ ,  $1650(\text{w})$ ,  
 $1630(\text{s,br})$ ,  $1500(\text{s,br})$ ,  $1450(\text{m,br})$ ,  $1420(\text{s,sh})$ ,  $1380(\text{w})$ ,  $1270(\text{s,br})$ ,  $1220(\text{w})$ ,  
 $1180(\text{w})$ ,  $1140(\text{m})$ ,  $1110(\text{m})$ ,  $1080(\text{s,sh})$ ,  $980(\text{s})$ ,  $920(\text{s,br})$ ,  $880(\text{s})$ ,  $850(\text{m,sh})$ ,  
 $780(\text{s})$ ,  $750(\text{s})$ ,  $680(\text{m,sh})$ ,  $580(\text{m,br}) \text{ cm}^{-1}$ .

۳-۱۲-واکنش ۴-(۴-متوکسی فنیل) یورازول (۱۰۸) و ترفتالوئیل کلرید با اتیلن دی آمین ،  
تهیه کوپلیمر (۱۱۴)

در یک بالون ۲۵ میلی لیتری، مقدار ( $9/65 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ,  $0/196 \text{ gr}$ ) ترفتالوئیل کلرید،  
( $4/82 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ,  $0/29 \text{ gr}$ ) اتیلن دی آمین و  $0/2$  میلی لیتر تری اتیل آمین و  $0/5$  میلی لیتر حلال  
دی مک خشک ریخته شد. محتویات بالون به مدت ۱۶ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. سپس  
مقدار ( $4/82 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ,  $0/1 \text{ gr}$ ) ۴-(۴-متوکسی فنیل) یورازول به مخلوط واکنش اضافه شد.  
محتویات بالون به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق، ۲۴ ساعت در دمای  $60^{\circ}\text{C}$ ، ۲ ساعت در دمای  
 $75^{\circ}\text{C}$  و ۵ ساعت در دمای  $85^{\circ}\text{C}$  هم زده شد. ژل حاصل در  $30$  میلی لیتر متانول رسوب داده شد و  
صاف گردید. محصول واکنش پودر سفید رنگ ( $0/23 \text{ gr}$ ,  $90\%$ ) با نقطه ذوب  $T > 390^{\circ}\text{C}$  به دست  
آمد.

گرانروی درونی ( $0/5 \text{ g dL}^{-1}$ ، DMSO،  $25^{\circ}\text{C}$ ) ( $0/16 \text{ dL g}^{-1}$ ).

مشخصات طیفی:

IR(KBr):  $3300(\text{s})$ ,  $3100(\text{m,sh})$ ,  $2900(\text{w})$ ,  $1700(\text{m})$ ,  $1680(\text{s})$ ,  $1630(\text{s,sh})$ ,  
 $1540(\text{s,sh})$ ,  $1510(\text{m})$ ,  $1410(\text{s,sh})$ ,  $1320(\text{m})$ ,  $1280(\text{s,br})$ ,  $1160(\text{w})$ ,  $1110(\text{s})$ ,  $1020(\text{s})$ ,  
 $930(\text{s,br})$ ,  $870(\text{s,br})$ ,  $780(\text{s})$ ,  $720(\text{s})$ ,  $680(\text{m})$ ,  $650(\text{m})$ ,  $510(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$

۳-۱۳-واکنش ۴-(۴-متوکسی فنیل) یورازول (۱۰۸) و ترفتالوئیل کلرید با ۱،۶-دی-

آمینوهگزان، تهیه کوپلیمر: (۱۱۵)

در یک بالون ۲۵ میلی لیتری، مقدار (۰/۱۹۶ gr,  $10^{-4}$  mol,  $9/65 \times 10^{-4}$  mol) ترفتالوئیل کلرید، (۰/۰۵۶ gr,  $10^{-4}$  mol,  $4/82 \times 10^{-4}$  mol) ۱،۶-دی آمینوهگزان و ۰/۲ میلی لیتر تری اتیل آمین و ۰/۵ میلی لیتر حلال دی مک خشک ریخته شد. مقدار (۰/۱ gr,  $10^{-4}$  mol,  $4/82 \times 10^{-4}$  mol) ۴-(۴-متوکسی فنیل) یورازول به مخلوط واکنش اضافه شد. محتویات بالون به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق، ۳ ساعت در دمای  $60^{\circ}\text{C}$ ، ۱۷ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  و ۲۴ ساعت در دمای  $95^{\circ}\text{C}$  هم زده شد. ژل حاصل در ۳۰ میلی لیتر متانول رسوب داده شد و صاف گردید. محصول واکنش (۰/۲۵ gr, ۸۷٪) پودر سفید رنگ با نقطه ذوب  $278^{\circ}\text{C}$  به دست آمد. گرانیروی درونی ( $25^{\circ}\text{C}$ , DMSO,  $1/5\text{gdL}^{-1}$ )،  $0/1\text{ dLg}^{-1}$ .

مشخصات طیفی:

IR(KBr):  $3300(\text{s})$ ,  $3100(\text{w})$ ,  $2900(\text{s,sh})$ ,  $2100(\text{w,br})$ ,  $1720(\text{m,sh})$ ,  $1680(\text{s})$ ,  
 $1630(\text{s,sh})$ ,  $1580(\text{s,br})$ ,  $1520(\text{s,br})$ ,  $1470(\text{s,sh})$ ,  $1270(\text{m})$ ,  $1250(\text{m})$ ,  $1150(\text{m})$ ,  
 $1020(\text{s})$ ,  $950(\text{s,br})$ ,  $880(\text{m})$ ,  $860(\text{m,br})$ ,  $820(\text{s})$ ,  $780(\text{m})$ ,  $750(\text{m,sh})$ ,  $680(\text{s,sh})$ ,  
 $530(\text{s,sh})\text{ cm}^{-1}$

## مراجع:

- [1] Bazgir Ayoob, Seyyedhamzeh Mozhddeh, Yasaei Zahra, Mirzaei Peiman, *Tetrahedron Letter*, 48, 8790-8794, 2007.
- [۲] الف) زلفی گل، م، واکنش ۴-پروپیل تری آزلین دی اون با بعضی از دی آنها و هالوژناسیون برخی از محصولات حاصله، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، پایان نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۷۲
- ب) اصغری، ژ، سنتز مونومرها و کوپلیمرهای جدید از طریق واکنش های افزایشی حلقوی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، پایان نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۷۲، ج) مهدویان، ع، تهیه پلیمرهای جدید نامتقارن و فعال در برابر نور از طریق واکنش های حلقه زایی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، رساله دکتری، ۱۳۷۸.
- [3] Simlot, R. Izydore, R. A., Wong, O. T., Hall, I. H., *J. Pharm. Sci.*, Vol. 82, 408, 1993.
- [4] Izydore, R. A., Hall, I. H., U. S. US 4, 866, 058. C. A., 112, 151876x, 1990.
- [5] Ohashi, S., Leong, K. W., Matyasewski, K., Butler, G. B., *J. Org. Chem*, 45, 3467, 1980.
- [6] a) Wakabayashi, O., Matsuya, K., Ohta, H., jikihara, T., Suzuki, S., *Ger. Offen.* 2, 526, 358. Japan .C. A., 84, 135700h, 1976. b) Wakabayashi, O., Matsuya, K., Ota, H., jikihara, T., Suzuki, S., *Japan. Kokai*, 7632, 586. C. A., 85, 94392j. 1976.
- c) Wakabayashi, O., Matsuya, K., Ota, H., jikihara, T., Suzuki, S., *Japan. Kokai*, 77, 83, 687. C. A., 87, 201548e, 1997. d) Jikihara, T., Matsuya, K., Ohata, H., Suzuki, S., Wakabayashi, O., U. S. 4, 249, 934, *Japan. C. A.*, 95, 62219y, 1981.
- [7] a) Von Bredow, B., Brechbuehler, H., *Ger. Offen.* 2, 343, 347. C. A., 80, 1402210s, 1974. b) Von Bredow, B., Brechbuehler, H., *Ger. Offen.* 2, 343, 526. C. A., 80, 146185n, 1974. c) Von Bredow, B., Brechbuehler, H., *Ger. Offen.* 2, 446, 900. C. A., 83, 58835f, 1975.
- [8] Ovadia, D., Peleg, N., Bracha, P., U. S. 4087, 534, Israeli. C. A., 89, 109513h, 1978.
- [9] Mallakpour Shadpour, Rafiee Zahra., *Polymer*, 48, 5530- 5540, 2007.
- [10] Bausch, M. J., David B., Selmarten, D., Wang, L.H., *Annu. Conf. Mater. Technol*,

- 7th, 41,1991.
- [11] Oikawa, M., Ebina, C, Inui,N., Nagasaki,H, Yago, S, *JP.*,04, 249, 552, Jpn. C. A., 118, 61373a, 1993.
- [12] Giesecke, H., Merten, R., Rottmaier, L, *Ger Offen. DE* 3, 027, 612. C. A., 96, 182879f, 1982.
- [13] Bausch, M. J., Dobrowolski, P., Gaudalupe, C., Gostowski, R., Srlmarten, D., Prasad, V., Wang, L. H., *J. Org. Chem*, 55, 5643, 1991.
- [14] Zolfigol Mohammad Ali, Zebarjadian Mohammad Hassan, Chehardoli Gholamabbas, Mallakpour Shadpour, Shamsipour, Mojtaba, *Tetrahedron*, 57, 1627-1629, 2001.
- [15] Zolfigol, M. A.; Chehardoli, G.; Mallakpour, S. E., *Synthetic Communications*, 33, 833-841, 2003.
- [16] . Me´nard, C.; Doris, E.; Mioskowski C, *Tetrahedron Letters*, 44 (5), 6591-6593, 2003.
- [17] Zolfigol, M.A., Mallakpour, S.,E., Khazaiae,A., Vaghaie, R. G. Torabi, M., *Russ. J. Org. Chem*, 40, 914-916, 2004.
- [18] Mohammadpoor, Baltork, I., Sadeghi, M. M., Mallakpour, S. E., Hajipour, A. R., Adibi, A. H., *Synth. Commun*, 32, 3445-3448, 2002.
- [19] Zolfigol Mohamad Ali, Bagherzadeh Mojtaba, Mallakpour Shadpour, Chehardoli Gholamabas, Kokabi Eskandar, Choghamarani Arash, Kokabi Nadia, *Catalysis Communications*, 8, 256-260, 2007.
- [20].Adharvanc Chari M, Karthikeyan G., Pandurangan A.,,Siddulu Naidu T, Sathyaseelan, B, Javaid Zaidi ,S.M, A.Vinu, *Tetrahedron letter*, 51, 2629-2633, 2010.
- [21] Chen Stephen, Z. D., Arnold Fred, E., Zhang, Ir., Anqiu, Hsu, Steven. L, C, Harris, Frank W., *Macromolecules*, 24,5856-5862, 1991.
- [22] Yamazaki Osamu, Yamashita Takashi, Horie Kazuyuki, *Reactive and Functional Polymers*, 43, 173-181, 2000.
- [23] Imai Yoshio, *Reactive and Functional Polymers*, 30, 3-15, 1996.
- [24] Kosaka, Yohzou, Watanable, Masayashi, Sanui, Kohei, Ogan, Naoya, *Journal of Polymer Science* , Vol. 24, 1915-1921, 1986.
- [25] Hassan, E.A, U.A.R. *J.Chem.Vol.13.,pp.213.1970.*

- [26] Yamazaki, Noboru, Iguchi, Tadao, Higashi, Fukuji, Yuji, *Journal of Polymer Science*, Vol 13, 758-795, 1975.
- [27] ] Higashi , Fukuji, Murakami, Tomoyoshi, Taguchi, Yuji., *Journal of Polymer Science* , Vol 20, 103-108, 1982.
- [28] Lyman, D, J, Jung, S, L, *J. Polym. Sci*, Vol.40, PP, 407-418, 1959.
- [29] Ni,Hai, Skaja,Allen D., Soucek, Mark D., *Progress in Organic Coating*, 40, 175-184, 2000.
- [30] Usui, H, *Thin Solid Films*, 365, 22-29, 2000.
- [31] a) Mark, H, F, Kroschwitz, Jacqueline, *Encyclopedia of Polymer Science and Engieneering*, JohnWiely and Sons, Inc. 2ed, Vol. 13, 1988. b) Allen. S.G, Bevington , J. C., *Comprehensive Polymer Science* , Pergamon press plc, Vol. 5, chap.25, 1989. c) Feist, J, Elias, H.G., *Macromol. Chem.* 82, 78, 1965.
- [32] Ohashi,S,Leong,K . W, Matyas Zewski, K., Butler,G. B., *J.Org.Chem* 45,3467, 1970.
- [33] Shadpour Mallakpour, Abdol Reza Hajipour, Hossen Raheno., *J Appl Polym Sci*, 85, 1141- 1146, 2002.
- [34] Mallakpour Shadpour, Rafiee Zahra, *European Polymer Journal*, 43, 1510-1515, 2007.
- [35] Mallakpour Shadpour, Nasr, Isfahani Hossen., *Polymer Science*, 43, Nos1-2, 2001.
- [36] Raudra T. Dey and Tarunk. Sarkar., *J. Org. Chem*, 75, 4521-4529, 2010.
- [37] Georgia Nicolaou, Yiannis Elemes, *Tetrahedron letters*, 49, 6324-6326, 2008.
- [38] Mallakpour Shadpour, Butler E, B., *Macromolecules*, 18, 342-347, 1985.
- [39] Cheny, C. C., Green, D., *J. Org. Chem*, 49, 2917, 1984.
- [40] Izydore, Robert. A., Mclean, Samuel, *Journal of the American Chemical Society*, 564-5612, 1975.
- [41] Gray, W, Breston, Newton, A., *J. Org. Chem.*, 65, 3863,2000.
- [42] Mateo Alajarin, Baltasar Bonillo, Marta Marin-Luna, Angel Vidal, Raul-Angel Orenes, *J. Org. Chem*, 74,3558-3561, 2009
- [43] Hall, H., Krishnam, G., *J. Org. Chem*, 49,2498, 1984
- [44] a) Chakraborty, D. P.; Barman, B. K.; Bose, P. K. *Tetrahedron*, 21, 681–685. 1976.
- b) . Pindur, U.; Kim, Y. S.; Mehrabani, F. *Curr. Med. Chem.*, 6, 29–69, 1999.
- .c) Steglich, W.; Steffan, B.; Kopanski, K.; Eckhardt, G. *Angew. Chem., Int.*

*Engl.*, 19, 459–460, 1980. d) . Hilger, T.; Kuniyoshi, M. J. *Toxicol Toxin Rev*, 19, 119–137, 2000.  
d) Noble, R. L.; Beer, C. T.; Cutts, J. H. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 76, 882–894, 1958.  
[45] Ali Ens Sadak, Tayfun Arslan, Neslihan Celebiglu, Nurullah Saracoglu,  
*Tetrahedron*, 66, 3214-3221, 2010.

## Abstract

The reaction of 4-methoxybenzoic acid with thionyl chloride lead to the formation of 4-methoxybenzoyl chloride. This compound was converted to 4-methoxybenzoyl azide upon treatment with sodium azide. The resulting 4-methoxybenzoyl azide was heated in dry toluene to give 4-methoxyphenyl isocyanate insitu, which was then reacted with ethylcarbазate to give 1-ethoxycarbonyl-4-(4-methoxyphenyl) semicarbazide. The reaction of this compound with potassium hydroxide (4 molar) gave 4-(4-methoxyphenyl)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione. The structure of which was confirmed using melting point and infrared data.

Four aliphatic and aromatic diamines, 1,2-diaminoethane, 1,3-diaminopropane, 1,6-diaminohexane, 1,4-diaminobenzen were selected react with two moles of adipoylchloride and terephthaloylchloride in dimethylacetamide (DMAc). The resulting diacid chlorides without separation were reacted with one mol 4-(4-methoxyphenyl) urazole in the presence of triethylamine as a scavenger, to produce novel related copolyamides with inherent viscosities in a range of  $0.1 - 0.35 \text{ dLg}^{-1}$ . The structure of these copolyamides were confirmed using infrared spectroscopy, viscometry and thermal analysis (TGA- DTG).



Shahrood University of Technology

School of Chemistry

M.Sc. Thesis in Organic Chemistry

# Preparation of new copolyamids based on 4-(4-methoxy phenyl)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione

**sedighe sinaeei**

Supervisors:

**Dr. H. Nasr Isfahani**

**Dr. S. A. Taheri**

January 2011