

اللَّهُ الرَّحْمَنُ الرَّحِيمُ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گرایش شیمی آلی

پایان نامه کارشناسی ارشد

واکنش دی اسید کلریدها با ۴- (۴- تترابروم فتالیمیدو فنیل)

یورازول

سعیده میرزایی

استاد راهنما:

دکتر حسین نصر اصفهانی

استاد مشاور:

دکتر محمد باخرد

شهریور ۱۳۹۱

"تقدیم به پدر و مادر عزیزم"

که وجودشان، هدایت کننده و فداکاری مایشان، نردبان ترقی و پیشرفتیم بوده است.

"تقدیم به برادر و خواهران عزیزم"

که، همیشه مشوق اصلی من در ادامه راه سخت تعلیم و تربیت بودند.

شکر و قدردانی

به ثمر نشستن این تحقیق مرهون الطاف بیکران الهی است، خداوند را شاکرم که این منت را بر من نهاد.

با نهایت سپاس از زحمات و پشتیبانی بی‌دریغ و بی‌شائبه‌ی استاد راهنمای محترم جناب آقای دکتر حسین نصر اصفهانی و استاد مشاور ارجمند دکتر محمد باخرد که وقت پر ارزش خودشان را در طی انجام این تحقیق در اختیار اینجانب گذاشته و همواره با روی گشاده پذیرای بنده بوده‌اند. بی‌شک بدون حمایت و پشتیبانی ایشان انجام این تحقیق مقدور نمی‌بود.

سپاس‌گزارم از کلیه دوستان و عزیزانی که در مراحل مختلف تحصیلی مرا یاری نمودند؛ لیکن همیشه خود را مرهون لطف و مهربانی آن‌ها دانسته و امیدوارم به لطف الهی روزی توان جبران محبت‌هایشان را داشته باشم.

تعهد نامه

اینجانب سعیده میرزایی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه واکنش دی اسیدکلرایدها با ۴- (۴- تترا برموفتالیمیدو فیل)یورازول تحت راهنمایی جناب آقای دکتر نصر اصفهانی متعهد می‌شوم.

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

چکیده

واکنش ۴-۴ (۴-آمینوفنیل) یورازول با تترابرمو فتالیک انیدرید در مخلوط پیریدین و استیک اسید، آمیک اسید مربوطه را ایجاد کرد. ساختار ترکیب سنتز شده به وسیله طیف سنجی مادون قرمز تایید گردید.

۴-۴ [۴-(۲',۳',۴',۵'-تترابرمو بنزآمیدو) فنیل] یورازول-۶'-کربوکسیلیک اسید با سوکسینیل دی-کلرید و ترفتالوییل دی-کلرید در حلال DMF و DMAC پلیمره شد. پلیمرهای جدید با گرانیروی ۰/۳۷ - ۰/۲۶ به دست آمد. ساختار پلیمرهای سنتز شده به وسیله طیف سنجی مادون قرمز و ¹H-NMR تایید شد و خواص حرارتی این پلیمرها به وسیله TGA مورد مطالعه قرار گرفتند.

کلمات کلیدی: پلیمر، سوکسینیل دی کلرید، ترفتالوییل دی کلرید، گرانیروی.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	چکیده
	فصل اول: مقدمه
۲-۱-۱	مواد پلیمری و احتراق آنها.....
۲
۲-۱-۱-۱	مواد دیر اشتعال.....
۲
۲-۱-۱-۲	اهمیت به کارگیری مواد دیر اشتعال.....
۳
۲-۱-۱-۳	انواع مواد دیر اشتعال.....
۳
۲-۱-۱-۴	مونومرهای هالوژنه.....
۵
۲-۱-۲	یورازول.....
۵
۲-۱-۱	خواص و کاربرد یورازول.....
۵
۲-۲-۱	اکسایش یورازول.....
۶
۲-۲-۳	تهیه مشتقات یورازول.....
۷
۲-۳-۱-۱	تهیه ۴-آمینو یورازول (یورازین).....
۷
۲-۳-۲-۱	تهیه ۱-فنیل یورازول.....
۸
۳-۱	تترابرمو فتالیک انیدرید.....
۹
۳-۱-۱	خواص و کاربرد تترابرمو فتالیک انیدرید.....
۱۰
۳-۲-۱	تهیه تترابرمو فتالیک انیدرید.....
۱۱

فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

۱۳-۲-۱	تهیه ۴-نیترو بنزوئیل کلراید (۲۱).....
۱۳

- ۲-۲-تهیه ی ۴-نیترو بنزوئیل آزید (۲۳)..... ۱۳
- ۳-۲-تهیه ی ۱-اتوکسی کربونیل-۴-۴-نیتروفنیل) سمی کاربازاید(۲۴)..... ۱۳
- ۴-۲-تهیه ی ۱-اتوکسی کربونیل-۴-۴-آمینوفنیل) سمی کاربازاید(۲۵)..... ۱۴
- ۵-۲-تهیه ی ۴-۴-آمینوفنیل) یورازول(۲۶)..... ۱۴
- ۶-۲-تهیه ی ۴-۴-۴-۳،۳'،۴'،۵'-تترابرمو بنزآمیدو) فنیل] یورازول-۶'-کربوکسیلیک اسید
.....(۲۷) ۱۶
- ۷-۲-واکنش ۴-۴-۴-۳،۳'،۴'،۵'-تترابرمو بنزآمیدو) فنیل] یورازول-۶'-کربوکسیلیک اسید (۲۷)
با سوکسینیل دی کلرید و ترفتالوئیل دی کلرید، تهیه ی پلیمر (۲۸) و (۲۹)..... ۱۶
- ۸-۲-نتیجه گیری..... ۲۰
- ۹-۲-آینده نگری..... ۲۱

فصل سوم: بخش تجربی

- ۱-۳-دستگاه‌ها..... ۲۳
- ۲-۳-مواد اولیه..... ۲۳
- ۳-۳-تهیه ی ۴-نیترو بنزوئیل کلراید (۲۱)..... ۲۴
- ۴-۳-تهیه ی ۴-نیترو بنزوئیل آزید (۲۳)..... ۲۴
- ۵-۳-تهیه ی ۱-اتوکسی کربونیل-۴-۴-نیتروفنیل) سمی کاربازاید(۲۴)..... ۲۴
- ۶-۳-تهیه ی ۱-اتوکسی کربونیل-۴-۴-آمینوفنیل) سمی کاربازاید(۲۵)..... ۲۵
- ۷-۳-تهیه ی ۴-۴-آمینوفنیل) یورازول(۲۶)..... ۲۵
- ۸-۳-تهیه ی ۴-۴-۴-۳،۳'،۴'،۵'-تترابرمو بنزآمیدو) فنیل] یورازول-۶'-کربوکسیلیک اسید
.....(۲۷) ۲۶
- ۹-۳-واکنش ۴-۴-۴-۳،۳'،۴'،۵'-تترابرمو بنزآمیدو) فنیل] یورازول-۶'-کربوکسیلیک اسید (۲۷)
با سوکسینیل دی کلرید، تهیه ی پلیمر(۲۸)..... ۲۶

۳-۱۰- واکنش ۴- [۴- (۲', ۳', ۴', ۵'-تترابرمو بنزآمیدو) فنیل] یورازول-۶'-کربوکسیلیک اسید (۲۷)

با ترفتالوئیل دی کلرید، تهیه‌ی پلیمر (۲۹)..... ۲۷

ضمیمه ۲۹

مراجع ۳۷

فصل اول

مقدمه

۱-۱- پلیمرهای دیر اشتعال

۱-۱-۱- مواد پلیمری و احتراق آنها

تصور جهان پیشرفته کنونی، بدون وجود مواد پلیمری مشکل می‌باشد. امروزه این مواد جزئی از زندگی ما شده‌اند و در ساخت اشیای مختلف، از وسایل زندگی و مورد مصرف عمومی تا ابزار دقیق و پیچیده پزشکی و علمی به کار رفته‌اند. کلمه پلیمر از کلمه‌ی یونانی پلی^۱ به معنی چند و مروس^۲ به معنای واحد یا قسمت به وجود آمده است، که از اتصال و به هم پیوستن هزاران واحد کوچک مولکولی موسوم به مونومر تشکیل شده‌اند. این مواد به خاطر داشتن خواص مکانیکی و عایقی خوب، نقش مهمی در صنایع الکتریکی ایفا می‌کنند. استفاده از مواد پلیمری، به عنوان چسب، کاربرد آنها در کامپوزیت‌های آلی، منسوجات، خودروسازی و ... روز به روز در حال گسترش است [۱].

یکی از معایب اصلی بیشتر مواد پلیمری اشتعال پذیری ذاتی آن‌هاست. به همین جهت استفاده از افزودنی‌های خارجی جهت مراقبت در مقابل آتش ضروری می‌باشد. بیشتر ترکیبات پلیمری حاوی افزودنی‌هایی تحت عنوان مواد دیر اشتعال^۳ می‌باشد که باعث کاهش احتراق شده و بنابراین یک محصول با اشتعال پذیری کم ایجاد می‌شود [۲].

۱-۱-۲- مواد دیر اشتعال

مواد دیر اشتعال، مواد شیمیایی هستند که به مواد قابل احتراق (سوختنی) اضافه می‌شوند تا مقاومت آنها را در برابر آتش افزایش دهند. این مواد، طی فرایند ساخت ماده سوختنی به آن اضافه شده، یا به عنوان پوشش روی سطح آن کشیده می‌شوند. این ترکیبات با مداخله در واکنش‌های احتراق از طریق خواص ساختاری و ترمودینامیکی خود از ایجاد شعله و یا گسترش دامنه‌ی آن جلوگیری می‌کنند.

^۱ -Poly

^۲ -Meros

^۳ -Flame Retardant

مقایسه محل سوختگی پلاستیک‌های حاوی مواد دیر اشتعال و پلاستیک‌های بدون مواد دیر اشتعال نشان داده که مواد دیر اشتعال، گرمای کمی تولید می‌کنند و دود کمی با غلظت کمتری از گازهای سمی ایجاد می‌کنند که این اثرات به علت کاهش در میزان سوختن مواد به وجود آمده است. مواد دیر اشتعال به طور گسترده در غلظت نسبتاً بالا در بیشتر کاربردها مثل تولید تجهیزات الکترونیکی، منسوجات، پلیمرهای پلاستیک و در صنعت ماشین سازی استفاده می‌شوند. مصرف سالانه مواد دیر اشتعال به طور متداول بالای ۱/۵ میلیون تن گزارش شده است [۳].

۱-۱-۳- اهمیت به کارگیری مواد دیر اشتعال

خسارت آسیب به لوازم زندگی در اثر آتش، سالیانه یازده میلیون دلار برآورده شده است. در بریتانیا هر سال در اثر آتش سوزی، ۸۰۰ تا ۹۰۰ نفر جان خود را از دست داده و حدود ۱۵۰۰۰ نفر آسیب می‌بینند. از نظر آماری، بیشترین افرادی که در اثر آتش سوزی صدمه می‌بینند، بچه‌های زیر ۵ سال و نوجوانان هستند. از این رو لزوم به کارگیری مواد دیر اشتعال در لوازم به وضوح روشن است. به کارگیری این مواد در صنایع مختلف باعث پایین آمدن آمار خسارت وارده به افراد در اثر آتش سوزی شده است [۴].

۱-۱-۴- انواع مواد دیر اشتعال

بیش از ۱۷۵ نوع مواد دیر اشتعال مختلف وجود دارد که به ۴ گروه اصلی تقسیم شده‌اند:

۱. مواد دیر اشتعال معدنی

۲. مواد دیر اشتعال آلی فسفردار

۳. مواد دیر اشتعال حاوی نیتروژن

۴. مواد دیر اشتعال هالوژنه

مواد دیر اشتعال معدنی شامل هیدروکسیدهای فلزی مثل آلومینیوم هیدروکسید و منیزیم هیدروکسید می‌باشند و به عنوان پرکننده به مواد پلیمری اضافه می‌شوند. مواد دیر اشتعال آلی

فسفردار در واقع استر فسفات‌هایی هستند که ممکن است شامل کلر و برم هم باشند و به طور گسترده در پلیمرها و نیز فیبرهای سلولزی منسوجات استفاده شده‌اند. مواد دیر اشتعال حاوی نیتروژن مانع از تشکیل گازهای آتش‌زا می‌شوند و در پلیمرهای حاوی نیتروژن نظیر پلی‌یوراتان‌ها و پلی‌آمیدها استفاده می‌شوند. بیشتر مواد دیر اشتعال حاوی نیتروژن، ملامین و مشتقات آنها هستند. مواد دیر اشتعال هالوژنه بیشتر بر مبنای کلر و برم هستند. مواد دیر اشتعال حاوی برم نسبت به مواد دیر اشتعال کلردار فراوانی زیادی دارند. علت آن این است که مواد دیر اشتعال حاوی برم بازده بالایی دارند و همچنین در دماهای بالاتر، محصولات حاصل از تجزیه ترکیبات حاوی برم، نسبت به مشتقات کلردار، به علت سنگین بودن برم، فراریت کمی دارند. مواد دیر اشتعال هالوژنه بر اساس ساختارشان به سه گروه ترکیبات هالوژنه‌ی زنجیری، ترکیبات هالوژنه‌ی آلیفاتیک حلقه‌ای، ترکیبات هالوژنه‌ی آروماتیک تقسیم می‌شوند [۵].

مواد دیر اشتعال بر اساس روش اتصال به مواد پلیمری به ۲ گروه تقسیم می‌شوند: مواد دیر اشتعال واکنش پذیر و مواد دیر اشتعال افزایشی. مواد دیر اشتعال واکنش‌پذیر نظیر مواد دیر اشتعال برم‌دار و فسفردار با مواد پلیمری پیوند شیمیایی ایجاد می‌کنند. اما مواد دیر اشتعال افزایشی مثل هیدروکسیدهای فلزی با مواد پلیمری مخلوط می‌شوند و بدین ترتیب به راحتی از طریق صاف کردن از محصولات جدا می‌شوند.

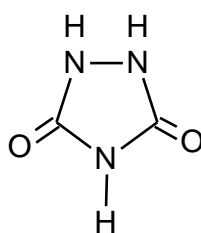
مواد دیر اشتعال، طی فرایند تولید و یا افزایش به مواد پلیمری در کارخانه‌های صنعتی، به صورت فاضلاب و یا در طول فرایند تبخیر و یا شستشو، وارد محیط شده و با اتصال به ذرات گرد و غبار به آب و خاک منتقل شده و بدین صورت باعث آلودگی محیط زیست می‌شوند. با توجه به این‌که بیشتر این ترکیبات به‌ویژه مشتقات برم‌دار خاصیت سمی دارند، اثرات مضر بر روی بافت بدن انسان، حیوانات، گیاهان و نیز زنجیره غذایی موجودات دارند [۶].

۱-۱-۵- مونومرهای هالوژنه

مونومرهای هالوژنه باعث ایجاد دیر اشتعالی ذاتی در پلیمرها می‌شوند. مونومرهای مثل وینیل کلرید در پلی(وینیل کلرید)، وینیل برمید در پلی(وینیل برمید)، کلروپرن در پلی(کلرو پرن)، استایرن‌های برم‌دار و کوپلیمرهای آنها دارای خاصیت دیر اشتعالی ذاتی هستند. نشان داده شده است که پلیمرهای حاوی برم با ساختار آلیفاتیک نسبت به پلیمرهای برم‌دار با ساختار آروماتیک خواص دیر اشتعالی بهتری ایجاد می‌کنند، اما ساختارهای آروماتیک پایداری گرمایی بهتری دارند [۷].

۱-۲- یورازول

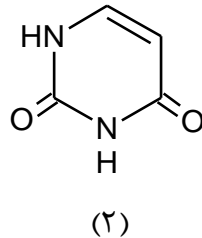
یورازول ترکیب هتروسیکل ۵ عضوی با فرمول $C_2H_3N_3O_2$ می‌باشد. نام آیوپاک این ترکیب ۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون (۱) است. این ترکیب دارای ۳ اتم نیتروژن و ۲ گروه کربونیل غیرمجاور می‌باشد، که سه پرتون نسبتاً اسیدی به سه اتم نیتروژن متصل است. یورازول دارای دو اتم نیتروژن هرمی شکل متصل به هم و یک اتم نیتروژن مسطح می‌باشد. دو اتم نیتروژن هرمی متصل به هم از یکدیگر مستقل نیستند و وارونگی آنها همزمان رخ می‌دهد [۸].



۱-۲-۱- خواص و کاربرد یورازول‌ها

یورازول یک واکنشگر شیمیایی مهم در آزمایشگاه و صنعت می‌باشد. یورازول صنعتی در تولید کیسه‌های هوای اتومبیل‌ها، به عنوان عامل متورم کننده در پلاستیک‌ها، تولید علف‌کش، تولید داروهای ضدتوموری و در تولید ترکیبات ضد قارچی استفاده شده است. این ترکیب همچنین به عنوان عامل پایدار کننده در شیر کاربرد دارد. یورازول به عنوان واکنشگر آزمایشگاهی برای تهیه‌ی هتروسیکل‌های

جدید و ترکیبات آلی فلزی استفاده می‌شود و به علت شباهت شیمیایی به یوراسیل (۲) که یک باز در ساختار RNA می‌باشد، در مطالعه‌ی اساس زندگی موجودات نقش اساسی دارد [۹].



۱-۲-۲- اکسایش یورازول‌ها

۱،۲،۴-تری‌آزولین-۳،۵-دی‌اون‌ها (۳) و (۴) به یک گروه مهم از ترکیبات هتروسیکل ۵ عضوی متعلق هستند، که از اکسایش یورازول و بیس‌یورازول‌ها (۵) بدست می‌آیند. اکسایش یورازول‌ها به تری‌آزولین‌دی‌اون‌ها به وسیله‌ی معرف‌های متنوعی می‌تواند انجام شود که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

الف) استفاده از $[\text{NO}^+ \cdot \text{Crown.H}(\text{NO}_3)_2^-]$ [۱۰].

ب) استفاده از سیلیکا سولفوریک اسید در حضور KClO_3 [۱۱].

پ) استفاده از Ph_3BiCO_3 [۱۲].

ت) استفاده از KMnO_4 در حضور Al_2O_3 [۱۳].

ث) استفاده از HIO_3 یا H_5IO_6 (فرم هیدراته HIO_3) مخلوط با NaNO_2 که تولید IO^+NO_3^- یا IO^+NO_4^- می‌کند [۱۴].

ج) استفاده از مخلوط NaNO_2 با $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ در حضور SiO_2 مرطوب [۱۵].

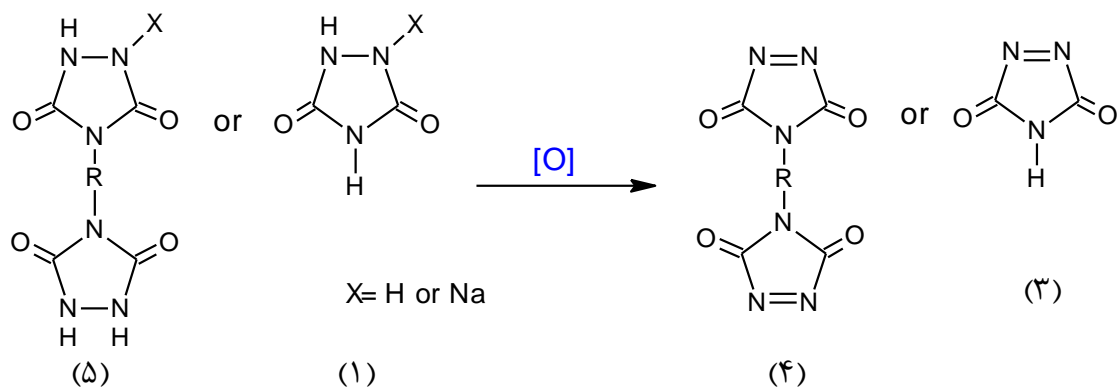
چ) استفاده از NaNO_2 در حضور سیلیکاسولفوریک اسید ($\text{Silica-OSO}_3\text{H}$) و SiO_2 مرطوب [۱۶].

خ) استفاده از $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ [۱۷].

د) استفاده از $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ در حضور AlCl_3 [۱۸].

۴،۲،۱-تری آزولین-۵،۳-دی اونها به عنوان واکنشگر در واکنش‌های آلی مختلف، مثل واکنش آلیل سیلان‌ها با تری آزولین‌دی اونها، واکنش تری آزولین‌دی اونها با آلکن‌ها، واکنش تری آزولین‌دی اونها با کربن نانولوله‌ها، اکسیداسیون الکل‌ها به آلدهیدها و کتون‌ها و جفت شدن اکسایشی تیول‌ها استفاده شده‌اند.

حساسیت و فعالیت غیرعادی این ترکیبات باعث شده که شیمی‌دان‌ها توجه خاصی به آن‌ها نشان دهند، اگرچه تهیه و خالص سازی آن‌ها دشوار است.

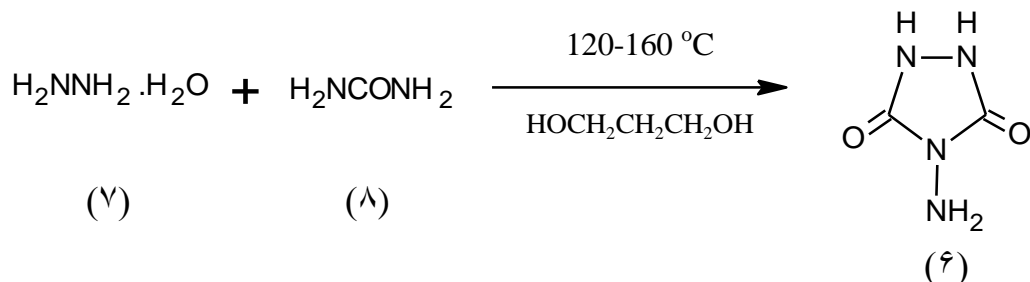


۳-۲-۱- تهیه مشتقات یورازول

مشتقات یورازول، ترکیباتی هستند که در آن‌ها یک یا دو یا هر سه هیدروژن با گروه یا گروه‌های استخلافی جایگزین شده باشد.

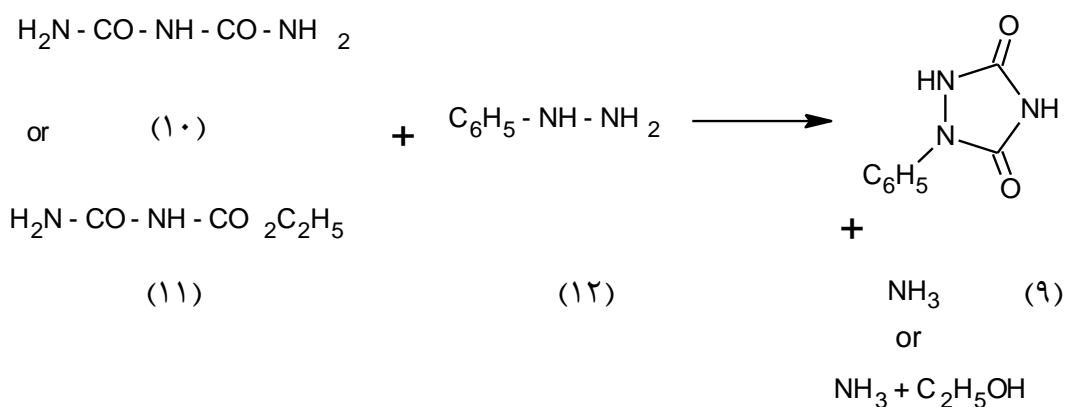
۳-۲-۱-۱- تهیه ۴-آمینو یورازول (یورازین) (۶)

برای تهیه این ترکیب هیدرازین هیدرات (۷) با اوره (۸) در یک حلال قطبی با نقطه جوش بالا مانند پروپیلن گلیکول حرارت داده می‌شود. محصول واکنش به صورت کریستال به دست می‌آید [۱۹].

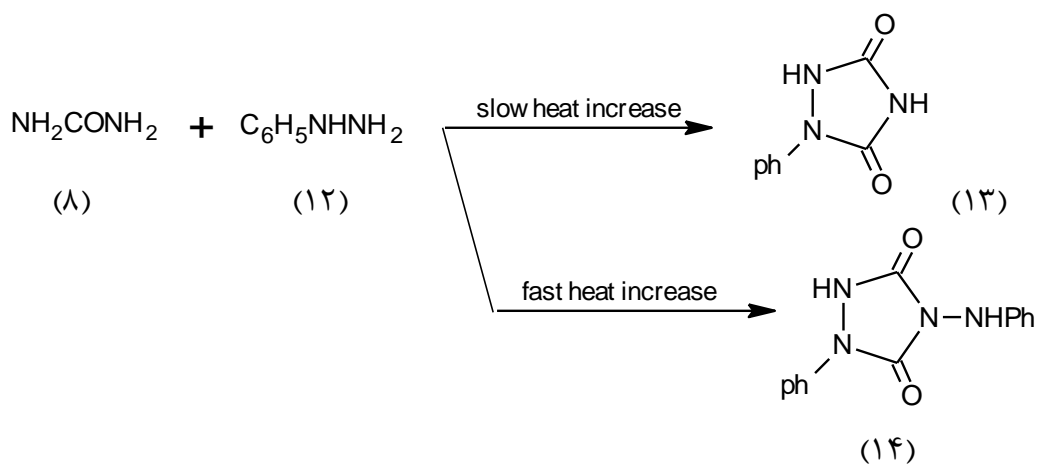


۱-۲-۳-۲-تهیه ی ۱-فنیل یورازول (۹)

بیوریت (۱۰) یا اتیل آلفونات (۱۱) با فنیل هیدرازین (۱۲) واکنش داده و ۱-فنیل یورازول (۹) حاصل می‌شود [۲۰].

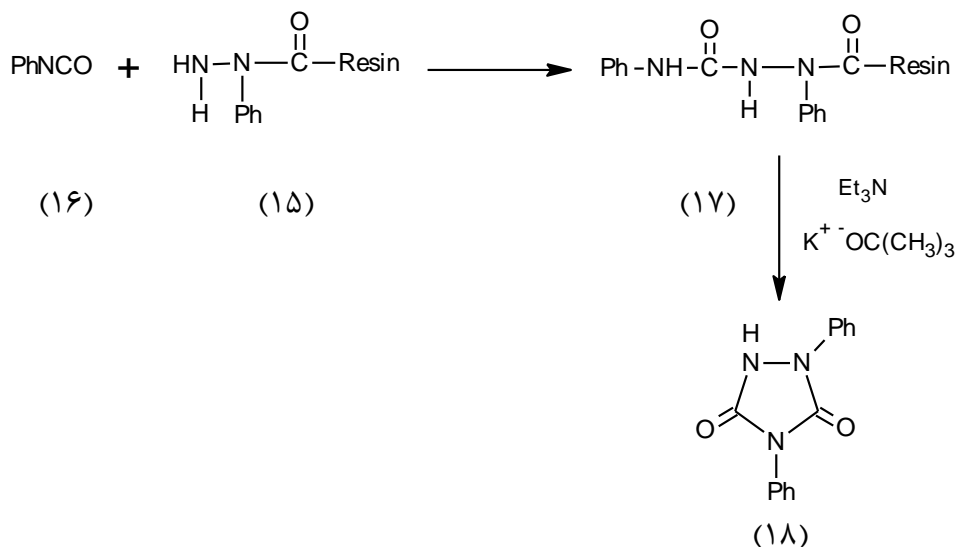


هنگامی که از اوره استفاده می‌شود محصولات پیچیده‌تری حاصل می‌گردد [۲۱].



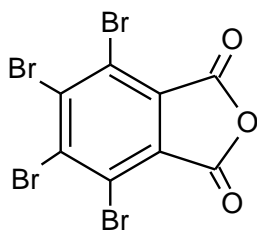
به نظر می‌رسد در واکنش میان اوره و فنیل‌هیدرازین، اگر سرعت افزایش گرما کم باشد محصول اصلی ۱-فنیل‌یورازول می‌باشد و اگر سرعت افزایش گرما زیاد باشد، ۴-آنیلین-۱-فنیل‌یورازول (۱۴) محصول اصلی خواهد بود. زمانیکه به فنیل‌یورازول و اوره با نسبت ۱:۱ گرما داده می‌شود، ۴-آنیلین-۱-فنیل‌یورازول محصول اصلی واکنش می‌باشد (که با گرما دادن کوتاه مدت یافت نمی‌شود) [۲۲].

در یک روش سنتزی دیگر، هیدرازین ۲،۱- دو استخلافی با یک رزین حامل گروه کربونیل ایمیدازول، واکنش داده، سپس کربازات حاصل (۱۵) با ایزوسیاناتها (۱۶) وارد واکنش شده، سمی کاربازاید متصل به رزین (۱۷) به دست آمده است که متعاقبا به وسیله تری اتیل آمین یا پتاسیم ترشیو بوتوکسید، واکنش بسته شدن حلقه روی آن صورت گرفته است [۲۳].



۱-۳- تترابروفتالیک انیدرید

تترابروموفتالیک انیدرید (۱۹) جامد کریستالی سفید رنگ، با فرمول مولکولی $\text{C}_8\text{Br}_4\text{O}_3$ و نقطه ذوب 280°C می باشد. نام آیوپاک این ترکیب ۷،۶،۵،۴-تترابرو-۱،۳-ایزوبنزوفوران دی اون است. تترابروموفتالیک انیدرید به خاطر تولید انبوه آن و قرار گرفتن انسان ها در معرض آن به منظور استفاده از آن به عنوان مادهی ضد آتش، توسط سازمان ملی سلامت محیطی انتخاب شده تا از نظر سمیت و سرطان زایی تست شود. این ترکیب در لیست موادی که سالیانه بیشترین مقدار تولید را دارند قرار گرفته است.



(۱۹)

۱-۳-۱- خواص و کاربرد تترابروم فتالیک انیدرید

تترابروم فتالیک انیدرید در حالت مایع قابل احتراق است. این ماده در معرض آب و هوای مرطوب ممکن است تجزیه شده و بخارات سمی منوکسید کربن، دی‌اکسید کربن و هیدروژن برمید تولید کند. تجزیه گرمایی این ترکیب باعث می‌شود که به میزان زیادی به مواد معدنی تبدیل شود (۹۳ درصد برم آلی بازیافت می‌شود). این ترکیب به مقدار اندکی در آب و در بنزن و دی‌متیل‌سولفوکسید به خوبی حل می‌شود. این ماده زمانیکه در سطح سیلیکاژل به کار برده می‌شود و یا در معرض نور فرابنفش قرار می‌گیرد، خیلی سریع (با نیمه عمر کمتر از ۵ دقیقه) به دی‌کربوکسیلیک اسید هیدرولیز می‌گردد.

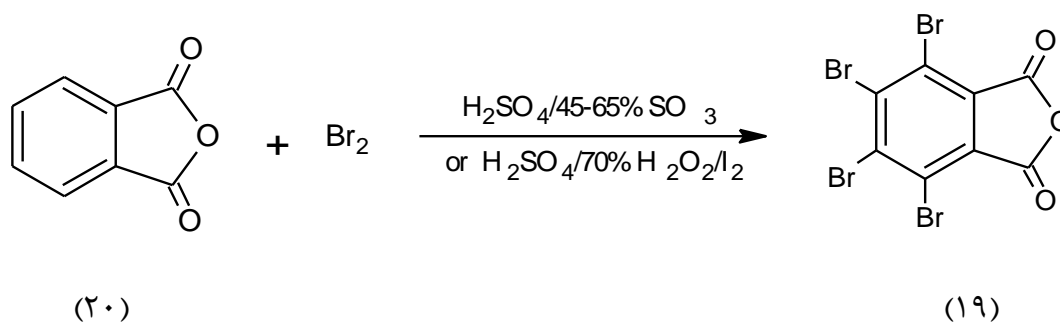
تترابروم فتالیک انیدرید به خاطر این که پیوندهای کربن آروماتیک-برم در آن نسبتاً بی‌اثر هستند، انتظار نمی‌رود که به عنوان عامل آلکیله کننده‌ی زیستی عمل کند. اگرچه مشخص شده است که در حلال دی‌متیل فرم آمید، می‌تواند گروه‌های آمینو پروتئین‌ها را آسیله کند. همچنین پیشنهاد شده است که می‌تواند گروه آمینو و سایر گروه‌های عاملی در DNA را آسیله کند.

تترابروم فتالیک انیدرید تا حدودی در خاک پایدار است و مشخص شده است که در مقادیر زیاد تأثیر مثبتی بر روی جمعیت باکتری خاک دارد، در حالی که بر روی جمعیت قارچ خاک حتی در مقادیر بالا تأثیری ندارد. فعالیت زیستی این ترکیب در محیط آبی کم می‌باشد.

تترابروم فتالیک انیدرید به عنوان واکنشگر ضد اشتعال به رزین‌های غیر اشباع افزوده می‌شود. همچنین به عنوان ماده شروع کننده برای تولید سایر مواد ضد اشتعال، نظیر پلی‌یوراتان‌های حاوی برم و دی‌آلیل تترا بروم فتالات استفاده می‌شود. همچنین برای تولید سولفو برم فتالئین (ترکیبی که به عنوان داروی کنترل کننده اسید معده استفاده می‌شود) به کار می‌رود.

۱-۳-۲- تهیه تترابروم فتالیک انیدرید

تترابروم فتالیک انیدرید به وسیلهی برم دار کردن فتالیک انیدرید (۲۰) در اولئوم ۶۰ درصد (اسید سولفوریک حاوی ۴۵-۶۵ درصد سولفور تری اکسید) با بهره ۹۵٪ تهیه می شود. چون معرف هالوژنه کننده، برم می باشد مقدار اولئوم اضافی لازم است، تا هیدروژن برمید را به برم اکسید کند. همچنین تترابروم فتالیک انیدرید از واکنش فتالیک انیدرید و برم در مخلوط اسید سولفوریک غلیظ و ۷۰٪ هیدروژن پراکسید در حضور ید، یا در کلروسولفونیک اسید حاوی سولفور تهیه می شود [۲۴].



فصل دوم

بحث و نتیجه گیری

۲-۱- تهیهی ۴-نیتروبنزوئیل کلرید (۲۱)

۴-نیتروبنزوئیک اسید (۲۲) با تیونیل کلرید در حلال اتیل استات به مدت ۲ ساعت رفلاکس شد. از آنجا که ۴-نیتروبنزوئیک اسید در مخلوط واکنش، نامحلول است، شفاف شدن مخلوط، نشان دهندهی پایان واکنش می‌باشد. پس از اتمام رفلاکس، تیونیل کلرید اضافی و اتیل استات به وسیلهی تقطیر در فشار کاهش یافته، خارج شده، ۴-نیتروبنزوئیل کلرید به دست آمد. (طرح ۱-۲)

مقایسهی نقطه‌ی ذوب و طیف سنجی IR این ترکیب با اطلاعات گزارش شدهی قبلی ساختار ترکیب را تایید می‌کند [۲۵].

۲-۲- تهیهی ۴-نیتروبنزوئیل آزید (۲۳)

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

مقایسهی نقطه‌ی ذوب و طیف سنجی IR این ترکیب با اطلاعات گزارش شدهی قبلی ساختار ترکیب را تایید می‌کند [۲۵].

۲-۳- تهیهی ۱- اتوکسی کربونیل-۴- (۴- نیتروفنیل) سمی کاربازاید (۲۴)

۴-نیتروبنزوئیل آزید در تولوئن خشک به مدت ۱۱ ساعت تحت گاز ازت رفلاکس شد. در اثر حرارت، یک مولکول ازت از ترکیب خارج شده و حدواسط نیترو بنزوئیل تشکیل می‌شود. نیترو بنزوئیل حاصل در اثر نوآرایی کورتیس به ایزوسیانات مربوطه تبدیل می‌شود. پس از پایان زمان رفلاکس، در حالی که سیستم هنوز بسته است مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد، سپس سریعاً به وسیلهی صافی بوختر جداسازی شد. محلول زیر صافی تا دمای ۵ درجه سانتی‌گراد سرد شد و محلول اتیل کربازات در تولوئن خشک قطره

قطره به آن اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت نیم ساعت در این دما و سپس به مدت یک ساعت دیگرم در دمای محیط به هم زده شد. سرانجام مخلوط واکنش به مدت سه ساعت رفلاکس گردید. رسوب حاصل پس از سرد شدن به وسیله صافی بوختر جداسازی شد.

مقایسه‌ی نقطه‌ی ذوب و طیف سنجی IR این ترکیب با اطلاعات گزارش شده‌ی قبلی ساختار ترکیب را تایید می‌کند [۲۵].

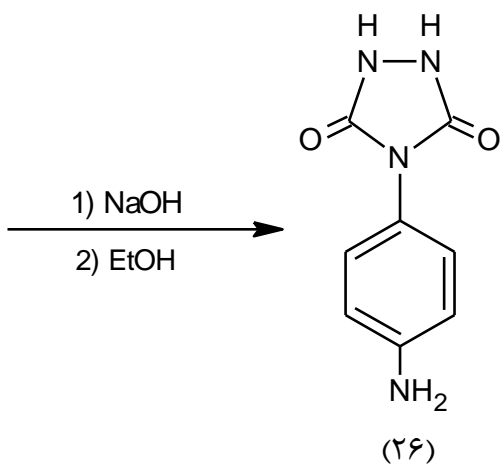
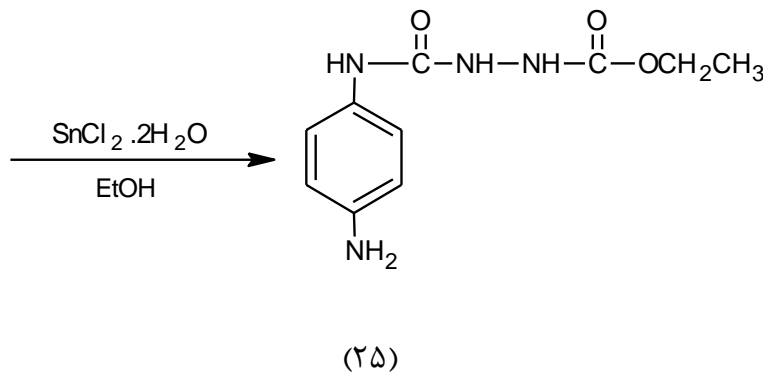
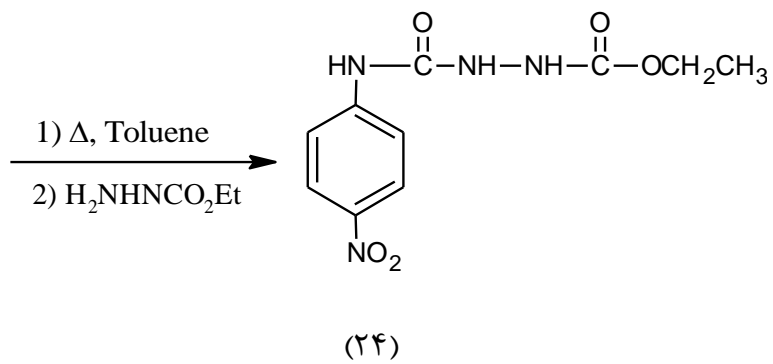
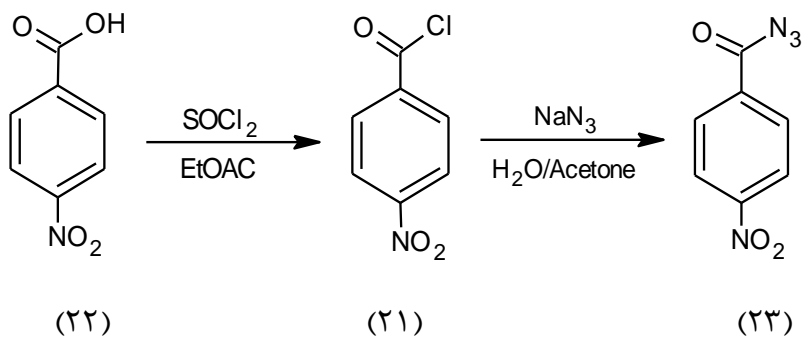
۴-۲- تهیه‌ی ۱- اتوکسی کربونیل-۴- (۴-آمینوفنیل) سمی کاربازاید (۲۵)

گروه نیترو ترکیب ۱- اتوکسی کربونیل-۴- (۴-نیتروفنیل) سمی کاربازاید به وسیله‌ی کلرید قلع دو آبه در حلال اتانول کاهش یافت. از آنجا که محصول واکنش در اتیل استات کم محلول بوده، همچنین آب گریز می‌باشد، در موقع استخراج مخلوط واکنش با اتیل استات، محصول واکنش به صورت یک لایه رسوب در پایین فاز آلی قرار گرفت که پس از جداسازی دو فاز از همدیگر، فاز آلی به وسیله‌ی صافی بوختر صاف شده، محصول به راحتی به دست آمد. محلول زیر صافی دوباره جهت استخراج استفاده شد.

مقایسه‌ی نقطه‌ی ذوب و طیف سنجی IR این ترکیب با اطلاعات گزارش شده‌ی قبلی ساختار ترکیب را تایید می‌کند [۲۵].

۴-۵- تهیه‌ی ۴- (۴-آمینوفنیل) یورازول (۲۶)

۱- اتوکسی کربونیل-۴- (۴-آمینوفنیل) سمی کاربازاید با سدیم اتوکسید در حلال اتانول به مدت ۴/۵ ساعت تحت گاز ازت رفلاکس شد. در ابتدای واکنش، رنگ نارنجی مشاهده شد که در اثر پیشرفت واکنش، این رنگ کم کم از بین رفته، رسوب سفید تشکیل شد. این رسوب سفید، نمک سدیم ۴- (۴-آمینوفنیل) یورازول می‌باشد که سرانجام به وسیله اسید کلریدریک، خنثی شد و یورازول مربوطه آزاد شد. از آنجا که این ترکیب دارای یک انتهای اسیدی و یک انتهای قلیایی می‌باشد، تنظیم pH محیط از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده، در راندمان واکنش تأثیر زیادی دارد. مقایسه‌ی نقطه‌ی ذوب و طیف سنجی IR این ترکیب با اطلاعات گزارش شده‌ی قبلی ساختار ترکیب را تایید می‌کند [۲۵].

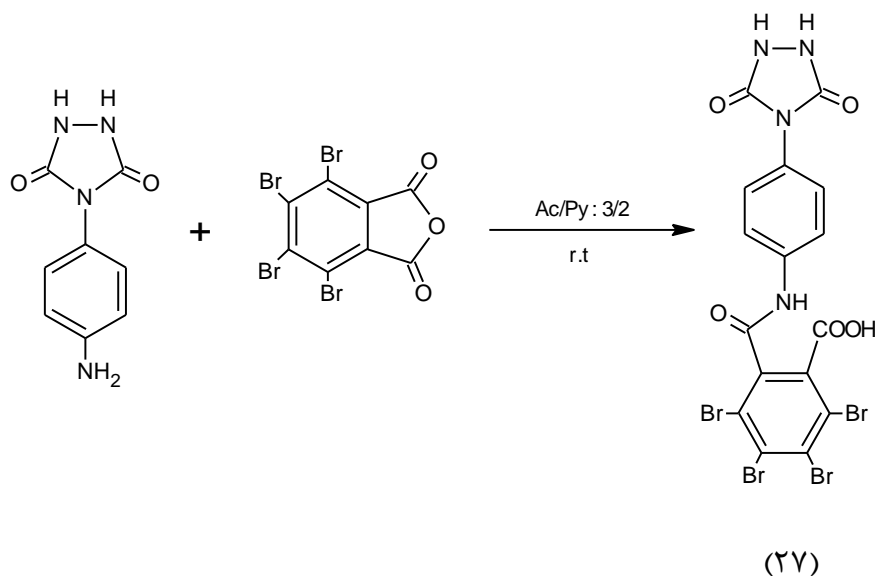


طرح ۱-۲

۲-۶- تهیهی ۴-۴-(۲',۳',۴',۵'-تترابروموبنزامیدو) فنیل] یورازول-۶'-

کربوکسیلیک اسید (۲۷)

۴-۴-آمینو فنیل) یورازول با تترابروموفتالیک انیدرید، در مخلوط پیریدین و استیک اسید در دمای محیط واکنش داد و رسوب سفید رنگ آمیک اسید را ایجاد کرد. (طرح ۲-۲).



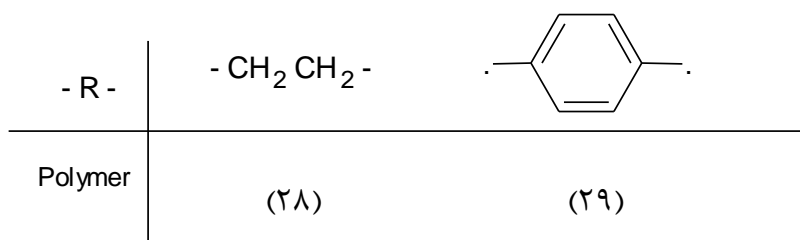
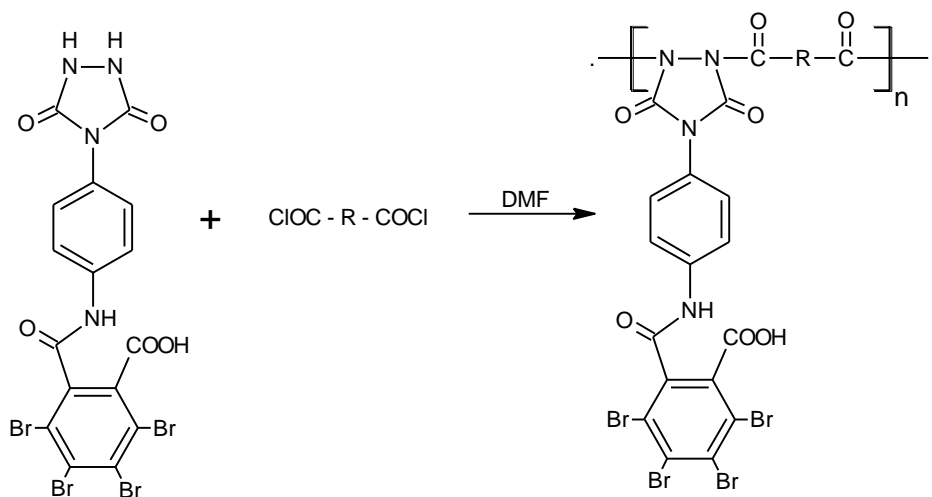
طرح ۲-۲

۲-۷- واکنش ۴-۴-(۲',۳',۴',۵'-تترابروموبنزامیدو) فنیل] یورازول-۶'-

کربوکسیلیک اسید (۲۷) با سوکسینیل دی کلرید و ترفتالوئیل دی کلرید و تهیهی

پلیمرهای (۲۸) و (۲۹)

ترکیب (۲۷) با سوکسینیل دی کلرید و ترفتالوئیل دی کلرید در مقادیر مولی یکسان واکنش داده شد. واکنش ابتدا در دمای محیط صورت گرفت. سپس دما تا ۶۰ درجهی سانتی گراد افزایش داده شد. پس از افزایش گرانیوی مخلوط واکنش، دما به ۸۰ درجهی سانتی گراد افزایش و به مدت ۲۴ ساعت در این دما به هم زده شد. محلول ژلهای در متانول رسوب داده شده صاف گردید (طرح ۳-۲)



طرح ۲-۳

ترکیب (۲۷) :

طیف مادون قرمز این ترکیب یک نوار جذبی پهن در $3300 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد که مربوط به ارتعاش کششی O-H اسیدی است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی N-H آمیدی در 3620 cm^{-1} و نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی N-H یورازول در 3420 cm^{-1} مشاهده می‌شود. نوار جذبی در 1765 cm^{-1} و نوار جذبی پهن در 1700 cm^{-1} نوارهای جذبی مشخصه ترکیبات یورازولی می‌باشند. نوار جذبی موجود در 1680 cm^{-1} ، نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی C=O اسیدی است. نوار جذبی در 1630 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=O آمیدی است. نوارهای

جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C در 1610 و 1515 cm^{-1} ظاهر شده است. نوار جذبی در 1550 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی N-H آمیدی است (طیف شماره ۱).

ترکیب (۲۸):

طیف مادون قرمز این ترکیب یک نوار جذبی پهن در $3400 - 2600\text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد که مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H اسیدی، ارتعاش کششی N-H آمیدی، ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک و ارتعاشات کششی نامتقارن گروه‌های متیلن زنجیر پلیمر است. نوارهای جذبی در 1766 و 1715 cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربونیل حلقه‌ی یورازول است که نوار جذبی پهن در 1715 cm^{-1} نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی گروه کربونیل بخش آمیدی و اسیدی را نیز پوشش داده است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلیمر در 1648 cm^{-1} ظاهر شده است. نوارهای جذبی در 1513 و 1603 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O اسیدی در 1120 cm^{-1} ظاهر شده است (طیف شماره ۲).

در طیف H-NMR این ترکیب، پیک مربوط به گروه اسیدی در $13/20\text{ ppm}$ به صورت یکتایی مشاهده می‌شود. یک قله‌ی یکتایی در $10/54\text{ ppm}$ برای پروتون NH آمیدی مشاهده می‌شود. یک قله‌ی دوتایی در $7/61\text{ ppm}$ برای پروتون‌های آروماتیک موقعیت ارتو نسبت به گروه آمیدی و یک قله‌ی دوتایی در $7/54\text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های آروماتیک موقعیت ارتو نسبت به حلقه‌ی یورازول مشاهده می‌شود. قله‌ی سه تایی ظاهر شده در $2/92\text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های گروه متیلن متصل به گروه کربونیل می‌باشد (طیف شماره ۳).

آنالیز حرارتی این پلیمر، ۵٪ کاهش وزن را در دمای 296°C و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای 327°C نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۳۴٪ از جرم پلیمر را در دمای 600°C نشان می‌دهد. گرانشی این پلیمر $0/26\text{ dl g}^{-1}$ است که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود 26000 می‌باشد (طیف شماره ۴).

ترکیب (۲۹):

طیف مادون قرمز این ترکیب یک نوار جذبی پهن در $3500 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد که مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H اسیدی، ارتعاش کششی N-H آمیدی و ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک است. نوارهای جذبی در 1763 و 1705 cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربونیل حلقه‌ی یورازول است که نوار جذبی پهن در 1705 cm^{-1} نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل بخش آمیدی و اسیدی را نیز پوشش داده است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلیمر در 1650 cm^{-1} ظاهر شده است. نوارهای جذبی در 1510 و 1620 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O اسیدی در 1123 cm^{-1} ظاهر شده است (طیف شماره ۵).

در طیف H-NMR این ترکیب، پیک مربوط به گروه اسیدی در $13/22 \text{ ppm}$ به صورت یکتایی مشاهده می‌شود. یک قله‌ی یکتایی در $10/54 \text{ ppm}$ برای پرتون NH آمیدی مشاهده می‌شود. قله‌ی یکتایی ظاهر شده در $7/99 \text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های آروماتیک زنجیر پلیمر می‌باشد. یک قله‌ی دوتایی در $7/61 \text{ ppm}$ برای پرتون‌های آروماتیک موقعیت ارتو نسبت به گروه آمیدی و یک قله‌ی دوتایی در $7/50 \text{ ppm}$ مربوط به پرتون‌های آروماتیک موقعیت ارتو نسبت به حلقه‌ی یورازول مشاهده می‌شود (طیف شماره ۶).

آنالیز حرارتی این پلیمر، ۵٪ کاهش وزن را در دمای 220°C و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای 260°C نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۲۲٪ از جرم پلیمر را در دمای 600°C نشان می‌دهد. گرانیروی این پلیمر $0/37 \text{ dl g}^{-1}$ است که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود 37000 می‌باشد (طیف شماره ۷).

جدول حلالیت پلی‌مر				
گرم		سرد		نوع
پلیمر ۲۹	پلیمر ۲۸	پلیمر ۲۹	پلیمر ۲۸	حلال
-	-	-	-	آب
-	-	-	-	اتانول
-	-	-	-	متانول
+	+	+	+	DMAc
+	+	+	+	DMSO
+	+	+	+	DMF

(جدول ۲-۱)

۲-۸- نتیجه گیری:

ترکیب ۴- [۲'-۳'-۴'-۵' -تترابرموبنزامیدو] فنیل [یورازول-۶'-کربوکسیلیک اسید با سوکسینیل دی کلرید و ترفتالوئیل دی کلرید در حلال N,N-دی‌متیل فرمامید پلیمر شد تا پلی آمید-های جدید به دست آید.

تهیه‌ی این پلیمرها تا کنون گزارش نشده است و این پلیمرها برای اولین بار سنتز گردیده است. ساختار پلیمرهای سنتز شده، به وسیله‌ی طیف سنجی IR، ¹H-NMR، گرانیوی درونی و آنالیز حرارتی تایید گردید. پلیمرهای حاصل در حلال‌های N,N-دی‌متیل فرمامید، N,N-دی‌متیل استامید و دی‌متیل سولفوآکسید محلول و در حلال‌های آب، متانول و اتانول نامحلول می‌باشند.

۲-۹- آینده نگری:

با استفاده از واکنش ۴- [۴- (۲'، ۳'، ۴'، ۵' -تترابرموبنزامیدو) فنیل] یورازول-۶'-کربوکسیلیک اسید با پلیمرهای حاوی پیوندهای دوگانه مثل پلی بوتادی‌ان‌ها می‌توان پلیمرهای جدید با خاصیت دیر اشتعالی بهتر سنتز کرد. به دلیل خاصیت دیر اشتعالی ترکیبات یورازول و وجود اتم‌های برم در ساختار پلیمرهای سنتز شده، پیش بینی می‌شود بتوان از این ترکیبات به عنوان پلیمرهای دیر اشتعال در صنایع پلیمری استفاده کرد.

فصل سوم

بخش تجربی

۳-۱- دستگاه ها

طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ی هیدروژن ($^1\text{H-NMR}$) با میدان ۵۰۰ MHz توسط بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه صنعتی شریف انجام گرفت. چندگانگی رزونانس مغناطیسی، به صورت یکتایی (s)، دوتایی (d)، سه‌تایی (t)، چندتایی (m)، و پهن (br)، مشخص شده است. از تترامتیل-سیلان (TMS) نیز، به عنوان استاندارد داخلی استفاده گردید.

طیف‌های مادون قرمز (IR) به وسیله‌ی دستگاه Shimadzu 470 IR Spectrometer ثبت گردیده است. طیف مواد جامد به صورت قرص‌های KBr گرفته شده است. 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 شده است.

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

آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) پلی‌مرها، توسط بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه تهران انجام شده است.

نقطه ذوب مواد به وسیله‌ی دستگاه Bamstead اندازه‌گیری شده است.

۳-۲- مواد اولیه

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

۳-۳- تهیهی ۴-نیترو بنزوئیل کلرید (۲۱)

در یک بالن ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، ژاکت حرارتی و مبرد آب سرد مقدار ۵/۰۰ گرم (۰/۰۲۹۹ مول) ۴-نیتروبنزوئیک اسید (۲۲)، ۵ میلی لیتر (۰/۰۶۸۵ مول) تیونیل کلراید 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 کلراید به وسیلهی تقطیر تحت فشار کاهش یافته خارج شده و محصول خشک گردید. مقدار محصول ۵/۵۵ گرم (۰/۱۰۰) بود. نقطه ذوب -72°C .

۳-۴- تهیهی ۴-نیترو بنزوئیل آزید (۲۳)

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری محلولی از ۵/۵۵ گرم (۰/۰۳ مول) ۴-نیترو بنزوئیل کلرید (۲۱) در ۱۰ میلی لیتر استون ریخته شد. محلول در حالی که به وسیلهی یک همزن مغناطیسی به طور شدید به هم می خورد، به وسیلهی یک حمام یخ تا دمای ۵ درجه سانتی گراد سرد گردید. سپس محلولی از ۱/۹۸ گرم (۰/۰۳۰۶ 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 وسیلهی صافی بوخنر صاف شده، در هوا خشک گردید. مقدار ۴/۵۵ گرم (۰/۸۰) پودر سفید رنگ به دست آمد. نقطه ذوب $73-75^{\circ}\text{C}$.

۳-۵- تهیهی ۱-اتوکسی کربونیل-۴-نیترو فنیل (سمی کاربازاید) (۲۴)

در یک بالن ته گرد ۲۵۰ میلی لیتری ۴ گرم (۰/۰۲۱ مول) ۴-نیترو بنزوئیل آزید (۲۳) و ۷۵ میلی لیتر تولوئن خشک اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۹ ساعت تحت گاز ازت رفلکس شد. سپس مخلوط واکنش سرد گردیده، سریعاً به وسیلهی صافی بوخنر صاف شد. محلول زیر صافی به یک بالن ته گرد مجهز به همزن مغناطیسی و حمام یخ انتقال داده شد. محلول تا دمای ۵ درجه سانتی گراد

سرد شده و محلولی از ۲/۷ گرم (۰/۰۲۱ 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 بهم زده شد. سرانجام مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت رفلاکس شد، سپس سرد شده و به وسیله‌ی صافی بوختر صاف گردید. پس از خشک شدن، ۴/۳ گرم (۰/۸۵٪) پودر سفید به دست آمد. نقطه ذوب °C ۲۱۹-۲۲۰.

۳-۶- تهیه‌ی ۱-اتوکسی کربونیل-۴- (۴-آمینوفنیل) سمی کاربازاید (۲۵)

در یک بالون ته گرد ۲۵۰ میلی لیتری مقدار ۳ گرم (۰/۱۱۱ مول) ۱- اتوکسی کربونیل-۴- (۴-نیتروفنیل) سمی کاربازاید (۲۴) و ۹/۲۲ گرم (۰/۰۴۲ مول) کلرید قلع دوآبه و ۱۵ میلی لیتر اتانول مطلق اضافه شد. مخلوط واکنش تحت گاز ازت به مدت ۴/۵ ساعت رفلاکس شد تا مخلوط واکنش، کاملاً شفاف گردد. سپس مخلوط واکنش، داخل یک بشر ۵۰۰ میلی لیتری حاوی ۲۰ میلی لیتر یخ خرد شده ریخته شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۱۰ دقیقه به هم زده شد. سپس pH مخلوط به وسیله‌ی محلول ۳۰٪ سدیم هیدروکسید به ۱۰ رسانده شد. مخلوط واکنش به مدت یک ساعت به هم زده شد. سپس مخلوط واکنش به وسیله‌ی ۳۰ میلی لیتر اتیل استات استخراج شده، رسوب سفید رنگ به وسیله‌ی صافی بوختر صاف گردید. در مجموع ۱/۵ گرم (۵۰٪) پودر سفید به دست آمد. °C ۳۴۰ > نقطه ذوب.

۳-۷- تهیه‌ی ۴- (۴-آمینوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۲۶)

در یک بالون ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری، ۰/۲۲ گرم (۰/۰۱ مول) سدیم فلزی در ۱۴ میلی لیتر اتانول مطلق حل شد. گاز ازت از درون محلول عبور داده شد. ۲ گرم (۰/۰۸۴ مول) ۱-اتوکسی کربونیل-۴- (۴-آمینوفنیل) سمی کاربازاید (۲۵) به محلول اضافه گردید. محلول واکنش به مدت ۴/۵ ساعت تحت گاز ازت رفلاکس شده، سپس به وسیله‌ی حمام یخ سرد گردید. محلول، به وسیله‌ی اسید کلریدریک

۳۰٪ خنثی شده، ۱/۳۸ گرم (۸۶٪) رسوب سفید به دست آمد. نوبلور کردن از آب داغ، بلورهای سوزنی شکل داد. نقطه ذوب $273^{\circ}\text{C} - 270$.

۳-۸- تهیهی ۴-[۴-۲',۳',۴'-تترابرمو بنزآمیدو] فنیل یورازول-۶'-

کربوکسیلیک اسید (۲۷)

مقدار ۰/۲ گرم ($1/04 \times 10^{-3}$ مول) ۴-[۴-آمینوفنیل] یورازول، داخل یک بالون ته گرد ۲۵ میلی لیتری ریخته شده، به آن مخلوطی از استیک اسید و پیریدین به نسبت سه به دو اضافه گردید. سپس ۰/۴۸۰ گرم ($1/04 \times 10^{-3}$ مول) تترابرمو فتالیک انیدرید به محتویات بالون اضافه شد. محتویات بالون، به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد تا آمیک اسید مربوطه به صورت رسوب سفید رنگ به دست آمد.

مشخصات طیفی:

IR (KBr) : 3620 (m), 3420 (m), $3300-2400$ (s, br), 3105 (s, sh), 3080 (m), 1765 (m), 1700 (s), 1680 (s), 1630 (s), 1610 (s), 1585 (s), 1515 (s), 1440 (m), 1415 (m), 1380 (m), 1315 (s), 1260 (m), 1220 (m), 1120 (w), 1085 (w), 1000 (w), 940 (w), 920 (w), 880 (w), 840 (w), 800 (w), 760 (m), 680 (m), 640 (w), 600 (w), 560 (w), cm^{-1} .

۳-۹- واکنش ۴-[۴-۲',۳',۴'-تترابرمو بنزآمیدو] فنیل یورازول-۶'-

کربوکسیلیک اسید با سوکسینیل دی کلرید، تهیهی پلیمر (۲۸)

مقدار ۰/۰۲۸ گرم ($1/80 \times 10^{-4}$ مول) سوکسینیل دی کلرید داخل بالون ۱۰ میلی لیتری ریخته شده، به آن مقدار ۰/۱۱ گرم ($1/73 \times 10^{-4}$ مول) از ترکیب (۲۷) و نیم 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 محتوبات بالون اضافه شده، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانش، دما به ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد 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 ۰/۰۹ گرم (۷۵٪) پودر زرد کم‌رنگ به دست آمد. نقطه ذوب $320-337^{\circ}\text{C}$. گرانشی 0.26dlg^{-1} : (DMF, 25°C).

مشخصات طیفی:

IR (KBr): 3617 (w,br), 3445 (w), 2928 (w), 1766 (w), 1715 (s,br), 1648 (w), 1513 (s), 1420 (w), 1379 (s), 1328 (m), 1270 (m), 1171 (m), 1120 (m), 1011 (w), 905 (w), 832 (m), 771 (m), 745 (m), 665 (s), 521 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ $2/92$ (m, 4H, CH_2), $7/51$ (d, 2H, ph), $7/62$ (d, 2H, Ph), $10/54$ (s, 1H, NH), $13/20$ (s, 1H, OH).

۳-۱۰- واکنش ۴- [۴- (۲',۳',۴',۵'-تترابرمو بنزآمیدو) فنیل] یورازول-۶-

کربوکسیلیک اسید با ترفتالوئیل دی کلرید، تهیه‌ی پلیمر (۲۹)

مقدار ۰/۰۳۲ گرم ($10^{-4} \times 1/57$ مول) ترفتالوئیل دی کلرید داخل بالون ۱۰ میلی لیتری ریخته شده، به آن مقدار ۰/۱ گرم ($10^{-4} \times 1/57$ مول) از ترکیب (۲۷) و نیم 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 محتوبات بالون اضافه شده، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانش، دما به ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد 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 ۰/۰۹ گرم (۷۵٪) پودر زرد کم‌رنگ به دست آمد. نقطه ذوب $335-345^{\circ}\text{C}$. گرانشی 0.37dlg^{-1} : (DMF, 25°C).

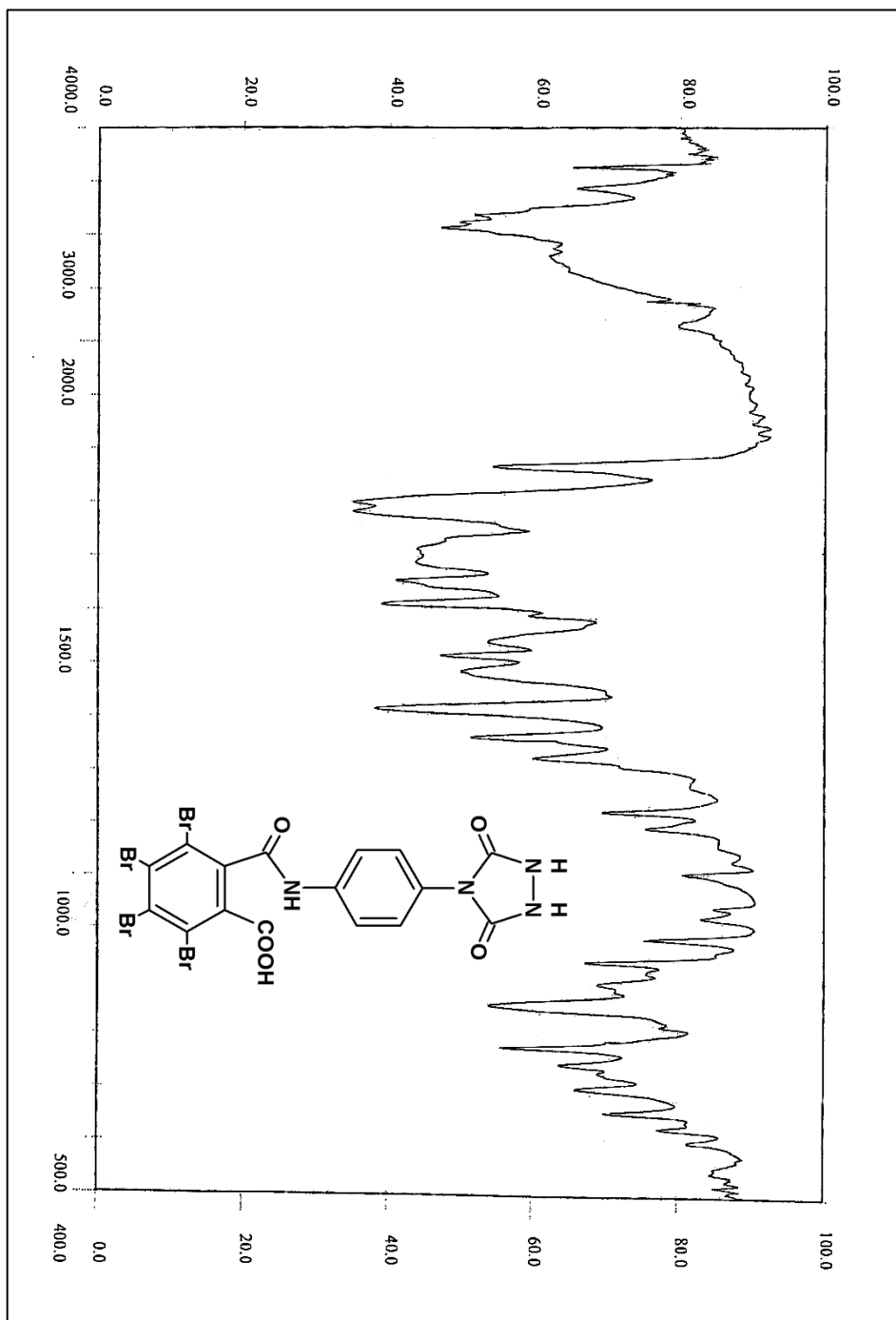
مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۶۱۰ (w), ۳۴۹۰ (w), ۳۱۰۰ (w), ۱۷۶۳ (w), ۱۷۰۵ (s), ۱۶۲۰ (w), ۱۵۱۰ (s), ۱۴۲۴ (w), ۱۳۸۲ (s), ۱۳۳۴ (m), ۱۲۸۶ (m), ۱۱۷۱ (m), ۱۱۲۳ (m), ۱۰۱۴ (w), ۸۳۴ (w), ۷۴۴ (w), ۷۳۶ (w), ۶۶۵ (m), ۵۲۱ (w) cm^{-1} .

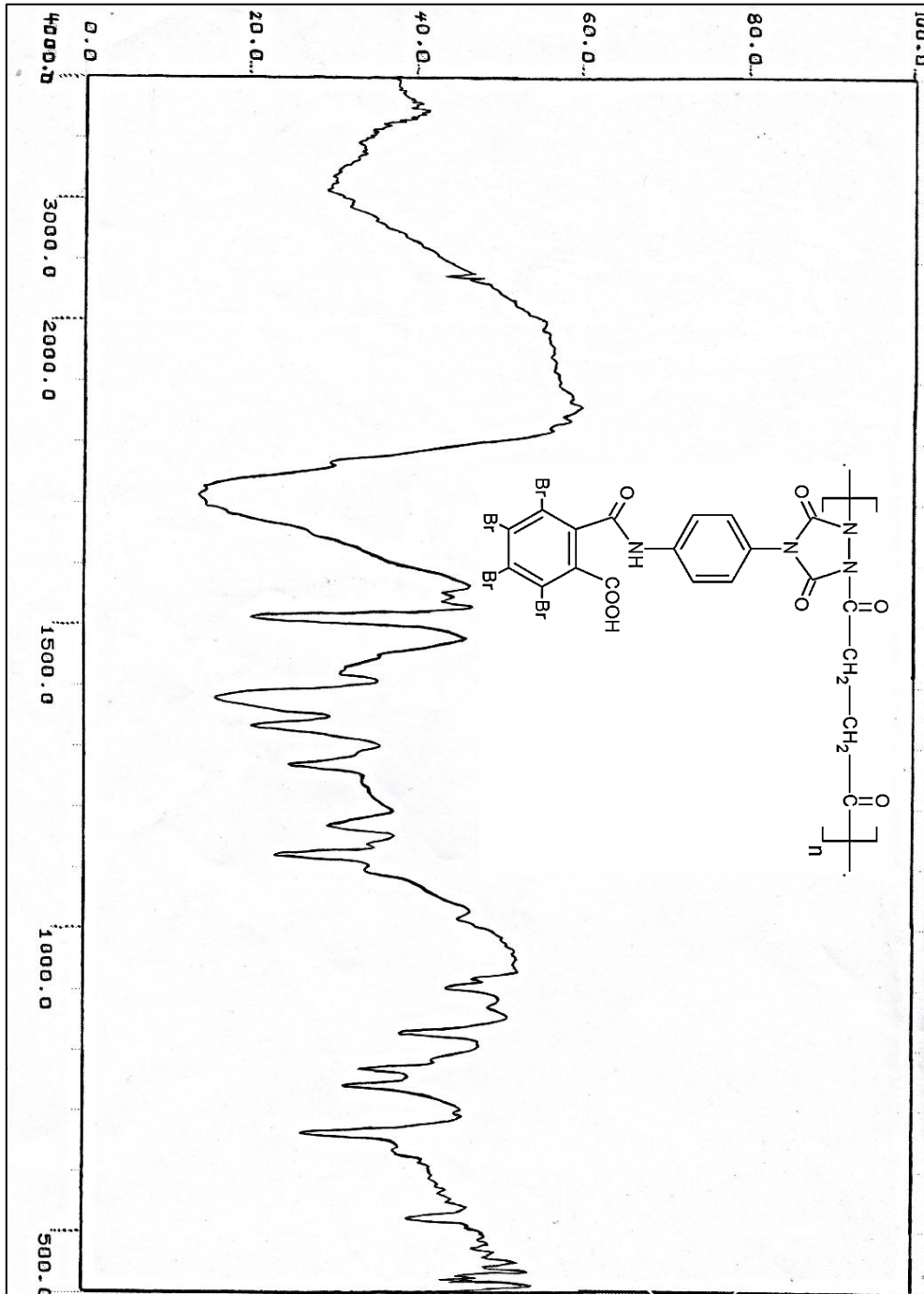
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS) : δ ۷/۵۰ (d, ۲H, ph), ۷/۶۱ (d, ۲H, ph), ۷/۹۹ (s, ۴H, Ph), ۱۰/۵۴ (s, ۱H, NH), ۱۳/۲۲ (s, ۱H, OH).

ضمیمہ

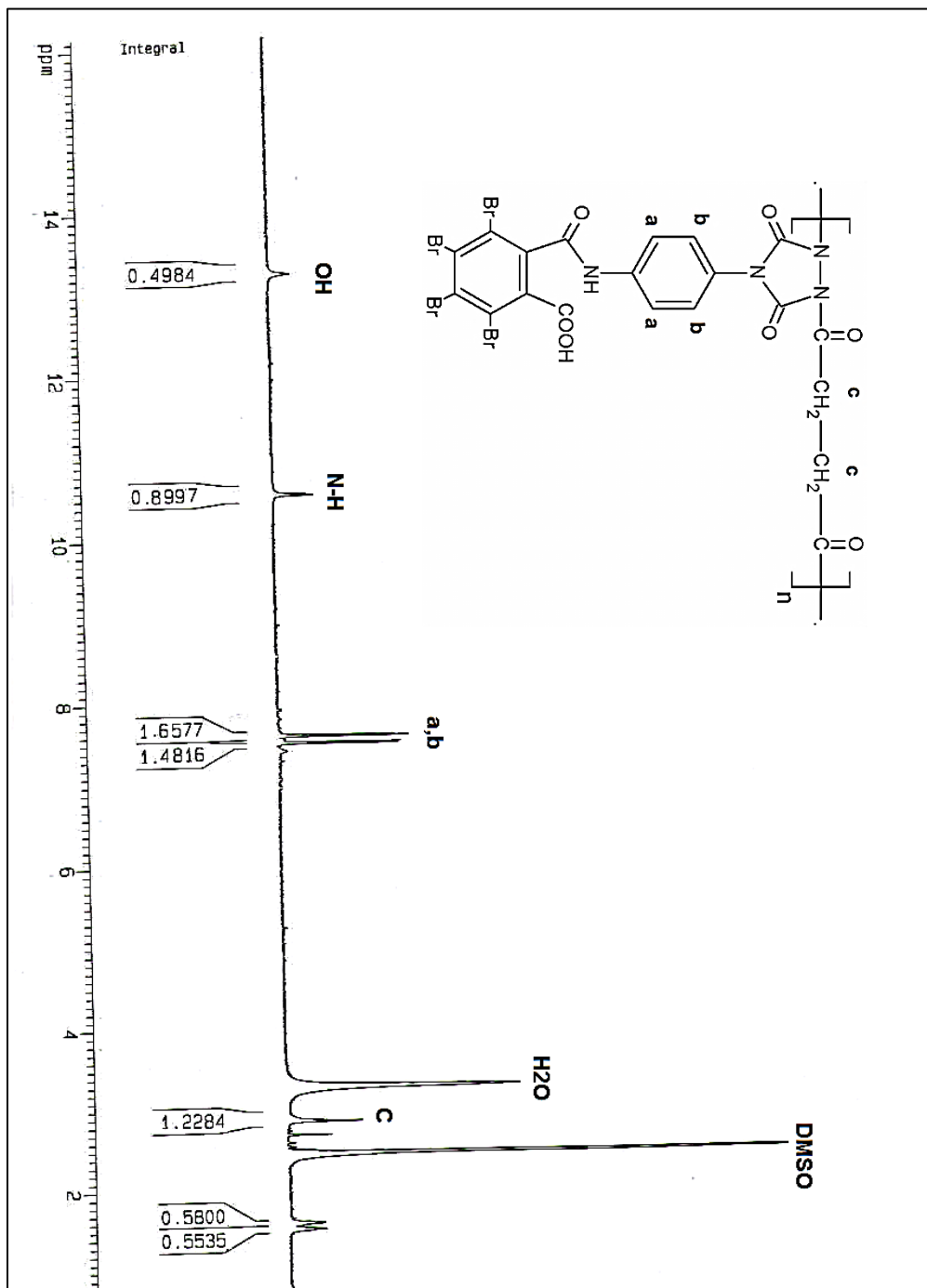
(طيف شماره ۱)



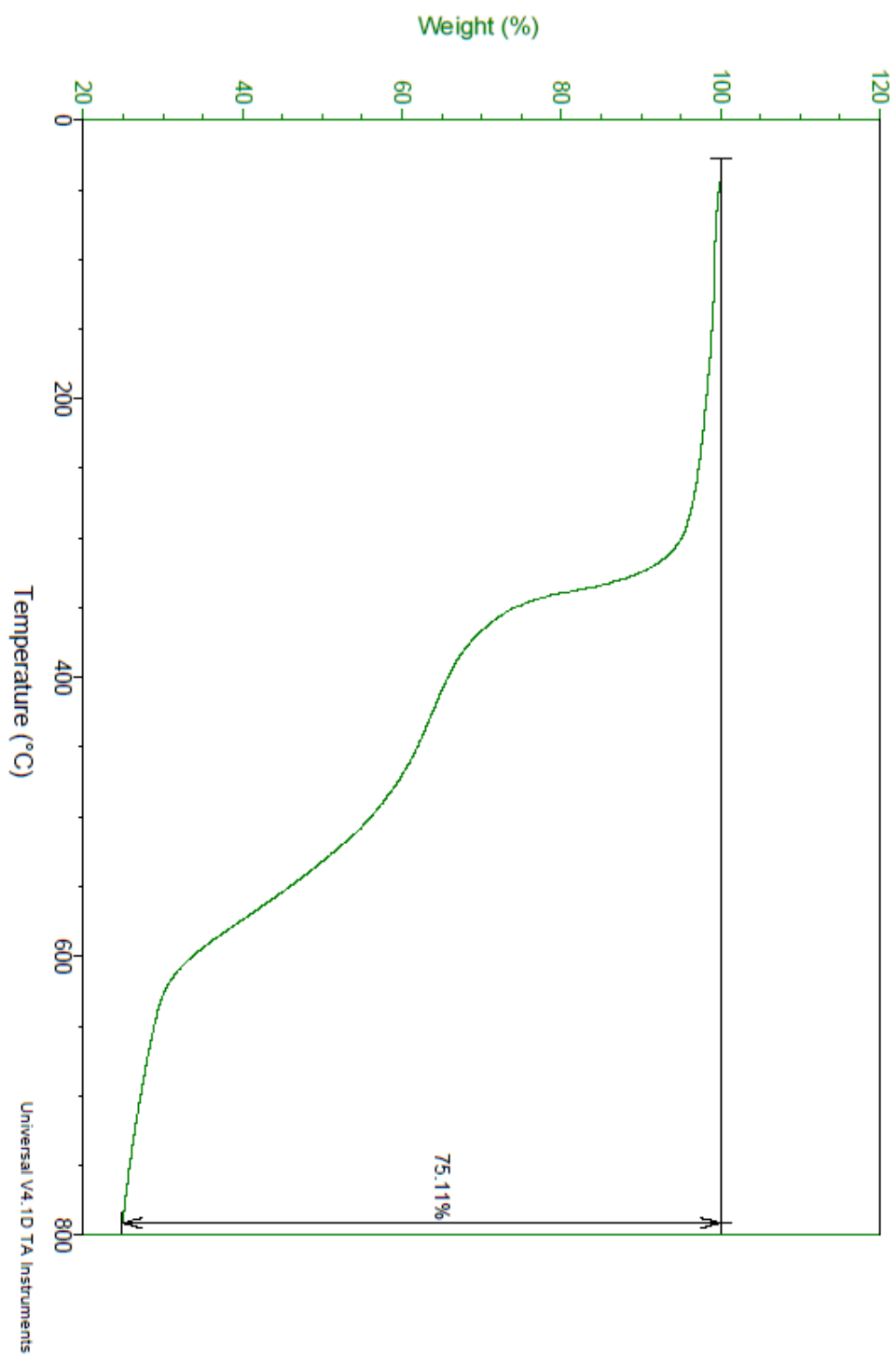
(طیف شماره ۲)



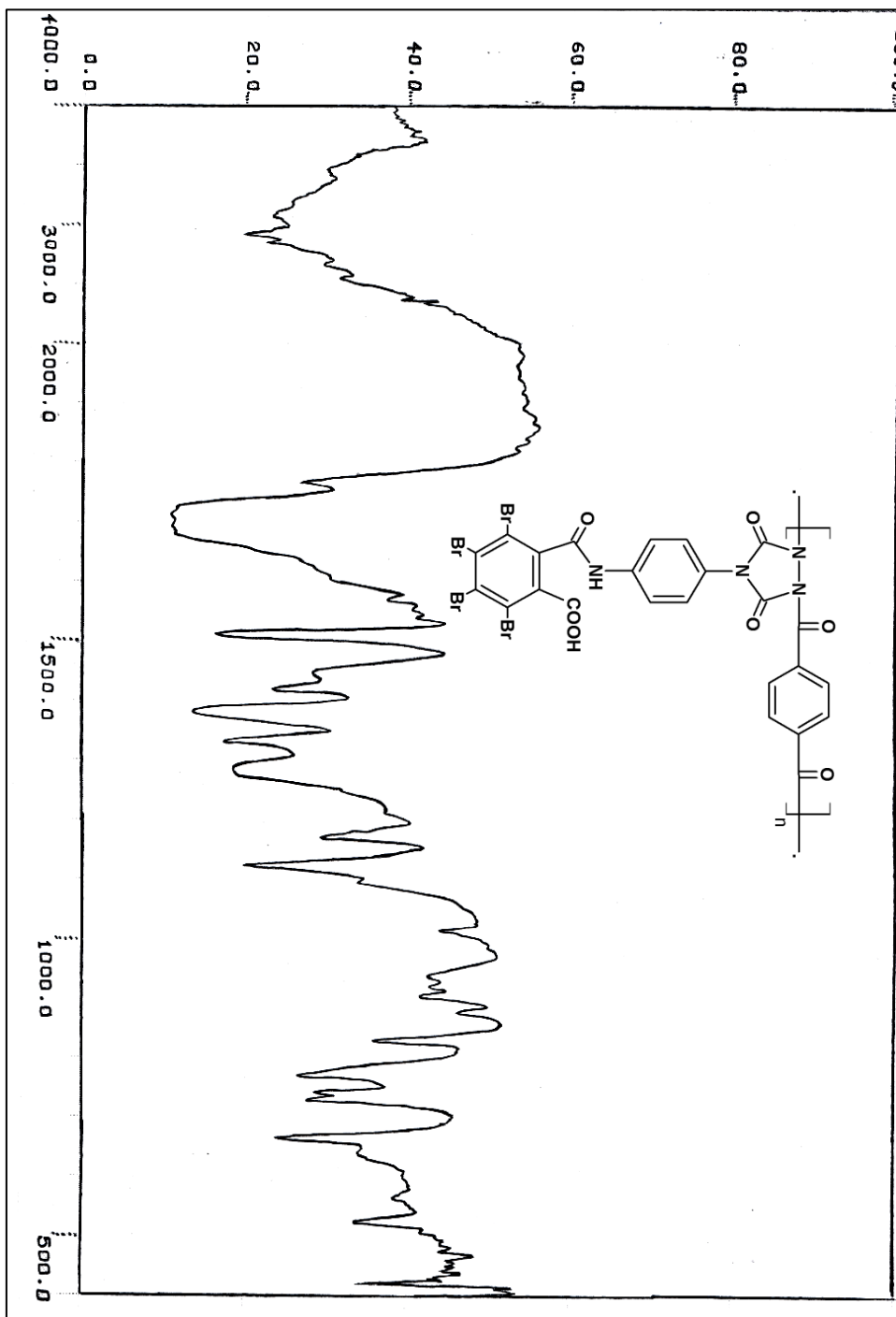
(طیف شماره ۳)



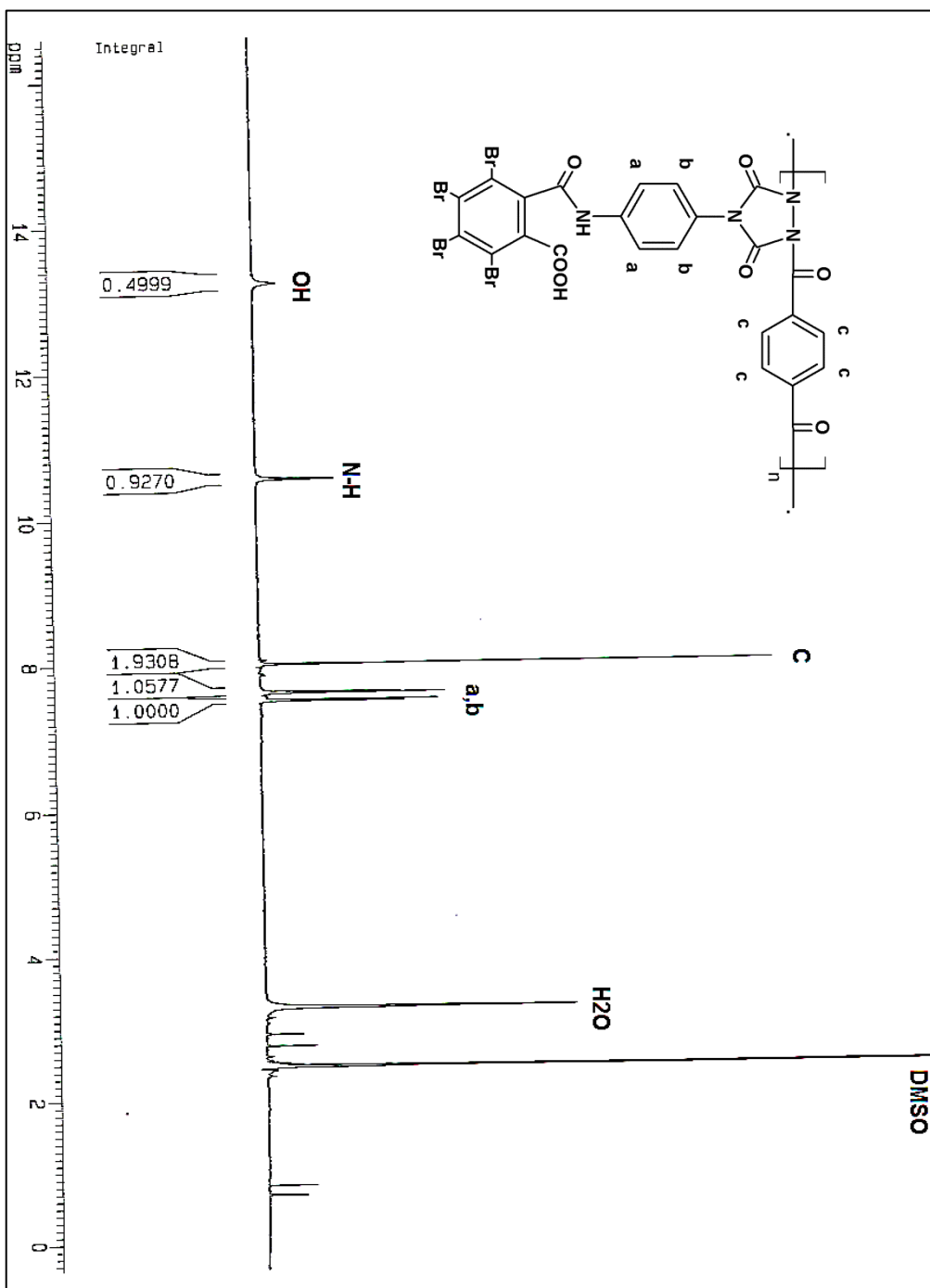
طیف شماره ۴)



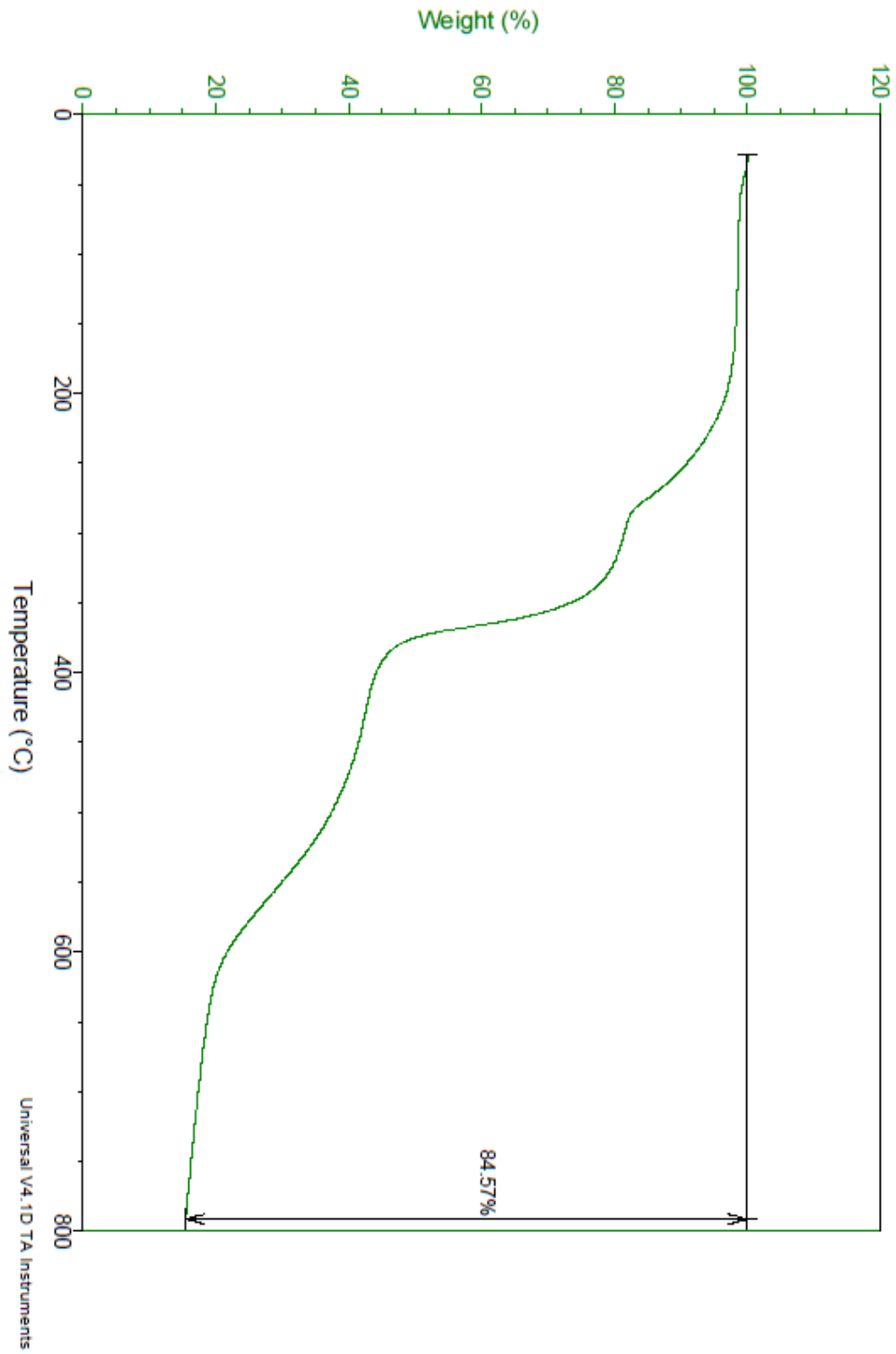
(طيف شماره ۵)



(طیف شماره ۶)



(طیف شماره ۷)



مراجع:

- [1] (a) M. Kafory, *Acta Crystall*, Sect. B 36, 597, (1980); (b) M. Kaftory, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 3832, (1983); (c) M. Kaftory, I. Agmon. Nelsen. S. F, Blackstock. S. C, *J. Am. Chem. Soc*, 108, 4477, (1986).
- [2] Z. H. Change, F. Guo, J. F Chen, J. H. Yu, G. Q. Wang, *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1204, (2003).
- [3] M. Sain, S. H. Park, F. Suhara, S. Law, *Polymer Degradation and Stability*, 83,363, (2004).
- [4] Sh. Lio, H.Ye, Y. Sh. Zhou, J. He, Z. Jiang, J. Q. Zhao, X. Huang, *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1808, (2006).
- [5] O. Segev, A. Kushmaro, A. Brenner, *Int. J. Environ. Res Public Health*, 6, 478, (2009).
- [6] A. R. Horrocks, *Fire retardant materials*, Price D; CRC Press, New York, (2003)
- [7] M. Mehl, A. Marongiu, T. Faravelli, G. Bozzano, M. Dente, E. Runzi, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 72, 253, (2004).
- [8] M. J. Bausch, B. David, P. Dobrowolski, V. Prased, *J. Org. Chem*, 55, 5806, (1990).
- [9] S. E. Mallakpour, Z. Rafiee, *European Polymer Journal*, 43, 1510, (2007).
- [10] M. A. Zolfigol, M. H. Zebarjadian, G. Chehardoli, Sh. E. Mallakpour, M. Shamsipur, *Tetrahedron*, 57, 1627, (2001).
- [11] M. A. Zolfigol, M. H. Zebarjadian, Bagherzadeh, M. Mallakpour, S. E. Chehardoli, G. Kolvari, E. Ghorbani, A. C. Koukabi, *Catalysis Communications*, 8, 256, (2007).
- [12] M. A. Zolfigol, P. Salehi, S. E. Mallakpour, M. Torabi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 76 (8), 1673, (2003).
- [13] A. R. Hajipour, S. E. Mallakpour, M. A. Zolfigol, H. Adibi. *Indian J. Chem. Sec. B*, 41 (11), 2425, (2002).
- [14] M. A. Zolfigol, F. Shirini, G. A. Chehardoli., S. E. Mallakpour, H. Nasr-Isfahani. *Synth Commu.* 31, 1965, (2001).
- [15] M. A. Zolfigol, M. B. Kiany, S. E. Mallakpour, H. Nasr-Isfahani, *Synth Comm.*, 30, 2573, (2000).
- [16] M. A. Zolfigol, M.Torabi, Sh. E. Mallakpour, *Tetrahedron*, 57, 8381, (2001).
- [17] W. Chai, Y. Chang, J. D. Buynak, *Tetrahedron Letters*, 53, 3514, (2012).

- [18] I. Mohammadpoor-Baltork, M. Sadeghi, S. E. Mallakpour, A. R. Hajipour, H. Adibi, *Synthetic Communications*, 32 (22), 3445, (2002).
- [19] Massaki.T, Masyuki. T, Yasuo. O, *Jpn. Kokai*, 47, 277, (2002).
- [20] Mallakpour, S. E, *J. Chem. Educ*, 69(3), 238, (1992).
- [21] Murry. J. A, Danis. F. D, *J. Am. Chem. Soc*, 56, 144, (1934).
- [22] Dains. F, B. E. Wertheim, *J. Am. Chem. Soc*, 42, 2303, (1920).
- [23] Jacobson.C. R, D' Adamo.A, Cosgrove. C. E, *U. S. Patent.*, 3, 621, 099. November, 16 (1971).
- [24] S. Masten, R. Tice, *Review of Toxicological Literature*. October (1999).
- [25] H. Nasr-Isfahani, *Macromolecules, an indian journal*, 8, 19, (2012).

Abstract

The reaction of 4-Nitrobenzoic acid with thionyl chloride leads to the formation of 4-Nitrobenzoyl chloride. 4-nitrobenzoyl azide was synthesized upon treatment of 4-nitrobenzoyl chloride with sodium azide. 4-Nitrobenzoyl azide was heated in dry toluene to give 4-Nitrophenyl isocyanate which without separation was reacted with Ethylcarbamate to give 1-Ethoxycarbonyl-4-(4-nitrophenyl) semicarbazide. The Nitro group of 1-Ethoxycarbonyl-4-(4-nitrophenyl) semicarbazide was reacted by tin chloride dehydrate and 1-Ethoxycarbonyl-4(4-aminophenyl) semicarbazide was formed. The reaction of 1-Ethoxycarbonyl-4(4-aminophenyl) semicarbazide with Sodium ethoxide furnished 4-(4-aminophenyl)urazole.

4-(4-Aminophenyl) urazole was reacted with tetrabromophthalic anhydride in pyridine/acetic acid mixture to produce the corresponding amic acid. The structure of synthesized compound was confirmed using IR and ^1H NMR spectroscopies.

4-[4-(2',3',4',5'-Tetrabromo benzamido)phenyl] urazole-6'-carboxylic acid was polymerized in DMF with Succinyl dichloride and Terephthaloyl dichloride to give new polymers with inherent viscosities in a range of 0.26-0.37 dl g^{-1} . The characterization of the polymers was achieved using IR and ^1H NMR spectroscopies, viscometry and thermal gravimetric analysis (TGA/DTG).



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

**The reaction of diacid chlorides with 4-(4-tetrabromo
phthalimido phenyl) Urazol**

Saeedeh Mirzaei

Supervisor:

Dr. H. Nasr-Isfahani

Advisor:

Dr. M. Bakherad

September 2012