

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

۴-۴]

تهیه پلیمرهای جدید بر مبنای رنگینه ی

(۲- هیدروکسی -۱- نفتیل آزو) فنیل [

۴،۲،۱- تری آزولیدین -۵،۳- دی اون

نگارش:

راهله روات

استاد راهنما:

دکتر حسین نصر اصفهانی

استاد مشاور:

دکتر محمد باخرد

بهمن ۱۳۸۶

تقدیرست کم عیار

به پاس زحمتشان

تقدیم به :

**پدر فداکار و مادر مهربانم**

**و خواهران و برادر عزیزم**

به خاطر حمایت‌های بی‌کران‌شان در تمام مراحل زندگی‌ام

**من لم یشکر المخلوق، لم یشکر الخالق**

**تقدیر و تشکر**

حمد و سپاس پروردگار یکتا را که لطف و کرم بی‌کرانش اینجانب را نیز در بر گرفت تا به وسع توان و اندیشه خود گامی کوچک در گستره پهناور علم و معرفت بردارم و مسیر گشت تا از خرمن دانش تجربه بزرگان و نیک‌اندیشان خوشه‌چینی کرده و میوه‌ای از باغ علم در دامن پرورش دهم.

اکنون که با یاری خداوند متعال، این دوره پرخاطره از دوران تحصیلم را به پایان رسانده‌ام: هر چند واژه‌ها را یارای آن نیست که لطف، محبت و بزرگواری کسانی را که در تمام دوران زندگی‌م جرعه‌نوش دریای بی‌کران مهر و محبتشان بوده‌ام را به تصویر بکشم. اما به رسم ادب و احترام بوسه بر دستشان زده و بر خود واجب می‌دانم زحمات تمامی اعضای خانواده‌ام مخصوصاً پدر و مادر مهربانم، که با ایجاد جوی صمیمی راه‌گشای مشکلاتم در تمام مراحل زندگی بوده‌اند و کلیه معلمان، اساتید و دوستان دوران تحصیلم را ارج نهاده و مراتب تشکر قلبی و باطنی خویش را از الطاف و مهربانی‌های آنها ابراز دارم. بر خود لازم می‌دانم که از زحمات فراوان و کارگشای استاد ارجمند و بزرگوارم جناب آقای دکتر نصراصفهانی که با راهنمایی‌ها و نظرات ارزنده و صبر و حوصله فراوان، بنده را در طول این پروژه راهنمایی کردند کمال تشکر را داشته باشم. همچنین از جناب آقای دکتر باخرد که کار مشاوره این پروژه را قبول کردند کمال تشکر را دارم. از کارشناسان محترم دانشکده شیمی که در طی این مدت با صبر و شکیبایی با ما همکاری لازم را داشته‌اند سپاسگزارم. در خاتمه از تمامی دوستان عزیزم که همواره حامی و پشتیبان من در تمام این مراحل بودند صمیمانه سپاسگزارم.

## چکیده :

واکنش ۴- نیتروبنزویک اسید با تیونیل کلراید، ۴-نیتروبنزوئیل کلراید را تولید می‌کند. واکنش ۴-نیتروبنزوئیل کلراید با سدیم آزاید ۴- نیتروبنزوئیل آزاید را ایجاد کرد. حرارت دادن ۴-نیتروبنزوئیل آزاید در تولوین خشک، ۴-نیتروفنیل ایزوسیانات را تولید کرد که بدون جداسازی با اتیل کربازات وارد واکنش شد تا ۱-اتوکسی کربونیل ۴- (۴-نیتروفنیل) سمی کاربازاید با محلول پتاس ۴ مولار، ترکیب ۴- (۴-نیتروفنیل) یورازول را تولید کرد. در اثر احیای ۱- اتوکسی کربونیل ۴- (۴-نیتروفنیل) سمی کاربازاید به وسیله کلرید قلع، ۱- اتوکسی کربونیل ۴- (۴-آمینوفنیل) سمی کاربازاید تهیه گردید. واکنش ۱- اتوکسی کربونیل ۴- (۴-آمینوفنیل) سمی کاربازاید با سدیم اتوکسید، ۴- (۴-آمینوفنیل) یورازول را تولید کرد. دی آزوتیزه شدن گروه آمینوی ۴- (۴-آمینوفنیل) یورازول به وسیله سدیم نیتريت و سپس جفت شدن نمک دی آزونیوم حاصل با  $\beta$ - نفتول رنگینه ۴- (۴-آمینوفنیل) یورازول  $\leftarrow \beta$  - نفتول را با راندمان و خلوص بالا ایجاد کرد

ترکیب ۴- (۴ نیترو فنیل) یورازول با دو برابر مولی هگزامتیلن دی ایزوسیانات و ایزوفورون دی ایزو سیانات وارد واکنش شده، یک دی ایزوسیانات جدید ایجاد کرد. ترکیب حاصل بدون جداسازی با رنگینه ۴- (۴ آمینو فنیل) یورازول  $\leftarrow \beta$  - نفتول وارد واکنش شده و کاپلیمرهای رنگی را با گرانیوی نسبتاً خوبی تولید کردند.

۱- اتوکسی کربونیل ۴- فنیل سمی کاربازاید با محلول ۴ مولار، ترکیب ۴- فنیل یورازول را تولید کرد. ترکیب بدست آمده با دو برابر مولی هگزامتیلن دی ایزوسیانات، ایزوفورون دی ایزوسیانات و تولین دی ایزوسیانات وارد واکنش شده، یک ترکیب جدید را به وجود آورد. ترکیب حاصل، بدون جداسازی با رنگینه ۴- (۴ آمینوفنیل) یورازول  $\leftarrow \beta$  - نفتول وارد واکنش شده، کاپلیمرهای رنگی جدید را با گرانیوی خوبی تولید کردند.

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده	أ
فهرست مطالب	ب
فصل اول: مقدمه	۱
۱-۱ پلیمرهای رنگی	۱
۱-۱-۱ تاریخچه رنگینه‌ها و رنگدانه‌ها	۱
۱-۱-۲ فیزیک رنگ	۶
۱-۱-۲-۱ الف) رنگ و طیف جذبی	۶
۱-۱-۲-۱ ب) عمل متقابل نور و ماده	۸
۱-۱-۲-۱ ج) ارتباط ساختمانی مولکولی	۱۰
۱-۱-۳ رنگ و ساختمان شیمیایی	۱۱
۱-۱-۳-۱ الف) تئوری شیمیایی رنگ	۱۱
۱-۱-۳-۱ ب) طبقه‌بندی رنگینه‌ها	۱۴
۱-۱-۴ رنگینه‌های آزو	۱۵
۱-۱-۴-۱ الف) دی‌آزو دار کردن	۱۶
۱-۱-۴-۱ ب) اثر گروههای استخلافی بر عمل دی‌آزو دار کردن	۱۷
۱-۱-۴-۱ ج) جفت شدن دی‌آزویی	۱۸
۱-۱-۵ ترکیبات آزو	۲۱
۱-۱-۵-۱ الف) استفاده به عنوان مواد آرایش یافته نوری	۲۱

۲۲	۱-۱-۵-ب) تهیه و ساخت قطبنده‌های نوری.....
۲۳	۱-۱-۵-ج) تهیه نیمه هادی‌ها.....
۲۳	۱-۱-۵-د) تهیه سیستم آروبی الکترون دهنده - الکترون کشنده.....
۲۴	۱-۱-۵-ه) تهیه اصلاح کننده‌های پلیمری.....
۲۴	۱-۱-۵-و) استفاده در رنگرزی.....
۲۵	۱-۱-۵-ز) تهیه ذخیره کننده‌های نوری.....
۲۵	۱-۱-۵-ح) تهیه سینولین.....
۲۶	۱-۱-۵-ط) تهیه مشتقات تری‌آزین.....
۲۷	۱-۱-۶-۱-۶ سنتز پلیمرهای آزو.....
۲۹	۱-۱-۶-الف) زنجیر اصلی.....
۳۰	۱-۱-۶-ب) زنجیره جانبی.....
۳۳	۲-۱ یورازول‌ها.....
۳۳	۱-۲-۱ شیمی یورازول‌ها.....
۳۴	۱-۲-۲ کاربردهای یورازول.....
۳۶	۱-۲-۳ سنتز یورازول‌ها.....
۳۶	۱-۲-۳-الف) استفاده از اوره.....
۳۷	۱-۲-۳-ب) واکنش کربازات‌ها با ایزو سیانات‌ها.....
۳۸	۱-۲-۳-ج) واکنش بی‌اوره و آمین‌ها.....
۳۹	۱-۲-۳-د) واکنش مشتقات سمی کاربازید با فسژن.....
۳۹	۱-۲-۴ واکنش‌های یورازول‌ها.....
۴۱	۱-۲-۵ اکسایش یورازول‌ها.....
۴۲	۱-۲-۵-الف) استفاده از کرون اتر.....
۴۳	۱-۲-۵-ب) استفاده از کلرید سیلیکا در حضور $SiO_2$ مرطوب.....
۴۳	۱-۲-۵-ج) استفاده از اسیدهای جامد.....
۴۴	۱-۲-۵-د) استفاده از تری فنیل بیسموت کربونات.....
۴۵	۱-۲-۷ واکنش‌های تری‌آزولین‌دی‌اوان‌ها.....
۴۵	۱-۲-۶-الف) واکنش ان.....
۴۶	۱-۲-۶-ب) واکنش دیلز-آدر.....
۵۰	<b>فصل دوم: بحث و نتیجه گیری</b> .....
۵۰	۱-۲ تهیه ۴-نیتروبنزوییل کلرید (۸۸).....
۵۰	۲-۲ تهیه ۴-نیتروبنزوییل آزید (۸۹).....
۵۱	۲-۳ تهیه ۱-اتوکسی کربونیل-۴-۴-نیتروفنیل) سمی کاربازید (۹۰).....
۵۱	۲-۴ تهیه ۴-۴-نیتروفنیل) یورازول (۹۱).....
۵۱	۲-۵ تهیه ۱-اتوکسی کربونیل-۴-۴-آمینوفنیل) سمی کاربازید (۹۲).....
۵۱	۲-۶ تهیه ۴-۴-آمینوفنیل) یورازول (۹۳).....
۵۳	۲-۷ تهیه رنگینه ۴-۴-آمینوفنیل) یورازول $\leftarrow \beta$ - نفتول (۹۵).....
۵۴	۲-۸ تهیه ۱-اتوکسی کربونیل-۴-۴-فنیل سمی کاربازید (۹۸).....
۵۴	۲-۹ تهیه ۴-۴-فنیل یورازول (۹۹).....
۵۵	۲-۱۰ واکنش ۴-۴-نیتروفنیل) یورازول (۹۱) با هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات تهیه ی ترکیب (۱۰۰).....

۵۵	۱۱- تهیه دی آمین (۱۰۱).....
۵۶	۱۲-۲ واکنش دی ایزوسیانات (۱۰۰) با متیل آمین .....
۱۳-۲	واکنش ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول و هگزامتیلن دی ایزوسیانات با ۴-۴-(۲-هیدروکسی-۱-نفتیل آزو) فنیل]-۱،۲،۴-
۵۸	تری آزولیدین-۳،۵-دی اون تهیه کوپلیمر (۱۰۳).....
۱۴-۲	واکنش ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول و ایزو فورون دی ایزوسیانات با ۴-۴-(۲-هیدروکسی-۱-نفتیل آزو) فنیل]-۱،۲،۴-
۵۹	تری آزولیدین-۳،۵-دی اون تهیه کوپلیمر (۱۰۴).....
۱۵-۲	واکنش ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول و تولیلن دی ایزوسیانات با ۴-۴-(۲-هیدروکسی-۱-نفتیل آزو) فنیل]-۱،۲،۴-
۶۰	تری آزولیدین-۳،۵-دی اون تهیه کوپلیمر (۱۰۵).....
۱۶-۲	واکنش ۴-(۴-فنیل) یورازول و هگزامتیلن دی ایزوسیانات با ۴-۴-(۲-هیدروکسی-۱-نفتیل آزو) فنیل]-۱،۲،۴-
۶۱	تری آزولیدین-۳،۵-دی اون تهیه کوپلیمر (۱۰۶).....
۱۷-۲	واکنش ۴-(۴-فنیل) یورازول و ایزو فورون دی ایزوسیانات با ۴-۴-(۲-هیدروکسی-۱-نفتیل آزو) فنیل]-۱،۲،۴-
۶۲	تری آزولیدین-۳،۵-دی اون تهیه کوپلیمر (۱۰۸).....
۱۸-۲	واکنش ۴-(۴-فنیل) یورازول و تولیلن دی ایزوسیانات با ۴-۴-(۲-هیدروکسی-۱-نفتیل آزو) فنیل]-۱،۲،۴-
۶۳	تری آزولیدین-۳،۵-دی اون تهیه کوپلیمر (۱۰۹).....
۸۱	<b>فصل سوم :بخش تجربی</b> .....
۸۱	۱-۳ دستگاهها.....
۸۲	۲-۳ مواد اولیه.....
۸۲	۳-۳ تهیه ۴-نیترو بنزوییل کلرید (۸۸).....
۸۲	۴-۳ تهیه ۴-نیترو بنزوییل آزید (۸۹).....
۸۳	۵-۳ تهیه ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-نیتروفنیل) سمی کاربازید (۹۰).....
۸۳	۶-۳ تهیه ۴-(۴-نیتروفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۹۱).....
۸۴	۷-۳ تهیه ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-آمینوفنیل) سمی کاربازید (۹۲).....
۸۴	۸-۳ تهیه ۴-(۴-آمینوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۹۳).....
۸۵	۹-۳ تهیه ۴-۴-(۲-هیدروکسی-۱-نفتیل آزو) فنیل]-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۹۵).....
۸۶	۱۰-۳ تهیه ۱-اتوکسی کربونیل-۴-فنیل سمی کاربازید (۹۸).....
۸۶	۱۱-۳ تهیه ۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۹۹).....
۸۷	۱۲-۳ واکنش ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول (۹۱) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات تهیهی ترکیب (۱۰۰).....
۸۷	۱۳-۳ تهیه دی آمین (۱۰۱).....
۸۸	۱۴-۳ واکنش دی ایزوسیانات (۱۰۰) با متیل آمین .....
۱۵-۳	واکنش ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول و هگزامتیلن دی ایزوسیانات با ۴-۴-(۲-هیدروکسی-۱-نفتیل آزو) فنیل]-۱،۲،۴-
۸۹	تری آزولیدین-۳،۵-دی اون تهیه کوپلیمر (۱۰۳).....
۱۶-۳	واکنش ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول و ایزو فورون دی ایزوسیانات با ۴-۴-(۲-هیدروکسی-۱-نفتیل آزو) فنیل]-۱،۲،۴-
۹۰	تری آزولیدین-۳،۵-دی اون تهیه کوپلیمر (۱۰۴).....
۱۷-۳	واکنش ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول و تولیلن دی ایزوسیانات با ۴-۴-(۲-هیدروکسی-۱-نفتیل آزو) فنیل]-۱،۲،۴-
۹۱	تری آزولیدین-۳،۵-دی اون تهیه کوپلیمر (۱۰۵).....
۱۸-۳	واکنش ۴-(۴-فنیل) یورازول و هگزامتیلن دی ایزوسیانات با ۴-۴-(۲-هیدروکسی-۱-نفتیل آزو) فنیل]-۱،۲،۴-
۹۲	تری آزولیدین-۳،۵-دی اون تهیه کوپلیمر (۱۰۶).....
۱۹-۳	واکنش ۴-(۴-فنیل) یورازول و ایزو فورون دی ایزوسیانات با ۴-۴-(۲-هیدروکسی-۱-نفتیل آزو) فنیل]-۱،۲،۴-
۹۲	تری آزولیدین-۳،۵-دی اون تهیه کوپلیمر (۱۰۸).....

۳-۲۰ واکنش ۴-(۴-فنیل) یورازول و تولین دی‌ایزوسیانات با ۴-۴-(۲-هیدروکسی-۱-نفتیل‌آزو) فنیل-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون تهیه کوپلیمر (۱۰۹)..... ۹۳

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱ پلیمرهای رنگی

##### ۱-۱-۱ تاریخچه رنگینه‌ها<sup>۱</sup> و رنگدانه‌ها<sup>۲</sup>

انسانهای قبل از تاریخ، خز، منسوجات و سایر اشیاء را با مواد طبیعی با منشاء حیوانی و بخصوص گیاهی رنگ می‌کرده‌اند. خط‌های تصویری<sup>۳</sup> مصریان باستان حاوی توضیح کاملی از استخراج رنگینه‌های طبیعی و

1. Dyes

5. Ancient Purple

2. Pigments

6. Alizarin

3. Hyroglyphs

7. Turkey Red

4. Indigo



کاربرد آنها در رنگ‌آمیزی است. نقاشی‌های روی دیواره غارها نیز حاکی از استفاده رنگدانه‌ها در دوران قبل از تاریخ می‌باشد.

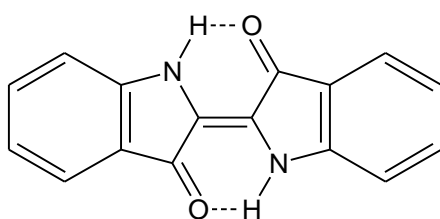
پیشرفت‌های بعدی طی هزاران سال منجر به کامل‌تر شدن فرایندهای رنگ‌آمیزی و رنگ‌آمیزی با کیفیت بیشتر شده است. در این میان موارد زیر از اهمیت بیشتری برخوردار است [۱]:

۱- نیل<sup>۴</sup> (۱): از گیاهان بومی نیل‌دار در اروپا و آسیا بدست آمد.

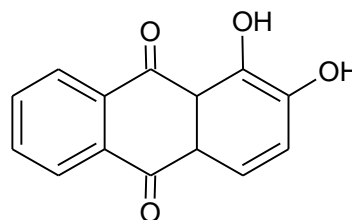
۲- بنفش باستانی<sup>۵</sup>: از غده‌ای در حلزون بنفش از طریق فرایندی که بوسیله فینیکی‌ها توسعه داده شد بدست آمد.

۳- آلیزارین<sup>۶</sup> (۲): که پایه قرمز ترکی<sup>۷</sup> (۳) است از شیرابه چوب روناس بدست آمد.

۴- پیکریک اسید: بوسیله ولف<sup>۲</sup> در سال ۱۷۷۱ از طریق واکنش دادن نیل با اسید نیتریک بدست آمد و برای رنگ‌آمیزی ابریشم به رنگ زرد استفاده شد.



(۱)



(۲)

در سال ۱۸۶۵ ویلیام هنری پرکین<sup>۲</sup>، شیمیست جوان و با استعداد انگلیسی، تحت راهنمایی اگوست وان هوفمن<sup>۳</sup>، شیمیست آلمانی در کالج سلطنتی شیمی در لندن کار می‌کرد. او گمان کرد که ماده طبیعی

<sup>2</sup>. Woulfe

4. Quinine

2. William Henry Perkin

5. Mauveine

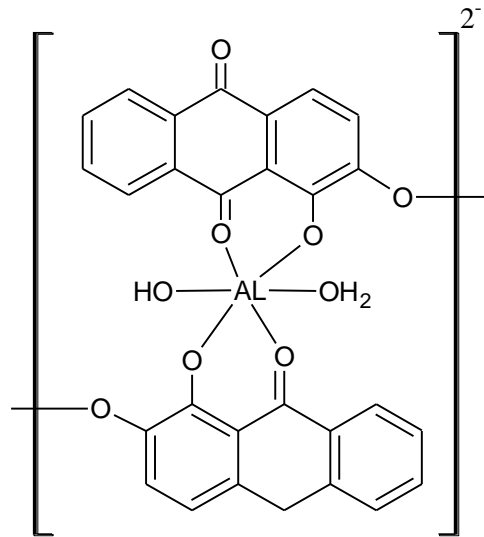
<sup>3</sup>. August von Hofmann

گنه‌گنه<sup>۴</sup> که در آن زمان تنها داروی بیماری مالاریا بود ممکن است از طریق اکسایش آلایل تولوئیدین که وان هوفمن از قطران زغال سنگ بدست آورده بود تهیه شود. وی از پتاسیم دی کرومات بعنوان عامل اکسایش استفاده کرد. در آن سالها فقط فرمولهای مولکولی ترکیبهای آلی شناخته شده بودند و ساختارهای مولکولی، شناخته شده نبودند. بنابر این، پرکین در سنتز ساختار ناجور هسته پیچیده گنه‌گنه موفق نبود ولی علاقه‌مند به مطالعه واکنش دیگر بازهای قطران زغال سنگ شامل مخلوط آنیلین و تولوئیدین‌ها شد. او دریافت که بازهای خام، یک محلول آبی بنفش شدید را با متانول تشکیل می‌دهند که می‌تواند ابریشم را طوری رنگ کند که با شستن و یا با قرار گرفتن در معرض نور آفتاب رنگ آن از بین نرود. پرکین، تصمیم به ساخت این رنگ بصورت تجاری گرفت. بنابراین او در سن ۱۸ سالگی با حمایت مالی پدرش موفق به تأسیس شرکت پرکین و پسران در حومه لندن شد. محصول شرکت پرکین، ماوئین<sup>۵</sup> (۴) نام گرفت. فام درخشان ابریشم، بلافاصله توجه بیشتر دیگر شیمیدانها را بخود جلب کرد و آنها را علاقه‌مند به انجام آزمایش‌های مشابه نمود. در این زمینه، در سال ۱۸۵۹ همزمان با کشف ترکیبهای دی‌آزو بوسیله گرایس<sup>۳</sup> در انگلستان که منجر به پایه‌ریزی بزرگترین طبقه رنگینه‌های سنتزی یعنی ترکیبهای آزو شد، ورگوین<sup>۴</sup> در شهر لیون، فوشین<sup>۵</sup> که عبارت از مخلوط دو ترکیب رنگی همورزانیلین<sup>۶</sup> (۵) و پارارزانیلین<sup>۷</sup> (۶) است را کشف کرد [۱].

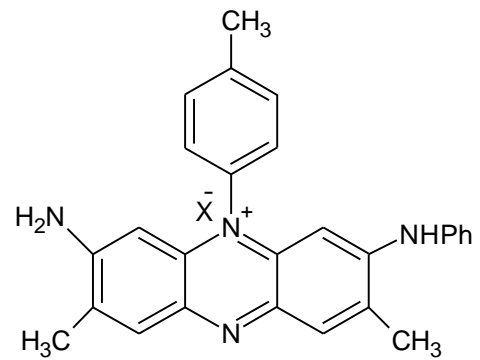
1-Griess  
4-Homorosaniline

2-Verguin  
5-Pararosanilin

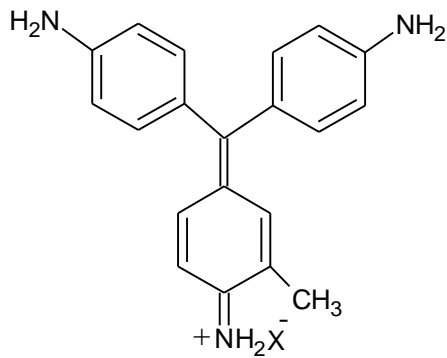
3-Fuchine



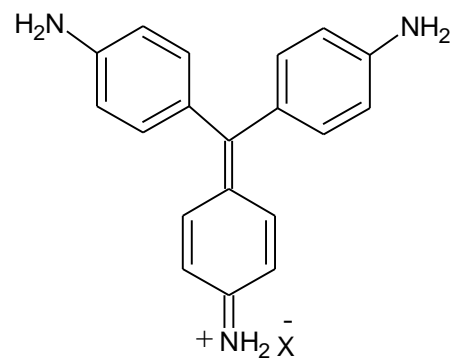
(۳)

Ca<sup>2+</sup>

(۴)



(۵)



(۶)

در سال ۱۸۵۶، سالی که پرکین، ماوئین را کشف کرد اولین رنگینۀ پلی متین سیانین، بوسیله ویلیامز<sup>۱</sup> کشف شد.

بعد از کار بنیادی اگوست وان ککوله<sup>۲</sup> روی کربن چهار والانسی (۱۸۵۸) و روی ساختار بنزن (۱۸۶۵) راه برای تهیه هدفمند رنگینۀهای سنتزی و نیز تهیه مصنوعی رنگینۀهای طبیعی باز شد.

1- Williams  
4- Lieberman

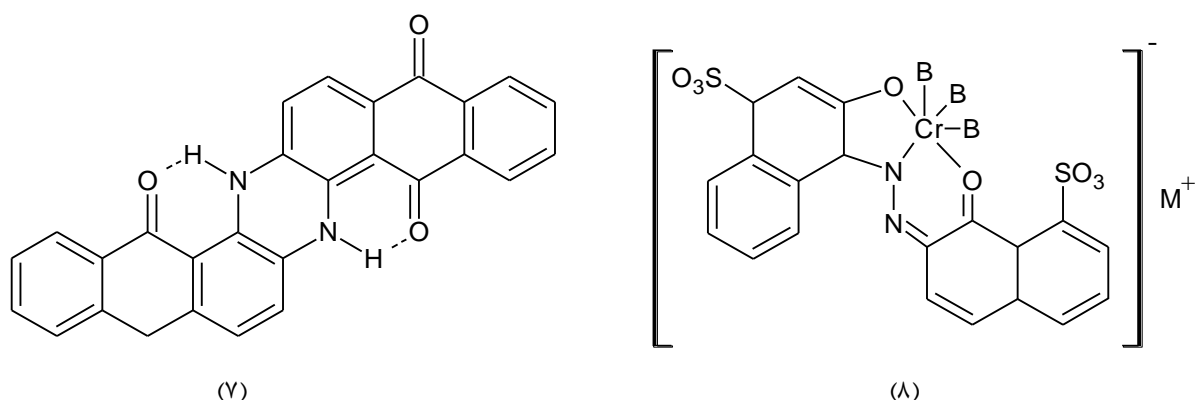
2- Von Kekule  
5- A. Von Baeyer

3- Grebe  
6- Heumann -

اولین موفقیت، توضیح ساختار (۱۸۶۸) و بلافاصله پس از آن سنتز آلیزارین که اساس رنگینه کمپلکس فلزی قرمز ترکی است بوسیله گرایب<sup>۱۰</sup> و لیبرمن<sup>۱۱</sup> بود. تفسیر ساختار و سنتز نیل بوسیله وان بایر<sup>۵</sup> (۱۸۸۳) و هومان<sup>۶</sup> (۱۸۹۰) پس از چند دهه کار پژوهشی انجام شد. مدت کمی قبل از شروع قرن بیستم، ویدال<sup>۷</sup> زمینه رنگینه‌های گوگردی را ایجاد کرد که در خلال سال ۱۹۰۱ بوسیله کشف ایندانترون (۷)-اولین رنگینه خمی-بوسله بوهن<sup>۸</sup> این زمینه کاملاً شناسائی شد.

در حوزه رنگینه‌های کمپلکس فلزی، نیمه اول قرن بیستم سهم مهمی دارد (رنگینه‌های نتولان<sup>۹</sup> (۸) ۱۹۱۵، رنگدانه‌های فتالوسیانین (۹) ۱۹۳۶ و رنگینه‌های ایرگالان<sup>۱۰</sup> (۱۰) ۱۹۴۹).

در سالهای ۱۹۲۰، مسئله رنگ‌آمیزی الیاف آب‌گریز بوسیله ساخت رنگینه‌های پخشی حل شد. پس از جنگ جهانی دوم، رنگدانه‌ها (از قبیل کوئین‌آکریدون<sup>۱۱</sup>، (۱۱) در سال ۱۹۵۸) و رنگینه‌های فعال (رنگینه‌های پشم، در سال ۱۹۵۱ و رنگینه‌های الیاف سلولزی ۱۹۵۶) توسعه داده شدند.

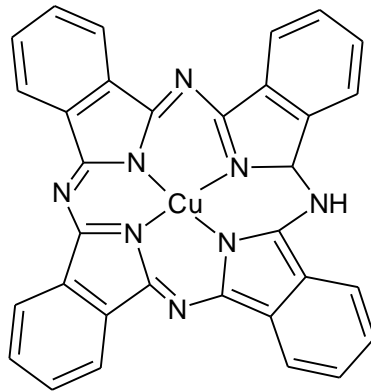


این واقعیت که امروزه هزاران رنگمایه<sup>۱۲</sup> با ساختارهای متفاوت از نظر تجاری قابل دسترس هستند بطور واضح نشان می‌دهد که دانستن کامل شیمی آلی سنتزی (که منجر به تهیه رنگینه‌ها و رنگدانه‌های جدید یعنی کشف گروههای فعال جدید می‌شود) و مکانیزم واکنش‌ها (که منجر به بهینه کردن فرایندهای ساخت می‌شود) و نیز تکنیکهای لازم برای بکارگیری نتایج تحقیقات روی رنگمایه‌ها، سرانجام می‌تواند باعث معرفی یک رنگمایه جدید شود [۱].

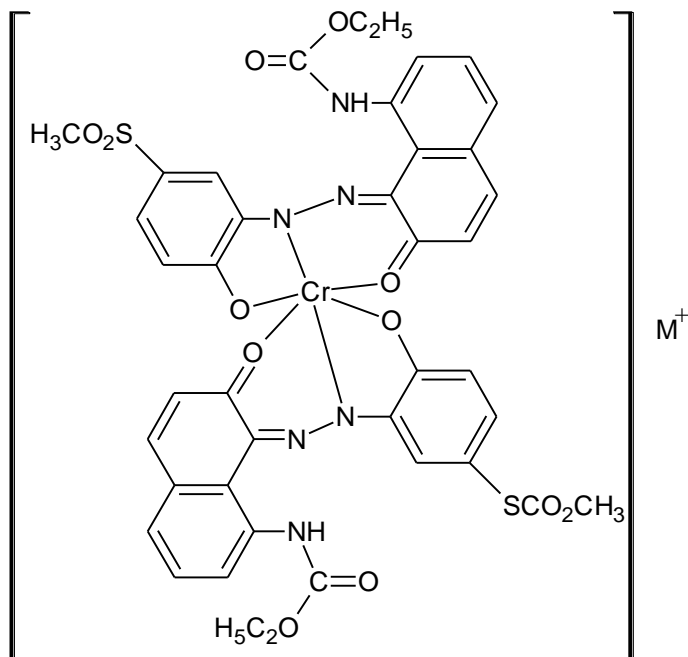
7- Vidal  
10-Iragalan  
1-Colorant

8-R.Bohn  
11- Quinacridon

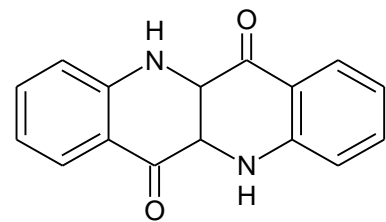
9-Neolan



(۹)



(۱۰)



(۱۱)

۲-۱-۱ فیزیک رنگ

مشاهده رنگ احساسی است که توسط چشم آدمی بعد از مواجه شدن با اجسام در روشنایی پدیدار می‌گردد. واضح است اگر اشیاء در تاریکی قرار بگیرند علاوه بر اینکه حس بینایی انسان نمی‌تواند آن را ببیند، شیئی مربوطه نیز تشخیص داده نمی‌شود. پس بین رنگ اجسام مرئی و نوری که به آنها می‌تابد رابطه‌ای وجود دارد.

#### ۱-۱-۲- الف) رنگ و طیف جذبی

ناحیه مرئی طیف الکترومغناطیس شامل طول موجهای حدود ۴۰۰nm تا ۸۰۰nm است. تابش پایین‌تر از ۴۰۰nm قابل رؤیت نیست و در ناحیه فرابنفش قرار دارد. تابش بالاتر از ۸۰۰nm نیز قابل رؤیت نیست و در ناحیه زیرقرمز قرار دارد.

فرابنفش	آبی	سبز	زرد	قرمز	زیرقرمز
نامرئی			مرئی		نامرئی
۴۰۰nm					۸۰۰nm

(طیف نور مرئی)

نور سفید یعنی تابشی که تقریباً بطور یکنواخت در گستره ۴۰۰ تا ۸۰۰nm گسترده است، چنانچه از یک منشور یا یک شبکه پراش عبور کند، به طیفهای رنگی که عبارتند از: بنفش، نیلی، آبی، سبز، زرد، نارنجی و قرمز، تجزیه می‌شود.

زمانی که یک سطح رنگی بوسیله یک دسته شعاع نور سفید روشن می‌شود، تعداد معینی از طول موجها جذب می‌شوند و نور بازتابیده که فاقد تابشهای جذب شده است، روی قسمت شبکیه یک چشم معمولی اثر می‌گذارد. برای مثال، یک صفحه نارنجی رنگ عمدتاً تابشهای بین ۴۰۰ تا ۵۵۰nm و به مقدار کمتری، تابشهای ناحیه ۵۵۰ تا ۶۵۰nm را جذب خواهد کرد. بنابراین نور بازتابیده از روی آن، حاوی نواحی زرد/قرمز از ناحیه ۶۰۰nm است که فام نارنجی مشاهده خواهد شد. حال اگر همین صفحه نارنجی رنگ، فقط تحت تابش نور سبز رنگ قرار گیرد، یعنی نورهایی که منطبق بر طول موجهای جذب شده توسط سطح

است، در این صورت، صفحه سیاه‌رنگ به نظر می‌رسد. لذا اگر نور تابیده شده، فاقد طول موجهای معینی باشد، در این صورت در مقایسه با شرایط عادی حاصل از تابش نور سفید، تغییرات رنگی رخ خواهد داد. نتایج حاصل از تجربیات معمول نشان می‌دهد که اگر یک شیء رنگی، تحت تابش نورهای مختلفی مانند نور روز، لامپ بخار جیوه، نور سدیم و یا سایر نورهای مصنوعی دیگر واقع شود، رنگ ظاهری آن متفاوت مشاهده خواهد شد [۲].

چشم آدمی نمی‌تواند رنگ واقعی اجسام را ببیند بلکه رنگ مرئی یا قابل رویت، رنگی است که بر اثر تابش نور بر جسم مشاهده می‌گردد. بنابراین نوری که اشیاء جذب می‌نمایند با نوری که از آنها منعکس می‌شود فرق دارد. پس طیف نور معمول شامل نواحی است که توسط سیستم بینایی انسان قابل تشخیص است. مواد رنگی قدرت جذب بعضی رنگ‌های طیف نور سفید را دارند و البته طول موج نور جذب شده به ساختمان ماده رنگی بستگی دارد. ارتباط بین نور جذب شده و نور منعکس شده اولین بار توسط موهلر<sup>۱۳</sup> بررسی و به ترتیب در جدول (۱-۱) طبقه‌بندی شده است:

جدول (۱-۱) رابطه رنگ مرئی با طول موج نور جذب شده (رنگ اصلی جسم)

طول موج (nm)	رنگ واقعی جسم (نور جذب شده)	رنگ مرئی (نور منعکس شده)
۴۰۰-۴۳۵	بنفش	سبز - زرد
۴۳۵-۴۸۰	آبی	زرد
۴۸۰-۴۹۰	سبز - آبی	نارنجی
۴۹۰-۵۰۰	آبی - سبز	قرمز
۵۰۰-۵۶۰	سبز	ارغوانی
۵۶۰-۵۸۰	زرد - سبز	بنفش
۵۸۰-۵۹۵	زرد	آبی
۵۹۵-۶۰۵	نارنجی	سبز - آبی

آلی - سبز	قرمز	۶۰۵-۷۰۰
-----------	------	---------

موقعی که سطح رنگی توسط تابش سفید نورانی گردد، برخی طول موج‌ها جذب و بعضی دیگر منعکس شده و در نتیجه توسط مردمک چشم به صورت رنگ دیده می‌شود. مثلاً، سطح نارنجی عمدتاً طول موج بین ۴۰۰ الی ۵۵۰ نانومتر را جذب کرده و بدین علت نارنجی دیده می‌شود؛ ولی اگر این سطح نارنجی فقط توسط نور سبز روشن گردد طول موج مربوطه جذب گردیده و سطح به رنگ سیاه دیده خواهد شد. سطح سیاه رنگ تمام نورهای مرئی را جذب کرده و سطح سفید رنگ تقریباً به صورت یکنواخت همه آن‌ها را منعکس می‌نماید. اگر طول موجهای مربوط به رنگ دیده شده (رنگ جسم) به تابشهای جذب شده افزوده شود، رنگ سفید بدست می‌آید. به جفت‌رنگهای دیده شده و جذب شده، رنگهای مکمل گویند [۲]. به طور کلی می‌توان گفت که رنگ ترجمه نور (با طول موج ۳۸۰-۷۸۰ nm) دریافتی در محل حساس نوری چشم، توسط مغز انسان می‌باشد.

#### ۱-۱-۲) عمل متقابل نور و ماده

با در نظر گرفتن تاثیرات متقابل نور و ماده چنین فرض می‌شود که انرژی موجود در یک دسته شعاع نور از مجموعه واحدهای انرژی که فوتون یا کوانتا نامیده می‌شوند تشکیل شده است. انرژی موجود در هر فوتون بستگی به فرکانس آن داشته و بوسیله رابطه زیر بیان می‌شود:

$$E = hv \quad \text{E: انرژی یک فوتون بر حسب ژول}$$

v: فرکانس بر حسب دور بر ثانیه

$$h: \text{ضریب پلانک که برابر با } ۶/۶۲ \times ۱۰^{-۳۴} \text{ ژول در ثانیه}$$

بر اساس نظریه کوانتوم، فقط موقعی تابش توسط یک ماده جذب می‌شود که انرژی فوتون‌های آن با انرژی لازم برای جسمی که با آن در تماس است مطابقت کند. این انرژی مورد نیاز بستگی به ساختمان الکترونی مولکول‌هایی دارد که نور به آن‌ها تابیده می‌شود. انرژی فوتون‌ها عمدتاً به سه طریق زیر مصرف می‌شود:

۱- انرژی فوتون‌ها، فقط صرف افزایش انرژی دورانی مولکول می‌شود.

۲- انرژی فوتون‌ها، برای افزایش توام انرژی ارتعاشی و دورانی مولکول مصرف می‌گردد.



۳- انرژی فوتون، صرف تحریک الکترون یا الکترون‌هایی می‌گردد که در نتیجه، موجب انتقال آنها به سطوح انرژی بالاتر می‌شود و در ضمن برای افزایش انرژی ارتعاشی و دورانی مولکول نیز به کار می‌رود.

مولکولها حداقل دارای دو اتم بوده و هر اتم می‌تواند نسبت به دیگری تحرک داشته باشد. بنابراین انرژی درونی هر مولکول عبارت است از:

$$E = E_{\text{چرخشی}} + E_{\text{ارتعاشی}} + E_{\text{الکترونی}} \quad (\text{انرژی کل درونی})$$

چرخش مولکولی در اثر جذب تابش زیر قرمز دور بوجود آمده و مجموع ارتعاش مولکولی با چرخش مولکولی نتیجه جذب در ناحیه زیر قرمز نزدیک می‌باشد. جذب در نواحی نور مرئی و فوق بنفش، که برای رنگ‌ها و مواد وابسته به کار برده می‌شود به صورت جذب الکترونی است. در حالت کلی مواد آلی بی‌رنگ در ناحیه فوق بنفش نور جذب کرده و انرژی بیشتری برای انتقال مولکول از حالت پایه به حالت برانگیخته احتیاج دارند [۲].

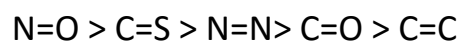
اختلاف دو حالت انرژی فوق به صورت زیر می‌باشد.

$$\Delta E = E_E - E_G = hv = \frac{hc}{\lambda}$$

در این رابطه که به معادله پلانک - انیشتن<sup>۱۴</sup> معروف است؛  $\lambda$  طول موج نور جذب شده و  $c$ ، سرعت نور می‌باشد.

وقتی که نور توسط مولکول جذب می‌شود از حالت با انرژی پائین‌تر به حالت با انرژی بالاتر می‌رود. این اختلاف توسط رابطه پلانک - انیشتن محاسبه می‌گردد. نور جذب شده می‌تواند. سطح انرژی الکترونی، ارتعاشی و یا چرخشی را تغییر دهد. برای انتقال الکترونی، مقدار اختلاف انرژی،  $\Delta E$  در مقایسه با اختلاف انرژی ترازهای ارتعاشی و چرخشی بیشتر است. بنابراین جذب در ناحیه فرا بنفش و مرئی انجام می‌گردد. برای انتقالات ارتعاشی و چرخشی مقدار  $\Delta E$  کمتر است و عمل جذب به ترتیب در ناحیه زیر قرمز دور و ریزموج اتفاق می‌افتد.

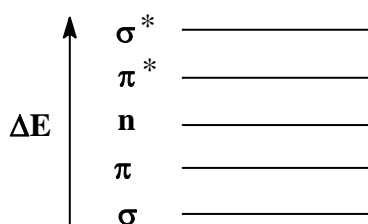
گروه‌های اشباع نشده مثل  $N=O$  می‌توانند به آسانی قطبیده شوند، بنابراین وجود این گروه‌ها در مولکول، فرکانس جذب نور را کمتر کرده، در نتیجه رنگ ظاهر می‌شود. این گروه‌ها، همان رنگ‌سازها، هستند. ترتیب قطبش این گروه‌ها به صورت زیر می‌باشد:



در یک مولکول عمل جذب نور موقعی انجام می‌گیرد که گشتاور دوقطبی در آن مولکول تغییر کند، پس هر چه مولکول متقارن‌تر باشد؛ امکان انتقال دوقطبی کمتر بوده، نور کمتر جذب می‌شود. در نتیجه هر گروهی که تقارن مولکول را کم کند می‌تواند شدت نور جذب شده را بیشتر کند [۲].

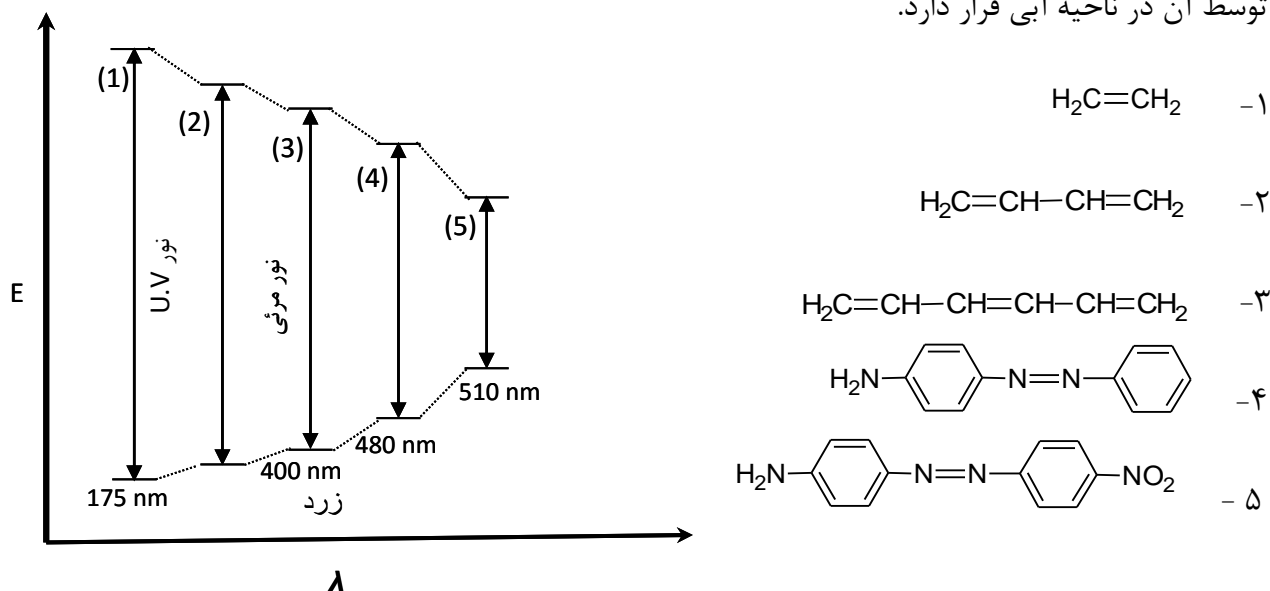
### ۱-۱-۲-ج) ارتباط ساختمانی مولکولی

انرژی یک الکترون خارجی (والانس)، اوربیتال اتمی خاصی را که آن الکترون اشغال کرده است تعیین می‌کند و در صورتی که دو اوربیتال از نوع فوق، همپوشانی کنند، مشروط بر اینکه الکترون‌ها اسپین خلاف جهت یکدیگر داشته باشند، نتیجه آن یک اوربیتال مولکولی (پیوند سیگما یا کووالانس) خواهد بود. برانگیختگی می‌تواند باعث انتقال الکترونی به یک اوربیتال ضد پیوندی شود که به صورت  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  نشان داده می‌شود. در این حالت، مقدار  $\Delta E$  زیاد و  $\lambda$  کوچک خواهد بود و جذب، در ناحیه فرابنفش دور انجام خواهد گرفت. به همین نحو، الکترون‌های  $\pi$  ممکن است انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  را انجام دهند که در این حالت  $\Delta E$  کمتر و  $\lambda$  مربوطه بیشتر خواهد شد. اوربیتال‌های غیر پیوندی که به صورت  $n$  نشان داده می‌شوند، از الکترون‌های داخلی یا از زوج الکترون‌های تنه‌ای مربوط به اتم‌های  $N$ ،  $O$  یا  $S$  که در گروه‌هایی از قبیل  $OH$ ،  $NH_2$ ،  $NR_2$ ،  $NHR$  و  $SH$  وجود دارند، مشتق شده‌اند. انرژی انتقالی  $n \rightarrow \pi^*$  کم و مقدار  $\lambda$  زیادتر خواهد بود؛ در نتیجه، جذب، در ناحیه فرابنفش نزدیک یا ناحیه مرئی انجام می‌گیرد (شکل ۱-۱).



1-1 □□□

شرط لازم برای اینکه ماده‌ای رنگی باشد، وجود تعدادی الکترون‌های متحرک در مولکول آن است که بتوانند از حالت پایه به حالت برانگیخته انتقال یابند. به عنوان مثال در ترکیبات آلیفاتیک اشباع شده، الکترون‌هایی که در تشکیل پیوند ها شرکت دارند محکم به یکدیگر متصل شده‌اند؛ در نتیجه، مقدار  $\Delta E$  در آنها زیاد است؛ ولی در ساده‌ترین مولکول غیراشباع، اتیلن ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ )، مقدار  $\Delta E$  در حدود ۷۱۰ کیلوژول برمول بوده و جذب در ناحیه فوق بنفش انجام می‌گیرد. در رنگ طبیعی لیکوپین<sup>۱۵</sup> که عمده‌ترین ماده رنگی در ماریگو<sup>۱۶</sup> (گیاهی با گل‌های زرد) می‌باشد سیزده پیوند دوگانه وجود دارد؛ بدین علت طول موج جذبی توسط آن در ناحیه آبی قرار دارد.



۳-۱-۱ رنگ و ساختمان شیمیایی

۳-۱-۱-الف) تئوری شیمیایی رنگ

1-Lycopene  
3-Witt

2-Marigo

نظریات زیادی در مورد ساختمان شیمیایی رنگها وجود دارد که یکی از کاملترین آنها نظریه ویت<sup>۳</sup> می‌باشد. در سال ۱۸۶۵ وقتی که پرکین اولین رنگ مصنوعی را تهیه نمود هنوز در مورد ساختار شیمیایی مواد مطالعات زیادی انجام نگرفته بود، به طوری که ساختمان رنگ مزبور نیز بعد از سالها مشخص گردید. در سال ۱۸۷۶ ویت نظریه خود را در رابطه با ساختمان شیمیایی رنگها ارائه نمود. او بیان کرد: رنگ مواد آلی در رابطه با گروههایی به نام رنگساز<sup>۱۷</sup> می‌باشد. از جمله این رنگسازها، گروههای نیترو، آزو و کربونیل هستند که گروههای اشباع نشده می‌باشند. ویت همچنین ترکیباتی که دارای این گروهها می‌باشند را رنگساز<sup>۱۸</sup> نامید. این ترکیبات هر چند که رنگی هستند؛ اما برای رنگرزی اشیاء از جمله الیاف نمی‌توان از آنها استفاده کرد؛ بنابراین باید دارای گروههای قلیایی و اسیدی از قبیل  $-N(CH_3)_2$ ,  $-OH$ ,  $SO_3H$  باشند. این گروهها شدت رنگ را افزایش داده، باعث پیوند محکمتر بین رنگ و جسم می‌شوند که به آنها رنگیار<sup>۱۹</sup> می‌گویند [۲]

مهمترین رنگسازهای معروف عبارتند از:

	$-NO_2$	گروه نیتروزو	$-N=O$	گروه نیتروزو
	$-C=O$	گروه آزو	$-N=N-$	گروه آزومتان
	$-CH=N-$			

رنگ یارهای معروف عبارتند از:

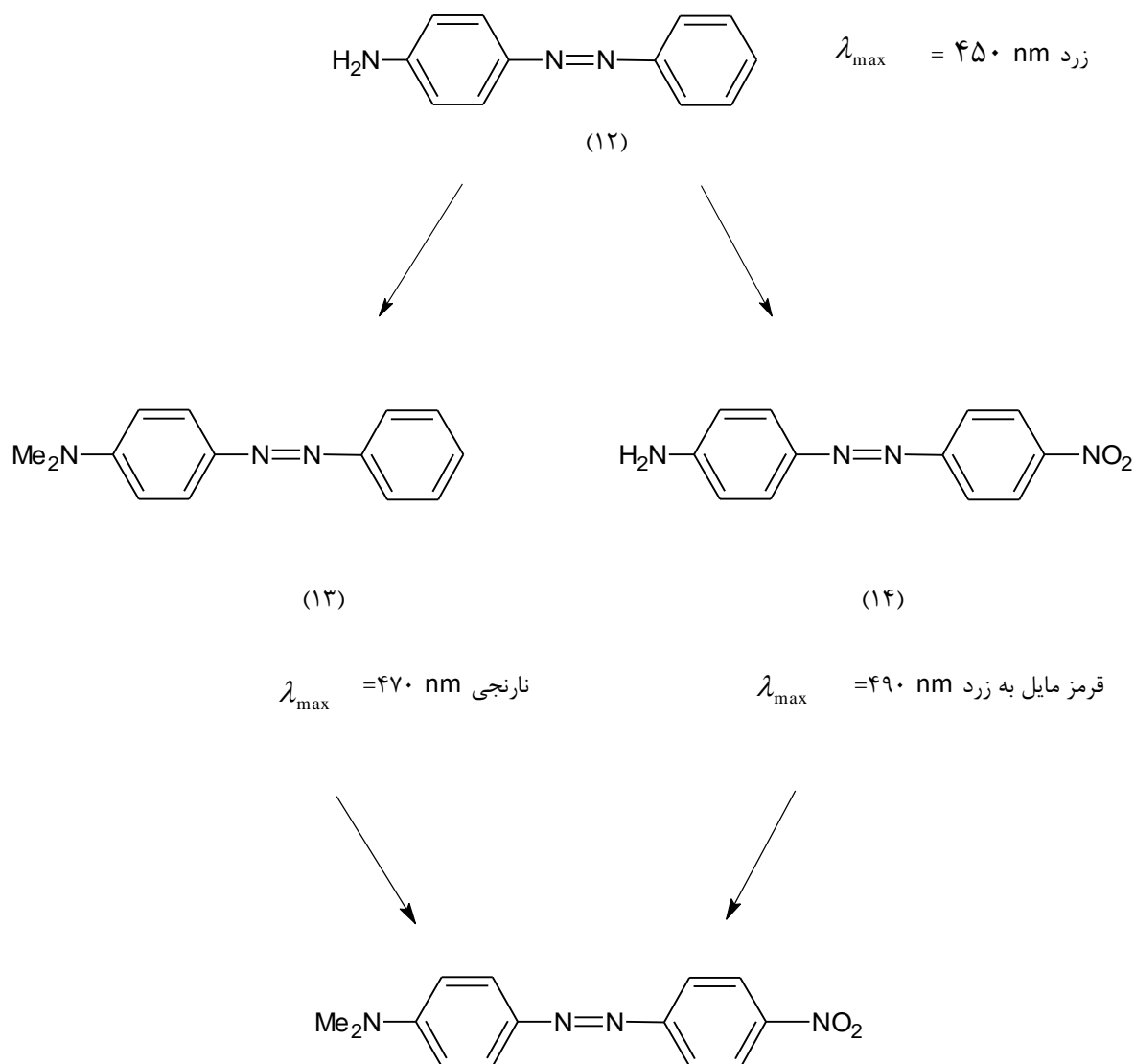
$-NH_2$	گروه آمین نوع اول	$-NHR$	گروه آمین نوع دوم
$-OH$	گروه هیدروکسیل	$-NR_2$	گروه آمین نوع سوم
$-I$	گروه یدو	$-Cl$	گروه کلرو

1-Chromophor  
3-Auxochrome

2- Chromogene

رنگینه آلیزارین (۲) دارای دو حلقه بنزن، دو گروه کربونیل (رنگ ساز) و دو گروه هیدروکسیل (رنگ یار) می باشد.

ترکیبی که دارای گروه دی متیل آمینو (-NMe<sub>2</sub>) به عنوان رنگ یار می باشد ماده رنگی خیلی قوی بوده و به عنوان رنگینه به کار برده می شود. در شکل (۲-۱) تغییر رنگ مواد رنگی توسط تغییر رنگ یارها، نشان داده شده است.

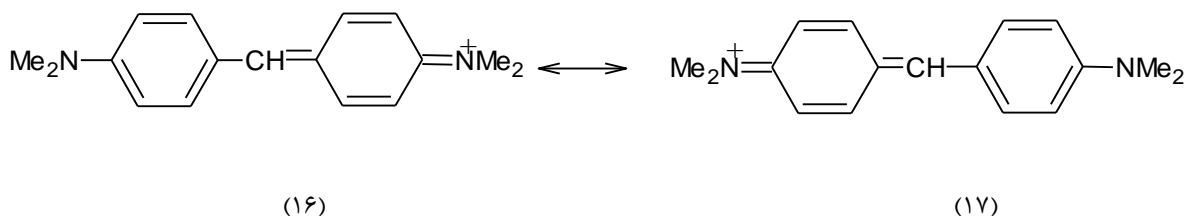


(۱۵)

$$\lambda_{\max} = 500 \text{ nm قرمز}$$

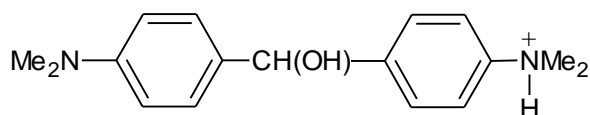
(شکل ۲-۱)

اکثر مواد آلی رنگی، دارای دو یا چند هیبرید رزونانس هستند. به عنوان مثال، می توان از هیدرول میشلر<sup>۲۰</sup> نام برد که با حضور دو گروه متیل آمینو در کاتیون آبی رنگ، باعث عدم استقرار الکترون های  $\pi$  و گسترش رزونانس می گردد. بدین جهت، مقدار  $\Delta E$  کوچک شده، جذب در ناحیه با طول موج های بزرگتر انجام می شود و کاتیون آبی به نظر می رسد. کاتیون مربوطه دارای دو هیبرید رزونانس است که در شکل (۳-۱) دیده می شود.



(شکل ۳-۱)

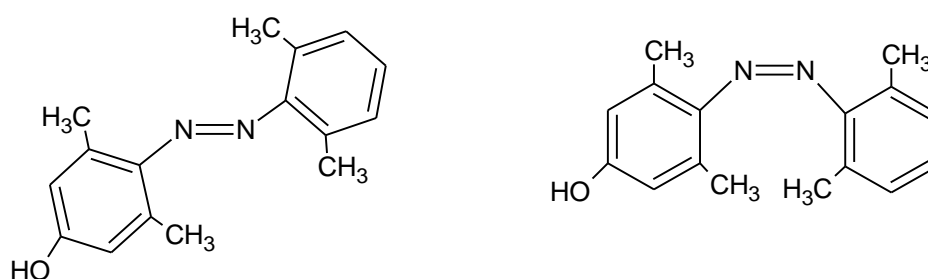
این فرم های رزونانس مسطح، دارای انرژی معینی بوده، فقط از نظر پخش الکترون ها با هم اختلاف دارند. اگر اسیدهای قوی مثل کلریدریک اسید به محلول آبی رنگ اضافه کنیم به دلیل هیدروکسیل دار شدن کربن وسط، خاصیت رزونانس دو حلقه بنزن از بین می رود. در نتیجه رنگ آبی محلول فوق نا پدید و یون پروتون دار شده (۱۸) ایجاد می شود.



(۱۸)

رنگینه آزویی زیر به صورت فرم‌های سیس و ترانس ساخته شده است که فرم سیس آن با وجود دارا

بودن گروه‌های رنگ‌ساز و رنگ‌زا بی‌رنگ می‌باشد (شکل ۴-۱)



ترانس (رنگی)

سیس (بی‌رنگ)

(شکل ۴-۱)

۱-۳-۱-۱ (ب) طبقه‌بندی رنگینه‌ها

رنگینه‌ها را می‌توان به روش‌های مختلف و از جنبه‌های گوناگون تقسیم‌بندی کرد. مهمترین و قابل

قبول‌ترین آنها به صورت زیر می‌باشد:

۱- طبقه‌بندی براساس ساختمان رنگینه‌ها

۲- طبقه‌بندی براساس کاربرد آنها

متداول‌ترین دسته‌بندی براساس ساختمان شیمیایی رنگینه‌ها صورت می‌گیرد که می‌توان آنها را به ۲۱

دسته طبقه‌بندی کرد که به ترتیب اهمیت به چند نمونه از آنها اشاره می‌شود:

۱- رنگینه‌های آزو

۲- رنگینه‌های تری‌آریل متان و دی‌آریل متان

۳- رنگینه‌های آنتراکینونی

۴- رنگینه‌های گوگردی

مهمترین رنگینه‌هایی که تولید و مصرف می‌شوند، دسته رنگینه‌های آزو می‌باشند که ۶۰-۵۰ درصد

تولید جهانی رنگ را به خود اختصاص داده اند [۲].

۴-۱-۱ رنگینه‌های آزو

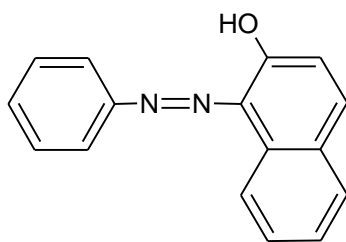
رنگینه‌ها و رنگدانه‌های آزو بزرگترین گروه از تمام مواد رنگ کننده سنتزی را تشکیل می‌دهند و تقریباً در تمام زمینه‌های کاربردی نقش برجسته‌ای دارند. سیستم رنگساز آنها اساساً شامل گروه آزو است که به همراه آن یک یا چند سیستم آروماتیک نیز حضور دارد. بر حسب تعداد گروه‌های آزو، رنگینه‌های حاصله به ترتیب رنگینه‌های مونو آزو، دی‌آزو، تریس آزو، ... پلی‌آزو خواهند بود. به وسیله این گروه‌های رنگساز می‌توان رنگ‌های زرد، نارنجی، قرمز، آبی، بنفش، سیاه و سبز را سنتز کرد.

متداول‌ترین روش برای تهیه رنگینه‌های آزو، دی‌آزودار کردن آمین‌های آروماتیک نوع اول است که منجر به تولید یک ترکیب دی‌آزو یا نمک دی‌آزونوم می‌شود. واکنش دی‌آزودار کردن که در صنعت ساخت رنگینه اهمیت اساسی دارد در سال ۱۸۶۲ توسط گریس<sup>۲۱</sup> کشف شد. ترکیب دی‌آزو سپس با یک ماده ثانوی معمولاً یک فنول، یک کتون قابل انولی شدن یا یک آمین آروماتیک جفت می‌شود و یک ترکیب آزو ایجاد می‌کند. مولکولهای شرکت کننده در این واکنش به ترتیب جزء دی‌آزو و جزء جفت‌شونده نامیده می‌شوند [۲]. طبق قرارداد، برای تعریف رنگینه‌های آزو روش زیر اتخاذ شده است:

آمین ← جزء جفت شونده E

علامت فلش حاکی از این است که آمین آروماتیک نوع اول مورد نظر، دی‌آزودار و با یک جزء دیگر جفت شده است. به عنوان مثال، رنگینه (۱۹) به صورت آنیلین ← ۲- نفتول نشان داده می‌شود

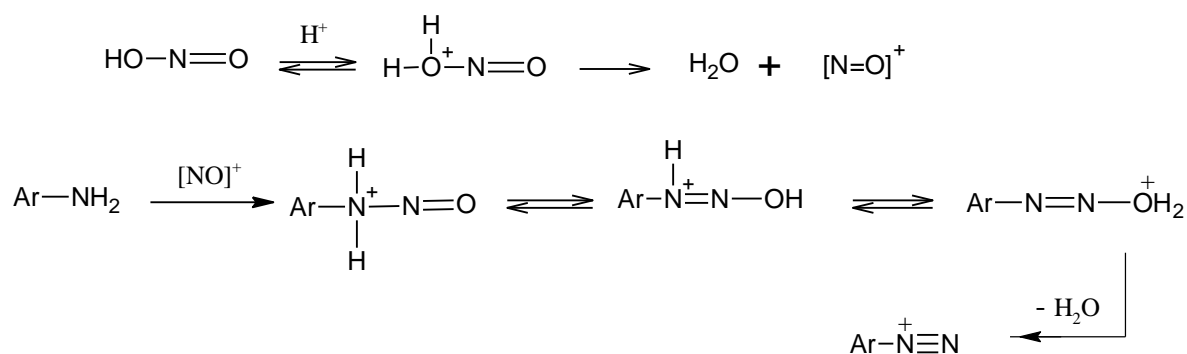




(۱۹)

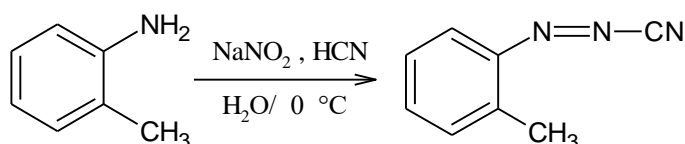
۱-۴-الف) دی‌آزو دار کردن

آریل آمین‌های نوع اول مثل آنیلین در دمای صفر تا پنج درجه سانتی‌گراد در اثر واکنش با نیتروز اسید، محلولی از نمک‌های دی‌آزونیوم تولید می‌کنند. از آن جا که نیتروز اسید، ناپایدار است، واکنشگر دی‌آزودار کننده واقعی مخلوطی از هیدروکلریک (یا سولفوریک) اسید و سدیم نیتريت می‌باشد. این مخلوط یون فعال،  $\text{NO}^+$  را تولید می‌کند. این فرایند را می‌توان به صورت طرح (۱-۱) نمایش داد [۳].



(طرح ۱-۱)

اگر اسیدی که برای تولید نیتروز اسید به کار می‌رود، دارای آنیون هسته دوست قوی باشد، این امکان وجود دارد که با کاتیون دی‌آزونیوم واکنش داده و ترکیب کووالانسی تشکیل دهد. نمونه‌ای از این واکنش استفاده از  $\text{HCN}$  می‌باشد که در طرح (۲-۱) نشان داده شده است



(۲۰)

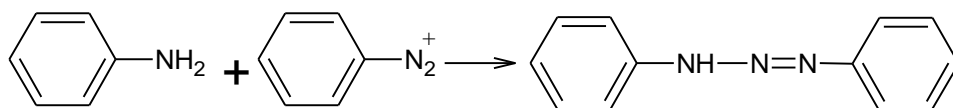
(طرح-۱-۲)

همچنین، اگر مقدار اسید در واکنش دی‌آزودار کردن آمین کافی نباشد، یون دی‌آزونیوم با آمین آزاد وارد واکنش شده، ترکیب دی‌آزو آمینو (یک نوع تری‌آزن) تشکیل می‌شود. برای جلوگیری از این عمل، دی‌آزودار کردن در محیط اسیدی قوی انجام می‌شود؛ زیرا با استفاده از اسید قوی غلظت آمین آزاد قابل صرف نظر کردن است [۳]

۱-۱-۴-ب) اثر گروه‌های استخلافی بر عمل دی‌آزو دار کردن

دی‌آزو دار کردن آمین‌های آروماتیک به نوع و محل استخلاف‌ها در حلقه آروماتیک و به قدرت بازی آمین بستگی دارد. بنابراین، قدرت بازی *p*-نیتروآنیلین و ۲،۴-دی‌نیتروآنیلین به علت وجود گروه‌های الکترون گیرنده  $\text{NO}_2$  - به مراتب کمتر از قدرت بازی آنیلین است و در واقع دی‌آزودار کردن آنها نیازمند روش‌های ویژه است. آمین‌هایی با قدرت بازی خیلی ضعیف مثل، ۲، ۴-دی‌نیتروآنیلین به وسیله اسید نیتروسیل سولفوریک به مواد دی‌آزونیوم مورد نظر تبدیل می‌شوند [۲].

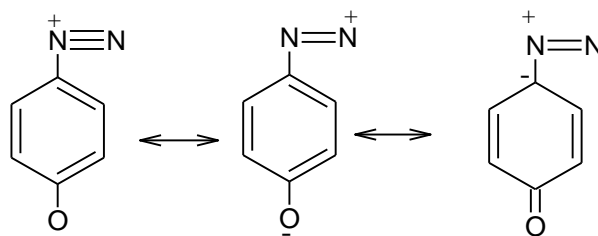
از مشکلاتی که در واکنش‌های دی‌آزودار کردن باید به آن توجه کرد عدم حلالیت کافی بعضی از آمین‌ها در محلول‌های اسیدی آبی است. این مسئله در مورد وجود گروه‌هایی که می‌توانند به سهولت تعویض شوند؛ از قبیل گروه‌های  $\text{NO}_2^-$  و  $\text{SO}_2\text{H}$ - و گروه‌هایی که به سهولت اکسید می‌شوند مثل  $\text{CHO}$  و  $\text{OH}$ - دیده می‌شود. برای غلبه بر این مشکلات، روش‌های مختلفی بوجود آمده است. یکی از این روش‌ها، روش مستقیم دی‌آزودار کردن است. در این روش آمین در کلریدریک اسید ( $2/5 - 3$  اکی‌والان) حل شده و دما بین صفر تا پنج درجه پائین آورده می‌شود. سپس مطابق با استوکیومتری واکنش به محلول، سدیم نیتریت اضافه می‌شود تا واکنش دی‌آزودار کردن صورت گیرد. اگر واکنش دی‌آزودار کردن به طور کامل انجام نشود، نتیجه آن تشکیل ترکیب دی‌آزو آمینو به صورت طرح (۱-۳) خواهد بود.



(۲۱)

(طرح ۳-۱)

اکسیدهای دی‌آزونیوم در مقایسه با نمک‌های دی‌آزونیوم به دلیل ساختار رزونانسی که دارند، پایدارتر بوده و مانند نمک‌های دی‌آزونیوم در واکنش‌های جفت شدن شرکت می‌کنند. ساختمان رزونانسی اکسید دی‌آزونیوم در شکل (۵-۱) نشان داده شده است [۲].

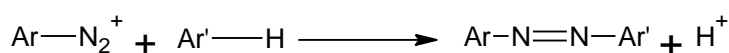


(۲۲)

(شکل ۵-۱)

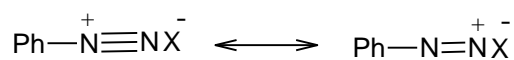
۱-۴-۱-۱ جفت شدن دی‌آزویی

جفت شدن دی‌آزویی را می‌توان یک استخلاف الکترون دوستی به وسیله یک کاتیون دی‌آزونیوم در نظر گرفت. از این رو به نظر می‌رسد در نقاطی که جفت شدن انجام می‌گیرد افزایش چگالی الکترونی وجود دارد. این پدیده عموماً در اتم‌های کربن سیستم‌های آروماتیک یا سیستم‌های ناجور حلقه‌ای که خصلت آروماتیکی دارند رخ می‌دهد [۲]. این واکنش‌ها فراورده‌هایی با فرمول عمومی  $\text{Ar-N=N-Ar}$  تولید می‌کنند (طرح ۴-۱) [۴].

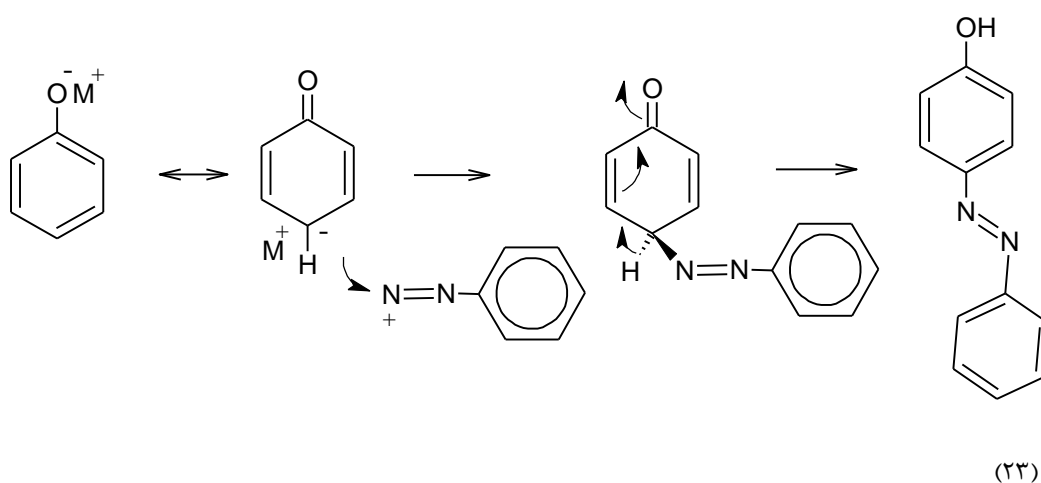


(طرح ۴-۱)

در بنزن دی‌آزونیوم کلراید، کاتیون دی‌آزونیوم را می‌توان به صورت یک هیبرید رزونانسی نمایش داد:

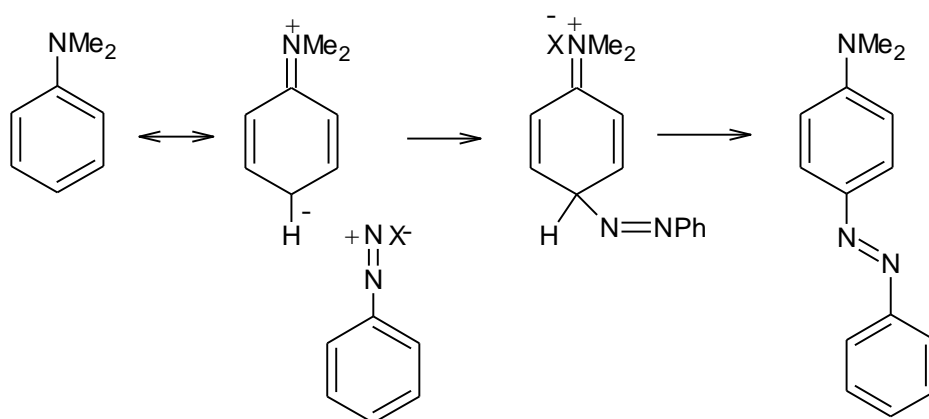


در مقایسه با الکترون دوست‌های  $\text{NO}_2$  و  $\text{SO}_3$  کاتیون دی‌آزونیوم، یک ترکیب الکترون دوست ضعیف بوده و برای اینکه عمل جفت‌شدن انجام گیرد، باید در سیستم آروماتیک اجزای جفت‌شونده، گروه‌های الکترون دهنده قوی مثل  $\text{NR}_2$ ،  $\text{-NHR}$ ،  $\text{-NH}_2$ ،  $\text{-OH}$  وجود داشته باشد. جانشینی معمولاً در موقعیت پارا گروه فعال کننده انجام می‌شود. مکانیسم واکنش را می‌توان به صورت طرح (۵-۱) نمایش داد [۲].



(طرح ۵-۱)

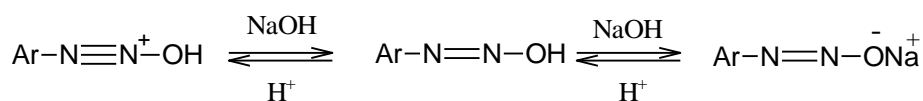
با آمین‌های آروماتیک نوع سوم نیز مکانیسم مشابهی رخ می‌دهد طرح (۶-۱)



(۲۴)

(طرح ۶-۱)

تنظیم قدرت اسیدی یا قدرت بازی محیط جفت شدن، بایستی به دقت صورت گیرد. این کار با افزودن مقدار معینی هیدروکسید یا نمک‌هایی مانند سدیم استات یا سدیم کربنات انجام می‌شود. واکنشگر الکترون دوست، یون دی‌آزونیوم ( $ArN_2^+$ ) است. در حضور یون هیدروکسید، یون دیازونیوم با آنیون هیدروکسید جفت شده،  $Ar-N=N-OH$ ، و نمک حاصل از آن ( $Ar-N=N-O^-Na^+$ ) در تعادل است طرح (۷-۱).



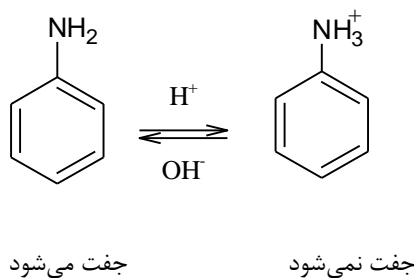
جفت می‌شود

جفت نمی‌شود

جفت نمی‌شود

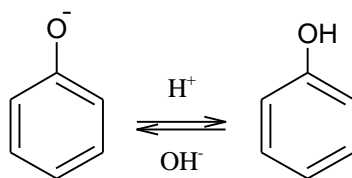
(طرح ۷-۱)

بنابراین، در شرایط غلظت کم یون هیدروکسید، یعنی قدرت اسیدی بالا، شرایط برای واکنش جفت شدن مناسب‌تر خواهد بود؛ اما اثر قدرت اسیدی بالا بر آمین یا فنول که یون دی‌آزونیوم با آنها ترکیب می‌شود، باعث می‌شود که آمین پروتونه شده، تمایل آن برای شرکت در واکنش جفت شدن دی‌آزویی کم می‌شود. بنابراین هر قدر قدرت اسیدی محیط بیشتر باشد، مقدار بیشتری آمین به یون آمونیوم تبدیل شده و سرعت جفت شدن کم می‌شود طرح (۸-۱).



(طرح ۸-۱)

در مورد فنول نیز وضعیت مشابهی وجود دارد. یک فنول تا حد قابل توجهی اسیدی بوده و در محلول‌های آبی با یون فنوکسید در تعادل است. طرح (۹-۱)



(طرح ۹-۱)

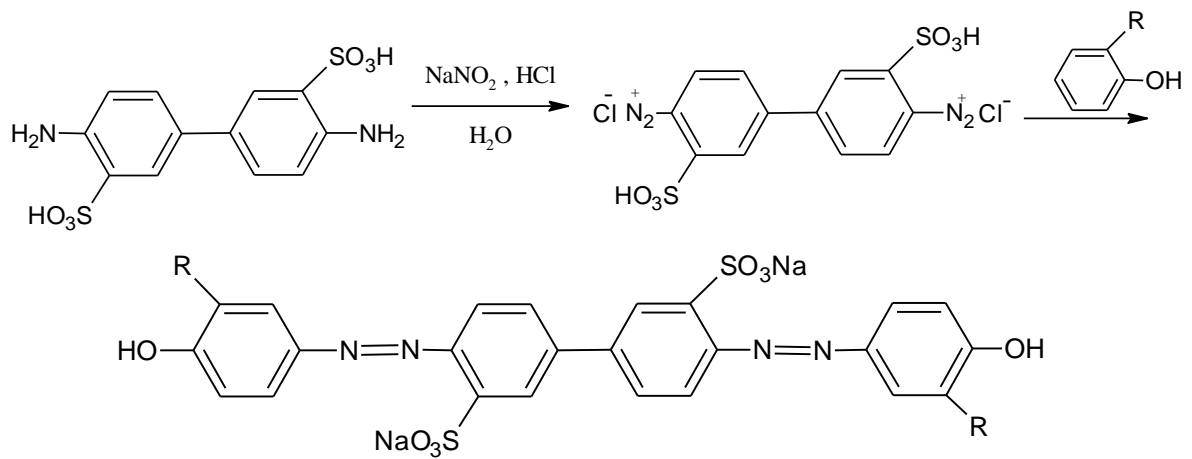
$O^-$  در مقایسه با  $OH$  الکترون دهنده بسیار قوی‌تری است. بنابراین یون فنوکسید در واکنش جانشینی الکترون دوستی آروماتیکی سریع‌تر از فنول شرکت می‌کند. پس هر قدر قدرت اسیدی محیط بیشتر باشد، مقدار فنوکسید کم شده، سرعت جفت شدن کمتر می‌گردد. بنابراین آمین و فنول‌های مربوطه در قدرت اسیدی کمتر شرایط مناسب‌تری برای واکنش جفت شدن دارند. شرایطی که در آن جفت شدن با سرعت زیادی پیش می‌رود، نتیجه یک سازش است. محلول نباید آن قدر قلیایی باشد که در آن غلظت یون دیازونیوم خیلی کم باشد، همچنین نباید آن قدر اسیدی باشد که غلظت آمین آزاد یا فنوکسید خیلی کم باشد. به‌طور کلی آمین‌ها در محلول‌های اسیدی ملایم و فنول‌ها در محلول‌های قلیایی ملایم با بیشترین سرعت جفت می‌شوند [۴].

#### ۵-۱-۱ ترکیبات آزو

ترکیبات آزو، به دلیل خواص ویژه نوری و کاربردهای وسیعی که دارند مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. این ترکیبات، به عنوان اصلاح کننده‌های پلیمری، سنتز رنگدانه‌های مختلف، تهیه سیستم‌های میزبان - میهمان، مواد فعال زیستی و .... مورد استفاده قرار می‌گیرند. برخی از کاربردهای ترکیبات آزو عبارت است :

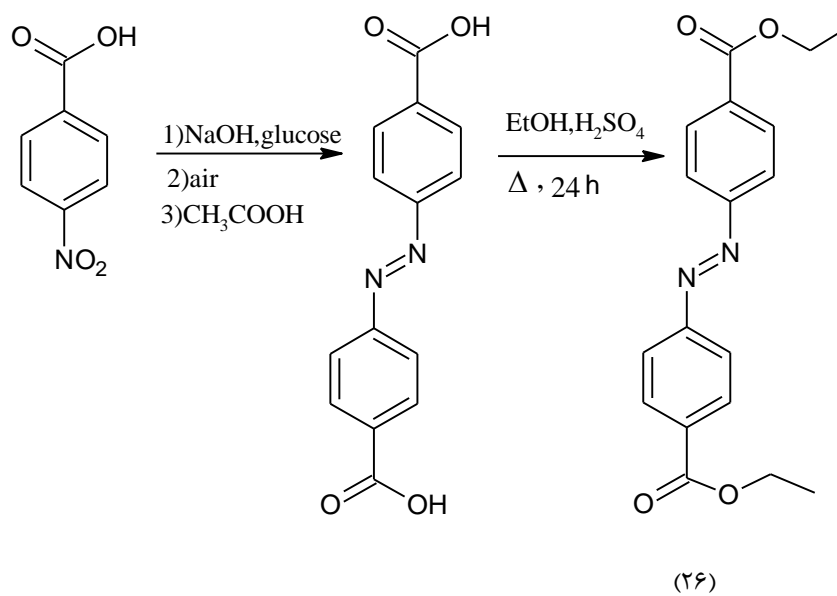
#### ۵-۱-۱-الف) استفاده به عنوان مواد آرایش یافته نوری

ترکیبات آزو به دلیل دارا بودن گروه‌های آزو بنزن در تهیه مواد آرایش یافته نوری مورد استفاده قرار می‌گیرند. رنگینه‌های به دست آمده از این طریق قابل حل در آب می‌باشند طرح (۱۰-۱) [۵].



۱-۱-۵-ب) تهیه و ساخت قطبندهای نوری

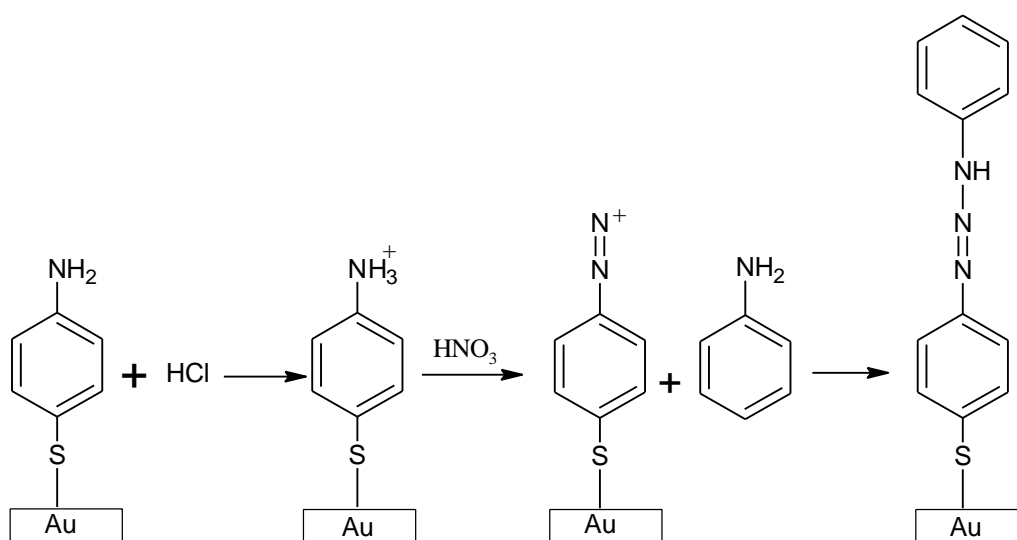
ترکیب آزو متقارن (۲۶) در ساخت قطبندهای نوری مورد استفاده قرار می‌گیرد طرح (۱-۱۱) [۶].



(طرح ۱-۱۱)

۱-۱-۵-ج) تهیه نیمه هادی‌ها

از ترکیبات آزو برای تهیه نیمه هادی‌ها و تشکیل کمپلکس فلزات واسطه و انتقال فاز استفاده شده است. ترکیب پارا-مرکاپتو دی‌آزو آمینو بنزن، بوسیله دی‌آزونیوم مستقیم بر روی ۴-آمینوتیوفنول / لایه‌ای از طلا، به دست می‌آید طرح (۱۲-۱) [۷].



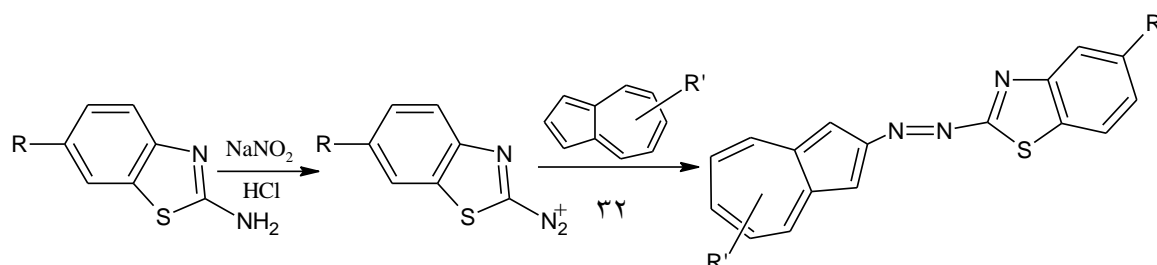
(۲۷)

(طرح-۱۲)

۱-۱-۵-د) تهیه سیستم آزویی الکترون دهنده - الکترون کشنده

خاصیت الکترون دهنده آزولن‌ها این امکان را فراهم می‌سازد که سیستم‌های آزویی الکترون دهنده -

الکترون کشنده بسازیم طرح (۱۳-۱) [۸]





(۲۸)

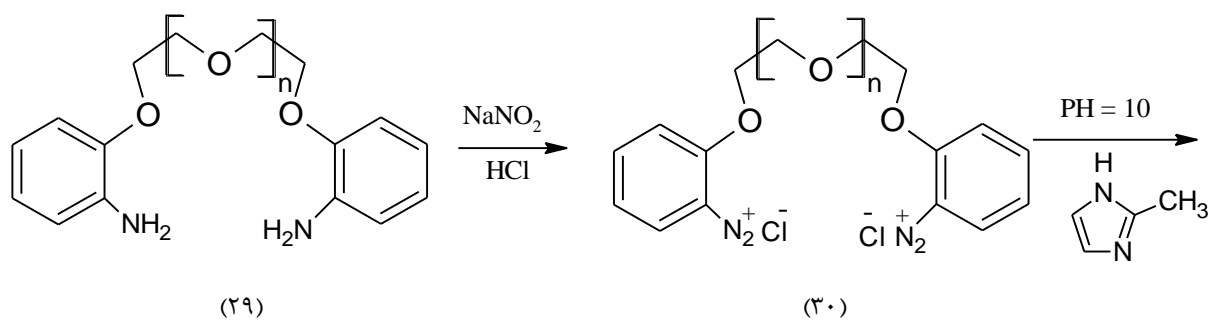
R = MeO, Me, H, Cl

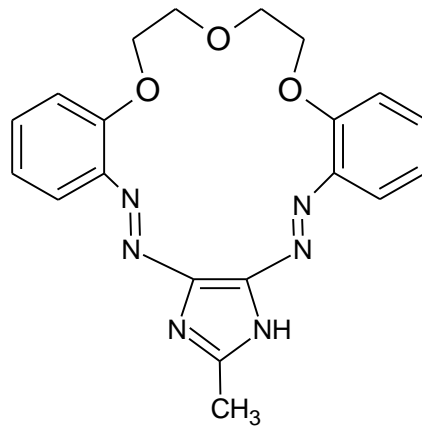
R' = 4,6,8-trimethyl, 3,8-dimethyl-5-isopropyl

(طرح-۱۳)

۱-۱-۵ هـ) تهیه اصلاح کننده‌های پلیمری

پرسون<sup>۲۲</sup> و گروهش اترهای تاجی رنگی را سنتز کردند که برای اصلاح شیمیایی پلیمرها مفید است. اترهای تاجی آزو به وسیله جفت شدن ایمیدازول با نمک‌های دوتائی آزونیوم به دست می‌آید طرح (۱۴-۱) [۹].



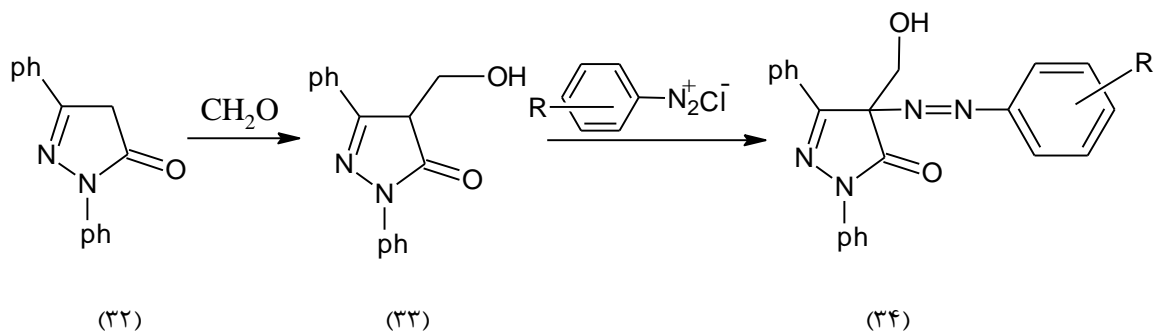


(۳۱)

(طرح-۱۴)

۱-۱-۵- (و) استفاده در رنگرزی

از ترکیبات آزو در رنگرزی منسوجات پلی استری و انواع الیاف به کار می رود طرح (۱۵-۱) [۱۰].



(۳۲)

(۳۳)

(۳۴)

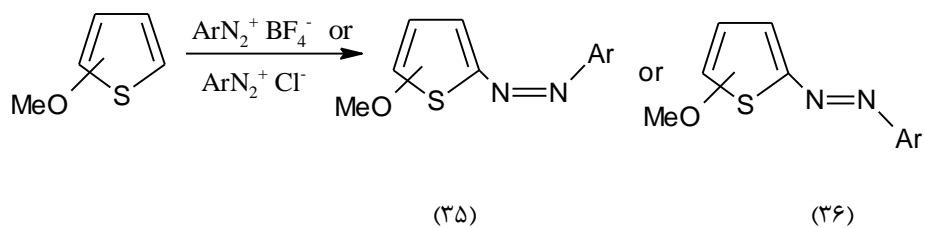
R=H, *o*-CH<sub>3</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, 2,5-CH<sub>3</sub>

(طرح-۱۵)

۱-۱-۵- (ز) تهیه ذخیره کننده های نوری

از ترکیبات آزو برای ایجاد محیط حساس به نور برای ذخیره داده های نوری استفاده می شود. همچنین

این ترکیبات به عنوان رنگینه پخشیده مورد استفاده قرار گرفته است طرح (۱۶-۱) [۱۱].

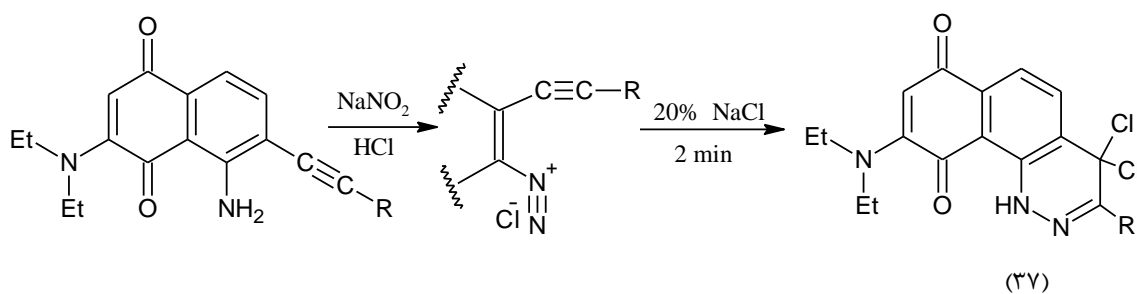


(طرح-۱۶)

### ۱-۱-۵-ح) تهیه سینولین<sup>۲۳</sup>

حلقه‌زایی نمک‌های دی‌آزونیوم بیش از یک قرن پیش توسط ریچتر<sup>۲۴</sup> انجام شد. این یک روش

مناسب برای تهیه سینولین می‌باشد طرح (۱۷-۱) [۱۲].



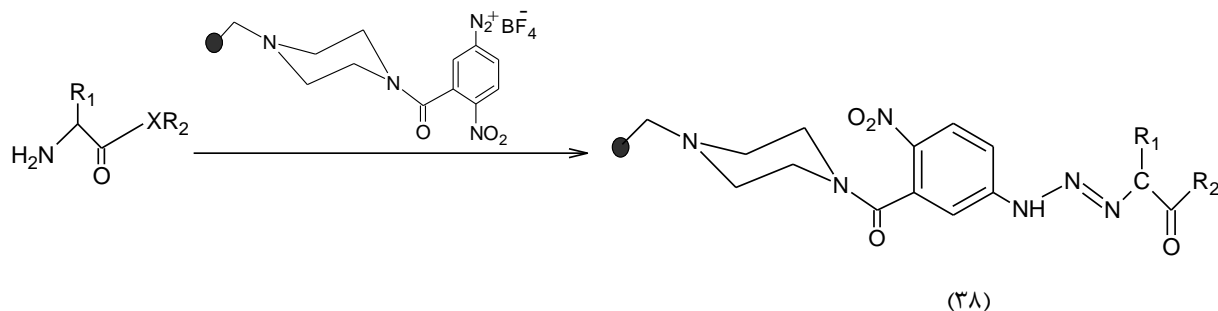
(طرح-۱۷)

### ۱-۱-۵-ط) تهیه مشتقات تری‌آزین

تری‌آزین‌ها، ترکیبات سمی می‌باشند که به عنوان گروه‌های محافظت کننده لیگاند برای

کاتالیست‌های آلی فلزی و فرایندهای انتقال فاز مورد استفاده قرار می‌گیرند. نمک دی‌آزونیوم بر روی یک

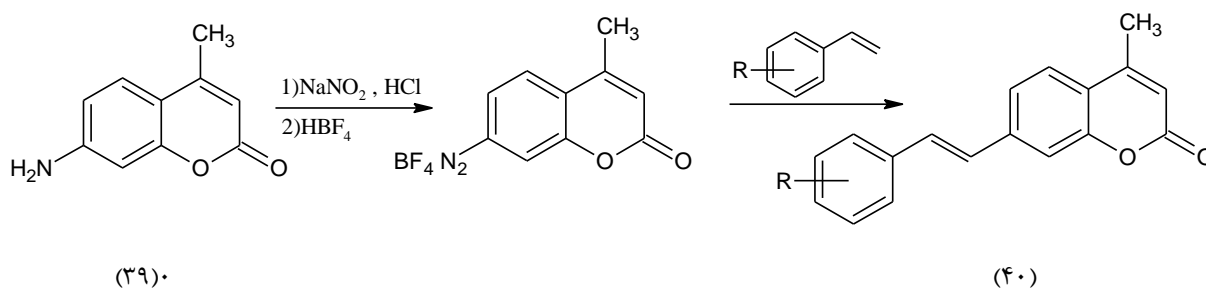
فاز جامد (رزین) تهیه شده، با آمین جفت می‌شود طرح (۱۸-۱) [۱۳].



(طرح ۱-۱۸)

ترکیبات آزو، در تهیه کومارین<sup>۲۵</sup>هایی با خواص فلورسانس مورد استفاده قرار می گیرند طرح (۱)-

(۱۹)[۱۴].

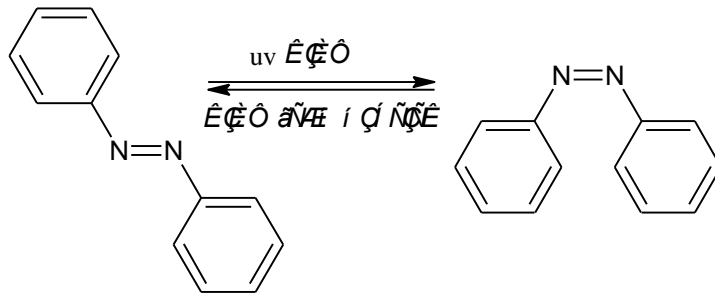


(۴۰)

(طرح ۱-۱۹)

### ۶-۱-۱ سنتز پلیمرهای آزو

پلیمرهای آزو، دسته‌ای از ترکیبات می‌باشند که گروه  $-N=N-$  (آزو) در ساختار پلیمر به کار رفته است. پلیمرهای آزو، خواص نوری غیرخطی، بلورین مایع و شکست مضاعف از خود نشان داده و به دلیل کاربرد و خواص ویژه‌ای که دارند بسیار مورد توجه دانشمندان قرار گرفته‌اند [۱۵]. پلیمرهای آزوی آروماتیک در تهیه ردیاب‌های مولکولی، کریستال‌های مایع، دستگاه‌های الکترواپتیک و ذخیره کننده‌های نوری به کار می‌روند. تمام این کاربردها و خواصی که ترکیبات آروماتیک آزو دارند؛ به خاطر ایزومرشدن نوری سیس و ترانس، حول پیوند دی آزو است. طی این ایزومر شدن، جذب ماکزیمم  $320\text{ nm}$  مربوط به انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  ایزومر ترانس، کاهش یافته در حالیکه جذب ماکزیمم  $430\text{ nm}$  مربوط به انتقال  $n \rightarrow \pi^*$  ایزومر سیس افزایش می‌یابد. تبدیل ایزومر سیس به ایزومر ترانس، بوسیله نور یا حرارت انجام می‌شود. طرح (۱-۲۰)

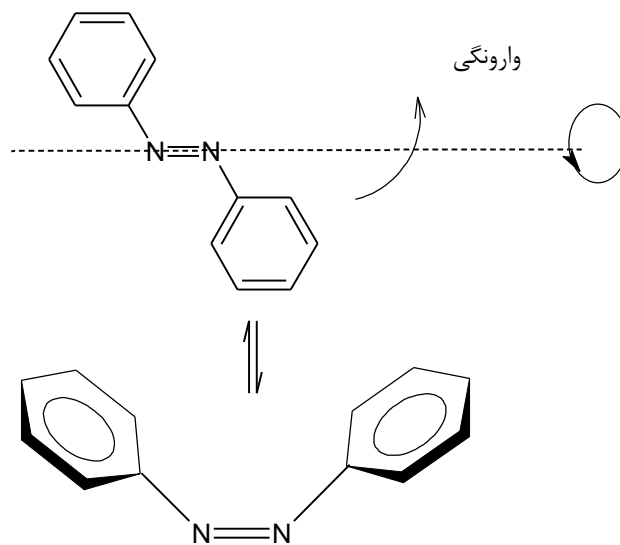


ایزومر-ترانس

ایزومر-سیس

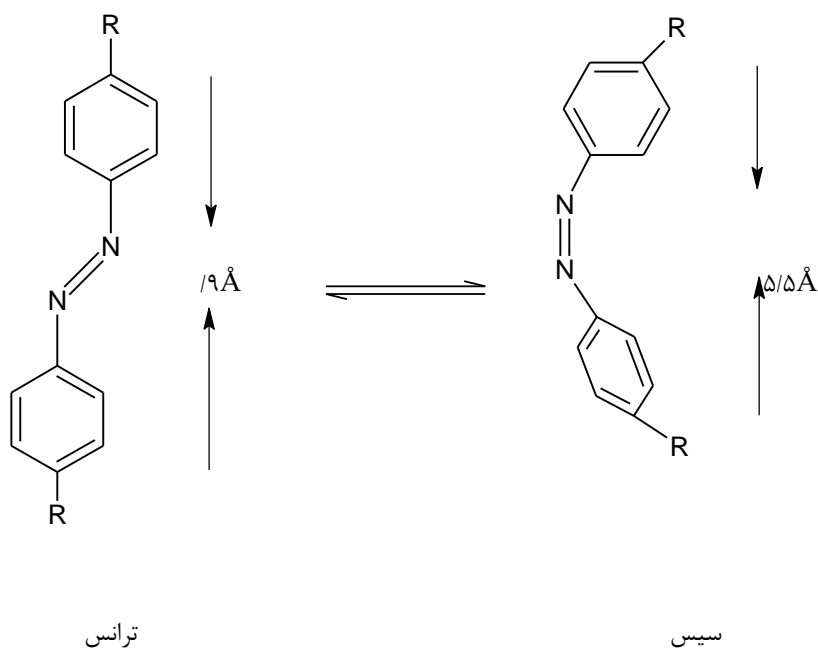
(طرح ۱-۲۰)

در دهه ۱۹۵۰، مکانیسم‌های متعددی برای تبدیلات ایزومری سیس و ترانس مطرح شد. اولین مکانیسم پیشنهادی چرخش حول پیوند  $-N=N-$  بود. مکانیسم دیگری که کمی بعد پیشنهاد شد، وارونه شدن یک یا هر دو نیتروژن حول پیوند خطی با هیبرید  $sp^2$  با حفظ پیوند دوگانه می‌باشد طرح (۱-۲۱) [۱۵].



(طرح ۱-۲۱)

ایزومر شدن نورالقایی آزوبنزن همچنین باعث تغییرات زیادی در ساختار مولکول می‌شود که بصورت تغییر در دیپل ممان و هندسه مولکول، نمایان می‌شود. ایزومر شدن باعث کاهش در فاصله بین اتم‌های کربن پارا از حدود ۹/۰ آنگستروم در فرم ترانس به ۵/۵ آنگستروم در فرم سیس می‌شود. به همین ترتیب، ترانس آزوبنزن دیپل ممان ندارد، در حالیکه دیپل ممان ایزومر سیس غیرمسطح D ۳,۰ است طرح (۱-۲۲) [۱۶].



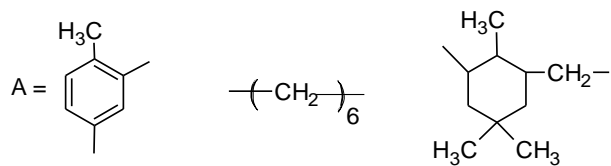
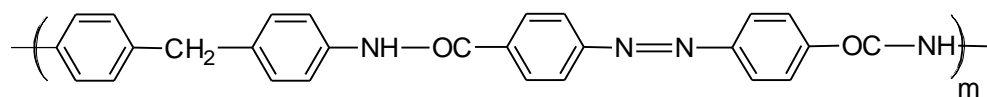
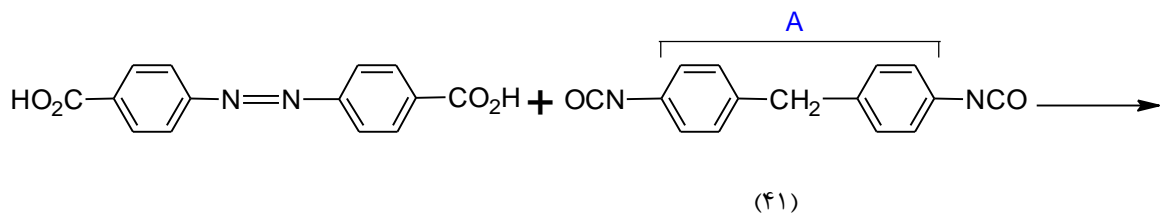
(طرح ۱-۲۲)

پلیمرهای رنگی، بسته به فعال بودن یا غیرفعال بودن منومر رنگی از راههای مختلفی ممکن است تهیه شوند در مورد منومرهای رنگی غیرفعال، منومر در پلیمر مذاب، حل شده و آمیزه‌ای از پلیمر و رنگ، بدست می‌آید. در مورد منومرهای فعال، رنگ، قسمتی از زنجیره پلیمر می‌باشد؛ در این حالت، مولکول رنگ ممکن است در زنجیره اصلی پلیمر قرار گرفته باشد؛ یا اینکه بصورت زنجیره جانبی به پلیمر متصل باشد.

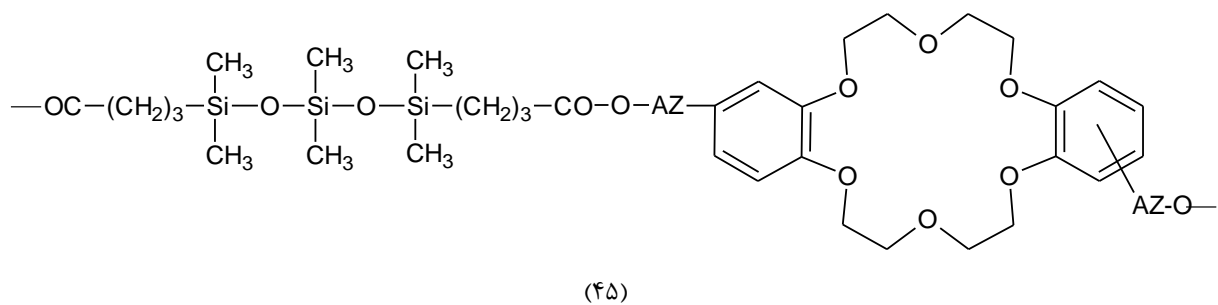
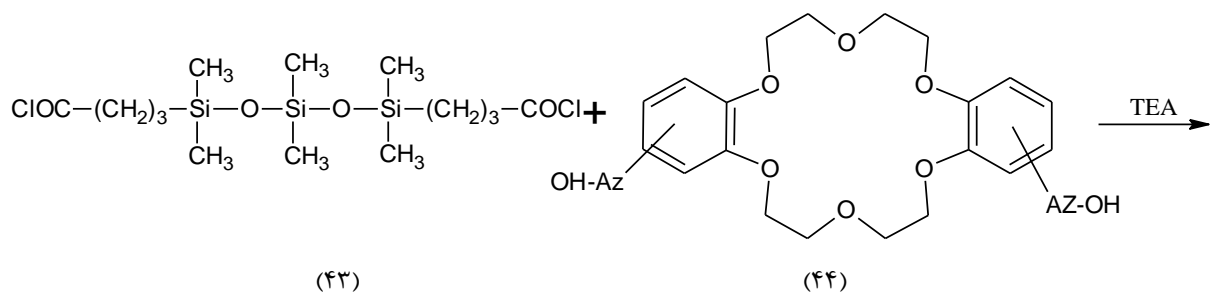
۱-۱-۶-الف) زنجیر اصلی

پلیمر کردن مرحله‌ای. یک روش برای تهیه این دسته از پلیمرها، پلیمر کردن مرحله‌ای منومرهای رنگی حاوی دو گروه عاملی با منومرهای غیر رنگی دو عاملی می‌باشد. طرح (۱-۲۳) [۱۷] و طرح (۱-۲۴)

[۱۸]

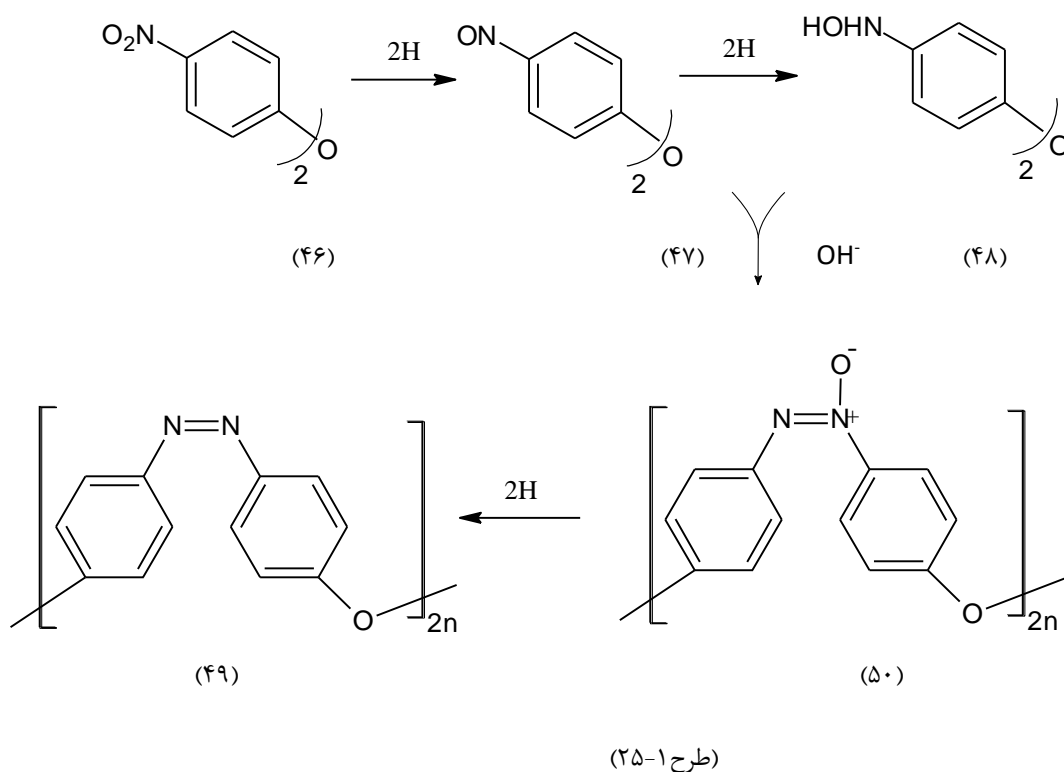


(طرح-۱-۲۳)



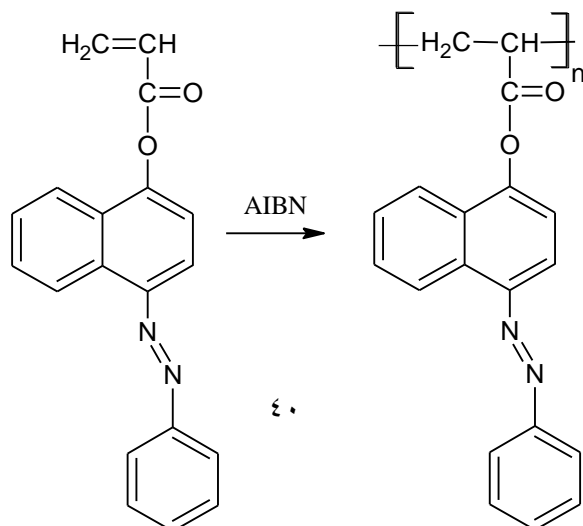
(طرح-۱-۲۴)

پلیمر شدن همزمان با ایجاد گروه آزو. روش دیگر برای تهیه پلیمرهای رنگی زنجیره اصلی، پلیمر کردن از طریق تشکیل گروه آزو، یعنی پلیمر شدن همزمان با ایجاد گروه آزو می‌باشد. طرح (۱-۲۵). [۱۹]



### ۱-۱-۶ ب) زنجیره جانبی

پلیمر کردن مونومرهای رنگی. تهیه پلیمرهای رنگی که در آن‌ها رنگ‌ساز، به صورت گروه آویزان به زنجیره اصلی پلیمر متصل شده باشد، از طریق روش‌های مختلفی انجام می‌شود: از طریق پلیمر کردن افزایشی مونومرهای رنگی حاوی پیوند غیر اشباع طرح (۱-۲۶) [۲۰] یا از طریق پلیمر کردن مرحله‌ای مونومرهای رنگی دو عاملی ممکن می‌باشد طرح (۱-۲۷) [۲۱].

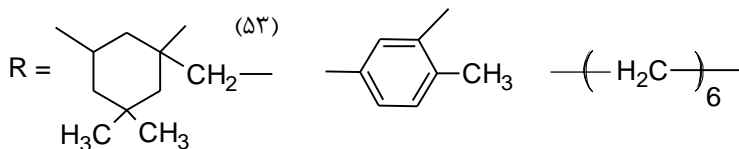
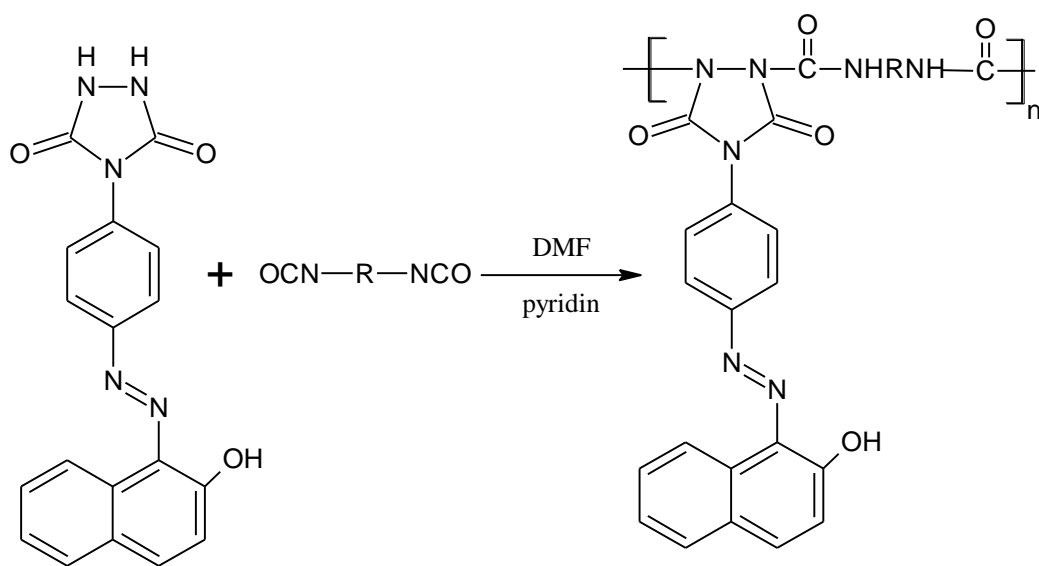




(۵۱)

(۵۲)

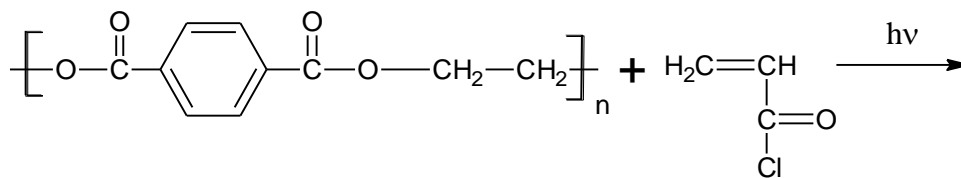
(طرح ۱-۲۶)



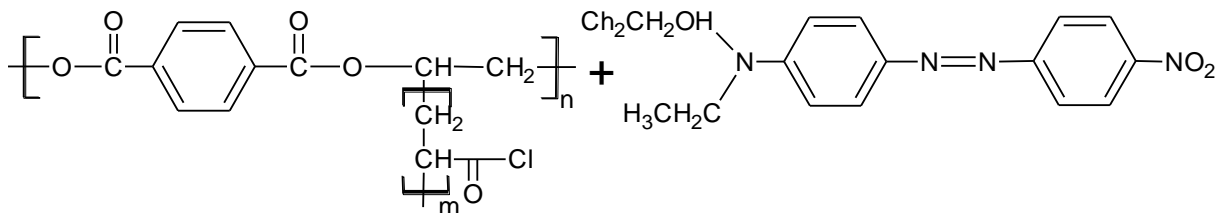
(طرح ۱-۲۷)

اصلاح شیمیایی پلیمرهای غیررنگی در این روش، مونومرهای رنگی عامل دار، بوسیله واکنش های مختلف

شیمیایی به عنوان زنجیره جانبی به زنجیره اصلی پلیمر متصل می شوند طرح (۱-۲۸) [۲۲].

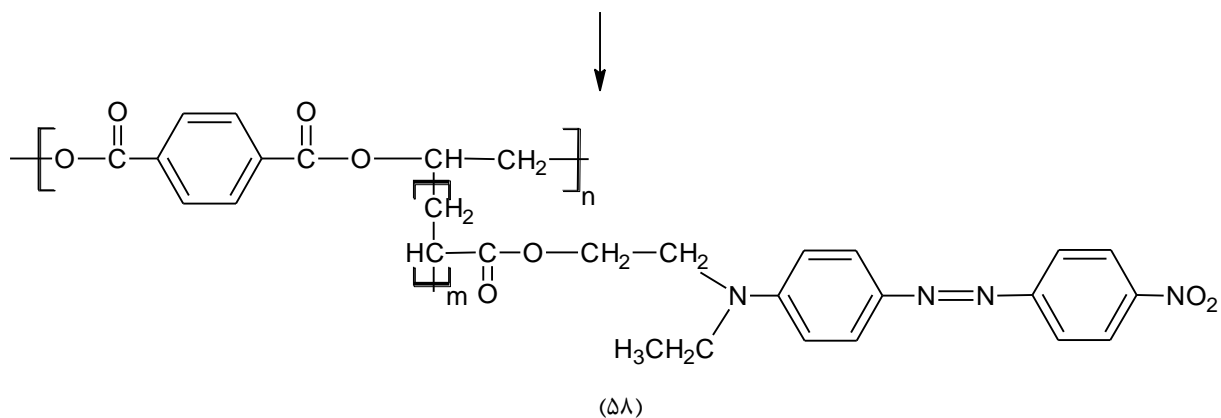


(۵۵)



(۵۶)

(۵۷)

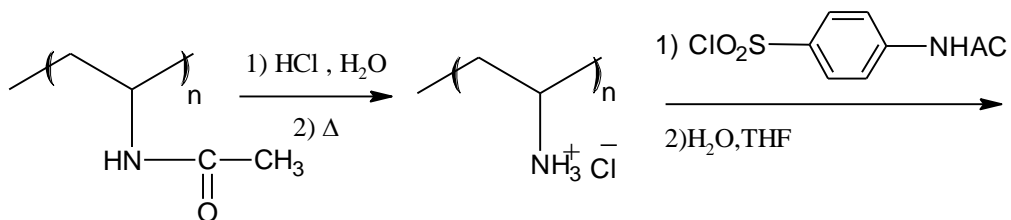


(۵۸)

(طرح ۱-۲۸)

همچنین اصلاح شیمیایی پلی وینیل استامید برای تهیه پلیمرهای آزو زنجیر جانبی گزارش شده است

طرح (۱-۲۹) [۲۳].



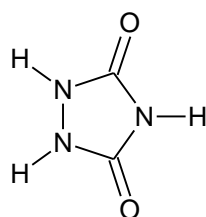
(۵۹)

(۶۰)



یورازول‌ها ترکیبات جامدی هستند که بسته به نوع استخلاف، دارای خواص و کاربردهای متفاوتی می‌باشند. به دلیل داشتن پیوندهای N-H، یورازول‌ها توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی را دارند. بسیاری از خواص یورازول‌ها متأثر از این گروه است.

قطبی بودن پیوند کربن-نیتروژن سبب چسبندگی آن به پایه‌های قطبی دیگر می‌گردد. وقتی ازت سه پیوند کووالانت خود را تشکیل دهد، هنوز دارای یک جفت الکترون غیرپیوندی است، بنابراین مولکول‌های یورازول می‌توانند با مولکول‌های دیگر حاوی پروتون فعال تشکیل پیوند هیدروژنی نسبتاً قوی دهند. این موضوع در پلیمرشدن آنها نقش مهمی دارد. یورازول‌های دارای استخلاف در موقعیت ۴ چون دارای دو گروه N-H فعال هستند می‌توانند به عنوان مونومر دوعاملی عمل کرده، با مونومرهای دوعاملی دیگر از جمله دی‌ایزوسیاناتها و دی‌آسیل‌کلرایدهای آلیفاتیک و آروماتیک واکنش داده و پلیمره شوند [۲۵].

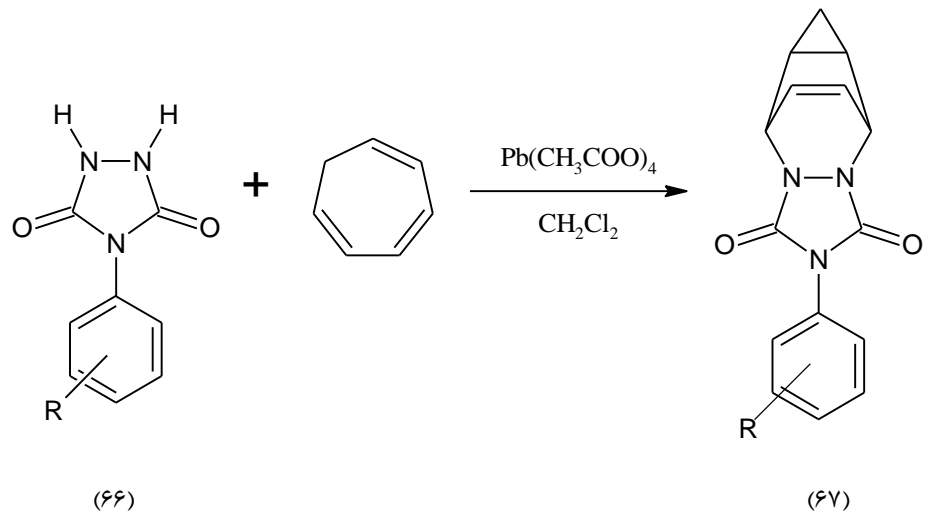


(۶۵)

#### ۲-۲-۱ کاربردهای یورازول

از کاربردهای مهم یورازول‌ها استفاده از این ترکیب‌ها در داروسازی می‌باشد. فعالیت ضدچربی یورازول‌ها از طریق پائین آوردن میزان کلسترول و میزان تری‌گلیسیرید در خون به اثبات رسیده است [۲۷].

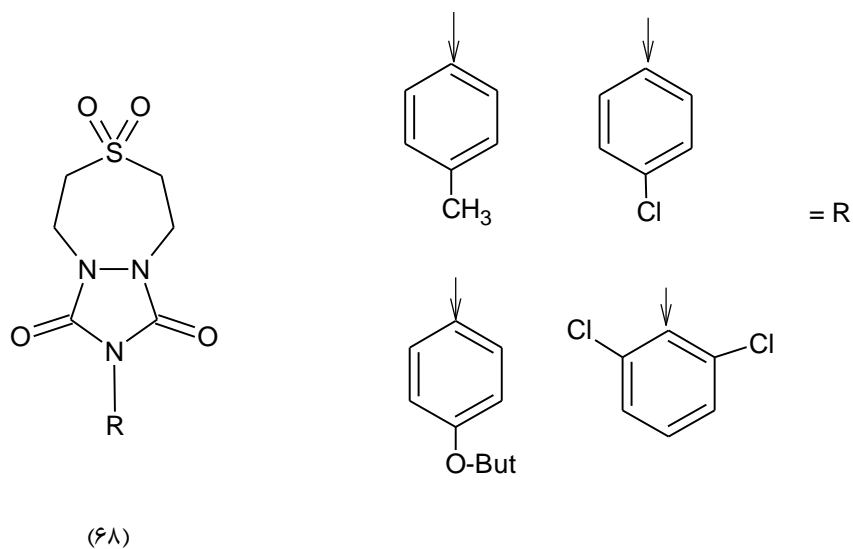
نمونه‌ای از کاربرد یورازول‌ها در حشره‌کش‌ها، ترکیب (۶۷) است که این ترکیب از واکنش یورازول (۶۶) با سیکلوهیتاتری‌ان در حضور تتراستات‌سرب و در حلال دی‌کلرومتان در دمای  $8^{\circ}\text{C}$ - تهیه شده است طرح (۳۰-۱) [۲۸].



[R = ۳-یا ۴-کلرو، ۳،۴،۵-دی کلرو، ۲،۴-، ۳،۴،۵-، ۲،۴- یا ۲،۵-دی کلرو یا ۳،۴،۵-تری کلرو]

(طرح-۱-۳۰)

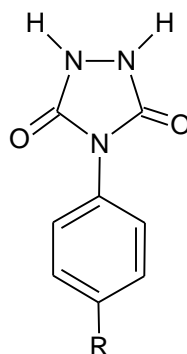
برخی از مشتقات یورازول‌ها در تهیه علف‌کش‌ها به کار می‌روند. برای مثال ترکیب (۶۸) در تهیه علف‌کش‌ها به صورت ترکیب شده با مشتقات اوره مفید است [۲۹].



برخی از یورازول‌ها در تهیه پلاستیک‌های گرمانرم مورد استفاده قرار می‌گیرند. یورازول‌ها همچنین می‌توانند به صورت مونومر در تهیه پلیمرها به کار روند. پلیمرهایی از انواع یورازول‌ها و فسژن<sup>۲۷</sup>، تری‌فتالوئیل

کلرید، اپی کلروهیدرین به صورت محلول تهیه شده‌اند که در دمای ۲۶۰ درجه سانتی گراد دمای انتقال شیشه‌ای خود را نشان می‌دهند

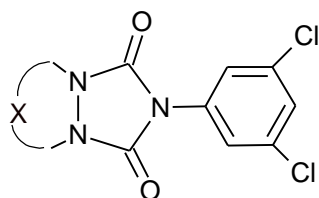
برخی از مشتقات فنیل یورازول (۶۹) در تهیه لاستیک‌های تایر با استحکام زیاد به کار رفته‌اند. این لاستیک‌ها ترکیبی از SBR و ۴- فنیل یورازول می‌باشد [۳۰].



R = -OR, X, R{C=1-5}

(۶۹)

یکی دیگر از مشتقات یورازول ترکیب (۷۰) می‌باشد که به عنوان معرف قارچ‌کش در کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرد.



X : گروه آلکنی که

۸ یا ۱۰ اتم کربن دارد

(۷۰)

۱-۲-۳ سنتز یورازول‌ها

روش‌های سنتزی متعددی برای تهیه یورازول‌ها وجود دارد که در این جا به بعضی از آن‌ها اشاره می‌کنیم:

۱-۲-۳- الف) استفاده از اوره

این واکنش شامل چند مرحله است:

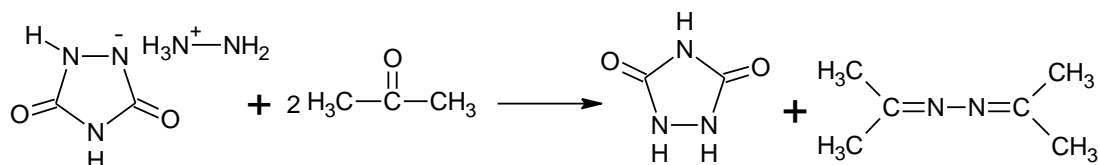
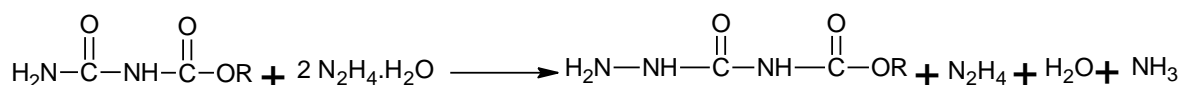
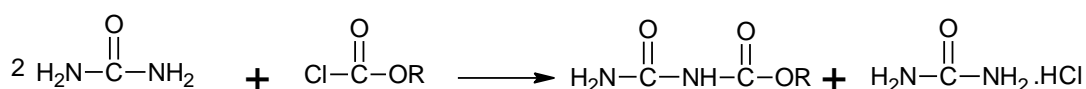
تبدیل اوره به الوفانیک اسید استر

هیدرازونولیز آلفانیک استر در محیط آبی

تبدیل هیدرازین یورازولات به یورازول به وسیلهٔ رفلاکس در حلال استون

در این روش دو مول اوره در دمای ۲۰-۲۲۰ درجه سانتی گراد با آلکیل کلروفورمات واکنش داده می‌شود.

پس از ۵ ساعت محصول با بازده بالا و خالص به دست می‌آید طرح (۱-۳۱) [۳۱].



(طرح ۱-۳۱)

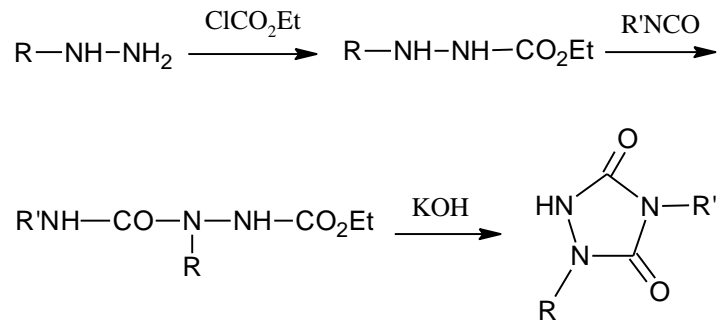
۱-۲-۳- ب) واکنش کربازات‌ها با ایزوسیانات‌ها

یورازول‌ها را همچنین می‌توان از واکنش کربازات‌ها و ایزوسیانات‌ها یا ایزوتیوسیانات‌ها تولید کرد. در این

روش، ابتدا هیدرازین و اتیل کلروفورمات واکنش داده و کربازات مربوطه، تولید می‌شود. سپس کربازات با

ایزوسیانات واکنش داده و تولید سمی کاربازید می‌کند. واکنش پتاسیم هیدروکسید با سمی کاربازید حاصل

یورازول را با راندمان بالا تولید می‌نماید طرح (۱-۳۲) [۳۲].

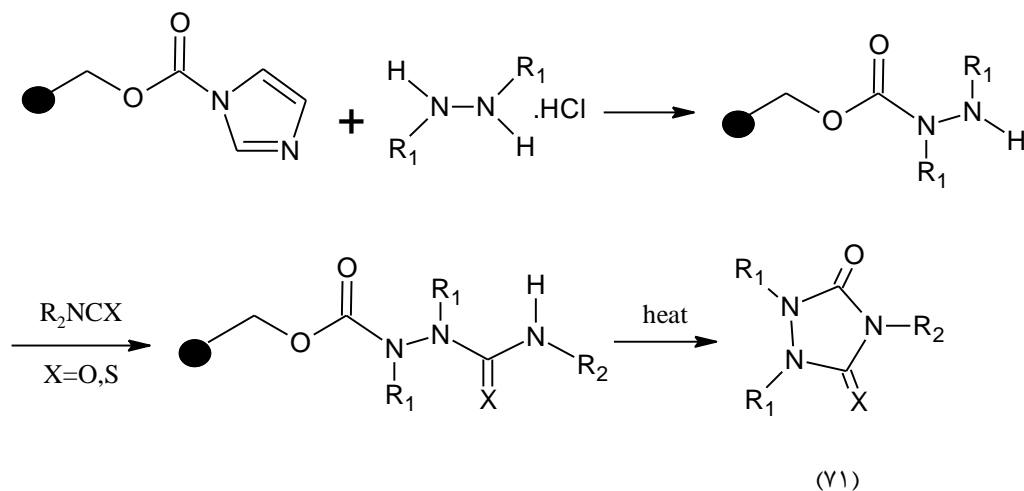


(طرح ۱-۳۲)

یک نمونه جالب از کاربرد این روش، استفاده از یک فاز جامد (رزین) به عنوان گروه الکیل استر در الکیل کلروفورمات می‌باشد. این روش، شامل کوپل شدن ابتدایی بین رزین کربونات فعال شده با هیدرازین دو استخلافه است که در مرحله بعد سمت کربازات رزین با ایزوسیانات یا یک ایزوتیوسیانات واکنش داده و در نهایت بسته شدن حلقه یورازول و گسسته شدن اتصال بین محصول و پایه جامد رزین به وسیله حرارت انجام می‌شود.

برای این واکنش، رزین کربونات فعال شده باید دارای خصوصیات زیر باشد:

- ۱- به اندازه‌ای فعال باشد تا به راحتی هیدرازین دو استخلافه بتواند جایگزین گروه ترک‌کننده شود. ۲- به اندازه کافی پایدار باشد تا بتوان به راحتی آن را نگهداری و جابه‌جا کرد طرح (۱-۳۳) [۳۳].



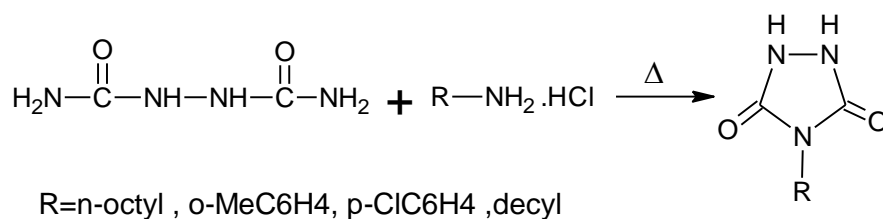
(۱)

(طرح ۱-۳۳)



۱-۲-۳-ج) واکنش بی‌اوره و آمین‌ها

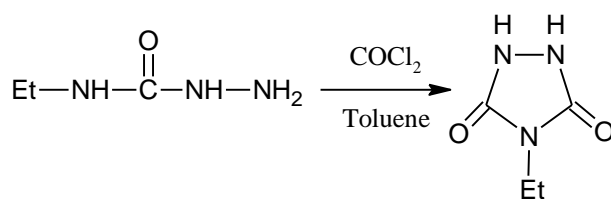
کاتو<sup>۲۸</sup> و همکارانش از واکنش دادن بی‌اوره با آمین‌ها، انواع مشتقات ۴-آلکیل و ۴-آریل یورازول را سنتز کردند طرح (۳۴-۱) [۳۴].



(طرح-۱-۳۴)

۱-۲-۳-د) واکنش مشتقات سمی کاربازید با فسژن

کاتو و همکارانش با استفاده، واکنش ۱-اتیل سمی کاربازید با گاز فسژن موفق به تهیه ۴-اتیل یورازول (۷۲) شدند طرح (۳۵-۱) [۳۵].

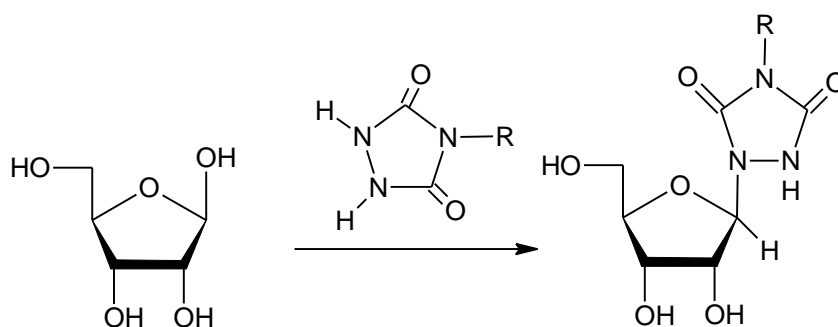


(۷۲)

(طرح-۱-۳۵)

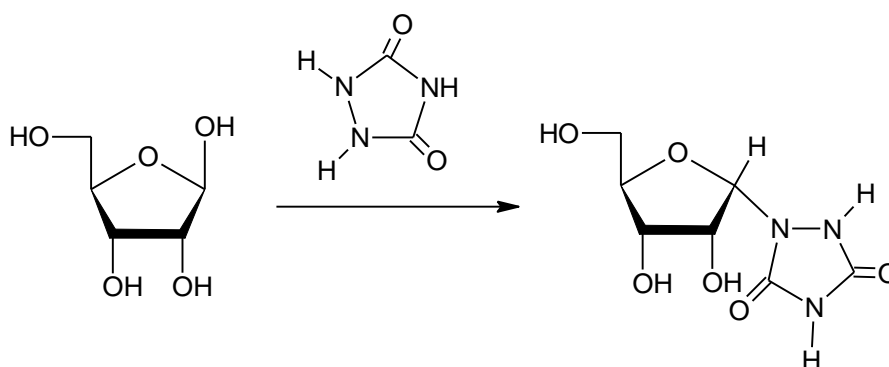
۱-۲-۴) واکنش‌های یورازول‌ها

یورازول‌ها دارای اهمیت زیادی در سنتز ترکیبات آلی می‌باشند. این ترکیبات به دلیل داشتن جفت الکترون آزاد روی نیتروژن هیدرازین می‌توانند به عنوان نوکلئوفیل با الکتروفیل‌های مختلف واکنش داده، مشتقات جدیدی را ایجاد نمایند. همچنین پیوندهای N-H هیدرازین می‌توانند اکسید شده، تولید گروه آزو (N=N) نمایند. یورازول‌ها، به دلیل داشتن پروتون‌های هیدرازین، به طور خودبه‌خود با ریبوزها (و آلدوزها) واکنش داده و مخلوطی از  $\alpha, \beta$  فورانوزیدها را ایجاد نمایند طرح (۱-۳۶) [۳۶].



$\beta$ -فورانوزید

(۷۳)

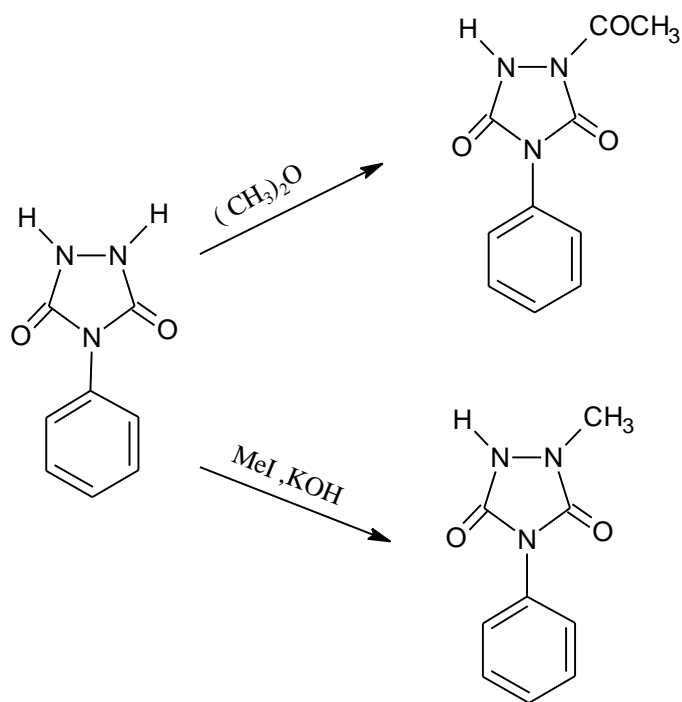


$\alpha$ -فورانوزید

(۷۴)

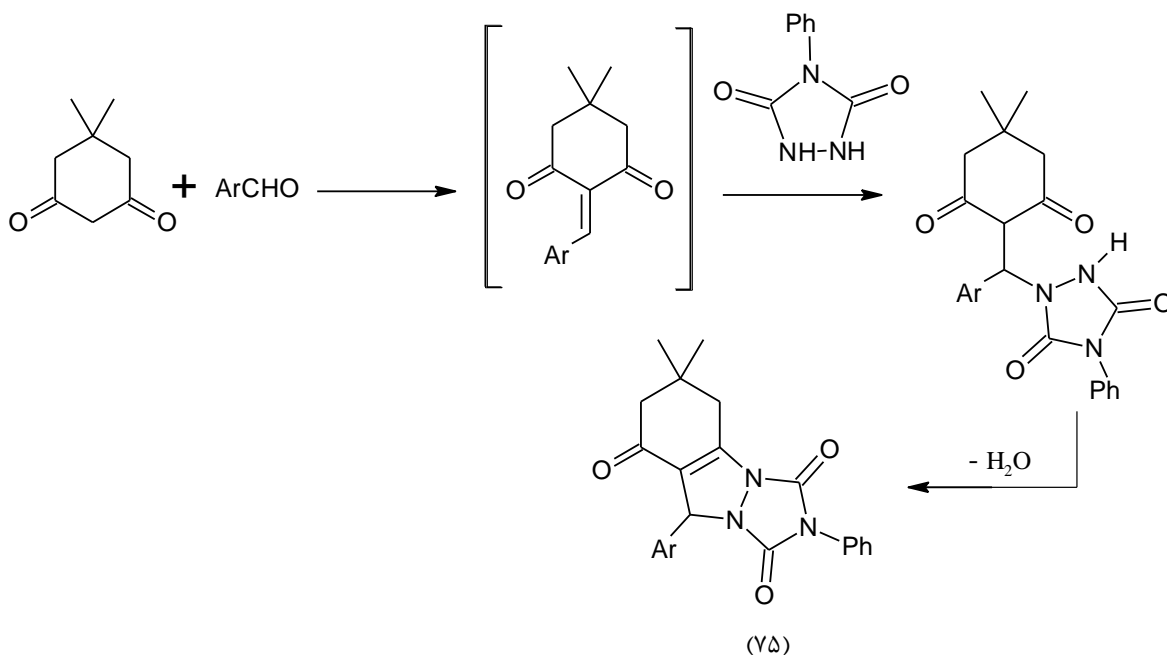
(طرح ۳۶)

پروتون هیدرازین در یورازولها همچین با گروههای متیل و آسیل نیز جابه‌جا می‌گردد طرح (۳۷-۱) [۳۷].



(طرح-۱-۳۷)

نمونه دیگری از واکنش یورازولها در طرح (۳۸-۱) مشاهده می‌شود [۳۸].



### ۱-۲-۵ اکسایش یورازولها

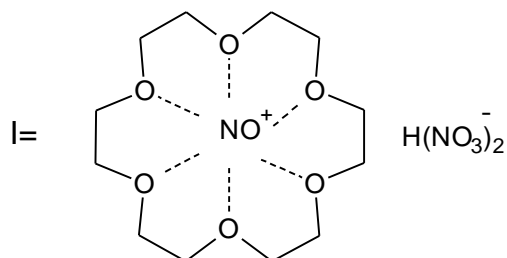
یورازولها، مولکول‌های بسیار پایدار بوده، می‌توان آنها را چندین سال در شرایط عادی نگه داشت؛ ولی از آن جا که این ترکیبات دارای دو گروه N-H هستند، در حضور اکسندهای مختلف اکسید شده و به تری‌آزولین‌دی‌اونها (TAD) تبدیل می‌شوند. اکسایش یورازولها ابتدا در سال ۱۹۸۴ میلادی توسط تیله<sup>۲۹</sup> با استفاده از نمک‌های فلزات سنگین گزارش شد [۳۹].

تری‌آزولین‌دی‌اونها، الکترون کشنده‌های فوق‌العاده قوی بوده، در حضور بیشتر دی‌انوفیل‌ها به عنوان الکتروفیل عمل کرده و توانایی انجام واکنش‌های بسیاری را دارند. روش‌ها و مواد مختلفی برای اکسیداسیون یورازول وجود دارد مانند: تترااستات سرب، نیترات، دی‌اکسید منگنز، تتراکیس - پیریدین کبالت (II) دی‌کلرومات  $KMnO_4$ ,  $CrO_3$  (TPCD) و..... اگر چه برای این واکنش معرف‌های بی شماری وجود دارد ولی این تبدیل همواره راحت نیست؛ زیرا ممکن است مواد واکنش دهنده دارای گروه‌های عاملی باشد که به معرف‌های اکسید کننده و شرایط واکنش حساس باشد. همچنین بیشتر این معرف‌ها محصولات جانبی تولید

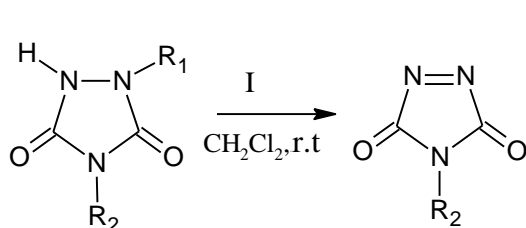
می‌کنند که خارج کردن آن مشکل است. مشکل بزرگ دیگر این است که بیشتر این معرف‌ها سمی هستند. برای غلبه بر این مشکلات معرف‌های جدیدی استفاده می‌شود که با به وجود آوردن یک سیستم ناهمگن این محدودیت‌ها را برطرف می‌سازد. این معرف‌ها دارای مزایایی می‌باشند: روش آزمایشگاهی ساده، شرایط ملایم واکنش و کاهش ضایعات شیمیایی و استخراج آسان محصول از جمله این مزایاست [۴۰].

۱-۲-۵- الف) استفاده از کرون اتر

یک سیستم ناهمگن برای اکسیداسیون یورازول، استفاده از کمپلکس یونی 18-Crown-6 برای تولید  $\text{NO}^+$  می‌باشد طرح (۱-۳۹) [۴۱].



(۷۶)



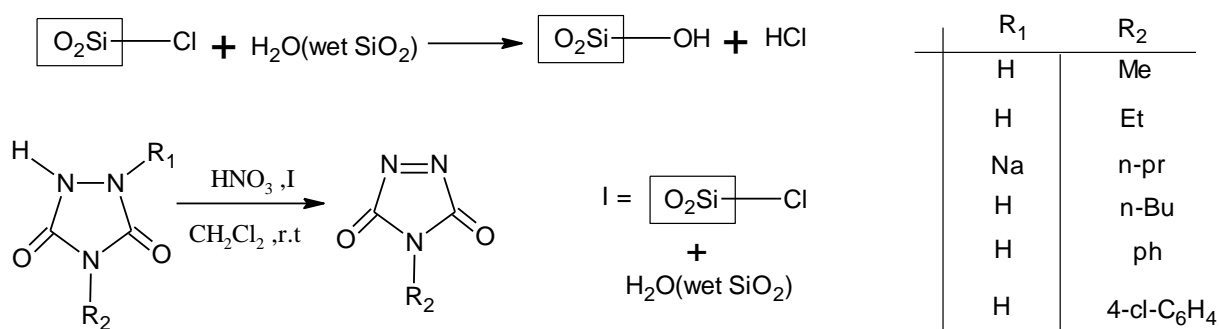
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
H	Me
H	Et
Na	n-pr
H	n-Bu
H	ph
H	4-cl-ph

(طرح ۱-۳۹)

۱-۲-۵-ب) استفاده از کلرید سیلیکا در حضور  $\text{SiO}_2$  مرطوب

سیستم ناهمگن دیگر برای اکسایش یورازولها، استفاده از کلرید سیلیکا می باشد. این ترکیب یک منبع عالی برای تولید HCl است. نکته جالب در رابطه با این روش این است که با افزایش  $\text{SiO}_2$  مرطوب به مخلوط واکنش که شامل کلرید سیلیکا است، به طور همزمان HCl تولید و مصرف می گردد. از این مخلوط برای اکسیداسیون یورازول استفاده شده است طرح (۱-۴۰) [۴۲].

این واکنش اکسایش تحت شرایط ملایم و در دمای اتاق و با راندمان بالا انجام می شود



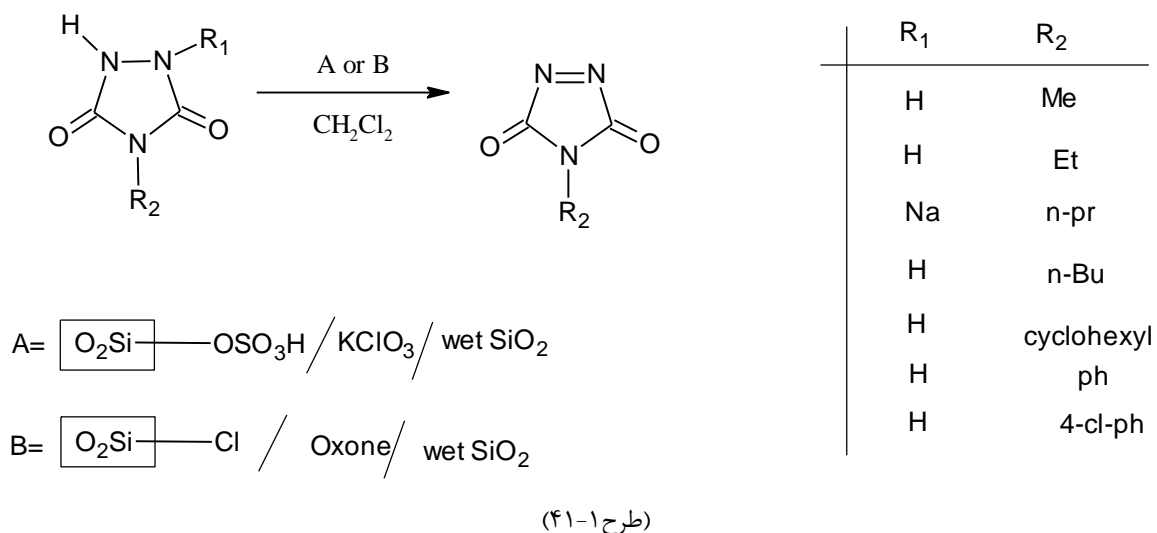
(طرح ۱-۴۰)

۱-۲-۵-ج) استفاده از اسیدهای جامد

نمونه دیگر از معرف های اکسیداسیون یورازولها، استفاده از اسیدهای جامد است. اسیدهای جامد در مقایسه با اسیدهای معمولی که در آزمایشگاه استفاده می شود معایب کمتری دارد. به عنوان مثال: کاهش خوردگی وسایل آزمایشگاهی، کاهش مصرف واکنشگرها، دسترسی راحت، تمیزی محیط زیست و کاهش محصولات جانبی می باشد. نمونه ای از این اسیدهای جامد پراکسی مونوسولفات و  $\text{KHSO}_5$  است که به آن اُکسون<sup>۳۰</sup> گفته می شود. از اسیدهای جامد دیگر می توان به نمک سه تایی  $\text{KHSO}_2$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  اشاره کرد. در این روش نیز مانند روش استفاده از کلرید سیلیکا در حضور  $\text{SiO}_2$  مرطوب، اکسایش یورازولها به صورت ناهمگن انجام می شود. عامل اکسایش در این روش، ترکیب اسید سولفوریک سیلیکا و پتاسیم کلرات یا کلرید

سیلیکا و اکسون در حضور  $\text{SiO}_2$  مرطوب می‌باشد که  $\text{Cl}^+$  را به عنوان عامل اکسید کننده یوارزول تولید می‌کند

طرح (۴۱-۱) [۴۳].

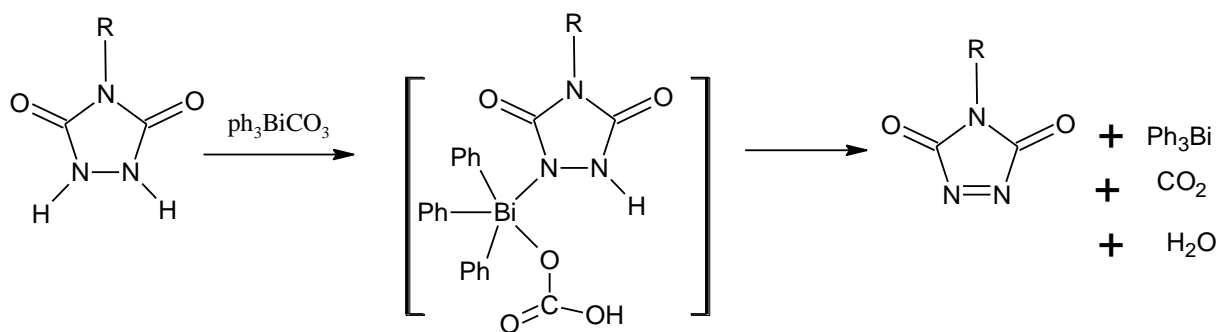


۱-۲-۵-د) استفاده از تری فنیل بیسموت کربونات

معرف دیگری که برای اکسیداسیون یوارزول‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد، تری فنیل بیسموت کربونات

$\text{Ph}_3\text{BiCO}_3$  می‌باشد مرحله اول شامل تشکیل پیوند N-Bi در اثر حمله نوکلئوفیلی اتم نیتروژن به  $\text{Ph}_3\text{BiCO}_3$

می‌باشد طرح (۴۲-۱) [۴۴].



(طرح-۱-۴۲)

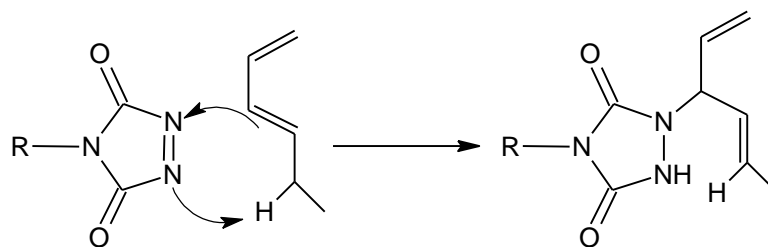
### ۷-۲-۱ واکنش‌های تری‌آزولین‌دی‌اون‌ها

واکنش تری‌آزولین‌دی‌اون‌ها یکی از مهمترین روش‌های تولید مشتقات ۱، ۲- یورازول‌ها با ترکیبات مختلف می‌باشد. همان‌طور، که قبلاً اشاره شد، این ترکیبات الکترون‌کشنده‌های بسیار قوی بوده، به خاطر رنگی بودن نقطه پایان واکنش با از بین رفتن رنگ تری‌آزولین‌دی‌اون به خوبی قابل تشخیص می‌باشد. این موضوع یکی از مزایای کار با این ترکیبات می‌باشد.

برخی از واکنش‌های تری‌آزولین‌دی‌اون‌ها عبارتند از:

#### ۱-۲-۶-الف) واکنش ان<sup>۳۱</sup>

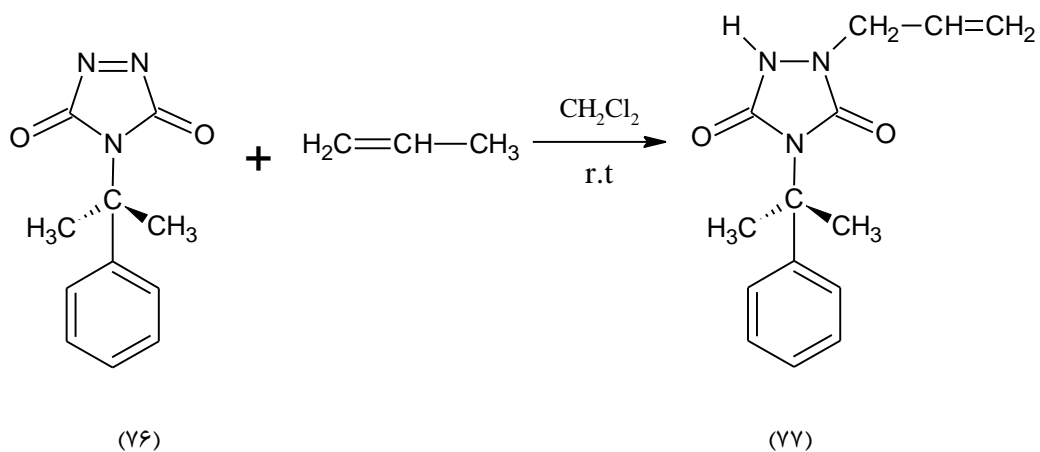
تری‌آزولین‌دی‌اون‌ها، تمایل زیادی به شرکت در واکنش ان دارند (طرح-۱-۴۳)



(طرح-۱-۴۳)

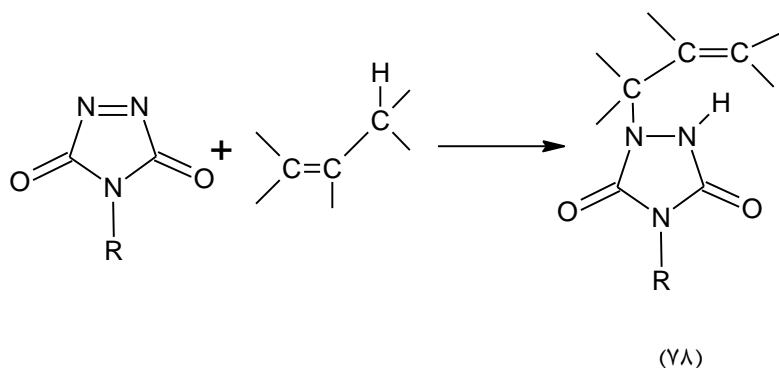
نمونه‌ای از واکنش ان، جهت تهیه مشتق ۲- پروپنیل از یک یورازول در طرح (۱-۴۴) آورده شده است [۴۵].





(طرح-۱-۴۴)

از واکنش تری آزولین دی اون ها با آلکن ها برای ایجاد اتصالات عرضی در لاستیک طبیعی و همچنین اصلاح پلی بوتادی ان و پلی ایزوپرن استفاده شده است طرح (۱-۴۵) [۴۶].

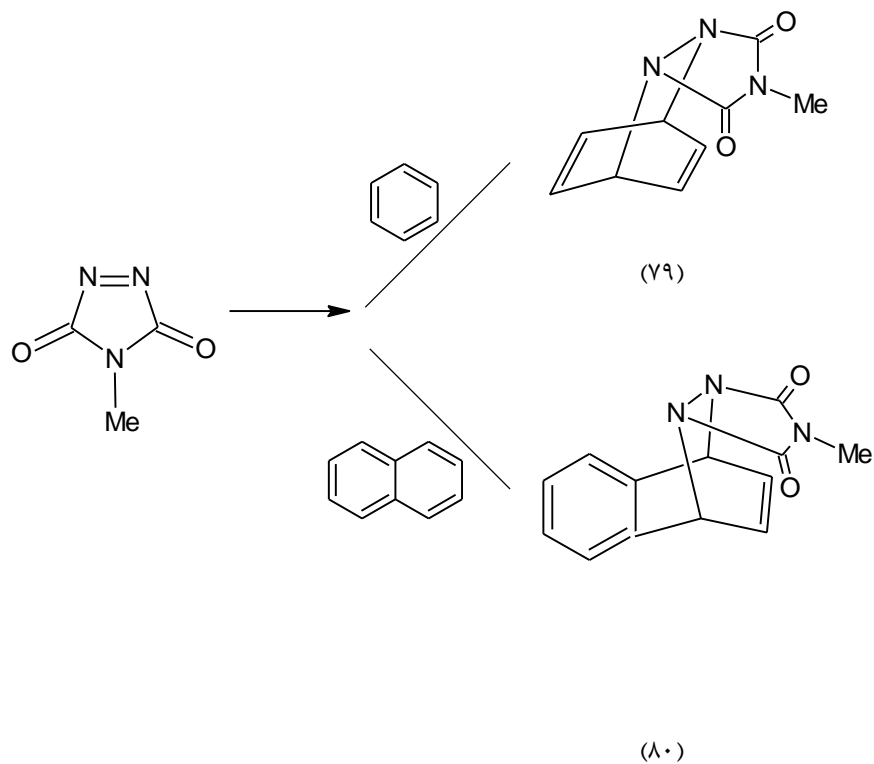


(طرح-۱-۴۵)

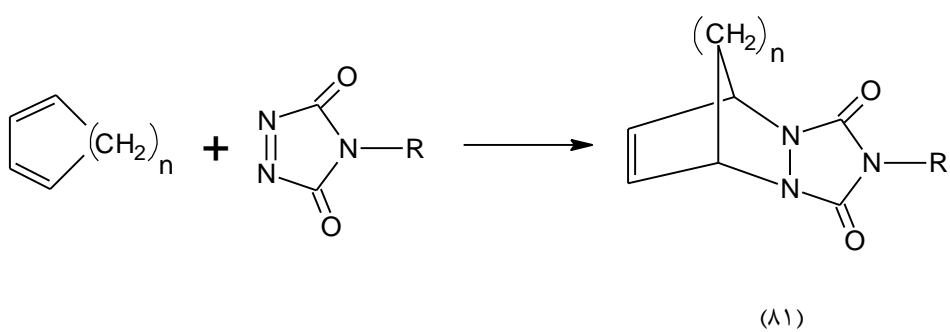
۱-۲-۶-ب) واکنش دیلز-آلدر

واکنش دیلز-آلدر یکی دیگر از واکنش های مهم تری آزولین دی اون ها می باشد. از این واکنش برای سنتز مشتقات مختلف استفاده می شود. از آن جایی که، تری آزولین دی اون ها واکنش پذیری بالایی دارند، حتی با

حلقه‌های آروماتیک نیز وارد واکنش شده محصولات چند حلقه‌ای پل‌دار به وجود می‌آورند طرح (۴۶-۱) و طرح (۴۷-۱) [۴۷ و ۴۸].



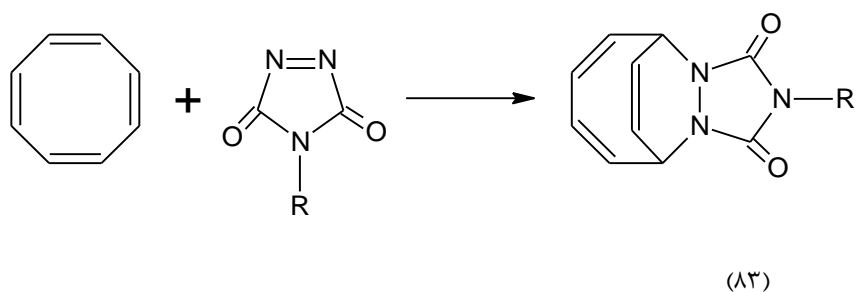
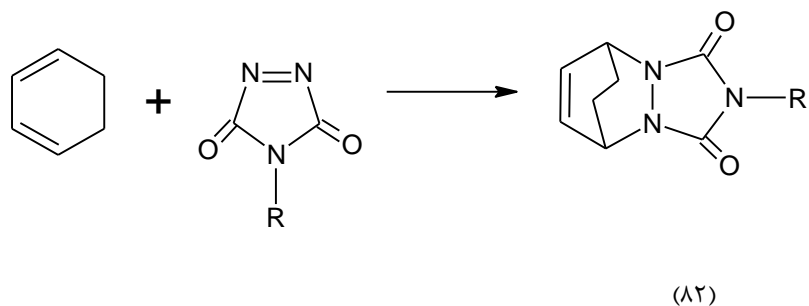
(طرح ۴۶-۱)



$n = 1-4$      $R = CH_3, C_6H_5$

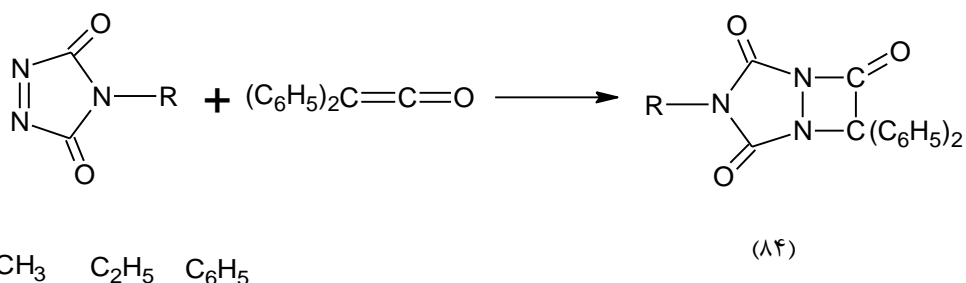
(طرح ۴۷-۱)

در سال ۱۹۷۶ از تری آزولین دی اون ها برای سنتز داروهای جدید استفاده شد که تری آزولین دی اون ها در این سنتز به صورت همزمان در ظرف واکنش تولید و مصرف می شوند طرح (۱-۴۸) [۴۹].

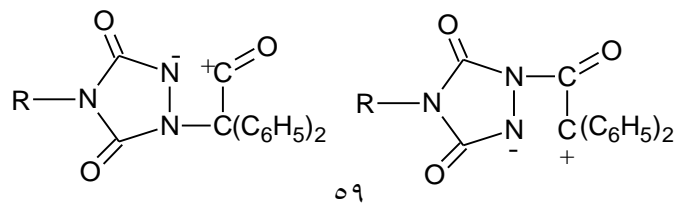


(طرح ۱-۴۸)

تری آزولین دی اون ها، همچنین در واکنش های [۲+۲] شرکت می کنند. نمونه ای از واکنش [۲+۲] در طرح (۱-۴۹) آورده شده است. این واکنش همزمان نمی باشد و یک حد واسطه دوقطبی تشکیل می شود [۵۰].

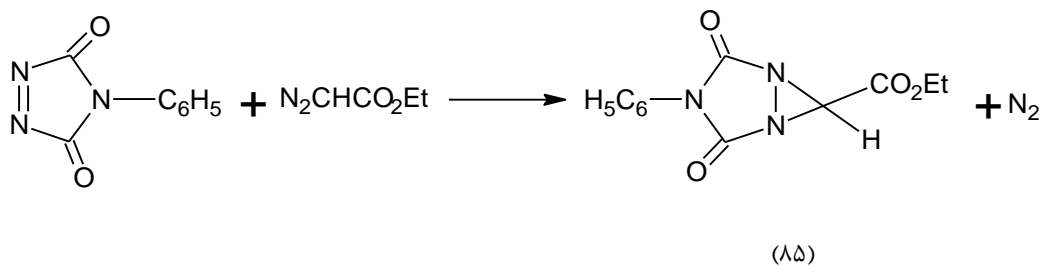


R= CH<sub>3</sub> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



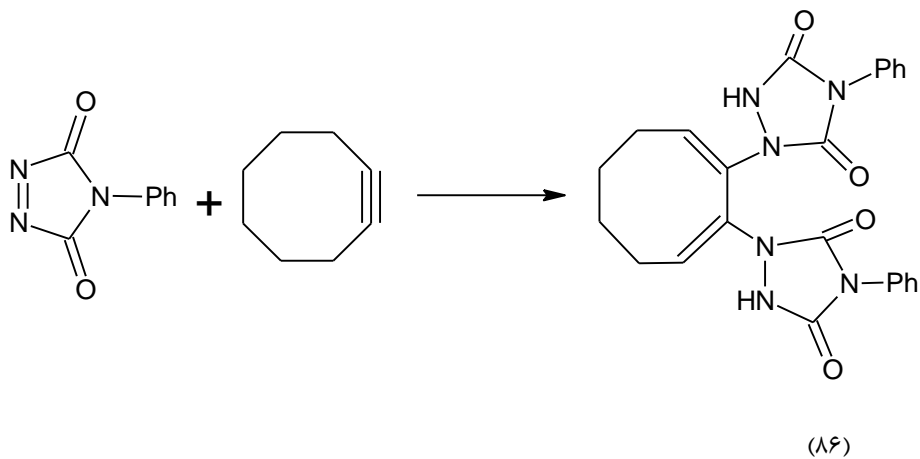
(طرح ۱-۴۹)

نمونه دیگر از واکنش تری آزولین دی اونها را در طرح (۱-۵۰) مشاهده می شود [۵۱].



(طرح ۱-۵۰)

تری آزولین دی اونها، با استیلین ها نیز وارد واکنش می شوند طرح (۱-۵۱) [۵۲].



(طرح ۱-۵۱)

## فصل دوم

بحث و نتیجه گیری

## ۲-۱ تهیه ۴-نیتروبنزوییل کلرید (۸۸)

۴-نیتروبنزوییک اسید (۸۷) با تیونیل کلرید در حلال اتیل استات رفلاکس شد. از آنجا که ۴-نیترو بنزوییک اسید در مخلوط واکنش، نامحلول است، شفاف شدن مخلوط، نشان دهنده پایان واکنش می‌باشد. پس از ۲ ساعت رفلاکس، تیونیل کلرید اضافی و اتیل استات به وسیله‌ی تقطیر در فشار کاهش یافته، خارج شده، ۴-نیتروبنزوییل کلرید به دست آمد (طرح ۲-۱).

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز ساختار ترکیب را تأیید می‌کند.

## ۲-۲ تهیه ۴-نیتروبنزوییل آزید (۸۹)

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

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز ساختار ترکیب را تأیید می‌کند

## ۲-۳ تهیه ۱-اتوکسی کربونیل-۴-نیتروفنیل) سمی کاربازید (۹۰)

۴-نیتروبنزوییل آزید در تولوئن خشک و در اتمسفر ازت حرارت داده شد. در اثر حرارت، یک مولکول ازت از ترکیب خارج شده و حدواسط فعال نیتروژن تشکیل می‌شود. نیتروژن حاصل در اثر نوآرایی کورتیس به ایزوسیانات مربوطه تبدیل می‌شود. پس از پایان زمان حرارت دادن، در حالی که سیستم هنوز بسته است، مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد، سپس رسوب زرد رنگ به وسیله‌ی صافی بوختر جداسازی شد. محلول زیرصافی را تا دمای  $5^{\circ}\text{C}$  سرد کرده، محلول اتیل کربازات در تولوئن به آن اضافه شد. نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز ساختار ترکیب را تأیید می‌کند.

#### ۲-۴ تهیه ۴-۴-نیتروفنیل) یورازول (۹۱)

این ترکیب در اثر گرم کردن محلول ۱-اتوکسی کربونیل-۴-۴-نیتروفنیل) سمی کاربازاید در KOH ۴ مولار تا  $70^{\circ}\text{C}$  تهیه شد. راندمان این واکنش ۱۰۰٪ بوده، محصول به وسیله‌ی آب داغ نوبلور شد. نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز ساختار ترکیب را تأیید می‌کند.

#### ۲-۵ تهیه ۱-اتوکسی کربونیل-۴-۴-آمینوفنیل) سمی کاربازاید (۹۲)

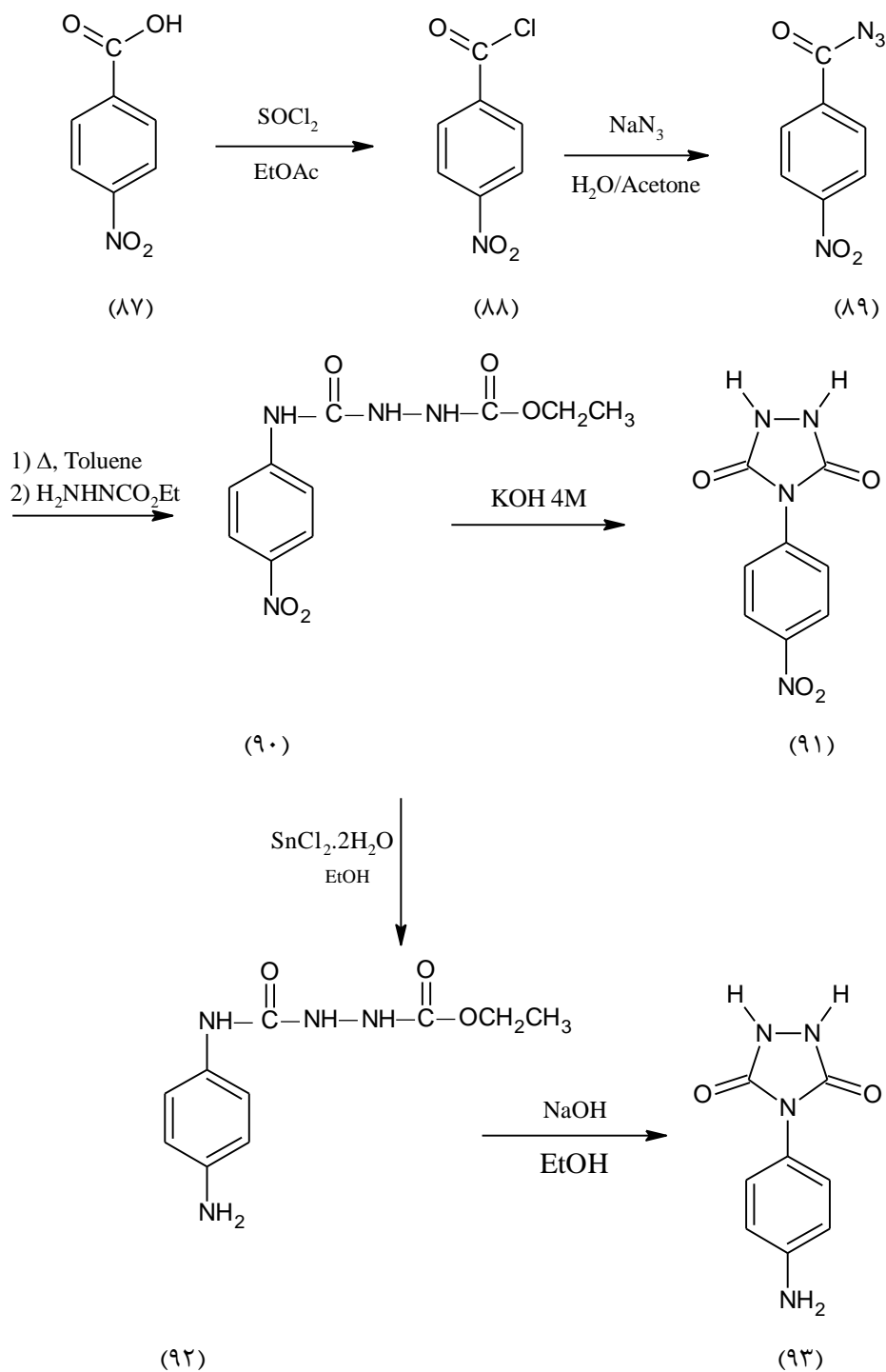
گروه نیترو ترکیب ۱-اتوکسی کربونیل-۴-۴-نیتروفنیل) سمی کاربازاید به وسیله‌ی کلرید قلع دو آبه در حلال اتانول کاهش یافت. از آنجا که محصول واکنش در اتیل استات کم محلول بوده، همچنین آب‌گریز می‌باشد، در موقع استخراج مخلوط واکنش با اتیل استات، محصول واکنش به صورت یک لایه‌ی رسوب در پایین فاز آلی قرار می‌گیرد که پس از جداسازی دو فاز از همدیگر، فاز آلی به وسیله صافی بوختر صاف شده، محصول به راحتی به دست می‌آید. محلول زیرصافی دوباره جهت استخراج استفاده می‌شود. نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز ساختار ترکیب را تأیید می‌کند.

#### ۲-۶ تهیه ۴-۴-آمینوفنیل) یورازول (۹۳)

۱-اتوکسی کربونیل-۴-۴-آمینوفنیل) سمی کاربازاید با سدیم اتوکسید در حلال اتانول رفلکس شد. در ابتدای واکنش، رنگ نارنجی مشاهده می‌شود که در اثر پیشرفت واکنش، این رنگ کم کم از بین رفته، رسوب سفید تشکیل می‌شود. این رسوب سفید، نمک سدیم ۴-۴-آمینوفنیل) یورازول می‌باشد که سرانجام به وسیله اسید کلریدریک، خنثی شده، یورازول مربوطه آزاد می‌شود. 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.

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز ساختار ترکیب را تأیید می‌کند [۵۳].

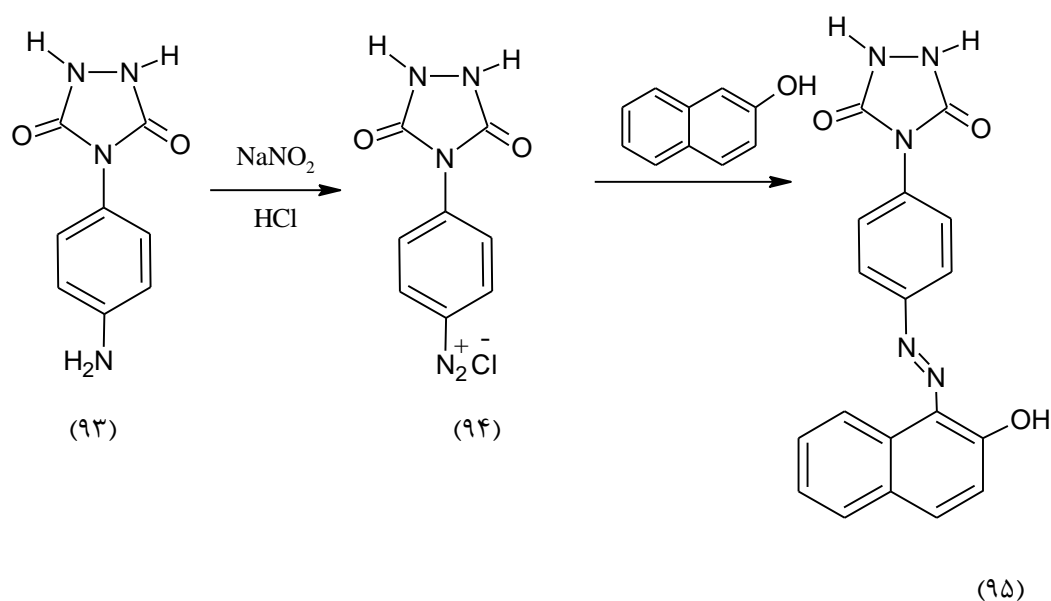


(طرح ۲-۱)

۲-۷ تهیه رنگینه ۴-۴-آمینوفنیل) یورازول ←  $\beta$ -نفتول (۹۵)

گروه آمینو ۴-(۴-آمینوفنیل) یورازول به وسیله سدیم نیتريت در محیط اسیدی دی آزوتیزه شد. اگر چه واکنش جفت شدن آزویی نفتولها معمولاً در محیط قلیایی انجام می‌گیرد، ولی در این مورد خاص، قلیایی کردن محیط واکنش باعث تشکیل یک ماده سیاه رنگ نامحلول شده، راندمان واکنش را به شدت پائین می‌آورد. بنابراین واکنش جفت شدن در محیط اسیدی انجام شد. به محض افزایش محلول قلیایی  $\beta$ -نفتول به محلول اسیدی نمک دی‌آزونیوم، بلافاصله رنگ قرمز ایجاد می‌شود (طرح ۲-۲). اگرچه محصول واکنش در آب نامحلول می‌باشد، اسیدی یا قلیایی بودن محیط واکنش قبل از صاف کردن محصول، باعث پائین آمدن راندمان می‌شود. بنابراین قبل از صاف کردن محصول، محیط واکنش را به وسیله افزایش محلول رقیق سدیم هیدروکسید، خنثی می‌کنیم. محصول واکنش با راندمان و خلوص بالا به دست می‌آید.

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز ساختار ترکیب را تأیید می‌کند.



(طرح ۲-۲)

۲-۸ تهیه ۱-اتوکسی کربونیل-۴-فنیل سمی کاربازید (۹۸)

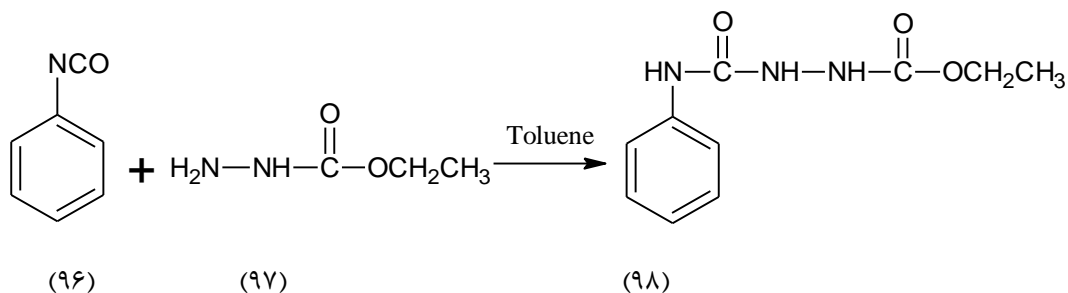


۱- اتوکسی کربونیل-۴-فنیل سمی کاربازید (۹۸) در اثر واکنش فنیل ایزوسیانات (۹۶) با اتیل کربازات (۹۷) در حلال تولوئن طبق روش کار تهیه ۱- اتوکسی کربونیل-۴- (۴-نیترو فنیل) سمی کاربازید تهیه شد (طرح ۲-۳).

### ۲-۹ تهیه ۴- فنیل یورازول (۹۹)

این ترکیب در اثر گرم کردن محلول ۱- اتوکسی کربونیل-۴- فنیل یورازول (۹۹) در KOH ۴ مولار تا ۷۰ درجه سانتی گراد تهیه شد. راندمان این واکنش ۸۰٪ بوده، محصول به وسیله آب داغ نو بلور شد.

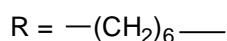
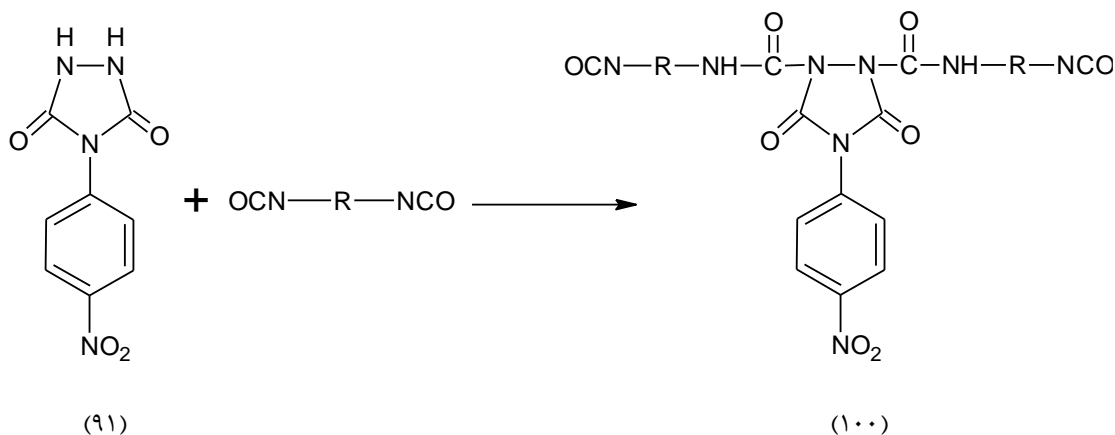
نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز ساختار ترکیب را تأیید می‌کند



(طرح ۲-۳)

### ۲-۱۰ واکنش ۴- (۴-نیتروفنیل) یورازول (۹۱) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات تهیه‌ی ترکیب (۱۰۰)

پارا نیترو فنیل یورازول (۹۱) با دو برابر مولی هگزامتیلن دی ایزوسیانات در حلال DMF واکنش داده شد. محصول واکنش، در CCl<sub>4</sub> رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۲-۴).



(طرح ۲-۴)

طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۱)، یک نوار جذبی در  $3350 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های N-H را نشان می‌دهد. نوارهای جذبی در  $2920$  و  $2850 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های متیلن است. ارتعاشات کششی مربوط به گروه‌های  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  ایزوسیانات در  $\text{cm}^{-1}$   $2275^1$  ظاهر شده است. نوار جذبی در  $1790 \text{ cm}^{-1}$  و نوار جذبی پهن در  $1750 \text{ cm}^{-1}$  مخصوص گروه‌های کربونیل حلقه یورازول است. ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل اوره به صورت نوار جذبی قوی و پهن در  $1670 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه نیترو در  $1520$  و  $1350 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. نوار جذبی در  $1620 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای  $\text{C}=\text{C}$  آروماتیک است.

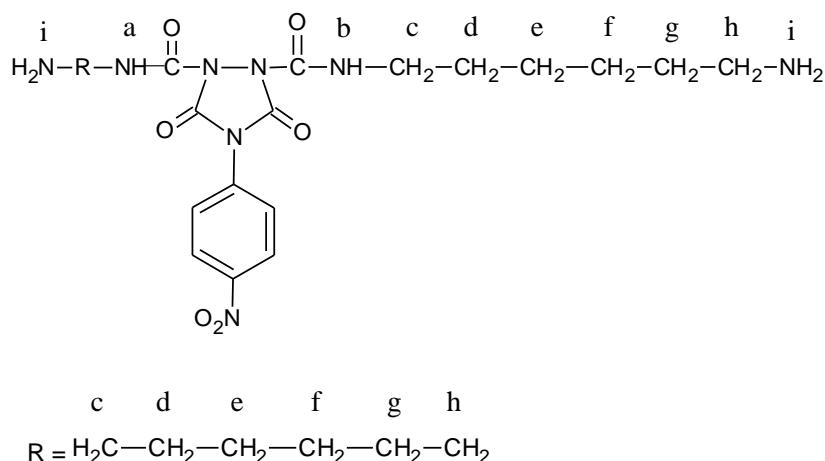
## ۲-۱۱ تهیه دی آمین (۱۰۱)

پارا نیترو فنیل یورازول با دو مول هگزا متیلن دی ایزوسیانات در حلال DMF واکنش داده شد. محصول واکنش (ترکیب ۱۰۰) در آب رسوب داده شده، صاف گردید.

طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۲) یک نوار جذبی قوی در  $3350 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های N-H آمیدی و آمینی نشان می‌دهد. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-H

آروماتیک در  $3110\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. نوارهای جذبی در  $2920$  و  $2850\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های متیلن است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های کربونیل در  $1735\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوار جذبی قوی در  $1575\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی گروه‌های NH است. نوار جذبی در  $1620$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای  $\text{C}=\text{C}$  آروماتیک است. نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه نیترو در  $1520$  و  $1390\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند.

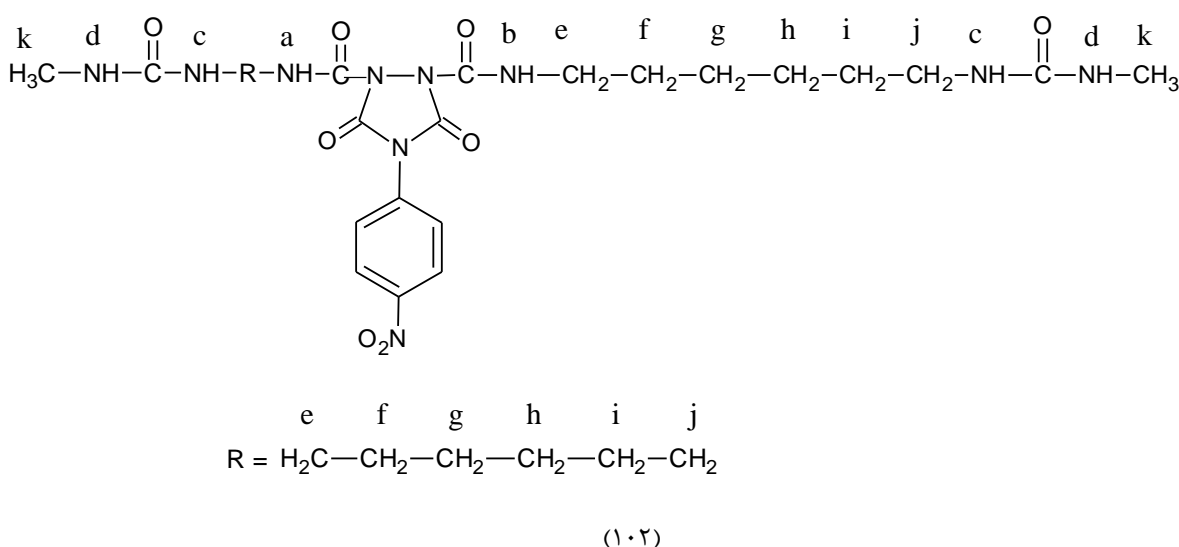
در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب (شکل ۲-۳) یک قله یکتایی پهن در  $10/84\text{ ppm}$  برای پروتون NH اوره مشاهده می‌شود. یک قله دوتایی در  $8/2\text{ ppm}$  برای پروتون‌های آروماتیک موقعیت ارتو نسبت به گروه نیترو و یک قله دوتایی در  $8/0\text{ ppm}$  برای پروتون‌های آروماتیک موقعیت ارتو نسبت به حلقه یورازول مشاهده می‌شود. قله یکتایی در  $7/75\text{ ppm}$  مربوط به پروتون NH اوره سمت دیگر حلقه یورازول است. قله یکتایی در  $5/73\text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه آمینی است. قله پهن موجود در  $4/1-3/2\text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های متیلن (c,h) است. قله پهن موجود در  $2/9-2/73\text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های متیلن (d)، قله موجود در  $2/48-2/06\text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های متیلن (g) و قله موجود در  $1/8-1/04\text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه‌های متیلن (e,f) است



(۱۰۱)

## ۱۲-۲ واکنش دی ایزوسیانات (۱۰۰) با متیل آمین

پارا نیترو فنیل یورازول با دو مول هگزامتیلن دی ایزوسیانات در حلال DMF واکنش داده شد. محصول واکنش (ترکیب ۱۰۰)، بدون جداسازی با متیل آمین با نسبت سه برابر مولی واکنش داده شد. پس از گذشت ۶ ساعت، محصول (۱۰۲) به دست آمد. حلال واکنش به وسیله تقطیر، تحت فشار کاهش یافته خارج شده و محصول واکنش خشک گردید.



در طیف مادون قرمز این ترکیب ( شکل ۲-۴)، نوار جذبی قوی در  $3320 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. نوارهای جذبی در  $2920$  و  $2850 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروههای متیلن است. نوار جذبی قوی و پهن موجود در  $1720$  و  $1620 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروههای کربونیل است که ارتعاشات کششی پیوندهای  $\text{C}=\text{C}$  آروماتیک و نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن گروه نیترو را پوشش می دهد. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی متقارن گروه نیترو در  $1340 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است.

در طیف H-NMR این ترکیب ( شکل ۲-۵)، قله یکتایی در  $10/83 \text{ ppm}$  مربوط به پروتون گروه NH (a) می باشد. قله دوتایی در  $8/35 \text{ ppm}$  مربوط به پروتونهای آروماتیک موقعیت ارتو نسبت به گروه نیترو و قله

دوتایی در  $7/89\text{ppm}$  مربوط به پروتون‌های آروماتیک موقعیت ارتو نسبت به حلقه یورازول است. قله موجود در  $7/76\text{ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه NH (b) است. قله موجود در  $6/2\text{ppm}$  مربوط به پروتون گروه NH (c) است. قله پهن موجود در  $5/63-5/73\text{ppm}$  مربوط به پروتون‌های NH (d) است. قله موجود در  $3/75-3/22\text{ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه‌های متیلن (d)، قله موجود در  $2/94-2/49\text{ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه‌های متیل (j)، قله موجود در  $2/5-2/27\text{ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه‌های متیلن (i) و قله موجود در  $1/59-1/21\text{ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه‌های متیلن (e,f,g,h) می‌باشد.

۲-۱۳ واکنش ۴-۴ (۴-نیتروفنیل) یورازول و هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات با ۴-۴ (۲-هیدروکسی-

۱-نفتیل آزو) فنیل]-۱، ۲، ۴-تری‌آزولیدین-۳، ۵-دی‌اون تهیه کوپلیمر (۱۰۳)

پارانیترو فنیل یورازول با دو برابر مولی هگزا متیلن دی‌ایزوسیانات در حلال DMF واکنش داده شده، ترکیب دو عاملی (۱۰۰) سنتز شد. ترکیب (۱۰۰) بدون جداسازی با ۴-۴ [۲-۴-هیدروکسی ۱-۱ نفتیل آزو) فنیل]-۱، ۲، ۴-تری‌آزولیدین-۳، ۵-دی‌اون (۹۵) با نسبت مولی یکسان واکنش داده شد. مخلوط واکنش، ابتدا در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت به هم زده شد. سپس دما تا  $70^{\circ}\text{C}$  افزایش داده شد. پس از گذشت ۲۴ ساعت، به دلیل افزایش گرانیروی مخلوط واکنش، دما به  $90^{\circ}\text{C}$  رسانده شد. پس از ۲۴ ساعت ژل حاصل، در متانول رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۲-۵).

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۶) نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H آمیدی در  $3290\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک در  $3025\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوار جذبی در  $1765$  و  $1720\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های کربونیل حلقه یورازول است. نوار جذبی در  $1700\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل آمیدی و زنجیر پلیمر را نیز در بر می‌گیرد. نوارهای جذبی در  $1300$  و  $1500\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و امتقارن گروه‌های نیترو است.

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

آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۲-۷)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای  $183^{\circ}\text{C}$  و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای  $188^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. همچنین این نمودار در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  باقی مانده‌ای از پلیمر را نشان نمی‌دهد.

۲-۱۴ واکنش ۴-(نیتروفنیل) یورازول و ایزو فورون دی‌ایزوسیانات با ۴-۲-هیدروکسی-۱-نفتیل آزو (فنیل)-۱، ۲، ۴-تری‌آزولیدین-۳، ۵-دی‌اون تهیه کوپلیمر (۱۰۴)

تهیه این پلیمر مانند تهیه پلیمر (۱۰۳) می‌باشد (طرح ۲-۵).

در طیف مادون قرمز این پلیمر (شکل ۲-۸)، یک نوار جذبی نسبتاً پهن در  $3310\text{cm}^{-1}$  ناحیه مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H و O-H را پوشش می‌دهد. نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک در ناحیه  $2970\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوارهای جذبی ظاهر شده در  $1780\text{cm}^{-1}$  و  $1720\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های کربونیل یورازولی و نوار جذبی ظاهر شده در  $1700\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=O واقع در زنجیره اصلی پلیمر می‌باشد. ارتعاشات خمشی پیوندهای N-H به صورت یک نوار جذبی در  $1620\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده است و نوار جذبی در  $1500\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های C=C آروماتیک است. جذب کششی متقارن و نامتقارن گروه نیترو در  $1540\text{cm}^{-1}$  و  $1335\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده است.

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

آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۲-۹)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای  $170^{\circ}\text{C}$  و ۱۰٪ کاهش وزن در دمای  $223^{\circ}\text{C}$ ، همچنین این نمودار باقی ماندن ۶٪ از جرم پلیمر را در  $600^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد.

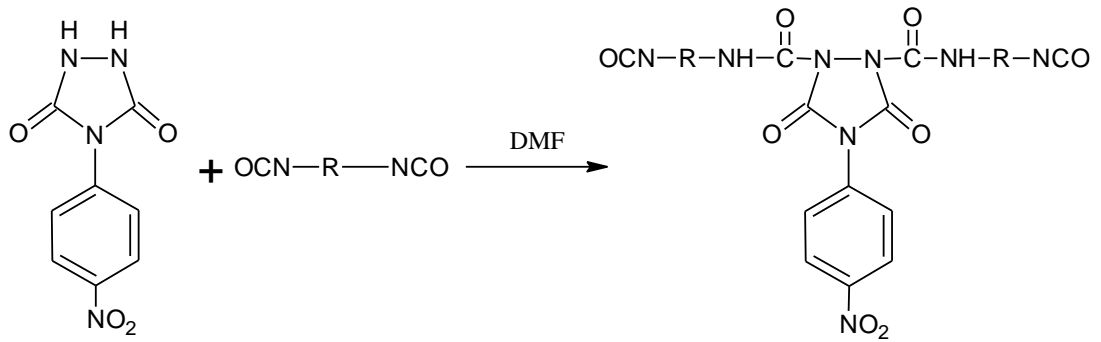
۲-۱۵ واکنش ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول و تولیلن دی‌ایزوسیانات با ۴-۴-(۲-هیدروکسی-۱-  
نفتیل آزو) فنیل]-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون تهیه کوپلیمر (۱۰۵)

تهیه این پلیمر مانند تهیه پلیمر (۱۰۳) می‌باشد (طرح ۲-۵).

در طیف مادون قرمز این پلیمر (شکل ۲-۱۰)، یک نوار جذبی قوی در  $3290\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H، یک نوار جذبی در  $3050\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک و یک نوار جذبی در  $2900\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک مشاهده می‌شود. نوار جذبی در  $1700$  مربوط به گروه‌های کربونیل یورازول است و نوار جذبی ظاهر شده در  $1640\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه کربونیل واقع در زنجیره اصلی پلیمر می‌باشد. و نوارهای جذبی در  $1540$  و  $1420\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های C=C آروماتیک است.

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

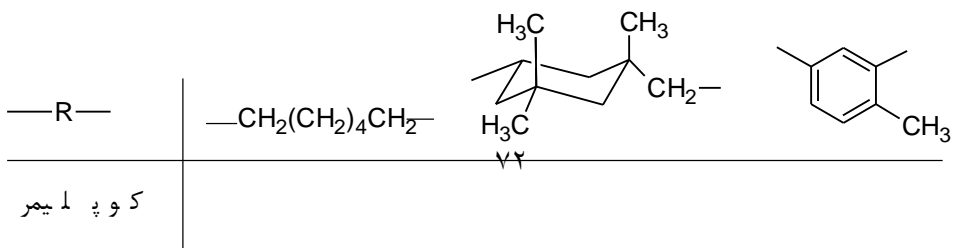
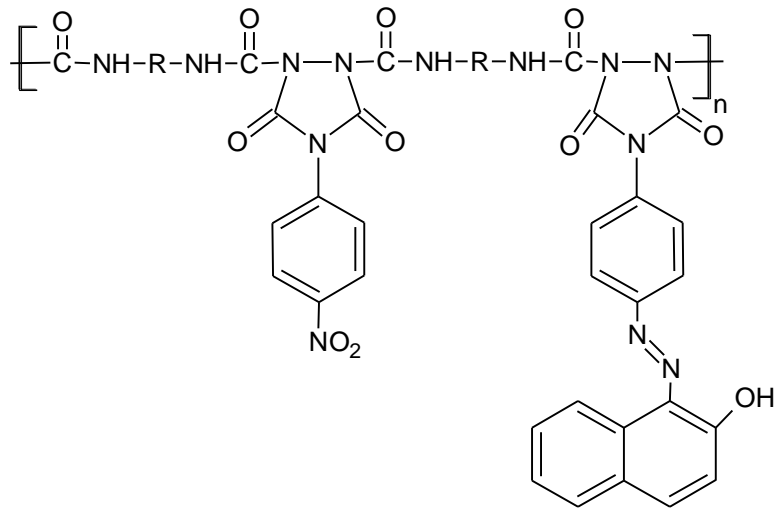
آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۲-۱۱)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای  $56^\circ\text{C}$  و ۱۰٪ کاهش وزن در دمای  $100^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد. همچنین این نمودار در دمای  $600^\circ\text{C}$  باقی مانده‌ای از پلیمر را نشان نمی‌دهد.



(91)

(100)

ترکیب (۹۵)



کوپلیمر



(۱۰۵)

(۱۰۴)

(۱۰۳)

(طرح ۲-۵)

۲-۱۶ واکنش ۴-فنیل یورازول و هگزامتیلن دی ایزوسیانات با ۴-۲-هیدروکسی-۱-نفیتیل آزو (فنیل-۱، ۲، ۴-تری آزولیدین-۳، ۵-دی اون تهیه کوپلیمر (۱۰۶))

فنیل یورازول (۹۹) با دو برابر مولی هگزامتیلن دی ایزوسیانات در حلال DMF واکنش داده شد. ترکیب دو عاملی (۱۰۷) سنتز شد. ترکیب (۱۰۷) بدون جداسازی با رنگینه (۹۵) با نسبت مولی یکسان واکنش داده شد. مخلوط واکنش، ابتدا در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت به هم زده شد. سپس دما تا  $60^{\circ}\text{C}$  افزایش داده شد. پس از گذشت ۲۴ ساعت، به دلیل افزایش گرانیوی مخلوط واکنش، دما به  $80^{\circ}\text{C}$  رسانده شد. و پس از گذشت ۲۴ ساعت ژل حاصل، در متانول رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۲-۶).

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۱۲) نوار جذبی نسبتاً پهنی در  $3300\text{ cm}^{-1}$  ناحیه مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H و O-H را پوشش می‌دهد. نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک در  $3050\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک در ناحیه  $2900\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوارهای جذبی ظاهر شده در  $1780$  و  $1720\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های کربونیل یورازولی و نوار جذبی ظاهر شده در  $1700\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=O واقع در زنجیره اصلی پلیمر می‌باشد و نوار جذبی در  $1500$  و  $1420\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های C=C آروماتیک است.

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

آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۲-۱۳)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای °C ۲۰۵ و ۱۰٪ کاهش وزن در دمای °C ۲۲۵، نشان می‌دهد. همچنین این نمودار در دمای °C ۶۰۰ باقی مانده‌ای از پلیمر را نشان نمی‌دهد.

۲-۱۷ واکنش ۴-فنیل یورازول و ایزو فورون دی‌ایزوسیانات با ۴-۴]-(۲-هیدروکسی-۱-نفتیل آزو) فنیل]-۱، ۲، ۴-تری‌آزولیدین-۳، ۵-دی‌اون تهیه کوپلیمر (۱۰۸)

روش تهیه این پلیمر نیز مانند روش تهیه پلیمر (۱۰۶) می‌باشد (طرح ۲-۶).

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۱۴) نوار جذبی نسبتاً پهنی در ناحیه  $3355\text{cm}^{-1}$  ناحیه مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H و O-H را پوشش می‌دهد. نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک در  $2900$  و  $2850\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوارهای جذبی ظاهر شده در  $1785$  و  $1720\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های کربونیل یورازولی و نوار جذبی ظاهر شده در  $1700\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=O واقع در زنجیره اصلی پلیمر می‌باشد و نوار جذبی در  $1620$  و  $1500\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های C=C آروماتیک است.

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

آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۲-۱۵)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای °C ۱۶۴ و ۱۰٪ کاهش وزن در دمای °C ۲۰۸، نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۸٪ از جرم پلیمر را در °C ۶۰۰ نشان می‌دهد.

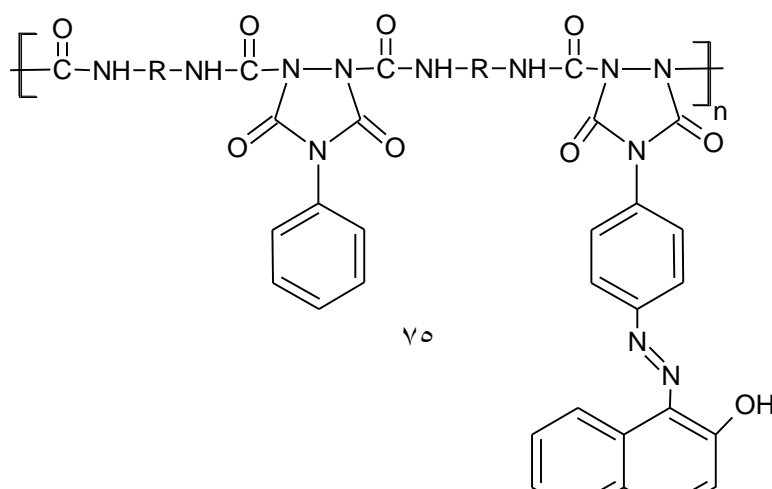
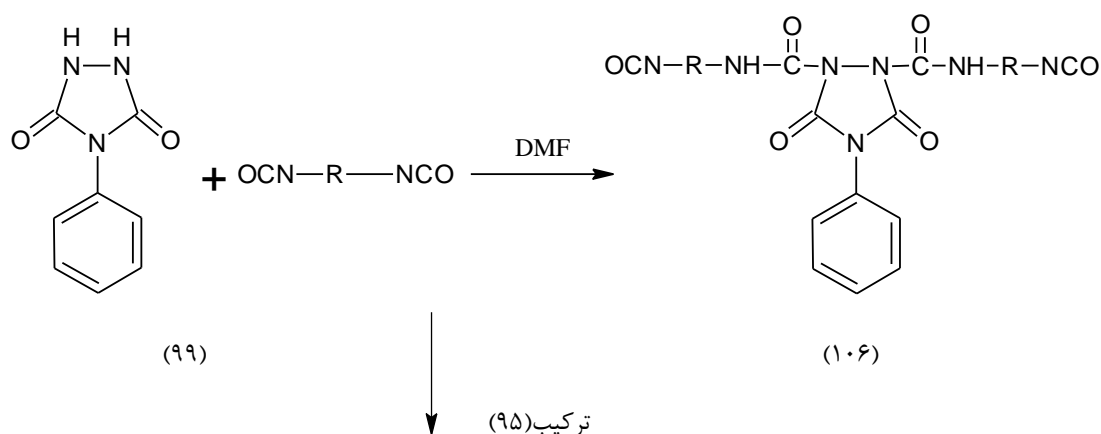
۲-۱۸ واکنش ۴-فنیل یورازول و تولین دی‌ایزوسیانات با ۴-۴]-(۲-هیدروکسی-۱-نفتیل آزو) فنیل]-۱، ۲، ۴-تری‌آزولیدین-۳، ۵-دی‌اون تهیه کوپلیمر (۱۰۹)

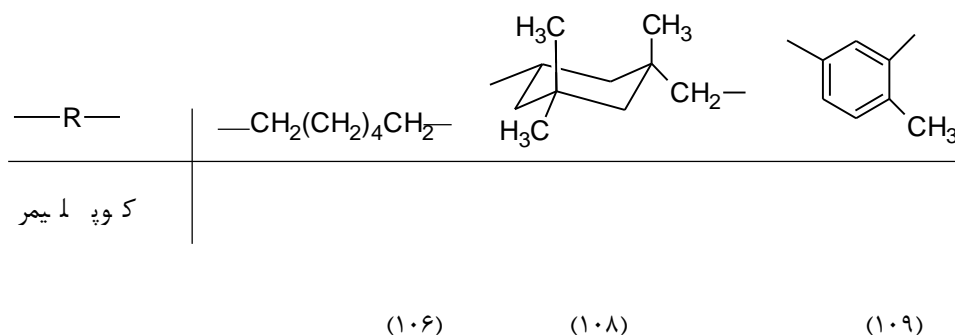
روش تهیه این پلیمر نیز مانند روش تهیه پلیمر (۱۰۶) می‌باشد (طرح ۲-۶).

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۱۶) نوار جذبی نسبتاً پهنی در ناحیه  $3290\text{ cm}^{-1}$  ناحیه مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H و O-H را پوشش می‌دهد. نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک در  $3025\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H آلیفاتیک در  $2950\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. و دو نوار جذبی  $1765$  و  $1720\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های کربونیل یورازول می‌باشد. و نوار جذبی ظاهر شده در  $1700\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=O واقع در زنجیره اصلی پلیمر می‌باشد. و نوار جذبی در  $1500$  و  $1420\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های C=C آروماتیک است.

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

آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۲-۱۷)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای  $223^\circ\text{C}$  و ۱۰٪ کاهش وزن در دمای  $244^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۶٪ از جرم پلیمر را در دمای  $600^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد





(طرح ۲-۶)

نتیجه گیری:

با توجه به خواص جالب توجه یورازولها که به آن اشاره شد و به دلیل دارا بودن دو گروه NH فعال، ما بر آن شدیم که در اثر واکنش ۴-نیترو فنیل یورازول و ۴-فنیل یورازول با دی ایزوسیانات های مختلف ترکیب دی ایزوسیانات جدیدی را سنتز کردیم که حاوی قطعه یورازول باشد. سپس ترکیب دی ایزوسیانات جدید را با رنگینه ۴-۴-۲-هیدروکسی-۱-نفتیل آزو) فنیل-۱،۲،۴-تری آزولین-۳،۵-دی اون وارد واکنش کردیم و کوپلیمرهای رنگی جدیدی را سنتز کردیم که انتظار می رود خواص جالب یورازولها را به همراه داشته باشد.

## فصل سوم

### بخش تجربی

#### ۳-۱ دستگاه‌ها

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

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

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

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

### ۲-۳ مواد اولیه

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

### ۳-۳ تهیه ۴-نیترو بنزوییل کلرید (۸۸)

در یک بالون ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، ژاکت حرارتی و مبرد آب سرد، مقدار ۵/۰۰ گرم (۰/۰۳۰ مول) ۴-نیتروبنزوییلک اسید (۸۷)، ۵/۰۰ میلی لیتر (۰/۰۷ مول) 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 وسیله‌ی تقطیر در فشار کاهش یافته خارج شده، محصول خشک گردید. مقدار محصول ۵/۴۳ گرم (۹۵٪) بود. پودر زرد رنگ حاصله به وسیله‌ی تتراکلرید کربن نوبلور شده، بلورهای زرد رنگ سوزنی شکل به دست آمد. نقطه ذوب  $71-72^{\circ}\text{C}$ .

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۱۰۰ (m), ۱۹۵۰ (m), ۱۷۵۵ (s), ۱۶۰۰ (s), ۱۵۲۰ (s), ۱۳۹۵ (s), ۱۳۴۵ (s), ۱۳۱۰ (s), ۱۱۹۰ (s), ۱۱۰۵ (s), ۱۰۰۵ (m), ۸۹۰ (s), ۸۶۵ (s), ۸۳۰ (s), ۷۵۵ (m), ۶۹۰ (s), ۶۳۰ (s), ۵۵۰ (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

### ۴-۳ تهیه ۴-نیترو بنزوییل آزید (۸۹)

در یک بالون ۱۰۰ میلی لیتری محلولی ۵/۴۳ گرم (۰/۰۲۹۲ مول) ۴-نیترو بنزوییل کلرید (۸۸) در ۱۰ میلی لیتر استون ریخته شد. محلول در حالی که به وسیله‌ی یک همزن مغناطیسی به طور شدید به هم می خورد، به وسیله یک حمام یخ تا دمای  $5^{\circ}\text{C}$  سرد گردید. سپس محلولی از ۱/۹۶ گرم (۰/۰۳۰۱ مول) سدیم آزید در ۷ میلی لیتر آب، قطره قطره، طی مدت ۳۰ دقیقه به ظرف واکنش اضافه شد. مخلوط واکنش به

مدت ۳۰ دقیقه دیگر نیز به هم زده شد. سپس ۵ میلی لیتر آب اضافه شده، به مدت ۳۰ دقیقه دیگر در دمای اتاق به هم زده شد. ماده جامد به وسیله صافی بوختر صاف شده، در هوا خشک گردید. مقدار ۴/۹۵ گرم (۹۰٪) پودر سفید رنگ به دست آمد. نقطه ذوب °C ۷۵-۷۳.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۱۰۰ (m), ۲۳۳۰ (w), ۲۱۹۰ (s), ۲۱۱۰ (s), ۱۹۶۰ (w), ۱۸۲۰ (w), ۱۶۹۰ (s), ۱۶۰۰ (s), ۱۵۳۵ (s), ۱۴۱۰ (m), ۱۳۵۰ (s), ۱۳۲۰ (m), ۱۳۳۰ (s), ۱۲۸۰ (s), ۱۱۰۵ (s), ۹۹۰ (s), ۸۷۰ (m), ۸۴۰ (s), ۷۰۵ (s) cm<sup>-1</sup>.

### ۳-۵ تهیه ۱- اتوکسی کربونیل-۴- (۴- نیترو فنیل) سمی کاربازید (۹۰)

در یک بالون ته گرد ۲۵۰ میلی لیتری، ۴/۰۰ گرم (۰/۲۱۰ مول) ۴- نیترو بنزوییل آزید (۸۹) و ۷۵ میلی لیتر تولوئن خشک اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت تحت گاز ازت رفلاکس شد. سپس مخلوط واکنش سرد گردیده، سریعاً به وسیله صافی بوختر صاف شد. محلول زیر صافی به یک بالون ته گرد مجهز به همزن مغناطیسی و حمام یخ انتقال داده شد. محلول تا دمای °C ۵ سرد شده و محلولی از ۲/۷۰ گرم (۰/۲۱۰ مول) اتیل هیدرازین کربوکسیلات (اتیل کربازات) در ۴۰ میلی لیتر تولوئن خشک، قطره قطره طی مدت ۱۵ دقیقه به آن اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه در حمام یخ به هم زده شده، سپس به مدت یک ساعت دیگر در دمای محیط به هم زده شد. سرانجام مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت رفلاکس شده، سپس سرد و به وسیله صافی بوختر صاف گردید. پس از خشک شدن، ۴/۸۰ گرم (۹۳٪) پودر سفید به دست آمد. نقطه ذوب °C ۲۲۰-۲۱۹.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۰۰ (s, sh), ۳۱۵۰ (m), ۳۱۰۰ (m), ۳۰۰۰ (w), ۱۷۰۰ (s), ۱۶۷۰ (s), ۱۶۲۵ (s), ۱۵۸۰ (s), ۱۵۱۰ (s, sh), ۱۴۱۰ (m), ۱۳۷۰ (m), ۱۳۴۰ (s), ۱۳۰۰ (s), ۱۲۴۰ (s), ۱۱۷۵ (m), ۱۱۱۰ (m), ۱۰۵۰ (w), ۱۰۱۰ (m), ۸۹۰ (w), ۸۵۰ (m), ۸۳۰ (m), ۷۵۰ (m), ۷۰۰ (m), ۶۳۰ (m) cm<sup>-1</sup>.

### ۳-۶ تهیه ۴- (۴- نیتروفنیل) -۱، ۲، ۴- تری آزولیدین -۳، ۵- دی اون (۹۱)

در یک بالون ته گرد ۲۵۰ میلی لیتری مجهز به حمام روغن و همزن مغناطیسی، ۳/۰۰ گرم<sup>-۲</sup> ۱۰×۱/۱۲ (مول) ۱- اتوکسی کربونیل-۴- (۴- نیتروفنیل) سمی کاربازاید (۹۰) و ۴۰ میلی لیتر پتاسیم هیدروکسید ۴ مولار ریخته شد. مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۵°C حرارت داده شده، آنگاه تا دمای اتاق سرد گردید. pH مخلوط به وسیله ی اسید کلریدریک ۳۰/۵٪ به یک رسانیده شده، پس از سرد کردن در حمام یخ صاف گردید. مقدار ۲/۵۰ گرم (۱۰۰٪) رسوب سفید شیری به دست آمد. رسوب به دست آمده به وسیله ی آب داغ نوبلور گردید. نقطه ذوب ۲۶۶-۲۶۵°C.

مشخصات طیفی:

(s), ۱۵۰۰ (s), ۱۵۲۰ (m), ۱۵۹۵ (s, br), ۱۷۰۰ (m), ۱۷۸۰ (m), ۳۰۷۰ (s, br), ۳۲۰۰ IR (KBr):  
(m) cm<sup>-1</sup>. ۶۴۰ (m), ۷۶۰ (m), ۷۸۵ (m), ۸۵۵ (m), ۱۱۱۵ (m), ۱۲۰۰ (s), ۱۳۴۰ (s), ۱۴۱۰

### ۳-۷ تهیه ۱- اتوکسی کربونیل-۴- (۴- آمینوفنیل) سمی کاربازاید (۹۲)

در یک بالون ته گرد ۲۵۰ میلی لیتری مقدار ۳/۰۴ گرم (۰/۱۱۳ مول) ۱- اتوکسی کربونیل-۴- (۴- نیتروفنیل) سمی کاربازاید (۹۰) و ۹/۷۳ گرم (۰/۰۴۳۰ 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 وسیله ی محلول ۳۰٪ سدیم هیدروکسید به ۱۰ رسانده شد. مخلوط واکنش به مدت یک ساعت به هم زده شد. سپس مخلوط واکنش به وسیله ی ۳۰ میلی لیتر اتیل استات استخراج شده، رسوب سفید رنگ به وسیله ی صافی بوختر صاف گردید. در مجموع، ۲/۲۰ گرم (۸۲٪) پودر سفید به دست آمد. > ۳۴۰°C نقطه ذوب.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۵۰ (m), ۳۲۵۰ (m), ۳۱۳۰ (w), ۲۹۸۰ (m), ۲۹۰۰ (m), ۱۷۲۰ (s), ۱۶۵۰ (s), ۱۶۰۰ (m), ۱۵۶۰ (s), ۱۵۰۵ (s), ۱۳۰۵ (m), ۱۲۳۰ (s), ۱۱۷۰ (w), ۱۰۹۰ (w), ۱۰۳۰ (m), ۹۳۰ (w), ۸۷۵ (m), ۸۵۵ (m), ۸۲۵ (m), ۷۸۵ (w), ۷۷۰ (w), ۷۵۰ (w), ۶۶۵ (m) cm<sup>-1</sup>



### ۳-۸ تهیه ۴-(۴-آمینوفنیل)-۱، ۲، ۴-تری آزولیدین-۳، ۵-دی اون (۹۳)

در بالون ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری، ۰/۲۰۰ گرم (۰/۰۰۸۷۰ مول) سدیم فلزی در ۱۴ میلی لیتر اتانول مطلق حل شد. گاز ازت از درون محلول عبور داده شد. ۲/۰۰ گرم (۰/۰۰۸۴۰ مول) ۱-آتوکسی کربونیل-۴- (۴-آمینوفنیل) سمی کاربازاید (۹۲) به محلول اضافه گردید. محلول واکنش به مدت ۴/۵ ساعت تحت گاز ازت رفلکس 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 محصول از آب داغ، بلورهای سوزنی شکل داد. نقطه ذوب ۲۷۰-۲۷۳°C.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۴۳۰ (m), ۳۳۵۰ (m), ۳۲۰۰-۳۰۰۰ (s, br), ۲۸۰۰ (w), ۱۷۷۰ (m), ۱۷۲۰-۱۶۴۰ (s, br), ۱۶۱۵ (s), ۱۵۱۵ (s), ۱۴۶۰ (s), ۱۲۸۰ (m), ۱۲۲۰ (m), ۱۱۷۰ (m), ۱۱۱۰ (m), ۱۰۳۰ (w), ۹۲۵ (w), ۸۲۰ (m), ۷۸۰ (s), ۷۶۰ (s), ۶۸۰-۶۶۰ (m, br) cm<sup>-1</sup>.

### ۳-۹ تهیه ۴-[۴-(۲-هیدروکسی-۱-نفتیل آزو) فنیل]-۱، ۲، ۴-تری آزولیدین-۳، ۵-دی اون (۹۵)

در یک بشر ۵۰ میلی لیتری، ۰/۷۵۰ گرم (۵/۲۰×۱۰<sup>-۳</sup> مول) ۲-نفتول در ۱۵ میلی لیتر سدیم هیدروکسید ۳٪ حل شد. در یک بشر ۱۵۰ میلی لیتری ۱/۰۰ گرم (۵/۲۰×۱۰<sup>-۳</sup> مول) ۴- (۴-آمینوفنیل)-۱، ۲، ۴-تری آزولیدین-۳، ۵-دی اون (۹۳) در ۳۰ میلی لیتر اسید کلریدریک حل شد. درحالیکه محلول اسیدی به وسیله‌ی یک همزن مغناطیسی در دمای ۵°C بهم زده می شد، محلولی از ۰/۳۸۰ گرم (۵/۴۶×۱۰<sup>-۳</sup> مول) سدیم نیتريت در ۱۰ میلی لیتر آب به صورت قطره قطره به آن اضافه شد. وقتی حدود ۹۰٪ از محلول سدیم نیتريت اضافه شد، آزمایش نشاسته-ید بین هر چهار قطره افزایش، روی محلول اسیدی انجام گردید. وقتی که آزمایش نشاسته-ید جواب مثبت داد، محلول قلیایی که در یک حمام یخ تا دمای ۵°C سرد شده بود به صورت قطره قطره طی مدت ۱۰ دقیقه به محلول اسیدی اضافه شد. سپس

مخلوط رنگی به مدت ۳۰ دقیقه در حمام یخ، آنگاه به مدت ۳۰ دقیقه دیگر در دمای محیط بهم زده شد. PH محلول به وسیله افزایش سدیم هیدروکسید ۱۰٪ به ۵ رسانیده شد. رسوب حاصل بوسیله صافی بوختر صاف شده خشک گردید. از شستن رسوب به وسیله آب جوش و سپس با متانول جوش و خشک نمودن، ۱/۶۱ گرم (۸۹٪) رسوب قرمز رنگ حاصل شد. نقطه ذوب ۲۶۸-۲۶۹°C.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۲۲۰-۳۰۰۰ (s, sh), ۱۷۷۰ (m), ۱۷۰۰ (s, sh), ۱۶۲۰ (m), ۱۵۵۰ (w), ۱۵۱۰ (s), ۱۴۴۵ (s), ۱۴۲۵ (s), ۱۲۵۰ (m), ۱۲۰۵ (s), ۱۱۴۵ (m), ۹۰۵ (w), ۸۳۰ (s), ۷۶۰ (s, sh), ۶۴۰ (m).  $\text{cm}^{-1}$ .

### ۳-۱۰ تهیه ۱- اتوکسی کربونیل-۴- فنیل سمی کاربازاید (۹۸)

در یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری سه دهانه مجهز به همزن مکانیکی، مبرد آب سرد و قیف اضافه کننده در فشار ثابت، مقدار ۱۰/۳ گرم (۰/۰۸۶۰ مول) فنیل ایزوسیانات (۹۶) و ۲۰/۰ میلی لیتر تولوئن خشک ریخته شد. دمای بالن به وسیله حمام یخ تا ۵°C کاهش یافت. محلول ۹/۰۱ گرم (۰/۰۸۶۰ مول) اتیل کربازات در ۷۰ میلی لیتر تولوئن خشک طی مدت ۳۰ دقیقه قطره قطره به محلول واکنش اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه دیگر در حمام یخ بهم زده شده سپس به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق بهم زده شد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۹۰ دقیقه رفلاکس شده پس از سرد کردن بوسیله حمام یخ صاف شد. پس از خشک شدن، ۱۸/۷ گرم (۹۷٪) بلورهای سفید به دست آمد. نقطه ذوب ۱۴۴-۱۴۵°C

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۶۰ (s), ۳۲۰۰ (s), ۳۰۵۰ (m), ۲۹۸۰ (m), ۱۷۱۰ (s), ۱۶۶۵ (s), ۱۶۰۰ (s), ۱۵۴۵ (s), ۱۵۰۰ (m), ۱۴۷۵ (m), ۱۴۴۰ (m), ۱۳۷۰ (w), ۱۲۳۰ (s), ۱۰۵۰ (m), ۱۰۱۰ (m), ۸۹۰ (m), ۷۵۰ (m), ۶۳۰ (m, br), cm<sup>-1</sup>.

### ۱۱-۳ تهیه ۴- فنیل -۱، ۲، ۴- تری آزولیدین -۳، ۵ دی اون (۹۹)

در یک بالن ته گرد ۲۵۰ میلی لیتری مجهز به حمام روغن و همزن مغناطیسی ۵/۰۰ گرم (۰/۰۲۸۲ مول) ۱- اتوکسی کربونیل - ۴- فنیل سمی کاربازید (۹۸) و ۶۰ میلی لیتر پتاسیم هیدروکسید ۴- مولار ریخته شد. مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۵°C حرارت داده شد، آنگاه تا دمای اتاق سرد گردید. PH مخلوط به وسیله اسید کلریدریک ۳۰/۵٪ به یک رسانیده شده، پس از سرد کردن در حمام یخ صاف گردید. مقدار ۳/۵۰ گرم (۰/۶۷٪) رسوب سفید به دست آمد. رسوب به دست آمده به وسیله آب داغ نوبلور گردید. نقطه ذوب، ۲۱۹-۲۲۰.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۰۵۰ (w), ۳۱۰۰ (w), ۳۱۵۰ (w, sh), ۱۷۸۰ (m), ۱۶۸۰ (s, br), ۱۵۸۹ (m), ۱۵۰۰ (s, sh), ۱۴۴۰ (s, br), ۱۲۲۰ (s), ۱۱۵۰ (s), ۱۰۰۰ (m), ۸۸۰ (s), ۸۳۰ (s), ۶۸۰ (s), ۶۲۰ (s, br). cm<sup>-1</sup>.

### ۱۲-۳ واکنش ۴- (۴- نیترو فنیل) یورازول (۹۱) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات تهیهی ترکیب (۱۰۰)

در بالون ته گرد ۱۰ میلی لیتری، مقدار ۰/۲۴۸ گرم (۱/۴۷×۱۰<sup>-۳</sup> مول) هگزامتیلن دی ایزوسیانات، ۰/۱۶۴ گرم (۷/۳۷×۱۰<sup>-۴</sup> مول) از ترکیب (۹۱) و ۲ میلی لیتر DMF ریخته شد. محتویات بالون، به مدت دو روز در دمای محیط به هم زده شد. سپس در ۵۰ میلی لیتر CCl<sub>4</sub> رسوب داده شده، صاف گردید. مقدار ۰/۳۵۰ گرم (۸۶٪) پودر زرد رنگ به دست آمد. نقطه ذوب: ۱۵۲°C.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۵۰ (s), ۳۱۰۵ (w), ۲۹۲۰ (s), ۲۸۵۰ (m), ۲۲۷۵ (s), ۱۷۹۰ (m), ۱۷۵۰ (s, br), ۱۶۷۰ (m, br), ۱۶۲۰ (m), ۱۵۸۰ (m), ۱۵۲۰ (m), ۱۴۱۵ (m), ۱۳۵۰ (m), ۱۲۵۰ (m), ۱۲۱۰ (m), ۱۱۵۵ (w), ۱۰۶۰ (m), ۱۰۱۵ (w), ۸۵۵ (m), ۸۲۵ (w), ۷۵۰ (m, sh), ۶۸۰-۵۴۰ (m, br)  $\text{cm}^{-1}$ .

### ۳-۱۳ تهیه دی آمین (۱۰۱)

در بالون ته گرد ۱۰ میلی لیتری، مقدار ۰/۲۶۲ گرم ( $۱۰^{-۳} \times ۱/۵۶$  مول) هگزا متیلن دی ایزوسیانات ، ۰/۱۷۳ گرم ( $۱۰^{-۳} \times ۷/۷۷$  مول) ترکیب (۹۱) و مقدار ۳ میلی لیتر DMF ریخته شد. محتویات بالون، به مدت دو روز در در دمای اتاق به هم زده شد. سپس در مخلوط آب و اسید بسیار رقیق رسوب داده شده، صاف گردید. نقطه ذوب  $۱۱۵-۱۱۸^{\circ}\text{C}$ .

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۵۰ (s), ۳۱۱۰ (w), ۲۹۲۰ (s), ۲۸۵۰ (s), ۱۷۳۵ (s, sh), ۱۶۲۰ (s, br), ۱۵۷۵ (s, br), ۱۵۲۰ (s), ۱۴۱۰ (m), ۱۳۹۰ (m), ۱۳۴۵ (s, sh), ۱۲۵۰ (s), ۱۱۳۰ (w), ۱۱۱۰ (w), ۱۰۷۵ (w), ۸۷۵ (m), ۷۶۰ (m), ۷۳۰ (m), ۶۶۰-۶۰۰ (m, br), ۵۶۰ (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , TMS):  $\delta$  ۱۰/۸۴ (s, ۱H, br), ۸/۲ (d, ۲H,  $J=۶۰$  Hz), ۸/۰ (d, ۲H,  $J=۶۰$  Hz), ۷/۷۵ (s, ۱H), ۵/۷۳ (s, ۴H), ۴/۱-۳/۲ (m, ۸H), ۲/۹-۲/۷۳ (m, ۴H), ۲/۴۸-۲/۰۶ (m, ۴H), ۱/۸-۱/۰۴ (m, ۸H).

### ۳-۱۴ واکنش دی ایزوسیانات (۱۰۰) با متیل آمین

در بالون ته گرد ۲۵ میلی لیتری، مقدار ۰/۱۸۱ گرم ( $۱۰^{-۴} \times ۹/۷۰$  مول) هگزا متیلن دی ایزوسیانات، ۰/۱۱۹ گرم ( $۱۰^{-۴} \times ۵/۳۷$  مول) ترکیب (۹۱) و ۳ میلی لیتر DMF ریخته شد. مخلوط واکنش به مدت دو روز در دمای محیط به هم زده شد. سپس مقدار ۰/۰۳۳۳ گرم ( $۱۰^{-۳} \times ۱/۰۷$  مول) متیل آمین به محتویات بالون اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به هم زده شد. سپس

حلال واکنش به وسیله‌ی تقطیر تحت فشار کاهش یافته خارج شده، خشک گردید. رسوب به دست آمده به وسیله‌ی متانول نوبلور گردیده، صاف شد. نقطه ذوب ۲۴۵-۲۴۲°C

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۲۰ (s), ۳۱۰۵ (w), ۲۹۲۰ (s), ۲۸۵۰ (m), ۱۷۲۰ (s, sh), ۱۶۲۰ (s, sh), ۱۵۷۵ (s, sh), ۱۵۲۰ (m), ۱۴۷۵ (m, sh), ۱۴۶۰ (m), ۱۳۸۰ (m, sh), ۱۳۴۰ (m), ۱۲۵۰ (w), ۱۲۱۰ (w), ۱۰۷۵ (w), ۸۵۰ (m), ۷۶۰ (w), ۷۳۰ (w), ۶۳۰ (m, br), ۵۵۰ (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , TMS):  $\delta$  ۱۰/۸۳ (s, ۱H, br), ۸/۳۵ (d, ۲H,  $J=6\text{Hz}$ ), ۷/۸۹ (d, ۲H,  $J=6\text{Hz}$ ), ۷/۷۶ (s, ۱H), ۶/۲۰ (s, ۲H), ۵/۷۳-۵/۶۳ (۲H, br), ۳/۷۵-۳/۲۲ (m, 4H), ۲/۹۴-۲/۴۹ (m, ۶H), -۲/۲۷ ۲/۵۰ (m, ۴H), ۱/۵۹-۱/۲۱ (m, ۱۶H).

۳-۱۵ واکنش ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول و هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات با ۴-۴-هیدروکسی-۱-نفتیل آزو (فنیل)-[۱، ۲، ۴-تری‌آزولیدین-۳، ۵-دی‌اون تهیه کوپلیمر (۱۰۳)

در یک بالن ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری، ۰/۱۰۰ گرم ( $4/50 \times 10^{-4}$  مول) پارا نیتروفنیل یورازول (۹۱) به محلول از ۰/۱۵۰ گرم ( $9/00 \times 10^{-4}$  مول) هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات در نیم میلی‌لیتر DMF اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق بهم زده شد. سپس ترکیب (۹۵) به آن اضافه شد. سپس محلول به مدت ۳۴ ساعت در دمای اتاق و ۲۴ ساعت در دمای ۷۰°C و ۲۴ ساعت در دمای ۹۰°C بهم زده شد. محلول ویسکوز در ۵۰ میلی‌لیتر متانول رسوب داده شد. پس از خشک کردن ۰/۲۵۰ گرم (۶۰٪) رسوب قرمز به دست آمد. نقطه ذوب ۲۴۵-۲۴۳°C. گرانی درونی (۲۵°C، DMF،  $0/5\text{gdL}^{-1}$ )  $0/1\text{ dLg}^{-1}$ ، آنالیز حرارتی:  $T_g$  ۱۸۳°C،  $T_1$  ۱۸۸°C، بازده کربن در ۶۰۰°C: ۰/۰٪.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۱۰ (m), ۳۰۲۵ (w), ۲۹۵۰ (m), ۱۷۶۵ (w), ۱۷۲۰ (s), ۱۷۰۰ (w), ۱۶۲۰ (m), ۱۵۴۰ (w, br), ۱۵۰۰ (m, br), ۱۴۲۰ (m, br), ۱۲۷۴ (w), ۱۲۰۰ (m), ۱۱۴۰ (m), ۹۸۰ (m), ۸۳۰ (m), ۷۳۰ (m), ۵۰۰ (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

آنالیز عنصری ترکیب ( $\text{C}_{44}\text{H}_{43}\text{N}_{13}\text{O}_{11}$ ):

C(%)	H(%)	N(%)	تجزیه عنصری
۵۶/۱۳	۴/۶۶	۱۹/۵۸	محاسبه شده
۵۷/۵۶	۵/۰۴	۲۰/۴۵	تجربی

۳-۱۶ واکنش ۴-۴ (۴-نیتروفنیل) یورازول و ایزوفورون دی ایزوسیانات با ۴-۴-۲-هیدروکسی-  
۱-نفتیل آزو (فنیل)-۱، ۲، ۴-تری آزولیدین-۳، ۵-دی اون تهیه کوپلیمر (۱۰۴)

در یک بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۰/۲۰۰ گرم ( $۹/۰۰ \times ۱۰^{-۴}$  مول) پارا نیتروفنیل یورازول (۹۱) به محلولی از ۰/۴۰۰ گرم ( $۱/۸۰ \times ۱۰^{-۳}$  مول) ایزوفورون دی ایزوسیانات در نیم میلی لیتر DMF اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق بهم زده شد. سپس ترکیب (۹۵) به آن اضافه شد سپس محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق، بهم زده شد. سپس نیم میلی لیتر DMF دیگر به آن اضافه شد.

محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $60^{\circ}\text{C}$ ، ۲۴ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  بهم زده شد. محلول ویسکوز در  $50$  میلی لیتر متانول رسوب داده شد. پس از خشک کردن  $0.400$  گرم ( $0.44\%$ ) رسوب قرمز به دست آمد. نقطه ذوب  $337^{\circ}\text{C}$ . گرانروی درونی ( $0.5\text{gdL}^{-1}$ ،  $0.43\text{ dLg}^{-1}$ )، آنالیز حرارتی:  $T_g$   $170^{\circ}\text{C}$ ،  $T_m$   $223^{\circ}\text{C}$ . بازده کربن در  $600^{\circ}\text{C}$ :  $60\%$ .

مشخصات طیفی:

IR (KBr):  $3310$  (m),  $2970$  (m),  $1780$  (w),  $1720$  (s),  $1700$  (w),  $1620$  (w),  $1630$  (w),  $1540$  (w),  $1500$  (s),  $1540$  (w, sh),  $1500$  (s),  $1420$  (s, br),  $1335$  (w, br),  $1340$  (m),  $1250$  (w, br),  $1220$  (w),  $1140$  (m, sh),  $980$  (m),  $830$  (m),  $730$  (s),  $640$  (w, br),  $600$  (w, br),  $500$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

آنالیز عنصری ترکیب ( $\text{C}_{50}\text{H}_{53}\text{N}_{13}\text{O}_{11}$ ):

C(%)	H(%)	N(%)	تجزیه عنصری
۵۹/۳۴	۵/۲۷	۱۷/۹۹	محاسبه شده
۶۰/۳۳	۵/۲۴	۱۹/۹۷	تجربی

۳-۱۷ واکنش ۴-۴ (۴-نیتروفنیل) یورازول و تولین دی ایزوسیانات با ۴-۴ (۲-هیدروکسی-۱-نفتیل آزو) فنیل-۱، ۲، ۴-تری آزولیدین-۳، ۵-دی اون تهیه کوپلیمر (۱۰۵)

در یک بالن ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری، ۰/۱۰۰ گرم ( $4/50 \times 10^{-4}$  مول) پارا نیترو یورازول (۹۱) به محلولی از ۰/۰۹۰۰ گرم ( $5/16 \times 10^{-4}$  مول) تولین دی ایزو سیانات در نیم میلی‌لیتر DMF اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق بهم زده شد. سپس ترکیب (۹۵) به آن اضافه شد سپس محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق، و ۲۴ ساعت در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  و ۲۴ ساعت در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  بهم زده شد. محلول ویسکوز در ۵۰ میلی‌لیتر متانول رسوب داده شد. پس از خشک کردن ۰/۲۵۰ گرم (۰/۶۴) رسوب قرمز به دست آمد. نقطه ذوب  $236^{\circ}\text{C}$  گرانیوی درونی ( $25^{\circ}\text{C}$ ، DMF،  $0/5\text{gdL}^{-1}$ ،  $0/09\text{ dLg}^{-1}$ )، آنالیز حرارتی:  $56^{\circ}\text{C}$ ،  $T_g$ ،  $100^{\circ}\text{C}$ ، بازده کربن در  $600^{\circ}\text{C}$ : ۰/۰.

مشخصات طیفی:

IR (KBr):  $3290$  (s),  $3050$  (w, br),  $2900$  (w),  $1700$  (w, sh),  $1640$  (s, br),  $1600$  (w, br),  $1540$  (s, sh),  $1420$  (w),  $1300$  (w, br),  $1200$  (w),  $800$  (w),  $850$  (s),  $640$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

آنالیز عنصری ترکیب ( $\text{C}_{44}\text{H}_{31}\text{N}_{13}\text{O}_{11}$ ):

C(%)	H(%)	N(%)	تجزیه عنصری
۵۷/۵۸	۳/۴۰	۱۹/۸۳	محاسبه شده
۵۶/۰۲	۴/۵۵	۲۰/۲۳	تجربی



۳-۱۸ واکنش ۴-(۴-فنیل) یورازول و هگزامتیلن دی ایزوسیانات با ۴-۲-هیدروکسی-۱- نفتیل آزو (فنیل)-۱، ۲، ۴-تری آزولیدین-۳، ۵-دی اون تهیه کوپلیمر (۱۰۶)

در یک بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۰/۱۰۰ گرم ( $5/60 \times 10^{-4}$  مول) ۴-فنیل یورازول (۹۹) به محلولی از ۰/۱۹۰ گرم ( $1/10 \times 10^{-3}$  مول) هگزامتیلن دی ایزوسیانات در نیم میلی لیتر DMF اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق بهم زده شد. سپس ترکیب (۹۵) به آن اضافه شد محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق، و ۲۴ ساعت در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  و ۲۴ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  بهم زده شد. محلول ویسکوز در ۵۰ میلی لیتر متانول رسوب داده شد. پس از خشک کردن ۰/۲۵۰ گرم (۵۱٪) رسوب قرمز به دست آمد. نقطه ذوب  $271-269^{\circ}\text{C}$ . گرانی درونی ( $25^{\circ}\text{C}$ , DMF,  $0/5 \text{ gdl}^{-1}$ ),  $0/158 \text{ dl g}^{-1}$ , آنالیز حرارتی:  $205^{\circ}\text{C}$ ,  $T_g$ , بازده کربن در  $600^{\circ}\text{C}$ : ۰/۰.

#### مشخصات طیفی

IR (KBr):  $3300$  (s),  $3050$  (w),  $2900$  (s),  $2850$  (w),  $1780$  (m),  $1720$  (s, br),  $1700$  (w),  $1670$  (s),  $1540$  (s, sh),  $1500$  (s, br),  $1420$  (s, br),  $1320$  (w),  $1260$  (s, br),  $1200$  (m),  $1140$  (m),  $1125$  (m),  $980$  (m),  $940$  (w),  $840$  (s),  $745$  (s),  $640$  (w),  $600$  (w, br),  $500$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

آنالیز عنصری ترکیب ( $\text{C}_{44}\text{H}_{43}\text{N}_{12}\text{O}_9$ ):

C(%)	H(%)	N(%)	تجزیه عنصری
۵۹/۷۹	۴/۹۰	۱۹/۰۱	محاسبه شده
۶۰/۰۴	۵/۱۷	۱۹/۹۱	تجربی

۳-۱۹ واکنش ۴-فنیل (۴-فنیل) یورازول و ایزو فورون دی ایزوسیانات با ۴-فنیل-۲-هیدروکسی-۱-نفیتیل آزو (فنیل)-۱، ۲، ۴-تری آزولیدین-۳، ۵-دی اون تهیه کوپلیمر (۱۰۸)

در یک بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۰/۲۰۰ گرم ( $1/84 \times 10^{-3}$  مول) ۴-فنیل یورازول (۹۹) به محلولی از ۰/۵۰۴ گرم ( $2/27 \times 10^{-3}$  مول) ایزوفورون دی ایزوسیانات در نیم میلی لیتر DMF اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق بهم زده شد. سپس ترکیب (۹۵) به آن اضافه شد و محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق، و ۲۴ ساعت در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  و ۲۴ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  بهم زده شد. محلول ویسکوز در ۵۰ میلی لیتر متانول رسوب داده شد. پس از خشک کردن ۰/۴۰۰ گرم (۴۰٪) رسوب قرمز به دست آمد. نقطه ذوب  $399^{\circ}\text{C} <$  گرانروی درونی ( $0.157 \text{ dLg}^{-1}$ ، آنالیز حرارتی:  $164^{\circ}\text{C}$ ،  $T_g$ ،  $208^{\circ}\text{C}$ ،  $T_1$ ، بازده کربن در  $600^{\circ}\text{C}$ : ۰/۸٪.

مشخصات طیفی:

IR (KBr):  $3335$  (m),  $3195$  (w),  $2900$  (m),  $1785$  (w),  $1720$  (s),  $1700$  (w),  $1620$  (s),  $1540$  (w),  $1500$  (s),  $1420$  (s),  $1320$  (w),  $1260$  (m, sh),  $1200$  (m),  $1229$  (w),  $1240$  (w),  $980$  (m),  $840$  (m),  $760$  (w),  $600$  (w),  $560$  (w),  $500$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

آنالیز عنصری ترکیب ( $\text{C}_{50} \text{N}_{53} \text{H}_{12} \text{O}_9$ ):

تجزیه عنصری	N(%)	H(%)	C(%)
محاسبه شده	۱۷/۳۹	۵/۵۲	۶۲/۱۶
تجربی	۱۷/۴۵	۵/۷۴	۶۱/۰۵

۳-۲۰ واکنش ۴- (۴-فنیل) یورازول و تولین دی‌ایزوسیانات با ۴- (۲-هیدروکسی-۱-)

نفتیل آزو) فنیل]-۱، ۲، ۴-تری‌آزولیدین-۳، ۵- دی‌اون تهیه کوپلیمر (۱۰۹)

دریک بالن ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری، ۰/۱۰۰ گرم ( $5/67 \times 10^{-4}$  مول) ۴-فنیل یورازول (۹۹) به محلولی از ۰/۲۰۰ گرم ( $1/13 \times 10^{-3}$  مول) تولین دی‌ایزوسیانات در نیم میلی‌لیتر DMF اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق بهم زده شد. سپس ترکیب (۹۵) به آن اضافه شد. محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق، ۲۴ ساعت در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  و ۲۴ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  بهم زده شد. محلول ویسکوز در  $50$  میلی‌لیتر متانول رسوب داده شد. پس از خشک کردن  $0/300$  گرم رسوب قرمز به دست آمد. نقطه ذوب  $245^{\circ}\text{C}$ . گرانیروی درونی ( $25^{\circ}\text{C}$ ، DMF  $0/5 \text{ dg l}^{-1}$ )،  $0/12 \text{ dl g}^{-1}$ ، آنالیز حرارتی  $233^{\circ}\text{C}$ ،  $T_g$ ،  $244^{\circ}\text{C}$ ، بازده کربن در  $600^{\circ}\text{C}$ :  $0/16$ .

مشخصات طیفی

IR (KBr):  $3200$  (w, br),  $2950$  (s, sh),  $1745$  (w),  $1725$  (s),  $1640$  (m, br),  $1540$  (s, br),  $1500$  (m, br),  $1420$  (m, br),  $1340$  (m),  $1245$  (m),  $1200$  (m),  $1140$  (w, sh),  $1105$  (w),  $1060$  (w),  $980$  (m),  $840$  (w),  $830$  (w),  $760$  (m),  $500$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

آنالیز عنصری ترکیب ( $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_{12}\text{O}_9$ ):

C(%)	H(%)	N(%)	تجزیه عنصری
۶۰/۶۱	۳/۵۸	۱۹/۲۸	محاسبه شده
۵۹/۶۳	۴/۹۱	۱۹/۶۷	تجربی

[1] Zollinger, H., Color Chemistry, VCH, New York, 1987

[۲] سعادتجو، ن. شیمی و تکنولوژی رنگ، انتشارات نیما-تیریز، ۱۳۶۴

[۳] ترنی، الف، مترجمان، اسفندیاری، ش. پرتوی، ط. پورجوادی، ع. خواجه نصیر طوسی، الف. مستشاری، ع. میرشکاری، الف. وثوق، ز. مرکز نشر دانشگاهی تهران، ۱۳۷۱

[۴] تورنتون موریسون، ر. نیلسون بوید، ر. مترجمان، سیدی اصفهانی، ع. یوری، ع. میرشکاری، الف. مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۷۴

[5] Chig rinov, V., Prudnikova, E., Kozenkov, V., Kwok, H., *Liquid Crystals*, (2002), Vol.29, No.10, 1321

[6] Altomare, A., Ciardelli, F., Marchini, M., Solaro, R., *J.Polymer*, (2005), Vol.46, 2086

[7] Sheng Jiao, L., Niu, L., Shen, J., You, T., Dong, S., Ivaska, A., *Electrochemistry Comunication*, (2005), Vol.7, 219

[8] Alaxandra, C., Birzan, L., Surugiu, M., Vorbu, A., Chiraleu, F., *Dyes and Pigment*, (2007), Vol.74, 26

[9] Wagner, E., Jamrogiewicz, M., Fonari, M., Bierant, J.F., *Tetrahedron*, (2007), Vol.63, 4414

[10] Xu, L.H., Zhong, Y.Y., Wang, X.L., Chon, J.Y., *Dyes and Pigment*, (2004), Vol.62, 283

[11] Matará, M., Huddleston, P., Jeeva, S.H., Wod, M., Chambers, D., *Dyes and Pigment*, (2007), Vol.x.x, 1

[12] Lidiya, G., Fedenok, Valentira, S., Bashuroua, Bogdanvnikov, *Tetrahedron*, (2004), Vol.6, 2137

[13] Schroen, M., Brase, S., *Tetrahedron Lett*, (2005), Vol.6, 12186

[14] Xu, L., Zhang, Y.z., Wang, X.L., Chou, J.Y., *Dyes and Pigment*, (2004), Vol.62, 283

[15] Delorme, N., Bardeau, J.F., Bulou, A., Poncin, F., *Langmuir*, (2003), Vol.19, 5318

[16] Xie, S., Natansohn, A., Rochon, P., *Chem. Mater*, (1993), Vol.5, 403

[17] Yin, Sh, Xu, H., Su, X., Wu, L., Song, Y., Zhong, B., *Dyes and Pigment*, (2007), Vol.74,

[18] Mallakpour, S.h., Nasr-Isfahani, H., *J.Appl.Polymer.Sci*, (2001), Vol.32, 3177

[19] Mallakpour, S.h., Rafiemanzelat, F., *Dyes and Pigment*, (2007), Vol.74, 713

[20] Dcsouzagomes, A., Cavalcanti, T., *J.Polymer Sic.Polymer Chemistry Eddition*, (1978), Vol.16, 2671

[21] Bucio, E., Skewes, P.H., Burillo, G., *Nucl. Instr. And Meth. In Phys*, (2005), Vol.236, 301

[22] Chigrinov, V., Prudnikova, E., Kozenkov, V., Kwok, H., *Liquid Crystals*, (2002), Vol.29, 1321

[23] Mallakpour, S.H., Rafiemanzelat, F., faghihi, K.H., *Dyes and Pigment*, (2007), Vol.74, 713

[24] Ohashi, s., Leong, K.W., Matyasewski, K., Butler, G.B., *J.Org.Chem*, (1980), Vol.45, 3467

[25] Izydore, R.A., Hall, I.H., U.S.US 4, 866,558.C.A.112, 151876x, 1990

[26] Bausch, M.J., Dobrowolski, P., Guadalupe, C., Gostowski, R., Srlmarten, D., Prasad, V., Wang, L.H., *J.Org.Chem*, (1991), Vol.55, 5643

[27] Vonbredow, B., Brechbuehler, H., *Ger Offer*.2, 446, 900.C.A, 83, 58835f, 1975

[28] Vonbredow, B., Brechbuehler, H., *Ger Offer*.2, 343, 347.C.A, 80, 140210s, 1974

- [29] Vonbredow, B., Pissiotas, G., *Ger offer.* 2, 638, 543.C.A, 87,39552c, 1977
- [30] Lan, E.H., Blout, E., Cohen, G., U. S. 2, 857, 274.
- [31] Gordon, P.G., Audrieth, L.F., (1945), *Vol.20*
- [32] Pirkle, W.H., Gradv, L., *J.Org.Chem*, (1978), *Vol.43*, NO.5
- [33] Phoon, C.W., Sim, M.M. *J.Comb.Chem*, (2004), *Vol.4*, 491
- [34] Kato, S., Japan 3428(56) Mayll, Chem.Abstr, Vol.51. 51, 105880, 1957
- [35] Kato, S., Japan 3121(56) Apr.26, C.A.51, 12983e, 19557
- [36] Kolb, V.M., Dworkin, J.P., Miller, S.L., *J.Mol Evol*, (1994), *Vol.38*, 549]
- [37] Marshal Wilson, Hengge, A.C., *J.Org.Chem*, (1990), *Vol.55*, 197
- [38] Bazgir, A., Seyyehamzed, M., Yasaei, Z., Mirzaei, P., *Tttrahedron Letters*, (2007), *Vol.48*, 8790
- [39] Mallakpur, S.E., Sheikholeslami, B., *Polymer Int*, (1999), *Vol.48*, 41
- [40] Stickler, J.C., Pirkle, W.H., *J.Org.Chem*, (1966), *Vol.31*, 3444
- [41] Zolfigol, M.A., Zebarjadian, M.H, Chehrdoli, G., Mallakpour, S.E., Shamsipur, M., *Tetrahedron*, (2001), *Vol.57*, 1627
- [42] Zolfigol, M.A., Torabi, M., Mallakpour, S.E., *Tetrahedron*, (2001), *Vol.57*, 8381
- [43] Zolfigol, M.A, Bagherzadeh, M., Mallakpour, S.E., Chehardoli, G., Kolvari, E., Choghamarani, A.G., Koukabi, N., *Catalyst Communication*, (2007), *Vol.8*, 256
- [44] Menard, C., Doris, E., Mioshowski, C., *Tetrahedron Letters*, (2003), *Vol.44*, 6591
- [45] Mallakpour, S.E., Butler, G.B., *Macromolecules*, (1985), *Vol.18*, 342
- [46] Ohashi, C.H., Lenong, V.W., Matyjaszewski, K., Butier, G.B., *J.Org.Chem*, (1980), *Vol.45*, 198
- [47] Gray, W, Breton, Newton, A., *J. Org. Chem*, (2000), *Vol.65*, 3863
- [48] Ohashi, C.H., Ruch, W., Butler, G.B., *J.Org.Chem*, (1981), *Vol.46*, 614
- [49] Aray, V.P., Shenoy, S.Y., *Indian J.Chem*, (1976), *Vol.14*, 883
- [50] HaLL, H., Krishnam, G., *J.Org.Chem*, (1984), *Vol.49*, 2498
- [51] Izydore, R., Mclean, S., *j.American Chemical Society*, (1975)
- [52] Cheny, C.C., Green, D., *J.Org.Chem*, (1984), *Vol.49*, 2917
- [53] Mallakpour, S.E, Nasr-Isfahani, H, *Indian Journal of Chemistry*, (2002), *Vol.41B*, 160

## Abstract

The reaction of 4-nitrobrnzoic acid with thionyl chloride lead 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 ethyl carbazate to give 1-ethoxycarbonyl-4-(4-nitrophenyl) semicarbazide. The reaction of 1-ethoxycarbonyl-4-(4-nitrophenyl) semicarbazide with 4 molar

potassium hydroxide was given 4-(4-nitrophenyl) urazole. The amino group of 1-ethoxycarbonyl-4-(4-nitrophenyl) semicarbazide was reduced by tin chloride dihydrate 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. Diazotization of the amino group of 4-(4-aminophenyl) urazole by sodium nitrate and then azo coupling with  $\beta$ -naphthol lead to the formation of 4-(4-aminophenyl) urazole  $\rightarrow$   $\beta$ -naphthol with high yield and purity.

4-(4-nitrophenyl) urazole was reacted with two moles of hexamethylene diisocyanate (HMDI) and isophorone diisocyanate (IPDI) in dimethylformamide (DMF) to produce new diisocyanate. The products were reacted with 4-(4-aminophenyl) urazole  $\rightarrow$   $\beta$ -naphthol without separation to producing novel dye copolymers, with relatively good inherent viscosities.

Reaction of 1-ethoxycarbonyl-4-phenylsemicarbazide with KOH 4M lead to the formation of 4-phenyl urazole. The synthesized compound was reacted with two moles hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate and tolylene diisocyanate to produce the related new diisocyanates. The products were reacted with 4-(4-aminophenyl) urazole  $\rightarrow$   $\beta$ -naphthol without separation to producing novel dye copolymers with good inherent viscosities.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M.Sc. Thesis in Organic Chemistry

## **Preparation of New Copolymers Based on 4-[4-(2-Hydroxy-1-naphthyl azo)phenyl]-1,2,4-triazolidine-3,5-dione**

By:

**R. Rawat**

Supervisor:

**Dr. H. Nasr- Isfahani**

Advisor:

**Dr. M. Bakherad**

February 2008