

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

تهیه و بسپارش تراکمی ۴- (۴- فتالیمیدوفنیل)-
۱، ۲، ۴- تری آزولیدین- ۳، ۵- دی اون

نگارش:

سارا سلدوزی

استاد راهنما:

جناب آقای دکتر نصر اصفهانی

استاد مشاور:

جناب آقای دکتر باخرد

بهمن ۱۳۸۶

تقدیم به دو انسان بزرگ، اولین معلمین زندگی:

پدر و مادر عزیزم

که گرما و صفای قلبشان گرمای وجودم

نور پشمانشان نور زندگی

دستان گرم و پر مهربانی پشیمان و مامی زندگی است.

عزیزانیکه بی هیچ مزد و منتی بر من همه فواید را ارزانی داشته اند.

از سر اخلاص و سپاس در برابر وجود عزیزشان زانوی ادب بر زمین می‌گذارم و بر دستان پر مهر و نگاه پر

عشقشان بوسه می‌زنم و می‌گویم سپاس.

تقدیم این اندک را بپذیرید که پیشکش موری است به بارگاه سلیمان.

تقدیم به:

همسر و همسفر زندگی‌ام، که پایان‌نامه تمصیلم آغازی بر سفر زندگی‌ام با اوست؛ او که با گوهر
و جودش امید بخش زندگی من است.

تشکر و قدردانی

ممد و سپاس پروردگار یکتا را که لطف و کرم بی‌کرانش اینجانب را نیز در بر گرفت تا به وسع توان و اندیشه فود گامی کوچک در گستره پهناور علم و معرفت بردارم.

بدین وسیله از زحمات بی‌دریغ استاد گرانقدر جناب آقای دکتر مسین نصر اصفهانی و استاد مشاور ارجمند جناب آقای دکتر بافرد که با رهنمودهای ارزشمندشان مرا در انجام هر چه بهتر این پایان‌نامه یآوری فرمودند، صمیمانه تشکر و سپاسگزاری می‌نمایم.

همچنین از اساتید ممتز جناب آقای دکتر کیوانلو و جناب آقای دکتر گودرزی که زحمت دآوری این پایان‌نامه را بر عهده داشتند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

در پایان از کلیه دوستان و عزیزانی که مرا در انجام این پایان‌نامه یاری نموده‌اند، به ویژه کارشناسان ممتز آزمایشگاه، جناب آقایان: قربانیان، مهندس کلی و سرکار خانم برنجی و کارشناس ممتز آموزش سرکار خانم جعفری صمیمانه سپاسگذارم و برایشان آرزوی سلامتی و موفقیت دارم.

چکیده

واکنش ۴- (۴-آمینوفنیل) یورازول با فتالیک انیدرید در مخلوط پیریدین و استیک اسید، آمیک اسید مربوطه را ایجاد کرد. حرارت دادن آمیک اسید در مخلوط پیریدین و استیک اسید ۴- (۴-فتالیمیدوفنیل)-۱,۲,۴-تری

آزولیدین-۳،۵-دی‌اون را تولید کرد. ساختار ترکیب سنتز شده به وسیله طیف‌سنجی مادون قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای تأیید گردید.

۴- (۴-فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون با هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات، و تولیلن دی‌ایزوسیانات در حلال DMF پلیمر شده، همپلی‌اوره‌های جدید با گرانیروی dLg^{-1} ۰/۲۶-۰/۲۱ به دست آمد. ساختار همپلیمرهای سنتز شده به وسیله طیف‌سنجی مادون قرمز و داده‌های حاصل از آزمایشات آنالیز عنصری تأیید گردید.

۴- (۴-نیتروفنیل) یورازول با هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات، ایزوفورون دی‌ایزوسیانات و تولیلن دی‌ایزوسیانات واکنش داده شد. ترکیب به دست آمده بدون جداسازی، با ۴- (۴-فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون در حلال DMF پلیمر شده، کوپلی‌اوره‌های جدید با گرانیروی dLg^{-1} ۰/۴-۰/۵۵ به دست آمد. ساختار کوپلیمرهای سنتز شده به وسیله طیف‌سنجی مادون قرمز و داده‌های حاصل از آزمایشات آنالیز عنصری تأیید گردید.

آنالیز حرارتی نیز برای همپلی‌اوره‌ها و کوپلی‌اوره‌ها انجام شد.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده	الف
فهرست مطالب	ب
فصل اول: مقدمه	
۱-۱- یورازول‌ها	۱
۱-۱-۱- خواص و کاربرد یورازول‌ها	۱
۱-۱-۲- روش‌های سنتز	۲
۱-۲-۱- یورازول‌های استخلاف شده در موقعیت ۴	۲
الف) واکنش ایزوسیانات‌ها با اتیل هیدرازین کربوکسیلات	۲
ب) واکنش آمین‌های نوع اول با دی‌اتیل هیدرازین دی‌کربوکسیلات	۴
ج) واکنش آمین‌های نوع اول با یورازول	۵
۱-۲-۲- یورازول‌های استخلاف شده در موقعیت ۱	۵
۱-۲-۳- یورازول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۱ و ۲	۶
۱-۲-۴- سنتز فاز جامد یورازول و تیویورازول	۷
۱-۳-۱- اسیدپتیه یورازول‌ها	۷
۱-۴-۱- اکسایش یورازول‌ها	۹
۱-۵-۱- تهیه مشتقات یورازول	۱۰
۱-۵-۱-۱- واکنش‌های یورازول	۱۱
۱-۵-۱-۲- واکنش‌های تری‌آزولین‌دی‌اون‌ها	۱۴
الف) واکنش دیلز-آلدر	۱۴
ب) واکنش با پلی‌آلکوکسی‌بنزن‌ها	۱۵
ج) واکنش با ترکیبات کربونیلی	۱۶
د) واکنش حلقه‌زایی با بی‌سیکلو آلکن‌های تحت فشار	۲۰
و) واکنش ۱ و ۲-افزایشی اتیل دی‌آزوستات و PTAD	۲۱

۲۲(ز) واکنش با سیکلو پروپان ها
۲۵(ح) واکنش با الکل و اترهای آللیک کایرال
۲۷(ط) واکنش «ان»
۲۸(ی) واکنش با آلیل تری متیل سیلان
۳۰(ک) واکنش های استخلافی الکترون دوستی آروماتیک
۳۱(ل) واکنش [۲+۲] تری آزولین دی اون ها
۳۲۱-۱-۶ پلیمر شدن یورازول ها
۳۴۱-۲-۲ پلی اوره ها
۳۴۱-۲-۱ خواص و ساختار
۳۴۱-۲-۲ تهیه پلی اوره ها
۳۵۱-۲-۲-۱ واکنش دی آمین با دی اکسید کربن
۳۶۱-۲-۲-۲ واکنش دی آمین و کربنات های فلزی قلیایی
۳۷۱-۲-۲-۳ واکنش دی آمین و فسژن
۳۷۱-۲-۲-۴ واکنش دی آمین ها با بیس کاربامیل هالیدها
۳۸۱-۲-۲-۵ واکنش دی ایزوسیانات ها و دی آمین ها
۴۰۱-۲-۳ کاربرد پلی اوره ها

فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

۴۲۲-۱-تهیه ۴-نیتروبنزوبیل کلرید (۱۷۵)
۴۲۲-۲-تهیه ۴-نیتروبنزوبیل آزید (۱۷۷)
۴۳۲-۳-تهیه ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-نیتروفنیل) سمی کاربازید (۱۷۸)
۴۳۲-۴-تهیه ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول (۱۷۹)
۴۳۲-۵-تهیه ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-آمینوفنیل) سمی کاربازید (۱۸۰)
۴۴۲-۶-تهیه ۴-(۴-آمینوفنیل) یورازول (۱۸۱)
۴۶۲-۷-واکنش ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول (۷۹) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات: تهیه ترکیب (۱۸۲)
۴۶۲-۸-تهیه ترکیب دی آمینی از ترکیب (۱۸۲): تهیه ترکیب (۱۸۳)
۴۸۲-۹-واکنش ترکیب (۱۸۲) با متیل آمین: تهیه ترکیب (۱۸۴)
۴۹۲-۱۰-تهیه ۴-(۴-فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۱۸۵)
۵۱۲-۱۱-پلیمر شدن ۴-(۴-فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون با هگزامتیلن دی ایزوسیانات: تهیه هموپلیمر (۱۸۷)
۵۱۲-۱۲-پلیمر شدن ۴-(۴-فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون با تولیلن-۲ و ۴-دی ایزوسیانات: تهیه هموپلیمر (۱۸۸)
۵۲۲-۱۳-کوپلیمر شدن ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول و ۴-(۴-فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۱۸۵) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات: تهیه کوپلیمر (۱۸۹)
۵۳۲-۱۴-کوپلیمر شدن ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول و ۴-(۴-فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۱۸۵) با ایزوفورون دی ایزوسیانات: تهیه کوپلیمر (۱۹۰)
۵۴۲-۱۵-کوپلیمر شدن ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول و ۴-(۴-فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۱۸۵) با تولیلن دی ایزوسیانات: تهیه کوپلیمر (۱۹۱)
۵۵۲-۱۶-کوپلیمر شدن ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول و ۴-(۴-فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۱۸۵) با تولیلن دی ایزوسیانات: تهیه کوپلیمر (۱۹۱)
۵۷طیفا

فصل سوم: بخش تجربی

۷۵۳-۱-دستگاه ها
۷۶۳-۲-مواد اولیه
۷۶۳-۳-تهیه ۴-نیتروبنزوبیل کلرید (۱۷۵)
۷۶۳-۴-تهیه ۴-نیتروبنزوبیل آزید (۱۷۷)
۷۷۳-۵-تهیه ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-نیتروفنیل) سمی کاربازید (۱۷۸)
۷۸۳-۶-تهیه ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول (۱۷۹)
۷۸۳-۷-تهیه ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-آمینوفنیل) سمی کاربازید (۱۸۰)
۷۹۳-۸-تهیه ۴-(۴-آمینوفنیل) یورازول (۱۸۱)

۷۹	۹-۳-واکنش ۴-(۴-نیتروفنیل)یورازول (۷۹) با هگزامتیلن دي ایزوسیانات: تهیه ترکیب (۱۸۲).....
۸۰	۱۰-۳-تهیه ترکیب دي آمینی از ترکیب (۱۸۲): تهیه ترکیب (۱۸۳).....
۸۰	۱۱-۳-واکنش ترکیب (۱۸۲) با متیل آمین: تهیه ترکیب (۱۸۴).....
۸۱	۱۲-۳-تهیه ۴-(۴-فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۱۸۵).....
۸۲	۱۳-۳-پلیمر شدن ۴-(۴-فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون با هگزامتیلن دي ایزوسیانات: تهیه هموپلیمر (۱۸۷).....
۸۳	۱۴-۳-پلیمر شدن ۴-(۴-فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون با تولیلن-۲ و ۴- دي ایزوسیانات: تهیه هموپلیمر (۱۸۸).....
۸۴	۱۵-۳-کوپلیمر شدن ۴-(۴-نیتروفنیل)یورازول و ۴-(۴-فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۱۸۵) با هگزامتیلن دي ایزوسیانات: تهیه کوپلیمر (۱۸۹).....
۸۵	۱۶-۳-کوپلیمر شدن ۴-(۴-نیتروفنیل)یورازول و ۴-(۴-فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۱۸۵) با ایزوفورون دي ایزوسیانات: تهیه کوپلیمر (۱۹۰).....
۸۶	۱۷-۳-کوپلیمر شدن ۴-(۴-نیتروفنیل)یورازول و ۴-(۴-فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۱۸۵) با تولیلن دي ایزوسیانات: تهیه کوپلیمر (۱۹۱).....
۸۷	مراجع.....

فصل اول

مقدمه

۱-۱- یورازول‌ها

۱-۱-۱- خواص و کاربرد یورازول‌ها

یورازول‌ها^۱ ترکیبات حلقوی پنج عضوی هستند که دارای سه نیتروژن و دو گروه کربونیل می‌باشند. نام آیوپاک این ترکیبات، ۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون می‌باشد. پروتون‌های یورازول‌ها خاصیت اسیدی دارند. یورازول‌ها دارای $pK_a=5/8$ در آب و $pK_a=13/1$ در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید هستند. این ترکیبات به طور وسیع به عنوان ترکیبات دارویی ضد سرطان، ضد حساسیت، ضد التهاب و به عنوان یک مشتق برای جداسازی و مطالعه بر روی DNA به کار رفته‌اند. خاصیت زیست‌شیمیایی دیگر یورازول‌ها، فعالیت ضد چربی آنها از طریق پایین‌آوردن کلسترول و میزان تری‌گلیسیرید خون است. یورازول‌ها همچنین به عنوان آفت‌کش و حشره‌کش نیز استفاده شده‌اند. ترکیب تیویورازول مشتق شده از ایزویورازول نیز خاصیت علف‌کشی دارد.

^۱ - Urazoles

بعضی دیگر از کاربردهای آنها، ساخت پلیمرهای گرمانرم، پوشش‌های مقاوم حرارتی و لاستیک تایر با استحکام زیاد می‌باشد. این ترکیبات در طبیعت تخریب‌پذیرند. همچنین خاصیت ضد قارچی یورازول‌ها علیه قارچ‌های *pellicularia Sasakii* و *Cocliobolus miyabeanus* ثابت شده است.

در تحقیقات پزشکی، یورازول‌ها الگویی برای سنتز آزاپروستاگلاندین‌ها می‌باشد. در این مورد تلاش‌ها و تحقیقات اصلی را هال^۱ و همکارانش انجام دادند. آنها نشان دادند که مشتقات یورازول دارای فعالیت آنتی‌نئوپلاستیک، ضد آتش و ضد افسردگی هستند [۱].

۱-۱-۲- روش‌های سنتز

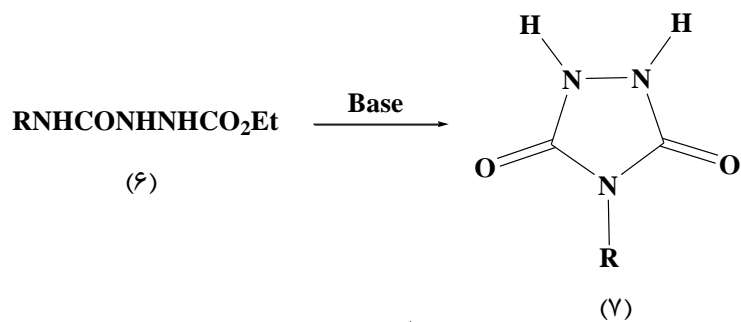
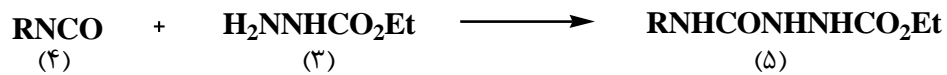
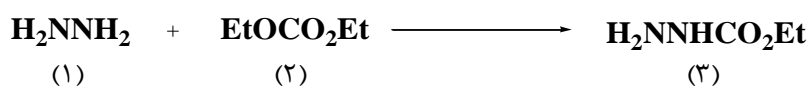
روش‌های سنتزی مختلفی برای تهیه یورازول‌ها وجود دارد. روش‌های عمده تهیه این ترکیبات به صورت زیر می‌باشد:

۱-۱-۲-۱- یورازول‌های استخلاف شده در موقعیت ۴

الف) واکنش ایزوسیانات‌ها با اتیل هیدرازین کربوکسیلات:

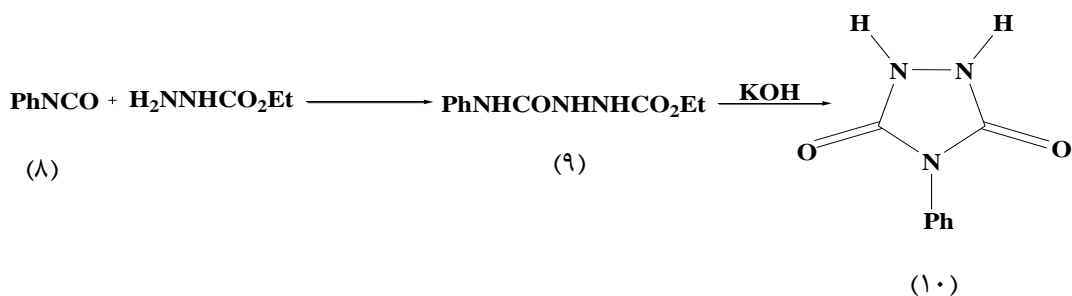
ابتدا اتیل کربازات از واکنش یک مول دی‌اتیل کربنات با یک مول هیدرازین یک آبه در دمای رفلکس تهیه می‌شود. سپس N-کربواتوکسی هیدرازید با ایزوسیانات‌ها تولید سمی کاربازیدهای استخلاف شده در موقعیت ۴ را می‌کند که با محلول پتاسیم هیدروکسید یا سدیم اتوکسید منجر به تولید یورازول می‌گردد.

^۱ - Hall



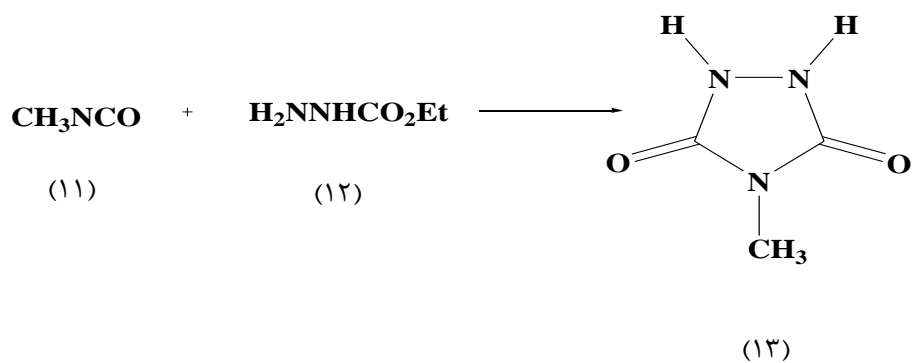
طرح (۱-۱)

کوکسن^۱ و همکارانش با استفاده از این روش، ۴-فنیل یورازول را در سال ۱۹۷۲ تهیه کردند [۲]:



همچنین گیسک^۲ و همکارانش در سال ۱۹۸۲ با استفاده از همین روش موفق به تهیه ۴-

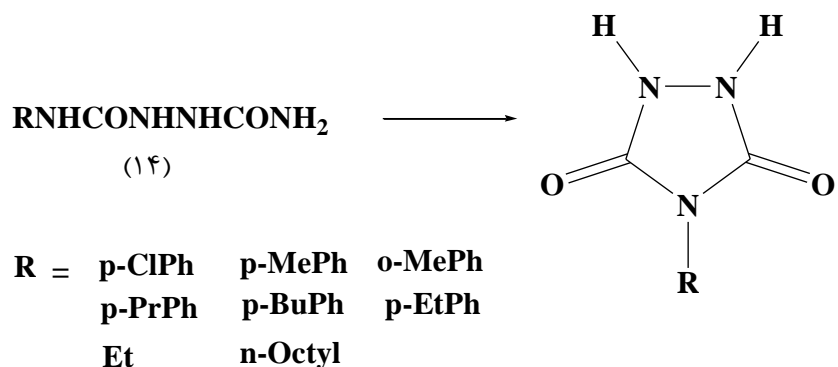
متیل یورازول شدند [۳]:



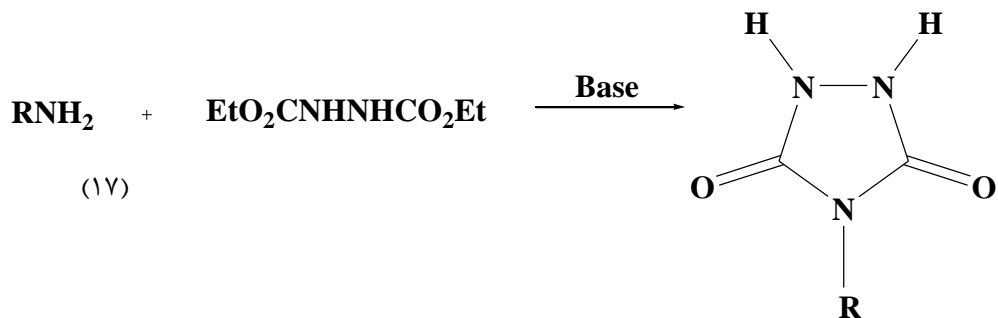
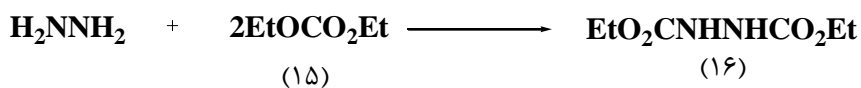
¹- Cookson

²-Giesecke

این نوع واکنش، با استفاده از هیدرازین کرآماید به جای اتیل کرآزات نیز می‌تواند صورت گیرد [۴].



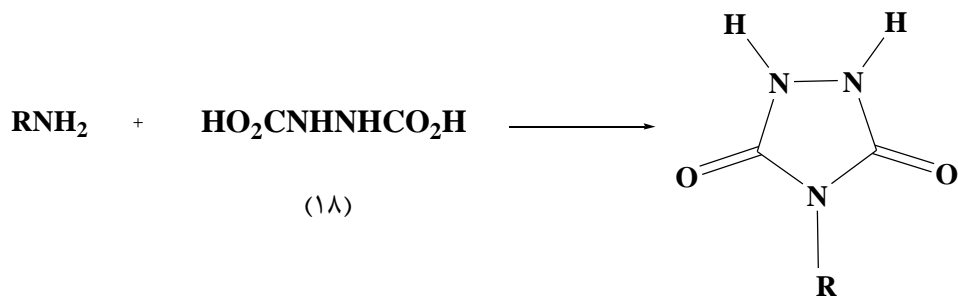
ب) واکنش آمین‌های نوع اول با دی‌اتیل هیدرازین دی‌کرآسیلات:



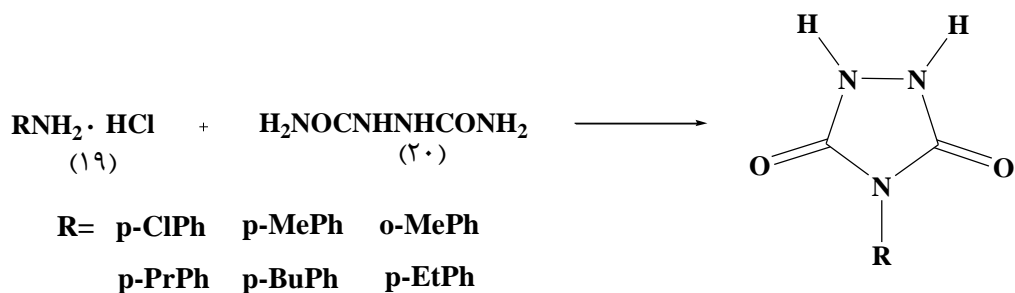
طرح (۲-۱)

تهیه یورازول‌های استخلاف شده در موقعیت ۴، با استفاده از مشتق هیدرازین

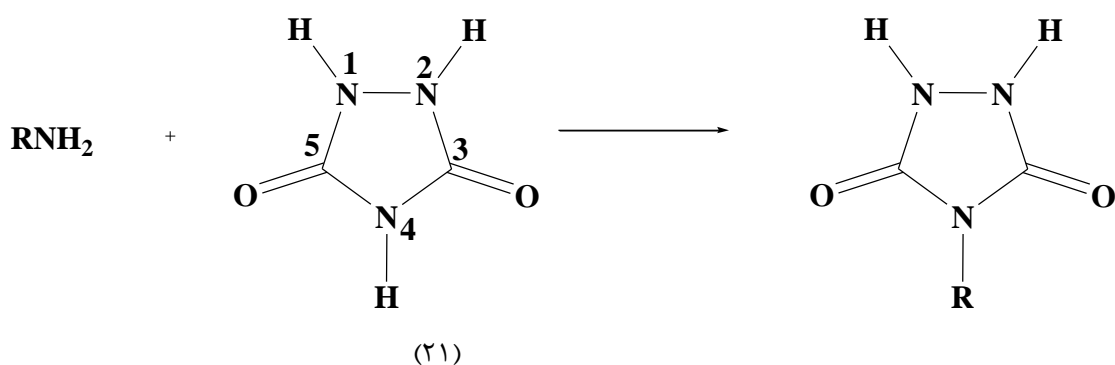
دی‌کرآسیلیک‌اسید نیز گزارش شده است [۳]:



واکنش هیدرازین دی‌کربامید با آمین‌های نوع اول نیز منجر به تهیه این مشتقات می‌شود [۵]:



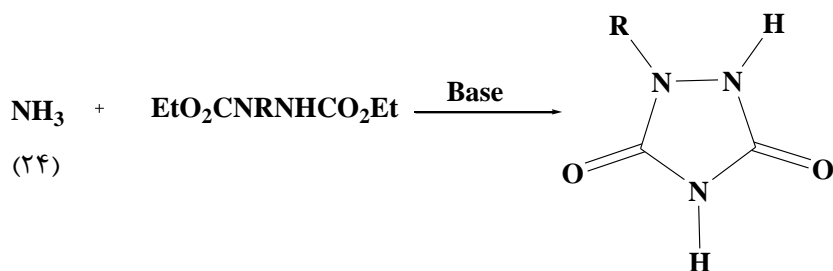
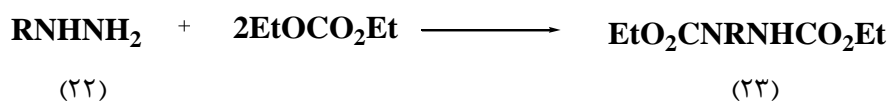
ج) واکنش آمین‌های نوع اول با یورازول [۳]:



۱-۲-۲-۱-یورازول‌های استخلاف شده در موقعیت ۱:

برای تهیه یورازول‌های استخلاف شده در موقعیت ۱، استخلاف را روی هیدرازین قرار داده و

مانند روش (۱-۲-۱-۱-ب) عمل می‌کنند [۳]:



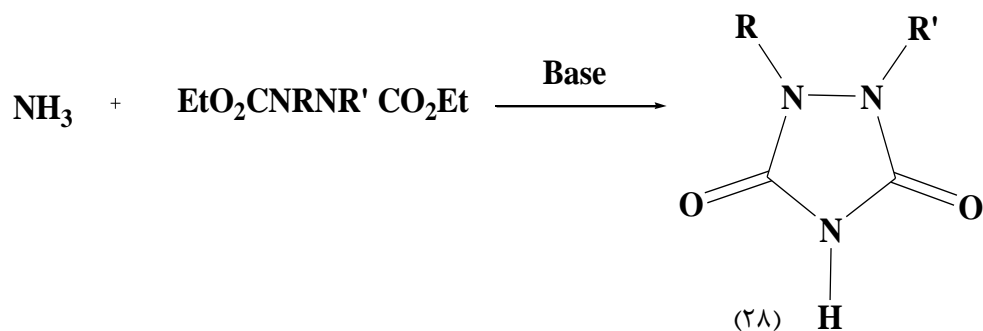
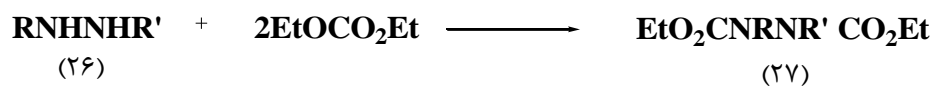
(۲۵)

طرح (۳-۱)

۱-۲-۳- یورازول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۲:

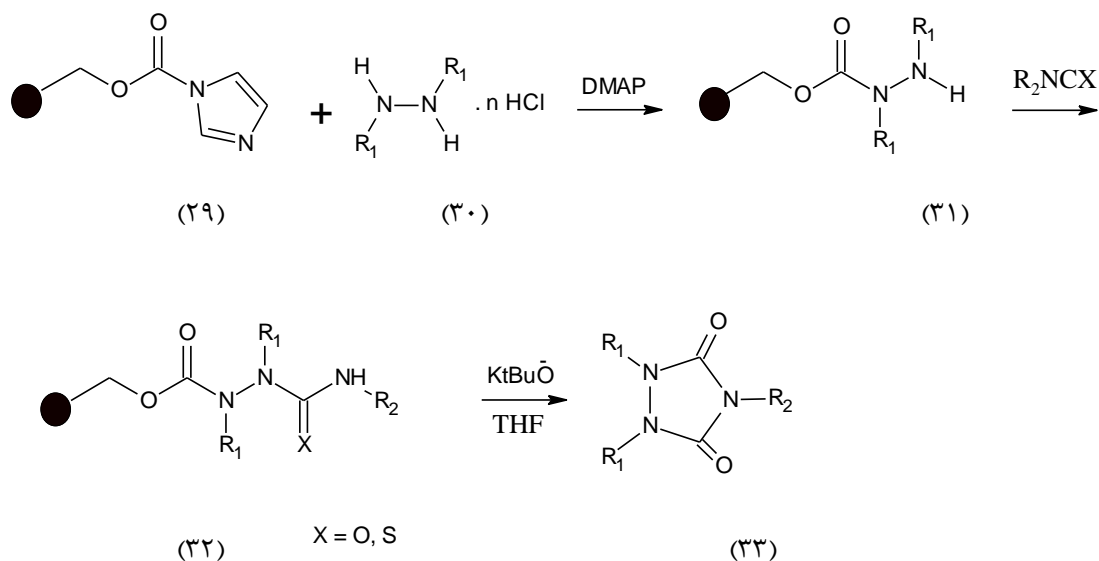
برای تهیه یورازول‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۱ و ۲ نیز مانند روش

(۱-۲-۱-۱) عمل می‌کنند.



طرح (۴-۱)

۱-۲-۴- سنتز فاز جامد یورازول و تیویورازول [۱]:



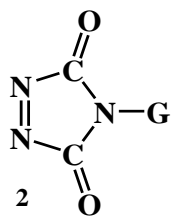
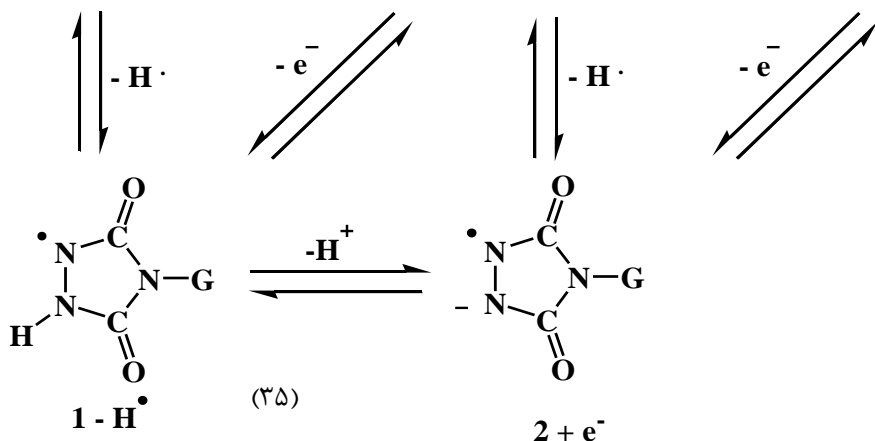
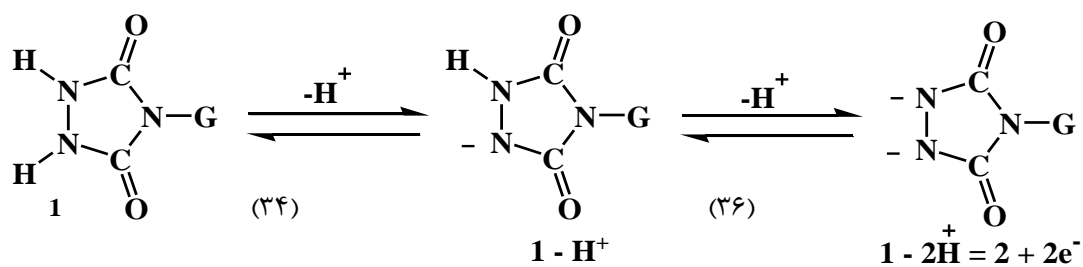
طرح (۵-۱)

۱-۱-۳-اسیدیتنه یورازول‌ها

ثابت‌های اسیدی TAD (یورازول) و چندین یورازول استخلاف شده و اسیدهای مربوطه در دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) و محلول آبی تعیین شده‌اند. در DMSO، یورازول دارای $pK_a = 13/1$ و در آب $5/8$ می‌باشد. در کل استخلاف N-متیل و N-فنیل برای اسیدی کردن بخشی از یورازول در آب و DMSO شناخته شده است. ثابت‌های اسیدی یورازول و یورازول‌های استخلاف شده به خاطر استفاده‌های گوناگون و بازهای مزدوجشان جالب هستند. به عنوان مثال، نمک سدیم ۱-۲ دی‌ایزوپروپیل یورازول دارای فعالیت ضد افسردگی است، در حالی که نمک‌های پتاسیم یورازول‌های گوناگون با پلی‌کربنات‌ها ترکیب شده‌اند؛ چون یورازولیدها باعث افزایش مقاومت در برابر انفجار و آتش‌گیری پلیمر می‌شود. به علاوه یورازول‌های انتخاب شده خاصیت قارچ‌کشی نیز دارند. تحقیقات اخیر، ویژگی‌های اسیدی یورازول (۲۱) و یورازول‌های استخلاف شده در موقعیت ۱ را هم در محلول آبی و هم در محلول DMSO بیان کرده است.

پروتون هیدرازیل (هیدروژن N1 یا N2 یورازول (۲۱)) در آب با $pK_a=1/5$ ، اسیدی‌تر از پروتون ایمیدی در همان مولکول است. در حالی که در DMSO، دو نوع پروتون، از لحاظ اسیدی، قابل مقایسه هستند [۶].

در محلول DMSO، pK_a برای مونوآنیون و رادیکال مشتق شده از ۴-فنیل یورازول (۳۴) به ترتیب 2 ± 9 و $8/24$ می‌باشد. ثابت اسیدی برای رادیکال ۴-فنیل یورازولیل (۳۵) از طریق سیکل ترمو شیمیایی که داده‌های انتقال پروتون و الکترون را برای یون‌ها و رادیکال‌های مشتق شده از ۴-فنیل یورازول و ۴-فنیل-۱ و ۲ و ۴-تری‌آزولین-۳ و ۵-دی‌اون (۳۷) ترکیب می‌کند، تعیین شده است. داده‌های اسیدی نشان می‌دهد که مونوآنیون ۴-فنیل یورازولیل (۳۶) ($pK_a=14$) خاصیت اسیدی کمتری از ۴-فنیل یورازول (۳۴) ($pK_a=11$) دارد و خاصیت اسیدی رادیکال ۴-فنیل یورازولیل (۳۵) اندکی بیشتر از ۴-فنیل یورازول (۳۴) است (طرح ۱-۶) [۷].



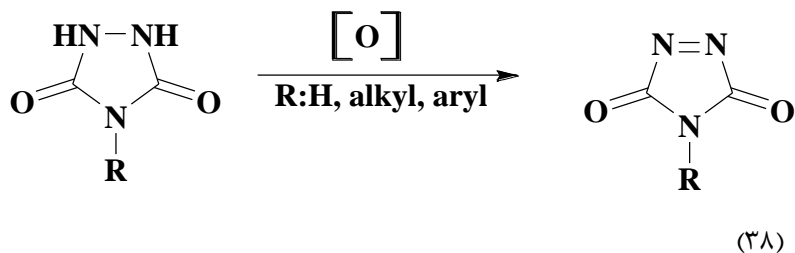
G=R=Ph, Me

طرح (۱-۶)

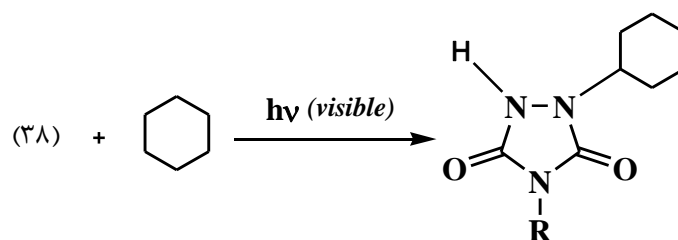
۱-۱-۴-اکسایش یورازولها

یورازولها چون دارای دو گروه N-H هستند، می‌توانند توسط عوامل اکسید کننده، اکسید شده و به تری‌آزولین‌دی‌اوناها (۳۸) تبدیل شوند. اکسایش یورازول ابتدا در سال ۱۸۹۴ میلادی توسط

تيله^۱ گزارش شد. يورازولها و محصولات اکسیداسيون آنها به صورت تجاری در دسترس هستند. تری آزولین دی اونها، جامدات کریستالی قرمز یا صورتی رنگی هستند که خیلی فعالند و نیز قادرند در رنج وسیعی از واکنشهای حلقه‌زایی [۲+۲] و [۴+۲] و غیره شرکت کنند. اخیراً سیستم‌های هتروژن مختلفی برای اکسیداسيون يورازولها به تری آزولین دی اونهاهای مربوطه گزارش شده‌اند [۸].



TAD-R-4ها (۳۸) خصوصیات فتوفیزیکی بی‌نظیری را نشان می‌دهند. اطلاعات اسپکتروسکوپی برای تفسیر این ویژگی لازم است. این ترکیبات با ترکیبات N-R-maleimide و مالئیک انیدرید، ایزو-پای-الکترونیک هستند که توسط سلیسکار^۲ و مک‌گلین^۳ مطالعه شده‌اند. مطالعه‌ای که توسط این دو دانشمند صورت گرفته، نشان داده است که TAD از نظر ساختار الکترونیکی شبیه به تعداد بسیاری از مولکول‌های جالب بیوشیمیایی هستند. این ترکیبات شامل دو کروموفور بسیار معروف n , π* (N=N, C=O) هستند [۹].



۱-۱-۵-تهیه مشتقات يورازول

¹ -Thiele

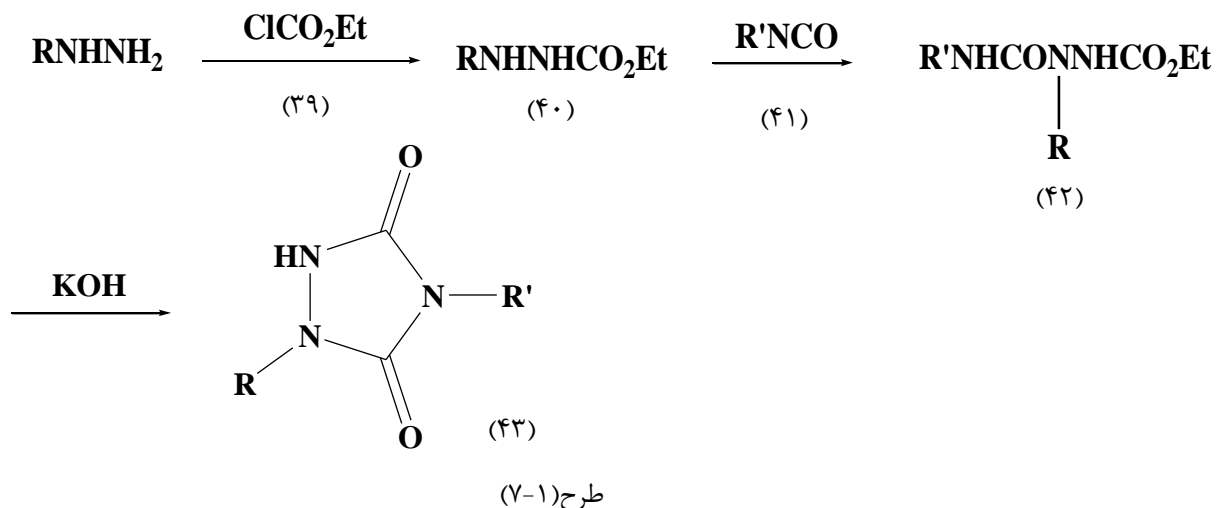
² - Seliskar

³ -McGlynn

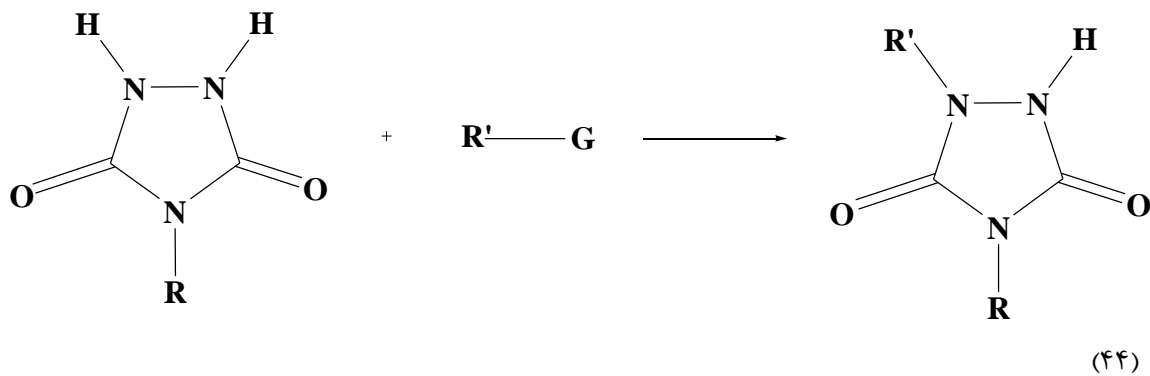
مشتقات یورازول، ترکیباتی هستند که در آن‌ها یک، دو یا هر سه هیدروژن با گروه یا گروه‌های استخلافی جایگزین شده باشد. این ترکیبات را به روش‌های زیر می‌توان تهیه کرد:

۱-۱-۵-۱- واکنش‌های یورازول

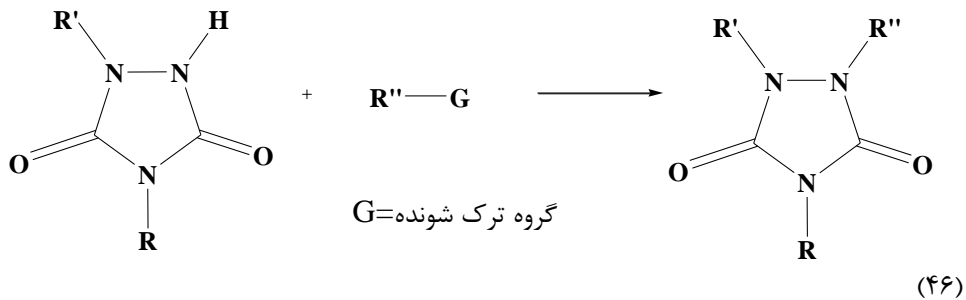
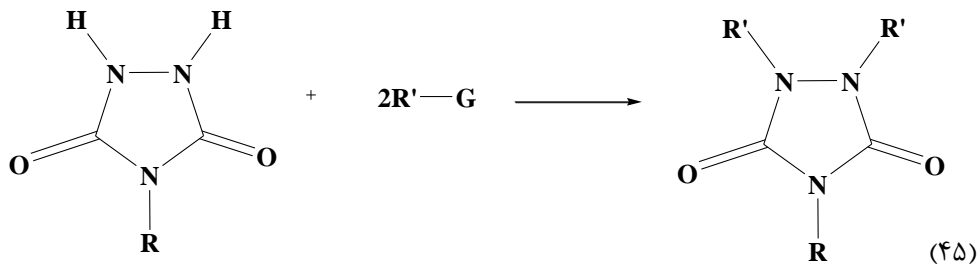
یورازول‌های ۱ و ۴-استخلاف شده توسط زینر^۱ و دکر^۲ به روش زیر تهیه شدند [۱۰].



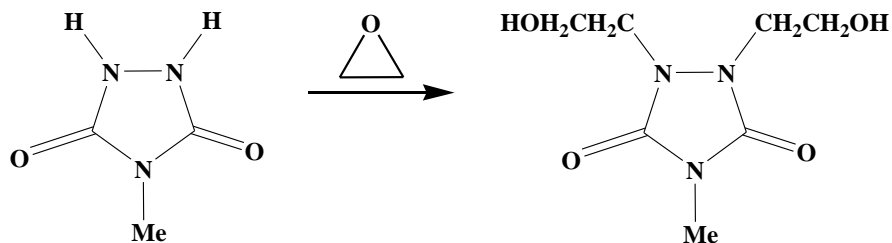
موقعی که استخلاف‌ها روی موقعیت‌های ۱ و ۴ یا ۱، ۲ و ۴ باشد، ابتدا یورازول استخلاف شده در موقعیت ۴ را به روش‌های (۱-۲-۱-الف) یا (۱-۲-۱-ب) تهیه کرده، سپس آن را در یک واکنش شیمیایی وارد می‌کنند تا به عنوان نوکلئوفیل، از موقعیت ۱ و یا ۲ با یک الکتروفیل تشکیل پیوند دهد:



^۱ - Zinner
^۲ - Deucker

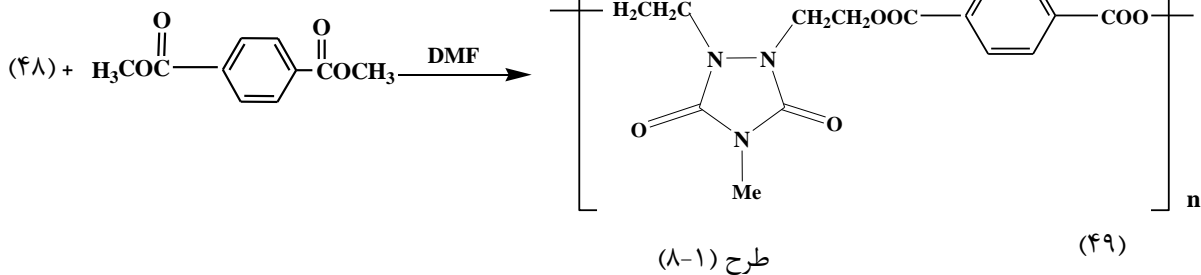


علت این واکنش یورازول‌های استخلاف شده در موقعیت ۴، خاصیت نوکلئوفیلی خوب نیتروژن‌های ۱ و ۲ به دلیل اثر آلفا می‌باشد که مشتقات بسیار مفیدی از یورازول‌ها را ایجاد می‌کند. همچنین به دلیل دو عاملی بودن یورازول‌های استخلاف شده در موقعیت ۴، از این ترکیبات جهت تهیه پلیمرهای تراکمی استفاده می‌شود [۳]:



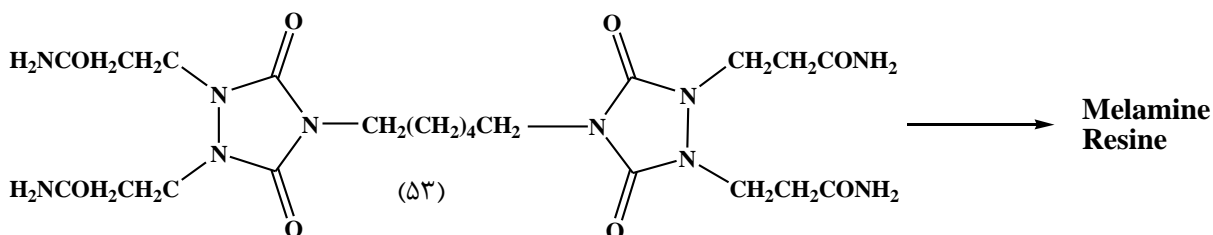
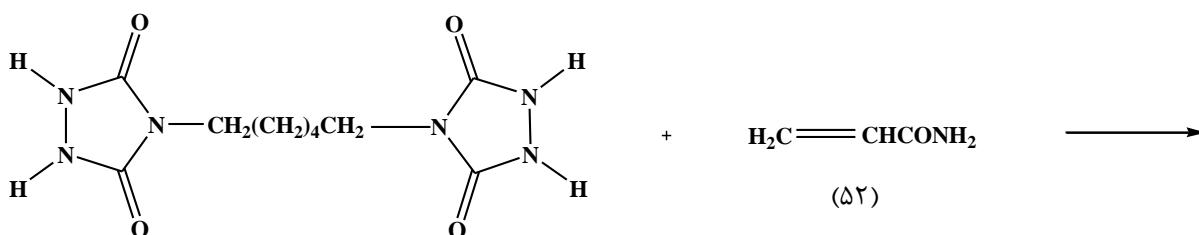
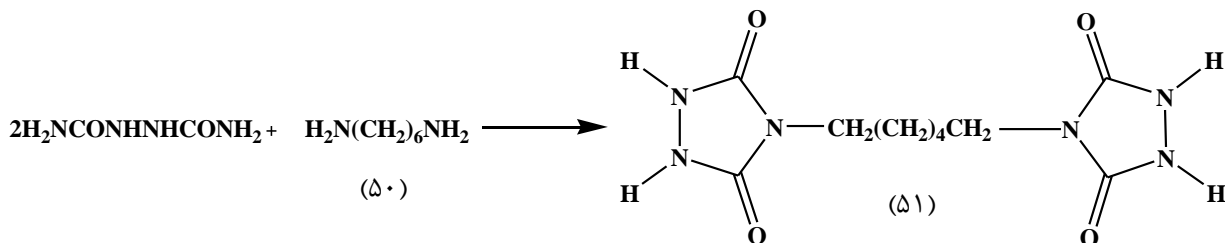
(47)

(48)



از این نوع واکنش، علاوه بر تهیه پلیمرهای خطی در تهیه رزین‌های ملامین نیز استفاده شده

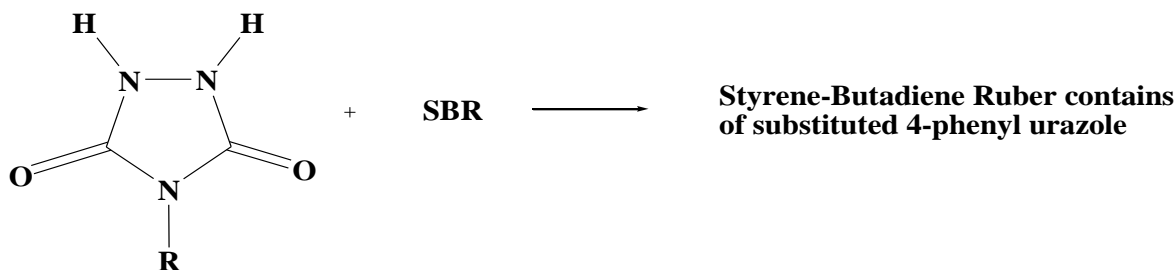
است [۱۱]:



طرح (۹-۱)

افزایش استحکام لاستیک استایرن-بوتادی‌ان، در اثر واکنش با مشتقات یورازول مثالی دیگر از

واکنش‌های یورازول می‌باشد [۱۲].

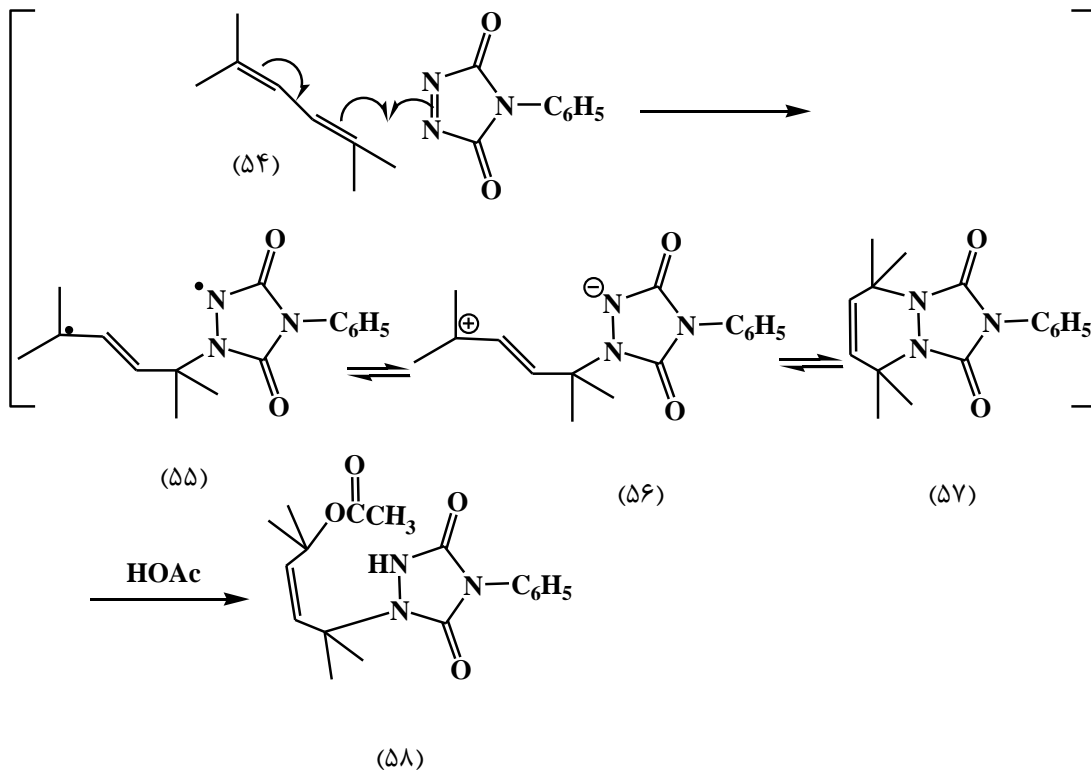


R = Cl, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, ph

۱-۱-۵-۲- واکنش‌های تری آزولین دی اون‌ها:

الف) واکنش دیلز-آلدر

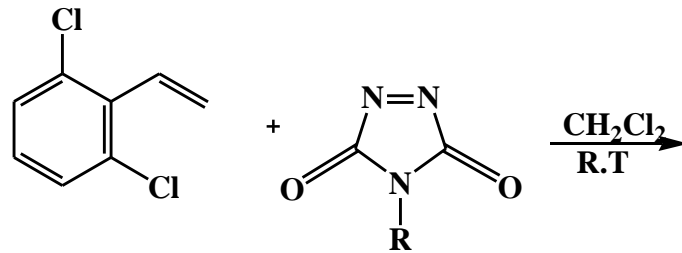
بعد از کشف واکنش دیلز آلدر در سال ۱۹۲۵، ترکیبات آزو مثل اتیل آزو دی کربوکسیلات به عنوان دی اون دوست بسیار مؤثر شناخته شدند. کوکسن و گیلانی^۱ نشان دادند که ۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولین-۳،۵-دی اون، یک دی اون دوست خوب است که به طور همزمان با بوتادی اون و سیکلو پنتادی اون واکنش می‌دهد. در غیاب دی اون، رنگ قرمز شدیدی پدیدار می‌گردد که در حضور ۲،۵-دی متیل-۲،۴-هگزا دی اون و ۱،۳-بوتادی اون رنگ قرمز محو می‌شود که نشان از واکنش دیلز-آلدر است [۱۳ و ۱۴].



طرح (۱۰-۱)

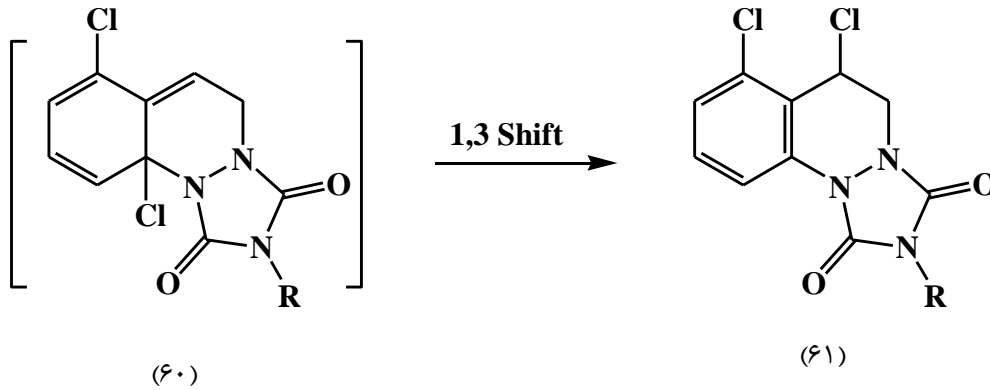
^۱ - Gilani

واکنش حلقه‌زایی [۴+۲]:



(۵۹)

R = Ph, CH₃



(۶۰)

(۶۱)

طرح (۱۱-۱)

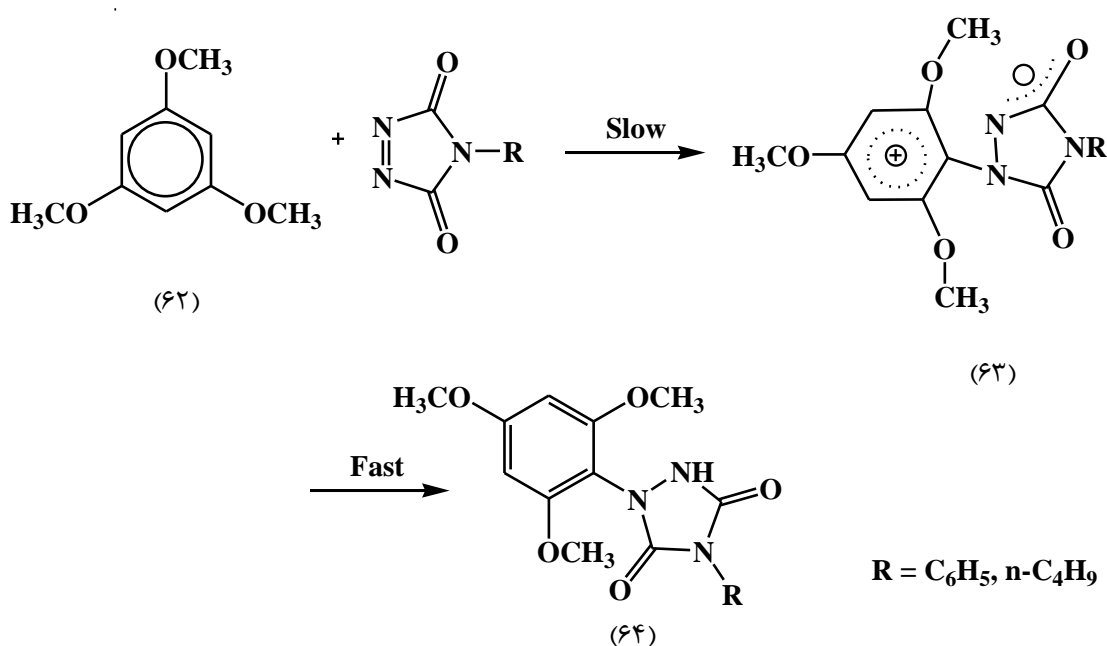
ب) واکنش با پلی آلکوکسی بنزن‌ها

۱،۲،۴-تری آزولین-۳،۵-دی اونهاى استخلاف شده در موقعیت چهار با ۱،۳،۵-تری متوکسی بنزن و ۱،۳-دی متوکسی بنزن و ۱،۴-دی متوکسی بنزن به صورت کمپلکس‌های انتقال بار مشاهده شده‌اند ولی با آنیزول‌ها مشاهده نشده‌اند. در مورد ۱،۳،۵-تری متوکسی بنزن و ۱،۳-دی متوکسی بنزن واکنشی رخ می‌دهد که منجر به محصولات آروماتیکی استخلاف‌دار می‌شود. سرعت نسبی واکنش آنها به صورت زیر است:

۱،۴-دی متوکسی بنزن > ۱،۳-دی متوکسی بنزن > ۱،۳،۵-تری متوکسی بنزن

سرعت واکنش ۴-بوتیل-۱،۲،۴-تری آزولین-۳،۵-دی اون (n-BuTAD) با ۱،۳،۵-تری متوکسی بنزن با کاهش دما افزایش می‌یابد. واکنش‌هایی از ۴-فنیل و ۴-آلکیل-۱،۲،۴-تری آزولین-۳،۵-

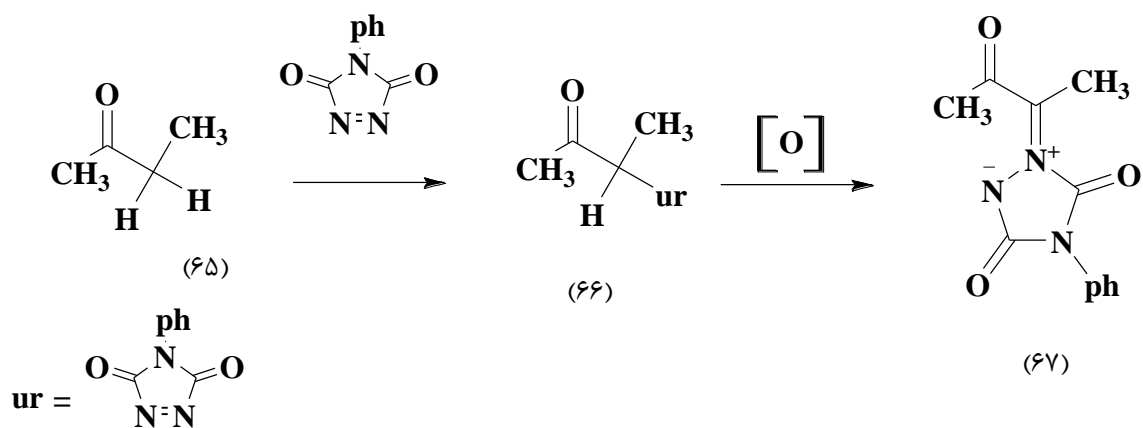
دی اونها (RTADs) با وینیل اترها آزمایش شده‌اند و شواهد نشان داده است که ۱،۴-دو قطبی‌ها در واکنش حضور دارند. اگرچه تغییر قطبیت حلال تأثیر واضحی بر روی واکنش نداشت، ۱،۴-دو قطبی مرحله اولیه واکنش نبود اما فرم اولیه کمپلکس انتقال بار بود [۱۵].



طرح (۱۲-۱)

ج) واکنش با ترکیبات کربونیلی

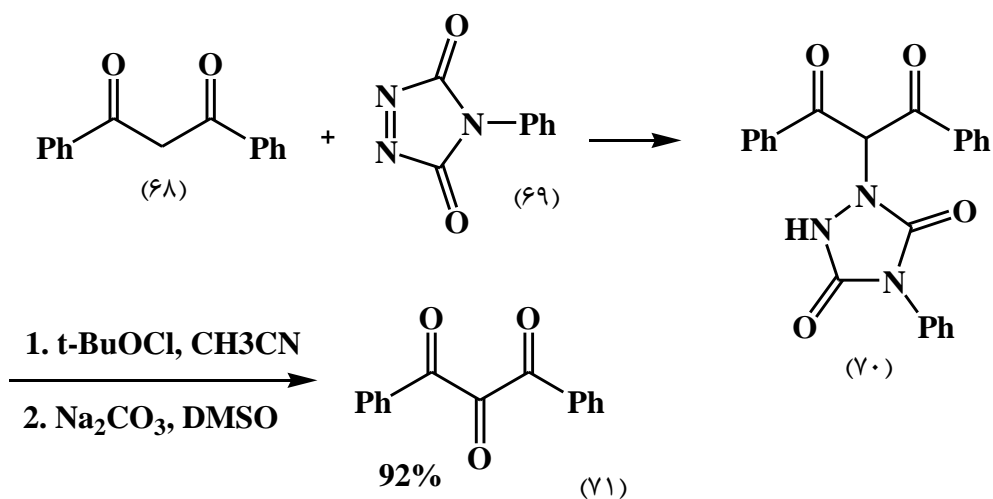
N-فنیل تری آزولین دی اونها (PTAD) به ترکیبات مختلفی از کربونیل‌ها اضافه می‌شوند و ترکیباتی که به فرم α -یورازولیل کربونیل‌ها (۶۶) هستند به دست می‌آیند. با سیستم انوله شدن کربونیلی، این نوع از واکنش‌های جایگزینی می‌توانند حتی در غیاب کاتالیست با سرعت زیاد انجام شوند. اگرچه با سیستم‌های ساده کربونیلی، واکنش با یک کاتالیست اسیدی از قبیل تری فلورواستیک اسید بسیار سریع پیش می‌رود. کتون‌های نامتقارن، ایزومرهای α و α' -یورازولیل کتون‌ها را به دست می‌دهند (طرح ۱-۱۳) [۱۶].



طرح (۱۳-۱)

- واکنش با β -دی کتون ها و β -دی کتواسترها

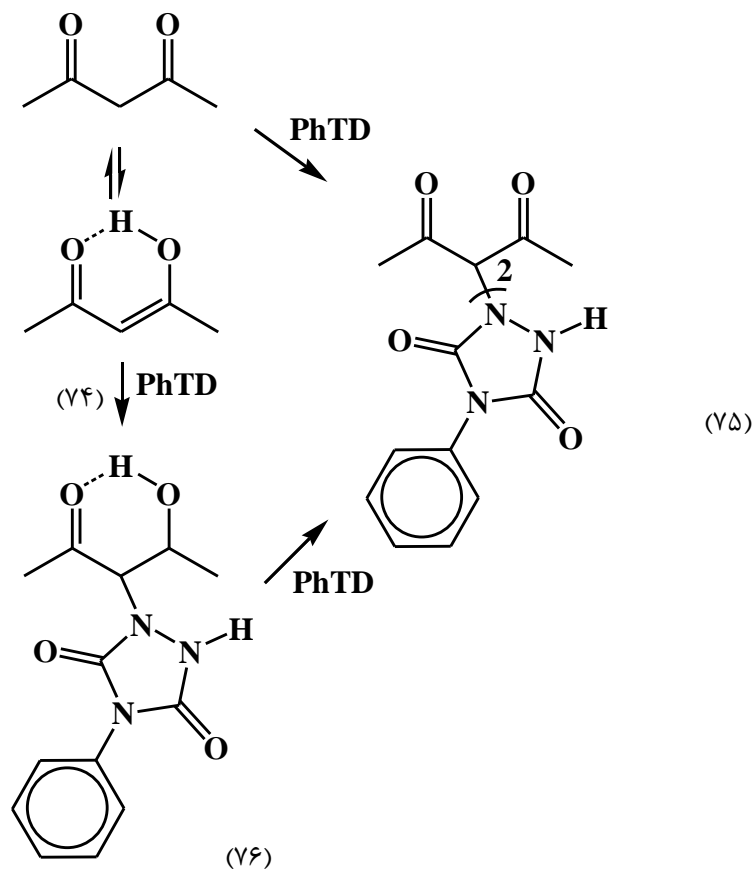
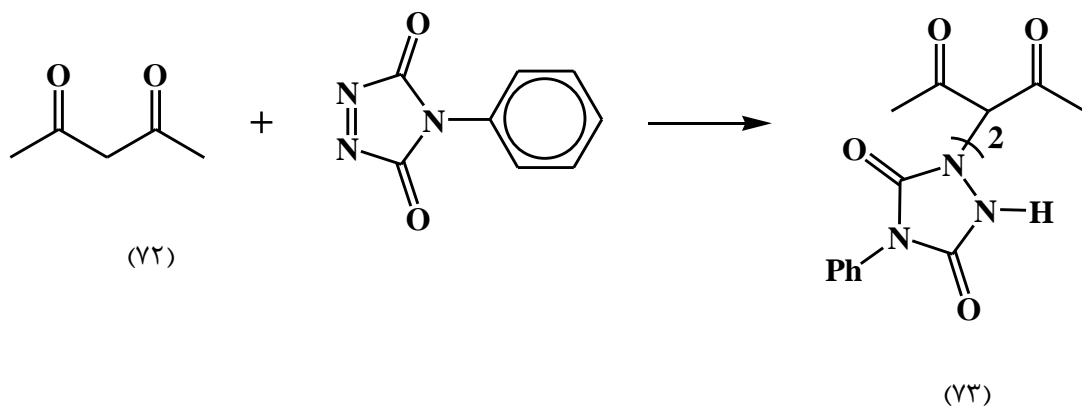
ویلسون^۱ و هنگی^۲، افزایش ترکیبات β -دی کربونیل به PTAD را بررسی کردند [۱۷]. محصول این واکنش با ترشری بوتیل هیپوکلریت در استونیتریل و سپس با سدیم کربنات در DMSO واکنش داده و بازده بالایی از تری کربونیل ها را می دهد [۱۸].



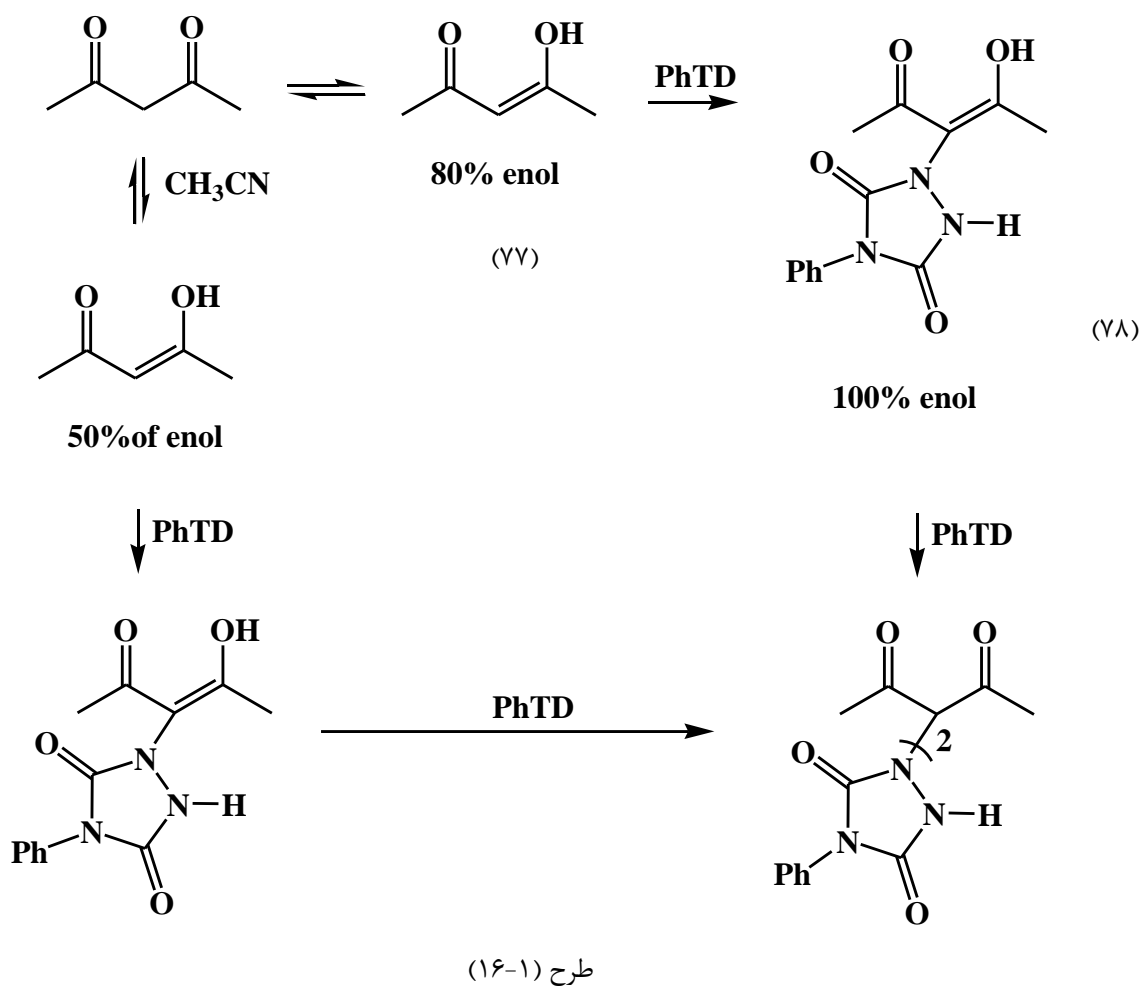
طرح (۱۴-۱)

¹ - wilson
² - Hengge

۴-R-TADs می‌توانند به موقعیت آلفا در، β -دی کتون‌ها و β -دی کتواسترها با نسبت ۱:۱ و ۱:۲ اضافه شوند. مطالعات سینتیکی نشان می‌دهد که ۱،۴-دو قطبی شامل تری آزولین دی اون و فرم انولی β -دی کربونیل‌ها (۷۴) است. این واکنش همچنین به حلال و پیوندهای هیدروژنی حلال بستگی دارد. به عنوان مثال می‌توان به واکنش ۲،۴-پنتان دی اون (PD) و phTD اشاره کرد [۱۴].



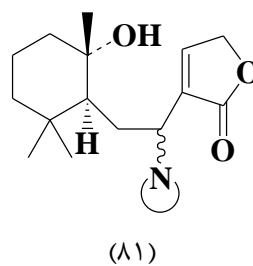
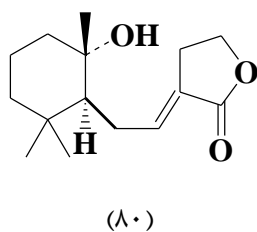
طرح (۱-۱۵)

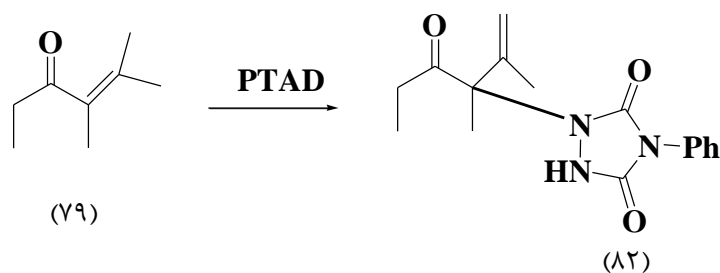


- واکنش با α و β -کتون‌های غیر اشباع

N-ph-TAD در دمای اتاق و در متیلن کلرید (CH_2Cl_2) یا CDCl_3 با β,α -کتون‌های غیر

اشباع، و استرها و لاکتون‌ها (۸۰) واکنش داده و محصول افزایشی (۸۱) را می‌دهد [۱۹].

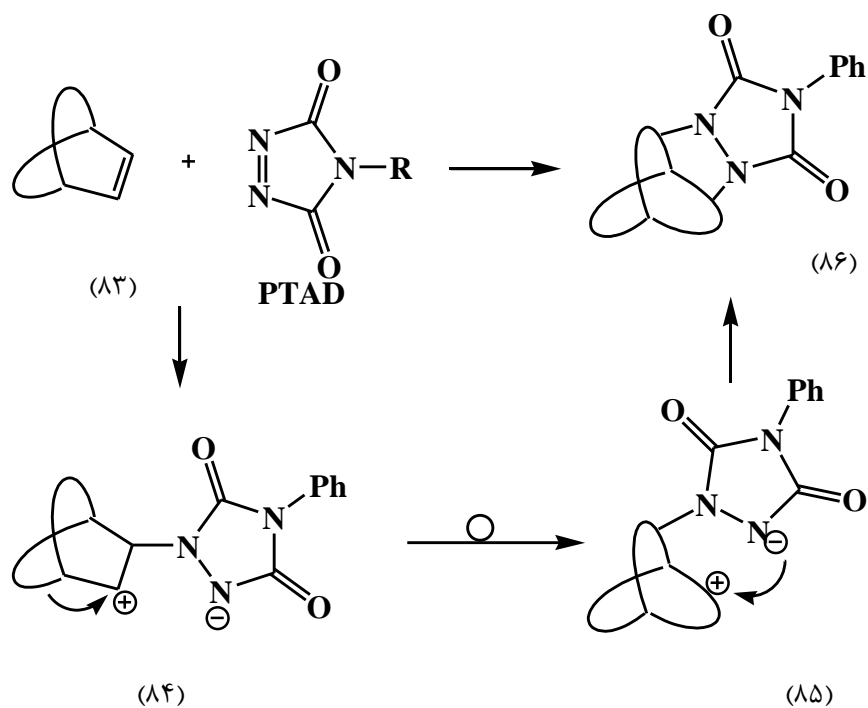




واکنش معمولاً با بازده خوبی صورت گرفته و فضا‌گزینی بالایی دارد.

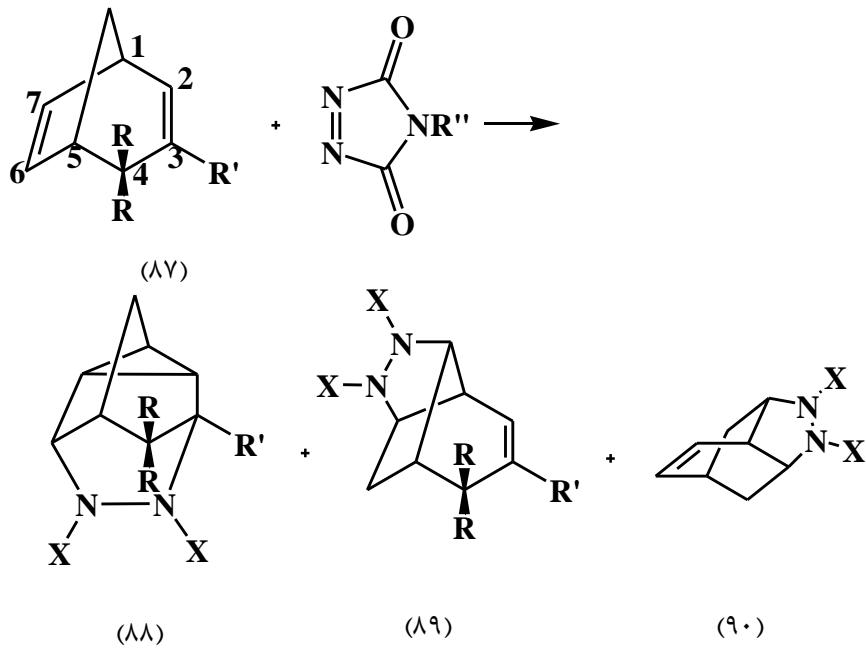
(د) واکنش حلقه‌زایی با بی‌سیکلو آلکن‌های تحت فشار

- این واکنش از طریق نوآرایی واسطه‌های دو قطبی، یورازول‌ها را به دست می‌دهد [20].



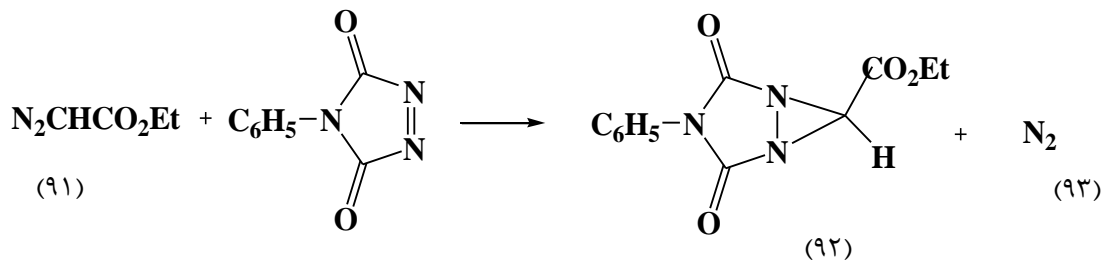
طرح (۱۷-۱)

- ۴،۴-دی‌متیل بی‌سیکلو [۱،۲،۳] اکتا-۲،۶-دی‌ان با PTAD واکنش داده و یورازول نوآرایی یافته از طریق حلقه‌زایی دو قطبی که پیوند دوگانه C₆ - C₇ در آن کشش زیادی دارد را به دست می‌دهد [21].



و) واکنش ۱،۲-افزایشی اتیل دی آزواستات و phTAD

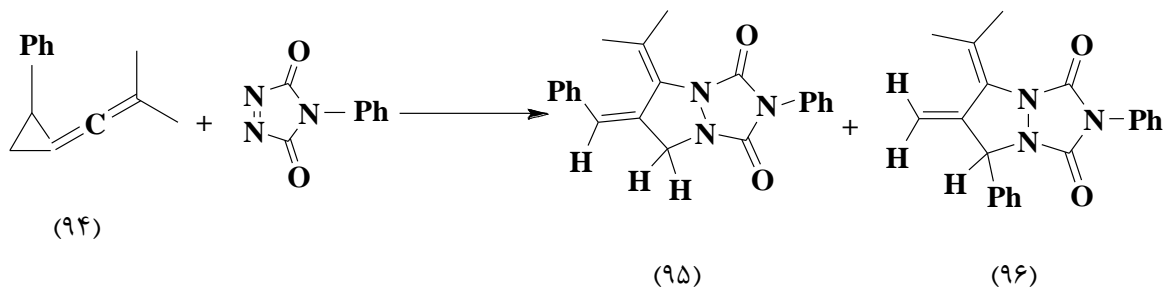
فرم‌هایی از سیستم حلقه‌های کربوکسیلیک سه عضوی به وسیله واکنش واسطه‌های کاربن با ترکیبات الفینیک و استیلنیک، گواه خوبی بر این نوع واکنش می‌باشد. اتیل دی آزواستات در شرایط ملایم اگزوترمیک با phTAD، هم در متیلن کلرید و هم در محلول بنزن و در دمای صفر درجه سانتیگراد واکنش شدیدی را انجام می‌دهد و این واکنش منجر به تهیه مشتقات دی آزیردین می‌شود [۲۲].



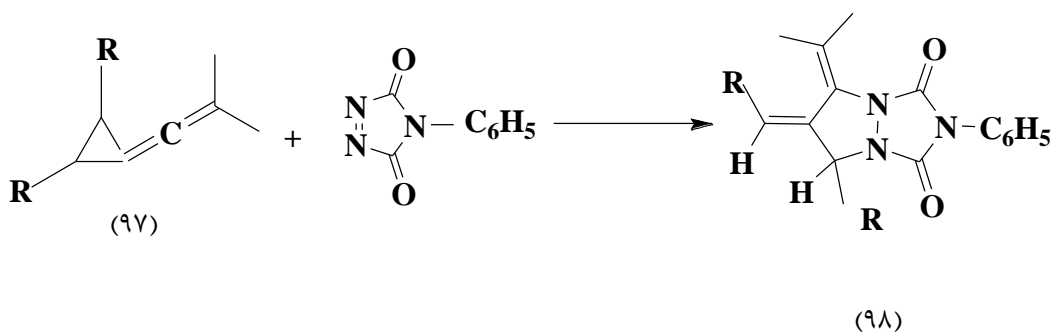
ز) واکنش با سیکلو پروپان‌ها

- آلکیلیدن سیکلو پروپان با سرعت بالایی با phTAD واکنش داده و ۶-ایزوپروپیلیدن-۷-

آلکیلیدن-۱،۳،۵-تری آزا بی سیکلو [۰،۳،۳] اکتان-۲،۴-دی‌اون را می‌دهد [۲۳].

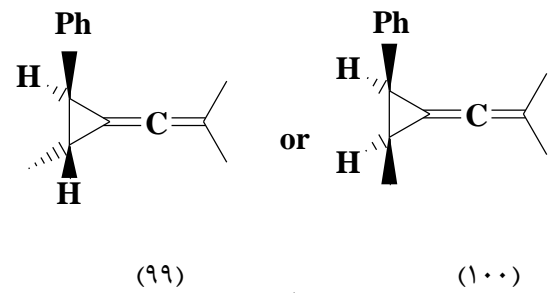


- ۲-فنیل-ایزوبوتنیلیدن سیکلو پروپان نیز با phTAD واکنش می‌دهد [۲۳].

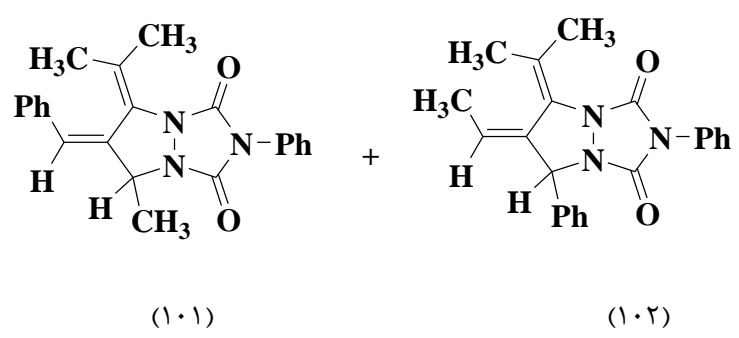


- سیس و ترانس-۲-متیل-۳-فنیل ایزوبوتنیلیدن سیکلو پروپان هم با phTAD واکنش

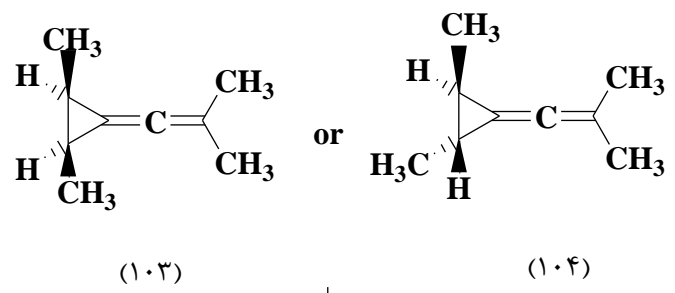
می‌دهد [۲۳].



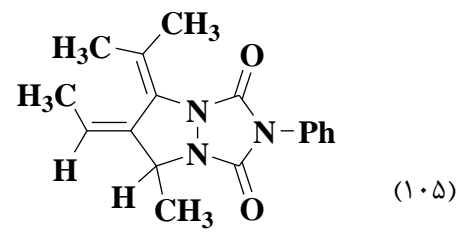
↓
PTAD



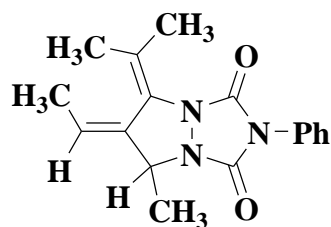
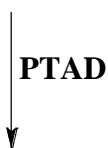
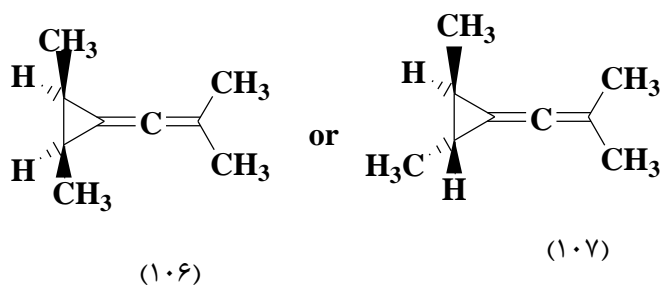
- واکنش سیس و ترانس-۲،۳-دی متیل ایزوبوتنیلیدن سیکلو پروپان با phTAD [۲۳].



↓
PTAD

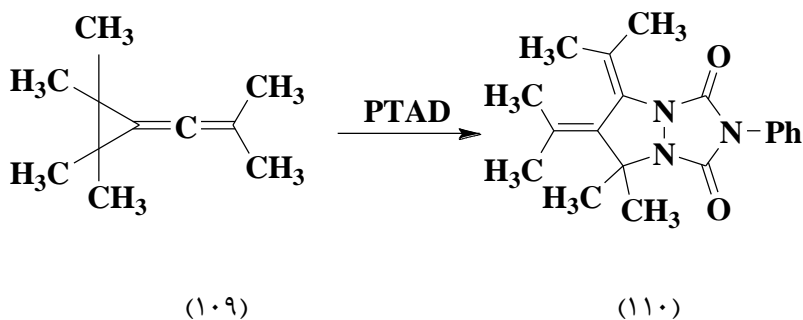


- واکنش ۲،۲،۳-تری متیل ایزوبوتنیلیدن سیکلو پروپان با phTAD [۲۳].



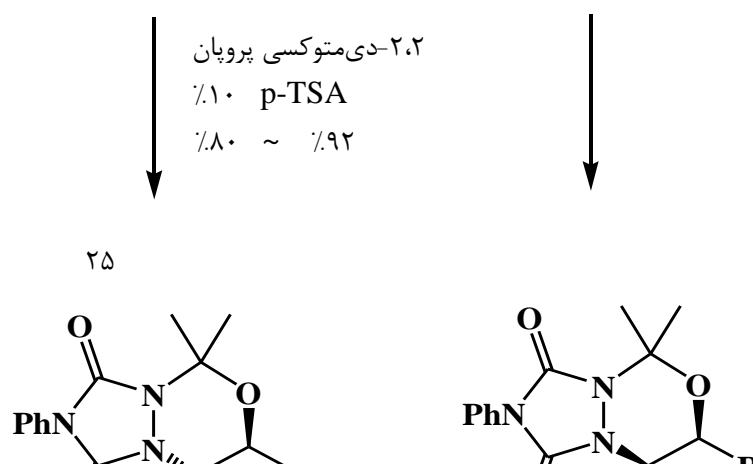
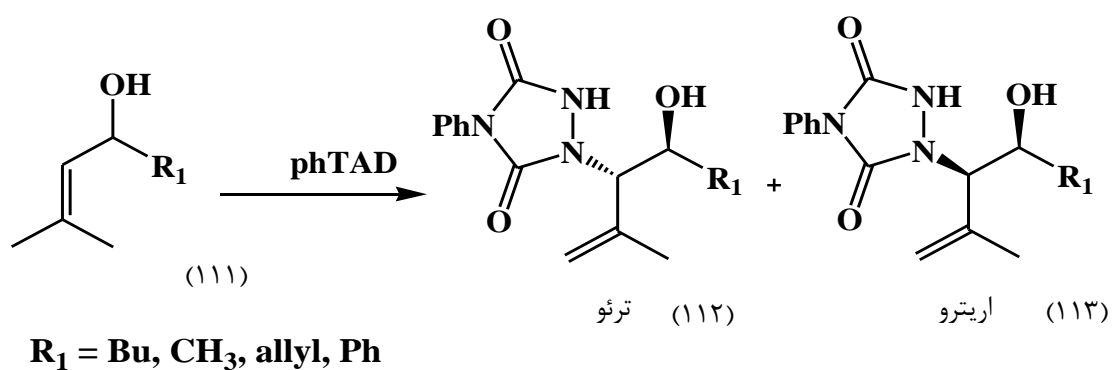
(۱۰۸)

- واکنش ۲،۲،۳-تترامتیل ایزوبوتنیلیدن سیکلو پروپان با phTAD [۲۳].



ح) واکنش با الکل و اترهای آلیلیک کایرال

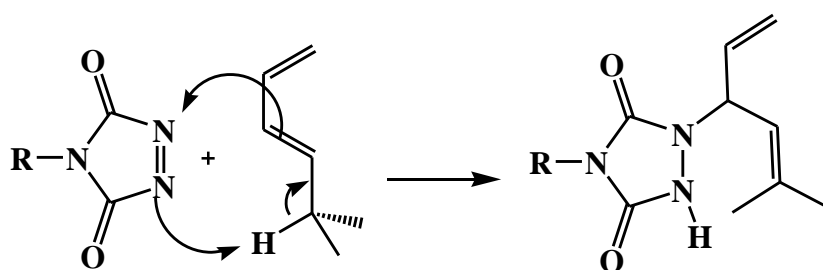
اترها و الکل‌های آللیک کایرال (۱۱۱) با phTAD در CH_2Cl_2 واکنش داده و محصول ۳- آمینو-۱-آلکن-۴-ال (۱۱۲) و (۱۱۳) را با راندمان ۷۸-۸۹٪ و با فزونی دیاستریومری ۶۸-۹۰٪ ایزومری ترئو را می‌دهد [۲۴].



طرح (۱۸-۱)

ط) واکنش "ان"

شمای کلی واکنش «ان» در شکل (۱-۱) نشان داده شده است:

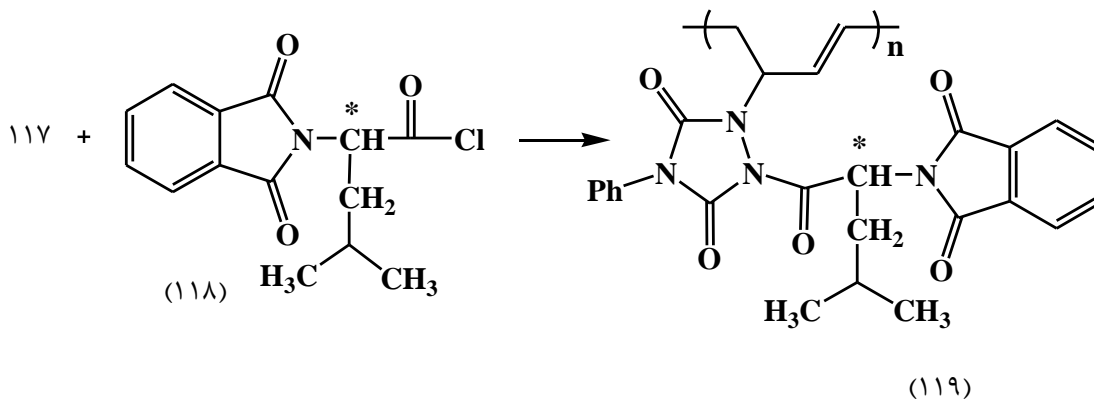
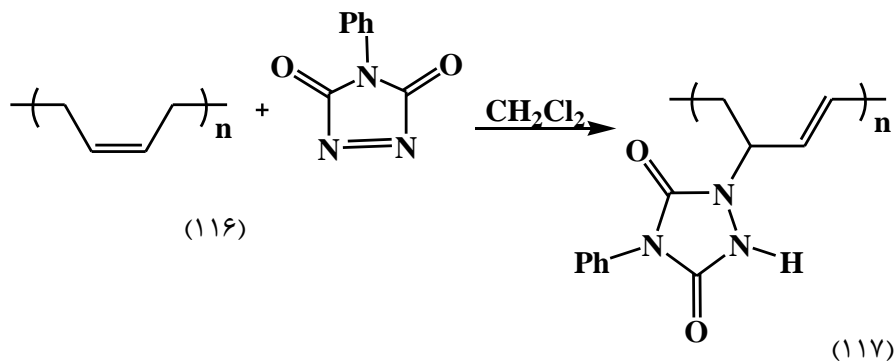


شکل (۱-۱)

واکنش «ان» یک واکنش ربایش هیدروژن همراه با افزایش محسوب می‌شود. واکنش «ان» بسیار کندتر از واکنش دیلز-آلدر [۲+۲] و [۴+۲] انجام می‌شود. در مواردی که امکان دیلز-آلدر و ان هر دو وجود دارد، فقط دیلز-آلدر پیش می‌رود.

روش دیلز-ان برای phTD اولین بار توسط پستو^۱ و کن^۲ بررسی و مشاهده شد. این دو دانشمند رفتار (۴-فنیل بوتیلیدن) سیکلو پروپان را با phTD بررسی کردند. این واکنش ۳۰۰۰۰ بار سریع تر از زمانی که آزو دی کربوکسیلاتها به کار گرفته شدند عمل کرد. کوکسن، گیلانی و استیون^۳ نشان دادند که TADها (به علت فعالیت بسیار زیاد خود) در حضور مواد مناسبی مثل استایرن و مشتقات آن توانایی انجام واکنش (دیلز-آلدر)-(ان) و یا (دیلز-آلدر)-(دیلز-آلدر) را دارند [۱۴].

ملک پور و همکاران در سال ۱۹۹۷ با استفاده از واکنش «ان»، سنتز پلی بوتادینهای فعال نوری را گزارش کردند. آنها توانستند با وارد کردن گروههای فعال نوری به عنوان شاخههای آویزان از بوتادین، این خاصیت را برای اولین بار در پلی بوتادینها ایجاد کنند [۱۴].

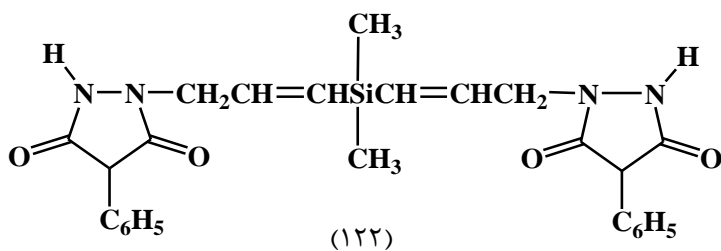
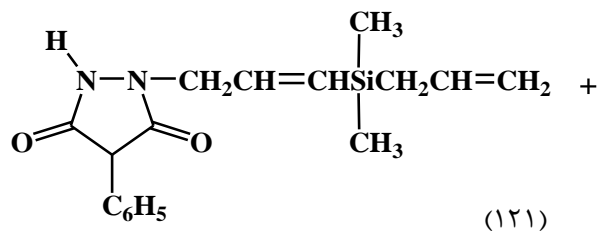
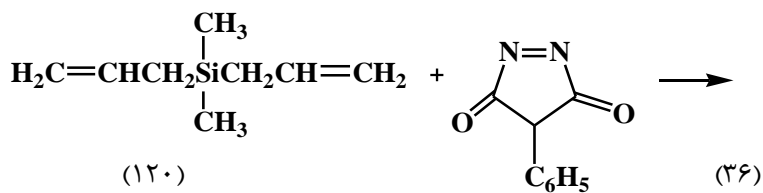


طرح (۱۹-۱)

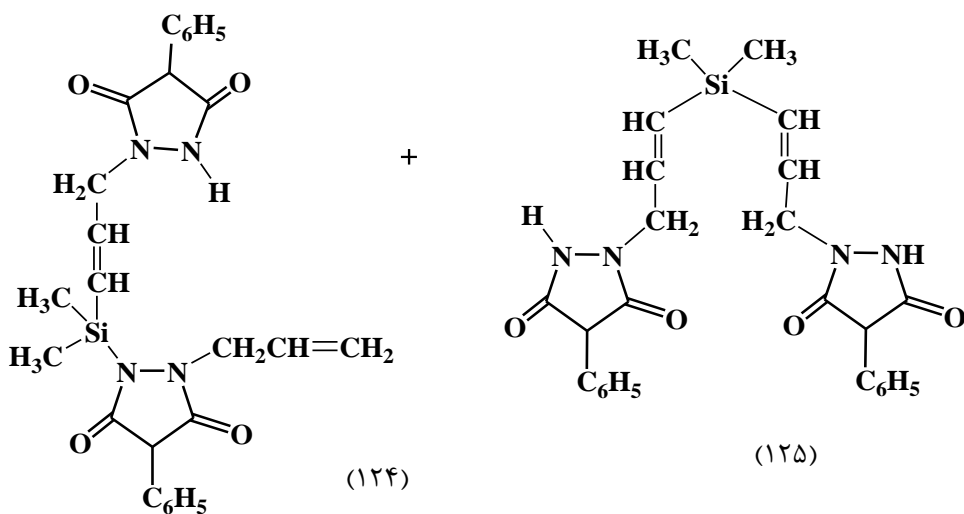
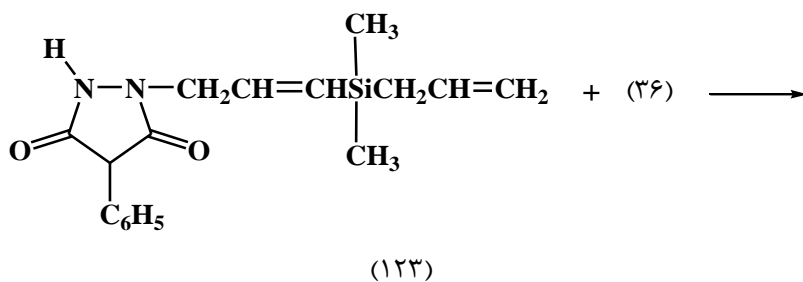
^۱ - pasto
^۲ - chen
^۳ - steven

ی) واکنش با آلیل دی و تری متیل سیلان

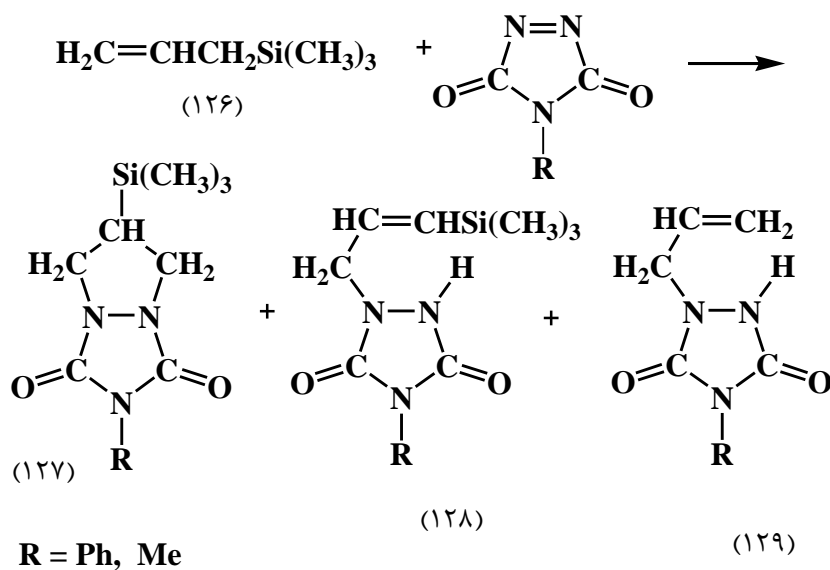
مکانیسم واکنش بین دی آلیل دی متیل سیلان با pH-TAD طبق مکانیسم زیر می باشد [۲۵].



طرح (٢٠-١)



طرح (٢١-١)

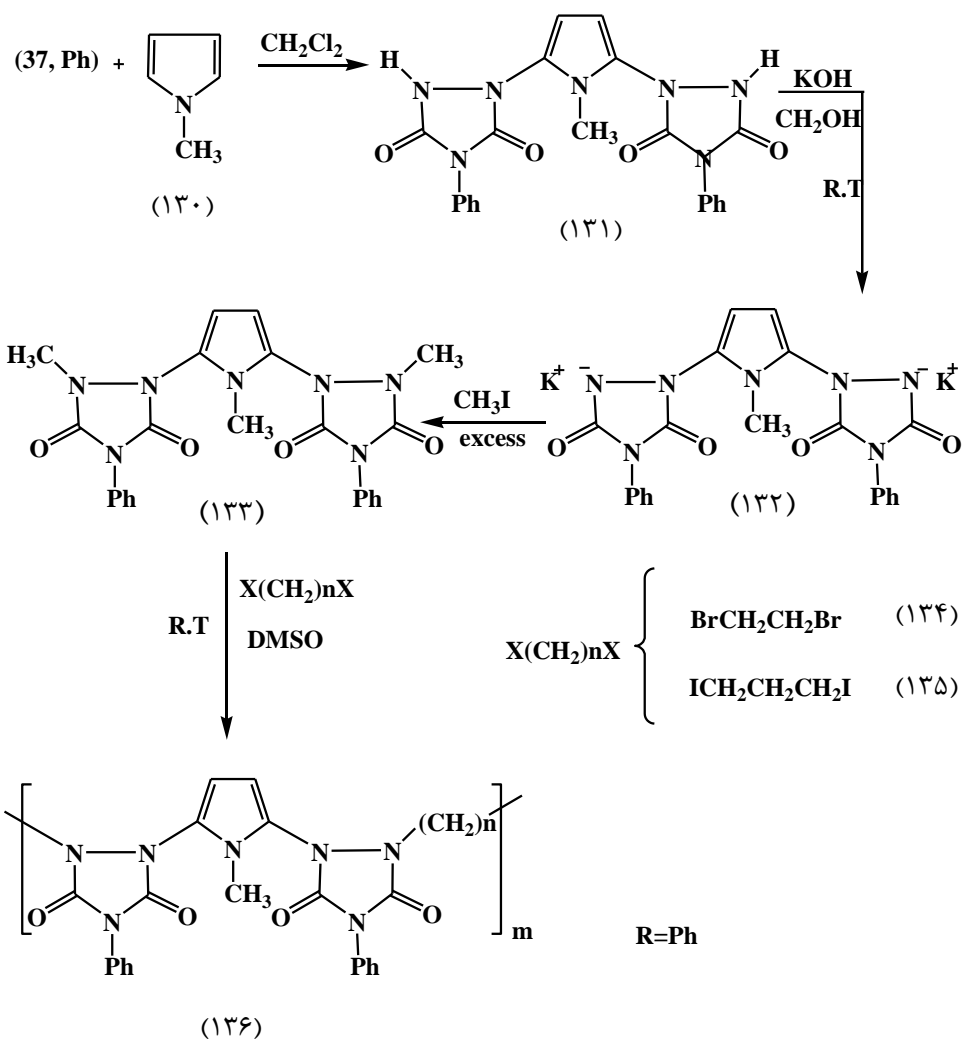


طرح (۲۲-۱)

در سنتز پلیمرها با استفاده از واکنش «ان» بین بیس (تری آزولین دی اون) و ترکیبات دی آلیل آشکار شد که واکنش‌هایی از $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ و $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ با تری آزولین دی اونها محصولات متفاوتی از وقتی که واکنش معمول و مرسوم از «ان» صورت می‌گیرد، می‌دهد [۲۵].

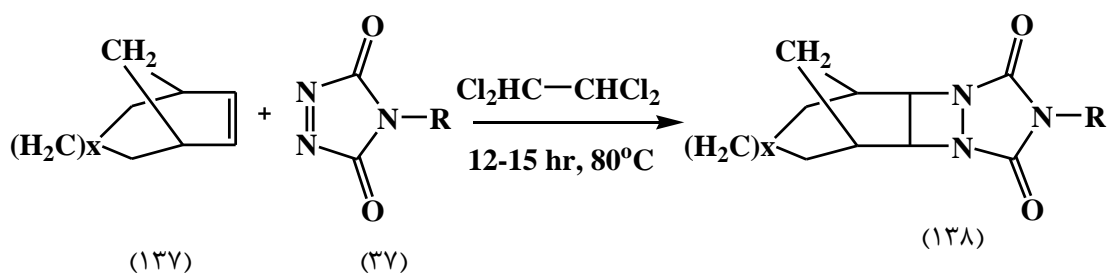
ک) واکنش‌های استخلافی الکترون دوستی آروماتیک

واکنش RTADها با اکثر هتروسیکل‌های نیتروژن دار که غنی از الکترون هستند آزمایش شده است. در این زمینه ملکپور و همکاران از واکنش TAD با N-متیل پیرول، به منومرهای جدیدی دست یافتند که این مواد به پلیمرهای هتروسیکل دار تبدیل پذیرند [۲۶].



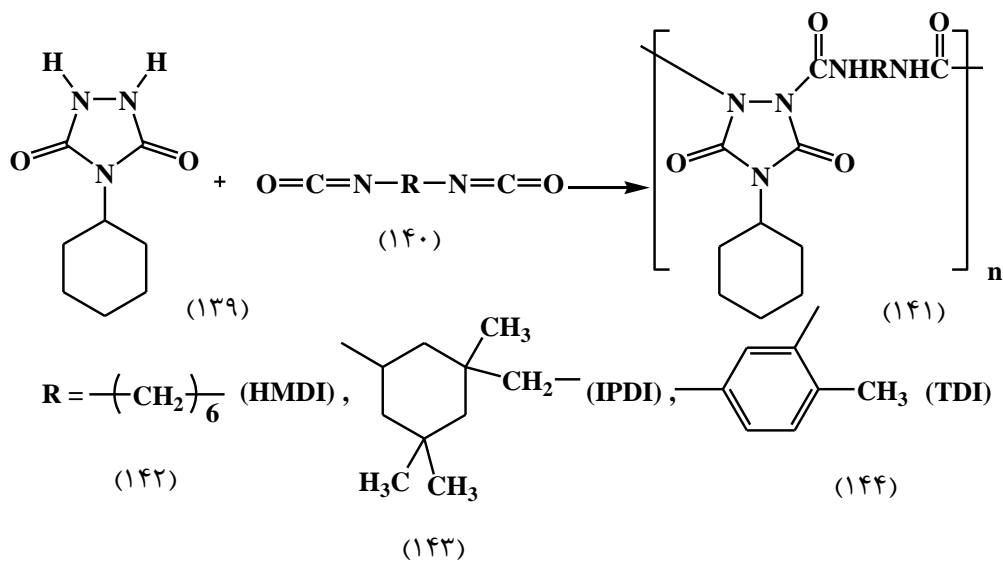
طرح (۲۳-۱)

ل) واکنش [۲+۲] تری آزولین دی اونها [۲۷].

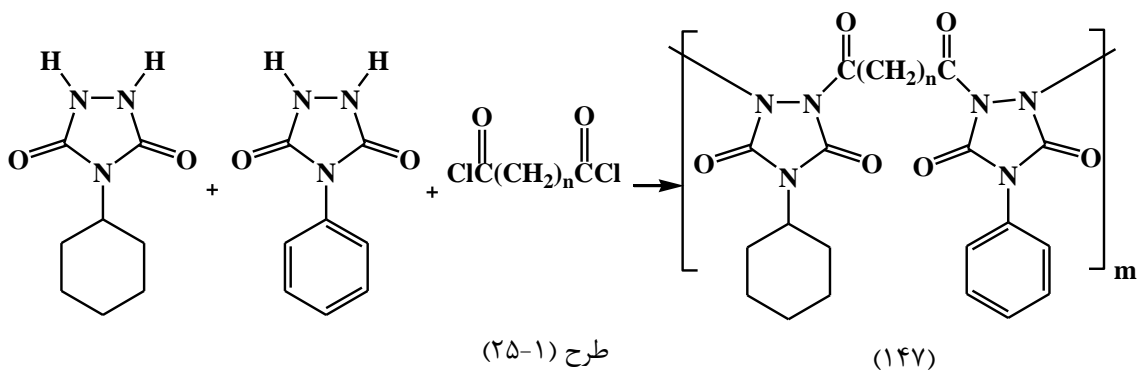
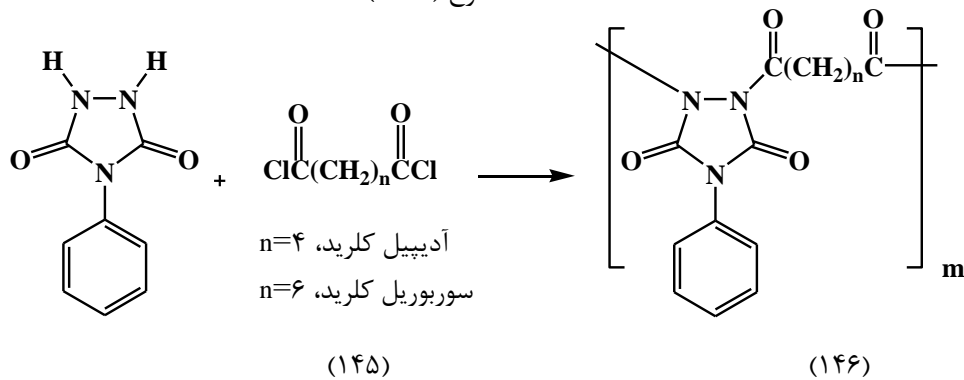


۱-۱-۶- پلیمر شدن یورازولها

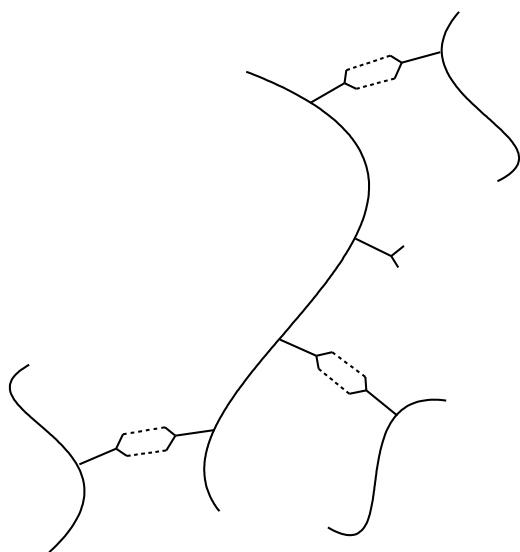
یورازولها به علت داشتن هیدروژنهای اسیدی (اسیدیته در حد استیک اسید است) روی اتمهای نیتروژن ($pK_a=4/71$) در حضور پیریدین یا تری‌اتیل‌آمین با منومرهای دو عاملی نظیر دی‌ایزوسیاناتهای آلیفاتیک و آروماتیک، تولید پلی‌اوره می‌نماید. علاوه بر این یورازولها با این منومرهای دو عاملی می‌توانند تشکیل کوپلیمر بدهند.



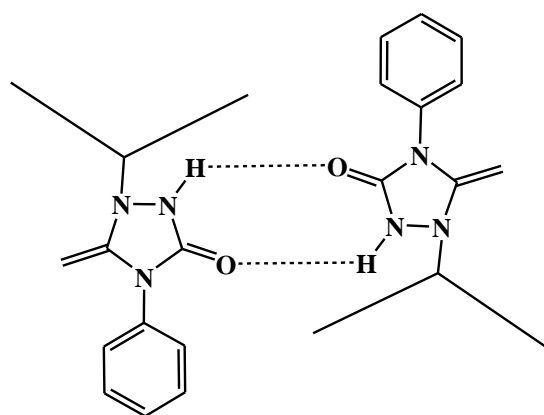
طرح (۱-۲۴)



سیستم‌های ماکرومولکولی با اتصال‌های عرضی برگشت‌پذیر، یونمرهای زیادی را در بر می‌گیرند؛ جایی که فرم‌های دوقطبی یونی در ماتریکس پلیمری جمع می‌شوند و با پیوندهای هیدروژنی هدایت می‌شوند. زنجیرهای پلی‌بوتادی‌ان با phTAD به عنوان مدل نشان دهنده ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی است. هر گروه یورازولی قادر است که دو پیوند هیدروژنی با دیگر گروه یورازولی برقرار کند [۲۸].



شکل (۳-۱)



شکل (۲-۱)

کوپلیمری از استایرن و ایزوپرن با گروه‌های یورازول قطبی اصلاح و تعدیل شده است که قادر است تشکیل کمپلکس‌های هیدروژنی دوسویه دهد. تأثیرات اصلاح در محلول رقیق و شبه رقیق به وسیله پراکندگی نور، ویسکوزیته و اسپکتروسکوپی IR مطالعه شده‌اند. از ترکیب اسپکتروسکوپی IR و پراکندگی نور نتیجه می‌شود که اکثر کمپلکس‌های دوسویه منجر به تشکیل حلقه درون مولکولی می‌شوند و این موضوع می‌تواند ساختارهای فشرده مشاهده شده را توضیح دهد. مفاهیم کلی شیمیایی مختلف، تشکیل شبکه برگشت‌پذیر را در سیستم‌های سنتزی شرح داده است. یونمرها مثال‌های کلی از این طبقه از پلیمرهای ژلی هستند. کمپلکس طبیعی گروه‌های یونی، از برگشت‌پذیری ژل جلوگیری می‌کند [۲۹].

۱-۲- پلی اوره‌ها

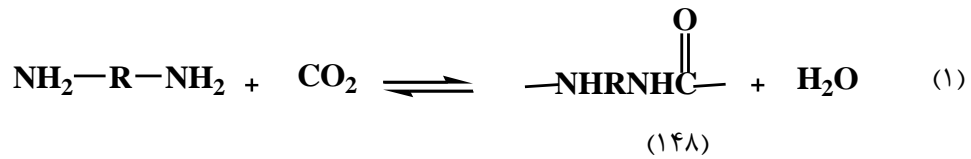
۱-۲-۱- خواص و ساختار

پلی اوره‌ها محصولات واکنش چند تراکمی یا افزایش چند مرحله‌ای هستند که در آنها گروه —HNCONH— به طور متناوب در زنجیر پلیمری یا الیگومری تکرار می‌شود. زنجیرها به صورت خطی یا غیر خطی و شامل واحدهای ساختاری تکرار شونده آلیفاتیک، آروماتیک یا هتروآروماتیک می‌باشد. پلی اوره‌ها دارای پیوندهای آمیدی می‌باشند ولی به صورت یک طبقه مستقل و جدا از پلی آمیدها عمل می‌کنند و تفاوت عمده‌ای در خواص و کاربرد دارند. وجود شاخه‌های N-آلکیل و N-آریل به صورت گروه آویزان در زنجیر پلی اوره به علت ممانعت از پیوندهای نوع دوم بین زنجیری، سبب افزایش حلالیت و فرایندپذیری بهتر آن می‌شود. وجود ترکیبات آلیفاتیک در طول زنجیر پلی اوره، انعطاف پذیری و حلالیت پلی اوره را افزایش می‌دهد. هر چند در این حال، بلورینگی پلیمر به شدت کاهش می‌یابد [۳۰]. لذا تلاش بر این است که بتوان پلی اوره‌هایی سنتز نمود که با داشتن دمای انتقال شیشه و نقطه ذوب بالا، حلالیت آنها در حلال‌های با دمای جوش پایین و قطبیت کم مثل CH_2Cl_2 ، CHCl_3 و THF بالا باشد [۳۱]. برای رسیدن به این هدف قطعات انعطاف پذیر مثل گروه‌های آلکیل، اتری، سولفون و ترکیبات فلوردار را به صورت گروه‌های آویزان یا گروه‌های در طول زنجیر پلیمر، در پلیمر وارد کرده‌اند [۳۰]. همچنین استفاده از قطعات حجیم آویزان مثل فنیل مرسوم است [۳۲].

۱-۲-۲- تهیه پلی اوره‌ها

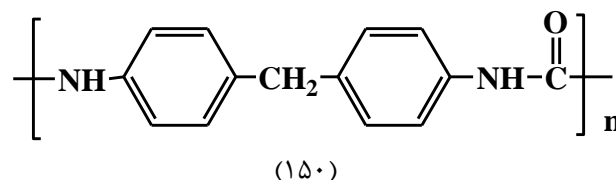
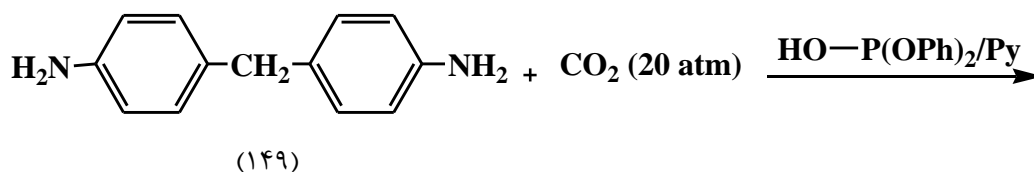
بیشتر پلی اوره‌ها از واکنش‌هایی که شامل دی آمین‌ها و واکنش‌گرهای دارای گروه کربوکسی مانند کربن دی اکسید، کربنات‌های فلزی، بیس یورتان‌ها، بیس کاربامیل هالیدها هستند، حاصل می‌شوند که در زیر به این روش‌ها اشاره شده است.

۱-۲-۲-۱- واکنش دی آمین با دی اکسید کربن

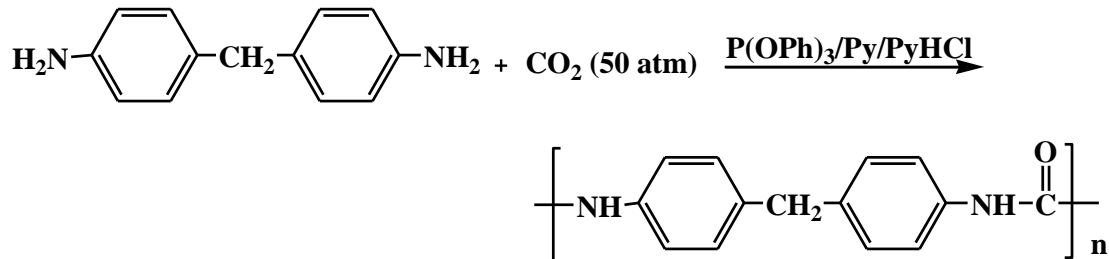


بر طبق واکنشی که در معادله (۱) نشان داده شده است، آب به عنوان یک محصول جانبی واکنش تراکمی تولید می‌شود، که برای به دست آوردن یک پلی اوره با وزن مولکولی بالا، باید آب از محیط عمل خارج شود. آب از طریق وارد کردن گاز دی اکسید کربن یا با قرار دادن یک عامل آب گیر در ظرف واکنش، از محیط واکنش خارج می‌شود. چون این روش سنتزی نیاز به دما و فشار بالا دارد و دارای مشکلات خاص خود می‌باشد لذا از اهمیت زیادی برخوردار نیست.

مطالعات بر روی واکنش دی آمین و دی اکسید کربن، نشان داده است که وقتی دی اکسید کربن وارد محلولی از پیریدین، دی فنیل فسفیت و دی آمین در دمای اتاق و تحت فشار جو می‌شود، پلی اوره تولید می‌شود. زمانی که این کار در فشار بالا انجام شود، واکنش به سهولت صورت می‌گیرد. پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا تحت فشار ۲۰ اتمسفر تولید شده‌اند. برای مثال واکنش ۴ و ۴-متیلن دی فنیل آمین با گاز دی اکسید کربن در فشار ۲۰ اتمسفر، تولید پلی اوره با ویسکوزیته ۲/۲ می‌کند [۳۳].



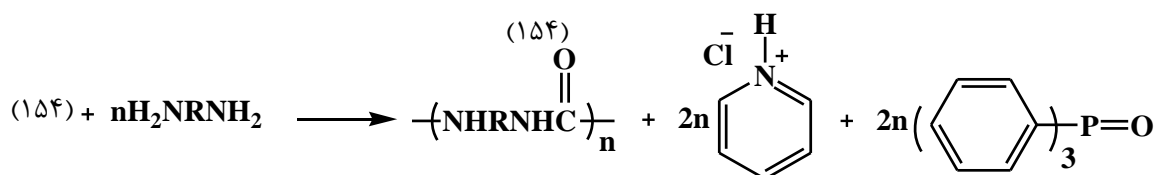
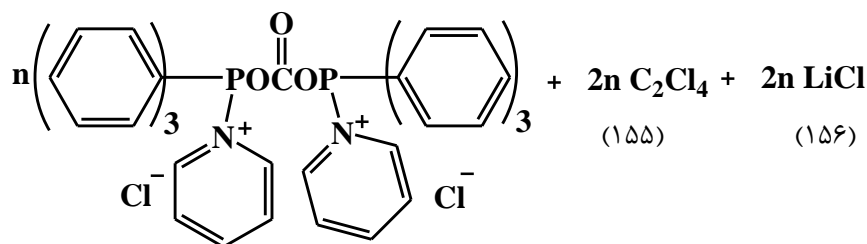
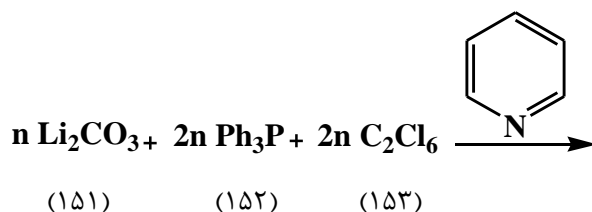
با به کارگیری تری فنیل فسفیت به جای دی فنیل فسفیت واکنش پلیمر شدن در پیریدین صورت نمی‌گیرد، ولی استفاده از مقدار کاتالیتیکی هیدروکلرید پیریدین منجر به تولید پلی اوره با وزن مولکولی بالا، همانند روش استفاده از دی فنیل فسفیت می‌شود [۳۴].



در مثال فوق ویسکوزیته پلیمر حاصل ۲/۶ می باشد.

۱-۲-۲-۲-واکنش دی آمین و کربنات‌های فلزی قلیایی

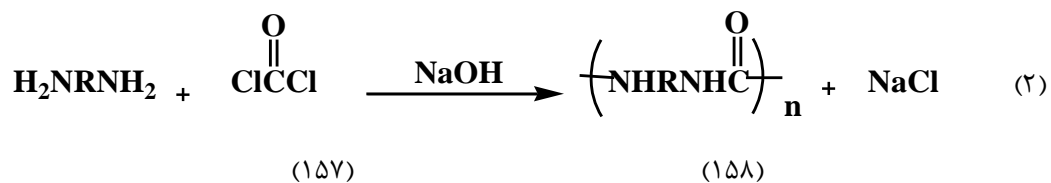
پلی اوره می‌تواند از واکنش چند تراکمی مستقیم دی آمین‌ها و کربنات‌های فلزهای قلیایی حاصل شود. به طوری که کربنات یک فلز قلیایی، تری فنیل فسفین و یک ترکیب چند هالوژنه در حلال پیریدین واکنش داده می‌شوند تا یک حد واسط فعال آسیل (۱۵۴) حاصل شود، سپس این حد واسط در اثر آمینولیز توسط دی آمین، تبدیل به پلی اوره می‌شود که در طرح (۱-۲۶) نشان داده شده است [۳۵].



طرح (۱-۲۶)

۱-۲-۲-۳- واکنش دی آمین و فسژن

واکنش‌های دی آمین‌ها با فسژن با استفاده از تکنیک بین سطحی، هم در فاز مایع/مایع و هم در فاز مایع/گاز صورت می‌گیرد که در تهیه پلی اوره‌های آلیفاتیک استفاده می‌شود. این واکنش چند تراکمی شامل دو محلول غیر قابل امتزاج، محلول آبی دی آمین یا مخلوطی از دی آمین و یک محلول آلی از فسژن می‌باشد. یک قلیا که معمولاً هیدروکسید سدیم می‌باشد به محلول آبی دی آمین اضافه می‌شود تا به عنوان جاذب هیدروکلریک اسید عمل کند. واکنش کلی در معادله (۲) نشان داده شده است. وقتی که مخلوطی از دی آمین‌ها استفاده شود، کوپلیمر حاصل دارای توزیع اتفاقی واحدهای ساختاری تکرار شونده در طول زنجیر پلیمر می‌باشد [۳۶]. مزیت تهیه پلی اوره به روش بین سطحی این می‌باشد که واکنش در دمای پایین صورت می‌گیرد و مشکلات مربوط به ناپایداری‌ها در دمای بالا، که در سایر روش‌ها وجود دارد از بین می‌رود. روش بین سطحی در تهیه پلی (هگزا متیلن اوره) با وزن مولکولی بالا روش بسیار خوبی می‌باشد.

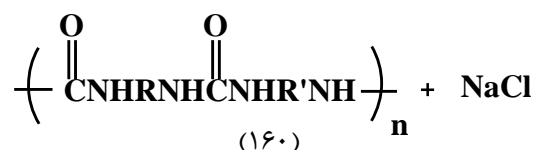
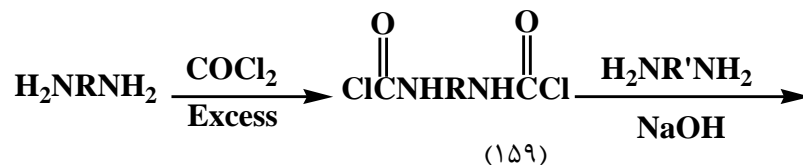


۱-۲-۲-۴- واکنش دی آمین‌ها با بیس کاربامیل هالیدها^۱

بیس کاربامیل هالید در اثر واکنش دی آمین و مقدار مازاد فسژن حاصل می‌شود و این ترکیب می‌تواند با یک دی آمین دیگر با ساختار متفاوت واکنش داده و تولید یک کوپلیمر متناوب، مطابق با واکنش‌های نشان داده شده در طرح (۲۷-۱) را نماید [۳۷]. بیشتر کوپلی اوره‌های تشکیل شده در این روش با استفاده از پی پیرازین-۱-۴ دی کاربامیل کلراید می‌باشد. واکنش در محلول آلی به صورت بین سطحی با مخلوطی از محلول دی آمین و باز در دمای اتاق تولید پلیمر می‌کند. در ادامه پس از یک ساعت رفلاکس واکنش پلیمر شدن کامل می‌گردد. با این روش یک سری از

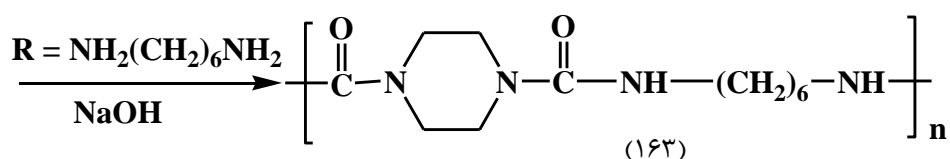
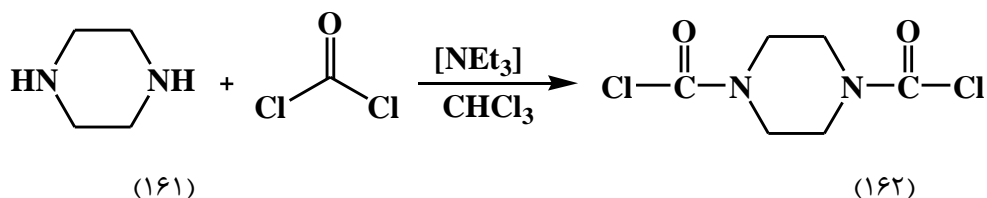
^۱ - Bis (carbamoyl halides)

کوپلی اوره‌ها با وزن مولكولى و راندمان بالا، با استفاده استوكيومترى از دى آمين $H_2NR'NH_2$ كه در آن R' متغير مى‌باشد، تهيه شده است.



طرح (۲۷-۱)

نمونه‌اى از اين مورد، واكنش آمين نوع دوم «پى پيرازين» (۱۶۱) است.

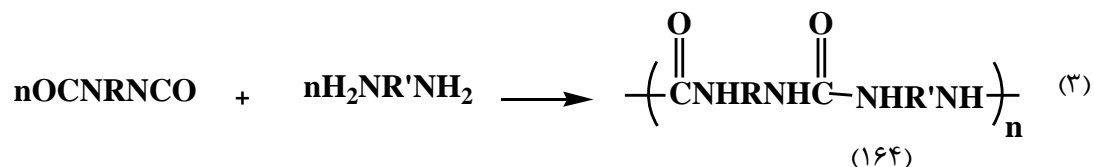


طرح (۲۸-۱)

۱-۲-۲-۵- واكنش دى ايزوسيانات‌ها و دى آمين‌ها

مهم‌ترين روش مورد استفاده براى تهيه پلى اوره، واكنش بين پلى آمين‌ها با پلى ايزوسيانات‌ها مى‌باشد. از ويژگى‌هاى مهم اين روش سنتزى، توليد پلى اوره بدون هيچ محصول جانبى مى‌باشد.

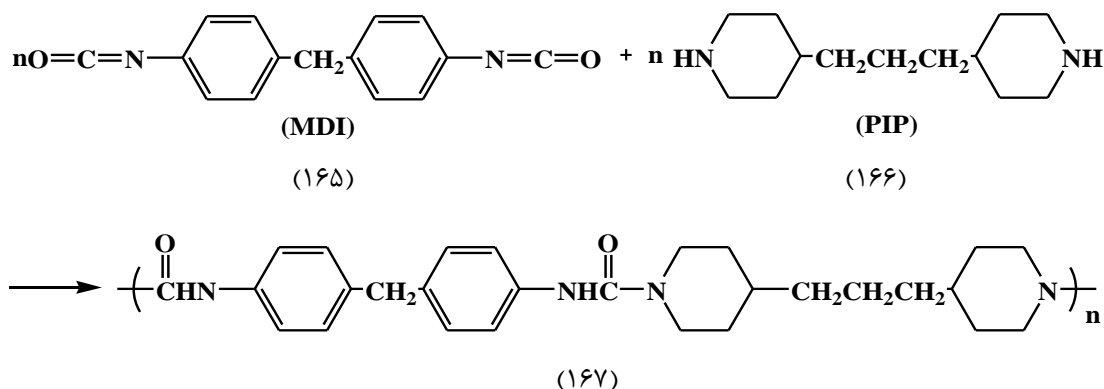
در ساده‌ترین حالت طبق معادله (۳) یک دی‌آمین با یک دی‌ایزوسیانات واکنش داده می‌شود، زمانی که $R=R'$ باشد یک هموپلی‌اوره حاصل می‌شود. استفاده از واکنش‌گرهای با تعداد گروه عاملی بیشتر از ۲، تولید پلی‌اوره با اتصالات عرضی می‌کند.



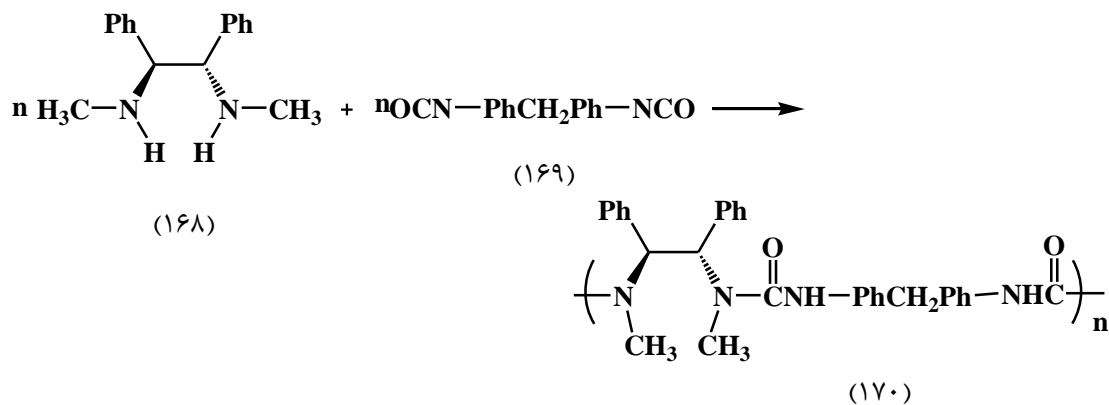
تهیه پلی‌اوره به روش محلول با استفاده از آمین-ایزوسیانات، مدت زمان طولانی است که مورد توجه می‌باشد [۳۸ و ۳۹].

در تهیه پلی‌اوره‌های آروماتیک، به علت ممانعت فضایی گروه عاملی که به وسیله حلقه بنزنی ایجاد می‌شود، احتمال ایجاد اتصالات عرضی کم می‌باشد. حلال‌های قطبی مانند تترا متیلن سولفون، دی‌متیل سولفوکسید، N,N -دی‌متیل فرامید و N,N -دی‌متیل استامیدحلال‌های خوبی برای واکنش‌گرها و پلی‌اوره تولید شده می‌باشند، زیرا این حلال‌ها از رسوب کردن محصولات تولید شده با وزن مولکولی کم در طی پلیمر شدن جلوگیری می‌کنند. مثال‌هایی از واکنش دی‌آمین‌ها با دی‌ایزوسیانات‌ها برای تهیه پلی‌اوره در زیر آورده شده است [۴۰].

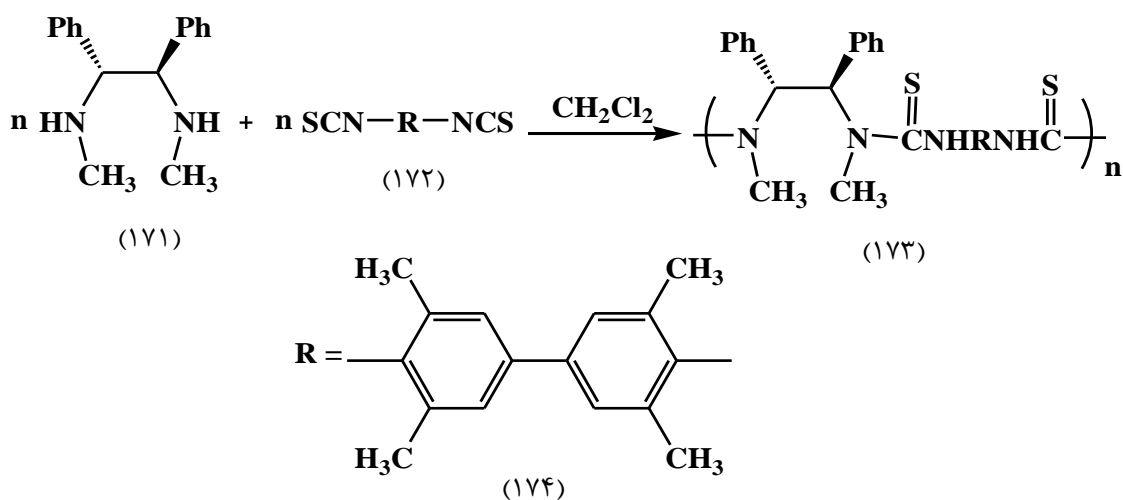
مثال ۱: [۴۰]



مثال ۲: مثالی از سنتز پلی‌اوره‌های کایرال [۴۱]



مثال ۳: مثالی برای سنتز پلی تایواوره کایرال [۴۱]



۱-۲-۳- کاربرد پلی اوره‌ها

کاربرد پلی اوره‌ها بسیار متنوع است. از پلی اوره‌ها در میکروکپسول دار کردن علف کش‌ها، جوهرها، رنگدانه‌ها، داروها استفاده می‌شود. پلی اوره‌های شامل گروه‌های کربوکسیلیک و سولفونیک، پلی الکترولیت‌هایی با خاصیت آب دوستی و اثرات بافری هستند و به عنوان تعویض‌گر یونی عمل می‌کنند، که برای زدودن قیر، روغن و مواد دیگر از آب زائد به طریق شناورسازی به کار

می‌روند. همچنین از آنها به عنوان عایق الکتریکی برای سیم‌های مسی با انعطاف پذیری بالا و مقاومت در برابر گرما و ساییدگی استفاده می‌شود.

برای استخراج نفت از چاه‌های نفتی با تزریق پلی آمین و پلی ایزوسیانات در چاه، در محیط واکنش، پلی اوره تولید می‌شود که در تجمع شن‌های روغنی و جلوگیری از ریزش و متورم شدن خاک رس نقش دارد. از پلیمرهای تجاری حاوی گروه اوره‌ای برای پوشش سطح استفاده می‌شود. کاربرد پلی اوره‌های کریستال مایع در پلیمرهای زیست تخریب پذیر، پیروالکترولیت‌ها، غشاهای نفوذپذیر، و مواد مقاوم در برابر هیدرولیز گزارش شده است [۴۲ و ۴۳ و ۴۴].

فصل دوم

بحث و نتیجه گیری

۱-۲-تهیه ۴-نیتروبنزوییل کلرید (۱۷۵)

۴-نیتروبنزوییک اسید (۱۷۶) با تیونیل کلرید در حلال اتیل استات رفلکس شد. از آنجا که ۴-نیتروبنزوییک اسید در مخلوط واکنش، نامحلول است، شفاف شدن مخلوط، نشان دهنده پایان واکنش می باشد. پس از ۲ ساعت رفلکس، تیونیل کلرید اضافی و اتیل استات به وسیله تقطیر در فشار کاهش یافته، خارج شده، ۴-نیتروبنزوییل کلرید به دست آمد (طرح ۱-۲).
نتایج طیف سنجی مادون قرمز ساختار ترکیب را تأیید می کند.

۲-۲-تهیه ۴-نیتروبنزوییل آزید (۱۷۷)

۴-نیتروبنزوییل آزید از طریق افزایش محلول آبی سدیم آزید به محلول ۴-نیتروبنزوییل کلرید در استون در دمای 5°C ساخته شد. از آنجا که محصول واکنش در استون محلول بوده و از طرف دیگر آب گریز می باشد، به هم زدن شدید در پیشرفت واکنش نقش مهمی دارد؛ چون اگر

مخلوط واکنش به طور ملایم به هم بخورد، دوفازی شده، سدیم آزید و ۴- نیتروبنزوییل کلرید از دسترس همدیگر دور می‌شوند (طرح ۱-۲).

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز ساختار ترکیب را تأیید می‌کند.

۲-۳- تهیه ۱- اتوکسی کربونیل-۴- (۴- نیتروفنیل) سمی کاربازید (۱۷۸)

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 فعال‌ترین تشکیل می‌شود. نیترو بنزوییل کلرید 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 وسیله صافی بوختر جداسازی شد. محلول زیرصافی را تا دمای 5°C سرد کرده، محلول اتیل کربازات در تولوئن به آن اضافه شد. پس از هم زدن در دمای 5°C مخلوط واکنش رفلاکس شد. رسوب حاصل پس از سرد شدن به وسیله صافی بوختر جداسازی شد (طرح ۱-۲).

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز ساختار ترکیب را تأیید می‌کند.

۲-۴- تهیه ۴- (۴- نیتروفنیل) یورازول (۱۷۹)

این ترکیب در اثر گرم کردن محلول ۱- اتوکسی کربونیل-۴- (۴- نیتروفنیل) سمی کاربازید در KOH ۴ مولار تا 70°C تهیه شد. راندمان این واکنش ۱۰۰٪ بوده، محصول به وسیله آب داغ نوبلور شد (طرح ۱-۲).

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز ساختار ترکیب را تأیید می‌کند.

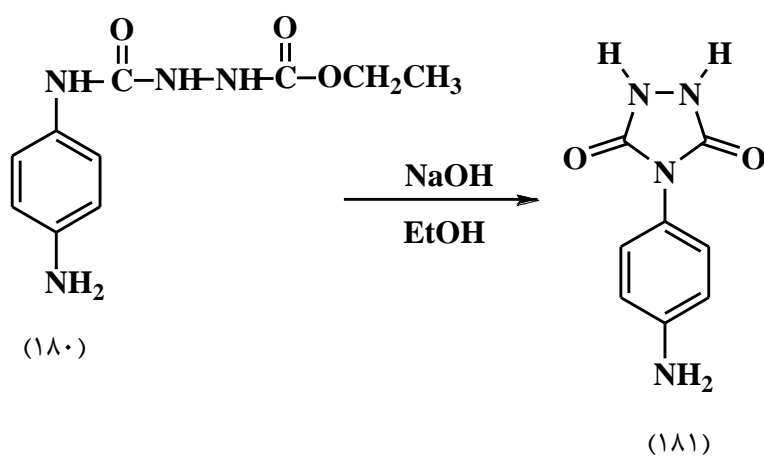
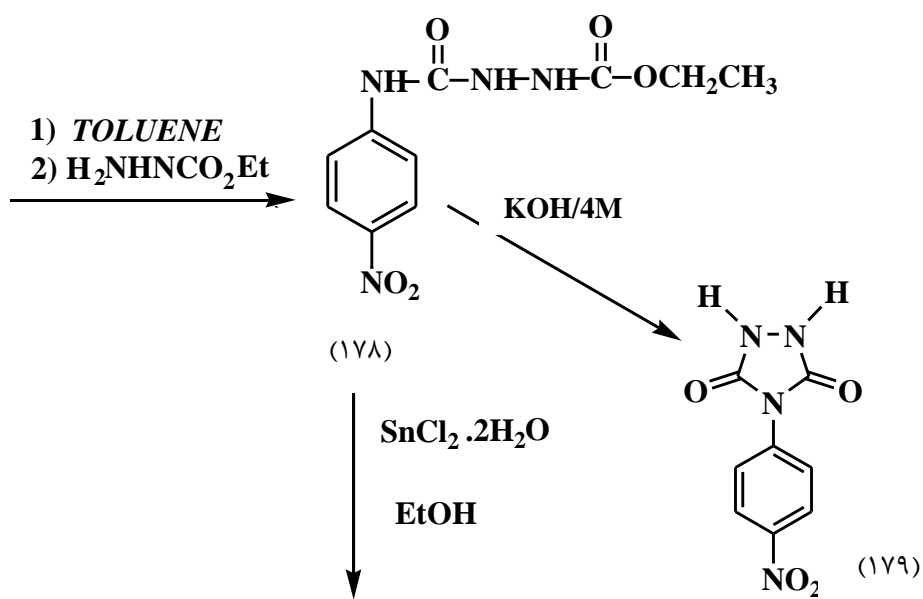
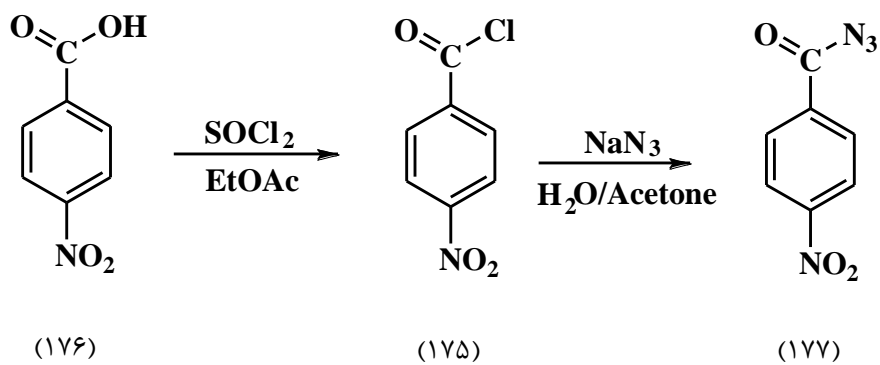
۲-۵- تهیه ۱- اتوکسی کربونیل-۴- (۴- آمینوفنیل) سمی کاربازید (۱۸۰)

گروه نیترو ترکیب ۱- اتوکسی کربونیل-۴- (۴- نیتروفنیل) سمی کاربازید به وسیله 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 لایه 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 می آید. محلول زیرصافی دوباره جهت استخراج استفاده می شود (طرح ۲-۱).
نتایج طیف سنجی مادون قرمز ساختار ترکیب را تأیید می کند.

۲-۶-تهیه ۴-(۴-آمینوفنیل) یورازول (۱۸۱)

۱- اتوکسی کربونیل-۴-(۴-آمینوفنیل) سمی کاربازاید با سدیم اتوکسید در حلال اتانول رفلاکس شد. در ابتدای واکنش، رنگ نارنجی مشاهده می شود که در اثر پیشرفت واکنش، این رنگ کم کم از بین رفته، رسوب سفید تشکیل می شود. این رسوب سفید، نمک سدیم ۴-(۴-آمینوفنیل) یورازول می باشد که سرانجام به وسیله اسید کلریدریک، خنثی شده، یورازول مربوطه آزاد می شود. از آنجا که این ترکیب دارای یک انتهای اسیدی و یک انتهای قلیایی می باشد، تنظیم pH محیط از اهمیت ویژه ای برخوردار بوده، در راندمان واکنش تأثیر زیادی دارد (طرح ۲-۱).
نتایج طیف سنجی مادون قرمز ساختار ترکیب را تأیید می کند.

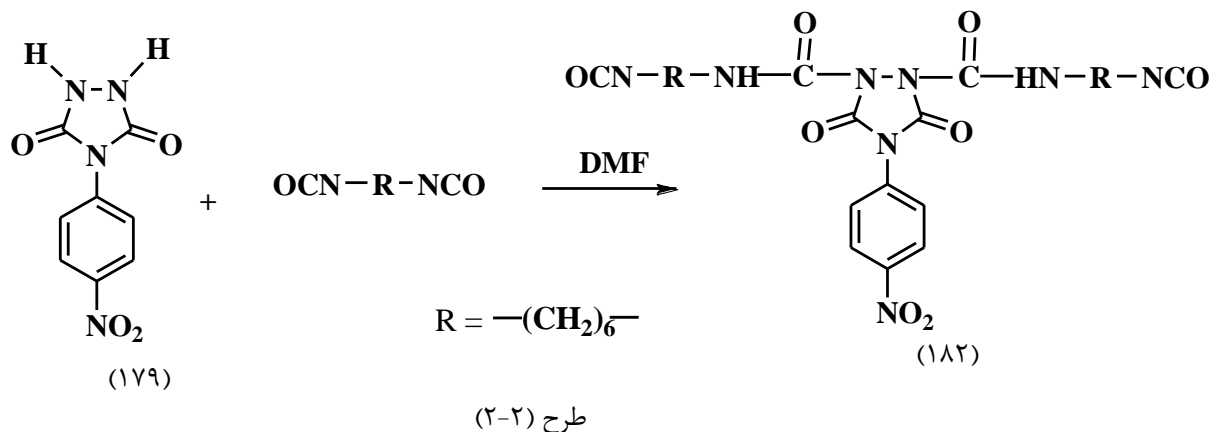


طرح (۱-۲)

۷-۲-واکنش ۴-(۴-نیترو فنیل)یورازول (۱۷۹) با هگزا متیلن دی ایزوسیانات: تهیه

ترکیب (۱۸۲)

پارا نیترو فنیل یورازول (۱۷۹) با دو برابر مولی هگزا متیلن دی ایزوسیانات در حلال DMF واکنش داده شد. محصول واکنش، در CCl_4 رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۲-۲).



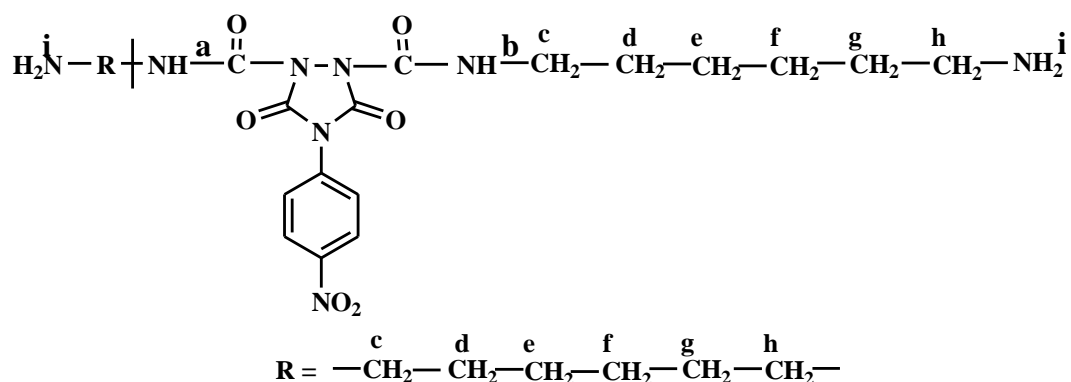
طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۱-۲)، یک نوار جذبی در 3350 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های N-H آمیدی را نشان می‌دهد. نوارهای جذبی در 2920 و 2850 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های متیلن است. ارتعاشات کششی مربوط به گروه‌های $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ایزوسیانات در 2275 cm^{-1}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

۸-۲-تهیه ترکیب دی آمینی از ترکیب (۱۸۲): تهیه ترکیب (۱۸۳)

پارا نیترو فنیل یورازول با دو برابر مولی هگزا متیلن دی ایزوسیانات در حلال DMF واکنش داده شد. محصول واکنش (ترکیب ۱۸۲) در آب رسوب داده شده، صاف گردید.

طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۲) یک نوار جذبی قوی در 3350cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های N-H آمیدی و آمینی نشان می‌دهد. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-H آروماتیک در 3110cm^{-1} مشاهده می‌شود. نوارهای جذبی در 2920 و 2850cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های متیلن است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های کربونیل در 1735cm^{-1} ظاهر شده است. نوار جذبی قوی در 1575cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی گروه‌های NH است. نوارهای جذبی در 1620cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک است. نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه نیترو در 1520 و 1345cm^{-1} ظاهر شده‌اند.

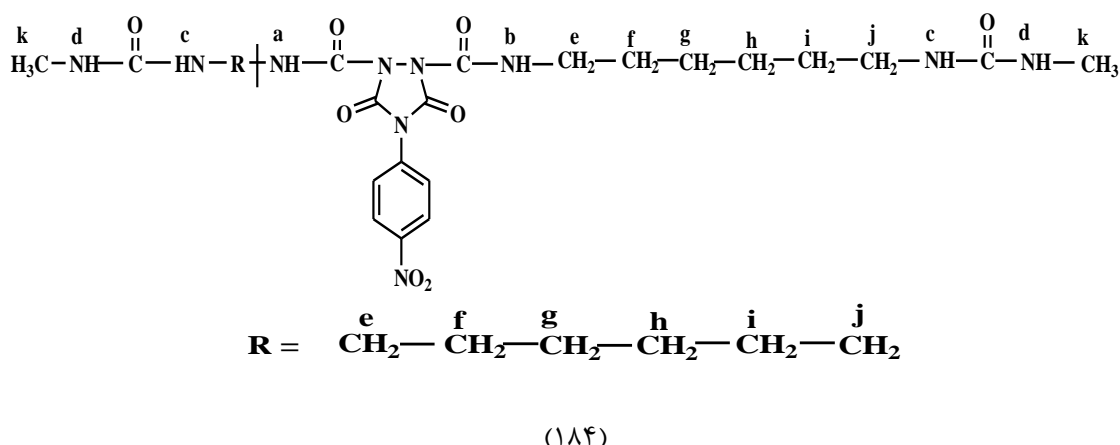
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (شکل ۲-۳) یک قله یکتایی پهن در $10/84\text{ppm}$ برای پروتون NH اوره مشاهده می‌شود. یک قله دوتایی در $8/2\text{ppm}$ برای پروتون‌های آروماتیک موقعیت ارتو نسبت به گروه نیترو و یک قله دوتایی در 8ppm برای پروتون‌های آروماتیک موقعیت ارتو نسبت به حلقه یورازول مشاهده می‌شود. 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.



(۱۸۳)

۹-۲- واکنش ترکیب (۱۸۲) با متیل آمین: تهیه ترکیب (۱۸۴)

پارانیترو فنیل یورازول با دو مول هگزامتیلن دی ایزوسیانات در حلال DMF واکنش داده شد. محصول واکنش (ترکیب ۱۸۲)، بدون جداسازی، با متیل آمین با نسبت سه برابر مولی واکنش داده شد. پس از گذشت ۶ ساعت، محصول (۱۸۴) به دست آمد. حلال واکنش به وسیله تقطیر در فشار کاهش یافته خارج شده و محصول واکنش خشک گردید.



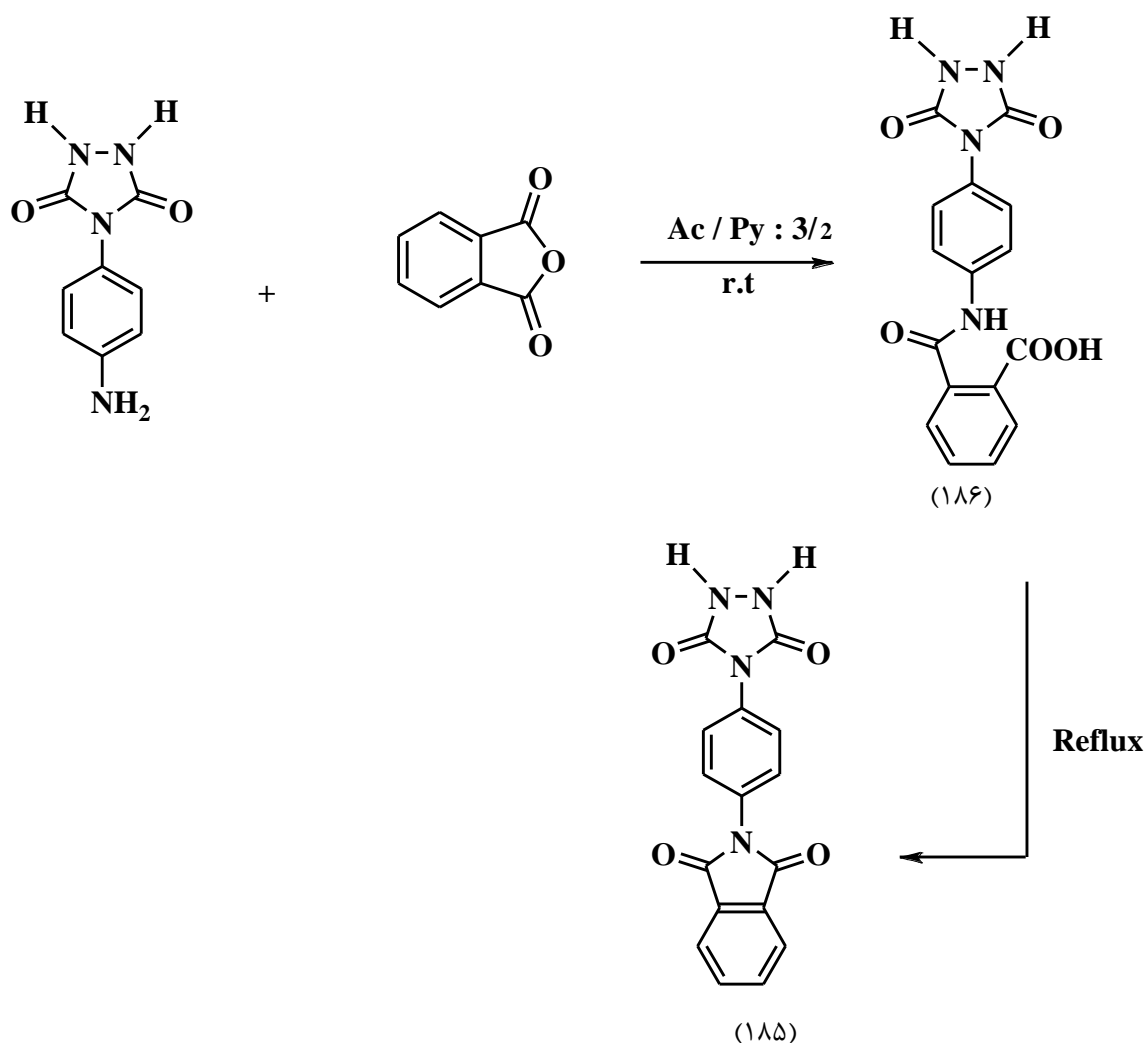
در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۴)، نوار جذبی قوی در 3320 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. نوارهای جذبی در 2920 و 2850 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های متیلن است. نوار جذبی قوی و پهن موجود در 1720 و 1620 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل است که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

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (شکل ۲-۵)، قله یکتایی در $10/83 \text{ ppm}$ مربوط به پروتون گروه NH (a) می‌باشد. 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 $5/73-5/63 \text{ ppm}$

مربوط به پروتون‌های NH (d) است. قله موجود در ۳/۳۴-۳/۲۲ppm مربوط به پروتون‌های گروه‌های متیلن (e)، قله موجود در ۳/۲۲-۲/۷۴ppm مربوط به پروتون‌های گروه‌های متیل (k)، قله موجود در ۲/۷۴-۲/۴۹ppm مربوط به پروتون‌های گروه‌های متیلن (j) و قله موجود در ۱/۵۹-۱/۲۱ppm مربوط به پروتون‌های گروه‌های متیلن (f,g,h,i) می‌باشد.

۲-۱۰-تهیه ۴- (۴-فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌اون (۱۸۵)

واکنش ۴- (۴-آمینوفنیل) یورازول با فتالیک انیدرید، در مخلوط پیریدین و استیک اسید در دمای محیط، رسوب سفید رنگ آمیک اسید مربوطه (۱۸۶) را ایجاد کرد. آب‌گیری از این آمیک اسید به وسیله رفلاکس در مخلوط پیریدین و استیک اسید محصول ۴- (۴-فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌اون را به صورت رسوب سفید رنگ ایجاد کرد (طرح ۲-۳). طیف مادون قرمز ترکیب (۱۸۶) (شکل ۲-۶)، یک نوار جذبی پهن در $2400-3300\text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد که مربوط به ارتعاش کششی OH اسیدی است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی N-H آمیدی در 3420 cm^{-1} ظاهر شده است که نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی N-H یورازول را نیز می‌پوشاند. نوار جذبی مربوط به C-H آروماتیک در 3050 cm^{-1} مشاهده می‌شود. نوار جذبی پهن در $1780-1720\text{ cm}^{-1}$ نوار جذبی مشخصه ترکیبات یورازولی می‌باشد. شانه موجود در سمت راست این قله مربوط به ارتعاش کششی گروه C=O اسیدی و آمیدی می‌باشد. نوار جذبی در 1590 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی N-H آمیدی است.



طرح (۲-۳)

در طیف مادون قرمز ترکیب (۱۸۵) (شکل ۲-۷)، نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H یورازولی در 3200 cm^{-1} مشاهده می‌شود. نوار جذبی C-H آروماتیکی در 3100 cm^{-1} مشاهده می‌شود. نوار جذبی در 1760 cm^{-1} و نوار جذبی پهن در حدود 1700 cm^{-1} مخصوص گروه‌های کربونیل حلقه یورازول است. نوار جذبی پهن در حدود 1700 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های کربونیل بخش ایمیدی را هم شامل می‌شود. نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک در 1460 و 1520 cm^{-1} ظاهر شده است.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (شکل ۲-۸)، یک قله یکتایی پهن در $10/57\text{ ppm}$ برای پروتون‌های NH یورازول مشاهده می‌شود. پروتون‌های مربوط به حلقه فنیل به صورت دو دسته

مجزا در ۸/۰۰ ppm و ۷/۹۳ ppm مشاهده می‌شوند. پروتون‌های آروماتیک مربوط به قطعه فتالیمید در ۷/۶۳ و ۷/۵۸ ppm به طور جداگانه برای دو دسته مختلف از پروتون‌های این قطعه ظاهر شده است.

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

۲-۱۱- پلیمر شدن ۴-(۴-فتالیمیدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی‌اون با هگزا

متیلن دی‌ایزوسیانات: تهیه هموپلیمر (۱۸۷)

ترکیب (۱۸۵) با هگزا متیلن دی‌ایزوسیانات در مقادیر مولی یکسان واکنش داده شد. واکنش ابتدا در دمای محیط صورت گرفت. سپس دما تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد. پس از افزایش گرانیوی مخلوط واکنش، دما به ۷۵-۷۰ درجه سانتی‌گراد افزایش و به مدت ۲۴ ساعت در این دما به هم زده شد. محلول ژله‌ای در متانول رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۲-۴).

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۹) نوار جذبی در 3300 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. نوار جذبی موجود در حدود 3100 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک است. ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های متیلن در 2900 و 2800 cm^{-1} ظاهر شده است. نوارهای جذبی در 1715 و 1760 cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربونیل حلقه یورازول است. ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل بخش ایمیدی و زنجیر پلیمر در 1680 cm^{-1} ظاهر شده است. نوارهای جذبی در 1620 و 1580 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک است.

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

آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۲-۱۰)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای 186°C و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای 226°C نشان می‌دهد. همچنین این نمودار زوال کل جرم پلیمر را در 600°C نشان می‌دهد.

۱۲-۲- پلیمر شدن ۴- (۴-فتالیمیدوفنیل)-۴،۲،۱- تری آزولیدین-۵،۳-دی اون با تولیلن-

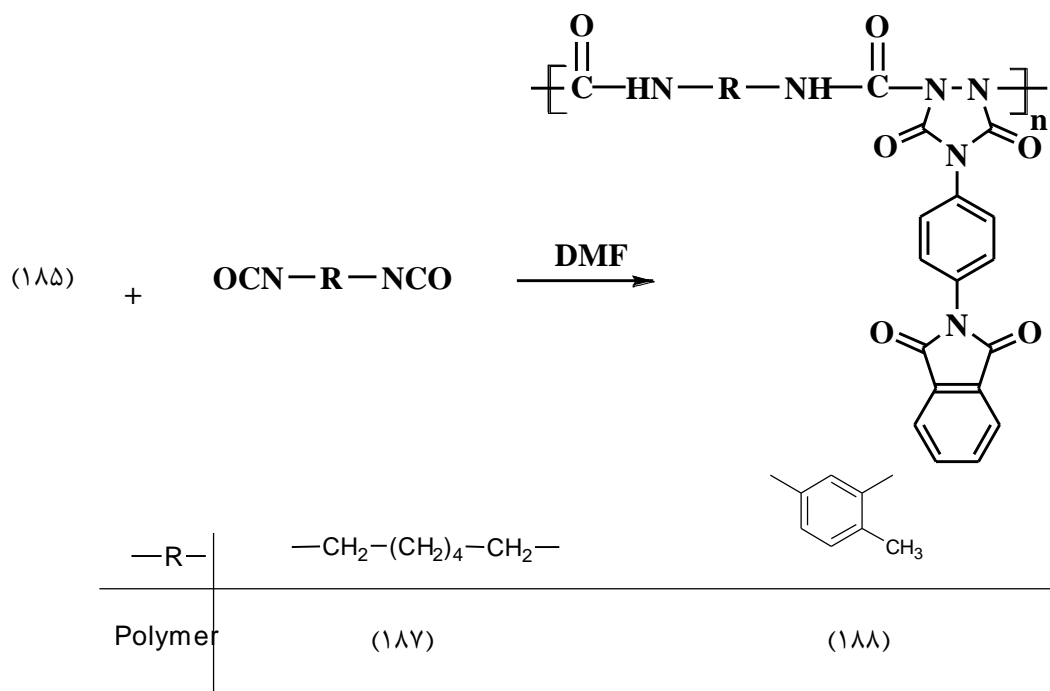
۴و۲-دی ایزوسیانات. تهیه: هموپلیمر (۱۸۸)

ترکیب (۱۸۵) با تولیلن دی ایزوسیانات در مقادیر مولی یکسان واکنش داده شد. واکنش ابتدا در دمای محیط صورت گرفت. سپس دما تا ۵۰ درجه سانتی گراد افزایش داده شد. پس از افزایش گرانیوی مخلوط واکنش، دما به ۷۵-۷۰ درجه سانتی گراد افزایش و به مدت ۱۲ ساعت در این دما به هم زده شد. محلول ژله‌ای در متانول رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۲-۴).

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۱۱) نوار جذبی در 3300 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندی N-H است. نوار جذبی در حدود 3100 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک است. نوارهای جذبی در ۱۷۱۵ و 1760 cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربونیل حلقه یورازول است. ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل بخش ایمیدی و زنجیر پلیمر در ۱۶۸۰ و 1640 cm^{-1} ظاهر شده است که نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک را هم شامل می‌شود.

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

آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۲-۱۲)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای 200°C و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای 221°C نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۱٪ از جرم پلیمر را در 600°C نشان می‌دهد.



طرح (۴-۲)

۲-۱۳- کوپلیمر شدن ۴-(۴-نیتروفنیل)یورازول و ۴-(۴-فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-

تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۱۸۵) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات: تهیه کوپلیمر (۱۸۹)

پارا نیترو فنیل یورازول با دو برابر مولی هگزامتیلن دی ایزوسیانات در حلال DMF واکنش داده شده، ترکیب دی ایزوسیاناتی (۱۸۲) سنتز شد. ترکیب (۱۸۲) بدون جداسازی، با ۴-(۴-فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۱۸۵)، با نسبت مولی یکسان واکنش داده شد. مخلوط واکنش، ابتدا در دمای ۴۰°C به مدت ۳۰ ساعت به هم زده شد. سپس دما تا ۵۵ درجه سانتی گراد افزایش داده شد. پس از گذشت ۸ ساعت، به دلیل افزایش گرانیروی مخلوط واکنش، دما به ۷۵-۸۰ درجه سانتی گراد رسانده شد. پس از ۲۴ ساعت ژل حاصل، در متانول رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۲-۵).

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۱۳) نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H آمیدی در ۳۳۰۰ cm⁻¹ مشاهده می شود. نوارهای جذبی ظاهر شده در ۲۹۰۰ و ۲۸۸۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک می باشد. نوار جذبی پهن موجود

در 1730 cm^{-1} به دلیل همپوشانی با نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل امید و زنجیر اصلی پلیمر می‌باشد. نوار جذبی در 1620 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های $C=C$ آروماتیک است. نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه نیترو در 1520 و 1380 cm^{-1} ظاهر شده‌اند.

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

آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۲-۱۴)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای 215°C و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای 230°C نشان می‌دهد. همچنین این نمودار زوال کل جرم پلیمر را در 600°C نشان می‌دهد.

۲-۱۴-۲- کopolymer شدن ۴-(۴-نیتروفنیل)یورازول و ۴-(۴-فتالیمیدوفنیل)-۴،۲،۱-

تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون (۱۸۵) با ایزوفورون دی‌ایزوسیانات: تهیه کopolymer (۱۹۰)

پارا نیترو فنیل یورازول با دو برابر مولی ایزوفورون دی‌ایزوسیانات در حلال DMF واکنش داده شده، ترکیب دی‌ایزوسیاناتی (۱۸۲) سنتز شد. ترکیب (۱۸۲) بدون جداسازی، با ۴-(۴-فتالیمیدوفنیل)-۴،۲،۱-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون (۱۸۵)، 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°C درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد. پس از گذشت ۲۴ ساعت، به دلیل افزایش گرانی‌روی مخلوط واکنش، دما به 90°C درجه سانتی‌گراد رسانده شد. پس از ۲۴ ساعت ژل حاصل، در متانول رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۲-۵).

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۱۵) نوارهای جذبی در 3400 و 3200 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. نوار جذبی در 3100 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک است. نوار جذبی در 2900 مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک است. نوار جذبی پهن در $1780-1700\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های کربونیل حلقه یورازول است. نوارهای جذبی مربوط به گروه‌های کربونیل زنجیر پلیمر و ایمید در 1680 cm^{-1} ظاهر شده

است. نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه نیترو در 1540 و 1380 cm^{-1} ظاهر شده‌اند.

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

آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۲-۱۶)، 5% کاهش وزن را در دمای 220°C و 10% کاهش وزن را در دمای 233°C نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن 3% از جرم پلیمر را در 600°C نشان می‌دهد.

۲-۱۵- کوپلیمر شدن ۴-(۴-نیتروفنیل)یورازول و ۴-(۴-فتالیمیدوفنیل)-۴،۲،۱-

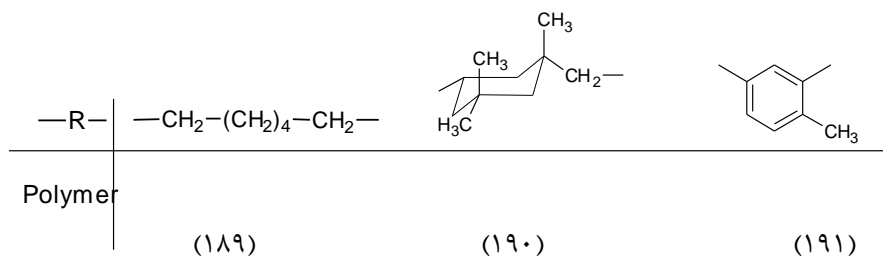
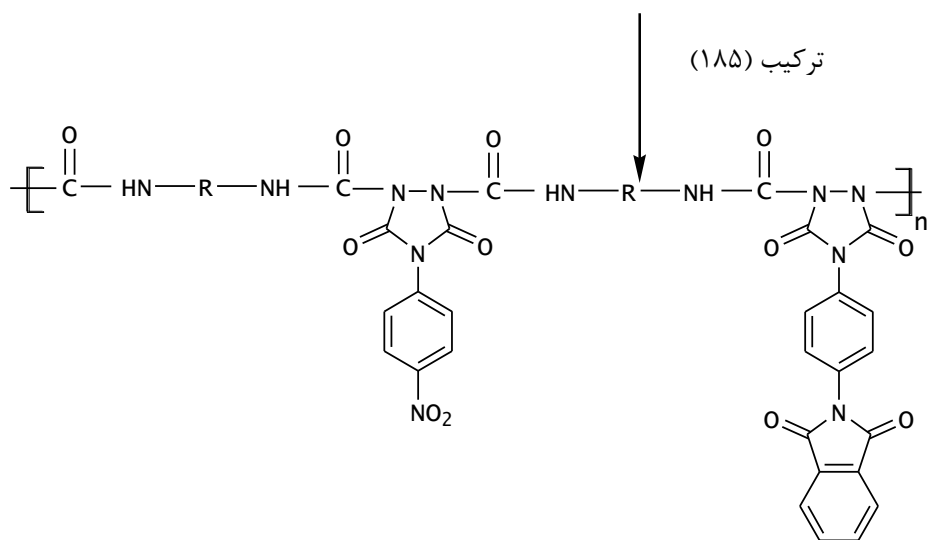
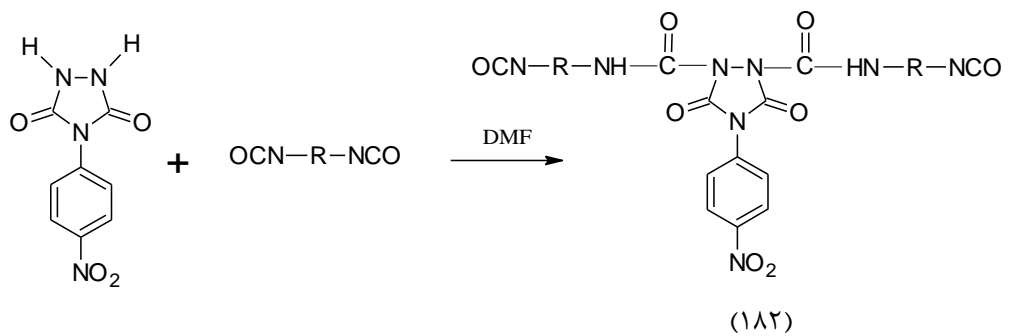
تری آزولیدین-۳،۵-دی‌اون (۱۸۵) با تولیلن دی‌ایزوسیانات: تهیه کوپلیمر (۱۹۱)

پارا نیترو فنیل یورازول با دو برابر مولی تولیلن دی‌ایزوسیانات در حلال DMF واکنش داده شده، ترکیب دی‌ایزوسیاناتی (۱۸۲) سنتز شد. ترکیب (۱۸۲) بدون جداسازی، با ۴-(۴-فتالیمیدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۳،۵-دی‌اون (۱۸۵)، با نسبت مولی یکسان واکنش داده شد. مخلوط واکنش، ابتدا در دمای $40-50$ به مدت 12 ساعت به هم زده شد. سپس دما تا 60 درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد. پس از گذشت 24 ساعت، به دلیل افزایش گرانیوی مخلوط واکنش، دما به 80 درجه سانتی‌گراد رسانده شد. پس از 24 ساعت ژل حاصل، در متانول رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۲-۵).

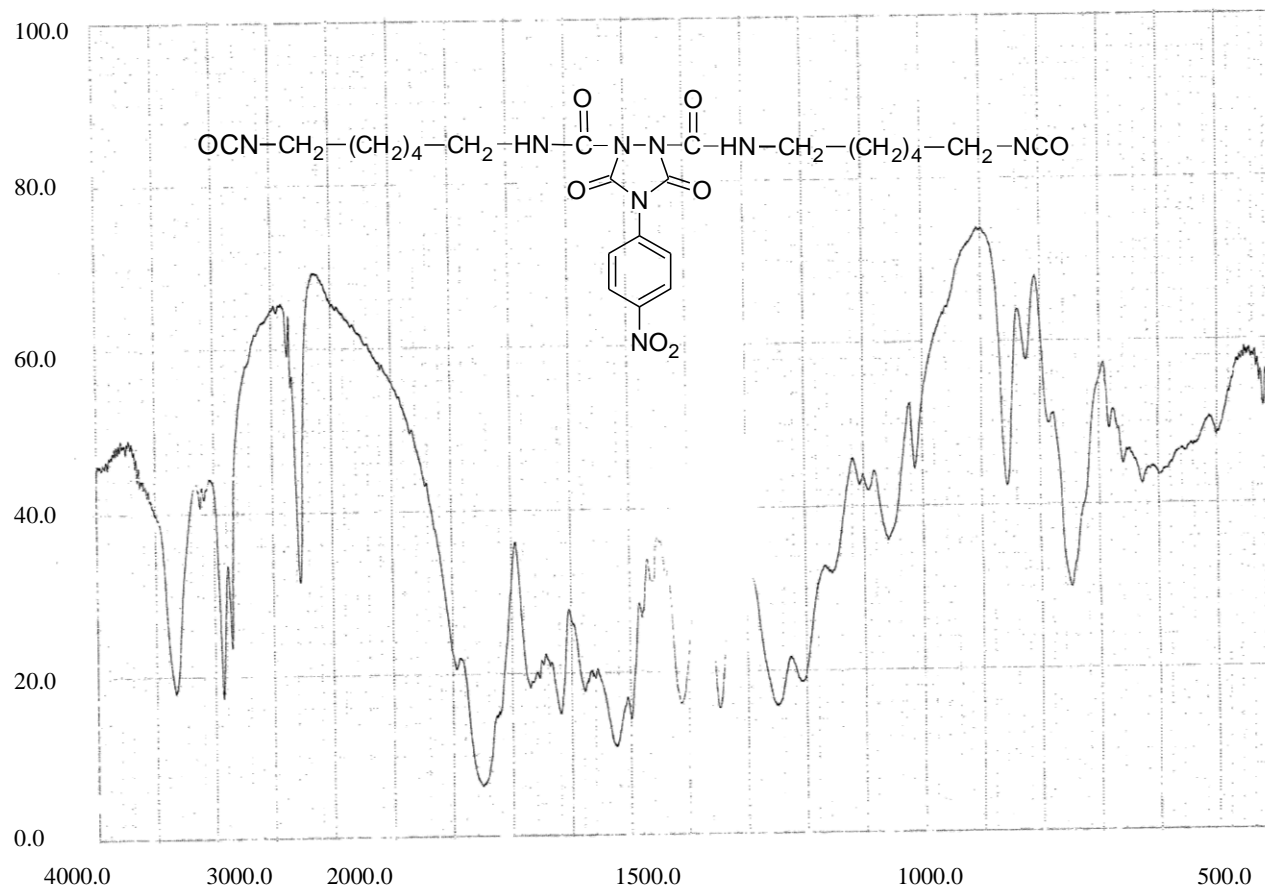
در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۱۷)، نوار جذبی در 3300 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. نوار جذبی در حدود 3100 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک است. نوار جذبی پهن در 1780 تا 1720 cm^{-1} مخصوص گروه‌های کربونیل حلقه یورازول است. ارتعاشات کششی مربوط به گروه‌های کربونیل بخش ایمیدی و زنجیر پلیمر به صورت نوار جذبی در 1680 cm^{-1} ظاهر شده است که نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C=C آروماتیک را نیز پوشش داده است. نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه نیترو در 1520 و 1380 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.

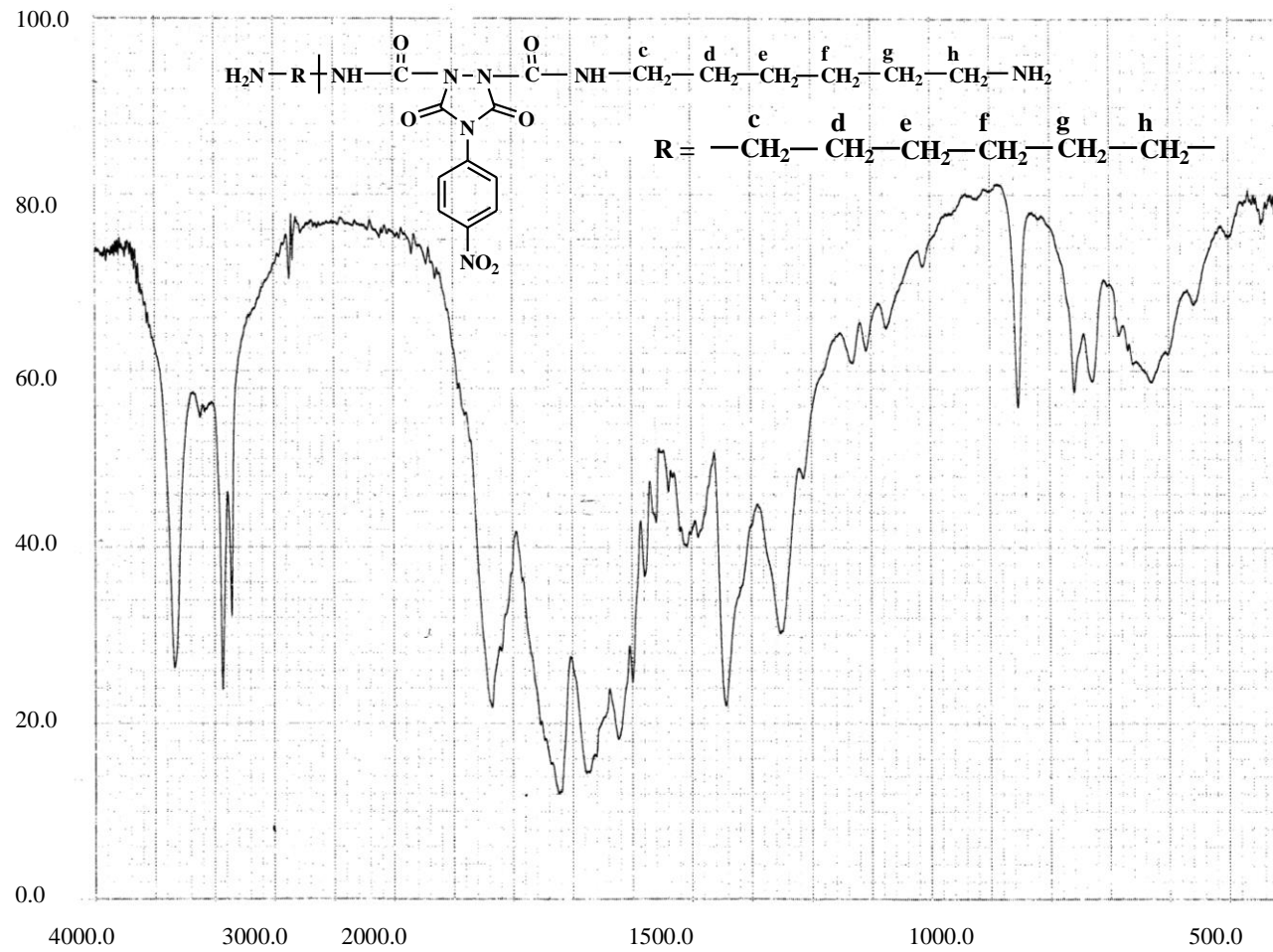
آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۲-۱۸)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای 233°C و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای 250°C نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۶٪ از جرم پلیمر را در 600°C نشان می‌دهد.



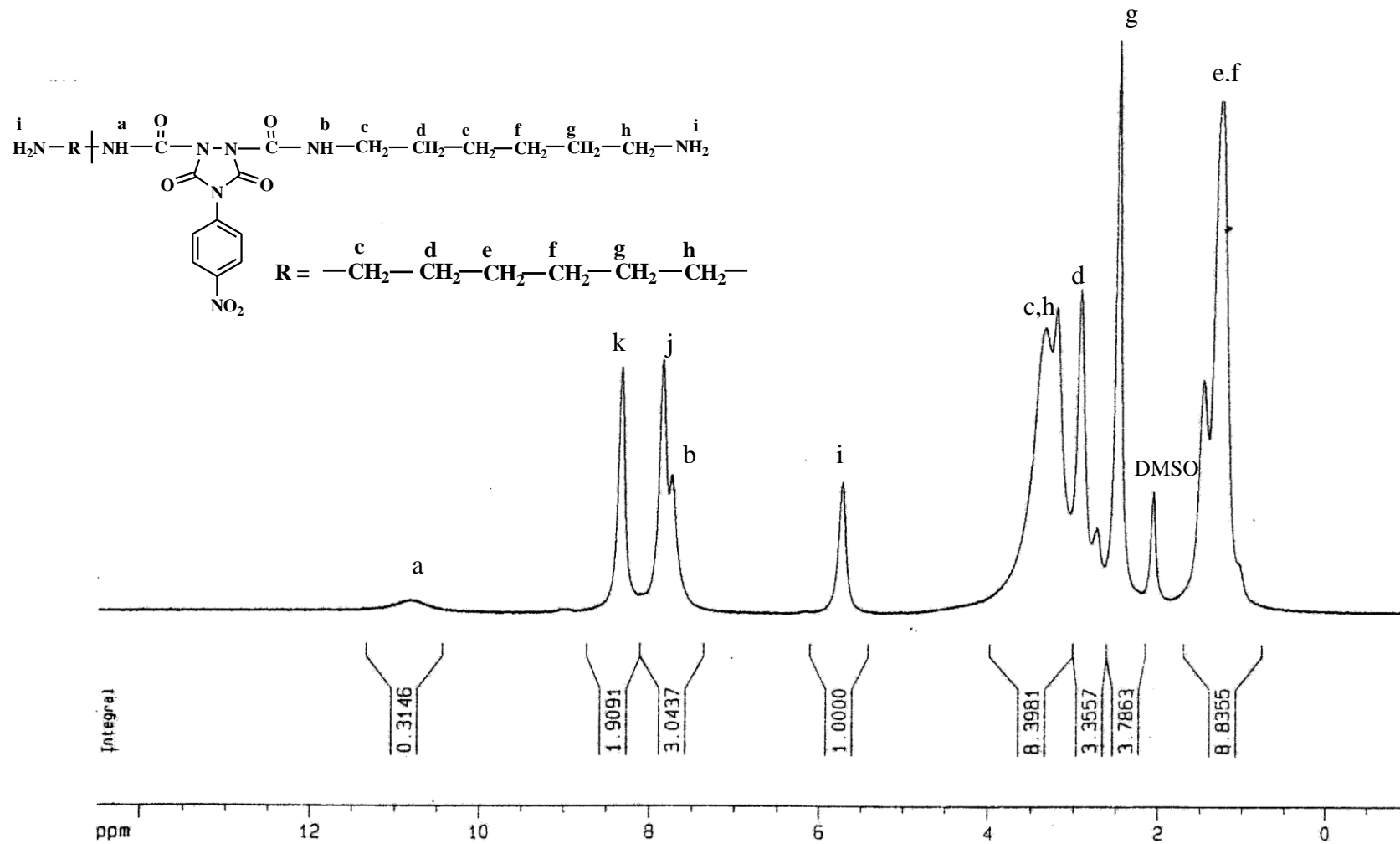
طرح (۲-۵)



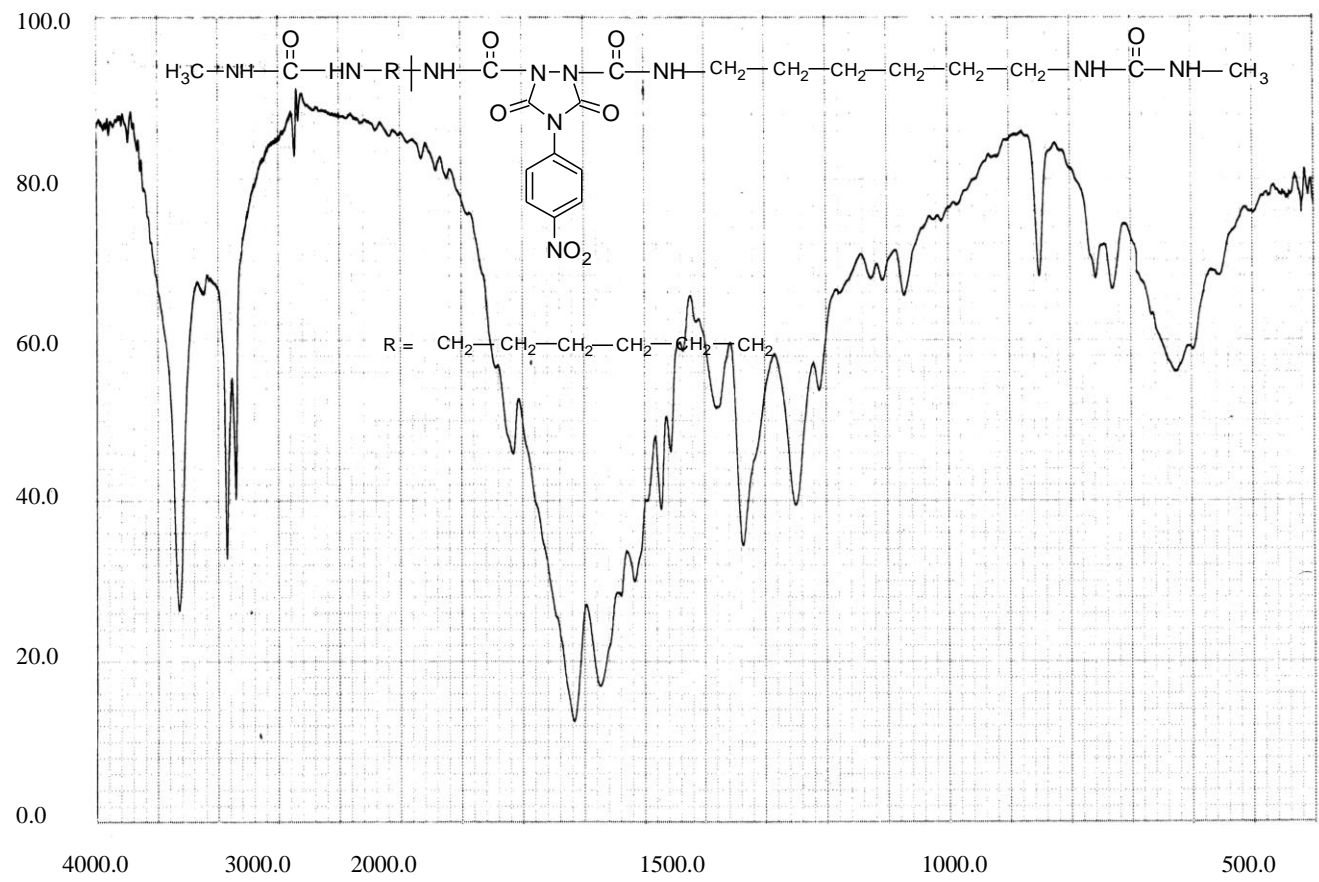
شکل (۱-۲) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۸۲)



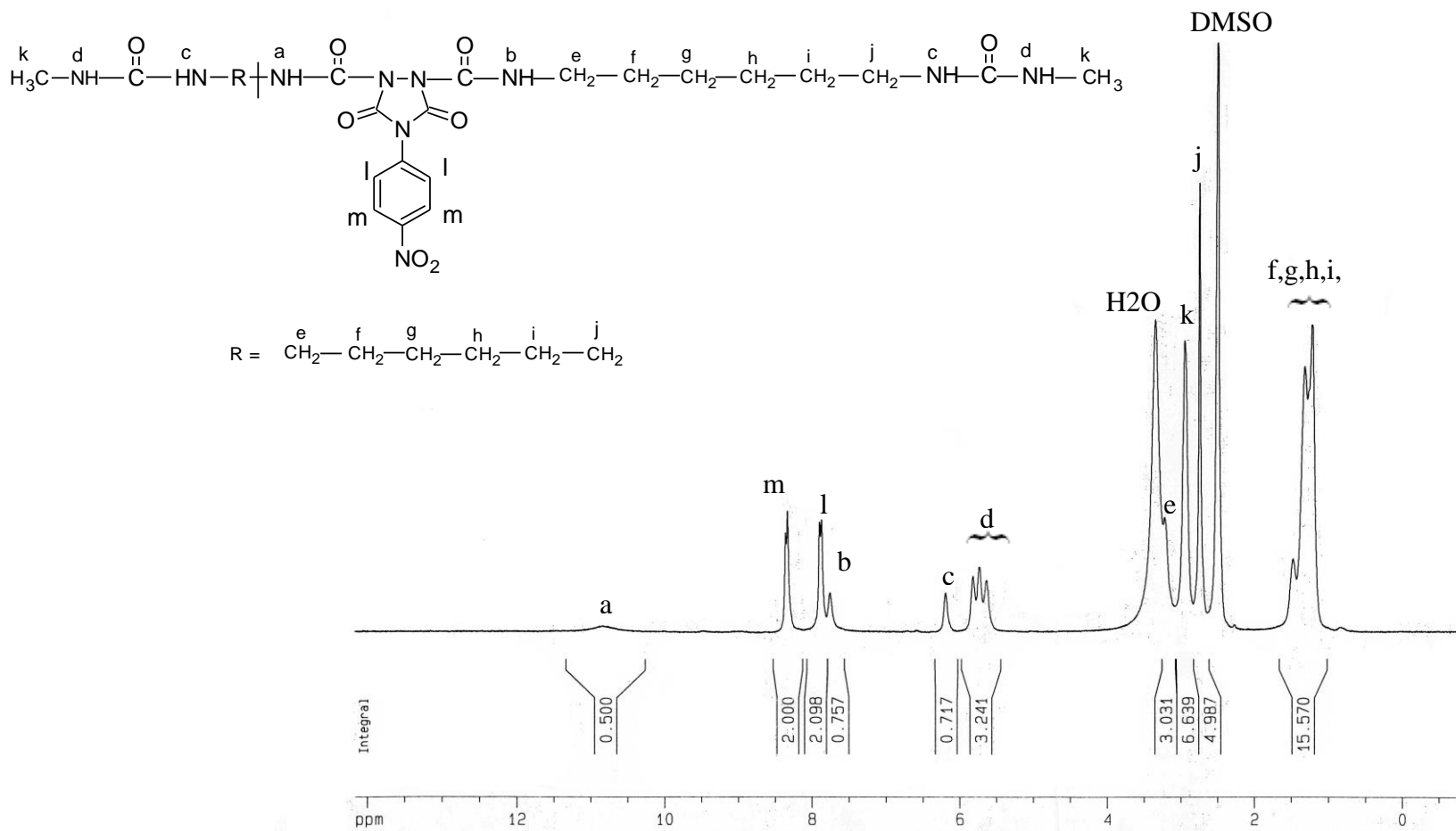
شکل (۲-۲) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۸۳)



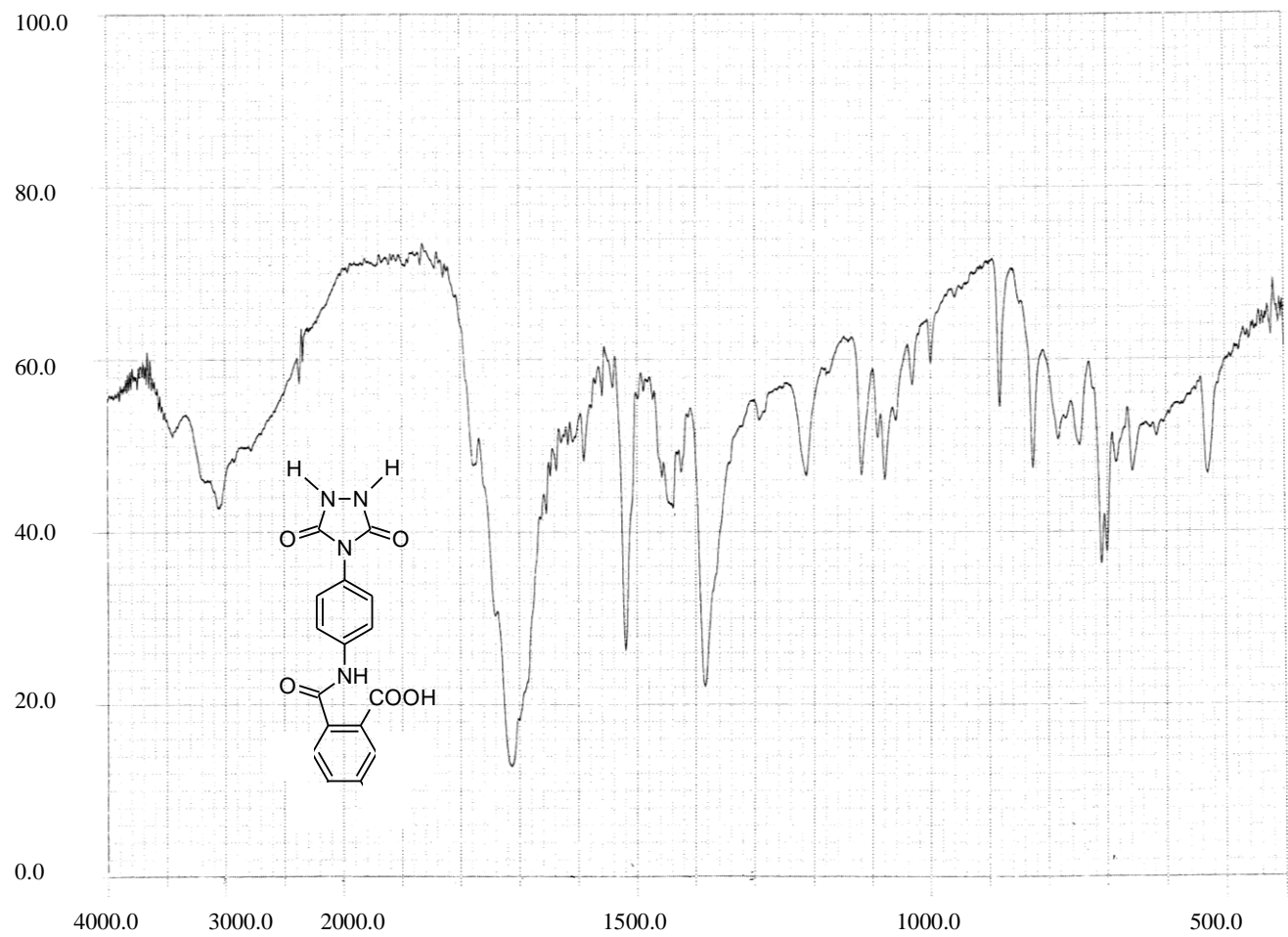
شکل (۳-۲) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱۸۳) در حلال DMSO



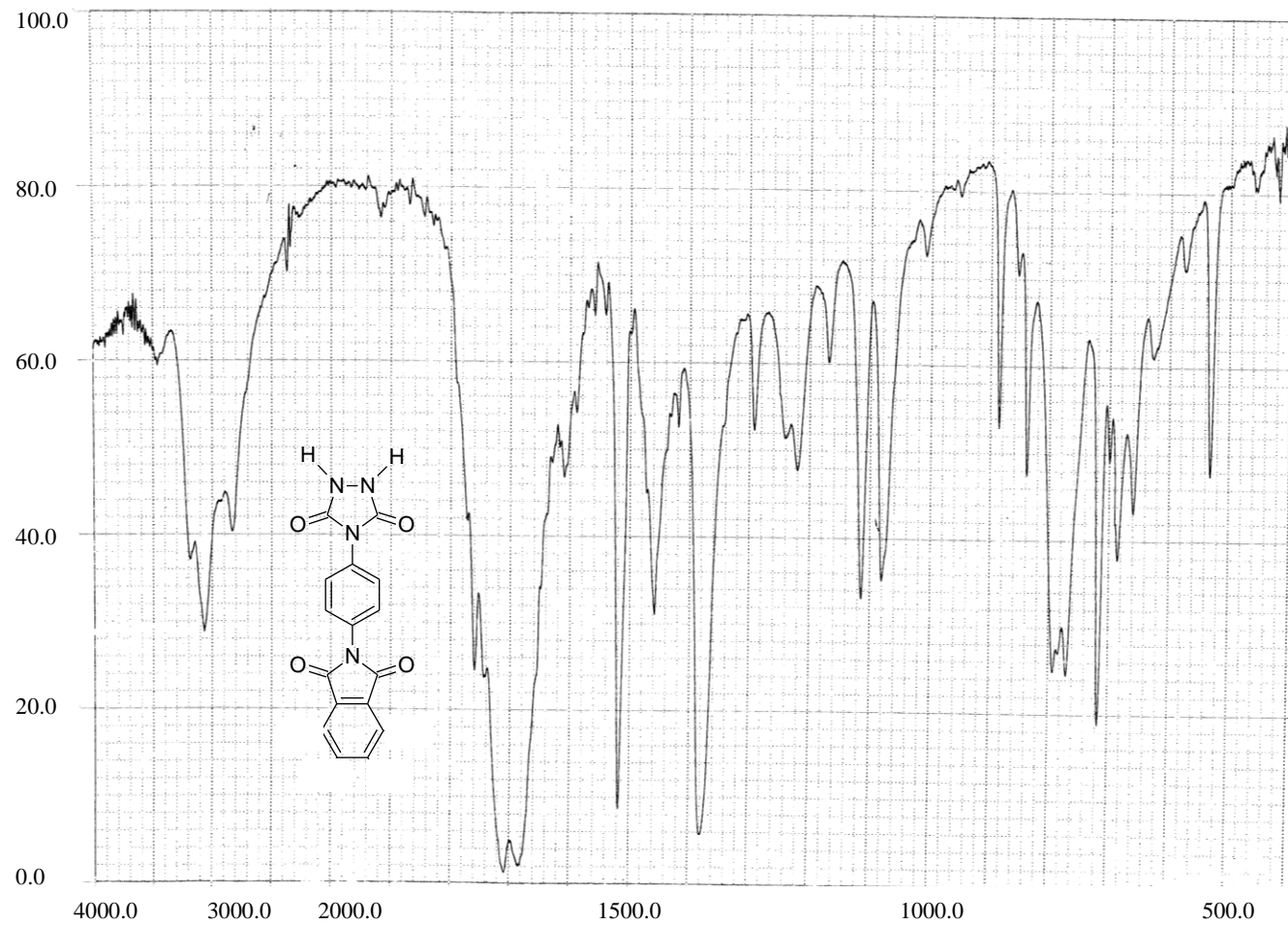
شکل (۴-۲) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۸۴)



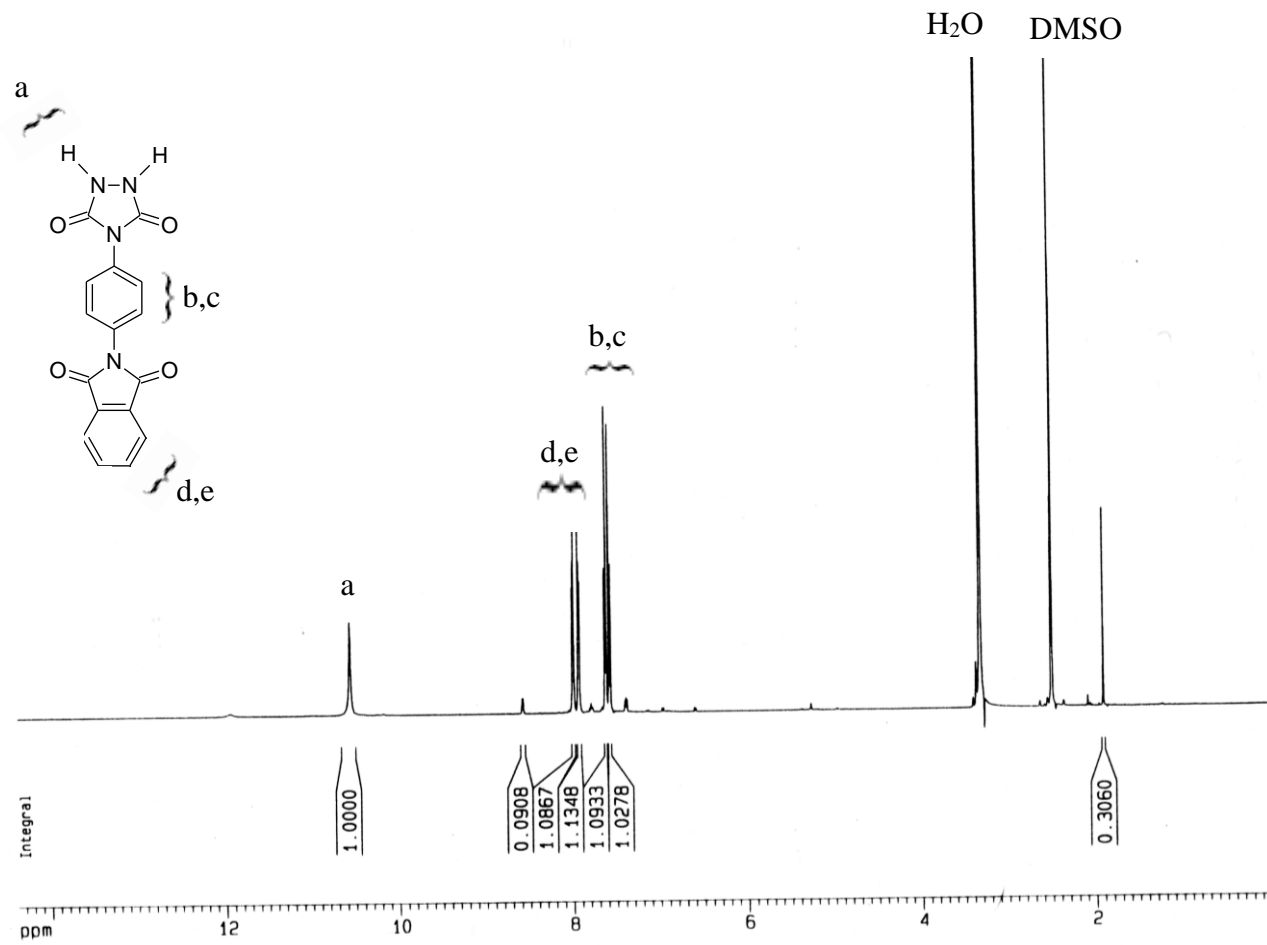
شکل (۵-۲) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱۸۴) در حلال DMSO



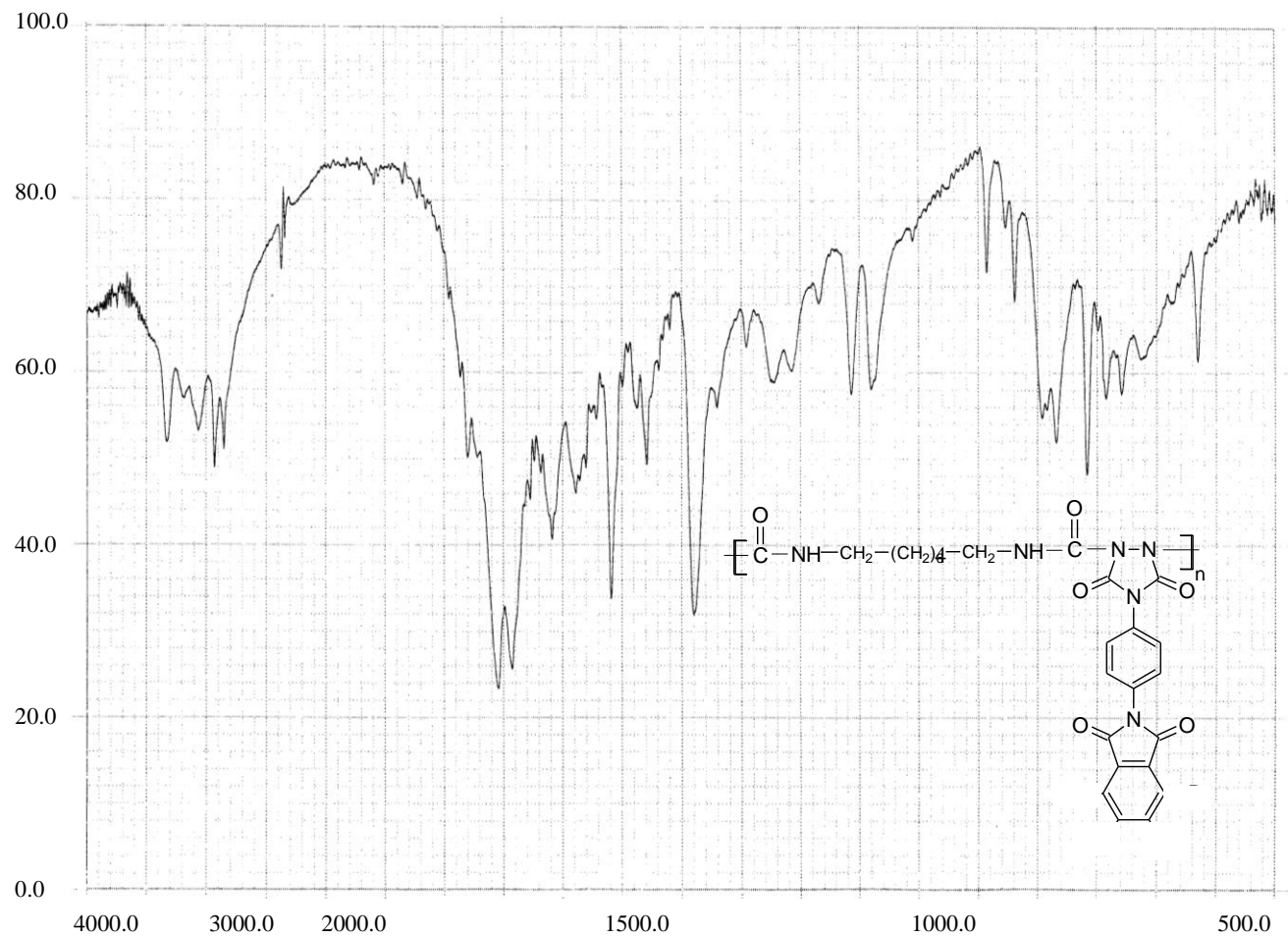
شکل (۶-۲) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۸۶)



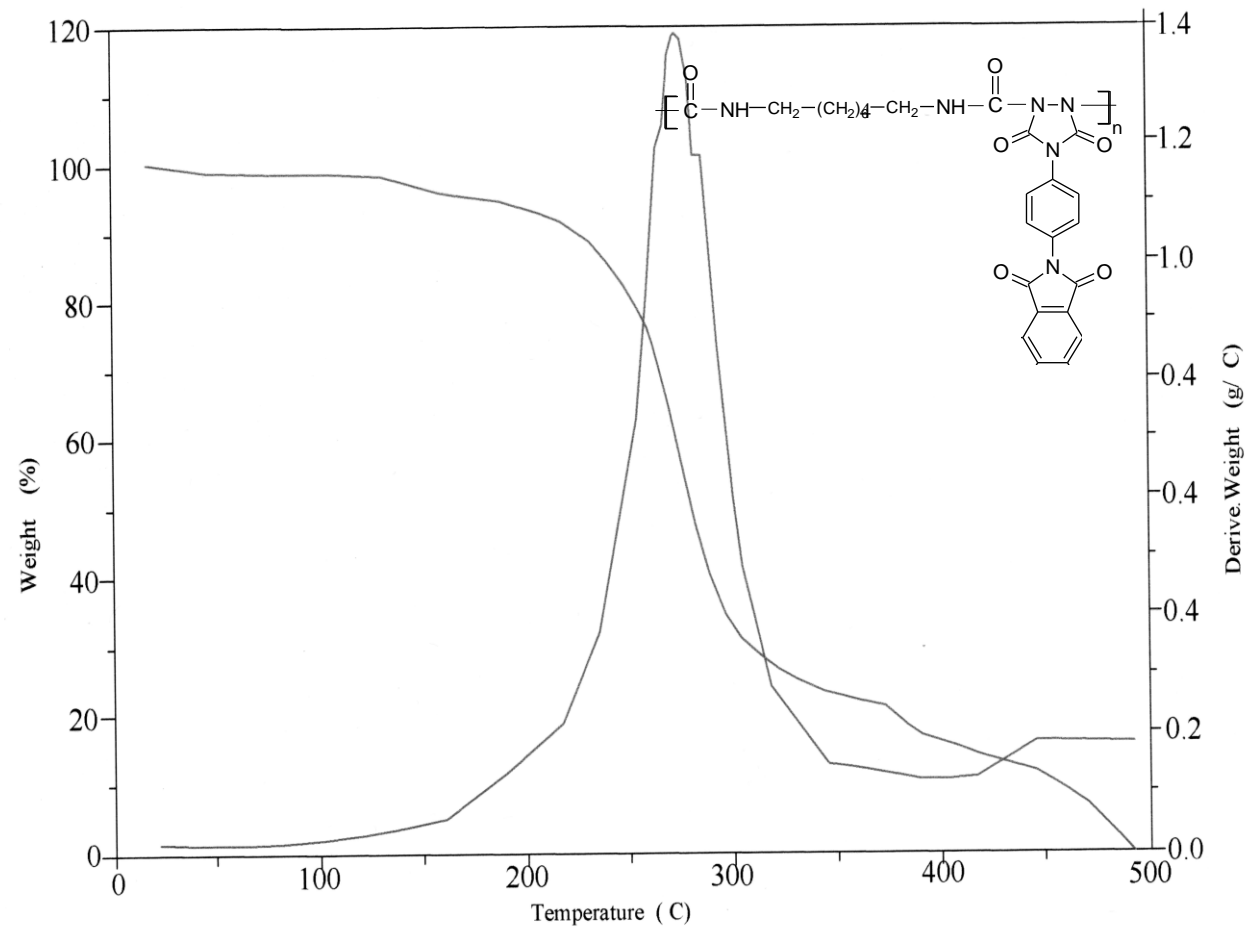
شکل (۷-۲) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۸۵)



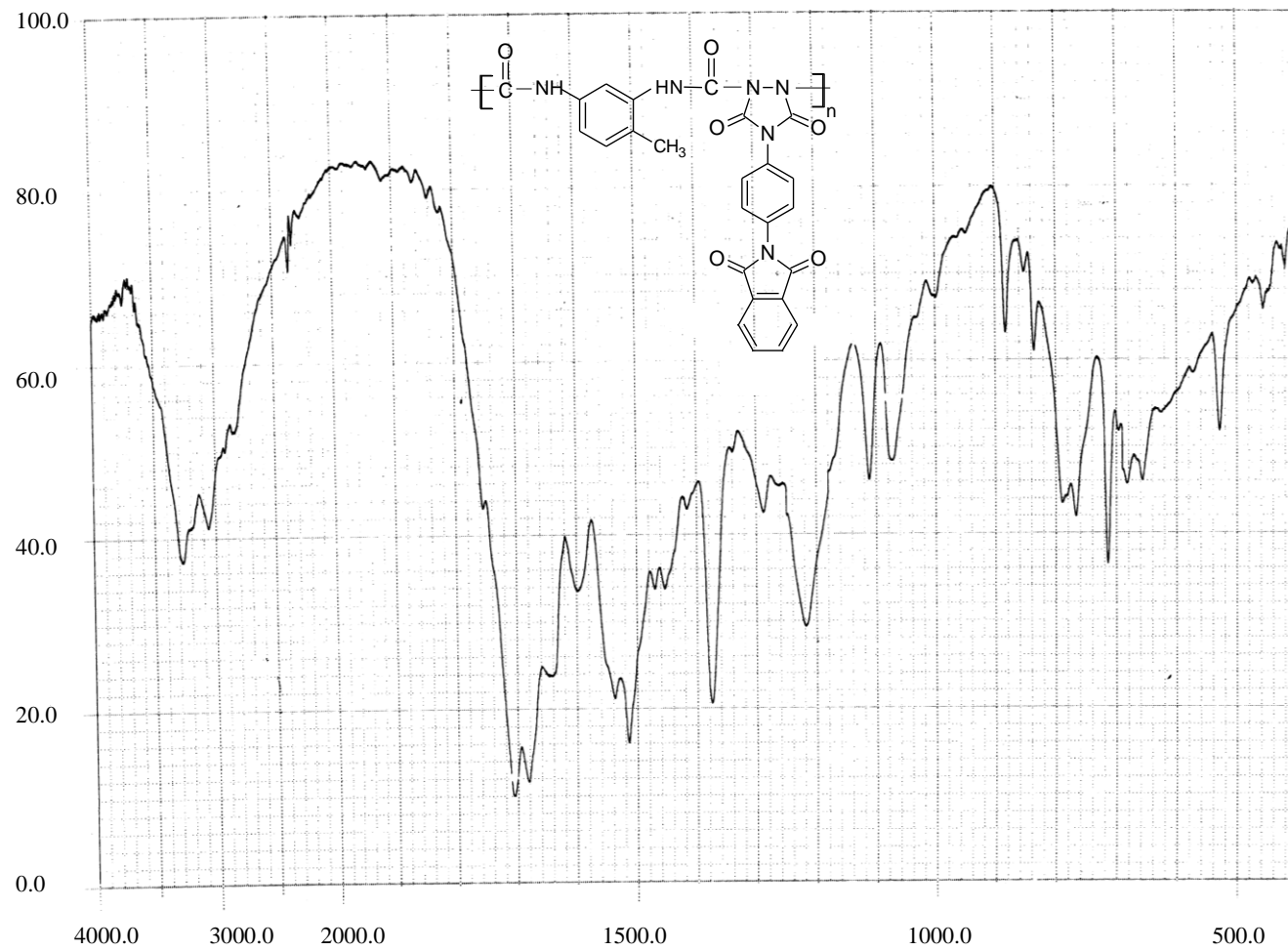
شکل (۸-۲) طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱۸۵) در حلال DMSO



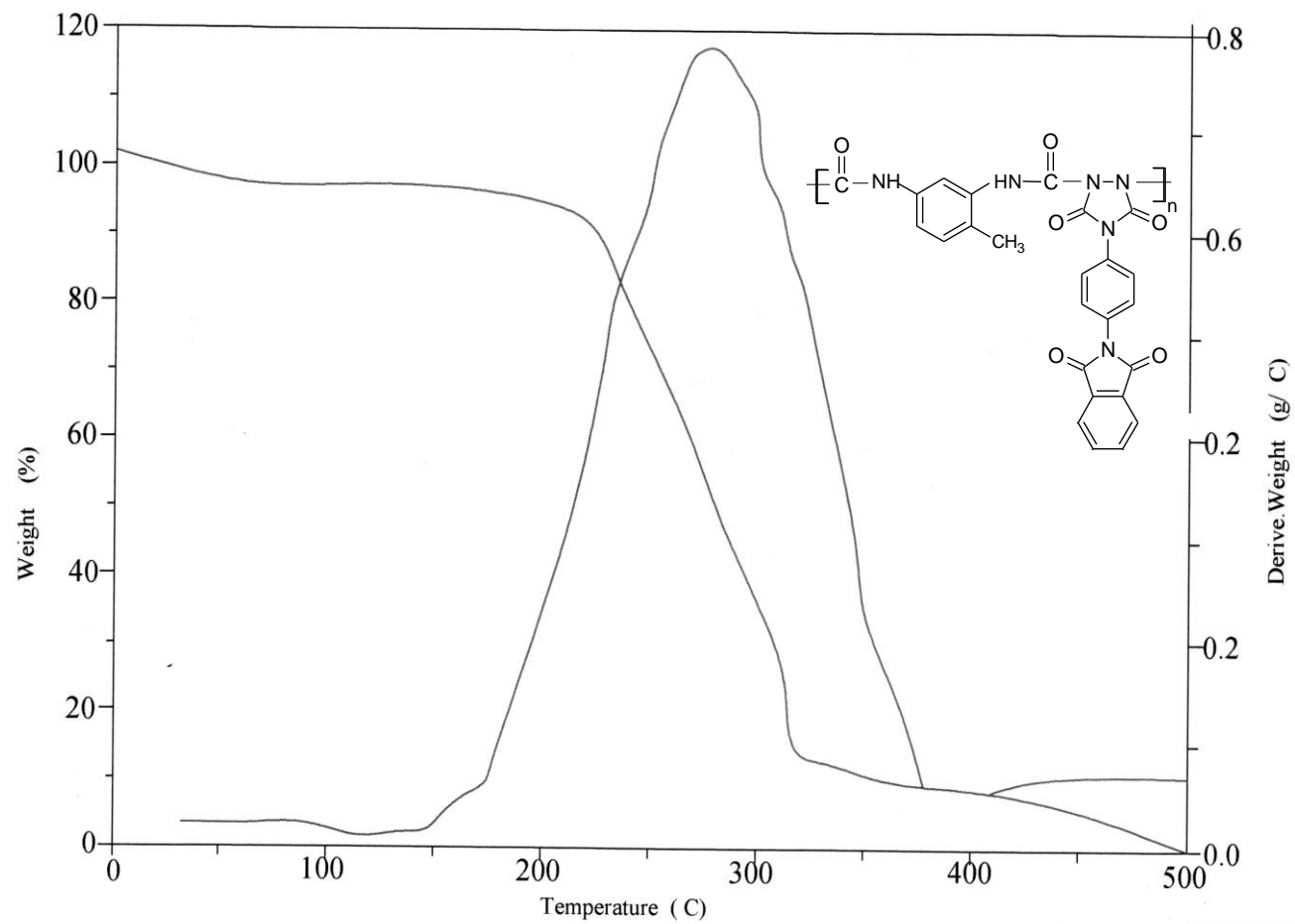
شکل (۹-۲) طیف مادون قرمز (KBr) پلیمر (۱۸۷)



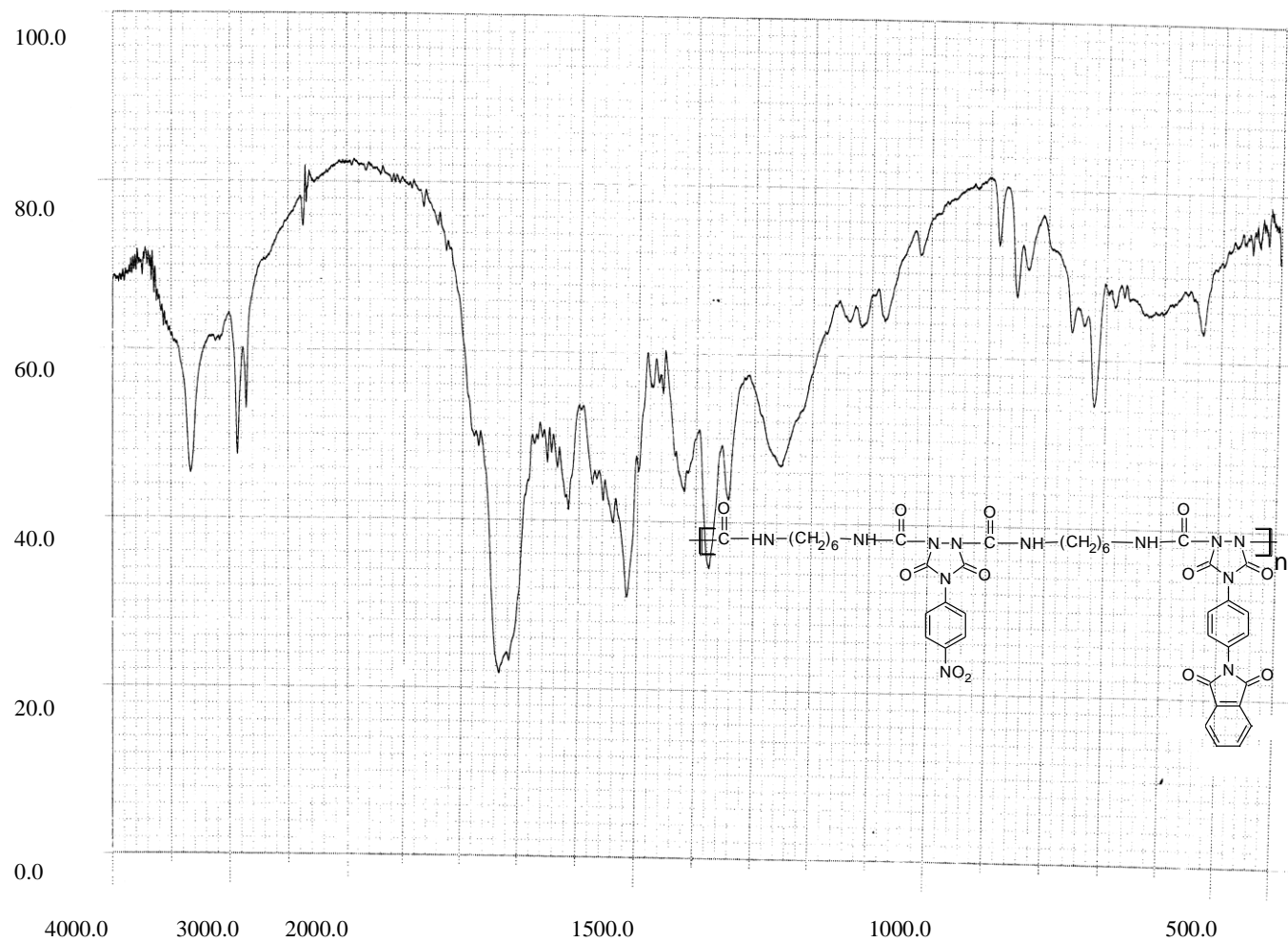
شکل (۱۰-۲) طیف آنالیز حرارتی (TGA/DTG) پلیمر (۱۸۷)



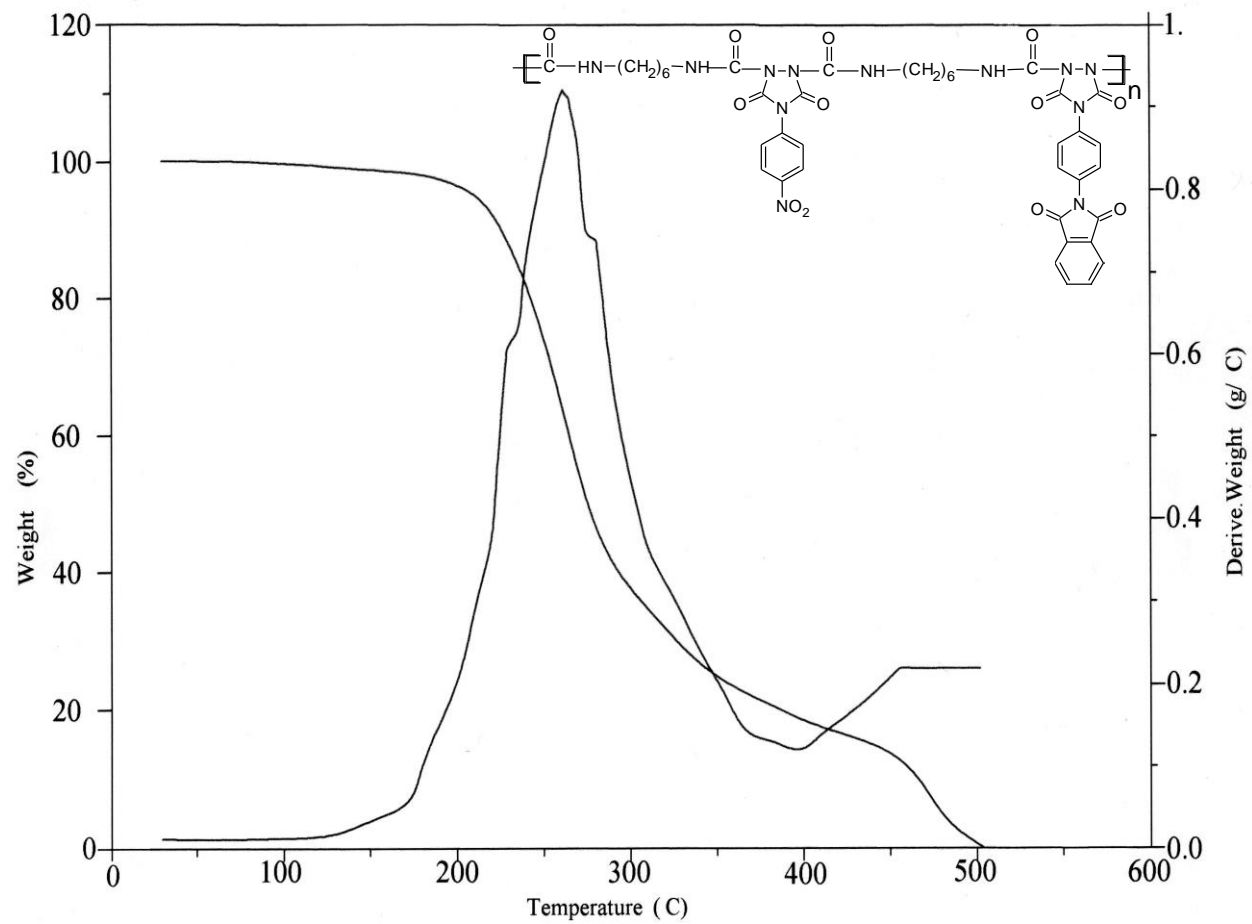
سکل (۱۱-۱) طیف مادون قرمز (NDI) پلیمر (۱۸۸)



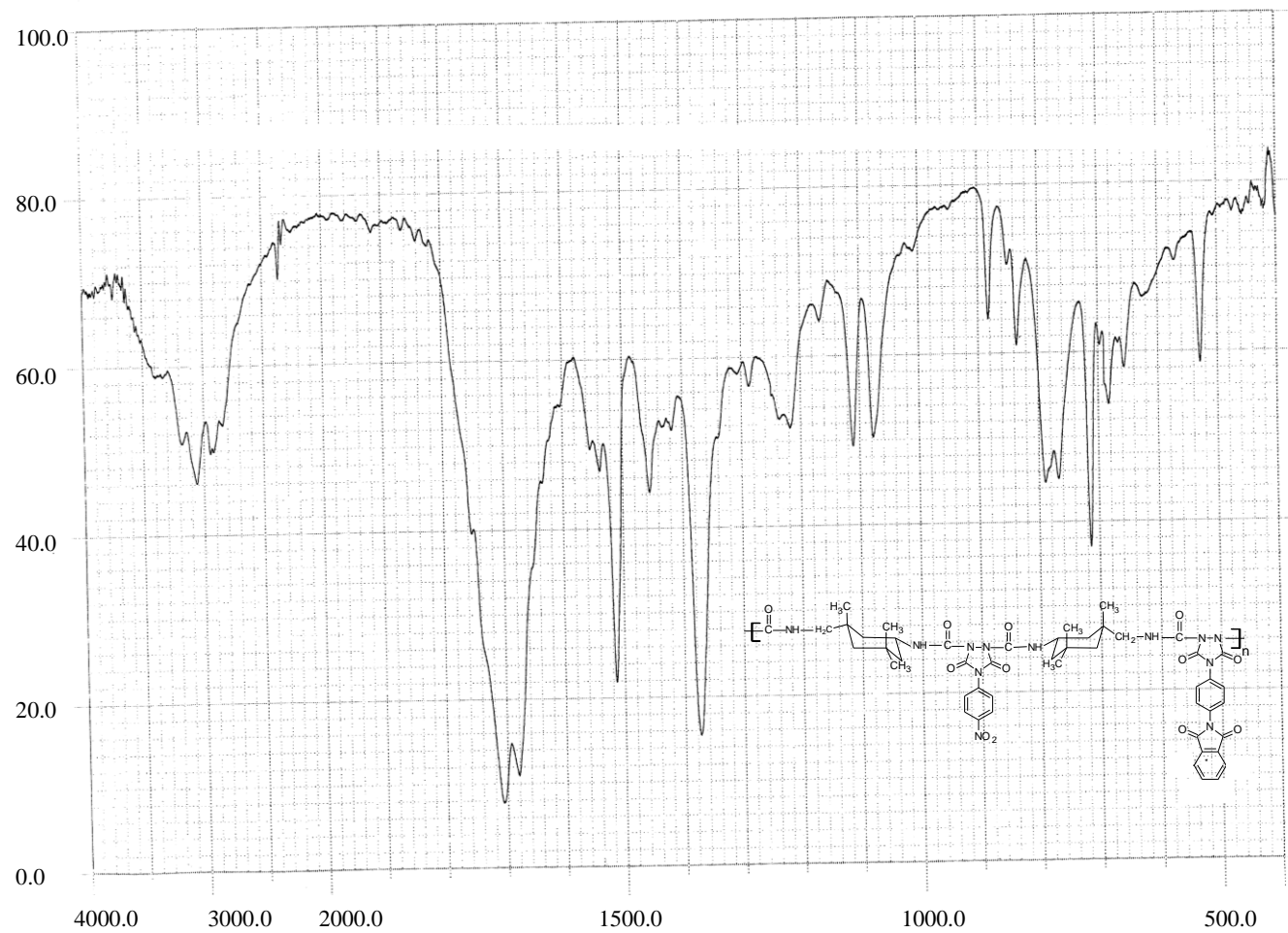
شکل (۱۲-۲) طیف آنالیز حرارتی TGA/DTG پلیمر (۱۸۸)



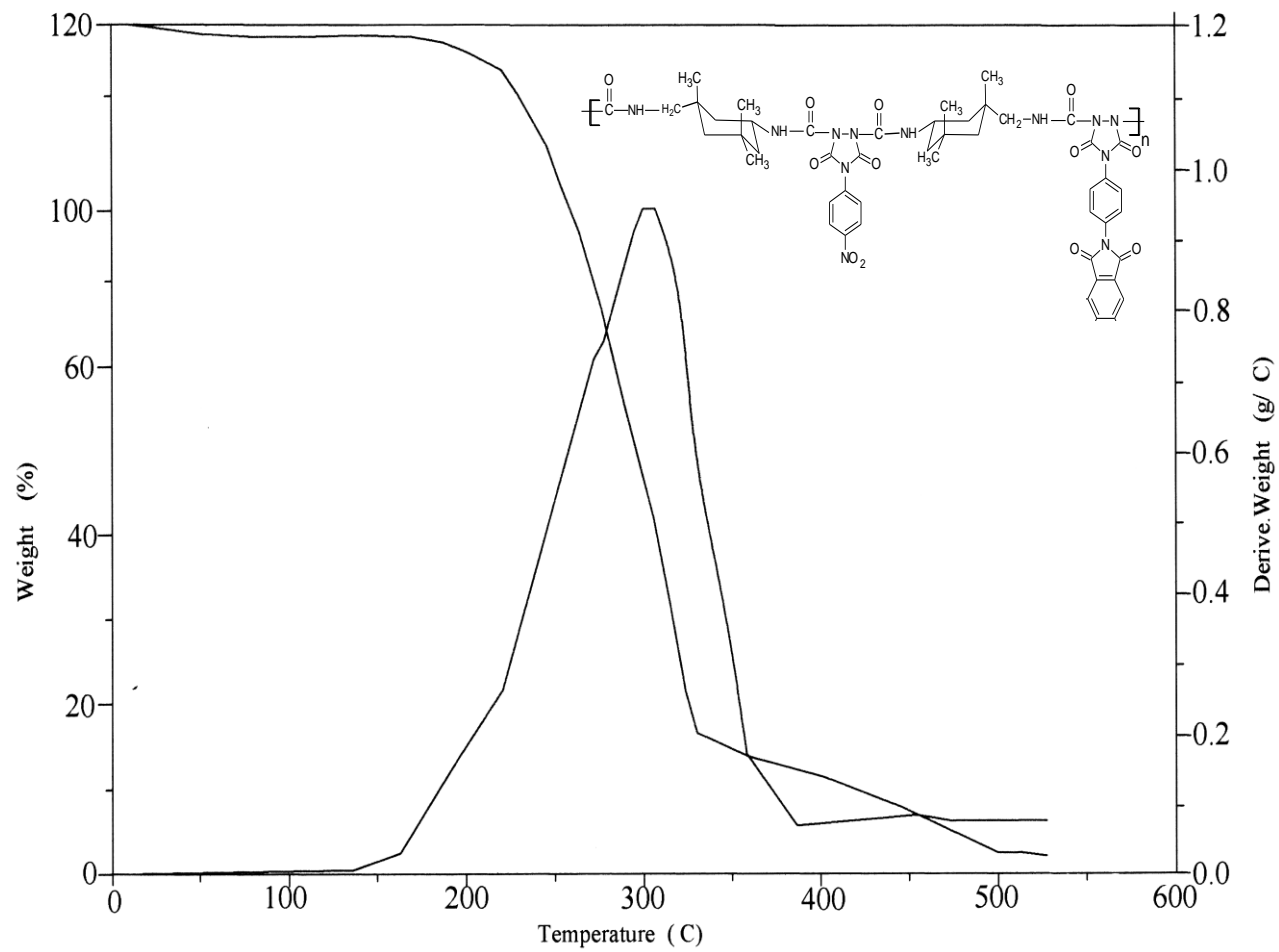
شکل (۲-۱۳) طیف مادون قرمز (KBr) پلیمر (۱۸۹)



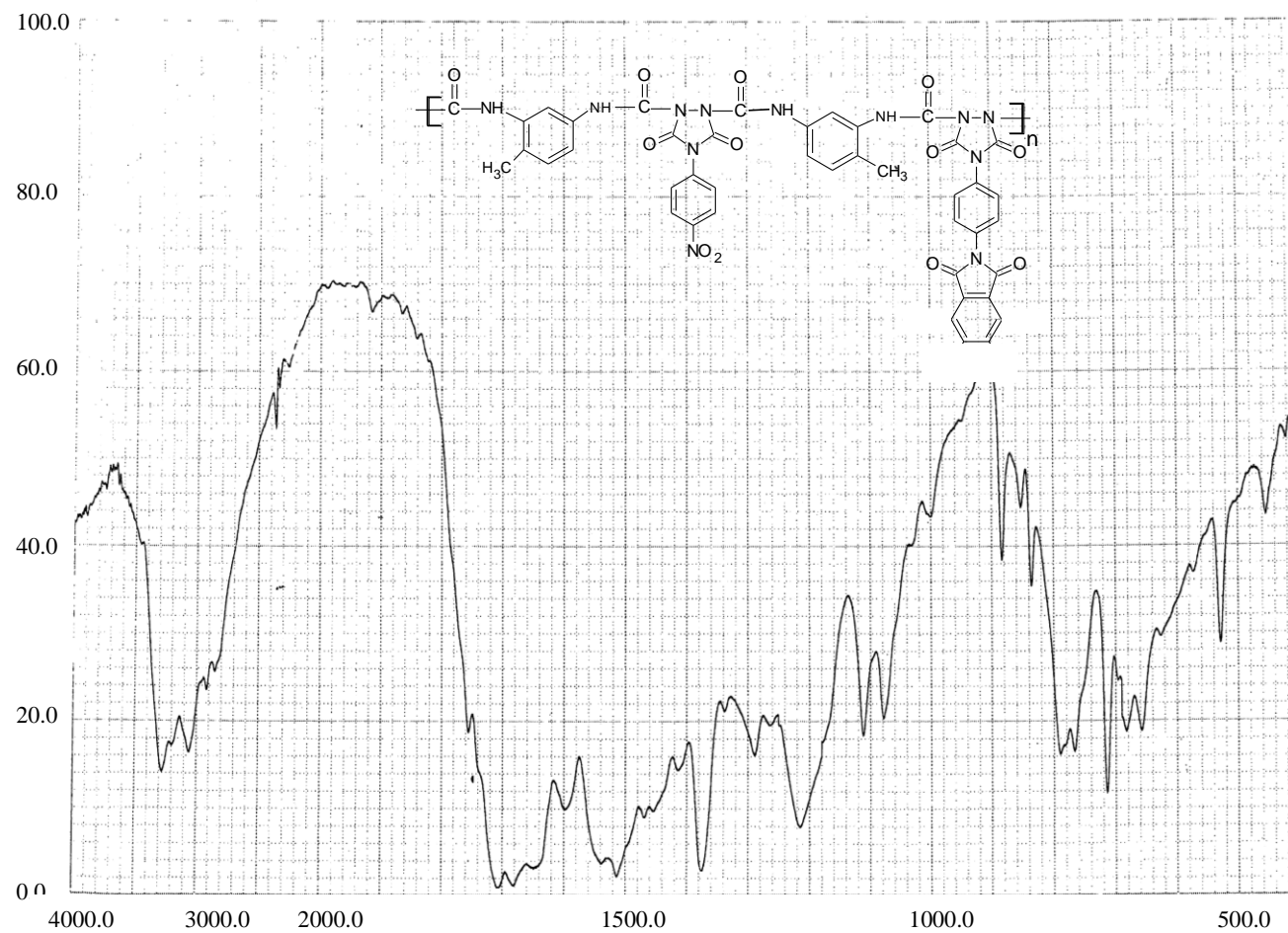
شکل (۱۴-۲) آنالیز حرارتی (TGA/DTG) پلیمر (۱۸۹)



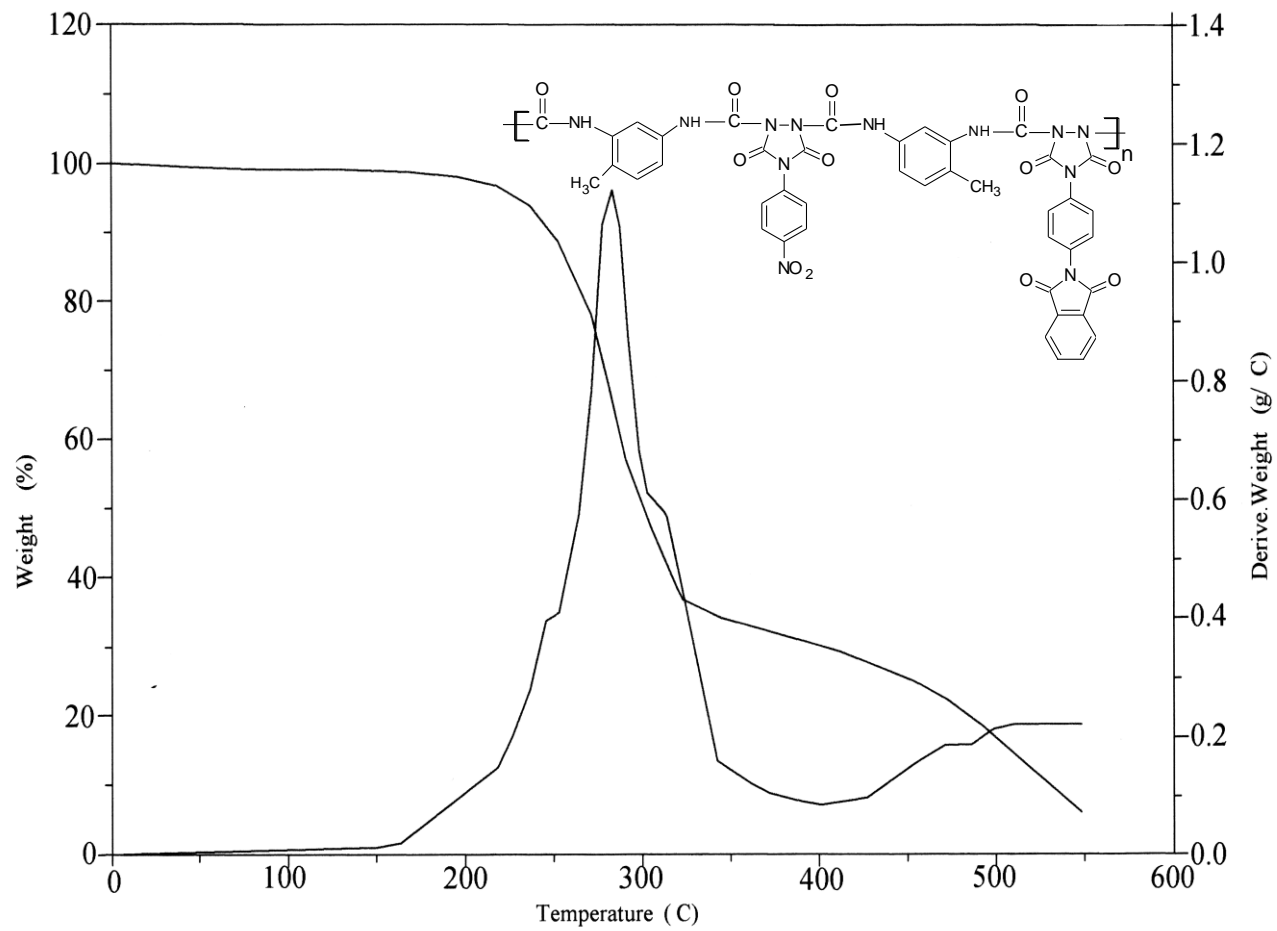
شکل (۲-۱۵) طیف مادون قرمز (KBr) پلیمر (۱۹۰)



شکل (۱۶-۲) طیف آنالیز حرارتی (TGA/DTG) پلیمر (۱۹۰)



شکل (۱۷-۲) طیف مادون قرمز (KBr) پلیمر (۱۹۱)



شکل (۱۸-۲) طیف آنالیز حرارتی (TGA/DTG) پلیمر (۱۹۱)

فصل سوم

بخش تجربی

۳-۱- دستگاه‌ها

رزونانس مغناطیسی هسته‌ای هیدروژن ($^1\text{H-NMR}$) با میدان 500 MHz توسط بخش آنالیز دانشگاه صنعتی شریف و میدان 300 MHz توسط بخش آنالیز 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 وسیله دستگاه IR Spectrometer 470 Shimadzu ثبت گردیده‌اند. طیف‌های مواد جامد به وسیله تهیه قرص‌های KBr گرفته شده‌اند. فرکانس‌های انتقال‌های ارتعاشی در واحد عدد موجی (cm^{-1}) می‌باشند. شدت باندهای جذبی به صورت ضعیف (w)، متوسط (m)، دارای شانه (sh)، قوی (s) و پهن (br) مشخص گردیده‌اند.

گرانروی درونی به وسیله دستورکارهای استاندارد و با استفاده از ویسکومتر استوالد اندازه‌گیری شده‌اند.

آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) پلیمرها توسط دانشگاه صنعتی امیرکبیر انجام گرفته است. نقطه ذوب مواد به وسیله دستگاه Bamstead اندازه گیری شده است. آنالیز عنصری توسط بخش آنالیز دانشگاه فردوسی مشهد انجام گرفته است.

۳-۲- مواد اولیه

مواد اولیه از شرکت های تجارتي Aldrich، Fluka و Merck خریداری شده اند.

۳-۳- تهیه ۴- نیترو بنزوییل کلرید (۱۷۵)

در یک بالون ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، ژاکت حرارتی و مبرد آب سرد، مقدار ۵/۰۰ گرم (۰/۰۲۹۹ مول) ۴- نیترو بنزوییک اسید (۱۷۶)، ۵ میلی لیتر (۰/۰۶۸۵ 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 وسیله تقطیر تحت فشار کاهش یافته خارج شده، محصول خشک گردید. مقدار محصول ۵/۴۳ گرم (۹۵٪) بود. پودر زرد رنگ حاصله به وسیله تتراکلرید کربن نوبلور شده، بلورهای زرد رنگ سوزنی شکل به دست آمد. نقطه ذوب ۷۱-۷۲°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) cm⁻¹.

۳-۴- تهیه ۴- نیترو بنزوییل آزید (۱۷۷)

در یک بالون ۱۰۰ میلی لیتری مقدار ۵/۴۳ گرم (۰/۰۲۹۲ مول) ۴- نیترو بنزوییل کلرید (۱۷۵) در ۱۰ میلی لیتر استون ریخته شد. محلول در حالی که به وسیله یک همزن مغناطیسی به طور شدید به هم می خورد، به وسیله یک حمام یخ تا دمای ۵°C سرد گردید. سپس محلولی از ۱/۹۶ 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 $73-75^{\circ}\text{C}$.

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^{-1} .

۳-۵-تهیه ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-نیتروفنیل) سمی کاربازید (۱۷۸)

در یک بالون ته گرد ۲۵۰ میلی لیتری، ۴/۰۰ گرم (۰/۰۲۱۰ مول) ۴-نیترو بنزوئیل آزید (۱۷۷) 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 5°C سرد شده و محلولی از ۲/۷۰ گرم (۰/۰۲۱۰ 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 شد. سپس سرد شده و به وسیله صافی بوختر صاف گردید. پس از خشک شدن، ۴/۸ گرم (۹۳٪) پودر سفید به دست آمد. نقطه ذوب $220-219^{\circ}\text{C}$.

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^{-1} .

۳-۶-تهیه ۴-(۴-نیتروفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۱۷۹)

در یک بالون ته گرد ۲۵۰ میلی لیتری مجهز به حمام روغن و همزن مغناطیسی، ۳/۰۰ گرم $(10^{-2} \times 1/12)$ مول ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-نیتروفنیل) سمی کاربازید (۱۷۸) و ۴۰ میلی لیتر پتاسیم هیدروکسید ۴ مولار ریخته شد. مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای 65°C حرارت داده شده، 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 ۲/۵۰ گرم (۱۰۰٪) رسوب سفید شیری به دست آمد. رسوب به دست آمده به وسیله آب داغ نوبلور گردید. نقطه ذوب $265-266^{\circ}\text{C}$.
مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۲۰۰ (s, br), ۳۰۷۰ (s, br), ۱۷۸۰ (m), ۱۷۰۰ (m), ۱۵۹۵ (s, br), ۱۵۲۰ (m), (s)

۱۵۰۰ (s), ۱۴۱۰ (s), ۱۳۴۰ (s), ۱۲۰۰ (s), ۱۱۱۵ (m), ۸۵۵ (m), ۷۸۵ (m), ۷۶۰ (m), (m)

640 cm^{-1} . (m, br)

۳-۷-تهیه ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-آمینوفنیل) سمی کاربازید (۱۸۰)

در یک بالون ته گرد ۲۵۰ میلی لیتری مقدار ۳/۰۴ گرم (۰/۱۱۳ مول) ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-نیتروفنیل) سمی کاربازید (۱۷۸) 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 رفلکس 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 محلول ۳۰٪ سدیم هیدروکسید به ۱۰ رسانده شد. مخلوط واکنش به مدت یک ساعت به هم زده شد. سپس مخلوط واکنش به وسیله ۳۰ میلی لیتر اتیل استات استخراج شده رسوب سفید رنگ به وسیله صافی بوخنر صاف گردید. در مجموع، ۲/۲ گرم (۸۲٪) پودر سفید رنگ به دست آمد. $340^{\circ}\text{C} >$ 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),
۷۰۰ (w), ۶۶۵ (m) cm^{-1} .

۳-۸-تهیه ۴-(۴-آمینوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۱۸۱)

در بالون ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری، ۰/۲ گرم (۰/۰۱ مول) سدیم فلزی در ۱۴ میلی لیتر اتانول مطلق حل شد. گاز ازت از درون محلول عبور داده شد. ۲/۰ گرم (۰/۰۰۸۴ مول) ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-آمینوفنیل) سمی کاربازاید (۱۸۰) به محلول اضافه گردید. محلول واکنش به مدت ۴/۵ ساعت تحت گاز ازت رفلاکس شده، سپس به وسیله حمام یخ سرد گردید. محلول، به وسیله اسید کلریدریک ۳۰٪ خنثی شده، ۱/۳۸ گرم (۸۶٪) رسوب سفید به دست آمد. نوبلور کردن محصول با آب داغ، بلورهای سوزنی شکل داد. نقطه ذوب $270-273^{\circ}\text{C}$.
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^{-1} .

۳-۹-واکنش ۴-(۴-نیترو فنیل)یورازول (۱۷۹) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات: تهیه ترکیب (۱۸۲)

در بالون ته گرد ۱۰ میلی لیتری، مقدار ۰/۲۴۸۰ گرم ($10^{-3} \times 1/474$ مول) هگزامتیلن دی ایزوسیانات، ۰/۱۶۳۸ گرم ($10^{-4} \times 7/373$ مول) پارا نیترو فنیل یورازول (۱۷۹) 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_4 رسوب داده شده، صاف گردید. مقدار ۰/۳۴۹۸ گرم (۸۶٪) پودر زرد رنگ به دست آمد. نقطه ذوب 152°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), cm^{-1} .

۱۰-۳-تهیه ترکیب دی آمینی از ترکیب (۱۸۲): تهیه ترکیب (۱۸۳)

در بالون ته گرد ۱۰ میلی لیتری، مقدار ۰/۲۶۱۵ گرم ($۱/۵۵۵ \times ۱۰^{-۳}$ مول) هگزا متیلن دی ایزوسیانات، ۰/۱۷۲۷۰ گرم ($۷/۷۷۳۷ \times ۱۰^{-۳}$ مول) پارا نیترو فنیل یورازول (۱۷۹) 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: ۱۱۸-۱۱۵°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) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ 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).

۱۱-۳-واکنش ترکیب (۱۸۲) با متیل آمین: تهیه ترکیب (۱۸۴)

در بالون ته گرد ۲۵ میلی لیتری، مقدار ۰/۱۸۰۶ گرم ($۹/۶۹۹ \times ۱۰^{-۴}$ مول) هگزا متیلن دی ایزوسیانات، ۰/۱۱۹۳۰ گرم ($۵/۳۷۰۰ \times ۱۰^{-۴}$ مول) پارا نیترو فنیل یورازول (۱۷۹) 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 ($۱/۰۷۴ \times ۱۰^{-۳}$ مول) متیل آمین به محتویات بالون اضافه گردید. مخلوط واکنش به

مدت ۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به هم زده شد. سپس حلال واکنش به وسیله تقطیر در فشار کاهش یافته خارج شده، خشک گردید. ترکیب به دست آمده به وسیله 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) cm^{-1} .
 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ 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), ۳/۳۴-۳/۲۲ (m, ۴H), ۳/۲۲-۲/۷۴ (m, ۶H), ۲/۷۴-۲/۴۹ (m, ۴H), ۱/۵۹-۱/۲۱ (m, ۱۶H).

۳-۱۲-تهیه ۴-(۴-فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی‌اون (۱۸۵)

۰/۲۰۰ گرم (1.04×10^{-3} مول) ۴-(۴-آمینو فنیل) یورازول (۱۸۱)، داخل بالون ته گرد ۲۵ میلی لیتری ریخته شده، به آن مخلوطی از استیک اسید و پیریدین به نسبت سه به دو اضافه گردید. سپس ۰/۱۵ گرم (1.04×10^{-3} مول) فتالیک انیدرید به محتویات بالون اضافه شد. محتویات بالون، به مدت ۲ روز در دمای اتاق به هم زده شد تا آمیک اسید مربوطه (۱۸۶) به صورت رسوب سفید رنگ به دست آید. سپس مخلوط واکنش، به مدت ۸ ساعت رفلکس گردید. پس از صاف کردن مخلوط واکنش، رسوب سفید رنگ به وسیله اتانول داغ شسته شده، صاف گردید. مقدار ۰/۴۶ گرم (۷۶٪) پودر سفید رنگ به دست آمد. نقطه ذوب ۳۶۵-۳۶۳°C.

مشخصات طیفی ترکیب (۱۸۶):

IR (KBr): ۳۴۲۰ (w), ۳۰۵۰ (m,sh), ۳۳۰۰-۲۴۰۰ (s, br), ۱۷۸۰-۱۷۲۰ (s, br), ۱۵۹۰ (w), ۱۵۲۰ (s), ۱۴۴۰(m,br), ۱۳۸۰ (s), ۱۲۲۰ (m), ۱۰۸۰(m), ۱۱۲۰ (m), ۸۸۰(m), ۸۳۰(m), ۷۱۵-۷۰۰ (s,sh), ۶۶۰ (w), ۵۳۰ (m) cm^{-1} .

مشخصات طیفی ترکیب (۱۸۵):

IR (KBr): ۳۲۰۰ (w), ۳۱۰۰ (m), ۲۸۰۰ (w), ۱۷۶۰ (w), ۱۷۰۰ (s,br), ۱۵۲۰ (s), ۱۴۶۰ (s), ۱۳۸۰ (s), ۱۲۹۰ (m), ۱۲۲۰ (m,sh), ۱۱۶۰ (w), ۱۱۲۰ (s), ۱۰۸۰ (s), ۸۸۰ (s), ۸۴۰ (s), ۷۹۰ (m,sh), ۷۷۰ (m), ۷۲۰ (s), ۶۸۰ (s), ۶۶۰ (m), ۵۳۰ (s) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ ۱۰/۵۷ (s, ۲H, br), ۸/۰۰ (m, ۲H, $J=10$ Hz), ۷/۹۳ (m, ۲H, $J=10$ Hz), ۷/۶۳ (d, ۲H, $J=10$ Hz), ۷/۵۸ (d, ۲H, $J=10$ Hz).

آنالیز عنصری ترکیب (۱۸۵): $\text{C}_{14}\text{H}_1.\text{N}_4\text{O}_4$

تجزیه عنصری	N(%)	H(%)	C(%)
محاسبه شده	۱۸/۷۹	۳/۳۸	۵۶/۳۸
تجربی	۱۶/۹۹	۳/۱۲	۵۶/۵۰

۳-۱۳- پلیمر شدن ۴- (۴-فتالیمیدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون با هگزا

متیلن دی ایزوسیانات: تهیه هموپلیمر (۱۸۷)

۰/۱۱۸ گرم ($10^{-4} \times 7/02$ مول) هگزا متیلن دی ایزوسیانات داخل بالون ۱۰ میلی لیتری

ریخته شده، به آن مقدار ۰/۲۱۰ گرم ($10^{-4} \times 7/02$ مول) از ترکیب (۱۸۵) و ۰/۵ میلی لیتر DMF اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۱۳ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. مقدار ۰/۵ میلی لیتر DMF به محتویات بالون اضافه شده، به مدت ۸ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانی، دما به ۷۵-۷۰ درجه سانتی گراد رسانده شده، مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در این دما به هم زده شد. ژل به دست آمده در ۵۰ میلی لیتر متانول رسوب داده شده، صاف گردید. مقدار ۰/۲۵ گرم (۷۱٪) رسوب سفید رنگ به دست آمد. نقطه ذوب $230-233^\circ\text{C}$. گرانی درونی (25°C , DMF, $0/5 \text{ gDL}^{-1}$, $0/21 \text{ dLg}^{-1}$). آنالیز حرارتی: 186°C . T_5 , T_{10} ۲۲۶°C، بازده کربن در 600°C : ۰٪.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۰۰ (m), ۳۱۰۰ (w), ۲۹۰۰(m), ۲۸۰۰ (m), ۱۷۶۰ (m), ۱۷۱۵ (s),
۱۶۸۰ (s), ۱۶۲۰ (m,sh), ۱۵۸۰ (m,br), ۱۵۲۰ (s), ۱۴۶۰ (m), ۱۳۸۰ (s), ۱۲۴۰-۱۲۲۰
(m,br), ۱۱۲۰(s), ۱۰۸۰ (s), ۸۸۰ (s), ۸۴۰ (s), ۷۸۵-۷۶۰ (s,br), ۷۲۰ (s), cm^{-1} .

آنالیز عنصری هموپلیمر (۱۸۷) $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_6$:

تجزیه عنصری	N(%)	H(%)	C(%)
محاسبه شده	۱۷/۱۳	۴/۵۲	۵۸/۷۷
تجربی	۱۸/۱۵	۵/۳۸	۵۹/۶۳

۳-۱۴- پلیمر شدن ۴- (۴-فتالیمیدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون با

تولین-۲ و ۴-دی ایزوسیانات: تهیه هموپلیمر (۱۸۸)

۰/۱۳۴ گرم ($۷/۶۹ \times ۱۰^{-۴}$ مول) تولین دی ایزوسیانات در بالون ۱۰ میلی لیتری ریخته شده، به آن مقدار ۰/۲۲۹ گرم ($۷/۶۹ \times ۱۰^{-۴}$ مول) ترکیب (۱۸۵) و ۰/۵ میلی لیتر DMF اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۵ ساعت در دمای اتاق و ۱۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانی، مقدار ۰/۵ میلی لیتر DMF به مخلوط واکنش اضافه شده، به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۷۵-۷۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. محلول ژله‌ای در ۵۰ میلی لیتر متانول رسوب داده شده، صاف گردید. مقدار ۰/۳۰ گرم (۰/۷۹٪) رسوب سفید رنگ به دست آمد. نقطه ذوب ۳۲۷-۳۲۴ °C. گرانی درونی (۲۵ °C، DMF، $۰/۵ \text{ gdL}^{-1}$) $۰/۲۶ \text{ dLg}^{-1}$. آنالیز حرارتی: T_5 ۲۰۰ °C، T_{10} ۲۲۱ °C، بازده کربن ۶۰۰٪.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۰۰ (w,br), ۳۱۰۰ (w), ۱۷۶۰ (w), ۱۷۱۵ (s), ۱۶۸۰ (m), ۱۶۴۰ (w), ۱۵۴۰-۱۵۲۰ (s,br), ۱۳۸۰ (s), ۱۲۲۰ (s,br), ۱۱۱۵ (s), ۱۰۸۰ (s,br), ۸۸۰ (m), ۸۴۰ (w), ۷۹۰-۷۶۰ (s,br), ۷۲۰ (s), ۶۸۰-۶۶۰ (m,br), cm^{-1}

آنالیز عنصری هموپلیمر (۱۸۸): $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_6$

تجزیه عنصری	N(%)	H(%)	C(%)
محاسبه شده	۱۶/۹۳	۳/۲۵	۶۰/۴۸
تجربی	۱۸/۳۱	۴/۲۶	۶۰/۸۲

۳-۱۵- کوپلیمر شدن ۴-۴- (۴-نیتروفنیل) یورازول و ۴-۴- (۴-فتالیمیدوفنیل) -۱،۲،۴-

تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۱۸۵) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات: تهیه کوپلیمر (۱۸۹)
 در بالون ته گرد ۲۵ میلی لیتری، مقدار ۰/۲۱۷۸ گرم ($10^{-3} \times 1/29$ مول) هگزامتیلن دی ایزوسیانات، ۰/۱۴۳ گرم ($10^{-4} \times 6/47$ مول) پارا نیترو فنیل یورازول (۱۷۹) و مقدار ۱ میلی لیتر حلال DMF ریخته شد. محتویات بالون به مدت دو روز در دمای اتاق به هم زده شد. سپس مقدار ۰/۱۹۳ گرم ($10^{-4} \times 6/47$ مول) ترکیب (۱۸۵) به مخلوط واکنش اضافه شد. محتویات بالون به مدت ۲۸ ساعت در دمای 40°C و به مدت ۸ ساعت در دمای 55°C به هم زده شد. پس از اضافه کردن مقدار ۰/۵ میلی لیتر DMF به مخلوط واکنش، محتویات بالون به مدت ۲۴ ساعت دیگر در دمای $75-80^\circ\text{C}$ به هم زده شد. محلول ژله‌ای حاصل در ۵۰ میلی لیتر متانول رسوب داده شده، صاف گردید. مقدار ۰/۴۰ گرم (۷۰٪) رسوب زرد رنگ به دست آمد. نقطه ذوب: $230-233^\circ\text{C}$ ، گرانیروی درونی (25°C , DMF, $0/5 \text{ gDL}^{-1}$) $0/55 \text{ dLg}^{-1}$. آنالیز حرارتی: $T_5 215^\circ\text{C}$, $T_{10} 230^\circ\text{C}$, بازده کربن در 600°C : ۰٪.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۰۰ (m), ۲۹۰۰-۲۸۸۰ (s), ۱۷۳۰ (s,br), ۱۶۲۰ (m), ۱۵۲۰ (s), ۱۴۲۰ (m), ۱۳۸۰ (s), ۷۲۰ (m), 535 (w) cm^{-1} .

آنالیز عنصری کوپلیمر (۱۸۹) $C_4.H_4.N_{12}O_{12}$

تجزیه عنصری	N(%)	H(%)	C(%)
محاسبه شده	۱۹/۰۸	۴/۵۸	۵۴/۵۴
تجربی	۱۸/۴۹	۵/۱۲	۵۳/۶۵

۳-۱۶- کوپلیمر شدن ۴- (۴-نیتروفنیل)یورازول و ۴- (۴-فتالیمیدوفنیل) -۴،۲،۱-

تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۱۸۵) با ایزوفورون دی ایزوسیانات: تهیه کوپلیمر (۱۹۰)

۰/۳۲۳ گرم ($10^{-3} \times 1/45$ مول) ایزوفورون دی ایزوسیانات به همراه ۰/۱۶۱۲ گرم ($10^{-4} \times 7/26$ مول) پارانیتروفنیل یورازول (۱۷۹) داخل بالون ۱۰ میلی لیتری ریخته شده، به آن ۱ میلی لیتر DMF اضافه گردید. محتویات بالون به مدت دو روز در دمای اتاق به هم زده شد. سپس مقدار ۰/۲۱۶ گرم ($10^{-4} \times 7/25$ مول) ترکیب (۱۸۵) به مخلوط واکنش اضافه شد. محتویات بالون به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به هم زده شد. مقدار ۰/۵ میلی لیتر DMF به مخلوط واکنش اضافه شده، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد به هم زده شد. ژل حاصل در ۵۰ میلی لیتر متانول رسوب داده شده، صاف گردید. مقدار ۰/۵۹ گرم (۰/۸۲٪) رسوب شیری رنگ به دست آمد. نقطه ذوب: ۳۳۲-۳۳۴°C. گرانیروی درونی (DMF، ۲۵ oC، 0.5 gDL^{-1}) آنالیز حرارتی: T_5 ۲۲۰°C، T_{10} ۲۳۳°C، بازده کربن در ۶۰۰ oC: ۳٪.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۴۰۰ (w), ۳۲۰۰ (w), ۳۱۰۰ (m), ۲۹۰۰ (w,sh), ۱۷۰۰-۱۷۸۰ (m), ۱۶۸۰ (w), ۱۵۴۰ (m), ۱۵۲۰ (s), ۱۴۸۰ (m), ۱۳۸۰ (s), ۱۱۲۰ (s), ۱۰۸۰ (s), ۸۸۰ (s), ۸۴۰ (s), ۷۸۰ (s), ۷۲۰ (s), ۵۳۰ (s) cm^{-1} .

آنالیز عنصری کوپلیمر (۱۹۰) $C_{48}H_{52}N_{12}O_{12}$:

تجزیه عنصری	N(%)	H(%)	C(%)
محاسبه شده	۱۶/۹۹	۵/۳۰	۵۸/۲۹
تجربی	۱۶/۵۵	۴/۴۶	۵۹/۰۰

۳-۱۷- کوپلیمر شدن ۴- (۴-نیتروفنیل)یورازول و ۴- (۴-فتالیمیدوفنیل) -۴،۲،۱-

تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۱۸۵) با تولیلن دی ایزوسیانات: تهیه کوپلیمر (۱۹۱)

۰/۲۶۶ گرم ($10^{-3} \times 1/53$ مول) تولیلن دی ایزوسیانات داخل بالون ته گرد ۱۰ میلی لیتری ریخته شده، به آن مقدار ۰/۱۷۰ گرم ($10^{-4} \times 7/66$ مول) پارا نیترو فنیل یورازول (۱۷۹) و ۱ میلی لیتر DMF اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت دو روز در دمای اتاق به هم زده شد. مقدار ۰/۲۲۸ گرم ($10^{-4} \times 7/66$ مول) از ترکیب (۱۸۵) به محتویات بالون اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۴۰-۵۰ درجه سانتی گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانیوی ۰/۵ میلی لیتر DMF به محتویات بالون اضافه شده، در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. محتویات بالون به مدت ۲۴ ساعت در این دما به هم زده شد. پس از آن در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد قرار داده شده، به مدت ۲۴ ساعت در این دما به هم زده شد. ژل حاصل در ۵۰ میلی لیتر متانول رسوب داده شده، صاف گردید. مقدار ۰/۴۵ گرم (۰/۶۶٪) رسوب زرد رنگ به دست آمد. نقطه ذوب $330-335^{\circ}C$. گرانیوی درونی ($25^{\circ}C$, DMF, $0/5 \text{ gDL}^{-1}$) $0/43 \text{ dLg}^{-1}$. آنالیز حرارتی: $T_5 \ 233^{\circ}C$, $T_{10} \ 250^{\circ}C$, بازده کربن در $600^{\circ}C$: ۶٪.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): 3300 (w), 3100 (w), $1780-1720$ (w,br), 1680 (w), 1520 (w), 1380 (s), 1220 (m), 1110 (s), 1080 (s), 880 (s), 840 (m), 780 (m,sh), 720 (s), 680 (w), 660 (w), 530 (s) cm^{-1} .

آنالیز عنصری کوپلیمر (۱۹۱) $C_{42}H_{28}N_{12}O_{12}$:

C(%)	H(%)	N(%)	تجزیه عنصری
۵۶/۵۰	۳/۱۶	۱۸/۸۳	محاسبه شده
۵۷/۰۰	۴/۱۳	۱۷/۷۵	تجربی

مراجع

- [1] Chee Wee Phoon; Mui Mui Sim.; *J. Comb. Chem.* 4, 491-495, (2002).
- [2] Cookson, R. C; Gupte, S. S; Stevens, I. D. R; Watts, C. T., *Organic Synthesis, Collect. Vol. 6*, 936, (1988).
- [3] Giesecke, H; Merten, R; Rottmaier, L; *Ger. Offen. DE 3,027,612. C. A.*, 96, 182879f, (1982).
- [4] Kato, S; *Japan, Vol. 56*, pp. 3121. *C. A.*, 51, 12983c.
- [5] Kato, S; *Japan, Vol. 56*, pp. 3428. *C. A.*, 51, 10587i.
- [6] Bausch, M. J; David, B; Dobrowolski, P; Guadalupe-Fasano, C; Gostowski, R; Selmarten, D; Prasad, V; Vaughn, A; Wang, L.-H.; *J. Org. Chem.*, 56, 5643-5651, (1991).
- [7] Bausch, M. J; David, B.; *J. Org. Chem.* 57, 1118-1124, (1992).
- [8] Clement, R. A.; *J. Org. Chem.*, Vol. 27, pp. 1115, (1962).
- [9] Pocius, Alphonsus V.; Yardley, James T.; *Journal of the American Society*, 7, 721-725, (1973).
- [10] Pirkle William, H.; Gravel Philip, L.; *J. Org. Chem.*, Vol. 43, No. 5, (1978).
- [11] Rottmaier, L; Merten, R.; *Ger Offen.* 3,106,944. *C. A.*, 97, 198209u, (1982).
- [12] Oikawa, M.; Ebina, C.; Inui, N.; Nagasaki, H.; Yago, S.; *JP.04,249,552 Jpn. C. A.*, 118, 61373a, (1993).
- [13] Williams, A. Grady.; Butler, George B.; *J. Org. Chem.*, 45, 1232-1239, (1980).
- [14] Mallakpour, Shadpour E.; Butler, B.; *Macromolecules*, 18, 342-347, (1985).
- [15] Hall, J. Herbert; *J. Org. Chem*, 48, 1708-1712, (1983).
- [16] Wilson, R. Marshall; Hengge, Alvan C.; Ataei, Ali; Chantarasiri, Nuanphun; *J. Org. Chem.*, 55, 193-197, (1990).
- [17] Wilson, R. Marshall; Hengge, Alvan C.; *J. Org. Chem.*, 55, 197-202, (1990).
- [18] Rubin, Mordecai B.; Gleiter, Rolf; *Chem. Rev.*, 100, 1121-1164, (2000).
- [19] Hoyer, Thomas R.; Bottorff, Kyle J.; Caruso, Andrew J.; Dellaria, Joseph F.; *J. Org. Chem.*, 45, 4287-4292, (1980).
- [20] Adam, Waldemar; Lucchi, Ottorino De; Erden, Ihsan; *J. Am. Soc.*, 102, 4806-4809, (1980).
- [21] Adam, Waldemar; Lucchi, Ottorino De; Scheutzow, Dieter; *J. Org. Chem.*, 46, 4130-4132, (1981).
- [22] Izydore, Robert A.; McLean, Samuel; *Journal of the American Chemical Society*, 5611-5612, (1975).

- [23] Pasto, Daniel J.; Chen, A. F. T.; Binsch, G.; *Journal of the American Chemical Society*, 1553-1562, (1973).
- [24] Gau, Ay-Hua; Lin, Guey-Liang; Uang, Biing-Jiun; Liao, Fen-Ling; Wang, Sue-Lein; *J. Org. Chem.*, 64, 2194-2201, (1999).
- [25] Ohashi, Shinichi; Ruch, Wayne E.; Butler, George B.; *J. Org. Chem.*, 46, 614-619, (1981).
- [26] Hall, J. Herbert; Kaler, Lauren; Herring, Roger; *J. Org. Chem.*, 49, 2579-2582, (1984).
- [27] Hall, J. Herbert; Krishnan, Ganapathy; *J. Org. Chem.*, 49, 2498-2500, (1984).
- [28] Seidel, Ulf; Stadler, Reimund; Fuller, Gerald G.; *Macromolecules*, 27, 2066-2072, (1994).
- [29] Stock, Jochen; Burchard, Walther; Stadler, Reimund; *Macromolecules*, 25, 6885-6890, (1992).
- [30] Chen Stephen, Z. D.; Arnold Fred, E.; Zhang, Jr; Anqiu, Hsu; Steve L.-C.; Harris, Frank W.; *Macromolecules*, 24, 5856-5862, (1991).
- [31] Yamazaki, Osamu; Yamashita, Takashi; Horie, Kazuyuki; *Reactive & Functional Polymers*, 43, 173-181, (2000).
- [32] Imai, Yoshio; *Reactive & Functional Polymers*, 30, 3-15, (1996).
- [33] Yamazaki, Noboru; Iguchi, Tadao; Higashi, Fukuji; *Journal of Polymer Science; Vol. 13*, 785-795, (1975).
- [34] Higashi, Fukuji; Murakami, Tomoyoshi; Taguchi, Yuji; *Journal of Polymer Science, Vol. 20*, 103-108, (1982).
- [35] Kosaka, Yohzou; Watanabe, Masayashi; Sanui, Kohei; Ogata, Naoya; ., *Journal of Polymer Science, Vol. 24*, 1915-1921, (1986).
- [36] Hassan, E. A; U. A. R.; *J. Chem.*, Vol. 13, pp. 213, (1970).
- [37] Lyman, D. J; Jung, S. L.; *J. Polym. Sci.*, Vol. 40, pp. 407-418, (1959).
- [38] Ni, Hai; Skaja, Allen D.; Soucek, Mark D.; *Progress in Organic Coatings*, 40, 175-184, (2000).
- [39] Tamami, Bahman; Yeganeh, Hamid; Koohmareh, Gholam Ali; *Iranian Polymer Journal*, 14 (9), 785-792, (2005).
- [40] Usui, H.; *Thin Solid Films*, 365, 22-29, (2000).
- [41] Saluzzo, Christine; Halle, Rob ter; Touchard, Francois; Fache, Fabienne; Schulz, Emmanuelle; Lemaire, Marc; *Journal of Organometallic Chemistry*, 603, 30-39, (2000).
- [42] Mark, H. F; Kroschwitz, Jacqueline, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, JohnWiely and Sons, Inc. 2nd ed.*, Vol. 13, (1988).

- [43] Allen, S.G; Bevington, J. C.; *Comprehensive Polymer Science, pergamon press plc., Vol. 5, chap. 25, (1989).*
- [44] Feist, J; Elias, H. G.; *Makromol. Chem. 82, 78, (1965).*
- [45] Mallakpour, Shadpour E.; Nasr-Isfahani, Hossein; *Indian Journal of Chemistry, Vol. 41b, pp. 169-174, (2002).*
- [46] Disalvo, A. L.; *Polymer Letters Edition, Vol. 12, pp. 641-644, (1974).*
- [47] Hoffmann, Karl-Ludwig; Mass, Gerhard; Regitz, Manfred; *J. Org. Chem., 52, 3851-3857, (1987).*
- [48] Thames, S. F; Malone, K. G.; *Progress in Organic Coating, 25, 275-281, (1995).*
- [49] Mallakpour, Shadpour E.; Hajipour, Abdol-Reza; Roohipour-fard, Rezvan; *European Polymer Journal, 36, 2455-2462, (2000).*
- [50] Mallakpour, Shadpour E.; Hajipour, Abdol-Reza; Khoee, Sepideh; *European Polymer Journal, 38, 2011-2016, (2002).*
- [51] Higashi, Fukuji; Murakami, tomoyoshi; Taguchi, Yuji; *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, Vol. 20, 103-108, (1982).*
- [52] Bell, Vernonl; Stump, Billyl; Gager, Helen; *Journal of Polymer Science, Vol. 14, 2275-2292, (1976).*
- [53] Weinstock, Joseph; *Notes, 3511, (1961).*
- [54] Proj, Von; Bayer, Dr. Otto; Bayer, Farbenfabriken; Rhein, Leverkusen; *Angew. Chem. A, 59, Nr. 9, 257-288, (1947).*

Abstract

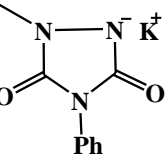
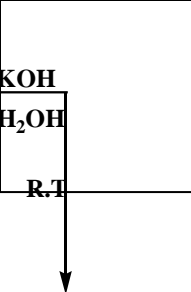
The reaction of 4-(4-aminophenyl)urazole with phthalic anhydride in mixture of pyridine and acetic acid (3:2) as a solvent led to the related amic acid.

Amic acid was heated in the same solvent mixture to give 4-(4-phthalimidophenyl)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione. The structure of this new compound was confirmed using infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance.

4-(4-phthalimidophenyl)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione was polymerized with hexamethylene diisocyanate and tolylene diisocyanate to give new homopolyureas with inherent viscosities in a range of 0.21-0.26 dLg⁻¹. The structure of these new homopolyureas were confirmed using infrared spectroscopy and element analysis data.

4-(4-Nitrophenyl)urazole was reacted with hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate and tolylene diisocyanate. The product was polymerized without separation in DMF (as a solvent) with 4-(4-phthalimidophenyl)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione, to give new copolyureas with inherent viscosities in a range of 0.4-0.55 dLg⁻¹. The structure of these new copolyureas were confirmed using infrared spectroscopy and element analysis data.

Thermal gravimetry Analysis was performed for all of the new homopolyureas as well as copolyureas.



I₂Br

CH₂I



Shahrood University of Technology

Faculty of chemistry

M.Sc.thesis

Organic chemistry

Preparation and Polycondensation of 4-(4-phthalimidophenyl)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione

**By:
Soldoozy, S.**

**Supervised by:
Dr. Nasr-Isfahani, H.**

**Advisor:
Dr. Bakherad, M.**

January 2008