

اللَّهُمَّ صَلِّ عَلَى مُحَمَّدٍ وَعَلَى آلِ مُحَمَّدٍ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی  
گرایش شیمی آلی

پایان نامه کارشناسی ارشد

# سنتز ترکیبات جدید بر مبنای یورازین

ندا معافی

استاد راهنما:

دکتر حسین نصر اصفهانی

استاد مشاور:

دکتر حسین میقانی

بهمن ماه ۱۳۹۰

**تقدیم به :**

**خانواده مهربانم ؛**

آنان که گرمای امیدبخش وجودشان  
بهترین پشتیبان است. دعای خالصانه‌شان  
بدرقه راه و محبت‌های بی دریغ‌شان هرگز  
فروکش نمی‌کند .

## قدردانی

حال که به لطف و رحمت لایتناهی حضرت  
حق، مراحل این پایان‌نامه رو به اتمام  
نهاده، بر خود لازم دانسته تا از همه  
دوستانی که در پیشبرد اهداف این  
پایان‌نامه اینجانب را مساعدت و یاری  
نموده‌اند، سپاس و قدردانی به عمل آورم .

ابتدا بر خود لازم می‌دانم تا از زحمات و پشتیبانی بی‌دریغ و بی‌شائبه استاد محترم جناب آقای دکتر حسین نصر اصفهانی که راهنمایی این تحقیق را بر عهده داشته‌اند و از هرگونه راهنمایی و مساعدت مضایقه ننموده‌اند، تشکر و قدردانی ویژه‌ای داشته باشم. بیشک بدون حمایت و پشتیبانی ایشان انجام این تحقیق مقدور نمی‌بود.

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

## تعهد نامه

اینجانب ندا معافی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز ترکیبات جدید بر مبنای یورازین تحت راهنمایی جناب آقای دکتر حسین نصر اصفهانی متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.

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

### تاریخ

### امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

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

### چکیده

ترکیب ۴- (۴-متوکسیبنزلیدن آمینو) -۱،۲،۴-تری- آزولیدین-۳،۵-دی اون از واکنش ۴-متوکسیبنزالدهید با ۱ مول یورازین در حلال متانول ساخته شده است. ساختار مونومر به کمک طیف سنجی IR و <sup>1</sup>H NMR شناسایی و تأیید شد. این ترکیب با هگزامتیلندی ایزوسیانات، تولیلندی- ایزوسیانات و ایزوفوراندی ایزوسیانات در حلال DMAC خشک

واکنش داده شده، پلی‌مرهای جدید با گرانی ۰/۲۷-۰/۱۲ به دست آمد. ساختار این پلی‌مرها به وسیله طیف سنجی IR و خواص حرارتی این پلی‌مرها به وسیله TGA مورد مطالعه قرار گرفت.

ترکیب ۴-فتالیمید-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون از واکنش فتالیکانیدرید با ۱ مول یورازین در حلال DMAc ساخته شده است. ساختار مونومر به کمک طیف سنجی IR و <sup>1</sup>H NMR شناسایی و تأیید شد. این ترکیب با هگزامتیلن‌دی-ایزوسیانات، تولیلن‌دی‌ایزوسیانات و ایزوفوران‌دی-ایزوسیانات در حلال DMAc خشک واکنش داده شده، پلی‌مرهای جدید با گرانی ۰/۲۷-۰/۱۲ به دست آمد. ساختار این پلی‌مرها به وسیله طیف سنجی IR و خواص حرارتی این پلی‌مرها به وسیله TGA مورد مطالعه قرار گرفت.

## فهرست مطالب

عنوان

صفحه

چکیده

فصل اول: مقدمه

۱-۱-

یورازول.....

.....

.....

۲.....

۱-۱-۱- خواص و کاربرد یورازول-

.....ها

.....

۲.....

۱-۱-۲- تهیه مشتقات

.....یورازول

.....

۳.....

۱-۲-۱-۱- تهیه ۴-آمینویورازول

.....(یورازین)

۴.....

۱-۲-۲-۱-۱- تهیه ۱-فنیل

.....یورازول

.....

۴

۱-۲-۳-۱-۱- واکنش یورازول های استخلاف شده در

موقعیت

۴.....۶

۱-۱-۳- اکسایش یورازول-

.....ها

.....

۹.....

۱-۱-۴- واکنش های تری آزولیندی اون-

.....ها

۱۰.....

۱-۱-۴-۱- و اکنش

..... "ان"

.....

..... ۱۰.....

۱-۱-۴-۲- اکسید اسیون

..... سوورن

.....

..... ۱۳.....

..... ۱-۱-۵-

..... یورازین

.....

..... ۱۴.....

..... ۱-۱-۵-

..... کربو هیدر ازید

.....

..... ۱۶.....

مشتقات

تهیه ی

..... ۱-۱-۵-۲-

..... یورازین

.....

..... ۱۸

..... ۱-۲- پلی-

..... مرها

.....

.....

..... ۲۱.....

..... ۱-۲-۱- و اکنش های پلیمر

..... شدن

.....

..... ۲۱.....



۱-۱-۲-۱- پلیمر شدن مرحله ای

..... (تراکمی).....

۲۲.....

۱-۲-۱-۲- پلیمر شدن زنجیره ای

..... (افزایشی).....

۲۴.....

۱-۲-۲-۱- پلی-

..... اورتان.....

.....

۲۴.....

۱-۲-۳- اسفنج پلی-

..... اورتان.....

.....

۲۵.....

۱-۲-۴- ایزوسیانات-

..... ها.....

.....

۲۷.....

## فصل دوم : بحث و نتیجه گیری

۱-۲-تهیه ی

..... کربوهیدر ازید.....

.....

۳۲.....

۲-۲-تهیه ی ۴-آمینو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی-

..... اون (یورازین) (۷).....

۳۲.....

۲-۳-تهیه ی ۴-(۴-متوکسی بنزیلیدین آمینو)-۱،۲،۴-تری-

..... آزولیدین-۳،۵-دی اون (۹۷).....

۲-۴-تهیه ی ۴-فتالیمیدو و-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون  
..... (۹۹)  
۳۴.....

۲-۵- و اکنش ۴- (۴-متوکسی بنزیلیدن آمینو) -۱،۲،۴-تری-  
آزولیدین-۳،۵-دی اون (۹۷) با دی ایزوسیانات های (۹۲)،  
(۹۳) و (۹۵) و تهیه ی پلی مرهای (۱۰۰)، (۱۰۱) و  
..... (۱۰۲)  
۳۵.....

۲-۶- و اکنش ۴-فتالیمیدو و-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون  
(۹۹) با دی ایزوسیانات های (۹۲)، (۹۳) و (۹۵) و تهیه ی  
پلی مرهای (۱۰۳)، (۱۰۴) و  
..... (۱۰۵)  
۳۸.....

۲-۷- نتیجه -

گیری.....  
.....  
۴۲.....

۲-۸- آینده

نگری.....  
.....  
۴۳.....

### فصل سوم : بخش تجربی

۳-۱- دستگا ه-

ها.....  
.....  
۶۷.....

۳-۲- مواد

اولیه.....  
.....



..... (۱۰۲)

.....

۷۱.....

۳-۱۰-واکنش ۴-فتالیمیدو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی-

اون (۹۹) با تولیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر

..... (۱۰۳)

.....

.....

۷۲.....

۳-۱۱-واکنش ۴-فتالیمیدو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی-

اون (۹۹) با ایزوفور ان دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر

..... (۱۰۴)

.....

۷۳.....

۳-۱۲-واکنش ۴-فتالیمیدو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی-

اون (۹۹) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر

..... (۱۰۵)

.....

۷۳.....

مراجع

.....

.....

.....

۷۵.....



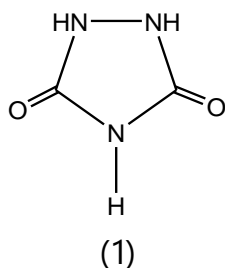
# فصل اول

## مقدمه

### ۱-۱-۱- پیورازول

پیورازول یک هتروسیکل دو حلقه‌ای است که شامل یک حلقه نیتروژن و یک حلقه اکسیژن است. این سیستم دارای سه پروتون نسبتاً اسیدی متصل به نیتروژن است. پیوند N-H ایمیدی تقریباً ۱۵ کیلو کالری بر مول ضعیفتر از پیوند N-H آمیدی است. این ترکیب و

بخصوص مشتقات آن به دلیل قابلیت‌های بسیار زیاد آن در سنتز ترکیبات آلی و آلی‌فلزی مورد توجه زیاد دانشمندان قرار دارد؛ که این توجه زیاد، هم به دلیل کاربردهای بسیار متنوع و جالب یورازول‌ها و هم به دلیل امکان مطالعه مکانیسم بعضی از فرایندهای شیمیایی که منحصرًا توسط مشتقات یورازول و تعداد اندکی از مواد شیمیایی دیگر امکان پذیر است می‌باشد.

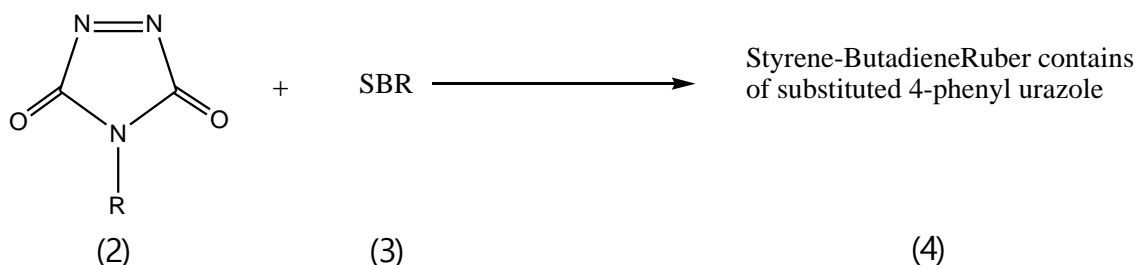


### ۱-۱-۱-۱- خواص و کاربرد یورازول‌ها

یورازول‌ها، به دلیل توانایی انجام بسیاری از واکنش‌ها در شرایط معمولی، ترکیبات شیمیایی مهمی در صنعت و آزمایشگاه هستند. این مواد در اثر واکنش با کربوکسیلیک انیدریدها، به مشتقات ۱-آسیل خود تبدیل می‌شوند. خاصیت زیست شیمیایی یورازول‌ها، فعالیت ضد چربی آنها از طریق پایین آوردن میزان کلسترول و میزان تری‌گلیسیرید در خون می‌باشد. برخی مشتقات دیگر یورازول خاصیت ضد سرطانی دارند [۲]. در صنعت، از یورازول برای ساخت کیسه‌های هوا در اتومبیل، به عنوان پایدار کننده‌ی شیر، عامل متورم کننده در پلاستیک‌ها [۳]، در ساختار علفکش‌ها [۴]، حشره‌کش‌ها [۵] و تولید ترکیبات ضد قارچ [۶] استفاده می‌شود. سنتز پلی‌مرهای گرمانرم، ساخت پوشش‌های مقاوم گرمایی و رزین‌های ملامین، از طریق پلی‌مر کردن مشتقات یورازول صورت گرفته است [۷].

در ساختار یورازول‌ها پیوندهای N-H وجود دارد، بنابراین یورازول‌ها توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی دارند. بسیاری از خواص یورازول‌ها مربوط به این گروه می‌باشد. پیوندهای بین کربن و ازت، کووالانسی و تا حدودی قطبی هستند و همین امر سبب چسبندگی آن به پایه‌های قطبی دیگر می‌گردد. این مواد چون دارای دو گروه هیدروژن فعال هستند، می‌توانند به عنوان مولکول-های دو عاملی عمل کنند و با منومرهای دو عاملی دیگر از جمله دی‌ایزوسیانات‌ها و دی‌کلریدهای آلیفاتیک و آروماتیک واکنش داده تا پلی‌مر تولید کنند [۸].

افزایش استحکام لاستیک استایرن- بوتادی‌ان<sup>۱</sup> (۳)، در اثر واکنش با مشتقات یورازول (۲) مثالی دیگر از واکنش‌های یورازول می‌باشد [۹]:



R= Cl, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

### ۱-۱-۲-تهیه‌ی مشتقات یورازول

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

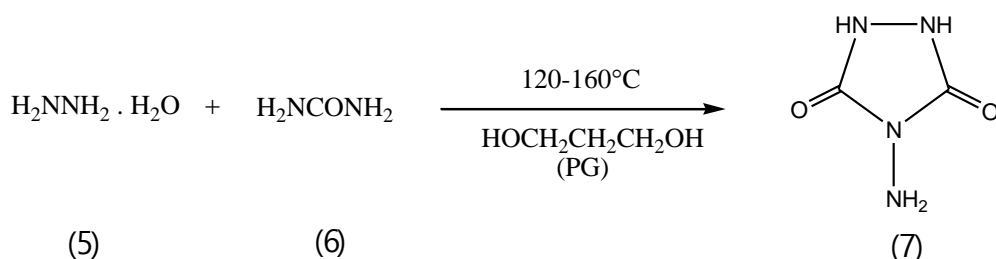
روش‌های عمده‌ی تهیه‌ی این ترکیبات به صورت زیر می‌باشد:

1- Styrene-ButadieneRubber



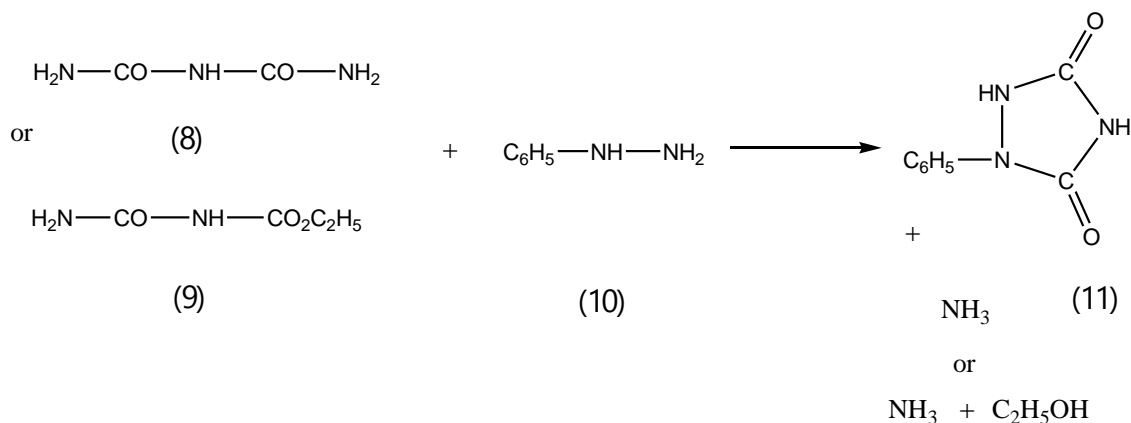
### ۱-۱-۲-۱-تهیه ۴-آمینو یورازول (یورازین) (۷)

برای تهیه این ترکیب هیدرازین هیدرات (۵) با اوره (۶) در يك حلال قطبي با نقطه جوش بالا حرارت داده می‌شود. محصول واکنش به صورت کریستال به دست می‌آید [۱۰].

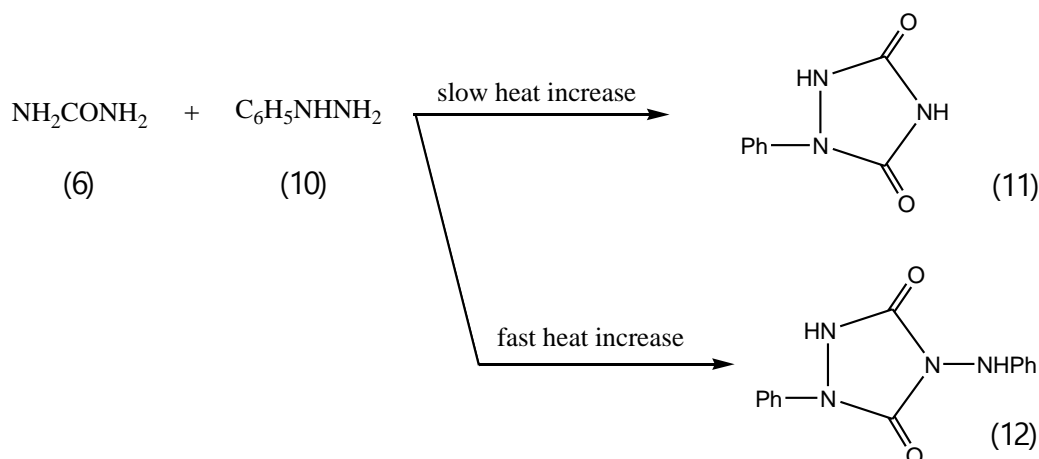


### ۱-۱-۲-۲-تهیه ۱-فنیل یورازول

بیوریت (۸) یا اتیل آلفونات (۹) با فنیل هیدرازین (۱۰) واکنش داده و ۱-فنیل یورازول (۱۱) حاصل می‌شود [۱۱].

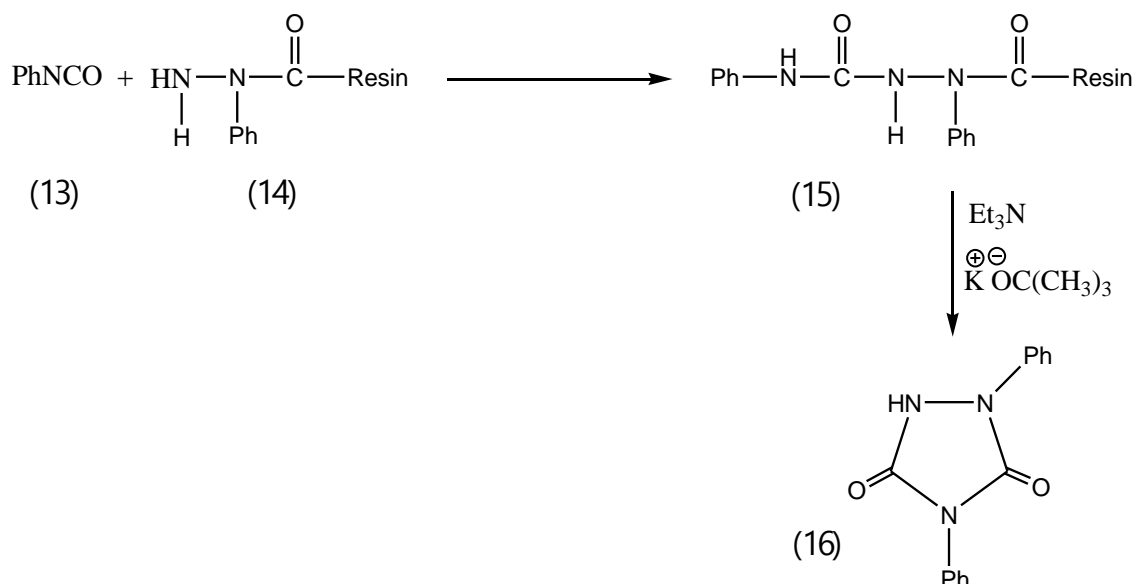


هنگامی که از اوره استفاده می‌شود محصولات پیچیده‌تری حاصل می‌گردد [۱۲].

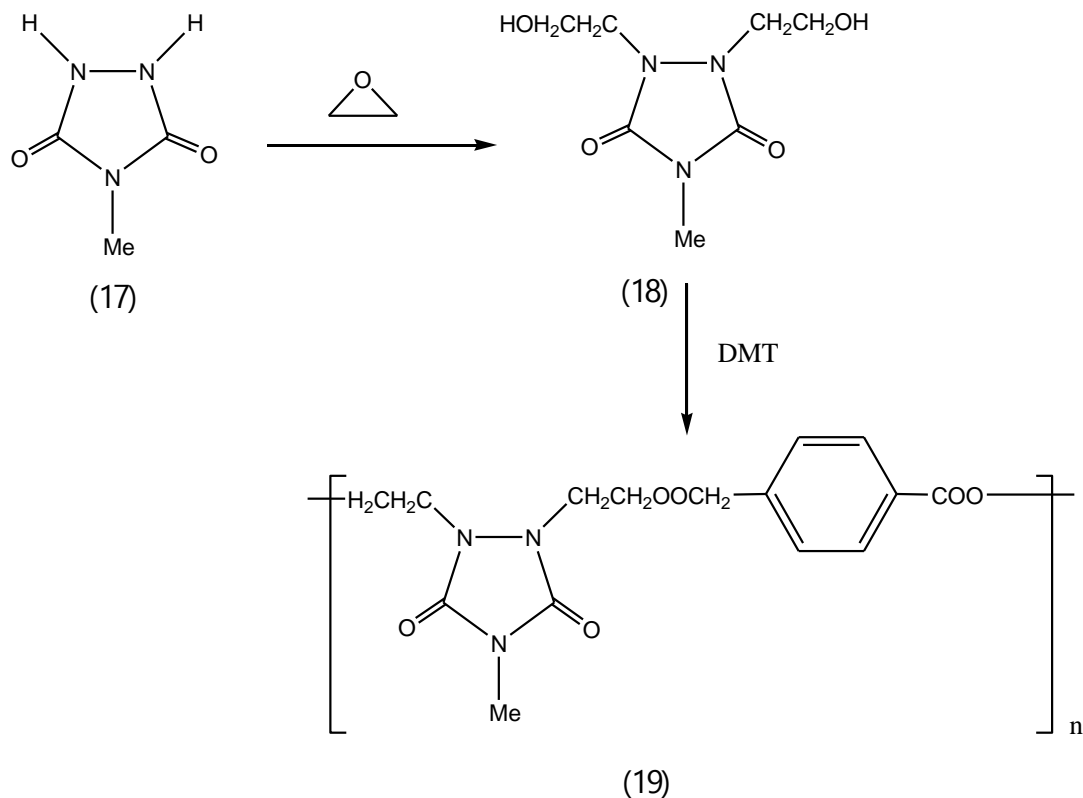


به نظر می‌رسد در واکنش میان اوره و فنیل‌هیدرازین، اگر سرعت افزایش گرما کم باشد محصول اصلی ۱- فنیل-یورازول می‌باشد و اگر سرعت افزایش گرما زیاد باشد، ۴- آنیلین-۱- فنیل‌یورازول (۱۲) محصول اصلی خواهد بود. زمانیکه به فنیل‌یورازول و اوره با نسبت ۱:۱ گرما داده می‌شود، ۴- آنیلین-۱- فنیل‌یورازول محصول اصلی واکنش می‌باشد (که با گرما دادن کوتاه مدت یافت نمی‌شود) [۱۳].

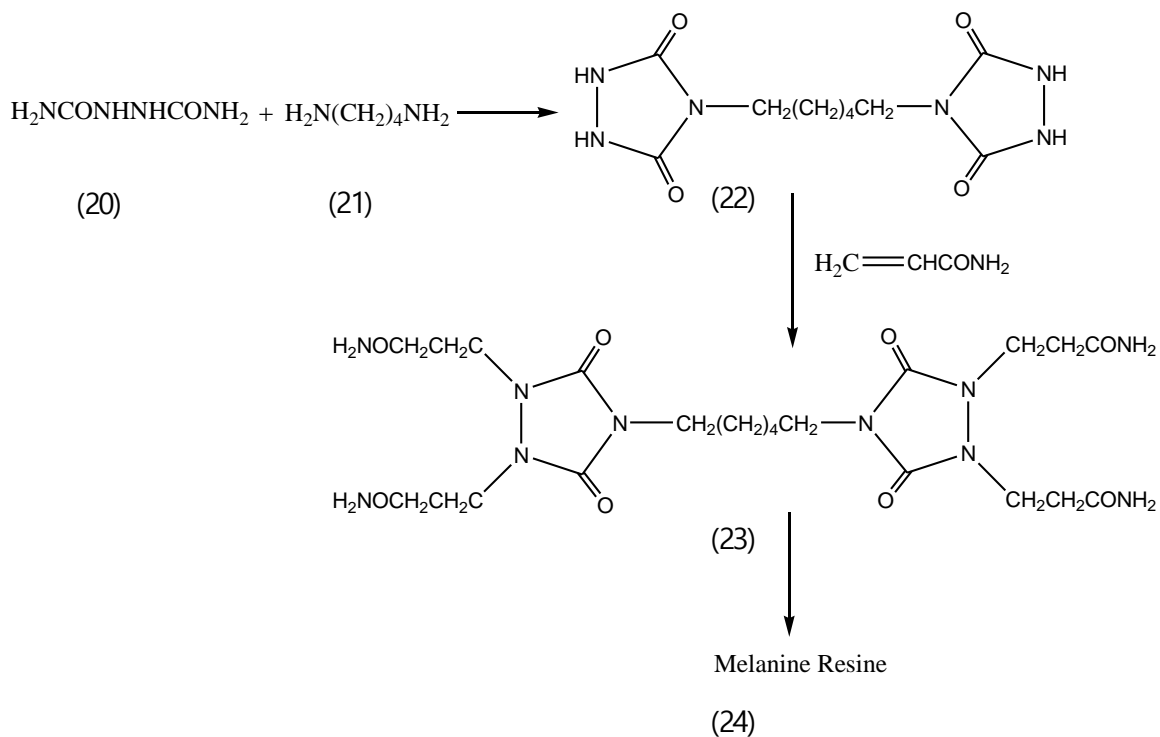
در يك روش سنتزی جامد، هیدرازین ۱،۲- دو استخلافی با يك رزین حامل گروه کربونیل ایمیدازول، واکنش داده، سپس کربازات حاصل (۱۴) با ایزوسیاناتها (۱۳) وارد واکنش شده، سمی‌کاربازاید متصل به رزین (۱۵) به دست آمده است که متعاقبا به وسیله تری اتیل آمین یا پتاسیم ترشیوبوتوکسید، واکنش بسته شدن حلقه روی آن صورت گرفته است [۱۴].



۱-۱-۲-۳-واکنش یورازول‌های استخلاف شده در موقعیت ۴  
 و اکنش یورازول‌های استخلاف شده در موقعیت ۴ (۱۷)، -  
 که خاصیت نوکلئوفیلی خوب نیتروژن‌های ۱ و ۲ به دلیل  
 اثر آلفا می‌باشد - 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 (۱۹) استفاده می‌شود [۱۵]:

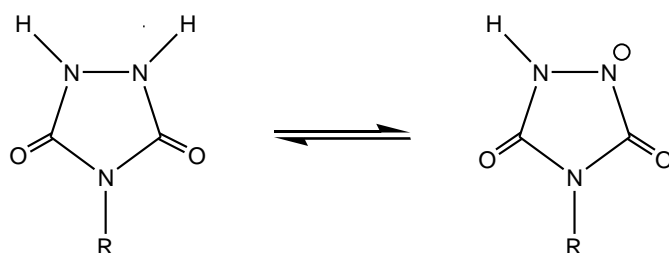


از این نوع واکنش، علاوه بر تهیه پلیمرهایی، خطی در تهیه رزین‌های ملامین نیز استفاده شده است [۱۶]:



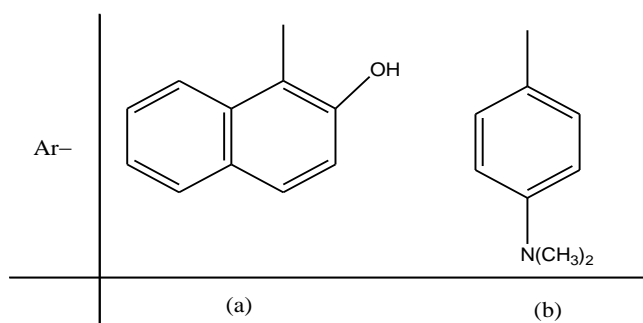
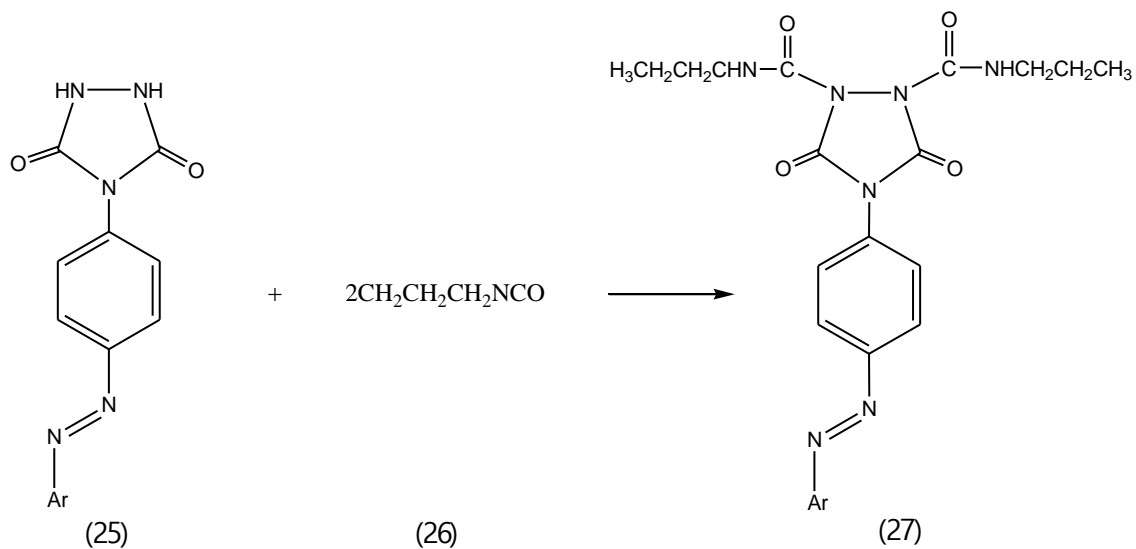
طرح 1-1

میزان واکنش پذیری یورازول‌های استخلاف شده در موقعیت ۴، در اتم‌های نیتروژن ۱ و ۲ به میزان تمرکز بار منفی روی این دو اتم بستگی دارد. از آن جا که جفت الکترون موجود روی این دو اتم می‌توانند در رزونانس با گروه کربونیل مجاور خود درآیند، هیدروژن موجود روی آن‌ها می‌تواند خاصیت اسیدی در حد اسید‌های کربوکسیلیک از خود نشان دهند. در واقع، در محلول واکنش، یک تعادل اسید-باز را به صورت زیر خواهیم داشت [۱۷]:

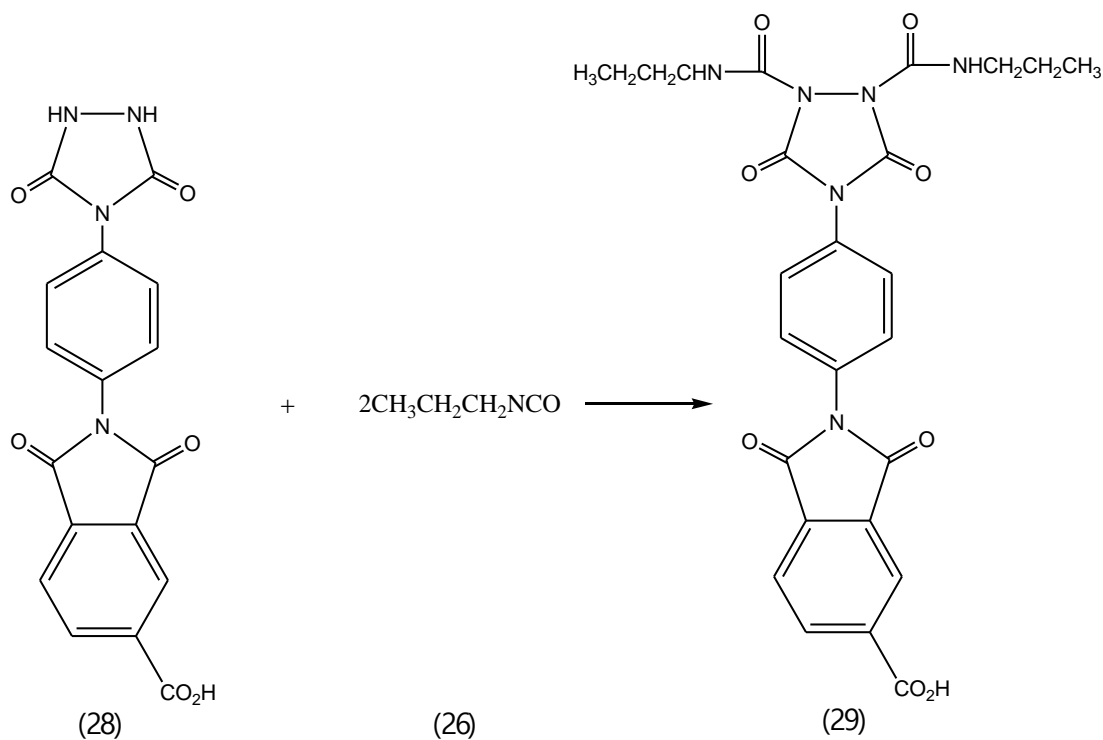


که در این صورت، خاصیت هسته دوستی اتم نیتروژن زیادتر خواهد شد. از طرف دیگر، جفت الکترون موجود روی نیتروژن شماره ۴ نیز می‌تواند در رزونانس با هر یک از گروه‌های کربونیل درآید؛ که این موضوع باعث کاهش سهم رزونانس جفت الکترون‌های موجود روی نیتروژن‌های ۱ و ۲ خواهد شد.

یورازول‌های حاوی استخلاف در موقعیت ۴ همچنین می‌توانند به عنوان هسته دوست با ایزوسیانات‌ها وارد واکنش شوند. در نتیجه‌ی این واکنش، استخلاف‌های مختلفی از طریق گروه عاملی اوره به نیتروژن‌های ۱ و ۲ متصل می‌گردد. به عنوان مثال، رنگینه‌های آزویی ۲۴a [۱۸] و ۲۴b [۱۹] با پروپیل ایزوسیانات واکنش می‌دهد.

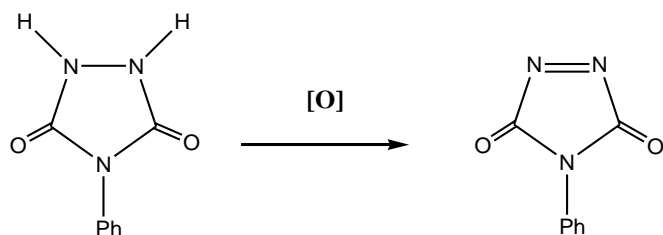


در همین زمینه می‌توان به واکنش ۴- (۴-N-تری‌ملیتیل-ایمیدوفنیل) یورازول (۲۸) با n-پروپیل ایزوسیانات اشاره کرد.



### ۱-۱-۳- اکسایش یورازول ها

اکسایش، مهم‌ترین واکنش یورازول‌ها می‌باشد که طی آن گروه عاملی یورازولی به گروه عاملی تری‌آزولین‌دی‌اون<sup>۱</sup> تبدیل می‌شود. اکسایش یورازول‌ها تنها مسیر تهیه‌ی تری‌آزولین‌دی‌اون‌ها می‌باشد. تری‌آزولین‌دی‌اون‌ها دارای خواص بسیار منحصر به فرد بوده همچنین دی‌انوفیل‌های قوی می‌باشند که حتی با وجود ممانعت فضایی شدید در دی‌ان، با آن واکنش داده، مشتقات بسیار متنوعی از یورازول‌ها را تولید می‌کنند. واکنش دیلز-آلدرا<sup>۱</sup> تری‌آزولین‌دی‌اون‌ها علاوه بر تولید مشتقات جدید یورازول‌ها، در زمینه مطالعاتی مکانیسمی این واکنش‌ها نیز اهمیت دارد.



1- triazoliaedione

اکسایش یورازولها به تریآزولیندیاونها به وسیله‌ی معرف‌های متنوعی می‌تواند انجام شود که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

(الف) استفاده از نیترات سرب به عنوان منبع تولید گاز  $\text{NO}_2$ .

(ب) استفاده از مخلوط نمک‌های کلرید معدنی قابل هیدرولیز با کمپلکس هیدروژن‌پراکسید-اوره در حضور  $\text{SiO}_2$  مرطوب [۲۰].

(پ) استفاده از دی‌فریکتری‌نیترا تنه آبه  $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  [۲۱].  
(ت) استفاده از  $\text{NO}_2$  جذب شده روی پلی‌اتیلن‌گلیکول [۲۲].

(ث) استفاده از  $\text{HIO}_3$  یا  $\text{H}_5\text{IO}_6$  (فرم هیدراته  $\text{HIO}_3$ ) مخلوط با  $\text{NaNO}_2$  که تولید  $\text{IO}^+\text{NO}_3^-$  یا  $\text{IO}^+\text{NO}_4^-$  می‌کند [۲۳].

(ج) استفاده از مخلوط  $\text{NaNO}_2$  با  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  در حضور  $\text{SiO}_2$  مرطوب [۲۴].

(چ) استفاده از  $\text{NaNO}_2$  در حضور سیلیکا سولفوریک اسید ( $\text{SiO}_2$ - $\text{OSO}_3\text{H}$ ) و  $\text{SiO}_2$  مرطوب.

#### ۱-۱-۴- واکنش‌های تری‌آزولیندیاونها

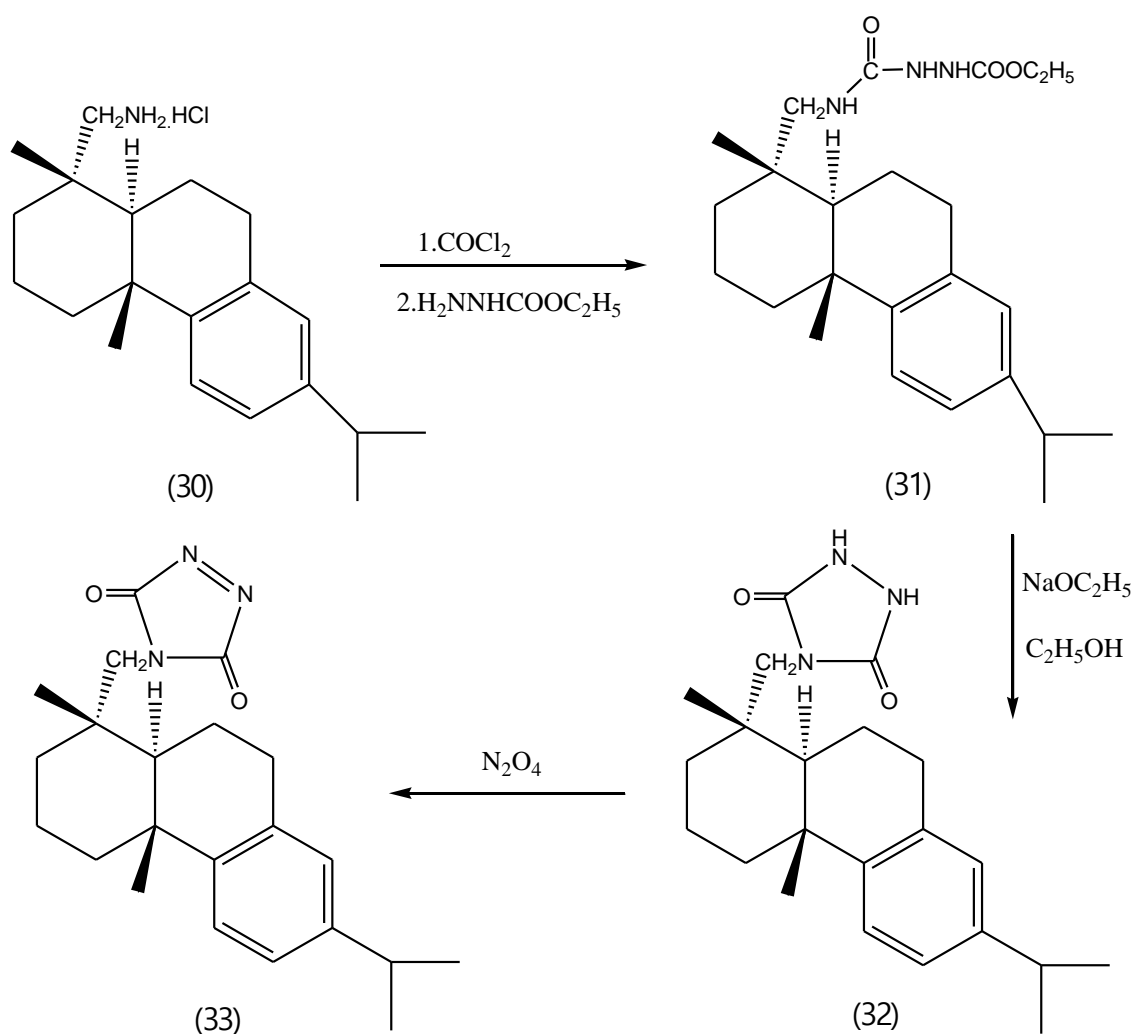
تری‌آزولیندیاونها ترکیبات بسیار فعالی هستند و در واکنش‌های زیادی شرکت می‌کنند. به خاطر رنگی بودن، نقطه پایانی واکنش با از بین رفتن رنگ تری‌آزولیندی-اون همراه بوده و قابل تشخیص می‌باشد. این موضوع یکی از مزایای کار با این ترکیبات است [۲۵].

#### ۱-۱-۴-۱- واکنش‌های "ان<sup>۲</sup>"

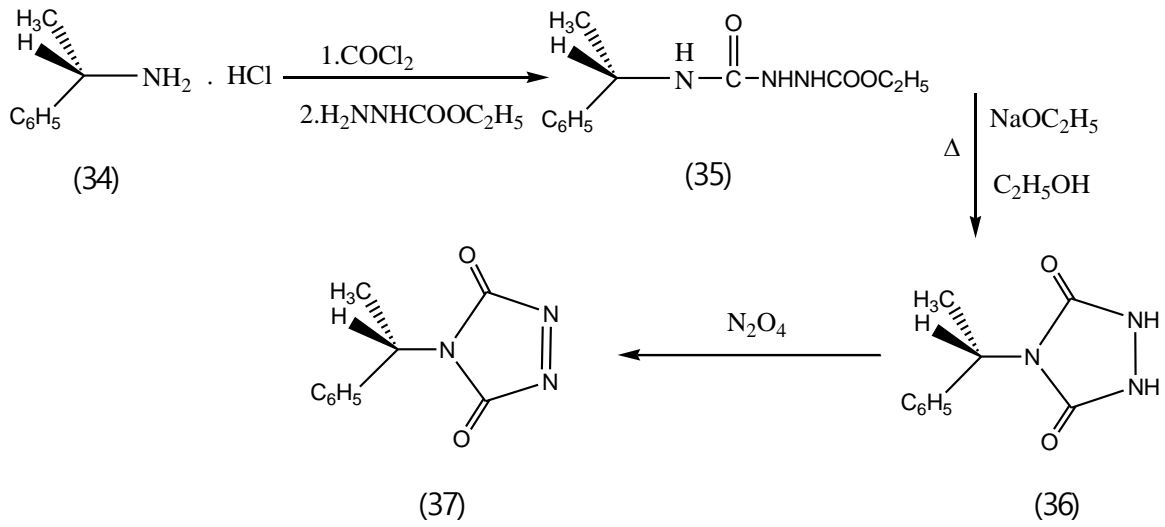
تری‌آزولیدیندیاونها توانایی خاصی در انجام واکنش‌های "ان" دارند [۲۶]. در طرح‌های (۱-۲)، (۱-۳) و (۱-۴) روش‌هایی برای تهیه‌ی تری‌آزولیدیندیاون‌های فعال نوری نشان



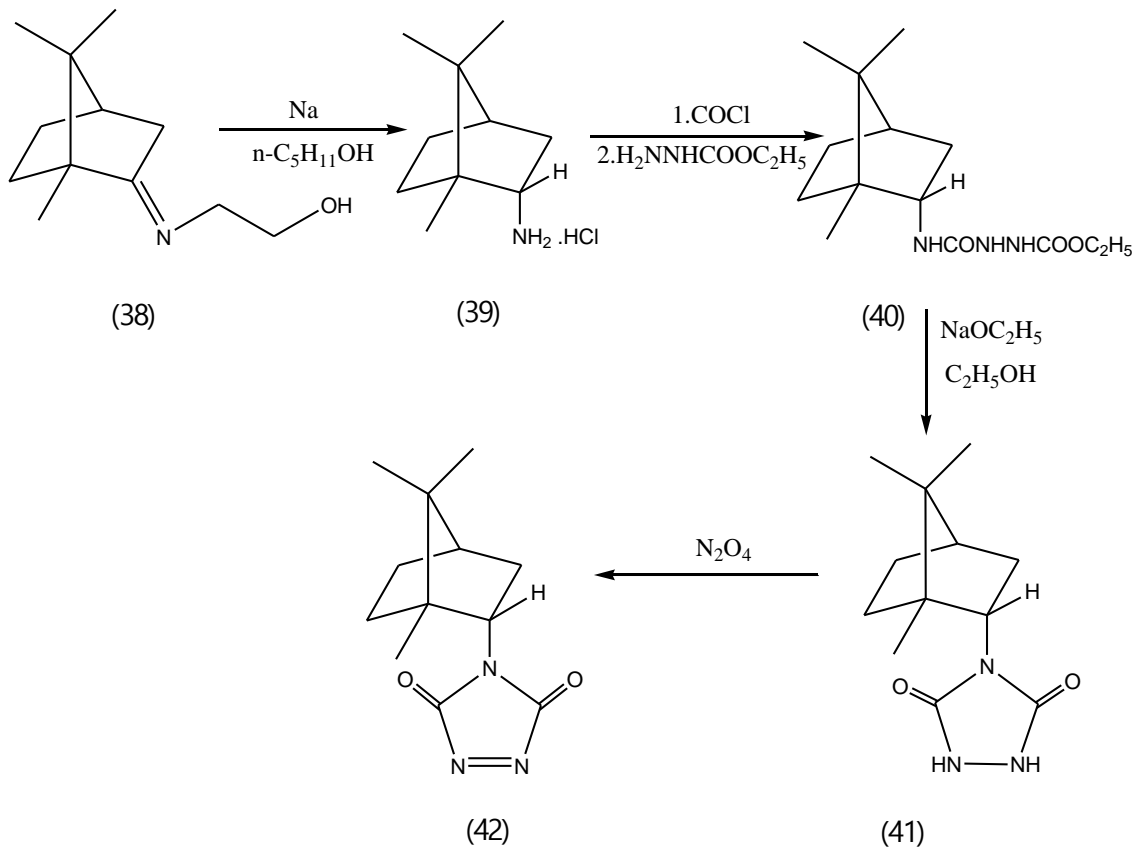
داده شده است. ابتدا در اثر واکنش یک آمین کایرال با گاز فسژن و سپس واکنش محصول این واکنش با اتیل-کربازات، ترکیب سمی‌کاربازید مربوطه (۳۳)، (۳۷) و (۴۲) تهیه شده است. واکنش حلقوی شدن درون مولکولی سمی‌کاربازید در حضور یک باز قوی و با استفاده از حرارت، منجر به مشتقات یورازول فعال نوری گردیده است. اکسایش یورازول حاصله به وسیله‌ی گاز  $N_2O_4$  تری آزولیندی‌اون فعال نوری را تولید کرده است.



طرح 2-1



طرح 3-1



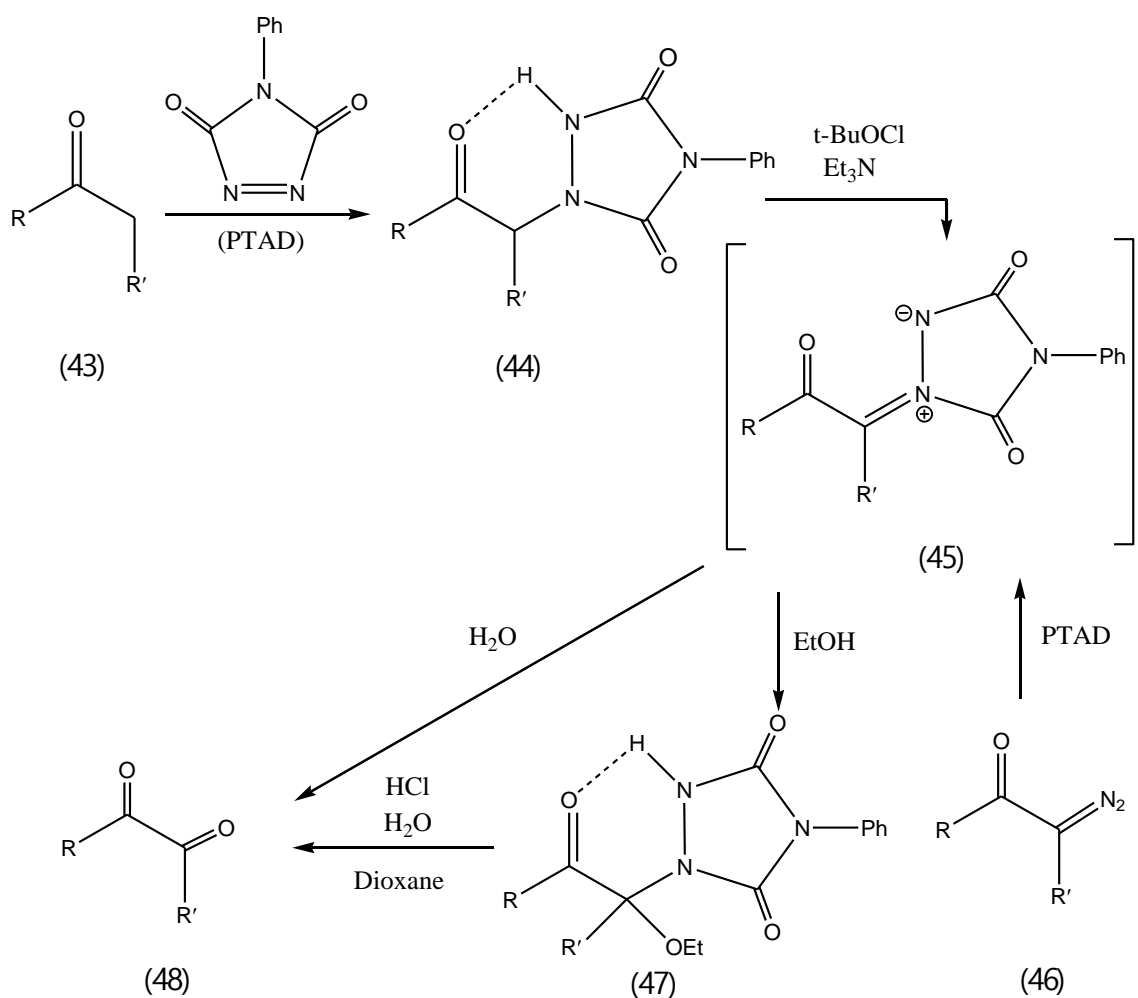
طرح 4-1

#### ۱-۱-۴-۲-اکسیداسیون سوورن<sup>۱</sup>

ترکیبات a-یورازول به راحتی به ایلیدهای مربوطه اکسید شده، ایلیدهای حاصل به ترکیبات کربونیل تجزیه می‌گردد. علاوه بر این، پیش ماده‌های یورازول را از طریق اکسیداسیون سوورن می‌توان به کربونیل مربوطه تبدیل کرد. این دو روش، نه تنها در تهیه مشتقات ۲،۱-دی‌کربونیل و ۳،۲،۱-تری‌کربونیل به کار می‌روند بلکه برای تشکیل ایلیدهای تری‌آزولیدین‌دی‌اوان و گونه‌های مربوط به یورازولینیوم<sup>۲</sup> نیز استفاده می‌شوند. تعدادی از این روش‌ها برای اکسیداسیون مشتقات کربونیل با گروه‌های a- متیلن برای تهیه ترکیبات ۲،۱-دی‌کربونیل استفاده می‌شود. واکنشگری که به طور گسترده‌تر برای این منظور استفاده می‌شود  $\text{SeO}_2$  می‌باشد [۲۷]. دی‌متیل-سولفوکسید در اکسیداسیون سوورن استفاده می‌شود [۲۸]. هالوکتون‌ها به PH محیط خود حساس هستند و باید مدت کوتاهی پس از آماده سازی مورد استفاده قرار بگیرند.  $\beta$ -کتوسولفیدها با ۲،۱-دی‌کتون‌ها و مشتقات دیگر و با تعدادی از معرف‌های اکسید کننده مثل  $\text{Pb(OAc)}_4$  [۲۹] و  $\text{CuCl}_2$  [۳۰] اکسید می‌شوند. رگیتز<sup>۳</sup> و همکارانش نشان دادند که ایلیدهای تری‌آزولیدین تشکیل شده در واکنش ۴-فنیل‌تری‌آزولیدین‌دی‌اوان (PTAD) با a-دی‌آزوکتون‌ها می‌توانند به وسیله‌ی اتانول به دام انداخته شوند، محصول تشکیل شده در این مرحله به وسیله‌ی HCl رقیق به ۲،۱-دی‌کتون تجزیه می‌شود [۳۱].

---

1-Swern  
2- Urazolinium  
3-Regitz

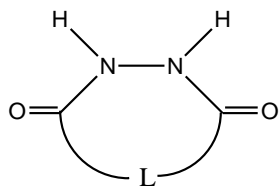


طرح 5-1

### ۱-۱-۵- یورازین

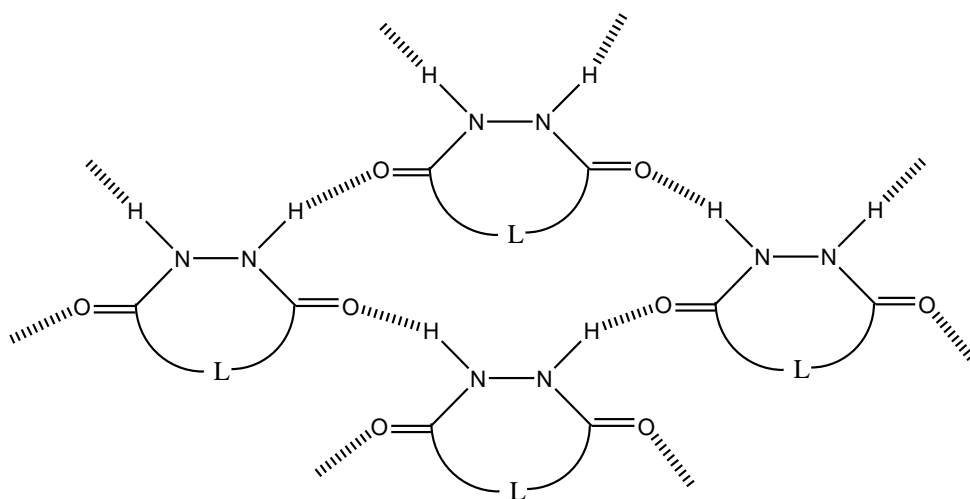
یورازین، با نام آیوپاک ۴-آمینو-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌اوان از مشتقات یورازول‌ها به شمار می‌رود. یورازین یک اسید ضعیف با  $\text{PK}_a = 5/49$  می‌باشد [۳۲].

در آمیدهای حلقوی که گروه کربونیل در دو طرف حلقه قرار می‌گیرند، شکل هندسی مناسبی برای تشکیل دimer از طریق پیوند هیدروژنی ایجاد می‌گردد.

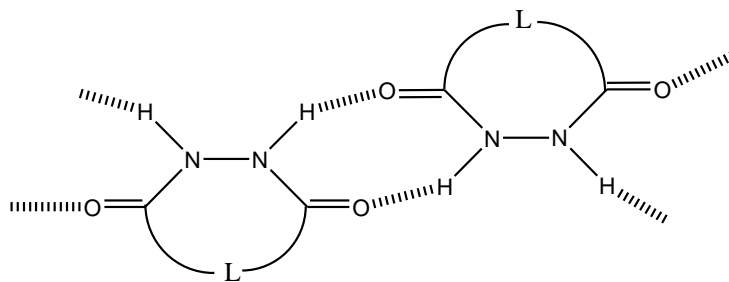


مولکول، پیچشی شبیه صندلی را متحمل می‌شود، که طی آن گروه‌های کربونیل آمیدی نسبت به پیوند N-H در امتداد محور به شدت خم می‌شود. ترکیب هگزا هیدرو-۶,۳-پیریدازین-دی‌اون در قالب نوارهایی متبلور می‌گردد.

دو ترکیب، ۵,۳-پیرازولیدین‌دی‌اون و ۴,۴-دی-اتیل-۵,۳-پیرازولیدین‌دی‌اون در لایه‌های قطبی تقریباً مسطح متبلور می‌گردند. پیوند هیدروژنی در این مولکول‌ها موجب می‌شود تا گروه‌های کربونیل آمیدی در مجاورت هم قرار بگیرند [۳۳].

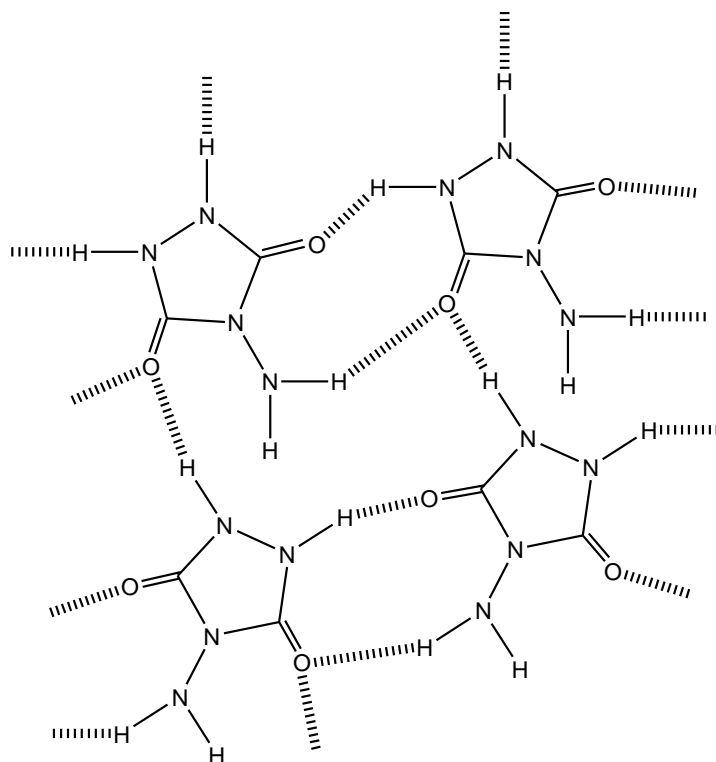


a) Layer



b) Tape

بلور یورازین، به صورت لایه های قطبی تشکیل می شود که در آن گروه  $\text{NNH}_2\text{L}$  می باشد، این گروه نیز در تشکیل پیوند هیدروژنی شرکت می کند. حتی اگر به این گروه  $\text{NNH}_2$  در این مولکول توجه نکنیم،  $\text{NH}$  دهنده و کربونیل پذیرنده ای آمیدی با تشکیل پیوند هیدروژنی، الگوی لایه-ای خود را حفظ می کند [۳۴].

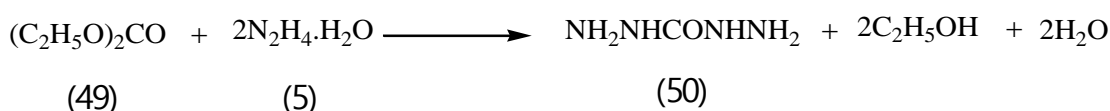


لایه ی قطبی شکل گرفته توسط مولکول یورازین.

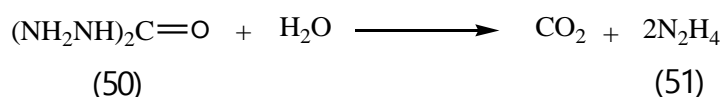
#### ۱-۱-۵-۱-۱-کربوهیدرازید

کربوهیدرازید، با توجه به ارتباط نزدیک خود با اوره ترکیبی پایه و اساسی در شیمی آلی محسوب می‌شود. شرط لازم برای تشکیل کربوهیدرازید وجود هیدرازین می‌باشد. دیفنیل هیدرازین توسط هافمن<sup>1</sup> در سال ۱۸۶۳ سنتز شده بود. فیشر<sup>2</sup> در سال ۱۸۷۵ شروع به تحقیقاتی در مورد فنیل هیدرازین به انجام رساند اما در نهایت کورتیوس<sup>3</sup> موفق به سنتز هیدرازین در سال ۱۸۹۴ گردید. کربو-هیدرازید از مشتقات اسید کربونیک و از واکنش آن با اتیل اورتوفرمات سنتز می‌شود.

یکی از عملی‌ترین روش‌های سنتزی که برای اولین بار توسط کورتیوس و بعدها توسط کستینگ<sup>۴</sup> ارائه شد، سنتز کربوهیدرازید از دی‌اتیل‌کربنات طبق واکنش زیر می‌باشد.



بر اساس روش کستینگ، در سنتز معدنی، با حذف مواد فرار، محصول تشکیل می‌شود، بازده کربوهیدرازید در حدود ۸۰٪ می‌باشد. کربوهیدرازید به عنوان جذب کننده اکسیژن در آب کاربرد دارد [۳۵]، به همین دلیل جهت جلوگیری از خوردگی در مقابل بخارات آب جوش به کار می‌رود [۳۶]. ممکن است آب در واکنش شرکت کرده و باعث گسستگی پیوند کربن با نیتروژن گردد [۳۷].



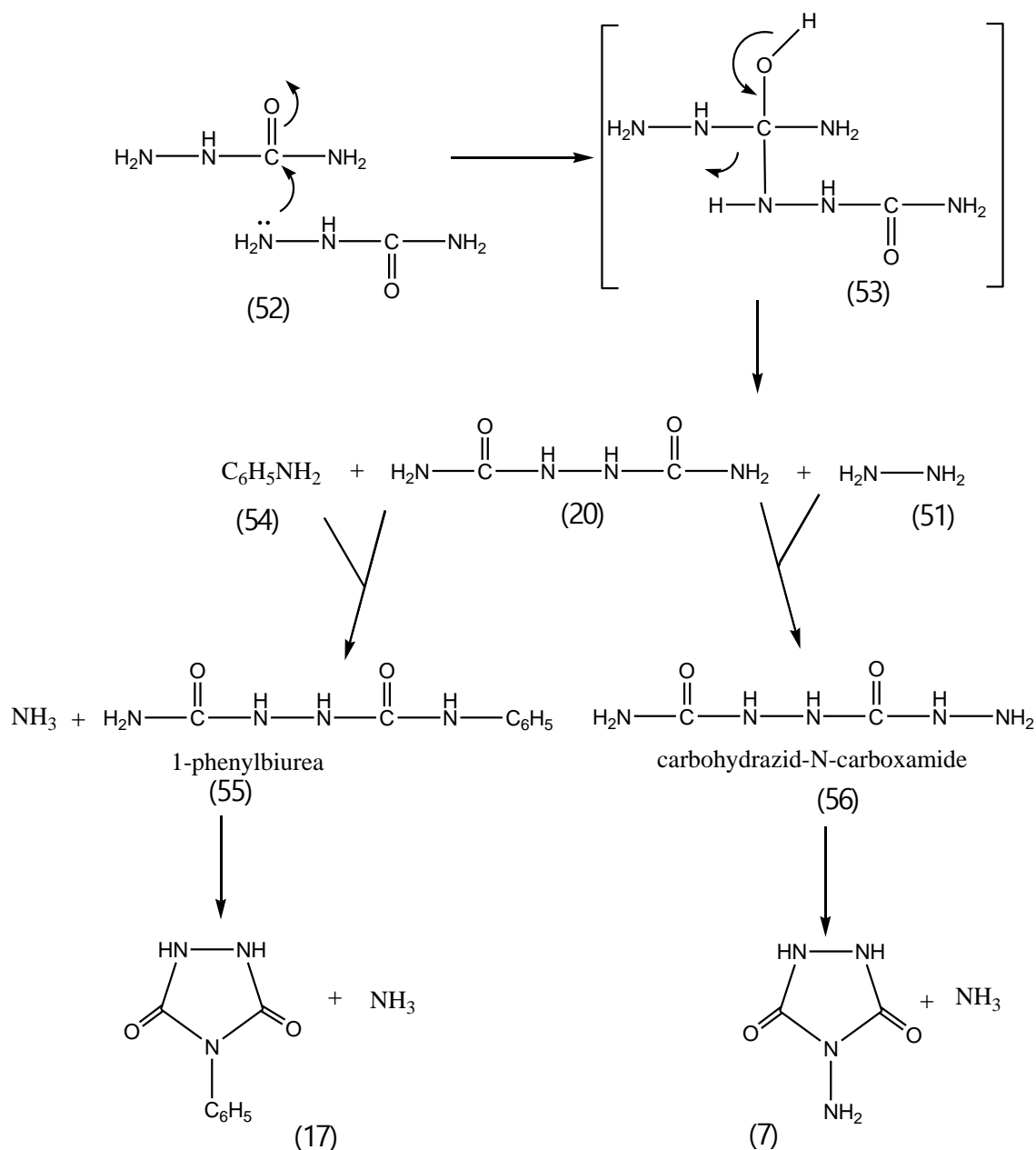
با حرارت دادن ۲ مول از کربوهیدرازید یک مول یورازین حاصل می‌شود:

---

1-A. W.Hofman  
2-Fischer  
3-T. Curtius  
1- Kesting





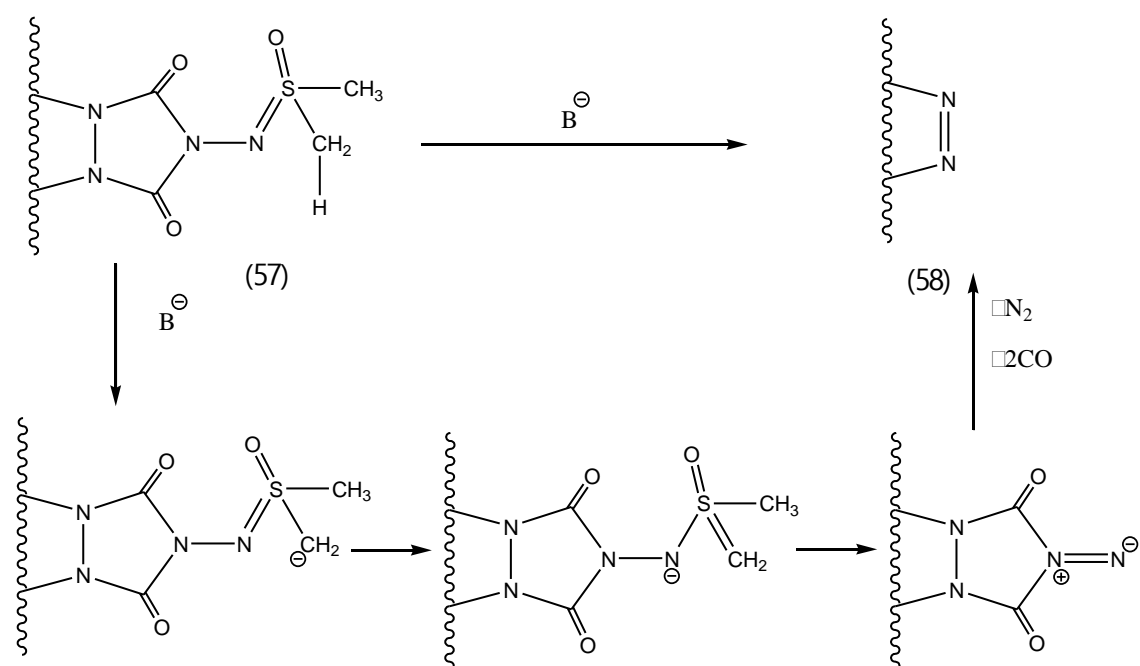
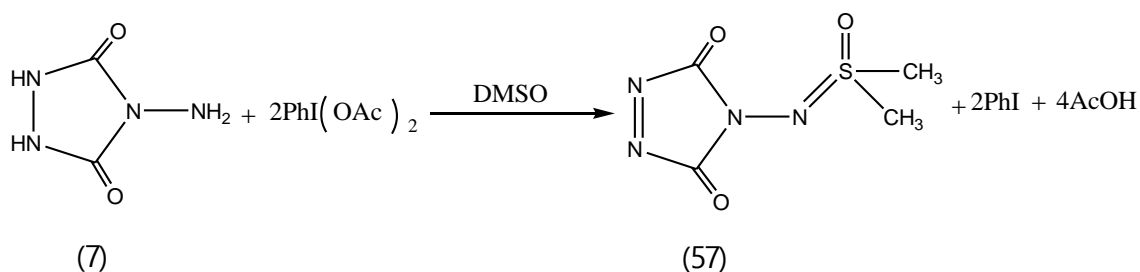


## طرح 6-1

### ۱-۱-۵-۲-تهیه مشتقات یورازین

دی‌آزین‌ها (آزوالکان‌ها) به عنوان پیش ماده‌های ارزشمندی در واکنش‌های تهیه یورازین شناخته شده‌اند [۳۸]. دی‌آزین‌ها اغلب بوسیله‌ی هیدرولیز بیس‌کربامیت یا یورازین و سپس اکسیداسیون با واسطه‌ی هیدرازین یا سمی‌کاربازید تهیه می‌شود [۳۹].

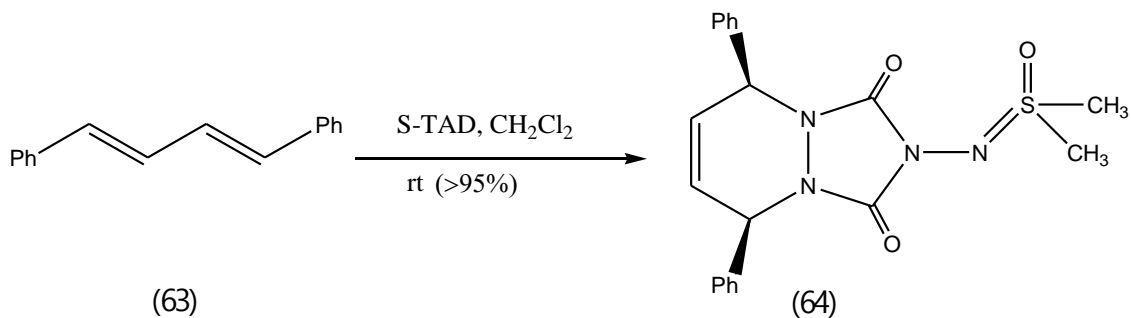
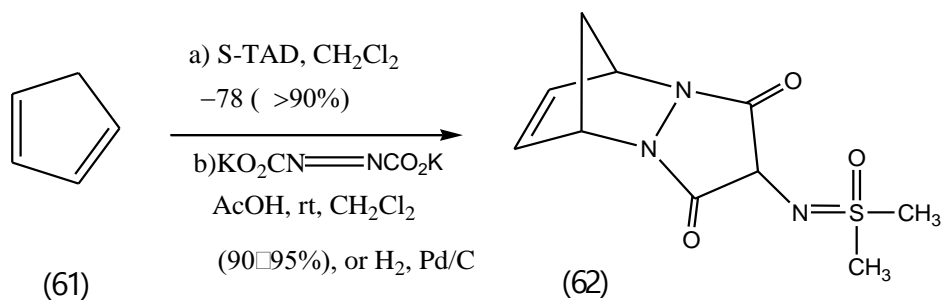
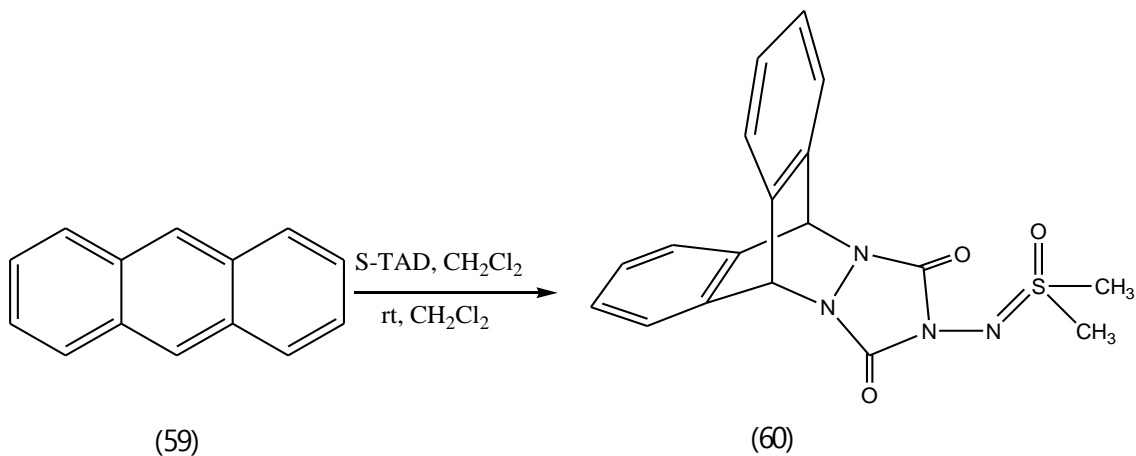
۴-(S,S-دی‌متیل‌سولفوکسیمینو)-۱،۲،۴-تری‌آزولین-۳،۵-دیون (S-TAD) در واکنش‌های حلقه‌افزایی با دی‌ان‌های مزدوج روش مفید و جدیدی را برای تهیه‌ی دی‌آزین‌ها فراهم می‌کند (طرح ۷-۱).



طرح 7-1

(S-TAD) به راحتی از ۴-آمینو‌یورازول (یورازین) سنتز می‌شود، یورازین را می‌توان در مقادیر زیاد از طریق خود تراکمی سمی‌کربازید هیدروکلرید تهیه کرد [۴۰]. (S-TAD) از واکنش بین ۲ اکسی‌الان از یدوبنزن‌دی‌استات (IBD) با یورازین در DMSO تهیه می‌شود. واکنش‌های حلقه‌افزایی، بسته به نوع واکنش، به طور کلی در محدوده‌ی دمایی ۷۸°- تا دمای اتاق انجام می‌شود (۸-۱) [۴۱].

1- 4-(S,S-Dimethylsulfoximino)-1,2,4-triazoline-3,5-dione (S-TAD)



### طرح (8-1)

قابلیت کمپلکس یورازین، به عنوان لیگاند خنثی (Hur) و یا آنیون (ur) نسبت به کاتیون‌های دو ظرفیتی (Zn,Cu,Ni,Co) مورد بررسی قرار گرفته است. در کمپلکس‌های  $\text{CoCl}_2(\text{Hur})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2(\text{Hur})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{Hur}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  عنوان یک لیگاند خنثی سنتز می‌شود.

کمپلکس‌های  $\text{Zn}(\text{ur})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}(\text{ur}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{Co}(\text{ur})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}(\text{ur}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  در آن مولکول‌های بدون پروتون یورازین حضور دارند، در محیط آبی از نمک سدیم یورازین تهیه می‌شوند. در

ساختارهای کمپلکس‌های Hur، اتم نیتروژن آمین خارج حلقه و اتم اکسیژن گروه‌های کربونیل به عنوان عامل کیلیت عمل می‌کنند. اما در ur تنها اتم نیتروژن آمیدی در تری‌آزولیدین است که به عنوان عامل کیلیت عمل می‌کند. مشتقات حلقوی کربونوهیدرازید و به طور خاص آنهایی که S-تری‌آزول هستند، در زمینه‌های بیولوژیکی مورد مطالعه قرار می‌گیرند [۴۲]. یورازین Hur یک اسید ضعیف با  $K_{p_a} = 5/49$  است (PH یک محلول اشباع شده در  $25^{\circ}\text{C}$ ،  $3/5$  می‌باشد) [۴۳].

## ۱- ۲- پلی‌مرها

واژه‌ی پلی‌مر، که از کلمات یونانی پلی<sup>۱</sup> به معنی بسیار و مر<sup>۲</sup> به معنی قسمت گرفته شده است، به موادی گفته می‌شود که از اتصال تعداد زیادی مولکول تشکیل شده است. واکنشی که طی آن اتصال این مولکول‌ها به هم انجام می‌شود، واکنش پلی‌مر شدن نامیده می‌شود. وزن مولکولی یک پلی‌مر نقش مهمی در سنتز و کاربرد آن ایفا می‌کند. امروزه این مواد جزئی از زندگی ما شده‌اند و در ساخت اشیاء مختلف، از وسایل زندگی و مورد مصرف عمومی تا ابزار دقیق و پیچیده‌ی پزشکی و علمی به کار می‌رود. پلی‌مرها از لحاظ منبع به سه گروه تقسیم بندی می‌شوند که عبارتند از پلی‌مرهای طبیعی، پلی‌مرهای اصلاح شده و مصنوعی. منابع طبیعی رزین‌ها، حیوانات، گیاهان و مواد معدنی هستند. پلی‌مرهای مصنوعی را می‌توان از طریق واکنش‌های پلی‌مریزاسیون بدست آورد. از مواد پلی‌مری می‌توان در تهیه‌ی پلاستیک‌ها، چسب‌ها، رنگ‌ها، ظروف عایق و مواد پزشکی بهره جست [۴۴].

---

1-Poly  
2-Meros

## ۱-۲-۱-۱- واکنش‌های پلیمر شدن

اولین تقسیم بندی واکنش‌های پلیمری توسط کاروتز انجام شد که این واکنش‌ها را به دو دسته‌ی پلیمر شدن افزایشی و پلیمر شدن تراکمی تقسیم کرد. مبنای این تقسیم بندی اساسا ترکیب و ساختار پلیمر بود. این تقسیم بندی بر اساس مکانیزم واکنش پلیمر شدن اصلاح شده و به دو دسته‌ی پلیمر شدن زنجیره‌ای و مرحله‌ای تقسیم شد [۴۵].

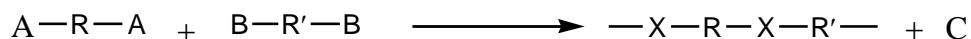
### ۱-۲-۱-۱-۱- پلیمر شدن مرحله‌ای (تراکمی)

در پلیمر شدن مرحله‌ای منومرها با یکدیگر واکنش شیمیایی داده و پلیمرهای خطی را به وجود می‌آورند. پلی‌استرها و پلی‌آمیدها از این دسته از پلیمرها می‌باشند. یک دسته از پلی‌آمیدها، آرامیدها (پلی‌آمیدهای آروماتیک) هستند. آرامیدها مانند نایلونها از یک دی‌کربوکسیلیک‌اسید و یک دی‌آمین تهیه می‌شوند، اما گروه‌های عاملی به حلقه‌ی بنزنی متصل است. کولارا<sup>۱</sup> مثالی از آرامیدها است که پلی‌آمیدی حاصل از ۱،۴-بنزن-دی‌کربوکسیلیک‌اسید (ترفتالیک‌اسید) و ۴،۱-بنزن‌دی‌آمین (p-فنیل‌دی‌آمین) می‌باشد. پلی‌استرها دسته‌ی دیگری از پلیمرهای مرحله‌ای هستند و اصول سنتز آنها مشابه پلی‌آمیدها است. تشکیل استر بین گروه‌های عاملی یک دی‌کربوکسیلیک‌اسید و یک دی‌ال، مولکول‌های کوچک را به هم متصل ساخته و یک زنجیره‌ی طولانی از پلی‌استر را به وجود می‌آورد. آشناترین پلی‌استر داکرون<sup>۲</sup> است که از ۴،۱-بنزن‌دی‌کربوکسیلیک‌اسید و ۲،۱-اتان‌دی‌ال (اتیلن-گلیکول) تهیه می‌شود [۴۶].

---

1- Kevlar  
2- Dacron

همه‌ی واکنش‌های تراکمی شامل، اتصال دو مولکول به یکدیگر و تشکیل یک پیوند جدید و بیشتر اوقات حذف یک مولکول به عنوان محصول فرعی است.



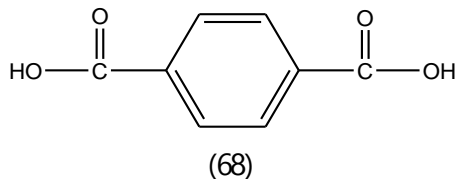
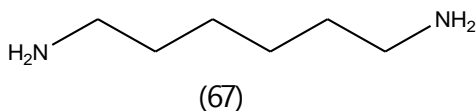
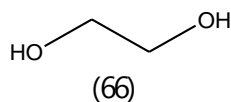
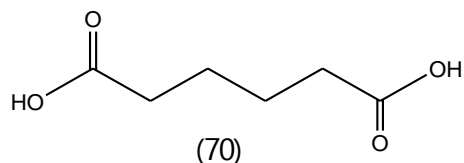
X گروه عاملی جدید مانند استر یا آمید است که در اثر واکنش بین گروه‌ها R عاملی A و B تشکیل می‌گردد و C محصول فرعی است.

منومر در پلیمریزاسیون تراکمی دارای دو ویژگی اصلی است:

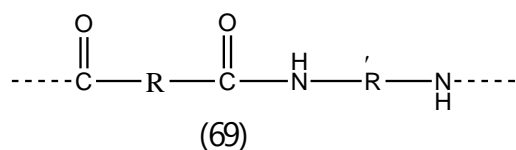
۱- به جای پیوند دوگانه، منومرها دارای گروه‌های عاملی (مانند الکل، آمین، یا گروه‌های کربوکسیلیک‌اسید) هستند.

۲- هر منومری حداقل دارای دو جایگاه برای واکنش است، مونومرها معمولاً دارای دو گروه عاملی برای تشکیل پلی‌مر خطی هستند.

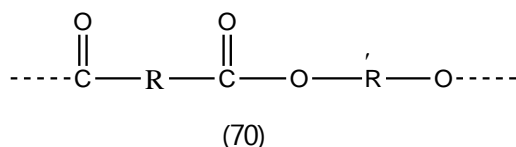
برخی از منومرها بیش از دو گروه عاملی دارند، که موجب ایجاد پیوند عرضی بین زنجیره‌ها و تشکیل پلی-مرهای سه بعدی با جرم مولکولی بالا می‌شود. نمونه‌هایی از منومرهای تراکمی عبارتند از:



آمین‌های دو عاملی با اسیدهای کربوکسیلیک دو عاملی واکنش می‌دهند و پلی‌آمیدهایی با فرمول عمومی زیر تشکیل می‌دهند [۴۷].



از پلی‌مر شدن تراکمی اسیدهای کربوکسیلیک با الکل‌های دو عاملی، پلی‌استرها با فرمول عمومی زیر تشکیل می‌شوند [۴۸].



در طی فرایند پلی‌مر شدن، ابتدا منومر تمایل به تشکیل دایمر (دو منومر مرتبط) و تریمر (سه منومر مرتبط) دارد. سپس زنجیره‌های بسیار کوتاه با یکدیگر و با منومر واکنش می‌دهند. در آغاز پلیمریزاسیون، بسیاری از زنجیره‌ها نسبتاً کوتاه هستند، تنها در پایان پلیمریزاسیون، زنجیره‌های بسیار طولانی تشکیل می‌شود.

### ۲-۱-۲-۱ پلی‌مر شدن زنجیره‌ای (افزایشی)

در پلی‌مر شدن افزایشی، منومرها به یکدیگر اضافه شده تا پلی‌مر تولید شود. در این نوع پلی‌مر شدن، ابتدا حد-واسط فعال (رادیکال، کاتیون یا آنیون) با پیوند

غیراشباع منومر وارد واکنش شده، واکنش آغاز می‌گردد. سپس هر یک از این مراکز به واحدهای تکراری دیگر اضافه شده و رشد پلیمر ادامه می‌یابد. از نظر تئوری، درجه‌ی پلیمر شدن افزایشی می‌تواند نامحدود باشد، که در این صورت مولکول زنجیره‌ای بسیار طویلی از اتصال تعداد زیادی واحدهای تکراری به یکدیگر شکل می‌گیرند. هر چه تعداد مراکز فعال یا آغازگرهای شکل گرفته بیشتر باشد، تعداد زنجیره‌ها زیادتر و در نتیجه طول زنجیره‌ها کوچکتر می‌شود و به این دلیل است که خواص پلیمرها تغییر می‌کند [۴۹].

### ۱-۲-۲- پلی‌اورتان

تعداد زیادی از پلی‌اورتان‌ها از واکنش بین مواد شامل گروه‌های ایزوسیانات با پلی‌ال‌های مختلف بدست می‌آید. ایزوسیانات عامل فعالی است و واکنش آن با گروه هیدروکسیل بدون محصول فرعی منجر به تشکیل اورتان می‌گردد. برای تهیه‌ی پلی‌اورتان، هر یک از مواد واکنش دهنده (مونومرها) حداقل باید دو گروه عاملی داشته باشد. در صورتی که یکی از مونومرها بیشتر از دو گروه عاملی داشته باشد، محصول واکنش پلی‌اورتان غیر خطی خواهد شد و ساختمان مولکولی آن می‌تواند شبکه‌ای گردد. به عنوان مثال در چسب، واکنش اتصالات عرضی (یا شبکه‌ای شدن) هنگام چسباندن سطوح به یکدیگر باید انجام گردد. اتصال چسبی که از الاستومر اورتانی به وجود می‌آید نه تنها در مقابل تنش‌های کششی و برشی مقاوم است بلکه در برابر ضربه هم مقاومت دارد و در درجه حرارت پایین خواص آن (مکانیکی) عالی می‌باشد. چسب‌های اورتانی برای اتصال فلز به فلز، اسفنج‌ها، پلاستیک‌ها، شیشه و سرامیک مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵۰].



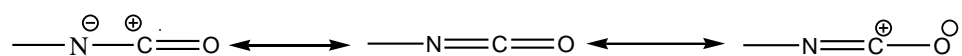


می‌توان از کاتالیزورهای مناسبی مانند آمین‌های نوع سوم و ترکیبات آلی قلع استفاده کرد. اسفنج‌های خالص را با استفاده از یک یا دو نوع آمین تهیه می‌کنند. برای تهیه اسفنج‌های افشانه‌ای از ترکیبات آلی قلع همراه با یک آمین نوع سوم استفاده می‌کنند [۵۲]. در فرآیند اسفنج‌سازی برای بهبود خواص اسفنج‌ها یا ایجاد یک ویژگی مانند مقاومت گرمایی و... در اسفنج، از موادی مانند کف‌کننده‌ها، دیرسوزکننده‌ها و پفکننده‌ها استفاده می‌شود. کف‌کننده‌ها برای ایجاد سلول‌های کوچک و متحدالشکل در اسفنج به فرمولاسیون آنها اضافه می‌شود. مقدار استفاده‌ی آنها در مقادیر جزئی (۰/۲ تا ۲ درصد) می‌باشد.

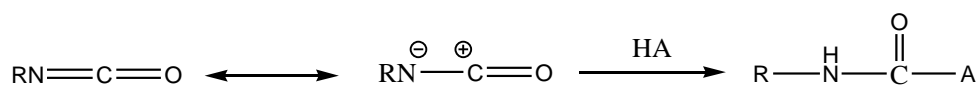
آتشگیری پلاستیک‌های اسفنجی مشکلی اساسی می‌باشد و به علت سطح زیاد اسفنج، گسترش شعله بسیار سریع است. با افزودن مواد دیرسوزکننده‌ای که دارای فسفر، برم و یا کلر هستند، می‌توان شعله‌پذیری اسفنج‌ها را کاهش داد، از دیرسوزکننده‌های پلی‌اورتان می‌توان به دی‌پروموبوتان-دی‌ال برای دیرسوز کردن اسفنج‌های نرم، اشاره کرد. سی‌افسی‌های ۱۱ و ۱۲ برای تهیه اسفنج‌های سخت و نارسانا مناسب هستند. این مواد رسانایی گرمایی کمی دارند. از فلئوروکربن‌های ۱۱ معمولاً برای تهیه اسفنج-های خالص و انواع اسفنج‌های افشانه‌ای استفاده می‌شود. فلئوروکربن ۱۲ برای افشانه کردن در دمای پائین بکار می‌رود. اسفنج حاصل از این پفکننده، به علت سبکی مانند خمیرریش کف کرده و گسترش می‌یابد. برای پف کردن اسفنج‌های انعطاف‌پذیر و با چگالی بالا از آب استفاده می‌شود. واکنش آب با ایزوسیانات سلول‌های پر شده از CO<sub>2</sub> را ایجاد می‌کند که رسانایی گرمایی بیشتری از فلئوروکربن‌ها دارند [۵۳].

### ۱-۲-۴- ایزوسیانات‌ها

ایزوسیانات‌ها، دسته‌ای از مواد شیمیایی با واکنش پذیری بالا و وزن مولکولی پایین می‌باشند، دارای گروه (-NCO) هستند که این گروه قطبی و خطی است.

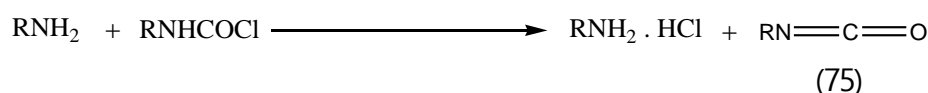
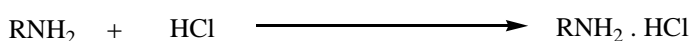
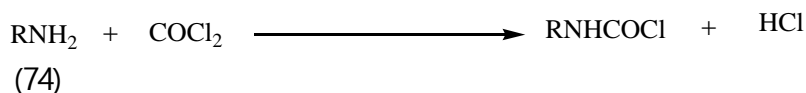


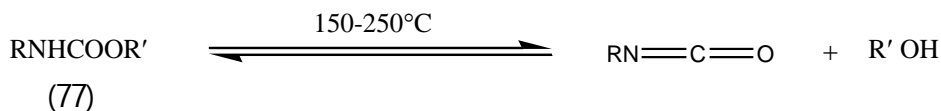
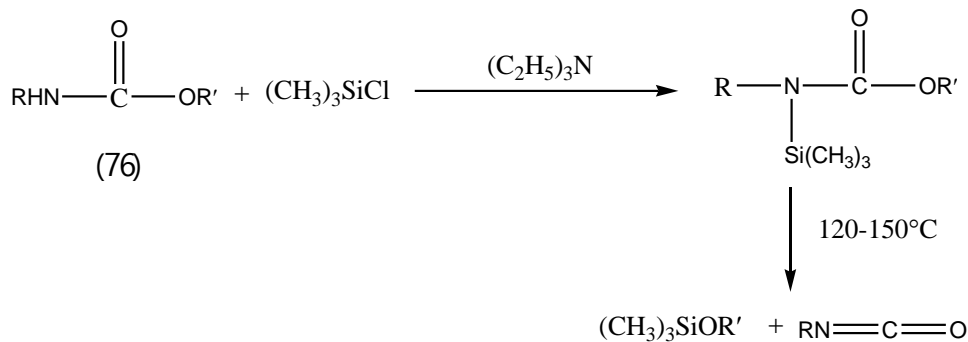
خواص شیمیایی ایزوسیانات به پیوند بین C=N مربوط می‌شود [۵۴].



ایزوسیانات‌ها، به خاطر کاربردهای گوناگون در پوشش‌های پلی‌اورتانی، چسب‌ها و لاستیک، اهمیت داشته و به همین دلیل از میان انواع گوناگون مونومرهای تراکمی مورد استفاده در تهیه پلی‌مرها، دی‌ایزوسیانات‌ها از جمله‌ی با ارزشترین آن‌ها می‌باشند [۵۵].

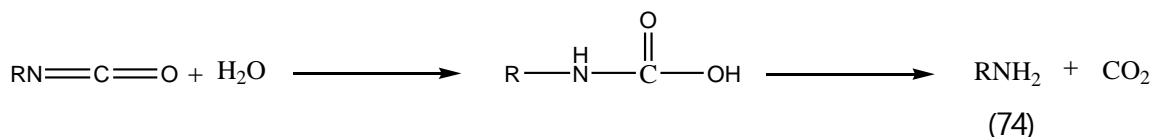
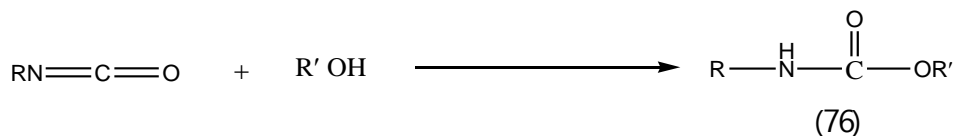
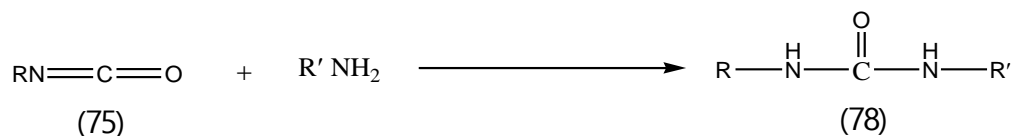
مهم‌ترین روش برای تهیه ایزوسیانات‌ها استفاده از آمین‌ها طی واکنش‌های زیر می‌باشد [۵۶]. (طرح ۱-۱۰)

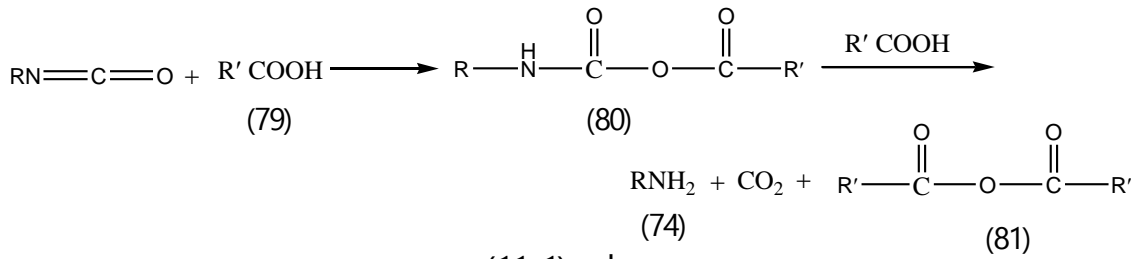




طرح (10-1)

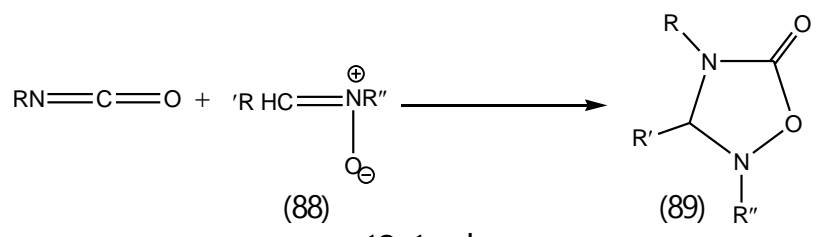
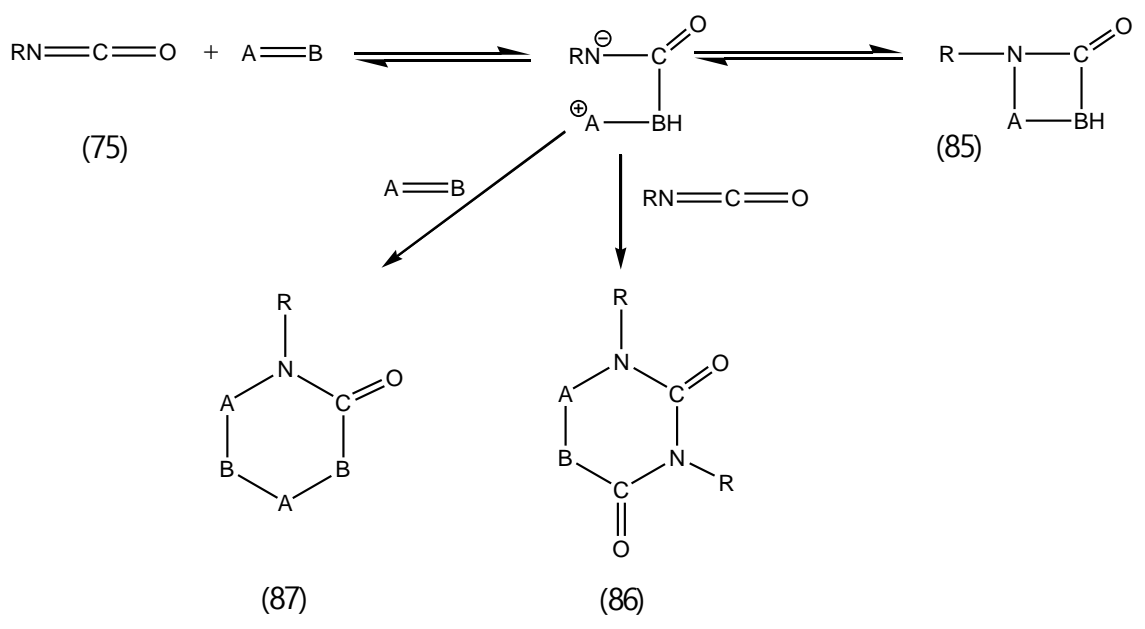
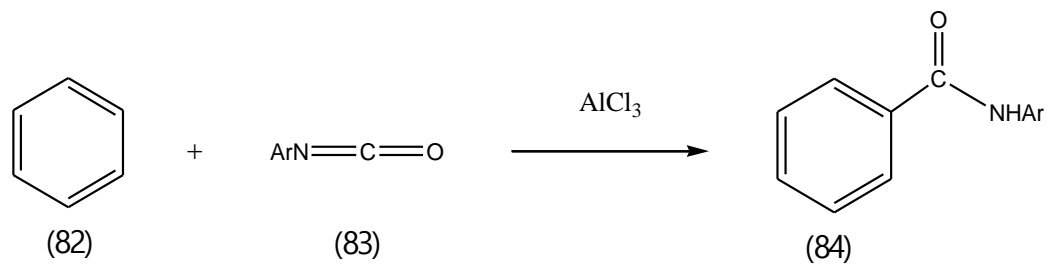
ایزوسیانات‌ها بسیار فعال بوده و در واکنش‌های زیادی شرکت دارند، از واکنش ایزوسیانات‌ها با آمین‌ها محصول اوره و همچنین از واکنش ایزوسیانات با الکل‌ها، اور-تان تشکیل می‌شود. ایزوسیانات‌ها به عنوان الکترون دوست با آب وارد واکنش شده و کربامیک‌اسید مربوطه را تولید می‌نمایند. کربامیک‌اسید، ناپایدار بوده و به دی-اکسیدکربن و آمین نوع اول تجزیه می‌گردد. همچنین در نتیجه‌ی واکنش ایزوسیانات با عامل اسیدی، انیدرید حاصل می‌شود. (طرح ۲-۳)





طرح (11-1)

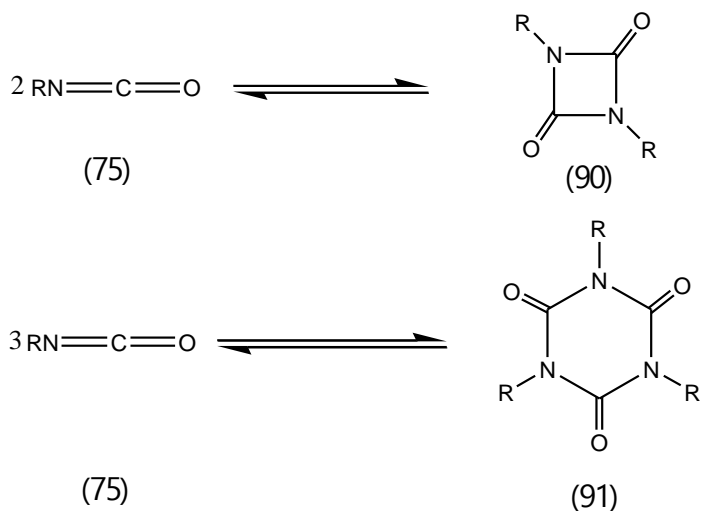
ایزوسیاناتها در واکنشهای فریدل-کرافت و حلقه  
افزایی نیز شرکت می‌کنند. (طرح ۲-۴)



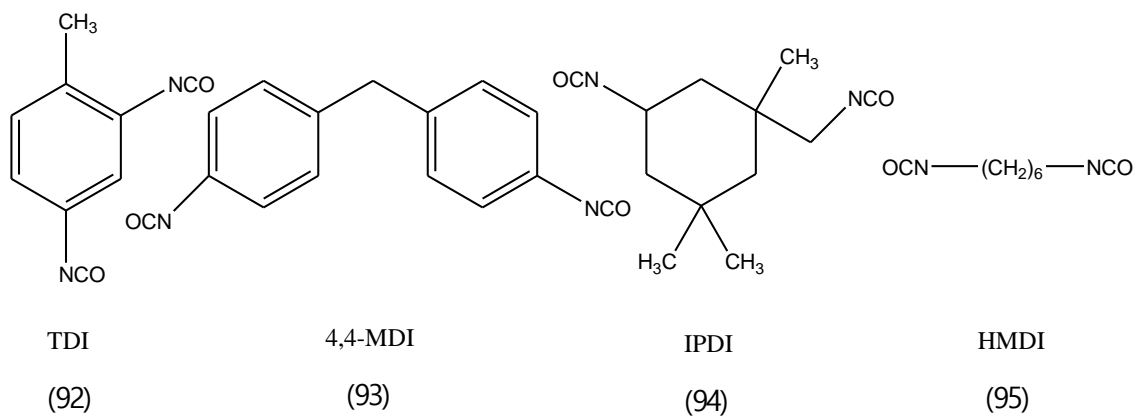
طرح 12-1

1- Fridel-Keraft

ایزوسیانات‌ها می‌توانند دایمر و تریمر تشکیل دهند که منجر به تشکیل حلقه‌های ایزوسیانات می‌شود [۵۷].



بعضی از دی‌ایزوسیانات‌هایی که در سنتز پلی‌مرها استفاده می‌شوند شامل هگزامتیلندی‌ایزوسیانات<sup>۱</sup>، ایزوفوران‌دی‌ایزوسیانات<sup>۲</sup>، دی‌فنیل‌متان‌دی‌ایزوسیانات<sup>۳</sup> و همچنین تولیلندی‌ایزوسیانات<sup>۴</sup> می‌باشند.



- 1- Hexamethylene diisocyanate
- 2- Isophorane diisocyanate
- 3- Diphenylmethane diisocyanate
- 4- Tolulene-2,4-diisocyanate

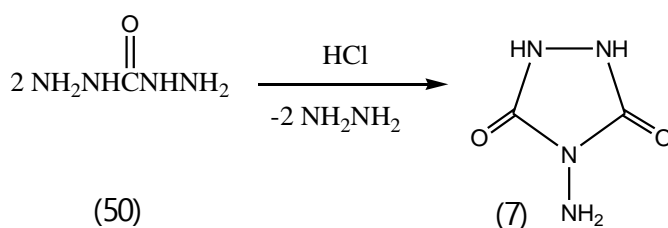
# فصل دوم

بحث و نتیجه گیری





طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۲)، طیف جذبی قوی برای ارتعاشات کششی پیوندهای H-N در ناحیهی ۳۲۰۰ و  $1690\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد. نوار جذبی قوی در  $1690\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند O=C است. در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب، شکل (۲-۳)، قله‌ی یک تایی ظاهر شده در  $4/7\text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های ایمیدی با سطح زیر پیک دو پروتون می‌باشد. قله‌ی یک تایی ظاهر شده در  $9/8\text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های آمیدی با سطح زیر پیک دو پروتون می‌باشد.



### ۲-۳-تهیه‌ی ۴- (۴-متوکسی‌بنزیلیدین آمینو) -

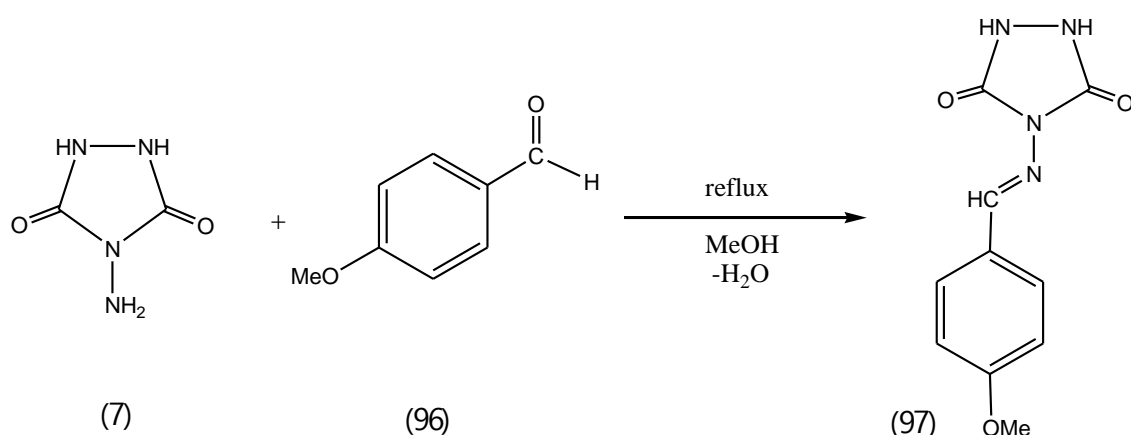
#### ۴، ۲، ۱-تری‌آزولیدین-۵، ۳-دی‌اون (۹۷)

این ترکیب در اثر رفلکس یورازین و ۴-متوکسی-بنزالدهید در متانول به مدت ۲۴ ساعت تهیه شد. محصول واکنش به وسیله‌ی آب داغ شستشو داده شد.

طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۴)، نوار جذبی قوی در  $3400$  و  $3500\text{ cm}^{-1}$  برای ارتعاشات کششی پیوند N-H نشان می‌دهد. نوار جذبی مشاهده شده در  $3000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند های C-H آروماتیک می‌باشد. نوار جذبی قوی در  $1690\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=O است. نوار جذبی قوی در ناحیه‌ی  $1610\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند های C=C آروماتیک است.

در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب، شکل (۲-۵)، قله‌ی یک تایی ظاهر شده در  $3/9\text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه متوکسی

با سطح زیر پیک سه پروتون می‌باشد. دو قله‌ی دو تایی در  $7/3\text{ppm}$  تا  $7/7\text{ppm}$  مربوط به پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک است. C-H ایمنی به صورت قله‌ی یک تایی در  $9/2\text{ppm}$  ظاهر شده است و قله‌ی پهن ظاهر شده در  $10/4\text{ppm}$  مربوط به گروه‌های NH می‌باشد.



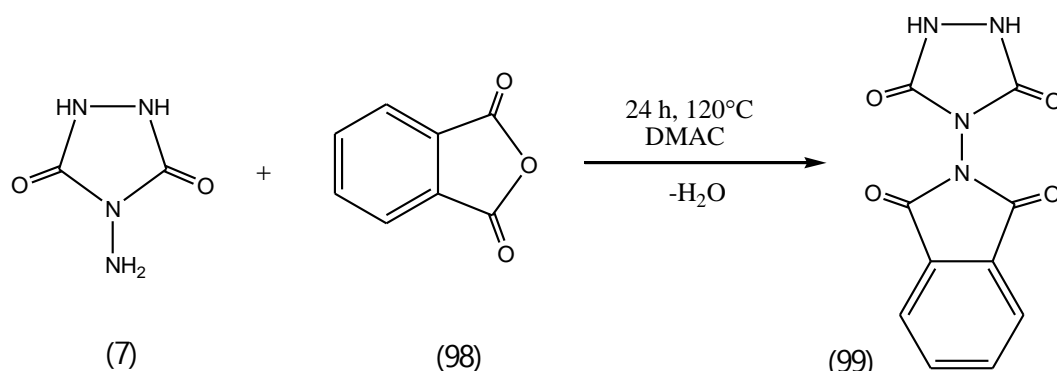
## ۲-۴-تهیه‌ی ۴-فتالیمید و -۲، ۴، ۱-تری‌آزولیدین- (۹۹)

این ترکیب در اثر حرارت دادن یورازین و فتالیک انیدرید در حلال N,N-دی‌متیل‌استامید (دی‌مک) تا دمای  $120^\circ\text{C}$  سانتری‌گراد به مدت ۴۸ ساعت تهیه شد. محصول به وسیله‌ی آب داغ شسته شد.

طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۶)، نوار جذبی قوی را در  $3400\text{cm}^{-1}$  برای ارتعاشات کششی پیوندهای H-N نشان می‌دهد. سه نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه‌ی  $1690$ ،  $1720$  و  $1760\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های کربونیل می‌باشد. نوارهای جذبی موجود در  $1450\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک می‌باشند.

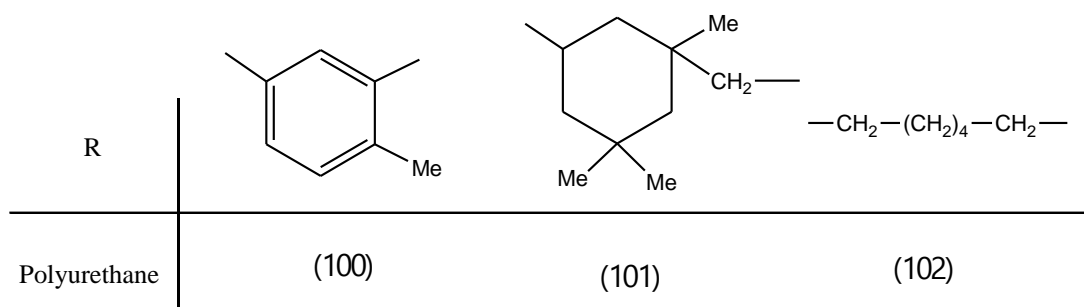
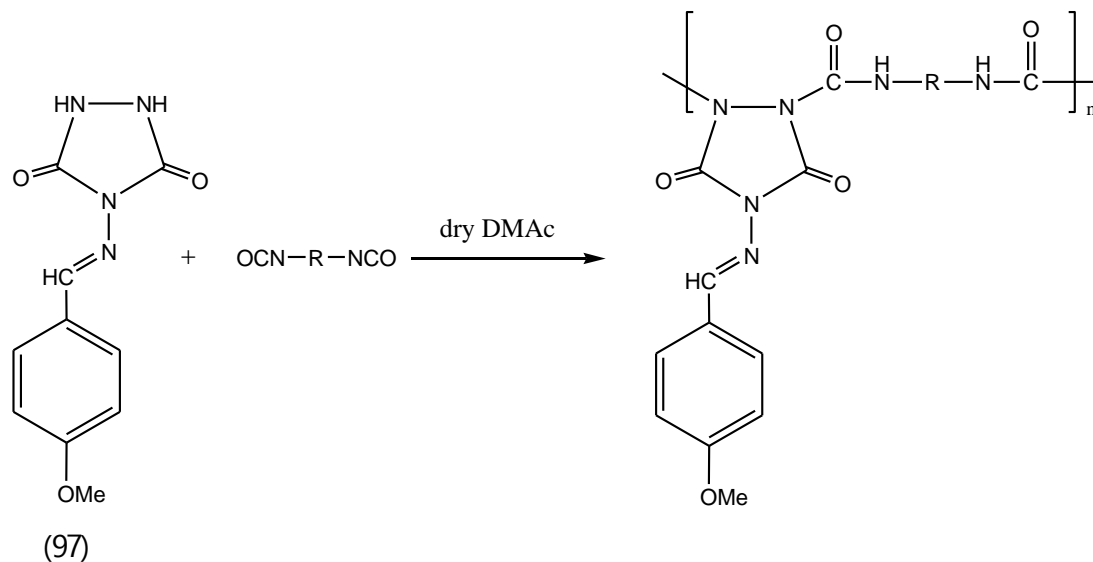
در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب، شکل (۲-۷)، قله‌ی ظاهر شده در  $8/2\text{ppm}$  مربوط به پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک است.

قله‌ی پهن ظاهر شده در ۱۱/۳ ppm مربوط به گروه‌های NH می‌باشد.



۲-۵- واکنش ۴- (۴-متوکسی‌بنزیلیدین آمینو) -  
 ۴، ۲، ۱-تری‌آزولیدین-۳، ۵-دی‌اون (۹۷) با دی-  
 ایزوسیانات‌های (۹۲)، (۹۳)، (۹۵)، تهیه‌ی پلی-  
 مرهای (۱۰۰)، (۱۰۱) و (۱۰۲)

ترکیب (۹۷) با دی‌ایزوسیانات‌ها در مقادیر مولی یکسان، واکنش داده شد. واکنش ابتدا در دمای محیط صورت گرفت سپس دما تا ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد افزایش داده شد. پس از افزایش گرانیروی مخلوط واکنش، دما به ۸۵ C افزایش و به مدت ۴۸ ساعت در این دما به هم زده شد. محصول ژله‌ای در آب رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۱-۲).



### طرح 1-2

#### ترکیب (۱۰۰):

در طیف مادون قرمز این ترکیب (۱۰۰) (شکل ۲-۸)، نوار جذبی در  $3500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای H-N است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل حلقه یورازین در  $1700\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوار جذبی در  $1530\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C=C آروماتیک است.

طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب، شکل (۲-۹)، قله‌ی یک تایی ظاهر شده در  $2/2\text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه متیل می‌باشد. قله‌ی یک تایی ظاهر شده در  $3/8\text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه متوکسی می‌باشد. قله‌ی چند تایی در  $6/7\text{ ppm}$  تا

۸/۳ppm مربوط به پروتون‌های آروماتیک است. پروتون ایمینی به صورت قله‌ی یک تایی در ۹/۲ppm ظاهر شده است. آنالیز حرارتی این پلی‌مر (شکل ۲-۱۰)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای ۲۳۰ C و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای ۲۶۵ C نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۳۳/۸٪ از جرم پلی‌مر را در دمای ۶۰۰ C نشان می‌دهد. گرانیروی این پلی‌مر ۰/۱۲dlg<sup>-1</sup> است که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود ۱۲۰۰۰ می‌باشد.

### ترکیب (۱۰۱):

در طیف مادون قرمز این ترکیب (۱۰۱) (شکل ۲-۱۲)، نوار جذبی در ۳۴۰۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. نوارهای جذبی در حدود ۳۰۰۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک می‌باشد. نوارهای جذبی در ۱۷۰۰ و ۱۷۴۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به گروه‌های کربونیل حلقه‌ی یورازین است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلی‌مر، در ۱۶۲۰cm<sup>-1</sup> ظاهر شده است. نوار جذبی ۱۵۲۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C=C آروماتیک است.

### ترکیب (۱۰۲):

در طیف مادون قرمز این ترکیب (۱۰۲) (شکل ۲-۱۳)، نوار جذبی در ۳۴۰۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H است. ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های متیلن در ۲۸۰۰ و ۲۹۰۰cm<sup>-1</sup> ظاهر شده است. نوارهای جذبی در ۱۶۰۰ و ۱۷۰۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلی‌مر و گروه‌های کربونیل حلقه‌ی یورازین است. نوار جذبی در ۱۴۰۰ و ۱۵۵۰cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک می‌باشد.

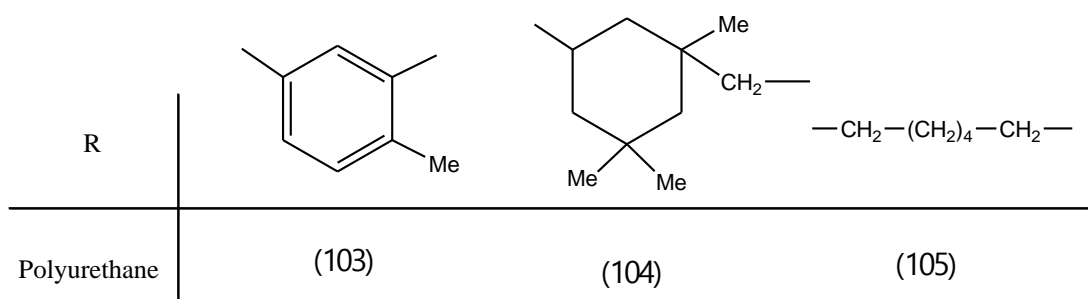
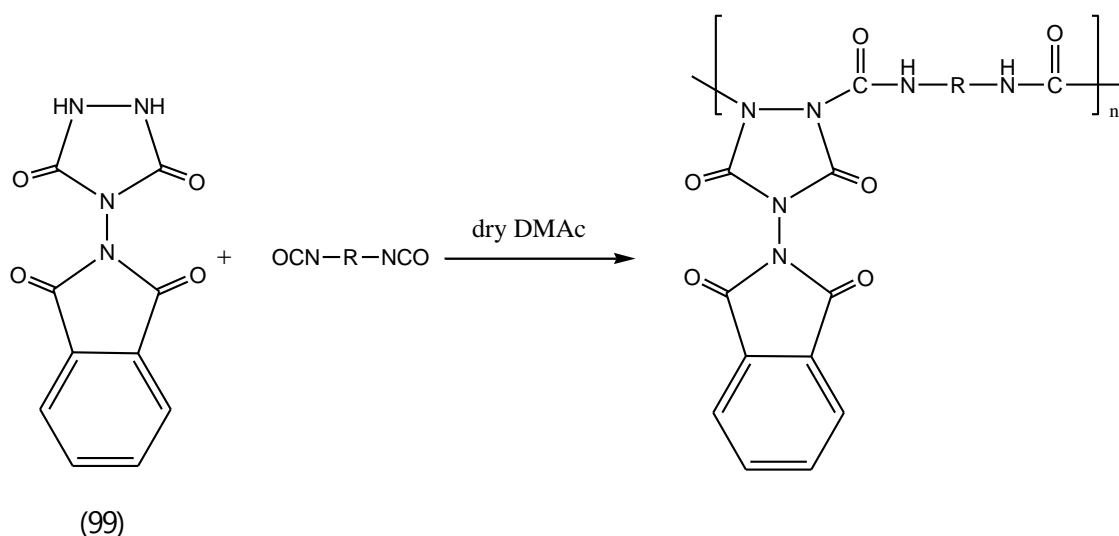
نتایج تست حلالیت روی پلی‌مرهای ۱۰۰ تا ۱۰۲ در جدول ۱-۲ گردآوری شده است. همان طور که از نتایج جدول مشخص است این پلی‌مرها در حلال‌های آب، اتانول و متانول در حالت سرد و گرم نامحلول و در حلال‌های DMSO ، DMAc و DMF در حالت سرد تا حدودی محلول و در حالت گرم کاملاً محلول هستند.

جدول حلالیت پلیمر						
گرم			سرد			نوع حلال
پلی- مر ۱۰۲	پلی- مر ۱۰۱	پلی- مر ۱۰۰	پلی- مر ۱۰۲	پلی- مر ۱۰۱	پلی- مر ۱۰۰	
-	-	-	-	-	-	آب
-	-	-	-	-	-	اتانول
-	-	-	-	-	-	متانول
+	+	+	+	+	+	DMAc
+	+	+	+	+	+	DMSO
+	+	+	+	+	+	DMF

جدول ۱-۲

۲-۶- واکنش ۴-فتالیمیدو-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون (۹۹) با دی‌ایزوسیانات‌های (۹۲)، (۹۳)، (۹۵)، تهیه‌ی پلی‌مر (۱۰۳)، (۱۰۴)، (۱۰۵) ترکیب (۹۹) با هگزامتیلن‌دی‌ایزوسیانات در مقادیر مولی یکسان، واکنش داده شد. واکنش ابتدا در دمای محیط صورت گرفت سپس دما تا ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد افزایش داده شد. پس از افزایش گرانشی مخلوط واکنش، دما به ۸۵ C افزایش و به مدت ۴۸ ساعت در این دما به

هم زده شد. محصول ژله‌ای در آب رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۲-۲).



## طرح 2-2

### ترکیب (۱۰۳):

در طیف مادون قرمز این ترکیب (۱۰۳) (شکل ۲-۱۴)، نوار جذبی در  $3300\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. نوار جذبی در  $1600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلیمر است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل حلقه‌ی یورازین در  $1750\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوار جذبی در  $1530\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C=C آروماتیک است.

### ترکیب (۱۰۴):

در طیف مادون قرمز این ترکیب (۱۰۴) (شکل ۲-۱۵)، نوار جذبی در  $3400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-

H است. نوارهای جذبی در حدود  $3000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک می‌باشد. نوارهای جذبی در  $1700$  و  $1740\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های کربونیل حلقه‌ی یورازین است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلی‌مر، در  $1630\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوار جذبی  $1530\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C=C آروماتیک است.

در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب، شکل (۲-۱۶)، قله‌ی چند تایی ظاهر شده در  $1\text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه‌های متیل مختلف می‌باشد. قله‌ی یک تایی ظاهر شده در  $1/5\text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه  $-\text{CH}_2-$  متصل به کربن‌های نوع چهارم می‌باشد. قله‌ی دو تایی در  $1/8\text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های  $-\text{CH}_2-$  متصل به CH است. قله‌ی سه تایی ظاهر شده در  $2/8\text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه  $-\text{CH}_2-$  مجاور NH می‌باشد. قله‌ی چند تایی ظاهر شده در  $3/6\text{ ppm}$  مربوط به پروتون گروه CH می‌باشد. پروتون‌های آروماتیک به صورت قله‌ی چند تایی در  $7/9\text{ ppm}$  ظاهر شده است. قله‌ی پهن ظاهر شده در  $11/3\text{ ppm}$  مربوط به گروه NH می‌باشد.

آنالیز حرارتی این پلی‌مر (شکل ۲-۱۷)،  $5\%$  کاهش وزن را در دمای  $165$  و  $10\%$  کاهش وزن را در دمای  $258$  نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن  $3\%$  از جرم پلی‌مر را در دمای  $600$  نشان می‌دهد. گرانیروی این پلی‌مر  $0/27\text{ dl g}^{-1}$  است که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود  $27000$  می‌باشد.

### ترکیب (۱۰۵):

در طیف مادون قرمز این ترکیب (۱۰۵) (شکل ۲-۱۹)، نوار جذبی در  $3400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند



N-H است. ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های متیلن در  $2800$  و  $2900\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوارهای جذبی در  $1600$  و  $1750\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی نوار جذبی گروه کربونیل زنجیر پلیمر و گروه‌های کربونیل حلقه‌ی یورازین است. نوار جذبی در  $1400$  و  $1550\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک می‌باشد.

آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۲-۲۰)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای  $244\text{ C}$  و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای  $260\text{ C}$  نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۴/۸٪ از جرم پلیمر را در دمای  $600\text{ C}$  نشان می‌دهد. گراندروی این پلیمر  $0/16\text{ dl g}^{-1}$  است که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود  $16000$  می‌باشد.

نتایج تست حلالیت روی پلیمرهای  $10^3$  تا  $10^5$  در جدول ۲-۲ گردآوری شده است. همان طور که از نتایج جدول مشخص است این پلیمرها در حلال‌های آب، اتانول و متانول در حالت سرد و گرم نامحلول و در حلال‌های DMAc ، DMSO و DMF در حالت سرد تا حدودی محلول و در حالت گرم کاملاً محلول هستند.

جدول حلالیت پلیمر						
گرم			سرد			نوع حلال
پلی-	پلی-	پلی-	پلی-	پلی-	پلی-	
مر ۱۰۵	مر ۱۰۴	مر ۱۰۳	مر ۱۰۵	مر ۱۰۴	مر ۱۰۳	

-	-	-	-	-	-	اب
-	-	-	-	-	-	اتانول
-	-	-	-	-	-	متانول
+	+	+	+	+	+	DMAc
+	+	+	+	+	+	DMSO
+	+	+	+	+	+	DMF

جدول ۲-۲

## ۲-۷- نتیجه گیری

تهیه ی ترکیب ۴- (۴-متوکسی بنزیلیدین آمینو) -۱،۲،۴-تری-آزولیدین-۳،۵-دی اون (۹۷) تا کنون گزارش نشده است و این ترکیب برای اولین بار سنتز گردیده است.

تهیه ی ترکیب ۴-فتالیمیدو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۹۹) تا کنون گزارش نشده است و این ترکیب برای اولین بار سنتز گردیده است.

ترکیب (۹۷) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تولیلن دی ایزوسیانات، ایزوفوران دی ایزوسیانات، در حلال N,N-دی-

متیل استامید خشک پلیمر شد تا پلی اورتان های جدید به دست آید .

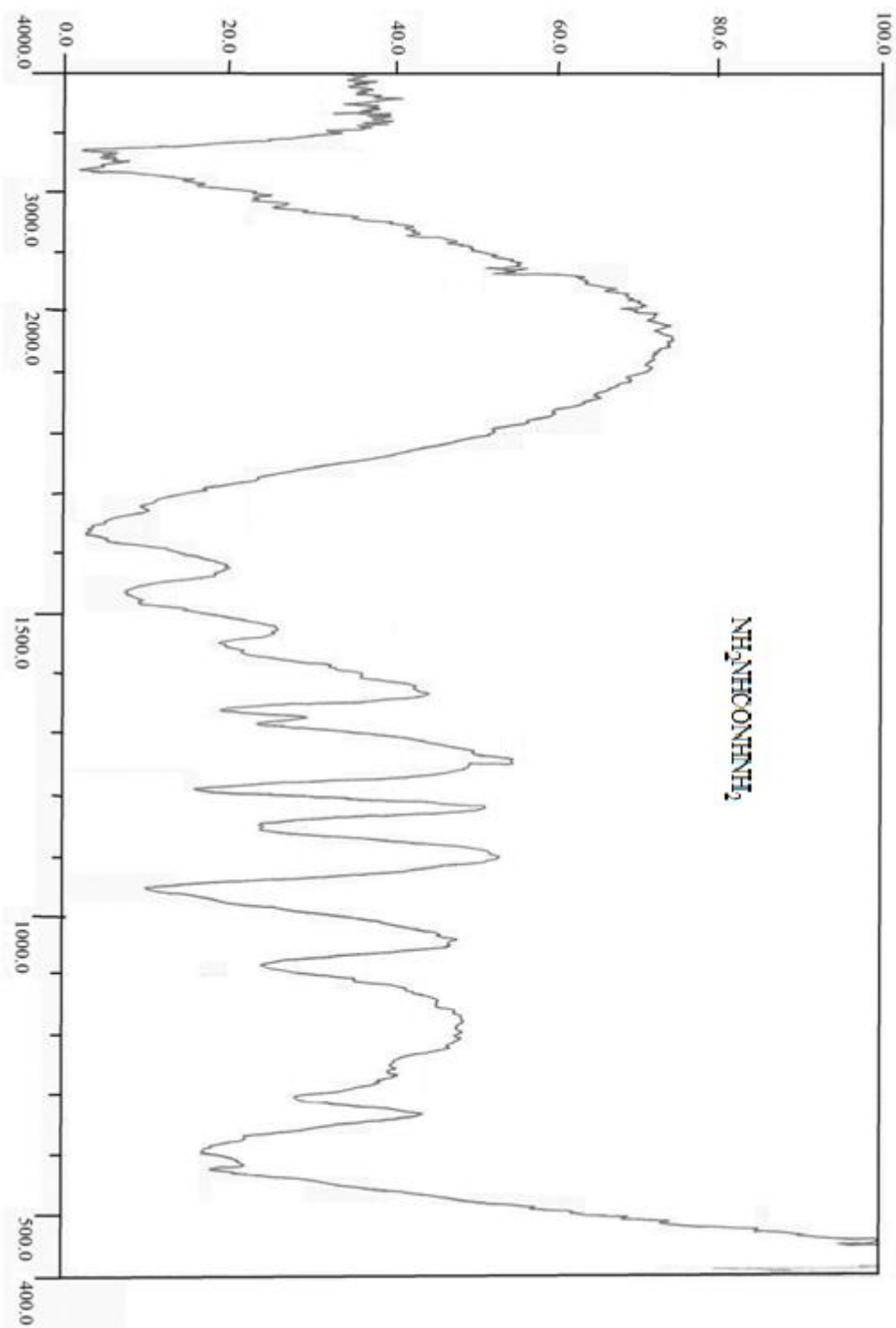
ترکیب (۹۹) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تولیلن دی-ایزوسیانات، ایزوفوران دی ایزوسیانات، در حلال N,N-دی-متیل استامید خشک پلیمر شد تا پلی اورتان های جدید به دست آید .

ساختار ترکیبات مونومری سنتز شده، به وسیله ی طیف سنجی  $^1\text{H-NMR}$  و مادون قرمز، تأیید گردید .

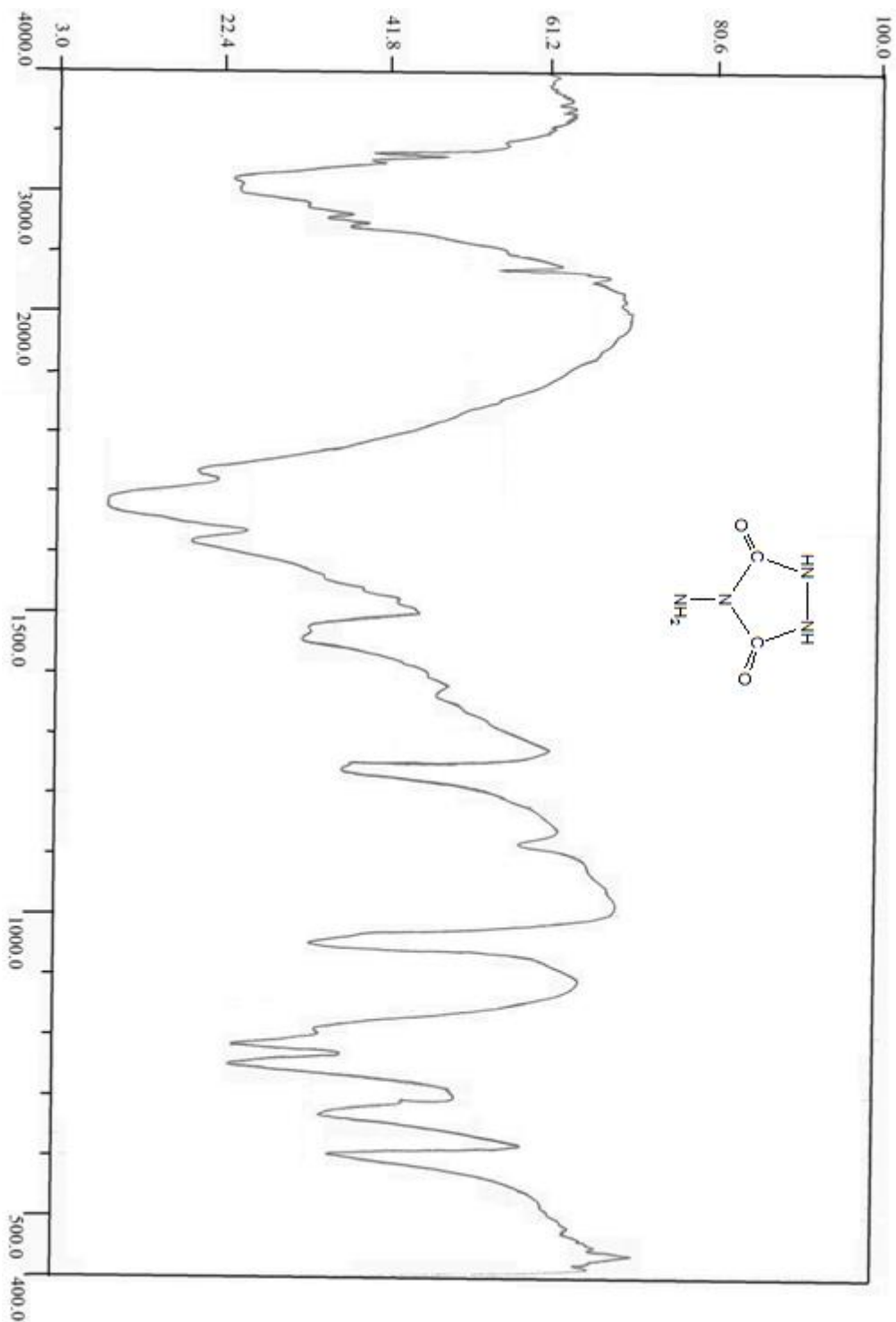
نتایج طیف سنجی مادون قرمز، گرانروی درونی، آنالیز حرارتی برای پلیمرها گزارش شده است.

## ۲-۸- آینده نگری

با توجه به جدید بودن مونومرها و خواص دارویی شناخته شده ی یورازولها، تهیه ی پلی اورتانها می تواند خواص جدیدی را معرفی نماید. همچنین مونومرهای (۹۷) و (۹۹) توانایی شرکت در واکنش های مختلف با انواع ترکیبات دو عاملی را دارند. بنابراین می توانند برای تهیه ی پلی-مرهای جدید نامزد شوند.

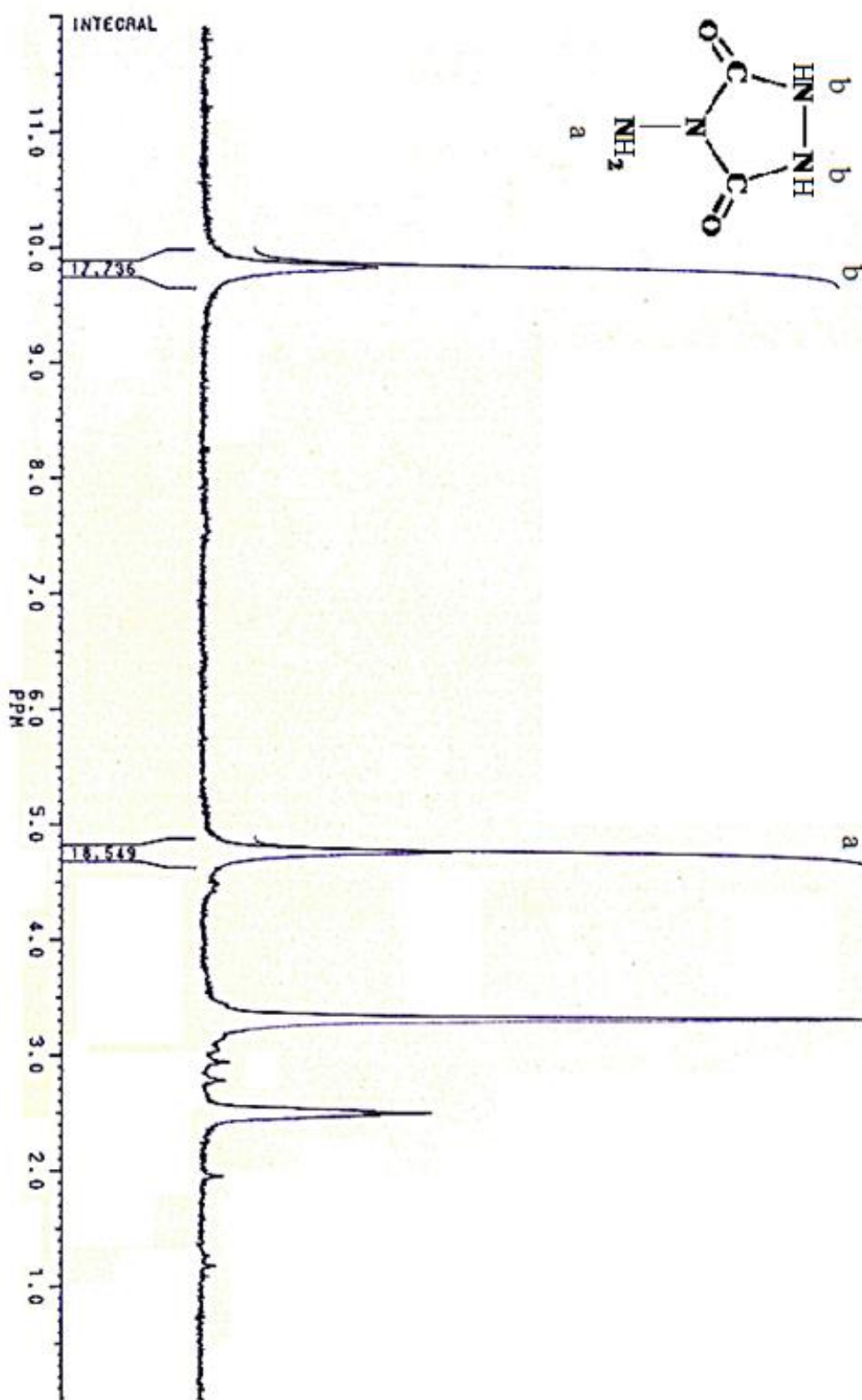


شکل ۱-۲ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۵۰)



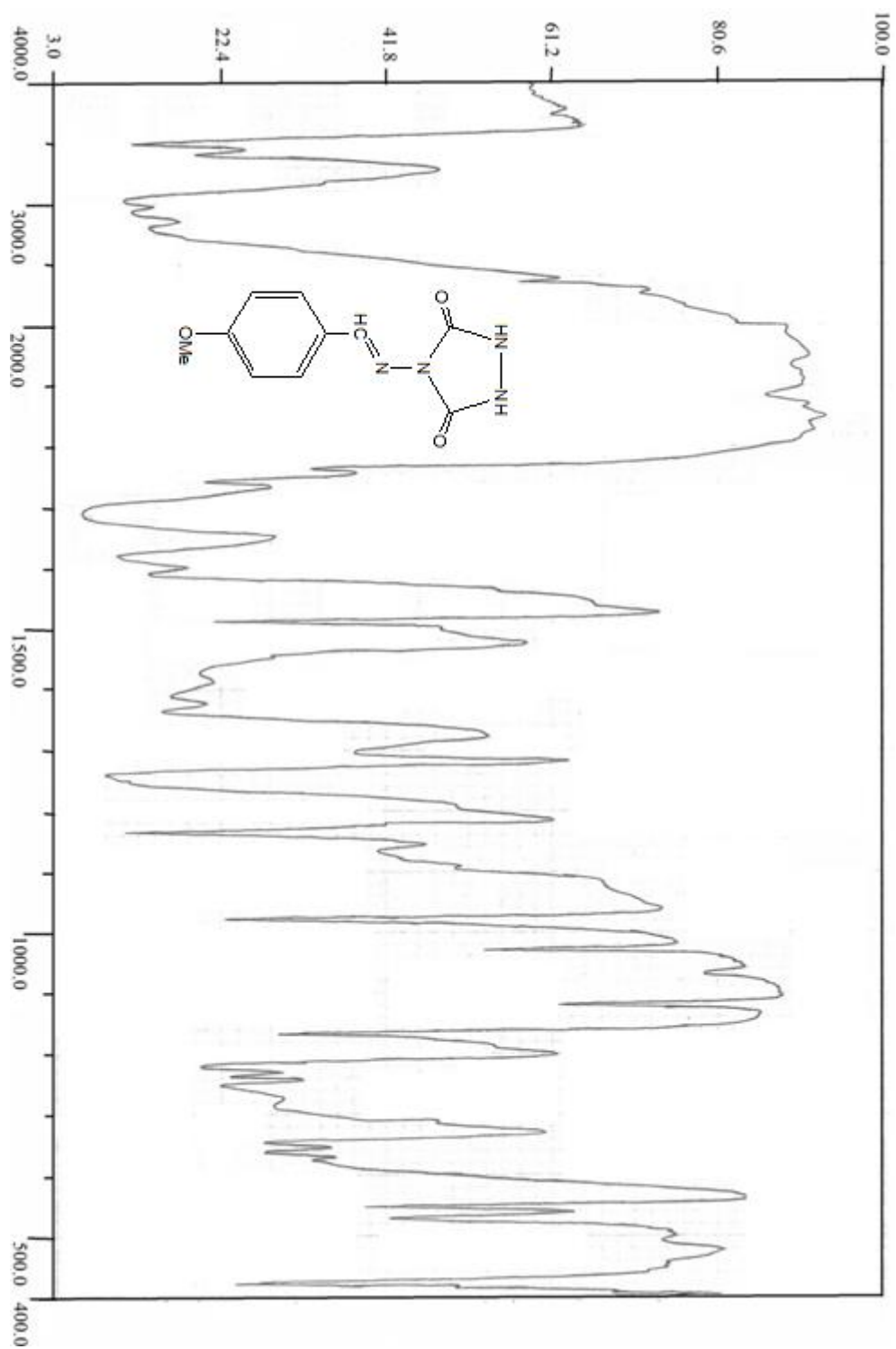
شکل ۲-۲ طیف مادون قرمز

(KBr) ترکیب (۷)



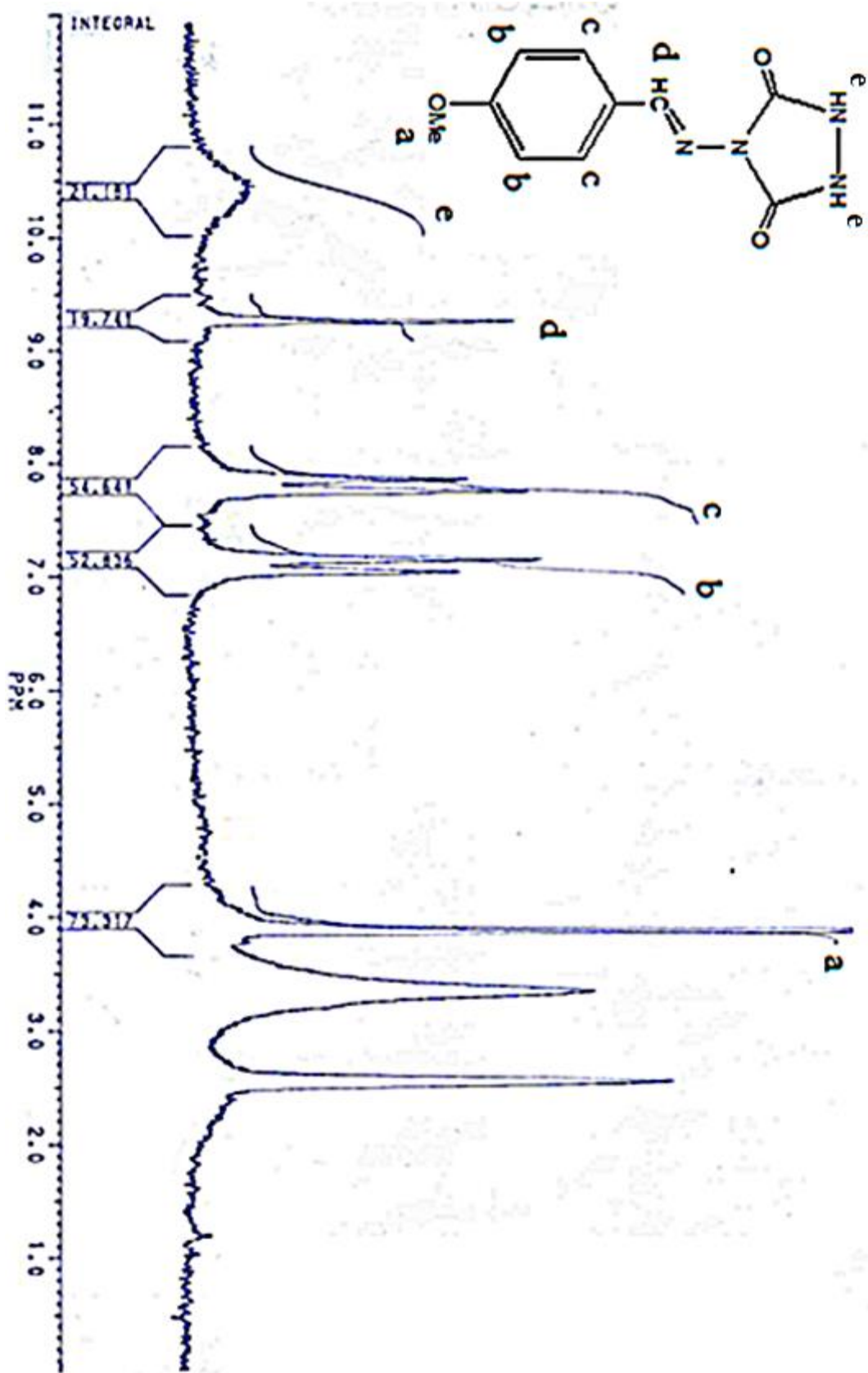
شکل ۲-۳ طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (۷) در حلال

DMSO



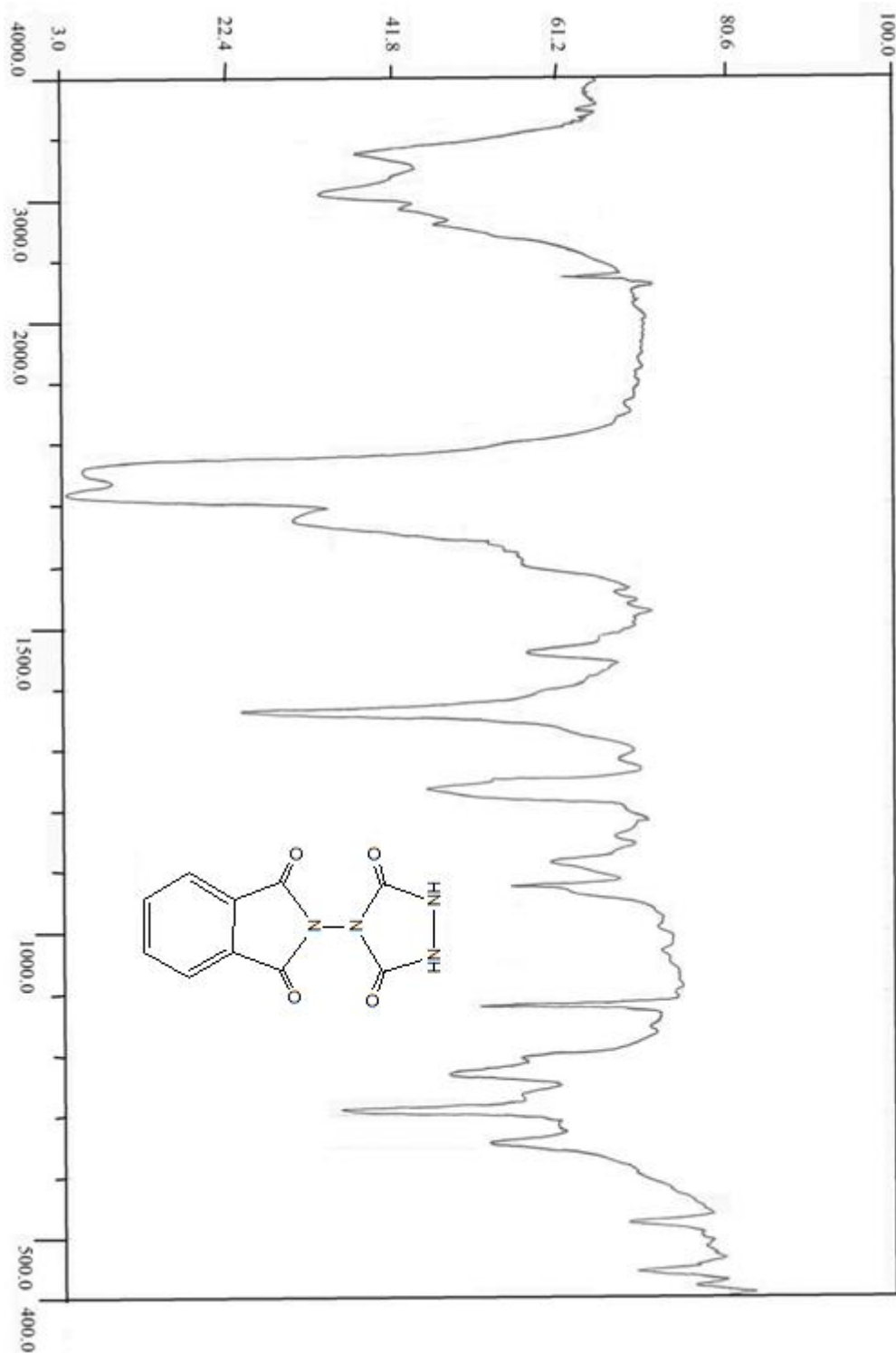
شکل ۴-۲ طیف مادون قرمز

(KBr) ترکیب (۹۷)



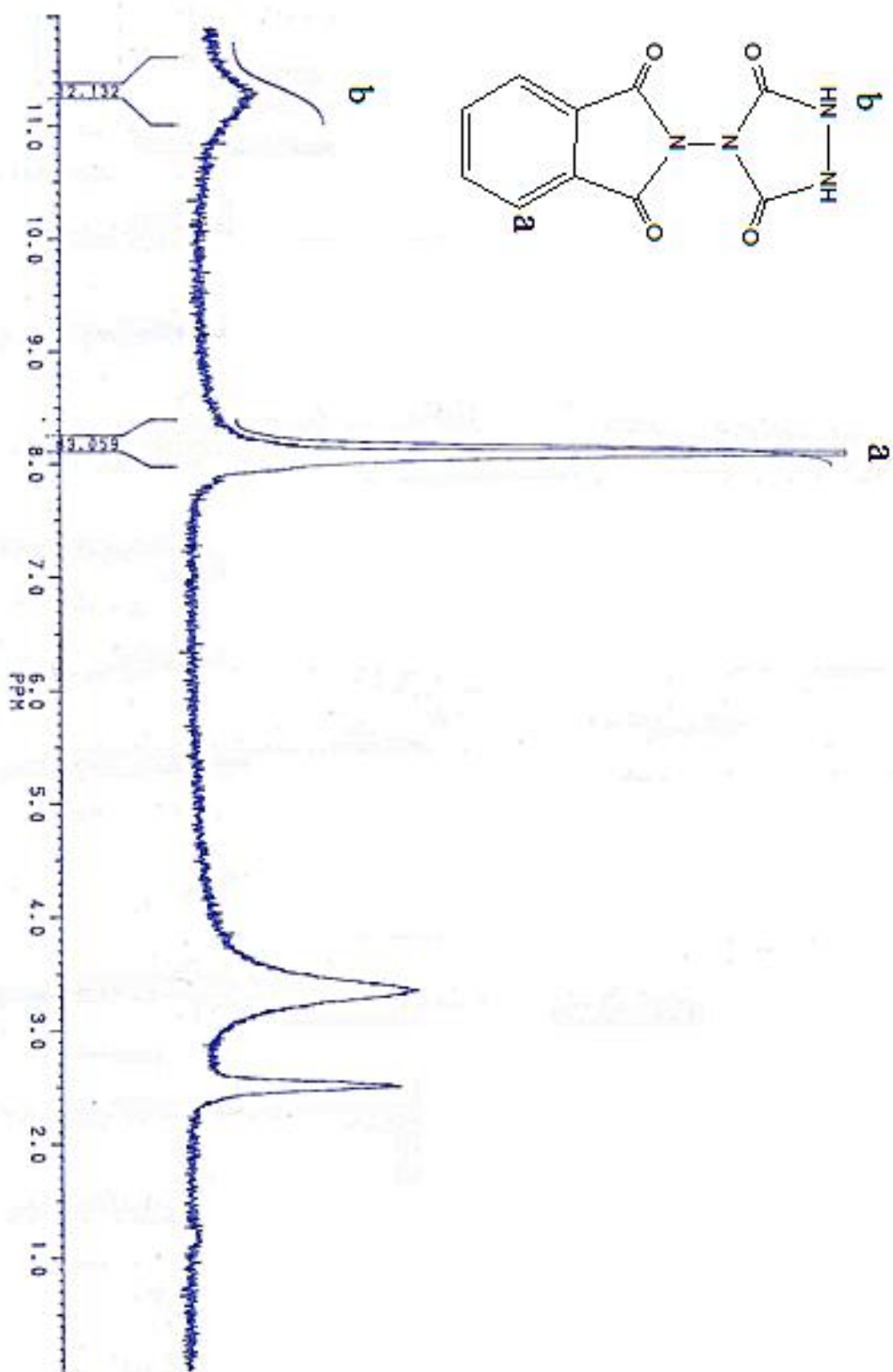
شکل ۲-۵ طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (۹۷) در حلال DMSO



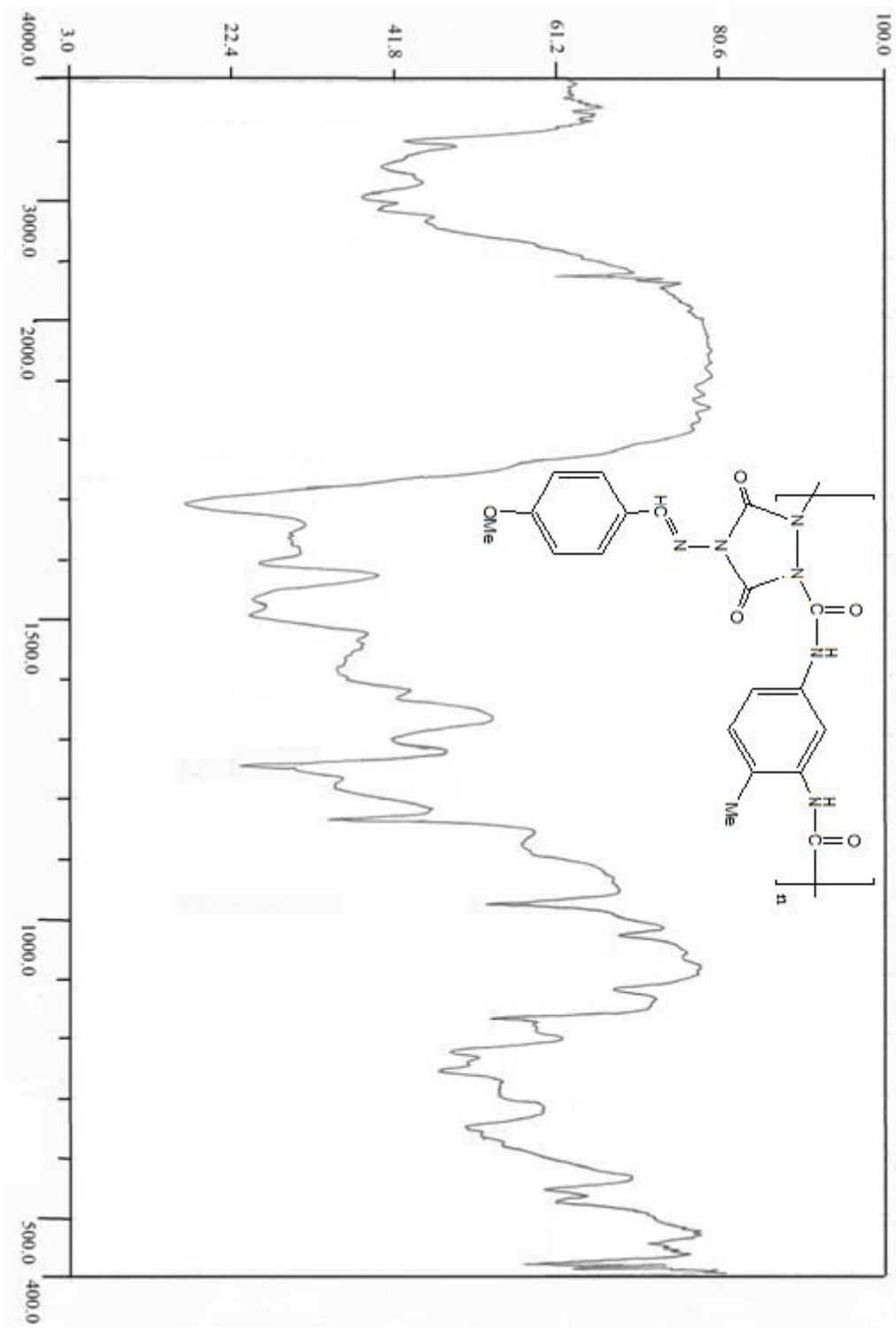


شکل ۶-۲ طیف مادون قرمز

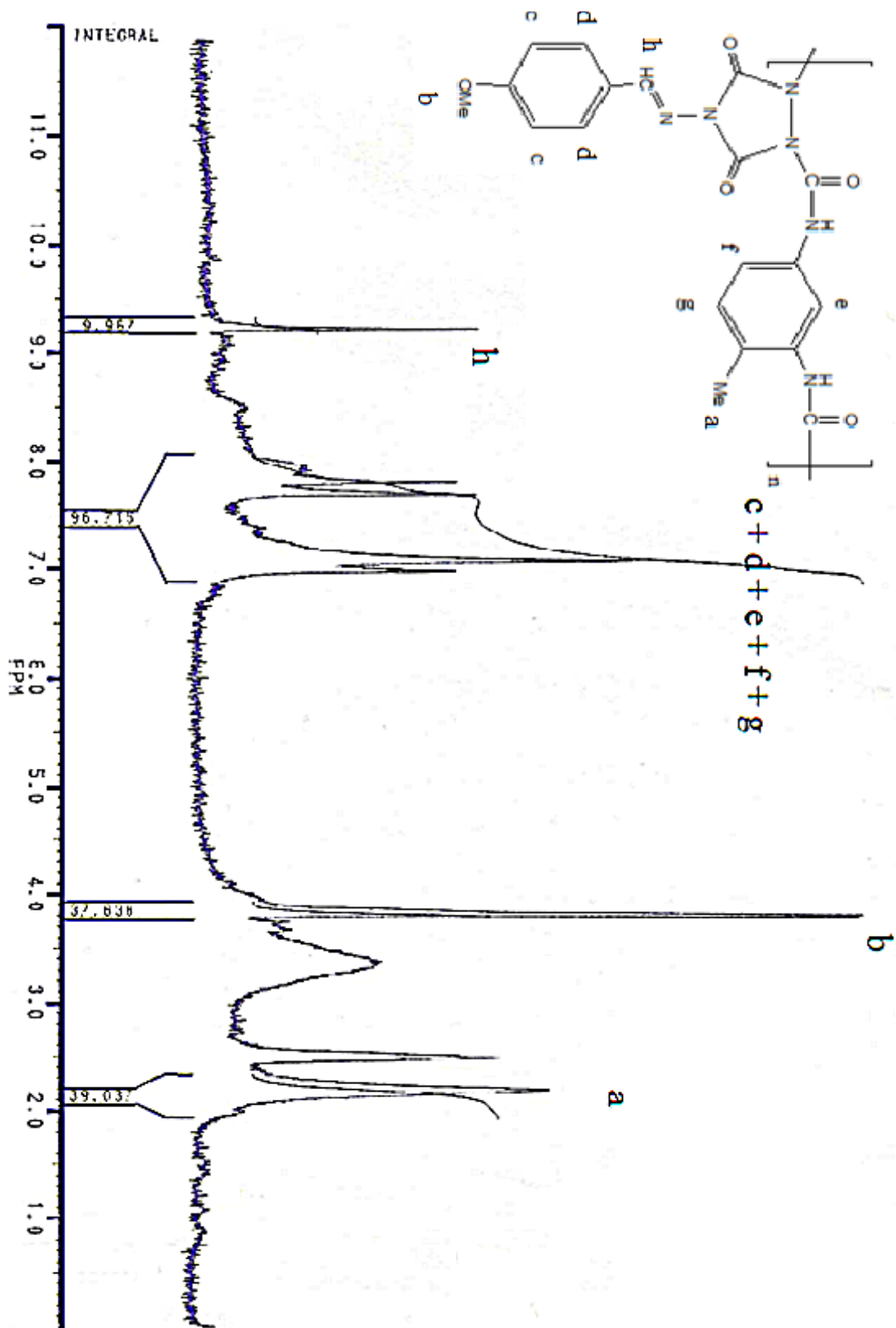
(KBr) ترکیب (۹۹)



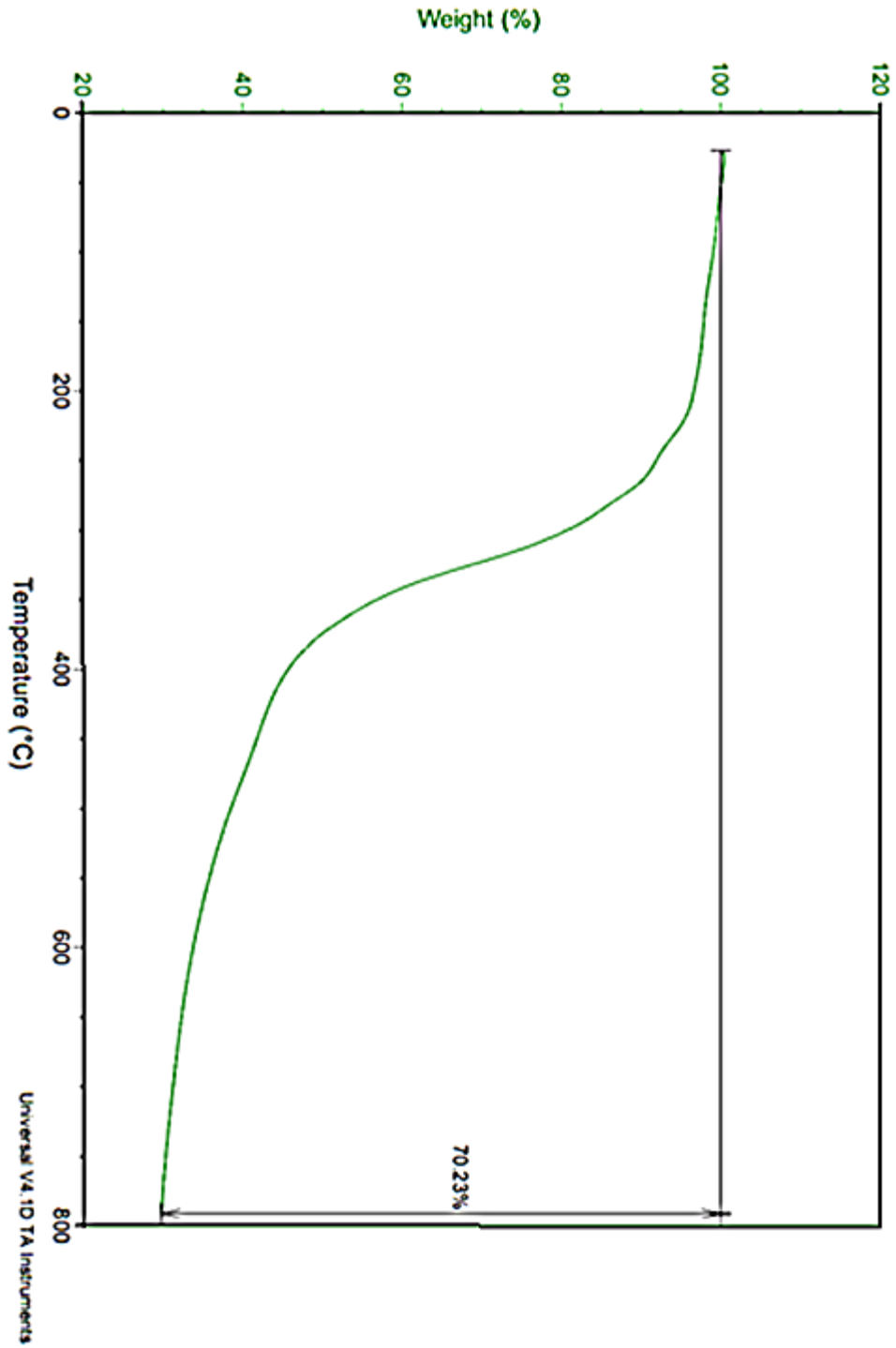
شکل ۷-۲ طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (۹۹) در حلال DMSO



شکل ۲-۸ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۰۰)

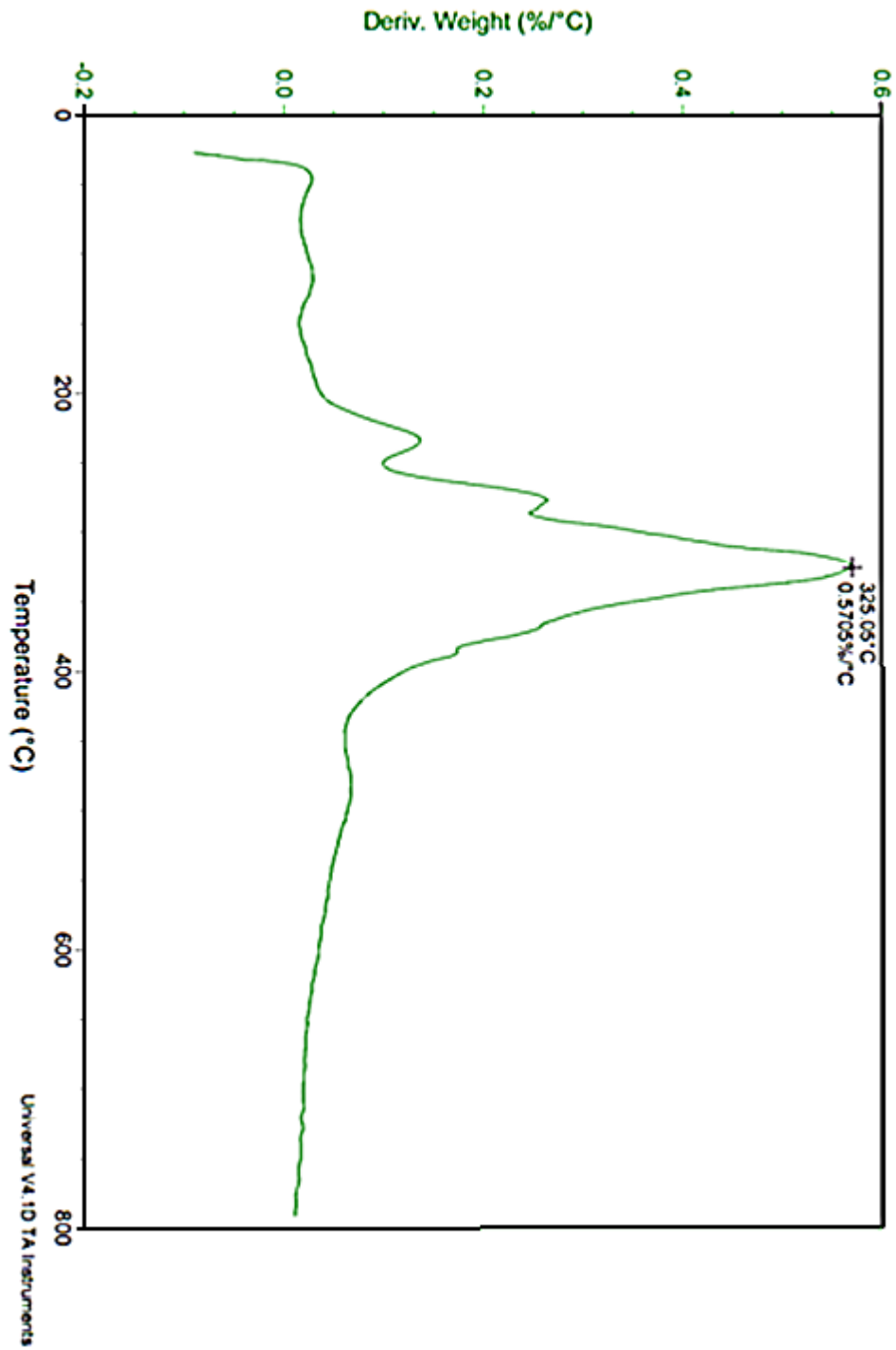


شکل ۹-۲ طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (۱۰۰) در حلال DMSO

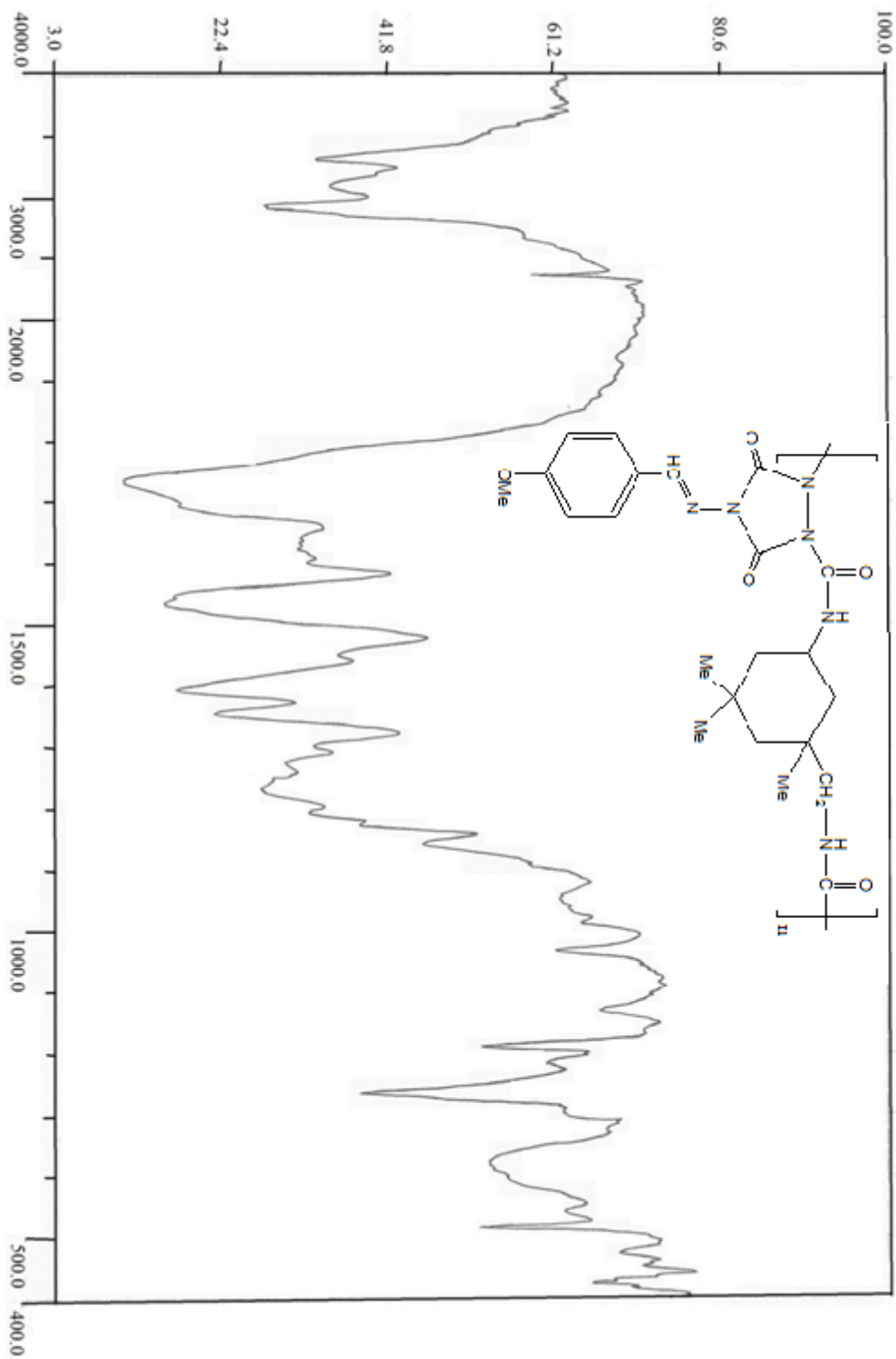


شکل ۱۰-۲ طیف آنالیز حرارتی (TGA) پلی-

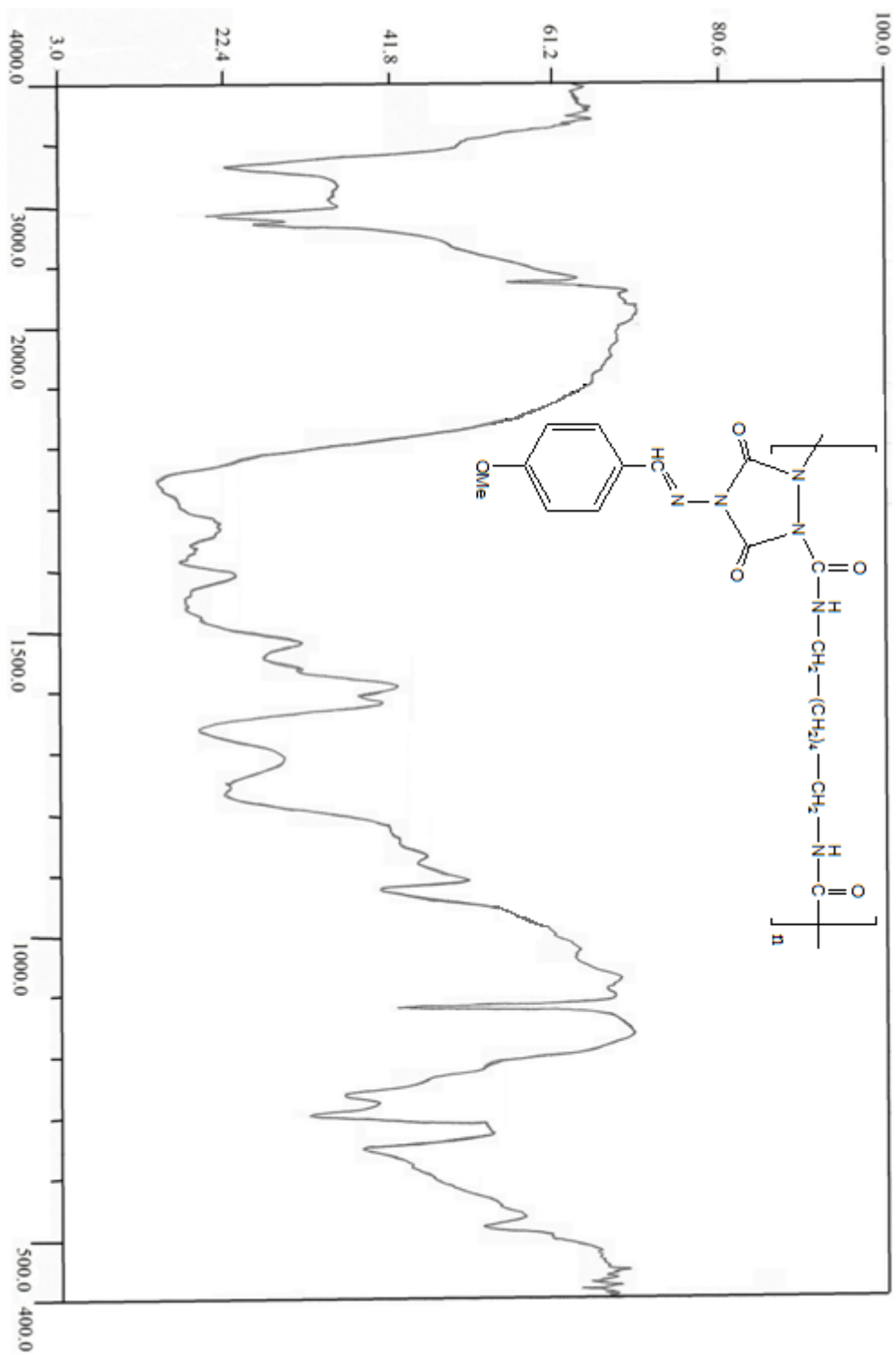
اورتان (۱۰۰)



شکل ۱۱-۲ طیف آنالیز حرارتی (DTG) پلی اورتان (۱۰۰)

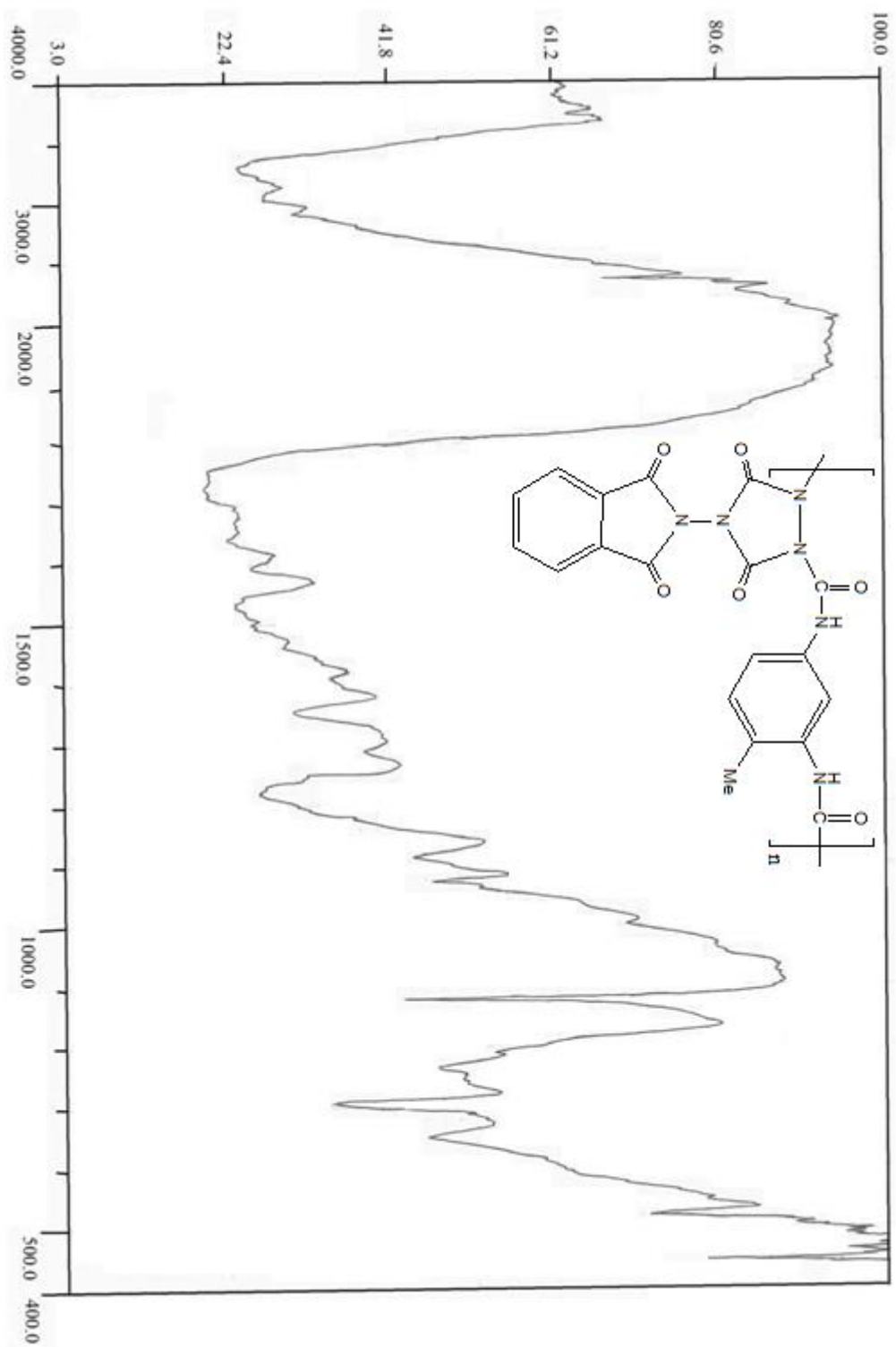


شکل ۱۲-۲ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۰۱)



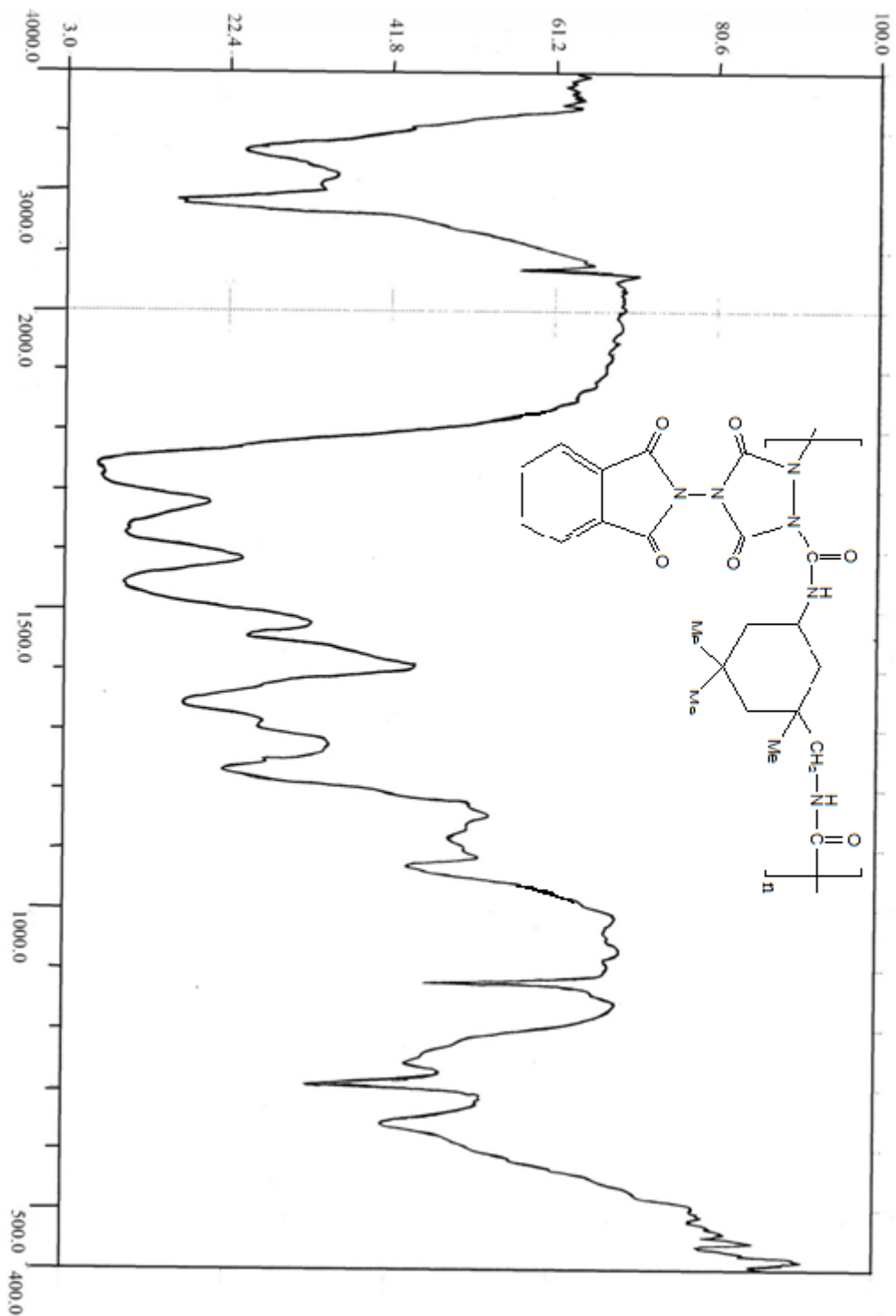
شکل ۲-۱۳ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۰۲)





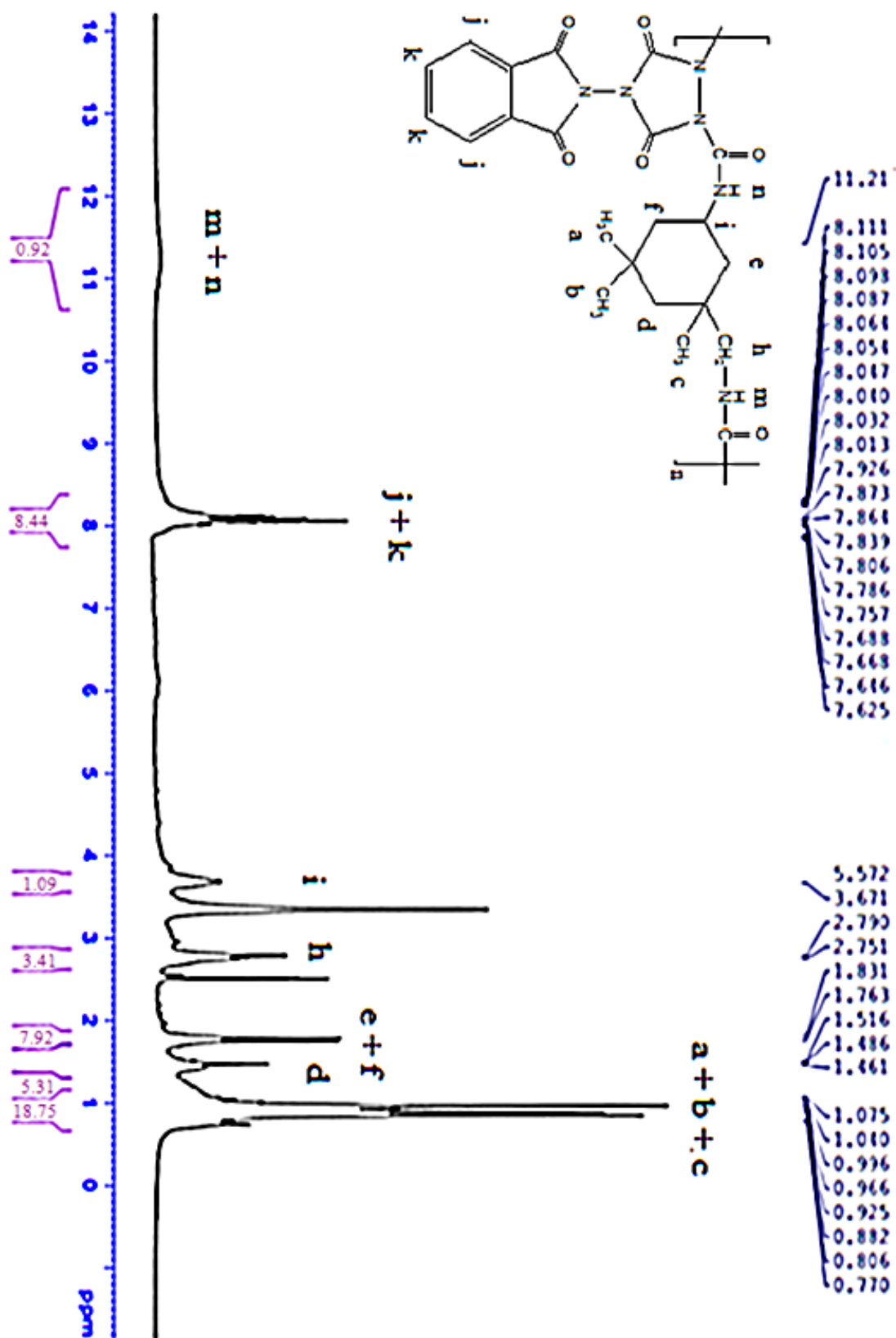
شکل ۲-۱۴ طیف مادون قرمز

(KBr) ترکیب (۱۰۳)

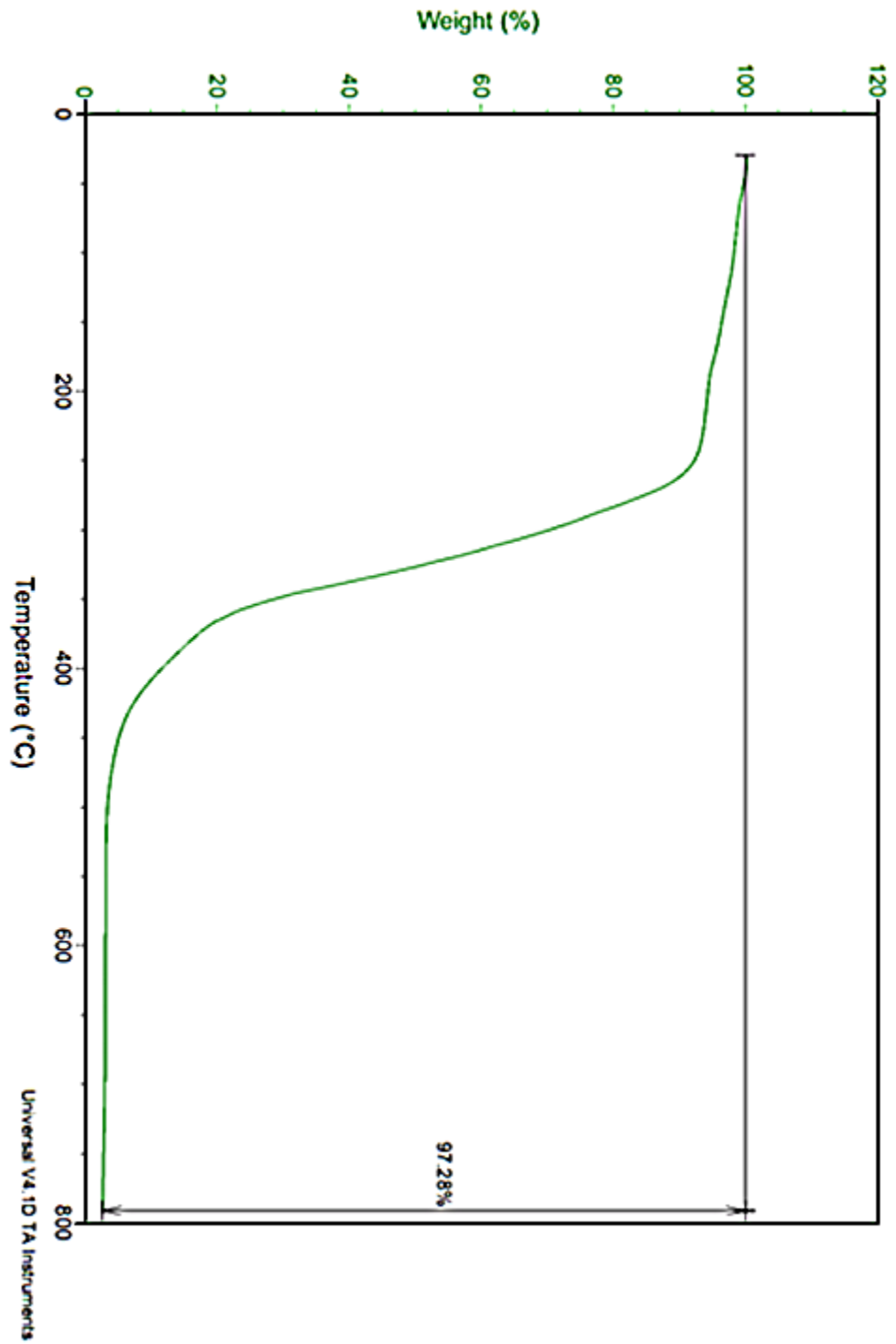


شکل ۲-۱۵ طیف مادون قرمز (KBr)

ترکیب (۱۰۴)

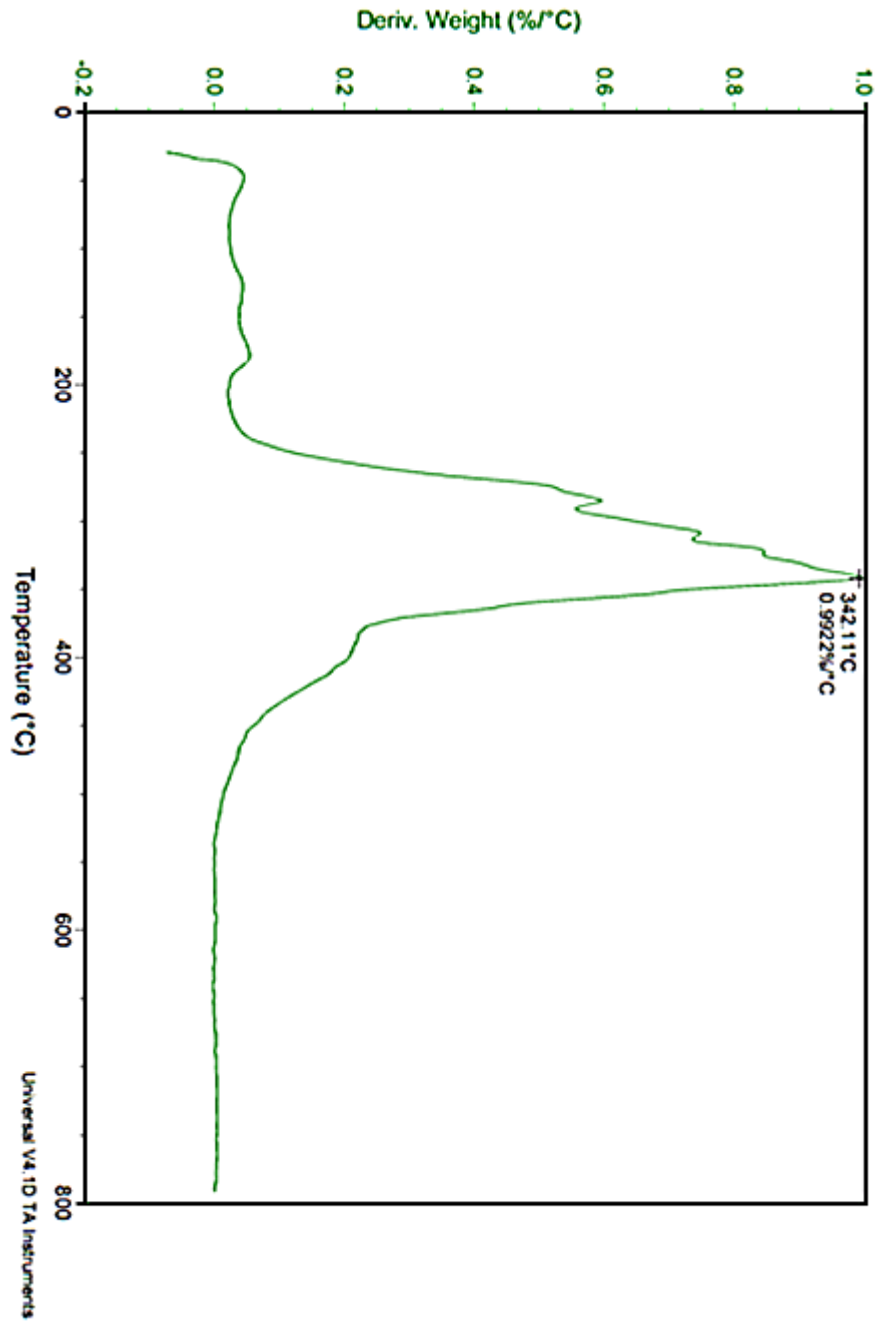


شکل ۱۶-۲ طیف <sup>1</sup>H-NMR ترکیب (۱۰۴) در حلال DMSO



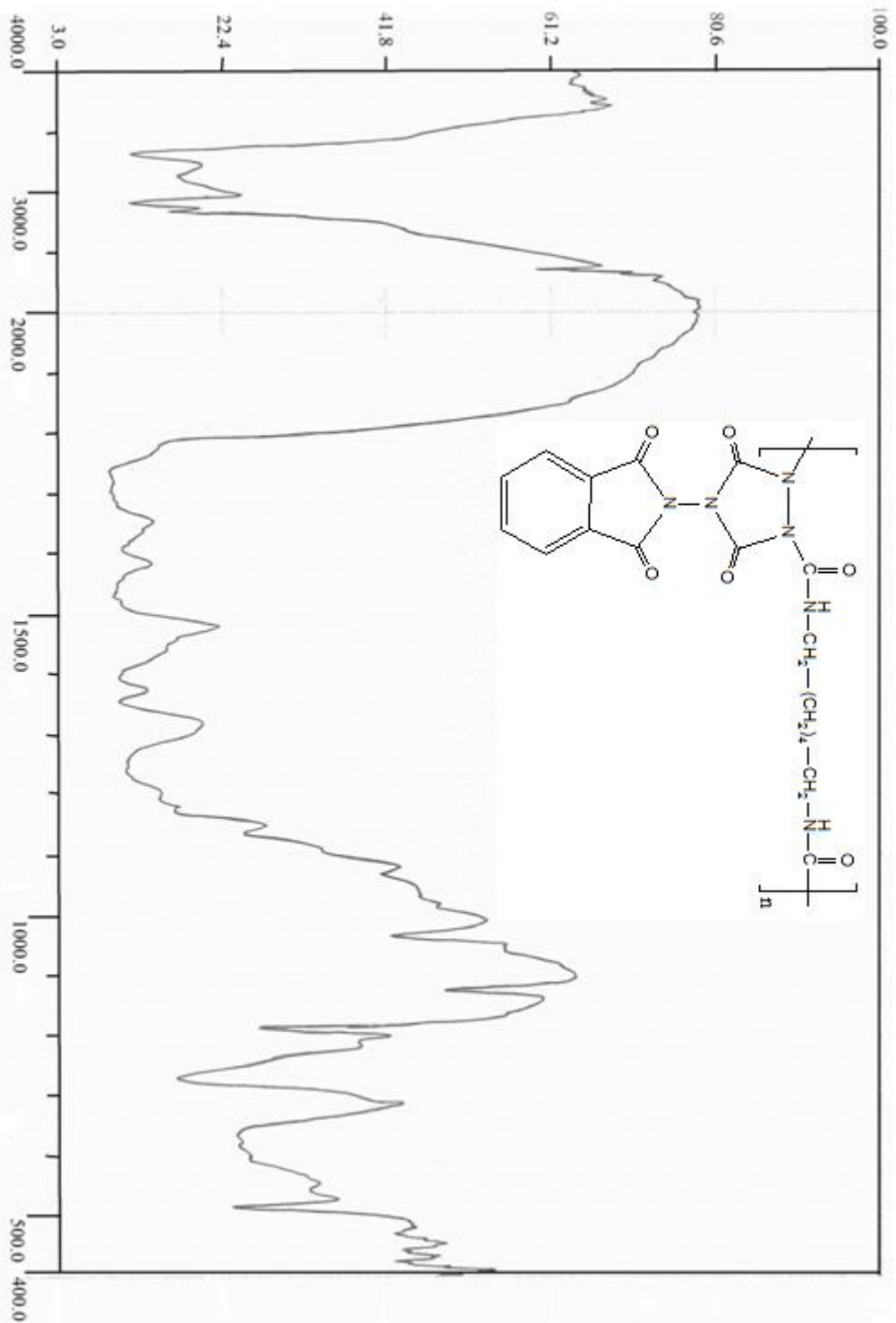
شکل ۱۷-۲ طیف آنالیز حرارتی (TGA) پلی اورتان

(۱۰۴)



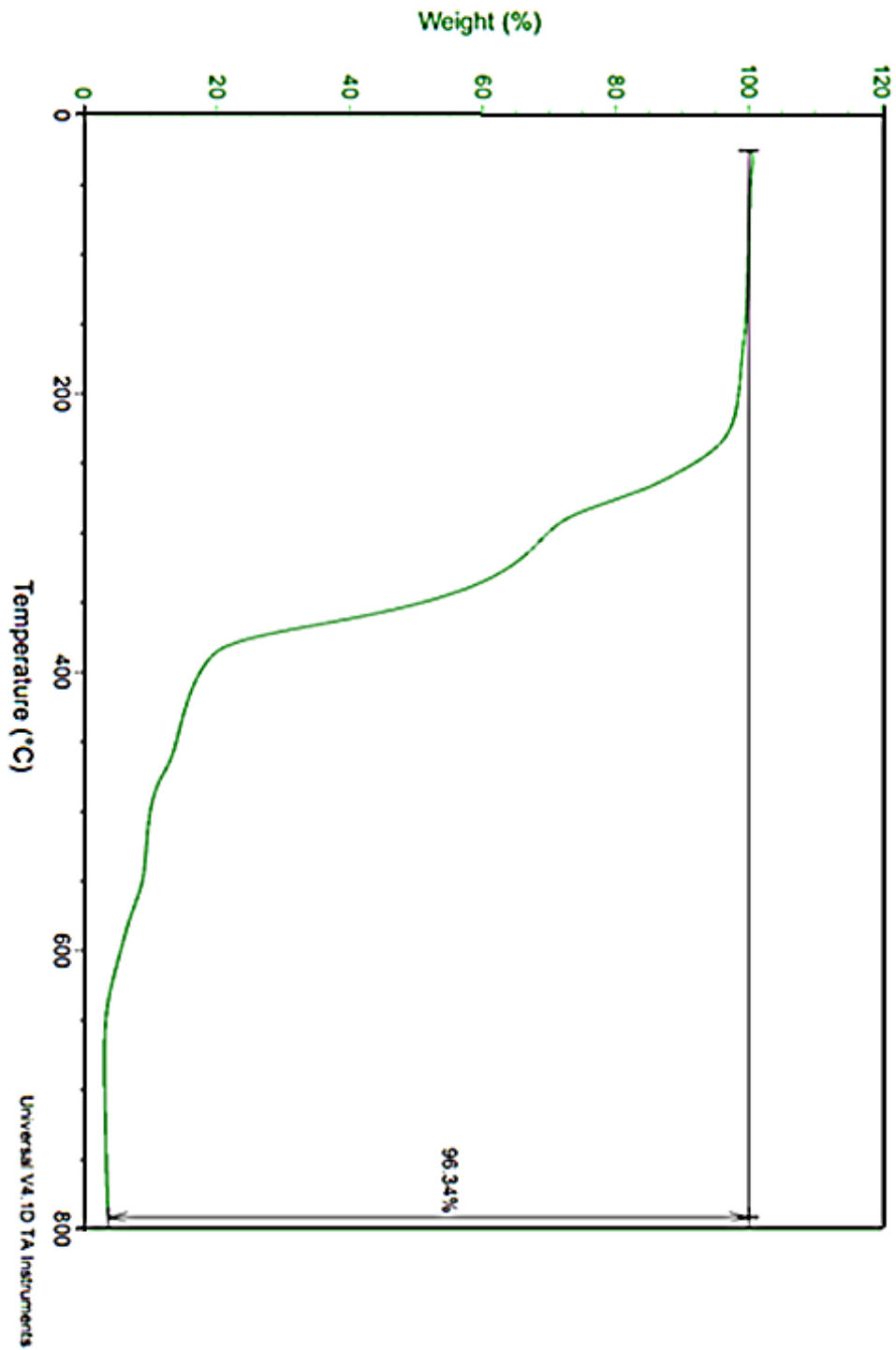
شکل ۱۸-۲ طیف آنالیز حرارتی (DTG) پلی اورتان

(۱۰۴)

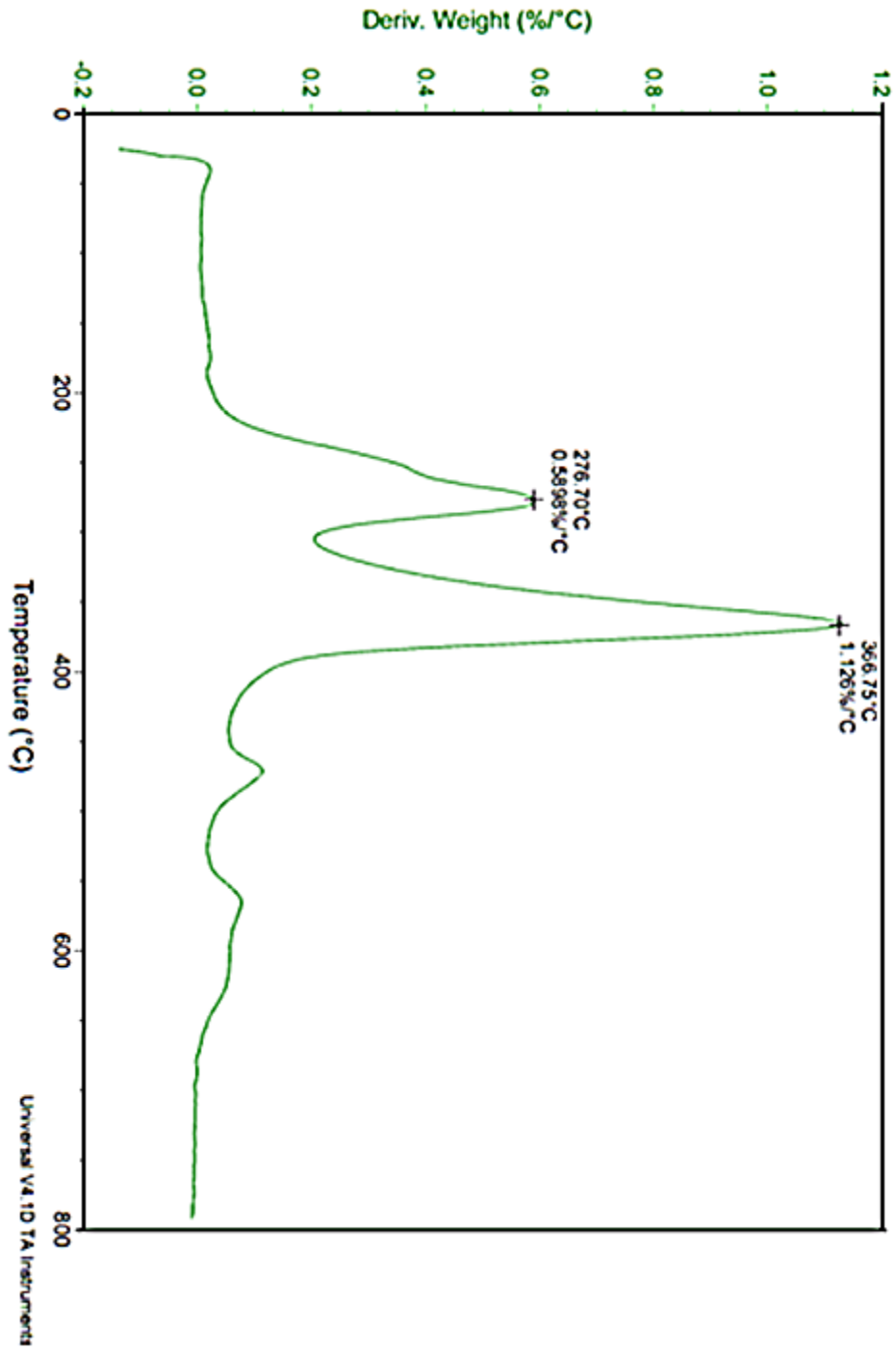


شکل ۱۹-۲ طیف مادون قرمز (KBr)

ترکیب (۱۰۵)



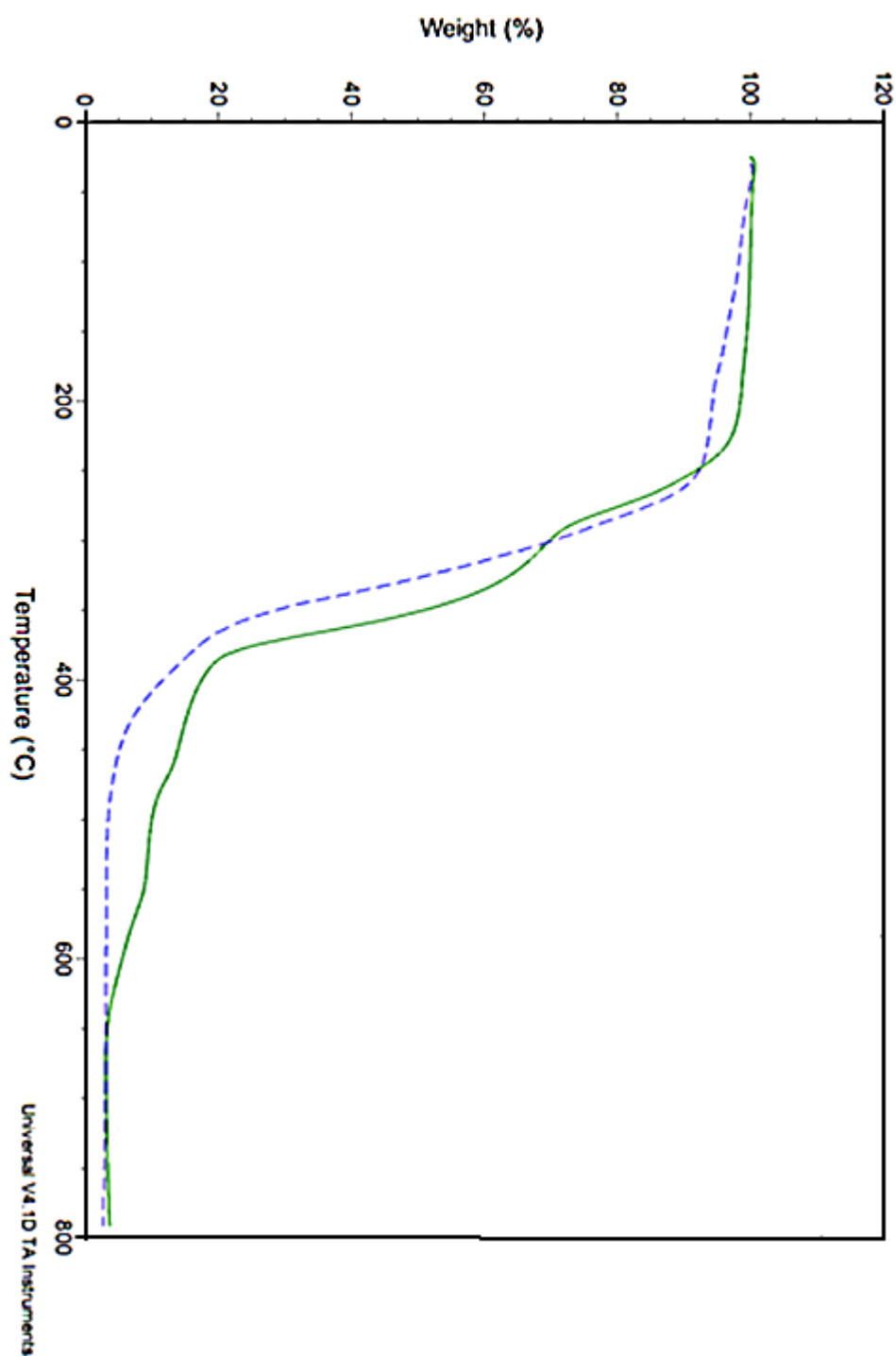
شکل (۲-۲۰) طیف آنالیز حرارتی (TGA) پلی اورتان (۱۰۵)



شکل (۲-۲۱) طیف آنالیز حرارتی

(DTG) پلی اورتان (۱۰۵)





شکل (۲-۲۲) طیف آنالیز حرارتی (TGA) پلی‌اورتانهای (۱۰۴) و (۱۰۵) به صورت روی هم قرار داده شده است. خط چین: پلی‌اورتان (۱۰۴) و خط-پلی‌اورتان (۱۰۵)

# فصل سوم

## بخش تجربی

### ۳-۱- دستگاه ها

طیف سنجی رزونانسی هیدروژن ( $^1\text{H-NMR}$ )، هیدروژن توسط بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه اصفهان و دانشگاه صنعتی شاهرود انجام گرفت. چندگانگی رزونانس مغناطیسی، به صورت یکتایی (s)، دوتایی (d)، سه تایی (t)، چندتایی (m)، و پهن (br)، مشخص شده است. از تترامتیلسیلان (TMS) نیز، به عنوان استاندارد داخلی استفاده گردید.

طیف‌های مادون قرمز (IR) به وسیله‌ی دستگاه Shimadzu 470 IR Spectrometer ثبت گردیده است. طیف مواد جامد به صورت قرص-های KBr گرفته شده است. 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 شده است. گرانیروی درونی به وسیله‌ی دستورکارهای استاندارد و با استفاده از ویسکومتر استوالد اندازه‌گیری شده است. آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) پلی‌مرها، توسط بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه تهران انجام شده است. نقطه ذوب مواد به وسیله‌ی دستگاه Bamstead اندازه‌گیری شده است.

### ۳-۲- مواد اولیه

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

### ۳-۳- تهیه‌ی کربوهیدرازید (۵۰)

در یک بالن ته گرد ۱۰۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، مقدار ۶/۸۸ گرم (۰/۰۵۸ مول) دی‌اتیل‌کربنات و ۷/۷۶ گرم (۰/۱۵ مول) هیدرازین یک‌آبه به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق به هم زده شد تا یک فاز شود. سپس مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت تقطیر شد. محصول مایع مورد نظر بدست آمد که به مدت ۲۴ ساعت در یخچال قرار

داده شد و ۲/۲۵۴ گرم (۴۲٪) بلورهای سفید رنگ و سوزنی شکل به دست آمد. نقطه ذوب C ۱۵۴-۱۵۲.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۳۵۰(s, sh), ۱۶۴۰ (s, sh), ۱۵۴۰ (s, sh), ۱۴۵۰(m, sh), ۱۵۱۰ (s), ۱۳۴۰(m, sh), ۱۲۰۰(s), ۱۱۴۰(m, br), ۱۰۴۰(s, br), ۹۲۰(m, br), ۷۰۰(w), ۶۰۰(m, br),  $\text{cm}^{-1}$ .

### ۳-۴-تهیه ی ۴-آمینو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵- دی اون (یورازین) (۷)

در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری ۱/۲۲ گرم (۰/۰۱۳ مول) کربوهیدرازید و ۱/۱۲ میلی لیتر اسید هیدروکلرید ۳۷٪ اضافه شد. مخلوط واکنش در حمام شنی در دمای ۲۱۵ درجه-ی سانتیگراد به مدت ۴ ساعت به هم زده شد. سپس به مخلوط واکنش در همان دما ۱/۲ میلی لیتر آب اضافه گردید و به مدت ۲ دقیقه هم زده شد. پس از اینکه مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد رسوب حاصل به وسیله ی قیف بوخزر، صاف گردید. پس از خشک شدن ۰/۶۵ گرم (۸۳٪) بلور سفید رنگ به دست آمد. تبلور مجدد محصول، در اسید هیدروکلرید ۱ مولار انجام شد. نقطه ذوب C ۲۵۸-۲۵۵.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۳۱۰ (w), ۳۲۰۰(s, sh), ۲۸۰۰ (w, sh), ۱۶۹۰ (s, br), ۱۵۶۰ (w,br), ۱۲۴۰(m,sh), ۱۱۲۰ (w), ۹۶۰ (s), ۷۸۰ (s, sh), ۶۶۰ (m), ۶۰۰ (m),  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , TMS):  $\delta$  ۴/۷ (s, ۲H, NH<sub>2</sub>), ۹/۸ (s, ۲H, NH).

### ۳-۵-تهیه ی ۴-(متوکسی بنزیلیدین آمینو)- ۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۹۷)

در یک بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، مقدار ۰/۳ گرم (۰/۰۰۲۵ مول) یورازین (۷) و ۰/۳۱ گرم (۰/۰۰۲۲ مول) ۴-متوکسی بنزالدهید و ۸ میلی-

لیتر متانول به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت رفلکس گردید. محصول رفلکس در شیشه ساعت ریخته شد، پس از تبخیر حلال رسوب حاصل با آب شستشو داده شد و صاف گردید. مقدار ۰/۵۳۱ گرم (۸۸٪) پودر سفید رنگ بدست آمد. نقطه ذوب C ۲۷۲-۲۶۹.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۵۰۰ (s, sh), ۳۰۰۰ (s, br), ۱۶۹۰ (s, br), ۱۶۲۰ (s, sh), ۱۵۱۰ (s), ۱۴۰۰ (m,sh), ۱۳۰۰ (w), ۱۲۶۰ (s, sh), ۱۱۶۰ (s), ۱۰۱۰ (s), ۹۸۵ (w), ۸۸۰ (w), ۸۳۰ (m), ۷۸۰ (m,sh), ۶۶۰ (w, sh), ۵۵۰ (m, sh), ۱۰۰ (s),  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, TMS):  $\delta$  ۳/۹ (s, ۳H, CH<sub>3</sub>), ۷/۳ (d, ۲H, Ph), ۷/۷ (d, ۲H, Ph), ۹/۲ (s, ۱H, CH), ۱۰/۴ (br, ۲H, NH).

### ۳-۶-تهیه ی ۴-فتالیمیدو-۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۹۹)

در یک بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتر مجهز به همزن مغناطیسی، مقدار ۰/۳ گرم (۰/۰۰۲۵ مول) یورازین (۷) و ۰/۳۸۲ گرم (۰/۰۰۲۵ مول) انیدریک فتالیک و ۹ میلی لیتر N,N-دی متیل استامید خشک ریخته شد. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و سپس به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد. مقدار حلال در اثر حرارت کاهش داده شد. پس از اینکه دمای مخلوط واکنش به دمای اتاق کاهش یافت، با اضافه کردن آب رسوب سفید رنگی مشاهده شد. رسوب را صاف نموده و با آب داغ شستشو داده شد. مقدار ۰/۵۸ گرم (۷۷٪) رسوب سفید رنگ حاصل شد. نقطه ذوب C ۲۷۰-۲۶۶.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۴۰۰ (m), ۳۰۰۰ (m, sh), ۱۷۱۰ (s, sh), ۱۴۶۰ (w), ۱۳۶۰ (s), ۱۲۳۰ (m,br), ۱۱۱۰ (w), ۱۰۷۰ (w, sh), ۸۸۰ (m), ۷۶۰ (m, sh), ۷۰۰ (s), ۶۵۰ (w), ۵۲۰ (w),  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, TMS): ۸/۲ (m, ۴H, Ph), ۱۱/۳ (br, ۲H, NH).

۳-۷-واکنش ۴- (۴-متوکسیبنزیلیدن آمینو) -  
۴، ۲، ۱-تری آزولیدین-۳، ۵-دی اون (۹۷) با  
تولیلندی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۱۰۰)

۰/۱۲۰۶ گرم (۰/۰۰۰۶۸ مول) تولیلندی ایزوسیانات، در  
بالن ۱۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۱۶۲  
گرم (۰/۰۰۰۶۸ مول) از ترکیب (۹۷) و ۱ میلی لیتر N,N-دی-  
متیل استامید خشک اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۶  
ساعت در دمای اتاق و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰  
درجه ی سانتیگراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن  
گرانروی، دما به ۸۵ درجه ی سانتیگراد رسانده شد. با  
افزایش گرانروی طی واکنش پلیمر شدن، به محتویات بالن  
حداقل حلال اضافه شد. ژل به دست آمده در آب رسوب داده  
شد. مقدار ۰/۲۴۶ گرم (۸۷٪) پودر قهوه ای رنگ به دست  
آمد. نقطه ذوب ۲۶۸-۲۸۶C. گرانروی (۲۵ C، DMSO): dl<sup>-1</sup>  
۰/۱۲۱، آنالیز حرارتی: T<sub>5</sub> ۲۳۰ C، T<sub>10</sub> ۲۶۵ C، بازده کربن در  
۶۰۰C : ۳۳/۸٪ است.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۵۰۰ (m, sh), ۳۰۰۰ (m, sh), ۱۷۰۰ (s, br), ۱۶۰۰ (m, sh), ۱۵۳۰  
(m,sh), ۱۳۰۰ (w), ۱۲۶۰ (s, sh), ۱۱۶۰ (m), ۱۱۲۰ (m), ۹۶۰ (w), ۸۸۰  
(w), ۸۳۰ (w,sh), ۷۴۰ (w, sh), ۶۵۰ (w, sh), ۵۴۰ (w, sh), ۴۲۰ (m, sh), cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, TMS): δ ۲/۲ (s, ۳H, CH<sub>3</sub>), ۳/۸ (s, ۳H, CH<sub>3</sub>), ۶/۷-۸/۳  
(m, ۷H, Ph), ۹/۲ (s, ۱H, CH).

۳-۸-واکنش ۴- (۴-متوکسیبنزیلیدن آمینو) -  
۴، ۲، ۱-تری آزولیدین-۳، ۵-دی اون (۹۷) با  
ایزوفوران دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۱۰۱)

۰/۱۴۲۳ گرم (۰/۰۰۰۶۳ مول) ایزوفوران دی‌ایزوسیانات، در بالن ۱۰ میلی‌لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۱۵ گرم (۰/۰۰۰۶۳ مول) از ترکیب (۹۷) و ۱ میلی‌لیتر N,N-دی‌متیل‌استامید خشک اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانش، دما به ۸۵ درجه‌ی سانتی‌گراد رسانده شد. با افزایش گرانش طی واکنش پلی‌مر شدن، به محتویات بالن حداقل حلال اضافه شد. ژل به دست آمده در آب رسوب داده شد. مقدار ۰/۲۸ گرم (۹۵٪) پودر سفید رنگ به دست آمد. نقطه ذوب C ۲۵۶-۲۳۸.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۳۰۰ (s, sh), ۲۹۰۰ (s, sh), ۱۷۴۰ (s, sh), ۱۶۰۰ (w, sh), ۱۵۴۰ (s, sh), ۱۴۰۰ (m, sh), ۱۲۴۰ (m, sh), ۱۱۴۰ (w), ۹۸۰ (w), ۸۸۰ (w), ۸۲۰ (m), ۷۴۰ (s), ۶۲۰ (w, br), ۵۲۰ (m),  $\text{cm}^{-1}$ .

### ۳-۹-واکنش ۴- (۴-متوکسی‌بنزیلیدین آمینو) -

۴، ۲، ۱-تری‌آزولیدین-۳، ۵-دی‌اون (۹۷) با

هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلی‌مر (۱۰۲)

۰/۱۰۸ گرم (۰/۰۰۰۶۳ مول) هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات، در بالن ۱۰ میلی‌لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۱۵ گرم (۰/۰۰۰۶۳ مول) از ترکیب (۹۷) و ۱ میلی‌لیتر N,N-دی‌متیل‌استامید خشک اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانش، دما به ۸۵ درجه‌ی سانتی‌گراد رسانده شد. با افزایش گرانش طی واکنش پلی‌مر شدن، به محتویات بالن حداقل حلال اضافه شد. ژل به دست آمده در آب رسوب داده شد. مقدار ۰/۲۰۴ گرم (۷۹٪) پودر شیری رنگ به دست آمد. نقطه ذوب C ۱۹۳-۱۷۰.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۳۵۰ (s, sh), ۲۹۵۰ (s, sh), ۱۷۴۰ (s, br), ۱۶۱۰ (s, sh), ۱۵۴۰ (s, sh), ۱۴۶۰ (w, sh), ۱۳۶۰ (s, br), ۱۲۴۰ (s, sh), ۱۱۶۰ (w), ۸۸۰ (m), ۷۰۰ (s, sh), ۶۲۰ (m, br), ۵۲۰ (w),  $\text{cm}^{-1}$ .

۳-۱۰- واکنش ۴-فتالیمیدو-۱،۲،۴-تری-  
آزولیدین-۳،۵-دی اون (۹۹) با تولیلندی-  
ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (۱۰۳)

۰/۱۰۹ گرم (۰/۰۰۰۶۱ مول) ایزوفوران دی ایزوسیانات، در بالن ۱۰ میلی‌لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۱۶۶۲ گرم (۰/۰۰۰۶۱ مول) از ترکیب (۹۹) و ۱ میلی‌لیتر N,N-دی-متیل استامید خشک اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانش، دما به ۸۵ درجه‌ی سانتی‌گراد رسانده شد. با افزایش گرانش طی واکنش پلیمر شدن، به محتویات بالن حداقل حلال اضافه شد. ژل به دست آمده در آب رسوب داده شد. مقدار ۰/۲۴ گرم (۸۴٪) پودر خاکستری رنگ به دست آمد. نقطه ذوب ۲۸۱-۲۶۸.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۳۰۰ (s, sh), ۱۷۶۰ (s, br), ۱۵۹۰ (w), ۱۵۴۰ (w, sh), ۱۳۶۰ (w), ۱۲۲۰ (m, sh), ۱۱۲۰ (w, sh), ۱۰۸۰ (w, sh), ۸۸۰ (s), ۷۸۰ (w, sh), ۷۰۰ (s), ۶۶۰ (w, br), ۵۲۰ (w), ۴۴۰ (m),  $\text{cm}^{-1}$ .

۳-۱۱- واکنش ۴-فتالیمیدو-۱،۲،۴-تری-  
آزولیدین-۳،۵-دی اون (۹۹) با ایزوفوران دی-  
ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (۱۰۴)



۰/۱۳۵۴ گرم (۰/۰۰۰۶ مول) ایزوفوران دی‌ایزوسیانات، در بالن ۱۰ میلی‌لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۱۵ گرم (۰/۰۰۰۶ مول) از ترکیب (۹۹) و ۱ میلی‌لیتر N,N-دی-متیل‌استامید خشک اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانیروی، دما به ۸۵ درجه‌ی سانتی‌گراد رسانده شد. با افزایش گرانیروی طی واکنش پلی‌مر شدن، به محتویات بالن حداقل حلال اضافه شد. ژل به دست آمده در آب رسوب داده شد. مقدار ۰/۱۸ گرم (۶۳٪) پودر شیری رنگ به دست آمد. نقطه ذوب C ۱۴۵-۱۲۰. گرانیروی (C ۲۵، DMSO):  $0.27 \text{ dl g}^{-1}$ ، آنالیز حرارتی: C ۱۶۵ T<sub>5</sub>، C ۲۵۸ T<sub>10</sub>، بازده کربن در C ۶۰۰: ۳٪ است.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۳۵۰ (s, sh), ۲۹۵۰ (s, sh), ۱۷۴۰ (s, sh), ۱۶۴۰ (s, sh), ۱۵۵۰ (s, br), ۱۴۴۰ (w), ۱۳۴۰ (m, sh), ۱۲۱۰ (m, sh), ۱۰۶۰ (w), ۸۸۰ (m), ۷۰۰ (m), ۶۳۰ (w, br),  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, TMS):  $\delta$  ۱ (m, ۹H, CH<sub>3</sub>), ۱/۵ (s, ۲H, CH<sub>2</sub>), ۱/۸ (d, ۴H, CH<sub>2</sub>), ۲/۸ (s, ۲H, CH<sub>2</sub>), ۳/۶ (m, ۱H, CH), ۷/۹ (m, ۴H, Ph), ۱۱/۳ (br, ۲H, NH).

۳-۱۲-واکنش ۴-فتالیمیدو-۲،۴،۱-تری-

آزولیدین-۳،۵-دی‌اون (۹۹) با هگزامتیلن‌دی-

ایزوسیانات، تهیه‌ی پلی‌مر (۱۰۵)

۰/۱۱۳۶ گرم (۰/۰۰۰۶۶ مول) ایزوفوران دی‌ایزوسیانات، در بالن ۱۰ میلی‌لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۱۶۶۲ گرم (۰/۰۰۰۶۶ مول) از ترکیب (۹۹) و ۱ میلی‌لیتر N,N-دی‌متیل‌استامید خشک اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد

شدن گرانیروی، دما به ۸۵ درجه‌ی سانتی‌گراد رسانده شد. با افزایش گرانیروی طی واکنش پلی‌مر شدن، به محتویات بالن حداقل حلال اضافه شد. ژل به دست آمده در آب رسوب داده شد. مقدار ۰/۲۵ گرم (۸۹٪) پودر کرم رنگ به دست آمد. نقطه ذوب ۱۷۹-۱۹۸ C. گرانیروی (DMSO، ۲۵ C) : dl<sub>g</sub><sup>-</sup> ۰/۱۶۱، آنالیز حرارتی: T<sub>۵</sub>۲۴۴ C، T<sub>۱۰</sub>۲۶۰ C، بازده کربن در ۶۰۰C : ۴/۸٪ است.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۳۰۰ (s, sh), ۲۹۰۰ (s, sh), ۱۷۴۰ (s, br), ۱۶۰۰ (s, br), ۱۵۴۰ (s, br), ۹۰۰ (s, br), ۷۵۰ (s, br), ۹۶۰ (w), ۸۸۰ (w), ۸۲۰ (w), ۷۴۰ (s, br), ۶۴۰ (w, sh), ۵۲۰ (m), cm<sup>-1</sup>.

## مراجع:

[۱] الف ( زلفی‌گل، م، واکنش ۴-پروپیل‌تری‌آزولین‌دی‌اون با بعضی از دی‌ان‌ها و هالوژناسیون برخی از محصولات حاصله، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، پایان-

نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۷۲ ب) اصغری، ژ، سنتز مونومرها و کوپلیمرهای جدید از طریق واکنش‌های افزایشی حلقوی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۷۲ ج) مهدویان، ع، تهیه پلیمرهای جدید نامتقارن و فعال در برابر نور از طریق واکنش‌ها حلقه‌زایی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، رساله دکتری، ۱۳۷۸.

- [2] Izydore, R., (1996), *J. Org. Chem*, 61, 3733-3737.
- [3] Ohashi, S., Leong, K. W., Matyasewski, K., Butler, G. B., (1980) *J. Org. Chem.*, 45, 3467.
- [4] (a) Wakabayashi, O., Matsuya, K., Ohta, H., jikihara, T., Suzuki, S., (1976) *Ger. Offen.*, 2, 526, 358. Japan. C. A., 84, 135700h; (b) Wakabayashi, O., Matsuya, K., Ohta, H., jikihara, T., Suzuki, S., (1976) *Japan. Kokai.*, 7932, 586. C. A., 85, 94392j; (c) Wakabayashi, O., Matsuya, K., Ota, H., jikihara, T., Suzuki, S., (1997) *Japan. Kokai.*, 77, 83, 687. C. A., 87, 201548e. (d) Jikihara, T., Matsuya, K., Ohata, H., Suzuki, S., Wakabayashi, O., (1981) *U. S.* 4, 249, 934, Japan. C. A., 95, 62219y.
- [5] (a) Von Bredow, B., Brechbuehler, H., (1974) *Ger. Offen.*, 2, 343, 347. C. A., 80, 1402210s; (b) Von Bredow, B., Brechbuehler, H., (1974) *Ger. Offen.*, 2, 343, 526. C. A., 80, 146185n; (c) Von Bredow, B., Brechbuehler, H., (1974) *Ger. Offen.*, 2, 446, 900. C. A., 83, 58835f.
- [6] Mallakpour, S., Rafiee, Z., (2007) *Polymer.*, 48, 5530-5540.
- [7] Bausch, M, J., David, B., Selmarten, D., Wang, L. H., (1991) *Annu. Conf. Mater. Technol*, 7th, 41.
- [8] Jikihara, T., (1981), *J. Org. Chem.*, 4, 297-934.
- [9] Rottmaier. L, Merten. R, (1982), *Ger Offen.* 3, 106, 944. C. A., 97, 198209u.
- [10] Massaki. T, Masyuki. T, Yasuo. O, (2002), *Jpn. Kokai.*, 47, 277.
- [11] Mallakpour, S. E, (1992), *J. Chem. Educ.*, 69(3), 238-41.
- [12] Murry, J. A., Danis, F. D., (1934), *J. A. C. S.*, 56, 144.
- [13] Dains, F., B., E, Wertheim., (1920), *J. A. C. S.*, 42, 2303.
- [14] Jacobson. C. R, D'Adamo .A, Cosgrove. C. E, (1971), *U. S. Patent.*, 3,621,099. November 16.
- [15] Zhang. Y, (1988), *Synthesis.*, 6, 936.

- [16] Kato. S, (1992), *Japan. Kokai*, Vol. 56, pp. 3428. C. A., 51, 10587i.
- [17] Oikawa. M, Ebina. C, Inui. N, Nagasaki. H, Yago. S, (1993), *Jpn. C. A.*, 118, 61373a.
- [18] Mallakpour. S. E, Nasr-Isfahani. H, (2001), *J. Appli.Polym Sci.*, 82, 3177-3183.
- [19] Mallakpour. S. E, Nasr-Isfahani. H, (2001), *Iran Polym J.*, 10, 107-114.
- [20] Zoffigol. M. A, Bagherzadeh. M, Chehardoli. G, Mallakpour. S. E, Mamaghani. M, (2001), *J.Chem. Res.*, 9, 390-393.
- [21] Wamhoff. H, Zlotskii. S. S, Saprigina. V. A, (2002), *Rus.J.Appli Chemi.*, 76(2), 332.
- [22] Qiao. R, Zhang. Y, Hui. X, Xu. P, Zhang. Z, Wang. X, Wang. Y, (2001), *Green Chemi.*, 3(4), 186-188.
- [23] Zolfigol. M. A., Shirini. F., Chehardoli. G. A., Mallakpour. S. E., Nasr-Isfahani. H, (2001), *Synth Commu.*, 31, 1965-1970.
- [24] Zolfigol. M. A., Kiany. M. B., Mallakpour. S. E., Nasr-Isfahani. H, (2000), *Synth Comm.*, 30, 2573–2585.
- [25] Clennan. E., Earlywine. A.,(1975), *J. Am. Chem.Soc.*, 109, 7104-7109.
- [26] Baran. P. S, Guerrero. C. A, Corey. E. J, (2003), *J. Am. Chem Soc.*, 94, 6027.
- [27] a) Rabjohn, (1977), *N. Org. React.* (N. Y.), 24, 261; b) Hach, C. C., Banks, C.V, Diehl. H, (1963), *Org Synth.*, Wiley. New York, Coll. 4, p 229.
- [28] Iacona. R. N, Rowland. A. T, Nace. H. R, (1964), *J. Or .Chem.*, 29, 3495.
- [29] Trost. B. M., Massito. G. S, (1977), *J. Am. Chem Soc.*, 99, 4405.
- [30] Gregoire. B, Carre, M. C, Caubere. P, (1986), *J.Org. Chem.*, 51, 1419.
- [31] (a) Theis. W, Bethausen. W, Regitz. M, (1985),*Tetrahedron.*, 41, 1965; (b) Bethausen. W, Regitz. M, Theis. W, (1981), *Tetrahedron Lett.*, 22, 2535.
- [32] (a) Gausman. H. W, Rhykerd. C. L, Hinderliter. H. L, Scott. E. S, Audrieth. L. F, (1953), *Botan. Gaz.*, 114 , 292; (b) Mitchell. C. L, Keasling. H. H, Gross. E. G, (1959), *J. Am. Pharm. Assoc.*, 48, 122; (c) Macovcova. O, Vaculik. P, (1961), *Biol. Plant. Acad. Sci.*, 3 , 88.
- [33] Etter. M. C, (1991), *J. Phys. Chem.*, 95, 4601-4610.
- [34] Etter. M. C, (1990), *ACC. Chem. Res.*, 23, 120-126.
- [35] Bossler. J. F, Hamann. H. C, Kinstler. W. I, (1990), *US Patent.*, 5, 108,624, (CA 117: 137352v).
- [36] Akozlin. A. P, Klochkova. B. V. G, Balsbanov. A. E, (1988), *Tepioenergetika* (Moscow)., 61-63 (CA 109:196843p).

- [37] Ravindranathan. O, Patil. K, Proc. C, (1985), *Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 95, 345-356.
- [38] (a) Adam. W, De Lucchi. O, (1980), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19, 762; (b) Dougherty. D. A, (1991), *Acc. Chem. Res.*, 24, 88; (c) Engel, P. S, (1980), *Chem Rev.*, 24, 99.
- [39] (a) Barton. D. H. R, Shioiri. T, Widdowson. D. A, (1971), *J. Chem Soc., C*, 1968; (b) Semmelhack. M. F, Foos. J. S, Katz. S, (1973), *J. Am. Chem Soc.*, 95, 7325; (c) Squillacote, M, De Felippis, J, (1994), *J. Org. Chem*, 59, 3564.
- [40] Lenoir, J. A, Colebrook, L. D, Williams, D. F, (1972), *Can. J. Chem*, 50, 2661.
- [41] (a) Thiele. J, Stange. O, (1894), *Lie Ann. Chem.*, 1, 283; (b) Curtius. T, Heidenreich. K, (1894), *Chem. Ber.*, 25, 2684.
- [42] (a) Gausman. H. W, Rhykerd. C. L, Hinderliter. H. L, Scott. E. S, Audrieth. L. F, (1953), *Botan. Gaz.*, 114, 292; (b) Mitchell. C. L, Keasling. H. H, Gross. E. G, (1959), *J. Am. Pharm. Ass.*, 48, 122.
- [43] Campi. E, Ostacoli. G, Vanni. A, (1963), *La Ricerca Scientifica.*, 33, 1073.
- [44] (a) Kafory. M, (1980), *Acta Crystall.*, Sect. B 36, 597; (b) Kaftory. M, (1983), *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 3832; (c) Kaftory. M, Agmon. I, Nelsen. S. F, Blackstock. S. C, (1986), *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 4477.
- [45] Hsiang. M, Cole. R, (1978), *Methods Cell Bio.*, 18, 189-228.
- [46] Ferri. A, Grazi. E, (1982), *J. Biochem.*, 250, 281-284.
- [47] Abido. S, Gharbi. R, Gandidni. A, (2004), *Polymer.*, 45, 6469.
- [48] Zhang. S, Li. Y, Yin. D, Wang. X, Zhao. X, Shao. X, Y. Eur, (2005), *Polym. J.*, 41, 1097.
- [49] Shakhashiri. B, (1983), *Chem. Demons.*, 1, 213-215.
- [50] Magnusson. A, (1967), *J. Appli. Polym Sci.*, 11, 2175-2188.
- [51] Kelly. D, Kim. D, (1989), *Highly Absorbent Poly Uretane Foam.*, 336, 954.
- [52] Pimpan. V, Norakankorn. C, Chuayjuljtt. S, (2002), *J. Met. Mater & Miner.*, 12, 19-22.
- [53] Gribble. G, (2004), *American Sci.*, 92, 342-349.
- [54] Behniafar. H, Haghghat. S, Farzaneh. S, (2005), *polymer.*, 46, 4627-4634.
- [55] Ozaki. S, (1972), *Chem Rev.*, 457, 72-75.
- [56] Wohlev. F, Annolen. D, (1828), *Physik & Chemic.*, 88, 253-256.
- [57] Radesand. S, Verkade. J, (2010), *J. Org. Chem.*, 75, 5308-5311.

[58] Bailar, J, John. C, (1953), *Inorganic Syntheses.*, 5, 32-35.

[59] Bailar, J, John. C, (1953), *Inorganic Syntheses.*, 5, 29-31.

### **Abstract**

The aim of this study was to synthesize 4-(4-methoxybenzylideneamino)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione via the reaction of 4-methoxybenzaldehyde with one mole of urazine in ethanol as solvent. We also prepared 4-phthalimido-1,2,4-triazolidine-3,5-

dione via the of reaction phthalic anhydride with one mole of urazine in DMAc. The structures of the monomers were identified and confirmed with the help of IR and <sup>1</sup>HNMR spectroscopy. The polymerization of the monomers with equal moles of various diisocyanates, hexamethylene diisocyanate (HMDI), tolylene diisocyanate (TDI), and isophorane diisocyanate (IPDI), led to new polymers, in high yields and inherent viscosities. The characterization of the monomers was achieved using IR and <sup>1</sup>HNMR spectroscopies, viscometry and thermal gravimetric analysis (TGA/DTG).



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

# **Synthesis new Compound of Urazine**

N. Moafi

Supervisor:

Dr. H. Nasr-Isfahani

Advisor:

Dr. H. Mighani

Januray 2012