

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گرایش شیمی آلی

پایان نامه کارشناسی ارشد

تهیه و بسپارش تراکمی ۲،۱-بیس (۲-هیدروکسی اتیل) ۴- (۴-نیترو فنیل)-

۴،۲،۱-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون با دی ایزوسیانات های

آلیفاتیک و آروماتیک

محدثه بادپا

استاد راهنما:

دکتر حسین نصر اصفهانی

استاد مشاور:

دکتر علی کیوانلو

آبان ۱۳۹۲

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : شیمی

گروه : آلی

پایان نامه کارشناسی ارشد خانم محدثه بادپا

تحت عنوان: تهیه و بسپارش تراکمی ۲،۱-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۴-۴-نیترو فنیل-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون با دی ایزوسیانات های آلیفاتیک و آروماتیک

در تاریخ ۹۲/۸/۲۷ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد شیمی آلی مورد ارزیابی و با درجه عالی مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
—	دکتر علی کیوانلو		دکتر حسین نصر اصفهانی

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	دکتر ناصر گودرز		دکتر محمد باخرد
			دکتر بهرام بهرامیان

ثمره تمامی زندگی تحصیلی ام را

در اوج ناقابلی تقدیم می‌کنم به

اسطوره صبر، تلاش، صمیمیت، یاور و حامی

پدر عزیزم

مظهر آرامش، صداقت، مهربانی، فداکاری

مادر عزیزم

مایه‌ی دلگرمی و تکیه‌گاهم در مواجهه با مشکلات

همسر عزیزم

شکر و سپاس خدای را که با الطاف ربانی‌اش توفیق داد تا این پایان‌نامه را به پایان رسانده و از خداوند منان توفیق و سعادت همه پویندگان و رهروان علم و دانش را خواهانم.

اینک که حاصل همه تلاشها به ثمر رسید بر خود واجب می‌دانم تا در کمال ادب و احترام مراتب سپاس و قدرانی خالصانه و صمیمانه را از همه کسانی که من را در این پایان‌نامه یاری نموده‌اند ابراز داشته به ویژه از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر حسین نصر اصفهانی و همچنین استاد مشاور، جناب آقای دکتر علی کیوانلو که از مشاوره و راهنمایی‌های بی‌شائبه ایشان بهره بردم.

از دوستان عزیزم خانم رقیه طاهری، خانم پریچهر غلامپور که در به سرانجام رسیدن این پایان‌نامه من را همراهی کردن کمال تشکر را دارم.

## تعهد نامه

اینجانب **محدثه بادپا** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و بسپارش تراکمی ۲،۱- بیس (۲- هیدروکسی اتیل)-۴- (۴- نیترو فنیل)-۴،۲،۱- تری آزولیدین-۵،۳- دی اون با دی- ایزوسیانات های آلیفاتیک و آروماتیک تحت راهنمایی جناب آقای دکتر حسین نصر اصفهانی متعهد می شوم

- 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 ۲،۱-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-(۴-نیتروفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون از واکنش ۴-(۴-نیتروفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون با ۲-برمو اتانول در حلال DMF ساخته شد. ساختار مونومر به کمک طیف سنجی IR و <sup>1</sup>HNMR شناسایی و تایید شد.

۲،۱-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-(۴-نیتروفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون با هگزامتیلن دی-ایزوسیانات، تولیلن دی-ایزوسیانات و ایزوفورون دی-ایزوسیانات در حلال DMAc خشک واکنش داده شده، پلی اورتان های جدید با گرانی  $0.35-0.52 \text{ dl g}^{-1}$  به دست آمد. ساختار این پلی مرها به وسیله-ی طیف سنجی IR، آنالیز عنصری CHN و خواص حرارتی این پلی مرها به وسیله ی TGA مورد مطالعه قرار گرفت.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	چکیده
۱.....	فصل اول: مقدمه.....
۲.....	۱-۱ یورازول.....
۲.....	۱-۱-۱ کاربرد یورازول.....
۳.....	۱-۲-۱ سنتزیورازول.....
۶.....	۱-۲-۱-۱ سنتز یورازول های دو حلقه ای.....
۶.....	۱-۳-۱ واکنش های یورازول.....
۶.....	۱-۳-۱-۱ یورازول در واکنش چند جزئی.....
۷.....	۱-۳-۱-۲ یورازول در واکنش های پلی مری.....
۸.....	۱-۳-۱-۳ اکسایش یورازول.....
۹.....	۱-۴-۱ واکنش تری آزولین دی اونها.....
۹.....	۱-۴-۱-۱ تهیه ی ۱-آریل یورازول.....
۱۰.....	۱-۴-۱-۲ افزایش تیوفنول به آلکن.....
۱۱.....	فصل دوم.....
۱۲.....	۱-۲-۴-۴ (۴-نیتروفنیل)-یورازول (۳۲).....



۲-۲-تهیه ی ۲،۱-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۴-(۴-نیترو فنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون  
۱۲.....(۳۴)

۳-۲-تهیه ی ۲،۱-بیس (۱-اتوکسی کربونیل متیل)-۴-(۴-نیترو فنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی -  
اون(۳۶).....۱۳

۴-۲-تهیه ی ۲،۱-بیس (۲-برومواتیل)-۴-(۴-نیترو فنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون(۳۸).....۱۴

۵-۲-واکنش ۲،۱-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۴-(۴-نیترو فنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون  
(۳۴) با دی ایزوسیانات های (۳۹) و (۴۰) و (۴۱) ، تهیه ی پلیمرهای (۴۲) و (۴۳) و (۴۴).....۱۵

۶-۲-تفسیر آنالیز حرارتی .....۲۱

۷-۲-تست حلالیت.....۲۲

۸-۲-نتیجه گیری.....۲۳

۹-۲-آینده نگری.....۲۴

## فصل

سوم.....۴۳

۱-۳-دستگاه ها .....۴۴

۲-۳-مواد اولیه.....۴۴

۳-۳-تهیه ی ۴-(۴-نیترو فنیل)-یورازول (۳۲).....۴۵

۴-۳-تهیه ی ۲،۱-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۴-(۴-نیترو فنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون

.....(۳۴).....۴۵

۳-۵- تهیه ی ۲،۱- بیس (۱-توکسی کربونیل متیل)-۴-(۴-نیتروفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین ۵،۳-دی اون  
(۳۶)..... ۴۵

۳-۶- تهیه ی ۲،۱- بیس (۲-بروماتیل)-۴-(۴-نیتروفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین ۵،۳-دی اون..... ۴۶

۳-۷- واکنش ۲،۱- بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۴-(۴-نیتروفنیل)-۱،۴،۲-تری آزولیدین ۵،۳-دی اون با  
هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلی مر (۴۲)..... ۴۷

۳-۸- واکنش ۲،۱- بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۴-(۴-نیتروفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین ۵،۳-دی اون با  
ایزوفورون دی ایزوسیانات، تهیه ی پلی مر (۴۳)..... ۴۸

۳-۹- واکنش ۲،۱- بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۴-(۴-نیتروفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین ۵،۳-دی اون با  
تولین دی ایزوسیانات، تهیه ی پلی مر (۴۴)..... ۴۹

مراجع..... ۵۰

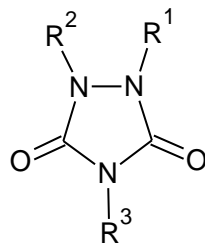
# فصل اول

مقدمه

## ۱-۱- یورازول

یورازول‌ها، ترکیبات حلقوی پنج عضوی هستند که دارای سه اتم نیتروژن و دو گروه کربونیل غیر مجاور می‌باشند. نام آیوپاک این ترکیبات ۴،۲،۱-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌اون (۱) می‌باشد.

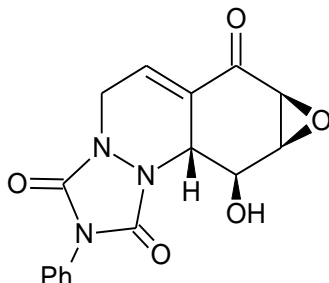
یورازول‌ها دارای دو پروتون نسبتاً اسیدی متصل به نیتروژن هستند. به عنوان مثال در یورازول‌هایی که از واکنش «ان» تری‌آزولین‌دی‌اون با آلکن به دست می‌آیند یک پروتون نسبتاً اسیدی وجود دارد که این پروتون  $pK_{a1}=4/71$  در حد استیک‌اسید دارد [۱].



### ۱-۱-۱- کاربرد یورازول‌ها

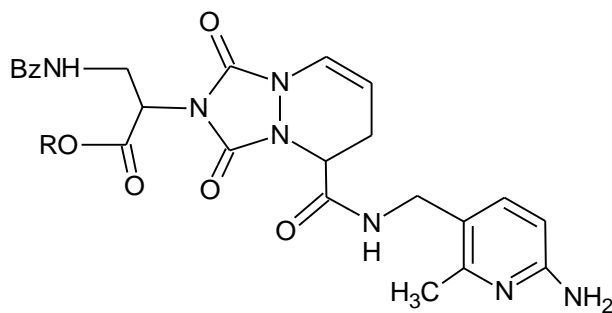
یورازول‌ها چه در آزمایشگاه و چه در صنعت واکنشگرهای بسیار خوبی محسوب می‌شوند. یورازول‌های صنعتی به عنوان عامل کف کننده در پلاستیک‌ها، در تهیه‌ی کیسه هوای اتومبیل‌ها، در تولید علف-کش‌ها و به عنوان نگهدارنده مواد غذایی استفاده می‌شوند. این ترکیبات در آزمایشگاه به عنوان ترکیبات جدید برای تولید هتروسیکل‌های متنوع و ترکیبات آلی فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲]. سنتز پلی‌مرهایی که در زنجیره اصلی‌شان حلقه یورازول دارند از موضوعات قابل توجه است، زیرا این دسته از پلی‌مرها پایداری حرارتی خوبی دارند. مشتقات یورازولی پلی‌مر شده در پلاستیک‌های گرمانرم، تهیه‌ی پوشش‌های مقاوم حرارتی، تایر اتومبیل‌ها با استحکام بالا و رزین‌های ملامین کاربرد گسترده‌ای دارند [۳]. از کاربردهای مهم دیگر یورازول، استفاده از این ترکیبات در پزشکی و صنعت داروسازی است. بعضی از مشتقات یورازول رفتار ضد تشنج یا ضد قارچ دارند [۴]. همچنین بعضی از

مشتقات دیگر یورازول‌ها مانند ترکیب (۲) با کاهش تولید سلول‌های سرطانی به عنوان داروی ضد سرطان استفاده می‌شود.



(۲)

دیگر کاربرد دارویی مشتقات یورازول فعالیت ضد چربی آن با کم کردن میزان کلسترول و تری-گلیسرید در سرم خون است. مشتقات دیگر یورازول مانند ترکیب (۳) به عنوان داروی انعقاد خون مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵].

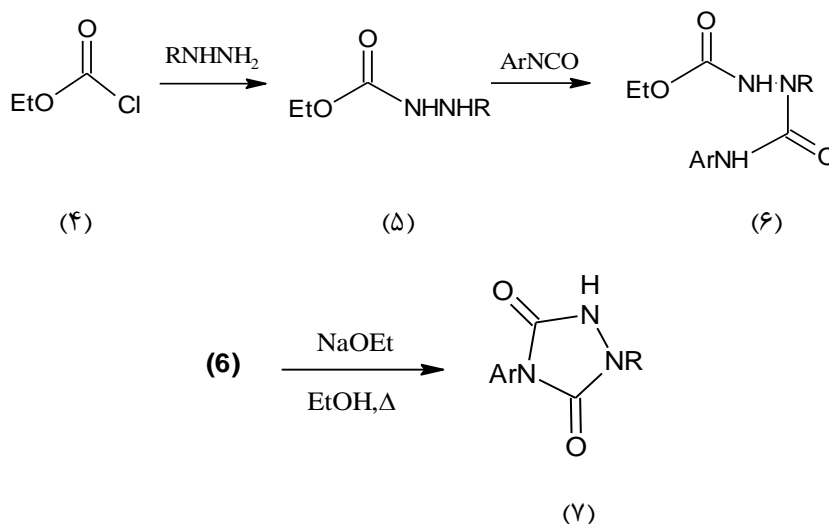


(۳)

### ۲-۱-۱- سنتز یورازول

ترکیبات هتروسیکل بطور گسترده در طبیعت وجود دارند و برای زندگی ضروری هستند. مولکول‌های هتروسیکل شامل نیتروژن بخش بزرگی از مواد شیمیایی را تشکیل می‌دهند که در این بین ، ۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌اون‌ها ترکیبات جالبی محسوب می‌شوند، زیرا آنها یک طبقه مهم از مواد

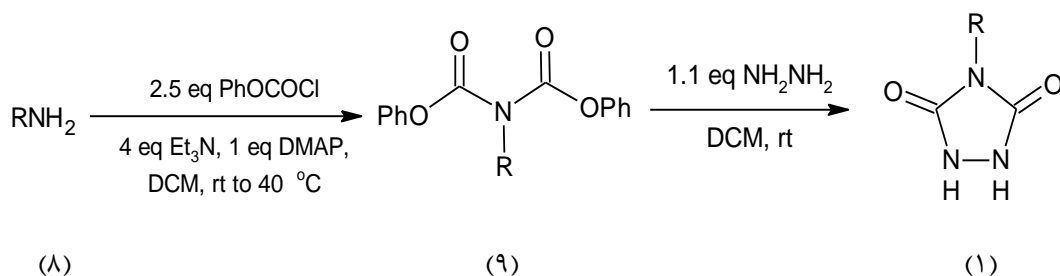
طبیعی و غیر طبیعی را تشکیل می‌دهند [۵]. با این وجود راه‌های سنتز این ترکیبات بسیار محدود است. راه سنتز کلاسیک این ترکیبات در طرح (۱-۱) نشان داده شده است.



طرح (۱-۱)

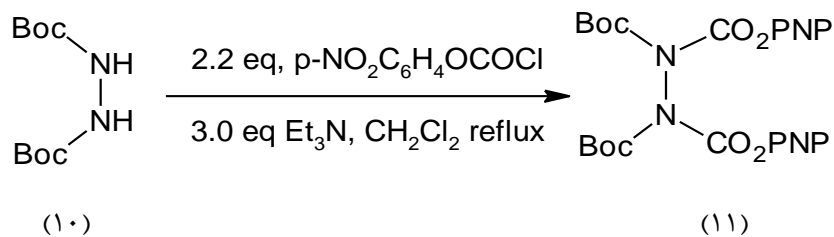
روش ارائه شده، روشی کاملاً معمول برای سنتز یورازول‌هاست. با استفاده از این روش در موقعیت R گروه‌های Ar و آلکیل می‌توانند قرار گیرند. اما به دلیل به‌کارگیری حرارت و باز قوی در مرحله آخر نمی‌توان در موقعیت R گروه‌های آلكوكسى قرار داد و یا یورازول‌هایی که یک یا چند نیتروژن آن‌ها دارای استخلاف کربامات است تهیه کرد. برای رفع این مشکل و سنتز مشتقات متنوع تری از یورازول روشی جدید، پیشنهاد شده است؛ که در مرحله آخر از حرارت و باز استفاده نشود. روش ذکر شده در

طرح (۲-۱) نشان داده شده است [۶].

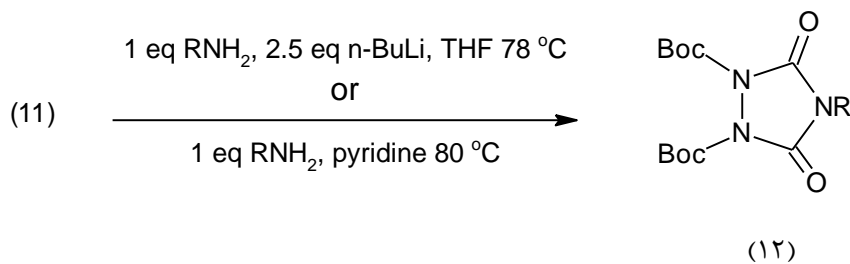


طرح (۲-۱)

اگرچه در این روش از باز استفاده نمی‌شود و تعداد زیادی از گروه‌ها را می‌توان در موقعیت R قرار داد، اما باز هم محدودیت‌هایی در اسخلاف R وجود دارد و برای تهیه یورازول‌های دارای استخلاف کربامات روشی جدیدی به صورت طرح (۳-۱) ارائه گردید [۷].

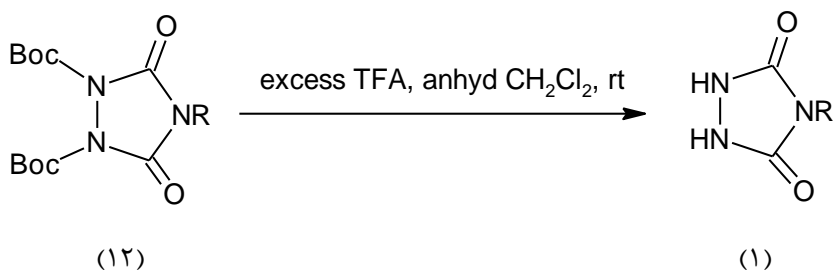


Boc: di-tert-butylhydrazodicarboxylate



طرح (۳-۱)

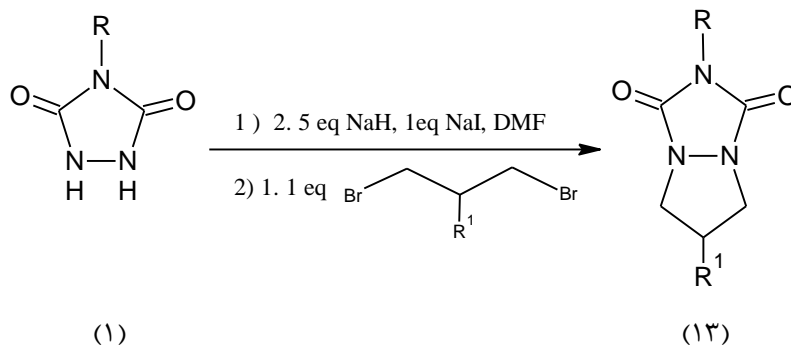
ترکیب (۱۱) در محلول دی‌اتیل‌اتر کریستاله می‌شود. این حد واسط با آمین‌های نوع اول در دو شرایط متفاوت واکنش داده و یورازول‌های متفاوتی را ایجاد می‌کند. در حضور مقدار اضافی از تری-فلوئورواستیک‌اسید، گروه Boc حذف می‌گردد، طرح (۴-۱) [۷].



طرح (۴-۱)

### ۱-۲-۱-۱- سنتز یورازول‌های دو حلقه‌ای

با توجه به کاربردهای گسترده یورازول، سنتز مشتقات دو حلقه‌ای این ترکیب اهمیت روز افزونی در شیمی آلی پیدا کرده است. یکی از راه‌های سنتز این ترکیبات واکنش یورازول با ۱،۳-دی‌بروموپروپان یا ۲-(ترشیوبوتیل‌دی‌متیل‌سیلیلوکسی)-۱،۳-دی‌بروموپروپان در حضور NaH و با استفاده از حلال DMF می‌باشد، طرح (۵-۱) [۶].



طرح (۵-۱)

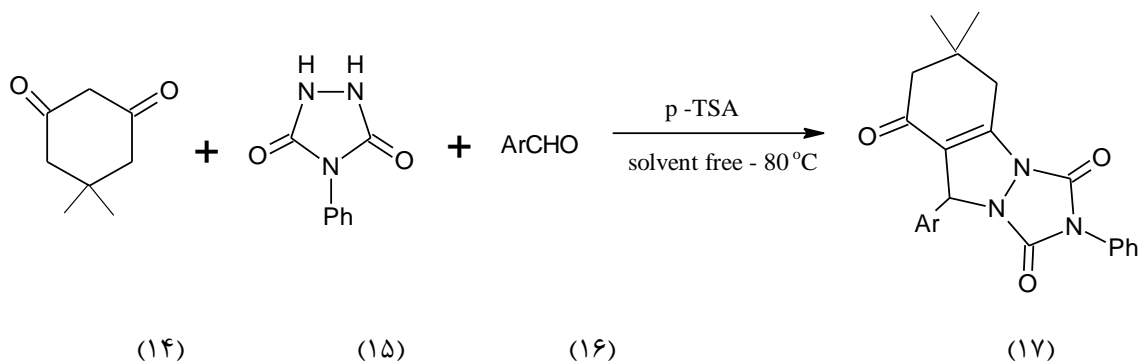


### ۱-۳-۱-۱- واکنش‌های یورازول

#### ۱-۳-۱-۱- یورازول در واکنش چند جزیی

واکنش‌های چند جزیی (MCR) استفاده از حلال‌های گران، سمی و پر خطر در سنتزهای چند مرحله‌ای را کاهش داده و از این رو از نظر اقتصادی و محیط زیست بسیار مفید و با اهمیت اند [۸]. در بین محصولات واکنش‌های چند جزیی مختلف، تری‌آزولو [ $\alpha$ -۱،۲] ایندازول-۱،۳،۸-تری‌اون، یک طبقه مهم از ترکیبات هتروسیکل شامل نیتروژن است که به طور معمول از دی‌مدون، یورازول و آلدهیدهای آروماتیک بدون استفاده از حلال و در حضور کاتالیزگر همگن مانند p-تولوئن‌سولفونیک-اسید تهیه می‌گردد طرح (۶-۱) [۵].





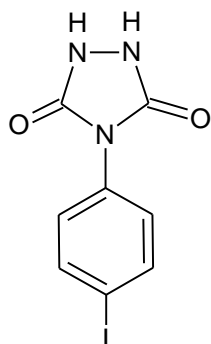
طرح (۱-۶)

اگرچه واکنش فوق در حضور کاتالیست همگن به راحتی انجام می‌گیرد، اما عواملی همچون هزینه‌ی بالا، نیاز به مقادیر زیاد و عدم بازیابی کاتالیست، همچنین جداسازی سخت محصولات از مخلوط واکنش موجب گردیده استفاده از کاتالیست ناهمگن در سنتز آلی در چند سال اخیر اهمیت قابل توجهی پیدا کند [۹].

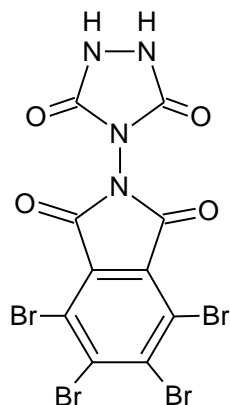
آلومینیوم سیلیکات متخلخل (AIKIT-5) [۸] و پلی اتیلن گلیکول سولفونه (PEG-SO<sub>3</sub>H) [۱۰] از جمله کاتالیست‌های ناهمگنی هستند که واکنش فوق را با موفقیت کاتالیز کرده‌اند.

### ۱-۳-۲- یورازول در واکنش‌های پلیمری

یورازول‌های دارای استخلاف در موقعیت چهار، به عنوان ترکیبات دو عاملی هسته دوست در سنتز آلی و پلیمر مطرح هستند. خواص دارویی و بیولوژیکی این ترکیبات به اثبات رسیده است. از جمله مشتقات یورازولی پلی‌مر شده پلی‌اوره‌های حاصل از واکنش تراکمی ۴- (۴-یدوفنیل)-یورازول با دی‌ایزوسیانات‌ها [۱۱] و یا پلی‌مرهای تهیه شده از واکنش تترابرموفتالیمیدو یورازول با دی‌ایزوسیانات‌ها [۱۲] می‌باشد. تغییر استخلاف موجود در موقعیت چهار یورازول‌ها خواص آن‌ها را تغییر می‌دهد. بسپارش ترکیبات حاصل پلی‌مرهای جدید با خواص متنوع را معرفی می‌کند.



(۱۸)

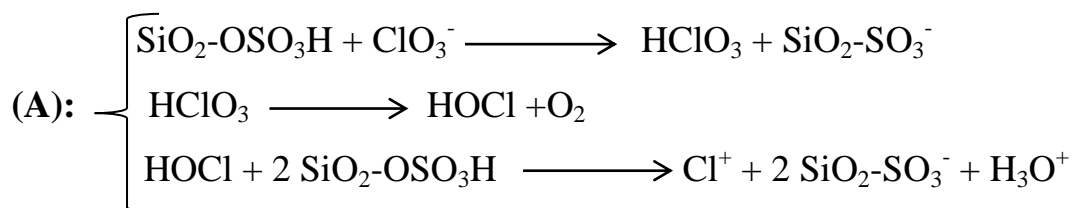
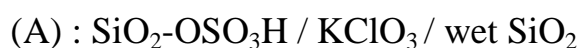


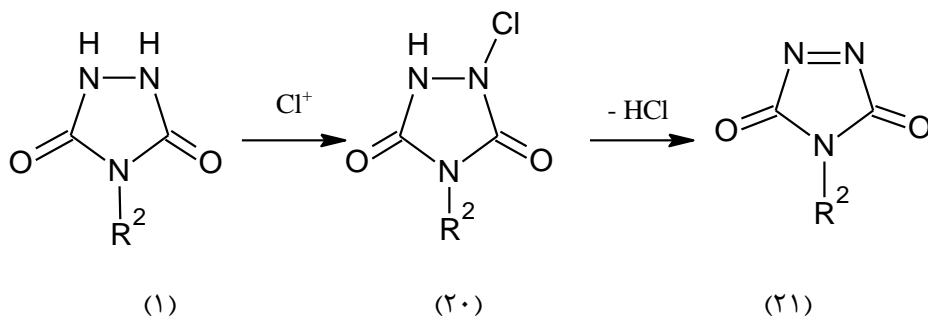
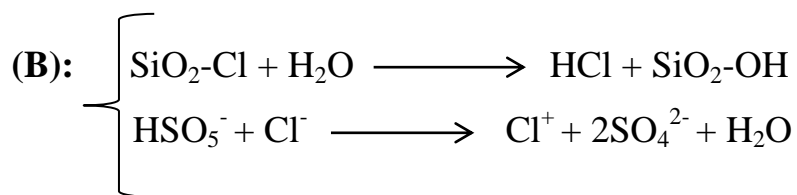
(۱۹)

### ۱-۱-۳-۳-اکسایش یورازول

یورازول‌ها به دلیل دارا بودن دو گروه NH، می‌توانند توسط عوامل اکسید کننده اکسید شده و به تری‌آزولین‌دی‌اون‌ها (TAD) تبدیل شوند [۱۳]. واکنش پذیری غیر معمول TAD ها موجب گردیده تا روش‌های اکسایش یورازول مورد توجه زیادی قرار گیرند [۱۴].

در بین اسیدهای جامد، دو اسید معدنی سیلیکاسولفوریک اسید و پتاسیم کلرات (A)، یا اکسون و سیلیکا کلراید (B) هر دو در حضور  $\text{SiO}_2$  مرطوب، قادرند یورازول و بیس یورازول‌ها را تحت شرایط ناهمگن و ملایم به تری‌آزولین‌دی‌اون‌ها تبدیل کنند، در این سیستم  $\text{Cl}^+$  نقش اکسنده داشته، روی سطح  $\text{SiO}_2$  قرار گرفته و عمل اکسایش را انجام می‌دهد که شرایط و مکانیسم واکنش برای هر کدام از عوامل اکسنده در طرح‌های (۷-۱) نشان داده شده است [۱۴].





طرح (۷-۱)

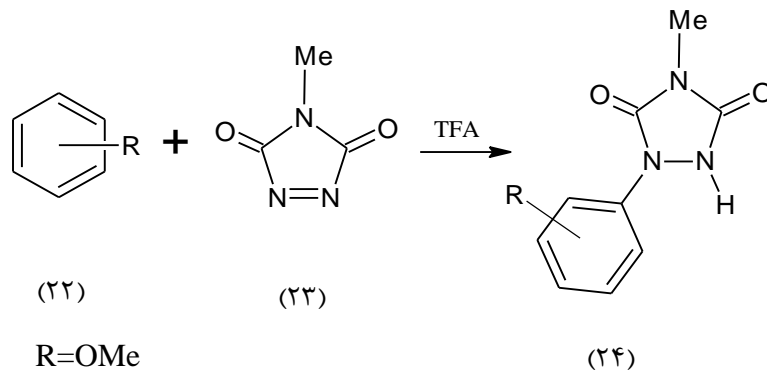
۴-۱-۱- واکنش‌های تری‌آزولین‌دی‌اون‌ها

۱-۴-۱-۱- تهیه ۱-آریل‌یورازول

۱-آریل‌یورازول‌ها در شاخه پزشکی به عنوان باز کننده عروق و عامل ضد تشنج کاربرد دارویی دارند.

این ترکیب سودمند از واکنش تری‌آزولین‌دی‌اون با بنزن‌های غنی از الکترون در حضور تری-

فلوئورواستیک‌اسید (TFA) به عنوان کاتالیزگر مطابق طرح (۸-۱) تهیه می‌شود [۱۵].

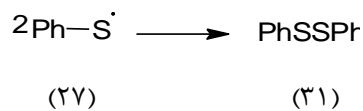
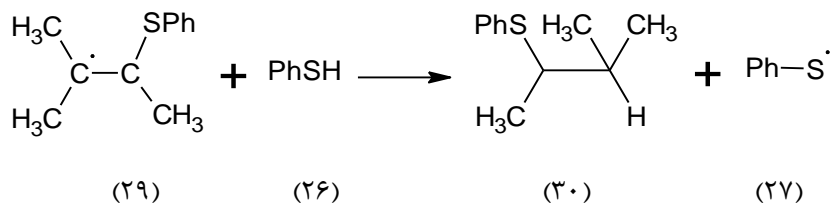
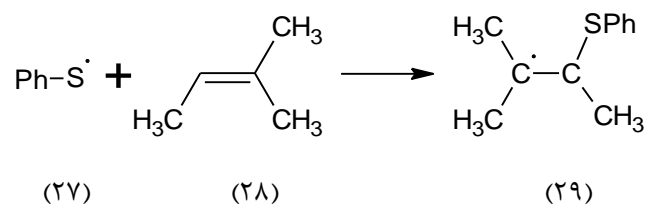
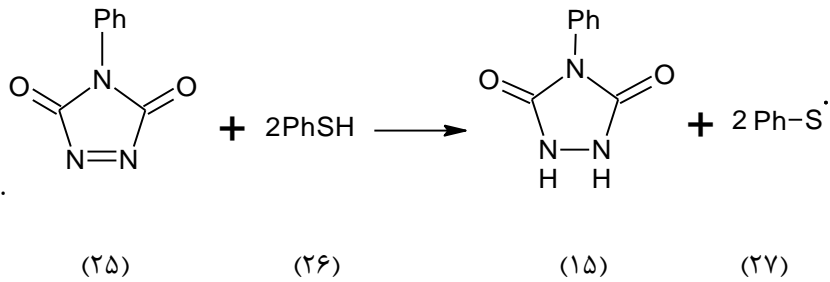


طرح (۸-۱)

۱-۱-۴-۲- افزایش تیوفنول به آلکن

۴- فنیل تری آزولین دی اون به دست آمده از اکسایش یورازول در واکنش افزایش تیوفنول به ۲-متیل-۲-

بوتن نقش آغازگر رادیکالی را ایفا می کند طرح (۹-۱) [۱۶].



طرح (۹-۱)

# فصل دوم

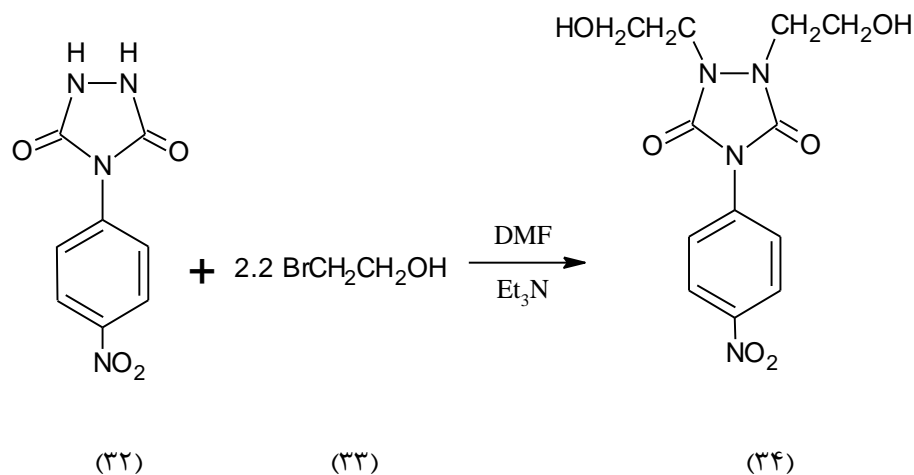
بحث و نتیجه گیری

## ۱-۲- تهیه ی ۴-(۴-نیتروفنیل)-یورازول (۳۲)

این ترکیب طبق روش‌های گزارش شده سنتز شد [۱۷].

## ۲-۲- تهیه ی ۲،۱-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-(۴-نیتروفنیل)-تری آزولیدین-۵،۳-دی‌اون (۳۴)

این ترکیب در اثر واکنش ۴-(۴-نیتروفنیل)-یورازول (۳۲) با ۲-برومواتانول (۳۳) در حلال N,N-دی‌متیل‌فرمامید و باز تری‌اتیل‌آمین ابتدا در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  و سپس در دمای محیط تهیه گردید، (طرح ۱-۲).



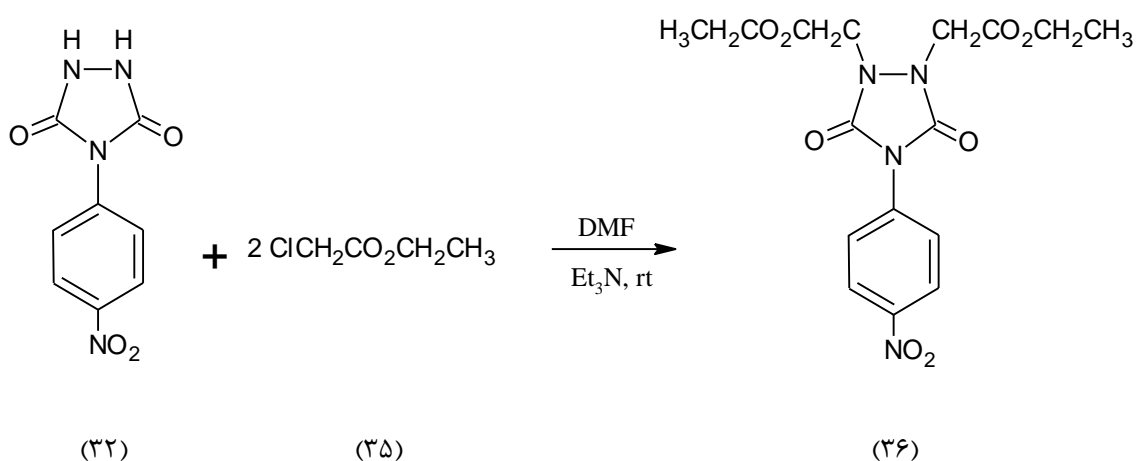
طرح (۱-۲)

طیف مادون قرمز این ترکیب شکل (۱-۲)، یک نوار جذبی قوی در  $3500\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای O-H الکی نشان می‌دهد. دو نوار جذبی در  $2880\text{cm}^{-1}$  و  $2950\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-H آروماتیک در  $3100\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوارهای جذبی در  $1700\text{cm}^{-1}$  و  $1770\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C=O حلقه یورازول می‌باشد. دو نوار جذبی قوی در ناحیه  $1450\text{cm}^{-1}$  و  $1600\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک است. نوار جذبی قوی مشاهده شده

در  $1060\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-O الکی است. نوارهای جذبی در  $1350\text{ cm}^{-1}$  و  $1550\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای  $\text{NO}_2$  حلقه یورازول می باشد. طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب، شکل (۲-۲)، پیک سه تایی ظاهر شده در  $\delta$  ۴/۹ با سطح زیر پیک دو پروتون مربوط به پروتون های گروه هیدروکسیل می باشد. پیک چندتایی مربوط به پروتون های گروه متیلن با سطح زیر پیک هشت پروتون در محدوده  $\delta$  ۳/۴ تا  $\delta$  ۳/۸ مشاهده می شود. پیک های مشاهده شده در  $\delta$  ۷/۸ و  $\delta$  ۸/۴ با سطح زیر پیک چهار پروتون مربوط به پروتون های حلقه آروماتیک است.

۳-۲- تهیه ۱،۲ بیس (۱-اتوکسی کربونیل متیل)-۴-(۴-نیترو فنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۳۶)

این ترکیب از واکنش ۴-نیترو فنیل یورازول (۳۲) با اتیل کلرواستات (۳۵) در حلال N,N-دی متیل-فرمامید و باز تری اتیل آمین، ابتدا در دمای  $50^\circ\text{C}$  و سپس در دمای محیط تهیه گردید، طرح (۲-۲).



طرح (۲-۲)

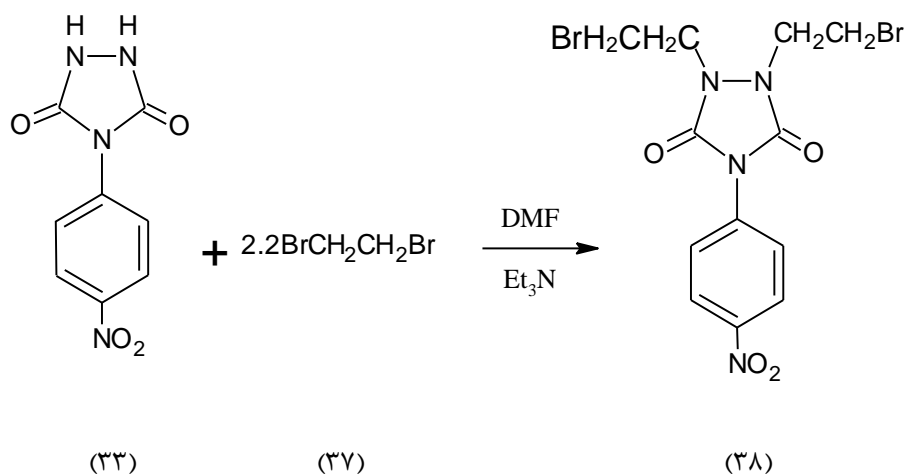
در طیف مادون قرمز این ترکیب، شکل (۲-۳)، نوار جذبی مشاهده شده در  $3100\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک و دو نوار جذبی در  $2920\text{ cm}^{-1}$  و  $2990\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک است. نوار جذبی در  $1710\text{ cm}^{-1}$  و  $1750\text{ cm}^{-1}$  ناحیه‌ی مربوط به ظاهر شدن ارتعاشات کششی پیوندهای کربونیل یورازولی و پیوندهای کربونیل استخلاف-های ۱-آتوکسی کربونیل متیل را پوشش می‌دهد. نوار جذبی ظاهر شده در  $1600\text{ cm}^{-1}$  و  $1470\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=C آروماتیک می‌باشد. نوار جذبی قوی در  $1020\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-O ۱-آتوکسی کربونیل متیل می‌باشد. نوار جذبی مشاهده شده در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۳۵۰ مربوط به ارتعاش کششی گروه  $\text{NO}_2$  است.

طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب، شکل (۲-۴)، پیک سه‌تایی مشاهده شده در  $\delta$  ۱/۲ با سطح زیر پیک شش پروتون مربوط به پروتون‌های متیل می‌باشد. پیک چندتایی در  $\delta$  ۴/۱ با سطح زیر پیک چهار پروتون مربوط به پروتون‌های  $-\text{CH}_2-$  متصل به متیل است. پیک یک‌تایی موجود در  $\delta$  ۴/۵ مربوط به چهار پروتون  $-\text{CH}_2-$  متصل به نیتروژن است. پیک‌های موجود در  $\delta$  ۷/۸ و  $\delta$  ۸/۴ مربوط به چهار پروتون حلقه آروماتیک است.

۴-۲- تهیه‌ی ۲،۱-بیس(۲-برومواتیل)-۴-(۴-نیتروفنیل)-۴،۲،۱-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌اون (۳۸)

این ترکیب در اثر واکنش ۴-نیتروفنیل‌یورازول (۳۲) با ۲،۱-دی‌برومواتان (۳۷) در حلال N,N-دی-متیل‌فرمامید و با استفاده از باز تری‌اتیل‌آمین، ابتدا در دمای  $50^\circ\text{C}$  و سپس در دمای محیط تهیه گردید، طرح (۲-۳).





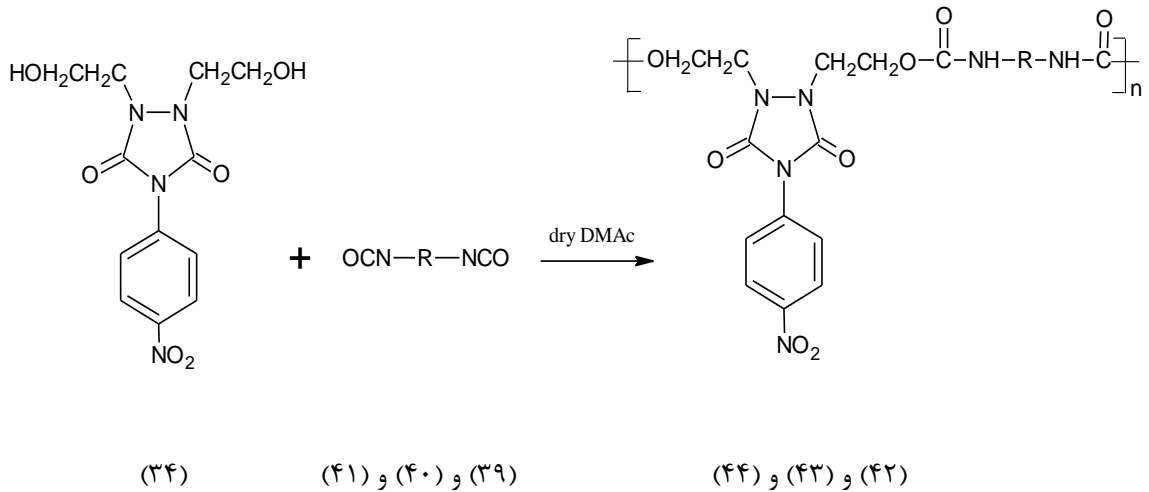
طرح (۲-۳)

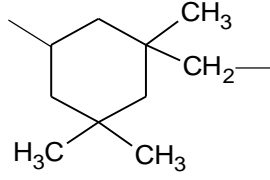
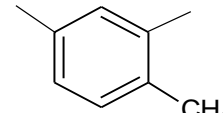
در طیف مادون قرمز این ترکیب، شکل (۲-۵)، نوار جذبی مشاهده شده در  $3100 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک و دو نوار جذبی در  $2980 \text{ cm}^{-1}$  و  $2920 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک می‌باشد. نوار جذبی در  $1720 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=O حلقه یورازول می‌باشد. دو نوار جذبی در  $1620 \text{ cm}^{-1}$  و  $1600 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک می‌باشد. نوار جذبی قوی واقع در  $650 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی C-Br می‌باشد.

در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب، شکل (۲-۶)، پیک سه‌تایی ظاهر شده در  $\delta$  ۳/۸ مربوط به پروتون-های  $\text{CH}_2$  متصل به Br است. پیک سه‌تایی موجود در  $\delta$  ۴/۲ مربوط به پروتون‌های  $\text{CH}_2$  متصل به نیتروژن می‌باشد. چهار پروتون آروماتیک به صورت پیک‌های چندتایی در  $\delta$  ۷/۹ تا  $\delta$  ۸/۳ ظاهر شده است.

۲-۵- واکنش ۲،۱-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-(۴-نیترو فنیل)-۴،۲،۱-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌اون (۳۴) با دی‌ایزوسیانات‌های (۳۹) و (۴۰) و (۴۱)، تهیه‌ی پلیمرهای (۴۲)، (۴۳) و (۴۴)

ترکیب (۳۵) با دی‌ایزوسیانات‌ها با مقادیر مولی یکسان و در حضور چند قطره باز پیریدین، واکنش داده شد. واکنش ابتدا در دمای محیط صورت گرفت؛ سپس دما تا ۶۰ درجه‌ی سانتیگراد افزایش داده شد. پس از افزایش گرانیوی مخلوط واکنش، دما به ۸۵° C افزایش و در این دما به هم زده شد. محصول ژله‌ای رسوب داده شده و صاف گردید، طرح (۷-۲).



R	$-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-$		
Diisocyanate	(۳۹)	(۴۰)	(۴۱)
Polymer	(۴۲)	(۴۳)	(۴۴)

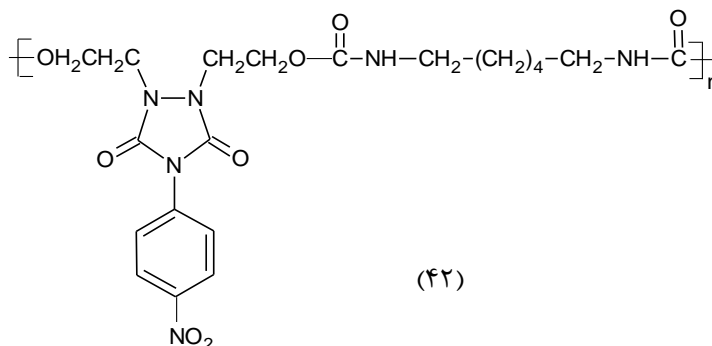
طرح (۷-۲)

## پلی مر (۴۲)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، شکل (۲-۷)، نوار جذبی در  $3350 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های متیلن در  $2850 \text{ cm}^{-1}$  و  $2920 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوارهای جذبی در  $1700 \text{ cm}^{-1}$  و  $1770 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل حلقه یورازول و نوار جذبی گروه کربونیل زنجیره‌ی پلی مر است. نوارهای جذبی در  $1480 \text{ cm}^{-1}$  و  $1600 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک می‌باشد.

در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب، شکل (۲-۸)، پیک چندتایی ظاهر شده در  $\delta 1/2$  مربوط به پروتون‌های چهار گروه متیلن وسطی هگزامتیلن می‌باشد. پیک ظاهر شده در  $\delta 2/8$  مربوط به پروتون‌های دو گروه متیلن انتهایی هگزامتیلن می‌باشد. پیک‌های مربوط به پروتون گروه‌های  $\text{CH}_2$  بین نیتروژن و اکسیژن در محدوده‌ی  $\delta 3/5$  تا  $\delta 4/3$  ظاهر شده است. پیک چندتایی ظاهر شده در محدوده‌ی  $\delta 7/5$  تا  $\delta 8/5$  مربوط به پروتون‌های حلقه آروماتیک می‌باشد. دو پیک موجود در  $\delta 5/6$  و  $\delta 7$  مربوط به پروتون‌های NH می‌باشد.

آنالیز حرارتی پلی مر، شکل (۲-۹)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای  $248^\circ\text{C}$  و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای  $267^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۵/۴۱٪ از جرم پلی مر را در دمای  $600^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد. گرانروی این پلی مر  $0.35 \text{ dl g}^{-1}$  است که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود  $35000 \text{ gmol}^{-1}$  می‌باشد.

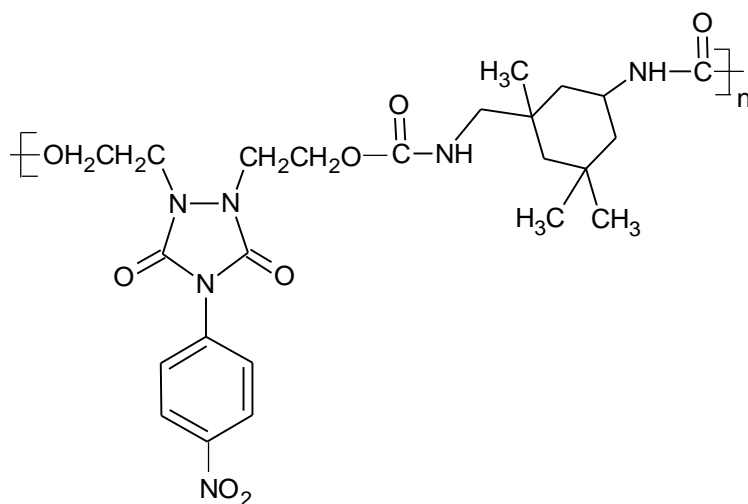


## پلی مر (۴۳)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، شکل (۲-۱۱)، نوار جذبی در  $3400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. نوار جذبی در حدود  $3100\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک می باشد. نوارهای جذبی در  $1700\text{ cm}^{-1}$  و  $1770\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروههای کربونیل حلقه یورازول است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیره ی پلی مر، در  $1610\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوار جذبی در  $1420\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک است.

در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب، شکل (۲-۱۲)، پیکهای ظاهر شده در محدوده ی  $\delta$  ۰/۵ تا  $\delta$  ۱/۸ مربوط به هیدروژنهای آلیفاتیک می باشد. پیک یک تایی ظاهر شده در  $\delta$  ۳/۱ مربوط به پروتونهای گروه  $\text{CH}_2$  مجاور NH می باشد. پیک یک تایی ظاهر شده در  $\delta$  ۳/۴ مربوط به پروتون گروه CH متصل به نیتروژن می باشد. پیکهای مربوط به پروتون گروههای  $\text{CH}_2$  بین نیتروژن و اکسیژن در محدوده ی  $\delta$  ۳/۵ تا  $\delta$  ۴/۳ ظاهر شده است. پیک چندتایی ظاهر شده در محدوده ی  $\delta$  ۷/۷ تا  $\delta$  ۸/۵ مربوط به پروتونهای حلقه آروماتیک می باشد. دو پیک پهن موجود در  $\delta$  ۵/۸ و  $\delta$  ۶/۸ مربوط به پروتونهای NH می باشد.

آنالیز حرارتی پلی مر (۲-۱۳)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای  $260^\circ\text{C}$  و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای  $275^\circ\text{C}$  نشان می دهد. همچنین این نمودار، باقی ماندن ۳/۹۵٪ از جرم پلی مر را در دمای  $600^\circ\text{C}$  نشان می دهد. گرانیروی این پلی مر  $0.47\text{ dl g}^{-1}$  است که نشان دهنده جرم مولکولی حدود  $47000\text{ gmol}^{-1}$  می باشد.



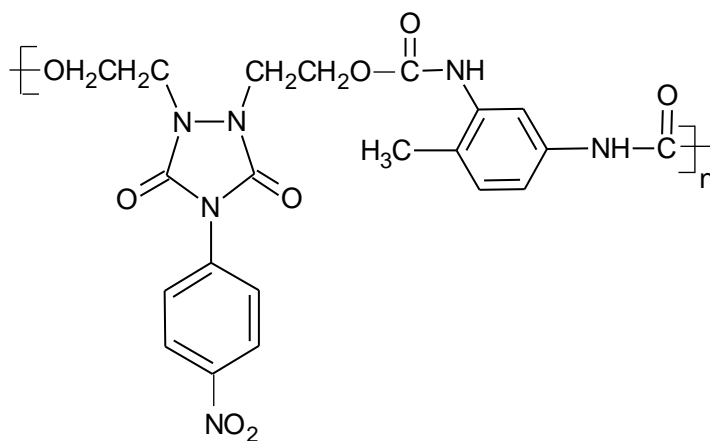
(۴۳)

#### پلی مر (۴۴)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، شکل (۲-۱۵)، نوار جذبی در  $3300\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. نوار جذبی در حدود  $3000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک می باشد. نوارهای جذبی در  $1700\text{ cm}^{-1}$  و  $1770\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروههای کربونیل حلقه یورازول و کربونیل زنجیره ی پلی مر می باشد. نوار جذبی در  $1520\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک است.

در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب، شکل (۲-۱۶)، پیک یک تایی در  $2\delta$  مربوط به پروتون های گروه متیل می باشد. پیک های مربوط به پروتون گروه های  $\text{CH}_2$  بین نیتروژن و اکسیژن در محدوده ی  $3/5\delta$  تا  $4/3\delta$  ظاهر شده است. پیک های ظاهر شده در  $6/8\delta$  تا  $7/6\delta$  مربوط به پروتون های آروماتیک اسکلت پلی مر می باشد. پیک چند تایی ظاهر شده در محدوده ی  $7/7\delta$  تا  $8/5\delta$  مربوط به پروتون های حلقه آروماتیک یورازول می باشد. دو پیک پهن موجود در  $8/8\delta$  و  $9/5\delta$  مربوط به پروتون های NH می باشد.

آنالیز حرارتی پلی‌مر (۱۷-۲)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای C ۲۱۳<sup>o</sup> و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای C ۲۵۲<sup>o</sup> نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۵٪ از جرم پلی‌مر را در دمای C ۶۰۰<sup>o</sup> نشان می‌دهد. گرانیروی این پلی‌مر  $0.52 \text{ dl g}^{-1}$  است که نشان دهنده جرم مولکولی حدود  $52000 \text{ gmol}^{-1}$  می‌باشد.

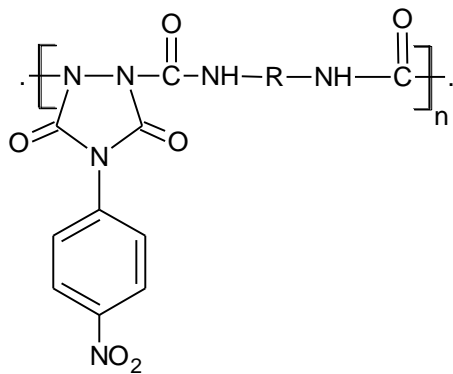


(۴۴)

## ۲-۶- تفسیر آنالیز حرارتی

$T_{10}$	$T_5$	
۲۶۷	۲۴۸	پلی مر (۴۲)
۲۷۵	۲۶۰	پلی مر (۴۳)
۲۵۲	۲۱۳	پلی مر (۴۴)

مقایسه‌ی  $T_{10}$  و  $T_5$  پلی‌اورتان‌های (۴۲) و (۴۴) با پلی‌اوره‌های (۴۵) و (۴۶) [۱۷]، نشان می‌دهد که پلی‌اورتان‌های ذکر شده، دارای پایداری حرارتی به مراتب بیشتری از پلی‌اوره‌های (۴۵) و (۴۶) می‌باشند؛ از آنجا که تعداد پیوندهای هیدروژنی این دو گروه از پلی‌مرها با هم برابرند، به نظر می‌رسد که این افزایش پایداری حرارتی به دلیل تعویض پیوندهای آمیدی متصل به حلقه‌ی یورازولی در پلی‌اوره‌ها با پیوندهای آمینی در پلی‌اورتان‌ها می‌باشد.



R= Hexa methylene : پلی‌مر (۴۵)

R= Tolylen : پلی‌مر (۴۶)

$T_{10}$	$T_5$	
۲۴۵	۲۱۰	(۴۵)
۲۴۱	۱۱۷	(۴۶)

## ۷-۲- تست حلالیت

نتایج تست حلالیت روی پلی‌مرهای (۴۳)، (۴۴) و (۴۵) در جدول (۱-۲) گردآوری شده است.

جدول (۱-۲) تست حلالیت پلی‌مرهای (۴۳) و (۴۴) و (۴۵) در حلال‌های مختلف در حالت سرد و گرم

گرم			سرد			نوع حلال
پلیمر (۴۵)	پلیمر (۴۴)	پلیمر (۴۳)	پلیمر (۴۵)	پلیمر (۴۴)	پلیمر (۴۳)	
-	-	-	-	-	-	متانول
-	-	-	-	-	-	اتانول
-	-	-	-	-	-	آب
-	-	-	-	-	-	استون
-	-	-	-	-	-	استونیتریل
-	-	-	-	-	-	کلروفرم
-	-	-	-	-	-	تتراهیدروفوران
-	-	-	-	-	-	دی‌کلرومتان
+	+	±	+	+	-	N,N-دی‌متیل استامید
+	+	+	±	±	±	N,N-دی‌متیل فرمامید
+	+	+	+	±	+	دی‌متیل- سولفو کسید



## ۲-۸- نتیجه گیری

تهیه‌ی ترکیب ۲،۱- بیس (۲- هیدروکسی اتیل)-۴- (۴- نیترو فنیل)-۴،۲،۱- تری آزولیدین ۵،۳- دی اون (۳۴) تا کنون گزارش نشده است و این ترکیب برای اولین بار سنتز گردیده است.

تهیه‌ی ترکیب ۲،۱- بیس (۱- اتوکسی کربونیل متیل)-۴- (۴- نیترو فنیل)-۴،۲،۱- تری آزولیدین ۵،۳- دی اون (۳۶) تا کنون گزارش نشده است و این ترکیب برای اولین بار سنتز گردیده است.

تهیه‌ی ترکیب ۲،۱- بیس (۲- برومواتیل)-۴- (۴- نیترو فنیل)-۴،۲،۱- تری آزولیدین ۵،۳- دی اون (۳۸) تا کنون گزارش نشده است و این ترکیب برای اولین بار سنتز گردیده است.

ترکیب (۳۴) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تولیلن دی ایزوسیانات و ایزوفورون دی ایزوسیانات، در حلال

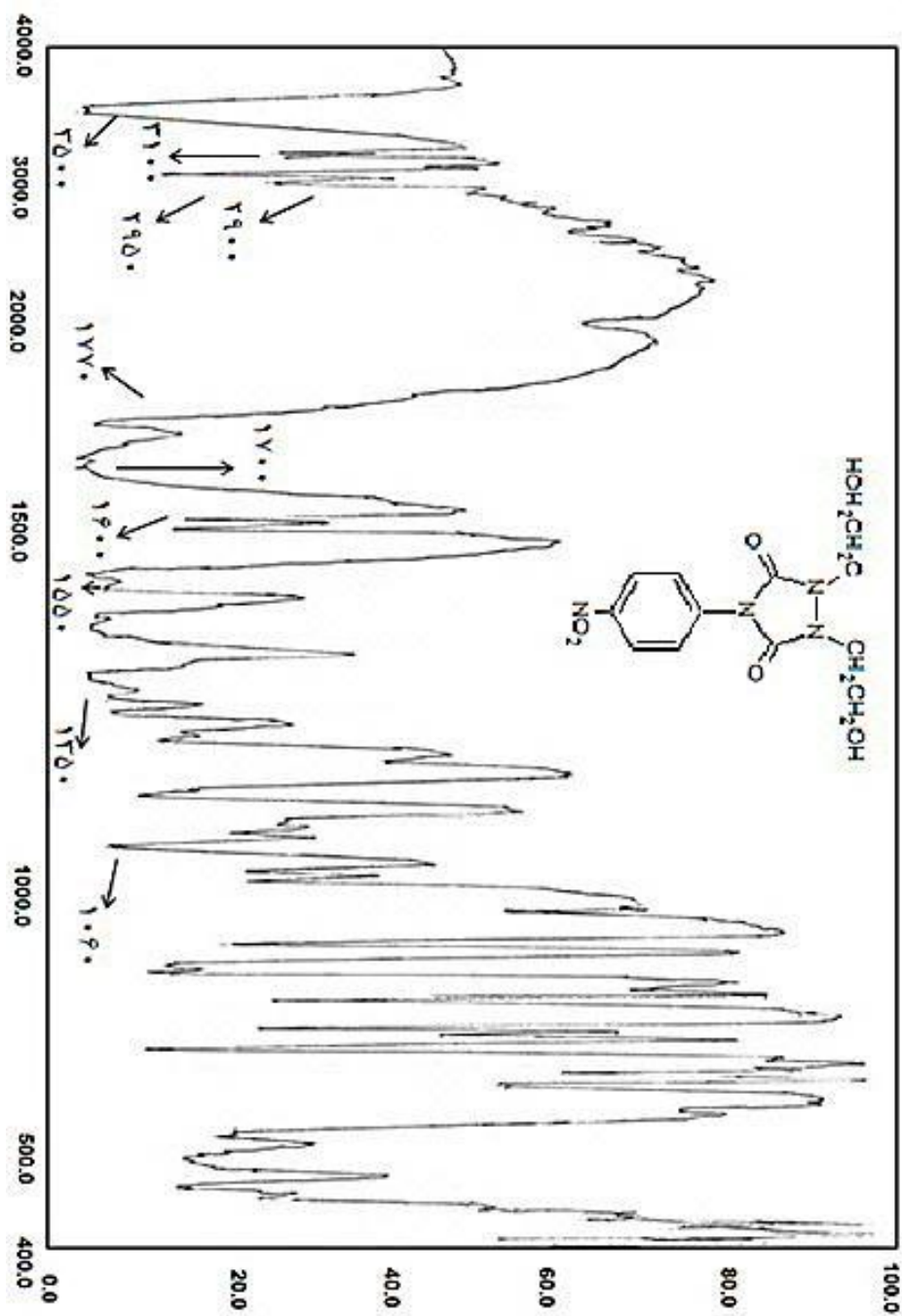
$N,N$ -دی متیل استامید خشک پلی مر شد تا پلی اورتان های جدید با گرانیروی درونی  $0.35-0.52 \text{ dl g}^{-1}$

به دست آید.

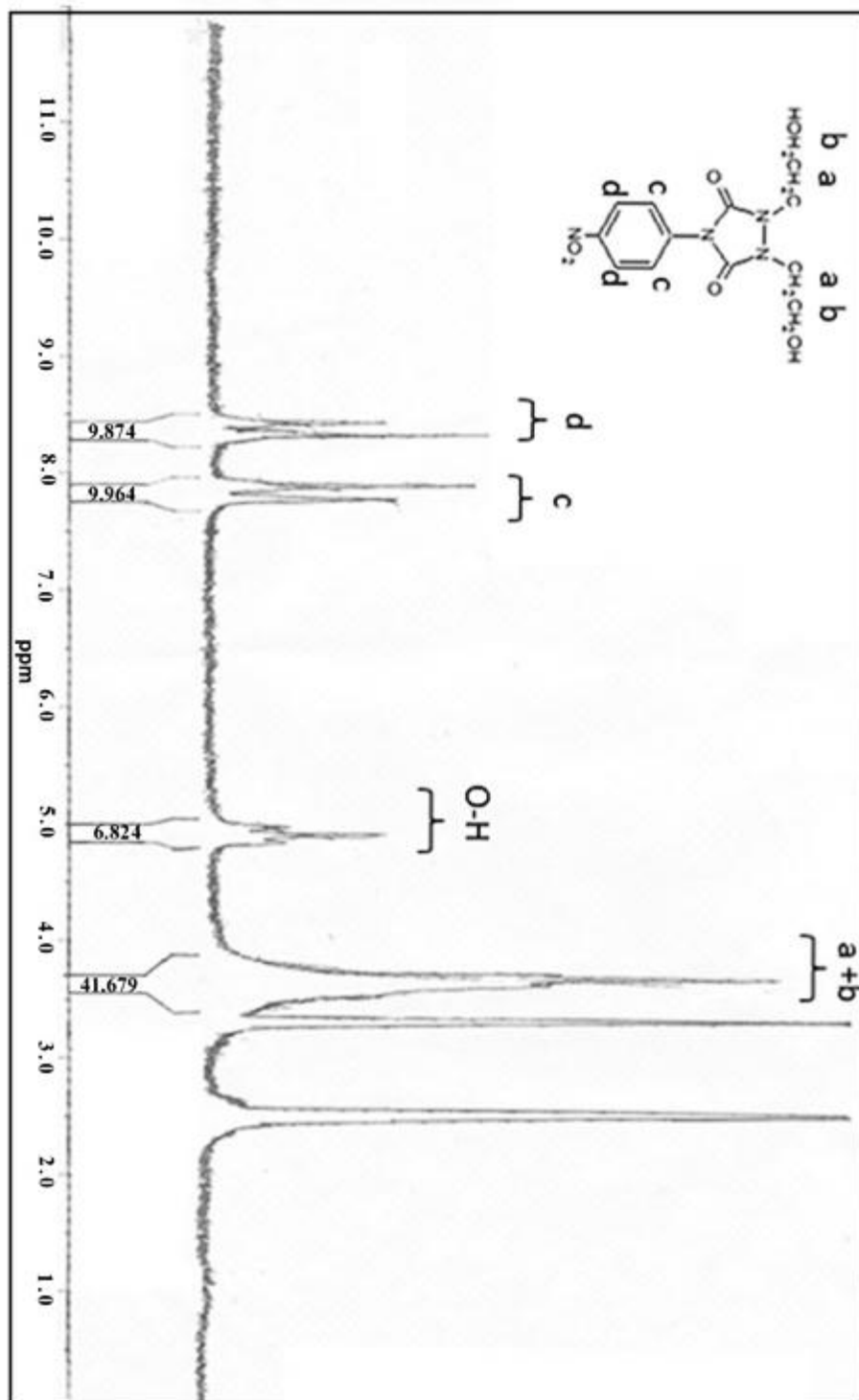
پلی مرهای به دست آمده دارای پایداری حرارتی نسبتاً خوبی می باشند.

## ۹-۲- آینده نگری

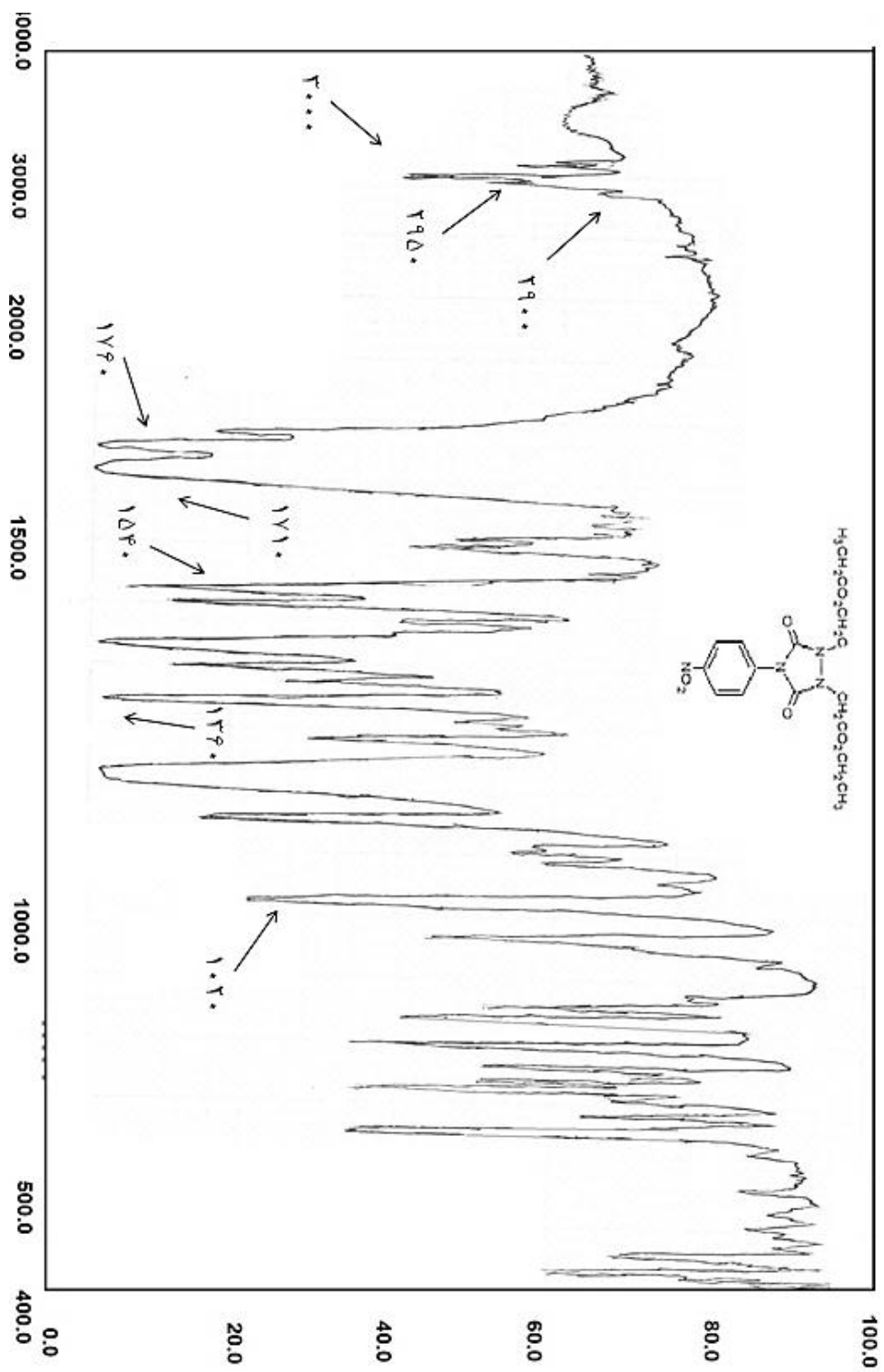
ترکیب ۲،۱-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-(۴-نیترو فنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین ۵،۳-دی اون (۳۴) به عنوان یک دی اول، قابلیت واکنش با دی اسید کلرایدهای مختلف را خواهد داشت. نتیجه‌ی این واکنش، تهیه‌ی پلی استرهای جدید خواهد بود. با توجه به جدید بودن مونومر و خواص دارویی شناخته شده‌ی یورازول‌ها، تهیه‌ی پلی استرها می‌تواند خواص جدیدی را معرفی نماید. همچنین مونومرهای (۳۶) و (۳۸) توانایی شرکت در واکنش‌های مختلف با انواع ترکیبات دو عاملی را دارند. بنابراین می‌توانند برای تهیه‌ی پلی مرهای جدید نامزد شوند.



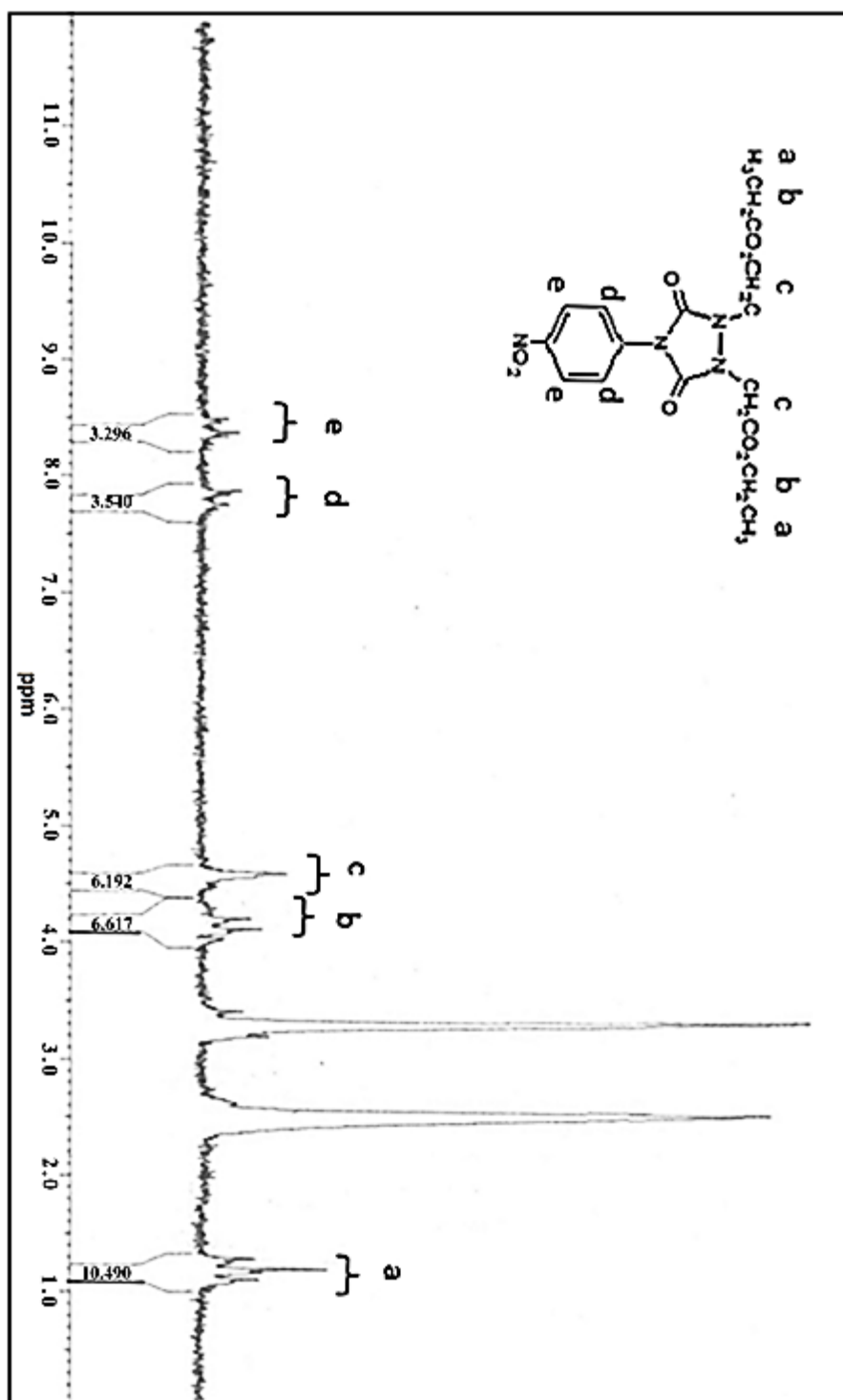
شکل (۱-۲) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۳۴)



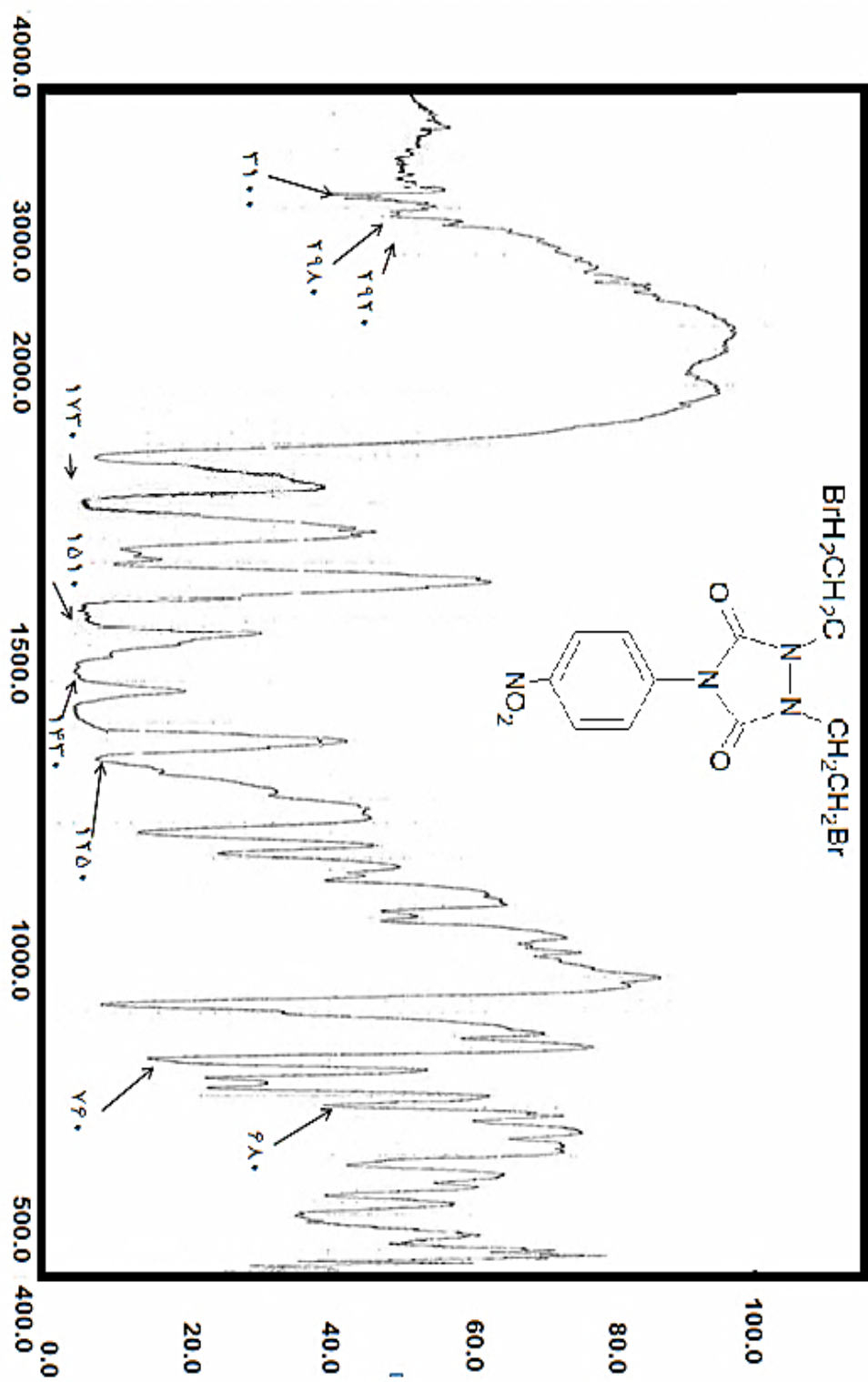
شکل (۲-۲) طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (۳۴)



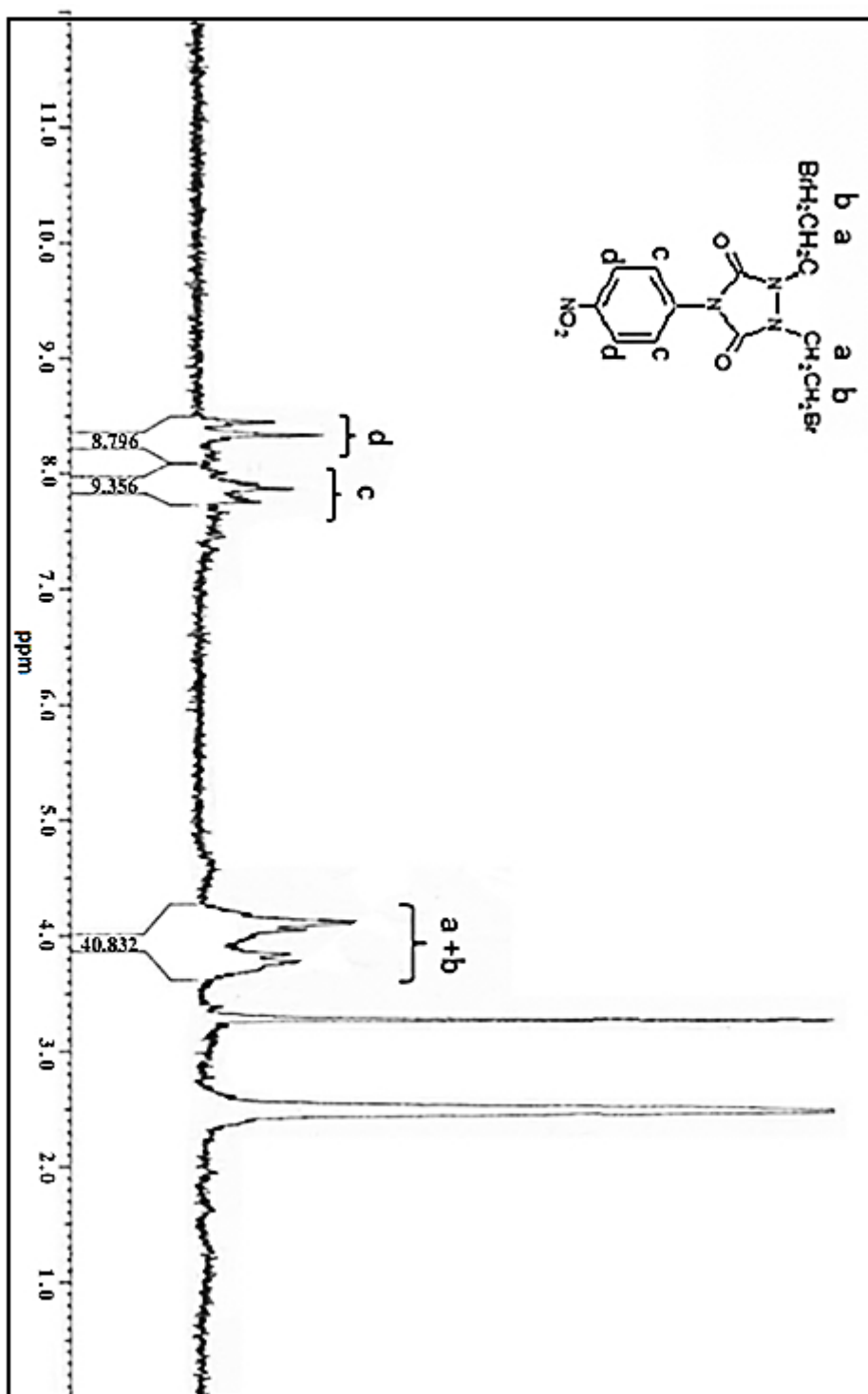
شکل (۳-۲) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۳۶)



شکل (۴-۲) طیف  $^1H-NMR$  ترکیب (۳۶)

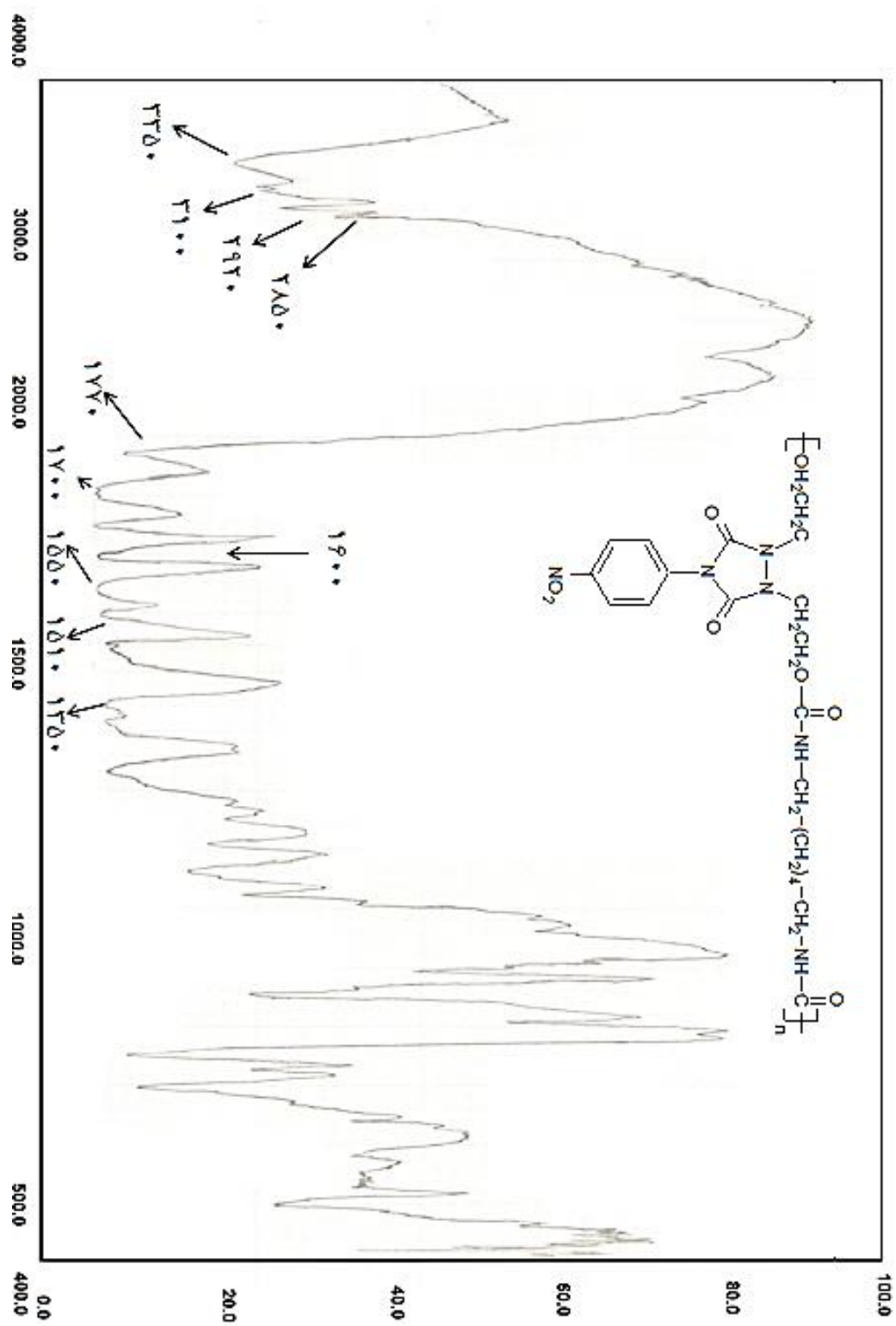


شکل (۵-۲) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۳۸)

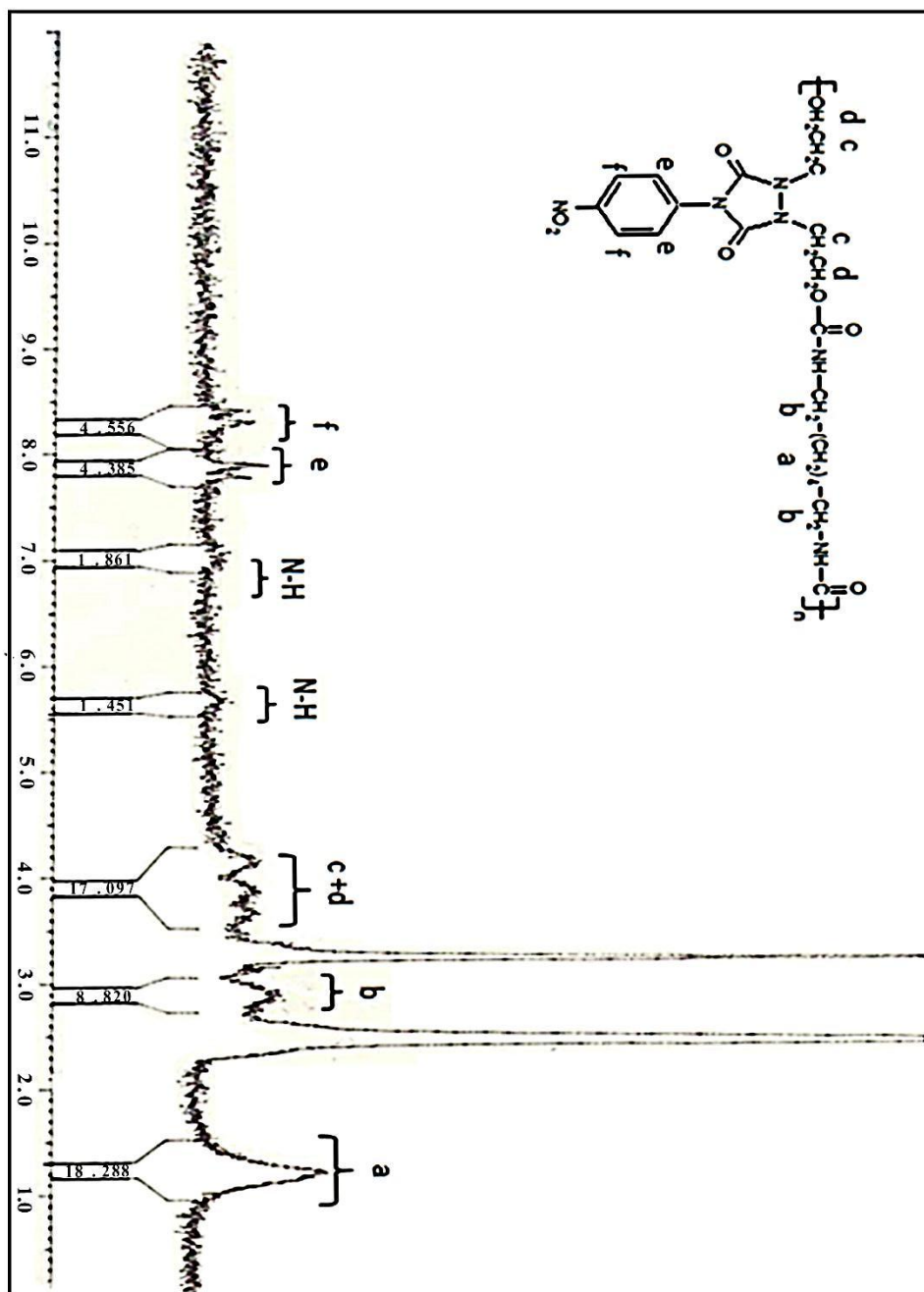


شکل (۶-۲) طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (۳۸)

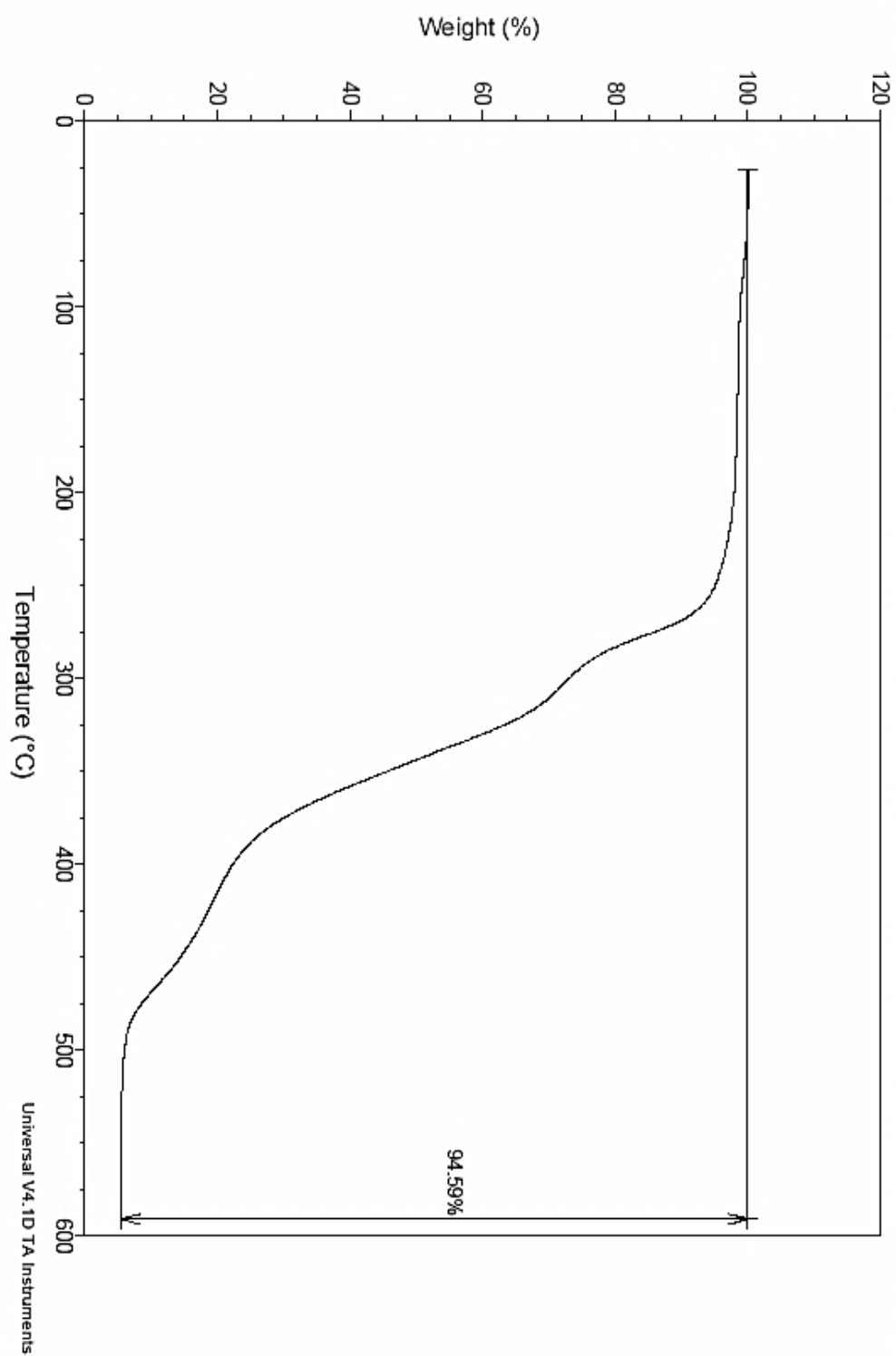




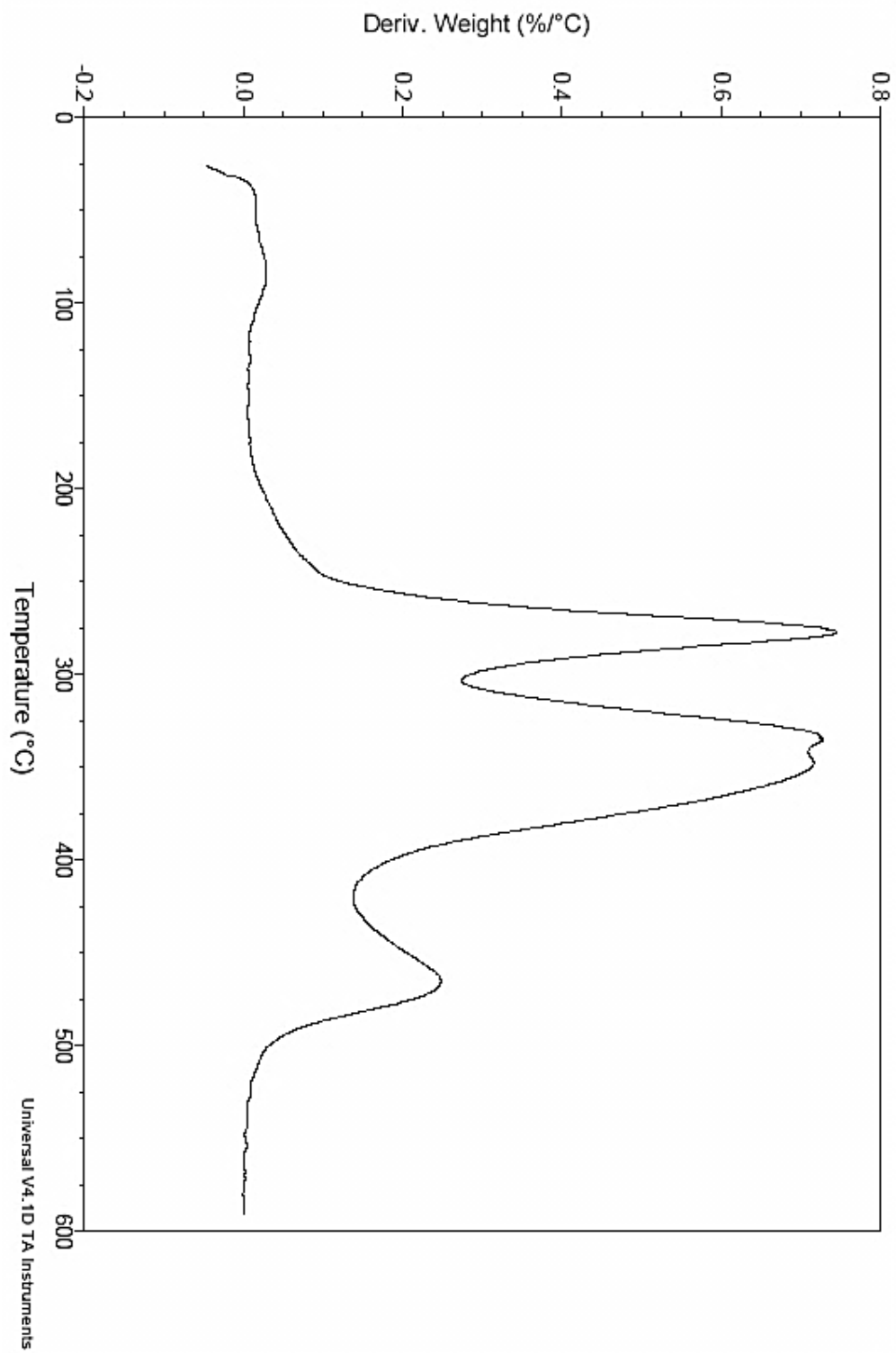
شکل (۷-۲) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۴۲)



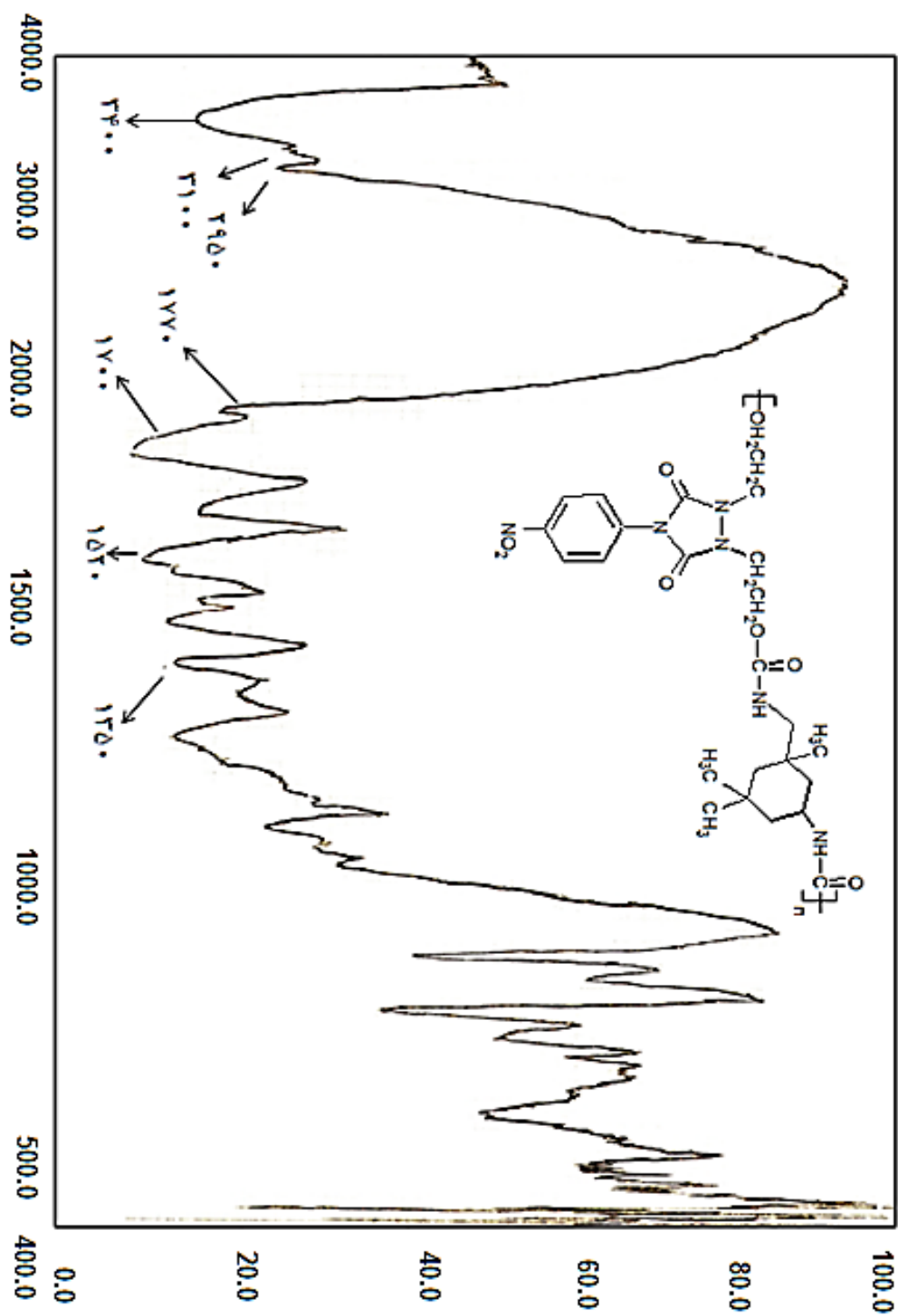
شکل (۸-۲) طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (۴۲)



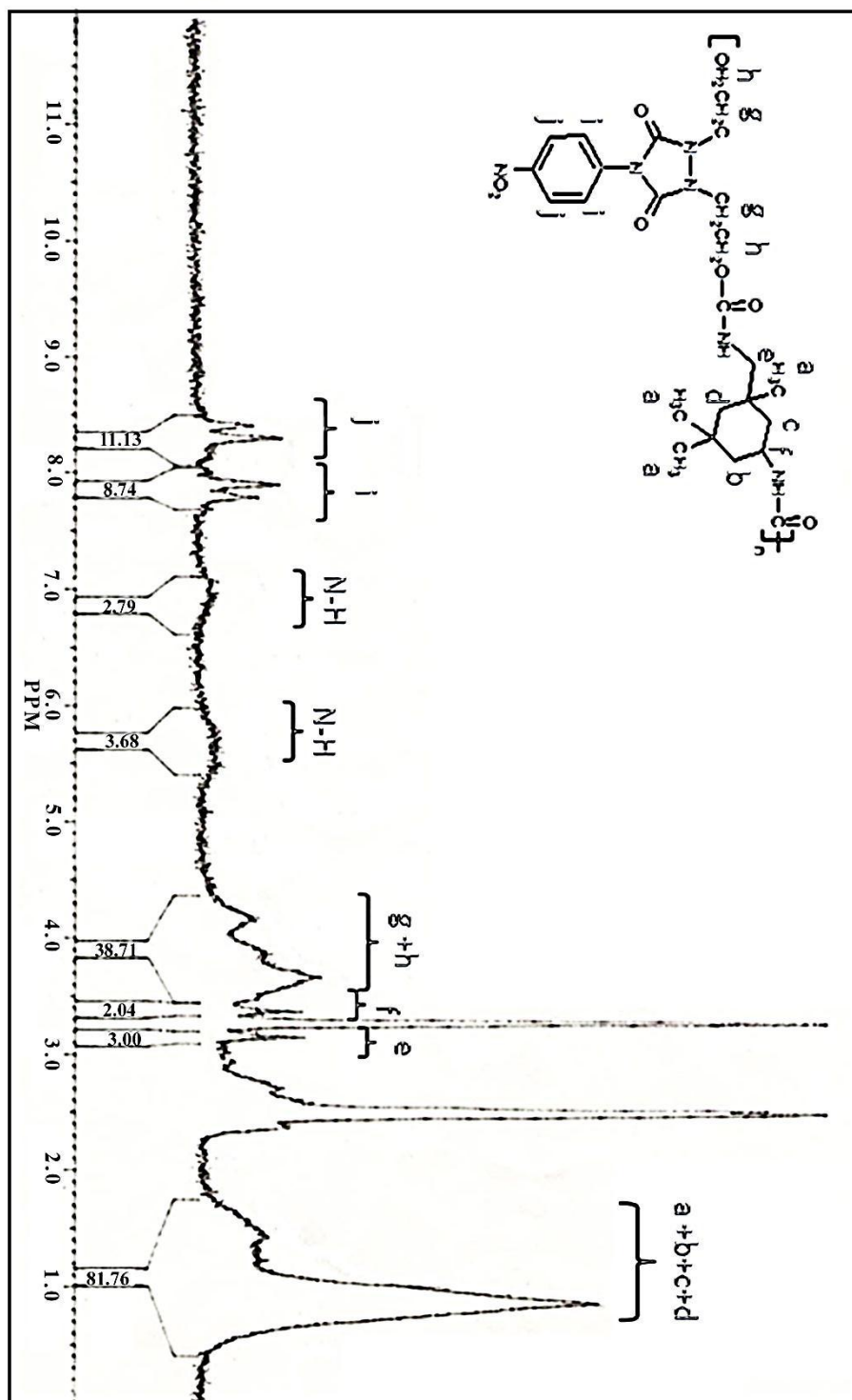
شکل (۹-۲) آنالیز حرارتی (TGA) پلی مر (۴۲)



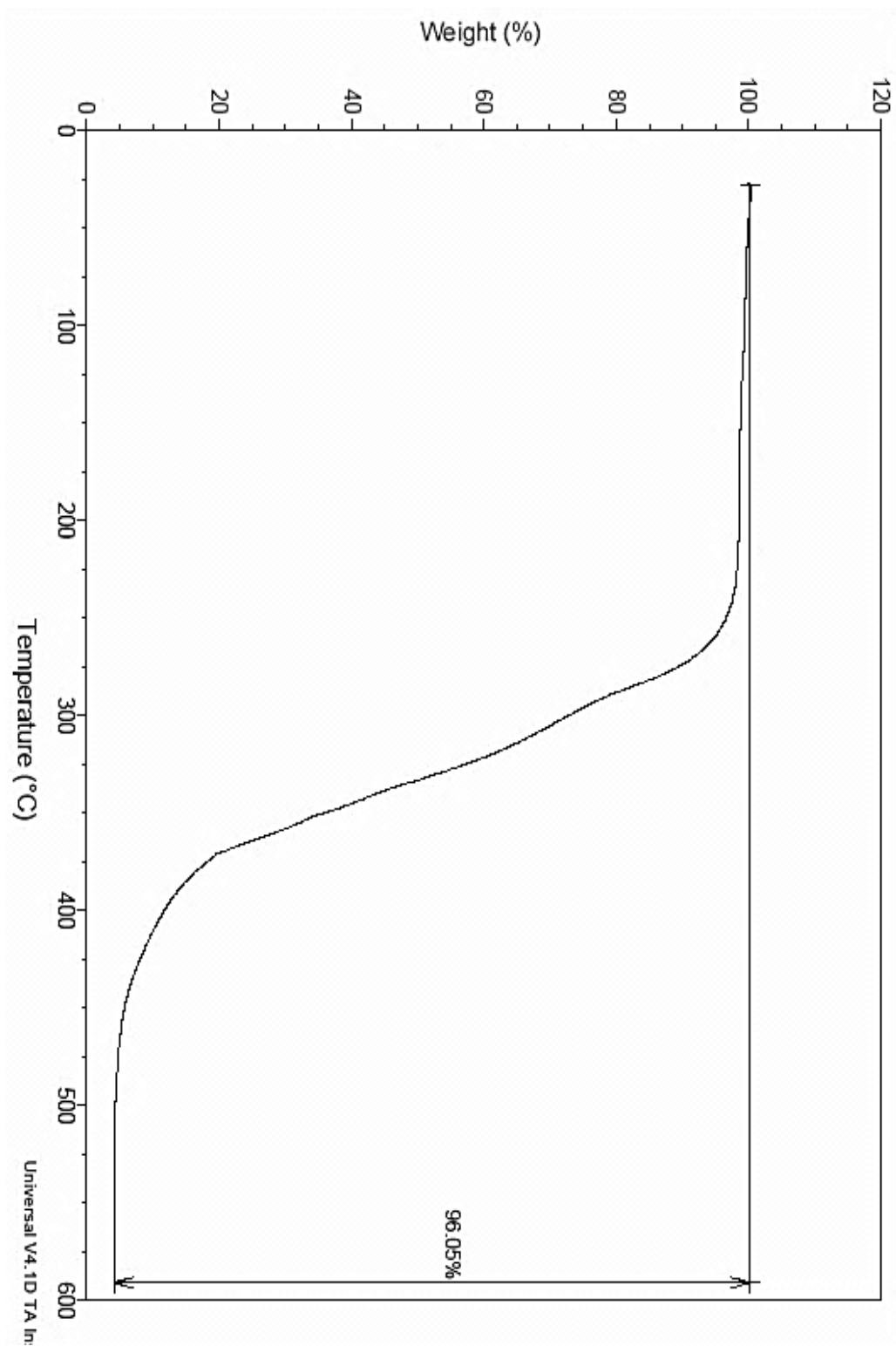
شکل (۲-۱۰) آنالیز حرارتی (DTG) پلی مر (۴۲)



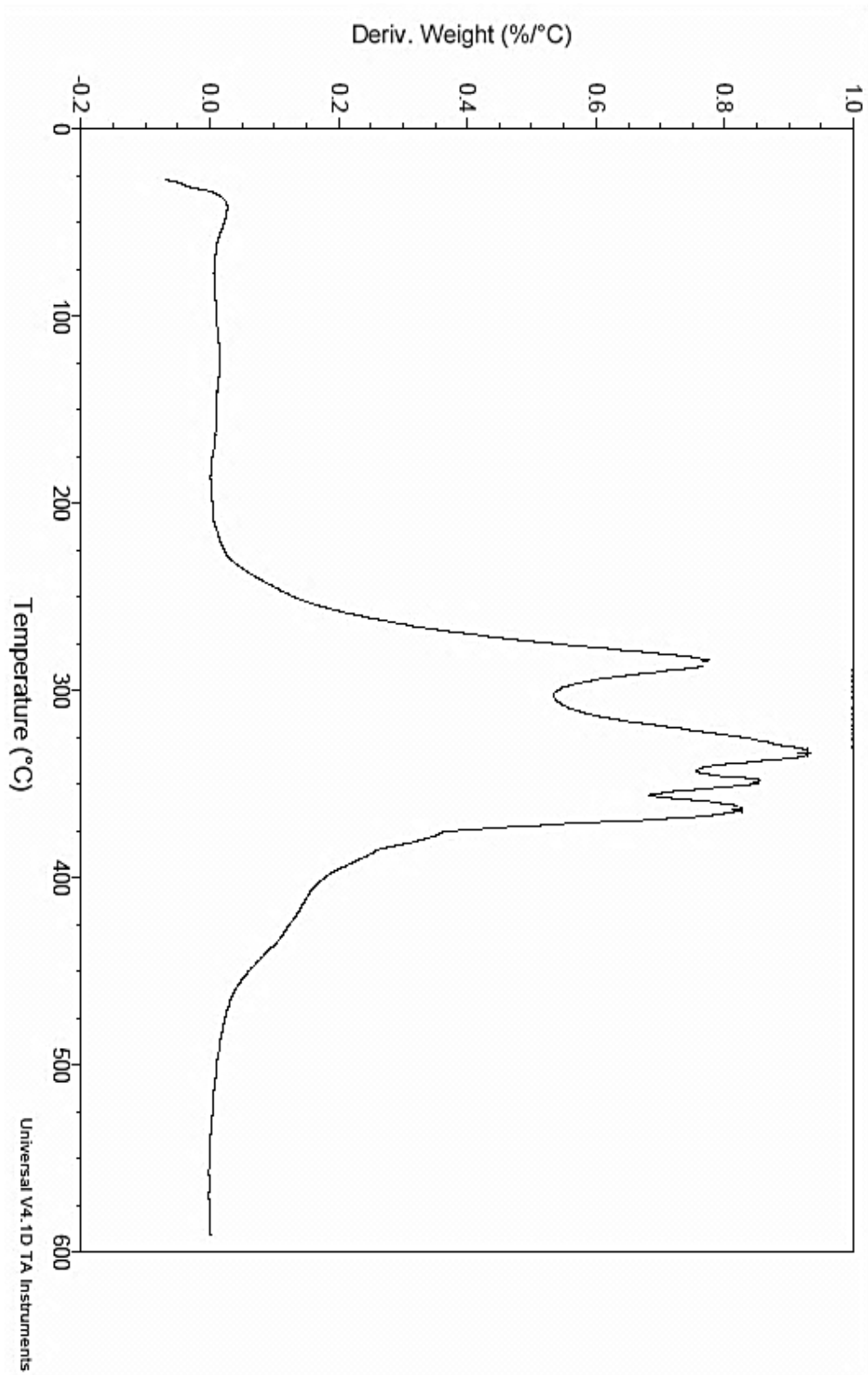
شکل (۲-۱۱) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۴۳)



شکل (۲-۱۲) طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (۴۳)

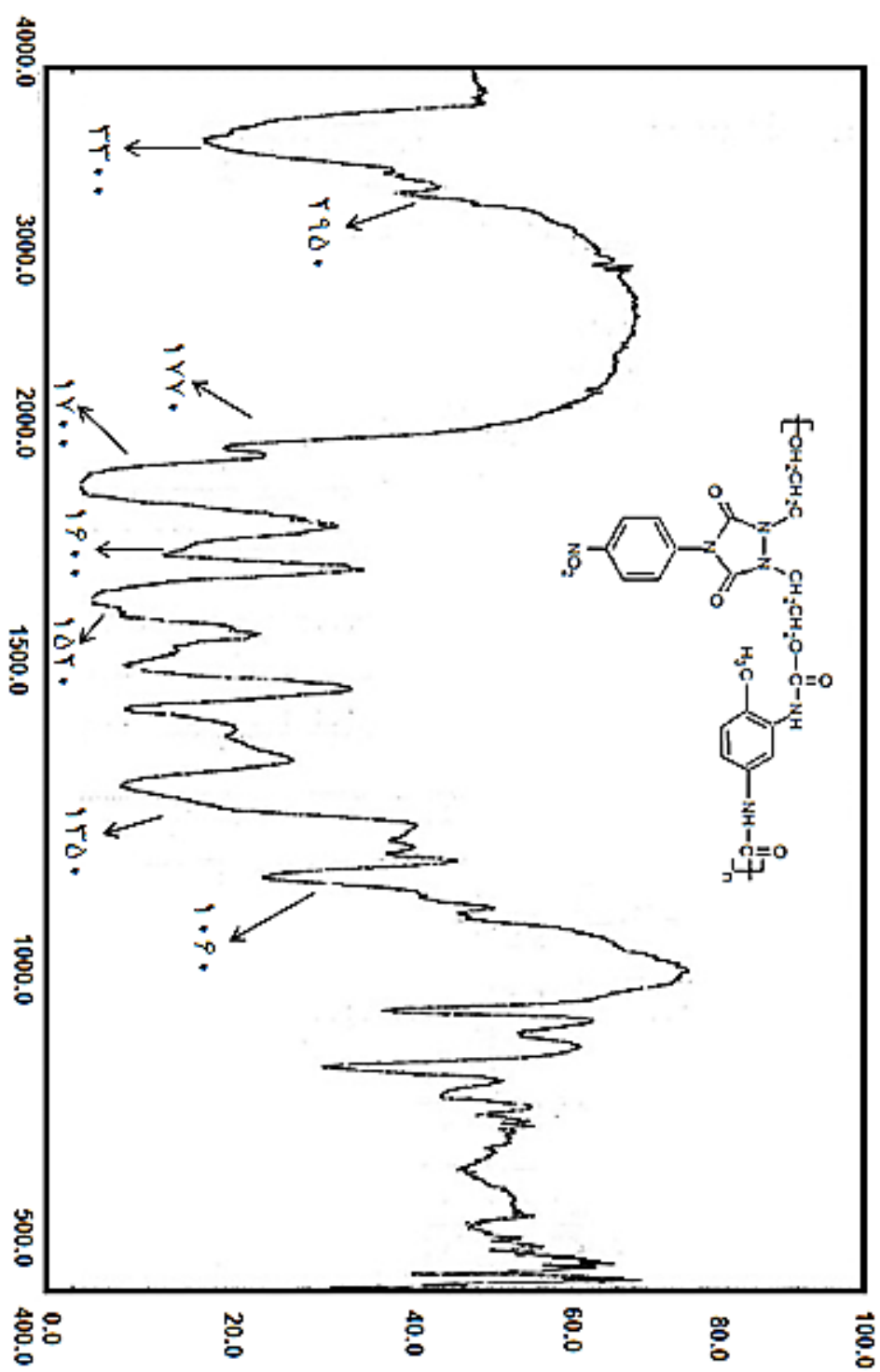


شکل (۲-۱۳) آنالیز حرارتی (TGA) پلی مر (۴۳)

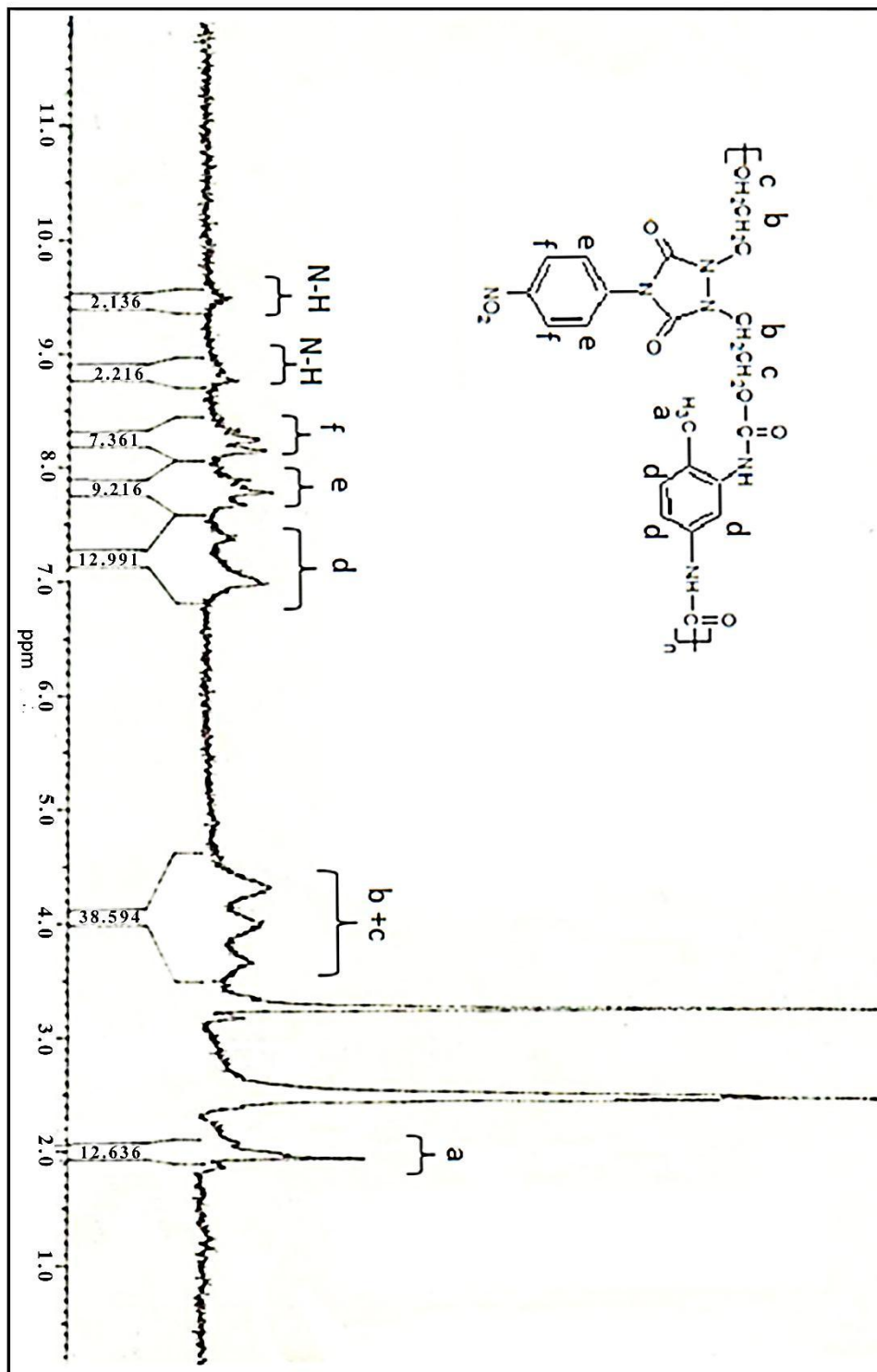


شکل (۱۴-۲) آنالیز حرارتی (DTG) پلی مر (۴۳)

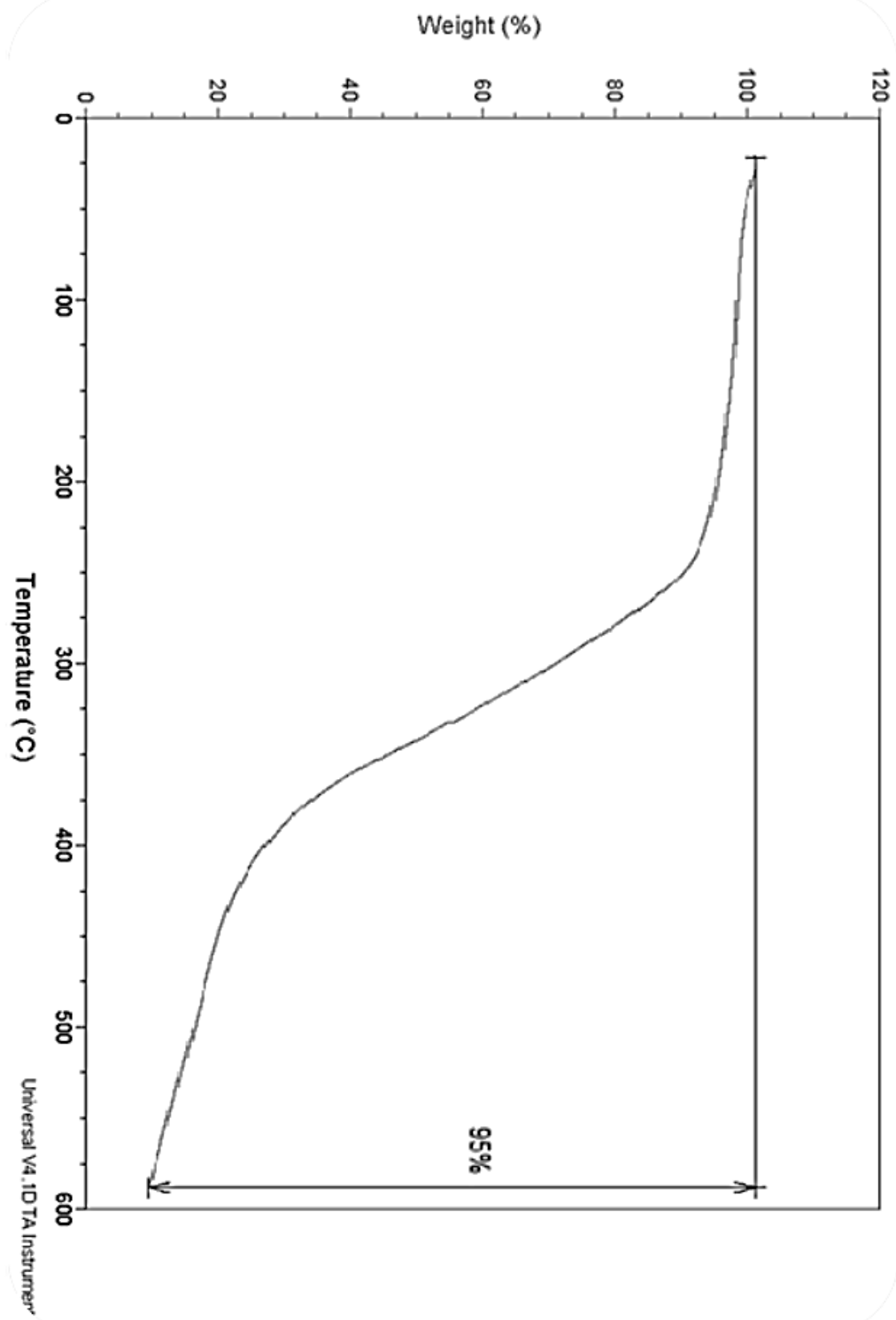




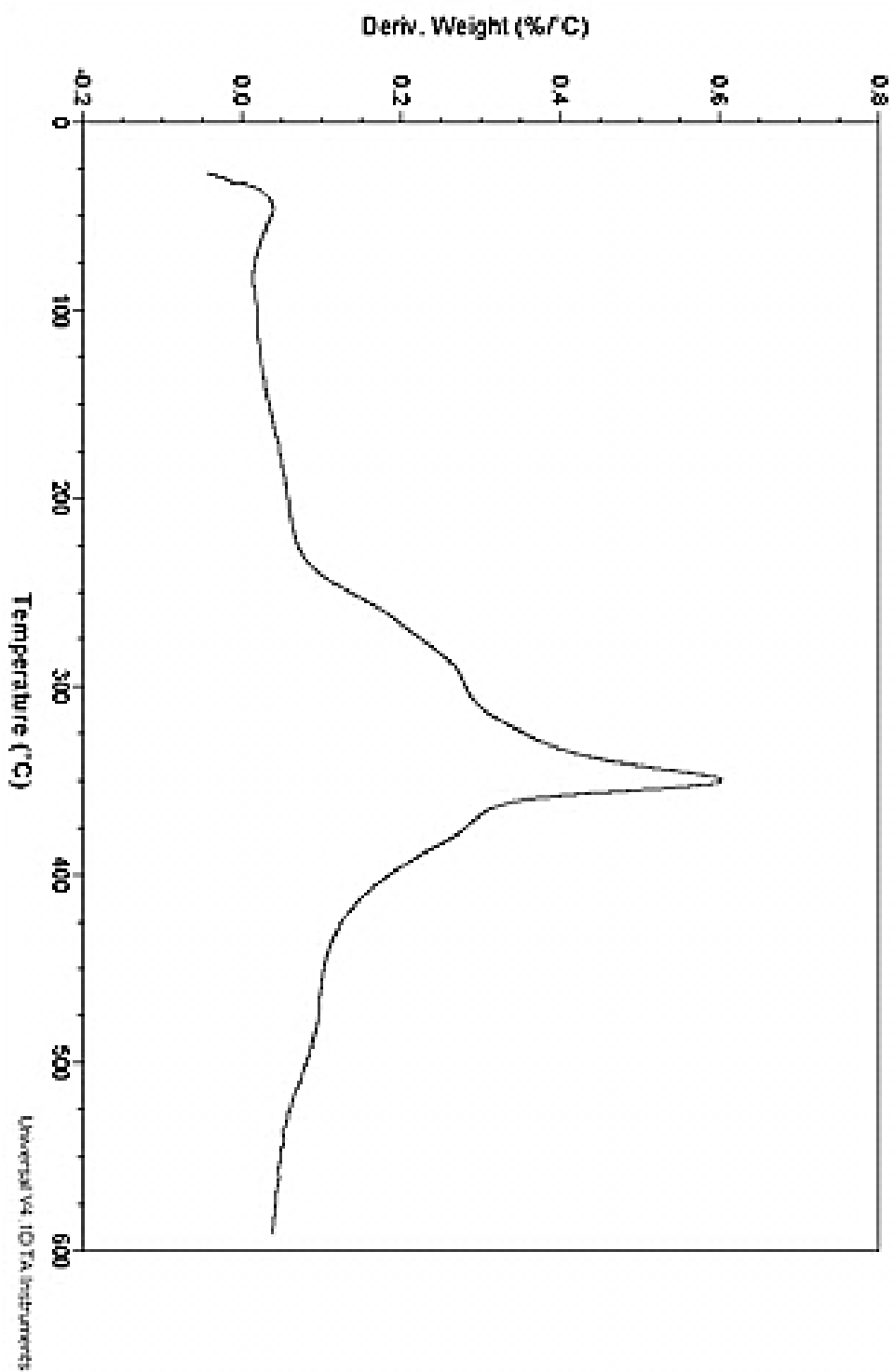
شکل (۲-۱۵) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۴۴)



شکل (۱۶-۲) طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (۴۴)



شکل (۲-۱۷) آنالیز حرارتی (TGA) پلی‌مر (۴۴)



شکل (۱۸-۲) آنالیز حرارتی (DTG) پلی مر (۴۴)

# فصل سوم

## بخش تجربی

### ۳-۱- دستگاه‌ها

طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ی هیدروژن ( $^1\text{H-NMR}$ ) با میدان  $80\text{ MHz}$  توسط بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه شاهرود انجام گرفت. چندگانگی رزونانس مغناطیسی، به صورت یکتایی (s)، دوتایی (d)، سه‌تایی (t)، چندتایی (m)، و پهن (br)، مشخص شده است. از تترامتیل‌سیلان (TMS) نیز، به عنوان استاندارد داخلی استفاده گردید.

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

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

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

آنالیز عنصری (CHN) پلی‌مرها، توسط بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه صنعتی شریف انجام شده است. نقطه ذوب مواد به وسیله‌ی دستگاه Bamstend اندازه‌گیری شده است.

### ۳-۲- مواد اولیه

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

### ۳-۳- تهیه ی ۴-(۴-نیتروفنیل)-یورازول (۳۲)

این ترکیب طبق روش‌های گزارش شده سنتز شد [۱۷].

### ۴-۳- تهیه ی ۲،۱-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-(۴-نیتروفنیل)-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-

#### ۵.۳-دی‌اون (۳۴)

مقدار ۱ گرم (۰/۰۰۴۵ مول) ترکیب (۳۲)، داخل بالون ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شده، به آن مقدار ۱/۲۵ میلی‌لیتر (۰/۰۰۹ مول) تری‌اتیل‌آمین اضافه گردید. محتویات بالون به مدت ۱ ساعت در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  به هم زده شده، تا مخلوط واکنش کاملاً قلیایی شد. سپس ۰/۷ میلی‌لیتر (۰/۰۰۹ مول)، ۲-برومواتانول به محتویات بالن اضافه گردید و به مدت ۱۵ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. رسوب صاف شده و بعد از حذف حلال از مایع زیر صافی، ۱ گرم (۰/۷۱٪) ترکیب (۳۷) به صورت رسوب سفید رنگ به دست آمد. تبلور مجدد محصول به وسیله‌ی استون داغ انجام گرفت. نقطه ذوب  $188-190^{\circ}\text{C}$ .

مشخصات طیفی:

IR(KBr):  $3500$  (s, br),  $3100$  (m),  $2950$  (s),  $2880$  (s),  $1770$  (s),  $1700$  (s,br),  $1600$  (m),  $1590$  (s),  $1550$  (s),  $1490$  (m),  $1450$  (s,br),  $1350$  (s),  $1320$  (m),  $1290$  (m),  $1260$  (m),  $1240$  (m),  $1060$  (s),  $720$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$ : (DMSO- $d_6$ , TMS):  $\delta$ :  $3/5$  (t,  $^1\text{H}$ ,  $\text{CH}_2$ ),  $4/9$  (t,  $2\text{H}$ , OH),  $7/8-8/5$  (m,  $4\text{H}$ , Ph)

### ۵-۳- تهیه ی ۲،۱-بیس(۱-توکسی کربونیل متیل)-۴-(۴-نیتروفنیل)-۱،۲،۴-تری-

#### آزولیدین ۵.۳-دی‌اون (۳۶)

۰/۵ گرم (۰/۰۰۲۲ مول) ترکیب (۳۲)، در بالون ته گرد ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به آن ۰/۶ میلی‌لیتر (۰/۰۰۴۳) تری‌اتیل‌آمین و ۲ میلی‌لیتر حلال N,N-دی‌متیل‌فرامید اضافه گردید. مخلوط به مدت ۱ ساعت در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  به هم زده شد. سپس ۰/۴۸ میلی‌لیتر (۰/۰۰۴۵ مول) اتیل-

کلرواستات به محتویات بالون اضافه گردید. محتویات بالون به مدت ۸ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. پس از صاف و خشک کردن، ۰/۷۹ گرم (۰/۹۰٪) رسوب سفید رنگ به دست آمد. تبلور مجدد رسوب به دست آمده در اتانول داغ انجام گرفت. نقطه ذوب  $128-130^{\circ}\text{C}$ .

مشخصات طیفی:

IR(KBr):  $3100$  (m),  $2990$  (m),  $2920$  (w),  $1780$  (m),  $1750$  (s),  $1710$  (s,br),  $1610$  (w),  $1600$  (m),  $1520$  (s),  $1500$  (s),  $1480$  (w),  $1425$  (s),  $1350$  (s),  $1220$  (s,br),  $1160$  (s),  $1020$  (s),  $720$  (s),  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , TMS):  $\delta$ :  $1/3$  (t, 6H, CH<sub>3</sub>),  $4/25$  (m, 4H, CH<sub>2</sub>),  $4/5$  (s, 4H, CH<sub>2</sub>),  $7/6-8/4$  (m, 4H, Ph).

۳-۶- تهیه ی ۲،۱-بیس(۲-برومواتیل)-۴-(۴-نیتروفنیل)-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین ۳،۵-دی-

اون (۳۸)

۰/۵ گرم (۰/۰۰۴۵ مول) ترکیب (۳۲) در داخل بالون ته گرد ۵۰ میلی لیتری ریخته شد. به آن ۱/۲۵ میلی لیتر (۰/۰۰۹) تری اتیل آمین و ۲ میلی لیتر  $N,N$ -دی متیل فرمامید اضافه شد. مخلوط به مدت ۱ ساعت در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  به هم زده شد. سپس ۰/۷۸ میلی لیتر (۰/۰۰۹ مول) ۲،۱-دی برومواتان به محتویات بالون اضافه گردید. محتویات بالون به مدت ۱۵ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. پس از صاف و خشک کردن، ۱/۷۸ گرم (۰/۹۱٪) رسوب سفید رنگ به دست آمد. تبلور مجدد رسوب به دست آمده در اتانول داغ انجام گرفت. نقطه ذوب  $187-189^{\circ}\text{C}$ .

مشخصات طیفی:

IR(KBr):  $3100$  (m),  $2980$  (w),  $2920$  (w),  $1780$  (s),  $1720$  (s,br),  $1620$  (s),  $1600$  (s),  $1520$  (s,br),  $1420$  (s,br),  $1350$  (s),  $1270$  (m),  $1150$  (m),  $850$  (s),  $760$  (s),  $680$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , TMS):  $\delta$ :  $3/9$  (m, 8H, CH<sub>2</sub>),  $7/6-8/4$  (m, 4H, Ph).



۳-۷- واکنش ۲،۱-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-(۴-نیترو فنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین ۵،۳-

دی اون با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلی مر (۴۲)

۰/۱ گرم (۰/۰۰۰۶ مول) هگزامتیلن دی ایزوسیانات، داخل بالون ۱۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۱۸ گرم (۰/۰۰۰۶ مول) از ترکیب (۳۴)، ۰/۵ میلی لیتر N,N-دی متیل استامید خشک و چند قطره پیریدین اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق به هم زده شده، سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانی، دما به ۸۵ درجه سانتیگراد رسانده شد. با افزایش گرانی طی واکنش پلیمر شدن، به محتویات بالون چند قطره حلال اضافه شد. ژل به دست آمده در ۱۵ میلی لیتر متانول رسوب داده شد. مقدار ۰/۲۷ گرم (۹۰٪) پودر سفید رنگ به دست آمد. نقطه ذوب  $^{\circ}\text{C}$  ۲۶۰-۲۳۰.

گرانی (۲۵  $^{\circ}\text{C}$ , DMAc, ۰/۵ gdl<sup>-1</sup>)، آنالیز حرارتی:  $T_5$  ۲۴۸  $^{\circ}\text{C}$ ،  $T_{10}$  ۲۶۷  $^{\circ}\text{C}$ ، باز ده کربن در  $^{\circ}\text{C}$  ۶۰۰: ۵/۴۱٪.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۵۰(m), ۳۱۰۰(m), ۲۹۲۰(m), ۲۸۵۰(w), ۱۷۷۰(s), ۱۷۰۰(s,br), ۱۶۰۰(s), ۱۵۵۰(s,br), ۱۵۱۰(s), ۱۳۵۰(s), ۱۲۱۰(m), ۱۰۶۰(s), ۸۶۰(s), ۷۵۰(s), ۶۹۰(m) cm<sup>-1</sup>.

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

آنالیز عنصری پلیمر (۴۳) C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>

C (%)	H (%)	N (%)	تجزیه عنصری
۵۵/۶۰	۵/۰۲	۱۶/۲۱	محاسبه شده
۵۶/۴۷	۵/۱۵	۱۵/۷۶	تجربی

۳-۸- واکنش ۲،۱-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-(۴-نیتروفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین ۵،۳-

### دی اون با ایزوفورون دی ایزوسیانات، تهیه ی پلی مر (۴۳)

۰/۱ گرم (۰/۰۰۰۴ مول) ایزوفورون دی ایزوسیانات، داخل بالون ۱۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۱۴ گرم (۰/۰۰۰۴ مول) از ترکیب (۳۴)، ۰/۵ میلی لیتر N,N-دی متیل استامید خشک و چند قطره پیریدین اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق به هم زده شده، سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانی، دما به ۸۵ درجه سانتیگراد رسانده شد. با افزایش گرانی طی واکنش پلیمر شدن، به محتویات بالون چند قطره حلال اضافه شد. ژل به دست آمده در ۳۰ میلی لیتر مخلوط متانول/آب رسوب داده شد. مقدار ۰/۲۳ گرم (۰/۹۳٪) پودر سفید رنگ به دست آمد. نقطه ذوب  $180-210^{\circ}\text{C}$ .

گرانروی ( $25^{\circ}\text{C}$ , DMAC,  $0.5\text{ gdl}^{-1}$ )،  $0.47\text{ dl g}^{-1}$ ، آنالیز حرارتی:  $T_{10} 275^{\circ}\text{C}$ ،  $T_5 260^{\circ}\text{C}$ ، بازده کربن در  $600^{\circ}\text{C}$ : ۳/۹۵٪.

IR(KBr):  $3400\text{ (m)}$ ,  $3100\text{ (m)}$ ,  $2950\text{ (m)}$ ,  $1770\text{ (s)}$ ,  $1700\text{ (s,br)}$ ,  $1600\text{ (m)}$ ,  $1520\text{ (s,br)}$ ,  $1350\text{ (s)}$ ,  $1210\text{ (m)}$ ,  $1070\text{ (m)}$ ,  $850\text{ (s)}$ ,  $780\text{ (s)}\text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , TMS):  $\delta$ :  $1/2\text{ (m, } 15\text{H, CH}_2, \text{CH}_3)$ ,  $3/1\text{ (s, } 2\text{H, CH}_2)$ ,  $3/4\text{ (s, } 1\text{H, CH)}$ ,  $3/9\text{ (m, } 8\text{H, CH}_2)$ ,  $5/7\text{ (br, } 1\text{H, NH)}$ ,  $6/9\text{ (br, } 1\text{H, NH)}$ ,  $7/7-8/4\text{ (m, } 4\text{H, Ph)}$ .

آنالیز عنصری پلیمر (۴۳)  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_8$

C (%)	H (%)	N (%)	تجزیه عنصری
۵۴/۱۱	۶/۰۱	۱۵/۷۸	محاسبه شده
۵۵/۵۲	۶/۲۷	۱۶/۸۴	تجربی

۳-۹- واکنش ۲،۱-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-(۴-نیتروفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین ۵،۳-

دی اون با تولین دی ایزوسیانات، تهیه ی پلی مر (۴۴)

۰/۱ گرم (۰/۰۰۰۶ مول) تولین دی ایزوسیانات، داخل بالون ۱۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۱۸ گرم (۰/۰۰۰۶ مول) از ترکیب (۳۴)، ۰/۵ میلی لیتر N,N-دی متیل استامید خشک و چند قطره پیریدین اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق به هم زده شده، سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانی، دما به ۸۵ درجه سانتیگراد رسانده شد. با افزایش گرانی طی واکنش پلیمر شدن، به محتویات بالون چند قطره حلال اضافه شد. ژل به دست آمده در ۱۵ میلی لیتر متانول رسوب داده شد. مقدار ۰/۲۷ گرم (۰/۹۷٪) پودر سفید رنگ به دست آمد. نقطه ذوب  $210-228^{\circ}\text{C}$ .

گرانی (DMAC,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $0.5\text{ gdl}^{-1}$ )، آنالیز حرارتی:  $T_{10} 252^{\circ}\text{C}$ ،  $T_5 213^{\circ}\text{C}$ ،  $0.52\text{ dl g}^{-1}$ ، بازه کربن در  $600^{\circ}\text{C}$ : ۰.۵٪.

IR(KBr):  $3300\text{ (m)}$ ,  $2950\text{ (m)}$ ,  $1770\text{ (s)}$ ,  $1700\text{ (s,br)}$ ,  $1600\text{ (m)}$ ,  $1520\text{ (s,br)}$ ,  $1350\text{ (s)}$ ,  $1060\text{ (m)}$ ,  $860\text{ (s)}$ ,  $760\text{ (s)}\text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , TMS):  $\delta$ : ۲ (s, ۳H, CH<sub>3</sub>), ۴ (m, ۸H, CH<sub>2</sub>), ۶/۸-۷/۵ (m, ۳H, Ph),

۷/۷ -۸/۴ (m, ۴H, Ph) ۸/۸ (br, ۱H, NH), ۹/۵ (br, ۱H, NH).

آنالیز عنصری پلیمر (۴۳)  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_8$

C (%)	H (%)	N (%)	تجزیه عنصری
۵۲/۰۵	۴/۱۳	۱۷/۳۵	محاسبه شده
۵۳/۳۲	۴/۱۵	۱۶/۷۶	تجربی

## مراجع:

- [1] Mallakpour S. Nasr-isfahani H, (2001) "cyclocondensation of 4-cyclohexyl ana 4-phenylurazole with aliphatic diacidchlorides" *Polym. Sci.* 43, 105.
- [2] Mallakpour S. rafiee Z, (2007) "Tetrabutylammonium bromide: An efficient, green and novel media for polycondensation of 4-(4-dimethylaminophenyl)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione with diisocyanates" *Eur. Polym. j.* 43, 1510.
- [3] Mallakpour S. Taghavi M, (2008) "A facile, microwave assisted synthesis of novel optically active polyamides derived from 5-(3-methyl-2-phthalimidylpentanoylamino) isophthalic acid and different diisocyanates" *Eur. Poym. J.* 44, 87.
- [4] Park K. J. Cox L, (2002) "Solid-phase synthesis of 1,2,4-triazolidine-3,5-diones" *Tetrahedron lett.* 43, 3899.
- [5] Bazgir A. Seyyedhamzeh M. Yasaei Z. Mirzaei P, (2007) "A novel three-component method for the synthesis of triazolo[1,2-a]indazole-triones" *Tetrahedron lett.* 48, 8790.
- [6] Chai W. Chang Y. Buynak J, (2012) "An efficient and general urazole synthesis" *Tetrahedron lett.* 53, 3514.
- [7] Chai W. Nguyen E. Doran J. Han K. Weatherbie A. Fernandez D. Karimi S. Mynamd R. Humphrey C. Rana S. Buynak J, (2013) "Urazole synthesis. Part 2: facilitating N4 substitution" *Tetrahedron lett.* 54, 2308.
- [8] Adharvana Chari M. Karthikeyan G. Pandurangan A. Siddulu Naidu T. Sathyaseelan B. Javaid Zaidi S. M. Vinu A, (2010) "Synthesis of triazolo indazolones using 3D mesoporous aluminosilicate catalyst with nanocage structure" *Tetrahedron lett.* 51, 2629.
- [9] Zolfigol M. Bagherzadeh M. Mallakpour S. Chehardoli G. Ghorbani-Choghamarani A. Koukabi N. Dehghanian M. Doroudgar M, (2007) "The first report on the catalytic oxidation of urazoles to their corresponding triazolinediones via in situ catalytic generation of Br<sup>+</sup> using periodic acid or oxone®/KBr system" *j. mol. Catal. A-chem.* 270, 219.
- [10] Hasaninejad A. Zare A. Shekouhy M, (2011) "Highly efficient synthesis of triazolo[1,2-a]indazole-triones and novel spiro triazolo[1,2-a]indazole-tetraones under solvent-free conditions" *Tetrahedron* 67, 390.
- [11] فرهنگی ش، (۱۳۸۷)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "تهیه و بسپارش تراکمی ۴-(۴\_یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [12] حبیبی س، (۱۳۹۱)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "تهیه و پلیمرکردن یک مونومر جدید بر پایه‌ی داروی ضد چربی یورازین"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [13] Hajipour A. Mallakpour S. and Adibi H, (2002) "Selective and Efficient Oxidation of sulfides and thiols with benzyltriphenylphosphonium peroxy monosulfate in aprotic solvent" *J. Org. Chem.* 67, 8666.
- [14] Zolfigol M. Bagherzadeh M. Mallakpour S. Chehardoli G. Kolvari E. Ghorbani Choghamarani A. Koukabi N, (2007) "Mild and heterogeneous oxidation of urazoles to their corresponding triazolinediones via in situ generation Cl<sup>+</sup> using silica sulfuric acid/KClO<sub>3</sub> or silica chloride/oxone system" *Catal. Commun.* 8, 256.

[15] Shaterian H. Azizi K, (2013) "Mild basic ionic liquids as catalyst for the multi-component synthesis of 7-amino-1,3-dioxo-1,2,3,5-tetrahydropyrazolo[1,2-a][1,2,4]triazole and 6,6-dimethyl-2 phenyl-9-aryl-6,7-dihydro-[1,2,4]triazolo[1,2-a]indazole 1,3,8(2H,5H,9H)-trione derivatives" *J. mol. Liq.* 183, 8.

[16] Nicolaou G. Elemen Y, (2008) "N-Phenyltriazolinedione as an initiator in the radical addition of thiophenol to alkenes" *Tetrahedron lett.* 49, 6324.

[17] نصر اصفهانی ح، (۱۳۸۰)، رساله‌ی دکترا: "ساخت مونومرها و پلی‌مرهای رنگی حاوی گروه آزو بر پایه‌ی ۴-فنیل‌پورازول"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان.

## Abstract

4-nitro-phenylurazole was reacted with 2-bromoethanol, 1,2-dibromoethane and ethylchloroacetate in DMF as solvent, at mild to room temperature to produce 1,2-bis(2-hydroxyethyl)-4-(4-nitrophenyl)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione, 1,2-bis(2-bromoethyl)-4-(4-nitrophenyl)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione, and 1,2-bis(1-ethoxycarbonylmethyl)-4-(4-nitrophenyl)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione, respectively. The structure of the products were characterized by IR and  $^1\text{H-NMR}$  spectra. The reaction of 1,2-bis(2-hydroxyethyl)-4-(4-nitrophenyl)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione with equal moles of various diisocyanates, hexamethylene diisocyanate (HMDI), tolylene diisocyanate (TDI), and isophorane diisocyanate (IPDI), led to new polyurethanes, with good yields and inherent viscosities. The structure of these polyurethanes were confirmed using infrared spectroscopy, viscometry and thermal gravimetric analysis (TGA/DTG).



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M. Sc. Thesis in Organic Chemistry

**preparation and polycondensation of 1,2-bis(2-hydroxyethyl)-  
4-(4-nitrophenyl)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione with Aliphatic  
and Aromatic diisocyanate**

M. Badpa

Supervisor:

Dr. H. Nasr-Isfahani

Advisor:

Dr. A. Keyvanloo

November 2013