

## چکیده

واکنش ۴-۴-آمینوفنیل) یورازول با تترابروم فتالیک انیدرید در مخلوط پیریدین و استیک اسید، آمیک اسید مربوطه را ایجاد کرد. حرارت دادن آمیک اسید در مخلوط پیریدین و استیک اسید ۴-۴-تترابروم فتالیمیدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون را تولید کرد. ساختار ترکیب سنتز شده به وسیله طیف سنجی مادون قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای تأیید گردید.

۴-۴-تترابروم فتالیمیدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون. با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، ایزوفورون دی ایزوسیانات و تولیلن دی ایزوسیانات در حلال DMF پلیمره شده، پلی اوره‌های جدید با گرانیوی  $0.9-0.23 \text{ dLg}^{-1}$  به دست آمد. ساختار پلیمرهای سنتز شده به وسیله طیف سنجی مادون قرمز و داده‌های حاصل از آزمایشات آنالیز عنصری تأیید گردید.

۴-۴-نیتروفنیل) یورازول با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، ایزوفورون دی ایزوسیانات و تولیلن دی ایزوسیانات واکنش داده شد. ترکیب به دست آمده بدون جداسازی با ۴-۴-تترابروم فتالیمیدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون در حلال DMF پلیمره شده، کوبلی اوره‌های جدید با گرانیوی  $0.8-0.24 \text{ dLg}^{-1}$  به دست آمد. ساختار کوبلیمرهای سنتز شده به وسیله طیف سنجی مادون قرمز و داده‌های حاصل از آزمایشات آنالیز عنصری تأیید گردید.

چهار

| <u>صفحه</u> | <u>عنوان</u>                         |
|-------------|--------------------------------------|
| چهار        | چکیده.....                           |
| پنج         | فهرست مطالب.....                     |
|             | <b>فصل اول : مقدمه.....</b>          |
| ۱           | ۱-۱ پلیمرهای دیر اشتعال.....         |
| ۱           | ۱-۱-۱ مواد دیر اشتعال.....           |
| ۲           | ۱-۱-۲ اهمیت مواد دیر اشتعال.....     |
| ۲           | ۱-۱-۳ احتراق.....                    |
| ۳           | ۱-۱-۴ احتراق پلیمرها.....            |
| ۴           | ۱-۱-۵ مکانیسم مواد دیر اشتعال.....   |
| ۴           | الف) رقیق کردن.....                  |
| ۵           | ب) تولید گازهای غیر قابل اشتعال..... |
| ۵           | ج) رادیکال‌های آزاد.....             |
| ۵           | د) زغال کربنی نیم سوز.....           |
| ۶           | ه) متورم شدن.....                    |
| ۶           | ۱-۱-۶ انواع مواد دیر اشتعال.....     |
| ۷           | الف) ترکیبات حاوی فسفر.....          |

|    |  |
|----|--|
| ۱۲ | ..... (ب) ترکیبات حاوی بور                     |
| ۱۳ | ..... (ج) مواد دیر اشتعال حاوی نیتروژن         |
| ۱۴ | ..... (ه) ترکیبات سیلیکون                      |
| ۱۴ | ..... (و) هیدرات‌های آلومینیوم                 |
| ۱۴ | ..... (د) ترکیبات گوگرد                        |
| ۱۵ | ..... (ز) ترکیبات آروماتیک چند هسته‌ای         |
| ۱۷ | ..... ۷-۱-۱ مواد دیر اشتعال هالوژنه            |
| ۱۷ | ..... ۷-۱-۱-۱ مکانیسم دیر اشتعالی مواد هالوژنه |
| ۲۰ | ..... ۸-۱-۱ مونومرهای هالوژنه                  |
| ۲۳ | ..... ۹-۱-۱ مواد دیر اشتعال برمه               |

### پنج

|    |  |
|----|--|
| ۲۳ | ..... ۱-۹-۱-۱ پلی برمو دی فنیل اترها         |
| ۲۴ | ..... ۲-۹-۱-۱ سایر ترکیبات دیر اشتعال برمه   |
| ۳۱ | ..... ۱۰-۱-۱ مواد دیر اشتعال هالوژنه هم افزا |
| ۳۷ | ..... ۲-۱ یورازول‌ها                         |
| ۴۳ | ..... ۳-۱ پلی اوره‌ها                        |

### فصل دوم: بحث و نتیجه‌گیری

|    |   |
|----|---|
| ۴۷ | ..... ۱-۲ تهیه‌ی ۴-نیتروبنزوییل کلرید (۴۱)  |
| ۴۷ | ..... ۲-۲ تهیه‌ی ۴-نیتروبنزوییل آزید (۴۳)   |
| ۴۸ | ..... ۳-۲ تهیه‌ی ۱-اتوکسی کربونیل-۴-۴-نیتروفنیل) سمی کاربازید (۴۴)                  |
| ۴۸ | ..... ۴-۲ تهیه‌ی ۴-۴-نیتروفنیل) یورازول (۴۵)  |
| ۴۸ | ..... ۵-۲ تهیه‌ی ۱-اتوکسی کربونیل-۴-۴-آمینوفنیل) سمی کاربازید (۴۶)                  |
| ۴۹ | ..... ۶-۲ تهیه‌ی ۴-۴-آمینوفنیل) یورازول (۳۵)  |
| ۴۹ | ..... ۷-۲ تهیه‌ی ۴-۴-تترابرمو فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌اون (۴۷) ... |
|    | ..... ۸-۲ واکنش ۴-۴-تترابرمو فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌اون (۴۷) با   |
| ۵۲ | ..... هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (۴۹)                                    |

- ۹-۲ واکنش ۴-(۴-تترابروموفتالیمیدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۴۷) با  
 ۵۳ ایزوفورون دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۵۰).....
- ۱۰-۲ واکنش ۴-(۴-تترابروموفتالیمیدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۴۷)  
 ۵۴ تولید دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۵۱).....
- ۱۱-۲ واکنش ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول (۴۵) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی  
 ۵۵ ترکیب (۵۲).....
- ۱۲-۲ تهیه ی دی آمین از ترکیب (۵۲)، تهیه ی ترکیب (۵۳).....  
 ۵۶
- ۱۳-۲ واکنش متیل آمین با ترکیب (۵۲)، تهیه ی ترکیب (۵۴).....  
 ۵۷
- ۱۴-۲ واکنش ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول و ۴-(۴-تترابروموفتالیمیدوفنیل)-۴،۲،۱-تری  
 ۵۸ آزولیدین-۵،۳-دی اون با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی کوپلیمر (۵۵).....

#### شش

- ۱۵-۲ واکنش ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول و ۴-(۴-تترابروموفتالیمیدوفنیل)-۴،۲،۱-تری  
 ۵۹ آزولیدین-۵،۳-دی اون با ایزوفورون دی ایزوسیانات، تهیه ی کوپلیمر (۵۶).....
- ۱۶-۲ واکنش ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول و ۴-(۴-تترابروموفتالیمیدوفنیل)-۴،۲،۱-تری  
 ۶۰ آزولیدین-۵،۳-دی اون با تولید دی ایزوسیانات، تهیه ی کوپلیمر (۵۷).....

#### فصل سوم: بخش تجربی

- ۱-۳ دستگاه ها.....  
 ۸۳
- ۲-۳ مواد اولیه.....  
 ۸۴
- ۳-۳ تهیه ی ۴-نیترو بنزوییل کلرید (۴۱).....  
 ۸۴
- ۴-۳ تهیه ی ۴-نیترو بنزوییل آزید (۴۳).....  
 ۸۴
- ۵-۳ تهیه ی ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-نیتروفنیل) سمی کاربازید (۴۴).....  
 ۸۵
- ۶-۳ تهیه ی ۴-(۴-نیتروفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۴۵).....  
 ۸۶
- ۷-۳ تهیه ی ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-آمینوفنیل) سمی کاربازید (۴۶).....  
 ۸۶
- ۸-۳ تهیه ی ۴-(۴-آمینوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۴۷).....  
 ۸۷
- ۹-۳ تهیه ی ۴-(۴-تترابروموفتالیمیدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۴۷)....  
 ۸۷
- ۱۰-۳ واکنش ۴-(۴-تترابروموفتالیمیدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۴۷)

- ۸۹ ..... با هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (۴۹).....
- ۱۱-۳ واکنش ۴-۴-۴ (تترابرمو فتالیمیدوفنیل) -۴،۲،۱-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌اون (۴۷)
- ۹۰ ..... با ایزوفورون دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (۵۰).....
- ۱۲-۳ واکنش ۴-۴-۴ (تترابرمو فتالیمیدوفنیل) -۴،۲،۱-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌اون (۴۷)
- ۹۰ ..... با تولیلن دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (۵۱).....
- ۱۳-۳ واکنش ۴-۴-۴ (نیتروفنیل) یورازول (۴۵) با هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی
- ۹۱ ..... ترکیب (۵۲).....
- ۹۲ ..... ۱۴-۳ تهیه‌ی دی‌آمین از ترکیب (۵۲) تهیه‌ی ترکیب (۵۳).....
- ۹۲ ..... ۱۵-۳ واکنش متیل‌آمین با ترکیب (۵۲)، تهیه‌ی ترکیب (۵۴).....
- ۱۶-۳ واکنش ۴-۴-۴ (نیتروفنیل) یورازول و ۴-۴-۴ (تترابرمو فتالیمیدوفنیل) -۴،۲،۱-تری‌
- ۹۳ ..... آزولیدین-۵،۳-دی‌اون با هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی کوپلیمر (۵۵).....

#### هفت

- ۱۷-۳ واکنش ۴-۴-۴ (نیتروفنیل) یورازول و ۴-۴-۴ (تترابرمو فتالیمیدوفنیل) -۴،۲،۱-تری‌
- ۹۴ ..... آزولیدین-۵،۳-دی‌اون با ایزوفورون دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی کوپلیمر (۵۶).....
- ۱۸-۳ واکنش ۴-۴-۴ (نیتروفنیل) یورازول و ۴-۴-۴ (تترابرمو فتالیمیدوفنیل) -۴،۲،۱-تری‌
- ۹۵ ..... آزولیدین-۵،۳-دی‌اون با تولیلن دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی کوپلیمر (۵۷).....
- ۹۷ ..... **مراجع**.....

هشت

# فصل اول

## مقدمه

### ۱-۱ پلیمرهای دیر اشتعال

#### ۱-۱-۱ مواد دیر اشتعال

مواد دیر اشتعال، مواد شیمیایی هستند که به مواد قابل احتراق (سوختنی) اضافه می‌شوند تا مقاومت آنها را در برابر آتش افزایش دهند. این مواد، طی فرایند ساخت ماده سوختنی به آن اضافه شده، یا به عنوان پوشش روی سطح آن کشیده می‌شوند. این ترکیبات با مداخله در واکنش‌های احتراق از طریق خواص ساختاری و ترمودینامیکی خود از ایجاد شعله و یا گسترش دامنه‌ی آن جلوگیری می‌کنند [۱].

استفاده از مواد دیر اشتعال در ترکیبات مختلف، ایده‌ی جدیدی نیست. به لحاظ تاریخی، مصری‌ها ۴۵۰ سال قبل از میلاد مسیح و رومی‌ها ۲۰۰ سال قبل از میلاد مسیح از زاج سفید برای کاهش قابلیت اشتعال چوب استفاده می‌کرده‌اند. در قرن هفده تا نوزده میلادی نمک‌های معدنی مثل سولفات آهن و آمونیوم فسفات به عنوان مواد دیر اشتعال، در ترکیبات مختلف به کار می‌رفتند [۲]. پادشاه فرانسه، لوییسی هفتم، از نمک‌های آمونیوم برای حفاظت منسوجات قلعه خود استفاده می‌کرد. در قرن بیستم به تناسب افزایش استفاده از مواد پلیمری، استفاده از مواد دیر اشتعال افزایش یافت [۳].

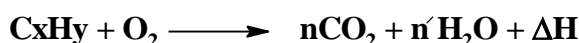
## ۱-۲ اهمیت به کارگیری مواد دیر اشتعال

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

پلاستیک‌ها و منسوجات، دارای کاربرد زیادی در زندگی مدرن امروزی‌اند. بزرگ‌ترین مشکل در رابطه با استفاده از این مواد این است که این ترکیبات از مواد آلی تشکیل شده‌اند که به راحتی مشتعل می‌شوند [۴]. در سال ۱۹۹۹ احتراق الیاف پلی‌پروپیلنی در جهان بیش از ۵/۵ میلیون تن بود. الیاف پلی‌پروپیلنی، به طور وسیع در پوشاک، پرده، مبلمان، کف پوش، لوازم بهداشتی، صنایع خودروسازی و... کاربرد دارند. بنابراین صنایع پلیمری مجبور به تولید موادی هستند که دیر اشتعال بوده، خطر آتش را کاهش دهند [۵].

## ۱-۱-۳ احتراق

شعله یک واکنش فاز گازی است، بدین ترتیب برای اینکه ماده‌ای بسوزد باید تبدیل به گاز شده و تا دمای مورد نیاز برای آغاز فرایند تجزیه گرم شود. در اثر تجزیه و تخریب، گازهای سوختنی تولید می‌شوند. این گازها با اکسیژن موجود در هوای محیط مخلوط شده و وقتی نسبت بین گازها و دمای شعله به مقدار معینی برسد، ماده شروع به سوختن می‌کند. انرژی آزاد شده از یک مولکول احتراقی، انرژی اکتیواسیون برای مولکول بعدی است. به این ترتیب انرژی به طور مرتب آزاد شده و مصرف می‌شود. این فرآیند ادامه پیدا می‌کند تا ماده قابل اشتعال به طور کامل مصرف شود. واکنش سوختن هیدروکربن‌ها از طریق واکنش زیر پیشرفت می‌کند.



انرژی آزاد شده، دمای محصولات واکنش را افزایش می‌دهد. مکانیسم دقیق واکنش سوختن مشخص نیست. این واکنش، ممکن است از طریق رادیکال‌های آزاد پیش رود. عملکرد این رادیکال‌ها باعث به وجود آمدن رادیکال‌های هیدروژن و هیدروکسید می‌شود. این رادیکال‌های پر انرژی، هم سرعت واکنش سوختن و هم



دمای شعله را افزایش می‌دهند، در نتیجه آتش گسترش می‌یابد. بعد از انتقال گرما توسط این رادیکال‌ها به ماده مشتعل، محصول آب از ترکیب آنها به وجود می‌آید [۶ و ۲].

## ۱-۱-۴ احتراق پلیمرها

مواد پلیمری دارای کاربرد وسیع در زمینه‌های گوناگون هستند. این مواد به خاطر داشتن خواص مکانیکی و عایق بندی خوب، نقش مهمی در صنایع الکتریکی ایفا می‌کنند. استفاده از مواد پلیمری، به عنوان چسب، کاربرد آنها در کامپوزیت‌های آلی، منسوجات، خودروسازی و ... روزبه روز در حال گسترش است. اکثر مواد پلیمری مورد استفاده اشتعال پذیرند، بنابراین ساخت آنها باید با ملاحظات خاصی صورت گیرد. از آنجا که پلاستیک‌ها با محتوای بالای هیدروژن و کربن، اشتعال پذیرتر از چوب و الیاف طبیعی هستند، به شدت می‌سوزند. همچنین به خاطر نقش مهمی که این دسته از پلیمرها در صنایع مختلف دارند، مطالعات انجام شده در زمینه به کار بردن مواد دیر اشتعال مناسب در آنها روزبه روز در حال افزایش است [۷ و ۸].

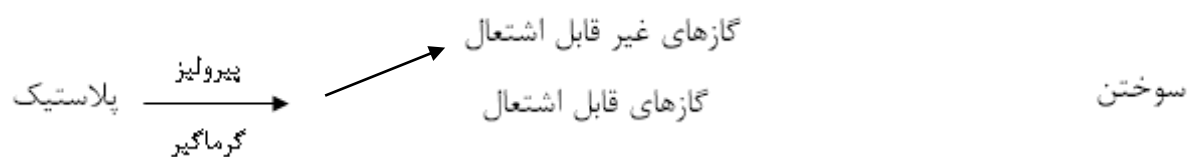
سوختن پلیمرها در فاز بخار رخ می‌دهد. فرایندی که به وسیله آن پلیمرها به بخارات قابل اشتعال تبدیل می‌شوند، پیرولیز نام دارد. محصولات پیرولیز عبارتند از:

۱. محصولات فاز بخار که مخلوطی از مولکول‌های قابل اشتعال و غیر قابل اشتعال است.

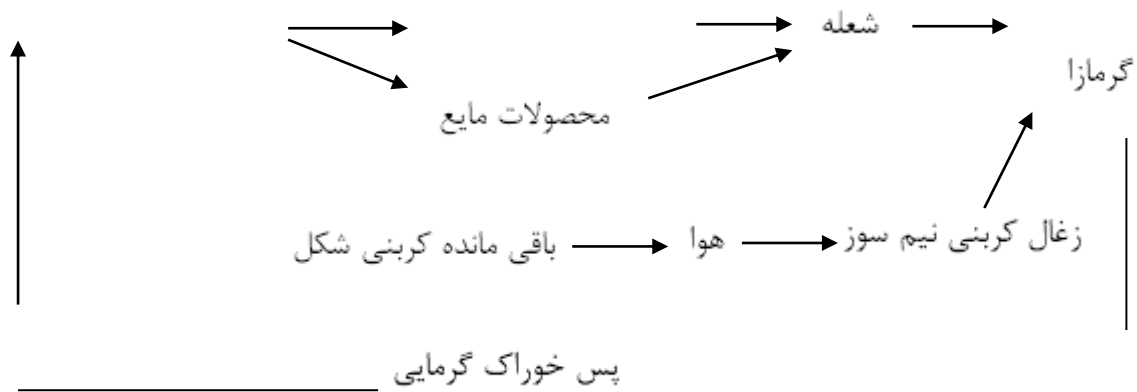
۲. محصولات فاز مایع که به بخارات قابل اشتعال یا غیر قابل اشتعال تبدیل می‌شوند.

۳. محصولات فاز جامد که شامل باقی مانده مواد پلیمری به شکل کربن، خاکستر، نمک‌های معدنی، اکسیدهای فلزی و ... است.

فرآیند پیرولیز توسط پس خوراک گرمایی<sup>۱</sup> پشتیبانی می‌شود. سوختن پلیمر، چرخه سوختی را به وجود می‌آورد که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است [۲].



1-Thermal feedback



شکل ۱-۱ چرخه سوختن پلیمر

### ۱-۱-۵ مکانیسم مواد دیر اشتعال

مواد دیر اشتعال، از طریق برهمکنش با یکی از سه جزء اصلی اجزای شعله باعث ایجاد دیر اشتعالی می‌شوند. این سه جزء عبارتند از:

۱. ماده سوختنی یا سوخت

۲. گرمای تولید شده توسط منبع خارجی و گرمای تولید شده توسط فرآیند سوختن

۳. گاز اکسید کننده (اکسیژن)

با کنترل هر یک از این سه جزء می‌توان از ایجاد شعله یا گسترش آن جلوگیری کرد.

#### الف) رقیق کردن

کاهش مقدار ماده سوختنی، فرایند دیر اشتعالی را بهبود می‌بخشد. اضافه کردن پرکننده‌ها از قبیل خاک رس به سیستم پلیمری، اشتعال پذیری را کاهش می‌دهد.

#### ب) تولید گازهای غیر قابل اشتعال

برخی مواد در اثر گرما تجزیه شده، گازهای غیر قابل اشتعال تولید می‌کنند. این گازها غلظت اکسیژن را کاهش داده، منجر به خاموش شدن آتش می‌شوند. یک مثال در این مورد، کلسیم کربنات است. این ماده در

۸۲۵ درجه سانتی گراد تجزیه شده و ماده جامد کلسیم اکسید و گاز کربن دی اکسید را تولید می کند. تولید این محصولات نه تنها به فرایند سوختن کمک نمی کند؛ بلکه گاز کربن دی اکسید باعث رقیق شدن اکسیژن می شود.

آلومینیوم اکسید تری هیدرات در ۲۳۰ درجه سانتی گراد تجزیه می شود. این ماده با از دست دادن ۳۴/۵ درصد از جرم خود به شکل بخار آب، باعث ایجاد گاز غیر قابل اشتعال و رقیق کردن اکسیژن می شود. منیزیم هیدروکسید در ۳۴۰ درجه سانتی گراد تجزیه شده و ۳۱ درصد از جرم خود را به صورت بخار آب از دست می دهد. ترکیبات آزو که در ساخت فوم های پلیمری به کار می روند، نیتروژن آزاد می کنند.

#### ج) رادیکال های آزاد

سوختن هیدروکربن ها گونه های فعال زیادی در فاز جامد یا متراکم تولید می کند. این گونه ها پس از تبخیر شدن، با اکسیژن واکنش داده، رادیکال های آزاد تولید می کنند. ایجاد رادیکال آزاد به شدت گرمازا بوده، منجر به تبخیر دیگر گونه های فعال موجود در فاز متراکم می شود. هالوژن ها، فسفر و آنتیموان، از طریق مکانیسم رادیکالی، در فاز بخار با این گونه های رادیکالی واکنش داده، رادیکال های غیر فعال تری تولید کرده، بدین ترتیب انرژی آنها را کاهش می دهند.

#### د) زغال کربنی نیم سوز

تعدادی از مواد دیر اشتعال، زغال های کربنی نیم سوز تولید می کنند که به عنوان عایق عمل کرده، سطح پلیمر را از دسترس منبع گرمایی دور نگه می دارند. این زغال های نیم سوز، از تبخیر گونه های فعال جلوگیری می کنند. برای مثال فسفر با فاز متراکم واکنش داده و با تشکیل زغال های کربنی نیم سوز، روی سطح پلیمر، از نفوذ محصولات گازی به درون شعله جلوگیری می کند [۹ و ۱۰].

گروه های آلکین که به عنوان گروه های آویزان، در پلیمرها به کار می روند، در دمای بالا باعث ایجاد اتصالات عرضی در پلیمر می شوند. ایجاد اتصالات عرضی به تشکیل زغال های کربنی نیم سوز کمک می کند، در نتیجه پایداری گرمایی افزایش می یابد. بنابراین پلیمرهای دارای گروه های آلکین، از خاصیت اشتعال پذیری کمی برخوردارند [۱۱].

#### ه) متورم شدن

برخی پلیمرها وقتی در معرض حرارت و گرما قرار می‌گیرند، متورم شده، تشکیل توده اسفنجی شکل متخلخلی می‌دهند که از جنس کربن است. این توده متخلخل، به عنوان عایق در برابر گرما و هوا عمل می‌کند. سیستم‌های پلیمری پلی‌هیدریک الکل مثل پنتاریتول<sup>۱</sup>، ترکیبات حاوی نیتروژن مثل ملامین و ترکیبات حاوی فسفر مثل آمونیوم پلی‌فسفات در اثر حرارت فوم‌هایی تولید می‌کنند که از نظر گرمایی پایدارند [۱۰ و ۹].

### ۱-۶-۱ انواع مواد دیر اشتعال

بیش از ۱۷۵ نوع ماده دیر اشتعال مختلف در بازار موجود است که هم شامل مواد معدنی و هم مواد آلی است. مواد دیر اشتعال معدنی شامل نمک‌هایی مانند آلومینیوم تری‌هیدرات، ترکیبات معدنی گوگرد دار، آمونیوم هیدروکسید و بوریک اسید است. مواد دیر اشتعال معدنی، ۵۰ درصد کل مواد تولیدی دیر اشتعال را تشکیل می‌دهند. این مواد، به عنوان مواد افزودنی هم افزا با مواد دیر اشتعال آلی هم مورد استفاده قرار می‌گیرند. مواد دیر اشتعال آلی، شامل مواد هالوژنه، مواد آلی فسفره و یا ترکیبات آلی حاوی نیتروژن هستند [۳ و ۲].

مواد دیر اشتعال، ممکن است فعال، افزودنی و یا افزا باشند. مواد دیر اشتعال افزودنی، اغلب بعد از پلیمر شدن به ماده اضافه می‌شوند، بنابراین جزء زمینه اصلی ماده به شمار نمی‌آیند. رایج‌ترین مورد استفاده آنها در پلیمرهای گرمانرم، مانند کوپلیمر اکریلونیتریل - بوتادی‌ان-استایرن<sup>۳</sup> و پلی‌کربنات است. این مواد، اگر با پلیمر سازگار باشند، به عنوان نرم کننده مورد استفاده قرار می‌گیرند. در غیر این صورت پرکننده هستند. به دلیل آن که این مواد به طور شیمیایی به ساختار پلیمر متصل نیستند، به مرور زمان بافت پلیمر را ترک می‌کنند. برای غلبه بر این مشکل، مواد دیر اشتعال فعال، از طریق پیوندهای کووالانسی، در ساختار پایه پلیمر (مونومر) به کار رفته‌اند. این مواد، فاقد اثرات نرم کنندگی هستند. این ترکیبات، در فوم‌های پلی‌اورتان، پلی‌کربنات‌ها، پلی‌استرهای غیر اشباع و رزین‌های اپوکسی به کار می‌روند [۱۳].

---

1-Penta erythritol  
2- ABS

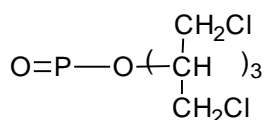
ترکیب‌های خاص از مواد دیر اشتعال فعال و افزودنی می‌توانند یک اثر هم افزایی ایجاد نمایند. هم افزا کارایی مواد دیر اشتعال را افزایش می‌دهد. مواد دیر اشتعال هالوژنه اغلب در ترکیب با هم افزا به کار می‌روند [۱۲و۲].

#### الف) ترکیبات حاوی فسفر

ترکیبات حاوی فسفر، به صورت فسفر قرمز، فسفات‌های آلی و فسفات‌های معدنی، برای ایجاد خاصیت دیر اشتعالی در پلیمرها به کار گرفته می‌شوند. برای مثال، فسفر قرمز در پلی آمیدها، فسفات‌های آلی در پلی فنیلن اکسید یا پلی اورتان‌ها و اسیدهای معدنی فسفات در رزین‌های سلولزی به کار می‌روند.

در حضور اکسیژن و گرما، ترکیبات فسفره تجزیه شده، بخار آب و اکسیدهای فسفر تولید می‌کنند. اکسیدهای فسفر با پلیمر واکنش داده، آن را هیدراته کرده، تشکیل اسید فسفریک می‌دهند. سرانجام وقتی که آب حاصل از سوختن هیدروکربن کاهش یافت، اکسیدهای فسفر با گونه هیدروکربنی واکنش داده، زغال‌های کربنی نیم سوز مذاب در سطح مرزی پلیمر و منبع گرمایی تولید می‌کنند. این زغال‌های کربنی حاوی فسفر، به سرعت انرژی گرمایی را پراکنده کرده، شعله را از بین می‌برند [۹و ۱۰].

تری‌الکیل فسفات‌ها به عنوان مواد دیر اشتعال افزودنی در ساخت ورقه‌های پلی استری و رزین‌های سلولزی مورد استفاده قرار می‌گیرند. آلکیل فسفات‌ها و فسفونات‌های هالوژنه مثل تریس (۲-کلرواتیل) فسفات (۱)، در ساخت رزین‌های فنولی، رزین‌های اپوکسی، فوم‌های پلی اورتان و رزین‌های پلی استری به کار می‌روند. تریس (۱،۳-دی‌کلرو-۲-پروپیل) فسفات (۲)، در ساخت لاستیک استایرن-بوتادی‌ان و لاستیک‌های اکریلیک به کار می‌رود [۱۳].



(۲)

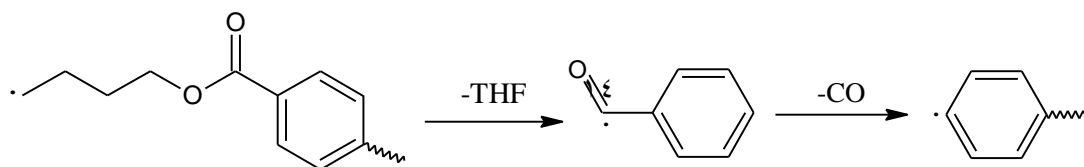
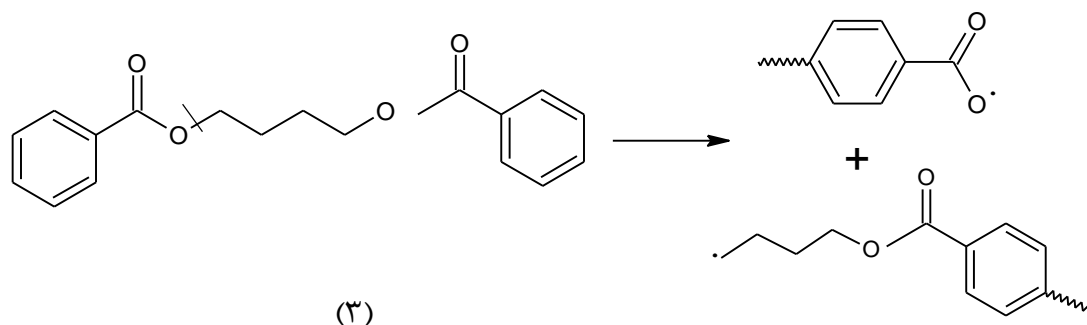


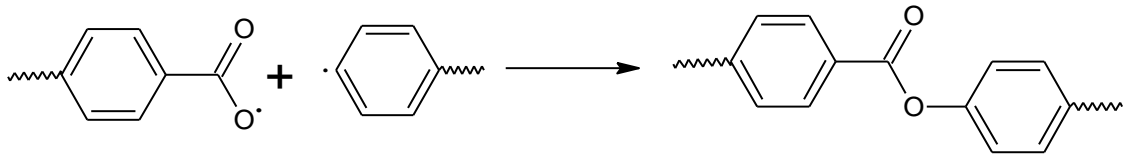
(۱)

پلی (بوتیلن ترفتالات) (PBT) (۳)، از مواد پلیمری مهم در صنایع الکتریکی و الکترونیکی است. از آنجا که این پلیمر بسیار اشتعال پذیر است، ضروری است که در ساخت آن از مواد دیر اشتعال استفاده شود. فسفین

اکسیدها، فسفینات‌ها، فسفونات‌ها، فسفات‌ها و ترکیبات نیتروژن-فسفر، مواد دیر اشتعال فسفره‌ای هستند که در پلی(بوتیلن ترفتالات) مورد استفاده قرار می‌گیرند. پلی(سولفونیل دی‌فنیلین فسفونات) (۴)، یکی دیگر از مواد دیر اشتعال فسفره افزودنی است که به پلی(بوتیلن ترفتالات) اضافه شده، از طریق تشکیل زغال‌های کربنی نیم سوز، باعث مقاومت پلیمر در برابر گرما می‌شود. پلی(بوتیلن ترفتالات) حاوی این نوع ماده دیر اشتعال، از طریق واکنش‌های نشان داده شده در طرح ۱-۱ منجر به تولید پلی آریلات (۵) می‌شود. آریلات‌ها مانند کربنات‌های آلی قادر به انجام نوآرایی فریز هستند (طرح ۱-۲). مکانیسم نشان داده شده در طرح ۱-۳ نحوه ایجاد بنزن و گروه‌های فنولی مقاوم در برابر گرما را نشان می‌دهد [۱۴].

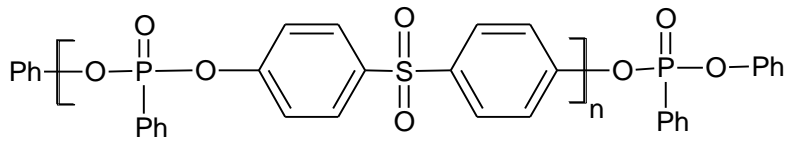
یکی دیگر از مواد دیر اشتعال مورد استفاده در پلی(بوتیلن ترفتالات)، مخلوط ملامین و تری فنیل فسفات (۶) است. منحنی تجزیه گرما وزن سنجی این پلیمر به صورت خالص و مخلوط با ماده دیر اشتعال در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. تخریب پلی(بوتیلن ترفتالات) خالص، در یک مرحله انجام می‌شود. با اضافه کردن مخلوط ملامین و تری فنیل فسفات، تخریب در دمای پایین‌تر، طی دو مرحله صورت می‌گیرد. قبل از تخریب و سوختن پلی(بوتیلن ترفتالات)، ملامین و تری فنیل فسفات، به خصوص تری فنیل فسفات، تبخیر شده، وارد فاز گازی می‌شوند. طی تخریب گرمایی پلی(بوتیلن ترفتالات)، ملامین و تری فنیل فسفات روی نحوه تخریب پلیمر اثر گذاشته، زغال‌های کربنی نیم سوز تولید می‌کنند [۱۵].



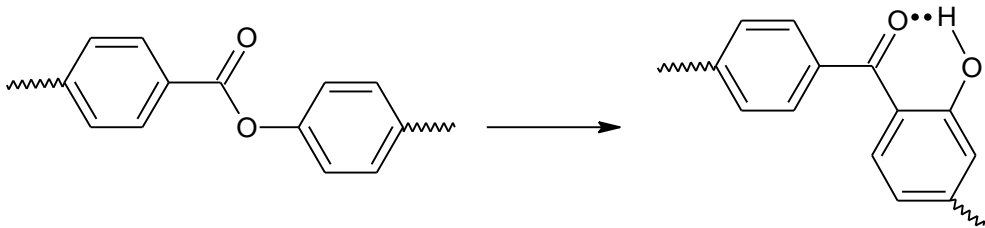


(۵)

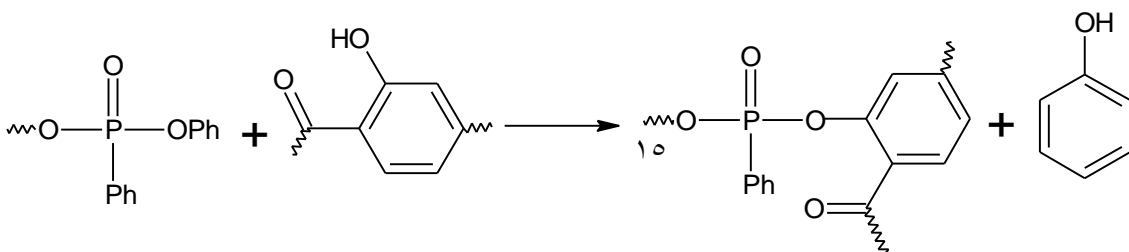
طرح ۱-۱

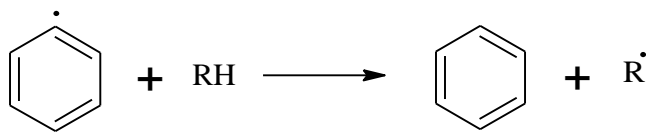
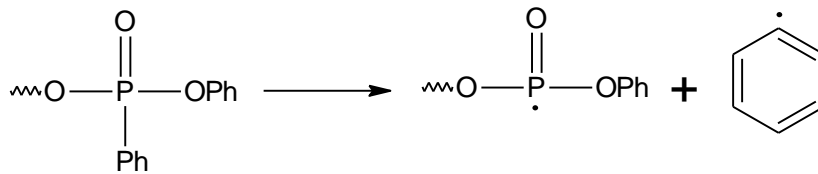


(۴)

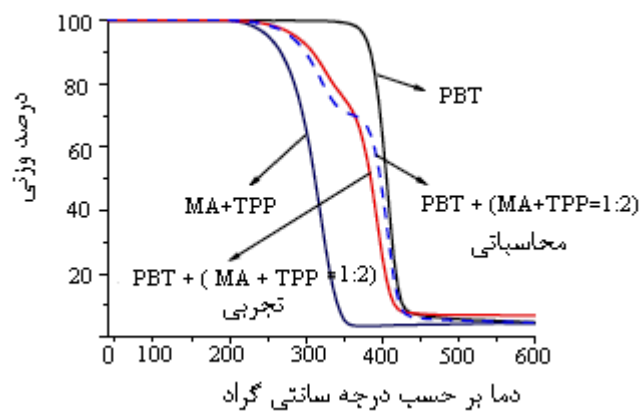


طرح ۲-۱





طرح ۳-۱



TPP=تری فنیل فسفات

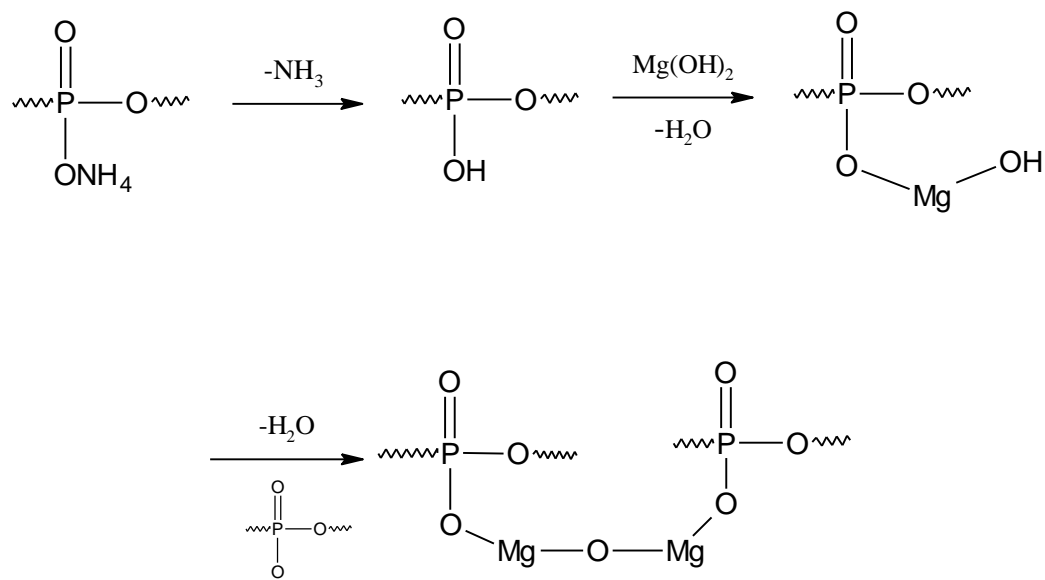
MA = ملامین

PBT = پلی(بوتیلن ترفتالات)

شکل ۲-۱ نحوه تخریب گرمایی پلی بوتیلن ترفتالات در حضور ماده دیر اشتعال



آمونیم پلی فسفات همراه با منیزیم هیدروکسید به پلیمرهای اتیلن اضافه می‌شوند. این دسته از مواد دیر اشتعال، باعث متورم شدن پلیمر، در اثر سوختن شده، از این طریق، از اشتعال پلیمر جلوگیری می‌کنند (طرح ۴-۱). پلیمرهای اتیلن و کوپلیمرهای آن به طور وسیعی در زمینه‌های گوناگون، به خصوص در کاربردهای الکتریکی، مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۶].



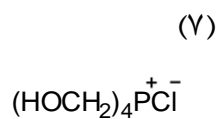
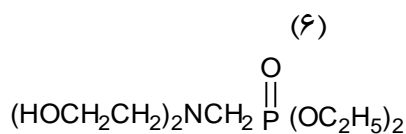
طرح ۴-۱

مواد دیر اشتعال حاوی فسفر در پلی (اکسی متیلن) نیز به کار می‌روند. این دسته از پلیمرها در برابر مواد شیمیایی مقاوم هستند؛ اما به راحتی مشتعل می‌شوند. اضافه کردن فسفر قرمز به همراه رزین فنولی نوولاک<sup>۴</sup> باعث ایجاد دیر اشتعالی در این پلیمرها می‌شود [۱۷].

مواد دیر اشتعال فسفره فعال نیز در بازار موجود است. بیس (۲-کلرواتیل) وینیل فسفونات (۷) و -N,N بیس (۲-هیدروکسی اتیل) آمینو متیل فسفونات (۸) و تتراکیس (هیدروکسی متیل) فسفونیوم کلرید (۹)، مواد دیر اشتعالی هستند که به ساختار اصلی مونومر اضافه می‌شوند [۱۳].



1-Novolac



(8)

(9)

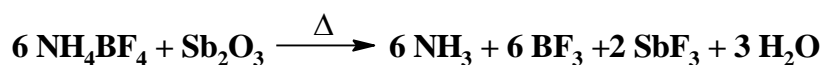
ب) ترکیبات حاوی بور

ترکیبات بور نیز مشابه روش ترکیبات فسفر عمل می‌کنند. این ترکیبات نسبت به ترکیبات فسفر پایداری کمتری دارند؛ اما گران‌تر هستند. در سال ۱۹۷۹ تقریباً ۲۷۰۰ تن بورات، به عنوان ماده دیر اشتعال، در پلی(وینیل کلرید)، سلولزها و پلی استرهای هالوژنی غیر اشباع مورد استفاده قرار گرفت. اخیراً بورات روی، به طور وسیعی در این ترکیبات مورد استفاده قرار می‌گیرد. بورات‌های روی متعددی موجود است که از نظر محتوای روی، بور و آب با یکدیگر فرق دارند. بورات روی (۱۰)، اغلب به صورت هم افزا با آنتیموان اکسید و یا با آلومینیوم هیدرات در رزین‌های پلی استری غیر اشباع هالوژنه استفاده می‌شود. وقتی پلی(وینیل کلرید) در معرض شعله قرار می‌گیرد، هیدروژن کلرید تولید می‌شود. هیدروژن کلرید با بورات روی واکنش داده، ترکیبات روی غیر فرار و ترکیبات بور فرار و غیر فرار را به وجود می‌آورد.



بوریک اسید و سدیم بورات (بوراکس) از قدیمی‌ترین مواد دیر اشتعال هستند. از آنجا که هر دوی این ترکیبات در آب بسیار محلول هستند، مواد دیر اشتعال ناپایداری به شمار می‌آیند. این مواد در ترکیبات پلی‌هیدروکسیل به خصوص الیاف سلولزی مورد استفاده قرار می‌گیرند. وقتی این ترکیبات در معرض آتش قرار گیرند، ذوب شده، پوشش شیشه مانندی را در اطراف الیاف به وجود می‌آورند. اگر ترکیبات به مدت طولانی در معرض آتش قرار گیرند، پوشش، آب زدایی می‌شود. سپس آب تولید شده، شعله را خاموش می‌کند. باقی مانده بور با گروه‌های هیدروکسیل سلولز واکنش داده، دوباره آب تولید می‌شود. در نهایت، زغال کربنی نیم سوز به وجود می‌آید که به سختی مشتعل می‌شود. آمونیوم فلوروبورات (۱۱)، یکی دیگر از

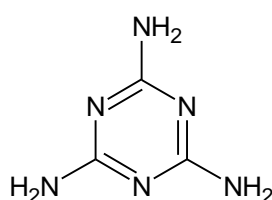
ترکیبات دیر اشتعال حاوی بور است که با ایجاد ترکیبات هالوژنه سبب ایجاد دیر اشتعالی می‌شود. برای به کار بردن این ماده در پلاستیک‌ها از آنتیموان اکسید هم استفاده می‌شود [۱۶ و ۱۰].



(۱۱)

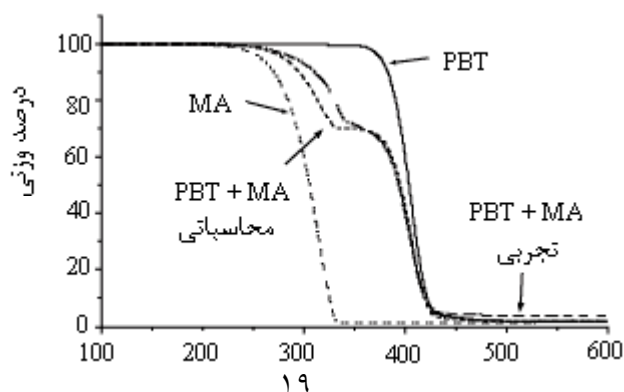
ج) مواد دیر اشتعال حاوی نیتروژن

نحوه‌ی عملکرد این دسته از مواد دیر اشتعال، به طور کامل مشخص نیست. پیش بینی می‌شود که این مواد از طریق آزاد کردن نیتروژن و در مواردی که ماده نیتروژن دار، ملامین باشد؛ از طریق تشکیل زغال‌های کربنی نیم سوز باعث دیر اشتعالی شوند. گاز بی‌اثر نیتروژن غلظت گازهای سوختنی را کاهش می‌دهد. متداول‌ترین ماده دیر اشتعال نیتروژنه، ملامین ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ ) (۱۲) است که به روش‌های گوناگون چرخه سوخت را مختل می‌سازد. این دسته از ترکیبات، به مقدار زیاد در فوم‌ها، نایلون‌ها و پلیمرها به کار می‌روند [۱۸].



(۱۲)

اخیراً از ملامین در ساخت ذرات نانو ملامین-سیانورات (MCA) استفاده شده است. ملامین به عنوان ماده دیر اشتعال افزودنی، به پلی (بوتیلن ترفتالات) هم اضافه می‌شود. منحنی‌های گرما وزن سنجی (شکل ۱-۳)، نشان دهنده بر همکنش بین پلی بوتیلن ترفتالات و ملامین در اثر گرما می‌باشند [۱۹ و ۲۰].



شکل ۱-۳ نحوه تجزیه گرمایی پلی(بوتیلن ترفتالات) (PBT) به تنهایی و همراه با ملامین (MA)

#### د) ترکیبات سیلیکون

ترکیبات آلی سیلیکون، تجزیه شده و ساختارهای سیلیکون اکسید غیر قابل اشتعال را ایجاد می کنند. پلیمرهای حاوی سیلیکون، در ساخت فوم‌های سیلیکونی با دانسیته کم و خواص دیر اشتعالی خوب به کار می روند. ترکیبات آلی سیلیکون فنول هالوژنه نسبت به ترکیبات بدون سیلیکون بسیار مؤثرتر هستند. کارایی خوب این ترکیبات به خاطر تشکیل زغال‌های کربنی نیم سوز حاوی سیلیکون اکسید و فعالیت هالوژن در فاز بخار است [۹].

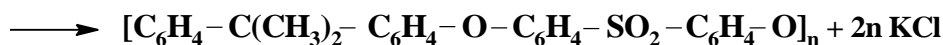
#### ه) هیدرات‌های آلومینیوم

هیدرات‌های آلومینیوم، به عنوان مواد دیر اشتعال، در پلی‌استرهای غیر اشباع مورد استفاده قرار می گیرند. آلومینیوم تری‌هیدرات، تنها ترکیب آلومینیومی دیر اشتعال است که از نظر تجاری اهمیت دارد. این ترکیب، هم با فاز گازی و هم با فاز جامد، واکنش داده، سبب ایجاد دیر اشتعالی می شود. آلومینیوم تری‌هیدرات، به عنوان هم افزا همراه با آنتیموان تری‌اکسید، بورات روی و برخی ترکیبات دیر اشتعال فسفره، به منظور بهبود خواص دیر اشتعالی سیستم‌های پلیمری مورد استفاده قرار می گیرد [۲۲].

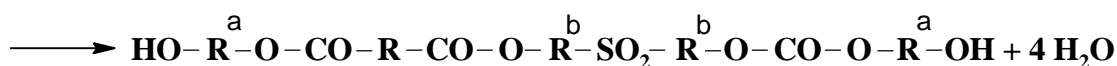
#### و) ترکیبات گوگرد

ترکیبات معدنی گوگرد دار، مثل آمونیوم سولفات، آمونیوم سولفومات و انیدرید اکسیدهای گوگرد، جزء مواد دیر اشتعال به شمار می روند. این ترکیبات، به خاطر قیمت کمی که دارند، به مقدار زیاد در رزین‌های سلولزی مورد استفاده قرار می گیرند؛ اما به صورت تجاری کاربرد ندارند [۹]. همچنین پلی‌سولفون‌هایی مثل

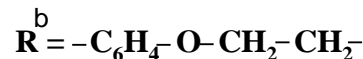
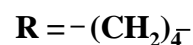
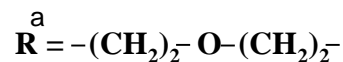
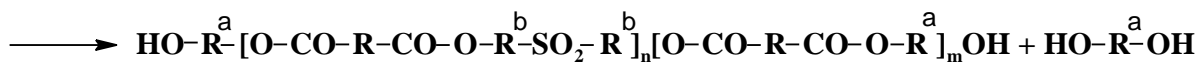
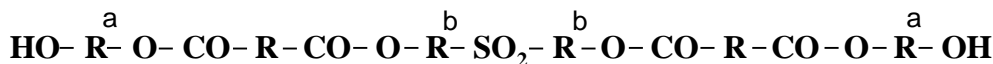
پلی(اتر سولفون) و کوپلی(اتر سولفون) سنتز شده‌اند که باعث ایجاد دیر اشتعالی در منسوجات می‌شوند. نحوه سنتز دو ترکیب اخیر به ترتیب در طرح ۵-۱ و ۶-۱ نشان داده شده است [۲۱].



طرح ۵-۱



اتر سولفون



طرح ۶-۱

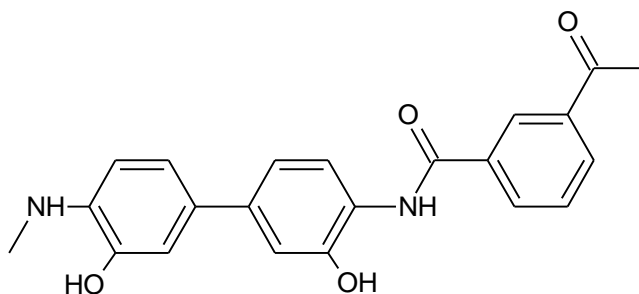
ز) ترکیبات آروماتیک چند هسته‌ای

موادی که در اثر حرارت، ساختارهای آروماتیکی به هم فشرده تولید می‌کنند به سختی می‌سوزند، از این رو جزء مواد دیر اشتعال به شمار می‌آیند. برای مثال، پلیمرهای فنولی، پلی‌استرهای آروماتیک و پلی‌ایزوسیانورات‌ها از پایداری حرارتی بالایی برخوردارند. ترکیباتی مثل پلی‌ایمید، پلی‌بنزوکسازول،

پلی‌بنزایمیدازول و پلی‌بنزوتیازول به خاطر داشتن تعداد زیاد گروه‌های آروماتیک در ساختارشان در اثر حرارت متراکم شده، تشکیل زغال‌های کربنی نیم سوز می‌دهند. به همین دلیل این ترکیبات، گازهای قابل اشتعال کمی تولید می‌کنند. پلی‌آمید آروماتیک (۱۳) دارای قابلیت اشتعال پذیری کمی است.

(۱۳)

پلی (۳،۳-دی‌هیدروکسی بی‌فنیل ایزوفتالیمید) (PHA)، یک پلیمر با وزن مولکولی بالا است. مشتقات هالوژنه، فسفات‌ه و فسفینات این ترکیب سنتز شده است. نشان داده شده که PHA و اکثر مشتقات آن قابلیت اشتعال پذیری کمی دارند. مقاومت گرمایی PHA (۱۴) مانند پلی‌ایمید است.

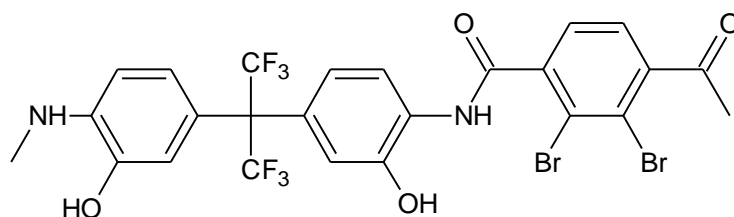


(۱۴)

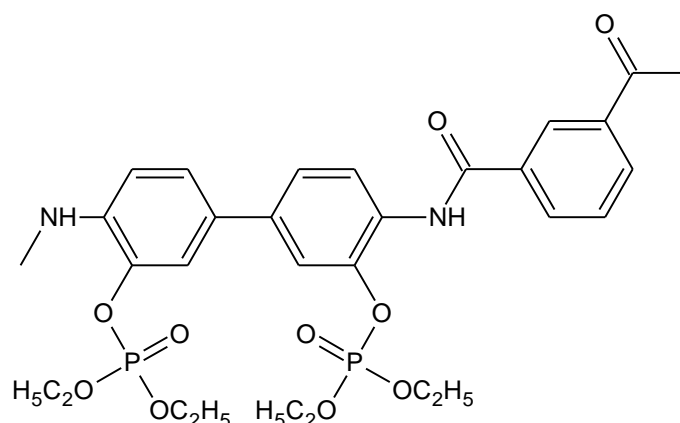
مشتقات هالوژنه PHA (۱۵)، قابلیت اشتعال پذیری بی‌نهایت کمی دارند. گروه‌های برم و تری‌فلورو متیل، اشتعال پذیری را از طریق آزاد سازی ترکیبات هالوژنه کاهش می‌دهند.

مشتق فسفره PHA (۱۶)، با تشکیل زغال‌های کربنی نیم سوز، قابلیت اشتعال پذیری را کاهش می‌دهد

[۲۳].



(۱۵)



(۱۶)

### ۷-۱-۱ مواد دیر اشتعال هالوژنه

در بین مواد دیر اشتعال، مواد دیر اشتعال هالوژنه به خاطر نقش مؤثر آنها در حفظ زندگی و خواص ترکیبی بهینه، شناخته شده و تقریباً ۶۰ درصد از سهم بازار را به خود اختصاص داده‌اند. مواد دیر اشتعال هالوژنه می‌توانند فلوره، کلره، برم و یده باشند. میزان تأثیر مواد دیر اشتعال دارای هالوژن بر مبنای آزاد سازی مولکول‌های HX به صورت  $F < Cl < Br < I$  می‌باشد. ترکیبات حاوی ید به عنوان مواد دیر اشتعال استفاده نمی‌شوند. ید آن قدر سست به کربن متصل است که آزاد سازی HI کنترل نشده می‌باشد. ترکیبات حاوی فلئور به صورت مواد پلیمری مقاوم در برابر حرارت وجود دارند، از این رو به سیستم‌های پلیمری اضافه نمی‌شوند. این پلیمرها بسیار پایدار بوده، تنها در دماهای بسیار بالا تجزیه می‌شوند. هیدرو فلئوریک اسید،

یک غیر فعال کننده مؤثر گونه‌های رادیکالی است؛ اما فلئور آن قدر محکم به کربن چسبیده است که مقدار ناچیزی HF آزاد می‌شود. مواد دیر اشتعال کلره در رنج دمایی وسیعی HCL را با غلظت پایین آزاد می‌کنند، بنابراین مقدار ترکیب نسبتاً زیادی لازم است. ترکیبات برمه مؤثرترین هستند؛ چون اندازه‌ی قدرت پیوند برم با کربن آن را قادر می‌سازد تا به خوبی مانع از اشتعال شود. فرض بر این است که HBr در یک گستره‌ی باریک دمایی آزاد می‌شود، بنابراین در منطقه شعله به فراوانی یافت می‌شود. مواد دیر اشتعال هالوژنه، قبل از پلیمر تخریب شده (تقریباً ۵۰ درجه سانتی‌گراد پایین‌تر از دمای مورد نیاز برای تخریب پلیمر)، از تشکیل گازهای اشتعال پذیر جلوگیری می‌کنند. تأثیر هالوژن در غیر فعال کردن رادیکال‌ها تابعی از ساختار ترکیب آلی است. در پلی‌پروپیلن، ترکیب برمه سیکلو آلیفاتیکی در مقادیر کم، بسیار مؤثرتر از ترکیبات برمه آروماتیکی است؛ اما در پلی‌استایرن، ترکیبات آروماتیکی پایدار مؤثرتر هستند [۹۲].

#### ۱-۷-۱-۱ مکانیسم دیر اشتعالی مواد هالوژنه

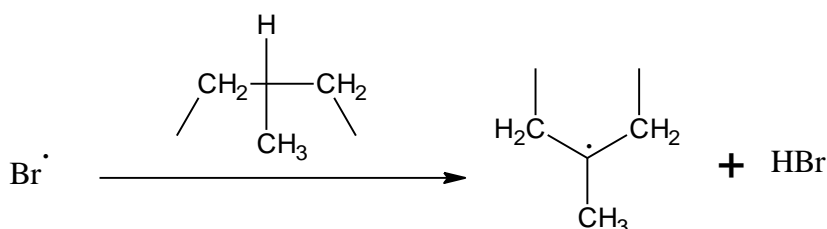
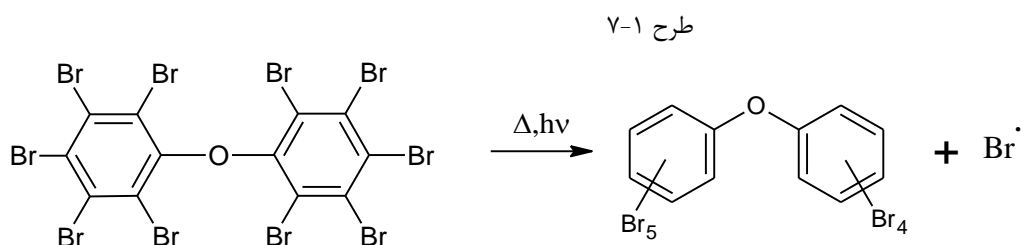
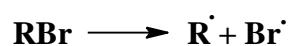
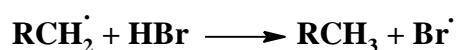
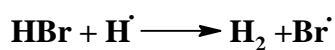
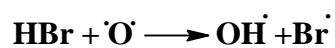
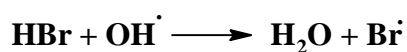
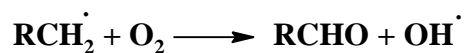
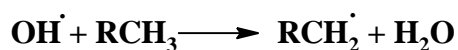
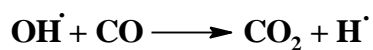
ترکیبات هالوژنه، از طریق برهمکنش با رادیکال‌های پر انرژی اکسیژن، هیدروژن و هیدروکسید در فاز گازی، سبب ایجاد دیر اشتعالی می‌شوند. روش برهمکنش برم با این رادیکال‌ها در طرح ۱-۷ نشان داده شده است [۲۴]. ترکیبات کلره هم به روش مشابه ترکیبات برمه، سبب ایجاد دیر اشتعالی در مواد می‌شوند. به منظور بررسی مکانیسم رادیکالی مواد دیر اشتعال برمه، گروهی از محققان، تحقیقاتی بر روی انتقالات انرژی، در این دسته از مواد انجام داده، بدین منظور از دکابرمو دی‌فنیل اتر استفاده کردند. گزندت<sup>۵</sup> مکانیسمی پیشنهاد کرد که در آن رادیکال‌های برم ایجاد شده در اثر نور یا حرارت، هیدروژن را از زنجیر پلیمر جذب می‌کنند. رادیکال برم، هیدروژن را از کربنی می‌گیرد که پایدارترین رادیکال را به وجود آورد (طرح ۱-۸).

پیوند C<sub>Ar</sub>-Br در اثر تابش نور و جذب طول موج مناسب گسسته شده، رادیکال‌های مربوطه شکل می‌گیرند. اگر ترکیب دهنده‌ی هیدروژن در محیط موجود باشد، HBr تشکیل می‌شود. این واکنش‌ها ادامه می‌یابد تا در نهایت، طبق طرح ۱-۹ دی‌فنیل اتر با محتوای کم برم به دست آید.

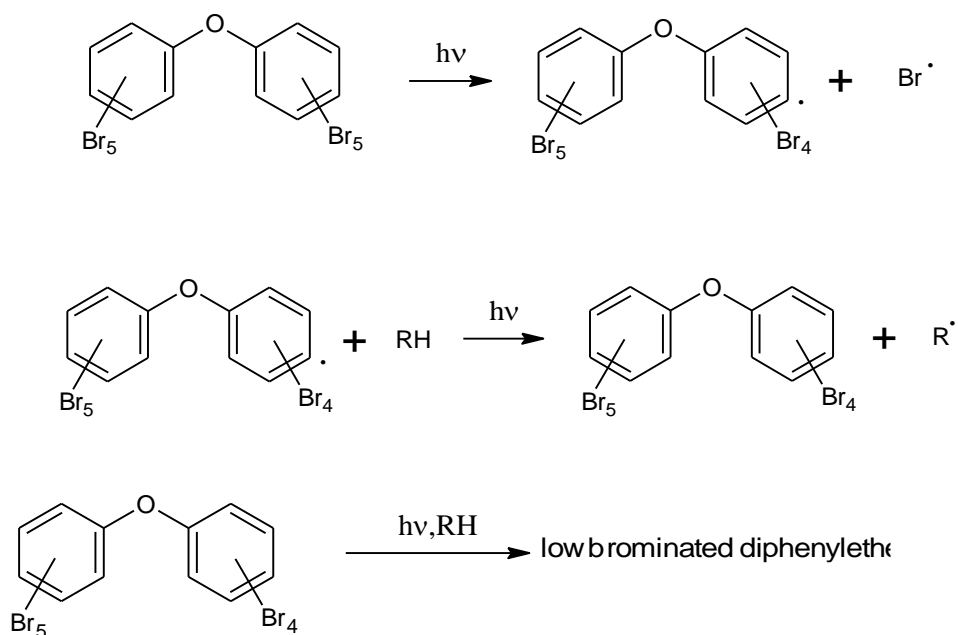
در سال ۲۰۰۵ محققان چینی، تشکیل رادیکال برم را از نظر کمی مورد بررسی قرار دادند. این محققان دکابرمو دی‌فنیل اتر را در مخلوطی از بنزن و سیکلوهگزان حل کردند. واکنش نوری دکابرمو دی‌فنیل اتر در



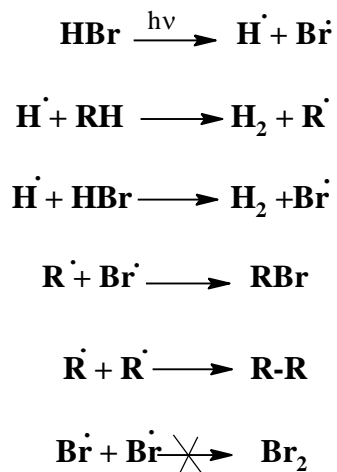
این حلال مورد بررسی قرار گرفت. محصولاتی که در اثر این واکنش نوری به دست آمد، برمو سیکلوهگزان، بی سیکلوهگزان و مقادیر جزئی برمو بنزن بود. بنابراین این محققان مکانیسم نشان داده شده در طرح ۱-۱۰ را پیشنهاد کردند [۲۵].



طرح ۸-۱



طرح ۹-۱



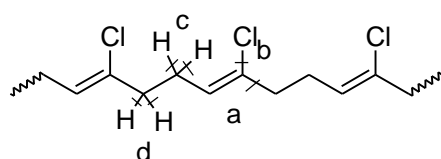
طرح ۱۰-۱

### ۸-۱-۱ مونومرهای هالوژنه

مونومرهای هالوژنه باعث ایجاد دیر اشتعالی ذاتی در پلیمر می‌شوند. مونومرهایی مثل وینیل کلرید در پلی(وینیل کلرید)، وینیل برمید در پلی(وینیل برمید)، کلروپرن در پلی کلروپرن، استایرن‌های برم‌ه و

کوپلیمرهای آنها دارای خاصیت دیر اشتعالی ذاتی هستند. نشان داده شده است که پلیمرهای حاوی برم با ساختار آلیفاتیک نسبت به پلیمرهای برمه با ساختار آروماتیک خواص دیر اشتعالی بهتری ایجاد می‌کنند؛ اما ساختارهای آروماتیک پایداری گرمایی بهتری دارند.

پلی کلروپرن نسبت به پلی (وینیل کلرید) و پلی (وینیل برمید) از پایداری گرمایی بیشتری برخوردار است. دلیل این تفاوت به خاطر موقعیت اتم‌های کلر در ساختار پلی کلروپرن است. در این ساختار، اتم‌های کلر روی پیوند دو گانه قرار گرفته‌اند. مولکول پلی کلروپرن (۱۷) چهار مکان برای گسست یکنواخت پیوند C-H دارد [۲۶ و ۲۷].



(۱۷)

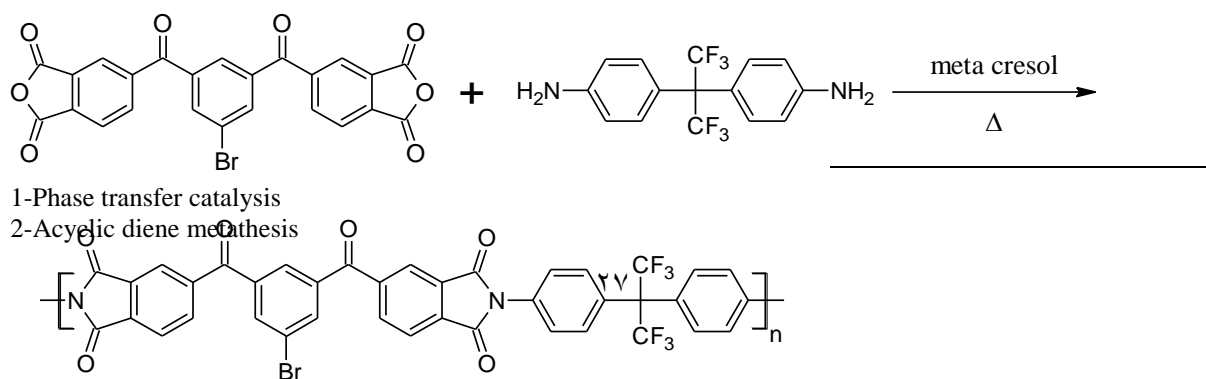
پلی‌ایمیدهایی سنتز شده است که دارای اتم هالوژن در واحد تکرار شونده خود هستند. اتم‌های هالوژن در این پلیمرها نه تنها سبب ایجاد خاصیت دیر اشتعالی می‌شوند؛ بلکه می‌توان گروه‌های عاملی جدیدی را به جای اتم‌های هالوژن جایگزین کرد (طرح ۱-۱۱) [۲۸].

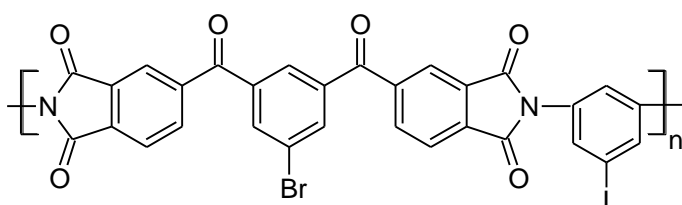
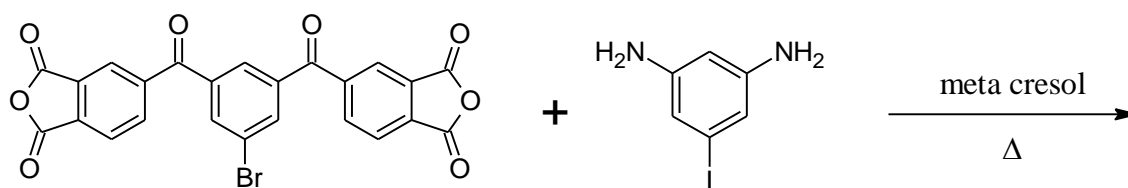
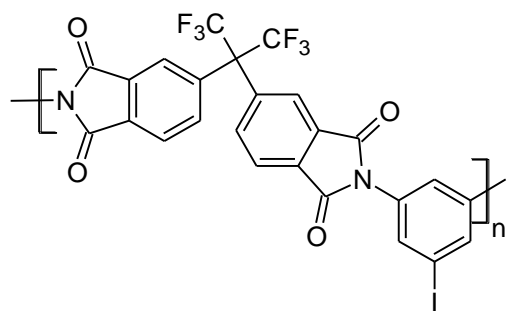
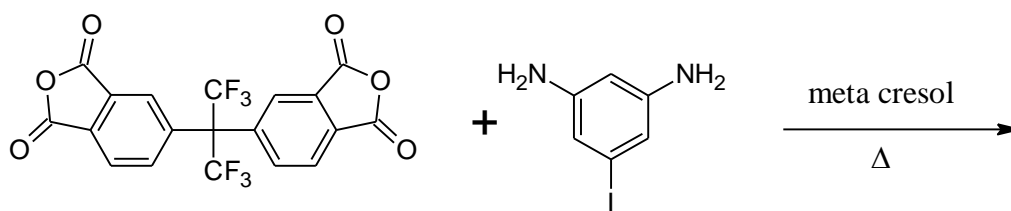
بیس فنول C (BPC)، از تراکم کاتالیست شده اسیدی هیدرات کلر و فنول و به دنبال آن واکنش هیدروهالوژن زدایی به دست می‌آید. با استفاده از BPC و ترانس-۱،۴-دی‌کلرو-۲-بوتن

(DCB) یا ۱،۵-دی‌برمو پنتان (DBP) (طرح ۱-۱۲)، به روش کاتالیز انتقال فاز (PTC)؛ از طریق مکانیسم جانشینی نوکلئوفیلی بین سطحی، دو پلی‌آریل اتر با خاصیت دیر اشتعالی ذاتی سنتز شده است.

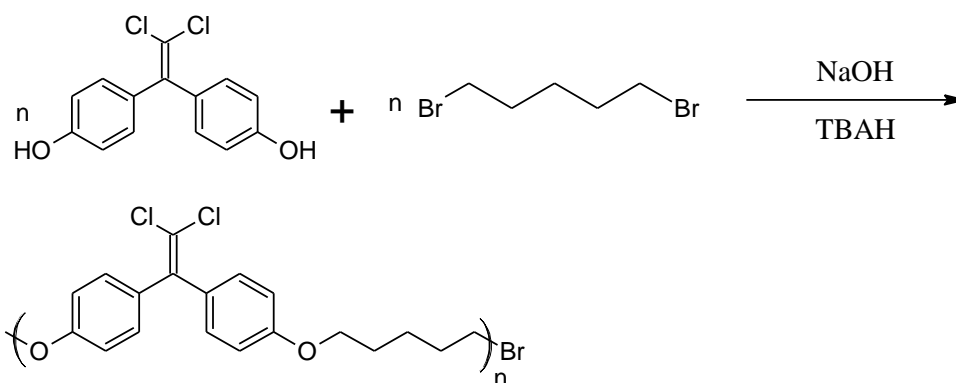
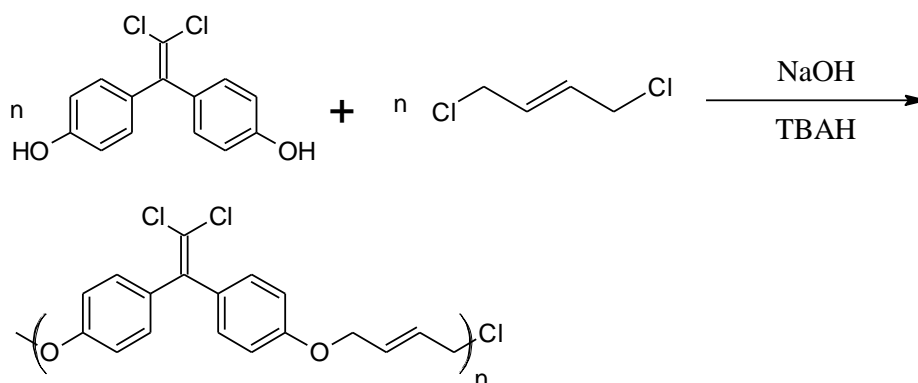
به روش پلیمر شدن جا به جایی دی‌ان زنجیری (ADMET)؛ پلی‌آریل اتر دیگری با خاصیت

دیر اشتعالی ذاتی سنتز شده است (طرح ۱-۱۳). این سه پلیمر، در ساخت پلاستیک‌های دیر اشتعال، برای استفاده در ساخت هواپیما به کار می‌روند [۲۹].

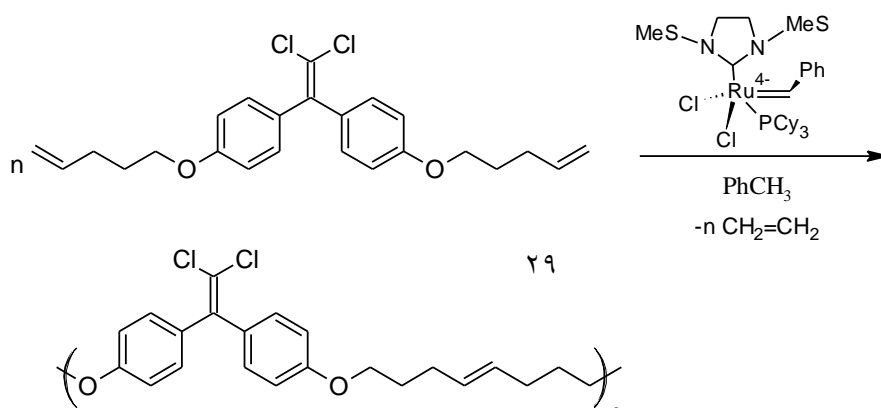
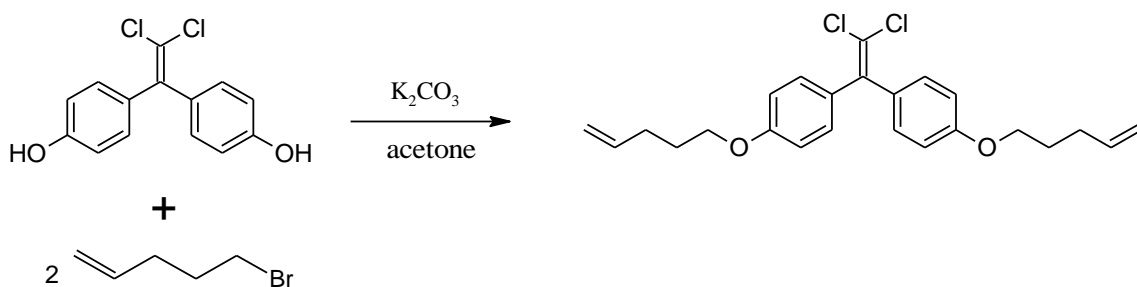




طرح ۱۱-۱



طرح ۱۲-۱



۲۹

## ۱-۱-۹ مواد دیر اشتعال برمه

مواد دیر اشتعال برمه ( $BFR_s$ )، گروه بسیار متمایزی از مواد شیمیایی هستند. این ترکیبات، از نظر ساختاری بسیار متنوع هستند. بیش از ۷۵ نوع مختلف از این دسته ترکیبات شناخته شده است که شامل مشتقات آروماتیک، آلیفاتیک، سیکلو آلیفاتیک، مشتقات فنولی، مشتقات فتالیک انیدرید و ... است. مواد دیر اشتعال برمه، از پرمصرفترین مواد دیر اشتعال بوده، به خاطر کارایی بالا، سازگاری و تأثیر اندک روی خواص مکانیکی پلیمرها هنوز جزء گروه اصلی مواد دیر اشتعال به شمار می‌روند. تقریباً تمامی پلیمرهای گرماسخت و گرمانرم دیر اشتعال با استفاده از ترکیبات برمه ساخته می‌شوند.

سه طبقه رایج و متمایز  $BFR_s$  عبارتند از :

(۱) مشتقات آروماتیک: تترابرو بیس فنول-A (TBBA)

پلی برمو دی فنیل اتر (PBDE)

پلی برمو بی فنیل (PBB)

(۲) مشتقات آلیفاتیک که استفاده محدود دارند.

(۳) مشتقات سیکلو آلیفاتیک : هگزا برمو سیکلو دودکان (HBCD)

از بین این‌ها ترکیباتی که به طور عمده در صنعت دیر اشتعالی مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از :

(۱) پلی برمو دی فنیل اترها

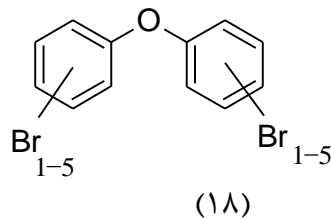
(۲) هگزا برمو سیکلو دودکان

### ۳) تترابروموبیسفنول-A

تترابروموفتالیک انیدرید، تریبرومونئوپنتیل گلیکول و برمواستایرن از مواد دیر اشتعالی هستند که در سال‌های اخیر رواج پیدا کرده‌اند [۱۲ و ۲۰ و ۳۰ و ۳۱]. به جز TBBA، سایر BFRs چربی دوست (لیپوفیل) هستند.

#### ۱-۹-۱-۱ پلی‌برومودی‌فنیل‌اترها

PBDEs طبقه‌ای از مواد شیمیایی با ساختار کلی نشان داده شده (۱۸) هستند.

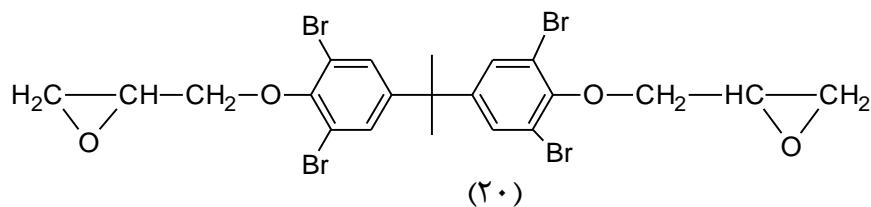


از واکنش فنول و برموبنزن، دی‌فنیل‌اتر به دست می‌آید. این ترکیب، پس از رفلاکس با آلومینیوم تری‌برمید یا آهن (III) برمید، به ترکیب آروماتیک پلی‌برمه تبدیل می‌شود. ابتدا موقعیت‌های فعال روی حلقه فنیل (موقعیت‌های ۴ نسبت به اکسیژن اتری) برمه می‌شوند. پس از آن برمه شدن در موقعیت‌های ۲ رخ می‌دهد.

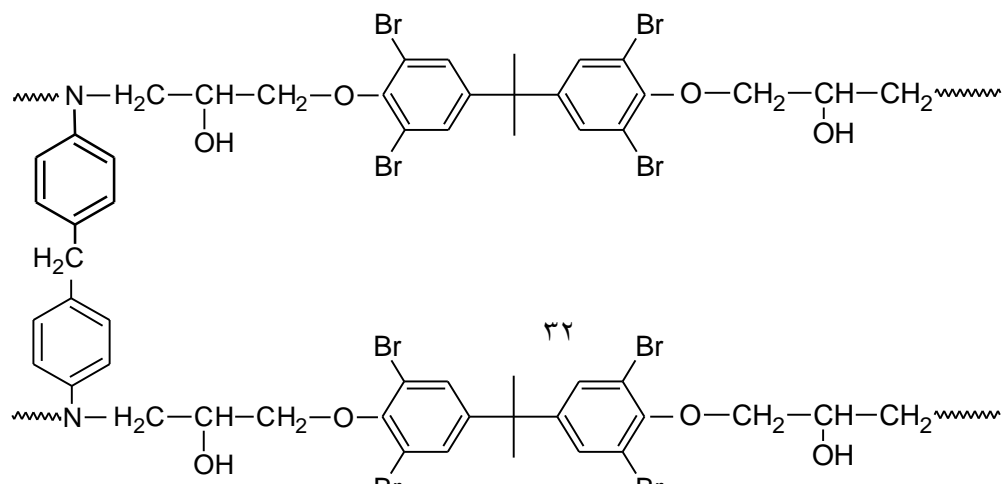
با توجه به تعداد اتم‌های برم و موقعیت آن‌ها، ۲۰۹ ترکیب مختلف از PBDE به دست آمده است. PBDEs از نظر ساختاری شبیه پلی‌کلرو بی‌فنیل‌ها (PCBs) هستند، بنابراین خواص مشابه خواص این ترکیبات داشته، طبق سیستم نام‌گذاری که برای پلی‌کلرو بی‌فنیل‌ها موجود است، نام‌گذاری می‌شوند. PBDEs جزء مواد دیر اشتعال افزودنی به شمار می‌آیند. عمده‌ترین اعضاء این خانواده، شامل سه گروه اصلی پنتابرومودی‌فنیل‌اتر (Penta BDE)، اکتابرومودی‌فنیل‌اتر (Octa BDE) و دکابرومودی‌فنیل‌اتر (Deca BDE) است. زیر گروه‌های اصلی Penta BDE، BDE-47 و BDE-99 است. زیر گروه Octa BDE، BDE-188 و زیر گروه Deca BDE، BDE-209 است. تعداد ایزومرهای مونو، دی، تری، تترا، پنتا، هگزا، هپتا، اکتا، نونا و دکابرومودی‌فنیل‌اترها به ترتیب، ۳، ۱۲، ۲۴، ۴۲، ۴۶، ۴۲، ۲۴، ۱۲، ۳، ۱ است. دی‌فنیل‌اترها با بیش از سه اتم برم بسیار آب‌گریز بوده، به خاطر جرم مولکولی بالایی که دارند، غیر فرار هستند. PBDEs اصولاً به عنوان ماده افزودنی در اکریلونیتریل-بوتادی‌ان-استایرن، فوم‌های اورتان انعطاف‌پذیر، عایق‌بندی سیم‌ها و کابل‌ها، اتصالات الکتریکی، مدارهای مجتمع و لوازم کامپیوتر به کار می‌روند. بیشترین کاربرد آنها در پلی‌(وینیل کلرید) و پلی‌پروپیلن است [۱۳ و ۳۲ و ۳۳].

در سال‌های اخیر، تترابرموبیس فنول-A (TBBA) (۱۹) تقریباً ۵۰ درصد از مواد دیر اشتعال برمه را تشکیل می‌دهد. این ماده بیشترین تولید را در جهان دارد. مکانیسم تخریب حرارتی این ترکیب مورد بررسی قرار گرفته است. هیدروژن برمید، فنول‌های برمه، گونه‌های بیس فنول-A برمه و زغال‌های کربنی نیم سوز از محصولاتی هستند که در اثر تجزیه TBBA حاصل می‌شوند. وجود این محصولات به وسیله روش تجزیه‌ای اسپکترومتری جرمی/کروماتوگرافی گازی به اثبات رسیده است. مکانیسم تشکیل این محصولات در طرح ۱-۱۴ نشان داده شده است [۳۴ و ۳۵ و ۳۶].

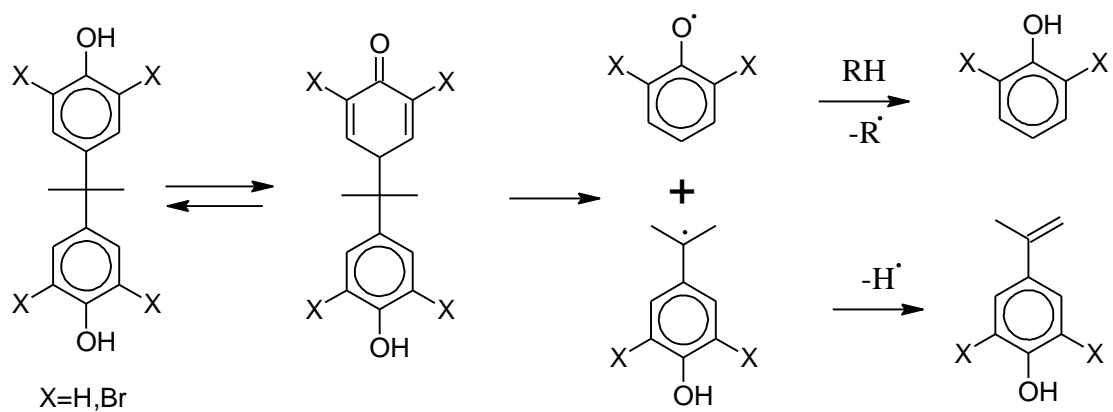
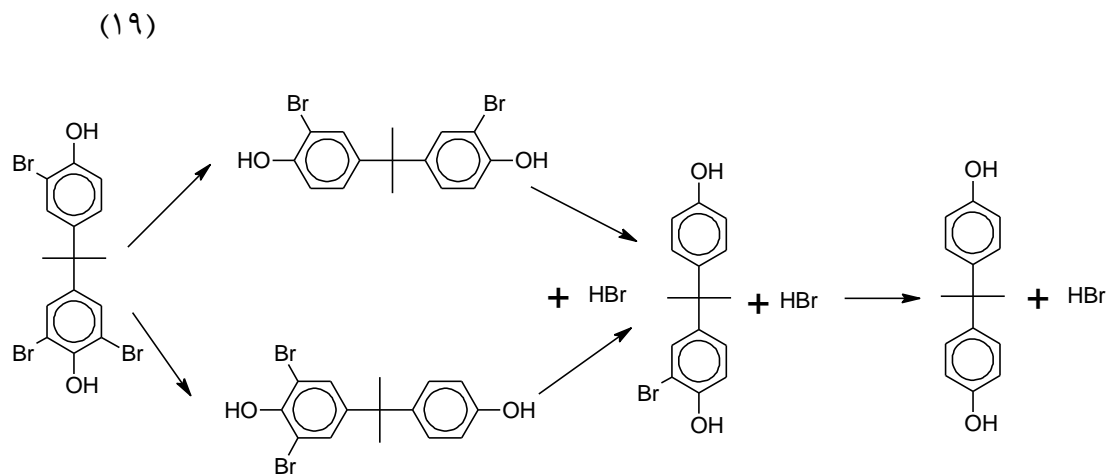
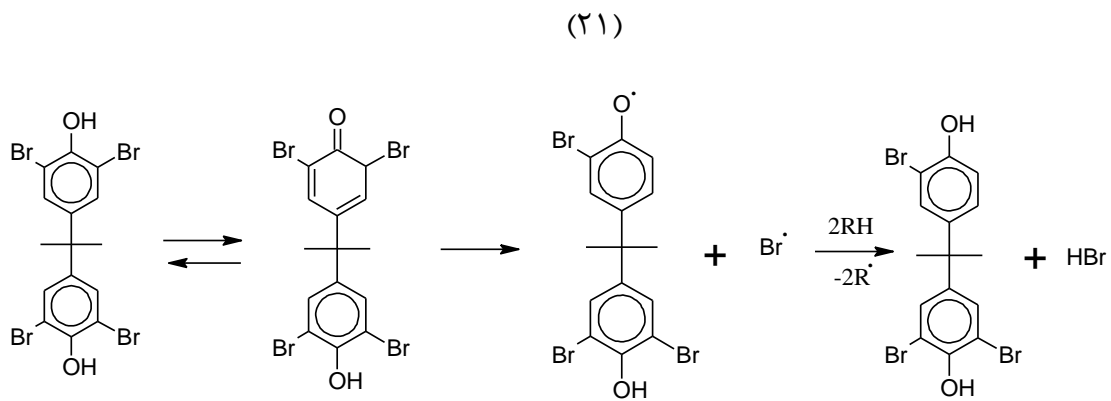
TBBA به عنوان ماده دیر اشتعال فعال، به رزین‌های اپوکسی و پلی‌کربنات اضافه می‌شود [۳۴ و ۳۵]. این ماده، در موارد محدودی به عنوان BFR افزودنی، در رزین‌های اکریلونیتریل-بوتادی‌ان-استایرن، پلیمرهای گرما نرم و پلی‌استایرن کاربرد دارد. اولین کاربرد TBBA، استفاده از آن به عنوان حد واسط فعال در ساخت رزین‌های اپوکسی و پلی‌کربنات‌های دیر اشتعال بود. رزین‌های اپوکسی، در ساختار کامپوزیت‌ها به کار می‌روند. دی‌گلیسیدیل اترهای بیس فنول-A به همراه گلیسیدیل اترهای تترابرمو بیس فنول-A برای ایجاد دیر اشتعالی در رزین‌های اپوکسی مورد استفاده در تخته مدارهای چاپی به کار می‌روند. به عنوان مثال مونومر اپوکسی حاوی TBBA (۲۰) تهیه شده است [۳۷ و ۳۸ و ۳۹].

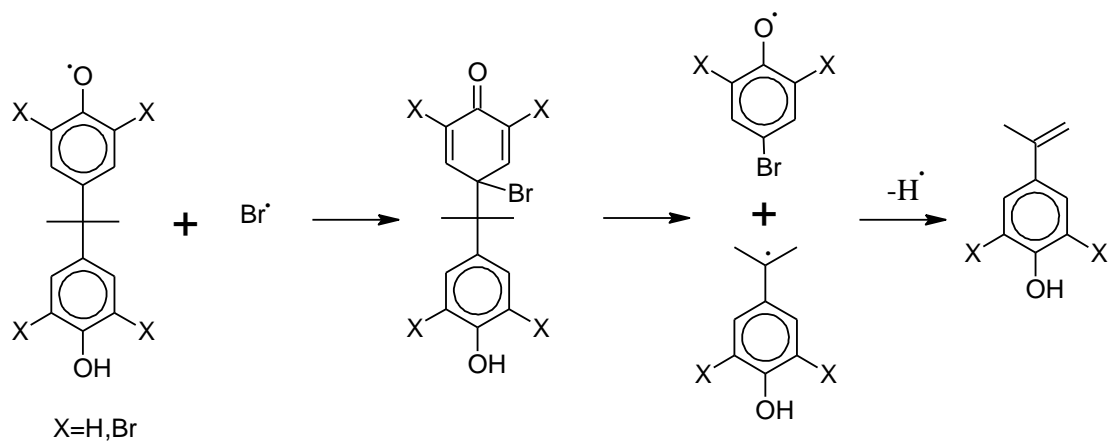


مکانیسم تجزیه رزین‌های اپوکسی برمه حاوی گروه‌های سخت کننده آمین (۲۱) مورد بررسی قرار گرفته است (طرح ۱-۱۵). مقدار کمی آمین نوع دوم نیز در ساختار وجود دارد. مکانیسم تخریب حرارتی رزین اپوکسی حاوی آمین نوع دوم در طرح ۱-۱۶ نشان داده شده است.

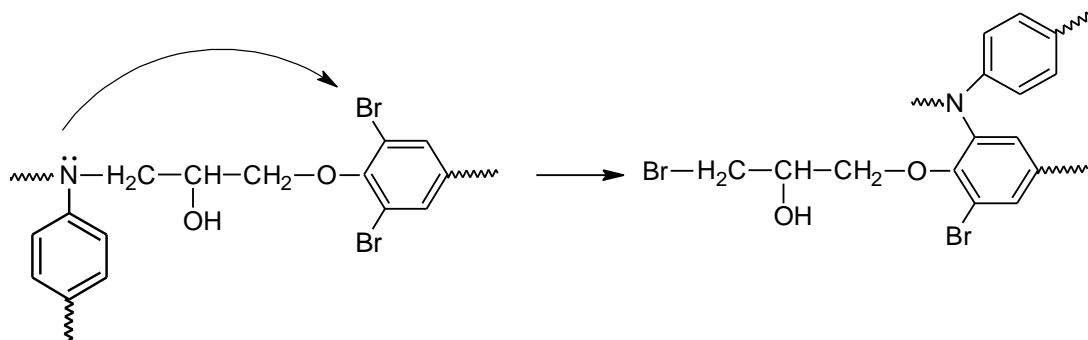




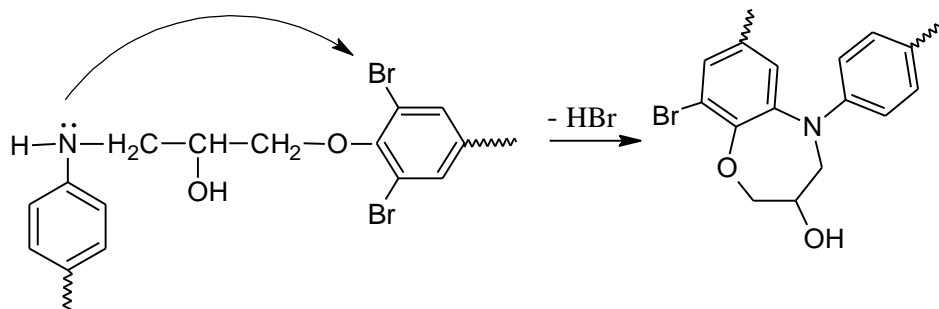




طرح ۱۴-۱

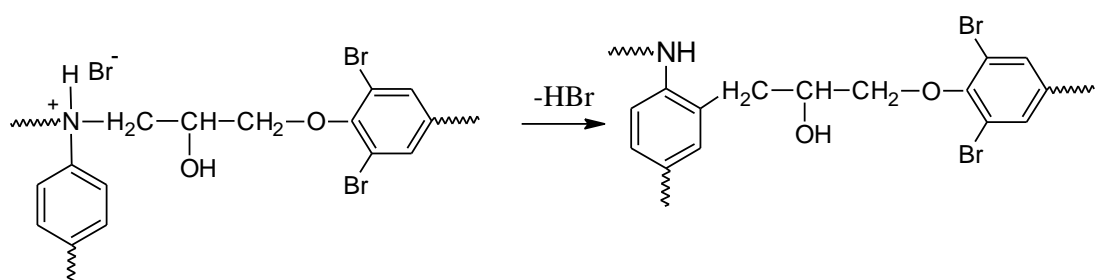


طرح ۱۵-۱



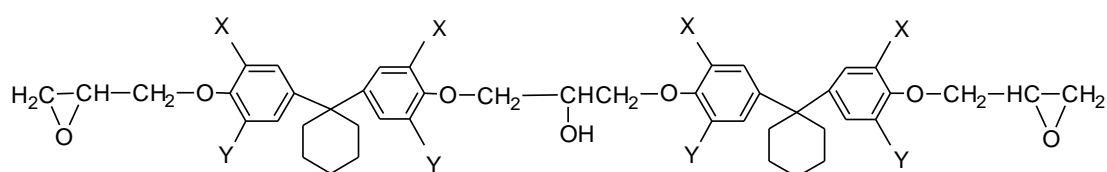
طرح ۱۶-۱

HBr آزاد شده، موجب ناپایداری بیشتر ساختار رزین، ایجاد نوآرایی و انجام واکنش هافمن مارتیوس می‌شود (طرح ۱۷-۱).



طرح ۱۷-۱

در اثر واکنش هافمن مارتیوس یک سری محصولات جانبی نیز تولید می‌شود (طرح ۱۸-۱). وجود ترکیبات استن، فنول‌های برم دار و بدون برم نیز در محصولات پیرولیز به اثبات رسیده است. طرح ۱۹-۱ مکانیسم پیشنهادی برای ایجاد ترکیبات فنولی بدون برم و طرح ۲۰-۱ مکانیسم پیشنهادی برای ایجاد ترکیبات فنولی برم دار و استن را نشان می‌دهد [۴۰]. در سال‌های اخیر علاوه بر رزین‌های اپوکسی بیس فنول-A، رزین‌های اپوکسی بیس فنول-C هم مورد بررسی و کاربرد قرار گرفته‌اند (شکل ۴-۱) [۳۶].



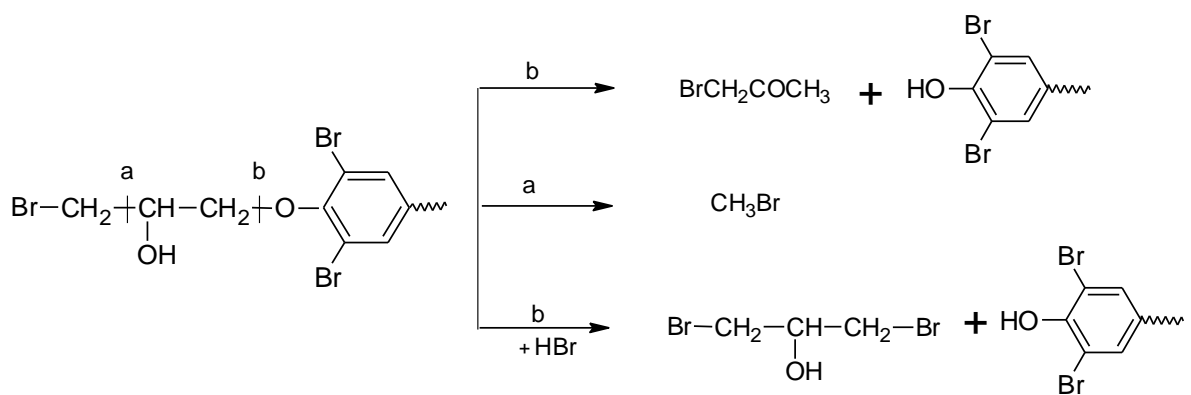
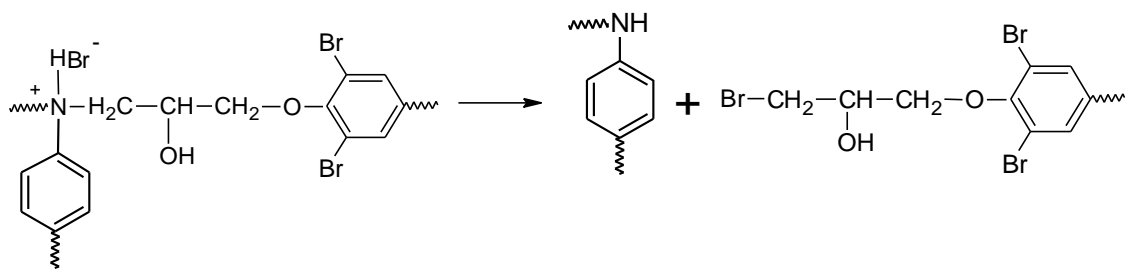
X=Y=Cl

X=Y=Br

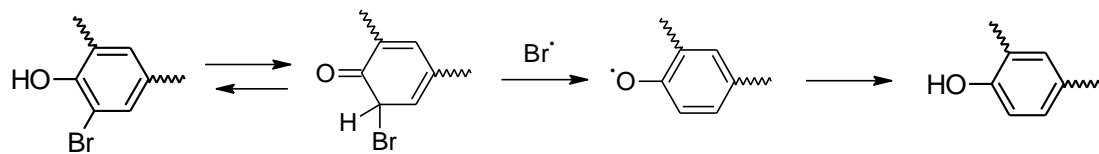
X=CH<sub>3</sub>, Y=Cl

X=CH<sub>3</sub>, Y=Br

شکل ۴-۱ مونومر اپوکسی حاوی بیس فنول-C

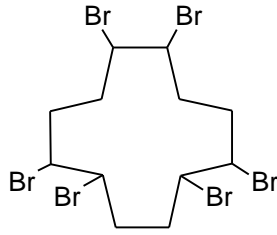


طرح ۱۸-۱



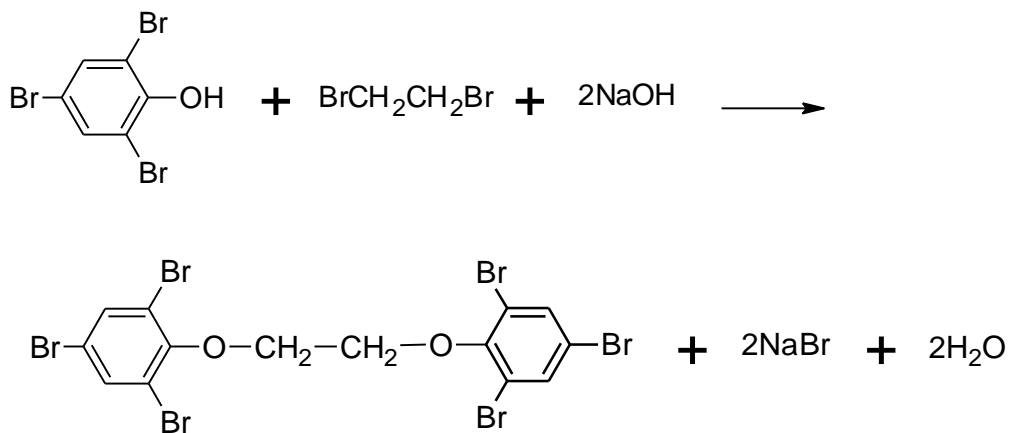
طرح ۱۹-۱





(۲۲)

HBCD به عنوان ماده دیر اشتعال افزودنی، در فوم‌های پلی‌استایرن، در پلی‌پروپیلن و صنعت نساجی کاربرد زیادی دارد [۲۴]. از دیگر ترکیبات دیر اشتعال برمه، که به عنوان مواد افزودنی در پلیمرها مورد استفاده قرار می‌گیرند، می‌توان پنتابرومواکسیکلوهگزن (PBCCH)، ۲،۳،۴،۵،۶-پنتابرومواتیل بنزن (PBEB) و ۱،۲-بیس(۲،۴،۶-تری‌برمو فنوکسی) اتان (BTBPE) را نام برد. PBCCH به طور وسیع در فوم‌های پلی‌اورتان مورد استفاده قرار می‌گیرد. PBEB از برم‌شدن اتیل‌بنزن، به وسیله واکنش فریدل کرافتس، در حلال‌های بی‌اثر به وجود می‌آید. این ماده در رزین‌های اپوکسی و فوم‌های اورتان به کار می‌رود. BTBPE به وسیله واکنش نشان داده شده در طرح ۱-۲۱ سنتز می‌شود. این ماده در سیستم‌های پلیمری اکریلونیتریل-بوتادی‌ان-استایرن، پلی‌استایرن فشرده و پلی‌استرها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۳].

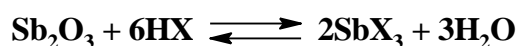


طرح ۱-۲۱

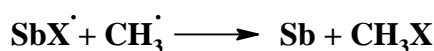
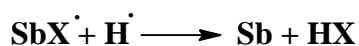
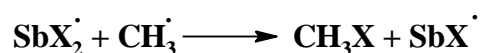
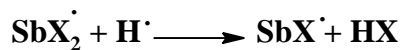
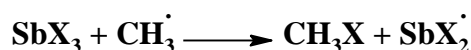
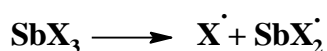
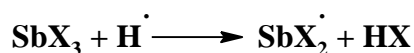
۱-۱-۱۰ مواد دیر اشتعال هالوژنه هم افزا

در سال ۱۹۳۰ به تأثیر مخلوط آنتیموان اکسید با ترکیبات هالوژنه برای ایجاد دیر اشتعالی پی برده شد. مواد دیر اشتعال هالوژنه، به خصوص مواد دیر اشتعال برم، در ترکیب با هم افزایا به خصوص آنتیموان اکسید (تری اکسید و پنتا اکسید) به کار می روند. ترکیبات آلی هالوژنه، در حضور  $Sb_2O_3$  به طور مؤثرتری عمل می کنند. برخی ورقه های گرما نرم ترموپلاستیکی پلی استری به انواع فرم های آنتیموان اکسید حساس هستند. در این موارد از نمک های قلیایی آنتیموان اکسید استفاده می شود.

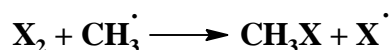
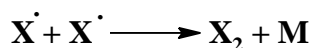
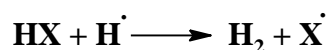
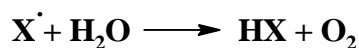
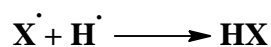
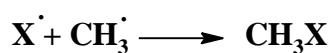
پیش بینی می شود که ترکیب هالوژن هیدرید و آنتیموان اکسید، آنتیموان هالیدهای فراری مثل  $SbCl_3$  و  $SbBr_3$  را مطابق واکنش زیر به وجود می آورد که به عنوان به دام اندازنده های رادیکال، در اطراف شعله عمل می کنند [۴۱].



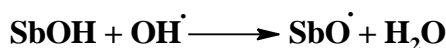
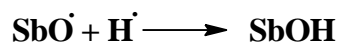
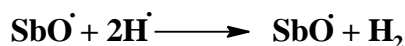
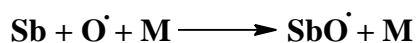
آنتیموان تری هالید از طریق واکنش های نشان داده شده در طرح ۱-۲۲ باعث غیر فعال شدن رادیکال های پراثری می شود. اتم های هالوژن نیز به آرامی تولید می شوند که قادرند واکنش های مربوط به غیر فعال کردن رادیکال ها را تداوم بخشند (طرح ۱-۲۳). آنتیموان اکسیدهای تشکیل شده می توانند به طور مستقیم با هیدروکربن ها واکنش داده و از طریق تولید مولکول های آب و هیدروژن به جای مکانیسم رادیکالی، باعث خاموش شدن شعله شوند (طرح ۱-۲۴) [۱۳].



طرح ۱-۲۲

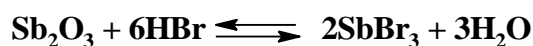


طرح ۱-۲۳ (M جزء سومی است که انرژی را جذب می‌کند)



طرح ۱-۲۴

آنتیموان تری‌برمید، دود سفید غلیظی را ایجاد می‌کند که سبب دور نگه داشتن اکسیژن از شعله می‌شود. آب حاصل از فرایند سوختن، تعادل زیر را به سمت چپ جا به جا می‌کند. در نتیجه آنتیموان تری‌اکسید، مجدداً تولید شده، با HBr واکنش می‌دهد.



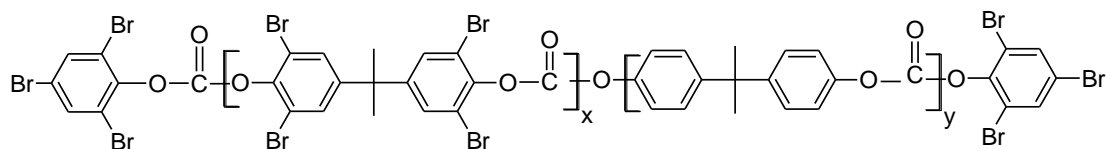
مکانیسم تشکیل هالیدهای آنتیموان از توجه خاصی برخوردار است. چندین مکانیسم برای تشکیل ترکیبات آلی هالوژنه/آنتیموان تری‌اکسید پیشنهاد شده است. تشکیل آنتیموان هالیدها با استفاده از اسپکتروسکوپی جرمی ثابت شده است. تشکیل  $\text{SbCl}_3$  فرار طی تجزیه گرمایی پلی(وینیل کلرید)/آنتیموان



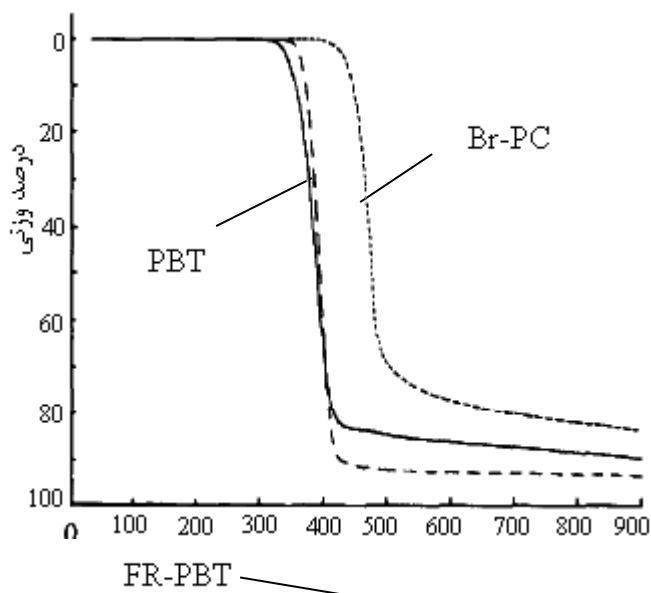
تری‌اکسید با استفاده از تکنیک تجزیه‌ای پروپ لیزری جرمی<sup>۱</sup> گزارش شده است. گیل<sup>۹</sup>، واکنش  $Sb_2O_3$  با مواد دیر اشتعال هالوژنه گوناگون را مورد بررسی قرار داد. او پی برد که تشکیل آنتیموان هالید، نه تنها وابسته به وجود هالوژن و  $Sb_2O_3$  است؛ بلکه به وجود هیدروژن ناپایدار نیز بستگی دارد.

تجزیه گرمایی پلی(بوتیلن ترفتالات) (PBT) به همراه پلی‌کربنات برم (Br-Pc) و  $Sb_2O_3$  [FR-] PBT (۲۳) در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است [۴۱].

منحنی‌های تجزیه گرمایی PBT, Br-Pc, FR-PBT در شکل (۱-۵) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که تخریب FR/PBT نسبت به PBT و Br-Pc در دمای پایین‌تری صورت گرفته است. این نشان می‌دهد که اجزاء دیر اشتعال دیگری قبل از تخریب PBT تولید می‌شوند.



(۲۳)



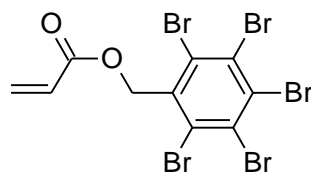
1-Laser probe-mass  
1-Gale

شکل ۱-۵ منحنی‌های تجزیه گرمایی PBT, BR-PC, FR-PBT

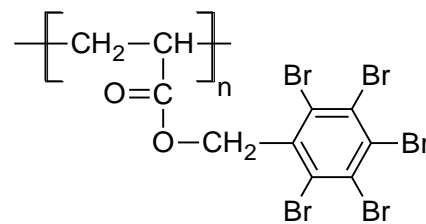
در سال ۱۹۶۴، برای اولین بار ترکیب دیر اشتعال ۱،۲-دی‌برمو-۴- $\beta, \alpha$ -دی‌برمو اتیل سیکلوهگزن) و اکسید فلزی  $Sb_2O_6$  در ساختار پلی‌پروپیلن به کار گرفته شد. مواد دیر اشتعال گوناگونی برای استفاده در پلی‌پروپیلن به کار گرفته شده‌اند. تریس (تری‌برمو نئوپنتیل) فسفات، دکابرو دی‌فنیل اکسید، بیس (۲،۳-دی‌برمو پروپیل اتر بیس فنول-A)، تریس-۲،۳-دی‌برمو پروپیل-ایزوسیانورات و هگزابرو سیکلو دودکان ترکیباتی هستند که در این پلیمر به کار برده شده‌اند. در غیاب آنتیموان تری اکسید، محتوای برم این ترکیبات باید بالا باشد که باعث می‌شود الیاف پروپیلنی در برابر تابش فوق بنفش مقاوم نباشد. بنابراین استفاده از مواد هم افزا مانند ترکیبات آنتیموان، فسفر، نیتروژن، روی و قلع ضروری است. کارایی ترکیبات دیر اشتعال هالوژنه، به همراه اکسیدهای فلزی در پلی‌پروپیلن به سهولت آزاد شدن هالوژن بستگی دارد. بنابراین ترکیبات هالوژنه آلیفاتیک یا آلیسیکلیک از ترکیبات هالوژنه آروماتیک مؤثرترند [۵].

پنتابروموبنزیل اکریلات (PBBA) (۲۴) ماده دیر اشتعالی است که در فاز گازی عمل می‌کند.

PBBA پلیمره شده و پلی (پنتابروموبنزیل اکریلات) (PPBBA) (۲۵) را به وجود می‌آورد.



(۲۴)



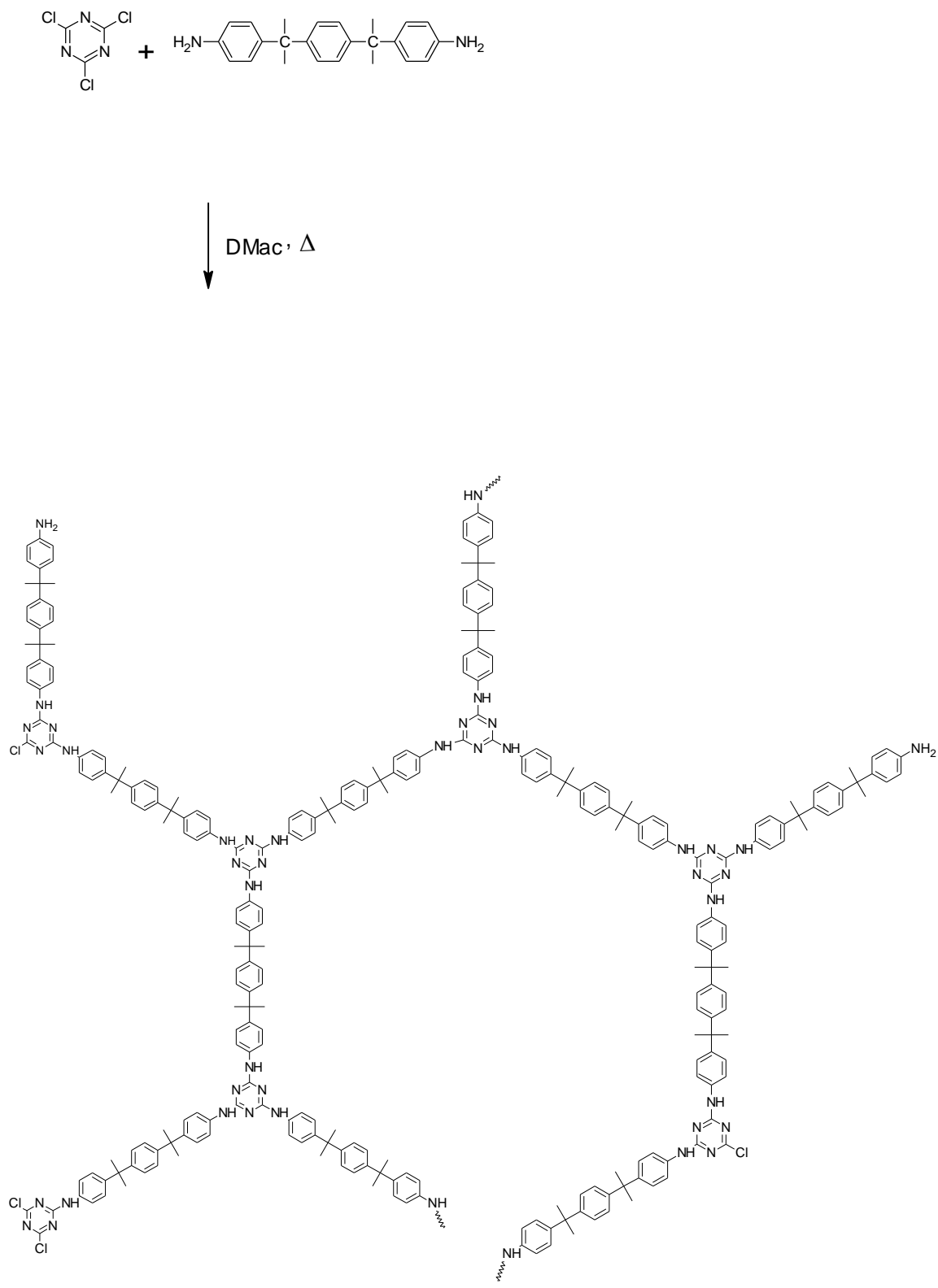
(۲۵)

PPBBA برای ایجاد دیر اشتعالی در ساختار پلی‌پروپیلن به کار می‌رود؛ اما از آن جا که قادر به پراکندگی یکنواخت در زمینه پلی‌پروپیلن نیست، باعث کاهش خواص مکانیکی پلیمر می‌شود، در حالی که PPBBA به

همراه آنتیموان، به طور یکنواخت در ساختار پلی پروپیلن پراکنده می‌شود، بدون آن که خواص پلیمر را تحت تأثیر قرار دهد [۴۱].

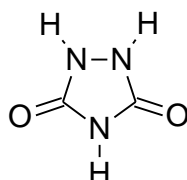
رزین اپوکسی برمه (BER)، ماده دیر اشتعال پلیمری با وزن مولکولی بالا است که در پلیمرهای گرما سخت و آکریلو-نیتریل بوتادی-ان-استایرن، پلی کربنات و آکریلو-نیتریل بوتادی-ان-استایرن به همراه ماده هم افزای آنتیموان اکسید به کار می‌رود. کامپوزیت‌های اکریلونیتریل-بوتادی-ان-استایرن/ رزین اپوکسی برمه آنتیموان اکسید (ABS/BER-AO) به طور وسیعی در زمینه‌های الکترونیکی کاربرد دارند؛ اما نشان داده شده است که نانو کامپوزیت‌های اکریلونیتریل-بوتادی-ان-استایرن/ رزین اپوکسی برمه-آنتیموان اکسید/ مونت‌موریلونیت<sup>۱۰</sup> (ABS/BER-AO/MMT) خواص دیر اشتعالی بهتری ایجاد می‌کنند. خواص دیر اشتعالی خوب این ترکیبات، به خاطر اثر محافظتی لایه‌های آلی رس (مونت‌موریلونیت) است. BER ماده دیر اشتعالی است که در فاز گازی عمل می‌کند. لایه‌های رس، پیرولیز BER را به تأخیر می‌اندازند. بنابراین واکنش بین BER و AO در دمای پایین‌تری رخ می‌دهد. در دماهای بالاتر (حدود ۳۳۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد) تخریب BER، گازهای HBr را تولید می‌کند که با آنتیموان تری‌اکسید واکنش می‌دهند [۴۲].

اخیراً یک ماده دیر اشتعال هم افزای جدید سنتز شده است. این ماده، یک پلی‌آمین پرشاخه، شامل حلقه S-تری‌آزین است. این ترکیب به روش پلیمریزاسیون جانشینی نوکلئوفیلی  $A_2+B_3$  سنتز شده است. مونومر  $A_2$ ،  $4,4'$ ،  $4$ ،  $1,4$ -فنیلن دی‌ایزوپروپیلیدن) بیس‌آنیلین و مونومر  $B_3$ ، سیانوریک کلرید (S-تری‌آزین با اتم‌های کلر فعال) است (طرح ۱-۲۵). این پلیمر به همراه تری‌فنیل فسفاین اکسید، ماده دیر اشتعال بسیار مؤثری برای ترکیب پلیمری پلی‌وینیل کلرید) به شمار می‌رود. اثرات دیر اشتعالی این ماده از طریق تشکیل زغال‌های کربنی نیم سوز، توسط آنالیز گرما وزن سنجی به اثبات رسیده است [۴۳].



## ۱-۲ یورازولها

یورازولها ترکیبات هتروکسیل پنج عضوی، دارای دو پروتون نسبتاً اسیدی متصل به نیتروژن هستند (۲۶). پیوند N-H آمیدی تقریباً ۱۵ کیلو کالری بر مول ضعیف‌تر از پیوند N-H ایمیدی است. بنابراین پروتون آمیدی، اسیدی‌ترین پروتون در یورازول است [۴۴].

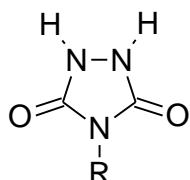


(۲۶)

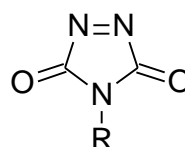
یورازول، ترکیب شیمیایی مهم در صنعت و آزمایشگاه است. در صنعت، از یورازول برای ساخت کیسه‌های هوا در اتومبیل، به عنوان عامل متورم کننده در پلاستیک‌ها، به عنوان پایدار کننده در شیر، تولید ترکیبات ضد قارچ، در ساختار علف‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها و آفت‌کش‌ها استفاده می‌شود. برخی مشتقات یورازول خاصیت ضد سرطانی داشته، قادرند سنتز DNA را کاهش دهند. برخی دیگر از مشتقات یورازول به خاطر پایین آوردن سطح تری‌گلیسیرید و کلسترول در خون در داروسازی کاربرد دارند. ترکیبات یورازول به عنوان عوامل ضد التهاب نیز به کار می‌روند. سنتز پلیمرهای گرما نرم، ساخت پوشش‌های مقاوم گرمایی و

رزین‌های ملامین، از طریق پلیمره کردن مشتقات یورازول صورت گرفته است. یورازول، در آزمایشگاه برای سنتز ترکیبات هتروسیکل جدید و ترکیبات آلی فلزی به کار می‌رود [۴۵ و ۴۶].

یورازول‌ها نسبت به عوامل اکسید کننده و شرایط محیط بسیار حساس هستند. واکنش‌گرهای گوناگونی قادرند یورازول‌ها را به مشتقات تری‌آزولین دی‌اون مربوطه اکسید کنند. یورازول‌هایی که در موقعیت ۴ خود دارای استخلاف هستند (۲۷)، پیش‌ماده‌های مهمی برای سنتز ۱،۲،۴-تری‌آزولین-۳،۵-دی‌اون‌های دارای استخلاف در موقعیت ۴ هستند (۲۸). ترکیبات (۲۸) بسیار الکترون دوست هستند؛ از این رو در شمار قوی‌ترین دی‌انوفیل‌ها، انوفیل‌ها و الکتروفیل‌ها به حساب می‌آیند.



(۲۷)



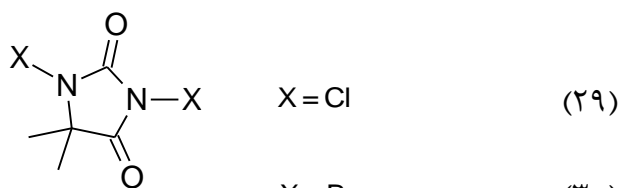
(۲۸)

اگر چه ترکیبات (۲۷) بسیار پایدارند و طول عمرشان به چندین سال می‌رسد؛ اما به آسانی به وسیله عوامل اکسید کننده به ترکیبات (۲۸) تبدیل می‌شوند [۴۷].

۱، ۲، ۴-تری‌آزولین-۳، ۵-دی‌اون‌های دارای استخلاف در موقعیت ۴ به خاطر شرکت در گستره‌ی وسیعی از واکنش‌ها برای مثال حلقه‌زایی [۲+۲] و [۲+۲]، واکنش‌های ان<sup>۱</sup>، واکنش‌های جانشینگی الکتروفیلی آروماتیکی و اکسایش الکل‌ها به آلدهیدها و کتون‌ها مورد توجه خاص قرار گرفته‌اند.

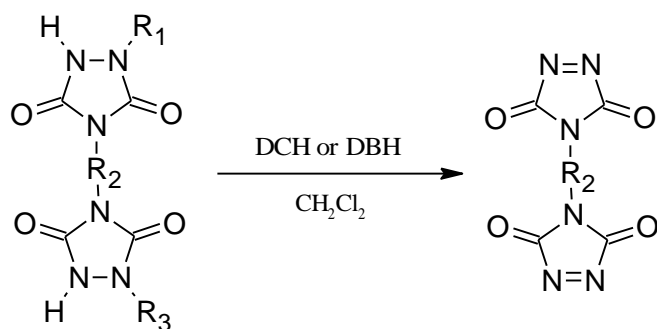
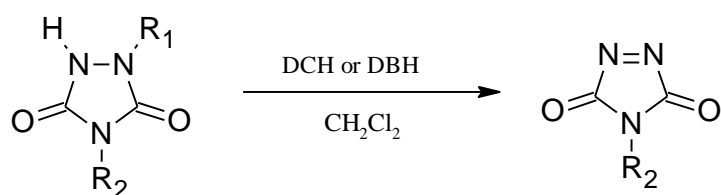
یک روش مناسب و ارزان برای تبدیل یورازول‌ها به ترکیبات تری‌آزولین دی‌اون مربوطه با استفاده از ۱، ۳-دی‌کلرو-۵، ۵-دی‌متیل‌هایدانتوین<sup>۱۲</sup> (DCH) (۲۹) و ۱، ۳-دی‌برمو-۵، ۵-دی‌متیل‌هایدانتوین (DBH) (۳۰) گزارش شده است. بسیاری از یورازول‌ها و بیس یورازول‌ها در حضور DCH و DBH در دی‌کلرو متان اکسید می‌شوند (طرح ۱-۲۶) [۴۸].

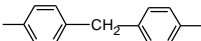
1-Ene<sup>۱۱</sup>  
2-Hydantoine



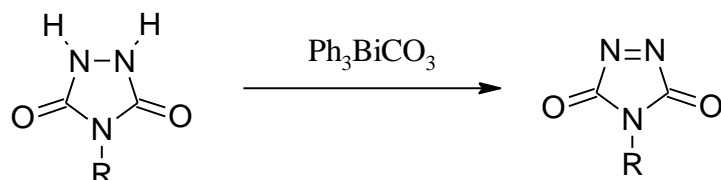
همچنین تری‌فنیل بیسموت کربنات در دی‌کلرو متان به راحتی یورازول‌ها را به تری‌آزولین دی‌اون تبدیل می‌کند (طرح ۱-۲۷) [۴۹].

قرار گرفتن یورازول‌ها در ساختار پایه پلیمر، خواص ویژه‌ای به آن می‌دهد. ۴-سیکلوهگزیل یورازول (CHU) (۳۱) و ۴-فنیل یورازول (PHU) (۳۲) مونومرهای جالبی برای واکنش پلیمریزاسیون به شمار می‌آیند. این مونومرها در سنتز پلی‌آمیدهای جدید به کار گرفته شده‌اند (طرح ۱-۲۸ و ۱-۲۹). پلی‌آمیدهای به دست آمده از حلالیت خوبی برخوردار هستند [۴۷].



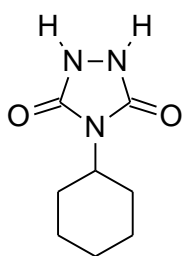
| R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub>   | R <sub>3</sub> |
|----------------|--|----------------|
| Na             | (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>  | Na             |
| H              |  | H              |

طرح ۲۶-۱

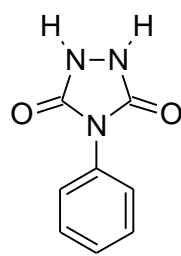


طرح ۲۷-۱

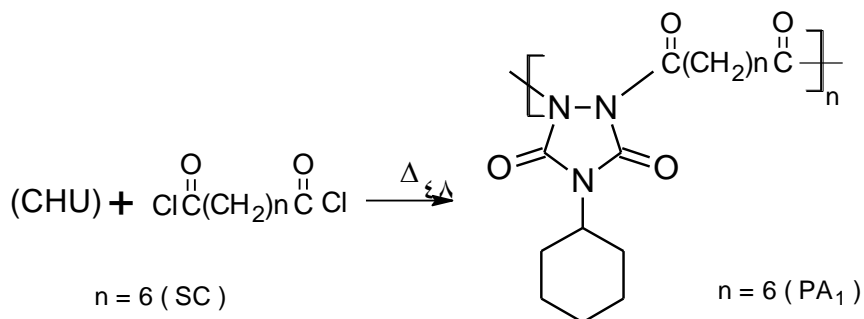
در طرح ۳۰-۱ و ۳۱-۱، دو روش سنتزی دیگر برای تهیه پلی‌آمیدها با استفاده از مشتقات یورازول نشان داده شده است. مونومر مورد نیاز برای سنتز سه پلی‌آمید مورد نظر در طرح ۳۰-۱ از واکنش اتیل کربازات (۳۳) با ۴-نفتیل ایزوسیانات (۳۴) به دست آمده است. این مونومر با سه دی‌آسیل کلرید مختلف پلیمره شده است [۴۶]. مونومر مورد نیاز برای تهیه سه پلی‌آمید دیگر در طرح ۳۲-۱ از واکنش ۴-آمینوفنیل یورازول (۳۵) با استیل کلرید به دست آمده است [۵۰].



(۳۱)

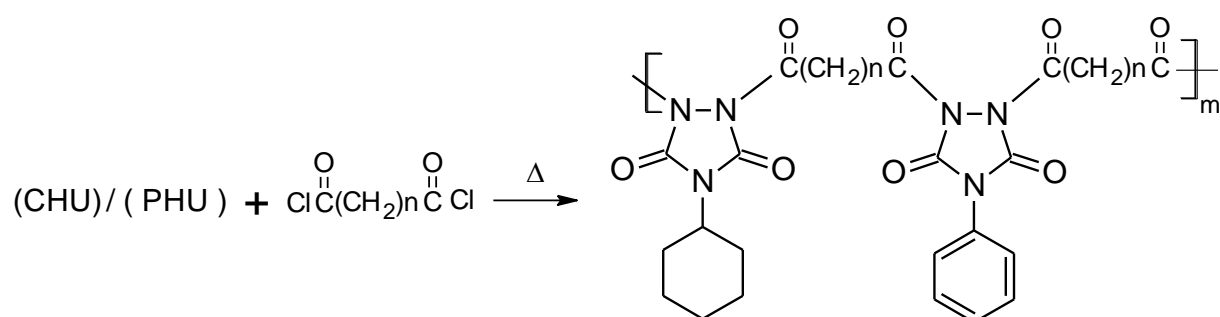


(۳۲)

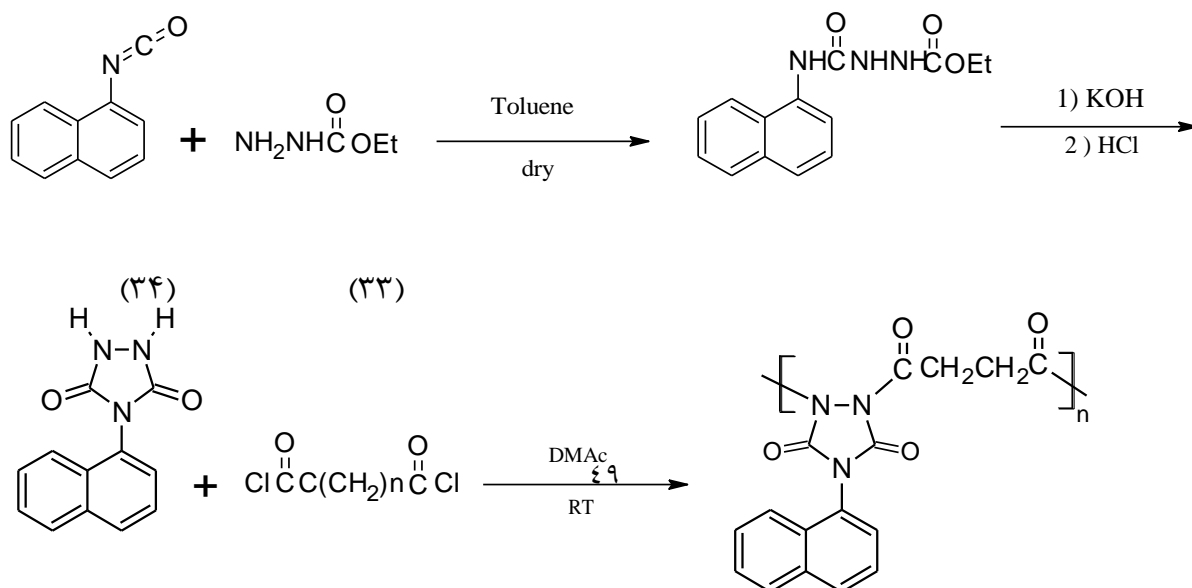




طرح ۲۸-۱



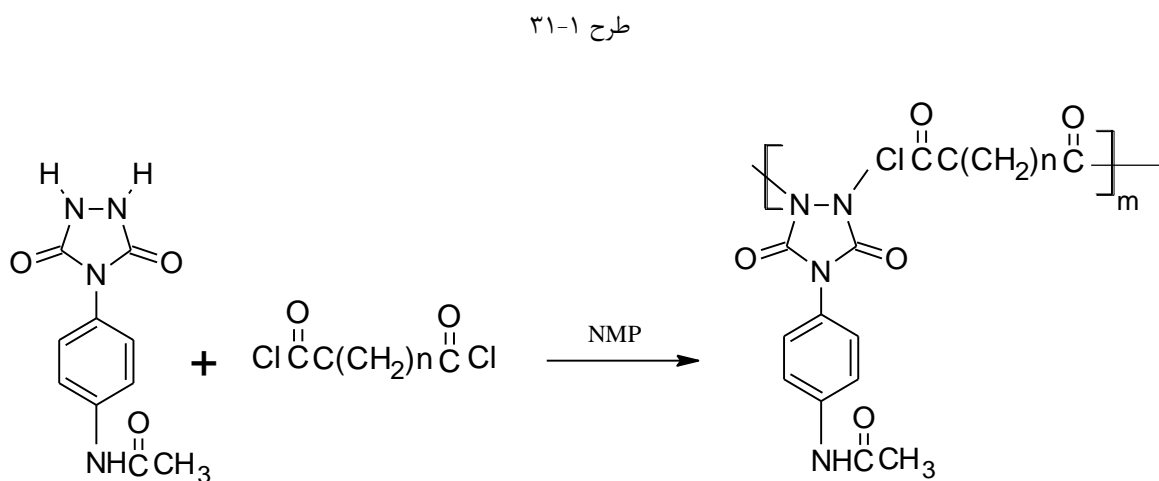
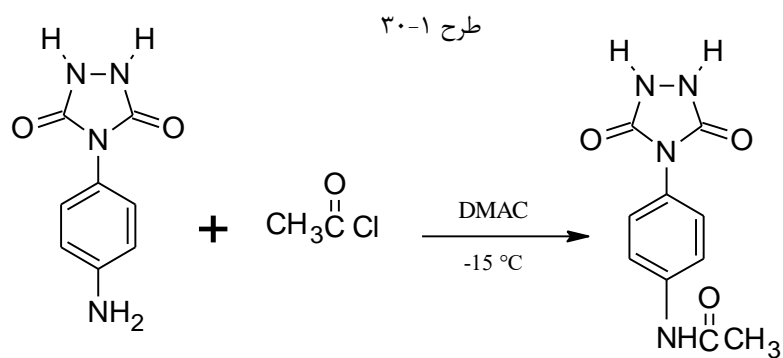
طرح ۲۹-۱



n = 2 PA<sub>1</sub>

n = 6 PA<sub>2</sub>

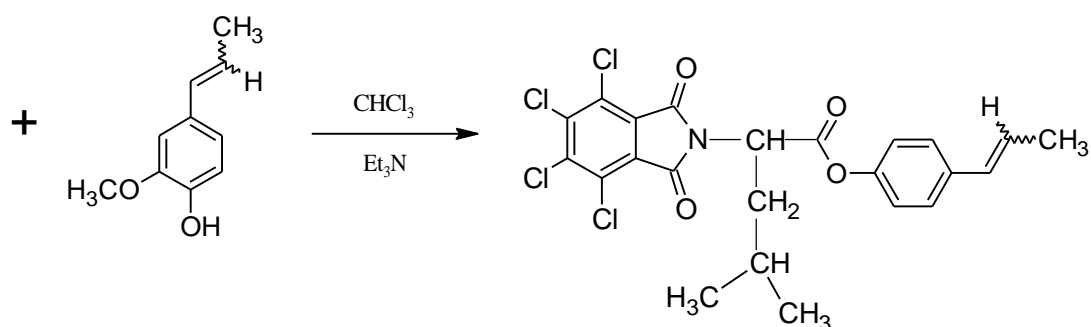
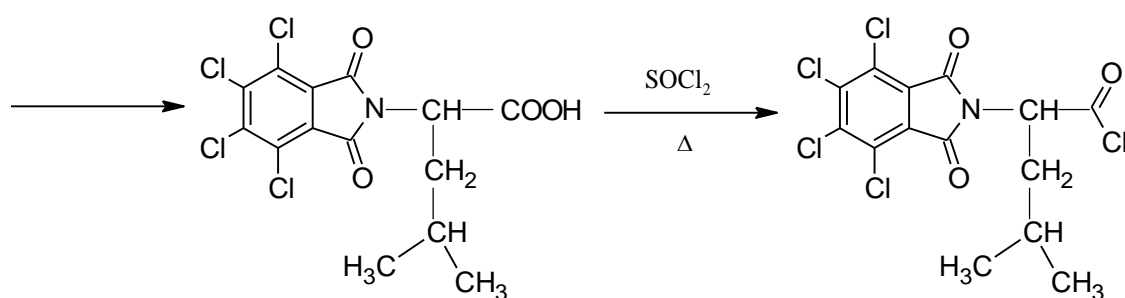
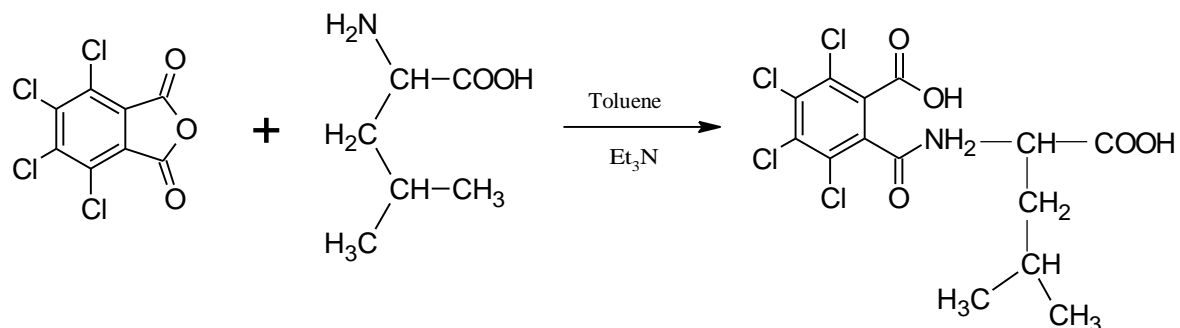
n = 8 PA<sub>3</sub>



طرح ۳۲-۱

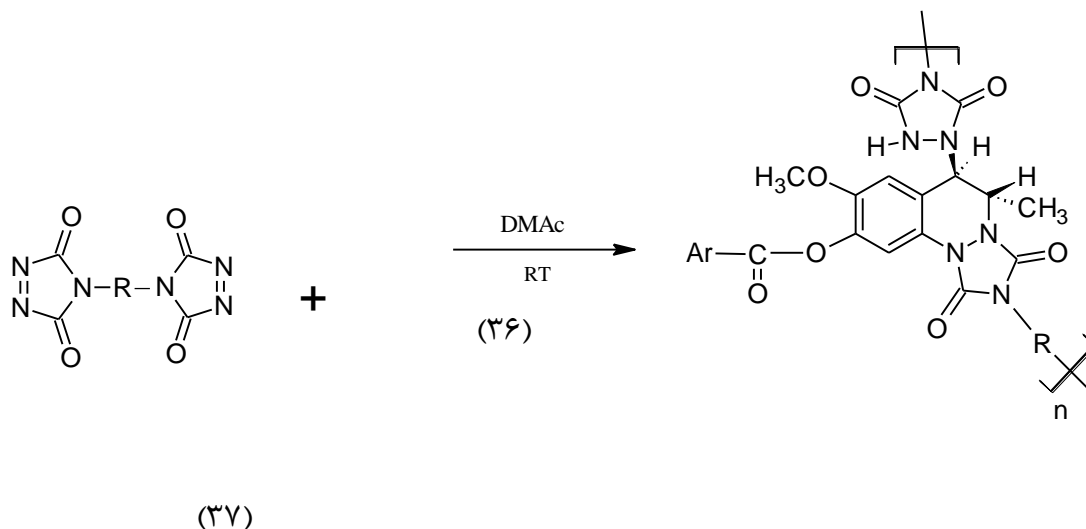
پلی‌ایمیدهای حاوی ترکیبات هتروکسیل یورازول سنتز شده‌اند که دارای خاصیت اشتعالی‌اند. مونومر مورد نیاز (۳۶) برای ایجاد این پلیمرها طی سه مرحله سنتز شده است طرح (۳۳-۱). از

واکنش این مونومر با بیس (تری‌آزولیدین دی‌اون) (۳۷) پلیمرهای فعال نوری، مقاوم و دیر اشتعال به دست آمده است (طرح ۳۴-۱) [۵۱].



(۳۶)

طرح ۳۳-۱



طرح ۱-۳۴

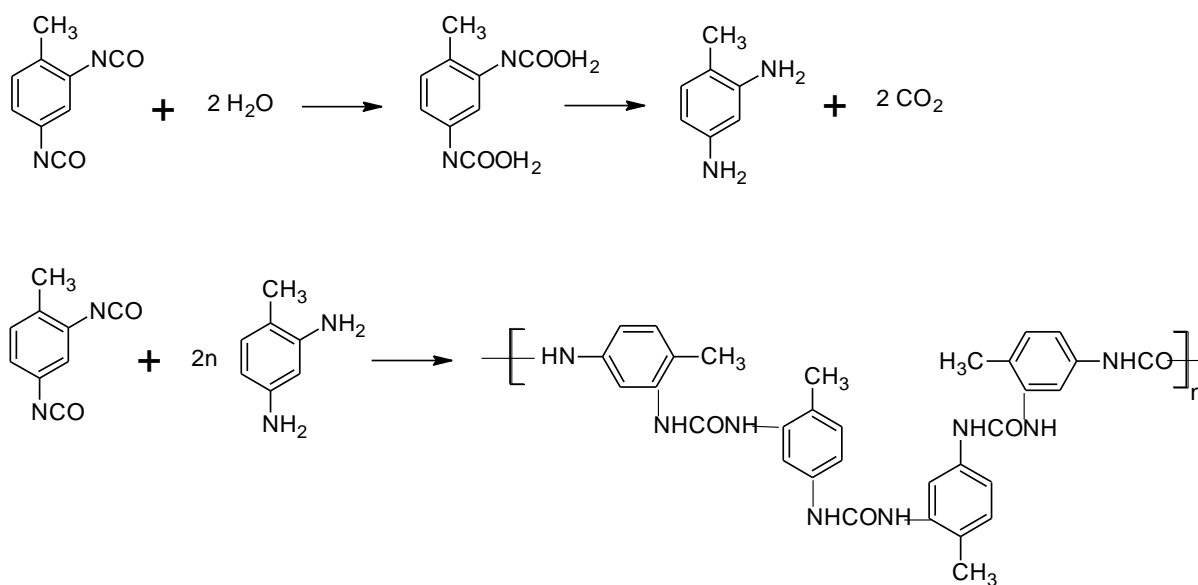
### ۱-۳ پلی اوره‌ها

پلی اوره‌ها، پلی آمیدهای کربونیک اسید هستند. این پلیمرها از سختی بالا و مقاومت شیمیایی خوب برخوردار بوده، در برابر خوردگی و رطوبت مقاوم هستند. این دسته از پلیمرها می‌توانند، خواص مکانیکی مثل لاستیک نرم و یا خواصی همانند پلاستیک سخت را دارا باشند. این پلیمرها نقطه ذوب بالا دارند؛ از این رو برای تهیه الیاف مناسب می‌باشند. همچنین به عنوان پوشش در پل‌ها، پشت بام، مخازن و... به کار می‌روند. اخیراً از پلی اوره‌ها در ساختار ورقه‌های فلزی به کار برده شده در ساختمان‌ها استفاده می‌شود تا مقاومت ساختار بیشتر شود.

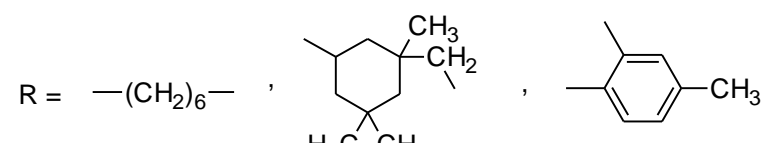
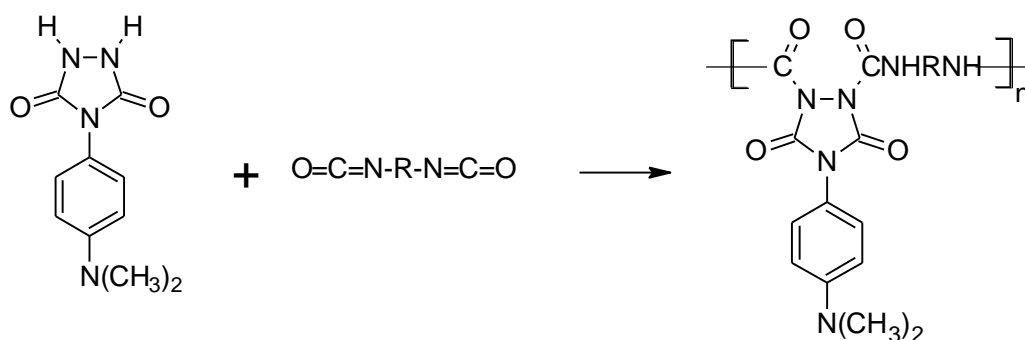
روش‌های متفاوتی برای سنتز پلی اوره‌ها گزارش شده است؛ اما بهترین روش برای سنتز آنها واکنش دی‌آمین‌ها با دی‌ایزوسیانات‌ها است [۴۴ و ۵۱ و ۵۲]. به عنوان مثال سنتز پلی اوره (۳۸)، از طریق پلیمر شدن

۲،۴-تولوئن دی ایزوسیانات و آب گزارش شده است (طرح ۱-۳۵). پلیمر به دست آمده برای تهیه آند گرافیتی با کیفیت خوب برای استفاده در باتری‌های لیتیم با قابلیت شارژ مجدد به کار برده شده است [۵۴].

پلی‌اوره‌های حاوی ترکیبات هتروسیکل، به عنوان مواد پلیمری با مقاومت گرمایی خوب و مواد پلیمری با مقاومت بالا در برابر اکسایش شناخته شده‌اند. از آنجا که مشتقات یورازول، ترکیبات هتروسیکل قابل توجهی هستند که در موقعیت ۴ آنها می‌توان استخلافات آلیفاتیک و آروماتیک متعددی قرار داد، سنتز پلی‌اوره‌های گوناگون و جدید با استفاده از این ترکیبات هتروسیکل صورت گرفته است. به عنوان مثال، ۴-(۴-دی‌متیل آمینوفنیل)-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون (۳۹)، به عنوان مونومر دو عاملی با ایزوسیانات‌های گوناگون واکنش داده شده، پلی‌اوره‌های جدید سنتز شده‌اند (طرح ۱-۳۶) [۴۵ و ۵۰].



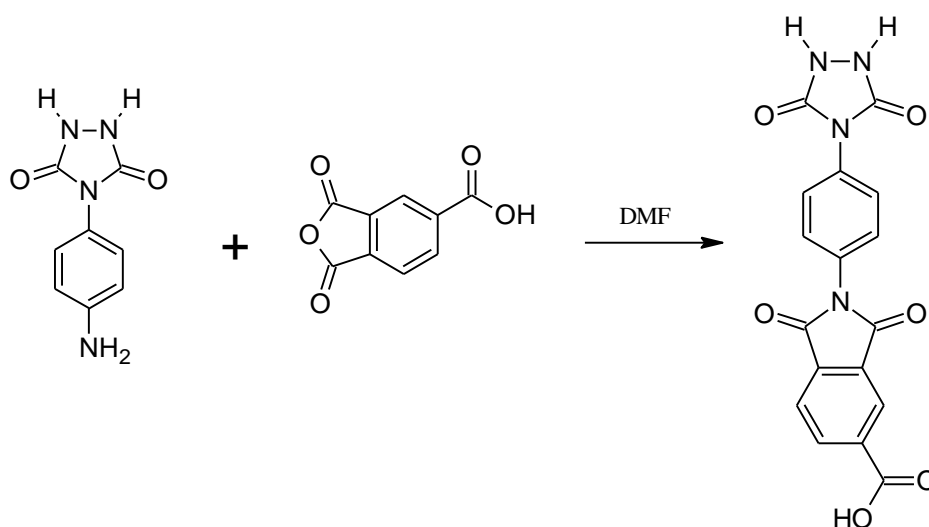
طرح ۱-۳۵



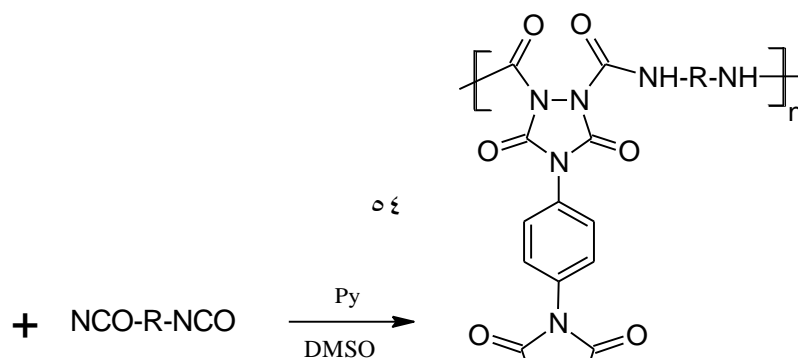
(۳۹)

طرح ۱-۳۶

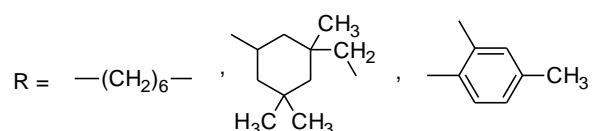
در کار پژوهشی دیگر از ۴-(۴-N-تری‌ملیتیلیمیدو فنیل)-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌اون (۴۰) برای تهیه پلی‌اوره استفاده شده است (طرح ۱-۳۷). وجود گروه‌های COOH و NH در این ترکیب، باعث ایجاد اتصالات عرضی در پلیمر می‌شود. این اتصالات، مقاومت گرمایی پلیمر را افزایش می‌دهند [۵۶].



(۴۰)



(۴۰)



طرح ۱-۳۷

اخيراً از پلی‌اوره‌ها برای القای خواص جدید، در نانولوله‌ها استفاده شده است. نانولوله‌هایی سنتز شده است که به وسیله‌ی گروه‌های پلی‌اوره پوشیده شده‌اند. روش سنتزی این ترکیبات به این صورت است که ابتدا نانولوله‌های اکسید شده (MWNT-COOH) با تیونیل کلرید واکنش داده، تبدیل به MWNTCOCl می‌شوند. ترکیب به دست آمده با ۱،۶-دی‌آمینو هگزان واکنش داده شده، با ۴،۴'-متیلن بیس (فنیل ایزوسیانات) پلیمره شده است [۵۵].

فصل دوم  
بحث و نتیجه گیری



## ۲-۱ تهیهی ۴-نیتروبنزوئیل کلرید (۴۱)

۴-نیتروبنزوئیک اسید (۴۲) با تیونیل کلرید در حلال اتیل استات رفلاکس شد. از آنجا که ۴-نیترو بنزوئیک اسید در مخلوط واکنش، نامحلول است، شفاف شدن مخلوط، نشان دهنده پایان واکنش می‌باشد. پس از ۲ ساعت رفلاکس، تیونیل کلرید اضافی و اتیل استات به وسیله‌ی تقطیر در فشار کاهش یافته، خارج شده، ۴-نیتروبنزوئیل کلرید به دست آمد (طرح ۲-۱).

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز ساختار ترکیب را تأیید می‌کند.

## ۲-۲ تهیهی ۴-نیتروبنزوئیل آزید (۴۳)

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

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز ساختار ترکیب را تأیید می‌کند.

## ۲-۳ تهیهی ۱-اتوکسی کربونیل-۴-نیتروفنیل (۴۴) سمی کاربازید

۴-نیتروبنزوئیل آزید در تولوئن خشک و در اتمسفر ازت حرارت داده شد. در اثر حرارت، یک مولکول ازت از ترکیب خارج شده و حدواسط فعال‌ترین تشکیل می‌شود. نیتروژن حاصل در اثر نوآرایی کورتیس به ایزوسیانات مربوطه تبدیل می‌شود. پس از پایان زمان حرارت دادن، در حالی که سیستم هنوز بسته است، مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد، سپس رسوب زرد رنگ به وسیله‌ی صافی بوخنر جداسازی شد. محلول زیرصافی را تا دمای ۵ درجه سانتی‌گراد سرد کرده، محلول اتیل کربازات در تولوئن به آن اضافه شد. مخلوط واکنش در این دما به هم زده شده، سپس رفلاکس گردید. رسوب حاصل پس از سرد شدن به وسیله‌ی صافی بوخنر جداسازی شد.

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز ساختار ترکیب را تأیید می‌کند.

#### ۲-۴ تهیه‌ی ۴-۴-۴ (نیتروفنیل) یورازول (۴۵)

این ترکیب در اثر گرم کردن محلول ۱-اتوکسی‌کربونیل-۴-۴-نیتروفنیل) سمی‌کاربازاید در KOH ۴ مولار تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد تهیه شد. راندمان این واکنش ۱۰۰٪ بوده، محصول به وسیله‌ی آب داغ نوبلور شد.

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز ساختار ترکیب را تأیید می‌کند.

#### ۲-۵ تهیه‌ی ۱-اتوکسی‌کربونیل-۴-۴-آمینوفنیل) سمی‌کاربازاید (۴۶)

گروه نیترو ترکیب ۱-اتوکسی‌کربونیل-۴-۴-نیتروفنیل) سمی‌کاربازاید به وسیله‌ی کلرید قلع دو آب در حلال اتانول کاهش یافت. از آنجا که محصول واکنش در اتیل استات کم محلول بوده، همچنین آب‌گریز می‌باشد، در موقع استخراج مخلوط واکنش با اتیل استات، محصول واکنش به صورت یک لایه‌ی رسوب در پایین فاز آلی قرار می‌گیرد که پس از جداسازی دو فاز از همدیگر، فاز آلی به وسیله صافی بوخنر صاف شده، محصول به راحتی به دست می‌آید. محلول زیرصافی دوباره جهت استخراج استفاده می‌شود.

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز ساختار ترکیب را تأیید می‌کند.

#### ۲-۶ تهیه‌ی ۴-۴-۴ (آمینوفنیل) یورازول (۳۵)

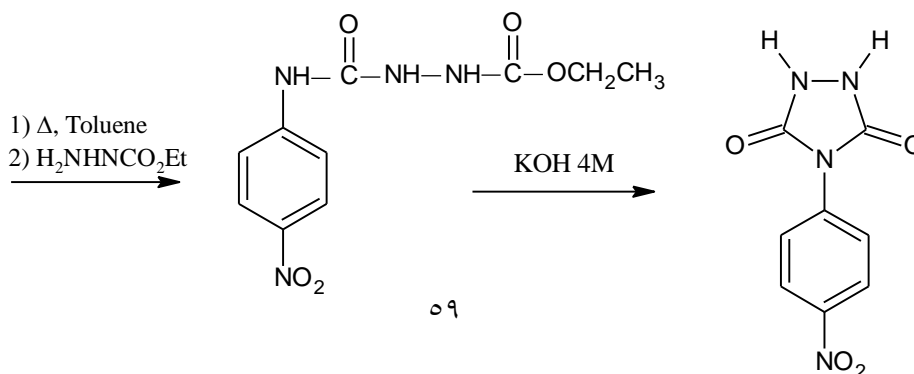
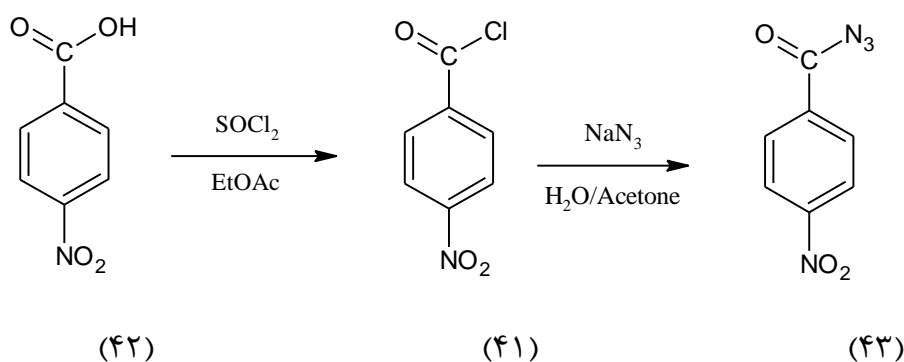
۱-اتوکسی‌کربونیل-۴-۴-آمینوفنیل) سمی‌کاربازاید با سدیم اتوکسید در حلال اتانول رفلکس شد. در ابتدای واکنش، رنگ نارنجی مشاهده می‌شود که در اثر پیشرفت واکنش، این رنگ کم کم از بین رفته، رسوب سفید تشکیل می‌شود. این رسوب سفید، نمک سدیم ۴-۴-آمینوفنیل) یورازول می‌باشد که سرانجام به وسیله اسید کلریدریک، خنثی شده، یورازول مربوطه آزاد می‌شود. از آنجا که این ترکیب دارای یک انتهای اسیدی و یک انتهای قلیایی می‌باشد، تنظیم PH محیط از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده، در راندمان واکنش تأثیر زیادی دارد.

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز ساختار ترکیب را تأیید می‌کند [۵۷].

۷-۲ تهیه ۴-۴ (تترابرمو فتالیمیدوفنیل) -۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۴۷)

واکنش ۴- (۴-آمینو فنیل) یورازول با تترابرمو فتالیک انیدرید، در مخلوط پیریدین و استیک اسید در دمای محیط، رسوب سفید رنگ آمیک اسید مربوطه (۴۸) را ایجاد کرد. آب گیری از این آمیک اسید به وسیله ی رفلکس در مخلوط پیریدین و استیک اسید محصول ۴- (۴-تترابرمو فتالیمیدوفنیل) -۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون را به صورت رسوب زرد رنگ ایجاد کرد (طرح ۲-۲).

طیف مادون قرمز ترکیب (۴۸) (شکل ۱-۲)، یک نوار جذبی پهن در  $2400-3300\text{ cm}^{-1}$  نشان می دهد که مربوط به ارتعاش کششی OH اسیدی است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی N-H آمیدی در  $\text{cm}^{-1}$  و نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی N-H یورازول در  $3420\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود. نوار جذبی در  $1765\text{ cm}^{-1}$  و نوار جذبی پهن در  $1700\text{ cm}^{-1}$  نوارهای جذبی مشخصه ترکیبات یورازولی می باشند. نوار جذبی موجود در  $1680\text{ cm}^{-1}$ ، نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی C=O اسیدی است. نوار جذبی در  $1630\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=O آمیدی است. نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C در  $1610$  و  $1515\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوار جذبی در  $1550\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی N-H آمیدی است.



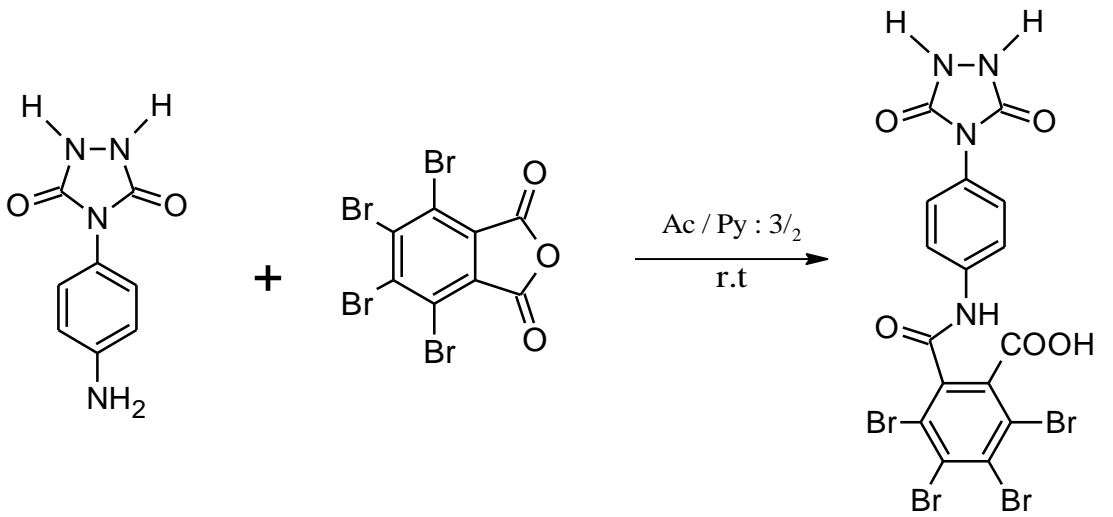
(۴۴)

(۴۵)

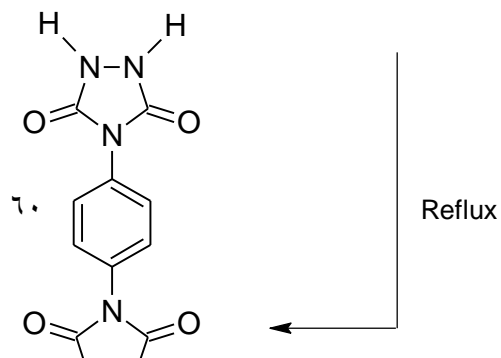
(۴۶)

(۳۵)

طرح ۱-۲



(۴۸)



(۴۷)

## طرح ۲-۲

در طیف مادون قرمز ترکیب (۴۷) (شکل ۲-۲)، نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H یورازولی در  $3455\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. نوار جذبی در  $1770\text{cm}^{-1}$  و نوار جذبی پهن در  $1720\text{cm}^{-1}$  مخصوص گروه‌های کربونیل حلقه یورازول است. نوار جذبی پهن در  $1720\text{cm}^{-1}$ ، نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های کربونیل بخش ایمیدی را هم شامل می‌شود. نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک در  $1610$  و  $1520\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده است.

در طیف H-NMR این ترکیب (شکل ۲-۳)، یک قله یکتایی پهن در  $10/6\text{ppm}$  برای پروتون‌های NH یورازول مشاهده می‌شود. یک قله دوتایی در  $7/66\text{ppm}$  برای پروتون‌های آروماتیک موقعیت ارتو نسبت به گروه ایمیدی و یک قله دوتایی در  $7/56\text{ppm}$  مربوط به پروتون‌های آروماتیک موقعیت ارتو نسبت به حلقه یورازول مشاهده می‌شود.

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

۲-۸ واکنش ۴-۴-تترابرمو فتالیمیدوفنیل-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی‌اون (۴۷) با هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (۴۹)

ترکیب (۴۷) با هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات در مقادیر مولی یکسان واکنش داده شد. واکنش ابتدا در دمای محیط صورت گرفت. سپس دما تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد. پس از افزایش گرانی محلول واکنش، دما به ۸۰ درجه سانتی‌گراد افزایش و به مدت ۲۴ ساعت در این دما به هم زده شد. محلول ژله‌ای در متانول رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۲-۳).

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۴) نوار جذبی در  $3300\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. نوار جذبی موجود در حدود  $3105\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک است. ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های متیلن در  $2920$  و  $2850\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوارهای جذبی در  $1765$  و  $1705\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های کربونیل حلقه یورازول است که نوار جذبی پهن در  $1705\text{ cm}^{-1}$  نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل بخش ایمیدی را نیز پوشش داده است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلیمر در  $1650\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوارهای جذبی در  $1620$  و  $1515\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک است.

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

آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۲-۵)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای  $115^{\circ}\text{C}$  و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای  $235^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۸٪ از جرم پلیمر را در  $600^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد.

## ۲-۹ واکنش ۴-۴-تترابرمو فتالیمیدوفنیل-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی‌اون (۴۷) با ایزوفورون دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (۵۰)

ترکیب (۴۷) با ایزوفورون دی‌ایزوسیانات در مقادیر مولی یکسان واکنش داده شد. واکنش ابتدا در دمای محیط صورت گرفت. سپس دما تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد. پس از افزایش گرانی محلول واکنش، دما به ۸۰ درجه سانتی‌گراد افزایش و به مدت ۳۵ ساعت در این دما به هم زده شد. محلول ژله‌ای در متانول رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۲-۳).

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۶) نوار جذبی در  $3300\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندی N-H است. نوار جذبی در حدود  $3100\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک است.

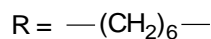






(۵۲)

(۴۵)



طرح ۲-۴

طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۱۰)، یک نوار جذبی در  $3350 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های N-H آمیدی را نشان می‌دهد. نوارهای جذبی در  $2920$  و  $2850 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های متیلن است. ارتعاشات کششی مربوط به گروه‌های ایزوسیانات در  $2275 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوار جذبی در  $1790 \text{ cm}^{-1}$  و نوار جذبی پهن در  $1750 \text{ cm}^{-1}$  مخصوص گروه‌های کربونیل حلقه یورازول است. ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل اوره به صورت نوار جذبی قوی و پهن در  $1670 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه نیترو در  $1520$  و  $\text{cm}^{-1}$   $1350$  مشاهده می‌شوند. نوار جذبی در  $1620 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک است.

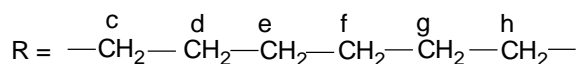
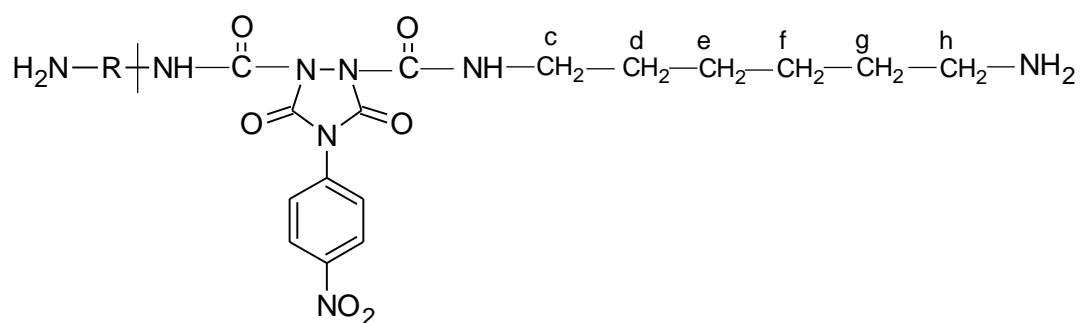
### ۲-۱۲ تهیه دی‌آمین از ترکیب (۵۲)، تهیه ترکیب (۵۳)

پارا نیتروفنیل یورازول با دو برابر مولی هگزا متیلن دی‌ایزوسیانات در حلال DMF واکنش داده شد. محصول واکنش (ترکیب ۵۲) در آب رسوب داده شده، صاف گردید.

طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۱۱) یک نوار جذبی قوی در  $3350 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های N-H آمیدی و آمینی نشان می‌دهد. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-H آروماتیک در  $3110 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. نوارهای جذبی در  $2920$  و  $2850 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های متیلن است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های کربونیل در

$1735\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوار جذبی قوی در  $1575\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی گروه‌های NH است. نوار جذبی در  $1620\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک است. نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه نیترو در  $1520$  و  $1345\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند.

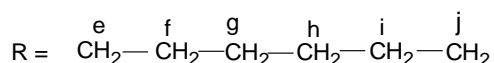
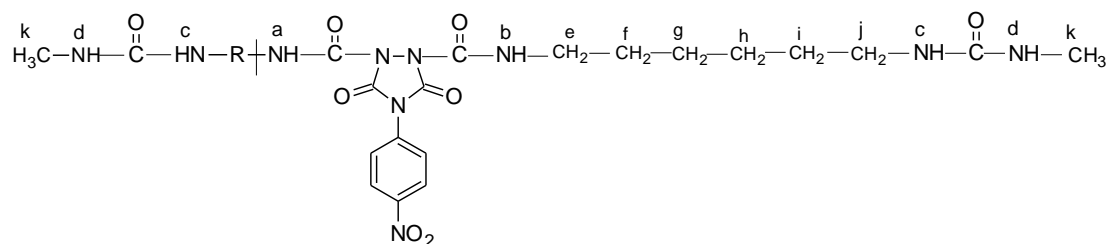
در طیف H-NMR این ترکیب (شکل ۲-۱۲) یک قله یکتایی پهن در  $10/84\text{ppm}$  برای پروتون NH اوره مشاهده می‌شود. یک قله دوتایی در  $8/2\text{ppm}$  برای پروتون‌های آروماتیک موقعیت ارتو نسبت به گروه نیترو و یک قله دوتایی در  $8\text{ppm}$  برای پروتون‌های آروماتیک موقعیت ارتو نسبت به حلقه یورازول مشاهده می‌شود. قله یکتایی در  $7/75\text{ppm}$  مربوط به پروتون اوره سمت دیگر حلقه یورازول است. قله یکتایی در  $5/73\text{ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه آمینی است. قله پهن موجود در  $4/1-3/2\text{ppm}$  مربوط به پروتون‌های متیلن (c,h) است. قله پهن موجود در  $2/9-2/73\text{ppm}$  مربوط به پروتون‌های متیلن (d)، قله موجود در  $2/48-2/06\text{ppm}$  مربوط به پروتون‌های متیلن (g) و قله موجود در  $1/8-1/04\text{ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه‌های متیلن (e,f) است.



(۵۳)

۲-۱۳ واکنش متیل آمین با ترکیب (۵۲)، تهیه‌ی ترکیب (۵۴)

پارا نیترو فنیل یورازول با دو مول هگزامتیلن دی ایزوسیانات در حلال DMF واکنش داده شد. محصول واکنش (ترکیب ۵۲)، بدون جداسازی با متیل آمین با نسبت سه برابر مولی واکنش داده شد. پس از گذشت ۶ ساعت، محصول (۵۴) به دست آمد. حلال واکنش به وسیله‌ی تقطیر در فشار کاهش یافته خارج شده و محصول واکنش خشک گردید.



(۵۴)

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۱۳)، نوار جذبی قوی در  $3320\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. نوارهای جذبی در  $2920$  و  $2850\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های متیلن است. نوار جذبی قوی و پهن موجود در  $1720$  و  $1620\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل است که ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک و نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن گروه نیترو را پوشش می‌دهد. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی متقارن گروه نیترو در  $1340\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است.

در طیف H-NMR این ترکیب (شکل ۲-۱۴)، قله یکتایی در  $10/83\text{ ppm}$  مربوط به پروتون گروه NH (a) می‌باشد. قله دوتایی در  $8/35\text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های آروماتیک موقعیت ارتو نسبت به گروه نیترو و قله دوتایی در  $7/89\text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های آروماتیک موقعیت ارتو نسبت به حلقه یورازول است. قله موجود در  $7/76\text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه NH (b) است. قله موجود در  $6/2\text{ ppm}$  مربوط به پروتون گروه NH (c) است. قله پهن موجود در  $5/73\text{--}5/63\text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های NH (d) است. قله موجود در

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

۲-۱۴ واکنش ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول و ۴-(۴-تترابرمو فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-دی‌اون با هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی کوپلیمر (۵۵)

پارا نیتروفنیل یورازول با دو برابر مولی هگزا متیلن دی‌ایزوسیانات در حلال DMF واکنش داده شده، ترکیب دو عاملی (۵۲) سنتز شد. ترکیب (۵۲) بدون جداسازی با ۴-(۴-تترابرمو فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-دی‌اون (۴۷)، با نسبت مولی یکسان واکنش داده شد. مخلوط واکنش، ابتدا در دمای محیط به مدت ۱۲ ساعت به هم زده شد. سپس دما تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد. پس از گذشت ۹ ساعت، به دلیل افزایش گرانیوی مخلوط واکنش، دما به ۸۵ درجه سانتی‌گراد رسانده شد. پس از ۲۴ ساعت ژل حاصل، در متانول رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۲-۵).

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۱۵) نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H آمیدی در  $3330\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. نوارهای جذبی در  $2920$  و  $2850\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های متیلن است. نوار جذبی در  $1770$  و  $1720\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های کربونیل حلقه یورازول است که نوار جذبی پهن موجود در  $1720\text{ cm}^{-1}$  نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل ایمیدی و زنجیر پلیمر را نیز در بر می‌گیرد. نوار جذبی در  $1620\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های C=C آروماتیک است. نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه نیترو در  $1515$  و  $1335\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند.

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

آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۲-۱۶)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای  $237^\circ\text{C}$  و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای  $251^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۸٪ از جرم پلیمر را در  $600^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد.

۲-۱۵ واکنش ۴-۴-۴ (نیتروفنیل) یورازول و ۴-۴-۴ (تترابرمو فتالیمیدوفنیل) -۴،۲،۱-تری  
آزولیدین-۵،۳-دی‌اون با ایزوفورون دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی کوپلیمر (۵۶)

پارا نیتروفنیل یورازول با دو برابر مولی ایزوفورون دی‌ایزوسیانات در حلال DMF واکنش داده شده، ترکیب دو عاملی (۵۲) سنتز شد. ترکیب (۵۲) بدون جداسازی با ۴-۴-۴ (تترابرمو فتالیمیدوفنیل) -۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی‌اون (۴۷)، با نسبت مولی یکسان با واکنش داده شد. مخلوط واکنش، ابتدا در دمای محیط به مدت ۱۶ ساعت به هم زده شد. سپس دما تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد. پس از گذشت ۸ ساعت، به دلیل افزایش گرانیوی مخلوط واکنش، دما به ۸۵ درجه سانتی‌گراد رسانده شد. پس از ۲۴ ساعت ژل حاصل، در متانول رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۲-۵).

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۱۷) نوار جذبی قوی در  $3340\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. نوار جذبی در  $3105\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک است. نوارهای جذبی در  $1770$  و نوار جذبی پهن در  $1740-1720\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های کربونیل حلقه یورازول و بخش ایمیدی است. نوار جذبی مربوط به گروه‌های کربونیل زنجیر پلیمر در  $1630\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوار جذبی قوی در  $1540\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی گروه‌های N-H است. نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه نیترو در  $1515$  و  $1338\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند.

نتایج آنالیز عنصری کربن، هیدروژن و نیتروژن برای این ترکیب با مقادیر محاسبه شده مطابقت خوبی داشته، ساختار محصول را به خوبی تأیید می‌کند. آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۲-۱۸)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای  $105^\circ\text{C}$  و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای  $210^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۱۳٪ از جرم پلیمر را در  $600^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد.

۲-۱۶ واکنش ۴-۴-۴ (نیتروفنیل) یورازول و ۴-۴-۴ (تترابرمو فتالیمیدوفنیل) -۴،۲،۱-تری  
آزولیدین-۵،۳-دی‌اون با تولین دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی کوپلیمر (۵۷)

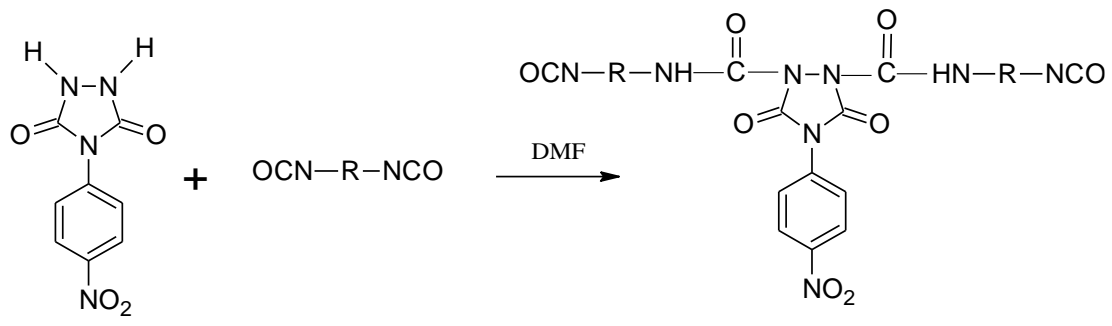
پارا نیتروفنیل یورازول با دو برابر مولی تولین دی‌ایزوسیانات در حلال DMF واکنش داده شده، ترکیب دو عاملی (۵۲) سنتز شد. ترکیب (۵۲) بدون جداسازی با ۴-۴-۴ (تترابرمو فتالیمیدوفنیل) -۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی‌اون (۴۷)، با نسبت مولی یکسان واکنش داده شد. مخلوط واکنش، ابتدا در دمای محیط

به مدت ۸ ساعت به هم زده شد. سپس دما تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد. پس از گذشت ۱۸ ساعت، به دلیل افزایش گرانیروی مخلوط واکنش، دما به ۸۵ درجه سانتی‌گراد رسانده شد. پس از ۲۴ ساعت ژل حاصل، در متانول رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۲-۵).

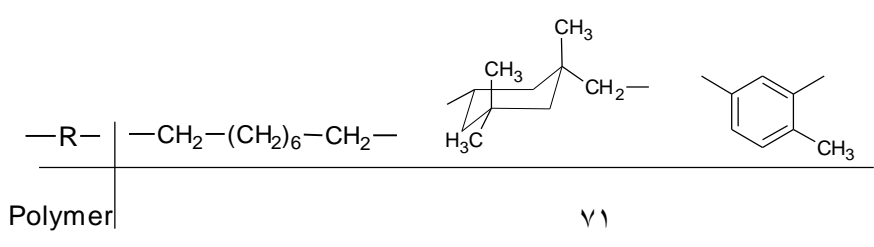
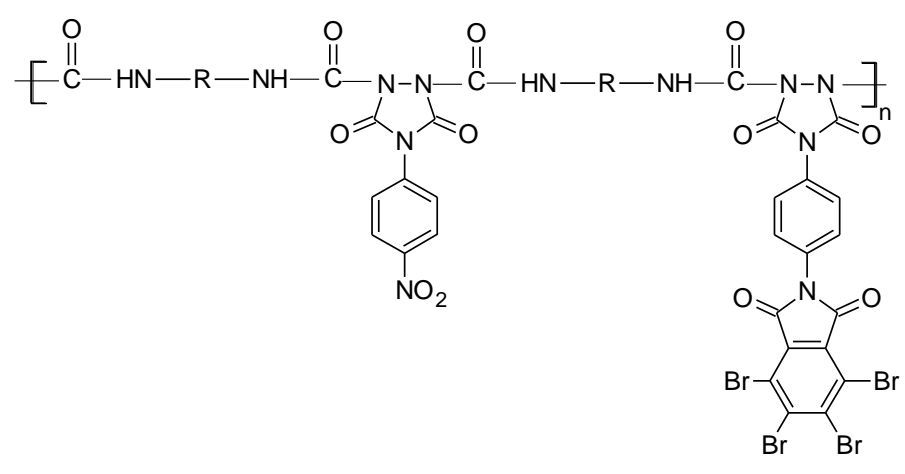
در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۱۹)، نوار جذبی در  $3280\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. نوار جذبی در حدود  $3100\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک است. نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H گروه متیل در  $2900\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوارهای جذبی در  $1770$  و  $1710\text{ cm}^{-1}$  مخصوص گروه‌های کربونیل حلقه یورازول است که نوار جذبی پهن در  $1710\text{ cm}^{-1}$  نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل بخش ایمیدی را نیز پوشش داده است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلیمر در  $1645\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوار جذبی قوی در  $1550\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی گروه‌های N-H است. نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه نیترو در  $1515$  و  $1330\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است.

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

آنالیز حرارتی این پلیمر (شکل ۲-۲۰)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای  $165^{\circ}\text{C}$  و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای  $226^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۱۳٪ از جرم پلیمر را در  $600^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد.



$\downarrow$   $\text{Et}_3\text{N}$  (2.4)



(۵۵)

(۵۶)

(۵۷)

طرح ۴-۲

## فصل سوم

### بخش تجربی

#### ۳-۱ دستگاه‌ها

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

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



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

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

### ۳-۲ مواد اولیه

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

### ۳-۳ تهیه‌ی ۴-نیترو بنزوییل کلرید (۴۱)

در یک بالون ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، ژاکت حرارتی و مبرد آب سرد، مقدار ۵/۰۰ گرم (۰/۰۲۹۹ مول) ۴-نیتروبنزوییک اسید (۴۲)، ۵ میلی لیتر (۰/۰۶۸۵ مول) تیونیل کلرید و ۲۰ میلی لیتر اتیل استات ریخته شد. مخلوط به مدت ۲ ساعت رفلاکس شد تا مخلوط واکنش کاملاً شفاف شود. حلال و مقدار اضافی تیونیل کلرید به وسیله‌ی تقطیر در فشار کاهش یافته خارج شده، محصول خشک گردید. مقدار محصول ۵/۴۳ گرم (۹۵٪) بود. پودر زرد رنگ حاصله به وسیله‌ی تتراکلرید کربن نوبلور شده، بلورهای زرد رنگ سوزنی شکل به دست آمد. نقطه ذوب  $72^{\circ}\text{C}$ -۷۱.

مشخصات طیفی:

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

### ۳-۴ تهیه‌ی ۴-نیترو بنزوییل آزید (۴۳)

در یک بالون ۱۰۰ میلی لیتری محلولی ۵/۴۳ گرم (۰/۰۲۹۲ مول) ۴-نیترو بنزوییل کلرید (۴۱) در ۱۰ میلی لیتر استون ریخته شد. محلول در حالی که به وسیله‌ی یک همزن مغناطیسی به طور شدید به هم می

خورد، به وسیله یک حمام یخ تا دمای درجه ۵ سانتی‌گراد سرد گردید. سپس محلولی از ۱/۹۶ گرم (۰/۳۰۱ مول) سدیم آزید در ۷ میلی لیتر آب، قطره قطره، طی مدت ۳۰ دقیقه به ظرف واکنش اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه دیگر نیز به هم زده شد. سپس ۵ میلی لیتر آب اضافه شده، به مدت ۳۰ دقیقه دیگر در دمای اتاق به هم زده شد. ماده جامد به وسیله صافی بوختر صاف شده، در هوا خشک گردید. مقدار ۴/۹۵ گرم (۹۰٪) پودر سفید رنگ به دست آمد. نقطه ذوب ۷۵-۷۳°C.

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

### ۳-۵ تهیه‌ی ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-نیتروفنیل) سمی کاربازید (۴۴)

در یک بالون ته گرد ۲۵۰ میلی لیتری، ۴/۰۰ گرم (۰/۲۱۰ مول) ۴-نیترو بنزوبیل آزید (۴۳) و ۷۵ میلی لیتر تولوئن خشک اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت تحت گاز ازت رفلکس شد. سپس مخلوط واکنش سرد گردیده، سریعاً به وسیله صافی بوختر صاف شد. محلول زیر صافی به یک بالون ته گرد مجهز به همزن مغناطیسی و حمام یخ انتقال داده شد. محلول تا دمای ۵ درجه سانتی‌گراد سرد شده و محلولی از ۲/۷۰ گرم (۰/۰۲۱ مول) اتیل هیدرازین کربوکسیلات (اتیل کربازات) در ۴۰ میلی لیتر تولوئن خشک، قطره قطره طی مدت ۱۵ دقیقه به آن اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه در حمام یخ به هم زده شده، سپس به مدت یک ساعت دیگر در دمای محیط به هم زده شد. سرانجام مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت رفلکس شد. سپس سرد شده و به وسیله صافی بوختر صاف گردید. پس از خشک شدن، ۴/۸ گرم (۹۳٪) پودر سفید به دست آمد. نقطه ذوب ۲۲۰-۲۱۹°C.

مشخصات طیفی:

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

### ۳-۶ تهیهی ۴-(۴-نیتروفنیل)-۱,۲,۴-تری آزولیدین-۳,۵-دی اون (۴۵)

در یک بالون ته گرد ۲۵۰ میلی لیتری مجهز به حمام روغن و همزن مغناطیسی، ۳/۰۰ گرم<sup>۲</sup> ۱۰×۱/۱۲ (مول) ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-نیتروفنیل) سمی کاربازاید (۴۴) و ۴۰ میلی لیتر پتاسیم هیدروکسید ۴ مولار ریخته شد. مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد حرارت داده شده، آنگاه تا دمای اتاق سرد گردید. pH مخلوط به وسیلهی اسید کلریدریک ۳۰/۵٪ به یک رسانیده شده، پس از سرد کردن در حمام یخ صاف گردید. مقدار ۲/۵۰ گرم (۱۰۰٪) رسوب سفید شیری به دست آمد. رسوب به دست آمده به وسیلهی آب داغ نوبلور گردید. نقطه ذوب ۲۶۶°C-۲۶۵.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۲۰۰ (s, br), ۳۰۷۰ (s, br), ۱۷۸۰ (m), ۱۷۰۰ (m), ۱۵۹۵ (s, br), ۱۵۲۰ (m), ۱۵۰۰ (s)

۱۴۱۰ (s), ۱۳۴۰ (s), ۱۲۰۰ (s), ۱۱۱۵ (m), ۸۵۵ (m), ۷۸۵ (m), ۷۶۰ (m), ۶۴۰ (m, br) cm<sup>-1</sup>.

### ۳-۷ تهیهی ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-آمینوفنیل) سمی کاربازاید (۴۶)

در یک بالون ته گرد ۲۵۰ میلی لیتری مقدار ۳/۰۴ گرم (۰/۱۱۳ مول) ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-نیتروفنیل) سمی کاربازاید (۴۴) و ۹/۷۳ گرم (۰/۰۴۳۰ مول) کلرید قلع دوآبه و ۱۵ میلی لیتر اتانول مطلق اضافه شد. مخلوط واکنش تحت گاز ازت به مدت ۴/۵ ساعت رفلاکس شد تا مخلوط واکنش، کاملاً شفاف گردد. سپس مخلوط واکنش، داخل یک بشر ۵۰۰ میلی لیتری حاوی ۲۰ میلی لیتر یخ خرد شده ریخته شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۱۰ دقیقه به هم زده شد. سپس pH مخلوط به وسیلهی محلول ۳۰٪ سدیم هیدروکسید به ۱۰ رسانده شد. مخلوط واکنش به مدت یک ساعت به هم زده شد. سپس مخلوط واکنش به وسیلهی ۳۰ میلی لیتر اتیل استات استخراج شده، رسوب سفید رنگ به وسیلهی صافی بوختر صاف گردید. در مجموع، ۲/۲ گرم (۸۲٪) پودر سفید به دست آمد. > ۳۴۰°C نقطه ذوب.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۵۰ (m), ۳۲۵۰ (m), ۳۱۳۰ (w), ۲۹۸۰ (m), ۲۹۰۰ (m), ۱۷۲۰ (s), ۱۶۵۰ (s), ۱۶۰۰ (m), ۱۵۶۰ (s), ۱۵۰۵ (s), ۱۳۰۵ (m), ۱۲۳۰ (s), ۱۱۷۰ (w), ۱۰۹۰ (w), ۱۰۳۰ (m), ۹۳۰ (w), ۸۷۵ (m), ۸۵۵ (m), ۸۲۵ (m), ۷۸۵ (w), ۷۷۰ (w), ۷۵۰ (w), ۷۰۰ (w), ۶۶۵ (m) cm<sup>-1</sup>.

### ۳-۸ تهیهی ۴-(۴-آمینوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۳۵)

در بالون ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری، ۰/۲۰ گرم (۰/۰۱ مول) سدیم فلزی در ۱۴ میلی لیتر اتانول مطلق حل شد. گاز ازت از درون محلول عبور داده شد. ۲/۰ گرم (۰/۰۰۸۴ مول) ۱-آتوکسی کربونیل-۴-(۴-آمینوفنیل) سمی کاربازاید (۴۶) به محلول اضافه گردید. محلول واکنش به مدت ۴/۵ ساعت تحت گاز ازت رفلاکس شده، سپس به وسیلهی حمام یخ سرد گردید. محلول، به وسیلهی اسید کلریدریک ۳۰٪ خنثی شده، ۱/۳۸ گرم (۸۶٪) رسوب سفید به دست آمد. نوبلور کردن محصول از آب داغ، بلورهای سوزنی شکل داد. نقطه ذوب ۲۷۰-۲۷۳°C.

مشخصات طیفی:

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

### ۳-۹ تهیهی ۴-(۴-تترابروم فتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۴۷)

۰/۲۰۰ گرم (۱/۰۴×۱۰<sup>-۳</sup> مول) ۴-(۴-آمینوفنیل)یورازول، داخل بالون ته گرد ۲۵ میلی لیتری ریخته شده، به آن مخلوطی از استیک اسید و پیریدین به نسبت سه به دو اضافه گردید. سپس ۰/۴۸۰ گرم (۳-۱۰×۱/۰۴ مول) تترابروم فتالیک انیدرید به محتویات بالون اضافه شد. محتویات بالون، به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد تا آمیک اسید مربوطه (۴۸) به صورت رسوب سفید رنگ به دست آید. سپس مخلوط واکنش، به مدت ۱ ساعت رفلاکس گردید. PH رسوب زرد رنگ حاصله (۴۷) به وسیلهی اسید کلریدریک ۳۰٪ به ۲ رسانده شد. پس از صاف کردن مخلوط واکنش، رسوب به وسیلهی اتانول داغ شسته شده، صاف گردید. مقدار ۰/۴۶ گرم (۷۶٪) پودر زرد رنگ به دست آمد. نقطه ذوب ۳۷۰-۳۷۲°C.

مشخصات طیفی ترکیب (۴۸):

IR (KBr): ۳۶۲۰ (m), ۳۴۲۰ (m), ۳۳۰۰-۲۴۰۰ (s, br), ۳۱۰۵ (s, sh), ۳۰۸۰ (m), ۱۷۶۵ (m), ۱۷۰۰ (s), ۱۶۸۰ (s), ۱۶۳۰ (s), ۱۶۱۰ (s), ۱۵۸۵ (s), ۱۵۵۰ (s, sh), ۱۵۱۵ (s), ۱۴۴۰ (m), ۱۴۱۵ (m), ۱۳۸۰ (m), ۱۳۱۵ (s), ۱۲۶۰ (m), ۱۲۲۰ (m), ۱۱۲۰ (w), ۱۰۸۵ (w), ۱۰۰۰ (w), ۹۴۰ (w), ۹۲۰ (w), ۸۸۰ (w), ۸۴۰ (w), ۸۰۰ (w), ۷۶۰ (m), ۶۸۰ (m), ۶۴۰ (w), ۶۰۰ (w), ۵۶۰ (w)  $\text{cm}^{-1}$

مشخصات طیفی ترکیب (۴۷):

IR (KBr): ۳۴۵۵ (w), ۳۱۰۰ (w), ۱۷۷۰ (m), ۱۷۲۰ (s, br), ۱۵۲۰ (s), ۱۴۴۰ (m), ۱۳۸۰ (s), ۱۳۴۰ (m), ۱۲۷۰ (m), ۱۱۷۰ (m), ۱۱۲۵ (m), ۹۰۵ (w), ۸۳۰ (w), ۸۳۰ (w), ۷۷۵ (w), ۷۴۰ (w), ۶۷۰ (m), ۶۴۰ (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , TMS):  $\delta$  ۱۰/۵۹ (s, ۲H, br), ۷/۶۶ (d, ۲H,  $J=1.0$  Hz), ۷/۵۶ (d, ۲H,  $J=1.0$  Hz).

آنالیز عنصری ترکیب (۴۷):  $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{Br}_4$

| C(%)  | H(%) | N(%) | تجزیه عنصری |
|-------|------|------|-------------|
| ۳۰/۴۸ | ۱/۷۹ | ۸/۸۹ | محاسبه شده  |
| ۳۰/۴۸ | ۱/۰۵ | ۸/۷۴ | تجربی       |

۳-۱۰ واکنش ۴- (۴-تترابروموفتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۴۷) با

هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (۴۹)

۰/۰۵۱۴ گرم ( $10^{-4} \times 3/0559$  مول) هگزامتیلن دی ایزوسیانات داخل بالون ۱۰ میلی لیتری ریخته شده، به آن مقدار ۰/۱۷۷۸ گرم ( $10^{-4} \times 3/056$  مول) از ترکیب (۴۷) و ۰/۵ میلی لیتر DMF اضافه گردید.

مخلوط واکنش به مدت ۱۳ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. مقدار ۰/۵ میلی لیتر DMF به محتویات بالون اضافه شده، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانشی، دما به ۸۵ درجه سانتی گراد رسانده شده، مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در این دما به هم زده شد. ژل به دست آمده در ۵۰ میلی لیتر متانول رسوب داده شده، صاف گردید. مقدار ۰/۲ گرم (۷۱٪) پودر زرد رنگ به دست آمد. نقطه ذوب ۳۴۴°C. گرانشی درونی (۲۵ °C، DMF، ۰/۵ g dL<sup>-1</sup>) ۰/۲۲ dLg<sup>-1</sup>. آنالیز حرارتی: T<sub>5</sub> ۱۱۵°C، T<sub>10</sub> ۲۳۵°C، بازده کربن در ۶۰۰ °C : ۸٪

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۰۰ (m), ۳۱۰۵ (w), ۲۹۲۰ (m), ۲۸۵۰ (m), ۱۷۶۵ (m), ۱۷۰۵ (s, br), ۱۶۵۰ (s), ۱۶۲۰ (m), ۱۵۴۰ (m), ۱۵۱۵ (s), ۱۴۴۰ (m, sh), ۱۳۸۰ (s), ۱۳۳۵ (m), ۱۲۷۰ (m), ۱۱۷۰ (m), ۱۱۴۰ (w), ۱۱۲۰ (m), ۱۰۹۵ (w), ۱۰۱۵ (w), ۹۲۰ (w), ۹۰۰ (w), ۸۳۵ (w), ۷۷۰ (m), ۷۴۰ (m), ۶۶۰ (s) cm<sup>-1</sup>.

آنالیز عنصری پلیمر (۴۹): C<sub>۲۴</sub>H<sub>۱۸</sub>N<sub>۶</sub>O<sub>۶</sub>Br<sub>۶</sub>

| تجزیه عنصری | N(%)  | H(%) | C(%)  |
|-------------|-------|------|-------|
| محاسبه شده  | ۱۰/۴۳ | ۲/۲۵ | ۳۵/۷۶ |
| تجربی       | ۱۰/۱۵ | ۱/۹۱ | ۳۴/۱۸ |

۳-۱۱ واکنش ۴-۴ (تتراپروموفتالیمیدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۴۷) با

ایزوفورون دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۵۰)

۰/۴۶۲۰ گرم (۱۰<sup>-۴</sup> × ۲/۰۷۸ مول) ایزوفورون دی ایزوسیانات در بالون ۱۰ میلی لیتری ریخته شده، به آن مقدار ۰/۱۲۰۹ گرم (۱۰<sup>-۴</sup> × ۲/۰۷۸ مول) ترکیب (۴۷) و ۰/۵ میلی لیتر DMF اضافه گردید. محتویات بالون به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط، ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد و ۲۴ ساعت در دمای

۸۵ درجه سانتی‌گراد به هم زده شد. ژل حاصل در ۵۰ میلی لیتر متانول رسوب داده شده، صاف گردید. مقدار ۰/۱۲ گرم (۶۷٪) پودر زرد رنگ به دست آمد. نقطه ذوب ۲۷۹°C. گرانیروی درونی (۲۵ °C، DMF، gdL<sup>-1</sup> ۰/۵<sup>1</sup>) آنالیز حرارتی: T<sub>5</sub> ۲۳۰°C، T<sub>10</sub> ۲۷۰°C، بازده کربن در ۶۰۰ °C: ۱۵٪.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۰۰ (w), ۳۱۰۰ (w), ۲۹۰۰ (m), ۱۷۷۰ (m), ۱۷۰۵ (s, br), ۱۶۵۰ (s), ۱۵۴۰ (m), ۱۵۱۵ (s), ۱۴۳۵ (m), ۱۳۸۰ (s), ۱۳۳۵ (m), ۱۲۷۰ (m), ۱۲۲۰ (w), ۱۱۷۰ (m), ۱۱۴۰ (w), ۱۱۲۰ (m), ۱۰۹۵ (w), ۱۰۶۰ (w), ۱۰۱۵ (w), ۹۴۰ (w), ۹۲۰ (w), ۹۰۰ (w), ۸۳۵ (w), ۷۷۰ (m), ۷۴۰ (m), ۶۶۰ (s) cm<sup>-1</sup>.

آنالیز عنصری پلیمر (۵۰): C<sub>۲۸</sub>H<sub>۴۴</sub>N<sub>۶</sub>O<sub>۶</sub>Br<sub>۴</sub>.

| تجزیه عنصری | N(%)  | H(%) | C(%)  |
|-------------|-------|------|-------|
| محاسبه شده  | ۹/۷۷  | ۲/۸۱ | ۳۹/۱۰ |
| تجربی       | ۱۰/۴۲ | ۲/۸۵ | ۳۸/۲۷ |

۳-۱۲ واکنش ۴- (۴-تترابروموفتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی‌اون (۴۷) با تولیلن دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (۵۱)

۰/۰۵۱۴ گرم (۱۰<sup>-۴</sup> × ۲/۹۵۱ مول) تولیلن دی‌ایزوسیانات در بالن ۱۰ میلی لیتر ریخته شده، به آن مقدار ۰/۱۷۱۷ گرم (۱۰<sup>-۴</sup> × ۲/۹۵۱ مول) ترکیب (۴۷) و ۰/۵ میلی لیتر DMF اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق و ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانیروی، مقدار ۰/۵ میلی لیتر DMF به مخلوط واکنش اضافه شده، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. محلول ژله‌ای در ۵۰ میلی لیتر متانول رسوب داده شده، صاف گردید. مقدار ۰/۲۱ گرم (۷۵٪) پودر زرد رنگ به دست آمد. >۳۹۰°C نقطه ذوب. گرانیروی درونی (۲۵ °C، DMF، gdL<sup>-1</sup> ۰/۵<sup>1</sup>) آنالیز حرارتی: T<sub>5</sub> ۹۰°C، T<sub>10</sub> ۲۵۲°C، بازده کربن در ۶۰۰ °C: ۲۰٪.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۲۵۰(w, br), ۳۱۰۰(w), ۲۹۰۰(w), ۱۷۶۵(m), ۱۷۱۵(s), ۱۶۵۰(s), ۱۵۱۵(s), ۱۴۴۰(w), ۱۳۷۵(s), ۱۳۳۵(m), ۱۲۷۰(w), ۱۲۱۵(w), ۱۱۷۰(m), ۱۰۲۰(m), ۱۰۱۵(w), ۸۹۵(w), ۸۳۰(w), ۷۷۰(w), ۷۴۰(w), ۶۹۰(w), ۶۶۰(w), ۶۴۰(w) cm<sup>-1</sup>.

آنالیز عنصری پلیمر (۵۱) C<sub>۲۸</sub>H<sub>۲۴</sub>N<sub>۶</sub>O<sub>۶</sub>Br<sub>۴</sub>:

| تجزیه عنصری | N(%)  | H(%) | C(%)  |
|-------------|-------|------|-------|
| محاسبه شده  | ۱۲/۴۲ | ۱/۷۹ | ۴۴/۳۷ |
| تجربی       | ۱۳/۴۰ | ۳/۰۳ | ۴۳/۹۶ |

### ۳-۱۳ واکنش ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول (۴۵) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیهی ترکیب (۵۲)

در بالون ته گرد ۱۰ میلی لیتری، مقدار ۰/۲۴۸۰ گرم (۱۰<sup>-۳</sup> × ۱/۴۷۴ مول) هگزامتیلن دی ایزوسیانات، ۰/۱۶۳۸ گرم (۱۰<sup>-۴</sup> × ۷/۳۷۳ مول) از ترکیب (۴۵) و ۲ میلی لیتر DMF ریخته شد. محتویات بالون، به مدت دو روز در دمای محیط به هم زده شد. سپس در ۵۰ میلی لیتر CCl<sub>4</sub> رسوب داده شده، صاف گردید. مقدار ۰/۳۴۹۸ گرم (۸۶٪) پودر زرد رنگ به دست آمد. نقطه ذوب ۱۵۲°C.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۵۰(s), ۳۱۰۵(w), ۲۹۲۰(s), ۲۸۵۰(m), ۲۲۷۵(s), ۱۷۹۰(m), ۱۷۵۰(s, br), ۱۶۷۰(m, br), ۱۶۲۰(m), ۱۵۸۰(m), ۱۵۲۰(m), ۱۴۱۵(m), ۱۳۵۰(m), ۱۲۵۰(m), ۱۲۱۰(m), ۱۱۵۵(w), ۱۰۶۰(m), ۱۰۱۵(w), ۸۵۵(m), ۸۲۵(w), ۷۵۰(m, sh), ۶۸۰-۵۴۰(m, br) cm<sup>-1</sup>.

### ۳-۱۴ تهیهی دی آمین از ترکیب (۵۲)، تهیهی ترکیب (۵۳)

در بالون ته گرد ۱۰ میلی لیتری، مقدار ۰/۲۶۱۵ گرم (۱۰<sup>-۳</sup> × ۱/۵۵۴۶ مول) هگزامتیلن دی ایزوسیانات، ۰/۱۷۲۷ گرم (۱۰<sup>-۳</sup> × ۷/۷۷۴ مول) ترکیب (۴۵) و مقدار ۳ میلی لیتر DMF ریخته شد. محتویات بالون، به



مدت دو روز در در دمای اتاق به هم زده شد. سپس در مخلوط آب و اسید بسیار رقیق رسوب داده شده، صاف گردید. نقطه ذوب  $115-118^{\circ}\text{C}$ .

مشخصات طیفی:

IR (KBr):  $3350$  (s),  $3110$  (w),  $2920$  (s),  $2850$  (s),  $1735$  (s, sh),  $1620$  (s, br),  $1575$  (s, br),  $1520$  (s),  $1410$  (m),  $1390$  (m),  $1345$  (s, sh),  $1250$  (s),  $1130$  (w),  $1110$  (w),  $1075$  (w),  $875$  (m),  $760$  (m),  $730$  (m),  $660-600$  (m, br),  $560$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , TMS):  $\delta$   $10/84$  (s, 1H, br),  $8/2$  (d, 2H,  $J=60$  Hz),  $8/0$  (d, 2H,  $J=60$  Hz),  $7/75$  (s, 1H),  $5/73$  (s, 4H),  $4/1-3/2$  (m, 8H),  $2/9-2/73$  (m, 4H),  $2/48-2/06$  (m, 4H),  $1/8-1/04$  (m, 8H).

### ۳-۱۵ واکنش متیل آمین با ترکیب (۵۲)، تهیهی ترکیب (۵۴)

در بالون ته گرد ۲۵ میلی لیتری، مقدار  $0/1806$  گرم ( $9/699 \times 10^{-4}$  مول) هگزا متیلن دی ایزوسیانات،  $0/1193$  گرم ( $5/370 \times 10^{-4}$  مول) ترکیب (۴۵) و ۳ میلی لیتر DMF ریخته شد. مخلوط واکنش به مدت دو روز در دمای محیط به هم زده شد. سپس مقدار  $0/3333$  گرم ( $1/074 \times 10^{-3}$  مول) متیل آمین به محتویات بالون اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۸ ساعت در دمای  $60$  درجه سانتی گراد به هم زده شد. سپس حلال واکنش به وسیلهی تقطیر در فشار کاهش یافته خارج شده، خشک گردید. رسوب به دست آمده به وسیلهی متانول نوبلور گردیده، صاف شد. نقطه ذوب  $242-245^{\circ}\text{C}$ .

مشخصات طیفی:

IR (KBr):  $3320$  (s),  $3105$  (w),  $2920$  (s),  $2850$  (m),  $1720$  (s, sh),  $1620$  (s, sh),  $1575$  (s, sh),  $1520$  (m),  $1475$  (m, sh),  $1460$  (m),  $1380$  (m, sh),  $1340$  (m),  $1250$  (w),  $1210$  (w),  $1075$  (w),  $850$  (m),  $760$  (w),  $730$  (w),  $630$  (m, br),  $550$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, TMS): δ ۱۰/۸۳ (s, ۱H, br), ۸/۳۵ (d, ۲H, J=۶Hz), ۷/۸۹ (d, ۲H, J=۶Hz), ۷/۷۶ (s, ۱H), ۶/۲۰ (s, ۲H), ۵/۷۳-۵/۶۳ (۲H, br), ۳/۷۵-۳/۲۲ (m, 4H), ۲/۹۴-۲/۴۹ (m, ۶H), -۲/۲۷ ۲/۵۰ (m, ۴H), ۱/۵۹-۱/۲۱ (m, ۱۶H).

۳-۱۶ واکنش ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول و ۴-(۴-تترابرمو فتالیمیدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه‌ی کوپلیمر (۵۵)

در بالون ته گرد ۲۵ میلی لیتری، مقدار ۰/۱۵۰۳ گرم ( $۸/۹۳۵۸ \times ۱۰^{-۴}$  مول) هگزامتیلن دی ایزوسیانات، ۰/۰۹۹۳ گرم ( $۴/۴۷۰ \times ۱۰^{-۴}$  مول) ترکیب (۴۵) و مقدار ۱ میلی لیتر DMF ریخته شد. محتویات بالون به مدت دو روز در دمای اتاق به هم زده شد تا ترکیب دو عاملی (۵۲) به دست آید. سپس مقدار ۰/۲۶۰۱ گرم ( $۴/۴۷۰ \times ۱۰^{-۴}$  مول) ترکیب (۴۷) به مخلوط واکنش اضافه شد. محتویات بالون به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق و به مدت ۹ ساعت در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد به هم زده شد. پس از اضافه کردن مقدار ۰/۵ میلی لیتر DMF به مخلوط واکنش، محتویات بالون به مدت ۲۴ ساعت دیگر در این دما به هم زده شد. محلول ژله‌ای حاصل در ۵۰ میلی لیتر متانول رسوب داده شده، صاف گردید. مقدار ۰/۴۱ گرم (۷۷٪) پودر زرد رنگ به دست آمد. نقطه‌ی ذوب: ۲۹۰ °C. گرانیروی درونی (۲۵ °C، DMF، ۰/۵ g dL<sup>-1</sup>) ۰/۲۳ dLg<sup>-1</sup>. آنالیز حرارتی: T<sub>5</sub> ۲۳۷ °C، T<sub>10</sub> ۲۵۱ °C، بازده کربن در ۶۰۰ °C: ۸٪.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۰۰ (m), ۳۱۰۰ (w), ۲۹۲۰ (m), ۲۸۵۰ (m), ۱۷۷۰ (m), ۱۷۲۰ (s, br), ۱۶۲۰ (m), ۱۵۱۵ (s), ۱۴۳۵ (m), ۱۴۲۰ (m), ۱۳۷۵ (s), ۱۳۳۵ (m), ۱۲۷۰ (m), ۱۱۷۰ (w), ۱۱۲۰ (m), ۱۰۲۰ (w), ۹۰۰ (w), ۸۳۰ (w), ۷۷۰ (w), ۷۴۰ (w), ۶۶۵ (w) cm<sup>-1</sup>.

آنالیز عنصری کوپلیمر (۵۵): C<sub>۴</sub>.H<sub>۳۶</sub>N<sub>۱۲</sub>O<sub>۱۲</sub>Br<sub>۴</sub>

| تجزیه عنصری | N(%)  | H(%) | C(%)  |
|-------------|-------|------|-------|
| محاسبه شده  | ۱۲/۱۷ | ۴/۰۹ | ۳۴/۷۸ |
| تجربی       | ۱۱/۱۹ | ۲/۵۸ | ۳۴/۷۸ |

۳-۱۷ واکنش ۴-(۴-نیتروفنیل) یورازول ۴-(۴-تترابروموفتالیمیدوفنیل)-۱،۲،۴-تری

آزولیدین-۵،۳-دی‌اوان با ایزوفورون دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی کوپلیمر (۵۶)

۰/۲۱۵۵ گرم ( $10^{-4} \times 9/694$  مول) ایزوفورون دی‌ایزوسیانات به همراه ۰/۱۰۷۷ گرم<sup>۴</sup>  
 $10 \times 4/8476$  مول) ترکیب (۴۵) داخل بالون ۱۰ میلی لیتری ریخته شده، به آن ۱ میلی لیتر DMF اضافه  
گردید. محتویات بالون به مدت دو روز در دمای اتاق به هم زده شد. سپس مقدار ۰/۲۸۲۱ گرم ( $10^{-4} \times$   
 $4/848$  مول) ترکیب (۴۷) به مخلوط واکنش اضافه شد. محتویات بالون به مدت ۱۶ ساعت در دمای محیط و  
به مدت ۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به هم زده شد. مقدار ۰/۵ میلی لیتر DMF به مخلوط  
واکنش اضافه شده، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۷ درجه سانتی‌گراد به هم زده شد. ژل حاصل در ۵۰ میلی  
لیتر متانول رسوب داده شده، صاف گردید. مقدار ۰/۳۱ گرم (۵۰٪) پودر زرد رنگ به دست آمد. نقطه ذوب:  
۲۶۱°C. گرانیروی درونی (۲۵ °C، DMF،  $0.5 \text{ gDL}^{-1}$ )  $0.07 \text{ dLg}^{-1}$ . آنالیز حرارتی:  $T_5 102^\circ\text{C}$ ،  $T_{10} 212^\circ\text{C}$ ،  
بازده کربن در ۶۰۰°C: ۱۲٪.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۴۰ (s), ۳۱۰۵ (w), ۲۹۵۰ (s), ۱۷۷۰ (m), ۱۷۴۰-۱۷۰۰ (s, br), ۱۶۴۰ (s, br), ۱۵۴۰  
(s), ۱۵۱۵ (s), ۱۴۲۰ (m), ۱۳۸۰ (s), ۱۳۳۸ (s), ۱۲۷۰ (m), ۱۲۴۰ (m, br), ۱۱۸۵ (w), ۱۱۶۵ (w),  
۱۱۴۰ (w), ۱۱۲۰ (s), ۱۱۰۰ (w), ۱۰۶۰ (w, br), ۱۰۲۰ (w), ۹۴۰ (w), ۹۲۰ (w), ۹۰۸ (w), ۸۵۰ (w),  
۸۳۸ (m), ۷۷۰ (m), ۷۶۰ (m), ۷۴۰ (w), ۷۰۰ (w), ۶۶۰ (s), ۶۳۰ (w), ۵۵۰ (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

آنالیز عنصری کوپلیمر (۵۶):  $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{Br}_4$

| تجزیه عنصری | N(%)  | H(%) | C(%)  |
|-------------|-------|------|-------|
| محاسبه شده  | ۱۱/۹۵ | ۴/۲۱ | ۴۰/۹۹ |
| تجربی       | ۱۱/۸۵ | ۳/۲۲ | ۴۰/۹۹ |

۳-۱۸ واکنش ۴- (۴-نیتروفنیل) یورازول و ۴- (۴-تترابروموفتالیمیدوفنیل) -۱،۲،۴-تری

آزولیدین-۵،۳-دی‌اوان با تولین دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی کوپلیمر (۵۷)

۰/۱۵۱۰ گرم ( $10^{-4} \times 8/670$  مول) تولین دی‌ایزوسیانات داخل بالون ته گرد ۱۰ میلی لیتری ریخته شده، به آن مقدار ۰/۰۹۶۳ گرم ( $10^{-4} \times 4/335$  مول) ترکیب (۴۵) و ۱ میلی لیتر DMF اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت دو روز در دمای اتاق به هم زده شد. مقدار ۰/۲۵۲۲ گرم ( $10^{-4} \times 4/334$  مول) از ترکیب (۴۷) به محتویات بالون اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت در دمای محیط به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانیوی ۰/۵ میلی لیتر DMF به محتویات بالون اضافه شده، در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. محتویات بالون به مدت ۲۴ ساعت در این دما به هم زده شد. پس از آن در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شده، به مدت ۲۴ ساعت در این دما به هم زده شد. ژل حاصل در ۵۰ میلی لیتر متانول رسوب داده شده، صاف گردید. مقدار ۰/۳۷ گرم (۷۱٪) پودر زرد رنگ به دست آمد. نقطه ذوب  $310^{\circ}\text{C}$ . گرانیوی درونی ( $0/5 \text{ gdl}^{-1}$ ، DMF،  $25^{\circ}\text{C}$ )،  $0/11 \text{ dlg}^{-1}$ . آنالیز حرارتی:  $T_5 162^{\circ}\text{C}$ ،  $T_{10} 227^{\circ}\text{C}$ ، بازده کربن در  $600^{\circ}\text{C}$ : ۱۳٪.

مشخصات طیفی:

IR (KBr):  $3280$  (m),  $3100$  (w),  $2900$  (w),  $1770$  (m),  $1710$  (s, sh),  $1645$  (s, br),  $1600$  (m),  $1550$  (s),  $1515$  (s),  $1470$  (w),  $1440$  (m),  $1420$  (w),  $1380$  (s),  $1330$  (m),  $1290$  (w),  $1270$  (w),  $1220$  (m),  $1180$  (w),  $1140$  (w),  $1120$  (m),  $1090$  (m),  $1060$  (w),  $1025$  (w),  $1000$  (w),  $945$  (w),  $920$  (w),  $905$  (w),  $850$  (w),  $840$  (w),  $808$  (s),  $770$  (w),  $740$  (w),  $670$  (w),  $\text{cm}^{-1}$ .

آنالیز عنصری کوپلیمر (۵۷):  $\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{Br}_4$

| C(%)  | H(%) | N(%)  | تجزیه عنصری |
|-------|------|-------|-------------|
| ۴۱/۷۵ | ۲/۰  | ۱۳/۹۱ | محاسبه شده  |
| ۴۲/۵۴ | ۲/۹۰ | ۱۳/۳۱ | تجربی       |