





دانشکده شیمی
گروه شیمی آلی

تهیه و بسپارش تراکمی ۲،۱- بیس (۲- هیدروکسی اتیل)-۴- (۴- یدوفنیل)
۴،۲،۱- تری آزولیدین-۳،۵- دی اون با دی ایزوسیاناتها

مریم محمدی سیاوشی

استاد راهنما :
دکتر حسین نصر اصفهانی

استاد مشاور
دکتر علی کیوانلو

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمین ۹۴

تقدیم به پدر و مادر عزیزم
خدای را بسی شاکرم که از روی کرم، پدر و مادری فداکار نصیبم
ساخته تا در سایه
درخت پر بار وجودشان بیاسایم و از ریشه آنها شاخ و برگ گیرم
و از سایه وجودشان
در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم.

والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی
است بر بودنم چرا
که این دو وجود پس از پروردگار مایه هستی ام بوده اند دستم
را گرفتند و راه رفتن
را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب را به من نشان
دادند.

و بعد از مدتها، پس از پیمودن راههای فراوان که با حضور
استاد عزیزم، با راهنماییها و دغدهای فراوانشان،
نگاههای پدر و مادرم، که خستگیهای این راه را به امید و
روشنی راه تبدیل کرده و امیدوارم بتوانم در آینده ای
نزدیک جوابگوی این همه محبت آنها باشم ... اکنون، با احترام
فراوان برای این همه تلاش این عزیزان برای موفقیت من...
این پایان نامه را به پدر و مادر مهربانم، استاد بزرگووارم
دکتر حسین نصر اصفهانی تقدیم میکنم.
امیدوارم قادر به درک زیباییهای وجودشان باشم.

تعهد نامه

اینجانب **مریم محمدی سیاوشی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و بسپارش تراکمی ۲،۱- بیس (۲- هیدروکسی اتیل)-۴- (۴-یدوفنیل) ۴،۲،۱- تری آزولیدین-۳،۵- دی اون با دی ایزوسیانات ها تحت راهنمایی دکتر حسین نصر اصفهانی متعهد می شوم.

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

چکیده

از واکنش ۴-یدوبنزویکاسید به عنوان ماده‌ی اولیه با تیونیل کلراید، ۴-یدوبنزویل کلراید تولید شد. این ترکیب در استون و آب با سدیم آزید وارد واکنش گردید، ۴-یدوبنزویل آزید به دست آمد. ۴-یدو-بنزویل آزید حاصل، در واکنش با اتیل هیدرازین کربوکسیلات (اتیل کربازات)، محصول ۱-اتوکسی-کربونیل-۴-یدوفنیل (۴-یدوفنیل) سمی کاربازید را تولید کرد. سمی کاربازید حاصله با پتاسیم هیدروکسید خنثی گردید، محصول ۴-یدوفنیل (۴-یدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون حاصل شد، ساختار ترکیب سنتز شده به وسیله‌ی طیف‌سنجی مادون قرمز، تایید گردید.

ترکیب ۱،۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل) ۴-یدوفنیل (۴-یدوفنیل) یورازول از واکنش ۴-یدوفنیل (۴-یدوفنیل) یورازول با ۲-برومواتانول در حلال DMF (N,N) دی متیل فرم آمید) ساخته شد. ساختار مونومر سنتز شده با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای شناسایی و تایید گردید.

ترکیب ۱،۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل) ۴-یدوفنیل (۴-یدوفنیل) یورازول به عنوان مونومر جدید با هگزامتیلن-دی ایزوسیانات، تولیلن دی ایزوسیانات، ایزوفورون دی ایزوسیانات در حلال DMF (N,N) دی متیل فرم-آمید) خشک واکنش داده شد و پلیمرهای جدید با گرانی $0.38-0.5 \text{ dl g}^{-1}$ به دست آمد. ساختار این پلیمرها به وسیله‌ی طیف‌سنجی مادون قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای و خواص حرارتی آنها با استفاده از TGA (Thermogravimetric Analysis) مطالعه گردید.

کلید واژه: یورازول، اتیل هیدرازین کربوکسیلات، سمی کاربازید، پتاسیم هیدروکسید، هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تولیلن دی ایزوسیانات، ایزوفورون دی ایزوسیانات.

فهرست

۱- مقدمه	۲
۱-۱- یورازول	۲
۱-۱-۱- خواص و کاربرد یورازول	۳
۱-۱-۲- تهیه یورازول	۴
۱-۱-۳- تهیه مشتقات یورازول	۵
۱-۲- ساختار و خواص پلی اورتان‌ها	۹
۱-۲-۱- کاربرد پلی اورتان‌ها	۱۰
۲- بحث و نتیجه‌گیری	۱۴
۲-۱- تهیه ی ۴-یدوبنزوییل کلرید (۳۰)	۱۴
۲-۲- تهیه ی ۴-یدو بنزوییل آزید (۳۱)	۱۴
۲-۳- تهیه ی ۱-اتوکسی کربونیل-۴-۴-یدوفنیل) سمی کاربازید (۳۲)	۱۴
تهیه ی ۴-۴-یدوفنیل) یورازول (۳۳)	۱۵
۲-۴- تهیه ی ۱،۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۴-۴-یدوفنیل) یورازول (۳۸)	۱۵
۲-۵- واکنش ۱،۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۴-۴-یدوفنیل) یورازول (۳۸) با	۱۷
هگزامتیلن، ایزوفورون و تولیلن دی ایزوسیانات؛ تهیه ی پلیمرها (۴۰) (۴۱) (۴۲)	۱۷
۲-۵-۱- شواهد طیفی پلیمر (۳۶)	۱۸
۲-۵-۲- شواهد طیفی پلیمر (۳۷)	۱۹

- ۱۹ ۲-۵-۳- شواهد طیفی پلیمر (۳۸)
- ۲۲ ۲-۶- نتیجه‌گیری
- ۲۲ ۲-۷- آینده‌نگری
- ۲۴ ۳- بخش تجربی
- ۲۴ ۳-۱- دستگاه‌ها
- ۲۴ ۳-۲- مواد اولیه
- ۲۵ ۳-۳- تهیه ۴-یدو بنزویل کلراید
- ۲۵ ۳-۴- تهیه ۴-بنزویل آزید
- ۲۵ ۳-۵- تهیه ۱-اتوکسی کربونیل ۴-(۴-یدوفنیل) سمی کاربازید
- ۲۶ ۳-۶- تهیه ۴-(۴-یدوفنیل)-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون
- ۳،۵-۷-۳- تهیه ۱،۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل) ۴-(۴-یدو-فنیل)-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین - ۳،۵-دی‌اون
- ۲۶ ۳-۸- واکنش ۱،۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل) ۴-(۴-یدو فنیل)-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون با هگزامتیلن‌دی‌ایزوسیانات
- ۳،۵-۹-۳- واکنش ۱،۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل) ۴-(۴-یدوفنیل)-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین - ۳،۵-دی‌اون با ایزوفورون‌دی‌ایزوسیانات
- ۲۸ ۳-۱۰- واکنش ۱،۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل) ۴-(۴-یدوفنیل)-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون با تولیلن‌دی‌ایزوسیانات
- ۲۹ ۴- منابع
- ۴۳

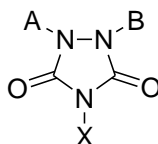
فصل اول

مقدمه

۱- مقدمه

۱-۱- یورازول^۱

ترکیبات هتروسیکل، در طبیعت فراوان هستند. از میان ترکیبات هتروسیکل نیتروژن دار، مشتقات یورازول که به طور معمول با فرمول (۱) نمایش داده می‌شوند، بسیار سودمند و برای زندگی بشر ضروری هستند. A, B ممکن است یکسان یا متفاوت باشند و X نیز در مشتقات مختلف ممکن است متفاوت باشد.^۱



(۱)

این ترکیب و بخصوص مشتقات آن به علت کارایی بسیار زیاد آن در سنتز ترکیبات آلی و آلی-فلزی مورد توجه دانشمندان قرار دارد. تعدادی از این مشتقات دارای فعالیت‌های دارویی و بیولوژیکی هستند. یورازول ترکیب حلقوی ۵ عضوی با فرمول بسته‌ی $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2$ می‌باشد. نام آیوپاک این ترکیب ۱، ۲، ۴-تری‌آزولیدین-۳، ۵-دی‌اون می‌باشد. این ترکیب دارای ۳ پروتون نسبتاً اسیدی متصل به نیتروژن است [۱]. در این ترکیب، پیوند N-H ایمیدی تقریباً ۱۵ کالری بر مول ضعیفتر از N-H آمیدی است.

یورازول‌ها به علت دارا بودن دو اتم نیتروژن هرمی (SP^3) متصل به هم و یک اتم نیتروژن مسطح (SP^2) در همان مولکول، غیر معمول هستند. وارونگی نیتروژن در یورازول مشابه وارونگی نیتروژن در آمین‌های دیگر اتفاق می‌افتد [۲]. دو اتم نیتروژن مستقل از یکدیگر نیستند و وارونگی دو گروه آمین

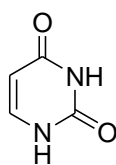
^۱ urazole

مجاور به طور همزمان رخ می‌دهد [۳].

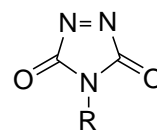
۱-۱-۱- خواص و کاربرد یورازول

یورازول‌ها در بین ترکیبات هتروسیکل دارای اهمیت زیادی هستند که این اهمیت به دلیل توانایی انجام بسیاری از واکنش‌ها در شرایط معمولی می‌باشد. این ترکیب یک واکنشگر شیمیایی مهم در آزمایشگاه و صنعت می‌باشد. یورازول‌ها به عنوان یک واکنشگر آزمایشگاهی مهم در سنتز هتروسیکل‌های جدید و ترکیبات آلی-فلزی استفاده می‌شوند. خاصیت ضد سرطانی بعضی از مشتقات یورازول در انسان و موش به اثبات رسیده است. فعالیت ضد چربی این دسته از مواد از طریق پایین آوردن میزان تری‌گلیسیرید و کلسترول در خون می‌باشد [۴]. از این ترکیب در تولید داروهای ضد تومور استفاده می‌شود [۵]. یورازول‌ها در اثر واکنش با کربوکسیلیک انیدریدها، به مشتقات ۱-آسیل خود تبدیل می‌شوند. در صنعت از یورازول برای ساخت کیسه‌های هوا در اتومبیل [۶]، به عنوان پایدار کننده در شیر [۷]، عامل متورم کننده در پلاستیک [۸]، در ساختار علف‌کش‌ها [۹]، و تولید ترکیبات ضد قارچ استفاده می‌شود [۱۰]. سنتز پوشش‌های گرما نرم و همچنین ساخت پوشش‌های مقاوم گرمایی، از طریق پلیمر کردن یورازول صورت گرفته است [۱۱]. یورازول‌ها به دلیل شباهت شیمیایی با یوراسیل‌ها (۲) در ساختار RNA استفاده می‌شود [۱۲، ۱۳].

یورازول‌ها نسبت به عوامل اکسنده و شرایط محیط بسیار حساس هستند. واکنشگرهای زیادی قادرند یورازول‌ها را به مشتقات تری‌آزولیدین‌دی‌اون (۳) اکسید کنند. تری‌آزولیدین‌دی‌اون‌ها بسیار الکترون دوست هستند؛ از این رو جزء قوی‌ترین دی‌انوفیل‌ها، و الکتروفیل‌ها به حساب می‌آیند.



(۲)

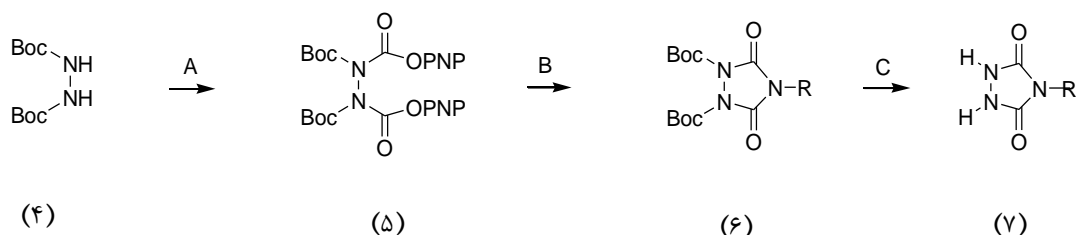


(۳)

۱-۱-۲- تهیه یورازول

۱-۱-۲-۱- تشکیل یورازول از هیدرازین استخلاف شده

در این روش، ترکیب دی ترشیوبوتوکسی کربونیل هیدرازین کربوکسیلات (۴) با استفاده از واکنشگرها و شرایط داده شده، ترکیب دی ترشیوبوتوکسی کربونیل دی پارانیتروفنیل استر (۵) را ایجاد می نماید. محصول (۵) جامد کریستالی است، که توسط دی اتیل اتر خالص سازی می شود. در ترکیب (۶) اتم های N_1, N_2 توسط گروه بوتوکسی کربونیل^۲ محافظت شده اند، که توسط THF اضافی در متیلن کلراید (دی-کلرومتان) محافظت زدایی می شوند. ترکیب (۷) به وسیله ی ستون کروماتوگرافی با استفاده از حلال دی کلرومتان / متانول خالص سازی می شود (طرح ۱-۱) [۲۳].



A) 2/2 equiv P-NO₂ C₆H₄O - COCl , 3 equiv Et₃N , CH₂Cl₂ reflux overnight , yield %92

B) 1 equiv RNH₂, 2/5 equiv - n BuLi, THF -78⁰C

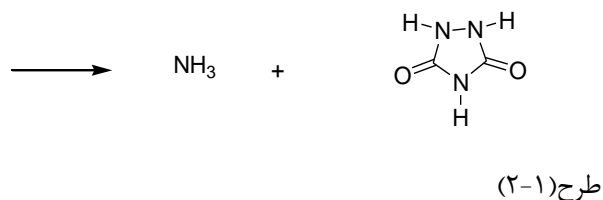
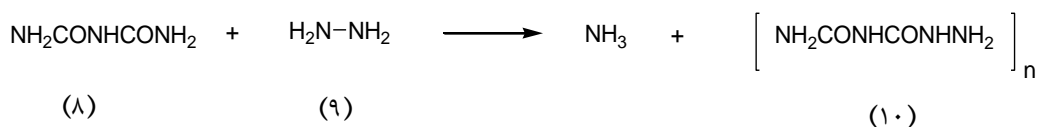
C) excess THF, anhyd CH₂Cl₂, rt

طرح (۱-۱)

^۲ BOC

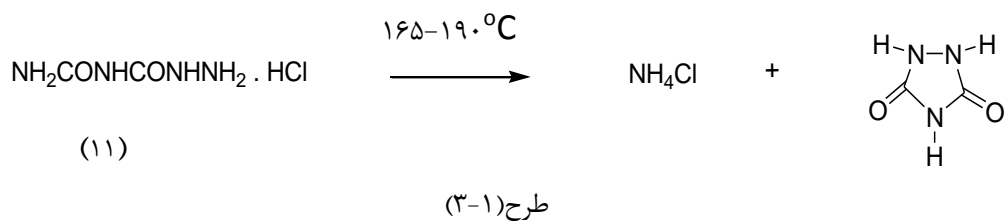
۱-۱-۲-۲- تشکیل یورازول از بیوریت

برای تهیه یورازول از واکنش بیوریت (۸) با هیدرازین (۹) در دمای ۱۶۰-۱۵۰ درجه سانتی‌گراد استفاده می‌شود. بیوریت ابتدا به آمین بیوریت (۱۰) و بعد به یورازول تبدیل می‌شود (طرح ۱-۲) [۲۴].



۱-۱-۲-۳- تجزیه حرارتی نمک آمین بیوریت

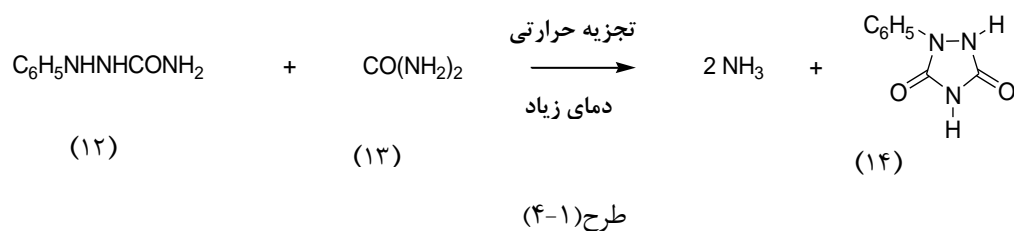
در این روش با تجزیه حرارتی نمک آمین بیوریت (۱۱) در دمای ۱۹۰-۱۶۵ درجه سانتی‌گراد یورازول تشکیل می‌شود (طرح ۱-۳) [۲۵].



۱-۱-۳-۱- تهیه مشتقات یورازول

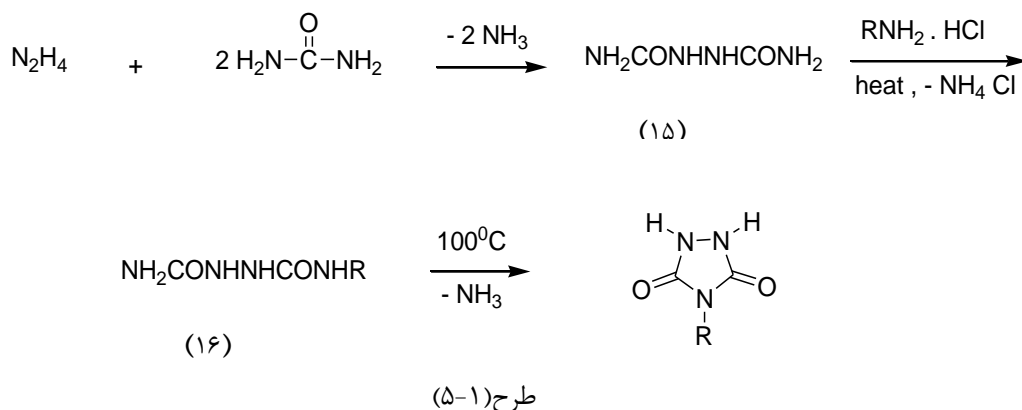
۱-۱-۳-۱-۱- تهیه یورازول از سمی کاربازید

از این روش برای تهیه مشتقات مختلف یورازول از سمی کاربازیدها (۱۲)، از جمله فنیل سمی-کاربازید، می‌توان استفاده کرد، که در اثر حرارت، تجزیه شده و فنیل یورازول تشکیل می‌شود. (طرح ۱-۴) [۲۶].



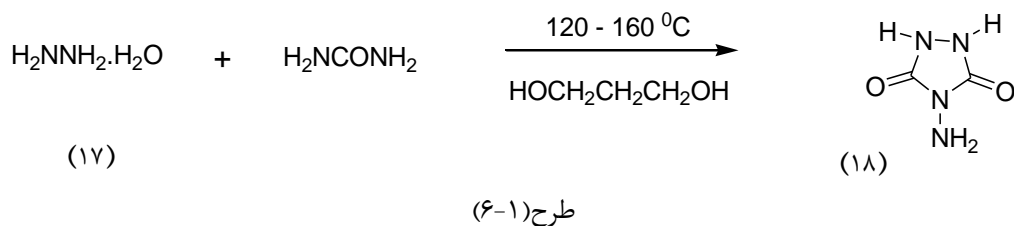
۱-۱-۳-۲- تهیه یورازول از اوره

برای تهیه یورازول نیز از هیدرازین (۹) و اوره (۱۳) استفاده می‌شود. در این روش ابتدا اوره به بی-اوره (۱۵) شده، سپس واکنش بی‌اوره با نمک آمین‌های مختلف منجر به تشکیل بی‌اوره دارای استخلاف در موقعیت ۱ می‌شود که در اثر حرارت، آمونیاک خارج شده و منجر به تشکیل یورازول دارای استخلاف در موقعیت ۴ می‌گردد (طرح ۵-۱) [۲۷].



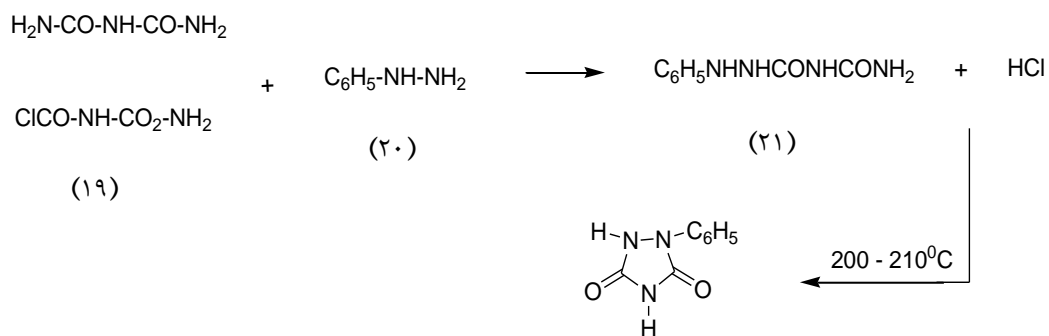
۱-۱-۳-۴- آمینو یورازول (یورازین)

برای تهیه این ترکیب، هیدرازین هیدرات (۱۷) با اوره در یک حلال قطبی با نقطه جوش بالا حرارت داده می‌شود. محصول واکنش به صورت کریستال به دست می‌آید (طرح ۶-۱) [۲۸].



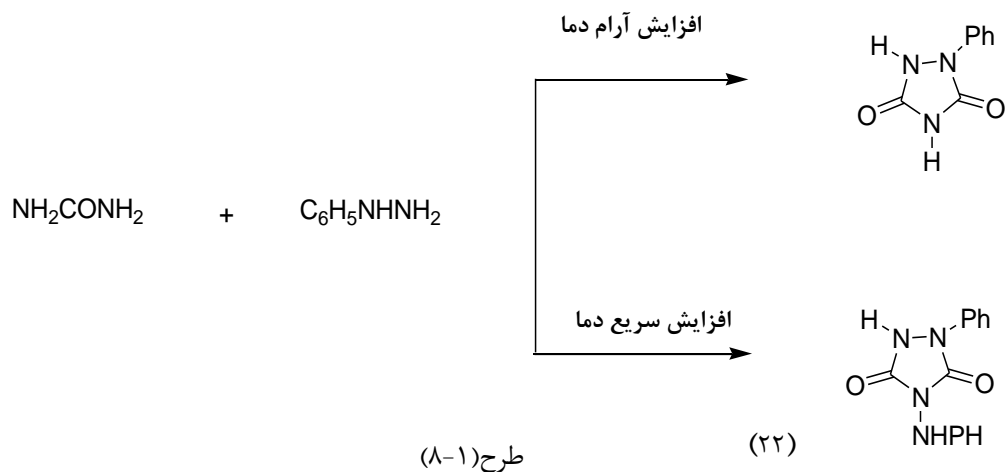
۱-۳-۴-تهیه ۱-فنیل یورازول

بیوریت (۸) یا آلفانیل کلرید (۱۹) با فنیل هیدرازین (۲۰) واکنش داده و ۱-فنیل آمینو بیوریت (۲۱) حاصل می‌شود. ترکیب مورد نظر در دمای بالا تجزیه شده و ۱-فنیل یورازول را ایجاد می‌نماید (طرح ۷-۱) [۲۹].



طرح (۷-۱)

هنگامی که از اوره استفاده شود، محصولات پیچیده‌تری حاصل می‌شود (طرح ۸-۱) [۳۰].

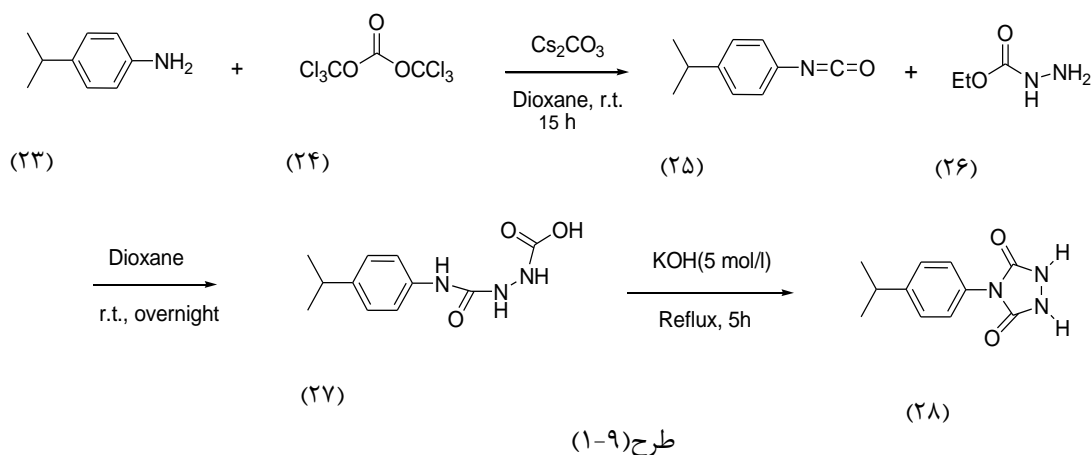


طرح (۸-۱)

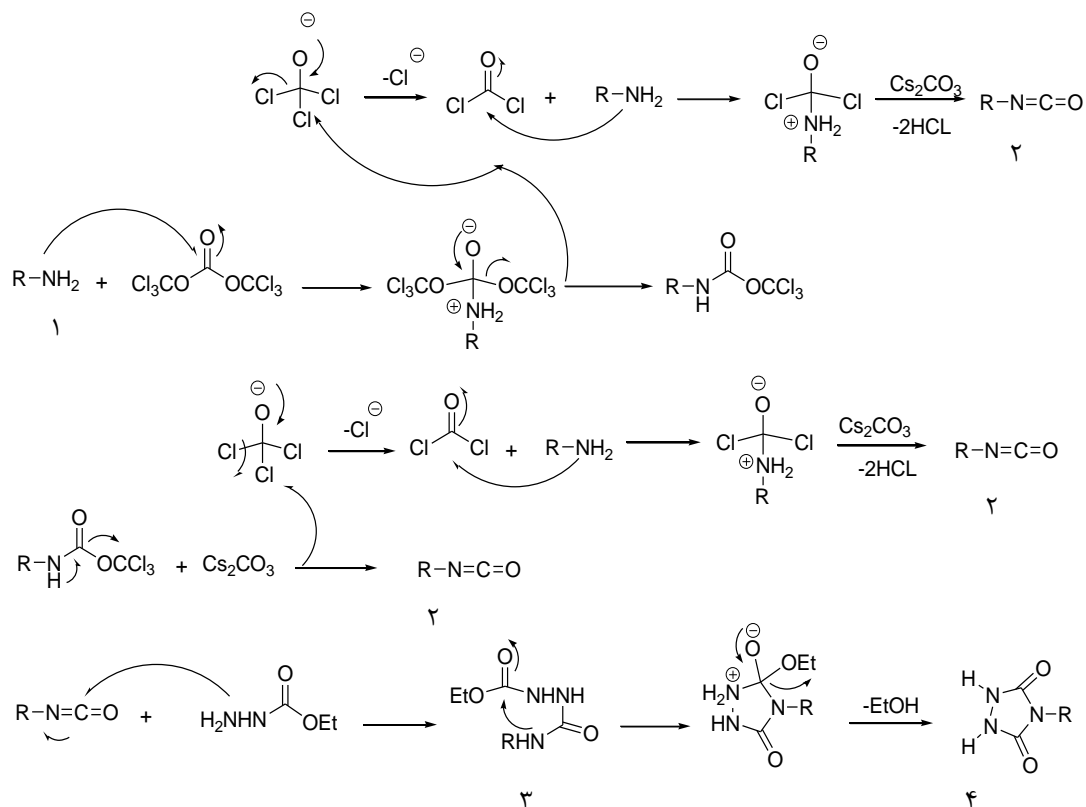
در واکنش میان اوره و فنیل هیدرازین اگر سرعت افزایش دما کم باشد، محصول اصلی ۱-فنیل یورازول می‌باشد ولی اگر سرعت افزایش دما زیاد باشد، ۴-N-آنیلین-۱-فنیل یورازول (۲۲) محصول اصلی خواهد بود.

۱-۳-۵-تهیه ۴-ایزوپروپیل یورازول

واکنش بین ۴-ایزوپروپیل آنیلین (۲۳) و تری فسژن (۲۴) در حضور بازها (از قبیل تری اتیل آمین، پتاسیم هیدروکسید، سدیم کربنات و سزیم کربنات) و حلال‌های مختلف (از قبیل دی کلرومتان، استون، ۴،۱-دی اکسان، اتیل استات) ۴-ایزوپروپیل ایزوسیانات (۲۵) را ایجاد می نماید. سپس اتیل کاربازات به محلول اضافه شده، حد واسط (۲۷) را ایجاد می نماید. بهترین حلال و باز برای این دو مرحله به ترتیب ۴،۱-دی اکسان و سزیم کربنات می باشد. سپس واسطه (۲۷) در حضور پتاسیم هیدروکسید به ترکیب ۴-ایزوپروپیل فنیل) یورازول تبدیل می شود (طرح ۹-۱) [۳۱].

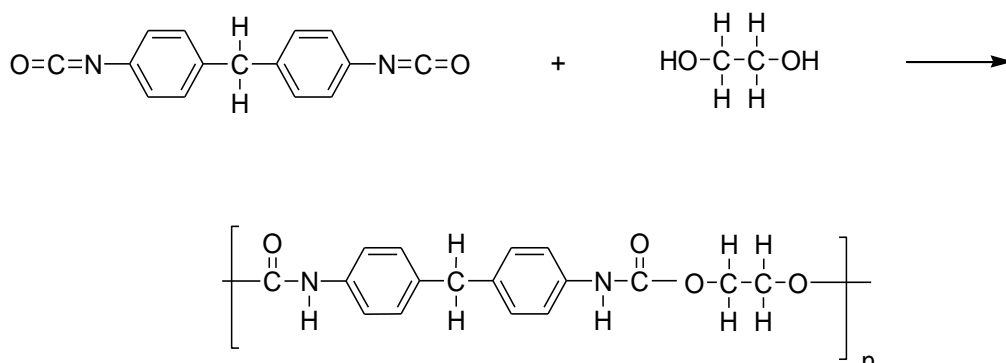


مکانیزم واکنش:



۲-۱- ساختار و خواص پلی اورتان‌ها

پلی اورتان‌ها به دسته‌ای از مواد شیمیایی اطلاق می‌شود که از واکنش پلی‌ال‌ها و ایزوسیانات‌ها به عنوان مواد اصلی تشکیل دهنده ساخته می‌شود. در این گروه از پلیمرها گروه عاملی -NH-CO-O- به طور متناوب در زنجیره‌ی پلیمری تکرار می‌شود (طرح (۱-۱۵)).



طرح (۱-۱۵)

پلی‌اورتان را اولین بار اوتو بایر در سال ۱۹۳۷ در آلمان کشف کرد و بعد از آن این مواد با داشتن خواص ویژه پیشرفت زیادی را در انواع صنایع جهان داشتند. گروه‌های ایزوسیانات به شدت واکنش-پذیر بوده؛ به همین علت پیشرفت واکنش آن‌ها نیاز به افزایش دما ندارد. (واکنش در دمای محیط انجام می‌شود). مهمترین ویژگی این گروه از پلیمرها این است که پس از واکنش، ساختاری پایدار به وجود می‌آید. زنجیره‌ها به صورت خطی یا غیر خطی، شامل واحدهای تکرارشونده آلیفاتیک، آروماتیک یا هتروآروماتیک می‌باشد. با افزایش تعداد ترکیبات آلیفاتیک در طول زنجیره پلیمر، حلالیت و انعطاف‌پذیری پلی‌اورتان‌ها افزایش می‌یابد. خواص تمامی پلی‌اورتان‌ها برگرفته از تاثیر انواع پلی‌ال‌ها بر انواع دی‌ایزوسیانات‌ها می‌باشد. تعداد این گروه‌ها در یک ساختار مولکول و همچنین نحوه-ی قرارگیری آن‌ها در کنار ساختمان اصلی شیمیایی هر یک از آن مواد، در تعیین خواص بسیار مهم است.

۱-۲-۱- کاربرد پلی‌اورتان‌ها

کاربرد پلی‌اورتان بسیار متنوع است. از پلی‌اورتان‌ها به عنوان پوشش لوله‌های مدفون در خاک با هدف حفاظت در برابر خوردگی استفاده می‌شود. استفاده از پوشش پلی‌اورتان جهت پوشش داخلی خطوط انتقال گاز کاربرد بسیار محدودی داشته و به علت آزاد کردن ترکیبات سمی ایزوسیانات جهت پوشش داخلی توصیه نمی‌گردد. از واکنش بین دی‌ایزوسیانات‌های آلیفاتیک و گلیکول با وزن مولکولی بسیار بالا، پلی‌اورتانی به دست می‌آید که خانواده مهمی از الاستومرهای ترموپلاست به شمار می‌رود. خواص پلی‌اورتان‌ها از مواد ترموپلاست بسیار سخت تا الاستومر نرم تغییر می‌کند. از پلی‌اورتان‌های ترموپلاستیک، در ساخت وسایل قابل کاشت ایمپلنت استفاده می‌شود؛ چرا که دارای خواص مکانیکی خوب نظیر استحکام کششی و مقاومت به سایش و تخریب شدن، به علاوه زیست سازگاری خوب می‌باشند که آن‌ها را در گروه مواد مناسب جهت کاربردهای پزشکی قرار می‌دهد. با استفاده از پلی‌اترها

به‌عنوان پلی‌ال، در سنتز پلی‌یورتان می‌توان کاشتنی‌های با طول عمر زیاد تهیه نمود که در قلب مصنوعی، ریه مصنوعی، کلیه مصنوعی، فیلترهای خونی، دندان و لثه، ترمیم زخم، جراحی عروق آئورت، مسدود کردن عروق کاربرد دارد. در صورتی که از پلی‌اترها به‌عنوان پلی‌ال، در سنتز پلی‌یورتان استفاده شود، پلی‌یورتان‌های زیست‌تخریب پذیر تهیه می‌شود که به‌طور مثال در سیستم‌های رهایش کنترل شده دارو و در مهندسی بافت از ماتریس‌ها و داربست‌های زیست‌تخریب‌پذیر پلیمری به‌عنوان حامل سلول برای بازسازی بافت‌های معیوب استفاده می‌شود، این اورتان‌ها هر چند که باعث فعال شدن ماکروفاژها می‌شود ولی تاثیرات سمی و سرطان‌زایی ندارد.

فصل دوم

بحث و نتیجه گیری

۲- بحث و نتیجه‌گیری

یورازول‌ها تمام زمینه‌های شیمی، از دانش مواد تا علوم طبیعی را تحت تاثیر خودشان قرار دادند. از طرفی بدلیل فعالیت‌های زیادی که در کشاورزی، صنعت و داروسازی دارند بسیار مورد توجه قرار گرفته، همچنین ترکیبات پلیمر در سالهای اخیر اهمیت بسیاری در زمینه‌ی مواد پیرانرژی و صنایع نظامی پیدا کرده‌اند. با توجه به این گستره‌ی وسیع از فعالیت‌ها و کاربردها، بسیاری مونها با باعث ایجاد و تقویت خواص مورد توجه ای خواهد شد. بنابراین با توجه به قابلیت‌های زیاد این ترکیبات سنتز آنها ضروری به نظر می‌رسد.

۲-۱- تهیه‌ی ۴-یدوبنزوییل کلرید (۳۰)

۴-یدوبنزوییک اسید (۲۹) با تیونیل کلرید در حلال اتیل استات رفلاکس شد. از آنجا که ۴-یدو-بنزوییک اسید در مخلوط واکنش، نامحلول است، شفاف شدن مخلوط، نشان دهنده پایان واکنش می‌باشد. پس از ۲ ساعت رفلاکس، تیونیل کلرید اضافی و اتیل استات به وسیله‌ی تقطیر در فشار کاهش-یافته، خارج شده، ۴-یدوبنزوییل کلراید به دست آمد (طرح ۱-۲) [۳۲].

۲-۲- تهیه‌ی ۴-یدو بنزوییل آزید (۳۱)

۴-یدوبنزوییل آزید از طریق افزایش محلول آبی سدیم آزید به محلول ۴-یدوبنزوییل کلرید در استون در دمای ۵ درجه‌ی سانتیگراد ساخته شد. از آنجا که محصول واکنش در استون محلول بوده و از طرف دیگر آب‌گریز می‌باشد، به هم‌زدن شدید در پیشرفت واکنش نقش مهمی دارد، چون اگر مخلوط واکنش به‌طور ملایم به هم بخورد، دو فاز می‌شود، واکنش سدیم آزید و ۴-یدوبنزوییل کلرید کند می‌شود [۳۲].

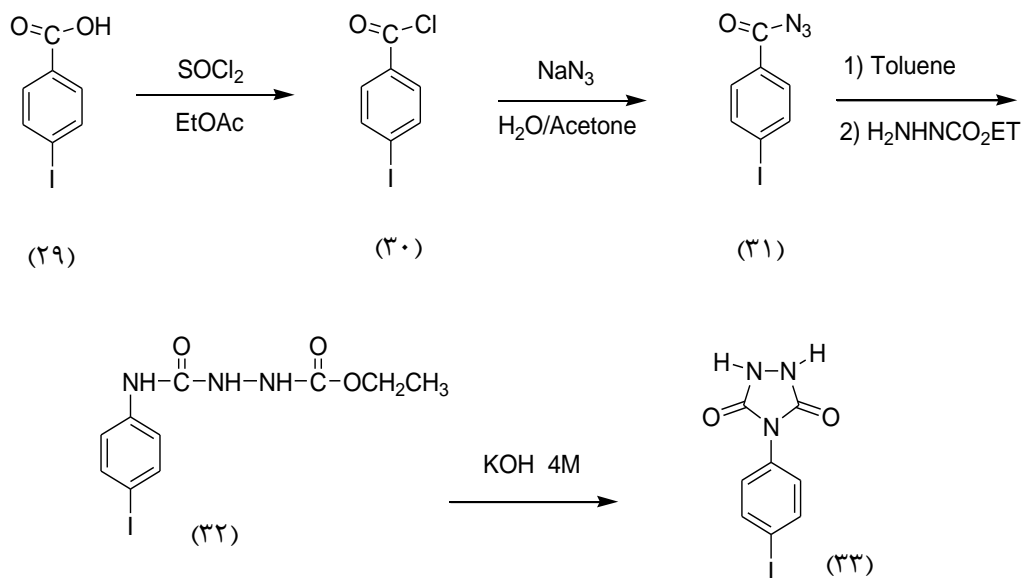
۲-۳- تهیه‌ی ۱-اتوکسی کربونیل-۴- (۴-یدوفنیل) سمی کاربازید (۳۲)

۴-یدوبنزوییل آزید در تولوین خشک و در اتمسفر ازت حرارت داده شد. در اثر حرارت، یک مولکول ازت

از ترکیب خارج شده و حدواسط فعال نیتروژن تشکیل می‌شود. نیتروژن حاصل در اثر نوآرایی کورتیوس به ایزوسیانات مربوطه تبدیل می‌شود. پس از پایان زمان حرارت دادن، در حالی که سیستم هنوز بسته است، مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد، سپس رسوب زرد رنگ به وسیله صافی بوخنر جداسازی شد. محلول زیر صافی تا دمای ۵ درجه‌ی سانتی‌گراد سرد شده، سپس محلول اتیل‌کربازات در تولوین به آن اضافه شد. مخلوط واکنش در این دما به هم زده شد و سپس رفلاکس گردید. رسوب حاصل پس از سرد شدن به وسیله صافی بوخنر جداسازی شد [۳۲].

۴-۲- تهیه‌ی ۴-(۴-یدوفنیل) یورازول (۳۳)

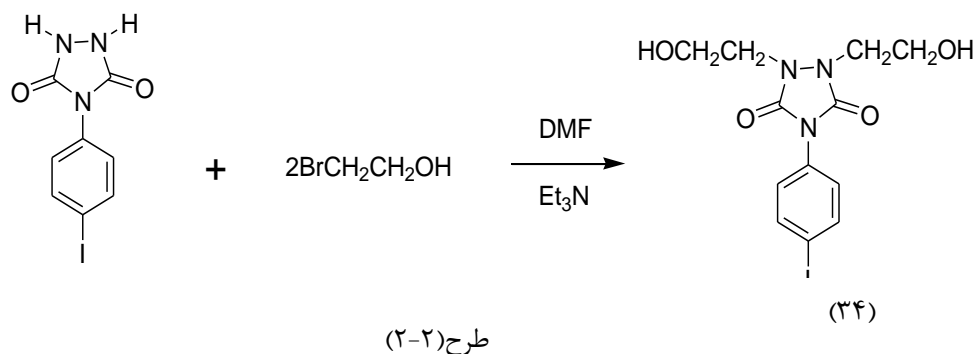
این ترکیب در اثر گرم کردن محلول ۱-توکسی‌کربونیل-۴-(۴-یدوفنیل) سمی‌کاربازید در ۴ KOH مولار تا دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تهیه شد. محصول به وسیله آب داغ نوبلور شد [۳۲].



طرح (۱-۲)

۵-۲- تهیه‌ی ۲،۱-بیس (۲-هیدروکسی‌اتیل)-۴-(۴-یدوفنیل) یورازول (۳۴)

این ترکیب در اثر واکنش ۴-(۴-یدوفنیل) یورازول با ۲-برمواتانول در حلال N,N-دی‌متیل‌فرم‌آمید (DMF) و تری‌اتیل‌آمین در دمای اتاق تهیه گردید (طرح ۲-۲).



در طیف مادون قرمز این ترکیب (طیف ۴-۱)، یک نوار جذبی پهن در 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند O-H، یک نوار جذبی در 3100 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک و دو نوار جذبی در 2950 cm^{-1} و 2850 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک مشاهده می‌شود. یک نوار جذبی پهن در ناحیه 1700 cm^{-1} ناحیه‌ی مربوط به ظاهر ارتعاشات کششی پیوندهای کربونیل یورازولی می‌باشد. نوار جذبی ظاهر شده در 1490 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک می‌باشد. نوار جذبی ظاهر شده در 1080 cm^{-1} و 1000 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-O الکی است. نوار جذبی ظاهر شده در 1150 cm^{-1} و 1060 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-N می‌باشد.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف ۴-۲)، در حلال DMSO، یک قله‌ی چند تایی در $3/6\text{ ppm}$ تا $3/7\text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های گروه متیلن مشاهده می‌شود. یک قله‌ی ۳ تایی در $4/8\text{ ppm}$ تا $4/9\text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های O-H الکی، پروتون‌های آروماتیک به صورت دو قله‌ی دو تایی در $7/3\text{ ppm}$ و 8 به ترتیب برای پروتون‌های واقع در موقعیت اورتو نسبت به حلقه یورازولی و پروتون‌های واقع در موقعیت اورتو نسبت به ید ظاهر شده‌اند.

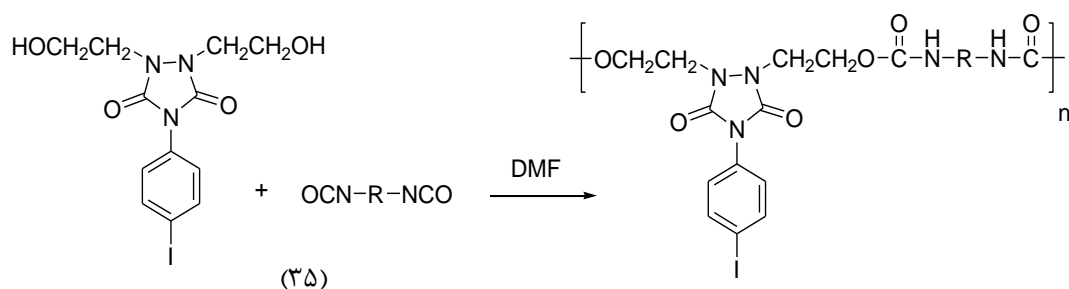
در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (طیف ۴-۳)، در حلال DMSO، کربن گروه کربونیل در 154 ppm ظاهر شده است. کربن‌های حلقه‌ی آروماتیک در $126-139\text{ ppm}$ مشاهده می‌شوند. کربن حامل گروه

ید در ۹۳ ppm ظاهر شده است. کربن حامل گروه نیتروژن در ۵۸ ppm و کربن حامل گروه هیدروکسیل در ۴۸ ppm ظاهر شده‌اند.

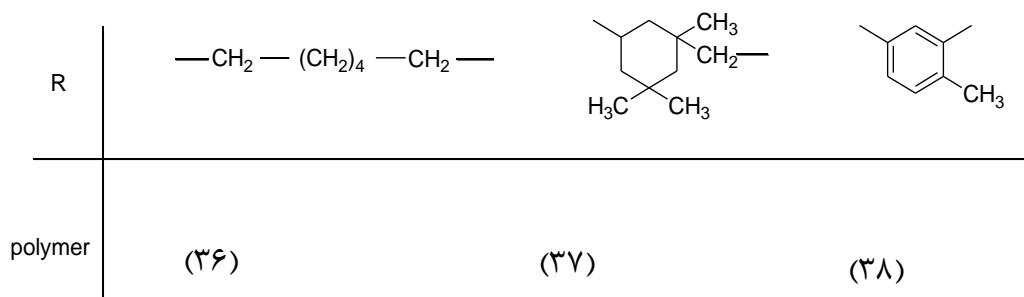
۶-۲- واکنش ۲،۱-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۴-(۴-یدوفنیل) یورازول (۳۴) با

هگزامتیلن، ایزوفورون و تولیلن دی‌ایزوسیانات؛ تهیه‌ی پلیمرها (۳۶) (۳۷) (۳۸).

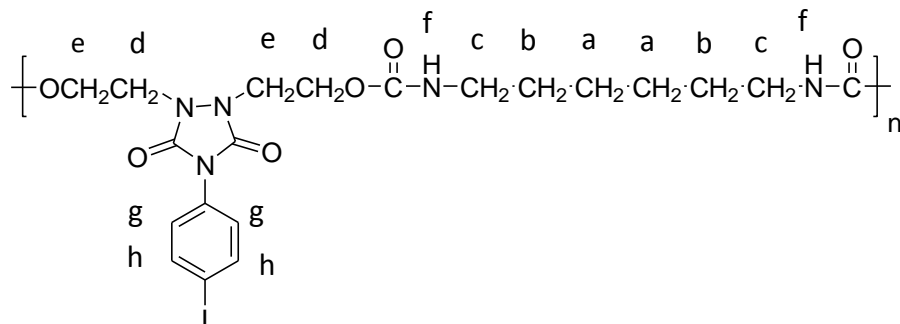
ترکیب (۳۸) با دی‌ایزوسیانات‌ها (۳۹) با مقادیر مولی یکسان، در حلال N,N-دی‌متیل فرم‌آمید (DMF) واکنش داده شد. واکنش ابتدا در دمای محیط صورت گرفت، سپس دما تا ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد افزایش داده شد. پس از افزایش گرانی مخلوط واکنش، دما به ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد افزایش و به مدت ۲۴ ساعت در این دما به هم زده شد (طرح ۳-۲).



طرح (۳-۲)



۲-۶-۱- شواهد طیفی پلیمر (۳۶)



در طیف مادون قرمز این ترکیب (طیف ۴-۴)، نوار جذبی در 3300 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. نوار جذبی موجود در حدود 3100 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک است. نوارهای جذبی در 2900 و 2880 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های متیلن است. نوار جذبی در 1750 و 1715 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل زنجیر پلی‌مر و گروه‌های کربونیل حلقه‌ی یورازولی است. نوارهای جذبی در 1250 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-O زنجیره‌ی پلیمری می‌باشد. نوارهای جذبی در 1480 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک می‌باشد.

طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (طیف ۴-۵)، در حلال DMSO، یک نوار چند تایی ظاهر شده در ppm ۱ تا ۱/۵ مربوط به پروتون‌های متیلن (a, b) است. نوار ظاهر شده در ppm ۲/۹ مربوط به پروتون‌های گروه CH_2 مجاور N-H (c) می‌باشد. نوار ظاهر شده در ppm ۳/۷ تا ۳/۹ مربوط به پروتون‌های گروه متیلن مجاور O (اکسیژن) (d) و نوار ظاهر شده در ppm ۴/۲ مربوط به پروتون‌های گروه متیلن مجاور N (e) حلقه‌ی یورازولی می‌باشد. همچنین قله‌ی ظاهر شده در ppm ۵/۷ مربوط به گروه N-H (f) می‌باشد. پروتون‌های آروماتیک به صورت یک قله‌ی دوتایی در ppm ۷/۲ و ۷/۴ برای پروتون‌های واقع در موقعیت اورتو نسبت به حلقه‌ی یورازولی (g) و به صورت یک قله‌ی دوتایی در ppm ۷/۹ برای پروتون‌های واقع در موقعیت اورتو نسبت به گروه ید (h) ظاهر شده است.

طیف آنالیز حرارتی این پلیمر (طیف ۴-۶)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای 270°C و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای 280°C نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۱۲٪ از جرم پلیمر را در دمای 600°C نشان می‌دهد. گرانروی این پلیمر 0.51 dl g^{-1} است که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود 5100 می‌باشد. تعداد متوسط واحدهای زنجیر پلیمر 80 واحد می‌باشد.

۲-۶-۲- شواهد طیفی پلیمر (۳۷)

در طیف مادون قرمز این ترکیب (طیف ۴-۷)، نوار جذبی در 3300 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. نوارهای جذبی در حدود 3000 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H می‌باشد. نوارهای جذبی در 1751 cm^{-1} و 1720 cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربونیل زنجیر پلیمر و حلقه‌ی یورازول می‌باشد. نوارهای جذبی 1490 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک است. نوار جذبی در 1250 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-O می‌باشد.

طیف آنالیز حرارتی این پلیمر (طیف ۴-۸)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای 275°C و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای 290°C نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۱۳٪ از جرم پلیمر را در دمای 600°C نشان می‌دهد. گرانروی این پلیمر 0.45 dl g^{-1} است که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود 4500 می‌باشد. تعداد متوسط زنجیره پلیمر 78 واحد می‌باشد.

۲-۶-۳- شواهد طیفی پلیمر (۳۸)

در طیف مادون قرمز این ترکیب (طیف ۴-۹)، نوار جذبی در 3300 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. نوارهای جذبی 3100 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H می‌باشد. نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H گروه متیلن در 2900 cm^{-1} ظاهر شده است. نوارهای جذبی در 1720 cm^{-1} و 1750 cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربونیل حلقه‌ی یورازول و زنجیر پلیمری می‌باشد. نوار جذبی در 1250 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-O زنجیره‌ی پلیمری

است. نوار جذبی در 1490 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای $C=C$ آروماتیک است.

طیف آنالیز حرارتی این پلیمر (طیف ۴-۱۰)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای $282\text{ }^{\circ}\text{C}$ نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۳۰٪ درصد از جرم پلیمر را در 3800 نشان می‌دهد. گرانیوی این پلیمر 0.38 dl g^{-1} است که نشان دهنده جرم مولکولی حدود 3800 می‌باشد. تعداد متوسط زنجیره پلیمر ۷۰ واحد می‌باشد.

جدول حلالیت ۱-۲- بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۴-۴-یدوفنیل) یورازول (ترکیب ۳۴)

نوع حلال	سرد	گرم
متانول	-	-
اتانول	-	-
آب	-	-
استون	-	-
دی کلرومتان	-	-
تتراهیدروفوران	-	-
کلروفرم	-	+
اتیل استات	-	-

جدول حلالیت پلیمرهای (۳۶)، (۳۷)، (۳۸)

نوع حلال	گرم			سرد		
	پلیمر (۳۸)	پلیمر (۳۷)	پلیمر (۳۶)	پلیمر (۳۸)	پلیمر (۳۷)	پلیمر (۳۶)
متانول	-	-	-	-	-	-
اتانول	-	-	-	-	-	-
آب	-	-	-	-	-	-
استون	-	-	-	-	-	-
استونیتربیل	-	-	-	-	-	-
کلروفرم	-	-	-	-	-	-
DMAC	+	+	+	±	±	±
DMF	+	+	+	±	±	±

حلالیت هر سه پلیمر در حلال DMF انتخاب شد. به دلیل قطبی بودن حلال که توانایی حل کردن مونومر را براحتی دارد و این قابلیت را دارد که بعد از قرار گرفتن یک مول برمواتانول روی حلقه، محصول رسوب نکند و از محیط خارج نشود.

۷-۲- نتیجه گیری

ساخت ترکیب ۲،۱- بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۴-(۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۳۷) تاکنون گزارش نشده است و این ترکیب برای اولین بار سنتز گردیده است.

ترکیب (۳۲) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تولین دی ایزوسیانات و ایزوفورون دی ایزوسیانات، در حلال N,N-دی متیل فرم آمید (DMF) خشک پلی مر شد تا پلی اوره های جدید با گرانی $0.3-0.5 \text{ dl g}^{-1}$ به دست آید. ساختار ترکیب مونومری سنتز شده، به وسیله طیفسنجی $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ و مادون قرمز تایید گردید.

نتایج طیفسنجی مادون قرمز، گرانی درونی و آنالیز حرارتی برای پلیمرها گزارش شده است.

۸-۲- آینده نگری

ترکیب ۲،۱- بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۴-(۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۳۲) قابلیت واکنش با دی اسید کلریدهای مختلف را خواهد داشت، با توجه به جدید بودن مونومر و خواص شناخته شده یورازولها، تهیهی پلی استرهای حاصل می تواند خواص جدیدی را معرفی نماید. مونومر (۳۲) توانایی شرکت در واکنش های مختلف با انواع ترکیبات دو عاملی الکترون دوست را دارد، بنابراین می تواند برای تهیهی پلیمرهای جدید کاندید شود.

فصل سوم

بخش تجربی

۳- بخش تجربی

۳-۱- دستگاه‌ها

طیف‌سنجی رزونانس مغناطیس هسته‌ی هیدروژن ($^1\text{H-NMR}$) با میدان ۸۰ MHz توسط بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه شاهرود، و با میدان ۳۰۰ MHz توسط بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه شهید بهشتی، انجام گرفته است. چندگانگی رزونانس مغناطیسی، به صورت یکتایی (S)، دوتایی (d)، سه-تایی (t)، چندتایی (m)، و پهن (br)، مشخص شده است. از تترامتیل‌سیلان (TMS) نیز، به عنوان استاندارد داخلی استفاده گردیده است.

طیف‌های مادون قرمز (IR) به وسیله‌ی دستگاه Shimadzu 8400 FTIR Spectrometer ثبت گردیده است. طیف مواد جامد به وسیله‌ی قرص‌های KBr گرفته شده است. فرکانس‌های انتقال‌های ارتعاشی در واحد عدد موجی (cm^{-1}) می‌باشند. شدت باندهای جذبی به صورت ضعیف (w)، متوسط (m)، دارای شانه (sh)، قوی (s) و پهن (br)، مشخص شده است.

گرانروی درونی به وسیله‌ی دستورکارهای استاندارد و با استفاده از ویسکومتر استوالد اندازه‌گیری شده است. آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) پلی‌مرها توسط بخش آنالیز دستگاهی پژوهشگاه پلیمر انجام شده است.

نقطه‌ی ذوب مواد به وسیله‌ی دستگاه Bamstead اندازه‌گیری شده است.

۳-۲- مواد اولیه

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

۳-۳- تهیه ۴-یدو بنزویل کلراید

در یک بالون ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، ژاکت حرارتی و مبرد آب سرد، مقدار ۵ گرم (۰/۰۲۸۸ مول) ۴-یدو بنزویکاسید، ۵ میلی لیتر (۰/۰۴۶۱ مول) تیونیل کلراید و ۲۰ میلی لیتر اتیل استات ریخته شده، مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت رفلکس شد تا کاملاً شفاف شود. حلال و مقدار اضافی تیونیل کلراید به وسیله‌ی تقطیر در فشار کاهش یافته خارج شده، محصول خشک گردید. مقدار محصول (۹۷٪) بود. پودر زرد رنگ حاصله به وسیله‌ی تتراکلرید کربن نوبلور شده، بلورهای زرد رنگ سوزنی شکل بدست آمد. نقطه ذوب $71-72^{\circ}\text{C}$

۳-۴- تهیه ۴-بنزویل آزید

در یک بالون ۱۰۰ میلی لیتری محلولی از ۵/۴۳ گرم (۰/۰۲۰۳ مول) ۴-یدو بنزویل کلرید در ۱۰ میلی لیتر استون ریخته شد. محلول در حالی که به وسیله‌ی یک همزن مغناطیسی به طور شدید به هم خورد، به وسیله‌ی یک حمام یخ تا دمای ۵ درجه سانتی گراد سرد گردید. سپس محلولی از ۱/۳۶ گرم (۰/۰۲۰۹ مول) سدیم آزید در ۷ میلی لیتر آب، قطره قطره، طی مدت ۳۰ دقیقه به ظرف واکنش اضافه و مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه دیگر در دمای اتاق به هم زده شد. ماده جامد به وسیله‌ی صافی بوخنر صاف شده، در هوا خشک گردید، مقدار ۴/۹۵ گرم (۹۴٪) پودر سفید رنگ به دست آمد. نقطه ذوب $45-47^{\circ}\text{C}$

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

در یک بالن ته گرد ۲۵۰ میلی لیتری، ۴/۰۰ گرم (۰/۱۴۶ مول) ۴-یدو بنزویل آزید 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 وسیله‌ی صافی بوخنر صاف شد. محلول زیر صافی به یک بالن ته گرد مجهز به همزن مغناطیسی و حمام یخ انتقال داده شد. محلول تا دمای ۵ درجه‌ی سانتی گراد سرد شده و محلولی از ۲/۷۸ گرم (۰/۱۴۶ مول) اتیل هیدرازین کربوکسیلات (اتیل کاربازات) 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، سپس به مدت یک ساعت دیگر در دمای محیط به هم زده شد. سرانجام مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت رفلاکس شده، سپس سرد و به وسیله صافی بوخنر صاف گردید، پس از خشک شدن، ۴/۸ گرم (۹۳٪) پودر سفید به دست آمد. نقطه ذوب $219-220^{\circ}\text{C}$

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

در یک بالون ته گرد ۲۵۰ میلی لیتری مجهز به حمام روغن و همزن مغناطیسی، مقدار ۳/۰۰ گرم $(10^{-3} \times 1/60 \text{ مول})$ ۱-توکسی-۴-(۴-یدوفنیل) سمی کاربازید و ۴۰ میلی لیتر پتاسیم هیدروکسید ۴ مولار ریخته شد. مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد حرارت داده شد، آنگاه تا دمای اتاق سرد گردید. pH مخلوط به وسیله اسید کلریدریک ۳۰/۵٪ به یک رسانیده شده، پس از سرد کردن در حمام یخ صاف گردید. مقدار ۲/۵ گرم (۹۶٪) رسوب سفید شیری به دست آمد. رسوب به دست آمده به وسیله آب داغ نوبلور گردید. نقطه ذوب $260-263^{\circ}\text{C}$

۳-۷- تهیه ۲،۱-بیس (۲-هیدروکسی اتیل) ۴-(۴-یدو-فنیل)-۴،۲،۱-

تری آزولیدین - ۵،۳ دی اون

مقدار ۰/۸۴ گرم (0.028 مول) ترکیب ۴-(۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون، داخل بالون ته گرد ۵۰ میلی لیتری ریخته شده، مقداری حلال، N,N-دی متیل فرم آمید (DMF) و ۰/۷۸ میلی لیتر (0.056 مول) تری اتیل آمین اضافه گردید. محتویات بالون به مدت یک ساعت در دمای اتاق به هم زده شد، تا مخلوط واکنش کاملاً شود. سپس ۰/۴ میلی لیتر (0.056 مول) ۲-برمو اتانول به محتویات بالون اضافه گردید و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. رسوب صاف شده و مایع زیر صافی تحت فشار کاهش یافته قرار گرفت تا ۰/۵۴ گرم ترکیب به صورت رسوب سفید رنگ به دست آید. تبلور مجدد به وسیله کلروفرم داغ انجام گرفت.

نقطه ذوب 120°C .

IR(KBr): 3400 (s), 2950 (m), 2850 (w), 1770 (s), 1700 (s,br), 1495 (s),

1380 (w), 1250 (s), 1150 (s), 1060 (s), 1000 (s), 960 (w), 890 (w), 850 (S),

750 (m,br), 590 (s,br) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: (DMSO- d_6 , TMS): δ $3/6$ (t, 8H, CH_2), $4/8$ (t, 2H, OH),

$^{13}\text{C-NMR}$: (DMSO- d_6 , TMS): δ 48 (C-N), 58 (C-OH), 94 - 139 (ph), 154 (C=O).

۳-۸- واکنش ۲،۱-بیس (۲-هیدروکسی اتیل) ۴- (۴-یدو فنیل) ۱-،۲،۴-

تری آزولیدین ۳-۵-دی اون با هگزامتیلن دی ایزوسیانات

۰/۲ گرم (۰/۰۰۱۱۸ مول) هگزامتیلن دی ایزوسیانات، داخل بالون ۱۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۵۱ گرم (۰/۰۰۱۱۷ مول) از ترکیب ۲،۱-بیس (۲-هیدروکسی اتیل) ۴- (۴-یدوفنیل) ۱-،۲،۴-تری آزولیدین ۳-۵-دی اون و یک میلی لیتر N,N-دی متیل فرم آمید (DMF) خشک اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای 60°C سانتری گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانی، دما به 85°C سانتری گراد رسانده شد. با افزایش گرانی طی واکنش پلیمری شدن، به محتویات بالون حداقل حلال اضافه شد، ژل به دست آمده در 50 میلی لیتر متانول رسوب داده شد. مقدار $0/43$ گرم (۸۶٪) پودر خاکستری رنگ به دست آمد.

نقطه ذوب 190 - 234°C . گرانی (DMF، 25°C): $0/51 \text{ dl g}^{-1}$. آنالیز حرارتی 270°C , T₅, 285°C T₁₀، بازده کربن در 600°C : ۱۲٪ می باشد.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۰۰ (s), ۳۱۰۰ (w), ۲۹۵۰ (s), ۲۸۵۰ (s), ۲۴۰۰ (w), ۱۷۶۵ (w), ۱۷۱۵

(w,br), ۱۵۲۵ (w.br), ۱۴۸۰ (w), ۱۵۲۰ (w,br), ۱۲۵۰ (w.br), ۱۱۴۰ (w.br), ۱۰۰۰

(s), ۸۲۰ (s), ۷۶۰ (s).

¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS): δ ۱-۱/۵ (m, ۸H, CH₂), ۲/۹ (s, ۴H, CH₂),

۳/۷-۳/۹ (s, ۴H, CH₂), ۴/۳ (s, ۴H, CH₂), ۵/۷ (s, ۲H, NH), ۷/۲-۷/۴ (d, ۲H), ۷/۹ (s, ۲H).

۳-۹- واکنش ۲،۱- بیس (۲-هیدروکسی اتیل) ۴- (۴-یدوفنیل) - ۴،۲،۱-

تری آزولیدین - ۵،۳ - دی اون با ایزوفورون دی ایزوسیانات

۰/۳۹۹ گرم (۰/۰۰۱۸ مول) ایزوفورون دی ایزوسیانات، داخل بالون ۱۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس

به آن مقدار ۰/۵۱ گرم (۰/۰۰۱۷ مول) از ترکیب ۲،۱-بیس (۲-هیدروکسی اتیل) ۴- (۴-یدوفنیل) -

۴،۲،۱-تری آزولیدین - ۵،۳- دی اون و یک میلی لیتر N,N- دی متیل فرم آمید (DMF) خشک اضافه

گردید و مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰

درجه سانتی گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانیوی طی واکنش پلیمره شدن به محتویات

بالون حداقل حلال اضافه شد، ژل به دست آمده در ۵۰ میلی لیتر آب رسوب داده شد. مقدار ۰/۴۳ گرم

پودر خاکستری رنگ به دست آمد.

نقطه ذوب ۱۶۰-۲۰۰ °C. گرانیوی (۲۵ °C, DMF): ۰/۴۵ dl g⁻¹. آنالیز حرارتی: ۲۷۵ °C T₅ ,

۲۹۰ °C T₁₀ بازده کربن در ۶۰۰ °C، ۱۳٪ می باشد.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۴۰۰ (s,br), ۲۹۵۰ (s), ۲۷۶۰ (w), ۱۷۷۵ (w), ۱۷۱۵ (s,br), ۱۴۹۰ (w),

(w), ۱۳۰۰ (w), ۱۲۲۰ (w,br), ۱۱۶۰ (s), ۱۰۰۰ (w), ۸۲۰ (s), ۷۶۰ (s) cm^{-1} .

۱۳۶۰

۱-۳-۱- واکنش ۲،۱- بیس (۲-هیدروکسی اتیل) ۴- (۴-یدوفنیل) -۴،۲،۱-

تری آزولیدین-۵،۳- دی اون با تولین دی ایزوسیانات

۰/۳۱۳ گرم (۰/۰۰۱۱۸ مول) تولین دی ایزوسیانات، داخل بالون ۱۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۵۱ گرم (۰/۰۰۱۱۷ مول) از ترکیب ۲،۱-بیس (۲-هیدروکسی اتیل) ۴- (۴-یدوفنیل) -۴،۲،۱- تری آزولیدین-۵،۳- دی اون و یک میلی لیتر N.N- دی متیل فرم آمید (DMF) خشک اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانی دما به ۸۵ درجه سانتی گراد رسانده شد. با افزایش گرانی طی واکنش پلیمری شدن، به محتویات بالون حداقل حلال اضافه شد، ژل به دست آمده در ۵۰ میلی لیتر آب رسوب داده شد. مقدار ۰/۴۳ گرم پودر خاکستری رنگ به دست آمد.

نقطه ذوب $^{\circ}\text{C}$ ۲۳۸-۱۷۰. گرانی (DMF, 25°C): 0.38 dl g^{-1} . آنالیز حرارتی: 270°C T₅,

282°C T₁₀، بازده کربن در 600°C ، ۳۰٪ می باشد.

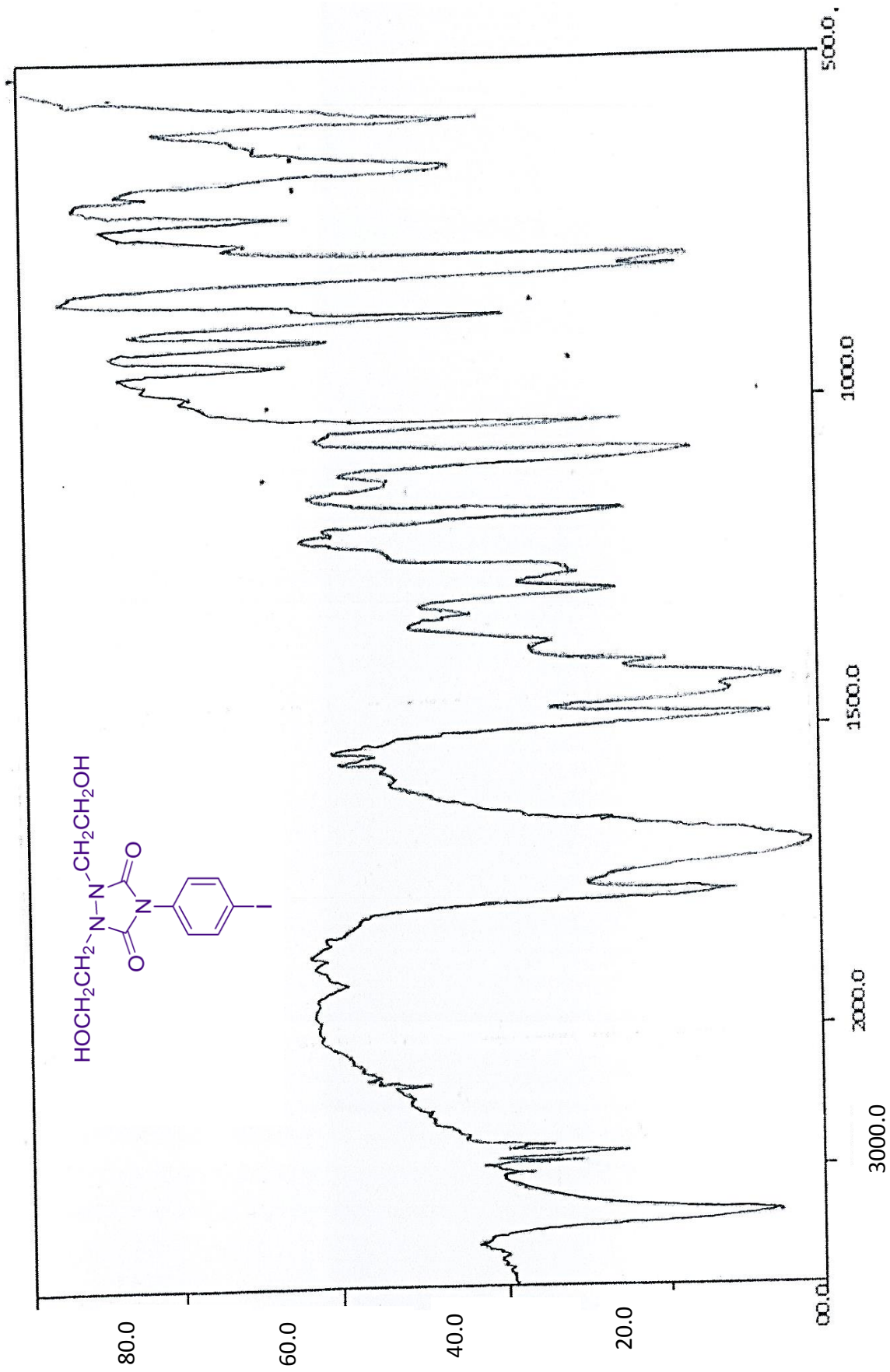
مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۳۰۰ (s), ۲۹۵۰ (w,br), ۲۷۶۰ (w), ۱۷۷۵ (w), ۱۷۱۵ (w), ۱۶۵۰ (w),

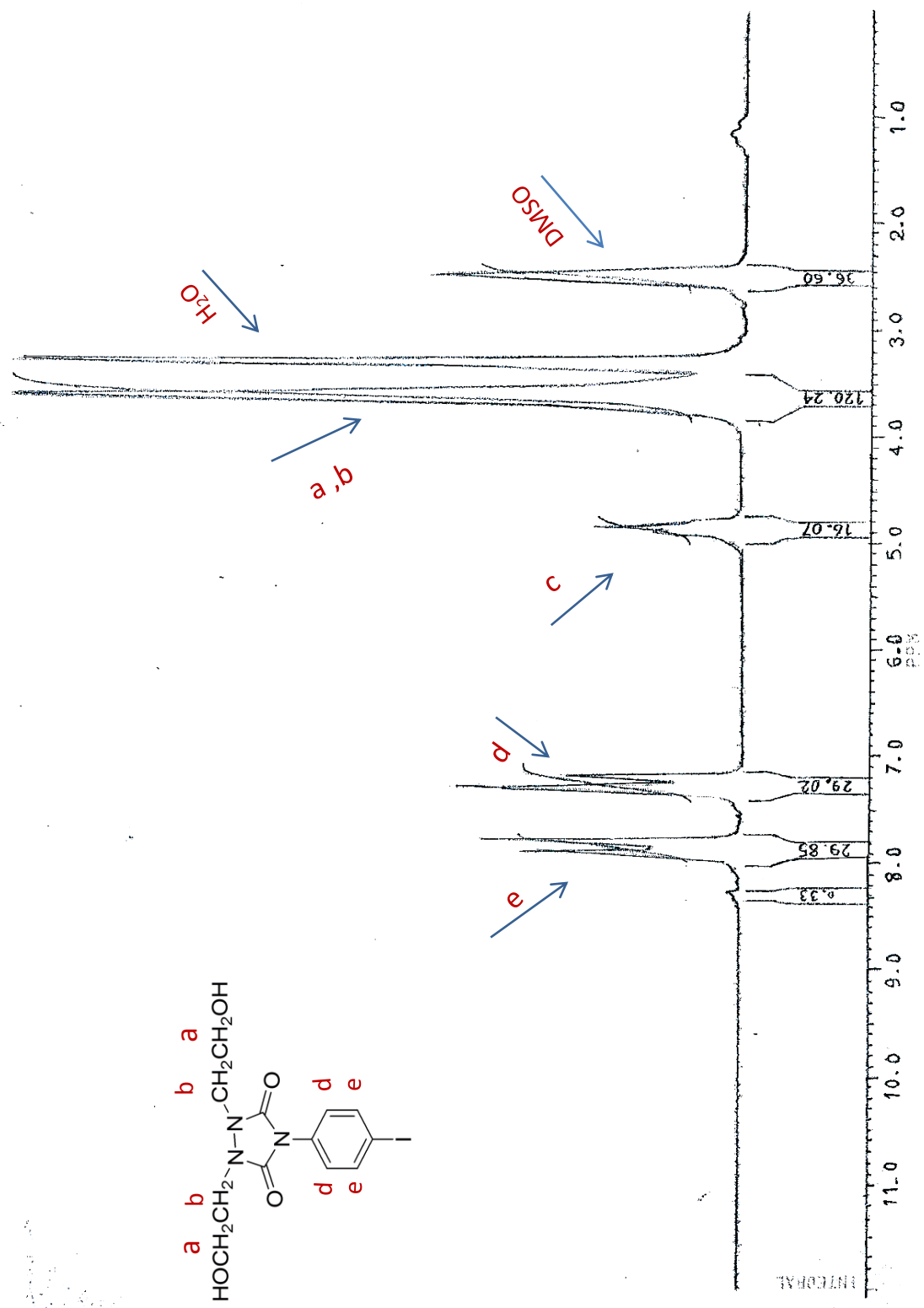
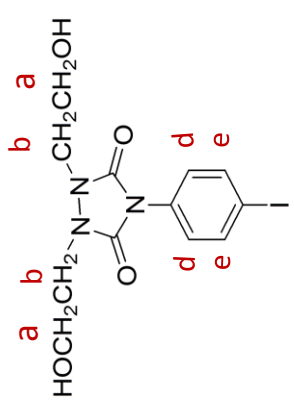
۱۵۴۰ (w,br), ۱۴۹۵ (w), ۱۲۲۰ (s), ۱۱۸۰ (s), ۱۰۰۰ (w), ۸۲۰ (s), ۷۶۰ (s) cm^{-1} .

فصل چہارم

پیوست



طیف ۴-۱: طیف IR نمونه شماره ۳۴



طیف ۴-۲: طیف ۸۰ H-NMR هرگز نمونه شماره ۳۴

13C(1H) NMR

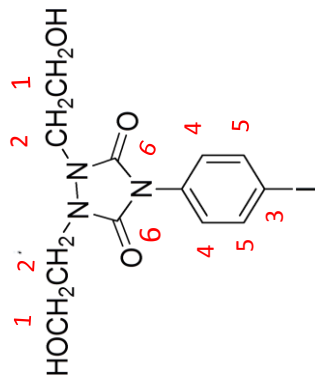
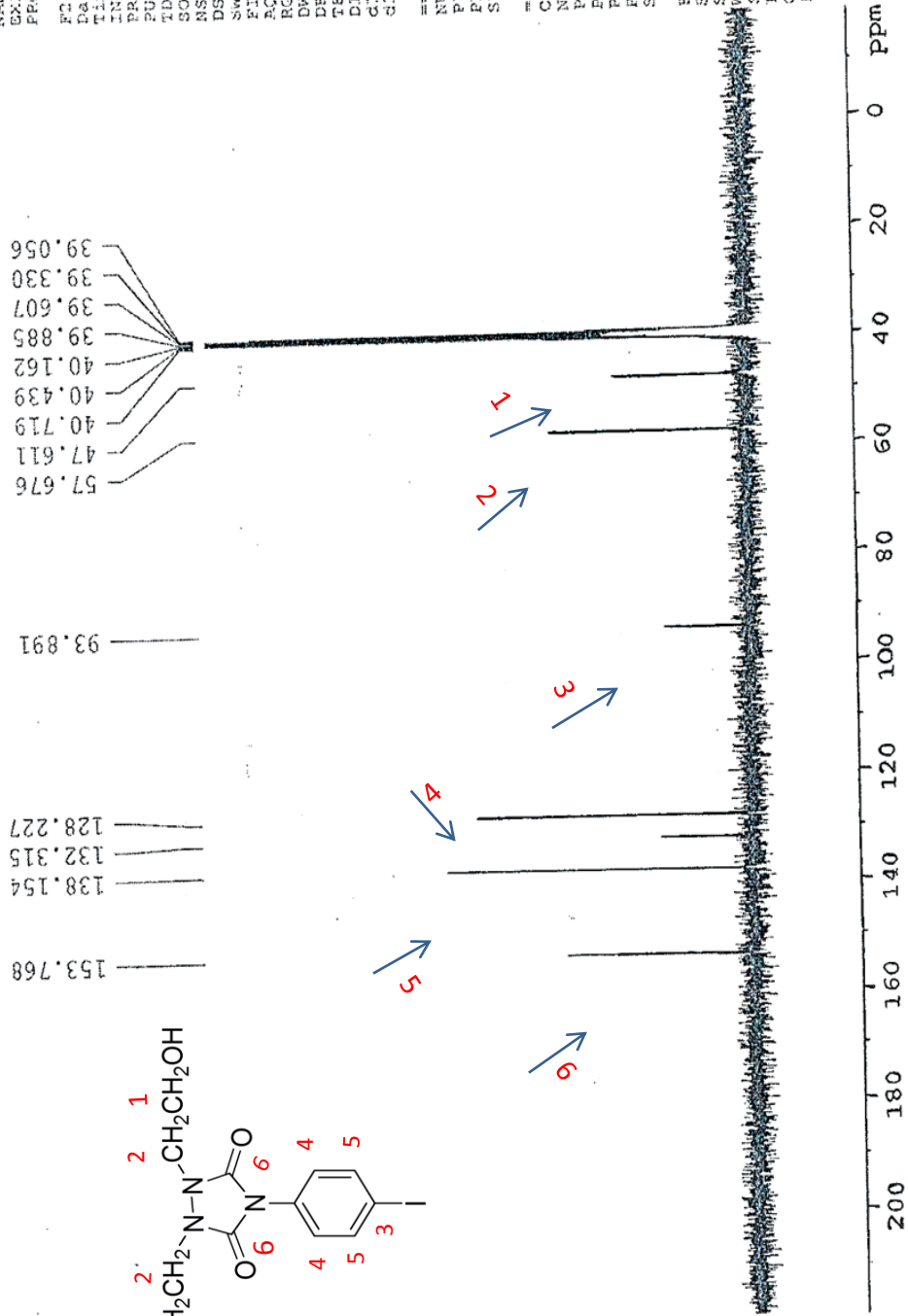
Current Data Parameters
 NAME Mohammedi
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20151110
 Time 10.56
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm EBO BB-1H
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT DMSO
 NS 250
 DS 2
 SWH 17985.611 Hz
 FIDRES 0.274439 Hz
 AQ 1.8219508 sec
 RG 2048
 DW 27.800 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 2.0000000 sec
 d11 0.0300000 sec
 d12 0.0000200 sec

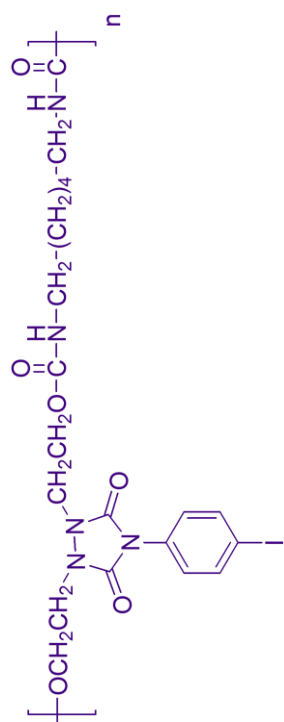
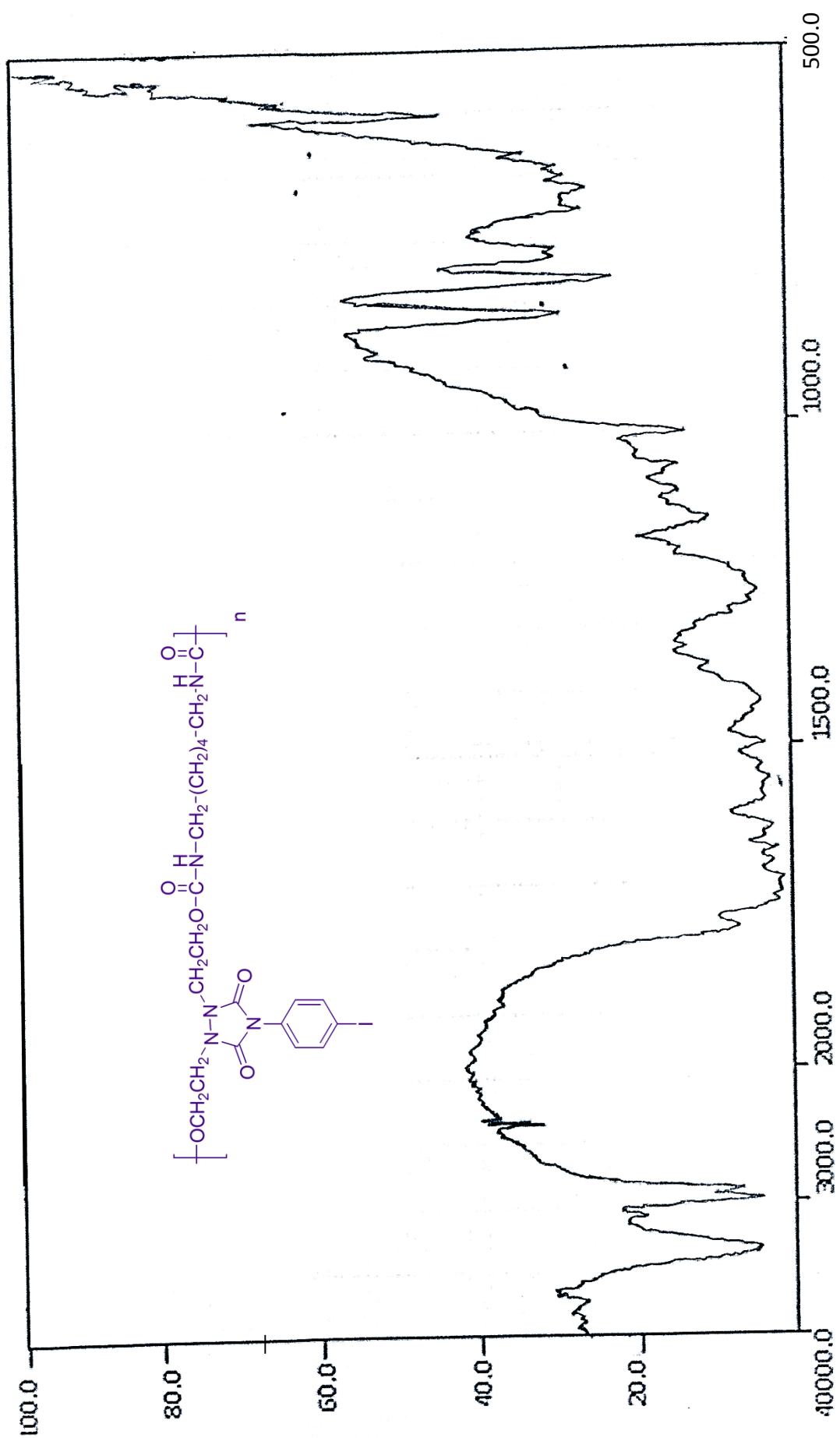
===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 13C
 P1 11.50 usec
 PL1 -2.00 dB
 SFO1 75.4752953 MHz

===== CHANNEL f2 =====
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 87.00 usec
 PL2 -2.00 dB
 PL12 4.00 dB
 PL13 18.00 dB
 SFO2 300.1312005 MHz

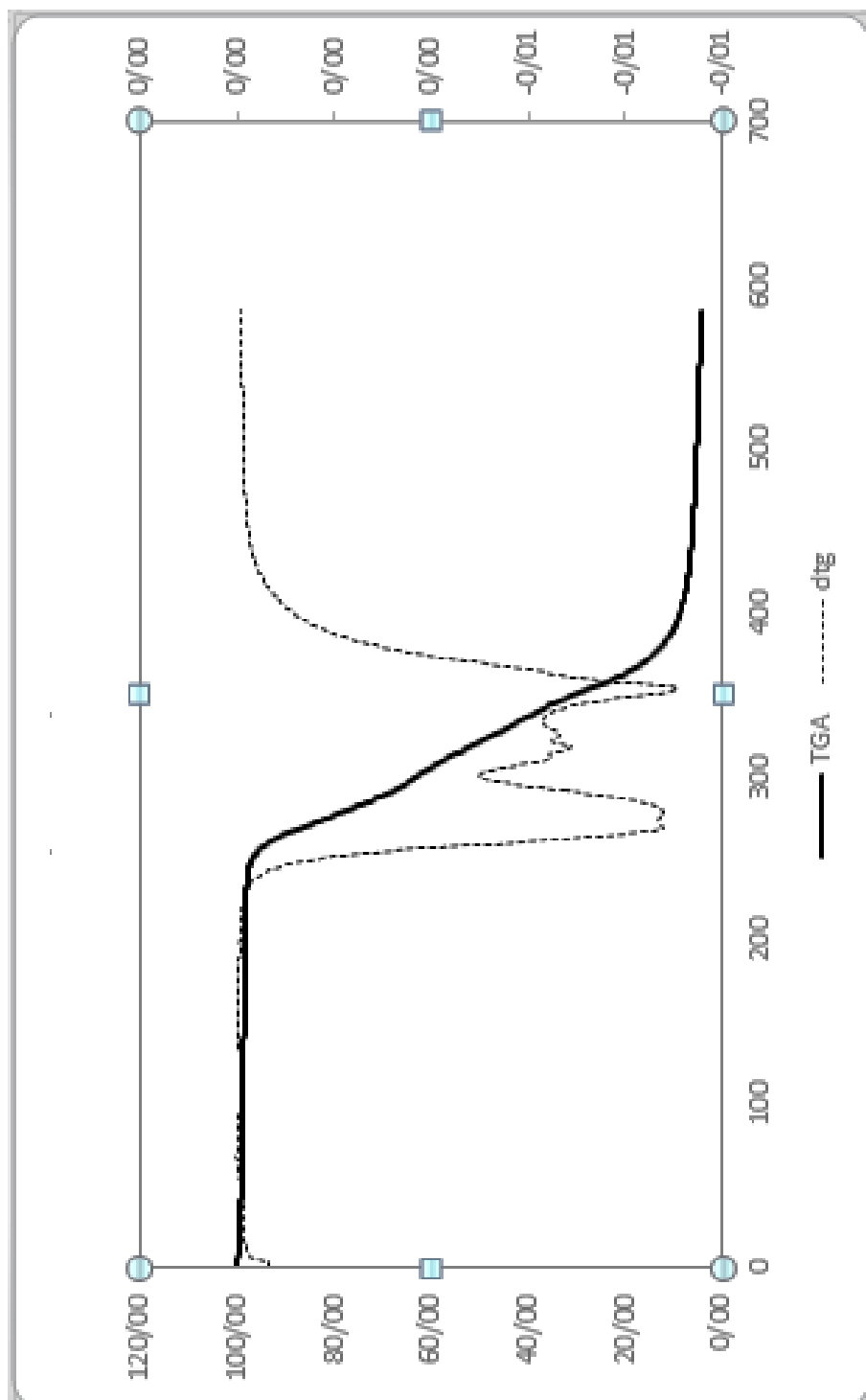
F2 - Processing parameters
 SI 65936
 SF 75.4677490 MHz
 EQ
 WDW C
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GR 0
 PC 1.00



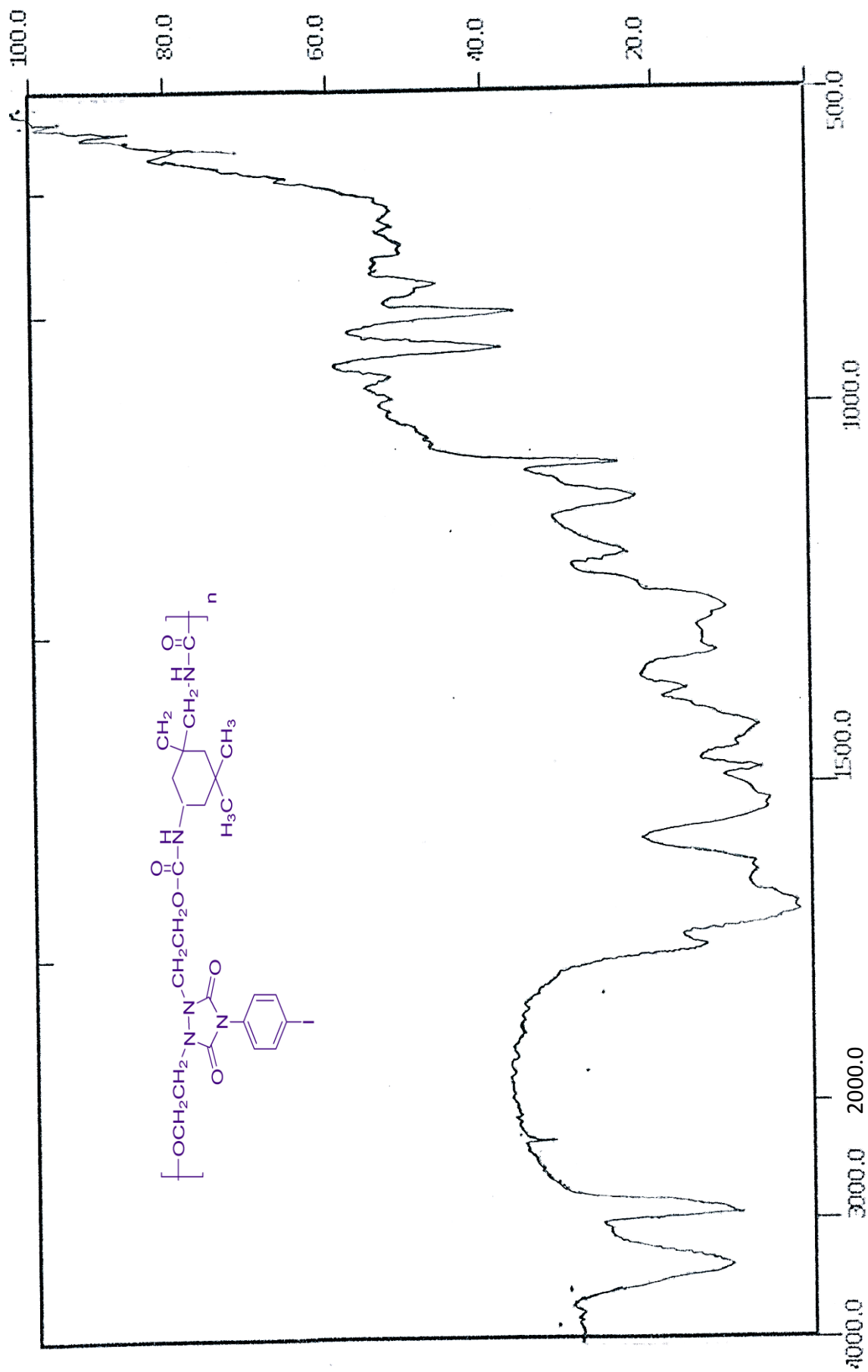
طيف ۴-۳: طيف C-NMR ۳۰۰ مگا هرتز نمونه شماره ۳۴



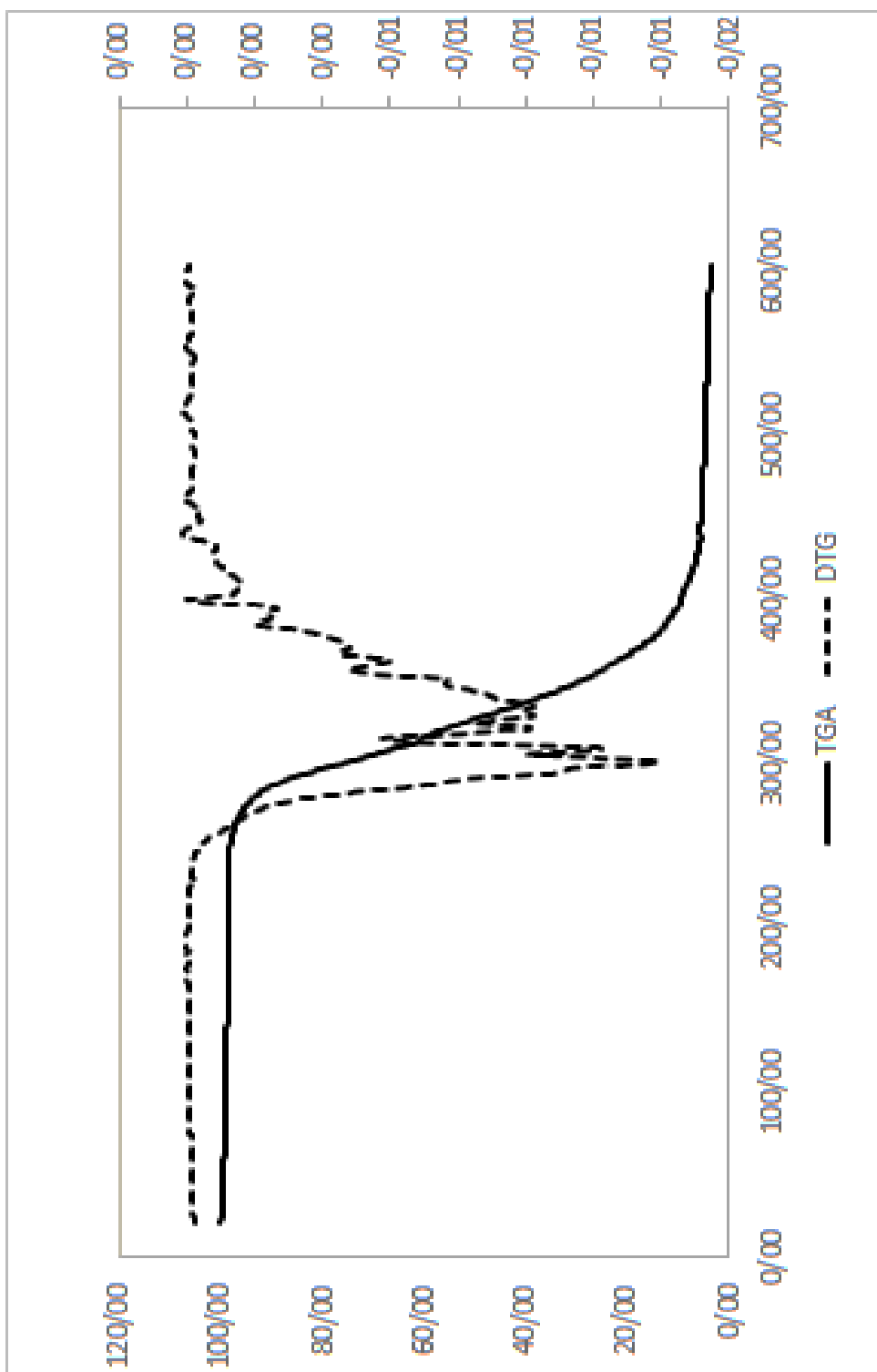
طیف ۴-۴: طیف IR نمونه شماره ۳۶



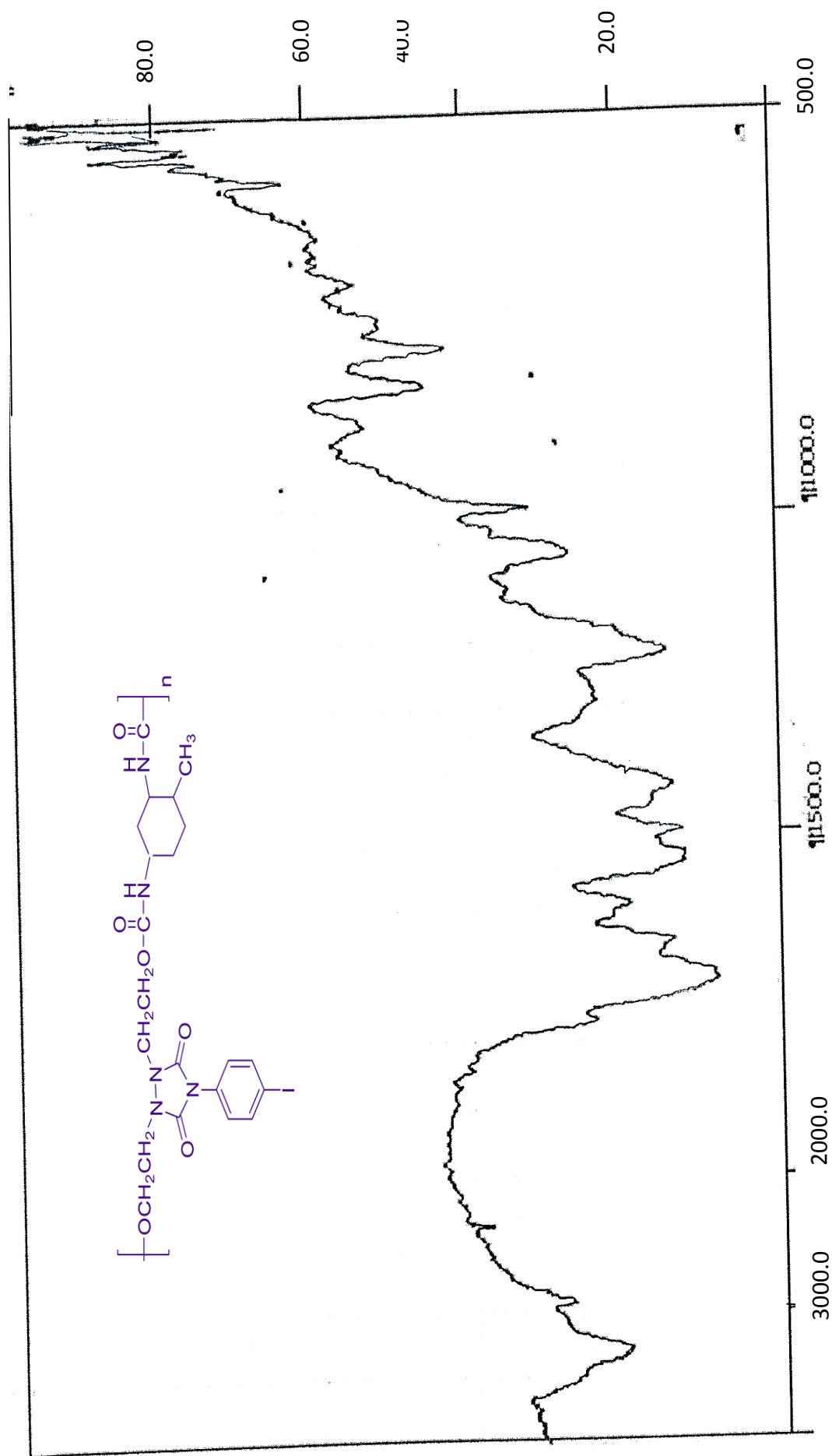
طیف ۴-۶: طیف TGA(DTG) نمونه شماره ۳۶



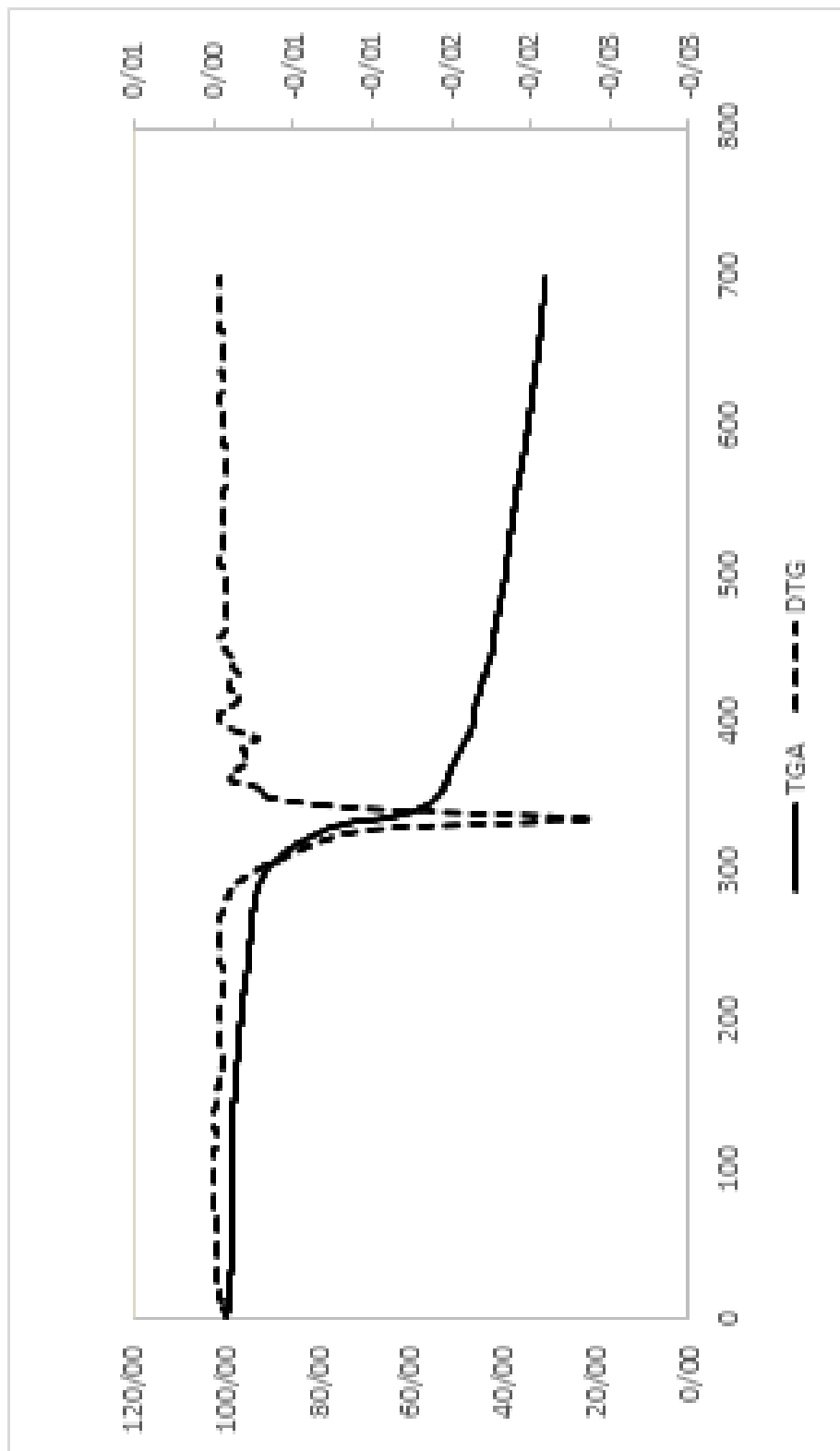
طیف ۴-۷: طیف IR نمونه شماره ۳۷



طیف ۴-۸: طیف TGA(DTG) نمونه شماره ۳۷



طیف ۴-۹: طیف IR نمونه شماره ۳۸



طیف ۱۰۴: طیف TGA (DTG) نمونه شماره ۳۸

۴- منابع

[۱] الف) زلفی گل، م، واکنش ۴-پروپیل تری آزلین دی اون با بعضی از دی اونها و هالوژناسیون برخی از محصولات حاصله، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، پایان نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۷۲ ب) اصغری، ژ سنتز مونومرها و کوپلیمرهای جدید از طریق واکنش های افزایشی حلقوی، دانشکده شیمی، دانشکده صنعتی اصفهان، پایان نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۷۲ ج) مهدویان، ع، تهیه ی پلیمرهای جدید نامتقارن و فعال در برابر نور از طریق واکنش های حلقه زایی، دانشکده شیمی، دانشکده صنعتی اصفهان، رساله ی دکتری، ۱۳۷۸.

[2] J. Meisenheimer, C. Angermant, O. Finn, E. Vieweg, (1924), *Chem. Ber.*, 57, 1744.

[3] K. Kaftory, I. Agmon., Am, (1984), *J. Chem. Soc.*, 106, 7785.

[4] Izydore, R, (1996), *J. Org. Chem.*, 61, 3733-3773.

[5] I. H. Hall, K. Taylor, R. A. Izydore, D. E. Coleman, J. Michell, R. Cummings, (1998), *Pharmazie.*, 53, 398.

[6] C. MacLauchlin, I. H. Hall, R. A. Izydore, (1990), *Arch. Pharm.*, 332, 225.

[7] I. H. Hell, R. Simlot, R. A. Izydore, (1995), *Arch. Pharm.*, 5, 328.

[8] R. Simlot, R. A. Izydore, O. T. Wong, A. H. Hall, (1994), *J. Oharm. Sxci.*, 83, 367.

[9] I. H. Hall, O. T. Wong, R. Simlot, M. C. Miller, R. Izydore, (1992), *Anticancer Res.*, 12, 1355.

[10] M. A. Hahn, R. H. Adamson, (1972), *J. Nat. Cancer Inst.*, 48, 783 .

[11] J. C. Oxley, J. L. Smith, Z. Zhou, R. L. McKenny, (1995), *J. Phys. Chem.*, 99, 10383

[12] K. Waki, T. Yamashita, (1992), *Kogyo Kayaku.*, 53, 238.

[13] F. R. Wright, (1976), *J. Cell. Plast.*, 12, 317.

- [14] V. Otel, (1974), *Ind, Usoara.*, 21, 615.
- [15] O. Makovcova, P. Vaculik, (1961), *Biol. Plant Acad. Sci. Bohemslov.*, 3, 89.
- [16] K. Hara, M. Kanzawa, N. Forster, T. Yoshida, (1997), *J. Pyrotech.*, 5, 11.
- [17] K. Hara, M. Kanzawa, T. Yoshida, (1996), *J. Pyrotech.*, 4, 15.
- [18] S. Mallakpour, Z. Rafiee, (2007), *Polymer.*, 48, 5530.
- [19] T. Shgematsu, M. Tomita, T. Shibahara, M. Nakazawa, S. Munakata, (1997), *Jpn. Patent 52, 83, 562, Chem. Abstr.*, 87, P 168017 f.
- [20] Bausch, M., J., David, B., Selmarten, D., Wang, L.H., (1991), *Annu. Conf. Mater. Tecnol*, 7Th, 41.
- [21] V. M. Kolb, J. P. Dworkin, S. L. Miller, (1994), *J. Mol. Evol.*, 38, 549.
- [22] S.L. Miller, (1993), *Orig. Life Evole.*, 23,107.
- [23] P.D. Boatman, J. Urban, M. Nguyen, M. Qabar. M. Kahn, High-throughput synthess and optimization of thrombin inhibitors via urazole α -addition, Bioorg Md, (2003), *Chem.Lett 13.*, 1445-1449.
- [24] G. Pellizzagri and G. Cuneo, (1894), *Gazz. Chim. Ital.*, 24, 506.
- [25] J. Thiele and E. Uhlfeldere, (1898), *Ann.*, 93, 3.
- [26] (a)Poth and Bailey, (1923), *Thisjo Urnal.*, 45, 3008, (b) Pinner, (1888), *Ber*, 21, 1224.
- [27] L. Bonsignore, F. Cottiglia, G. Loy, D. Secci, (1995), *Heterocycles.*, 41,303.
- [28] (a) H. W. Gausman, C. L. Rhykerd, H. L. Hinderliter, E. S. Scott, L. F. Audrieth, (1953), *Botan. Gaz.*, 114, 292, (b) C. L. Mitchell, H. H. Keasling, E. G. Gross, (1959), *J. Am. Pharm. Assoc.*, 48, 122, (c) O . Macovcova, P. Vaculik, (1961), *Biol. Plant. Acad. Sci.*, 3, 88.

- [29] (a) T. J. Bougalt and J. Leboucq, **(1929)**, *Compt. Rend.*, 188, 1406, (b) T. Bougalt and J. Leboucq, **(1930)**, *Bull. Soc. Chim.*, 47, 594, Bougalt and J. Leboucq **(1930)**, *J. Pharm. Chim.*, 5, 12.
- [30] Murry, J. A., Danis, F. D., **(1934)**, *J. A. C. S.*, 56, 144.
- [31] A; Ghorbani, M; Nikoorazm, G; Azadi, **(2014)**, *J. Chem Lett* 25, 451-454.
- [32] Farhangi . Shiva, Preparation and polycondensation of -4-(4-iodophenyl)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione, Faculty of Chemistry, Shahrood of Technology, Thesis Organic Chemistry **(2009)**.

Abstract

4-iodobenzoic acid was refluxed with thionyl chloride the residue was filtered off, dried to give 4-iodobenzoyl chloride. The resulted compound reacted with sodiumazide dissolved in acetone and water, the solid was filtered off, dried to give white powder. 4-iodobenzoyl azide was refluxed in toluene then react with Ethylhydrazinecarboxylate the powder of 1-ethoxy carbonyl-4-(4-iodophenyl)semicarbazide was filtered off. 1-Ethoxycarbonyl-4-(4-iodophenyl)semicarbazide and a water solution of potassium hydroxide were added for neutralization, then 4-(4-iodophenyl)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione precipitated as powder the structure of this compound was confirmed using infrared spectroscopy.

1,2-bis (2-hydroxy ethyl) 4-(4-iodo phenyl)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione was prepared via the reaction of 2-bromo ethanol with one mole urazole in DMF. The structure of the monomer was identified and confirmed by IR, $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopies.

Polymerization of the monomer with stoichiometric amount of various diisocyanates, hexamethylene diisocyanate (HMDI), tolylene diisocyanate (TDI), and isophorane diisocyanate (IPDI), led to new polymers, in high yields and inherent viscosities. These polymers were characterized by using $^1\text{H-NMR}$ spectroscopies, viscometry and thermal gravimetric analysis (TGA, DTG).

Keyword: Urazole, Sodiumazide, Toluene, Ethylhydrazinecarboxylate, Semicarbazide, Potassium hydroxide, Polymerization, Hexamethylene diisocyanate, Toluene diisocyanate, Isophorane diisocyanate.



Shahrood University of Technology
Faculty of Chemistry

Pereparation and polycondensation of 1,2-bis (2-hydroxy ethyl)-4-(4-iodo phenyl)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione with diisocyanate

M.Mohammadi

Supervisor(s):

Dr. H. Nasr-Isfahani

Advisor:

Dr. A. Keyvanloo

February 2016