

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گرایش شیمی آلی

پایان نامه کارشناسی ارشد

تهیه پلیمرهای رنگی پلی استایرن و پلی (وینیل کلراید) بر مبنای *N*-متیل- β -[4-(4-نیتروفنیل آزو) فنیل]

پروپازرژیل آمین

نگارش:

نازنین درویشی

استاد راهنما:

دکتر حسین نصر اصفهانی

استاد مشاور:

دکتر محمد باخرد

خرداد ۹۸

شماره: ۷۸۰۷
تاریخ: ۹۷/۴/۱۲

باسمه تعالی



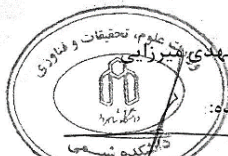
مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم نازنین درویشی با شماره دانشجویی ۹۵۰۵۹۳۴ رشته شیمی گرایش آلی تحت عنوان تهیه پلیمرهای رنگی پلی استایرن و پلی (وینیل کلراید) بر مبنای متیل-۴-نیترو فنیل آزوفنیل پروپارزیل آمین که در تاریخ ۹۸/۳/۲۷ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه: خوب) مردود
نوع تحقیق: نظری عملی

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	دانشیار	دکتر حسین نصر اصفهانی	۱- استاد راهنمای اول
			۲- استاد راهنمای دوم
	استاد	دکتر محمد باخرد	۳- استاد مشاور
	دانشیار	دکتر حسین نیکوفرد	۴- نماینده تحصیلات تکمیلی
	دانشیار	دکتر علی کیوانلو	۵- استاد ممتحن اول
	دانشیار	دکتر مهدی میرزایی	۶- استاد ممتحن دوم



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر مهدی میرزایی

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

اثری است کوچک، بسیار کوچک....

اما به رسم ادب

تقدیم به

پدرم

او که آفتاب مهرش در آستانه‌ی قلبم هم چنان پابرجاست و هرگز غروب نخواهد کرد

مادرم

که وجودش گرمابخش این روزگاران سرد است.

خواهران و برادرانم به پاس محبت بی دریغشان

سپاس‌گزاری:

سپاس بی‌کران پروردگار یکتا را که به لطف بی‌قیاسش این مرحله از زندگی را با موفقیت به پایان رساندم. بر خود لازم می‌دانم از تمام کسانی که لطف‌هایشان شامل حالم شد، سپاس و قدردانی خود را ابراز نمایم. از خانواده‌ام که سایه مهربانی‌هایشان سایه سار زندگی‌م می‌باشد و از خداوند خواهان توفیقم که هر لحظه را در عصای دست بودنشان بگذرانم.

نمی‌توانم معنایی بالاتر از تقدیر و تشکر بر زبانم جاری سازم و سپاس خود را در وصف استاد راهنمای بزرگوام جناب آقای **دکتر حسین نصر اصفهانی** به جهت لطف بی‌دریغشان آشکار نمایم.

از استاد مشاور فرهیخته جناب آقای دکتر محمد باخرد و داوران فرزانه جناب آقایان دکتر کیوانلو و دکتر میرزایی کمال تشکر و قدردانی دارم.

و با تشکر فراوان از راهنمایی‌های بی‌شائبه و دلسوزانه جناب آقای سپهر.

و در انتها از تمام دوستان و همسفران مسیر زندگی که وجودشان شادی‌بخش و صفایشان مایه آرامش من است.

تعهد نامه

اینجانب نازنین درویشی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه پلیمرهای رنگی پلی استایرن و پلی (وینیل کلراید) بر مبنای -Nمتیل- [4-4-نیترو فنیل آزو) فنیل] پروپارژیل آمین 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 شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه شاهرود » و یا « **Shahrood University** » 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:

رنگینه‌ی آزویی از طریق دی‌آزودار کردن یک آمین آروماتیک (پارا نیترو آنیلین) و سپس واکنش آن با N -متیل آنیلین سنتز شد. هر کدام از پلیمرهای پلی‌استایرن کلرومتیل‌دار و پلی‌(وینیل کلراید) پس از واکنش با سدیم آزید، با N -متیل- $[4-(4\text{-نیتروفنیل آزو})\text{فنیل}]$ پروپارژیل آمین که به صورت درجا تهیه شده بود، از طریق واکنش کلیک واکنش داد که در نتیجه‌ی آن، پلیمرهای پلی‌استایرن رنگی و پلی‌(وینیل کلراید) رنگی به دست آمد. این پلیمرها با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی مادون زیرقرمز، رزونانس مغناطیس هسته‌ای، UV-VIS و همچنین آنالیز حرارتی شناسایی شدند.

کلمات کلیدی: پلی‌استایرن، پلی‌استایرن کلرومتیل‌دار، پلی‌(وینیل کلراید)، N -متیل آنیلین، رنگینه، آزو.

فهرست مطالب

فصل اول	۱
۱- مقدمه	۲
۱-۱- رنگینه و رنگدانه	۲
۱-۱-۱- کاربردهای رنگینه‌ها و رنگدانه‌ها	۳
۱-۱-۲- انواع رنگینه‌ها	۳
۲-۱- رنگینه‌های آزوبی	۴
۲-۱-۱- تهیه‌ی رنگینه‌های آزوبی	۵
۲-۱-۲- کاربرد رنگینه‌های آزوبی	۷
۲-۱-۳- انواع رنگینه‌های آزوبی	۷
۳-۱- پلی‌استایرن	۸
۳-۱-۱- تاریخچه پلی‌استایرن	۹
۳-۱-۲- کاربردهای پلی‌استایرن	۹
۳-۱-۳- پلی‌(وینیل کلراید)	۹
۳-۱-۴- تاریخچه‌ی پلی‌(وینیل کلراید)	۱۰
۳-۱-۵- کاربردهای پلی‌(وینیل کلراید)	۱۰
۵-۱- پلیمرهای آزودار	۱۱
۶-۱- شیمی کلیک	۱۳
۶-۱-۱- واکنش کلیک در پلیمریزاسیون	۱۴
۷-۱- شیمی ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها	۱۷
۷-۱-۱- کاربرد و خواص بیولوژیکی ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها	۱۸
۷-۱-۲- ویژگی‌های ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها	۱۹
فصل دوم	۲۱
۲- بحث و بررسی نتایج	۲۲
۲-۱- سنتز N -متیل- $[4-(4\text{-نیتروفنیل‌آزو})\text{فنیل}]$ پروپارژیل آمین (۷)	۲۴
۲-۲- واکنش پلی‌استایرن کلرومتیل‌دار شده (۸) با سدیم آزید (۹)	۲۵
۲-۳- واکنش پلی‌(وینیل کلراید) (۱۱) با سدیم آزید (۹)	۲۶
۲-۴- واکنش کلیک پلی‌استایرن حاوی گروه آزید (۱۰) با N -متیل- $[4-(4\text{-نیتروفنیل‌آزو})\text{فنیل}]$ پروپارژیل آمین (۷)	۲۷
۲-۵- واکنش کلیک پلی‌(وینیل کلراید) حاوی گروه آزید (۱۲) با N -متیل- $[4-(4\text{-نیتروفنیل‌آزو})\text{فنیل}]$ پروپارژیل آمین (۷)	۲۸
۲-۶- نتیجه‌گیری	۲۹
۲-۷- آینده نگری	۳۰
فصل سوم	۳۱
بخش تجربی	۳۱
۳- بخش تجربی	۳۲
۳-۱- دستگاه‌ها	۳۲
۳-۲- مواد اولیه	۳۲

۳۲	تهیه رنگینه ی <i>N</i> -متیل-۴-۴-نیتروفنیل آزو) فنیل پروپارژیل آمین (۷)
۳۳	واکنش پلی استایرن کلرومتیل دار شده (۸) با سدیم آزید (۹)
۳۳	واکنش پلی (وینیل کلراید) (۱۱) با سدیم آزید (۹)
۳۴	واکنش کلیک پلی استایرن حاوی گروه آزید (۱۰) با رنگینه (۷) تهیه ی پلی استایرن رنگی (۱۳)
۳۵	واکنش کلیک پلی (وینیل کلراید) حاوی گروه آزید (۱۲) با رنگینه (۷) تهیه ی پلی (وینیل کلراید) رنگی (۱۴)
۳۷	منابع
۴۳	پیوست ها

فهرست ضمائم

۴۴.....	ضمیمه ۱ طیف FT-IR N -متیل- [۴-۴-نیتروفنیل آزو) فنیل] پروپارژیل آمین
۴۵.....	ضمیمه ۲ طیف 1H -NMR N -متیل- [۴-۴-نیتروفنیل آزو) فنیل] پروپارژیل آمین
۴۶.....	ضمیمه ۳ طیف ^{13}C -NMR N -متیل- [۴-۴-نیتروفنیل آزو) فنیل] پروپارژیل آمین
۴۷.....	ضمیمه ۴ طیف UV-VIS N -متیل- [۴-۴-نیتروفنیل آزو) فنیل] پروپارژیل آمین
۴۸.....	ضمیمه ۵ طیف FT-IR پلی استایرن
۴۹.....	ضمیمه ۶ طیف FT-IR پلی استایرن حاوی گروه آزید
۵۰.....	ضمیمه ۷ طیف FT-IR پلی (وینیل کلراید) حاوی گروه آزید
۵۱.....	ضمیمه ۸ طیف FT-IR پلی استایرن رنگی
۵۲.....	ضمیمه ۹ طیف 1H -NMR پلی استایرن رنگی
۵۳.....	ضمیمه ۱۰ طیف UV-VIS پلی استایرن رنگی
۵۴.....	ضمیمه ۱۱ نمودار TGA پلی استایرن رنگی
۵۵.....	ضمیمه ۱۲ طیف FT-IR پلی (وینیل کلراید) رنگی
۵۶.....	ضمیمه ۱۳ طیف 1H -NMR پلی (وینیل کلراید) رنگی
۵۷.....	ضمیمه ۱۴ طیف UV-VIS پلی (وینیل کلراید) رنگی
۵۸.....	ضمیمه ۱۵ نمودار TGA پلی (وینیل کلراید) رنگی

فهرست جداول

جدول ۱: آنالیز حرارتی پلی استایرن رنگی ۳۵

جدول ۲: آنالیز حرارتی پلی (وینیل کلراید) رنگی ۳۵

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: ماده رنگ‌زای کشف شده توسط پرکین..... ۳
- شکل ۲-۱: مثال‌هایی از رنگینه مختلف..... ۴
- شکل ۳-۱: تراکم هیدرازین‌ها..... ۵
- شکل ۴-۱: کاهش آروماتیک حاوی گروه‌های نیترو..... ۵
- شکل ۵-۱: اکسایش برخی آمین‌های نوع اول به وسیله‌ی اکسنده‌ی قوی..... ۶
- شکل ۶-۱: جفت کردن اکسایشی..... ۶
- شکل ۷-۱: آزودار کردن آمین آروماتیک..... ۷
- شکل ۸-۱: مثال‌هایی از رنگینه‌های آزویی مختلف..... ۸
- شکل ۹-۱: ساختار پلی‌استایرن..... ۹
- شکل ۱۰-۱: ساختار پلی‌(وینیل کلراید)..... ۱۰
- شکل ۱۱-۱: تهیه‌ی N,N -دی‌متیل- $[4-(4\text{-آمینوفنیل آزو)فنیل}]$ آمین..... ۱۲
- شکل ۱۲-۱: تهیه‌ی پلی‌(آزو کربنات اورتان)ها..... ۱۲
- شکل ۱۳-۱: واکنش پلی‌(وینیل آمین) با N -استیل سولفانیل کلراید..... ۱۳
- شکل ۱۴-۱: واکنش کلکلیک آزید آلکین..... ۱۴
- شکل ۱۵-۱: واکنش کلکلیک بین پلی‌(اتیلن گلیکول-۳۵۰) با پلی‌استر..... ۱۵
- شکل ۱۶-۱: سنتز کوپلیمر از پلی‌استایرن و پلی‌(اتیلن اکسید)..... ۱۵
- شکل ۱۷-۱: تهیه‌ی کربازول‌های حاوی حلقه‌های تری‌آزول..... ۱۶
- شکل ۱۸-۱: واکنش کلکلیک بین آزید درختی با پلی‌(وینیل استیلن)..... ۱۷
- شکل ۱۹-۱: کلکلیک پلیمریزاسیون آلکین‌های آروماتیک و آزیدها..... ۱۷
- شکل ۲۰-۱: واکنش تهیه‌ی N -متیل- $[4-(4\text{-نیتروفنیل آزو)فنیل}]$ پروپارژیل آمین..... ۲۲
- شکل ۲۰-۲: واکنش تهیه‌ی پلی‌استایرن رنگی..... ۲۳
- شکل ۲۱-۲: واکنش تهیه‌ی پلی‌(وینیل کلراید) رنگی..... ۲۳
- شکل ۲۲-۲: واکنش تهیه‌ی N -متیل- $[4-(4\text{-نیتروفنیل آزو)فنیل}]$ پروپارژیل آمین..... ۲۴
- شکل ۲۳-۲: واکنش پلی‌استایرن با سدیم آزید..... ۲۶
- شکل ۲۴-۲: واکنش پلی‌(وینیل کلراید) با سدیم آزید..... ۲۶
- شکل ۲۵-۲: واکنش کلکلیک پلی‌استایرن حاوی گروه آزید با رنگینه‌ی پروپارژیل دار شده..... ۲۷
- شکل ۲۶-۲: واکنش کلکلیک پلی‌(وینیل کلراید) حاوی گروه آزید با رنگینه‌ی پروپارژیل دار شده..... ۲۸

فصل اول

مقدمه

۱- مقدمه

۱-۱ رنگینه^۱ و رنگدانه^۲

به طور کلی هر ترکیب مایع یا قابل تبدیل به مایع چسبنده که پس از اعمال لایه‌ی نازکی از آن به شکل یک فیلم جامد، پوشاننده و غیرشفاف در آید به عنوان رنگ تعریف می‌شود. اصطلاح رنگ هم برای رنگینه و هم برای رنگدانه به کار برده می‌شود [۱].

رنگینه‌ها نسبت به رنگدانه‌ها دارای رنگ روشن‌تر، و نیز پایداری و ثبات کمتری هستند. انسان از دیرباز به منظور رنگ کردن اشیاء زندگی روزمره خود از رنگینه‌ها و رنگدانه‌های طبیعی گیاهی، حیوانی، معدنی و همچنین ریشه‌ها استفاده کرده است.

رنگینه و رنگدانه را از آن جهت که فقط برخی از طول موج‌های نور مرئی را جذب می‌کنند یکسان می‌دانند؛ تفاوت اساسی بین رنگینه و رنگدانه از نظر انحلال‌پذیری آن‌ها می‌باشد. رنگینه‌ها در بستر محلول هستند و بنابراین در سطح مولکولی پراکنده می‌باشند؛ در حالی که رنگدانه‌ها نامحلول بوده و به صورت ذرات پخش شده‌اند [۲].

در سال ۱۸۵۳ اولین ماده‌ی رنگزا توسط ویلیام هنری پرکین^۳ به صورت تصادفی کشف شد. این ماده که ماوین^۴ نامیده شد، در نتیجه‌ی آزمایش تهیه‌ی ساختار داروی کوینین^۵ از آنیلین به دست آمد که به صورت یک ماده‌ی لزج ارغوانی رنگ بود. در شکل (۱-۱) ساختار این ترکیب نشان داده شده است.

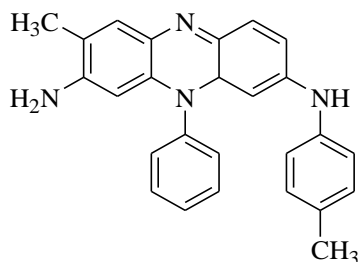
¹ Dye

² Pigment

³ William Henry Perkin

⁴ Mauveine

⁵ Quenene



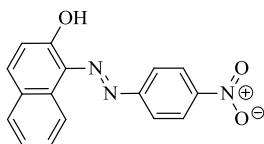
شکل ۱-۱: ماده رنگزای کشف شده توسط پرکین

۱-۱-۱ کاربردهای رنگینه‌ها و رنگدانه‌ها

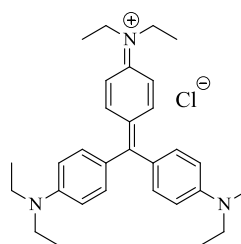
رنگینه‌ها برای اصلاح و تعدیل نور و همچنین محافظت و تزئین بسیار پرکاربرد هستند. به طور کلی از کاربردهای رنگینه‌ها و رنگدانه‌های طبیعی و مصنوعی می‌توان به رنگ کردن کاغذ، پارچه، پلاستیک و چرم و به طور گسترده در رنگ آمیزی مصالح ساختمانی، مانند بتن و سیمان، سرامیک و شیشه و دامنه وسیع تری از بسترها، از جمله لوازم آرایشی و مداد رنگی اشاره کرد [۳].

۱-۱-۲ انواع رنگینه‌ها

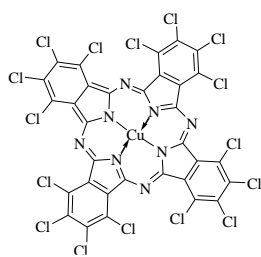
در یک دسته‌بندی می‌توان رنگینه‌ها را به دو دسته‌ی مصنوعی و طبیعی تقسیم‌بندی کرد. بر این اساس، رنگینه‌های مصنوعی بر پایه‌ی ترکیبات نفتی و رنگینه‌های طبیعی از مواد معدنی، گیاهان و جانوران به دست آمده‌اند. در دسته‌بندی دیگر رنگینه‌ها را می‌توان به دو دسته‌ی رنگینه‌های آلی و معدنی طبقه‌بندی کرد. اساس رنگینه‌های آلی بر مبنای زنجیرها و حلقه‌های کربنی است. در برخی موارد رنگینه‌ها دارای عناصر فلزی (معدنی) جهت کمک به خاصیت پایداری رنگینه نیز هستند. رنگینه‌های تری‌آریل متان، نیترو، ایندیگو، فتالوسیانین، متین، آنتراکینون، و رنگینه‌های آزویی از جمله رنگینه‌های آلی به شمار می‌روند [۴]. ساختار مولکولی این رنگینه‌ها در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.



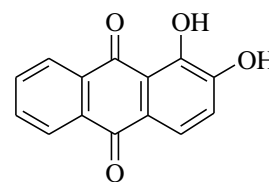
(رنگینه‌ی آزویی)



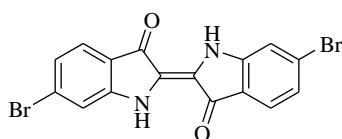
(رنگینه‌ی تری‌آریل متان)



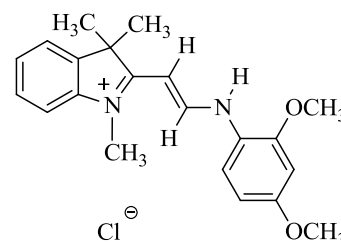
(رنگینه‌ی فتالوسیانین)



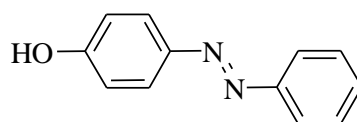
(رنگینه‌ی آنتراکینون)



(رنگینه‌ی ایندیگو)



(رنگینه‌ی متین)



(رنگینه‌ی آزو)

شکل ۱-۲: مثال‌هایی از رنگینه مختلف

۱-۲ رنگینه‌های آزویی

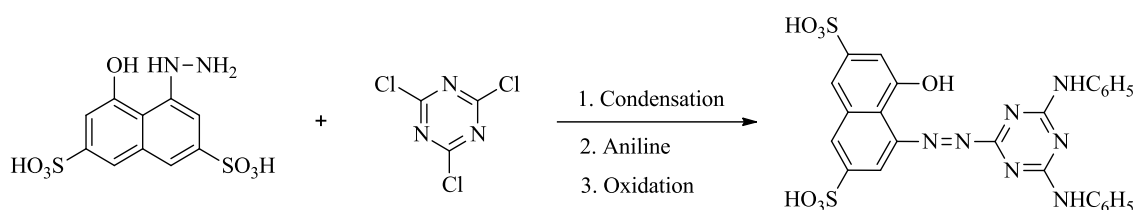
رنگینه‌های آزو یکی از مهمترین رنگینه‌های صنعت نساجی بوده که به طور وسیعی برای رنگرزی کالای نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این رنگینه‌ها ترکیبات آلی هستند که گروه عاملی $R-N=N-R'$ دارند که در آن R و R' معمولاً آریل هستند. در این دسته از ترکیبات حلقه‌های آروماتیک به‌وسیله‌ی گروه کروموفوری $-N=N-$ متصل به اتم‌های کربن با هیبرید sp^2 که گروه آزو نام دارد به یکدیگر متصل شده‌اند. گروه آزو به طور معمول به حلقه‌های بنزن، نفتالین و در مواردی به هتروسیکل‌های آروماتیک مانند پیرول متصل هستند [۵-۶].

ترکیبات حاوی پیوند $C-N=N-C$ به عنوان یک خانواده‌ی تجاری مهم از ترکیبات آزو، بیش از ۶۰ درصد کل رنگینه‌های تولیدی جهان را شامل می‌شوند. رنگینه‌های آزو دارای قدرت رنگزایی بسیار بالایی

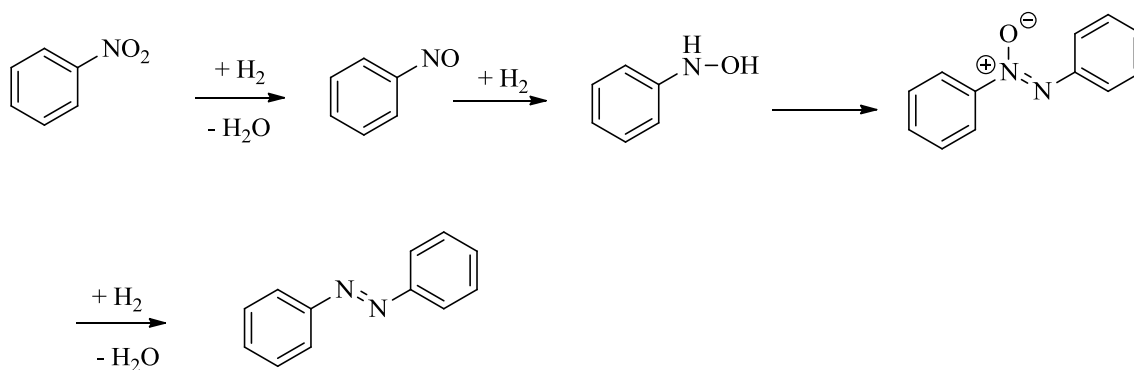
هستند. بسته به نوع ساختار مولکول، می‌توان رنگینه‌های آزویی با فام قرمز، نارنجی، زرد و حتی آبی و سبز سنتز کرد [۷].

۱-۲-۱ تهیه رنگینه‌های آزویی

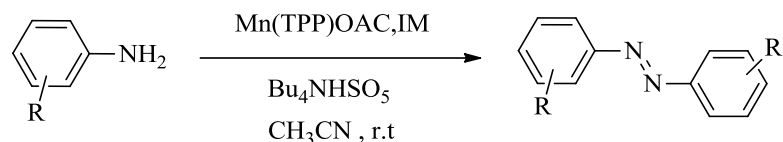
ترکیبات آزو را می‌توان، تراکم هیدرازین‌ها و کینون‌ها (شکل ۱-۴) [۸]، کاهش مشتقات آروماتیک حاوی نیتروژن (شکل ۱-۵) [۹]، اکسایش برخی آمین‌های نوع اول به وسیله اکسندهای قوی (شکل ۱-۶) [۱۰] و یا جفت کردن اکسایشی (شکل ۱-۷) سنتز کرد [۱۱].



شکل ۱-۳: تراکم هیدرازین‌ها



شکل ۱-۴: کاهش مشتقات آروماتیک حاوی گروه نیترو

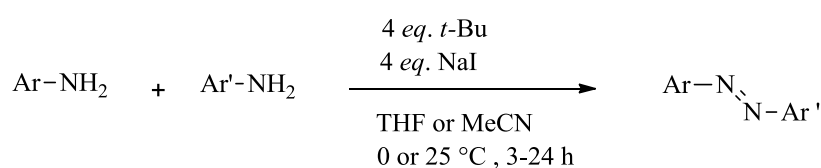


تترا فنیل پورفیرین منگنز استات: Mn(TPP)OAc

تترا بوتیل آمونیوم پروکسی مونوسولفات: Bu₄NHSO₅

ایمیدازول: IM

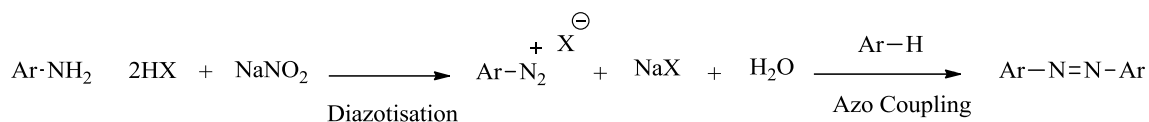
شکل ۱-۵: اکسایش برخی آمین‌های نوع اول به وسیله‌ی اکسنده‌ی قوی



شکل ۱-۶: جفت کردن اکسایشی

رایج‌ترین روش برای تهیه‌ی رنگ‌های آزویی، دی‌آزودار کردن یک آمین آروماتیک نوع اول و سپس جفت کردن^۱ نمک دی‌آزونیوم حاصل با یک فنل یا یک آمین آروماتیک برای تولید ترکیباتی با فرمول عمومی Ar-N=N-Ar' است. به طور کلی تمام رنگینه‌های آزو به وسیله‌ی دی‌آزودار کردن آمین‌های آروماتیک (شکل ۱-۸) و سپس جفت کردن نمک‌های دی‌آزونیوم حاصل با یک ترکیب غنی از الکترون تهیه می‌شوند. یون دی‌آزونیوم، یک الکترون دوست قوی است که می‌تواند با ترکیبات هسته دوست وارد واکنش شود. این واکنش که جفت شدن نام دارد، منجر به تشکیل انواع مواد رنگزای آزو می‌گردد [۱۲-۱۵].

^۱ Coupling



X: Cl, Br, NO₃, HSO₄, ...

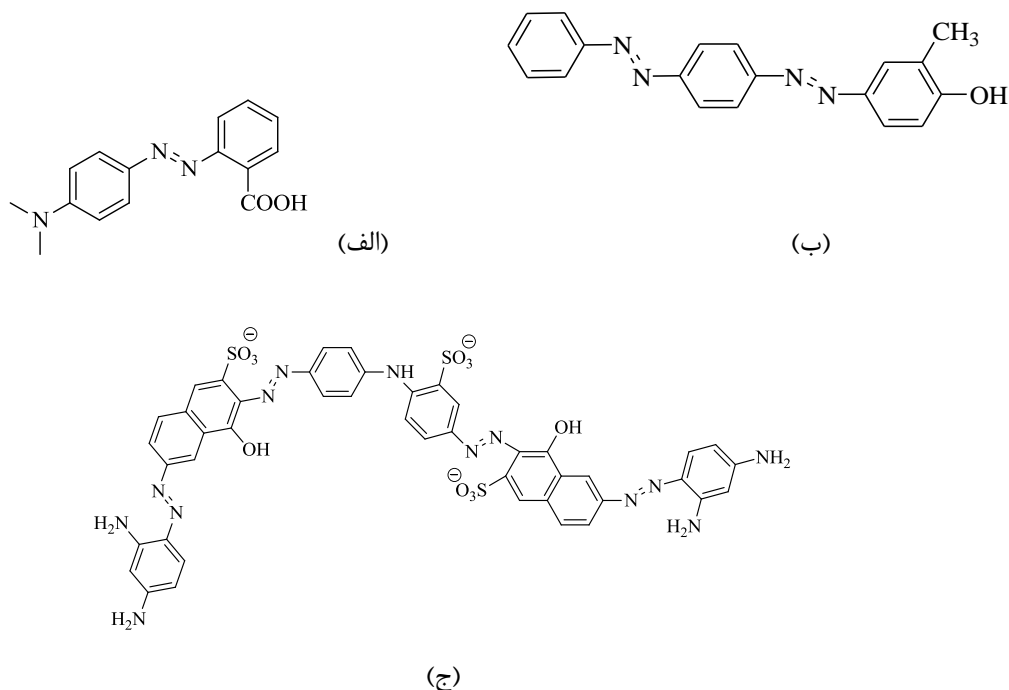
شکل ۷-۱: دی‌آزودار کردن آمین آروماتیک

۲-۲-۱ کاربرد رنگینه‌های آزویی

رنگینه‌های آزویی دارای کاربردهای فراوان در زمینه‌های صنعتی نظیر صنایع نساجی، چرم، کاغذ، افزودنی‌های غذایی و آرایشی هستند [۱۶]. این ترکیبات همچنین برای تهیه‌ی پودرهای پوشش دهنده سطوح، ساخت گیرنده‌های نوری، رنگ کردن سطوح پلاستیک، تهیه انواع هولوگرام [۱۷] و باطری‌های خورشیدی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۸]. ساخت رنگ‌های مورد استفاده در صنایع غذایی و دارویی و نیز تولید جوهرهای چاپ از دیگر کاربردهای این دسته از رنگینه‌ها است [۱۹]. از دیگر کاربردهای مواد آزویی می‌توان به خاصیت ضدباکتری آن‌ها (به عنوان مثال: انواع مشتقات آزو استانیلید) اشاره کرد [۲۰-۲۱].

۳-۲-۱ انواع رنگینه‌های آزویی

رنگینه‌های آزو از نظر ساختاری بر حسب تعداد گروه‌های آزو به رنگینه‌های مونو آزو، دی آزو، تترا آزو و پلی آزو تقسیم می‌شوند؛ رنگینه‌های مونو آزو دارای یک گروه آزو بوده و از پر استفاده‌ترین گروه‌های آزو هستند. رنگینه‌های دی آزو رنگینه‌هایی با دو گروه آزو هستند که در ساختار آن‌ها ماده‌ی کوپلاسیون از دو طرف توسط دو گروه دی آزونیوم جفت می‌شوند. تعداد این رنگ‌ها محدود و اغلب غیر قابل حل در آب است که از لحاظ کاربردی جزء رنگ‌های اسیدی دندان‌های و مستقیم محسوب می‌شوند. در رنگینه‌های تترا آزونیوم ماده‌ی کوپلاسیون با یک ترکیب تترا آزونیوم جفت می‌شود شکل (۱-۹) [۲۲]. در طبقه‌بندی رنگینه‌ها، رنگینه‌های آزو بزرگترین گروه با بیشترین تنوع رنگ هستند. در یک طبقه‌بندی از انواع رنگینه‌های آزویی، رنگینه‌های پراکنده، رنگینه‌های کمپلکسی فلزی و رنگینه‌های واکنش پذیر وجود دارد [۲۳].



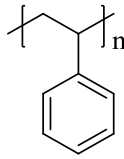
شکل ۱-۸: مثالی از رنگینه‌های آزویی مختلف: (الف): جوهر قرمز (مونوآزو)، (ب): رنگ زرد کم‌رنگ (دی آزو)، (ج):

رنگ خاکستری (تترازو)

۳-۱ پلی‌استایرن

پلی‌استایرن یک هیدروکربن با زنجیر طولانی و فرمول شیمیایی $(C_8H_8)_n$ است که در آن مراکز کربنی به صورت یک در میان به گروه‌های فنیل متصل هستند (شکل ۱-۵). پلی‌استایرن نیز مانند سایر پلیمرهای گرمانرم هنگام حرارت دیدن تا دمای بالاتر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد (دمای انتقال شیشه) تغییر حالت فیزیکی می‌دهد و همین خصوصیت این امکان را برای این پلیمر فراهم می‌کند که هنگام

حرارت به راحتی نرم شده و به شکل‌های گوناگون تبدیل شود [۲۴].



شکل ۱-۹: ساختار پلی‌استایرن

۱-۳-۱ تاریخچه پلی‌استایرن

پلی‌استایرن اولین بار در سال ۱۸۳۹ توسط ادوارد سایمون^۱ دانشمند آلمانی کشف شد. تهیه‌ی تجاری مونومر استایرن و پلیمری کردن آن در سال ۱۹۳۴ توسط کمپانی «داو»^۲ از طریق سنتز استایرن از فراورده‌های نفتی و سپس پلیمری کردن آن انجام شد [۲۵]. تجربیات به دست آمده از این محصول در زمان جنگ جهانی دوم موجب شد که در سال‌های بعد از جنگ، پلی‌استایرن به عنوان یک عایق الکتریسیته بسیار خوب و به عنوان یک پلاستیک ارزان، گرمانرم و با خواص مناسب معرفی شود [۲۶].

۱-۳-۲ کاربردهای پلی‌استایرن

پلی‌استایرن سومین پلیمر گرمانرم پس از پلی‌اتیلن (PE) و پلی‌پروپیلن (PP) است که به عنوان یک ماده مهم در بسته‌بندی، عایق‌کاری و دیگر زمینه‌های صنعتی مانند تولید ظروف یک‌بار مصرف، بدنه‌ی یخچال و فریزرها، وسایل الکترونیکی، اسباب بازی و لوازم ورزشی کاربرد دارد. کاربردهای فراوان این پلیمر ناشی از خواصی چون وزن کم، قیمت پایین، استحکام بالا و مقاومت بالای آن در برابر محدوده وسیعی از مواد شیمیایی (بازها، نمک‌ها، الکل‌ها و اسیدهای ضعیف) است [۲۷-۲۸].

۱-۴-۱ پلی‌(وینیل کلراید)^۳

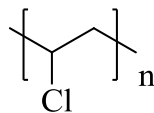
پلیمرهای وینیلی شامل خانواده‌ای از مواد بسپاری دارای گروه وینیل هستند که مهمترین عضو این خانواده پلی‌(وینیل کلراید) می‌باشد. پلی‌(وینیل کلراید) یکی از مهمترین محصولات پلیمری ترموپلاستیک در جهان محسوب می‌شود؛ به طوری که بعد از پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن سومین ترموپلاستیک پر مصرف در دنیا می‌باشد. از آنجایی که امکان تولید پلی‌(وینیل کلراید) از طریق فرآیندهای مختلف وجود

^۱ Eduard Simon

^۲ Dow

^۳ PVC

دارد، خواص و ویژگی‌های منحصر به فردی به دست آورده است. ترکیب پذیری بالای پلی(وینیل کلراید) با مواد و افزودنی‌های مختلف باعث شده است که بتوان از آن دامنه وسیعی از محصولات با کاربردهای متنوع را تولید نمود؛ به طوری که از پلی(وینیل کلراید) می‌توان محصولات سختی مانند لوله و اتصالات سخت آب و فاضلاب، پروفیل‌های درب و پنجره‌های ساختمانی تا محصولات نرم و انعطاف پذیری مانند روکش سیم و کابل، چرم‌های مصنوعی و کیسه‌های خون و تجهیزات پزشکی را تولید کرد. از این رو مصرف پلی(وینیل کلراید) در کشورها، شاخصی از توسعه، پیشرفت و بهداشت جامعه می‌باشد و لذا تولید و مصرف آن در دنیا رو به رشد می‌باشد. به همین منظور در طول سال‌های متمادی تحقیقات گسترده‌ای برای بهبود خواص و توسعه کاربرد آن در زمینه‌های مختلف انجام شده است [۲۹].



شکل ۱-۱۰: ساختار پلی(وینیل کلراید)

۱-۴-۱ تاریخچه‌ی پلی(وینیل کلراید)

پلی(وینیل کلراید) یکی از رایج‌ترین پلیمرهای ترموپلاستیک به شمار می‌رود. به طور ذاتی، پلی(وینیل کلراید) سفید رنگ است و طبیعتی بسیار خشک و شکننده دارد، و از نقطه نظر قدمت، نسبت به بیشتر پلیمرهای دیگر از پیشینه‌ای طولانی‌تر برخوردار است. این پلیمر ابتدا در سال ۱۸۳۵ میلادی به طور اتفاقی کشف شد و در سال ۱۹۲۰ توسط شرکت بی اف گودریچ^۱ به صورت تجاری تولید گردید [۳۰].

۱-۴-۲ کاربردهای پلی(وینیل کلراید)

پلی(وینیل کلراید) خشک، به عنوان یک پلاستیک، از چگالی بسیار بالایی برخوردار است که آن را به پلاستیکی سخت و مستحکم بدل نموده است. همچنین، به دلیل دسترسی فراوان، ارزان بودن و طول

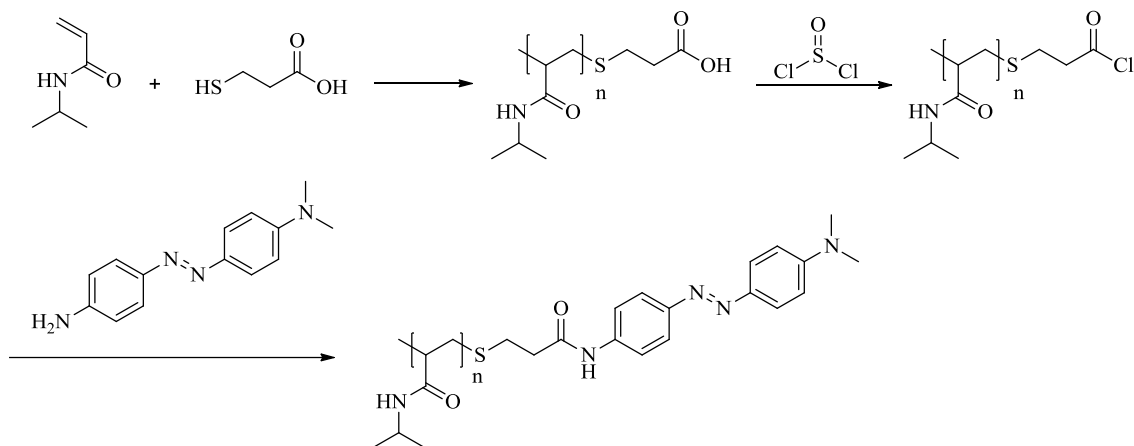
^۱B.F. Goodrich

عمر بالا، گزینه‌ای ایده‌آل جهت کاربردهای رایج ساختمانی، بسته‌بندی، عایق الکتریکی، وسایل ورزشی و اسباب بازی است [۳۱-۳۲].

۵-۱ پلیمرهای آزودار

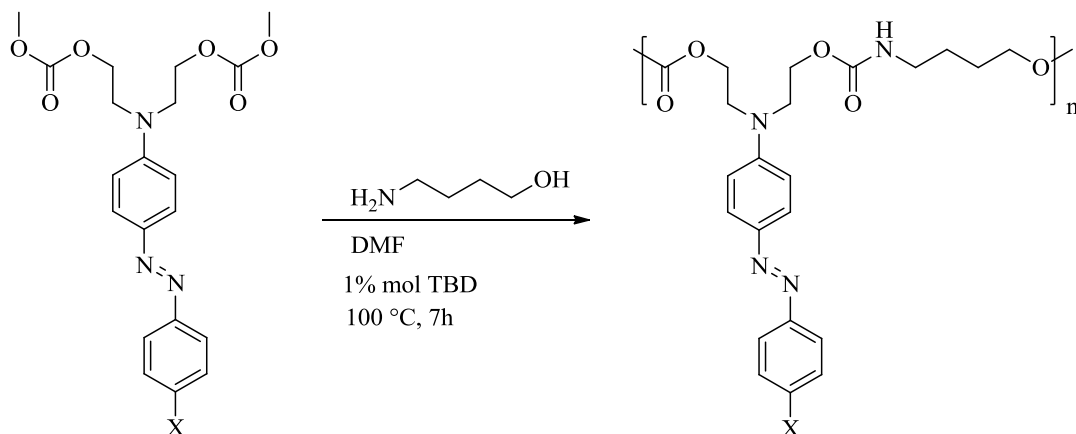
پلیمرهای آزو به عنوان نوع خاصی از پلیمرهای دارای گروه عاملی آزو در زنجیره اصلی و یا در شاخه‌های جانبی تعریف می‌شوند. کروموفورهای آزو می‌توانند به صورت گروه‌های آویزان یا زنجیرهای جانبی و یا حتی به صورت مستقیم در ساختار پلیمر وجود داشته باشند. دو رویکردی که بیشتر برای سنتز این پلیمرهای کاربردی استفاده می‌شود عبارتند از: ۱- پلیمری کردن مونومرهای حاوی گروه عاملی آزو ۲- اصلاح شیمیایی یک پلیمر پیش‌ماده برای نشان دادن گروه عاملی آزو پس از پلیمری شدن. در طی دهه‌های گذشته انواع بسیاری از پلیمرهای آزو سنتز شده و مورد بررسی قرار گرفته‌اند (شکل‌های ۱-۱۲ و ۱-۱۳). پلیمرهای آزو را می‌توان به دسته‌های زنجیر اصلی پایدار، زنجیر جانبی پایدار، زنجیر اصلی ناپایدار و زنجیر جانبی ناپایدار تقسیم‌بندی کرد که در این میان، دسته‌های پایدار، آزو پلیمرهای حاوی اجزای آروماتیک در زنجیره اصلی و شاخه‌ی فرعی هستند که در دهه‌های بعد از ۱۹۶۰ به طور وسیع مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۳۳-۳۴]. در سال‌های گذشته تعداد بسیاری از پلیمرهای دارای مولکول‌های رنگینه در طول زنجیره‌ی پلیمری معرفی شده و در تصویربرداری نوری مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳۵-۳۶]. در برخی از کاربردها قرار گرفتن مولکول رنگینه در محل دقیقی از زنجیره‌ی پلیمری برای ایجاد خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه نقش بسزایی دارد. پلیمرهایی که در آن‌ها مولکول رنگینه در جایگاه ویژه‌ای از زنجیر پلیمر قرار دارد، برای استفاده‌هایی چون تقویت پیام در آزمایش‌های تشخیصی، تجمع امواج نوری و آنتن‌ها کاربرد دارند [۳۷].

در سال ۲۰۱۲ ماتز^۱ و همکارانش پلیمری حاوی گروه آزو با نام *N,N*-دی متیل-۴-۴-آمینو فنیل آزو فنیل] آمین از واکنش *N*-ایزوپروپیل اکریل آمید با ۳-مرکاپتو پروپانویک اسید سنتز کردند [۳۸].



شکل ۱-۱۱: تهیهی *N,N*-دی متیل-۴-۴-آمینو فنیل آزو فنیل] آمین

در سال ۲۰۱۶ چانگ^۲ و همکارانش از واکنش مونومرهای آزو کربنات پلیمر جدیدی حاوی گروه آزو سنتز کردند [۳۹].



X: Cl

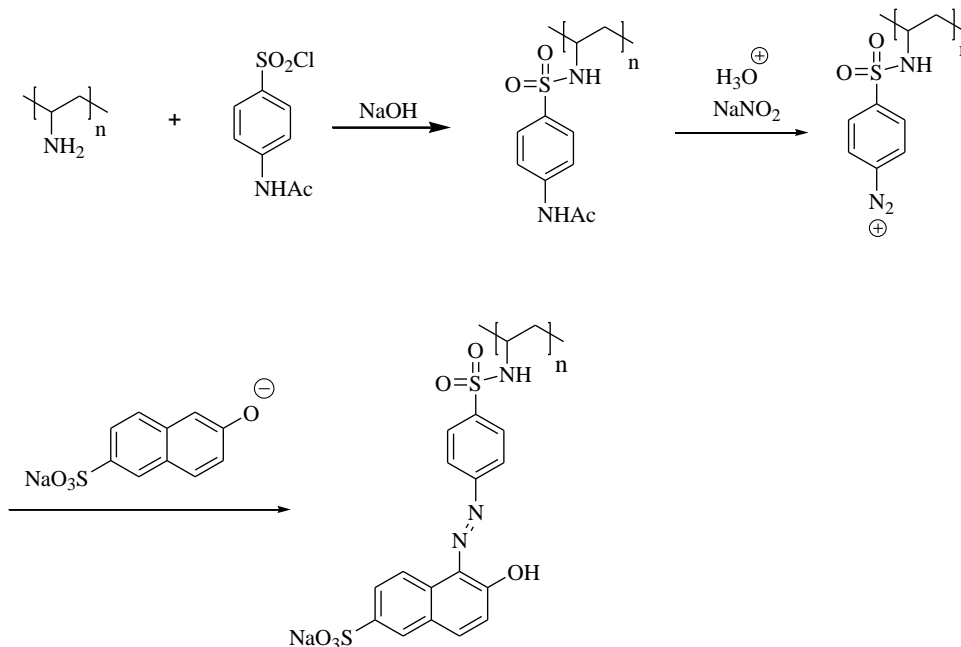
X: NO₂

شکل ۱-۱۲: تهیهی پلی(آزو کربنات اورتان)ها

^۱ Mattz

^۲ Chang

در سال ۱۹۸۱ داونسون^۱ و همکارانش از واکنش پلی(وینیل آمین) با *N*-استیل سولفانیل کلراید یک پلیمر حاوی گروه آزید سنتز کردند [۴۰].



شکل ۱-۱۳: واکنش پلی(وینیل آمین) با *N*-استیل سولفانیل کلراید

۱-۶ شیمی کلیک

شیمی کلیک در سال ۲۰۰۱ توسط شارپلس^۲ برای توصیف واکنش‌های با بازده بالا، واکنش‌هایی که به راحتی قابل اجرا هستند و می‌توانند در حلال‌های قابل حذف انجام شوند، و همچنین واکنش‌هایی که محصولات جانبی تولید نمی‌کنند و یا محصولات جانبی آن‌ها بدون نیاز به کروماتوگرافی حذف می‌شوند، معرفی شده است.

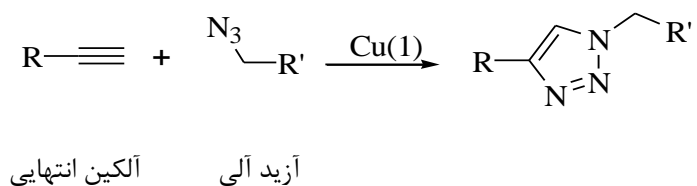
نکته حائز اهمیت در شیمی کلیک این است که ترکیب‌های شرکت‌کننده در این واکنش‌ها، از واکنش‌پذیری بالایی برخوردار هستند و جهت‌گزینی آن‌ها به صورت کاملاً محدود، تعریف شده است [۴۱].

^۱ Dawson

^۲ Sharpless

۱-۶-۱ واکنش کلیک در پلیمریزاسیون

علم پلیمر به‌طور پیوسته به‌وسیله‌ی روش‌های سنتزی پیشرفته غنی شده است. واکنش‌های تشکیل پیوند جدید اغلب راه‌های غنی برای بهره‌برداری در سیستم‌های پلیمری را فراهم می‌کنند. یکی از این واکنش‌های تشکیل پیوند، واکنش‌های حلقه‌افزایی ۱و ۳-دوقطبی کاتالیز شده با مس، بین یک آزید آلی و یک آلکین انتهایی است [۴۲].



شکل ۱-۱۴: واکنش کلیک آزید-آلکین

دلیل اصلی محبوبیت واکنش CuAAC، ماهیت شیمیایی، سرعت بالای انجام، و مهم‌تر از همه، شرایط ملایم مورد استفاده است. علاوه بر این، اتصال ساده گروه‌های آزید و آلکین در مولکول‌های آلی این رویکرد را جذاب‌تر کرده است. در چارچوب پلیمرها نیز مهم است که این دو گروه عاملی، شرایط معمول واکنش مورد استفاده برای آماده‌سازی پلیمر را تحمل کنند. به‌طور خاص، هر دو گروه عاملی به‌طور قابل ملاحظه‌ای برای پلیمریزاسیون‌های استاندارد مبتنی بر رادیکال آزاد، پایدار هستند [۴۳-۴۴].

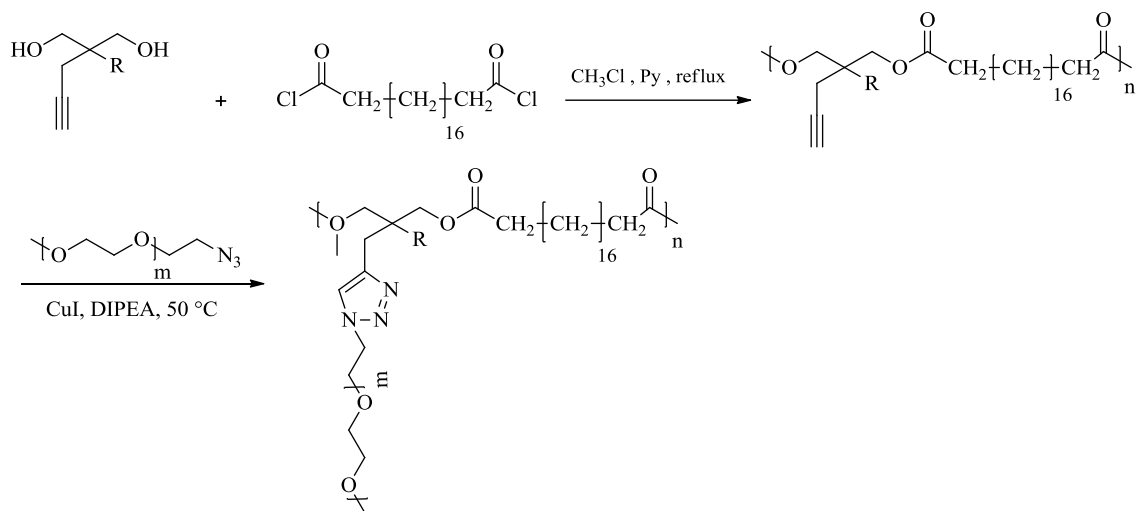
به‌عنوان یک روش کارآمد، واکنش کلیک در پلیمریزاسیون نقش مهمی در علم پلیمر ایفا می‌کند. همانند واکنش کلیک، پلیمریزاسیون کلیک نیز دارای مزایایی چون راندمان بالا، شرایط ملایم واکنش است؛ همچنین دسترسی آسان به مونومرها و حلالیت خوب محصولات از دیگر ویژگی‌های این واکنش به‌شمار می‌رود [۴۵]. کشف واکنش‌های پلیمریزاسیون کارآمد برای ساخت مواد پلیمری با خواص پیشرفته یک موضوع ماندگار در علم پلیمر است [۴۶]. اولین تلاش برای استفاده از واکنش کلیک برای آماده‌سازی پلیمرها در سال ۲۰۰۴ صورت گرفت؛ در واقع واکنش‌های پلیمریزاسیون کلیک دقیقاً از واکنش‌های کارآمد شیمی کلیک مشتق شده است [۴۷]. در مقایسه با واکنش‌های پلیمریزاسیون

مرسوم، در واکنش‌های پلیمریزاسیون کلیک امکان یکی کردن واحدهای با خواص متفاوت از جمله

سخت و انعطاف‌پذیر و واحدهای متقارن در چارچوب یک واحد ساختمانی پلیمر وجود دارد [۴۸].

لوتز^۱ و تیم تحقیقاتی‌اش در سال ۲۰۱۱ پلیمری جدید از واکنش کلیک پلی‌استر با پلی‌اتیلن

گلیکول تهیه کردند [۴۹].



پلی(اتیلن گلیکول-۳۵۰): PEG

DIPEA: *N,N*-دی ایزو پروپیل اتیلن آمین

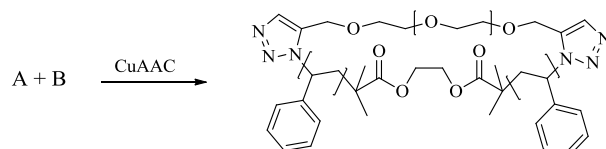
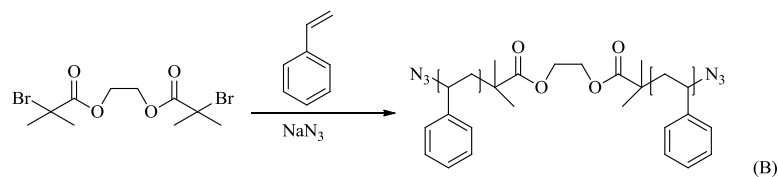
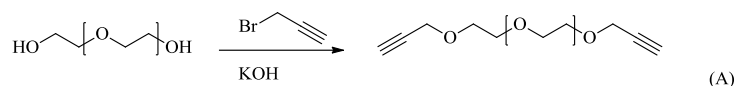
شکل ۱-۱۵: واکنش کلیک بین پلی(اتیلن گلیکول-۳۵۰) با پلی‌استر

مندال^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۴ از واکنش کلیک بین پلی استایرن حاوی دی آزید و پلی(اتیلن

اکسید) دی پروپارژیل شده کوپلیمر جدیدی سنتز کردند [۵۰].

^۱ Lutz

^۲ Mandal



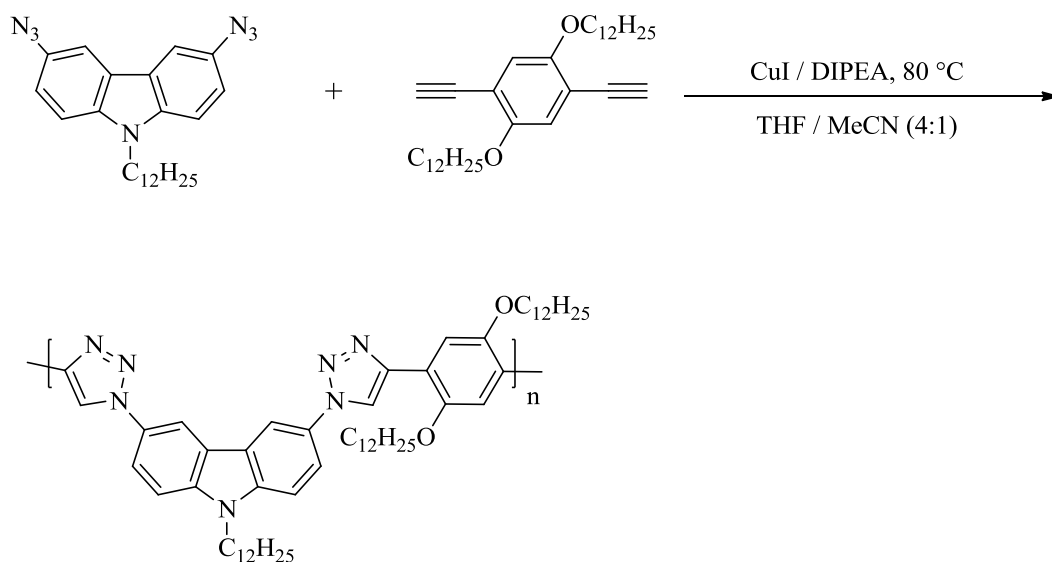
پلی(اتیلن اکسید): PEO

شکل ۱-۱۶: سنتز کوپلیمر از پلی استایرن و پلی(اتیلن اکسید)

بیلاوسکی^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۳ از کلیک پلیمریزاسیون ترکیبات ۳،۶-دی‌آزیدو کربازول‌ها و

دی‌آلکیل‌آرن‌ها با استفاده از کاتالیزگر مس (I) پلیمری حاوی چندین حلقه‌ی تری‌آزول سنتز کردند

[۵۱].



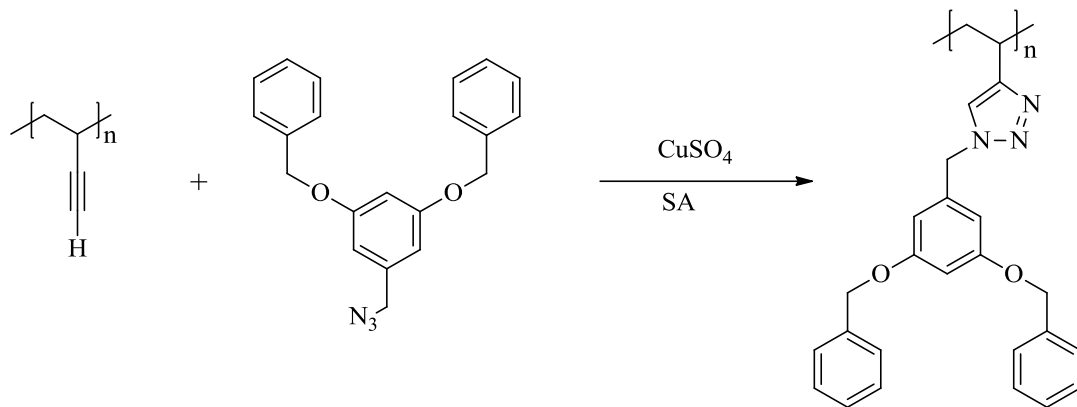
DIPEA: *N,N*-دی‌ایزو پروپیل اتیلن آمین

شکل ۱-۱۷: تهیه‌ی کربازول‌های حاوی حلقه‌های تری‌آزول

^۱ Bielwski

در سال ۲۰۰۱ راب^۱ و تیم تحقیقاتی‌اش از واکنش بین یک آزید و پلی(وینیل استات) از طریق

کلیک پلیمریزاسیون پلیمر جدیدی سنتز کردند [۵۲].

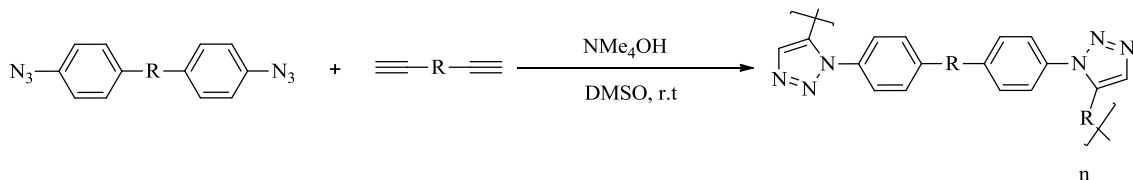


سدیم آسکوربات: SA

شکل ۱-۱۸: واکنش کلیک بین آزید درختی با پلی(وینیل استیلن)

ژانگ^۲ و تیم تحقیقاتی‌اش در سال ۲۰۱۵ از گروهی از آلکینهای آروماتیک و آزیدها پلیمری

جدید و در دمای اتاق تهیه کردند [۵۳].



شکل ۱-۱۹: کلیک پلیمریزاسیون آلکین‌های آروماتیک و آزیدها

۱-۷-۳،۲،۱-تری آزول‌ها

۳،۲،۱-تری آزول‌ها ترکیبات هتروسیکلی پنج عضوی دارای سه اتم نیتروژن هستند؛ که اولین بار نام

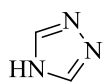
تری آزول توسط بلادین^۳ به کار گرفته شد [۵۴]. این ترکیبات به دو دسته‌ی ۴،۲،۱-تری آزول

(۱) و ۳،۲،۱-تری آزول (۲) تقسیم می‌شوند.

^۱ Rabe

^۲ Zhang

^۳ Bladin



(1)

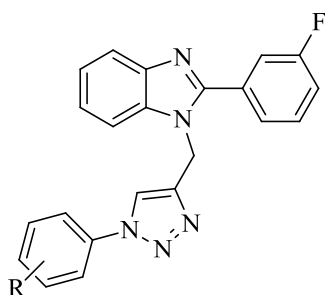


(2)

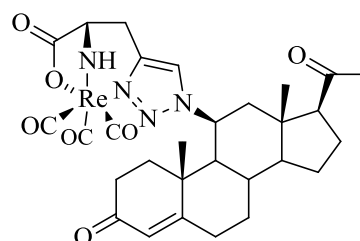
مهم‌ترین و مفیدترین روش سنتز ترکیبات ۳،۲،۱-تری‌آزول، واکنش حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی بین آزید و آلکین انتهایی است. در این روش برای تشکیل حلقه‌ی ۳،۲،۱-تری‌آزول از گستره‌ی بسیار وسیعی از استخلاف‌ها بر روی ترکیبات آزید و آلکین استفاده می‌شود [۵۵].

۱-۷-۱ کاربرد و خواص بیولوژیکی ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها

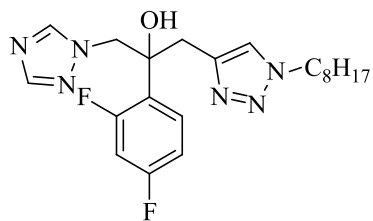
از میان ترکیبات مختلف حاوی نیتروژن، ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند؛ که این به دلیل کاربردهای متنوع و مهم تری‌آزول‌ها در صنعت رنگ، مهار خوردگی، تثبیت‌کننده‌ی عکس و مواد عکاسی پلاستیک و همچنین کاربرد در صنایع کشاورزی مانند علف‌کش‌ها و قارچ‌کش‌ها است. همچنین ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها دارای فعالیت‌های زیست‌شناختی و بیولوژیکی متنوع نظیر اثرات ضد سل (۳)، ضد سرطان (۴)، ضد قارچ (۵)، مهارکننده‌ی ایدز (۶)، ضد پلاکت [۵۶]، ضد التهاب [۵۷]، ضد آلرژی [۵۸]، ضد ویروس [۵۹] و ضد صرع [۶۰] هستند.



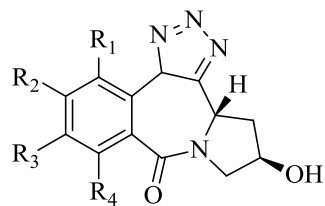
(3)



(4)



(5)



(6)

۱-۷-۲ ویژگی‌های ۱،۲،۳-تری‌آزول‌ها

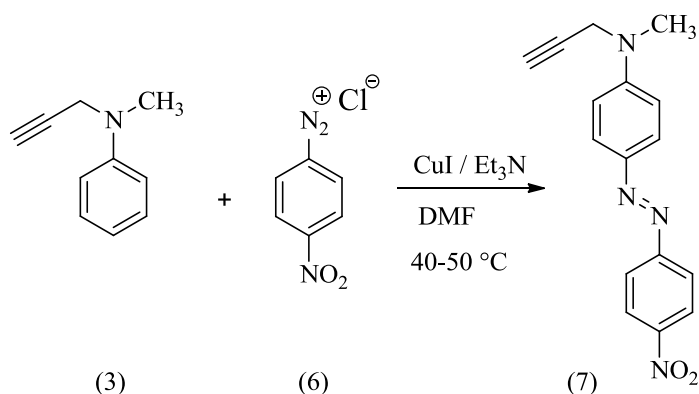
از ویژگی‌های ۱،۲،۳-تری‌آزول‌ها می‌توان به پایدار بودن و مقاوم بودن این حلقه‌ها در برابر هیدرولیز اسیدی، بازی، پایداری بالای آروماتیسیت، مشارکت در تشکیل پیوند هیدروژنی، ممان دو قطبی بالا، شرایط اکسایشی و کاهش‌ی و در نهایت پایدار بودن در برابر تجزیه متابولیکی نام برد [۶۱].

فصل دوم

بحث و بررسی نتایج

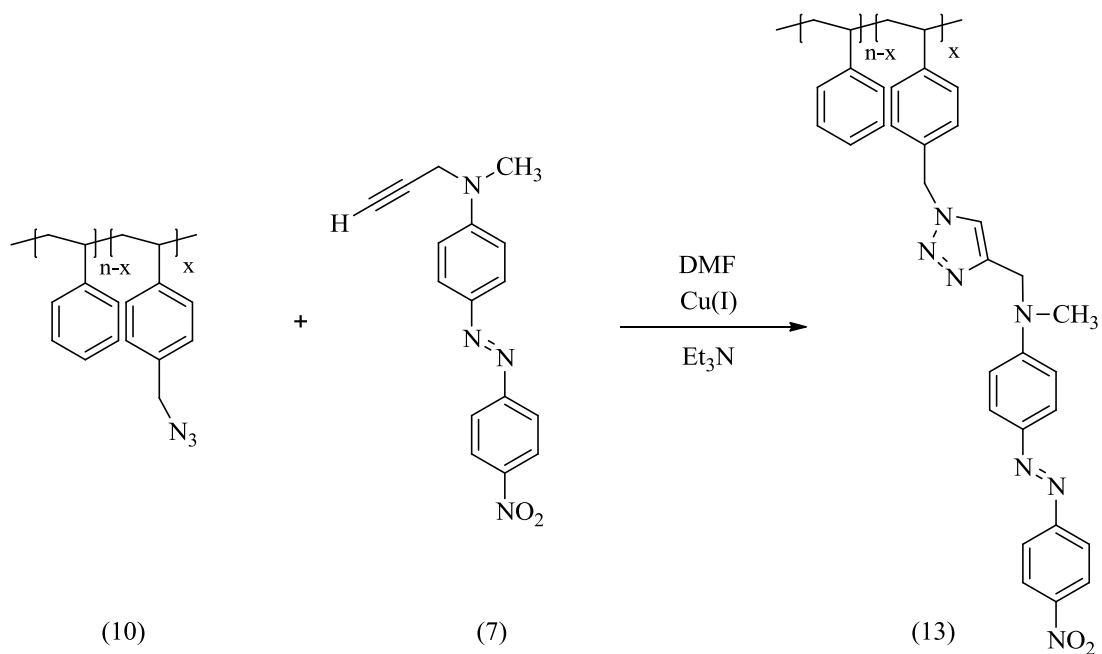
۲- بحث و بررسی نتایج

در این پژوهش رنگینه‌ی آزویی *N*-متیل-۴-۴-نیتروفنیل آزو) فنیل] پروپارژیل آمین (۷) به صورت درجا از واکنش محصول واکنش‌های دو جزئی *N*-متیل آنیلین (۱) با پروپارژیل توسیلات (۲) و پارا نیترو آنیلین (۴) با سدیم نیتريت (۵) سنتز شد.

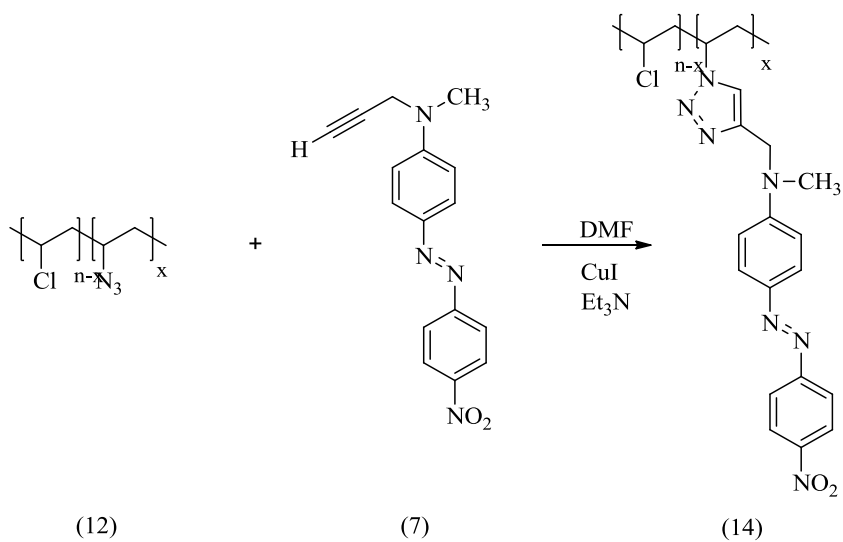


شکل ۲-۱: واکنش تهیه‌ی رنگینه‌ی *N*-متیل-۴-۴-نیتروفنیل آزو) فنیل] پروپارژیل آمین

در ادامه پلیمرهای پلی‌استایرن کلرومتیل‌دار شده (۸) و پلی(وینیل کلراید) (۱۱) با سدیم آزید (۹) واکنش داده و این پلیمرهای حاوی گروه آزید شد. از واکنش کلیک هر کدام از پلیمرهای پلی‌استایرن حاوی گروه آزید (۱۰) و پلی(وینیل کلراید) حاوی گروه آزید (۱۲) با رنگینه‌ی پروپارژیل‌دار شده (۷)، پلیمرهای رنگی مورد نظر حاصل شد (شکل‌های ۲-۲ و ۳-۲).



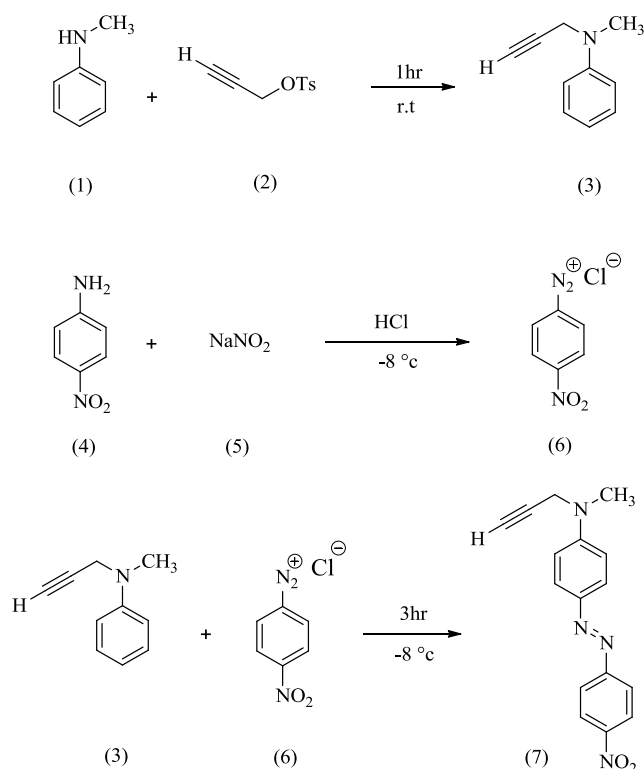
شکل ۲-۲: واکنش تهیه‌ی پلی استایرن رنگی



شکل ۳-۲: واکنش تهیه‌ی پلی(وینیل کلراید رنگی)

۱-۲ سنتز *N*-متیل-۴- (۴-نیتروفنیل آزو) فنیل پروپارژیل آمین (۷)

در یک فرایند دو مرحله‌ای، از ترکیب کردن محصول واکنش *N*-متیل آنیلین و پروپارژیل توسیلات که به صورت درجا تهیه شد، با محصول واکنش پار/ نیترو آنیلین و سدیم نیتريت مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۳) ترکیب مورد نظر سنتز شد (شکل ۲-۳).



شکل ۲-۴: واکنش تهیه *N*-متیل-۴- (۴-نیتروفنیل آزو) فنیل پروپارژیل آمین

در طیف FT-IR این ترکیب، نوار جذبی موجود در ناحیه 3253 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-H استیلنی می‌باشد. نوار جذبی موجود در ناحیه 1601 cm^{-1} مربوط به پیوند C=C حلقه‌ی آروماتیک و نوارهای جذبی قوی در نواحی 1377 cm^{-1} و 1516 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه NO₂ هستند (ضمیمه ۱).

در طیف ¹H-NMR این ترکیب قله‌ی موجود در ناحیه $3/1\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک سه پروتون مربوط به هیدروژن‌های گروه متیل متصل به نیتروژن است. قله‌ی موجود در ناحیه $3/3\text{ ppm}$ با سطح زیر

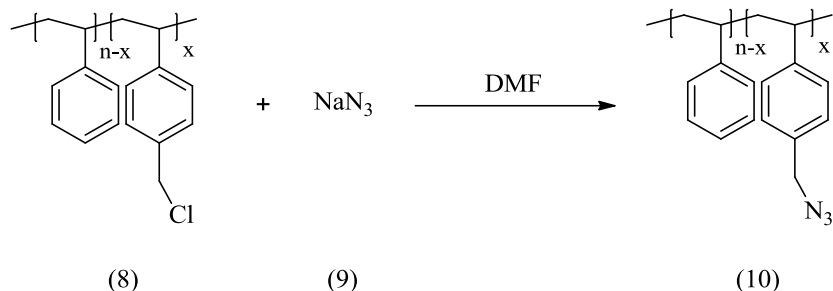
پیک یک پروتون مربوط به هیدروژن استیلنی است. قله‌ی موجود در ناحیه‌ی $4/3$ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون مربوط به هیدروژن‌های گروه متیلن متصل به نیتروژن است. پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک به صورت چهاردسته پیک مشاهده می‌شوند. پروتون‌های موقعیت d با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی با ثابت جفت شدن $8/7$ Hz در $6/98$ ppm، پروتون‌های موقعیت e با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی و با ثابت جفت شدن $8/7$ Hz شدن در $7/88$ ppm، پروتون‌های موقعیت f با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی و با ثابت جفت شدن $8/6$ Hz در $7/95$ ppm و پروتون‌های موقعیت g با سطح زیر پیک دو پروتون به صورت دوتایی و با ثابت جفت شدن $8/6$ Hz در $8/36$ ppm دیده می‌شوند (ضمیمه ۲).

در طیف ^{13}C -NMR این ترکیب، قله‌های موجود در نواحی $38/62$ ppm و $41/62$ ppm به ترتیب مربوط به گروه متیل متصل به نیتروژن و CH_2 متصل به نیتروژن باشد. قله‌ی موجود در ناحیه‌ی $75/27$ ppm و قله‌ی موجود در ناحیه‌ی $79/88$ ppm مربوط به کربن‌های استیلنی است. قله‌های موجود در نواحی $113/41$ ppm تا $156/42$ ppm مربوط به کربن‌های حلقه‌های آروماتیک هستند. در این ترکیب وجود دوازده قله برای دوازده کربن نا معادل مورد انتظار بوده که این تعداد در ضمیمه ۳ نیز مشاهده شده است.

در طیف UV-VIS این ترکیب، جذب ماکزیمم (λ_{max}) ناحیه‌ی مرئی در 464 nm مشاهده شده است (ضمیمه ۴). ضریب جذب این ترکیب با استفاده از فرمول بیر-لامبرت، مقدار $0/327$ محاسبه شده است.

۲-۲ واکنش پلی‌استایرن کلرومتیل‌دار شده (۸) با سدیم آزید (۹)

این ترکیب از واکنش پلی‌استایرن کلرومتیل‌دار شده با سدیم آزید مطابق با روش ذکر شده در بخش (۳-۴) سنتز شد (شکل ۲-۴).

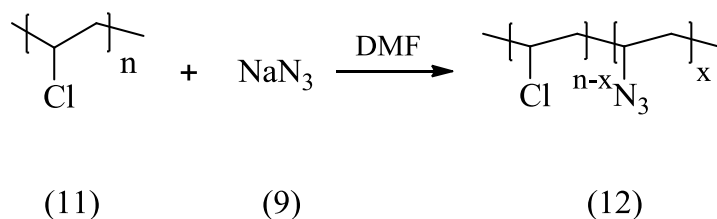


شکل ۲-۵: واکنش پلی استایرن کلرومتیل دار شده با سدیم آزید

در طیف FT-IR این ترکیب، نوارهای جذبی موجود در ناحیه 2920 cm^{-1} و 2848 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H آلیفاتیک هستند. نوارهای جذبی مربوط به پیوند C=C حلقه‌ی آروماتیک در 1601 cm^{-1} و 1491 cm^{-1} ظاهر شده است. نوار جذبی در ناحیه 2094 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه آزید است (ضمیمه ۶).

۲-۳ واکنش پلی (وینیل کلراید) (۱۱) با سدیم آزید (۹)

این ترکیب از واکنش پلی (وینیل کلراید) با سدیم آزید مطابق با روش ذکر شده در بخش (۳-۵) سنتز شد (شکل ۲-۵).



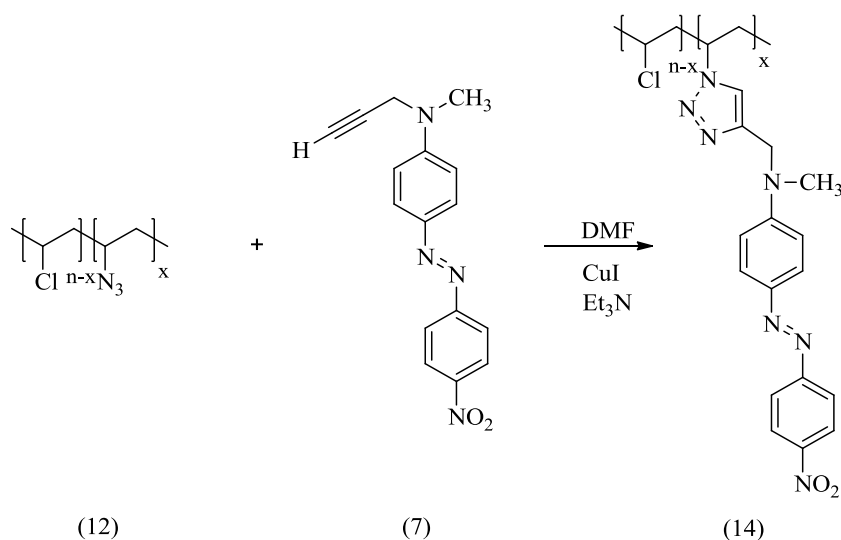
شکل ۲-۶: واکنش پلی (وینیل کلراید) با سدیم آزید

در طیف FT-IR این ترکیب، نوارهای جذبی موجود در ناحیه 2912 cm^{-1} و 2968 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H آلیفاتیک و نوار جذبی در ناحیه 2110 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه آزید است (ضمیمه ۷).

نمودار آنالیز حرارتی TGA این ترکیب نشان می‌دهد که ۵٪ کاهش وزن در دمای 264°C و ۱۰٪ کاهش وزن در دمای 334°C صورت گرفته است (جدول ۳-۴). ۷۶/۳۲٪ از جرم پلیمر تا دمای 465°C کاهش یافته است که با توجه به نمودار DTG بیشترین سرعت کاهش جرم در دمای 415°C صورت گرفته است. همچنین با توجه به نمودار ۸۰/۵۵٪ از پلیمر در دمای 600°C تخریب شده است (ضمیمه ۱۱).

۵-۲ واکنش کلیک پلی(وینیل کلراید) حاوی گروه آزید (۱۲) با *N*-متیل-۴-(۴-نیتروفنیل آزو) فنیل پروپارژیل آمین (۷)

این ترکیب از واکنش کلیک بین پلی(وینیل کلراید) حاوی گروه آزید با *N*-متیل-۴-(۴-نیتروفنیل آزو) فنیل پروپارژیل آمین مطابق با روش ذکر شده در بخش (۷-۳) سنتز شد (شکل ۵-۲).



شکل ۵-۲: تهیه پلی(وینیل کلراید) رنگی

در طیف FT-IR این ترکیب، نوار جذبی موجود در ناحیه 1601 cm^{-1} مربوط به پیوند $\text{C}=\text{C}$ حلقه‌ی آروماتیک است. نوارهای جذبی قوی در نواحی 1336 cm^{-1} و 1516 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه NO_2 هستند (ضمیمه ۱۲).

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، هیدروژن‌های کربن‌های آلیفاتیک در نواحی ppm ۰/۵ تا ۴/۶ مشاهده شده است. هیدروژن‌های مربوط به حلقه‌های آروماتیک نیز در نواحی ppm ۶/۹۰ تا ۸/۳۴ ظاهر شده است (ضمیمه ۱۳).

در طیف UV-VIS این ترکیب، جذب ماکزیمم (λ_{max}) ناحیه‌ی مرئی در nm ۴۸۱ مشاهده شده است (ضمیمه ۱۴).

آنالیز حرارتی TGA این ترکیب نشان می‌دهد که ۵٪ کاهش وزن در دمای 196°C و ۱۰٪ کاهش وزن در دمای 197°C صورت گرفته است (جدول ۳-۵). ۴۲/۱۹٪ از جرم پلیمر تا دمای 200°C کاهش یافته است که با توجه به نمودار DTG بیشترین سرعت کاهش جرم در دمای 200°C صورت گرفته است. همچنین با توجه به نمودار، ۵۴/۴۳٪ از پلیمر در دمای 600°C تخریب شده است (ضمیمه ۱۵).

۲-۶ نتیجه گیری

رنگینه‌های آزو مهمترین گروه از رنگینه‌های آلی هستند که به دلیل کاربردها و مزایای فراوانی که دارند به‌طور گسترده تهیه و مورد استفاده قرار می‌گیرند. از آنجایی که واکنش‌های تهیه رنگینه‌های آزویی منجر به تولید محصولات پاراستخلافی و اورتو استخلافی می‌شود، در این پژوهش هدف تهیه‌ی رنگینه‌ی آزویی کاملاً خالص (TLC) و پاراستخلافی مطابق با روش اصلاح شده (بخش ۳-۳) بوده است. تهیه‌ی ترکیب *N*-متیل-۴-(۴-نیتروفنیل‌آزو) فنیل پروپارژیل آمین تا کنون گزارش نشده و این ترکیب برای اولین بار سنتز شده است. در این پژوهش رنگینه‌ی *N*-متیل-۴-(۴-نیتروفنیل‌آزو) فنیل پروپارژیل آمین کاملاً خالص تهیه شد و از طریق واکنش کلیک با پلیمرهای پلی‌استایرن و پلی‌(وینیل کلراید) حاوی گروه آزید وارد واکنش شده است و در نتیجه‌ی آن پلیمرهای رنگی مورد نظر به دست آمد.

۷-۲ آینده نگری

رنگینه‌های آزو با استخلاف‌های SO_3H و CO_2CH_3 در موقعیت پارا را نیز می‌توان طبق روش اصلاح شده، مطابق آنچه که در بخش (۳-۳) ذکر شد، به‌طور کاملاً خالص تهیه و با پلیمرهای پلی‌استایرن و پلی‌(وینیل کلراید) حاوی گروه آزید از طریق واکنش کلیک واکنش داده و پلیمرهای رنگی با رنگ‌های متفاوت تهیه کرد.

فصل سوم

بخش تجربی

۳- بخش تجربی

۳-۱ دستگاه‌ها

طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته‌ی هیدروژن ($^1\text{H-NMR}$) با میدان 400 MHz به وسیله‌ی دستگاه BRUKER و توسط بخش آنالیز دستگاهی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران انجام گرفته است. چندگانگی رزونانس مغناطیسی، به صورت یک‌تایی (s)، دو تایی (d)، سه تایی (t) و پهن (br)، مشخص شده است. از تترامتیل سیلان (TMS) نیز به عنوان استاندارد داخلی استفاده شده است. طیف‌های مادون قرمز FT-IR به وسیله‌ی دستگاه Rayleigh دانشگاه صنعتی شاهرود ثبت گردیده است. طیف‌های مواد جامد به صورت قرص‌های KBr گرفته شده است. فرکانس‌های انتقال‌های ارتعاشی در واحد عدد موجی (cm^{-1}) هستند.

آنالیز وزن‌سنجی حرارتی TGA پلیمرها به وسیله‌ی دستگاه METTLER توسط بخش آنالیز دستگاهی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران انجام گرفته است. طیف‌های UV-VIS ترکیبات به وسیله‌ی دستگاه Perkin Elmer دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه‌گیری شده است.

نقطه‌ی ذوب مواد به وسیله‌ی دستگاه Bamstead دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه‌گیری شده است.

۳-۲ مواد اولیه

مواد اولیه مورد استفاده از شرکت تجاری Merck خریداری و مورد استفاده قرار گرفته است.

۳-۳ تهیه رنگینه‌ی *N*-متیل-۴- (۴-نیتروفنیل آزو) فنیل پروپارژیل آمین (۷)

در یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری، مقدار ۰/۵ میلی‌لیتر *N*-متیل آنیلین (۰/۰۰۴۶ مول) و ۰/۹ میلی‌لیتر (۰/۰۰۵۰ مول) پروپارژیل توسیلات بدون حضور حلال در دمای محیط به مدت یک ساعت تا کامل شدن واکنش (TLC) به هم زده شد. برای تهیه‌ی نمک دی‌آزونیوم در یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری، مقدار ۰/۶ گرم (۰/۰۰۴۶ مول) پارانیتر آنیلین در ۱ میلی‌لیتر HCl کاملاً حل شد. ظرف واکنش در حمام یخ و نمک قرار داده شد و دمای آن زیر صفر درجه‌ی سانتیگراد (حدود $-8\text{ }^\circ\text{C}$) کنترل شد؛ سپس مقدار

۰/۳ گرم (۰/۰۰۴۴ مول) سدیم نیتريت حل شده در حداقل آب به آن اضافه شد. پس از گذشت ۳۰ دقیقه، محتویات بالن به آرامی به بشر اضافه شده و در حمام یخ به مدت ۳ ساعت به هم زده شد. رسوب حاصل صاف و با مقداری آب شسته شد [۶۲]. روش تهیهی رنگینه در این مرحله اصلاح شده است. بهره واکنش: ۹۰٪

فام: قرمز

نقطه‌ی ذوب: ۱۶۵ °C

مشخصات طیفی:

FT-IR (KBr): 3253, 1601, 1516, 1377, 1105 cm⁻¹.

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆): 8.36 (d, J=8.6 Hz, 2H, H-Ar), 7.95 (d, J=8.6 Hz, 2H, H-Ar), 7.8 (d, J=8.7 Hz, 2H, H-Ar), 6.8 (d, J=8.7 Hz, 2H, H-Ar), 4.32 (s, 2H, CH₂), 3.4 (d, 1H, ≡ CH), 3.1 (s, 3H, CH₃).

۳-۴ واکنش پلی استایرن کلرومتیل دار شده (۸) با سدیم آزید (۹)

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری، ۰/۸ گرم (۰/۰۰۶ مول) پلی استایرن کلرومتیل دار شده (۸) شده در ۸ میلی لیتر حلال DMF در دمای محیط به هم زده شد. پس از آن که پلی استایرن به طور کامل حل شد، مقدار ۰/۶۳ گرم (۰/۰۰۳۲ مول) سدیم آزید (۹) به مخلوط واکنش اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط به هم زده شد. محتویات بالن قطره قطره به بشر حاوی ۱۵۰ میلی لیتر آب در حال به هم خوردن اضافه شده و رسوب حاصل صاف شد.

مشخصات طیفی:

FT-IR (KBr): 2920, 2848, 2094, 1601, 1491 cm⁻¹.

۳-۵ واکنش پلی (وینیل کلراید) (۱۱) با سدیم آزید (۹)

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری، مقدار ۱ گرم (۰/۰۱۶ مول) پلی (وینیل کلراید) (۱۱) در ۳۰ میلی لیتر حلال DMF در دمای محیط اضافه شد. در یک بشر ۵۰ میلی لیتری مقدار ۵٪ مولی از سدیم آزید

(۰/۰۰۰۷۷ مول) (۹) در حداقل آب حل شد و ۱۰ میلی‌لیتر حلال DMF به آن اضافه شد. محتویات بشر قطره قطره به بالن اضافه شده و به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۳۰-۴۰ درجه سانتیگراد به هم زده شد. سپس محتویات واکنش قطره قطره به یک بشر حاوی ۲۰۰ میلی‌لیتر آب اضافه شد. رسوب حاصل صاف شده و سپس خشک شد.

مشخصات طیفی:

FT-IR (KBr): 2912, 2848, 2110, 1429, 1097 cm^{-1} .

۶-۳ واکنش کلیک پلی‌استایرن حاوی گروه آزید (۱۰) با رنگینه (۷) تهیه‌ی پلی‌استایرن رنگی (۱۳)

در یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری، مقدار ۰/۲ گرم از پلیمر (۰/۰۰۰۱ مول) (۱۰) در ۴ میلی‌لیتر حلال DMF به طور کامل حل شد و پس از آن مقدار ۰/۶۲ گرم (۰/۰۰۱۰ مول) رنگینه (۷) اضافه شد. مخلوطی از ۵٪ مولی CuI و ۰/۵ میلی‌لیتر تری‌اتیل‌آمین قطره قطره به آن اضافه شد و در دمای ۳۰-۴۰ درجه سانتیگراد به هم زده شد. تمام مراحل واکنش تحت جو آرگون انجام گرفت. پس از اتمام واکنش محتویات بالن به یک بشر حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر آب به آرامی منتقل شد و رسوب حاصل صاف و با آب شسته شد.

بهره واکنش: ۸۵٪

فام: قرمز

نقطه‌ی ذوب: ۲۹۵ °C

مشخصات طیفی:

FT-IR (KBr): 2920, 2848, 1599, 1516, 1336 cm^{-1} .

جدول ۱: آنالیز حرارتی پلی استایرن رنگی

بازده کربن در ۶۰۰	T ₁₀ (°C)	T ₅ (°C)
٪ ۱۹/۴۵	۳۳۴	۲۶۴

۳-۷ واکنش کلیک پلی(وینیل کلراید) حاوی گروه آزید (۱۲) با رنگینه (۷) تهیه ی پلی(وینیل

کلراید) رنگی (۱۴)

در یک بالن ۲۵ میلی لیتری، مقدار ۰/۳ گرم از پلیمر (۰/۰۰۰۲ مول) (۱۲) در ۴ میلی لیتر حلال DMF به طور کامل حل شد. مقدار ۰/۱ گرم (۰/۰۰۲۰ مول) رنگینه (۷) به مخلوط واکنش اضافه و کاملاً حل شد. مخلوطی از ۵٪ مولی CuI و ۵ میلی لیتر تری اتیل آمین قطره قطره اضافه شده و مخلوط واکنش در دمای ۳۰-۴۰ درجه سانتیگراد به هم زده شد. تمام مراحل واکنش تحت جو آرگون انجام گرفت. پس از اتمام واکنش محتویات بالن به یک بشر حاوی ۱۰۰ میلی لیتر آب به آرامی منتقل شد و رسوب حاصل صاف و با آب شسته شد.

بهره واکنش: ۸۰٪

فام: قرمز

نقطه ی ذوب: ۲۹۹-۲۹۷ °C

مشخصات طیفی:

FT-IR (KBr): 1601, 1516, 1336, 1105 cm⁻¹.

جدول ۲: آنالیز حرارتی پلی(وینیل کلراید) رنگی

بازده کربن در ۶۰۰	T ₁₀ (°C)	T ₅ (°C)
٪ ۴۵/۵۷	۱۹۷	۱۹۶

منابع

- [1] Gürses, A., Açıkıldız, M., Güneş, K., & Gürses, M. S. (2016). Dyes and pigments: their structure and properties. In *Dyes and Pigments* (pp. 13-29): Springer.
- [2] Rothon, R. (2012). Pigment and nanopigment dispersion technologies: *ISmithers Rapra Pub*.
- [3] Hossain, M. (2014). Investigation into cotton knit dyeing with reactive dyes to achieve right first time (RFT) shade.
- [4] Singh, K., Singh, S., & Taylor, J. A. (2002). Monoazo disperse dyes—part 1: synthesis, spectroscopic studies and technical evaluation of monoazo disperse dyes derived from 2-aminothiazoles. *Dyes and Pigments*, 54(3), 189-200.
- [5] R. M. Christi, R. H. Wardman, *The chemistry of color applications*. Blackwell Science, (2000).
- [6] Zollinger, H. (2003). *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*: John Wiley & Sons.
- [7] Miranda, P. C; Rodrigues, L. M; Gonçalves, M. S. T; Costa, S. P; Hrdina, R; Campos, A. M. "Synthesis, wash and light fastness of azo dyes derived from N, N-diethylanilines" *Adv. colour sci. tech*, 1462-4761. 4:1, (2001), 21-27.
- [8] Moo, T. S., & Lewis, C. E. (1964). Pyridinium azo dyes and process for their production.
- [9] Spadaro, J. T., Gold, M. H., & Renganathan, V. (1992). Degradation of azo dyes by the lignin-degrading fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 58(8), 2397-2401.
- [10] Rezaeifard, A., Jafarpour, M., Rayati, S., & Shariati, R. The catalytic performance of Mn-tetraarylporphyrins in the highly selective oxidation of primary aromatic amines to azo compounds by Bu₄NHSO₅. *Dyes and Pigments*, (2009) 80, 80-85.
- [۱۱] حدادزاده حسن و رضوانی علی، (۱۳۸۶). سنتز و شناسایی رنگدانه های جدید آزو مس (II) و روی (II)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، شماره ۲، دوره ۶، ص ۹۳-۱۰۲.
- [12] Zollinger, H. *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, (2003), 3rd edition, ch.7.
- [13] Oakes, J. (2002). Principles of colour loss. Part 1: mechanisms of oxidation of model azo dyes by detergent bleaches. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 32, 63-79.
- [14] Gordon, P. F., & Gregory, P. (2012). *Organic chemistry in colour: Springer Science & Business Media*.
- [15] C. V. Stead, *Chemistry of azo colorants*, in *Colorants and Auxiliaries: Organic Chemistry and Application Properties*, ed. J. Shore, *Society of Dyers and Colourists*, Bradford, (1990), vol. 1, ch. 4.
- [16] Downham, A., & Collins, P. (2000). Colouring our foods in the last and next millennium. *International journal of food science & technology*, 35(1), 5-22.
- [17] Pasha, F., Muddassar, M., Chung, H. W., Cho, S. J., & Cho, H. (2008). Hologram and 3D-quantitative structure toxicity relationship studies of azo dyes. *Journal of molecular modeling*, 14(4), 293-302.
- [18] Zhang, L., Cole, J. M., Waddell, P. G., Low, K. S., & Liu, X. (2013). Relating electron donor and carboxylic acid anchoring substitution effects in azo dyes to dye-sensitized solar cell performance. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(11), 1440-1452.
- [19] Greenwood, D. (1988). Ink containing water-soluble non-reactive triazinyl mono-azo dye for ink jet printing.

- [20] Kadhier, A. F; Hanoon, H. D; Malodor, T. M. "Synthesis, Characterization of Complexes of Some Transition Elements with 4, 4-Bis (2, 4-Dihydroxy phenyl Azo)-O-Toluidine and Its Adsorption Studies in Carbon Kex Activation and some Ion Exchangers Resin" *Al-Mustansiriya J. Sci*, 20, (2009), 35-36.
- [21] Mendez-Paz D., Omil, F. and Lema J. M. *Enzyme and Microbial Technology*. 36, (2005), 264– 272.
- [22] K. Hunger, *Industrial dyes, chemistry, properties, applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (2003).
- [23] Stengel-Rutkowski, B; METZ, H. J. "A new yellow azo pigment" *European coatings journal*, 3, (2001), 126-129.
- [24] Ishihara, N., Seimiya, T., Kuramoto, M., & Uoi, M. (1986). Crystalline syndiotactic polystyrene *Macromolecules*, 19(9), 2464-2465.
- [25] El Hasri, S; Ray, B; Thierry, A; Guenet, J. M. "Solvent-induced organization of amorphous isotactic polystyrene" *Macromolecules*, 37, (2004), 4124-4129.
- [26] Poletto, M; Dettenborn, J; Zeni, M; Zattera, A. J. "Characterization of composites based on expanded polystyrene wastes and wood flour" *Waste Management*, 31, (2011), 779-784.
- [27] Tawa, K., Kamada, K., Sakaguchi, T., Ohta, K. "Local environment dependence of photoinduced anisotropy observed in azo-dye-doped polymer films" *Polymer*, 41, (2000), 3235-3242.
- [28] J; Hofmann, A. W. "Ueber das Styrol und einige seiner Zersetzungsproducte" *Gel. Lond. Chem. Soc* (1845), 289-329.
- [29] Senna, M., Abdel-Hamid, H., & Hussein, M. (2002). Thermal and mechanical properties of unplasticized polyvinyl chloride (UPVC) copolymer irradiated with ion beams. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 187(1), 48-56.
- [30] Allsopp, M. W., Vianello, G., & Encyclopedia, U. s. (2000). *Industrial Chemistry (Vol. 28)*. [31] Braun, D. 100 Years of Kunststoffe Looking Back: Polyvinyl Chloride. A Many Faceted Polymer. *Kunststoffe International Online Magazine for Plastics*, 100(7), (2010).
- [32] Nielsen, L. E., Buchdahl, R., & Levreault, R. (1950). Mechanical and electrical properties of plasticized vinyl chloride compositions. *Journal of Applied Physics*, 21(6), 607-614.
- [33] Kumar, G. S. (1992). *Azo Functional Polymers: Functional Group Approach in Macromolec: CRC Press*.
- [34] Kumar, G S; Neckers, D. C. "Photochemistry of azobenzene-containing polymers" *Chemical Reviews*, 89, (1989), 1915-1925.
- [35] Rthon, R. N." *Pigment and nanopigment dispersion technologies*" *Ismithers Rapra Publishing*, Portland, Maine, (2012), 59.
- [36] Meyer, *Biodegradation of synthetic organic colorants*. (1981),12, 371-385.
- [37] Albert, W. H. "Synthesis of light harvesting polymers by RAFT methods" *Chemical Communications*, (2002).19, 2276-2277.
- [38] Maatz, G.; Maciollek, A.; Ritter, H. Cyclodextrin-induced host-guest effects of classically prepared poly(NIPAM) bearing azo-dye end groups. *Beilstein J. Org. Chem.* (2012),8, 1929-1935.
- [39] Dawson, D. *Polymeric dyes. Aldrichim. Acta* (1981),14, 23-29.
- [40] Kolb, H. C., & Sharpless, K. B. (2003). The growing impact of click chemistry on drug discovery. *Drug discovery today*, 8(24), 1128-1137.

- [41] Click Reactions in Organic Synthesis, First Edition. Edited by Srinivasan Chandrasekaran.
- [42] Krivopalov, V. P., & Shkurko, O. P. (2005). 1, 2, 3-Triazole and its derivatives. Development of methods for the formation of the triazole ring. *Russian chemical reviews*, 74(4), 339.
- [43] Horne, W.S., Yadav, M.K., Scout, C.D., and Ghadiri, M.R. (2004) *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 15366–15367.
- [44] Kempe, K., Krieg, A., Becer, C. R., & Schubert, U. S. (2012). “Clicking” on/with polymers: a rapidly expanding field for the straightforward preparation of novel macromolecular architectures. *Chemical Society Reviews*, 41(1), 176-191.
- [45] Barner-Kowollik, C., Du Prez, F. E., Espeel, P., Hawker, C. J., Junkers, T., Schlaad, H., & Van Camp, W. (2011). “Clicking” polymers or just efficient linking: what is the difference? *Angewandte Chemie International Edition*, 50(1), 60-62.
- [46] Shi, Y., Sun, J. Z., & Qin, A. (2017). Click polymerization: The aurora of polymer synthetic methodology. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 55(4), 616-621. [47] A. J. Scheel, H. Komber, B. Voit, *Macromol. Rapid Commun.* 2004, 25, 1175–1180.
- [47] Scheel, A. J., Komber, H., & Voit, B. I. (2004). Novel Hyperbranched Poly ([1, 2, 3]-triazole) Derived from AB₂ Monomers by a 1, 3-Dipolar Cycloaddition. *Macromolecular rapid communications*, 25(12), 1175-1180.
- [48]
- [49] Mandal, J., Prasad, S.K., Rao, D.S.S., and Ramakrishnan, S. *Journal of the American Chemical Society*. (2014) 136, 2538–2545.
- [50] Poelma, J. E., Ono, K., Miyajima, D., Aida, T., Satoh, K., & Hawker, C. J. (2012). Cyclic block copolymers for controlling feature sizes in block copolymer lithography. *ACS nano*, 6(12), 10845-10854.
- [51] Li, H.-K.; Sun, J.-Z.; Qin, A.-J.; & Tang, B. Z. Azide-alkyne click polymerization. *Chinese Journal of Polymer Science*. (2012). 30, 1-15.
- [52] Shu, L., Schlüter, A. D., Ecker, C., Severin, N., & Rabe, J. P. (2001). Extremely long dendronized polymers: Synthesis, quantification of structure perfection, individualization, and SFM manipulation. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(24), 4666-4669.
- [53] Liu, Y., Wang, J., Huang, D., Zhang, J., Guo, S., Hu, R., . . . Tang, B. Z. (2015). Synthesis of 1, 5-regioregular polytriazoles by efficient NMe₄ OH-mediated azide–alkyne click polymerization. 6(31), 5545-5549.
- [54] Potts, K. (1961). The Chemistry of 1, 2, 4-Triazoles. *Chemical Reviews*, 61(2), 87-127.
- [55] Himo, F.; Lovell, T.; Hilgraf, R.; Rostovtsev, V. V.; Noodleman, L.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V. *Journal of the American Chemical Society*. (2005), 127, 210-216.
- [56] Jordao, A. K.; Ferreira, V. F.; Lima, E.S.; de Souza, M. C.; Carlos, E. C.; Castro, H. C.; Geraldo, R. B.; Rodrigues, C. R.; Almeida, M. C.; Cunha, A. C. *Bioorganic Medicinal Chemistry*. (2009), 17, 3713-3719.
- [57] De Simone, R.; Chini, M. G.; Bruno, I.; Riccio, R.; Mueller, D.; Werz, O.; Bifulco, G. *Journal of Medicinal Chemistry*. (2011), 54, 1565-1575.
- [58] Buckle, D. R.; Outred, D. J.; Rockell, C. J.; Smith, H.; Spicer, B. A. *Journal of Medicinal Chemistry*. (1983), 26, 251-254.
- [59] Leaver, D. J.; Dawson, R. M.; White, J. M.; Polyzos, A.; Hughes, A. B. *Organic Biomolecular Chemistry*. (2011), 9, 8465-8474.

[60] Palhagen, S.; Canger, R.; Henriksen, O.; van Parys, J. A.; Riviere, M.-E.; Karolchyk, M. A. *Epilepsy Research*. (2001),43, 115-124.

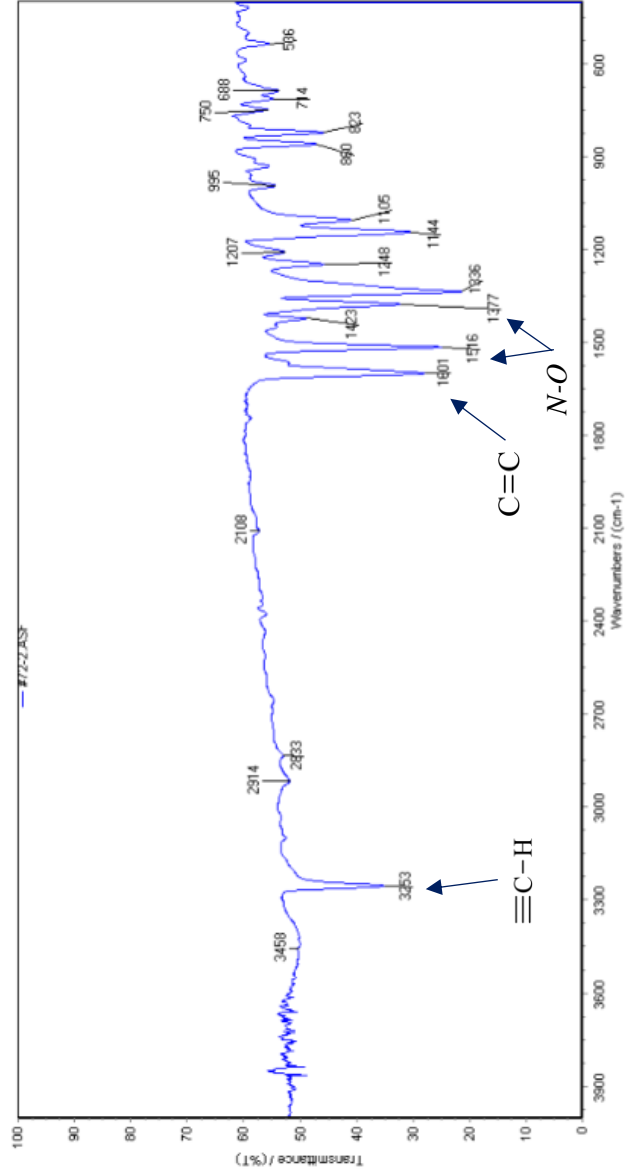
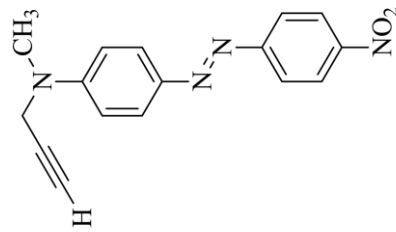
[61] Wu, Y.-M.; Deng, J.; Fang, X.; Chen, Q.-Y. *Journal of Fluorine Chemistry*. (2004),127, 210-216.

[۶۲] فاطمه سهرابی گرجی، (۱۳۹۷)، پایان نامه با عنوان تهیه و شناسایی پلی استایرن حاوی کروموفور اریل آزو فنیل سولفونامید، دانشگاه صنعتی شاهرود.

پیوست‌ها

طیف‌های $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ ، FT-IR

نمودارهای UV ، TGA

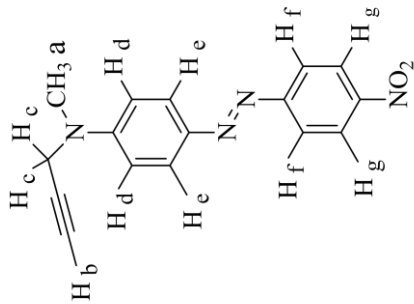
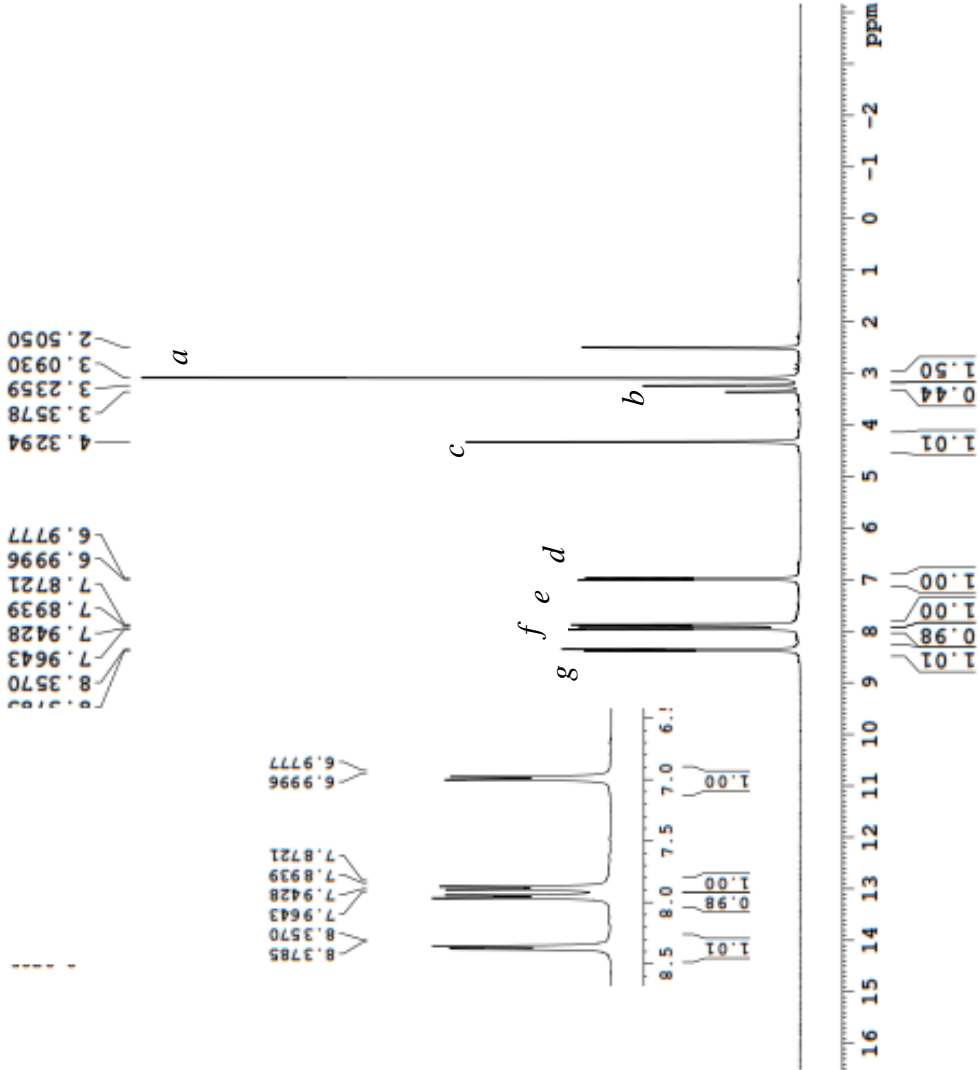


ضمیمہ ۱ طیف *N*-FT-IR ۴- (۴-نیٹروفنیل آزو) فنیل پروپارزیل آمین



NAME darvishi
 EXPNO 4
 PROCNO 1
 Date_ 20190218
 Time 9.39
 INSTRUM spect
 FPROBHD 5 mm QNP 1H/13
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT DMSO
 NS 64
 DS 2
 SWH 8278.146 Hz
 FIDRES 0.252629 Hz
 AQ 1.9792372 sec
 RG 256
 LW 60.400 usec
 DE 6.50 usec
 TE 294.5 K
 D1 1.00000000 sec
 TDO 1
 ===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 FL 10.00 usec
 FL1 3.00 dB
 SF01 400.1324710 MHz
 SI 32768
 SF 400.1300000 MHz
 WDM EM
 SSB 0
 LB 3.00 Hz
 GB 0.00
 PC 1.00

72-2-1H

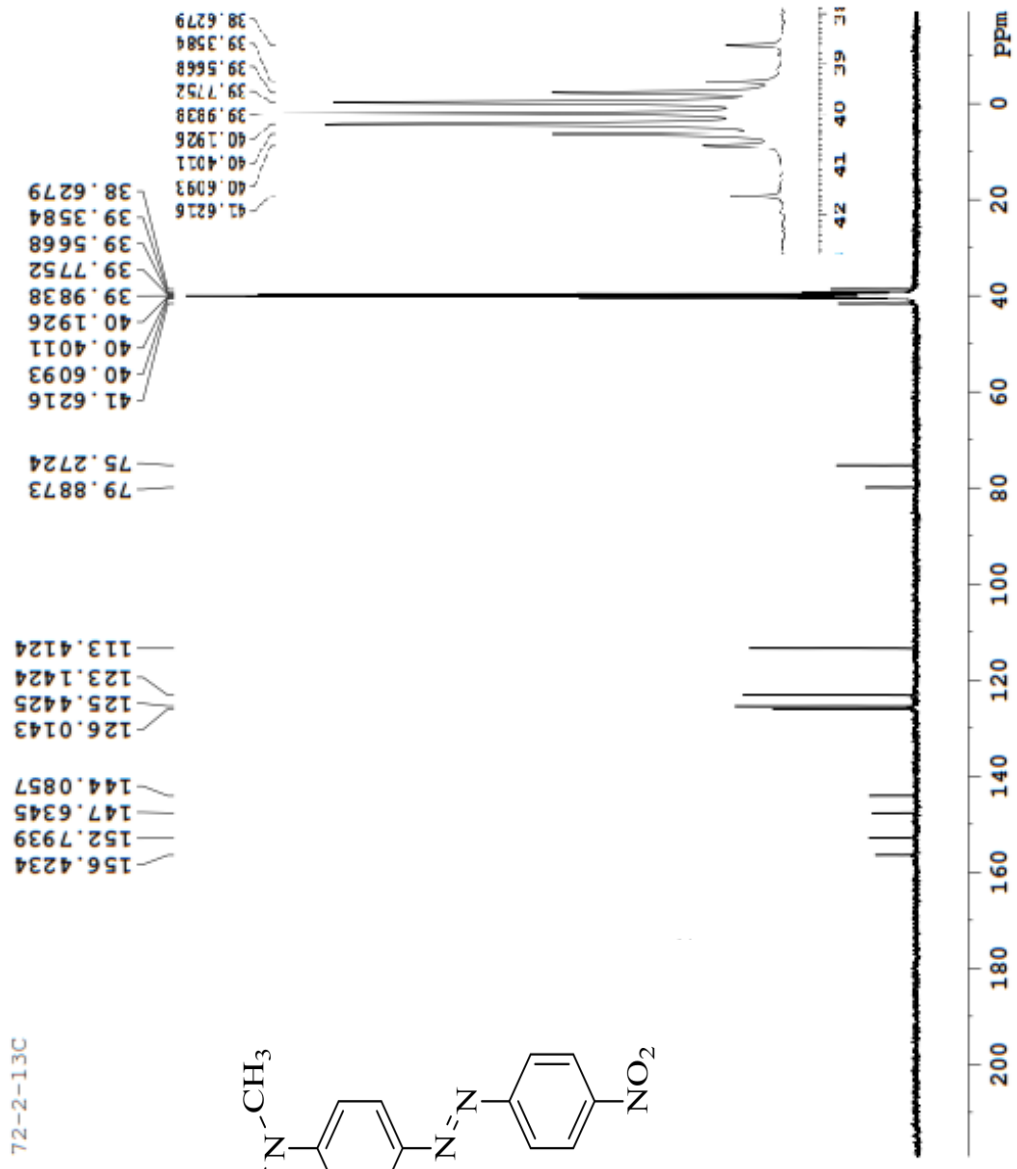


ضمیمه ۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ متیل- N,N -پروپازیل آمین



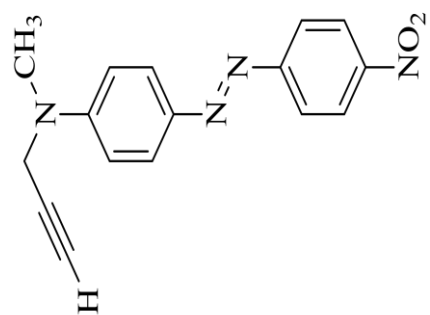
```

NAME          darvishi
EXPNO         5
PROCNO        1
Date_         20190218
Time         10.30
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm QNP 1H/13
PULPROG       zgpg30
TD            32768
SOLVENT       DMSO
NS            512
DS            5
SMH           23980.814 Hz
FIDRES        0.731836 Hz
AQ            0.6832628 sec
RG            18390.4
DW            20.850 usec
DE            6.50 usec
TE            296.0 K
D1            2.00000000 sec
D11           0.03000000 sec
TD0           1
===== CHANNEL f1 =====
NUC1          13C
P1            11.00 usec
PL1           0.00 dB
SFO1          100.6228298 MHz
===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2      waltz16
NUC2          1H
PCPD2         100.00 usec
PL2           120.00 dB
PL12          20.00 dB
PL13          20.00 dB
SFO2          400.1316005 MHz
SI            32768
SF            100.6127690 MHz
MDW           0
SSB           0
LB            3.00 Hz
GB            0
FC            1.40
  
```

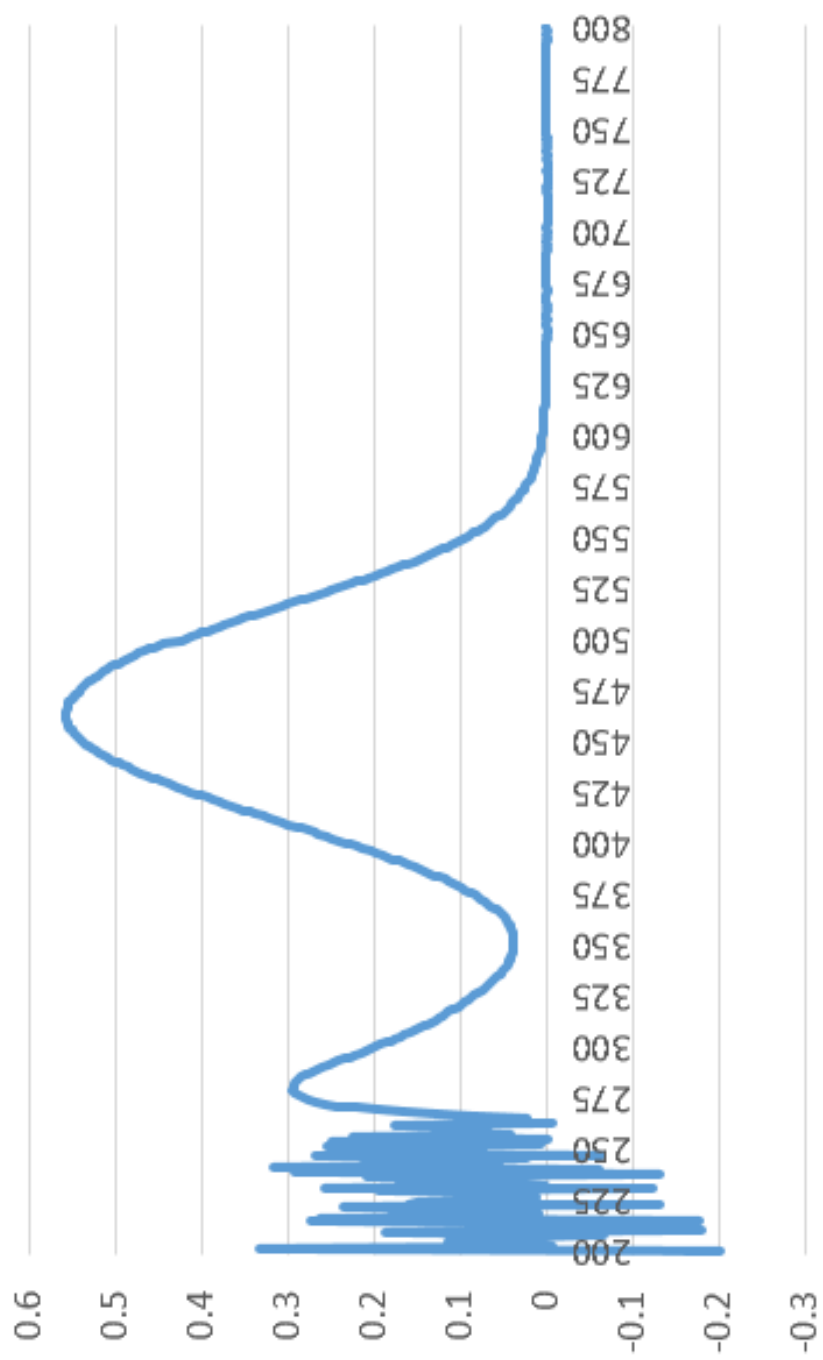


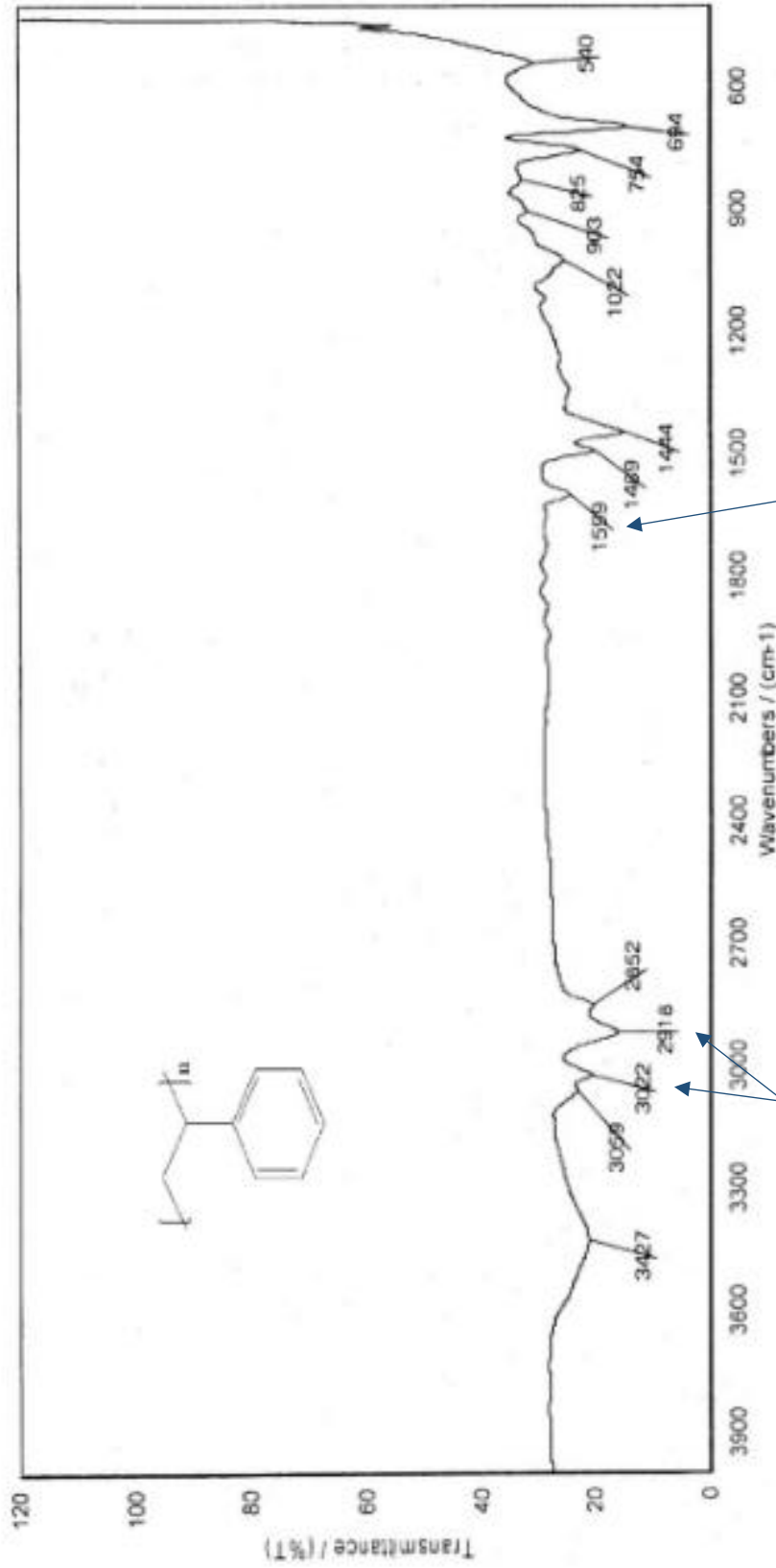
ضمیمه ۳ طیف $^{13}\text{C-NMR}$ متیل-۴-نیتروفنیل آزو فنیل پروپارژیل آمین

72-2-13C



ضمیمه ۴ طیف UV-VIS *N*-متیل-۴-نیتروفنیل آزو فنیل پروپارزیل آمین

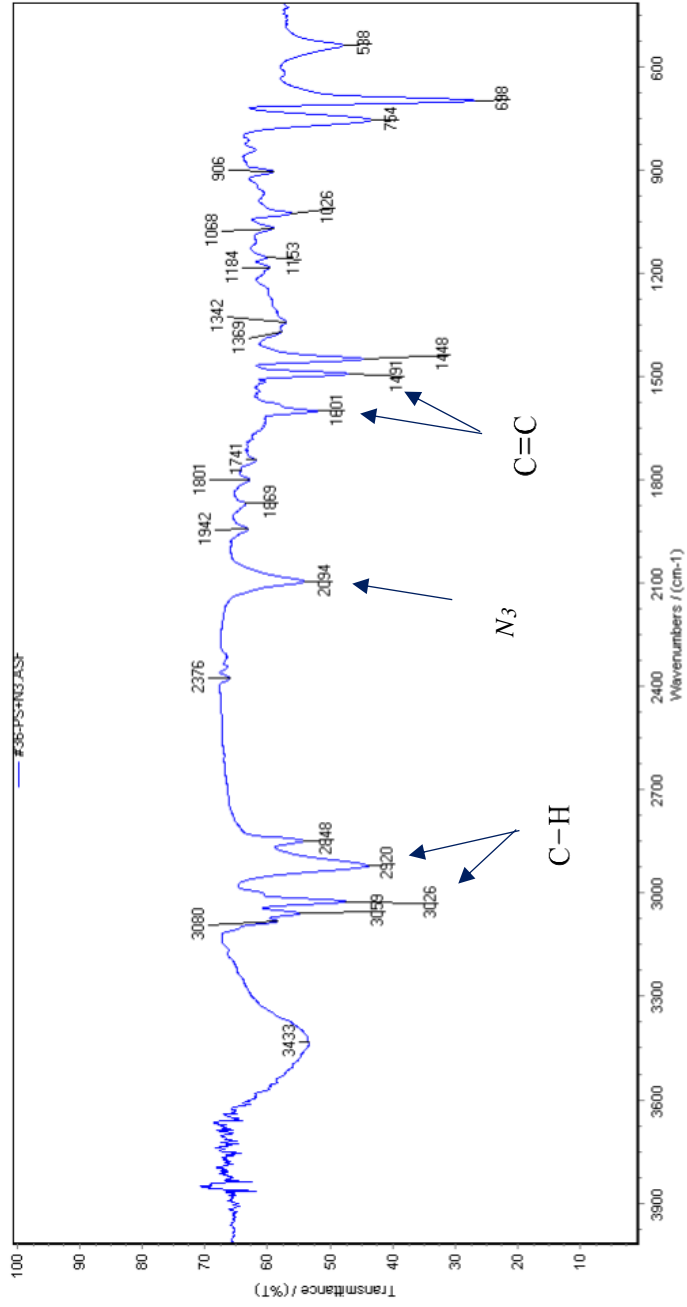
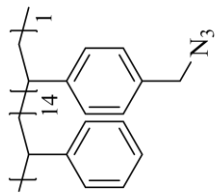




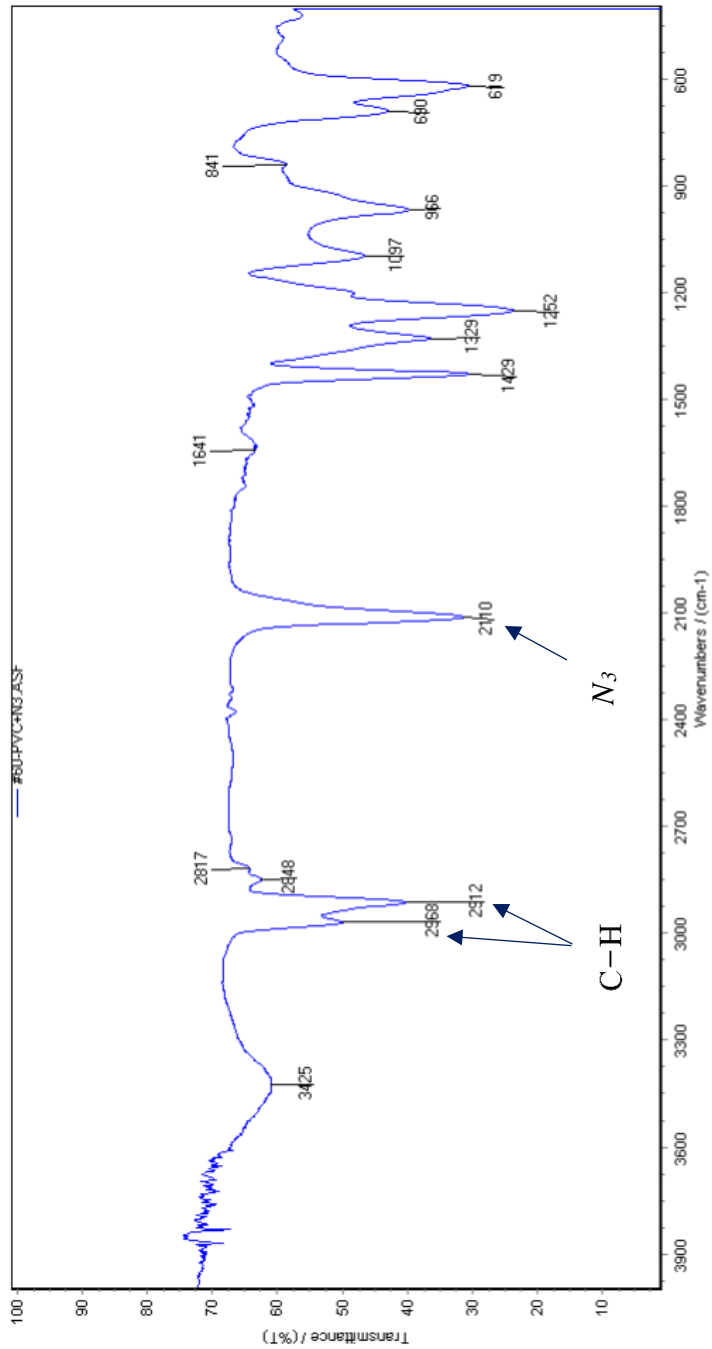
C=C

C-H

ضمیمه ۵ طیف FT-IR پلی استایرن



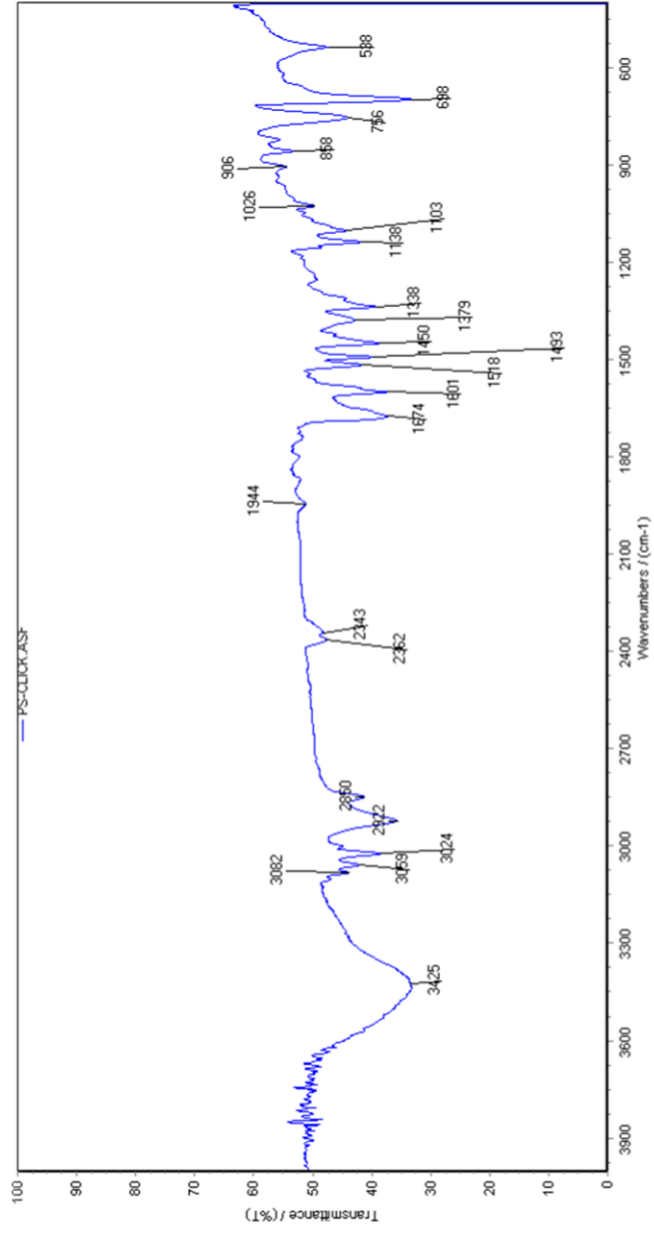
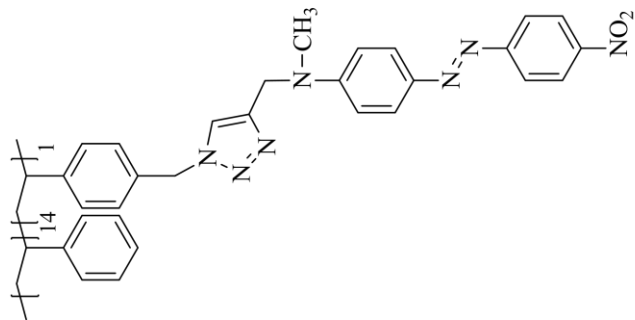
ضمیمه ۶ طیف FT-IR پلی استایرن حاوی گروه آزید



Instrument model=WQF-520 resolution=4 scan times=10

2002/2/23 6:5 #60-PVC+H3.ASF

ضمیمه ۷ طیف FT-IR پلی(وینیل کلراید) حاوی گروه آزید



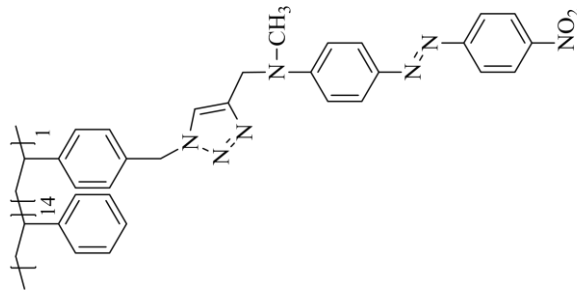
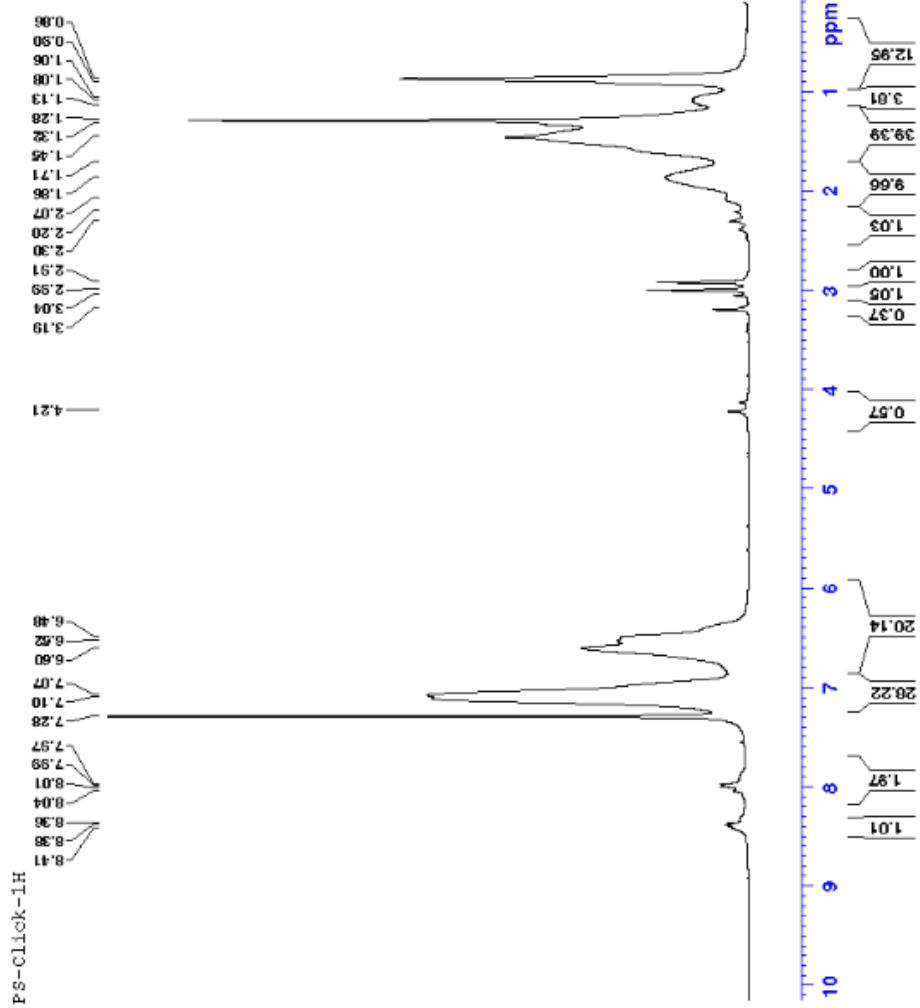
ضمیمه ۷ طیف FT-IR پلی استایرن رنگی



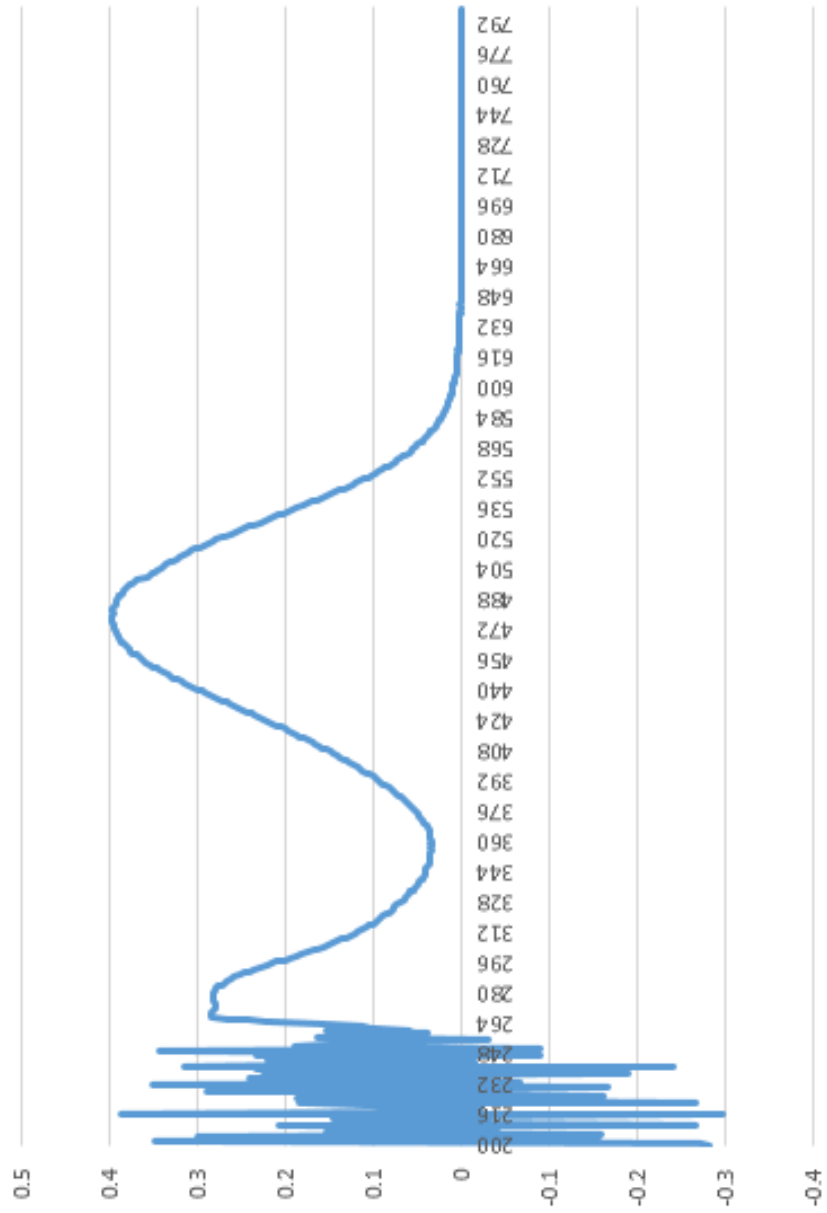
Current Data Parameters
 NAME FS-Click
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20190218
 Time 8:59
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H/13
 PULPROG zg30
 ID 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 128
 DS 2
 SWH 8278.146 Hz
 FIDRES 0.232629 Hz
 AQ 1.9751873 sec
 RG 512
 DW 60.400 usec
 DE 6.50 usec
 TE 294.1 K
 D1 1.00000000 sec
 TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 10.00 usec
 PL1 3.00 dB
 SFO1 400.1324710 MHz
 F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 400.1300000 MHz
 MDW 0
 SSB 0
 GB 0
 PC 1.00



ضمیمه ۹ طیف ¹H-NMR پلی استایرن رنگی

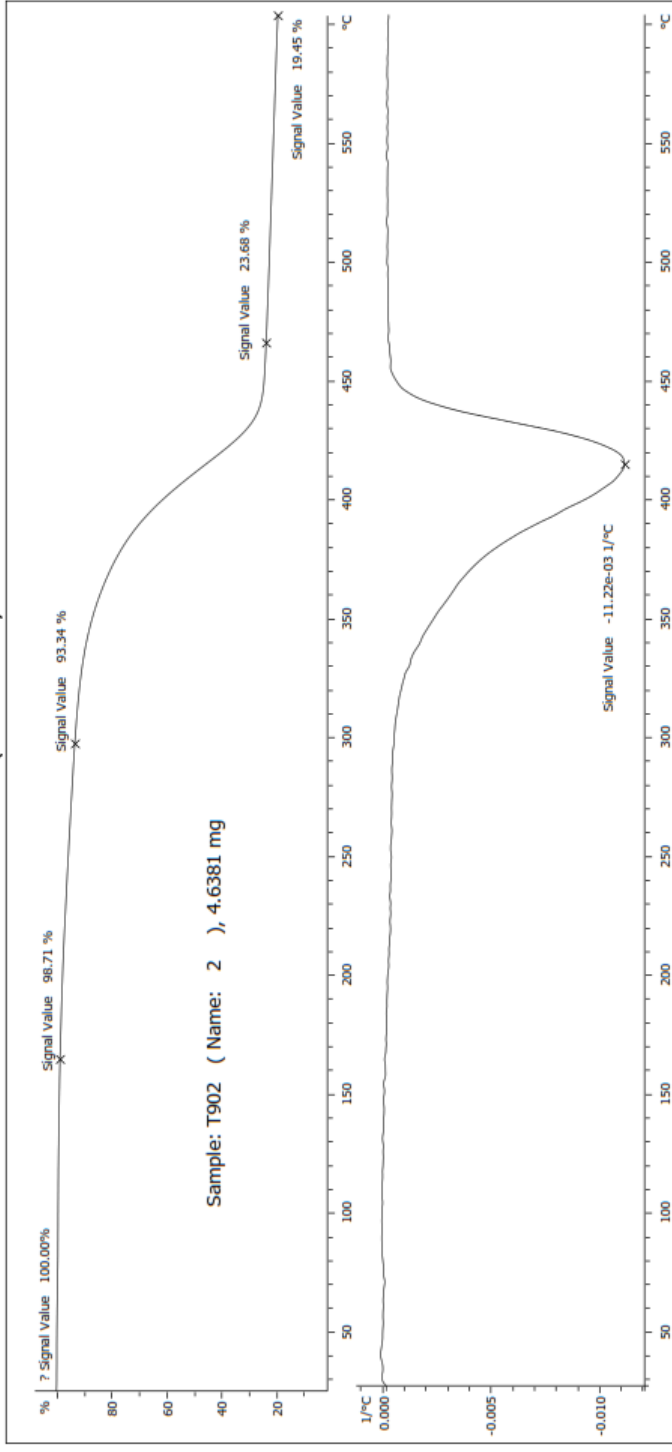


ضمیمه ۱۰ طیف UV-VIS پلی استایرن رنگی

02.01.2019 15:36:47

T902 (Name: 2)

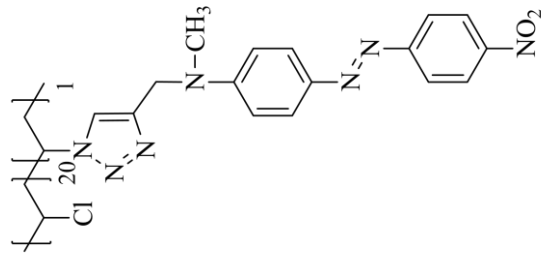
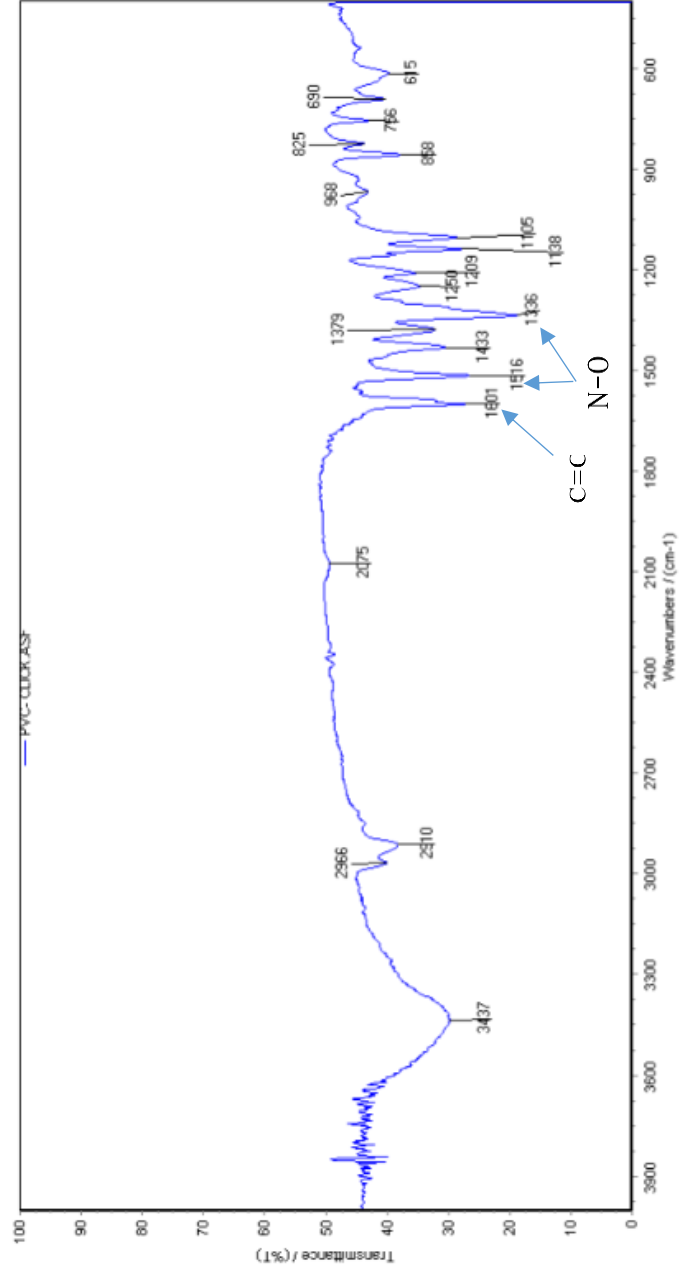
exo



STAR® SW 14.00

Iran Polymer & Petrochemical Institute (IPPI) Thermal Analysis: METTLER

ضمیمه ۱۱ نمودار TGA پلی استایرن رنگی



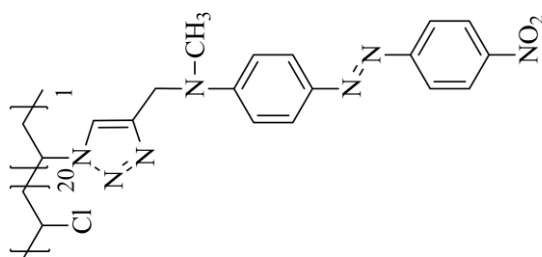
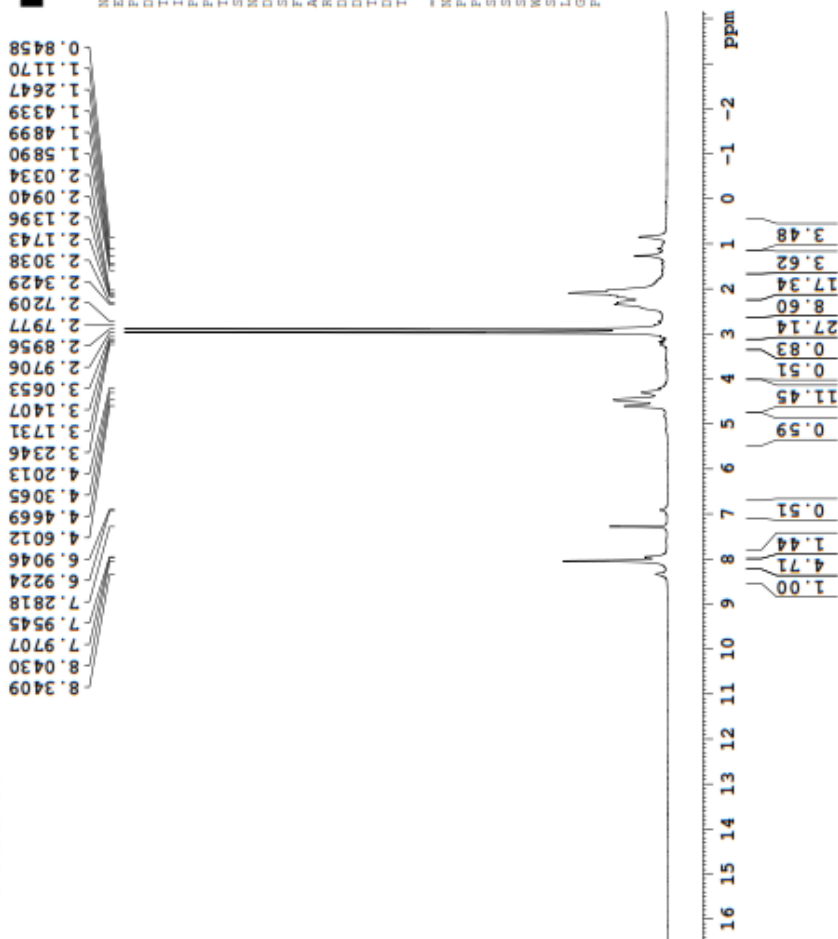
ضمیمه ۱۲ طیف FT-IR پلی (وینیل کلراید) رنگی



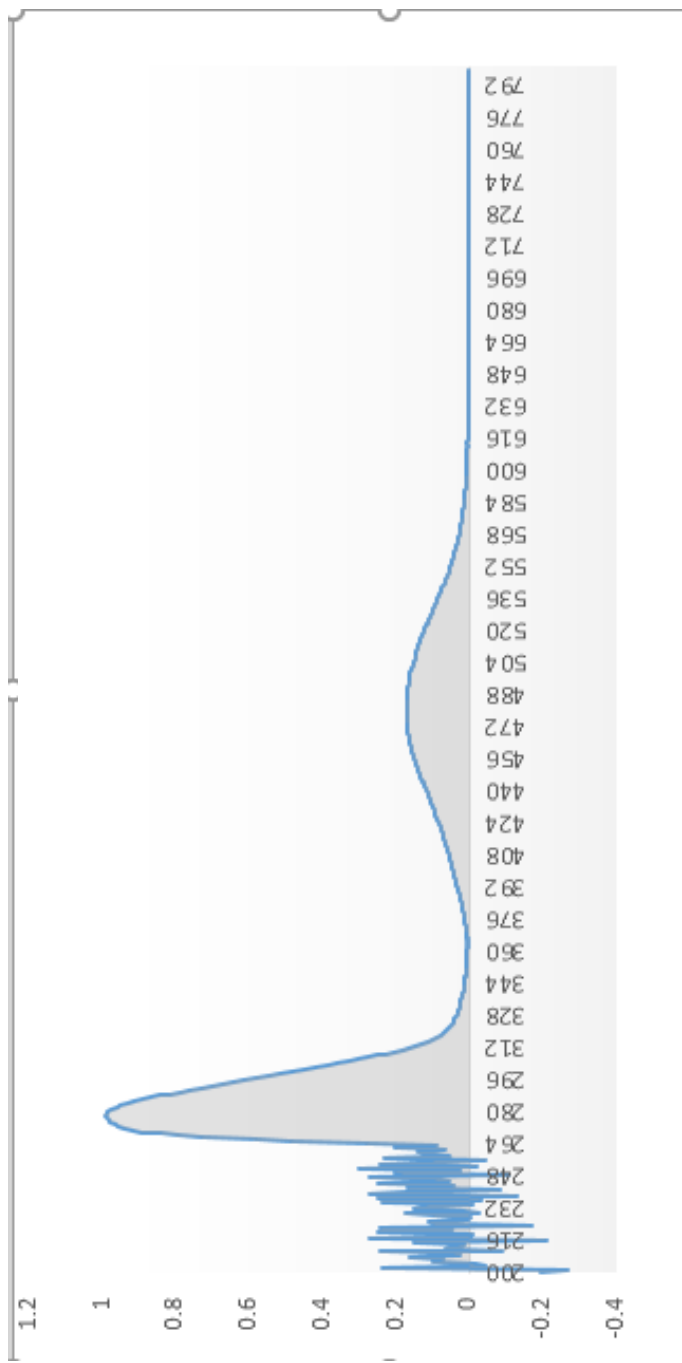
Pvc-Click-1H

NAME darvishi
 EXPNO 3
 PROCNO 1
 Date_ 20190218
 Time 9.22
 INSTRUM spect
 PROBD 5 mm QNP 1H/13
 PULPROG zg30
 ID 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 64
 DS 8
 SWH 8278.146 Hz
 FIDRES 0.752628 Hz
 AQ 1.9792372 sec
 RG 322.5
 CW 60.400 usec
 DE 6.50 usec
 TE 294.3 K
 D1 1.00000000 sec
 TD0 1

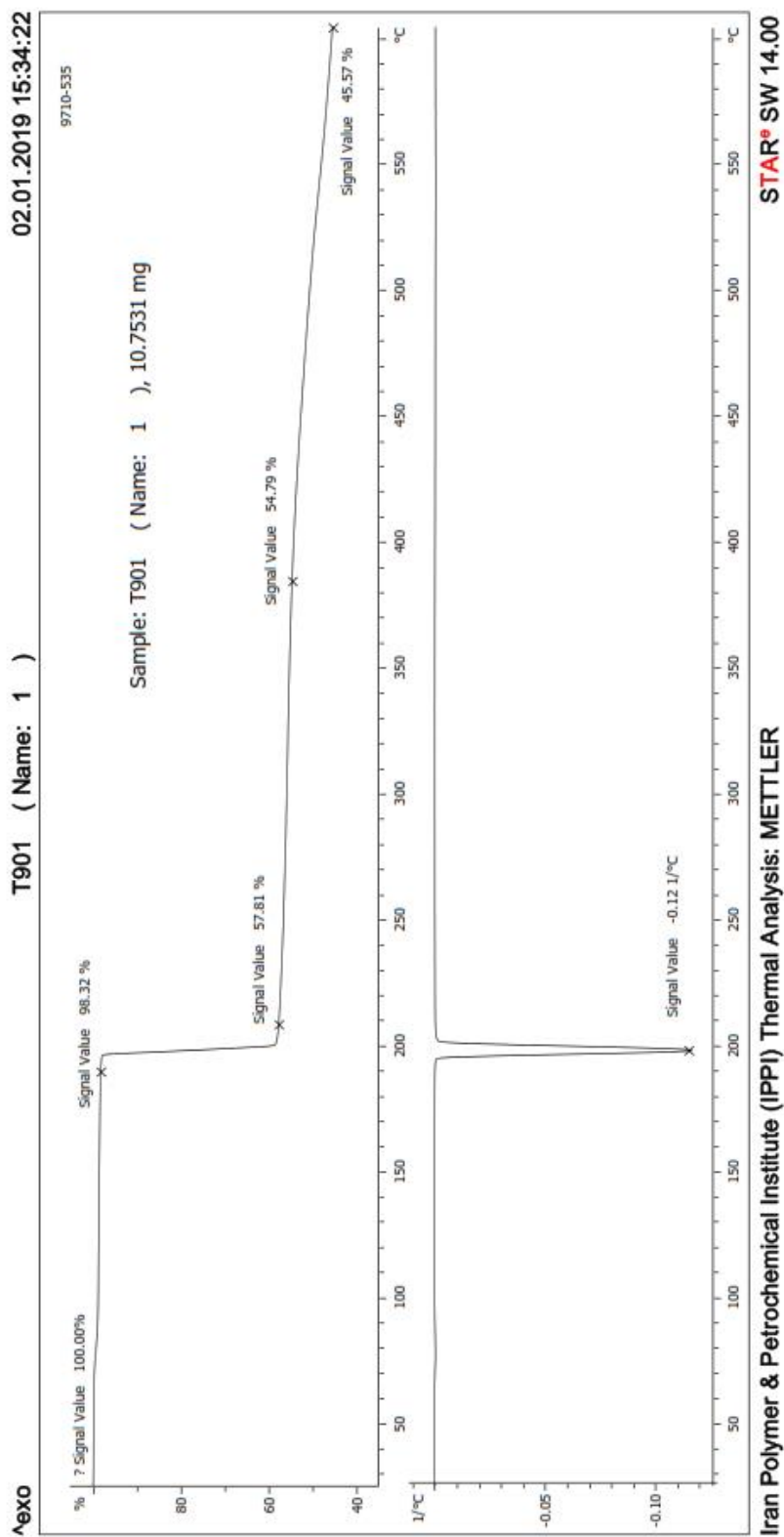
===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 10.00 usec
 PL1 3.00 dB
 SFO1 400.1324710 MHz
 SI 32.00
 SFM 400.1300000 MHz
 SSB EM
 LB 3.00 Hz
 GB 0
 FC 1.00



ضمیمه ۱۳ طیف ¹H-NMR پلی(وینیل کلراید) رنگی



ضمیمہ ۱۴ طیف UV-VIS پلی(وینیل کاربازول) رنگی



ضمیمه ۱۵ نمودار TGA پلی (وینیل کلراید) رنگی

Abstract

The azo dye was synthesized by the reaction of diazotized aromatic amine (*para*-nitro aniline) with *N*-methyl aniline. The polymers, Chloromethylated Polystyrene and Poly(vinyl chloride), after reacted with sodium azide, reacted with *N*-methyl-[4-(4-nitrophenylazo) phenyl] propargyl amine was prepared insitu by click reaction to synthesize new polymeric dye. The end products of named reaction were colored polystyrene and poly(vinyl chloride) that characterized by FT-IR, UV-VIS, ¹H-NMR spectroscopy, as well as thermal gravimetric analysis (TGA/DTG).

Keyword: Polystyrene, Polystyrene chloromethylated, Poly(vinyl chloride), *N*-methyl aniline, Azo dye.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M.Sc. Thesis in Organic Chemistry

**Preparation of Polymeric Dyes, Polystyrene and Polyvinyl Chloride,
Based on Methyl-[4-(4-Nitrophenylazo) Phenyl] Propargyl Amine**

By:

Nazanin Darvishi

Supervisor:

Dr. H. Nasr-Isfahani

Advisor:

Dr. M. Bakherad

May 2019