

صلى الله عليه وسلم



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی آلی

تهیه و بسپارش تراکمی

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

با دی ایزوسیانات های آلیفاتیک و آروماتیک

نگارش:

فائزه نجفیان اشرفی

استاد راهنما:

دکتر حسین نصر اصفهانی

استاد مشاور:

دکتر محمد باخرد

تیر ۱۳۹۰



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

فائزه نجفیان اشرفی

رشته شیمی آلی

تحت عنوان

تهیه و پلیمر او ۲ یس (۲-هیدروکسی اتیل)-۴-فنیل او ۲ و ۴-تری

آزولیدین ۳ و ۵ دی اون

در تاریخ ۱۳۹۰/۴/۱۸ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی

مورد ارزیابی و با درجه عالی مورد پذیرش قرار گرفت.

	دانشیار	حسین نصرافتهانی	استاد راهنمای اول
--	--	--	استاد راهنمای دوم
	دانشیار	محمد باخرد	استاد مشاور
	استادیار	زهرا کلانتر کهدمی	نماینده شورای تحصیلات تکمیلی
	استادیار	سیدعلینقی طاهری	استاد ممتحن
	استادیار	علی کیوانلو	استاد ممتحن

به نام تو

ایمان دارم که هر تغییر و تحول بزرگی

در مسیر زندگی بدون تحول معرفت و نگرش مسیر نخواهد بود

پس بیاید با اندیشه توکل، تفکر، تلاش و تحمل در توسعه دنیای فکریمان

برای

نیل به آرامش توأمان اولین گام را بر می‌داریم

چون همگی یقین داریم دانایی، توانایی می‌آورد.

ثمره تمامی زندگی تحصیلی ام را

در اوج ناقابلی تقدیم می کنم به

اسطوره صبر، تلاش، صمیمیت، یاور و حامی

پدر عزیزم

مظهر آرامش، صداقت، مهربانی، فداکاری

روح پاک مادر عزیزم.

با حمد و سپاس به درگاه خداوند متعال که علم و دانش را چراغ راه زندگی انسان قرار داد تا بواسطه آن او را از غفلت، جهل و نادانی برهاند و به شکرانه این نعمت او را موظف ساخت، راهنمایی‌هایش را ارج نهاده و سپاس‌گذارد.

اینک بر خود فرض می‌دانم تا از زحمات کسانی که در طول این دوره مرا یاری کرده‌اند تشکر و قدردانی نمایم.

در آغاز از استاد گرانقدر جناب آقای دکتر حسین نصر اصفهانی به خاطر راهنمایی‌ها و نظرات ارزشمندشان در طول انجام پروژه، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از جناب آقای دکتر محمد باخرد که زحمت مشاوره این پایان‌نامه را بر عهده داشتند سپاسگذاری می‌کنم.

از جناب آقای دکتر سید علینقی طاهری و جناب آقای دکتر علی کیوانلو که زحمت داوری این پایان‌نامه را بر عهده داشتند تشکر می‌کنم.

از سرکار خانم دکتر زهرا کلانتر، نماینده تحصیلات تکمیلی تشکر و قدردانی می‌کنم. از دوستان مهربانم، خانم‌ها: سعیده جاجرمی، ماهرخ رحمانی که هر کدام به نحوی مرا در انجام این تحقیق یاری نمودند تشکر می‌کنم و توفیق روز افزون آنها را از خداوند سبحان خواستارم.

فائزه نجفیان اشرفی

تیر ۹۰

تعهد نامه

اینجانب فائزه نجفیان اشرافی 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- فنیل - ۴،۲،۱- تری آزولیدین - ۵،۳- دی اون با دی ایزوسیانات های آلیفاتیک و آروماتیک

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 ۹۹/۵/۱۴

امضای دانشجوی فائزه نجفیان

مالکیت نتایج و حق نشر

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

متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد .

چکیده

ترکیب ۱،۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون از واکنش ۴-فنیل یورازول با ۲ مول ۲-برمو اتانول در حلال DMAC ساخته شد. ساختار مونومر به کمک طیف سنجی IR و $^1\text{HNMR}$ و $^{13}\text{CNMR}$ شناسایی و تأیید شد. این ترکیب به عنوان مونومر جدید با فنیل ایزوسیانات واکنش داده شده، محصول، به عنوان ساختار مدل برای واکنش های پلی مر شدن انتخاب شد. ساختار مدل به کمک طیف سنجی IR و $^1\text{HNMR}$ شناسایی و تأیید شد.

۱،۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون با هگزامتیلن دی-ایزوسیانات، تولین دی ایزوسیانات و ایزوفوران دی ایزوسیانات در حلال DMAC خشک واکنش داده شده، پلی اورتان های جدید با گرانی 1 dLg^{-1} ۰/۳۵-۰/۵۹ به دست آمد. ساختار این پلی مرها به وسیله-ی طیف سنجی IR و خواص حرارتی این پلی مرها به وسیله ی TGA مورد مطالعه قرار گرفت.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	چکیده
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- یورازول.....
۲	۱-۱-۱- خواص و کاربرد یورازول ها.....
۵	۱-۲- اکسایش یورازول ها.....
۷	۱-۳- هیدرولیز تری آزولین دی اون ها.....
۸	۱-۴- واکنش های تری آزولین دی اون ها.....
۹	۱-۵- واکنش ان.....
۱۰	۱-۶- واکنش دیلز آلدرد.....
۱۲	۱-۷- تهیه مشتقات تری آزول.....
۱۷	۱-۲- پلی مرها.....
۱۷	۱-۲-۱- واکنش های پلی مر شدن.....
۱۸	۱-۲-۲- پلی مر شدن مرحله ای (تراکمی).....
۲۰	۱-۲-۳- پلی مر شدن زنجیره ای (افزایشی).....
۲۱	۱-۲-۴- پلی اورتان.....
۲۵	۱-۲-۵- اسفنج پلی اورتان.....
۲۷	۱-۳- دی ایزوسیانات ها.....
۳۴	۱-۳-۱- دیمر شدن ایزوسیانات.....

- ۱-۳-۲- تریمر شدن آریل و آلکیل ایزوسیانات‌ها..... ۳۵
- ۲-۱- تهیه‌ی اتیل‌هیدرازین کربوکسیلات (اتیل کربازات) (۱۳۳)..... ۴۰
- ۲-۲- تهیه‌ی ۱-اتوکسی کربونیل-۴-فنیل سمی کاربازید (۱۳۴)..... ۴۱
- ۲-۳- تهیه‌ی ۴-فنیل‌یورازول (۱۳۵)..... ۴۱
- ۲-۴- تهیه‌ی ۱،۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون (۱۳۷)..... ۴۲
- ۲-۵- واکنش ۱،۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون با فنیل-ایزوسیانات (۱۳۸)..... ۴۳
- ۲-۶- تهیه‌ی ۱،۲-بیس (۱-اتوکسی) کربونیل متیل-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون..... ۴۴
- ۲-۷- تهیه‌ی ۱،۲-بیس (۲-برمو اتیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون (۱۴۲)..... ۴۵
- ۲-۸- واکنش ۱،۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون (۱۳۷) با هگزامتیلن‌دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلی‌مر (۱۴۳)..... ۴۵
- ۲-۹- واکنش ۱،۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون (۱۳۷) با تولین‌دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلی‌مر (۱۴۴)..... ۴۸
- ۲-۱۰- واکنش ۱،۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون (۱۳۷) با ایزوفوران‌دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلی‌مر (۱۴۵)..... ۴۹
- ۲-۳- آینده نگری..... ۵۱
- طیف‌ها..... ۵۲
- فصل سوم: بخش تجربی
- ۳-۱- دستگاه‌ها..... ۷۹

۷۹.....	۲-۳- مواد اولیه.....
۸۰.....	۳-۳- تهیه ی اتیل هیدرازین کربوکسیلات (اتیل کربازات) (۱۳۳).....
۸۰.....	۴-۳- تهیه ی ۱- اتوکسی کربونیل-۴- فنیل سمی کاربازید (۱۳۴).....
۸۱.....	۵-۳- تهیه ی ۴- فنیل-۱،۲،۴- تری آزولیدین-۳،۵- دی اون (۱۳۵).....
.....	۶-۳- تهیه ی ۱،۲- بیس (۲- هیدروکسی اتیل)-۴- فنیل-۱،۲،۴- تری آزولیدین-۳،۵- دی اون (۱۳۷)....
۸۱.....
.....	۷-۳- واکنش ۱،۲ بیس (۲- هیدروکسی اتیل)-۴- فنیل-۱،۲،۴- تری آزولیدین-۳،۵- دی اون با فنیل-ایزوسیانات (۱۳۸).....
۸۲.....
.....	۸-۳- تهیه ی ۱،۲- بیس (۱- اتوکسی) کربونیل متیل-۴- فنیل-۱،۲،۴- تری آزولیدین-۳،۵- دی اون (۱۴۰)
۸۳.....
.....	۹-۳- تهیه ی ۱،۲- بیس (۲- برمواتیل)-۴- فنیل-۱،۲،۴- تری آزولیدین-۳،۵- دی اون (۱۴۲).....
.....	۱۰-۳- واکنش ۱،۲ بیس (۲- هیدروکسی اتیل)-۴- فنیل-۱،۲،۴- تری آزولیدین-۳،۵- دی اون (۱۳۷) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلی مر (۱۴۳).....
۸۴.....
.....	۱۱-۳- واکنش ۱،۲ بیس (۲- هیدروکسی اتیل)-۴- فنیل-۱،۲،۴- تری آزولیدین-۳،۵- دی اون (۱۳۷) با تولیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلی مر (۱۴۴).....
۸۵.....
.....	۱۲-۳- واکنش ۱،۲ بیس (۲- هیدروکسی اتیل)-۴- فنیل-۱،۲،۴- تری آزولیدین-۳،۵- دی اون (۱۳۷) با ایزوفوران دی ایزوسیانات، تهیه ی پلی مر (۱۴۵).....
۸۶.....
۸۸.....	مراجع.....

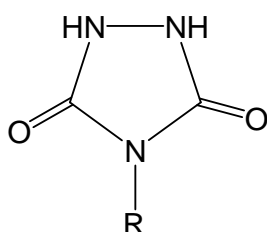
فصل اول

مقدمه

۱-۱- یورازول

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

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



(۱)

۱-۱-۱- خواص و کاربرد یورازول‌ها

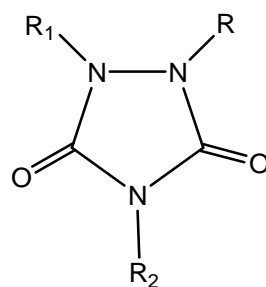
یورازول‌ها به دلیل توانایی انجام بسیاری از واکنش‌ها در شرایط معمولی از اهمیت زیادی در بین ترکیبات هتروسیکل برخوردارند. این مواد به راحتی در اثر واکنش با کربوکسیلیک‌انیدریدها، به مشتقات ۱-آسیل خود تبدیل می‌شوند. اخیراً مونواستیل و دی‌استیل‌های ۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون که در موقعیت چهار دارای گروه‌های آلیفاتیک و آروماتیک هستند مشاهده شده است که عامل‌های ضد چربی^۲ قوی در بدن موجودات زنده هستند [۲]. در ساختار یورازول‌ها پیوندهای N-H وجود دارد، بنابراین یورازول‌ها توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی دارند. بسیاری از خواص یورازول‌ها مربوط به این گروه می‌باشد. پیوندهای بین کربن و ازت، کووالانسی و تا حدودی قطبی هستند و

1-Ene reaction
2-Hypolipidemic

همین امر سبب چسبندگی آن به پایه‌های قطبی دیگر می‌گردد. این مواد چون دارای دو گروه هیدروژن فعال هستند، می‌توانند به عنوان مولکول‌های دو عاملی عمل کنند و با مونومرهای دو عاملی دیگر از جمله دی‌ایزوسیانات‌ها و دی‌آسیل کلرایدهای آلیفاتیک و آروماتیک واکنش داده، پلی‌مر تولید کنند [۳].

از کاربردهای مهم یورازول‌ها، استفاده از این ترکیبات در پزشکی و صنعت داروسازی است. همچنین این ترکیبات در تولید کیسه‌ی هوا در اتومبیل‌ها، علف‌کش‌ها، ترکیبات ضد قارچ و به عنوان ترکیبات فعال برای تولید هتروسیکل‌های جدید و ترکیبات آلی فلزی استفاده می‌شوند [۴].

برخی از مشتقات یورازول باعث فعال شدن سیستم عصبی مرکزی می‌شود. در ترکیب (۲) حداقل جای R یا R₁ یک گروه متیل است تا اینکه فعالیت تشنج از خود نشان دهد. گذاشتن استخلاف ایزوپروپیل به جای R و R₁ به آن خاصیت ضد تشنج می‌دهد. اگر R₂ استخلاف کوچک یا بسیار قطبی باشد دارای خاصیت ضد تشنجی زیادی است. اگر R₂=H باشد بیشترین فعالیت ضد تشنجی را دارد. با جایگزینی متیل و گروه‌های بزرگتر به جای R₂ فعالیت ضد تشنجی کاهش و یا این‌که از بین

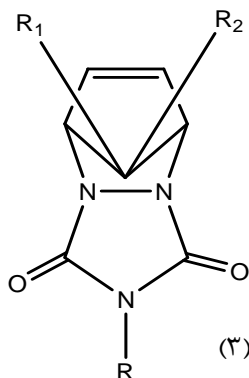


می‌رود. مگر این‌که گروه، قطبی باشد.

(۲)

برخی از مشتقات یورازول‌ها در حشره‌کش‌ها به کار می‌روند. ترکیب اسپیروسیکلوآلکیل‌دی‌آزابی-

سیکلوهپتن‌دی‌کربوکسیمید (۳)، دارای خاصیت حشره‌کشی است که از واکنش یورازول (۱) با



(۳)

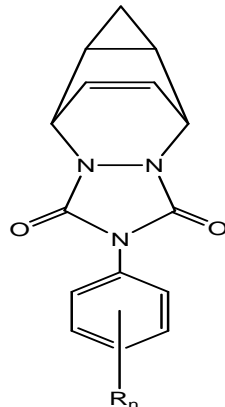
اسپیروآلکارین‌ها به دست می‌آید.

(۳): R = ۳-۴ دی‌کلروفنیل، ۳-۵ دی‌کلروفنیل، ۲-۴ دی‌کلروفنیل،

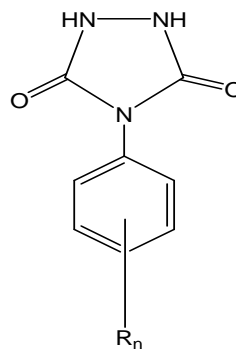
۳-۴ کلروفنیل، ۴-کلروفنیل

R₁R₂ = (CH₂)₂, (CH₂)₃, (CH₂)₄

مثال دیگر از کاربرد یورازولها در حشره‌کش‌ها، ترکیبات ایمید (۴) هستند، که این ترکیب‌ها از واکنش یورازول (۵) با سیکلوهپتاتریان در حضور تتراستات سرب و در حلال دی‌کلرومتان در دمای ۸- درجه سلسیوس تهیه شده است.



(۴)



(۵)

(۴): $R_n = -4$ یا $-3, 4, 5$ -کلرو، $-2, 3, 4$ ، $-2, 4$ ، یا $2, 5$ -دی‌کلرو، $2, 4, 5$ یا $3, 4, 5$ -تری‌کلرو [

N-هالوآلکیل تیویورازول به عنوان عامل ضد آفت به کار می‌رود. یورازول (۶) به عنوان یک قارچ‌کش مفید مورد استفاده قرار گرفته است. تهیه‌ی این ترکیب از واکنش یورازول (۱) با Cl_3CSCl در محلول

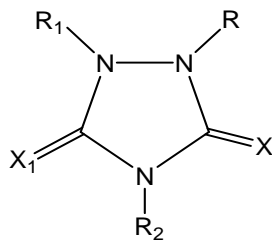
آبی انجام گرفته است، $R_2=Cl_3CS$ ، $R=Ph$ $R_1=Cl_3C$

مثال دیگر از کاربرد یورازولها به عنوان علف‌کش، ترکیب (۶) است. وقتی پاراکلروفنیل‌یورازول با

۱،۴-دی‌برموبوتان واکنش می‌دهد، محصول (۶) که در آن $X=X_1=O$ و $R, R_1=(CH_2)_4$ و

$R_2=4-ClC_6H_4$ می‌باشد به دست می‌آید مقدار ۱۰ گرم از این ترکیب برای از بین بردن علف‌های هرز

۱۰۰ مترمربع از زمین برنج کاری شده کافی است [۵].



(۶)

(۶): $(R_2 = \text{آریل}, RR_1 = \text{آلکیلین}, \text{آلکنیلین}, O, S = XX_1)$.

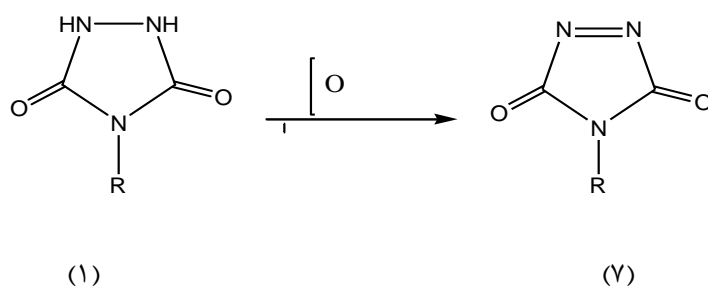
$R_2=Cl_3CS$ ، $R_1=Cl_3C$ ، $R=Ph$

برخی یورازول‌ها در تهیه‌ی پلاستیک‌های گرمانرم، مورد استفاده قرار می‌گیرند. یورازول‌ها می‌توانند به صورت مونومرهایی در تهیه‌ی چندین دسته از پلی‌مرها به کار روند. پلی‌مرهایی از انواع یورازول‌ها و فسژن^۱، ترفتالوئیل کلراید^۲ و اپی کلروهیدرین^۳ به صورت محلول تهیه شده است که در دمای نزدیک ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد از خود یک حالت نرمی نشان می‌دهند.

همچنین ترکیب‌هایی از یورازول‌ها در فرایند ظهور عکس به کار می‌روند [۶].

۱-۱-۲- اکسایش یورازول‌ها

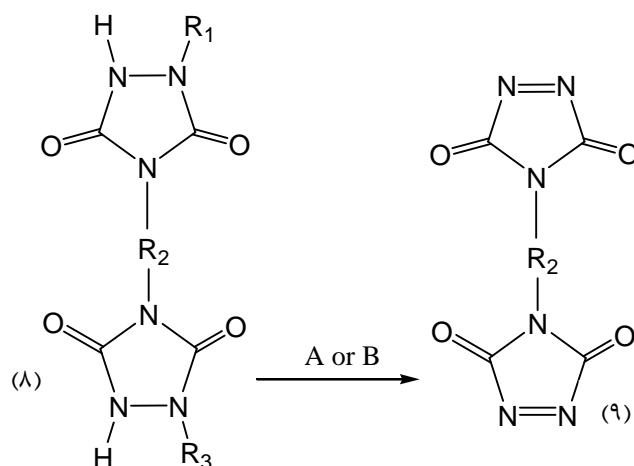
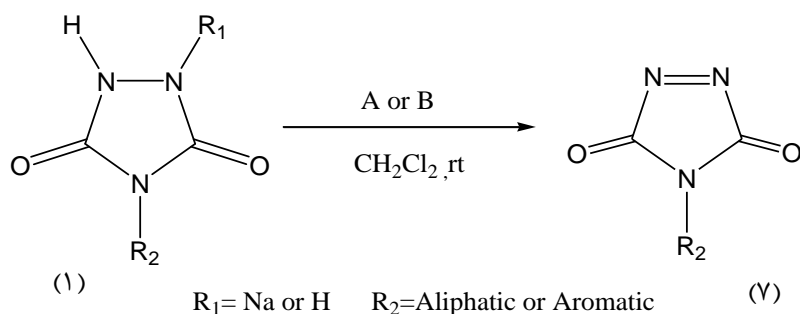
یورازول‌ها به دلیل دارا بودن دو گروه N-H، می‌توانند توسط عوامل اکسیدکننده، اکسید شده و به تری‌آزولین‌دی‌اون تبدیل شوند. اکسایش یورازول‌ها ابتدا در سال ۱۸۹۴ میلادی توسط تیله^۴ و سپس در سال ۱۹۱۲ میلادی توسط استله^۵ گزارش شد. اما هیچ کدام قادر به جداسازی تری‌آزولین‌دی‌اون نشدند. تیله از پراکسیدسرب در محلول سرد اسیدسولفوریک و استله با استفاده از مخلوطی از نمک فلزات سنگین، یورازول و ید، عمل اکسایش را انجام دادند. از عوامل اکسنده‌ی دیگر، برم، اسیدنیتربیک‌دودکننده، دی‌اکسیدمنگنز، هیپوکلریت کلسیم و N-برموسوکسینیمید را می‌توان نام برد [۷].



-
- 1-Phosgene
 - 2-Terephthaloylchloride
 - 3- Epichlorohydrine
 - 4-Thiele
 - 5- Stolle

در سال ۱۹۹۲ میلادی اکسایش یورازول‌ها با استفاده از گاز دی‌نیتروژن تتروکسید حاصل از تجزیه حرارتی نیترات سرب (II) گزارش شد. با ابداع این روش جدید، امکان استفاده از بهترین اکسیدکننده‌ها با روش ساده، کم خطر، ارزان و سریع، عملی گشت و تری‌آزولین‌دی‌اوان با خلوص و راندمان بالا تهیه شد [۸].

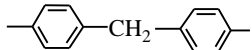
در سال ۲۰۰۶، اکسایش یورازول (۱) و بیس‌یورازول (۸) با استفاده از سیستم اکسون که ترکیبی از سیلیکاسولفوریک‌اسید و پتاسیم‌کلرات یا سیلیکاکلراید بود، تحت شرایط ملایم و ناهمگن انجام شد و تری‌آزولین‌دی‌اوان‌های (۷) و (۹) به دست آمد که مکانیسم آن مطابق طرح (۱-۱) است [۹].



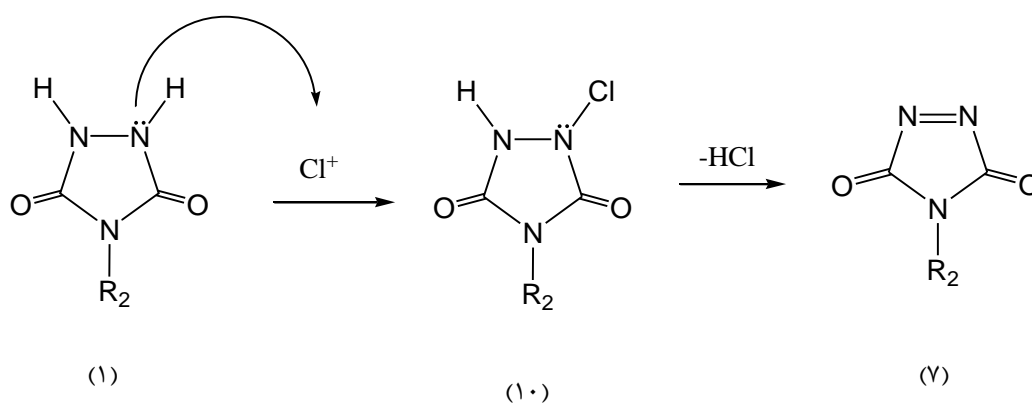
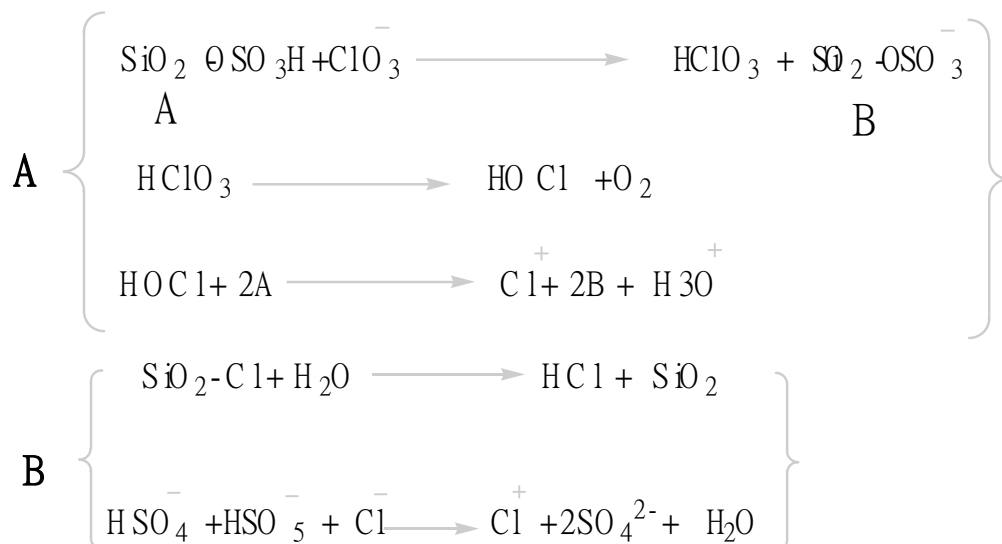
A: $\text{SiO}_2 \square \text{OSO}_3\text{H} / \text{KClO}_3 / \text{WetSiO}_2$

B: $\text{SiO}_2 / \text{Oxone} / \text{WetSiO}_2$

R_1 : H, Na

R_2 : $\square (\text{CH}_2)_6 \square$, 

R_3 : H, Na



طرح (1-1)

روش B یک شکل جدید از سیستم هتروژن، برای اکسایش یورازول، به عنوان سیستم اکسون هالید است.

۱-۱-۳- هیدرولیز تری آزولین دی اونها

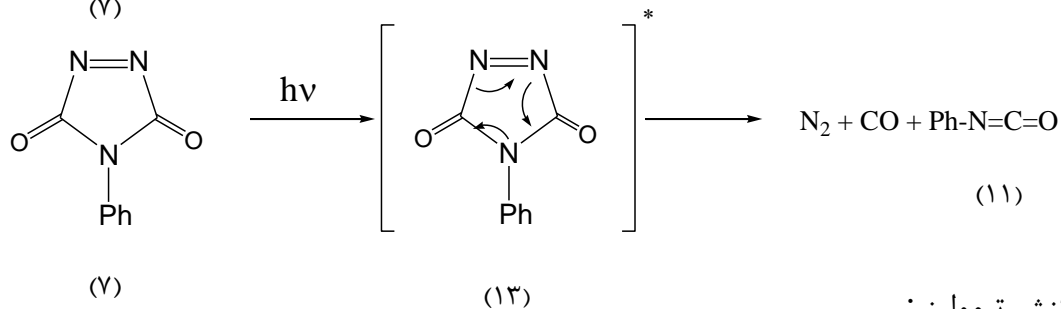
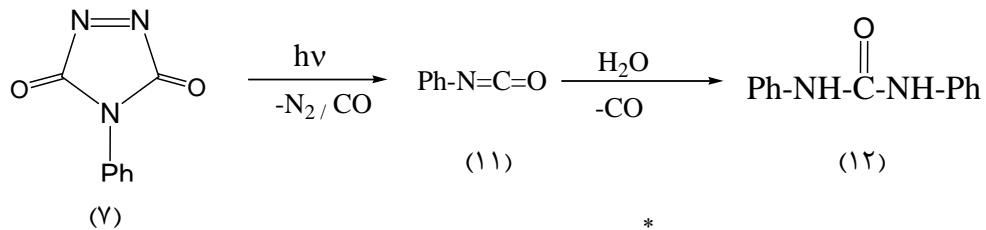
تری آزولین دی اونها نسبت به نور، حرارت و بعضی از حلالها، حساس بوده و عمل تجزیه یا هیدرولیز بر روی آنها اتفاق می افتد. برای مثال در اثر عمل فتولیز^۱ و ترمولیز^۲ ۴-آریل-۲،۴-تری-

آزولیدین-۳،۵-دی اونها، نیتروژن، کربن مونوکسید و آریل ایزوسیاناتها تولید می شود طرح (۱-۲)

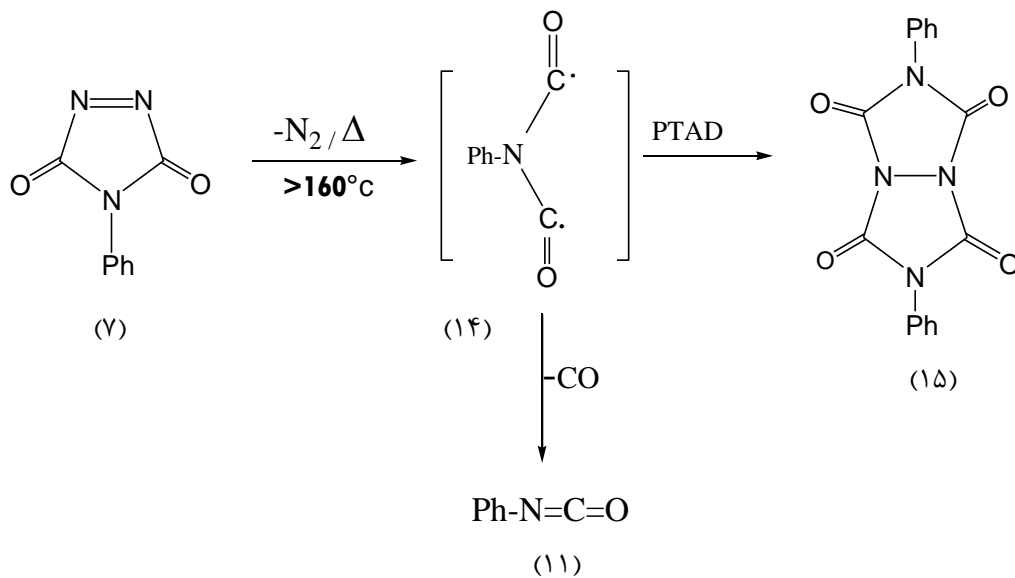
[۱۰]

1-Photolysis
2-Thermolysis

واکنش فتولیز:



واکنش ترمولیز:



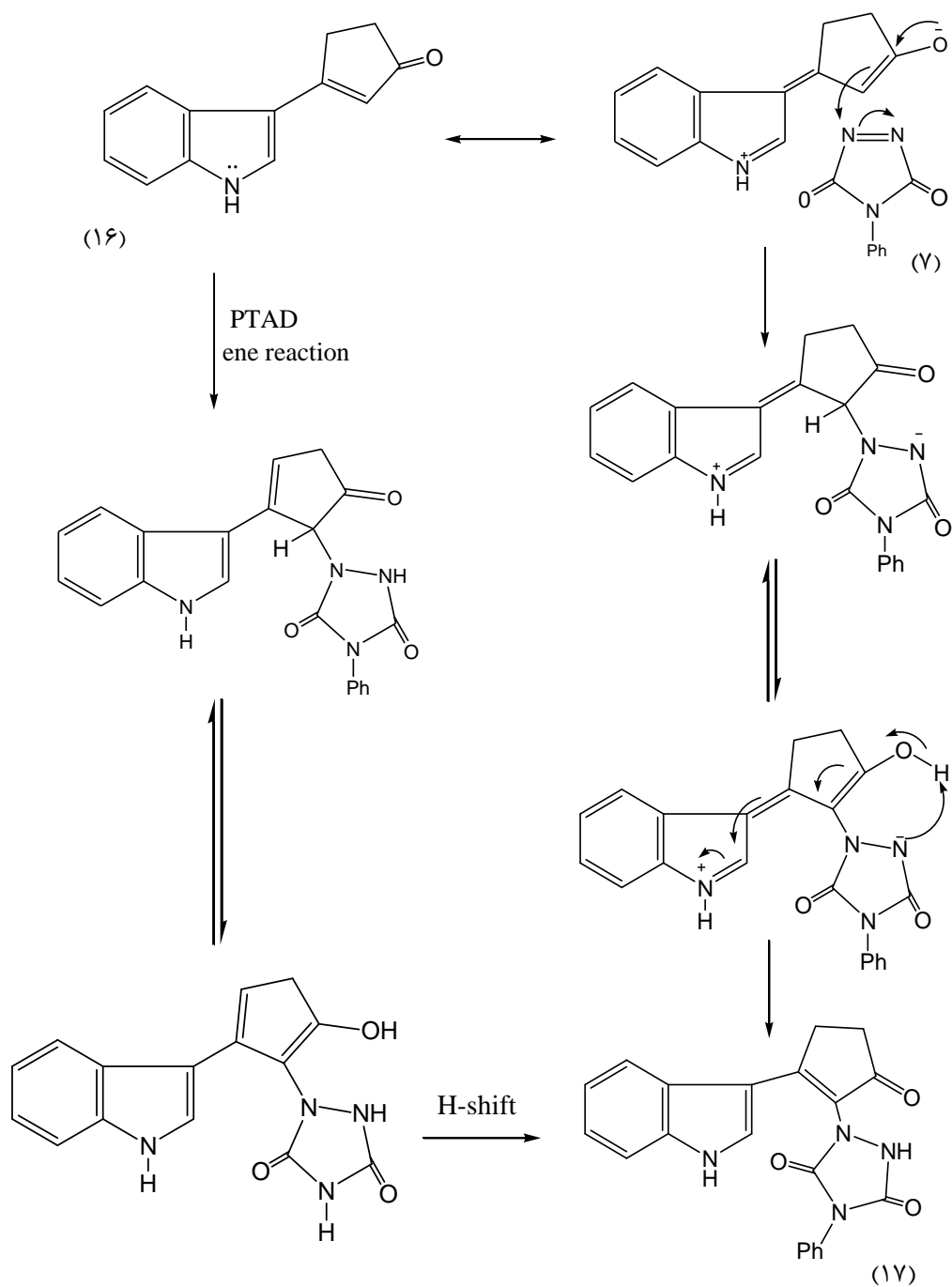
طرح ۲-۱

۴-۱-۱- واکنش‌های تری آزولین‌دی‌اون‌ها

تری آزولین‌دی‌اون‌ها ترکیبات بسیار فعالی هستند، و در واکنش‌های زیادی شرکت می‌کنند. به خاطر رنگی بودن، نقطه پایانی واکنش با از بین رفتن رنگ تری آزولین‌دی‌اون همراه بوده و قابل تشخیص می‌باشد. این موضوع یکی از مزایای کار با این ترکیبات است [۱۱].

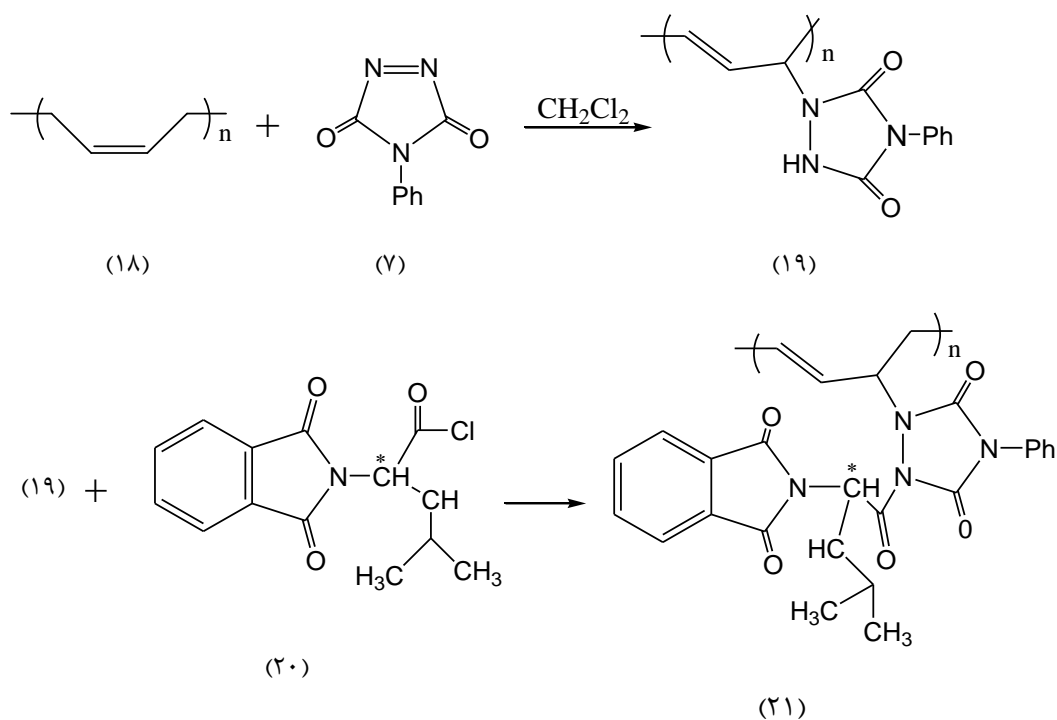
۱-۱-۵- واکنش ان

نمونه‌ای از واکنش ان، واکنش ترکیب (۱۶) با N-فنیل تری آزولین دی‌اون (۷) در طرح (۱-۳) مشاهده می‌شود. ترکیب (۱۶) به علت دارا بودن پیوند α و β -غیراشباع، به صورت فرم‌های رزونانسی وجود دارد و محصولات متنوعی را ایجاد می‌کند [۱۲].



طرح ۱-۳

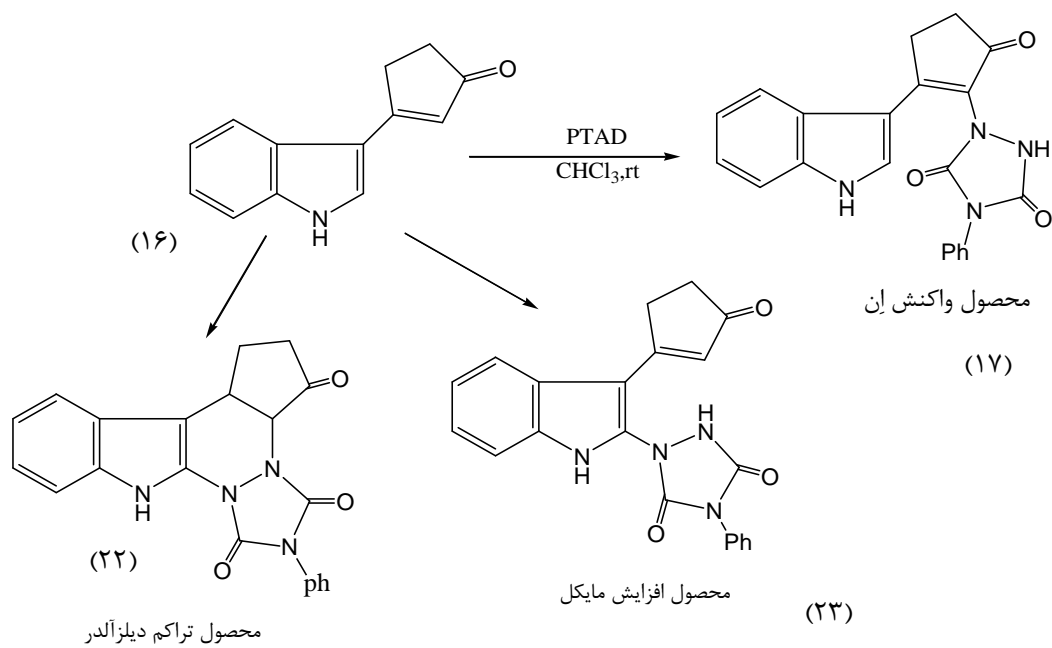
در واقع اگر ماده‌ی اولیه‌ی واکنش‌دهنده با تری‌آزولین‌دی‌اون، هیدروژن آلیلی داشته باشد، می‌تواند علاوه بر واکنش‌های حلقه‌زایی [۲+۲] و [۴+۲]، واکنش‌ان را نیز انجام دهد. لازم به ذکر است که واکنش‌ان، بسیار کندتر از واکنش [۲+۲] و [۴+۲] انجام می‌شود به عنوان مثالی دیگر، می‌توان از واکنش‌ان که سنتز پلی‌بوتادین‌های فعال‌نوری مورد استفاده قرار گرفته است، نام برد. طرح (۴-۱) [۱۳].



طرح ۴-۱

۱-۱-۶- واکنش دیلز آلدِر

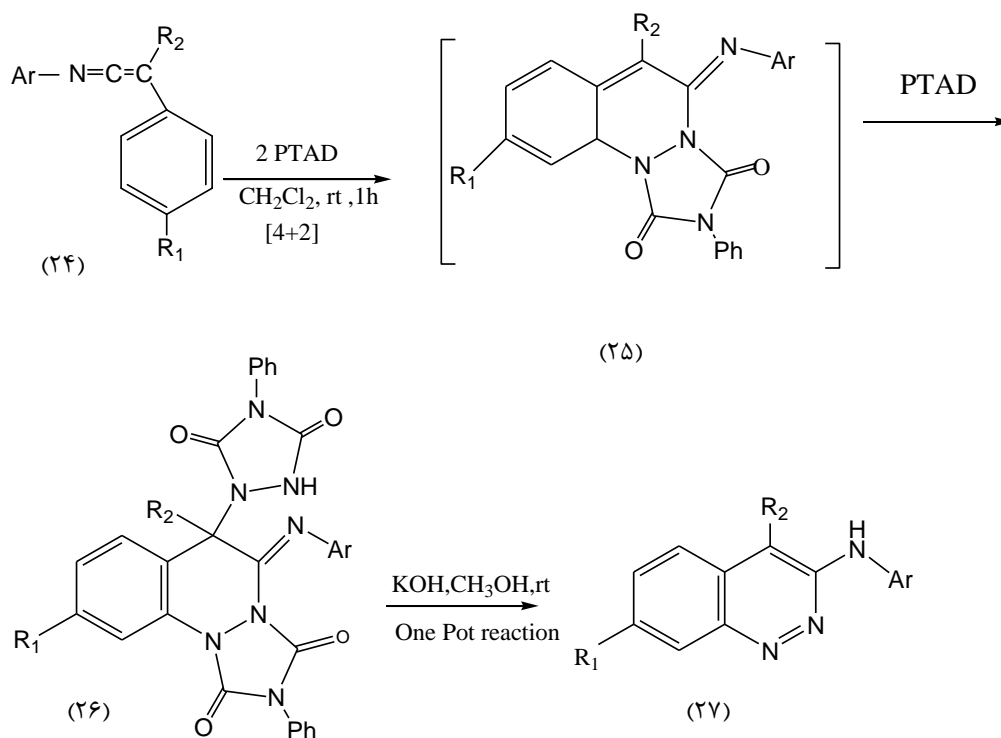
یکی دیگر از واکنش‌های مهم تری‌آزولین‌دی‌اون‌ها، واکنش دیلز آلدِر می‌باشد. از این واکنش برای سنتز مشتقات مختلف استفاده می‌شود [۱۴]. همچنین ترکیب (۱۶) به عنوان دی‌ان هتروسیکل، با N-فنیل‌تری‌آزولین‌دی‌اون (۷)، در واکنش‌های دیلز آلدِر و افزایش مایکل، شرکت کرده و به ترتیب محصول (۲۲) و (۲۳) را تولید می‌کند طرح (۵-۱) [۱۵].



طرح ۵-۱

طرح (۶-۱) واکنش حلقه‌زایی [۴+۲] و واکنش این از آریل کتنایمین‌ها (۲۴) با PTAD (۷) برای

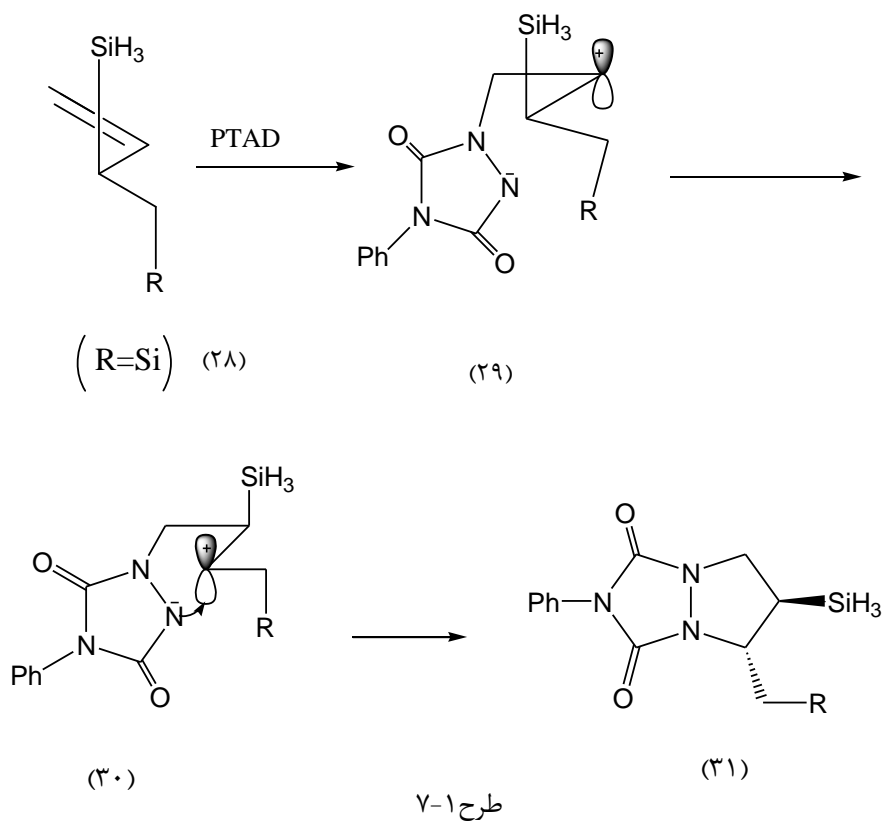
سنتز مشتقات تری آزولوسینولین‌ها^۱ و سینولین‌ها^۲ را نشان می‌دهد [۱۶].



طرح ۶-۱

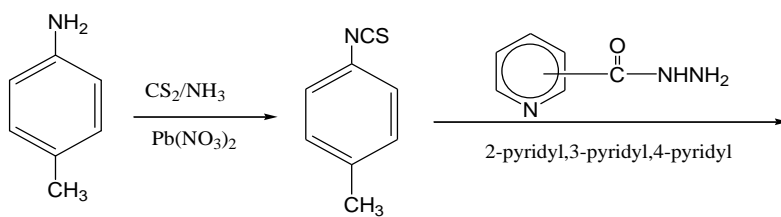
1-Triazolo cinnolines
2-Cinnolines

در سال ۲۰۰۷ سارکار^۱ و همکارانش از طریق واکنش حلقه‌زایی [۳+۲] و واکنش ان از آلایل سیلان‌های استخلاف شده در موقعیت (α) با PTAD (۷)، برای سنتز فضاگزین سیستم‌های هتروسیکل استفاده کردند طرح (۷-۱) [۱۷].



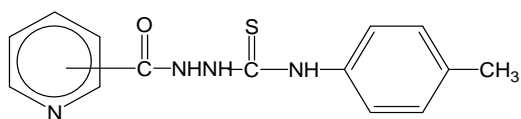
۷-۱-۱- تهیه مشتقات تری‌آزول

ترکیبات هتروسیکل دارای نیتروژن، بخش وسیعی از ترکیبات فعال بیولوژیکی و دارویی که برای زندگی بشر، ضروری هستند را تشکیل می‌دهند. سنتز مشتقات جدید ۱،۲،۳-تیادیازول (۳۵) و ۱،۲،۴-تری‌آزول (۳۶) با راندمان نسبتاً خوب به انجام رسیده است. طرح (۸-۱) [۱۸].



(۳۲)

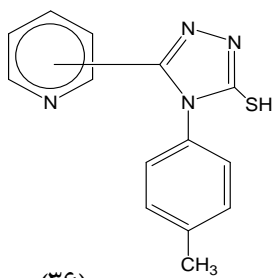
(۳۳)



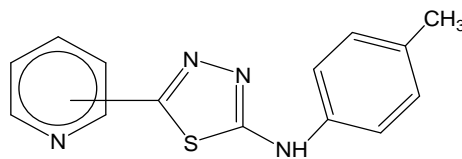
(۳۴)

NaOH 2M, reflux

H₂SO₄(con)



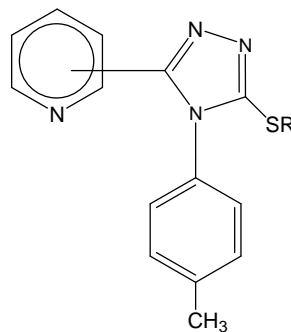
(۳۶)



(۳۵)

KOH

R: CH₃I, EtI, PhCH₂Cl, ClCH₂COOH

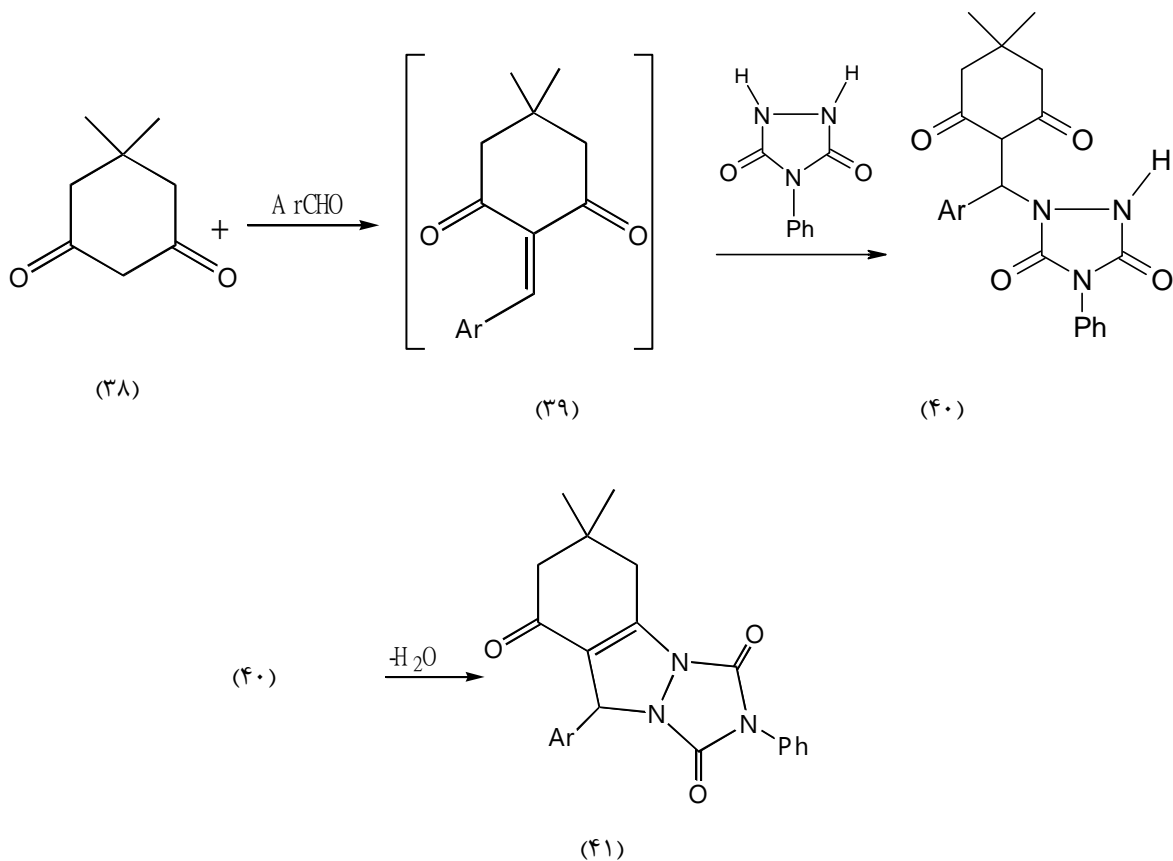


(۳۷)

طرح ۸-۱

همچنین در سال ۲۰۰۷، مشتقات یورازول (۴۰) از واکنش سه‌جزیی^۱ و تک‌ظرفی^۲ گزارش شده است. در این روش تشکیل، هترودین^۳ (۳۹) از تراکم دی‌مدون^۴ (۳۸) و آلدهید به دست آمده است. افزایش مایکل یورازول (۱) با حدواسط (۳۹)، محصول (۴۱) را پس از حذف یک مولکول آب تولید می‌کند.

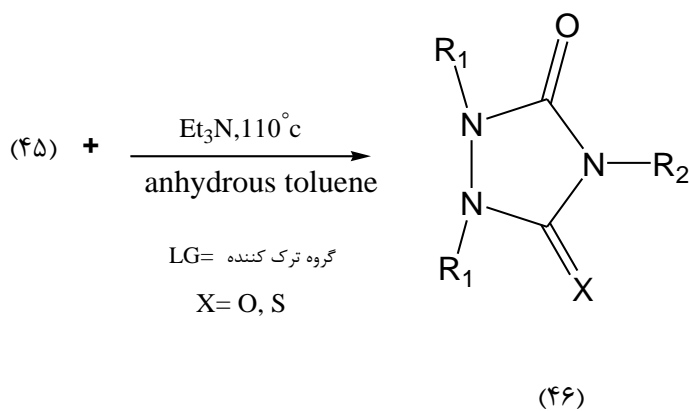
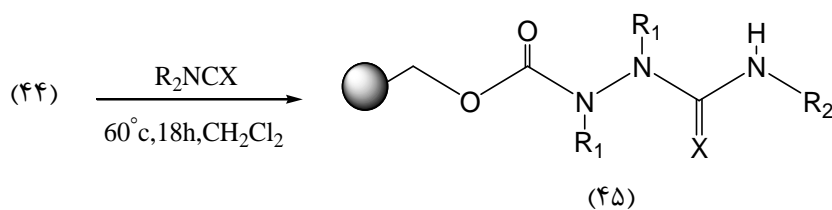
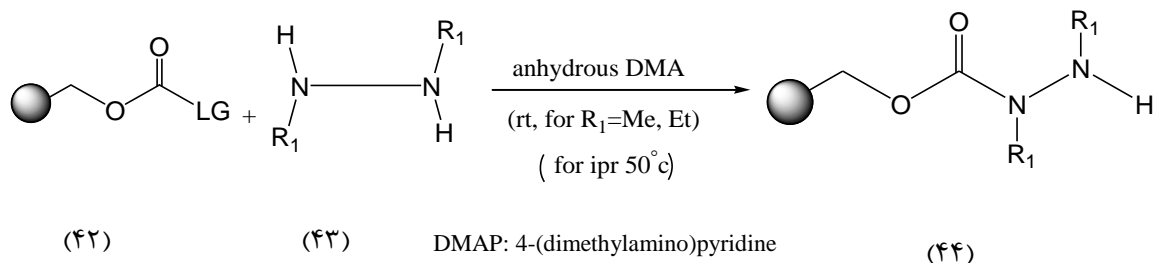
طرح (۹-۱) [۱۹]



طرح ۹-۱

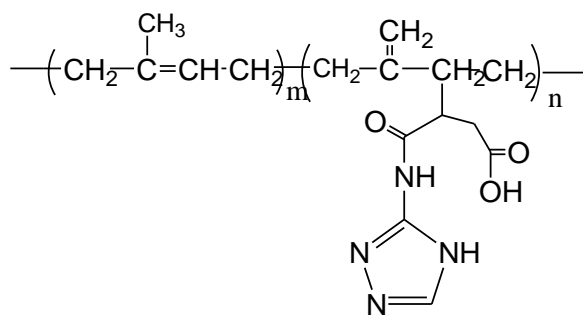
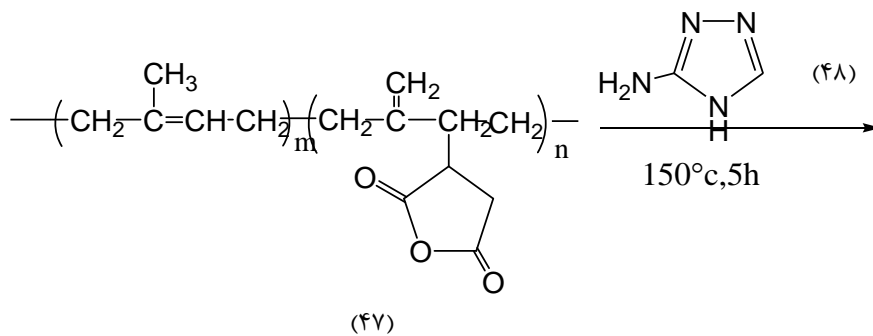
-
- 1-Three component
 - 2-One pot
 - 3-Heterodiene
 - 4-Dimedon

یک روش سنتزی کوتاه و با ارزش برای تهیه یورازول‌ها و تیویورازول‌های ۱ و ۲-تری استخلافی، در فاز جامد در طرح (۱۰-۱) آمده است. تنوع ساختاری در استخلاف R_2 به وسیله‌ی انجام واکنش سوزوکی توسعه یافته است [۲۰].



طرح ۱۰-۱

واکنش افزایشی از ترکیبات دارای هیدروژن فعال، با انیدرید حلقوی، محصولات حاوی پیوندهای هیدروژنی قوی مانند کربوکسیلیک اسید و آمید تولید می‌کند که به طور وسیع در ساخت رزین و لاستیک کاربرد دارد. به عنوان مثال واکنش ۳-آمینو-۱،۲،۴-تری‌آزول (ATA) با MLI^۱ در فاز جامد محصول با گرانیوی بالا منجر به ساخت (۴۹) می‌شود طرح (۱۱-۱) [۲۱].



طرح ۱۱-۱

۱-۲ پلی مرها

واژه پلی مر، که از کلمات یونانی Poly به معنی بسیار و Meros به معنی قسمت گرفته شده است، به موادی گفته می‌شود که از اتصال تعداد زیادی مولکول تشکیل شده است. واکنشی که طی آن اتصال این مولکول‌ها به هم انجام می‌شود، واکنش پلی مر شدن نامیده می‌شود. در یک مولکول پلی مر، صدها یا هزاران مونومر را می‌توان یافت که به هم متصل شده است. اگر تعداد کمی از این مونومرها به هم متصل شوند، پلی مری با وزن مولکولی کم حاصل می‌شود که الیگومر^۱ نامیده می‌شود. وزن مولکولی یک پلی مر نقش مهمی در سنتز و کاربرد آن ایفا می‌کند. مفید بودن خواص مکانیکی که منحصراً مربوط به مواد پلی مری است، نتیجه‌ی وزن مولکولی بالای آن است و به میزان قابل توجهی با آن تغییر می‌کند. معمولاً یک حداقل وزن مولکولی در حد هزار یا بیشتر، جهت به دست آوردن استحکام مکانیکی قابل توجه در پلی مر لازم است [۲۲].

۱-۲-۱- واکنش‌های پلی مر شدن

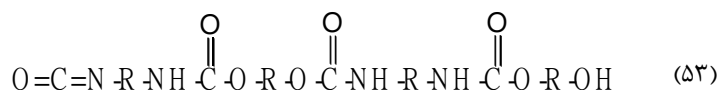
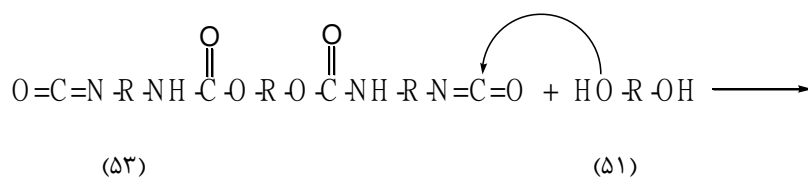
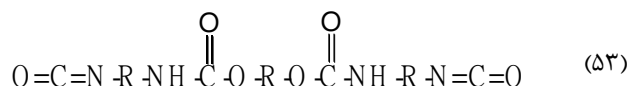
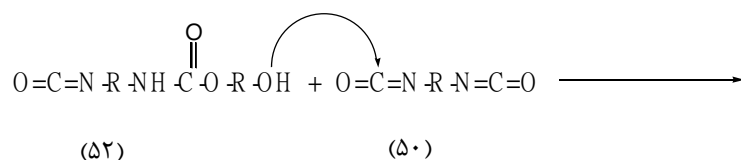
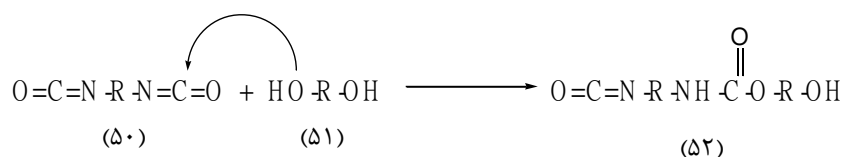
اولین تقسیم بندی واکنش‌های پلی مری در سال ۱۹۲۹ میلادی توسط کاروتز^۲ بیان شد که این واکنش‌ها را به دو دسته‌ی پلی مر شدن افزایشی و پلی مر شدن تراکمی تقسیم کرد. مبنای این تقسیم بندی اساساً ترکیب و ساختار پلی مر بود. در سال ۱۹۵۰ میلادی این تقسیم بندی بر اساس مکانیزم واکنش پلی مر شدن، توسط مارک^۳ اصلاح شده و به دو دسته پلی مر شدن زنجیره‌ای مرحله‌ای تقسیم شد [۲۳].

1-Oligomer
2-Karoters
3-Mark

۱-۲-۲- پلی مر شدن مرحله‌ای (تراکمی)

پلی مری شدن مرحله‌ای، عبارت از ترکیب چندین مولکول به صورت افزایش مرحله‌ای مولکول‌های مونومر به یکدیگر است. اولین پلی مرهای سنتزی که به صورت صنعتی ساخته شدند، از نوع تراکمی بودند. یک مثال از پلی مر شدن مرحله‌ای، پلی مر شدن دی‌ایزوسیانات و الکل‌های دو عاملی و تولید

پلی اورتان‌های خطی است (طرح ۱-۱۲) [۲۴].

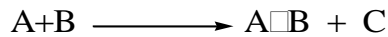


طرح ۱-۱۲

واکنش دی‌ایزوسیانات با الکل‌های سه عاملی مانند گلیسرول، تولید پلی مرهای دارای پیوند عرضی^۱ می‌کند. در صورتی که مقدار دی‌ایزوسیانات هم زیاد باشد، پلی اورتان با پیوند عرضی تشکیل می‌شوند. رزین‌های گرماسخت فنل-فرمالدهید و اوره-فرمالدهید، از پلی مر شدن مرحله‌ای تهیه می‌شوند. به طور کلی توسعه عمده صنعتی پلی مر شدن تراکمی، مربوط به گسترش پلی استرها به عنوان الیاف نساجی و همچنین مواد گرمانرم قابل قالب‌ریزی با قدرت مکانیکی بالا می‌شود [۲۵]. نشانه‌ی مشترک

1-Crosslink

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



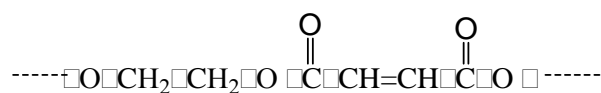
A و B مولکول‌هایی هستند که با هم‌دیگر واکنش می‌دهند و C، محصول فرعی است. تعداد گروه‌های عاملی ترکیبات اولیه، بر ساختار و خواص پلی‌مر تأثیر زیادی خواهد داشت. بنابراین ترکیبات تک‌عاملی، محصولات با وزن مولکولی پایین، دو‌عاملی، محصولات خطی یا حلقوی با وزن مولکولی بالا و سه یا چهار عاملی، پلی‌مرهای سه بعدی تولید می‌کنند [۲۶].

از پلی‌مر شدن تراکمی الکل‌های دو‌عاملی، پلی‌اترهای خطی تولید می‌گردد. الکل‌های دو‌عاملی با اسیدهای کربوکسیلیک دو‌عاملی واکنش می‌دهند و پلی‌استرهایی به فرمول عمومی زیر تشکیل می‌دهند [۲۷].



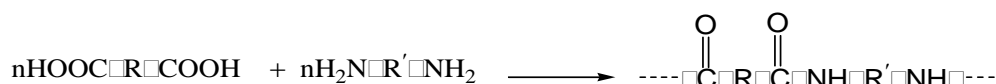
(۵۵)

پلی‌استرهای سیرنشده که به وسیله‌ی پلی‌مر شدن تراکمی الکل‌های دو‌عاملی با اسیدهای سیرنشده یا انیدریدهای آن‌ها مثل مالئیک انیدرید تشکیل می‌شوند، دارای اهمیت زیادی هستند [۲۸].



(۵۶)

از پلی‌مر شدن تراکمی اسیدهای کربوکسیلیک با آمین‌های دو‌عاملی، پلی‌آمیدها تولید می‌شوند (طرح ۱-۱۳) [۲۹].



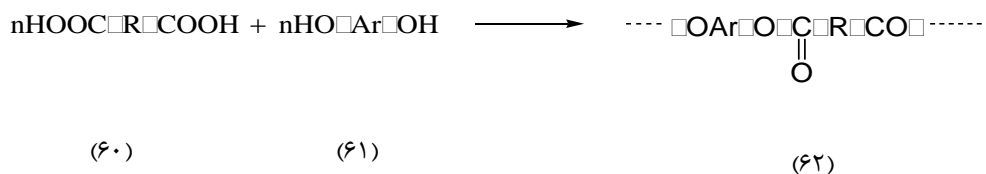
(۵۷)

(۵۸)

(۵۹)

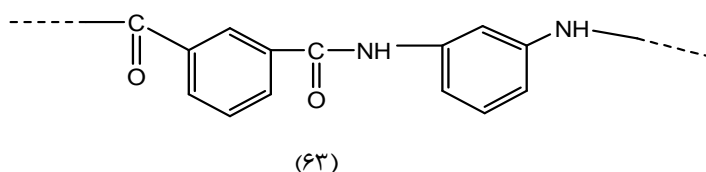
طرح ۱-۱۳

از پلی مر شدن تراکمی دی کربوکسیلیک اسیدها با فنول‌های دو عاملی آروماتیک، مانند هیدروکینون، رزورسینول یا فنول فتالئین، پلی آریل استرها تولید می‌شود (طرح ۱-۱۴) [۳۰].



طرح ۱-۱۴

از پلی مر شدن تراکمی دی اسیدهای آروماتیک دو عاملی با آمین‌های آروماتیک دو عاملی، پلی مرهای سازنده الیاف تولید می‌شود که دارای مقاومت گرمایی بالایی هستند. برای مثال از تراکم کلروایزو-فتالیک اسید با متا-فنیلن دی آمین، پلی فنیلون به دست می‌آید [۳۱].



۱-۲-۳- پلی مر شدن زنجیره‌ای (افزایشی)

در پلی مر شدن افزایشی، تعدادی از مونومرها به یکدیگر اضافه شده و مولکول بزرگتری به نام پلی مر تولید می‌شود. در این نوع پلی مر شدن، ابتدا حدواسط فعال (رادیکال، کاتیون یا آنیون) با پیوند غیر اشباع مونومر وارد واکنش شده، واکنش، آغاز می‌گردد. سپس هر یک از این مراکز به واحدهای تکراری دیگر اضافه شده و رشد پلی مر ادامه می‌یابد. از نظر تئوری درجه پلی مر شدن افزایشی می‌تواند نامحدود باشد، که در این صورت مولکول زنجیره‌ای بسیار طولی از اتصال تعداد زیادی واحدهای تکراری به یکدیگر شکل می‌گیرد. هر چه تعداد مراکز فعال یا آغازگرهای شکل گرفته بیشتر باشد، تعداد زنجیرها زیادتر و در نتیجه طول زنجیرها کوچکتر می‌شود و به این دلیل است که خواص پلی-مرها تغییر می‌کند. البته سرعت رشد نیز در اندازه طول زنجیرها مؤثر است. هنگامی که واحدهای

تکراری تمام شد، رشد پلی مر خاتمه می یابد. روش های خاتمه بسته به نوع پلی مر شدن (رادیکالی، کاتیونی، آنیونی یا روش های دیگر)، متفاوت است [۳۲].

۱-۲-۴- پلی اورتان

پلی اورتان، به دسته ای از مواد شیمیایی اطلاق می شود که از واکنش پلی اول ها و پلی ایزوسیانات ها، ساخته می شوند. نام عمومی این ترکیبات، PUR اما به طور تجاری، PU نام دارند. پلی اورتان ها با نام پلی کربامات ها هم شناخته می شوند. جهت ساختن پلی اورتان ها، حداقل دو گروه ماده ی اولیه به شرح زیر مورد نیاز است [۳۳].

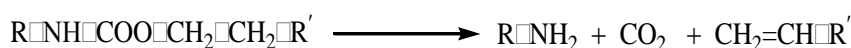
الف) ترکیباتی از خانواده ی ایزوسیانات ها

ب) یک الکل چند عاملی

سالانه بیش از ۹۰۰ میلیون تن پلی اورتان، در ایالات متحده تولید می شود. بیش از ۸۵٪ این مقدار در زمینه ی محصولات لاستیکی و بقیه ی آن در زمینه های پلاستیک استفاده می شود. موارد مصرف، شامل محصولات اسفنجی نرم و سخت، لاستیک ها، پوشش دهنده ها و چسب است. معمول ترین واکنش دهنده های ایزوسیاناتی که استفاده می شود عبارتند از ۲ و ۴-تولیلن دی ایزوسیانات، متیلن بیس (۴-فنیل ایزوسیانات) و پلی متیلن پلی فنیل ایزوسیانات ها [۳۴]. واکنش گر الکی استفاده شده، معمولاً یک پلی اتر یا پلی استر کوچک مولکول با گروه های انتهایی هیدروکسیل است. پلی اول هایی نظیر گلسیرول یا پنتاریتربتول^۱ نیز استفاده می شوند. به علت واکنش های جانبی مختلف، دسترسی به یک توازن استوکیومتری از واکنش های دی ایزوسیانات و دی اول مشکل خواهد بود. در حقیقت از یک مقدار اضافی دی ایزوسیانات استفاده می شود، تا این که بر اثرات ناشی از واکنش های جانبی، فائق آمده و پلی اورتان با وزن مولکولی بالا، تولید شود. این واکنش های جانبی، در تعیین بسیاری از دیگر

1-Pentarythritol

متغیرهای فرآیند، نقش مؤثری را ایفا می‌کنند. دما نسبتاً پایین است، به طوری که از ۱۰۰°C تا ۱۲۰°C تجاوز نمی‌کند. به علاوه، با وجود این که در بسپارش (واکنش پلی‌مر شدن) از کاتالیزور قلیایی استفاده می‌شود، ولی انتخاب دقیق کاتالیزورهای خاص، از این جهت که میزان واکنش‌های جانبی را محدود نمایند، ضروری است. آمین‌های نوع سوم (هم آلیفاتیک و هم آروماتیک) و ترکیبات آلی‌فلزی مختلف، نظیر دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات، اغلب به‌عنوان کاتالیزور استفاده می‌شوند. واکنش‌ها در محلول انجام می‌گیرد و بسپارش مذاب استفاده نمی‌شود، چرا که دمای واکنش به طور قابل توجهی از دمای ذوب اکثر پلی‌اورتان‌ها پایین‌تر است. از انجام واکنش در دماهای بالا اجتناب می‌شود، چرا که پلی‌اورتان‌ها توانایی انجام چندین واکنش تخریبی مختلف، همانند واکنش‌های طرح (۱-۱۵) و همچنین تجزیه به اجزای سازنده الکل و دی‌ایزوسیانات را دارا می‌باشند [۳۵].



(۶۴)

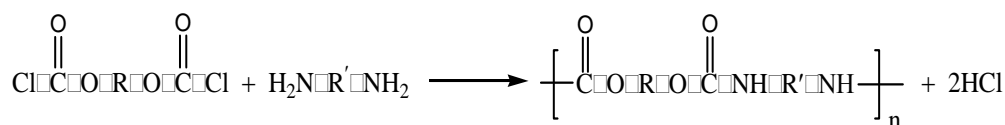


(۶۴)

طرح ۱-۱۵

عملی‌ترین روش‌های تهیه‌ی پلی‌اورتان‌ها در آزمایشگاه عبارت‌اند از:

الف) واکنش بیس کلروفرمات‌ها با دی‌آمین‌ها (طرح ۱-۱۶) [۳۶].



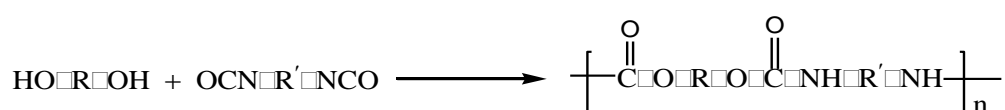
(۶۵)

(۶۶)

(۶۷)

طرح ۱-۱۶

ب) افزایش یک دی‌اول به یک دی‌ایزوسیانات (طرح ۱-۱۷) [۳۷].



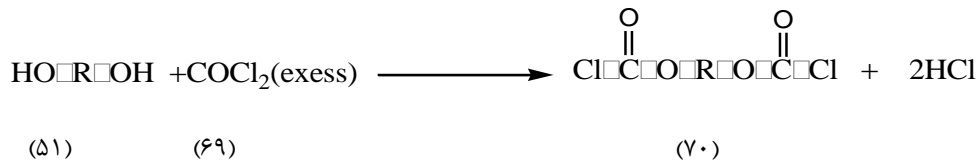
(۵۱)

(۵۰)

(۶۸)

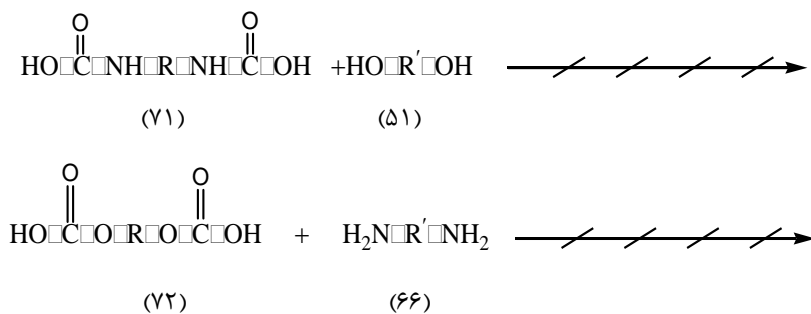
طرح ۱-۱۷

بیس کلروفرمات‌ها را می‌توان از واکنش بیشتر دی‌اول‌های آلیفاتیک و آروماتیک، با مقدار اضافی فسژن، در دمای پایین تهیه کرد (طرح ۱-۱۸).



طرح ۱-۱۸

کلروفرمات‌ها در مقایسه با آسیل کلریدهای مشابه، در مقابل آمین‌ها و الکل‌ها واکنش‌پذیری کمتری دارند، اما در مقایسه با سولفونیل کلریدها، واکنش‌پذیرترند. محصول تراکم دی‌کلروفرمات‌ها و دی-آمین‌ها، پلی‌اورتان است. این نوع واکنش، اولین کاربرد پلی‌مر شدن تراکمی، در سطح مشترک (پلی‌مر شدن بین سطحی) می‌باشد [۳۸]. همچنین پلی‌مر شدن تراکمی مستقیم مذاب یک دی‌اسید با یک دی‌اول یا دی‌آمین که به ترتیب تشکیل پیوند استری یا آمیدی می‌دهند، ناممکن است. زیرا کربامیک‌اسید و نیم استرکربنیک‌اسید، هیچ‌یک ترکیب پایداری نیستند (طرح ۱-۱۹) [۳۹].

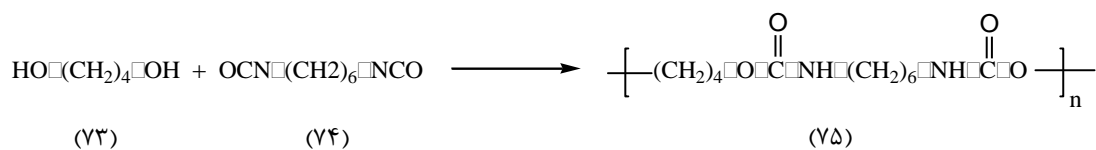


طرح ۱-۱۹

با آن‌که واکنش الکل‌ها با ایزوسیانات‌ها به اندازه‌ی واکنش آمین‌ها، با ایزوسیانات‌ها سریع نیست، ولی اگر شرایط مناسبی انتخاب شود، از واکنش دی‌اول-دی‌ایزوسیانات، پلی‌مر سنگینی با بهره نسبتاً بالا به دست می‌آید. چنان‌چه پایداری پلی‌مر مذاب حاصل، اجازه دهد، این افزایش می‌تواند بدون حلال و در دمایی انجام شود که برای مذاب نگه داشتن مخلوط، به اندازه کافی بالا باشد. ممکن است حلالی

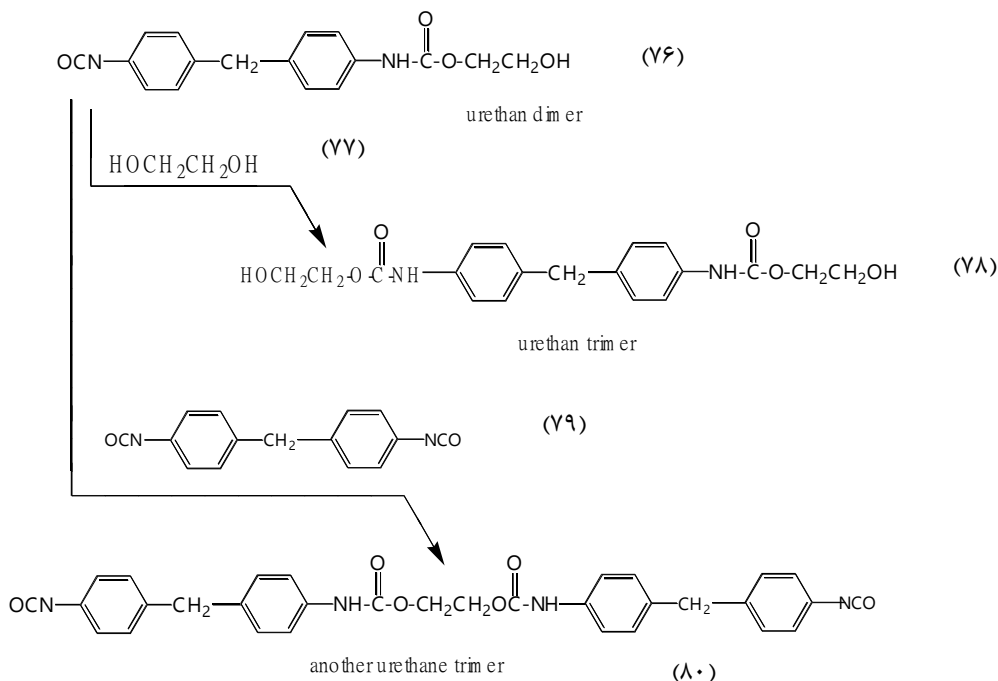
به کار برده شود که پلی مر در آن حل گردد یا ژل شود تا واکنش انتهایی زنجیرها، تا مرحله ی دست-یابی به یک وزن مولکولی بالا پیش برود [۴۰].

واکنش افزایشی دی-اول-دی-ایزوسیانات در آلمان، طی جنگ جهانی دوم، برای تولید پلی اورتان در مقیاس متوسط به کار رفت. برای این منظور از تترامتیلن گلیکول و هگزامتیلن دی-ایزوسیانات استفاده شد (طرح ۱-۲۰) [۴۱].

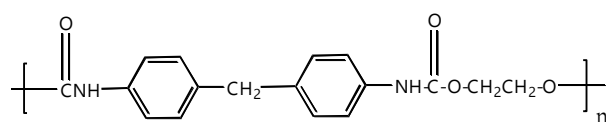


طرح ۱-۲۰

تهیه ی دیمر و تریمر پلی اورتان و در نهایت مولکول بزرگ پلی اورتان، در طرح (۱-۲۱) آمده است



در نهایت، از ترکیب الیگومرها، پلی مرهایی با وزن بالا، به دست خواهد آمد.

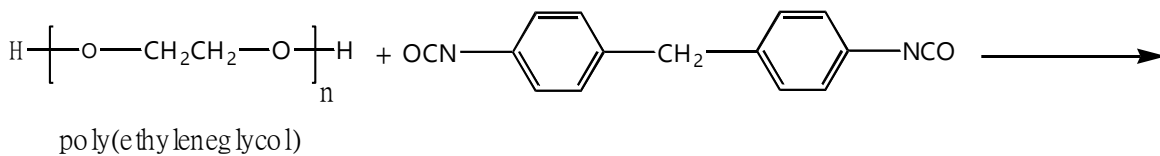


Polyurethan

(۸۱)

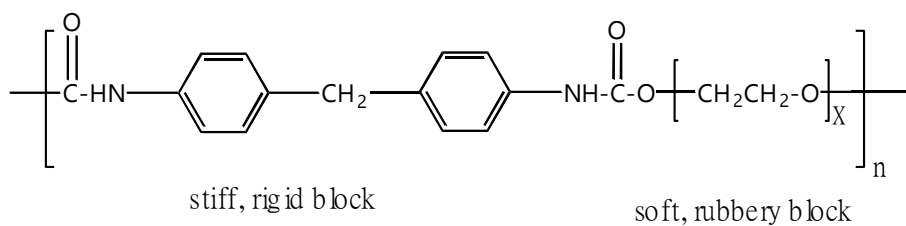
(طرح ۱-۲۱)

چنین ممکن است به جای استفاده از دی‌اول کوچک مانند اتیلن‌گلیکول، از یک پلی‌گلیکول برای تهیه پلی‌اورتان استفاده شود (طرح ۱-۲۲) [۴۲].



(۸۲)

(۷۹)



(۸۳)

طرح ۱-۲۲

۱-۲-۵- اسفنج پلی‌اورتان

اسفنج‌های پلی‌اورتان، از پر مصرف‌ترین اسفنج‌ها هستند که به صورت ساختارهای سخت و نرم و انعطاف‌پذیر تهیه می‌شوند. این اسفنج‌ها قالب‌پذیرند و می‌توان آن‌ها را به صورت افشانه‌ای هم تهیه کرد. اسفنج‌های پلی‌اورتان، معمولاً به وسیله واکنش‌های شیمیایی و یا تبخیر یک عامل پف‌کننده و دمیدن آن در پلی‌اورتان تهیه می‌شوند. از پلی‌اول‌های مورد مصرف در اسفنج‌های پلی‌اورتان می‌توان از پلی‌پروپیلن‌گلیکول و گلیسرول نام برد. در صنعت اسفنج‌سازی، معمولاً از دو نوع ایزوسیانات، تولیلن دی‌ایزوسیانات و ایزوسیانات‌های پلی‌مری استفاده می‌شود. هر دو نوع ایزوسیانات سمی می‌باشند اما سمیت تولیلن دی‌ایزوسیانات بیشتر است. تولیلن دی‌ایزوسیانات در تهیه اسفنج‌های سخت و نرم کاربرد دارد. از ایزوسیانات‌های پلی‌مری، معمولاً در تهیه اسفنج‌های سخت استفاده می‌شود. اسفنج‌های ساخته شده با ایزوسیانات پلی‌مری، مقاومت گرمایی بیشتر و شعله‌پذیری کمتری نسبت به اسفنج‌های ساخته شده از تولیلن دی‌ایزوسیانات دارند [۴۳]. برای کنترل سرعت واکنش اسفنج‌سازی، می‌توان از کاتالیزورهای مناسبی مانند آمین‌های نوع سوم و ترکیبات آلی قلع استفاده کرد. اسفنج‌های خالص با استفاده از یک یا دو نوع آمین تهیه می‌شوند. برای تهیه اسفنج‌های افشانه‌ای، از ترکیبات

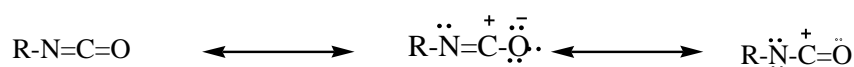
آلی قلع همراه با یک آمین نوع سوم استفاده می‌کنند. در فرایند اسفنج‌سازی، برای بهبود خواص اسفنج‌ها یا ایجاد یک ویژگی مانند مقاومت گرمایی در اسفنج، از موادی مانند کف‌کننده‌ها و پف-کننده‌ها استفاده می‌شود.

عوامل کف‌کننده: این مواد برای ایجاد سلول‌های کوچک یکسان استفاده می‌شوند. مقدار استفاده از آن‌ها در مقادیر جزئی (۰/۲ تا ۲ درصد) می‌باشد، برای این منظور از سیال‌های ویژه‌ی سیلکون استفاده می‌شود [۴۴].

عوامل پف‌کننده: CFCهای ۱۱ و ۱۲، برای تهیه‌ی اسفنج‌های سخت و نارسانا، مطلوب هستند. این مواد، رسانایی گرمایی کمی دارند. از کلروفلوئوروکربن‌های ۱۱ (CCl_3F)، معمولاً برای تهیه‌ی اسفنج‌های خالص و انواع اسفنج‌های افشانه‌ای استفاده می‌شود. کلرو فلوئوروکربن ۱۲ (CCl_2F_2)، برای افشانه کردن در دمای پایین به کار می‌رود. اسفنج حاصل از این پف‌کننده، به علت سبکی مانند خمیر ریش، کف کرده و گسترش می‌یابد. برای پف‌دادن اسفنج‌های انعطاف‌پذیر و با چگالی بالا، از آب استفاده می‌شود. واکنش آب با ایزوسیانات، سلولهای پرشده از کربن دی‌اکسید ایجاد می‌کند که رسانایی گرمایی بیشتری از کلروفلوئوروکربن‌ها دارند [۴۵].

۱-۳- دی ایزوسیانات‌ها

دی ایزوسیانات‌ها، مونومرهای با ارزش هستند که در تهیه‌ی پلی‌اورتان‌های مختلف به کار می‌روند. جنبه واضح و نمایان ایزوسیانات‌ها، واکنش‌پذیری بالای آن‌ها در برابر نوکثوفیل‌ها است. واکنش دیلز آلدِر و واکنش حلقه‌زایی در سیستم‌های غیراشباع، نمونه‌هایی از این واکنش‌ها می‌باشند. فعالیت زیاد این گروه عاملی، به خاطر ماهیت مثبت اتم کربن موجود در این گروه، به دلیل ساختار رزونانسی زیر است (طرح ۱-۲۳)



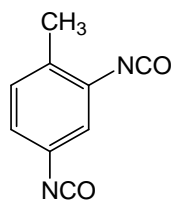
R= Aliphatic ,Aromatic

(۸۴)

طرح ۱-۲۳

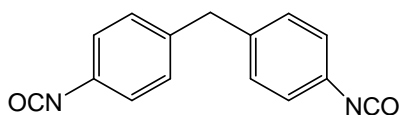
وقتی R یک گروه استخلافی غیر اشباع مزدوج با گروه ایزوسیانات باشد، بار می‌تواند روی آن گسترش یابد. ماهیت استخلاف‌های موجود در حلقه آروماتیک می‌تواند تأثیر قابل ملاحظه‌ای روی فعالیت گروه ایزوسیانات داشته باشد [۴۶]. دی ایزوسیانات‌ها، به خاطر کاربردهای گوناگون در پوشش‌های پلی-اورتانی، چسب‌ها و لاستیک، اهمیت داشته و به همین دلیل از میان انواع گوناگون مونومرهای تراکمی مورد استفاده در تهیه‌ی پلی‌مرها، دی ایزوسیانات‌ها از جمله‌ی با ارزش‌ترین آن‌ها می‌باشند [۴۷].

ساختار بعضی از دی ایزوسیانات‌هایی که بیشتر در سنتز پلی‌مرها استفاده می‌شوند به صورت طرح (۱-۲۶) می‌باشد



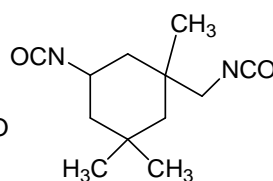
TDI

(۸۵)



4,4-MDI

(۸۶)



IPDI

(۸۷)

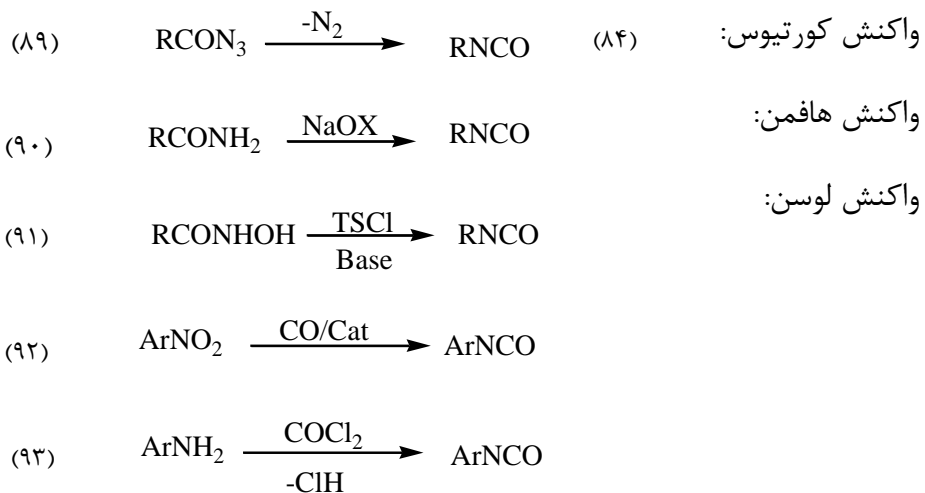


HMDI

(۸۸)

طرح ۱-۲۴

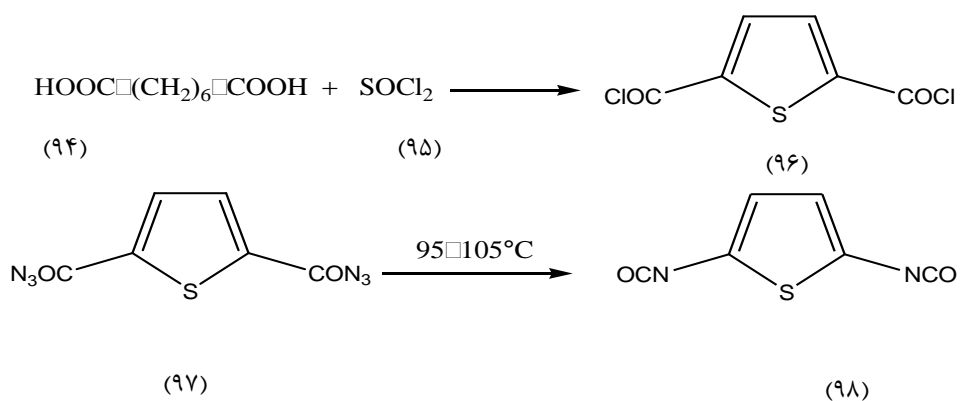
این ترکیبات عموماً از طریق واکنش‌های زیر تهیه می‌شوند (طرح ۱-۲۷)



طرح ۱-۲۵

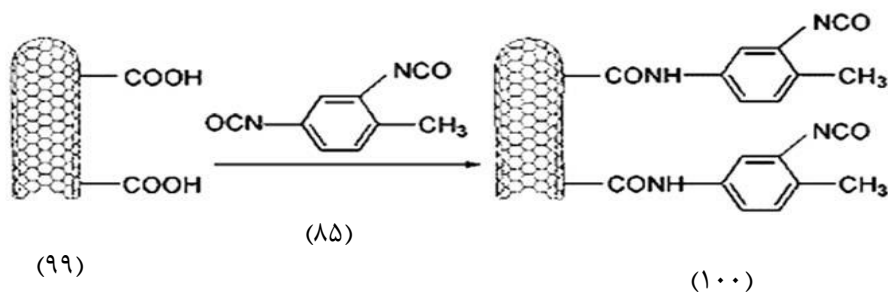
طرح (۱-۲۶) یک مثال از سنتز دی‌ایزوسیانات است. در این طرح از آدیپیک اسید (۹۴)، دی-

ایزوسیانات حاوی حلقه هتروسیکل سنتز شده است [۴۸].



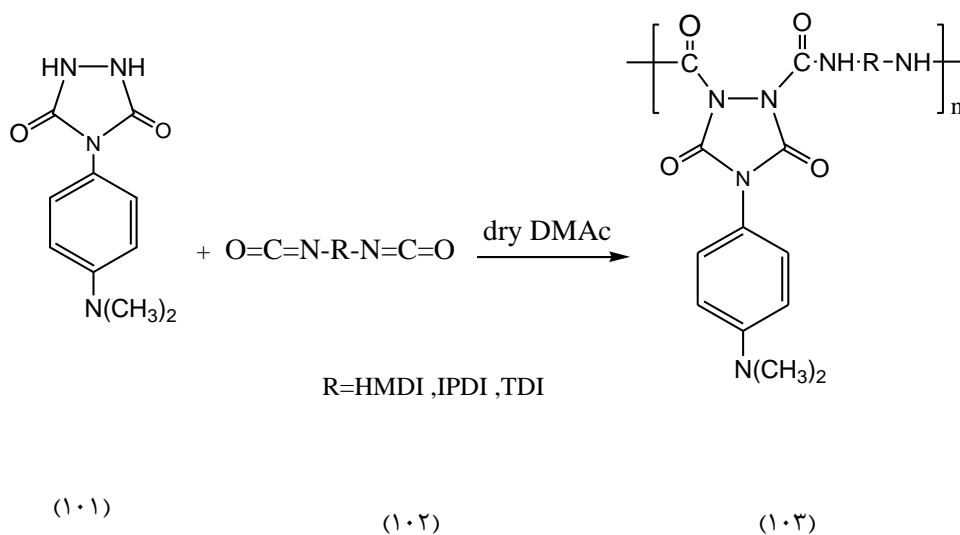
طرح ۱-۲۶

از واکنش بین تولیلن ۲ و ۴-دی‌ایزوسیانات با نانو تیوپ‌های کربن کربوکسیله شده، برای تهیه‌ی نانو تیوپ‌های کربن، شامل گروه ایزوسیانات با فعالیت بالا استفاده شده است، که برای تهیه‌ی پلی‌مرهای نانو تیوپ در مرکب‌ها، روکش‌های رنگ و... کاربرد فراوان دارند (طرح ۱-۲۷) [۴۹].



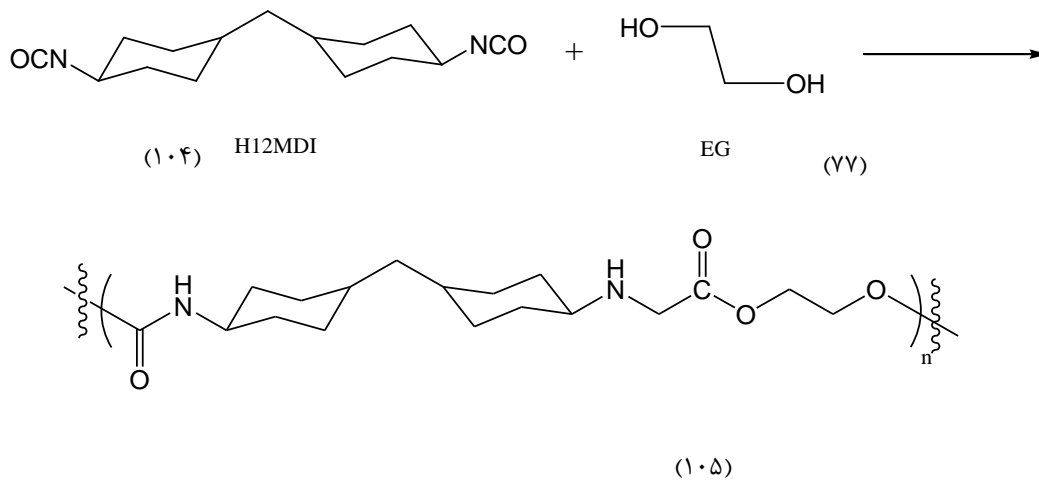
طرح ۱-۲۷

طرح (۱-۲۸) سنتز پلی‌اوره، از مونومر هتروسیکل ۴-(۴-دی‌متیل‌آمینوفنیل)-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون، طی واکنش پلی‌مر شدن با دی‌ایزوسیانات‌های تجاری قابل دسترس، را نشان می‌دهد [۵۰].



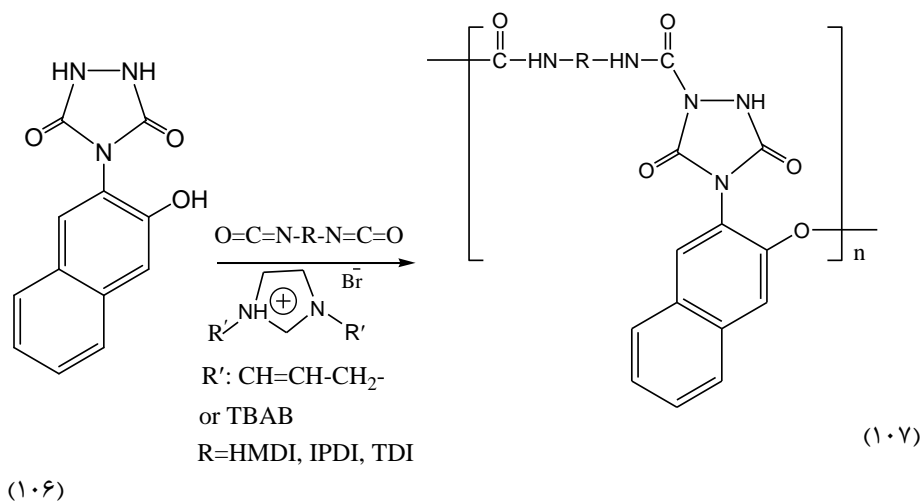
طرح ۱-۲۸

به عنوان مثالی دیگر از سنتز پلی اورتان‌ها، واکنش تراکمی دی‌ایزوسیانات $H_{12}MDI^1$ با اتیلن گلیکول، به وسیله‌ی امواج فراصوت^۲ انجام گرفته است (طرح ۱-۲۹) [۵۱].



طرح ۱-۲۹

حلقه‌های یورازول با استخلاف ۳-هیدروکسی نفتالن سنتز شده است. واکنش پلی‌مرشدن تراکمی این مونومر با دی‌ایزوسیانات‌ها، تحت شرایط ماکروویو و حرارت $120^{\circ}C$ ، در حضور حلال یونی انجام گرفته است [۵۲] (۱-۳۰).

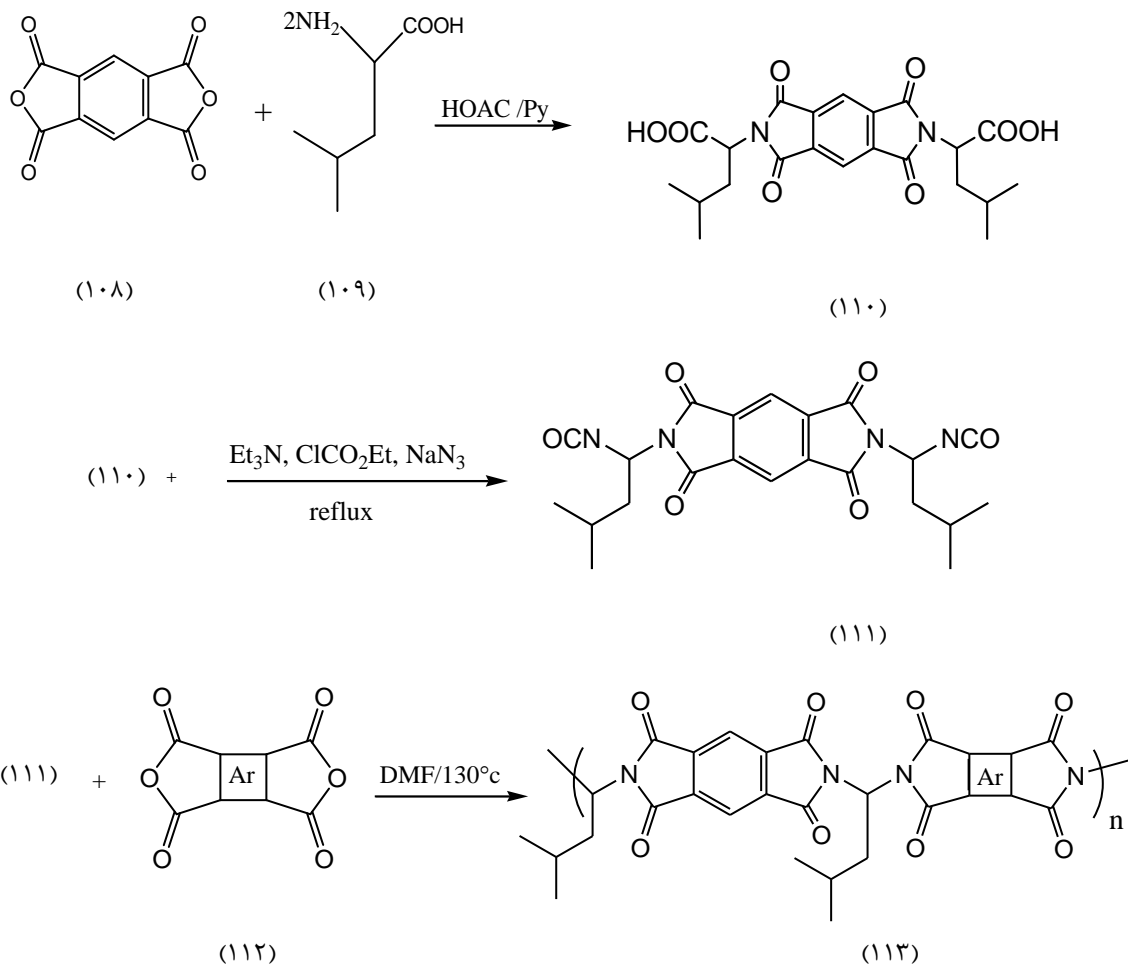


(طرح ۱-۳۰)

1-4,4'-dicyclohexyl methane diisocyanate
2- Ultrasonic

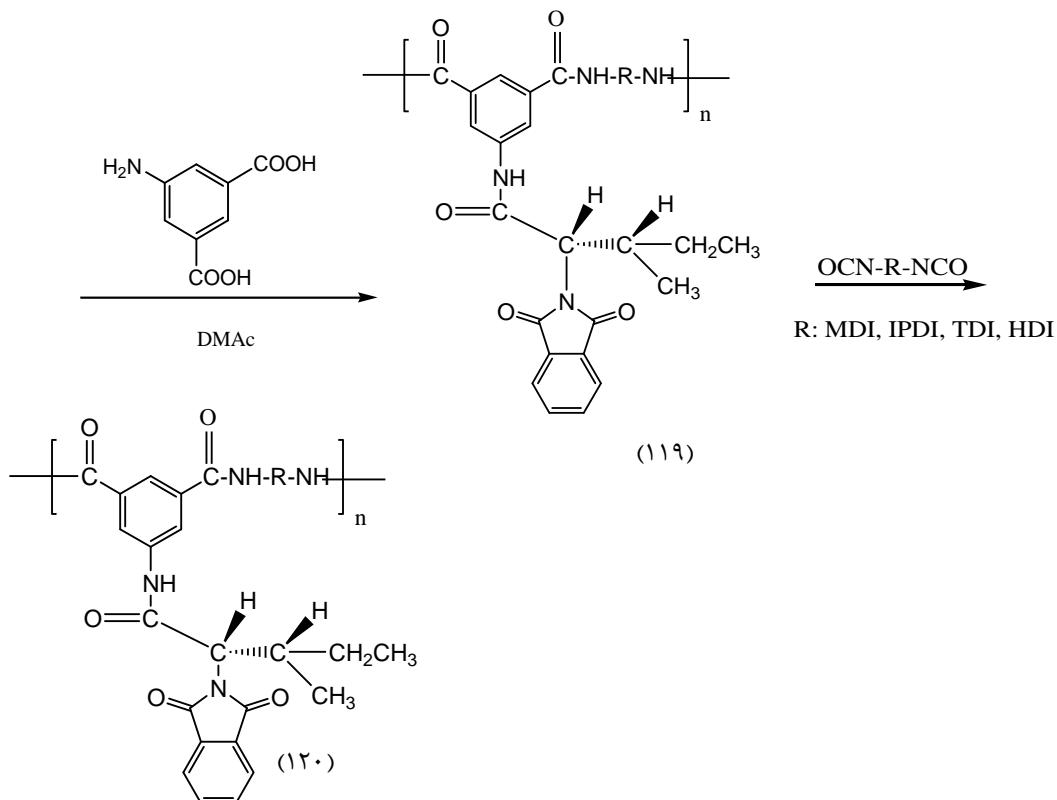
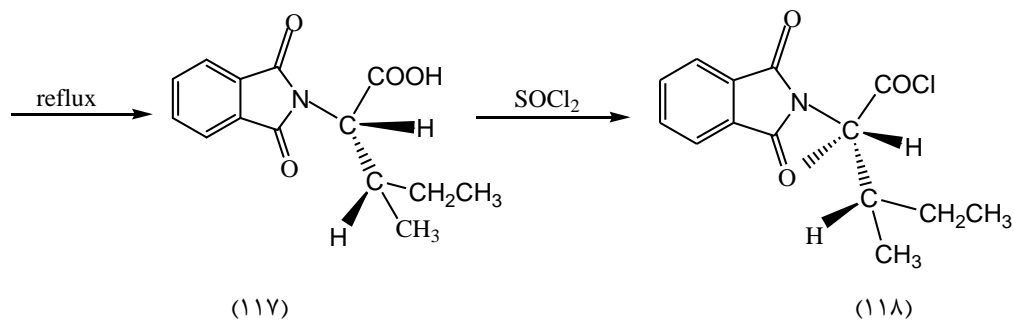
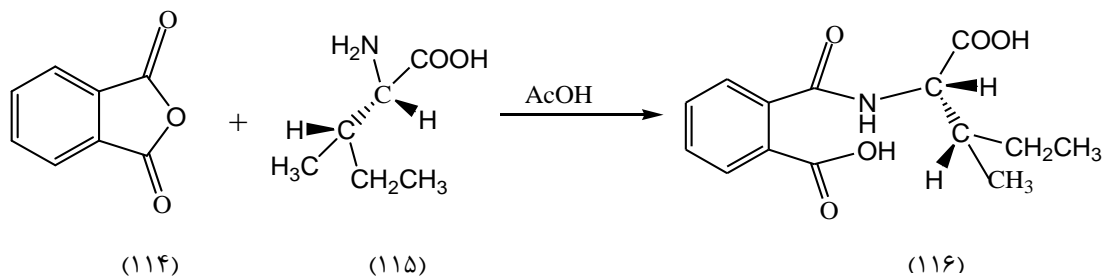
همچنین تهیهی پلی‌ایمیدهای فعال نوری، به وسیلهی سنتز دی‌ایزوسیانات‌های جدید، از واکنش L-

لوسین و پیروملیتیک‌دی‌انیدرید (PMDA) گزارش شده است (طرح ۱-۳۱) [۵۳].

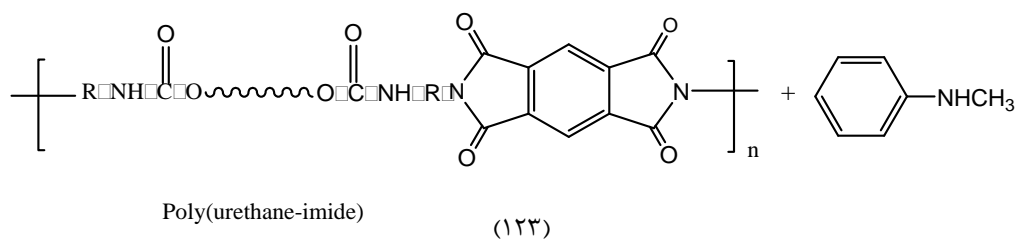
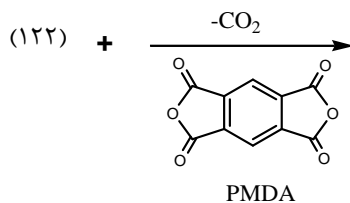
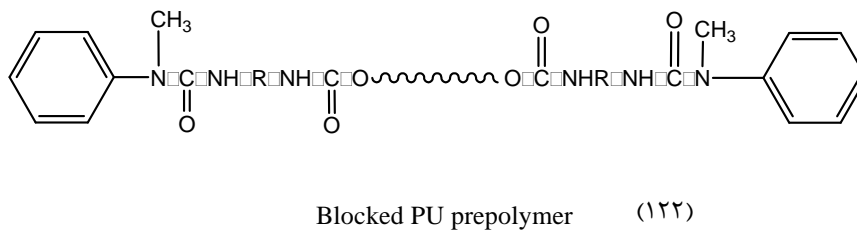
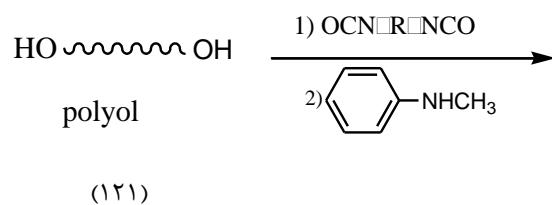


طرح ۱-۳۱

سنتز پلی آمیدهای فعال نوری با استفاده از آمینو اسید، به عنوان واکنش گر کایرال گزارش شده است. این واکنش پلی مر شدن تراکمی در محلول با استفاده از دی اسید آروماتیک کایرال و در حضور دی-ایزوسیانات‌های آلیفاتیک و آروماتیک، تحت تابش ماکروویو با راندمان بالا به دست آمده است (طرح ۳۲-۱) [۵۴].



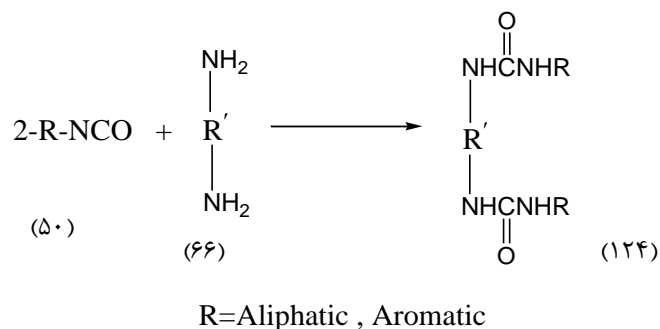
همچنین در سال ۲۰۰۱، پلی (اورتان-ایمیدهای) جدید، از پیش‌پلی‌مرهای پلی‌اورتان بلوکه شده با آمین، در حضور پیروملیتیک دی‌انیدرید، سنتز شده است که پایداری گرمایی بالایی دارند. پلی‌مر شدن با استفاده از ایزوسیانات‌های آروماتیک سریع‌تر انجام شده است (طرح ۱-۳۳) [۵۵].



R: TDI, IPDI, HDI

(طرح ۱-۳۳)

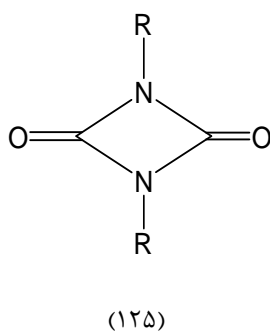
تمام مواد دارای گروه N-H نیز، پتانسیل واکنش با ایزوسیانات‌ها را دارند. واکنش کلی تشکیل اوره در طرح (۳۴-۱) نشان داده شده است [۵۶].



طرح ۳۴-۱

۱-۳-۱- دimer شدن ایزوسیانات:

ایزوسیانات‌های آروماتیک با یکدیگر واکنش داده، تشکیل دimer (۱۲۵) را می‌دهند. عمل دimer شدن برای ایزوسیانات‌های آلیفاتیک انجام‌پذیر نیست، ولی تریمر شدن ایزوسیانات‌های آلیفاتیک، منجر به تولید حلقه‌های ایزوسیانات (۱۲۷) می‌شود.



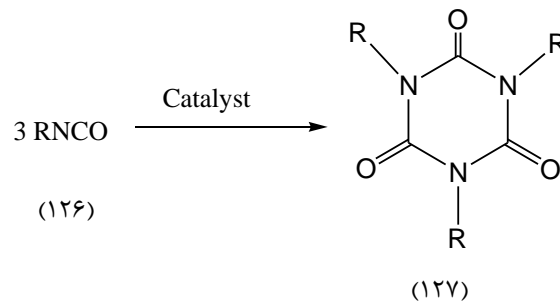
عمل دimer شدن، به وسیله‌ی آمین‌های نوع سوم کاتالیز می‌شوند. بعضی ایزوسیانات‌های آروماتیک، به‌طور آهسته درحین نگه‌داری و بدون حضور کاتالیزگر، دimer می‌شوند. سرعت دimer شدن ایزوسیانات‌های آروماتیک، با حضور یک گروه شیمیایی در موقعیت اورتو کاهش می‌یابد [۵۷].

۱-۳-۲- تریمر شدن آریل و آلکیل ایزوسیاناتها:

تشکیل تریمر، یکی از واکنش‌های گروه عاملی ایزوسیانات می‌باشد. تریمرهای حلقوی ایزوسیانات‌ها، مشتقات ۱،۳،۵ تری‌آزین-۲،۴،۶-تری‌اون بوده، که برای سادگی، نام این ترکیبات، بسته به نوع استخلاف، به صورت مشتقات آریل یا آلکیل ایزوسیانات خلاصه می‌شود.

روش عمومی برای تهیه‌ی ایزوسیانات‌های متقارن، مهیا نمودن شرایط واکنش تریمر شدن کاتالیزوری ایزوسیانات‌ها، می‌باشد. به عبارت دیگر، با استفاده از کاتالیزگرهای مناسب، می‌توان ایزوسیانات‌ها را در حضور یا عدم حضور حلال، به ایزوسیانات‌ها (۱۲۷) تبدیل کرد طرح (۱-۳۶)

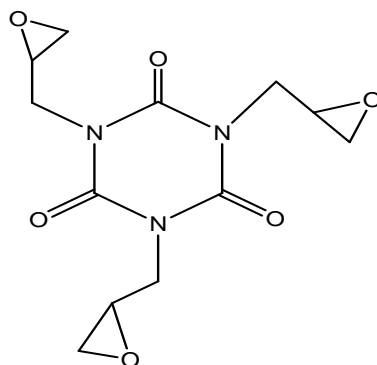
[۵۸].



طرح ۱-۳۶

آلکیل و آریل ایزوسیانات‌هایی که دارای اتم کلر هستند، خاصیت حشره‌کشی قابل ملاحظه‌ای نشان می‌دهند.

تری‌گلیسیدیل ایزوسیانات (۱۲۸) دارای سه حلقه اپوکسید می‌باشد که بدون هیچ محدودیتی به عنوان عامل ایجادکننده اتصال عرضی، و همچنین به عنوان عامل پخت در پوشش‌های پودری مقاوم در برابر آب و هوا، در فلزات مورد استفاده قرار می‌گیرند.



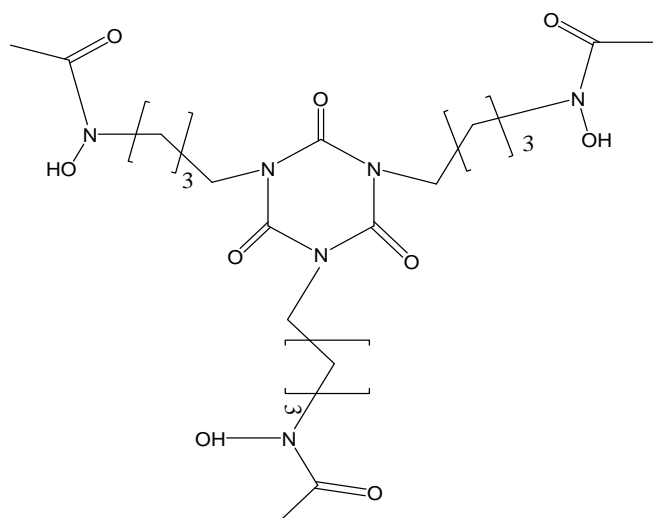
(۱۲۸)

پوشش‌های تهیه شده از پلی‌ایزوسیانات‌های آلیفاتیک شامل گروه ایزوسیانات، پایداری و مقاومت - شیمیایی ویژه‌ای را نسبت به مشابه‌های خود، نشان می‌دهند و در صنعت خودروسازی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵۹].

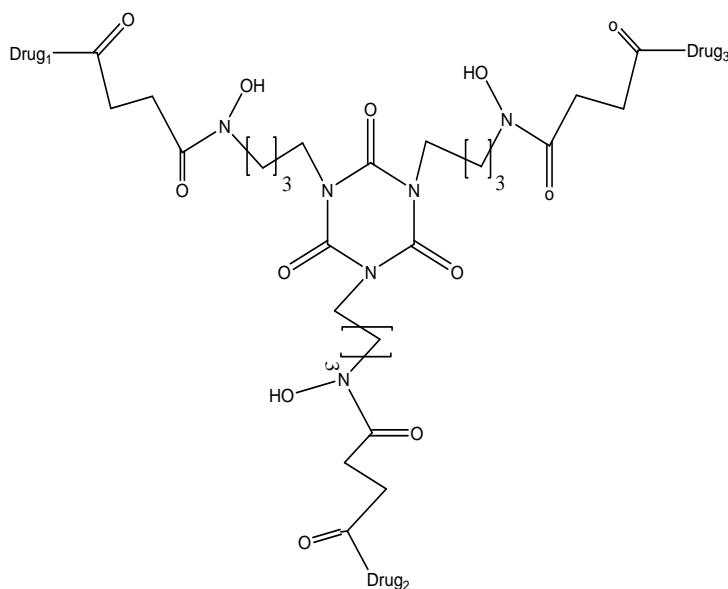
اگرچه ممکن است محصولات حاصل از واکنش الکل‌ها (اورتان و آلفانات) و آب (اوره و بی‌اورت)، تا حدودی فعالیت کاتالیزگری از خود نشان دهند، ولی وجود این گونه‌ها در محیط واکنش، سبب تأخیر در واکنش تریمر شدن می‌گردد. لازم به ذکر است که دایمر ایزوسیانات، یک محصول سینتیکی بوده، و قابل بازگشت به ایزوسیانات اولیه می‌باشد، در نتیجه در دماهای بالاتر به تریمر خود تبدیل می‌گردد. این طبقه از ترکیبات در دمای بالا، حتی تا 400°C پایدار هستند. با ایجاد ساختار ایزوسیانات، می‌توان پایداری ترکیبات را در برابر شعله افزایش داد. ایزوسیانات‌ها، دارای پایداری شیمیایی ویژه و ساختاری سخت و شکننده هستند. تری‌آریل ایزوسیانات‌ها به عنوان فعال کننده، برای واکنش‌های پلی‌مر شدن آنیونی و همچنین جهت ساخت پلی‌مرهای ورقه‌ای ضدآتش در لوازم الکتریکی استفاده می‌شوند، زیرا به‌طور عمومی تا دمای 160°C بدون هیچ تغییری، خواص خود را محفوظ نگه می‌دارند. تری‌آریل ایزوسیانات‌ها، به عنوان عامل متصل کننده عرضی در ساخت پلاستیک‌ها، و به‌عنوان یک مونومر در رزین‌های کاپلی‌مری شفاف و مقاوم در برابر آب و فشردگی، مورد استفاده قرار می‌گیرند

[۶۰]

اخيراً ایزوسیانات‌ها به عنوان حامل دارو در داروسازی مورد استفاده قرار می‌گیرند. به عنوان مثال، ترکیب شماره (۱۲۹) از مشتقات ایزوسیانات است که دارای گروه انتهایی تری‌هیدروکسامات^۱ می‌باشد، و اگر گروه‌های استیل آن توسط سوکسینیل کلراید جایگزین شود، این ترکیب می‌تواند از سه ناحیه با دارو پیوند برقرار نماید [۶۱].



(۱۲۹)



(۱۳۰)

فصل دوم

بحث و نتیجه گیری

یورازول‌ها، به عنوان ترکیبات دو عاملی هسته دوست در سنتز آلی و پلی‌مر مطرح هستند. خواص دارویی و بیولوژیکی این ترکیبات به اثبات رسیده است. یورازول‌ها دارای دو پروتون نسبتاً اسیدی متصل به نیتروژن هستند، بنابراین می‌توانند با ترکیبات دو عاملی واکنش دهند. هدف از این پروژه، تهیه‌ی مونومرهای ۱،۲-بیس(۱-اتوکسی کربونیل متیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون و ۱،۲-بیس(۲-برمو اتیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون و ۱،۲-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون می‌باشد. تهیه‌ی این مولکول‌ها قبلاً گزارش نشده است. همچنین واکنش پلی‌مر شدن مونومر ۱،۲-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون با دی‌ایزوسیانات‌های TDI و HMDI و IPDI، برای تهیه‌ی پلی‌اورتان‌های جدید بررسی خواهد شد.

۲-۱- تهیه‌ی اتیل‌هیدرازین کربوکسیلات (اتیل کربازات) (۱۳۳)

دی‌اتیل کربنات (۱۳۱) با هیدرازین هیدرات یک‌آبه (۱۳۲) بدون حضور حلال رفلاکس گردید تا مخلوط واکنش کاملاً شفاف شد. پس از ۴ ساعت رفلاکس مخلوط واکنش، تحت خلأ تقطیر شد و محصول مایع مورد نظر به مدت ۶ ساعت در دمای 0°C قرار گرفت تا بلورهای سفید رنگ (۱۳۳) حاصل شد (طرح ۱-۲).

طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۱-۲)، یک نوار جذبی قوی برای ارتعاشات کششی پیوندهای N- در ناحیه‌ی 3300 cm^{-1} نشان می‌دهد. نوار جذبی مشاهده شده در 3024 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-H آروماتیک می‌باشد. نوار جذبی قوی در 1700 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=O گروه اتوکسی کربونیل می‌باشد. نوار جذبی قوی در ناحیه‌ی 1180 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O می‌باشد.

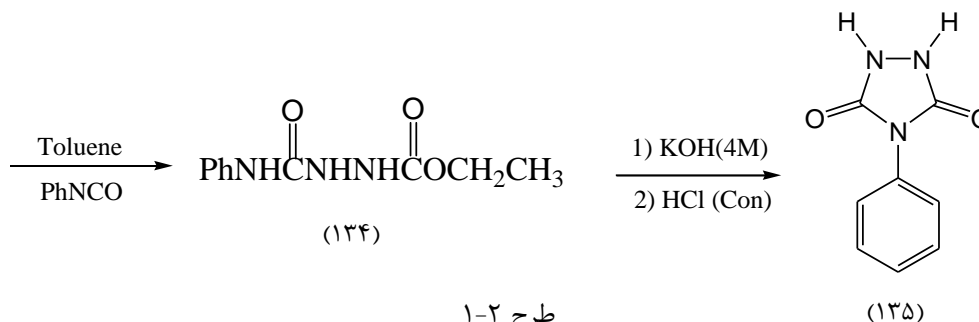
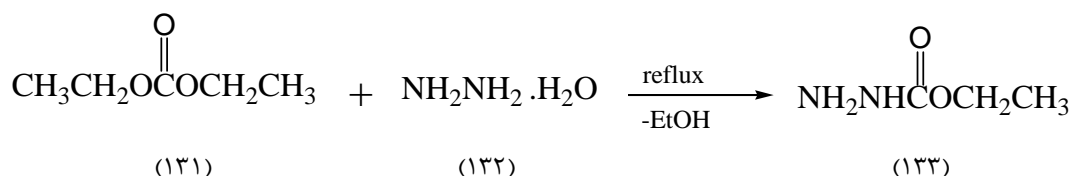
۲-۲- تهیه‌ی ۱-اتوکسی کربونیل-۴-فنیل سمی کاربازید (۱۳۴)

به محلول فنیل ایزوسیانات در تولوئن در دمای ۵ درجه سانتی‌گراد، محلول اتیل‌کربازات در تولوئن اضافه شد. مخلوط واکنش در این دما به‌هم زده شده، سپس رفلاکس گردید. رسوب حاصل پس از سرد شدن به‌وسیله صافی بوخنر جداسازی شد.

طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۲)، یک نوار جذبی قوی برای ارتعاشات کششی پیوند N-H در ناحیه‌ی 3300 cm^{-1} نشان می‌دهد. نوار جذبی مشاهده شده در 3100 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-H آروماتیک می‌باشد. نوار جذبی مشاهده شده در 2990 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک می‌باشد. نوار جذبی قوی در 1680 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند O=C گروه سمی کاربازید است. نوار جذبی قوی در ناحیه‌ی 1600 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C=C آروماتیک و نوار جذبی قوی در ناحیه‌ی 1240 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند CO می‌باشد.

۲-۳- تهیه‌ی ۴-فنیل یورازول (۱۳۵)

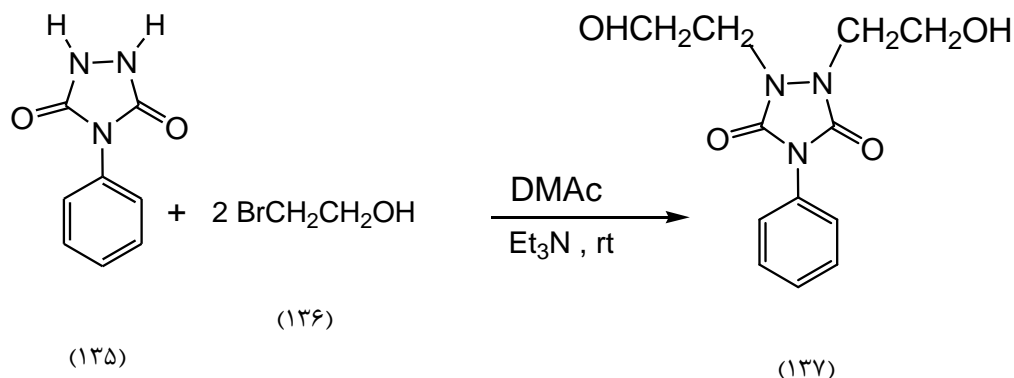
این ترکیب در اثر گرم کردن محلول ۱-اتوکسی کربونیل-۴-فنیل سمی کاربازید در پتاسیم هیدروکسید ۴ مولار تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد تهیه شد. محصول به وسیله‌ی آب داغ، تبلور مجدد گردید. طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۳) یک نوار جذبی قوی در 3200 cm^{-1} برای ارتعاشات کششی پیوندهای N-H نشان می‌دهد. سه نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه‌ی ۱۶۲۰، ۱۶۹۰ و 1800 cm^{-1} خاص گروه‌های کربونیل حلقه یورازول می‌باشد. نوارهای جذبی موجود در 1450 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک می‌باشد.



۴-۲- تهیه‌ی ۱،۲-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولیدین-

۳،۵-دی‌اون (۱۳۷)

این ترکیب در اثر واکنش ۴-فنیل‌یورازول (۱۳۵) با ۲-برمو اتانول (۱۳۶) در حلال N,N-دی‌متیل-استامید و باز تری‌اتیل آمین و در دمای اتاق تهیه گردید (طرح ۲-۲).



طرح ۲-۲

طیف مادون قرمز این ترکیب شکل (۴-۲)، یک نوار جذبی قوی در 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای O-H الکی نشان می‌دهد. دو نوار جذبی در 2950 cm^{-1} و 2900 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-H آروماتیک در 3100 cm^{-1} ظاهر شده است. نوارهای جذبی در 1690 cm^{-1} و 1750 cm^{-1} مربوط به

ارتعاش کششی پیوندهای C=O حلقه یورازول می‌باشد. دو نوار جذبی قوی در ناحیه 1450 cm^{-1} و 1490 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک است. نوار جذبی قوی مشاهده شده در 1080 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-O الکی است.

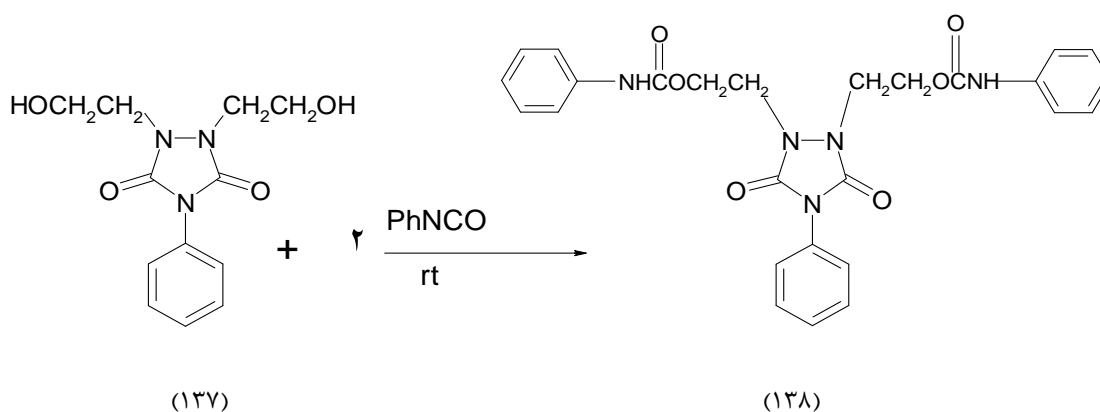
طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (شکل ۲-۵)، قله‌ی یک تایی ظاهر شده در $2/5\text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های گروه هیدروکسیل می‌باشد. دو قله‌ی سه تایی در $3/5\text{ ppm}$ تا $3/7$ مربوط به پروتون‌های گروه‌های متیلن می‌باشد. پروتون‌های آروماتیک به صورت قله‌های چند تایی در $7/3$ تا $7/6\text{ ppm}$ ظاهر شده است.

طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (شکل ۲-۶)، کربن‌های گروه کربونیل، در ضعیف‌ترین میدان، 154 ppm ظاهر شده‌اند. کربن‌های حلقه آروماتیک در محدوده‌ی 126 تا 132 ppm ظاهر شده است، و دو گروه $-\text{CH}_2-$ مربوط به گروه هیدروکسی‌اتیل در 47 و 57 ppm ظاهر شده است.

۲-۵- واکنش ۱،۲ بیس (۲-هیدروکسی‌اتیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-

۳،۵-دی‌اون با فنیل‌ایزوسیانات

این ترکیب از واکنش ترکیب (۱۳۷) با فنیل‌ایزوسیانات در حلال N,N-دی‌متیل‌استامید (دی‌مک) و باز تری‌اتیل‌آمین و در دمای اتاق و سپس در دمای ملایم تهیه گردید (طرح ۲-۳)



طرح ۲-۳

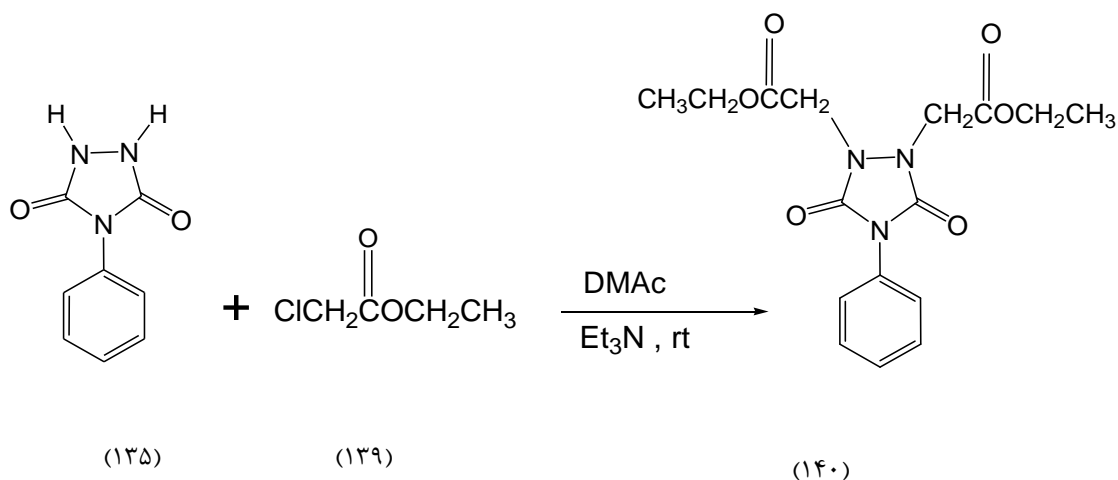
در طیف مادون قرمز این ترکیب شکل (۷-۲)، نوار جذبی قوی در 3300 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H و نوار جذبی قوی در 1700 cm^{-1} و 1780 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای کربونیل می‌باشد. نوار جذبی ظاهر شده در 1250 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-N می‌باشد. دو نوار جذبی قوی در ناحیه 1430 cm^{-1} و 1520 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک است.

طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (شکل ۸-۲)، قله‌ی یک تایی ظاهر شده در $9/7\text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های گروه آمید می‌باشد. دو قله‌ی سه تایی در $3/97\text{ ppm}$ تا $4/19$ مربوط به پروتون‌های گروه‌های متیلن می‌باشد. پروتون‌های آروماتیک به صورت قله‌های چند تایی در $7/23\text{ ppm}$ تا $7/52\text{ ppm}$ ظاهر شده است.

۶-۲- تهیه‌ی ۱،۲-بیس(۱-اتوکسی)کربونیل‌متیل-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری-

آزولیدین-۳،۵-دی‌اون (۱۴۰)

این ترکیب از واکنش ۴-فنیل‌یورازول (۱۳۵) با اتیل‌کلرواستات (۱۳۹) در حلال N,N-دی‌متیل-استامید و باز تری‌اتیل‌آمین و در دمای اتاق تهیه گردید (طرح ۴-۲).



طرح ۴-۲

طیف مادون قرمز این ترکیب شکل (۲-۹)، نوار جذبی مشاهده شده در 3000 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک و دو نوار جذبی در 2900 cm^{-1} و 2950 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک است. نوار جذبی پهن در 1740 cm^{-1} ، ناحیه مربوط به ظاهر شدن ارتعاشات کششی پیوندهای کربونیل یورازولی و پیوندهای کربونیل استخلاف‌های ۱- اتوکسی کربونیل متیل را پوشش می‌دهد. نوار جذبی ظاهر شده در 1540 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک می‌باشد. نوار جذبی قوی در 1020 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-O ۱- اتوکسی کربونیل متیل می‌باشد. نوار جذبی مشاهده شده در 1360 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه‌های متیل است.

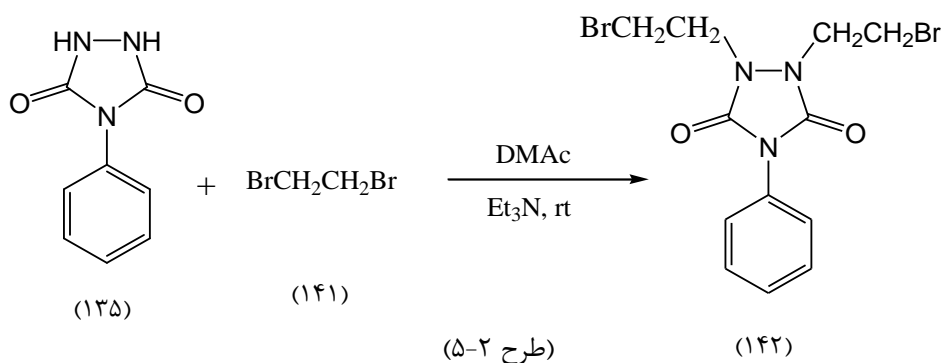
طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، شکل (۲-۱۰)، قله‌ی سه تایی ظاهر شده در $1/3\text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های متیل می‌باشد. قله‌ی سه تایی در $4/3\text{ ppm}$ مربوط به پروتونهای $\text{-CH}_2\text{-متصل به متیل}$ است. قله‌ی یک تایی در $4/4\text{ ppm}$ مربوط به $\text{-CH}_2\text{-متصل به نیتروژن حلقه می‌باشد}$. پروتون‌های آروماتیک به صورت قله‌های چند تایی در $7/3\text{ ppm}$ تا $7/6\text{ ppm}$ ظاهر شده است.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب، شکل (۲-۱۱)، کربن‌های گروه کربونیل حلقه در ضعیف‌ترین میدان، 168 ppm ظاهر شده‌اند. کربن‌های حلقه آروماتیک در محدوده‌ی 124 ppm تا 132 ppm ظاهر شده است. کربن گروه متیل در 14 ppm و کربن گروه‌های $\text{-CH}_2\text{-}$ در میدان 62 ppm و 48 ppm ، ظاهر شده است.

۲-۷- تهیه‌ی ۱،۲- بیس (۲- برمواتیل)-۴- فنیل-۱،۲،۴- تری آزولیدین-۳،۵- دی-۱،۲-۳- دی-

اون (۱۴۲)

این ترکیب در اثر واکنش ۴- فنیل یورازول (۱۳۵) با ۱،۲- دی برمواتان (۱۴۱) در حلال N,N-دی متیل-استامید (دی مک) و باز تری اتیل آمین، در دمای اتاق تهیه گردید (طرح ۲-۵).



در طیف مادون قرمز این ترکیب، شکل (۲-۱۲)، نوار جذبی مشاهده شده در 3040 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک و دو نوار جذبی در 2920 cm^{-1} و 2980 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک می‌باشد. نوار جذبی در 1710 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای O=C حلقه یورازول می‌باشد. دو نوار جذبی در 1420 cm^{-1} و 1500 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک می‌باشد. نوار جذبی قوی در 1250 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی پیوندهای -CH₂-Br می‌باشد. نوارهای جذبی قوی واقع در 650 cm^{-1} و 760 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-Br می‌باشد.

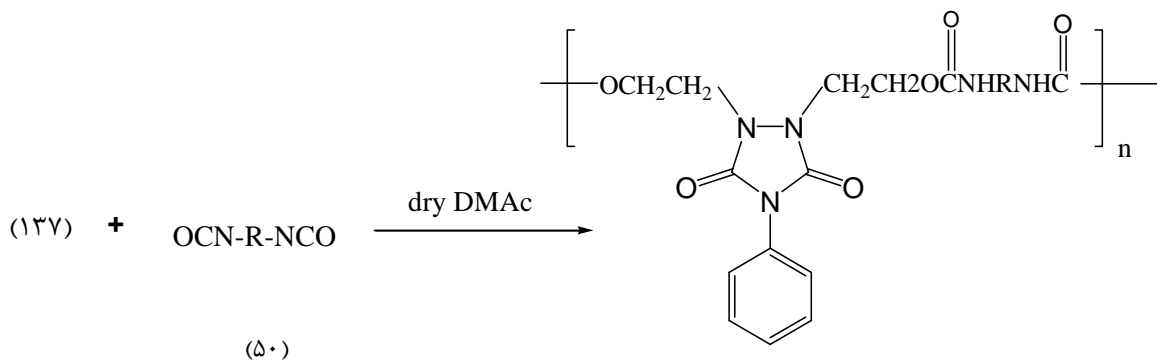
طیف ¹H-NMR این ترکیب، (شکل ۲-۱۳)، قله‌ی سه تایی ظاهر شده در ۳/۶ppm مربوط به پروتون -CH₂- متصل به برم است. یک قله‌ی سه تایی ۴/۱ppm مربوط به پروتون‌های -CH₂- متصل به نیتروژن می‌باشد. پروتون‌های آروماتیک به صورت قله‌های چندتایی در ۷/۳ppm تا ۷/۶ppm ظاهر شده است.

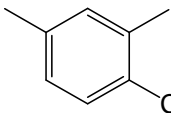
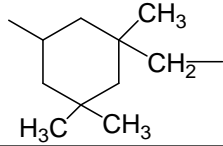
طیف ¹³C-NMR این ترکیب شکل (۲-۱۴)، کربن گروه کربونیل دارای ضعیف‌ترین میدان، ۱۵۴ppm می‌باشد. کربن‌های حلقه آروماتیک نیز، در محدوده‌ی ۱۲۴ تا ۱۳۱ppm ظاهر شده است. کربن -CH₂- متصل به برم در ۲۶ppm و کربن -CH₂- متصل به نیتروژن حلقه، در ۴۸ppm ظاهر شده است.

۲-۸- واکنش ۱،۲-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولیدین-

۵،۳-دی اون (۱۳۷) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلی مر (۱۴۳)

ترکیب (۱۳۷) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات در مقادیر مولی یکسان، واکنش داده شد. واکنش ابتدا در دمای محیط صورت گرفت. سپس دما تا 60°C افزایش داده شد. پس از افزایش گرانیروی مخلوط واکنش، دما به 85°C افزایش و به مدت ۴۸ ساعت در این دما به هم زده شد. محصول ژله ای در متانول رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۲-۶).



R	$\square\text{CH}_2\square(\text{CH}_2)_4\square\text{CH}_2\square$		
Polyurethane	(۱۴۳)	(۱۴۴)	(۱۴۵)

طرح ۲-۶

طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۱۵)، نوار جذبی در 3300cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه های متیلن در 2750 و 2900cm^{-1} ظاهر شده است. نوارهای جذبی در 1700 و 1780cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه های کربونیل

حلقه یورازول و نوار جذبی گروه کربونیل زنجیر پلی مر است. نوارهای جذبی در 1420 و 1550 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای $C=C$ آروماتیک می باشد.

آنالیز حرارتی این پلی مر (شکل ۲-۱۸)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای 275°C و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای 290°C نشان می دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۴/۴۳٪ از جرم پلی مر را در دمای 600°C نشان می دهد. گرانروی این پلی مر 0.59 dl g^{-1} است که نشان دهنده جرم مولکولی حدود 59000 می باشد.

۲-۹- واکنش ۱،۲-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولیدین-

۵-۳-دی اون (۱۳۷) با تولین دی ایزوسیانات، تهیه ی پلی مر (۱۴۴)

ترکیب (۱۳۷) با تولین دی ایزوسیانات در مقادیر مولی یکسان واکنش داده شد. واکنش ابتدا در دمای محیط صورت گرفت. سپس دما تا 60°C افزایش داده شد. پس از افزایش گرانروی مخلوط واکنش، دما به 85°C افزایش و به مدت ۴۸ ساعت در این دما به هم زده شد. محصول ژله ای در متانول رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۲-۶).

طیف مادون قرمز این ترکیب، (شکل ۲-۱۷)، نوار جذبی در 3300 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای $N-H$ است. نوار جذبی در حدود 3000 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای $C-H$ آروماتیک می باشد. نوارهای جذبی در 1700 و 1770 cm^{-1} مربوط به گروه های کربونیل حلقه یورازول است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلی مر در 1600 cm^{-1} ظاهر شده است. نوار جذبی در 1530 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای $C=C$ آروماتیک است.

آنالیز حرارتی این پلی مر (شکل ۲-۱۹)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای 285°C و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای 300°C نشان می دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۱۳/۱۳٪ از جرم پلی مر را در 600°C نشان می دهد. گرانروی این پلی مر 0.51 dl g^{-1} است که نشان دهنده جرم مولکولی حدود 51000 می باشد.

۲-۱۰- واکنش ۱،۲-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-فنیل ۱،۲،۴-تری آزولیدین-

۵-۳-دی اون(۱۳۷) با ایزوفوران دی ایزوسیانات ، تهیه ی پلی مر (۱۴۵)

ترکیب (۱۳۷) با ایزوفوران دی ایزوسیانات در مقادیر مولی یکسان واکنش داده شد. واکنش ابتدا در دمای محیط صورت گرفت. سپس دما تا 60°C افزایش داده شد. پس از افزایش گرانیوی مخلوط واکنش، دما به 85°C افزایش و به مدت ۴۸ ساعت در این دما به هم زده شد. محصول ژله ای در متانول رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۲-۶).

طیف مادون قرمز این ترکیب، (شکل ۲-۱۷)، نوار جذبی در 3400cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. نوار جذبی در حدود 3000cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک می باشد. نوارهای جذبی در 1700 و 1740cm^{-1} مربوط به گروه های کربونیل حلقه یورازول است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلی مر، در 1620cm^{-1} ظاهر شده است. نوار جذبی در 1420cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک است.

آنالیز حرارتی این پلی مر (شکل ۲-۲۰)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای 268°C و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای 292°C نشان می دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۱/۹۴٪ از جرم پلی مر را در 600°C نشان می دهد. گرانیوی این پلی مر 0.35dlg^{-1} است که نشان دهنده جرم مولکولی حدود 35000 می باشد.

نتیجه گیری

تهیه ی ترکیب ۱،۲-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۱۳۷) تا کنون گزارش نشده است و این ترکیب برای اولین بار سنتز گردیده است.

تهیه ی ترکیب ۱،۲-بیس(۱-اتوکسی کربونیل متیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۱۴۰) تا کنون گزارش نشده است و این ترکیب، برای اولین بار سنتز گردیده است.

تهیه ی ترکیب ۱،۲-بیس(۲-برمو اتیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۱۴۲) تا کنون گزارش نشده است و این ترکیب برای اولین بار سنتز گردیده است.

ترکیب (۱۳۷) با فنیل ایزوسیانات واکنش داده شد تا از محصول آن به عنوان مدل، برای واکنش های پلی مر شدن استفاده شود.

ترکیب (۱۳۷) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تولیلن دی ایزوسیانات، ایزوفوران دی ایزوسیانات، در حلال N,N-دی متیل استامید خشک پلی مر شد تا پلی اورتانهای جدید با گرانی درونی $0.35-0.59 \text{ dl g}^{-1}$ به دست آید.

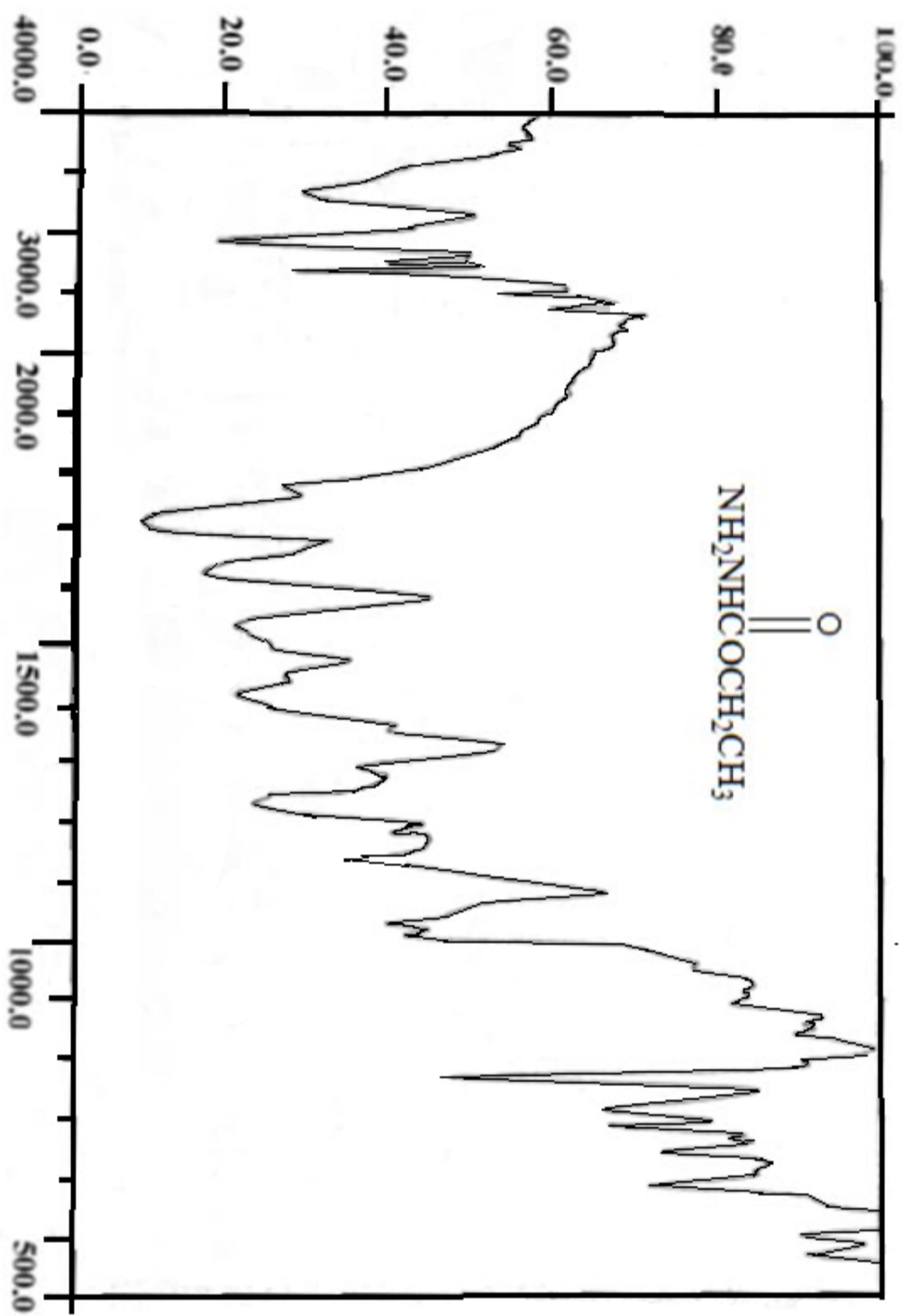
ساختارهای ترکیبات مونومری سنتز شده، به وسیله ی طیف سنجی $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ و مادون قرمز، تأیید گردید.

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

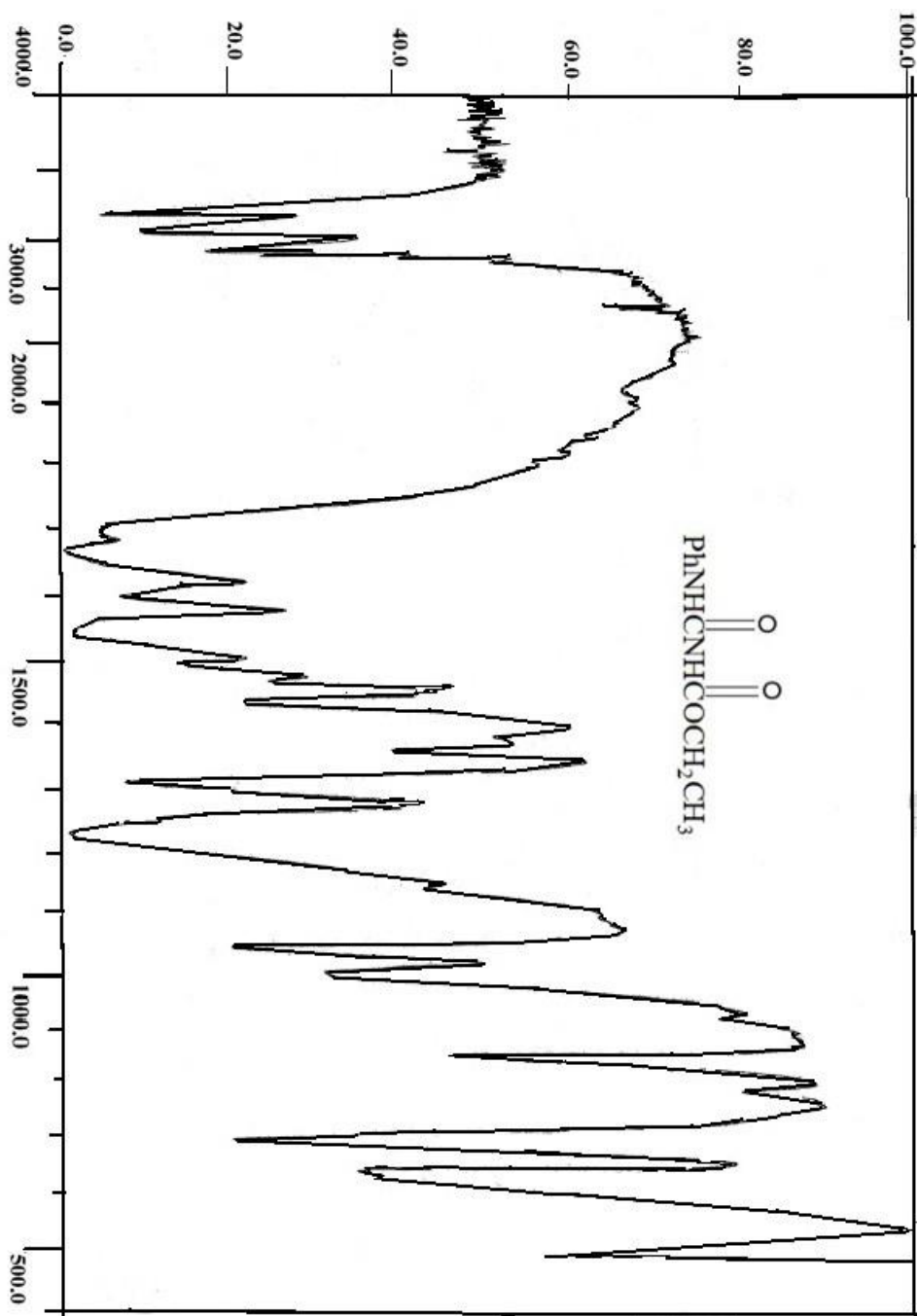
نتایج طیف سنجی مادون قرمز، گرانی درونی و آنالیز حرارتی برای پلی اورتانها گزارش شده است.

۲-۳- آینده نگری

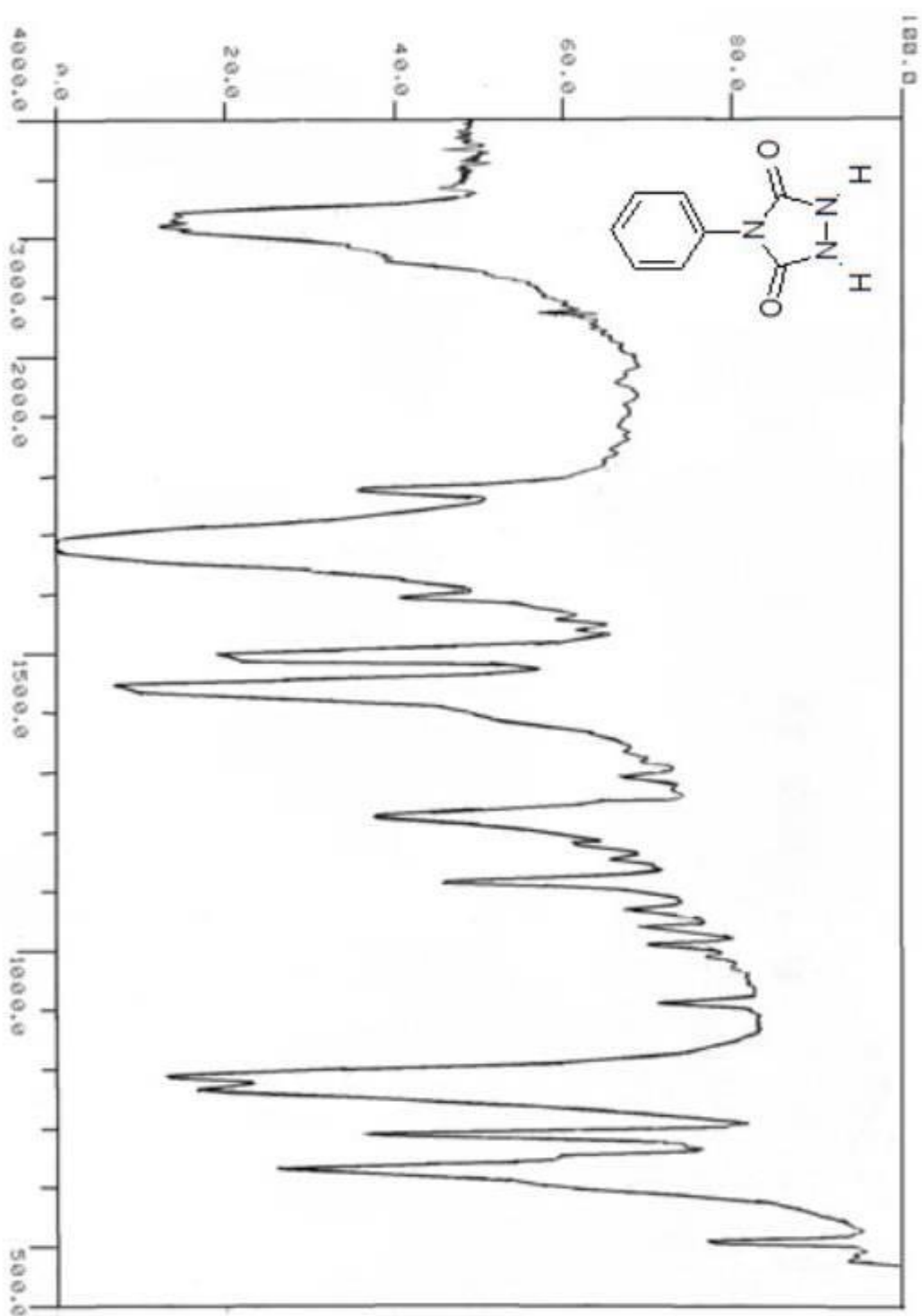
ترکیب ۱،۲- بیس (۲-هیدروکسی اتیل) ۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۱۳۷) به عنوان یک دی اول، قابلیت واکنش با دی اسید کلریدهای مختلف را خواهد داشت. نتیجه ی این واکنش، تهیه ی پلی استرهای جدید خواهد بود. با توجه به جدید بودن مونومر و خواص دارویی شناخته شده یورازول-ها، تهیه ی پلی استرها می تواند خواص جدیدی را معرفی نماید. همچنین مونومرهای (۱۴۰) و (۱۴۲) توانایی شرکت در واکنش های مختلف با انواع ترکیبات دو عاملی را دارند. بنابراین می توانند برای تهیه ی پلی مرهای جدید نامزد شوند.



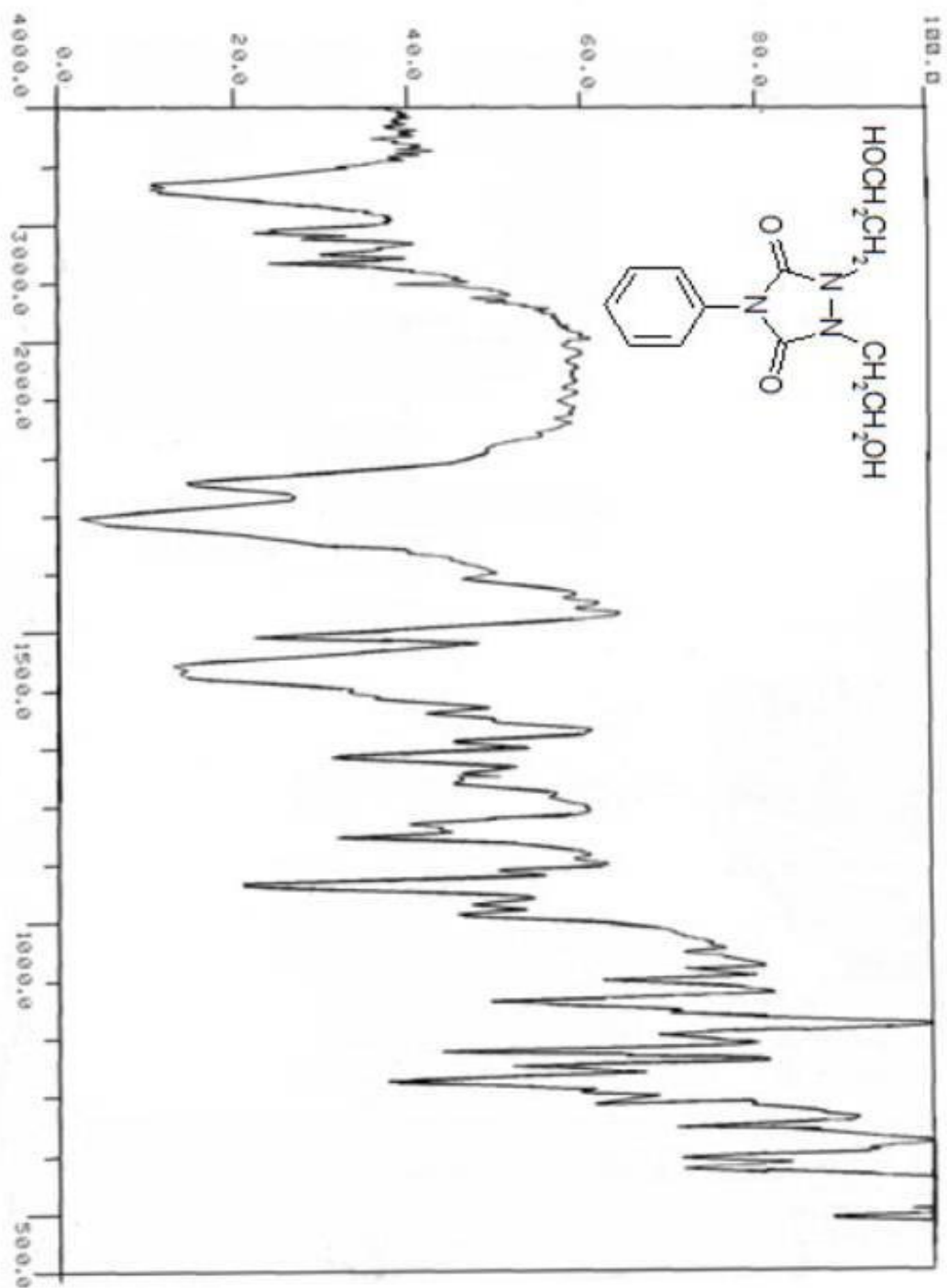
شکل ۱-۲ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۳۳)



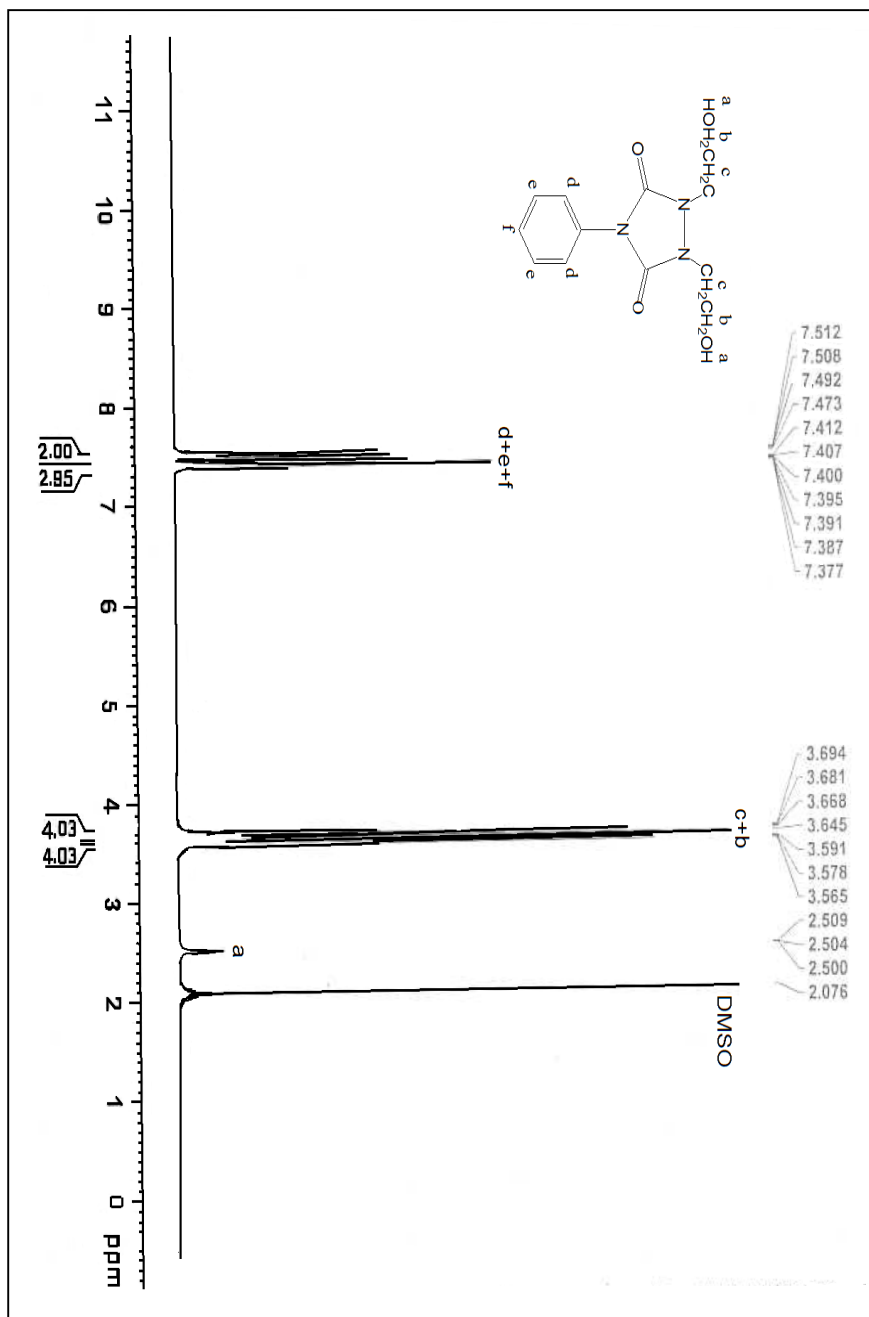
شکل ۲-۲ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۳۴)



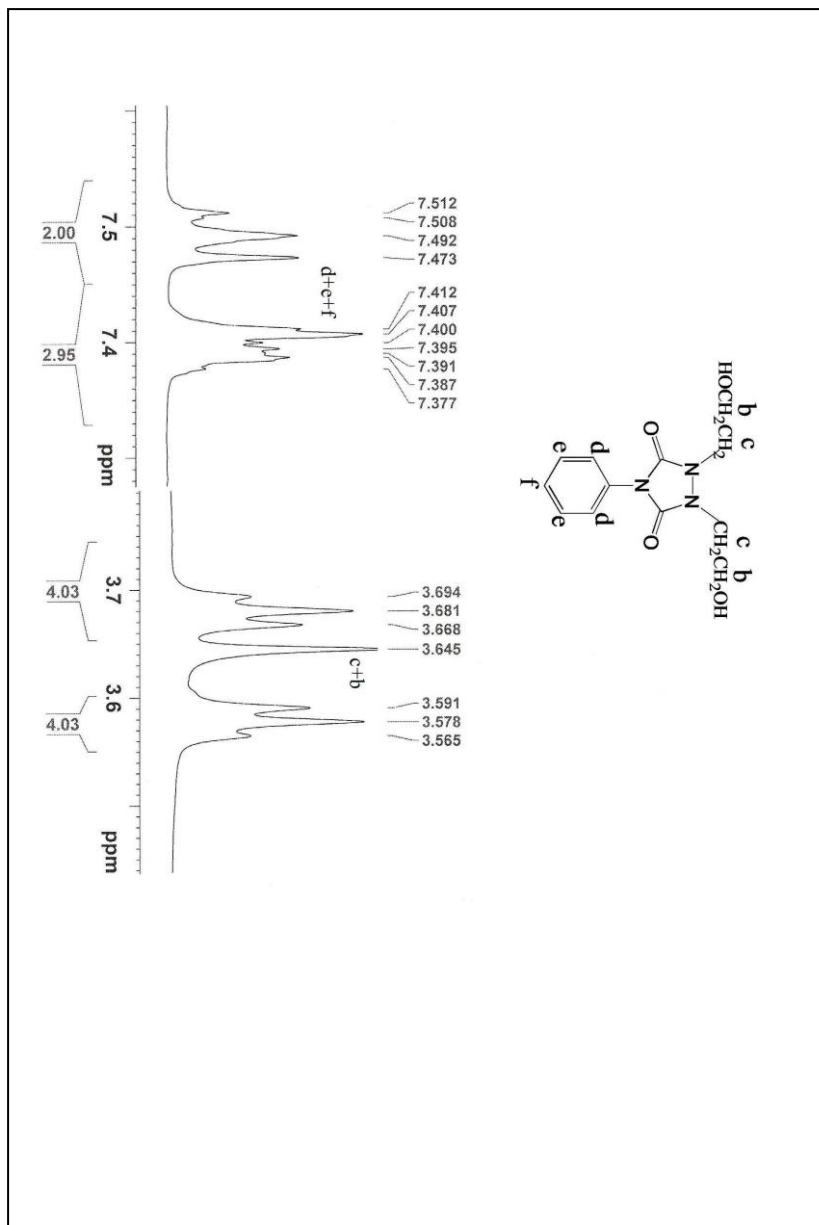
شکل ۲-۳ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۳۵)



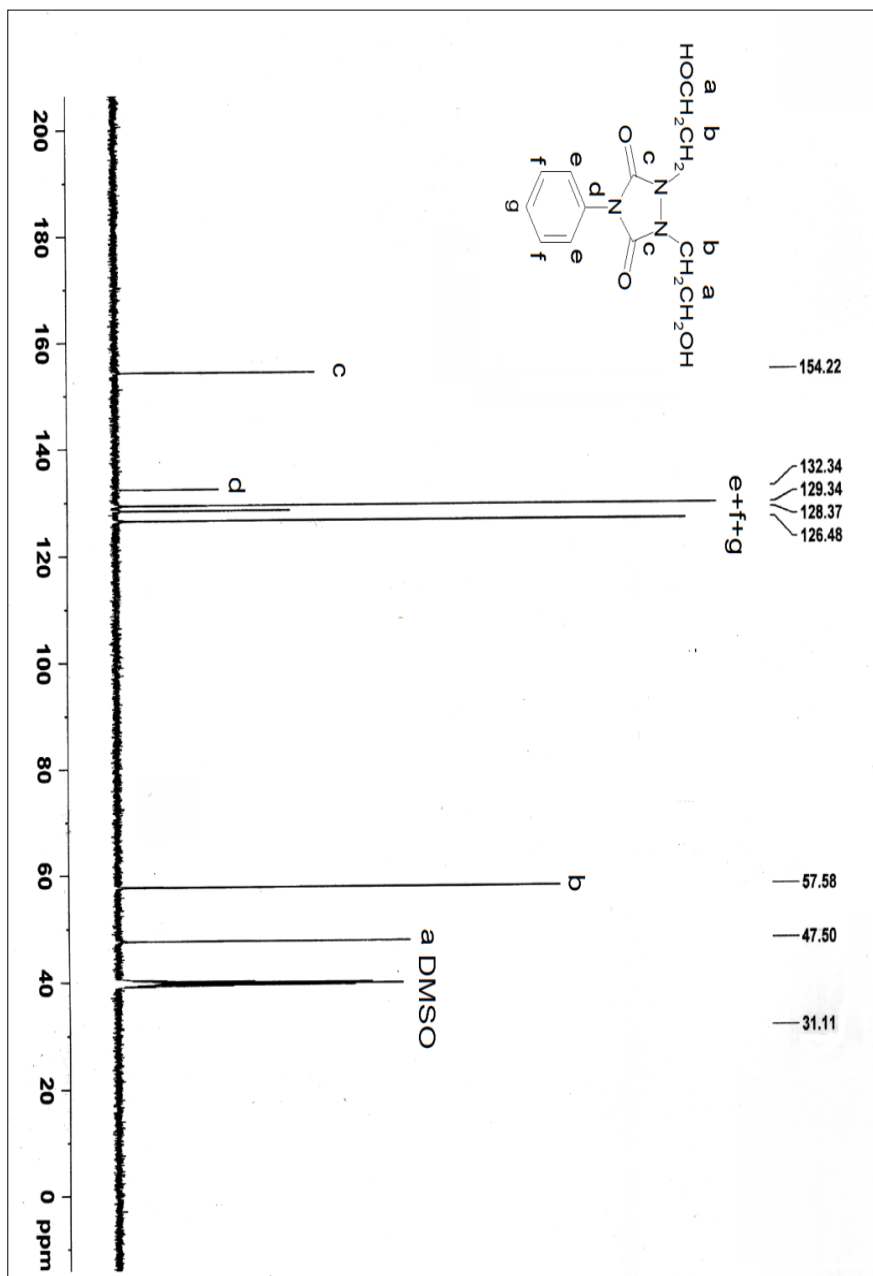
شکل ۲-۴ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۳۷)



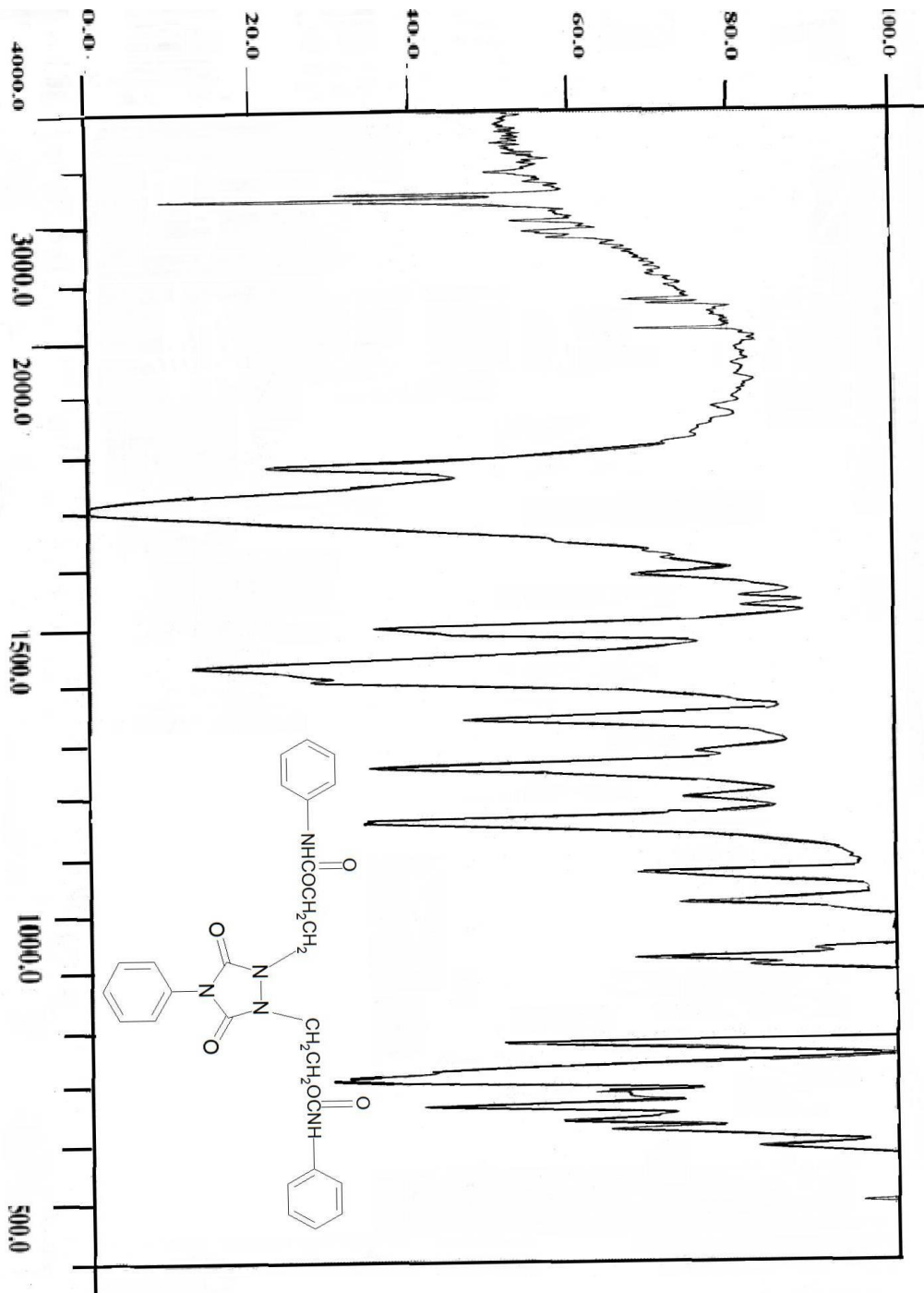
شکل ۲-۵ طیف ¹H-NMR ترکیب (۱۳۷) در حلال DMSO



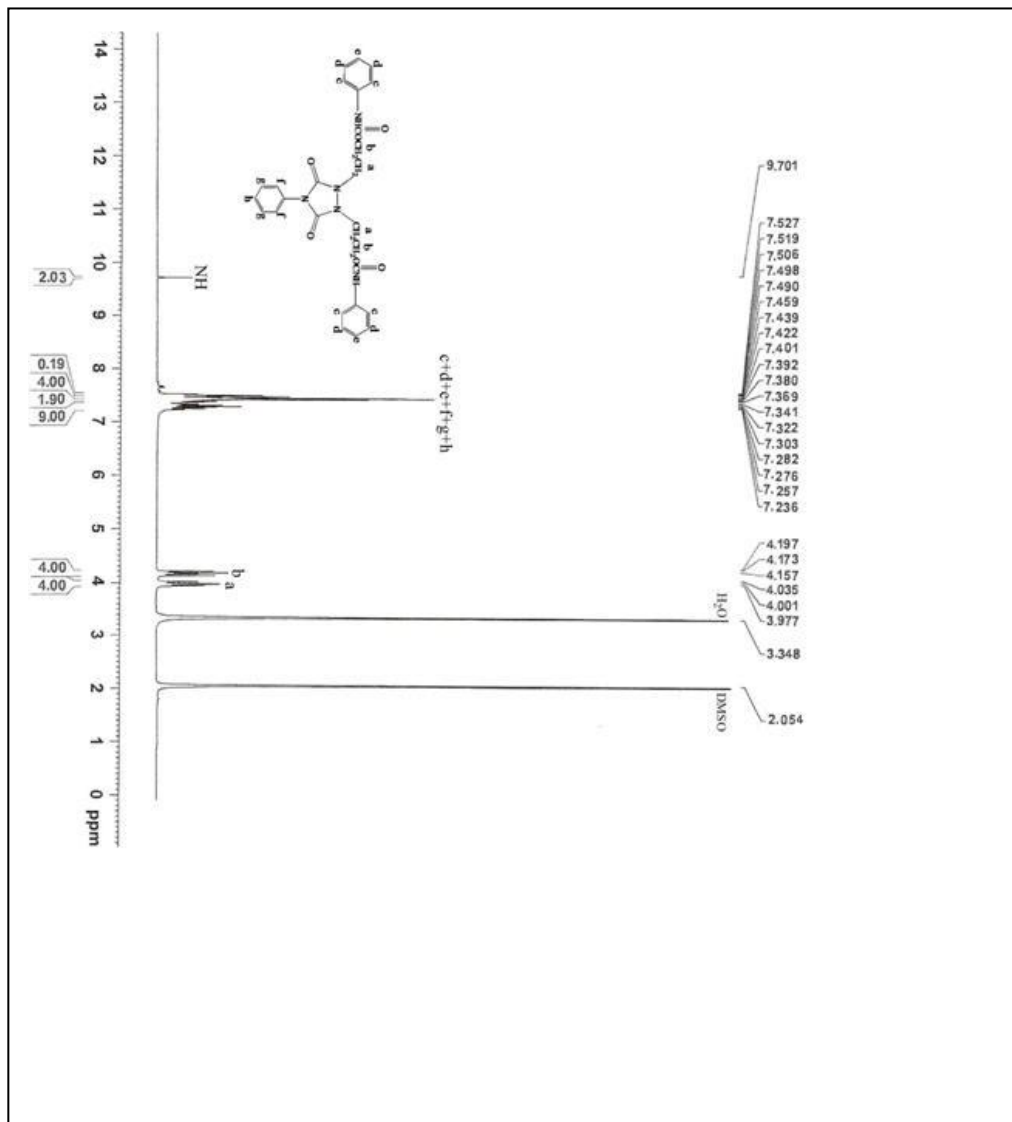
شکل ۲-۵ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱۳۷) در حلال DMSO



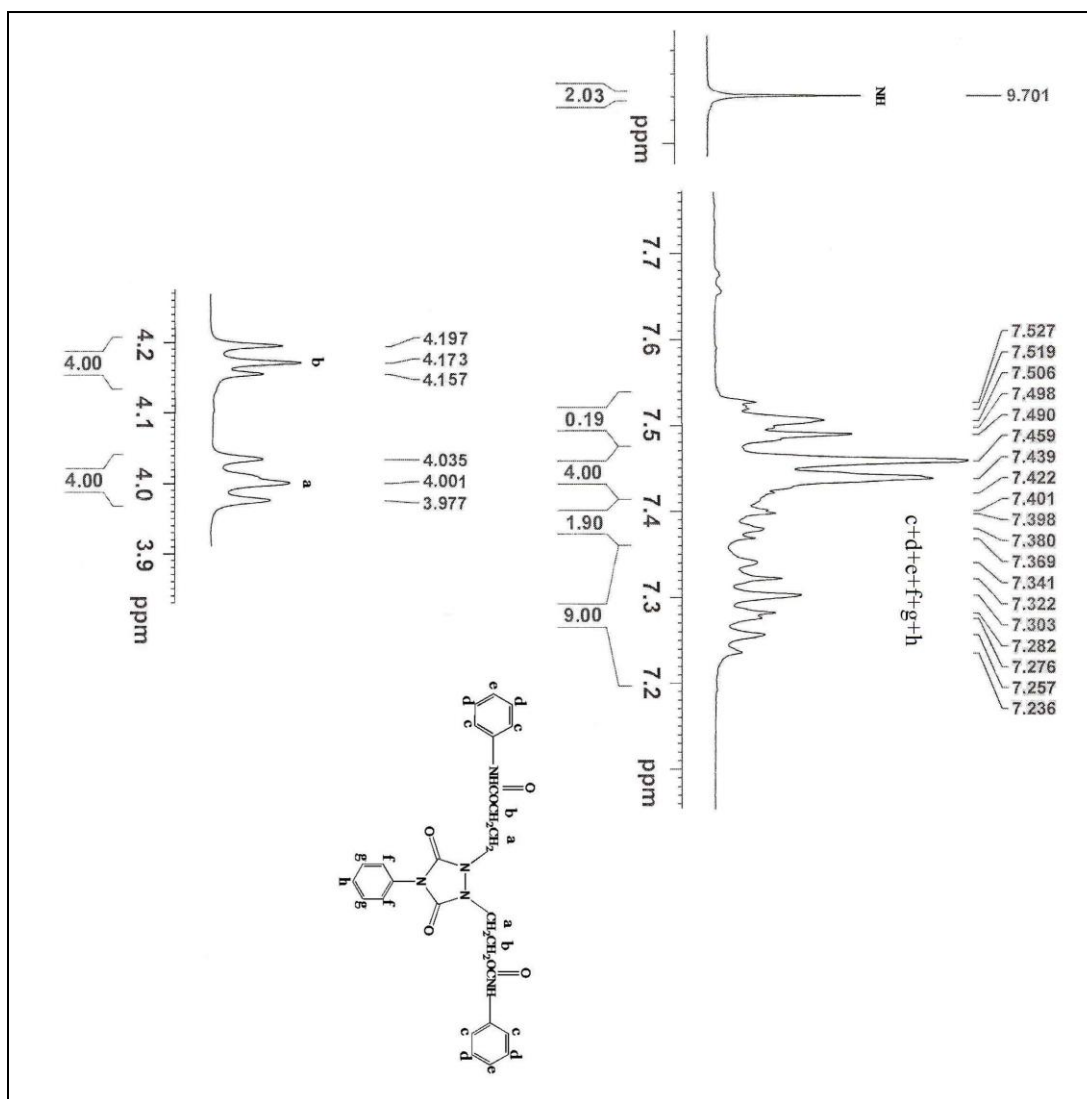
شکل ۶-۲ طیف ^{13}C -NMR ترکیب (۱۳۷) در حلال DMSO



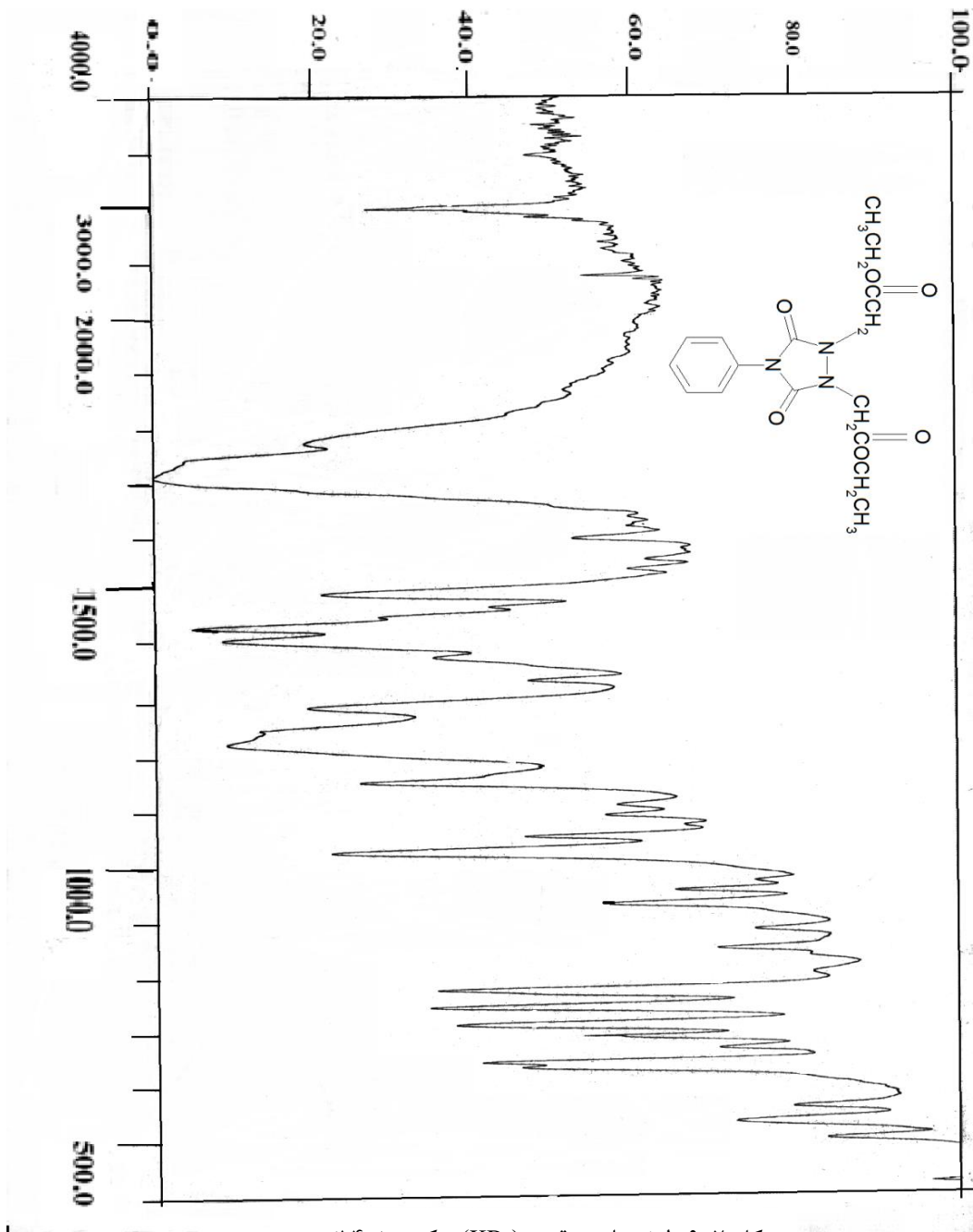
شکل ۷-۲ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۳۸)



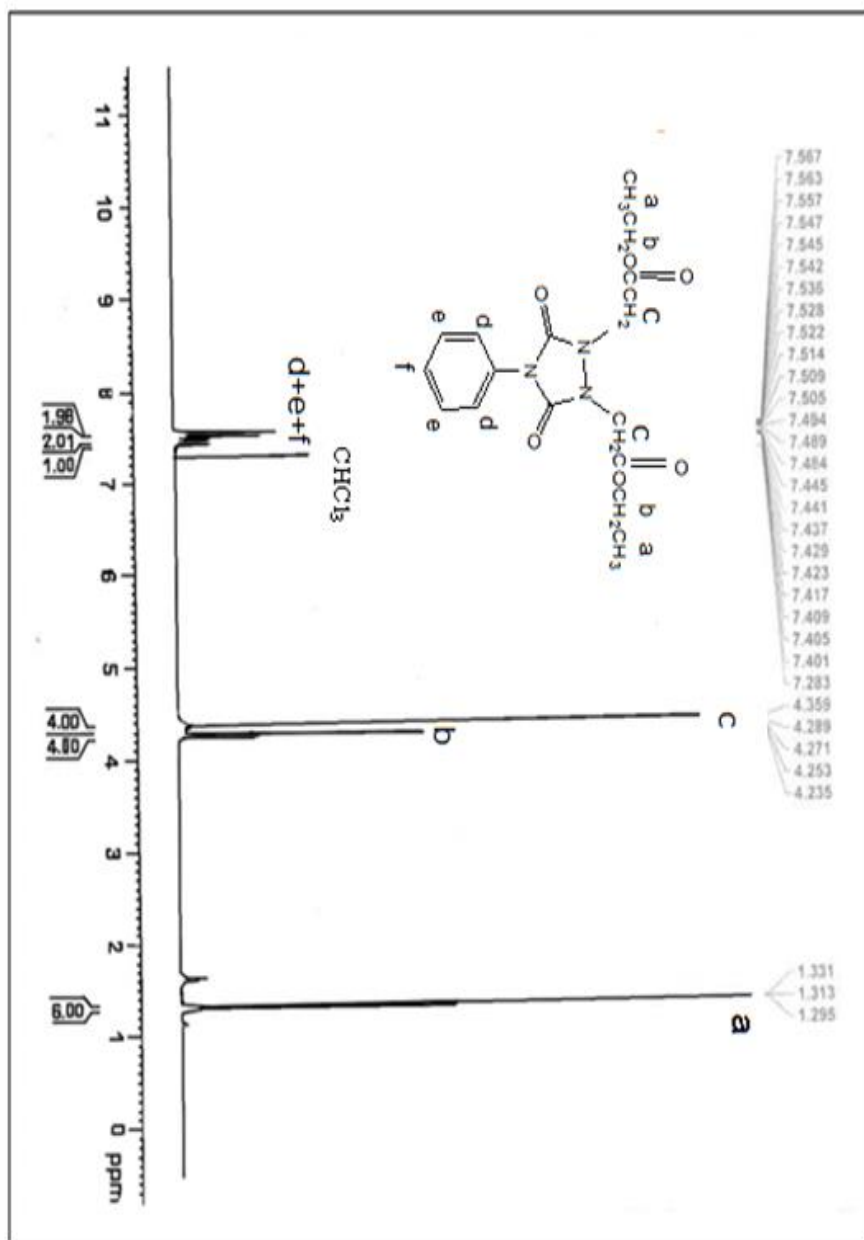
شکل ۸-۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱۳۸) در حلال DMSO



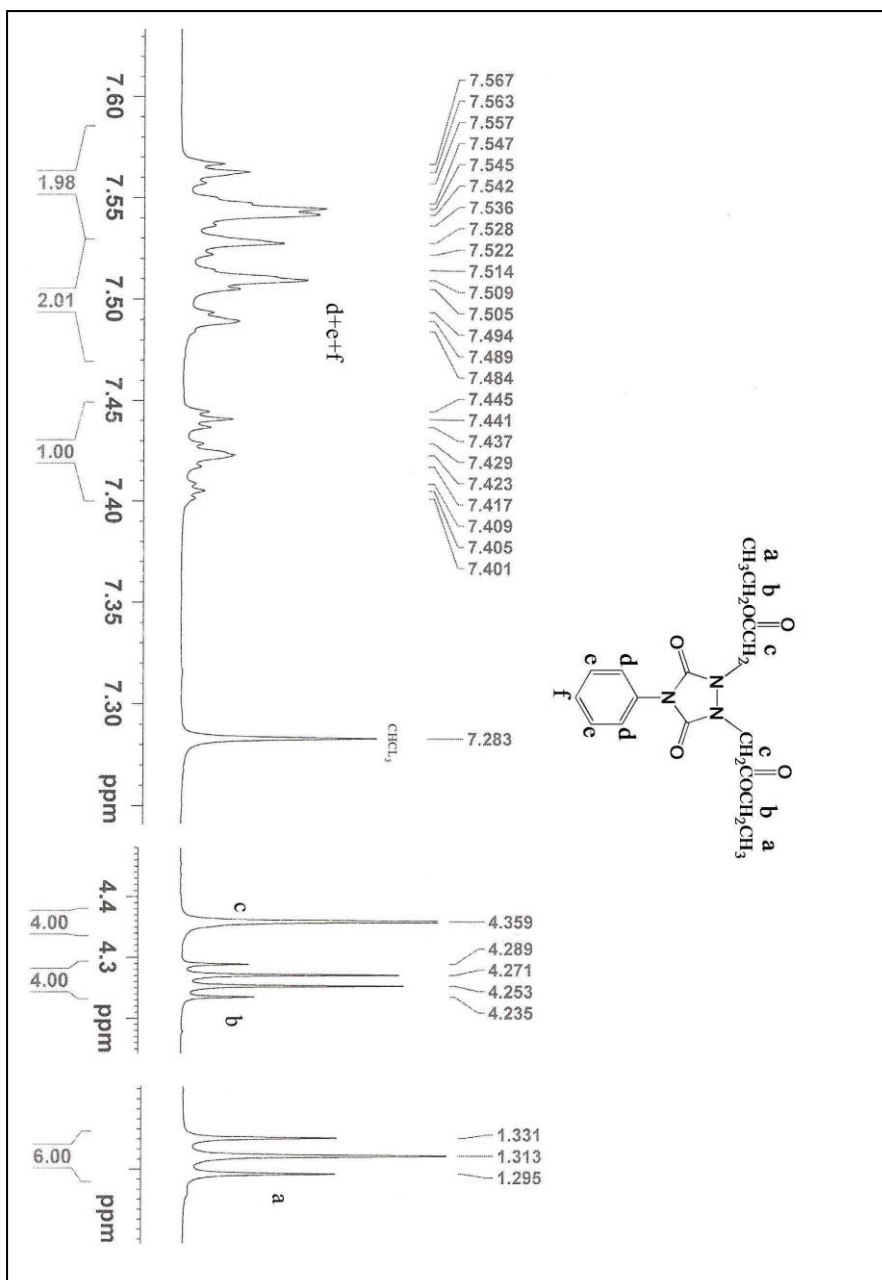
شکل ۸-۲ طیف ¹H-NMR ترکیب (۱۳۸) در حلال DMSO



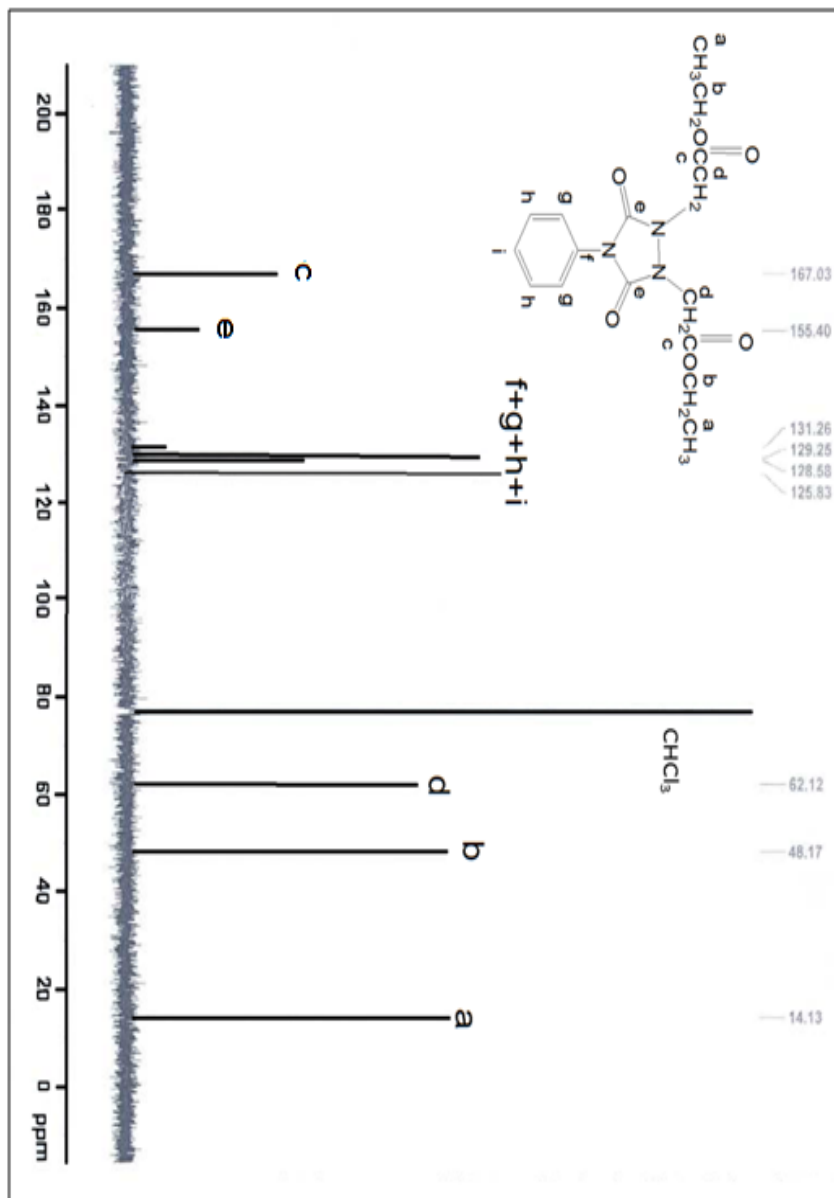
شکل ۹-۲ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۴۰)



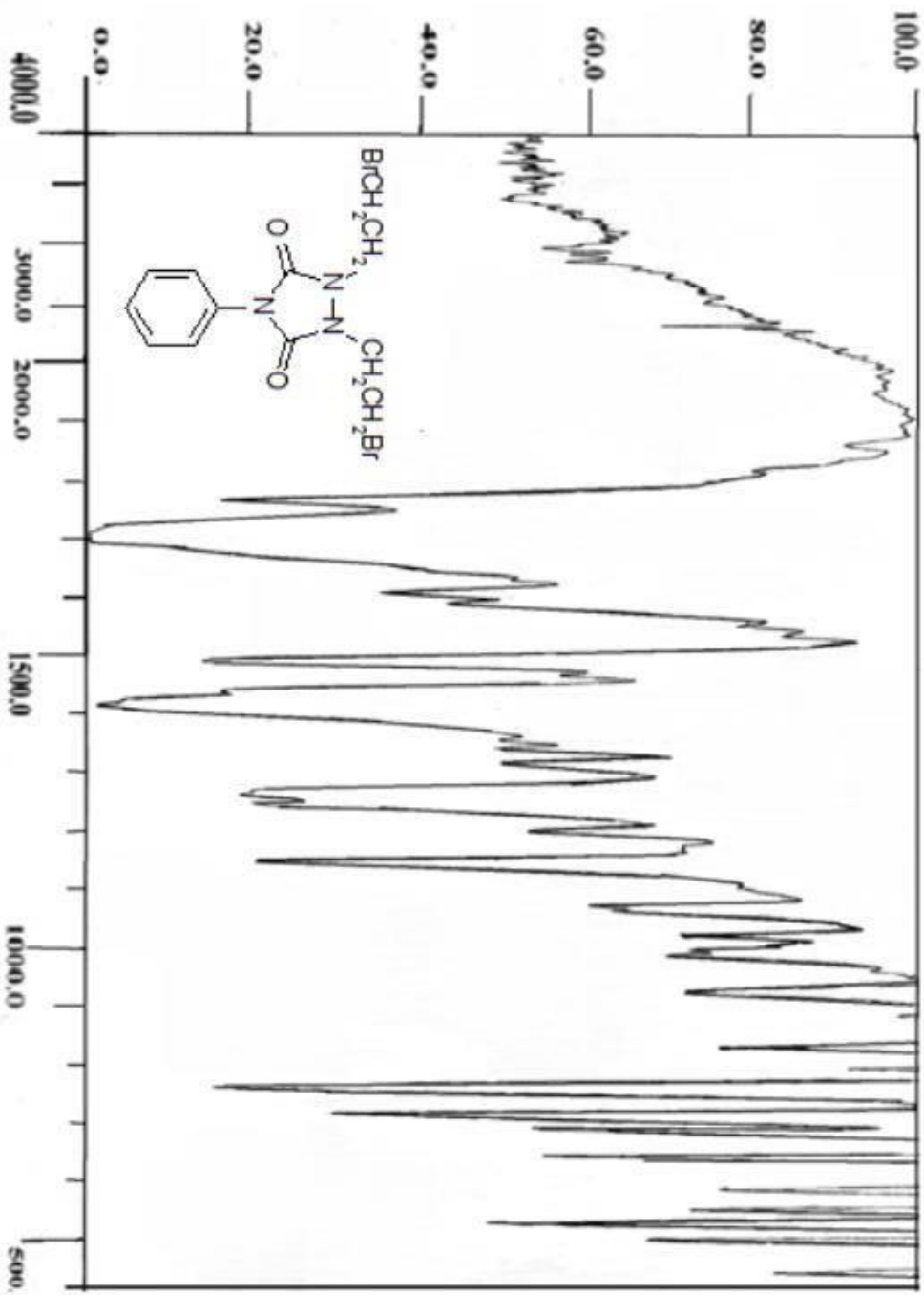
شکل ۲-۱۰ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱۴۰) در حلال CHCl_3



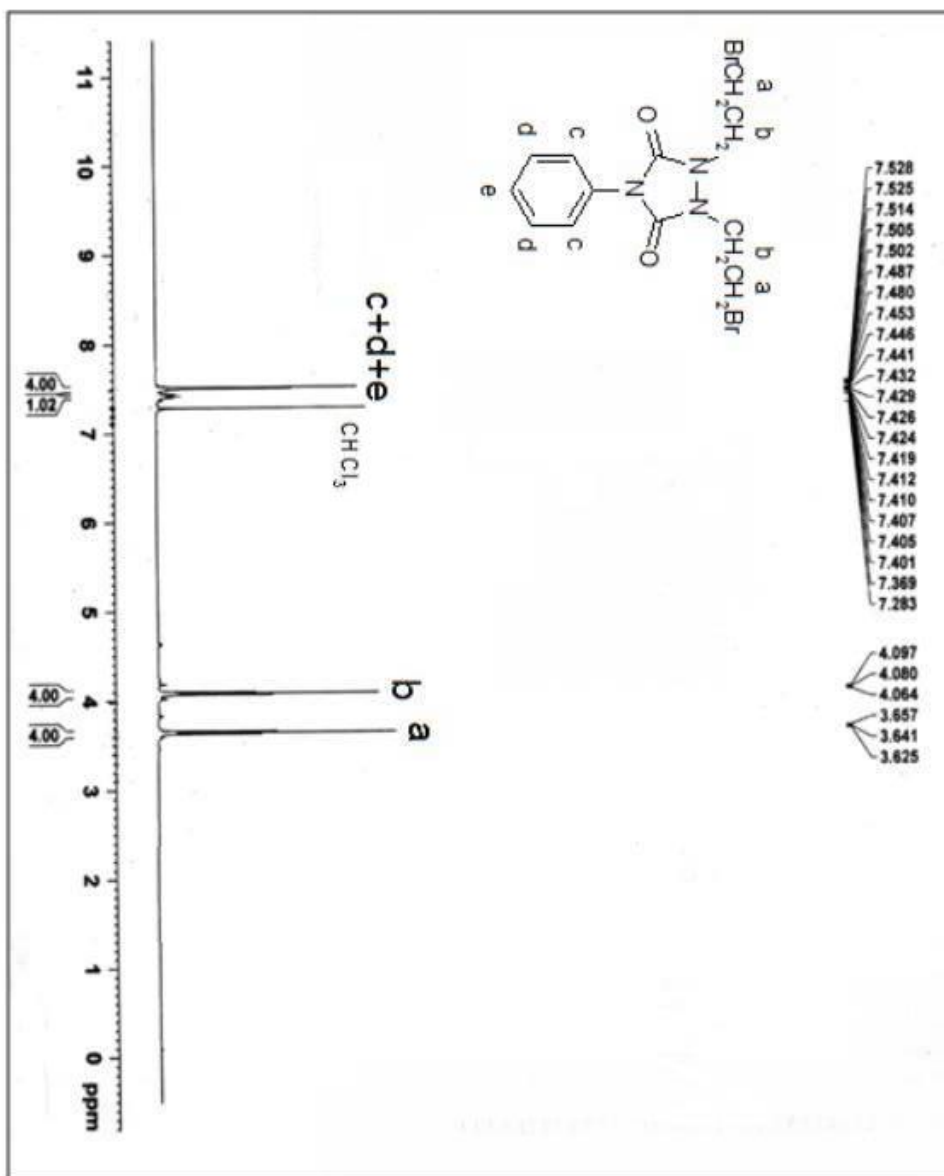
شکل ۱۰-۲ طیف ¹H-NMR ترکیب (۱۴۰) در حلال CHCl₃



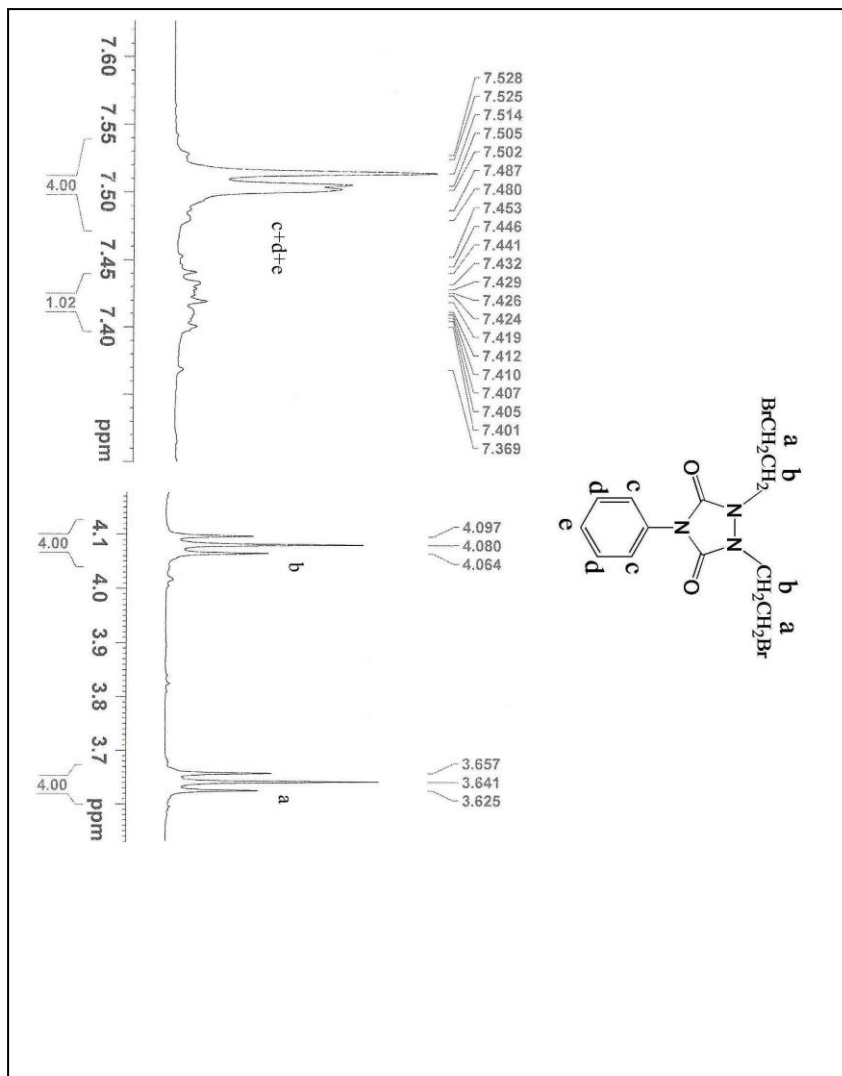
شکل ۱۱-۲ طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب (۱۴۰) در حلال CHCl_3



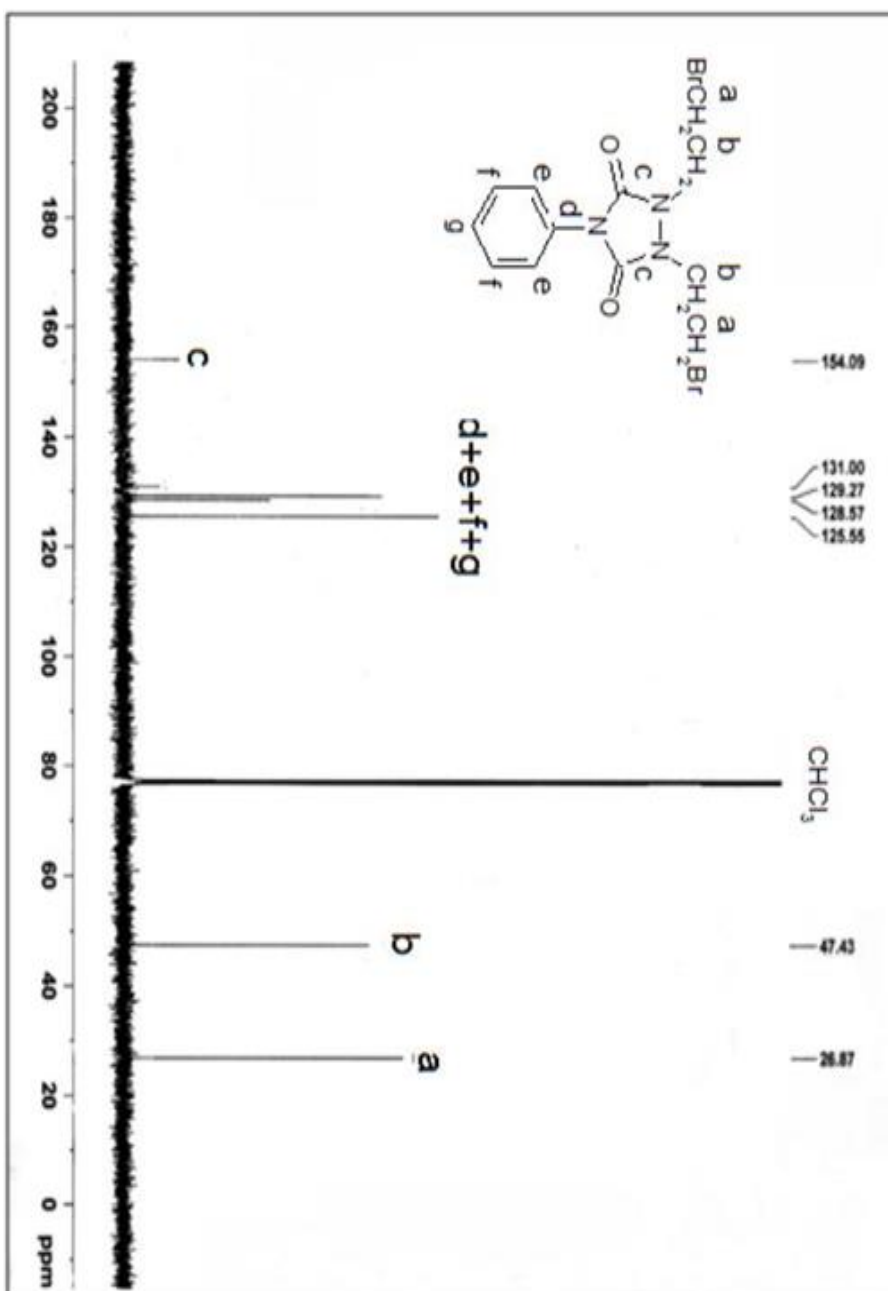
شکل ۱۲-۲ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۴۲)



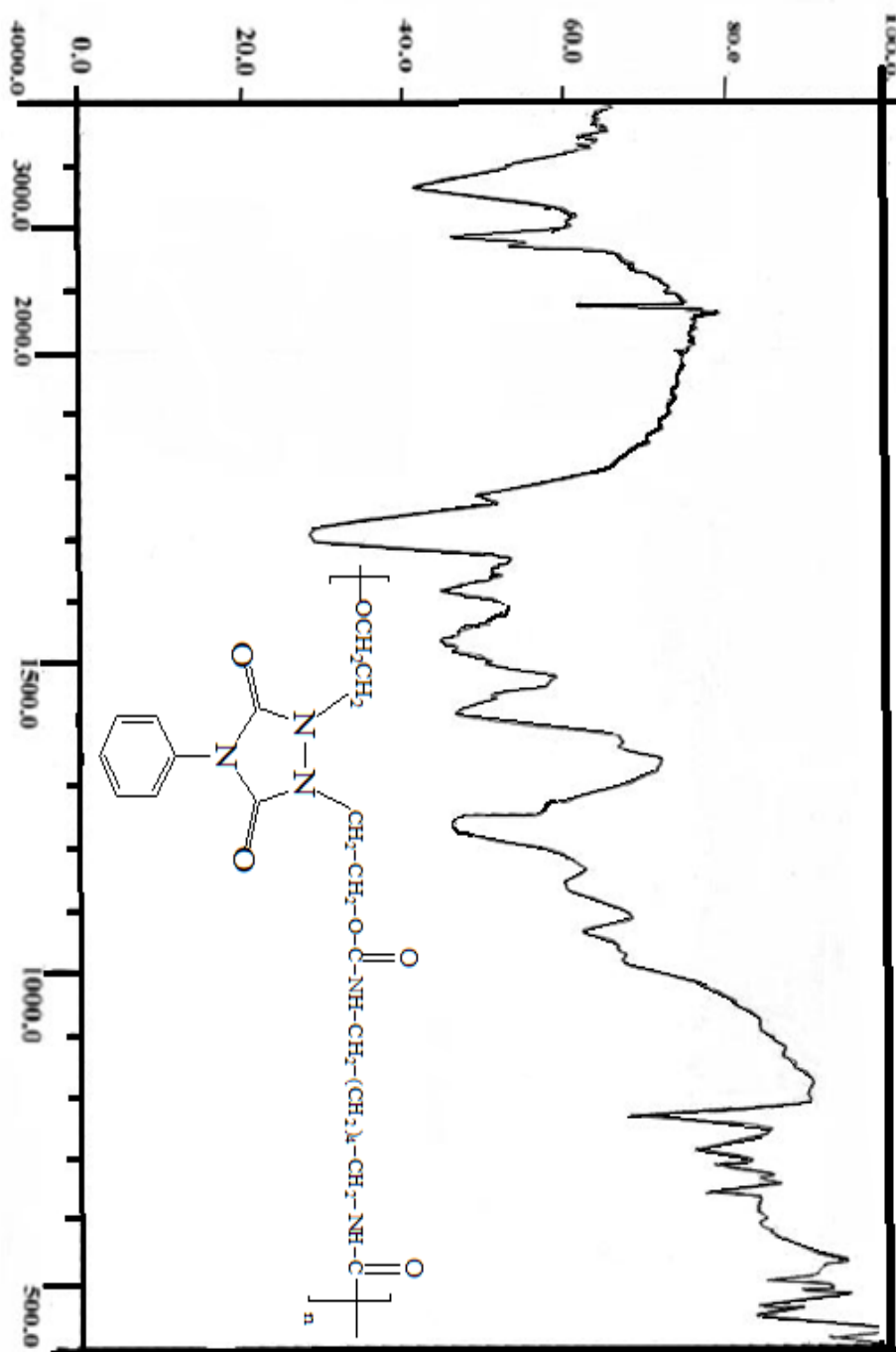
شکل ۲-۱۳ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱۴۲) در حلال CHCl_3



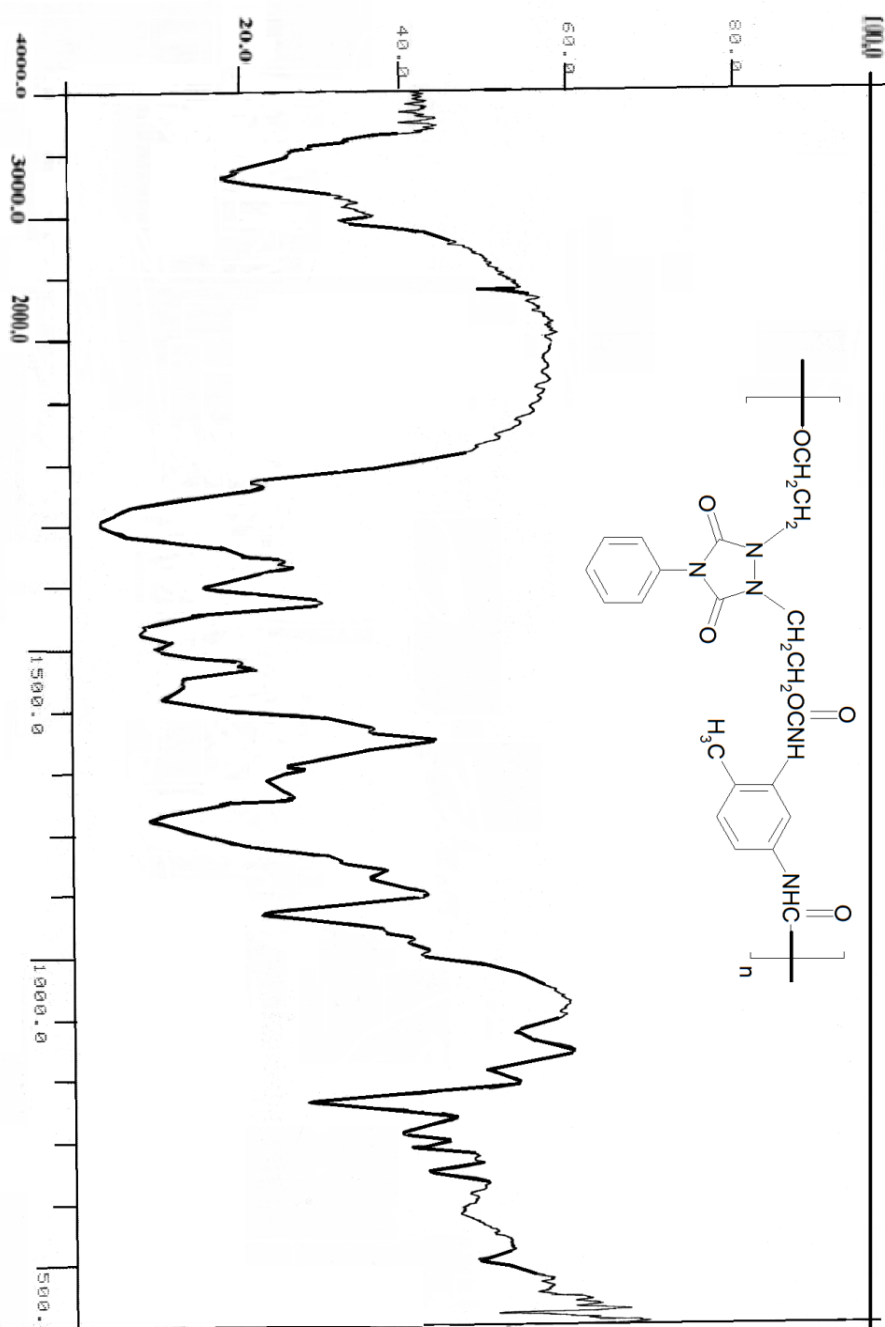
شکل ۲-۱۳ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱۴۲) در حلال CHCl_3



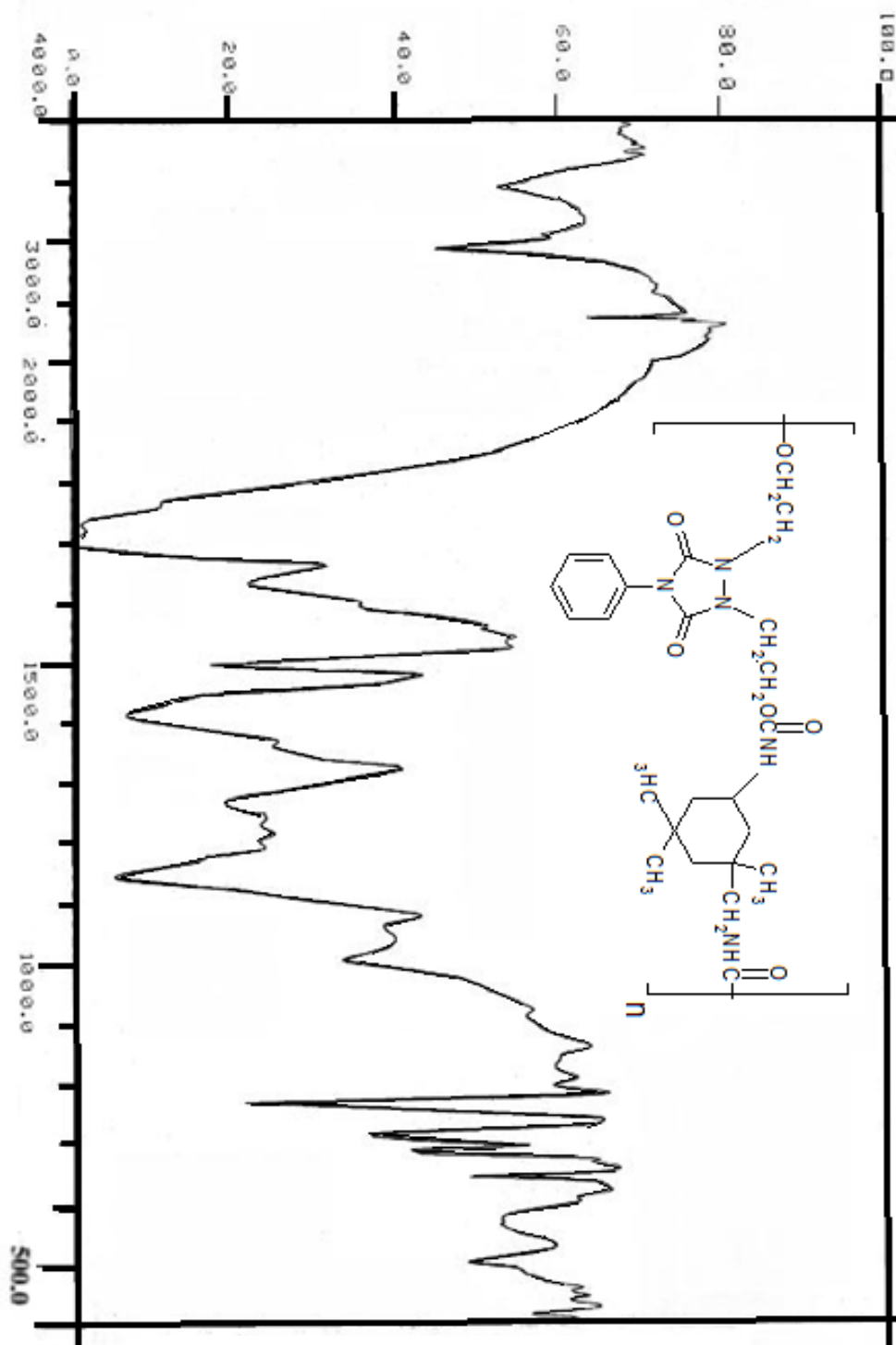
شکل ۲-۱۴ طیف ^{13}C -NMR ترکیب (۱۴۲) در حلال CHCl_3



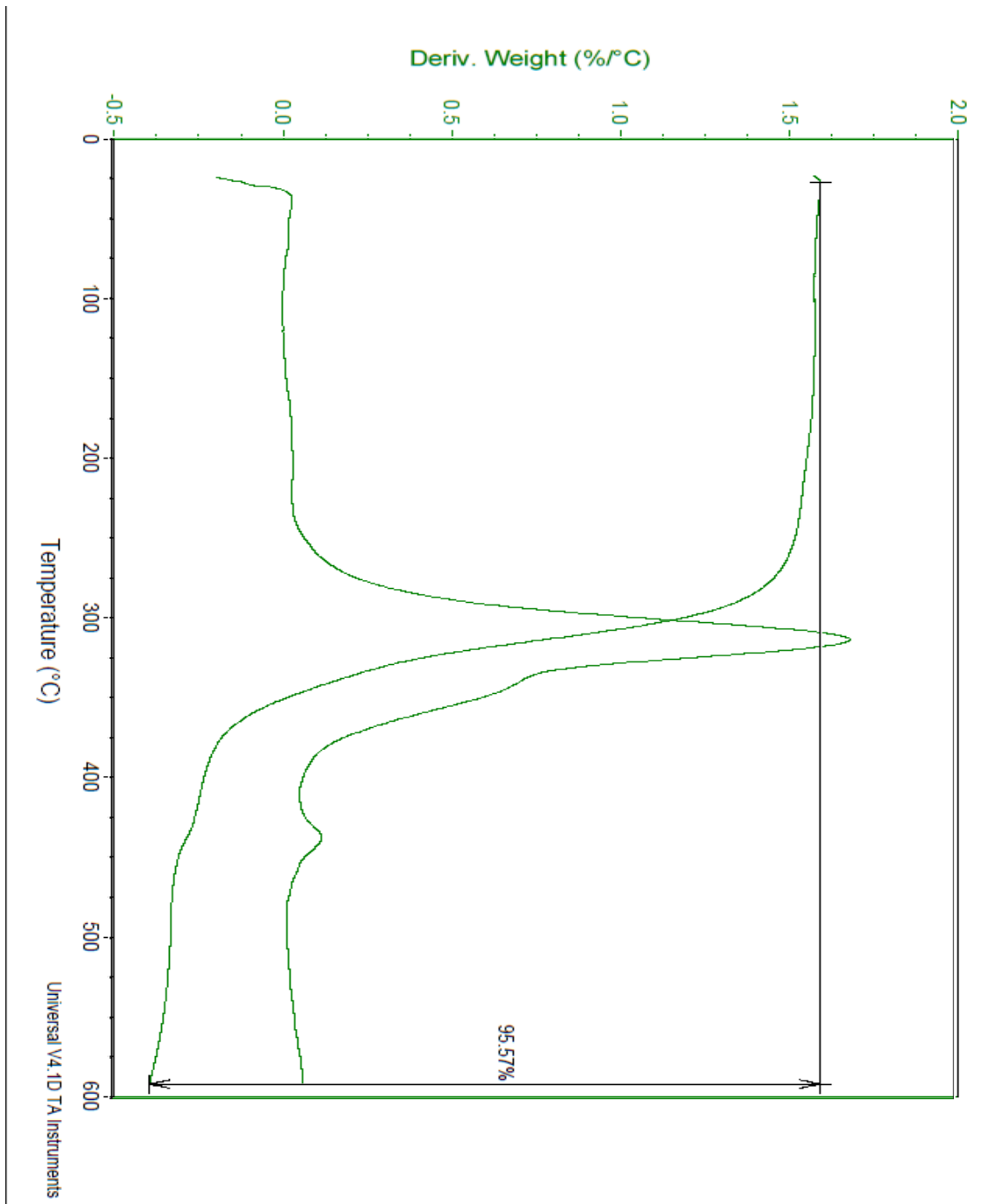
شکل (۱۵-۲) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۴۳)



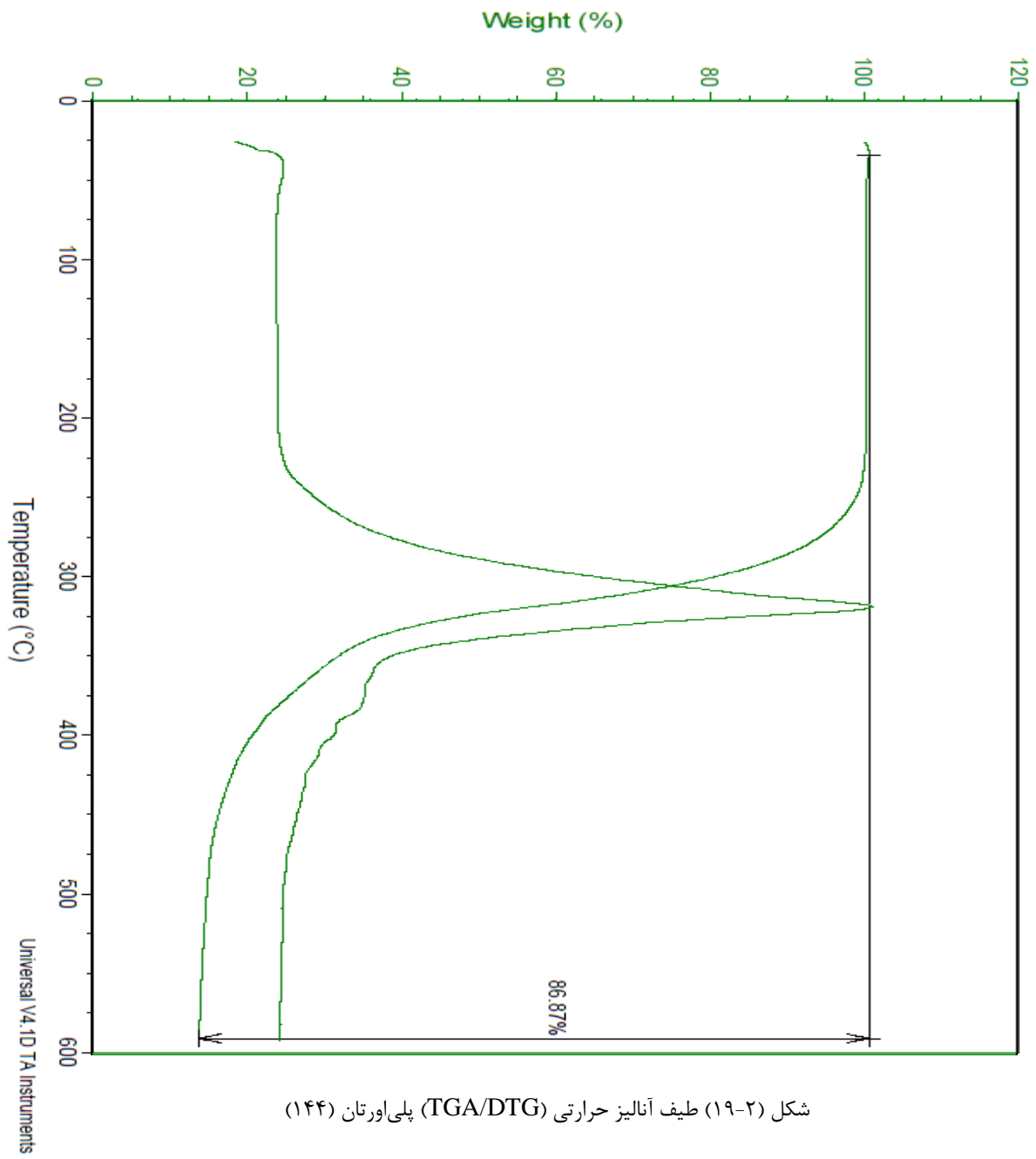
شکل (۱۶-۲) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۴۴)



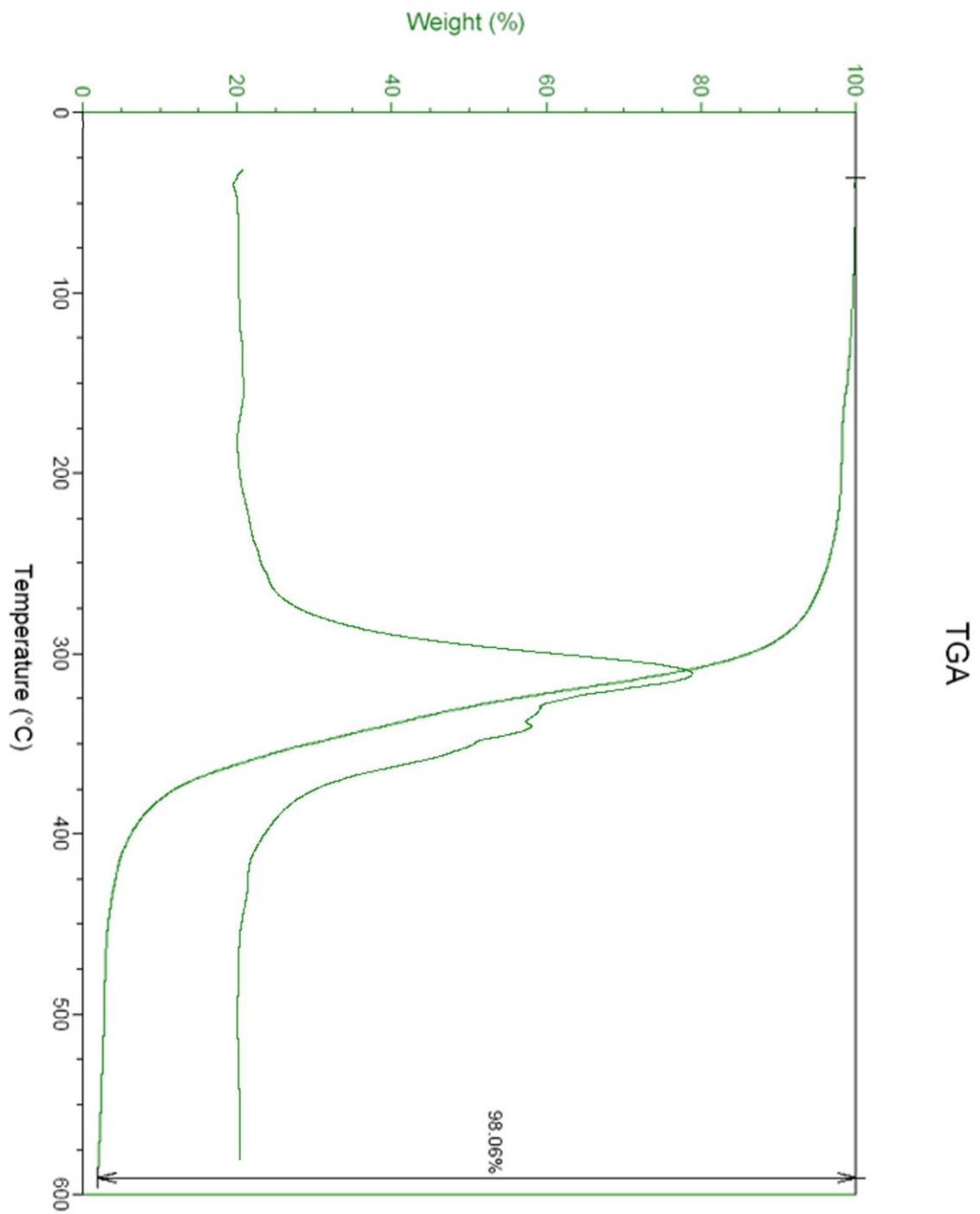
شکل (۲-۱۷) طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۴۵)



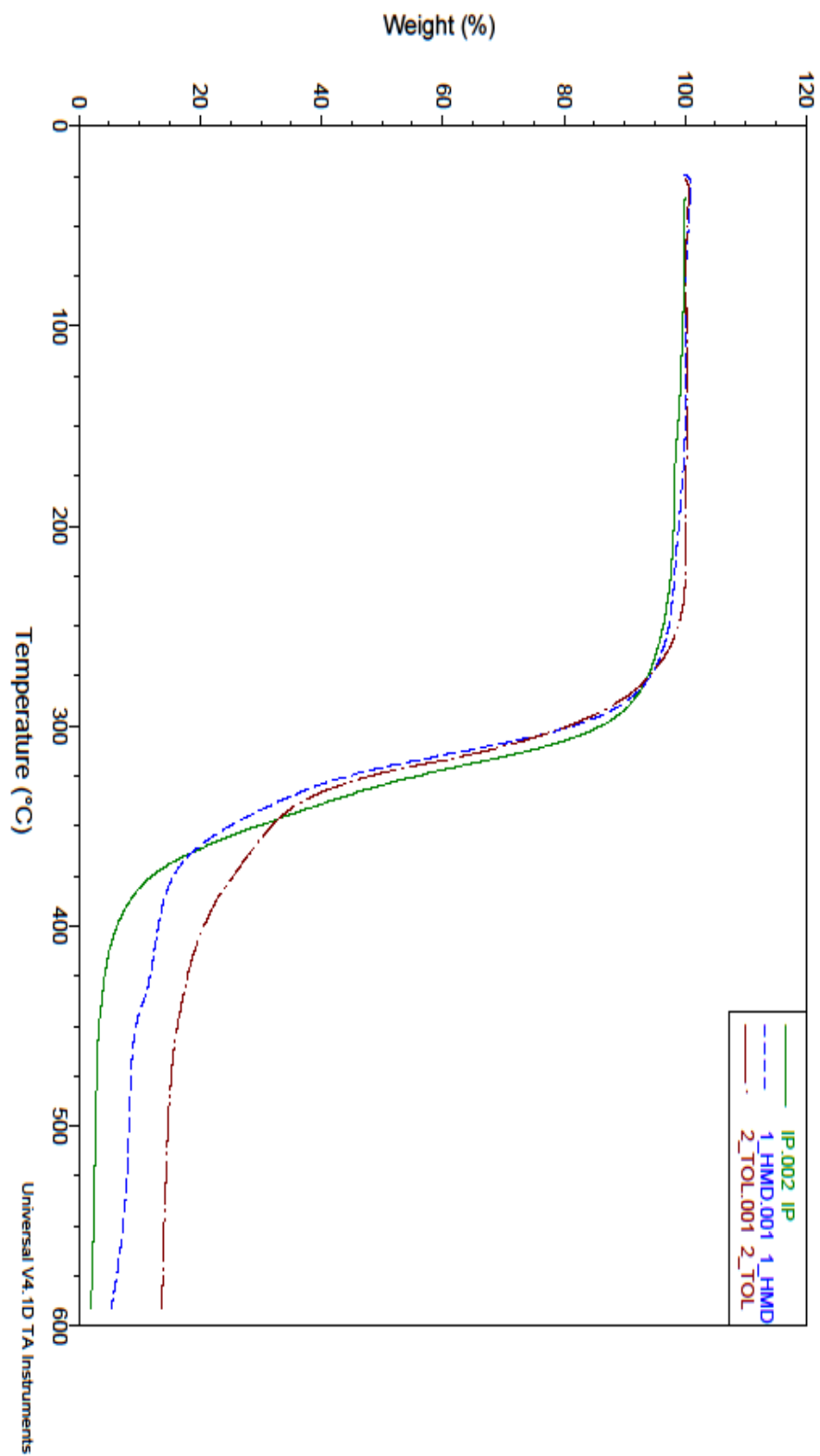
شکل (۱۸-۲) طیف آنالیز حرارتی (TGA/DTG) پلی اورتان (۱۴۳)



شکل (۱۹-۲) طیف آنالیز حرارتی (TGA/DTG) پلی اورتان (۱۴۴)

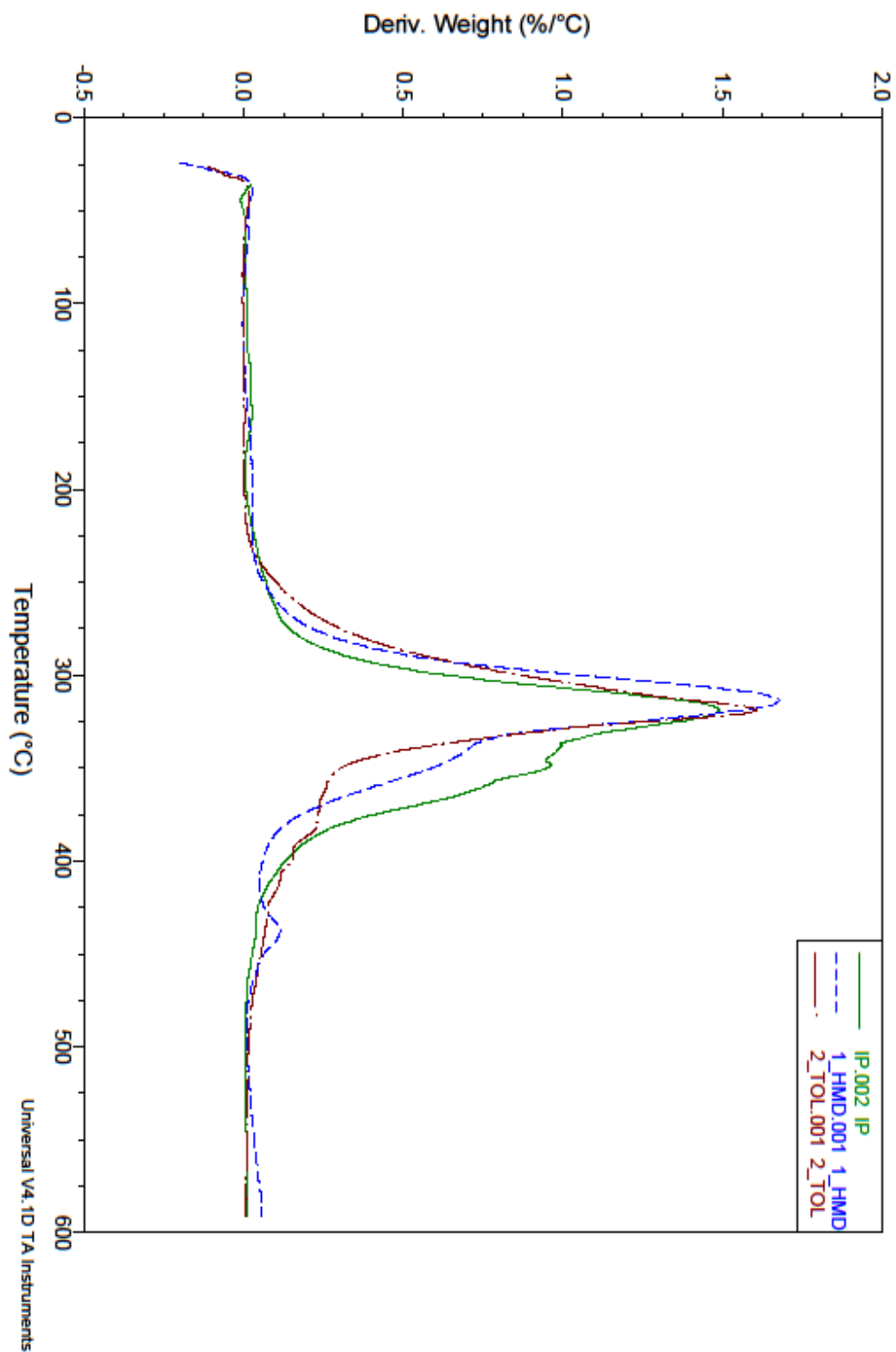


شکل (۲-۲۰) طیف آنالیز حرارتی (TGA/DTG) پلی اورتان (۱۴۵)



شکل (۲-۲۱) طیف آنالیز حرارتی (TGA) پلی اورتان (۱۴۳ و ۱۴۴ و ۱۴۵) به صورت روی هم قرار داده شده است.

خط چین: پلی اورتان (۱۴۳) و خط- نقطه پلی اورتان (۱۴۴) و خط پر پلی اورتان (۱۴۵)



شکل (۲-۲) طیف آنالیز حرارتی (DTG) پلی اورتان (۱۴۳ و ۱۴۴ و ۱۴۵) به صورت روی هم قرار داده شده است. خط چین: پلی اورتان (۱۴۳) و خط - نقطه پلی اورتان (۱۴۴) و خط پر پلی اورتان (۱۴۵)

فصل سوم

بخش تجربی

۳-۱- دستگاه‌ها

طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ی هیدروژن ($^1\text{H-NMR}$) و رزونانس مغناطیسی هسته‌ی کربن ($^{13}\text{C-NMR}$) با میدان 400MHz توسط بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه مازندران انجام گرفت. چندگانگی رزونانس مغناطیسی، به صورت یکتایی (s)، دوتایی (d)، سه‌تایی (t)، چندتایی (m)، و پهن (br)، مشخص شده است. از تترامتیل‌سیلان (TMS) نیز، به عنوان استاندارد داخلی استفاده گردید. طیف‌های مادون قرمز (IR) به وسیله‌ی دستگاه Shimadzu 470 IR Spectrometer ثبت گردیده است. طیف‌های مواد جامد به صورت 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 دانشگاه تهران انجام شده است. نقطه ذوب مواد به وسیله‌ی دستگاه Bamstead اندازه‌گیری شده است.

۳-۲- مواد اولیه

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

۳-۳-تهیه‌ی اتیل‌هیدرازین کربوکسیلات (اتیل کربازات) (۱۳۳)

در یک بالون ته‌گرد ۱۰۰ میلی‌لیتری مجهز به خشک‌کن کلسیم‌کلراید و همزن مغناطیسی، مقدار ۱۱/۸ گرم (۱/۰ مول) دی‌اتیل‌کربنات و ۶/۲۵ گرم (۰/۱۲۵ مول) هیدرازین یک‌آبه به مدت یک ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت رفلاکس شد، تا کاملاً شفاف شود. سپس به‌وسیله‌ی تقطیر تحت خلأ در فشار کاهش یافته، محصول مایع مورد نظر به‌دست آمد که به مدت ۶ ساعت در دمای ۰°C قرار داده شد و ۹/۸ گرم (۰/۹۴٪) بلورهای سفید رنگ سوزنی شکل به دست آمد. نقطه ذوب ۴۲-۴۵°C.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۳۰۰ (s, br), ۳۰۰۰ (s), ۲۹۰۰ (w, sh), ۱۹۵۰ (w), ۱۷۰۰ (s br), ۱۶۵۰ (m), ۱۵۳۰ (s), ۱۴۶۰ (w, sh), ۱۳۰۰ (s, br), ۱۲۰۰ (s), ۱۰۱۰ (w), ۹۷۰ (w), ۸۵۰ (w), ۷۸۰ (w), ۴۲۰ (m), cm.⁻¹

۳-۴-تهیه‌ی ۱-اتوکسی‌کربونیل-۴-فنیل‌سمی‌کاربازید (۱۳۴)

در یک بالون ته‌گرد ۱۰۰ میلی‌لیتری ۱/۱۴۵ گرم (۰/۰۰۹۶ مول) فنیل‌ایزوسیانات و ۲۵ میلی‌لیتر تولوئن اضافه شد. محلول در حالی که به وسیله‌ی یک همزن مغناطیسی به هم می‌خورد، به وسیله‌ی یک حمام یخ تا دمای ۴ درجه سانتی‌گراد سرد گردید. ۱ گرم (۰/۰۰۹۶ مول) اتیل‌هیدرازین-کربوکسیلات (۱۳۳) را در ۲۵ میلی‌لیتر تولوئن حل کرده و به‌وسیله‌ی قیف دکانتور طی مدت ۱۵ دقیقه، به محتوی بالون اضافه شد. سپس به مدت ۲ ساعت در دمای محیط به هم زده شده، پس از رفلاکس به مدت ۳ ساعت به وسیله‌ی قیف بوخنر، صاف گردید. پس از خشک شدن ۲/۱۱ گرم (۹۸٪) پودر سفید به‌دست آمد. نقطه‌ی ذوب ۱۴۵-۱۴۶°C.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۳۰۰ (s, br), ۳۰۱۰ (s), ۲۹۵۰ (w), ۲۸۰۰ (w, sh), ۱۷۷۰ (s, br), ۱۵۹۰ (m), ۱۵۳۰ (m), ۱۵۰۰ (m), ۱۴۸۰ (w), ۱۴۴۰ (s), ۱۴۷۰ (w), ۱۳۱۰ (s), ۱۲۲۰ (s, br), ۱۱۴۰ (w, sh), ۱۰۸۰ (m), ۱۰۱۰ (m), ۹۹۰ (w, br), ۹۲۰ (s), ۸۵۰ (w), ۷۵۰ (s), ۶۸۰ (s), ۶۰۰ (s), cm^{-1}

۳-۵- تهیهی ۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۱۳۵)

در یک بالون ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، مقدار ۱ گرم (۰/۰۰۴۴ مول) ۱- اتوکسی کربونیل-۴-فنیل سمی کاربازید و ۵ میلی لیتر پتاسیم هیدروکسید ۴ مولار ریخته شد. مخلوط واکنش، به مدت ۱ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد، سپس تا دمای اتاق سرد شده و با استفاده از محلول اسید کلریدریک ۳۷٪ خنثی گردید. مقدار ۰/۷۳ گرم (۹۳٪) رسوب سفید به دست آمد. تبلور مجدد محصول، در آب داغ انجام شد. نقطه ذوب $203-206^{\circ}\text{C}$.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۲۰۰ (s), ۲۸۰۰ (w, sh), ۱۷۹۰ (w), ۱۶۸۰ (br, s), ۱۵۹۰ (w), ۱۵۷۰ (w, sh), ۱۴۵۰ (s), ۱۲۲۰ (s), ۱۱۴۰ (w, sh), ۱۱۰۰ (w, sh), ۱۰۴۰ (m), ۱۰۵۰ (w, sh), ۱۰۳۰ (w), ۹۳۰ (w), ۷۸۰ (s, br), ۶۸۰ (s), ۶۲۰ (s), ۴۹۰ (w), cm^{-1}

۳-۶- تهیهی ۱،۲-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولیدین-

۳،۵-دی اون (۱۳۷)

مقدار ۰/۵ گرم (۰/۰۰۲۸ مول) ترکیب (۱۳۵)، داخل بالون ته گرد ۵۰ میلی لیتری ریخته شده، به آن مقدار ۰/۷۸ میلی لیتر (۰/۰۰۵۶ مول) تری اتیل آمین اضافه گردید. محتویات بالون به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق به هم زده شده، تا مخلوط واکنش کاملاً قلیایی شد. سپس ۰/۴ میلی لیتر (۰/۰۰۵۶ مول)،

۲-برمواتانول به محتویات بالون اضافه گردید و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. رسوب را صاف نموده و مایع زیر صافی تحت فشار کاهش یافته قرار گرفت تا ۰/۵۴ گرم (۰/۷۲٪) ترکیب (۱۳۷) به صورت رسوب سفید رنگ به دست آمد. تبلور مجدد محصول به وسیله‌ی استون داغ انجام گرفت. نقطه‌ی ذوب ۱۲۷-۱۳۰°C.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۴۰۰ (s, br), ۲۹۰۰ (m), ۲۷۰۰ (w), ۲۵۰۰ (w, sh), ۱۷۷۰ (m), ۱۷۰۰ (s), ۱۵۹۰(w,sh), ۱۴۹۵ (m), ۱۴۴۰ (s,br), ۱۳۸۰ (w), ۱۳۱۰ (w), ۱۲۸۰ (m), ۱۲۴۰ (w), ۱۰۶۰ (m, br), ۱۰۷۰ (s), ۱۰۵۰ (w), ۹۸۰ (m, sh), ۹۵۰ (m), cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (DMSO- d_6 , TMS): δ ۲/۵ (s, ۲H, OH), ۳/۵۸ (t, ۴H, CH_2), ۳/۷ (t, ۴H, CH_2), ۷/۳۵-۷/۵۸ (m, ۵H, Ph)

$^{13}\text{C-NMR}$: (DMSO- d_6 , TMS): δ ۴۸ (C-OH), ۵۸ (C-N), ۱۲۶-۱۳۲ (C=C, Ph), ۱۵۴ (C=O)

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

۳،۵-دی اون (۱۳۷) با فنیل ایزوسیانات

در یک بالون ته گرد ۵۰ میلی لیتری، ۰/۵ گرم (۰/۰۰۱۹ مول) ترکیب (۱۳۷) به محلولی از ۰/۴۵ گرم (۰/۰۰۳۷ مول) فنیل ایزوسیانات در شش میلی لیتر N,N -دی متیل استامید و دو قطره تری اتیل-آمین اضافه شد. محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق، سپس به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰°C به هم زده شد. پس از صاف و خشک کردن، ۰/۸۴ گرم (۰/۹۲٪) رسوب سفید رنگ به دست آمد. تبلور مجدد رسوب به دست آمده در آب داغ انجام شد. نقطه ذوب ۱۸۰-۱۸۲°C

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۲۰۰ (s), ۲۹۵۰ (w), ۲۸۶۰ (w, sh), ۱۷۸۰ (m), ۱۷۱۰ (s), ۱۶۰۰ (w, sh), ۱۵۰۰ (s),
۱۴۴۰ (s), ۱۳۷۰ (m), ۱۲۸۰ (s), ۱۱۸۰ (s), ۱۱۰۰ (m), ۱۰۵۰ (m), ۹۸۰ (m), ۷۹۰ (s), ۷۱۰ (s),
۶۸۰ (m), ۶۵۰ (w), ۶۲۰ (w, sh), cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (DMSO- d_6 , TMS): δ ۹/۷ (s, ۲H, NH), ۳/۹۷ (t, ۴H, CH₂), ۴/۱۵ (t, ۴H,
CH₂), ۷/۲۳-۷/۵۲ (m, 1H, Ph)

۳-۸ - تهیه ی ۱،۲-بیس(۱-اتوکسی کربونیل متیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری-

آزولیدین ۳،۵-دی اون (۱۴۰)

۱ گرم (۰/۰۵۶ مول) ۴-فنیل یورازول، به داخل بالون ته گرد ۵۰ میلی لیتری ریخته شد و به آن ۱/۵۷
میلی لیتر (۰/۱۱۳ مول) تری اتیل آمین و ۵ میلی لیتر N,N-دی متیل استامید اضافه گردید. مخلوط
به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. سپس ۱/۲ میلی لیتر (۰/۱۱۳ مول) اتیل کلرواستات به
محتویات بالون اضافه گردید. محتویات بالون به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. پس از
صاف و خشک کردن، ۱/۸۲ گرم (۰/۹۲) رسوب سفید رنگ به دست آمد. تبلور مجدد رسوب به دست
آمده در آب داغ انجام گرفت. نقطه ذوب ۹۲-۹۴°C

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۲۹۵۰ (s), ۱۷۷۰ (w), ۱۷۲۰ (s, br), ۱۵۹۵ (s, sh), ۱۵۰۰ (s), ۱۴۴۰ (s), ۱۴۱۰ (s,
sh), ۱۵۰۰ (s), ۱۴۴۰ (s), ۱۴۱۰ (s, sh), ۱۳۵۰ (w), ۱۲۹۰ (s), ۱۲۲۰ (s), ۱۱۶۰ (s), ۱۱۵۰
(m), ۱۰۳۰ (s), ۹۸۰ (m), ۸۸۰ (m), ۷۵۰ (s), ۷۲۰ (s), cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ ۱/۳ (t, ۶H, CH₃), ۴/۲۵ (d,
۴H, CH₂), ۴/۴ (s, ۴H, CH₂), ۷/۴-۷/۶ (m, ۵H, Ph)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ ۱۴ (CH_3), ۴۸ ($\text{CH}_2\text{-O}$), ۶۲ ($\text{CH}_2\text{-N}$), ۱۲۴-۱۳۲ ($\text{C}=\text{C}$, Ph)

۳-۹- تهیه ی ۱،۲- بیس (۲-برمو-اتیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولیدین ۳،۵-دی-
اون (۱۴۲)

۱ گرم (۰/۰۰۵۶ مول) ۴-فنیل یورازول، به داخل بالون ته گرد ۵۰ میلی لیتری ریخته شد. به آن ۱/۵۷ میلی لیتر (۰/۰۱۱۳ مول) تری اتیل آمین و ۵ میلی لیتر N,N -دی متیل استامید اضافه شد. مخلوط به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. سپس ۰/۹۷ میلی لیتر (۰/۰۱۱۳ مول) ۱،۲-دی برمواتان به محتویات بالون اضافه گردید. محتویات بالون به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. پس از صاف و خشک کردن، ۲ گرم (۹۰٪) رسوب سفید رنگ به دست آمد. تبلور مجدد رسوب به دست آمده در آب داغ انجام گرفت. نقطه ی ذوب $123-125^\circ\text{C}$

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۲۰۰ (w), ۲۰۸۵ (w), ۱۸۷۰ (w, sh), ۱۸۰۰ (w), ۱۸۵۰ (s), ۱۷۷۰ (m), ۱۷۱۰ (s, br), ۱۶۵۰ (m), ۱۵۶۰ (w, sh), ۱۴۹۰ (s), ۱۴۷۰ (w), ۱۴۳۰ (w), ۱۴۱۰ (s), ۱۲۷۰ (s), ۱۲۲۰ (w), ۱۱۵۰ (s), ۱۰۹۰ (m), ۱۰۳۰ (w), ۹۹۰ (m), ۹۸۰ (w), ۹۱۰ (m), ۷۳۰ (s), ۷۱۰ (s), ۶۶۰ (s), cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ ۳/۶ (t, ۴H, CH_2), ۴/۱ (t, ۴H, CH_2), ۷/۳-۷/۶ (m, ۵H, Ph)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ ۲۶ (CH_2), ۴۸ (CH_2), ۱۲۴-۱۳۱ ($\text{C}=\text{C}$, Ph), ۱۵۴ ($\text{C}=\text{O}$).

۳-۱۰-واکنش ۱،۲-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولیدین دی-

اون (۱۳۷) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلی مر (۱۴۳)

۰/۲ گرم (۰/۰۰۱۱۸ مول) هگزامتیلن دی ایزوسیانات، داخل بالون ۱۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۳۱ گرم (۰/۰۰۱۱۷ مول) از ترکیب (۱۳۷) و ۱ میلی لیتر N,N دی متیل استامید خشک اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق به هم زده شده، سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانشی، دما به ۸۵ درجه سانتی گراد رسانده شد. با افزایش گرانشی طی واکنش پلی مره شدن، به محتویات بالون حداقل حلال اضافه شد. ژل به دست آمده در ۵۰ میلی لیتر متانول رسوب داده شد. مقدار ۰/۴۳ گرم (۰/۸۶٪) پودر خاکستری رنگ به دست آمد. نقطه ذوب ۲۶۲-۲۱۴°C. گرانشی (۲۵°C، DMAC، ۰/۵ gdl⁻¹)
۰/۵۹ dl g⁻¹، آنالیز حرارتی: T₅ ۲۷۵°C، T₁₀ ۲۹۰°C، بازده کربن در ۶۰۰°C: ۴/۴۳٪

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۲۰۰ (s), ۲۹۵۰ (s), ۱۷۷۰ (m), ۱۷۰۰ (s), ۱۶۱۰ (w), ۱۵۲۰ (m, br), ۱۴۴۰ (s), ۱۲۲۰ (s, br), ۱۱۴۰ (w), ۱۰۵۰ (w), ۹۰۰ (w, sh), ۷۸۰ (s), ۷۰۵ (w), ۶۹۰ (w), ۶۵۰ (w), ۵۰۰ (w), cm.⁻¹

۳-۱۱-واکنش ۱،۲-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولیدین-

دی اون (۱۳۷) با تولیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلی مر (۱۴۴)

۰/۲ گرم (۰/۰۰۱۱۴ مول) تولیلن دی ایزوسیانات، داخل بالون ۱۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۳ گرم (۰/۰۰۱۱۳ مول) از ترکیب (۱۳۷) و ۱ میلی لیتر N,N-دی متیل استامید خشک اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰°C به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانشی، دما به ۸۵ درجه سانتی گراد رسانده شد. با

افزایش گرانروی طی واکنش پلی مره شدن، به محتویات بالون حداقل حلال اضافه شد. ژل به دست آمده در ۵۰ میلی لیتر متانول رسوب داده شد. مقدار ۰/۲۸ گرم (۰/۸۴٪) پودر خاکستری رنگ به دست آمد. نقطه‌ی ذوب °C ۱۹۰-۲۵۵ گرانروی (DMAc، ۲۵°C، ۰/۵ gdl⁻¹) ۰/۵۱ dl g⁻¹. آنالیز حرارتی: °C

T₅ ۲۸۵ °C، T₁₀ ۳۰۰ °C، بازه کربن در ۶۰۰°C: ۱۳/۱۳٪

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۴۰۰ (s, br), ۲۹۰۰ (s, sh), ۱۷۷۰ (w), ۱۷۲۰ (s, br), ۱۵۲۰ (s, br), ۱۴۵۰ (w), ۱۴۲۰ (s, br), ۱۲۵۰ (s, br), ۱۱۵۰ (m), ۱۰۵۰ (m, sh), ۷۸۰ (w), ۷۷۰ (s), ۷۴۰ (w), ۵۸۰ (w, br), ۵۰۰ (w), cm.⁻¹

۱۲-۳- واکنش ۱،۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۴-فنیل-۱،۲،۴-تری-

آزولیدین ۳،۵-دی اون با ایزوفوران دی ایزوسیانات، تهیه‌ی پلی مر (۱۴۵)

۰/۲ گرم (۰/۰۰۰۸۹۹ مول) ایزوفوران دی ایزوسیانات داخل بالون ۱۰ میلی لیتری ریخته شده، سپس به آن مقدار ۰/۲۳ گرم (۰/۰۰۰۸۷۷ مول) از ترکیب (۱۳۷) و ۱ میلی لیتر N,N-دی متیل استامید خشک اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانروی، دما به ۸۵ درجه سانتی گراد رسانده شد. با افزایش گرانروی طی واکنش پلی مره شدن، به محتویات بالون حداقل حلال اضافه شد. ژل به دست آمده در ۵۰ میلی لیتر متانول رسوب داده شده، صاف گردید. مقدار ۰/۴ گرم (۷۱٪) پودر خاکستری رنگ به دست آمد. نقطه‌ی ذوب °C ۲۳۰-۲۸۰ گرانروی (DMAc، ۲۵°C، ۰/۵ gdl⁻¹) ۰/۳۵ dl g⁻¹.

آنالیز حرارتی: °C ۲۶۸ T₅، °C ۲۹۲ T₁₀ بازه کربن در ۶۰۰°C: ۱/۹٪

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3400 (s), 2900 (s), 2700 (s), 1780 (w), 1700 (s), 1620 (s), 1530 (s, br),
1410 (s, br), 1300 (w), 1230 (s), 1190 (w), 1150 (w, br), 1020 (s, sh), 790 (s), 740 (s),
710 (w), 680 (w), 580 (s), 520 (w), 490 (w), cm^{-1}

جدول حلالیت پلی اورتان

داغ			سرد			نوع حلال
(۱۴۵)	(۱۴۴)	(۱۴۳)	(۱۴۵)	(۱۴۴)	(۱۴۳)	
-	-	-	-	-	-	اتیل استات
-	-	-	-	-	-	دی اکسان
-	-	-	-	-	-	اتانول
-	-	-	-	-	-	متانول
+	+	+	+	+	+	N,N دی متیل استامید
-	-	-	-	-	-	استو نیتریل
-	-	-	-	-	-	کلروفرم
-	-	-	-	-	-	دی کلرومتان
-	-	-	-	-	-	تولوئن
-	-	-	-	-	-	آب
+	+	+	-	+	+	N,N دی متیل فرمامید
-	-	-	-	-	-	تتراهیدرو فوران
+	+	+	-	-	-	دی متیل سولفو کسید
-	-	-	-	-	-	نرمال هگزان

- [1] Mallakpour, S., Nasr-Isfahani, H., *Polymer Science*, 43, 105-111, 2001.
- [2] Izydore, R., *J. Org. Chem*, 61, 3733-3737, 1996.
- [3] Jikihara, T., 4, 249-934, 1981.
- [4] Rottmaier, L., Merten, R., *Ger Offen*, 3, 106, 944, 1982.
- [5] Mitchell, C., Keasling, H., Hirschler, C., *J. Pharma ceutical. Association*, Vol: 48, 671-676, 1959.
- [6] Ruggli, P., Hartmann, C., *Helvetica Chimica Acta*, Vol: 3, 493-512, 1920.
- [7] Zolfigol, M., Shirini, F., Salehi, P., *J. Iran. Chem. Soc*, Vol: 4, 126-174, 2007.
- [8] Mallakpour, *J. chem. Educ.*, 69 , 41, 1992.
- [9] Zolfigol, M., Bagherzadeh, M., Mallakpour, S., Koukabi, N., *Catalysis Communication*, 8, 256-260, 2007.
- [10] Risi, F., Pizzala, L., Carles, M., Verlaque, p., *J. org. chem.*, 61, 666-670, 1996.
- [11] Clennan, E., Earlywine, A, *J. Am. Chem.Soc*, 109, 7104-71
- [12] Enissadak, A., Arslan, T., Celebioglu, N., Saracoglu, N., *Tetrahedron Lett*, 66, 3217-3221, 2010.
- [13] Mallakpour, S., Rafiemanzelat, F., Sheikholeslami, B., *J. Iranian polym*, 12-129, 1997.
- [14] Herbert Hall, J., Krishnan, G, *J. org. Chem.*, 49, 2498-2500, 1984.
- [15] Enissadak, A., Arslan, T., Celebioglu, N., Saracoglu, N., *Tetrahedron Lett*, 66, 3217-3221, 2010.
- [16] Alajarin, M., Bonillo, B., Marinluna, M., Vidal, A., *J. org. Chem*, 74, 3558-3561, 2009.
- [17] Sarkar, T., Basak, S., Haque, A., *Tetrahedron Lett*, 48, 6671-6673, 2007.
- [18] Zamani, K., Faghihi, K., Sangi, M., *Turk. J. Chem*, 27, 119-125, 2003.
- [19] Bazgir, A., Seyyedhamzeh, M., Yasaei, Z., Mirzaei, P., *Tetrahedron Lett*, 48, 8790-8794, 2007.
- [20] Phoon, Ch., Sim, M., *J. Comb. Chem*, 4, 491-495, 2002.
- [21] Chino, K., Ashiura, m., *macromolecules*, 34, 9201-9204, 2001.
- [22] Collins, J., Elzinga, M., *J. Biol. Chem*, 250, 5915-5920, 1975.
- [23] Hsiang, M., Cole, R., *Methods Cell Bio*, 18, 189-228, 1978.
- [24] Ferri, A., Grazi, E., *Biochem. J*, 250, 281-284, 1982.

- [25] Tashima, Y., Yoshimura, N., *J. Biochem*, 78, 1161-1169, 1975.
- [26] Ferri, A., Grazi, E., *Bio Chem. J*, 205, 281-284, 1982.
- [27] Zhang, S., Li, Y., Yin, D., Wang Wang, X., Zhao, X., Shao, Y, *Eur.polym. J*, 41, 1097, 2005.
- [28] Kricheldorf, H., Pakull, R., *Macromolecules*, 21, 551, 1998.
- [29] Abidol, S., Gharbi, R., Gandidni, A. *Polymer*, 45, 6469, 2004.
- [30] Mallakpour, S., Kowsari, E., *Iranian Polym. J*, 15, 239, 2006.
- [31] Nakano, T., *J. chromatogr. A*, 906, 205, 2001.
- [32] Shakhshiri, B., *Chemical Demonstrations*, Vol: 1, 213-215, 1983.
- [33] Heijkants, R., Vancalck, R., Vantienen, T., Buma, P., Pennings, A., Schouten, A., *Biomaterials*, 26, 4219-4228, 2005.
- [34] Mosnacek, J., Chmela, S., Theumer, G., Habicher, W., Hrdlovic, p, *Polymer Degradation and stability*, 80, 113-126, 2003.
- [35] Dyer, E., Taylor, H., Maso, S., *J. Am. Chem.. Soc*, 71, 4106-4109, 1949.
- [36] Magnusson, A., *Journal Of Applied Polymer Science*, 11, 2175-2188, 1967.
- [37] Hammond, P., *Synthesis Of Polymers Fall.*, 569, 2-6, 2006.
- [38] Daniel, B., Thomas,S., David, B., *Polymer Inter. Mational*, 37, 179-186, 1995.
- [39] Mallakpour, S., Shahmohammadi,M., *Iranian Polymer Journal*, 14, 437-483, 2005.
- [40] Hiroki, K., Ichilkawa, Y., Yamashita, H., *Macromolecular.Communications*, 290, 809-814, 2008.
- [41] Kamauka, Y., *Polymer*, 30, 553-557, 1989.
- [42] Saotome, K., Komoto, H., *Journal Of Polymer Science*, 5, 119-126, 1967.
- [43] Kelly, D., Kim., D., *Highly Absorbent Poly Urethane Foam*, 336, 954, 1989.
- [44] Pimpan, V., Norakankorn, C., Chuayjuljtt, S., *Journal Of Metals. Materials and Minerals*, , 12, 19-22, 2002.
- [45] Gribble, G., *American Scientist*, Vol: 92, 342-349, 2004.
- [46] Behniafar, H., Haghighat, S., Farzaneh, S., *Polymer*, 46, 4627-4634, 2005.
- [47] Ozaki, S., *Chem Rev*, 457, 72-75, 1972.
- [48] Kikwon, S., Yeongchoi, K., Kwonchoi, S., *Journal of polymer science*, 25, 1781-1791, 1987.
- [49] Zhao, Ch., Liu, H., Zhang, Sh., Yang, M., *J. Solid State Chemistry*, 177, 4394-4398, 2004.

- [50] Mallakpour, S., Rafiee, Z., J. European polym, 43, 1510-1515, 2007.
- [51] Price, G., Ultrasonics SonoChemistry, 10, 277-283, 2003.
- [52] Mallakpour, S., Rafiee, Z., Polymer, 48, 5530-5540, 2007.
- [53] Mallakpour, S., Rafiemanzelat, F., Reactive & Functional Polymers 62, 153-167, 2005.
- [54] Mallakpour, S., Taghavi, M., European polym. J, 44, 87-97, 2008.
- [55] Philip Gnanarajan, T., Padmanabha Iyer, N., Sultan Nasar, A., Radharrishnan, G., European polym. J, 38, 487-495, 2002.
- [56] Wohlev, F., Annolen, D., Physik and chemic, 88, 253-256, 1828.
- [57] Yuan, F., Shena, Q., Sun, J., Polyhedron, 17, 2009-2012, 1998.
- [58] Radesand, S., Verkade, J., J. org. chem., 75, 5308-5311, 2010.
- [59] Price, H., Schroll, G., J. org. chem., 32, 2500-2600, 1967.
- [60] White, J., Ann. Occup. Hyg., 43, 555-563, 2004.
- [61] Ghosh, M., Miller, M., J. org. chem., 59, 211-216, 1994.

Abstract

4-Phenylurazole was reacted with two moles of 2-bromoethanol in DMAc as solvent, at room temperature to produce 1,2-bis(2-hydroxyethyl)-4-phenyl-1,2,4-triazolidine-3,5-dione. The structure of the product was determined by IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectra. This compound which is a new monomer was then reacted with two moles of phenyl isocyanate and the structure of product as a model compound was identified. The structure of the model compound was determined by IR, ¹H-NMR spectra. The polymerization of the monomer with equal moles of various diisocyanates, hexamethylene diisocyanate (HMDI), tolylene diisocyanate (TDI), and isophorane diisocyanate (IPDI), led to new polyurethanes, with high yields and inherent viscosities. The structures of these polyurethanes were confirmed using infrared spectroscopy, viscometry and thermal gravimetric analysis (TGA/DTG).



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M.Sc. Thesis in Organic Chemistry

Preparation and Polycondensation of
1,2-bis (2-hydroxy ethyl)-4-Phenyl-1,2,4- triazolidine-
3,5- dion with Aliphatic and Aromatic diisocyanate

By:

F. Najafian Ashrafi

Supervisor:

Dr. H. Nasr-Isfahani

Advisor:

Dr. M. Bakherad

July 2011