

سنتز پلی آمیدهای خطی دارای گروههای ۴- (۴- بنزوفنون) یورازول

Synthesis of Aliphatic Polyamides Containing 4-(4-Benzophenone)urazole Linkages

شادپور ملک پوراسطلکی، علیرضا مهدویان، بهرام شیخ الاسلامی
دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی آلی پلیمر
دریافت: ۷۷/۷/۲۲، پذیرش: ۷۷/۹/۱۵

چکیده

۴- (۴- بنزوفنون) یورازول از ۴- آمینو بنزوفنون طی چهار مرحله واکنش تهیه شد. این ترکیب با مقدار اضافی استیل کلرید در حلال N,N- دی متیل استامید در دمای معمولی واکنش داد. واکنش آسیل دار شدن گروه N-H در حلقه یورازول با بازده زیاد انجام گرفت. محصول این واکنش به وسیله روشهای طیف‌نمایی IR و ¹H NMR شناسایی شد و به عنوان ساختار مدل برای واکنش پلیمر شدن بکار گرفته شد. پلیمر شدن مونومر ۴- (۴- بنزوفنون) یورازول با آدیپویل کلرید و سوبرویل کلرید در حلال N,N- دی‌متیل‌استامید و در مجاورت پیریدین انجام گرفت که در نتیجه آن پلی‌آمیدهای خطی جدید تهیه شد. در این مقاله، بعضی از خواص فیزیکی این پلیمر گزارش می‌شود.

واژه‌های کلیدی: ۴- (۴- بنزوفنون) یورازول، N- آسیل دار شدن، پلی‌آمیدهای خطی، آدیپویل کلرید، سوبرویل کلرید
Key Words: 4-(4-benzophenone)urazole, N-acylation, aliphatic polyamides, adipoylchloride, suberoylchloride

مقدمه

یورازولهای استخلاف شده در موقعیت ۴ (۱) ماده اولیه اصلی و مهمی برای سنتز ترکیب ۴، ۲، ۱- تری آزولین ۳، ۵- دی‌انهای استخلاف شده در موقعیت ۴ (۲) بشمار می‌روند. ترکیب ۲ الکترون کشنده‌ای بسیار قوی است، بنابراین به عنوان یک ان دوست و دی‌ان دوست خوب بکار می‌رود [۴-۱]. اگرچه ترکیب ۱ مولکولی بسیار پایدار بوده و طول عمر آن چندین سال است، اما می‌توان آن را به وسیله ترکیبهای اکسیدکننده متعددی به ماده ۲ تبدیل کرد [۵].

افزون بر این، ترکیب ۱ دارای دو هیدروژن اسیدی (N-H) است. گروه یورازولی که از واکنش آن تری آزولین دی‌انها با آلکها و پلی‌دی‌انها بدست می‌آید، نیز دارای یک هیدروژن اسیدی (N-H)

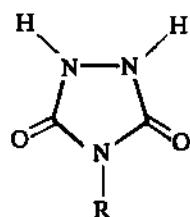
است. میزان اسیدی بودن این پروتونها اندازه گیری شده و pK آن برابر ۴/۷ است که معادل با pK استیک اسید است [۶]. بنابراین، ۴- (۴- بنزوفنون) یورازول (۳) توانایی انجام واکنش N- آسیل دار شدن را دارد. به همین دلیل، یورازولهای استخلاف شده در موقعیت ۴ به مشتق ۱- آسیل مربوط طی واکنش آسیل دار شدن با مجموعه‌ای از کربوکسیلیک اسید انیدریدها تبدیل شده‌اند [۷]. دستور کار ساده‌ای نیز برای N- آسیل دار شدن اکسازولیدین - ۲- انهای کمکی کایرال (chiral auxiliary) گزارش شده است [۸]. اخیراً با استفاده از خاصیت اسیدی بودن هیدروژن یورازولها پلیمرهای جدیدی را تهیه کرده‌ایم و ۱- متیل - ۲، ۵- بیس (۴- فنیل) یورازولیل پیرول را طی واکنشهای N- آلکیل دار شدن و N- آسیل دار شدن در واکنش پلیمر شدن نیز شرکت داده‌ایم [۹، ۱۰].

مجله علمی پژوهشی پلیمر
سال یازدهم، شماره سوم، پاییز ۱۳۷۷

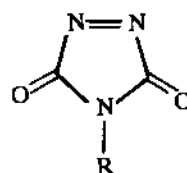
۰/۱۲ g (بازده ۹۲ درصد) بدست آمد که پس از تبلور در حلال THF، بلورهای سفیدی با دمای ذوب ۱۹۴°C تولید شد. نتایج طیف سنجی IR و ¹H NMR به قرار زیر است:

IR(KBr, cm⁻¹): ۳۰۵۰ (w), ۲۹۰۰ (w), ۱۸۲۰ (w,sh), ۱۷۵۰ (s), ۱۷۲۰ (s), ۱۶۵۰ (s), ۱۵۹۰ (m), ۱۵۸۰ (w), ۱۵۶۰ (w), ۱۴۵۰ (w), ۱۴۱۰ (s), ۱۳۷۰ (m), ۱۳۱۰ (m), ۱۲۸۰ (m), ۱۲۳۰ (s), ۱۱۶۰ (s), ۱۰۴۰ (w), ۱۰۲۰ (w), ۹۷۰ (m), ۹۳۰ (m), ۸۵۰ (w), ۷۹۵ (w), ۷۵۰ (w), ۷۳۰ (w), ۷۰۰ (m), ۵۸۰ (m).

¹H NMR(CDCl₃, TMS): δ ۲/۸ (s, ۶H), ۷/۳-۸/۲ (m, ۹H).



(۱)



(۲)

R: آلکیل، آریل

تجربی

مواد و دستگاهها

مواد از شرکتهای شیمیایی فلوکا، آلدریچ، ریدل هاین خریداری شد. ۴- (۴- بتزوفنون) یورازول با استفاده از روش کار قبلی تهیه شد [۱۲]. طیفهای زیر قرمز (IR) به وسیله دستگاه طیف نورسنج شیماتسو ۴۳۵ برداشت شد. طیفهای مواد جامد با استفاده از قرصهای KBr گرفته شد. فرکانسهای ارتعاشی در واحد عدد موجی (cm⁻¹) گزارش شده است. شدت جذب به صورت زیر نشان داده شده است: ضعیف (w)، متوسط (m)، شانه‌ای (sh)، قوی (s) و پهن (br).

طیفهای رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن (¹H NMR, ۹۰ MHz) به کمک دستگاه واریان مدل EM-۳۹۰ ثبت شد. چندگانگی رزونانس هسته‌ها به وسیله علامتهای زیر مشخص شده است: یکتایی (s)، دوتایی (d)، سه تایی (t)، چندتایی (m)، پهن (br). از ترا متیل سیلان (TMS) به عنوان مرجع داخلی استفاده شده است.

همه دماهای ذوب به وسیله دستگاه اندازه گیری دمای ذوب گالن کمپ اندازه گیری شد و تصحیحی روی آنها انجام نشد. گرانروی ذاتی با دستور کار استاندارد و با استفاده از گرانروی سنج کانن فنسک روتین بدست آمد.

روشها

واکنش ترکیب ۳ با مقدار اضافی استیل کلرید

به یک بالن ۲۵ mL یک دهانه ته گرد، که مجهز به همزن مغناطیسی است، ۰/۱۰ g (۳/۵۵ × ۱۰^{-۴} mol) ترکیب ۳، ۲ mL حلال N₂-دی متیل استامید (DMAc) و ۵ mL استیل کلرید اضافه شد. همزدن در دمای معمولی آغاز شد و پس از ۳۰ min رسوب سفیدی تشکیل گردید. به منظور کامل شدن واکنش، همزدن ۲۴ h ادامه یافت. مقدار اضافی استیل کلرید خارج شد. ماده جامد بدست آمده داخل ۵۰ mL آب مقطر ریخته شد، رسوب حاصل صاف گردید و سپس زیر خلاء به مدت ۱۶ h در دمای ۶۰°C خشک شد. جامد سفید رنگی به میزان

نتایج تجزیه عنصری این ترکیب در جدول زیر آمده است:

N(%)	H(%)	C(%)	C ₁₉ H ₁₅ O ₅ N ₃
۱۱/۵۰	۴/۱۴	۶۲/۴۶	نظری
۱۰/۸۰	۴/۴۰	۶۱/۹۰	تجربی

پلیمر شدن ترکیب ۳ با آدیپویل کلرید

به یک بالن ۲۵ mL یک دهانه ته گرد، که مجهز به همزن مغناطیسی است، ۰/۱۰ g (۳/۵۵ × ۱۰^{-۴} mol) مونومر ۳، ۱/۴ mL حلال DMAc و ۰/۲۰ mL پیریدین اضافه شد. همزدن در دمای معمولی آغاز گردید و سپس، ۰/۰۵ mL (۳/۵۵ × ۱۰^{-۴} mol) آدیپویل کلرید (۵) در دمای ۱۵-۱۰°C قطره قطره به بالن اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۸۰ h بهم خورد و سپس در ۷۵ mL آب مقطر رسوب داده شد که در نتیجه، ۰/۱۶ g (بازده ۸۴/۱ درصد) از جامد ۷ با دمای ذوب ۹۳°C تشکیل شد.

نتایج طیف سنجی IR و ¹H NMR ترکیب ۷ بدین ترتیب است:

IR(KBr, cm⁻¹): ۳۰۵۰ (w,br), ۲۹۰۰ (m), ۲۸۵۰ (w), ۱۷۵۰ (s,br), ۱۶۵۰ (m), ۱۶۰۰ (w), ۱۵۱۰ (w), ۱۴۴۰ (w), ۱۴۰۰ (s), ۱۳۱۰ (w), ۱۲۷۰ (w), ۱۲۲۰ (m,br), ۱۱۵۰ (w), ۱۰۴۰ (m,br), ۱۰۱۰ (m), ۹۲۰ (m), ۸۵۰ (w), ۷۸۰ (w), ۷۵۰ (m), ۷۳۰ (w), ۷۰۰ (w).

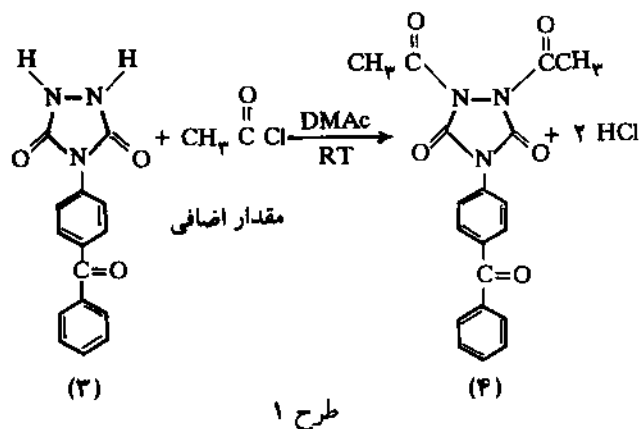
¹H NMR(CDCl₃, TMS): δ ۱/۶-۲/۰ (m,br, ۴H), ۲/۳-۲/۷ (m,br, DMAc), ۲/۷-۳/۳ (m, ۴H), ۷/۴-۸/۲ (m, ۹H).

پلیمر شدن ترکیب ۳ با سوپرویل کلرید

۰/۱۰ g (۳/۵۵ × ۱۰^{-۴} mol) مونومر ۳، ۱/۴ mL حلال DMAc

صاف گردید و زیر خلا خشک شد که در نتیجه ۰/۱۸ g (بازده ۸۷/۹ درصد) پلی آمید ۸ به رنگ سفید با دمای ذوب ۱۰۰°C تشکیل شد. از ترکیب ۸ طیفهای IR و ¹H NMR برداشت شد که نتایج آن در زیر آمده است:

IR(KBr, cm⁻¹): ۳۱۰۰ (w), ۲۹۰۰ (m), ۲۸۵۰ (w), ۱۸۱۰ (s,sh), ۱۷۴۰ (s), ۱۶۵۵ (s), ۱۶۰۰ (m), ۱۵۷۵ (w), ۱۵۱۰ (m), ۱۴۴۰ (m,sh), ۱۴۰۰ (s), ۱۳۱۰ (m,br), ۱۲۷۰ (s), ۱۲۲۰ (s), ۱۱۵۰ (w), ۱۰۵۰ (s,br), ۹۲۰ (m), ۷۸۰ (w), ۷۵۰ (m), ۷۰۰ (s).
¹H NMR(CDCl₃, TMS): δ ۱/۳-۲/۲(m,br, ۸H), ۲/۲-۲/۹ (m, DMAC), ۲/۹-۳/۴(t, ۴H), ۷/۶-۸/۲(m, ۹H).

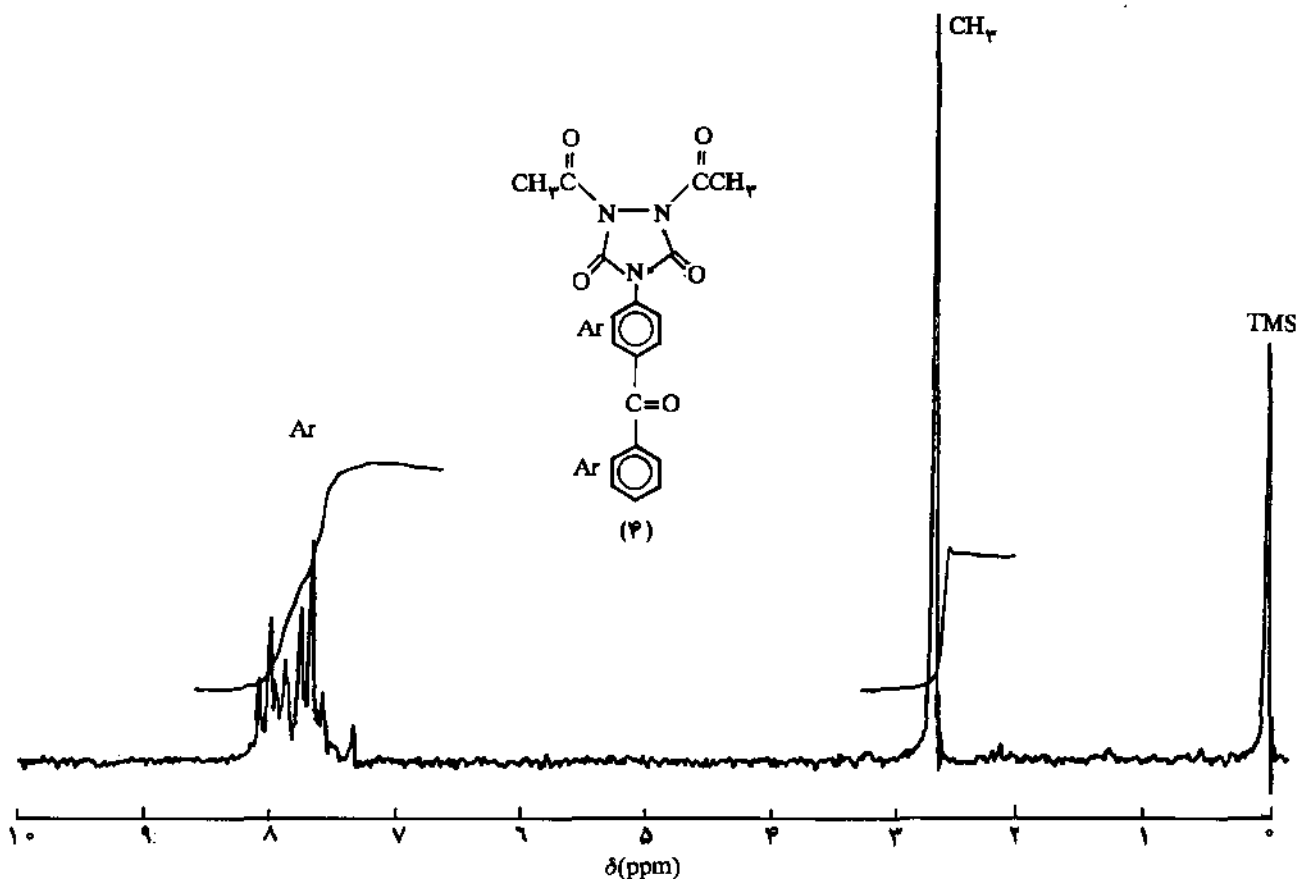


نتایج و بحث

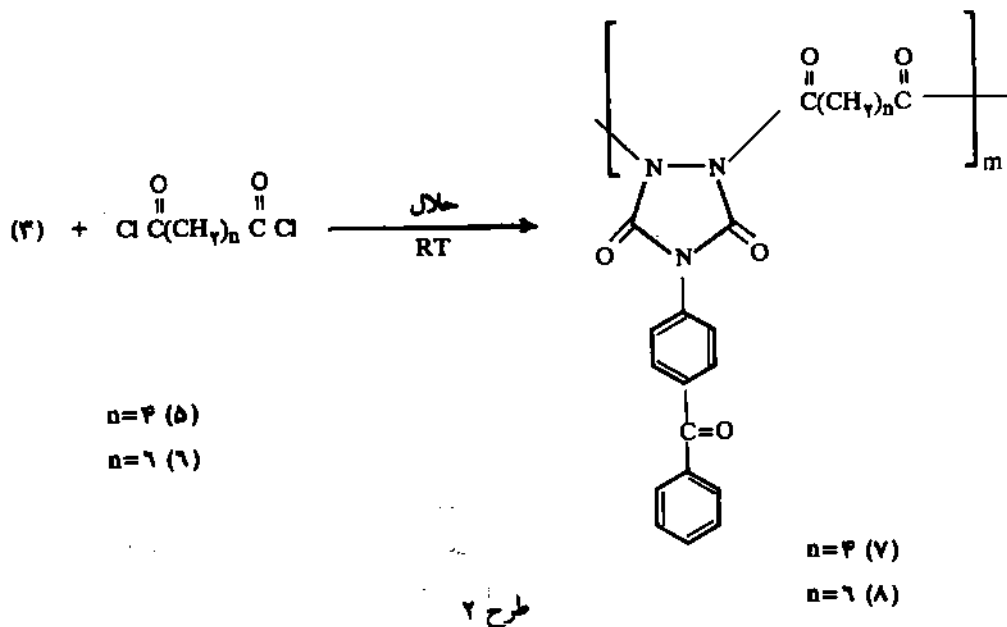
مطالعه ساختار مدل

ترکیب ۳ با استیل کلرید در حلال DMAC واکنش می دهد و محصول

۰/۲۰ mL پیریدین به یک بالن ۲۵ mL یک دهانه ته گردد، که مجهز به همزن مغناطیسی است، منتقل شد و همزدن در دمای معمولی آغاز گردید. محلول شفاف بوجود آمد و سپس، ۰/۰۷ mL (۳/۵۵ x ۱۰^{-۴} mol) سوربیل کلرید (۶) در دمای معمولی یکبار به آن اضافه شد و مخلوط واکنش به مدت ۳ h در همین دما بهم خورد. پس از پایان زمان واکنش، این مخلوط روی ۱۲۰ mL آب مقطر ریخته شد. جامد حاصل

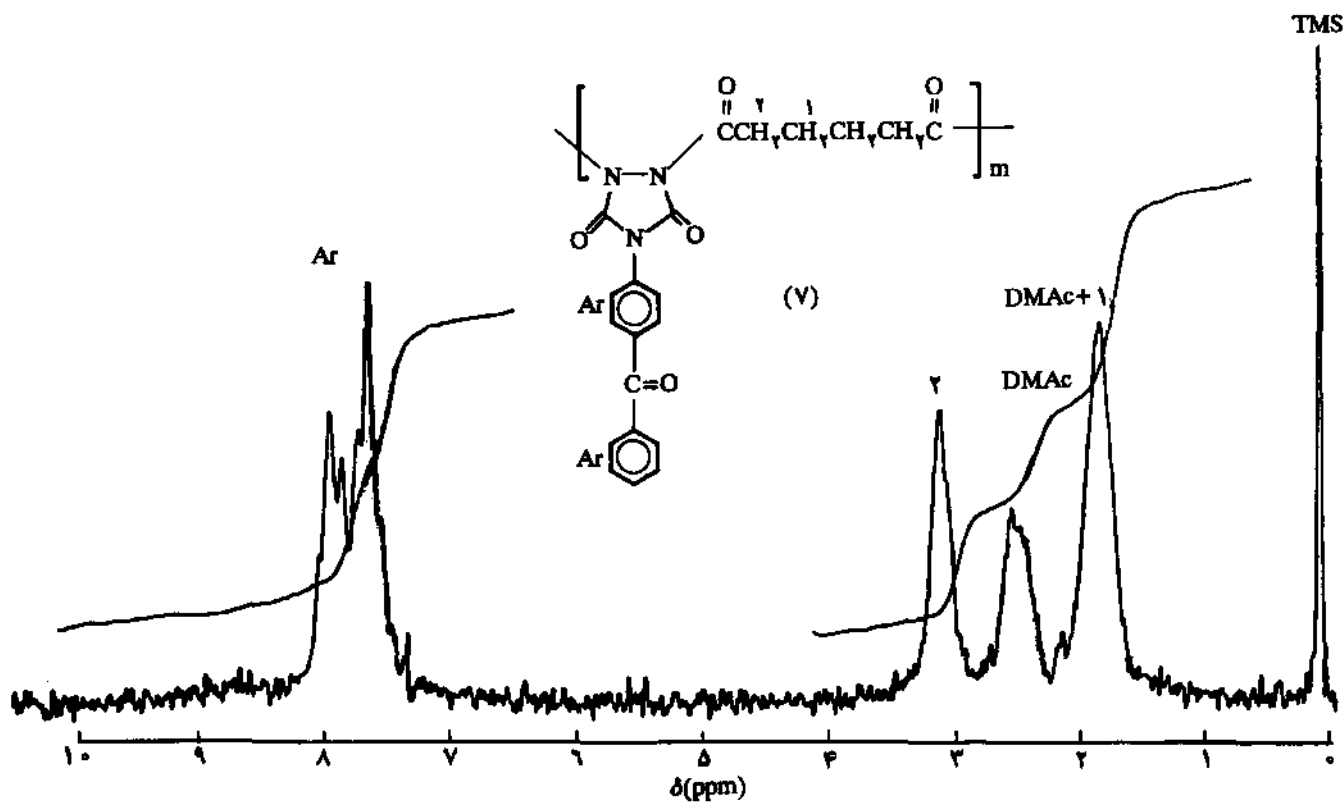


شکل ۱ - طیف ¹H NMR ترکیب ۴ در حلال CDCl₃ و در دمای معمولی.

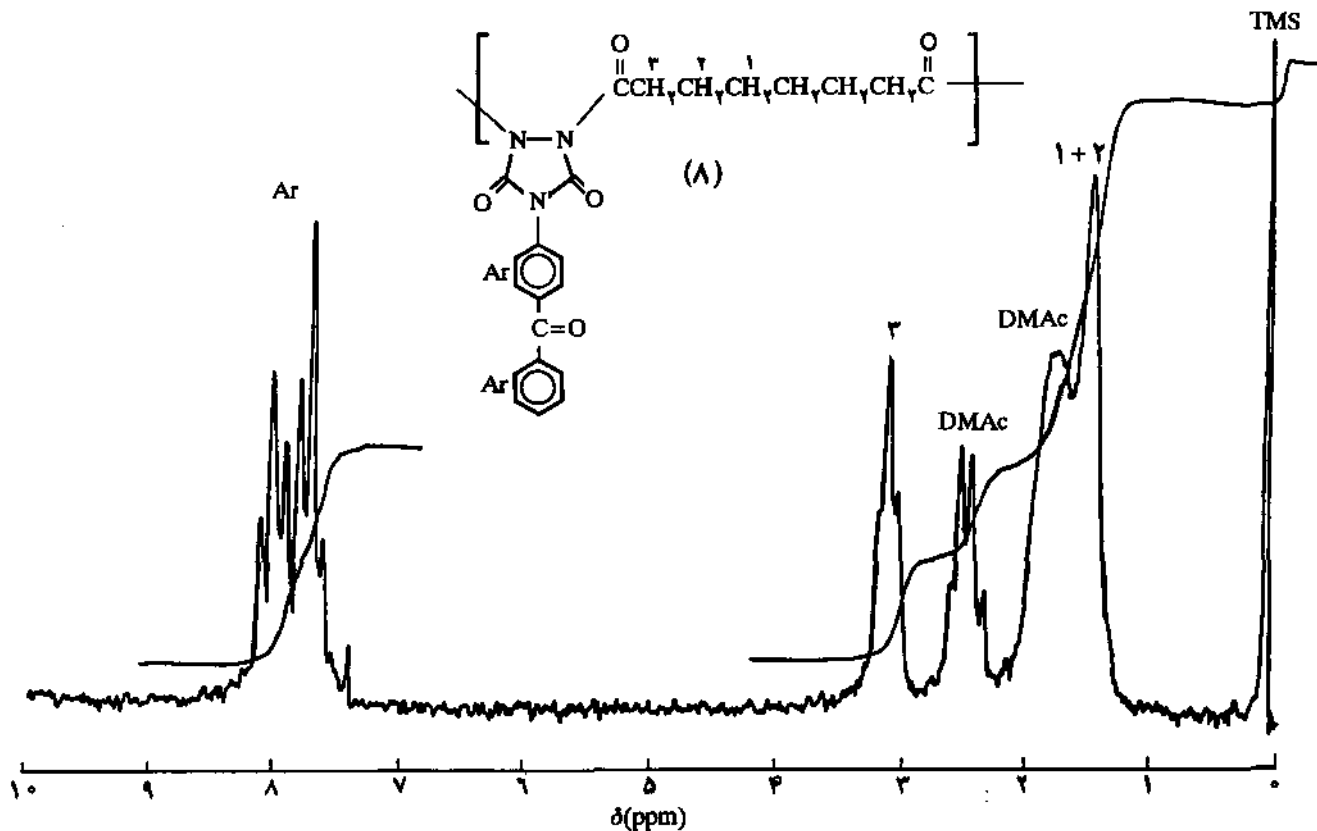


گروه کربونیل در گروه یورازول است. در ناحیه $1650(s) \text{cm}^{-1}$ نیز جذب مربوط به کربونیل گروه بنزوفنون دیده می شود. در طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۴ (شکل ۱) یک پیک یکتایی در $2/8 \text{ ppm}$ مربوط به دو گروه متیل متصل به کربونیل مشاهده می شود. این پیک

۲، ۱-دی استیل ۴- (۴- بنزوفنون) یورازول (۴) را با بازده زیاد تولید می کند (طرح ۱). ساختار ترکیب ۴ به وسیله روشهای طیف نمایی IR و $^1\text{H-NMR}$ معین شد. در طیف IR ترکیب ۴، دو جذب در ناحیه های $1750(s) \text{cm}^{-1}$ و $1820(s)$ مشاهده می شود. این دو جذب مربوط به



شکل ۲- طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۷ در حلال CDCl_3 و در دمای معمولی.



شکل ۳- طیف 1H NMR ترکیب ۸ در حلال CDCl3 و در دمای اتاق معمولی.

جدول ۱- نتایج انحلال پذیری پلیمرهای ۷ و ۸ (غلظتها ۰/۰۵ g/mL) (است).

پلیمر ۸	پلیمر ۷	حلال
+	+	DMSO
+	+	DMF
+	+	THF
-	-	سولفوریک اسید غلیظ
+	+	کلروفرم
+	+	اتیل استات
+++	+++	استیک اسید غلیظ
+	+	دی کلرومتان
+	+	استون
-	-	n- هگزان
-	-	سیکلو هگزان
++	++	تولوئن
-	-	دی اتیل اتر

- نامحلول، + محلول در دمای معمولی، ++ انحلال پذیری جزئی و +++ محلول در ۹۶ C.

ثابت می‌کند که N- آسیل دار شدن انجام گرفته است. همچنین، در ناحیه ۷/۳-۸/۲ ppm پیکهای مربوط به ناحیه آروماتیک دیده می‌شود.

واکنشهای پلیمر شدن

از آنجا که واکنش استیل کلرید با مونومر ۳ با خلوص و بازده زیاد انجام می‌شود، بر آن شدیم که از این واکنش جهت تهیه پلی آمیدهای جدید که گروههای یورازول و بنزوفنون دارند استفاده کنیم. بنابراین، آدیوویل و سوپروویل کلرید را به عنوان دی اسید کلریدهای خطی انتخاب کردیم. واکنش مونومر ۳ با آدیوویل کلرید در حلال DMAc انجام گرفت. از پیریدین به عنوان جذب کننده کلریدریک اسید تولید شده استفاده و پلیمر ۷ تولید گردید (طرح ۲). پلیمر بدست آمده به کمک روشهای طیف نمایی IR و 1H NMR شناسایی شد که ساختار ۷ برای آن تایید شد. از آنجا که پلیمر بدست آمده ذوب پایینی دارد، خارج کردن حلال باقیمانده (DMAc) از آن مشکل بود. در نتیجه، DMAc باقیمانده در شبکه پلیمری در طیف 1H NMR مربوط دیده می‌شود (شکل ۲). این پلیمر در حدود ۸۵ C نرم می‌شود و در دمای ۹۳ C ذوب می‌گردد. گرانروی ذاتی پلیمر ۷ در حلال THF در ۲۵ C

و غلظت ۵/۰ g/dL، حدود ۵/۰۸ dL/g است.

واکنش مونومر ۳ با سوپروکسید کلرید نیز در حلال DMAC و در مجاورت پیریدین همانند مورد قبل صورت گرفت و در نتیجه، پلیمر ۸ تولید شد (طرح ۲). پلیمر بدست آمده به کمک روشهای طیف‌نمایی IR و ¹H NMR بررسی شد و نتایج ساختار ۸ را تایید می‌کند (شکل ۳). پلیمر تهیه شده ۸ در ۶۲°C نرم می‌شود و در ۱۰۰°C ذوب می‌گردد. این پلیمر گرانیروی ذاتی بیشتری نسبت به پلیمر ۷ نشان می‌دهد، یعنی مقدار گرانیروی آن ۱۸/۰ dL/g است (با غلظت ۵/۰ g/dL، در حلال THF و در دمای ۲۵°C). نتایج آزمایش انحلال پذیری روی پلیمرهای بدست آمده ۷ و ۸ در جدول ۱ ارائه شده است.

در عین حال، نتایج تجزیه عنصری این پلیمرها به دلیل محبوس شدن حلال DMAC در داخل شبکه پلیمری با مقادیر محاسبه شده مطابقت خوبی ندارد.

نتیجه گیری

۴- (۴- بنزوفنون) یورازول (۳) که دارای دو هیدروژن اسیدی (N-H) است می‌تواند براحتی آسیل‌دار شود. این آسیل‌دار شدن در مجاورت استیل کلرید، محصول N- استیل را با بازده زیاد تولید می‌کند. بنابراین، ترکیب ۳ می‌تواند به عنوان یک مونومر دو عاملی در نظر گرفته شود و در اثر واکنش آن با آلکیل دی اسید کلریدها، پلی آمیدهای جدیدی تولید می‌شود که دارای گروههای بنزوفنون و یورازول است. گروه کربونیل در بنزوفنون می‌تواند با آمینهای فعال نوری واکنش دهد و در نهایت پلیمرهای فعال نوری را بوجود آورد. در عین حال، گروه بنزوفنون قابلیت تبدیل شدن به واسطه رادیکالی در معرض نور UV را دارد. بنابراین، پلی آمیدهای تهیه شده را می‌توان به عنوان آغازگر در واکنشهای شیمیایی رادیکالی بکار برد.

قدردانی

بدین وسیله از حمایت مالی دانشگاه صنعتی اصفهان در جهت اجرای این طرح تحقیقاتی قدردانی می‌شود.

مراجع

- 1 Mallakpour S. E. and Zolfigol M. A.; *Indian. J. Chem.*; **34B**, 183, 1995.
- 2 Mallakpour S. E. and Asghari J.; *Iran. Polym. J.*; **5**, 1026, 1996.
- 3 Mallakpour S. E., Asghari J. and Schollmeyer D.; *Polym. Int.*; **41**, 43, 1996.
- 4 Mallakpour S. E., Mohammadi F. and Kolshorn H.; *Polym. Int.*; **42**, 328, 1997.
- 5 Mallakpour S. E.; *J. Chem. Educ.*; **69**, 238, 1992.
- 6 Ohashi S. et al.; *J. Org. Chem.*; **45**, 3467, 1980.
- 7 Simlot R., Izydore R. A., Wong O. T. and Hall I. H.; *J. Pharma. Sci.*; **82**, 408, 1993.
- 8 Ager D. J., Allen D. R. and Schaad D. R.; *Synthesis*; 1283, 1996.
- 9 Mallakpour S.E. et al.; *Polym. Int.*; **47**, 2, 193, 1998.
- 10 Mallakpour S. E. and Sheikholeslami B.; *Iran. Polym. J.*; **7**, 121, 1998.
- 11 Bausch M. J., David B., Selmarten D. and Wang L. H.; *Compos. Tech, Annu. Conf. Mater. Tech.*; 7th, 41, 1991.
- 12 Mallakpour S. E. and Stadler R.; Unpublished Results.