



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

روش ایزوسیانات در مایعات یونی، همچنین پلی آمیدها به تهیه و شناسایی آمیدها و پلی
آمیدهای پایدار حرارتی جدید با اتصال جانبی حجیم کایرال شامل قطعات زیست
سازگار آمینو اسید

آلی - پلیمرارشد شیمی نامه کارشناسی پایان

حامد یوسفیان

استاد راهنما

پورپروفیسور شادپور ملک

بهمن ۱۳۸۵

به نام ایزد منان



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

جلسه دفاع از پایان نامه کارشناس ارشد شیمی آلی-پلیمر

تهیه و شناسایی آمیدها و پلی آمیدها به روش ایزوسیانات در مایعات یونی، همچنین پلی آمیدهای پایدار حرارتی جدید با اتصال جانبی حجیم کایرال شامل قطعات زیست سازگار آمینو اسید

زمان: شنبه ۸۵/۱۱/۲۸ ساعت ۱۴

مکان: اتاق سمینار دانشکده شیمی

ارائه دهنده: حامد یوسفیان

استاد راهنما: پروفسور شادپور ملک پور

چکیده

در طی این پروژه تحقیقاتی ابتدا یکسری از آمیدها با استفاده از واکنش کربوکسیلیک اسیدهای آروماتیک با ایزوسیاناتهای آروماتیک و آلیفاتیک در مایع یونی ۳،۱-دی آلایل ایمیدازولیوم بروماید به عنوان حلال واکنش تهیه شد که در مقایسه با حلالهایی مانند NMP و DMF و تولوئن نتایج بسیار بهتری از نظر راندمان و گزینش پذیری در پی داشت. سپس با الگو قرار دادن این واکنش، پلیمر شدن ترفتالیک اسید با دی ایزوسیاناتهای خطی و آروماتیک را در دو حلال NMP و TBAB مذاب انجام شد. در ادامه با استفاده از آمینو اسید L-فنیل آلانین و قطعات فتالیک انیدرید و ۵-آمینو ایزو فتالیک اسید، دی اسید آمیدی جدید فعال نوری (2s)-۵-(۳-فنیل-۲-فتالیمیدیل پروپانویل آمینو) ایزو فتالیک اسید طی سه مرحله سنتز شد و سپس پلی آمیدهایی بر پایه این مونومر به روش پلیمر شدن تراکمی مستقیم با دی آمین های آروماتیک و با استفاده از معرف متراکم کننده NMP/TPP/CaCl₂/Py تهیه شدند. سپس با استفاده از این مونومر و دی آمین های آروماتیک واکنش پلیمر شدن تراکمی مستقیم در مایع یونی ۳،۱-دی پروپیل ایمیدازولیوم بروماید و با استفاده از TPP انجام شد که حلالیت، بازده و مقاومت حرارتی بهتری نسبت به روش قبلی از خود نشان دادند.



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی - پلیمر حامد یوسفیان

تحت عنوان

تهیه و شناسایی آمیدها و پلی آمیدها به روش ایزوسیانات در مایعات یونی, همچنین پلی
آمیدهای پایدار حرارتی جدید با اتصال جانبی حجیم کایرال شامل قطعات زیست سازگار
آمینو اسید

در تاریخ ۱۳۸۵/۱۱/۲۸ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

پروفسور شادپور ملک پور

۱- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر حسین لقمانی خوزانی

۲- استاد داور

پروفسور مهران غیاثی

۳- استاد داور

پروفسور بیژن نجفی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و
نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

فهرست مطالب

| صفحه | عنوان |
|------|--|
| هشت | فهرست مطالب |
| ۱ | چکیده |
| | فصل اول: مقدمه |
| ۲ | ۱-۱- پلیمر شدن مرحله ای (تراکمی) |
| ۳ | ۱-۱-۱- پلیمر شدن تراکمی مستقیم |
| ۳ | ۱-۱-۲- مفهوم و عوامل موثر در پلیمر شدن تراکمی مستقیم |
| ۴ | ۱-۱-۲- الف- دما |
| ۴ | ۱-۱-۲- ب- ماهیت حلال |
| ۴ | ۱-۱-۲- پ- ماهیت منومر |
| ۴ | ۱-۱-۲- ت- ماهیت معرفهای متراکم کننده |
| ۴ | ۱-۱-۲- ث- نمکهای معدنی |
| ۵ | ۱-۲- فعالیت نوری در پلیمرها |
| ۵ | ۱-۲-۱- سنتز و کاربرد پلیمرهای فعال نوری |
| ۶ | ۱-۲-۱-۱- پلیمر شدن سنتزی نامتقارن |
| ۶ | ۱-۲-۱-۲- پلیمر شدن انتخابی مارپیچی |
| ۶ | ۱-۲-۱-۳- پلیمر شدن انانتیو انتخابی |
| ۷ | ۱-۳- ایزوسیاناتها |
| ۸ | ۱-۳-۱- روشهای تهیه ایزوسیاناتها |
| ۹ | ۱-۳-۲- واکنشهای ایزوسیاناتها |
| ۹ | ۱-۳-۲- الف- ترکیبات حاوی NH- |
| ۹ | ۱-۳-۲- ب- آمیدها |
| ۱۰ | ۱-۳-۲- پ- الکلها و فنلها |
| ۱۰ | ۱-۳-۲- ت- آب |
| ۱۰ | ۱-۳-۲- ث- کربوکسیلیک اسیدها |
| ۱۰ | ۱-۴- آمیدها |
| ۱۱ | ۱-۵- پلی آمیدها |
| ۱۱ | ۱-۵-۱- تهیه پلی آمیدها از طریق واکنشهای تراکمی |
| ۱۱ | ۱-۵-۱- الف- واکنش اسید کلرایدها با آمینها |
| ۱۱ | ۱-۵-۱- ب- آب زدایی از نمک آمین اسیدهای کربوکسیلیک |
| ۱۲ | ۱-۵-۱- پ- آمینولیز استرها |

| | |
|----|---|
| ۱۳ | ۱-۵-۱-ت-واکنش تراکمی اسیدها و ایزوسیاناتها |
| ۱۳ | ۱-۵-۲-خواص پلی آمیدها |
| ۱۵ | ۱-۶-۱-پلی ایمیدها |
| ۱۵ | ۱-۶-۱-روشهای تولید پلی ایمیدها |
| ۱۵ | ۱-۶-۱-الف-پلی ایمیدهای افزایشی |
| ۱۵ | ۱-۶-۱-ب-پلی ایمیدهای تراکمی |
| ۱۸ | ۱-۷-۱-کوپلی ایمیدها |
| ۱۸ | ۱-۷-۱-پلی (آمید-ایمید)ها |
| ۱۸ | ۱-۷-۱-۱-روشهای تهیه پلی (آمید-ایمید)ها |
| ۱۸ | ۱-۷-۱-۱-الف-بر پایه حدواسطهای پلی آمیک اسید |
| ۱۸ | ۱-۷-۱-۱-ب-پلیمر شدن تراکمی با استفاده از دی آمینهای سیلیل دار شده |
| ۱۹ | ۱-۷-۱-۱-پ-روش تراکم مستقیم |
| ۱۹ | ۸-۱-پلیمرهای مقاوم حرارتی |
| ۱۹ | ۹-۱-مایعات یونی |
| ۱۹ | ۹-۱-۱-خواص مایعات یونی |
| ۲۰ | ۹-۱-۲-کاربرد مایعات یونی |
| ۲۰ | ۱۰-۱-زیست سازگاری پلیمرها |
| ۲۴ | ۱۱-۱-هدف |

فصل دوم: بخش تجربی

| | |
|----|---|
| ۲۵ | ۱-۲-دستگاهها |
| ۲۶ | ۲-۲-مواد |
| ۲۶ | ۳-۲-خالص سازی مواد و حلالها |
| ۲۶ | ۴-۲-سنتر مایعات یونی از N -تری متیل سیلیل ایمیدازول (۱۷) و آلکیل هالیدهای (a-m) |
| ۲۷ | ۵-۲-فرآیند کلی تهیه بنز آمیدها با استفاده از کربوکسیلیک اسیدهای آروماتیک در حلالهای معمول و مایعات یونی |
| ۲۷ | ۵-۲-۱-واکنش بنزوئیک اسید و فنیل ایزوسیانات در مایعات یونی (۱۹m-l) |
| ۲۷ | ۵-۲-۲-واکنش بنزوئیک اسید و فنیل ایزوسیانات در تترابونیل آمونیوم برمید |

.....
 ۵-۲-۳-واکنش بنزوئیک اسید و فنیل ایزوسیانات در حضور کاتالیزور تری اتیل آمین در ۳۰۱-دی آلیل

| | |
|----|---------------------------------|
| ۲۷ | ایمیدازولیوم برماید (۱۹m) |
|----|---------------------------------|

| | |
|----|---|
| ۲۷ | ۵-۲-۴-واکنش بنزوئیک اسید و فنیل ایزوسیانات در حلال تولوئن |
|----|---|

| | |
|----|--|
| ۲۸ | ۵-۵-۲-واکنش بنزوئیک اسید و فنیل ایزوسیانات در حلال دی متیل فرمامید |
| ۲۸ | ۶-۵-۲-واکنش بنزوئیک اسید و فنیل ایزوسیانات در حلال <i>N</i> -متیل پیرولیدون |
| ۲۸ | ۷-۵-۲-تهیه مشتقات بنزانیلید در حلال ۳،۱-دی آلایل ایمیدازولیوم بر مایه (۱۹ m) |
| ۲۸ | ۶-۲-تهیه پلی آمیدهای (PA ₁ -PA ₄) از طریق واکنش ترفتالیک اسید (۲۰) با ایزوسیاناتهای مختلف (A ₁ -A ₄) |
| ۲۸ | ۱-۶-۲-روش گرمادهی تدریجی در حلال NMP |
| ۲۸ | ۱-۶-۲-الف-واکنش ترفتالیک اسید با HDI (A ₁) |
| ۲۸ | ۱-۶-۲-ب-واکنش ترفتالیک اسید با TDI (A ₂) |
| ۲۹ | ۱-۶-۲-پ-واکنش پلیمر شدن ترفتالیک اسید با MDI (A ₃) |
| ۲۹ | ۱-۶-۲-ت-واکنش پلیمر شدن ترفتالیک اسید با IPDI (A ₄) |
| ۲۹ | ۲-۶-۲-واکنش پلیمر شدن ترفتالیک اسید (۲۰) با ایزوسیاناتهای مختلف (A ₁ -A ₄) در حلال NMP در حضور کاتالیزور DBTDL |
| ۲۹ | ۲-۶-۲-الف-واکنش پلیمر شدن ترفتالیک اسید (۲۰) با HDI (A ₁) در حضور کاتالیزور DBTDL |
| ۲۹ | ۲-۶-۲-ب-واکنش پلیمر شدن ترفتالیک اسید (۲۰) با TDI (A ₂) در حضور کاتالیزور DBTDL |
| ۲۹ | ۲-۶-۲-پ-واکنش پلیمر شدن ترفتالیک اسید (۲۰) با MDI (A ₃) در حضور کاتالیزور DBTDL |
| ۳۰ | ۲-۶-۲-ت-واکنش پلیمر شدن ترفتالیک اسید (۲۰) با IPDI (A ₄) در حضور کاتالیزور DBTDL |
| ۳۰ | ۳-۶-۲-الف-واکنش پلیمر شدن با MDI (A ₃) در تترابوتیل آمونیوم برمید مذاب |
| ۳۰ | ۳-۶-۲-ب-واکنش پلیمر شدن با TDI (A ₂) |
| ۳۰ | ۳-۶-۲-پ-واکنش پلیمر شدن با HDI (A ₁) |
| ۳۱ | ۳-۶-۲-ت-واکنش پلیمر شدن با IPDI (A ₄) |
| ۳۲ | ۷-۲-سنتز و شناسایی پلی آمیدهای مقاوم به حرارت فعال نوری جدید مشتق شده از ۵-آمینو ایزوفتالیک اسید (۲۶) |

-
- 32 ۱-۷-۲-تهیه مونومر (۲۷)
- 32 ۱-۷-۲-الف- (2s) - ۳-فنیل-۲-فتالیمیدیل پروپانویک اسید (۲۴)
- 32 ۱-۷-۲-ب- (2s) - 3-فنیل-۲-فتالیمیدیل پروپانویک کلراید (2۵)
- ۳2 ۱-۷-۲-پ-تهیه (2s) - ۵-۳-فنیل-۲-فتالیمیدیل پروپانویل آمینو) ایزوفتالیک اسید (۲۷)
- ۳3 ۲-۷-۲-فرآیند کلی تهیه پلی آمیدها در محیط TPP/Py/NMP/CaCl₂
- ۳3 ۱-۲-۷-۲-پلیمر از ۴،۴-دی آمینودی فنیل اتر (A₈)
- ۳4 ۲-۲-۷-۲-پلیمر از ۵،۱-نفتالن دی آمین (A₅)
- ۳4 ۳-۲-۷-۲-پلیمر از پاراتولون دی آمین (A₁₀)
- ۳4 ۴-۲-۷-۲-پلیمر از متافنیلن دی آمین (A₁₁)
- ۳4 ۵-۲-۷-۲-پلیمر از ۴،۴-دی آمین دی فنیل متان (A₁₂)
- ۳4 ۶-۲-۷-۲-پلیمر از ۴،۴-دی آمینودی فنیل سولفون (A₉)
- ۳5 ۷-۲-۷-۲-پلیمر از بنزیلیدین (A₇)
- ۳5 ۸-۲-۷-۲-پلیمر از پارافنیلن دی آمین (A₁₂)
- ۳6 ۳-۷-۲-سنتر و شناسایی پلی آمیدهای مقاوم به حرارت فعال نوری مشتق شده از ۵-آمینو ایزوفتالیک اسید
- ۳6 (۲۶) حاوی زنجیر جانبی کایرال و دی آمینهای آروماتیک در سیستم TPP/IL
- ۳6 ۱-۳-۷-۲-انجام واکنش پلیمر شدن مونومر (۲۷) و دی آمین (A₅) در مایعات یونی (19a-m) به منظور پیدا کردن بهترین مایع یونی برای انجام واکنش
- ۳6 ۲-۳-۷-۲-واکنش پلیمر شدن مونومر (۲۷) با دی آمین های (A₅-A₁₂) به منظور تهیه پلی آمیدهای فعال نوری
- ۳6 با اتصال جانبی کایرال در محیط مایع یونی ۳،۱-دی پروپیل ایمیدازولیوم برماید (19a) و تری فنیل فسفیت (TPP)

| | |
|----|--|
| ۳۶ | دی آمینودی فنیل اتر (A ₈) ۳-۳-۷-۲- پلیمر از ۴،۴- دی آمینودی فنیل اتر (A ₈) |
| ۳۶ | پلیمر از ۵،۱- نفتالن دی آمین (A ₅) ۴-۳-۷-۲- پلیمر از ۵،۱- نفتالن دی آمین (A ₅) |
| ۳۶ | پلیمر از پاراتولون دی آمین (A ₁₀) ۵-۳-۷-۲- پلیمر از پاراتولون دی آمین (A ₁₀) |
| ۳۷ | پلیمر از متا فنیلن دی آمین (A ₁₁) ۶-۳-۷-۲- پلیمر از متا فنیلن دی آمین (A ₁₁) |
| ۳۷ | پلیمر از ۴،۴- دی آمینودی فنیل متان (A ₆) ۷-۳-۷-۲- پلیمر از ۴،۴- دی آمینودی فنیل متان (A ₆) |
| ۳۷ | پلیمر از ۴،۴- دی آمینودی فنیل سولفون (A ₉) ۸-۳-۷-۲- پلیمر از ۴،۴- دی آمینودی فنیل سولفون (A ₉) |
| ۳۷ | پلیمر از بنزیلیدین (A ₇) ۹-۳-۷-۲- پلیمر از بنزیلیدین (A ₇) |
| ۳۷ | پلیمر از پارافنیلن دی آمین (A ₁₂) ۱۰-۳-۷-۲- پلیمر از پارافنیلن دی آمین (A ₁₂) |

فصل سوم: بخش بحث و نتیجه گیری

| | |
|----|--|
| ۳۸ | ۱-۳- سنتز مایعات یونی از N -تری متیل سیلیل ایمیدازولیوم (۱۸) و آلکیل هالیدهای (۱۹a-m) |
| ۳۹ | ۲-۳- تهیه بنز آمیدها با استفاده از کربو کسلیک اسیدهای آروماتیک و ایزوسیاناتهای آلیفاتیک و آروماتیک در حلالهای معمول و مایعات یونی |
| ۴۱ | ۳-۳- تهیه پلی آمیدهای PA _{۱-۴} از طریق واکنش ترفتالیک اسید (۲۰) با ایزوسیاناتهای آروماتیک و آلیفاتیک (A ₁ A ₄) در دو حلال NMP و TBAB و مقایسه این دو سیستم |
| 4۴ | ۴-۳- شناسایی پلی آمیدها |
| 45 | ۵-۳- مقایسه خواص حرارتی پلی آمیدهای حاصل از روش یک و دو |
| 4۷ | ۶-۳- (2s) -۵- (۳- فنیل-۲- فتالیمیدیل پروپانویل آمینو) ایزوفتالیک اسید (۲۷) |
| 5۵ | ۷-۳- سنتز و شناسایی پلی آمیدهای مقاوم به حرارت فعال نوری جدید مشتق شده از ۵- آمینو ایزوفتالیک اسید حاوی زنجیر جانبی کایرال و دی آمینهای آروماتیک در سیستم NMP/TPP/Py/CaCl ₂ |
| ۵۸ | ۸-۳- شناسایی پلی آمیدها (PA) s |
| 6۲ | ۹-۳- ویژگیهای گرمایی |
| ۶۴ | ۱۰-۳- خواص انحلالی پلیمرها |

۳-۱۱- سنتز و شناسایی پلی آمیدهای مقاوم به حرارت فعال نوری مشتق شده از ۵-آمینو ایزوفتالیک اسید
حاوی زنجیر جانبی کایرال و دی آمینهای آروماتیک در سیستم TPP/IL

۶۵

.....

۶۸

..... ۳-۱۲- شناسایی پلیمرها

۶۹

..... ۳-۱۳- خواص انحلالی پلیمرها

۷۰

..... ۳-۱۴- ویژگیهای گرمایی

۷۲

..... ۳-۱۵- نتیجه گیری کلی

73

..... فهرست علائم اختصاری به کار رفته در متن پایان نامه

74

..... مراجع

76

..... چکیده انگلیسی

چکیده

در طی این پروژه تحقیقاتی ابتدا یکسری از آمیدها با استفاده از واکنش کربوکسیلیک اسیدهای آروماتیک با ایزوسیاناتهای آروماتیک و آلیفاتیک در مایع یونی ۳,۱-دی آلیل ایمیدازولیوم بروماید به عنوان حلال واکنش تهیه شد که در مقایسه با حلالهایی مانند NMP و DMF و تولوئن نتایج بسیار بهتری از نظر راندمان و گزینش پذیری در پی داشت. سپس با الگو قرار دادن این واکنش، پلیمر شدن ترفتالیک اسید با دی ایزوسیاناتهای خطی و آروماتیک را در دو حلال NMP و TBAB مذاب انجام شد و نتایج از نظر گرانیوی ذاتی و بازده و مقاومت گرمایی و همچنین رنگ پلیمرها مورد مقایسه قرار گرفتند. در ادامه با استفاده از آمینواسید L-فنیل آلانین و قطعات فتالیک انیدرید و ۵-آمینوایزوفتالیک اسید، دی اسید آمیدی جدید فعال نوری (2s)-۵-(۳-فنیل-۲-فتالیمیدیل پروپانویل آمینو)ایزوفتالیک اسید طی سه مرحله سنتز شد و ساختار آن به وسیله روشهای طیف سنجی FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, چرخش ویژه و نیز آنالیز عنصری تایید شد. سپس پلی آمیدهایی بر پایه این مونومر به روش پلیمر شدن تراکمی مستقیم با دی آمین های آروماتیک و با استفاده از معرف متراکم کننده NMP/TPP/CaCl₂/Py تهیه شدند. گرانیوی ذاتی این پلیمرها در محدوده ۰/۴۹-۰/۲۸ dL/g می باشد و حلالیت خوبی در حلالهای قطبی آلی دارند. ساختار این پلیمرها نیز به وسیله روشهای FT-IR, ¹H-NMR و آنالیز عنصری مورد تایید قرار گرفتند. سپس با استفاده از این مونومر و دی آمین های آروماتیک واکنش پلیمر شدن تراکمی مستقیم در مایع یونی ۳,۱-دی پروپیل ایمیدازولیوم بروماید و با استفاده از TPP انجام شد و گرانیوی ذاتی این پلیمرها در محدوده ۰/۵۲-۰/۳۰ dL/g می باشد که حلالیت، بازده و مقاومت حرارتی بهتری نسبت به روش قبلی از خود نشان دادند.

فصل اول

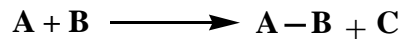
مقدمه

۱-۱- پلیمر شدن مرحله‌ای (تراکمی)^۱

واکنش پلیمر شدن مرحله‌ای به تراکمی نیز معروفند و اهمیت اقتصادی زیادی دارند. اولین پلیمرهای سنتزی که به صورت صنعتی ساخته شدند، از نوع تراکمی بودند. تهیه رزینهای ترموست^۲ فنل فرمالدهید و اوره-فرمالدهید از پلیمر شدن مرحله‌ای ناشی می‌شود. واکنشهای پلیمر شدن مرحله‌ای واکنشهای آلی هستند که برای تولید مولکولهای خطی بزرگ از مولکولهای دو عاملی و یا برای تولید شبکه‌های پلیمر از مخلوط مولکولهای دو یا چند عاملی به کار برده می‌شود. نشانه مشترک همه واکنشهای تراکمی، اتصال دو مولکول به یکدیگر و تشکیل یک پیوند جدید و گاهی اوقات حذف یک مولکول است (طرح ۱-۱). A و B مولکولهایی که با یکدیگر واکنش می‌دهند و C محصول دوم است. اگر مولکولهای دارای دو گروه تراکم‌پذیر در مجاور یکدیگر قرار گیرند و شرایط واکنش نیز فراهم باشد، پلیمر تولید خواهد شد.

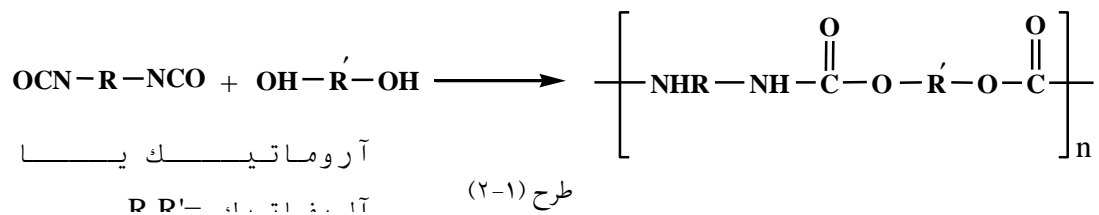
۱- Condensation Polymerization

۲- Thermoset

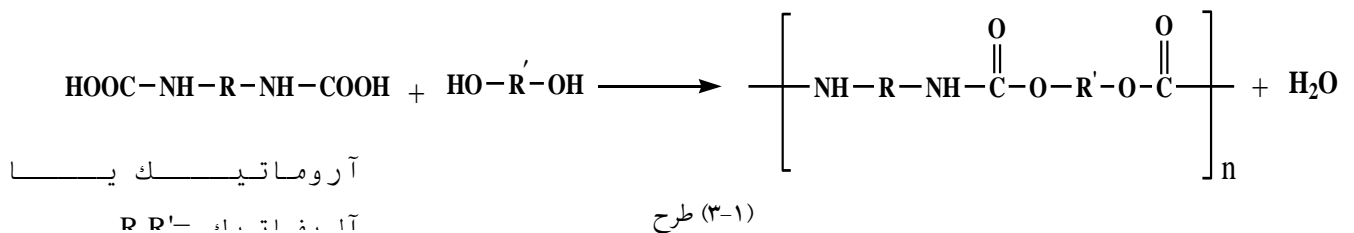
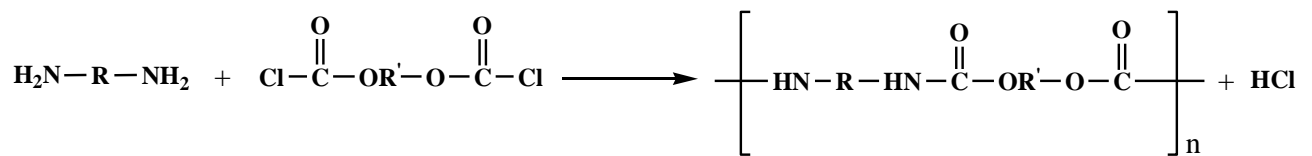


طرح (۱-۱)

پلیمرهایی که از طریق این واکنش‌های پلیمرشدن تراکمی تشکیل می‌شوند، به پلیمرهای تراکمی موسومند. مثلاً از افزایش یک دی‌ال به دی‌ایزوسیانات پلی‌اورتان تشکیل می‌شود که از نظر ساختاری یک پلیمر تراکمی است. این درحالی است که پلیمر از واکنش تراکمی تهیه نشده، بلکه از یک واکنش افزایشی^۱ بدون حذف محصول فرعی به دست آمده است.



پلیمر فوق تراکمی است، زیرا امکان تهیه آن از طریق هر یک از واکنشهای تراکمی زیر متصور است (طرح ۳-۱).



۱-۱-۱- پلیمرشدن تراکمی مستقیم

پلیمرشدن تراکمی مستقیم: یکی از بهترین و ساده‌ترین روشها برای سنتز پلی‌آمیدها و پلی‌(آمید-ایمید)ها پلیمرشدن تراکمی می‌باشد که با استفاده از معرفهای متراکم‌کننده برای فعال‌سازی دی‌کربوکسیلیک اسیدها به صورت درجا و سپس تراکم تحت شرایط ملایم انجام می‌گیرد.

۱-۲-مفهوم و عوامل موثر در پلیمرشدن تراکمی مستقیم

برای آشنایی بیشتر با این روش، ابتدا تشکیل آمید با واکنش جفت شدن کربوکسیلیک اسید و آمین در نظر گرفته می شود. این روش معمولاً به سه طریق انجام می شود:

- ۱) حدواسط فعال جداشدنی در یک مرحله مجزا تشکیل شده و قبل از آمینولیز خالص می شود.
- ۲) حدواسط فعال آسیل، ضمن واکنش کربوکسیلیک اسید و معرف متراکم کننده تشکیل شده و سپس به طور همزمان با آمین واکنش می دهد.^۱
- ۳) حدواسط فعال آسیل، در حضور یک آمین با افزودن معرف متراکم کننده به مخلوط آمین و کربوکسیلیک اسید تولید می شود.^۲

تلاش ها برای بهبود شرایط در جهت افزایش وزن مولکولی پلیمر ادامه داشت تا اینکه در سال ۱۹۸۲، هیگاشی^۳ با استفاده از CaCl_2 و LiCl پلی (پارافینیلن ترفتالامید) را با ویسکوزیته $4/5 \text{ dL/g}$ بدست آورد. امروزه از روش اصلاح شده یامازاکی که پلیمرشدن تراکمی از طریق فسفریله کردن می باشد، استفاده می گردد. در این روش دی آمینهای آروماتیک و دی کربوکسیلیک اسیدهای آروماتیک در حضور یک آریل فسفیت و یک باز آلی مانند پیریدین به عنوان معرفهای متراکم کننده در حلال NMP (*N*-متیل پیرولیدون) حاوی نمکهای CaCl_2 و LiCl واکنش داده می شوند. این روش به تشکیل پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا منجر می شود.

عوامل موثر بر وزن مولکولی پلیمرهای تراکمی مستقیم عبارتند از:

- ۱-دما
- ۲-ماهیت حلال
- ۳-ماهیت مونومر
- ۴-ماهیت معرفهای متراکم کننده
- ۵-نمکهای معدنی

۱-۲-الف-۱-۱-دما

مطالعات زیادی بر روی اثر دما بر پلیمرشدن انجام شده، ولی معمولاً بهترین نتایج در محدوده دمایی $110-120^\circ \text{C}$ به دست آمده است. در این دما TPP^4 (تری فنیل فسفیت) فعالیت بوده و پلیمرشدن به طور کامل انجام می گیرد. در نتیجه پلیمرهای با وزن مولکولی بالا به دست می آید.

۱- One Pot Methode
 ۲- One Step Method
 ۳- Higashi
 ۴- Triphenyl Phosphite

۱-۱-۲-ب-ماهیت حلال

واکنشهای تراکمی کاملاً وابسته به ماهیت حلال بوده و فقط در حلالهای آپروتیک با ثابت دی‌الکتریک بالا که قادر به حفظ و نگهداری محصولات واکنش باشند، به‌خوبی پیش‌می‌رود. تاثیر بر سرعت واکنش از طریق برهمکنشهای قطبی و قدرت حل‌کنندگی و جذب گرمای واکنش از ویژگیهای حلال مناسب است. با بررسیهای مختلف NMP به‌عنوان بهترین حلال برای این روش برگزیده شده است [۱].

۱-۱-۲-پ-ماهیت مونومر

بسته به نوع مونومر و آروماتیک بودن و آلیفاتیک بودن آن واکنش پذیری و فعالیت مونومر متفاوت خواهد بود [۱]. معمولاً دی‌اسیدها و دی‌آمینهای آروماتیک بهترین نتایج را دارند.

۱-۱-۲-ت-ماهیت معرفهای متراکم‌کننده

TPP به‌عنوان یک معرف متراکم‌کننده عمل می‌کند و باعث تسریع پلیمرشدن از طریق فسفریله کردن می‌گردد. پیریدین به‌عنوان بهترین باز شناخته شده که با تشکیل کمپلکس با دی‌اسید و استر فسفیت (TPP) واکنش فسفریله شدن را مطلوب‌تر می‌سازد. TPP صرفاً به‌عنوان یک عامل آنگیر عمل نکرده، چون جایگزینی TPP با یک معرف آنگیر مثل کاربودی‌ایمید نتیجه مطلوبی ندارد و پلیمرشدن انجام نشده است. لذا خود به‌عنوان یک معرف متراکم‌کننده در واکنش شرکت می‌کند.

۱-۱-۲-ث-نمکهای معدنی

اضافه کردن نمکهای معدنی باعث تشکیل پلیمرهایی با وزن مولکولی بالاتر می‌شود. LiCl ظاهراً حلال را به گونه‌ای فعال می‌کند که مکانیزم آن هنوز به‌خوبی شناخته نشده و CaCl_2 با پیریدین (Py) کمپلکس $\text{CaCl}_2 \cdot n \text{Py}$ می‌دهد که به‌راحتی در NMP حل می‌شود و حلالیت پلیمر در حلال افزایش می‌یابد [۱].

۱-۲-فعالیت نوری پلیمرها

تهیه و کاربرد پلیمرهای فعال نوری اخیراً مورد توجه خاصی قرار گرفته است. اکثر پلیمرهای طبیعی فعال نوری بوده و برخی از آنها خواص ویژه‌ای مانند توانایی تشخیص مولکول و کاتالیزور واکنشهای بیوشیمیایی نشان می‌دهند. در شیمی پلیمر سنتزی یکی از مهمترین مباحث، تهیه سیستمهای پلیمری است که عملکردی مشابه گونه‌های زنده داشته باشند [۲،۳]. فعالیت نوری در ترکیبات پلیمری ناشی از امکان وجود آرایشهای فضایی گوناگون در زنجیرهای درشت‌مولکول است. در یک زنجیر خطی پلیمر با حداقل یک شاخه جانبی در واحد تکرارشونده، آرایشهای فضایی منظم تک‌آرایش^۱ و هم‌آرایش^۲ و نیز آرایش بی‌نظم^۳ می‌تواند وجود داشته باشند. پلیمرهایی که ساختار منظم

۱- Isotactic

۲- Syndiotactic

۳- Atactic

تک آرایش یا هم آرایش ایجاد می کنند، به نام پلیمرهای فضاویژه نامیده می شوند که در زنجیرهای درشت مولکولی آنها گروههای استخلافی زنجیر جانبی به ترتیب در یک ظرف زنجیر کربن-کربن و یا به طور متناوب قرار گرفته اند [۴،۵].

۱-۲-۱- سنتز و کاربرد پلیمرهای فعال نوری

پلیمرهای فعال نوری اساساً به دلیل ساختار کایرالشان از اهمیت خاصی برخوردارند و از این جهت شبیه گونه‌های طبیعی هستند. یکی از زمینه‌های مهم کاربرد این ترکیبات، تشخیص کایرالیته مولکولی است. این توانایی در انواع مختلف کاتالیزورها و شیمی جداسازی می تواند مورد استفاده قرار گیرد. از کارهای مهم و کاربردهای با اهمیت پلیمرهای فعال نوری استفاده از آنها به عنوان فاز ساکن کایرال^۱ (CSP) در کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا^۲ (HPLC)، فراهم کردن محیطهای کایرال برای سنتزهای نامتقارن و برای جداسازی مخلوطهای راسمیک می باشد [۶-۸]. سه نوع پلیمر کایرال وجود دارد که به عنوان CSP قابل استفاده هستند. بیوپلیمرها، پلیمرهای تهیه شده از اصلاح پلیمرهای طبیعی مانند پلی ساکاریدها و پلیمرهای سنتزی. پلیمرهای سنتزی را بر اساس نوع روش پلیمر شدن به سه دسته اصلی پلیمرهای افزایشی شامل پلیمرهای وینیلی، آلدئیدی، ایزوسیانییدی و استیلنی؛ پلیمرهای تراکمی شامل پلی آمیدها یا پلی یورتانها و ژلهای اتصال عرضی طبقه بندی می شوند.

پلیمر شدن افزایشی که به پلیمر شدن نامتقارن نیز معروف است، بر اساس فرایند واکنش و ساختار پلیمرهای به دست آمده به سه دسته تقسیم می شود:

(۱) پلیمر شدن سنتزی نامتقارن

(۲) پلیمر شدن انتخابی ماریچی

(۳) پلیمر شدن انانتیو انتخابی

در پلیمر شدن روش اول و دوم فرایند سنتز نامتقارن صورت گرفته که منجر به تشکیل یک مرکز کایرال پیکربندی یا صورتبندی می شود.

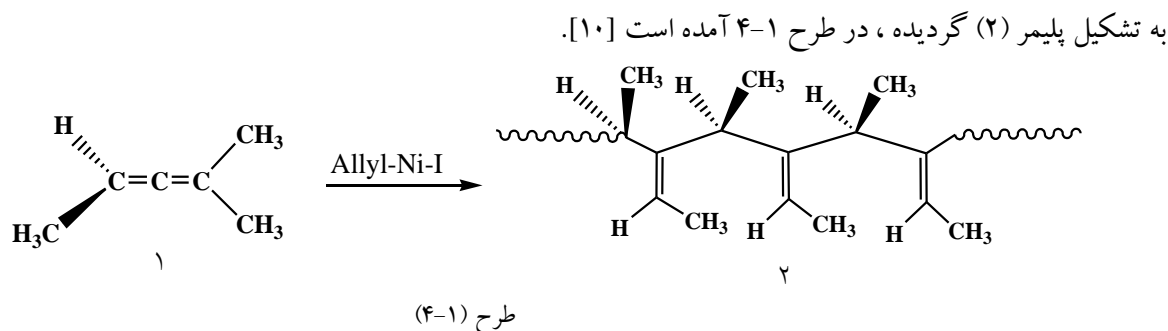
۱-۲-۱-۱- پلیمر شدن سنتزی نامتقارن

در این نوع پلیمر شدن یک مونومر پروکایرال^۳ غیرفعال نوری با یک مونومر پروکایرال با یک کمک دهنده فعال نوری پلیمر شده تا پلیمری با کایرالیته از نوع پیکربندی در زنجیر اصلی بدهد. به دلیل وجود یک صفحه کایرال در وسط پلیمر با مونومرهای وینیلی از نوع $\text{CH}_2=\text{CHY}$ و $\text{CH}_2=\text{CHX}$ پلیمرهای تک آرایش و هم آرایش نمی تواند فعال نوری باشند [۹]. اگر القا کایرالیته را بتوان ضمن پلیمر شدن انجام داد، این امکان وجود دارد که یک پلیمر وینیلی فعال نوری با کایرالیته پیکربندی در زنجیر اصلی به دست آورد. نمونه ای از سنتز نامتقارن پلیمر شدن مونومر آلن (۱) که منجر

۱- Chiral Stationary Phase

۲- High Performance Liquid Chromatography

۳- Prochiral



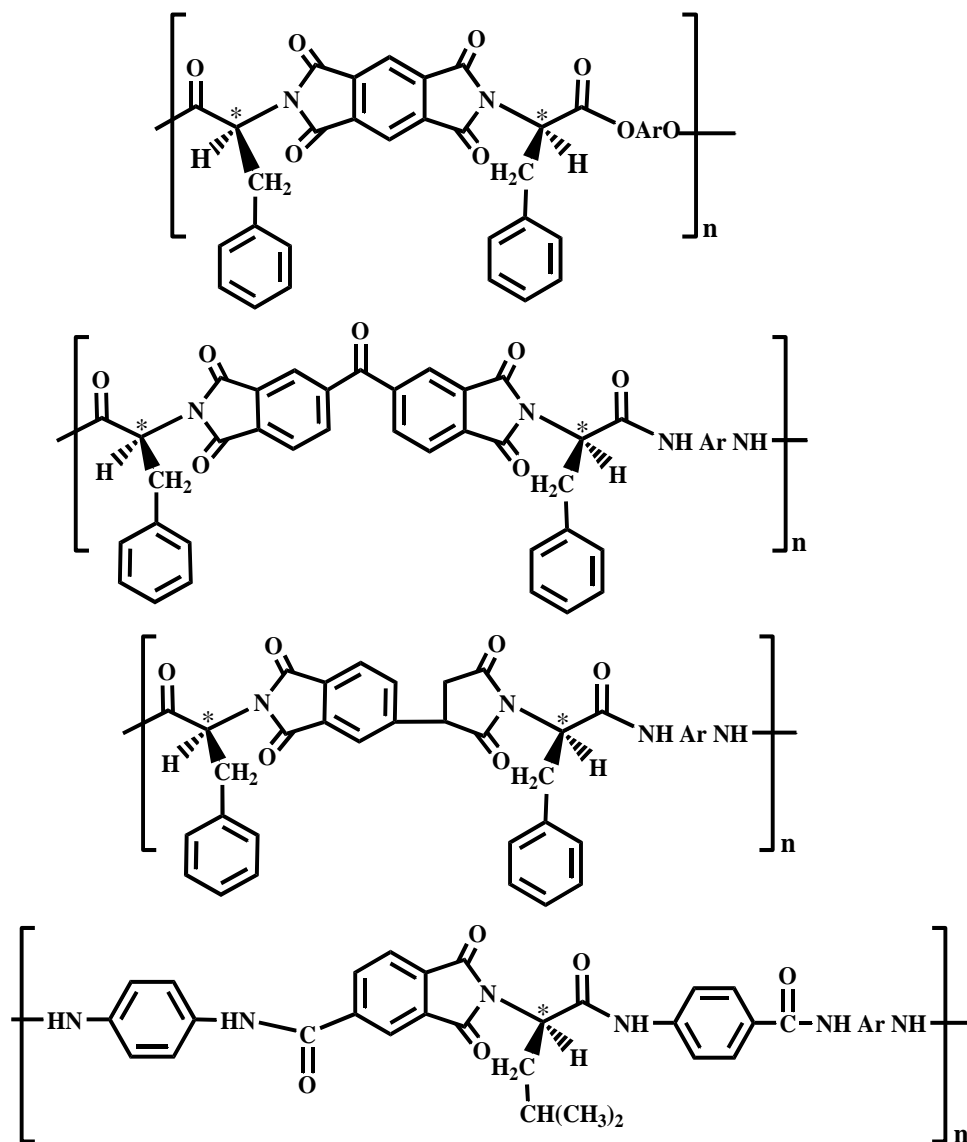
۲-۱-۲-۱- پلیمر شدن انتخابی مارپیچی

این پلیمرها صورتبندی مارپیچیشان را مدیون دافعه فضایی بین گروههای جانبی و سختی زنجیر درشت مولکولی هستند. اگر چه بیشتر پلیمرهای فضاویژه دارای صورتبندی مارپیچی در حالت جامد می باشند، اما اکثر آنها نمی توانند این حالت را در محلول نگه دارند که این امر به خاطر سرعت بالای حرکت زنجیر درشت مولکولی است [۱۱].

۳-۱-۲-۱- پلیمر شدن انانتیو انتخابی

در این نوع پلیمر شدن یک انانتیومر از مخلوط راسمیک کایرال پلیمر شده و پلیمر فعال نوری تشکیل می شود. این فرایند بر مبنای اختلاف سرعت واکنش دو دیاسترومر در حال رشد می باشد و بنابراین یک جداسازی از مخلوط راسمیک صورت می گیرد.

در ارتباط با پلیمر شدن انانتیو انتخابی می بایست به پلیمر شدن فضا گزین نیز اشاره کرد [۱۲]. در این روش یک مونومر کایرال به صورت راسمیک پلیمر شده و مخلوطی از دو پلیمر، یکی ترجیحاً شامل یک انانتیومر و پلیمر دوم از انانتیومر دیگر تشکیل می شود. سیستمهای پلی آمیدی فعال نوری را می توان از دی آمینها یا دی کربوکسیلیک اسیدهای کایرال به دست آورد. کوپلی ایمیدهای فعال نوری حاوی اتصالات آمیدی و استری، دسته ای از پلیمرهای کایرال با ویژگیهای پلیمر پایدار حرارتی و انحلال پذیری مناسب می باشند که می توانند مانند سایر پلیمرهای تراکمی از مونومرهای کایرال تهیه شوند. این واکنشها در دمای پایین قابل انجام هستند و به همین خاطر این امر در حفظ کایرالیته مراکز نامتقارن موثر است. در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی آلی پلیمرها توسط ملک پور و همکارانشان یکسری از پلی آمیدها، پلی (آمید-ایمید)ها و پلی (استر-ایمید)ها و ... سنتز شده است (طرح ۵-۱) [۱۹-۱۳].



طرح (۵-۱)

این پلیمرها از آن جهت بیشتر قابل توجه هستند که به علت به کارگیری اسیدآمین‌های مختلف در سنتز آنها، زیست‌تخریب‌پذیر^۱ و زیست‌سازگار هستند. گروه‌های تحقیقاتی زیادی روی این زمینه از پلیمرها کار کرده‌اند، از جمله روسو^۲ و همکارانشان که نشان دادند این قبیل از پلیمرها که قابلیت تجزیه‌پذیری دارند، می‌توانند در زمینه‌های مختلف مانند بسته‌بندی مواد غذایی، پوشش‌های کشاورزی و... مورد استفاده قرار گیرند [۲۰-۲۳].

۱-۳-۱ ایزوسیاناتها

ایزوسیاناتها ترکیبات فعالی هستند که در تولید محصولات مختلف با کاراییهای متنوع کاربرد دارند. این ترکیبات

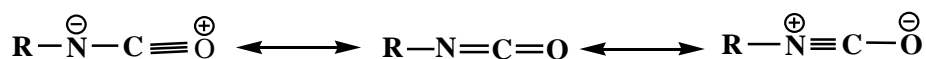
۱- Biodegradable

۲- Ruso

امروزه به فراوانی برای تهیه چسبها، پلیمر، سموم دفع آفات و به عنوان اصلاح کننده در منسوجات، کاغذ، چرم و پلاستیک به کار می‌روند [۲۴].

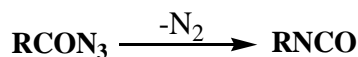
صنایع پیشرفته‌ای همچون پلی‌یورتانها هم وابسته به شیمی ایزوسیاناتها هستند و به همین دلیل شرکت‌های مختلفی در دنیا به صورت وسیعی این محصولات را تولید می‌کنند.

ساختار الکترونی ایزوسیاناتها را می‌توان به صورت زیر نمایش داد: (طرح ۱-۶)

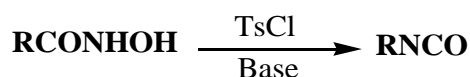


طرح (۱) -

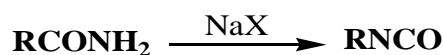
۱-۳-۱- روشهای تهیه ایزوسیاناتها :



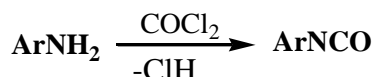
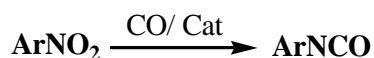
الف) واکنش



ب) واکنش



ج) واکنش

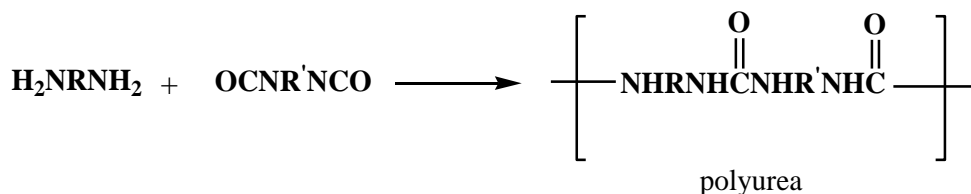


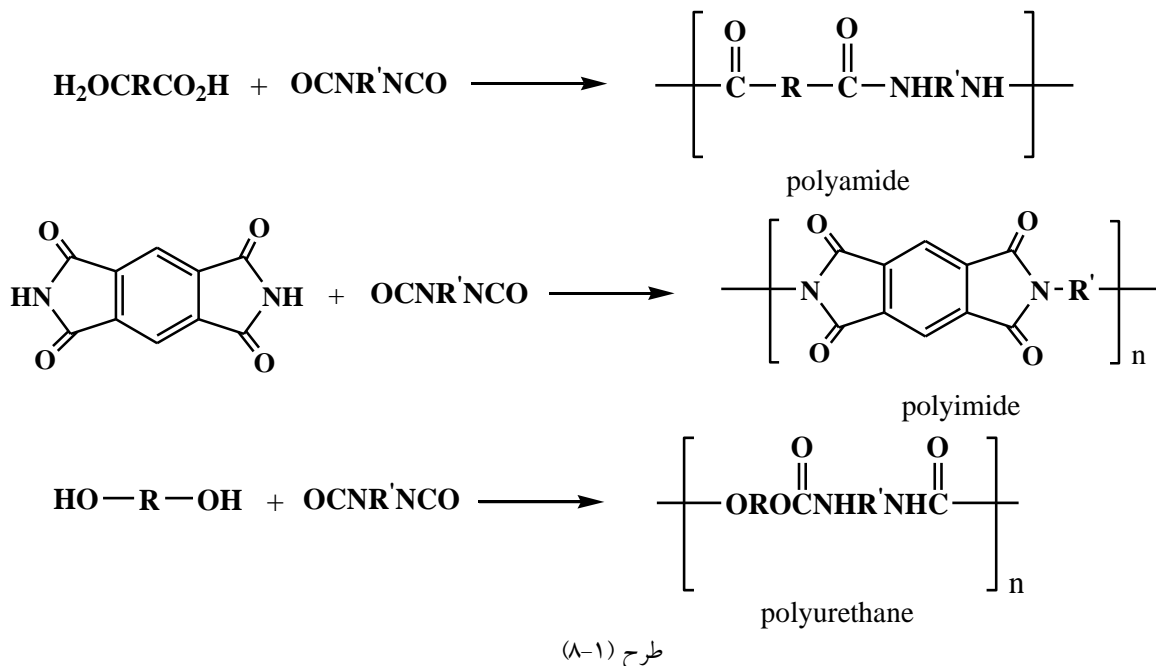
آروماتیک یا

آر-ا.ا.ا.ا.ا

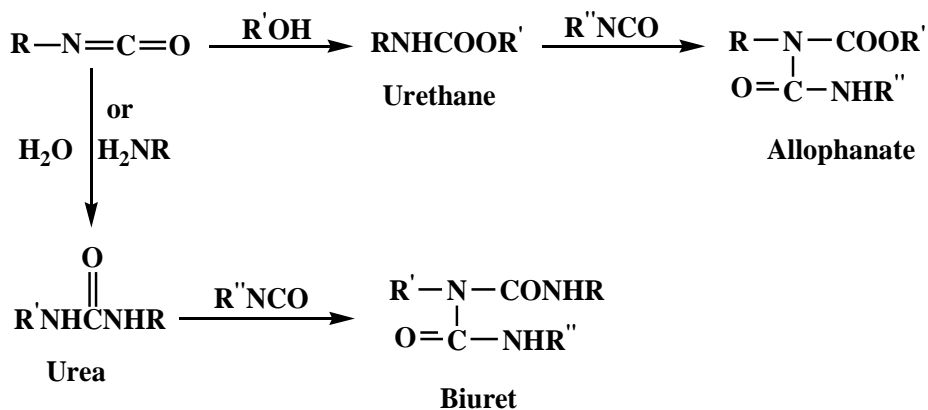
طرح (۱-۷)

نکته قابل توجه در مورد ایزوسیاناتها فعالیت بسیار زیادشان در برابر نوکلئوفیلها، واکنشهای حلقه‌زایی با سیستمهای غیراشباع واکنشهای دیلز-آلدر و ... است [۲۵-۲۷]. ایزوسیاناتها به‌طور گسترده در تهیه انواع پلیمرهای تراکمی مانند پلی‌آمیدها، پلی‌ایمیدها و پلی‌یورتانها استفاده می‌شوند [۲۷-۲۹]. انواع واکنشهایی که ایزوسیاناتها می‌توانند با مواد مختلف و یا با خود نشان بدهند: (طرح ۱-۸) [۲۷].





در مورد بعضی از این ترکیبات به عنوان مثال پیوندهای اوره و یورتان تشکیل شده هنوز دارای هیدروژن فعال می‌باشند. اگر چه فعالیت به مراتب کمتری نسبت به الکل و آمین اولیه دارند، ولی می‌توانند در شرایط سخت به ایزوسیاناتها حمله هسته‌دوستی داشته باشند که در نتیجه آن آلفانات و یا بی‌اوره به دست می‌آید. پیوندهای آلفوناتها به طور معمول در محدوده دمای 150°C به مواد اولیه خود تجزیه می‌شوند.



آروماتیک یا

D D' D'' -

طرح (۹-۱)

۱-۳-۲- برخی از واکنشهای ایزوسیاناتها:

۱-۳-۲- الف- ترکیبات حاوی -NH:

بسیاری از ترکیبات دارای گروه -NH هستند که تقریباً تمامی آنها در واکنش با ایزوسیاناتها فعال هستند. آمینهای