



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

سنتز، شناسایی و بررسی خواص پلی (آمید-استر-ایمید)ها، پلی (آمید-ایمید)ها، پلی استرها و پلی آمیدهای فعال نوری جدید حاوی قطعات S-والین و L-متیونین

رساله دکتری شیمی آلی- پلیمر

مجید کلاهدوزان

استاد راهنما

پروفسور شادپور ملک پور

حمد خدایی را که اول همه آثار هستی، اوست و قبل از او ولی نبوده و آخر است بی آنکه پس از او آخری باشد؛ سپاس خدای را به کل آن سپاسی که نزدیکترین ملائکه به او و گرامی ترین آفریدگان نزد او و پسندیده ترین ستایشگران آستان او وی را ستوده اند؛ سپاسی بالاتر از سپاس دیگر سپاس گذاران، سپاسی که حدش را میزانی، شماره آن را حسابی، پایان آن را نهایی و مدت آن را انقطاعی نباشد.

ای یاری دهنده و ستوده مهربان تو را می ستایم که به من توفیق قدم نهادن در کسب علم دادی و فرصتی به من عطا کردی که در محضر اساتید بزرگوار علم اندوزی نمایم.

خداوند بزرگ را شاکرم که نعمت داشتن پدر و مادری دلسوز و آگاه؛ رحمت داشتن همسری فداکار، شفیق، دانا و مهربان؛ و موهبت داشتن فرزندی نیکو را به من عطا کرد.

از استاد راهنمای گرامیم جناب آقای پروفسور شادپور ملک پور به خاطر راهنمایی ها و کمکهای بی دریغشان در راه اعطای علمی من در این دوره تشکر می کنم. از جناب آقای پروفسور بهمن تمامی به خاطر راهنمایی اینجانب در دوره کارشناسی ارشد و داوری دقیق رساله دکتری سپاسگذارم. از اساتید گرامی آقایان پروفسور مهران غیائی، پروفسور ایرج محمدپور و دکتر سعید نوری خراسانی که با بزرگواری داوری این رساله را پذیرفتند صمیمانه متشکرم. از پروفسور احمد بنی هاشمی، اساتید دانشگاه صنعتی اصفهان و اساتید دانشگاه شیراز که توفیق کسب علم و استفاده از راهنمایی آنها را داشته ام، مجدانه قدردانی می نمایم. از مرکز تحصیلات تکمیلی دانشگاه صنعتی اصفهان و پروفسور بیژن نجفی ممنونم. از کلیه مراکز تحقیقاتی و اشخاصی که طی این دوره کمال همکاری را با اینجانب داشته اند سپاس گذاری می کنم.

از کلیه دوستانم به خصوص در دانشگاه صنعتی اصفهان تشکر می کنم. از همکارانم در آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر دانشکده شیمی آقایان دکتر شاه محمدی، سیدجمالی، تیرگیر، زندی، یوسفیان، دیناری، تقوی و خانم ها دکتر رفیع منزلت، کوثری، رفیعی، قاسمی، مرآتیان، خانی، سپهری تشکر می کنم.

از همسر عزیزم، خانم نم نبات، به خاطر صبوری در تحمل سختیها و مشکلاتم و کمک های بی دریغش ممنونم؛ که اگر فداکاریهای او نبود چه بسا من قادر به پیمودن این راه نبودم.

و در پایان خدایا به من توفیق تلاش در شکست، صبر در نومیدی، تفکر در تعصب، تکرر گزایی در تفکر غالب، تفهیم در تکرر، دین بی دنیا، ایمان بی ریا، مناعت بی غرور، عظمت بی نام و خدمت بی نان عطا فرما.

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

تقدیم به بهترینهای زندگی:

همسر مهربانم

فرزند عزیزم

پدر و مادر خوبم

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
هشت	فهرست مطالب
چهارده	فهرست جداول.....
هفده	فهرست شکل ها
۱	چکیده
فصل اول: مقدمه	
۲	۱-۱- پلیمرها
۲	۲-۱- روشهای پلیمر شدن
۴	۱-۲-۱- پلیمر شدن تراکمی مستقیم
۵	۲-۲-۱- روشهای مختلف پلیمر شدن تراکمی مستقیم
۱۲	۳-۲-۱- عوامل موثر در پلیمر شدن تراکمی مستقیم
۱۳	۳-۱- مایعات یونی
۱۴	۱-۳-۱- مشخصات مایعات یونی
۱۵	۲-۳-۱- سنتز مایعات یونی
۱۶	۳-۳-۱- کاربرد مایعات یونی
۱۸	۴-۱- پلی استرها
۲۱	۵-۱- پلی آمیدها
۲۱	۱-۵-۱- تاریخچه
۲۲	۲-۵-۱- خواص پلی آمیدها
۲۳	۳-۵-۱- روشهای بهبود خواص پلی آمیدها
۲۶	۴-۵-۱- روشهای تهیه پلی آمیدها
۲۶	۶-۱- پلی ایمیدها

۲۷ ۱-۶-۱- روشهای تهیه پلی‌ایمیدها
۳۰ ۲-۶-۱- روشهای بهبود خواص پلی‌ایمیدها
۳۲ ۷-۱- پلی (استر-ایمید)ها
۳۴ ۸-۱- پلی (آمید-ایمید)ها
۳۷ ۹-۱- پلی (آمید-استر-ایمید)ها
۳۸ ۱۰-۱- خواص پلیمرها
۳۸ ۱-۱۰-۱- مقاومت حرارتی پلیمرها
۳۸ ۲-۱۰-۱- حلالیت پلیمرها
۴۰ ۳-۱۰-۱- تخریب پذیری پلیمرها
۴۰ ۱۱-۱- زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری
۴۴ ۱۲-۱- فعالیت نوری در پلیمرها
۴۵ ۱-۱۲-۱- سنتز پلیمرهای فعال نوری
۴۵ ۱-۱۲-۱- پلیمر شدن سنتزی نامتقارن
۴۶ ۲-۱۲-۱- پلیمر شدن انتخابی ماریچی
۴۷ ۳-۱۲-۱- پلیمر شدن انانتیو انتخابی
۴۹ ۲-۱۲-۱- کاربرد پلیمرهای فعال نوری
۵۰ ۱۳-۱- اهداف

فصل دوم: بخش تجربی

۵۱ ۱-۲- دستگاهها و تجهیزات
۵۲ ۲-۲- مواد اولیه (تهیه و خالص سازی)
 ۳-۲- تهیه پلی (آمید-استر-ایمید)های (j-۸۰a-۸۰) فعال نوری مشتق شده بیس (پارا-آمینوبنزوئیک اسید)-N-تریملیتیل ایمیدو-S-والین (۷۸) و دی ال های آروماتیک مختلف از طریق پلیمر شدن تراکمی با استفاده از سیستم TsCl/Py/DMF
۵۳ ۱-۳-۲- تهیه N-تریملیتیل ایمیدو-S-والین (۷۵)

- ۵۴ ۲-۳-۲-تهیه *N*-تریملیتیل ایمیدو-*S*-والین دی اسید کلراید (۷۶)
- ۵۴ ۲-۳-۳-تهیه بیس (پارا-آمینوبنزویک اسید)-*N*-تریملیتیل ایمیدو-*S*-والین (۷۸)
- ۵۴ ۲-۳-۴-واکنش پلیمر شدن بیس (پارا-آمینوبنزویک اسید)-*N*-تریملیتیل ایمیدو-*S*-والین (۷۸) با دی ال های
- ۵۵ آروماتیک (۷۹a-۷۹j) در سیستم *TsCl/Py/DMF* با در نظر گرفتن شرایط بهینه شده
- ۵۵ ۲-۴-تهیه پلی (آمید-ایمید) های فعال نوری ۸۵a-۸۵f تهیه شده از واکنش بیس (پارا-آمینوبنزویک اسید)-*N*-
- تریملیتیل ایمیدو-*S*-والین (۷۸) و دی آمینهای آروماتیک مختلف از طریق پلیمر شدن تراکم با استفاده از سیستم
- ۵۸ ویلز مایر
- ۵۸ ۲-۵-استفاده از روشهای مختلف پلیمری شدن مستقیم برای تهیه پلی (آمید-ایمید) های ۸۹a-۸۹g از واکنش *N*-
- تریملیتیل ایمیدو-*L*-متیونین (۸۸) و دی آمینهای آروماتیک
- ۶۰ ۲-۵-۱-تهیه *N*-تریملیتیل ایمیدو-*L*-متیونین (۸۸)
- ۶۰ ۲-۵-۲-تهیه پلی (آمید-ایمید) های فعال نوری ۸۹aI-۸۹gI با استفاده از واکنش *N*-تریملیتیل ایمیدو-*L*-متیونین
- (۸۸) با دی آمین های آروماتیک مختلف با استفاده از عامل متراکم کننده توسط کلراید (*TsCl*)/تری فنیل
- ۶۱ فسفین اکسید (*TPPO*)/پیریدین
- ۶۱ ۲-۵-۳-تهیه پلی (آمید-ایمید) های فعال نوری ۸۹aII-۸۹gII با استفاده از واکنش *N*-تریملیتیل ایمیدو-*L*-
- متیونین (۸۸) با دی آمین های آروماتیک مختلف با استفاده از عامل متراکم کننده تیونیل کلراید
- ۶۱ (*SOCl*₂)/پیریدین
- ۶۱ ۲-۶-استفاده از سیستم *TsCl/DMF/Py* برای پلیمر شدن مستقیم بیس (پارا-آمینوبنزویک اسید)-*N*-تریملیتیل
- ایمیدو-*L*-متیونین (۹۳) و دی آمینهای آروماتیک
- ۶۳ ۲-۶-۱-تهیه *N*-تریملیتیل ایمیدو-*L*-متیونین دی اسید کلراید (۹۲)
- ۶۳ ۲-۶-۲-تهیه بیس (پارا-آمینوبنزویک اسید)-*N*-تریملیتیل ایمیدو-*L*-متیونین (۹۳)
- ۶۴ ۲-۶-۳-واکنش پلیمر شدن مستقیم بیس (پارا-آمینوبنزویک اسید)-*N*-تریملیتیل ایمیدو-*L*-متیونین (۹۳) و دی
- ۶۵ آمین های آروماتیک
- ۶۵ ۲-۷-تهیه پلی استرهای تمام آروماتیک مقاوم حرارتی با اتصالات جانبی حجیم شامل گروههای فتالیمید و *S*-والین
- ۶۶ بوسیله سیستم تراکم مستقیم ویلز مایر
- ۶۶ ۲-۷-۱-تهیه ۲-فتالیمیدیل ۳-متیل بوتیریک اسید (۹۶)

- ۶۷ ۲-۷-۲- تهیه ۲-فتالیمیدیل-۳-متیل بوتیریک اسید کلراید (۹۷)
- ۶۸ ۲-۷-۳- تهیه دی اسید ۵-۲-فتالیمیدیل-۳-متیل بوتانویل آمینو(ایزوفتالیک اسید (۹۹)
 ۲-۷-۴- واکنش دی اسید ۵-۲-فتالیمیدیل-۳-متیل بوتانویل آمینو(ایزوفتالیک اسید (۹۹) با دی ال های
 ۶۹ آروماتیک با استفاده از عامل متراکم کننده TsCl/Py/DMF
 ۲-۸- واکنش ۵-۲-فتالیمیدیل-۳-متیل بوتانویل آمینو(ایزوفتالیک اسید (۹۹) و دی آمین های آروماتیک مختلف و
 ۷۱ تهیه پلی آمیدها به چند روش مستقیم
 ۲-۸-۱- واکنش دی اسید ۵-۲-فتالیمیدیل-۳-متیل بوتانویل آمینو(ایزوفتالیک اسید (۹۹) با دی آمین های
 ۷۱ مختلف با استفاده از واکنش فسفریله شدن
 ۷۱ ۲-۸-۲- تهیه مایعات یونی پایه ایمیدازول
 ۲-۸-۳- استفاده از مایعات یونی برای تراکم مونومر ۵-۲-فتالیمیدیل-۳-متیل بوتانویل آمینو(ایزوفتالیک اسید
 ۷۲ (۹۹) و دی آمین های مختلف
 ۲-۸-۴- استفاده از مایعات یونی و تابش ریز موج برای تراکم مونومر ۵-۲-فتالیمیدیل-۳-متیل بوتانویل
 ۷۲ آمینو(ایزوفتالیک اسید (۹۹) و دی آمین های مختلف

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۳-۱- پلیمر کردن مستقیم بیس (پارا-آمینوزوییک اسید)-*N*-تری ملیتیل ایمیدو-*S*-والین (۷۸) و دی ال های
 ۷۵ آروماتیک
 ۳-۱-۱- تهیه دی اسید بیس (پارا-آمینوزوییک اسید)-*N*-تری ملیتیل ایمیدو-*S*-والین (۷۸)
 ۳-۱-۲- واکنش پلیمر شدن بیس (پارا-آمینوزوییک اسید)-*N*-تری ملیتیل ایمیدو-*S*-والین (۷۸) با دی ال های
 ۷۸ آروماتیک
 ۳-۱-۳- بررسی ساختار و خواص پلی (آمید-استر-ایمید)های تهیه شده از واکنش پلیمر شدن بیس (پارا-
 ۸۴ آمینوزوییک اسید)-*N*-تری ملیتیل ایمیدو-*S*-والین (۷۸) با دی ال های آروماتیک
 ۳-۲- تهیه پلی (آمید-ایمید)های فعال نوری: پلیمر کردن مستقیم بیس (پارا-آمینوزوییک اسید)-*N*-تری ملیتیل
 ۸۷ ایمیدو-*S*-والین (۷۸) و دی آمینهای آروماتیک
 ۳-۱-۲- تهیه پلیمرهای فعال نوری ۸۵a-۸۵f
 ۸۷

- ۹۲ ۲-۲-۳- شناسایی و بررسی خواص پلیمرهای فعال نوری ۸۵a-۸۵f
- ۳-۳- استفاده از روشهای مختلف پلیمر کردن مستقیم برای واکنش پلیمر شدن *N*-تری ملیتیل ایمیدو-*L*-متیونین (۸۸) و دی آمین های ۹۶
- ۹۶ ۱-۳-۳- تهیه دی اسید *N*-تری ملیتیل ایمیدو-*L*-متیونین (۸۸) ۹۶
- ۹۹ ۲-۳-۳- روش I: تهیه پلیمرهای فعال نوری ۸۹aI-۸۹gI با استفاده از عامل متراکم کننده TsCl/TPPO/Py ۹۹
- ۱۰۲ ۳-۳-۳- روش II: تهیه پلیمرهای فعال نوری ۸۹aII-۸۹gII با استفاده از عامل متراکم کننده SOCl₂/Py ۱۰۲
- ۱۰۴ ۴-۳-۳- شناسایی و بررسی خواص پلیمرهای فعال نوری ۸۹aI-۸۹gI و ۸۹aII-۸۹gII ۱۰۴
- ۴-۳- واکنش پلیمر کردن مستقیم بیس (پارا-آمینو بنزویک اسید)-*N*-تری ملیتیل ایمیدو-*L*-متیونین (۹۳) با دی آمینهای آروماتیک ۱۰۸
- ۱۰۸ ۱-۴-۳- تهیه دی اسید بیس (پارا-آمینو بنزویک اسید)-*N*-تری ملیتیل ایمیدو-*L*-متیونین (۹۳) ۱۰۸
- ۱۱۰ ۲-۴-۳- تهیه پلیمرهای فعال نوری ۹۴a-۹۴f ۱۱۰
- ۱۱۲ ۳-۴-۳- شناسایی و بررسی خواص پلیمرهای فعال نوری ۹۴a-۹۴f ۱۱۲
- ۵-۳- تهیه پلی استرهای تمام آروماتیک مقاوم حرارتی با گروههای جانبی فتالیمید و *S*-والین بوسیله سیستم تراکم مستقیم ویلز مایر ۱۱۴
- ۱۱۴ ۱-۵-۳- سنتز دی اسید ۵-(۲-فتالیمیدیل-۳-متیل بوتانویل آمینو)ایزوفتالیک اسید (۹۹) ۱۱۴
- ۲-۵-۳- واکنش پلی استر شدن دی اسید ۵-(۲-فتالیمیدیل-۳-متیل بوتانویل آمینو)ایزوفتالیک اسید (۹۹) با دی ال های آروماتیک ۱۲۰
- ۱۲۲ ۳-۵-۳- بررسی ساختار و خواص پلی استرهای ۱۰۰a-۱۰۰g ۱۲۲
- ۶-۳- روشهای مستقیم مختلف برای واکنش ۵-(۲-فتالیمیدیل-۳-متیل بوتانویل آمینو)ایزوفتالیک اسید (۹۹) و دی آمین های آروماتیک ۱۲۷
- ۱۲۷ ۱-۶-۳- روش I: استفاده از واکنش فسفریله شدن برای تهیه پلی آمیدهای ۱۰۱aI-۱۰۱gI ۱۲۷
- ۱۲۹ ۲-۶-۳- بررسی ساختار و خواص پلی آمیدهای ۱۰۱aI-۱۰۱gI ۱۲۹
- ۱۳۳ ۳-۶-۳- روش II: تهیه و استفاده از مایعات یونی برای تهیه پلی آمیدهای ۱۰۱aII-۱۰۱gII ۱۳۳
- ۱۳۶ ۴-۶-۳- بررسی خواص پلی آمیدهای ۱۰۱aII-۱۰۱hII ۱۳۶

۳-۶-۵- روش III: استفاده از مایعات یونی به کمک تابش ریز موج برای تهیه پلی آمیدهای

۱۴۰ ۱۰۱aIII-۱۰۱hIII

۱۴۲ ۱۰۱aIII-۱۰۱hIII پلی آمیدهای خواص بررسی خواص پلی آمیدهای

۱۴۵ ۳-۷- نتیجه گیری و جمع بندی کلی از تحقیقات انجام شده

پیوستها:

۱۴۷ فهرست علائم اختصاری به کار رفته در متن رساله

۱۴۹ ساختار و نام برخی از ترکیبات تهیه شده در رساله

۱۵۱ مراجع

۱۶۳ چکیده انگلیسی

فهرست جداول

<u>صفحه</u>	<u>جدول</u>
۶۴	جدول ۱-۲- نتایج آنالیز عنصری دی اسید ۹۳ با فرمول $C_{28}H_{23}N_3O_8S$
۶۹	جدول ۲-۲- نتایج آنالیز عنصری دی اسید ۹۹ با فرمول $C_{21}H_{18}N_2O_7$
۷۹	جدول ۱-۳- ساختار دی ال های استفاده شده برای تهیه پلی استرها.....
۸۱	جدول ۲-۳- تأثیر زمانهای مختلف ایجینگ بر روی پلیمر ۸۰a تهیه شده به روش تراکمی مستقیم با استفاده از عامل متراکم کننده $TsCl/Py/DMF$
۸۱	جدول ۳-۳- تأثیر مقدار DMF اضافه شده بر روی پلیمر ۸۰a تهیه شده به روش تراکمی مستقیم با استفاده از عامل متراکم کننده $TsCl/Py/DMF$
۸۱	جدول ۴-۳- تأثیر زمان واکنش بر روی پلیمر ۸۰a تهیه شده به روش تراکمی مستقیم با استفاده از عامل متراکم کننده $TsCl/Py/DMF$
۸۲	جدول ۵-۳- تأثیر دمای واکنش بر روی پلیمر ۸۰a تهیه شده به روش تراکمی مستقیم با استفاده از عامل متراکم کننده $TsCl/Py/DMF$
۸۲	جدول ۶-۳- شرایط بهینه شده برای تهیه پلی (آمید-استر-ایمید)ها.....
۸۲	جدول ۷-۳- تهیه و برخی از خواص فیزیکی پلیمرهای ۸۰j-۸۰a تهیه شده به روش تراکمی مستقیم با استفاده از عامل متراکم کننده $TsCl/Py/DMF$
۸۳	جدول ۸-۳- نتایج آنالیز عنصری پلیمرهای ۸۰b و ۸۰c.....
۸۵	جدول ۹-۳- ساختار دی آمین های استفاده شده برای تهیه کوپلی آمیدها.....
۹۱	جدول ۱۰-۳- شرایط بهینه شده برای تهیه پلی (آمید-ایمید)ها.....
۹۱	جدول ۱۱-۳- تهیه و برخی از خواص فیزیکی پلی (آمید-ایمید)های ۸۵f-۸۵a تهیه شده به روش تراکمی مستقیم با استفاده از عامل متراکم کننده $TsCl/Py/DMF$
۹۴	جدول ۱۲-۳- نتایج آنالیز عنصری پلیمرهای ۸۵d و ۸۵a.....
۹۶	جدول ۱۳-۳- خواص حرارتی پلیمرهای ۸۵b و ۸۵a.....
۱۰۰	جدول ۱۴-۳- شرایط بهینه شده برای تهیه پلی (آمید-ایمید)ها با استفاده از عامل متراکم کننده $TsCl/TPPO/Py$

- جدول ۳-۱۵- تهیه و برخی از خواص فیزیکی پلی(آمید-ایمید)های ۸۹aI-۸۹gI تهیه شده به روش تراکمی مستقیم
 ۱۰۲ با استفاده از عامل متراکم کننده TsCl/TPPO/Py
- جدول ۳-۱۶- شرایط بهینه شده برای تهیه پلی(آمید-ایمید)ها با استفاده از عامل متراکم کننده SOCl₂/Py
 ۱۰۳
 جدول ۳-۱۷- تهیه و برخی از خواص فیزیکی پلی(آمید-ایمید)های ۸۹aII-۸۹gII تهیه شده به روش تراکمی مستقیم
 ۱۰۴ با استفاده از عامل متراکم کننده SOCl₂/Py
- جدول ۳-۱۸- نتایج آنالیز عنصری پلیمرهای ۸۹c و ۸۹d
 ۱۰۶
 جدول ۳-۱۹- خواص حرارتی پلی(آمید-ایمید)های ۸۹aI, ۸۹cI, ۸۹aII و ۸۹cII
 ۱۰۷
 جدول ۳-۲۰- شرایط بهینه شده برای تهیه پلی(آمید-ایمید)های تهیه شده از دی اسید ۹۳ توسط عامل متراکم کننده
 ۱۱۱ TsCl/DMF/Py
- جدول ۳-۲۱- سنتز و برخی از خواص فیزیکی پلی(آمید-ایمید)های ۹۴a-۹۴f تهیه شده به روش تراکمی مستقیم با
 ۱۱۱ استفاده از عامل متراکم کننده TsCl/Py/DMF
- جدول ۳-۲۲- نتایج آنالیز عنصری پلیمرهای ۹۴a و ۹۴d
 ۱۱۲
 جدول ۳-۲۳- خواص حرارتی پلیمرهای ۹۴a و ۹۴c
 ۱۱۴
 جدول ۳-۲۴- تهیه و برخی از خواص فیزیکی پلیمرهای ۱۰۰a-۱۰۰g تهیه شده به روش تراکمی مستقیم با استفاده از
 ۱۲۲ عامل متراکم کننده TsCl/Py/DMF
- جدول ۳-۲۵- نتایج آنالیز عنصری پلیمرهای ۱۰۰b و ۱۰۰e
 ۱۲۵
 جدول ۳-۲۶- خواص حرارتی پلیمرهای ۱۰۰b و ۱۰۰d
 ۱۲۶
 جدول ۳-۲۷- تهیه و برخی از خواص فیزیکی پلی آمیدهای ۱۰۱aI-۱۰۱gI تهیه شده به روش تراکمی مستقیم با
 ۱۲۸ استفاده از عامل متراکم کننده TPP/NMP/Py
- جدول ۳-۲۸- نتایج آنالیز عنصری پلیمرهای ۱۰۰b و ۱۰۰e
 ۱۲۹
 جدول ۳-۲۹- خواص حرارتی پلیمرهای ۱۰۱aI و ۱۰۱dI
 ۱۳۲
 جدول ۳-۳۰- تأثیر مایعات یونی مختلف بر روی راندمان و ویسکوزیته ذاتی ۱۰۱aII
 ۱۳۴
 جدول ۳-۳۱- شرایط واکنش برای تهیه پلی آمیدهای ۱۰۱hII-۱۰۱aII
 ۱۳۴
 جدول ۳-۳۲- تهیه و برخی از خواص فیزیکی پلی آمیدهای ۱۰۱hII-۱۰۱aII تهیه شده به روش تراکمی مستقیم در
 ۱۳۵ مایع یونی در حضور TPP

- جدول ۳-۳۳- خواص حرارتی تعدادی از پلی آمیدهای تهیه شده توسط روشهای I و II..... ۱۳۹
- جدول ۳-۳۴- تأثیر مایعات یونی مختلف بر روی راندمان و ویسکوزیته ذاتی ۱۰۱aIII تهیه شده توسط تابش ریز موج..... ۱۴۱
- جدول ۳-۳۵- شرایط واکنش برای تهیه پلی آمیدهای ۱۰۱hIII-۱۰۱aIII تحت تابش ریز موج..... ۱۴۱
- جدول ۳-۳۶- تهیه و برخی از خواص فیزیکی پلی آمیدهای ۱۰۱hIII-۱۰۱aIII تهیه شده به روش تراکمی مستقیم در مایع یونی در حضور TPP و تابش ریز موج..... ۱۴۲
- جدول ۳-۳۷- خواص حرارتی پلی آمیدهای ۱۰۱dIII و ۱۰۱aIII..... ۱۴۴

فهرست شکل ها

صفحه

شکل

- شکل ۳-۱- طیف $^1\text{H NMR}$ (300 MHz) دی اسید ۷۵ در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق..... ۷۶
- شکل ۳-۲- طیف FT-IR دی اسید کلراید ۷۶..... ۷۷
- شکل ۳-۳- طیف $^1\text{H NMR}$ (300 MHz) مونومر ۷۸ در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق..... ۷۷
- شکل ۳-۴- طیف $^1\text{H NMR}$ (300 MHz) گسترش یافته مونومر ۷۸ در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق..... ۷۸
- شکل ۳-۵- طیف $^1\text{H NMR}$ (300 MHz) پلیمر ۸۰z در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق..... ۸۴
- شکل ۳-۶- نمودار حرارتی (TGA/DTA) پلیمر ۸۰c تحت اتمسفر ازت..... ۸۶
- شکل ۳-۷- تأثیر مقدار DMF اضافه شده بر روی پلی (آمید-ایمید) ۸۵a تهیه شده به روش تراکمی مستقیم با استفاده از عامل متراکم کننده TsCl/Py/DMF ۸۹
- شکل ۳-۸- تأثیر زمانهای مختلف ایجینگ بر روی پلی (آمید-ایمید) ۸۵a تهیه شده به روش تراکمی مستقیم با استفاده از عامل متراکم کننده TsCl/Py/DMF ۸۹
- شکل ۳-۹- تأثیر دمای واکنش بر روی پلی (آمید-ایمید) ۸۵a تهیه شده به روش تراکمی مستقیم با استفاده از عامل متراکم کننده TsCl/Py/DMF ۹۰
- شکل ۳-۱۰- تأثیر زمان واکنش بر روی پلی (آمید-ایمید) ۸۵a تهیه شده به روش تراکمی مستقیم با استفاده از عامل متراکم کننده TsCl/Py/DMF ۹۰
- شکل ۳-۱۱- طیف FT-IR پلیمر ۸۵f..... ۹۲
- شکل ۳-۱۲- طیف $^1\text{H NMR}$ (300 MHz) پلیمر ۸۵b در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق..... ۹۳
- شکل ۳-۱۳- نمودار حرارتی (TGA) پلیمر ۸۵a تحت اتمسفر ازت..... ۹۵
- شکل ۳-۱۴- نمودار حرارتی (TGA) پلیمر ۸۵b تحت اتمسفر ازت..... ۹۵
- شکل ۳-۱۵- طیف جرمی EI دی اسید ۸۸..... ۹۷
- شکل ۳-۱۶- طیف $^1\text{H NMR}$ (300 MHz) دی اسید ۸۸ در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق..... ۹۸
- شکل ۳-۱۷- الف) طیف $^{13}\text{C NMR}$ (300 MHz) دی اسید ۸۸ در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق..... ۹۹
- شکل ۳-۱۷- ب) طیف گسترش یافته $^{13}\text{C NMR}$ (300 MHz) دی اسید ۸۸ در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق... ۹۹

شکل ۳-۱۸- نمودار حرارتی (TGA) پلیمرهای ۸۹aI و ۸۹aII تحت اتمسفر ازت و با سرعت افزایش دمای	۱۰۶
..... $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
شکل ۳-۱۹- نمودار حرارتی (TGA) پلیمرهای ۸۹cI و ۸۹cII تحت اتمسفر ازت و با سرعت افزایش دمای	۱۰۷
..... $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
شکل ۳-۲۰- طیف FT-IR دی اسید کلراید ۹۲.....	۱۱۰
شکل ۳-۲۱- طیف $^1\text{H NMR}$ (300 MHz) مونومر ۹۳ در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۱۱۰
شکل ۳-۲۲- نمودارهای حرارتی (TGA) پلیمرهای ۹۴a و ۹۴c تحت اتمسفر ازت و با سرعت افزایش دمای	۱۱۳
..... $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
شکل ۳-۲۳- طیف $^1\text{H NMR}$ (500 MHz) امید اسید ۹۶ در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۱۱۶
شکل ۳-۲۴- طیف $^{13}\text{C NMR}$ (500 MHz) امید اسید ۹۶ در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۱۱۶
شکل ۳-۲۴- طیف $^{13}\text{C NMR}$ (500 MHz) امید اسید ۹۶ در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۱۱۶
شکل ۳-۲۵- طیف FT-IR دی اسید کلراید ۹۷.....	۱۱۷
شکل ۳-۲۶- طیف $^1\text{H NMR}$ (500 MHz) اسید کلراید ۹۷ در حلال CDCl_3 در دمای اتاق.....	۱۱۸
شکل ۳-۲۷- طیف $^{13}\text{C NMR}$ (500 MHz) اسید کلراید ۹۷ در حلال CDCl_3 در دمای اتاق.....	۱۱۸
شکل ۳-۲۸- طیف $^1\text{H NMR}$ (500 MHz) دی اسید ۹۹ در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۱۱۹
شکل ۳-۲۹- طیف $^{13}\text{C NMR}$ (500 MHz) دی اسید ۹۹ در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۱۲۰
شکل ۳-۳۰- طیف $^1\text{H NMR}$ (500 MHz) پلیمر ۱۰۰a در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۱۲۳
شکل ۳-۳۱- طیف $^1\text{H NMR}$ (500 MHz) پلیمر ۱۰۰e در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۱۲۴
شکل ۳-۳۲- نمودار حرارتی (TGA/DTA) پلیمر ۱۰۰b تحت اتمسفر ازت و با سرعت افزایش دمای $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$..	۱۲۵
شکل ۳-۳۳- نمودار حرارتی (TGA/DTA) پلیمر ۱۰۰d تحت اتمسفر ازت و با سرعت افزایش دمای $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$..	۱۲۶
شکل ۳-۳۴- طیف $^1\text{H NMR}$ (500 MHz) پلیمر ۱۰۱aI در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۱۳۰
شکل ۳-۳۵- طیف $^1\text{H NMR}$ (500 MHz) پلیمر ۱۰۱bI در حلال DMSO-d_6 در دمای اتاق.....	۱۳۱
شکل ۳-۳۶- نمودارهای حرارتی (TGA) پلیمرهای ۱۰۱aI و ۱۰۱dI تحت اتمسفر ازت.....	۱۳۲
شکل ۳-۳۷- نمودارهای حرارتی (TGA) پلیمرهای ۱۰۱aI و ۱۰۱aII تحت اتمسفر ازت.....	۱۳۸
شکل ۳-۳۸- نمودارهای حرارتی (TGA) پلیمرهای ۱۰۱dI و ۱۰۱dII تحت اتمسفر ازت.....	۱۳۸

شکل ۳-۳۹- نمودارهای حرارتی (TGA) پلیمرهای ۱۰۱aIII و ۱۰۱dIII تحت اتمسفر ازت..... ۱۴۴

چکیده

در این پروژه تحقیقاتی مونومرهای بیس (پارا-آمینوزوویک اسید)-*N*-تریملیتیل ایمیدو-*S*-والین، *N*-تریملیتیل ایمیدو-*L*-متیونین، بیس (پارا-آمینوزوویک اسید)-*N*-تریملیتیل ایمیدو-*L*-متیونین و ۵-(۲-فتالایمیدیل-۳-متیل بوتانویل آمینو) ایزوفتالیک اسید به عنوان دی اسیدهای جدید تهیه شدند. این مونومرها دارای قطعات *S*-والین و *L*-متیونین بوده و فعال نوری هستند. ساختار این ترکیبات با استفاده از تکنیکهای $^1\text{H NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ ، FT-IR، چرخش نوری و آنالیز عنصری تایید شدند. سری جدیدی از پلی (آمید-ایمید)ها، پلی (استر-ایمید)ها، پلی (استر-آمید-ایمید)ها، پلی آمیدها و پلی استرهای تمام آروماتیک فعال نوری با استفاده از واکنش این دی اسیدها با دی ال ها یا دی آمین ها تهیه شدند. از پلیمر شدن تراکمی مستقیم با استفاده از عامل متراکم کننده توسط کلراید N,N -(TsCl)/دی متیل فرمامید (DMF)/پیریدین برای تهیه ی پلی استرها استفاده شد و برای تهیه ی پلی آمیدها علاوه بر عامل متراکم کننده مذکور از سیستمهای تیونیل کلراید در پیریدین، TsCl/تری فنیل فسفین اکساید/پیریدین، *N*-متیل-۲-پیرولیدون (NMP)/تری فنیل فسفیت (TPP)/پیریدین/کلسیم کلراید و TPP در مایعات یونی به عنوان عامل متراکم کننده استفاده شد. تمام این روشها، مستقیم هستند بنابراین برای تهیه پلیمر احتیاج به تهیه اسید کلراید نیست. استفاده از مایعات یونی سبب حذف حلالهای سمی و بد بویی نظیر NMP و پیریدین از محیط واکنش می شود. دو روش برای تهیه پلی آمیدها در مایعات یونی استفاده شد: حرارت دادن معمولی و استفاده از تابش ریز موج. مهمترین مزیت استفاده از تابش ریز موج برای تهیه پلیمرها این است که پلیمرها در مدت زمان کوتاهی سنتز می گردند. ساختار و خواص پلیمرهای حاصل با استفاده از تکنیکهای FT-IR، $^1\text{H NMR}$ ، چرخش نوری، آنالیز عنصری و آنالیز حرارتی وزن سنجی بررسی شدند. پلیمرهای به دست آمده دارای ویسکوزیته ذاتی ۰/۷۵-۰/۲۵ dL/g می باشند. این پلیمرها دارای مقاومت حرارتی خوب تا عالی می باشند، به علاوه حاوی قطعات انعطاف پذیر آمینو اسیدی هستند و حلالیت تقریباً خوبی دارند. پلیمرهایی که از مونومر ۵-(۲-فتالایمیدیل-۳-متیل بوتانویل آمینو) ایزوفتالیک اسید تهیه شدند، دارای گروههای جانبی حجیم می باشند، که این گروهها از نزدیک شدن رشته های پلیمری جلوگیری می کند و بنابراین حلالیت بالاتری دارند. به خاطر وجود آمینو اسیدهای مختلف در این پلیمرها، انتظار میرود که آنها زیست تخریب پذیر و زیست سازگار باشند. همچنین ساختار کایرال این پلیمرها، پتانسیل کاربرد به عنوان فاز ثابت کایرال در کروماتوگرافی برای جدا سازی مخلوط های انانتیومر از یکدیگر را برای آنها فراهم می نماید.

فصل اول

مقدمه

۱-۱- پلیمرها

پلاستیکها، لاستیکها، پوشاکها، چسبها، پروتئین و سلولز نمونه هایی از دنیای پرجاذبه شیمی پلیمر می باشند. تعداد زیادی از پلیمرهای مصنوعی به مرحله ظهور می رسند، و برخی دیگر بر کاربردشان افزوده می گردد. پلی استرها و الیاف پارچه های نایلونی و الیاف محکم و بادوام پلی آمید برای لباسهای ضدگلوله کم وزن، پلی اتیلن پلاستیکی که در تولید بطریهای شیر به کار می رود، پلاستیک پلی یورتان که در ساخت قلب مصنوعی به کار رفته است، لاستیک که برای تایرهای اتومبیل قابل استفاده است، همگی جزء پلیمرها محسوب می شوند [۱].

۱-۲- روشهای پلیمر شدن

اولین تقسیم بندی واکنش های پلیمری در سال ۱۹۲۹ میلادی توسط کاروترز^۱ بیان شد که این واکنش ها را به دو دسته پلیمر شدن افزایشی^۲ و پلیمر شدن تراکمی^۳ تقسیم کرد. مبنای این تقسیم بندی اساساً ترکیب و ساختار پلیمر بود. سپس در سال ۱۹۵۰ میلادی این تقسیم بندی بر اساس مکانیسم واکنش پلیمر شدن توسط مارک^۴ اصلاح شد و به دو دسته پلیمر شدن زنجیره ای و مرحله ای تقسیم شد. پلیمرهای مصنوعی از ترکیبهای با وزن مولکولی پایین، در اثر

1- Carothers

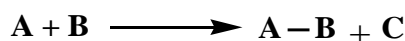
2- Polyaddition

3- Polycondensation

4- Mark

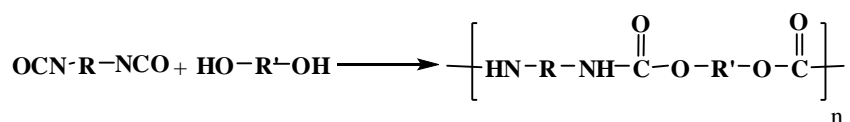
واکنش‌های پلیمر شدن افزایشی و پلیمر شدن تراکمی مستقیم، همچنین در اثر تبدیل شیمیایی سایر پلیمرهای مصنوعی و طبیعی تهیه می‌شوند [۱،۲].

واکنشهای پلیمر شدن مرحله‌ای واکنشهای آلی هستند که برای تولید مولکولهای خطی بزرگ، مولکولهای دو عاملی و یا برای تولید شبکه‌های پلیمر از مخلوط مولکولهای دو یا چند عاملی به کار برده می‌شوند. 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 هستند 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.



طرح ۱-۱

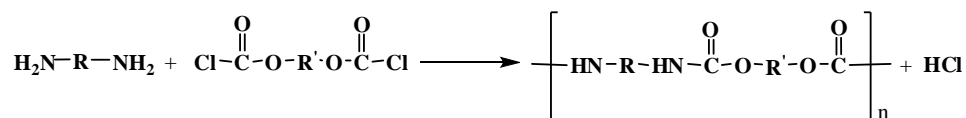
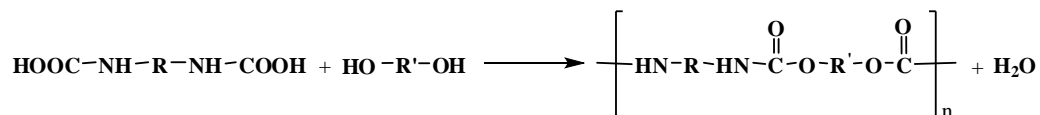
پلیمرهایی که از طریق این واکنش‌های پلیمر شدن تراکمی تشکیل می‌شوند، به پلیمرهای تراکمی موسومند. مثلاً از افزایش یک دی‌ال به دی‌ایزوسیانات پلی‌یورتان تشکیل می‌شود که از نظر ساختاری یک پلیمر تراکمی است. این درحالی است که پلیمر از واکنش تراکمی تهیه نشده، بلکه از یک واکنش افزایشی بدون حذف محصول فرعی به دست آمده است (طرح ۲-۱).



R, R' = alkyl, aryl

طرح ۲-۱

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



R, R' = alkyl, aryl

طرح ۳-۱