

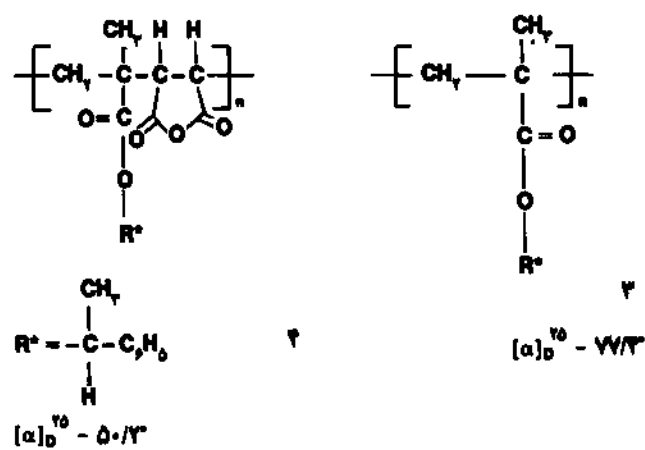
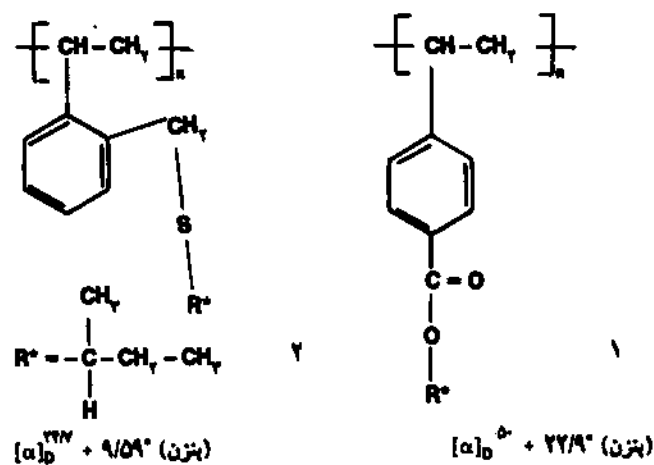
سنتز پلیمرهای فعال نوری با استفاده از ترکیبهای تری آزولین دی اونها ی کایرال

The Synthesis of Optical Active polymers with the Use of Chiral Triazolinediones.

شادپور ملک پور اسطوکی
دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده شیمی

واژه‌های کلیدی:

سنتز، پلی‌دی‌ان، تری‌آزولین دی‌اون، فعالیت نوری، گراتروی



شکل ۱ - پلیمرهای فعال نوری

Key words:
synthesis, polydiene, triazolinediones, optical active, viscosity

چکیده

در اثر واکنش تری‌آزولین دی‌اونها ی کایرال با پلی‌دی‌انها، پلیمرهای فعال نوری تهیه می‌شوند. پلی‌دی‌ان -۱-۲،۱-۳ با وزن مولکولی ۲۰۰/۰۰۰ و ۳۰۰/۰۰۰ پس از واکنش تری‌آزولین دی‌اون [B-(+)-CTD] در حضور حلال مناسب و در مایع اطاق واکنش می‌دهد و پلیمرهای جدید تولید می‌شود. این پلیمرها فعالیت نوری دارند. در پژوهش حاضر گراتروی این پلیمرها در درصدی وزنی مختلف تری‌آزولین دی‌اونها ی کایرال در مخلوط واکنش اندازه‌گیری و مشاهده شد که گراتروی به دلیل وجود نیروهای بین مولکولی از نوع پیوند هیدروژنی، با افزایش درصد تبدیل کم می‌شود. ساختار پلیمرهای جدید از طریق روشهای مختلف طیف‌سنجی مانند IR، ¹H-NMR، ¹³C-NMR شناسایی شد. بعضی از خواص فیزیکی پلیمرهای جدید نیز مورد بررسی قرار گرفت.

مقدمه

هموپلیمرها و کوپلیمرهای فعال نوری از روشهای مختلف سنتز و در نوشتارها گزارش شده‌اند [1-11]. به عنوان مثال مونومرهای مانند S-d - بوتیل - پارا - وینیل بنزوات [2] و اورتو وینیل بنزوات S-d - بوتیل سولفید [3] در اثر آغازگرهایی مانند بنزوپروکسید و α،α - آزوبیس ایزو بوتیر و نیتریل، از طریق واکنش رادیکالی پلیمر می‌شوند. پلیمرهای حاصل (۱ و ۲) فعالیت نوری دارند و در حلال بنزن چرخش ویژه‌ای به ترتیب برابر ۲۲/۹° + و ۹/۵۹° + نشان می‌دهد (شکل ۱). مونومر S-α - متیل بنزوات [4] در حضور ترکیب α و α' آزوبیس ایزو بوتیر و نیتریل به عنوان آغازگر، به پلی S-α - متیل بنزوات کربلات (۳) تبدیل می‌شود. این پلیمر در اثر واکنش بعدی با فسفونیم پدید، پلی متا کربلیک اسید تولید می‌کند که فاقد فعالیت نوری است. همچنین از S-α - متیل بنزوات کربلات در اثر واکنش کوپلیمر شدن با مالئیک انیدرید، کوپلیمر (۴) بدست می‌آید که فعالیت نوری از خود نشان می‌دهد.

علوم نوین پارس، سال چهارم، شماره سوم

در شرایطی که پلیمرهای حاصل در حلال محلول بودند، در غیر حلال رسوبگیری شدند. نتایج به دست آمده در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول ۱ - واکنش افزایشی CTD(-)S با سیس - پلی - ۴،۱ - بوتادیان در درصدهای مختلف CTD(-)S در دمای اطاق

تولون	۰/۱۳	۵	-	(پ)
تولون	۰/۵۰	۱۰	(۵/۴۷)۱۰	(پ)
تولون	۲۲	۲۰	(۸۴۰)۱۹	(پ)
تولون	۹۶	۳۰	(۱۲/۷۵)۳۵	۱۲۵
تولون و DMSO	۸	۵۰	(۱۱/۴۹)۳۳	۱۵۰
تولون و THF	۲۲	۱۰۰	(۱۲/۵۱)۳۹	۱۶۳

الف - به طور تقریبی توسط دستگاه اندازه گیری نقطه ذوب به دست آمد.
ب - نقطه نرم شدن پایتتر از دمای اطاق است.

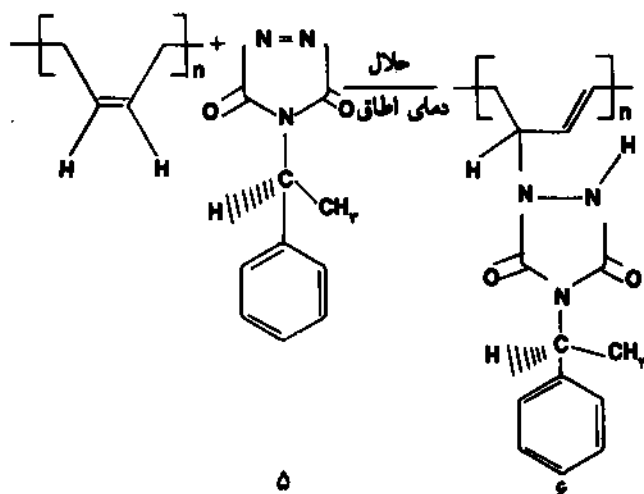
بحث و نتیجه گیری

چندین پلی دیان مانند سیس - ۴،۱ - بوتادیان (وزن مولکولی بین ۲۰۰/۰۰۰ و ۳۰۰/۰۰۰)، سیندیوتاکتیک پلی - ۲،۱ - بوتادیان و پلی ۲،۱ - بوتادیان مایع شامل ۸۵ درصد گروه وینیل با وزن مولکولی ۲۰۰۰ برای این مطالعه انتخاب شدند که در این مقاله فقط واکنشهای سیس - ۴،۱ - بوتادیان بررسی می شود.

واکنش سیس - پلی - ۴،۱ - بوتادیان با ترکیب CTD(-)S (۵) در حلالهای مختلف و در درصد تبدیلیهای متفاوت انجام شد (معادله ۱). برای شناسایی هر چه بهتر پلیمرهای تغییر شکل یافته، ساختار مدل، از طریق واکنش CTD(-)S با گاز پروپن تهیه گردید. واکنش از طریق مکانیسم گرفتن هیدروژن و افزایش آن (Hydrogen abstraction addition reaction) انجام شد و ساختار مدل به طور کامل توسط IR، NMR-H، NMR-C و تجزیه عنصری، شناسایی شد [12]. پلیمر فعال نوری (۶) در درصدهای تبدیل ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۵۰ و ۱۰۰ بر حسب مقدار CTD(-)S تهیه شد (جدول ۱). CTD(-)S در حلالهای تولون و متیلن کلرید محلول و پایدار است [12]، لذا برای تهیه پلیمرهای فعال نوری با درصد تبدیل ۵ تا ۳۰ از حلال تولون استفاده شد. در تبدیل ۵ درصد، واکنش در دمای اطاق و در مدت ۸ دقیقه کامل شد و پلیمر حاصل در اتانول به عنوان غیر حلال رسوبگیری شد. نقطه نرم شدن پلیمر به دست آمده پایین تر از دمای اطاق می باشد که به همین دلیل محصول به صورت الاستومر است. واکنش افزایشی در ۱۰ درصد CTD(-)S در حدود ۱۰ دقیقه کامل می شود و پلیمر حاصل با این حال دارای

هدف از این پژوهش سنتز پلیمرهای جدید فعال نوری با استفاده از ترکیب N-استخلاف شده - ۴،۲،۱ - تری آزولین - ۵،۳ - دی اون و واکنش آن با یک مجموعه از پلی دیانها بود. برای این منظور (-)S، (+)R - ۴ - (α-متیل بنزیل) - ۴،۲،۱ - تری آزولین - ۵،۳ - دی اون، CTD (chiral triazolinediones)، با استفاده از آمین با فعالیتی نوری خالص و مجموعه ای از واکنشهای شیمیایی ساخته شدند [12]. در این مقاله فقط واکنش بین CTD(-)S و ۴،۱ - پلی دیان بررسی می شود و واکنشهای CTD(+)-R و CTD(-)S با دیانهای دیگر در مقاله بعدی ارائه خواهد شد.

معادله (۱)



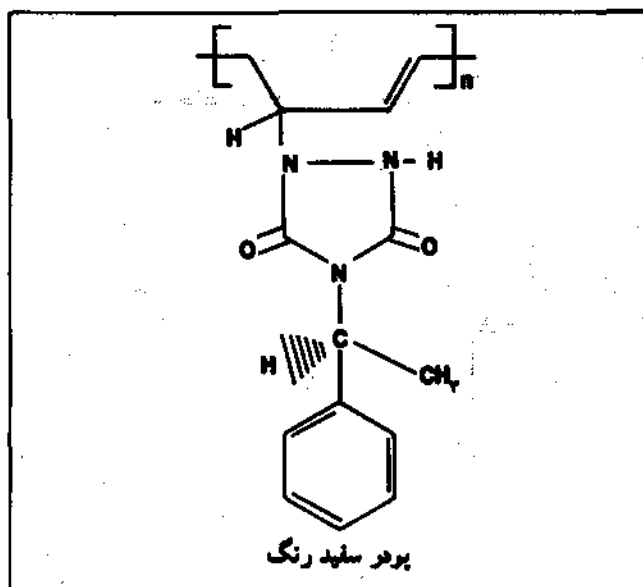
تجربی

نقطه ذوب تمام ترکیبهای جامد به وسیله دستگاه الکتریکی اندازه گیری نقطه ذوب Thomas-Hoover melting point apparatus تعیین شد و در مورد نقاط ذوب تصحیحی انجام نگرفت. طیف IR نمونه ها، به صورت قرص KBr، با استفاده از طیف سنج Perkin-Elmer 281 به دست آمد. طیفهای رزونانس مغناطیسی هسته پروتون و هسته کربن ۱۳ (NMR-H، NMR-C) به وسیله طیف سنج Jeol JNM-FX-100 تعیین شد. تجزیه عنصری به وسیله بخش شیمی دانشگاه فلوریدا و آزمایشگاه میکروآنالیز آتلانتیک در جورجیا انجام شد. گرانروی ذاتی با استفاده از گرانروسنج Cannon-Ubbelohde Semimicro اندازه گیری شد. چرخش ویژه توسط دستگاه پلاریمتر Rudolph Res. Autopol III و Perkin-Elmer Model 141 تعیین گردید.

واکنش CTD(-)S با سیس - ۴،۱ - بوتادیان در دمای اطاق، با افزایش تدریجی مقدار معینی از ترکیب اول تری آزولین دی اون کایرال (بر حسب تعداد مول واحد تکراری در پلی دیان) در حلال مناسبی انجام شد.

حلالهای نسبتاً قطبی انحلال پذیر است ولی با افزایش درصد S-(-)CTD پلیمرهای جدید به دست آمده در حلالهای قطبی محلول اند. این تغییرات به علت وارد شدن گروه قطبی آویزان بر روی زنجیر پلیمر است. با مطالعه طیف IR، اطلاعات بسیار جالبی در حدود پیوستگی گروه آویزان پورازول (Urazole) به زنجیر پلیمر و پیوند هیدروژنی درون و بین مولکولی به دست آمد. پلیمر تغییر شکل یافته در اثر افزایش ۱۰۰ درصد S-(-)CTD به صورت پودر است، لذا قرص KBr آن به آسانی تهیه شد. طیف IR این پلیمر ارتعاشهای کششی N-H را در ناحیههای 3450 cm^{-1}

جدول ۲ - اطلاعات به دست آمده توسط طیف IR پلیمر سیس - ۴،۱ - بوتانی آن تغییر شکل یافته در اثر افزایش ۱۰۰ درصد CTD (-) S -



متوسط و پهن	۳۳۵۰	جذب کششی N-H (آزاد)
متوسط و پهن	۳۲۲۰	جذب کششی N-H (پیوند هیدروژنی)
ضعیف	۱۵۰۰	جذب کششی N-H
قوی	۱۷۶۵	جذب کششی C=O
قوی	۱۷۰۰	جذب کششی C-N
قوی	۱۳۲۰	جذب کششی خارج از صفحه C-H آروماتیک
متوسط	۷۶۰	جذب کششی خارج از صفحه C=C
متوسط	۷۰۰	حلقه آروماتیک

و 3220 cm^{-1} نشان می‌دهد. جذب اولی مربوط به پیوند N-H آزاد و جذب دومی مربوط به پیوند N-H با پیوند هیدروژنی است. شواهدی برای چنین پیوند هیدروژنی درون مولکولی، قبلاً توسط تجزیه ساختار مدل به وسیله پرتو ایکس ارائه شده است [13]. حضور گروه پورازول در زنجیر

نقطه نرم شدن پایین است. پلیمر تغییر شکل یافته در ۲۰ درصد S-(-)CTD، در حلال تولوئن رسوب کرد. این پلیمر نیز دارای نقطه نرم شدن پایین است. واکنشهای افزایشی در درصدهای مختلف و نتایج به دست آمده در جدول ۱ خلاصه شده است. پلیمرهای جدید ساخته شده در درصدهای تبدیل مختلف از طریق حل کردن در حلال مناسب و سپس رسوب دادن در یک غیر حلال خالص سازی شدند. با استفاده از نتیجه فوق این نتیجه به دست می‌آید که در درصدهای تبدیل پایین (تا ۲۰ درصد)، پلیمرهای جدید حالت کشسان دارند و در درصد تبدیل بالا، حالت سخت و بی شکل یا نقطه نرم شدن بالا پیدا می‌کنند. نقطه نرم شدن پلیمرهای جدید، با افزایش درصد S-(-)CTD زیاد می‌شود.

پلیمرهای جدید با بررسی انحلال پذیری، طیفهای IR، $^{13}\text{C-NMR}$ و $^1\text{H-NMR}$ و همچنین گرانروی و چرخش ویژه شناسایی شدند. آزمایش انحلال پذیری پلیمر اولیه و پلیمرهای جدید در حلالهای مختلف انجام شد و نتایج به دست آمده در جدول ۲ خلاصه شده است. از جدول ۲ این نتیجه به دست می‌آید که پلیمر تغییر شکل نیافته در حلالهای غیر قطبی حل می‌شود. وقتی پلیمر تحت اثر واکنش افزایشی، S-(-)CTD قرار می‌گیرد، در درصدهای پایین ماده اخیر، پلیمر حاصل در جدول ۲ - انحلال پذیری سیس - پلی - ۴،۱ - بوتانی آن تغییر شکل یافته با S-(-)CTD

درصد S-(-)CTD	حلال	پایین
۰	متانول، DMSO و حلالهای قطبی DMSO, DMF	پتزن، تولوئن، THF، پیریدین و متیلن کلرید
۵	اتر و الکل	پتزن، تولوئن، پیریدین و متیلن کلرید
۱۰	تولوئن، سود (N ۰/۱)	DMF، متیل آمین و پیریدین
۲۰	سود THF و KOH (N ۰/۱)	پیریدین
۳۰	تولوئن، KOH (N ۰/۱) و KOH ۱/۰ N و اتیل استات	پیریدین
۴۰	تولوئن، KOH (N ۰/۱) و اتیل استات	پیریدین
۵۰	تولوئن، KOH (N ۰/۱) و اتیل استات	پیریدین
۱۰۰	اتانول، استون، اتر، پتزن، تولوئن و کربن تتراکلرید	DMSO, THF, DMF، پیریدین و KOH (N ۰/۱)

گرانروی ذاتی $[\eta]$ پلیمر تغییر شکل نیافته و پلیمرهای تغییر شکل یافته در حلال پیریدین در دمای 30°C با روش رقیق کردن اندازه گیری شد (جدول ۲). به غیر از پلیمر حاصل از افزایش ۳۰ درصد $S(-)CTD$ گرانروی ذاتی بقیه پلیمرها با افزایش درصد $S(-)CTD$ کاهش پیدا می کند. این کاهش گرانروی به دلیل افزایش گروه پورازول به صورت گروه آویزان در زنجیر پلیمر و ایجاد پیوند هیدروژنی از نوع درون مولکولی می باشد.

چرخش نوری α ، سپس - پلی - ۲،۱ - بوتادیان تغییر شکل یافته با $S(-)CTD$ توسط پلاریمتر اندازه گیری شد و چرخش ویژه آنها محاسبه گردید که نتایج در جدول ۵ ارائه شده است. چرخش نوری با افزایش درصد $S(-)CTD$ افزایش پیدا می کند.

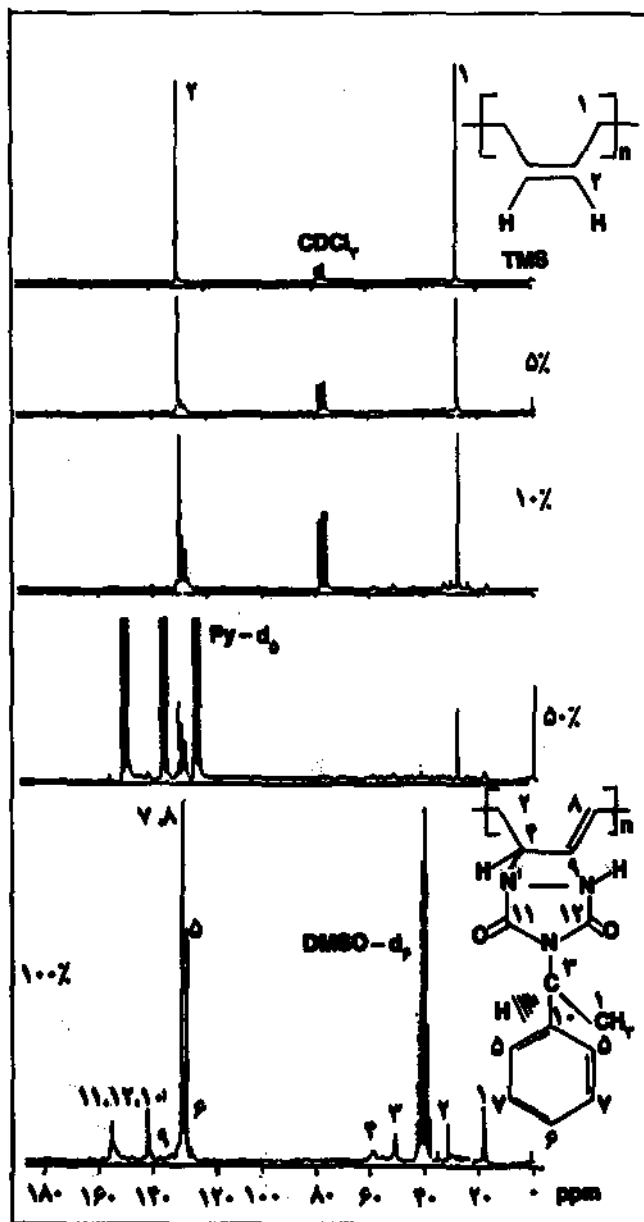
جدول ۲ - گرانروی - ذاتی $[\eta]$ - سپس - پلی - ۲،۱ - بوتادیان تغییر شکل یافته توسط $S(-)CTD$ ، در حلال پیریدین در 30°C

درصد افزایش $S(-)CTD$	سیسی لیتر بر گرم	ضریب شکستگی
الف	۱/۸۷	۰/۸۷۲۵
۰	۱/۰۰	۰/۸۹۹۵
۱۰	۰/۳۲	۰/۸۸۲۹
۲۰	۰/۲۹	۰/۸۸۱۰
۳۰	۰/۵۰	۰/۸۷۳۶
۵۰	۰/۷۵	۰/۸۹۹۹
۱۰۰	۰/۸۵	۰/۸۹۸۳

الف - حلال تولوئن ب - حلال DMF

جدول ۵ - چرخش نوری اندازه گیری شده برای سپس - پلی - ۲،۱ - بوتادیان تغییر شکل یافته با $S(-)CTD$

$[\alpha]_D^{25}$	درصد $S(-)CTD$	حلال	$[\eta]$ (بوتادیان)	درصد افزایش $S(-)CTD$
۰	۰	Py	۵/۰۰	۰
-۵/۱	-۰/۰۲۵	Py	۵/۰۰	۱۰
-۵/۰	-۰/۰۲۵	Py	۵/۱۰	۲۰
-۸/۲	-۰/۰۲۱	Py	۵/۰۰	۳۰
-۷/۲	-۰/۰۲۶	Py	۵/۰۰	۵۰
-۱۱/۰	-۰/۰۵۵	Py	۵/۰۰	۱۰۰
-۱۱/۵	-۰/۸۱۵	THF	۱۰/۰۰	۱۰۰



شکل ۲ - طیفهای $^{13}\text{C-NMR}$ سپس - پلی - ۲،۱ - بوتادیان - تغییر شکل یافته و تغییر شکل یافته توسط $S(-)CTD$ در حلالهای CDCl_3 ، DMSO-d_6 و Py-d_6 در 25°C .

پلیمر توسط جذبه‌های کربونیل در ناحیه‌های 1760 cm^{-1} و 1700 cm^{-1} تایید شد. اطلاعات به دست آمده توسط طیف IR در جدول ۳ خلاصه شده است.

طیفهای $^{13}\text{C-NMR}$ پلیمر تغییر شکل یافته و پلیمرهای تغییر شکل یافته در درصدهای تبدیل مختلف برای مقایسه در شکل ۲ آمده است. با توجه به این طیفها، به ویژه در حالت تبدیل ۱۰۰ درصد، حضور گروه آویزان پورازول کاملاً اثبات می شود.

جان رابرتسون

جان رابرتسون در سال ۱۹۰۰ در اسکاتلند متولد شد و در سال ۱۹۲۳ دکترای خود را در شیمی آلی دریافت کرد. رساله دکترای وی درباره تجزیه سزکویی ترینهاست. چون در آن زمان روشهای شیمی آلی برای شناخت این مولکولهای پیچیده به اندازه کافی قدرتمند و دقیق نبودند وی برای حل مشکل خود از روش پیرایش اشعه ایکس استفاده کرد. پس از دریافت دکترای کسک هزینه‌ای برای ادامه پژوهش خود در مؤسسه سلطنتی به دست آورد. متأسفانه معلوم شد که مطالعه بلورهای سزکویی ترین بسیار دشوار است. تجزیه بلور اشعه ایکس در وضعیت آن زمان خود کاری است بس مشکل. در واقع، ۳۰ سال بعد بود که وی یک مطالعه بلور شناختی اشعه ایکس را در سری کارپولین به چاپ رساند. رابرتسون در سال ۱۹۲۳ به انجام طرحهای بنیادی بر روی آنتراسن پرداخت. وی نخستین دستگاه اشعه ایکس خود را با کمک و راهنماییهای آستری، برنال، یاردلی، مولر، شیرر و جنکینسون ساخت و با استفاده از آن مطالعات یک رشته از ترکیبات آروماتیک را که شامل نفتالن، آنتراسن، ریزورسینول، دیورن، بنزوفنون و بنزوفنون می‌باشد، کامل کرد.

روزی در مؤسسه سلطنتی، نمونه‌ای از بلورهای بسیار عالی فتالوسیانین را که تازه کشف شده بود آوردند و از وی خواسته شد تا روی ساختار آن مطالعه کند. در ابتدا کار غیرممکن به نظر می‌رسید، زیرا واحدهای سلولی بلور بزرگ بود و در نتیجه تعداد سازتاها بسیار زیاد می‌شد ولی یک هم‌ریختی چشمگیر بین بعضی از مشتقات و نه همه آنها دیده می‌شد. رابرتسون با کمک روشهای استخراج هم‌ریخت و اتم سنگین تعیین فاز در این مورد، ساختار کامل بلور را، بدون هیچ گونه استفاده از نظریه‌های علمی شیمی، تعیین کرد.

پس از این کشف بزرگ و غیرمنتظره در مورد فتالوسیانینها (شکل ۱) که دیدگاههای تازه‌ای را در جهت حل ساختارهای ناشناخته یا مشکل از نظر شیمیایی داده بود، رابرتسون پیشنهاد کرد که آگریک اتم جیوه قابل استخراج با یک اتم روی در بلور آنولین باشد، تجزیه ساختار پیچیده این ترکیب توسط اشعه ایکس عملی خواهد بود. وی همچنین ساختار اگزالیست اسید دی هیدرات و یک رشته از دی بنزینها شامل، استیلین، تولان، ترانس و سیس - آزوبنزن و - انتقالات α - β رزوسینول را مورد بررسی و تجزیه قرار داد.

پس از جنگ به دانشگاه گلاسکو رفت و عنوان استادی شیمی آن دانشگاه را از سال ۱۹۴۲ تا ۱۹۷۰ که بازنفسه شد، در اختیار داشت. در گلاسکو یک مدرسه معتبر بزرگ بنا کرد که در آنجا ساختار ترکیبات حلقه‌ای فشرده آروماتیک نفتالن، آنتراسن، کورونن، اووالن، پیرن، $5:2:1$ ، ۶ - دی بنزواترآنسن و بریلن را مورد مطالعه قرار داد و حل کرد. وی مطالعه روی لیمونین، کلرودین و کافی کانیتن را که به روشهای معمولی شیمی آلی بسیار مشکل بود، با استفاده از استخراج هم‌ریخت به انجام رسانید. شاید مهمترین خدمت را برتسون، تعداد پیشمار بلورشناسان ماهری است که از آزمایشگاه وی راهی هر گوشه جهان شدند.

Chemistry in Britain

August 1986

منبع:

- [1] Marvel, C.S.; Frank, R.L.; Prill, E.J. Am. Chem. Soc. 1943, 65, 1647.
- [2] Marvel, C.S.; Overberger, C.G.J. Am. Chem. Soc. 1946, 68, 2106.
- [3] Overberger, C.G.; Palmer, L.C.J. Am. Chem. Soc. 1956, 78, 666.
- [4] Baredjick, N.; Schuerch, C.J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 1933.
- [5] Schmitt, G.J.; Schuerch, C.J. Polym. Sci. 1960, 45, 313.
- [6] Yamaguchi, H.; Minoura, Y.J. Polym. Sci. Part A-1, 1970, 8, 929, 1467.
- [7] Giardelli, F.; Menicagli, E.J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1978, 62, 143.
- [8] Giardelli, F.; Chiellini, E.; Carlini, C.; Nocchi, R. Prepr. Paper Nat. Meet. Am. Chem. Soc., Polym. Div. 1976, 17, 188.
- [9] Giardelli, F.; Chiellini, E.; Carlini, C.; Aglietto, M. Pure & Appl. Chem. 1980, 52, 1857.
- [10] Okamoto, Y.; Suzuk, K.; Yuki, H.J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1980, 18, 3043.
- [11] Majumdar, R.N.; Carlini, C.; Bertucci, C. Makromol. Chem. 1982, 183, 2047.
- [12] Malikpour, S.E.; Butler, G.B.; Aghabozorg, H.; Palenik, G.J. Macromolecules, 1985, 18, 342.

نوربرت بیکلز

نوربرت بیکلز در حال حاضر مدیر برنامه پلیمرها در مؤسسه علوم صلی در واتنگتن است. قبل از تصدی این سمت در سال ۱۹۷۶ استاد شیمی و مدیر تحصیلات پیوسته در علوم دانشگاه رات گرز (Rutgers) بود. او دکترای خود را در شیمی آلی و پلیمر از مؤسسه پلی تکنیک پروکلین دریافت کرد. وی در صنعت نیز به عنوان مشاور صنعتی فعالیتها داشته است. بیکلز همراه هرمان مارک، دایرة المعارف علوم و تکنولوژی پلیمری را انتشار داد و همراه وی در هیئت تحریریه دایرة المعارف علوم و مهندسی پلیمر نیز شرکت کرد. او مولف تعداد زیادی کتاب از جمله «سلولز و مشتقات سلولزی» و «پلیمرهای انحلال پذیر در آب» و همچنین حدود هفتاد مقاله و سی اختراع به ثبت رسیده می‌باشد.

در سال ۱۹۸۴، دکتر بیکلز یک دانشمند مدعو در مرکز پژوهشی درشت مولکولها در استراسبورگ بود. در سال ۱۹۷۷ به عنوان عضو فرهنگستان علوم نیویورک انتخاب شد و در سال ۱۹۸۶ در انجمن امریکایی برای پیشرفت علوم به عضویت پذیرفته شد. در سال ۱۹۸۳ به عنوان رئیس بخش شیمی پلیمر در انجمن شیمی امریکا (American Chem. Soc.) شرکت کرد و در مجمع بین‌المللی شیمی محض و کاربردی نیز فعال بوده است.

Chemistry in Britain

August 1986

منبع: