

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: شیمی

گروه: شیمی آلی

ساخت پلی اورتان‌های جدید بر پایه‌ی ترکیب دارویی ۲،۳-

دی‌هیدرو-۱،۴-فتالازین دی‌اون

سید مرتضی سجادی‌نیا

استاد راهنما:

دکتر حسین نصر اصفهانی

استاد مشاور:

دکتر محمد باخرد

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۴

به نام خدای علی (ع)

و برای علی (ع)

برای دریای بیکران علم و دانش، خورشید هدایت، نور حقایق، تکیه زده بر سریر آگاهی، امیر علم و حکمت و بیان. برای امیری که از نامش دل زنده شود، نفس آرام گیرد و عقل شکوفا گردد. برای تو که آیینه‌ی خدا نمایی.

و تقدیم به مادری که نام تو را به من آموخت. از عمق جانم جرعه جرعه محبت تو را نوش کردم و با عشقت پا گرفتم.

و تقدیم به پدری که با دست تو تکیه گاهم شد، با کلام تو آگاهیم داد و با مرام تو آشنایم کرد.

ستایش می‌کنم خداوند را، برای تکمیل نعمت‌های او و تسلیم  
بودن برابر بزرگی او و ایمن ماندن از نافرمانی او.  
و در رفع نیازها از او یاری می‌بیم زیرا آن کس را که خدا  
هدایت کند، هرگز گمراه نگردد و آن کس را که خداوند  
بی‌نیاز گرداند، نیازمند نخواهد شد.

به ثمر نشستن این تحقیق مرهون زحمات بی‌دریغ استاد  
راهنمای محترم جناب آقای دکتر حسین نصر اصفهانی و  
استاد مشاور آقای دکتر محمد باخرد می‌باشد که همواره با  
روی گشاده پذیرای بنده بوده‌اند.

و در آخر از همه عزیزانی که به لطف دوستی مرا در انجام  
این مهم یاری کردند تشکر می‌کنم.

## تعهد نامه

اینجانب سید مرتضی سجادی نیا دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز پلی اورتان های جدید بر پایه ی ترکیب دارویی ۲،۳-دی هیدرو-۱،۴-فتالازین دی اون تحت راهنمایی آقای 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 شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه شاهرود » و یا « Shahrood University » 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

### امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات ، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه 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

## چکیده

از واکنش ۲-برمو اتانول با نسبت‌های ۱/۵ و ۳ برابر مولی با فتال هیدرازید و در حضور تری اتیل آمین و حلال DMAC، به ترتیب مونومرهای ۲-(۲-هیدروکسی اتیل)-۳,۲-دی هیدرو-۴,۱-فتالازین دی اون و ۳,۲-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۳,۲-دی هیدرو-۴,۱-فتالازین دی اون سنتز گردید. ساختار مونومرهای مورد نظر با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز و  $^1\text{H-NMR}$  مورد تایید قرار گرفت.

در اثر واکنش مونومرهای به دست آمده با ترکیبات تولیلن دی ایزوسیانات، ایزوفورون دی ایزوسیانات و هگزامتیلن دی ایزوسیانات، پلی اورتان‌ها و پلی اورتان-اوره‌های جدید با گرانی  $0.6-0.45 \text{ dl g}^{-1}$  به دست آمد. ساختار پلیمرهای به دست آمده به وسیله روش‌های طیف‌سنجی مادون قرمز و  $^1\text{H-NMR}$  و همچنین آنالیز CHN تایید گردید. نتایج آنالیز گرمایی TGA، مقاومت گرمایی خوب پلیمرهای به دست آمده را تایید کرد.

**کلمات کلیدی:** ۳,۲-دی هیدرو-۴,۱-فتالازین دی اون، پلی اورتان، پلی اورتان-اوره.

## فهرست

- ۱ مقدمه..... ۲
- ۱-۱ فتال هیدرازید..... ۲
- ۱-۱-۱ خواص مشتقات فتال هیدرازید..... ۲
- ۲-۱-۱ سنتز مشتقاتی از فتال هیدرازید..... ۴
- ۳-۱-۱ سنتز مشتقاتی از فتالازین دی‌اون..... ۵
- ۲-۱ پلی‌اورتان‌ها..... ۷
- ۱-۲-۱ خواص پلی‌اورتان‌ها..... ۱۰
- ۳-۱ پلی‌اورتان-اوره‌ها..... ۱۱
- ۱-۳-۱ خواص پلی‌اورتان-اوره‌ها..... ۱۴
- ۲ بحث و نتیجه‌گیری..... ۱۶
- ۱-۲ تهیه ۳,۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین دی‌اون (فتال هیدرازید) (۱)..... ۱۶
- ۲-۲ تهیه ۲-(۲-هیدروکسی اتیل)-۳,۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین دی‌اون (۴۴)..... ۱۶
- ۳-۲ تهیه ۳,۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۳,۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین دی‌اون (۴۵)..... ۱۷
- ۴-۲ واکنش ۲-(۲-هیدروکسی اتیل)-۳,۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین دی‌اون (۴۴) با هگزا متیلن، تولیلن و ایزوفورن دی‌ایزوسیانات، تهیه پلیمرهای (۴۷)، (۴۸) و (۴۹)..... ۱۸

- ۱۹-۴-۲ شواهد طیفی پلیمر (۴۷)..... ۱۹
- ۲۱-۴-۲ شواهد طیفی پلیمر (۴۸)..... ۲۱
- ۲۳-۴-۲ شواهد طیفی پلیمر (۴۹)..... ۲۳
- ۵-۲ واکنش ۳،۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۳،۲-دی هیدرو-۴،۱-فتالازین دی اون  
(۴۵) با هگزا متیلن، تولیلن و ایزوفورن دی ایزوسیانات، تهیه پلیمرهای (۵۹)، (۶۰) و  
(۶۱)..... ۲۵
- ۲۵-۵-۲ شواهد طیفی پلیمر (۵۹)..... ۲۵
- ۲۸-۵-۲ شواهد طیفی پلیمر (۶۰)..... ۲۸
- ۳۰-۵-۲ شواهد طیفی پلیمر (۶۱)..... ۳۰
- ۳۲-۶ نتیجه گیری..... ۳۲
- ۳۲-۷ آینده نگری..... ۳۲
- ۳ بخش تجربی..... ۴۴**
- ۴۴-۱-۳ دستگاه ها..... ۴۴
- ۴۴-۲-۳ مواد اولیه..... ۴۴
- ۴۵-۳-۳ تهیه ۳،۲-دی هیدرو-۴،۱-فتالازین دی اون (فتال هیدرازید) (۱)..... ۴۵
- ۴۵-۳-۴ تهیه ۲- (۲-هیدروکسی اتیل)-۳،۲-دی هیدرو-۴،۱-فتالازین دی اون (۴۴)..... ۴۵
- ۴۵-۳-۵ تهیه ۳،۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۳،۲-دی هیدرو-۴،۱-فتالازین دی اون  
(۴۵)..... ۴۶
- ۶-۲ واکنش ۲- (۲-هیدروکسی اتیل)-۳،۲-دی هیدرو-۴،۱-فتالازین دی اون (۴۴) با  
هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۴۷)..... ۴۶



۷-۳ واکنش ۲-۲ (۲-هیدروکسی اتیل)-۳,۲-دی هیدرو-۴,۱-فتالازین دی اون (۴۴) با	۴۸.....
۸-۳ واکنش ۲-۲ (۲-هیدروکسی اتیل)-۳,۲-دی هیدرو-۴,۱-فتالازین دی اون (۴۴) با	۵۰.....
۹-۳ واکنش ۳,۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۳,۲-دی هیدرو-۴,۱-فتالازین دی اون	۵۱.....
(۴۵) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۵۹).....	
۱۰-۳ واکنش ۳,۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۳,۲-دی هیدرو-۴,۱-فتالازین دی اون	۵۳.....
(۴۵) با تولیلن دی ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۶۰).....	
۱۱-۳ واکنش ۳,۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۳,۲-دی هیدرو-۴,۱-فتالازین دی اون	۵۵.....
(۴۵) با ایزوفورن دی ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۶۱).....	
۴ منابع.....	۵۸
۵ ضمیمه.....	۶۲

## فهرست جدول ها

جدول ۱-۳: آنالیز حرارتی پلیمر شماره ی (۴۷).....	۴۷
جدول ۲-۳: آنالیز عنصری پلیمر شماره ی (۴۷). $C_{18}H_{22}N_4O_5$ .....	۴۷
جدول ۳-۳: حلالیت پلیمر شماره ی (۴۷).....	۴۸
جدول ۴-۳: آنالیز حرارتی پلیمر شماره ی (۴۸).....	۴۹
جدول ۵-۳: آنالیز عنصری پلیمر شماره ی (۴۸). $C_{19}H_{16}N_4O_5$ .....	۴۹
جدول ۶-۳: حلالیت پلیمر شماره ی (۴۸).....	۴۹

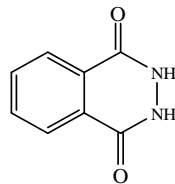
- جدول ۷-۳: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۴۹) ..... ۵۰
- جدول ۸-۳: آنالیز عنصری پلیمر شماره‌ی (۴۹)  $C_{22}H_{28}N_4O_5$  ..... ۵۱
- جدول ۹-۳: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۴۹) ..... ۵۱
- جدول ۱۰-۳: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۵۹) ..... ۵۲
- جدول ۱۱-۳: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۵۹)  $C_{20}H_{26}N_4O_6$  ..... ۵۲
- جدول ۱۲-۳: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۵۹) ..... ۵۳
- جدول ۱۳-۳: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۶۰) ..... ۵۴
- جدول ۱۴-۳: آنالیز عنصری پلیمر شماره‌ی (۶۰)  $C_{21}H_{20}N_4O_6$  ..... ۵۴
- جدول ۱۵-۳: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۶۰) ..... ۵۵
- جدول ۱۶-۳: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۶۱) ..... ۵۶
- جدول ۱۷-۳: آنالیز عنصری پلیمر شماره‌ی (۶۱)  $C_{24}H_{32}N_4O_6$  ..... ۵۶
- جدول ۱۸-۳: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۶۱) ..... ۵۶

فصل اول

مقدمه

## ۱-۱ فتال هیدرازید

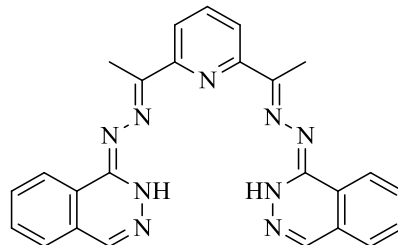
فتال هیدرازید<sup>۱</sup> (۳،۲-دی هیدرو-۴،۱-فتالازین دی اون) (۱) یک ترکیب هتروسیکلی دو عاملی، با خاصیت هسته دوستی می باشد. این ترکیب دارای دو پروتون نسبتا اسیدی است که برای واکنش با ترکیبات دو عاملی مفید می باشد [۱]. حلقه فتالازین در سنتز آلی و ترکیبات دارویی بسیار مطرح است [۲] و خواص دارویی این ترکیب به ویژه در بیماری های قلب و عروق به اثبات رسیده است [۳].



(۱)

### ۱-۱-۱ خواص مشتقات فتال هیدرازید

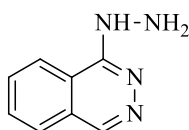
فتالازین به عنوان هسته ی مرکزی در بسیاری از ترکیبات دارویی با فعالیت های ضد سرطان [۴]، ضد فشارخون [۵]، ضد لخته شدن [۶]، ضد التهاب [۷] و درمان دیابت [۸] شناخته شده است. ترکیب بیس (فتالازین-۱-هیدرازون)-۲،۶-دی استیل پیریدین (۲) در سال ۲۰۱۴ توسط محققان سنتز گردید و از آن به عنوان لیگاند در کمپلکس های مس، کبالت و نیکل استفاده شد. این کمپلکس ها دارای خواص ضد میکروبی بالایی هستند.



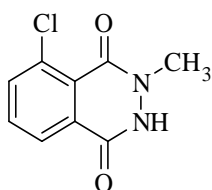
(۲)

<sup>۱</sup> - phthalhydrazide

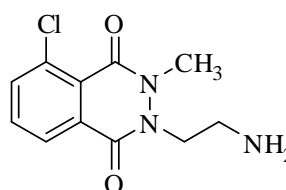
هیدرالازین<sup>۱</sup> (۳) نیز یکی از مشتقات فتال هیدرازید است که به عنوان گشادکننده رگ و ضد فشارخون استفاده می‌گردد [۱۰]. ۸-کلرو-۳،۲-دی هیدرو-۲-متیل-۴،۱-فتالازین دی‌اون (۴) و ۲-(۲-آمینو اتیل)-۳،۲-دی هیدرو-۳-متیل-۴،۱-فتالازین دی‌اون (۵)، ترکیباتی هستند که در سال‌های اخیر توسط محققان سنتز گردیده است [۱۱]. بررسی خواص بیولوژیکی این ترکیبات نشان داده است که تاثیرات قوی تری نسبت به هیدرالازین و دیازپام در درمان بیماری‌های قلبی و عروقی دارند [۱۲،۱۳].



(۳)

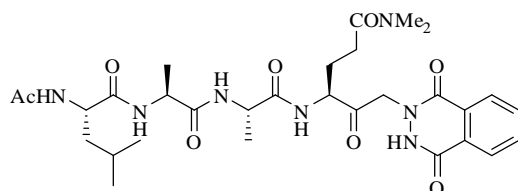


(۴)



(۵)

ترکیب کتو-گلوتامید<sup>۲</sup> (۶) ترکیبی است که در آن از فتال هیدرازید به عنوان ماده اولیه استفاده شده است. از این ترکیب به عنوان یک بازدارنده قوی و برگشت پذیر در مقابل پروتئیناز ۳C و ویروس هپاتیت A استفاده می‌شود [۱۴].



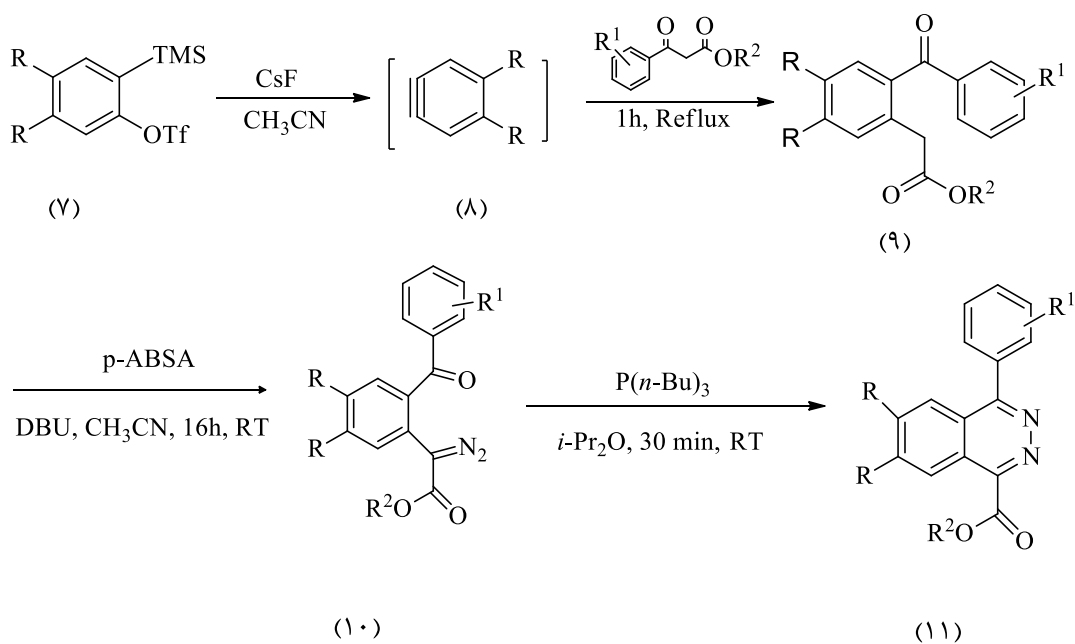
(۶)

<sup>۱</sup> Hydralazine

<sup>۲</sup> Keto-glutamide

## ۲-۱-۱ سنتز مشتقاتی از فتال هیدرازید

در سال ۲۰۱۳، بند<sup>۱</sup> و همکارانش از آراین (۸) برای سنتز مشتقات فتال هیدرازید استفاده کردند. این واکنش در سه مرحله انجام شده است. در مرحله اول تهیه آراین از اورتو- (تری متیل سیلیل) آریل تریفلات (۷) در حضور سزیم فلوراید صورت گرفته است. سپس آسیل آلکیل دار کردن مستقیم آراین توسط  $\beta$ -کتواستر در حلال استونیتریل انجام شده و ترکیب (۹) سنتز گردیده است. این ترکیب به وسیله نمک پارا-استامیدو بنزن سولفونیل آزید<sup>۲</sup> (p-ABSA) در حلال استونیتریل و در دمای اتاق به دی آزو مربوطه (۱۰) تبدیل شده است. در مرحله آخر واکنش ویتیگ<sup>۳</sup> و بسته شدن حلقه با استفاده از تری بوتیل فسفین<sup>۴</sup> در دی ایزوپروپیل اتر انجام شده و در نهایت فتالازین (۱۱) سنتز گردیده است طرح (۱-۱) [۱۵].



طرح (۱-۱)

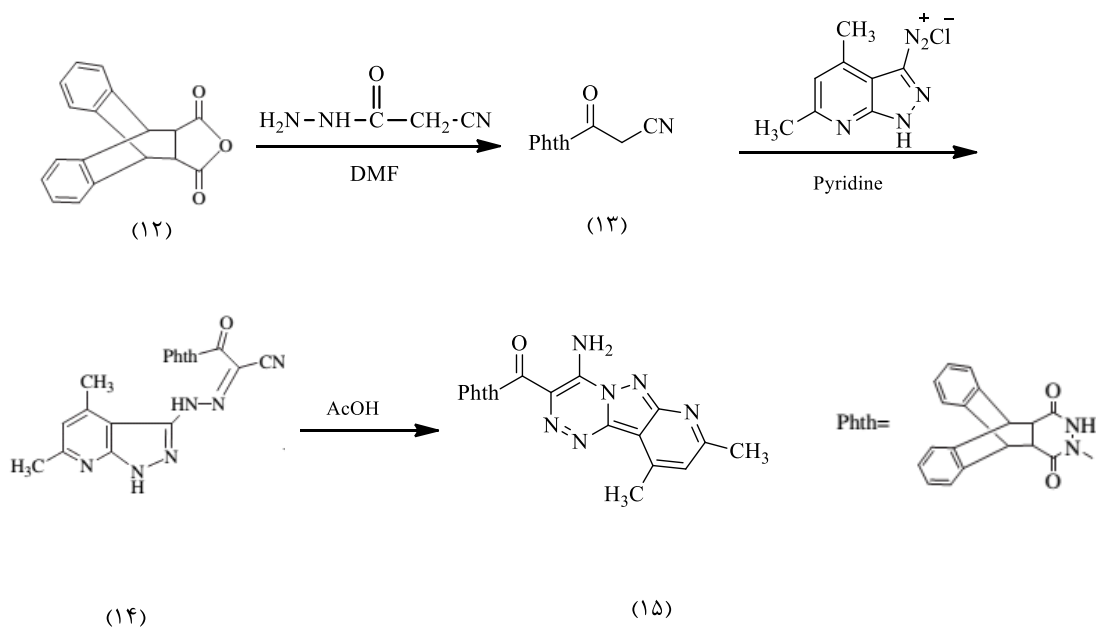
<sup>۱</sup> Bande

<sup>۲</sup> P-acetamido-benzene sulfonyl azide

<sup>۳</sup> Wittig reaction

<sup>۴</sup> Tributylphosphine

در طرح (۲-۱)، سنتز مشتقات پیریدوپیرازولو تری آزین با استفاده از مشتقات فتالازین اکسو پروپیونونیتریل (۱۳) نشان داده شده است. در این طرح، ابتدا از واکنش دی بنزو بارالن<sup>۱</sup> (۱۲) با سیانواستیک اسید هیدرازید، فتالازین اکسو پروپیونونیتریل سنتز می شود. در ادامه از واکنش مشتقات ۳-آمینو-۱H-پیرازولو [b-۴,۳] پیریدین با محلول NaNO<sub>2</sub> در حضور HCl، نمک دی آزونیم مورد نظر تشکیل گردیده و با اضافه کردن آن به فتالازین اکسو پروپیونونیتریل در حلال پیریدین ترکیب (۱۴) به دست آمده است. از رفلکس این ترکیب در استیک اسید به مدت ۴ ساعت پیریدوپیرازولو تری آزین مورد نظر (۱۵) سنتز گردیده است [۳].



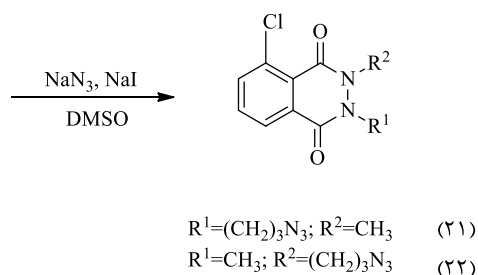
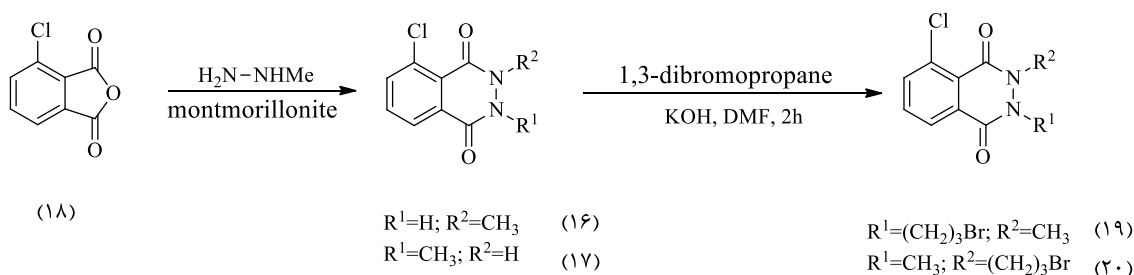
طرح (۲-۱)

### ۳-۱-۱ سنتز مشتقاتی از فتالازین دی اون

طرح (۳-۱)، سنتز مشتقات آزیدوآلکیل-۲,۳-دی هیدرو-۴,۱-فتالازین دی اون را نشان می دهد. در این طرح، سنتز فتالازین-۴,۱-دی اون های (۱۶) و (۱۷) از واکنش ۳-کلرو فتالیک

<sup>۱</sup> Dibenzobarallene

انیدرید (۱۸) با متیل هیدرازید در حضور مونت موریلونیت صورت گرفت. فتالازین-۱،۴-دی اون های مورد نظر با ۳،۱-دی برموپروپان به همراه پتاسیم کربنات در حلال DMF به مدت دو ساعت در دمای اتاق وارد واکنش شده و *N,N*-دی آلکیل-۵-کلرو-۳،۲-دی هیدرو-فتالازین-۴،۱-دی اون های (۱۹) و (۲۰) سنتز گردید. در نهایت از واکنش این ترکیبات با  $\text{NaN}_3$  و  $\text{NaI}$  در حلال DMSO، ترکیبات (۲۱) و (۲۲) به دست آمد [۱۱].



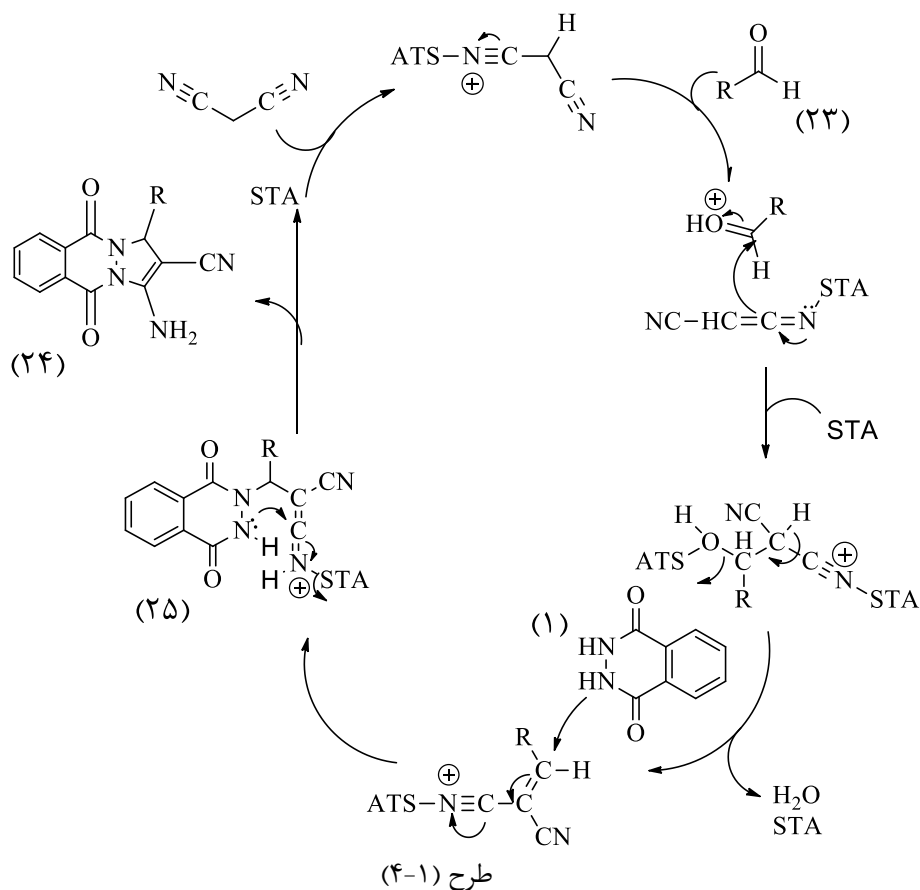
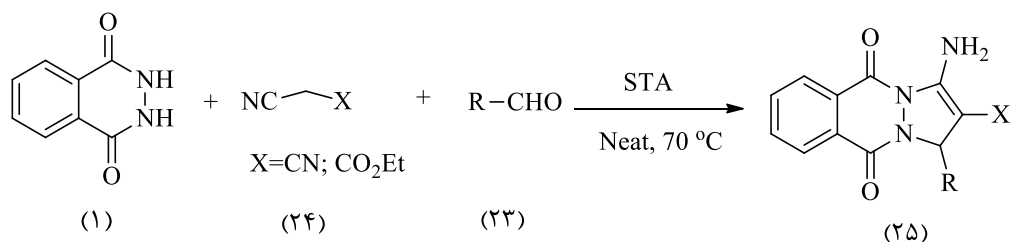
### طرح (۳-۱)

در سال ۲۰۱۴، ردی<sup>۱</sup> و همکارانش از تراکم سه جزئی میان آلدهیدها (۲۳)، مالونیتریلها (۲۴) یا اتیل کربوکسیلاتها و فتالهیدرازیدها (۱)، تحت شرایط بدون حلال در دمای  $70^\circ\text{C}$  و در حضور کاتالیزگر تانگستیک اسید نشانده شده روی سیلیکاژل (STA)<sup>۲</sup>، مشتقات *IH*-پیرازولو [b-۲,۱] فتالازین-۵،۱۰-دی اون کربونیتریلها و کربوکسیلاتها (۲۵) را سنتز کردند (طرح ۱-۴). از ویژگی های این روش می توان به بهره ی بالا، زمان کوتاه واکنش، ارزان بودن و سازگاری کاتالیزگر با محیط زیست اشاره کرد [۱۶].

<sup>۱</sup> Reddy

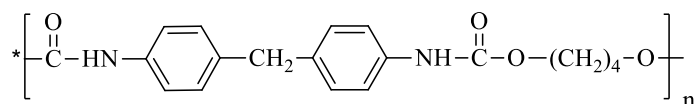
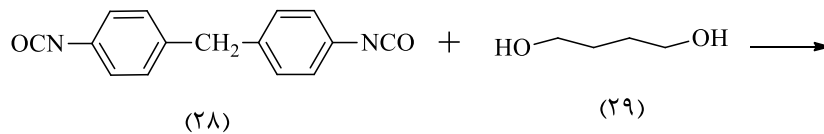
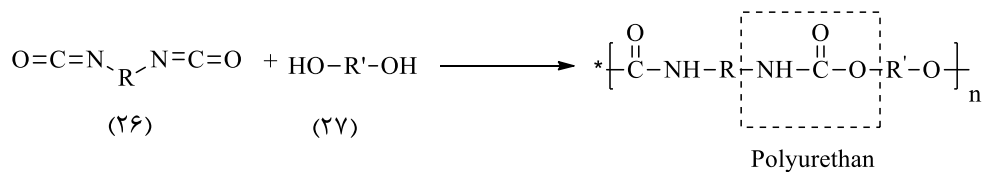
<sup>۲</sup> Silica gel-supported tungstic acid





## ۲-۱ پلی اورتان‌ها

پلی اورتان‌ها دسته‌ای از پلیمرهای الاستومری هستند که از واکنش افزایشی میان گروه عاملی ایزوسیانات (۲۶) و عامل هیدروکسیل (۲۷) تشکیل می‌شوند [۱۷] (طرح ۱-۵). در این طرح همچنین نمونه‌ای از یک پلی‌اورتان (۳۰) که از واکنش افزایشی میان ۴،۴-دی‌فنیل‌متان دی‌ایزوسیانات (۲۸) و ۴،۱-بوتان‌دی‌آل (۲۹) به دست آمده است مشاهده می‌شود [۱۸].

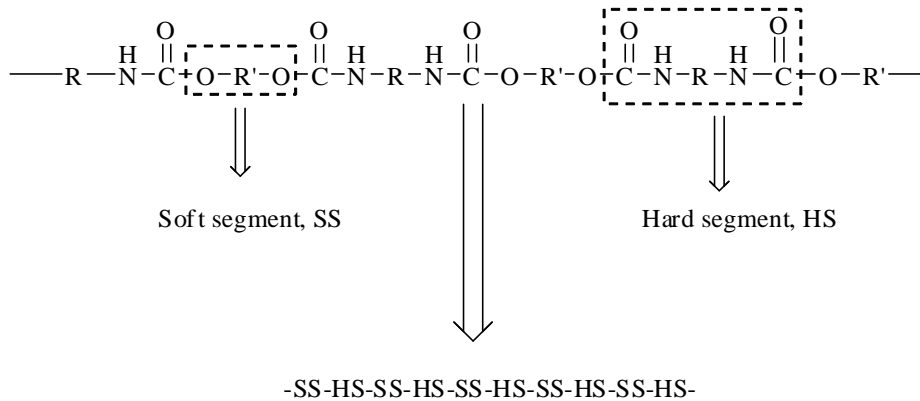


(30)

### طرح (۵-۱)

زنجیره‌های پلی اورتان معمولاً از دو بخش انعطاف‌پذیر (بخش نرم) و بخش الاستیک و نسبتاً سخت تشکیل شده است (طرح ۷-۱) که نسبت‌های این دو بخش، خواص مکانیکی پلیمر از جمله خواص کششی، درجه حرارت تبلور و نقطه ذوب را تعیین می‌کند [۱۹]. عواملی همچون طول زنجیره دی‌آل، شیمی فضایی دی‌ایزوسیانات و کاتالیزگر در تعیین نسبت بخش سخت و نرم موثر هستند [۲۰]. معمولاً بخش‌های نرم، آمورف و با دمای انتقال شیشه پایین‌تر از دمای اتاق هستند که باعث قالب‌پذیری پلیمر می‌شوند. بخش‌های سخت، کریستالی و دارای پیوندهای هیدروژنی با دمای انتقال شیشه بین ۵۰°C تا ۱۰۰°C می‌باشند که استحکام و

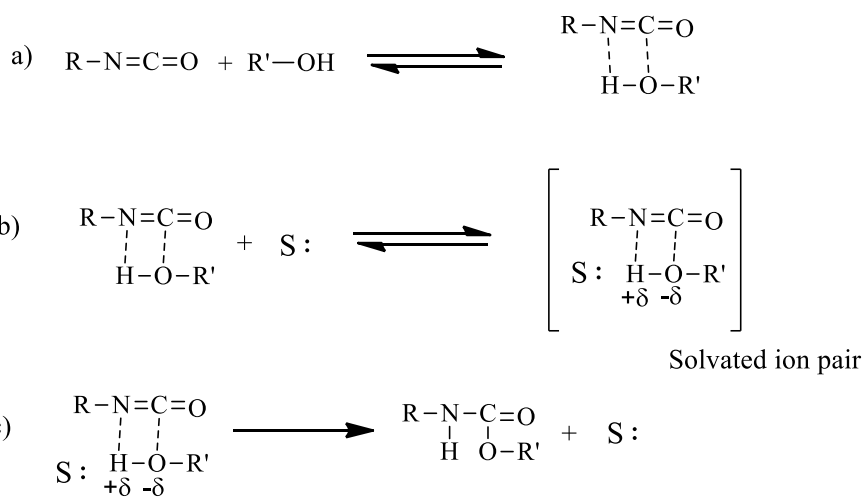
مقاومت پلیمرها را سبب می‌شوند طرح (۶-۱) [۲۱].



طرح (۶-۱)

در واکنش ایزوسیانات‌ها با الکل‌ها، تنها غلظت واکنش‌دهنده‌ها تعیین‌کننده‌ی سرعت نیست. با بررسی‌های صورت گرفته روی نقش حلال، مشخص شده است که سه ویژگی حلال شامل قطبیت، توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی و ثابت دی‌الکتریک در سرعت واکنش موثر می‌باشد [۱۷].

طرح (۷-۱) مراحل تشکیل اورتان را نشان می‌دهد. قدرت حلال پوشی بالای حلال، (حلال‌هایی نظیر (DMF, DMSO, DMAc) [۲۲]، باعث افزایش غلظت جفت یون‌های حل شده و همچنین نقش کاتالیزگری حلال در فعال کردن هیدروژن الکل در کمپلکس الکل-ایزوسیانات (تعادل b) در سرعت واکنش نقش مهمی دارد. ثابت دی‌الکتریک بالای حلال نیز کمک می‌کند تا پیوند O-H شکسته شده و اورتان تشکیل گردد (c طرح ۷-۱) [۱۷]. آمین‌های نوع سوم و ترکیبات آلی‌فلزی نظیر نمک‌های قلع و آهن به‌عنوان کاتالیزگر در سنتز پلی‌اورتان‌ها استفاده می‌شود. نقش کاتالیستی آمین‌های نوع سوم همانند حلال می‌باشد [۲۳].



S : = Solvent or catalyst

طرح (۷-۱)

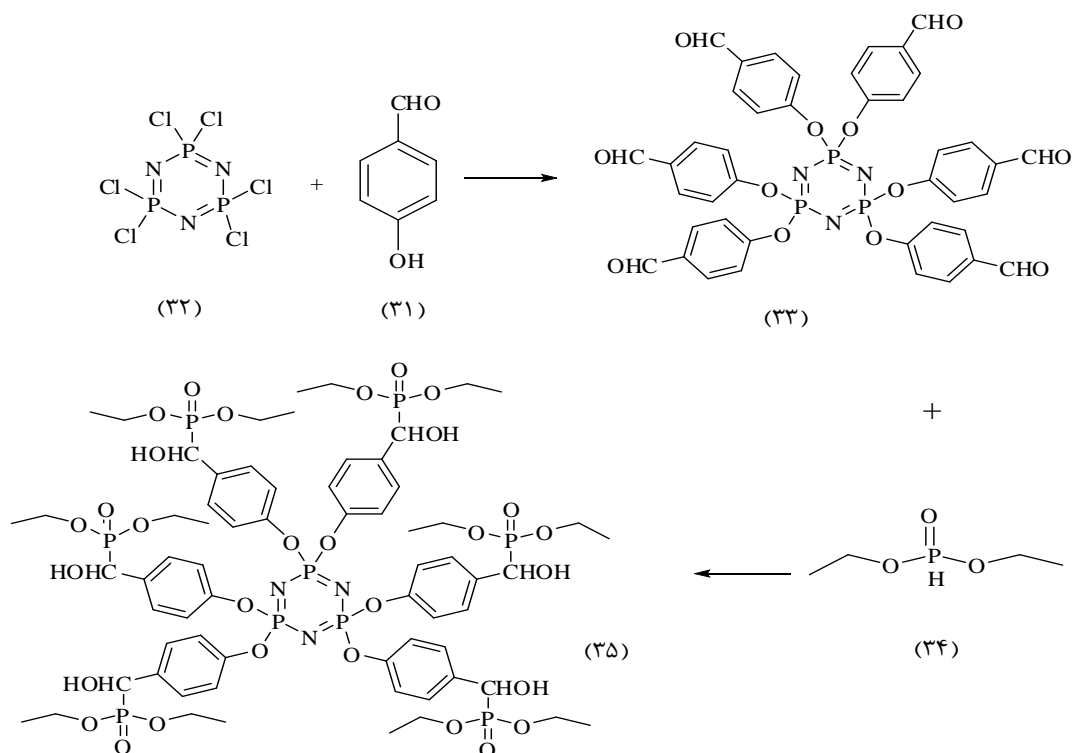
## ۱-۲-۱ خواص پلی اورتان‌ها

پلی اورتان و مشتق‌های آن، پلیمرهای پرکاربردی در صنایع گوناگون در جهان هستند. فرمول‌بندی این پلیمر به‌گونه‌ای است که دامنه گسترده‌ای از مواد سخت، خشک و فشرده را دربر می‌گیرد [۲۴]. فوم‌های سخت پلی اورتان دارای چگالی کم، استحکام بالا، قدرت چسبندگی زیاد و مقاوم در برابر فرسودگی هستند که در زمینه‌های مختلف صنعتی نظیر خطوط لوله، صنایع خودرو و هواپیما کاربرد دارند [۲۵، ۲۶]. از فوم‌های ویسکوالاستیک این پلیمرها در پانل‌های ساختمان به‌عنوان عایق حرارتی، صدا و ارتعاش استفاده می‌شود [۲۷، ۲۸، ۲۹]. پلی اورتان‌های زیست‌تخریب‌پذیر، ترکیبات استراتژیکی هستند که به دلیل تطبیق‌پذیری و طیف گسترده خواص مکانیکی و فیزیکی، توانایی تولید مواد بیولوژیکی از جمله ساخت ایمپلنت‌ها، پروتز عروقی، پوست مصنوعی و داربست بافت را فراهم کرده است [۳۰-۳۳]. به‌عنوان مثال در سال‌های اخیر، دسته‌ای از پلی اورتان‌های هوشمند (پلیمرهای دارای حافظه شکلی با چگالی پایین) در درمان بیماری آمبولی استفاده می‌شود [۳۴]. صنایع اپتیک، رنگ و رزین و نساجی نیز از جمله صنایعی هستند که به کاربرد پلی اورتان در آن‌ها می‌توان اشاره کرد [۳۵]. برخی از معایب پلی اورتان‌ها مانند تخریب در برابر عوامل زیستی و قابلیت شعله‌ور شدن و تولید گازهای سمی در صورت آتش‌سوزی، باعث شده تا محققان همواره به دنبال راهکارهایی برای بهبود خواص این دسته از پلیمرها باشند.

در سال ۲۰۱۵ یانگ<sup>۱</sup> و همکارانش برای افزایش مقاومت پلی اورتان‌ها در برابر شعله از ترکیبات فسفازن و فسفات در ساختار مونومر استفاده کردند. در مرحله اول از واکنش پارا-هیدروکسی بنزالدهید (۳۱) با هگزاکلروسیکلوتتری فسفازن (۳۲) در حضور پتاسیم کربنات در حلال THF، حد واسط (۳۳) تولید و سپس با اضافه کردن دی‌اتیل فسفیت (۳۴) به حد واسط (۳۳) در حضور تری‌اتیل آمین، مونومر مقاوم در برابر شعله (۳۵) را سنتز کردند طرح (۱-۸) [۳۶].

---

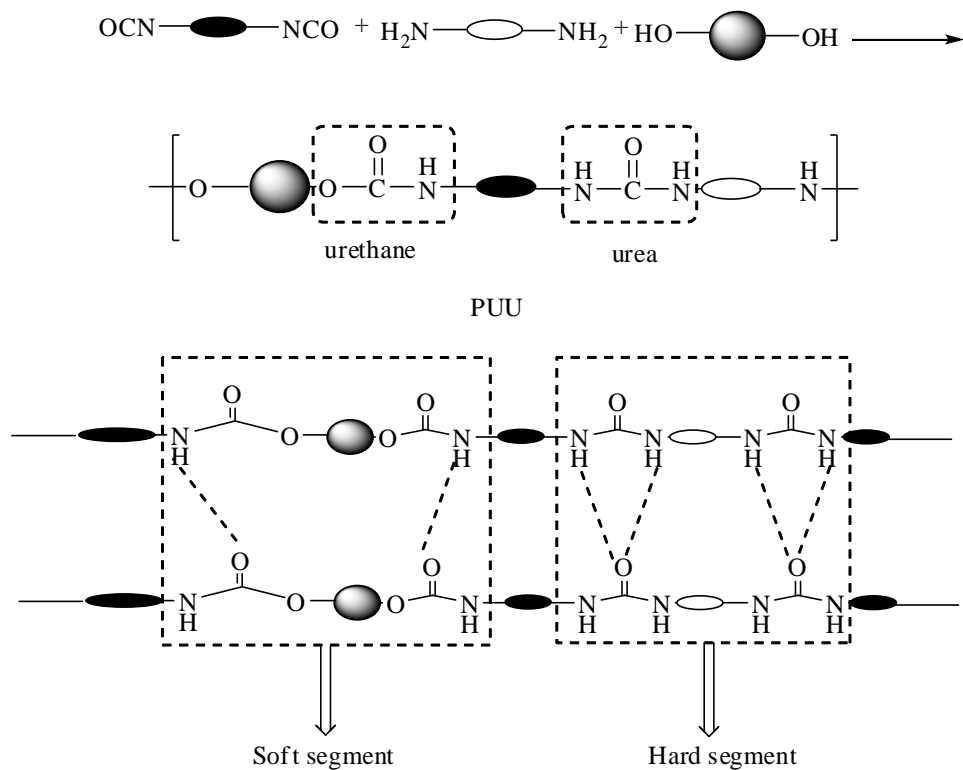
<sup>۱</sup> Yang



طرح (۸-۱)

### ۳-۱ پلی اورتان-اوره‌ها

طبقه‌ای از پلیمرهای الاستومری که در زنجیره خود دارای هر دو گروه اورتان و اوره می‌باشند را پلی اورتان-اوره می‌گویند که حاصل واکنش افزایشی گروه دی ایزوسیانات با گروه‌های هیدروکسیل و آمین می‌باشد [۳۷]، [۳۸] طرح (۹-۱). وجود گروه اوره به‌عنوان بخش سخت پلیمر باعث افزایش خواص مکانیکی می‌شود که این خواص ناشی از تفاوت بزرگ در حلالیت گروه قطبی اوره و پیوندهای هیدروژنی قوی آن در مقایسه با بخش نرم پلیمر می‌باشد که به جدایی فاز منجر شده و سبب افزایش استحکام کششی و بهبود خواص مکانیکی پلیمر می‌شود [۳۹، ۴۰].



طرح (۹-۱)

در سال‌های اخیر استفاده از پلیمرهای پر شاخه (HBP)<sup>۱</sup> حاوی گروه‌های سیلوکسان و هیدروکسیل در سنتز دندریمرهای پلی‌اورتان-اوره، گسترش یافته است. وجود این گروه‌ها در پلیمرهای چند شاخه سبب افزایش اتصالات عرضی و در نهایت بهبود خواص مکانیکی پلیمر می‌شود [۴۱].

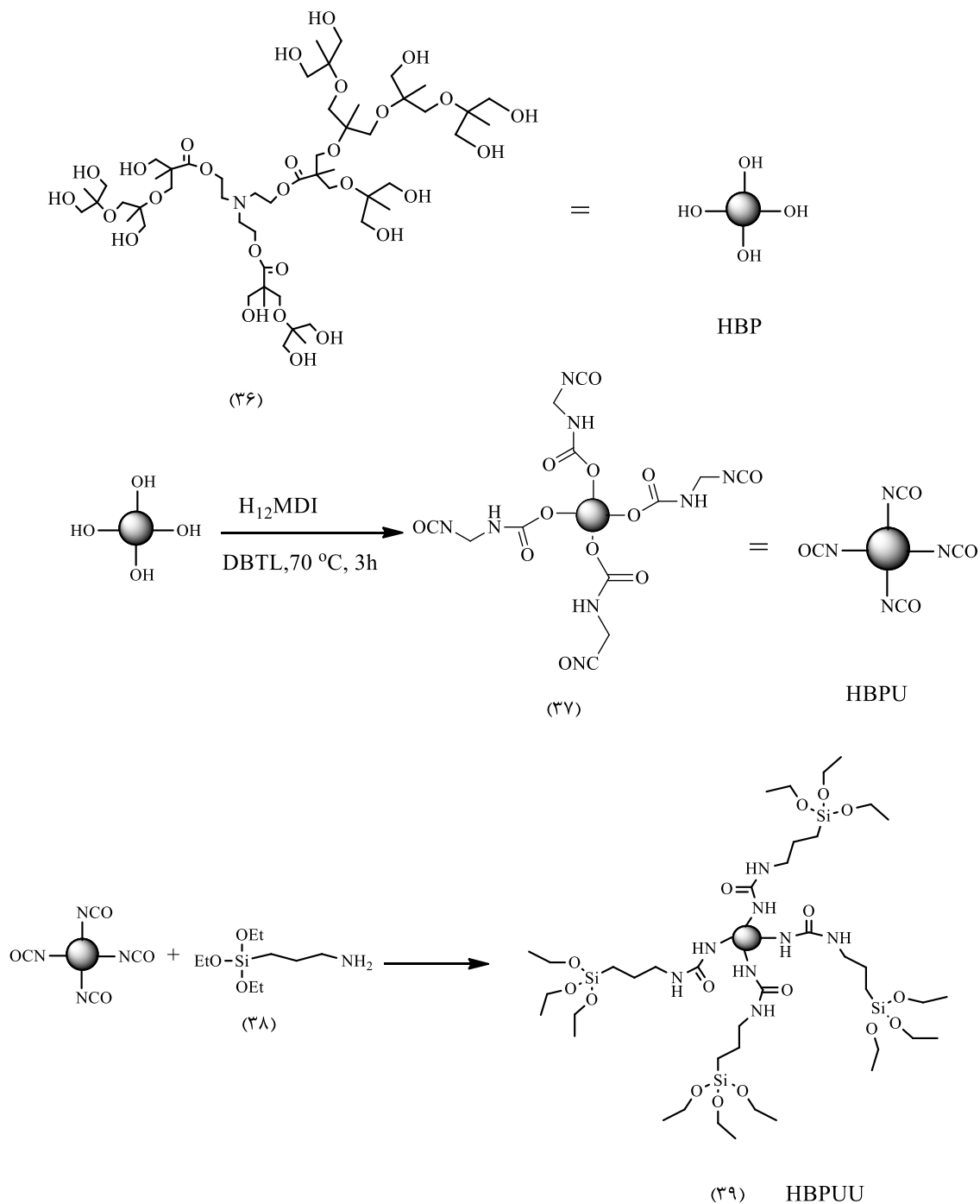
در طرح (۱۰-۱)، سنتز یک دندریمر با استفاده از گروه‌های سیلوکسان جهت توسعه شاخه‌های پلیمر نشان داده شده است. در این طرح از واکنش یک پلی‌استر-پلی‌آل چند شاخه (۳۶) با مقدار اضافی از بیس (۴-ایزوسیاناتوسیكلوهگزیل)متان (H<sub>12</sub>MDI) در حضور کاتالیزگر دی‌بوتیل تیندیلارات<sup>۲</sup> DBTL و در دمای ۷۰°C، یک پیش‌پلیمر پر شاخه با گروه انتهایی ایزوسیانات (HBPU)<sup>۳</sup> (۳۷) سنتز گردیده است. در مرحله بعد، از واکنش پیش‌پلیمر با ۳-

<sup>۱</sup> Hyperbranched polymer

<sup>۲</sup> Dibutyltindilaurate

<sup>۳</sup> Hyperbranched polyurethane

آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان (۳۸)، پلی اورتان-اوره پر شاخه (HBPUU) <sup>۱</sup> (۳۹) به دست آمده است [۴۲].



طرح (۱۰-۱)

<sup>۱</sup> Hyperbranched polyurethane-urea

### ۱-۳-۱ خواص پلی اورتان-اوره

پلی اورتان‌های مبتنی بر پلی‌آل‌ها و پلی‌استرهای گیاهی، به دلیل سازگاری زیستی بالا و مواد اولیه ارزان و در دسترس، می‌توانند کاربرد وسیعی در پزشکی و تولید مواد بیولوژیکی داشته باشند؛ اما محدودیتی که محققان برای استفاده از این پلیمرها با آن روبه‌رو هستند، استحکام و خواص مکانیکی پایین این پلیمرها به دلیل وجود پلی‌آل‌ها و پلی‌استرهای بلند زنجیر می‌باشد که سبب افزایش بخش‌های نرم در زنجیره پلیمر می‌شوند. محققان برای رفع این محدودیت از گروه‌های اوره در زنجیره پلیمر استفاده کردند [۴۲]. در سال ۲۰۱۴، از پلی‌آل‌های روغن کلزا و پلی‌کاپرولاکتام‌دی‌آل برای سنتز پلی‌اورتان-اوره‌های متخلخل استفاده گردید که این پلیمرها در مهندسی بافت، برای کشت بافت استخوان به کار می‌رود [۴۳].

پلی‌اورتان-اوره‌های فریت اسپینل به‌عنوان مواد جاذب امواج الکترومغناطیس در وسایل نقلیه مانند هواپیما و کشتی برای حساسیت کمتر در برابر رادار استفاده می‌شود. این مواد به شکل رنگ، فوم و ورقه برای پوشش وسایل استفاده می‌شوند [۴۴]. پلی‌اورتان-اوره‌های حاوی گروه آزو نیز فعال نوری هستند. با تحریک نور و گرما انتقالات برگشت‌پذیر میان ایزومرهای سیس و ترانس این پلیمرها انجام می‌شود که این ویژگی باعث خواص فتوولتائیک پلیمر می‌شود. از این خاصیت به طور گسترده در پردازش، انتقال و ذخیره‌سازی اطلاعات استفاده می‌شود [۴۵].



فصل دوم

بحث

و

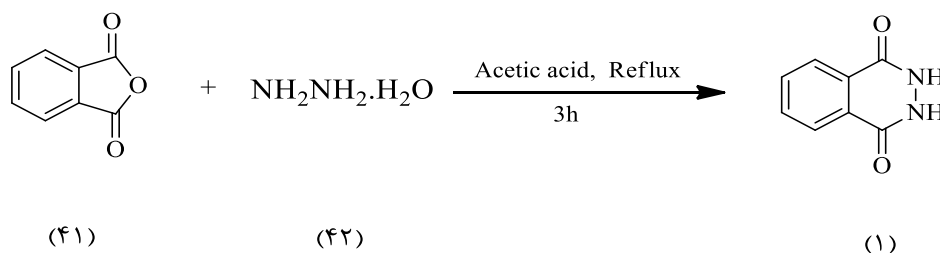
نتیجہ گیری

فتال هیدرازید به عنوان یک ترکیب دو عاملی هسته دوست در سنتز آلی و ترکیبات دارویی مطرح می باشد. این ترکیبات دارای دو پروتون نسبتاً اسیدی می باشند که این ویژگی، آن‌ها را برای واکنش با ترکیبات دو عاملی نظیر ۲-برمو اتانول مستعد می کند. هدف از این پروژه، سنتز مونومرهای ۲-(۲-هیدروکسی اتیل)-۳,۲-دی هیدرو-۴,۱-فتالازین دی اون و ۳,۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۳,۲-دی هیدرو-۴,۱-فتالازین دی اون و سپس واکنش پلیمر شدن این مونومرها با دی ایزوسیانات‌های هگزامتیلن، تولیلن و ایزوفورون می باشد.

### ۱-۲ تهیه ۳,۲-دی هیدرو-۴,۱-فتالازین دی اون (فتال هیدرازید) (۱)

از واکنش فتالیک انیدرید با هیدرازین هیدرات در حلال استیک اسید و شرایط رفلکس،

ترکیب ۳,۲-دی هیدرو-۴,۱-فتالازین دی اون تهیه شد [۴۶] (طرح ۱-۲) (طیف ۱-۵).



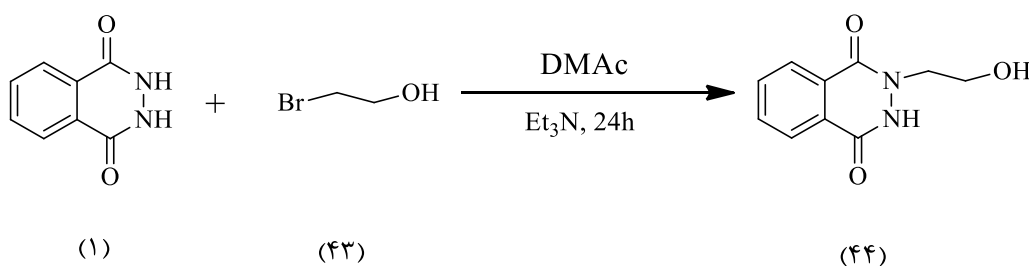
طرح (۱-۲)

### ۲-۲ تهیه ۲-(۲-هیدروکسی اتیل)-۳,۲-دی هیدرو-۴,۱-فتالازین دی اون (۴۴)

ترکیب (۴۴) از واکنش فتال هیدرازید (۱) با یک اکی والان ۲-برمو اتانول در حلال *N,N*-دی متیل استامید در شرایط رفلکس در مدت ۲۴ ساعت تهیه گردید (طرح ۲-۲). در طیف مادون قرمز این ترکیب، نوار جذبی قوی در ناحیه  $3400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H آمیدی می باشد. نوار جذبی پهن برای ارتعاش کششی پیوند O-H در ناحیه  $3200\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش کششی پیوند C-H آلیفاتیک در ناحیه  $2900\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود. نوار جذبی قوی در ناحیه  $1660\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل آمیدی و نوار جذبی قوی در

ناحیه  $1490\text{ cm}^{-1}$  و  $1600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند  $C=C$  حلقه آروماتیک می‌باشد. همچنین نوار جذبی در ناحیه  $1040\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند  $C-O$  در الکل نوع اول می‌باشد (طیف ۵-۲).

در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب، یک قله سه‌تایی در  $3/9\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک دو پروتون، مربوط به پروتون‌های کربن متصل به نیتروژن می‌باشد. همچنین یک قله سه‌تایی نیز در  $4/3\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک دو پروتون، مربوط به پروتون‌های کربن متصل به گروه هیدروکسیل می‌باشد. قله سه‌تایی در  $4/9\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک یک پروتون، مربوط به پروتون  $O-H$  موجود در ترکیب است و قله چندتایی موجود در  $8/1\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک چهار پروتون مربوط به پروتون‌های حلقه آروماتیک می‌باشد (طیف ۵-۳).



طرح (۲-۲)

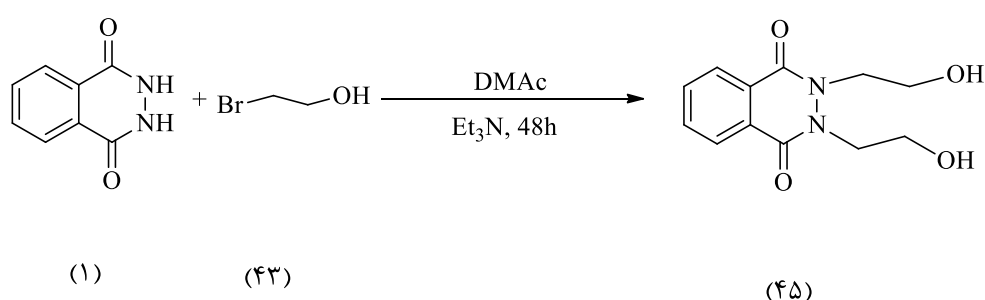
### ۳-۲ تهیه ۳،۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۳،۲-دی‌هیدرو-۴،۱-فتالازین دی‌اون (۴۵)

از واکنش فتال‌هیدرازید با دو اکسی‌والان ۲-برومواتانول در حلال  $N,N$ -دی‌متیل‌استامید در شرایط رفلکس و در مدت ۴۸ ساعت، ترکیب (۴۵) تهیه شد (طرح ۲-۳) نوار جذبی قوی مربوط به ارتعاش کششی پیوند  $O-H$  در ناحیه  $3200\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. نوارهای جذبی در ناحیه  $3090\text{ cm}^{-1}$  و  $2850\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوند  $C-H$  آروماتیک و پیوند  $C-H$  آلیفاتیک می‌باشد. نوار جذبی حاصل از ارتعاش کششی گروه کربونیل آمیدی در ناحیه  $1660\text{ cm}^{-1}$  و همچنین ارتعاش کششی پیوند  $C=C$  حلقه آروماتیک در ناحیه  $1590\text{ cm}^{-1}$  و  $1493\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. نوار جذبی قوی در ناحیه  $1340\text{ cm}^{-1}$  مربوط به

ارتعاش کششی پیوند C-N می‌باشد. ارتعاش کششی پیوند C-O نیز در ناحیه  $1045\text{ cm}^{-1}$

مشاهده می‌شود (طیف ۴-۵)

در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب، یک قله‌ی چندتایی در  $4/1\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک هشت پروتون، مربوط به پروتون‌های  $\text{CH}_2$  می‌باشد. قله‌ی چندتایی در  $4/9\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک دو پروتون، به پروتون O-H مربوط است. قله‌ی چندتایی در  $8/1\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک چهار پروتون، مربوط به پروتون‌های حلقه آروماتیک می‌باشد (طیف ۵-۵).



طرح (۳-۲)

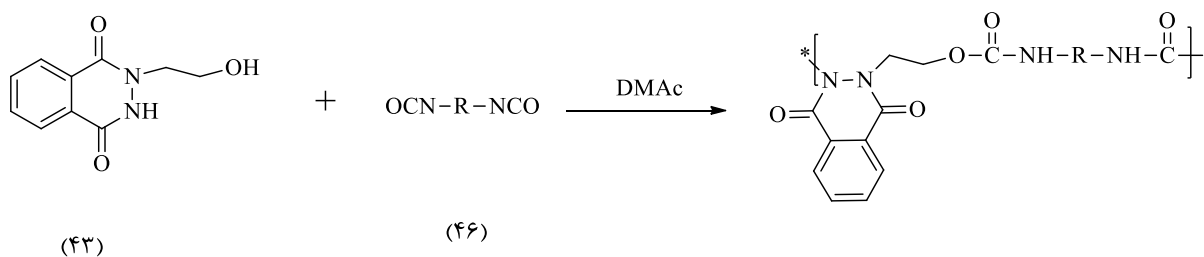
۴-۲ واکنش ۲-(۲-هیدروکسی اتیل)-۳,۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین دی‌اون (۴۴) با

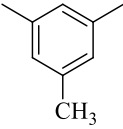
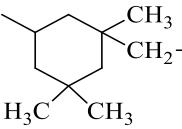
هگزامتیلن، تولیلن و ایزوفورن دی‌ایزوسیانات، تهیه پلیمرهای (۴۷)، (۴۸) و (۴۹)

ترکیب (۴۳)، با ایزوسیانات‌های مختلف (۴۶) با مقدار مولی برابر در حلال *N,N*-

دی‌متیل‌استامید بر پایه روش ارائه شده در بخش‌های ۳-۶، ۳-۷ و ۳-۸ واکنش داده شد و

پلیمرهای مورد نظر تهیه گردید طرح (۴-۲).



R	$-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-$		
Polymer	۴۷	۴۸	۴۹

طرح (۴-۲)

### ۲-۴-۱ شواهد طیفی پلیمر (۴۷)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، نوار جذبی قوی در ناحیه  $3328 \text{ cm}^{-1}$  و  $3200 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H آمیدی می‌باشد. ارتعاش کششی مربوط به پیوند C-H آروماتیک در ناحیه  $3060 \text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش کششی مربوط به پیوند C-H آلیفاتیک در ناحیه  $2944 \text{ cm}^{-1}$  و  $2864 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر گردیده است. نوارهای جذبی در ناحیه  $1657 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1712 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های کربونیل بخش اوره و اورتان زنجیره پلیمری و کربونیل حلقه فتالازین می‌باشد. نوارهای جذبی در ناحیه  $1596 \text{ cm}^{-1}$  و  $1480 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=C حلقه آروماتیک می‌باشد. نوار جذبی قوی در ناحیه  $1541 \text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به ترکیب نوار کششی C-N و خمشی N-H نسبت داد (طیف ۵-۶).

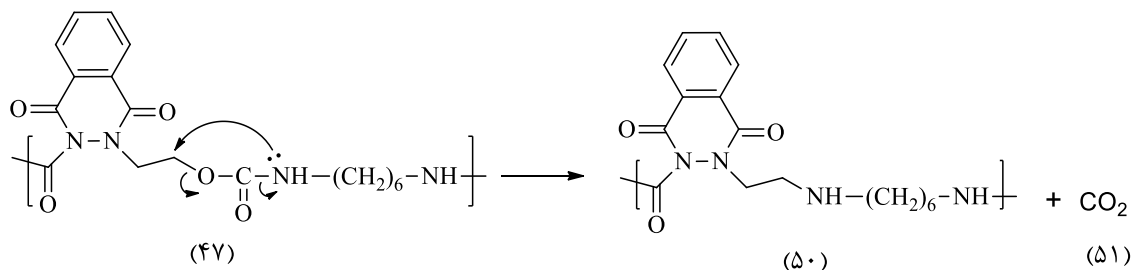
آنالیز حرارتی (TGA) این پلیمر، ۵٪ کاهش وزن را در دمای  $263^\circ\text{C}$  و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای  $285^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد (جدول ۳-۱). با توجه به مشتق آنالیز حرارتی (TGA)، در اولین مرحله‌ی تخریب در دمای  $380^\circ\text{C}$ ، حدود ۶۲٪ از جرم پلیمر کاهش یافته است که بیشترین سرعت کاهش جرم در دمای  $320^\circ\text{C}$  می‌باشد. با توجه به این مقدار، احتمالاً با خارج شدن گاز کربن دی‌اکسید (۵۱)، ترکیب سیکلپنتان (۵۳) و بی‌سیکلو [۰,۲,۴]اکتا-۱,۳,۵-تریان-۸,۷-دی‌اون (۵۵)، که به ترتیب باعث باقی ماندن پلی‌اوره‌های (۵۰)، (۵۲) و در نهایت یک پلیمر حاوی گروه آزو (۵۴) می‌شوند. در دومین مرحله‌ی تخریب ۲۷٪ از جرم پلیمر کاهش یافته است که بیشترین سرعت کاهش جرم در دمای  $440^\circ\text{C}$  بوده است. با توجه به مقدار جرم

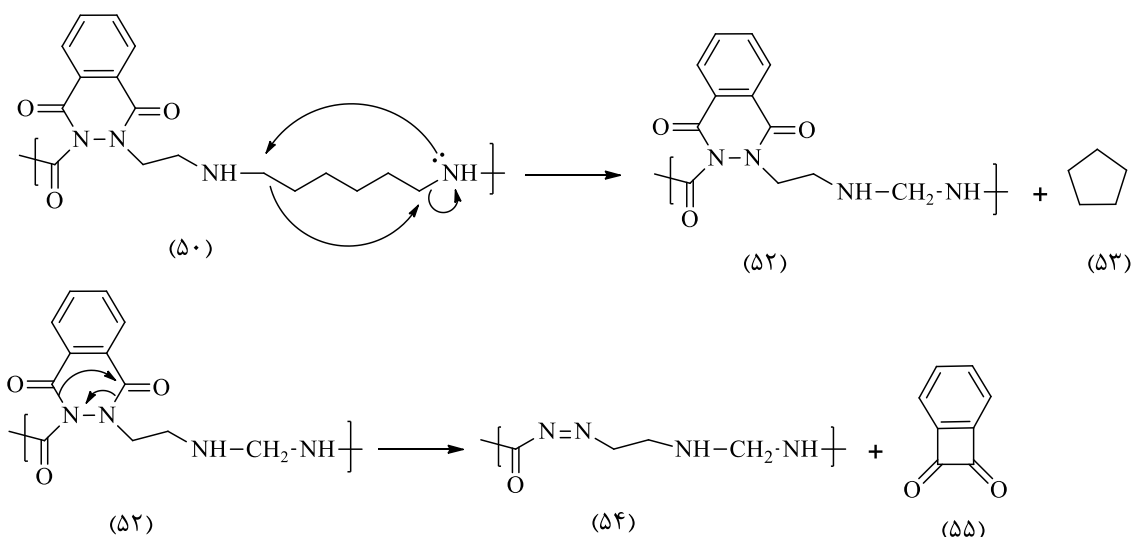
کاهش یافته، مکانیسم پیشنهادی برای آن، خارج شدن حلقه‌ی ۶،۵-دی‌هیدرو-۱،۲،۴-تریازین-۳(۴H)-اون (۵۷)، و باقی ماندن یک پلی‌آمین (۵۶) می‌باشد. مکانیسم‌های پیشنهادی برای این دو تخریب در طرح (۵-۲) نشان داده شده است. همچنین نمودار (TGA) این پلیمر نشان می‌دهد که در دمای °C ۶۰۰، ۸٪ از جرم کل باقی مانده است (نمودار ۵-۱).  
 گرانی این پلیمر  $0.55 \text{ dl g}^{-1}$  می‌باشد که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود ۵۵۰۰۰ است.

نتایج آنالیز عنصری برای این پلیمر مطابقت خیلی خوبی با مقادیر محاسبه شده دارد (جدول ۳-۲).

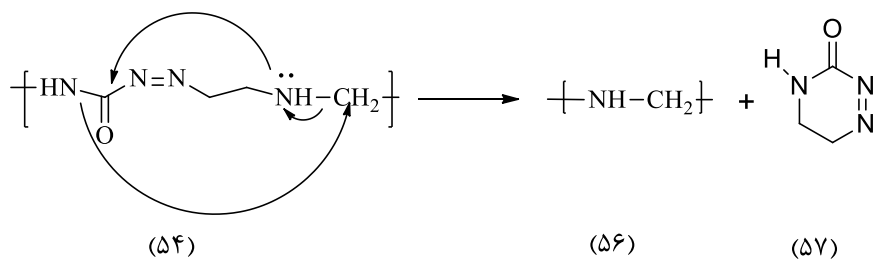
نتایج تست حلالیت برای این پلیمر نشان دهنده‌ی محلول بودن این پلیمر در حلال *N,N*-دی‌متیل استامید گرم و نامحلول بودن در حلال‌های غیر قطبی مانند تولوئن می‌باشد (جدول ۳-۳).

اولین مرحله‌ی تخریب:





دومین مرحله‌ی تخریب:



طرح (5-2)

## ۲-۴-۲ شواهد طیفی پلیمر (۴۸)

در طیف مادون قرمز این ترکیب نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H در ناحیه‌ی  $3300\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوارهای جذبی در ناحیه‌ی  $3050\text{ cm}^{-1}$  و  $2950\text{ cm}^{-1}$ ، به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک و آلیفاتیک می‌باشد. ارتعاش کششی کربونیل‌های گروه اورتان، اوره و حلقه فتالازین در ناحیه‌ی  $1650\text{ cm}^{-1}$  تا  $1722\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌گردد. نوار جذبی ظاهر شده در  $1600\text{ cm}^{-1}$  و  $1492\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=C حلقه آروماتیک و نوار جذبی در ناحیه‌ی  $1533\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ترکیب نوار کششی پیوند C-N و نوار خمشی پیوند N-H می‌باشد (طیف ۵-۷).

در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب، پروتون‌های گروه متیل موجود روی حلقه در ۲/۱ ppm با سطح زیر پیک سه هیدروژن، پروتون‌های هر دو گروه متیلن به صورت یک قله‌ی چندتایی در ۴/۵ ppm با سطح زیر پیک چهار هیدروژن، پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک در ناحیه‌ی ۷ ppm تا ۸/۱ ppm با سطح زیر پیک هفت هیدروژن و پروتون N-H به صورت قله‌ی پهن در ۹ ppm مشاهده می‌شود (طیف ۵-۸).

در نمودار TGA این پلیمر ۵٪ کاهش وزن در دمای  $245^\circ\text{C}$  و ۱۰٪ کاهش وزن در دمای  $263^\circ\text{C}$  مشاهده شده است (جدول ۳-۴). همچنین دو مرحله تخریب اصلی در این نمودار مشاهده گردید که تخریب اول در دمای  $310^\circ\text{C}$  و با کاهش ۱۶٪ از جرم پلیمر نشان داده شده است که با توجه به نمودار DTG آن بیشترین سرعت کاهش جرم در دمای  $279^\circ\text{C}$  بوده است. همچنین ۴۵٪ از جرم کل پلیمر در دمای  $415^\circ\text{C}$  کاهش یافته است که بیشترین سرعت کاهش آن در دمای  $366^\circ\text{C}$  است. مکانیسم پیشنهادی برای تخریب اول خارج شدن ترکیب اکسیران-۲-اون (۷۰) و باقی ماندن پلیمر (۵۸) می‌باشد. برای تخریب دوم با توجه به مقدار جرم کاهش یافته، احتمالاً ترکیب بی‌سیکلو [۰,۲,۴]اکتا-۵,۳,۱-تریان-۸,۷-دی‌اون (۵۵)، خارج شده و پلیمر (۷۳) باقی مانده و سپس گاز ازت خارج شده که در نهایت پلیمر حاوی گروه آزو (۷۴) باقی می‌ماند طرح (۲-۶). آنالیز حرارتی این پلیمر نشان می‌دهد که ۲۰٪ از جرم پلیمر در دمای  $600^\circ\text{C}$  باقی مانده است.

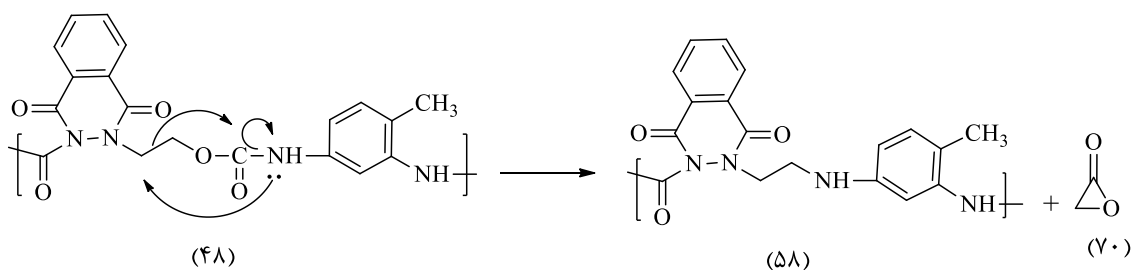
گرانروی این پلیمر در حدود  $0.6 \text{ dl g}^{-1}$  می‌باشد که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود ۶۰۰۰۰ است (نمودار ۵-۲).

نتایج آنالیز عنصری برای این پلیمر مطابقت خیلی زیادی با مقادیر محاسبه شده دارد (جدول ۳-۵).

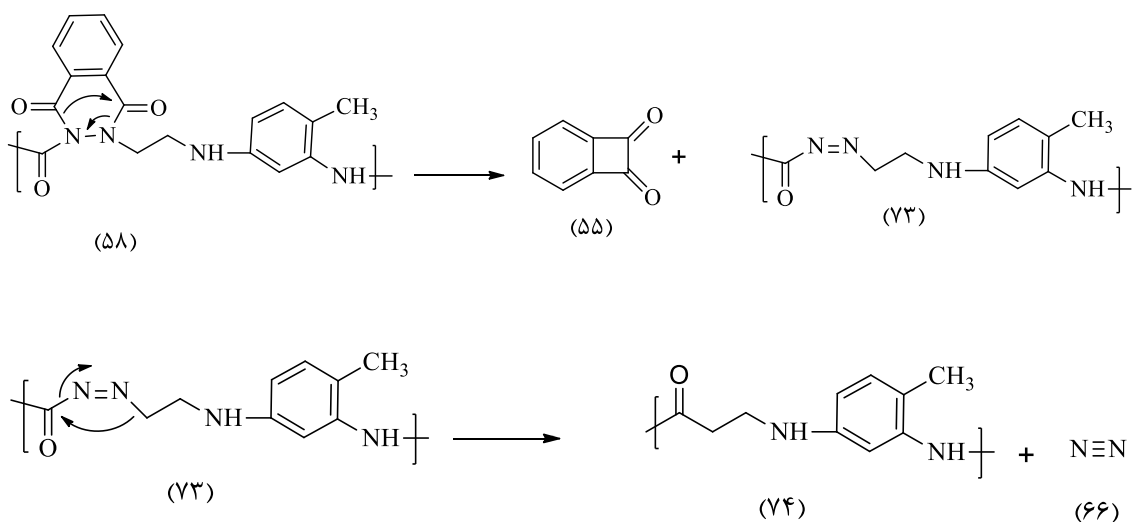
تست حلالیت برای این پلیمر نشان می‌دهد که این پلیمر در حلال قطبی N,N-دی‌متیل استامید گرم محلول و در حلال‌های غیر قطبی مانند تولوئن و دی‌کلرومتان نا محلول می‌باشد (جدول ۳-۶).



مرحله‌ی اول تخریب:



مرحله‌ی دوم تخریب:



طرح (۶-۲)

### ۲-۴-۳ شواهد طیفی پلیمر (۴۹)

در طیف مادون قرمز این ترکیب نوار جذبی در ناحیه  $3312\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H می‌باشد. ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک و آلیفاتیک این ترکیب به ترتیب در ناحیه‌ی  $3090\text{ cm}^{-1}$  و  $2944\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوار جذبی حاصل از ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیلی زنجیر پلیمر در ناحیه‌ی  $1600\text{ cm}^{-1}$  تا  $1720\text{ cm}^{-1}$  ظاهر

گردیده است. نوار جذبی در ناحیه  $1542\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ترکیب نوارهای جذبی کششی پیوند C-N و خمشی پیوند N-H و همچنین نوارهای جذبی در ناحیه  $1600\text{ cm}^{-1}$  و  $1486\text{ cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاشات پیوند C=C حلقه بنزنی می باشد (طیف ۵-۹).

در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب، پروتون‌های مربوط به حلقه ایزوفورون و گروه‌های متیل متصل به آن در ناحیه  $0/8\text{ ppm}$  و  $1/5\text{ ppm}$  به صورت یک قله یکتایی و یک قله چندتایی با سطح زیر پیک پانزده هیدروژن، پروتون‌های مربوط به CH و  $\text{CH}_2$  گروه ایزوفورون در  $2/7-3\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک یک و دو هیدروژن، پروتون‌های هر دو گروه متیلن در  $4/4\text{ ppm}$  به صورت قله یکتایی با سطح زیر پیک چهار هیدروژن، پروتون‌های مربوط به حلقه فنیل در  $7/8-8/2\text{ ppm}$  به صورت قله چندتایی با سطح زیر پیک چهار هیدروژن و یک قله ی پهن مربوط به پروتون N-H در  $7/1\text{ ppm}$  مشاهده گردید (طیف ۵-۱۰).

آنالیز حرارتی این پلیمر،  $5\%$  کاهش وزن در دمای  $245^\circ\text{C}$  و  $10\%$  کاهش وزن در دمای  $275^\circ\text{C}$  را نشان داده است (جدول ۳-۷).  $90\%$  از جرم پلیمر تا دمای  $433^\circ\text{C}$  کاهش یافته است که با توجه به قله مشخص شده در نمودار DTG، بیشترین سرعت کاهش جرم در دمای  $325^\circ\text{C}$  دیده شد. همچنین در این نمودار نشان می‌دهد که  $97\%$  پلیمر سوخته است و در دمای  $600^\circ\text{C}$  چیزی از آن باقی نمانده است.

گرانروی این پلیمر  $0/5\text{ dl g}^{-1}$  می‌باشد که نشان دهنده جرم مولکولی حدود  $50000$  است (نمودار ۵-۳).

آنالیز عنصری این پلیمر با مقادیر محاسبه شده مطابقت زیادی دارد (جدول ۳-۸). تست حلالیت برای این پلیمر نشان دهنده محلول بودن این پلیمر در حلال‌های قطبی نظیر  $N,N$ -دی‌متیل استامید و  $N,N$ -دی‌متیل فرمامید و نامحلول بودن در حلال‌های غیر قطبی مانند کلروفرم و تولوئن می‌باشد (جدول ۳-۹).

۵-۲ واکنش ۳,۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۳,۲-دی هیدرو-۴,۱-فتالازین دی اون (۴۵)

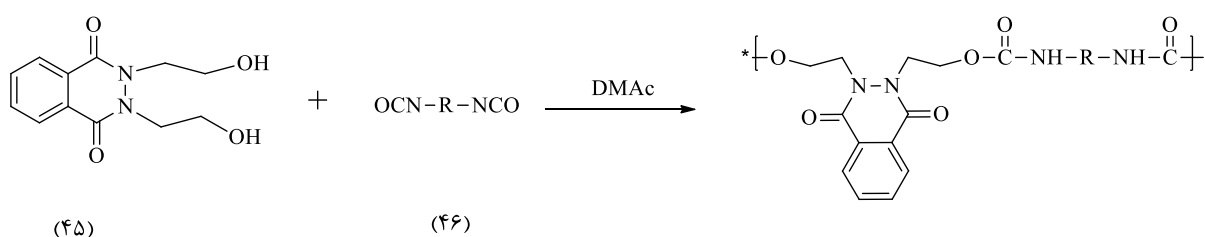
با هگزا متیلن، تولیلن و ایزوفورن دی ایزوسیانات، تهیه پلیمرهای (۵۹)، (۶۰) و

(۶۱)

ترکیب (۴۵) با ایزوسیاناتهای مختلف (۴۴)، با مقدار مولی برابر در حلال *N,N*-

دی متیل استامید طبق روش ارائه شده در بخشهای ۳-۹، ۳-۱۰ و ۳-۱۱ واکنش داده شد

طرح (۷-۲).



R	$-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-$		
Polymer	۵۹	۶۰	۶۱

طرح (۷-۲)

۲-۵-۱ شواهد طیفی پلیمر (۵۹)

در طیف مادون قرمز این ترکیب نوار جذبی قوی در ناحیهی  $3328 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به

ارتعاش کششی پیوند N-H می باشد. نوار جذبی در ناحیهی  $3100 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C-H

آروماتیک و نوارهای جذبی در ناحیه  $2944\text{cm}^{-1}$  و  $2864\text{cm}^{-1}$  متعلق به پیوندهای C-H آلیفاتیک می‌باشد. نوار جذبی حاصل از ارتعاش کششی گروه کربونیل اورتان در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۱۷۱۵ و ارتعاش کششی گروه کربونیل حلقه فتالازین در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۴۸ ظاهر گردیده است. نوارهای جذبی در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۱۶ و  $\text{cm}^{-1}$  ۱۴۹۰ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=C حلقه آروماتیک می‌باشد. نوار جذبی قوی حاصل از ترکیب نوار کششی پیوند C-N و نوار خمشی پیوند N-H در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۱۵۸۰ مشاهده شده است (طیف ۵-۱۱).

آنالیز حرارتی (TGA) این پلیمر نشان می‌دهد که ۵٪ کاهش وزن در دمای  $275^{\circ}\text{C}$  و ۱۰٪ کاهش وزن در دمای  $285^{\circ}\text{C}$  صورت گرفته است (جدول ۳-۱۰). ۷۲٪ از جرم پلیمر تا دمای  $400^{\circ}\text{C}$  کاهش یافته است که با توجه به نمودار DTG آن، بیشترین سرعت کاهش جرم در دمای  $318^{\circ}\text{C}$  بوده است. با توجه به مقدار کاهش یافته، مکانیسم پیشنهادی برای این تخریب، خارج شدن دو مول گاز کربن دی‌اکسید (۵۱)، یک مول ترکیب سیکلپنتان (۵۳) و بی‌سیکلو [۰,۲,۴]اکتا-۱,۳,۵-تریان-۷,۸-دی‌اون (۵۵) می‌باشد که به ترتیب سبب باقی ماندن پلی‌اوره‌های (۶۲)، (۶۳) و در نهایت پلیمر حاوی گروه آزو (۶۴) می‌شوند. در دومین مرحله‌ی تخریب، ۲۰٪ کاهش جرم در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  مشاهده شده است که با توجه به مقدار جرم کاهش یافته، مکانیسم پیشنهادی برای این تخریب، خروج گاز  $\text{N}_2$  (۶۶) و حلقه‌ی پیرولیدین (۶۸) و باقی ماندن پلی‌آمین (۶۷) می‌باشد. مکانیسم پیشنهادی برای این نمودار در طرح (۲-۸) نشان داده شده است. در نمودار DTG این پلیمر دو قله مشاهده می‌شود که نشان دهنده‌ی تخریب پلیمر در دو مرحله است. همچنین این نمودار نشان می‌دهد که ۹۲٪ از پلیمر در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  سوخته است (نمودار شماره‌ی ۴).

گرانروی این پلیمر  $0.53\text{ dl g}^{-1}$  اندازه‌گیری شده است که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی ۵۳۰۰۰ است.

نتایج آنالیز عنصری مربوط به این پلیمر مطابقت خیلی خوبی با مقادیر محاسبه شده

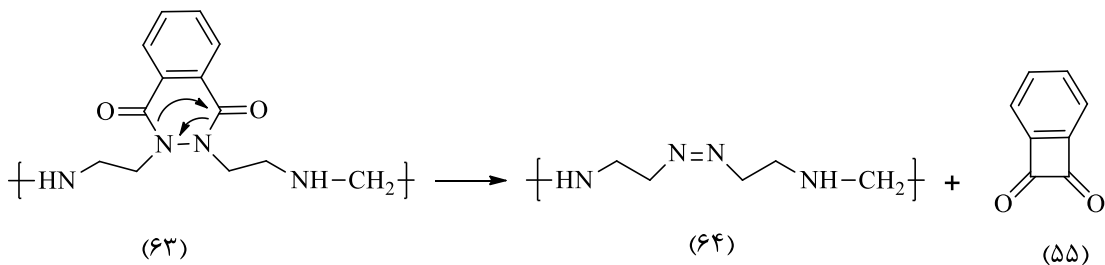
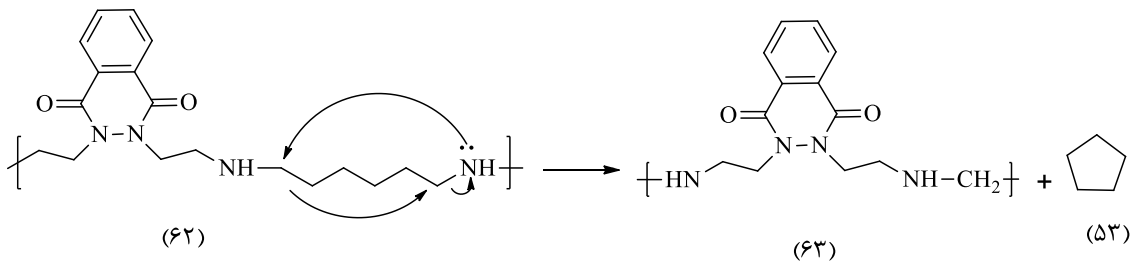
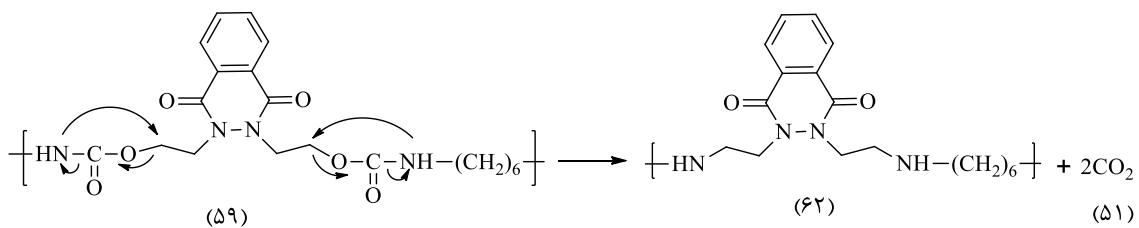
دارد (جدول ۳-۱۱).

نتایج تست حلالیت برای پلیمر مورد نظر نشان دهنده‌ی محلول بودن این پلیمر در

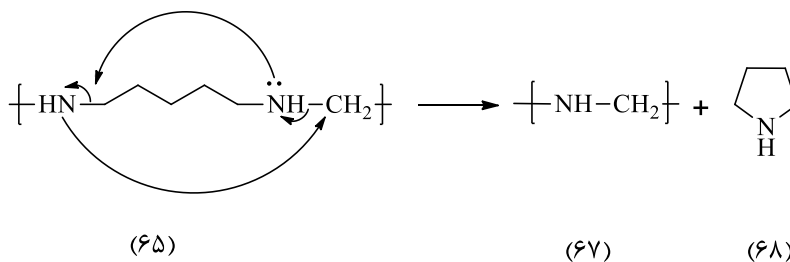
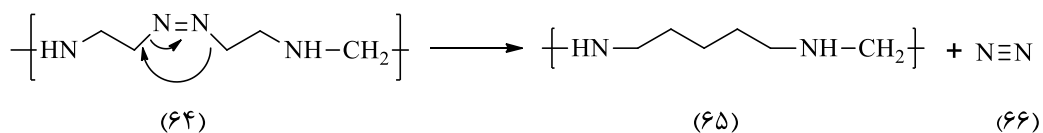
حلال N,N-دی‌متیل استامید گرم و نامحلول بودن در حلال‌هایی مانند N,N-دی‌متیل

فرمامید، تتراهیدروفوران، دی‌کلرومتان و کلروفرم می‌باشد (جدول ۳-۱۲).

اولین مرحله‌ی تخریب:



دومین مرحله‌ی تخریب:



طرح (۸-۲)

## ۲-۵-۲ شواهد طیفی پلیمر (۶۰)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، نوار جذبی حاصل از ارتعاش کششی پیوند N-H در

ناحیه

$3300 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شده است. نوارهای جذبی حاصل از ارتعاشات کششی پیوند C-H آروماتیک و آلیفاتیک به ترتیب در ناحیه  $3100 \text{ cm}^{-1}$  و  $2952 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوارهای جذبی حاصل از ارتعاشات کششی پیوند C=O اورتان و حلقه فتالازین در ناحیه  $1718 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1645 \text{ cm}^{-1}$  به دست آمده است. نوارهای جذبی در ناحیه  $1595 \text{ cm}^{-1}$  و  $1490 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند C=C حلقه آروماتیک می باشد. نوار جذبی قوی در ناحیه  $1533 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-N و خمشی پیوند N-H می باشد. همچنین نوارهای جذبی در ناحیه  $1223 \text{ cm}^{-1}$  و  $1138 \text{ cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاشات کششی پیوند C-O گروه اورتانی می باشد (طیف ۵-۱۲).

در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب، قله ی یکتایی مربوط به پروتون های گروه متیل روی

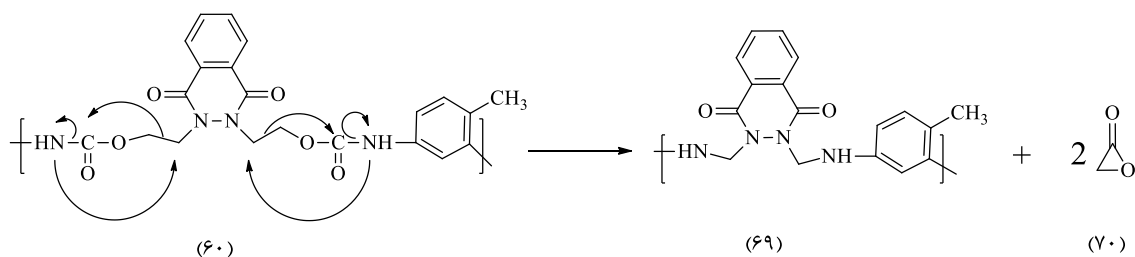
حلقه‌ی آروماتیک در ناحیه‌ی ۲ ppm با سطح زیر پیک سه هیدروژن، دو قله‌ی چندتایی مربوط به پروتون‌های هر دو نوع گروه متیلن در ناحیه‌ی ۳/۹ ppm و ۴/۳ ppm با سطح زیر پیک چهار هیدروژن، پروتون‌های مربوط به حلقه‌ی آروماتیک در ناحیه‌ی ۷-۸/۱ ppm با سطح زیر پیک هفت هیدروژن و یک قله‌ی پهن مربوط به پروتون N-H در ۸/۸ ppm مشاهده گردیده است (طیف ۵-۱۳).

آنالیز حرارتی (TGA) این پلیمر نشان می‌دهد که در دمای  $230^{\circ}\text{C}$ ، ۵٪ کاهش وزن و در دمای  $250^{\circ}\text{C}$ ، ۱۰٪ کاهش وزن صورت گرفته است (جدول ۳-۱۳). در اولین مرحله‌ی اصلی تخریب ۲۹٪ جرم پلیمر در دمای  $310^{\circ}\text{C}$  کاهش یافته است که بیشترین سرعت تخریب در دمای  $258^{\circ}\text{C}$  صورت گرفته است. این تخریب می‌تواند به دلیل حذف دو مول اکسیران-۲-اون (۷۰) از واحد تکرار شونده، و باقی ماندن پلیمر (۶۹) باشد. سپس کاهش ۴۲٪ جرم پلیمر می‌تواند به دلیل حذف ترکیب بی‌سیکلو [۰,۲,۴]اکتا-۵,۳,۱-تری‌ان-۸,۷-دی‌اون (۵۵) و تشکیل یک پلیمر حاوی گروه آزو (۷۱) و سپس خارج شدن گاز  $\text{N}_2$  (۶۶) و باقی ماندن پلیمر (۷۲) باشد طرح (۲-۹). همچنین این نمودار نشان می‌دهد که ۸۴٪ از پلیمر در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  تخریب شده است (نمودار ۵-۵).

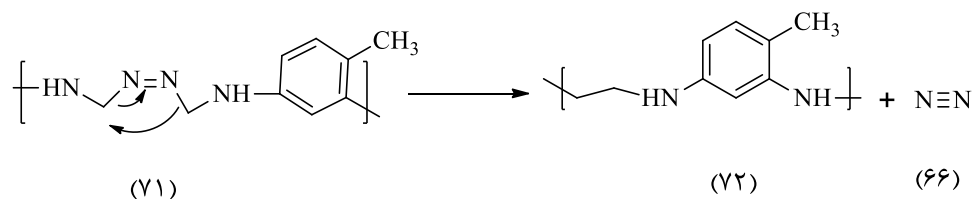
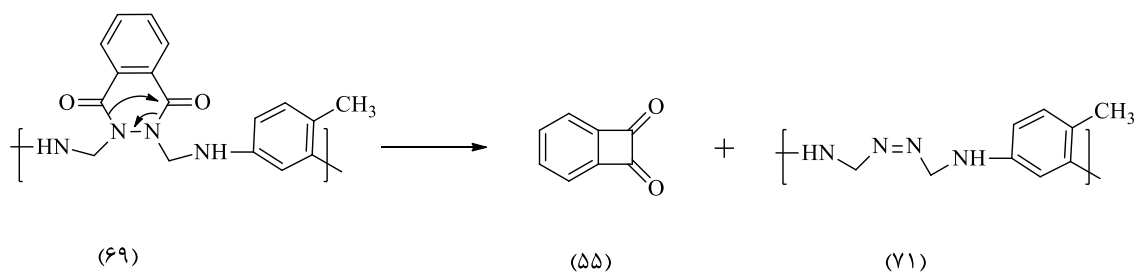
گرانروی این پلیمر  $0.49 \text{ dl g}^{-1}$  به دست آمد که نشان‌دهنده‌ی جرم مولکولی حدود ۴۹۰۰۰ می‌باشد.

نتایج آنالیز عنصری مربوط به این پلیمر مطابقت خیلی خوبی با مقدار محاسبه شده دارد (جدول ۳-۱۴). همچنین تست حلالیت برای این پلیمر نشان دهنده‌ی انحلال پذیری این پلیمر در حلال‌های با قطبیت بالا مانند N,N-دی‌متیل استامید و N,N-دی‌متیل فرمامید و نامحلول بودن در حلال‌های غیر قطبی نظیر تولوئن و دی‌کلرومتان می‌باشد (جدول ۳-۱۵).

اولین مرحله‌ی تخریب:



دومین مرحله‌ی تخریب:



طرح (۹-۲)

### ۳-۵-۲ شواهد طیفی پلیمر (۶۱)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، نوار جذبی حاصل از ارتعاش کششی پیوند N-H در ناحیه‌ی  $3330\text{ cm}^{-1}$  مشاهده شده است. نوارهای جذبی در ناحیه‌ی  $3090\text{ cm}^{-1}$  و  $2950\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H آروماتیک و پیوند C-H آلیفاتیک می‌باشد. نوارهای جذبی ارتعاشات کششی پیوندهای C=O گروه اورتان و حلقه فتالازین به ترتیب در ناحیه‌ی  $1716\text{ cm}^{-1}$  و  $1646\text{ cm}^{-1}$  مشاهده شده است. نوار جذبی قوی در ناحیه‌ی



$1539\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-N و خمشی پیوند N-H می‌باشد. نوار جذبی حاصل از ارتعاشات کششی پیوند C-O استری نیز در ناحیه‌ی  $1239\text{ cm}^{-1}$  و  $1130\text{ cm}^{-1}$  مشاهده گردیده است (طیف ۵-۱۴).

در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب، دو قله‌ی چندتایی مربوط به پروتون‌های حلقه ایزوفورون و گروه‌های متیل متصل به آن در  $1-1/5\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک پانزده هیدروژن، قله‌ی چندتایی مربوط به پروتون‌های C-H و  $\text{CH}_2$  گروه ایزوفورون در  $2/7\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک سه پروتون، پروتون‌های مربوط به هر دو نوع گروه متیلن در  $3/8-4/2\text{ ppm}$  به صورت دو قله‌ی چندتایی با سطح زیر پیک هشت هیدروژن، پروتون‌های حلقه آروماتیک در  $7/9-8/2\text{ ppm}$  به صورت دو قله‌ی چندتایی با سطح زیر پیک چهار پروتون و دو قله‌ی پهن مربوط به پروتون‌های N-H در ناحیه‌ی  $5/6\text{ ppm}$  و  $7\text{ ppm}$  مشاهده شده است (طیف ۵-۱۵).

آنالیز حرارتی (TGA) این پلیمر، ۵٪ کاهش جرم در دمای  $280^\circ\text{C}$  و ۱۰٪ کاهش وزن در دمای  $280^\circ\text{C}$  را نشان می‌دهد (جدول ۳-۱۶). همچنین این نمودار نشان می‌دهد که تا دمای  $445^\circ\text{C}$ ، ۸۸٪ از جرم پلیمر کاهش یافته است که با توجه به نمودار DTG، بیشترین سرعت کاهش جرم در دمای  $325^\circ\text{C}$  صورت گرفته است. این نمودار نشان می‌دهد که ۹۶٪ پلیمر تخریب شده است و در دمای  $600^\circ\text{C}$  چیزی از آن باقی‌نمانده است (نمودار ۵-۶).

گرانروی این پلیمر  $0/45\text{ dl g}^{-1}$  می‌باشد که نشان از جرم مولکولی حدود ۴۵۰۰۰ دارد. آنالیز عنصری این پلیمر نشان می‌دهد که نتایج به دست آمده با مقادیر محاسبه شده مطابقت خیلی خوبی دارد (جدول ۳-۱۷).

تست حلالیت این پلیمر نشان از حلالیت آن در حلال‌های قطبی N,N-دی‌متیل استامید و N,N-دی‌متیل فرمامید و نامحلول بودن در حلال‌های غیر قطبی مانند تولوئن، دی‌کلرومتان و کلروفرم دارد (جدول ۳-۱۸).

## ۶-۲ نتیجه‌گیری

ترکیب فتال‌هیدرازید (۳,۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین‌دی‌اون) اخیراً به دلیل خواص دارویی قابل توجه خود، مورد توجه شیمی‌دان‌ها و داروسازها بوده است. در این طرح از فتال‌هیدرازید برای سنتز مونومرهای جدید ۲-(۲-هیدروکسی‌اتیل)-۳,۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین‌دی‌اون و ۳,۲-بیس (۲-هیدروکسی‌اتیل)-۳,۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین‌دی‌اون استفاده شده است. سپس از این مونومرها برای تهیه‌ی پلی‌اورتان و پلی‌اورتان-اوره‌های جدید استفاده شده است که علاوه بر دارا بودن خواص پلیمری مطلوب چون ویسکوزیته و مقاومت حرارتی بالا، به دلیل حضور هسته‌ی فتالازینی در ساختمان این پلیمرها می‌توانیم خواص دارویی را نیز برای این پلیمرها انتظار داشته باشیم.

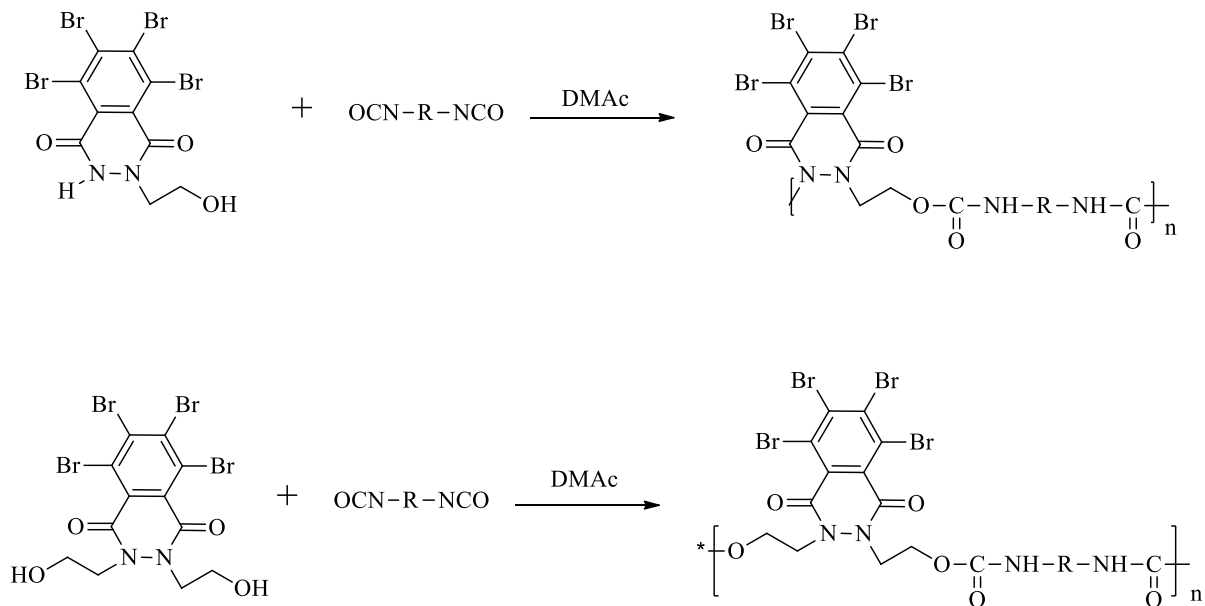
مقایسه‌ی آنالیز حرارتی (TGA) پلیمرهای به دست آمده نشان از پایداری حرارتی بهتر پلی‌اورتان و پلی‌اورتان-اوره‌ی به دست آمده از هگزامتیلن‌دی‌ایزوسیانات نسبت به دیگر پلیمرها دارد (نمودار ۵-۷، نمودار ۵-۸). همچنین مقایسه‌ی یک به یک پلی‌اورتان‌ها با پلی‌اورتان-اوره‌های به دست آمده از دی‌ایزوسیانات یکسان در نمودارهای ۵-۹ تا ۵-۱۱ نشان داده شده است.

## ۷-۲ آینده‌نگری

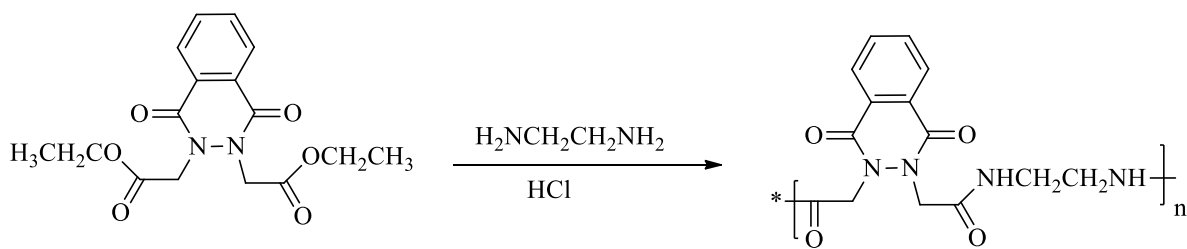
در آینده می‌توان با سنتز مونومرهای جدید ۵,۶,۷,۸-تترابرو-۲-(۲-هیدروکسی‌اتیل)-۳,۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین‌دی‌اون و ۵,۶,۷,۸-تترابرو-۲,۳-بیس (۲-هیدروکسی‌اتیل)-۳,۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین‌دی‌اون و واکنش با دی‌ایزوسیانات‌ها، پلی‌اورتان و پلی‌اورتان-اوره‌های جدیدی با ساختارهای زیر به دست آورد که تهیه‌ی این پلیمرها می‌تواند خواص جدیدی را معرفی کند طرح (۲-۹). همچنین مونومر ۱,۲-بیس (۱-اتوکسی)کربونیل متیل-۳,۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین‌دی‌اون قابلیت شرکت در واکنش‌های مختلف با ترکیبات دو عاملی متفاوت از

قبیل دی‌آمین‌ها و دی‌اول‌ها را دارا می‌باشد و می‌تواند برای تهیه‌ی پلیمرهای جدید همانطوری‌که

در طرح نشان داده شده است کاندید شود طرح (۱۰-۲).



طرح (۹-۲)



طرح (۱۰-۲)



فصل سوم

بخش تجربی

### ۱-۳ دستگاه‌ها

طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ی هیدروژن ( $^1\text{H-NMR}$ ) با میدان ۸۰ MHz توسط بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه صنعتی شاهرود انجام گرفته است. 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 گردیده است.

طیف‌سنجی مادون قرمز (IR) به وسیله‌ی دستگاه Shimadzo 470 IR Spectrometer ثبت گردیده است. طیف‌های مواد جامد به صورت قرص‌های KBr گرفته شده است. فرکانس‌های انتقال‌های ارتعاشی در واحد عدد موجی ( $\text{cm}^{-1}$ ) می‌باشند. شدت باندهای جذبی به صورت ضعیف (w)، متوسط (m)، قوی (s) و پهن (br) مشخص شده است.

گرانروی درونی به وسیله‌ی دستورکارهای استاندارد و با استفاده از ویسکومتر استوالد اندازه‌گیری شده است.

آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) پلیمرها توسط بخش آنالیز دستگاهی پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی انجام گرفته است.

نقطه ذوب مواد به وسیله‌ی دستگاه bamstead اندازه‌گیری شده است.

### ۲-۳ مواد اولیه

مواد اولیه از شرکت‌های تجاری Merck، Fulka و Aldrich خریداری شد و مورد استفاده قرار گرفت.

### ۳-۳ تهیه ۳,۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین دی‌اون (فتال هیدرازید) (۱)

در یک بالن ته‌گرد ۵۰ میلی‌لیتری، مجهز به همزن مغناطیسی مقدار ۲ گرم (۰/۱۳۵) مول) فتالیک‌انیدرید در ۱۰ میلی‌لیتر استیک اسید گلاسیال در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  رفلاکس گردید تا محلول شفاف به دست آمد. سپس ۰/۸ میلی‌لیتر (۰/۱۶۲ مول) هیدرازین هیدرات یک‌آبه را قطره قطره به آن اضافه شد که بلافاصله رسوب سفید رنگ تشکیل گردید. واکنش تا سه ساعت دیگر در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  رفلاکس گردید و پس از خاتمه واکنش، رسوب موردنظر صاف گردید و با آب داغ شسته شد. ۲ گرم (۰/۹۱) رسوب سفید رنگ به دست آمد [۴۶]. نقطه ذوب  $346-348^{\circ}\text{C}$ .

### ۴-۳ تهیه ۲-(۲-هیدروکسی اتیل)-۳,۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین دی‌اون (۴۴)

مقدار ۲ گرم (۰/۱۲۳ مول) از ترکیب (۱) به همراه ۰/۳ میلی‌لیتر (۰/۰۲۴۶ مول) تری‌اتیل‌آمین به ۲۰ میلی‌لیتر حلال  $N,N$ -دی‌متیل‌استامید اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت پنج ساعت در دمای محیط هم‌زده شد تا محلول شفاف به دست آمد. سپس ۱/۳ میلی‌لیتر (۰/۰۱۸۴ مول) برومواتانول به محلول واکنش اضافه گردید و تا ۲۴ ساعت در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  حرارت داده شد. مخلوط واکنش توسط قیف بوخنر صاف گردید و پس از خارج کردن حلال، ۱/۷ گرم (۰/۰۶۸) رسوب زرد رنگ به دست آمد. تبلور مجدد محصول توسط اتانول انجام شد. نقطه ذوب محصول  $238-240$ .

مشخصات طیفی:

IR(KBr):3400(N-H),3200(O-H),3050, 2900, 1660(C=O), 1600, 1490, 1375, 1324,1214, 1040 (C-O), 774 ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$^1\text{H-NMR}$ , (80 MHz, DMSO- $d_6$ ): 8.1 (m, 4H, ArH), 4.9 (t, 1H, OH),

4.3 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.9 (t, 2H, CH<sub>2</sub>).

### ۳-۵ تهیه ۳,۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۳,۲-دی هیدرو-۴,۱-فتالازین دی اون (۴۵)

در یک بالن ته گرد ۵۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی مقدار ۲ گرم (۰/۰۰۸ مول) از ترکیب (۱) به همراه ۰/۴۵ میلی لیتر (۰/۰۳۶۹ مول) تری اتیل آمین به ۲۰ میلی لیتر حلال *N,N*-دی متیل استامید اضافه گردید و به مدت پنج ساعت در دمای اتاق همزده شد تا محلول شفاف به دست آمد. ۳/۲ میلی لیتر (۰/۰۴۹۲ مول) برومواتانول به مخلوط واکنش اضافه گردید و به مدت ۴۸ ساعت و در دمای ۱۲۰°C رفلکس شد. سپس مخلوط واکنش توسط قیف بوخنر صاف شده و بعد از خارج کردن حلال توسط آب داغ شسته شد. رسوب زرد رنگی به مقدار ۲/۳ گرم (۰/۷۴) به دست آمد. تبلور مجدد آن توسط اتانول صورت گرفت. نقطه ذوب محصول ۱۳۴°C - ۱۳۲°C می باشد.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3200(O-H), 3090, 2850, 1660 (C=O), 1590, 1550, 1490, 1445, 1420, 1332, 1289, 1165, 1143, 1087, 1045 (C-O), 900, 798, 758 (cm<sup>-1</sup>).

<sup>1</sup>H-NMR, (80 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 8.1 (m, 4H, ArH), 4.9 (m, 1H, OH),

4.1 (m, 8H, CH<sub>2</sub>).

### ۳-۶ واکنش ۲- (۲-هیدروکسی اتیل)-۳,۲-دی هیدرو-۴,۱-فتالازین دی اون (۴۴) با

هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۴۷)

۰/۱۶۱ گرم (۰/۰۰۰۹۶ مول) هگزامتیلن دی ایزوسیانات و ۰/۵ میلی لیتر *N,N*-

دی متیل استامید خشک در یک بالن ۱۰ میلی لیتری ریخته شد. مقدار ۰/۱۹۸ گرم (۰/۰۰۰۹۶



مول) از ترکیب (۴۰) به همراه دو قطره تری اتیل آمین به مخلوط واکنش اضافه گردید. واکنش ابتدا در دمای محیط به مدت ۱۲ ساعت و سپس در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت همزده شد. به دلیل زیاد شدن گرانیوی مخلوط واکنش، دما به  $80^{\circ}\text{C}$  رسانده شد. بعد از پنج ساعت به دلیل افزایش گرانیوی به محتویات بالن سه قطره حلال اضافه گردید. مخلوط به دست آمده در متانول رسوب داده شد. مقدار  $0.328$  گرم (۹۰٪) رسوب خاکستری رنگ به دست آمد. گرانیوی ( $0.55 \text{ dl g}^{-1}$ , DMAc,  $25^{\circ}\text{C}$ ).

مشخصات طیفی:

IR(KBr):3328 (N-H), 3200 (N-H), 3060, 2944, 2864, 1712 (C=O),  
1657 (C=O),1596, 1541, 1480, 1325, 1276, 1190, 1143, 1090,  
1042 (C-O),778, 690 ( $\text{cm}^{-1}$ ).

جدول ۱-۳: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۴۷)

بازده کربن در $600^{\circ}\text{C}$	$T_{10}$	$T_5$
۸/۳۷٪	$285^{\circ}\text{C}$	$263^{\circ}\text{C}$

جدول ۲-۳: آنالیز عنصری پلیمر شماره‌ی (۴۷).  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5$

H (%)	N (%)	C (%)	آنالیز عنصری
۵/۹۳	۱۴/۹۷	۵۷/۷۳	محاسبه شده
۶/۷۸	۱۳/۵	۵۷/۶۳	تجربی

جدول ۳-۳: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۴۷)

نوع حلال	سرد	گرم
آب	-	-
متانول	-	-
اتانول	-	-
تولوئن	-	-
کلروفرم	-	-
دی کلرومتان	-	-
تتراهیدروفوران	-	-
$N,N$ -دی‌متیل فرمامید	-	-
$N,N$ -دی‌متیل استامید	-	+

۷-۳ واکنش ۲-(۲-هیدروکسی‌اتیل)-۳,۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین‌دی‌اون (۴۴) با

تولین دی‌ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۴۸)

در یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری مقدار ۰/۱۴۷ گرم (۰/۰۰۰۸۳ مول) تولین دی‌ایزوسیانات و ۰/۵ میلی‌لیتر حلال  $N,N$ -دی‌متیل‌استامید خشک به همراه ۰/۱۷۳ گرم (۰/۰۰۰۸۳ مول) ترکیب (۴۰) ریخته شد. مخلوط واکنش ابتدا به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد و سپس دما تا  $50^{\circ}\text{C}$  افزایش داده شد. بعد از گذشت دو ساعت به دلیل زیاد شدن گرانی و مخلوط واکنش، نیم میلی‌لیتر حلال به آن اضافه گردید و تا ۱۰ ساعت در این دما هم‌زده شد. محصول در مخلوط آب و متانول رسوب داده شد و ۰/۲۹ گرم (۰/۹۰٪) رسوب زرد کم‌رنگ به دست آمد. گرانی و  $(25^{\circ}\text{C}, \text{DMAc}, 0.6 \text{ dl g}^{-1})$ .

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3300 (N-H), 3050, 2950, 1722 (C=O), 1653 (C=O), 1600, 1533, 1443, 1330, 1220, 1100, 780 ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$^1\text{H-NMR}$ , (80 MHz, DMSO- $d_6$ ): 9.6 (br, NH), 7-8.1 (m, 7H, ArH), 4.5 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.1 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

جدول ۳-۴: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۴۸)

بازده کربن در $600^\circ\text{C}$	$T_{10}$	$T_5$
٪۲۰	$263^\circ\text{C}$	$245^\circ\text{C}$

جدول ۳-۵: آنالیز عنصری پلیمر شماره‌ی (۴۸).  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_5$

(%)H	N (%)	C (%)	آنالیز عنصری
۴/۲۴	۱۴/۷۴	۵۹/۹۸	محاسبه شده
۵/۰۰	۱۳/۵	۵۹/۶۳	تجربی

جدول ۳-۶: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۴۸)

نوع حلال	سرد	گرم
آب	-	-
متانول	-	-
اتانول	-	-
تولوئن	-	-
کلروفرم	-	-
دی کلرومتان	-	-
تتراهیدروفوران	-	-
$N,N$ -دی‌متیل فرامید	-	-
$N,N$ -دی‌متیل استامید	-	+

### ۸-۳ واکنش ۲-(۲-هیدروکسی اتیل)-۳,۲-دی هیدرو-۴,۱-فتالازین دی اون (۴۴) با

#### ایزوفورن دی ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۴۹)

ابتدا ۰/۲۱۵ گرم (۰/۰۰۰۹۶ مول) ایزوفورن دی ایزوسیانات داخل بالن ۱۰ میلی لیتری ریخته شد. ۰/۱۹۹ گرم (۰/۰۰۰۹۶ مول) ترکیب (۴۰) به همراه نیم میلی لیتر حلال  $N,N$ -دی متیل استامید به آن اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط و دمای  $50^{\circ}\text{C}$  هم زده شد. سپس مخلوط واکنش تا دمای  $80^{\circ}\text{C}$  افزایش داده شد که بعد از هفت ساعت به دلیل افزایش گرانی مخلوط واکنش، نیم میلی لیتر حلال به آن اضافه شد و تا پنج ساعت واکنش در این دما ادامه پیدا کرد. مخلوط واکنش در متانول رسوب داده شد و ۰/۳ گرم (۰/۷۲) رسوب سفید رنگ به دست آمد. گرانی (۲۵ $^{\circ}\text{C}$ ،  $0.5\text{ dl g}^{-1}$ ).

مشخصات طیفی:

IR(KBr):3312 (N-H), 3090, 2944, 1720 (C=O),1643 (C=O),1585, 1542, 1486,1458, 1330, 1239, 1128, 780, 737, 695 ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$^1\text{H-NMR}$ , (80 MHz, DMSO- $d_6$ ): 7.8-8.2 (m, 4H, ArH), 7,1 (br, 1H, NH), 4.4(m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.7 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3 (d, 1H, CH), 0.8-1.5 (m, 15H, 3CH<sub>3</sub>, 3CH<sub>2</sub>).

جدول ۳-۷: آنالیز حرارتی پلیمر شماره ی (۴۹)

بازده کربن در $600^{\circ}\text{C}$	$T_{10}$	$T_5$
٪۳	$275^{\circ}\text{C}$	$245^{\circ}\text{C}$

جدول ۳-۸: آنالیز عنصری پلیمر شماره‌ی (۴۹).  $C_{22}H_{28}N_4O_5$

آنالیز عنصری	C (%)	N (%)	H (%)
محاسبه شده	۶۱/۶۵	۱۳/۰۸	۶/۵۹
تجربی	۶۱/۵	۱۱/۷۴	۷/۶۹

جدول ۳-۹: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۴۹)

نوع حلال	سرد	گرم
آب	-	-
متانول	-	-
اتانول	-	-
تولوئن	-	-
کلروفرم	-	-
دی کلرومتان	-	-
تتراهیدروفوران	-	-
<i>N,N</i> -دی‌متیل فرمامید	+	+
<i>N,N</i> -دی‌متیل استامید	+	+

۳-۹ واکنش ۳,۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۳,۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین دی‌اون (۴۵)

با هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۵۹)

مقدار ۰/۲ گرم (۰/۰۰۱۲ مول) هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات داخل یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به آن مقدار ۰/۳ گرم (۰/۰۰۱۲ مول) ترکیب (۴۱) به همراه نیم میلی‌لیتر حلال *N,N*-دی‌متیل استامید اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد و سپس دما به  $50^{\circ}C$  رسانده شد و تا ۱۵ ساعت واکنش ادامه یافت. پس از افزایش

گرانروی به مخلوط واکنش دو قطره حلال اضافه گردید و دما به  $80^{\circ}\text{C}$  رسانده شد. پس از ۸ ساعت با افزایش گرانروی واکنش خاتمه یافت و پلیمر به دست آمده با متانول رسوب داده شد و  $0.38$  گرم ( $76\%$ ) رسوب خاکستری رنگ به دست آمد. گرانروی ( $25^{\circ}\text{C}$ ,  $0.53 \text{ dl g}^{-1}$ ).

مشخصات طیفی:

IR(KBr):3328(N-H), 3100, 2944, 2864, 1715 (C=O),1648 (C=O), 1616, 1584, 1490, 1328, 1243, 1120, 1093, 720, 693 ( $\text{cm}^{-1}$ )

جدول ۳-۱۰: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۵۹)

بازده کربن در $600^{\circ}\text{C}$	$T_{10}$	$T_5$
۸٪	$285^{\circ}\text{C}$	$275^{\circ}\text{C}$

جدول ۳-۱۱: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۵۹).  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6$

H (%)	N (%)	C (%)	آنالیز عنصری
۶/۲۶	۱۳/۳۹	۵۷/۴۱	محاسبه شده
۷/۲۳	۱۲/۸۰	۵۷/۰۸	تجربی

جدول ۳-۱۲: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۵۹)

نوع حلال	سرد	گرم
آب	-	-
متانول	-	-
اتانول	-	-
تولوئن	-	-
کلروفرم	-	-
دی کلرومتان	-	-
تتراهیدروفوران	-	-
<i>N,N</i> -دی‌متیل فرمامید	-	-
<i>N,N</i> -دی‌متیل استامید	-	+

۳-۱۰ واکنش ۳،۲-بیس (۲-هیدروکسی‌اتیل)-۳،۲-دی‌هیدرو-۴،۱-فتالازین‌دی‌اون (۴۵)

با تولین دی‌ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۶۰)

در یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری مقدار ۰/۱۳۷ گرم (۰/۰۰۰۷۸ مول) تولین دی‌ایزوسیانات و ۰/۱۹۶ گرم (۰/۰۰۰۷۸ مول) ترکیب (۴۱) به همراه نیم میلی‌لیتر حلال *N,N*-دی‌متیل‌استامید ریخته شد. مخلوط واکنش در دکای محیط به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شد. دمای واکنش تا ۵۰°C افزایش داده شد و بعد از پنج ساعت با افزایش گرانی به مخلوط واکنش دو قطره حلال افزوده شد و تا دو ساعت دیگر واکنش ادامه یافت. سپس دمای واکنش تا ۸۰°C افزایش داده شد و با افزایش گرانی مخلوط واکنش پس از چهار ساعت، واکنش خاتمه یافت و محصول مورد نظر با مخلوط آب و متانول رسوب داده شد. مقدار ۰/۲۴ گرم (۰/۷۰٪) رسوب زرد کم‌رنگ به دست آمد. گرانی (۲۵°C، ۰/۴۹ dl<sup>-1</sup>).

مشخصات طیفی:

IR(KBr):3300 (N-H), 3100, 2952, 1718 (C=O), 1645(C=O), 1595, 1533, 1493, 1448, 1418, 1330, 1220, 1139, 1050, 778, 739, 690 (cm<sup>-1</sup>).

<sup>1</sup>HNMR, (80MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 8.8 (br, 1H, NH), 7-8.1 (m, 7H, ArH), 2 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.9-4.3 (m, 8H, CH<sub>2</sub>).

جدول ۳-۱۳: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۶۰)

بازده کربن در °C ۶۰۰	T <sub>10</sub>	T <sub>5</sub>
٪۱۶	۲۵۰°C	۲۳۰°C

جدول ۳-۱۴: آنالیز عنصری پلیمر شماره‌ی (۶۰). C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>

H (%)	N (%)	C (%)	آنالیز عنصری
۴/۷۵	۱۳/۲۱	۵۹/۴۱	محاسبه شده
۵/۵۹	۱۱/۳۸	۵۹/۴۶	تجربی



جدول ۳-۱۵: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۶۰)

نوع حلال	سرد	گرم
آب	-	-
متانول	-	-
اتانول	-	-
تولوئن	-	-
کلروفرم	-	-
دی کلرومتان	-	-
تتراهیدروفوران	-	-
<i>N,N</i> -دی‌متیل فرمامید	+	+
<i>N,N</i> -دی‌متیل استامید	+	+

۳-۱۱ واکنش ۳,۲-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۳,۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین دی‌اون (۴۵)

با ایزوفورن دی‌ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۶۱)

ابتدا مقدار ۰/۱۸۲ گرم (۰/۰۰۰۸ مول) ایزوفورن دی‌ایزوسیانات داخل بالن ۱۰ میلی‌لیتری ریخته شد. مقدار ۰/۲۰۴ گرم (۰/۰۰۰۸ مول) ترکیب (۴۱) به همراه نیم میلی‌لیتر حلال *N,N*-دی‌متیل‌استامید به آن اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد سپس دمای واکنش تا ۵۰°C افزایش داده شد و به مدت ۸ ساعت هم‌زده شد. با افزایش گرانی دما به ۸۰°C رسیده و به مدت ۱۰ ساعت هم‌زده شد و بعد از رسوب‌گیری با متانول مقدار ۰/۲۷ گرم (۰/۷۱) رسوب سفید رنگ حاصل شد. گرانی (۲۵°C، ۰/۴۵ dl g<sup>-1</sup>).

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3330 (N-H), 3100, 2944, 1718(C=O), 1660(C=O), 1595, 1488,

1459, 1330, 1239, 1139, 1100, 779, 690 (cm<sup>-1</sup>).

$^1\text{H-NMR}$ , (80 MHz, DMSO- $d_6$ ): 7.9-8.2 (m, 4H, ArH), 5.6, 7 (br, 1H, 2NH),  
3,8-4.2 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 2.7 (m, 3H, CH,  $\text{CH}_2$ ), 0.7 (m, 15H, 3 $\text{CH}_2$ , 3 $\text{CH}_3$ ).

جدول ۳-۱۶: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۶۱)

بازده کربن در $600^\circ\text{C}$	$T_{10}$	$T_5$
٪۴	$290^\circ\text{C}$	$280^\circ\text{C}$

جدول ۳-۱۷: آنالیز عنصری پلیمر شماره‌ی (۶۱).  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_6$

H (%)	N (%)	C (%)	آنالیز عنصری
۶/۸۳	۱۱/۸۶	۶۰/۹۹	محاسبه شده
۸/۰۰	۱۰/۲۲	۶۱/۵۵	تجربی

جدول ۳-۱۸: حلالیت پلیمر شماره‌ی (۶۱)

نوع حلال	سرد	گرم
آب	-	-
متانول	-	-
اتانول	-	-
تولوئن	-	-
کلروفرم	-	-
دی کلرومتان	-	-
تتراهیدروفوران	-	-
$N,N$ -دی‌متیل فرمامید	+	+
$N,N$ -دی‌متیل استامید	+	+

منابع

- [1] Feuer H., Silverma G. B., Angstadt H. P., Fulke A. R., (1962) *J. Org. Chem.* 27, 2081.
- [2] Kefayati H., Amlashi Sh., Kazemi R., Delafrooz A., (2014) *Comptes Rendus chimie.* 5, 3832.
- [3] Nomoto Y., Obase H., Takai., Teranishi M., Nakamura J., Kubo K., (1990) *Chem. Pharma.* 38, 2179.
- [4] Das N., Verma A., Shrivastava P. K., (2008) *India J. Chem.* 47b, 1555.
- [5] Demirayaka S., Karaburun R., Beis R., (2004) *Eur. J. Med. Chem.* 39, 1089.
- [6] Dogruer D. S., Kupeli E., Yesilada E., Sahin M. F., (2004) *Arch. Farmacol.* 337, 303.
- [7] Dohutia C., Kaishap P. P., Cheita D., (2013) *Int. J. Farma.* 5, 86.
- [8] Domling A., Ugi I., (2000) *Angew. Chem. Int. Ed.* 39, 3168.
- [9] Hollo B., Magyar J., Zivkovic V., Vuckovic G., Tomic Z., Szilagyi M. I., Pokol G., (2014) *Polyhedron.* 237, 5387.
- [10] Toimil M., Verde I., Longo J., Grandal D., Orallo F., (1994) *Pharmac.* 72, 183.
- [11] Munin J., Quezada E., Cuinas A., Toimil M., Uriarte E., Santana L., Vina D., (2014) *Eur. J. Med. Chem.* 82, 407.
- [12] Mori K., Takeuchi S., Moritoki H., Tsuchiya K., Nakaya Y., Kuroda Y., (1996) *Eur. Heart. J.* 17, 308.
- [13] Galindo A., Vargas M. L., Estan J., Fuentes T., Hernande J., (2001) *Eur. J. Pharmacol.* 428, 269.

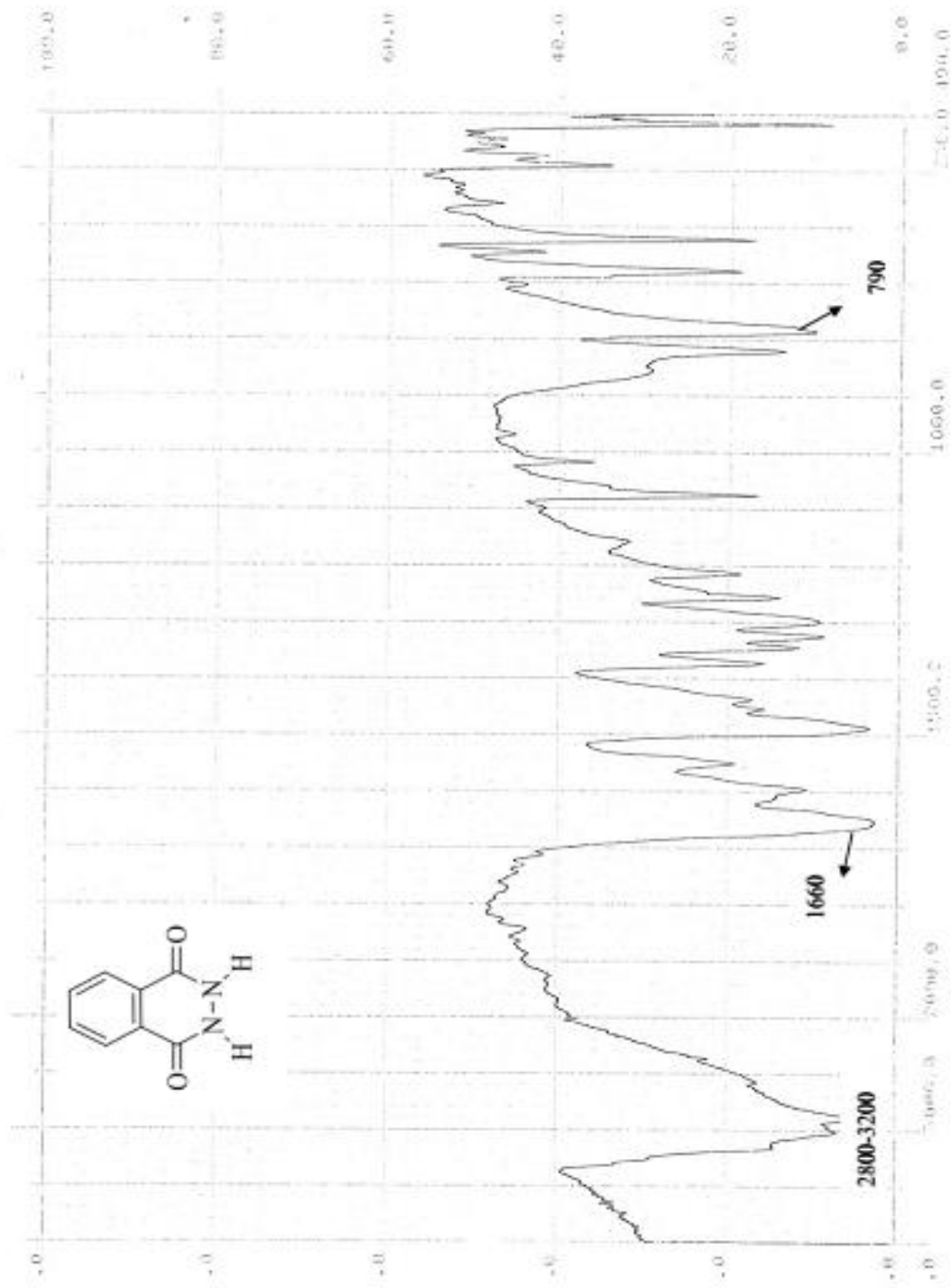
- [14] Rajendra P., Jon C., Jain C., Vederas., (2004) *Bio. Med. Chem. Let.* 14, 3655.
- [15] Bande O., Bel Abed H., Mammoliti O., Lommen G., Herdewijn P., (2013) *Tetrahedron. Let.* 54, 7056.
- [16] Reddy M., Kumar P., Reddy G., Reddy C., (2014) *Comptes Rendus Chimie.* 7, 3909.
- [17] Ephraim S., Woodward A., Mesrobian E., (1958) *Am. Chem. Soc.* 80, 1326.
- [18] Wischke C., Beffe A. T., (2010) *Adv. Polym. Sci.* 226, 177.
- [19] Yang J. H., Chun B., Chung Y., Cho J. H., (2003) *Polymer.* 44, 3251.
- [20] Huang W. M., Yang B., (2012) *CRC.* 35, 1579.
- [21] Pascault J., Sautereau H., Verdu J., Williams R., (2002) *Termo. Poly.* 25, 1215.
- [22] Oberth A., Bruenner R., (1968) *R. S. J. Phys. Chem.* 62, 845.
- [23] Chang M., Chen. S, (1987) *Poly. Chem.* 25, 2543.
- [24] Gutmann V., (1976) *Electrochim. Acta.* 21, 661.
- [25] Yang R., Hu W., Xu L., Song Y., Li J., (2015) *Poly. Deg. Sta.* 122, 102.
- [26] Gama N., Soares B., Freire C., Silva R., Neto C., Timmons A., Ferreira A., (2015) *Materials and Design.* 76, 77.
- [27] Sarier N., Onder E., (2008) *Thermochim. Acta,* 475, 15.
- [28] Pereira A., Godinho L., Mateus D., Ramis J., Branco F., (2014) *Appl. Acoust.* 79, 92.
- [29] Li Z., Crocker M., (2005) *J. sound. Vis,* 294, 473.
- [30] Barrioni B., Carvalho S., Orefice R., Oliviera A., Pereira M., (2015) *Mat. Sci. Eng.* 52, 22.

- [31] Das B., Mandal M., Voit B., Karak N., (2013) *Macromol. Biosci.* 13, 126.
- [32] Gisselalt K., Edberg B., Flodin P., (2002) *Biomacromolecules.* 3, 951.
- [33] Yeganeh H., Hojati P., (2007) *Polym. Degrad. Stab.* 92, 480.
- [34] Singhal P., Small W., Hernandez E., Maitland D., Wilson T., (2014) *Biomat. Acta*, 10, 67.
- [35] Tasaganva R., Doddamani R., Inamdar S., (2015) *Optik.* 126, 4991.
- [36] Yang R., Hu W., Xu L., Li L., (2015) *Polym. Degrad. Stab.* 122, 102.
- [37] Jayesh G., Chavan K., Rath S., Kalletla S., Patri M., (2016) *Prog. Orga. Coat.* 90, 350.
- [38] Garret J. T., Lin J. S., Runt J., (2002) *Macromolecules.* 35, 161.
- [39] Yilgor L., Eynur T., Yilgor E., Wilkes G., (2009) *Polymer.* 50, 4432.
- [40] Kelly H. A., George M., Wilson J., (2015) *Chem. Sci.* 6, 2382.
- [41] Jena K., Chattopadhyay D. K., Raju K., (2007) *Eur. Polym. Jour.* 43, 1825.
- [42] Lligadas S., Ronda J., Galia M., Cadiz V., (2013) *Mater Today.* 16, 337.
- [43] Mishra A., Narayan R., Raju K., Aminabhavi T., (2012) *Prog. Orga. Coat.* 74, 134.
- [44] Asin E., Atici O., Sayinti A., Coban K., Erkalfa H., (2013) *Prog. Orga. Coat.* 76, 972.
- [45] Zhuang L., Cao Z., Cao G., Wang Z., Qiu F., Shen Q., (2013) *Optik.* 124, 2551.
- [46] Zhang R., Xue D., He P., (2013) *Bio. Medi. Chem. Lett.* 24, 1236.

ضمیمه

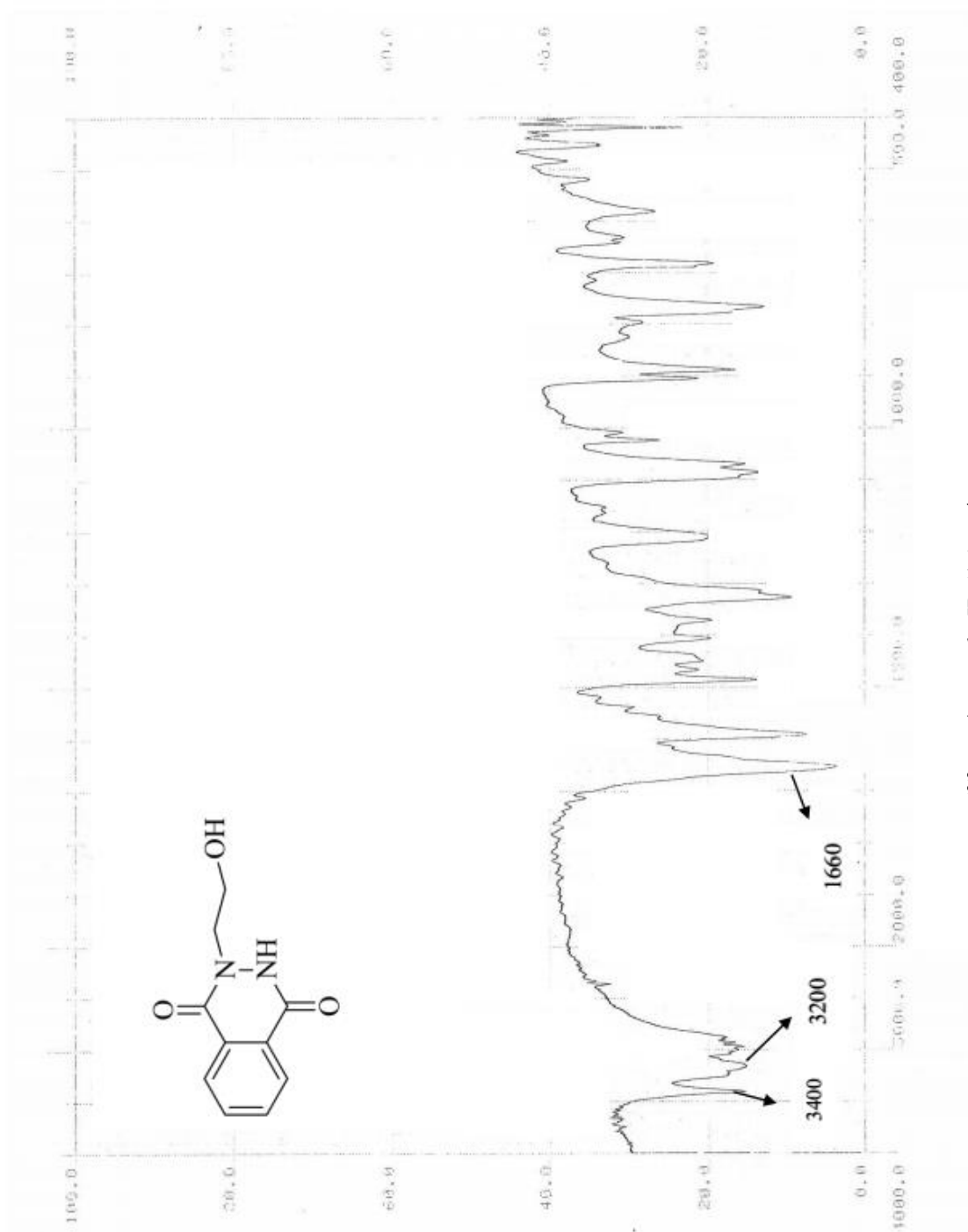
طیف‌های IR, <sup>1</sup>H-NMR

نمودارهای TGA

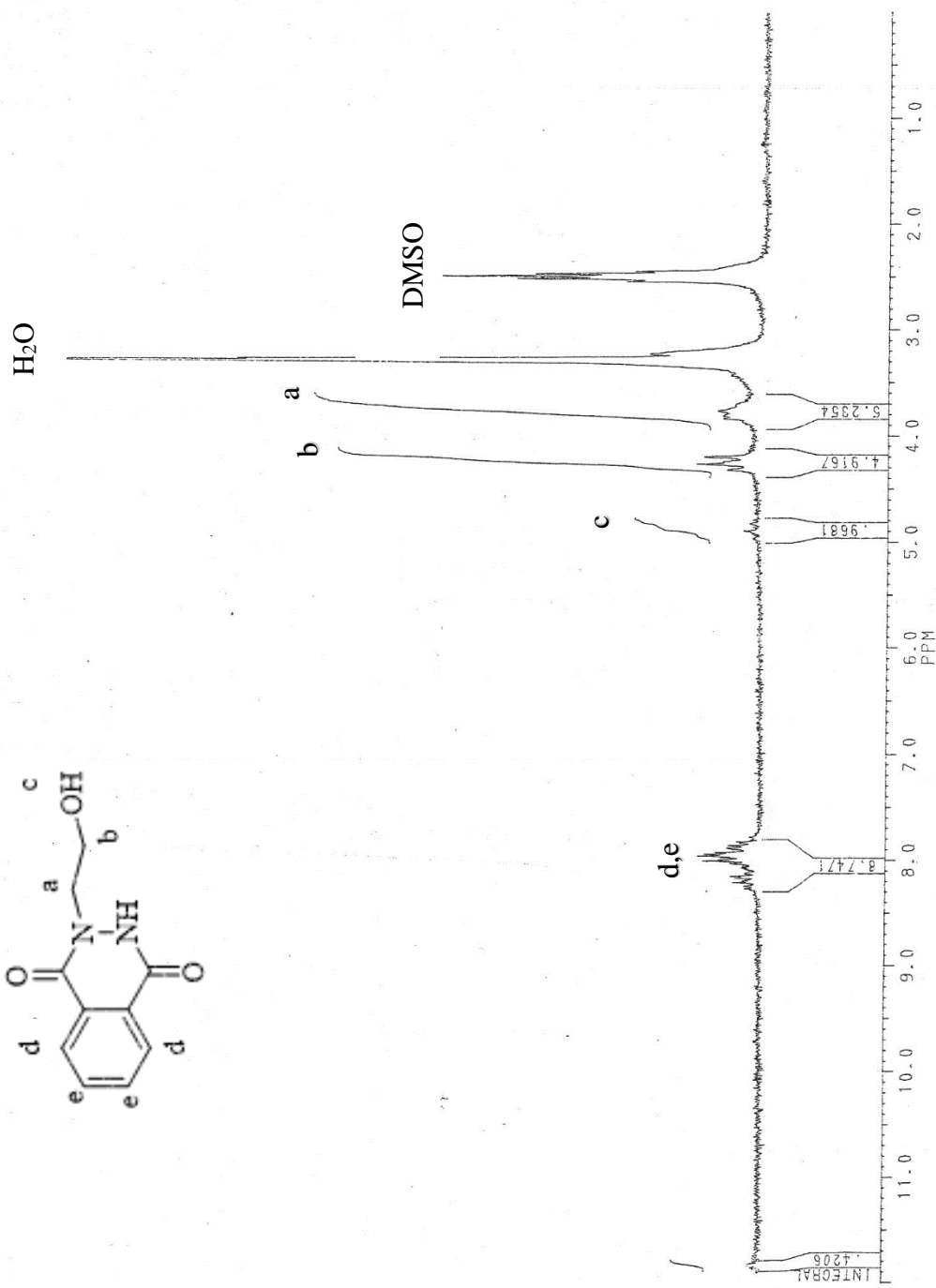
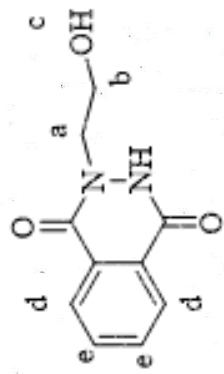


طیف ۱-۵: IR ترکیب شماری (۱)

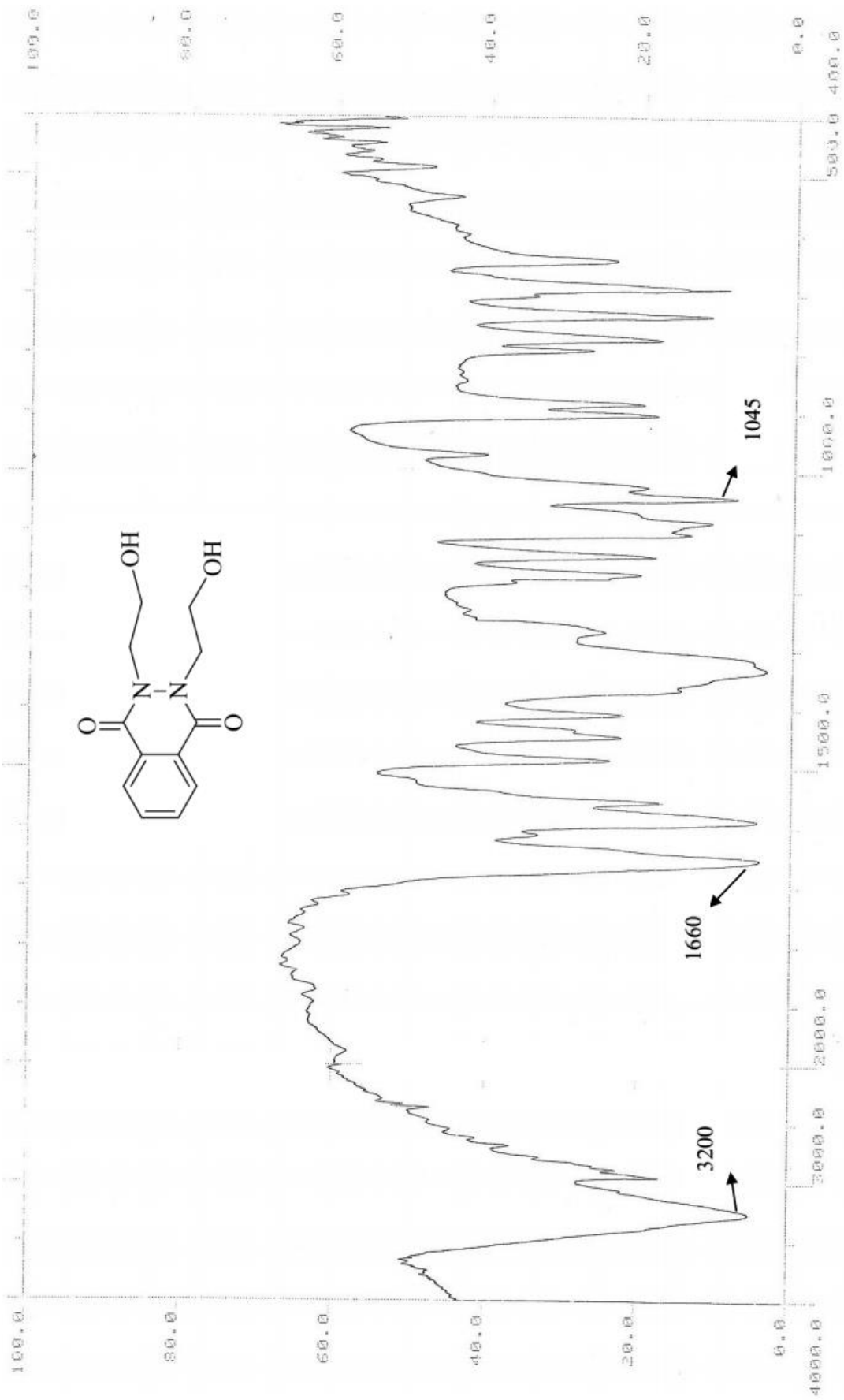




طیف IR: ۲-۵ ترکیب شماره‌ی (۴۴)

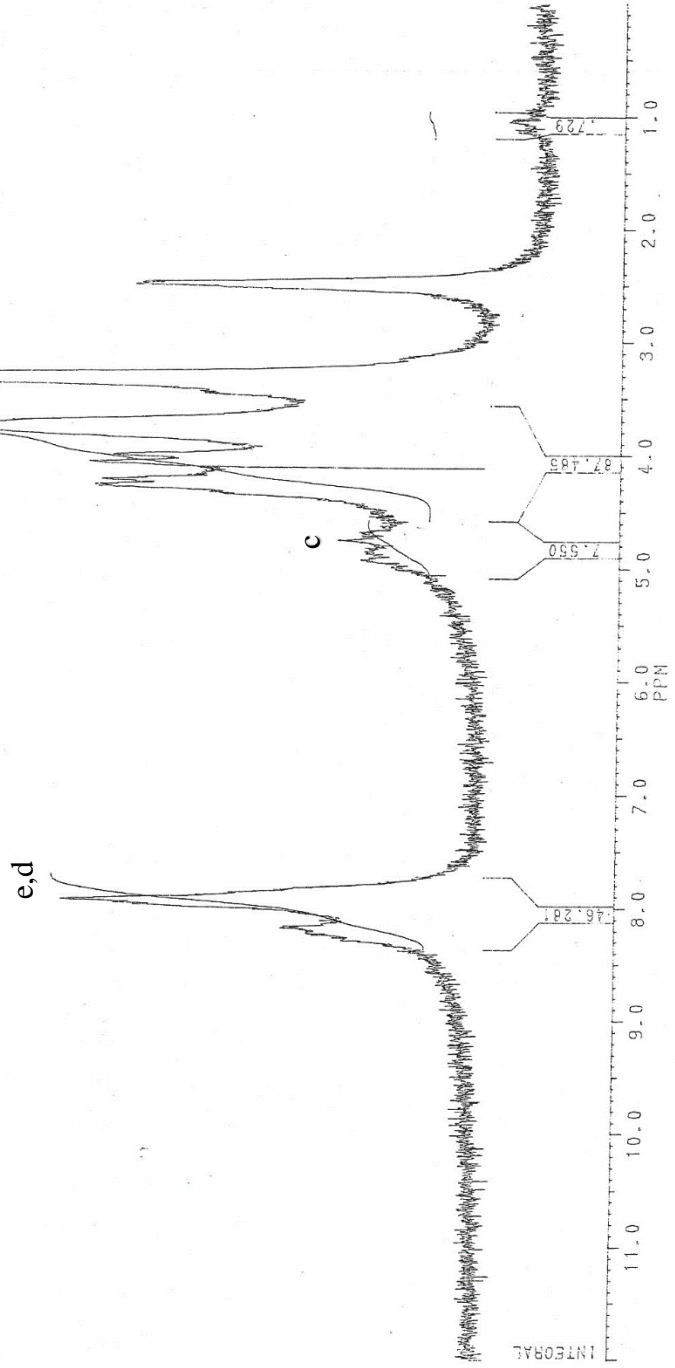
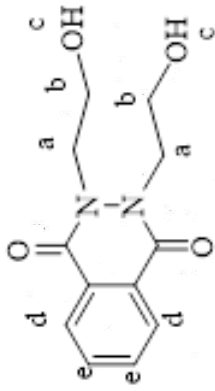


طیف ۵-۳: HNMR ترکیب شماره ۱ (۴۵) در حلال DMSO

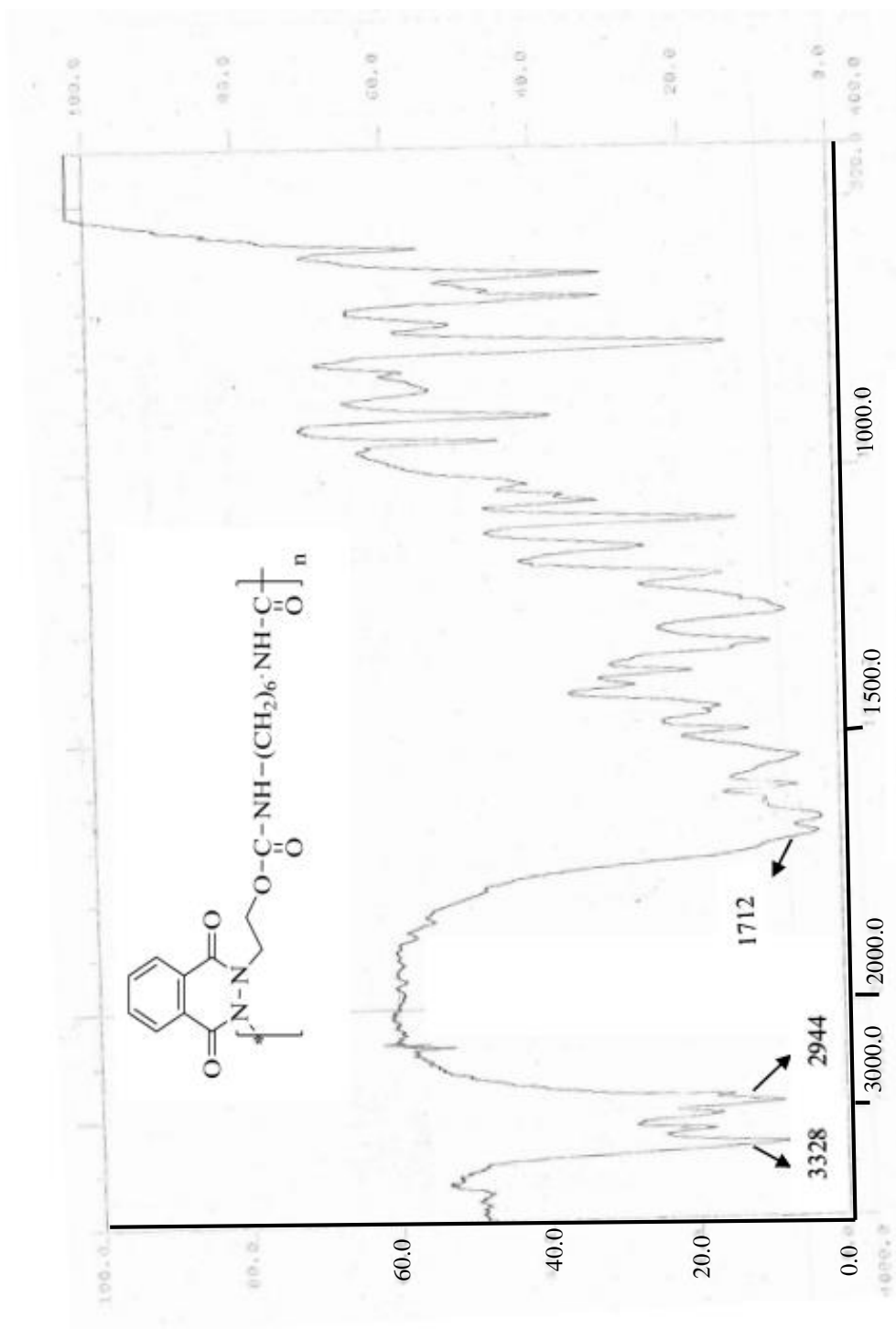


طیف IR ترکیب شماره‌ی (۴۵)

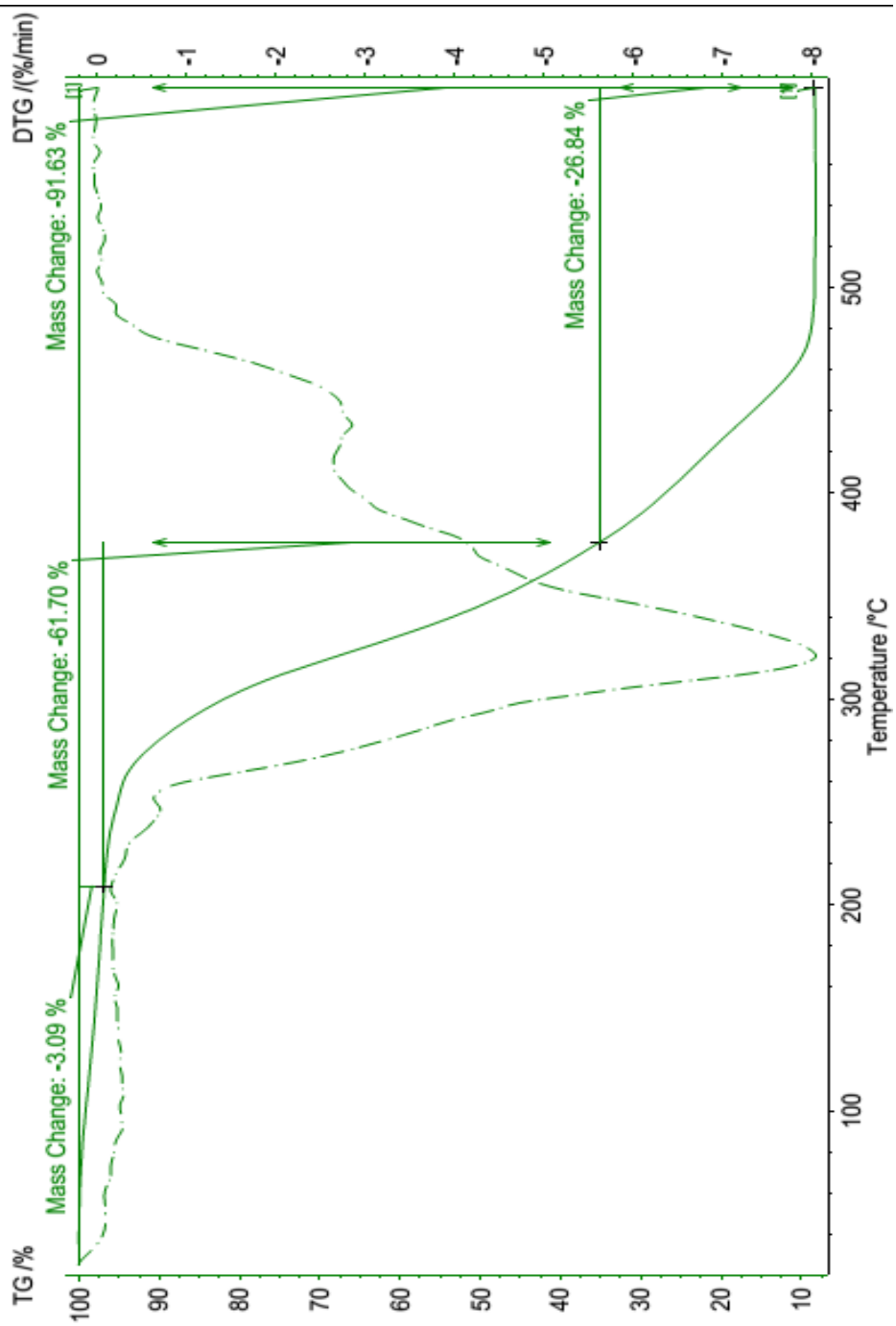
LOTFI.41



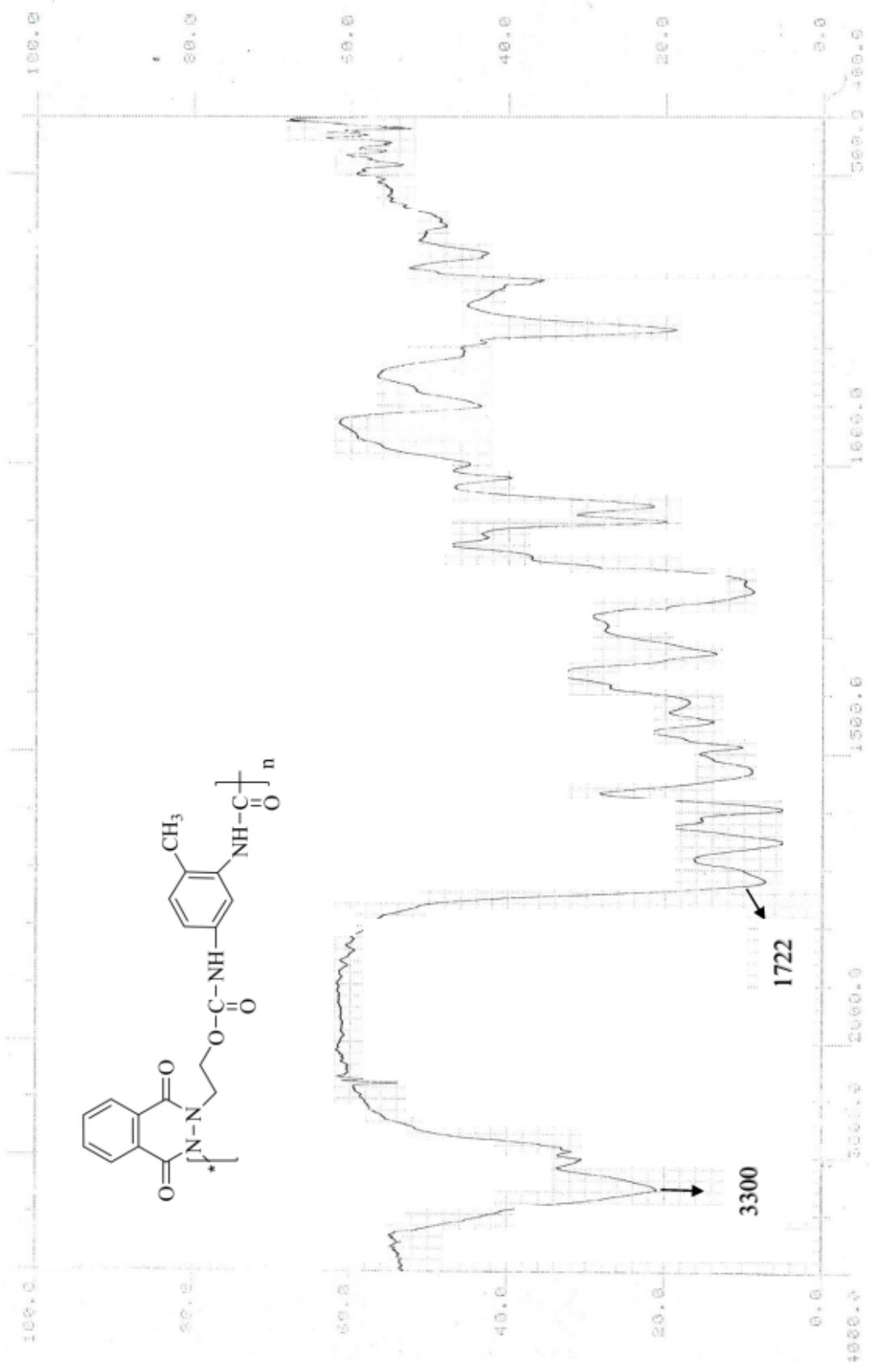
طیف ۵-۵: HNMR ترکیب شماره ۴۵ در حلال DMSO



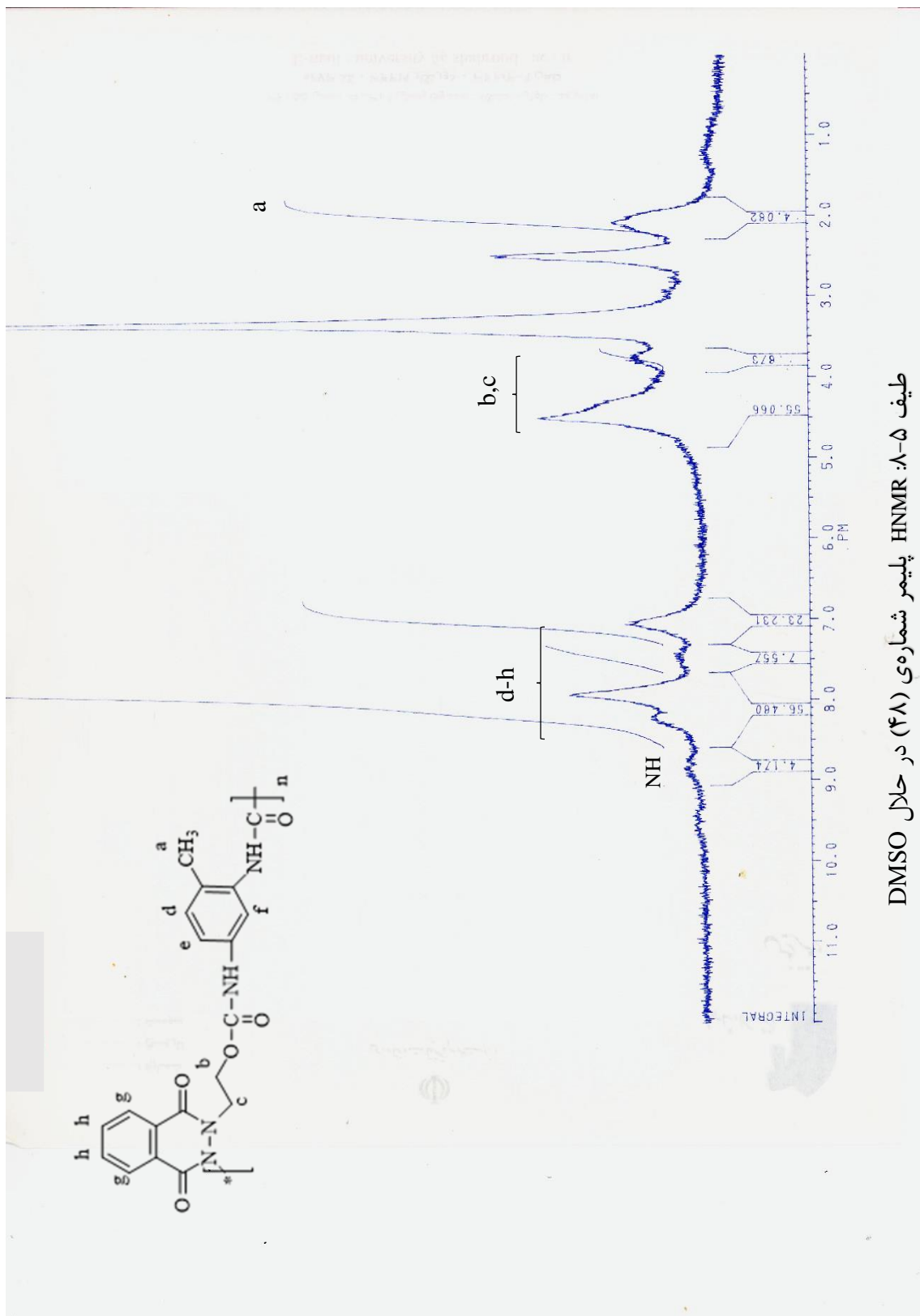
طیف ۵-۶: IR پلیمر شماره‌ی (۴۷)



نمودار ۱-۵: آنالیز حرارتی پلیمر شماره ۱ (۴۷)

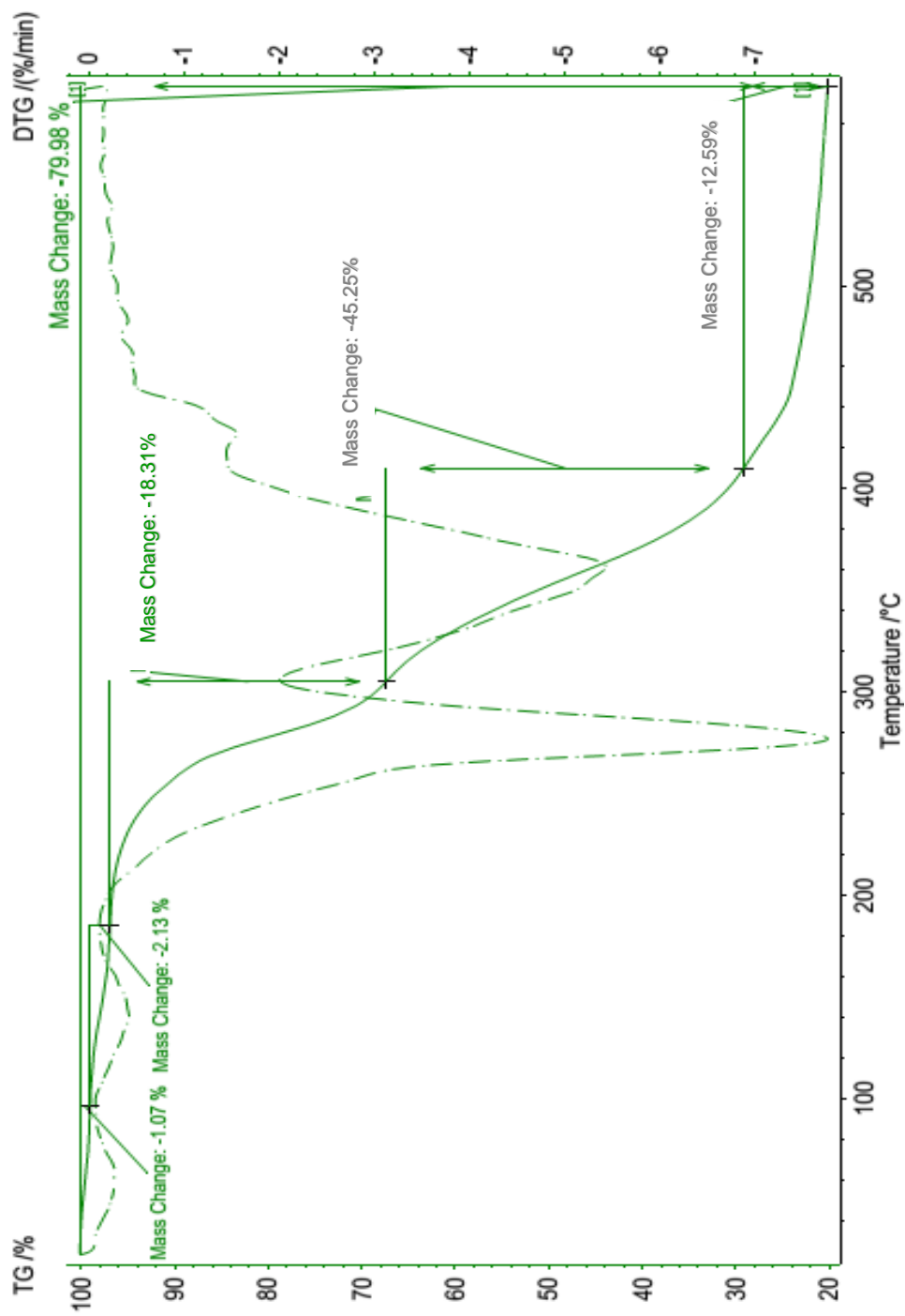


طیف IR پلیمر شماره ۵ (۴۸)

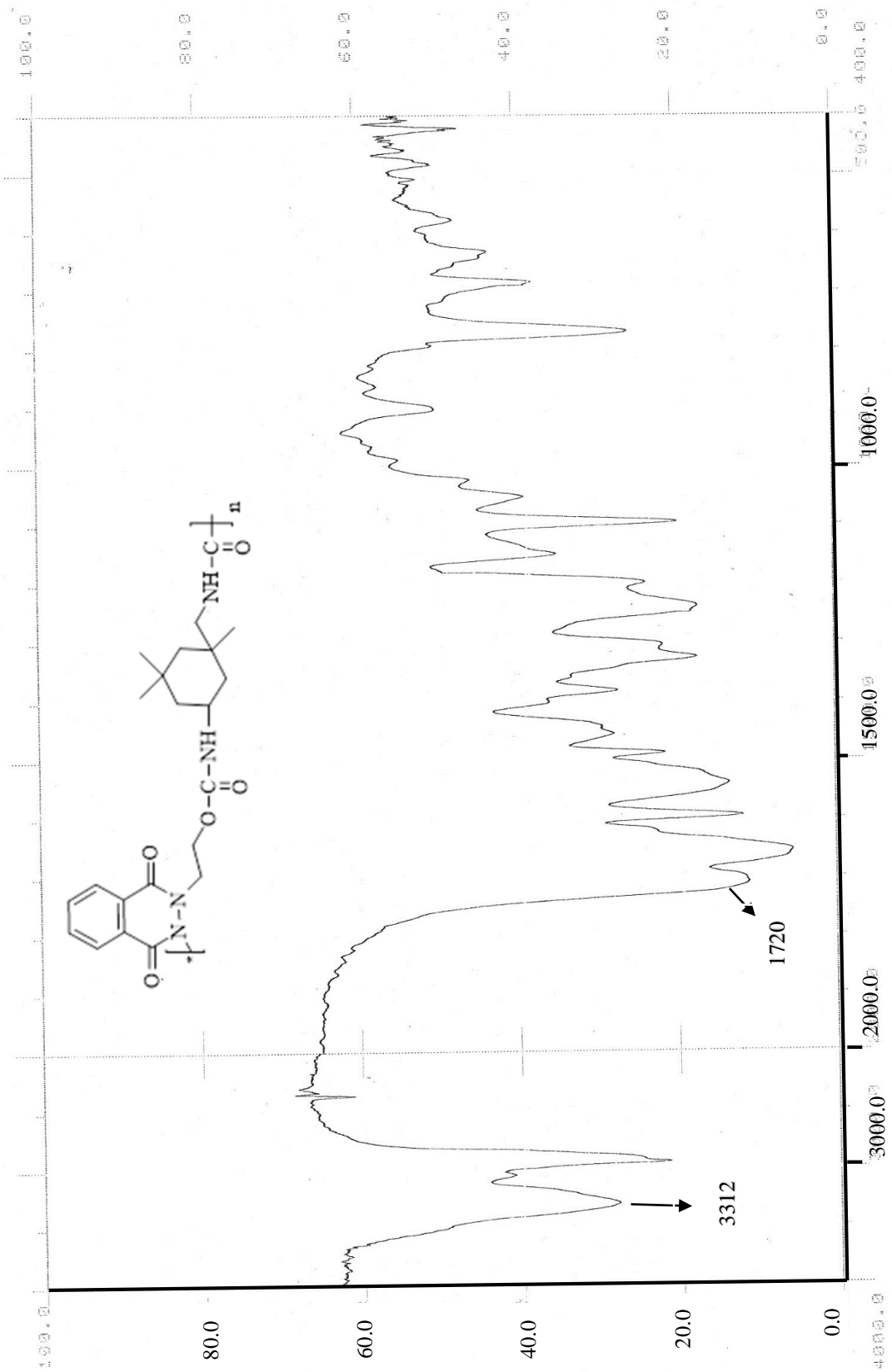


طیف ۱H-NMR: ۸-۵ پلیمر شماره ۴۸ در حلال DMSO

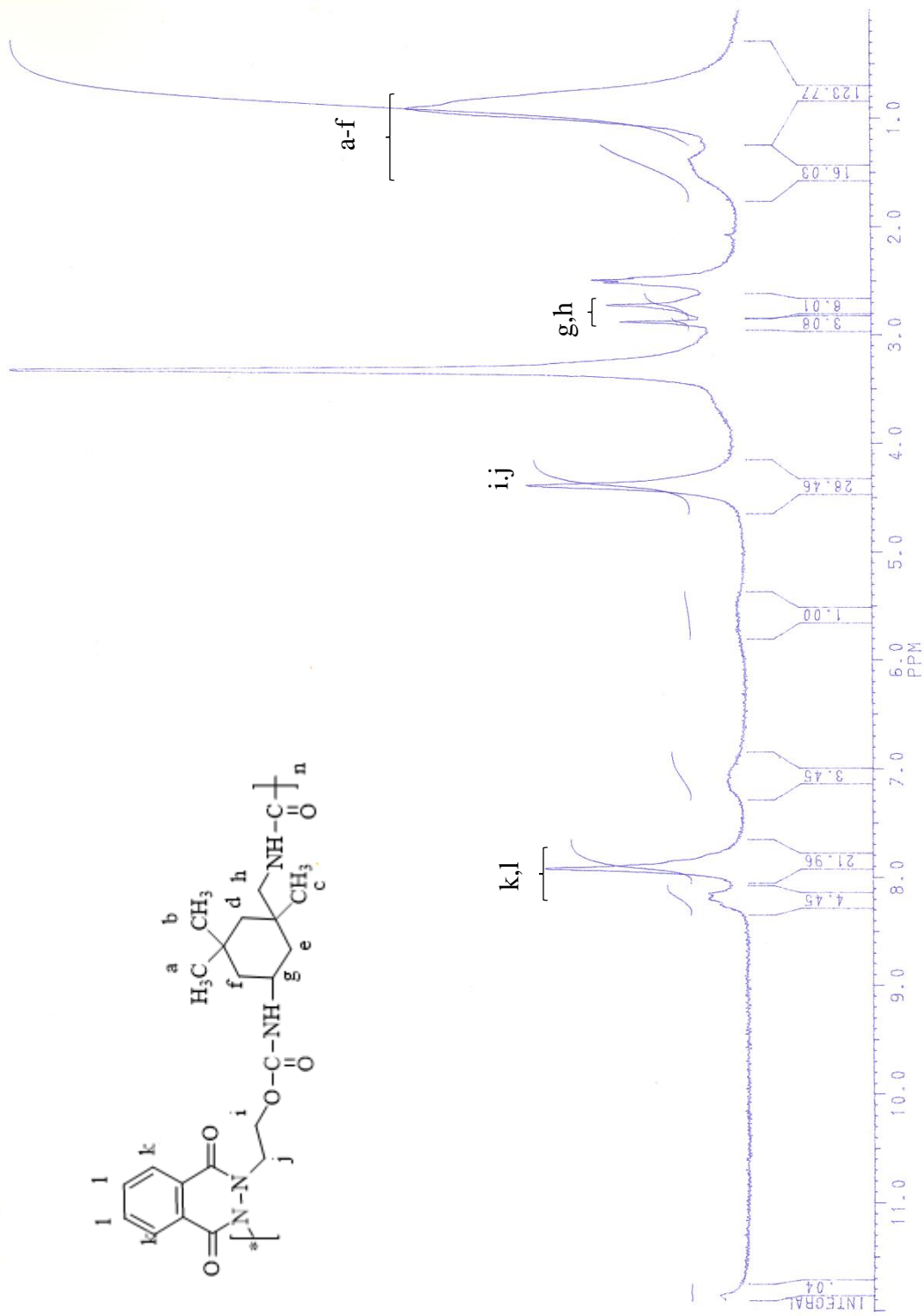
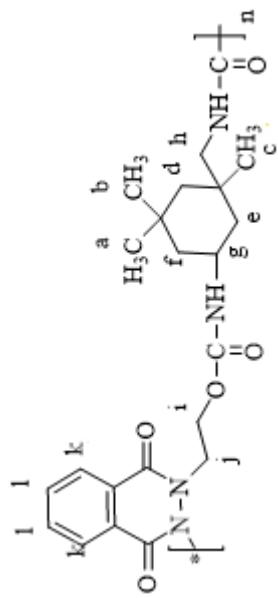




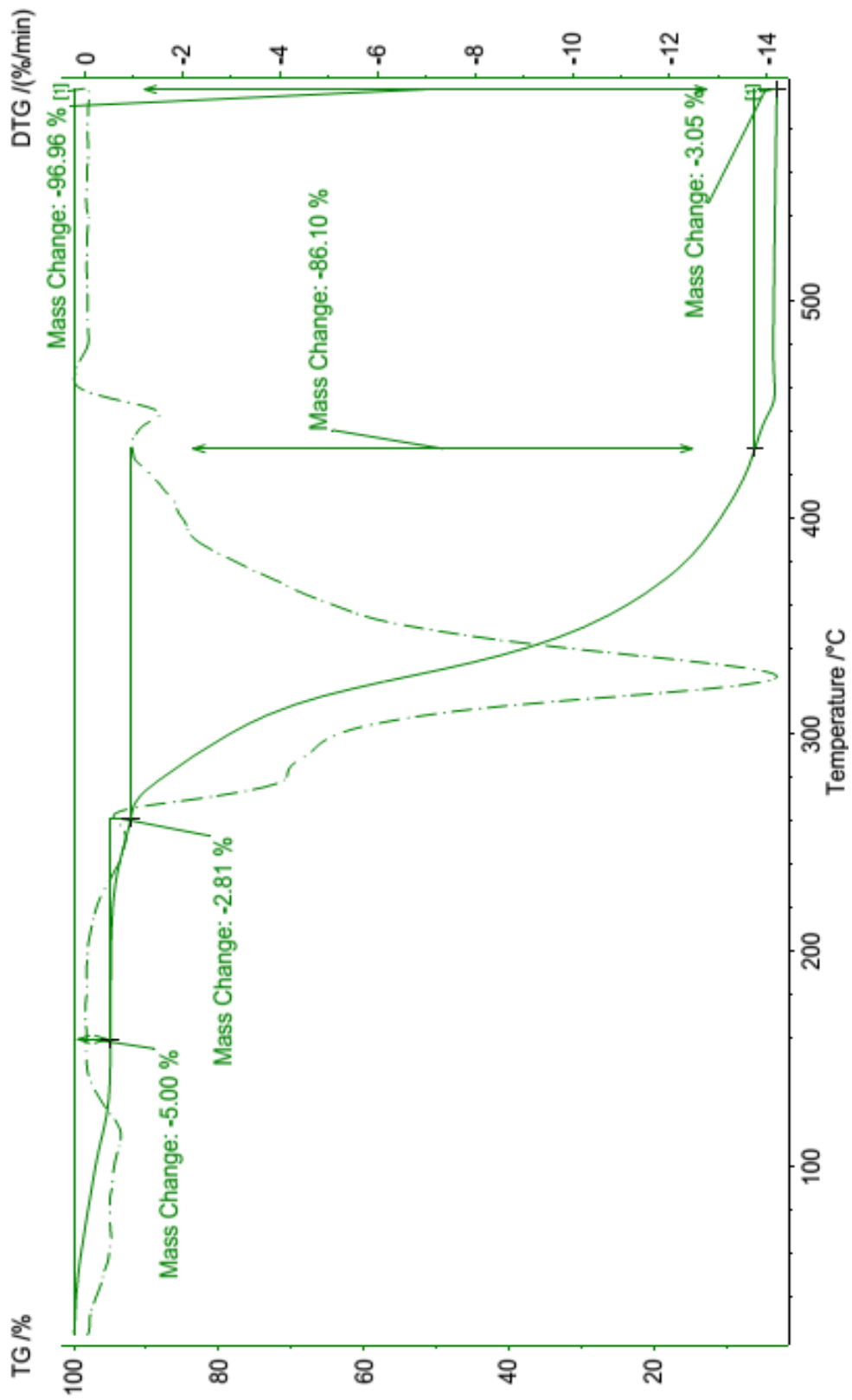
نمودار ۲-۵: آنالیز حرارتی پلیمر شماره ی (۴۸)



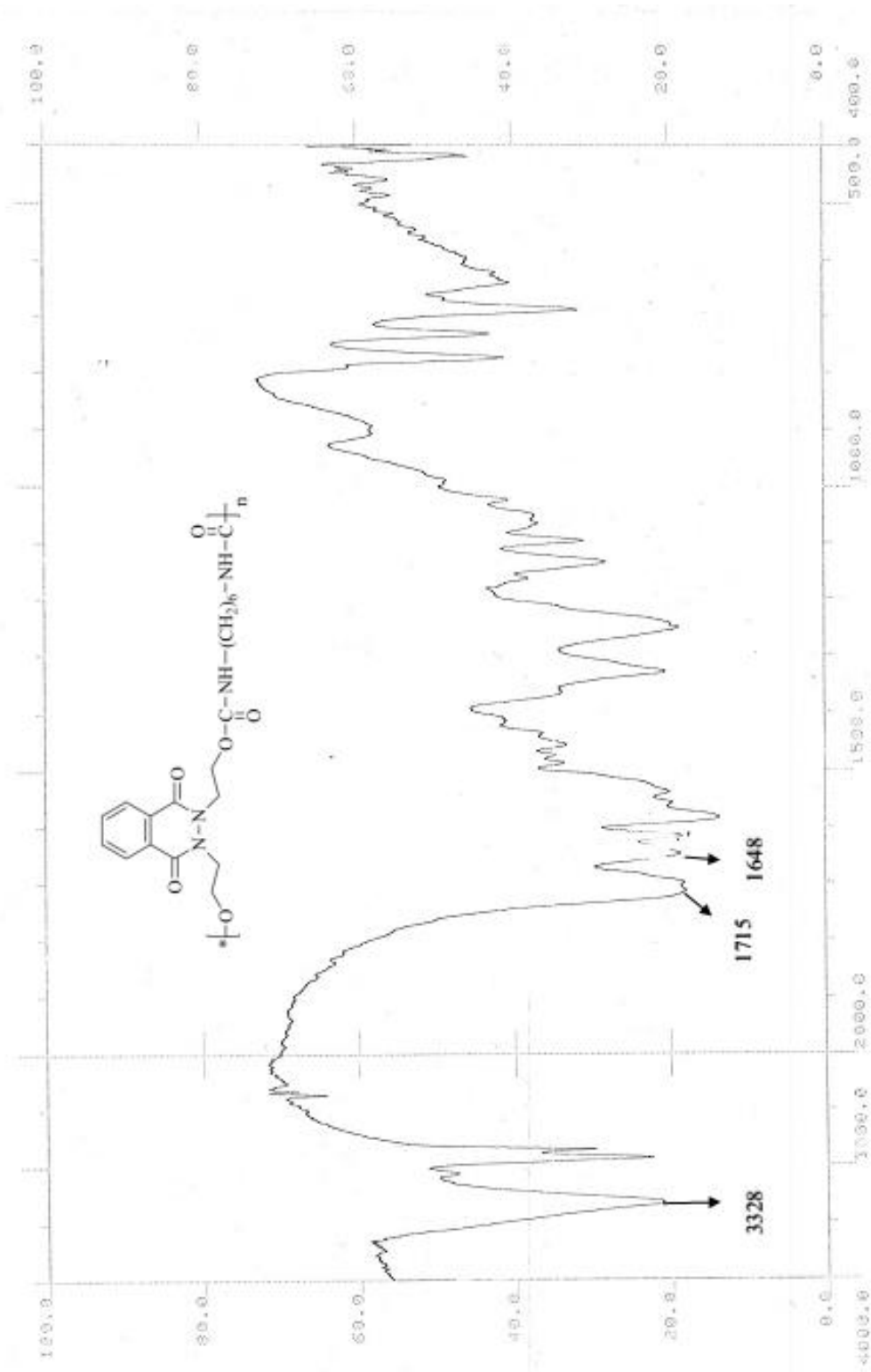
طیف IR: ۹-۵ پلیمر شماره‌ی (۴۹)



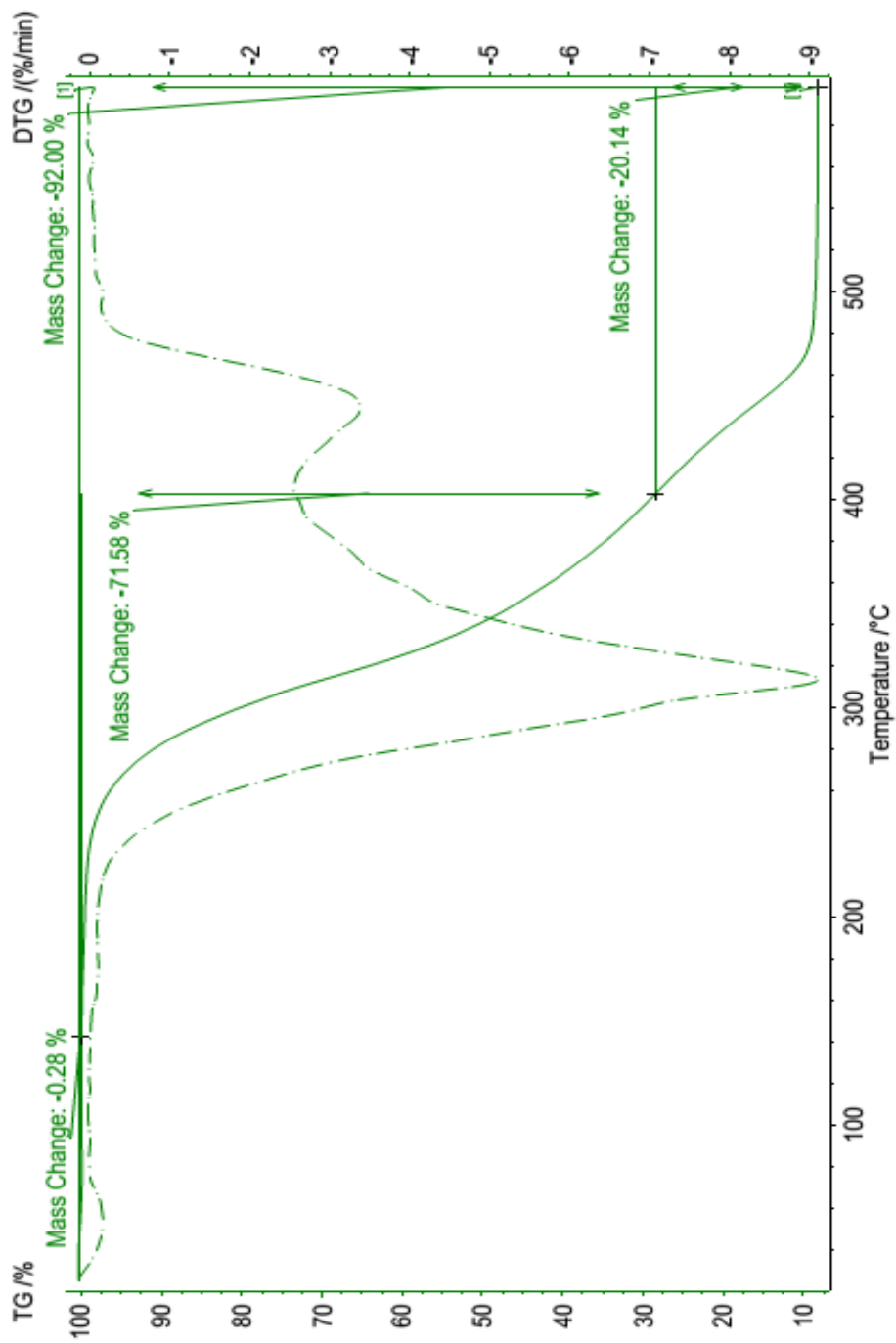
طیف ۱-۵-۱۰ HNMIR پلیمر شماره ۱ (۴۹) در حلال DMSO



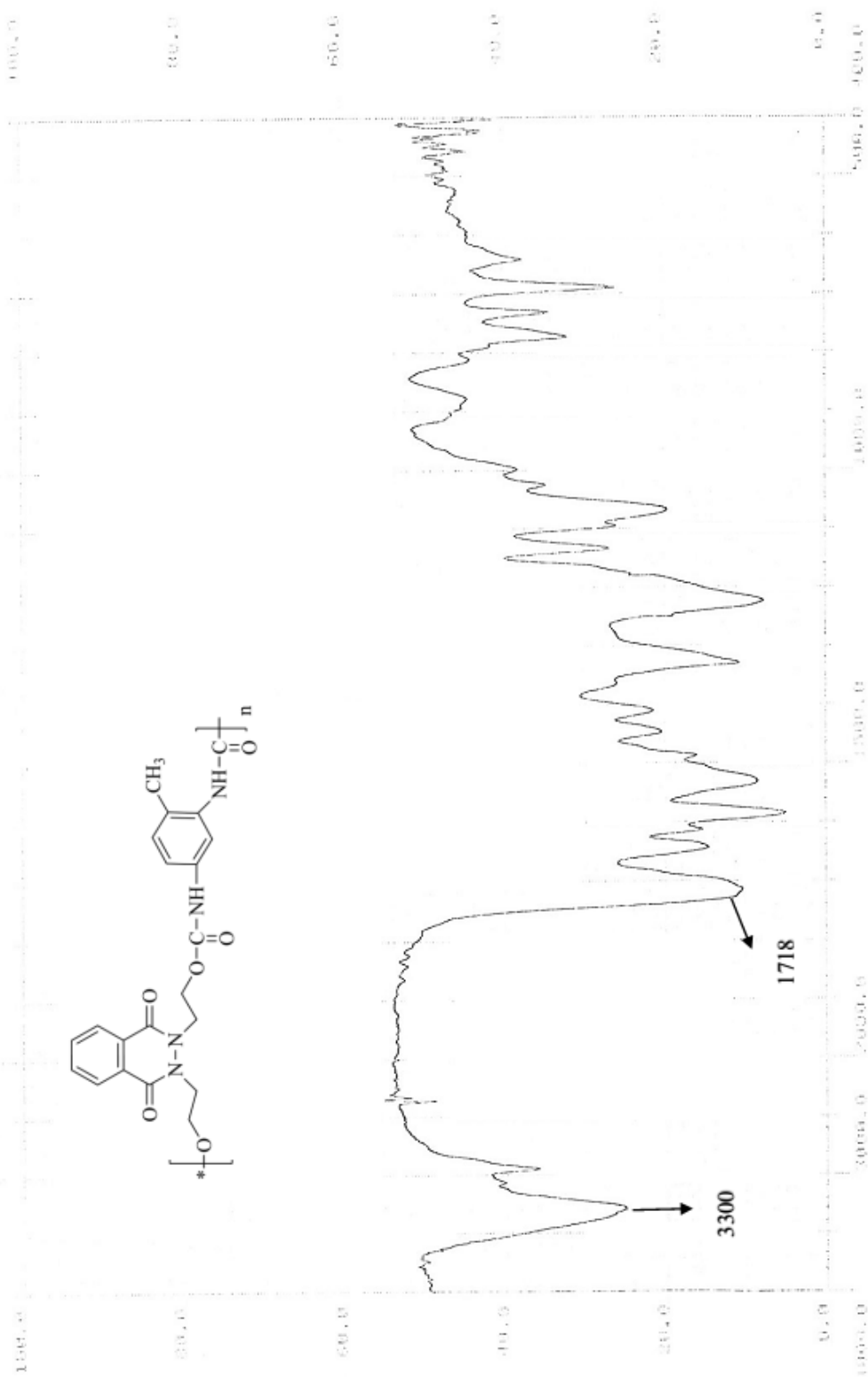
نمودار ۳-۵: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۴۹)



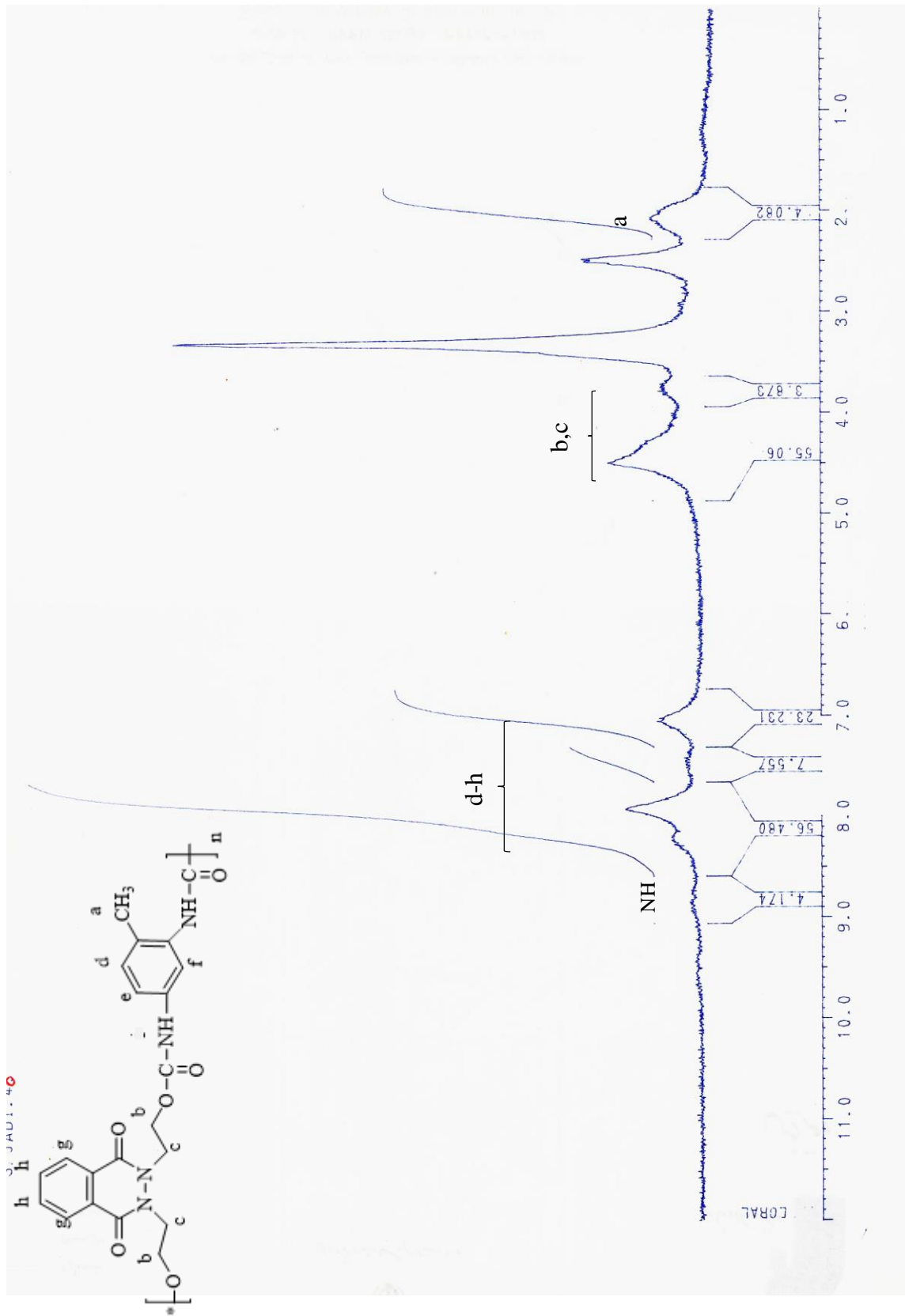
طیف IR : ۱۱-۵ پلیمر شماره ۵۹



نمودار ۴-۵: آنالیز حرارتی پلیمر شماره ۵۹) (۵۹)

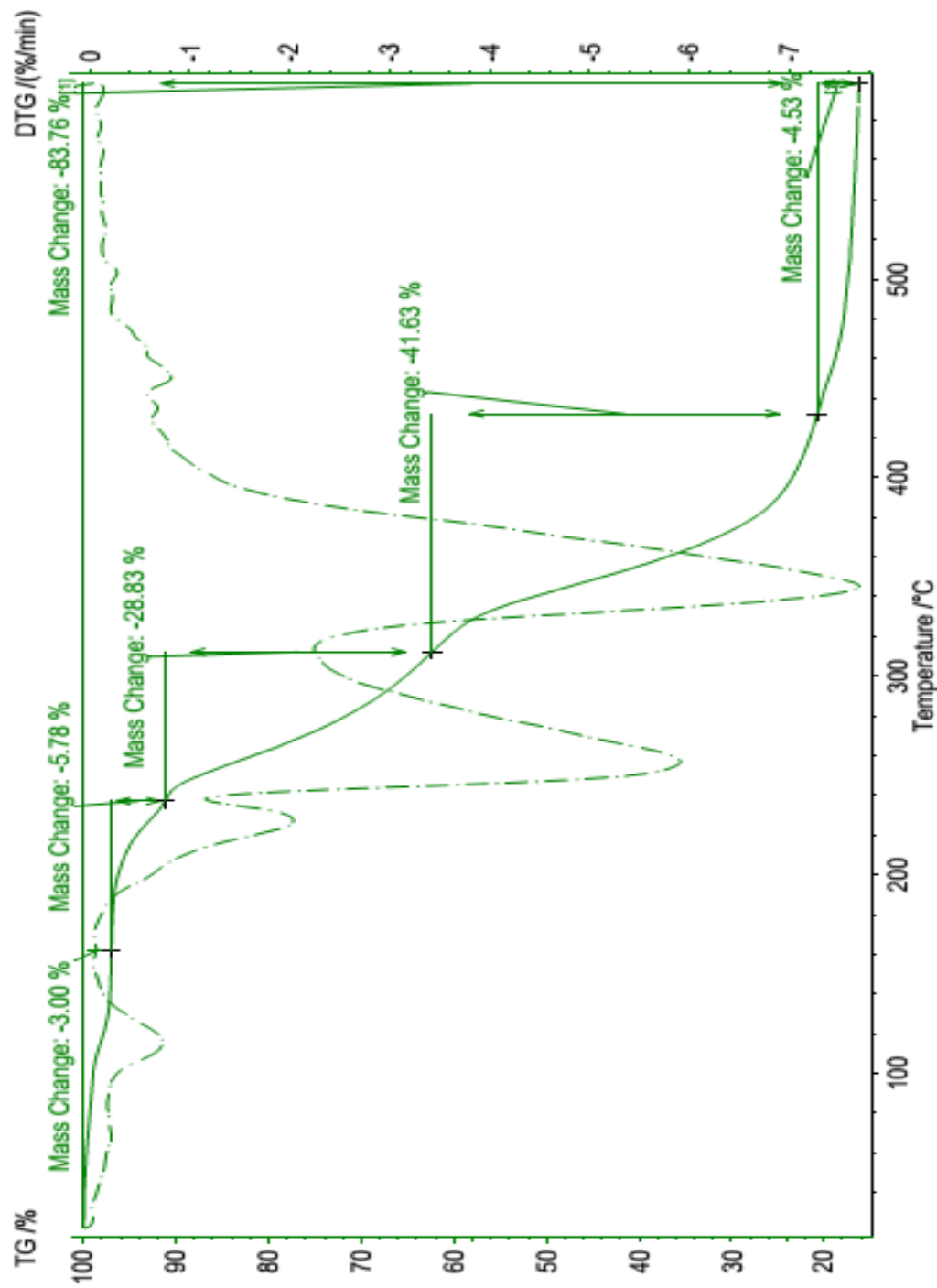


طیف IR: ۱۲-۵ پلیمر شماره (۴۰)

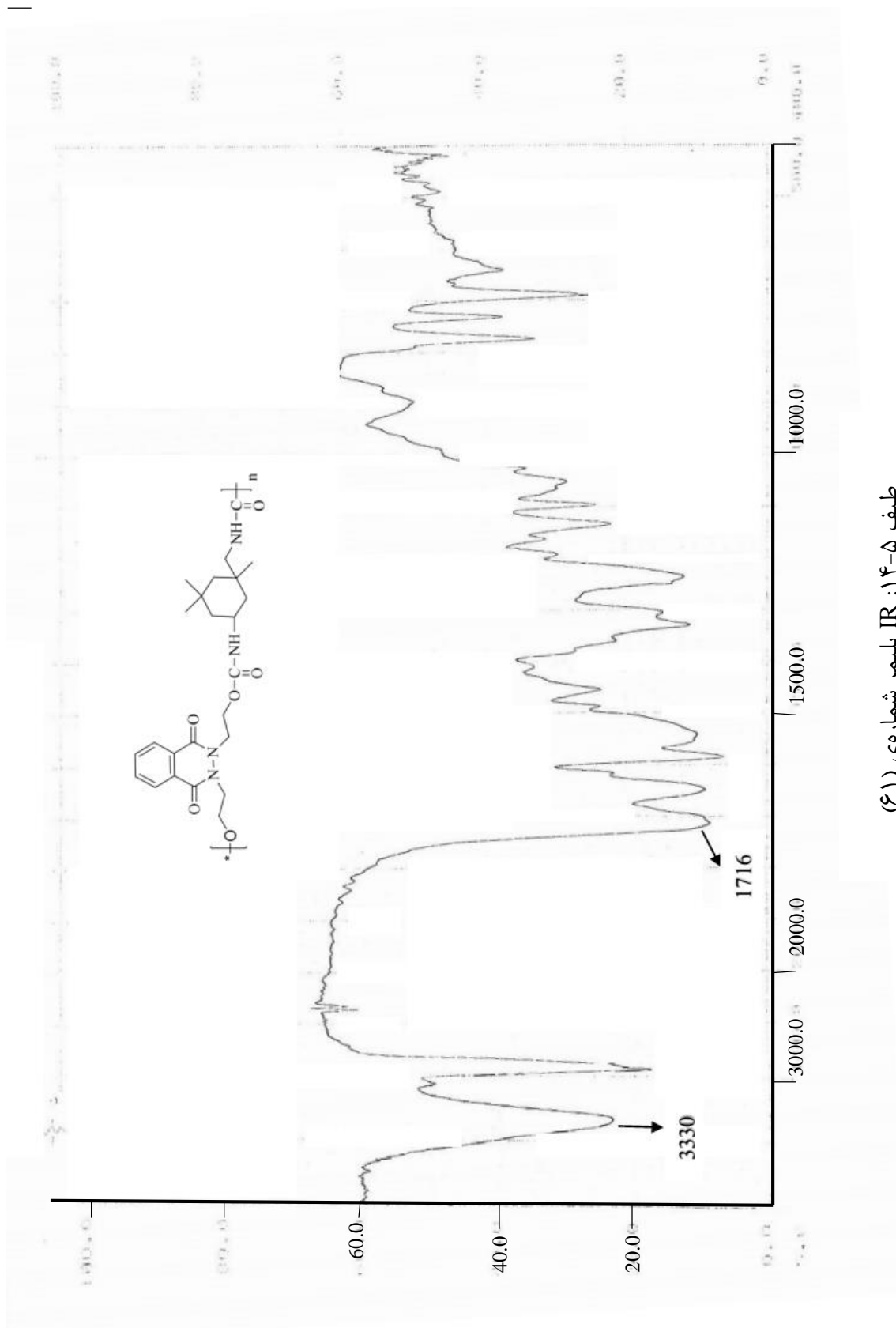


طیف ۱H-NMR: ۱۳-۵ پلیمر شماره ۱ (۴۰) در حلال DMSO

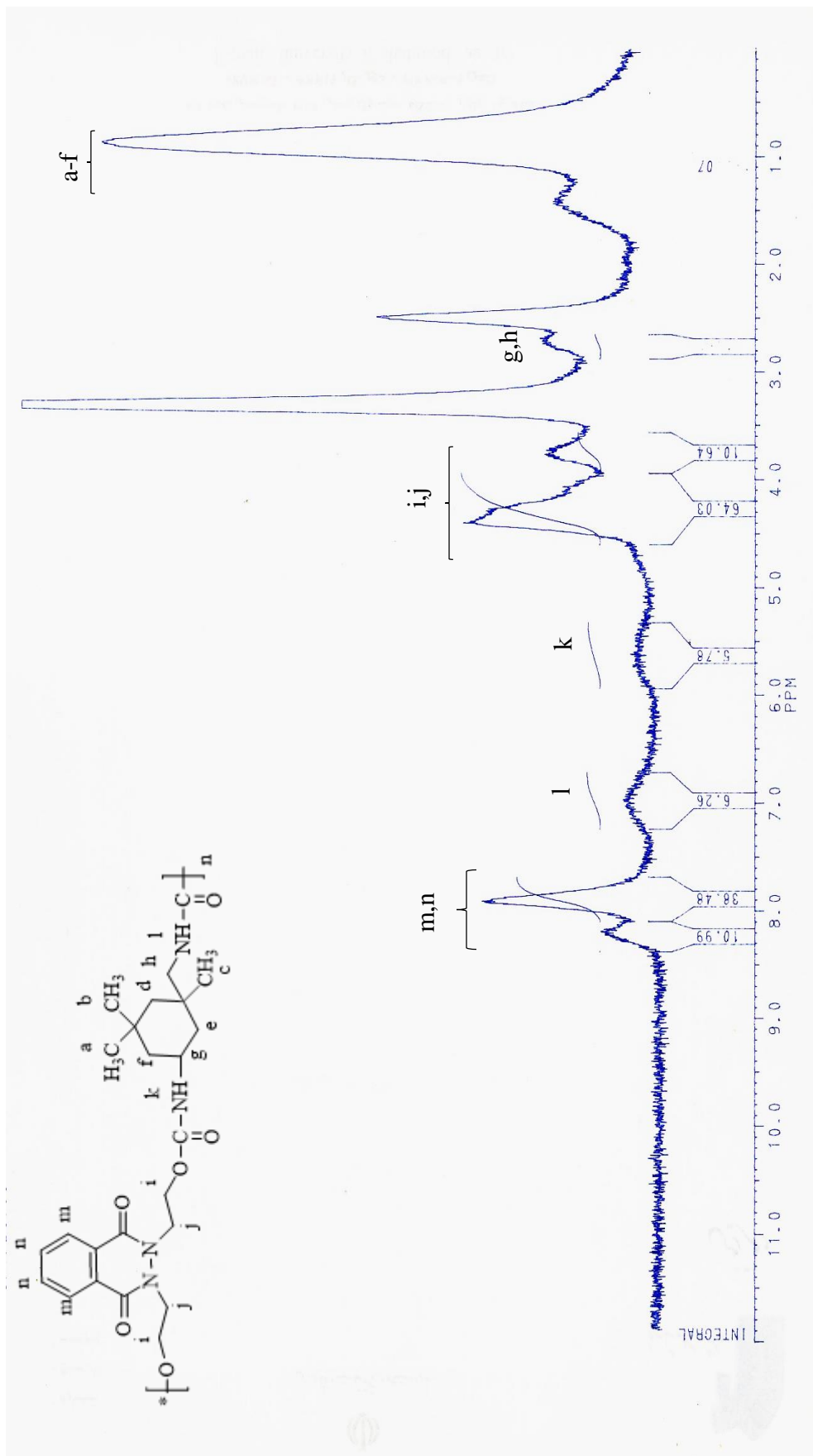




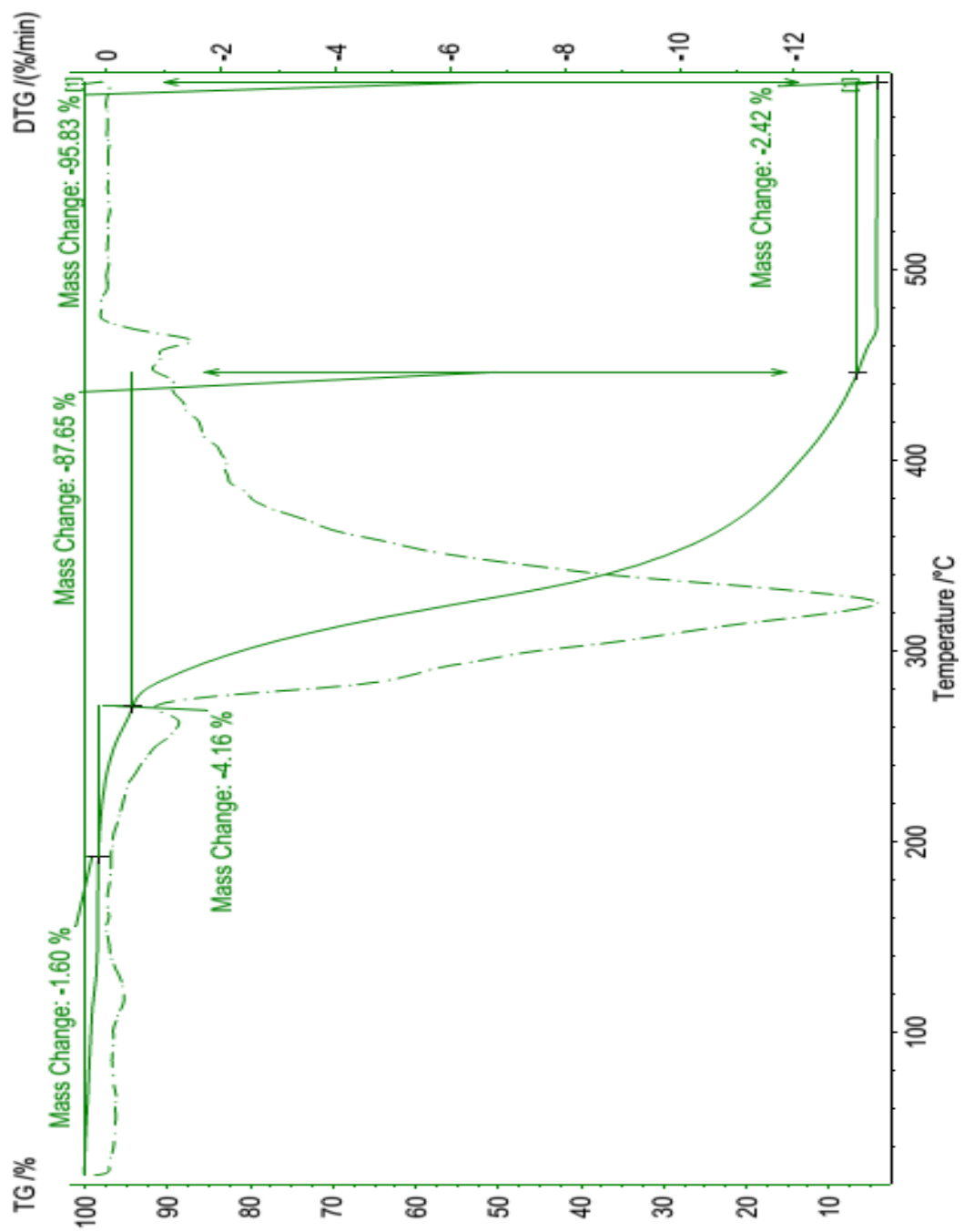
نمودار ۵-۵: آنالیز حرارتی پلیمر شماره‌ی (۶۰)



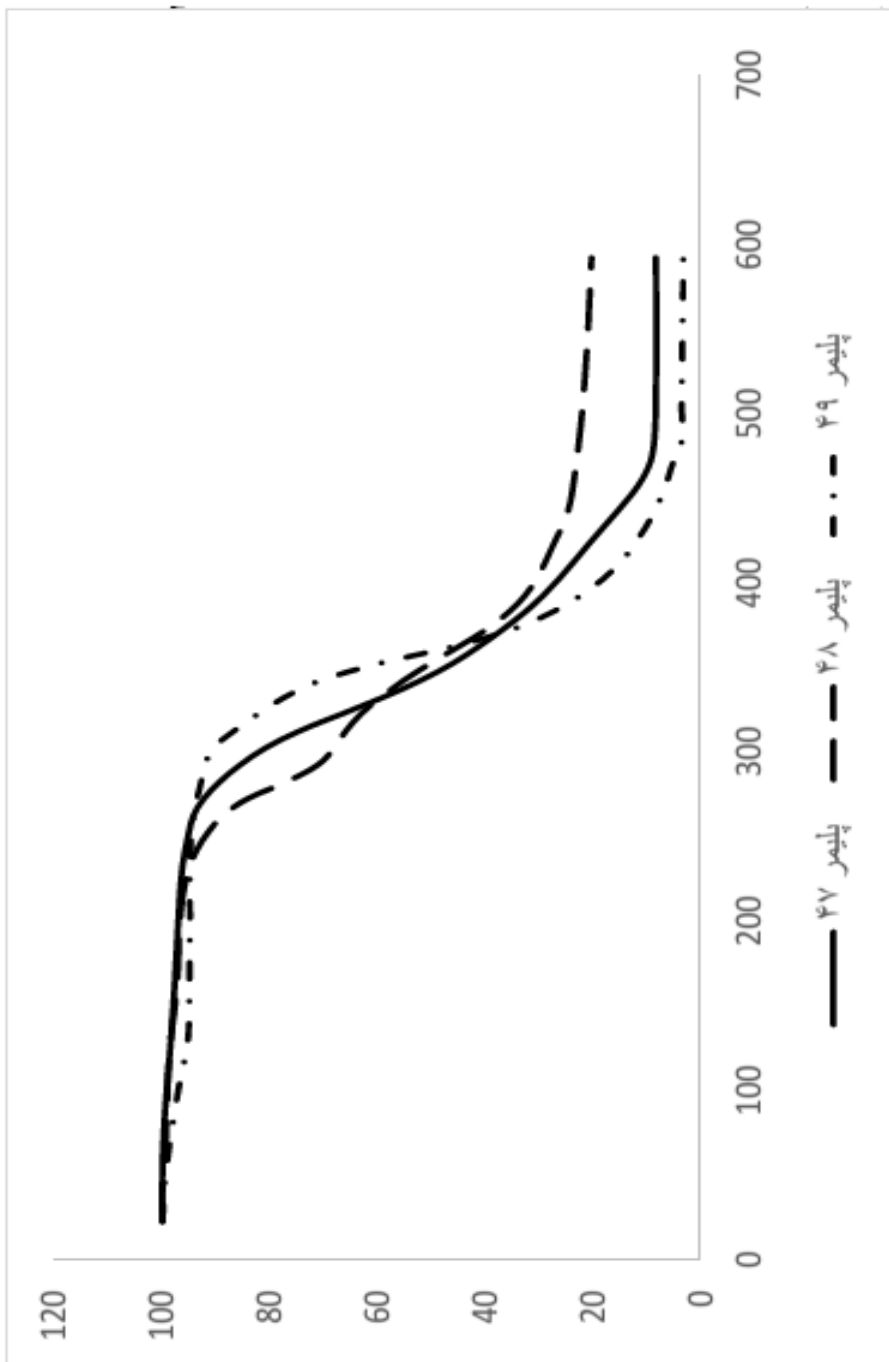
طیف IR : ۱۴-۵ پلیمر شماره‌ی (۶۱)



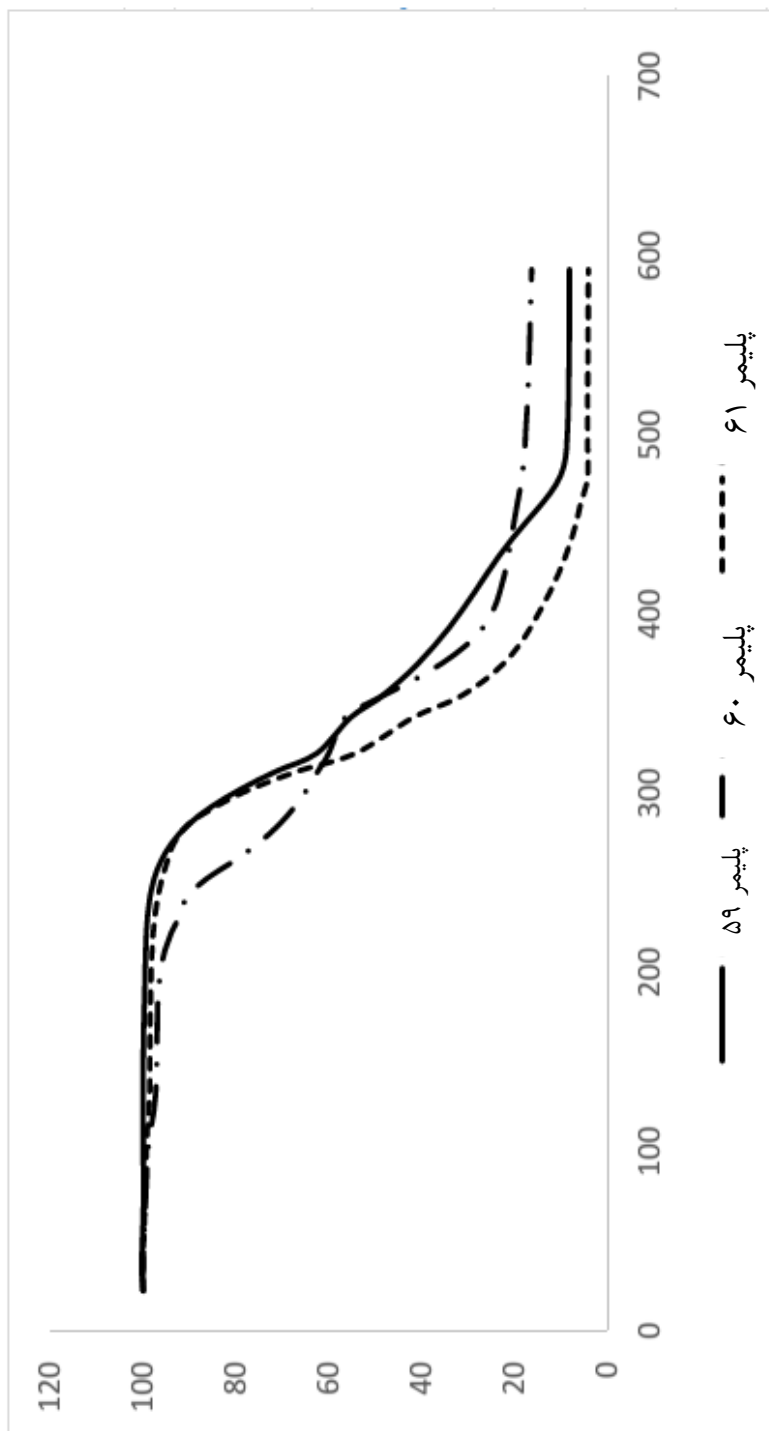
طیف ۱H-NMR : ۱۵-۵ پلیمر شماره ۱ (۶۱) در حلال DMSO



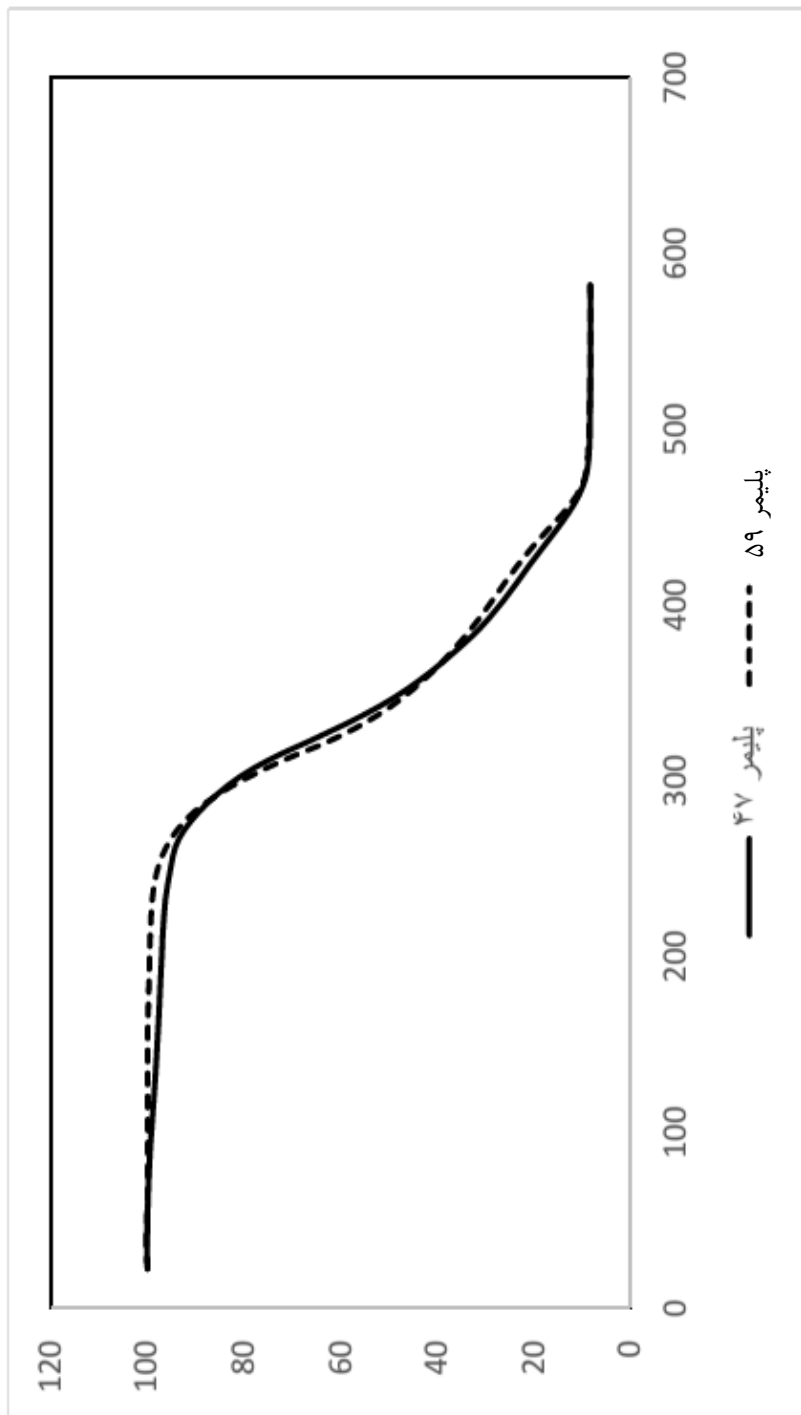
نمودار ۵-۶: آنالیز حرارتی پلیمر شماره ۱ (۶۱)



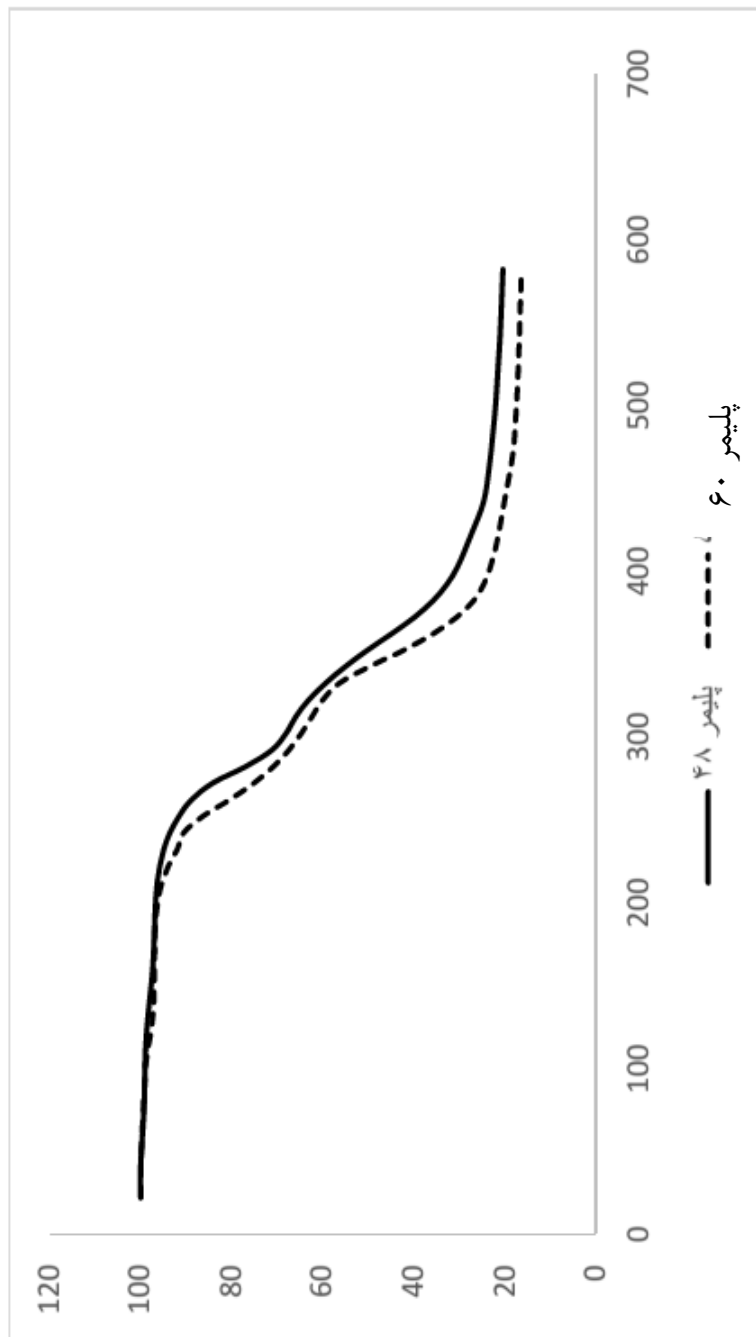
نمودار ۵-۷: مقایسه آنالیز حرارتی پلی اورتان-اوره‌های (۴۷،۴۸،۴۹)



نمودار ۵-۸: مقایسه آنالیز حرارتی پلی اورتان های (۵۹، ۶۰، ۶۱)

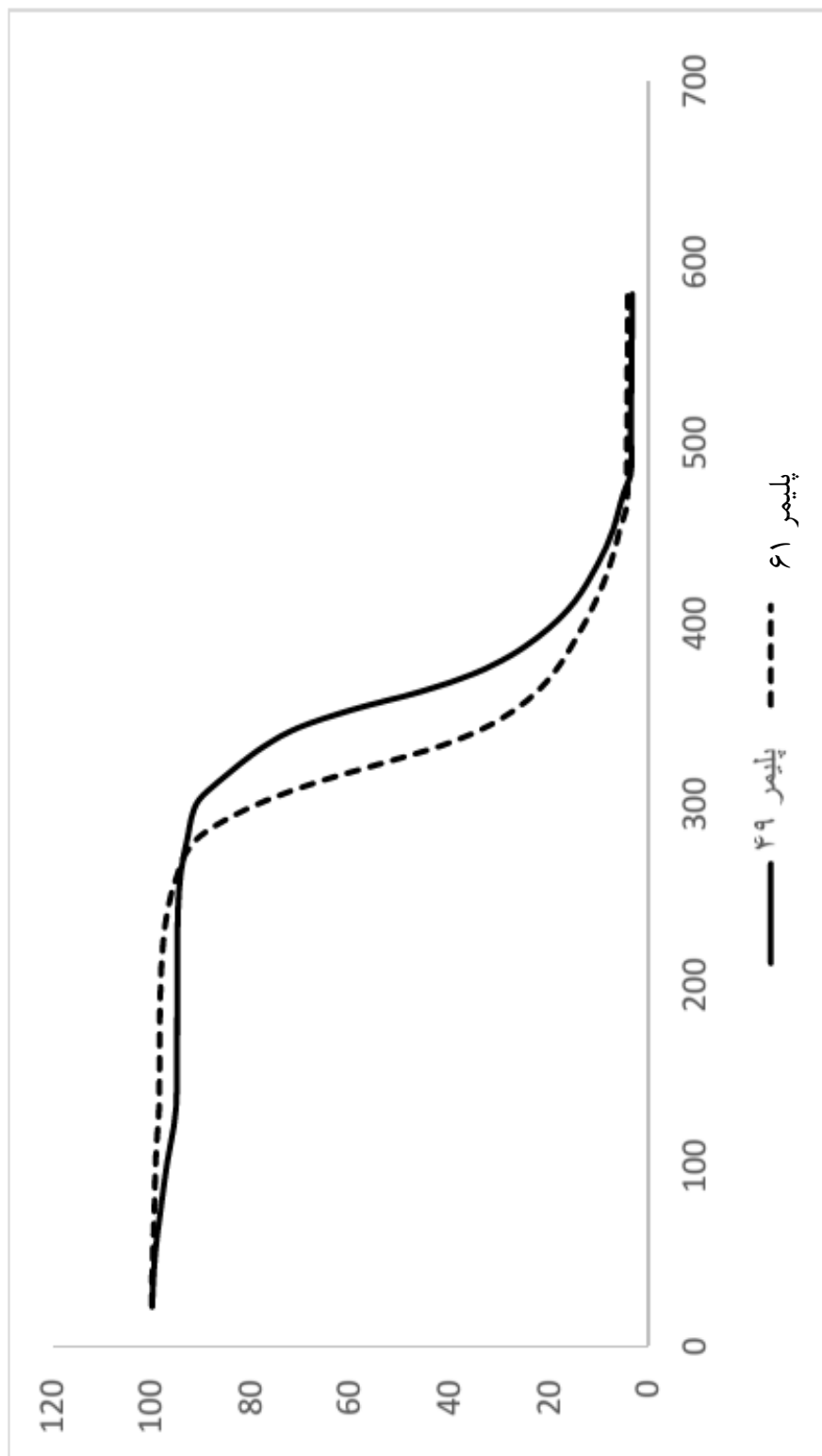


نمودار ۵-۹: مقایسه آنالیز حرارتی پلیمرهای (۴۷، ۵۹)



نمودار ۱۰-۵: مقایسه آنالیز حرارتی پلیمرهای (۴۸، ۶۰)





نمودار ۵-۱: مقایسه آنالیز حرارتی پلیمرهای (۴۹،۶۱)

## Abstract

To synthesis of 2-(2-hydroxy ethyle)-2,3-dihydro-1,4-phthalazinedione and 2,3-bis(2-hydroxyethyle)-2,3-dihydro-1,4-phthalazinedione, 2-bromo ethanol was reacted with phthalhydrazide in DMAc as solvent and in the presence of triethylamine in mole ratio 1.5:1 and 3:1 respectively. The structure of the monomers was determined by IR and <sup>1</sup>H-NMR spectra. New polyurethanes and polyurethane-ureas were synthesized by reaction of the monomers with various diisocyanates such as, tolylene diisocyanate, isophorane diisocyanate and hexamethylene diisocyanate. The mesured viscosity for these polymers are in the range 0.45-0.6 dl g<sup>-1</sup>.

The structure of the polymers was proved by IR, <sup>1</sup>HNMR spectra and CHN analysis. The TGA & DTG results confirmed high thermal stability for synthesized polymers.

**Keywords:** 2,3-Dihidro-1,4-Phthalazinedione, polyurethane, polyurethane-Urea.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

**Synthesis of new polyurethanes based on 2,3-Dihydro-1,4-Phthalazinedione**

**S. M. Sajadinia**

Supervisor:

**Dr. H. Nasr-Isfahani**

Advisor:

**Prof. M. Bakherad**

February 2016