



دانشگاه صنعتی شاهرود
دانشکده شیمی
گرایش شیمی آلی

تهیه‌ی پلیمرهای جدید بر پایه‌ی ترکیب داروئی

پیرازولیدین-۳،۵-دی‌اون

دانشجو: رامین نصیری

استاد راهنما:

دکتر حسین نصر اصفهانی

استاد مشاور:

دکتر علی کیوانلو

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

شهریور ۱۳۹۱

تقدیم با بوسه بر دستان پدرم:

به او که نمی‌دانم از بزرگی‌اش بگویم یا مردانگی،
سخاوت، سکوت، مهربانی و

تقدیم به مادر عزیزتر از جانم:

آنکه آفتاب مهرش در آستانه قلبم، همچنان
پابرجاست و هرگز غروب نخواهد کرد.

تقدیم به برادرم:

که تکیه‌گاه من در مواجهه با مشکلات، و وجودش
مایه دلگرمی من می‌باشد.

قدردانی

به مصداق «من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق» بسی شایسته است از استاد فرهیخته و فرزانه جناب آقای دکتر حسین نصرافهانی که با کرامتی چون خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشیدند و گلشن سرای علم و دانش را با راهنمایی‌های کار ساز و سازنده بارور ساختند؛ تقدیر و تشکر نمایم. و با تشکر خالصانه خدمت همه کسانی که به نوعی مرا در به انجام رساندن این مهم یاری نموده‌اند.

تعهد نامه

اینجانب رامین نصیری دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه‌ی پلیمر های جدید بر پایه ی ترکیب داروئی پیرازولیدین-۳،۵-دی اون تحت راهنمائی جناب 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 صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » 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 مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی 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

ترکیب ۱-فنیل پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون از تراکم بین دی‌اتیل مالونات با ۱ مول فنیل هیدرازین بدون حضور حلال ساخته شد. ساختار این ترکیب به کمک روش‌های طیف‌سنجی IR و $^1\text{H-NMR}$ و اندازه‌گیری نقطه ذوب شناسایی و تأیید شد.

ترکیب ۴،۱-بیس (۱-فنیل پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون-۴-یلیدن‌متیل) بنزن از واکنش ترفتالدهید با ۲ مول ۱-فنیل پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون در حلال استیک اسید گلاسیال ساخته شد. ساختار مونومر به کمک طیف‌سنجی IR و $^1\text{H-NMR}$ شناسایی و تأیید شد. این ترکیب با هگزامتیلن‌دی-ایزوسیانات، تولیلن‌دی‌ایزوسیانات و ایزوفوران‌دی‌ایزوسیانات در حلال MADc خشک واکنش داده شده، پلی‌مرهای جدید با گرانی $0.76-0.96 \text{ dLg}^{-1}$ به دست آمد. ساختار این پلی‌مرها به وسیله‌ی طیف‌سنجی‌های IR و $^1\text{H-NMR}$ ، و خواص حرارتی این پلی‌مرها به وسیله‌ی TGA مورد مطالعه قرار گرفت.

کلید واژه: پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون-دی‌ایزوسیانات-پلی‌مر

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون‌ها ۲
- ۱-۱-۱- خواص و کاربردهای پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون‌ها ۲
- ۱-۱-۲- سنتز پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون‌ها ۴
- الف) پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون غیر استخلافی ۴
- ب) واکنش کربن سابوکسید با هیدرازین‌ها ۵
- ج) واکنش اکسایش مالونیک اسید آمیدها ۶
- د) واکنش‌های تراکمی بسته شدن حلقه ۷
- ۱-۱-۳- سنتز پیرازولون‌ها ۱۳

فصل دوم: بحث و نتیجه‌گیری

- ۱-۲- تهیه‌ی ۱-فنیل‌پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون (۲۰) ۱۵
- ۲-۲- تهیه‌ی ۴،۱-بیس (۱-فنیل‌پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون-۴-یلیدن‌متیل) بنزن (۴۵) ۱۶
- ۳-۲- واکنش ۴،۱-بیس (۱-فنیل‌پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون-۴-یلیدن‌متیل) بنزن (۴۵) با دی-ایزوسیانات‌های (۴۶)، (۴۷)، (۴۸)، تهیه‌ی پلی‌مرهای (۴۹)، (۵۰) و (۵۱) ۱۷
- ۴-۲- نتیجه‌گیری ۲۳
- ۵-۲- آینده‌نگری ۲۴
- شواهد طیفی ۲۵

فصل سوم: بخش تجربی

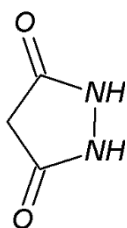
- ۳-۱- دستگاهها..... ۴۳
- ۳-۲- مواد اولیه..... ۴۳
- ۳-۳- تهیه ی ۱- فنیل پیرازولیدین-۵،۳-دی اون (۲۰)..... ۴۴
- ۳-۴- تهیه ی ۴،۱- بیس (۱- فنیل پیرازولیدین-۵،۳-دی اون-۴- ایلیدن متیل) بنزن (۴۵)..... ۴۴
- ۳-۵- واکنش ۴،۱- بیس (۱- فنیل پیرازولیدین-۵،۳-دی اون-۴- ایلیدن متیل) بنزن با تولین دی- ایزوسیانات، تهیه ی پلی مر (۴۹)..... ۴۵
- ۳-۶- واکنش ۴،۱- بیس (۱- فنیل پیرازولیدین-۵،۳-دی اون-۴- ایلیدن متیل) بنزن با ایزوفوران دی- ایزوسیانات، تهیه ی پلی مر (۵۰)..... ۴۶
- ۳-۷- واکنش ۴،۱- بیس (۱- فنیل پیرازولیدین-۵،۳-دی اون-۴- ایلیدن متیل) بنزن با هگزامتیلن دی- ایزوسیانات، تهیه ی پلی مر (۵۱)..... ۴۷
- مراجع..... ۴۸

فصل اول

مقدمه

۱-۱- پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون‌ها

پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون (۱)، ترکیب حلقوی پنج عضوی است که دارای دو اتم نیتروژن همسایه، یک اتم کربن و دو گروه کربونیل می‌باشد. این ترکیب در شرایط اسیدی به فرم دی‌کتون و در شرایط بازی به صورت جزئی در فرم لاکتیم^۱ یا آنیون آن وجود دارد [۱].



(۱)

۱-۱-۱- خواص و کاربردهای پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون‌ها

از لحاظ تاریخی، رنگها و داروهای به دست آمده از پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون (۱) در بین اولین مواد شیمیایی آلی موفق تجاری بوده‌اند که علاقه به تولید آنها به طور پیوسته تا به امروز ادامه یافته است. تحقیقات در این زمینه با کشف خواص مفید ضد التهاب فنیل‌بوتازون^۲ به اوج خود رسیده و علاقه به تولید آنها هرگز کاهش نخواهد یافت و یک اطمینان خاطر در پیش‌بینی و کشف فایده‌های زیاد و داروهای مفید و بهبود یافته در این دسته از ترکیبات وجود دارد.

توسعه‌ی رنگ‌های جدید و بهبود یافته بر اساس ساختار پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون، منجر به تحولات مدرن شده است. استفاده از تارترازین^۳ به عنوان یک رنگ مصوب برای مواد غذایی دارای اهمیت می‌باشد. اخیراً پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون کاربردهای گسترده‌ای را در دامپزشکی پیدا کرده است [۲].

۱-Lactim

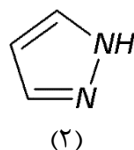
2-Phenylbutazone

3-Tartrazine

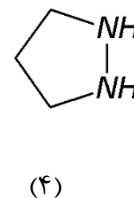
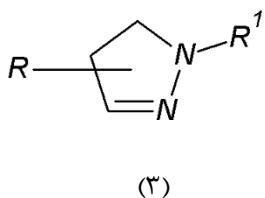
مشتقات پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون دارای طیف گسترده‌ای از فعالیت‌های بیولوژیکی و دارویی همراه با استفاده‌های دیگر می‌باشند. به عنوان مثال این ترکیبات به عنوان عوامل رنگ و مواد عکاسی حساس به نور کاربرد دارند.

در سالهای اخیر، علاقه به سنتز و ارزیابی دارویی تعدادی از پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اونها، به عنوان آنتاگونیست‌های^۱ آنژیوتنسن^۲ II، گیرنده AT₁ و مطالعه در مهار فعالیت آنزیم، برای سنتز پروستاگلاندین^۳ افزایش یافته است [۳].

ترکیبات ساده اشباع نشده‌ی حلقوی شامل دو اتم نیتروژن همسایه و سه اتم کربن پیرازول (۲) نام دارد. این نام توسط لودویگ نور^۴ در سال ۱۸۸۳ برای این دسته از ترکیبات پیشنهاد شده است.

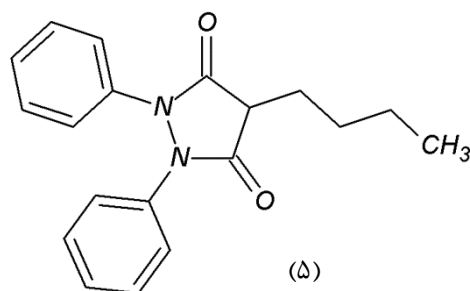


محصولات کاهشی پیرازول، به صورت حلقه‌های پنج اتمی پیرازولین (۳) و پیرازولیدین (۴) هستند. برخی از محصولات پیرازولین که در پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرند، از مشتقات پیرازولون و برخی از آنها می‌توانند به پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اونها مربوط شوند.



۱-Antagonist
 ۲-Angiotensin
 ۳-Prostaglandin
 4-Ludwig Knorr

مشتقات پیرازول تشکیل یک کلاس جالب از ترکیبات آلی را می‌دهند که با مواد شیمیایی گوناگون و خواص داروئی در ارتباط هستند. در سال‌های اخیر پیرازولین‌ها اهمیت قابل توجهی پیدا کرده‌اند و با توجه به طیف وسیع فعالیت‌های زیستی گزارش شده توسط آنها، جایگاه منحصر به فردی را در حوزه‌ی شیمی دارویی دارند. مشتقات متعددی از این سیستم‌ها در پزشکی مورد استفاده قرار گرفته‌اند که از آن جمله می‌توان فنیل‌بوتازون‌ها را نام برد. فنیل‌بوتازون (۵)، نام متداول ۴-بوتیل-۲،۱-دی‌فنیل‌پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون است که به خاطر خاصیت ضد التهاب، ضد تب و ضد درد آن، ترکیب شناخته شده‌ای می‌باشد و کاربردهایی را برای درمان اختلالات روماتیسمی پیدا کرده است؛ اما به دلیل سمی بودنش فقط باید در موارد خاص به عنوان داروی ضد درد و تب به کار گرفته شود [۴].



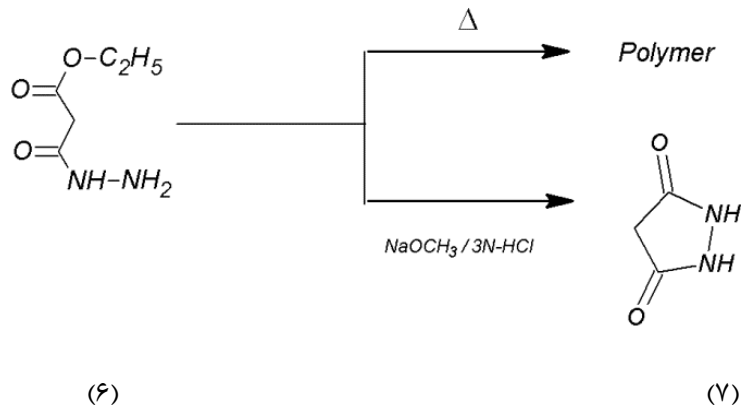
۱-۲-۱- سنتز پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون‌ها

الف) پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون غیر استخلافی

در گذشته تلاش برای سنتز پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون غیر استخلافی به یک محصول پلیمری منجر شده است. اخیراً تراکم مالونیک اسید اتیل استر هیدرازید در متانول و در حضور سدیم متوکسید موفقیت آمیز بوده و ساختار محصول با روش‌های معمول دستگامی مورد تایید قرار گرفته

است. علاوه بر این، ساختار هیدرازید و گروه‌های متیلن فعال به وسیله‌ی محاسبات هندسه‌ی مولکولی

و تحلیل پرتو ایکس اثبات شده است طرح (۱-۱) [۵].



طرح ۱-۱

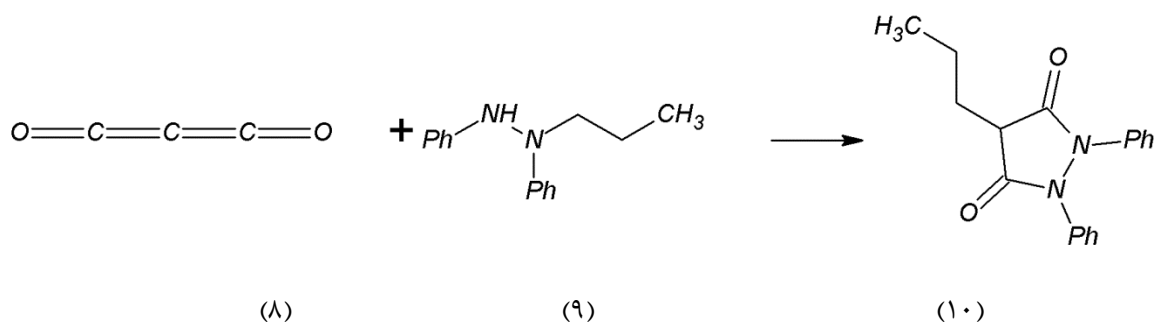
ب) واکنش کربن سابوکسید^۱ با هیدرازین‌ها

استفاده از کربن سابوکسید (۸) به جای مشتقات مالونیک اسید یک روش اصلاح شده است. واکنش کربن سابوکسید با ۲،۱-دی‌فنیل‌هیدرازین با بازده کم گزارش شده که به دلیل پلیمریزاسیون بخش زیادی از سابوکسید در طول واکنش است. اخیراً واکنش‌های تراکمی بعضی مشتقات هیدرازین با کربن سابوکسید برای تولید محصولاتی با بازده ۸۰-۹۰٪ گزارش شده است.

استفاده از N,N'-دی‌فنیل-N-پروپیل‌هیدرازین در این واکنش تراکمی منجر به تشکیل ۴-

پروپیل-۲،۱-دی‌فنیل-۵،۳-پیرازولیدین‌دی‌اون (۱۰) شده است طرح (۲-۱) [۶].

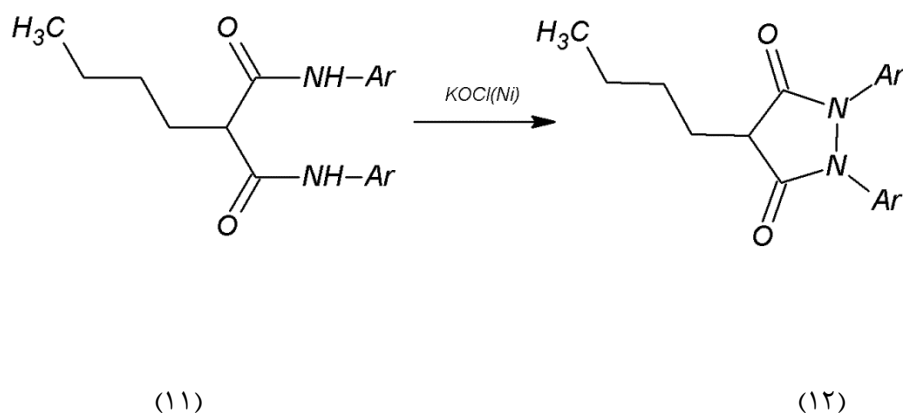
^۱-Carbon suboxide



طرح ۲-۱

ج) واکنش اکسایش مالونیک اسید آمیدها

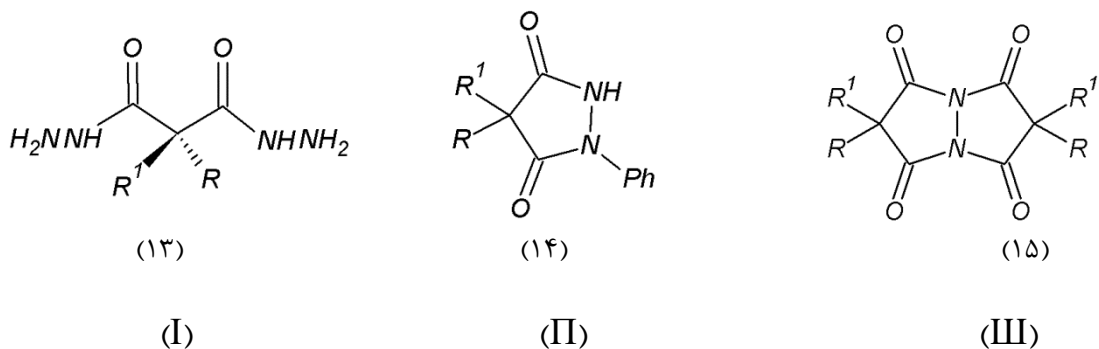
پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون‌ها با استفاده از واکنش مالونیک اسید آمیدها با هیپوکلریت‌ها یا کلر-آمین‌ها و حد واسطه $N-N'$ -دی‌کلرو، همراه با نیکل رانی به عنوان کاتالیزور، تهیه شده‌اند. ۲،۱ دی آریل π -۴-بوتیل-۵،۳-پیرازولیدین‌دی‌اون (۱۲) از این روش تهیه شده است طرح (۳-۱) [۷].



طرح ۳-۱

(د) واکنش های تراکمی بسته شدن حلقه

تراکم مشتقات آلکیل مالونیک اسید با هیدرازین ها سه نوع از محصولات را بدست می دهند.



نوع (I) دی هیدرازیدهای ساده هستند که از تراکم مستقیم بین آلکیل مالونیک استر و هیدرازین هیدرات به دست می آیند. مجموعه ای از چنین دی هیدرازیدها، به تازگی توسط گراف^۱ سنتز شده است.

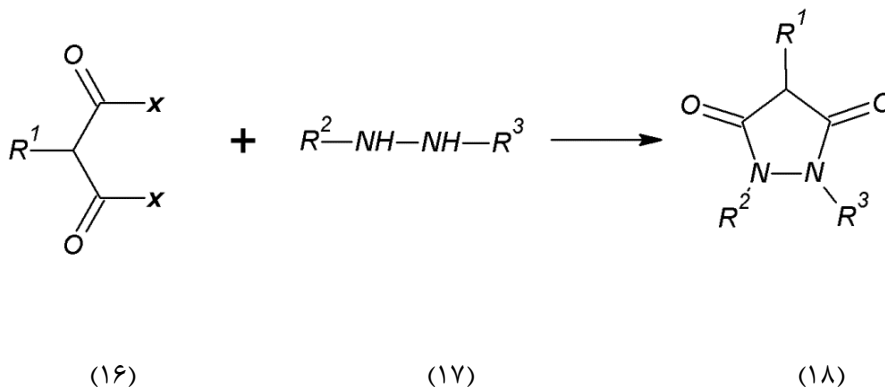
نوع (II) که اینهورن^۲ و فیلمن^۳ آن را از تراکم دی اتیل مالونیل کلرید با فنیل هیدرازین به دست آورده اند. ۱-فنیل-پیرازولیدین-۳،۵-دی اونها دارای استخلاف توسط کنراد^۴ و زارت^۵ از تراکم بین دی آلکیل مالونیک استرها با فنیل هیدرازین ها در حضور سدیم اتوکسید به دست آمده اند.

اخیرا کوفمان^۶ مشتقات مشابهی را حاوی دو استخلاف روی هر دو نیتروژن، از تراکم دی اتیل مالونیل کلرید با هیدرازین های دارای استخلاف متقارن گزارش کرده است.

۱-Graaf
 ۲-Einhorn
 ۳-Feibelmann
 ۴-Conrad
 ۵-Zart
 ۶-Kaufmann

نوع (III) نشان دهنده‌ی تراکم میان هیدرازین و دو گروه آلکیل مالونیل است. بدیهی است تنها هیدرازین بدون استخلاف یا هیدرازین‌های دارای استخلاف که استخلاف آنها به راحتی قابل انفصال باشند، می‌توانند در این واکنش شرکت کنند [۸].

واکنش زیر به‌طور بسیار گسترده‌ای برای سنتز پیرازولیدین-۳،۵-دی‌اون استفاده شده است. این واکنش می‌تواند به وسیله‌ی تراکم مالونیک اسید یا مالونیک استرها یا اسید کلریدها با هیدرازین یا مشتقات آن انجام شود طرح (۴-۱).

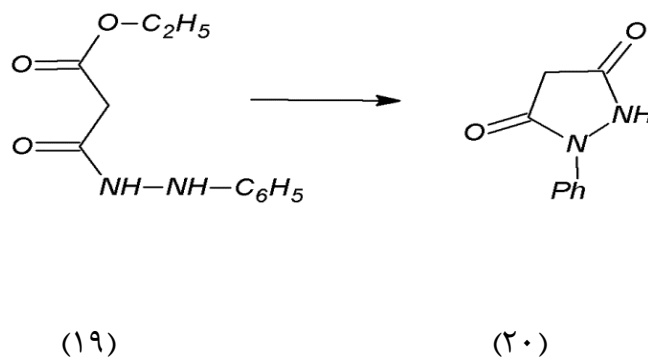


طرح ۴-۱

طیف گسترده‌ای از این واکنش دهنده‌ها برای تهیه‌ی مشتقات آلکیل، آرآلکیل و آریل‌های پیرازولیدین-۳،۵-دی‌اون‌ها به‌کار رفته‌اند. استرهای دارای استخلاف‌های گوناگونی همچون مونوآریل، آرآلکیل، دی‌آرآلکیل، مونوآلکیل، دی‌آلکیل، همچنین آلکیل و آرآلکیل استخلافی به‌طور موفقیت آمیزی استفاده شده‌اند. عامل تراکمی معمولاً سدیم آلکوکسید است [۹].

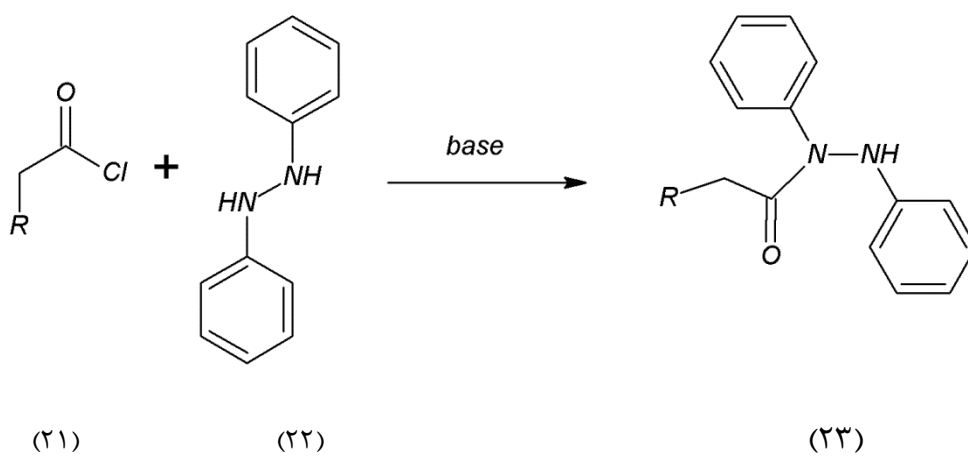
اثر استخلاف روی مشتقات هیدرازین و مالونیک اسید مورد مطالعه قرار گرفته و نشان داده شده که بازده تشکیل حلقه‌ی پیرازولیدین-۳،۵-دی‌اون، با افزایش اندازه‌ی استخلاف‌ها کاهش می‌یابد [۱۰].

بسته شدن حلقه‌ی مالونیک اسید نیمه استر هیدرازید (۱۹) که برای تهیه‌ی ۱-فنیل پیرازولیدین-۳،۵-دی‌اون (۲۰) استفاده می‌شود، یکی از آسانترین روش‌ها برای سنتز حلقه‌ی پیرازولیدین‌دی‌اون‌ها می‌باشد طرح (۵-۱) [۱۱].



طرح ۵-۱

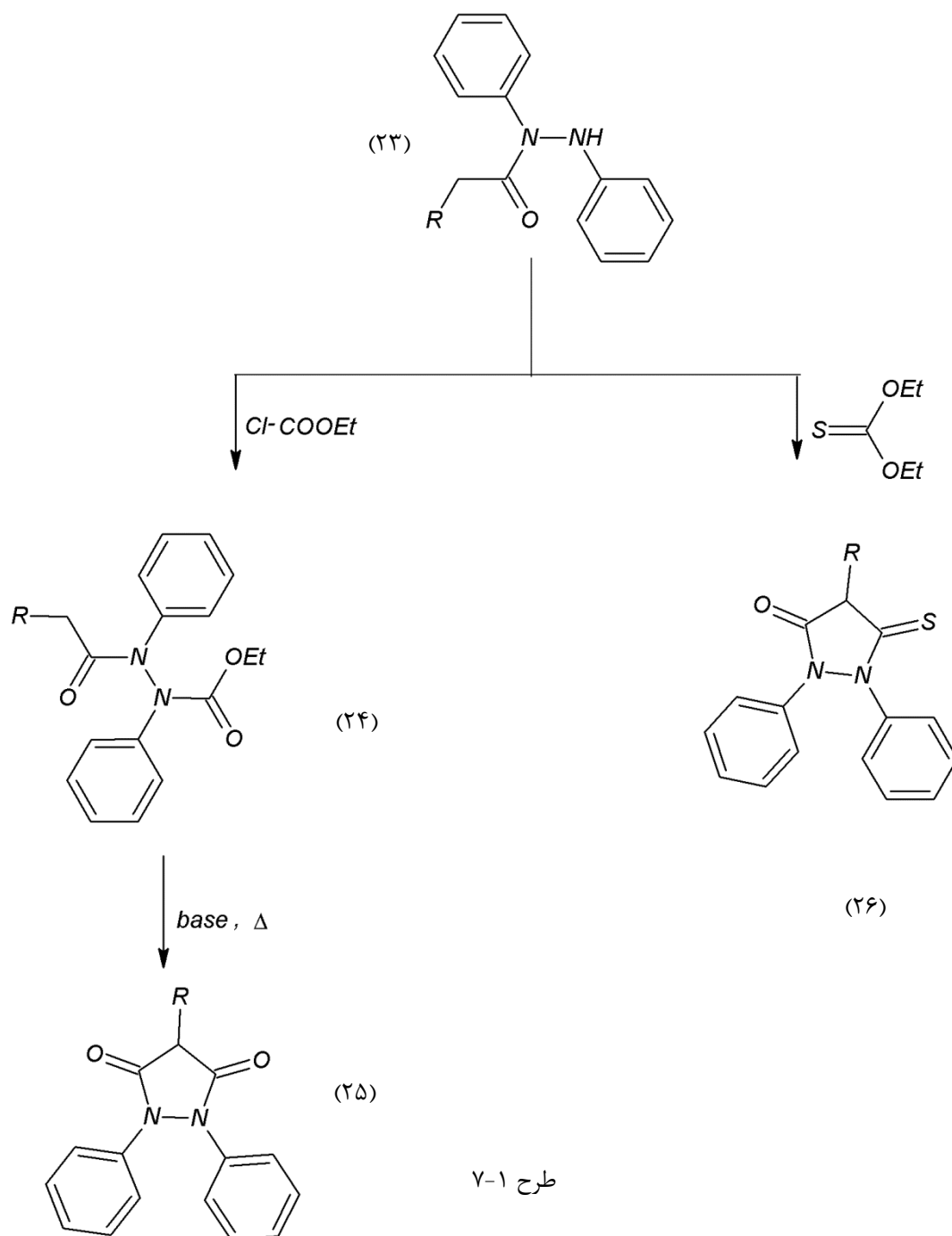
یک واکنش مشابه دیگر نیز گزارش شده و شامل واکنش یک آسیل هالید با ۱،۲-دی‌فنیل-هیدرازین در حضور سدیم هیدروکسید است که برای تهیه‌ی N-آسیل‌دی‌فنیل‌هیدرازید (۲۳) استفاده شده است طرح (۶-۱).



طرح ۶-۱

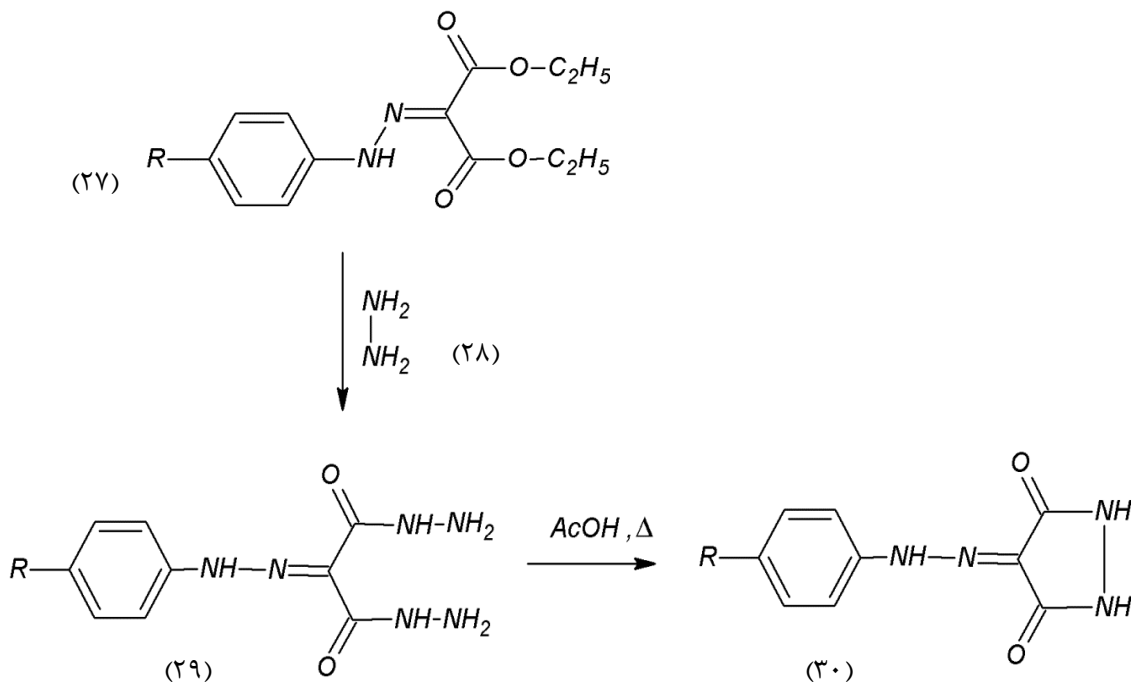
در اثر رفلکس محصول این واکنش با اتیل کلوروفرمات، N-آسیل-N'-کربونیل-N,N-دی-فنیل-هیدرازین (۲۴) تهیه، و در اثر حرارت دادن آن با بنزن و در حضور باز، پیرازولیدین-۳،۵-دی-اون مربوطه (۲۵) تولید شده است.

هیدرازید (۲۳) همچنین به آسانی با دی‌اتیل تیوکربرات و در حضور سدیم هیدرید، ۳-تیوکسو-۵-اکسو پیرازولیدین (۲۶) را تولید کرده است طرح (۷-۱) [۱۲].



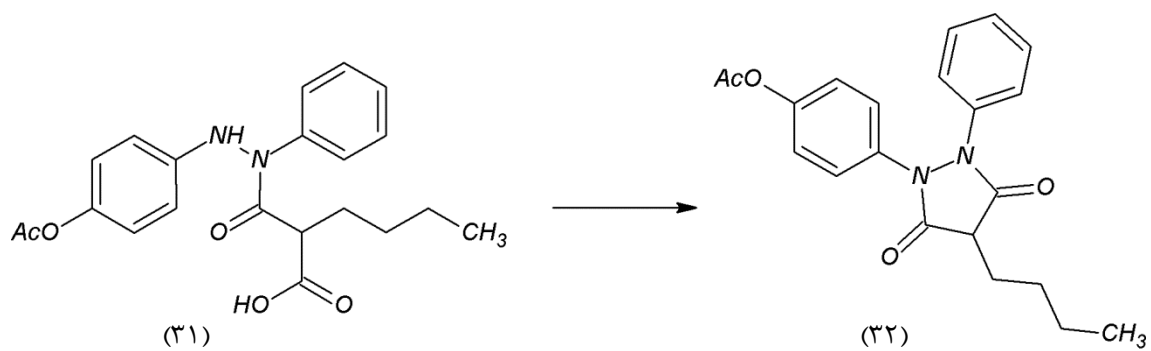
طرح ۷-۱

به طور مشابه، واکنش مشتقات مالونیک استر (۲۷) با هیدرازین (۲۸)، دی‌هیدرازیدهای (۲۹) را به وجود می‌آورد که در اثر رفلاکس در استیک اسید گلاسیال، پیرازولیدین-۵،۳-دی‌اون‌های مربوطه (۳۰) را تولید کرده است طرح (۸-۱) [۱۳].



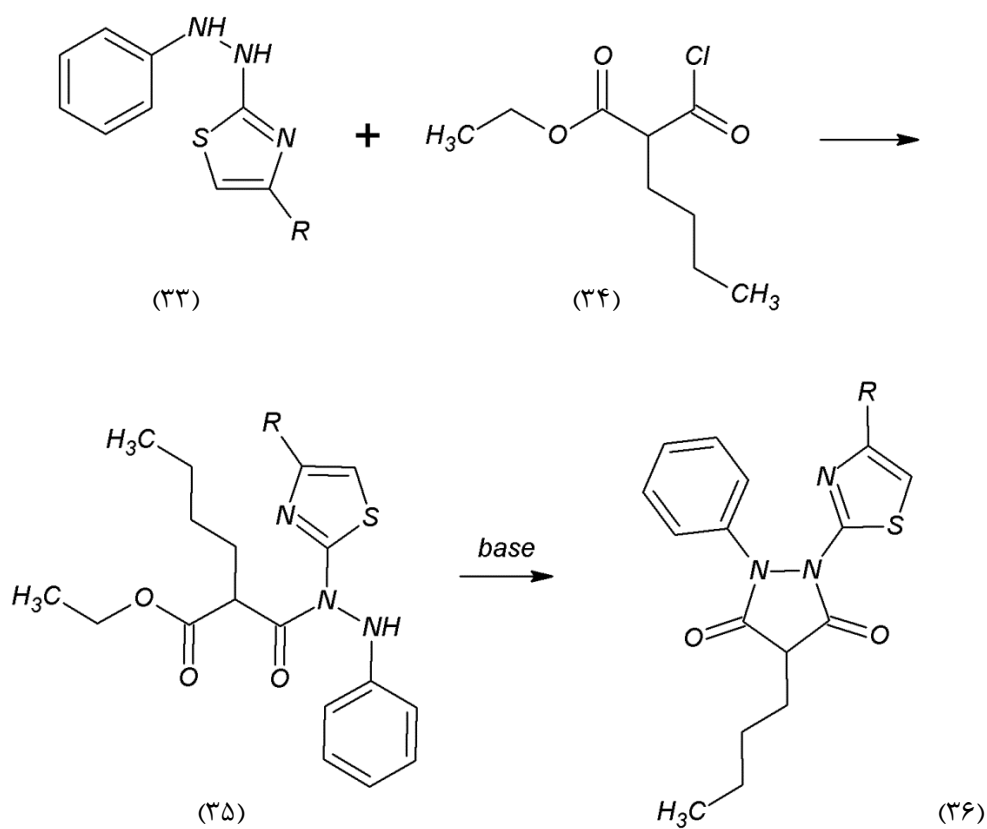
طرح ۸-۱

واکنش‌های بسته شدن حلقه‌ی دیگری نیز گزارش شده‌اند. بطور مثال ۲،۱-دی‌آریل-۴-بوتیل-۵،۳-پیرازولیدین (۳۲) از بسته شدن حلقه‌ی N-مونوآسیل هیدرازوبنزن تهیه شده است طرح (۹-۱) [۱۴].



طرح ۹-۱

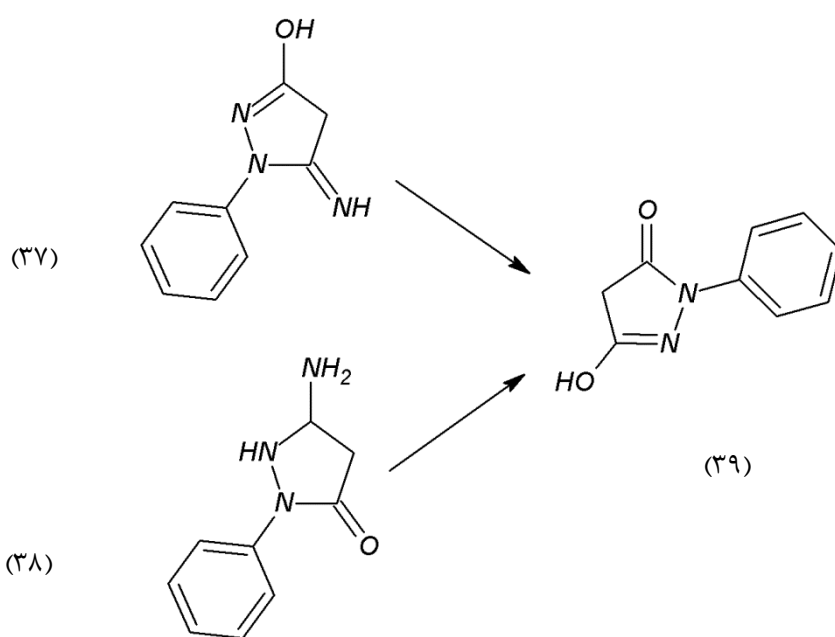
آسیل‌دار شدن N-فنیل-N'-تiazولیل هیدرازین (۳۳)، محصول N-مونوآسیل‌دار شده‌ی (۳۵) را می‌دهد که در حضور سدیم هیدروکسید، حلقه بسته شده و پیرازولیدین‌دی‌اون (۳۶) را تولید کرده است طرح (۱۰-۱) [۱۵].



طرح ۱۰-۱

۱-۱-۳- سنتز پیرازولون‌ها

روش‌های سنتزی گوناگونی مبنی بر تبدیل سیستم‌های حلقوی مشابه، به پیرازولیدین‌دی‌اوان‌ها گزارش شده است. به عنوان مثال هیدرولیز اسیدی ترکیب‌های، ۵-ایمینو-۳-پیرازولیدینون (۳۷) و ۱-فنیل-۳-آمینو-۵-پیرازولون (۳۸) منجر به تولید ۱-فنیل-۳-هیدروکسی-۵-پیرازولون (۳۹) شده است طرح (۱۱-۱) [۱۶].



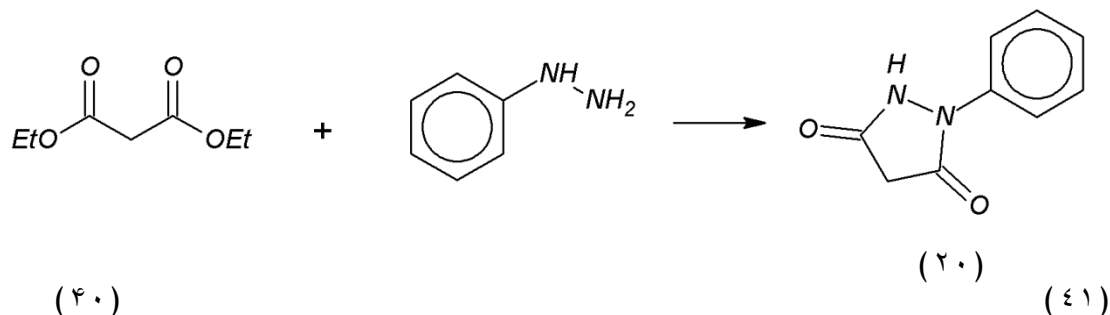
طرح ۱۱-۱

فصل دوم

بحث و نتیجه گیری

۲-۱-تهیه ۱-فنیل پیرازولیدین-۳،۵-دی اون (۲۰)

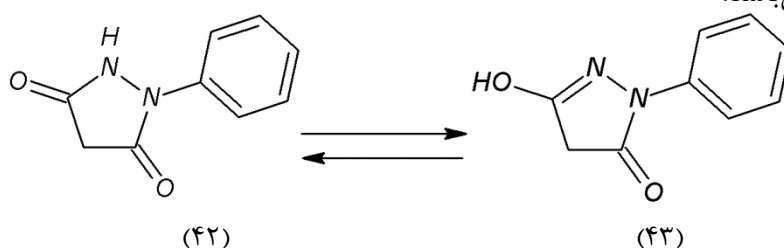
۱-فنیل پیرازولیدین-۳،۵-دی اون در اثر رفلاکس فنیل هیدرازین و دی اتیل مالونات به مدت ۱۰ ساعت تهیه شد. رسوب حاصل به وسیله‌ی متانول تبلور مجدد گردید (طرح ۱-۲).



طرح ۱-۲

در طیف مادون قرمز این ترکیب، شکل (۱-۲)، نوار جذبی مشاهده شده در 3300 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند N-H است. نوار جذبی در 3050 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-H آروماتیک می‌باشد. نوارهای جذبی ظاهر شده در 1690 cm^{-1} و 1660 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های C=O است. نوارهای جذبی مشاهده شده در ناحیه‌ی 1488 و 1600 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک هستند.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، شکل (۲-۲)، قله‌ی یک‌تایی ظاهر شده در $3/2\text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های گروه متیلن با سطح زیر پیک دو پروتون می‌باشد. قله‌ی چندتایی در $6/6-7/4\text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک است. قله‌ی یک‌تایی ظاهر شده در $7/8\text{ ppm}$ مربوط به پروتون گروه الکی به وجود آمده در اثر تاتومری می‌باشد و قله‌ی یک‌تایی ظاهر شده در $9/8\text{ ppm}$ مربوط به گروه NH می‌باشد.

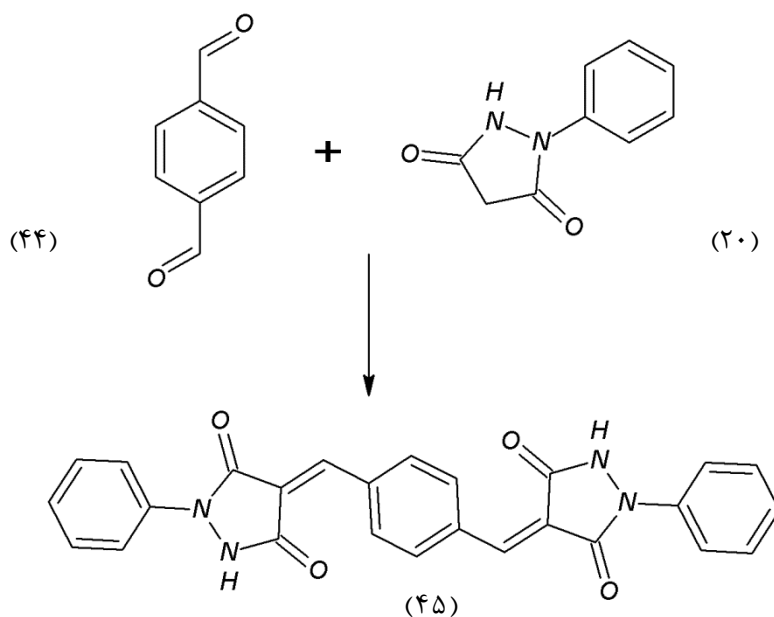


۲-۲ - تهیه ی ۴،۱-بیس (۱-فنیل پیرازولیدین-۳،۵-دی اون-۴-ایلیدن

متیل) بنزن (۴۵)

۴،۱-بیس (۱-فنیل پیرازولیدین-۳،۵-دی اون-۴-ایلیدن متیل) بنزن (۴۵) در اثر رفلاکس ۱-فنیل

پیرازولیدین-۳،۵-دی اون (۲۰) با ترفتالدهید (۴۴) در حلال استیک اسید گلاسیال به مدت ۵/۰ ساعت تهیه شد. محصول به وسیله ی آب داغ شسته شد (طرح ۲-۲).



طرح ۲-۲

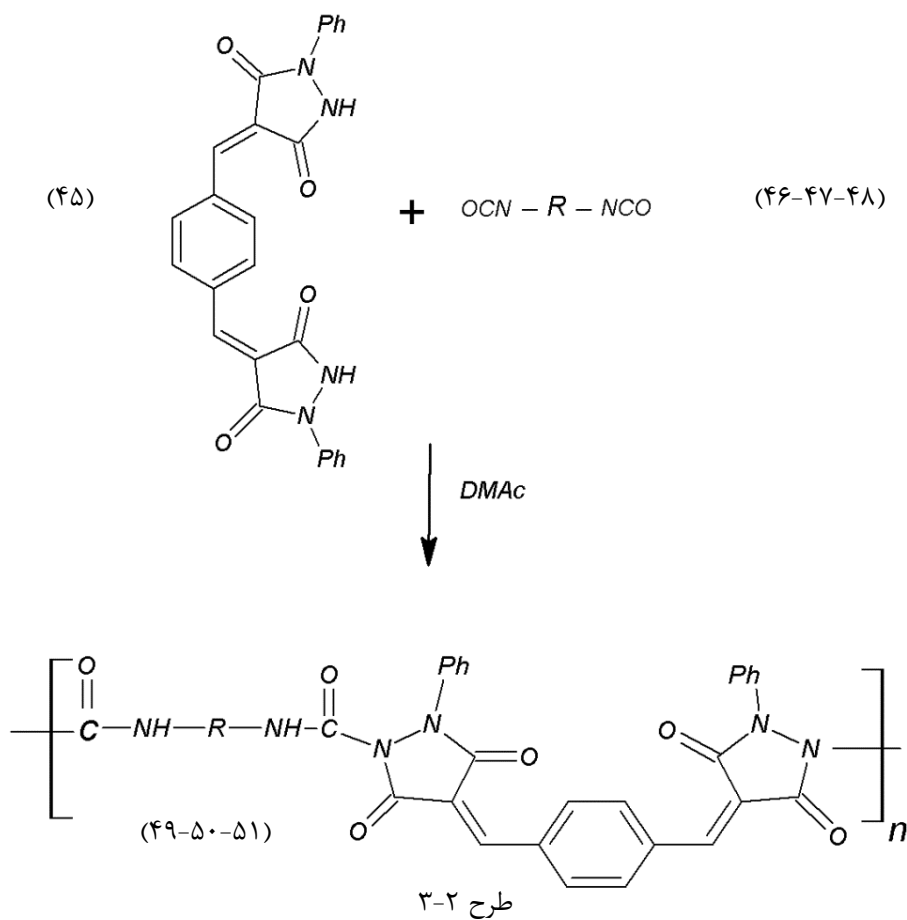
طیف مادون قرمز این ترکیب، شکل (۳-۲)، نوار جذبی در 3300 cm^{-1} ارتعاشات کششی پیوندهای N-H را نشان می دهد. نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه ی 1718 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه های کربونیل می باشد. نوارهای جذبی مشاهده شده در 1493 و 1600 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک می باشند.

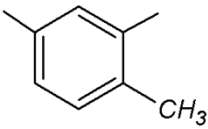
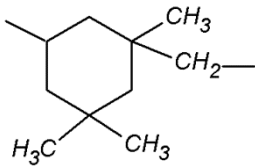
در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، شکل (۴-۲)، قله های ظاهر شده در $6/9\text{ ppm}$ تا $8/1\text{ ppm}$ مربوط به پروتون های آروماتیک هستند. قله ی یک تایی ظاهر شده در $8/7\text{ ppm}$ مربوط به دو پروتون وینیلی می باشد.

قله‌ی پهن ظاهر شده در ۱۱/۶ ppm مربوط به گروه‌های NH می‌باشد.

۳-۳- واکنش ۴،۱- بیس (۱- فنیل پیرازولیدین-۳،۵- دی‌اون-۴- ایلیدن متیل) بنزن (۴۵) با دی‌ایزوسیانات‌های (۴۶)، (۴۷)، (۴۸)، تهیه‌ی پلی- مرهای (۴۹)، (۵۰) و (۵۱)

ترکیب (۴۵) با دی‌ایزوسیانات‌ها در مقادیر مولی یکسان، واکنش داده شد. واکنش ابتدا در دمای محیط صورت گرفت و سپس دما تا ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد افزایش داده شد. پس از افزایش گرانیوی مخلوط واکنش، دما به ۸۰°C افزایش و به مدت ۱۵ ساعت در این دما به هم زده شد. محصول ژله‌ای در متانول رسوب داده شده، صاف گردید (طرح ۳-۲).



R			$-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-$
Isocyanate	(۴۶)	(۴۷)	(۴۸)
Polymer	(۴۹)	(۵۰)	(۵۱)

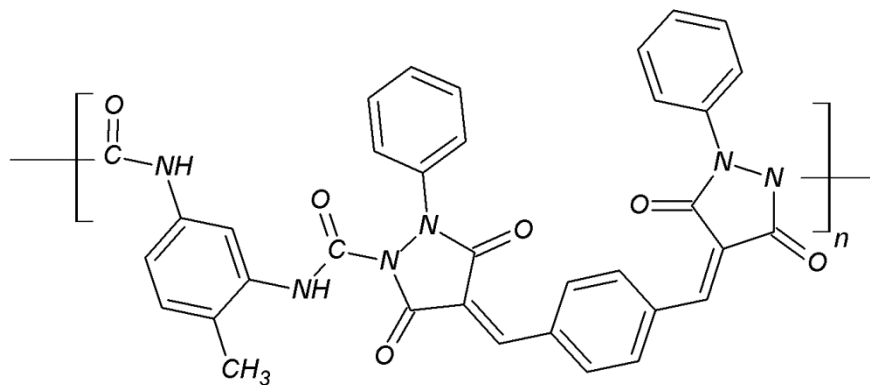
جدول ۱-۲

پلیمر (۴۹):

در طیف مادون قرمز این ترکیب (۴۹)، شکل (۲-۵)، نوار جذبی مشاهده شده در 3300 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های کربونیل حلقه‌ی پیرازولیدین در 1680 و 1720 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. نوار جذبی در 1610 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل زنجیر پلی‌مر است.

درطیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، شکل (۲-۶)، قله‌ی یک‌تایی ظاهر شده در $2/2 \text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های گروه متیل و قله‌های ظاهر شده در $6/9 \text{ ppm}$ تا $8/6 \text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های آروماتیک می‌باشند. قله‌ی یک‌تایی ظاهر شده در $8/7 \text{ ppm}$ مربوط به دو پروتون وینیلی می‌باشد.

آنالیز حرارتی این پلی‌مر، شکل (۲-۷)، 5% کاهش وزن را در دمای 193°C و 10% کاهش وزن را در دمای 270°C نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن $42/1\%$ از جرم پلی‌مر را در دمای 600°C نشان می‌دهد. گرانروی این پلی‌مر $0/96 \text{ dl g}^{-1}$ است که نشان دهنده‌ی وزن مولکولی حدود 96000 می‌باشد که از رابطه‌ی تجربی کاروتز محاسبه شده است.



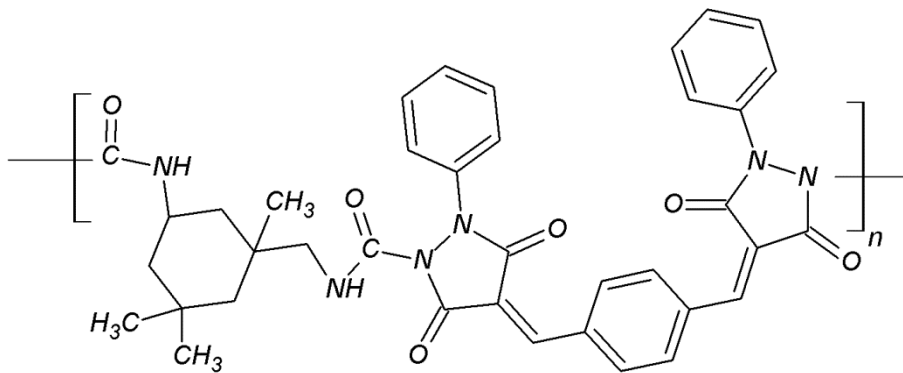
(۴۹)

پلیمر (۵۰):

در طیف مادون قرمز این ترکیب (۵۰)، شکل (۲-۹)، نوار جذبی در 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های متیلن در 2830 و 2910 cm^{-1} ظاهر شده است. نوارهای جذبی ظاهر شده در 1680 و 1718 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های کربونیل حلقه‌ی پیرازولیدین هستند. نوار جذبی در 1610 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل زنجیر پلی‌مر است.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، شکل (۲-۱۰)، قله‌های ظاهر شده در 0.9 ppm مربوط به پروتون‌های گروه‌های متیل مختلف می‌باشد. قله‌ی یک‌تایی ظاهر شده در 2 ppm مربوط به پروتون‌های گروه $-\text{CH}_2-$ متصل به کربن‌های نوع چهارم می‌باشد. قله‌ی دو تایی در 2.7 ppm مربوط به پروتون‌های $-\text{CH}_2-$ متصل به CH است. قله‌ی یک‌تایی ظاهر شده در 2.9 ppm مربوط به پروتون‌های گروه $-\text{CH}_2-$ مجاور NH می‌باشد. قله‌ی چندتایی ظاهر شده در 3.6 ppm مربوط به پروتون گروه CH می‌باشد. قله‌ی ظاهر شده در 5.7 ppm مربوط به گروه‌های NH می‌باشد. پروتون‌های آروماتیک به صورت قله‌ی چندتایی در $7-8.2\text{ ppm}$ ظاهر شده‌اند. قله‌ی یک‌تایی ظاهر شده در 8.7 ppm مربوط به دو پروتون وینیلی می‌باشد.

آنالیز حرارتی این پلی‌مر (شکل ۲-۱۱)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای °C ۲۰۴ و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای °C ۲۶۰ نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۳۶/۳٪ از جرم پلی‌مر را در دمای °C ۶۰۰ نشان می‌دهد. گرانیوی این پلی‌مر 0.184 dl g^{-1} است که نشان دهنده‌ی وزن مولکولی حدود ۸۴۰۰۰ می‌باشد که از رابطه‌ی تجربی کاروتز محاسبه شده است.



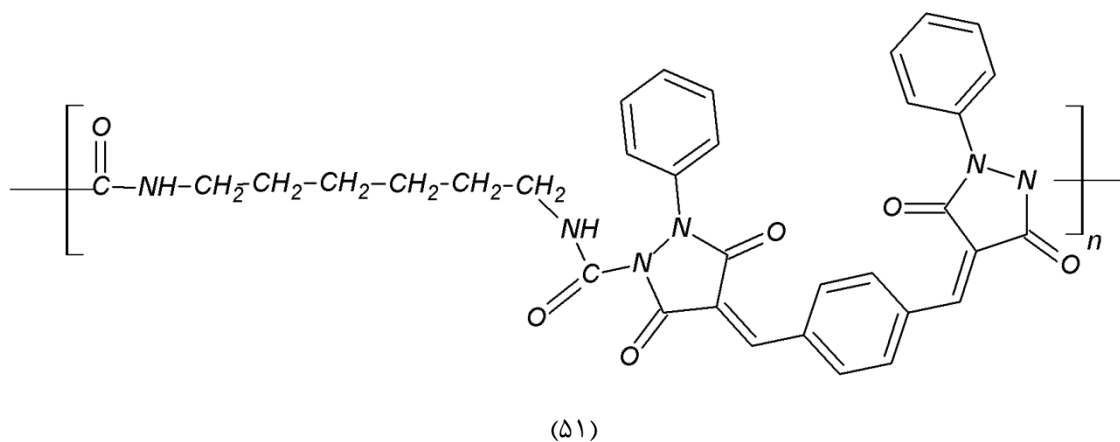
(۵۰)

پلیمر (۵۱):

در طیف مادون قرمز این ترکیب (۵۱)، شکل (۲-۱۳)، نوار جذبی در 3300 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های متیلن در 2851 و 2922 cm^{-1} ظاهر شده است. نوارهای جذبی ظاهر شده در 1681 و 1718 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های کربونیل حلقه‌ی پیرازولیدین هستند. نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل زنجیر پلی‌مر، در 1610 cm^{-1} ظاهر شده است.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، شکل (۲-۱۴)، قله‌ی چندتایی ظاهر شده در $1/2 \text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های چهار گروه متیلن وسطی هگزامتیلن می‌باشد. قله‌ی سه‌تایی ظاهر شده در 3 ppm مربوط به پروتون‌های دو گروه متیلن انتهایی هگزامتیلن می‌باشد. پروتون‌های آمیدی به صورت قله‌ی یک‌تایی در $5/7 \text{ ppm}$ ظاهر شده‌اند. قله‌ی چندتایی در $7-8 \text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های آروماتیک

است. قله‌ی یک‌تایی ظاهر شده در ۸/۷ ppm مربوط به دو پروتون وینیلی می‌باشد. آنالیز حرارتی این پلی‌مر، شکل (۲-۱۵)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای ۲۴۶ °C و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای ۲۸۱ °C نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۳۶/۲٪ از جرم پلی‌مر را در دمای ۶۰۰ °C نشان می‌دهد. گرانیوی این پلی‌مر ۰/۷۶ dl g⁻¹ است که نشان دهنده‌ی وزن مولکولی حدود ۷۶۰۰۰ می‌باشد که از رابطه‌ی تجربی کاروتز محاسبه شده است.



نتایج تست حلالیت روی پلی‌مرهای ۴۹،۵۰ و ۵۱ در جدول ۲-۱ گردآوری شده است. همان طور که از نتایج جدول مشخص است این پلی‌مرها در حلال‌های با ممان دوقطبی متوسط مانند آب، اتانول و متانول در حالت سرد و گرم نامحلول و در حلال‌های با ممان دوقطبی زیاد مانند DMAC، DMSO و DMF در حالت سرد کم محلول و در حالت گرم تا حدودی محلول هستند (جدول ۲-۲).

جدول حلالیت پلیمر						
گرم			سرد			نوع
پلی مر ۵۱	پلی مر ۵۰	پلی مر ۴۹	پلی مر ۵۱	پلی مر ۵۰	پلی مر ۴۹	حلال
-	-	-	-	-	-	آب
-	-	-	-	-	-	اتانول
-	-	-	-	-	-	متانول
+	+	+	±	±	±	DMAc
+	+	+	±	±	±	DMSO
+	+	+	±	±	±	DMF

جدول ۲-۲

۲-۴- نتیجه گیری

روش مورد استفاده برای سنتز ۱-فنیل پیرازولیدین-۳،۵-دی اون (۲۰)، آسان و مؤثر است. این روش نسبت به سایر روش‌هایی که در سنتز ۱-فنیل پیرازولیدین-۳،۵-دی اون‌ها به کار گرفته شده است، دارای امتیازات و ویژگی‌هایی زیر است:

۱- واکنش در شرایط بدون حلال انجام شده است.

۲- واکنش یک ظرفی^۱ بوده و هیچ واسطه‌ای قابل جداسازی نیست.

۳- مدت زمان لازم برای انجام واکنش نسبت به واکنش‌های مشابه کاهش یافته است.

تهیه ترکیب ۴،۱-بیس (۱-فنیل پیرازولیدین-۳،۵-دی اون-۴-ایلیدن متیل) بنزن (۴۵) تاکنون گزارش نشده است و این ترکیب برای اولین بار سنتز گردیده است.

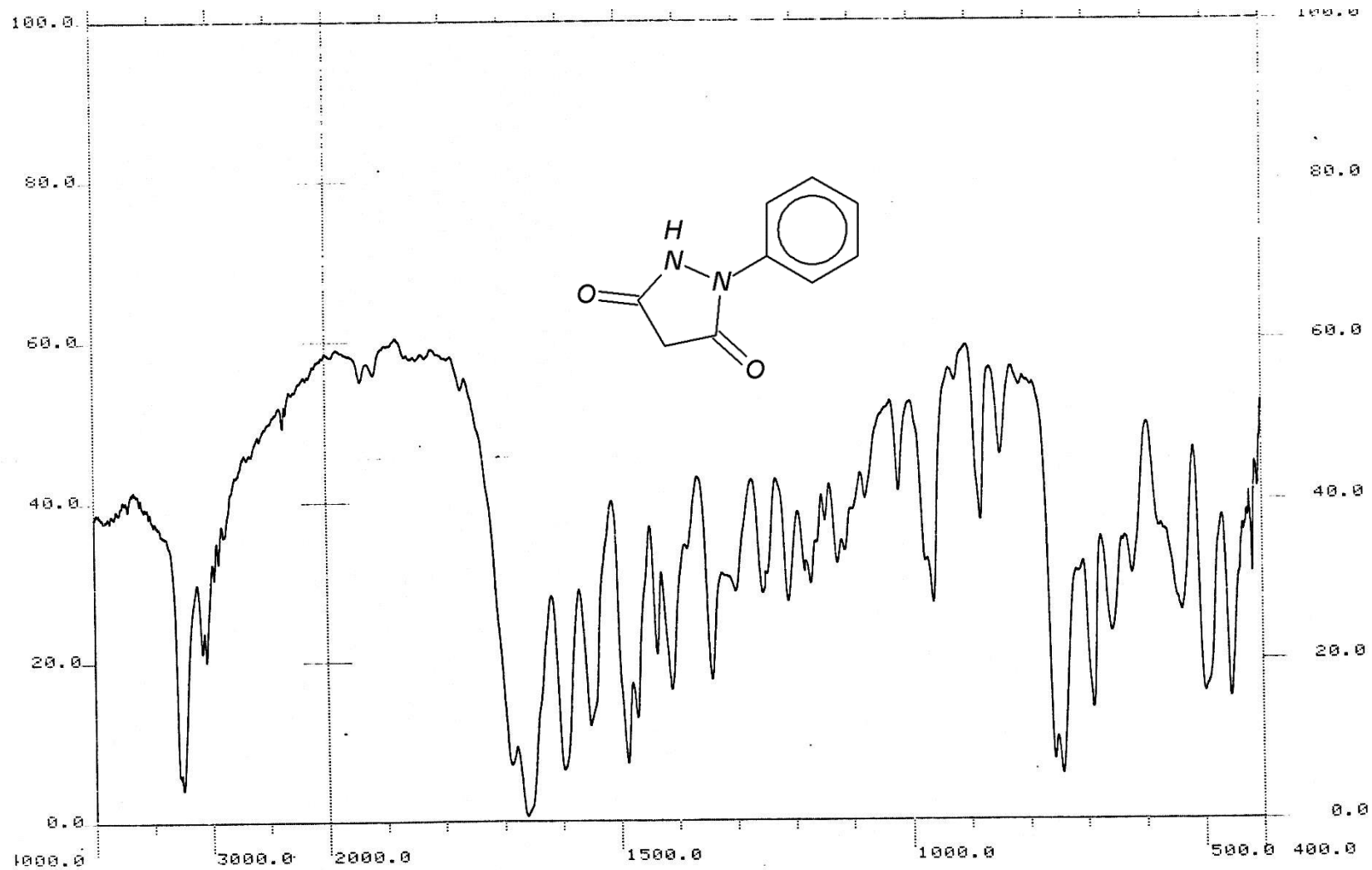
ترکیب (۴۵) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تولیلن دی ایزوسیانات، ایزوفوران دی ایزوسیانات، در حلال N,N-دی متیل استامید خشک پلی مر شد تا پلی اوره‌های جدید به دست آید.

ساختار مونومر سنتز شده، به وسیله طیف سنجی ¹H-NMR و مادون قرمز، تأیید گردید.

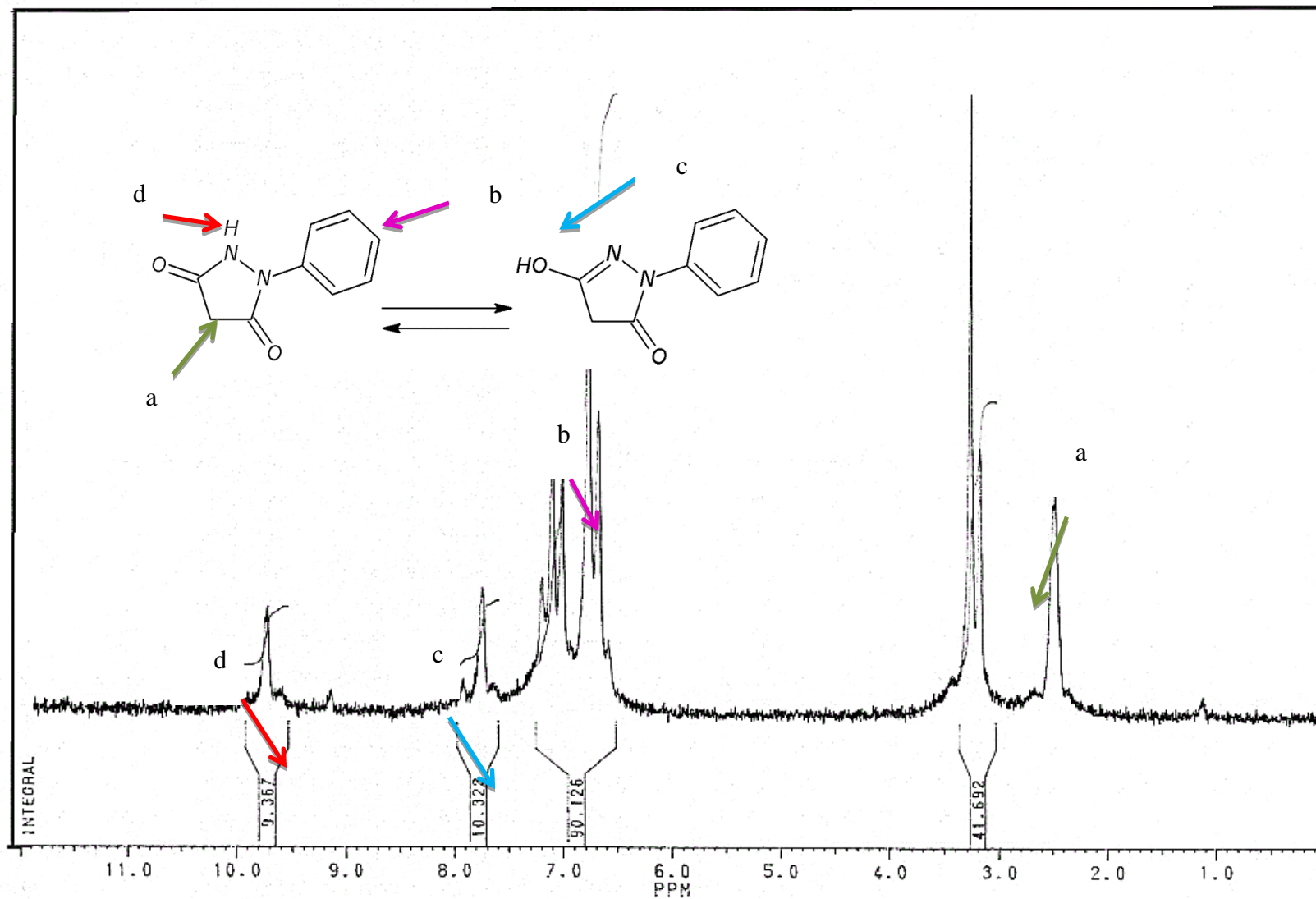
نتایج طیف سنجی ¹H-NMR و IR، گرانروی درونی، و آنالیز حرارتی برای پلی مرها گزارش شده است.

۲-۵- آینده نگری

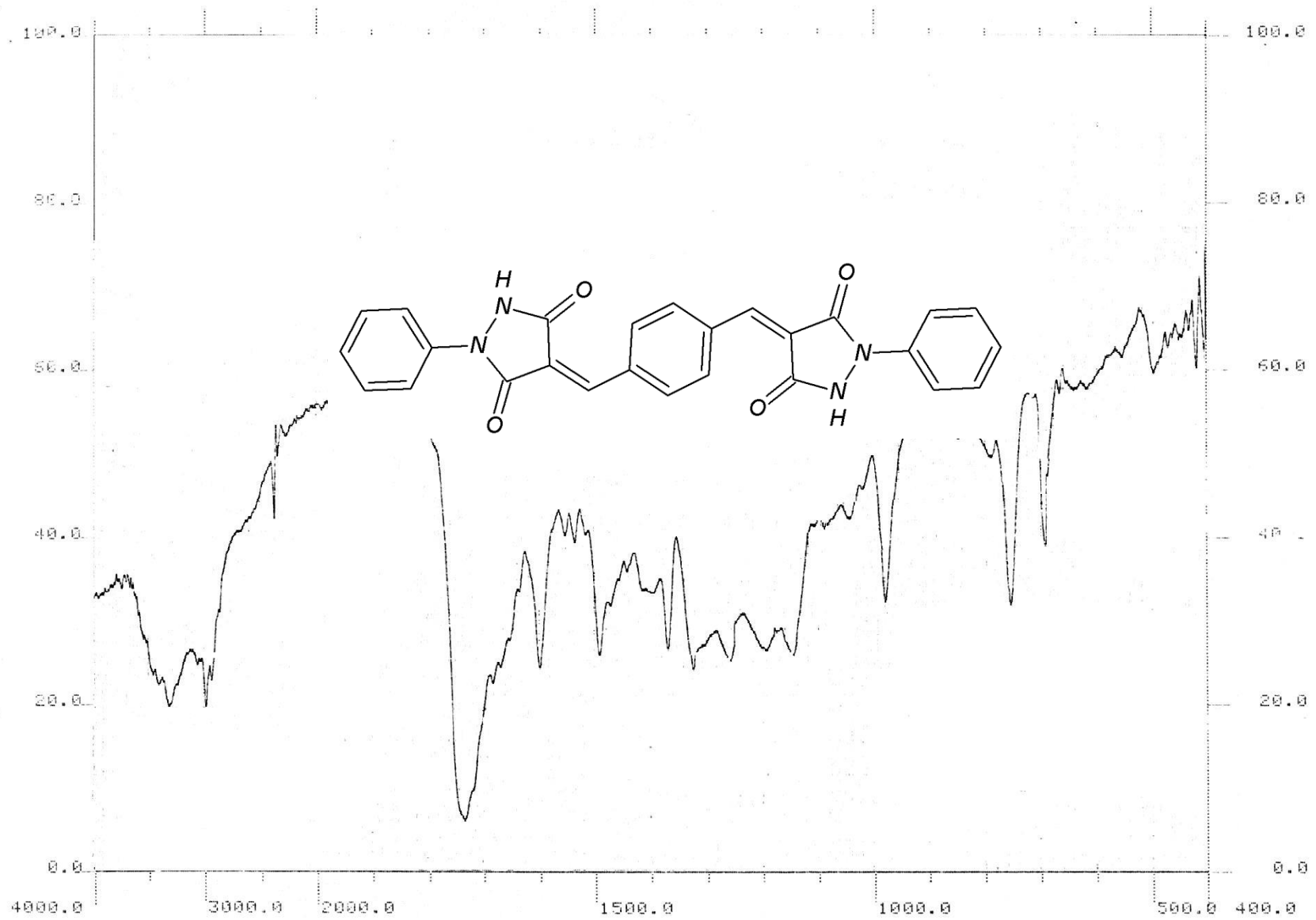
با توجه به جدید بودن مونومر و خواص دارویی شناخته شده‌ی پیرازولیدین‌دی‌اونها، تهیه‌ی پلی‌مرهای آن می‌تواند خواص جدیدی را معرفی نماید. همچنین مونومر (۴۵) توانایی شرکت در واکنش‌های مختلف با انواع دی‌اسید کلریدها را دارد. بنابراین می‌تواند برای تهیه‌ی پلی‌مرهای جدید نامزد شود.



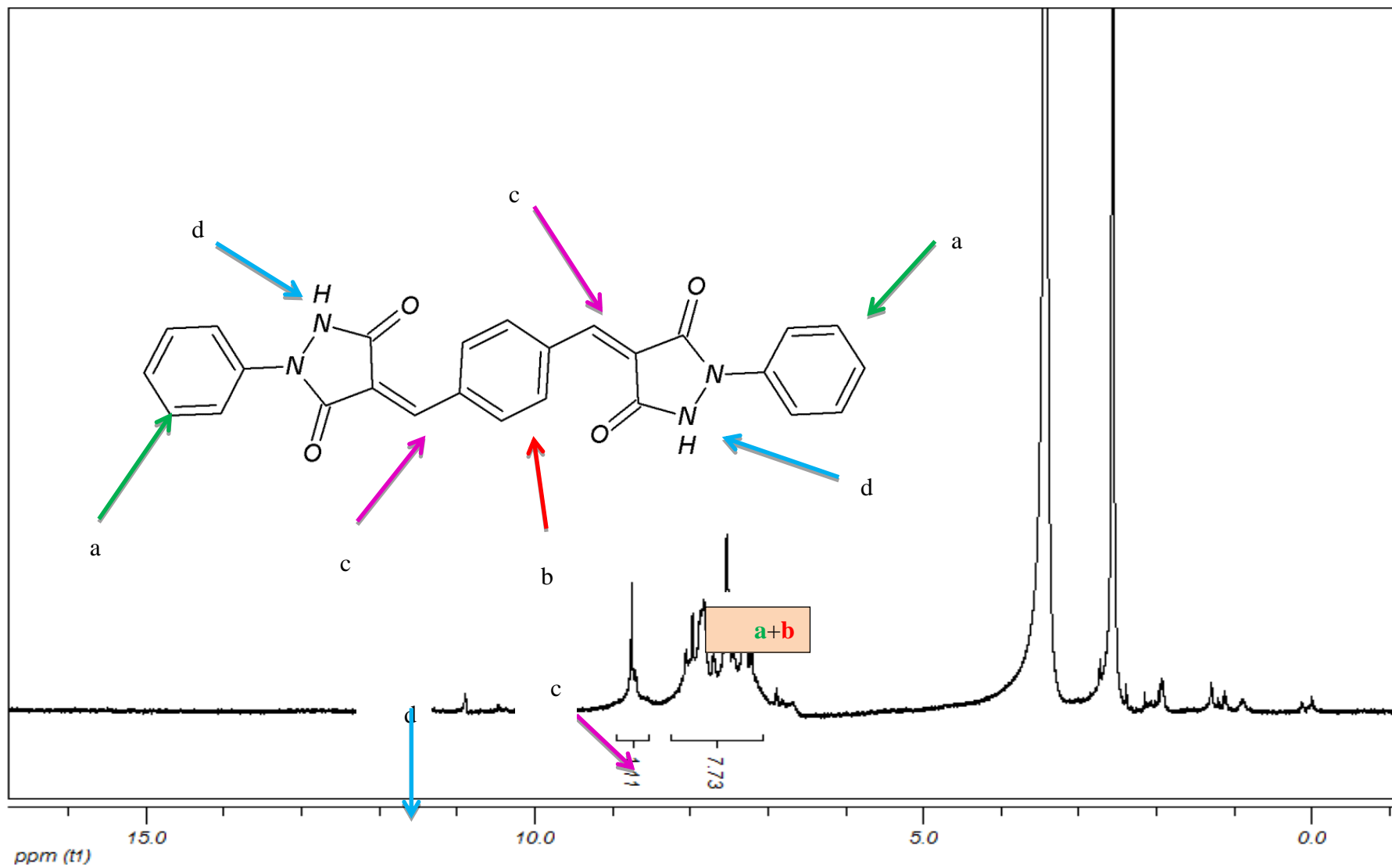
شکل ۱-۲ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۲۰)



شکل ۲-۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۲۰) در حلال DMSO

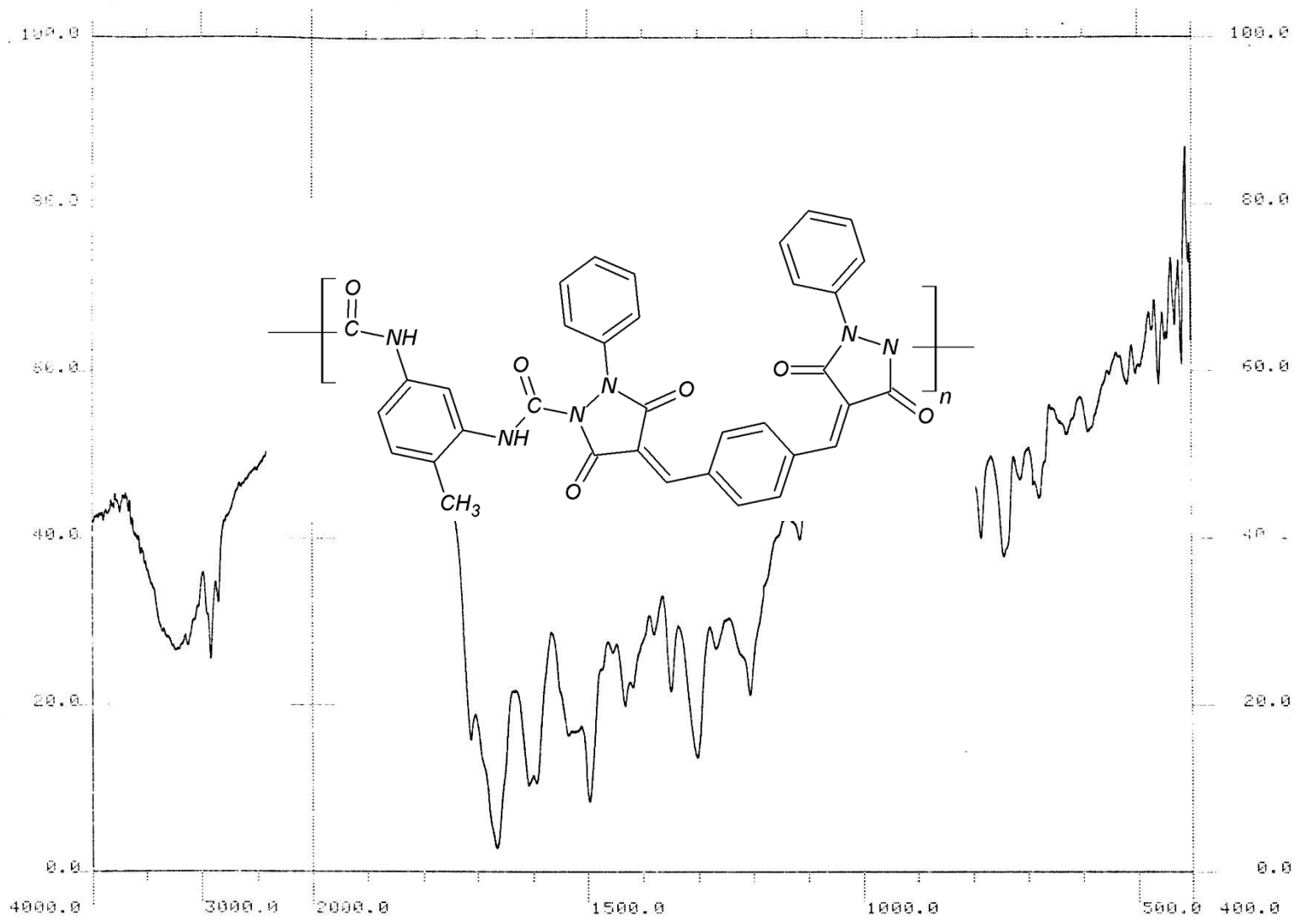


شکل ۳-۲ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۴۵)

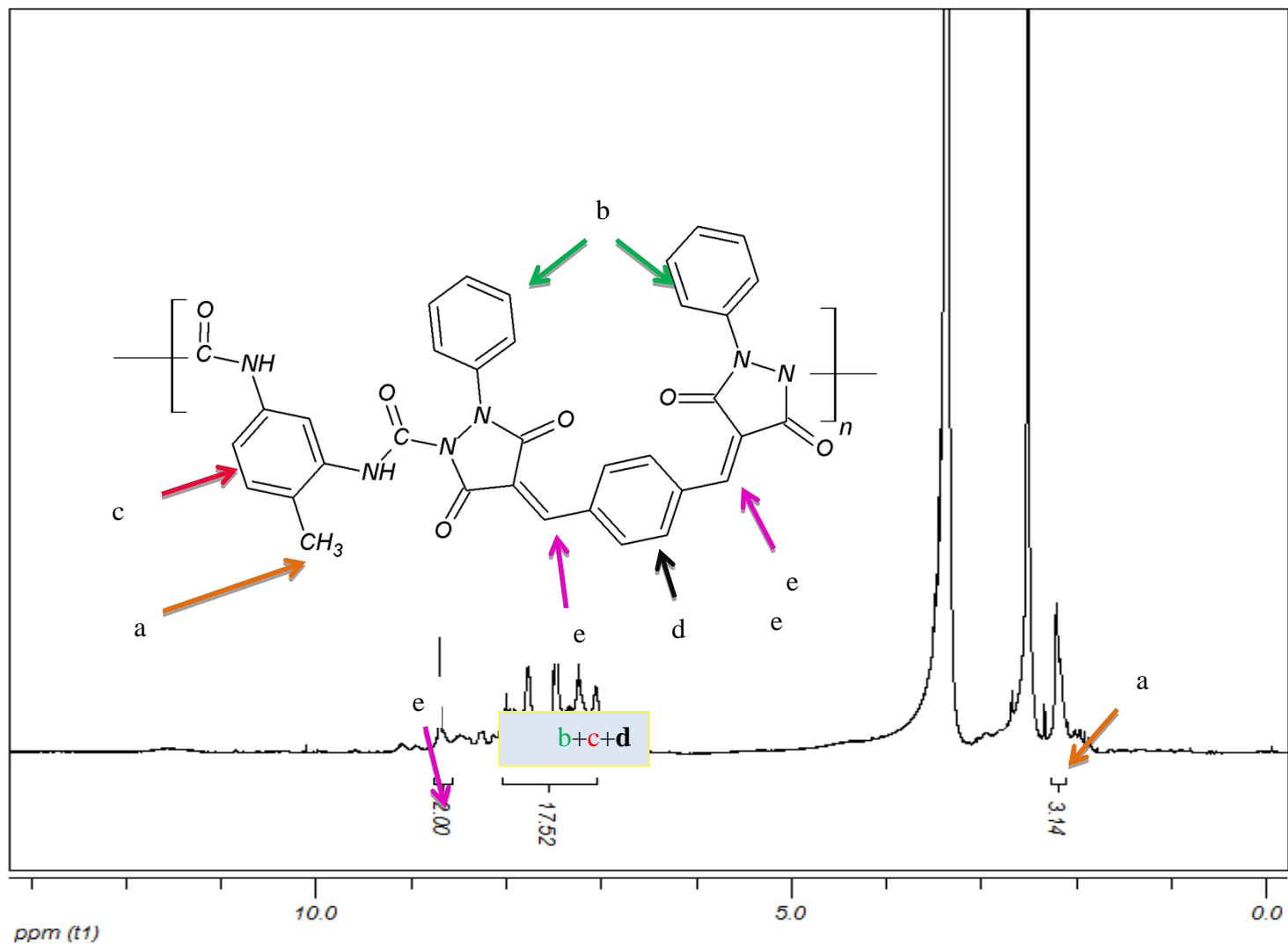


۲۸

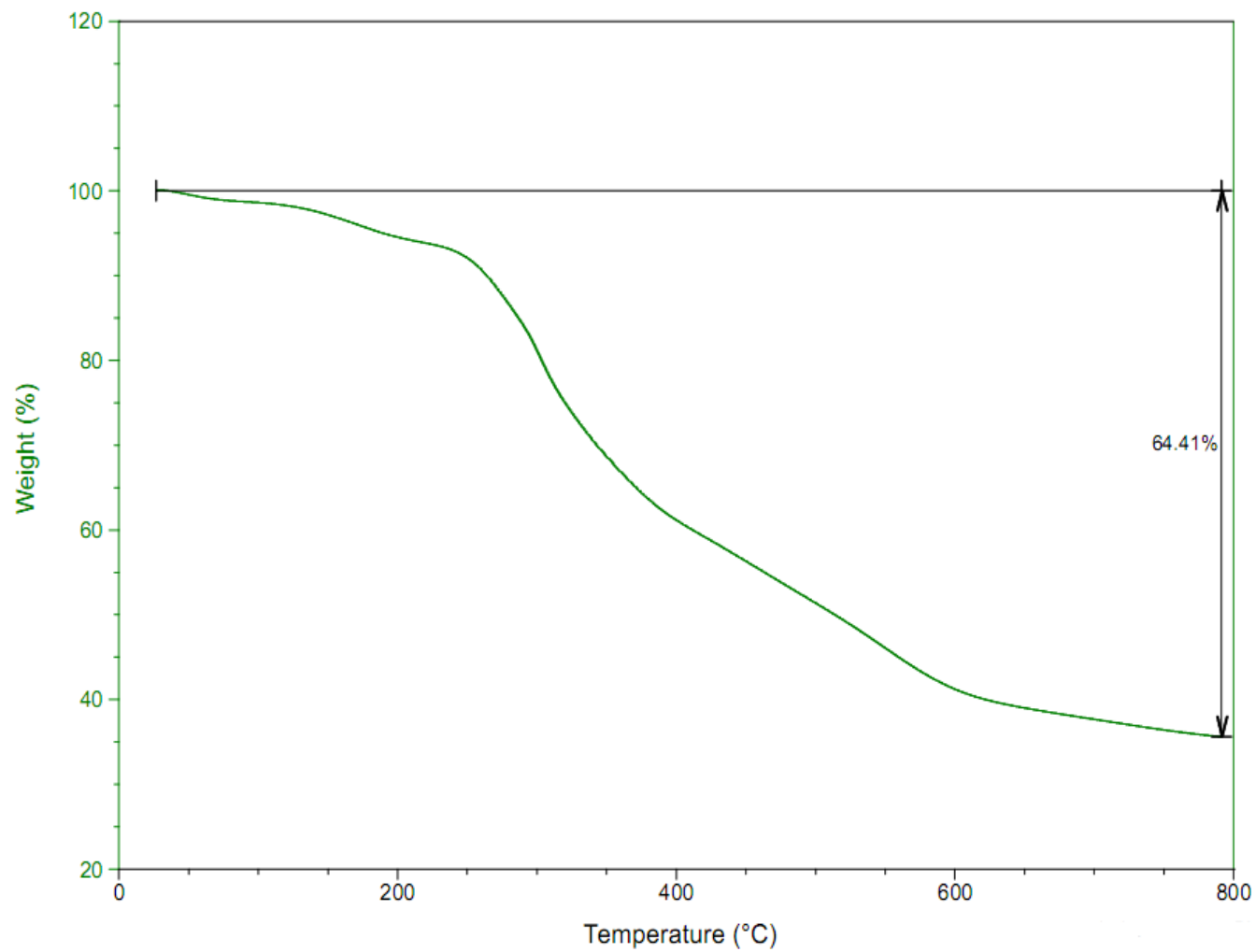
شکل ۲-۴ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۴۵) در حلال DMSO



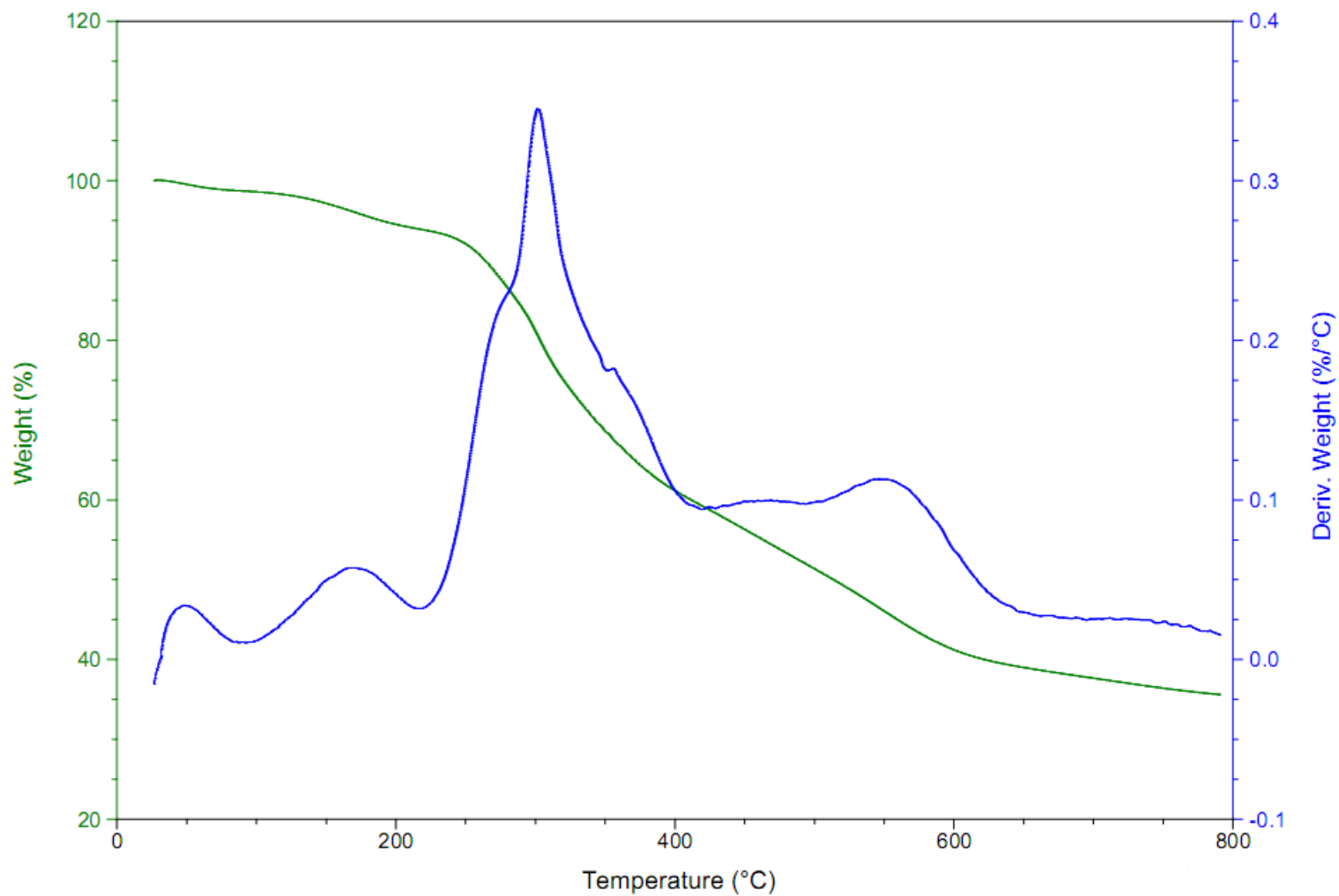
شکل ۲-۵ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۴۹)



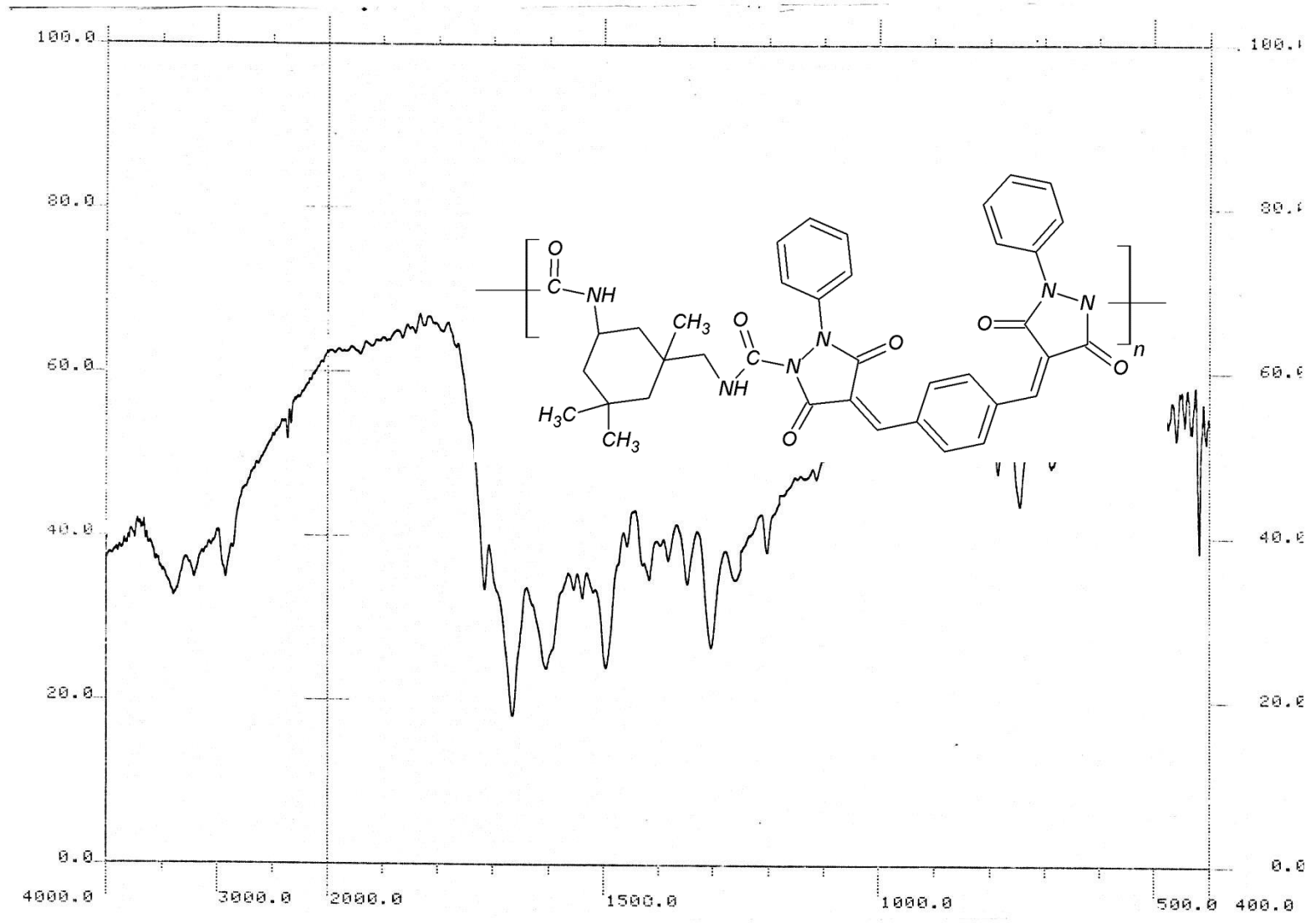
شکل ۶-۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۴۹) در حلال DMSO



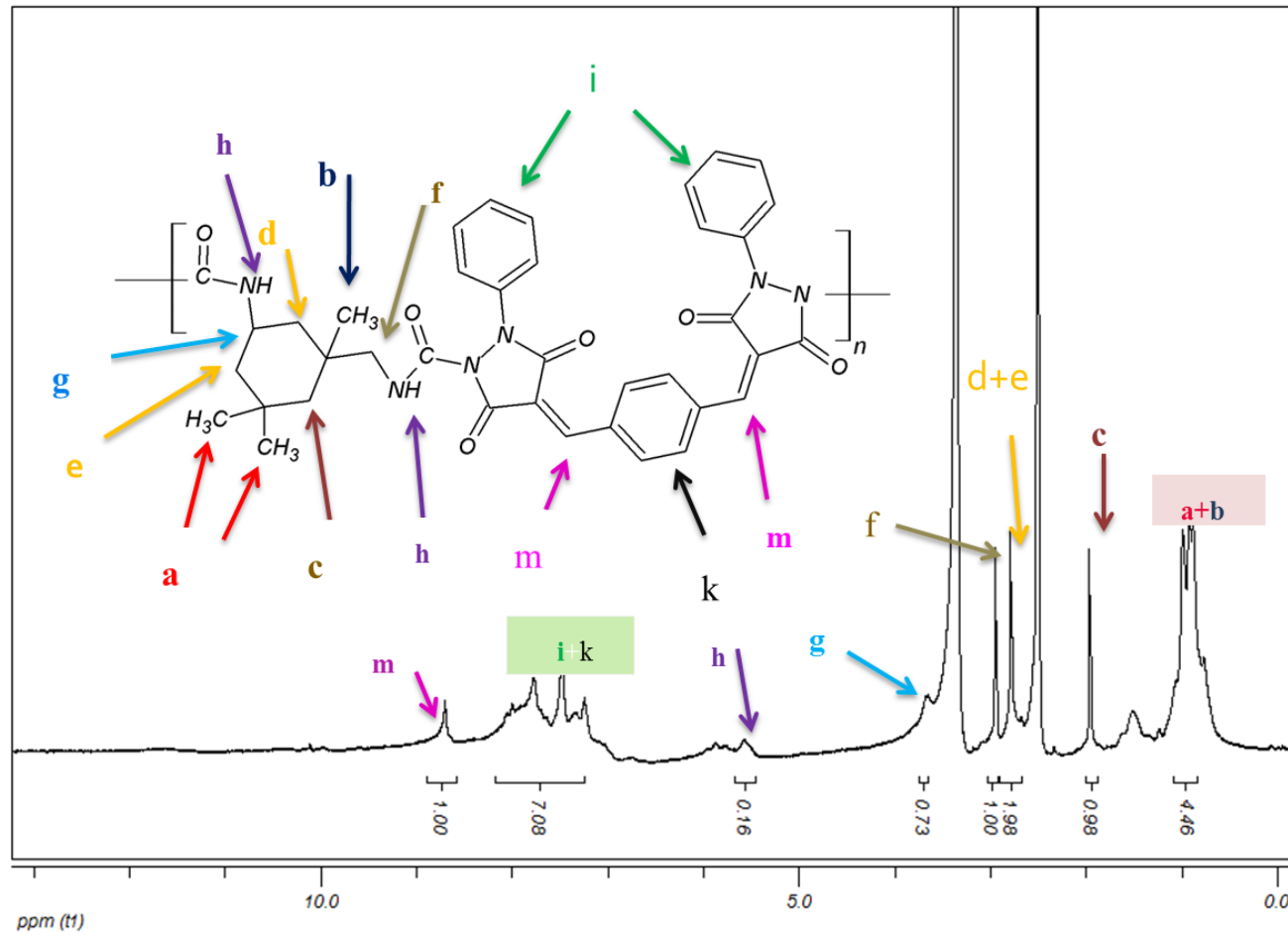
شکل ۷-۲ طیف آنالیز حرارتی (TGA) پلی مر (۴۹)



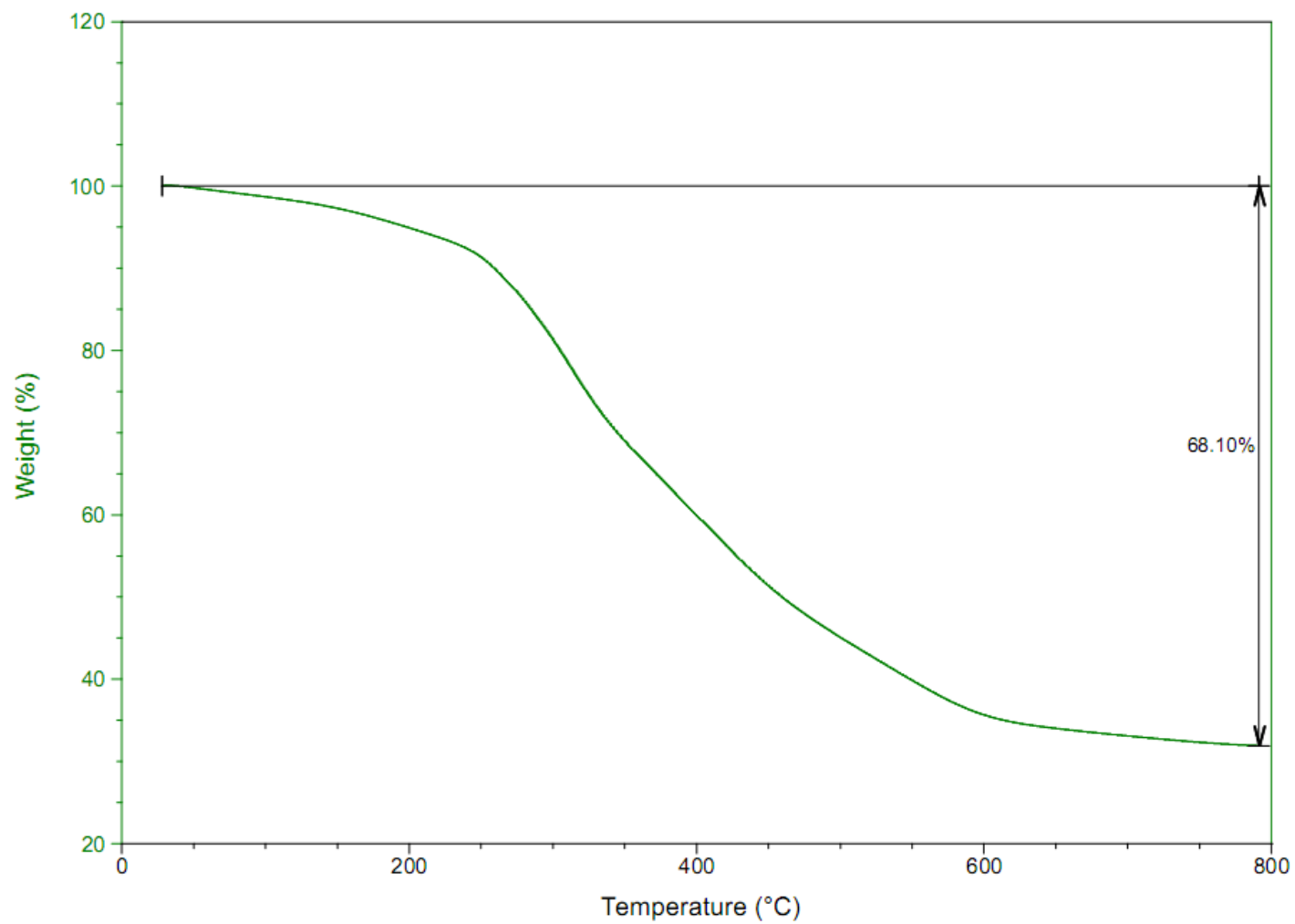
شکل (۸-۲) طیف آنالیز حرارتی (TGA/DTG) پلی مر (۴۹)



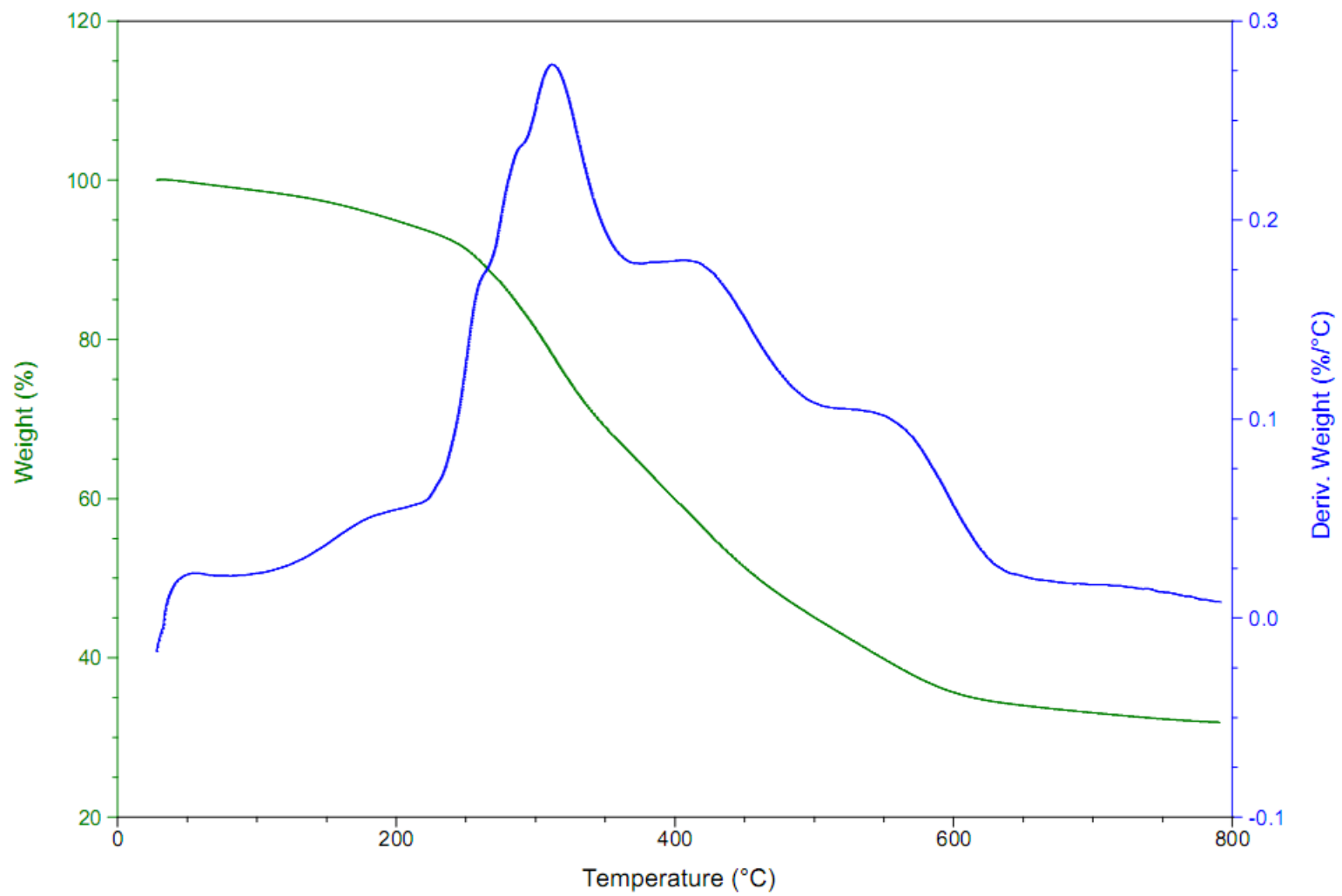
شکل ۹-۲ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۵۰)



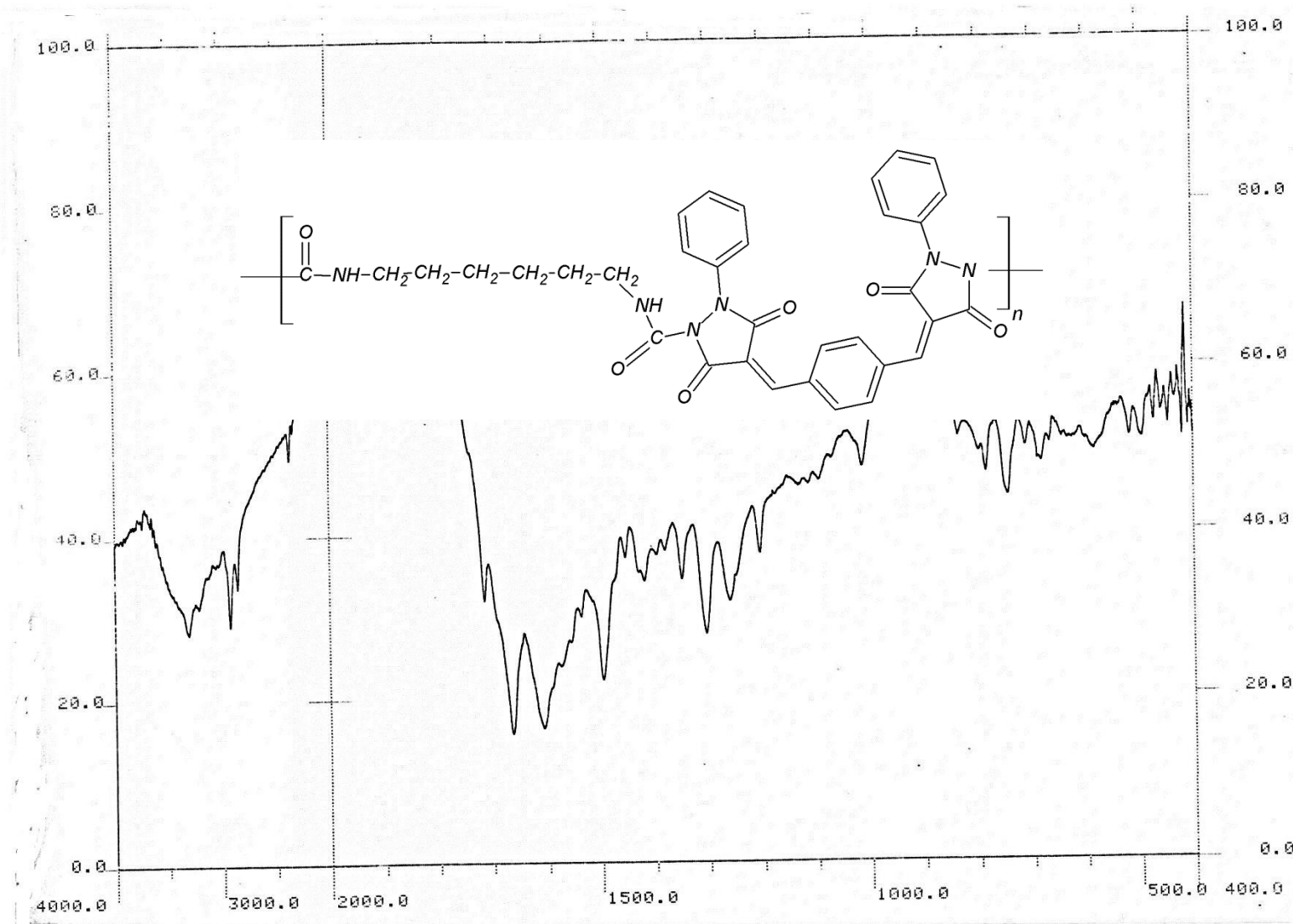
شکل ۲-۱۰ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۵۰) در حلال DMSO



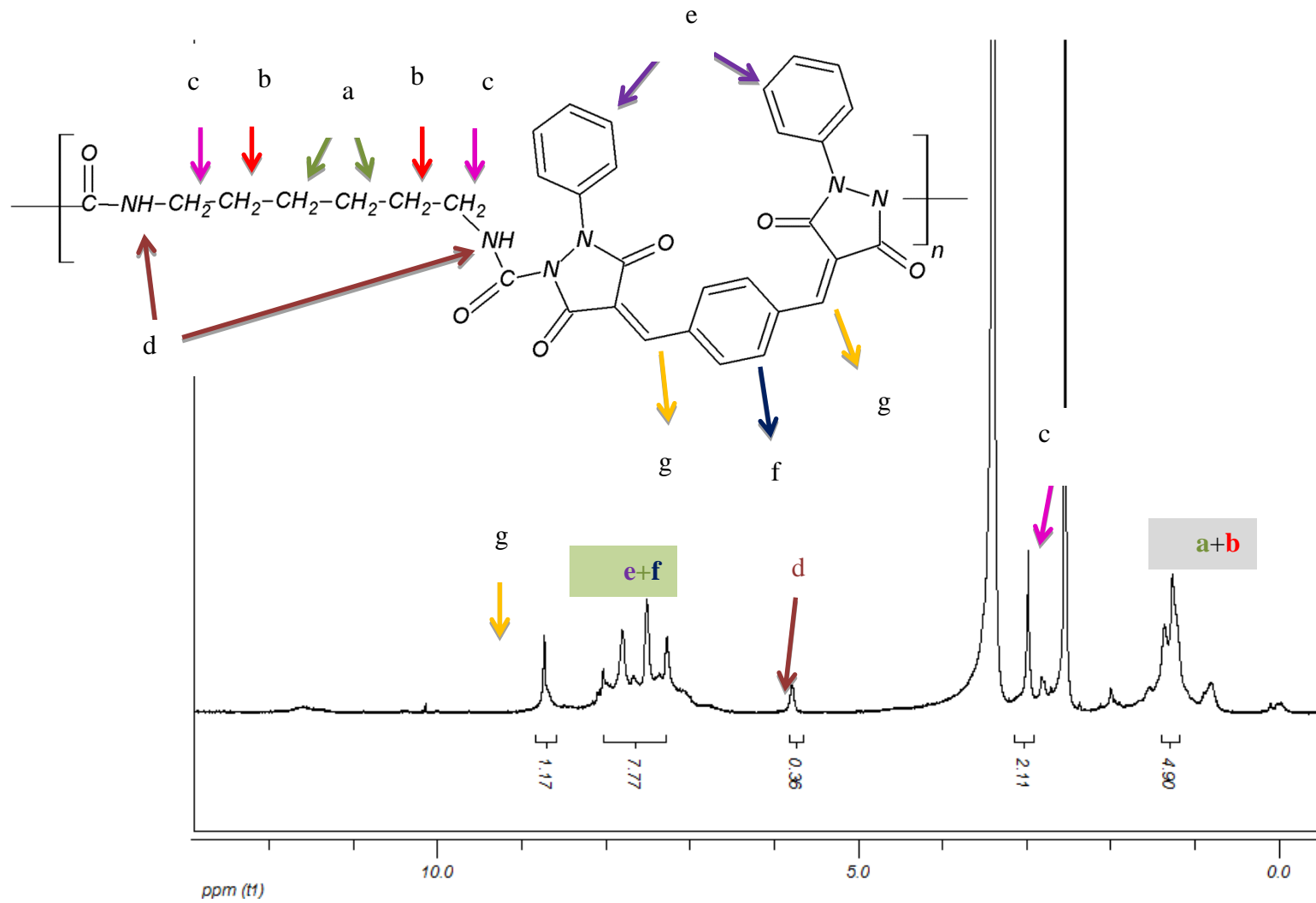
شکل (۲-۱۱) طیف آنالیز حرارتی (TGA) پلی‌مر (۵۰)



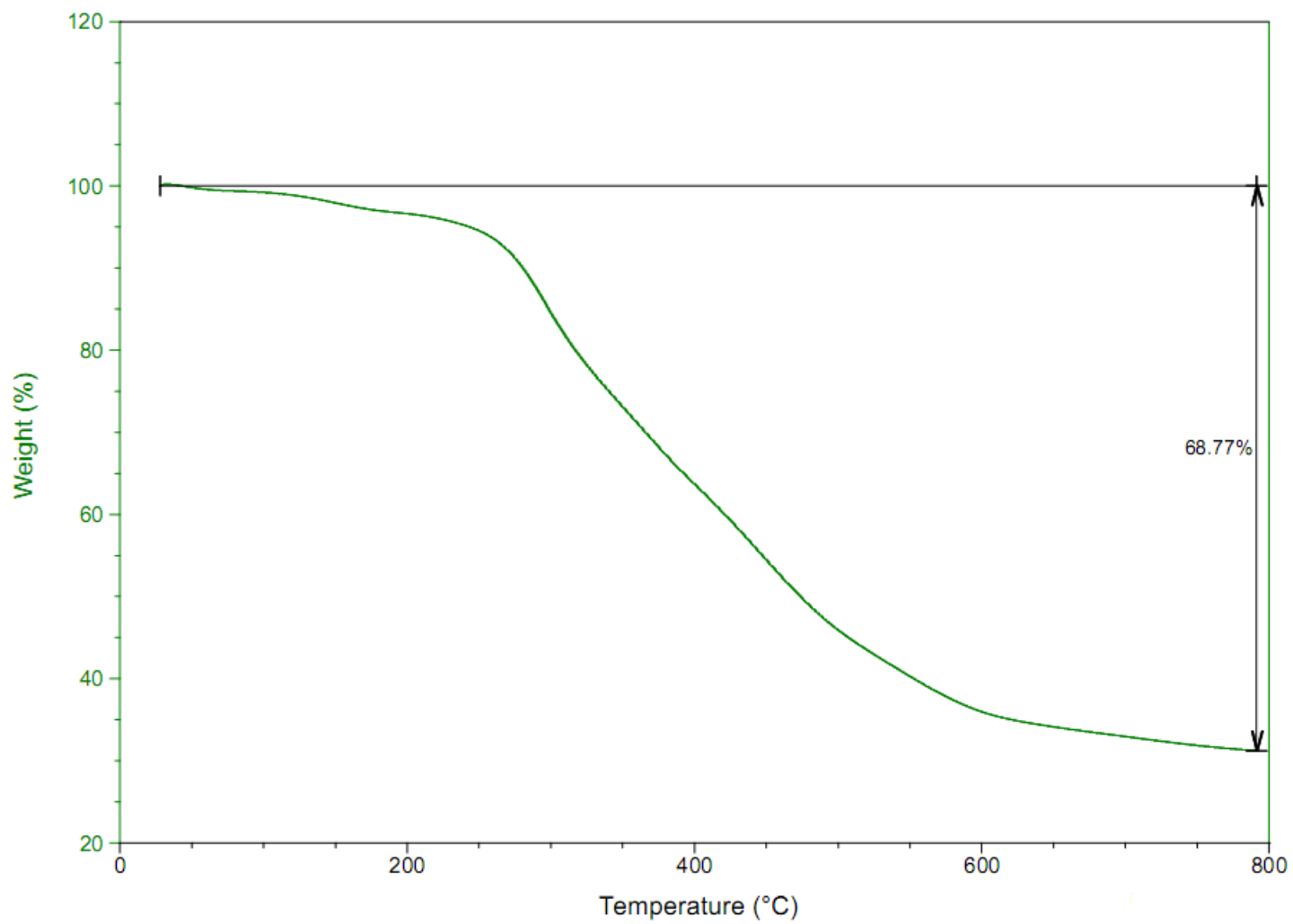
شکل (۲-۱۲) طیف آنالیز حرارتی (TGA/DTG) پلی مر (۵۰)



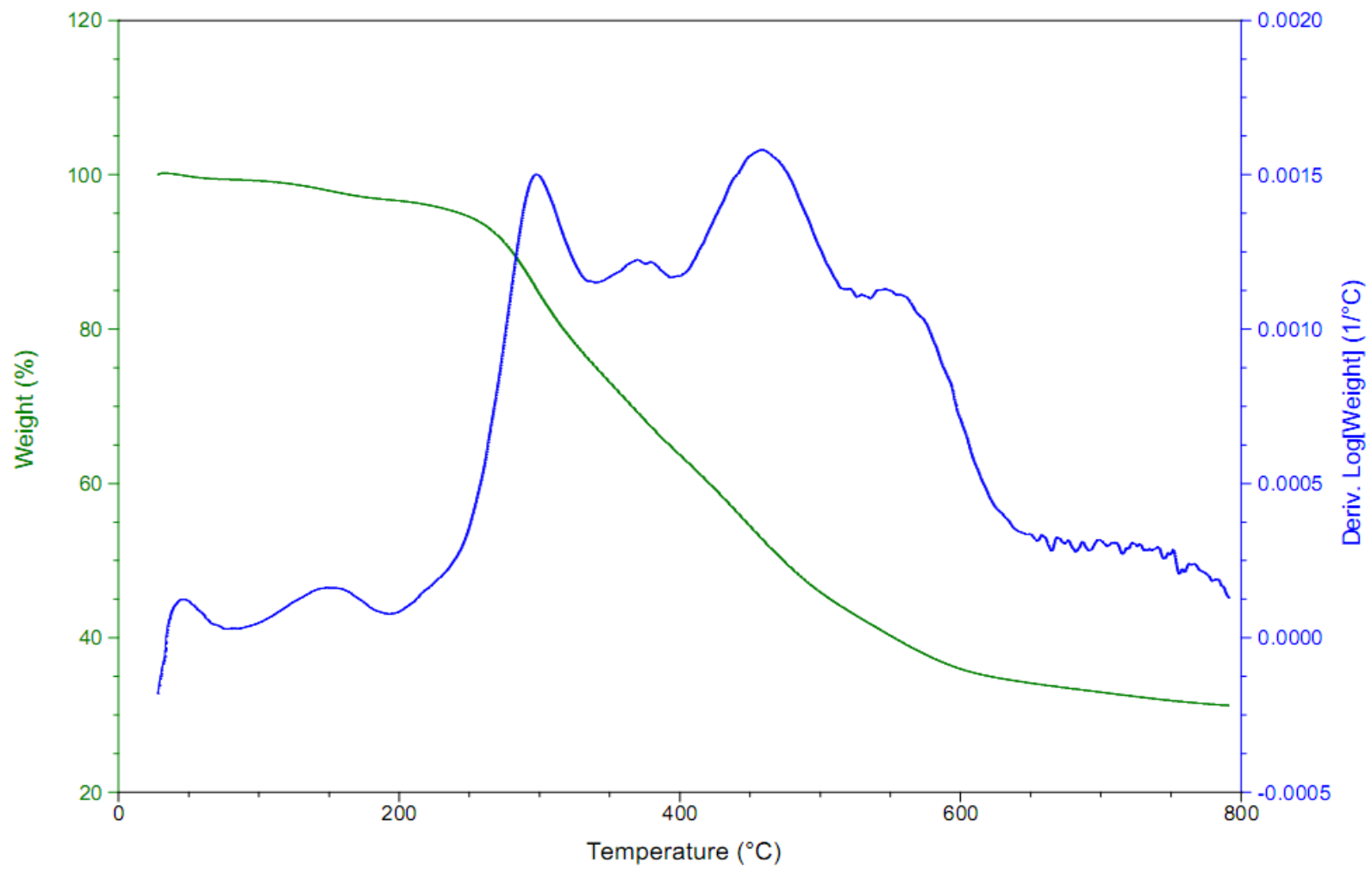
شکل ۲-۱۳ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۵۱)



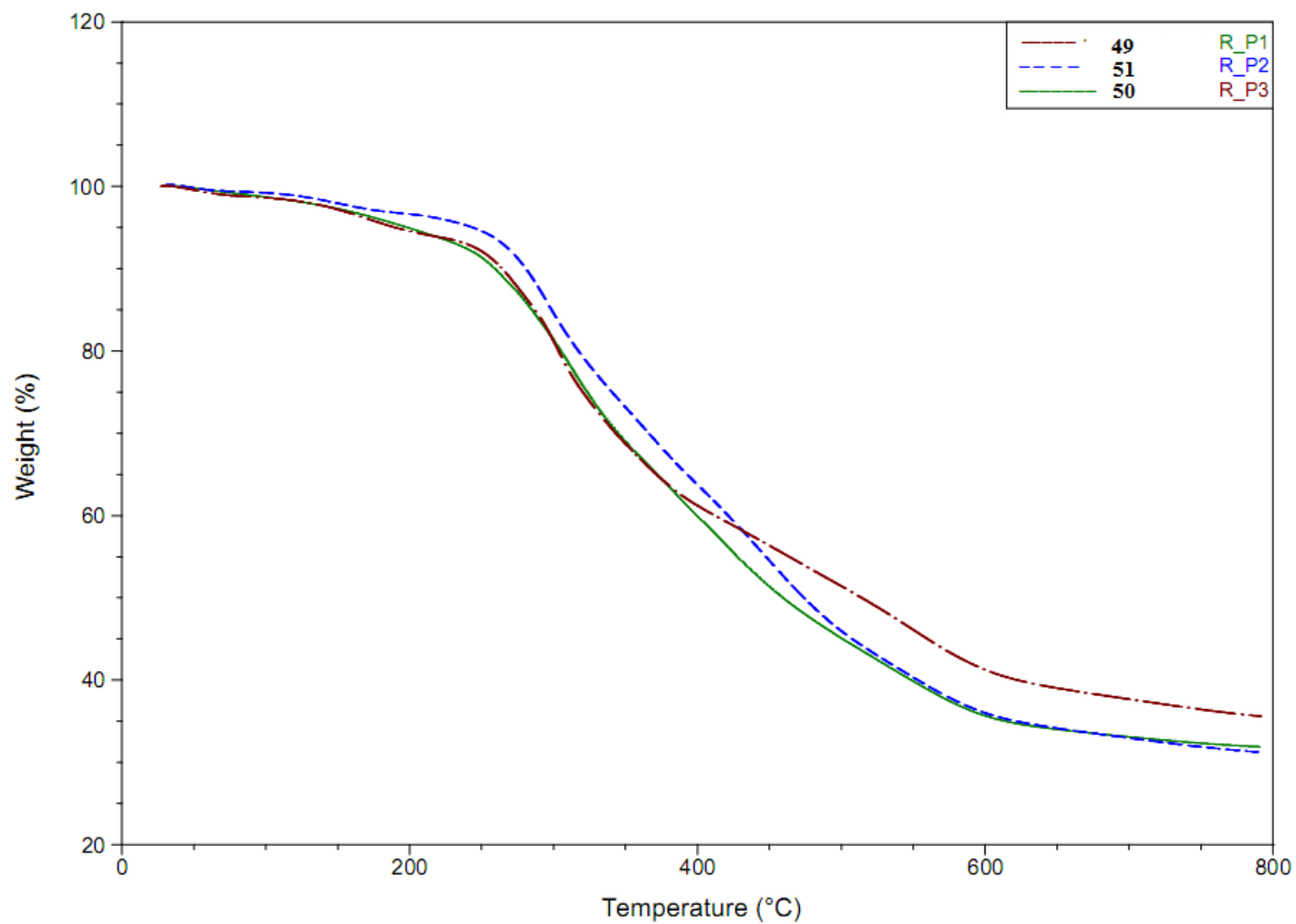
شکل ۲-۱۴ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۵۱) در حلال DMSO



شکل (۲-۱۵) طیف آنالیز حرارتی (TGA) پلی مر (۵۱)



شکل (۲-۱۶) طیف آنالیز حرارتی (TGA/ DTG) پلی مر (۵۱)



شکل (۲-۱۷) طیف آنالیز حرارتی (TGA) پلی‌مرهای (۴۹)، (۵۰) و (۵۱) به صورت روی هم قرار داده شده است.

فصل سوم

بخش تجربی

۳-۱- دستگاه‌ها

رزونانس مغناطیسی هسته‌ای هیدروژن ($^1\text{H-NMR}$) با میدان ۴۰۰ MHz توسط بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه اصفهان و میدان ۸۰MHz 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 گردید.

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

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

آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) پلی‌مرها، توسط بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه تهران انجام شده است.

نقطه ذوب مواد به وسیله‌ی دستگاه Bamstead/Electrothermal اندازه‌گیری شده است.

۳-۲- مواد اولیه

مواد اولیه از شرکت‌های تجاری Aldrich، Fluka، Merck خریداری شدند و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

۳-۳-تهیه ی ۱-فنیل پیرازولیدین-۳،۵-دی اون (۲۰)

در یک بالن ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، مقدار ۹ گرم (۰/۰۸۳ مول) فنیل هیدرازین و ۱۴/۶۲ گرم (۰/۰۹۱ مول) دی اتیل مالونات، در حضور تری اتیل آمین به مدت ۱۰ ساعت رفلاکس شد تا رسوب تشکیل شود. رسوب حاصل به وسیله ی قیف بوخنر، صاف گردید. پس از خشک شدن ۱۰/۷ گرم (۰/۷۳) بلور سفید رنگ به دست آمد. تبلور مجدد محصول، در اتانول انجام شد. نقطه ذوب °C ۱۹۳-۱۹۲.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۳۰۰ (s), ۳۰۵۰ (m), ۱۶۹۰ (w), ۱۶۶۰ (s, sh), ۱۶۰۰ (m), ۱۴۸۸ (m), ۱۴۱۰ (m),

۱۳۵۰ (m), ۹۸۰ (s), ۷۵۰ (s,sh), ۶۸۷ (m). cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ ۳/۲ (s, ۲H, CH₂), ۶/۶-۷/۴ (m, Δ H, Ph), ۷/۸ (s, ۱H, OH), ۹/۸

(s, ۱H, NH).

۳-۴-تهیه ی ۱،۴-بیس (۱-فنیل پیرازولیدین-۳،۵-دی اون-۴-ایلیدن

متیل) بنزن (۴۵)

در یک بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، مقدار ۱/۵ گرم (۰/۰۸۵ مول) ۱-فنیل پیرازولیدین-۳،۵-دی اون (۲۰)، ۰/۵۷ گرم (۰/۰۰۴ مول) ترفتالدهید، ۱۵ میلی لیتر استیک اسید گلاسیال و ۲ گرم (۰/۰۲۴ مول) سدیم استات اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۰/۵ ساعت رفلاکس شد. پس از تبخیر حلال، رسوب حاصل با آب شستشو داده شده، صاف گردید. مقدار ۱/۸ گرم (۰/۹۹) پودر زرشکی رنگ بدست آمد.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۳۰۰ (m), ۱۷۱۸ (s), ۱۶۰۰ (m), ۱۴۹۳ (m), ۹۸۰ (m), ۷۵۰ (m). cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ ۶/۹-۸/۱ (m, ۱۴H, ArH), ۸/۷ (s, ۲H, =CH), ۱۱/۶ (br, ۲H, NH).

۳-۵-واکنش ۱، ۴-بیس (۱-فنیل پیرازولیدین-۳، ۵-دی اون-۴-ایلیدن

متیل) بنزن با تولیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلی مر (۴۹)

۰/۱۱۰۸ گرم ($6/3 \times 10^{-4}$ مول) تولیلن دی ایزوسیانات، در بالن ۱۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۲۸۶ گرم ($6/3 \times 10^{-4}$ مول) از ترکیب (۴۵) و ۱ میلی لیتر N,N -دی متیل استامید خشک اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه ی سانتی گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانیوی، دما به ۸۰ درجه ی سانتی گراد رسانده شد. با افزایش گرانیوی طی واکنش پلی مر شدن، به محتویات بالن حداقل حلال اضافه شد تا عمل به هم خوردن ادامه یابد. ژل به دست آمده در متانول رسوب داده شد. مقدار ۰/۳۶ گرم (۹۳٪) بودر قهوه ای رنگ به دست آمد. نقطه ذوب بالای 400°C . گرانیوی (25°C , DMF, $1/5 \text{ gdl}^{-1}$): 0.96 dlg^{-1} . آنالیز حرارتی: T_5 193°C , T_{10} 270°C , بازده کربن در 600°C : ۴۲/۱٪

مشخصات طیفی:

IR(KBr): ۳۳۰۰ (m), ۲۹۶۲ (w), ۲۸۷۲ (w), ۱۷۲۰ (w), ۱۶۸۰ (s), ۱۶۱۰ (m), ۱۵۰۰ (m), ۱۳۰۰ (w). cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ ۲/۲ (s, ۳H, CH_3), ۶/۹-۸/۶ (m, ۱۷H, ArH), ۸/۷ (s, ۲H, =CH).

۳-۶-واکنش ۱،۴-بیس (۱-فنیل پیرازولیدین-۳،۵-دی اون-۴-ایلیدن

متیل) بنزن با ایزوفوران دی ایزوسیانات، تهیه ی پلی مر (۵۰)

۰/۱۱۹۶ گرم ($5/3 \times 10^{-4}$ مول) ایزوفوران دی ایزوسیانات، در بالن ۱۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۲۴۲ گرم ($5/3 \times 10^{-4}$ مول) از ترکیب (۴۵) و ۱ میلی لیتر N,N-دی متیل استامید خشک اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه ی سانتی گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانروی، دما به ۸۰ درجه ی سانتی-گراد رسانده شد. با افزایش گرانروی طی واکنش پلی مر شدن، به محتویات بالن حداقل حلال اضافه شد تا عمل به هم خوردن ادامه یابد. ژل به دست آمده در متانول رسوب داده شد. مقدار ۰/۳۳ گرم (۰/۹۲) پودر قهوه ای رنگ به دست آمد. نقطه ذوب بالای 400°C . گرانروی (25°C , DMF, $1/5 \text{ gdl}^{-1}$):

$0/84 \text{ dl g}^{-1}$. آنالیز حرارتی: $T_5 204^{\circ}\text{C}$, $T_{10} 260^{\circ}\text{C}$, بازده کربن در 600°C : ۳۶/۳ %

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3400 (m), 2910 (w), 2830 (w), 1718 (w), 1680 (s), 1610 (m), 1500 (m),

1300 (m). cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ ۰/۹ (m, ۹H, CH₃), ۲ (s, ۱H, CH), ۲/۷ (d, ۴H, CH₂),

۲/۹ (s, ۲H, CH₂), ۳/۶ (m, ۱H, CH), ۵/۷ (br, ۲H, NH), ۷-۸/۲ (m, ۱۴H, ArH),

۸/۷ (s, ۲H, =CH).

۳-۷-واکنش ۱،۴-بیس (۱-فنیل پیرازولیدین-۳،۵-دی اون-۴-ایلیدن

متیل) بنزن با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلی مر (۵۱)

۰/۱۰۸۴ گرم ($6/4 \times 10^{-4}$ مول) هگزامتیلن دی ایزوسیانات، در بالن ۱۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۲۹ گرم ($6/4 \times 10^{-4}$ مول) از ترکیب (۴۵) و ۱ میلی لیتر N,N-دی متیل استامید خشک اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه ی سانتی گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانروی، دما به ۸۰ درجه ی سانتی-گراد رسانده شد. با افزایش گرانروی طی واکنش پلی مر شدن، به محتویات بالن حداقل حلال اضافه شد تا عمل به هم خوردن ادامه یابد. ژل به دست آمده در متانول رسوب داده شد. مقدار ۰/۳۷ گرم (۰/۹۴) پودر قهوه ای رنگ به دست آمد. نقطه ذوب بالای 400°C . گرانروی (25°C , DMF, $1/5 \text{ gdl}^{-1}$):

$0/76 \text{ dl g}^{-1}$. آنالیز حرارتی: $T_5 246^{\circ}\text{C}$, $T_{10} 281^{\circ}\text{C}$, بازده کربن در 600°C : $36/2\%$

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3300 (m), 2922 (w), 2851 (w), 1718 (w), 1681 (s), 1610 (m), 1500 (m), 1300 (m). cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ $1/2$ (m, ^1H , CH_2), 3 (s, ^4H , CH_2), $5/7$ (br, ^2H , NH),

$7-8$ (m, ^1H , ArH), $8/7$ (s, ^2H , =CH).

- [1] Chumachenko. T. K., Glinskaya, L. Y., Pyankova, G. V. DeDoc. **1980**,SPSTL 748 KH-D80 (USSR); C. A. **1982**, 97, 127556.
- [2] Saoud, A. M., Metwally., Maisa, I., Yaseer, A., *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **2010**, 46, 4.
- [3] Taifur, R., Hiroshi, N., Chang-Yi, Q., *Tetrahedron Letters*. **2003**, 44 , 5225.
- [4] Synthesis and Anticancer Activity of Noval Substituted Pyrazole Derivatives
CHAPTER-III.
- [5] Gerrit, F., Gerwald, Z., Marianne, B., Dietrich, M., Hartmut, W., *Arch. Pharm.* (Weinheim) **1986**, 70, 319.
- [6] Tsumaki, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1931**, 6, 1.
- [X] Tsumaki, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1932**, 7, 45.
- [7] Massot, E. V. Spanish patent 225801, (**1956**); C. A. 1956, 50, 16872.
- [8] Arthur, W., *J. Am. Chem, Soc.* **1932**, 54, 3469.
- [9] Zinner, G., Fritsch, G. *Dtsch. Apoth. Ztg.* **1983**, 123, 1027; reviw article with 28 refereces.
- [10] Ruhkopf, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1940**, 73, 820.
- [11] Michaelis, A., Burmeister, R. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1892**, 25, 1502.
- [12] Hallman, G., Ringhardt, I., Fischer, U. *Chem. Ber.* **1957**, 90, 537.
- [13] Ergenc, N., Ozdemir, F. Lstanbul univ. Eczacilic Fak. Mec. **1980**, 16, 17.
- [14] Klemm, K., Langenscheid, E. German patent (DOS) 1814649, (**1970**), Byk-Gulden Lomberg, Chemische Fabrik Gmbh; C. A. **1970**, 73, 45507.
- [15] Buzas, A., Melon, J. M. French Patent 2337554, (**1976**), Laboratories Sauba SA, Universite dOrleans; C. A. **1978**, 88, 152613.
- [16] Weissberger, A., Porter, H. D. *J. Am. Chem, Soc.* **1943**, 65, 52.

Abstract

The aim of this study was to synthesize 1-phenyl pyrazolidine-3,5-dione via the reaction of diethyl malonate with one mole of phenyl hydrazine in free solvent condition. 1,4-bis (1-phenyl pyrazolidine-3,5-dione-4-yliden methyl) benzen was prepared via the of reaction 1-phenyl pyrazolidine-3,5-dione with one mole of terephthalaldehyde in glacial acetic acid. The structures of the monomer was identified and confirmed with the help of IR and ¹H-NMR spectroscopy methods. The polymerization of the monomer with equal moles of various diisocyanates, hexamethylene diisocyanate (HMDI), tolylene diisocyanate (TDI), and isophorone diisocyanate (IPDI), led to new polymers, in high yields and inherent viscosities. The characterization of the polymers was achieved using IR and ¹H-NMR spectroscopies, viscometry and thermal gravimetric analysis (TGA/DTG).



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M. Sc. Thesis in Organic Chemistry

**preparation of new polymers based on a
medicinal compound pyrazolidine-3,5-dione**

Ramin Nasiri

Supervisor:

Dr. H. Nasr-Isfahani

september 2012

