



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گرایش شیمی آلی

پایان نامه کارشناسی ارشد

**تهیه و پلیمر کردن یک مونومر جدید بر پایه‌ی داروی ضد**

**چربی یورازین**

سمیه حبیبی

اساتید راهنما:

دکتر حسین نصر اصفهانی

دکتر علی کیوانلو

استاد مشاور:

دکتر محمد باخرد

آذر ۱۳۹۱

”تقدیم بہ پدر و مادر عزیزم“

کہ وجودشان، ہدایت کنندہ و فداکاری نیشان، نردبان ترقی و پیشرفت مں بودہ است.

”تقدیم بہ خواہر عزیزم“

کہ وجودش شادی، بخش و صفائش مایہ آرامش مں است.

”تقدیم بہ برادران عزیزم“

کہ تکیہ گاہ مں در مواجہہ با مشکلات بودہ، و وجودشان مایہ دلگرمی مں است.

شکر و قدردانی

شکر و سپاس خدای را که با الطاف ربانی‌اش توفیق داد تا این پایان‌نامه را به پایان رسانده و از خداوند منان توفیق و سعادت همه پویندگان و رهروان علم و دانش را خواهانم.

اینک که حاصل همه تلاشها به ثمر رسید بر خود واجب می دانم تا در کمال ادب و احترام مراتب سپاس و قدرانی خالصانه و صمیمانه را از همه کسانی که من را در این پایان‌نامه یاری نموده‌اند ابراز داشته به ویژه از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر حسین نصر اصفهانی و همچنین استاد راهنمای دوم، جناب آقای دکتر علی کیوانلو و استاد مشاور، جناب آقای دکتر محمد باخرد که از مشاوره و راهنمایی‌های بی شائبه ایشان بهره بردم.

از دوستان عزیزم خانم سعیده میرزایی، آقای امیرجوربنیان و آقای رامین نصیری که در به سرانجام رسیدن این پایان‌نامه من را همراهی کردن کمال تشکر را دارم.

تعهد نامه

اینجانب سمیه حبیبی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و پلیمرکردن یک مونومر جدید بر پایه ی داروی ضد چربی یورازین تحت راهنمایی 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 .

## چکیده

ترکیب تترابرموفتالیمیدو-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اوان از واکنش تترابرموفتالیک‌انیدرید با یورازین در حلال N,N-دی‌متیل‌استامید (دی‌مک) ساخته شد. ساختار مونومر سنتز شده با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای شناسایی و تایید گردید.

ترکیب تترابرموفتالیمیدو-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اوان به عنوان مونومر جدید با فنیل-ایزوسیانات واکنش داده شده، محصول، به عنوان ساختار مدل برای واکنش‌های پلی‌مر شدن انتخاب شد. ساختار مدل به کمک طیف‌سنجی IR و  $^1\text{HNMR}$  شناسایی و تایید شد.

ترکیب تترابرموفتالیمیدو-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اوان با هگزامتیل‌دی‌ایزوسیانات، تولیلن‌دی-ایزوسیانات و ایزوفورون‌دی‌ایزوسیانات در حلال N,N-دی‌متیل‌استامید (دی‌مک) خشک واکنش داده شد و پلیمرهای جدید با گرانی  $0.73-0.83 \text{ dl g}^{-1}$  به دست آمد. ساختار این پلیمرها به وسیله‌ی طیف‌سنجی مادون قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای و خواص حرارتی آنها با استفاده از TGA(Thermogravimetric Analysis) مطالعه گردید.

## فهرست مطالب

## فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- یورازول ..... ۲
- ۱-۱-۱- خواص و کاربرد یورازول ها ..... ۳
- ۱-۱-۲- تهیه ی یورازول ..... ۴
- ۱-۲-۱- تشکیل یورازول از بیوریت ..... ۴
- ۱-۲-۱-۱- تجزیه ی حرارتی نمک آمین بیوریت ..... ۴
- ۱-۲-۱-۲- تهیه ی یورازول از اوره ..... ۵
- ۱-۲-۱-۳- تهیه ی یورازول از سمی کاربازید ..... ۵
- ۱-۲-۱-۴- تهیه ی ۱-فنیل یورازول ..... ۶
- ۲-۱- یورازین ..... ۶
- ۱-۲-۱- تهیه ی یورازین ..... ۷
- ۱-۲-۱-۱- تجزیه ی حرارتی دی کربوهیدرازون ..... ۷
- ۱-۲-۱-۲- تهیه ی یورازین از کربوهیدرازید ..... ۷
- ۱-۲-۱-۳- تهیه ی یورازین از هیدرازین ..... ۸
- ۱-۲-۱-۴- تهیه ی ۴-آمینو یورازول و ۴-فنیل یورازول ..... ۸

## فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

- ۱-۲- تهیه ی ۴-آمینو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (یورازین) (۱۵) ..... ۱۱
- ۲-۲- تهیه ی تترابرموفتالیمیدو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۲۶) ..... ۱۲
- ۳-۲- واکنش تترابرموفتالیمیدو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون با فنیل ایزوسیانات (۲۷) ..... ۱۳



- ۴-۲-واکنش تترابرموفتالیمیدو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون با تولیلن، ایزوفورون، هگزا-  
 متیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمرهای (۳۰)، (۳۱)، (۳۲)..... ۱۴
- ۴-۲-۱-شواهد طیفی پلیمر (۳۰)..... ۱۵
- ۴-۲-۲-شواهد طیفی پلیمر (۳۱)..... ۱۵
- ۴-۲-۳-شواهد طیفی پلیمر (۳۲)..... ۱۶
- جدول حلالیت پلیمرهای (۳۰)، (۳۱)، (۳۲)..... ۱۷
- ۲-۵-نتیجه گیری..... ۱۸
- ۲-۶-آینده نگری..... ۱۹
- طیفها..... ۲۰

### فصل سوم: بخش تجربی

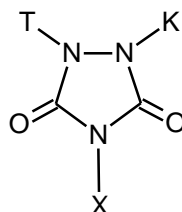
- ۳-۱-دستگاهها..... ۴۲
- ۳-۲-مواد اولیه..... ۴۲
- ۳-۳-تهیه ی ۴-آمینو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (یورازین) (۱۵)..... ۴۳
- ۳-۴-تهیه ی تترابرموفتالیمیدو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۲۶)..... ۴۳
- ۳-۵-واکنش تترابرموفتالیمیدو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون با فنیل ایزوسیانات (۲۷)..... ۴۴
- ۳-۶-واکنش ترکیب (۲۶) با تولیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۳۰)..... ۴۵
- ۳-۷-واکنش ترکیب (۲۶) با ایزوفورون دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۳۱)..... ۴۶
- ۳-۸-واکنش ترکیب (۲۶) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۳۲)..... ۴۷
- مراجع..... ۴۸

# فصل اول

مقدمه

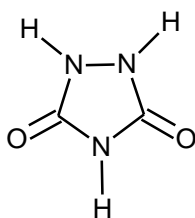
## ۱-۱- یورازول<sup>۱</sup>

تاکنون مشتقات مختلفی از یورازول تهیه شده‌اند که عموماً با فرمول (۱) نمایش داده می‌شوند. T و K ممکن است یکسان یا متفاوت باشند و X نیز در مشتقات مختلف متفاوت است.



(۱)

یورازول با فرمول بسته‌ی  $C_2H_3N_3O_2$  و نام آیوپاک ۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون (۲) ترکیبی است که تعداد زیادی از مشتقات آن شناخته شده است. این ترکیب شامل سه هیدروژن متصل به نیتروژن است که نسبتاً اسیدی هستند و ترکیب یک حلقه پنج عضوی است که دارای سه اتم نیتروژن و دو گروه کربونیل غیرمجاور است [۱]. از آنجایی که یورازول شامل دو اتم نیتروژن هر می متصل به هم و یک اتم نیتروژن مسطح است، غیرعادی است. وارونگی نیتروژن در یورازول، مشابه وارونگی نیتروژن در آمین‌های دیگر اتفاق می‌افتد [۲]. دو اتم نیتروژن مستقل از یکدیگر نیستند و وارونگی دو گروه آمین مجاور به صورت همزمان رخ می‌دهد [۳].

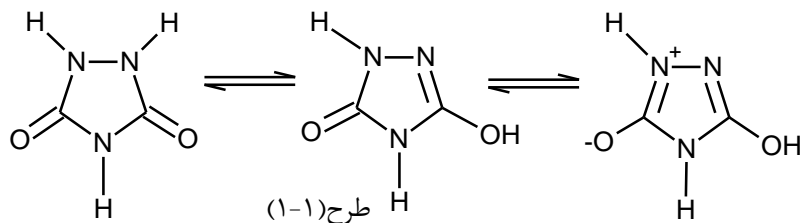


(۲)

---

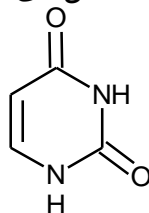
<sup>1</sup> urazole

ساختار تعیین شده برای ترکیب یورازول شامل سه تاتومری است (طرح ۱-۱) [۴].



### ۱-۱-۱- خواص و کاربرد یورازول ها

یورازول یک واکنشگر مهم شیمیایی در آزمایشگاه و صنعت است. یورازولها به دلیل توانایی انجام بسیاری از واکنشها در شرایط معمولی از اهمیت زیادی در بین ترکیبات هتروسیکل برخوردارند [۵]. یورازولها دسته مهمی از ترکیبات طبیعی و غیرطبیعی را تشکیل می‌دهند و بسیاری از آنها فعالیت-های بیولوژیکی مفیدی را بروز می‌دهند [۶]. از این ترکیبات در پزشکی و صنعت داروسازی استفاده می‌شود. همچنین این ترکیبات در علف‌کشها [۷]، ترکیبات ضدقارچ [۸]، ضدتشنج [۹] و به عنوان ترکیبات فعال برای تولید هتروسیکل‌های جدید و ترکیبات آلی فلزی استفاده می‌شوند [۱۰]. یورازول صنعتی به عنوان یک عامل پف کننده در پلاستیکها [۱۱، ۱۲]، در تولید کیسه‌ی هوا در اتومبیلها کاربرد دارد [۱۳-۱۶]. همچنین به عنوان تثبیت کننده شیر [۱۷] و در تهیه‌ی داروی ضد تومور کاربرد دارد [۱۸-۲۳]. یورازول به دلیل شباهت شیمیایی با یوراسیل<sup>۱</sup> (۳) در ساختار RNA به کار می‌رود به همین دلیل، در مطالعه‌ی اساس زندگی موجودات استفاده می‌شود [۲۴، ۲۵]. اخیراً مونواستیل و دی‌استیل‌های ۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون که در موقعیت چهار دارای گروه‌های آلیفاتیک و آروماتیک هستند، مشاهده شده است که عامل‌های ضدچربی قوی در بدن موجودات زنده هستند



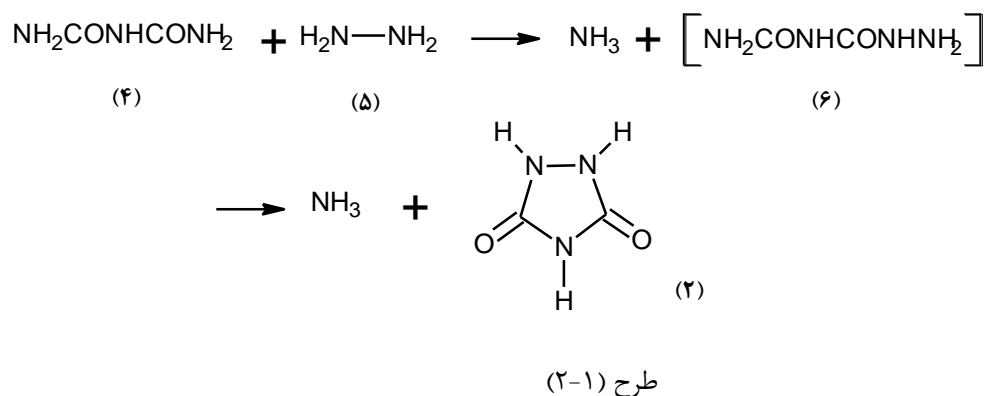
(۳)

<sup>1</sup> Uracil

## ۱-۱-۲-تهیه یورازول

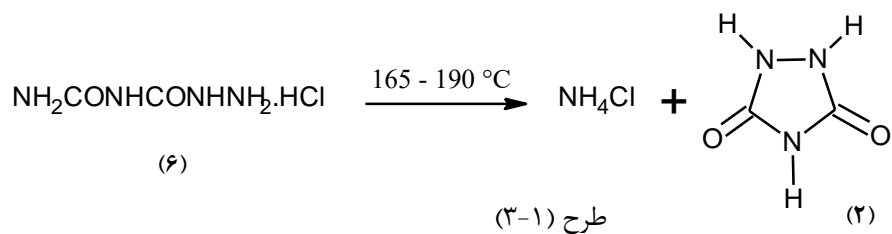
### ۱-۲-۱-۱-تشکیل یورازول (۲) از بیوریت<sup>۱</sup>

برای تهیه یورازول از واکنش بیوریت (۴) با هیدرازین (۵) در دمای ۱۶۰-۱۵۰ درجه سانتی‌گراد استفاده می‌شود. بیوریت ابتدا به آمین‌بیوریت (۶) و بعد به یورازول (۲) تبدیل می‌شود (طرح ۲-۱) [۲۷].



### ۱-۲-۱-۲-تجزیه حرارتی نمک آمین‌بیوریت<sup>۲</sup>

در این روش با تجزیه حرارتی نمک آمین‌بیوریت (۶) در دمای ۱۹۰-۱۶۵ درجه سانتی‌گراد یورازول (۲) تشکیل می‌شود (طرح ۳-۱) [۲۸].

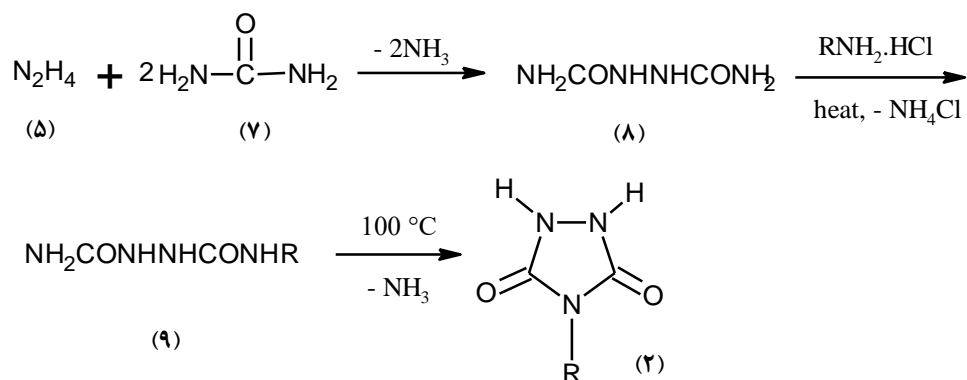


<sup>1</sup> Biuret

<sup>2</sup> Aminobiuret

### ۱-۲-۳-تهیه یورازول از اوره

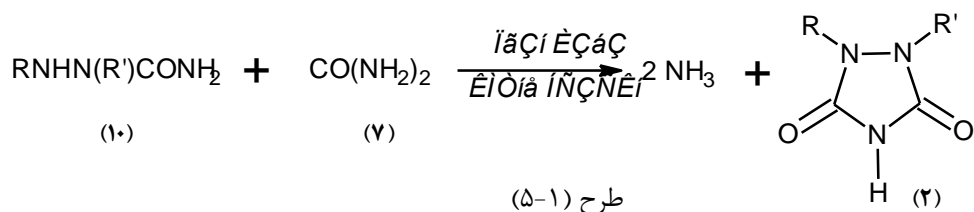
برای تهیه یورازول از هیدرازین (۵) و اوره (۷) استفاده می‌شود که ابتدا اوره به بی‌اوره<sup>۱</sup> (۸) تبدیل شده و واکنش بی‌اوره با نمک آمین‌های مختلف منجر به تشکیل بی‌اوره‌ی دارای استخلاف در موقعیت ۴ شده، که در اثر حرارت با حذف آمونیاک منجر به تهیه یورازول دارای استخلاف در موقعیت ۴ می‌گردد. استخلاف‌های متفاوت، مشتقات مختلفی از یورازول را تشکیل می‌دهند (طرح ۴-۱) [۲۹].



طرح (۴-۱)

### ۱-۲-۴-تهیه یورازول از سمی‌کاربازید

از این روش برای تهیه مشتقات مختلف یورازول از سمی‌کاربازیدها (۱۰)، از جمله هگزا‌هیدروفنیل-سمی‌کاربازید<sup>۲</sup>، فنیل‌ایزوپروپیل‌سمی‌کاربازید<sup>۳</sup>، ۱-ایزوپروپیل‌سمی‌کاربازید<sup>۴</sup> می‌توان استفاده کرد (طرح ۵-۱) [۳۰].



<sup>1</sup> Biurea

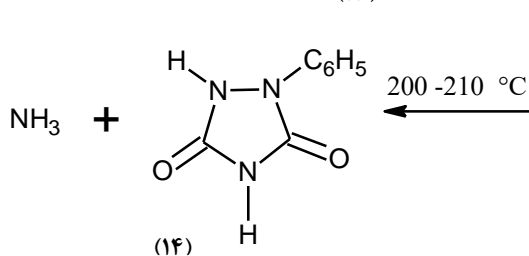
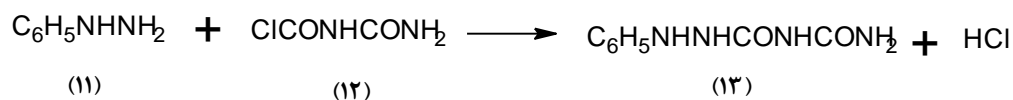
<sup>2</sup> Hexahydrophenyl semicarbazide

<sup>3</sup> Phenyl-isopropyl semicarbazide

<sup>4</sup> 1-phenyl semicarbazide

## ۱-۱-۲-۵-تهیه ۱-فنیل یورازول

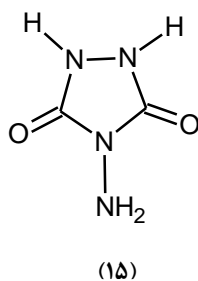
فنیل هیدرازین (۱۱) با آلفانیل کلرید<sup>۱</sup> (۱۲) واکنش داده و ۱-فنیل آمینو بیوریت (۱۳) حاصل می-شود. ترکیب (۱۳) در دمای ۲۰۰-۲۱۰ درجه سانتی-گراد تجزیه می-شود و ۱-فنیل یورازول (۱۴) و آمونیاک ایجاد می-گردد (طرح ۱-۶) [۳۱].



طرح (۱-۶)

## ۱-۲-یورازین<sup>۲</sup>

یورازین (۱۵) یکی از مشتقات یورازولها (۲) به شمار می-رود. نام آیوپاک این ترکیب ۴-آمینو-۱،۲،۴-تری-آزولیدین-۳،۵-دی-اون می-باشد. یورازین یک اسید ضعیف با  $\text{pK}_a = 5/49$  می-باشد [۳۲].



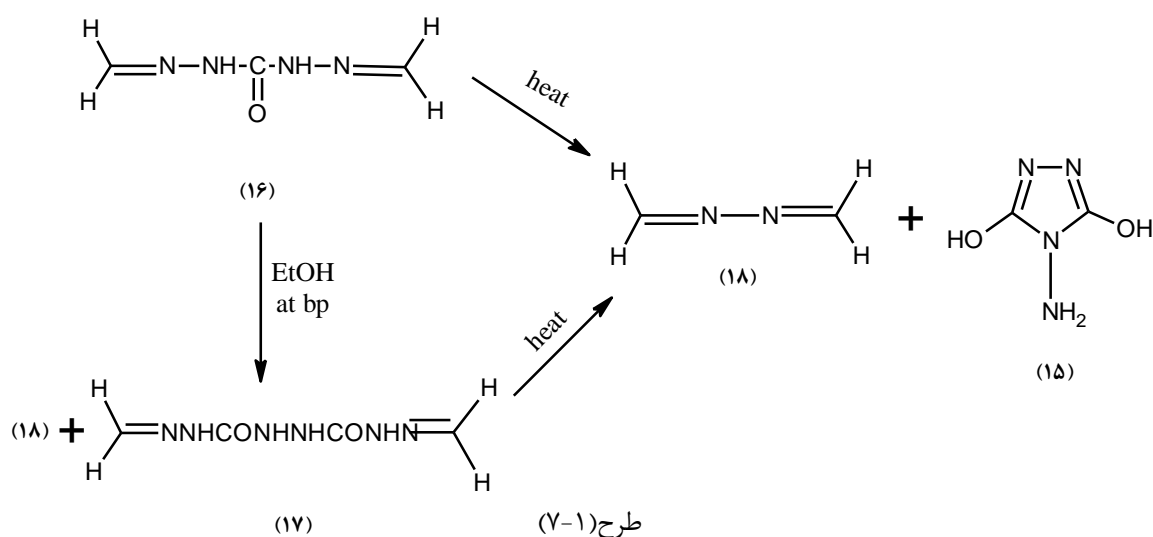
<sup>1</sup> Allophanylchloride

<sup>2</sup> Urazine

## ۱-۲-۱-تهیه یورازین

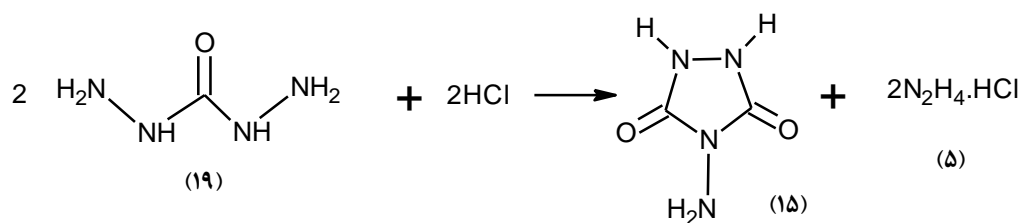
### ۱-۱-۲-۱-تجزیه حرارتی دی کربوهیدرازون

در این روش از تجزیه حرارتی دی کربوهیدرازون<sup>۱</sup>ها (۱۶) برای تهیه یورازین استفاده می شود. دی کربوهیدرازون در اتانول جوشان به هیدرازید کربوهیدرازون<sup>۲</sup> (۱۷) تبدیل شده و سپس در اثر حرارت، ۴-آمینو یورازول (۱۵) و آزین (۱۸) ایجاد می گردد. در مسیر دیگر واکنش، با ایجاد حرارت برای ترکیب (۱۶)، آمینو یورازول ایجاد می گردد (طرح ۷-۱) [۳۳].



### ۱-۲-۲-۱-تهیه یورازین از کربوهیدرازید

از واکنش کربوهیدرازید (۱۹) با هیدروکلرید اسید در دمای ۲۲۰ درجه سانتی گراد یورازین به دست می آید (طرح ۸-۱) [۳۴].



طرح (۸-۱)

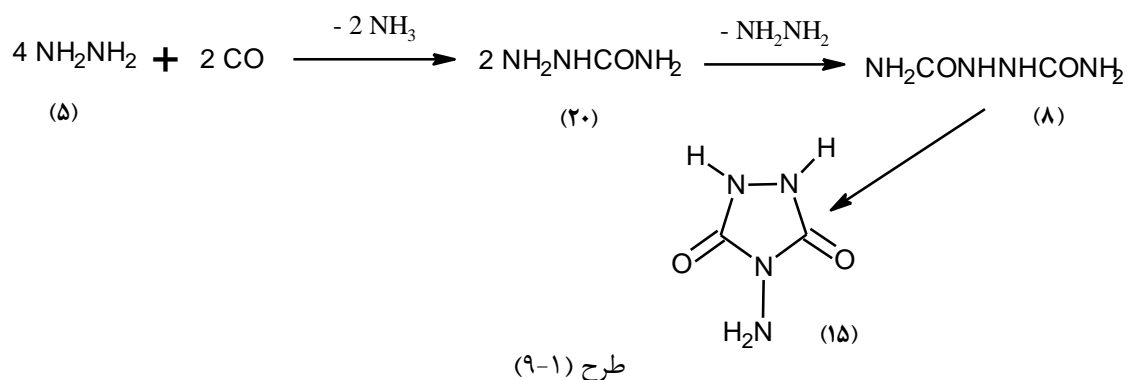
<sup>1</sup> Dicarbohydrazone

<sup>2</sup> Hydrazidcarbohydrazone



### ۳-۱-۲-۱-تهیه ی یورازین از هیدرازین

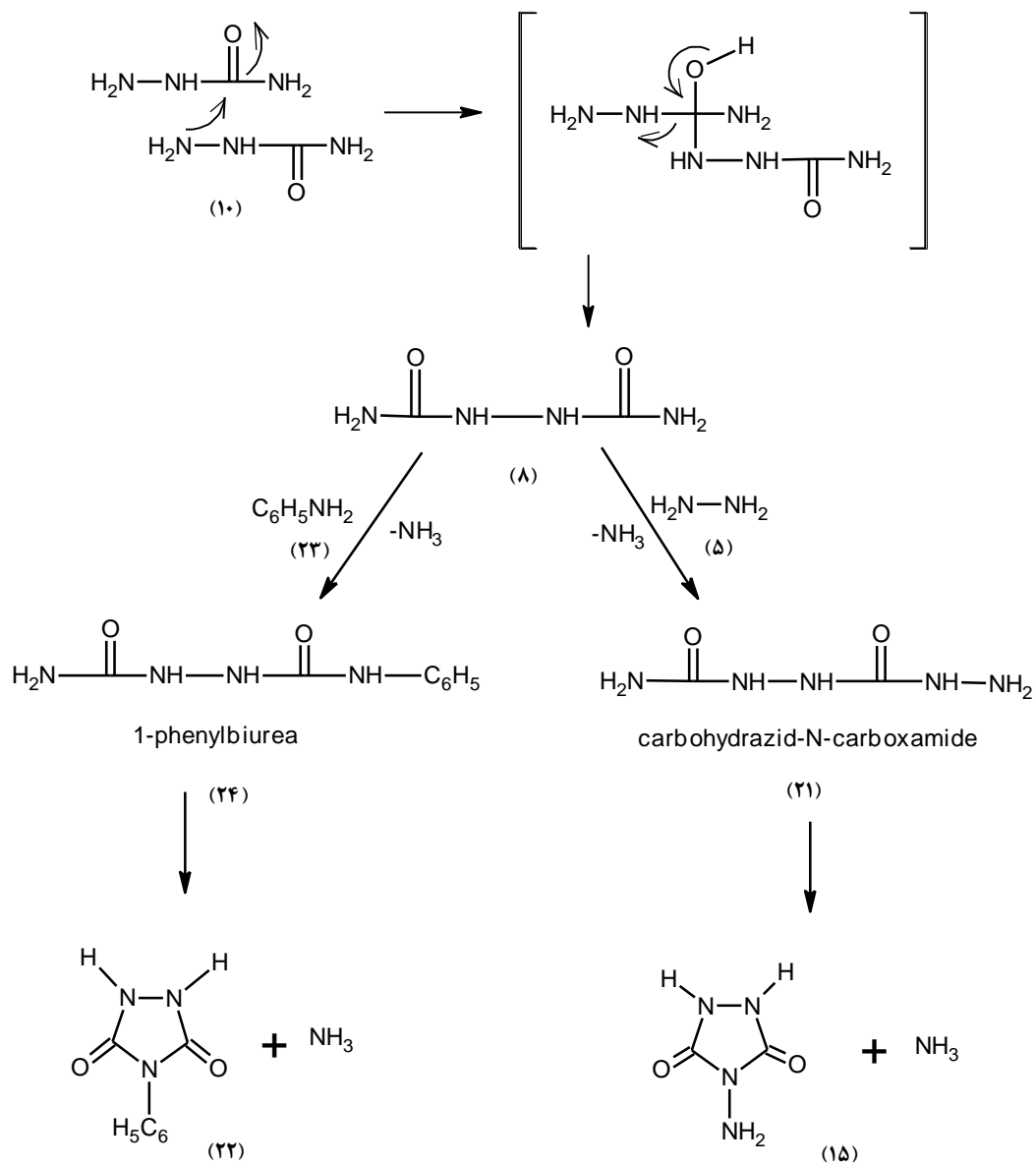
هیدرازین (۵) با کربن منوکسید تحت فشار زیاد (۳۰۰۰-۵۰۰ atm) و دمای ۱۵۰-۵۰ درجه سانتی-گراد واکنش داده و هیدرازین کربوکسامید<sup>۱</sup> (۲۰) ایجاد می گردد. این ترکیب به بی اوره (۸) تبدیل شده و در مرحله بعد یورازین به دست می آید (طرح ۹-۱) [۳۵].



### ۴-۱-۲-۱-تهیه ی ۴-آمینویورازول و ۴-فنیل یورازول

برای تهیه ی ۴-آمینویورازول (یورازین) (۱۵) و ۴-فنیل یورازول (۲۲) از سمی کاربازید (۱۰) استفاده می شود. در این روش، از واکنش سمی کاربازید، بی اوره (۸) به دست می آید. از واکنش بی اوره با هیدرازین (۵)، ترکیب کربوهیدرازید کربوکسامید (۲۱) حاصل می شود. از واکنش بی اوره با آنیلین (۲۳)، ترکیب ۱-فنیل بی اوره (۲۴) به دست می آید. از ترکیب (۲۱)، ۴-آمینویورازول و از ترکیب (۲۴)، ۴-فنیل یورازول حاصل می شود (طرح ۱۰-۱) [۳۶].

<sup>1</sup> Hydrazinecarboxamide



طرح (۱۰-۱)

# فصل دوم

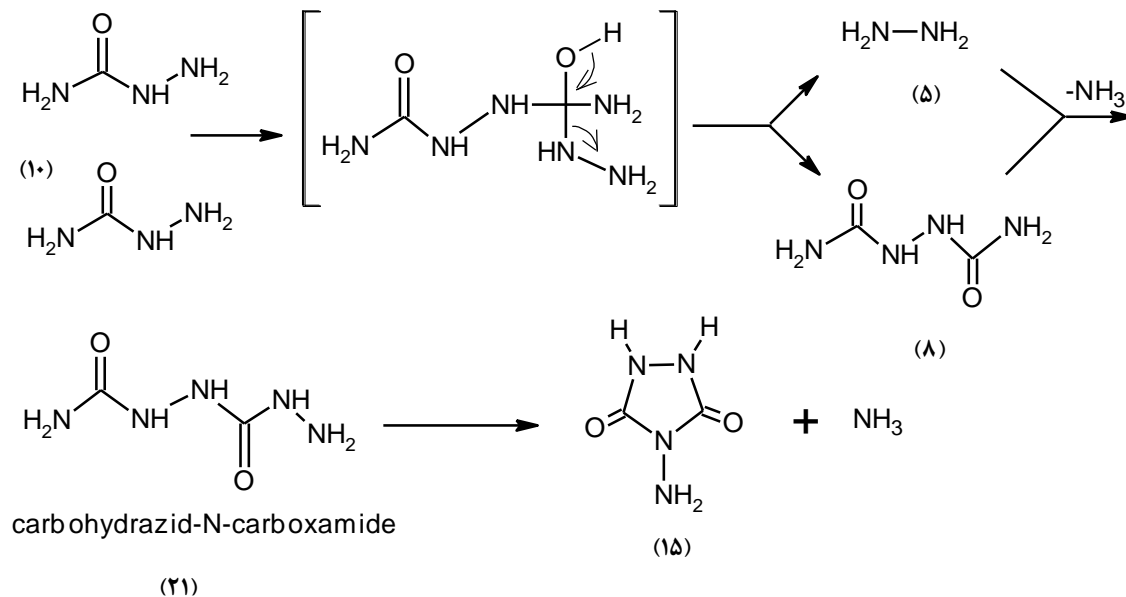
بحث و نتیجه گیری

## ۱-۲-تهیه‌ی ۴-آمینو-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌اون (یورازین) (۱۵)

ترکیب (۱۵) با روش گفته شده در بخش ۳-۳ تهیه گردید (طرح ۱-۲).

طیف مادون قرمز این ترکیب، (شکل ۱-۲)، نوار جذبی قوی را برای ارتعاشات کششی پیوندهای N-H در ناحیه‌ی ۳۱۰۰ تا ۳۳۰۰  $\text{cm}^{-1}$  نشان می‌دهد. نوار جذبی قوی در ۱۶۹۰  $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نوار جذبی قوی در ۱۷۲۰  $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن پیوند C=O است.

در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب، (شکل ۲-۲)، قله‌ی یک‌تایی ظاهر شده در ۴/۷ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون مربوط به پروتون‌های آمینی می‌باشد. قله‌ی یک‌تایی ظاهر شده در ۹/۸ ppm با سطح زیر پیک دو پروتون مربوط به پروتون‌های آمیدی می‌باشد.



طرح (۱-۲)

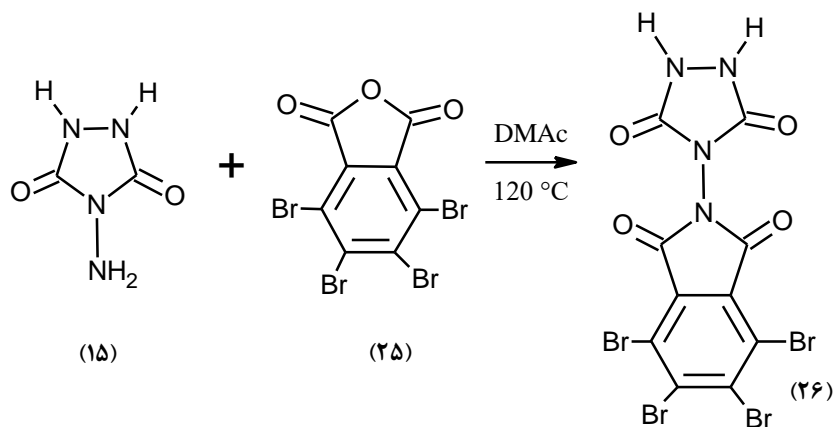
## ۲-۲-تهیه‌ی تترابرموفتالیمیدو-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون (۲۶)

این ترکیب با حرارت دادن یورازین (۱۵) و تترابرموفتالیک‌انیدرید (۲۵) در حلال N,N-دی‌متیل-استامید (دی‌مک) بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش ۳-۴ تهیه شد. این ترکیب در حلال تتراهیدرو-فوران نیز ساخته شد. (طرح ۲-۲).

طیف مادون قرمز این ترکیب، (شکل ۳-۲)، نوار جذبی قوی را در  $3300\text{ cm}^{-1}$  برای ارتعاشات کششی پیوندهای N-H نشان می‌دهد. دو نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه‌ی  $1704$  و  $1758\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های کربونیل می‌باشد. نوارهای جذبی موجود در  $1460$  و  $1620\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک می‌باشند. نوار جذبی موجود در  $1087\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-Br آروماتیک می‌باشد.

در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب، (شکل ۴-۲)، نوار یک‌تایی ظاهر شده در  $11/3\text{ ppm}$  مربوط به گروه‌های N-H می‌باشد.

در طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  این ترکیب، (شکل ۵-۲)، کربن‌های گروه کربونیل در  $149$  و  $159\text{ ppm}$  ظاهر شده‌اند. همچنین کربن‌های حلقه آروماتیک در محدوده‌ی  $122$  تا  $138\text{ ppm}$  مشاهده می‌شوند.

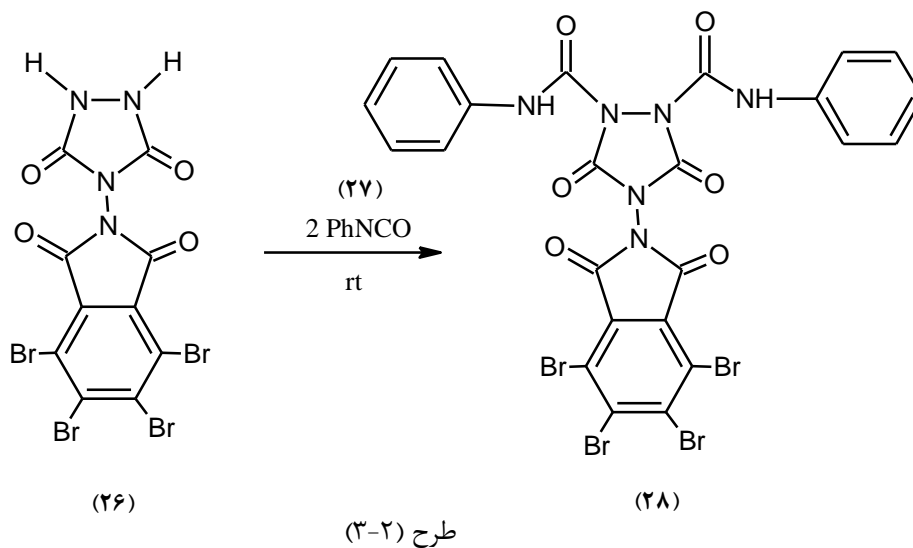


طرح (۲-۲)

## ۳-۲- واکنش تترابرموفتالیمیدو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۲۶) با

### فنیل ایزوسیانات (۲۷)

از واکنش ترکیب (۲۶) با فنیل ایزوسیانات با نسبت ۲:۱ در حلال N-N-دی متیل استامید (دی مک) و باز تری اتیل آمین و در دمای اتاق، ترکیب ۱،۲-بیس (فنیل آمینو کربونیل) -۴-تترابرموفتالیمیدو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۲۸) بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش ۳-۵ تشکیل گردید (طرح ۳-۲).



در طیف مادون قرمز این ترکیب، (شکل ۲-۶)، نوار جذبی قوی در  $3320 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H و نوار جذبی قوی در  $1650$  و  $1700 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند-های کربونیل می‌باشد. دو نوار جذبی قوی  $1440$  و  $1550 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک است.

در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب، (شکل ۲-۷)، نوار یک‌تایی ظاهر شده در  $8/8 \text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه آمید می‌باشد. پروتون‌های آروماتیک به صورت نوارهای سه تایی در  $6/8$  و  $7/2 \text{ ppm}$  و نوارهای دو تایی در  $7/4 \text{ ppm}$  ظاهر شده است.

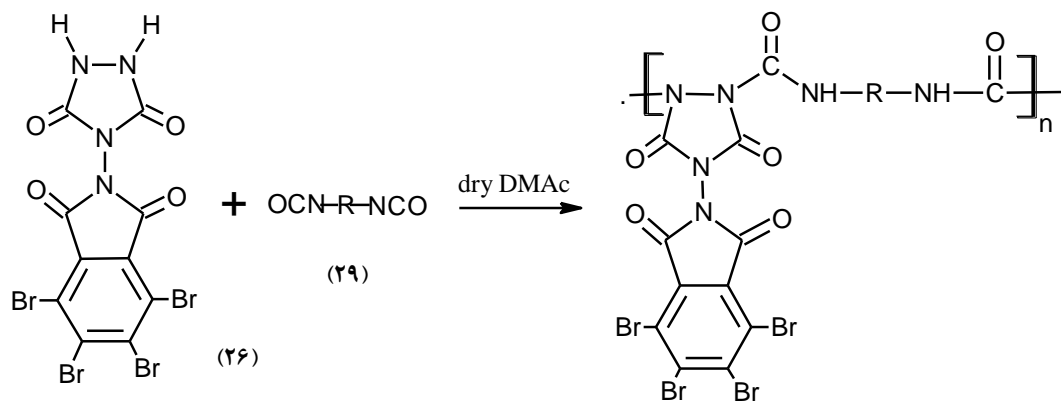
۴-۲- واکنش تترابرموفتالیمیدو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۲۶) با

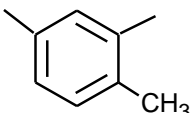
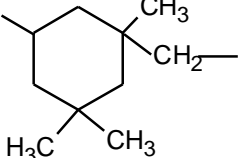
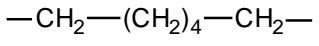
تولین، ایزوفورون، هگزامتیلن دی ایزوسیانات؛ تهیه ی پلیمرهای (۳۰) (۳۱)

(۳۲)

ترکیب (۲۶) با دی ایزوسیاناتها (۲۹) با مقدار مولی برابر، در حلال N-N-دی متیل استامید (دی مک)

بر پایه ی روش گفته شده در بخش ۳-۶، واکنش داده شد (طرح ۴-۲).



R			
polymer	(۳۰)	(۳۱)	(۳۲)

طرح (۴-۲)

#### ۲-۴-۱- شواهد طیفی پلیمر (۳۰)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، (شکل ۲-۸)، نوار جذبی در  $3300\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. نوار جذبی در حدود  $3000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H می باشد. نوارهای جذبی گروه‌های کربونیل حلقه‌ی یورازین و ایمید در  $1720\text{ cm}^{-1}$  و  $1751\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلی‌مر در  $1635\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوار جذبی در  $1530\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C=C آروماتیک است.

در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب، (شکل ۲-۹)، نوار یک‌تایی ظاهر شده در  $2/2\text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه متیل می‌باشد. نوارهای چندتایی در  $7$  تا  $8/5\text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های آروماتیک است. پروتون آمیدی به صورت نوار یک‌تایی در  $7\text{ ppm}$  ظاهر شده است.

آنالیز حرارتی این پلی‌مر، (شکل ۲-۱۰)،  $5\%$  کاهش وزن را در دمای  $200\text{ C}^\circ$  و  $10\%$  کاهش وزن را در دمای  $256\text{ C}^\circ$  نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن  $28/99\%$  از جرم پلی‌مر را در  $600\text{ C}^\circ$  نشان می‌دهد. گرانیوی این پلی‌مر  $0/83\text{ dl g}^{-1}$  است که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود  $83000$  می‌باشد. تعداد متوسط واحدهای زنجیر پلیمر  $112$  واحد می‌باشد.

#### ۲-۴-۲- شواهد طیفی پلیمر (۳۱)

در طیف مادون قرمز این ترکیب (شکل ۲-۱۲)، نوار جذبی در  $3300\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H است. نوارهای جذبی در حدود  $3000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H می‌باشد. نوارهای جذبی در  $1720\text{ cm}^{-1}$  و  $1751\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های کربونیل حلقه‌های یورازین و ایمید است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل زنجیر پلی‌مر، در  $1635\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوار جذبی  $1550\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C=C آروماتیک است.

در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب، (شکل ۲-۱۳)، چند نوار یک‌تایی ظاهر شده در  $1\text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه‌های متیل مختلف می‌باشد. نوار یک‌تایی ظاهر شده در  $1/5\text{ ppm}$  مربوط به پروتون-



های گروه  $\text{CH}_2$  متصل به کربن‌های نوع چهارم می‌باشد. قله‌ی یک تایی ظاهر شده در  $2/8 \text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  مجاور N-H می‌باشد. قله‌ی یک تایی ظاهر شده در  $3/7 \text{ ppm}$  مربوط به پروتون گروه CH می‌باشد. قله‌ی پهن ظاهر شده در  $5/5 \text{ ppm}$  مربوط به گروه N-H می‌باشد. آنالیز حرارتی این پلی‌مر (شکل ۲-۱۴)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای  $198^\circ\text{C}$  و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای  $254^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۱۵/۱۴٪ از جرم پلی‌مر را در  $600^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد. گرانیوی این پلی‌مر  $0/73 \text{ dl g}^{-1}$  است که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود  $73000$  می‌باشد. تعداد متوسط واحدهای زنجیر پلیمر ۹۳ واحد می‌باشد.

### ۲-۴-۳- شواهد طیفی پلیمر (۳۲)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، (شکل ۲-۱۶)، نوار جذبی در  $3300 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H است. ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های متیلن در  $2850$  و  $2900 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوارهای جذبی در  $1650$  و  $1750 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های کربونیل زنجیر پلی‌مر و گروه‌های کربونیل حلقه‌های یورازین و ایمید است. نوار جذبی در  $1540 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک می‌باشد.

در طیف  $^1\text{H-NMR}$  این ترکیب، (شکل ۲-۱۷)، نوار چندتایی ظاهر شده در ۱ تا  $1/2 \text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  میانی می‌باشد. نوار ظاهر شده در  $3 \text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه  $\text{CH}_2$  مجاور N-H می‌باشد. قله‌ی پهن ظاهر شده در  $5/7 \text{ ppm}$  مربوط به گروه N-H می‌باشد.

آنالیز حرارتی این پلی‌مر (شکل ۲-۱۸)، ۵٪ کاهش وزن را در دمای  $200^\circ\text{C}$  و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای  $260^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۲۳/۹۵٪ از جرم پلی‌مر را در  $600^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد. گرانیوی این پلی‌مر  $0/75 \text{ dl g}^{-1}$  است که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود  $75000$  می‌باشد. تعداد متوسط واحدهای زنجیر پلیمر ۱۰۲ واحد می‌باشد.

جدول حلالیت پلیمرهای (۳۰)، (۳۱)، (۳۲)						
گرم			سرد			نوع
پلیمر (۳۲)	پلیمر (۳۱)	پلیمر (۳۰)	پلیمر (۳۲)	پلیمر (۳۱)	پلیمر (۳۰)	حلال
-	-	-	-	-	-	متانول
-	-	-	-	-	-	اتانول
-	-	-	-	-	-	آب
-	-	-	-	-	-	استون
-	-	-	-	-	-	استونیتریل
-	-	-	-	-	-	کلروفرم
-	-	-	-	-	-	تتراهیدرو فوران
-	-	-	-	-	-	دی کلرومتان
+	+	+	±	±	±	N,N-دی متیل استامید
+	+	+	±	±	±	N,N-دی متیل فرمامید
+	+	+	±	±	±	دی متیل - سولفو کسید

## ۲-۵- نتیجه گیری:

تهیه‌ی ترکیب تترابرموفتالیمیدو-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اوان (۲۶) تاکنون گزارش نشده است و این ترکیب برای اولین بار سنتز گردیده است.

ترکیب (۲۶) با فنیل‌ایزوسیانات واکنش داده شد تا از محصول آن به عنوان مدل، برای واکنش‌های پلی‌مر شدن استفاده شود.

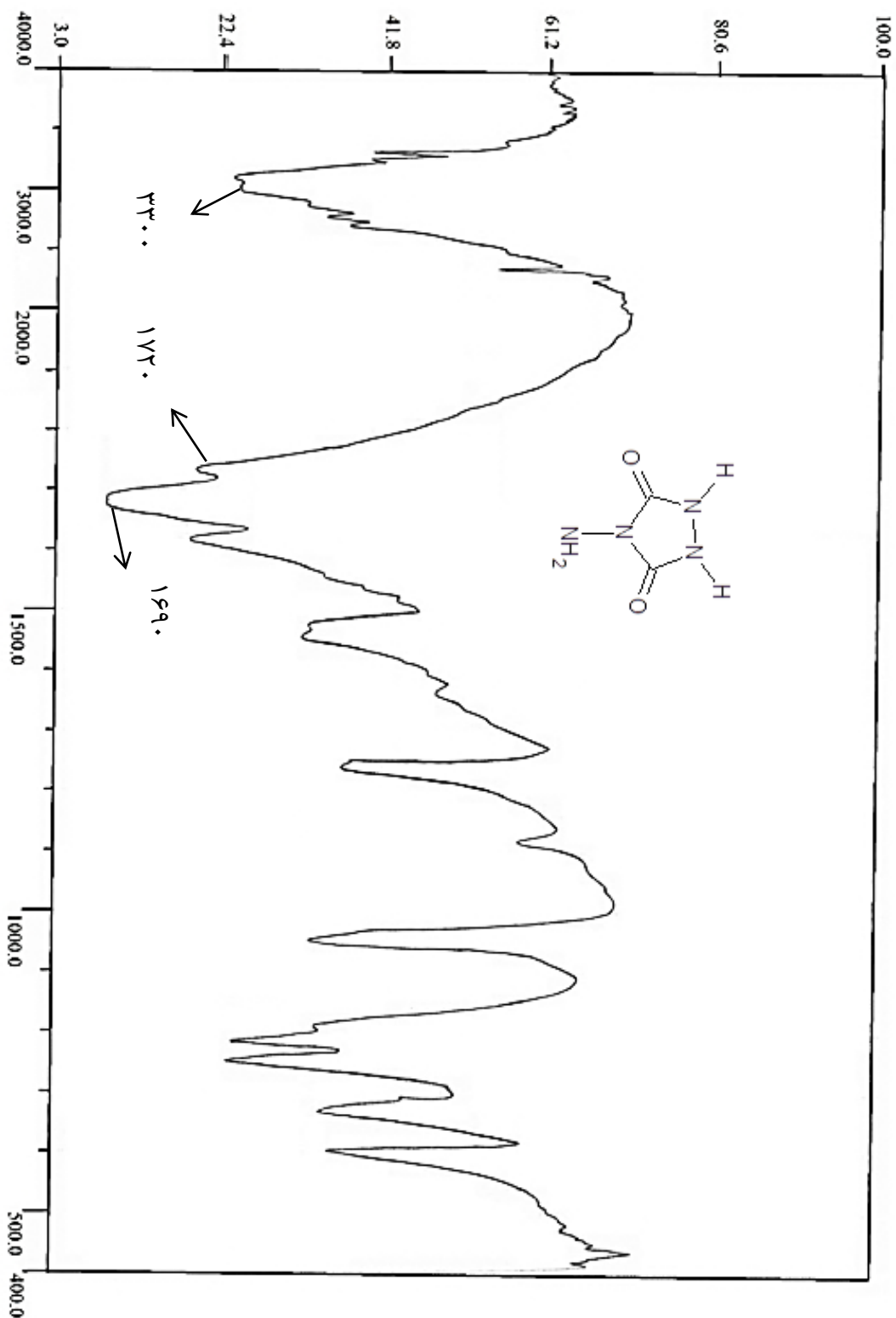
ترکیب (۲۶) با هگزامتیلن‌دی‌ایزوسیانات، تولیلن‌دی‌ایزوسیانات، ایزوفورون‌دی‌ایزوسیانات، در حلال  $N,N$ -دی‌متیل‌استامید خشک پلی‌مر شد تا پلی‌آمیده‌های جدید با گرانیروی  $0.73-0.83 \text{ dl g}^{-1}$  به دست آید.

ساختار ترکیبات مونومری سنتز شده، به وسیله‌ی روش‌های طیف‌سنجی  $^1\text{H-NMR}$  و  $^{13}\text{C-NMR}$  و مادون قرمز، تأیید گردید. ساختار ترکیب مدل سنتز شده، به وسیله‌ی طیف‌سنجی  $^1\text{H-NMR}$  و مادون قرمز، تأیید گردید.

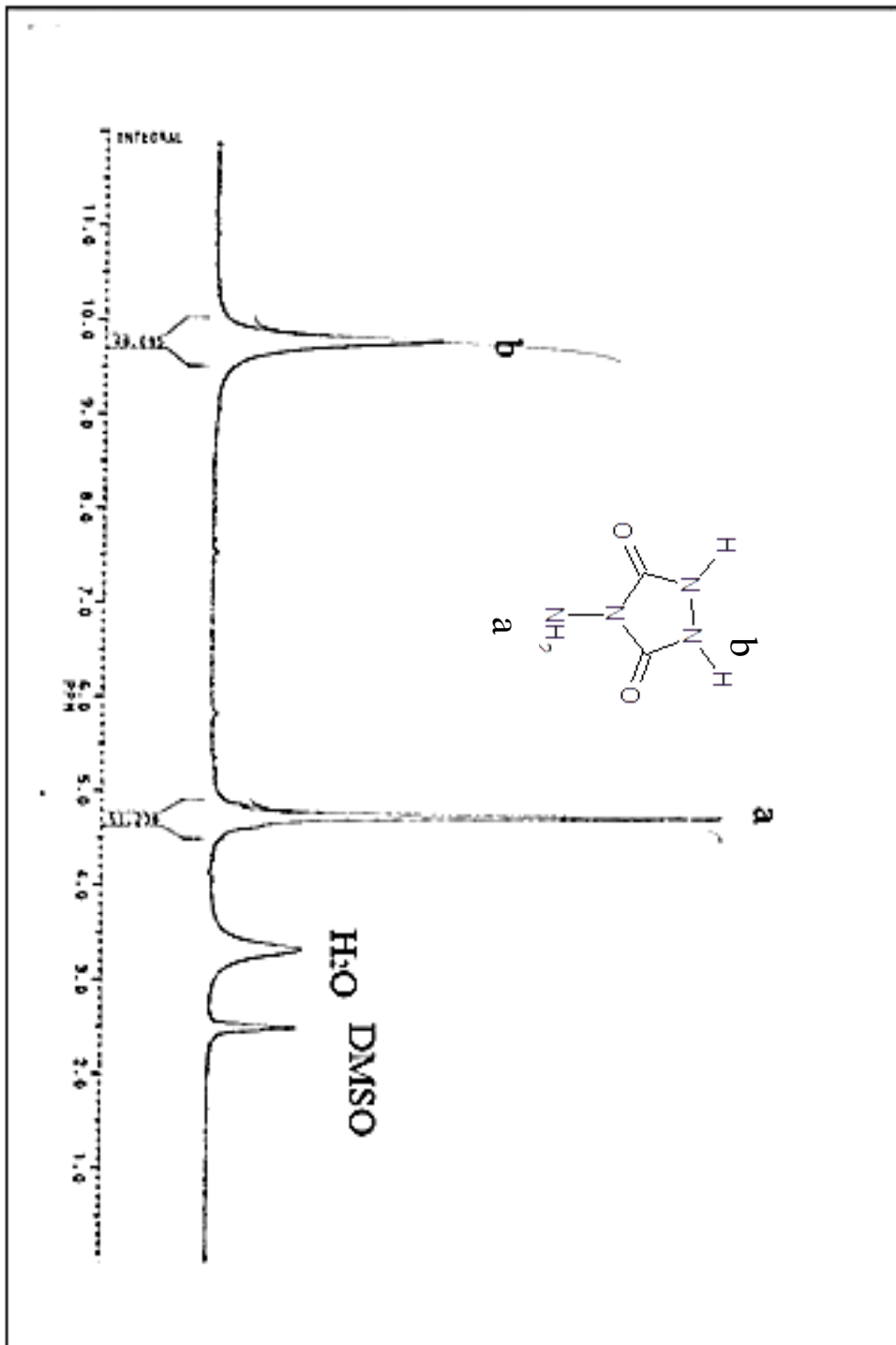
نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز، گرانیروی درونی و آنالیز حرارتی برای پلی‌مرها گزارش شده است.

## ۲-۶- آینده‌نگری :

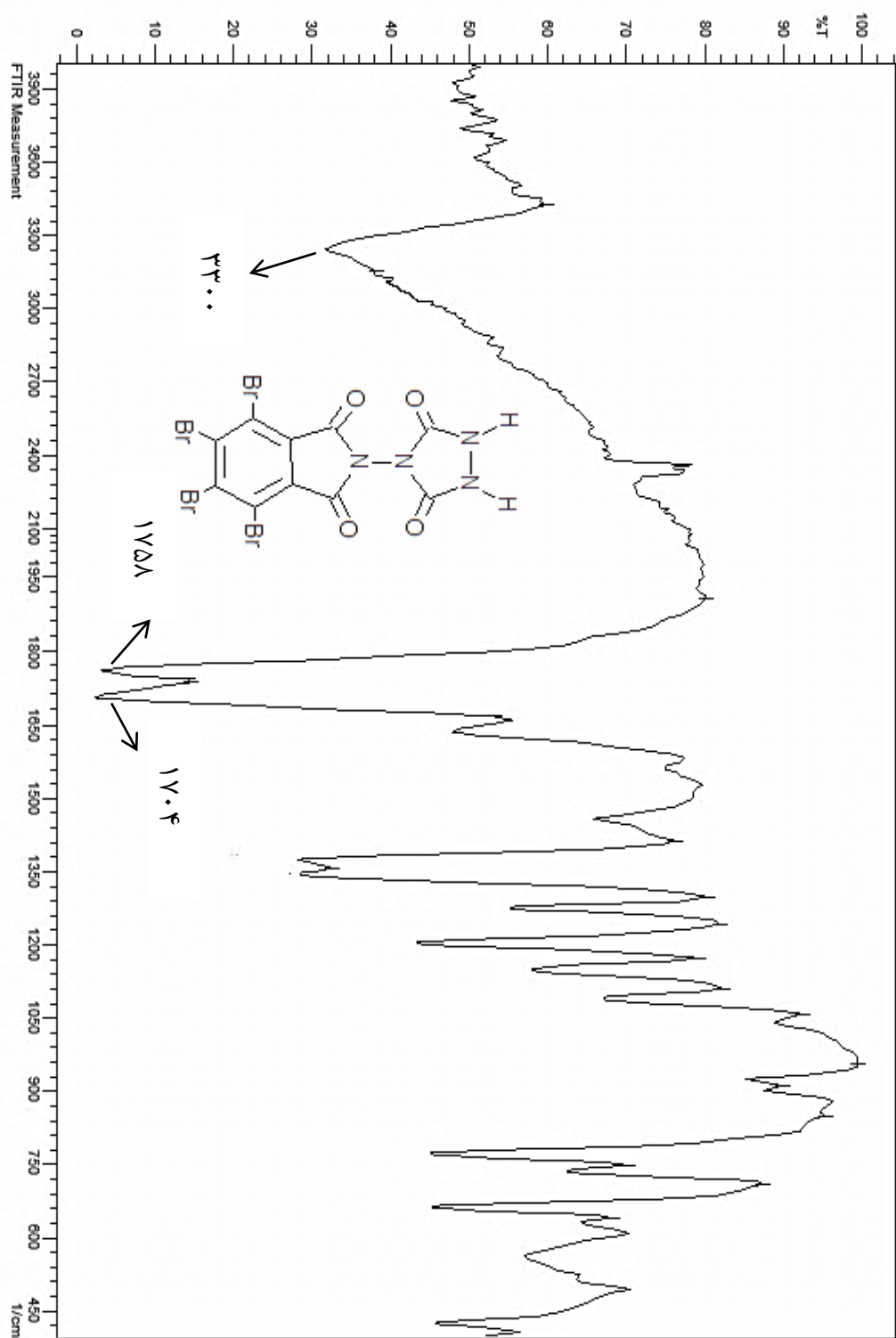
ترکیب تترابرموفتالیمیدو-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون (۲۶)، قابلیت واکنش با دی‌اسید کلرید-های مختلف را خواهد داشت. با توجه به جدید بودن مونومر و خواص شناخته شده یورازول‌ها، تهیه‌ی پلی‌آمیدهای حاصل می‌تواند خواص جدیدی را معرفی نماید. مونومر (۲۶) توانایی شرکت در واکنش-های مختلف با انواع ترکیبات دو عاملی الکترون‌دوست را دارد؛ بنابراین می‌تواند برای تهیه‌ی پلی‌مر-های جدید کاندید شود.



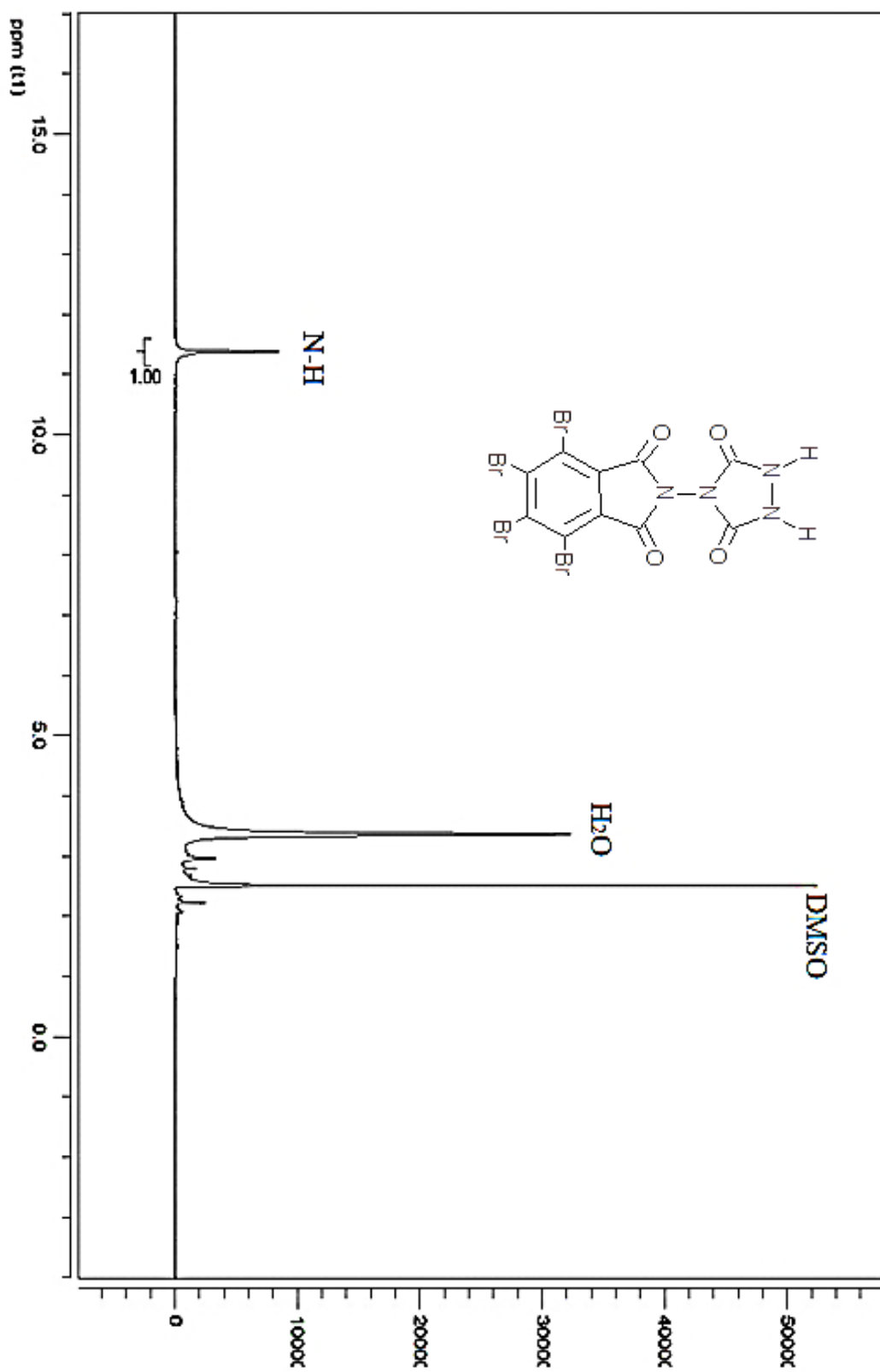
شکل ۱-۲ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱۵)



شکل ۲-۲ طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (۱۵) در حلال  $\text{DMSO}$

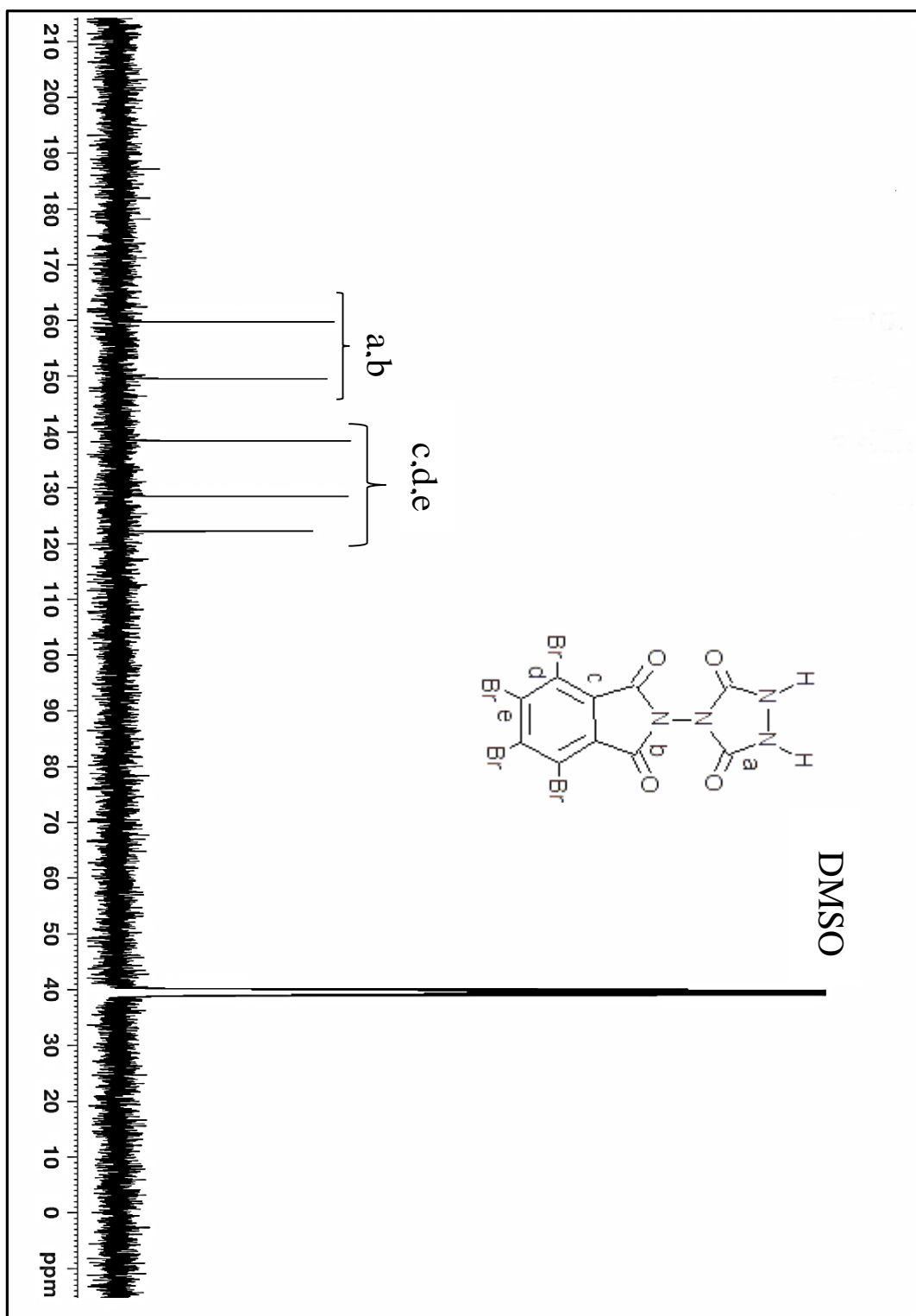


شکل ۲-۳ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۲۶)

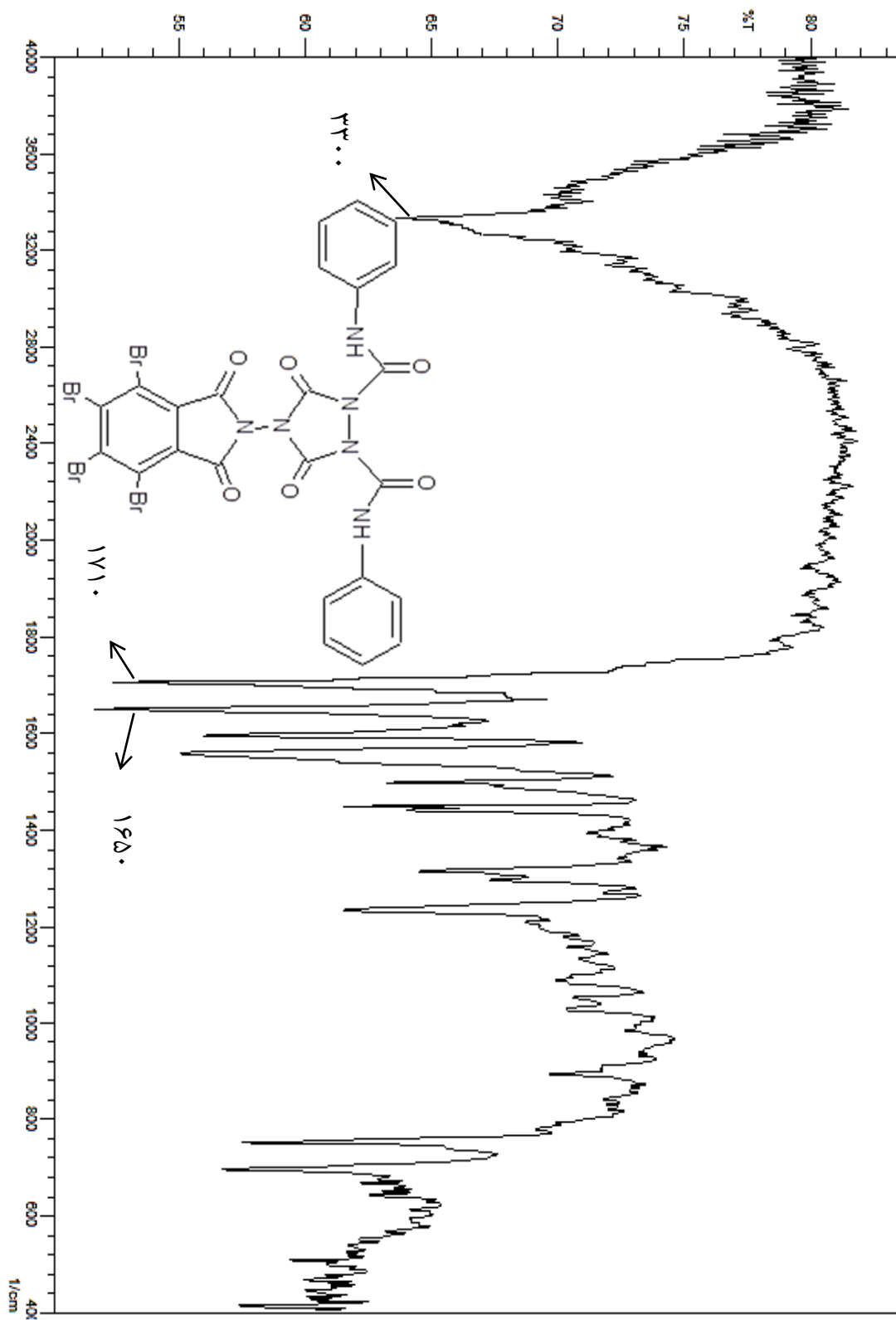


شکل ۲-۴ طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (۲۶) در حلال DMSO

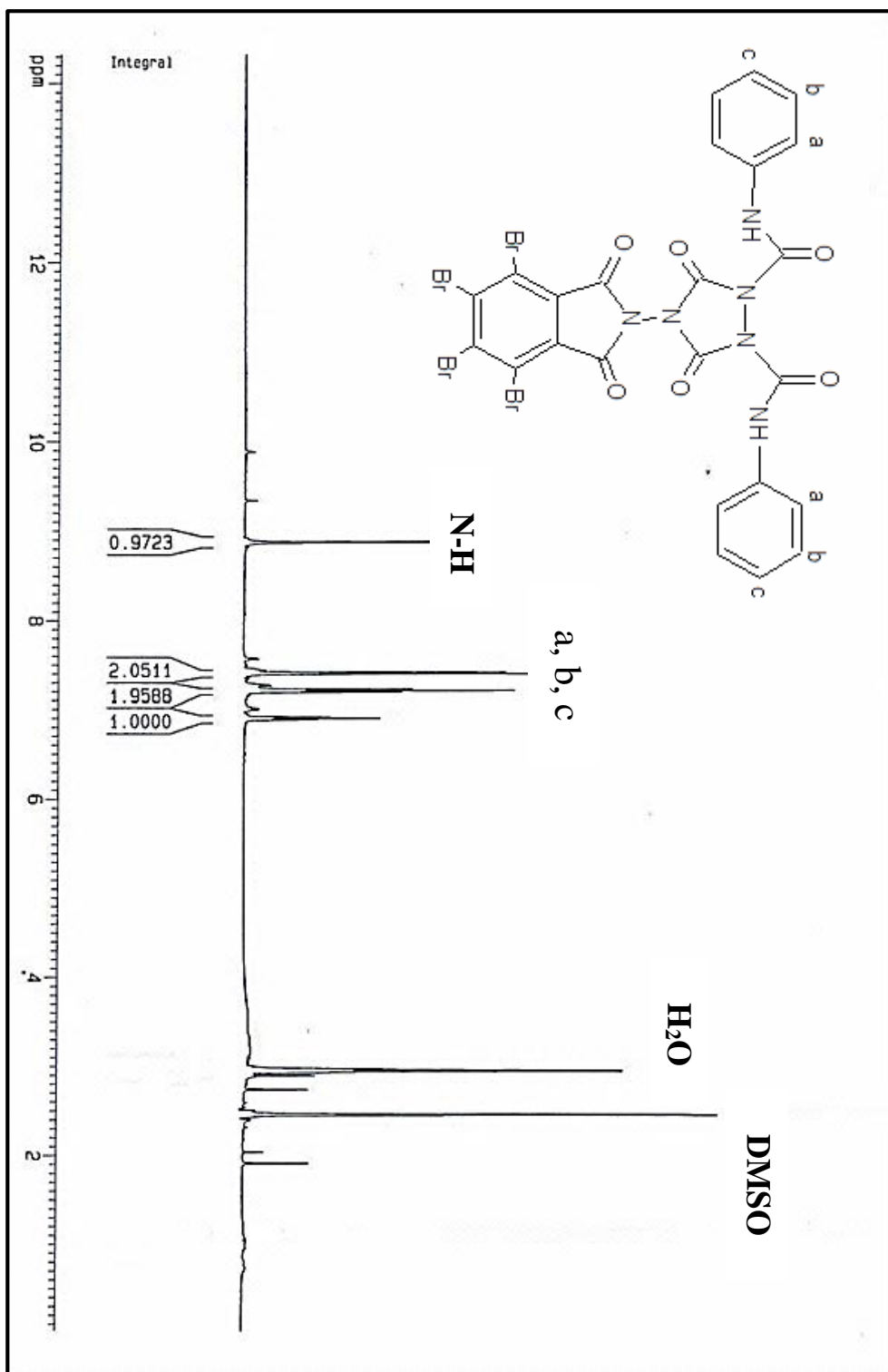




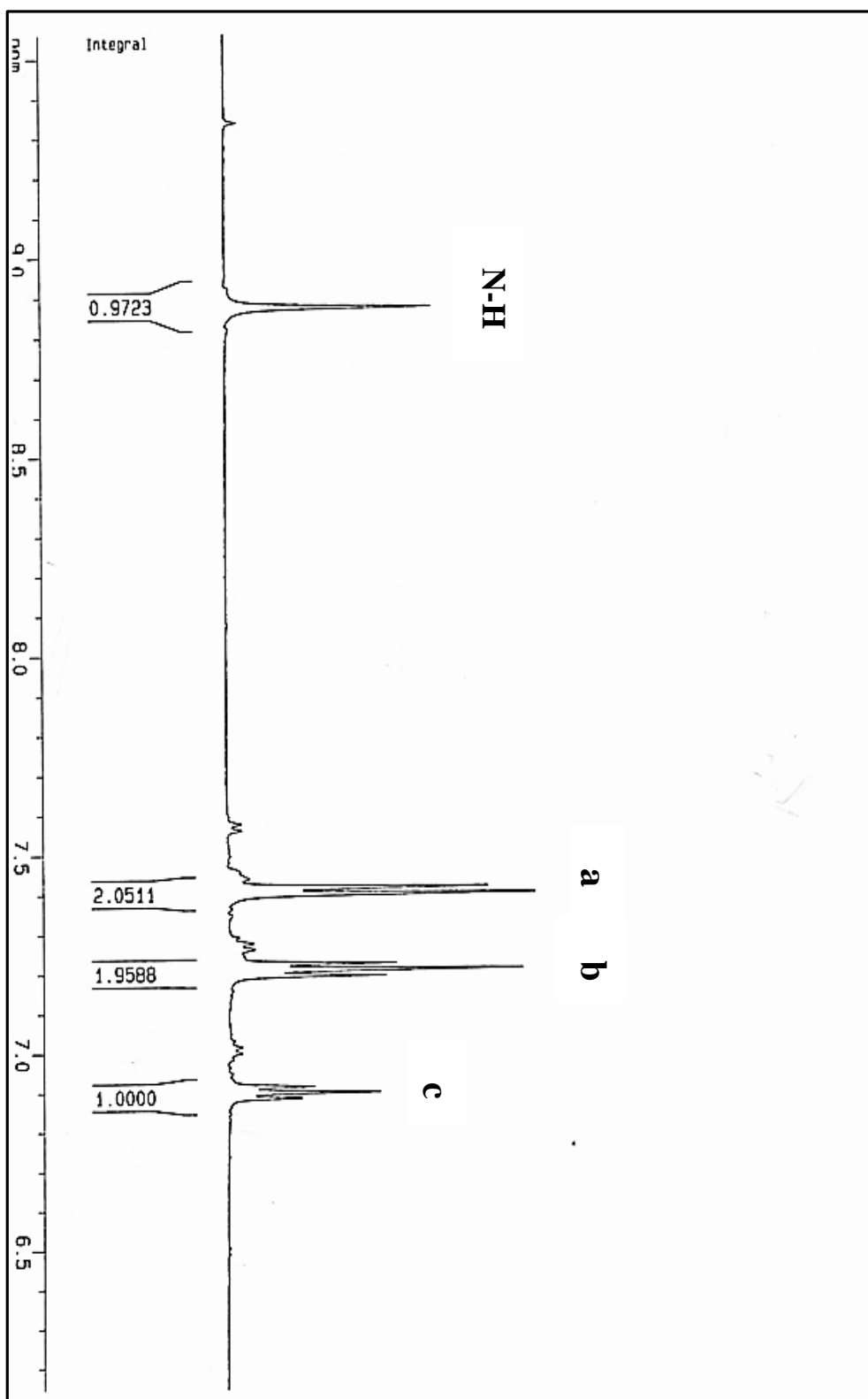
شکل ۲-۵ طیف  $^{13}\text{C}$ -NMR ترکیب (۲۶) در حلال DMSO



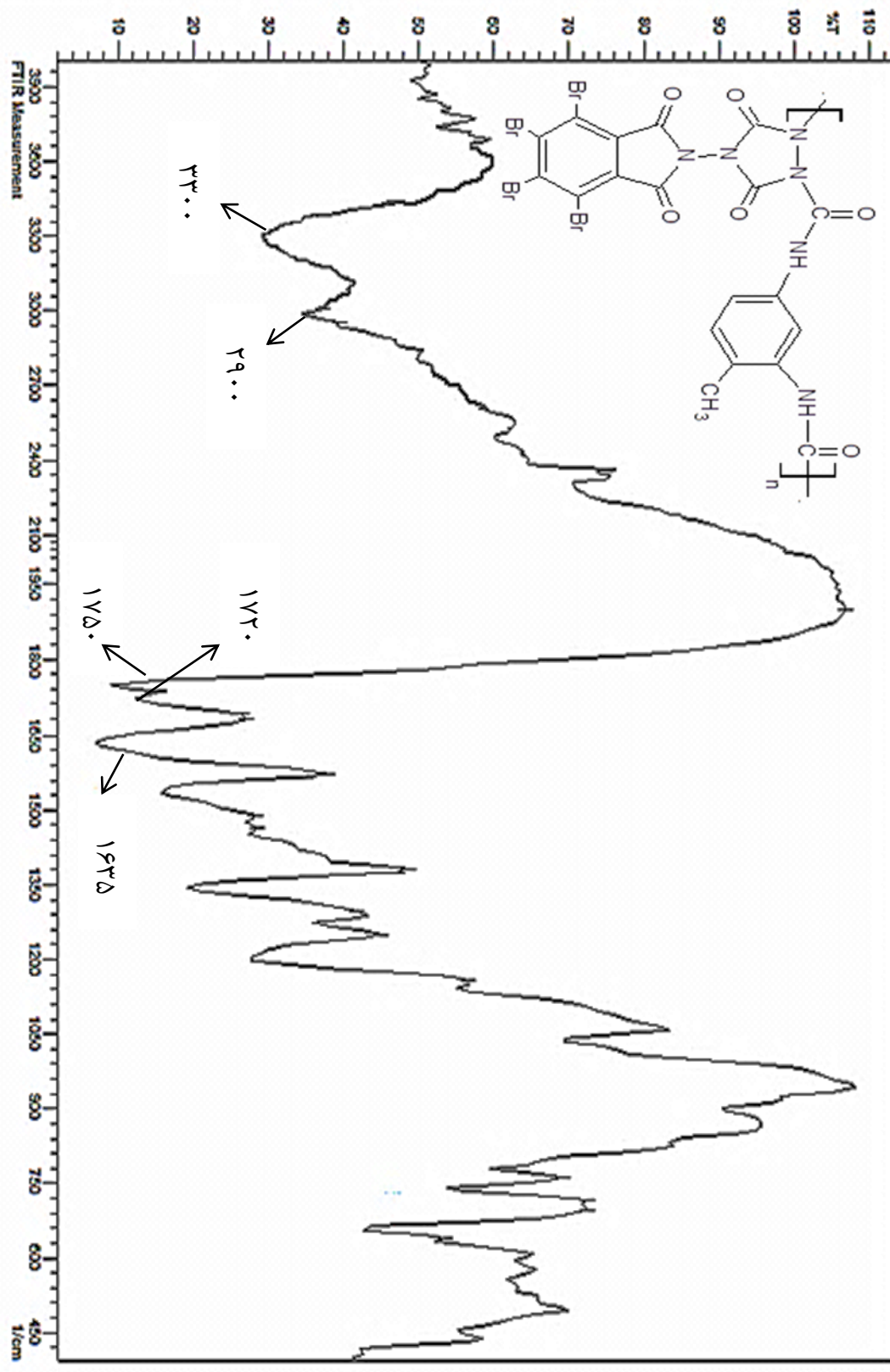
شکل ۲-۶ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۲۸)



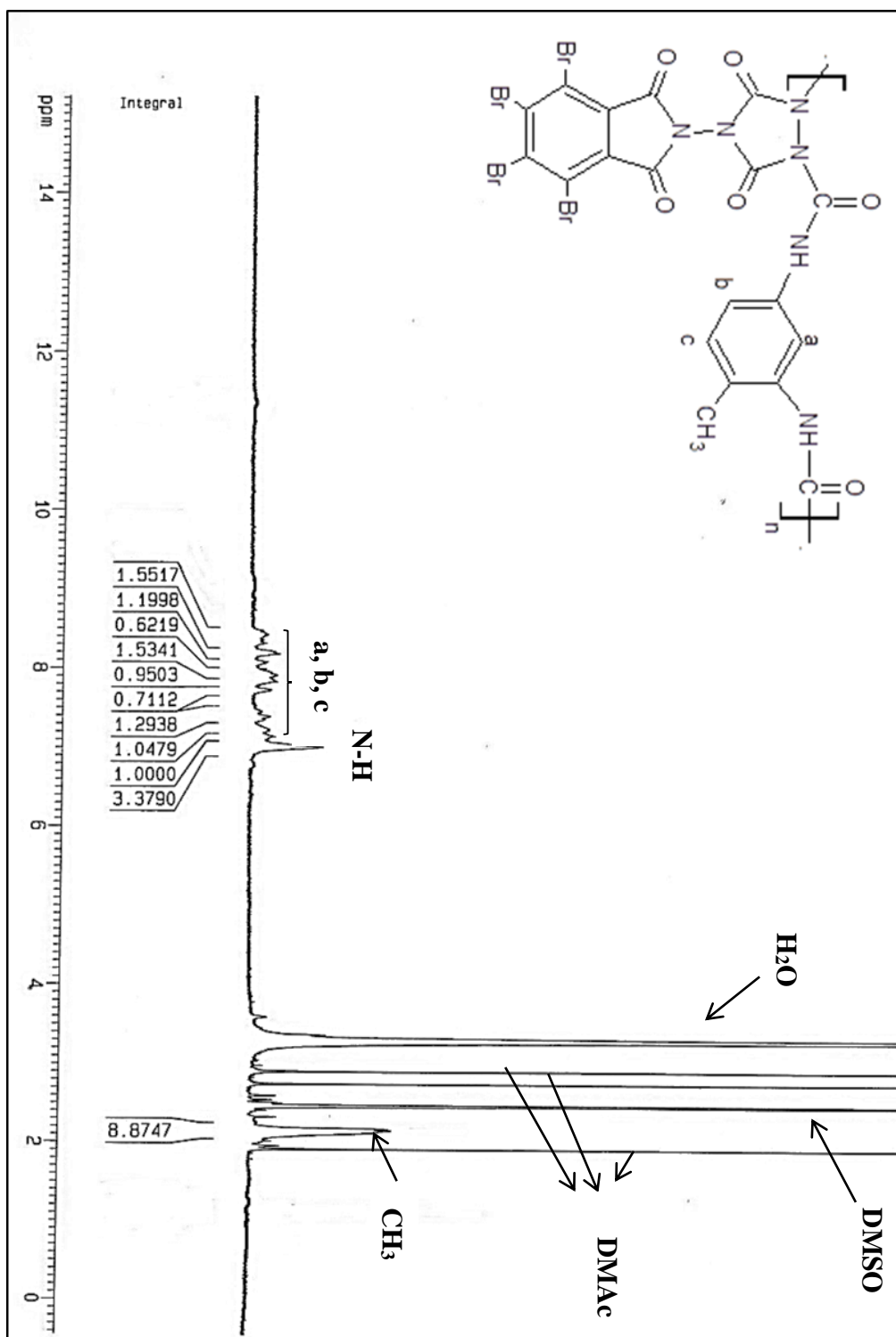
شکل ۷-۲ طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (۲۸) در حلال DMSO



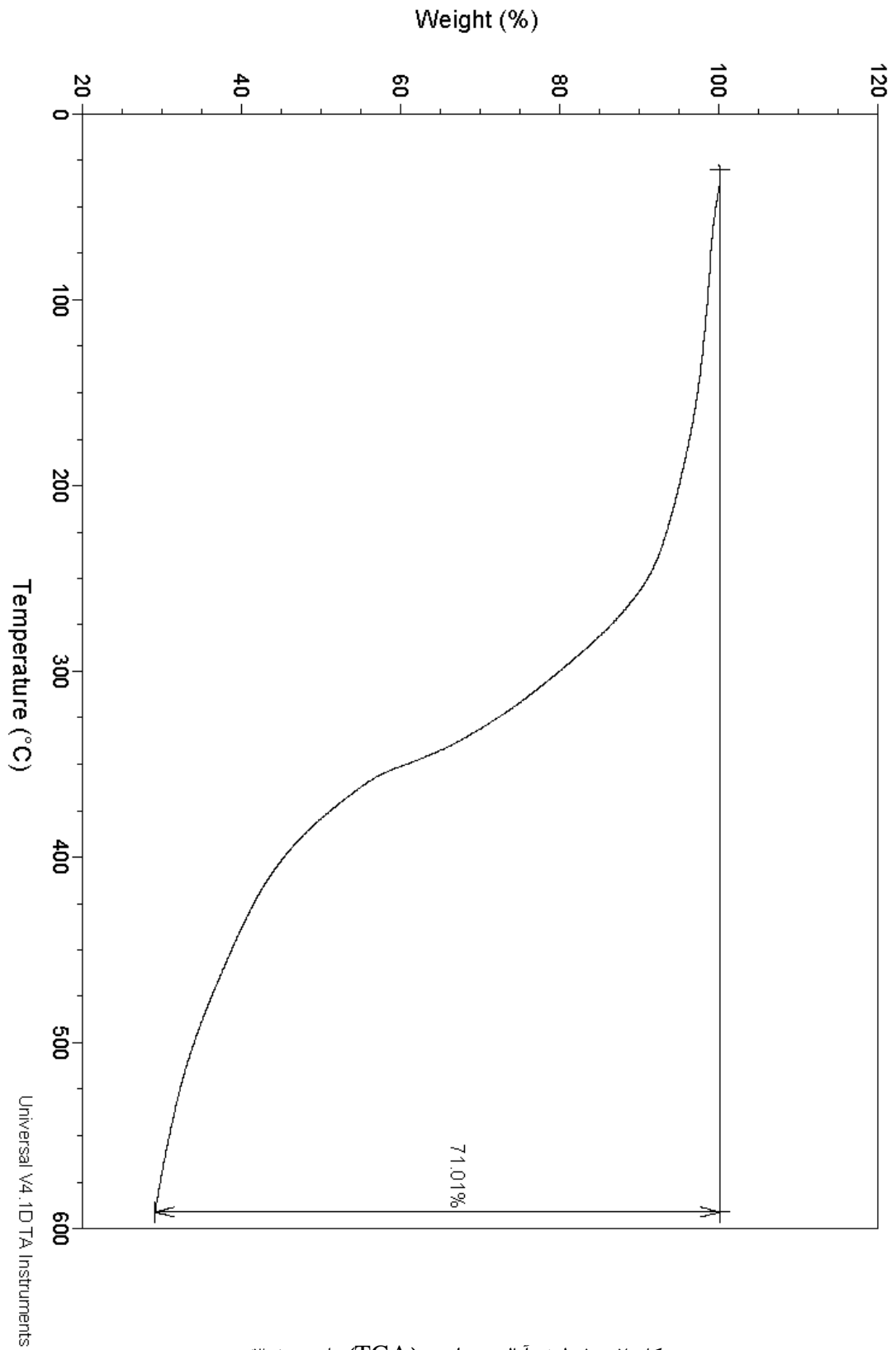
شکل ۲-۷ طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (۲۸) در حلال DMSO



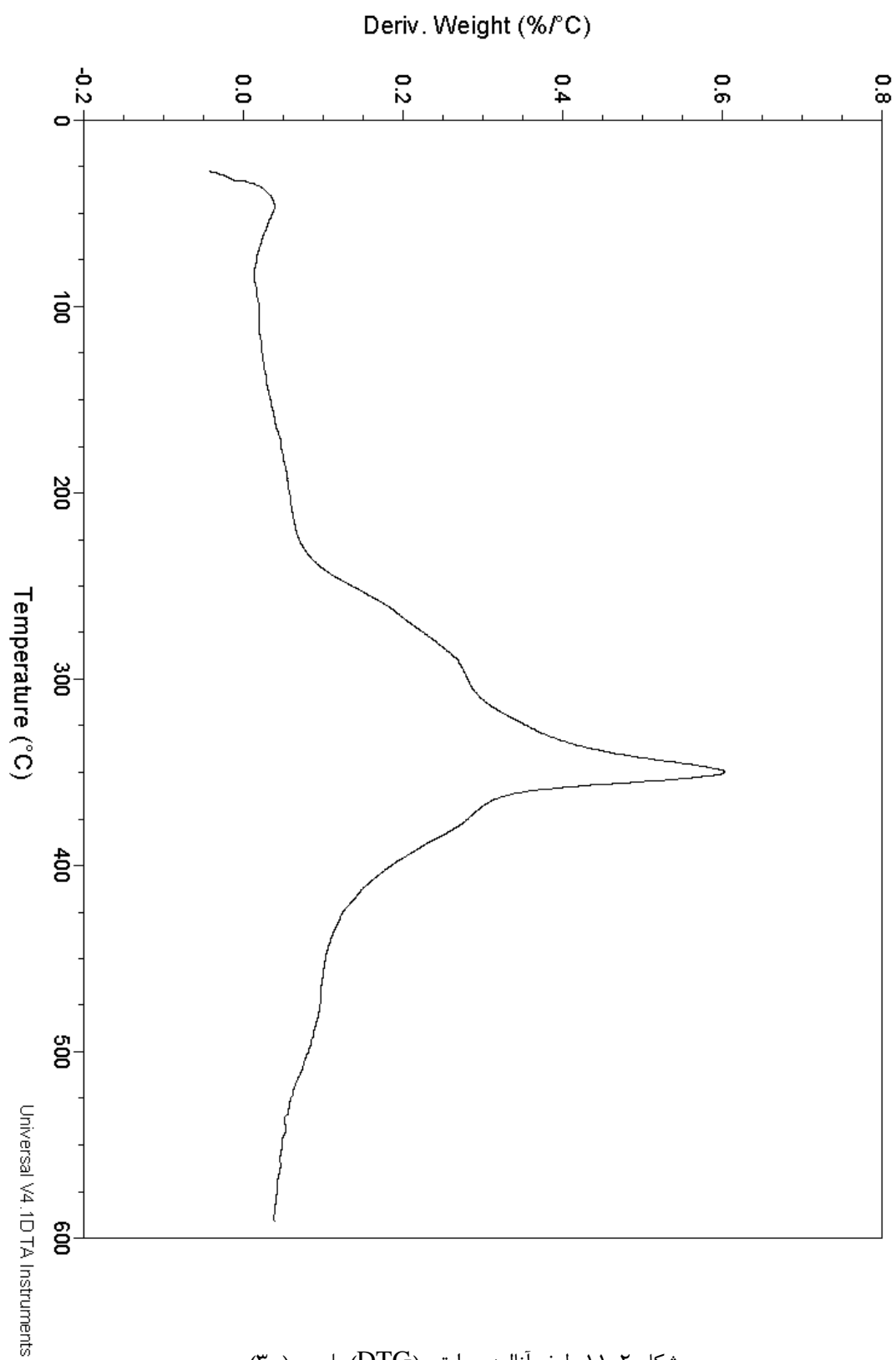
شکل ۸-۲ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۳۰)



شکل ۹-۲ طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (۳۰) در حلال DMSO

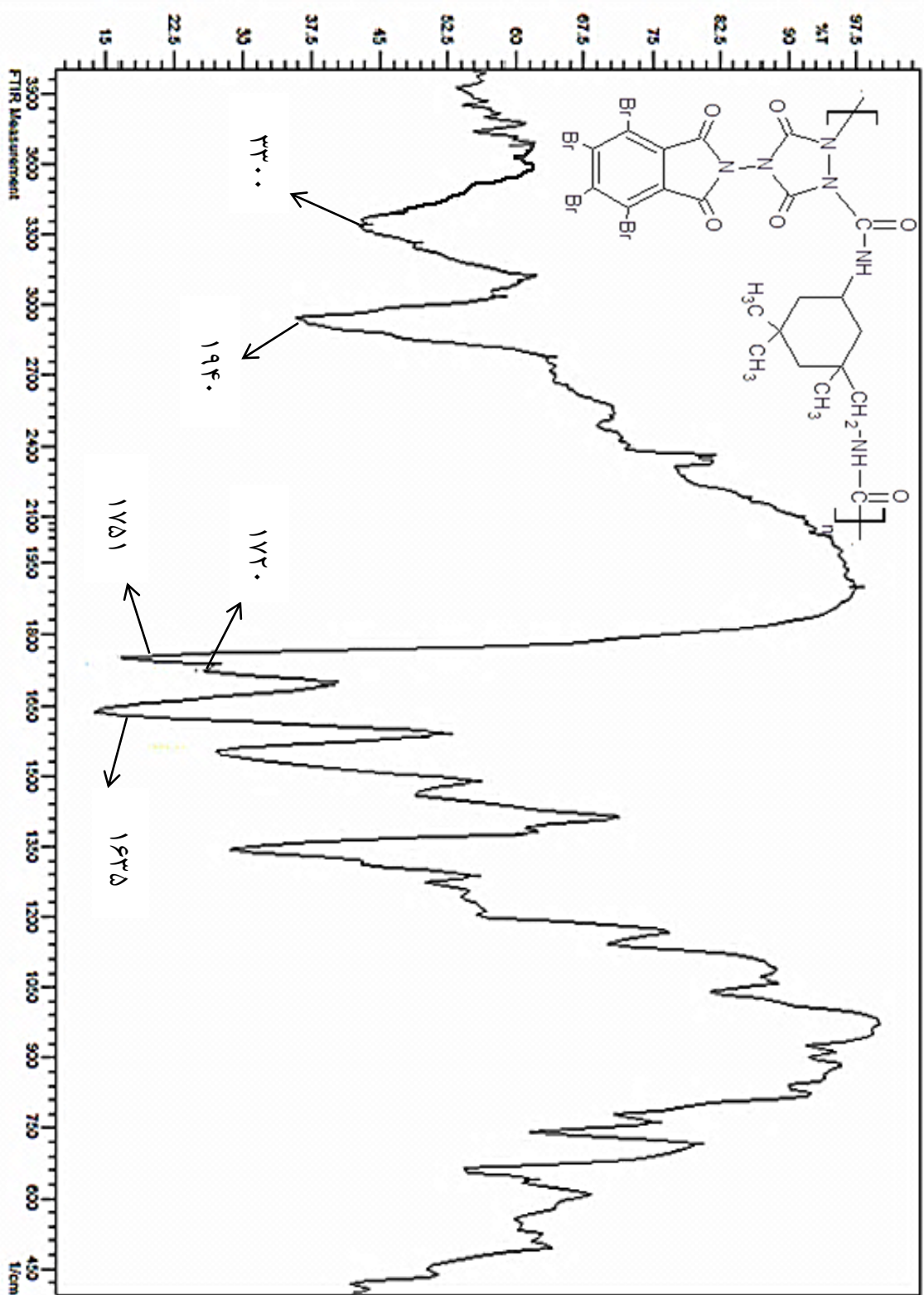


شکل ۱۰-۲ طیف آنالیز حرارتی (TGA) پلی مر (۳۰)

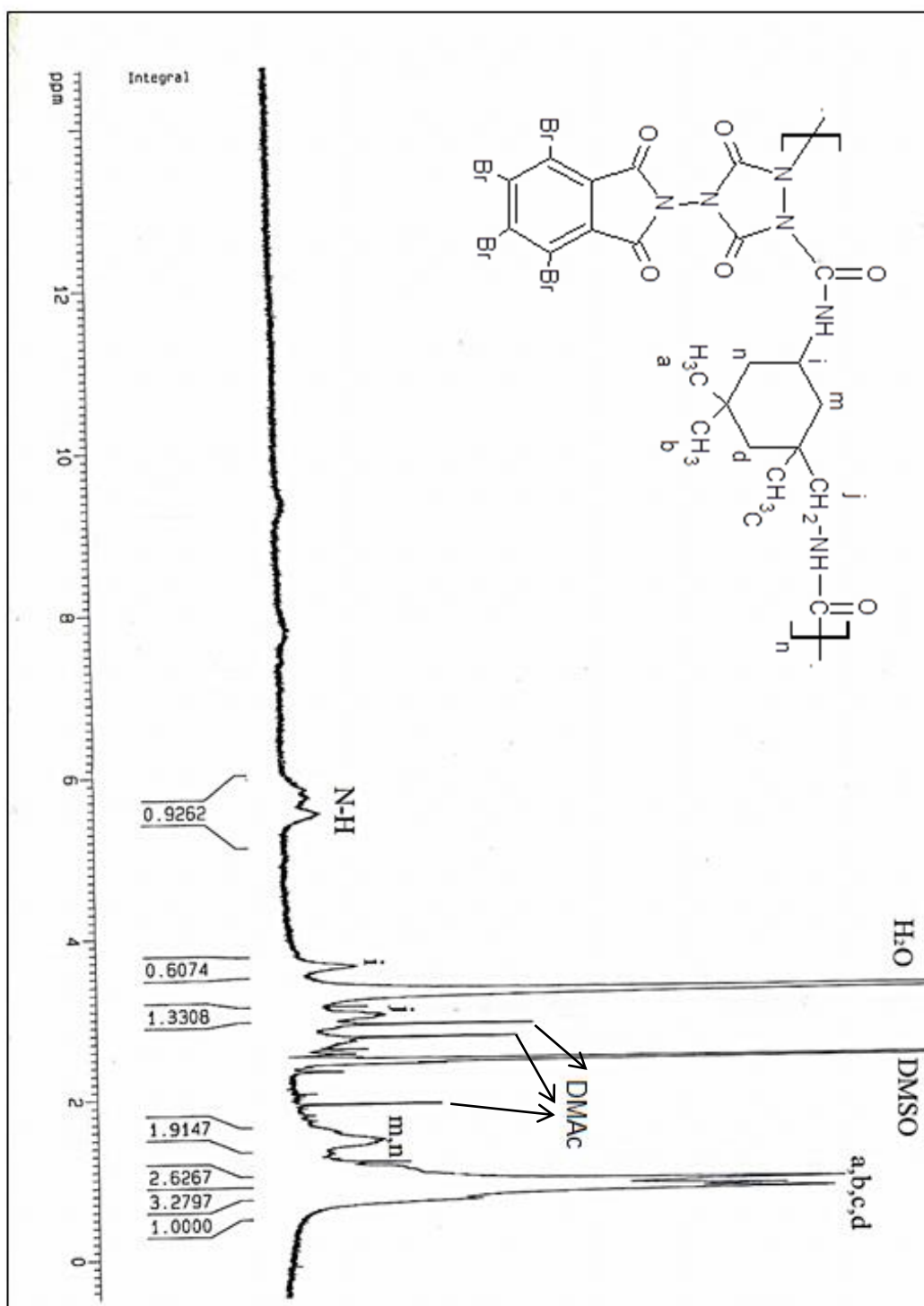


شکل ۲-۱۱ طیف آنالیز حرارتی (DTG) پلی‌مر (۳۰)

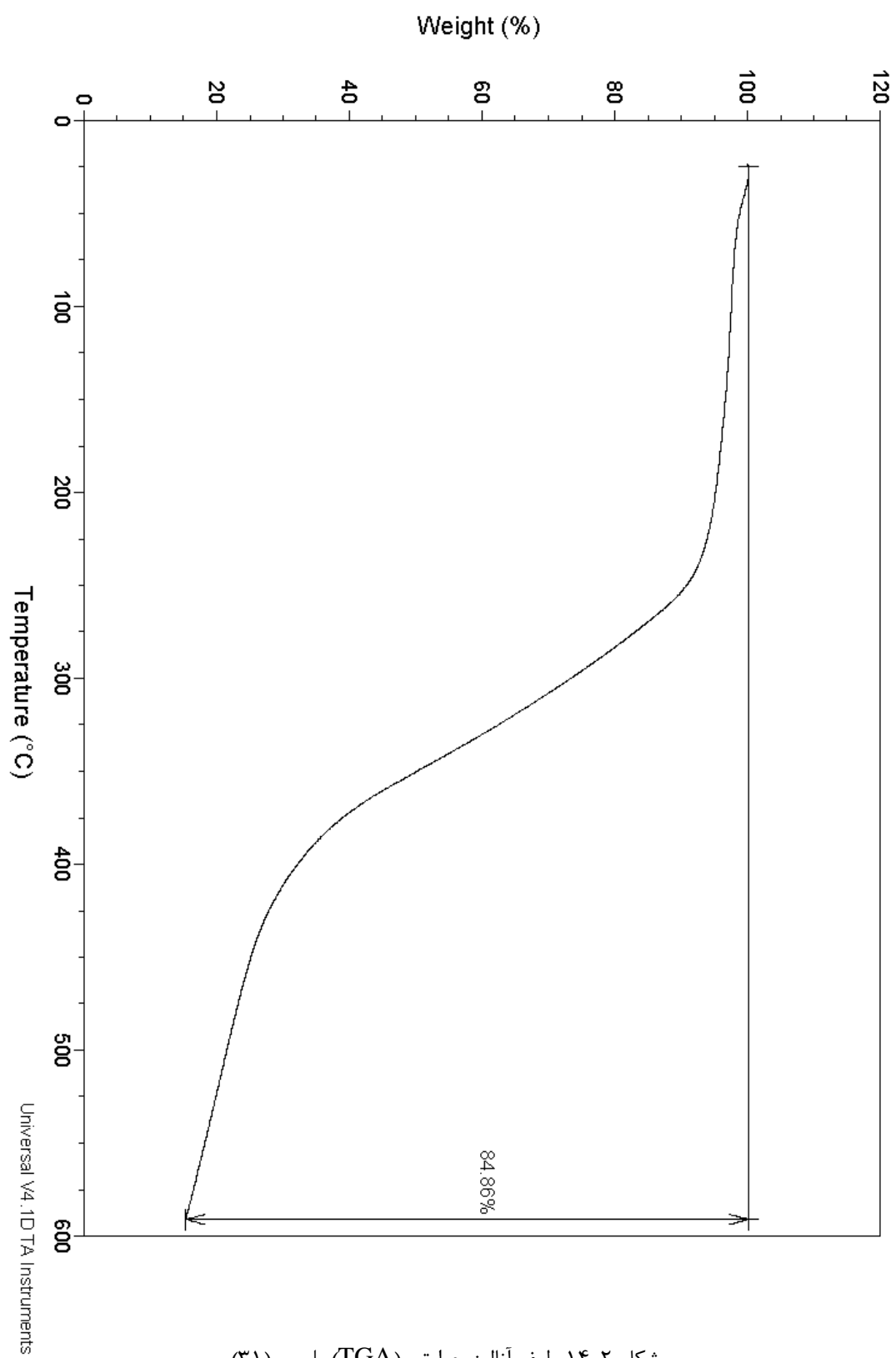




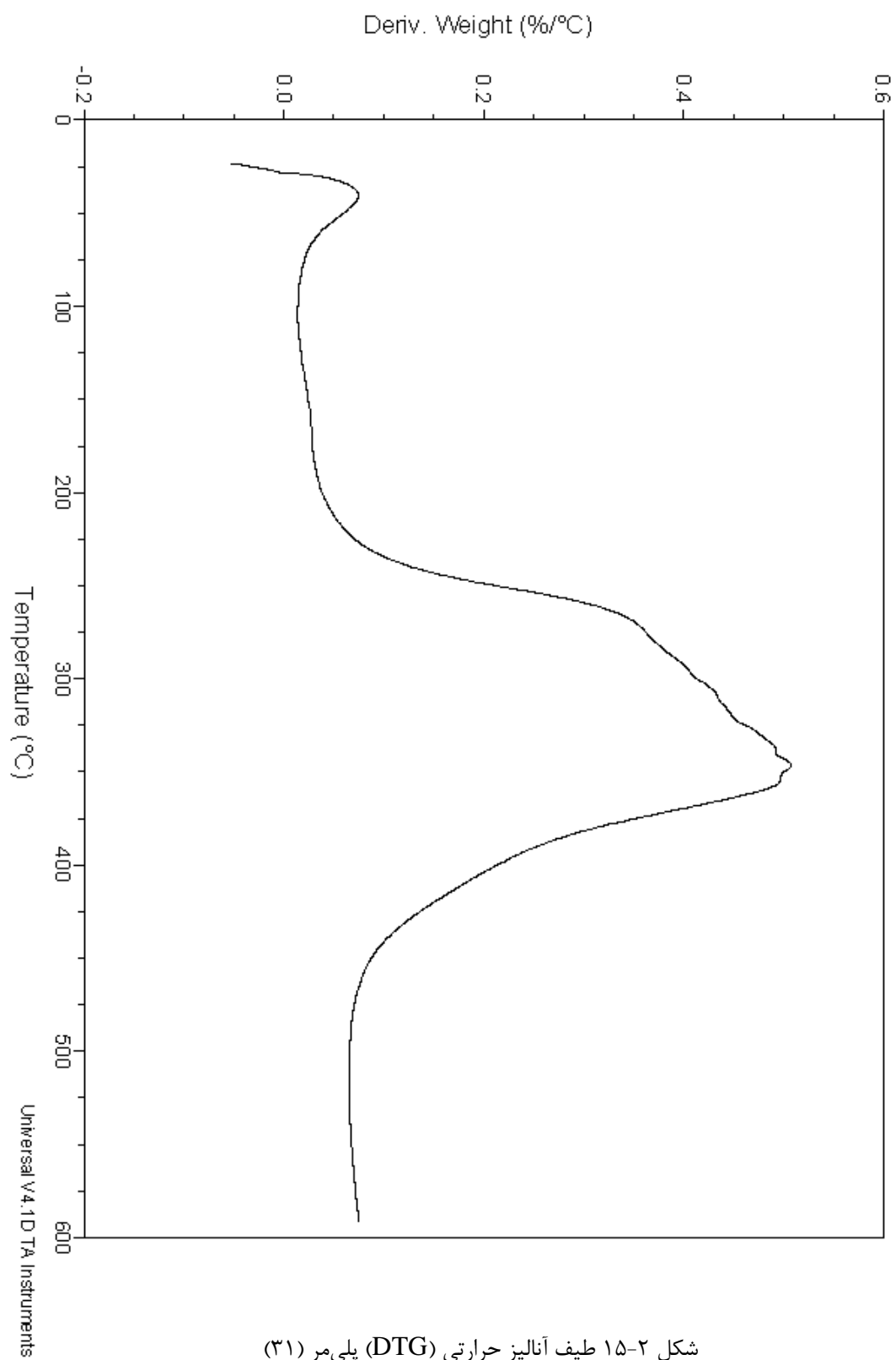
شکل ۲-۱۲ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۳۱)



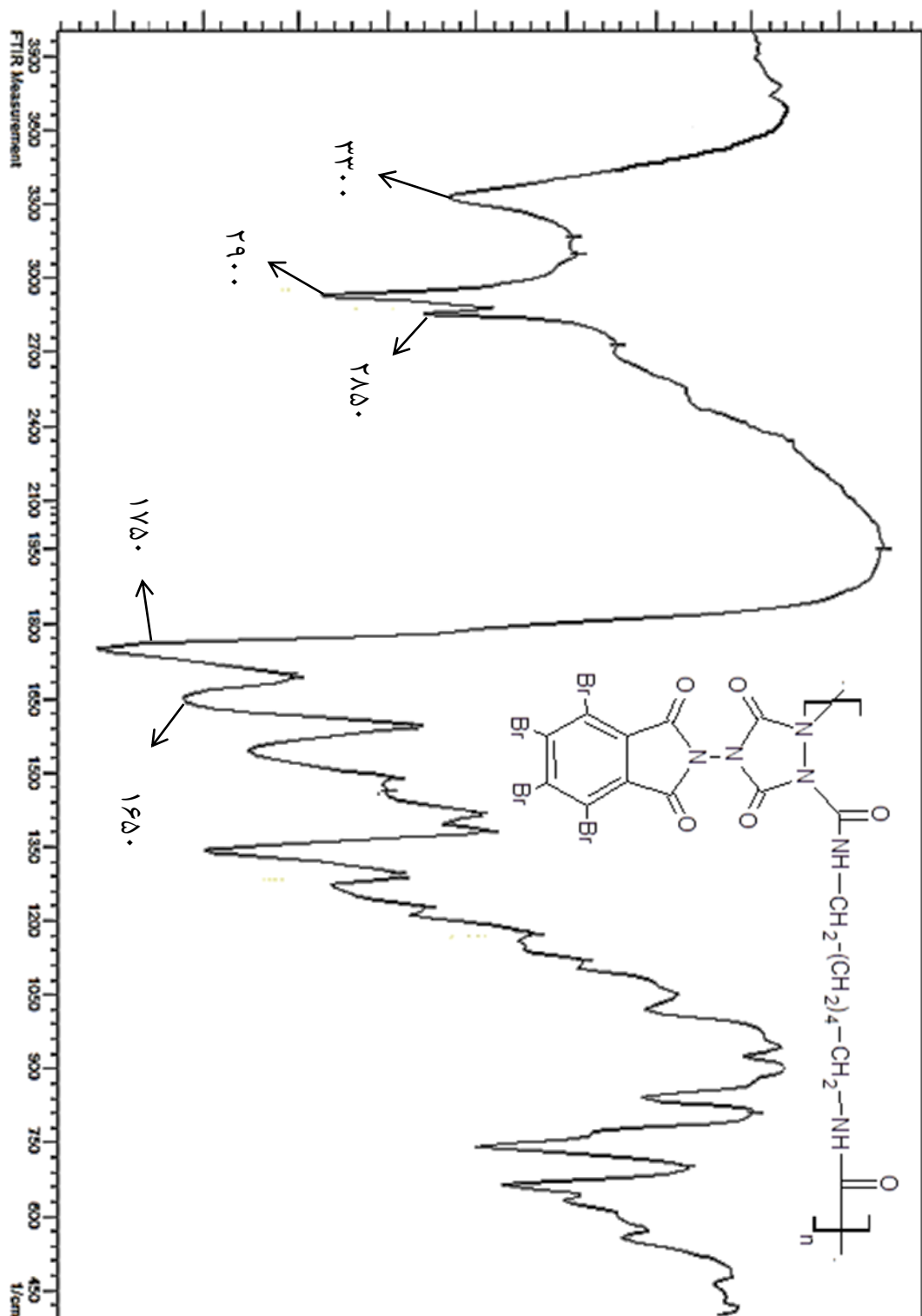
شکل ۲-۱۳ طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (۳۱) در حلال  $\text{DMSO}$



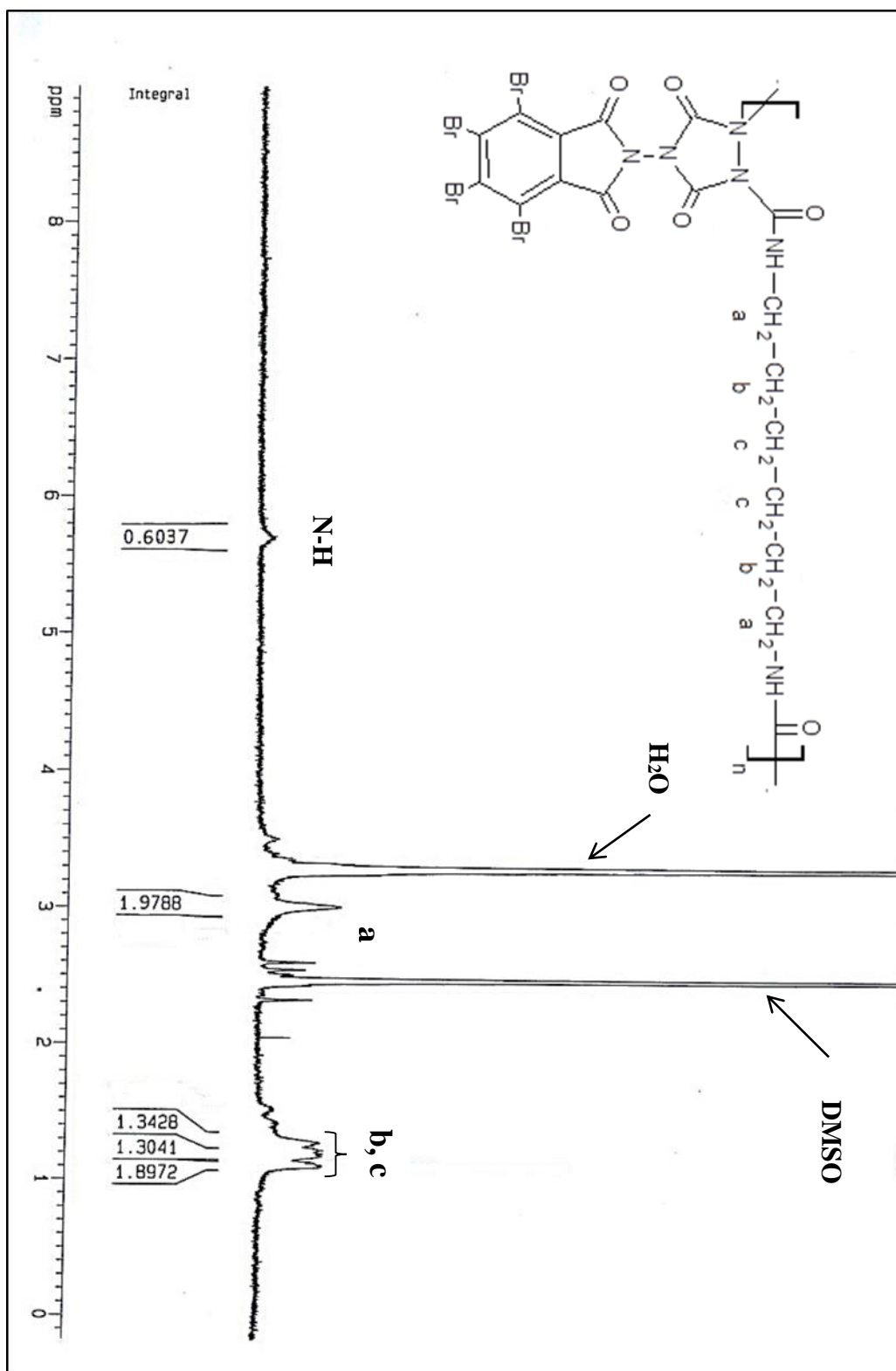
شکل ۲-۱۴ طیف آنالیز حرارتی (TGA) پلی مر (۳۱)



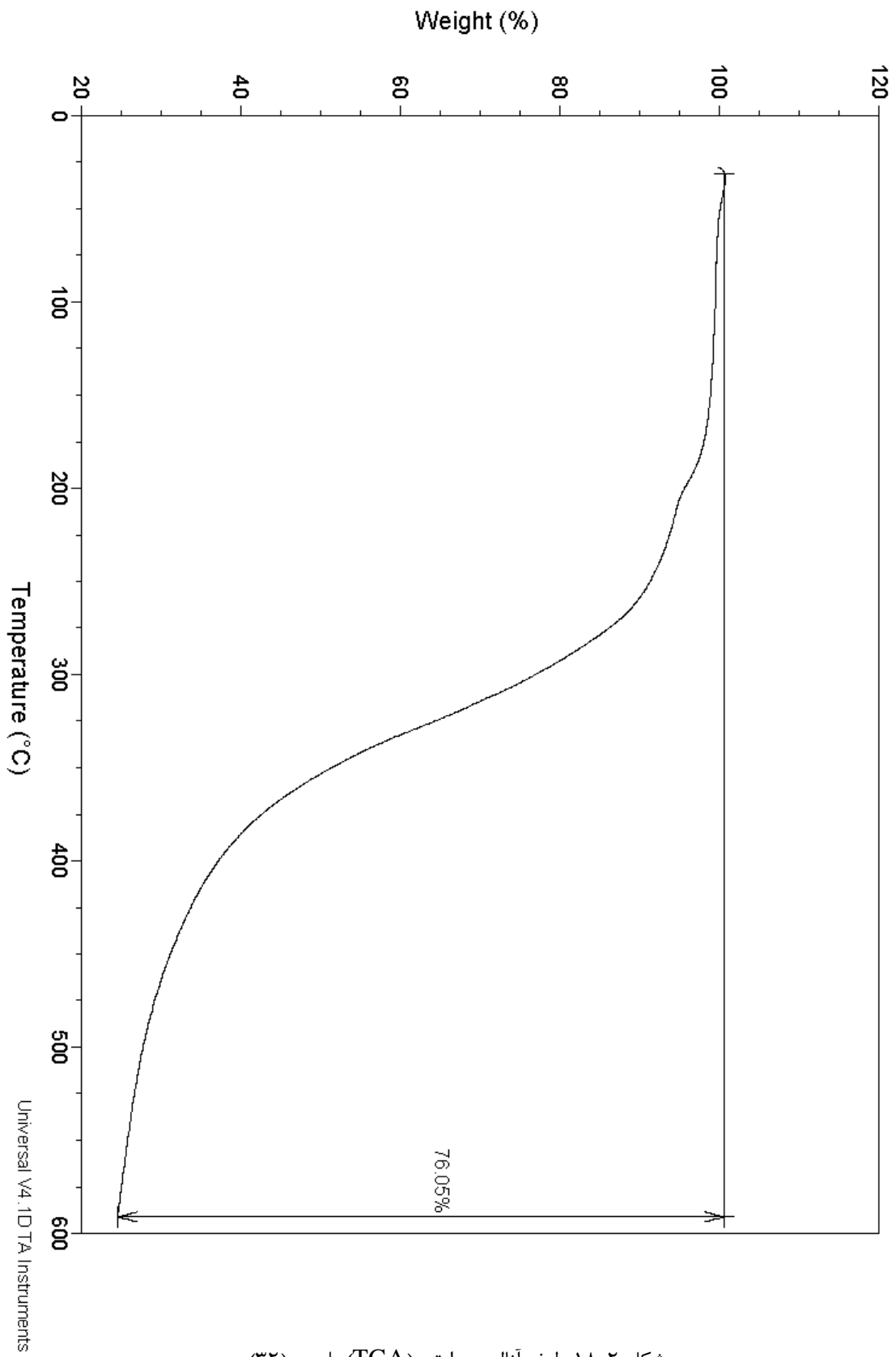
شکل ۲-۱۵ طیف آنالیز حرارتی (DTG) پلی‌مر (۳۱)



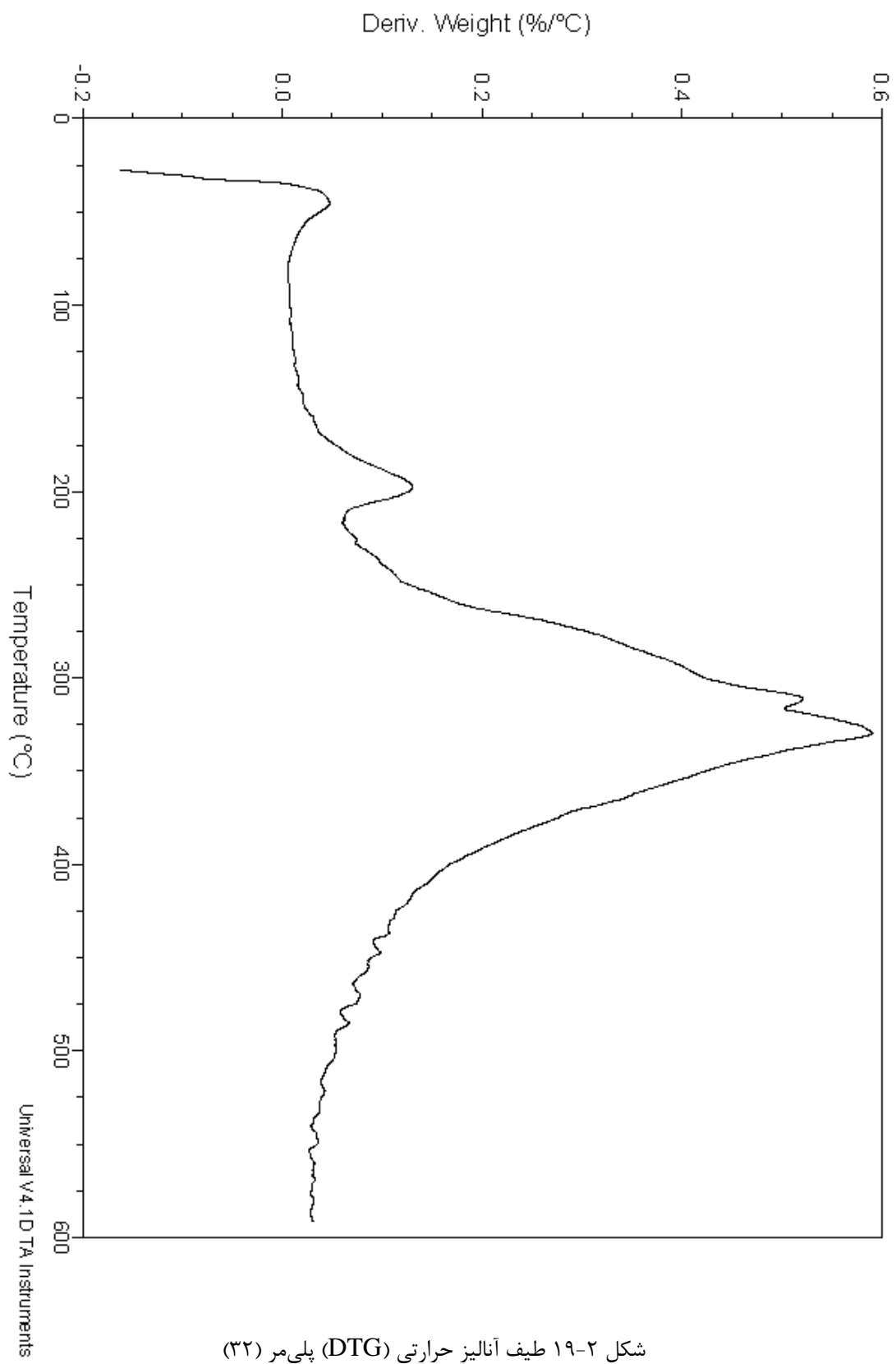
شکل ۲-۱۶ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۳۲)



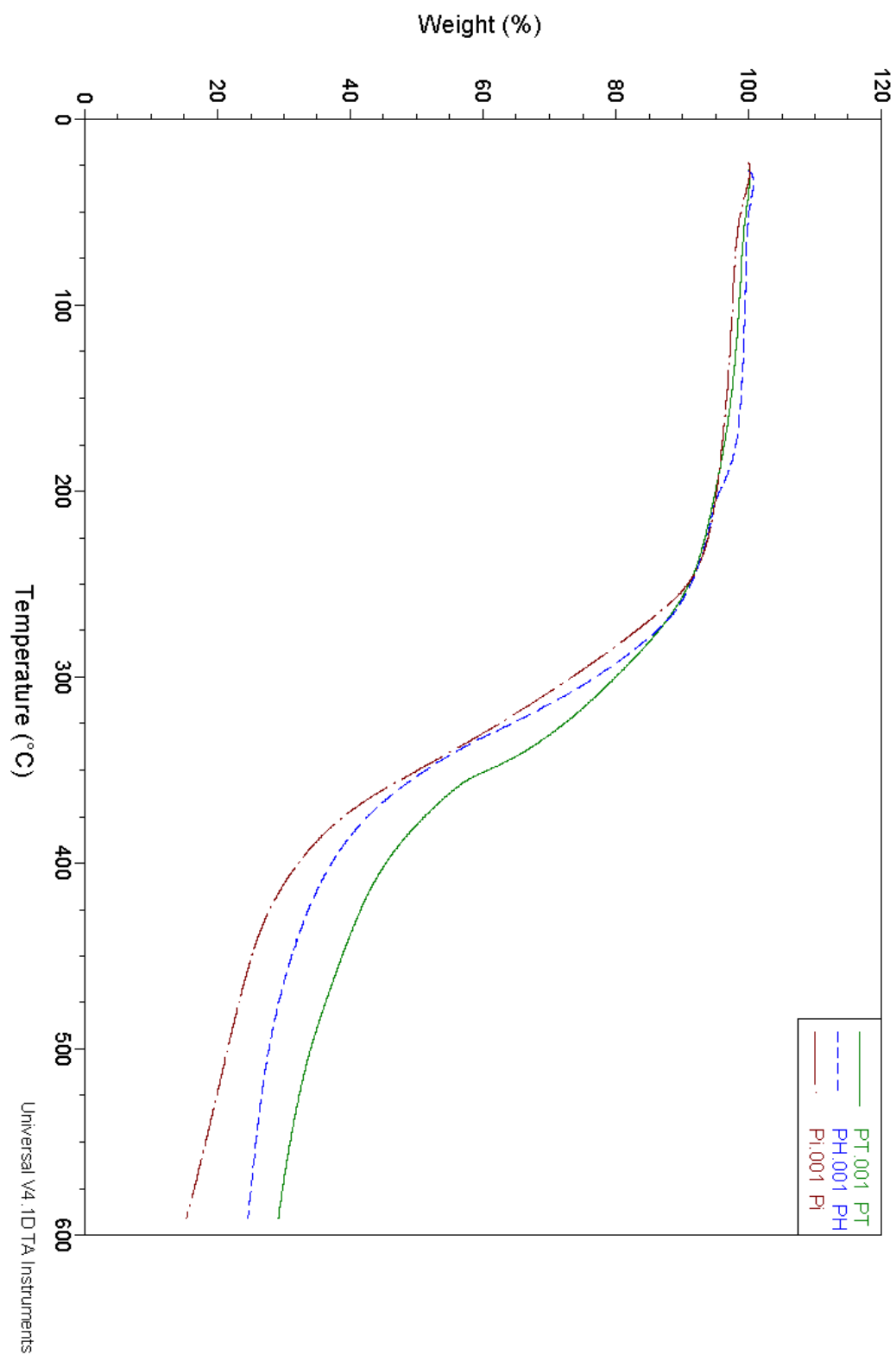
شکل ۲-۱۷ طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (۳۲) در حلال  $\text{DMSO}$



شکل ۱۸-۲ طیف آنالیز حرارتی (TGA) پلی‌مر (۳۲)







شکل (۲-۲۰) طیف آنالیز حرارتی (TGA) پلی‌مرهای (۳۰، ۳۱، ۳۲) به صورت روی هم قرار داده شده است.

خط پر : پلی‌مر (۳۰) و خط-نقطه پلی‌مر (۳۱) و خط‌چین پلی‌مر (۳۲)

# فصل سوم

بخش تجربی

### ۳-۱- دستگاه‌ها

طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ی هیدروژن ( $^1\text{H-NMR}$ ) با میدان  $400\text{ MHz}$ ،  $500\text{ MHz}$  توسط بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشگاه صنعتی شریف 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. طیف‌های مادون قرمز (IR) به وسیله‌ی دستگاه Shimadzu 8400 FTIR Spectrometer ثبت گردیده است. طیف 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)، 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 اندازه‌گیری شده است.

### ۳-۲- مواد اولیه

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

### ۳-۳-تهیه ی ۴-آمینو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (یورازین) (۱۵)

مقدار ۵/۶ گرم (۰/۰۵ مول) از سمی کاربازید هیدروکلرید و مقدار ۵ میلی لیتر (۰/۱ مول) از هیدرازین-هیدرات (۹۹٪-۱۰۰٪) به همراه ۲۵ ml اتانول ۹۵٪ به مدت ۳ ساعت رفلکس شد. در اثر حذف حلال واکنش به وسیله ی تقطیر، محلول شربت ماندی باقی ماند. محلول شربت مانند به همراه ۶ میلی لیتر HCl غلیظ، در حمام شنی به مدت ۲ ساعت در ۲۱۵-۲۱۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد. محتویات واکنش تا دمای محیط سرد شد که رسوب سفید رنگی مشاهده گردید. مقدار ۲۵ میلی لیتر آب سرد به رسوب اضافه و دمای آن تا ۹۰ درجه سانتی گراد افزایش یافت. سپس محلول در ظرف یخ تا دمای ۴- درجه سانتی گراد سرد شد. پس از گذشت ۱۲ ساعت ۱/۵ گرم (۰/۲۶٪) بلورهای سوزنی شکل سفید تشکیل گردید. نقطه ذوب: ۲۷۶-۲۸۰ C°

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۱۰(w), ۳۲۰۰ (s, sh), ۱۶۹۰ (s, sh), ۱۴۶۰ (w, br), ۱۲۳۰ (m), ۱۱۲۰ (w), ۹۶۰ (s), ۷۸۰ (s, sh), ۶۶۰ (m), ۶۰۰ (m) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, TMS): δ ۴/۷ (s, ۲H, NH<sub>2</sub>), ۹/۸ (s, ۲H, NH).

### ۳-۴-تهیه ی تترابرموفتالیمیدو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۲۶)

در یک بالن ته گرد ۵۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، مقدار ۰/۵ گرم (۰/۰۰۴۳ مول) یورازین (۱۵) و ۱/۹۹۷ گرم (۰/۰۰۴۳ مول) تترابرموفتالیک انیدرید و ۵ میلی لیتر N,N-دی متیل-استامید ریخته شد. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه ی سانتی گراد حرارت داده شد. پس از تبخیر حلال، به رسوب حاصل، آب اضافه گردیده و رسوب نارنجی رنگ صاف گردید.

رسوب حاصل با آب داغ شستشو داده شد. مقدار ۲ گرم (۰/۸۰) رسوب نارنجی رنگ حاصل شد. تبلور مجدد رسوب به وسیله‌ی آب و استون انجام گرفت. نقطه ذوب  $340-345\text{ }^{\circ}\text{C}$  مشخصات طیفی:

IR (KBr):  $3300$  (m),  $1758$  (s, sh),  $1460$  (w),  $1373$  (m, sh),  $1272$  (m),  $1203$  (m),  $1149$  (m),  $1087$  (w),  $925$  (w, sh),  $771$  (w, sh),  $663$  (w, sh),  $570$  (w, br)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , TMS):  $\delta$   $11/4$  (s, ۲H, NH).

### ۳-۵- واکنش تترابرموفتالیمیدو-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌اون (۲۶) با

#### فنیل‌ایزوسیانات (۲۷)

در یک بالن ته گرد ۵۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، مقدار ۰/۳ گرم (۰/۰۰۰۵) ترکیب (۲۶) و مقدار ۰/۱۲ گرم (۰/۰۰۱) فنیل‌ایزوسیانات و ۶ میلی‌لیتر  $N,N$ -دی‌متیل‌استامید به همراه دو قطره تری‌اتیل‌آمین اضافه گردید. محلول واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد به هم زده شد. پس از خارج شدن حلال، رسوب زرد رنگی به دست آمد که با آب سرد شستشو داده شد. مقدار رسوب حاصل ۰/۳۶ گرم (۰/۸۵) بود. تبلور مجدد محصول به وسیله‌ی آب و استون انجام شد. نقطه ذوب  $188-200\text{ }^{\circ}\text{C}$

مشخصات طیفی:

IR (KBr):  $3320$  (m),  $1600$  (s),  $1650$  (s),  $1556$  (s),  $1498$  (m),  $1448$  (m),  $1315$  (m, sh),  $1232$  (m),  $860$  (w),  $754$  (m),  $696$  (m, sh)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , TMS):  $\delta$   $6/8$  (t, ۱H, Ph),  $7/2$  (t, ۲H, Ph),  $7/4$  (d, ۲H, Ph),  $8/9$  (s, ۲H, NH)

### ۳-۶- واکنش تترابرموفتالیمیدو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۲۶) با

#### تولین دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۳۰)

۰/۳۵۶ گرم (۰/۰۰۰۲ مول) تولین دی ایزوسیانات و ۰/۵ میلی لیتر N,N-دی متیل استامید خشک در بالن ۱۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۱۱۴۸ گرم (۰/۰۰۰۲ مول) از ترکیب (۲۶) اضافه گردید. مخلوط واکنش ابتدا در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت و سپس در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد و ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانیوی مخلوط واکنش، دما به ۸۵ درجه سانتی گراد رسانده شد. با افزایش گرانیوی طی واکنش پلی مر شدن، به محتویات بالن یک یا دو قطره حلال اضافه شد. ژل به دست آمده در متانول رسوب داده شد. مقدار ۰/۱۵۲۰ گرم (۰/۹۲٪) رسوب قهوه ای رنگ به دست آمد. نقطه ذوب < ۳۵۰، گرانیوی (DMF, ۲۵°C): ۰/۸۳ dl g<sup>-1</sup>, آنالیز حرارتی: T<sub>5</sub> ۲۰۰ C°, T<sub>10</sub> ۲۵۶ C°, بازده کربن در ۶۰۰°C: ۲۸/۹۹٪ است.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۰۰ (m, br), ۲۹۸۵ (m, br), ۱۷۵۱ (s, sh), ۱۶۳۵ (s), ۱۵۳۵ (s, sh), ۱۳۴۲ (s), ۱۲۶۵ (w), ۱۲۰۳ (s), ۱۰۳۵ (w), ۷۸۰ (m), ۷۴۰ (m), ۶۵۵ (m) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, TMS): δ ۲/۲ (s, ۳H, CH<sub>3</sub>), ۷ (s, ۲H, NH), ۷/۳-۸/۴ (m, ۳H, Ph).

آنالیز عنصری پلیمر (۳۰) C<sub>19</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>

C (%)	H (%)	N (%)	تجزیه عنصری
۳۱/۰۰۸	۱/۰۹۵	۱۱/۴۱۹	محاسبه شده
۳۱/۴۷	۱/۱۵	۱۱/۷۶	تجربی

### ۷-۳- واکنش تترابرموفتالیمیدو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۲۶) با

#### ایزوفورون دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۳۱)

۰/۵۲۰ گرم (۰/۰۰۰۲ مول) ایزوفورون دی ایزوسیانات و ۰/۵ میلی لیتر N,N-دی متیل استامید خشک در بالن ۱۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۱۳۱۴ گرم (۰/۰۰۰۲ مول) از ترکیب (۲۶) اضافه گردید. مخلوط واکنش ابتدا در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت و سپس در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد و ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانیوی، دما به ۸۵ درجه سانتی گراد رسانده شد. با افزایش گرانیوی طی واکنش پلی مر شدن، به محتویات بالن یک یا دو قطره حلال اضافه شد. ژل به دست آمده در متانول رسوب داده شد. مقدار ۰/۱۷ گرم (۰/۸۵) رسوب قهوه ای رنگ به دست آمد. نقطه ذوب  $292-273^{\circ}\text{C}$  گرانیوی ( $25^{\circ}\text{C}$ , DMF):  $\text{dlg}^{-1}$  ۰/۷۳ آنالیز حرارتی:  $T_5$   $198^{\circ}\text{C}$ ،  $T_{10}$   $254^{\circ}\text{C}$ ، بازده کربن در  $600^{\circ}\text{C}$ : ۱۵/۱۴% است.

مشخصات طیفی :

IR (KBr):  $3330$  (m),  $2950$  (m),  $1751$  (s, sh),  $1635$  (s),  $1550$  (s),  $1450$  (w),  $1340$  (s),  $1140$  (w),  $1010$  (w),  $780$  (w),  $740$  (m),  $663$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , TMS):  $\delta$  ۱ (m, ۱۱H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), ۱/۲ (s, ۴H, CH<sub>2</sub>), ۳/۱ (s, ۲H, CH<sub>2</sub>), ۳/۶ (s, ۱H, CH), ۵/۶ (br, ۲H, NH).

آنالیز عنصری پلیمر (۳۱)  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_6\text{Br}_4$

تجزیه عنصری	N (%)	H (%)	C (%)
محاسبه شده	۱۰/۷۱۸	۲/۵۷۱	۳۳/۷
تجربی	۱۱/۶۷	۲/۹	۳۴/۰۵

### ۳-۸- واکنش تترابرموفتالیمیدو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۲۶) با

#### هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۳۲)

۰/۰۲۸۶ گرم (۰/۰۰۰۲ مول) هگزامتیلن دی ایزوسیانات و ۰/۵ میلی لیتر N,N-دی متیل استامید خشک در بالن ۵ میلی لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۰۹۵۵ گرم (۰/۰۰۰۲ مول) از ترکیب (۲۶) اضافه گردید. مخلوط واکنش ابتدا در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. سپس در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد و ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانی، دما به ۸۵ درجه سانتی گراد رسانده شد. با افزایش گرانی طی واکنش پلی مر شدن، به محتویات بالن یک یا دو قطره حلال اضافه شد. ژل به دست آمده در متانول رسوب داده شد. مقدار ۰/۱ گرم (۰/۷۱٪) رسوب قهوه ای رنگ به دست آمد. نقطه ذوب °C ۲۷۰-۲۹۱، گرانی (°C ۲۵ dl<sup>-1</sup> DMF): ۰/۷۵، آنالیز حرارتی: °C ۲۱۰ T<sub>5</sub>، °C ۲۶۰ T<sub>10</sub>، بازده کربن در °C ۶۰: ۲۳/۹۵٪ است. مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۳۳۰ (m), ۲۹۳۱ (s, sh), ۱۷۵۱ (s), ۱۶۵۰ (s), ۱۵۴۰ (s, sh), ۱۳۴۲ (s), ۱۲۷۲

(m, sh), ۱۲۱۱(w), ۱۰۲۰ (w), ۸۴۰ (w), ۷۴۰ (m), ۶۵۰ (m, sh) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, TMS): δ ۱/۲ (m, ۸H, CH<sub>2</sub>), ۳/۱ (s, ۴H, CH<sub>2</sub>), ۵/۷ (br, ۲H, NH).

آنالیز عنصری پلیمر (۳۲) C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>

تجزیه عنصری	N (%)	H (%)	C (%)
محاسبه شده	۱۱/۵۱۲	۱/۹۳۳	۲۹/۶۱۶
تجربی	۱۲/۵۹	۱/۴۵	۳۰/۲۶



## مراجع

[۱] الف ( زلفی گل، م، واکنش ۴-پروپیل تری آزلین دی اون با بعضی از دی ان ها و هالوژناسیون برخی از محصولات حاصله، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، پایان نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۷۲ ب) اصغری، ژ، سنتز مونومرها و کوپلیمرهای جدید از طریق واکنش های افزایشی حلقوی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، پایان نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۷۲ ج) مهدویان، ع، تهیه ی پلیمرهای جدید نامتقارن و فعال در برابر نور از طریق واکنش های حلقه زایی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، رساله دکتری، ۱۳۷۸.

- [2] J. Meisenheimer, C. Angerman, O. Finn, E. Vieweg, (1924), *Chem. Ber.*, 57, 1744.
- [3] K. Kaftory, I. Agmon, J. Am, (1984), *Chem. Soc.*, 106, 7785.
- [4] F. Belaj, (1992), *Acta Cryst.*, 1088.
- [5] (a) E. J. Noga, G. T. Barthalmus, M. K. Mitchell, (1986), *Cell Biol. Int. Rep.*, 10, 239; (b) P. N. Craig, (1991), *In Comprehensive Medicinal Chemistry*; C. J. Drayton, Ed.; Pergamon Press: New York; (c) F. M. Awadallah, F. Muller, A. H. Lehmann, A. H. Abadi, (2007), *Bioorg. Med. Chem.*, 15, 5811; (d) M. C. Bagley, T. M. C. Davis, Dix, M. J. Rokicki, D. Kipling, (2007), *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 17, 5107; (e) E. Conchon, F. Anizon, B. Aboab, M. J. Prudhomme, (2007), *Med. Chem.*, 50, 4669.
- [6] (a) X. Lei, N. Zaarur, M. Y. Sherman, J. A. Porco, (2005), *J. Org. Chem.*, 70, 6474; (b) A. Kiriazis, T. Ruffer, S. Jantti, H. Lang, J. Yli-Kauhaluama, (2007), *J. Comb. Chem.*, 9, 263; (c) P. D. Boatman, J. Urban, M. Nguyen, M. Qabar, M. Kahn, (2003), *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 13, 1445; (d) V. M. Kolb, J. P Dworkin, S. L. Miller, (1994), *J. Mol. Evol.*, 38, 549; (e) R. A. Izydore, J.A. Bernal-Ramirez, P. Singh, (1990), *J. Org. Chem.*, 55, 3761.
- [7] S. Mallakpour, Z. Rafiee, (2007), *Polymer.*, 48, 5530.
- [8] T. Shgematsu, M. Tomita, T. Shibahara, M. Nakazawa, S. Munakata, (1977), *Jpn. Patent 52, 83, 562*, *Chem. Abstr.*, 87, p 168017f.
- [9] C. R. Jacobson, A. D. Adamo, C. E. Cosgrove, (1972), *U. S. Patent 3, 663, 564*, *Chem. Abstr.*, 76, p 34259a.

- [10] (a) A. M. Boldi, C. R. Johnson, H. O. Eissa, (1999), *Tetrahedron Lett.*, 40, 619; (b) S. Tanaka, K. Seguchi, K. Itoh, A. Sera, (1994), *J. Chem. Soc.*, Perkin Trans. 1, 2335; (c) Y. Arroya, J. F. Rodriguez, M. Santos, M. A. Sanz Tejedor, I. Vaco, J. L. Garcia Ruano, (2004), *Tetrahedron Asymmetry.*, 15, 1059; (d) P. Y. F Deghati, M. J. Wanner, G. J. Koomen, (1998), *Tetrahedron Lett.*, 39, 4561; (e) S. Meehan, R. D. Little, (1997), *J. Org. Chem.*, 62, 3779; (f) C. Menard, E. Doris, C. Mioskowski, (2003), *Tetrahedron Lett.*, 44, 6591.
- [11] K. Hara, M. Kanzawa, N. Forster, T. Yoshida, (1997), *J. Pyrotech.*, 5, 11.
- [12] K. Hara, M. Kanzawa, T. Yoshida, (1996), *J. Pyrotech.*, 4, 15.
- [13] J. C. Oxley, J. L. Smith, Z. Zhou, R. L. McKenny, (1995), *J. Phys. Chem.*, 99, 10383.
- [14] K. Waki, T. Yamashita, (1992), *Kogyo Kayaku.*, 53, 238.
- [15] F. R. Wright, (1976), *J. Cell. Plast.*, 12, 317.
- [16] V. Otel, (1974), *Ind. Usoara.*, 21, 615.
- [17] O. Makovcova, P. Vaculik, (1961), *Biol. Plant Acad. Sci. Bohemslov.*, 3, 89.
- [18] C. MacLauchlin, I. H. Hall, R. A. Izydore, (1999), *Arch. Pharm.*, 332, 225.
- [19] I. H. Hall, K. Taylor, R. A. Izydore, D. E. Coleman, J. Mitchell, R. Cummings, (1998), *Pharmazie.*, 53, 398.
- [20] I. H. Hall, R. Simlot, R. A. Izydore, (1995), *Arch. Pharm.*, 5, 328.
- [21] R. Simlot, R. A. Izydore, O. T. Wong, A. H. Hall, (1994), *J. Pharm. Sci.*, 83, 367.
- [22] I. H. Hall, O. T. Wong, R. Simlot, M. C. Miller, R. Izydore, (1992), *Anticancer Res.*, 12, 1355.
- [23] M. A. Hahn, R. H. Adamson, (1972), *J. Nat. Cancer Inst.*, 48, 783.
- [24] V. M. Kolb, J. P. Dworkin, S. L. Miller, (1994), *J. Mol. Evol.*, 38, 549.
- [25] S.L. Miller, (1993), *Orig. Life Evol.*, 23, 107.
- [26] R. Izydore, (1996), *J. Org. Chem.* 61, 3733-3737.
- [27] G. Pellizzagri and G. Cuneo, (1894), *Gazz. Chim. Ital.*, 24, 506.
- [28] J. Thiele and E. Uhlfeldere, (1898), *Ann.*, 93, 303.
- [29] L. Bonsignore, F. Cottiglia, G. Loy, D. Secci, (1995), *Heterocycles.*, 41, 303.
- [30] (a) Poth and Bailey, (1923), *Thisjo Urnal.*, 45, 3008; (b) Pinner, (1888), *Ber.*, 21, 1224.

- [31] (a) T. J. Bougalt and J. Leboucq, (1929), *Compt. Rend.*, 188, 1406; (b) T. J. Bougalt and J. Leboucq, (1930) *Bull. Soc. Chim.*, 47, 594; Bougalt and J. Leboucq (1930), *J. pharm. Chim.*, 5, 12.
- [32] (a) H. W. Gausman, C. L. Rhykerd, H. L. Hinderliter, E. S. Scott, L. F. Audrieth, (1953), *Botan. Gaz.*, 114, 292; (b) C. L. Mitchell, H. H. Keasling, E. G. Gross, (1959), *J. Am. Pharm. Assoc.*, 48, 122; (c) O. Macovcova, P. Vaculik, (1961), *Biol. Plant. Acad. Sci.*, 3, 88.
- [33] (a) A. C. Brown, E. C. Pickering, and F. J. Wilson, (1927), *J. Chem. Soc.*, 107; (b) A. M. Munro and F. J. Wilson, (1928), *J. Chem. Soc.*, 1257.
- [34] T. E. Kartvelishvik, (1960), *Soobihch. Akad. Nauk. Gruz.*, 24, 231; (1961) *Chem. Abstr.*, 55, 1912.
- [35] (a) G. D. Bucklev and N. H. Ray, (1949), *J. Chem. Soc.* 1156; (b) G. D. Buckliy and N. H. Ray, (1951), *British Patent.*, 649, 445, (1951), *Chem. Abstr.*, 45, 8560 (c) H. J. Sampson, (1952), *U. S. Patents* 2, 589, 289 and 2, 589, 290, (1952), *Chem. Abstr.*, 46, 11234.
- [36] (a) J. Bailar, (1953), *Inorganic synthesis. McGraw-Hill Book Co. Inc., New York.* p. 31; (b) A. Pinner, (1888), *Ber.* 20, 2358, A. Pinner, (1888), *Ber.* 21, 1219; (c) S. Skinner and S. Ruhemann, (1887), *Ber.*, 20, 3372.

## **Abstract**

tetrabromophthalimido-1,2,4-triazolidine-3,5-dione was prepared via the reaction of tetrabromophthalic anhydride with one mole urazine in DMAc. The structures of the monomer were identified and confirmed by IR,  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$  spectroscopies. This compound, which is a monomer, was then reacted with two moles of phenyl isocyanate and the structure of product as a model compound was identified. The structure of the model compound was determined by IR,  $^1\text{H-NMR}$  spectra. The polymerization of the monomers with stoichiometric amount of various diisocyanates, hexamethylene diisocyanate (HMDI), tolylene diisocyanate (TDI), and isophorane diisocyanate (IPDI), led to new polymers, in high yields and inherent viscosities. These polymers were characterized by using  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopies, viscometry and thermal gravimetric analysis (TGA/DTG).



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M. Sc. Thesis in Organic Chemistry

**Synthesis and polymerization of a new monomer based on a  
hypolipidemic drug, urazine**

S. Habibi

Supervisor:

Dr. H. Nasr-Isfahani

Dr. A. Keyvanloo

Advisor:

Dr. M. Bakherad

December 2012