



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گرایش شیمی آلی

پایان نامه کارشناسی ارشد

تهیه‌ی مونومر و پلیمرهای حاوی داروی ضد چربی یورازین با گروه آویزان

فنیل تیواوره

امیر جوربنیان

استاد راهنما:

دکتر حسین نصر اصفهانی

استاد مشاور:

دکتر علی کیوانلو

شهریور ۱۳۹۱

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگی

به پاس قلب های بزرگشان که فریادس است و سرگردانی و ترس در پناہشان به شجاعت می کراید

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که در سردترین روزگار ان بهترین پشتیبان است

و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند

این مجموعه را به خانواده عزیزم تقدیم می کنم

من دلم سخت گرفته است از این مهمانخانه می ممانکش

روزش تاریک

که به تن هم نشاخته انداخته

چندتن ناهموار چندتن خواب آلود چندتن ناهوشیار... .

خدایا

سرنوشت مرا خیر بنویس

تقدیری مبارک

تا هرچه را تو دیر می خواهی زود نخواهم،

و هرچه را تو زود می خواهی من دیر نخواهم...

به مصداق «من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق» بسی شایسته است

که با درود فراوان خدمت خانواده بسیار عزیز، دلسوز و فداکارم که پیوسته جرعه نوش جام تعلیم و تربیت، فضیلت و انسانیت آنها بوده‌ام و همواره چراغ وجودشان روشنگر راه من در سختی‌ها و مشکلات بوده است، از ایشان تقدیر و تشکر نمایم.

از زحمات بی دریغ اساتید فرهیخته و بزرگوارم در دانشگاه صنعتی شاهرود بخصوص اساتید ارجمندم جناب آقای دکتر نصر اصفهانی که با راهنمایی‌های دلسوزانه خود در پیشبرد این پروژه راهگشای اینجانب بودند و دکتر کیوانلو که با مشاوره‌های خردمندانه یاری‌گر من در این راه بوده و همیشه با روی گشاده پاسخگوی سوالات بنده بودند کمال تشکر و سپاسگزاری را داشته باشم.

همچنین از تمامی دوستان، هم اتاقی‌های عزیزم، همکلاسی‌های گرامیم و بچه‌های دانشکده شیمی که لحظاتی سرشار از صفا و صمیمیت را در کنار خود برایم به یادگار گذاشتند و همیشه اینجانب را مورد لطف و محبت خود قرار داده و به من درس صداقت و مهرورزی آموختند بسیار سپاسگزار باشم.

تعهد نامه

اینجانب **امیر جوربنیان** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان تهیه **مونومر و پلیمر های حاوی داروی ضد چربی یورازین با گروه آویزان فنیل** اوره 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 .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

ترکیب N-فنیل-N'-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون-۴-ایل) اوره از واکنش فنیل ایزوسیانات با ۱ مول یورازین در حلال DMAc ساخته شد. ساختار مونومر به کمک طیف سنجی IR و ^{13}C NMR شناسایی و تأیید شد. این ترکیب با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تولیلن دی ایزوسیانات و ایزوفورون دی ایزوسیانات در حلال DMAc خشک واکنش داده شد، پلی مرهای جدید با گرانشی ۰/۳-۰/۴ به دست آمد. ساختار این پلی مرها به وسیله طیف سنجی IR، ^1H NMR و خواص حرارتی این پلی مرها به وسیله ATG مورد مطالعه قرار گرفت.

ترکیب ۲،۱-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-متوکسی بنزیلیدین آمینو-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون از واکنش ۴-متوکسی بنزیلیدین آمینو-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون همراه برومواتانول در حلال DMAc و باز تری اتیل آمین ساخته شد. ساختار این مونومر جدید به کمک طیف سنجی IR و ^1H NMR شناسایی و تأیید شد. این ترکیب با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تولیلن دی ایزوسیانات و ایزوفوران دی ایزوسیانات در حلال DMAc خشک واکنش داده شد، پلی مرهای جدید با گرانشی ۰/۳۳-۰/۴۵ به دست آمد. ساختار این پلی مرها به وسیله طیف سنجی IR، ^1H NMR و خواص حرارتی این پلی مرها به وسیله TGA مورد مطالعه قرار گرفت.

فهرست

فصل اول

مقدمه

- ۱-۱- یورازین ۱۱
- ۱-۱-۱- خواص و کاربردهای یورازین ۱۱
- ۱-۱-۱-۱- واکنش‌های تشکیل کمپلکس ۸
- ۱-۱-۱-۲- تهیه ی دی آزین ۱۴
- ۱-۱-۱-۳- واکنش‌های حلقه‌زایی ۱۵
- ۱-۱-۱-۴- واکنش‌های هیدرولیز شدن ۱۷
- ۱-۱-۲- بعضی مشتقات یورازین ۱۸

فصل دوم

بحث و نتیجه گیری

- ۱-۲- تهیه ی ۴- آمینو- ۴،۲،۱- تری آزولیدین - ۵،۳- دی اون (پارا- یورازین) (۱) ۲۱
- ۲-۲- تهیه ی N- فنیل- N'- (۴،۲،۱- تری آزولیدین - ۵،۳- دی اون - ۴- ایل) اوره (۴۶) ۲۲
- ۳-۲- تهیه ی ۴- (۴- متوکسی بنزیلیدین آمینو) - ۴،۲،۱- تری آزولیدین - ۵،۳- دی اون (۴۹) ۲۲
- ۴-۲- تهیه ی ۱،۲- بیس (۲- هیدروکسی) - ۴- متوکسی بنزیلیدین آمینو - ۴،۲،۱- تری آزولیدین - ۵،۳- دی اون (۵۱) ۲۳
- ۵-۲- واکنش N- فنیل- N'- (۴،۲،۱- تری آزولیدین - ۵،۳- دی اون - ۴- ایل) اوره (۴۶) با تولیلن دی ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۵۳) ۲۵
- ۶-۲- واکنش N- فنیل- N'- (۴،۲،۱- تری آزولیدین - ۵،۳- دی اون - ۴- ایل) اوره (۴۶) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۵۴) ۲۶
- ۷-۲- واکنش N- فنیل- N'- (۴،۲،۱- تری آزولیدین - ۵،۳- دی اون - ۴- ایل) اوره (۴۶) با ایزوفوران دی ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۵۵) ۲۷
- ۸-۲- واکنش ۱،۲- بیس (۲- هیدروکسی اتیل) - ۴- متوکسی بنزیلیدین آمینو - ۴،۲،۱- تری آزولیدین - ۵،۳- دی اون (۵۱) با تولولیدین دی ایزوسیانات، تهیه پلیمر (۵۷) ۲۷

۲-۹-واکنش ۲،۱-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-متوکسی بنز یلیدین آمینو-۴،۲،۱- تری آزولیدین-۵،۳-
 دی اون (۵۱) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۵۸) ۲۸

۲-۱۰-واکنش ۲،۱-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-متوکسی بنز یلیدین آمینو-۴،۲،۱- تری آزولیدین-۵،۳-
 دی اون (۵۱) با ایزوفوران دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۵۹) ۲۹

فصل سوم

بخش تجربی

۳-۱-دستگاهها ۶۰

۳-۲-مواد اولیه ۶۰

۳-۳- واکنش ۴-آمینو-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (پارا-یورازین)(۱) ۶۱

۳-۴- واکنش N-فنیل-N'- (۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون-۴-ایل)اوره(۴۶) ۶۱

۳-۵- واکنش ۴- (۴-متوکسی بنز یلیدین آمینو)-۴،۲،۱- تری آزولیدین-۵،۳-دی اون(۴۹) ۶۲

۳-۶-تهیه ی ۱،۲-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-متوکسی بنز یلیدین آمینو-۴،۲،۱- تری آزولیدین-۵،۳-
 دی اون (۵۱) ۶۲

۳-۷- واکنش N-فنیل-N'- (۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون-۴-ایل)اوره(۴۶) با
 تولولیدین دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۵۳) ۶۳

۳-۸- واکنش N-فنیل-N'- (۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون-۴-ایل)اوره(۴۶) با
 هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۵۴) ۶۳

۳-۹- واکنش N-فنیل-N'- (۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون-۴-ایل)اوره(۴۶) با
 ایزوفوران دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۵۵) ۶۴

۳-۱۰- واکنش ۱،۲-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-متوکسی بنز یلیدین آمینو-۴،۲،۱- تری آزولیدین-۵،۳-
 دی اون (۵۱) با تولولیدین دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۵۷) ۶۴

۳-۱۱-واکنش ۱،۲-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-متوکسی بنز یلیدین آمینو-۴،۲،۱- تری آزولیدین-۵،۳-
 دی اون (۵۱) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۵۸) ۶۵

۳-۱۲- واکنش ۱،۲-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-متوکسی بنز یلیدین آمینو-۴،۲،۱- تری آزولیدین-۵،۳-
 دی اون (۵۱) با ایزوفوران دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۵۹) ۶۵

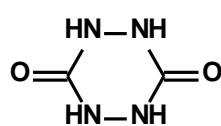
منابع ۶۷

فصل اول

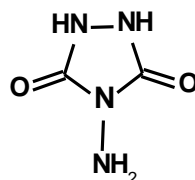
مقدمه

۱-۱- یورازین^۱

یورازین یا پارایورازین دارای نام شیمیایی ۴-آمینو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون است. این ترکیب از مشتقات حلقوی کربوهیدرازیدها بویژه تری آزولها^۲ که در حوزه مطالعاتی بیولوژیکی، صنعتی و تجزیه‌ای قرار می‌گیرند، می‌باشد [۲]. یورازین دارای ساختار حلقوی پنج عضوی تری آزول است که در واکنش‌های شیمیایی به دو شکل (Hur) و (Ur) شرکت می‌کند، در ساختار (Hur) نیتروژن آمینی نوع اول و در (Ur) نیتروژن‌های حلقه پنج عضوی تری آزول عامل اصلی کیلیت می‌باشد [۳]. عمده شواهد نشان می‌دهد که ساختار اصلی آن شامل (Hur) است. این ساختار (Hur) دارای خاصیت اسیدی ضعیف $pK_a = 5/4$ می‌باشد [۴].



(۲)



(۱) Hur

به مولکول یورازین بی‌اوره^۳ نیز می‌گویند، زیرا در ساختار مولکولی خود از دو مولکول اوره متصل به هم به صورت متقارن تشکیل شده است [۵]. مولکول شماره (۲) یک ساختار احتمالی دیگر از یورازین را نشان می‌دهد که هنوز به اثبات نرسیده است [۶].

۱-۱-۱- خواص و کاربردهای یورازین

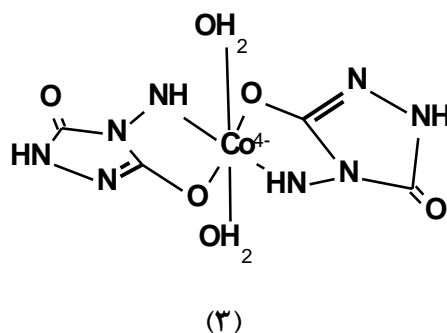
یورازین به دلیل داشتن گروه آمیدی و همچنین گروه آمین نوع اول آزاد، خود به راحتی می‌تواند در واکنش‌های کمپلکس شدن، نوکلئوفیلی، اکسید شدن، حلقه زایی و غیره شرکت کند [۷].

¹ urazine
² Triazole
³ biurea

۱-۱-۱-۱-واکنش‌های تشکیل کمپلکس

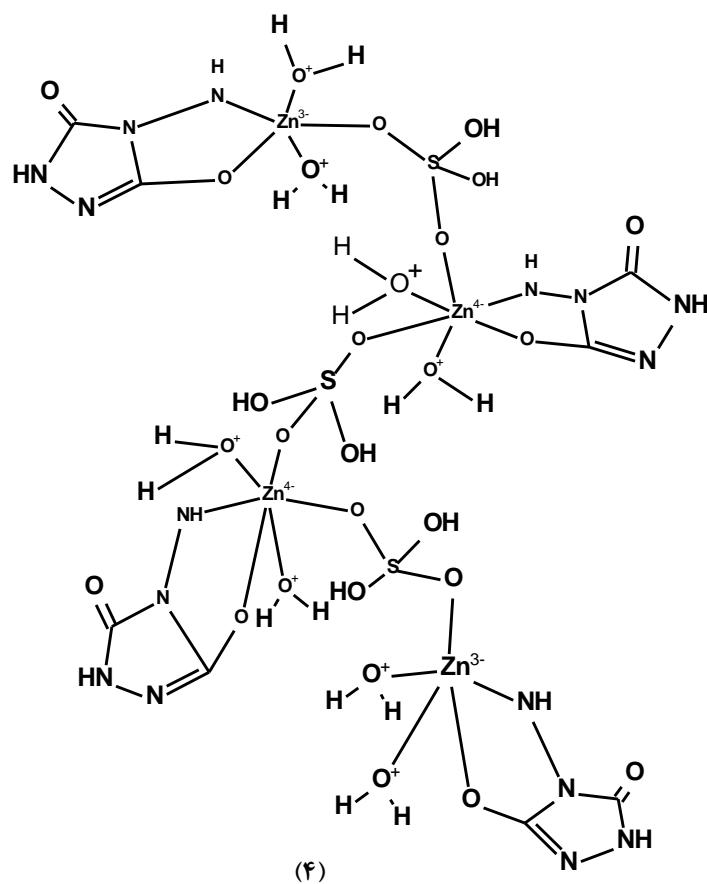
یورازین توانایی تشکیل کمپلکس‌های خنثی (Hur) و یا تک آنیونی (Ur) با فلزهای دو والانسی Zn، Cu، Ni، Co را داراست. در کمپلکس‌های Hur، اتم‌های نیتروژن و اکسیژن به عنوان عامل کیلیت‌ساز عمل می‌کنند، در اثر دپروتونه شدن به عنوان لیگاند تک دندان، سه دندان و چهار دندان عمل می‌کند [۸].

شکل زیر، نمایی از قرار گرفتن اتم‌های N و O مولکول یورازین Hur در کمپلکس $[Co(OH_2)_2(Hur)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ را نشان می‌دهد که در آن مولکول‌های یورازین از طریق اتم‌های N و O به وسیله دو حلقه پنج عضوی کیلیت کننده Co(II) را کئوردینه می‌کنند [۹].



دسته‌ی دیگری از کمپلکس‌ها، دارای ساختار کریستالی (۴) می‌باشند که از یک زنجیره‌ی پلیمری کمپلکس‌های کایرال هشت‌وجهی روی (Zn) تشکیل شده‌اند. اتم فلز مرکزی به کمک عوامل کیلیت‌ساز یورازین Hur (O و N) و دو مولکول آب در موقعیت سیس و اتم اکسیژن گروه سولفات محاصره شده است [۱۰].

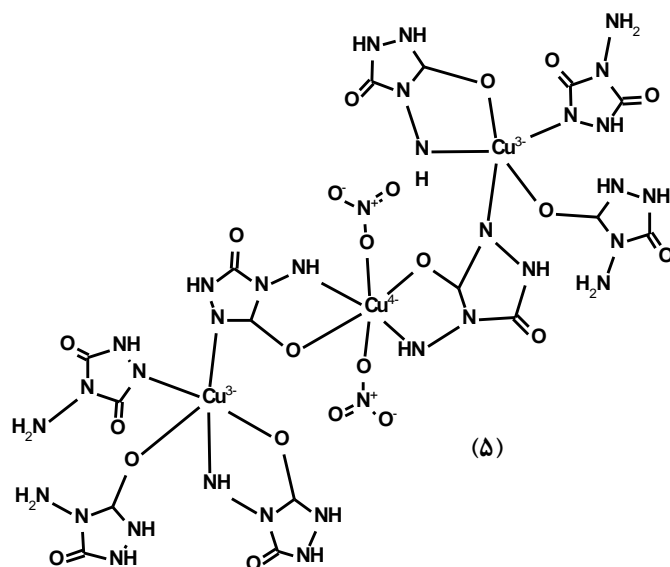




نوع دیگری از کمپلکس‌ها هستند که یورازین به صورت Ur در آنها شرکت می‌کند. در این کمپلکس‌ها فلز مس با دو ظرفیت متفاوت وجود دارد که در آن، یک مس با دو آنیون کیلیت‌ساز یورازین Ur با عناصر کیلیت کننده O و N ساختار هشت وجهی واپیچیده^۴ را تشکیل می‌دهد و یک مس دارای ساختار هرم مربع‌القاعده^۵ است [۱۱]. $[Cu_3(NO_3)_2(ur)_4]n \cdot 6nH_2O$.

⁴ distorted octahedral

⁵ square pyramidal



انواع دیگری از کمپلکس‌های هستند که در آنها یورازین به عنوان عامل کیلیت کننده ظاهر می‌شوند.

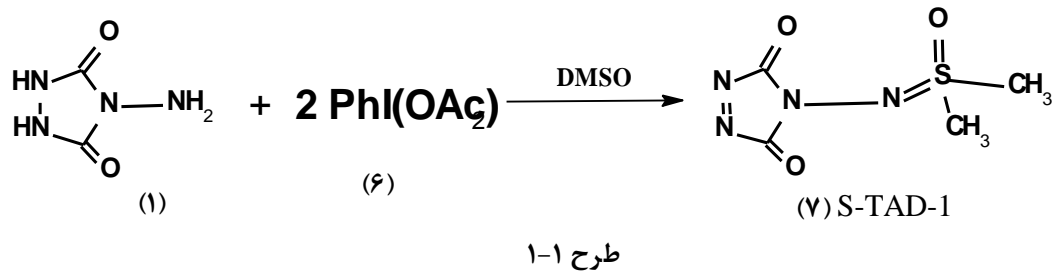
۱-۱-۱-۲-تهیه‌ی دی‌آزین

دی‌آزین‌ها ترکیبات شناخته شده‌ای هستند که به دلیل واکنش‌پذیری بالا، از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. به طور معمول از هیدرولیز بیس‌کاربامات‌ها^۶ با یورازول و یا از اکسیداسیون هیدرازین با سمی‌کاربازاید^۷ تهیه می‌شوند [۱۲]. یک روش جدید تهیه‌ی آنها با استفاده از ۴-(S,S)-دی‌متیل‌سولفوکسیمینو(۱،۲،۴-تری‌آزولین-۵،۳-دی‌اون)^۸ با نام اختصاری S-TAD-1 است [۱۴]. S-TAD-1 به آسانی از واکنش یورازین با دی‌متیل‌سولفوکسید در حضور یدوبنزن‌دی‌استات (IBD3) بدست می‌آید (طرح ۱-۱) [۱۳].

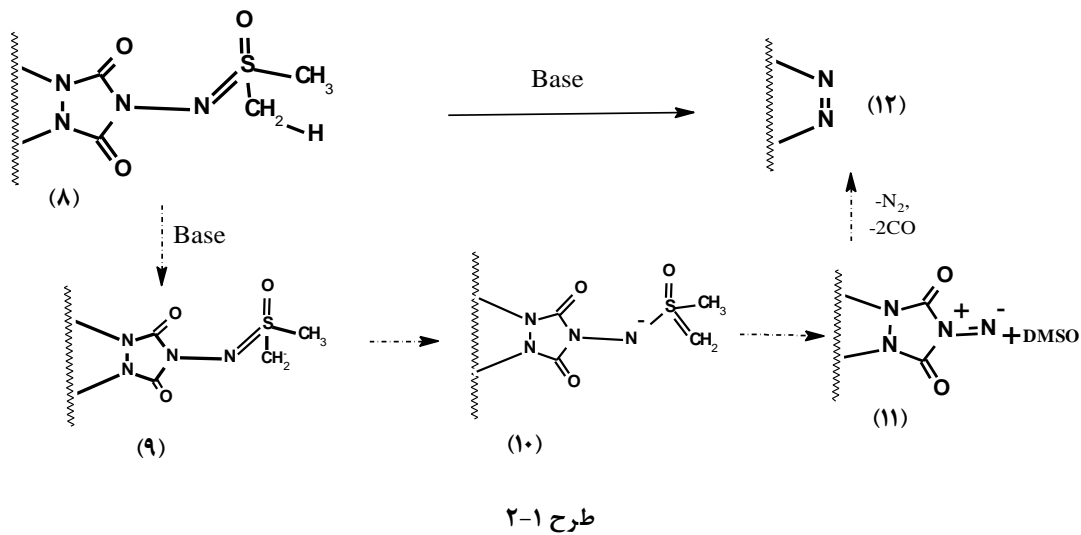
⁶ biscardamate

⁷ semicarbazide

⁸ 4-(S,S-dimethylsulfoximino)-1,2,4-triazoline-3,5-dione



1 S-TAD (7) در اثر واکنش با باز از مسیر رزونانسی زیر به دی‌آزین تبدیل می‌شود (طرح ۲-۱).

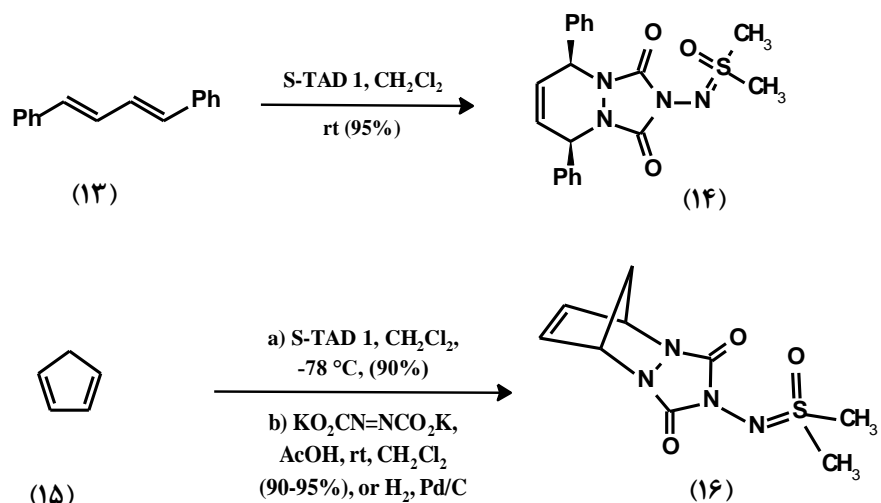


۱-۱-۱-۳-واکنش‌های حلقه‌زایی

از مشتقات یورازین مثل S-TAD-1 در واکنش‌های حلقه‌زایی^۹ دیلز-آلدرجهت تهیه‌ی ترکیبات جدید

استفاده شده است (طرح ۳-۱) [۱۴].

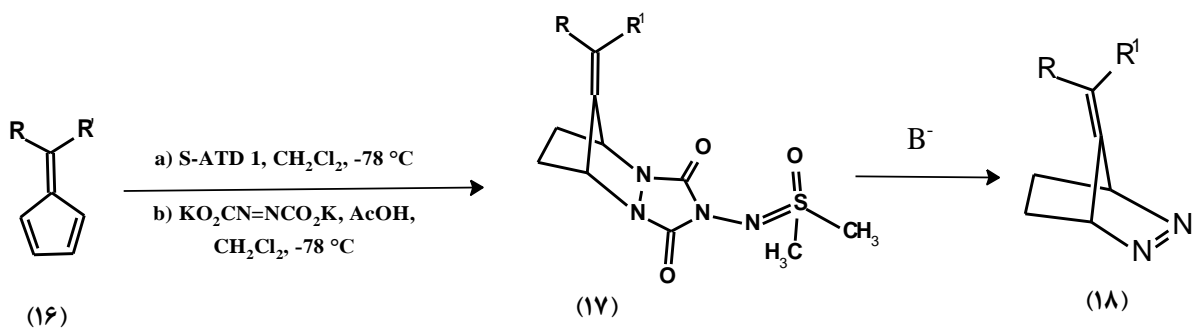
⁹ cycloaddition



طرح ۳-۱

نمونه‌ی دیگری از این واکنش‌ها شامل واکنش S-TAD-1 با مشتقات فولوالن (۱۶) و تشکیل محصول

(۱۷) می‌باشد که در اثر واکنش با باز به دی‌آزین (۱۸) تبدیل می‌شود (طرح ۴-۱) [۱۵].

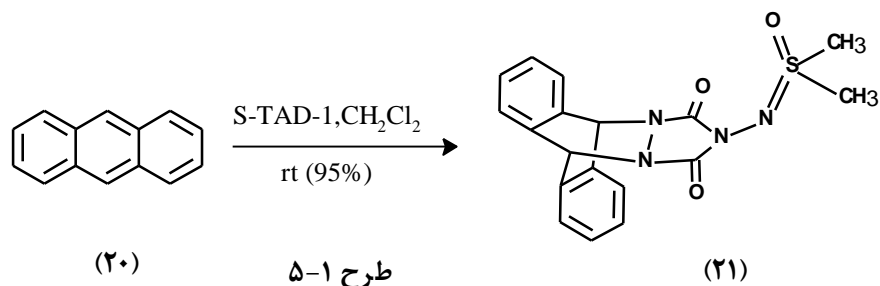


R	R'	Base
H	C ₆ H ₅	K ₂ CO ₃
CH ₃	C ₆ H ₄ -OMe	K ₃ PO ₄

طرح ۴-۱

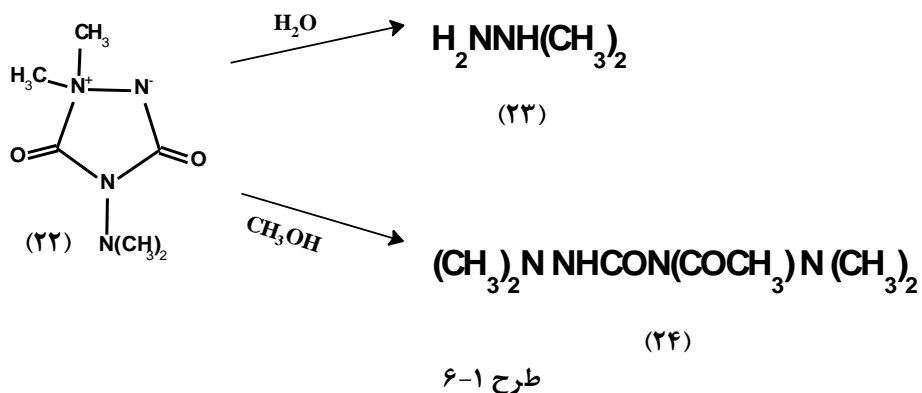
به عنوان نمونه‌ی دیگری از واکنش‌های حلقه‌زایی مشتقات یورازین می‌توان به واکنش S-TAD-1 با

آنتراسن در محلول بازی پتاسیم کربنات اشاره کرد که به صورت زیر مشاهده می‌کنید طرح (۵-۱) [۱۶].

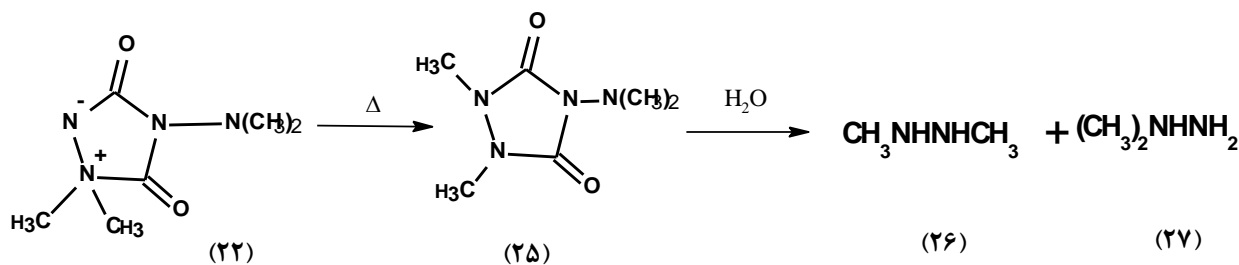


۴-۱-۱-۱-۱-۱ واکنش‌های هیدرولیز شدن

مشتقات نوع چهارم یورازین (یورازونیوم) می‌توانند به راحتی با ترکیبات هسته دوست ضعیف وارد واکنش شوند به عنوان نمونه، مشتق یورازین (۲۲) با آب یا متانول، وارد واکنش شده و به ترکیبات غیر حلقوی (۲۳) یا (۲۴) تبدیل می‌شود (طرح ۶-۱) [۱۷].



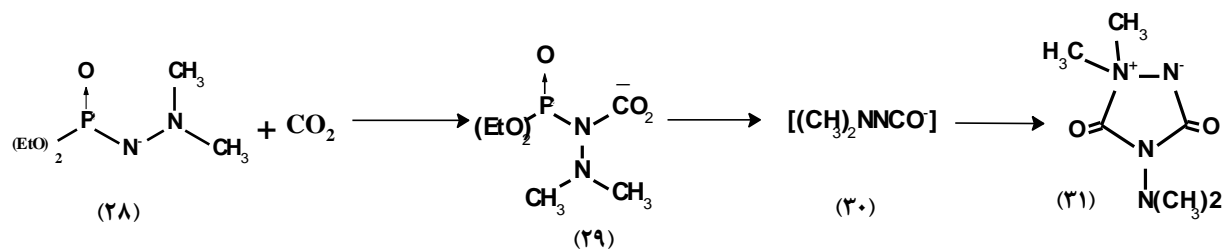
ترکیب (۲۲) در اثر حرارت به مولکول (۲۵) تبدیل می‌شود که ترکیب (۲۵) در اثر هیدرولیز به ترکیبات (۲۶) و (۲۷) تبدیل می‌شود (طرح ۷-۱) [۱۸].



طرح ۷-۱

۱-۱-۲- بعضی مشتقات یورازین

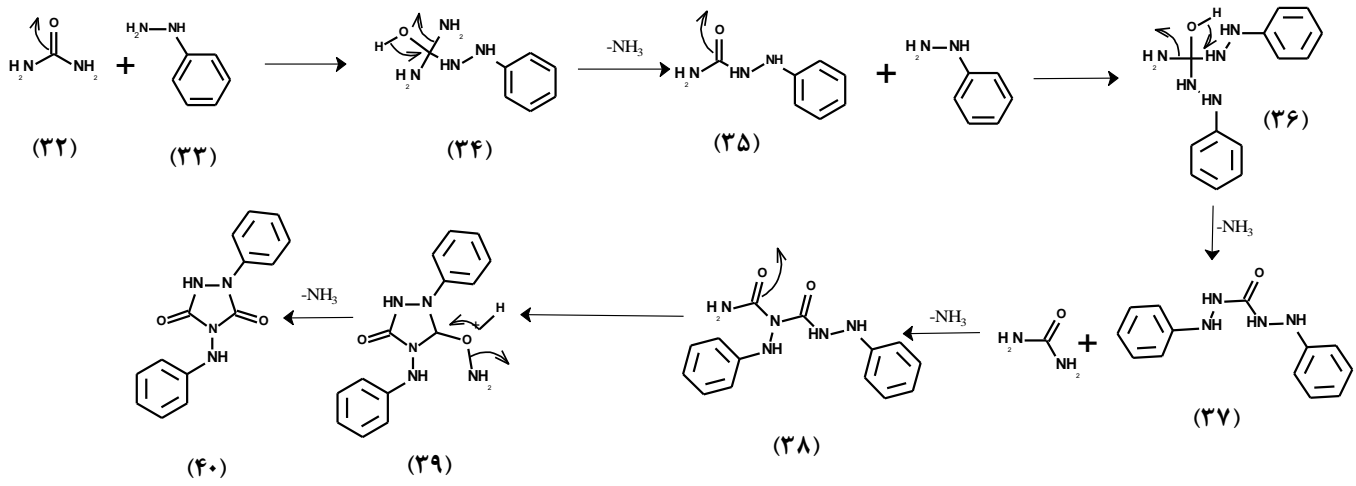
به طور کلی یورازین در بیشتر واکنش‌ها نقش هسته‌دوست را داراست، در واکنش‌های زیر ابتدا به واکنش‌هایی اشاره می‌کنیم که یورازین به عنوان یک هسته در مولکول از طریق واکنش‌گرهای مختلف تهیه می‌شود. از واکنش آنیون فسفرآمید با مولکول‌های کربونیل یک روش راحت و مناسب برای سنتز ترکیبات نیتروژن‌دار است [۱۲]. به عنوان نوعی از این واکنش‌ها کربوکسیلاسیون فسفرآمید (۲۸) مشتقی از N,N-دی‌متیل‌هیدرازین محصول (۳۰) را می‌دهد که با دیمر شدن به مشتق یورازین (۳۱) تبدیل می‌شود (طرح ۸-۱).



طرح ۸-۱

یکی دیگر از مشتقات یورازین ۱-فنیل-۴-آنیلینویورازول (۴۰) می‌باشد، که دارای مکانیسم زیر است

(طرح ۹-۱) [۱۹].



طرح ۹-۱

فصل دوم

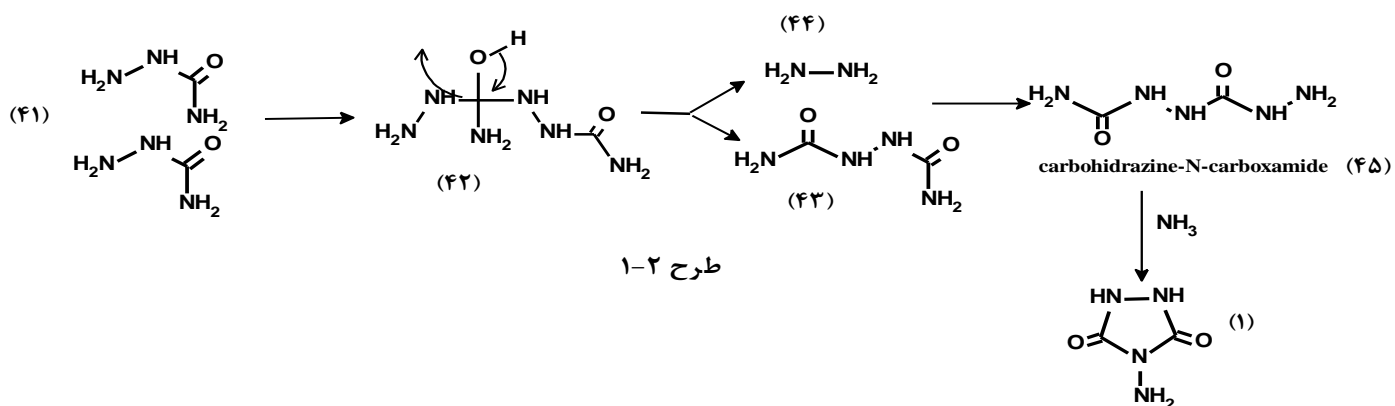
بحث و نتیجه گیری

۱-۲-تهیه ی ۴-آمینو-۴،۲،۱-تری آزلیدین-۵،۳-دی اون (پارا-یورازین) (۱)

این ترکیب ابتدا از واکنش سمی کاربازید هیدروکلرید با هیدرازین هیدرات با نسبت مولی ۱ به ۲ در حلال متانول در حالت رفلاکس قرار گرفته سپس بعد از حذف حلال در حمام شنی در دمای ۲۱۵-۲۱۰ درجه سانتی گراد به همراه HCL غلیظ به مدت ۵ ساعت واکنش داده شد. بعد از اینکه مخلوط واکنش به دمای محیط رسید در ظرف یخ ۴- درجه سانتی گراد قرار داده شد، بعد از ۱۲ ساعت بلورهای سوزنی شکل سفید مشاهده شد.

در طیف مادون قرمز این ترکیب (طرح ۱-۲)، طیف جذبی قوی برای ارتعاشات کششی پیوندهای N-H در ناحیه ی ۳۲۰۰ و ۳۳۰۰ cm^{-1} نشان می دهد. نوار جذبی قوی در 1690 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نوار جذبی قوی را در 1720 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن پیوند C=O است.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، قله ی یک تایی ظاهر شده در ۴/۷ ppm مربوط به پروتون های ایمیدی با سطح زیر پیک دو پروتون می باشد. قله ی یک تایی ظاهر شده در ۹/۸ ppm مربوط به پروتون های آمیدی با سطح زیر پیک دو پروتون می باشد.

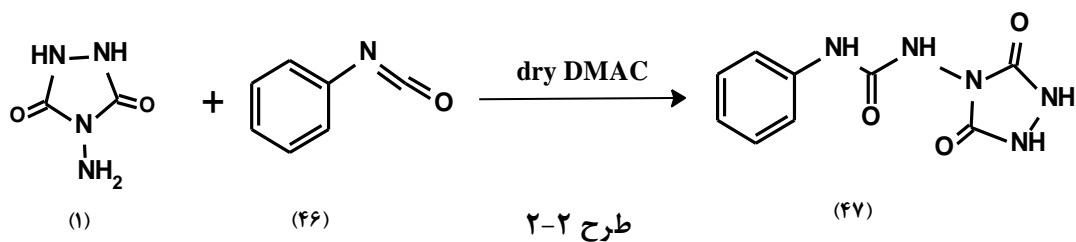


۲-۲-تهیه N-فنیل-N'-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون-۴-ایل)اوره(۴۷)

مقدار ۲ گرم (۰/۰۱۸ مول) پارا-یورازین به همراه ۲/۱۵ گرم (۰/۰۱۸ مول) فنیل ایزوسیانات در حلال DMAc خشک در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. مخلوط واکنش در آب مقطر رسوب داده شده صاف و خشک گردید. رسوب حاصله به وسیله‌ی اتانول شستشو داده شده صاف و خشک گردید (طرح ۲-۲).

طیف مادون قرمز این ترکیب نوار جذبی قوی در 3310 و 3290 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای N-H می‌باشد. همچنین نوار جذبی در 3130 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-H آروماتیک همچنین نوارهای جذبی قوی در 1600 و 1690 cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربونیل می‌باشد. وجود جذب قوی در 1480 cm^{-1} نشان دهنده C=C آروماتیک حلقه بنزن است.

در طیف ^{13}C NMR این ترکیب، تعداد شش قله‌ی کربن مشاهده می‌شود که با ساختار کلی منطبق است. پیک‌های مشاهده شده در جابجایی شیمیایی 139 و 152 ppm مربوط به کربن‌های گروه‌های کربونیل می‌باشد. چهار قله مشاهده شده در جابجایی شیمیایی 118 ، 121 ، 128 و 129 ppm مربوط به چهار کربن گروه فنیل می‌باشد.

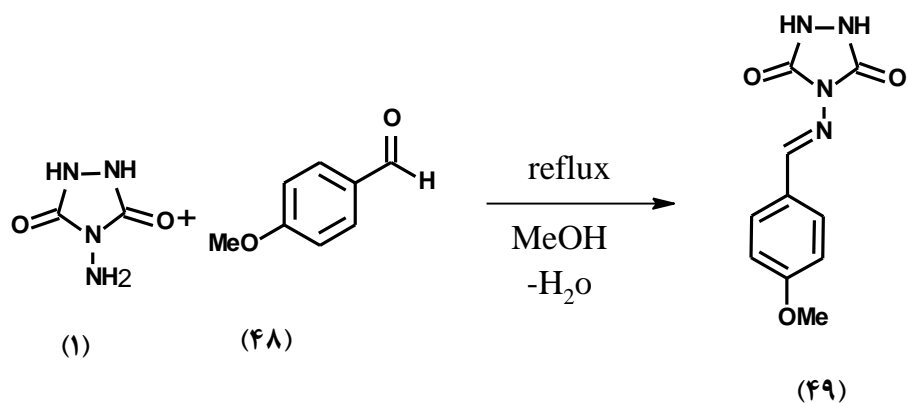


۲-۳-تهیه ۴-(۴-متوکسی بنزیلیدن آمینو)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون(۴۹)

این ترکیب در اثر رفلکس یورازین و ۴-متوکسی بنزالدهید در متانول به مدت ۲۴ ساعت تهیه شد. محصول واکنش به وسیله‌ی آب داغ شستشو داده شد.

طیف مادون قرمز (شکل ۲-۵) این ترکیب (طرح ۲-۳)، نوار جذبی قوی در 3400 cm^{-1} و 3500 cm^{-1} برای ارتعاشات کششی پیوند N-H نشان می‌دهد. نوار جذبی مشاهده شده در 3000 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-H آروماتیک می‌باشد. نوار جذبی قوی در 1690 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=O است. نوار جذبی قوی در ناحیه 1610 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C=C آروماتیک است.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، قله‌ی یک تایی ظاهر شده در $3/9\text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های گروه متوکسی با سطح زیر پیک سه پروتون می‌باشد. دو قله‌ی دو تایی در $7/3\text{ ppm}$ تا $7/7\text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های حلقه‌ی آروماتیک است. C-H ایمنی به صورت قله‌ی یک تایی در $9/2\text{ ppm}$ ظاهر شده است. قله‌ی پهن ظاهر شده در $10/4\text{ ppm}$ مربوط به گروه‌های NH می‌باشد.



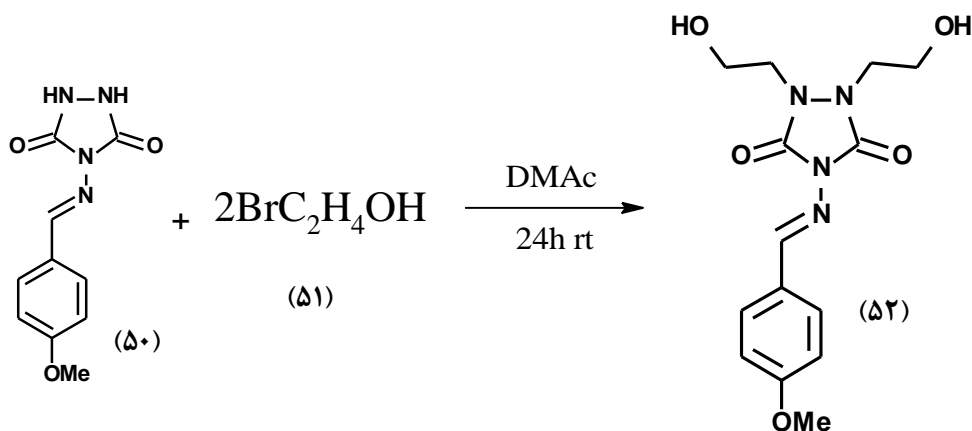
طرح ۲-۳

۲-۴-تهیه‌ی ۲،۱-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-متوکسی بنزیدین آمینو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۵۲)

این ترکیب در اثر واکنش ماده شماره ۳۶ درحلال DMAC و باز تری اتیل آمین در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت تهیه شد ماده بدست آمده با آب سرد شستشو داده شد.

طیف مادون قرمز این ترکیب، (طرح ۲-۴) نوار جذبی ظاهر شده در 3350 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی O-H الکلی می‌باشد، نوارهای جذبی 3000 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-H آروماتیک است، نوار جذبی قوی در 1690 و 1720 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل می‌باشد.

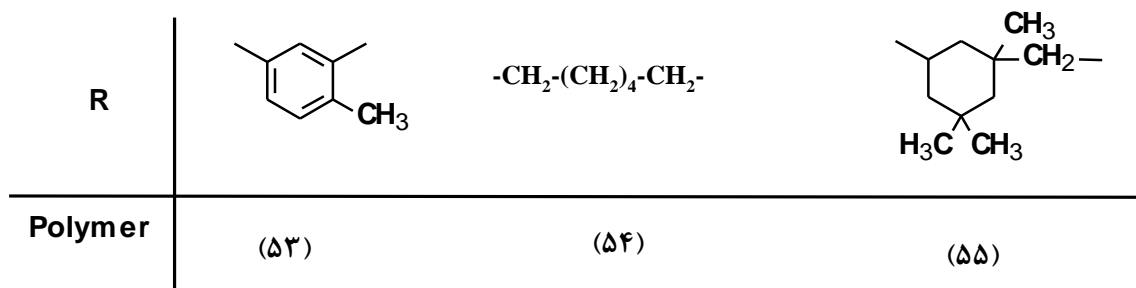
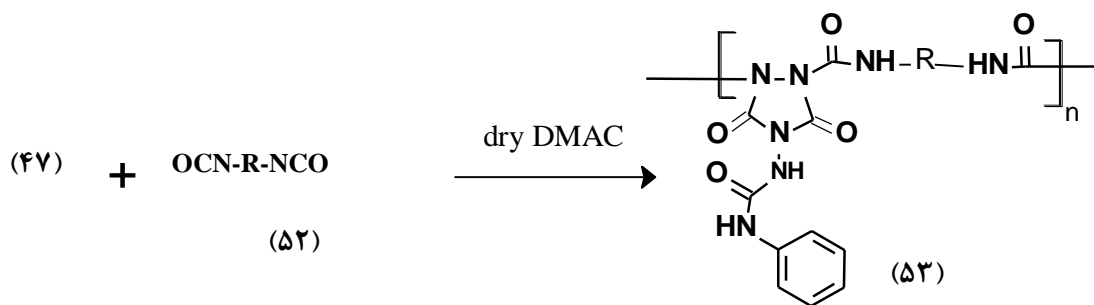
در طیف $^1\text{H NMR}$ مجموعاً ۱۶ هیدروژن را در ترکیب تایید می‌کند، قله‌ی چندتایی در جابجایی شیمیایی ۳/۴۷ تا ۳/۵۱ ppm مربوط به گروه‌های N-متیلن می‌باشد، سیگنال یکتایی مشاهده شده در جابجایی شیمیایی ۳/۸۱ ppm با انتگرال سه هیدروژن مربوط به گروه متوکسی می‌باشد، سیگنال چندتایی مشاهده شده در جابجایی شیمیایی ۳/۹۴ تا ۳/۹۷ ppm مربوط به گروه‌های متیلن متصل به اکسیژن می‌باشد. قله‌ی مربوط به دو گروه هیدروکسی در جابجایی شیمیایی ۴/۸۱ ppm به صورت یکتایی با سطح زیر قله‌ی دو پروتون ظاهر شده است. همچنین قله‌ی مربوط به هیدروژن‌های آروماتیک به صورت دوتا دوتایی در جابجایی‌های ۷/۱۰ تا ۷/۱۲ ppm و همچنین ۷/۸۹ تا ۷/۹۱ ppm ظاهر شده است. قله‌ی مربوط به ۹/۱۵ ppm مربوط به هیدروژن ایمیدی می‌باشد.



طرح ۲-۴

۵-۲-واکنش N-فنیل-N'-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون-۴-ایل)اوره(۴۷) با تولیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۵۳)

ترکیب (۴۷) با تولیلن دی ایزوسیانات با مقدار مولی برابر، واکنش داده شد. مخلوط واکنش ابتدا در دمای صفر درجه سانتی گراد در جو آرگون به مدت ۶ ساعت بهم زده شد، سپس در دمای محیط به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت، پس از افزایش گرانی به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت، سپس در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت به هم زده شد، لازم به ذکر است که در این واکنش تمامی مراحل فوق در جو آرگون انجام شد. محصول واکنش با متانول رسوب داده شد (طرح ۵-۲).



طرح ۵-۲

در طیف مادون قرمز این ترکیب نوار جذبی قوی مربوط به ارتعاش کششی N-H را در ۳۱۰۰ تا cm^{-1} نشان می دهد نوار جذبی قوی در 2950 cm^{-1} مربوط به گروه های CH آلیفاتیک است. ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن مربوط به گروه های کربونیل جذبهایی را در محدوده ۱۶۲۰ تا 1760 cm^{-1} نشان می دهد.

در طیف $^1\text{H NMR}$ این ترکیب این ترکیب سیگنال یکتایی در جابجایی $2/19$ را نشان می‌دهد که مربوط به گروه‌های متیل موجود در پلیمر است. سیگنال‌های ظاهر شده در جابجایی شیمیایی $6/79$ تا $8/14$ ppm مربوط به هیدروژن‌های آروماتیک و سیگنال‌های $8/90$ تا $9/26$ مربوط به گروه‌های N-H می‌باشد.

آنالیز حرارتی این ترکیب 5% کاهش وزن را در دمای 235 درجه سانتی‌گراد و 10% کاهش وزن را در دمای 291 درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن 22% از جرم پلیمر را در 600 درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. گرانشی این پلیمر $0/4 \text{ dl g}^{-1}$ است که نشان دهنده جرم مولکولی حدود 40000 می‌باشد.

۲-۶- واکنش N-فنیل-N'-آزولیدین-۳،۵-دی اون-۴-ایل)اوره(۴۷) با هگزامتیلن‌دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (۵۴)

ترکیب (۴۷) با هگزامتیلن‌دی‌ایزوسیانات (۵۴) با مقدار مولی برابر، واکنش داده شد. واکنش ابتدا در دمای محیط و در حلال DMAc خشک به مدت 24 ساعت آغاز شد. سپس با افزایش دما به 40 درجه سانتی‌گراد به مدت 12 ساعت، 60 درجه سانتی‌گراد به مدت 24 ساعت و 80 درجه سانتی‌گراد به مدت 24 ساعت ادامه یافت، ماده‌ی حاصل شده در متانول رسوب داده شد.

طیف مادون قرمز این ترکیب نوار جذبی قوی مربوط به ارتعاش کششی N-H 2780 تا 3540 cm^{-1} را نشان می‌دهد. ارتعاشات کششی مربوط به گروه‌های کربونیل جذبهایی را در محدوده 1680 تا 1780 cm^{-1} نشان می‌دهد.

گرانشی این پلیمر $0/32 \text{ dl g}^{-1}$ است که نشان دهنده جرم مولکولی حدود 32000 می‌باشد.

۷-۲- واکنش N-فنیل-N'-(۴،۲،۱)-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون-۴-ایل)اوره(۴۷) با ایزوفورون دی ایزوسیانات، تهیهی پلیمر(۵۵)

ترکیب (۴۷) با ایزوفورون دی ایزوسیانات (۵۵) با مقدار مولی برابر، واکنش داده شد. مخلوط واکنش ابتدا در دمای محیط و در حلال DMAc خشک به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. سپس با افزایش دما به ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت، ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت و ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت واکنش ادامه یافت، ماده‌ی حاصل شده در متانول رسوب داده شد.

طیف مادون قرمز این ترکیب، نوارهای جذبی قوی در ۳۰۰۰ و 3450 cm^{-1} که مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های N-H موجود در پلیمر می‌باشد. همچنین نوارهای جذبی قوی ظاهر شده در ۱۶۰۰ تا cm^{-1} ۱۷۵۰ که وجود گروه‌های کربونیل موجود در پلیمر می‌باشد.

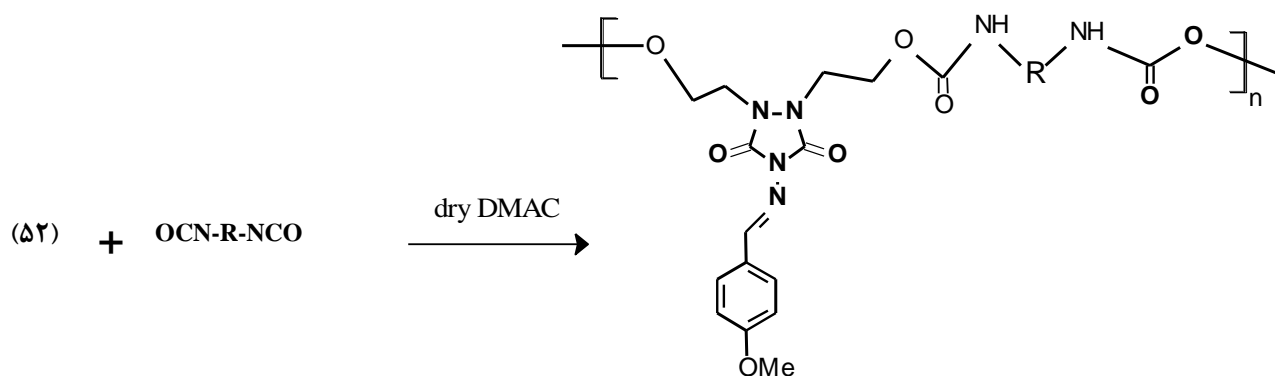
گرانروی این پلیمر 0.30 dl g^{-1} است که نشان دهنده جرم مولکولی حدود ۳۰۰۰۰ می‌باشد.

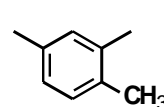
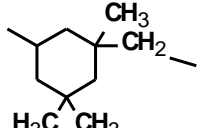
۸-۲- واکنش ۲،۱-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-متوکسی بنزیلیدین آمینو-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۵۲) با تولیلن دی ایزوسیانات، تهیهی پلیمر(۵۶)

ترکیب (۵۲) با تولیلن دی ایزوسیانات با مقدار مولی برابر در حلال، واکنش داده شد. مخلوط واکنش ابتدا در دمای صفر درجه سانتی‌گراد در جو آرگون به مدت ۶ ساعت به هم زده شد، سپس در دمای محیط به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت، پس افزایش گرانروی به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد درجه قرار گرفت، سپس در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد، پلیمر حاصل در متانول رسوب داده شد (طرح ۳-۵).

طیف مادون قرمز این ترکیب، نوارهای جذبی پهن ظاهر شده از ۳۱۰۰ تا 3400 cm^{-1} مربوط به گروه‌های N-H در پلیمر می‌باشد. نوار جذبی مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیلی در ناحیه ۱۶۲۰ تا cm^{-1} ۱۷۶۰ ظاهر گشت.

آنالیز حرارتی این ترکیب، ۵٪ کاهش وزن را در دمای ۳۰۸ درجه سانتی‌گراد و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای ۳۶۴ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۱۴٪ از جرم پلیمر را در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. گرانیوی این پلیمر 0.42 dl g^{-1} است که نشان دهنده جرم مولکولی حدود ۴۲۰۰۰ می‌باشد.



R		$-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-$	
Polymer	(۵۶)	(۵۷)	(۵۸)

طرح ۵-۲

۲-۹-واکنش ۲،۱-بیس (۲-هیدروکسی اتیل)-۴-متوکسی بنزیدین آمینو-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۵۲) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۵۷)

ترکیب (۵۲) را با هگزامتیلن دی ایزوسیانات با مقدار مولی برابر، واکنش داده شد. مخلوط واکنش ابتدا در دمای محیط و در حلال DMAC خشک به مدت ۲۴ ساعت بهم زده شد. سپس در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت، ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت و ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴

ساعت واکنش ادامه یافت تا مخلوط واکنش گرانیوی ظاهری خوبی را نشان دهد، مخلوط واکنش در متانول رسوب داده شد.

در طیف مادون قرمز این ترکیب، جذب‌های قوی از 3200 تا 3400 cm^{-1} مربوط ارتعاش کششی N- می‌باشد. همچنین جذب‌های قوی و تیز در اعداد موجی 1630 تا 1760 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل موجود در پلیمر می‌باشد.

در طیف $^1\text{H NMR}$ قله‌های مربوط به پروتون‌های آلیفاتیک از $1/37$ تا $5/04\text{ ppm}$ ظاهر شده است و قله‌های ظاهر شده از $6/76$ تا $9/15\text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های آروماتیک، آمیدی و ایمیدی می‌باشد. گرانیوی این پلیمر $0/38\text{ dl g}^{-1}$ است که نشان دهنده جرم مولکولی حدود 38000 می‌باشد.

۲-۱۰- واکنش ۲،۱- بیس (۲- هیدروکسی اتیل)- ۴- متوکسی بنزیلیدین آمینو- ۱،۲،۴-

تری آزولیدین- ۳،۵- دی اون (۵۲) با ایزوفوران دی ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (۵۸)

ترکیب (۵۲) را با ایزوفورون دی ایزوسیانات با مقدار مولی برابر، واکنش داده شد. مخلوط واکنش در دمای محیط و در حلال DMAC خشک به مدت ۲۴ بهم زده شد. سپس در دمای 40 درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت، 60 درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت و 80 درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت واکنش ادامه یافت تا مخلوط واکنش گرانیوی ظاهری زیادی را نشان دهد ماده‌ی مخلوط واکنش در متانول رسوب داده شد.

در طیف مادون قرمز این ترکیب، جذب قوی از 3000 تا 3500 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه N-H می‌باشد. همچنین جذب‌های قوی از 1600 تا 1690 cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربونیل می‌باشد.

در طیف $^1\text{H NMR}$ این ترکیب، قله‌های مربوط به پروتون‌های آلیفاتیک از $0/67$ تا $5/07\text{ ppm}$ ظاهر شده اند و سیگنال‌های موجود از $6/76$ تا $9/15\text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های آروماتیک، آمیدی و ایمینی می‌باشد.

آنالیز حرارتی این ترکیب کاهش وزن ۳٪ را در دمای ۲۲۳ درجه سانتی‌گراد، ۵٪ را در ۲۹۰ درجه سانتی‌گراد، ۱۰٪ را در ۳۶۲ درجه سانتی‌گراد و باقی مانده ۱۸٪ را در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. گرانروی این پلیمر 0.33 dl g^{-1} است که نشان دهنده جرم مولکولی در حدود ۳۳۰۰۰ می‌باشد.

نتیجه گیری

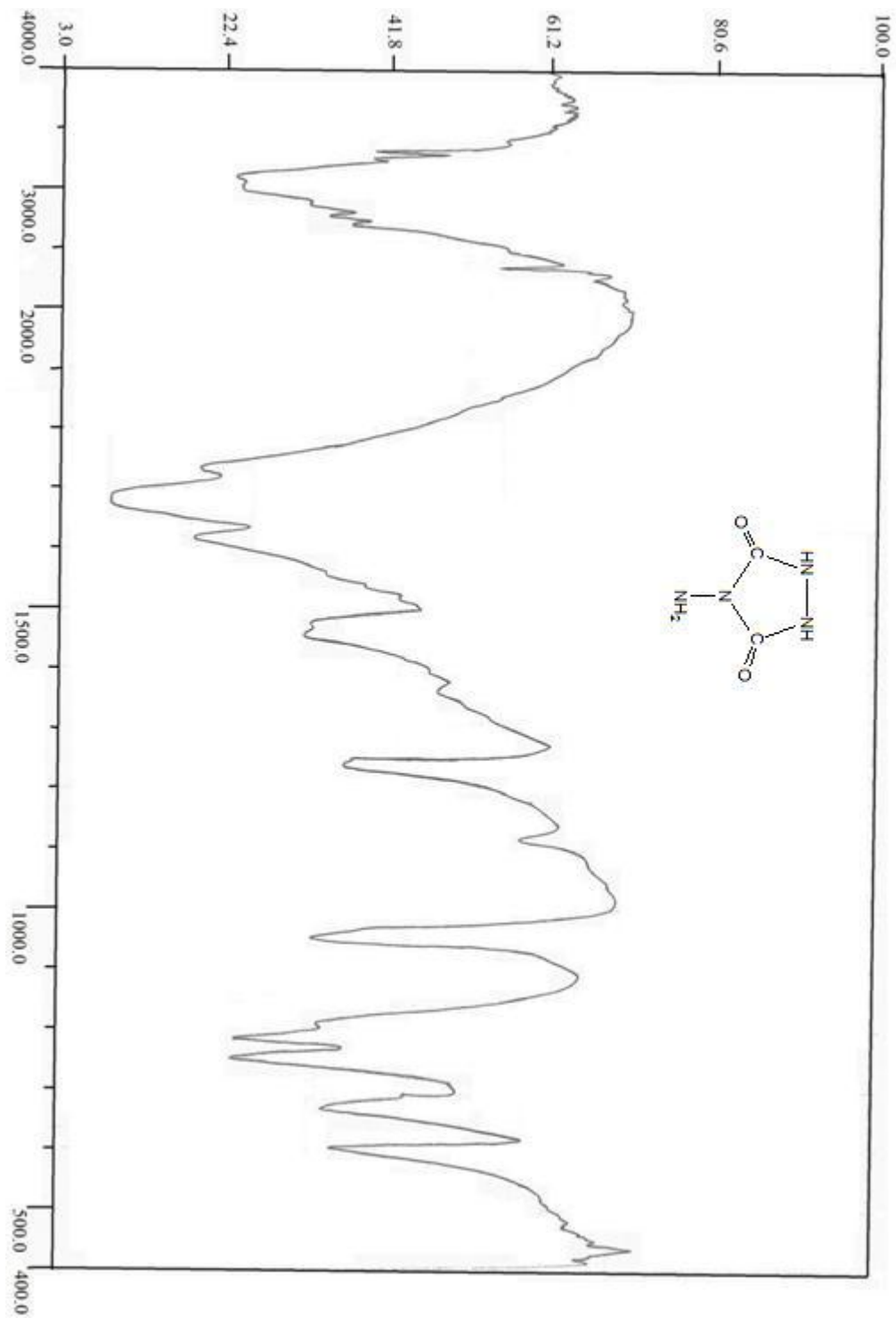
ترکیب ۴-آمینو-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (پارایورازین) با فنیل ایزوسیانات در حلال N,N-دی متیل استامید خشک واکنش داده شد و ترکیب N-فنیل-N'-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون-۴-ایل) اوره بدست آمد و این ترکیب با هگزا متیلن دی ایزوسیانات، تولین دی ایزوسیانات و ایزوفوران دی ایزوسیانات پلیمر شد تا پلی یوراتانهای جدید تهیه شود.

تهیه ی پلیمرهای جدید با استفاده از تراکم N-فنیل-N'-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون-۴-ایل) اوره با هگزا متیلن دی ایزو سیانات و ایزو فوران دی ایزوسانات تا به حال گزارش نشده بود و این پلیمرها به تازگی برای اولین بار سنتز شدند.

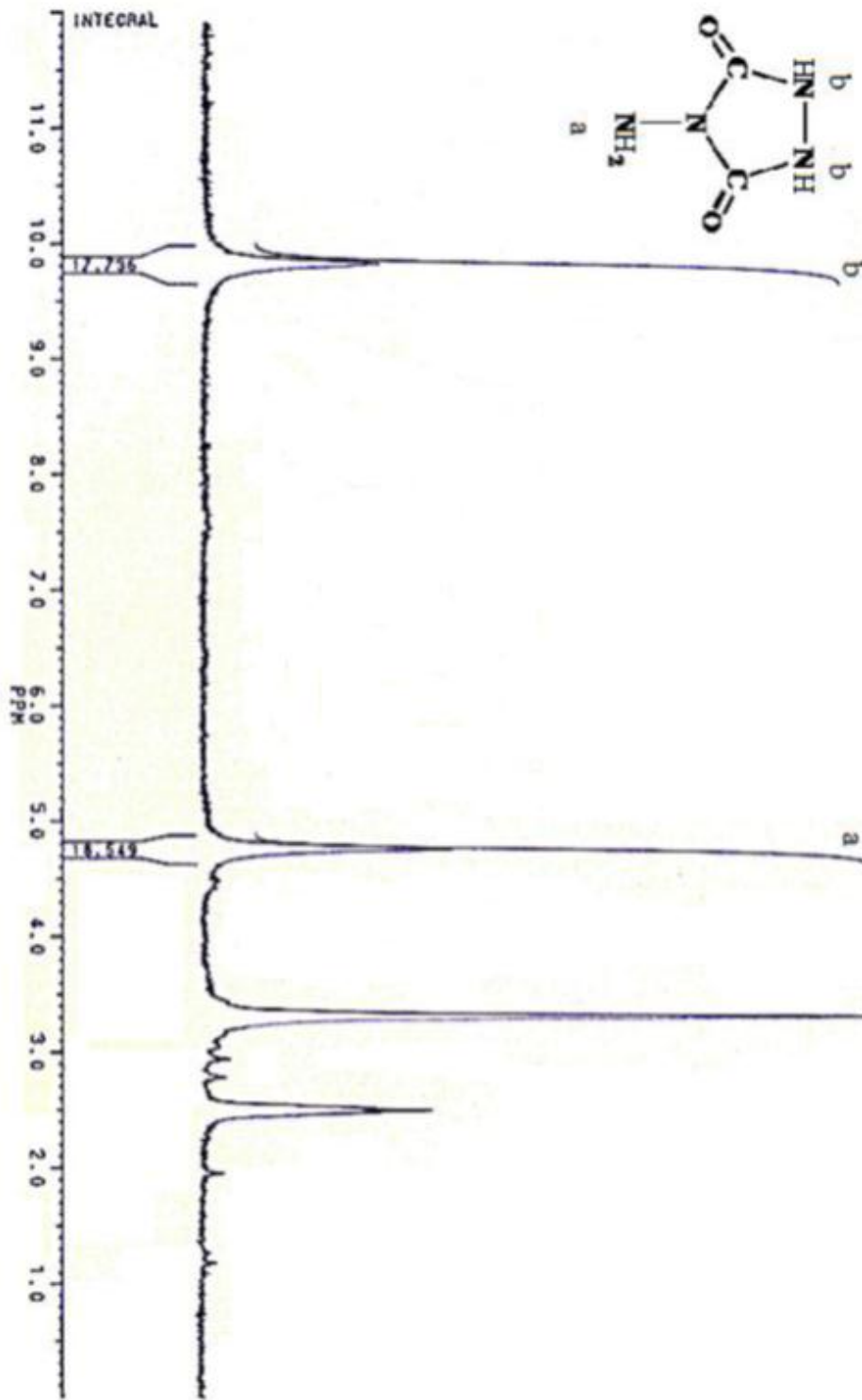
ساختار پلیمرهای سنتز شده، به وسیله ی طیف سنجی IR، $^1\text{H-NMR}$ ، گرانیوی درونی و آنالیز حرارتی تأیید گردید. پلیمرهای حاصل در حلال N,N-دی متیل استامید و دی متیل سولفوکسید محلول و در حلال های آب، متانول و اتانول نامحلول می باشد.

آینده نگری

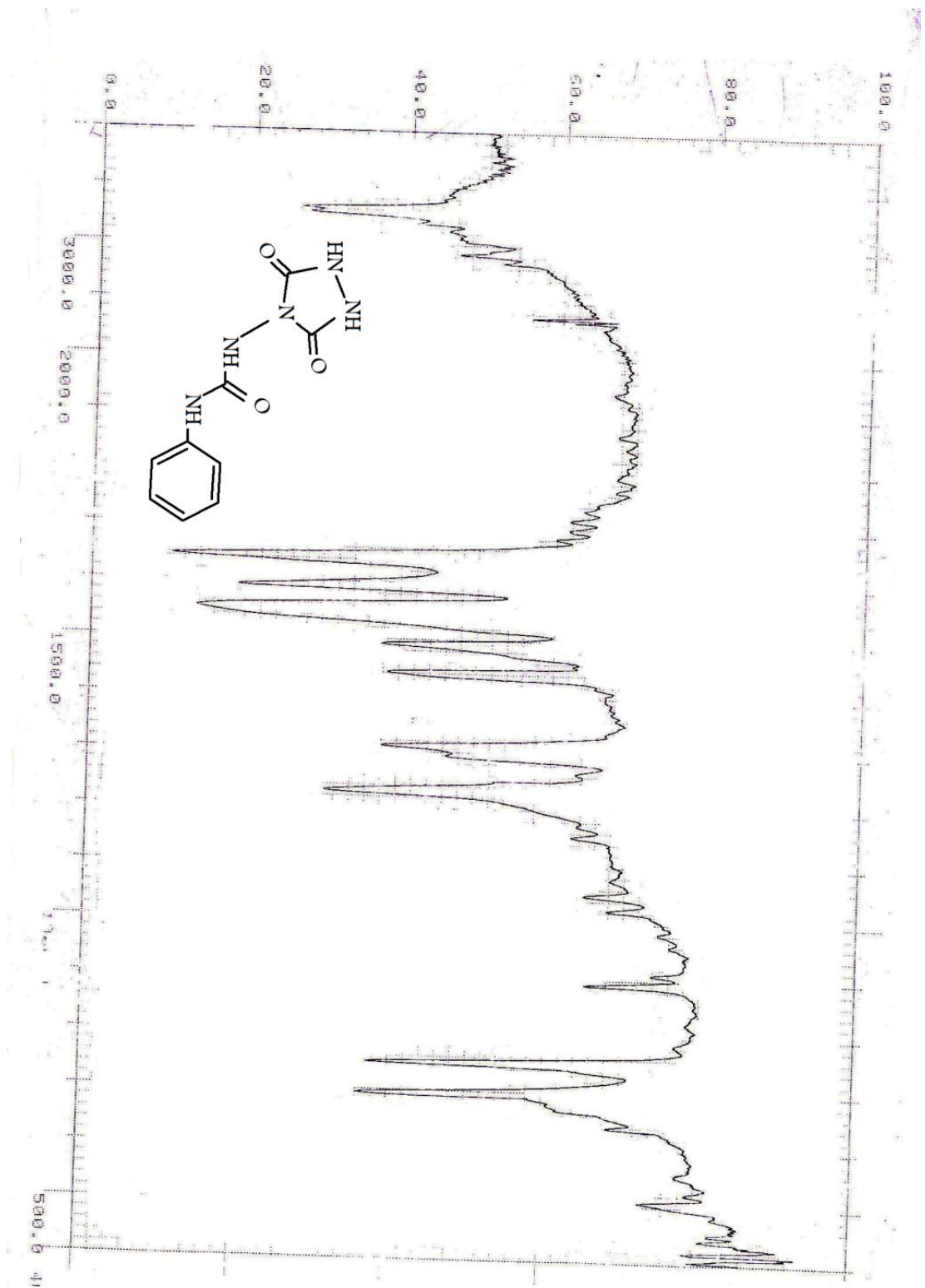
باتوجه به پتانسیل مونومرهای سنتز شده در این پروژه به عنوان یک دی آمین و یک دی ال، این مونومرها را می توان با اسید کلرایدها و یا دی استرها وارد واکنش کرد و پلی آمیدهای جدید سنتز شود



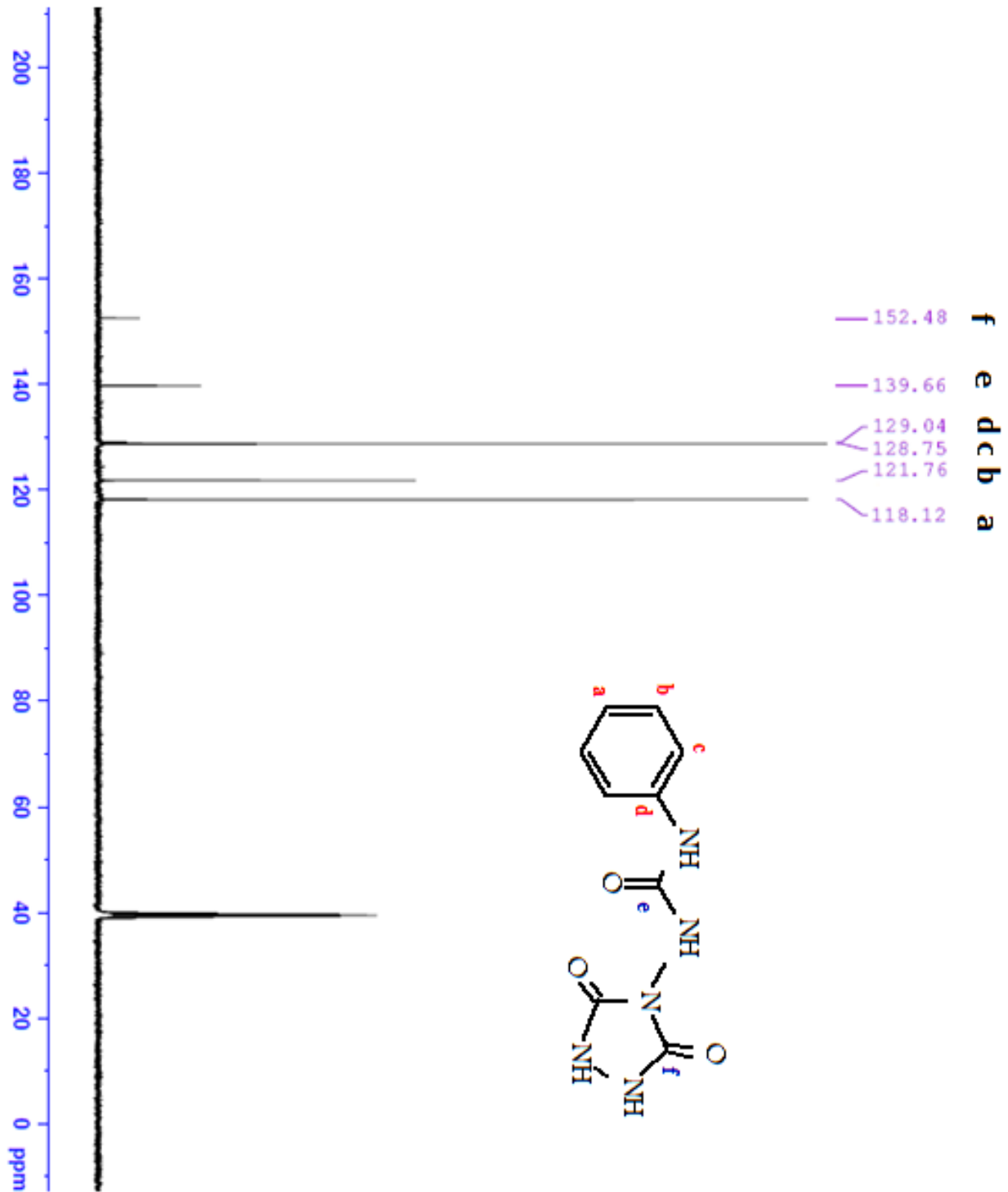
شکل ۱-۲ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۱)



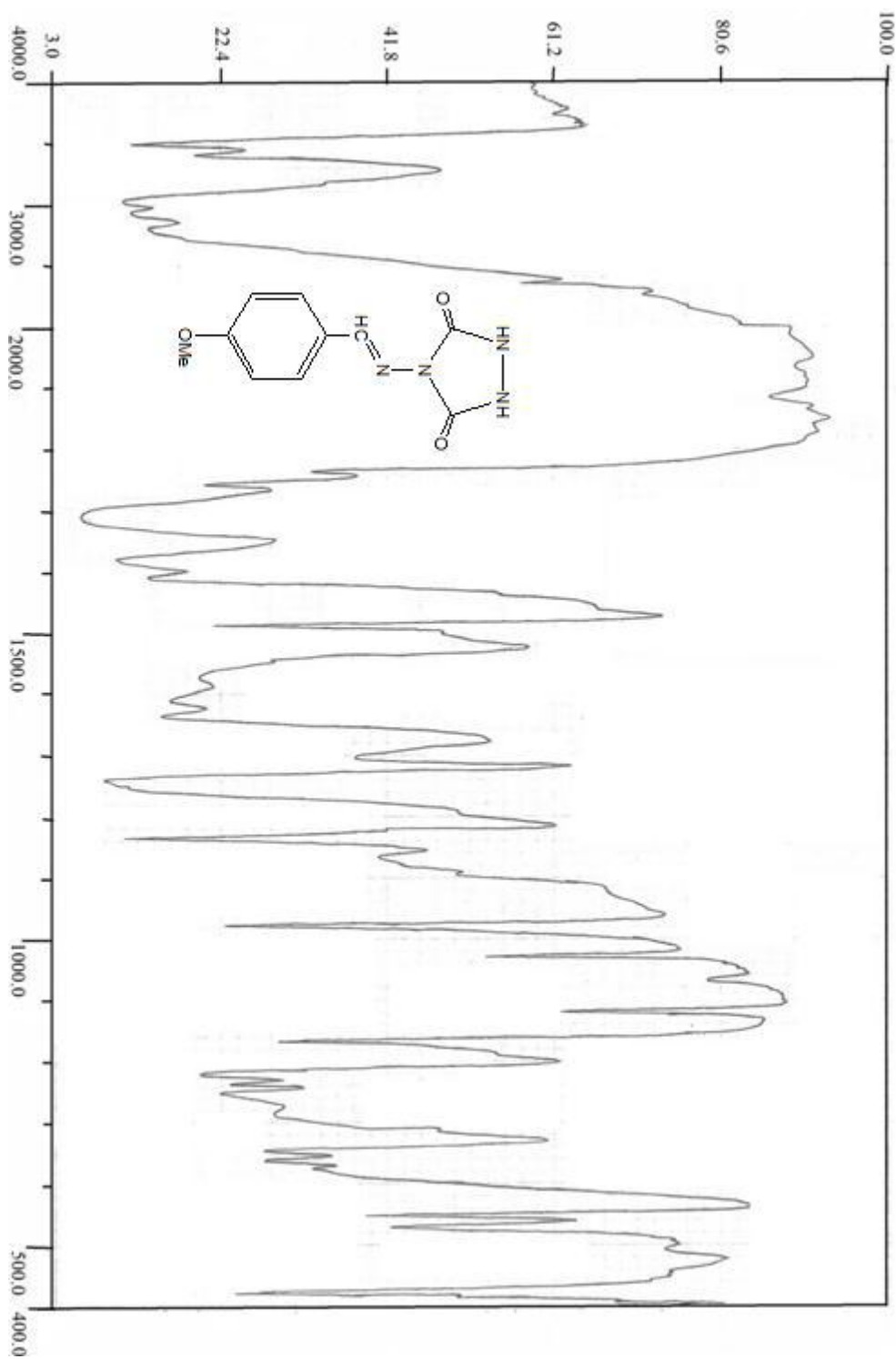
شکل ۲-۲ طیف ^1H NMR ترکیب (۱)



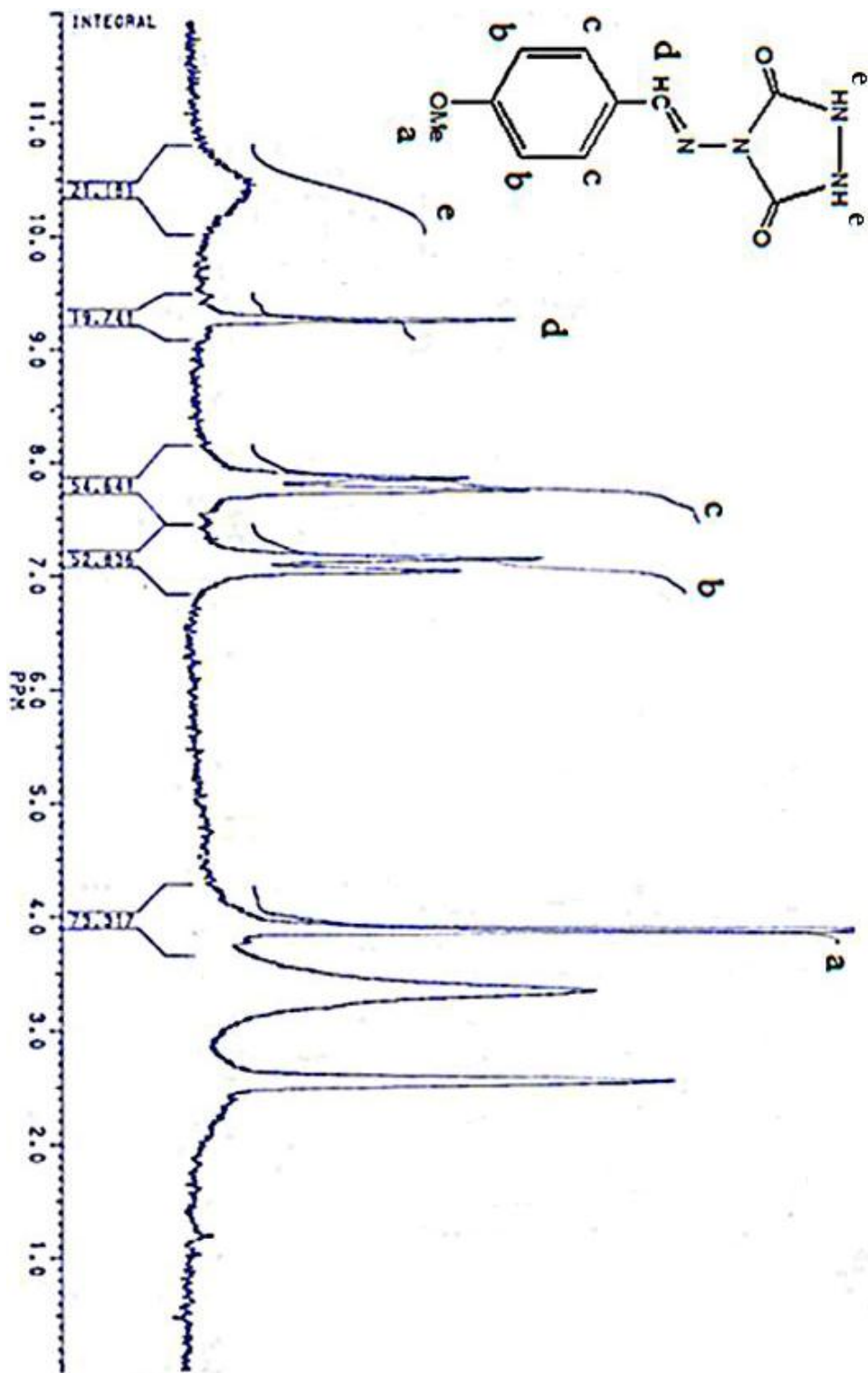
شکل ۲-۳ طیف مادون قرمز ترکیب (۴۷)



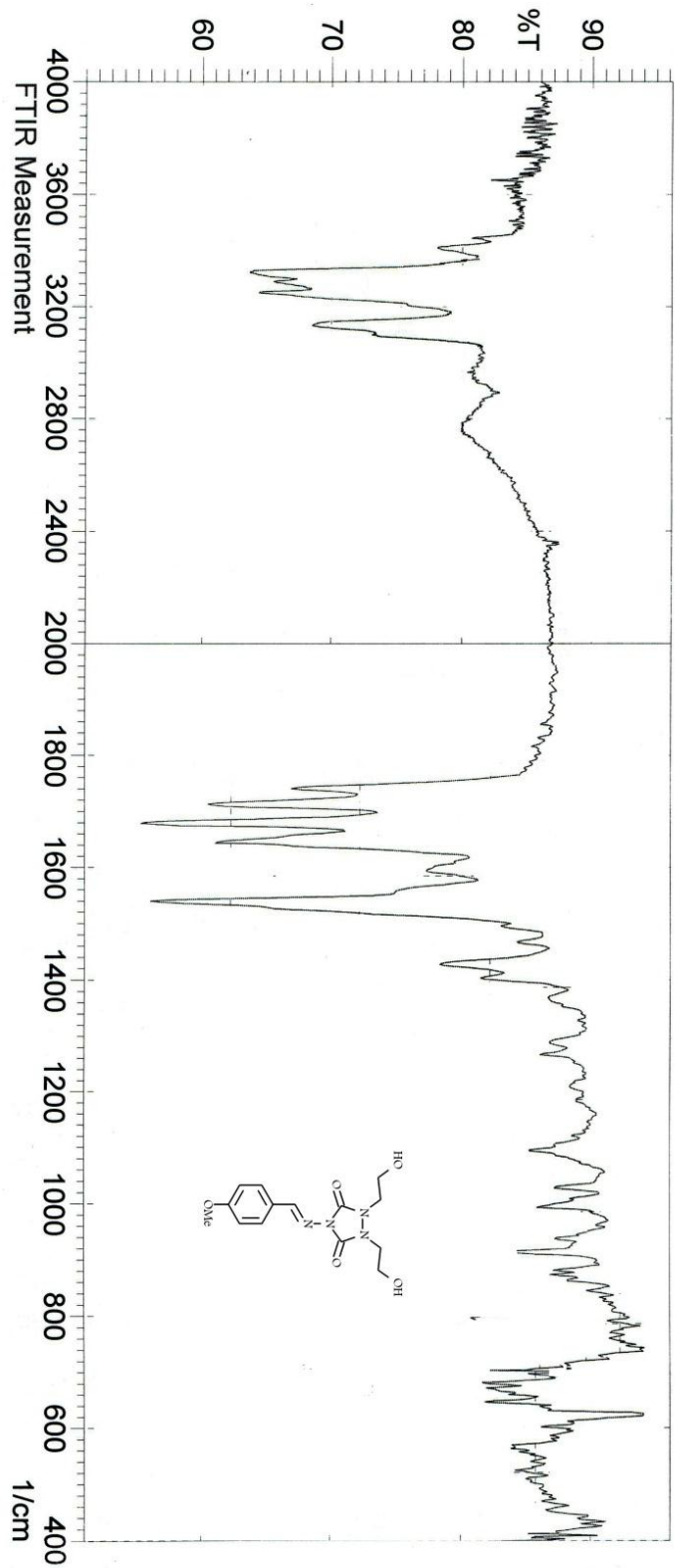
شکل ۲-۴ طیف ^{13}C NMR ترکیب (۴۷)



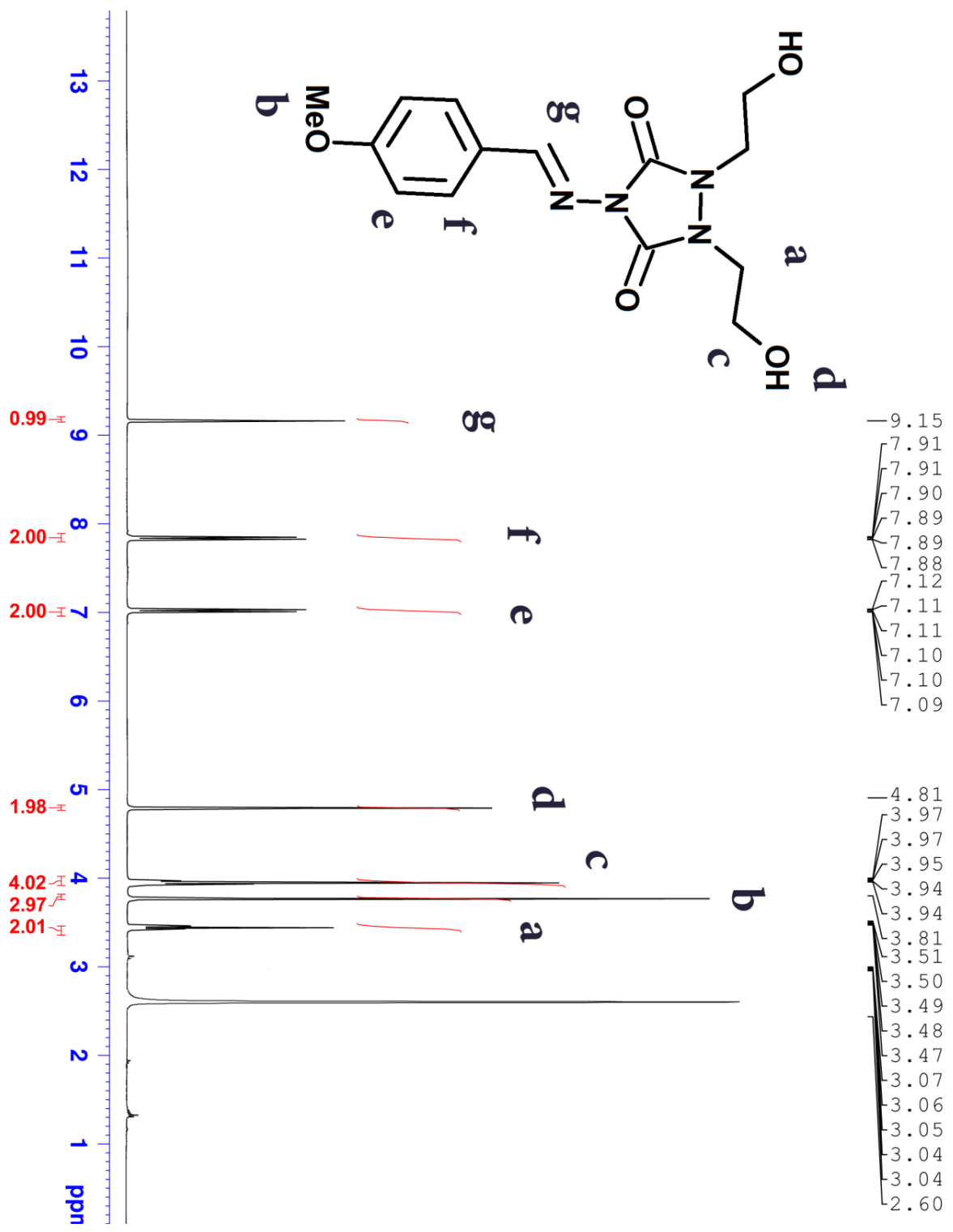
شکل ۲-۵ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۴۹)



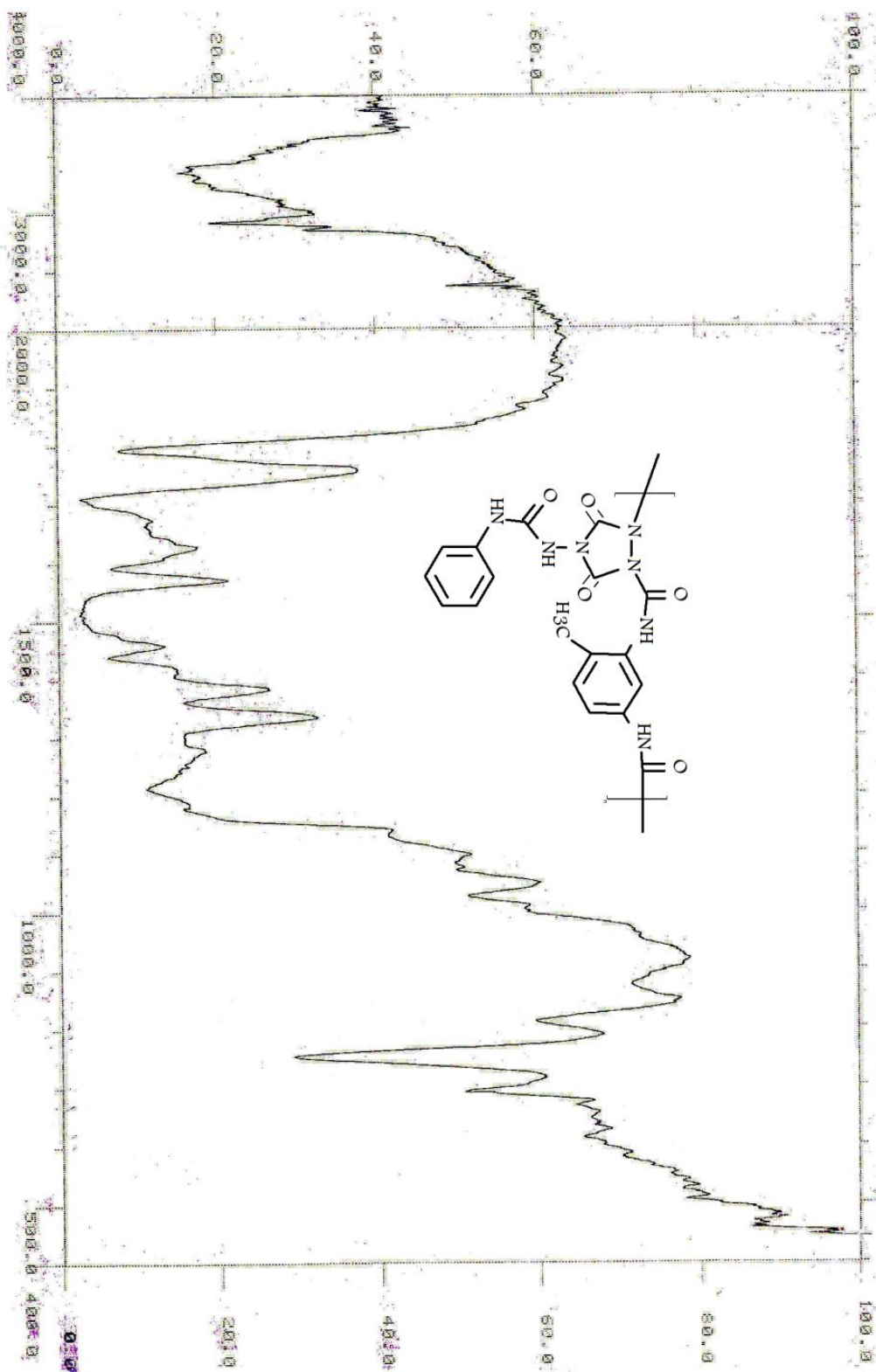
شکل ۲-۶ طیف ^1H NMR ترکیب (۴۹)



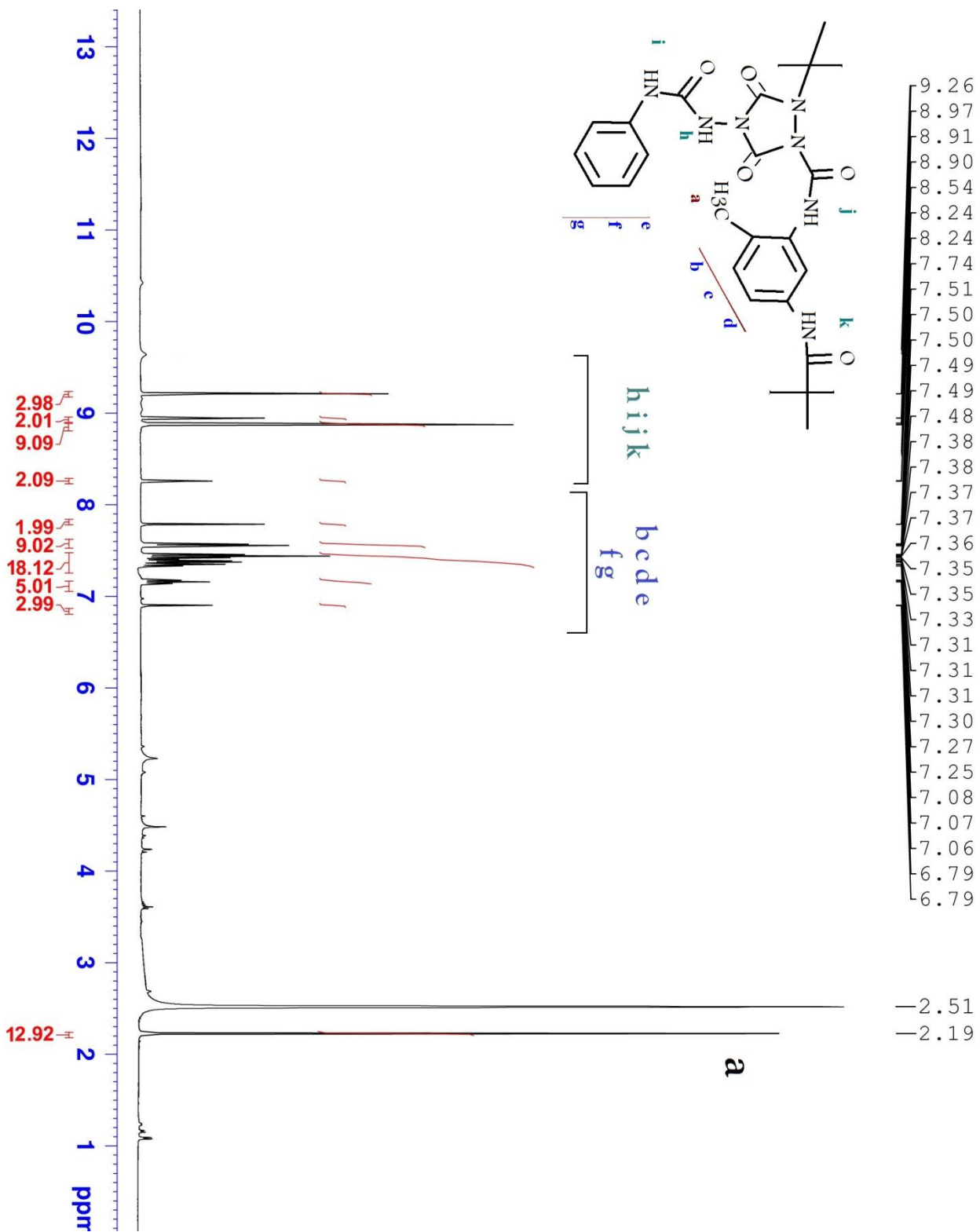
شکل ۷-۲ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۵۲)



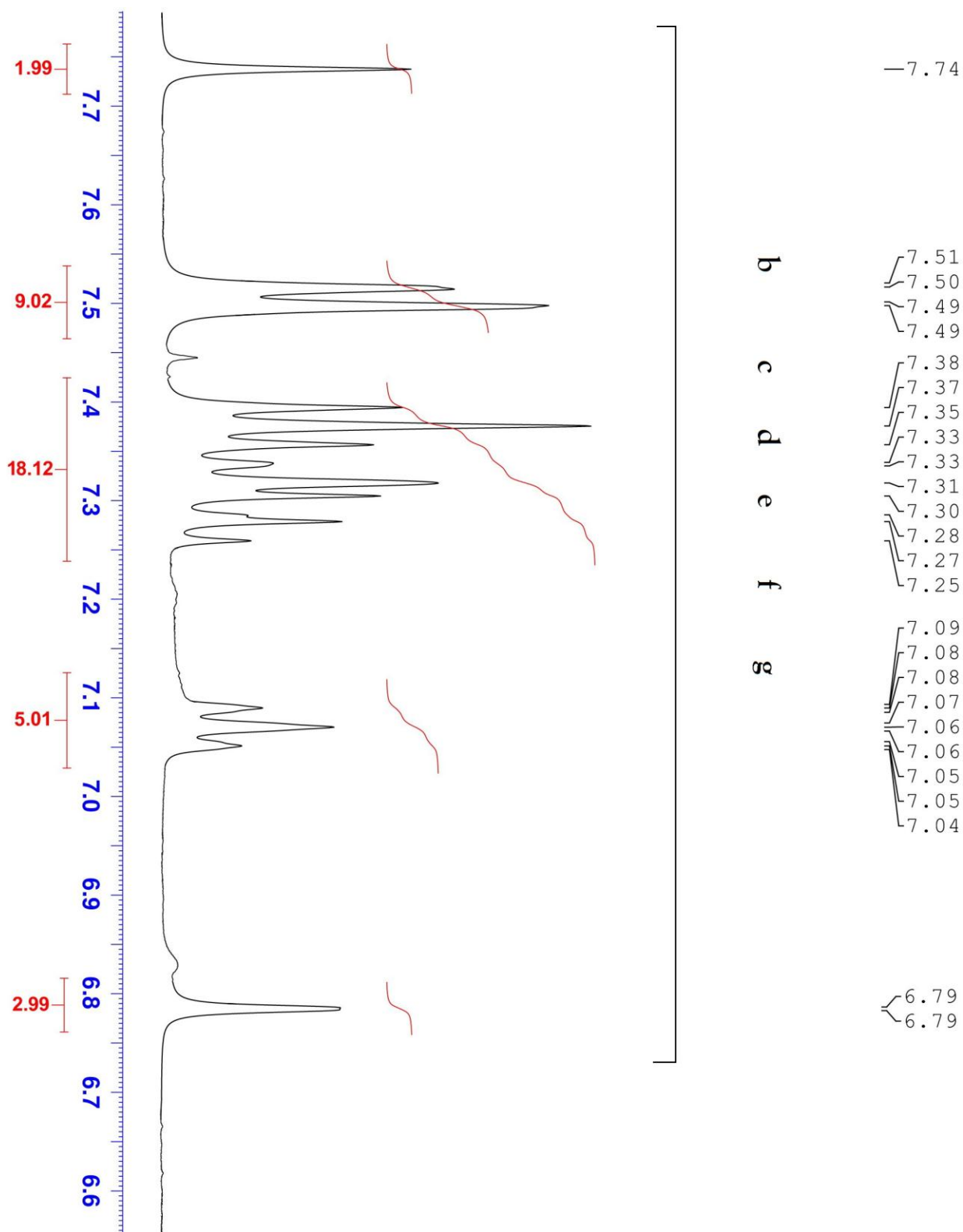
شکل ۸-۲ طیف ¹H NMR ترکیب (۵۲)



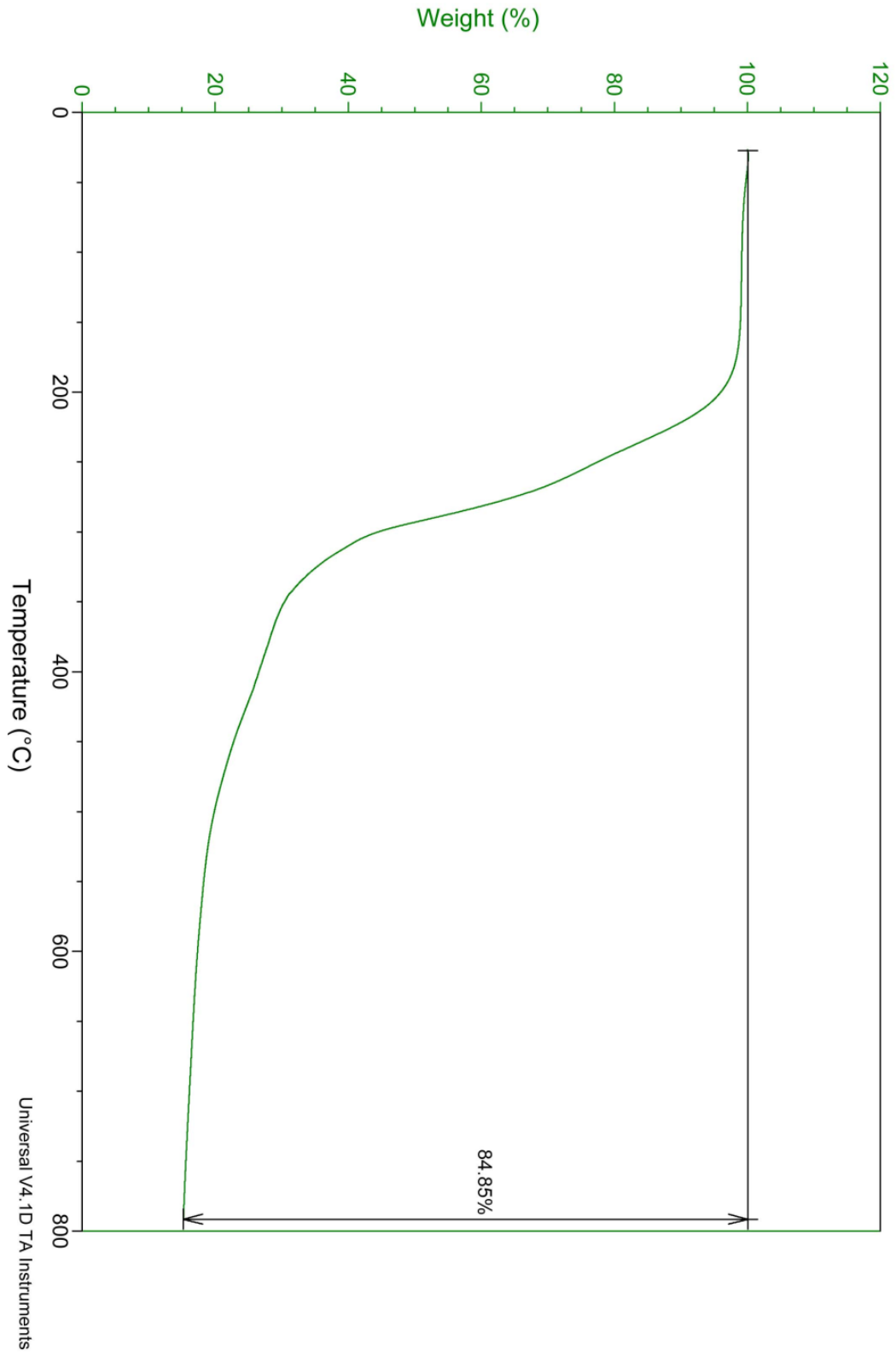
شکل ۲-۹ طیف مادون (KBr) قرمز ترکیب (۵۳)



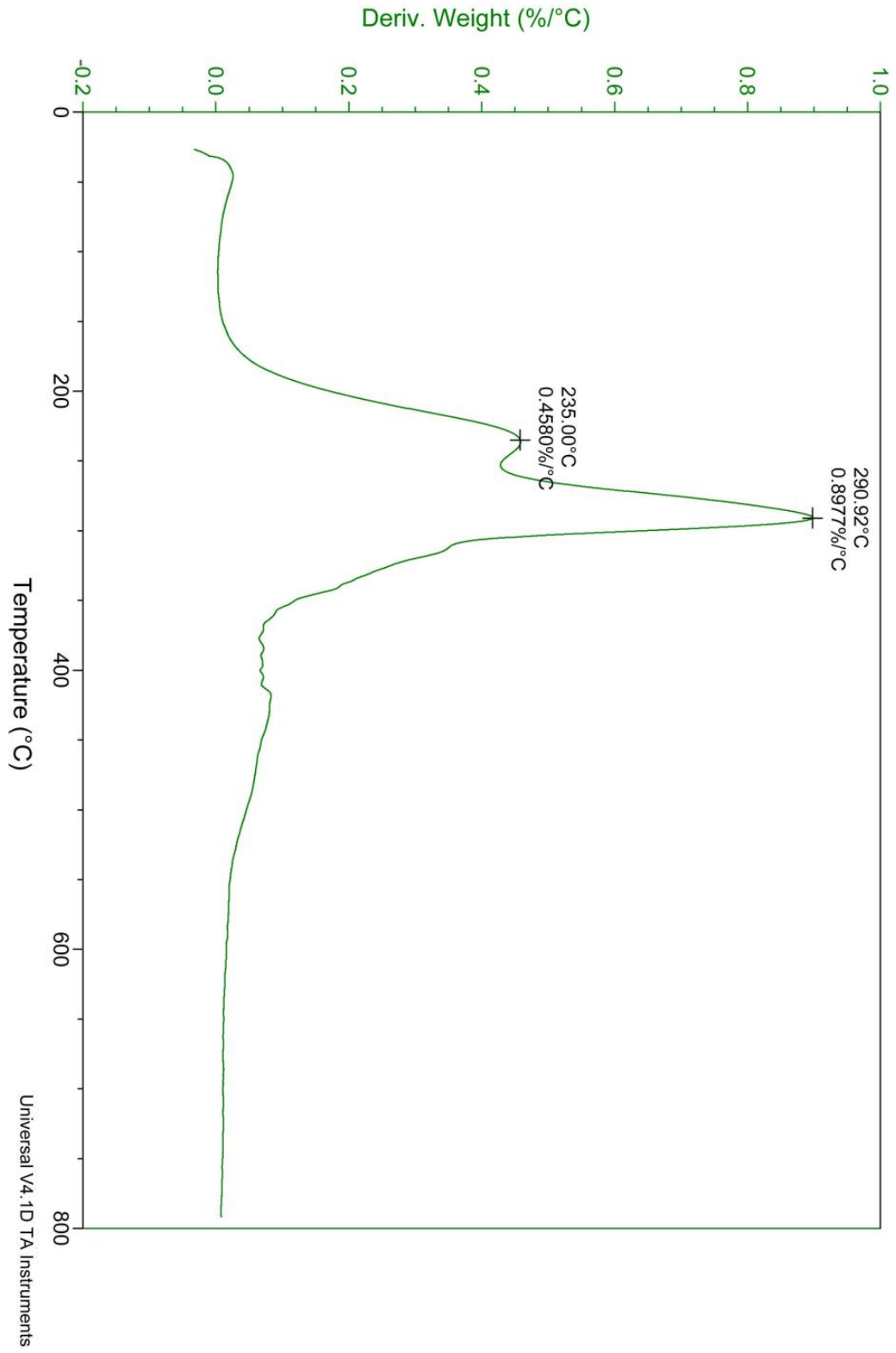
شکل ۲-۱۰ طیف ^1H NMR ترکیب (۵۳)



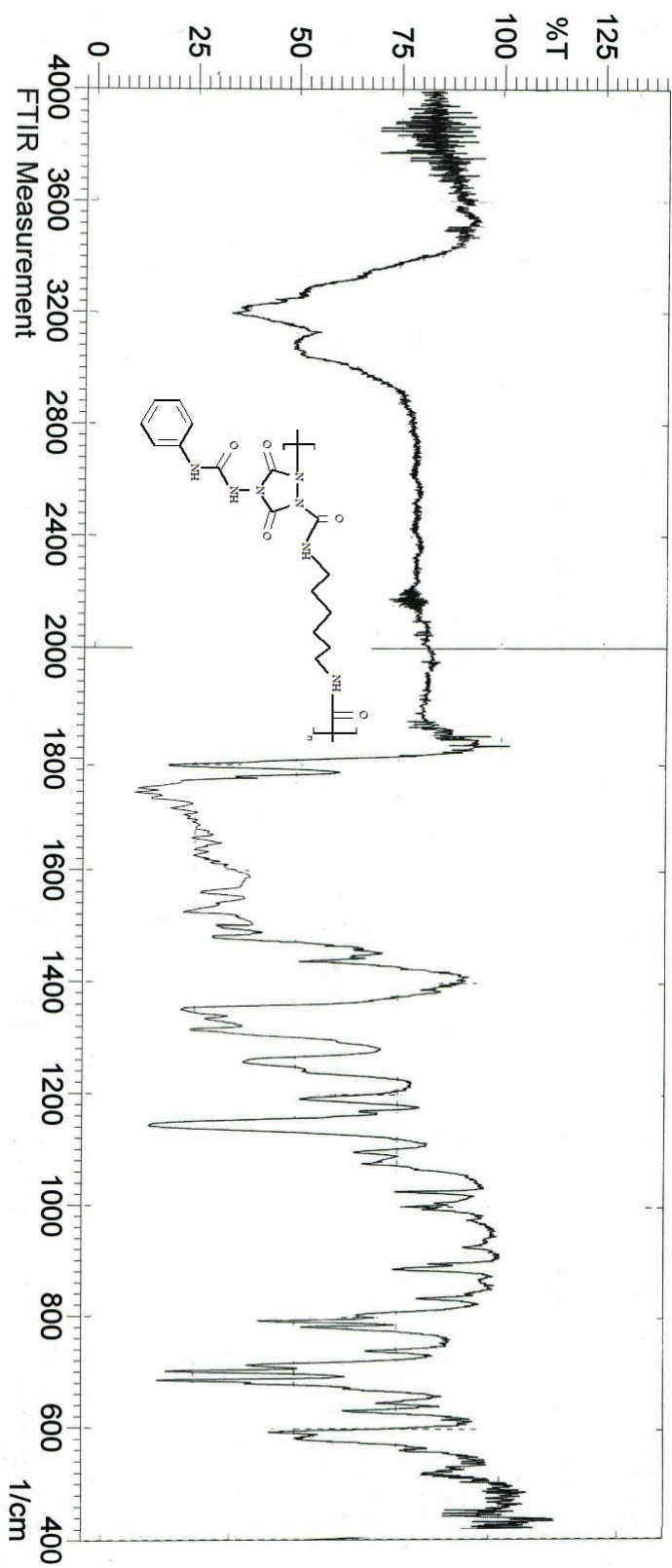
شکل ۱۱-۲ طیف گسترده شده ^1H NMR ترکیب (۵۳)



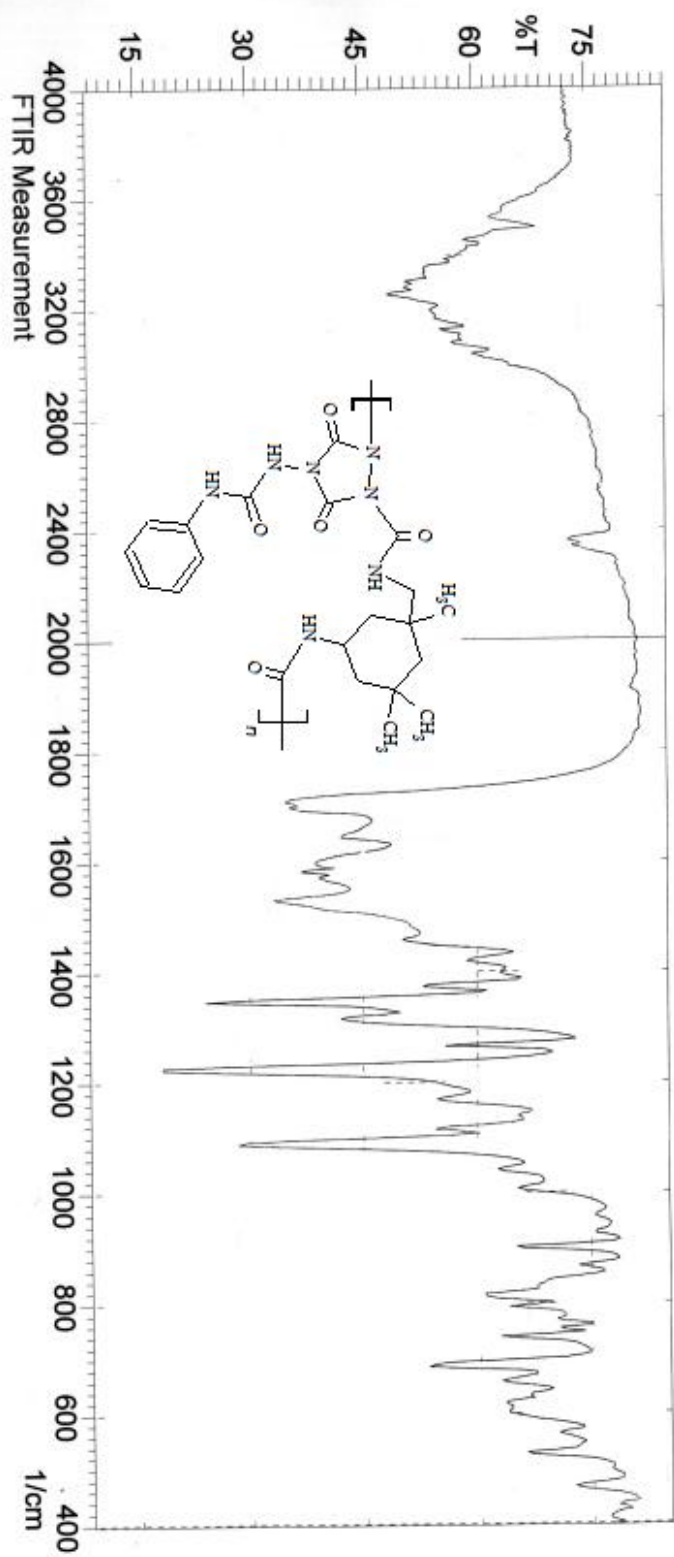
شکل ۲-۱۲ طیف TGA ترکیب (۵۳)



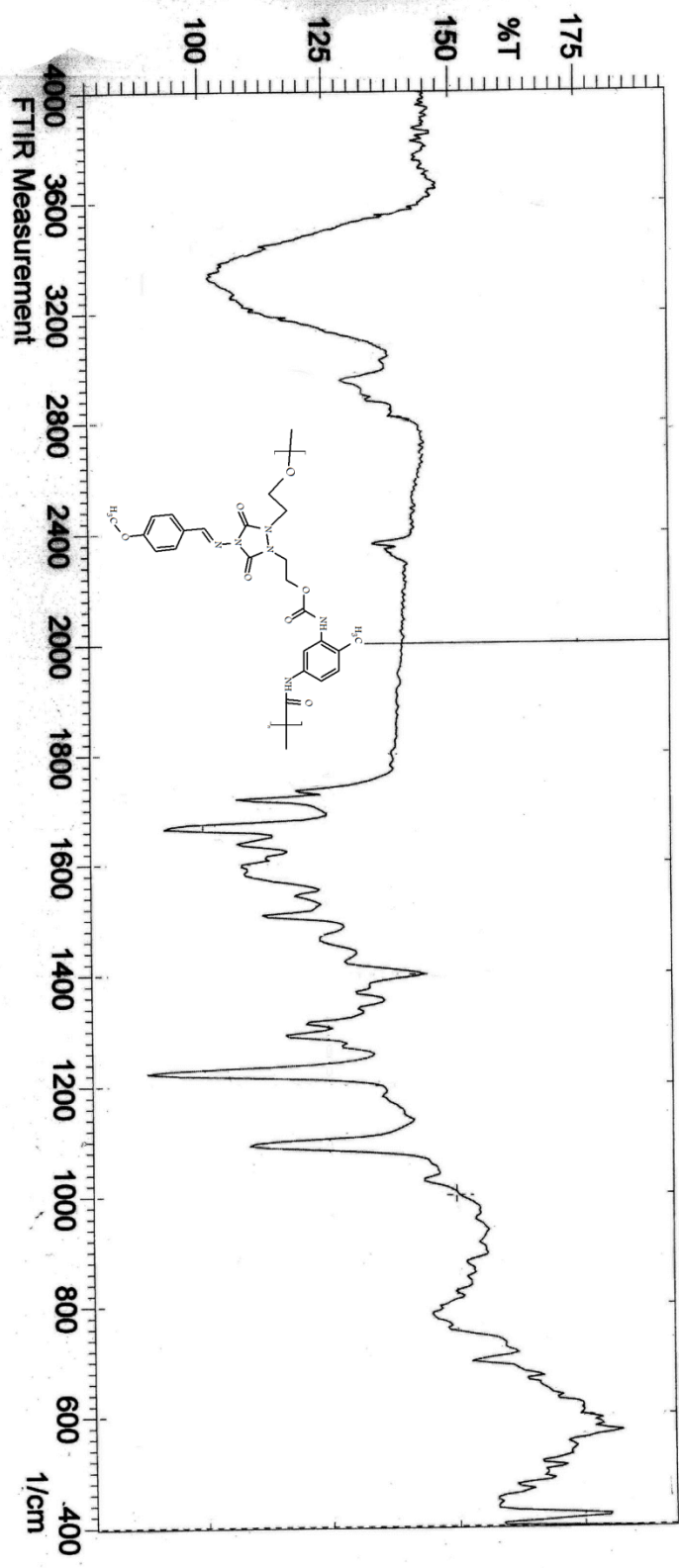
شکل ۲-۱۳ طیف dTGA ترکیب (۵۳)



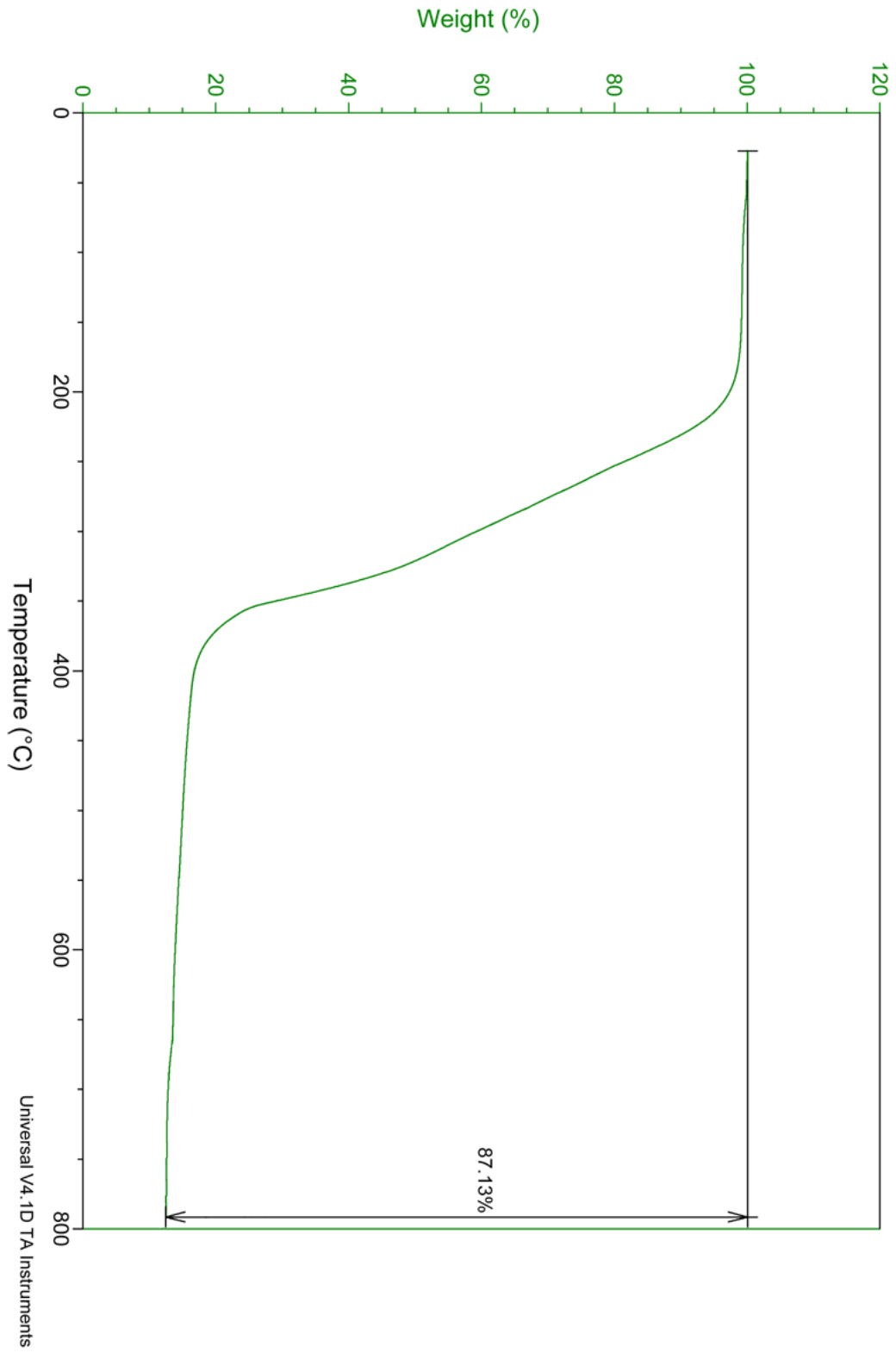
شکل ۲-۱۴ طیف مادون قرمز (۵۴)



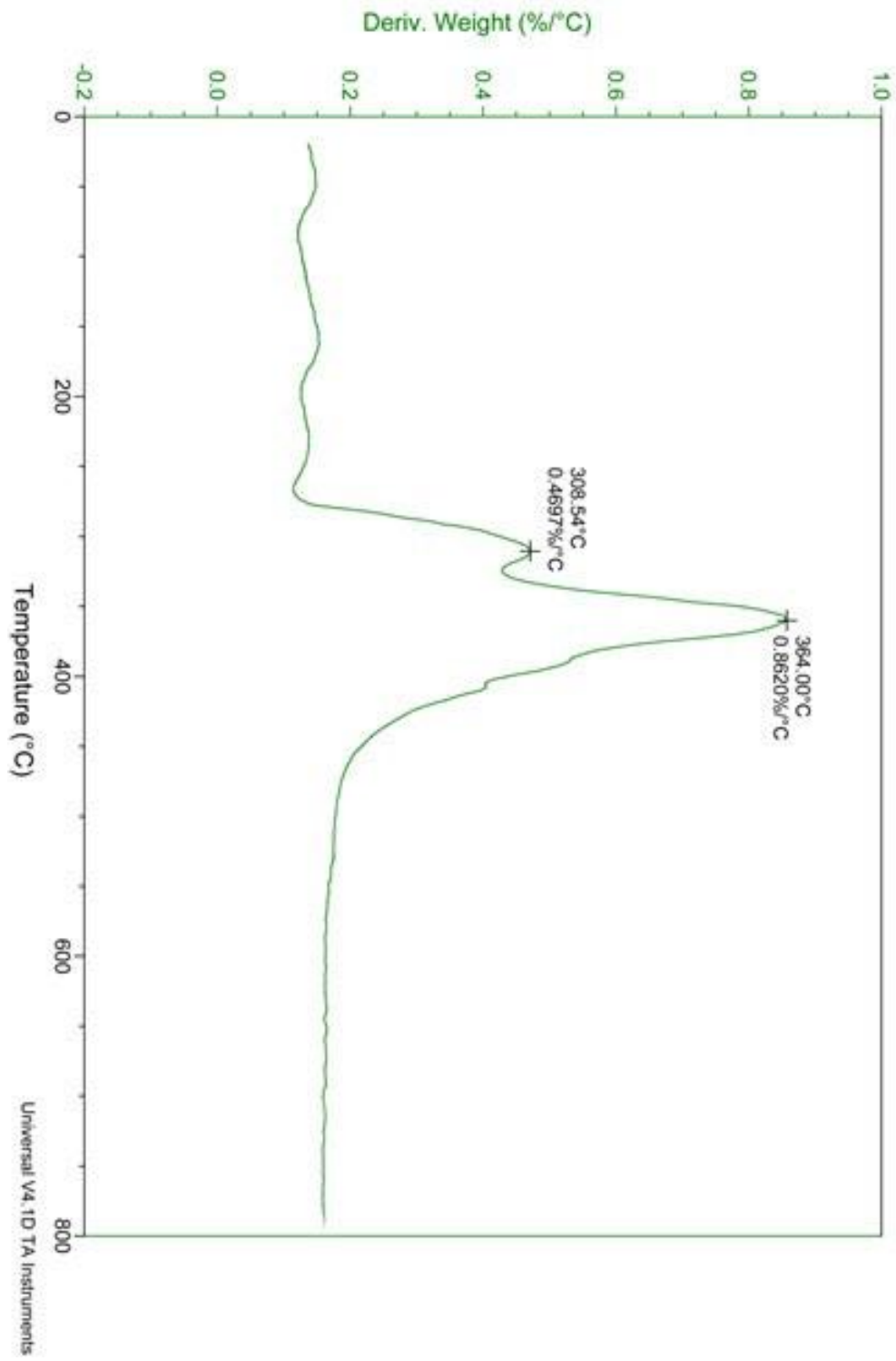
شکل ۲-۱۵ طیف مادون قرمز KBr ترکیب (۵۵)



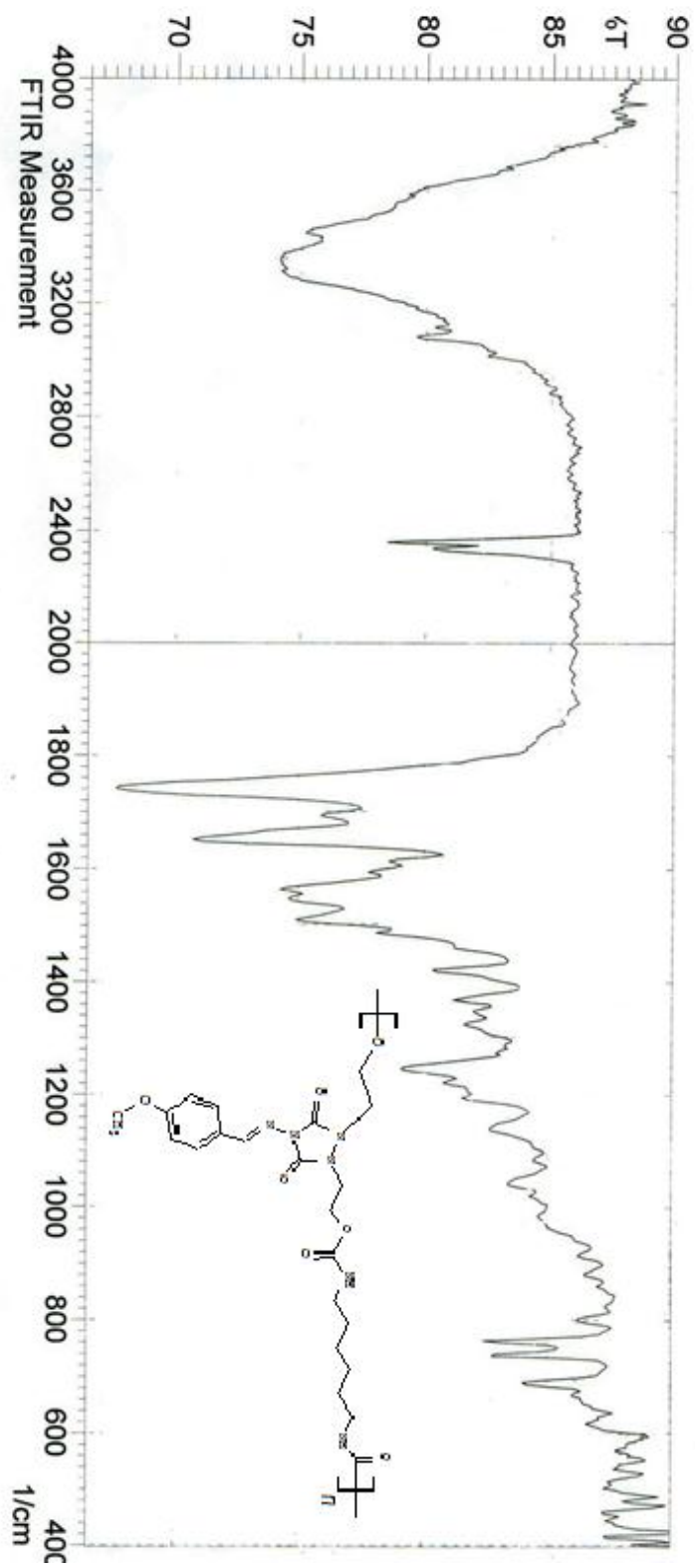
شکل ۲-۱۶ طیف مادون قرمز KBr ترکیب (۵۶)



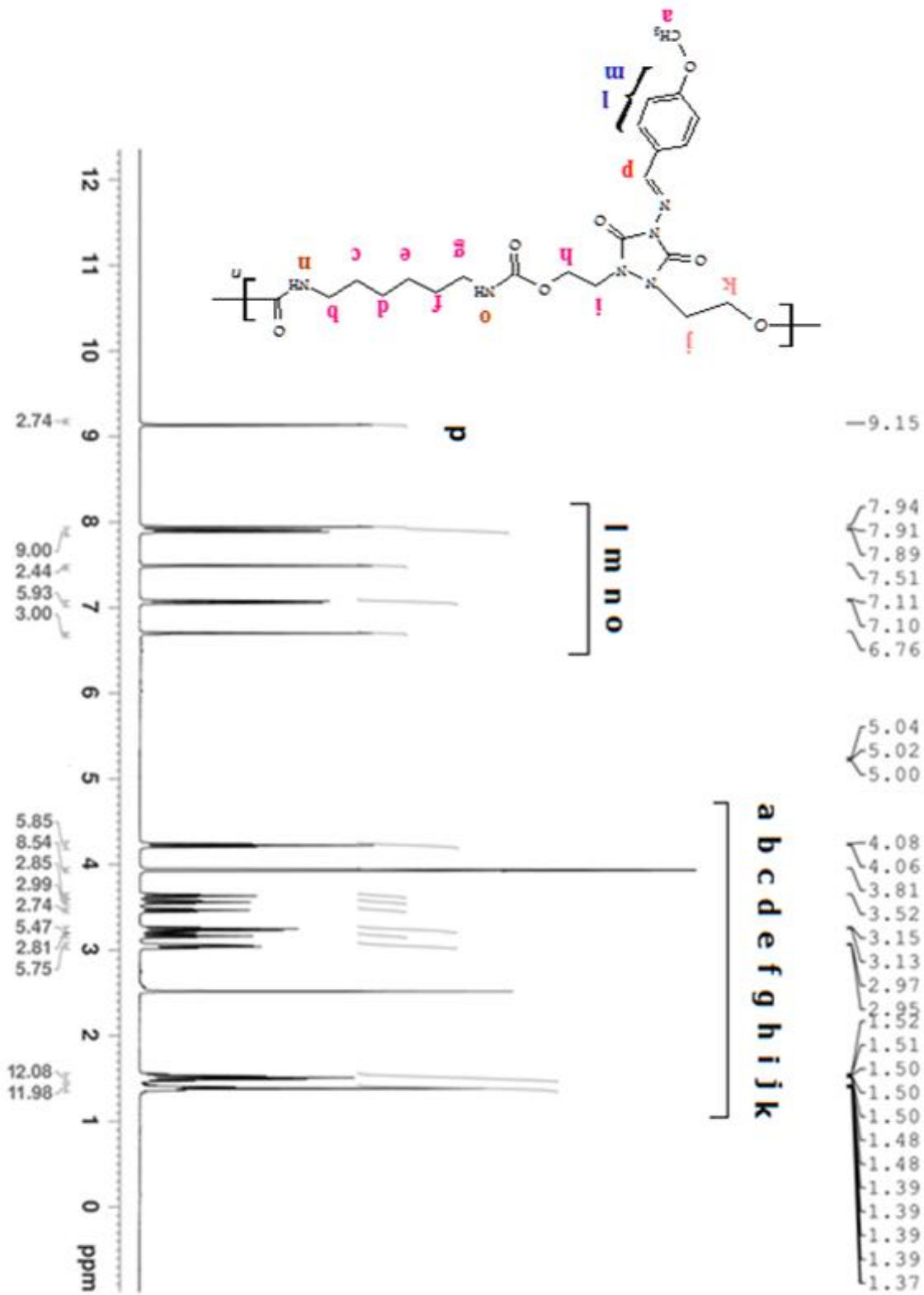
شکل ۲-۱۷ طیف TGA ترکیب (۵۶)



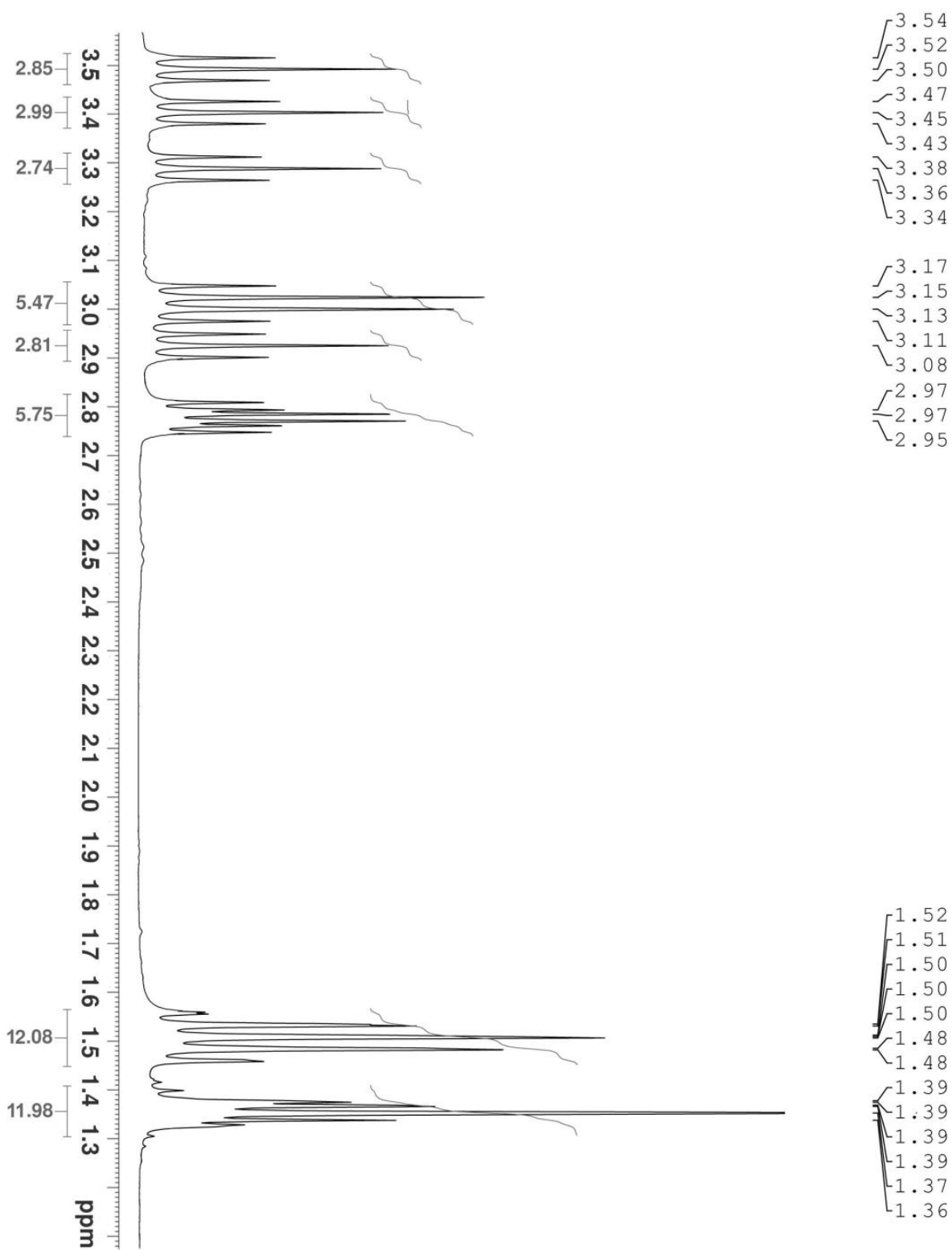
شکل ۱۸-۲ طیف dTGA ترکیب (۵۶)



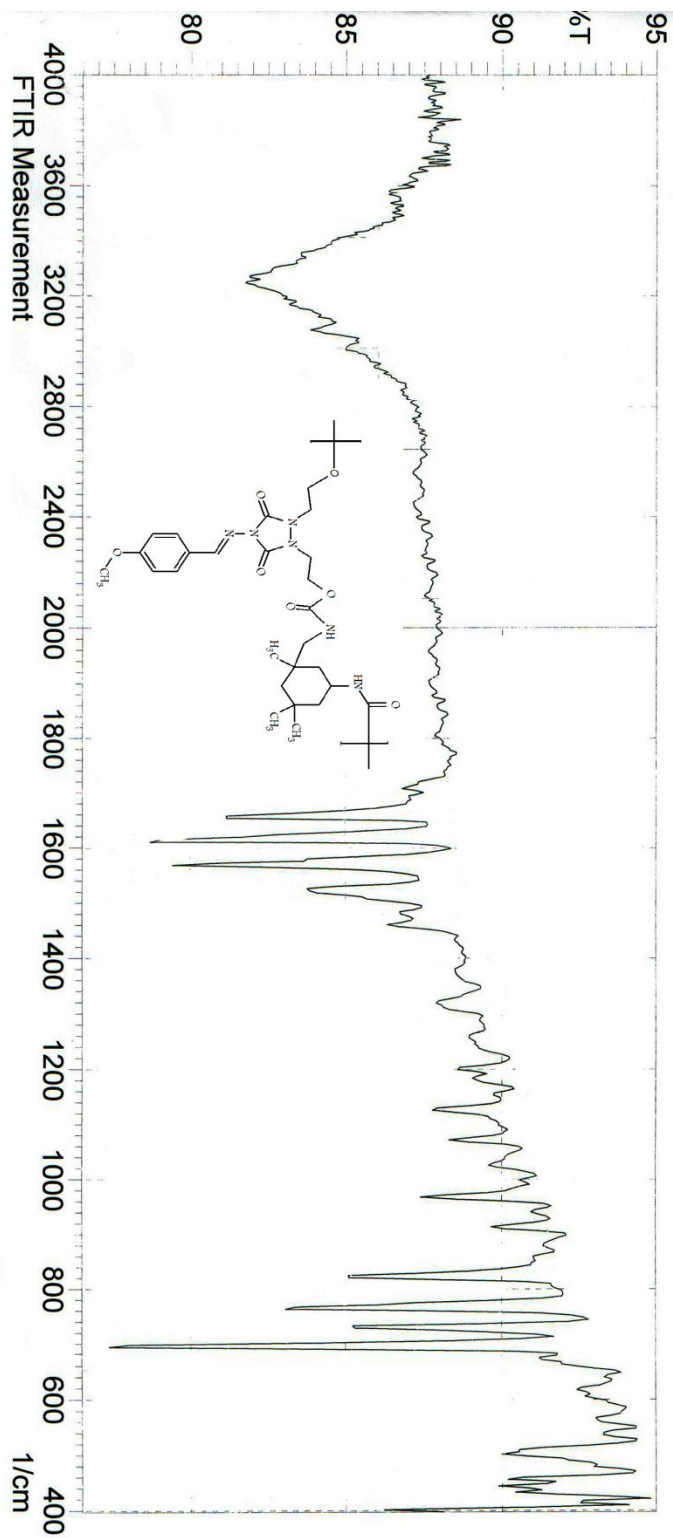
شکل ۲-۱۹ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۵۷)



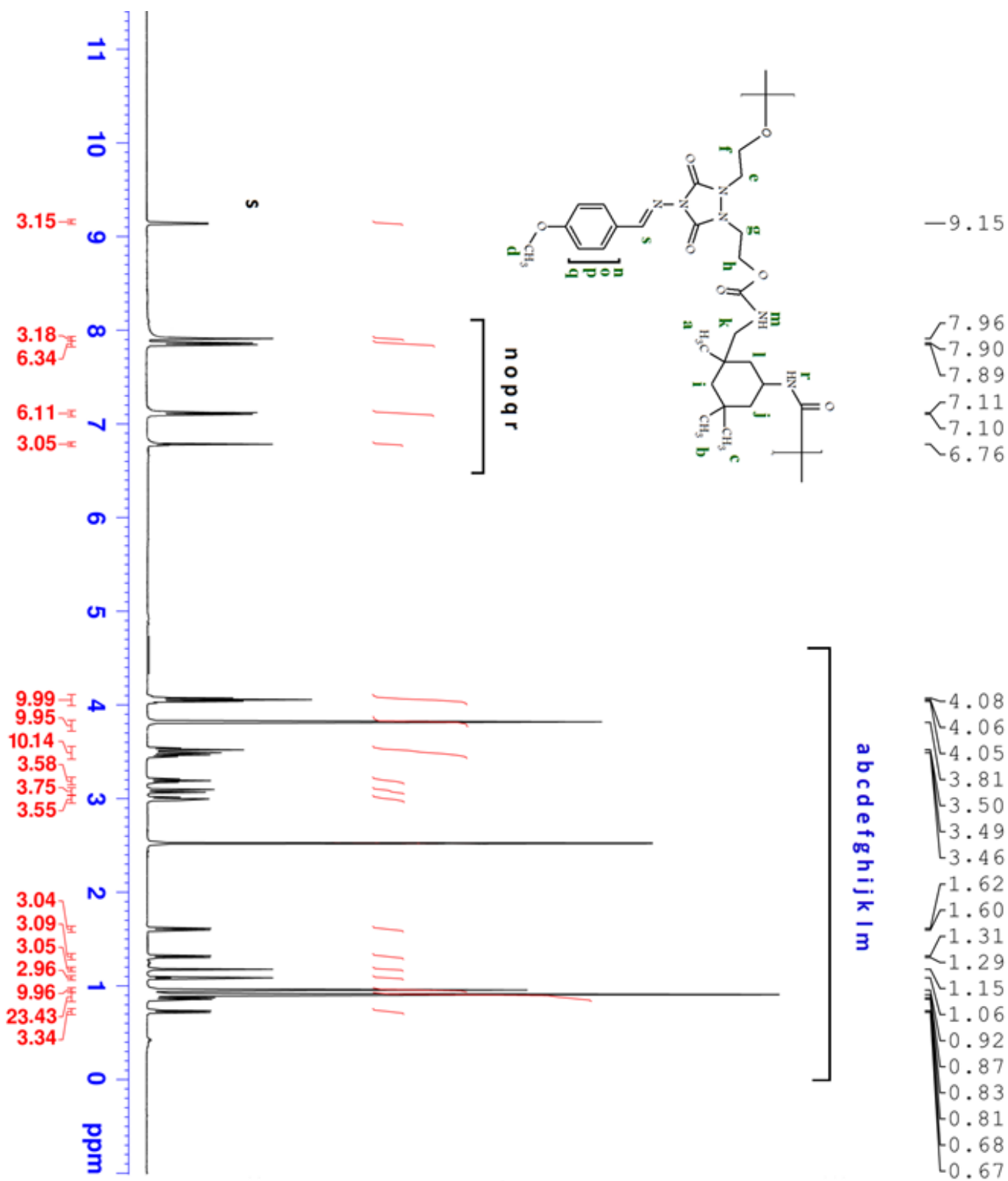
شکل ۲-۲۰ طیف ^1H NMR ترکیب (۵۷)



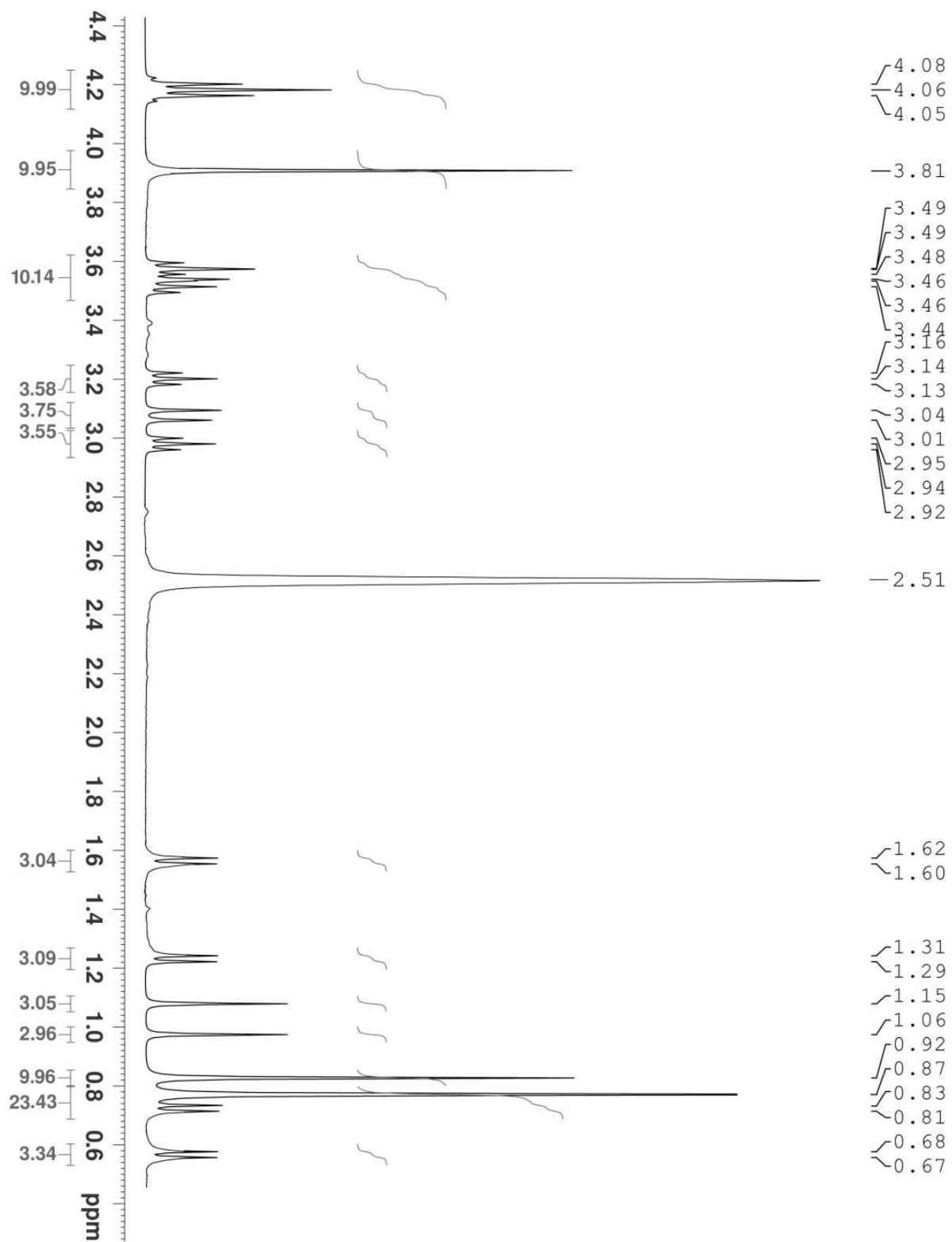
شکل ۲-۲۱ طیف گسترده شده ^1H NMR ترکیب (۵۷)



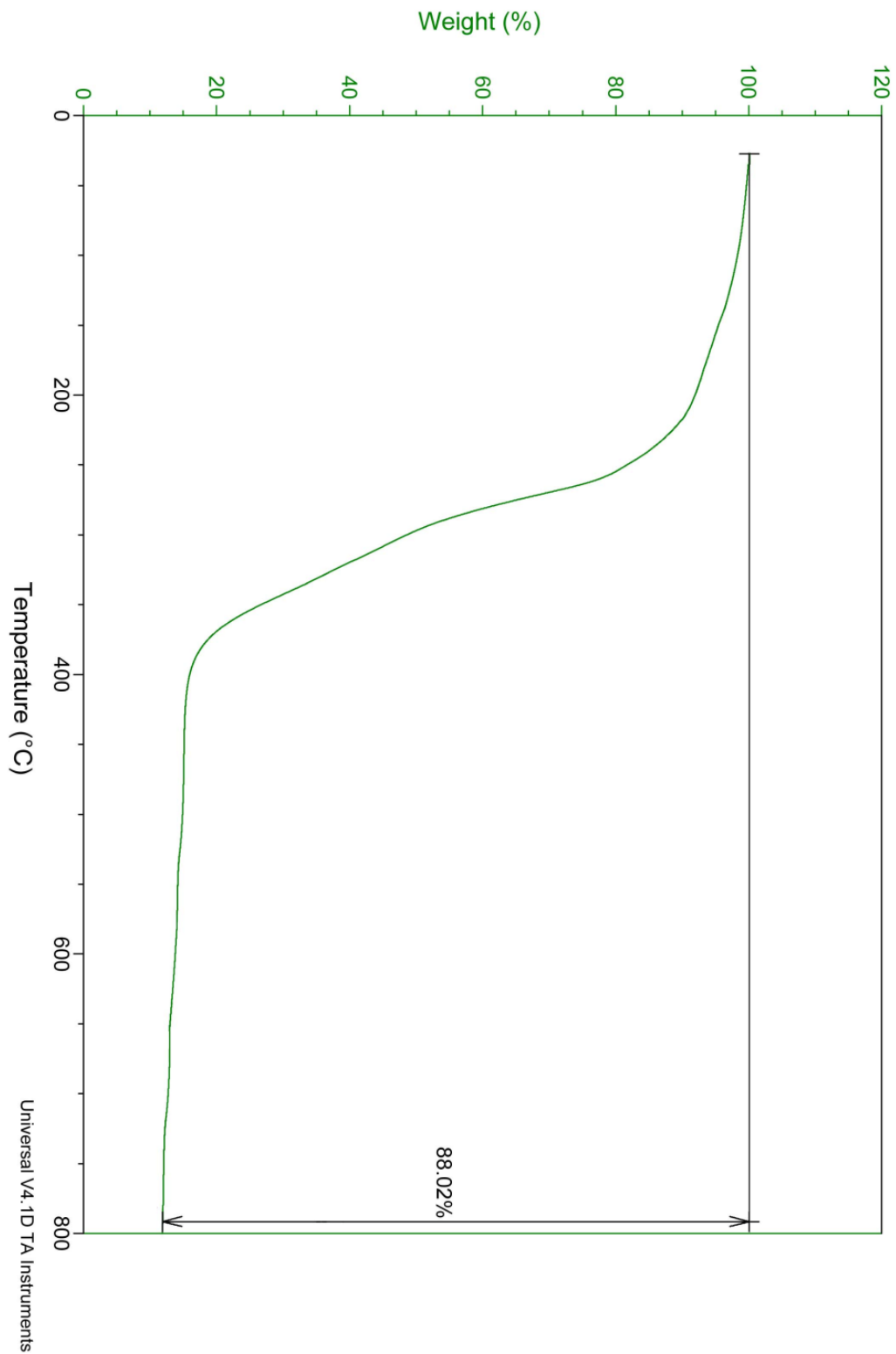
شکل ۲-۲ طیف مادون قرمز (KBr) ترکیب (۵۸)



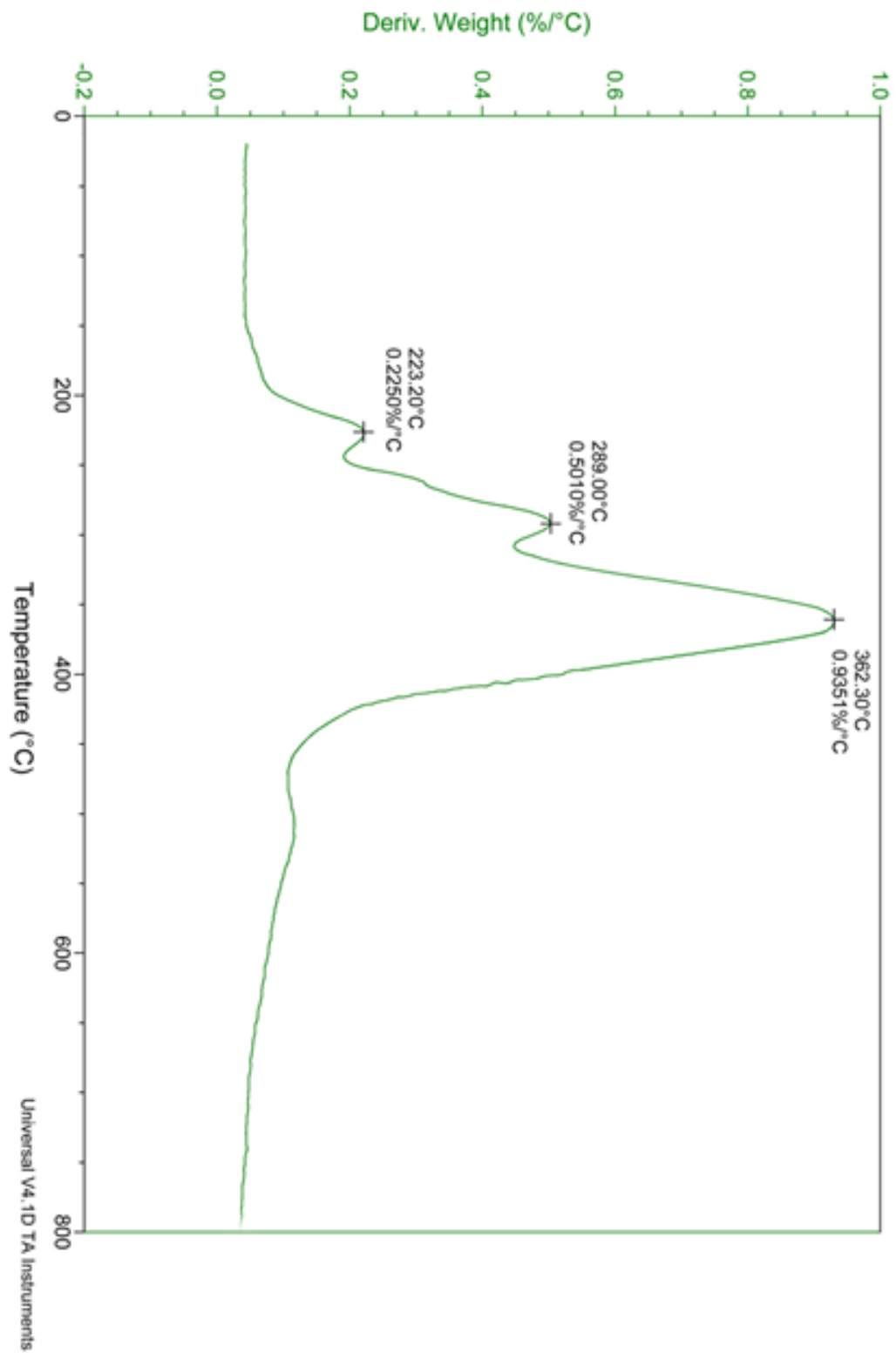
شکل ۲-۲۳ طیف ^1H NMR ترکیب (۵۸)



شکل ۲-۲۴ طیف گسترده شده ^1H NMR ترکیب (۵۸)



شکل ۲-۲۵ طیف TGA ترکیب (۵۸)



شکل ۲-۲۶ طیف dTGA ترکیب (۵۸)

فصل سوم

بخش تجربی

۳-۱- دستگاه‌ها

طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ی هیدروژن ($^1\text{H-NMR}$) توسط بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه زنجان و دانشگاه صنعتی شاهرود انجام گرفت. 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 و Shimadzu FT-IR Spectrometer دانشگاه آزاد اسلامی تنکابن ثبت گردیده است. طیف مواد 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 اندازه‌گیری شده است.

۳-۲- مواد اولیه

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

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

مقدار ۱۱/۲ گرم (۰/۱ مول) از سمی کاربازید هیدروکلرید و مقدار ۱۰ میلی لیتر (۰/۲ مول) از هیدرازین هیدرات (۹۹٪-۱۰۰٪) به همراه اتانول ۹۵٪ به مدت ۳ ساعت در حالت رفلکس قرار گرفته و سپس به وسیله تقطیر حذف حلال گردید که شاهد محلول شربت ماندی در انتهای بالن خواهیم بود. محلول شربت ماندی را به همراه ۱۲ میلی لیتر HCL، در حمام شنی قرار داده در دمای ۲۱۵-۲۱۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت حرارت داده شد. محتویات واکنش تا دمای محیط سرد شده و پس از سرد شدن شاهد رسوب سفید رنگی خواهیم بود. مقدار ۵۰ میلی لیتر آب سرد به رسوب اضافه کرده و دمای آن را تا ۹۰ درجه سانتی گراد افزایش یافت، سپس محلول را در ظرف یخ تا دمای ۴- درجه سانتی گراد سرد شد. پس از گذشت ۱۲ ساعت شاهد رسوب های سوزنی شکل سفیدی خواهیم بود.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3300 (w), 3200 (s, sh), 2800 (m) (w, sh), 1690 (s, br), 1560 (w,br), 1240 (m,sh), 1120 (w), 960 (s), 780 (s, sh), 660, 600 (m), cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ 9.8 (s, 2H, NH_2), 4.7 (s, 2H, NH).

۳-۴- تهیه ی N-فنیل-N'-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۳،۵-دی اون (۴-ایل) اوره (۴۷)

مقدار ۲ گرم (۰/۰۱۸ مول) از پارا-یورازین را به همراه ۲/۱۵ گرم (۰/۰۱۸ مول) فنیل ایزوسیانات را در حلال DMAc خشک و در دمای محیط قرار داده مدت ۲۴ ساعت به هم زده شد. ماده ی بدست آمده که یک محلول به همراه مقدار کمی رسوب سفید رنگ است با آب مقطر رسوب گیری شد و رسوب حاصله را صاف گردید. برای خالص سازی این ترکیب رسوب را در اتانول حل کرده و صاف شد، محلول زیر صافی را مجدداً با آب مقطر رسوب گیری شد.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3310 (s), 3290 (m), 3130 (s) 1690 (s, sh), 1600 (s), 1550 (s), 1480(s),

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ 152,139 (s, CO), 129, 128, 121, 118 (s, Aromatic).

۳-۵- تهیه ی ۴- (۴-متوکسی بنزیلیدین آمینو) -۱،۲،۴- تری آزولیدین -۳،۵- دی اون (۴۹)

در یک بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، مقدار ۰/۳ گرم (۰/۰۰۲۵ مول) یورازین (۱) و ۰/۳۱ گرم (۰/۰۰۲۲ مول) ۴-متوکسی بنزالدهید (۴۸) و ۸ میلی لیتر متانول به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت رفلاکس گردید. محصول رفلاکس در شیشه ساعت ریخته شد، پس از تبخیر حلال رسوب حاصل با آب شستشو داده شد و صاف گردید.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3500 (s, sh), 3000 (s, br), 1690 (s, br), 1620 (s, sh), 1510 (s), 1400 (m, sh)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ 3.9 (s, 3H, CH₃), 7.3 (d, 2H, Ph), 7.7 (d, 2H, Ph), 9.2 (s, 1H, CH), 10.4 (br, 2H, NH).

۳-۶- تهیه ی ۲،۱- بیس (۲-هیدروکسی اتیل) -۴- متوکسی بنزیلیدین آمینو -۴،۲،۱-

تری آزولیدین -۵،۳- دی اون (۵۲)

در یک بالن ته گرد ۱۰۰ میلی لیتر مجهز به همزن مغناطیسی، مقدار ۰/۳ گرم (۰/۰۰۰۸۶ مول) ۴- متوکسی بنزیلیدین آمینو) -۴،۲،۱- تری آزولیدین -۵،۳- دی اون (۴۹) و ۰/۴۵۵ گرم (۰/۰۰۲۵ مول) برمواتانول و همراه ۳ قطره تری اتیل آمین در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت در حلال DMAC هم زده شد و سپس بعد از حذف حلال ماده بدست آمده با آب سرد شستشو داده شد.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3350 (m, sh), 3000 (m), 1720 (s, sh), 1690 (s), cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ 3.47-3.51 (m, 7H), 3.81 (s, 3H, OCH₃), 3.94-3.97 (m, 4H), 4.81 (s, 1H, OH) 7.1-7.91 (dd, 2H, Ph), 9.15 (s, 1H)

۳-۷- واکنش N-فنیل-N'-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون-۴-ایل)اوره(۴۷) با تولولیدین دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۵۳)

۰/۱۴۸ گرم (۰/۰۰۰۸۵ مول) تولین دی ایزوسیانات، در بالن ۱۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۲ گرم (۰/۰۰۰۸۵ مول) از ترکیب (۴۷) و ۱ میلی لیتر N,N دی متیل استامید خشک اضافه گردید. مخلوط این واکنش ابتدا در دمای صفر درجه سانتی گراد در جو آرگون به مدت ۶ ساعت قرار داده شد، سپس در دمای محیط به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت، پس افزایش گرانی به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد درجه قرار گرفت، سپس در دمای درجه سانتی گراد ۸۰ به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد، لازم به ذکر است که در این واکنش تمامی مراحل فوق در جو آرگون انجام شد آنالیز حرارتی این ترکیب (شکل) ۵٪ کاهش وزن را در دمای ۲۳۵ درجه سانتی گراد و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای ۲۹۱ درجه سانتی گراد نشان می دهد. همچنین این نمودار باقی ماندن ۲۲٪ از جرم پلیمر را در درجه سانتی گراد ۶۰۰ نشان می دهد. گرانی این پلیمر dlg^{-1} ۰/۴ است که نشان دهنده جرم مولکولی حدود ۴۰۰۰۰ می باشد. محصول با متانول رسوب داده شد.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3390-3100 (m,br,sh), 2950 (s), 1760 (m,sh), 1620 (s,br), cm^{-1} .

1H -NMR (DMSO- d_6 , TMS): δ 2.19 (s, 16H, CH₃), 6.79-8.14 (m, 37H, Ph), 8.24-9.26 (s, 16H, N-H)

۳-۸- واکنش N-فنیل-N'-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی اون-۴-ایل)اوره(۴۷) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۵۴)

۰/۱۴۵ گرم (۰/۰۰۰۸۴ مول) هگزامتیلن دی ایزوسیانات، در بالن ۱۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۲ گرم (۰/۰۰۰۸۴ مول) از ترکیب (۴۷) و ۱ میلی لیتر N,N دی متیل استامید خشک اضافه گردید. سپس با افزایش دما به درجه سانتی گراد ۴۰ به مدت ۱۲ ساعت، درجه سانتی گراد ۶۰ به مدت ۲۴ ساعت و درجه سانتی گراد ۸۰

به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا ترکیب به خوبی ویسکوز شود، ماده‌ی حاصل شده به همراه متانول رسوب داده شد.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3350 (m, sh), 3200 (m, sh), 1780 (s), 1680 (br, sh) cm^{-1} .

۳-۹- واکنش N-فنیل-N'-۴,۲,۱-تری آزولیدین-۵,۳-دی اون-۴-ایل)اوره(۴۷) با ایزوفوران دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر(۵۵)

۰/۴ گرم (۰/۰۰۱۸ مول) ایزوفوران دی‌ایزوسیانات، در بالن ۱۰ میلی‌لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۴۲ گرم (۰/۰۰۱۸ مول) از ترکیب (۴۷) و ۱ میلی‌لیتر N,N-دی‌متیل‌استامید (DMAc) خشک اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانیوی، دما به ۸۵ درجه‌ی سانتی‌گراد رسانده شد. با افزایش گرانیوی طی واکنش پلی‌مر شدن، به محتویات بالن حداقل حلال اضافه شد. ژل به دست آمده در آب رسوب داده شد.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3450 (m,br, sh), 3000 (m, sh), 1750 (s, br), 1600 cm^{-1}

۳-۱۰- واکنش ۲,۱-بیس(۲-هیدروکسی اتیل)-۴-متوکسی بنزیلیدین آمینو-۴,۲,۱-تری آزولیدین-۵,۳-دی اون (۵۱) با تولولیدین دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر(۵۶)

مقدار ۰/۲۱۵ گرم (۰/۰۰۱۲ مول) تولولیدین دی‌ایزوسیانات، در بالن ۱۰ میلی‌لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۳۹ گرم (۰/۰۰۱۲ مول) از ترکیب (۵۱) و ۱ میلی‌لیتر N,N-دی‌متیل‌استامید خشک در دمای صفر درجه و در جو آرگون اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانیوی، دما به ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد-

گراد رسانده شد. با افزایش گرانی طوی واکنش پلی مر شدن، به محتویات بالن حداقل حلال اضافه شد. ژل به دست آمده در متانول رسوب داده شد.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3400 (s, sh), 3100 (s, br), 1780 (w), 1620 (w, sh), cm^{-1} .

۳-۱۱-واکنش ۲،۱-بیس(۲-هیدروکسی)-۴-متوکسی بنزیلیدین آمینو-۴،۲،۱

تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۵۱) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۵۷)

۰/۲۰۸ گرم (۰/۰۰۱۲ مول) هگزامتیلن دی ایزوسیانات (۵۴)، در بالن ۱۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۴ گرم (۰/۰۰۱۲ مول) از ترکیب (۵۱) و ۱ میلی لیتر N,N-دی متیل استامید خشک اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ 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 گرانی طوی، دما به ۸۰ درجه ی سانتی گراد رسانده شد. با افزایش گرانی طوی واکنش پلی-مر شدن، به محتویات بالن حداقل حلال اضافه شد ژل به دست آمده در متانول رسوب داده شد.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3400 (s, sh), 3200 (s, sh), 17800 (s, sh), 1630 (s, sh)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ 9.15(, 1H, CH), 6.76-7.94 (m, 19H ,), 1.37-5.04 (m, 49H,)

۳-۱۲-واکنش ۲،۱-بیس(۲-هیدروکسی)-۴-متوکسی بنزیلیدین آمینو-۴،۲،۱

تری آزولیدین-۵،۳-دی اون (۵۱) با ایزوفوران دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۵۸)

۰/۳۲۵ گرم (۰/۰۰۱۴۶ مول) ایزوفوران دی ایزوسیانات (۵۵)، در بالن ۱۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۴۷۲ گرم (۰/۰۰۱۴۶ مول) از ترکیب (۵۱) و ۱ میلی لیتر N,N-دی متیل استامید خشک اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق و سپس به مدت ۱۲ در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد و ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه ی سانتی گراد به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانی طوی، دما به ۸۰ درجه ی

سانتی‌گراد رسانده شد. با افزایش گرانش طیف واکنش پلیمر شدن، به محتویات بالن حداقل حلال اضافه شد. ژل به دست آمده در آب رسوب داده شد.

مشخصات طیفی:

IR(KBr): 3300 (m,br,sh), 3000 (w,sh), 1780 (s), 1620 (s), cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ 9.15(s, 1H, CH), 6.76-7.96 (s,m, 19H), 0.67- 4.08 (m,80H,)

منابع

[۱] الف (زلفی گل، م، واکنش ۴-پروپیل تری آزلین دی اون با بعضی از دیانها 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 ها حلقه زایی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، رساله دکتری، ۱۳۷۸ د) معافی، ن، سنتز ترکیبات جدید بر مبنای یورازین، پایان نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۹۰.

[2] John C. Bailar, J. (1953). *Inorganic Syntheses*, 4.

[3] L.F. Audrieth, E. B. M. (1953). *Inorganic Syntheses*, IV, 29.

[4] E. Campi, G. O., A. Vanni., (1963). *La Ricerca Scientifica*, 33, 1073.

[5] LuTZ, A. (1963). *American Cyanamid Company, Princeton, New Jersey*, 29, 1174.

[6] Cambell, C. D. R. (1965). *C. W. Chem. Commun*, 10, 193.

[7] Anderson, D. J. H., D. C.; Stanton, E.; Gilchrist, T. L. (1972). *J. Chem. Soc.*, 1, 1317.

[8] Lenoir, J. A. C., L. D.; Williams. (1972). *D. F. Can. J. Chem.*, 50, 2661.

[9] Adam, W. E., I. Angew. (1978). *Chem., Int. Ed. Engl*, 17, 210.

[10] Adam, W. D. L., O. Angew. (1980). *Chem., Int. Ed. Engl*, 19, 762.

[11] M. Kaftory. (1980). *Acta Crystallogr., Sect., B* 36, 597.

[12] M.R. Silverstein, G. C. B., T.C. Morrill., (1980). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th ed., Wiley, New York., p, 241.

[13] F. Bigoli, M. L., M.A. Pellinghelli. (1989). *J. Cryst. Spectr*, 19, 357.

- [14] Atkinson, R. S. J., D. W.; Kelly, B. (1991). *J. Chem. Soc*, 11, 1344.
- [15] Kim, S. F. N. a. Y. (1991). *J. Org. Chem.*, 56, 1045.
- [16] A. Altomare, G. C., C. Giacovazzo, A. Gualardi, M.C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, (1994). *J. Appl. Crystallogr*, 27, 435.
- [17] Little, S. M. a. R. D. (1997). *J. Org. Chem*, 62, 3779.
- [18] Diego Alberto Gianolio b, M. L. (2000). *Inorganica Chimica Acta*(309), 91–102.
- [19] EMMONS, W. W. D. W. (MAY 12, 1967). 32, 1279.

Abstract

The aim of this study was to synthesize N-phenyl-N'(1,2,4-triazolidine-3,5-dione-4-yl) urea via the reaction of phenylisocyanate with one mole of urazine in dry DMAc as solvent. We also prepared 1,2-bis(2-hydroxy ethyl)-4-methoxy benzilidine amino-1,2,4-triazolidine-3,5-dione via the of reaction phthalic anhydride with one mole of urazine in DMAc and reacted whit two moles of 2-boromoethanol in DMAc as solvent at room temperature. The structures of the monomers were identified and confirmed with the help of IR and ¹HNMR spectroscopy. The polymerization of the monomers with equal moles of various diisocyanates, hexamethylene diisocyanate (HMDI), tolylene diisocyanate (TDI), and isophorane diisocyanate (IPDI), led to new polymers, in high yields and inherent viscosities. The characterization of the monomers was achieved using IR and ¹HNMR spectroscopies, viscometry and thermal gravimetric analysis (TGA/DTG).



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M. Sc. Thesis in Organic Chemistry

**Preparation of monomers and polymers
containing a hypolipidemic drug, urazin with a
urea pendant group**

A. Joorbonian

Supervisor:

Dr. H. Nasr-Isfahani

Advisor:

Dr. A. Keyvamlou

2012