

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گرایش شیمی آلی

پایان نامه کارشناسی ارشد

تهیه‌ی پلی‌اوره‌های جدید بر پایه‌ی ترکیب دارویی ۳و۲-دی‌هیدروا۱و۴-

فتالازین دی‌اون

ساناز محمدزاده کومله

استاد راهنما:

دکتر حسین نصر اصفهانی

استاد مشاور:

دکتر علی کیوانلو

شهریور ۱۳۹۲



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

ساناز محمدزاده کومله

رشته شیمی آلی

تحت عنوان تهیه ی پلی اوره های جدید بر پایه ی ترکیب دارویی ۲،۳-دی هیدرو ۱،۴-

فتالازین دی اون

در تاریخ ۱۳۹۲/۶/۲۶ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد شیمی آلی مورد ارزیابی و با درجه مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	اعضای هیأت داوران
	دانشیار	حسین نصر اصفهانی	استاد راهنمای اول
	--	--	استاد راهنمای دوم
	دانشیار	علی کیوانلو	استاد مشاور
	دانشیار	حسین نیکوفرد	نماینده شورای تحصیلات تکمیلی
	استادیار	مهدی میرزایی	استاد ممتحن
	دانشیار	محمد باخرد	استاد ممتحن

تقدیم به مادر عزیزم:

که همیشه فانوس نگاهش، عصیان لحظه های مرا هموار کرده است.

تقدیم به پدر عزیزم:

که همواره نقش دست هایش، درخت خرد مرا بارور کرده است.

تشکر و قدردانی:

خدایا من کوچکم، اما به اندازه دست هایم نگاه تو را می فهمم. مهم نیست کجا باشم به من بیاموز بزرگ
بیاندیشم.

مرا به کوچکی خودم ببخش و سپاس مرا به بزرگی خودت، بپذیر.

به ثمر نشستن این تحقیق مرهون زحمات بی دریغ استاد راهنمای محترم دکتر حسین نصر اصفهانی و
استاد مشاور دکتر علی کیوانلو می باشد که همواره با روی گشاده، پذیرای بنده بوده اند.

در آخر از همه عزیزان به خصوص خانمها ناهید ربیعی، عطیه بادپا، مرضیه عبادی و شقایق کاظمی که در
لحظه های سخت با دلگرمی زمینه آرامش مرا فراهم کردند
و به لطف دوستی مرا در انجام این مهم یاری کردند تشکر کنم.

تعهد نامه

اینجانب ساناز محمدزاده دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود، نویسنده پایان نامه تهیه‌ی پلی‌اوره‌های جدید بر پایه‌ی ترکیب دارویی ۳و۲-دی‌هیدروا۴-فتالازین دی‌اون تحت راهنمایی جناب آقای دکتر حسین نصر اصفهانی متعهد می‌شوم.

- 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، برنامه‌های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد.

این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.

چکیده

از واکنش فتالیک‌انیدرید با هیدرازین هیدرات یک آبه، ۲،۳-دی‌هیدرو ۱،۴-فتالازین‌دی‌اون (فتال‌هیدرازید) بدست آمد. ساختار محصول مورد نظر با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز تایید گردید و سپس با دی‌ایزوسیانات‌های تولیلن، ایزوفوران و هگزامتیلن برای تولید پلی‌اوره‌های جدید با گرانیوی ۰/۶-۰/۴ وارد واکنش گردید. ساختار پلیمرهای حاصل به وسیله‌ی طیف‌سنجی مادون قرمز، $^1\text{H NMR}$ و آنالیز عنصری تایید گردید و خواص حرارتی این پلی‌مرها به وسیله TGA ، مورد مطالعه قرار گرفت. مشتق تترابرمو فتال‌هیدرازید یعنی ۴،۵،۶،۷-تترابرمو-۲،۳-دی‌هیدرو ۱،۴-فتالازین‌دی‌اون نیز از واکنش تترابرمو فتالیک‌انیدرید با هیدرازین‌هیدرات یک آبه سنتز گردید. بعد از اینکه ساختار این ترکیب به وسیله‌ی طیف‌سنجی مادون قرمز تایید گردید با تولیلن‌دی‌ایزوسیانات در حلال DMAC ، وارد واکنش شد و یک پلیمر جدید با گرانیوی ۰/۴ تولید شد که به وسیله‌ی $^1\text{H NMR}$ ، IR و آنالیز عنصری شناسایی شد و خواص حرارتی آن نیز مورد مطالعه قرار گرفت.

۲،۳-دی‌هیدرو ۱،۴-فتالازین‌دی‌اون با اتیلن کلرو استات جهت سنتز مونومر جدید وارد واکنش شد. ساختار این مونومر به وسیله‌ی طیف‌سنجی مادون قرمز، $^1\text{H NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ تایید گردید.

فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

- ۱-۲-۱-تهیه ی ۲،۳-دی هیدرو-۱،۴-فتالازین دی اون (فتال هیدرازید)..... ۱۳
- ۲-۲-تهیه ی ۴،۵،۶،۷-تترابرمو-۲،۳-دی هیدرو-۱،۴-فتالازین دی اون (تترابرمو فتال هیدرازید)..... ۱۳
- ۳-۲-تهیه ی ۱،۲-بیس (۱-توکسی) کربونیل متیل ۲،۳-دی هیدرو-۱،۴-فتالازین دی اون..... ۱۴
- ۴-۲-واکنش ۳و۲-دی هیدرو ۱و۴-فتالازین دی اون با فنیل ایزوسیانات..... ۱۶
- ۵-۲-واکنش ۳و۲-دی هیدرو ۱و۴-فتالازین دی اون با تولین، ایزوفوران و هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمرهای (۴۴) و (۴۵) و (۴۶)..... ۱۷
- ۱-۵-۲- شواهد طیفی پلیمر (۴۴)..... ۱۸
- ۲-۵-۲- شواهد طیفی پلیمر (۴۵)..... ۱۹
- ۳-۵-۲- شواهد طیفی پلیمر (۴۶)..... ۲۰
- ۶-۲-واکنش ۵و۶و۷و۸-تترابرمو ۳و۲-دی هیدرو ۱و۴-فتالازین دی اون با تولین دی ایزوسیانات، تهیه ی پلیمر (۴۷)..... ۲۱
- ۷-۲-نتیجه گیری..... ۲۳
- ۸-۲-آینده نگری..... ۲۴
- طیفها..... ۲۵

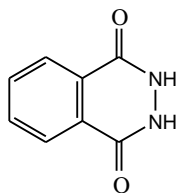
- ۳-۱- دستگاه‌ها..... ۴۷
- ۳-۲- مواد اولیه..... ۴۷
- ۳-۳- تهیه‌ی ۳و۲-دی‌هیدرو ۴و۱-فتالازین دی‌اون (فتال‌هیدرازید)..... ۴۸
- ۳-۴- تهیه‌ی ۵و۶و۷و۸و۳و۲-دی‌هیدرو ۴و۱-فتالازین دی‌اون (تترابرو فتال‌هیدرازید)..... ۴۸
- ۳-۵- واکنش ۳و۲-دی‌هیدرو ۴و۱-فتالازین دی‌اون با اتیلن کلرو استات..... ۴۹
- ۳-۶- واکنش ۳و۲-دی‌هیدرو ۴و۱-فتالازین دی‌اون با فنیل ایزوسیانات..... ۵۰
- ۳-۷- واکنش ۳و۲-دی‌هیدرو ۴و۱-فتالازین دی‌اون با تولیلن دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (۴۴)..... ۵۰
- ۳-۸- واکنش ۳و۲-دی‌هیدرو ۴و۱-فتالازین دی‌اون با ایزوفوران دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (۴۵)..... ۵۱
- ۳-۹- واکنش ۳و۲-دی‌هیدرو ۴و۱-فتالازین دی‌اون با هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (۴۶)..... ۵۲
- ۳-۱۰- واکنش ۵و۶و۷و۸-تترابرو ۳و۲-دی‌هیدرو ۴و۱-فتالازین دی‌اون با تولیلن دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (۴۷)..... ۵۳
- جدول حلالیت پلی‌اوره‌ها..... ۵۵
- مراجع..... ۵۶

فصل اول

مقدمه

۱-۱- فتال هیدرازید^۱

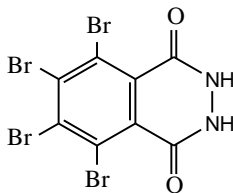
فتال هیدرازید (۲،۳-دی هیدرو-۱،۴-فتالازین دی اون) (۱) یک ترکیب هتروسیکلی است که دارای دو پروتون نسبتا اسیدی جالب توجه می باشد و به این دلیل مستعد انجام واکنش های بسیاری مانند پلیمریزاسیون و واکنش با ترکیبات دو عاملی است [۱].



(1)

۱-۱-۱- تترابرموفتال هیدرازید^۲

۵،۶،۷،۸-تترابرمو-۲،۳-دی هیدرو-۱،۴-فتالازین دی اون معروف به تترابرموفتال هیدرازید (۲) یکی از مشتقات فتال هیدرازید می باشد که دارای چهار اتم برم روی حلقه فنیل خود است و مانند فتال هیدرازید دارای دو پروتون نسبتا اسیدی می باشد [۲].



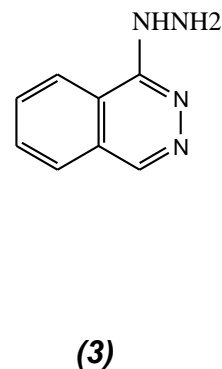
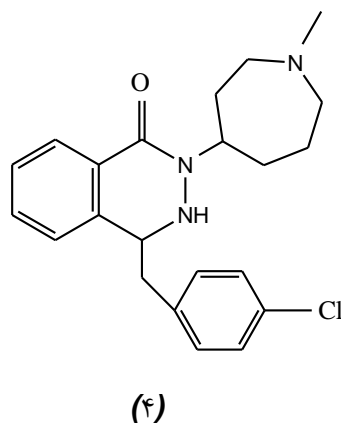
(۲)

¹ phthalhydrazide

² TBPHE

۱-۱-۲- خواص مشتقات فتال هیدرازید

هتروسیکل‌های دارای هسته‌ی فتالازین^۳، یک طبقه از ترکیبات هستند که به طور گسترده در رشته-های داروسازی و آلی شناخته شده‌اند [۳] و این به دلیل فعالیت‌های ضدقارچی [۴]، ضدسرطانی [۵]، و ضد میکروبی [۶] این گونه از ترکیبات است. کشف اولین مشتق پیریدازین^۴ که به طور طبیعی موجود است (پیریدازومایسین)^۵، مرحله‌ای اساسی در شناخت هسته‌ی ۱،۲-دی‌آزین را فراهم کرد که یک هسته‌ی ارزشمند در شیمی دارویی به حساب می‌آید [۷]. به خصوص مشتقات ۳-اکسوی آن، محدوده‌ی وسیعی از فعالیت‌های بیولوژیکی را دارا می‌باشند، به ویژه در مواردی که بیماری‌های قلبی-عروقی نقش اصلی را بازی می‌کنند [۸]. هیدرالازین^۶ (۳) نیز یکی از مشتقات هیدرازین است که به عنوان گشادکننده رگ و ضد فشار خون استفاده شده است [۹]. آزلاستین^۷ (۴) یک مشتق دیگر از این دسته از ترکیبات است که گشادشدن رگ را در محیط غیرزنده نشان می‌دهد [۱۰].



³ Phthalazine

⁴ Pyridazine

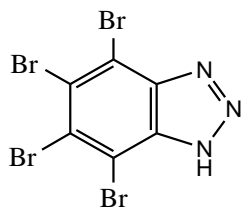
⁵ Pyridazomycine

⁶ Hydralazine

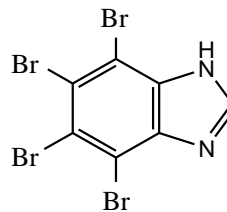
⁷ Azelastine

۳-۱-۱- خاصیت بیولوژیکی تترابرموفتال هیدرازید

چندین بازدارنده پروتئین کیناز مهم^۸ CK2، با نام های ۴،۵،۶،۷-تترابرمو-*IH*-۳'۲'۱-بنزوتری آزول^۹ (۵) [۱۱] و ۴،۵،۶،۷-تترابرمو-*IH*-بنزیمیدازول^{۱۰} (۶) [۱۲]، تاکنون گزارش شده اند که تترابرمو فتال هیدرازید نیز جزو آنها می باشد [۲].



(5)



(6)

۴-۱-۱- سنتز مشتقاتی از فتال هیدرازید

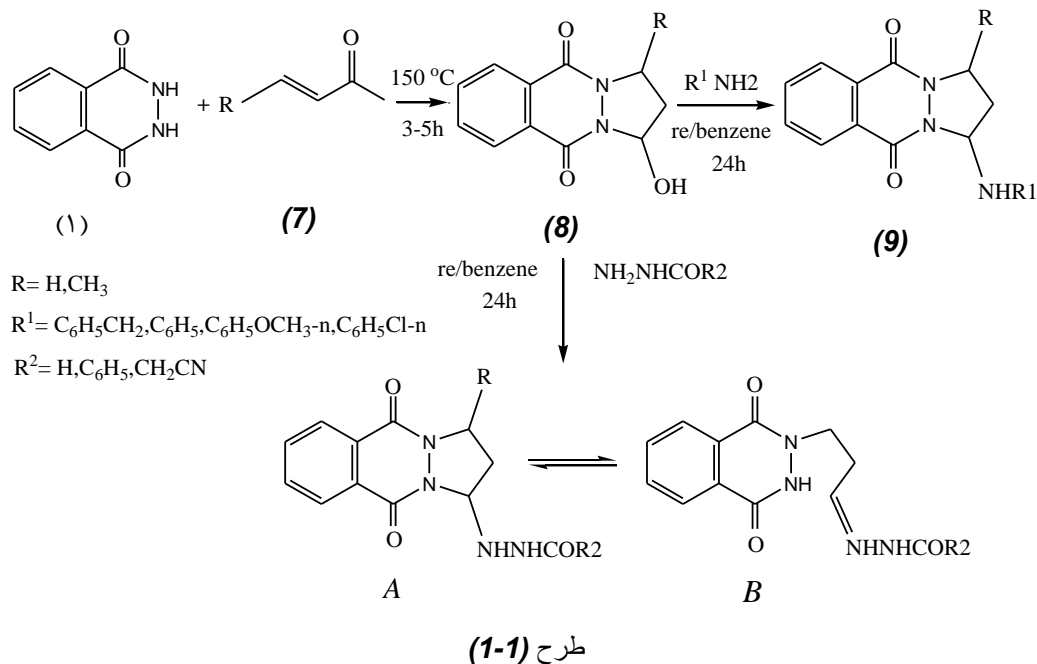
در سال ۲۰۰۲، سین کونن^{۱۱} و همکارانش از واکنش ترکیبات کربونیل β,α - غیر اشباع (۷) و فتال هیدرازید (۱)، مشتقات ۱-هیدروکسی (۸)، ۱-آمینو (۹)، ۱-هیدرازونو (A)، ۳'۲-دی هیدرو-*IH*-پیرازولو [۱]، ۲-*b* فتالازین-۵،۱۰-دی اون را سنتز کردند طرح (۱-۱) [۱].

⁸ casein kinase 2

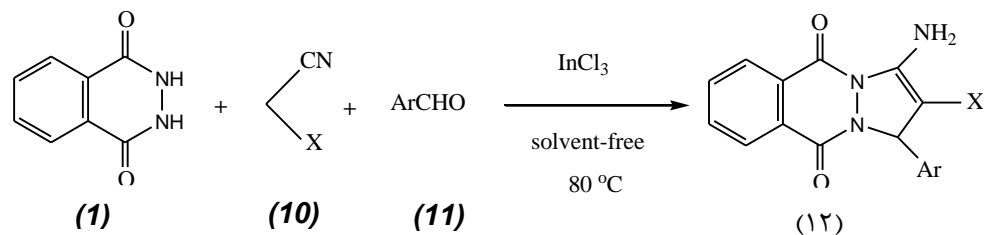
⁹ TBBT

¹⁰ TBBI

¹¹ Sin cinin



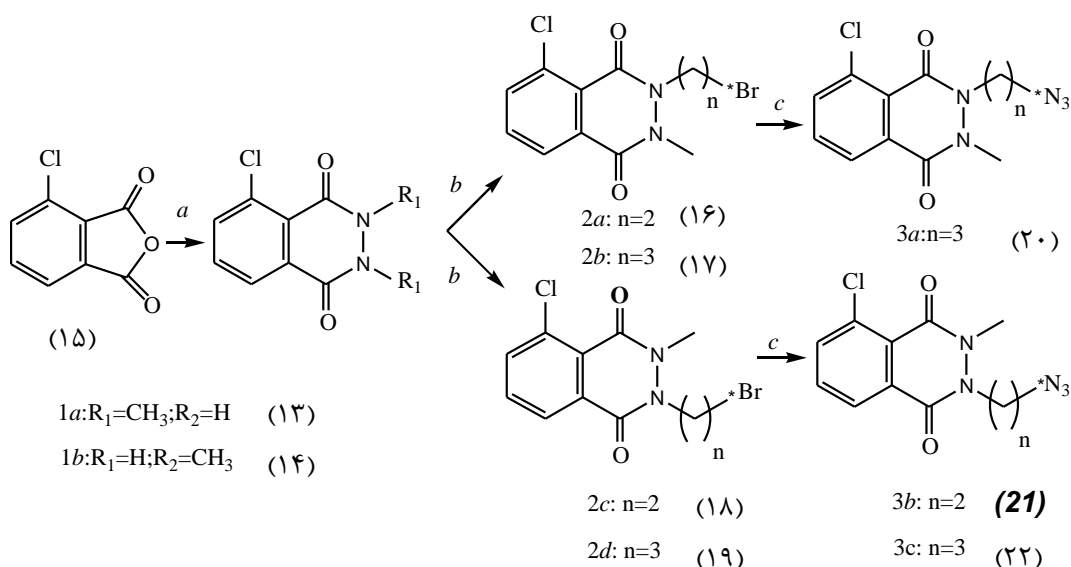
در سال‌های اخیر روش‌های دیگری برای سنتز این ترکیبات معرفی شده‌اند که به خاطر ارزانی و در دسترس بودن کاتالیزگر و همچنین بهره‌ی بالا مورد توجه بوده‌اند. در سال ۲۰۱۳، مودومالا ردی^۱ و همکارانش، از تراکم سه جزئی آلکیل سیانوسیانان (۱۰)، آلدهیدها (۱۱) و فتال‌هیدرازید (۱)، مشتقات *1H*-پیرازولو[۲,۱-*b*]فتالازین-۵،۱۰-دی‌اون (۱۲) را در شرایط بدون حلال و در دمای ۸۰ °C و در حضور کاتالیزگر ایندیم کلرید سنتز کردند طرح (۲-۱). در این روش، آلدهیدهای آروماتیک و آلیفاتیک واکنش‌پذیری خوبی از خود نشان داده‌اند [۱۳].



طرح ۲-۱
(۲)

۱-۱-۵- سنتز مشتقاتی از فتالازین-۱،۴-دی‌اون

در سال ۲۰۱۱، مشتقات فتالازین-۱،۴-دی‌اون براساس طرح شماتیک زیر سنتز شدند طرح (۱-۳).
تهیه‌ی فتالازین-۱،۴-دی‌اون *1a* (۱۳) و *1b* (۱۴) از واکنش ۴-کلروفتالیک‌انیدرید^{۱۲} (۱۵) و متیل-هیدرازین با استفاده از سنتز گابریل^{۱۳} و امواج میکرو صورت گرفت [۱۴]. فتالازین-۱،۴-دی‌اون‌های مذکور با ۲،۱-دی‌برمواتان^{۱۴} و ۳،۱-دی‌برموپروپان^{۱۵} در کنار پتاسیم کربنات در حلال استون وارد واکنش شده، ترکیبات *2a* (۱۶)، *2b* (۱۷)، *2c* (۱۸) و *2d* (۱۹) را تولید کردند [۱۵]. افزون بر آن‌ها واکنش مشتقات *N,N*-دی‌آلکیل-۵-کلرو-۳،۲-دی‌هیدرو-فتالازین-۱،۴-دی‌اون با NaN_3 و NaI در حلال DMSO در ۱۰۰ °C صورت گرفت و به ترتیب ترکیبات *3a* (۲۰)، *3b* (۲۱) و *3c* (۲۲) را ایجاد کردند [۱۶].



طرح (۱-۳)

¹² 4-chloro phthalicanhydride

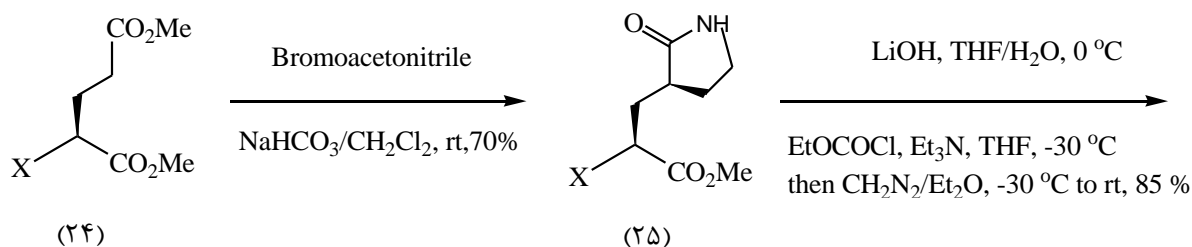
¹³ Gabriel

¹⁴ 1,2-Dibromoethane

¹⁵ 1,3-Dibromopropane

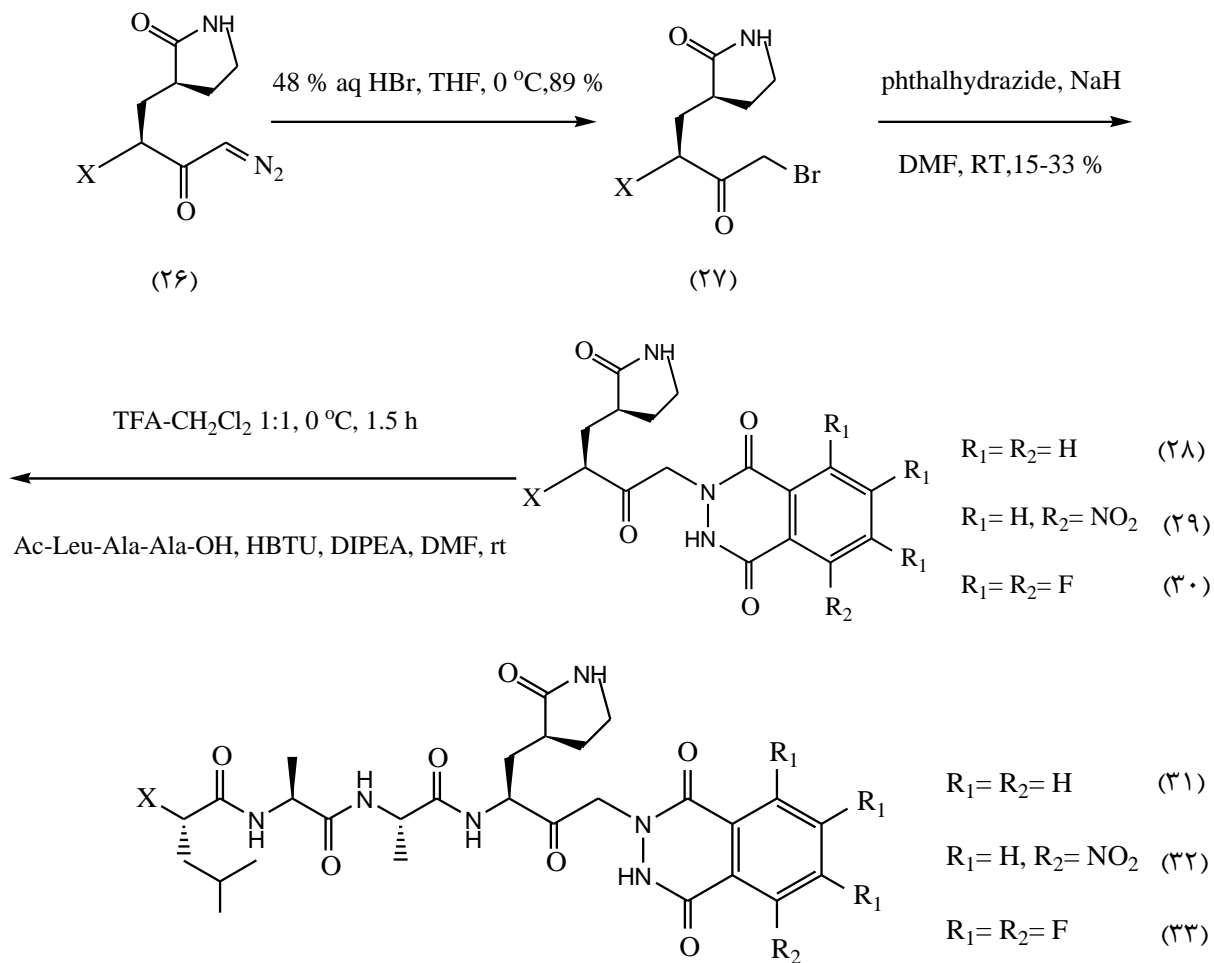
۱-۱-۶- سنتز آنالوگ کتو-گلوتامین^{۱۶} (۲۳)، از فتال هیدرازید

در طرح (۴-۱)، از فتال هیدرازید به عنوان یکی از مواد اولیه در تهیه یک بازدارنده پیشرفته و برگشت پذیر در مقابل پروتئیناز ۳C ویروس هپاتیت A استفاده شده است. در این طرح، در مرحله اول β -آکیلاسیون ترکیب (۲۴) به وسیله ی برمواستونیتریل^{۱۷}، کاهش نیتریل و تشکیل حلقه ۲-اکسو-پیرولیدین با شیمی فضایی S را شاهد هستیم [۱۷]. هیدرولیز متیل استر در ترکیب (۲۵)، اسید مربوطه را تولید می کند سپس واکنش با تبدیل آن به دی آزوکتون (ترکیب ۲۶) ادامه می یابد. واکنش این ترکیب با HBr، برمومتیل کتون مربوطه (ترکیب ۲۷) را تولید می کند که واکنش آن با فتال هیدرازید در حضور NaH و حلال DMF سنتز ترکیبات (۲۸)، (۲۹) و (۳۰) را نتیجه می دهد. حذف گروه X از ترکیبات اخیر و جفت شدن آنها با تری پتید Ac-Leu-Alu-Alu-OH، سرانجام تترا پپتیدهای (۳۱)، (۳۲) و (۳۳) را تولید می کند [۱۸].



¹⁶ Keto-glutamide

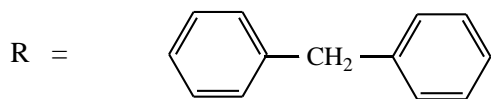
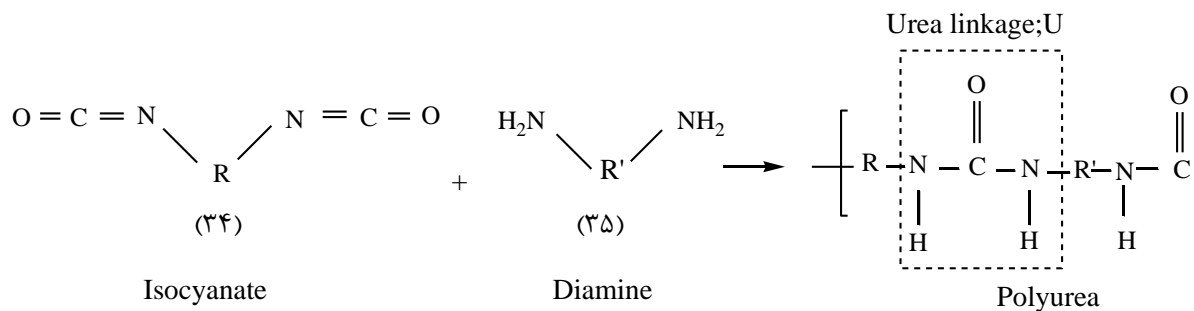
¹⁷ Bromoacetonitrile



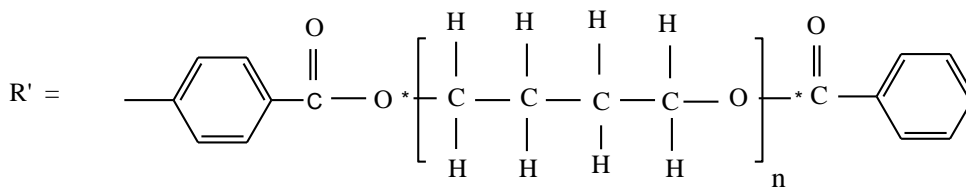
طرح (۴-۱)

۲-۱- پلی اوره‌ها

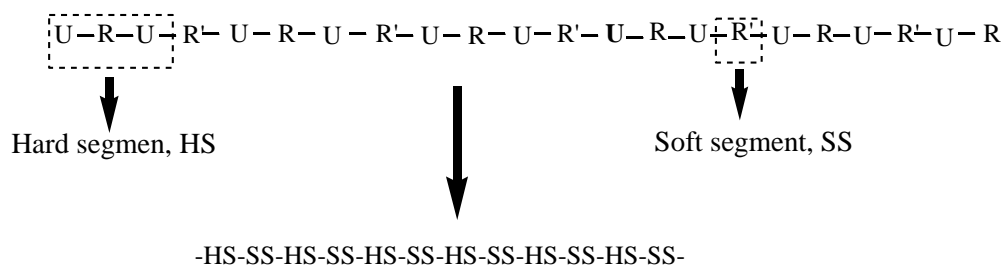
پلی اوره‌ها طبقه‌ای از پلیمرهای الاستومری (کشسانی) هستند که از واکنش شیمیایی سریع بین ایزوسیانات‌ها (۳۴) و آمین‌ها (۳۵) تشکیل می‌شوند [۱۹]. یک طرح شماتیک از کوپلیمریزاسیون پلی اوره، در شکل زیر نشان داده شده است طرح (۵-۱). در این شکل R ، نماینده گروه‌های عاملی آلیفاتیک و آروماتیک می‌باشد. همان طور که در شکل می‌بینید اتصال‌های اوره به اضافه گروه‌های عاملی R ، در داخل زنجیره‌های پلی اوره، بخش‌های سخت را تشکیل می‌دهند. در داخل همان زنجیره‌های پلیمری، گروه‌های عاملی R' بخش‌های نرم را تشکیل می‌دهند [۲۰].



For example Di-phenyl Methane and



Poly-tetramethyleneoxide-di-phenyl



طرح (۵-۱)

بخش‌های سخت که از ساختارهای کریستالی تشکیل شده‌اند در ماتریس پیوسته بخش‌های نرم پخش شده‌اند [۲۱]. بخش‌های سخت به طور گسترده دارای پیوندهای هیدروژنی هستند و عاملی برای اتصال‌های عرضی برگشت‌پذیر و پرکننده‌های تقویت‌کننده می‌باشند. بنابراین خواص مکانیکی خوبی را برای پلی‌اوره‌ها فراهم می‌کنند [۲۲]. از لحاظ تئوری، جزء ایزوسیانات و جزء آمین باید در نسبت ۱ به ۱

مخلوط شوند، یعنی تعداد کلی گروه‌های ایزوسیانات و گروه‌های آمین برابر باشند. در سال ۲۰۱۳، هلزوورس^{۱۸} و همکارانش اثر مقدار ایزوسیانات را روی خواص مکانیکی و گرمایی بررسی کردند. این تحقیق نشان داد که چطور یک تغییر کوچک در مقدار ایزوسیانات پلی‌اوره، تاثیر خودش را در خواص مکانیکی نشان می‌دهد. بررسی‌ها که افزایش در تعداد قلمروهای سخت، یک تاثیر قابل مشاهده در افزایش سختی پلیمرها دارد [۲۳].

۱-۲-۱- خواص پلی‌اوره‌ها

تلاش‌های قابل توجه در سال‌های اخیر به کارگرفته شده است تا قابلیت باززیستی ساختارها و سیستم‌های ساختمانی را تحت بارگیری سخت افزایش دهد. پلیمرهای الاستومری مثل پلی‌اوره‌ها به خاطر امکان استفاده آنها در ساختارهای تقویتی و مواد جاذب انرژی، توجه محققین را به خود جلب کرده است [۲۴]. یک رهیافت برای ضد رطوبت کردن و جلوگیری از نفوذ مواد خورنده در ساختارهای بتنی در ساختمان‌ها، پوشش آنها با پلی‌اوره است [۲۵]. پلی‌اوره به طور گسترده، در صنعت پوشش به خاطر فواید فراگیری مثل چسبندگی اپوکسی موجود و پوشش مقاوم در برابر ضربه، خراشیدگی و خوردگی استفاده شده است [۲۶]. این پوشش جذب آب را کاهش می‌دهد و مقاومت در برابر یخ‌زدگی را افزایش می‌دهد و به راحتی به بتن، فلز و چوب می‌چسبد [۲۷]. موفقیت این رهیافت برای اولین بار در مورد دیوارهای ساختمانی پوشیده شده با لایه نازکی از پلی‌اوره در کارهای اولیه انجام شده در آزمایشگاه تحقیقاتی نیروی هوایی^{۱۹} آمریکا حاصل شد [۲۸]. با توسعه پوشش اسپری پلی‌اوره، پلی‌اوره‌ها می‌توانند به طور مستقیم و مؤثر روی سطح اجزای ساختاری جهت افزایش قدرت مکانیکی و دوام ساختارهای جنگی اسپری شوند. آنها همچنین جهت سبک کردن ضربه انفجار و ترکش برای ساختارها و وسایل نقلیه نظامی نیز استفاده می‌شوند.

¹⁸ Holzworth

¹⁹ Air force

[۲۹]. همچنین این مواد از سختی و مقاومت شیمیایی بالایی برخوردار هستند که سختی مکانیکی بالا در آنها نتیجه‌ای از وجود پیوندهای هیدروژنی قوی در قلمروهای سخت می باشد [۳۰].

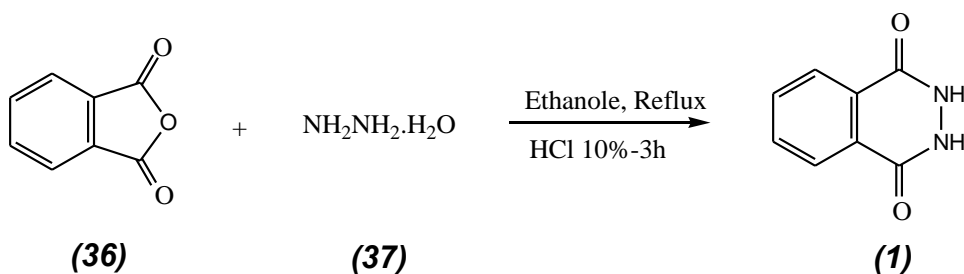
فتال‌هیدرازید و تترابرموفتال‌هیدرازید، به عنوان ترکیبات دو عاملی هسته دوست و دارای هسته‌ی فتالازینی می‌باشند که در سنتز آلی و ترکیبات دارویی مطرح هستند. خواص دارویی این ترکیبات به‌ویژه در بیماری‌های قلب و عروق و فشار خون به اثبات رسیده است. این ترکیبات دارای دو پروتون نسبتاً اسیدی می‌باشند که این خصیصه آنها را برای انجام واکنش‌های پلیمری و واکنش با ترکیبات دو عاملی مستعد می‌کند. هدف از این پروژه، واکنش پلیمرشدن ۳,۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین‌دی‌اون با دی‌ایزوسیانات‌های TDI, HMDI و IPDI و همچنین پلیمریزاسیون ۵,۶,۷,۸-تترابرمو-۳,۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین‌دی‌اون با دی‌ایزوسیانات TDI می‌باشد. بنابراین، تهیه‌ی پلی‌اوره‌هایی جدید با خواص ذکرشده در این فصل بر پایه‌ی ترکیباتی دارویی دارای هسته‌ی فتالازینی و در انتها واکنش ۳,۲-دی‌هیدرو-۴,۱-فتالازین‌دی‌اون با اتیلن‌کلرواستات برای سنتز مونومر جدید بررسی خواهد شد.

فصل دوم

بحث و نتیجه گیری

1-2- تهیهی 3,2- دی هیدرو-4,1- فتالازین دی اون (فتال هیدرازید) (1)

ترکیب (۱) براساس روش گفته شده در بخش ۳-۳ تهیه گردید. در طیف مادون قرمز این ترکیب، نوار جذبی قوی برای ارتعاشات کششی N-H، در ناحیه $2800-3200\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده است و نوار جذبی در ناحیه 3056 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-H حلقه آروماتیک می باشد. نوار جذبی قوی در 1660 cm^{-1} نشان دهندهی ارتعاش کششی گروه کربونیل موجود در حلقه فتالازینی می باشد و نوارهای جذبی در ناحیه های 1494 cm^{-1} و 1600 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=C حلقه آروماتیک است. نوار جذبی موجود در ناحیه 1558 cm^{-1} ترکیبی از باند کششی C-N و باند خمشی N-H می باشد. ارتعاش خمشی خارج از صفحه ای C-H مربوط به حلقه آروماتیک در 790 cm^{-1} ظاهر شده است که ارتو بودن دو استخلافی روی حلقه آروماتیک را تصدیق می کند (طیف شماره ی ۱).



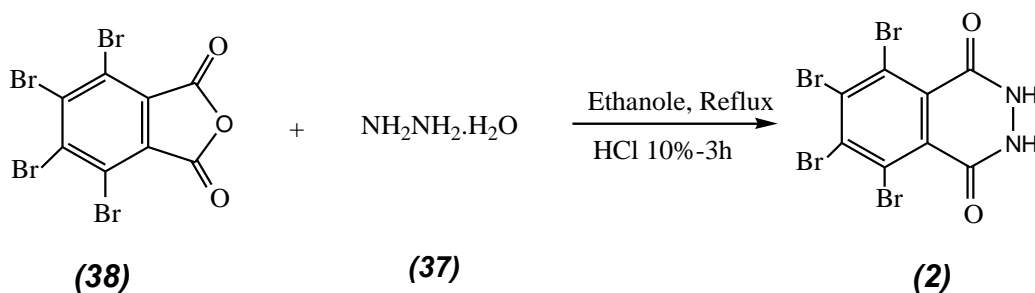
طرح (1-2)

2-2- تهیهی 5,6,7,8- تترا برمو-3,2- دی هیدرو-4,1- فتالازین دی اون

(تترا برمو فتال هیدرازید) (2)

این ترکیب با روشی مشابه روش بکار برده شده برای سنتز ترکیب (۱)، مطابق با روش گفته شده در بخش ۳-۴ سنتز گردید طرح (۲-۲). در طیف مادون قرمز این ترکیب، نوار جذبی موجود در ناحیهی 3327 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H حلقه فتالازینی می باشد. نوار جذبی قوی در cm^{-1}

۱۷۰۷ نشان‌دهنده‌ی ارتعاش کششی گروه کربونیل موجود در حلقه است. نوار جذبی در ناحیه cm^{-1} ۱۴۰۶ مربوط به ارتعاش کششی پیوند $\text{C}=\text{C}$ حلقه آروماتیک است. ارتعاش کششی پیوند $\text{C}-\text{Br}$ در ناحیه cm^{-1} ۶۶۳ ظاهر شده است (طیف شماره‌ی ۲).



طرح (2-2)

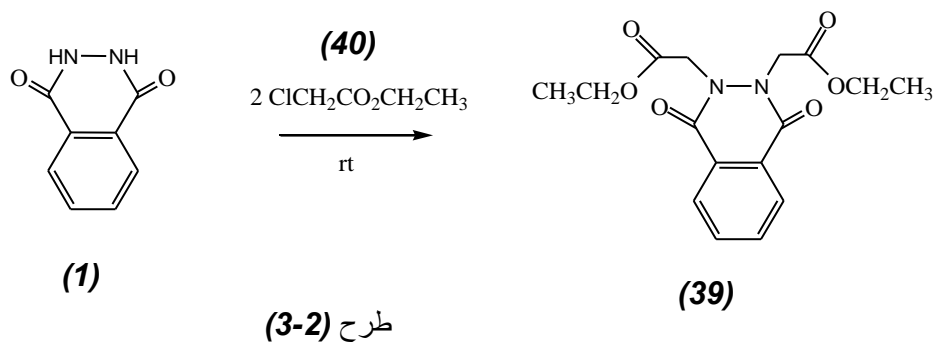
3-2- تهیه‌ی 2,1- بیس (1-اتوکسی) کربونیل متیل-3,2- دی هیدرو-1,4- فتالازین دی‌اون (۳۹)

این ترکیب از واکنش فتال‌هیدرازید (۱) با اتیلن کلرواستات (۴۰) در حلال N,N -دی‌متیل‌استامید و تری‌اتیل‌آمین به عنوان باز بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش ۳-۵ تهیه گردید طرح (۲-۳). در طیف مادون قرمز این ترکیب، نوارهای جذبی در نواحی cm^{-1} ۲۹۱۲ و cm^{-1} ۳۰۰۸ به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای $\text{C}-\text{H}$ آلیفاتیک و آروماتیک می‌باشد. نوارهای جذبی خیلی قوی در نواحی cm^{-1} ۱۷۵۳ و cm^{-1} ۱۶۵۴ به ترتیب مربوط به گروه‌های کربونیل موجود در استر و حلقه فتالازین هستند. ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن پیوند $\text{C}=\text{C}$ حلقه‌ی آروماتیک در ناحیه‌های cm^{-1} ۱۴۹۷ و cm^{-1} ۱۶۰۰ ظاهر شده است. نوارهای جذبی در نواحی cm^{-1} ۱۳۴۷ و cm^{-1} ۱۴۴۰ مربوط به ارتعاش‌های خمشی گروه‌های متیل و متیلن موجود در ترکیب هستند و نوارهای جذبی در ناحیه‌های

1030 cm^{-1} ، 1107 cm^{-1} ، 1190 cm^{-1} و 1222 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند C-O موجود در استر می‌باشند (طیف شماره‌ی ۳).

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، پیک چندتایی موجود در $7/9\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک چهار پروتون مربوط به پروتون‌های حلقه آروماتیک می‌باشد. جذب مربوط به گروه‌های CH_2 متصل به نیتروژن‌های حلقه و گروه‌های کربونیل استری در 5 ppm به صورت یک‌تایی با سطح زیر پیک چهار پروتون ظاهر شده است. پیک چهارتایی با سطح زیر پیک چهار پروتون در $4/3\text{ ppm}$ مربوط به گروه‌های CH_2 متصل به اکسیژن استری می‌باشد و پیک سه‌تایی با سطح زیر پیک شش پروتون در $1/2\text{ ppm}$ مربوط به گروه‌های CH_3 موجود در ترکیب می‌باشد. (طیف شماره‌ی ۴).

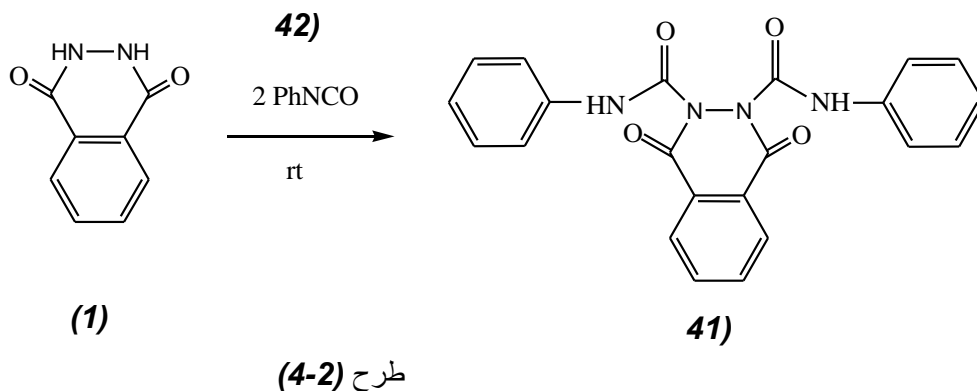
در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب، کربن‌های گروه کربونیل استری در ضعیف‌ترین میدان، 168 ppm و کربن‌های گروه کربونیل حلقه، در 159 ppm ظاهر شده‌اند. کربن‌های حلقه آروماتیک در محدوده‌ی 123 ppm تا 133 ppm ظاهر شده‌اند. کربن گروه‌های CH_2 در 61 ppm و 63 ppm ، ظاهر شده‌اند و همچنین کربن متیل در 14 ppm ظاهر شده است. (طیف شماره‌ی ۵).



4-2- واکنش 3,2- دی هیدرو-4,1- فتالازین دی اون با فنیل ایزوسیانات (41)

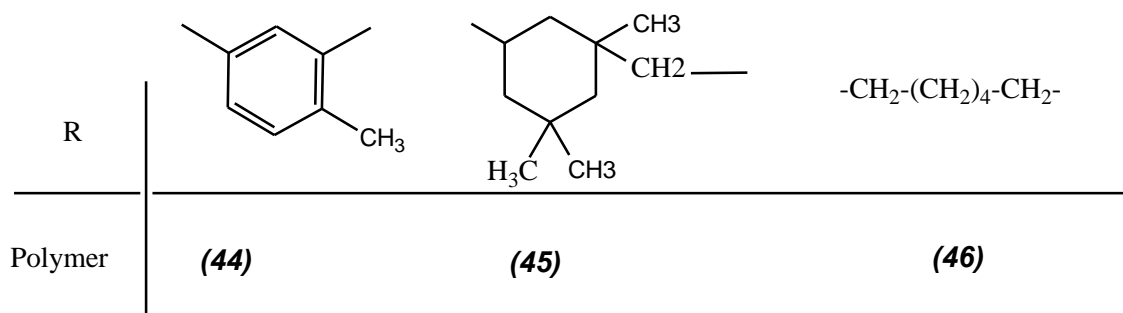
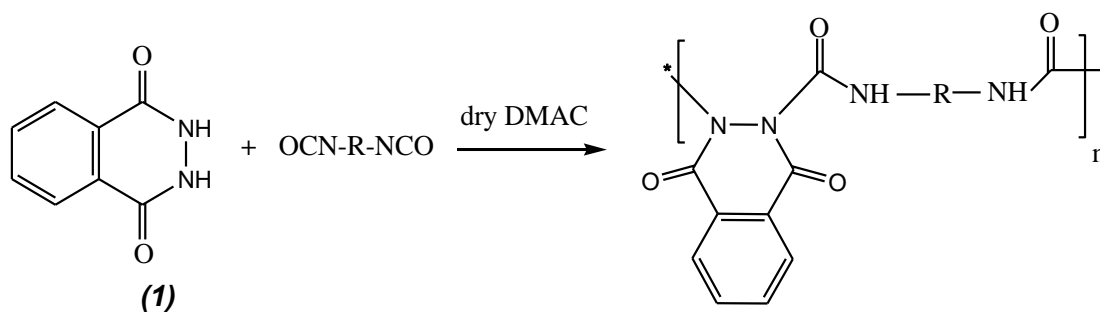
این ترکیب از واکنش فتال هیدرازید (۱) با فنیل ایزوسیانات (۴۲) در حلال *N,N*-دی متیل استامید (دی مک) و تری اتیل آمین به عنوان باز در دمای اتاق و سپس در دمای 60°C مطابق روش ارائه شده در بخش ۳-۶ تهیه گردید طرح (۴-۲). در طیف مادون قرمز این ترکیب، نوار جذبی در ناحیه 3344 cm^{-1} مربوط به گروه های *N-H* موجود در ترکیب می باشد. نوارهای جذبی قوی در نواحی 1648 cm^{-1} و 1596 cm^{-1} به ترتیب مربوط به گروه های کربونیل موجود در حلقه فتالازینی و خارج حلقه هستند. نوار جذبی قوی در 1561 cm^{-1} ترکیبی از باند کششی *C-N* و باند خمشی *N-H* است. نوارهای جذبی کششی متقارن و نامتقارن مربوط به *C=C* حلقه های آروماتیک به ترتیب در نواحی 1443 cm^{-1} و 1500 cm^{-1} ظاهر شده اند (طیف شماره ۶).

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، پیک یک تایی موجود در $8/6\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک دو پروتون، مربوط به پروتن های *N-H* موجود در ترکیب است و پیک چندتایی موجود در $7/2\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک چهارده پروتون مربوط به پروتن های حلقه های آروماتیک می باشد. (طیف شماره ۷).



5-2- واکنش 3,2- دی هیدرو-4,1- فتالازین دی اون (1) با تولیلن، ایزوفوران و هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیهی پلیمر: تهیهی پلیمرهای (44)، (45) و (46)

ترکیب (1)، با دی ایزوسیاناتها (43) با مقدار مولی برابر در حلال *N,N*-دی متیل استامید (دی مک) برپایه‌ی روش ارائه شده در بخش 3-7 واکنش داده شد طرح (2-5).



طرح (5-2)

2-5-1- شواهد طیفی پلیمر (44)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، نوار جذبی در ناحیه 3300 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H است. ارتعاش کششی پیوند C-H حلقه آروماتیک در ناحیه 3056 cm^{-1} ظاهر شده است. نوار جذبی در ناحیه 2896 cm^{-1} مربوط به ارتعاشهای کششی پیوند C-H آلیفاتیک می‌باشد. نوارهای جذبی گروه‌های کربونیل حلقه فتالازین و زنجیر پلیمری در ناحیه‌های 1664 cm^{-1} و 1600 cm^{-1} ظاهر شده است. نوارهای جذبی در ناحیه‌های 1491 cm^{-1} و 1550 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند C=C حلقه آروماتیک است و نوار جذبی در ناحیه 1375 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه متیل می‌باشد (طیف شماره ۸).

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، پیک چندتایی در $7/8$ تا 8 ppm با سطح زیر پیک هفت پروتون، مربوط به پروتون‌های آروماتیک می‌باشد. پروتون‌های N-H به صورت پیک یک‌تایی در $7/2\text{ ppm}$ ظاهر شده است و جذب یک‌تایی ظاهر شده در $2/2\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک سه پروتون، مربوط به پروتون‌های گروه متیل می‌باشد. (طیف شماره ۹).

آنالیز حرارتی این پلیمر، 5% کاهش وزن را در دمای $192\text{ }^\circ\text{C}$ و 10% کاهش وزن را در دمای $225\text{ }^\circ\text{C}$ نشان می‌دهد. در مرحله اول زنجیر پلیمری که 52% از جرم پلیمر را تشکیل می‌دهد، سپس بخش مونومری آن که پایدارتر می‌باشد، سوخته‌اند. همچنین این نمودار، نشان می‌دهد که $98/45\%$ از پلیمر سوخته شده و در دمای $600\text{ }^\circ\text{C}$ تقریباً چیزی از آن باقی نمانده است (نمودار شماره ۱). گرانشی این پلیمر $0/42\text{ dl g}^{-1}$ می‌باشد که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود 42000 است. طیف آنالیز حرارتی (DTG) این پلیمر، با توجه به شکل قله‌ها نشان می‌دهد که فرایند سوختن و گرمازا بوده، همچنین تعداد قله‌ها، نشان دهنده‌ی این است که پلیمر موردنظر در دو مرحله سوخته است. (نمودار شماره ۲).

6-2- شواهد طیفی پلیمر (45)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، نوار جذبی، در ناحیه 3216 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H است و نوار جذبی ظاهر شده در ناحیه 3100 cm^{-1} ارتعاش کششی C-H آروماتیکی را نشان می‌دهد. نوار جذبی در ناحیه 2930 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک می‌باشد. نوارهای جذبی در ناحیه‌های 1718 cm^{-1} و 1667 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند C=O حلقه فتالازینی و زنجیر پلیمری می‌باشد. ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن پیوند C=C حلقه آروماتیکی در نواحی 1603 cm^{-1} و 1536 cm^{-1} ظاهر شده است و نوار جذبی در ناحیه 1378 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه‌های متیل است. ارتعاش خمشی مربوط به گروه متیلن در ناحیه 1482 cm^{-1} ظاهر شده است (طیف شماره‌ی ۱۰).

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، یک پیک چندتایی در $7/9\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک چهار پروتون، مربوط به پروتون‌های حلقه فنیل می‌باشد. دو پروتون N-H نیز به صورت یک‌تایی در $7/8\text{ ppm}$ و $8/3\text{ ppm}$ ظاهر شده است. چند پیک یک‌تایی ظاهر شده در $1/4\text{ ppm}$ با سطح زیر پیک هجده پروتون مربوط به پروتون‌های گروه‌های متیل و متیلن مختلف و همچنین گروه CH می‌باشد. (طیف شماره‌ی ۱۱).

آنالیز حرارتی این پلی‌مر، ۵٪ کاهش وزن را در دمای $175\text{ }^\circ\text{C}$ و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای $180\text{ }^\circ\text{C}$ نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار، ابتدا ۳۰/۳۵٪ از پلیمر که مربوط به حلقه ایزوفوران موجود در زنجیر پلیمری می‌باشد سوخته شده است. در نهایت با سوخته شدن ۹۸/۹۵٪ از پلیمر در دمای $600\text{ }^\circ\text{C}$ ، تقریباً چیزی از جرم پلیمر باقی نمانده است (نمودار شماره‌ی ۳). گرانیوی این پلیمر $0/5\text{ gld}^{-1}$ است که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود ۵۰۰۰ می‌باشد. طیف آنالیز حرارتی (DTG) این پلیمر، با توجه به شکل

قله‌ها نشان می‌دهد که فرایند سوختن و گرمازا بوده، همچنین تعداد قله‌ها، نشان‌دهنده‌ی این است که پلیمر موردنظر در دو مرحله سوخته است. (نمودار شماره‌ی ۴).

3-5-2- شواهد طیفی پلیمر (46)

در طیف مادون قرمز این ترکیب، نوار جذبی در ناحیه 3300 cm^{-1} ، مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H می‌باشد. ارتعاش کششی پیوند C-H آروماتیکی در ناحیه‌ی 3296 cm^{-1} ظاهر شده است و نوار جذبی در 2912 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-H گروه‌های آلیفاتیک است. نوارهای جذبی در ناحیه‌های 1728 cm^{-1} و 1654 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه کربونیل حلقه فتالازینی و زنجیر پلیمری می‌باشند. نوار جذبی در ناحیه 1555 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوند C=C حلقه آروماتیک است. نوارهای جذبی خمشی گروه‌های متیل و متیلنی به ترتیب در 1376 cm^{-1} و 1465 cm^{-1} ظاهر شده‌اند (طیف شماره‌ی ۱۲).

در طیف H-NMR این ترکیب، پیک‌های مربوط به هیدروژن‌های آلیفاتیک و آروماتیک، ظاهر شده است اما به دلیل حلالیت پایین پلیمر در حلال N,N-دی متیل استامید دوتره، سطح زیر پیک‌ها با تعداد هیدروژن‌ها مطابقت ندارد. هیدروژن‌های حلقه آروماتیک به صورت پیک چندتایی در ۸ ppm ظاهر شده است و پیک موجود در ناحیه‌ی ۱/۵ ppm مربوط به هیدروژن‌های آلیفاتیک موجود در پلیمر می‌باشد. هیدروژن‌های N-H به صورت یکتایی در ۳/۲ ppm و ۳/۴ ppm ظاهر شده‌اند (طیف شماره‌ی ۱۳).

آنالیز حرارتی این پلی‌مر، ۵٪ کاهش وزن را در دمای $201\text{ }^{\circ}\text{C}$ و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای $248\text{ }^{\circ}\text{C}$ نشان می‌دهد. با توجه به اینکه بخش زنجیر پلیمری دارای گروه‌های آلیفاتیک متیلنی می‌باشد و نسبت

به بخش مونومری ناپایدارتر است، ابتدا سوخته می‌شود. همچنین این نمودار، نشان می‌دهد که در دمای 600°C ، ۹۸/۵۵٪ از پلیمر مورد نظر سوخته شده و تقریباً چیزی از آن باقی نمانده است (نمودار شماره‌ی ۵). گرانی این پلی‌مر، 0.6 dl g^{-1} است که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی حدود 6000 می‌باشد. طیف آنالیز حرارتی (DTG) این پلیمر، با توجه به شکل قله‌ها نشان می‌دهد که فرایند سوختن و گرمازا بوده، همچنین تعداد قله‌ها، نشان‌دهنده‌ی این است که پلیمر مورد نظر در چهار مرحله سوخته است. (نمودار شماره‌ی ۶).

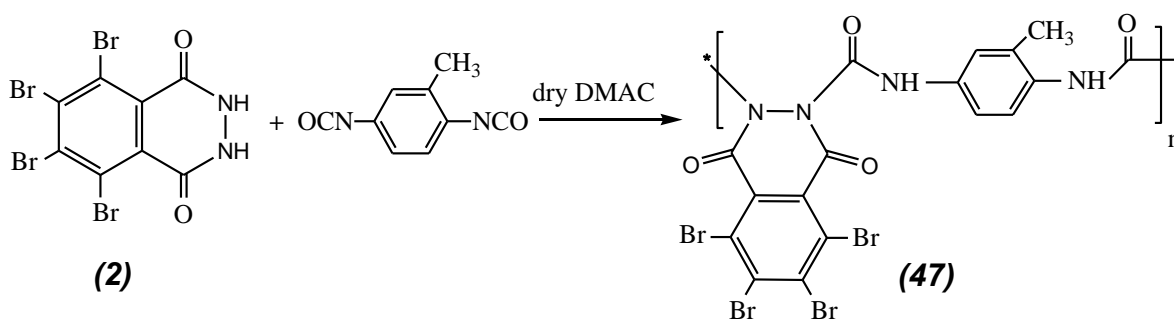
6-2- واکنش 5,6,7,8- تترابرو-3,2- دی‌هیدرو- و 1,4- فتالازین‌دی‌اون با تولیلن‌دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (47)

ترکیب (۲) با تولیلن‌دی‌ایزوسیانات در مقادیر مولی یکسان واکنش داده شد. این واکنش ابتدا در دمای محیط پیش رفت. بعد از گذشت مدتی از واکنش دما تا 60°C افزایش پیدا کرد و بعد از افزایش گرانی مخلوط واکنش، دما تا 80°C افزایش پیدا کرده و به مدت ۲۴ ساعت در این دما هم زده شد (طرح ۲-۶). در طیف مادون قرمز این ترکیب، نوار جذبی در 3408 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های N-H موجود در زنجیر پلیمری است. پیک‌های 1737 cm^{-1} و 1622 cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربونیل موجود در حلقه فتالازینی و زنجیر پلیمری می‌باشند. نوارهای جذبی در نواحی cm^{-1} ۱۴۲۰ و ۱۵۴۲ مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن پیوند C=C حلقه آروماتیک می‌باشند و پیک نسبتاً قوی در 663 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-Br است (طیف شماره‌ی ۱۴).

در طیف H-NMR این ترکیب، پیک‌های مربوط به هیدروژن‌های آلیفاتیک و آروماتیک، ظاهر شده است اما به دلیل حلالیت پایین پلیمر در حلال N,N-دی‌متیل استامید دوتره، سطح زیر پیک‌ها با تعداد هیدروژن‌ها مطابقت ندارد. هیدروژن‌های حلقه آروماتیک به صورت پیک چندتایی در ۷/۹ ppm و

هیدروژن‌های مربوط به گروه CH_3 موجود روی حلقه آروماتیک ظاهر شده‌اند. پیک موجود در ناحیه‌ی ۹ ppm، به هیدروژن‌های N-H موجود در زنجیر پلیمری مربوط می‌باشد (طیف شماره‌ی ۱۵).

آنالیز حرارتی این پلی‌مر، ۵٪ کاهش وزن را در دمای 216°C و ۱۰٪ کاهش وزن را در دمای 257°C نشان می‌دهد. همچنین این نمودار، باقی ماندن ۱۷/۴۷٪ از جرم پلی‌مر را در دمای ۶۰۰ درجه‌ی سانتیگراد نشان می‌دهد که به اکسیدهای برم مربوط می‌باشد (نمودار شماره‌ی ۷). گرانیروی این پلی‌مر 0.6 dl g^{-1} است که نشان دهنده‌ی جرم مولکولی ۶۰۰۰ می‌باشد. طیف آنالیز حرارتی (DTG) این پلیمر، با توجه به شکل قله‌ها نشان می‌دهد که فرایند سوختن و گرمازا بوده، همچنین تعداد قله‌ها، نشان‌دهنده‌ی این است که پلیمر موردنظر در یک مرحله سوخته است. (نمودار شماره‌ی ۸).



طرح (6-2)

از نمودار مقایسه آنالیز حرارتی پلیمرها، این نتیجه حاصل می‌شود که پلیمر (۴۵) کمترین مقاومت حرارتی را دارا می‌باشد. همچنین پلیمرهای (۴۶) و (۴۷) بیشترین مقاومت حرارتی را از خود نشان می‌دهند که تقریباً نزدیک به هم می‌باشد. در نهایت بیشترین مقاومت حرارتی به پلیمر (۴۷) اختصاص دارد (نمودار شماره‌ی ۹).

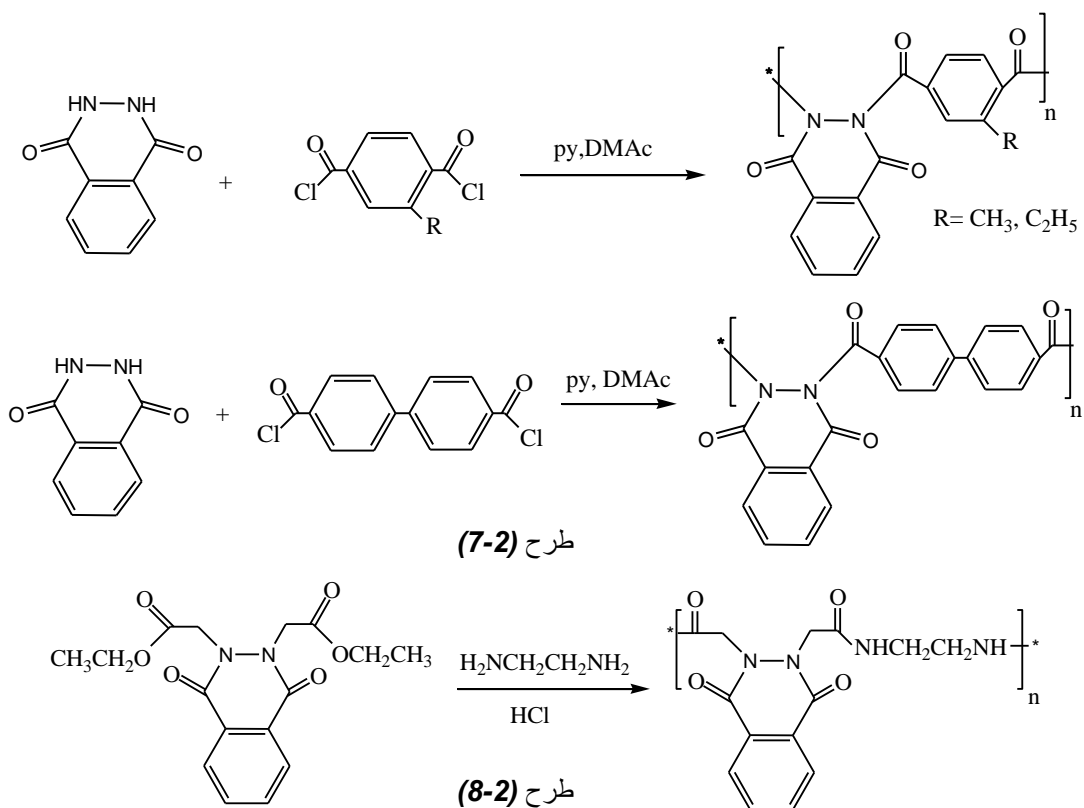
7-2- نتیجه‌گیری

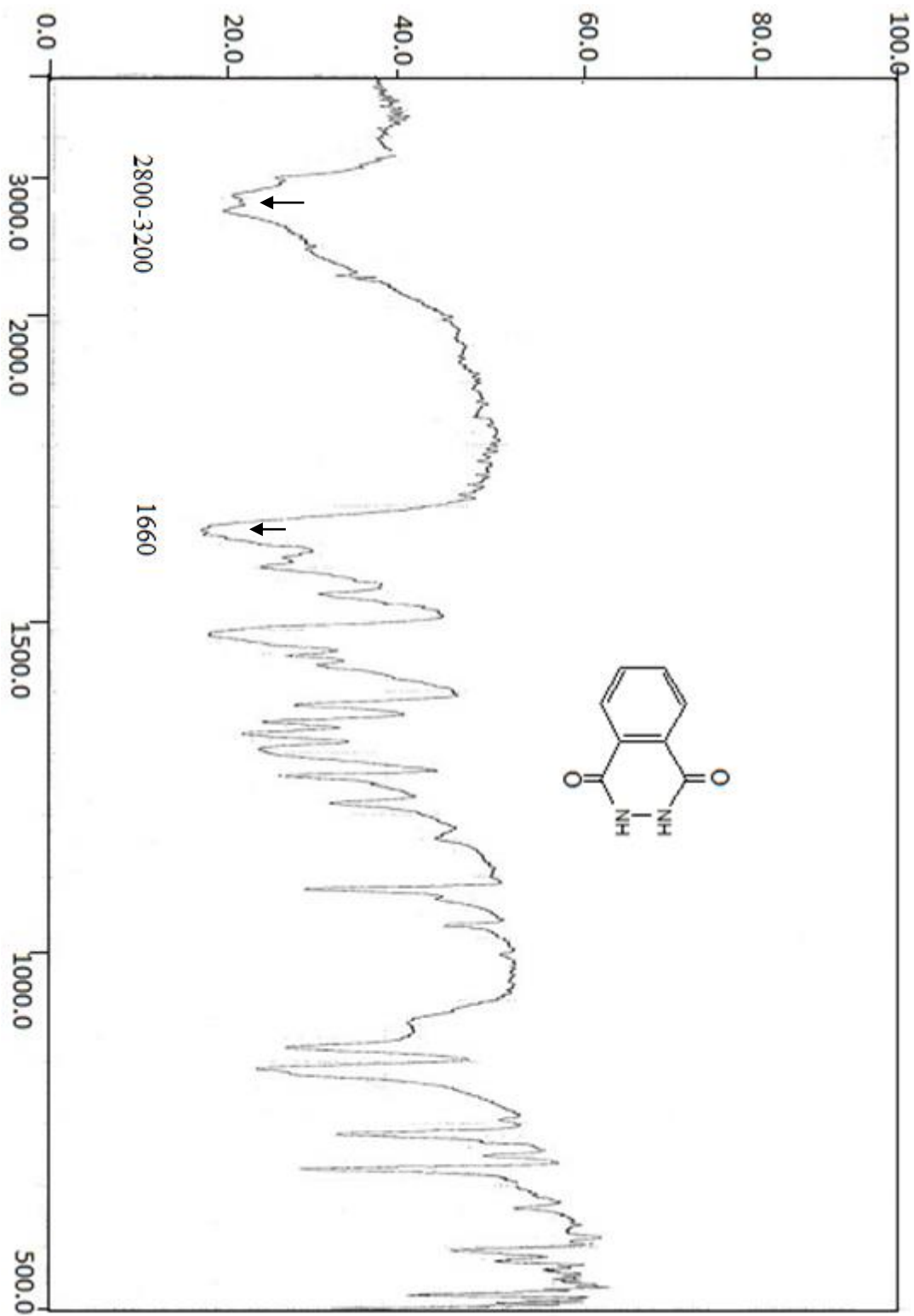
ترکیب فتال‌هیدرازید (۲،۳-دی‌هیدرو-۱،۴-فتالازین‌دی‌اون) اخیراً به دلیل خواص دارویی قابل توجهی خود، مورد توجه شیمی‌دانان و داروسازها بوده است و از آن در تهیه‌ی ترکیبات جدید هتروسیکلی با نام‌های پیرازولو [b-۱،۲] فتالازین‌دی‌اون و ایندازولو [b-۱،۲] فتالازین‌تری‌اون استفاده شده است. این ترکیبات به عنوان گشادکننده‌ی رگ و ضد فشار خون استفاده شده‌اند. توجهی شیمی‌دانان به فتال‌هیدرازید به منظور تهیه‌ی ترکیبات دارویی فعال، استفاده از آن را در تهیه‌ی ترکیبات پلیمری کمرنگ کرده است. در این طرح، از فتال‌هیدرازید و مشتق (۵،۶،۷،۸-تترابرمو-۲،۳-دی‌هیدرو-۱،۴-فتالازین‌دی‌اون) در تهیه‌ی ترکیبات جدید پلیمری استفاده شده است که علاوه بر دارا بودن خواص پلیمری مطلوب چون ویسکوزیته و مقاومت حرارتی بالا، به دلیل حضور هسته‌ی فتالازینی در ساختمان این پلی‌مرها می‌توانیم خواص دارویی را نیز برای این پلیمرها انتظار داشته باشیم. در اینجا به جای محدود کردن هسته‌ی فتالازینی در ترکیبات هتروسیکلی سه حلقه‌ای، راه تازه‌ای برای ورود این هسته‌ی موثر دارویی به درون زنجیرهای پلیمری باز شده است.

در این طرح علاوه بر تهیه‌ی پلی‌اوره‌های جدید بر پایه‌ی ترکیب دارویی فتال‌هیدرازید، از این ترکیب برای تولید ترکیب هتروسیکلی جدیدی، متفاوت با ترکیبات هتروسیکلی گفته‌شده استفاده شده است. از مزیت‌های این واکنش هتروسیکلی، راندمان بالا و انجام واکنش در دمای محیط می‌باشد. استفاده از فتال‌هیدرازید برای تولید مونومر جدید تاکنون گزارش نشده است.

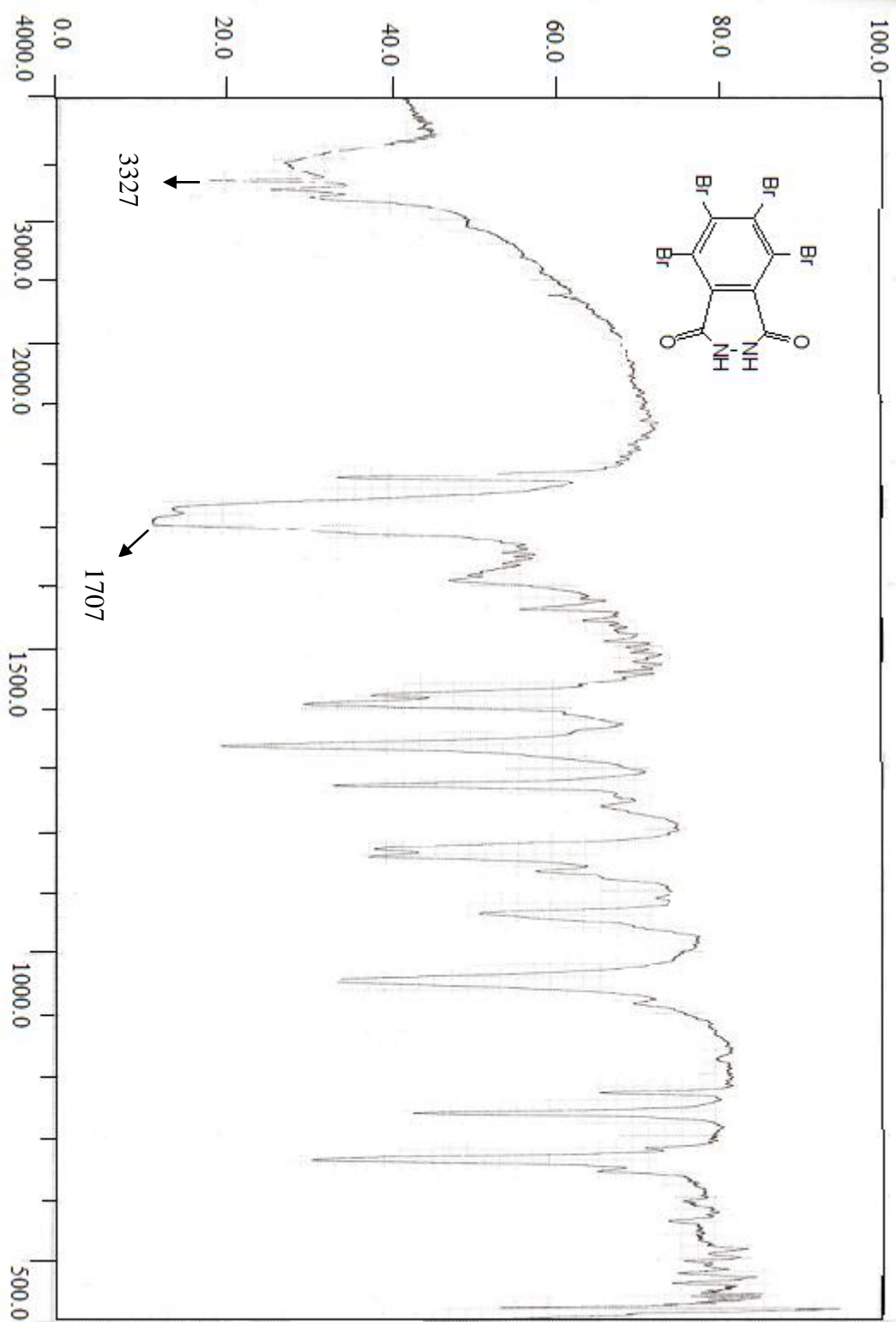
8-2- آینده نگری

ترکیب ۳,۲-دی هیدرو-۴,۱-فتالازین دی اون و ۵,۶,۷,۸-تترابرمو-۳,۲-دی هیدرو-۴,۱-فتالازین دی اون، قابلیت واکنش با دی اسید کلریدهای مختلف را دارد و می تواند برای تهیه پلیمرهای جدیدی با ساختارهای زیر کاندید شود با توجه به خواص دارویی این ترکیبات، تهیه این پلیمرها می تواند خواص جدیدی را معرفی کند (طرح ۲-۷). همچنین مونومر ۲,۱-بیس (۱-اتوکسی) کربونیل متیل-۳,۲-دی هیدرو-۴,۱-فتالازین دی اون قابلیت شرکت در واکنش های مختلف با ترکیبات دو عاملی متفاوت از قبیل دی آمین ها و دی اول ها را دارا می باشد و می تواند برای تهیه پلیمرهای جدید همانطوریکه در طرح نشان داده شده کاندید شود (طرح ۲-۸).

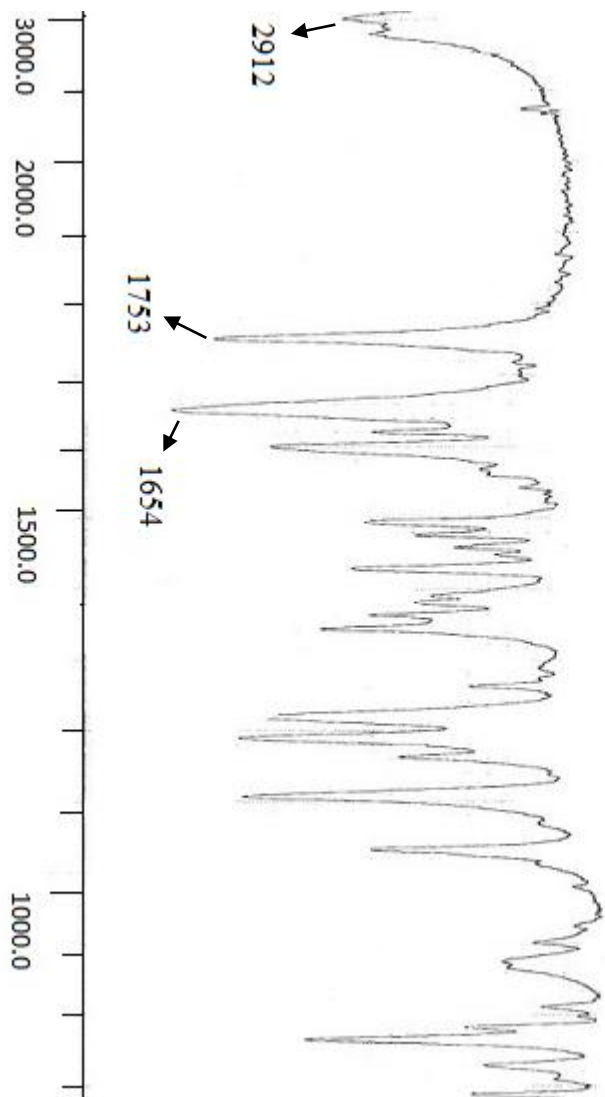
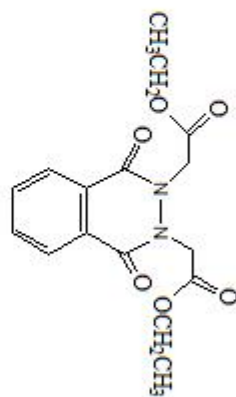




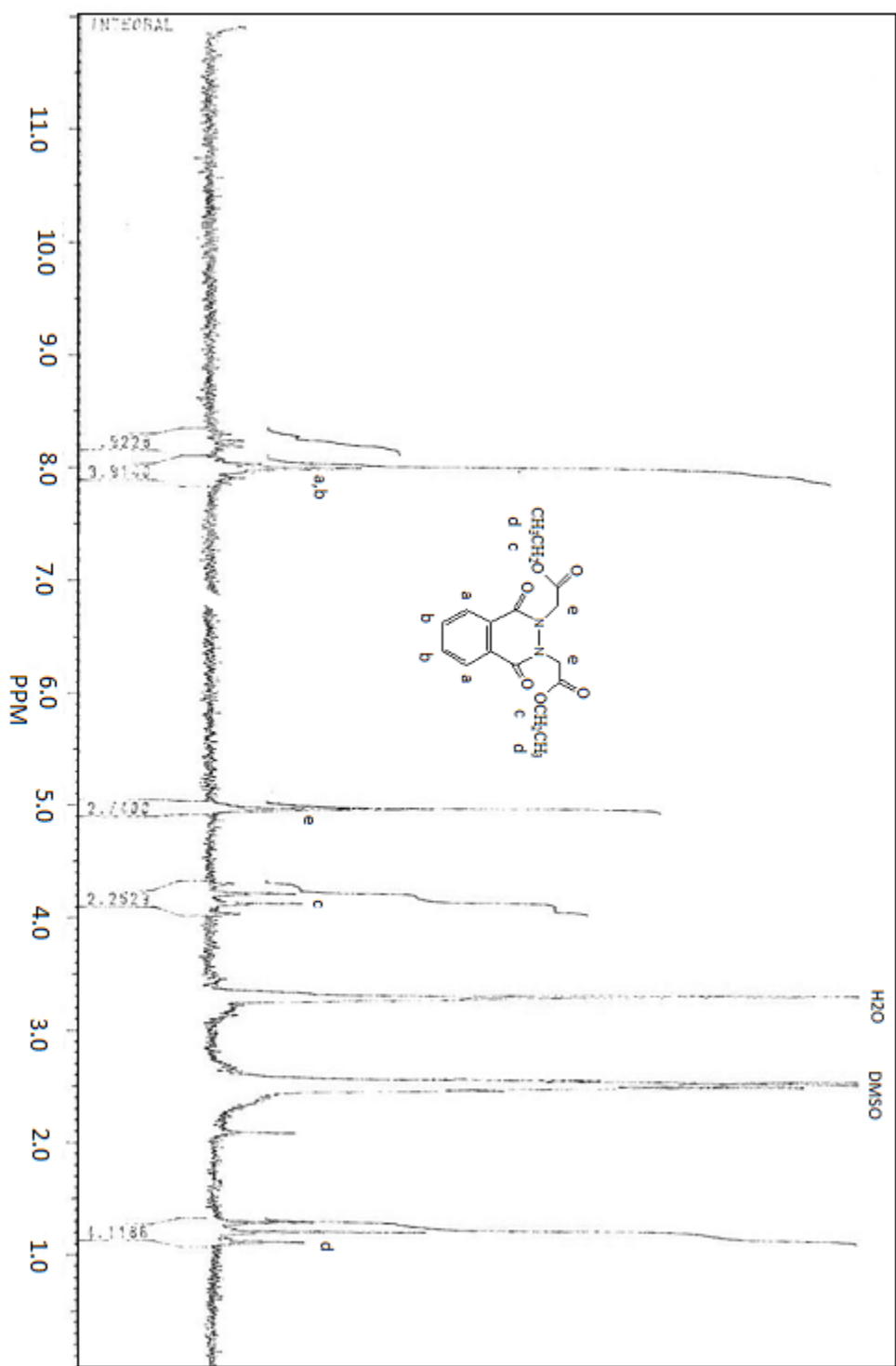
طیف شماری (1)



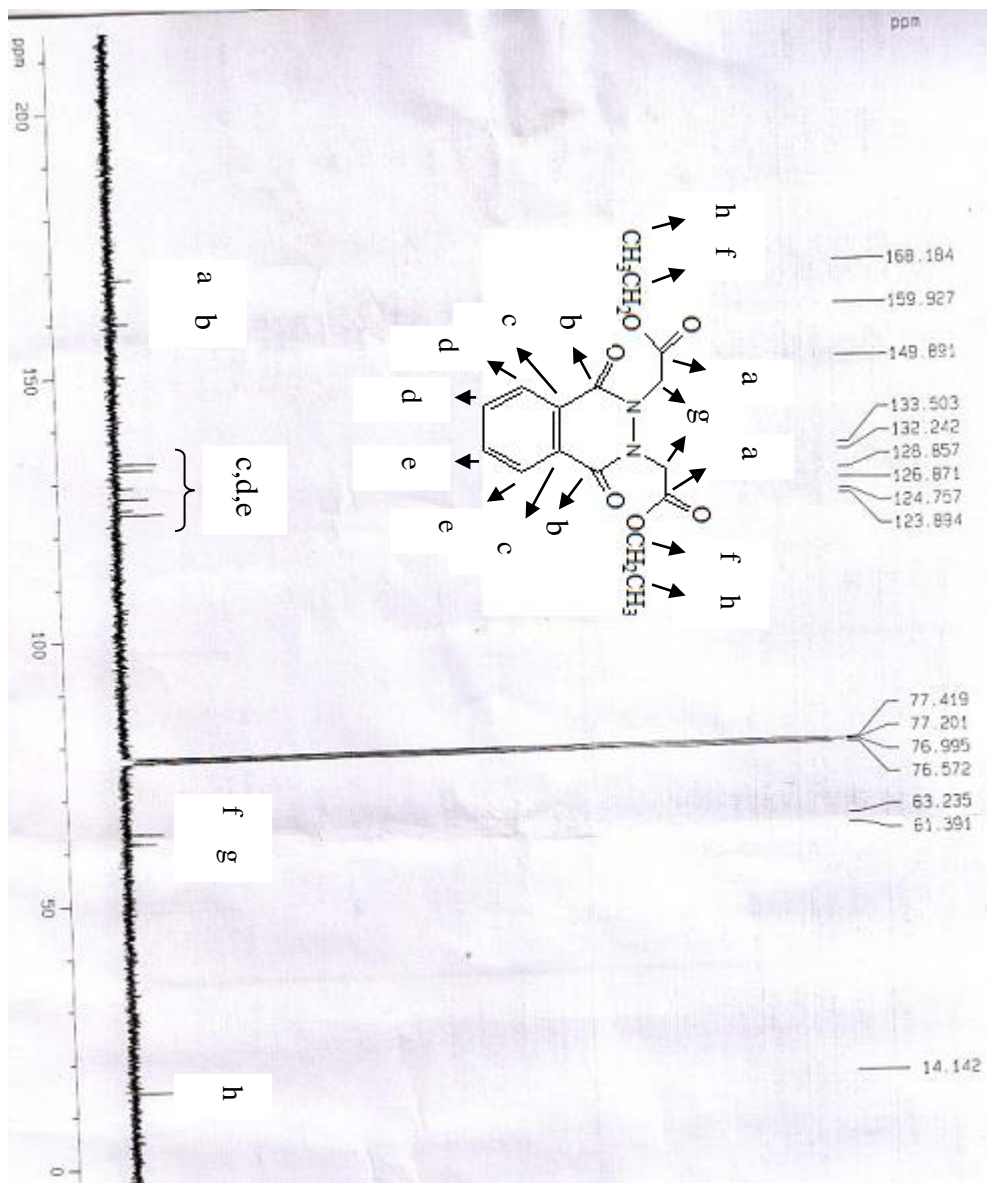
طیف شماره‌ی (۲)



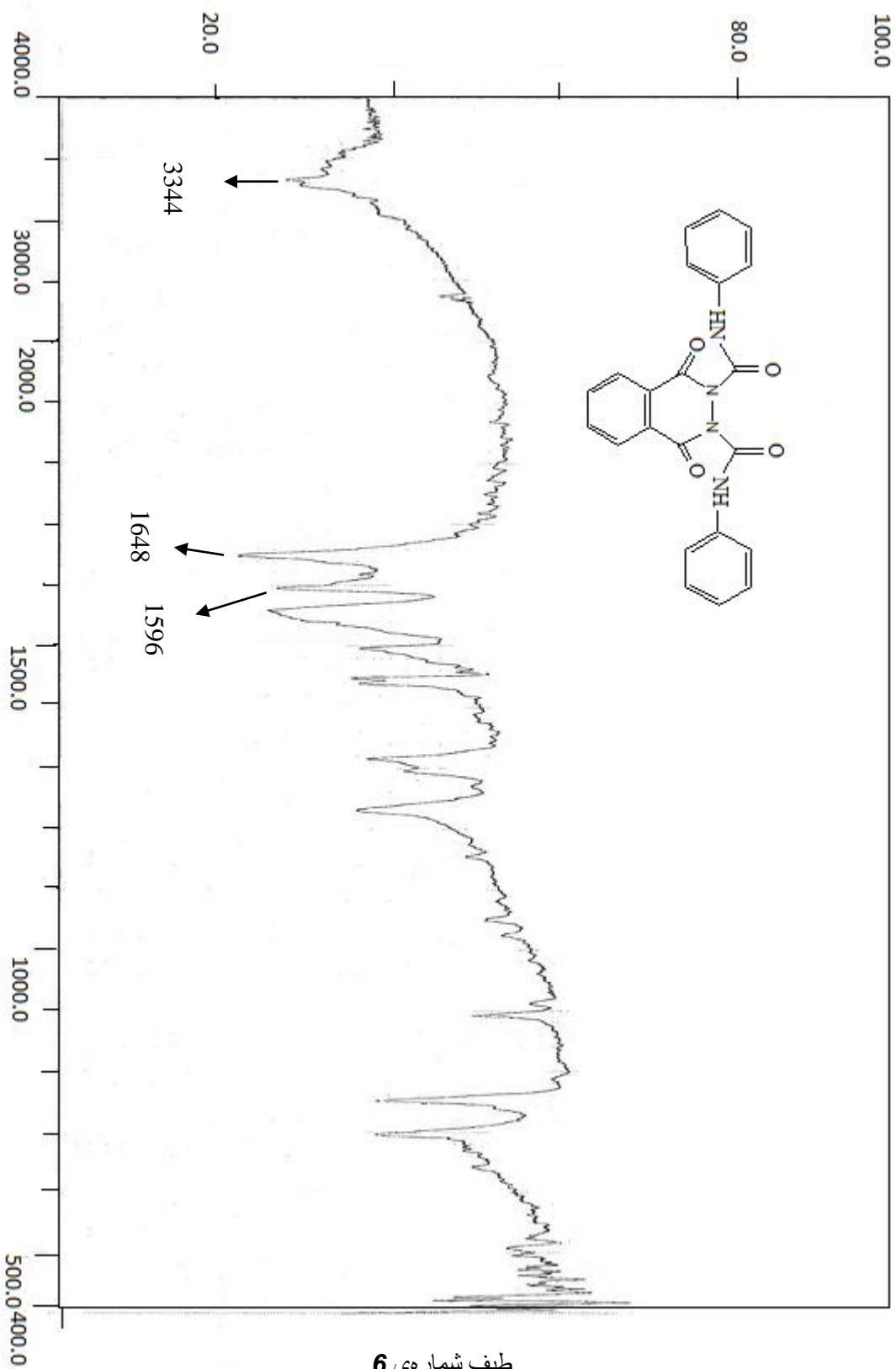
طیف شماری (3)

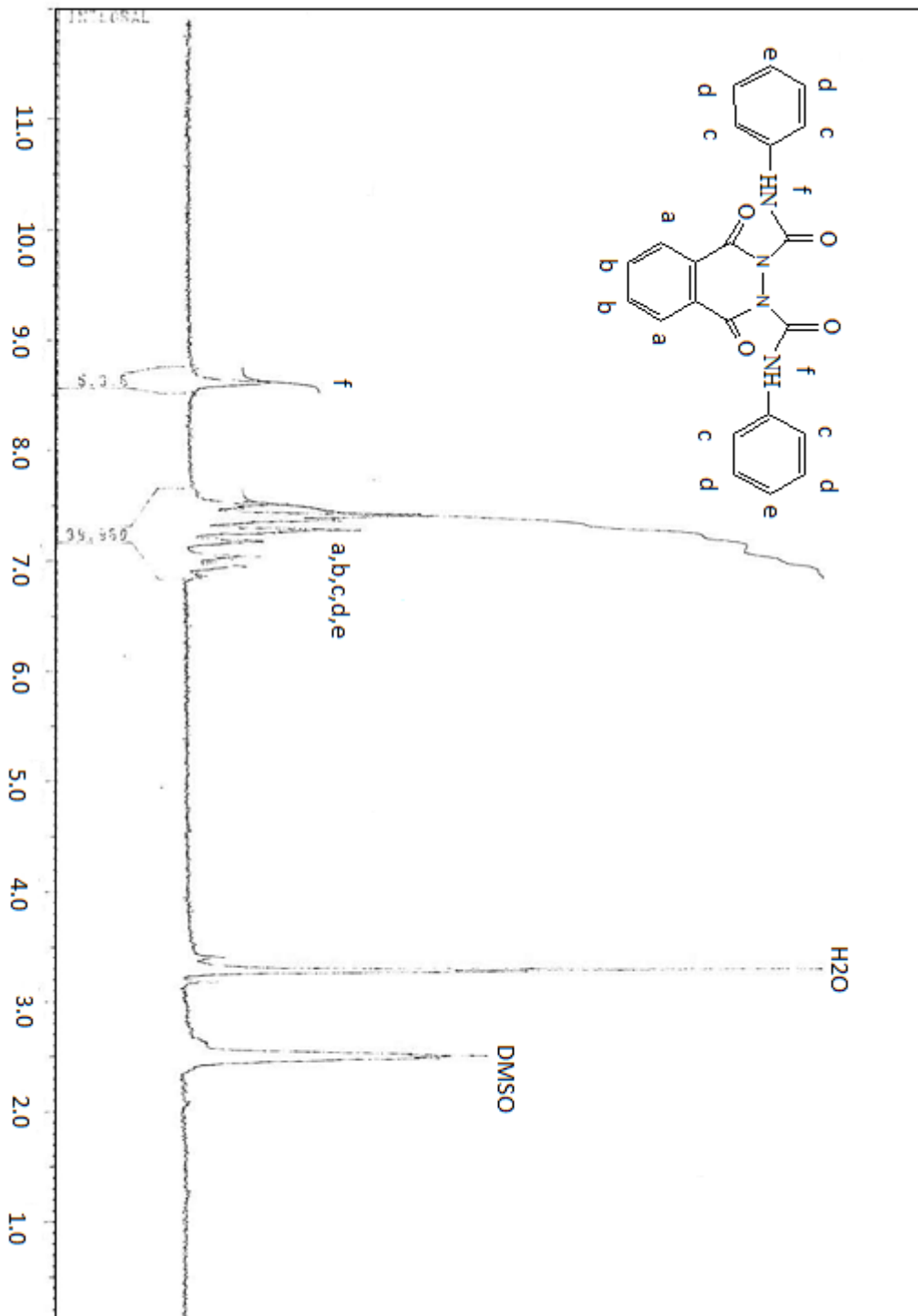


طیف شماری (4)

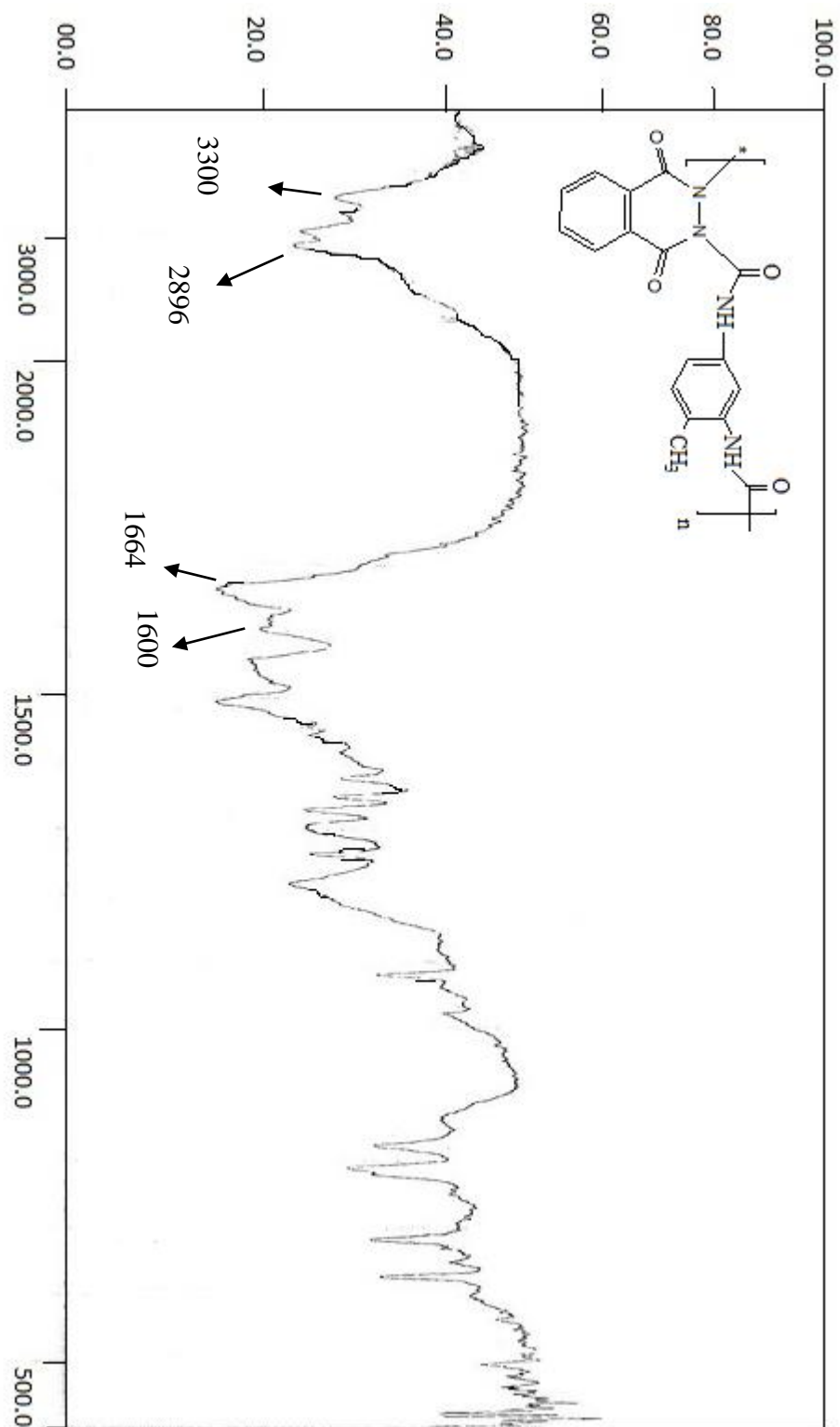


طیف شماره‌ی (5)

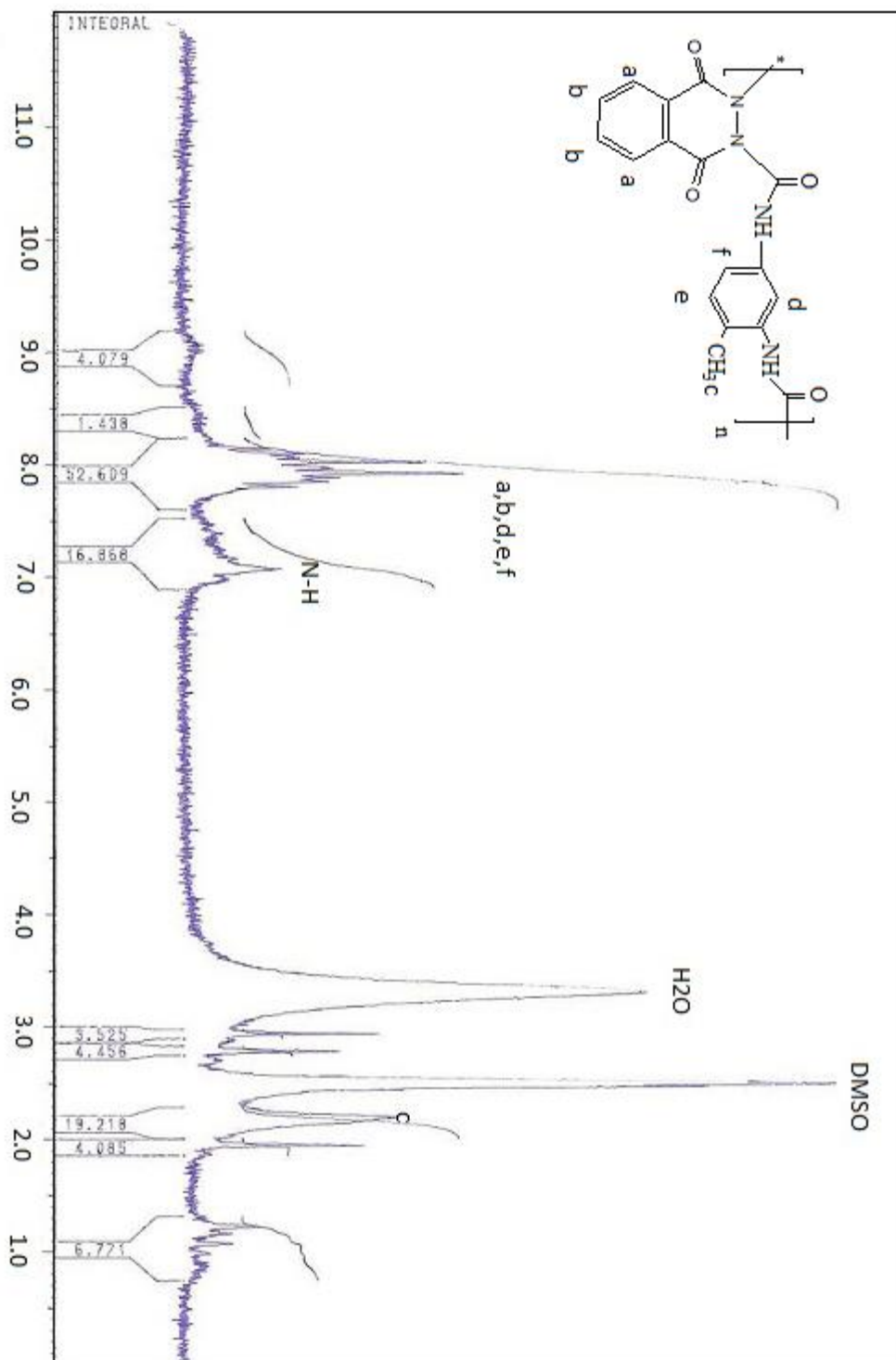




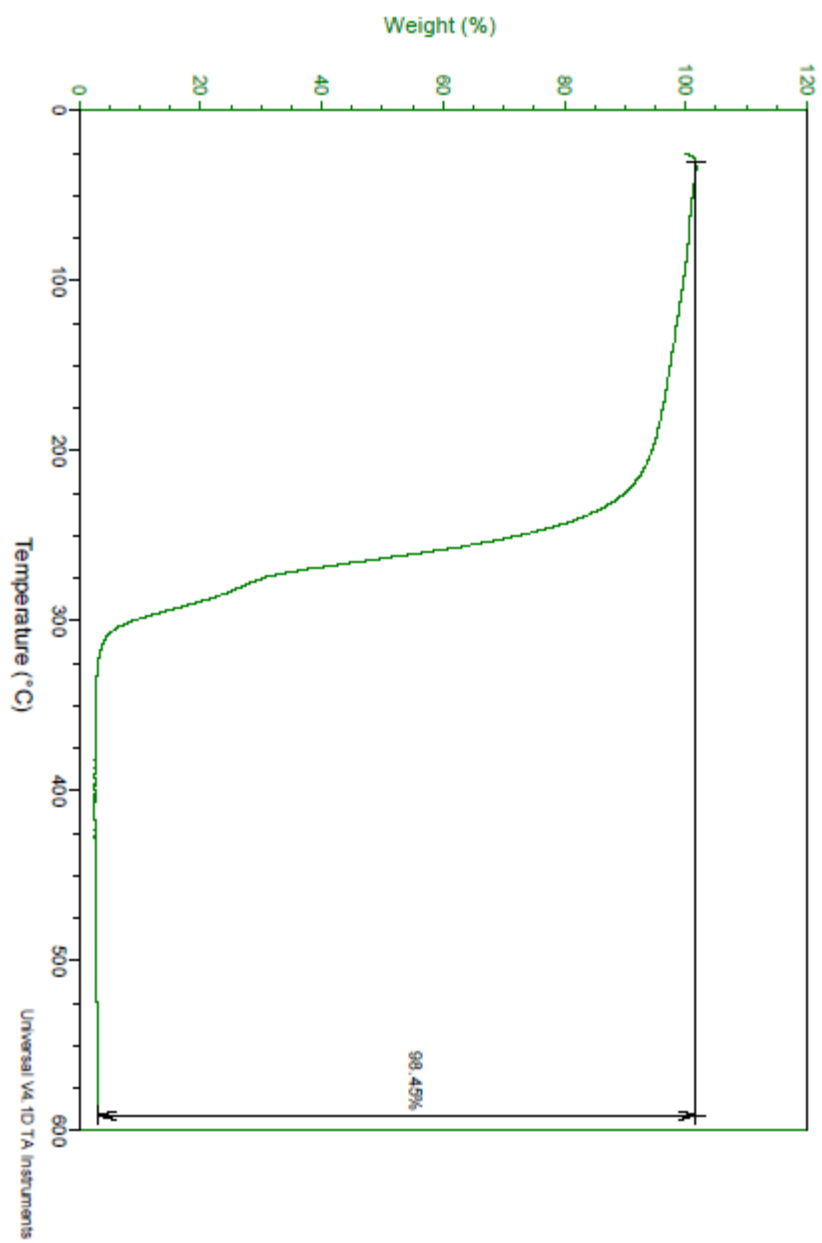
طیف شماره‌ی (7)



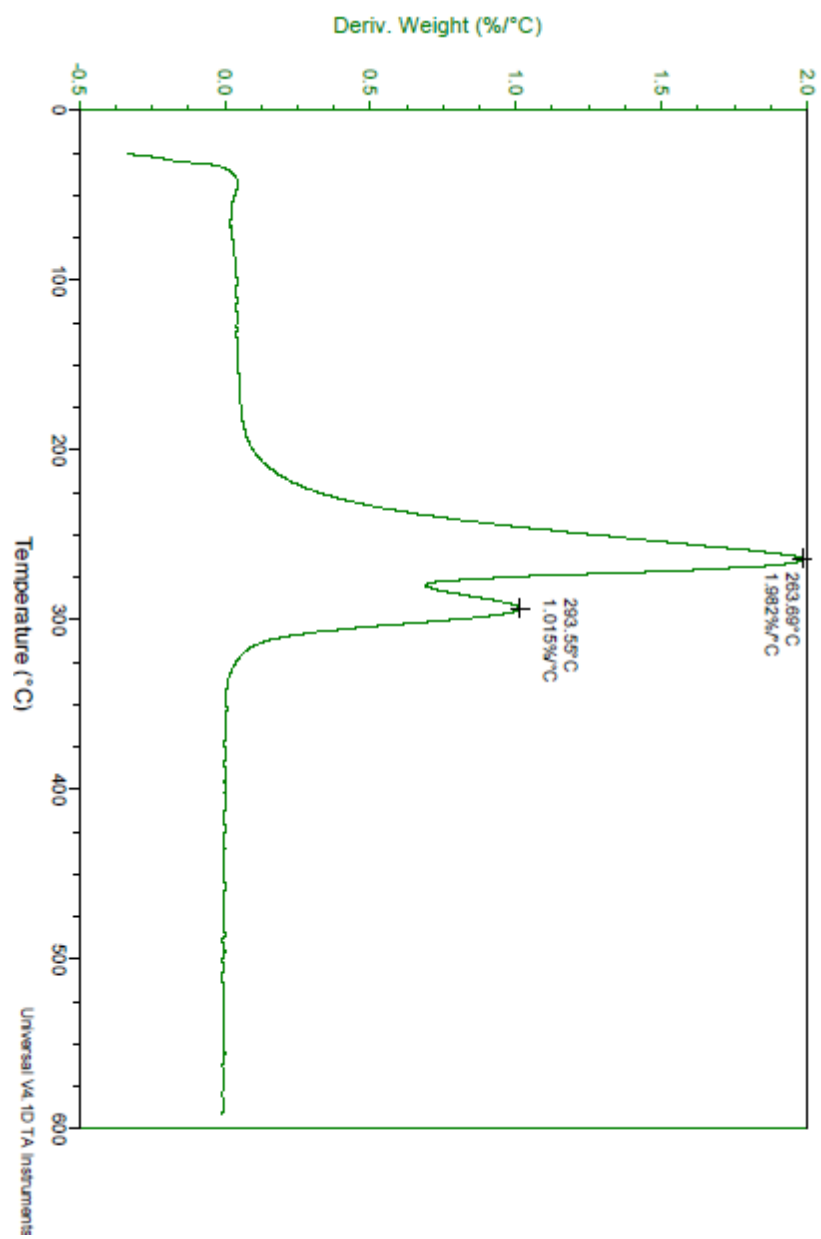
طیف شماری (8)



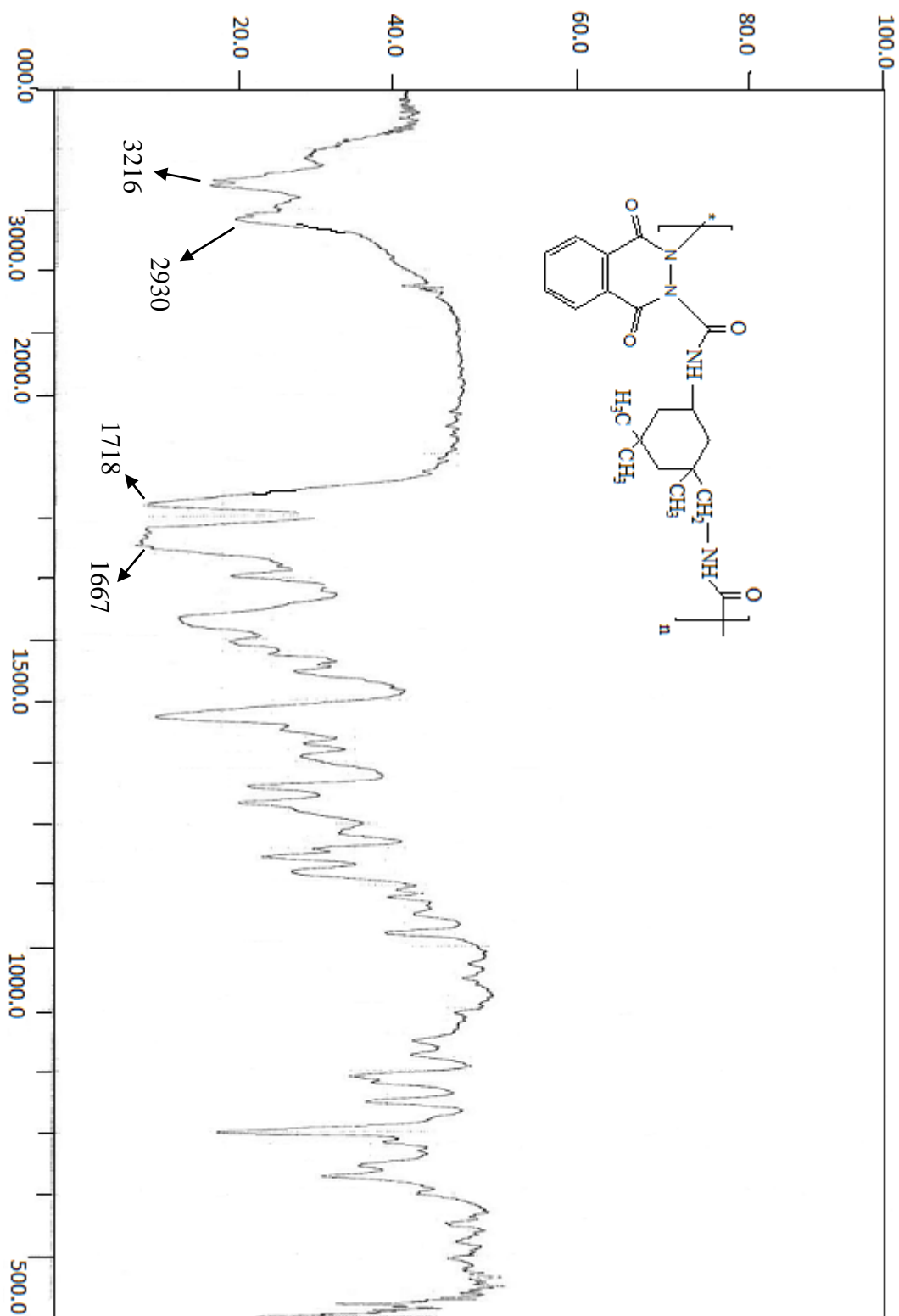
طیف شماره‌ی (9)



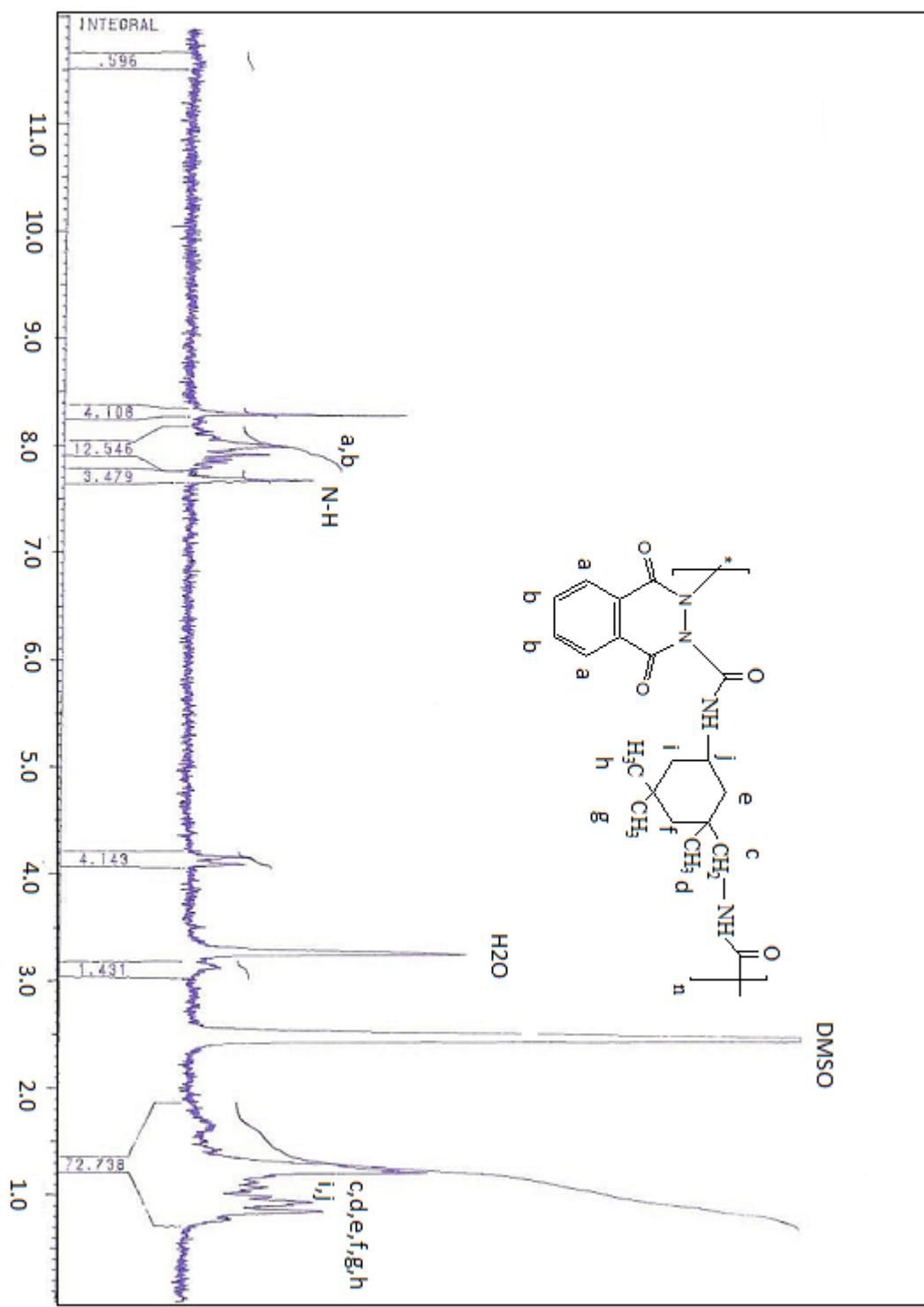
نمودار شماری (1)



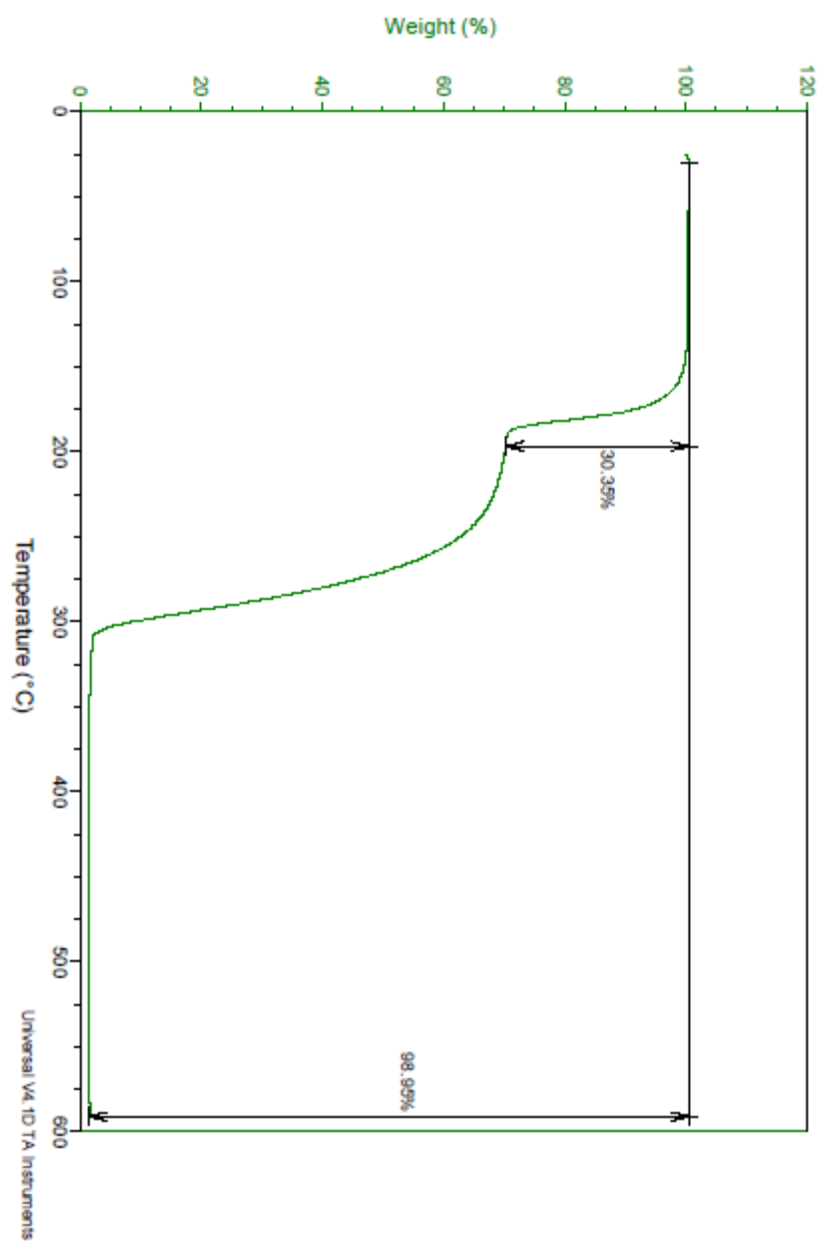
نمودار شماری (2)



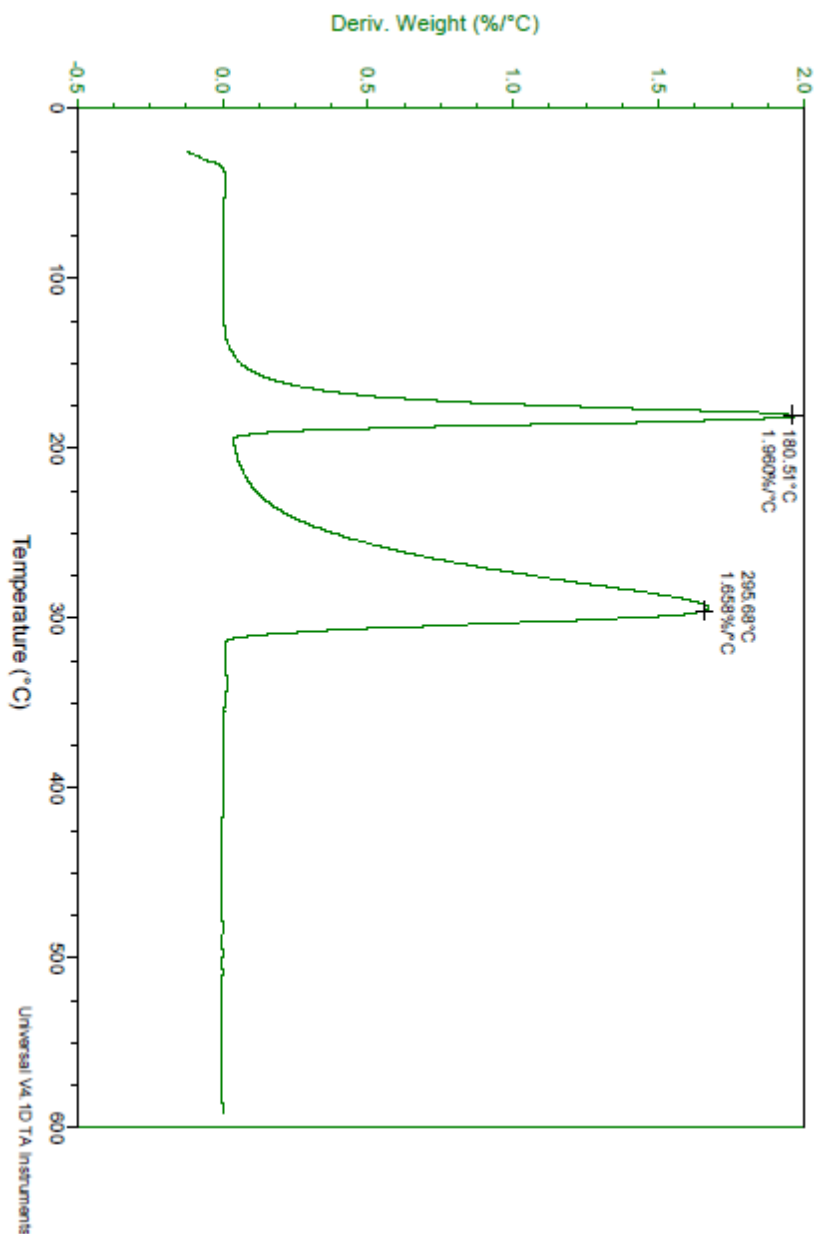
طیف شماری (10)



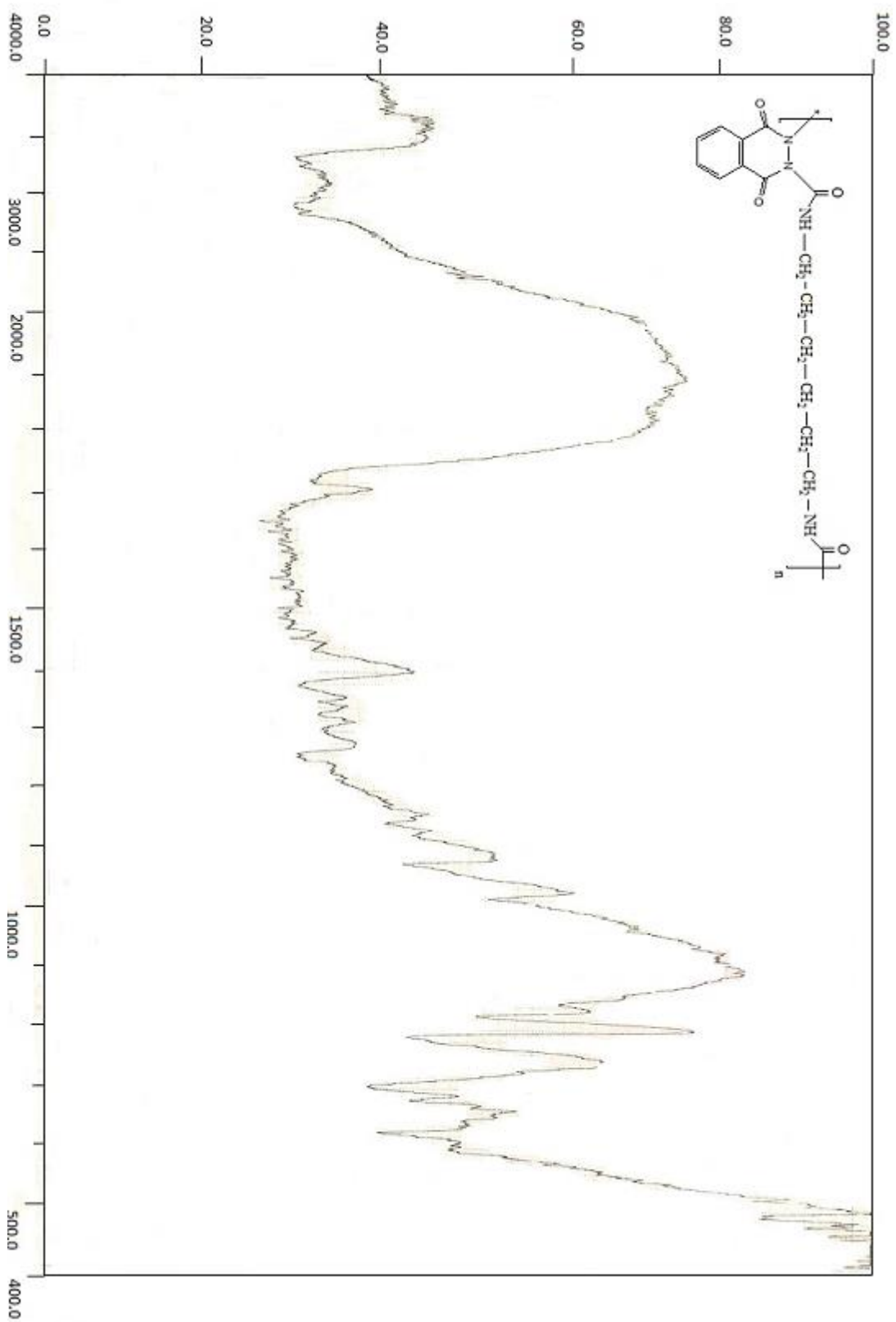
طیف شماری (11)



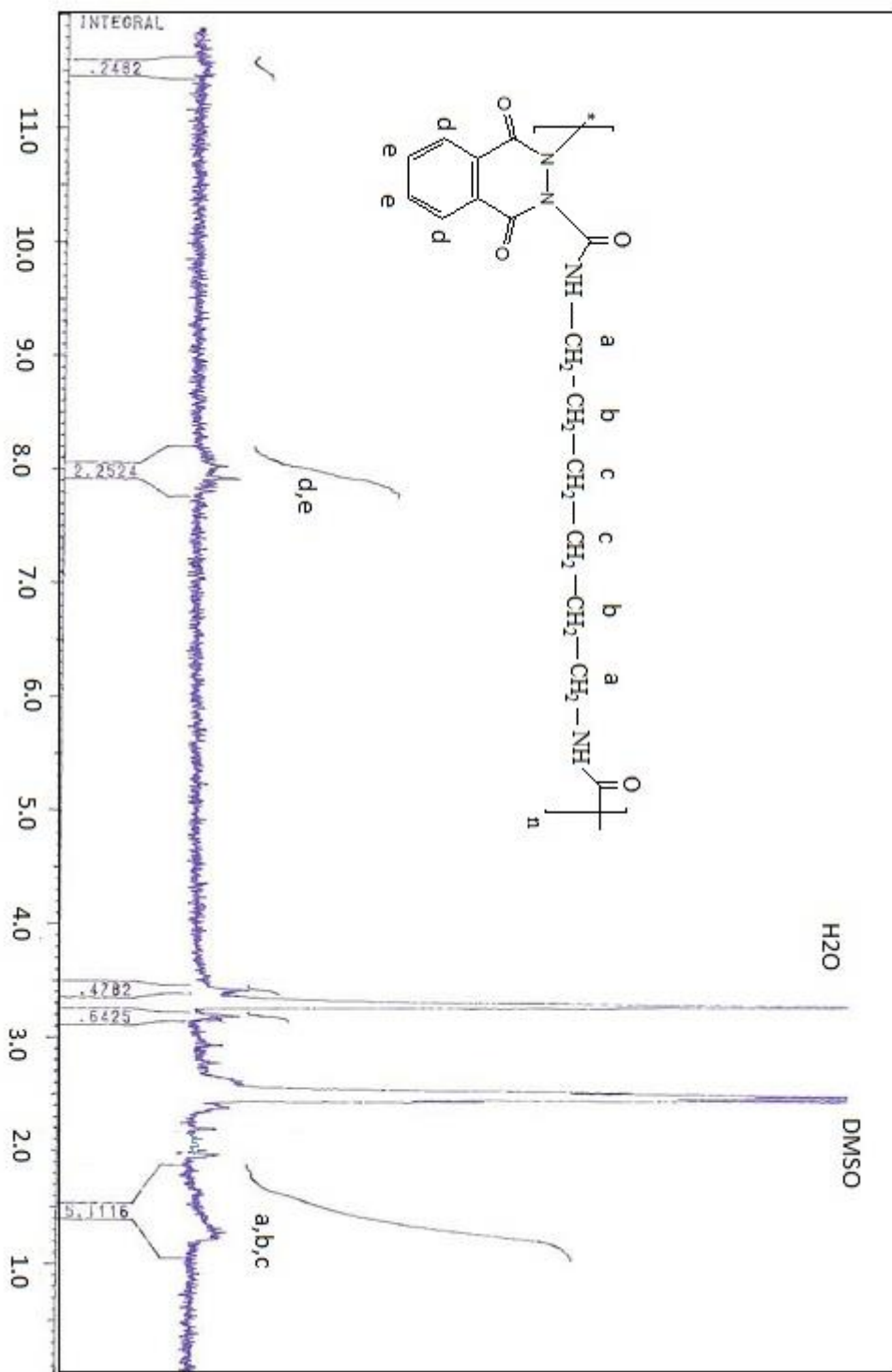
نمودار شماری (3)



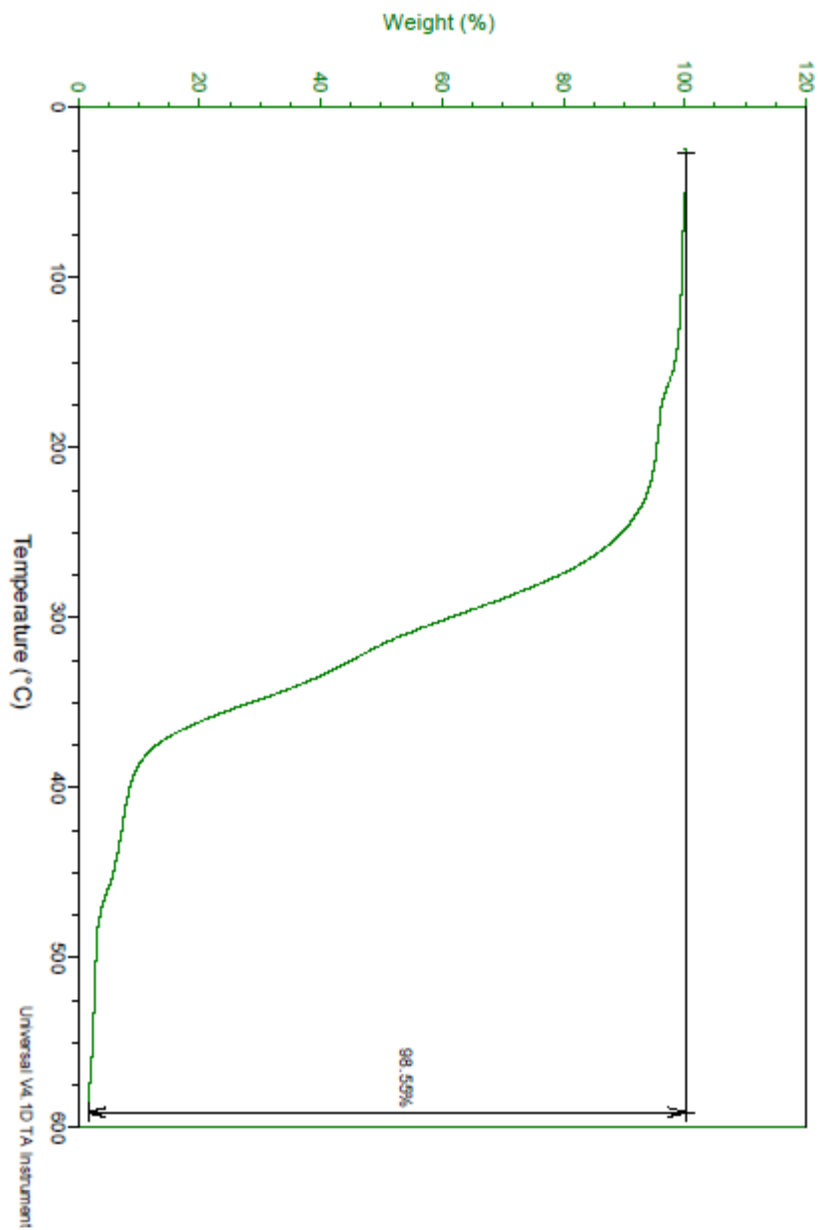
نمودار شماری (4)



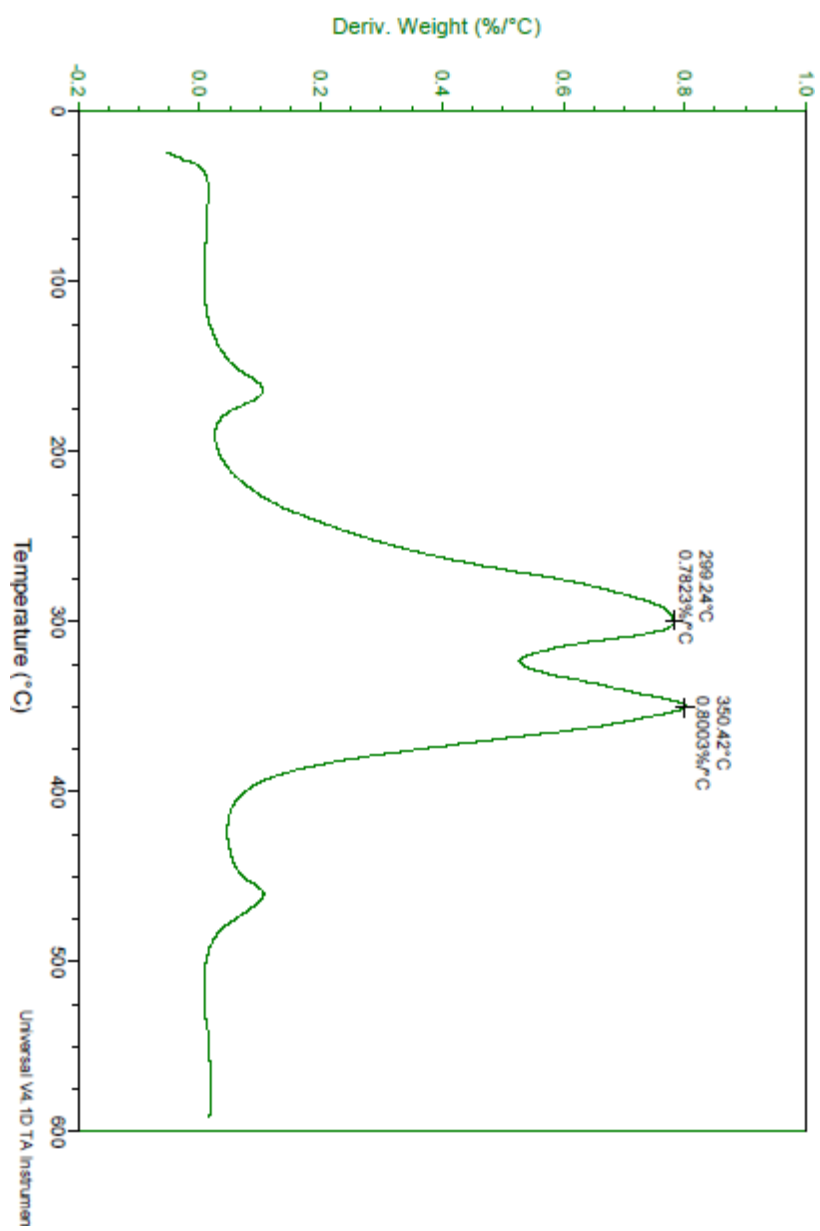
طیف شماره‌ی (۱۲)



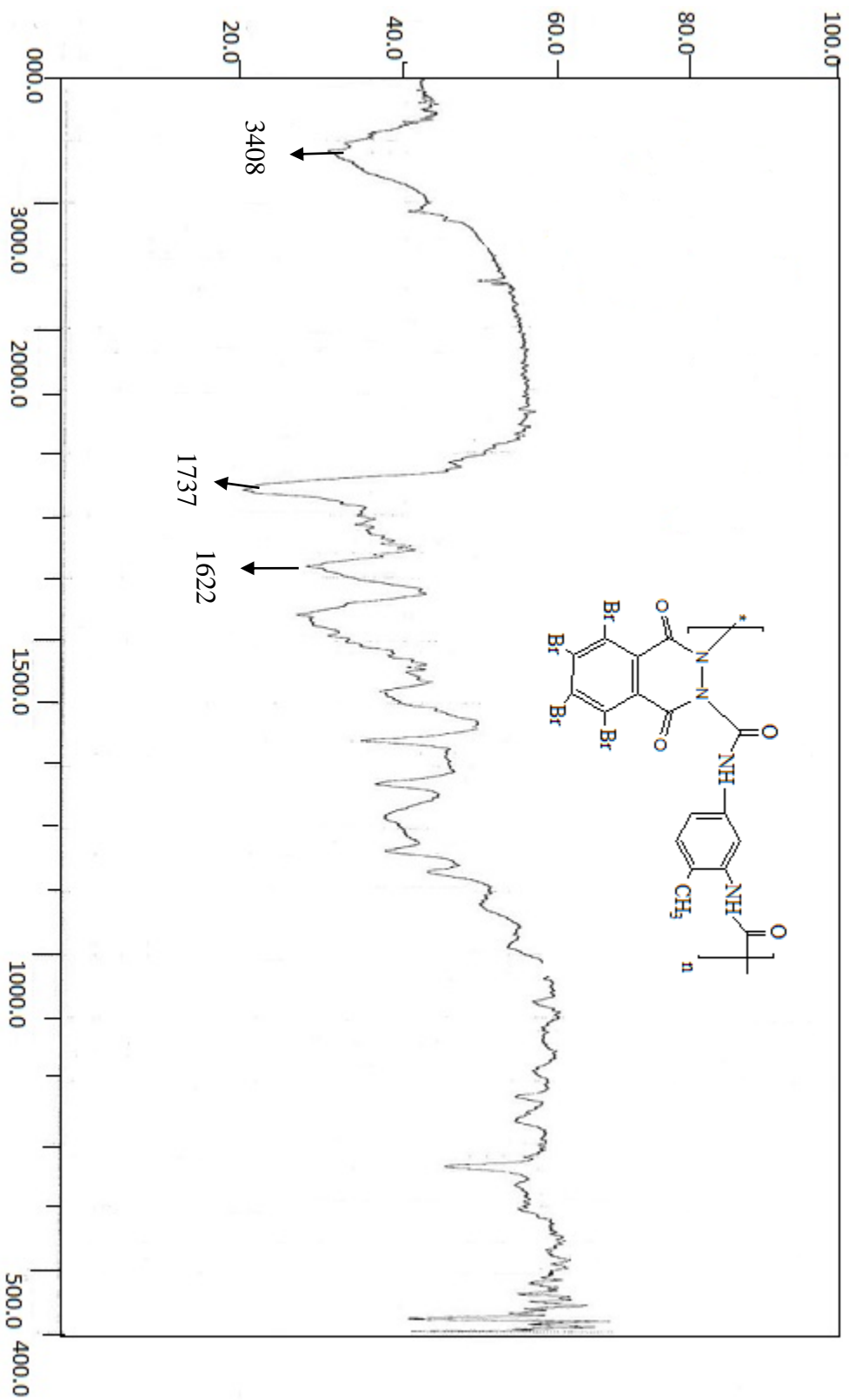
طیف شماره‌ی (۱۳)



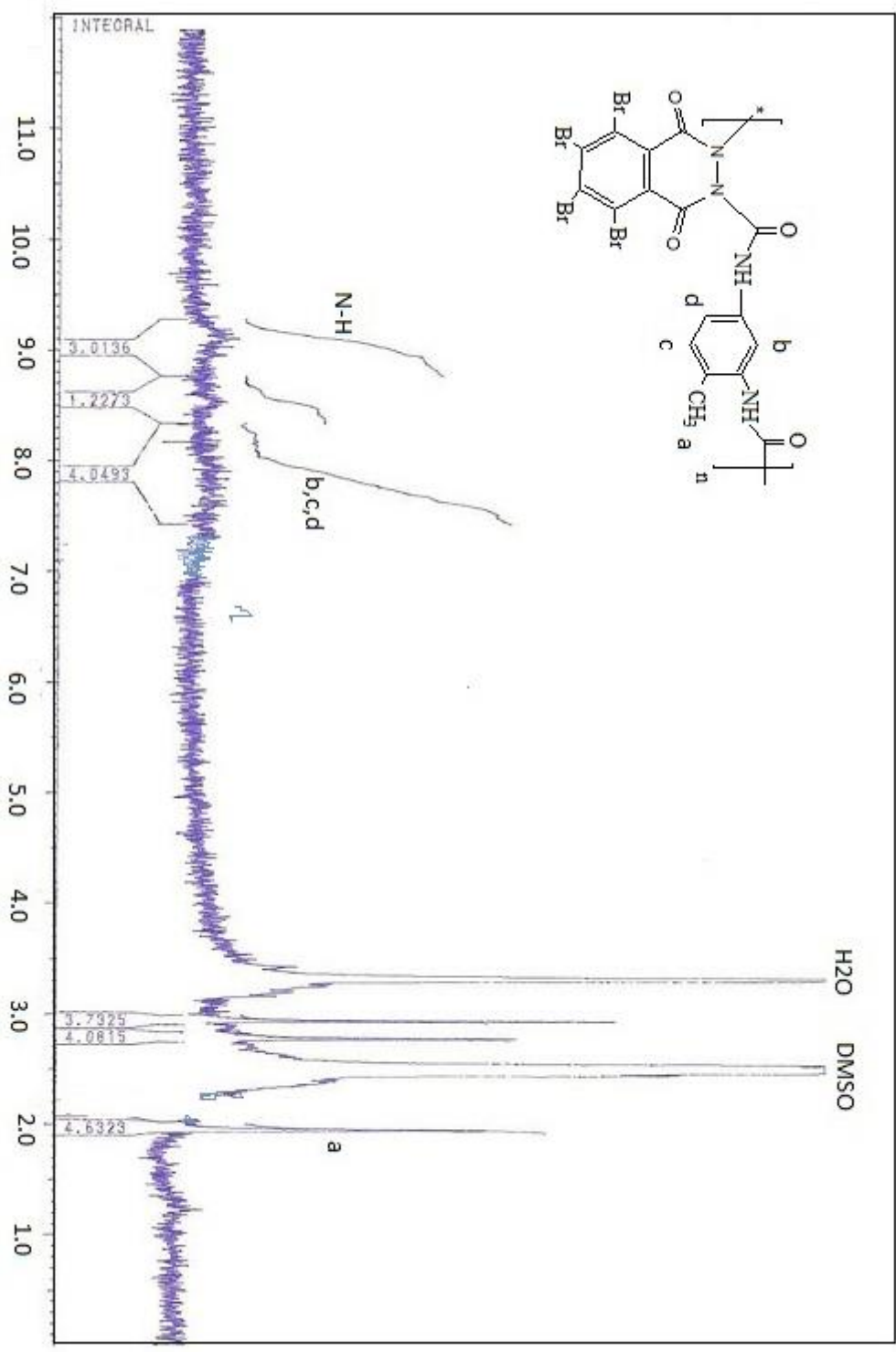
نمودار شماری (5)



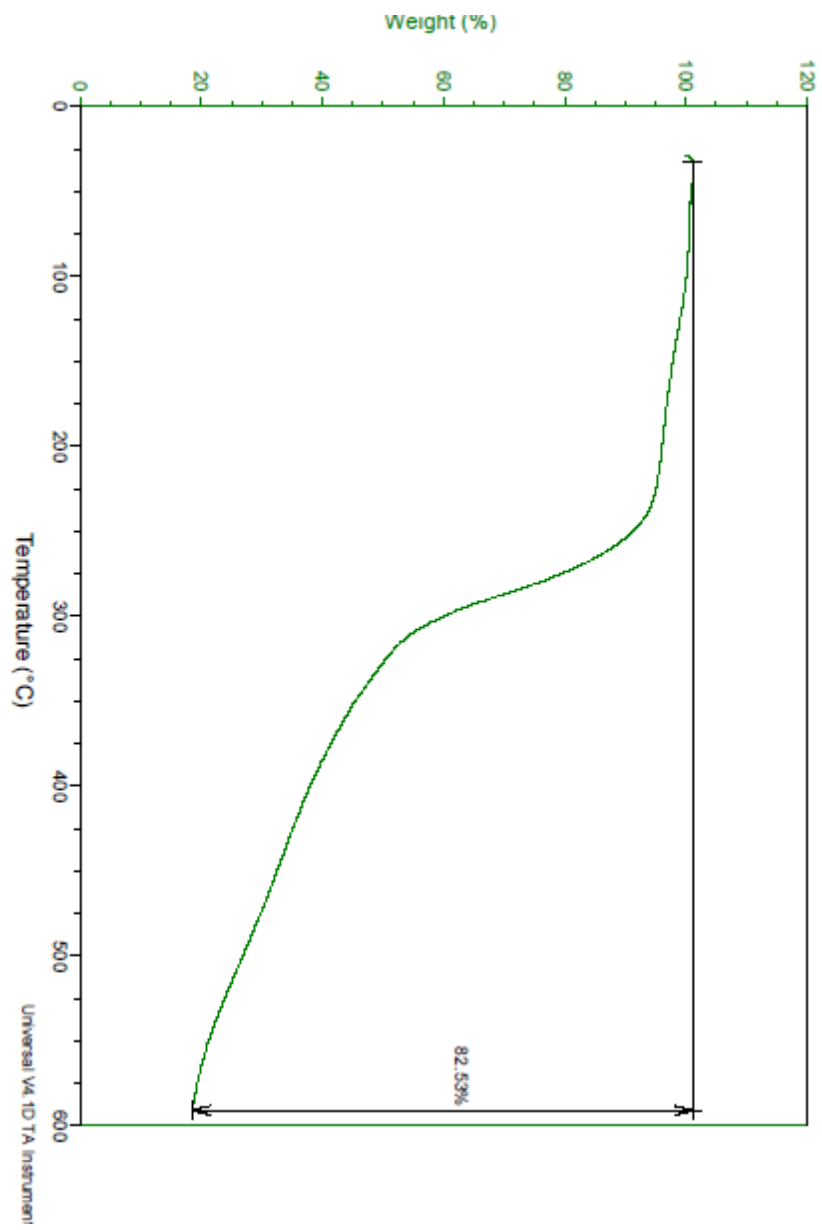
نمودار شماره ی (۶)



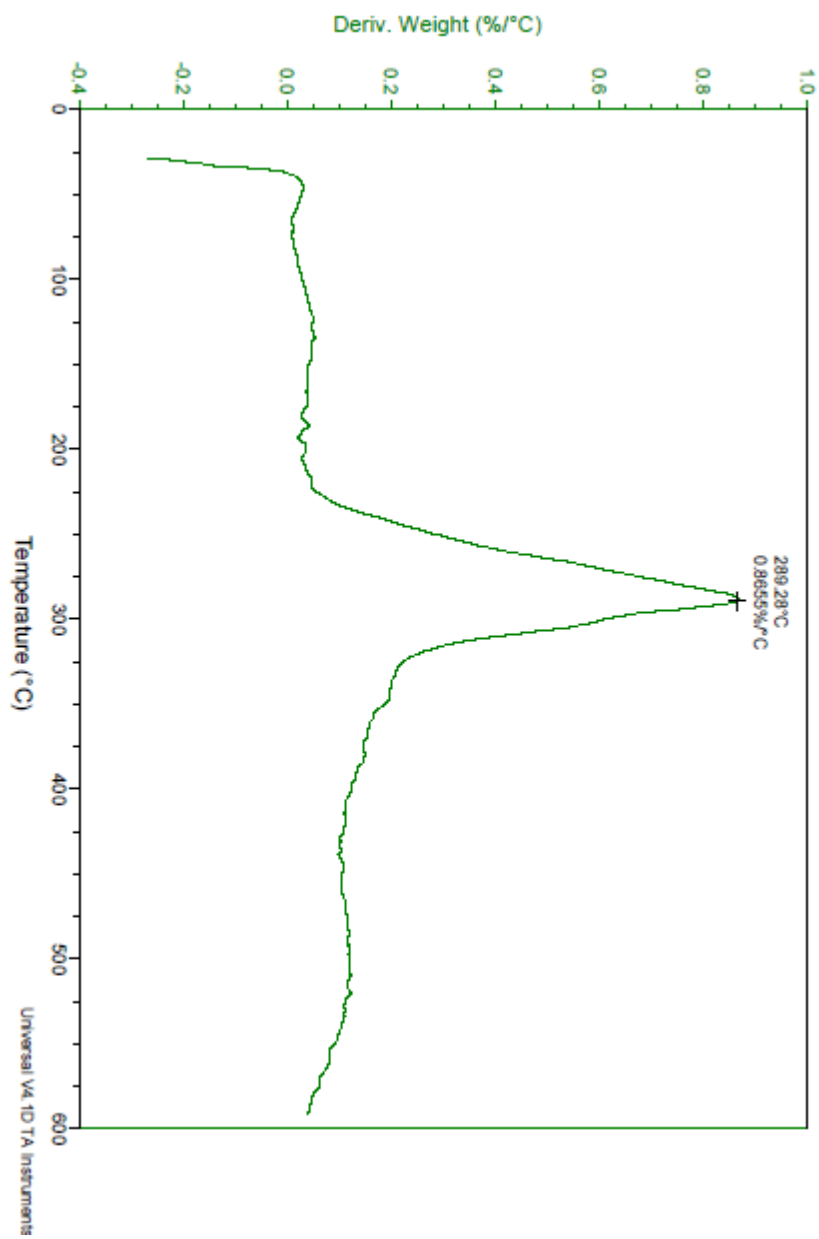
طیف شماری (۱۴)



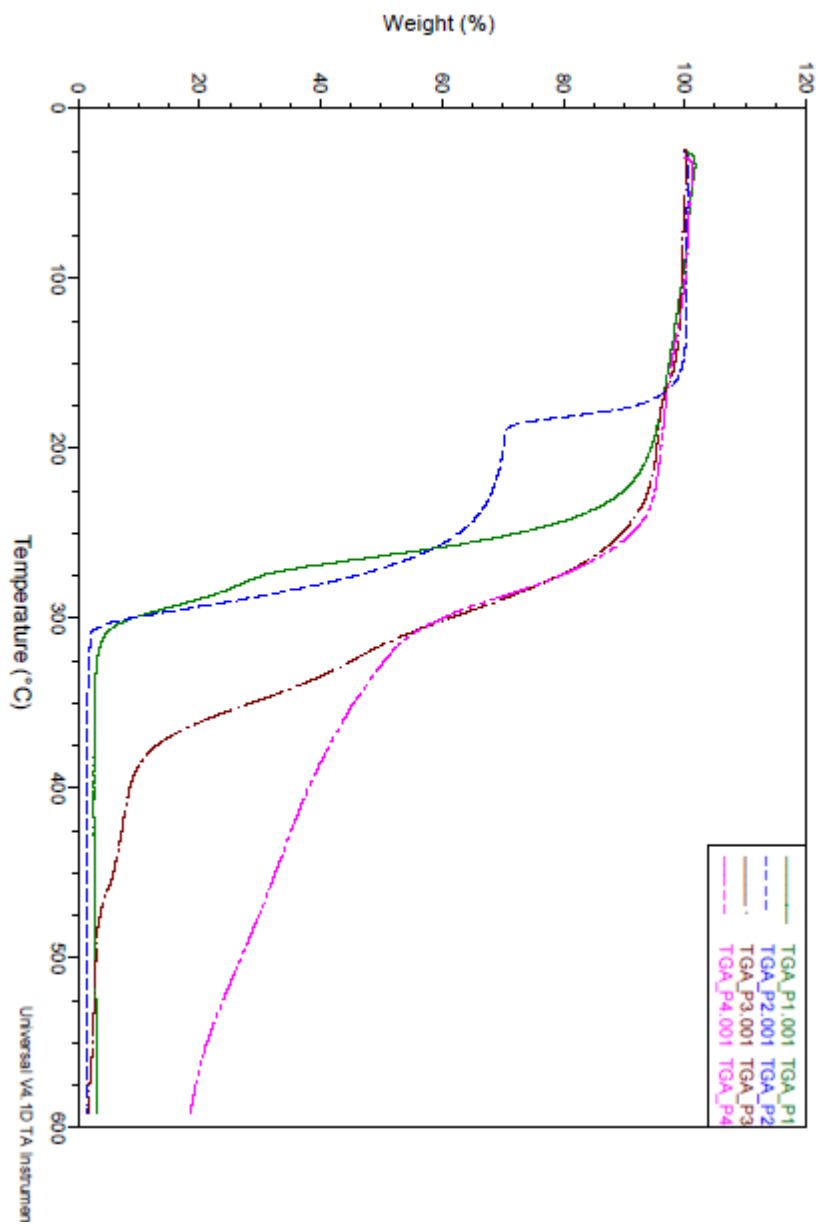
طیف شماری (۱۵)



نمودار شماری (Y)



نمودار شماری (۸)



نمودار شماره‌ی (۹)، مقایسه آنالیز حرارتی (TGA) پلیمرها ی (۴۴)، (۴۵)، (۴۶) و (۴۷)

فصل سوم

بخش تجربی

۳-۱- دستگاه ها

طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ی هیدروژن ($^1\text{H-NMR}$) با میدان ۸۰ MHz توسط بخش آنالیز دستگاهی دانشگاه صنعتی شاهرود انجام گرفته است. چندگانگی رزونانس مغناطیسی، به صورت یکتایی (s)، دوتایی (d)، سه‌تایی (t)، چندتایی (m) و پهن (br)، مشخص شده است. از تترامتیل‌سیلان (TMS) نیز، به عنوان استاندارد داخلی استفاده گردیده است.

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

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

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

نقطه ذوب مواد به وسیله‌ی دستگاه bamstead اندازه‌گیری شده است.

۳-۲- مواد اولیه

مواد اولیه از شرکت های تجاری 'Merk، Fluka و Aldrich خریداری شد و بدون خالص سازی مورد

استفاده قرار گرفته‌اند.

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

در یک بالن ته گرد ۵۰ میلی لیتری، مجهز به همزن مغناطیسی مقدار ۲/۳۶۸ گرم (۰/۰۱۴۶ مول) فتالیک انیدرید و ۱/۶ گرم هیدرازین هیدرات یک آب (۰/۰۳۲ مول) به مدت یک ساعت و نیم در حلال اتانول در دمای ۸۰°C، رفلاکس گردید. سپس ۱ میلی لیتر محلول ۱۰٪ HCl، به مخلوط واکنش اضافه گردید و واکنش با یک ساعت و نیم دیگر رفلاکس در دمای مورد نظر ادامه پیدا کرد. پس از خاتمه واکنش، مخلوط با آب شسته شده و صاف گردید. ۱/۸۳ گرم (۰/۷۰٪) رسوب های سفید رنگ بدست آمد. به منظور خالص شدن، محصول در اتانول داغ به مدت یک ساعت هم زده شد. نقطه ذوب محصول ۳۴۷-۳۴۵°C. مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۰۵۶ (m), ۲۸۹۶ (m), ۱۶۶۰ (s,sh), ۱۶۰۰ (m), ۱۵۵۸ (w), ۱۴۹۴ (s,br), ۱۳۷۹ (m), ۱۳۵۰ (m), ۱۰۷۸ (m), ۷۹۰ (s,sh), ۶۸۴ (s), ۶۲۴ (s) cm⁻¹.

۴-۳- تهیه ۵,۶,۷,۸- تترابرو-۳,۲- دی هیدرو-۴,۱- فتالازین دی اون

(تترابروفتال هیدرازید) (۳)

مقدار ۲ گرم (۰/۰۰۴۳ مول) از تترابروفتالیک انیدرید و مقدار ۰/۳۱ میلی لیتر (۰/۰۰۶۳ مول) از هیدرازین هیدرات یک آب به همراه ۲ میلی لیتر اتانول به مدت ۱/۵ ساعت در دمای ۸۰°C رفلاکس شد. بعد از گذشت این زمان حدود ۱ میلی لیتر محلول ۱۰٪ HCl به مخلوط واکنش اضافه گردید. این واکنش تا یک ساعت و نیم دیگر ادامه پیدا کرد و در نهایت مخلوط واکنش با آب شسته شده و ۱/۶۳ گرم (۰/۷۴٪) رسوب زرد رنگ به دست آمد که به منظور خالص شدن به مدت یک ساعت در اتانول داغ هم زده شد.

نقطه ذوب محصول: ۱۹۹°C.

مشخصات طیفی:

IR (KBr) : ۳۳۲۷ (m), ۳۲۵۱(m), ۳۱۸۸ (w), ۱۷۷۸ (w), ۱۷۰۷ (s), ۱۴۰۶ (w), ۱۳۳۸ (m), ۱۲۷۳ (w), ۱۱۷۱ (w,sh), ۹۵۷ (w), ۶۶۳ (m) cm^{-1} .

۳-۵- واکنش ۲،۳-دی هیدرو-۱،۴-فتالازین دی اون (۱) با اتیلن کلرواستات (۴۰)

در یک بالن ته گرد ۵۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، مقدار ۰/۵ گرم (۰/۰۰۳۰ مول) ترکیب (۱) و مقدار ۰/۶۵۵ میلی لیتر (۰/۰۰۶۱ مول) اتیلن کلرواستات و ۴ میلی لیتر *N,N*-دی متیل-استامید به عنوان حلال به همراه ۰/۶۵۵ میلی لیتر (۰/۰۰۶۱ مول) تری اتیل آمین به عنوان باز اضافه گردید. محلول واکنش به مدت ۱۵ ساعت در دمای محیط به هم زده شد. پس از خارج شدن حلال، رسوب سفید رنگی به مقدار ۰/۸۴۰ گرم (۰/۸۱٪) به دست آمد که با آب سرد شسته شد. تبلور مجدد محصول به وسیله ای اتانول انجام شد نقطه ذوب محصول $186-189^{\circ}\text{C}$ می باشد.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۱۶۸ (w), ۳۰۰۸ (w), ۲۹۱۲ (w,sh), ۱۷۵۳ (s), ۱۶۵۴ (s), ۱۴۹۷ (m), ۱۴۳۰ (m), ۱۲۲۲ (s), ۱۱۹۰ (s), ۱۱۰۷ (s), ۱۰۳۰(m), ۷۶۴ (s), ۶۴۶ (w), ۵۸۵ (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS) δ ۷/۹ (m, ۴H, ArH), ۵ (s, ۴H, ۲CH₂), ۴/۲ (q, ۴H, ۲CH₂), ۱/۲ (t, ۶H, ۲CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ ۱۴ (CH₃), ۶۱ (CH₂-O), ۶۳ (CH₂-N), ۱۲۳-۱۳۲ (C=C), ph

۳-۶- واکنش ۲،۳- دی هیدرو-۱،۴- فتالازین دی اون (۱) با فنیل ایزوسیانات (۴۱)

مقدار ۰/۲۵ گرم (۰/۰۰۱۵ مول) فتال هیدرازید در ۳ میلی لیتر حلال N,N -دی متیل استامید حل شده، سپس ۲ قطره تری اتیل آمین به آن افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط و سپس ۶ ساعت در دمای 60°C هم زده شد. حاصل واکنش ۰/۵ گرم (۰/۸۱٪) رسوب سفید بود که تبلور آن در اتانول انجام گردید. نقطه ذوب: $233-237^{\circ}\text{C}$

مشخصات طیفی:

IR (KBr): 3344 (w,sh), 1648 (m), 1596 (m), 1561 (m,br), 1500 (w), 1443 (w,sh), 1232 (w), 755 (m), 697 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): δ $7/2$ (m, ۱۴H, ph), $8/6$ (s, ۲H, ۲NH).

۳-۷- واکنش ۲،۳- دی هیدرو-۱،۴- فتالازین دی اون (۱) با تولیلن دی ایزوسیانات، تهیهی

پلیمر (۴۴)

۰/۱۱۸ گرم (۰/۰۰۶ مول) تولیلن دی ایزوسیانات، داخل بالن ۵ میلی لیتری ریخته شد و به آن مقدار ۰/۱۰۹ گرم (۰/۰۰۶۷ مول) از ترکیب (۱) و ۰/۵ میلی لیتر حلال N,N -دی متیل استامید خشک اضافه گردید. این مخلوط به مدت ۳ ساعت در دمای محیط هم زده شد. سپس دما به 50°C رسانده شد و به مدت ۱۲ ساعت در این دما هم زده شد. با مشاهده زیاد شدن گرانیوی دما به 85°C افزایش یافت و به مدت ۲۴ ساعت در همین دما ماند. با افزایش گرانیوی و مشکل تر شدن چرخش همزن مغناطیسی طی واکنش پلیمره شدن به مخلوط حدود یک قطره حلال N,N دی متیل استامید خشک افزوده شد. پلیمر به دست آمده در متانول رسوب داده شد و ۰/۱۹۰ گرم (۰/۸۶٪) رسوب سفید رنگ بدست آمد. نقطه ذوب: $279-326^{\circ}\text{C}$

گرانروی (DMAc, ۲۵ °C, ۰/۴۲dlg⁻¹), آنالیز حرارتی: T₅ ۱۹۲ °C, T₁₀ ۲۲۵ °C, بازده کربن در ۶۰۰ °C: ۱/۵۵٪ است.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۲۸۰ (w,br), ۳۰۵۶ (m,br), ۲۸۹۶ (m), ۱۶۶۴ (s,sh), ۱۶۰۰ (w,sh) ۱۵۵۰ (w,sh) ۱۴۹۱ (m), ۱۳۷۶ (w), ۱۳۵۳ (w), ۱۳۰۲ (w), ۸۲۵ (w), ۷۸۷ (w), ۶۸۴ (w) cm⁻¹.

¹H-NMR: (DMSO-d₆, TMS): δ ۷/۸ (m, ۷H, ArH), ۷/۲ (s, ۲H, ۲ NH), ۲/۲ (s, ۳H, ۱CH₃).

آنالیز عنصری پلیمر ۴۴: C₁₇H₁₂N₄O₄

C (%)	H (%)	N (%)	تجزیه عنصری
۶۰/۷۱۴	۳/۵۹۶	۱۶/۶۵۹	محاسبه شده
۶۰/۵۳	۴/۵۶	۱۷/۲۳	تجربی

۳-۸- واکنش ۳،۲- دی هیدرو-۱،۴- فتالازین دی اون (۱) با ایزوفوران دی ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (۴۵)

ابتدا ۰/۱۴۳ گرم (۰/۰۰۶۴ مول) ایزوفوران دی ایزوسیانات داخل بالن ۱۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس ۰/۱۰۴ گرم (۰/۰۰۶۴۱ مول) به آن ترکیب (۱) همراه نیم میلی لیتر حلال *N,N*-دی متیل استامید خشک افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط هم زده شد. سپس دمای واکنش تا ۶۰ °C افزایش یافت و به مدت ۵ ساعت در دمای مذکور جهت ادامه واکنش پلیمریزه شدن هم زده شد. با افزایش گرانروی دما به ۸۰ °C رسیده و ۲۰ ساعت در این دما هم زده شد. بعد از رسوب گیری با متانول، ۰/۱۶۵ گرم (۰/۷۱٪)

رسوب سفید حاصل شد. نقطه ذوب پلیمر: $300-350^{\circ}\text{C}$ ، گرانیوی (DMAC, 25°C): 0.5 dl g^{-1} ، آنالیز حرارتی: $T_5 175^{\circ}\text{C}$, $T_{10} 180^{\circ}\text{C}$, بازده کربن در 600°C : $1/14\%$ است.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): 3216 (s,sh) , 2928 (m,sh) , 1718 (s) , 1667 (s,sh) , 1603 (m) , 1536 (m,br) , 1379 (s) , 1264 (w) , 1235 (w) , 1145 (w) , $704 \text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$: (DMSO- d_6 , TMS): $\delta 7/9 \text{ (m, 4H, ArH)}$, $1/3 \text{ (t, 1H, 4CH}_2\text{, 3CH}_3\text{, 1CH)}$, $7/8 \text{ (s, 1H, NH)}$, $8/3 \text{ (s, 1H, NH)}$.

آنالیز عنصری پلیمر (۴۵): $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$

C (%)	H (%)	N (%)	تجزیه عنصری
۶۲/۴۸۶	۶/۲۹۲	۱۴/۵۷۳	محاسبه شده
۶۱/۶۷	۵/۲۰	۱۵/۲۲	تجربی

۳-۹- واکنش ۲،۳- دی هیدرو-۱،۴- فتالازین دی اون (۱) با هگزامتیلن دی ایزوسیانات، تهیه‌ی

پلیمر (۴۶)

در یک بالن ۱۰ میلی لیتری مقدار ۰/۱۷۶ گرم (۰/۰۱۰ مول) به همراه ۰/۱۶۹ گرم (۰/۰۱۰ مول) و 3°C

حلال N,N -دی متیل استامید ریخته شد. مخلوط واکنش ابتدا به مدت ۲۰ ساعت در دمای محیط و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای 60°C هم زده شد. با افزایش گرانیوی مخلوط دما تا 85°C افزایش یافته و به مدت

۲۴ ساعت هم نیز در این دما هم زده شد. مخلوط حاصل در متانول رسوب داده شد و ۰/۳۳۱ گرم (۰/۹۶٪) رسوب سفید تشکیل شد. نقطه‌ی ذوب: ۲۸۹-۲۶۲ °C. گرانیوی (DMAc, ۲۵°C): ۰/۶ dl g⁻¹. آنالیز حرارتی: ۲۰۱ °C T₅, ۲۴۸ °C T₁₀, بازده کربن در ۶۰۰ °C: ۱/۴۵٪ است.

IR (KBr): ۳۲۹۶ (w,sh), ۲۹۱۲ (w,sh), ۱۷۲۸ (w,sh), ۱۶۵۴ (m,sh), ۱۳۷۶ (m,br), ۱۰۸۱ (m), ۱۰۲۴ (w), ۷۹۰ (m), ۷۰۷ (m) cm⁻¹.

آنالیز عنصری پلیمر (۴۶): C₁₆H₁₈N₄O₄

C (%)	H (%)	N (%)	تجزیه عنصری
۵۸/۱۷۴	۵/۴۹۲	۱۶/۹۶۰	محاسبه شده
۵۸/۵۶	۶/۳۲	۱۷/۱۴	تجربی

۳-۱۰- واکنش ۵،۶،۷،۸- تترابرمو-۳،۲- دی‌هیدرو-۱،۴- فتالازین‌دی‌اون (۲) با تولین دی‌ایزوسیانات، تهیه‌ی پلیمر (۴۷)

۰/۰۴ گرم (۰/۰۰۰۲۲ مول) تولین‌دی‌ایزوسیانات و ۰/۵ میلی‌لیتر *N,N*-دی‌متیل‌استامید خشک در بالن ۱۰ میلی‌لیتری ریخته شد. سپس به آن مقدار ۰/۱۰۹ گرم (۰/۰۰۰۲۲ مول) از ترکیب (۲) اضافه گردید. مخلوط واکنش ابتدا در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت و سپس در دمای ۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و ۶۰°C به مدت ۲۴ ساعت به هم زده شد. به دلیل زیاد شدن گرانیوی مخلوط واکنش، دما به ۸۵ °C رسانده شد. با افزایش گرانیوی طی واکنش پلی‌مر شدن، به محتویات بالن یک یا دو قطره حلال اضافه شد. مخلوط به دست آمده در متانول رسوب داده شد. مقدار ۰/۱۲۷ گرم (۰/۸۶٪) رسوب زرد کم‌رنگ به

دست آمد. نقطه ذوب °C ۲۸۹-۳۰۰ ، گرانیروی (DMAc, ۲۵ °C): 0.4 dl g^{-1} , آنالیز حرارتی: °C ۲۱۶
 T_5 °C ۲۵۷ , T_{10} بازده کربن در °C ۶۰۰: ۱۷/۴۷٪ می باشد.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): ۳۴۰۸ (w), ۱۷۳۷ (m,sh), ۱۶۲۲ (w), ۱۵۴۲ (w,sh), ۱۴۱۷ (w), ۱۳۴۰ (w), ۱۲۷۰ (w), ۶۶۵ (w).

آنالیز عنصری پلیمر (۴۷): $C_{17}H_8N_4O_4Br_4$

C (%)	H (%)	N (%)	تجزیه عنصری
۳۱/۳۲۲	۱/۲۳۶	۸/۵۹۴	محاسبه شده
۳۲/۶۰	۲/۰۳	۸/۷۱	تجربی

جدول حلالیت پلی اورهها								
گرم				سرد				نوع حلال
۴۷	۴۶	۴۵	۴۴	۴۷	۴۶	۴۵	۴۴	
-	-	-	-	-	-	-	-	پلیمر
-	-	-	-	-	-	-	-	اتیل استات
-	-	-	-	-	-	-	-	استونیتریل
-	-	-	-	-	-	-	-	کلروفرم
-	-	-	-	-	-	-	-	دی کلرومتان
-	-	-	-	-	-	-	-	آب
-	-	-	-	-	-	-	-	اتانول
-	-	-	-	-	-	-	-	متانول
-	-	-	-	-	-	-	-	تولون
-	-	-	-	-	-	-	-	تتراهیدروفوران
+	+	+	+	-	-	-	+	دی- <i>N,N</i> متیل استامید
-	-	-	-	-	-	-	+	دی- <i>N,N</i> متیل فرمامید
+	+	+	+	+	-	+	+	دی متیل سولفوکسید

- [1] Feuer. h, Silverma. G. B, Angstadt. H. P, Fauke. A. R, (1962) *J. Org. Chem.* 27, 2081.
- [2] Bernatowicz. A, Lebska. M, Orzeszko. A, Kopansko. K, Krzywinska. E, Muszynska. G, Bretner. M, (2009) *Bioorg. Med. Chem.* 17, 1573.
- [3] Vaghei. R. G, Nami. R. K, Semiromi. Z. T, Amiri. M, Ghavidel. M, (2011) *Tetrahedron*, 67, 1930.
- [4] Ryu. C. K, Park. R. E, Ma. M.Y, Nho. J. H, (2007) *Bioorg. Med. Chem. Lett*, 17, 2577.
- [5] Li. J, Zhao. Y. F, Yuan. X. Y, Xu. J. X, Gong. P, (2006) *Tetrahedron*, 11, 574.
- [6] Saka. S. S, Soliman. A. H, Imam. A. M, (2009) *Afinidad*, 66, 167.
- [7] Grog. R, Chen. Y, Zeeck. A, Chen. Z, Zahner. H, Mischnick. P, Koning. W. A. J, (1988) *Antibiot*, 41, 595.
- [8] Meyers. C, Yanez. M, Elmaatogui. A, Verhelst. T, Coelho. A, Fraiz. N, Lemiere. G. F, Garccia. X, Laguna. R, Cano. E, Maes. W, Sotelo. E, (2008) *Bioorg. Med. Chem. Lett*, 18, 793.
- [9] Toimil. M, Verde. I, Longo. J, Grandal. D, Orallo. F, (1994) *Pharmac*, 72, 183.
- [10] Lee. H, Ohja. Y, Doupnik. C. A, Sperelakis. N, (1990) *Eur. J. Phamac.* 187, 67.
- [11] Sarno. S, Reddy. H, Meggio. F, Ruzzene. M, Davies. S. P, Deana. A, Shugar. D, Dinna, (2001) *Tetrahedron. Lett*, 496, 44.
- [12] Pagano. M. A, Andrzejewska. M, Ruzzen. M, Samo. S, Cesaro. L, Bain. J, Elliott. M, Meggio. F, Kazimierczak. Z, Pinna. L. A, (2004) *J. Med. Chem*, 47, 6239.
- [13] Veerananarayana. M, Tae. Y, (2013) *Tetrahedron. Lett*, 45, 6524 .
- [14] Vina. D, delolma. E, Lopez. J. L, San Feliciano. A, (2009) *Tetrahedron*, 65, 1574.
- [15] Hou. D, Cheng. H.Y, Wang. E. C, (2004) *J. Org. Chem*, 69, 6094.

- [16] Scriven. E, Turnbull. K, (1998) *Chem. Rev*, 88, 299.
- [17] Jain. R. P, Vederas. J. C, (2004) *Bioorg .Med. Chem. Lett*, 14, 3655.
- [18] Margarita. R, *Tetrahedron. Lett*, (1998) 39, 5887.
- [19] Qiao. J, Amirkhizi. A.V, Schaaf. K, Nemat-Nasser. S, Wu. G, (2011) *Mech. Mater*, 43, 598.
- [20] Ryan. A. J, (1989) *Polymer*, 31, 707.
- [21] Das. S, Yilgor. I, Yilgor. E, Inci. B, Tezgel. O, Beyer. Wilkes. F.L, (2007) *polymer* 48, 290.
- [22] Pathak. J. A, Twigg. J. N, Nugent. K. E, Ho. D. L, Lin. E. K, Mott. P. H, Robertson C.G, Vukmir. M. K, Eppslin. E. K, Mott. P. H, Robertson. C.G, Vumir. M. K, Eppsii. T. H, Roland. C. M, (2008) *Tetrahedron, lett*, 53, 98.
- [23] Holzworth. K, Jia. Z, Amirkhizi. A.V, Qiuo. J, Nemat-Nasser. S, (2013) *Polymer*, 54, 3079.
- [24] Raman. S. N, Ngo. T, Lu. J, Mendis. P, (2013) *J. Mater. Des*, 50, 124.
- [25] Delucchi. M, Barbucci. A, Cerisola. G, (1998) *polymer*, 33,76.
- [26] Chunyu. L, Jim. L, (2009) *Mater. Lett*. 63, 877.
- [27] Eliezer. A, (2010) *Polyurea*, 95, 85.
- [28] Porter. J. R, Dinan. R. J, Hammons. M. I, Knox. K. J, (2002) *Amptiac. Quart*, 6, 47.
- [29] Knauss. W. G, (2007), Pasadena, 7, 56.
- [30] Tekalur. S, Shukla. A, Shivakumar. K, (2008) *Compos. struct*, 84, 271.

Abstract

2,3-dihydro-1,4-phthalazindione (phthalhydrazide), was prepared via the reaction of phthalic anhydride with hydrazine hydrate in ethanol. 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 monomer 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. Considered products was confirmed by IR, HNMR, thermal gravimetric and analytical elemental analysis. The reaction between Tetrabromo phthalic anhydride and Hydrazin hydrate was produced 4,5,6,7-Tetrabromo-2,3- Dihydro-1,4- phthalazinedion. Then, it reacted with Tolylene diisocyanate in DMAc as solvent. Considered reaction, produced a new polymer with the viscosity of 0.4, that its structure was identified by IR, $^1\text{H-NMR}$, Anlytical and thermal analysis. 1,2-bis-1-ethoxycarbonylmethyl- 2,3-dihydro-1,4-phthalazinedione, was prepared via the reaction of phthalhydrazide and ethylacetate in DMAc. The structure of this monomer was confirmed by IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M. Sc. Thesis in Organic Chemistry

**The preparing of new polyureas based on a medicinal
compound, 2,3-Dihydro 1,4-Phthalazinedione**

S. Mohammadzadeh Komleh

Supervisor:

Dr. H. Nasr-Isfahani

Advisor:

Dr. A. Keyvanloo

September 2013