



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

بررسی واکنش افزایش آزا-مایکل تترازول‌ها با استفاده از کاتالیست MCM-41 عامل‌دار  
شده و بررسی پروتونه شدن و تشکیل دیمر با مرز پروتون ترکیب ۵-آمینو تترازول

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

محبوبه آزادی

استاد راهنما

دکتر علیرضا نجفی چرمهینی



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته آلی خانم محبوبه آزادی

تحت عنوان

بررسی واکنش افزایش آزا-مایکل تترازول‌ها با استفاده از کاتالیست MCM-41 عامل‌دار شده و بررسی پروتونه شدن و تشکیل دimer با مرز پروتون ترکیب ۵-آمینو تترازول

در تاریخ ۹۳/۱۰/۱۶ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر علیرضا نجفی چرمهینی

۱- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر حسین فرخ پور

۲- استاد مشاور پایان نامه

پروفسور عبدالرضا حاجی پور

۳- استاد داور

دکتر حسین توکل

۴- استاد داور

دکتر علیرضا نجفی چرمهینی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

### سپاس مخصوص آفریننده زیبایی است...

خداوند کریم را سپاس می‌گویم که هر آنچه دارم از کرم بی‌دریغش دارم و آنچه را ندارم از حکمت بی‌منتهايش می‌دانم.  
سپاس فراوان از:

پدر و مادر عزیزم، دو تن‌دیس عشق و ایثار که چون گوهری درخشان در تمام هستی ام می‌درخشند.

دستانی مملو از پاکی و چشمانی سرشار از محبت دارند. آنها که به بهای دردشان آموختم. محبت و فداکاریشان را می‌ستایم. والاترین سرور و نیکویی را برای آنها خواستارم.

خواهران و برادران عزیزم، آنها که گنجینه قلبم آکنده از مهر آنهاست. صمیمانه دوستشان دارم و سعادت، سرافرازی و خوشبختی آنان در تمام مراحل زندگی آرزوی قلبی من است.

دوست گران‌مایه‌ام خانم معظم به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودش که در این سردترین روزگاران بهترین همراه من بود برایش از خداوند منان خواستار بهترین‌ها هستم.

استاد راهنمای خوب و بزرگوایم جناب آقای دکتر *علیرضا نجفی چرمهینی* به سبب زحمات و راهنمایی‌های فراوان در جهت پیشبرد شایسته این تحقیق و همچنین استاد مشاور خویم جناب آقای دکتر فرخ پور برای راهنمایی‌های بی‌دریغ ایشان، کمال تشکر و امتنان را دارم همچنین از جناب پروفیسور حاجی‌پور و دکتر توکل که زحمت بازخوانی و داوری این پایان‌نامه را عهده‌دار بودند و از دیگر اساتید گران‌قدر گروه شیمی‌آلی که افتخار شاگردیشان را داشتم کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از دوستان خویم در آزمایشگاه تحقیقاتی کاتالیست خانم‌ها جعفری و فتاحی آقایان ریسی و خانی به خاطر کمک‌های بی‌دریغشان و همچنین به خاطر لحظات به‌یادماندنی که با آنها داشتم کمال تشکر و قدردانی را دارم و برایشان از خداوند منان خواستار بهترین‌ها هستم.

محبوبه آزادی

دی ۹۳

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،  
ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این  
پایان‌نامه متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

ماحصل آموخته هایم را تقدیم می کنم به آنان که مهر آسمانی شان آرام بخش آلام زمینی ام  
است

به استوارترین تکیه گاهم، دستان مهربان **پدرم**

به آرامبخش ترین نگاه زندگیم، چشمان پر مهر **مادرم**

که هرچه آموختم در مکتب عشق شما آموختم و هرچه بکوشم قطره ای از دریای بی کران  
مهربانیتان را سپاس نتوانم بگویم.

امروز هستی ام به امید شماست و فردا کلید باغ بهشتم رضای شما

ره آوردی گران سنگ تر از این ارزان نداشتم تا ثار تمام زحماتتان کنم، باشد که حاصل

تلاشم نسیم گونه غبار خستگیان را بزدايد.

بوسه بر دستان پرمهرتان

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب	هشت
چکیده	۱
فصل اول : مقدمه	
۱-۱- ترازول‌ها	۲
۲-۱- خواص ترازول‌ها	۳
۱-۲-۱- تانومری ترازول‌ها	۳
۲-۲-۱- خاصیت اسیدی ترازول‌ها	۵
۳-۱- کاربرد ترازول‌ها	۵
۴-۱- واکنش ترازول‌ها	۸
۱-۴-۱- آلکیل‌شدن ترازول‌ها	۸
۲-۴-۱- آسیلاسیون ترازول‌ها	۱۰
۵-۱- ساختار و خواص ترکیب‌های کربونیل دار $\alpha, \beta$ -سیرنشده	۱۱
۱-۵-۱- واکنش‌های ترکیب‌های $\alpha, \beta$ -غیراشباع	۱۲
۲-۵-۱- واکنش آزا-مایکل	۱۲
۶-۱- غربال مولکولی MCM-41	۱۵
۱-۶-۱- ترکیب ساختاری MCM-41	۱۵
۲-۶-۱- تهیه MCM-41	۱۵
۳-۶-۱- ژل سیلیکای ۳-آمینو پروپیلات	۱۶
۷-۱- پروتون خواهی	۱۷
۱-۷-۱- تشکیل دیمر با مرز پروتون	۱۸
۲-۷-۱- طیف سنج تحرک یونی	۱۸
۳-۷-۱- تشکیل دیمر با مرز پروتون در دستگاه IMS	۱۹
۸-۱- اهداف پروژه	۲۰
فصل دوم : تجزی	
۱-۲- دستگاه‌های مورد استفاده	۲۱
۲-۲- مواد شیمیایی و حلال‌ها	۲۲
۱-۲-۲- سنتز غربال مولکولی MCM-41	۲۲
۲-۲-۲- آمین دار کردن کاتالیزور MCM-41 (آمینو پروپیلات سیلیکا ژل)	۲۲
۳-۲- روش عمومی سنتز مشتقات ترازول	۲۳

۲۳	..... مشتقات تترازول استفاده شده در واکنش افزایشی آزا-مایکل
۲۳	..... ۲-۵- روش عمومی سنتز آلکیل‌شدن مشتقات تترازول با ترکیبات $\alpha$ ، $\beta$ -غیراشباع
۲۴	..... ۲-۶- سنتز آلکیل‌شدن مشتقات تترازول با استخلاف بوتیل‌اکریلات
۲۴	..... ۲-۶-۱- سنتز بوتیل ۳- (۵-فنیل-۲H-تترازول-۲-ایل) پروپانوات
۲۴	..... ۲-۶-۲- سنتز بوتیل ۳- (۵-تیوفن-۲-ایل)-۲H-تترازول-۲-ایل) پروپانوات
۲۴	..... ۲-۶-۳- سنتز ۳- (۵-پیریدین-۳-ایل)-۲H-تترازول-۲-ایل) پروپانوات
۲۵	..... ۲-۶-۴- سنتز بوتیل ۳- (۵-۴-نیتروفنیل)-۲H-تترازول-۲-ایل) پروپانوات
۲۵	..... ۲-۶-۵- سنتز بوتیل ۳- (۵-۴-کلروفنیل)-۲H-تترازول-۲-ایل) پروپانوات
۲۵	..... ۲-۶-۶- سنتز بوتیل ۳- (۵-۴-برموفنیل)-۲H-تترازول-۲-ایل) پروپانوات
۲۶	..... ۲-۷- سنتز آلکیل‌شدن مشتقات تترازول با استخلاف اتیل‌کروتونات
۲۶	..... ۲-۷-۱- سنتز اتیل ۳- (۵-تیوفن-۲-ایل)-۲H-تترازول-۲-ایل) بوتانوات
۲۶	..... ۲-۷-۲- سنتز اتیل ۳- (۵-پیریدین-۲-ایل)-۲H-تترازول-۲-ایل) بوتانوات
۲۶	..... ۲-۷-۳- سنتز اتیل ۳- (۵-۴-نیتروفنیل)-۲H-تترازول-۲-ایل) بوتانوات
۲۷	..... ۲-۷-۴- سنتز بوتیل ۳- (۵-فنیل-۲H-تترازول-۲-ایل) بوتانوات
۲۷	..... ۲-۸- سنتز آلکیل‌شدن مشتقات تترازول با استخلاف متیل‌اکریلات
۲۷	..... ۲-۸-۱- سنتز متیل ۳- (۵-فنیل-۲H-تترازول-۲-ایل) پروپانوات
۲۷	..... ۲-۸-۲- سنتز متیل ۳- (۵-۴-نیتروفنیل)-۲H-تترازول-۲-ایل) پروپانوات
۲۸	..... ۲-۹- بازیافت کاتالیست ژل سیلیکای آمینو پروپیلات
۲۸	..... ۲-۱۰- بررسی پروتون‌دار کردن و دیمر با مرز پروتون
	<b>فصل سوم: نتایج و بحث</b>
۳۱	..... ۳-۱- سنتز غربال مولکولی MCM-41
۳۳	..... ۳-۲- شناسایی کلی کاتالیست سنتز شده ژل سیلیکای ۳-آمینو پروپیل
۳۳	..... ۳-۲-۱- طیف FT-IR کاتالیست
۳۳	..... ۳-۲-۲- آنالیز عنصری
۳۳	..... ۳-۲-۳- آنالیز حرارتی
۳۴	..... ۳-۲-۴- پراش پرتو ایکس (XRD)
۳۵	..... ۳-۲-۵- نمودار هم‌دمای جذب-واجذب نیتروژن
۳۶	..... ۳-۲-۶- تصاویر SEM
۳۷	..... ۳-۲-۷- تصاویر TEM
۳۹	..... ۳-۳- مکانیسم پیشنهادی ترکیبات سنتز شده
۴۰	..... ۳-۴- شرایط بازیافت کاتالیست ژل سیلیکای آمینو پروپیلات
۴۱	..... ۳-۵- شناسایی کلی ترکیبات سنتز شده
۴۱	..... ۳-۵-۱- طیف FT-IR
۴۲	..... ۳-۵-۲- طیف رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)
۴۳	..... ۳-۶- بررسی نظری و تجربی ساختارهای دیمر با مرز پروتون ۵-آمینو تترازول در فاز گازی



۴۳	..... پروتونه شدن مونومرها..... ۱-۶-۳
۴۶	..... تشکیل دایمر با مرز پروتون..... ۳-۶-۳
۴۷	..... نتایج تجربی..... ۳-۶-۳
۴۷	..... تشکیل دایمر و مونومر در دستگاه..... ۴-۶-۳
۵۰	..... نتیجه گیری نهایی..... ۷-۳
۵۰	..... آینده نگری..... ۸-۳
۵۱	..... پیوست.....
۷۴	..... مراجع.....

## فهرست شکل ها و طرح ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۲	طرح (۱-۱) ساختار تترازول.....
۳	طرح (۲-۱) تاتومری تترازول ها.....
۴	طرح (۳-۱) ایزومری ۵-آمینو تترازل.....
۴	طرح (۴-۱) مکانیسم ایزومری ۵-آمینو تترازول.....
۴	طرح (۵-۱) ایزومری آزید و تترازول.....
۵	طرح (۶-۱) خاصیت اسیدی تترازول.....
۶	شکل (۲-۱) نمونه هایی از مواد منفجره بر پایه تترازول.....
۷	شکل (۳-۱) مشتق تترازول غنی از نیتروژن به عنوان مواد منفجره.....
۷	شکل (۴-۱) بازدارنده های HIV-1.....
۸	طرح (۷-۱) اتصال تترازول به مولکول های فعال زیستی.....
۸	شکل (۵-۱) لوسارتان.....
۸	طرح (۸-۱) آلکلیه شدن مشتقات آریل تترازول های استخلاف شده در موقعیت اورتو و پارا.....
۸	طرح (۹-۱) آلکلیه شدن تعدادی از ۵-آریل تترازول ها با دی متیل سولفونات در کلروفرم تحت فعالیت ریزموج.....
۹	طرح (۱۰-۱) آلکلیه شدن مشتقات تترازول با تتراستر در دمای ۸۰ °C و فعالیت ریزموج (MW).....
۹	طرح (۱۱-۱) آلکلیه شدن مشتقات تترازول با کلرومتیل اتر.....
۹	طرح (۱۲-۱) حرارت دادن ۱-متوکسی متیل تترازول در کلرومتیل اتر.....
۱۰	طرح (۱۳-۱) آلکلیه شدن تترازول ها با آلکن های ساده در حضور کاتالیزوهای اسیدی.....
۱۰	شکل (۶-۱) آمینو اتیل تترازول.....
۱۰	طرح (۱۴-۱) آسیلاسیون تترازول های با استخلاف در موقعیت ۵.....
۱۱	طرح (۱۵-۱) آسیلاسیون ۵-آریلوکسی تترازول ها.....
۱۱	شکل (۷-۱) ساختار ترکیب های کربونیل دار $\alpha$ ، $\beta$ -سیر نشده.....
۱۳	طرح (۱۶-۱) افزایش آزا-مایکل آمین های آروماتیک به ترکیبات $\alpha$ ، $\beta$ -غیر اشباع در شرایط بدون حلال.....
۱۳	طرح (۱۷-۱) افزایش آزا-مایکل N-هتروسیکل ها به ترکیبات $\alpha$ ، $\beta$ -غیر اشباع در شرایط بدون حلال.....
۱۳	طرح (۱۸-۱) واکنش های آزا-مایکل در آب بدون استفاده از کاتالیست یا حلال آلی.....
۱۴	طرح (۱۹-۱) واکنش های افزایش بیس-آزا-مایکل متوالی دی آمین ها.....
۱۴	طرح (۲۰-۱) واکنش های افزایش بیس-آزا-مایکل متوالی دی آمین ها.....
۱۴	طرح (۲۱-۱) واکنش افزایش تیمایکل.....
۱۴	طرح (۲۲-۱) واکنش افزایش تیمایکل.....
۱۶	طرح (۲۳-۱) کاربرد ژل سیلیکای آمینو پروپیلات در تراکم کلایزن اشمیت.....
۱۶	طرح (۲۴-۱) کاربرد ژل سیلیکای آمینو پروپیلات در افزایش فسفا مایکل.....
۱۷	طرح (۲۵-۱) کاربرد ژل سیلیکای آمینو پروپیلات در واکنش نووناگل.....
۱۷	طرح (۲۶-۱) کاربرد ژل سیلیکای آمینو پروپیلات برای سنتز مشتقات ۴ هیدروژن کرومین.....

۱۸	طرح (۲۷-۱) واکنش مونومر پروتونه شده.....
۱۸	طرح (۲۸-۱) واکنش دایمر با مرز پروتون.....
۲۳	طرح (۱-۲) روش عمومی سنتز مشتقات تترازول.....
۲۹	طرح (۱-۳) واکنش افزایش آزا مایکل.....
۳۱	طرح (۲-۳) سنتز غربالی مولکول MCM-41.....
۳۲	طرح (۳-۳) سنتز ژل سیلیکا آمینو پروپیلات.....
۳۳	شکل (۱-۳) طیف های FT-IR مربوط به MCM-41 (a) ، AP-SiO <sub>2</sub> (b).....
۳۴	شکل (۲-۳) آنالیز حرارتی AP-SiO <sub>2</sub> .....
۳۵	شکل (۳-۳) ساختار هگزاگونالی MCM-41.....
۳۵	شکل (۴-۳) الگوی XRD مربوط به MCM-41 (a) ، AP-SiO <sub>2</sub> (b).....
۳۶	شکل (۵-۳) منحنی هم دمای جذب و اجذب نیتروژن MCM-41 (a) ، AP-SiO <sub>2</sub> (b).....
۳۶	شکل (۶-۳) تصاویر FE-SEM مربوط به AP-SiO.....
۳۸	شکل (۷-۳) تصاویر TEM مربوط به MCM-41.....
۳۷	طرح (۴-۳) مکانیسم پیشنهادی واکنش افزایشی آزا- مایکل.....
۴۰	شکل (۸-۳) مقایسه زمان و بازده سنتز و تیل ۳- (۵-فنیل - H-۲ - تترازول-۲- ثیل) پروپانوات با کاتالیزور بازیافت شده.....
۴۰	شکل (۹-۳) مقایسه بازده سنتز و تیل ۳- (۵-فنیل - H-۲ - تترازول-۲- ثیل) پروپانوات با کاتالیزور بازیافت شده در یک زمان مشخص.....
۴۴	شکل (۱۰-۳) تاتومرهای ۵- آمینو تترازول.....
۴۵	شکل (۱۱-۳) مونومرهای پروتونه شده.....
۴۷	شکل (۱۲-۳) دایمر با مرز پروتون مربوط به مولکول ۵- آمینو تترازول.....
۴۸	شکل (۱۳-۳) طیف حاصل از ترکیب ۵- آمینو تترازول در دمای ۳۸۳ k°.....
۴۸	شکل (۱۴-۳) طیف حاصل از ترکیب ۵- آمینو تترازول در دمای ۳۹۳ k°.....
۴۹	شکل (۱۵-۳) طیف حاصل از ترکیب ۵- آمینو تترازول در دمای ۴۰۳ k°.....
۴۹	شکل (۱۶-۳) طیف حاصل از ترکیب ۵- آمینو تترازول در دمای ۴۱۳ k°.....
۴۹	شکل (۱۷-۳) طیف حاصل از ترکیب ۵- آمینو تترازول در دمای ۴۲۳ k°.....
۵۰	شکل (۱۸-۳) طیف حاصل از ترکیب ۵- آمینو تترازول در دمای ۴۳۳ k°.....

## فهرست جداول

صفحه	عنوان
۵	جدول (۱-۱) ارتباط قدرت اسیدی با استخلاف.....
۳۰	جدول (۱-۳) انتخاب شرایط بهینه نسبت مولی و حلال و کاتالیزت.....
۳۱	جدول (۲-۳) انتخاب شرایط بهینه حلال برای ۴- نیتروفتیل ترازول.....
۳۲	جدول (۳-۳) انتخاب شرایط بهینه نسبت کاتالیزور ساخته شده.....
۳۶	جدول (۴-۳) نتایج BET: MCM-41 و AP-SiO <sub>2</sub> .....
۳۷	جدول (۵-۳) ترکیبات سنتز شده.....
۴۴	جدول (۶-۳) نتایج حاصل از انرژی کل، انرژی آزاد گیبس و آنتالپی مونومرهای پروتونه شده مولکول ۵-آمینو ترازول.....
۴۵	جدول (۷-۳) نتایج آنتالپی حاصل از واکنش آب پوشی.....
۴۵	جدول (۸-۳) نتایج آنتالپی حاصل از واکنش آب پوشی.....
۴۶	جدول (۹-۳) نتایج آنتالپی حاصل از واکنش آب پوشی.....
۴۶	جدول (۱۰-۳) نتایج حاصل از انرژی گیبس و انرژی کل دیمرهای با مرز پروتون مولکول ۵-آمینو ترازول.....
۴۸	جدول (۱۱-۳) اثر تغییر دما بر روی زمان تشکیل پیک و شدت پیک مونومر پروتونه شده.....
۴۸	جدول (۱۲-۳) اثر تغییر دما بر روی زمان تشکیل پیک و شدت پیک دیمر با مرز پروتون.....

## چکیده

این پایان نامه از دو بخش تشکیل شده است. در بخش نخست غربال مولکولی MCM-41 ساخته شد و با ترکیب ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTS) عاملدار شد. کاتالیست ساخته شده با تکنیک های مختلف FT-IR، XRD، TGA، FE-SEM، TEM و آنالیز عنصری شناسایی شد. در آنالیز XRD سلول واحد شبکه برابر ۴/۴۷ nm تعیین شد، در آنالیز TEM شبکه لانه زنبوری کاتالیست مشاهده شد، در آنالیز BET الگوی کلی شکل مزو حفره مشاهده شد. کاتالیست سنتز شده در دو سیکل بازیافت و در واکنش سنتز بوتیل ۳- (۵-فنیل) - ۲- H - ترازول-۲-نیل) پروپانوات مورد استفاده قرار گرفت واکنش در زمان مناسب و بازده نسبتا خوب کامل شد. این کاتالیست به عنوان باز در واکنش آزا مایکل مورد استفاده قرار گرفت. در نهایت ترکیبات سنتز شده با استفاده از تکنیک های مختلف FT-IR، <sup>1</sup>H-NMR، <sup>13</sup>C-NMR و آنالیز عنصری شناسایی شدند. محصولات در زمان خوب و با بازده بالا بدست آمدند.

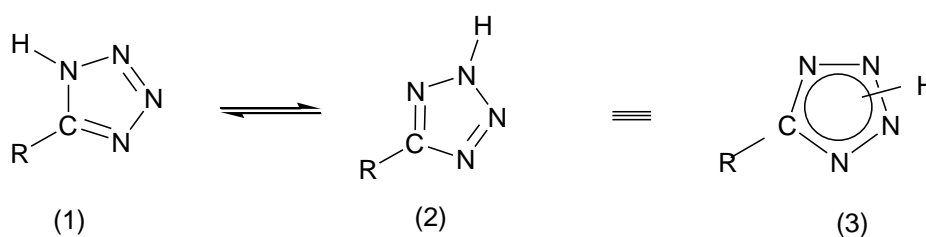
در بخش دوم از دستگاه طیف سنج تحرک یونی برای بررسی پروتون دار شدن ۵-آمینو ترازول و دیمر با مرز پروتون در فشار اتمسفر استفاده شده است. از محاسبات برای تایید نتایج تجربی استفاده شد. در ابتدا مولکول خنثی و یون مولکول پروتونه شده بهینه شد و سپس ساختار دیمر با مرز پروتون بهینه شد و خواص ترموشیمی آن شامل آنتالپی و انرژی آزادگیس محاسبه شد. همه محاسبات با استفاده از روش DFT و مجموعه پایه 6-311+G(d,p) انجام شد.

**کلمات کلیدی:** ترازول، کاتالیست MCM-41 عاملدار شده، واکنش افزایش آزا مایکل، سنتز، دیمر با مرز پروتون

## فصل اول مقدمه

### ۱-۱ تترازول‌ها

تترازول‌ها هتروسیکل‌های سنتزی هستند که در شیمی آلی، شیمی کئوردیناسیون، صنعت عکاسی، مواد منفجره و به طور ویژه در شیمی دارویی کاربردهای فراوانی دارند. تترازول‌ها از یک حلقه پنج تایی شامل چهار نیتروژن و یک کربن تشکیل شده اند که بالاترین نسبت نیتروژن در آزول‌هاست. اگر هیدروژن روی نیتروژن شماره ۱ باشد  $1H$  - تترازول (۱) و اگر روی نیتروژن شماره ۲ باشد  $2H$  - تترازول (۲) نامیده می شود. تترازول‌ها در واقع مخلوطی از این دو می باشند و برای سادگی با ساختمان تعادلی (۳) نشان داده می شوند (طرح ۱-۱) [۱]



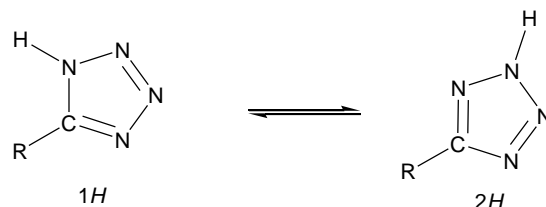
طرح ۱-۱ ساختار تترازول

شیمی تترازول‌ها از سال ۱۹۸۰ گسترش بیشتری پیدا کرده است و این به علت نقش مهم آنها در صنعت داروسازی است. تترازول‌ها در تهیه داروهای ضد فشار خون، ضد آلرژی و نیز در تهیه آنتی بیوتیک‌ها استفاده می‌شوند [۲]. تترازول‌ها تحت شرایط خاصی می‌توانند از  $N_2$  از دست بدهند و موجب نوآرایی و ایجاد هتروسیکل‌های پنج ضلعی دیگری از تترازول‌ها می‌شوند.

## ۲-۱- خواص ترازولها

## ۱-۲-۱- تاتومری ترازولها

فرایند تاتومری ترازولها به میزان زیادی مورد بررسی تجربی [۳,۴] و نظری [۵-۸] قرار گرفته است (طرح ۱-۲).



طرح ۱-۲ تاتومری ترازولها

طیف سنجی ریزموج نشان می‌دهد که در حالت گازی هر دو فرم تاتومری وجود دارد [۳]. با این حال طیف سنجی فتوالکترونی [۴] نشان می‌دهد که تنها فرم  $2H$  وجود دارد. بر اساس داده‌های اشعه ایکس<sup>۱</sup> و IR الگوی بلورین بعضی از مشتقات استخلاف شده در موقعیت ۵ این ترکیبات نشان می‌دهد که فرم  $1H$  در حالت جامد پایدارتر است [۹,۱۰]. فرم  $1H$  در بلورها به علت پیوند هیدروژنی  $H-N \cdots H$  با تشکیل دیمرها و تری‌مرها فرم پایدارتر می‌باشد [۱۱]. بر-اساس داده‌های فتوالکترونی و طیف سنجی ریزموج فرم تاتومری  $2H$  در فاز گازی ارجح است [۱۲]. داده‌های رزونانس مغناطیسی هسته نیز وجود فرم  $1H$  را در حلال آب و DMF نشان می‌دهند [۵] تعادل بین دو فرم  $1H$  و  $2H$  ترازولها توسط روش‌های محاسباتی هم بررسی گردیده است برای مثال پتانسیل یونش<sup>۲</sup> و تغییرات ساختاری رادیکال کاتیون هر دو فرم تاتومری توسط مازورک<sup>۳</sup> و عثمان<sup>۴</sup> با استفاده از روش HF<sup>۵</sup> محاسبه شد [۵]. نتایج آنها با داده‌های تجربی که وجود فرم  $2H$  را در حالت گازی ارجح می‌داند، مطابقت داشت. در یک بررسی تئوری فابین<sup>۶</sup> با استفاده از سه روش نیمه تجربی و روش‌های CID<sup>۷</sup>، QCISD(T)<sup>۸</sup>، MP2 و MP4 [۵] نشان داد که پایدارترین فرم در حالت گازی  $2H$  می‌باشد. به تازگی جیمنز<sup>۹</sup> و آلدردست<sup>۱۰</sup> نیز با استفاده از روش CBS<sup>۱۱</sup> نشان داده‌اند که فرم  $2H$  در حالت گازی پایدارتر می‌باشد [۵]. حلال و استخلاف اثر قابل توجهی در تعادل تاتومری دارد. محاسبات نظری برای بررسی اثر حلال بر روی این تعادل توسط وانگ<sup>۱۳</sup> [۱۳] و مازورک<sup>۱۳</sup> و سادلج<sup>۱۴</sup> [۷] با استفاده از روش-های DFT و HF انجام شده و این محاسبات نشان می‌دهد که در حلال‌های غیرقطبی فرم تاتومری مشابه حالت گازی بوده و فرم  $2H$  پایدارتر است اما با افزایش ثابت دی‌الکتریک حلال فرم تاتومری  $1H$  پایدارتر می‌باشد [۵].

<sup>1</sup> X-Ray

<sup>2</sup> Ionization potentials (IP)

<sup>3</sup> A. P. Mazurek

<sup>4</sup> R. Osman

<sup>5</sup> Hartree-Fock (HF)

<sup>6</sup> W. M. F. Fabian

<sup>7</sup> Configuration interaction all doubles (CID)

<sup>8</sup> Quadratic configuration interaction

<sup>9</sup> V. Jimenez

<sup>10</sup> J. B. Alderete

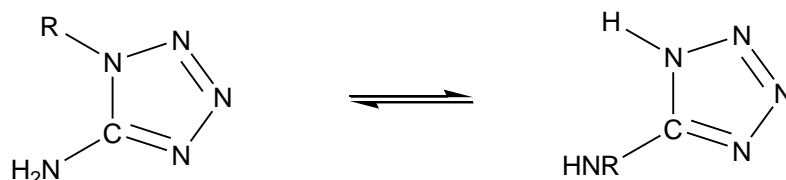
<sup>11</sup> Complete basis set (CBS)

<sup>12</sup> M. W. Wong

<sup>13</sup> A. P. Mazurek

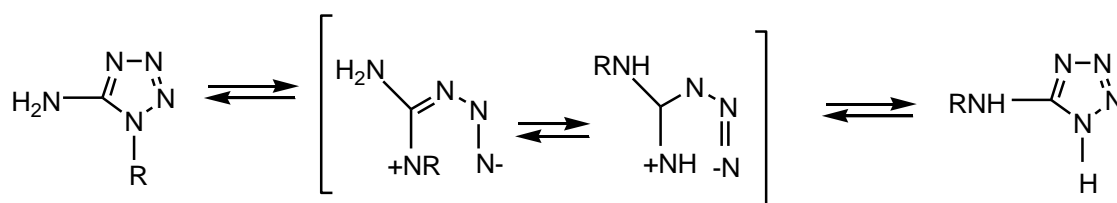
<sup>14</sup> N. Sadlej-Sosnowska

ایزومری تعادل ۵-آمینو تترازول‌ها توسط هنری<sup>۱</sup> و فینیگان<sup>۲</sup> مطالعه شده است. آنها گزارش کرده اند که ۱-آلکیل-۵-آمینو تترازول‌ها ناپایدار بوده و در حلال اتیلن گلیکول، با دمای °C ۱۸۰-۲۰۰ ایزومر شده و یک مخلوط تعادلی از هر دو ایزومر را به وجود می‌آورد (طرح ۳-۱) [۱۴].



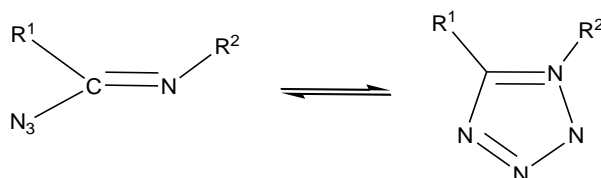
طرح ۳-۱ ایزومری تعادل ۵-آمینو تترازول‌ها

مکانیسم این ایزومر تعادلی به صورت زیر پیشنهاد شده است (طرح ۴-۱).



طرح ۴-۱ مکانیسم ایزومری تعادل ۵-آمینو تترازول‌ها

ایزومری آزید-تترازول یکی دیگر از ایزومرهای تترازول‌هاست که بررسی شده است (طرح ۵-۱) [۱۵].



طرح ۵-۱ ایزومری آزید-تترازول

سلیم عیاض خان<sup>۳</sup> و رشاک<sup>۴</sup> محاسباتی به منظور بررسی ساختار نوار الکترونی، دانسیته‌ی حالت‌ها، دانسیته‌ی بار و خواص نوری ترکیب ۵-آزیدو-۱-هیدروژن انجام دادند. ساختار نواری محاسبه شده نشان داد که ترکیب مورد نظر یک نیمه هادی می‌باشد. دانسیته‌ی بار ظرفیت<sup>۵</sup> کل در حدود (۴۰۹) بدست آمد که طبیعت کووالانسی پیوندها در مولکول ۵-آزیدو-1H-تترازول را نشان می‌دهد. خواص نوری نشان داد که ترکیب بررسی شده یک ترکیب مناسب برای وسایل نوری-الکتریکی در محدوده فرابنفش دور می‌باشد [۱۶]. ترکیب ۵-آزیدو-1H-تترازول دانسیته‌ی بالا، پایداری دمایی خوب، و همچنین حساسیت پایینی به فشرده شدن و خرد شدن نشان می‌دهد و این ترکیب و محصول تجزیه و تخریب شده‌اش با محیط زیست سازگار می‌باشند [۱۷].

<sup>۴</sup> Henry

<sup>۵</sup> Finnegan

<sup>۳</sup> Saleem Ayaz Khan

<sup>۴</sup> A. H. Reshak

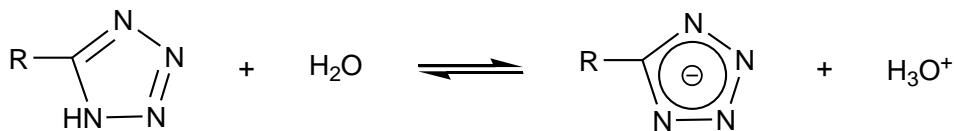
<sup>۵</sup> Density load capacity



اگرچه ترکیب ۵-آزیدو-۱-هیدروژن-تترازول برای کاربردهای حساس استفاده می‌شود، اما هنوز یک ترکیب مورد علاقه برای محققان است. به دلیل آنکه هنوز جزئیات مکانیسم تخریب و تجزیه توسط جامدهایی که انرژی تحت شوک مکانیکی آزاد می‌کنند، به خوبی مشخص نشده است [۱۸].

### ۱-۲-۲- خاصیت اسیدی تترازول‌ها

تترازول‌ها به علت وجود چهار اتم نیتروژن خاصیت اسیدی، بازی و ثابت تشکیل کمپلکس بالایی دارند (طرح ۱-۶).



طرح ۱-۶ خاصیت اسیدی تترازول

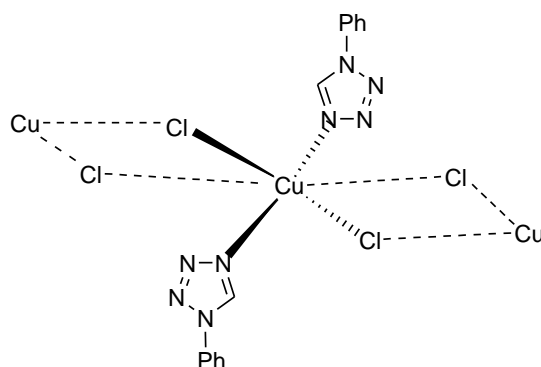
مقدار  $pK_a$  تترازول‌ها بین محدوده ۰/۸- تا ۶/۰ است، که این مقادیر به خواص الکترونی استخلاف‌های موقعیت حلقه تترازول وابسته است [۱۹] و ارتباط واقعی بین خاصیت اسیدی و بازی برای چنین ترکیباتی ثابت شده است [۲۰، ۲۱]. مقدار  $pK_a$  تترازول‌های استخلاف شده در موقعیت ۵ در حلال آب و الکل و سیستم‌های آبی-آلی اندازه‌گیری شده است [۲۲-۲۴]. برای این هدف روش‌های شیمی فیزیکی گوناگون شامل تیتراسیون پتانسیومتری، محاسبات هدایت الکتریکی، طیف‌سنجی NMR [۲۵] و اسپکتروفتومتری [۲۲، ۲۴]، استفاده شده و مشخص گردیده که قدرت اسیدی به اثرات الکترونی و اثر استخلاف در این موقعیت وابسته است [۲۶، ۲۷]. برای مثال ارتباط قدرت اسیدی ترکیبات زیر با استخلاف‌های مختلف در این موقعیت در جدول ۱-۱ گردآوری شده است.

جدول ۱-۱ ارتباط قدرت اسیدی با استخلاف

R	CH <sub>3</sub>	H	NO <sub>2</sub>
pKa	۵/۶	۴/۲	-/۸۱

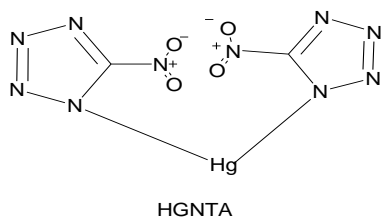
### ۱-۳- کاربرد تترازول‌ها

کاربرد عمده تترازول‌ها در ترکیبات فعال دارویی از قبیل آنتی‌بیوتیک‌ها، آنتی‌آلرژیک‌ها و آنتی‌باکتری‌ها می‌باشد [۲۸] تترازول‌ها در زمینه ساخت مواد منفجره، سوخت موشک‌ها و ترکیبات تولیدکننده گاز نیز کاربرد دارند [۲۹] توانایی کئوردینه شدن حلقه‌های تترازول با یون‌های فلزی باعث تشکیل ترکیبات کمپلکس و بازدارنده‌ها می‌شوند (شکل ۱-۱) [۳۰].



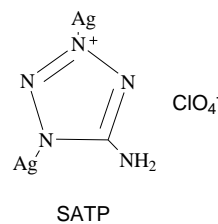
شکل ۱-۱

یکی از کاربردهای مهم تترازول، استفاده در مواد پر انرژی می‌باشد. در سال‌های اخیر شیمی ترکیبات غنی از نیتروژن نقطه عطفی در زمینه مواد پر انرژی به وجود آورده است. تترازول‌ها از جمله ترکیبات غنی از نیتروژن می‌باشند. در این ترکیب‌ها اتم‌های نیتروژن به صورت مجاور قرار گرفته‌اند و در نتیجه احتراق گاز  $N_2$  می‌کنند [۳۱]. مواد منفجره بر پایه تترازول در مقایسه با مواد منفجره کلاسیک مانند TNT دارای مزیت‌هایی هستند. در این مواد به جای تولوئن از تترازول استفاده شده است که فقط یک اتم کربن دارد. این مواد پر انرژی‌اند و پایداری گرمایی زیادی دارند. در کل تترازول‌ها دارای پایداری بیشتر، کیفیت انفجار بهتر، تجزیه تمیزتر و سنتز آسان‌تر هستند. همچنین مواد منفجره بر پایه تترازول بعد از انفجار تولید گاز  $N_2$  می‌کند که با محیط زیست سازگار است [۳۲]. نمونه‌هایی از مواد منفجره بر پایه تترازول [۳۳،۳۴] در شکل ۱-۲ آمده است.



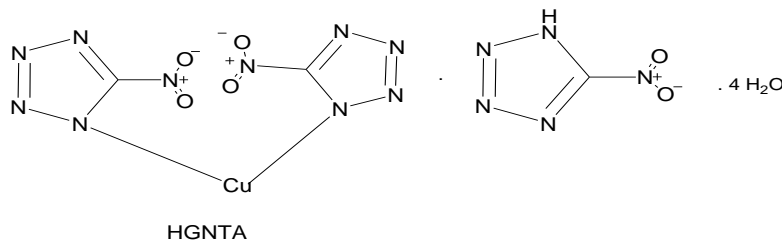
جیوه نیترو تترازول

(به عنوان مواد منفجره اولیه در کپسول‌های انفجاری)



دی نقره آمینو تترازول پر کلرات

(به عنوان مواد منفجره اولیه و در چاشنی گلوله‌ها)

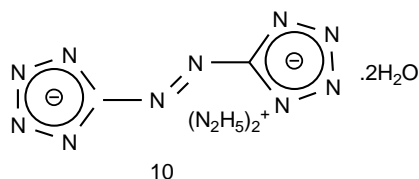
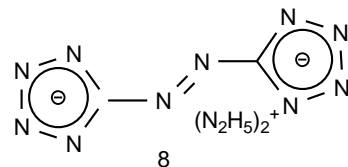
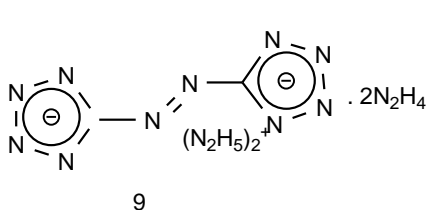


نمک مس ۵-آمینو تترازول

(به عنوان مواد منفجره اولیه)

شکل ۱-۲ نمونه‌هایی از مواد منفجره بر پایه تترازول

ترکیبات حاوی تترازول‌ها با مواد پر انرژی غنی از نیتروژن یا مواد با دانسیته‌ی انرژی بالا نیز گزارش شده‌اند. این ترکیبات بر پایه دی آنیون ۵،۵-آزو تترازولات می‌باشد [۳۵] گونه‌های (۸)، (۹) و (۱۰) نمونه‌ایی از این ترکیبات می‌باشند (شکل ۱-۸). این ترکیبات در دمای اتاق پایدار بوده و تقریباً به اصطکاک و مالش نیز حساس نمی‌باشند، ولی چنانچه حرارت داده شوند و یا از یک آغازگر واکنش استفاده شود، به شدت منفجر می‌شوند.



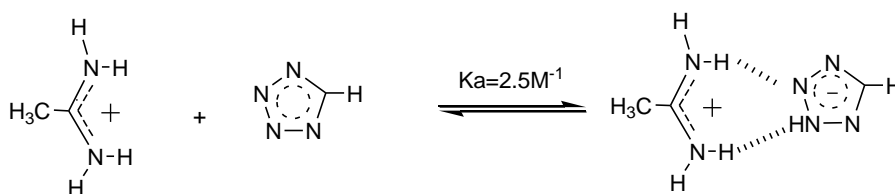
شکل ۱-۳ مشتق تترازول غنی از نیتروژن به عنوان مواد منفجره

بالا بودن خاصیت اسیدی تترازول‌ها باعث می‌شود که برای درمان فشارخون از این ترکیبات استفاده شود. طبق بعضی گزارشات پروتون‌زدایی از تترازول باعث برهمکنش آن‌ها با قسمت‌های مشخص لیزین<sup>۱</sup> و هیستیدین<sup>۲</sup> می‌شود مثلاً ساختارهای بلوری تترازول‌ها که در بازدارنده‌های HIV-1 (شکل ۳-۱) به کار می‌روند، با پروتئین‌های لیزین پیوند هیدروژنی تشکیل می‌دهند. بعضی دیگر از محققین معتقدند که این ترکیبات با لیزینو آرژنین پیوند برقرار می‌کنند [۳۶].

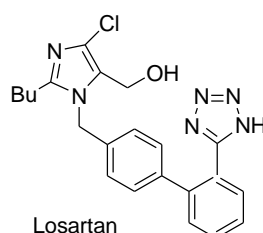
یکی دیگر از کاربردهای تترازول‌ها اتصال به مولکول‌های فعال زیستی می‌باشد (طرح ۷-۱) [۳۷]. برای مثال تترازول‌ها در ترکیب آنژیوتنسین<sup>۳</sup> که پذیرنده آنتاگونیست<sup>۴</sup> لوسارتان<sup>۵</sup> می‌باشد، (شکل ۴-۱) به کار می‌روند [۳۷].



شکل ۴-۱ بازدارنده‌های HIV-1



طرح ۷-۱ اتصال تترازول به مولکول‌های فعال زیستی



شکل ۵-۱ لوسارتان

یکی دیگر از کاربردهای مشتقات تترازول، ضد خوردگی آن‌ها می‌باشد [۳۸]. آمینو تترازول‌ها به عنوان مواد ضد خوردگی هم استفاده می‌شوند به عنوان مثال سید شریف<sup>۶</sup> و المجید<sup>۷</sup> روی خوردگی و جلوگیری از خوردگی آلیاژ

<sup>1</sup> Lysine

<sup>2</sup> Histidine

<sup>3</sup> Angiotensin

<sup>4</sup> Antagonist

<sup>5</sup> Losartan

<sup>6</sup> El-Sayed M. Sherif

<sup>7</sup> Abdulhakim A. Almajid

