

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

**سنتز مشتقات تترازول با استفاده از کاتالیست‌های اسیدی بر پایه غربال  
مولکولی MCM-41 اصلاح شده**

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

مسعود خانی عمران

استاد راهنما

دکتر علیرضا نجفی چرمهینی

۱۳۹۳



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته آلی آقای مسعود خانی عمران  
تحت عنوان

**سنتز مشتقات تترازول با استفاده از کاتالیست‌های اسیدی بر پایه غربال مولکولی  
MCM-41 اصلاح شده**

در تاریخ ۱۳۹۳/۱۰/۱۶ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱- استاد راهنمای پایان نامه دکتر علیرضا نجفی چرمهینی

۲- استاد مشاور پایان نامه دکتر غلامحسین محمدنژاد

۳- استاد داور پروفیسور عبدالرضا حاجی پور

۴- استاد داور پروفیسور عبدالحسین دباغ

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده دکتر علیرضا نجفی چرمهینی

## شکر و قدردانی

ضمن سپاس و ستایش به درگاه ایزدمنان که به من توانایی داد که با استعانت از او بتوانم این پژوهش را انجام دهم، بر خود لازم می بینم از بھکاری و دگر می اساتید و بزرگوارانی که در مھارش این پایان نامه مرایاری نمودند، قدردانی نمایم:

پدر: به او که نمی دانم از بزرگی اش بگویم یا مردانگی، سخاوت، سکوت و مهربانی

مادر: دیای بی کران فداکاری و عشق که وجودم برایش همه رنج بود و وجودش برایم همه مهر

خداوند زیباترین محطه را نصیب مادرم کن که زیباترین محطه بایش را به خاطر من از دست داده است

مرا به موی سپیدت بخش مادر

برادر: به همسر مهربان زندگیم محسن، که با هم آغاز کردیم، در کنار هم آموختیم و به امید هم به آینده چشم می دوزیم، به امید آینده ای روشن.

جناب آقای دکتر نھنی، استاد راهنما، که در طول مھارش این مجموعه بار راهنمایی های عالمانه و بجایشان، سکندار سیاسه ای در هدایت این پایان نامه بوده اند.

جناب آقای دکتر محمد نژاد، استاد مشاور، که در طول مھارش این پایان نامه همواره از نظرات کارشناسانه شان، بهره مند بوده ام.

جناب آقایان پروفور حاجی پور و پروفور دباغ که زحمت داوری و بازخوانی این پایان نامه را بر عهده گرفتند.

جناب آقایان احدی، فربجی و باقری، مریشان عزیزم که در طی مھارش این پایان نامه نهایت بھکاری را باینده داشته و کم رنگ بودن حضور بنده را در

تمرینات وارد و با بزرگ نشی عفو نمودند.

و سرانجام، هر که و هر چه شایسته تقدیر و شکر بود و ما به زبان نیاوردیم

مسعود خانی عمران

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

تقدیم بابوسہ بردستان پدر و مادرم:

کہ از نگاہشان صلابت

از رفتارشان محبت

و از صبرشان ایستادگی را آموختم

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
مطالب.....	هشت
فهرست جدول ها.....	یازده
فهرست شکل ها.....	سیزده
فهرست طرح ها.....	هفده
چکیده.....	۱

### فصل اول : مقدمه ..... ۲

۱-۱- تترازول ها.....	۲
۲-۱- خواص تترازول ها.....	۳
۱-۲-۱- تاتومری و ممان دوقطبی تترازول ها.....	۳
۲-۲-۱- خاصیت اسیدی و بازی تترازول ها.....	۳
۳-۲-۱- ایزومری آزیدو- تترازول.....	۳
۴-۲-۱- آروماتیسسته تترازول ها.....	۴
۳-۱- مکانیسم تشکیل تترازول ها.....	۴
۱-۳-۱- مکانیسم مرحله ای.....	۴
۲-۳-۱- مکانیسم حلقه زایی هم زمان [۲+۳].....	۴
۴-۱- روش های پیشنهاد شده برای سنتز تترازول ها.....	۵
۵-۱- کاربردهای تترازول ها.....	۱۱
۶-۱- ترکیبات نانوحفره.....	۱۳
۷-۱- نانوحفره های سیلیکاتی.....	۱۴
۱-۷-۱- ترکیبات (MCM).....	۱۴
۲-۷-۱- MCM-41.....	۱۵
۸-۱- عوامل موثر بر ساختار ترکیبات MCM.....	۱۵
۱-۸-۱- اثر pH.....	۱۵
۲-۸-۱- نوع منبع سیلیکا.....	۱۶
۳-۸-۱- نسبت مولی سورفکتانت به سیلیکا.....	۱۶
۹-۱- مکانیسم سنتز ترکیبات MCM.....	۱۶
۱-۹-۱- مکانیسم بلور مایع.....	۱۷

- ۱۷-۹-۲- مکانیسم چگالی بار .....  
 ۱۸-۱۰-۱- اصلاح سطح ترکیبات MCM .....  
 ۱۹-۱۱- اهداف پژوهش .....  
 ۲۰-۱۱-۱- اهداف پژوهش .....

## فصل دوم : تجربی ..... ۲۰

- ۲-۱- دستگاههای مورد استفاده ..... ۲۰  
 ۲-۲- مواد شیمیایی و حلال ها ..... ۲۰  
 ۲-۳- سنتز غربال مولکولی MCM-41 ..... ۲۱  
 ۲-۴- آماده سازی کاتالیست ها ..... ۲۱  
 ۲-۴-۱- کاتالیست اصلاح شده MCMBSA با استفاده از MCM-41، بنزیل الکل و کلروسولفونیک اسید ..... ۲۱  
 ۲-۴-۲- کاتالیست اصلاح شده MCMSA با استفاده از MCM-41 و کلروسولفونیک اسید ..... ۲۲  
 ۲-۵- سنتز مشتقات تترازول ..... ۲۲  
 ۲-۵-۱- سنتز ۵- فنیل - ۱- H- تترازول (واکنش الگو) ..... ۲۲  
 ۲-۵-۲- سنتز ۲- (۱- H- تترازول- ۵- ئیل) پیریدین ..... ۲۳  
 ۲-۵-۳- سنتز ۳- (۱- H- تترازول- ۵- ئیل) پیریدین ..... ۲۳  
 ۲-۵-۴- سنتز ۵- (۴- نیتروفنیل) - ۱- H- تترازول ..... ۲۴  
 ۲-۵-۵- سنتز ۵- (تیوفن- ۲- ئیل) - ۱- H- تترازول ..... ۲۴  
 ۲-۵-۶- سنتز ۴- (۱- H- تترازول- ۵- ئیل) بنزآلدئید ..... ۲۵  
 ۲-۵-۷- سنتز ۴- (۱- H- تترازول- ۵- ئیل) بنزوئیک اسید ..... ۲۵  
 ۲-۵-۸- سنتز ۵- پارا- تولیل - ۱- H- تترازول ..... ۲۶  
 ۲-۵-۹- سنتز ۵- (۴- کلروفنیل) - ۱- H- تترازول ..... ۲۷  
 ۲-۵-۱۰- سنتز ۵- (۴- برموفنیل) - ۱- H- تترازول ..... ۲۷  
 ۲-۶- باز یافت کاتالیست MCMBSA ..... ۲۸  
 ۲-۶-۱- چرخه اول ..... ۲۸  
 ۲-۶-۲- چرخه دوم و سوم ..... ۲۸

## فصل سوم : بحث و نتیجه گیری ..... ۲۹

- ۳-۱- سنتز کاتالیست ها ..... ۲۹  
 ۳-۲- تعیین ساختار و شناسایی کاتالیست ها ..... ۳۰  
 ۳-۲-۱- پراش پرتو ایکس (SAXS) ..... ۳۰  
 ۳-۲-۲- طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FT-IR) ..... ۳۲  
 ۳-۲-۳- اثر شستشو ..... ۳۴



۳۴	..... (TGA) وزن سنجی حرارتی
۳۶	..... آنالیز عنصری
۳۶	..... تیتراسیون
۳۷	..... نمودار هم‌دمای جذب-واجذب نیتروژن
۳۹	..... آنالیز SEM
۳۹	..... آنالیز TEM
۴۱	..... سنتز تترازول‌ها
۴۶	..... مکانیسم پیشنهادی تشکیل تترازول براساس اسیدیته برونستد
۴۶	..... شناسایی مشتقات تترازول
۴۸	..... بازیافت کاتالیست
۵۰	..... پیشنهادات و نتیجه‌گیری
۵۰	..... آینده‌نگری
۵۱	..... پیوست
۷۳	..... منابع

## فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱- اثر نسبت سورفکتانت به سیلیکا در نوع فاز MCM	۱۶
جدول ۱-۲- اطلاعات آنالیز عنصری ۵- فنیل - ۱- H- ترازول	۲۲
جدول ۲-۲- مقایسه زمان و بازده سنتز ۵- فنیل - ۱- H- ترازول	۲۳
جدول ۳-۲- مقایسه زمان و بازده سنتز ۲- (H-۱) - ترازول- ۵- ئیل) پیریدین	۲۳
جدول ۴-۲- مقایسه زمان و بازده سنتز ۳- (H-۱) - ترازول- ۵- ئیل) پیریدین	۲۴
جدول ۵-۲- مقایسه زمان و بازده سنتز ۵- (۴- نیتروفنیل) - ۱- H- ترازول	۲۴
جدول ۶-۲- مقایسه زمان و بازده سنتز ۵- (تیوفن-۲- ئیل) - ۱- H ترازول	۲۵
جدول ۷-۲- مقایسه زمان و بازده سنتز ۴- (H-۱) - ترازول- ۵- ئیل) بنزآلدئید	۲۵
جدول ۸-۲- مقایسه زمان و بازده سنتز ۴- (H-۱) - ترازول- ۵- ئیل) بنزوئیک اسید	۲۶
جدول ۹-۲- مقایسه زمان و بازده سنتز ۵- پارا- تولیل - ۱- H- ترازول	۲۶
جدول ۱۰-۲- مقایسه زمان و بازده سنتز ۵- (۴- کلروفنیل) - ۱- H- ترازول	۲۷
جدول ۱۱-۲- مقایسه زمان و بازده سنتز ۵- (۴- برموفنیل) - ۱- H- ترازول	۲۸
جدول ۱۲-۲- مقایسه زمان و بازده سنتز ۵- فنیل - ۱- H- ترازول با استفاده از کاتالیست‌های بازیافت شده	۲۸
جدول ۱-۳- غلظت اسید موجود در کاتالیست‌ها با استفاده از آنالیز عنصری	۳۶

- جدول ۳-۲- غلظت اسید موجود در کاتالیست‌ها با استفاده از تیتراسیون ..... ۳۶
- جدول ۳-۳- غلظت اسید موجود در کاتالیست‌ها در حالت شستشوی معمولی ..... ۳۶
- جدول ۳-۴- مقدار اسید موجود در کاتالیست‌ها پس از شستشوی معمولی با روش تیتراسیون ..... ۳۷
- جدول ۳-۵- مقدار اسید موجود در کاتالیست‌ها پس از شستشو با دستگاه سوکسوله با روش تیتراسیون ..... ۳۷
- جدول ۳-۶- مساحت سطح MCM-41، MCMBSA و MCMSA ..... ۳۸
- جدول ۳-۷- حجم حفره‌های MCM-41 ..... ۳۸
- جدول ۳-۸- بهینه‌سازی غلظت کاتالیست‌ها ..... ۴۱
- جدول ۳-۹- بهینه‌سازی مواد اولیه و کاتالیست MCMBSA در حلال DMF و دمای  $100^{\circ}\text{C}$  ..... ۴۱
- جدول ۳-۱۰- بهینه‌سازی کاتالیست MCMBSA در دماهای مختلف ..... ۴۲
- جدول ۳-۱۱- مقایسه حلال‌های مختلف برای واکنش الگو و کاتالیست MCMBSA ..... ۴۲
- جدول ۳-۱۲- مقایسه زمان و بازده واکنش الگو کاتالیست‌های MCMBSA و MCMSA ..... ۴۳
- جدول ۳-۱۳- ترکیبات سنتز شده با استفاده از کاتالیست MCMBSA ..... ۴۴
- جدول ۳-۱۴- ترکیبات سنتز شده با استفاده از کاتالیست MCMBSA ..... ۴۵

## فهرست شکل‌ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۲.....	شکل ۱-۱- ساختار مولکول تترازول.....
۱۲.....	شکل ۲-۱- نمونه‌هایی از کاربردهای تترازول‌ها در کشاورزی و پزشکی.....
۱۳.....	شکل ۳-۱- نمونه‌هایی از مواد منفجره بر پایه‌ی تترازول.....
۱۴.....	شکل ۴-۱- سه عضو مهم خانواده MCM.....
۱۵.....	شکل ۵-۱- تصویر TEM از شبکه‌ی لانه زنبوری MCM-41 و شمایی از حفره‌های شش وجهی آن.....
۱۵.....	شکل ۶-۱- الگوی کلی پراش اشعه ایکس غربال مولکولی MCM-41.....
۱۸.....	شکل ۷-۱- مکانیسم دانسیته بار.....
۳۱.....	شکل ۱-۳- نمودار XRD غربال مولکولی MCM-41 و کاتالیست MCMBSA.....
۳۲.....	شکل ۲-۳- نمایی از ساختار شش وجهی غربال مولکولی MCM-41.....
۳۳.....	شکل ۳-۳- طیف‌های IR مربوط به کاتالیست‌های سنتز شده.....
۳۳.....	شکل ۴-۳- طیف IR کاتالیست‌های MCMBAS و MCMBSA باز یافت شده.....
۳۴.....	شکل ۵-۳- نمودار وزن سنجی حرارتی کاتالیست MCMBSA.....
۳۵.....	شکل ۶-۳- نمودار وزن سنجی حرارتی کاتالیست MCMSA.....

- شکل ۳-۷- نمودار وزن سنجی حرارتی کاتالیست MCMSA و MCMSBA پس از شستشو با سوکسوله ..... ۳۵
- شکل ۳-۸- منحنی همدمای جذب واجذب نیتروژن غربال مولکولی MCM-41 ..... ۳۷
- شکل ۳-۹- توزیع و پخش حفره‌های غربال مولکولی MCM-41 ..... ۳۸
- شکل ۳-۱۰- تصاویر SEM مربوط به کاتالیست MCMSBA ..... ۳۹
- شکل ۳-۱۱- تصاویر SEM مربوط به کاتالیست MCMSA ..... ۳۹
- شکل ۳-۱۲- تصاویر TEM مربوط به غربال مولکولی MCM-41 ..... ۴۰
- شکل ۳-۱۳- تصاویر TEM مربوط به کاتالیست MCMSBA ..... ۴۰
- شکل ۳-۱۴- نمودار HPLC واکنش الگو ..... ۴۳
- شکل ۳-۱۵- نمودار IR ۵- (۴- کلروفنیل) -۱-*H*- تترازول و ۴- کلرو بنزونیتریل ..... ۴۷
- شکل ۳-۱۶- نمودار IR ۵- (۴- برموفنیل) -۱-*H*- تترازول و ۴- برموبنزونیتریل ..... ۴۷
- شکل ۳-۱۷- زمان کامل شدن واکنش الگو بوسیله کاتالیست MCMSBA در چرخه‌های مختلف ..... ۴۸
- شکل ۳-۱۸- بازده واکنش الگو با استفاده از کاتالیست MCMSBA در چرخه‌های مختلف ..... ۴۹
- شکل ۳-۱۹- بازده واکنش الگو با استفاده از کاتالیست MCMSBA در مدت زمان ۸ ساعت ..... ۴۹
- شکل ۳-۲۰- طیف IR غربال مولکولی MCM-41 ..... ۵۲
- شکل ۳-۲۱- طیف IR کاتالیست MCMSBA ..... ۵۲
- شکل ۳-۲۲- طیف IR کاتالیست MCMSBA ..... ۵۳
- شکل ۳-۲۳- طیف IR کاتالیست MCMSA ..... ۵۳

- شکل ۳-۲۴- طیف IR کاتالیست MCMBSA بازیافت شده ..... ۵۴
- شکل ۳-۲۵- طیف IR ترکیب ۲- (۱- $H$ -تترازول-۵-نیل) پیریدین ..... ۵۴
- شکل ۳-۲۶- طیف IR ترکیب ۳- (۱- $H$ -تترازول-۵-نیل) پیریدین ..... ۵۵
- شکل ۳-۲۷- طیف IR ترکیب ۴- (۱- $H$ -تترازول-۵-نیل) بنزونیکیک اسید ..... ۵۵
- شکل ۳-۲۸- طیف IR ترکیب ۴- (۱- $H$ -تترازول-۵-نیل) بنزآلدئید ..... ۵۶
- شکل ۳-۲۹- طیف  $^1H$  NMR ترکیب ۴- (۱- $H$ -تترازول-۵-نیل) بنزآلدئید ..... ۵۶
- شکل ۳-۳۰- طیف (بازشده)  $^1H$  NMR ترکیب ۴- (۱- $H$ -تترازول-۵-نیل) بنزآلدئید ..... ۵۷
- شکل ۳-۳۱- طیف (بازشده)  $^1H$  NMR ترکیب ۴- (۱- $H$ -تترازول-۵-نیل) بنزآلدئید ..... ۵۷
- شکل ۳-۳۲- طیف IR ترکیب ۵- (۴- برموفنیل) -۱- $H$ -تترازول ..... ۵۸
- شکل ۳-۳۳- طیف  $^1H$  NMR ترکیب ۵- (۴- برموفنیل) -۱- $H$ -تترازول ..... ۵۸
- شکل ۳-۳۴- طیف (بازشده)  $^1H$  NMR ترکیب ۵- (۴- برموفنیل) -۱- $H$ -تترازول ..... ۵۹
- شکل ۳-۳۵- طیف IR ترکیب ۵- (۴- کلروفنیل) -۱- $H$ -تترازول ..... ۶۰
- شکل ۳-۳۶- طیف  $^1H$  NMR ترکیب ۵- (۴- کلرو) -۱- $H$ -تترازول ..... ۶۰
- شکل ۳-۳۷- طیف (بازشده)  $^1H$  NMR ترکیب ۵- (۴- کلرو) -۱- $H$ -تترازول ..... ۶۱
- شکل ۳-۳۸- طیف  $^{13}C$  NMR ترکیب ۵- (۴- کلرو) -۱- $H$ -تترازول ..... ۶۱
- شکل ۳-۳۹- طیف (بازشده)  $^{13}C$  NMR ترکیب ۵- (۴- کلرو) -۱- $H$ -تترازول ..... ۶۲
- شکل ۳-۴۰- طیف IR ترکیب ۵- فنیل -۱- $H$ -تترازول ..... ۶۳

- شکل ۳-۴۱- طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۵-فنیل-۱- $H$ -تترازول ..... ۶۳
- شکل ۳-۴۲- طیف (بازشده)  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۵-فنیل-۱- $H$ -تترازول ..... ۶۴
- شکل ۳-۴۳- طیف IR ترکیب ۵-پارا-تولیل-۱- $H$ -تترازول ..... ۶۵
- شکل ۳-۴۴- طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۵-پارا-تولیل-۱- $H$ -تترازول ..... ۶۵
- شکل ۳-۴۵- طیف (بازشده)  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۵-پارا-تولیل-۱- $H$ -تترازول ..... ۶۶
- شکل ۳-۴۶- طیف  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب ۵-پارا-تولیل-۱- $H$ -تترازول ..... ۶۶
- شکل ۳-۴۷- طیف (بازشده)  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب ۵-پارا-تولیل-۱- $H$ -تترازول ..... ۶۷
- شکل ۳-۴۸- طیف IR ترکیب ۵-(۴-نیتروفنیل)-۱- $H$ -تترازول ..... ۶۸
- شکل ۳-۴۹- طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۵-(۴-نیتروفنیل)-۱- $H$ -تترازول ..... ۶۸
- شکل ۳-۵۰- طیف (بازشده)  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۵-(۴-نیتروفنیل)-۱- $H$ -تترازول ..... ۶۹
- شکل ۳-۵۱- طیف IR ترکیب ۵-(تیوفن-۲-ئیل)-۱- $H$ -تترازول ..... ۷۰
- شکل ۳-۵۲- طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۵-(تیوفن-۲-ئیل)-۱- $H$ -تترازول ..... ۷۰
- شکل ۳-۵۳- طیف (بازشده)  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۵-(تیوفن-۲-ئیل)-۱- $H$ -تترازول ..... ۷۱
- شکل ۳-۵۴- طیف  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب ۵-(تیوفن-۲-ئیل)-۱- $H$ -تترازول ..... ۷۱
- شکل ۳-۵۵- طیف (بازشده)  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب ۵-(تیوفن-۲-ئیل)-۱- $H$ -تترازول ..... ۷۲

## فهرست طرح‌ها

<u>عنوان</u>	<u>صفحه</u>
طرح ۱-۱- ایزومرهای تعادلی تترازول	۳
طرح ۲-۱- خاصیت اسیدی تترازول‌ها	۳
طرح ۳-۱- ایزومری تترازول‌ها	۳
طرح ۴-۱- مکانیسم مرحله‌ای تشکیل تترازول	۴
طرح ۵-۱- مکانیسم هم‌زمان تشکیل تترازول (حلقه زایی [۳+۲])	۵
طرح ۶-۱- واکنش سنتز تترازول با استفاده از هیدرازوئیک اسید ( $\text{HN}_3$ )	۵
طرح ۷-۱- سنتز تترازول با استفاده از دی‌آلکیل آلومینیوم آزید	۶
طرح ۸-۱- سنتز تترازول با استفاده از پالادیم و روتنیم به‌عنوان کاتالیست	۶
طرح ۹-۱- سنتز تترازول با استفاده از نمک روی به‌عنوان کاتالیست	۷
طرح ۱۰-۱- سنتز تترازول با استفاده از $\alpha$ -آمینو نیتریل و سدیم آزید در حضور کاتالیست $\text{ZnBr}_2$	۷
طرح ۱۱-۱- سنتز تترازول با استفاده از نیتریل و تترا اتیل سیلیل آزید در حضور کاتالیست مس	۷
طرح ۱۲-۱- سنتز تترازول با استفاده از کاتالیست مونتموریلونیت K-10	۸
طرح ۱۳-۱- سنتز تترازول با استفاده از کاتالیست مونتموریلونیت اصلاح شده	۸
طرح ۱۴-۱- سنتز تترازول با استفاده از نیترات نقره	۹



- طرح ۱۵-۱- سنتز تترازول با استفاده از نانو اکسید روی به عنوان کاتالیست ..... ۹
- طرح ۱۶-۱- سنتز تترازول با استفاده از حلال یونی ..... ۱۰
- طرح ۱۷-۱- واکنش تبدیل آلدئید به نیتریل با استفاده از ید در محلول آمونیاک ..... ۱۰
- طرح ۱۸-۱- سنتز تترازول با استفاده از آلدئید ..... ۱۰
- طرح ۱۹-۱- سنتز تترازول در شرایط مایکروویو با استفاده از کاتالیست پالادیم تری فنیل فسفین ..... ۱۱
- طرح ۲۰-۱- سنتز تترازول در شرایط مایکروویو با استفاده از کاتالیست  $ZnBr_2$  ..... ۱۱
- طرح ۲۱-۱- دو مسیر ارائه شده برای مکانیسم بلور ..... ۱۷
- طرح ۲۲-۱- موقعیت‌های مختلف اصلاح سطح مزوپوره‌های سیلیکاتی ..... ۱۸
- طرح ۱-۲- سنتز ۵- فنیل - ۱-  $H$ - تترازول ..... ۲۲
- طرح ۲-۲- سنتز ۲- (۱-  $H$ - تترازول - ۵- نیل) پیریدین ..... ۲۳
- طرح ۳-۲- سنتز ۳- (۱-  $H$ - تترازول - ۵- نیل) پیریدین ..... ۲۳
- طرح ۴-۲- سنتز ۵- (۴- نیتروفنیل) - ۱-  $H$ - تترازول ..... ۲۴
- طرح ۵-۲- سنتز ۵- (تیوفن-۲- نیل) - ۱-  $H$ - تترازول ..... ۲۴
- طرح ۶-۲- سنتز ۴- (۱-  $H$ - تترازول - ۵- نیل) بنز آلدئید ..... ۲۵
- طرح ۷-۲- سنتز ۴- (۱-  $H$ - تترازول - ۵- نیل) بنزوئیک اسید ..... ۲۵
- طرح ۸-۲- سنتز ۵- پارا- تولیل - ۱-  $H$ - تترازول ..... ۲۶
- طرح ۹-۲- سنتز ۵- (۴- کلروفنیل) - ۱-  $H$ - تترازول ..... ۲۷

طرح ۱۰-۲-۱-۵- (۴- برموفنیل) -H-۱- ترازول..... ۲۷

طرح ۱-۳-۱- سنتز غربال مولکولی MCM-41 ..... ۲۹

طرح ۲-۳-۲- سنتز کاتالیست MCMBSA ..... ۳۰

طرح ۳-۳-۳- سنتز کاتالیست MCMSA ..... ۳۰

طرح ۳-۳-۴- مکانیسم تشکیل ترازول..... ۴۶

## چکیده

در این پژوهش نخست غربال مولکولی MCM-41 سنتز شده و سپس اصلاح سطح MCM-41 منجر به بهبود خواص اسیدی و واکنش پذیری آن شد. در این راستا اصلاح سطح MCM-41 با گروه‌های بنزیل الکل و کلروسولفونیک اسید انجام شده است. بر همین اساس شناسایی کاتالیست‌های سنتز شده بوسیله تکنیک‌های FT-IR, XRD, BET, TGA, SEM, TEM و آنالیز عنصری بررسی شد. آنالیز TEM ساختار شش وجهی کاتالیست‌ها را تایید می‌کند. آنالیز SEM نشان دهنده ذرات کروی و میله‌ای می‌باشد. آنالیز BET نشان دهنده مساحت سطح بالای کاتالیست‌ها می‌باشد و الگوی مزوپور بودن این کاتالیست‌ها را نشان می‌دهد. آنالیز XRD بیان می‌کند که پارامتر سلول واحد حفره‌ها در حدود  $4/7 \text{ nm}$  می‌باشد. آنالیز طیف‌سنجی IR، اتصال گروه‌های اسیدی را به حلقه بنزن نشان می‌دهد. در ادامه روش جدیدی برای سنتز مشتقات تترازول با استفاده از MCM-41 اصلاح شده بوسیله سولفونیک اسید در حلال DMF ارائه می‌شود. ترکیبات سنتز شده با استفاده از تکنیک‌های IR, NMR و روش‌های فیزیکی شناسایی شدند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که کاتالیست اصلاح شده با بنزیل الکل و کلروسولفونیک اسید (MCMSA) نسبت به کاتالیست اصلاح شده با کلروسولفونیک اسید (MCMBSA) کارایی و بازده بالاتری دارد. واکنش‌ها خصوصیات ویژه‌ای از جمله بازده مناسب، استخراج آسان و سازگار بودن با محیط زیست را دارا می‌باشند. همچنین با کاتالیست‌های بازیافت شده نیز واکنش الگو انجام شده است که بازده خوبی را دارا می‌باشند.

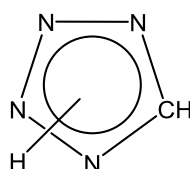
کلمات کلیدی: MCM-41 اصلاح شده، کاتالیست، تترازول، سنتز، قابلیت بازیافت

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱- ترازول‌ها

ترازول‌ها دسته‌ای از ترکیبات هتروسیکل آلی بوده که شامل حلقه‌های پنج‌تایی غیراشباع هستند و از چهار اتم نیتروژن و یک اتم کربن تشکیل شده‌اند. ساده‌ترین آن‌ها مولکول ترازول می‌باشد که دارای فرمول مولکولی  $\text{CH}_2\text{N}_4$  است [۱].



شکل ۱-۱- ساختار مولکول ترازول [۲].

نیتروژن‌های موجود در حلقه‌ی ترازول شامل سه اتم نیتروژن شبه پیریدین و یک اتم نیتروژن شبه پیرول است. حلقه‌ی پنج‌عضوی ترازول، مسطح و دارای شش الکترون  $\pi$  غیر مستقر می‌باشند. این حلقه به علت پایین بودن انرژی تراز هوموی<sup>۱</sup> آن، در مقابل اکسید کننده‌های قوی مقاوم است و بالاترین یونش را در بین سایر آزول‌ها دارد [۲]. ترازول به صورت پودر بلورین سفید تا زرد کم‌رنگ، با چگالی  $1/447 \text{ g/cm}^3$ ، دارای دمای ذوب  $155 - 157^\circ \text{C}$ ، جرم مولکولی  $70/05 \text{ g/mol}$  و  $\text{pK}_a = 4/9$  می‌باشد [۴-۲].