

طراحی و تهیه کره‌های دولایه توخالی مس-آلومینات به‌عنوان یک نانوکاتالیست ناهمگن برای تهیه ترکیب‌های ۱،۲،۳-تری‌آزول‌ها

رضا خلیفه^{۱*}، محمد کریمی^۲ و مریم رجب زاده^۳

۱. دانشیار شیمی آلی دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران.
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران.
۳. دکترای شیمی دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران.

دریافت: مهر ۹۹ بازنگری: آذر ۹۹ پذیرش: دی ۹۹

چکیده

در این پژوهش، ساختارهای توخالی مس-آلومینات با یک روش آب‌گرمایی ساده و به‌کارگیری کره کربن به‌عنوان قالب سخت ساخته شدند. نانوکاتالیست سنتز شده با پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی پویشی نشر میدانی (FESEM)، طیف‌سنج تفکیک انرژی (EDS) و شناسایی شد. کارایی کاتالیستی این نانوساختارهای تو خالی برای سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها از راه واکنش یک مرحله‌ای افزایشی حلقه‌زایی بنزیل هالیدها، آلکیل هالیدها یا اپوکسیدها با سدیم آزید و فنیل‌استیلن بررسی شد. عامل‌های متفاوت مانند اثر حلال و مقادیر متفاوت کاتالیست بر بازده واکنش نیز مورد بررسی قرار گرفت. یک گروه گسترده‌ای از اپوکسیدها، بنزیل یا آلکیل هالیدها برای به‌دست آوردن مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها تحت شرایط بهینه (آب/ اتانول (۱:۱)، ۸۰ °C، ۱۰ دقیقه و ۲ مول درصد کاتالیست) به‌کار گرفته شد. بررسی‌های انجام‌شده نشان داد که ساختارهای دولایه مس-آلومینات بازیافت‌شده تا پنج مرتبه بدون کم‌شدن فعالیت کاتالیستی قابل استفاده است.

واژه‌های کلیدی: کاتالیست‌های همگن، اسپینل مس-آلومینات، ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها

مقدمه

پادسرطان، پادویروس، پادمیکروب، پادآلرژی، پادباکتری و پادالتهاب از مهم‌ترین ترکیب‌های هتروسیکل بشمار می‌روند [۱ و ۲]. با توجه به اهمیت و کاربرد بسیار این ترکیب‌ها چندین روش سنتز برای تهیه ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها گزارش شده است که شامل واکنش حلقه‌زایی درون ملکولی بیس‌هیدرازون‌ها یا مخلوط هیدرازون‌ها، اکسایش‌های

۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها به‌دلیل کاربردهای گسترده در زمینه‌های متفاوت مانند تهیه رنگ‌ها، عکس‌برداری، مهارکننده‌های خوردگی، صنایع نظامی و کشاورزی از اهمیت زیادی برخوردار هستند. به علاوه این ترکیب‌ها به دلیل ویژگی دارویی که از خود نشان می‌دهند مانند ویژگی

گروه جالبی از اکسیدهای فلزی هستند [۸ تا ۱۰]. ویژگی فیزیکوشیمیایی و همچنین، عملکرد کاتالیستی این ساختارها به شدت تحت تاثیر شکل و ریخت این ساختارها هستند. بنابراین، ریخت و شکل‌های متفاوتی از ساختارهای اسپینل مانند ساختارهای کروی، مکعبی، لوله‌ای و ساختارهای تو خالی گزارش شده است [۱۱ تا ۱۴]. از میان ریخت‌های متفاوت، ساختارهای توخالی به دلیل ریخت ویژه، اندازه یکسان، چگالی پایین، سطح تماس زیاد و کاربردهای فراوان، موردتوجه واقع شده‌اند. برای مثال، فضاهای خالی موجود در این ساختارها برای بارگذاری و واپایش سامانه‌های آزادسازی مواد ویژه مانند داروها، ژن‌ها، پپتیدها، و مولکول‌های زیستی مورد استفاده قرار گرفته است [۱۵ و ۱۶]. با توجه به اینکه واژه توخالی به داشتن حفره یا فضاهای خالی داخلی در این ساختارها اشاره دارد، بر این پایه ساختارهایی که فضاهای خالی بزرگ و قابل‌توجهی دارند از این گروه به حساب می‌آیند. از دیدگاه‌های متفاوت نانو ساختارهای توخالی به گروه‌هایی برپایه ریخت آن‌ها (الف)، یعنی ساختارهای کروی، لوله‌ای، الیافی و جعبه توخالی؛ برپایه تعداد پوسته‌های تشکیل‌دهنده (ب)، یعنی ساختارهای تک‌لایه، دولایه و چندلایه، و یا با توجه به تفاوت در جنس پوسته‌ها (ج)، یعنی ساختارهای توخالی آلی، معدنی، بسپاری، سرامیک و فلزی تقسیم می‌شوند [۱۷]. کره‌های توخالی بیشتر با سه روش ساخته می‌شوند که شامل روش استفاده از قالب، روش خودقالبی و روش بدون قالب است. از میان این روش‌ها، روش به‌کارگیری قالب به‌دلیل قابلیت واپایش شکل کره‌های توخالی متداول‌تر است. به‌طور کلی قالب می‌تواند به دو گروه قالب سخت و نرم تقسیم شود که قالب سخت به‌دلیل سادگی فرایند تهیه، بیشتر موردتوجه قرار گرفته و توسعه یافته است [۱۸ و ۱۹]. در این پژوهش، در ادامه کارهای پیشین با هدف طراحی و تهیه کاتالیست‌های همگن برای توسعه روش‌هایی کارآمد و منطبق با شیمی سبز در واکنش‌های تهیه

متفاوت و نیز واکنش حلقه‌زایی ۱،۳-دوقطبی بین آزیدها و آلکین‌ها است. از میان این روش‌ها، واکنش‌های حلقه‌زایی ۱،۳-دوقطبی روشی موثر و قدرتمند برای ساخت گستره وسیعی از ترکیب‌های حلقوی هستند. ۱،۲،۳-تری‌آزول‌ها به‌طورکلی از راه واکنش بین آزیدها و آلکین‌ها تهیه می‌شوند. در روش استاندارد برای تهیه تری‌آزول‌ها به‌طورمعمول نیاز است آلکین و یا آزید شروع کننده، با یک گروه عاملی الکترون‌کشنده و فعال‌کننده جایگزین شود با توجه به اینکه واکنش بیشتر در دمای بالا و در مدت طولانی انجام می‌شود، ملکول‌های ناپایدار ممکن است در چنین شرایطی سالم باقی نمانند. همچنین، واکنش گرمایی حلقه‌زایی بین آلکین‌های انتهایی و آزیدها در بیشتر موارد منجر به تشکیل مخلوطی از همپارهای ۱،۴ و ۱،۵-دو استخلافی ۱،۲،۳-تری‌آزول‌ها می‌شود. به‌کارگیری نمک مس (I) تا حدودی مشکلات یادشده را حل کرده است. کانالیست مس سرعت واکنش را بیش از 10^7 مرتبه افزایش می‌دهد و به‌طور چشمگیری واکنش را به‌سمت تولید انحصاری همپار ۱ و ۴ به پیش می‌برد، و نیازی به دمای بالا برای انجام واکنش نخواهد بود [۳ و ۴]. اگرچه گونه مس (I) به عنوان یک کاتالیست متداول برای تهیه این ترکیب‌ها شناخته شده است، اما گزارش‌های زیادی وجود دارد که مس (II) [۵]، نانوذره‌های مس (0) [۶] و حتی ساختارهای دوفلزی بر پایه مس [۷] به‌عنوان کاتالیست برای تهیه این ترکیب‌ها به‌کارگرفته شده‌اند. اسپینل‌ها به‌دلیل پایداری و مقاومت در محیط‌های اسیدی و بازی همچنین، بالا بودن نقطه ذوب این ساختارها به‌عنوان بسترهای کاتالیستی، از اهمیت زیادی برخوردار هستند. اسپینل‌ها به دلیل کاربردهای گسترده در رنگدانه‌ها، مواد مغناطیسی، کاتالیست‌ها و مواد نسوز بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. از میان ساختارهای اسپینلی، ساختارهای اسپینل آلومینات با ویژگی‌هایی شامل پایداری گرمایی بالا، مقاومت مکانیکی بالا، آب‌گریزی و اسیدینگی سطح پایین،

شد. به منظور بررسی ساختار بلوری نمونه دستگاه پراش پرتو ایکس با مشخصات XRD D8-Advance, Broker به کار گرفته شد.

تهیه ساختار از کره‌های تو خالی مس-آلومینات

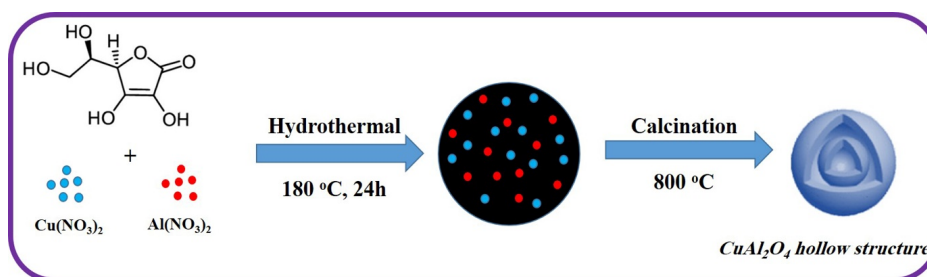
۲۵ میلی‌لیتر محلول ۱ مولار آسکوربیک اسید، ۱ میلی‌لیتر محلول ۱ مولار مس نیترات و ۲ میلی‌لیتر محلول ۱ مولار آلومینیم نیترات به ۵۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر افزوده و سپس محلول به دم‌فشار منتقل و ۲۴ ساعت در دمای C° ۱۸۰ قرارداد شد. سپس به مخلوط واکنش اجازه داده شد تا رسیدن به دمای محیط سرد شود، رسوب سیاه رنگ به دست آمده (کره‌های کربن حاوی کاتیون‌های مس و آلومینیم) با گریزانه جداسازی و چندین مرتبه با آب مقطر و اتانول شسته شد. برای دستیابی به ساختار مورد نظر رسوب به دست آمده، پس از خشک‌شدن در دمای C° ۱۰۰ به مدت ۳ ساعت در دمای C° ۸۰۰ کلسینه شد. طرحواره مختصری از تهیه نانوکاتالیست کره‌های دولایه تو خالی مس-آلومینات با به کارگیری کره‌های کربن به عنوان قالب در شکل ۱ آورده شده است. هم‌زمان با تشکیل کره‌های کربنی تحت فرایند آب‌گرمایی، کاتیون‌های فلزی (مس (II) و آلومینیم (III)) بر سطح کربن قرار داده شد، در ادامه ساختارهای کروی تو خالی با پوسته‌ای از جنس مس-آلومینات با حذف کربن طی فرایند کلسینه‌شدن به دست آمد [۲۰].

ترکیب‌های آلی، روشی ساده و هم‌زمان برای تهیه ساختارهای تو خالی مس-آلومینات با نمک‌های مس نیترات و آلومینیم نیترات و آسکوربیک اسید به عنوان منبع تولید قالب کربنی ارایه شد. همچنین، کارایی نانوساختارهای تهیه‌شده به عنوان یک نانوکاتالیست بسیار کارآمد در تهیه انواع $۱,۲,۳$ -تری‌آزول‌ها بررسی شد. بهترین نتیجه‌ها در هر مورد از تهیه $۱,۲,۳$ -تری‌آزول‌ها در یک زمان کوتاه و بازده عالی به دست آمد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پروژه پژوهشی از شرکت مرک با خلوص آزمایشگاهی خریداری شدند. طیف‌های $^1\text{HNMR}$ تا دستگاه BrukerAC400 MHZ در حضور حلال کلروفرم دوتره (CDCl_3) و حلال دی‌متیل سولفواکسید (DMSO) ثبت شدند. ریخت سطح و ترکیب عناصر کاتالیست با میکروسکوپ الکترونی پویشی MIRA3TESCAN-XMU مجهز به طیف‌سنج تفکیک انرژی (EDS) با قدرت تفکیک 133 eV در 20 kV تعیین شد. همچنین اندازه و شکل نانوذرات کاتالیستی با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با مشخصات (Zeiss, Germany) Leo 912 AB (120 kV) مشخص



شکل ۱ طرحواره تهیه کره‌های دولایه تو خالی مس-آلومینات تحت فرایند آب‌گرمایی

تهیه ۱،۲،۳-تری آزول ها

محیط سرد، سپس کاتالیست از مخلوط واکنش با گریزانه شد. محلول به دست آمده با اتیل استات استخراج و فاز آلی و آبی جداسازی شدند. در پایان فاز آلی جمع آوری و پس از خارج کردن حلال، ماده به دست آمده با روش تبلور دوباره خالص شد.

نانوکاتالیست کره های تو خالی مس-آلومینات (۲ مول درصد) به مخلوطی از فنیل استیلن (۱ میلی مول)، آلکیل هالید/اپوکسید (۱ میلی مول)، سدیم آزید (۱/۲ میلی مول) در حلال آب/اتانول (۳ میلی لیتر با نسبت ۱:۱) در دمای ۸۰ °C افزوده شد. پس از پایان واکنش، مخلوط واکنش در دمای

نتیجه ها و بحث

داده های طیفی نمونه ها

1-(4-methylbenzyl)-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (جدول ۲، ردیف ۲)

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, δ, ppm): 2.29 (s, 3H, CH₃), 5.60 (s, 2H, CH₂), 7.18-7.30 (m, 4H, CH-Aromatic), 7.30-7.47 (m, 3H, CH-Aromatic), 7.84-7.87 (m, 2H, CH-Aromatic), 8.62 (s, 1H, HC-N); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 21.1, 53.3, 121.7, 125.6, 128.3, 129.3, 129.8, 131.4, 133.5, 137.9.

1-(4-bromobenzyl)-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (جدول ۲، ردیف ۳)

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, δ, ppm): 5.66 (s, 2H, CH₂), 7.20-7.35 (m, 3H, CH-Aromatic), 7.41 (t, 2H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 7.56 (d, 2H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 7.81 (d, 2H, J= 6.0 Hz, CH-Aromatic), 8.82 (s, 1H, HC-N); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 52.6, 121.8, 122.3, 125.6, 128.4, 129.4, 129.8, 130.8, 131.1, 132.1, 135.6, 147.

1-(4-nitrobenzyl)-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (جدول ۲، ردیف ۴)

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, δ, ppm): 5.86 (s, 2H, CH₂), 7.31-7.36 (m, 1H, CH-Aromatic), 7.45 (t, 2H, J= 7.2 Hz, CH-Aromatic), 7.58 (d, 2H, J= 8.7 Hz, CH-Aromatic), 7.81 (d, 2H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 8.25 (d, 2H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 8.71 (s, 1H, HC-N); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 52.6, 122.4, 124.4, 125.5, 128.4, 129.3, 130.0, 143.8, 147.7.

1-(2,6-dichlorobenzyl)-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (جدول ۲، ردیف ۵)

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, δ, ppm): 5.85 (s, 2H, CH₂), 7.29-7.49 (m, 4H, CH-Aromatic), 7.58 (d, 2H, J= 6.0 Hz, CH-Aromatic), 7.88 (d, 2H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 8.58 (s, 1H, HC-N); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 49.2, 122.1, 125.7, 128.3, 129.3, 130.7, 130.0, 132.0, 136.5, 146.6.

1-phenethyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (جدول ۲، ردیف ۶)

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, δ, ppm): 3.23 (t, 2H, J= 7.5 Hz, CH₂), 4.67 (t, 2H, J= 6.9 Hz, CH₂), 7.16-7.35 (m, 6H, CH-Aromatic), 7.45 (t, 2H, J= 7.2 Hz, CH-Aromatic), 7.83 (d, 2H, J= 6.0 Hz, CH-Aromatic), 8.53 (s, 1H, HC-N); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 36.0, 51.1, 121.7, 125.5, 127.0, 128.2, 128.9, 129.1, 129.3, 131.3, 138.0, 146.6.

1-hexyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (جدول ۲، ردیف ۷)

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, δ, ppm): 0.90 (t, 3H, J= 9.0, CH₃), 1.31-1.56 (m, 4H, CH₂), 3.32-3.46 (m, 4H, CH₂), 4.30-4.55 (m, 2H, CH₂), 7.34 (t, 1H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 7.46 (t, 2H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 7.88 (d, 2H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 8.52 (s, 1H, HC-N); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 14.2, 19.2, 31.7, 53.6, 68.8, 70.9, 72.6, 122.7, 125.5, 128.1, 129.3, 131.4, 146.4.

1-(2-methylallyl)-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (جدول ۲، ردیف ۸)

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, δ, ppm): 1.71 (s, 3H, CH₃), 4.91-4.93 (m, 3H, CH₂, CH vinyl), 5.04 (s, 1H, CH vinyl), 7.24-7.44 (m, 3H, CH-Aromatic), 7.38-7.52 (m, 1H, CH-Aromatic), 7.79-7.83 (m, 2H, CH-Aromatic, HC-N); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 19.7, 30.9, 56.4, 115.4, 119.4, 125.7, 128.1, 128.8, 130.6, 139.4, 148.0.

1-isopentyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (جدول ۲، ردیف ۹)

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ, ppm): 0.99 (d, 6H, J= 9.0 Hz, CH₃), 1.55-1.71 (m, 1H, CH), 1.80-1.89 (m, 2H, CH₂), 4.42 (t, 2H, J= 9.0 Hz, CH₂), 7.26-7.46 (m, 3H, CH-Aromatic), 7.74 (s, 1H, HC-N), 7.81-7.85 (m, 2H, CH-Aromatic); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 22.2, 25.5, 39.0, 48.7, 119.2, 125.7, 128.0, 128.8, 130.7.

1-(allyloxy)-3-(4-phenyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)propan-2-ol (جدول ۲، ردیف ۱۰)

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, δ, ppm): 4.02-4.10 (m, 4H, CH₂), 4.33-4.40 (m, 1H, CH vinyl), 4.36-4.57 (m, 1H, CH vinyl), 5.16-5.41 (m, 3H, CH₂, OH), 5.89-5.98 (m, 1H, CH vinyl), 7.36 (d, 1H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 7.47 (t, 2H, J= 6.0 Hz, CH-Aromatic), 7.89 (d, 2H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 8.52 (s, 1H, HC-N); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 53.6, 68.8, 71.9, 72.1, 117.0, 122.7, 125.5, 128.2, 131.4, 135.5, 146.5.

11-butoxy-3-(1H-1,2,3-triazol-1-yl)propan-2-ol: (جدول ۲، ردیف ۱۱)

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, δ, ppm): 0.84-0.91 (m, 5H, CH₃, CH₂), 1.25-1.39 (m, 6H, CH₂), 1.82-1.92 (m, 2H, CH₂), 4.40 (t, 1H, J= 9.0 Hz, CH), 7.34 (t, 1H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 7.46 (t, 2H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 7.86 (d, 2H, J= 6.0 Hz, CH-Aromatic), 8.60 (s, 1H, HC-N); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 14.3, 14.3, 22.3, 25.9, 30.0, 31.0, 49.9, 121.6, 125.5, 128.2, 129.3, 131.3, 146.7.

1-phenoxy-3-(4-phenyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)propan-2-ol (جدول ۲، ردیف ۱۲)

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, δ, ppm): 4.00 (d, 2H, J= 6.0 Hz, CH₂), 4.30-4.33 (m, 1H, CH), 4.47-4.67 (m, 2H, CH₂), 5.73 (s, 1H, OH), 6.93-7.00 (m, 3H, CH-Aromatic), 7.29-7.37 (m, 3H, CH-Aromatic), 7.46 (t, 2H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 7.88 (d, 2H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 8.58 (s, 1H, HC-N); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 53.3, 68.3, 69.9, 115.0, 121.2, 122.9, 125.5, 128.2, 129.3, 130.0, 131.3, 143.5, 158.8.

به مدت ۲۴ ساعت منجر به افزایش اندازه کره‌های کربن شده است که تاییدی بر قرار گرفتن کاتیون‌های فلزی بر سطح کربن و لابه‌لای صفحه‌های گرافیتی است. به وضوح در تصویر FESEM شکل ۲-ب افزایش قابل توجه اندازه کربن (افزایش از ۱ میکرومتر به ۴ میکرومتر) دیده می‌شود. در ادامه کره‌های دولایه توخالی مس-آلومینات با کلسینه شدن در دمای ۸۰۰ °C به مدت ۳ ساعت و حذف قالب کروی کربن به دست آمد.

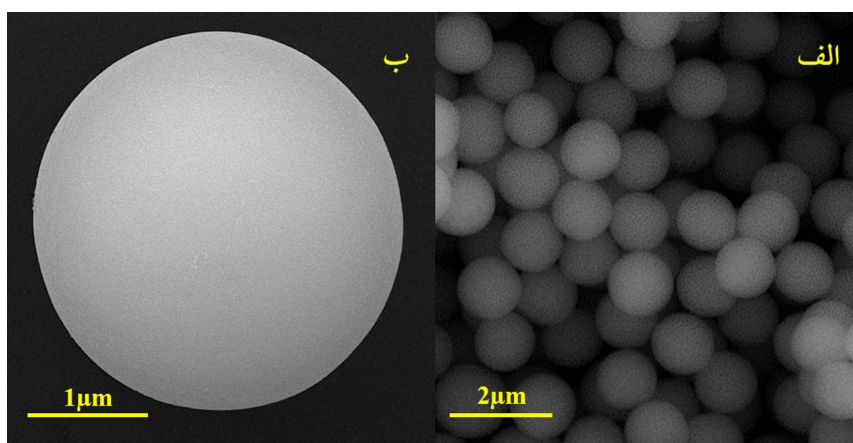
TEM و *FESEM* تصویرهای

شکل ۲-الف تصویر FESEM کربن تهیه شده، کره‌هایی یکنواخت با سطح صاف و اندازه حدود ۱ میکرومتر را نشان می‌دهد. گروه‌های هیدروکسیل و کربونیل در سطوح کره‌های کربنی مکان‌های فعالی برای جذب یون‌های فلزی فراهم می‌کنند. افزایش محلول‌های ۱ مولار از مس (II) و آلومینیم (III) به محلول ۱ مولار آسکوربیک اسید در دمای اتاق، و قراردادن مخلوط تحت فرایند آب‌گرمایی در دمای ۱۸۰ °C

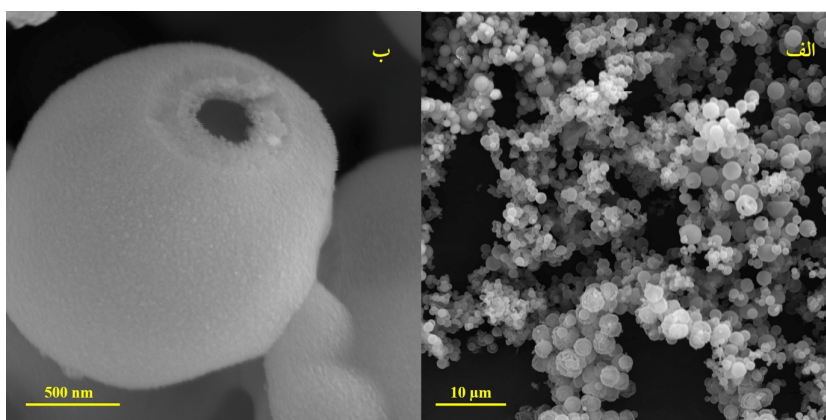
طراحی و تهیه کره‌های دو لایه توخالی مس-آلومینات به ...

تصویر کره‌های تو خالی با قطر ۲ میکرومتر با سطح صاف و متخلخل قابل تشخیص است. همچنین، با تجزیه عنصری با روش پراش انرژی پرتو X (EDX) حضور نانوذرات مس و آلومینیم در ساختار کره‌های چندلایه توخالی مس-آلومینات مورد تایید قرار گرفت (شکل ۳-ج).

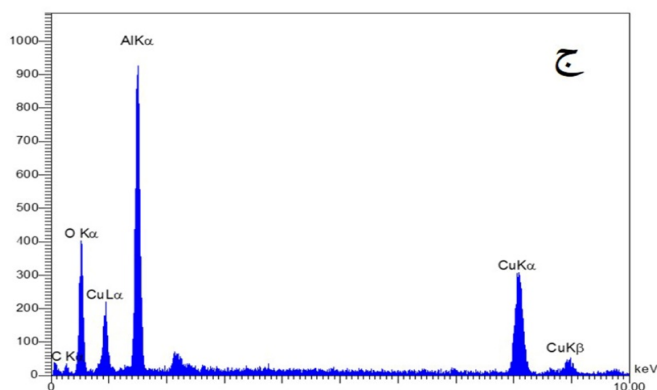
کره‌های توخالی به دست آمده پس از فرایند کلسینه شدن با تصاویر FESEM بررسی شد. تعداد زیادی از کره‌های تو خالی مس-آلومینات با ریخت منظم و یکنواخت در تصویر FESEM با بزرگنمایی کم در شکل ۳-الف مشاهده می‌شود. جزئیات ریخت ساختار تهیه شده در تصویر FESEM با بزرگنمایی بالا در شکل ۳-ب نشان داده شده است. در این



شکل ۲ تصاویرهای میکروسکوپ الکترونی پوشی کره‌های کربن (الف) و کره‌های کربن حاوی کاتیون‌های فلزی (ب)



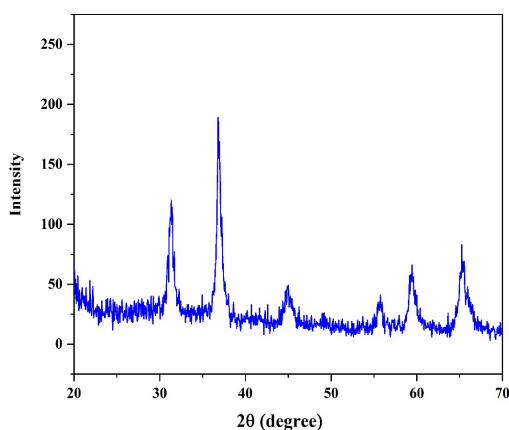
شکل ۳ تصاویرهای میکروسکوپ الکترونی پوشی (الف) ساختارهای دو لایه مس آلومینات در بزرگنمایی کم (الف)، ساختارهای دو لایه مس آلومینات در بزرگنمایی بالا (ب)، طیف EDS ساختارهای دو لایه مس آلومینات (ج)



ادامه شکل ۳ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی پوشی الف) ساختارهای دو لایه مس آلومینات در بزرگنمایی کم (الف)، ساختارهای دو لایه مس آلومینات در بزرگنمایی بالا (ب)، طیف EDS ساختارهای دو لایه مس آلومینات (ج)

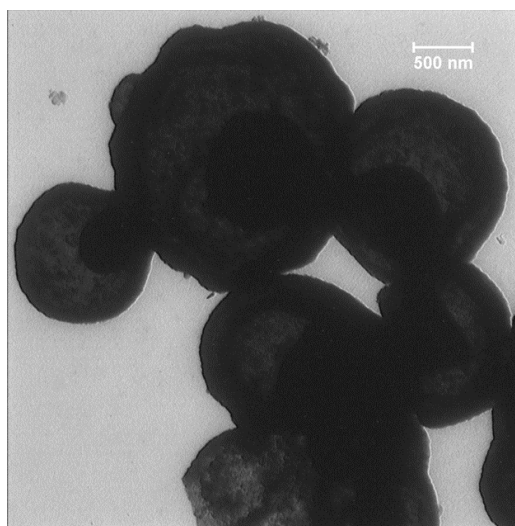
الگوی پراش پرتو ایکس

ساختار بلوری کره‌های دولایه توخالی مس-آلومینات تهیه‌شده، با الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط (شکل ۵) بررسی شد. پیک‌های مشاهده‌شده در 2θ ۳۱/۳، ۳۶/۹۵، ۴۴/۹۵، ۵۵/۹۵، ۵۹/۵۳ و ۶۵/۴۲ درجه به صفحه‌های بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) نسبت داده می‌شود که تاییدی بر حضور ساختار بلوری CuAl_2O_4 در پوسته نانوکاتالیست تهیه‌شده پس از فرایند کلسینه‌شدن است.



شکل ۵ الگوی پراش پرتو ایکس ساختارهای دو لایه مس آلومینات

برای ریخت‌شناسی دقیق‌تر کره‌های چندلایه توخالی مس-آلومینات، تصویر TEM آن‌ها تهیه شد (شکل ۴). توخالی بودن کره‌ها به روشنی از تضاد بین بخش‌های تیره و روشن و همچنین، دو لایه‌بودن این ساختار در تصویر قابل تشخیص است و کره کوچکتر در کره بزرگتر محصور شده است.



شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی ساختارهای دو لایه مس آلومینات

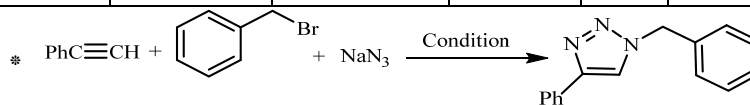
مقدارهای متفاوت کاتالیست مطالعه شد. همچنین، با انجام واکنش مدل در غیاب ساختارهای دو لایه مس آلومینات و مشاهده نشدن فراورده مورد نظر، نقش ساختارهای دو لایه مس آلومینات به عنوان کاتالیست مورد تایید قرار گرفت (جدول ۱، ردیف ۹). استفاده از مقادیر متفاوت کاتالیست (۱، ۲ و ۳ مول درصد) نشان داد که بیشترین فعالیت کاتالیستی زمانی مشاهده می شود که واکنش در حضور ۲ مول درصد کاتالیست در حلال آب/ اتانول در دمای ۸۰ °C انجام شود (جدول ۱، ردیف ۶). افزایش مقدار نانوکاتالیست به ۳ مول درصد تأثیری در بهبود نتیجه ها و واکنش نداشت (جدول ۱، ردیف ۷). کاهش مقدار نانوکاتالیست به ۱ مول درصد، بازده واکنش را به ۶۵٪ کاهش داد (جدول ۱، ردیف ۸).

با هدف نشان دادن توانایی ساختارهای دو لایه مس آلومینات در تهیه ترکیب های آلی، واکنش تهیه تری آزول ها در حضور این ساختارها به عنوان کاتالیست بررسی شد. برای تعیین بهترین شرایط برای انجام واکنش، واکنش بنزیل برمید، فنیل استیلین و سدیم آزید در حلال های متفاوت به عنوان واکنش مدل مورد ارزیابی قرار گرفت (جدول ۱، ردیف های ۱-۶). در حلال های استونیتریل (جدول ۱، ردیف ۱)، کلروفرم (جدول ۱، ردیف ۲) و دی متیل فرم آمید (جدول ۱، ردیف ۳) بازده واکنش پایین است، در حالی که حلال های آب و اتانول منجر به تولید فراورده مربوط با بازده ۷۳٪ و ۸۰٪ می شوند (جدول ۱، ردیف های ۴ و ۵). مخلوط آب/ اتانول به دلیل تولید فراورده مورد نظر با بازده ۹۶٪ به عنوان بهترین حلال واکنش انتخاب شد. در طول فرایند بهینه سازی،

جدول ۱ بررسی اثر حلال های متفاوت و مقدارهای متفاوت کاتالیست در واکنش

تهیه ترکیب های ۱،۲،۳-تری آزول ها*

بازده (درصد)	حلال	مقدار کاتالیست (مول درصد)	زمان (دقیقه)	دما (°C)	ردیف
۵۶	استونیتریل	۲	۶۰	۸۰	۱
۴۵	کلروفرم	۲	۶۰	۸۰	۲
۴۰	دی متیل فرم آمید	۲	۶۰	۸۰	۳
۸۰	اتانول	۲	۳۰	۸۰	۴
۷۳	آب	۲	۳۰	۸۰	۵
۹۶	آب/ اتانول (۱:۱)	۲	۱۰	۸۰	۶
۹۶	آب/ اتانول (۱:۱)	۳	۱۰	۸۰	۷
۶۵	آب/ اتانول (۱:۱)	۱	۶۰	۸۰	۸
-	آب/ اتانول (۱:۱)	-	۲۴۰	۸۰	۹



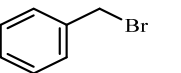
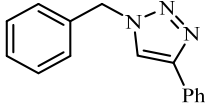
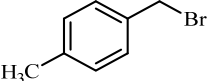
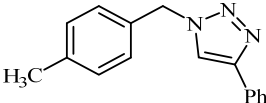
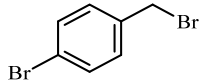
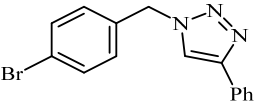
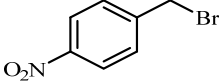
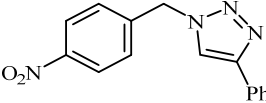
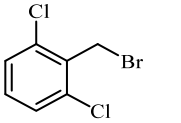
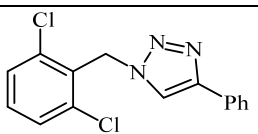
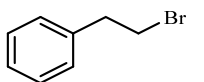
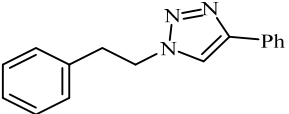
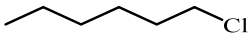
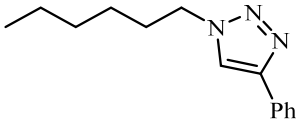
فنیل استیلین و سدیم آزید تحت شرایط بهینه به دست آمده، مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه ها در جدول ۲ نمایش داده

واکنش تهیه ترکیب های ۱،۳،۲-تری آزول ها با به کارگیری آلکیل هالیدها یا اپوکسیدهای متفاوت با

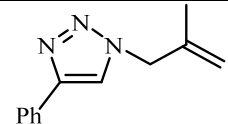
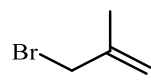
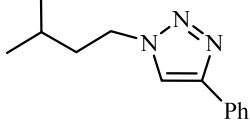
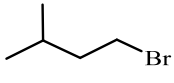
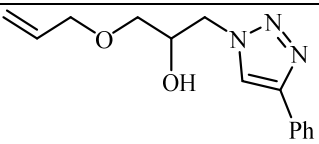
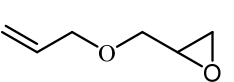
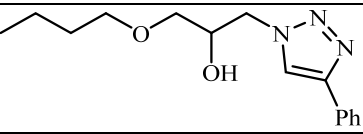
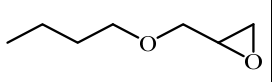
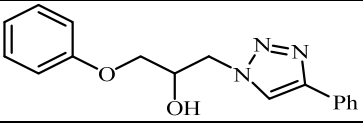
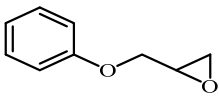
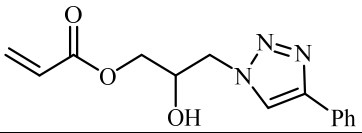
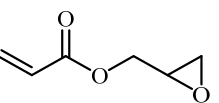
آلکیل هالیدهایی مانند ۱-کلروهگزان، ۲-برمواتیل بنزن، ۳-برمو-۲-متیل پروپن و ۱-برمو-۲-متیل پروپان در بازده بالا به فراورده‌های مربوط تبدیل می‌شوند (جدول ۲، ردیف‌های ۶-۹). سپس واکنش‌پذیری اپوکسیدهای استخلاف‌شده با فنیل استیلین و سدیم آزید مورد بررسی قرار گرفت، نتیجه‌ها نشان داد که اپوکسیدهای آلیفاتیک به سرعت واکنش داده و فراورده‌های مربوط را در بازده بالا فراهم می‌کند (جدول ۲، ردیف‌های ۱۰-۱۳).

شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود بنزیل هالیدهای متفاوت حاوی گروه‌های کشنده و دهنده الکترون به‌طور مشابه منجر به تشکیل فراورده موردنظر در بازده بالا و مدت زمان کوتاه می‌شود. لازم به ذکر است که بنزیل هالیدهای حاوی گروه دهنده الکترون نسبت به بنزیل هالیدهای حاوی گروه‌های کشنده الکترون در تهیه تری‌آزول‌ها، تشکیل فراورده موردنظر را در بازده بالاتر و مدت کوتاه‌تر فراهم می‌کند (جدول ۲، ردیف‌های ۱ تا ۵).

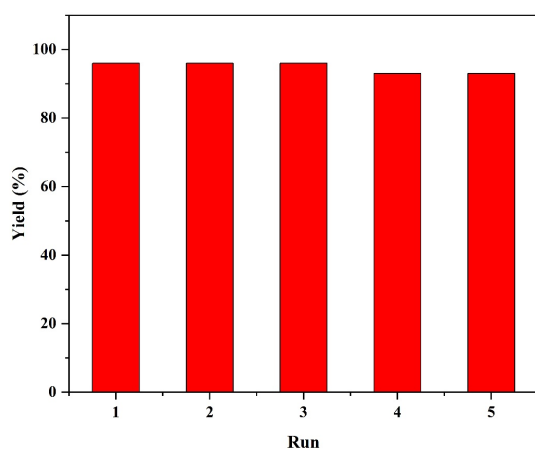
جدول ۲ تهیه ترکیب‌های ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متفاوت با به‌کارگیری سدیم آزید، فنیل استیلین و آلکیل هالید/اپوکسیدهای متفاوت

ردیف	آلکیل هالید/اپوکسید	فراورده	زمان (دقیقه)	بازده (درصد)	بازده* (درصد)
۱			۱۰	۹۶	۶۰
۲			۱۰	۹۵	۶۸
۳			۲۰	۹۲	۳۵
۴			۲۵	۹۱	۳۸
۵			۲۰	۹۰	۳۸
۶			۳۰	۹۰	۲۷
۷			۳۵	۸۵	۲۵

ادامه جدول ۲ تهیه ترکیب‌های ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متفاوت با به‌کارگیری سدیم آزید، فنیل استیلن و آلکیل هالید/اپوکسیدهای متفاوت

۲۵	۹۰	۳۵			۸
۳۲	۸۹	۳۰			۹
۳۸	۹۵	۲۰			۱۰
۴۷	۹۰	۱۵			۱۱
۵۲	۹۱	۱۵			۱۲
۲۸	۸۹	۲۵			۱۳

* بازده در زمان ۵ دقیقه محاسبه شده است.



شکل ۶ نمودار مربوط به بازده واکنش طی پنج بار استفاده از کاتالیست

فعالیت و قابلیت بازیافت و به‌کارگیری دوباره از ساختار کره‌های دولایه توخالی مس-آلومینات به‌عنوان یک ویژگی مهم و سودمند برای کاتالیست‌های ناهمگن، در واکنش تهیه تری‌آزول‌ها در شرایط بهینه مورد مطالعه قرار گرفت. پس از پایان واکنش، نانوکاتالیست با صاف کردن از مخلوط واکنش جدا و سپس چند بار با اتانول به‌منظور حذف کامل ناخالصی ترکیب‌های آلی شسته شد. نانوکاتالیست بازیافت‌شده در دمای ۸۰ °C به مدت ۲ ساعت خشک شد و سپس در واکنش بعدی مورد استفاده قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که نانوکاتالیست بازیافت‌شده تا پنج بار بدون کم شدن فعالیت کاتالیستی قابل استفاده است (شکل ۶).

فنیل استیلن، سدیم آزید و بنزیل برمید در شرایط متفاوت مورد بررسی قرار گرفت که بهترین شرایط برای تهیه تری آزول مربوط با بازده ۹۶ درصد، دمای ۸۰ °C در حلال آب/ اتانول بود. این نانوساختار در واکنش تهیه دیگر مشتقات تری آزول به عنوان یک کاتالیست، فعالیت بالایی داشت. کارایی و بازده بالای فرآورده‌های تری آزول، زمان کوتاه واکنش، سادگی جداسازی و نیز قابلیت بازیافت و به کارگیری دوباره نانوکاتالیست از مهمترین ویژگی‌های آن بود.

نتیجه‌گیری

ساختار کره‌های دولایه توخالی مس-آلومینات به عنوان یک نانوکاتالیست ناهمگن، جدید و کارآمد با یک روش آب‌گرمایی ساده و کره کربن به عنوان قالب سخت تهیه شد. هم‌زمان با تشکیل کره‌های کربنی، کاتیون‌های فلزی (مس (II) و آلومینیم (III)) بر سطح کربن قرار گرفتند و در ادامه ساختارهای کروی توخالی با پوسته‌ای از جنس مس-آلومینات با حذف کربن در فرایند کلسینه‌شدن به دست آمد. نمونه تهیه‌شده با روش‌های XRD، TEM، FESEM و EDS شناسایی شد. این کاتالیست در واکنش بین

مراجع

- [1] Zhou, C.H.; Wang, Y.; *Curr. Med. Chem.* 19, 239-80, 2012.
- [2] Sharghi, H.; Khalifeh, R.; Doroodmand, M.M.; *Adv. Synth. Catal.* 351, 207-18, 2009.
- [3] Huisgen, R.; *Angew Chem. Int. Ed.* 2, 565-98, 1963.
- [4] Meldal, M., Tornøe, C.W.; *Chem. Rev.* 108, 2952-3015, 2008.
- [5] Haldon, E.; Nicasio, M.C.; Perez, P.J.; *Org. Biomol. Chem.* 13, 9528-50, 2015.
- [6] Alonso, F.; Moglie, Y.; Radivoy, G.; *Acc. Chem. Res.* 48, 2516-28, 2015.
- [7] Pérez, J.M.; Cano, R., Ramón, D.J.; *RSC Adv.* 4, 23943-51, 2014.
- [8] Saberi, A.; Golestani-Fard, F.; Sarpoolaky, H.; Willert-Porada, M.; Gerdes, T., Simon, R.; *J. Alloys Compd.* 462, 142-6, 2008.
- [9] Ryu, H.; Bartwal, K.; *J. Alloys Compd.* 461, 395-8, 2008.
- [10] Zawadzki, M.; *J. Alloys Compd.* 439, 312-20, 2007.
- [11] Ragupathi, C.; Vijaya, J.J.; Kumar, R.T., Kennedy, L.J.; *J. Mol. Struct.* 1079, 182-8, 2015.
- [12] Lv, W.; Liu, B.; Qiu, Q.; Wang, F.; Luo, Z.; Zhang, P., Wei, S.; *J. Alloys Compd.* 479(1-2), 480-3, 2009.
- [13] Zeng, H.; Rice, P.M.; Wang, S.X., Sun, S.; *J. Am. Chem. Soc.* 126, 11458-9, 2004.
- [14] Qian, H.S.; Hu, Y.; Li, Z.Q.; Yang, X.Y.; Li, L.C.; Zhang, X.T., Xu, R.; *J. Phys. Chem. C* 114(41), 17455-9, 2010.
- [15] Zhu, Y.; Shi, J.; Shen, W.; Dong, X.; Feng, J.; Ruan, M., Li, Y.; *Angew Chem. Int. Ed.* 44(32), 5083-7, 2005.
- [16] Qi, J.; Lai, X.; Wang, J.; Tang, H.; Ren, H.; Yang, Y., Jin, Q.; Zhang, L.; Yu, R.; Ma, G.; Su, Z.; Zhao, H. Wang, D.; *Chem. Soc. Rev.* 44, 6749-73, 2015.
- [17] Wang, X.; Feng, J.; Bai, Y.; Zhang, Q., Yin, Y.; *Chem. Rev.* 116, 10983-1060, 2016.
- [18] Prieto, G.; TüysüZ, H.; Duyckaerts, N.; Knossalla, J.; Wang, G.H., SchüTh, F.; *Chem. Rev.* 116, 14056-119, 2016.
- [19] Sasidharan, M.; Nakashima, K.; *Acc. Chem. Res.* 47, 157-67, 2014.
- [20] Rajabzadeh, M.; Khalifeh, R.; Eshghi, H.; Bakavoli, M.; *J. Catal.* 360, 261-9, 2018.

Design and synthesis of double shell hollow spheres of CuAl_2O_4 as a heterogeneous nanocatalyst for the synthesis of 1,2,3-Triazole compounds

Reza Khalifeh^{1,*}, Mohammad Karimi², Maryam Rajabzadeh³

1. Associate Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran.
2. M.Sc. student of Chemistry, Department of Chemistry, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran.
3. PhD, Department of Chemistry, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran.

Abstract: In this study, hollow structures of CuAl_2O_4 were prepared by using a simple hydrothermal method and carbon sphere as a hard template. The double shell hollow structures of CuAl_2O_4 were characterized by transmission electron microscopy (TEM), field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive X-ray (EDS), and X-ray diffraction (XRD) analysis. The catalytic performance of this hollow nanostructure was evaluated for the synthesis of 1,2,3-triazole derivatives via the one pot cycloaddition reaction of benzyl halides, alkyl halides or epoxides with sodium azide and phenyl acetylene. Various factors such as the effect of solvent and different amounts of catalyst on the reaction efficiency were discussed. A variety of epoxides and benzyl or alkyl halides was used to afford the corresponding 1,2,3-triazole derivatives under the optimal reaction condition (Water/EtOH(1:1), 80 °C, 10 min, 2 mol% of catalyst). The hollow structures of CuAl_2O_4 catalyst were readily removed from the reaction mixture by filtration and reused for five times without significant loss of catalytic activity.

Keywords: Heterogeneous catalyst, Spinel-type CuAl_2O_4 , 1,2,3-triazoles