

سنتر و شناسایی نانوذرات مغناطیسی جدید آهن/تریس هیدروکسی متیل آمینو متان عامل‌دار شده با ملامین/مس(II) نیترات و بررسی کاربرد کاتالیزگری آن در تهیه تترازول‌ها

کاوه خسروی*، مریم ابراهیمی، فاطمه کریمی و الهام علی محمدی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، اراک، ایران، کد پستی: 38156-8349

(تاریخ دریافت: 1397/2/8 تاریخ پذیرش: 1397/6/26)

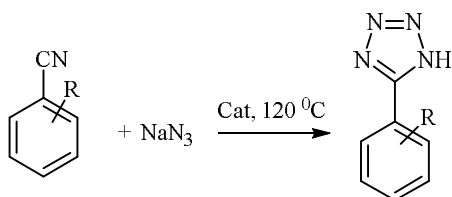
در این پژوهش، نانوذرات مغناطیسی آهن بر پایه تریس هیدروکسی متیل آمینو متان عامل‌دار شده با ملامین تهیه شدند. در مرحله بعد، فعالیت کاتالیزگری این نانوذرات مغناطیسی در واکنش بین سدیم آزید با بنزنیتریل‌ها در تهیه تترازول‌های مختلف که در داروسازی و کشاورزی حائز اهمیت هستند مورد بررسی قرار گرفت. این کاتالیزگر با نشان دادن فعالیت کاتالیزگری بسیار خوبی، امکان تولید محصولات در زمان‌های کوتاه‌تر و بازده بالاتر فراهم کرد. شناسایی نانوکاتالیزگر مغناطیسی به وسیله-ی تکنیک‌های مختلفی شامل IR، SEM، XRD، EDAX، CHN و TGA انجام شد. به علاوه، مشتقات تترازول به وسیله IR، $^1\text{H NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ و نقطه ذوب و همچنین مقایسه آن با ترکیبات گزارش شده در پژوهش‌های پیشین شناسایی شدند. این کاتالیزگر بدون مشاهده هیچ گونه فقدان در فعالیت کاتالیزگری آن برای چندین بار مورد استفاده قرار گرفت. شرایط ملامین واکنشی، نبود محصولات جانبی، امکان بازیابی و استفاده مجدد کاتالیزگر این روش را به روشی دوست‌دار محیط زیست تبدیل کرد.

کلید واژه: تترازول‌ها، ملامین، نانوذرات مغناطیسی، هتروسیکل‌ها، تریس هیدروکسی متیل آمینو متان

مقدمه

در سال‌های اخیر نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن با توجه به ویژگی-های منحصر به فرد و پتانسیل بالقوه خود در زمینه‌های بیوپزشکی توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده‌اند [1]. در برخی از پژوهش‌ها، نانوذرات مغناطیسی به عنوان ابزاری موثر در جداسازی مولکول‌های زیستی [2]، سنجش بیوشیمیایی [3]، تصویربرداری NMR [4،5]، رسانش هدفمند دارو [6،7] و درمان سرطان از طریق هیپروترمی [8،9] شناخته شده‌اند. هر یک از کاربردهای نانوذرات مغناطیسی نیازمند ویژگی‌های خاصی است. خاصیت مغناطیسی هسته مواد به ترکیب شیمیایی، روش‌های سنتز و اندازه ذرات بستگی دارد. تلاش‌های دیگر نیز در زمینه فراهم آوردن سطح نانوذرات مغناطیسی مناسب ادامه دارد تا بتوان با عامل‌دار کردن شیمیایی و بیولوژیکی مناسب، سازگاری نانوذرات با بافت‌های زنده و انتخاب‌گر زیستی را بهبود بخشید [10]. نانوذرات اکسید آهن مثل (Fe_3O_4) یا نوع اکسید شده آن $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ از رایج‌ترین نانوذرات در زمینه بیوپزشکی هستند.

تترازول‌ها دسته مهمی از ترکیبات هستند که دارای کاربرد فراوانی می‌باشند [11]. به طور مثال، این ترکیبات نقش مهمی در علم مواد از جمله مواد منفجره و پیشرانه موشک دارند [12،13]. به علاوه، این ترکیبات می‌توانند به عنوان لیگاند در شیمی کوئوردیناسیون [14] و سیستم‌های ثبت اطلاعات [15] عمل کنند. تاکنون روش‌های مختلفی برای سنتز این ترکیبات از جمله حلقه‌زایی کاتالیز شده با اسید بین هیدرازونیک اسید و ایزوسیانیدها [16]، حلقه زایی کاتالیز شده با اسید بین ایزوسیانیدها و تری متیل آزید [17]، واکنش حلقوی شدن بین آمین‌های نوع اول یا نمک‌های آن‌ها به کمک ارتوکرپوکسیلیک اسید استر در استیک اسید یا تری فلورواستیک اسید و سدیم آزید [18]، حلقوی شدن از یک آمین، تری اتیل ارتوفرمات و آنیون آزید به وسیله AcOH ، PCl_5 ، [HBIIm]BF_4 ، SSA ، Yb(OTf)_3 ، In(OTf)_3 ، مایع یونی مغناطیسی پوشیده شده با کیتوزان و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ کمپلکس



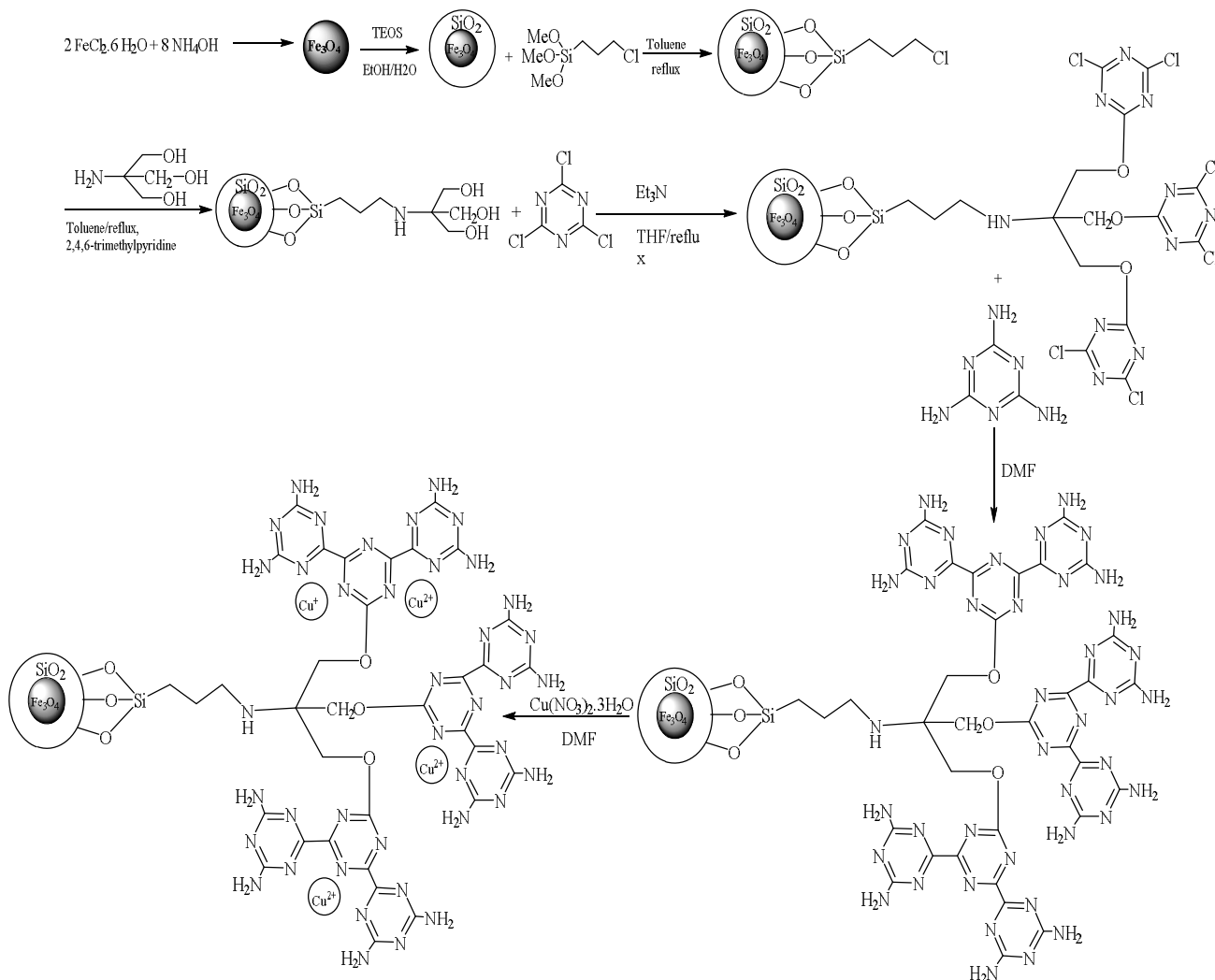
شکل 1. سنتز تترازول‌های مختلف در حضور نانو کاتالیزگر مغناطیسی جدید.

سالان به عنوان کاتالیزگر [19-27] و در نهایت حلقه زایی [2+3] بین نیتریل‌های آلی و آزیدها گزارش شده است. اگرچه روش‌های ابتدایی همواره با معایبی از قبیل استفاده از فلزات سمی، اسیدهای قوی، شرایط واکنشی سخت و تشکیل درجای هیدرازونیک اسید که سمی و قابل احتراق است، همراه می‌باشد [28]. بنابراین در این تحقیق بر آن شدیم که از نانوذرات مغناطیسی آهن/تریس هیدروکسی متیل آمینو متان عامل‌دار شده با ملامین/مس(II) نیترات برای تهیه مشتقات مختلف تترازول در شرایط ملامین و با بازده بالا استفاده کنیم (شکل 1).

قسمت تجربی

روش تهیه کاتالیزگر مغناطیسی آهن بر پایه تریس هیدروکسی متیل آمینو متان عامل‌دار شده با ملامین/مس(II) نیترات

تهیه نانوذرات مغناطیسی آهن (MNPs). 5 میلی‌مول $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و 10 میلی‌مول $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ را در یک بالن ته گرد 100 میلی‌لیتری مجهز به یک مگنت مغناطیسی ریخته و به آن 100 میلی‌لیتر آب مقطر اضافه گردید. مخلوط در جو نیتروژن در دمای 80 درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت گرما داده شد. سپس 10 میلی‌لیتر آمونیاک غلیظ (25%) به سرعت به مخلوط اضافه شد. محلول به مدت یک ساعت دیگر در همین شرایط هم زده شد. سپس در دمای محیط سرد شد. رسوب سیاه تشکیل شده به وسیله آهن‌با جدا شد، با آب دوبار تقطیر و



شکل 2. تهیه مرحله به مرحله کاتالیزگر مغناطیسی آهن بر پایه تریس هیدروکسی متیل آمینو متان عامل‌دار شده با ملامین/مس(II) نیترات.

در یک بالن ته گرد 100 میلی‌لیتری ریخته و به آن 40 میلی‌لیتر تولوئن اضافه گردید. مخلوط واکنش 30 دقیقه در تابش فراصوت قرار گرفته و یک سوسپانسیون همگن ایجاد شد. سپس 0/6 میلی‌لیتر 3-کلرو پروپیل تری متوکسی سیلان (CPTs) به مخلوط واکنش اضافه گردید. مخلوط واکنش در جو نیتروژن در دمای 110 درجه سانتی‌گراد به مدت 24 ساعت بازروانی شد. رسوب به کمک آهنربا از مخلوط واکنش جدا و با تولوئن شست و شو داده شد و در آن خلأ با دمای 60 درجه سانتی‌گراد خشک گردید.

عامل‌دار کردن نانوذرات مغناطیسی به وسیله تریس هیدروکسی متیل آمینو متان. یک گرم از نانو ذره سیلیس دار شده را همراه با 30 میلی‌لیتر تولوئن در بالن 100 میلی‌لیتری ریخته و به مدت 20 دقیقه در امواج فراصوت قرار داده شد. سپس 20 میلی‌مول (2/422 گرم) تریس هیدروکسی متیل آمینو متان را به همراه 20 میلی‌مول (2/423 گرم) 2و4و6-تری متیل پیریدین به محتویات بالن اضافه گردید و مخلوط واکنش به مدت 1 ساعت در جو نیتروژن در امواج فراصوت قرار داده شد و به مدت 48 ساعت در جو نیتروژن در دمای 110 درجه سانتی‌گراد

اتانول شست و شو داده شد و در آن خلأ با دمای 60 درجه سانتی‌گراد خشک گردید.

تهیه نانوذرات مغناطیسی پوشش‌دار شده با سیلیکا (Fe₃O₄@SiO₂). یک گرم از نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ سنتز شده در مرحله قبل به همراه 40 میلی‌لیتر اتانول و 6 میلی‌لیتر آب مقطر در یک بالن 100 میلی‌لیتری ریخته شد و به مدت 20 دقیقه در امواج فراصوت قرار گرفت. سپس 1/5 میلی‌لیتر آمونیاک 25% اضافه گردید و به مدت 20 دقیقه دیگر در امواج فراصوت قرار داده شد. در ادامه 1/4 میلی‌لیتر تترا اتیل‌اورتو سیلیکات (TEOS) به مخلوط واکنش اضافه گردید. سپس بالن حاوی مخلوط واکنش به مدت 12 ساعت در جو نیتروژن در دمای محیط به هم زده شده و رسوب سیاه Fe₃O₄@SiO₂ تشکیل شده، به وسیله آهنربا از مخلوط واکنش جدا گشت. سپس چندین بار با آب و اتانول شست و شو داده شد و در آن خلأ با دمای 60 درجه سانتی‌گراد خشک گردید.

عامل‌دار کردن نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂ با 3-کلرو پروپیل تری متوکسی سیلان (CPTs). یک گرم نانو ذره پوشش‌دار شده با SiO₂ را

نتایج فوق نشان می‌دهد که گروه‌های عاملی به موفقیت در سطح نانو ذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ قرار گرفته‌اند، نوار مشاهده شده در محدوده 3200 cm^{-1} تا 3500 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند N-H همراه با O-H می‌باشد و نوارهای مربوط به C=N در حلقه هتروسیکلی در محدوده 1600 cm^{-1} - 1400 cm^{-1} در قسمت (e) و (f) ظاهر شده است. بنابراین، وجود گروه تری آزین سیانوریک کلرید در مرحله (e) و همچنین ملامین در مرحله (f) ثابت می‌گردد.

همچنین، به منظور تعیین نسبی اندازه و ریخت نانوذرات، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) استفاده شده و از $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{THMA}/\text{M}/\text{Cu}^{2+}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{THMA}/\text{M}$ تصاویری تهیه شد. (شکل 4-الف) تصاویر (SEM) مربوط به نانو ذره مغناطیسی پوشش‌دار شده با ملامین و شکل (4-ب) مربوط به کاتالیزگر پوشش‌دار شده با کمپلکس مس است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، شکل هر دو نانو ذره کروی بوده و اندازه ذرات در شکل (4-الف) در محدوده 28 نانومتر است و اندازه ذرات در شکل (4-ب) در محدوده 32 نانومتر است که نشان می‌دهد کاتیون مس سبب به هم ریختن ساختار نانو ذره و همچنین تغییر اندازه آن نشده است. بنابراین با توجه به اندازه کوچک ذرات، نسبت سطح به حجم این ذرات بیشتر بوده، در نتیجه تماس با واکنش‌گر بیشتر شده و این نانوذرات نقش کاتالیزگری خود را به خوبی ایفا می‌کنند.

بر اساس نتایج به‌دست آمده از پراش انرژی پدیفسنجی اشعه ایکس (EDX) نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{THMA}/\text{M}$ و $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{THMA}/\text{M}$ که به ترتیب در شکل 5-الف و 5-ب مشاهده می‌شود، در شکل 5-الف، حضور C, N, Si, O و سیگنال‌های Fe و در شکل 5-ب علاوه بر حضور C, N, Si, O, Fe سیگنال‌های مربوط به Cu نیز اثبات می‌گردد. شدت بیشتر پیک مربوط به عنصر Si در مقایسه با پیک Fe نشان می‌دهد که نانوذرات Fe_3O_4 با غلافی از SiO_2 پوشیده شده‌اند و تأییدی بر ساختار پوسته-هسته سنتز شده می‌باشد. بر اساس این آنالیزها می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات به خوبی سنتز شده‌اند.

شکل 6 منحنی آنالیز گرم‌اوزنی (TGA) برای نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{THMA}/\text{M}/\text{Cu}^{2+}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{THMA}/\text{M}$ را نشان می‌دهد که در واقع نشان دهنده حضور گروه‌های عاملی آلی بر سطح نانوذرات مغناطیسی آهن بوده و همچنین نمایانگر پایداری گرمایی کاتالیزگر سنتز شده می‌باشد. مطالعات گرماسنجی در محدوده دمایی 50-800 در جو نیتروژن صورت گرفته است. همان‌طور که در شکل 6-الف نشان داده شده است، در محدوده 200 تا 280 درجه سانتی-گراد حدود 12 درصد کاهش وزن مشاهده می‌شود که مربوط به از دست دادن یاقیمانده حلال و آب موجود در سطح نمونه است، و این پله معروف به آب فیزیکی می‌باشد. کاهش وزن حدود 25 درصد از دمای حدود 280 تا 620 درجه سانتی‌گراد که مربوط به عامل‌های آلی در سطح نانوذرات می‌باشد و از دمای 620 به بعد مربوط به گروه‌های سیلیکا در سطح نانوذرات است که به پله تغییر فاز مربوط می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که تقریباً سطح نمونه به وسیله عامل‌های آلی پوشیده شده است. شیب کند نمونه بیانگر مقاومت حرارتی محسوسی است که نمونه از خود نشان می‌دهد. تا دمای 280 درجه سانتی‌گراد کاتالیزگر کاملاً پایدار است و تمام این مراحل گرم‌ماگیر هستند. در شکل 6-ب نیز، در محدوده 200 تا 300

بازروانی شد. محصول با تولوئن داغ و سپس با اتانول شسته شد و در آن خلأ با دمای 60 درجه سانتی‌گراد خشک گردید.

عامل‌دار کرن نانوذره مغناطیسی با سیانوریک کلرید. یک گرم از نانو ذره عامل‌دار شده در مرحله قبل را به همراه 20 میلی‌لیتر THF در بالن 100 میلی‌لیتری ریخته و به آن 5 میلی‌مول (2/85 گرم) سیانوریک کلرید و 2 میلی‌لیتر تری اتیل آمین افزوده و به مدت 30 دقیقه در امواج فراصوت قرار داده شد. مخلوط واکنش به مدت 24 ساعت در جو نیتروژن در دمای محیط هم‌زده شد. محصول با THF داغ شسته شد و در آن خلأ با دمای 60 درجه سانتی‌گراد خشک گردید.

عامل دار کردن نانو ذره مغناطیسی با ملامین. یک گرم از نانو ذره سیانوریک کلرید شده را همراه 30 میلی‌لیتر DMF در بالن 100 میلی‌لیتری ریخته شد. سپس 3/08 میلی‌مول (0/388 گرم) ملامین به همراه 0/428 میلی‌لیتر تری اتیل آمین اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت 30 دقیقه در امواج فراصوت قرار داده شد و واکنش به مدت 72 ساعت در دمای 110 درجه سانتی‌گراد، در جو نیتروژن بازروانی شد. محصول با DMF داغ و سپس اتانول داغ شسته شد و در آن خلأ در دمای 60 درجه سانتی‌گراد خشک گردید.

عامل‌دار کردن نانو ذره مغناطیسی حاصل با نیترات مس. یک گرم از نانو ذره ملامین‌دار شده همراه 30 میلی‌لیتر اتانول در بالن 100 میلی‌لیتری ریخته شد. سپس به آن 4/13 میلی‌مول (1 گرم) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت 24 ساعت در دمای 80 درجه سانتی‌گراد بازروانی گردید. محصول به‌دست آمده با اتانول شسته شد و در آن خلأ در دمای 60 درجه سانتی‌گراد خشک گردید (شکل 2).

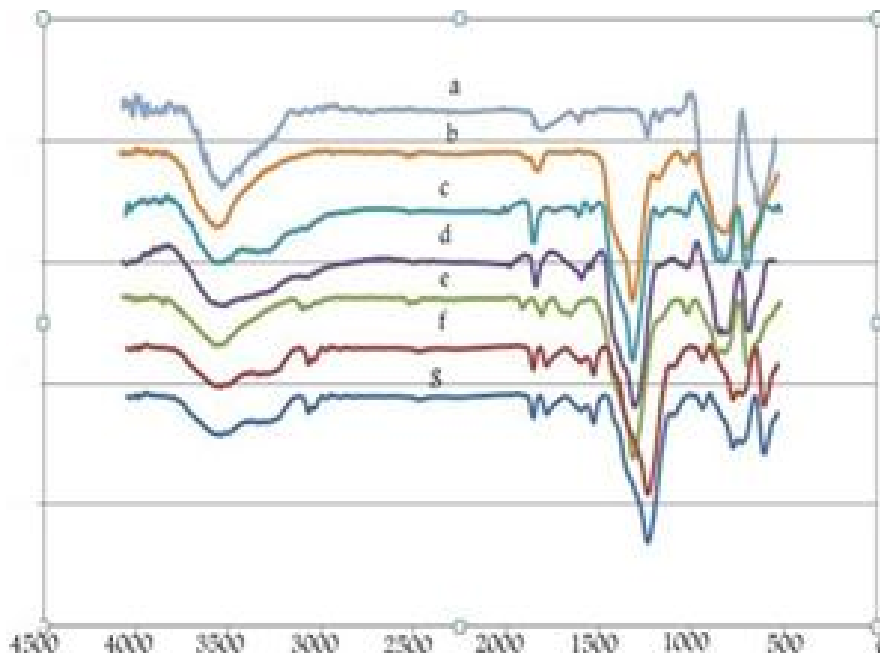
روش عمومی سنتز تترازول

مخلوطی از بنزنیتریل (1 میلی‌مول) با سدیم آزید (2 میلی‌مول) و (0/08 گرم) از کاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{THMA}/\text{M}/\text{Cu}^{2+}$ به همراه 5 میلی‌لیتر حلال DMF در یک لوله آزمایش ریخته و سپس مخلوط واکنش در دمای 120 درجه سانتی‌گراد بازروانی گردید. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال گردید (شکل 1). بعد از تکمیل واکنش، کاتالیزگر با آهن‌پا جدا شده و حلال در خلأ تبخیر شد. محصول به‌دست آمده با 10 میلی‌لیتر HCl (4 N) اسیدی و با حلال اتیل استات (10 میلی‌لیتر) فرآوری گردید.

نتایج و بحث روی نتایج

آنالیز و شناسایی کاتالیست

طیف فرورسرخ کاتالیزگر به صورت مرحله به مرحله در شکل 3 نشان داده شده است. جذب‌های کششی پیوند Fe-O در 578 cm^{-1} و 389 cm^{-1} حضور نانو ذره Fe_3O_4 را تأیید می‌کند. نوار جذبی پهن در 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند OH در یون‌های جذب سطحی شده روی سطح نانوذرات می‌باشد. در قسمت (b) جذب‌هایی که در محدوده 510 cm^{-1} - 802 cm^{-1} - 960 cm^{-1} - 1180 cm^{-1} مشاهده می‌شود، مربوط به حرکات کششی نامتقارن، حالت خمشی و تاب خورده گروه Si-O-Si می‌باشد. وجود این نوارها نشان دهنده تشکیل لایه سیلیس در اطراف نانو ذره مغناطیسی آهن می‌باشد. حضور گروه‌های آلکیل متصل شده به وسیله جذب‌های کششی ضعیف متقارن و نامتقارن پیوند C-H در محدوده 2995 cm^{-1} و 2922 cm^{-1} در قسمت (c) و (d) تأیید شده است. بنابراین



شکل 3. طیف های فرسرخ (FT-IR) نانوذرات مغناطیسی آهن MNPs (a) Fe_3O_4 (b) $Fe_3O_4@SiO_2$ (c) $Fe_3O_4@SiO_2/Pr-Cl$ (d) $Fe_3O_4@SiO_2/THMA$ (e) $Fe_3O_4@SiO_2/THMA/Cy-Cl$ (f) $Fe_3O_4@SiO_2/THMA/M$ (g) $Fe_3O_4@SiO_2/THMA/M/Cu^{2+}$.

دهنده پهنای پیک در نصف ارتفاع ماکسیمم با واحد رادیان و Θ زاویه براگ پیک با واحد درجه است. با استفاده از معادله شرر و پهنای بلندترین پیک اندازه نانوذرات مغناطیسی بر حسب نانومتر محاسبه شده است. که این اندازه از اندازه محاسبه شده در FE-SEM هم کوچکتر می باشد.

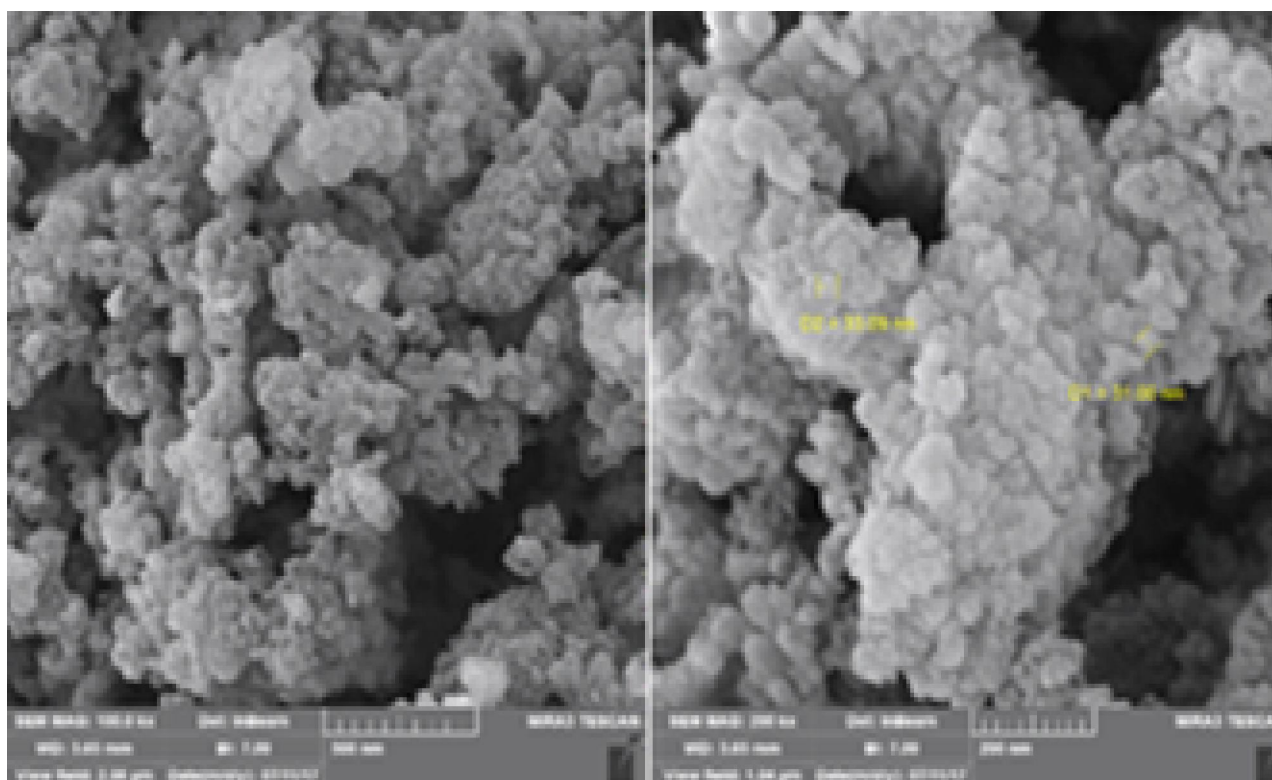
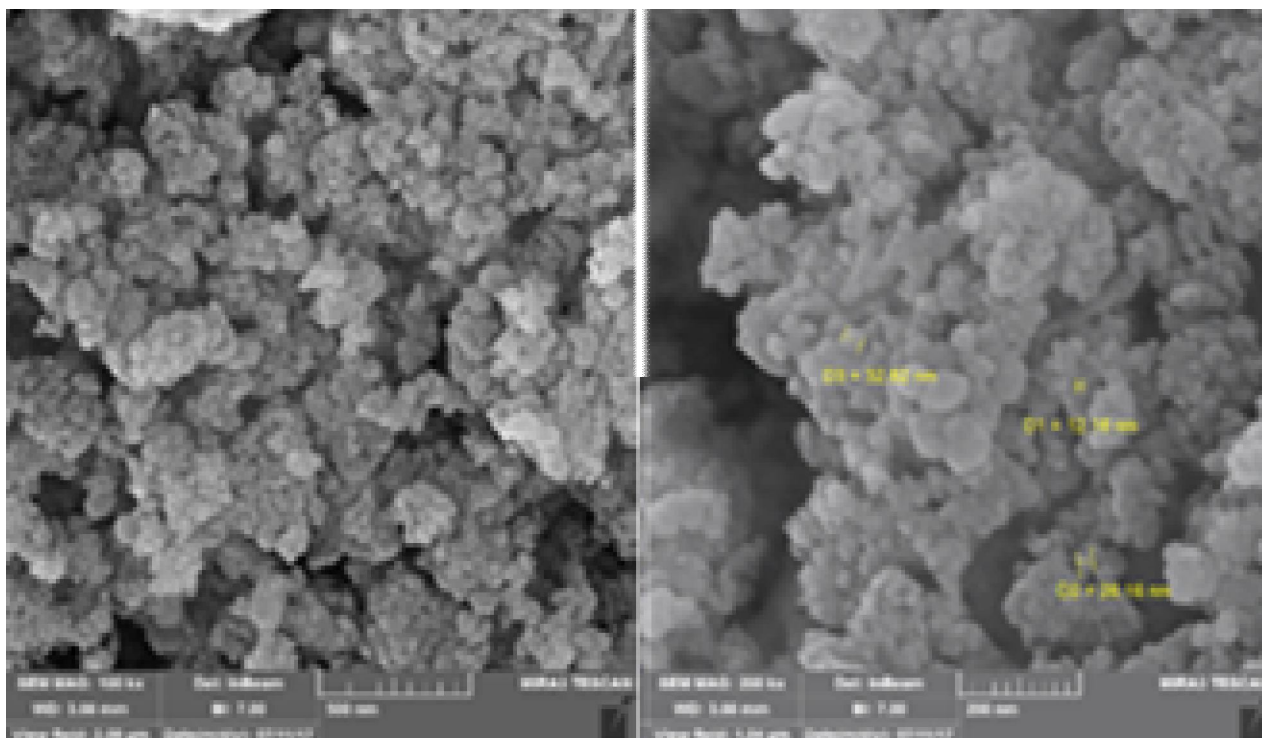
خاصیت مغناطیسی نانوذرات به وسیله ارتعاش مغناطیسی نمونه خاصیت (VSM) اندازه گیری شده است. شکل 8 منحنی مغناطیسی نانوذرات را در دمای اتاق نشان می دهد که شامل نمودار مغناطیس شدگی (M) بر حسب میدان مغناطیسی اعمال شده (H) (منحنی M-H یا منحنی هیستریزس) کاتالیزگر می باشد. واضح است که در ابتدا مغناطیس شدگی با افزایش شار میدان مغناطیسی به شدت افزایش می یابد و در میدان $10000e$ برای نمونه ثابت می شود. همان طور که در نمودار مشاهده می شود میزان اشباع شدگی مغناطیسی (Ms) برای نمونه مورد نظر تقریباً 17 emu g^{-1} است که این مقدار نسبت به هسته آهن اولیه کاهش یافته است که این کاهش خاصیت مغناطیسی نشان دهنده پوشیده شدن سطح نانوذرات مغناطیسی آهن و تأیید کننده ساختار پوسته-هسته می باشد.

به علاوه، برای کاتالیزگر سنتز شده آنالیز جذب اتمی انجام شد و مقدار مس گزارش شده در این آنالیز $3/4\%$ گزارش شده است. همچنین، برای این کاتالیزگر آنالیز عنصری (CHN) انجام شد و مقادیر $N = 8.916$ و $C = 6.217$ و $H = 4.298$ اندازه گیری گشت. وجود این عناصر در کاتالیزگر اثبات کننده این است که سطح هسته (یا حداقل مقداری از سطح) توسط گروه های عاملی استفاده شده عامل دار شده است. اکاملاً قابل انتظار است که همه سطح کاتالیزگر توسط گروه های آلی عامل دار نشوند، لذا منطقی است که نسبت های عناصر به دست آمده از آنالیز عنصری کمتر از نسبت مورد انتظار باشد.

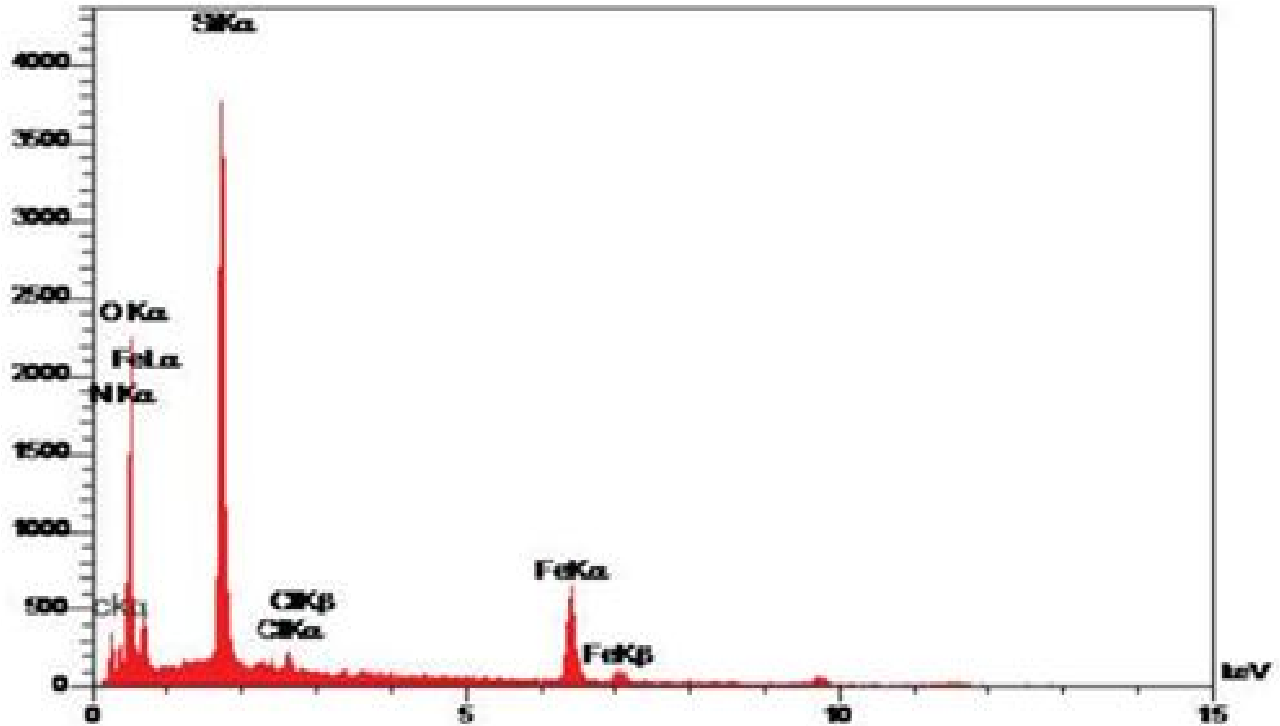
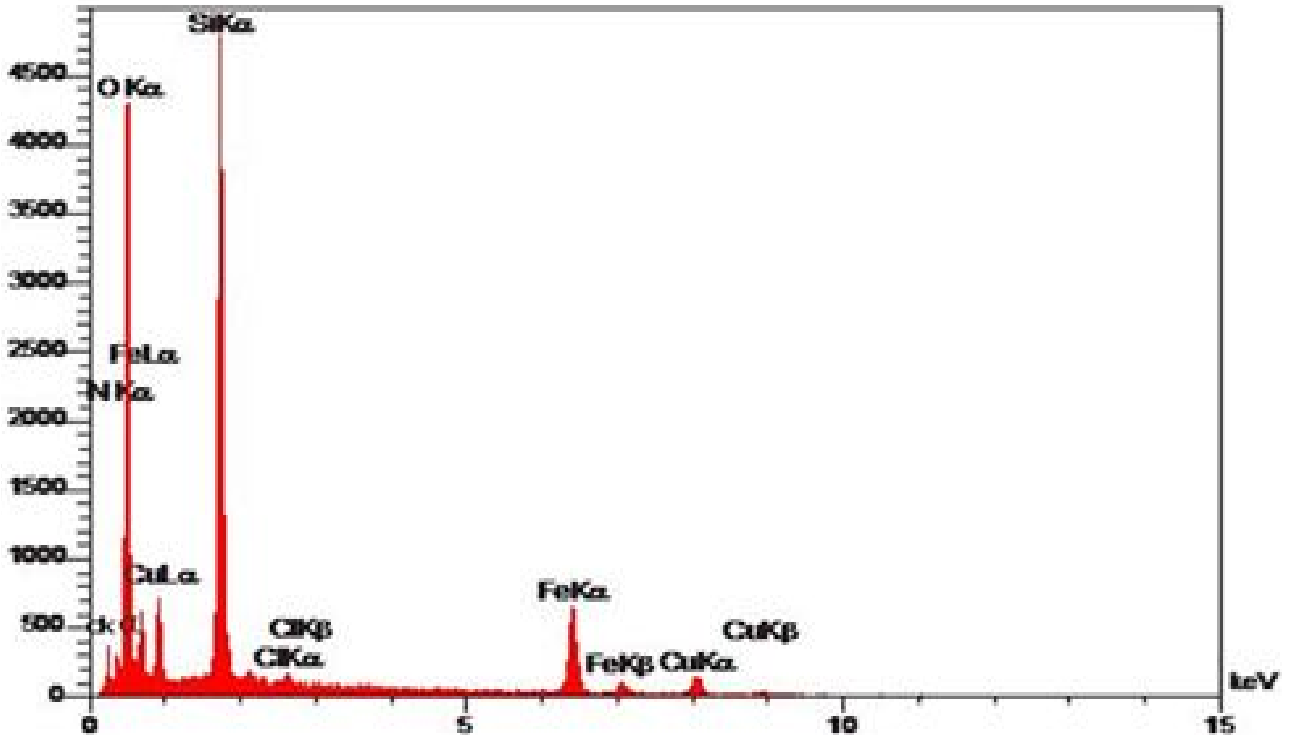
درجه سانتی گراد حدود 15 درصد کاهش وزن مشاهده می شود که مربوط به از دست دادن یاقیمانده حلال و آب موجود در سطح نمونه است، و این پله معروف به آب فیزیکی می باشد. کاهش وزن حدود 22 درصد از دمای حدود 250 تا 550 درجه سانتی گراد که مربوط به عامل های آلی در سطح نانوذرات می باشد و از دمای 550 درجه سانتی گراد به بعد مربوط به گروه های سیلیکا در سطح نانوذرات است که به پله تغییر فاز مربوط می باشد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که تقریباً سطح نمونه به وسیله عامل های آلی پوشیده شده است. شیب کند نمونه بیانگر مقاومت گرمایی محسوسی است که نمونه از خود نشان می دهد. کاتالیزگر تا دمای 250 کاملاً پایدار است و تمام این مراحل گرماگیر هستند.

از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) برای بررسی بلورینگی نانوذرات مغناطیسی آهن عامل دار شده، استفاده شده است. نمودار XRD نانوذرات تهیه شده با ساختار پوسته-هسته مربوط به (a) Fe_3O_4 و (b) $Fe_3O_4@SiO_2/THMA/M$ و (c) $Fe_3O_4@SiO_2/THMA/M/Cu^{2+}$ در شکل 7 مشاهده می شود. همان طور که در شکل مشاهده می شود، نمودار XRD نانوذرات سنتز شده 6 پیک مشخص تقریباً در $2\Theta = 30-35-43-55-58-63$ را نشان می دهد. این نتایج نشان می دهد که نانوذرات به دست آمده، Fe_3O_4 خالص و دارای ساختار اسپینل است. بنابراین می توان نتیجه گرفت فرایند پوشش دار کردن باعث تغییر فاز نانوذرات آهن نشده است.

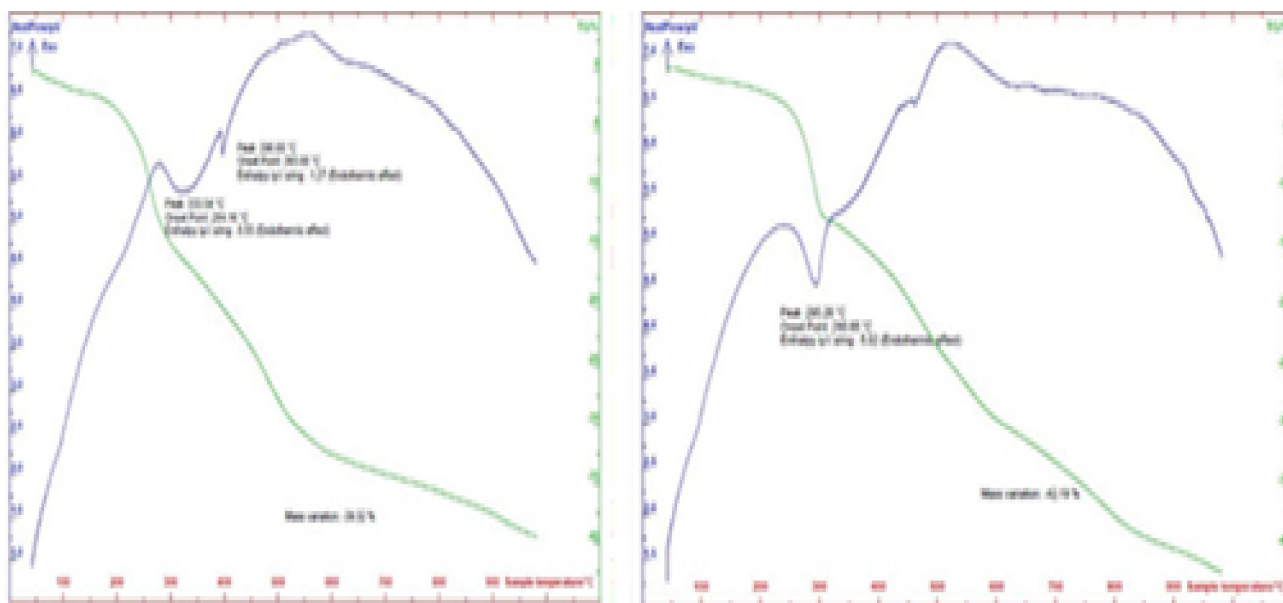
کاهش شدت پیک ها بعد از هر مرحله پوشش دار شدن نیز تأییدی بر تشکیل لایه های سیلیکا و ملامین و مس نیترات بر روی سطح نانوذرات می باشد. از بلندترین پیک با استفاده از معادله شرر $94/\beta \cos \Theta$ برای تخمین اندازه کریستالی نانوذرات مغناطیسی استفاده شده است. که در آن D اندازه متوسط کریستال، طول موج X-ray $(0/154 \text{ nm})$ ، β نشان



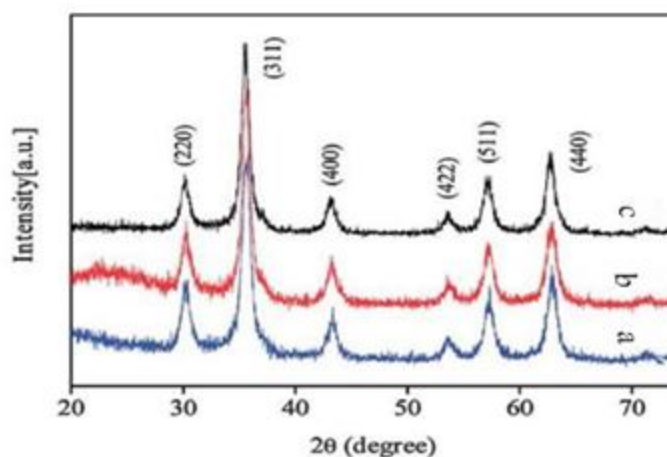
شکل 4. الف) تصاویر الکترونی روبشی نانو ذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/THMA/M$ (ب) تصاویر الکترونی روبشی نانو ذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/THMA/M/Cu^{2+}$



شکل 5. الف) طیف EDX نانوذره مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/Pr-Cl/THMA/Cy-Cl/M$ (ب) طیف EDX نانوذره مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/Pr-Cl/THMA/Cy-Cl/M/Cu(NO_3)_2$



شکل 6. الف) دیاگرام آنالیز گرمای Fe₃O₄@SiO₂/THMA/M (ب) دیاگرام آنالیز گرمای Fe₃O₄@SiO₂/THMA/M/Cu²⁺.

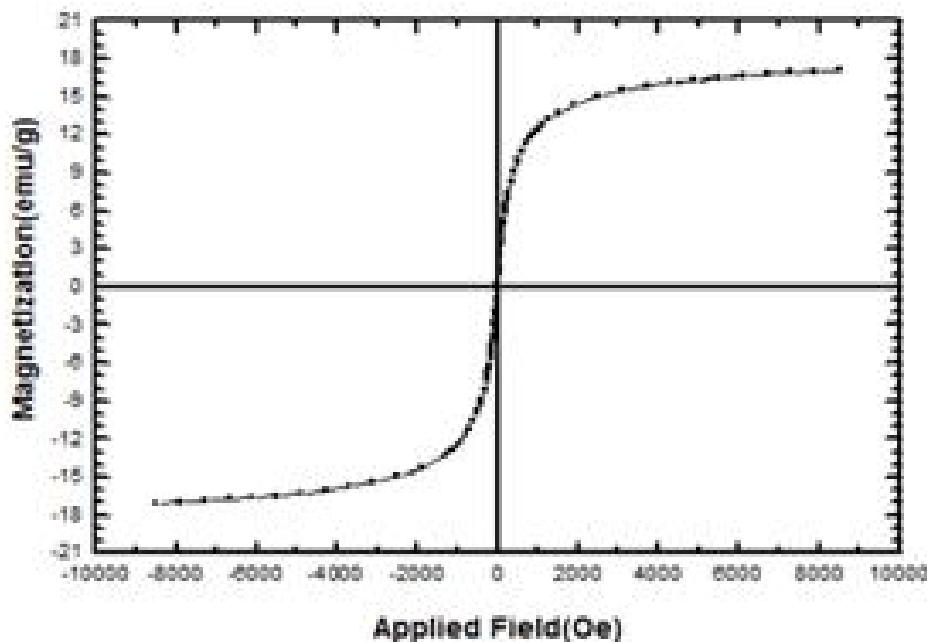


شکل 7. دیاگرام XRD مربوط به (a) Fe₃O₄ (b) Fe₃O₄@SiO₂/THMA/M (c) Fe₃O₄@SiO₂/THMA/M/Cu²⁺.

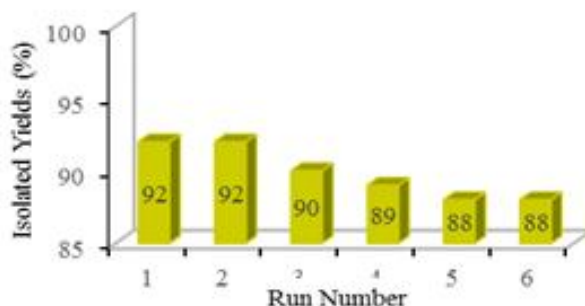
حلال‌های به کار رفته، کمترین زمان و بیشترین بازده مربوط به حلال DMF و دمای 120 درجه سانتی‌گراد است. برای دستیابی به بهترین نتیجه از مقدار کاتالیزگرهای مختلف برای رسیدن به شرایط بهینه واکنش استفاده شد. داده‌های گزارش شده نشان می‌دهد که مناسبترین شرایط انجام واکنش استفاده از 0/08 گرم کاتالیزگر است (جدول 1). بنابراین، پس از به دست آوردن شرایط بهینه، مشتقات مختلفی از تترازول‌ها در حضور کاتالیزگر تهیه و مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل از این واکنش‌ها در جدول 2 آورده شده‌اند. به علت مزوج بودن پیوند سه گانه با حلقه فنیل، واکنش‌پذیری پیوند سه گانه نیتریل کم می‌شود. بنابراین طی بررسی‌های انجام‌شده، این نتیجه حاصل می‌شود که استخلاف‌های الکترون کشنده روی حلقه واکنش را سریع‌تر از استخلاف‌های

بررسی فعالیت نانو کاتالیزگر سنتز شده در سنتز تترازول‌ها

برای بررسی فعالیت نانو کاتالیزگر سنتز شده در این تحقیق، نقش کاتالیزگر در سنتز تترازول‌ها مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بهینه کردن شرایط واکنش تهیه 5- فنیل-1H-تترازول از واکنش بین بنزونیتریل (1 میلی‌مول، 0/1 میلی‌لیتر)، سدیم آزید (2 میلی‌مول، 0/13 گرم) و حلال (1 میلی‌لیتر) در پارامترهای مختلف از جمله دما، حلال و مقادیر کاتالیزگر مورد بررسی قرار گرفت و شرایط واکنش بهینه‌سازی شد. در بررسی دما و حلال، ابتدا واکنش دوجزئی و یک ظرفی مخلوط بنزونیتریل (1 میلی‌مول، 0/1 میلی‌لیتر)، سدیم آزید (2 میلی‌مول، 0/13 گرم) در شرایط حلال و دماهای مختلف بررسی شد. پیشرفت واکنش با TLC دنبال شد. بر اساس نتایج نشان داده شده در جدول 1 در بین



شکل 8. نمودار هیستریزیس خاصیت مغناطیسی کاتالیزگر.



طرح 1. قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزگر.

خشک شد و دوباره استفاده گردید. مدل تهیه 5- فنیل- 1- H- تترازول در نظر گرفته شد. نتایج در طرح 1 خلاصه شده است. همانطور که از این طرح مشخص است، کاتالیزگر تا شش بار بدون افت فاحشی در فعالیت، بازیابی و استفاده مجدد شد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذرات مغناطیسی آهن بر پایه تریس هیدروکسی متیل آمینو متان عامل‌دار شده با ملامین با استفاده از یک روش آسان، مؤثر و کارآمد سنتز شد. طیف مادون قرمز گرفته شده در مراحل مختلف تشکیل پیوندهای مربوط به Fe-O و Si-O-Si در نانوذرات مگنتیت و در نانوذرات هسته-پوسته و همچنین افزایش گروه‌های عاملی را به خوبی نشان داد. در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اندازه نانوذرات 28 و 32 نانومتر بود. موقعیت قله‌ها و شدت‌های مربوطه در طیف‌های XRD سازگاری مناسبی با نمونه‌های استاندارد و همچنین ساختار خالص و اسپینلی نانوذرات مغناطیسی را نشان داد. طیف TGA گرفته شده از

الکترون‌دهنده روی حلقه پیش می‌پرند به طوری که بهترین نتیجه در مورد استخلاف نیترو در موقعیت پارا مشاهده می‌شود. علت این امر این است که هرچه پیوند سه گانه کربن-نیتروژن مثبت‌تر باشند، جفت الکترون نیتروژن سدیم آزید راحت‌تر اضافه می‌شود لذا استخلاف‌های الکترون کشنده این امر را تسریع می‌کنند. همچنین، وجود استخلاف در موقعیت ارتوی حلقه آروماتیک به دلیلی ایجاد مانع فضایی و اثر منفی آن هنگام حلقه زایی آنیون آزید و گروه نیتریل سبب کاهش سرعت نسبت به استخلاف در موقعیت پارا می‌گردد.

مکانیسم پیشنهادی تشکیل تترازول ها

همانطور که قبلاً گزارش شده است، مکانیسم واکنش از طریق حلقه زایی [2+3] پیش می‌رود (شکل 9) [29].

بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزگر

برای بررسی میزان قابل بازیافت بودن و استفاده مجدد از کاتالیزگر، کاتالیزگر پس از پایان واکنش با کلروفرم شسته شده و در دمای 60 °C

جدول 1. بررسی اثرات حلال، کاتالیزگر و دماهای مختلف بر روی سنتز 5- فنیل-1H- تترازول

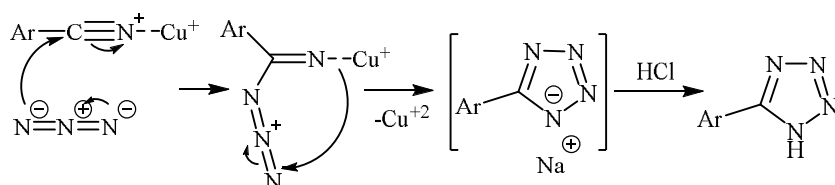
شماره واکنش ^۱	حلال	دما	کاتالیزگر (گرم)	زمان (ساعت)	بازده (درصد)
1	DMF	120	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /THMA/M(0.08)	12	50
2	DMF	120	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /THMA/M/Cu ²⁺ (0.08)	6	92
3	DMF	100	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /THMA/M/Cu ²⁺ (0.08)	6	85
4	DMF	120	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /THMA/M/Cu ²⁺ (0.06)	10	80
5	DMF	120	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /THMA/M/Cu ²⁺ (0.1)	6	90
6	DMF	120	-	16	ناچیز
7	MeCN	80	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /THMA/M/Cu ²⁺ (0.08)	12	40
8	Toluene	110	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /THMA/M/Cu ²⁺ (0.08)	16	15
9	THF	60	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /THMA/M/Cu ²⁺ (0.08)	14	72
10	DMSO	120	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /THMA/M/Cu ²⁺ (0.08)	10	55
11	H ₂ O	100	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /THMA/M/Cu ²⁺ (0.08)	15	35
12	EtOH	80	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /THMA/M/Cu ²⁺ (0.08)	14	40

شرایط واکنش: بنزو نیتریل (1 میلی مول)، سدیم آزید (2 میلی مول)، حلال (5 میلی لیتر)، بازروانی.

جدول 2. سنتز H-1-تترازولهای مختلف استخلاف شده در کربن شماره 5

شماره ^۱	Ar	زمان (ساعت)	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)	گزارش شده
1	C ₆ H ₅	6	92	214-212	215 ³³ -214
2	2-Me-C ₆ H ₄	8	87	206-205	156 ³³ -154
3	3,4-Di-MeO-C ₆ H ₃	12	82	223-226	New
4	4-Cl-C ₆ H ₄	5	93	251-255	250-252 ³³
5	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	4	94	212-210	219 ³³ -216
6	3-NO ₂ -C ₆ H ₄	5	92	173-171	New
7	2-NH ₂ -C ₆ H ₄	12	81	257-255	New
8	4-Formyl-C ₆ H ₄	5	93	252-250	New

شرایط واکنش: نیتریل (1 میلی مول)، سدیم آزید (2 میلی مول)، کاتالیزگر (0/08 گرم)، حلال DMF (5 میلی لیتر)، بازروانی.


شکل 9. مکانیسم پیشنهادی واکنش حلقه زایی آنیون آزید و گروه نیتریل.

به جداسازی آسان کاتالیزگر به وسیله یک میدان مغناطیسی خارجی و همچنین امکان بازیابی کاتالیزگر بدون کاهش چشمگیری در فعالیت آن اشاره کرد. شرایط ملایم واکنش، سهولت کار، سازگاری با محیط زیست، مقرون به صرفه بودن، زمانهای واکنشی کوتاه، بازده بالا از دیگر مزایای

نمونه‌ها نشان‌دهنده کاهش وزن ناشی از دست دادن باقیمانده حلال‌ها و گروه‌های عاملی بود. پس از تأیید تشکیل نانوذرات مغناطیسی نامبرده به کمک تکنیک‌های مختلف، طیف گسترده‌ای از مشتقات تترازول در حضور این کاتالیزگر تهیه شد. از مهمترین مزایای این روش می‌توان

جدول 3. مقایسه کارایی این روش با برخی روش‌های گزارش شده بر روی سنتز 5- فنیل-1H- نترازول

شماره	کاتالیزگر (گرم)	حلال	دما	زمان (ساعت)	بازده (درصد)	رفرنس
1	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /THMA/M/Cu ²⁺	DMF	120	6	92	این روش
2	SiO ₂ -FeCl ₃	DMF	120	12	79	30
3	Pyridine/HCl	DMF	110	8	84	31
4	Cu(NO ₃) ₂	DMF	120	16	92	32
5	Yb(OTf) ₃ .H ₂ O	DMF	120	16	99	33
6	Ln(OTf) ₃ .SiO ₂	DMF	100	7/5	88	34
7	Zeolite CoY	DMF	120	14	90	35
8	CuFe ₂ O ₄ nanoparticles	DMF	120	12	82	36
9	Sc(OTf) ₃	H ₂ O	MW,160	1	74	37

Kamman, C.E. Hulstaert, K.G. Go, T.H. The, L. De Leij, *Magnet. Reson. Med.* 29 (1993) 32.

6) P.K. Gupta, C.T. Hung, F.C. Lam, D.G. Perrier, *Int. J. Pharm.* 43 (1988) 167.

7) T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann, M. Hofmann, B.V. Rechenberg, *J. Magn. Mater.* 293 (2005) 483.

8) A. Jordan, P. Wust, H. Fahling, Scholz, R., *Int. J. Hyperthermia* 9 (1993) 51.

9) U. Hafeli, W. Schutt, J. Teller, M. Zborowski, *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*, Plenum Press, New York and London, 1997, pp. 527-534.

10) Z. Karimi, L. Karimi, H. Shokrollahi, *Mater. Sci. Engin. C* 33 (2013) 2465.

11) R.N. Butler, A.R. Katritzky, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, C.W. Rees, E.F.V. Scriven (Ed.), Pergamon, Oxford, UK, Vol. 4, 1996.

12) M. Hiskey, D.E. Chavez, D.L. Naud, S.F. Son, H. L. Berghout, C.A. Bome, *Proc. Int. Pyrotech. Semin.* 27 (2000) 3.

13) M.U.S. Brown, Patent 3,338,915, 1967; *Chem. Abstr.*, 1968, 87299.

14) V.V. Nilulin, T.V. Artamonova, G.I. Koldobskii, *Russ. J. Org. Chem.* 41 (2005) 444.

15) G.I. Koldobskii, V.A. Ostrovskii, *Usp. Khim.* 63

روش نامبرده می‌باشند. میزان موثر بودن این روش با برخی از روش‌های گزارش شده قبلی در جدول 3 مقایسه شده است. داده‌ای این جدول اشکارا ثابت می‌کند که روش حاضر تا حد زیادی بازده را بالا برده و زمان مورد نیاز واکنش‌ها را کاهش داده است.

سپاسگزاری

نویسندگان از دانشگاه اراک بابت حمایت تحت قرارداد پژوهشی شماره 96/4883/د کمال تشکر را دارد.

پیوست

فایل پیوست (Electronic Supporting Information (ESI)) جهت اطلاعات تکمیلی به صورت آنلاین قرار داده می‌شود.

منابع و مراجع

1) H. Naeimi, S. Mohamadabadi, *Dalton Trans.* 43 (2014) 12967.

2) O. Olsvik, T. Popovic, E. Skjerve, K.S. Cudjoe, E. Hornes, J. Gelstad, M. Uhlen, *Clin. Microbiol. Rev.* 7 (1994) 43.

3) M.N. Widjoatmodjo, A.C. Fluit, R. Torensma, J. Verhoef, *J. Immunol. Methods.* 165 (1993) 11.

4) R. Weissleder, G. Elizondo, J. Wittenberg, C.A. Rabito, H.H. Bengel, L. Josephson, *Radiology* 175 (1990) 489.

5) J.W.M. Bulte, L.D. Ma, R.L. Magin, R.L.



- 27) N.T. Pokhodylo, V.S. Matiychuk, M.D. Obushak, *Tetrahedron* 64 (2008) 1430.
- 28) B. Das, Ch. R. Reddy, D.N. Kumar, M. Krishnaiah, R. Narender, *Synlett* 3 (2010) 391.
- 29) F. Himo, Z.P. Demko, L. Noodleman, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12210.
- 30) M. Nasrollahzadeh, Y. Bayat, D. Habibi, S. Moshae, *Tetrahedron Lett.* 50 (2009) 4435.
- 31) Y. Zhou, Ch. Yao, R. Ni, G. Yang, *Synth. Commun.* 40 (2010) 2624.
- 32) Ch. Tao, B. Wang, L. Sun, J. Yi, D. Shi, J. Wang, W. Liu, *J. Chem. Res.* 41 (2016) 25.
- 33) A. Coca, E. Turek, *Tetrahedron Lett.* 55 (2014) 2718.
- 34) G.A. Meshram, Sh.S. Deshpande, P.A. Wagh, V.A. Vala, *Tetrahedron Lett.* 55 (2014) 3557.
- 35) V. Rama, K. Kanagaraj, K. Pitchumani, *J. Org. Chem.* 76 (2011) 9090.
- 36) B. Sreedhar, A.S. Kumar, D. Yada, *Tetrahedron Lett.* 52 (2011) 3565.
- 37) A. Coca, E. Turek, L. Feinn, *Synth. Commun.* 45 (2015) 218.
- 16) D.M. Zimmerman, R.A. Olofson, *Tetrahedron Lett.* 58 (1969) 5081.
- 17) T. Jin, S. Kamijo, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 9435.
- 18) Y. Satoh, N. Marcupulos, *Tetrahedron Lett.* 36 (1995) 1759.
- 19) A.K. Gupta, C.H. Song, C.H. Oh, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 4113.
- 20) K. Dhiman, M. Adinath, H. Alakananda, *Tetrahedron Lett.* 50 (2009) 2668.
- 21) W. Su, Z. Hong, W. Shan, X. Zhang, *Eur. J. Org. Chem.* 2723 (2006).
- 22) D. Habibi, H. Nabavi, M. Nasrollahzadeh, *J. Chem.* 1 (2012).
- 23) T.M. Potewar, S.A. Siddiqui, R.J. Lahoti, K.V. Srinivasan, *Tetrahedron Lett.* 48 (2007) 1721.
- 24) D. Habibi, M. Nasrollahzadeh, T.A. Kamali, *Green Chem.* 13 (2011) 3499.
- 25) A. khalafi-Nezhad, S. mohammadi, *RSC Adv.* 3 (2013) 4362.
- 26) F. Dehghani, A. R. Sardarian, M. Esmaeilpour, *J. Organomet. Chem.* 743 (2013) 87.