



Original Article

# Fabrication and evaluation of a mixed cobalt-calcium-aluminum oxide nanocatalyst (CoO/CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) derived from layered double hydroxide (LDH) and investigation of its catalytic activity in the Michael addition reaction

Fatemeh Shakeri<sup>ID</sup>, Vahid Mahdavi\*<sup>ID</sup>, Zahra Nazari<sup>ID</sup>

Department of chemistry, Faculty of Science, Arak University, Iran

Received: 2025-10-28

Revised: 2025-12-27

Accepted: 2026-01-06

**Abstract:** In this work, the nano catalysts of cobalt-calcium-aluminum mixed oxides (CoO/CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) derived from layered double hydroxide (LDH) with different ratios of Ca<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> were synthesized first without support by co-precipitation method and then with support by hydrothermal synthesis method and calcined at 750 °C for 5 hours. In order to determine the structure of the prepared catalysts, CO<sub>2</sub>-TPD, FT-IR, XRD, SEM, and EDS analyzes were used. The synthesized catalysts were used in the reaction of chalcone and nitromethane under the name of Michael addition reaction under one atmosphere pressure and mild conditions. Finally, the catalyst with a 1:1 Ca:Co ratio along with the base was recognized as the optimal catalyst with 97% efficiency and 100% selectivity in the Michael addition reaction, and then the effect of temperature, time, solvent and molar ratio parameters Ca:Co and also the effect of reusability of the catalyst on the reaction were investigated. FT-IR and H-NMR tests were also used to analyze the product. The laboratory data showed the best conditions for the Michael reaction as follows: maximum efficiency of 97% in the presence of 0/153 grams of 1:1 catalyst with nitromethane and DMF solvent at 100 °C for 3 hours of reflux.

**Keywords:** Nano catalyst, Hydrotalcite, Hydrothermal, Michael addition reaction

\*Corresponding Author. Email: [v-mahdavi@araku.ac.ir](mailto:v-mahdavi@araku.ac.ir)

## How to Cite This Article:

Shakeri, F, Mahdavi, V, Nazari, Z, Fabrication and evaluation of a mixed cobalt-calcium-aluminum oxide nanocatalyst (CoO/CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) derived from layered double hydroxide (LDH) and investigation of its catalytic activity in the Michael addition reaction. Nanomeghyas. 2025; 12(3): 363-377. DOI: [10.22034/ns.2026.2076036.1411](https://doi.org/10.22034/ns.2026.2076036.1411)





# ساخت و ارزیابی نانو کاتالیست مخلوط اکسیدهای کبالت-کلسیم-آلومینیم ( $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ ) $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) مشتق شده از هیدروکسید دو لایه ای (LDH) و بررسی فعالیت کاتالیزوری آن در واکنش افزایش مایکل

فاطمه شاکری <sup>ID</sup>، وحید مهدوی\* <sup>ID</sup>، زهرا نظری <sup>ID</sup>

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، اراک

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۰/۱۶

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۱۰/۰۶

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۸/۰۶

**چکیده:** در این پژوهش، نانو کاتالیست های مخلوط اکسیدهای کبالت-کلسیم-آلومینوم ( $\text{Co}/\text{Ca}/\text{Al}$ ) (oxids) مشتق شده از هیدروکسید دولایه ای (LDH) با نسبت های مختلف  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{Co}^{2+}$  ابتدا بدون پایه به روش هم رسوبی و سپس به همراه پایه به روش هیدروترمال سنتز و در دمای  $750^\circ\text{C}$  به مدت ۵ ساعت کلسینه شدند. به منظور تعیین ساختار کاتالیست های تهیه شده از آنالیز های FT-IR, CO<sub>2</sub>-TPD, SEM, XRD, EDS استفاده شد. کاتالیست های سنتز شده در واکنش چالکون و نیترومتان تحت عنوان واکنش افزایش مایکل در فشار یک اتمسفر و شرایط ملایم مورد استفاده قرار گرفتند. در نهایت کاتالیست با نسبت مولی ۱:۱ Ca:Co به همراه پایه HNS به عنوان کاتالیست بهینه با راندمان ۹۷٪ در واکنش افزایش مایکل شناخته شد و پس از آن اثر پارامتر های دما، زمان، حلال و همچنین اثر قابلیت استفاده مجدد کاتالیست در واکنش بررسی شد. همچنین به منظور آنالیز و شناسایی محصول واکنش از تست های FT-IR و <sup>1</sup>H-NMR استفاده گردید. داده های آزمایشگاهی بهترین شرایط برای انجام واکنش مایکل را به صورت زیر نشان دادند: ماکزیمم راندمان ۹۷٪ در حضور مقدار ۰/۱۵۳ گرم از کاتالیست، ۴ میلی لیتر حلال DMF در دمای  $100^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت رفلاکس.

**واژگان کلیدی:** نانو کاتالیست، هیدروترمالیت، هیدروترمال، واکنش افزایش مایکل

\* نویسنده مسئول. ایمیل: v-mahdavi@araku.ac.ir

## نحوه استناد به این مقاله:

شاکری، فاطمه، مهدوی، وحید، نظری، زهرا. ساخت و ارزیابی نانو کاتالیست مخلوط اکسیدهای کبالت-کلسیم-آلومینیم ( $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ )  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) مشتق شده از هیدروکسید دو لایه ای (LDH) و بررسی فعالیت کاتالیزوری آن در واکنش افزایش مایکل. *نانو مقیاس*، ۲۰۲۵، ۱۲(۳)،  
۳۶۳-۳۷۷

DOI: [10.22034/ns.2026.2076036.1411](https://doi.org/10.22034/ns.2026.2076036.1411)

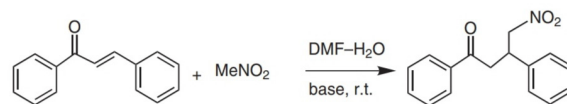


۱- مقدمه

ها انجام می‌شود [۳]. کاتالیست‌های بازی جامد، برای خیلی از واکنش‌ها از جمله برخی از تراکم‌ها، الکیل‌دار کردن و... فعالیت بالا و گزینش پذیری خوبی دارند [۴].

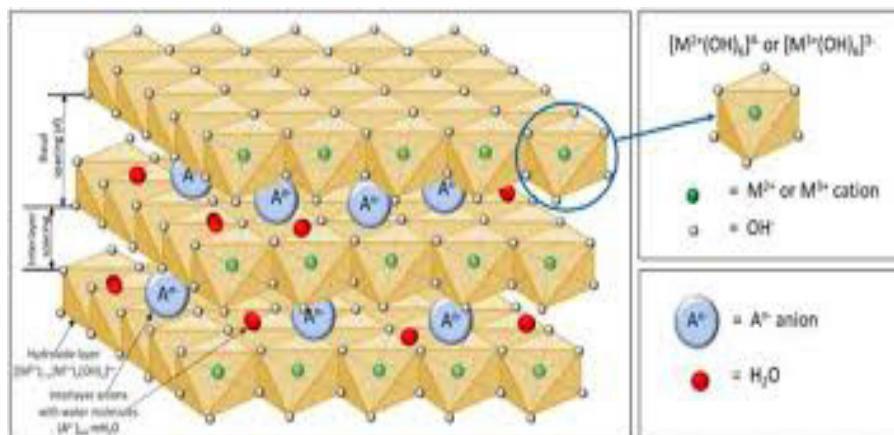
هیدروکسیدهای دو لایه‌ای (LDHs) که هیدروتالسیت نام دارند، یک دسته از رس‌های آنیونی دو بعدی هستند که از لایه‌های دارای بار مثبت شامل کاتیون‌های فلزی دو ظرفیتی و سه ظرفیتی، مخلوط با آنیون‌های متعادل کننده بار و مولکول‌های آب با پیوند هیدروژنی در لایه میانی تشکیل شده اند [۵]. هیدروتالسیت‌ها با کلسینه شدن به اکسیدهای مخلوط تبدیل می‌شوند. کلسینه شدن و آب زدایی باعث تغییر شکل کریستال‌های LDH و ساختار لایه بندی شده اکسیدهای مخلوط کاتالیستی می‌شود، همچنین سبب افزایش مزوپورها و سطح ویژه می‌شود و به دنبال آن خصلت قلیایی و ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد و باعث پایداری حرارتی می‌شود [۷]. هیدروتالسیت‌های فعال شده در اثر کلسینه می‌توانند به مرور زمان با جذب رطوبت هوا به حالت قبل از کلسینه برگردند که به آن اثر حافظه گفته می‌شود [۸،۹]. اکسیدهای مخلوط مشتق شده از هیدروتالسیت کاتالیزورهای بسیار مناسبی هستند زیرا مقاومت بالایی دارند، سازگار با محیط زیست هستند، قابلیت استفاده مجدد دارند، نسبتاً ارزان هستند و در دماهای بالا و در محلول‌های آبی پایداری

واکنش‌های تشکیل پیوند کربن-کربن، واکنش‌های بسیار مهمی در شیمی آلی هستند که شامل انواع واکنش‌های تراکم آلدولی، تراکم کلایزن-اشمیت، تراکم نووناگل، افزایش مایکل و... هستند، که در سنتز پیش ماده‌های مفید شیمیایی صنعتی بسیار پرکاربردند [۱]. واکنش افزایش مایکل به طور گسترده‌ای، به عنوان یکی از مهم‌ترین واکنش‌های تشکیل پیوند C-C ثبت شده است و محصولات حاصل از اهمیت زیادی برخوردار هستند (شماتیک ۱) [۲].



شماتیک ۱: واکنش افزایش مایکل

سادگی اجرا، شرایط ملایم، بازدهی خوب، در دسترس بودن بسترهای آماده و طیف وسیعی از کاربردهای صنعتی محصولات، به ویژه در رابطه با نگرانی‌های اخیر زیست محیطی، این واکنش را برای تحقیقات دانشگاهی و کاربردهای عملی بسیار مناسب می‌کند. این سنتز با استفاده از کاتالیست‌های بازی، نظیر مخلوط اکسیدها، زئولیت‌ها و هیدروتالسیت



شکل ۱: لایه‌های LDH [6]

خوبی دارند [۱۰-۱۶]. هیدروکسیدهای دو لایه‌ای در مبادله آنیونی، جاذب‌ها، باطری‌ها، برای تصفیه آب، جذب فلزات سنگین در خاک‌ها، جذب کننده هالوژن‌ها، عامل رسوب دهنده برای یون‌های فلزی سنگین در پساب‌ها و در صنعت داروسازی در رهایی تدریجی دارو کاربرد دارند [۱۷-۲۲]. هیدروتالسیت‌ها برای این نوع واکنش‌ها به دلیل توانایی آن‌ها در ایجاد کاتالیست‌های دو عملکردی اسید-باز، بسیار مناسب هستند.

## ۲-۲- تهیه کاتالیست

### ۲-۲-۱- سنتز کاتالیست اکسید مخلوط مشتق شده از هیدروتالسیت کلسیم-کبالت-آلومینیم بدون پایه به روش هم‌رسوبی

در این پژوهش قصد داریم دسته کاتالیست‌های اکسید مخلوط مشتق شده از هیدروتالسیت Ca-Co-Al را در نسبت‌های ۱:۱، ۱:۲ و ۲:۱ برای  $Ca^{2+}$  و  $Co^{2+}$  را بدون حضور پایه HNS، به روش هم‌رسوبی و همراه با پایه HNS، به روش هیدروترومال سنتز و به کمک تست‌های FT-IR، CO<sub>2</sub>-TPD، XRD، SEM، EDS، <sup>1</sup>H-NMR مشخصه‌یابی کرده و پس از استفاده‌ی آن‌ها در واکنش چالکن و نیترومتان تحت عنوان واکنش افزایش مایکل در فشار یک اتمسفر، کاتالیست بهینه را مشخص و اثر اضافه شدن پایه و نسبت مولی Ca:Co را بررسی کنیم. سپس به دنبال آن، اثر متغیرهای دما، نوع حلال، زمان و اثر بازیافت، بر روند واکنش بررسی و بازده آن ذکر می‌شود.

## ۲- تجربی

### ۲-۱- تهیه پایه HNS

برای تهیه‌ی نانوکره‌های توخالی SiO<sub>2</sub> از روش میکرو امولسیون روغن در آب (O/W) استفاده شد. به طوری که ابتدا ۲ گرم CTAB در ۲۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه توسط تراسونیک در دمای ۵۰°C حل شد. سپس ۵ میلی لیتر n-هگزادکان در حالی که محلول با دور ۶۰۰ rpm هم‌زده می‌شد به آن اضافه شد تا سیستم امولسیون O/W تشکیل شود. پس از آن ۲۰ میلی لیتر TEOS و ۰/۰۵ گرم پلی ونیل الکل اضافه شد و مخلوط در دمای ۵۰°C به مدت ۷۵

1. Hollow nano sphere

### ۲-۲-۲- سنتز کاتالیست اکسید مخلوط مشتق شده از هیدروتالسیت کلسیم-کبالت-آلومینیم به همراه پایه HNS به روش هیدروترومال

خالص سازی شد. در نهایت بازده محصول واکنش به صورت وزنی با معادله ی زیر محاسبه شد.

$$(۱) * ۱۰۰ = \frac{\text{مقدار تولید شده}}{\text{مقدار تئوری}} = \text{بازده}$$

در نهایت به منظور بررسی ساختار محصول واکنش، آنالیزهای نقطه ذوب، FTIR، <sup>1</sup>H-NMR انجام شد.

## ۲-۴- بررسی شرایط واکنش افزایش مایکل

کاتالیست‌های تهیه شده با نسبت‌های مختلف کلسیم به کبالت در واکنش با شرایط ذکر شده به طور یکسان مورد استفاده قرار گرفتند و در هر مورد بازده واکنش محاسبه و پس از مشخص شدن کاتالیست بهینه، اثر پارامترهای تاثیرگذار بر راندمان واکنش افزایش مایکل همچون: وجود پایه، نسبت مولی Ca/Co در کاتالیست، اثر دما، اثر حلال، اثر زمان، اثر باز یافت کاتالیست بررسی شد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی و تعیین ویژگی‌های ساختاری کاتالیست‌ها

#### ۳-۱-۱- طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

از طیف سنجی FT-IR برای بررسی ساختار نمونه هیدروتالسیت بدون پایه کلسیم- کبالت- آلومینیم با نسبت مولی برابر کلسیم به کبالت قبل و بعد از کلسینه، نمونه کاتالیست با پایه کلسینه شده و پایه HNS به تنهایی استفاده شد که نتایج آن در شکل ۲ آورده شده است.

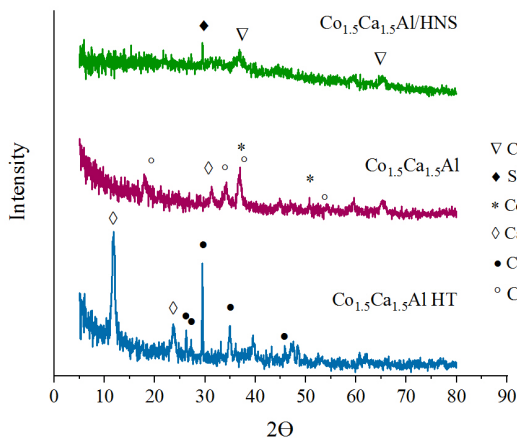
در بررسی نتایج FT-IR بدست آمده در شکل ۲، نوارهای جذبی بدست آمده در ناحیه  $3700-3400\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه OH و هیدروکسید فلزی در ساختار کاتالیست تهیه شده می باشد که شدت این پیک در کاتالیست کلسینه نشده بیشتر از کاتالیست کلسینه شده است. نوارهای جذبی در ناحیه  $1600-1500\text{cm}^{-1}$

برای تهیه هیدروتالسیت با نسبت مولی ۱:۱ کلسیم کبالت، ابتدا ۱/۰۷۲ گرم آلومینیوم نیترات، ۰/۶۷۴ گرم کلسیم نیترات، ۰/۸۳۲ گرم کبالت نیترات، ۰/۶ گرم اوره و ۰/۴ گرم از پایه HNS را در ۴۰ میلی لیتر آب حل کرده و برای انحلال کامل داخل دستگاه سونیک قرار دادیم. پس از آن مواد را به داخل اتوکلاو منتقل کرده و به مدت ۴۸ ساعت داخل آن با دمای ۱۲۰ °C قرار دادیم. سپس محصول بدست آمده چندین بار با آب و اتانول شستشو داده شد و پس از صاف کردن در دمای محیط خشک گردید و در نهایت داخل کوره به مدت ۵ ساعت در دمای ۵۰۰ °C کلسینه شد. دو کاتالسیت دیگر با نسبت مولی کلسیم/ کبالت ۱:۲ و ۲:۱ نیز با همین شرایط تهیه شدند.

به منظور مشخصه یابی کاتالیست تهیه شده از آنالیز FT-IR، برای مشخصه یابی و تعیین فاز عناصر سازنده کاتالیست از آنالیز XRD، برای اندازه گیری تعداد و قدرت مکان‌های بازی کاتالیست تهیه شده پس از کلسینه از آنالیز CO<sub>2</sub>-TPD، به منظور بررسی و ارزیابی مورفولوژی و شکل و اندازه ذرات کاتالیست بهینه ی تهیه شده از آنالیز SEM، به منظور مشخص کردن مقدار عناصر در کاتالیست جامد از تست EDS استفاده شد.

### ۳-۲- واکنش افزایش مایکل

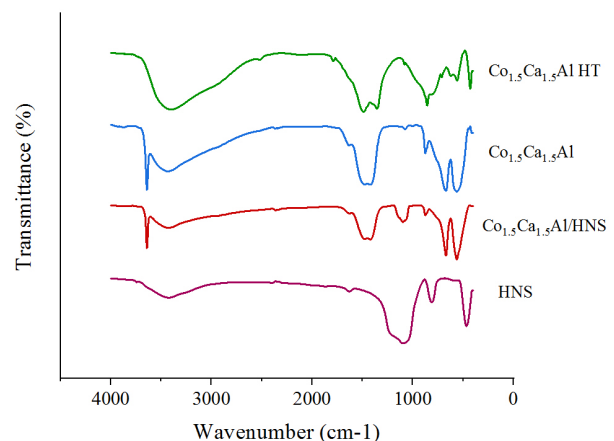
برای انجام واکنش افزایش مایکل مقدار ۰/۱۵۳ گرم کاتالیست، ۰/۱۸۳ گرم چالکون، ۲۰/۸ میلی لیتر نیترومتان و ۴ میلی لیتر DMF به بالن دو دهانه منتقل شدند. پس از آن محتوای بالن به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۰۰ °C رفلاکس شد. از کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) برای بررسی پیشرفت واکنش استفاده شد. سپس کاتالیست به کمک سانتریفیوژ از مخلوط واکنش جدا شد و محصول پس از خالص سازی به منظور وزن سنجی در دمای اتاق خشک شد. این فرایند برای تمام کاتالیست‌های سنتز شده تکرار شد. به منظور تعیین بازده، محصول پس از انجام واکنش، از مخلوط واکنش جدا و پس از خشک شدن در دمای اتاق در حلال متانول داغ حل و سپس رسوب داده و



شکل ۳: نمودار XRD برای کاتالیست با نسبت ۱:۱ در حالت های بدون پایه قبل و بعد از کلسینه و پایه دار

در محدوده  $2\theta = 29/46.04$ ،  $36/89$ ،  $37/3578$ ،  $29/46.04$  بدست آمد.

به طور کلی، پیک های مشاهده شده در محدوده  $2\theta = 29/46.04$ ،  $36/89$ ،  $37/3578$  استاندارد (۰۰-۰۱۵-۰۴۹۷) نشان دهنده ترکیب  $Co_2SiO_4$ ، پیک ها در محدوده  $2\theta = 36/89$ ،  $47/55$ ،  $36/04$ ،  $47/55$ ،  $29/46.04$  با توجه به کارت استاندارد (۰۰-۰۱۵-۰۴۹۷) پیک های  $CaCO_3$  نشان دهنده ساختار  $CaCO_3$ ، پیک های ناحیه  $2\theta = 33/12$ ،  $34/12$ ،  $45/50.82/52.70/3871$  (۹۶-۹۰۱) نشان دهنده ساختار  $CaCO_3$ ، پیک های ناحیه  $2\theta = 11/76$  طبق کارت استاندارد (۹۶-۴۰۰-۲۵۱۶) نشان دهنده ساختار  $CaCoAl_2O_5$ ، در محدوده  $2\theta = 59/38$ ،  $36/89$  با توجه به کارت استاندارد (۰۰-۰۰۳-۰۸۹۶) نشان دهنده ساختار کبالت-آلومینیم اکسید و پیک های بدست آمده در محدوده  $2\theta = 31/27$ ،  $2/00$ ،  $18/00$  نشان دهنده ساختار کبالت اکسید با توجه به کارت های استاندارد (۹۶-۱۵۲-۵۹۵۶) می باشد. بر اساس کارت (۰۱-۰۷۷-۲۰۱۰) پیک هایی در محدوده  $2\theta = 32/1811$ ،  $37/3578$ ،  $53/8534$  نشان دهنده ساختار  $CaO$ ، پیک های مشاهده شده در محدوده  $2\theta = 29/46.04$ ،  $36/6121$ ،  $37/3052$ ،  $44/8813$ ،  $22/0651$  با توجه به کارت استاندارد (۹۶-۴۱۲) نشان دهنده ساختار  $SiO_2$  می باشد. در شکل ۵ الگوی XRD کاتالیست با نسبت برابر کلسیم به کبالت و کاتالیست های دو عنصری  $Ca_3Al$  و  $Co_3Al$  آورده شده است که پیک های مشابهی را



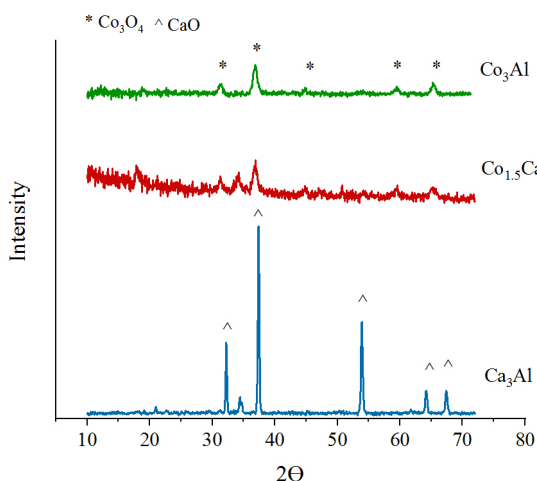
شکل ۲: طیف FT-IR برای کاتالیست های سنتز شده با نسبت برابر

که در ساختار کاتالیست ها مشاهده می شود متعلق به اکسید های فلزی موجود در هیدروتالسیت می باشد و نوارهای جذبی قوی در ناحیه  $1300$  تا  $1400$   $cm^{-1}$  در طیف FT-IR کاتالیست ها مشاهده می شود که مربوط به گروه کربنات موجود در میان لایه های هیدروتالسیت است و از شدت این نوارها در کاتالیست های کلسینه شده کاسته شده است [۱۶]. نوار جذبی مشاهده شده در محدوده  $1096$   $cm^{-1}$  مربوط به پیوند Si-O-Si موجود در ساختار پایه می باشد.

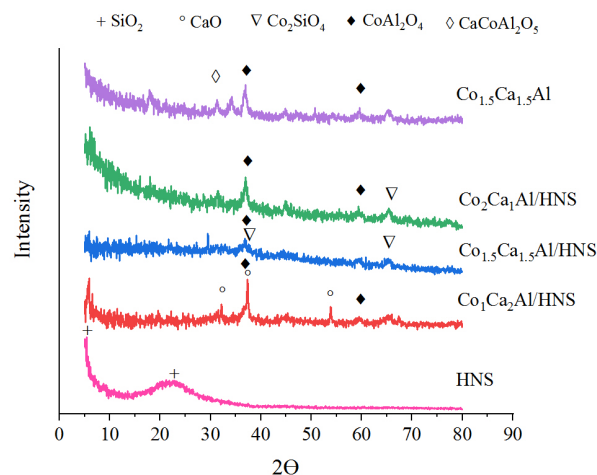
### ۳-۱-۲- بررسی پراش اشعه X (XRD)

از نمونه های هیدروتالسیت کلسیم-کبالت-آلومینیم با نسبت های مولی کلسیم به کبالت برابر، قبل از کلسینه، بعد از کلسینه و با پایه HNS بعد از کلسینه پراش اشعه X (XRD) گرفته شد. نتایج این بررسی در شکل ۳ آمده است.

همچنین در شکل ۴ طیف XRD مربوط به نمونه های کاتالیست پایه دار با نسبت های ۱:۱، ۱:۲ و ۲:۱ و همچنین نمونه HNS آورده شده است. در شکل ۳ پیک های پر شدت در محدوده  $2\theta = 29/46.04$ ،  $36/89$ ،  $37/3578$ ،  $29/46.04$ ،  $36/89$  قابل مشاهده می باشد. طبق الگوی بدست آمده در شکل ۴ پایه HNS دارای ساختار آمورف می باشد و فقط دو پیک پهن در محدوده حدود ۵ و ۲۲ درجه برای فاز سیلیکا قابل مشاهده است. برای کاتالیست های پایه دار پیک هایی با شدت زیاد



شکل ۵: مقایسه ی XRD نمونه بهینه با نمونه های تکی آن



شکل ۴: نمودار XRD کاتالیست ها با نسبت های ۱:۱ و ۱:۲ و ۲:۱ و پایه

جدول ۱: اندازه کریستال های محاسبه شده از معادله شرر و با استفاده از نتایج XRD

| اندازه کریستال t (nm) | $\beta^\circ$ | $2\theta^\circ$ | کاتالیست  |
|-----------------------|---------------|-----------------|---|
| ۱۰/۳۴                 | 81/0          | 81/36           | Ca <sub>1.5</sub> Co <sub>1.5</sub> Al <sub>1</sub> کلسینه نشده |
| ۶۳/۱۹                 | 13/0          | 43/29           | Ca <sub>1.5</sub> Co <sub>1.5</sub> Al <sub>1</sub> کلسینه شده  |
| ۲۸/۳۳                 | 29/0          | 46/29           | Ca <sub>1.5</sub> Co <sub>1.5</sub> Al <sub>1</sub> /HNS        |
| ۱۱/۰۲                 | 76/0          | 89/36           | Ca <sub>1.5</sub> Co <sub>1.5</sub> Al <sub>1</sub> /HNS        |
| ۲۸/۹۲                 | 29/0          | 36/37           | Ca <sub>1.5</sub> Co <sub>1.5</sub> Al <sub>1</sub> /HNS        |

که نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است. در نمودارهای CO<sub>2</sub>-TPD تعداد پیکها، مساحت زیر پیکها و موقعیت پیکها به ترتیب نشان دهنده انواع مکان های قلیایی، تعداد مکان های قلیایی و قدرت مکان های بازی می باشد. بنابراین، از روی پیک های بدست آمده می توان سایت های بازی را با توجه به بیشترین دمای پیک های واجذب، به مکان های بازی متوسط، قوی و قوی تر تقسیم بندی کنیم. به طوری که هرچه تعداد پیک های ظاهر شده در محدوده دمایی بالا بیشتر باشد نشان دهنده ی قوی بودن پیوند میان CO<sub>2</sub> و سایت های بازی می باشد که نیاز به دمای بالا برای شکستن این پیوند ها دارد بنابراین قوی بودن سایت های بازی اثبات می شود و هر چه پیک ها در محدوده ی دمایی کمتر ظاهر شوند نشان دهنده ی ضعیف بودن پیوند میان CO<sub>2</sub> و قدرت بازی و در

محدوده  $2\theta$  یکسان نشان می دهد اما شدت پیکها متفاوت شده است.

با توجه به نتایج بدست آمده از آنالیز XRD و معادله ی شرر اندازه ی ذرات (t) محاسبه شده است که نتایج آن در جدول ۱ آورده شده است. در این محاسبه  $\theta$  زاویه تابش برای پر شدت ترین پیک، K ثابت و مقدار آن برابر ۰/۹،  $\lambda$  طول موج و برابر ۰/۱۵۴ نانومتر و  $\beta$  برابر پهنای پیک نیمه ی ارتفاع می باشد و معادله ی شرر به صورت زیر تعریف می شود.

$$t = 0.9\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (2)$$

### ۳-۱-۳- تعیین خصوصیات بازی با واجذب با برنامه ریزی دمایی (CO<sub>2</sub>-TPD)

جهت بررسی قدرت بازی و تعیین تعداد سایت های قلیایی روی سطح کاتالیست بهینه ی تهیه شده پس از کلسینه، از روش CO<sub>2</sub>-TPD استفاده شد

۵۰ نانومتر می باشد.

### ۳-۱-۵- آنالیز EDS-MAP (طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس)

از نقشه پراکندگی عناصر (MAP) برای بررسی پراکندگی عناصر در سطح نمونه استفاده شد، که نتایج آن در شکل ۸ آورده شده است. همچنین از آنالیز EDS برای مشخص کردن ترکیب عناصر سطح نمونه ی کاتالیست استفاده شد که نتایج آن در شکل ۹ و جدول ۲ آورده شده است.

نتایج آنالیز EDS نشان می دهد که ترکیب درصد عناصر روی سطح تقریباً با مقدار محاسبه شده برابر است و همین امر همگن بودن ترکیب درصد را در کل نمونه تأیید می کند.

### ۳-۲- تعیین ویژگی ساختاری محصول

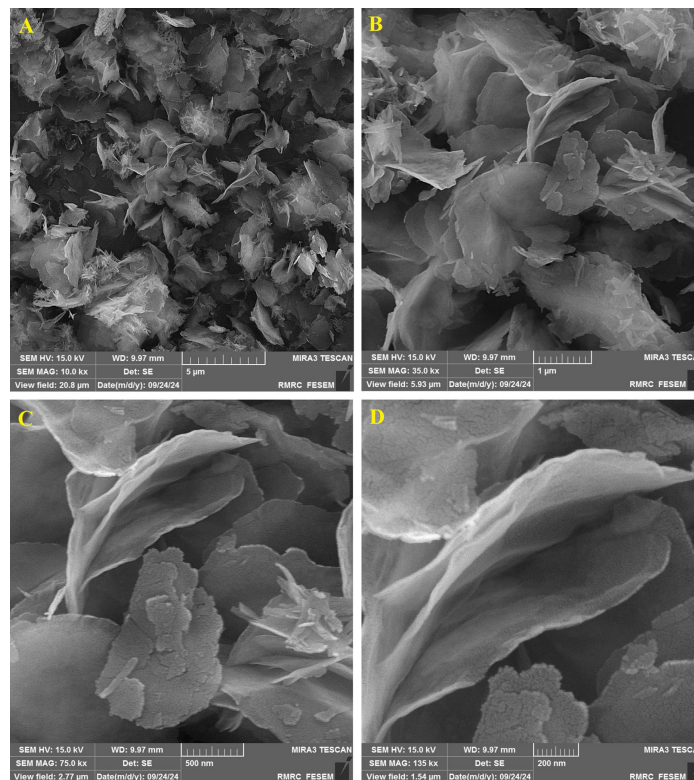
واکنش افزایش مایکل در حضور کاتالیست های سنتز شده انجام شد و محصول بدست آمده پس از

نتیجه ضعیف بودن سایت های بازی کاتالیست می باشد. طبق نتایج بدست آمده نمونه کلسینه شده  $\text{HNS}/\text{Ca}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Al}_1$  دارای دو پیک در حداکثر دمای  $211^\circ\text{C}$  و  $76^\circ\text{C}$  است که به ترتیب نشان دهنده ی مکان های بازی متوسط و قوی است.

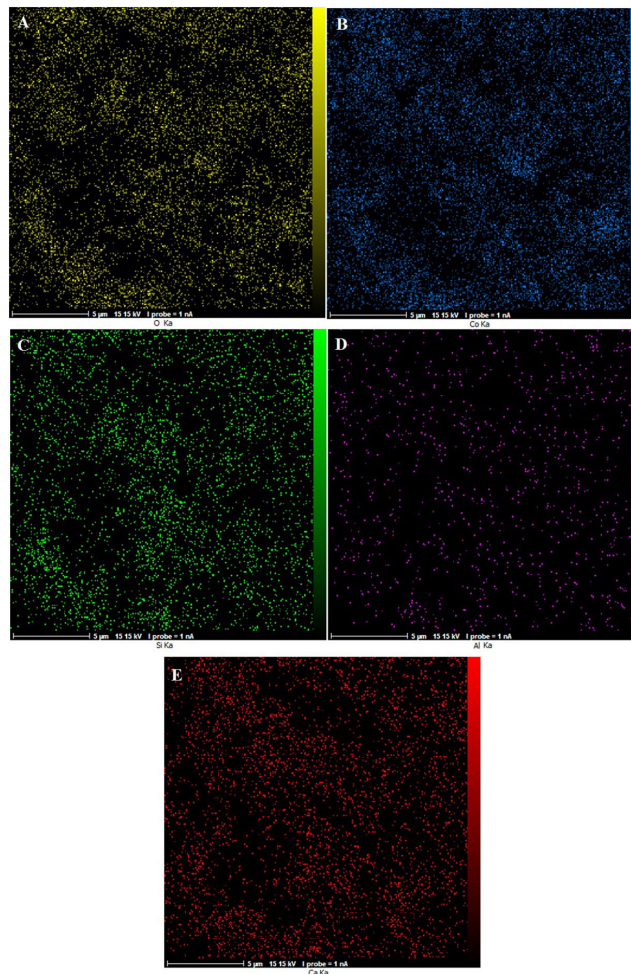
### ۳-۱-۴- مطالعه SEM و بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات

به منظور بررسی و ارزیابی مورفولوژی، شکل و اندازه ذرات کاتالیست  $\text{Ca}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Al}_1$  با نسبت  $\text{Ca}:\text{Co} 1:1$  همراه با پایه HNS را بعد از کلسینه از تصاویر SEM استفاده شد که نتایج آن در شکل ۷ آورده شده است.

شکل های ۷: A, B, C و D به ترتیب تصاویر SEM مربوط به کاتالیست با بزرگنمایی های ۱۰۰۰۰، ۳۵۰۰۰، ۷۵۰۰۰ و ۱۳۵۰۰۰ نشان می دهد. این نتایج بدست آمده از تصویر برداری SEM به خوبی ساختار لایه ای و منظم هیدروتالیست تهیه شده را نشان می دهد که ضخامت و ابعاد ذرات آن در محدوده ی ۴۰ تا



شکل ۷: تصویر SEM کاتالیست  $\text{Ca}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Al}_1/\text{HNS}$  با بزرگنمایی A: ۱۰۰۰۰، B: ۳۵۰۰۰، C: ۷۵۰۰۰ و D: ۱۳۵۰۰۰



شکل ۸: A: تصویر پراکندگی اکسیژن، B: تصویر پراکندگی کربالت، C: تصویر پراکندگی سیلیسیم، D: تصویر پراکندگی آلومینیم، E: تصویر پراکندگی کلسیم

جدول ۲: مقایسه مقدار عملی و نظری نسبت مولی  $M^{2+}/Al^{3+}$  در کاتالیست سنتز شده

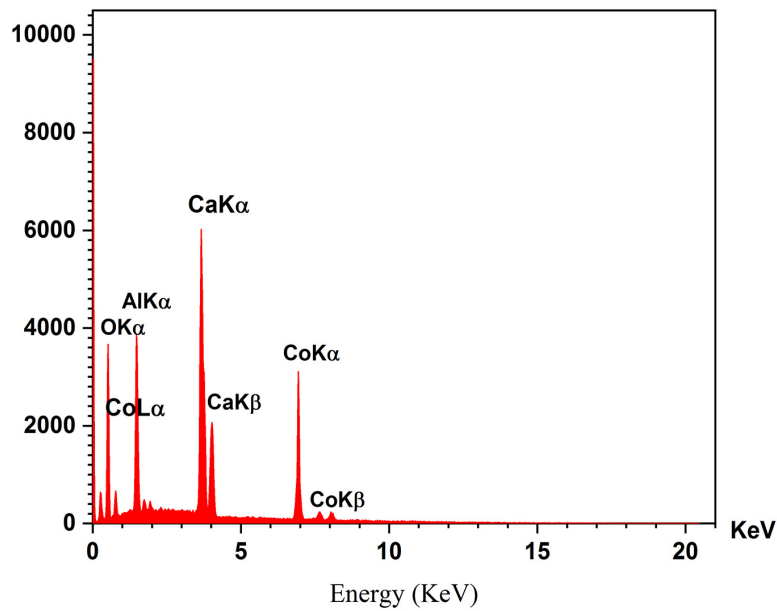
| نسبت مولی $M^{2+}/M^{3+}$ |                         | کاتالیست               |
|---------------------------|-------------------------|------------------------|
| نظری                      | بدست آمده از EDS (عملی) | $Ca_{1.5}Co_{1.5}Al_1$ |
| $(1/5+1/5):1$             | $(1/68+1/16):1$         |                        |

در طیف FT-IR محصول نهایی تغییر نوار جذبی بوجود آمده در ناحیه  $3050\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی C-H آروماتیک و همچنین وجود نوارهای جذبی در ناحیه  $1690$  مربوط به ارتعاشات گروه کربونیل در ماده‌ی اولیه و نوارهای جذبی در ناحیه  $1660$  مربوط به ارتعاشات این گروه در محصول می‌باشد، علاوه بر آن وجود نوارهای جذبی تیز در محدوده‌ی  $1339$  و  $1550$  مربوط به ارتعاشات N-O و نشان دهنده‌ی اضافه شدن گروه نیترات به ساختار

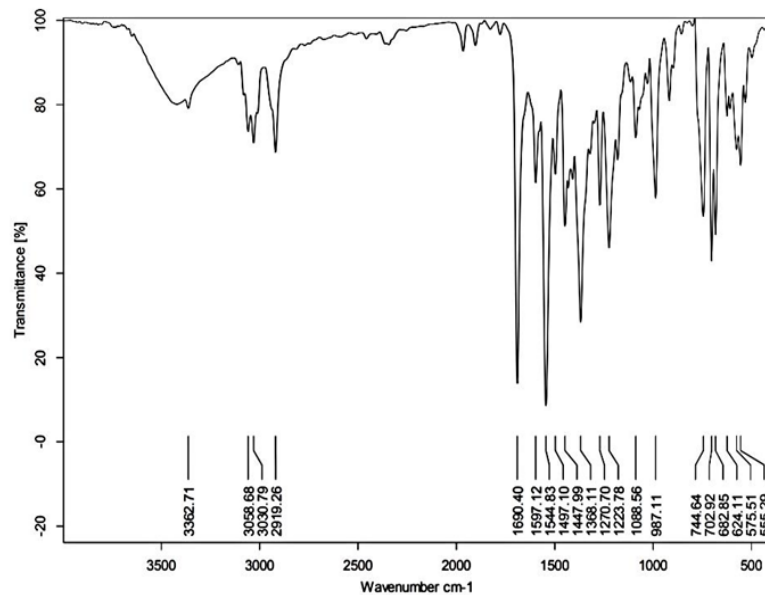
خالص‌سازی و بررسی نقطه‌ی ذوب آن و اطمینان از ذوب شدن محصول در دمای  $150^\circ\text{C}$  در نهایت توسط آنالیزهای زیر شناسایی شد.

### ۳-۲-۱- طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)

از طیف سنجی FT-IR برای ارزیابی ساختار محصول واکنش افزایش مایکل (۴-نیترو-۱ و ۳ دی فنیل بوتانون) استفاده شد که نتایج آن در شکل ۱۰ آورده شده است.



شکل ۹: نمودار طیف EDS



شکل ۱۰: طیف FT-IR محصول تولید شده

افزایش مایکل (۴-نیترو - ۱ و ۳ دی فنیل بوتانول) استفاده شد که نتایج آن در شکل ۱۱ آورده شده است. آنالیز  $^1\text{H-NMR}$  محصول ۴-نیترو - ۱ و ۳ دی فنیل بوتانول در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  انجام شد که با توجه به شکل ۱۲ پیک بلند بوجود آمده در ناحیه  $\text{ppm}$  ۳.۳ مربوط به حلال می باشد. پیک های مشاهده شده در جابجایی شیمیایی ۷.۹۵- $\text{ppm}$  و ۷.۲۲- $\text{ppm}$  مربوط

محصول می باشد. نتایج طیف حاصل و مقایسه ی نوارهای جذبی بدست آمده به خوبی تبدیل ماده ی اولیه به محصول را تایید می کنند.

### ۲-۲-۳- طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته $^1\text{H-NMR}$

از طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ( $^1\text{H-NMR}$ ) برای ارزیابی ساختار محصول واکنش

DMF و به مدت زمان ۳ ساعت انجام شد. یکی از عوامل موثر برای افزایش سرعت و بازده واکنش سطح تماس می باشد. زمانی که کاتالیست به همراه پایه در واکنش شیمیایی حاضر شود به دلیل افزایش مساحت سطح و تماس بیشتر با واکنش دهنده ها، می تواند کارایی و بازده بیشتری داشته باشد. نتایج نشان می دهد کاتالیست با پایه  $Ca_{1.5}Co_{1.5}Al_1/HNS$  با نسبت کلسیم به کبالت ۱:۱ بیشترین بازده را در مقایسه با سایر نسبت های کاتالیست در واکنش داشته و با توجه به جدول (۳-۳) کاتالیست  $Ca_{1.5}Co_{1.5}Al_1/HNS$  به عنوان کاتالیست بهینه در واکنش افزایش مایکل مورد استفاده قرار گرفت و مابقی بررسی ها با این کاتالیست انجام شد.

### ۳-۳-۳- اثر دما

به منظور بررسی اثر دما در واکنش افزایش مایکل در حضور کاتالیست  $Ca_{1.5}Co_{1.5}Al_1/HNS$  واکنش در حلال DMF و در مدت زمان ۳ ساعت در ۴ دمای ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ °C انجام شد. نتایج این بررسی در شکل ۱۲ آورده شده است.

نتایج جدول نشان می دهد که افزایش دما تاثیر مثبت بر عملکرد واکنش دارد. از آنجایی که برای راندمان واکنش در دماهای ۱۲۰ °C و ۱۰۰ °C تفاوت چندانی مشاهده نشد دمای ۱۰۰ °C به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.

### ۳-۳-۴- اثر حلال

به منظور بررسی اثر حلال، واکنش افزایش

به مجموع ۱۰ پروتون آروماتیک موجود در دو حلقه فیل ساختار هستند، که بصورت مالتی پلت (چندگانه) تفکیک شده اند. پیک مشاهده شده در جابجایی شیمیایی ۳.۵۲-۳.۵۷ ppm مربوط به دو پروتون گروه  $CH_2$  مجاور گروه کتون (D) است، که به دلیل اثر الکترون کشی گروه کربونیل در جابجایی شیمیایی پایین ظاهر شده و تحت تاثیر هیدروژن های مجاور به تریپلت (سه گانه) شکافته شده است. پیک مشاهده شده در جابجایی شیمیایی ۴.۰۴-۴.۰۷ ppm مربوط به پروتون های مجاور گروه نیترو است (F) که تحت تاثیر گروه متیلن مجاور به تریپلت (سه گانه) شکافته شده است. پیک چندگانه مشاهده شده در جابجایی شیمیایی ۴.۸۲-۴.۸۷ ppm مربوط به هیدروژن (E) ما بین فیل ها و گروه نیترو است که با جفت شدن با پروتون های  $CH_2$  مجاور گروه نیترو، متصل به گروه کربونیل و فیل مجاور، به چندگانه (مالتی پلت) شکافته شده است. این نتایج ساختار تشکیل شده محصول را تایید می کند.

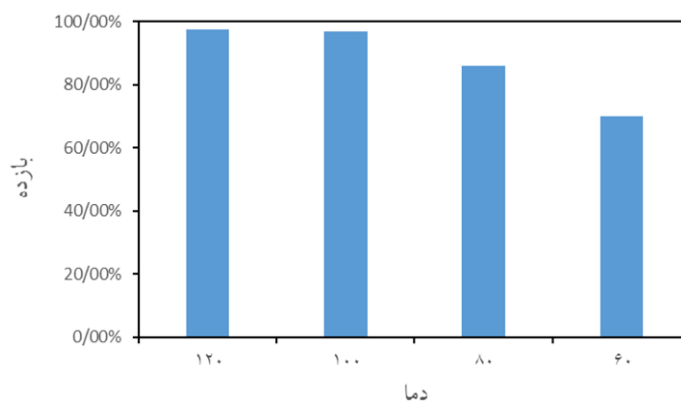
### ۳-۳-۳- بررسی پارامتر های موثر بر واکنش افزایش مایکل

#### ۳-۳-۱- اثر پایه HNS

از کاتالیست کلسیم-کبالت-آلومینیم بدون پایه و با پایه HNS و با نسبت های مولی متفاوت کلسیم به کبالت ۱:۱ و ۲:۱ و ۱:۲ در واکنش افزایش مایکل استفاده شد که نتایج آن در جدول ۳ آورده شده است. واکنش تحت شرایط دمایی ۱۰۰ °C، در حضور حلال

جدول ۳: بررسی کاتالیست های سنتز شده در واکنش افزایش مایکل

| تبدیل (%) | کاتالیست                   |
|-----------|----------------------------|
| 8/93      | $Ca_{1.5}Co_{1.5}Al_1$     |
| 97        | $Ca_{1.5}Co_{1.5}Al_1/HNS$ |
| 91        | $Ca_2CoAl_1$               |
| 95        | $Ca_2CoAl_1/HNS$           |
| 6/79      | $Ca_1Co_2Al_1$             |
| 83        | $Ca_1Co_2Al_1/HNS$         |



شکل ۱۲: میزان بازده واکنش بر حسب دما

جدول ۴: اثر حلال بر بازده واکنش

| حلال                       | ممان دو قطبی (D) | ثابت دی الکتریک | تبدیل (%) |
|----------------------------|------------------|-----------------|-----------|
| DMF (آپروتیک و قطبی)       | ۳/۸۶             | ۳۸/۳            | ۹۷        |
| اتانول (پروتیک و قطبی)     | ۱/۶۹             | ۲۴/۳            | ۶۰        |
| تولون (آپروتیک و غیر قطبی) | ۰/۳۷             | ۲/۴             | ۴۰        |

افزایش زمان تاثیر مثبت بر بازده واکنش دارد و درصد تبدیل واکنش تا ۳ ساعت افزایش یافت، اما با افزایش زمان از ۳ به ۶ ساعت تغییری در میزان بازده واکنش مشاهده نشد و درصد تبدیل ثابت ماند. بنابراین مدت زمان ۳ ساعت به عنوان زمان بهینه برای واکنش افزایش مایکل در نظر گرفته شد.

### ۳-۳-۶- بررسی اثر کاتالیست باز یافت شده

کاتالیست  $Ca_{1.5}Co_{1.5}Al_1/HNS$  پس از یک بار استفاده، از محصول جدا و به کمک اتانول چندین مرتبه شستشو داده شد و داخل آون در دمای  $100^{\circ}C$  به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و مجدداً تا ۲ بار در واکنش افزایش مایکل تحت شرایط یکسان حلال DMF، دمای  $100^{\circ}C$  و مدت زمان ۳ ساعت، مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل ۱۴ آورده شده است.

نتایج بدست آمده نشان می دهد که کاتالیست

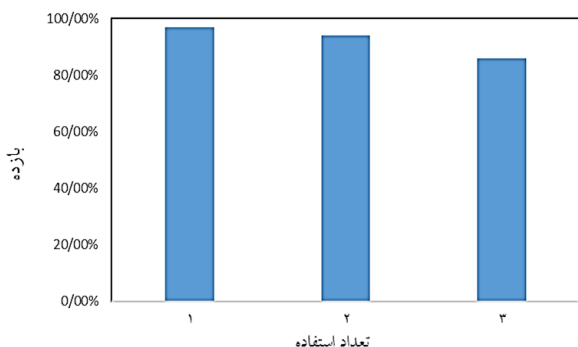
مایکل در حضور کاتالیست  $Ca_{1.5}Co_{1.5}Al_1/HNS$ ، دمای  $100^{\circ}C$ ، به مدت زمان ۳ ساعت با حلال های پروتیک و آپروتیک مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج این بررسی در جدول ۴ آورده شده است.

با توجه به نتایج، حلال آپروتیک و قطبی DMF بیشترین تاثیر را بر واکنش داشته است به همین دلیل می تواند حلال مناسبی برای انجام واکنش افزایش مایکل باشد اما تولون به دلیل ناقطبی بودن در پیشرفت واکنش موثر نبود و حلال مناسبی برای این واکنش شناخته نشد.

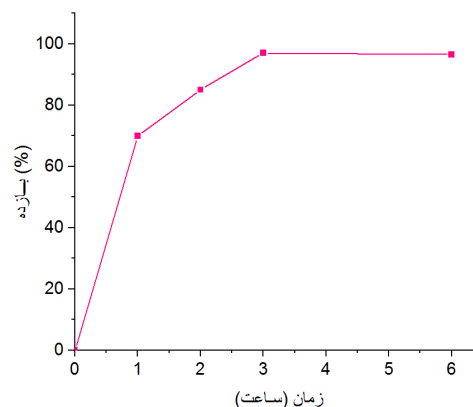
### ۳-۳-۵- بررسی اثر زمان

به منظور بررسی اثر زمان، واکنش افزایش مایکل در حضور کاتالیست  $Ca_{1.5}Co_{1.5}Al_1/HNS$ ، دمای  $100^{\circ}C$  و ۴ میلی لیتر حلال DMF، در ۴ بازه ی زمانی ۱، ۲، ۳ و ۶ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل ۱۳ آورده شده است.

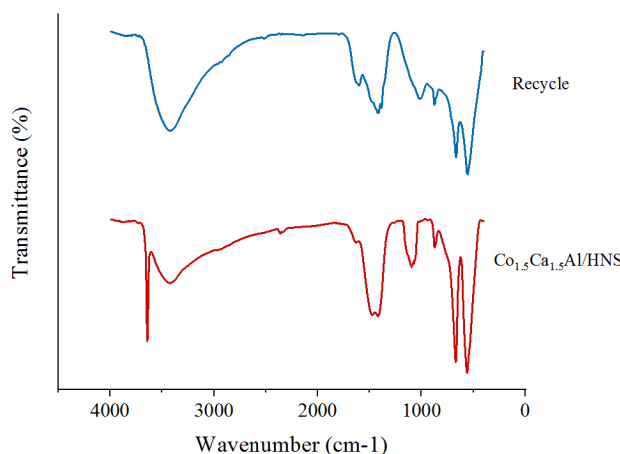
بررسی داده های بدست آمده نشان می دهد که



شکل ۱۴: میزان بازده بر حسب تعداد استفاده مجدد از کاتالیست



شکل ۱۳: بررسی اثر دما بر درصد تبدیل واکنش



شکل ۱۵: طیف FT-IR برای کاتالیست بهینه و کاتالیست بهینه بازیافت شده

متفاوت به دو روش هم رسوبی ( برای تهیه کاتالیست های بدون پایه) و روش هیدروترمال ( برای تهیه کاتالیست های پایه دار) تهیه شدند که هر دو روش، از روش های آسان و کم هزینه برای تهیه کاتالیست ها به شمار می روند.

تمامی کاتالیست ها در واکنش افزایش مایکل مورد استفاده قرار گرفتند و در نهایت کاتالیست  $Ca_{1.5}Co_{1.5}Al_1/HNS$  به عنوان کاتالیست بهینه در واکنش افزایش مایکل چالکون و نیترومتان در حضور حلال DMF و دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد استفاده شد. به عنوان شرایط موثر و شرایط بهینه ی مساحت سطح بالا و قابلیت بازیافت خوب با بازده ۹۷% شناخته شد. این کاتالیست به دلیل دارا بودن مساحت سطح زیاد، سنتز و بازیافت آسان، پایداری و

بهینه پس از بازیافت پایدار می باشد و ساختار خود را حفظ کرده و در اثر بازیافت تغییری در عملکرد و فعالیت آن رخ نمی دهد. اما پس از دوبار بازیافت (در استفاده ی سوم) اندکی فعالیت آن کاهش یافته است. همچنین به منظور بررسی پایداری ساختار کاتالیست از طیف سنجی FT-IR برای کاتالیست بهینه و کاتالیست بازیافت شده استفاده شد که نتایج آن در شکل ۱۵ آورده شده است. این شکل نشان می دهد که ساختار کاتالیست پس از بازیافت نیز پایدار بوده و تغییر زیادی نداشته است.

#### ۴- نتیجه گیری

در این کار پژوهشی نانو کاتالیست هیدروتالسیت کلسیم- کبالت- آلومینیم با نسبت های مولی

- [8] Zhou X, Zhang C. Effect of preparation method on the catalytic property of calcined Ca–Al hydrotalcite for the synthesis of ethyl methyl carbonate. *ACS Omega*. 2021;6(7):5056–60. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06269>
- [9] Janani F.Z., Khair H., Taoufik N., Elhalil A., Sadiq M., Puga A.V., et al. ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub>–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed metal oxides as a promising photocatalyst for methyl orange photocatalytic degradation. *Mater Today Chem*. 2021;21:100495. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100495>
- [10] Alhumaimess M.S., Alsohaimi I.H., Hassan H.M.A., El-Sayed M.Y., Alshammari M.S., Aldosari O.F., et al. Synthesis of ionic liquid intercalated layered double hydroxides of magnesium and aluminum: a greener catalyst of Knoevenagel condensation. *J Saudi Chem Soc*. 2020;24(3):321–33. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2020.01.006>
- [11] Li J., Wang Y., Jiang S., Zhang H. Facile synthesis of magnetic recyclable palladium-gold alloy nanoclusters catalysts PdAu<sub>7</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@LDH and its catalytic applications in Heck reaction. *J Organomet Chem*. 2018;878:84–95. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.10.007>
- [12] Theiss F.L., Ayoko G.A., Frost R.L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> layer cations by co-precipitation methods—A review. *Appl Surf Sci*. 2016;383:200–13. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.150>
- [13] Sangtam A.R., Saikia P., Goswamee R.L., Sinha U.B. A non-isothermal thermokinetic degradation study of the mesoporous Ni–Co layered double hydroxide using isoconversional approaches. *Mater Today Chem*. 2023;29:101426. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101426>
- [14] Awan IZ, Beltrami G, Bonincontro D, Gimello O, Cacciaguerra T, Tanchoux N, et al. Copper-nickel mixed oxide catalysts from layered double hydroxides for the hydrogen-transfer valorisation of lignin in organosolv pulping. *Appl Catal A Gen*. 2021;609:117929. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117929>
- [15] Ordóñez S., Díaz E., León M., Faba L. Hydrotalcite-derived mixed oxides as catalysts for different C–C bond formation reactions from bioorganic materials. *Catal Today*. 2011;167(1):71–6. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.056>
- [16] Nazari Z., Mahdavi V., Khosravi K. Preparation of M–Al and M–Ca–Al (M: Sr, Cd, Ni, Ca, and Co) mixed oxides derived from LDH precursors as the high performance heterogeneous base catalysts for efficient synthesis of chalcones. *J Iran Chem Soc*. 2024;21:1113–30. <https://doi.org/10.1007/s13738-024-02983-2>
- فعالیت بالا در واکنش و طول عمر زیاد و استفاده‌ی چندباره از آن، یک سیستم کاتالیستی مناسب را برای واکنش افزایش مایکل ایجاد می‌کند.

## تعارض منافع

نویسندگان اعلام می‌دارند که هیچ‌گونه تعارض منافع مالی، علمی، شخصی و سازمانی در ارتباط با این پژوهش وجود ندارد.

## مراجع

- [1] Mase N., Horibe T. Organocatalytic Knoevenagel condensations by means of carbamic acid ammonium salts. *Org Lett*. 2013;15(8):1854–7. <https://doi.org/10.1021/ol400462d>
- [2] Patra S.R., Choudhary M., Mallick S., Bhunia S., Das D. Incense sticks ash extract, an efficient and sustainable medium for Michael addition reaction. *ChemistrySelect*. 2021;6(48):12558–12565. <https://doi.org/10.1002/slct.202103891>
- [3] Yongjiu L, Dewen D, Yumei L, Yan W, Wei P, Yanyan C, Qun L. One-pot synthesis of substituted  $\Delta^1$ -pyrrolines through the Michael addition of nitroalkanes to chalcones and reductive cyclization in aqueous media. *Synthesis*. 2006;(19):3301–4. <https://doi.org/10.1055/s-2006-950227>
- [4] Crabbe E., Nolasco-Hipolito C., Kobayashi G., Sonomoto K., Ishizaki A. Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties. *Process Biochem*. 2001;37(1):65–71. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(01\)00178-9](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(01)00178-9)
- [5] Wang L., Wang Y., Wang X., Feng X., Ye X., Fu J. Small-sized Mg–Al LDH nanosheets supported on silica aerogel with large pore channels: textural properties and basic catalytic performance after activation. *Nanomaterials*. 2018;8(2):113. <https://doi.org/10.3390/nano8020113>
- [6] Hagarová I., Nemček L. Analytical application of layered double hydroxides as high-capacity sorbents in dispersive solid phase extraction for the separation and preconcentration of (ultra)trace heavy metals. *Crit Rev Anal Chem*. 2024;54(8):3114–27. <https://doi.org/10.1080/10408347.2023.2227906>
- [7] Varandili S.B., Babaei A., Ataie F. Effects of precipitant type and calcination temperature in chemical synthesis of Co doped lanthanum ferrite perovskite nanoparticles. *Nanomeghyas*. 2015;2(1):e46716.

- 2008;42(1-2):246-51. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.01.016>
- [21] Wang W. Protein aggregation and its inhibition in biopharmaceutics. *Int J Pharm.* 2005;289(1-2):1-30. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2004.11.014>
- [22] Vitinius U., Schaffner K., Demuth M. New strategies improve the efficiency of the baker's yeast reduction of ketoesters: near UV irradiation and a two-substrate application. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2005;169(2):197-210. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.06.013>
- [23] Zhang L., Zhang L., Qiu Y., Ji Y., Liu Y., Liu H., et al. Improved performance by SiO<sub>2</sub> hollow nanospheres for silver nanowire-based flexible transparent conductive films. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2016;8(40):27055-63. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07515>
- [17] Palmer S.J., Frost R.L., Nguyen T. Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors: anion binding in layered double hydroxides. *Coord Chem Rev.* 2009;253(1-2):250-67. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.01.012>
- [18] Zhou H., Zhuo G.L., Jiang X.Z. Heck reaction catalyzed by Pd supported on LDH-F hydrotalcite. *J Mol Catal A Chem.* 2006;248(1-2):26-31. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.12.007>
- [19] Wang J., Stevens L.A., Drage T.C., Wood J. Preparation and CO<sub>2</sub> adsorption of amine modified Mg-Al LDH via exfoliation route. *Chem Eng Sci.* 2012;68(1):424-31. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.09.052>
- [20] Iyi N., Sasaki T. Deintercalation of carbonate ions and anion exchange of an Al-rich MgAl-LDH (layered double hydroxide). *Appl Clay Sci.*