



Copper nanoparticles supported on manganese ferrite: a novel recyclable nanocatalyst for highly efficient synthesis of 1,4-disubstituted β -thiol-1,2,3- triazoles from thiiranes in aqueous medium

Ronak Eisavi*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Payame Noor University, Tehran

Received: 2025-12-01

Revised: 2025-12-27

Accepted: 2026-02-05

Abstract: A novel magnetic nanocomposite, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$, was synthesized by coating manganese ferrite nanoparticles prepared via a solid-state method using hydrated Fe (III) nitrate and Mn (II) salts in the presence of NaOH and NaCl with copper nanoparticles, followed by calcination at high temperatures. The resulting nanocatalyst was applied in a one-pot, three-component click reaction in aqueous medium. Various epoxides bearing electron-donating and electron-withdrawing substituents reacted with thiourea under solid-phase conditions to produce the corresponding thiiranes. Subsequently, thiiranes with alkyl, allyl, and aryl groups underwent ring-opening and cycloaddition with phenylacetylene and sodium azide in the presence of $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ in water under reflux conditions to afford β -thiol-1,2,3-triazole derivatives. The reaction progress was monitored by thin-layer chromatography (TLC), and the effects of temperature, solvent, and catalyst amount were systematically studied. Optimal conditions were identified as 0.03 g of catalyst at 100 °C in water, and the catalyst was successfully reused for four consecutive cycles. The structure of the nanocomposite was characterized by EDS, FT-IR, SEM, and VSM, and the structures of the triazoles were confirmed by melting point, ^{13}C NMR, and ^1H NMR analyses. This study demonstrates an efficient, green, and recyclable approach for the synthesis of β -thiol-1,2,3-triazoles from thiiranes under aqueous conditions.

Keywords: Magnetic nanocomposite, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$, β -Thiol-1,2,3-triazole, Thiirane.

Corresponding Author. Email: roonak.isavi@gmail.com

How to Cite This Article: Eisavi R. Copper nanoparticles supported on manganese ferrite: a novel recyclable nanocatalyst for highly efficient synthesis of 1,4-disubstituted β -thiol-1,2,3- triazoles from thiiranes in aqueous medium. Nanomeghyas. 2026;12(4):e733614 (In Persian). doi: 10.22034/ns.2026.2079512.1414



This is an open access article under the CC-BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

نانوذرات مس نشانده شده روی فریت منگنز: یک نانوکاتالیزور قابل بازیافت جدید برای سنتز مؤثر β -تیول-۳,۲,۱-تری آزول های ۴,۱-دو استخلافی از تیران ها در محیط آبی

روناک عیسوی*

تهران - دانشگاه پیام نور - گروه شیمی

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۱/۱۶

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۱۰/۰۶

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۹/۱۰

چکیده: نانوذرات مغناطیسی فریت منگنز با استفاده از نمک هیدراته نیترات آهن سه ظرفیتی و نمک منگنز دو ظرفیتی، در حضور باز قوی NaOH و NaCl به روش حالت جامد سنتز و سپس در دماهای مختلف کلسینه شد. برای جلوگیری از اکسید شدن و تجمع ذرات و همچنین به منظور تهیه یک کاتالیزور جدید مس بر پایه ی بستر مغناطیسی، سطح نانوذرات فریت منگنز سنتز شده با نانوذرات فلزی مس پوشش داده شد و نانوکامپوزیت مغناطیسی جدید $MnFe_2O_4/Cu$ تهیه گردید. کاتالیست به دست آمده در واکنش کلیک تک ظرفی سه جزئی در محیط آبی به کار گرفته شد. اپوکسیدهای مختلف دارای گروه های دهنده و کشنده الکترون با تیواوره تحت شرایط فاز جامد واکنش دادند و تیران های متناظر سنتز شدند. سپس تیران های حاوی گروه های آلکیل، آلیل و آریل در حضور فنیل استیلن و آزید سدیم تحت شرایط جدید و با حضور نانوکاتالیزور $MnFe_2O_4/Cu$ در محیط آبی تحت شرایط رفلاکس به ترکیبات β -تیول-۳,۲,۱-تری آزول تبدیل شدند. پیشرفت واکنش با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) بررسی شد. تأثیر عوامل مختلف مانند زمان، دما، نوع حلال و مقدار نانوکاتالیزور مورد مطالعه قرار گرفت و بر اساس نتایج، ۰/۳ گرم کاتالیزور و دمای واکنش ۱۰۰ درجه ی سانتی گراد در حلال آب به عنوان شرایط بهینه انتخاب شد. همچنین کاتالیزور بازیافت شده، برای چهار دوره متوالی مورد استفاده مجدد قرار گرفت. ساختار نانوذرات مغناطیسی سنتز شده با استفاده از تکنیک های EDS، FT-IR، SEM و VSM بررسی شد و ساختار ترکیبات تری آزول سنتز شده با استفاده از نقطه ذوب، ^{13}C NMR و 1H NMR تأیید گردید. در این مطالعه یک روش کارآمد، سبز و تجدیدپذیر برای سنتز β -تیول-۳,۲,۱-تری آزول از تیران ها در شرایط آبی ارائه شده است.

واژگان کلیدی: β -تیول-۳,۲,۱-تری آزول، تیران، نانوکامپوزیت مغناطیسی، $MnFe_2O_4/Cu$

نویسنده مسئول: roonak.isavi@gmail.com

نحوه استناد به این مقاله: عیسوی روناک. نانوذرات مس نشانده شده روی فریت منگنز: یک نانوکاتالیزور قابل بازیافت جدید برای سنتز مؤثر- β

تیول-۳,۲,۱-تری آزول های ۴,۱-دو استخلافی از تیران ها در محیط آبی. Nanomeghyas. 1405;12(4):e733614. doi: 10.22034/ns.2026.2079512.1414

10.22034/ns.2026.2079512.1414

این مقاله تحت مجوز دسترسی آزاد CC-BY منتشر شده است. <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



۱- مقدمه

واکنش‌های چندجزئی که در آن سه یا چند واکنش‌دهنده برای تشکیل تنها یک محصول با یکدیگر ترکیب می‌شوند، به‌عنوان روشی قدرتمند و کارآمد برای سنتز مولکول‌های پیچیده و با ساختار متنوع مطرح شده‌اند. این دسته از واکنش‌ها از مزایایی نظیر سازگاری با محیط زیست، ناحیه‌گزینی و بازده بالا، زمان واکنش کوتاه و سهولت انجام عملیات برخوردارند [۱].

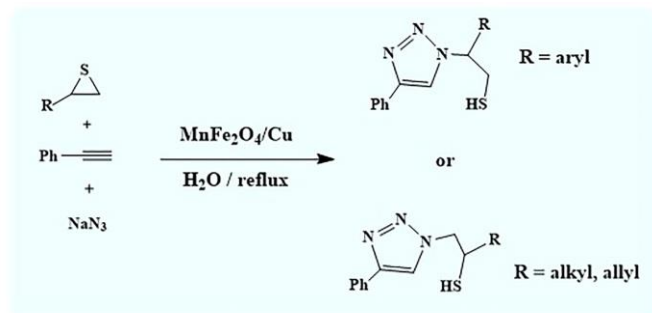
در سال‌های اخیر، واکنش‌های تک‌ظرفی در حوزه‌های مختلف علمی، از جمله شیمی صنعتی، سنتز آلی، شیمی دارویی و کشف دارو مورد توجه بالایی قرار گرفته‌اند [۲-۴]. این فرایندها امکان تهیه‌ی ساده و کارآمد ترکیبات آلی متنوع به‌ویژه ترکیبات دارای فعالیت زیستی را فراهم می‌سازند؛ زیرا از مراحل طولانی شامل محافظت و حذف محافظ جلوگیری کرده، مقرون به صرفه هستند و محدودیت‌های مربوط به سنتزهای چندمرحله‌ای را ندارند [۵]. کارایی بالای این روش‌ها که ناشی از توانایی آن‌ها در انجام چندین واکنش سنتزی به‌طور همزمان و ایجاد پیوند در یک ظرف منفرد است، نیاز به مراحل تکراری خالص‌سازی را از بین می‌برد. در نتیجه، رویکردهای تک‌ظرفی موجب کاهش تولید پسماند، صرفه‌جویی در زمان و ساده‌سازی روند کلی آزمایش می‌شوند [۶].

در میان سیستم‌های هتروسیکلی مختلف، ترکیبات ۳،۲،۱-تری آزولی به دلیل دامنه‌ی وسیع کاربردهای دارویی از جمله خواص آنتی‌اکسیدانی، ضد درد، ضد میکروبی، ضد HIV، ضد سرطان، ضد تشنج، ضد ویروس، ضد قارچ، ضد باکتری، ضد التهاب و ضد مالاریا به‌عنوان حدواسط‌هایی بسیار ارزشمند در تحقیقات دارویی و زیستی شناخته شده‌اند [۷-۱۰]. واکنش افزایش حلقوی ۳،۱-دوقطبی Huisgen میان آزیدها و آلکین‌ها به‌طور گسترده برای تهیه‌ی مشتقات ۳،۲،۱-تری آزولی به‌کار رفته است [۱۱]. اگرچه موارد زیادی از سنتز ترکیبات β -هیدروکسی-۳،۲،۱-تری آزولی از طریق واکنش‌های کلیک کاتالیزشده با مس از واکنش بین آزیدها، آلکین‌ها و اپوکسیدها گزارش شده‌اند [۱۲-۲۱]، ولی با این وجود واکنش‌های مشابه با استفاده از تیران‌ها تاکنون به‌ندرت بررسی شده‌اند و تنها چند مورد محدود در این زمینه موجود است [۲۲ و ۲۳].

اخیراً، کاتالیزورهای ناهمگن نقش گسترده‌ای در تسهیل واکنش‌های سنتزی ترکیبات آلی ایفا کرده‌اند [۲۴-۲۶]. در میان آن‌ها، نانوذرات مغناطیسی به‌دلیل ویژگی‌هایی مانند سنتز آسان، فعالیت کاتالیزوری بالا، پایداری شیمیایی، قابلیت بازیافت با میدان مغناطیسی خارجی و حذف مراحل جداسازی وقت‌گیر، به‌عنوان کاتالیزورهایی سبز و قابل استفاده‌ی مجدد توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند [۲۷-۲۹]. با این حال، نانوفریت‌ها غالباً کلوخه‌ای و متراکم می‌شوند که ناشی از نسبت بالای سطح به حجم و برهم‌کنش‌های مغناطیسی قوی است؛ این پدیده منجر به کاهش تعداد سایت‌های فعال سطحی قابل دسترس شده و کارایی کاتالیزور را محدود می‌سازد [۳۰]. برای غلبه بر این

مشکل و بهبود کارایی کاتالیزوری، سطح نانوذرات مغناطیسی معمولاً با موادی نظیر سیلیکا، فلزات، پلیمرها، اکسیدهای فلزی و سورفکتانت‌ها اصلاح می‌شود [۳۱]. این پوشش‌ها نه تنها از تجمع ذرات جلوگیری می‌کنند، بلکه موجب افزایش تعداد سایت‌های فعال سطحی و بهبود عملکرد کاتالیزور می‌شوند [۳۲-۳۶]. علاوه بر این، نانوساختارهای پوشش داده‌شده با سیلیکا، فلز یا اکسید فلزی به‌طور گسترده در زمینه‌هایی نظیر حسگرهای زیستی انتخاب‌پذیر، کاتالیزورهای قابل جداسازی در واکنش‌های آلی، و نانومواد هوشمند برای مقاصد زیست‌پزشکی از جمله رهایش هدفمند دارو، آزادسازی کنترل‌شده، ترمیم زخم، مهندسی بافت و ایمپلنت‌های پزشکی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳۷-۳۹].

در ادامه‌ی پژوهش‌های پیشین ما در زمینه‌ی سنتز نانوکاتالیزورهای مغناطیسی [۴۵-۴۰]، در این تحقیق طراحی و سنتز یک نانوکاتالیزور جدید و قابل بازیافت $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ گزارش می‌شود که برای سنتز سه‌جزئی - β تیبول-۳،۲،۱-تری آزول‌های ۴،۱-دو استخلافی از سدیم آزید، تیران‌ها و فیل استیلن در محیط آبی و تحت شرایط رفلکس گزارش می‌شود (طرح ۱).



طرح ۱- تبدیل تیران‌ها به β -تیبولو بنزیل-۳،۲،۱-تری آزول‌ها در حضور نانوکاتالیزور مغناطیسی $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌های به‌کاربرده شده

مواد آزمایشگاهی، واکنشگرها و معرف‌ها از شرکت‌های شیمیایی Merck با کیفیت عالی خریداری شده و بدون تخلیص بیشتر استفاده شده است. تمامی بازده‌ها به محصولات خالص اشاره دارند. محصولات تری آزول به‌وسیله داده‌های طیفی مادون قرمز (FT-IR)، رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن (^1H NMR) و کربن (^{13}C NMR) شناسایی شدند. پیشرفت واکنش‌ها به‌وسیله کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) بررسی شد. طیف مادون قرمز با استفاده از اسپکتروفتومتر FT-IR Thermo Nicolet Nexus 670 و طیف‌های ^{13}C NMR و ^1H NMR به‌وسیله اسپکترومتر Bruker

۴-۲- روش کار عمومی برای تهیه تیران ها از اپوکسید ها

در یک هاون چینی کوچک، مخلوطی از اپوکسید (۱ میلی مول)، تیرا اوره (۲ میلی مول) و SiO_2 (۰/۵ گرم) تهیه گردید. مخلوط بدست آمده توسط دسته ی هاون به مدت ۵ دقیقه ساییده شد. پیشرفت واکنش با استفاده از کاغذ TLC بررسی شد. پس از اتمام واکنش محتویات هاون با حلال کلروفرم به طور کامل شستشو داده شد و سپس صاف گردید. پس از تبخیر حلال، تیران مربوطه بدست آمد [۲۳].

۵-۲- روش عمومی تهیه β -تیولو- فنیل ۳،۲،۱-تری آزول ها در حضور $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ در حلال آب

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی و مبرد، مخلوطی از فنیل استیلان (۰/۱۱ گرم، ۱/۱ میلی مول)، تیران های مختلف (۱ میلی مول) و سدیم آزید (۰/۷۸ گرم، ۱/۲ میلی مول) تهیه شد. به مخلوط واکنش نانوکاتالیزگر $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ سنتز شده (۰/۳ گرم) و ۴ میلی لیتر آب اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۱ تا ۳ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده شد. پیشرفت واکنش با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک TLC (فاز متحرک دی اتیل اتر/ تتراکلرید کربن با نسبت حجمی ۱/۴) بررسی شد. بعد از اتمام واکنش ۳۰ میلی لیتر آب به مخلوط واکنش اضافه شد و برای استخراج محصول به مخلوط واکنش اتیل استات اضافه گردید و مخلوط مواد به مدت ۲۰ دقیقه روی استایرر هم زده شد. کاتالیزگر مغناطیسی توسط آهنربای خارجی از محیط واکنش جدا شد. فاز آلی توسط قیف جداکننده استخراج شد و سپس با سدیم سولفات خشک شد. محلول حاصل از استخراج جهت خالص سازی از ستون کروماتوگرافی سیلیکاژل عبور داده شد. پس از صاف کردن و تبخیر حلال، محصول تری آزول به صورت جامد با درجه خلوص و بازده بالا به دست آمد. همه محصولات تری آزول به دست آمده، ترکیبات شناخته شده هستند و از مقایسه اطلاعات طیفی آن ها با نمونه های گزارش شده در متون علمی معتبر شناسایی شدند [۲۲].

۶-۲- داده های طیفی فراورده ها

۲-۲- فنیل-۲- (۴-فنیل-۱- H ، ۳،۲،۱-تری آزول-۱-ایل) اتان-۱- تیول (جدول ۲، ردیف ۱)

White solid: m.p. 122-124 °C, FT-IR (KBr): ν/cm^{-1} 3371, 3085, 3026, 2927, 2365, 1584, 1450, 1270, 1029, 762, 695; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.78-7.71 (m, 2H, Ar-H), 7.44-7.23 (m, 9H, Ar-H) 5.69 (dd, $J = 7, 4.5$ Hz, 1H, CHN), 4.63 (dd, $J = 12.5, 5$ Hz, 1H, CH_2), 4.23 (dd, $J = 15, 5$ Hz, 1H, CH_2), 3.63 (bs, 1H, SH); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 146.7 (=CN), 135.0 (NCH=), 128.1, 127.8, 127.2, 126.1,

Avance 500 MHz ثبت شدند. تحلیل های HRMS نیز به صورت Electron Impact (EI) با انرژی ۷۰ الکترون ولت انجام شد. نانوکاتالیزگر مغناطیسی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)، طیف مادون قرمز (FT-IR) و آنالیز مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) شناسایی شد. تصاویر SEM و طیف EDS با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری با مدل EM10C 100 kV (Zeiss, Germany) ثبت شد. آنالیز VSM به وسیله دستگاه مغناطیس سنج نمونه مرتعش (ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر کشور ایران) گرفته شد.

۲-۲- روش سنتز نانوذرات مغناطیسی فریت منگنز (MnFe_2O_4)

نانو ذرات مغناطیسی فریت منگنز با استفاده از روش حالت جامد سنتز شد. در داخل یک هاون چینی مخلوطی از $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، NaCl ، $\text{MnSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ و NaOH به نسبت های (۸:۲:۱:۲) میلی مول قرار داده شد و به مدت ۵۵ دقیقه ساییده شد. واکنش با آزاد شدن حرارت صورت گرفت به طوری که با دست زدن به کناره های هاون این گرما احساس شد. مخلوط واکنش، بعد از ۴ دقیقه ساییدن از نارنجی به قهوه ای تیره تغییر رنگ داد. در نتیجه ساییدن به حالت خمیر در آمد. سپس چندین بار با آب مقطر شسته شد و پس از حذف کلرید سدیم در نتیجه شستشو، خمیر به دست آمده یک روز در دمای اتاق قرار داده شد. پودر حاصله به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به طور کامل خشک شد سپس در دماهای ۳۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت (۲۰ دقیقه در هر دما) در کوره اتمسفری کلسینه گردید. MnFe_2O_4 بعد از سرد شدن دارای خاصیت مغناطیسی می باشد و برای جلوگیری از اکسید شدن و متراکم شدن ذرات نانو فریت، نانوذرات سنتز شده با ذرات فلزی مس پوشش داده شد.

۳-۲- روش پوشش دادن فریت منگنز با نانوذرات مس و سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$

(۰/۶۸ گرم، ۴ میلی مول) مس (II) کلرید ۲ آبه ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) در داخل بالن ریخته شد. سپس ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد تا کاملاً حل شد سپس (۰/۹۷ گرم، ۴/۲ میلی مول) از نانوذرات مغناطیسی MnFe_2O_4 تهیه شده در مرحله اول به ظرف حاوی مواد اضافه گردید. مخلوط بدست آمده به مدت ۳۰ دقیقه توسط استایرر همزده شد. سپس (۰/۶ گرم) KBH_4 به مخلوط در حال هم زدن به آرامی اضافه شد. در نهایت پس از یک ساعت هم زدن، محلول بدست آمده صاف شده و با آب مقطر شستشو داده شد. نانوذرات سیاه رنگ $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ بدست آمده به کمک مگنت جدا شد و در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید.

7.5 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 147.3 (=CN), 130.3 (NCH=), 128.7, 128.0, 125.5, 121.1 (6 × ArC), 71.7 (CH₂N), 55.9 (CHS), 27.4 (CH₂), 9.8 (CH₃). HRMS (EI) *m/z* calcd for C₁₂H₁₅N₃S 233.0987, found 233.0986.

۱-ایزوپروپوکسی-۳-(۴-فنیل-۱-*H*-۳,۲,۱-تری‌آزول-۱-یل)-

(ایل) پروپان-۲-تیول (جدول ۲، ردیف ۵)

Yellow solid: m.p. 74-75 °C, FT-IR (KBr): *v*/cm⁻¹ 3177, 2968, 2875, 2369, 2345, 1583, 1460, 1444, 1366, 1071, 767, 702; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.86 (s, 1H, NCH=C), 7.67-7.65 (m, 2H, Ar-H), 7.33-7.23 (m, 3H, Ar-H), 4.53 (dd, *J* = 14, 4 Hz, 1H, CH₂N), 4.34 (dd, *J* = 14, 7.5 Hz, 1H, CH₂N), 4.21-4.16 (m, 2H, OCH₂), 3.58-3.51 (m, 1H, CHO), 3.46-3.35 (m, 2H, CHS overlapped with SH), 1.11 (d, *J* = 5 Hz, 6H, 2CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 147.9 (=CN), 130.3 (NCH=), 128.7, 128.0, 125.5, 121.4 (6 × ArC), 72.3 (CHO), 69.2 (OCH₂), 69.1 (CH₂N), 53.4 (CHS), 21.9 (2 × CH₃). HRMS (EI) *m/z* calcd for C₁₄H₁₉N₃OS 277.1249, found 277.1247.

۲-(۴-فنیل-۱-*H*-۳,۲,۱-تری‌آزول-۱-یل) سیکلوهگزان-۱-

تیول (جدول ۲، ردیف ۶)

Pale green solid: m.p. 156-159 °C, FT-IR (KBr): *v*/cm⁻¹ 3305, 3094, 2936, 2853, 2364, 1586, 1440, 1236, 1055, 766, 698; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.83 (s, 1H, NCH=C), 7.63-7.25 (m, 5H, Ar-H), 4.12-4.04 (m, 1H, CHN), 3.57-2.94 (m, 1H, CHS), 2.04-1.22 (m, 4 × CH₂ overlapped with 1H, SH); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 146.6 (=CN), 132.4 (NCH=), 130.2, 128.6, 127.9, 125.4, 119.8 (6 × ArC), 72.5 (CHN), 67.2 (CHS), 28.6 (CHS), 33.8, 31.5, 24.8, 24.0 (4 × CH₂). HRMS (EI) *m/z* calcd for C₁₄H₁₇N₃S 259.1143, found 259.1143.

۱-(آلیل اکسی)-۳-(۴-فنیل-۱-*H*-۳,۲,۱-تری‌آزول-۱-یل)-

پروپان-۲-تیول (جدول ۲، ردیف ۷)

Cream solid: m.p. 70 °C, FT-IR (KBr): *v*/cm⁻¹ 3233, 3141, 2930, 2872, 2366, 1590, 1438, 1350, 1230, 1000, 767, 696; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.85 (s, 1H, NCH=C), 7.55-7.23 (m, 5H, Ar-H), 5.80-5.87 (m, 1H, =CH), 5.22 (dt, *J* = 17, 1.2 Hz, 1H, C=CH₂), 5.14 (dt, *J* = 10, 1.2 Hz, 1H, C=CH₂), 4.55-

124.7, 119.5 (10 × ArC), 66.2 (CHCH₂), 28.6 (CH₂). HRMS (EI) *m/z* calcd for C₁₆H₁₅N₃S 281.0987, found 281.0985.

۱-فنوکسی-۳-(۴-فنیل-۱-*H*-۳,۲,۱-تری‌آزول-۱-یل)-

پروپان-۲-تیول (جدول ۲، ردیف ۲)

Milky solid: m.p. 113-114 °C, FT-IR (KBr): *v*/cm⁻¹ 3302, 3086, 2919, 2873, 2365, 1587, 1638, 1599, 1497, 1474, 1466, 1303, 1044, 764, 752, 712, 691; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.86 (s, 1H, NCH=C), 7.67-7.65 (m, 2H, Ar-H_o), 7.35-7.31 (m, 2H, OAr-H_m), 7.29-7.26 (m, 3H, Ar-H_{m,p}), 7.00-6.87 (m, 3H, OAr-H_{o,p}), 4.96 (bs, 1H, SH), 4.67 (dd, *J* = 13, 5 Hz, 1H, CH₂O), 4.52 (dd, *J* = 13, 5 Hz, 1H, CH₂O), 4.47 (dd, 1H, *J* = 12.5, 5 Hz, CH₂N), 4.08 (dd, 1H, *J* = 12.5, 5 Hz, CH₂N), 4.05-3.72 (m, 1H, CHS); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 157.1 (=CN), 146.53, 129.1 (2 × ArC), 128.6, 128.5, 127.8, 127.1, 124.6, 120.5, 120.4 (10 × ArCH), 113.5 (NCH=), 67.8 (CH₂O), 52.2 (CH₂N), 28.6 (CHS). HRMS (EI) *m/z* calcd for C₁₇H₁₇N₃OS 311.1092, found 311.1092.

۱-کلرو-۳-(۵-فنیل-۱-*H*-۳,۲,۱-تری‌آزول-۱-یل) پروپان-

۲-تیول (جدول ۲، ردیف ۳)

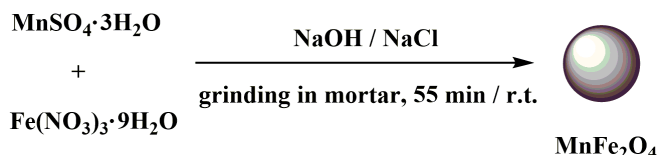
Mint white solid: m.p. 154-157 °C FT-IR (KBr): *v*/cm⁻¹ 3690, 3100, 2920, 2363, 2344, 1561, 1441, 1364, 1045, 764, 692, 668. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.93 (s, 1H, NCH=C), 7.88-7.23 (m, 5H, Ar-H), 4.61-4.41 (m, 2H, CH₂N), 4.39-4.31 (m, 1H, CH₂Cl), 4.00-3.94 (m, 1H, CH₂Cl), 3.90-3.37 (m, 1H, CHS), 2.07 (bs, 1H, SH); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 148.0 (=CN), 130.1 (ArC, NCH=), 128.9, 128.4, 125.7, 117.6 (5 × ArCH), 55.9 (CH₂N), 34.4 (CH₂Cl), 29.6 (CHS). HRMS (EI) *m/z* calcd for C₁₁H₁₂ClN₃S 253.0441, found 253.0442.

۱-(۴-فنیل-۱-*H*-۳,۲,۱-تری‌آزول-۱-یل) بوتان-۲-تیول

(جدول ۲، ردیف ۴)

White solid: m.p. 104-106 °C, FT-IR (KBr): *v*/cm⁻¹ 3692, 3139, 2958, 2873, 2366, 2345, 1585, 1439, 1230, 1072, 765, 694; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.83 (s, 1H, NCH=C), 7.68-7.23 (m, 5H, Ar-H), 4.49 (dd, *J* = 14, 5 Hz, 1H, CH₂N), 4.24 (dd, *J* = 14, 8 Hz, 1H, CH₂N), 4.09-4.04 (m, 1H, CHS), 3.43 (bs, 1H, SH), 1.61-1.55 (m, 2H, CH₂), 1.06 (t, *J* =

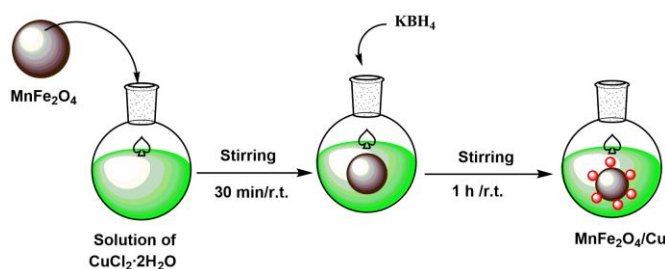
شد و سپس در دماهای بالا کلسینه گردید. در این روش، نمک NaCl با ایجاد دیوار دور ذرات فریت منگنز از کلوخه ای شدن آن جلوگیری می کند و پس از اتمام واکنش در اثر شستشو با آب به صورت محلول از محیط واکنش خارج می شود. کلسینه کردن نانو فریت در دماهای بالا منجر به حذف کامل نمک های اضافی و تولید نانوذرات با درجه ی تبلور و خلوص فاز بالا و همچنین افزایش خاصیت مغناطیسی آن گردید [۴۰].



طرح ۲- سنتز نانوذرات فریت منگنز

۲-۳- سنتز نانو کامپوزیت مغناطیسی MnFe₂O₄/Cu

طرح ۳ روش تهیه ی نانو کامپوزیت MnFe₂O₄/Cu را نشان می دهد. برای جلوگیری از اکسایش سطح نانوذرات فریت منگنز و همچنین ممانعت از کلوخه ای و متراکم شدن آن ها، اصلاح سطح MnFe₂O₄ صورت گرفت. برای این منظور، نانو ذرات فریت در محلول آبی کلرید مس در دمای اتاق هم زده شد و متعاقباً به آن KBH₄ پودر شده اضافه شد. پتاسیم بورو هیدرید اضافه شده منجر به احیای کاتیون های Cu²⁺ به نانوذرات فلزی مس و نشان دادن آن ها روی بستر فریت و در نهایت سنتز نانو کامپوزیت MnFe₂O₄/Cu گردید.



طرح ۳- تهیه نانو کامپوزیت مغناطیسی MnFe₂O₄/Cu

۳-۳- شناسایی نانوذرات

۳-۳-۱- طیف FT-IR نانوذرات MnFe₂O₄/Cu

شکل ۱ طیف مادون قرمز مربوط به نانوکاتالیزور MnFe₂O₄/Cu را نشان می دهد. باندهای جذبی ظاهر شده در ۳۴۱۹ cm⁻¹ و ۱۶۲۶ cm⁻¹ به ترتیب متعلق به ارتعاشات کششی و خمشی گروه های هیدروکسیل مولکول های

4.50 (m, 2H, CH₂O), 4.35 (dd, *J* = 15, 7 Hz, 1H, CH₂N), 4.26-4.23 (m, 1H, CH₂N), 4.00-3.88 (m, 2H, OCH₂), 3.48-3.41 (m, 1H, CHS), 2.91 (bs, 1H, SH); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 147.1 (=CN), 134.2 (NCH=), 130.2 (=CH), 128.7, 128.0, 125.5, 121.5 (6 × ArC), 117.4 (=CH₂), 72.3 (OCH₂), 71.2 (CH₂O), 69.0 (CH₂N), 53.4 (CHS). HRMS (EI) *m/z* calcd for C₁₄H₁₇N₃OS 275.1092, found 275.1094.

۲-۲- مرکاپتو-۳- (۴- فنیل-۱-۳,۲,۱-تری آزول-۱- ایل) پروپیل متاکریلات (جدول ۲، ردیف ۸)

Milky solid: m.p. 86-92 °C, FT-IR (KBr): ν/cm⁻¹ 3000, 2925, 2367, 1719, 1593, 1438, 1294, 1097, 762, 695; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.86 (s, 1H, NCH=C), 7.66-7.64 (m, 2H, Ar-H), 7.34-7.25 (m, 3H, Ar-H), 6.10 (d, *J* = 10 Hz, 1H, =CH₂), 5.93 (d, *J* = 10 Hz, 1H, =CH₂), 4.48-4.12 (m, 2H, OCH₂), 3.57 (m, 2H, CH₂N), 3.66 (bs, 1H, SH), 3.33-3.32 (m, 1H, CSH), 2.05 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 161.6 (C=O), 147.3 (=CN), 135.7 (C=), 128.9 (NCH=), 128.8, 128.2, 125.5, 121.6 (6 × ArC), 70.6 (OCH₂), 63.6 (CH₂N), 53.0 (CHS), 18.3 (CH₃). HRMS (EI) *m/z* calcd for C₁₅H₁₇N₃O₂S 303.1042, found 303.1045.

۲-۷- روشی بازیافت و فعال سازی نانوکاتالیست

در پایان واکنش، نانوذرات MnFe₂O₄/Cu با استفاده از یک آهن ربای خارجی جمع آوری شده و پس از چندین بار شستشو با آب مقطر در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت خشک شد؛ سپس در واکنش بهینه شده دوباره به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفت. این کار برای چندین مرحله تکرار شد. نتایج نشان داد که خاصیت مغناطیسی و فعالیت کاتالیزوری نانو کامپوزیت MnFe₂O₄/Cu پس از چند سیکل پی در پی تغییر چندانی نکرد.

۳- نتایج و بحث

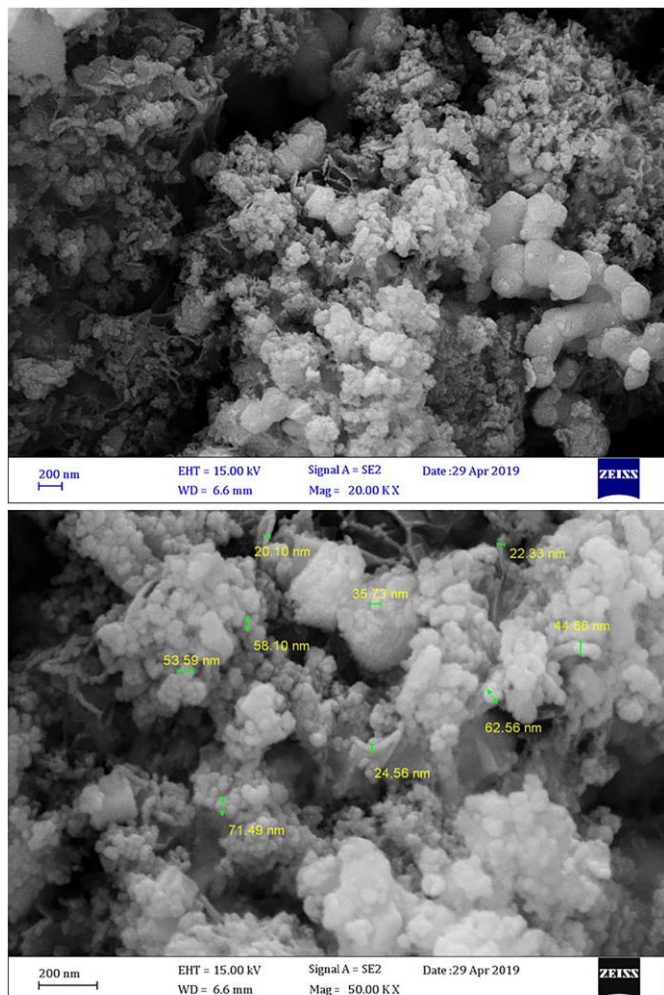
۳-۱- سنتز نانوذرات MnFe₂O₄

طرح ۲ روش تهیه ی نانوذرات مغناطیسی فریت منگنز را نشان می دهد. این ذرات به روش حالت جامد از واکنش سولفات منگنز و نیترات آهن سه ظرفیتی در حضور نمک های کلرید سدیم و سود در هاون چینی و در دمای اتاق سنتز

شکل ۲- منحنی هیستریزیس نانوذرات $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$

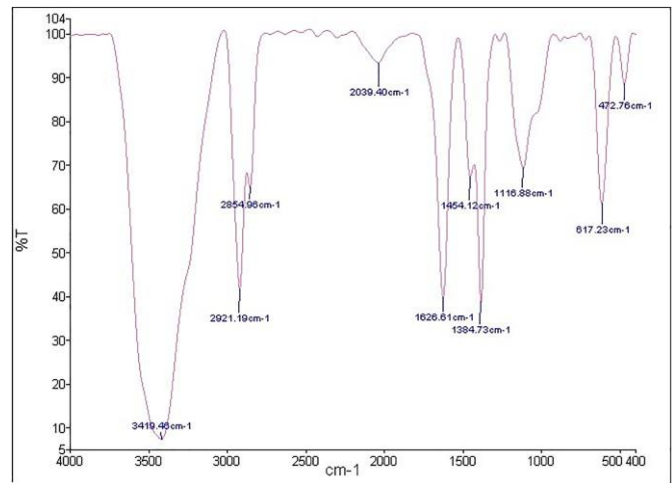
۳-۳-۳- بررسی مورفولوژی نانوذرات $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ با استفاده از SEM

تصاویر ریزنگاری الکترونی روبشی (SEM) نانوذرات $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ در شکل ۳ نمایش داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، مورفولوژی سطحی، ریخت شناسی نانوذرات، بافت سطح و همچنین اندازه ی آن ها با استفاده از تصاویر SEM مورد تأیید قرار گرفته است. تصاویر نشان می دهند که نانوذرات فریت منگنز به وضوح با ذرات کروی نانوی مس پوشش یافته اند. بر اساس تصاویر SEM، اندازه نانوذرات در بازه ی ۲۰ تا ۷۱ نانومتر قرار دارد.



شکل ۳- تصاویر SEM نانوکامپوزیت $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$

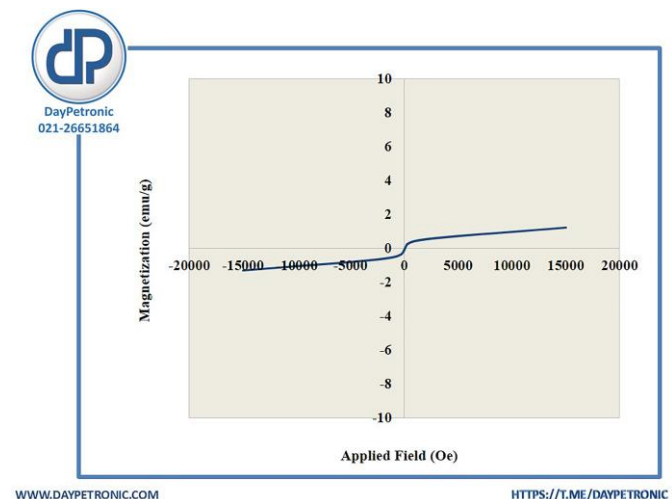
آب که جذب سطح کاتالیست شده اند می باشد. باند های جذبی موجود در 472.76 cm^{-1} و 617 cm^{-1} ارتعاشات کششی پیوندهای اکسید فلزی (Fe-O و Mn-O) مربوط به ساختار اسپینلی فریت منگنز را نشان می دهد.



شکل ۱- طیف FT-IR نانو ذرات $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$

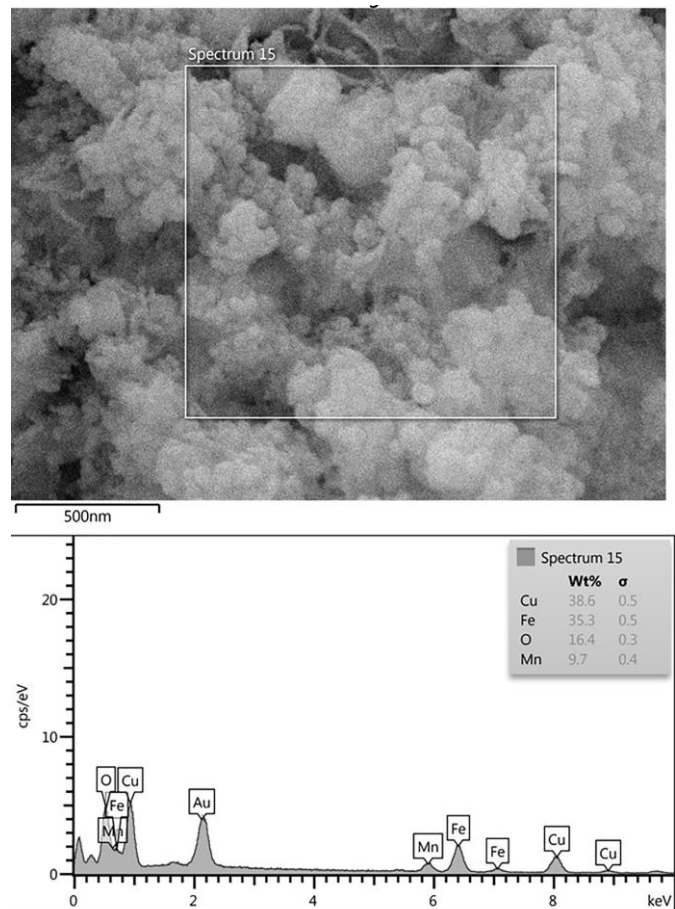
۳-۳-۲- بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ با استفاده از VSM

شکل ۲ منحنی هیستریزیس مربوط به نانوکامپوزیت $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ سنتز شده را در دمای اتاق نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود، حلقه ی پسماند قابل توجهی تشکیل نشده و منحنی مغناطیسی رفتار سوپرپارامغناطیس نانوذرات $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ را تأیید می کند. مقدار مغناطش اشباع (M_s) در حدود $1/25\text{ emu/g}$ اندازه گیری شد و نیروی وادارندگی در نمونه مشاهده نشد. آنالیز VSM نانوذرات $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ نشان می دهد که پوشش دهی سطح نانوذرات MnFe_2O_4 با لایه ی مس موجب کاهش خاصیت مغناطیسی و میزان M_s می شود. این کاهش را می توان به غیرمغناطیسی بودن نانوذرات مس نسبت داد.



۳-۳-۴- شناسایی نانوکامپوزیت $MnFe_2O_4/Cu$ با استفاده از EDS

ترکیب عنصری نانوکامپوزیت $MnFe_2O_4/Cu$ و درصد عناصر تشکیل دهنده آن با استفاده از تکنیک EDS مورد بررسی و تأیید قرار گرفت. همان گونه که در این آنالیز مشاهده می شود، عناصر O ، Cu ، Mn ، Fe با درصدهای وزنی تقریبی به ترتیب $\% 38.6$ ، $\% 35.3$ ، $\% 16.4$ ، $\% 9.7$ و $\% 0.5$ ، $\% 0.5$ ، $\% 0.3$ ، $\% 0.4$ در ساختار کاتالیست حضور دارند. مقدار قابل توجه عنصر مس، بیانگر موفقیت آمیز بودن فرآیند پوشش دهی سطح فریت منگنز است (شکل ۴).



شکل ۴- EDS نانوکامپوزیت $MnFe_2O_4/Cu$

۳-۴- تهیه ترکیبات ۳،۲،۱- تری آزول ها در حضور نانوکامپوزیت $MnFe_2O_4/Cu$

برای بهینه سازی شرایط واکنش، سنتز تک ظرفی کلیک ۲-فنیل-۲- (۴-فنیل-۱- H ، ۳،۲،۱-تری آزول-۱-یل) اتان-۱-یول از استایرن اپی سولفید، سدیم آزید و فنیل استیلن تحت شرایط مختلف بررسی شد. در ابتدا مقدار کاتالیزور، نوع حلال، دما و زمان واکنش مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج در جدول ۱ خلاصه شد.

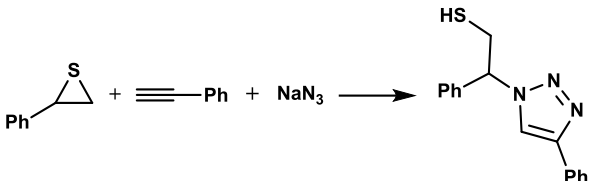
بهترین نتیجه با استفاده از ۱ میلی مول استایرن اپی سولفید، ۱/۲ میلی مول سدیم آزید و ۱ میلی مول فنیل استیلن در حضور ۰/۰۳ گرم نانوکاتالیزور $MnFe_2O_4/Cu$ در آب و تحت شرایط رفلکس به دست آمد (مورد ۴، جدول ۱). شایان ذکر است حضور کاتالیزور برای انجام واکنش ضروری است، به طوری که در غیاب نانوکامپوزیت، واکنش حتی پس از ۱۰ ساعت نیز پیش نرفت (مورد ۱). مقدار کاتالیزور با استفاده از مقادیر مختلف ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳ و ۰/۰۴ گرم از $MnFe_2O_4/Cu$ بهینه سازی شد و بهترین نتیجه با ۰/۰۳ گرم حاصل گردید. غلظت کاتالیزور نقش مهمی در بهینه سازی بازده محصول داشت؛ افزایش مقدار کاتالیزور به ۰/۰۳ گرم نه تنها بازده تری آزول را افزایش داد بلکه سرعت واکنش را نیز بیشتر کرد (موارد ۲ تا ۴). استفاده از مقدار بیشتر کاتالیزور باعث بهبود بازده محصول نشد (مورد ۵).

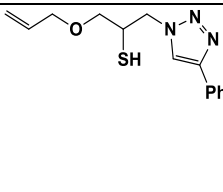
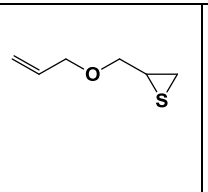
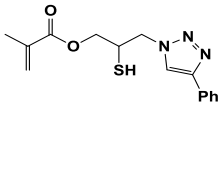
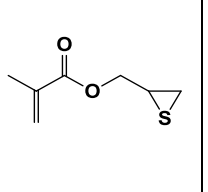
برای بررسی اثر حلال، واکنش حلقه زایی در حلال های مختلف انجام شد. نتایج نشان داد که حلال های قطبی مانند آب، استونیتریل، اتانول، متانول، استات اتیل و دی متیل فرمالدئید مؤثر و قابل استفاده هستند، در حالی که حلال های غیرقطبی برای این واکنش مناسب نبودند (موارد ۶ تا ۱۳). واکنش در آب با موفقیت انجام شد و به عنوان بهترین گزینه انتخاب گردید. در مقایسه با آب، بازده محصول در سایر حلال ها پایین تر بود و همچنین آب یک حلال سبز و سازگار با محیط زیست است (مورد ۴).

اثر دما نیز بررسی شد و واکنش در دماهای مختلف (۲۵، ۶۰ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد) آزمایش شد. بازده محصول در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی گراد) پس از ۱۰ ساعت رضایت بخش نبود (مورد ۱۴). افزایش دما همزمان سرعت واکنش و بازده محصول را افزایش داد و تری آزول مورد نظر با بازده ۷۲ درصد پس از ۵ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد سنتز شد (مورد ۱۵). افزایش بیشتر دما تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد منجر به تولید محصول با بازده عالی در زمان واکنش کوتاه شد (مورد ۴).

برای بررسی نقش کاتالیزوری هر یک از اجزای نانوکامپوزیت، واکنش به‌طور جداگانه در حضور $MnFe_2O_4$ خالص و نانوذرات مس تحت شرایط بهینه انجام شد. نتایج نشان داد که اگرچه نانوذرات فریت منگنز موجب بهبود فعالیت کاتالیزوری نانوکامپوزیت می‌شوند، اما نانوذرات مس نقش اصلی و ضروری را در پیشبرد واکنش ایفا می‌کنند و حضور آن‌ها برای انجام موفقیت‌آمیز واکنش حلقه‌زایی تری‌آزول ضروری است (موارد ۱۶ و ۱۷).

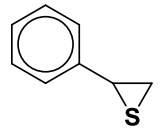
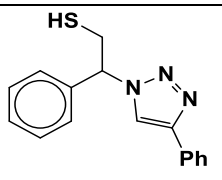
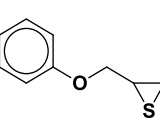
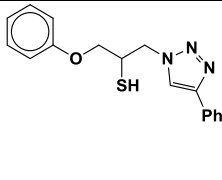
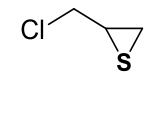
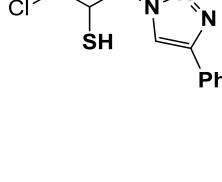
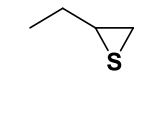
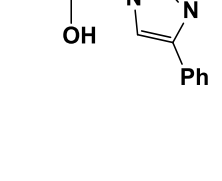
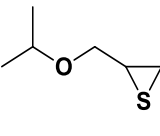
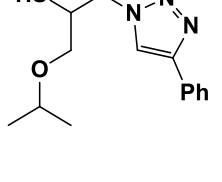
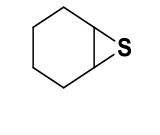
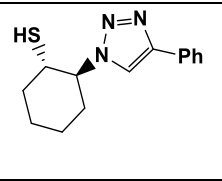
مطالعه این روش روی سایر تیران‌ها تحت شرایط بهینه شده نشان داد که واکنش انواع مختلف تیران‌ها دارای استخلاف‌های کشنده و دهنده الکترون، با بازده بالا و در مدت زمان کوتاه قابل انجام است (جدول ۲).

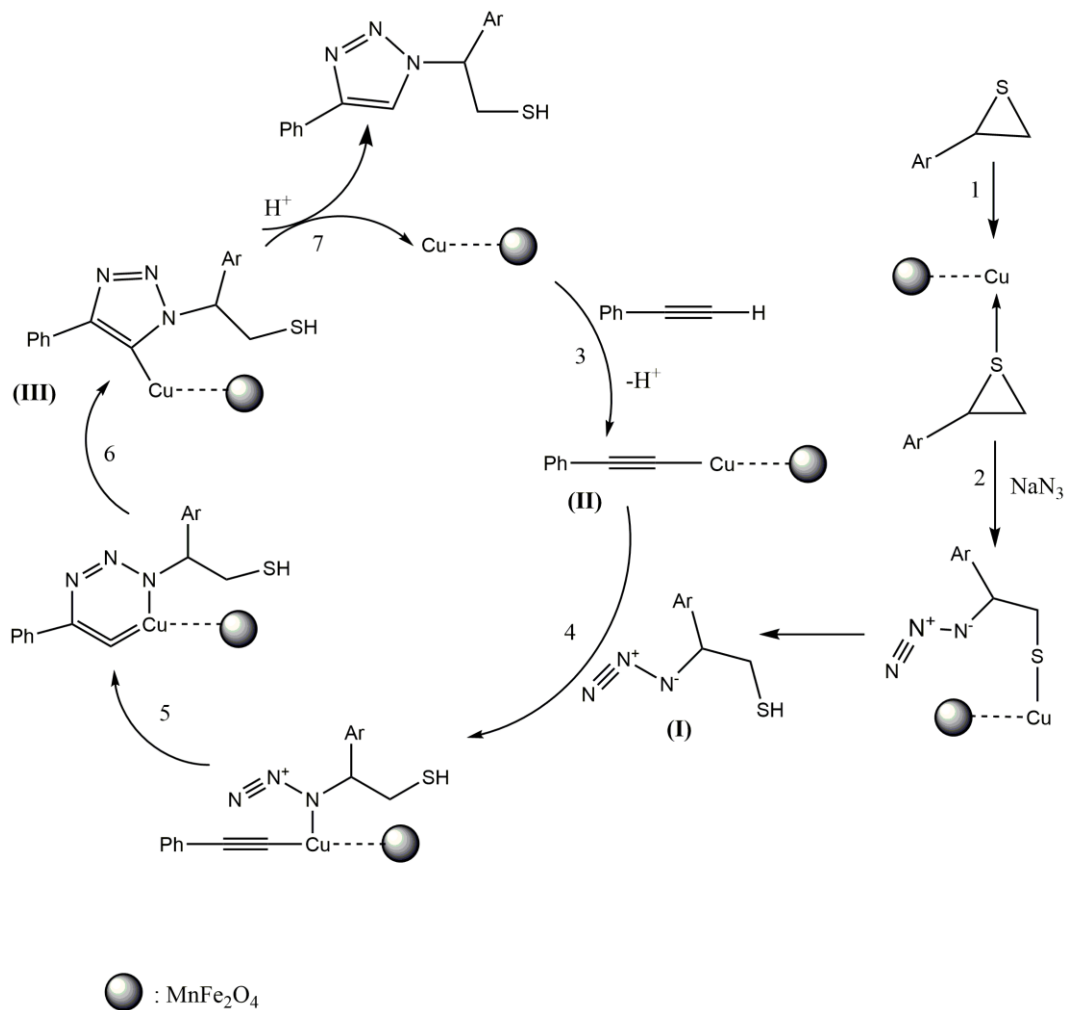
جدول ۱. واکنش استایرن اپی سولفید با فنیل استیلن و سدیم آزید در حضور کاتالیزور $MnFe_2O_4/Cu$ تحت شرایط مختلف ^۱					
					
ردیف	$MnFe_2O_4/Cu$ (گرم)	حلال	دما (درجه سانتیگراد)	زمان (ساعت)	بازده %
۱	-	آب	۱۰۰	۱۰	-
۲	۰/۰۱	آب	۱۰۰	۳	۵۰
۳	۰/۰۲	آب	۱۰۰	۲	۷۵
۴	۰/۰۳	آب	۱۰۰	۱	۹۵
۵	۰/۰۴	آب	۱۰۰	۱	۹۵
۶	۰/۰۳	n-هگزان	۶۸	۱۰	-
۷	۰/۰۳	تتراکلرید کربن	۷۷	۱۰	-
۸	۰/۰۳	تتراهیدروفوران	۶۰	۱۰	-
۹	۰/۰۳	دی متیل فرمامید	۱۰۰	۲	۶۵
۱۰	۰/۰۳	اتیل استات	۷۷	۲	۷۰
۱۱	۰/۰۳	متانول	۶۵	۲	۷۵
۱۲	۰/۰۳	اتانول	۷۸	۲	۷۵
۱۳	۰/۰۳	استونیتریل	۸۲	۲	۷۰
۱۴	۰/۰۳	آب	۲۵ (دمای اتاق)	۱۰	۴۰
۱۵	۰/۰۳	آب	۶۰	۵	۷۲
۱۶	۰/۰۳	آب	۱۰۰	۱	۵۰
۱۷	۰/۰۳	آب	۱۰۰	۱	۹۰
^۱ همه واکنش‌ها در حضور ۱ میلی مول استایرن اپی سولفید، ۱ میلی مول فنیل استیلن و ۱/۲ میلی مول سدیم آزید انجام شدند. ^۲ این واکنش در حضور کاتالیزور $MnFe_2O_4$ انجام شد. ^۳ این واکنش در حضور کاتالیزور Cu انجام شد.					

۹۰	۲			۷
۸۴	۱			۸

^۱ همه واکنش‌ها با استفاده از ۱ میلی مول تیران، ۱ میلی مول فنیل استیلن و ۱/۲ میلی مول سدیم آزید در حضور ۰/۳ گرم کاتالیزور $MnFe_2O_4/Cu$ در حلال آب و تحت شرایط رفلکس انجام شد.
^۲ بهره واکنش مربوط به محصولات خالص سازی شده می‌باشد.

در طرح ۴، مکانیسم پیشنهادی برای تبدیل تیران‌ها به ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها در حضور کاتالیزور $MnFe_2O_4/Cu$ نمایش داده شده است. این تبدیل به صورت کاملاً جهت‌گزين انجام می‌شود. در مرحله نخست، حلقه تیران در حضور کاتالیزور $MnFe_2O_4/Cu$ فعال می‌گردد؛ بدین صورت که کاتیون مس به‌عنوان یک اسید لوئیس با اتم گوگرد موجود در حلقه تیران برهم‌کنش برقرار کرده و با ماهیت الکتروفیلی بالای خود، حلقه را برای حمله نوکلئوفیلی آماده می‌سازد. سپس، آنیون آزید به‌عنوان نوکلئوفیل وارد واکنش می‌شود و حدواسط (I) را ایجاد می‌کند. در تیران‌های دارای استخلاف آریلی، به‌دلیل تشکیل کربوکاتیون پایدارتر بنزیلی، باز شدن حلقه از محل پُر استخلاف و از طریق مکانیسم $SN1$ انجام می‌گیرد. در مقابل، در تیران‌های دارای استخلاف آلکیلی، باز شدن حلقه از کربن کم‌استخلاف با ممانعت فضایی کمتر، مطابق مکانیسم $SN2$ صورت می‌پذیرد. در مرحله ی بعد، آلکین در حضور کاتالیزور، فعال شده و به استیلید مس تبدیل می‌شود و حدواسط (II) را ایجاد می‌کند. سپس این حدواسط طی یک واکنش حلقه زایی $[3+2]$ با ترکیب (I) واکنش داده و حدواسط تری‌آزولی (III) تشکیل می‌شود. با پروتونه شدن ترکیب (III)، ۳،۲،۱-تری‌آزول به‌عنوان محصول نهایی سنتز شده و کاتالیزور نیز بازیافت می‌شود و در سیکل بعدی مورد استفاده ی مجدد قرار می‌گیرد.

جدول ۲. سنتز ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها از تیران‌ها در حضور کاتالیزور $MnFe_2O_4/Cu$				
ردی ف	تیران	تری‌آزول	زمان (ساعت)	بازده %
۱			۱	۹۵
۲			۲	۹۲
۳			۲/۵	۸۵
۴			۳	۹۳
۵			۲	۹۵
۶			۱/۵	۸۸



طرح ۴- مکانیسم تبدیل تیران ها به ۳,۲,۱-تری آزول ها در حضور نانوکاتالیزور مغناطیسی $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$



شکل ۵- نمودار بازایافت نانو فریت کبات در تبدیل استایرن اپی سولفید به ۲-فنیل-۲-((۴-فنیل-۱H-۳,۲,۱-تری آزول-۱-ایل) اتان-۱-تیول

۳-۵- بازایافت و به کارگیری مجدد نانوکاتالیزور $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$

شکل ۵ نمودار بازایافت و به کارگیری مجدد نانوذرات $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ را در واکنش سنتز ۲-فنیل-۲-((۴-فنیل-۱H-۳,۲,۱-تری آزول-۱-ایل) اتان-۱-تیول از استایرن اپی سولفید نشان می دهد. از مزیت های مهم کاتالیزورهای مغناطیسی قابلیت بازایافت و استفاده دوباره از آنها می باشد. نانوذرات مغناطیسی $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ توانایی کاتالیزوری و مغناطیسی خود را پس از چندین بار استفاده حفظ کردند. شکل ۶ تصاویر SEM نانوکامپوزیت بازایافت شده پس از چندین سیکل پی در پی را نشان می دهد. مقایسه ی مورفولوژی و ساختار آن با نانوکاتالیست قبل از آزمایش حاکی از آن است که در ساختار نانوذرات پس از بازایافت تغییری ایجاد نشده است.

رفلاکس به عنوان شرایط بهینه واکنش انتخاب گردید. همچنین تعداد دفعات استفاده از کاتالیزگر بازیافت شده چهار دوره به دست آمد. ساختار ترکیبات تری آزول سنتز شده با استفاده از نقطه ذوب و طیف های $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ شناسایی شد. اجتناب از به کارگیری حلال های آلی سمی و فرار، استخراج آسان و بازدهی بالای محصولات، زمان واکنش نسبتاً کوتاه و همچنین استفاده از کاتالیزور ارزان قیمت با قابلیت بازیافت و استعمال مجدد، از مزیت های روش سنتزی ارائه شده می باشند.

قدردانی

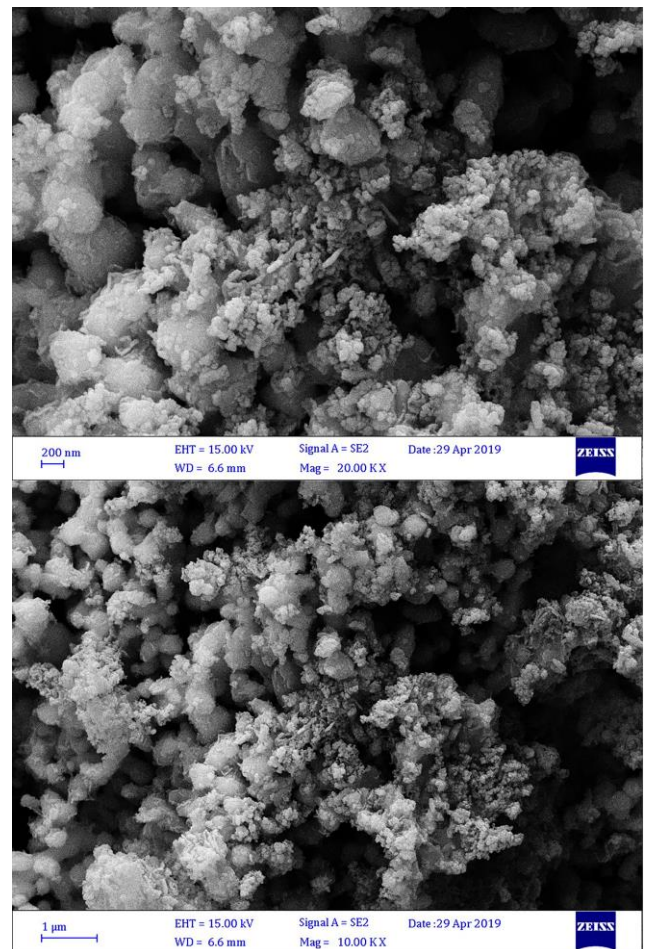
از دانشگاه پیام نور به دلیل حمایت های مالی و فراهم کردن زمینه پژوهشی تشکر و قدردانی می شود.

تعارض منافع

نویسندگان تضمین می کنند که هیچ گونه تعارض منافع اعم از مالی، شخصی، علمی یا سازمانی در انجام و انتشار این تحقیق وجود نداشته است.

مراجع

- [1] Eisavi R. One-pot conversion of epoxides to 1,2-diacetates in the presence of cobalt ferrite magnetic nanocatalyst under solvent-free conditions. *Nanomeghyas*. 2020; 7(3): 20–32. 1399, (In Persian).
- [2] Eisavi R. Preparation and characterization of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ magnetic nanocatalyst and its use in one-pot synthesis of β -chloroacetates from epoxides. *Nanomeghyas*. 2021; 8(2): 45–58. DOI: 20.1001.1.24235628.1400.8.2.5.6. 1400, (In Persian).
- [3] Ramos L. M., Rodrigues M. O., Neto B. A. D. Mechanistic knowledge and noncovalent interactions as the key features for enantioselective catalysed multicomponent reactions: a critical review. *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2019; 17(31): 7260–7269. DOI: 10.1039/C9OB01088B.
- [4] Das K. K., Manna S., Panda S. Transition metal catalyzed asymmetric multicomponent reactions of



شکل ۶- تصاویر SEM مربوط به $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ بازیافت شده

۴- نتیجه گیری

نانوذرات فریت منگنز به روش حالت جامد سنتز شد و سپس در دماهای مختلف کلسینه گردید. برای جلوگیری از اکسید شدن و متراکم شدن نانو کاتالیست، نانوذرات سنتز شده با مس در محیط قلیایی پوشش داده شد و در نهایت نانوکامپوزیت مغناطیسی $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ حاصل شد. ساختار نانوذرات سنتز شده با استفاده از SEM، FT-IR، VSM، EDX مورد بررسی قرار گرفت. درصد و نوع اتم های حاضر در ساختار نانوذره از روی طیف EDX بدست آمد. تصاویر SEM مورفولوژی و شکل ظاهری نانو کامپوزیت حاصل از ذرات MnFe_2O_4 که توسط نانوذرات کروی Cu احاطه شده اند را تأیید می کند و همچنین اندازه نانوذرات را بین ۲۰ تا ۷۱ نانومتر نشان می دهد. طیف VSM بدست آمده نشان می دهد که نانوذرات به دست آمده سوپر پارا مغناطیس هستند. ترکیبات ۳،۲،۱-تری آزول با استفاده از سدیم آزید، فنیل استیلن و تیران های مختلف در حضور نانوکاتالیزور $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ در حلال آب و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد تهیه شدند. شرایط بهینه برای واکنش بررسی گردید و مطابق با بررسی های انجام شده، استفاده از ۰/۳ گرم کاتالیزور در حلال آب تحت شرایط

P. A., Passamani F., Rodrigues C. R., Ferreira V. F. Synthesis, HIV-RT inhibitory activity and structure–activity relationships of 1-benzyl-1H-1,2,3-triazole derivatives of carbohydrates. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2009; 44(1): 373–383. DOI: 10.1016/j.ejmech.2008.02.047.

[11] Mishra K. B. Ene–azide chemistry in the synthesis of 1,2,3-triazoline/triazole and the corresponding mechanistic aspects. *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2025; 23(23): 5483–5526. DOI: 10.1039/D5OB00236B.

[12] Alonso F., Moglie Y., Radivoy G., Yus M. Multicomponent click synthesis of 1,2,3-triazoles from epoxides in water catalyzed by copper nanoparticles on activated carbon. *Journal of Organic Chemistry*. 2011; 76(20): 8394–8405. DOI: 10.1021/jo2016339.

[13] Alonso F., Moglie Y., Radivoy G., Yus M. Multicomponent synthesis of 1,2,3-triazoles in water catalyzed by copper nanoparticles on activated carbon. *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2010; 352(18): 3208–3214. DOI: 10.1002/adsc.201000637.

[14] Sharghi H., Beyzavi M. H., Safavi A., Doroodmand M. M., Khalifeh R. Immobilization of porphyrinatocopper nanoparticles onto activated multi-walled carbon nanotubes and study of their catalytic activity as an efficient heterogeneous catalyst for a click approach to the three-component synthesis of 1,2,3-triazoles in water. *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2009; 351(14-15): 2391–2410. DOI: 10.1002/adsc.200900353.

[15] Yadav J. S., Reddy B. V. S., Reddy G. M., Chary D. N. Three-component, regioselective, one-

unsaturated compounds using organoboron reagents. *Chemical Communications*. 2021; 57(4): 441–459. DOI: 10.1039/D0CC06460B.

[5] Insuasty D., Castillo J., Becerra D., Rojas H., Abonia R. Synthesis of biologically active molecules through multicomponent reactions. *Molecules*. 2020; 25(3): 505. DOI: 10.3390/molecules25030505.

[6] Eisavi R., Karimi A. CoFe₂O₄/Cu(OH)₂ magnetic nanocomposite: an efficient and reusable heterogeneous catalyst for one-pot synthesis of β -hydroxy-1,4-disubstituted-1,2,3-triazoles from epoxides. *RSC Advances*. 2019; 9(51): 29873–29887. DOI: 10.1039/C9RA06038C.

[7] Mady M. F., Awad G. E. A., Jørgensen K. B. Ultrasound-assisted synthesis of novel 1,2,3-triazoles coupled with propargyl-indole hybrids: design, synthesis, anticancer evaluation, enzymatic assays and molecular modelling. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2014; 84: 433–443. DOI: 10.1016/j.ejmech.2014.07.042.

[8] Hafez H. N., Abbas H. A., El-Gazzar A. R. Synthesis and evaluation of analgesic, anti-inflammatory and ulcerogenic activities of some triazolo- and 2-pyrazolyl-pyrido[2,3-d] pyrimidines. *Acta Pharmaceutica*. 2008; 58(4): 359–378. DOI: 10.2478/v10007-008-0024-1.

[9] Chen M. D., Lu S. J., Yuan G. P., Yang S. Y., Du X. L. Synthesis and antimicrobial activity of some heterocyclic β -enamino ester derivatives with 1,2,3-triazole. *Heterocyclic Communications*. 2000; 6(5): 421–426. DOI: 10.1515/HC.2000.6.5.421.

[10] Silva F. C., de Souza M. C. B. V., Frugulhetti I. I. P., Castro H. C., de Souza S. L. O., de Souza T. M. L., Rodrigues D. Q., Souza A. M. T., Abreu

38(22): 2158–2167. DOI: 10.1080/00397910802026329.

[21] Esmaeili Shahri H., Eshghi H., Lari J., Rounaghi S. A. Click approach to the three-component synthesis of novel β -hydroxy-1,2,3-triazoles catalysed by a new Cu/Cu₂O nanostructure as a ligand-free, green and regioselective nanocatalyst in water. *Applied Organometallic Chemistry*. 2018; 32(1): e3947. DOI: 10.1002/aoc.3947.

[22] Eisavi R., Naseri K. Preparation, characterization and application of MgFe₂O₄/Cu nanocomposite as a new magnetic catalyst for one-pot regioselective synthesis of β -thiol-1,4-disubstituted-1,2,3-triazoles. *RSC Advances*. 2021; 11(22): 13061–13076. DOI: 10.1039/D1RA01588E.

[23] Eisavi R., Ghadernejad S. NiFe₂O₄@SiO₂-Cu as a novel and efficient magnetically recoverable nanocatalyst for regioselective synthesis of β -thiol-1,2,3-triazoles under benign conditions. *RSC Advances*. 2023; 13(40): 27984–27996. DOI: 10.1039/D3RA05433K.

[24] Boudart M. Turnover rates in heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*. 1995; 95(3): 661–666. DOI: 10.1021/cr00035a009.

[25] Hattori H. Heterogeneous basic catalysis. *Chemical Reviews*. 1995; 95(3): 537–558. DOI: 10.1021/cr00035a005.

[26] Othman M. R., Helwani Z., Martunus, Fernando W. J. N. Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: a review. *Applied Organometallic Chemistry*. 2009; 23(9): 335–346. DOI: 10.1002/aoc.1517.

pot synthesis of β -hydroxytriazoles from epoxides via click reactions. *Tetrahedron Letters*. 2007; 48(49): 8773–8776. DOI: 10.1016/j.tetlet.2007.09.160.

[16] Boningari T., Olmos A., Reddy B. M., Sommer J., Pale P. Zeo click chemistry: copper(I)-zeolite catalyzed cascade reaction; one-pot epoxide ring opening and cycloaddition. *European Journal of Organic Chemistry*. 2010; (33): 6338–6347. DOI: 10.1002/ejoc.201000802.

[17] Sharghi H., Hosseini Sarvari M., Moeini F., Khalifeh R., Beni A. S. One-pot three-component synthesis of 1-(2-hydroxyethyl)-1*H*-1,2,3-triazole derivatives by copper-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition of 2-azido alcohols and terminal alkynes under mild conditions in water. *Helvetica Chimica Acta*. 2010; 93(3): 435–449. DOI: 10.1002/hlca.200900226.

[18] Anil Kumar B. S. P., Harsha Vardhan Reddy K., Satish G., Uday Kumar R., Nageswar Y. V. D. Synthesis of β -hydroxy-1,4-disubstituted-1,2,3-triazoles catalyzed by copper ferrite nanoparticles in tap water using click chemistry. *RSC Advances*. 2014; 4(105): 60652–60657. DOI: 10.1039/C4RA12061B.

[19] Naeimi H., Nejadshafiee V. Efficient one-pot click synthesis of β -hydroxy-1,2,3-triazoles catalyzed by copper(I)@phosphorated SiO₂ via multicomponent reaction in aqueous media. *New Journal of Chemistry*. 2014; 38(11): 5429–5435. DOI: 10.1039/C4NJ00909F.

[20] Rajender Reddy K., Uma Maheswari C., Rajgopal K., Lakshmi Kantam M. One-pot sequential synthesis of β -hydroxy-1,4-disubstituted-1,2,3-triazoles from epoxides via click chemistry. *Synthetic Communications*. 2008;

- [33] Rashidzadeh B., Fathalipour S., razmian G. Synthesis of Ag/Fe₃O₄/ZnO/Bentonite magnetic nanocomposite by green method with photocatalytic application. *Nanomeghyas*. 2020; 7(4): 99-109. 1399, (In Persian).
- [34] Feizpour F., Jafarpour M., Rezaeifard A., Pourtahmasb M. An efficient and green synthesis of quinoxaline and pyridopyrazine derivatives using maghemite nanoparticles supported ascorbic acid. *Nanomeghyas*. 2018; 5(1): 105-115. DOI: 20.1001.1.24235628.1397.5.1.13.1. 1397, (In Persian).
- [35] Ghorbani-Choghamarani A., Hajjami M., Norouzi M., Safari Z. Immobilized copper (II) complex on magnetic nanoparticles as efficient and recyclable nanocatalyst for the oxidation of sulfides and thiols. *Nanomeghyas*. 2015; 2(3): e46702. DOI: 20.1001.1.24235628.1394.2.3.4.5, 1394, (In Persian).
- [36] Mohammadi Badizi A., Maleki H. Investigation and comparison of structural, morphological, magnetic and optical properties of cobalt ferrite thin layer and nanoparticles. *Nanomeghyas*. 2020; 7(3): 89-97. 1399, (In Persian).
- [37] Verma R., Singh K. R. B., Verma R., Singh J. Electro-optical behaviour of CuFe₂O₄@rGO nanocomposite for nonenzymatic detection of uric acid via an electrochemical method. *Luminescence*. 2023; 38(7): 1393-1404. DOI: 10.1002/bio.4479.
- [38] Singh J., Singh K. R. B., Kumar M., Verma R., Verma R., Malik P., Srivastava S., Singh R. P., Kumar D. Melt-quenched vanadium pentoxide-stabilized chitosan nanohybrids for efficient
- [27] Ras E. J., Rothenberg G. Heterogeneous catalyst discovery using 21st century tools: a tutorial. *RSC Advances*. 2014; 4(12): 5963-5974. DOI: 10.1039/C3RA45852K.
- [28] Gilanizadeh M., Zeynizadeh B. Green and highly efficient approach for the reductive coupling of nitroarenes to azoxyarenes using a new mesoporous Fe₃O₄@SiO₂@Co-Zr-Sb catalyst. *Research on Chemical Intermediates*. 2020; 46(6): 2962-2974. DOI: 10.1007/s11164-020-04126-7.
- [29] Polshettiwar V., Luque R., Fihri A., Zhu H., Bouhrara M., Basset J. M. Magnetically recoverable nanocatalysts. *Chemical Reviews*. 2011; 111(5): 3036-3075. DOI: 10.1021/cr100230z.
- [30] Wang T., Zhang L., Wang H., Yang W., Fu Y., Zhou W., Yu W., Xiang K., Su Z., Dai S., Chai L. Facile and large-scale synthesis of poly(m-phenylenediamine) nanobelts with high surface area and superior dye adsorption ability. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013; 5(23): 12449-12459. DOI: 10.1039/C4RA06553K.
- [31] Kumar M., Dosanjh H. S., Sonika, Singh J., Monira K., Singh H. Review on magnetic nanoferrites and their composites as alternatives in wastewater treatment: synthesis, modifications and applications. *Environmental Science: Water Research & Technology*. 2020; 6(3): 491-514. DOI: 10.1039/C9EW00858F.
- [32] Masoumparast M., Mokhtary M., Kefayati H. Synthesis of bis(aminopyrimidine) derivatives using graphene immobilized cobalt ferrite (CoFe₂O₄@CS@GO) as catalyst. *Nanomeghyas*. 2022; 9(1): 86-96. DOI: 20.1001.1.24235628.1401.9.1.9.5. 1401, (In Persian).

- [44] Hassanzadeh S., Eisavi R., Abbasian M. Green synthesis of thiiranes from epoxides catalyzed by magnetically separable $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanocomposite in water under benign conditions. *Journal of Sulfur Chemistry*. 2019; 40(3): 240–255. DOI: 10.1080/17415993.2019.1567728.
- [45] Mahmoudzadeh M., Mehdipour E., Eisavi R. $\text{MgFe}_2\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-PrNH}_2/\text{Pd/bimentionoxime}$ core-shell magnetic nanoparticles as a recyclable green catalyst for heterogeneous Suzuki cross-coupling in aqueous ethanol. *Journal of Coordination Chemistry*. 2019; 72(5–7): 841–859. DOI: 10.1080/00958972.2019.1590562.
- hydrazine detection. *Materials Advances*. 2021; 2(20): 6665–6675. DOI: 10.1039/D1MA00619C.
- [39] Singh K. R. B., Nayak V., Singh J., Singh A. K., Singh R. P. Potentialities of bioinspired metal and metal oxide nanoparticles in biomedical sciences. *RSC Advances*. 2021; 11(40): 24722–24746. DOI: 10.1039/D1RA04273D.
- [40] Hassanzadeh S., Eisavi R., Abbasian M. Preparation and characterization of magnetically separable $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanocomposite as an efficient heterogeneous catalyst for regioselective one-pot synthesis of β -chloroacetates from epoxides. *Applied Organometallic Chemistry*. 2018; 32(11): e4520. DOI: 10.1002/aoc.4520.
- [41] Eisavi R., Alifam S. ZnFe_2O_4 nanoparticles: a green and recyclable magnetic catalyst for fast and regioselective conversion of epoxides to vicinal hydroxythiocyanates using NH_4SCN . *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2017; 193(4): 211–217. DOI: 10.1080/10426507.2017.1390460.
- [42] Eisavi R., Ghadernejad S., Zeynizadeh B., Aminzadeh F. M. Magnetically separable nano- CuFe_2O_4 : an efficient and reusable heterogeneous catalyst for the green synthesis of thiiranes from epoxides with thiourea. *Journal of Sulfur Chemistry*. 2016; 37(5): 537–545. DOI: 10.1080/17415993.2016.1196691.
- [43] Eisavi R., Ahmadi F., Ebadzade B., Ghadernejad S. A green method for solvent-free conversion of epoxides to thiiranes using NH_4SCN in the presence of NiFe_2O_4 and MgFe_2O_4 magnetic nanocatalysts. *Journal of Sulfur Chemistry*. 2017; 38(6): 614–624. DOI: 10.1080/17415993.2017.1334780.



Copper nanoparticles supported on manganese ferrite: a novel recyclable nanocatalyst for highly efficient synthesis of 1,4-disubstituted β -thiol-1,2,3- triazoles from thiiranes in aqueous medium

Ronak Eisavi* 

Department of Chemistry, Faculty of Science, Payame Noor University, Tehran

Received: 2025-12-01

Revised: 2025-12-27

Accepted: 2026-02-05

Abstract: A novel magnetic nanocomposite, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$, was synthesized by coating manganese ferrite nanoparticles prepared via a solid-state method using hydrated Fe (III) nitrate and Mn (II) salts in the presence of NaOH and NaCl with copper nanoparticles, followed by calcination at high temperatures. The resulting nanocatalyst was applied in a one-pot, three-component click reaction in aqueous medium. Various epoxides bearing electron-donating and electron-withdrawing substituents reacted with thiourea under solid-phase conditions to produce the corresponding thiiranes. Subsequently, thiiranes with alkyl, allyl, and aryl groups underwent ring-opening and cycloaddition with phenylacetylene and sodium azide in the presence of $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ in water under reflux conditions to afford β -thiol-1,2,3-triazole derivatives. The reaction progress was monitored by thin-layer chromatography (TLC), and the effects of temperature, solvent, and catalyst amount were systematically studied. Optimal conditions were identified as 0.03 g of catalyst at 100 °C in water, and the catalyst was successfully reused for four consecutive cycles. The structure of the nanocomposite was characterized by EDS, FT-IR, SEM, and VSM, and the structures of the triazoles were confirmed by melting point, ^{13}C NMR, and ^1H NMR analyses. This study demonstrates an efficient, green, and recyclable approach for the synthesis of β -thiol-1,2,3-triazoles from thiiranes under aqueous conditions.

Keywords: Magnetic nanocomposite, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$, β -Thiol-1,2,3-triazole, Thiirane.

Corresponding Author. Email: roonak.isavi@gmail.com

How to Cite This Article: Eisavi R. Copper nanoparticles supported on manganese ferrite: a novel recyclable nanocatalyst for highly efficient synthesis of 1,4-disubstituted β -thiol-1,2,3- triazoles from thiiranes in aqueous medium. Nanomeghyas. 2026;12(4):e733614 (In Persian). doi: 10.22034/ns.2026.2079512.1414



This is an open access article under the CC-BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).