

واکنش جفت‌شدن گلاس-های در حضور یک نانوکاتالیزگر مغناطیسی دوبعدی کارآمد برای تهیه ترکیب‌های ۱،۳-دی‌آینی

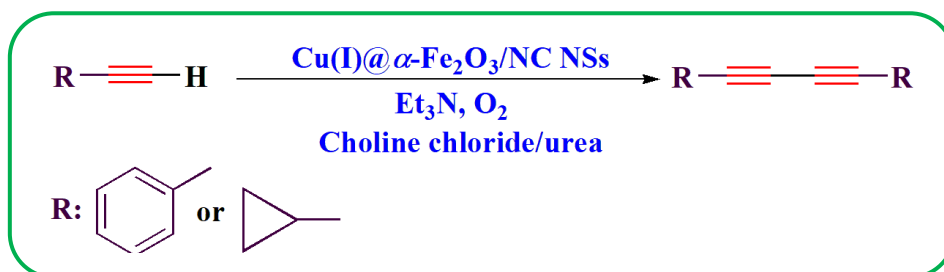
مجتبی مهیاری^۱، فاطمه ابریشمی^{۱*}، مرضیه دریانورد^{۲*} و امیر رستمیان قره چبق^۱

^۱مجتمع شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران
^۲مرکز آموزش عالی استهبان، دانشگاه شیراز، استهبان

تاریخ دریافت: ۲۶ بهمن ۱۴۰۳ تاریخ پذیرش: ۲۵ فروردین ۱۴۰۴

چکیده: واکنش جفت‌شدن یکسان اکسایشی آلکین‌های انتهایی به‌دلیل کاربردهای مهم آن در سنتز ترکیب‌های آلی، محصول‌های طبیعی، داروها، تهیه ابرمولکول‌ها و الیگومرهای π -مزدوج بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله، کاتالیزگر مغناطیسی مس(I) قرار گرفته روی نانوصفحه‌های هسته-پوسته از هسته α - Fe_2O_3 و پوسته نیتروژن‌دار شده از جنس کربن، $\text{Cu(I)}@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-C NSs}$ ، سنتز و باروش‌های مختلف شامل طیف‌سنجی زیرقرمز، پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی شناسایی شد. فعالیت این کاتالیزگر مغناطیسی ناهمگن در واکنش جفت‌شدن یکسان آلکین‌های انتهایی در حضور باز تری‌اتیل آمین و در حلال سبز دیپ‌اتکتیک (کولین کلراید/اوره) برای سنتز ۱،۳-دی‌آین‌های متقارن بررسی شد. محصول‌های جفت‌شدن یکسان با داده‌های طیفی زیرقرمز و رزونانس مغناطیسی هسته‌های پروتون و کربن شناسایی شدند. تهیه کاتالیزگر از مواد ارزان و در دسترس، واکنش تمیز با بازده خوب و زمان واکنش نسبتاً کوتاه از مزایای اصلی این روش است. همچنین این کاتالیزگر را می‌توان به راحتی با استفاده از یک آهن‌ربای خارجی از مخلوط واکنش جدا کرد و کاتالیزگر بازیابی‌شده با موفقیت در چهار چرخه متوالی مورد استفاده قرار گرفت و محصول مربوط با بازده قابل قبول به‌دست آمد.

کلید واژه: آلکین‌های انتهایی، حلال دیپ‌اتکتیک، کاتالیزگر ناهمگن دوبعدی، مس(I)، واکنش جفت‌شدن گلاس-های



۱- مقدمه

محصول‌ها و فعال‌سازی را به همراه دارند. امروزه، نگرانی‌های زیست محیطی و اقتصادی باعث سنتز و استفاده از کاتالیزگرهای ناهمگن کارآمدتر می‌شود [۱]. یکی از مشکلاتی که کاتالیزگرهای ناهمگن با آن مواجه هستند، غیرفعال شدن آن‌هاست. کاهش فعالیت یک کاتالیزگر می‌تواند ناشی از پدیده‌های مختلفی مانند مسمومیت محل‌های فعال کاتالیزگر، مسدود شدن حفره‌ها و محل‌های فعال سطح کاتالیزگر، تفجوشی ذرات فعال سطح کاتالیزگر و ایجاد ترکیب‌های فرار از اتم‌های فعال سطح کاتالیزگر باشد [۲]. کاتالیزگر مناسب باید سطح فعال زیادی داشته و قابل جداسازی باشد. فناوری نانو می‌تواند سطح فعال بسیار

در حال حاضر بسیاری از فرایندهای شیمیایی در حوزه‌های مختلفی چون نفت و گاز، پتروشیمی، صنایع شیمیایی و دارویی مستلزم به کارگیری کاتالیزگرها می‌باشند. برای ارزیابی و انتخاب یک کاتالیزگر در یک فرآیند شیمیایی، فعالیت، انتخاب‌پذیری و پایداری آن در نظر گرفته می‌شود. کاتالیزگرها بر اساس حالت کاتالیزگر به دو دسته همگن و ناهمگن تقسیم می‌شوند. بخش عمده مصرف کاتالیزگر در صنایع مختلف مربوط به کاتالیزگرهای ناهمگن می‌باشد. این کاتالیزگرها مزیت‌های مانند سنتز آسان، سهولت جداسازی کاتالیزگر از واکنش‌دهنده‌ها و

آلکین انتهایی از طریق جفت‌شدن، یک ترکیب متقارن شامل دو گروه آلکین را تشکیل می‌دهند. این واکنش در حضور کاتالیزگرهایی مانند مس (I) کلرید یا مس (I) برمید و یک عامل اکسنده صورت می‌گیرد. جفت‌شدن گلاسر یک گام کلیدی برای تشکیل پیوند کربن-کربن در فرآیندهای شیمی است که در سال ۱۸۶۹ توسط کارل آندریاس گلاسر معرفی شد [۹]. در سال ۱۹۵۶، اگلینتون و گالبریس نشان دادند که مقادیر استوکیومتری از نمک‌های مس در پیریدین نیز می‌تواند به‌طور مؤثری برای جفت‌شدن آلکین‌های انتهایی استفاده شود [۱۰]. در سال ۱۹۶۰، آلان های جفت-شدن اصلاح‌شده را گزارش کرد. در این روش از تترامتیل‌اتیل‌دی‌آمین به‌عنوان یک لیگاند به همراه هالیدهای مس (I) در حضور اکسیژن استفاده شد [۱۱ و ۱۲]. از زمانی که گلاسر اولین نمونه را گزارش کرد و با اصلاحاتی توسط اگلینتون و های دنبال شد، جفت‌شدن اکسایشی آلکین‌های انتهایی کاتالیز شده با مس، جفت‌شدن گلاسر-اگلینتون-های نامیده می‌شود [۱۳].

۳،۱-دی‌این‌ها را می‌توان بر اساس گروه‌های استخلافی متصل به هر دو سمت، به دو نوع متقارن و نامتقارن تقسیم کرد. ۳،۱-دی‌این‌های متقارن می‌توانند به‌سادگی از جفت‌شدن اکسایشی آلکین‌های انتهایی تولید شوند. در بیشتر موارد، از مس به‌عنوان کاتالیزگر استفاده شده است [۱۳]. ۳،۱-دی‌این‌های متقارن و مشتق‌های آن‌ها پیش‌ماده‌های مفیدی برای تهیه مولکول‌های پیچیده هستند [۹]. مسیرهای کلاسیک جفت‌شدن گلاسر-اگلینتون-های مدت زمان طولانی برای تهیه ۳،۱-دی‌این‌های متقارن استفاده شدند. در قرن بیست و یکم بسیاری از دانشمندان در توسعه این واکنش مشارکت داشته و سامانه‌های کاتالیزگری جدید، اکسنده‌ها و همچنین حلال‌های جدید معرفی شده‌اند.

با توجه به اهمیت ترکیب‌های ۳،۱-دی‌این، تلاش‌های بسیاری در جهت سنتز آن‌ها صورت گرفته است. یکی از گام‌های موثر استفاده از کاتالیزگرهای مغناطیسی برای تهیه این ترکیب‌ها است. فرزانه و همکاران از اصلاح نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید با ۳-آمینوپروپیل تری‌متوکسی‌سیلان، باز شیف و گلوئارآلدهید-هیسئیدین و سپس کمپلکس با مس (I)، یک کاتالیزگر مغناطیسی برای واکنش جفت‌شدن آلکین‌های انتهایی تهیه کردند [۱۴ و ۱۵]. آقاي ما و همکاران در سال ۲۰۱۷، استفاده از نانوکاتالیزگر $CuFe_2O_4$ را برای جفت‌شدن یکسان و متقاطع آلکین‌های انتهایی در جو هوا گزارش کردند [۱۶]. چوتیا و چتیا استفاده از نانوذرات کاتالیزگر مغناطیسی $Pd-CuFe_2O_4$ را برای تهیه ۳،۱-دی‌این‌ها از آلکین‌های انتهایی گزارش کردند. این کاتالیزگر علی‌رغم بارگذاری بسیار پایین پالادیم در این واکنش‌ها بسیار موثر عمل می‌کند [۱۷]. نادور و همکاران، ۳،۱-دی‌این‌ها را در حضور کاتالیزگر نانوذرات مس نشانده‌شده بر روی سیلیکای پوشش داده شده با مگمیت سنتز کردند [۱۸]. زهره و جهانی سنتز ۳،۱-دی‌این‌ها و

زیادی را برای کاتالیزگر فراهم آورد. با آن‌که سطح فعال نانوکاتالیزگرها بسیار بالاتر از کاتالیزگرهای ناهمگن معمولی است، ولی سطح فعال یک نانوکاتالیزگر همواره از یک کاتالیزگر همگن کمتر است. در مقابل، نانوذرات نسبت به ذرات کاتالیزگر همگن، در محلول واکنش حل نشده و به سادگی قابل جداسازی هستند. سطح فعال زیاد به همراه قابلیت جداسازی کاتالیزگر در پایان واکنش، از نانوکاتالیزگرها پلی میان کاتالیزگرهای همگن و ناهمگن ساخته است. فناوری نانو مقدار کاتالیزگر، انرژی و زمان مورد نیاز برای انجام واکنش را کاهش می‌دهد [۳]. بنابراین در سال‌های اخیر، نانوکاتالیزگرها به‌دلیل فعالیت، انتخاب‌پذیری و بهره‌وری بالا، به یکی از رشته‌های نوظهور علوم تبدیل شده‌اند. در بسیاری از فرآیندهای کاتالیزگری ناهمگن، به صاف کردن یا سانتریفیوژ برای جداسازی کاتالیزگر نیاز است. یکی از ویژگی‌های نانوکاتالیزگرهای مغناطیسی قابلیت جداسازی آسان و بازیابی آن‌ها با یک آهن‌ربای خارجی است، به طوری که کاتالیزگر بازیابی‌شده می‌تواند در چرخه‌های متناوب بعدی استفاده شود. در طول دهه گذشته نانوذرات پارامغناطیس و ابرپارامغناطیس متنوعی سنتز شده و استفاده از آن‌ها در زمینه‌های مختلفی توسعه یافته است [۴-۷]. امروزه توجه بسیاری از دانشمندان به توسعه روش‌های جدید برای سنتز و تثبیت نانوذرات مغناطیسی متمرکز شده است. با توجه به تنوع ساختارها و کاربردهای نانوذرات و اکسیدهای فلزی، از روش‌های شیمیایی مختلفی مانند هم‌رسوبی، تجزیه گرمایی، احتراق، میکروامولسیون، سل-ژل برای تهیه آن‌ها استفاده می‌شود. از آنجا که روش تهیه آن‌ها بر خواصی مانند شکل، اندازه ذرات، شیمی سطح، خاصیت مغناطیسی و فعالیت کاتالیزگری آن‌ها تأثیر می‌گذارد، انتخاب یک روش مناسب بسیار مهم است.

واکنش‌های جفت‌شدن کربن-کربن دسته مهمی از واکنش‌های جفت‌شدن هستند که از نظر بسیاری از متخصصان مهم‌ترین فرآیندها در شیمی محسوب می‌شوند، زیرا مرحله کلیدی بسیاری از واکنش‌های چند مرحله‌ای تولید ترکیب‌های پیچیده هستند [۸]. این واکنش‌ها به دو دسته جفت‌شدن یکسان و جفت‌شدن متقاطع طبقه‌بندی می‌شوند. در واکنش‌های جفت‌شدن یکسان، واکنش بین مولکول‌های یک ماده انجام می‌شود، در حالی که در واکنش‌های جفت‌شدن متقاطع، واکنش بین مولکول‌های دو یا چند ماده مختلف انجام می‌شود. از واکنش‌های جفت‌شدن متقاطع کربن-کربن می‌توان به واکنش هک، سوزوکی، هیاما، سونوگاشیرا و نگیشی اشاره کرد. هک، نگیشی و سوزوکی به خاطر کشف روش‌های جدیدی برای اتصال اتم‌های کربن به یکدیگر، برنده جایزه نوبل شیمی در سال ۲۰۱۰ شدند. از انواع واکنش‌های جفت‌شدن یکسان نیز می‌توان به واکنش‌های گلاسر، های، اگلینتون و گالبریس اشاره کرد. در واکنش جفت‌شدن گلاسر، دو مولکول یکسان شامل گروه عاملی

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

مواد مورد استفاده برای انجام واکنش‌ها از شرکت‌های سیگما آلدیچ و مرک تهیه و بدون خالص‌سازی مصرف شدند. حلال‌ها نیز از شرکت دکتر مجلی خریداری شدند. طیف‌های زیرقرمز با استفاده از قرص پتاسیم برمید و با دستگاه نیکولت ۸۰۰ ثبت شدند. طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن و کربن با استفاده از دستگاه بروکر آوانس به ترتیب با قدرت میدان ۵۰۰ و ۱۲۵ مگاهرتز ثبت شدند. الگوی پراش پرتو ایکس با دستگاه فیلیپس مدل پی‌دبلیو ۳۷۱۰ ثبت شد که قابلیت طیف‌گیری در زاویه پراش ۵ تا ۱۵۰ درجه را دارد. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان با دستگاه زیس سیگما مدل ۵۰۰ پی گرفته شد. آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس با دستگاه هیتاچی مدل اس ۴۱۶۰ انجام شد. از یک حمام فراصوت یورسونیک ۴ دی با بسامد ۵۰ کیلوهرتز و قدرت خروجی ۳۵۰ وات برای پراکنش مواد در حلال استفاده شد.

۲-۲- خشک کردن حلال استونیتریل

۱۵۰ میلی‌لیتر استونیتریل به ۱۵ گرم (۰/۱۱ مول) پتاسیم کربنات در یک بالن یک دهانه ۲۵۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، خشک‌کن و میرد اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در جو نیتروژن هم زده شد. پس از آن، به مدت ۴ ساعت بازروانی شد. سپس حلال بدون آب جمع‌آوری و در ظرف حاوی الک مولکولی ۴ Å نگهداری شد [۳۷].

۲-۳- سنتز نانوصفحه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

در یک بشر ۵۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، آهن (III) نیترات یک آبه (۰/۸ گرم، ۳ میلی‌مول)، گلوکز (۲۰ گرم، ۱۱۱ میلی‌مول) و اوره (۴ گرم، ۶۶/۶ میلی‌مول) به آهستگی به ۲۰ میلی‌لیتر آب اضافه و در دمای اتاق به‌شدت به هم‌زده شدند تا یک محلول شفاف و یکنواخت به‌دست آید. سپس محلول در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت حرارت داده شد. جامد به‌دست آمده درون یک بوته چینی به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در یک کوره حرارت داده شد [۳۸].

۲-۴- سنتز نانوصفحه‌های هسته-پوسته از هسته

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و پوسته نیتروژن‌دار شده از جنس کربن

در یک بشر ۵۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، مقدار $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (۰/۰۶ گرم)، سیتریک اسید (۰/۶ گرم، ۳/۱ میلی‌مول) و اوره (۱/۵۶ گرم، ۲۵/۹ میلی‌مول) به ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه و در حمام فراصوت قرار گرفت. محلول به یک اتوکلاو ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل و در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت حرارت داده

واکنش حلقه‌زایی ۳،۱-۳- دوقطبی هویسگن در حضور کاتالیزگر کمپلکس مس NNN -پینسر نشانده‌شده بر روی نرات مغناطیسی را گزارش کردند. از ویژگی‌های این کاتالیزگر، بارگذاری بالای مس بر روی بستر جامد به دلیل لیگاند پینسر قوی است [۱۹].

شیمی سبز تلاش می‌کند در طراحی محصول‌ها و فرآیندهای جدید، مسیری را توسعه دهد که آسیب‌های زیست‌محیطی را حذف یا کاهش دهد. بنابراین، شیمی سبز جایگزینی حلال‌های سبز به‌جای حلال‌های آلی سمی و فرار را پیشنهاد می‌کند. از میان حلال‌های سبز، حلال‌های دیپ-اتکتیک اهمیت زیادی دارند، چرا که دارای برتری‌های مایع‌های یونی مانند قطبیت بالا و فراریت ناچیز بوده و برتری‌های منحصر به فردی مانند سنتز ساده و زیست‌تخریب‌پذیر بودن را در مقایسه با مایع‌های یونی دارا هستند. این حلال‌ها در سال ۲۰۰۳ توسط ابوت گزارش شدند [۲۰، ۲۱]. زمانی‌که دو ماده با هم مخلوط می‌شوند نقطه ذوب آن‌ها به‌دلیل ایجاد ناخالصی کاهش می‌یابد و در بعضی موارد افت نقطه ذوب می‌تواند حتی بیش از ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد نیز باشد [۲۲]. این حلال‌ها کاربردهای گسترده‌ای دارند [۲۳]، به عنوان نمونه حلال دیپ‌اتکتیک اوره/کولین کلرید در N -آکیل‌دار کردن آنیلین [۲۴]، جایگزینی هسته‌دوستی [۲۵]، برم‌دار کردن ۱-آمینوآنتراکینون‌ها [۲۶]، واکنش جفت‌شدن انتقال فلز کاتالیزگر، پلیمره‌شدن رادیکال آزاد، سیقل‌کاری الکتریکی [۲۰]، واکنش‌های تراکمی [۲۷]، واکنش‌های چندجزئی برای تهیه مشتق‌های پیران و بنزوپیران [۲۸]، فرایند تصفیه آب [۲۹]، شیمی آلی فلزی [۳۰]، تهیه نانوذرات [۳۱]، استخراج پروتئین [۳۲]، الکتروشیمی [۳۳]، واکنش‌های جفت‌شدن هیاما [۳۴]، جفت‌شدن یکسان و متقاطع اولمن و واکنش‌های جفت‌شدن میزوروی-هک، سونوگاشیرا و گلاس [۳۵] و آمینوکربونیل‌دار کردن آریل یدیدها [۳۶] استفاده شده است.

در این مقاله، جفت‌شدن آلکین‌های انتهایی به‌عنوان یکی از چالش‌های روز دنیا مورد توجه قرار گرفته است. روش‌های متداول برای جفت‌شدن آلکین‌های انتهایی برای سنتز ۳،۱-دی‌این‌ها شامل سامانه کاتالیزگری نمک‌های پالادیم و مس است. با توجه به گران‌بودن و نیاز به لیگاند‌های فسفین که حساس و سمی هستند، جایگزین‌هایی برای کاتالیزگر پالادیم صورت گرفته است. به‌دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد نانوکاتالیزگرها که به آن‌ها اشاره شد، کاتالیزگر دوبعدی مغناطیسی ناهمگن Cu(II) قرار گرفته روی نانوصفحه‌های هسته-پوسته از هسته $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و پوسته نیتروژن‌دار شده از جنس کربن، $\text{Cu(I)}@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-C NSs}$ ، برای جفت‌شدن یکسان آلکین‌های انتهایی سنتز شد. همچنین واکنش در حلال سبز دیپ‌اتکتیک (مخلوطی از هیدروکسی‌اتیل‌تری‌متیل‌آمونیم (کولین) کلرید با اوره) انجام شد.

۴-۱- دی‌سیکلوپروپیل بوت-۱، ۳-دی‌این: به صورت مایع بی‌رنگ با بازده ۹۰ درصد.

FT-IR (KBr); ν (cm⁻¹): ۳۱۷۷, ۳۰۹۷, ۳۰۱۴, ۲۸۶۰, ۲۳۱۸, ۲۲۴۱, ۲۱۹۴, ۲۱۵۸, ۱۴۵۰, ۱۴۲۵, ۱۳۴۴, ۱۲۵۱, ۱۱۸۶, ۱۱۳۶, ۱۰۸۶, ۱۰۵۲, ۱۰۳۰, ۹۴۰, ۸۶۷, ۸۱۰, ۷۴۵, ۶۴۴, ۵۸۱, ۴۹۴. ¹H NMR (۵۰۰ MHz, CDCl₃); δ (ppm): ۰/۵۴-۰/۶۷ (H, m, CH₂ cyclopropyl ring), ۱/۱۲ (۲H, m, CH cyclopropyl ring). ¹³C NMR (۱۲۵ MHz, CDCl₃); δ (ppm): ۷۹/۸۵, ۶۰/۹۵, ۸/۷۷, ۰/۰۷.

۳- نتایج و بحث روی نتایج

همان‌طور که گفته شد، در این پژوهش ۳-۱-دی‌این‌های متقارن از واکنش جفت‌شدن آلکین‌های انتهایی در حضور کاتالیزگر ناهمگن دوبعدی Cu(I)@ α -Fe₂O₃/N-C NSs و در حلال سبز دیپ‌اتکتیک سنتز شدند. ساختار کاتالیزگر تهیه شده با طیف‌سنجی زیرقرمز، پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی شناسایی شد. ساختار محصول‌های جفت‌شدن با داده‌های طیفی زیرقرمز و رزونانس مغناطیسی هسته‌های پروتون و کربن تایید شدند.

۱-۳- شناسایی کاتالیزگر Cu(I)@ α -Fe₂O₃/N-C NSs

برای بررسی گروه‌های عاملی موجود در ترکیب‌های سنتز شده از طیف‌سنجی زیرقرمز استفاده شد (شکل ۱). در طیف زیرقرمز، ظهور یک نوار جذبی پهن بین ۳۰۰۰ تا ۳۵۰۰ cm⁻¹ نشانگر حضور گروه‌های OH بر سطح نانوصفحه‌های α -Fe₂O₃ می‌باشد، که در هر دو طیف مربوط به هماتیت و کاتالیزگر قابل مشاهده است. نوارهای موجود در ۴۴۹ و ۵۳۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش‌های خمشی و کششی پیوندهای Fe-O و O-Fe-O می‌باشند که در هر دو طیف مربوط به هماتیت و کاتالیزگر ظاهر شده‌اند. نوارهای ظاهر شده در ۱۳۶۲ و ۱۵۹۹ cm⁻¹ در شکل ۱B، وجود پیوندهای دوگانه C=C و C=N در پوسته کربنی نیتروژن‌دار را اثبات می‌کند که نشانگر سنتز صفحه‌های هترواتی در پوسته می‌باشد [۳۹، ۴۱ و ۴۲]. البته این دو نوار نسبت به حالت معمول اندکی جابه‌جا شده‌اند که به علت برهمکنش بین پیوندهای موجود در پوسته کاتالیزگر و اتم‌های آهن هسته می‌باشد [۳۸].

شد. محصول به کمک سانتریفیوژ جدا، چندین بار با آب مقطر شستشو و سپس خشک گردید [۳۹].

۵-۲- سنتز کاتالیزگر Cu(I)@ α -Fe₂O₃/N-C NSs

در یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی و میرد، مس (I) برمید (۰/۱ گرم، ۶/۹ میلی‌مول) و ۰/۰۵ گرم α -Fe₂O₃ نشانده شده بر روی کربن به ۵ میلی‌لیتر استونیتریل خشک اضافه شدند. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. سپس، حلال تبخیر و کاتالیزگر با استونیتریل خشک شستشو و در آن خلأ با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید [۳۹].

۶-۲- سنتز حلال دیپ‌اتکتیک (کولین کلرید/اوره)

به یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، کولین کلرید (۵۶ گرم، ۰/۴ مول) و اوره (۴۸ گرم، ۰/۸ مول) با هم مخلوط و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت به هم زده شدند. مایع بی‌رنگ حاصل به‌عنوان حلال دیپ‌اتکتیک در واکنش جفت‌شدن گلاس-های استفاده شد [۴۰].

۷-۲- روش کلی واکنش جفت‌شدن گلاس-های آلکین‌های

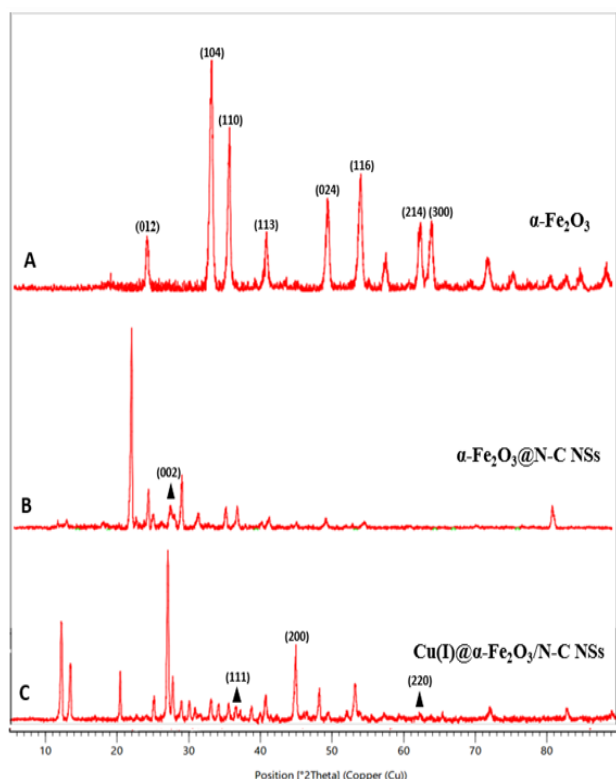
انتهایی برای سنتز ۳-۱-دی‌این‌های متقارن

در یک بالن یک دهانه ۵۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی و میرد، آلکین انتهایی (۲ میلی‌مول)، تری‌اتیل آمین (۶ میلی‌مول) و ۰/۰۴ گرم از کاتالیزگر Cu(I)@ α -Fe₂O₃/N-C NSs به ۴ میلی‌لیتر از حلال دیپ‌اتکتیک کولین کلرید/اوره اضافه شدند. مخلوط واکنش در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در جو اکسیژن حرارت داده شد. پس از پایان واکنش، مخلوط واکنش تا دمای محیط سرد و به آن دی‌کلرومتان افزوده شد. کاتالیزگر با آهن‌ربای خارجی جدا و سپس محصول با دی‌کلرومتان استخراج شد. فاز آلی با محلول کلریدریک اسید ۱۰ درصد (۲×۱۰ میلی‌لیتر) شستشو و با استفاده از منیزیم سولفات خشک گردید. پس از تبخیر حلال تحت فشار کاهش یافته، محصول ۳-۱-دی‌این متقارن به‌دست آمد.

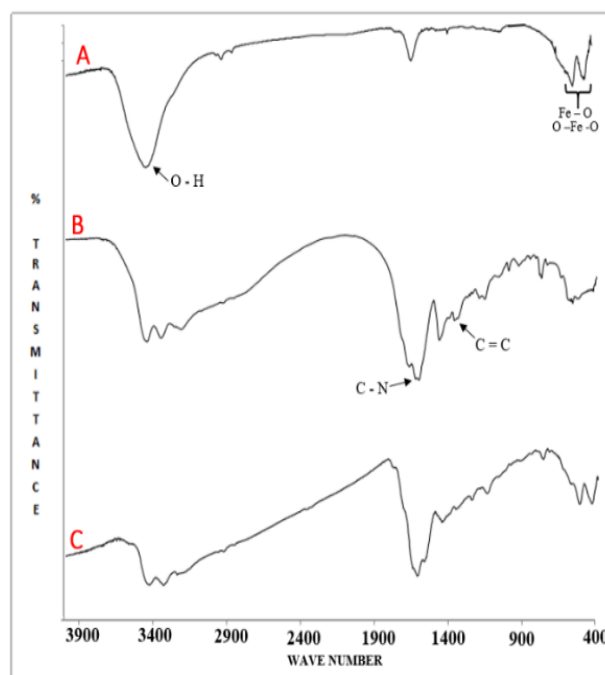
۴-۱-دی‌فنیل بوت-۱، ۳-دی‌این: به صورت جامد سفید رنگ با نقطه ذوب ۸۱-۸۰ درجه سانتی‌گراد با بازده ۹۵ درصد.

FT-IR (KBr); ν (cm⁻¹): ۳۴۳۴, ۳۰۴۹, ۲۱۴۸, ۱۵۹۰, ۱۴۸۶, ۱۴۳۸, ۱۱۷۶, ۱۰۶۸, ۱۰۲۴, ۹۱۶, ۸۴۹, ۷۵۶, ۶۸۵, ۵۲۶, ۴۶۳. ¹H NMR (۵۰۰ MHz, CDCl₃); δ (ppm): ۷/۲۹-۷/۳۹ (۶H, m), ۵۲-۵۵ (۷/۷ (۴H, m). ¹³C NMR (۱۲۵ MHz, CDCl₃); δ (ppm): ۱۳۱/۸۵, ۱۲۸/۷۶, ۱۲۷/۸۷, ۱۲۲/۰۷, ۸۰/۹۲, ۷۳/۶۷.

ریخت کاتالیزگر به کمک میکروسکوپ الکترونی روشی بررسی شد. تصویر نانوصفحه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ریخت صفحه‌ای را نشان می‌دهند که از ذرات دوکی شکل تشکیل شده‌اند. این صفحه‌های دارای عرضی حدود $6/8$ میکرومتر و طولی بسیار بلندتر هستند (شکل ۳). در مقایسه با نانوصفحه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، کاتالیزگر نهایی دارای ساختار هسته-پوسته، همان آرایش مولکولی را از خود نشان می‌دهد با این تفاوت که صفحه‌های آن طول و عرض کمتری دارند (شکل ۴).

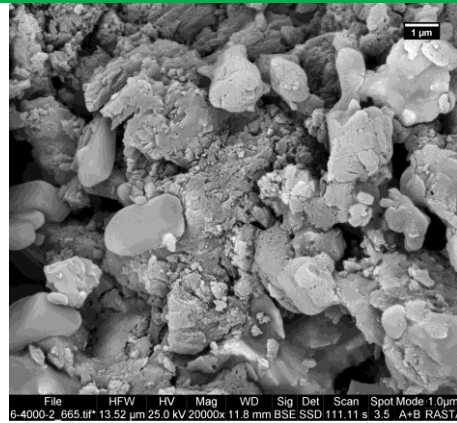
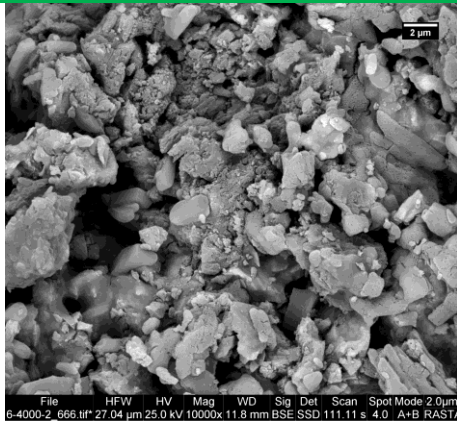


شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس نانوصفحه‌های (A) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (B) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@N\text{-C NSS}$ و (C) $\text{Cu(I)}@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/N\text{-C NSS}$.

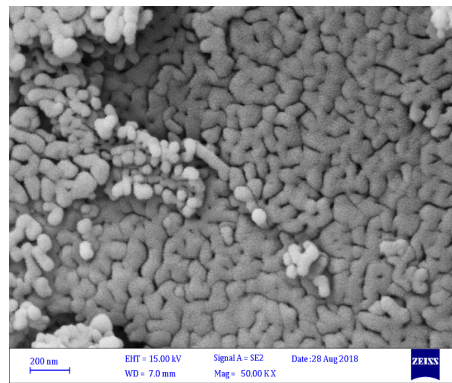
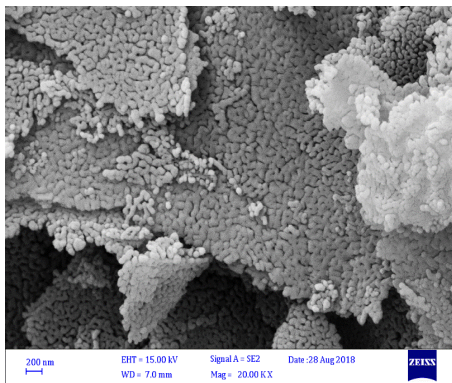


شکل ۱. طیف زیرقرمز مربوط به نانوصفحه‌های (A) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (B) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/N\text{-C NSS}$ و (C) $\text{Cu(I)}@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/N\text{-C NSS}$.

الگوی پراش پرتو ایکس از نانوصفحه‌های هماتیت خالص و کاتالیزگر هسته-پوسته نهایی، وجود ساختار هگزگونالی آهن اکسید را نشان می‌دهد که با کارت استاندارد JCPDS شماره ۳۳-۰۶۶۴ همخوانی دارد. پیک‌های موجود در الگوی پراش پرتو ایکس هماتیت و ساختار هسته-پوسته بسیار تیز و قوی هستند که ساختار بلوری خوب ماده را تایید می‌کنند. عدم وجود پیک‌های مربوط به آهن اکسید با فازهای γ ، β و δ خالص بودن هماتیت موجود در نانوصفحه‌های آهن اکسید، ساختار هسته-پوسته و کاتالیزگر نهایی را تایید می‌کند. وجود پیک‌های ظاهر شده در 2θ حدود ۲۴، ۳۳، ۳۶، ۴۱، ۴۹/۵، ۵۴، ۶۲/۵ و ۶۴ درجه مربوط به نانوصفحه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ می‌باشد (شکل ۲A). در الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به هسته-پوسته، پیک موجود در ۲۸ درجه مربوط به صفحه (۰۰۲) لایه‌های گرافیتی پوسته می‌باشد که تشکیل پوسته گرافیتی را تایید می‌کند [۳۹]. در شکل ۲C پیک‌های موجود در ۳۷، ۴۴ و ۶۲ درجه مربوط به صفحه‌های پراش (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) مس (I) می‌باشند [۴۳].



شکل ۳. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی از نانوصفحه‌های $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



شکل ۴. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی از نانوصفحه‌های کاتالیزگر هسته-پوسته نهایی.

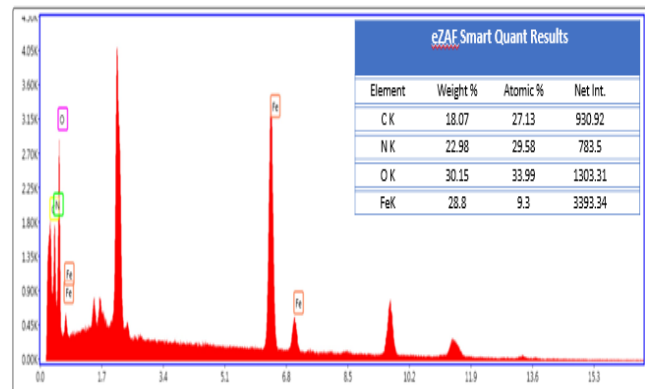
۳-۲- حلال دیپ اتکتیک هیدروکسی اتیل‌تری‌متیل آمونیوم (کولین) کلرید/اوره

مخلوط کولین کلرید و اوره باعث تولید حلال دیپ اتکتیکی می‌شود که در دمای محیط، مایعی با گرانیروی بالا است. مخلوط کولین کلرید و اوره در نسبت ۱ به ۲، دارای نقطه انجماد ۱۲ درجه سانتی‌گراد است که به‌طور قابل توجهی پایین‌تر از نقطه انجماد اجزای سازنده آن یعنی کولین کلرید با دمای انجماد ۳۰۲ درجه سانتی‌گراد و اوره با دمای انجماد ۱۳۳ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. حلال‌های دیپ اتکتیک علاوه بر ارزان بودن و آماده‌سازی ساده‌تر، غیرسمی و تجدیدپذیر هستند و آلودگی برای محیط زیست ایجاد نمی‌کنند.

۳-۳- سنتز و شناسایی ۳،۱- دی‌این‌های متقارن حاصل از جفت‌شدن گلاسر-های

ترکیب ۴،۱-دی‌فنیل‌بوتا-۳،۱-دی‌این و ۴،۱-دی‌سیکلوپروپیل‌بوتا-۳،۱-دی‌این به ترتیب از واکنش جفت‌شدن گلاسر-های فنیل‌استیلین و سیکلوپروپیل‌استیلین در حضور کاتالیزگر ناهمگن $\text{Cu(I)@}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-C NSs}$ و باز تری‌اتیل آمین، در حلال سبز کولین کلرید/اوره تحت جو اکسیژن در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب با بازده ۹۵ و ۹۰ درصد تهیه شدند (شمای ۱).

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی به همراه طیف پراش انرژی پرتو ایکس، ترکیب و درصد عناصر موجود در کاتالیزگر هسته-پوسته نهایی را آشکار کرد. بر اساس شکل ۵، ۱۸/۰۷ درصد کربن، ۲۲/۹۸ درصد نیتروژن، ۳۰/۱۵ درصد اکسیژن و ۲۸/۸ درصد آهن در کاتالیزگر هسته-پوسته نهایی وجود دارد.



شکل ۵. درصد عناصر موجود در نانوصفحه‌های کاتالیزگر هسته-پوسته نهایی در طیف پراش انرژی پرتو ایکس.

پتاسیم کربنات و تترامتیل اتیلن دی آمین تأثیر زیادی در پیشرفت واکنش نداشتند و از بین بازهای تری اتیل آمین، پیریدین و پیرولیدین، تری اتیل آمین به دلیل در دسترس بودن و ارزان بودن انتخاب شد. در بهینه سازی دما، دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد بهترین نتیجه را داد و زمان ۴۵ دقیقه برای انجام واکنش انتخاب شد (ردیف ۵).

جدول ۱. بهینه سازی حلال، باز و دما در واکنش جفت شدن گلاس-های فنیل استیلین^a

ردیف	حلال	باز	دما (°C)	زمان (دقیقه)	درصد تبدیل
۱	CH ₂ Cl ₂	Et ₃ N	۱۲۰	۲۴۰	۶۰
۲	C ₂ H ₅ N	Et ₃ N	۱۲۰	۱۵۰	۵۰
۳	DMSO	Et ₃ N	۱۲۰	۹۰	۱۰۰
۴	THF	Et ₃ N	۱۲۰	۱۲۰	۷۰
۵	DES	Et ₃ N	۱۲۰	۴۵	۱۰۰
۶	DES	Pyridine	۱۲۰	۴۵	۱۰۰
۷	DES	TMEDA	۱۲۰	۴۵	۸۰
۸	DES	CH ₃ COONa	۱۲۰	۴۵	۱۰
۹	DES	K ₂ CO ₃	۱۲۰	۴۵	۶۰
۱۰	DES	Pyrrolidine	۱۲۰	۴۵	۱۰۰
۱۱	DES	Et ₃ N	۷۵	۴۵	۸۰
۱۲	DES	Et ₃ N	۱۰۰	۶۰	۹۰

^aشرایط واکنش: فنیل استیلین (۱ میلی مول)، باز (۳ میلی مول)، حلال (۲ میلی لیتر)، کاتالیزگر Cu(I)@α-Fe₂O₃/N-C NSs (۰/۰۲ گرم) و اتمسفر اکسیژن

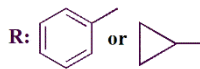
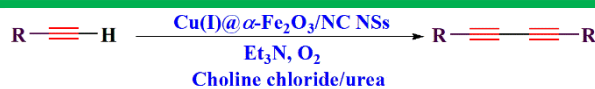
بعد از بهینه کردن نوع حلال، باز و دما، مقدار کاتالیزگر نیز بهینه شد. سه مقدار ۰/۰۳، ۰/۰۲ و ۰/۰۱ گرم از کاتالیزگر برای واکنش جفت شدن یکسان در شرایط بهینه، استفاده گردید. با استفاده از مقدار ۰/۰۱ گرم از کاتالیزگر، در مدت ۴۵ دقیقه واکنش به طور کامل پیش نرفت ولی با استفاده از مقادیر ۰/۰۲ و ۰/۰۳ گرم از کاتالیزگر، پیشرفت واکنش ۱۰۰ درصد بود. از آنجایی که مقدار کمتر کاتالیزگر یک برتری محسوب می شود، ۰/۰۲ گرم کاتالیزگر به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد (جدول ۲).

جدول ۲. بهینه سازی مقدار کاتالیزگر Cu(I)@α-Fe₂O₃/N-C NSs در واکنش جفت شدن گلاس-های فنیل استیلین^a

ردیف	مقدار کاتالیزگر (g)	درصد تبدیل (%)
۱	۰/۰۳	۱۰۰
۲	۰/۰۲	۱۰۰
۳	۰/۰۱	۶۰

^aشرایط واکنش: فنیل استیلین (۱ میلی مول)، تری اتیل آمین (۳ میلی مول)، حلال دیپ اتکتیک (۲ میلی لیتر)، دمای واکنش ۱۲۰ درجه سانتی گراد، زمان واکنش ۴۵ دقیقه و اتمسفر اکسیژن.

برای مقایسه فعالیت کاتالیزگری کاتالیزگر نهایی با مواد سازنده آن، واکنش جفت شدن گلاس-های فنیل استیلین در حضور نانوکاتالیزگر α-Fe₂O₃@N-C NSs و نمک مس (I) در شرایط بهینه بررسی شد. کاتالیزگرهای مس (I)



شمای ۱. واکنش جفت شدن گلاس-های آلکین های انتهایی برای سنتز ۳،۱-دی این های متقارن.

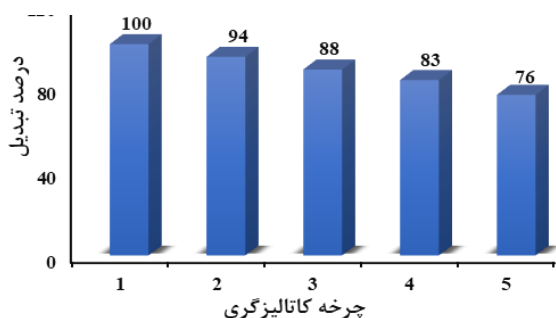
ساختار شیمیایی فرآورده های جفت شدن یکسان با طیف زیر قرمز تایید شد. در طیف زیر قرمز فنیل استیلین و سیکلوپروپیل استیلین به عنوان ماده اولیه، نوار ارتعاشی قوی در محدوده ۳۳۰۰ cm⁻¹ ظاهر می شود که مربوط به پیوند ≡CH است. ناپدید شدن این نوار در طیف محصول ۳،۱-دی این متقارن مربوطه، نشان دهنده انجام صحیح واکنش جفت شدن است. همچنین نوارهای موجود در ناحیه حدود ۲۱۹۵-۲۱۴۵ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش های کششی پیوند C≡C آلکین می باشند. نوارهای دیگر بین ماده اولیه و محصول ۳،۱-دی این مربوطه یکسان است [۴۴].

ساختار شیمیایی ۳،۱-دی این های متقارن به دست آمده با طیف های رزونانس مغناطیس هسته های هیدروژن و کربن ۱۳ نیز تایید شدند و نتایج به دست آمده با داده های گزارش شده در منابع همخوانی دارد [۴۵].

۴-۳- بهینه سازی شرایط واکنش جفت شدن یکسان آلکین های انتهایی

برای بهینه سازی شرایط واکنش جفت شدن گلاس-های حلال، باز، دما و مقدار کاتالیزگر برای جفت شدن یکسان فنیل استیلین بهینه سازی شد و نتایج آن در جدول ۱ نشان داده شده است. این واکنش، یک واکنش اکسایشی است، به همین علت از اتمسفر اکسیژن استفاده شد. کاتالیزگر ناهمگن Cu(I)@α-Fe₂O₃/N-C NSs به علت حضور مس (I)، سرعت انجام واکنش را بالا برده و زمان انجام واکنش را کاهش می دهد و پس از اتمام واکنش به راحتی به وسیله آهن ربای خارجی از سامانه جدا می شود. در بهینه سازی حلال، از حلال های تتراهیدروفوران، دی کلرومتان، استونیتریل، دی متیل سولفوکسید و حلال دیپ اتکتیک کولین کلرید/اوره استفاده شد. دی کلرومتان و استونیتریل تأثیر زیادی در پیشرفت واکنش نداشتند (جدول ۱، ردیف های ۱ و ۲). دی متیل سولفوکسید به دلیل گران قیمت بودن حلال مناسبی برای انجام واکنش نمی باشد (جدول ۱، ردیف ۳). استفاده از تتراهیدروفوران مستلزم زمان بیشتری برای انجام واکنش بود (جدول ۱، ردیف ۴). حلال دیپ اتکتیک کولین کلرید/اوره که حلالی سبز و دوست دار محیط زیست است، به عنوان حلال بهینه انتخاب شد (جدول ۱، ردیف ۵).

از بازهای تری اتیل آمین، پیریدین، تترامتیل اتیلن دی آمین، سدیم استات، پتاسیم کربنات و پیرولیدین به منظور بهینه سازی باز استفاده شد (جدول ۱، ردیف های ۵-۱۰). در مدت زمان معین، سدیم استات،



شکل ۶. پیشرفت واکنش جفت‌شدن فنیل‌استیلین با کاتالیزگر $\text{Cu(I)}@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-C NSs}$ بازیابی‌شده.

۳-۶- سازوکار پیشنهادی برای واکنش جفت‌شدن گلاسر-

های در حضور کاتالیزگر $\text{Cu(I)}@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-C NSs}$

شکل ۷ سازوکار پیشنهادی برای واکنش جفت‌شدن یکسان آلکین‌های انتهایی با کاتالیزگر ناهمگن $\text{Cu(I)}@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-C NSs}$ در حضور باز تری‌اتیل آمین را برای جفت‌شدن گلاسر-های نشان می‌دهد. طبق این سازوکار، واکنش با اتصال پیوند سه‌گانه به مس به صورت پیوند π شروع و باعث تسهیل فعال‌سازی پیوند کربن-هیدروژن انتهایی به وسیله یک باز می‌شود. در آخر با واکنش حذف از گونه مس استیلید، محصول ۳،۱-دی‌این متقارن نهایی به‌دست می‌آید [۱۳]. بر اساس این سازوکار، ابتدا پیوند π بین آلکین و کاتالیزگر $\text{Cu(I)}@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-C NSs}$ تشکیل می‌گردد و باعث تسهیل فعال‌سازی پیوند کربن-هیدروژن انتهایی به‌وسیله یک باز می‌شود. باز تری‌اتیل آمین پروتون اسیدی آلکین را جدا نموده و مس (I) استیلید تشکیل می‌شود. در حضور اکسیژن، مس (I) به مس (II) اکسید و با تشکیل رادیکال و سپس جفت‌شدن رادیکال‌ها محصول ۳،۱-دی‌این متقارن تشکیل می‌گردد.

و $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{N-C NSs}$ به‌تنهایی نتوانستند واکنش را در مدت ۴۵ دقیقه به‌طور کامل پیش ببرند. درحالی‌که استفاده از کاتالیزگر $\text{Cu(I)}@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-C NSs}$ در شرایط بهینه، واکنش را در مدت ۴۵ دقیقه به‌طور کامل پیش برد (جدول ۳).

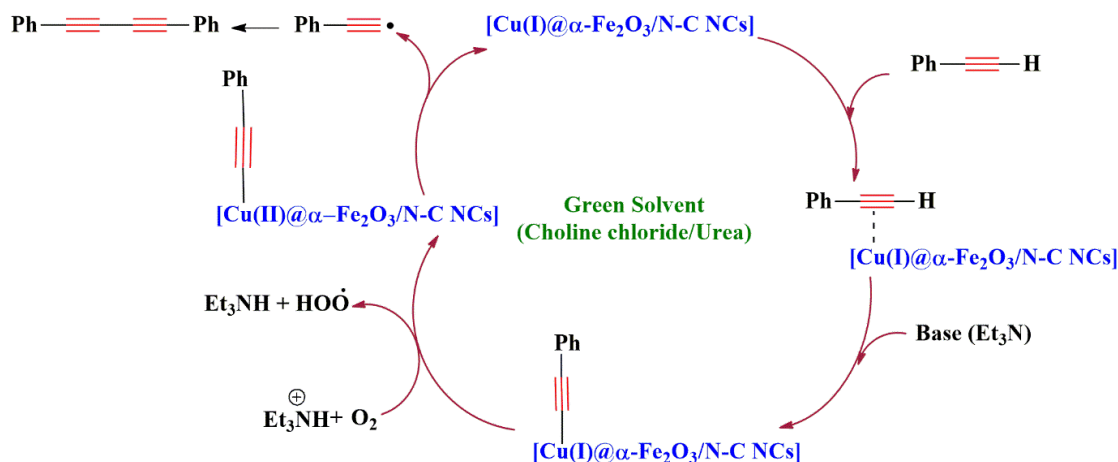
جدول ۳. واکنش جفت‌شدن یکسان فنیل‌استیلین در حضور نانوکاتالیزگر نهایی، $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{N-C NSs}$ و نمک مس^a

درصد تبدیل	زمان (دقیقه)	کاتالیزگر	ردیف
۸۰	۴۵	CuBr	۱
۶۰	۴۵	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{N-C NSs}$	۲
۱۰۰	۴۵	$\text{Cu(I)}@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-C NSs}$	۳

^aشرایط واکنش: فنیل‌استیلین (۱ میلی‌مول)، تری‌اتیل‌آمین (۳ میلی‌مول)، حلال دیپ‌اتکتیک (۲ میلی‌لیتر)، کاتالیزگر (۰/۲ گرم)، دمای واکنش ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و اتمسفر اکسیژن

۳-۵- بازیابی کاتالیزگر $\text{Cu(I)}@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-C NSs}$

قابلیت جداسازی ساده نانوکاتالیزگرهای مغناطیسی با یک آهن‌ربای خارجی و استفاده دوباره از آن‌ها بدون کاهش قابل توجه در فعالیت کاتالیزگری، از ویژگی‌های مهم این کاتالیزگرها می‌باشد. برای تعیین کارایی و فعالیت کاتالیزگر ناهمگن $\text{Cu(I)}@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-C NSs}$ در واکنش جفت‌شدن گلاسر-های فنیل‌استیلین در شرایط بهینه، در حضور باز تری‌اتیل آمین در حلال دیپ‌اتکتیک و تحت اتمسفر اکسیژن در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، پس از پایان واکنش، کاتالیزگر با استفاده از یک آهن‌ربای خارجی از مخلوط واکنش جدا، و برای حذف ترکیب‌های باقی‌مانده در آن، با آب و استون شستشو و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در خلا خشک گردید. سپس کاتالیزگر بازیابی‌شده، دوباره در واکنش جفت‌شدن یکسان فنیل‌استیلین استفاده شد. فعالیت کاتالیزگر در ابتدا و بعد از چهار مرتبه بازیابی در شکل ۶ مشاهده می‌شود.



شکل ۷. سازوکار پیشنهادی واکنش جفت‌شدن گلاسر-های فنیل‌استیلین در حضور کاتالیزگر $\text{Cu(I)}@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-C NSs}$.

ناهمگن دیگر در واکنش جفت شدن یکسان فنیل استیلن در شرایط مختلف با بازده‌های متفاوت را نشان می‌دهد. واکنش جفت شدن گلاس-های فنیل استیلن، در حضور کاتالیزگر $\text{Cu(I)}@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-C NSs}$ با بازده بهتر و در مدت زمان کمتری انجام شده است. این نتایج نشان‌دهنده مؤثرتر بودن این کاتالیزگر در مقایسه با دیگر کاتالیزگرهای به کار برده شده در این واکنش می‌باشند.

۷-۳- مقایسه کارایی کاتالیزگرهای ناهمگن در جفت شدن گلاس-های فنیل استیلن

روش‌های جاری برای جفت‌شدن آلکین‌های انتهایی برای سنتز ۳،۱-دی‌این‌ها بیشتر شامل سامانه کاتالیزگری نمک‌های پالادیم و مس است. اگرچه کاتالیزگر پالادیم به‌دلیل مؤثر و انتخابی بودن نقش کلیدی ایفا کرده است، اما به‌دلیل گران‌بودن و همچنین نیاز به لیگاند‌های فسفین یا واکنشگرهای آمینی، از جایگزین‌هایی برای آن‌ها استفاده شده است. جدول ۴ مقایسه فعالیت کاتالیزگر ناهمگن

جدول ۴. مقایسه عملکرد کاتالیزگر ناهمگن $\text{Cu(I)}@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-C NSs}$ با کاتالیزگرهای دیگر در واکنش جفت شدن یکسان فنیل استیلن

ردیف	کاتالیزگر	حلال	باز	دما (°C)	زمان (h)	بازده (%)	مرجع
۱	$\text{Pd(OAc)}_2/\text{CuI}$	MeCN	Et_3N	دمای اتاق	۷	۸۱	[۴۶]
۲	$\text{Pd(OAc)}_2/\text{CuI}$	MeCN	NaOAc	دمای اتاق	۲۰	۱۵	[۴۶]
۳	$\text{Cu}/\text{C}_3\text{N}_4$	Toluene	KOH	دمای اتاق	۱۲	trace	[۴۷]
۴	$\text{Cu}/\text{C}_3\text{N}_4$	IPA	KOH	دمای اتاق	۱۲	۹۹	[۴۷]
۵	$\text{Cu}/\text{C}_3\text{N}_4$	DMSO	KOH	دمای اتاق	۱۲	۱۵	[۴۷]
۶	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_3$	THF	CH_3ONa	دمای اتاق	۲۰	۷۲	[۴۸]
۷	$\text{CuBr}/\text{FeCl}_3$	THF	Et_3N	دمای اتاق	۲۰	trace	[۴۸]
۸	$\text{CuNPs}/\text{TiO}_2$	THF	Piperidine	۶۵	۶	۹۶	[۴۹]
۹	Resin-CuNPs	DMSO	K_2CO_3	۵۰	۸	۹۵	[۵۰]
۱۰	Pd/C	DMA	Pyrrolidine	۱۰۰	۱	۵۴	[۵۱]
۱۱	Pd/C	NMP	Pyrrolidine	۱۰۰	۶	۸۰	[۵۱]
۱۲	$\text{Cu(I)}@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-C NSs}$	DES	Et_3N	۱۲۰	۴۵ دقیقه	۹۵	تحقیق حاضر

۴- نتیجه گیری
با توجه به این‌که واکنش‌های جفت‌شدن یکی از موضوع‌های مهم در شیمی و سنتز مواد هستند، واکنش جفت‌شدن گلاس-های در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت. جفت‌شدن‌هایی مانند جفت‌شدن گلاس-های معمولاً سریع و تمیز هستند و در شرایط ملایم انجام می‌شوند. برخلاف بسیاری از واکنش‌های کاتالیستی فلزی دیگر، این جفت‌شدن‌ها نیازی به استفاده از لیگاند خارجی دیگری ندارند. با توجه به اهمیت و توسعه نانوکاتالیزگرها در سال‌های اخیر، نانوکاتالیزگر ناهمگن $\text{Cu(I)}@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-C NSs}$ برای جفت‌شدن آلکین‌های انتهایی سنتز شد. در تهیه این کاتالیزگر از بستر دو بعدی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-C NSs}$ به‌دلیل سنتز آسان و ارزان قیمت آن استفاده شد. همچنین این بستر موجب ناهمگن کردن کاتالیزگر انتخابی می‌شود. پس از انتخاب بستر مناسب، از بین فلزات مرسوم با توجه به در دسترس بودن و کارایی فلز مس، این فلز برای انجام واکنش جفت‌شدن یکسان انتخاب و بر روی آن تثبیت شد. همچنین برای رعایت اصول شیمی سبز، از حلال سبز دیپ‌اتکتیک کولین کلرید/اوره که دوست‌دار محیط زیست است و هیچ‌گونه آلودگی ندارد، استفاده شد. بنابراین، نانوکاتالیزگر ناهمگن دوبعدی $\text{Cu(I)}@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-C NSs}$ و حلال سبز دیپ اتکتیک تهیه شدند و در واکنش جفت‌شدن یکسان فنیل استیلن

۴- نتیجه گیری
با توجه به این‌که واکنش‌های جفت‌شدن یکی از موضوع‌های مهم در شیمی و سنتز مواد هستند، واکنش جفت‌شدن گلاس-های در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت. جفت‌شدن‌هایی مانند جفت‌شدن گلاس-های معمولاً سریع و تمیز هستند و در شرایط ملایم انجام می‌شوند. برخلاف بسیاری از واکنش‌های کاتالیستی فلزی دیگر، این جفت‌شدن‌ها نیازی به استفاده از لیگاند خارجی دیگری ندارند. با توجه به اهمیت و توسعه نانوکاتالیزگرها در سال‌های اخیر، نانوکاتالیزگر ناهمگن $\text{Cu(I)}@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-C NSs}$ برای جفت‌شدن آلکین‌های انتهایی سنتز شد. در تهیه این کاتالیزگر از بستر دو بعدی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-C NSs}$ به‌دلیل سنتز آسان و ارزان قیمت آن استفاده شد. همچنین این بستر موجب ناهمگن کردن کاتالیزگر انتخابی می‌شود. پس از انتخاب بستر مناسب، از بین فلزات مرسوم با توجه به در دسترس بودن و کارایی فلز مس، این فلز برای انجام واکنش جفت‌شدن یکسان انتخاب و بر روی آن تثبیت شد. همچنین برای رعایت اصول شیمی سبز، از حلال سبز دیپ‌اتکتیک کولین کلرید/اوره که دوست‌دار محیط زیست است و هیچ‌گونه آلودگی ندارد، استفاده شد. بنابراین، نانوکاتالیزگر ناهمگن دوبعدی $\text{Cu(I)}@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{N-C NSs}$ و حلال سبز دیپ اتکتیک تهیه شدند و در واکنش جفت‌شدن یکسان فنیل استیلن

فطمه ابریشمی: ایران، تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع شیمی و مهندسی شیمی. پیام نگار: fatemeabrishami@yahoo.com
مرضیه دریانورد: ایران، فارس، دانشگاه شیراز، مرکز آموزش عالی استهبان. پیام نگار: m.daryanavard@ch.iut.ac.ir

مراجع

[1] R. A. van Santen, *Modern Heterogeneous Catalysis: An Introduction*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany. 2017.
[2] J. Hagen, *Industrial Catalysis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. 2006.
[3] V. Polshettiwar, T. Asefa, *Nanocatalysis Synthesis and Applications*, John Wiley & Sons, Germany. 2013.
[4] T. K. Jain, M. A. Morales, S. K. Sahoo, D. L. Leslie-Pelecky, V. Labhasetwar, *Mol. Pharmaceutics* **2**, 194 (2005).
[5] M. N. Chen, L. P. Mo, Z. S. Cui, Z. H. Zhang, *Curr. Opin.*

- 1989.
- [38] Y. Zhou, G. Chen, Y. Yu, C. Yan, J. Sun, F. He, J. Mater. Chem. **4**, 781 (2016).
- [39] M. R. Nabid, Y. Bide, B. Kamali, Int. J. Hydrogen Energy **44**, 25662 (2019).
- [40] A. Yadav, S. Pandey, J. Chem. Eng. Data **59**, 2221 (2014).
- [41] M. F. R. Fouda, M. B. El-Kholy, S. A. Moustafa, A. I. Hussien, M. A. Wahba, M. F. El-Shahat, Int. J. Inorg. Chem. **2012**, 1 (2012).
- [42] S. Han, L. Hu, Z. Liang, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, Y. Chen, X. Fang, Adv. Funct. Mater. **24**, 5719 (2014).
- [43] M. R. Nabid, Y. Bide, N. Ghalavand, J. Appl. Polym. Sci. **132** (2015).
- [44] R. Schmidt, R. Thorwirth, T. Szuppa, A. Stolle, B. Ondruschka, H. Hopf, Chem. - Eur. J. **17**, 8129 (2011).
- [45] S. Karady, B. Marcune, US Patent 6072094 (2000).
- [46] J. H. Li, Y. Liang, Y. X. Xie, J. Org. Chem. **70**, 4393 (2005).
- [47] H. Xu, K. Wu, J. Tian, L. Zhu, X. Yao, Green Chem. **20**, 793 (2018).
- [48] P. Wang, X. Liu, S. Zhang, Chin. J. Chem. **31**, 187 (2013).
- [49] F. Alonso, M. Yus, ACS Catal. **2**, 1441 (2012).
- [50] N. Barot, S. B. Patel, H. Kaur, J. Mol. Catal. A: Chem. **423**, 77 (2016).
- [51] L. Yin, J. Liebscher, Chem. Rev. **107**, 133 (2007).
- Green Sustainable Chem. **15**, 27 (2019).
- [6] S. B. Somwanshi, S. B. Somvanshi, P. B. Kharat, J. Phys.:Conf. Ser. **1644**, 012046 (2020).
- [7] S. Shylesh, V. Schünemann, W. R. Thiel, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 3428 (2010).
- [8] H. G. Cheng, H. Chen, Y. Liu, Q. Zhou, Asian J. Org. Chem. **7**, 490 (2018).
- [9] P. S. Ebrahimiasl, F. Behmagham, S. Abdolmohammadi, R. N. Kojabad, E. Vessally, Curr. Org. Chem. **23**, 2489 (2019).
- [10] G. Eglinton, A. Galbraith, Chem. Ind. **28**, 736 (1956).
- [11] A. S. Hay, J. Org. Chem. **27**, 3320 (1962).
- [12] A. Hay, J. Org. Chem. **25**, 1275 (1960).
- [13] W. Shi, A. Lei, Tetrahedron Lett. **55**, 2763 (2014).
- [14] F. Farzaneh, E. Rashtizadeh, J. Iran. Chem. Soc. **13**, 1145 (2016).
- [15] F. Farzaneh, Z. Shafie, E. Rashtizadeh, M. Ghandi, React. Kinet., Mech. Catal. **110**, 119 (2013).
- [16] C. T. Ma, J. J. Wang, A. D. Zhao, Q. L. Wang, Z. H. Zhang, Appl. Organomet. Chem. **31**, 3888 (2017).
- [17] R. Chutia, B. Chetia, New J. Chem. **44**, 18199 (2020).
- [18] F. Nador, M. A. Volpe, F. Alonso, A. Feldhoff, A. Kirschning, G. Radivoy, Appl. Catal., A **455**, 39 (2013).
- [19] N. Zohreh, M. Jahani, J. Mol. Catal. A: Chem. **426**, 117 (2017).
- [20] P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah, Chem. Commun. **70** (2003).
- [21] F. M. Perna, P. Vitale, V. Capriati, Curr. Opin. Green Sustainable Chem. **21**, 27 (2020).
- [22] Q. Zhang, K. D. O. Vigier, S. Royer, F. Jerome, Chem. Soc. Rev. **41**, 7108 (2012).
- [23] A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, R. L. Reis, A. R. C. Duarte, ACS Sustainable Chem. Eng. **2**, 1063 (2014).
- [24] B. Singh, H. Lobo, G. Shankarling, Catal. Lett. **141**, 178 (2011).
- [25] A. K. Sanap, G. S. Shankarling, Catal. Commun. **49**, 58 (2014).
- [26] S. B. Phadtare, G. S. Shankarling, Green Chem. **12**, 458 (2010).
- [27] S. B. Phadtare, K. J. Jarag, G. S. Shankarling, Dyes Pigm. **97**, 105 (2013).
- [28] N. Azizi, S. Dezfooli, M. Khajeh, M. M. Hashemi, J. Mol. Liq. **186**, 76 (2013).
- [29] F. Ilgen, B. Konig, Green Chem. **11**, 848 (2009).
- [30] C. Vidal, J. Garcia-Alvarez, A. Hernan-Gomez, A. R. Kennedy, E. Hevia, Angew. Chem. **126**, 6079 (2014).
- [31] D. V. Wagle, H. Zhao, G. A. Baker, Acc. Chem. Res. **47**, 2299 (2014).
- [32] Y. Dai, J. Van Spronsen, G. J. Witkamp, R. Verpoorte, Y. H. Choi, J. Nat. Prod. **76**, 2162 (2013).
- [33] C. A. Nkuku, R. J. Le Suer, J. Phys. Chem. B **111**, 13271 (2007).
- [34] X. Marset, S. De Gea, G. Guillena, D. J. Ramón, ACS Sustainable Chem. Eng. **6**, 5743 (2018).
- [35] R. Afshari, S. E. Hooshmand, M. Atharnezhad, A. Shaabani, Polyhedron **173**, 114238 (2019).
- [36] X. Marset, J. Torregrosa-Crespo, R. M. Martínez-Espinosa, G. Guillena, D. J. Ramón, Green Chem. **21**, 4127 (2019).
- [37] A. I. Vogel, A. R. Tatchell, B. S. Furnis, A. J. Hannaford, P.W.G. Smith, Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry (5th Edition). John Wiley & Sons, New York.