

پلی (۲-وینیل پیریدین) پیوند شده بروی سیلیکا دارای نانو ذره‌های پالادیوم: سنتز، شناسایی و کاربرد کاتالستی در واکنش‌های جفت شدن کربن - کربن

فاطمه فرجادیان^{*,+}، سهیلا قاسمی، داریوش خلیلی

بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

فاطمه زارع، محمد قلی نژاد⁺

دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان، ایران

بهمن تمامی

بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

چکیده: در این پژوهش پلی (۲-وینیل پیریدین) پیوند شده بروی سیلیکا دارای نانو ذره‌های پالادیوم به عنوان یک سامانه کاتالستی ناهمگن و موثر تهیه شد. نخست اکریل آمیدو پروپیل سیلیکا از واکنش بین آمینو پروپیل سیلیکا و اکریلویل کلرید سنتز شد و سپس مونومر ۲-وینیل پیریدین به روی این سیلیکای عامل دار شده به روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد پیوند شد. در پایان از واکنش این بستر پلیمری با پالادیوم کلرید و سپس احیا با سدیم بوروهیدرید این کاتالست تهیه شد. این سامانه به وسیله روش‌های بسیاری به خوبی شناسایی شد. طیف بینی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) حضور گروه‌های عاملی، آنالیز وزن سنجی گرمایی (TGA) مقدار پلی (۲-وینیل پیریدین) پیوند شده بر بستر سیلیکا، ICP مقدار پالادیوم قرار گرفته بر بستر، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ریخت‌شناسی کاتالست، طیف بینی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) حضور Pd(0) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) پخش نانو ذره‌های پالادیوم در مقیاس نانو متری بدون انباشته شدن را نشان می‌دهد. این کاتالست به خوبی در واکنش‌های جفت شدن کربن - کربن آریل دید، برمید و حتی کلرید با ترکیب‌های الفینی و فنیل بورونیک اسید به ترتیب در واکنش‌های میزورکی - هک و سوزوکی - میورا به کار گرفته شد. کاتالست فعالیت بالایی را در واکنش‌های جفت شدن هک و سوزوکی نشان داد و تا هفت مرتبه پشت سرهم بدون کاهش چشمگیر در فعالیت، قابلیت بازیافت داشت. از برتری‌های دیگر این سامانه می‌توان به مدت زمان کوتاه واکنش به همراه راندمان مناسب و جداسازی ساده فراورده‌هایی از محیط واکنش اشاره نمود.

واژه‌های کلیدی: ناهمگن، کاتالست، نانو ذره‌های پالادیوم، هک - میزورکی، سوزوکی - میورا.

KEYWORDS: Heterogeneous, Catalyst, Palladium nanoparticles, Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura.

+E-mail: gholinejad@iasbs.ac.ir, farjadian_f@sums.ac.ir

* عهده دار مکاتبات

● نشانی دیگر: مرکز تحقیقات علوم داروئی، دانشگاه علوم پزشکی شیراز، شیراز، ایران

مقدمه

انجام شد. طیف‌های هیدروژن و کربن رزنانس مغناطیس هسته به وسیله دستگاه کمپانی بروکر و مدل Advance DPX با فرکانس ۲۵۰ مگا هرتز به دست آمد. نتیجه‌های آنالیز وزن سنتی گرمایی به وسیله دستگاه مدل پرکین-المر تحت گاز نیتروژن و سرعت گرمادهی ۲۰ درجه سلسیوس بر دقیقه بین دمای ۲۵ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس به دست آمد. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی به وسیله دستگاه مدل فیلیپس (XL-30 FEG SEM) در ولتاژ ۲۰ کیلو وات تهیه شدند. نمونه‌ها پیش از قرار گرفتن در دستگاه به وسیله طلا پوشش دهی شدند. طیف بینی پلاسما جفت شده القایی (ICP analyzer Varian, Vista-pro) برای اندازه‌گیری مقدار پالادیوم قرار گرفته بر بستر پلیمر به کار گرفته شد.

تهیه اکریل آمیدو پروپیل سیلیکا

اکریل آمیدو پروپیل سیلیکا به وسیله واکنش آمینو پروپیل سیلیکا با اکریلویل کلراید تهیه شد. در یک بالن ته گرد حاوی ۲۰۰ میلی لیتر حلال تتراهیدرو فوران خشک در دمای صفر درجه سلسیوس، آمینو پروپیل سیلیکا (۱۰ گرم، حاوی ۹.۵ میلی مول گروه عاملی آمینی) افزوده شد. تری اتیل آمین (۱.۵ گرم، ۱۵ میلی مول) به مخلوط بالا افزوده شده و سپس اکریلویل کلراید (۱.۰۹ گرم، ۱۲ میلی مول) در مدت ۱ ساعت کم کم به آن افزوده می شود. دمای واکنش در پایان افزایش به ۵ درجه سلسیوس رسید. مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت دیگر در دمای صفر درجه سلسیوس چرخید. سرانجام اکریل آمیدو پروپیل سیلیکای تولید شده صاف شد و به وسیله آب مقطر (۱۰۰ میلی لیتر) و تترا هیدرو فوران (۱۰۰ میلی لیتر) شستشو داده شد. فرآورده مورد نظر در آون با دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت تا به طور کامل خشک شود.

تهیه پلی (۲- وینیل پیریدین) پیوند شده به سیلیکا

اکریل آمیدو پروپیل سیلیکا (۲ گرم)، ۲- وینیل پیریدین تقطیر شده (۲ میلی لیتر) و بنزوئیل پروکسیدی که تبلور دوباره شده (۰.۰۵ گرم) در لوله واکنش ۱۰ میلی لیتری قرار می گیرد. هوای دورن لوله با پمپ خلا خارج شده و سپس دهانه آن مهر و موم می شود. سپس لوله مهر و موم شده (Sealed tube) در آون با دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس و به مدت ۲۴ ساعت قرار داده می شود. پس از آن با شکستن دهانه لوله فرآورده مورد نظر خارج می شود. به منظور خارج کردن هومو پلیمر تشکیل شده از پلی (۲- وینیل پیریدین)، آن را با کلروفرم سوکسله نموده و سپس با مقادیر کافی از آب مقطر و متانول شستشو داده می شود. فرآورده تشکیل شده در آون با دمای ۶۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت خشک می شود.

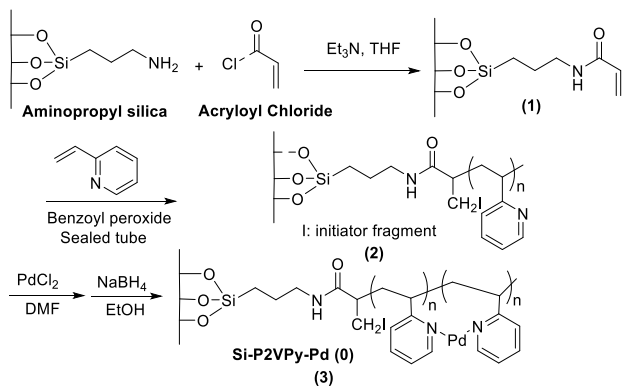
پیوند زنجیره‌های پلیمری به سطح سیلیکا فرصتی برای استفاده از برتری‌های پلیمرهای خطی و ثبات مکانیکی بالا و قابلیت پراکندگی خوب مربوط به سیلیکا را همزمان فراهم می کند. پلیمرهای پیوند شده بر روی سیلیکا کاربردهای زیادی در زمینه مطالعه‌های عملی و بنیادی پدیده‌های بین سطحی دارند [۱-۳]. گزارش‌های کمی در مقاله‌های در رابطه با کاربرد کمپلکس‌های فلزی با لایه پلیمری پوشش داده شده بر روی سیلیکا در تبدیلات آلی وجود دارد. اولین گزارش در سال ۱۹۹۱ میلادی توسط چالا و همکاران ارائه شد که کمپلکس مس (II) با سیلیکای پوشش داده شده با کوپلیمر پلی استایرن- وینیل ایمیدازول را در واکنش‌های اکسایشی استفاده کردند [۴]. گزارش‌های دیگر از کاربرد این کمپلکس‌ها شامل کمپلکس کبالت با تترا فنیل پورفیرین قرار گرفته به روی کوپلیمر ۴- وینیل پیریدین- استایرن پوشش داده شده بر روی سیلیکا برای اکسایش هوازی اتیل بنزن‌ها [۵]، کمپلکس مس با (پلی ۴- وینیل پیریدین) در واکنش‌های اکسایش [۶] و کمپلکس روتنیوم با پلی (N- وینیل ۲- پیرولیدون) پوشش داده شده بر روی سیلیکا برای هیدروژن دار کردن ترکیب‌های آروماتیک [۷] می باشد. در سال‌های اخیر تمامی و همکاران انواع گوناگونی از کاتالیست ناهمگن پالادیوم قرار گرفته بر روی سیلیکای پوشش داده شده با پلیمر را سنتز و شناسایی کرده‌اند و آن‌ها را در واکنش‌های تبدیل‌های آلی به کار گرفته اند [۸-۱۳].

در این مطالعه نانو ذره‌های پالادیوم قرار گرفته بر روی بستر سیلیکا با پوشش پلیمر پلی (۲- وینیل پیریدین) ساخته و شناسایی شده و از آن به عنوان کاتالیست موثر و قابل بازیافت در واکنش‌های تشکیل پیوند کربن- کربن (هک و سوزوکی) استفاده شده است.

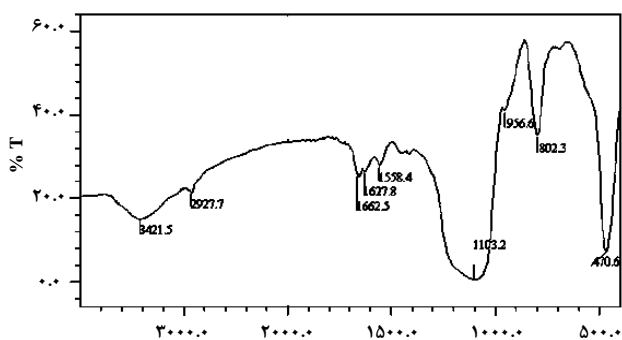
بخش تجربی

اطلاعات کلی

حلال‌ها و سایر مواد شیمیایی از شرکت مرک و یا فلوکا تهیه شده است. آمینو پروپیل سیلیکا با متوسط اندازه ذره ها ۰.۳۵-۰.۱۵ میلی متر و ظرفیت ۰.۹۵ میلی مول بر گرم به وسیله کمپانی فلوکا تأمین شد. فرآورده‌های جفت شدن کربن- کربن در همه واکنش‌ها به وسیله مقایسه طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه و همچنین طیف‌های رزنانس مغناطیس هسته ترکیب‌ها با نمونه‌های گزارش شده در مقاله‌ها تأیید شد. دنبال کردن واکنش‌ها به وسیله کروماتوگرافی نازک لایه (silica-gel Polygram SIL/UV 254 plates) انجام شد. طیف بینی فروسرخ تبدیل فوریه به وسیله اسپکتروفوتومتر Shimadzu مدل DR-8001



طرح ۱- سنتز کمپلکس پالادیوم قرار گرفته بر روی بستر سیلیکایی پوششی داده شده با پلیمر پلی (۲-وینیل پیریدین)



شکل ۱- طیف فروسرخ تبدیل فوریه ترکیب (۱)

و محلول زیر صافی به ۵۰ ملی لیتر آب مقطر افزوده شد و آنگاه با دی کلرو متان (۱۵ میلی لیتر) استخراج شد (۳ مرتبه). همه فازهای آلی یکپارچه شده و به وسیله منیزم سولفات خشک شد. آنگاه حلال تحت خلا تبخیر شده و فراورده‌ها به وسیله کروماتوگرافی ستونی با حلال‌های پترولیوم اتر و اتیل استات (به نسبت ۱۰ به ۱) خالص شد.

نتیجه‌ها و بحث

سنتز و شناسایی نانو ذره‌های پالادیوم قرار گرفته بر روی بستر سیلیکایی پوششی داده شده با پلیمر پلی (۲-وینیل پیریدین)

نانو ذره‌های پالادیوم قرار گرفته بر روی بستر سیلیکایی پوششی داده شده با پلیمر توسط واکنش‌های متوالی زیر ساخته شد (طرح ۱). مطابق طرح ۱، آمینوپروپیل سیلیکا با اکریلویل کلراید واکنش داده و آکریل آمیدوپروپیل سیلیکا (۱) تشکیل شد. طیف فروسرخ تبدیل فوریه، فرکانس جذبی گروه آمیدی را در ناحیه ۱۵۵۸ و ۱۶۶۲ برسانتی‌متر و همچنین پیک دوتایی در ۱۶۲۷ بر سانتی‌متر را نشان می‌دهد (شکل ۱).

تهیه کاتالیست پالادیوم قرار گرفته بر پلی (۲-وینیل پیریدین) پیوند شده به سیلیکا

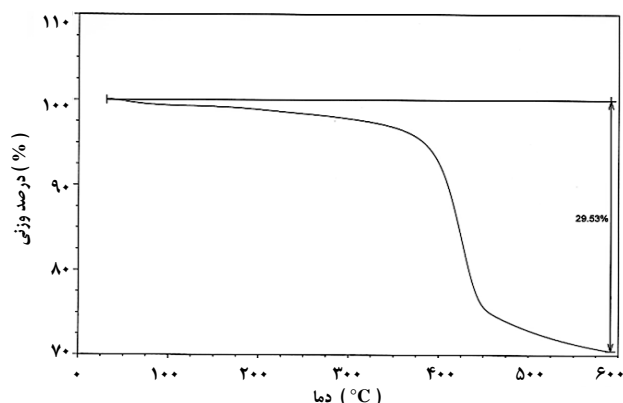
پلی (۲-وینیل پیریدین) پیوند شده به سیلیکا (۱ گرم)، به محلول دارای نمک پالادیوم کلرید (۵ میلی مول) در حلال دی متیل فرمامید افزوده شده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس می‌چرخد. جامد قهوه‌ای تشکیل شده با سدیم بوروهیدرید (۵ میلی مول) در اتانول برای مدت ۱ ساعت بازروانی شد. جامد سیاه تشکیل شده صاف شد و به‌طور کامل با آب مقطر، دی متیل فرمامید و استون شستشو داده شد. سپس در آون با دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

روش عمومی برای واکنش هک بین آریل هالیدها و n- بوتیل اکریلات یا استایرن در حضور کاتالیست پالادیوم

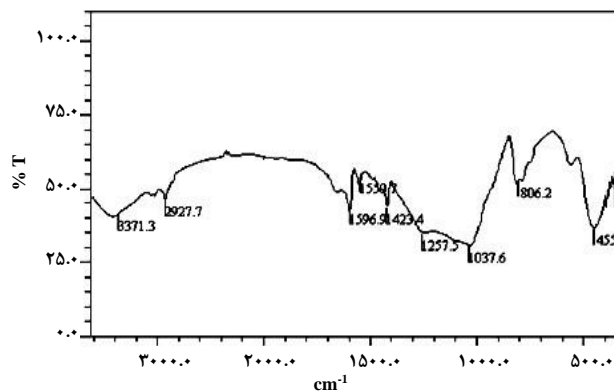
در یک فلاسک واکنش مجهز به مگنت و سامانه خنک کننده، آریل هالید (۱ میلی مول)، پتاسیم کربنات (۲ میلی مول) و کاتالیست پالادیوم (۰.۰۰۱ میلی مول) در حلال دی متیل فرمامید (۳ میلی لیتر) مخلوط شدند و سپس n- بوتیل اکریلات و یا استایرن (۱.۲ میلی مول) افزوده شد. مخلوط واکنش برای مدت زمان معین در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. پیشرفت واکنش به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک دنبال شد و واکنش تا زمان مصرف کامل آریل هالید ادامه یافت. پس از پایان واکنش، مخلوط واکنش صاف شد و محلول زیر صافی به ۵۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده شد. آنگاه با دی کلرو متان (۱۵ میلی لیتر) استخراج شد (۳ مرتبه). همه فازهای آلی یکپارچه شده و به وسیله منیزم سولفات خشک شد. آنگاه حلال تحت خلا تبخیر شده و فراورده‌ها به وسیله کروماتوگرافی ستونی با حلال‌های پترولیوم اتر و اتیل استات (به نسبت ۱۰ به ۱) خالص شد.

روش عمومی برای واکنش سوزوکی بین آریل هالیدها و فنیل بورونیک اسید در حضور کاتالیست پالادیوم

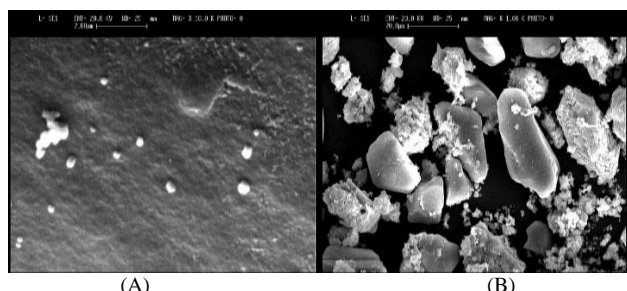
در یک فلاسک واکنش مجهز به مگنت و سامانه خنک کننده، آریل هالید (۱ میلی مول)، پتاسیم کربنات (۲ میلی مول) و کاتالیست پالادیوم (۰.۰۰۱ میلی مول) در حلال دی متیل فرمامید (۳ میلی لیتر) مخلوط شدند و سپس فنیل بورونیک اسید (۱.۲ میلی مول) افزوده شد. مخلوط واکنش برای مدت زمان معین در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. پیشرفت واکنش به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک دنبال می‌شود و واکنش تا زمان مصرف کامل آریل هالید ادامه یافت. پس از پایان واکنش، مخلوط واکنش صاف شد



شکل ۳ - آنالیز وزن سنجی گرمایی ترکیب (۲)



شکل ۲ - آنالیز طیف سنجی فروسرخ ترکیب (۲)



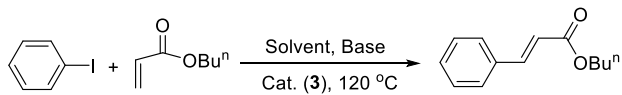
شکل ۴ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کاتالیست (۳) (A) و تصویر نزدیک آن (B)

آن را در محلول اسیدی قوی حل کرده و سپس آنالیز طیف سنجی پلازما القایی جفت شده از آن گرفته شد. نتیجه های آنالیز مقدار پالادیوم را برای کمپلکس (۳)، ۰.۱۸ میلی مول بر گرم نشان داد. برای به دست آوردن یک تصویر عینی از کاتالیست ساخته شده، از آن آنالیز تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شد. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی، ذره های درخشان پالادیوم را بر سطح صاف و تقریباً مکعبی شکل سیلیکای پوشش داده شده با P2VPy نشان داد (شکل ۴).

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری نیز از کاتالیست پالادیوم مربوطه گرفته شد و نشان داد که نانو ذره های پالادیوم به خوبی بر روی سطح بستر پخش شده و اندازه آن ها بین ۱۵-۵ نانومتر است (شکل ۵). همچنین طیف فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) از کاتالیست پالادیوم در محدوده انرژی ۳۳۴-۳۳۵ الکترون ولت تهیه شد و مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۶). نتیجه های حضور دو پیک قوی در ۳۳۵ و ۳۴۰ الکترون ولت مربوط به Pd 3d_{5/2} و Pd 3d_{3/2} را نشان داد که به خوبی بیانگر حضور پالادیوم صفر در کاتالیست مربوطه می باشد (شکل ۶). نتیجه های این آنالیز نشان داد که همه پالادیوم به شکل کاهش یافته در ساختار کاتالیست وجود دارد.

حضور پیوند دوگانه در طیف ترکیب (۱) نشان می دهد که واکنش بین آمینوپروپیل سیلیکا و اکریلویل کلراید با موفقیت انجام شده است. سپس ترکیب (۱) به دست آمده که دارای پیوند دوگانه قابل پلیمره شدن می باشد، با مونومر ۲-وینیل پیریدین در حضور آغازگر بنزوئیل پراکسید کولپلمره می شود و ترکیب (۲) به دست می آید. طیف فروسرخ تبدیل فوریه از فرآورده به دست آمده (۲) باندهای تازه ای در ناحیه های ۱۴۲۳، ۱۵۵۹ و ۱۵۹۶ برسانتی متر را نشان داد (شکل ۲). این نوارهای جدید مربوط به جذب حلقه پیریدین می باشند. پیک در ناحیه ۱۵۹۶ برسانتی متر مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-N و جذب در نواحی ۱۵۵۹ و ۱۴۲۳ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-C است (شکل ۲).

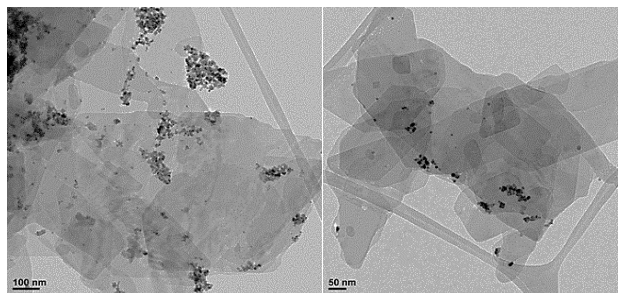
مقدار پلیمر تثبیت شده بر روی سطح سیلیکا توسط آنالیز وزن سنجی گرمایی (به وسیله اندازه گیری میزان کاهش وزن با گرما در اتمسفر نیتروژن و سرعت کرما دهی ۲۰ درجه سلسیوس بر دقیقه و در بازه دمایی بین ۲۵ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس) تعیین شد. نتیجه این آنالیز مقدار ۱.۸ میلی مول P2VPy بر هر گرم از نمونه را نشان می دهد (۸.۵ درصد آب، ۱.۱ درصد فاصله دهنده (بین پلیمر و سیلیکا) و ۱۹.۹ درصد P2VPy) (شکل ۳). مطابق شکل ۳ کاهش وزن در دمای ۳۸۰ درجه سلسیوس آغاز شده و تخریب کامل در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس کامل شد. نتیجه ها به خوبی نشان می دهد که ترکیب دارای پایداری گرمایی بسیار بالا بوده و برای کاربردهای کاتالیستی بسیار مناسب است. کمپلکس کردن ترکیب (۲) با نمک پالادیوم کلراید در حلال دی متیل فرمامید، جامد قهوه ای رنگ Si-P2VPy-Pd(II) را ایجاد کرد. کاهش Pd(II) به Pd(0) با استفاده از سدیم بور هیدرید انجام شده و در پایان کمپلکس سیاه رنگ Si-P2VPy-Pd(0) ایجاد شد (ترکیب ۳) در طرح (۱). برای تعیین مقدار پالادیوم در کمپلکس تشکیل شده،

طرح ۲ - واکنش مدل بین یدو بنزن با n - بوتیل آکریلات

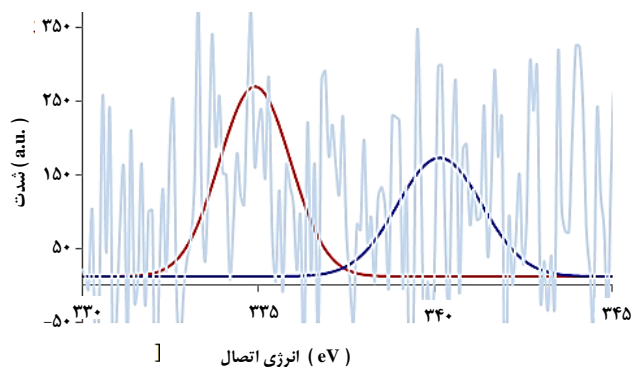
در این واکنش آریلاسیون، آلکیلاسیون و وینیلیسیون آلکن های گوناگون با واکنش با آریل، وینیل، بنزیل و آلیل هالیدها، استات ها و یا تریفلات ها در حضور کاتالیست پالادیوم و یک باز مناسب در طی یک مرحله تحت شرایط ملایم انجام می شود [۱۴، ۱۵]. به منظور بررسی کارایی کاتالیست ساخته شده ما واکنش هک مورد بررسی قرار گرفت.

به منظور بهینه کردن شرایط واکنش، واکنش بین یدو بنزن با n - بوتیل آکریلات به عنوان واکنش مدل انجام شد (طرح ۲). نخست واکنش در دماهای ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ درجه سلسیوس مورد بررسی قرار گرفت و منجر به زمان های بسیار طولانی برای مصرف آریل هالید شد، بنابراین واکنش ها در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس انجام می شود. مطابق جدول ۱، بهترین راندمان در کوتاه ترین زمان برای واکنش مدل بین یدو بنزن با n - بوتیل آکریلات در حلال دی متیل فرمامید و باز پتاسیم کربنات در حضور ۰.۵ درصد مولی از کاتالیست پالادیوم در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس می باشد (جدول ۱، ردیف ۵)، ولی از آنجا که استفاده از مقادیر کم کاتالیست های گران قیمت بسیار دارای اهمیت می باشد، واکنش در حضور مقدار ۰.۱ درصد مولی از کاتالیست انجام می شود با وجود این که زمان طولانی تر می شود (۲.۵ ساعت) (جدول ۱، ردیف ۹). کاهش بیش تر مقدار کاتالیست (جدول ۱، ردیف های ۱۰ تا ۱۲) منجر به طولانی شدن زیاد زمان واکنش می گردد و بنابراین مناسب نمی باشند. همچنین مقدار TON برای این واکنش در حضور ۰.۰۰۱ درصد مولی از کاتالیست، 9×10^5 بدست آمد که عامل مهمی برای نشان دادن کارایی کاتالیست است. بعد از بهینه کردن شرایط واکنش، این واکنش در حضور استایرن یا n - بوتیل آکریلات با انواع آریل دیدها، برمیدها و کلریدها انجام شد (جدول ۲).

آریل هالیدهای گوناگون با گروه های الکترون دهنده و الکترون کشنده هردو با بوتیل آکریلات به راحتی واکنش داده و فرآورده های جفت شدن با بازده خیلی خوب را بدست آوردند. کاتالیست پالادیوم در این واکنش بسیار کارآمد عمل کرد. این واکنش همچنین برای استخلاف های با ممانعت فضایی در موقعیت های اورتو و متا با بازده خوبی پیش رفت (جدول ۲، ردیف ۹ و ۱۰). واکنش هک در این شرایط با کاتالیست مربوطه با استفاده از n - بوتیل آکریلات



شکل ۵ - تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از کاتالیست (۳)



شکل ۶ - آنالیز طیفسنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) از کاتالیست پالادیوم (۳)

کاربرد کمپلکس پالادیوم تثبیت شده روی سیلیکا با پوشش پلی وینیل پیریدین به عنوان کاتالیست ناهمگن در واکنش های جفت شدن کربن-کربن

کاتالیست پالادیوم امروزه در تبدیل های آلی برای واکنش های جفت شدن کربن - کربن بسیار استفاده می شود [۱۴، ۱۵]. مهمترین واکنش های جفت شدن شامل آریلاسیون، آلکیلاسیون و وینیل دار کردن آلکن های گوناگون با واکنش با آریل، وینیل، بنزیل و آلیل هالیدها، استات ها و یا تریفلات ها در واکنش هک است [۱۴، ۱۵]. واکنش ترکیب های ارگانوبور با هالیدهای آلی در واکنش سوزوکی [۱۶، ۱۷]، تشکیل ترکیب های آلکین انتهایی (Csp^2-Csp) در واکنش سونوگاشیرا [۱۸، ۱۹] و یا واکنش جفت شدن ارگانو استانان ها با هالیدهای آلی یا تریفلات ها در واکنش اشتایل [۲۰] از دیگر واکنش های مهم جفت شدن کربن - کربن می باشد. در این بخش کارایی کاتالیست ساخته شده به عنوان یک کاتالیست ناهمگن در واکنش های جفت شدن مورد بررسی قرار می گیرد.

واکنش جفت شدن میزوروکی - هک

واکنش هک یکی از مهم ترین واکنش هایی است که به طور گسترده برای تشکیل پیوندهای کربن - کربن مورد استفاده قرار می گیرد.

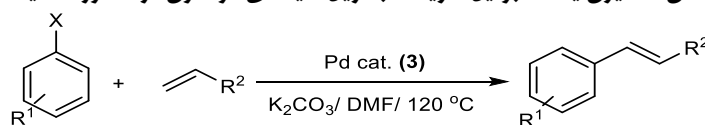
جدول ۱ - بهینه‌سازی شرایط واکنش در واکنش بین یدو بنزن با *n* - بوتیل آکریلات به عنوان واکنش مدل^a

ردیف	باز	حلال	کاتالیست (مول درصد)	زمان (ساعت)	درصد تبدیل ^b
۱	K ₂ CO ₃	THF	۰/۵	۴	N.R
۲	K ₂ CO ₃	EtOH	۰/۵	۴	۲۰
۳	K ₂ CO ₃	DMSO	۰/۵	۲	۹۰
۴	K ₂ CO ₃	H ₂ O	۰/۵	۸	۹۰
۵	K ₂ CO ₃	DMF	۰/۵	۱	۱۰۰
۶	Et ₃ N	DMF	۰/۵	۲/۵	۹۰
۷	Cs ₂ CO ₃	DMF	۰/۵	۲	۹۵
۸	-	DMF	۰/۵	۲۴	۱۰
۹	K ₂ CO ₃	DMF	۰/۱	۲/۵	۱۰۰
۱۰	K ₂ CO ₃	DMF	۰/۰.۵	۴	۱۰۰
۱۱	K ₂ CO ₃	DMF	۰/۰.۱	۵	۹۵
۱۲	K ₂ CO ₃	DMF	۰/۰.۰۱	۶	۹۰

^a شرایط واکنش: یدو بنزن (۱ میلی مول)، *n* - بوتیل آکریلات (۱.۲ میلی مول)، باز (۲ میلی مول)، کاتالیست پالادیوم (۰.۵ تا ۰.۰۰۱ درصد مولی)

^b درصد تبدیل برحسب مصرف یدو بنزن

جدول ۲ - واکنش استایرن یا *n* - بوتیل آکریلات با آریل هالیدهای گوناگون در حضور کاتالیست پالادیوم^a

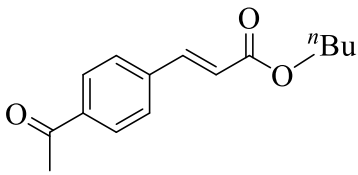
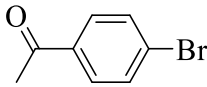
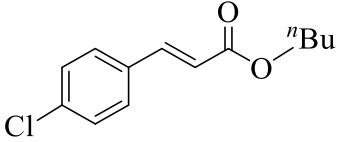
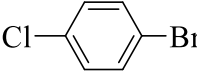
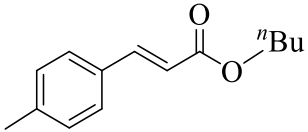
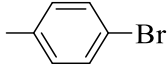
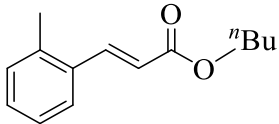
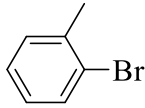
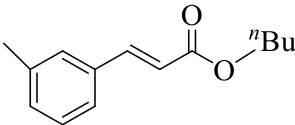
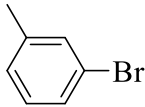
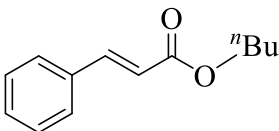
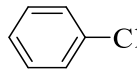
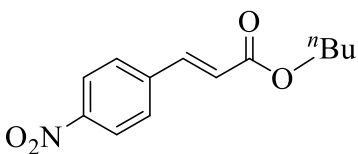
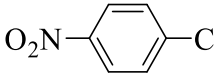
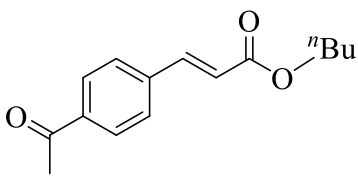
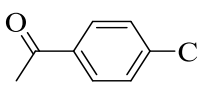
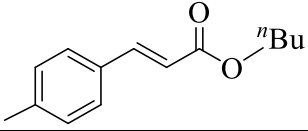
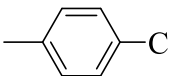
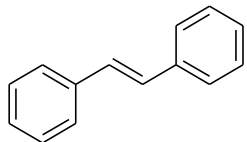
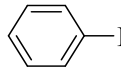


X = Cl, Br, I

R¹ = H, OMe, NO₂, CN, COMe, Cl, Me

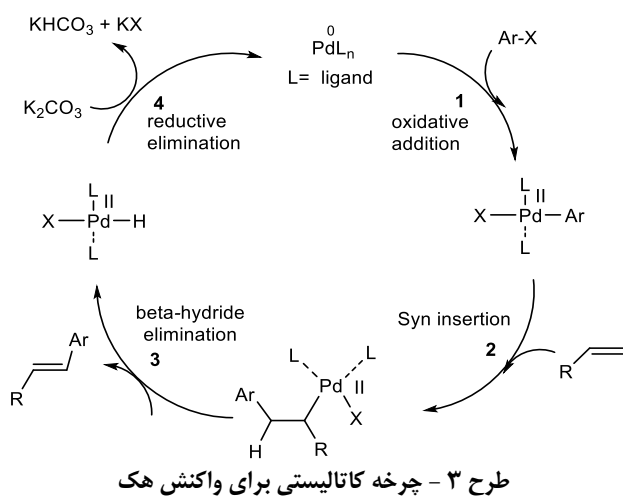
R² = CO₂Buⁿ, Ph

ردیف	آریل هالید	R ²	فرآورده	زمان	بازده (درصد) ^b
۱		CO ₂ Bu ⁿ		۲/۵	۸۵
۲		CO ₂ Bu ⁿ		۳	۸۵
۳		CO ₂ Bu ⁿ		۴	۸۷
۴		CO ₂ Bu ⁿ		۲	۹۳
۵		CO ₂ Bu ⁿ		۲/۵	۹۲

۸۰	۴		CO ₂ Bu ⁿ		۶
۹۰	۶		CO ₂ Bu ⁿ		۷
۸۳	۹		CO ₂ Bu ⁿ		۸
۵۵	۱۲		CO ₂ Bu ⁿ		۹
۷۰	۱۲		CO ₂ Bu ⁿ		۱۰
۹۷۰	۷		CO ₂ Bu ⁿ		۱۱
۹۸۵	۴		CO ₂ Bu ⁿ		۱۲
۹۸۲	۸		CO ₂ Bu ⁿ		۱۳
۹۷۵	۱۲		CO ₂ Bu ⁿ		۱۴
۸۰	۵		Ph		۱۵

۷۵	۷		Ph		۱۶
۷۸	۱۰		Ph		۱۷
۸۰	۱۰		Ph		۱۸
۸۴	۱۲		Ph		۱۹

^a نسبت مولی آریل هالید: *n* - بوتیل آکریلات یا استایرن: پتاسیم کربنات: کاتالیست (۰.۰۰۱:۰.۲:۱)
^b بازده جداسازی شده
^c با اضافه کردن تترا بوتیل آمونیوم برماید (۰.۰۱ میلی مول)



و آریل کلریدهای گوناگون در حضور تترا بوتیل آمونیوم برماید به عنوان افزودنی انجام شد [۲۱-۲۳] (جدول ۲، ردیف ۱۱ تا ۱۴). شایان ذکر است که آریل کلریدها در این واکنش‌های کاتالیز شده با پالادیوم کمتر واکنش پذیرند زیرا مرحله افزایشی اکسایشی پیوند کربن - کلر با پالادیوم معمولاً مشکل است. در مقایسه واکنش استایرن و *n* - بوتیل آکریلات، واکنش استایرن با آریل برمیدهای با گروه‌های الکترون دهنده در مدت زمان طولانی‌تری انجام شده و فرآورده‌هایی با بازده بسیار کمی در شرایط بهینه واکنش به دست آمد. واکنش آریل کلریدها با استایرن نیز فرآورده‌های مورد نظر در زمان مناسب را ایجاد نکرد. چرخه کاتالیستی پیشنهاد شده مناسب برای واکنش هک در بیش‌تر کتاب‌های شیمی آلی شامل مرحله‌هایی است که در آن کاتالیست همگن پالادیوم بین دو حالت اکسایش ۰ و ۲ وجود دارد [۲۴]. مکانیسم پیشنهادی برای واکنش هک در حضور کاتالیست پالادیوم شامل مراحل بنیادی زیر است: در مرحله اول یا مرحله افزایشی اکسایشی، Pd(0) وارد پیوند آریل هالید می‌شود. در مرحله دوم آلکن خود را به پیوند کربن - پالادیوم در طی یک مرحله افزایش سین وارد می‌کند. مرحله سوم نیز شامل حذف بتا هیدرید و تشکیل آلکن است. در مرحله پایانی نیز که مرحله حذفی کاهش است، Pd(0) دوباره بازیابی می‌شود (طرح ۳).

تأثیر تترا بوتیل آمونیوم برماید به عنوان کاتالیست انتقال فاز، در طی این چرخه کمک به بازیابی پالادیوم در مرحله چهارم می‌باشد [۲۱-۲۳]. چندین مکانیسم احتمالی برای عمل این افزودنی ارائه شده است که شامل مکانیسم استخراج، مکانیسم بین سطحی و مکانیسم کاتالیستی نوکلئوفیلی ۱ و ۲ می‌باشد [۲۱-۲۳]. مکانیسم استخراج بیش از بقیه مورد توجه قرار گرفته است که در طرح ۴ دیده می‌شود.

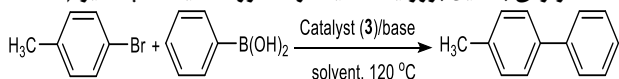
جدول ۳ - بازیافت کاتالیست پالادیوم در واکنش هک یدو بنزن با n - بوتیل آکریلات^a

چرخه	زمان	درصد تبدیل ^b
۱	۱	۱۰۰
۲	۱	۱۰۰
۳	۱	۱۰۰
۴	۱/۵	۱۰۰
۵	۱/۵	۱۰۰
۶	۲	۱۰۰
۷	۲	۱۰۰

^a نسبت مولی یدو بنزن: n - بوتیل آکریلات: پتاسیم کربنات: کاتالیست (۱:۰.۰۰۵:۲:۱)

^b درصد تبدیل برحسب مصرف یدو بنزن

جدول ۴ - بهینه کردن شرایط واکنش در واکنش سوزوکی پارا برموتولون با فنیل بورونیک اسید در حضور کاتالیست پالادیوم^a

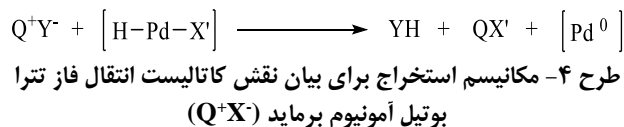


باز	حلال	کاتالیست (مول درصد)	زمان (ساعت)	درصد تبدیل ^b	ردیف
K ₂ CO ₃	THF	۰/۵	۴	N.R	۱
K ₂ CO ₃	EtOH	۰/۵	۴	۵۰	۲
K ₂ CO ₃	Acetone	۰/۵	۲	۹۰	۳
K ₂ CO ₃	H ₂ O	۰/۵	۵	۹۰	۴
K ₂ CO ₃	DMF	۰/۵	۱	۱۰۰	۵
Et ₃ N	DMF	۰/۵	۴/۵	۶۰	۶
CS ₂ CO ₃	DMF	۰/۵	۰/۵	۹۵	۷
NaOH	DMF	۰/۵	۱	۹۵	۸
KF	DMF	۰/۵	۲	۳۰	۹
KOH	DMF	۰/۵	۲	۸۸	۱۰
K ₂ CO ₃	DMF	۰/۲	۲	۱۰۰	۱۱
K ₂ CO ₃	DMF	۰/۱	۳	۱۰۰	۱۲
K ₂ CO ₃	DMF	۰/۰.۵	۴/۵	۹۰	۱۳
K ₂ CO ₃	DMF	۰/۰.۱	۶	۹۰	۱۴

^a شرایط واکنش: پارا برموتولون (۱ میلی مول)، فنیل بورونیک اسید (۱/۵ میلی مول)، باز (۲ میلی مول)، کاتالیست پالادیوم (۰/۵ تا ۰/۰۰۱ درصد مولی)، حلال (۳ میلی لیتر) و دما (۱۲۰ درجه سلسیوس)

^b درصد تبدیل برحسب مصرف یدو بنزن

آریل برمیدهایی که دارای استخلاف ارتو و پارا بودند با بازده به نسبت خوبی فراورده جفت شدن را تولید می کردند (جدول ۵، ردیف ۹ و ۱۰). واکنش آریل کلریدها نیز بدون افزودن تترابوتیل آمونیوم برماید انجام شد (جدول ۵، ردیف ۱۵-۱۳).

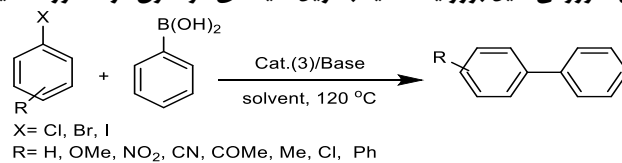


به منظور بررسی قابلیت بازیافت کاتالیست، واکنش جفت شدن یدو بنزن با n - بوتیل آکریلات در حضور کاتالیست پالادیوم انجام شد. کاتالیست برای ۷ بار متوالی بدون از دست دادن فعالیت کاتالیستی قابلیت بازیافت دوباره داشت. نتیجه‌ها در جدول ۳ نشان داده شده است.

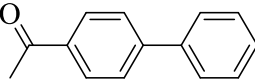
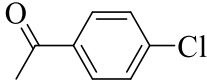
واکنش جفت شدن سوزوکی - میاورا

واکنش سوزوکی یکی از واکنش‌های مدرن در شیمی آلی برای تشکیل ترکیبات بی آریل است. ما همچنین فعالیت کاتالیست پالادیوم ساخته شده را در واکنش سوزوکی مورد بررسی قرار دادیم (شکل ۴) [۱۷، ۲۵]. به منظور بهینه‌سازی شرایط واکنش از جمله مقدار کاتالیست، باز، و حلال، واکنش بین فنیل بورونیک اسید با پارا برموتولون به عنوان واکنش مدل انجام شد. نتیجه‌ها در جدول ۴ آورده شده است.

همانند واکنش هک، بهترین حلال و باز برای این واکنش به ترتیب دی متیل فرماید و پتاسیم بی کربنات می باشد. هرچند مطابق جدول ۴ واکنش در حضور ۰/۵ مول درصد از کاتالیست با بهترین راندمان در کمترین زمان انجام می شود (جدول ۴، ردیف ۵) ولی از آنجا که استفاده از مقدار کم کاتالیست‌های گران قیمت بسیار دارای اهمیت است، واکنش برای سایر آریل هالیدها در حضور ۰/۱ مول درصد از کاتالیست انجام می شود (جدول ۴، ردیف ۱۲). کاهش بیشتر مقدار کاتالیست (جدول ۴، ردیف‌های ۱۳ و ۱۴) منجر به طولانی شدن زیاد زمان واکنش می شود و بنابراین مناسب نمی باشند. مقدار TON برای این واکنش در حضور ۰/۰۱ مول درصد از کاتالیست برابر با ۹×۱۰^۵ بدست آمد که مؤثر بودن کاتالیست برای این واکنش را نشان می دهد. واکنش سوزوکی در مقایسه با هک در حضور کاتالیست مربوطه در مدت زمان بسیار سریع تری فراورده مورد نظر را تولید می کند. پس از بهینه‌سازی شرایط واکنش، رفتار کاتالیست در واکنش آریل هالیدهای گوناگون با فنیل بورونیک اسید برای تهیه بی آریل ها مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۵). پیش تر آریل هالید ها واکنش را با راندمان به نسبت خوب در مدت زمان مناسب انجام دادند. در حالی که اورتو و متا برومو تولون (جدول ۵، ردیف ۹ و ۱۰) به دلیل ازدحام فضایی و پارا-متوکسی برومو بنزن (جدول ۵، ردیف ۱۲) به دلیل اثر الکترون دهنده شدید گروه متوکسی به مدت زمان طولانی (۲۴ ساعت) برای انجام واکنش نیاز داشتند.

جدول ۵ - واکنش سوزوکی فنیل بورونیک اسید با آریل هالیدهای گوناگون در حضور کاتالیست پالادیوم^a

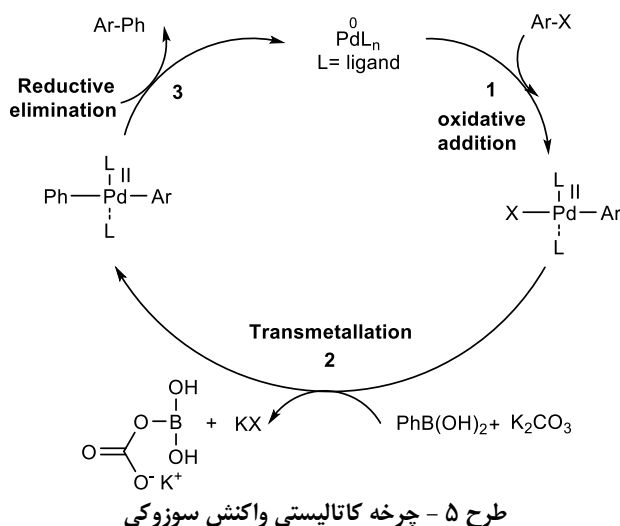
بازده (درصد) ^b	زمان (ساعت)	فراورده	آریل هالید	ردیف
۸۸	۱			۱
۷۰	۱/۵			۲
۸۵	۲			۳
۸۰	۱/۵			۴
۸۳	۱/۵			۵
۷۰	۳			۶
۷۵	۱/۵			۷
۸۰	۳			۸
۸۵	۲۴			۹
۸۵	۲۴			۱۰
۸۵	۳			۱۱
۸۵	۲۴			۱۲
۸۵	۱۰			۱۳
۵۰	۷			۱۴
۴۵	۱۵			۱۵
۹۷۵	۴			۱۶
۹۸۰	۳			۱۷
۹۷۰	۸			۱۸

۶	۷۰			۱۹
---	----	---	---	----

^a نسبت مولی آریل هالید: فنیل بورونیک اسید: پتاسیم کربنات: کاتالیست (۱:۰/۰۱:۲:۱)

^b بازده جداسازی شده

^c با اضافه کردن تترا بوتیل آمونیوم برماید (۰/۰۱ میلی مول)



کاهش یافته در ساختار کاتالیست وجود دارد. سامانه کاتالیستی ساخته شده فعالیت بسیار بالایی را در واکنش جفت شدن سوزوکی - میورا و واکنش هک نشان داد. این کاتالیست تا چند مرحله متوالی بدون از دست دادن فعالیت کاتالیستی قابلیت بازیافت دوباره داشت.

تشکر و قدر دانی

از دانشگاه شیراز و دانشگاه تحصیلات تکمیلی زنجان به دلیل در اختیار گذاشتن امکانات و منابع مالی برای انجام این پروژه تشکر و قدردانی می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۹/۱۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۲۰

با این وجود زمانی که تترا بوتیل آمونیوم برماید به واکنش افزوده شد بازده بسیار بالا رفت و در مدت زمان انجام واکنش و عملکرد آن بهبود ایجاد شد (۱۶-۱۹). به ندرت واکنش آریل کلرید بدون افزودن افزودنی‌ها انجام می‌شود. ولی سامانه کاتالیستی این پژوهش نتیجه‌های بسیار خوبی را در واکنش سوزوکی آریل کلریدها بدون افزودن افزودنی‌ها نشان داد. به عنوان مثال ترکیب ۴ - نیتروکلروبنزن فرآورده بای آریل مربوطه را با ۵۰٪ بازده در مدت زمان هفت ساعت بدون حضور تترا بوتیل آمونیوم برماید انجام داد (جدول ۵، ردیف ۱۳). ولی زمانی که به مخلوط واکنش تترا بوتیل آمونیوم برماید افزوده شد (۱ درصد مولی)، بازده به ۸۰٪ در مدت زمان ۳ ساعت رسید (جدول ۵، ردیف ۱۷). چرخه کاتالیستی برای واکنش سوزوکی شامل تعدادی تبدیل‌ها در اطراف کاتالیست پالادیوم است [۱۷]. مرحله اول که مرحله افزایشی اکسایشی است پالادیوم وارد پیوند آریل هالید می‌شود. در مرحله دوم فنیل بورونیک اسید در حضور باز افزوده شد و در مرحله پایانی نیز که مرحله حذفی - کاهش‌ی است. ترکیب Ar-Pd-Ph به Ar-Ph تبدیل شده و Pd(0) دوباره وارد چرخه می‌شود (طرح ۵).

نتیجه گیری

به عنوان یک نتیجه‌گیری کلی، نانوذره‌های پالادیوم قرار گرفته بر روی بستر سیلیکایی پوشش داده شده با پلیمر (Si-P2Vpy-Pd(0)) ساخته شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از کاتالیست پالادیوم مربوطه نشان داد که نانو ذره‌های پالادیوم (بین ۵-۱۵ نانومتر) به طور یکنواخت بر روی سطح بستر پخش شده‌اند. همچنین طیف فوتوالکترون پرتو ایکس از کاتالیست مربوطه نشان داد که همه پالادیوم به شکل

مراجع

- [1] Cohen Y., Eisenberg P., Chaimberg M., [Permeability of Graft-Polymerized Polyvinylpyrrolidone-Silica Resin in Packed Columns](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **148**(2): 579-586 (1992).
- [2] Yokoyama R., Suzuki S., Shirai K., Yamauchi T., Tsubokawa N., Tsuchimochi, M., [Preparation and Properties of Biocompatible Polymer-Grafted Silica Nanoparticle](#), *European Polymer Journal*, **42**(12): 3221-3229 (2006).

- [3] Inoubli R., Dagr  ou S., Khoukh A., Roby F., Peyrelasse J., Billon, L., 'Graft from' Polymerization on Colloidal Silica Particles: Elaboration of Alkoxyamine Grafted Surface by in Situ Trapping of Carbon Radicals, *Polymer*, **46**(8): 2486-2496 (2005).
- [4] Chen W., Boven G., Challa, G., Studies on Immobilized Polymer-Bound Imidazole-Copper (II) Complexes as Catalysts. 3. Immobilization of Copper (II) Complexes of Poly (Styrene-Co-N-Vinylimidazole) by Grafting on Silica and Their Catalysis of Oxidative Coupling of 2, 6-Disubstituted Phenols, *Macromolecules*, **24**(14): 3982-3987 (1991).
- [5] Wang R., Gao B., Jiao, W., A Novel Method for Immobilization of Co Tetraphenylporphyrins on P (4VP-co-St)/SiO₂: Efficient Catalysts for Aerobic Oxidation of Ethylbenzenes, *Applied Scientific Research*, **255**(7): 4109-4113 (2009).
- [6] Gao B., Kong D., Zhang, Y., Preparation and Catalytic Activity of P4VP-Cu (II) Complex Supported on Silica Gel, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **286**(1-2): 143-148 (2008).
- [7] Zhou X., Wu T., Hu B., Jiang T., Han, B., Ru Nanoparticles Stabilized by Poly (N-Vinyl-2-Pyrrolidone) Grafted Onto Silica: Very Active and Stable Catalysts for Hydrogenation of Aromatics, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **306**(1-2): 143-148 (2009).
- [8] Tamami B., Farjadian, F., Synthesis and Applications of Polyvinylpyridine-Grafted Silica Containing Palladium Nanoparticles as a New Heterogeneous Catalyst for Heck and Suzuki Coupling Reactions, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **8**(1): S77-S88 (2011).
- [9] Tamami B., Allahyari H., Ghasemi S., Farjadian, F., Palladium Nanoparticles Supported on Poly (N-Vinylpyrrolidone)-Grafted Silica as New Recyclable Catalyst for Heck Cross-Coupling Reactions, *Journal of Organometallic Chemistry*, **696**(2), 594-599 (2011).
- [10] Tamami B., Allahyari H., Farjadian F., Ghasemi S., Synthesis and Applications of Poly (N-vinylimidazole) Grafted Silica-containing Palladium Nanoparticles as a New Re-cyclable Catalyst for Heck, Sonogashira and Suzuki Coupling Reactions, *Iranian Polymer Journal*, **20** (9): 699-712 (2011).
- [11] Tamami B., Farjadian F., Ghasemi S., Allahyari H., Synthesis and Applications of Polymeric N-Heterocyclic Carbene Palladium Complex-Grafted Silica as a Novel Recyclable Nano-Catalyst for Heck and Sonogashira Coupling Reactions, *New Journal of Chemistry*, **37**(7): 2011-2018 (2013).
- [12] Tamami B., Farjadian F., Ghasemi S., Allahyari H., Mirzadeh M., Palladium Nanoparticles Supported on Poly (N-Vinylpyrrolidone)-Grafted Silica as an Efficient Catalyst for Copper-Free Sonogashira and Suzuki Cross-Coupling Reactions, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **26**(8): 1591-1598 (2015).
- [13] Ghasemi S., Farjadian F., Tamami B., Biaryl Formation Via Suzuki and Stille Coupling Reactions Using Palladium Nanoparticle/Polymeric N-Heterocyclic Carbene Grafted Silica as Recyclable and Efficient Catalyst, *Applied Organometallic Chemistry*, **30**(10): 818-822 (2016).
- [14] Beletskaya I.P., Cheprakov A.V., The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis, *Chemical Reviews*, **100**(8): 3009-3066 (2000).

- [15] Polshettiwar V., Molnár Á., [Silica-Supported Pd Catalysts for Heck Coupling Reactions](#), *Tetrahedron*, **63**(30): 6949-6976 (2007).
- [16] Suzuki, A., [Cross-Coupling Reactions via Organoboranes](#), *Journal of Organometallic Chemistry*, **653**, 83-90, (2002).
- [17] Kotha S., Lahiri K., Kashinath D., [Recent Applications of the Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction in Organic Synthesis](#), *Tetrahedron*, **58**(48), 9633-9695, (2002).
- [18] Chinchilla R., Nájera, C., [The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry](#), *Chemical Reviews*, **107**(3): 874-922(2007).
- [19] Chinchilla R., Nájera, C., [Recent Advances in Sonogashira Reactions](#), *Chemical Society Reviews*, **40**(10): 5084-5121 (2011).
- [20] Espinet P., Echavarren A.M., [The Mechanisms of the Stille Reaction](#), *Angewandte Chemie International Edition*, **43**(36): 4704-4734 (2004).
- [21] Jeffery T., [Heck-Type Reactions in Water](#), *Tetrahedron Letters*, **35**(19): 3051-3054 (1994).
- [22] Jeffery T., Galland, J.C., [Tetraalkylammonium Salts in Heck-Type Reactions Using an Alkali Metal Hydrogen Carbonate or an Alkali Metal Acetate as the Base](#), *Tetrahedron Letters*, **35**(24): 4103-4106 (1994).
- [23] Jeffery T., [On the Efficiency of Tetraalkylammonium Salts in Heck Type Reactions](#), *Tetrahedron*, **52**(30): 10113-10130 (1996).
- [24] Azarian D., Dua S. S., Eaborn C., Walton D.R., [Reactions of Organic Halides with R₃MMR₃ Compounds \(M= Si, Ge, Sn\) in the Presence of Tetrakis \(Triarylphosphine\) Palladium](#), *Journal of Organometallic Chemistry*, **117**(3): C55-C57 (1976).
- [25] Maluenda, I., Navarro, O., [Recent Developments in the Suzuki-Miyaura Reaction: 2010–2014](#), *Molecules*, **20** (5): 7528-7557 (2015).