

# تهیه پلیمر حمایت کننده پالادیوم، بر پایه پلی وینیل الکل و استفاده از آن در واکنش هک

طیبه خانلری\*\*

خرم آباد، دانشگاه لرستان، دانشکده شیمی

**چکیده:** از پلیمرها به عنوان حمایت کننده در تهیه ترکیب‌های آلی استفاده زیادی می‌شود. مهم‌ترین دلیل استفاده از پلیمرها، سادگی جداسازی آن‌ها است. پلیمرهای حمایت کننده کاتالیست، جذاب‌ترین نوع پلیمرهای حمایت کننده واکنش‌ها هستند. این پلیمرها در یک شکل مناسب برای استفاده دوباره به آسانی با یک جداسازی ساده و یا با دما بازیافت می‌شوند. از جمله پلیمرهای حمایت کننده که بیش‌ترین استفاده را دارند می‌توان پلی اتیلن گلیکول و پلی وینیل الکل را نام برد. پلیمرهای هیبرید شده گزینه‌های بسیار مناسبی برای تهیه کاتالیست‌های ناهمگن (قابل بازیافت) و استفاده از آن‌ها در واکنش‌ها هستند. بیش‌ترین استفاده از پلیمرها در تهیه کاتالیست‌ها، به کارگرفتن آن‌ها به عنوان حمایت کننده فلزهای Pt, Pd, Au, Ni, Fe, Ag می‌باشد. تهیه کاتالیست‌های ناهمگن مؤثر و قابل استفاده دوباره با استفاده از پلیمرهای حمایت کننده فلزی، برای تعداد زیادی از واکنش‌ها از جمله واکنش‌های جفت شدن متقاطع استفاده می‌شود. این واکنش‌ها، کاربرد گسترده‌ای در داروسازی، شیمی کشاورزی (شیمی خاک) و صنعت دارند. در این پژوهش، از پلی وینیل الکل با انجام تعدادی واکنش‌های شیمیایی و اصلاح آن، لیگاند برای پالادیوم و سرانجام برای واکنش جفت شدن تهیه شد. برای اینکه پلیمر حمایت کننده طراحی شده مناسب تر باشد، به صورت هیبرید تهیه شد تا مشکل جداسازی پس از واکنش‌های شیمیایی برطرف شود. در نتیجه طراحی کلی به این شرح است: الف- تهیه هیبرید پلی وینیل الکل و تتراآتوکسی سیلان، ب- اکسایش هیبرید تهیه شده به وسیله معرف جونز، ج- تهیه ایمین با استفاده از هیبرید اکسید شده و هیدروکسیل آمونیوم کلرید، د- تهیه کمپلکس پالادیوم با هیبرید عامل دار شده، ه- واکنش جفت شدن (هک) بین یدوبنزن و متیل آکریلات با استفاده از کمپلکس تهیه شده. فرآورده‌های واکنش به وسیله دستگاه IR و UV-Vis و GC-Mass شناسایی شد.

**واژه‌های کلیدی:** پلی وینیل الکل، هیبرید، ایمین، کاتالیست پالادیوم، واکنش هک.

**KEY WORDS:** PVA; Hybrid; Imine; Palladium catalyst; Heck reaction.

## مقدمه

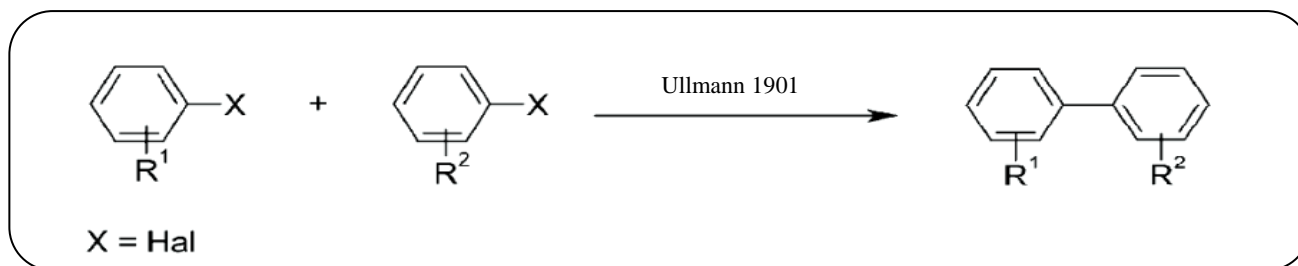
### واکنش‌های جفت شدن متقاطع

از مهم‌ترین واکنش‌های جفت شدن، واکنش‌های جفت شدن هالیدهای آلی با واکنشگرهای آلی فلزی، کاتالیز شده با فلزهای واسطه، برای ایجاد پیوندهای کربن-کربن می‌باشد. این واکنش‌ها، کاربرد گسترده‌ای در داروسازی، شیمی کشاورزی (شیمی خاک) و صنعت دارند [۱-۴].

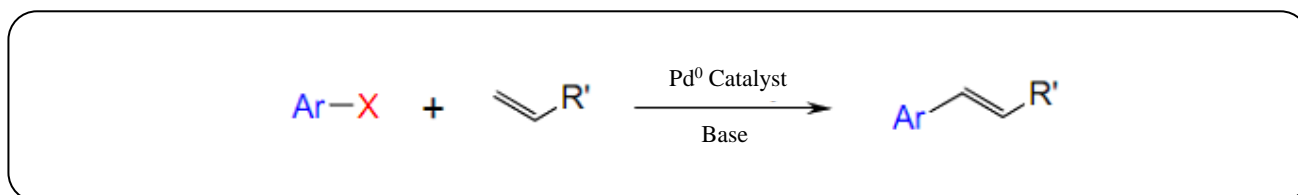
یکی از مهم‌ترین دستاوردهای شیمی‌دانان، کشف واکنش‌های جفت شدن کربن-کربن و کربن-اتم‌های غیر از C و H، در حضور کاتالیست‌های فلزهای واسطه مانند مس، پالادیوم، نیکل و آهن می‌باشد [۱].

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: t.khanlari@yahoo.com



شکل ۱- اولین واکنش جفت شدن متقاطع (واکنش Ullmann).



شکل ۲- شمایی از واکنش هک.

مهم‌ترین راه‌های تشکیل پیوند کربن-کربن مورد استفاده قرار گرفت. این واکنش در حال حاضر یکی از آسان‌ترین روش‌ها برای تهیه الفین‌های استخلاف شده، دی‌ان‌ها و دیگر ترکیب‌های غیراشباع می‌باشد [۸، ۹].

به طور کلی می‌توان واکنش هک را که عبارت است از: واکنش بین آریل یا آلکنیل‌هالیدها با آلکن‌ها در حضور کاتالیست پالادیوم، در شکل ۲ خلاصه نمود.

R می‌تواند آریل، بنزیل و وینیل و همچنین X می‌تواند شامل گروه‌های I، Br، Cl، OTF و غیره باشد، در این واکنش آریل‌هالیدها به عنوان الکتروفیل و الفین انتهایی به عنوان نوکلئوفیل عمل می‌کند.

چند نمونه از واکنش‌های هک انجام شده با کاتالیست‌ها، حلال‌ها و بازهای متفاوت در شکل‌های ۵، ۶ و ۷ آورده شده است.

#### تهیه کاتالیست‌ها

واکنش‌های تشکیل پیوند C-C بیشتر توسط کمپلکس‌های پالادیوم فسفین قابل حل، کاتالیز می‌شوند. از ابتدای مطالعه‌ها روی پالادیوم، لیگاندهای فسفردار بهترین عملکردها را از خود نشان می‌دادند.

می‌توان گفت بزرگ‌ترین گروه واکنش‌های جفت شدن آن‌هایی هستند که توسط پالادیوم کاتالیز می‌شوند. اولین واکنش جفت شدن متقاطع در سال ۱۹۰۱ میلادی توسط فریتزر/المن<sup>(۱)</sup> انجام شد. (شکل ۱).

#### واکنش‌های جفت شدن متقاطع کاتالیز شده با پالادیوم

واکنش‌های جفت شدن متقاطع کاتالیز شده با پالادیوم، به دلیل تهیه ساده کمپلکس پالادیوم، انعطاف‌پذیری و بررسی ساده واکنش‌ها، بی‌مانند هستند [۵]. این واکنش‌ها باعث تشکیل پیوند کربن-کربن، کربن-نیتروژن و کربن-اکسیژن می‌شوند. این واکنش‌ها عبارتند از: واکنش هک<sup>(۲)</sup>، واکنش سوزوکی<sup>(۳)</sup>، واکنش نگیشی<sup>(۴)</sup>، واکنش استایل<sup>(۵)</sup>، واکنش سونوگاشیرا<sup>(۶)</sup>، واکنش کومادا<sup>(۷)</sup>، واکنش هیاما<sup>(۸)</sup> و واکنش بوخوالد-هارت‌ویگ<sup>(۹)</sup> [۶، ۷].

#### واکنش هک

در اوایل سال ۱۹۷۰ میلادی میزوروکی و هک، آریلاسیون آلکن‌ها را با استفاده از کاتالیست پالادیوم مطرح نمودند، سپس این واکنش توسط هک دنبال شد و در سی سال گذشته به عنوان یکی از

(۱) Fritz Ullmann

(۲) Heck reaction

(۳) Suzuki reaction

(۴) Negishi reaction

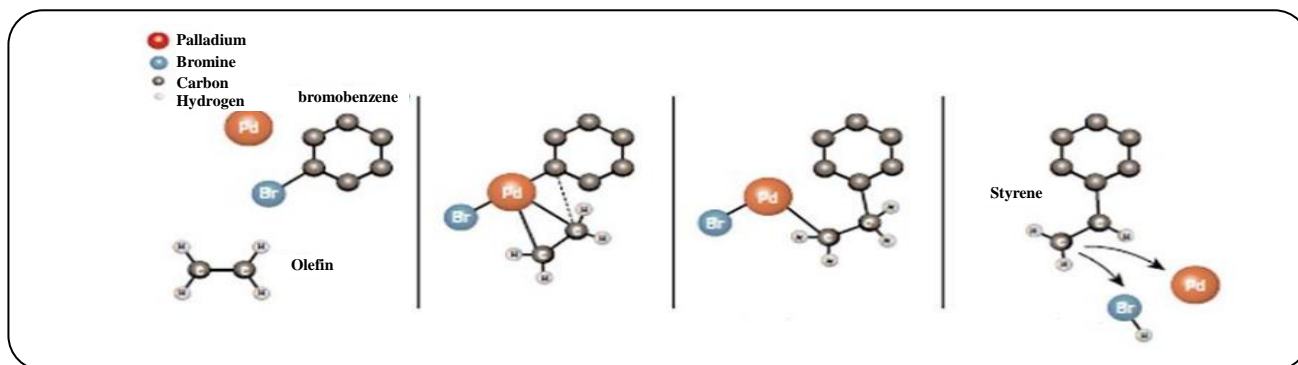
(۵) Stille reaction

(۶) Sonogashira reaction

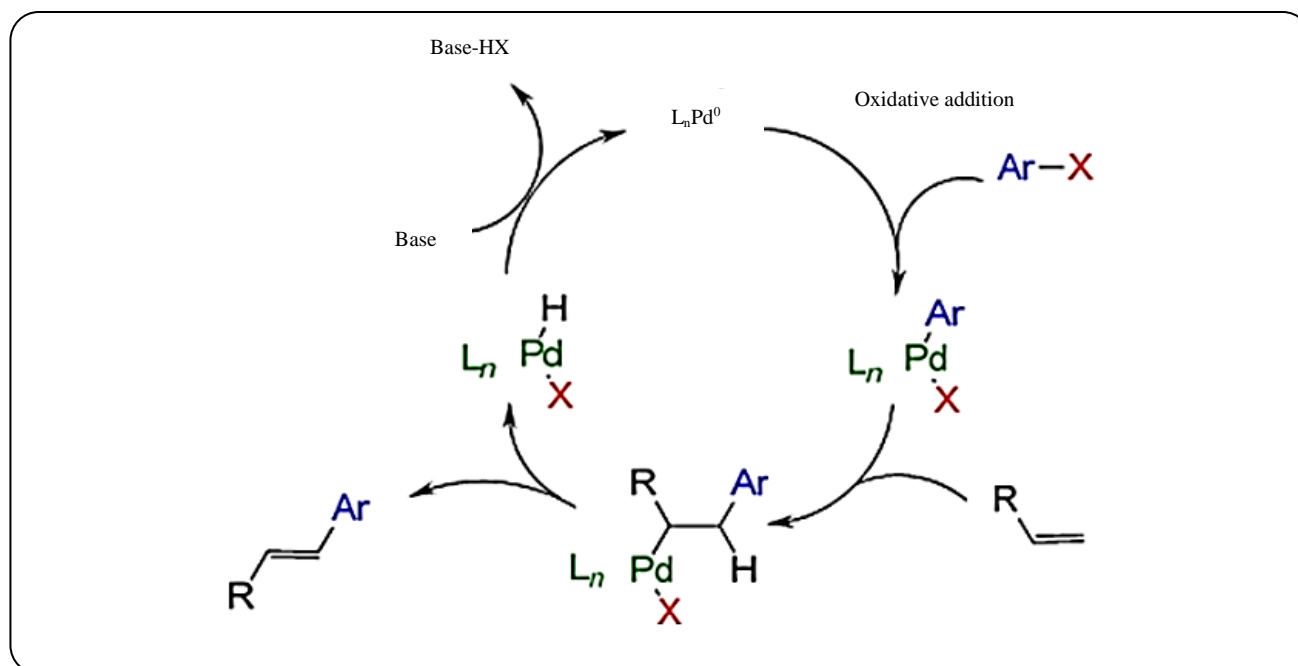
(۷) Kumada reaction

(۸) Hiyama reaction

(۹) Buchwald-Hartwig reaction



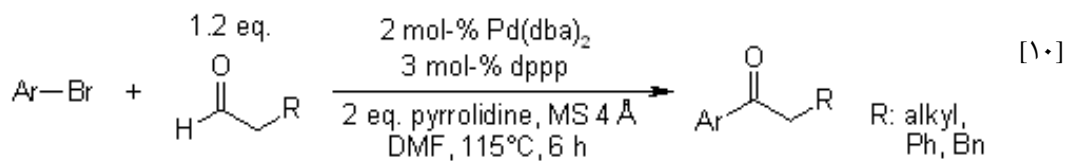
شکل ۳- شمایی دیگر از واکنش هک.



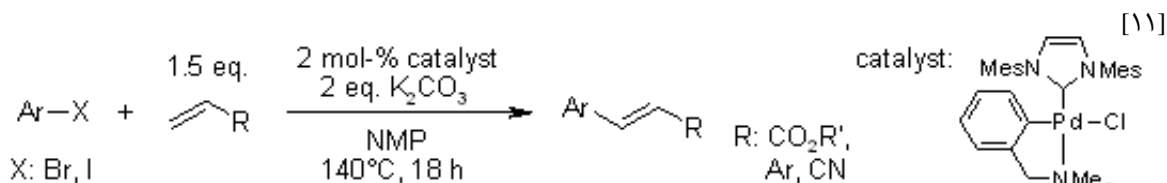
شکل ۴- چرخه کاتالیستی واکنش هک.

پیشنهادی برای حل مشکل‌های یاد شده می‌باشد [۱۳-۱۵]. برای رسیدن به بهترین بازده در واکنش‌های جفت شدن، نوع لیگاند متصل به پالادیوم از نقطه نظر مکانیسمی اهمیت زیادی دارد. در واقع لیگاند باید توانایی خاصی در اکسایش - احیا داشته باشد تا بتواند به چرخه‌ی کاتالیستی دوام بخشد. از پلیمرها به‌عنوان حمایت کننده کاتالیست استفاده می‌شود در حقیقت، بیشترین استفاده پلیمرها در تهیه کاتالیست‌ها، به کار گرفتن آن‌ها به‌عنوان حمایت کننده فلزهای Pt, Pd, Au, Ni, Fe, Ag می‌باشد. تهیه کاتالیست‌های ناهمگن موثر و قابل استفاده دوباره با استفاده از پلیمرهای حمایت کننده فلزی، برای تعداد زیادی از واکنش‌ها از جمله واکنش‌های جفت شدن متقاطع استفاده می‌شود [۱۶].

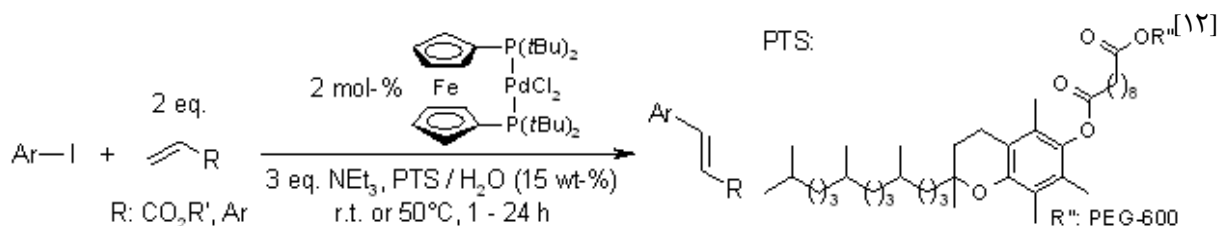
کاتالیست‌های کمپلکس پالادیوم فسفین، باید مشکل‌هایی در رابطه با جداسازی، بازیافت و ناپایداری در دماهای بالا را تحمل کنند، افزون بر آن بیشتر لیگاندهای فسفین گران بوده و به سادگی در دسترس نیستند (از نظر اقتصادی به صرفه نیستند) سمی نیز می‌باشند. به ویژه هنگامی که در مقیاس زیاد به کار برده می‌شوند سمیت آن‌ها و حساسیت به اکسیژن هوا چشمگیر می‌باشد. به همین دلیل تلاش‌های زیادی برای تنوع بخشیدن به لیگاندها و یافتن جایگزین مناسب برای سفر صورت گرفت. با گردآوری نتیجه‌ی این تلاش‌ها می‌توان گفت ایمین‌ها و N- هتروسیکلیک کاربن‌ها جایگزین مناسبی می‌باشند. نگهداری پالادیوم روی حمایت کننده‌های گوناگون یک راه حل



شکل ۵ - واکنش هک در حضور پیرولیدین و حلال DMF.



شکل ۶ - واکنش هک در حضور باز پتاسیم کربنات.



شکل ۷ - نمونه‌ای از واکنش هک در حضور باتری اتیل آمین.

جایگاه‌ها فعال شوند [۱۸].

پلیمر حمایت کننده کاتالیست نیز در یک شکل مناسب برای استفاده دوباره به سادگی با یک جداسازی ساده (رسوب کردن ناشی از حلال) و یا با دما (درجه حرارت) بازیافت می‌شود. یک روش جدید و ساده برای بازیافت کاتالیست‌های حمایت شده با پلیمر بدون این که فعالیتش کم شود روش Soxhlet - Dialysis است. این روش متکی بر عمل دیالیز است [۱۹].

از جمله پلیمرهای حمایت کننده که بیشترین استفاده را دارند می‌توان پلی اتیلن گلیکول و پلی وینیل الکل را نام برد. پلی وینیل الکل (PVA) یکی از پلیمرهای سازگار با طبیعت و محلول در آب است که دارای ویژگی‌های درخشان و همچنین ویژگی‌های تعلیق کننده در محیط می‌باشد. مقاومت عالی (پایداری) شیمیایی و ویژگی‌های فیزیکی رزین پلی وینیل الکل باعث استفاده بسیار گسترده این رزین در صنعت شد [۲۰].

### پلیمر حمایت کننده واکنش‌های شیمیایی

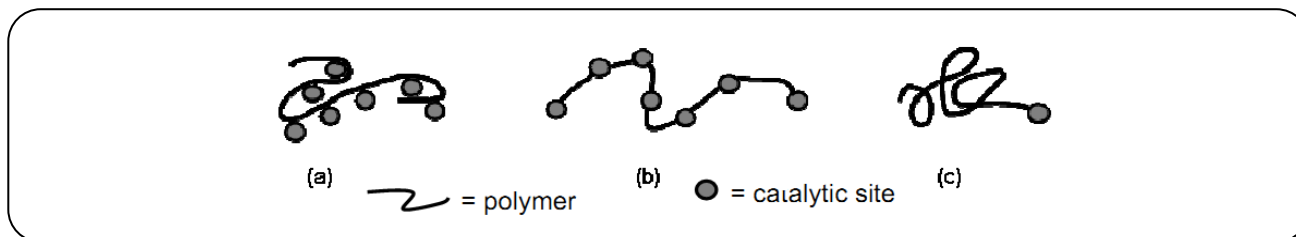
از پلیمرها به عنوان حمایت کننده در سنتز ترکیب‌های آلی استفاده زیادی می‌شود. مهم‌ترین دلیل استفاده از پلیمرها، سادگی جداسازی فرآورده‌های آن است [۱۷].

کاربرد پلیمرها به عنوان حمایت کننده به سه صورت می‌باشد:

- ۱- پلیمر حمایت کننده واکنشگر
  - ۲- پلیمر حمایت کننده سوبسترا
  - ۳- پلیمر حمایت کننده کاتالیست
- در شکل ۸ اتصال پلیمر خطی به کاتالیست نشان داده شده است.

### پلیمر حمایت کننده کاتالیست

پلیمر حمایت کننده کاتالیست، جذاب‌ترین نوع پلیمرهای حمایت کننده واکنش‌ها هستند. در چنین واکنش‌هایی لازم نیست بارگذاری جایگاه‌های کاتالیستی زیاد شود. در واقع لازم نیست همگی



شکل ۸ - روش‌های اتصال پلیمر خطی به کاتالیست.

دوفاز را نشان می‌دهند. مانند واندروالس، پیوند هیدروژنی یا برهم‌کنش ضعیف ذرات باردار.

دسته دوم: مواد هیبرید شده‌ای که اینترکشن شیمیایی قوی بین اجزای سازنده نشان می‌دهند مانند پیوند کوالانسی و ویژگی‌های ساختاری نیز می‌توانند برای تمایز مواد هیبرید شده گوناگون استفاده شوند [۲۶]. بخش آلی مواد هیبرید شده دارای گروه عاملی است که سبب اتصال به شبکه معدنی می‌شوند. به‌عنوان مثال یک گروه تری آلکوکسی سیلان به‌عنوان یک اصلاح کننده شبکه عمل می‌کند زیرا ساختار نهایی شبکه غیرآلی تنها توسط گروه آلی تغییر یافته است [۲۷].

فنیل تری آلکوکسی سیلان از جمله این ترکیب‌هایی است که در فرایند سل - ژل از طریق واکنش گروه تری آلکوکسی سیلان بدون نیاز به گروه‌های عاملی اضافی به‌عنوان اصلاح کننده شبکه سیلیکا در نظر گرفته شده است [۲۸].

واکنش هک وابستگی شدیدی به ماهیت حلال دارد. حلال‌های آپروتیک قطبی مانند DMF، بهترین نتیجه‌ها، و حلال‌های آپروتیک قطبی دیگر مانند MeCN، DMSO، نتیجه‌های متوسط را می‌دهند. حلال‌های غیر قطبی مانند تولوئن موجب تبدیل ضعیفی می‌شوند. همچنین در آب هم واکنش رضایت بخش نیست [۳۲، ۳۹].

در واکنش جفت شدن هک هنگامی که از باز آلی تری اتیل آمین استفاده شود بازده واکنش پایین می‌آید که این به‌واسطه بلوکه شدن جایگاه کئوردیناسیون روی مرکز فلز پالادیوم می‌باشد. به همین دلیل برای تعیین میزان فعالیت این کاتالیست واکنش در حضور باز تری اتیل آمین انجام شد. و بازده ۹۵٪ به‌دست آمد. در واقع فعالیت کاتالیست در حدی است که در حضور باز تری اتیل آمین بازده بالایی از واکنش به‌دست آمد [۳۳، ۳۵].

برای بررسی و جداسازی مواد فرار (جداسازی و شناسایی اجزای تشکیل دهنده یک مخلوط و تجزیه کمی آن‌ها)، بدون تخریب شدن از طیف ستجی کروماتوگرافی گازی و طیف جرمی استفاده می‌شود.

پلی وینیل الکل در حالت خشک؛ پایدار، بی بو و غیر سمی است. برای حمل با دست ایمن و برای محیط زیست مضر نمی‌باشد. پلی وینیل الکل در زمان کوتاه و به‌طور کامل در محیط زیست تجزیه می‌شود و همین امر باعث شده است که این ماده به‌عنوان گزینه مناسبی برای استفاده در تهیه لیگاند برای فلز پالادیوم به‌عنوان کاتالیست مطرح شود.

پلیمرهای هیبرید شده گزینه‌های بسیار مناسبی برای تهیه کاتالیست‌های هتروژن (قابل بازیافت) و استفاده دوباره از آن‌ها در واکنش‌ها هستند.

#### تهیه هیبرید پلی وینیل الکل با TEOS

مواد هیبرید شده، ترکیب‌هایی که شامل دو جز در سطح نانومتر یا مولکولی هستند. به‌طور معمول یکی از این اجزا آلی و دیگری غیر آلی (معدنی) است [۲۱]. بسیاری از مواد طبیعی از واحدهای ساختاری آلی و غیرآلی در مقیاس نانو تشکیل شده‌اند، در بیشتر موارد بخش غیرآلی مقاومت مکانیکی و ساختار کلی مواد طبیعی را سبب می‌شود، درحالی که بخش آلی پیوند بین واحدهای ساختاری سخت غیرآلی و یا بافت نرم را سبب می‌شود. مثال‌هایی از این نمونه استخوان و صدف مروارید می‌باشد [۲۲].

اولین مواد هیبرید شده رنگ‌ها بودند که از دو جز آلی و غیرآلی تشکیل شده‌اند و هزاران سال پیش از آن‌ها استفاده شده است. یک نمونه از استفاده مواد غیرآلی به‌عنوان پرکننده برای پلیمر آلی، لاستیک است [۲۳].

فرایند سل - ژل در ۱۹۳۰ میلادی توسعه یافت و به یکی از روش‌های اصلی در زمینه وسیع مواد هیبرید شده آلی - معدنی تبدیل شده است، شیمی مولکولی مواد آلی و معدنی پیشرفت‌های بزرگی در طول چند دهه ی گذشته داشته است [۲۴]. مواد هیبرید شده براساس فعل و انفعال‌های و اینترکشن‌های ممکن اتصال گونه‌های آلی و غیرآلی طبقه بندی می‌شوند [۲۵].

دسته اول: مواد هیبرید شده‌ای که اینترکشن ضعیف بین

C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N	تری اتیل آمین
HONH <sub>2</sub> .HCl	آمونیم کلرید هیدروکسیل
PdCl <sub>2</sub>	پالادیوم دی کلرید
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	متیل آکریلات
CH <sub>3</sub> CN	استونیتریل
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	سدیم بی کربنات
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	یدوبنزن

### تهیه هیبرید پلی وینیل الکل - تتراتوکسی سیلان

تتراتوکسی سیلان با نسبت جرمی ۲ به ۱ با پلی وینیل الکل هیدرولیز شده وارد واکنش شد. به طوری که تعدادی از OH های پلی وینیل الکل به صورت آزاد باقی ماند (شکل ۹).

به یک بشر ۵۰ میلی لیتری، ۳۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر و ۰/۵ گرم پلی وینیل الکل هیدرولیز شده ریخته شد. سامانه به مدت ۸ ساعت روی همزن مغناطیسی در دمای ۷۵ درجه سلسیوس قرار گرفت تا پلی وینیل الکل به طور کامل حل شود. محلول داغ صاف شد. در سوی دیگر به یک بشر همانند، ۱/۰۷۵ میلی لیتر تتراتوکسی سیلان (نسبت جرمی ۲ به ۱) و چند قطره هیدروکلریک اسید (برای انجام فرایند سل - ژل) ریخته شد. بشر دارای تتراتوکسی سیلان و هیدروکلریک اسید به محلول صاف شده افزوده شد. محلول به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس محلول گرانبه یکنواخت، به شیشه ساعت منتقل شد و برای ۲ تا ۳ روز در دمای اتاق خشک شد و با IR شناسایی شد و تشکیل هیبرید به اثبات رسید. همان گونه که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، ابتدا گروه اتوکسی توسط HCl پروتونه می شود تا به یک ترک کننده خوب تبدیل شود. سپس اکسیژن گروه هیدروکسیل پلی وینیل الکل، به عنوان نوکلئوفیل به Si حمله می کند و گروه اتوکسی که به یک ترک کننده خوب تبدیل شده خارج می شود و سرانجام اتانول وارد محیط می شود.

### اکسایش هیبرید پلی وینیل الکل - تتراتوکسی سیلان

اکسایش توسط معرف جونز انجام شد (شکل ۱۱).

تهیه معرف جونز: ۰/۵ گرم سدیم دی کرومات در ۱۵ میلی لیتر آب دوبار تقطیر حل شد. سپس ۴، ۵ قطره سولفوریک اسید به عنوان کاتالیست به آن افزوده شد.

برتری این روش اسپکتروسکوپی نسبت به سایر روش ها، تند بودن پاسخ دهی می باشد. مهمترین برتری این طیف سنجی نسبت به سایر روش ها مانند TEM، XRD، IR، UV-Vis، اسپکتروسکوپی رامان و TGA این است که برای تعیین ترکیبها به طور مستقیم از این روش ها نمی توان استفاده کرد. اما از روش MS می توان استفاده نمود. همچنین استفاده از این روش برای تجزیه و شناسایی فرآورده و بازده واکنش، به خالص سازی نیاز ندارد، چون هدف تشکیل فرآورده و بازده واکنش است که با استفاده از پیک های به دست آمده از طیف سنجی کروماتوگرافی گازی و طیف سنجی جرمی قابل دستیابی است. با استفاده از طیف سنجی جرمی به عنوان آشکار ساز امکان شناسایی پیک های کروماتوگرام گازی فراهم می شود. از مقایسه الگوهای شکست پیوند و طیف جرمی نمونه با طیف جرمی موجود در کتابخانه دستگاه، ساختار ترکیب مجهول را می توان تعیین نمود [۳۶، ۳۷].

### بخش تجربی

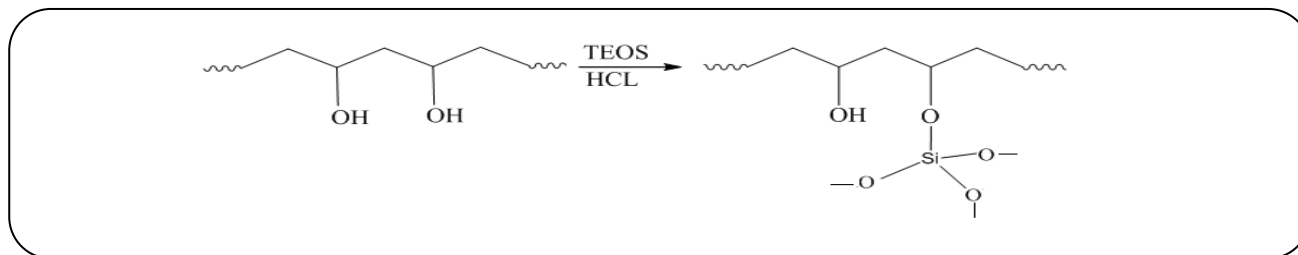
#### دستگاهها

برای شناسایی مواد تهیه شده از دستگاه های زیر استفاده شد: طیف های IR با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر نیکولت<sup>(۱)</sup> ۳۲۰ به صورت قرص یا فیلم بر روی قرص KBr ثبت شدند. طیف های UV-Vis با استفاده از اسپکتروفوتومتر PC ۱۶۵۰ - UV شیمادزو، به ثبت رسیدند. نقطه ذوب به وسیله دستگاه الکتروترمال مدل ۹۳۰۰ اندازه گیری شد. حمام فراصوت (مدل RS ۲۲ کیلوهرتز، ساخت ایتالیا) برای پخش مواد در حلال مورد استفاده قرار گرفت. طیف GC به وسیله دستگاه طیف سنجی کروماتوگرافی گازی (GC) (مدل Agilent 7890، ساخت آمریکا) و طیف سنجی جرمی (GC-Mass) (مدل Agilent 5978، ساخت آمریکا) تهیه شد.

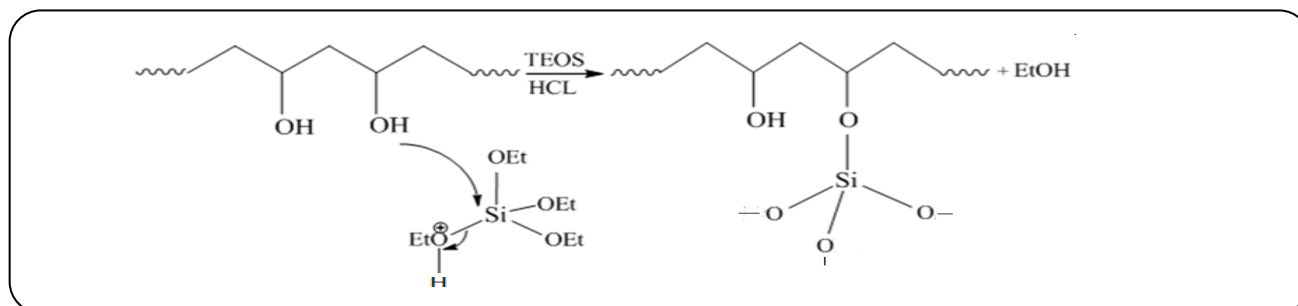
### مواد شیمیایی مورد نیاز

(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub>	پلی وینیل الکل
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	سدیم دی کرومات
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	سولفوریک اسید
C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Si	تتراتوکسی سیلان
HCl	هیدروکلریک اسید

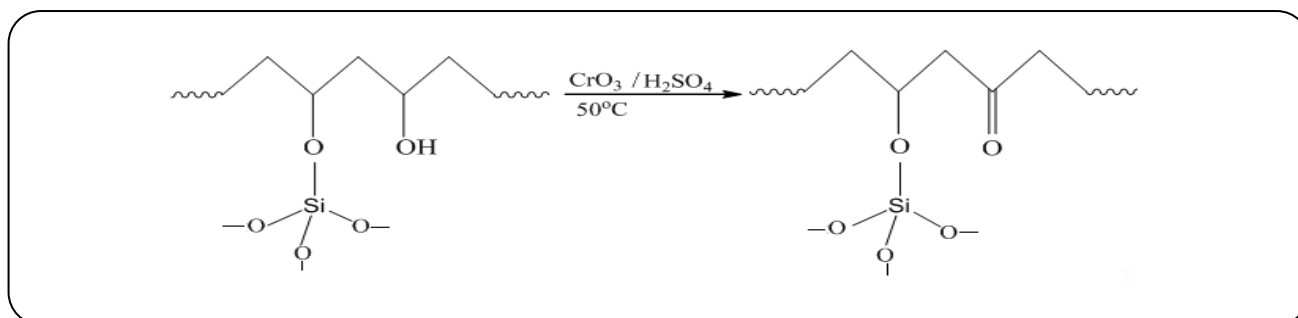
(۱) Nicolet



شکل ۹ - تهیه هیبرید پلی وینیل الکل - تترااتوکسی سیلان.



شکل ۱۰ - مکانیسم واکنش تهیه هیبرید (پلی وینیل الکل - تترا اتوکسی سیلان).



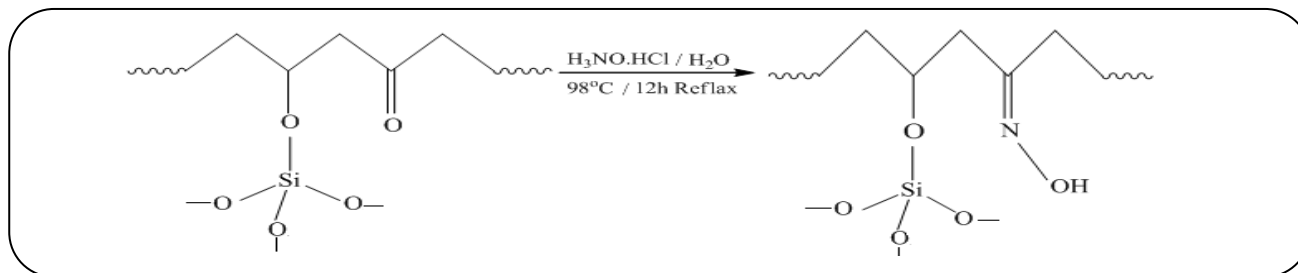
شکل ۱۱ - اکسیداسیون هیبرید پلی وینیل الکل - تترا اتوکسی سیلان

نیز جذب در دو ناحیه دیده شد.

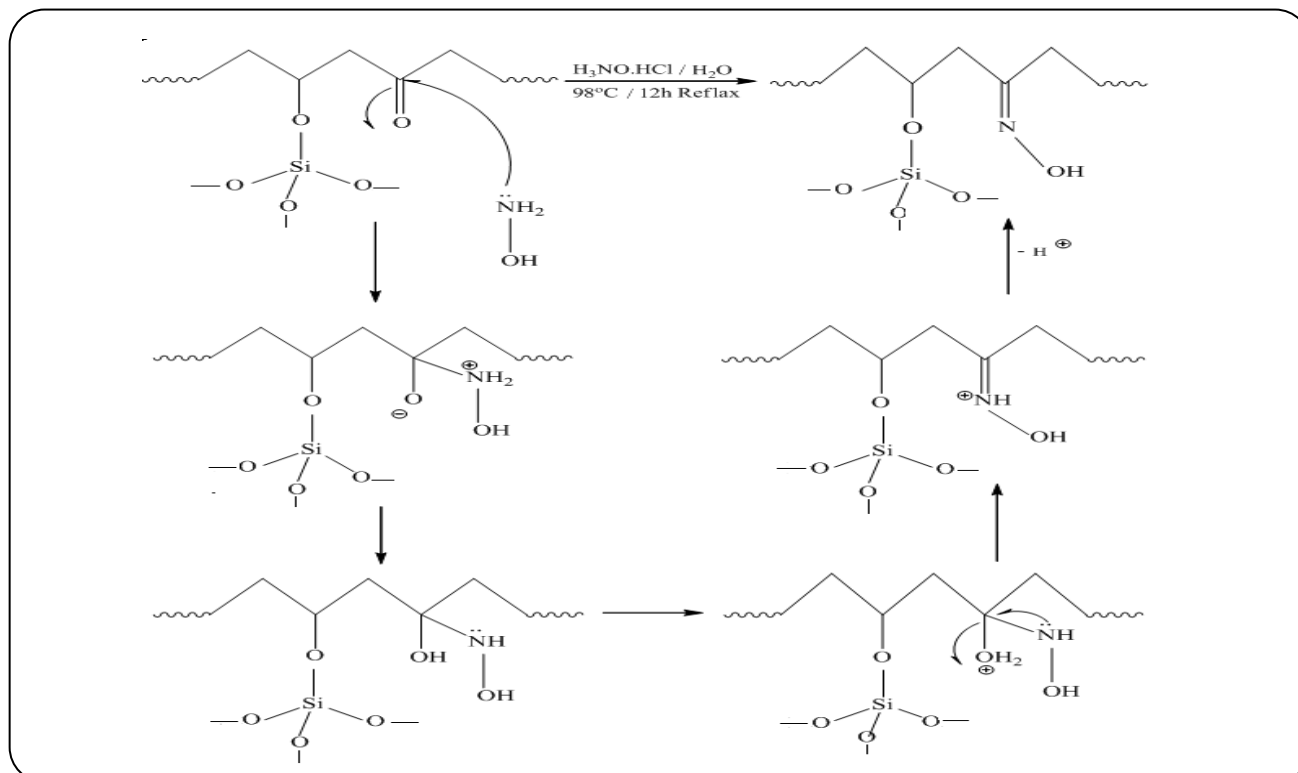
#### تهیه اکسیم با استفاده از هیبرید اکسید شده و آمونیوم کلرید هیدروکسیل

به یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری، ۰/۱ گرم هیبرید اکسید شده و ۱۵ میلی لیتر آب دوبار تقطیر ریخته شد و همچنین ۲ میلی لیتر آمونیوم کلرید هیدروکسیل حل شده در آب به آن افزوده شد. سامانه به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۹۸ درجه سلسیوس تحت بازروانی قرار گرفت. پس از آن محلول به مدت ۲ ساعت در حمام یخ نگهداری شد. رسوبی سفیدرنگ به دست آمد که با صاف کردن از حلال جدا شد. به منظور خالص سازی بیشتر، رسوب به دست آمده با آب دو بار تقطیر شستشو داده شد از آنجا که اکسیم به دست آمده از هیبرید در آب حل نمی شود و آمونیوم کلرید هیدروکسیل

اکسایش در محیطی بدون حضور اکسیژن انجام شد. در یک ظرف با قابلیت مهرموم شدن، ۰/۳ گرم از هیبرید تهیه شده قرار داده شد، سپس چند قطره از معرف جونز تهیه شده به آن افزوده شد. بعد از چند دقیقه گرمای ملایم (دمای ۳۰-۴۰ درجه سلسیوس)، محلول معرف جونز از نارنجی به سبز تغییر رنگ داد که نشان دهنده ی احیای  $Cr^{+6}$  به  $Cr^{+3}$  می باشد. در نتیجه هیبرید را اکسید می کند. این عمل چندین بار تکرار شد تا سرانجام تغییر رنگی در محلول نارنجی رنگ جونز دیده نشد. برتری استفاده از هیبرید پلی وینیل الکل نسبت به پلی وینیل الکل این است که هیبرید در معرف جونز حل نمی شود. بنابراین رنگ سبز هیبرید در زمان شستشو توسط آب دوبار تقطیر، از بین رفت. از هیبرید مورد نظر طیف IR گرفته شد و حضور گروه کربونیل به اثبات رسید. با طیف UV-Vis



شکل ۱۲ - شمای کلی از واکنش هیبرید اکسید شده با آمونیوم کلرید هیدروکسیل.



شکل ۱۳ - مکانیسم تشکیل اکسیم از هیبرید اکسید شده با آمونیوم کلرید هیدروکسیل.

به مدت ۶ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و توسط همزن مغناطیسی به هم زده شد تا پالادیوم دی کلرید حل شود. برای بهتر حل شدن آن چند قطره هیدروکلریک اسید افزوده شد. در سوی دیگر

به یک بشر ۰/۰۵ گرم از لیگاند تهیه شده (هیبرید اکسید شده - هیدروکسیل آمین) و ۱۵ میلی لیتر آب دوبار تقطیر افزوده شد. سامانه به مدت ۳ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا با هم زدن توسط همزن مغناطیسی تا حد ممکن حل شود. پس از آن، به فاصله‌های زمانی نیم تا یک ساعت، هر بار مقدار ۲ میلی لیتر از محلول پالادیوم دی کلرید به آن افزوده شد. با استفاده از

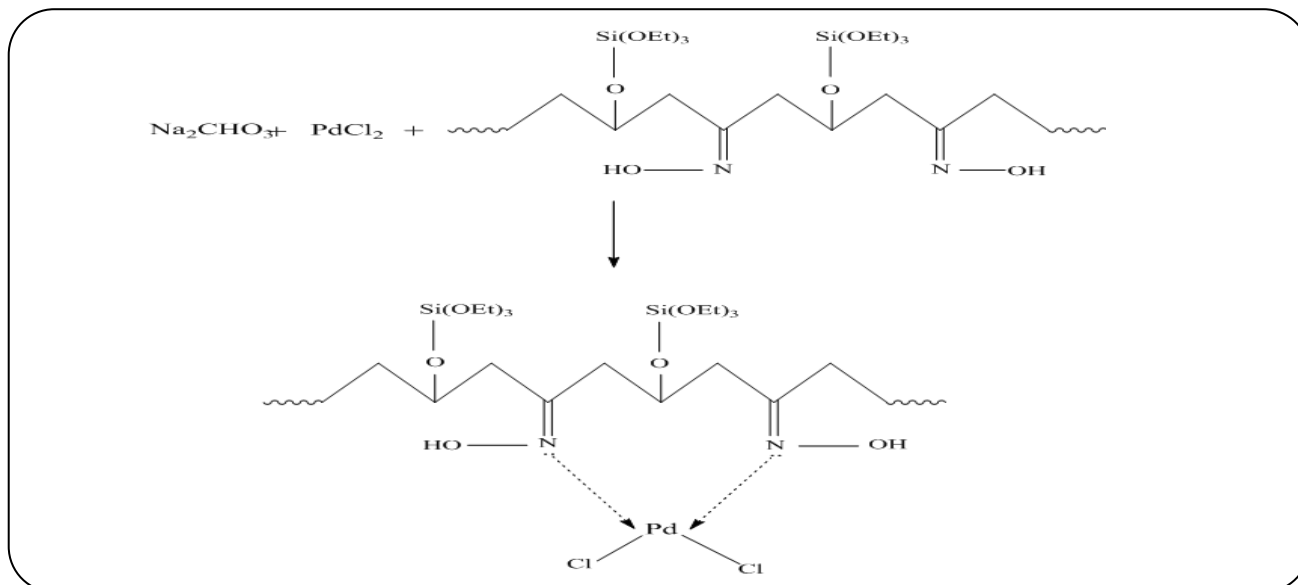
قابلیت حل شدن در آب دارد، بنابراین با شستشو و به دنبال آن جداسازی با نیروی قوه‌ی گریز از مرکز، رسوب از آب جدا شد و پس از خشک شدن تجزیه شد.

در شکل ۱۳ مکانیسم تشکیل اکسیم از هیبرید اکسید شده با آمونیوم کلرید هیدروکسیل نشان داده شده است.

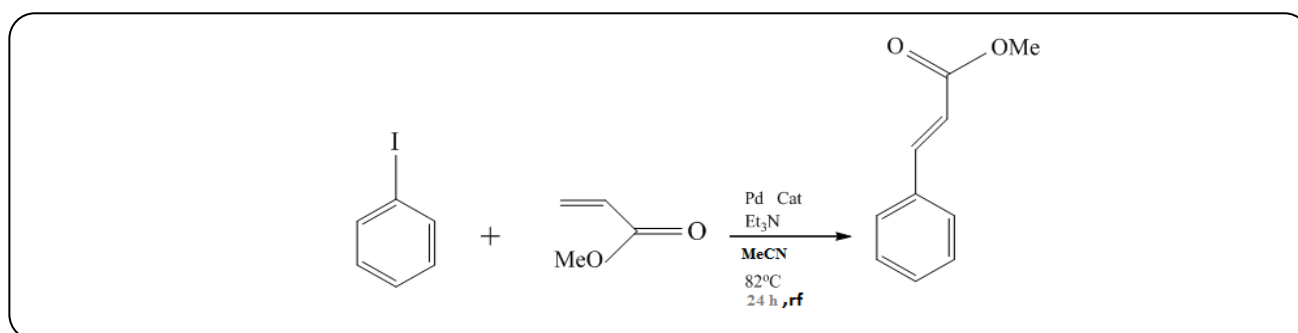
#### تهیه کمپلکس [هیبرید - آمونیوم کلرید] هیدروکسیل پالادیوم دی کلرید

به یک بشر، ۱ گرم سدیم بی‌کربنات و ۱۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر برای تهیه محلول ۱۰ درصد سدیم بی‌کربنات ریخته شد. سپس ۰/۰۱ گرم پالادیوم دی کلرید به آن افزوده شد. سامانه





شکل ۱۴- چگونگی تشکیل کمپلکس [هیبرید - آمونیوم کلرید هیدروکسیل] پالادیوم دی کلرید.



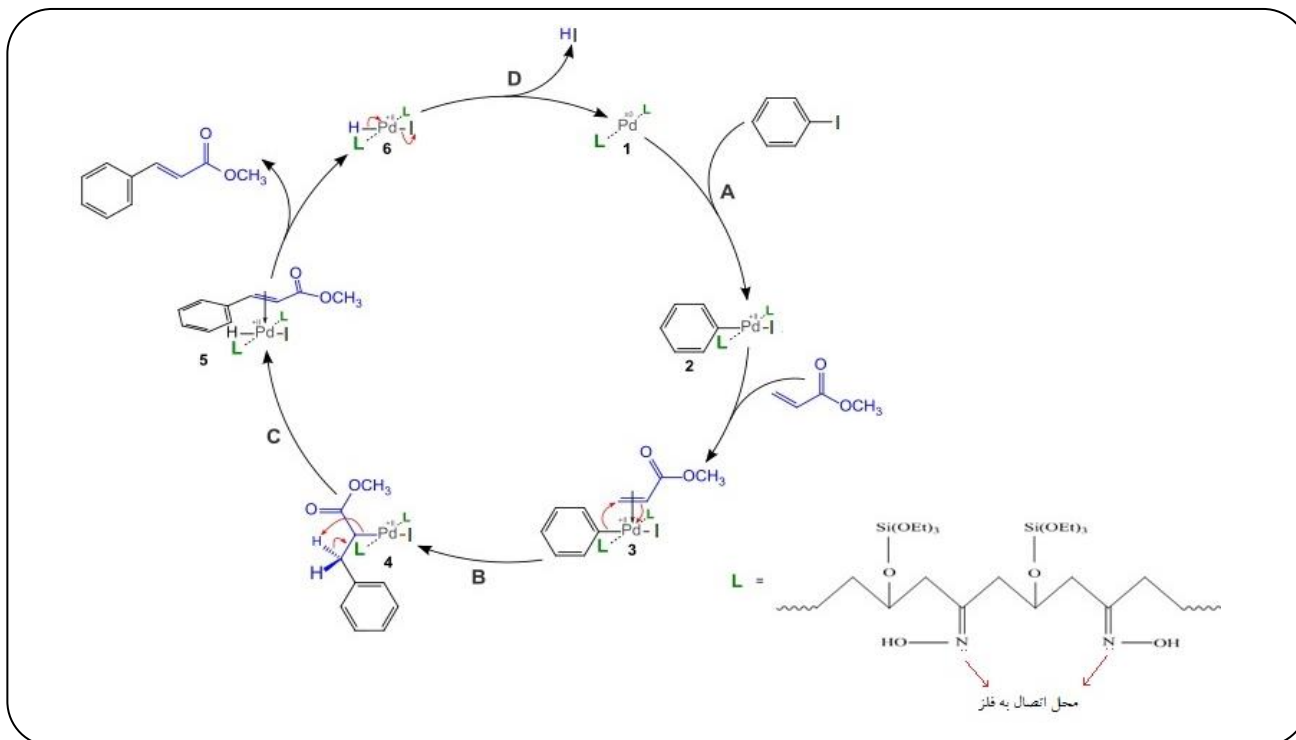
شکل ۱۵- واکنش جفت شدن یدوبنزن با متیل آکریلات کاتالیز شده با کمپلکس پالادیوم.

متیل آکریلات به این محلول افزوده شد و پس از آن ۰/۱ میلی لیتر تری اتیل آمین به عنوان باز و سرانجام ۰/۰۰۴ گرم کمپلکس [هیبرید - آمونیوم کلرید هیدروکسیل] دی کلرید پالادیوم به عنوان کاتالیست افزوده شد. سامانه به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۲ درجه سلسیوس بازروانی شد. پس از این مدت، کاتالیست به صورت ذره‌های ریز جامد، توسط دستگاه قوه‌ی گریز از مرکز از محلول دارای فراورده‌ی واکنش جدا شد. به این ترتیب در پایان واکنش (بعد از ۲۴ ساعت) کاتالیست بدون مصرف شدن در واکنش، بازیافت شد و محلول نیز توسط طیف سنجی کروماتوگرافی گازی شناسایی شد. واکنش مربوطه در شکل ۱۵ نشان داده شده است.

همچنین چرخه واکنش هک در حضور کاتالیست جدید در شکل ۱۶ نشان داده شده است.

طیف UV روند جذب لیگاند توسط فلز بررسی شد. سپس محلول به دست آمده صاف شد و رسوب نارنجی مایل به زرد از حلال جدا شد. برای زدودن پالادیوم اضافه در محیط، رسوب با آب شستشو داده شد. پس از خشک شدن، رسوب توسط طیف IR شناسایی شد. این کمپلکس حلالیت ناچیزی در آب دارد و نقطه ذوب آن نیز ۲۴۵ درجه سلسیوس می‌باشد. در شکل ۱۴ چگونگی تشکیل کمپلکس [هیبرید- هیدروکسیل آمونیوم کلرید] پالادیوم دی کلرید دیده می‌شود.

**واکنش هک (جفت شدن یدوبنزن با متیل آکریلات) با استفاده از کمپلکس [هیبرید - آمونیوم کلرید هیدروکسیل] پالادیوم دی کلرید**  
 ۰/۰۶ میلی لیتر یدوبنزن و ۳ میلی لیتر استونیتریل به عنوان حلال به یک بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری ریخته شد سپس ۰/۰۵ میلی لیتر

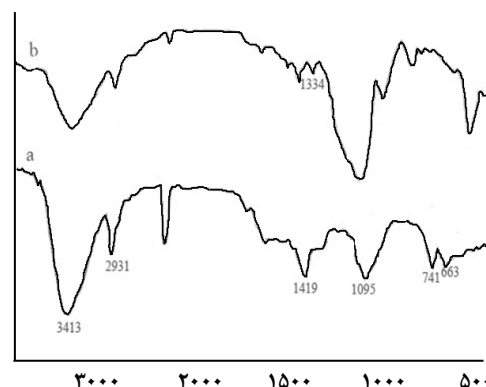


شکل ۱۶- چرخه‌ی واکنش هک با حضور کاتالیست جدید.

موجود در ناحیه ۱۳۳۴ مربوط به ارتعاش‌های خمشی  $\text{CH}_3$  گروه اتوکسی تترا اتوکسی سیلان، در شکل دیده می‌شود.

#### بررسی طیف IR اکسایش هیبرید پلی وینیل الکل-تترا اتوکسی سیلان

با توجه به شکل ۱۸ در طیف IR مربوط به هیبرید پلی وینیل الکل - تترا اتوکسی سیلان اکسید شده، (C) پیک مربوط به گروه کربونیل در ناحیه ۱۷۲۲ ظاهر شده است.



شکل ۱۷- (a) طیف IR پلی وینیل الکل هیدرولیز شده. (b) طیف IR هیبرید پلی وینیل الکل- تترا اتوکسی سیلان

#### بررسی طیف UV-vis اکسایش هیبرید پلی وینیل الکل -

##### تترا اتوکسی سیلان

با توجه به شکل ۱۹، همان‌گونه که دیده می‌شود، در طیف UV مربوط به هیبرید پلی وینیل الکل- تترا اتوکسی سیلان (a)، جذبی دیده نمی‌شود و در طیف UV مربوط به هیبرید اکسید شده (b)، یک پیک جذب در ناحیه ۳۶۰ مربوط به انتقال  $n \rightarrow \pi^*$  پیک جذب دیگر در ناحیه ۲۷۵ مربوط به انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  گروه کربونیل، دیده می‌شود.

#### بررسی طیف IR اکسید از هیبرید اکسید شده با آمونوم کلرید هیدروکسیل

همان‌گونه که در شکل ۲۰ دیده می‌شود، طیف IR مربوط به اکسید به دست آمده از واکنش هیبرید اکسید شده و

#### بحث و نتیجه‌ها

##### بررسی طیف IR هیبرید پلی وینیل الکل - تترا اتوکسی سیلان

همان‌گونه که در شکل ۱۴ دیده می‌شود، در طیف IR مربوط به هیبرید تشکیل شده (b) شدت پیک ناحیه ۳۴۱۳ مربوط به گروه هیدروکسیل پلی وینیل الکل، به دلیل شرکت نیمی از گروه‌های هیدروکسیل در واکنش، کمتر شده است. همچنین پیک

آمونیم کلرید هیدروکسیل (b)، پیک مربوط به فرکانس کششی پیوند دوگانه  $N=C$ ، در ناحیه ۱۶۵۱ ظاهر شده است.

### بررسی طیف UV-vis اکسیم از هیبرید اکسید شده با آمونیم کلرید هیدروکسیل

با توجه به شکل ۲۱، همان گونه که دیده می شود، در طیف UV مربوط به هیبرید پلی وینیل الکل - تترا اتوکسی سیلان (a)، جذبی دیده نمی شود و در طیف UV مربوط به هیبرید اکسید شده ترکیب شده با هیدروکسیل آمونیم کلرید (اکسیم) (b)، یک پیک جذبی در ناحیه ۳۸۰ nm مربوط به انتقال  $n \rightarrow \pi^*$  پیک جذبی دیگر در ناحیه ۲۹۰ nm مربوط به انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  دیده می شود.

### بررسی طیف IR کمپلکس [هیبرید - آمونیم کلرید هیدروکسیل] پالادیوم دی کلرید

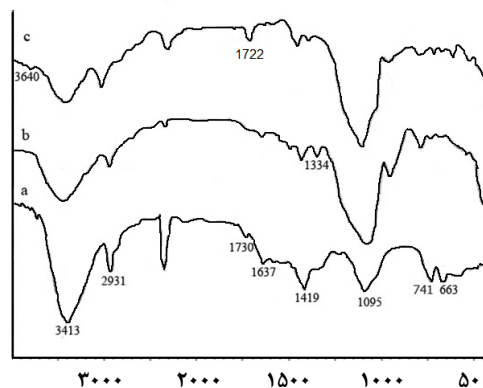
همان گونه در شکل ۲۲ دیده می شود، در طیف IR مربوط به اکسیم به دست آمده از واکنش هیبرید اکسید شده و هیدروکسیل آمونیم کلرید (b)، پیک مربوط به فرکانس کششی پیوند دوگانه  $N=C$ ، در ناحیه ۱۶۵۱ ظاهر شده است. در طیف IR مربوط به کمپلکس [هیبرید - آمونیم کلرید هیدروکسیل] پالادیوم دی کلرید (c) نیز پیک مربوط به فرکانس کششی پیوند دوگانه  $N=C$ ، در ناحیه ۱۶۵۵ دیده می شود.

### بررسی طیف UV-vis کمپلکس [هیبرید - آمونیم کلرید هیدروکسیل] پالادیوم دی کلرید

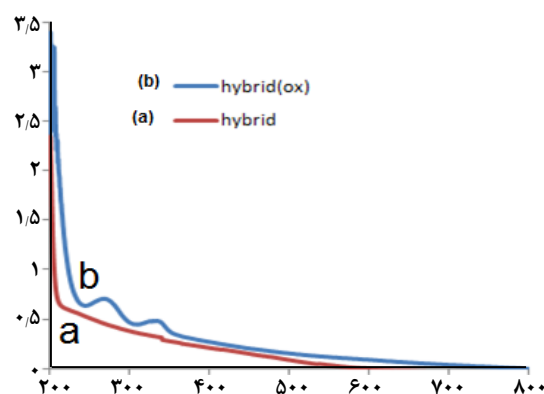
با توجه به شکل ۲۳، طیف UV لیگاند (هیبرید اکسید شده - هیدروکسیل آمین) دارای دو پیک جذبی در دو ناحیه ۲۹۰ nm و ۳۶۰ nm می باشد. در پی افزودن متوالی فلز پالادیوم به لیگاند، دو پیک جذبی لیگاند به یک پیک در ناحیه ۳۱۰ nm تغییر یافته است. شکل ظاهری طیف مربوط به لیگاند - پالادیوم به تقریب شبیه پالادیوم است با این تفاوت که پیک موجود در ناحیه ۴۲۰ nm پالادیوم حذف شده است.

### واکنش جفت شدن هک بین یدوبزنز و متیل آکریلات

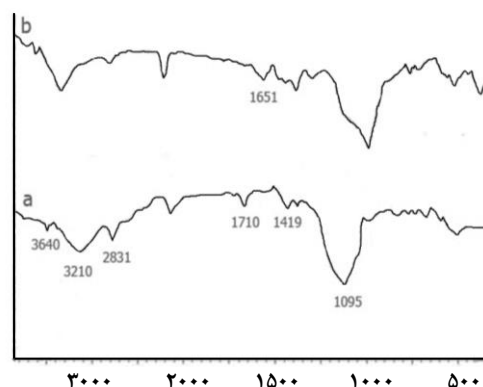
از واکنش جفت شدن یدوبزنز با متیل آکریلات کاتالیز شده با کمپلکس پالادیوم تهیه شده در مرحله های پیشین، ترکیب متیل سینامات با بازده ۹۵ درصد به دست آمد (شکل ۲۴).



شکل ۱۸- (a) طیف IR پلی وینیل الکل هیدرولیز شده. (b) طیف IR هیبرید پلی وینیل الکل - تترا اتوکسی سیلان. (c) طیف IR هیبرید پلی وینیل الکل - تترا اتوکسی سیلان اکسید شده.



شکل ۱۹- (a) طیف UV هیبرید پلی وینیل الکل - تترا اتوکسی سیلان و (b) طیف UV هیبرید اکسید شده.



شکل ۲۰- (a) طیف IR هیبرید اکسید شده، (b) طیف IR اکسیم از هیبرید اکسید شده با آمونیم کلرید هیدروکسیل.

### بررسی طیف GC-Mass به دست آمده از واکنش جفت شدن هک بین یدوبنزن با متیل آکریلات

شکل ۲۵، طیف GC مربوط به این واکنش می‌باشد که در آن پیک A نشان دهنده استونیتریل، پیک B نشان دهنده متیل آکریلات، پیک C نشان دهنده تری اتیل آمین، D نشان دهنده یدوبنزن و پیک E نشان دهنده فرآورده واکنش می‌باشد.

طیف جرمی پیک A شکل ۲۶، نشان دهنده حلال استونیتریل است که در آن قله  $m/z=41$  نشان دهنده جرم مولکولی (پیک یون مولکولی) استونیتریل می‌باشد.

طیف جرمی پیک B شکل ۲۷، مربوط به واکنشگر متیل آکریلات می‌باشد که در آن قله  $m/z=85$  نشان دهنده جرم مولکولی متیل آکریلات می‌باشد. قله  $m/z=55$  مربوط به جدا شدن گروه متوکسی از متیل آکریلات می‌باشد.

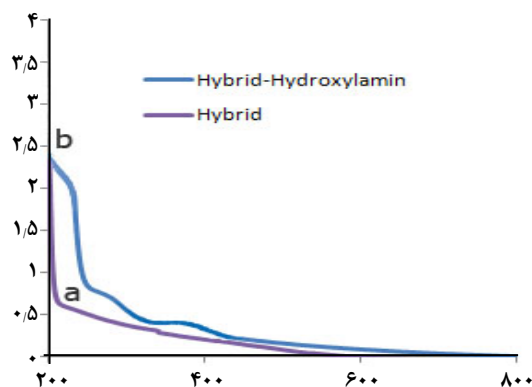
طیف جرمی پیک C شکل ۲۸، مربوط به باز تری اتیل آمین است که در آن قله  $m/z=101$  نشان دهنده جرم مولکولی تری اتیل آمین می‌باشد. قله  $m/z=86$  مربوط به جدا شدن یون متیل می‌باشد. قله  $m/z=72$  نشان دهنده جدا شدن یون اتیل می‌باشد.

طیف جرمی پیک D شکل ۲۹، مربوط به واکنشگر یدوبنزن می‌باشد، که در آن قله  $m/z=204$  نشان دهنده جرم مولکولی یدوبنزن می‌باشد. قله  $m/z=127$  مربوط به ید، قله  $m/z=77$  مربوط به حلقه فنیل و قله  $m/z=51$  جدا شدن گروه استیلن از فنیل می‌باشد.

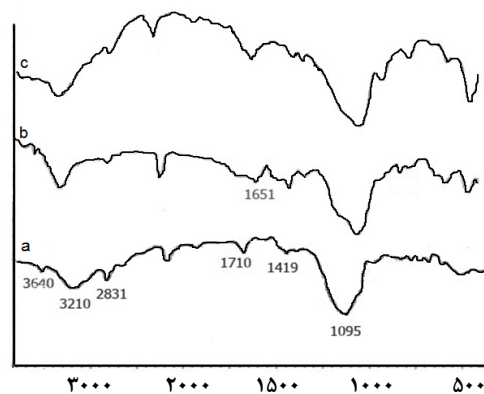
طیف جرمی پیک E شکل ۳۰، نشان دهنده فرآورده واکنش هک (متیل سینامات) می‌باشد که در آن قله  $m/z=162$  مربوط به جرم مولکولی متیل سینامات می‌باشد. قله  $m/z=131$  در اثر حذف گروه متوکسی ایجاد می‌شود، جدایی گروه متیل استر سبب به وجود آمدن قله  $m/z=103$  می‌شود. قله  $m/z=77$  نشان دهنده حضور گروه فنیل در ساختار متیل سینامات می‌باشد. قله  $m/z=51$  مربوط به جز شدن حلقه فنیل و جدایی استیلن از آن می‌باشد.

### نتیجه گیری

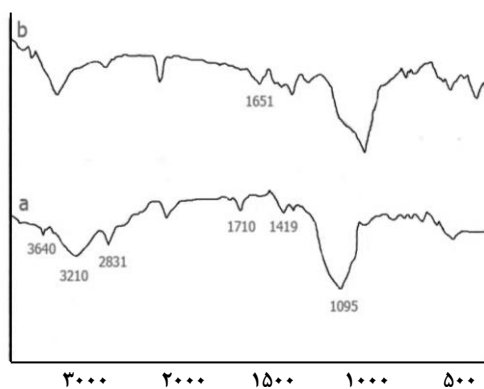
با توجه به کاربرد گسترده‌ی کمپلکس‌های پالادیوم، به‌عنوان کاتالیست، در واکنش‌هایی که طی آن مواد اولیه‌ی مورد نیاز صنایع پتروشیمی، داروسازی و همچنین بخش کشاورزی تهیه می‌شود، رایجی راهکارهای مفید و مقرون به صرفه می‌تواند به پیشبرد



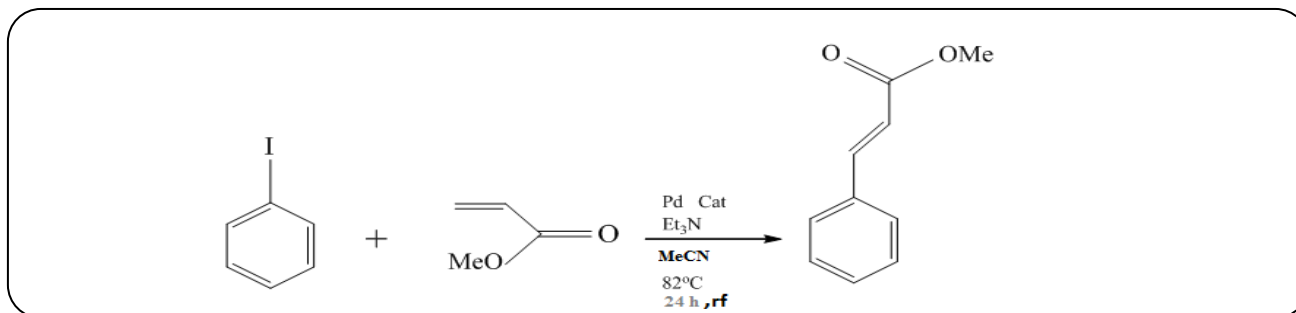
شکل ۲۱- (a) طیف UV مربوط به هیبرید پلی وینیل الکل - تترا اتوکسی سیلان و (b) طیف UV مربوط به هیبرید اکسید شده ترکیب شده با هیدروکسیل آمونیوم کلرید (اکسیم).



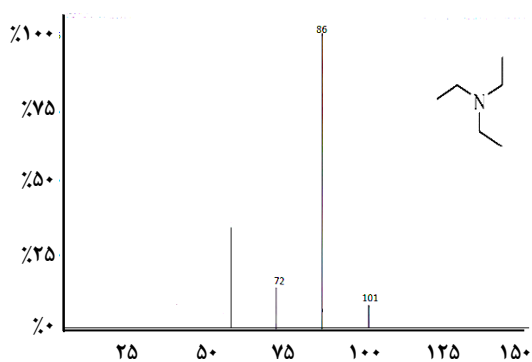
شکل ۲۲- (a) طیف IR هیبرید اکسید شده، (b) طیف IR اکسیم از هیبرید اکسید شده با هیدروکسیل آمونیوم کلرید، (c) طیف IR کمپلکس [هیبرید-هیدروکسیل آمونیوم کلرید] پالادیوم دی کلراید



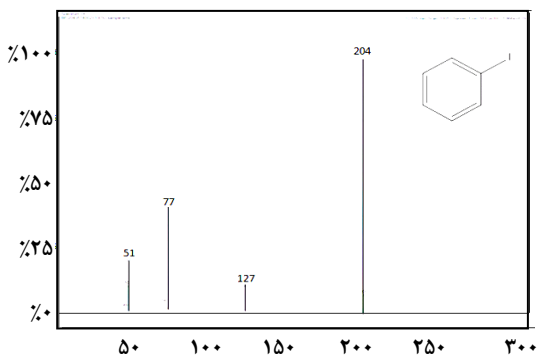
شکل ۳۰- (a) طیف UV پالادیوم، (b) طیف UV هیبرید - هیدروکسیل آمین متصل شده به پالادیوم، (c) طیف UV هیبرید - هیدروکسیل آمین.



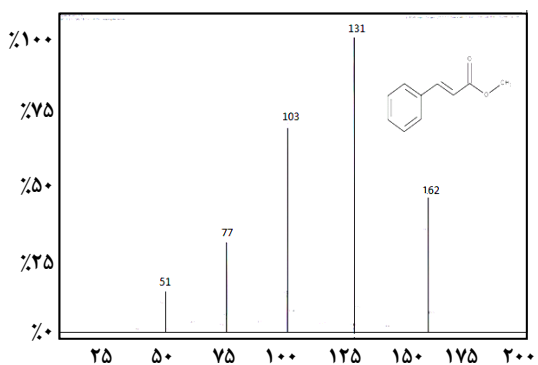
شکل ۲۴- واکنش جفت شدن یدوبنزن با متیل آکریلات کاتالیز شده با کمپلکس پالادیوم



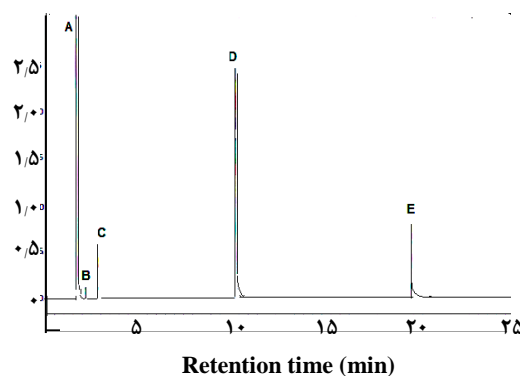
شکل ۲۸- طیف جرمی پیک C، مربوط به باز تری اتیل آمین.



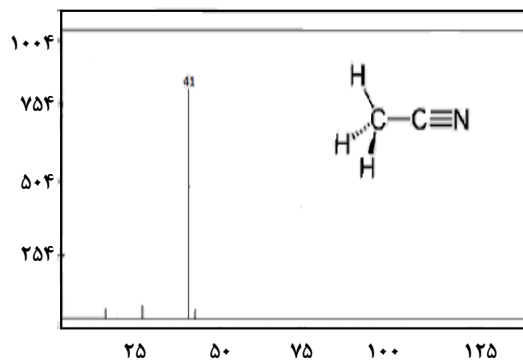
شکل ۲۹- طیف جرمی پیک D، مربوط به واکنشگر یدوبنزن.



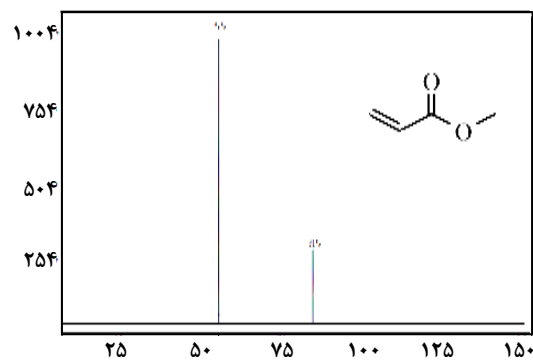
شکل ۳۰- طیف جرمی پیک E نشان دهنده محصول واکنش هک (متیل سیانامات).



شکل ۲۵- طیف GC مربوط به واکنش هک.



شکل ۲۶- طیف جرمی پیک A نشان دهنده حلال استونیتریل.



شکل ۲۷- طیف جرمی پیک B، مربوط به واکنشگر متیل آکریلات.

هیبرید تهیه شد تا مشکل جداسازی پس از واکنش های شیمیایی مرتفع شود. تشکیل فراورده‌ی مورد نظر (متیل سینامات) توسط دستگاه GC-Mass به اثبات رسید.

و توسعه‌ی این صنایع کمک کند. بنابراین، با استفاده از پلی وینیل الکل به‌عنوان یکی از رایج ترین و ارزان ترین پلیمرها، و با انجام سلسله واکنش‌های شیمیایی و اصلاح آن، لیگاند برای پالادیوم و سرانجام برای انجام واکنش جفت شدن تهیه شد، برای اینکه پلیمر حمایت کننده‌ی طراحی شده مناسب‌تر باشد، به‌صورت

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۶/۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۴/۱

## مراجع

- [1] Fischer C., Koenig B., [Palladium-and Copper-Mediated N-Aryl Bond Formation Reactions for the Synthesis of Biological Active Compounds](#), *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, **7**(1): 59-74 (2011).
- [2] Torborg C., Beller M., [Recent Applications of Palladium-Catalyzed Coupling Reactions in the Pharmaceutical, Agrochemical, and Fine Chemical Industries](#), *Advanced Synthesis & Catalysis*, **351**(18):3027-3043 (2009).
- [3] Moncho S., Ujaque G., Lledós A., Espinet P., [When are Tricoordinated PdII Species Accessible? Stability Trends and Mechanistic Consequences](#), *Chemistry-A European Journal*, **14**(29): 8986-8994 (2008).
- [4] Skarżyńska A., Trzeciak A. M., Siczek M., [Palladium Complexes with Hydrophosphorane Ligands \(HP~ O and HP~ N\), Catalysts for Heck Cross-Coupling Reactions](#), *Inorganica Chimica Acta*, **365**(1): 204-210 (2011).
- [5] Chaudhari K.R., Wadawale A. P., Jain V.K., [Isolation of Chloro-Bridged Arylpalladium Complexes, \[Pd 2 Ar 2 \(μ-Cl\) 2 \(PR 3\) 2\]](#), in [Palladium Catalyzed C-C Cross Coupling Reaction of Triarylbi-muth with Arylhalides](#), *Journal of Organometallic Chemistry*, **698**: 15-21(2012).
- [6] Nicolaou K.C., Bulger P.G., Sarlah D., [Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions in Total Synthesis](#), *Angewandte Chemie International Edition*, **44**(29): 4442-4489 (2005).
- [7] Pal A., Ghosh R., Adarsh N. N., Sarkar A., [Pyrazole-Tethered Phosphine Ligands for Pd \(0\): Useful Catalysts for Stille, Kumada and Hiyama Cross-Coupling Reactions](#), *Tetrahedron*, **66**(29): 5451-5458 (2010).
- [8] Trzeciak A.M., Ziolkowski J.J., [Structural and Mechanistic Studies of Pd-Catalyzed C C Bond Formation: The Case of Carbonylation and Heck Reaction](#), *Coordination Chemistry Reviews*, **249**(21): 2308-2322 (2005).
- [9] Bloome K.S., McMahan R.L., Alexanian E.J., [Palladium-catalyzed Heck-Type Reactions of Alkyl Iodides](#), *Journal of the American Chemical Society*, **133**(50): 20146-20148 (2011).
- [10] Ruan J., Saidi, O., Iggo, J. A., Xiao, J., [Direct Acylation of Aryl Bromides with Aldehydes by Palladium Catalysis](#), *Journal of the American Chemical Society*, **130**(32): 10510-10511 (2008).

- [11] Kantchev E.A.B., Peh G.R., Zhang C., Ying J.Y., [Practical Heck-Mizoroki Coupling Protocol for Challenging Substrates Mediated by an N-Heterocyclic Carbene-Ligated Palladacycle](#), *Organic Letters*, **10**(18): 3949-3952 (2008).
- [12] Lipshutz B.H., Taft B.R., [Heck Couplings at Room Temperature in Nanometer Aqueous Micelles](#), *Organic Letters*, **10**(7): 1329-1332 (2008).
- [13] Molnár Á., [Efficient, Selective, and Recyclable Palladium Catalysts in Carbon-Carbon Coupling Reactions](#), *Chemical Reviews*, **111**(3): 2251-2320 (2011).
- [14] Cho J. H., Shaughnessy K. H., [Aqueous-Phase Heck Coupling of 5-Iodouridine and Alkenes under Phosphine-Free Conditions](#), *Synlett*, **20**: 2963-2966 (2011).
- [15] Karimi B., Behzadnia H., Farhangi E., Jafari E., Zamani A., [Recent Application of Polymer Supported Metal Nanoparticles in Heck, Suzuki and Sonogashira Coupling Reactions](#), *Current Organic Synthesis*, **7**(6): 543-567 (2010).
- [16] Clapham B., Reger T.S., Janda K.D., [Polymer-Supported Catalysis in Synthetic Organic Chemistry](#), *Tetrahedron*, **57**(22):4637-4662 (2001).
- [17] Kobayashi S., Akiyama R., [New Methods for High-Throughput Synthesis](#), *Pure and Applied Chemistry*, **73**(7): 1103-1111(2001).
- [18] Altava B., Burguete M.I., Garcia-Verdugo E., Luis S.V., Vicent M.J., Mayoral J.A., [Supported Chiral Catalysts: the Role of the Polymeric Network](#), *Reactive and Functional Polymers*, **48**(1): 25-35 (2001).
- [19] Anyanwu U.K., Venkataraman D., [Effect of Spacers on the Activity of Soluble Polymer Supported Catalysts for the Asymmetric Addition of Diethylzinc to Aldehydes](#), *Tetrahedron Letters*, **44**(34): 6445-6448 (2003).
- [20] Fromageau J., Brusseau E., Vray D., Gimenez G., Delachartre P., [Characterization of PVA Cryogel for Intravascular Ultrasound Elasticity Imaging](#), *Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, IEEE Transactions*, **50**.10: 1318-1324(2003).
- [21] Wen J., Wilkes G.L., [Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach](#), *Chemistry of Materials*, **8**(8): 1667-1681 (1996).
- [22] Wen J., Vasudevan V. J., Wilkes G. L., [Abrasion Resistant Inorganic/Organic Coating Materials Prepared by the Sol-Gel Method](#), *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **5**(2): 115-126 (1995).
- [23] Wung C.J., Pang Y., Prasad P.N., Karasz F.E., [Poly \(p-phenylene vinylene\)-Silica Composite: A Novel Sol-Gel Processed Non-Linear Optical Material for Optical Waveguides](#), *Polymer*, **32**(4): 605-608 (1991).
- [24] Sayed Hossein Tohidi; Garnik Grigoryan; Verzhine Sarkeziyan; Farhood Ziaie., [Effect of Concentration and Thermal Treatment on the Properties of Sol-Gel Derived CuO/SiO<sub>2</sub> Nanostructure](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **29**( 2): 27-35 (2010).

- [25] Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O., [Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid by Montmorillonite Intercalated with  \$\epsilon\$ -Caprolactam](#), *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **31**(4): 983-986 (1993).
- [26] Suzuki F., Nakane K., Piao J.S., [Formation of A Compatible Composite of Silica/Poly \(Vinyl Alcohol\) Through the Sol-Gel Process and a Calcinated Product of the Composite](#), *Journal of Materials Science*, **31**(5): 1335-1340 (1996).
- [27] Nakane K., Takahashi A., Sakashita K., Suzuki F., [Drawing of Silica/Poly \(vinyl alcohol\) Composite and Pore Structure of Silica Gel Obtained from the Composite](#), *Fiber Journal*, **52**(11): 598-604 (1996).
- [28] Yano S., Kurita K., Iwata K., Furukawa T., Kodomari M., [Structure and Properties of Poly \(vinyl alcohol\)/Tungsten Trioxide Hybrids](#), *Polymer*, **44**(12): 3515-3522 (2003).
- [29] Mino T., Shirae Y., Sasai Y., Sakamoto M., Fujita T., [Phosphine-Free Palladium Catalyzed Mizoroki-Heck Reaction Using Hydrazone as A Ligand](#), *The Journal of Organic Chemistry*, **71**(18): 6834-6839 (2006).
- [30] Jung I. G., Son S. U., Park K. H., Chung K. C., Lee J. W., & Chung Y. K., [Synthesis of Novel Pd-NCN Pincer Complexes Having Additional Nitrogen Coordination Sites and Their Application as Catalysts for the Heck Reaction](#), *Organometallics*, **22**(23): 4715-4720 (2003).
- [31] Firouzabadi H., Iranpoor N., Gholinejad M., [2-Aminophenyl Diphenylphosphinite as A New Ligand for Heterogeneous Palladium-Catalyzed Heck-Mizoroki Reactions in Water in the Absence of Any Organic Co-Solvent](#), *Tetrahedron*, **65**(34): 7079-7084 (2009).
- [32] Lipshutz B.H., Ghorai S., [Transition Metal Catalyzed Cross-Couplings Going Green-In Water at Room Temperature](#), *ChemInform*, **40**(41):i (2009).
- [33] Lamblin M., Nassar-Hardy L., Hierso J. C., Fouquet E., Felpin F.X., [Recyclable Heterogeneous Palladium Catalysts in Pure Water: Sustainable Developments in Suzuki, Heck, Sonogashira and Tsuji-Trost Reactions](#), *Advanced Synthesis & Catalysis*, **352**(1): 33-79 (2010).
- [34] Beller M., Zapf A., Riermeier T.H., [Palladium-Catalyzed Olefinations of Aryl Halides \(Heck Reaction\) and Related Transformations](#), *Transition Metals for Organic Synthesis: Building Blocks and Fine Chemicals, Second Revised and Enlarged Edition*, 271-305 (2008).
- [35] Hahn F.E., Jahnke M.C., Gomez-Benitez V., Morales-Morales D., Pape T., [Synthesis and Catalytic Activity of Pincer-Type Bis \(Benzimidazolin-2-Ylidene\) Palladium Complexes](#), *Organometallics*, **24**(26): 6458-6463(2005).
- [36] Herron N., Calabrese J. C., Farneth W. E., & Wang Y., [Crystal Structure and Optical Properties of Cd<sub>32</sub>S<sub>14</sub> \(SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>\)<sub>36</sub>. DMF<sub>4</sub>, a Cluster with a 15 Angstrom CdS Core](#), *Science*, **259**(5100): 1426-1428 (1993).
- [37] Gaumet J.J., Strouse G.F., [Electrospray Mass Spectrometry of Semiconductor Nanoclusters: Comparative Analysis of Positive and Negative Ion Mode](#), *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **11**(4): 338-344 (2000).