

سنتز مشتق‌های بنزهیدرول از طریق فنیل‌دار شدن آلدئیدهای آروماتیک در مجاورت کمپلکس نانو مغناطیسی مس اکسید - dppe

اکرم آشوری*، سعیدی صمدی، سمیه پوریان، پگاه رضایی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، سنندج، کردستان، ایران

چکیده: نانوفلز مغناطیسی CuO/Fe_3O_4 سنتز و به کمک طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDAX)، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) و مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) شناسایی شد. در ادامه، واکنش افزایش هسته‌دوستی ۱،۲-فنیل‌بورونیک اسید بر روی آلدئیدهای آروماتیک در مجاورت کمپلکس نانوفلز مغناطیسی CuO/Fe_3O_4 سنتز شده و لیگاند dppe (۱،۲-دی‌فنیل فسفینو اتان) انجام شد و فراورده‌های الکلی با بازده بالایی (تا ۹۵٪) در مدت زمان ۲۴ ساعت به دست آمدند. کاتالیست به‌طور مغناطیسی از واکنش خارج شد و پس از آماده‌سازی دوباره تا پنج مرتبه بدون کاهش چشمگیری در فعالیت کاتالیستی و بازده فراورده، در واکنش مورد نظر استفاده شد. ساختار فراورده‌های واکنش با استفاده از نقطه ذوب و روش‌های طیف‌سنجی $^1H NMR$ ، $^{13}C NMR$ و FT-IR مورد شناسایی قرار گرفت.

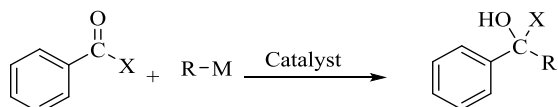
واژه‌های کلیدی: نانوذره‌های مغناطیسی، فنیل‌دار شدن افزایشی، بورونیک اسید، مشتق‌های بنزهیدرول، واکنش گر آلی - فلزی، لیگاند فسفر.

KEYWORDS: Magnetic nanoparticles, Phenylation addition, Boronic acid, Benzhydrol derivatives, Organometallic reagent, Phosphine ligand.

مقدمه

افزایش واکنش‌گرهای آلی - فلزی به ترکیب‌های کربنیل‌دار، یکی از مهم‌ترین واکنش‌های تشکیل پیوند C-C در سنتزهای آلی به‌شمار می‌رود. در دو دهه پیش انجام این‌گونه واکنش‌ها، در مجاورت کاتالیست‌های فلزی مورد توجه گروه‌های پژوهشی برجسته در دنیا قرار گرفته است. از میان این واکنش‌ها، افزایش واکنش‌گرهای آلی - فلزی به آلدئیدها و کتون‌ها به‌منظور تهیه الکل‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (شمای ۱).

تاکنون روش‌های بسیاری برای دستیابی به این هدف در مجاورت سامانه‌های کاتالیستی فلزهای گروه پلاتین (PGM)، شامل اوسمیوم (Os)، ایریدیوم (Ir)، رودیوم (Rh)، روتنیوم (Ru)، پالادیوم (Pd) و پلاتین (Pt)



R = Alkyl or Aryl

شمای ۱: واکنش کلی افزایش هسته‌دوستی واکنش‌گرهای آلی - فلزی بر گروه کربونیل

معرفی شده است. انتقال فنیل به آلدئیدها برای اولین بار در سال ۱۹۹۷ میلادی توسط فوو^۱ و همکاران با استفاده از دی‌فنیل روی با بازده ۶۸٪ گزارش شد [۱]. به‌دنبال آن گروه‌های بسیاری انجام این واکنش را در مجاورت کاتالیست‌های متفاوت گزارش کردند. برای

* عهده‌دار مکاتبات

+ E-mail: a.ashouri@uok.ac.ir

(۱) Fu Gregory

کاتالیست‌های چند منظوره در هیدروژن‌دار شدن نیتروآرن‌ها و انتقال هیدروژن به آریل کتون‌ها استفاده کردند [۶]. این گزارش‌ها و گزارش‌های همانند دیگر نشان از تأثیر بالا و استفاده کاربردی Fe_3O_4 در تهیه نانوکاتالیست‌های فلزی است.

فعالیت بالای مس برای کتوردینه شدن به لیگاند، ثبات بالای مس بر روی Fe_3O_4 ، طول عمر بالا، تعامل مغناطیسی قوی با بستر مغناطیسی، خاصیت ضد باکتریایی، اکسایش سریع و همچنین حفظ فعالیت کاتالیستی به میزان بالا بعد از انجام واکنش، سمیت پایین و ارزان قیمت بودن از ویژگی‌هایی است که مس را به یکی از بهترین عنصرها برای تهیه کاتالیست‌های آلی - فلزی تبدیل کرده است [۷]. دانشمندان بسیاری از تثبیت نمک‌های مس بر Fe_3O_4 در مجاورت لیگاندها و همچنین بسترهای گوناگون به منظور تسریع واکنش‌ها استفاده کردند. تا به امروز، گزارش‌های بسیاری مبنی بر استفاده از نانوفلز مغناطیسی مس اکسید در واکنش‌ها ارائه شده است. برای نمونه لیو^۵ و همکاران سنتز مشتق‌های فوران از آن - این دی‌کتون‌ها را در مجاورت کاتالیست Cu_2O/Fe_3O_4 گزارش کردند [۸]. همچنین از CuO/Fe_3O_4 تثبیت شده بر بستر گرافن اکسید (GO) برای سنتز پروپارژیل آمین از آلدهید، ایمین و فنیل استیلین استفاده شده است [۹]. با در نظر گرفتن پژوهش‌های گزارش شده در این زمینه و اهمیت بالای واکنش‌های افزایشی هسته‌دوستی و مهم‌تر از همه، فراوانی این عنصر در کشور، در این پژوهش نخست با تثبیت نمک‌های مس بر روی بستر نانوفلز مغناطیسی Fe_3O_4 ، نانوفلز مغناطیسی مس اکسید سنتز، سپس برای اولین بار، افزایش‌های کاتالیستی واکنش‌گرهای آلی - فلزی به آلدهیدها را در مجاورت سامانه کاتالیستی نانوفلز مغناطیسی مس اکسید - فسفین انجام شد.

ساختار نانوفلز مغناطیسی CuO/Fe_3O_4 سنتز شده با فناوری‌های EDX و FT-IR، SEM و VSM تأیید شد. در ادامه، عملکرد کاتالیستی نانوفلز مغناطیسی CuO/Fe_3O_4 در افزایش گروه فنیل به آلدهیدهای آروماتیک گوناگون با استفاده از فنیل بورونیک اسید مورد ارزیابی قرار گرفت. ویژگی‌های بورونیک اسیدها، مانند پایداری بالا در دماهای گوناگون، سمیت بسیار کم و همچنین انتقال آسان گروه آریل و یا آلکیل در واکنش‌های افزایشی، سبب شده است تا بیش از دیگر واکنش‌گرهای آلی - فلزی به‌عنوان منبع دهنده آریل و یا آلکیل مورد استقبال قرار گیرند.

نمونه، میاورا^۱ برای اولین بار تشکیل پیوند C-C با استفاده از آلدهیدها و واکنش‌گر آریل بورونیک اسید را در مجاورت کاتالیست رودیم با بازده بالا گزارش کرد [۲]. همچنین، در سال ۲۰۰۵ میلادی افزایش آریل بورونیک اسید به آلدهید در مجاورت نمک مس توسط ایتو^۲ با نتیجه رضایت‌بخشی گزارش شد [۳]. بازده و کارایی بالا در سامانه‌های کاتالیستی همگن، این فلزها را مورد توجه قرار داده است. با این حال قیمت بالا، در دسترس نبودن و از سویی، بازیافت دشوار کاتالیست و آلودگی فراورده به فلز، کاربرد گسترده این سامانه‌های کاتالیستی را محدود می‌سازد. با توجه به این که بازده بالا، صرفه اقتصادی، هدررفت کم مواد شیمیایی، مصرف گرما و انرژی پایین از چالش‌های بزرگ در دنیای امروز است، استفاده از نانوکاتالیست‌ها می‌تواند روزه‌ای روشن برای حل این چالش باشد.

با در نظر گرفتن گزارش‌های بسیاری در رابطه با انجام افزایش‌های کاتالیستی واکنش‌گرهای آلی - فلزی به آلدهیدها و کتون‌ها در مجاورت نمک‌های مس به‌ویژه در سنتز دی آریل متانول‌ها و از سویی دیگر، ایجاد شرایطی ملایم برای انجام واکنشی با کارایی بالاتر، جداسازی و خالص‌سازی آسان‌تر و نیز توجه به صرفه اقتصادی سامانه کاتالیستی مورد استفاده، یکی از بهترین راه‌های پیش‌رو، تثبیت کاتالیست فلزی بر روی بستری بی اثر است تا بتوان با بازیافت و استفاده دوباره از کاتالیست، انجام واکنش را از نظر اقتصادی به صرفه ساخت.

نانوفلز مغناطیسی اکسید آهن Fe_3O_4 به دلیل میزان پراکندگی بالا، نسبت بالای سطح به حجم برای برهمکنش بیش‌تر مولکول‌های سوپسترا و خاصیت مغناطیسی برای آسان شدن جداسازی، به‌عنوان بستری بی‌اثر برای تثبیت فلزها مورد استفاده قرار می‌گیرد.

بر اساس گزارش‌های ثبت شده در منابع علمی، می‌توان گفت بیشتر فلزهای گروه پلاتین (PGM) برای تثبیت بر روی Fe_3O_4 مورد استفاده قرار گرفته‌اند. فلز ایریدیوم توسط چی^۳ و همکاران در مجاورت Fe_3O_4/SiO_2 به‌عنوان سامانه کاتالیستی یک‌پارچه برای تصویربرداری رزونانس مغناطیسی، لومینسانس و درمان‌های فوتودینامیک مورد استفاده قرار گرفت [۴]. یولانگ^۴ و همکاران از پلاتین تثبیت شده بر روی Fe_3O_4 به‌عنوان سامانه کاتالیستی در هیدرولیز محلول آبی گلیسرول استفاده کردند [۵]. دایان^۵ و همکاران از روتنیم تثبیت شده بر روی بستریایی مانند Fe_3O_4/Al_2O_3 برای تهیه

(۱) Miyaura Norio

(۳) Chih Wei-Lai

(۵) Dayan Serkan

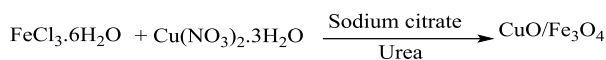
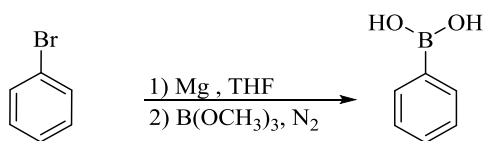
(۲) Ito Yoshihiko

(۴) Yo-Lang

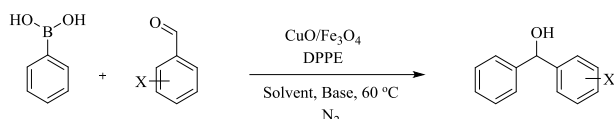
(۶) Liu Yi

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

شمای ۲: سنتز نانوفلز مغناطیسی $\text{CuO/Fe}_3\text{O}_4$ 

شمای ۳: سنتز فنیل‌بورونیک اسید



شمای ۴- سنتز مشتق‌های بنزیدرول از طریق افزایش فنیل به آلدئیدهای آروماتیک

Phenylboronic acid: Mp: 217-219 °C (lit. 215-219 °C); FT-IR (KBr): $\bar{\nu}$ 4000-3000 (OH), 1620-1320 (C-C stretching), 1104 and 1087 (B-C), 1002 (B-OH), 760, 680 cm^{-1} .

واکنش افزایش هسته‌دوستی ۱، ۲- گروه فنیل بر آلدئیدهای آروماتیک در مجاورت کمپلکس‌های نانو مغناطیسی مس اکسید - dppe

در اتمسفر نیتروژن، به یک شلنک تیوب ۱/۸ میلی‌مول (۱۰ میکرولیتر) بنزآلدئید، ۰/۲ میلی‌مول (۰/۲۴ گرم) فنیل‌بورونیک اسید، ۱۰ میلی‌گرم $\text{CuO/Fe}_3\text{O}_4$ ، ۰/۵ میلی‌مول (۰/۱ گرم) K_3PO_4 ، ۰/۲ میلی‌مول (۴ میلی‌گرم) لیگاند dppe و ۰/۵ میلی‌لیتر حلال تتراهیدروفوران افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ °C هم زده شد. پس از کامل شدن واکنش (که با استفاده از TLC ردیابی شد)، نانوکاتالیست به‌وسیله آهنربای خارجی جدا شد و پس از شستشو با آب و اتانول، در دمای اتاق خشک شد. پس از تبخیر حلال واکنش اصلی، رسوب به‌دست آمده با n - هگزان شسته، سپس با فناوری کروماتوگرافی صفحه‌ای (اتیل استات/هگزان) خالص سازی شد. الکل مورد نظر با بازده و خلوص بالا به‌دست آمد [۱۱] (شمای ۴).

اطلاعات طیفی مشتق‌های سنتز شده

Benzhydrol Mp: 60-61 °C (lit. [12] 64-65 °C); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500MHz) δ (ppm) 7.21-7.36 (m, 10 H, -Ar), 5.80 (s, 1 H, -CH), 2.21 (1 H, -OH); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz) δ (ppm): 142.5, 128.3, 127.0, 126.1, 76.0.

4-Flouro(phenyl)phenyl-methanol Mp: 43-45 °C (lit. [14] 47-46 °C); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ (ppm) 7.36 - 7.26 (m, 7 H, -Ar), 7.05 - 6.96 (m, 2 H, -Ar), 5.79 (s, 1 H, -CH), 2.36 (s, 1 H, -OH). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 163.9, 160.7, 143.8, 139.7, 128.7, 128.4, 128.3, 127.9, 126.6, 115.6, 115.3, 75.7.

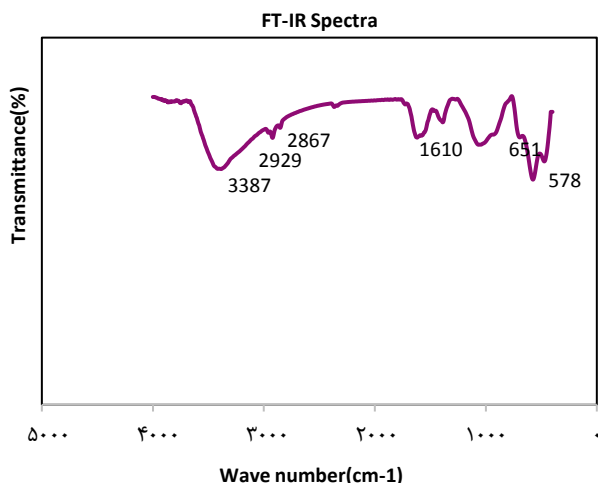
دمای ذوب ترکیب‌های سنتز شده با استفاده از دستگاه الکتروترمال ۹۱۰۰ در لوله موئین اندازه‌گیری شده است طیف‌های FT-IR فرآورده‌ها به‌وسیله دستگاه Bomen FT-IR-MB-Series ثبت شده است. طیف‌های $^1\text{HNMR}$ در فرکانس‌های ۳۰۰ و ۵۰۰ MHz و طیف‌های $^{13}\text{CNMR}$ در فرکانس ۷۵ و ۱۲۵ MHz با دستگاه Bruker Avance DRX-500 MHz Bruker Avance و یا دستگاه Bruker Avance 300 MHz در حلال CDCl_3 در مجاورت TMS به‌عنوان استاندارد داخلی ثبت شد. میکروگراف میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده دستگاه TESCAN مدل WEGAM و الگوی پراش پرتو X (EDAX) (با استفاده از دستگاه Philips Analytical Expert MPD diffractometer ثبت شدند. فرآورده‌ها با نقطه ذوب و اطلاعات طیفی $^1\text{HNMR}$ و $^{13}\text{CNMR}$ شناسایی شدند.

سنتز تک‌طرف $\text{CuO/Fe}_3\text{O}_4$

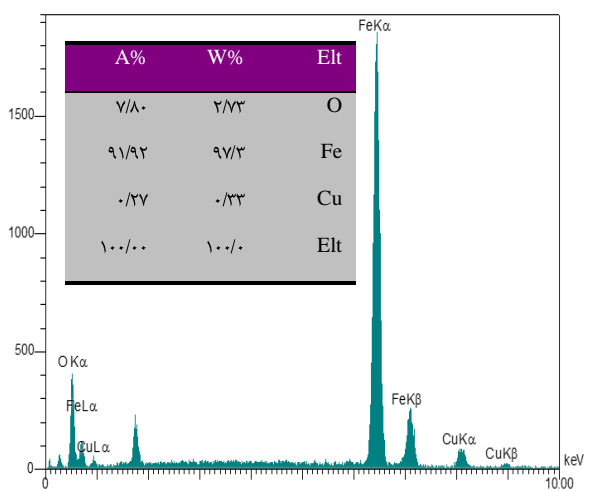
در یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری، مخلوطی از ۵۰ میلی‌مول (۱۲ گرم) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (۱/۵۸ میلی‌مول (۰/۵ گرم) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ، ۵/۶ میلی‌مول (۱/۲ گرم) سدیم سیترات و ۵ میلی‌مول (۰/۳ گرم) اوره به‌مدت ده دقیقه در دمای اتاق با استفاده از همزن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس به‌مدت ۴ ساعت در اتوکلاو در دمای ۲۰۰ °C قرار گرفت. پس از سانتریفیوژ کردن، نانومغناطیس فلزی تشکیل شده با آب و اتانول شسته شده و در دمای اتاق خشک شد [۷] (شمای ۲). ساختار، ریخت‌شناسی و خاصیت مغناطیسی نانوذره‌های مغناطیسی $\text{CuO/Fe}_3\text{O}_4$ تهیه شده با فناوری‌های FT-IR، SEM و EDAX بررسی شد.

سنتز فنیل‌بورونیک اسید

در اتمسفر نیتروژن به مخلوطی از ۳۰ میلی‌مول (۰/۷ گرم) منیزیم در ۳ میلی‌لیتر تتراهیدروفوران، محلولی از ۲۷ میلی‌مول (۳ میلی‌لیتر) برموبنزن در ۱۵ میلی‌لیتر تتراهیدروفوران قطره قطره افزوده شد. پس از ۵ ساعت محلولی از ۳۳ میلی‌مول (۴ میلی‌لیتر) تری‌متیل بورات در ۲۰ میلی‌لیتر تتراهیدروفوران به مخلوط واکنش افزوده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. سپس به مخلوط واکنش HCl (۱ مولار) افزوده و با اتیل استات استخراج شد. لایه آلی با منیزیم سولفات خشک شده و پس از تبخیر حلال، رسوب جامد با استفاده از n - هگزان شسته و فرآورده خالص سفید رنگ به‌دست آمد [۱۰]. ساختار فرآورده تهیه شده با نقطه ذوب و سفید رنگ به‌دست آمد [۱۰]. ساختار فرآورده تهیه شده با نقطه ذوب و طیف FT-IR تأیید شد (بازده ۹۵٪) [۱۰] (شمای ۳).



شکل ۱: طیف FT-IR نانوفلز مغناطیسی CuO/Fe₃O₄



شکل ۲: طیف پراش انرژی پرتو ایکس (EDXS) نانوفلز مغناطیسی CuO/Fe₃O₄

در $\bar{\nu} = 2929 \text{ cm}^{-1}$ و جذب مربوط به ارتعاش کششی OH نیز در $\bar{\nu} = 3387 \text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود [۱۵] (شکل ۱).

ترکیب درصد نانوفلز مغناطیسی CuO/Fe₃O₄ با استفاده از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDXS) تعیین شد (شکل ۲) که بر اساس داده‌ها وجود عنصرهای اکسیژن، مس و آهن تأیید شد. مقدارهای هر عنصر نیز با در نظر گرفتن شدت پیک‌ها قابل اندازه‌گیری (۰/۳۳) درصد وزنی مس، ۲/۷۳ درصد وزنی اکسیژن و ۹۷/۳ درصد وزنی آهن).

ریخت شناسی نانوفلز مغناطیسی CuO/Fe₃O₄ با تصویر میکروگراف میکروسکوب الکترونی پویشی (SEM) قابل دیدن است که به روشنی تشکیل ذره‌های کروی در مقیاس نانو را تأیید می‌کند (شکل ۳).

4-Chloro(phenyl)phenyl-methanol Mp: 54-55 °C (lit. [13] 52-53 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm) 7.20-7.35 (m, 9 H, -Ar), 5.73-5.71 (d, 1 H, -CH, $J = 3.3$ Hz), 2.23-2.19 (d, 1 H, -OH, $J = 3.3$ Hz). ¹³C NMR (125 MHz) δ (ppm): 142.0, 140.7, 131.8, 129.2, 127.1, 126.4, 125.0, 74.1.

4-Bromo(phenyl)phenyl-methanol Mp: 68-70 °C (lit. [14] 66.5-68 °C); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm): 7.24-7.48 (m, 9 H, -Ar), 5.80-5.89 (d, 1 H, -CH, $J = 7.5$ Hz), d 2.34-2.39 (d, 1 H, -OH, 3.9 Hz).

4-Methyl(phenyl) phenylmethanol Mp: 52-53 °C (lit. [11] 54-55 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 7.11-7.35 (m, 9H, -Ar); 5.76 (s, 1H, -CH), 2.28 (s, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (75 MHz) δ (ppm): 143.1, 140.1, 137.8, 129.9, 128.3, 126.9, 126.5, 126.2, 76.3, 21.1.

4-Methoxy(phenyl)phenyl-methanol Mp: 58-62 °C (lit.[14] 66-67 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 7.99 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J = 8$ Hz, 2 H, -Ar), 7.36-7.24 (m, 5 H, -Ar), 5.86 (s, 1 H, -CH), 4.01 (s, 3 H, -OCH₃), 2.20-2.23. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 167.0, 148.8, 143.2, 129.7, 128.8, 128.3, 127.9, 126.7, 126.3, 75.8, 52.2.

2- Methoxy(phenyl)phenylmethanol Mp: 30 °C (lit. [11] 38 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm) 7.38 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H, -Ar), 7.32 (t, $J = 7.8$ Hz, 2 H, -Ar), 7.22-7.27 (m, 3 H, -Ar), 6.94 (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H, -Ar), 6.88 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, -Ar), 6.05 (d, $J = 5.4$ Hz, 1 H, -CH), 3.80 (s, 3 H), 3.04-3.05 (m, 1 H, -OH) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ (ppm): 156.8, 143.3, 132.0, 128.7, 128.2, 127.9, 127.2, 126.6, 120.8, 110.8, 72.3, 55.4.

2- Chloro(phenyl)phenylmethanol Mp: 60 °C (lit. [14] 63-65 °C); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm) 7.61-7.65 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H, -Ar), 7.21-7.47 (m, 8 H, -Ar), 6.26 (s, 1 H, -CH), 2.36 (d, 1 H, -OH). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 141.2, 140.0, 131.5, 128.5, 127.7, 127.5, 127.0, 126.8, 126.1, 125.9, 71.7.

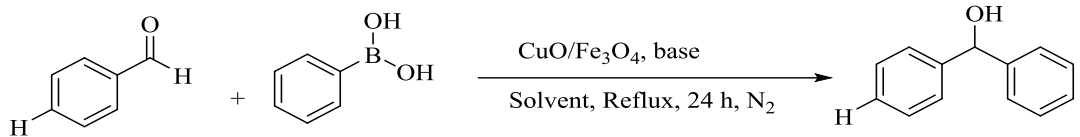
3- Chloro(phenyl)phenylmethanol Mp: 29-31 °C (lit. [14] 37-39 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm) 7.28 (s, 1 H, -Ar), 7.22-7.25 (m, 3 H, -Ar), 7.34-7.38 (m, 4 H, -Ar), 7.43- 7.47 (m, 1 H, -Ar), 5.41 (d, $J = 3.0$ Hz, 1 H, -CH), 2.34-2.38 (m, 1 H, -OH). ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ (ppm): 145.7, 143.2, 134.4, 129.7, 128.7, 128.0, 127.7, 126.6, 124.6, 75.7.

نتیجه‌ها و بحث

ساختار نانو فلز مغناطیسی CuO/Fe₃O₄ سنتز شده، با تکنیک‌های طیف FT-IR، الگوی پراش پرتو ایکس و میکروگراف SEM شناسایی شد (شکل ۱-۳).

در طیف FT-IR نانو فلز مغناطیسی CuO/Fe₃O₄ سنتز شده، جذب ارتعاش کششی Cu-O در $\bar{\nu} = 578$ و 651 cm^{-1} ظاهر شده است. جذب کششی C=C در $\bar{\nu} = 1610 \text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی C-H

جدول ۱: اثر باز، حلال، مقدارهای نانوکاتالیست بر واکنش افزایشی

				
آزمایش	باز	حلال	نانوکاتالیست (میلی‌گرم)	بازده (%)
۱	Et ₃ N	تتراهیدروفوران	۱۰	۵۴
۲	KI	تتراهیدروفوران	۱۰	۳۷
۳	K ₃ PO ₄	تتراهیدروفوران	۱۰	۹۵
۴	K ₃ PO ₄	کلروفرم	۱۰	۴۳
۵	K ₃ PO ₄	۴،۱-دی‌اکسان	۱۰	۱۳
۶	K ₃ PO ₄	اتانول	۱۰	-
۷	K ₃ PO ₄	تتراهیدروفوران	-	-
۸	K ₃ PO ₄	تتراهیدروفوران	۵	۶۷
۹	K ₃ PO ₄	تتراهیدروفوران	۱۵	۷۵

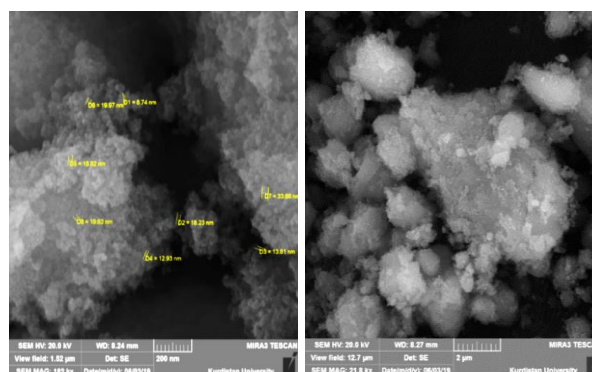
شرایط واکنش: حلال (۰/۵ میلی‌لیتر)، نانوکاتالیست (۱۰ میلی‌گرم)، بنزآلدئید (۰/۱ میلی‌مول)، فنیل‌بورونیک اسید (۰/۸۵ میلی‌مول)، لیگاند (۴ میلی‌گرم).

ویژگی‌های مغناطیسی نانوذره های CuO/Fe₃O₄ با قطر متوسط ۱۲ نانومتر با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM) در دمای اتاق اندازه‌گیری شد که مغناطیسی بودن کاتالیست تهیه شده را تأیید می‌کند (شکل ۴).

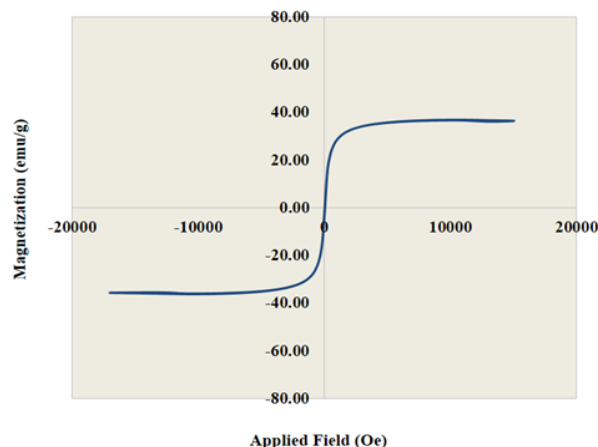
در ادامه برای انجام واکنش افزایشی هسته‌دوستی ۲،۱- گروه فنیل بر آلدئیدها و ایجاد پیوند کربن-کربن، اثر دما، بازها، حلال و مقدارهای نانوکاتالیست و لیگاند مورد بررسی قرار گرفت که بهترین نتیجه با باز K₃PO₄ در بازروانی تتراهیدروفوران به‌دست آمد (جدول ۱، ردیف ۳).

به‌منظور نشان دادن گستره انجام واکنش، واکنش بر روی مشتق‌های گوناگونی از بنزآلدئید در شرایط بهینه، در مجاورت ۱۰ میلی‌گرم نانوکاتالیست CuO/Fe₃O₄ و ۴ میلی‌گرم لیگاند در رفلاکس تتراهیدروفوران انجام شد. جدول ۲ نشان می‌دهد بهره و سرعت واکنش برای گروه‌های کشده نسبت به گروه‌های دهنده بیش‌تر است.

شایان ذکر است در همه واکنش‌ها مقدار اندکی بای‌فنیل (نقطه ذوب ۶۹-۶۷ درجه سلسیوس) به‌عنوان فرآورده جانبی تشکیل شد. فعالیت کاتالیست بازیافت شده در واکنش افزایشی مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۴ نشان می‌دهد واکنش افزایشی هسته‌دوستی در مجاورت کاتالیست بازیافت شده تا پنج مرحله بدون کاهش چشمگیری در بهره واکنش و فعالیت کاتالیستی انجام شد (شکل ۵). طیف FT-IR نانوذره مغناطیسی CuO/Fe₃O₄ بازیافت شده نیز تأییدی بر حفظ ساختار کاتالیست پس از پنج مرتبه واکنش است (شکل ۶).



شکل ۳: میکروگراف میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) نانوذره مغناطیسی CuO/Fe₃O₄

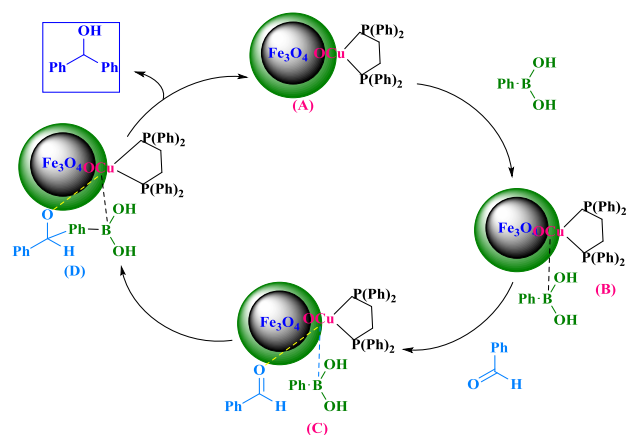


شکل ۴: ویژگی مغناطیسی CuO/Fe₃O₄ در ۳۰۰ کلوبین

جدول ۲: گستره سنتز مشتق‌های بنزیدرول

آزمایش	X	بازده	نقطه ذوب (°C)	نقطه ذوب مرجع (°C)
۱	H	۷۳	۶۲-۶۳	۶۴-۶۵
۲	<i>p</i> -F	۸۲	۴۳-۴۵	۴۷-۴۶
۳	<i>p</i> -Cl	۹۵	۴۹	۵۳-۵۲
۴	<i>p</i> -Br	۹۱	۷۲-۷۰	۶۸-۶۶
۵	<i>p</i> -CH ₃	۷۹	۵۲-۴۹	۵۵-۵۴
۶	<i>p</i> -OMe	۸۹	۶۲-۵۸	۶۷-۶۶
۷	<i>o</i> -OMe	۸۷	۳۰	۳۸
۸	<i>o</i> -Cl	۷۶	۶۰	۶۵-۶۳
۹	<i>m</i> -Cl	۹۰	۳۱-۲۹	۳۹-۳۷

شرایط واکنش: حلال تتراهیدروفوران (۵ میلی‌لیتر)، نانوکاتالیست (۱۰ میلی‌گرم)، آلدئید (۰/۱ میلی‌مول)، فیل بورونیک اسید (۰/۲ میلی‌مول)، لیگاند (۴ میلی‌گرم).

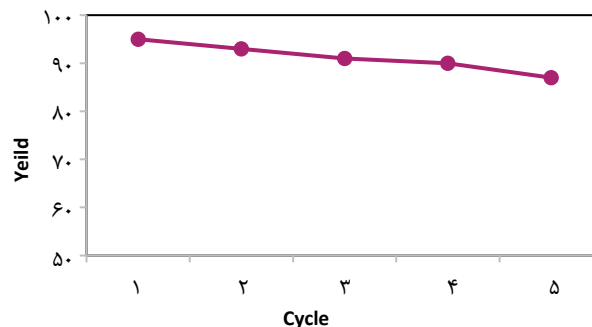


شمای ۵: مکانیسم پیشنهادی برای واکنش افزایش هسته‌دوستی در مجاورت نانوفلز مغناطیسی CuO/Fe₃O₄

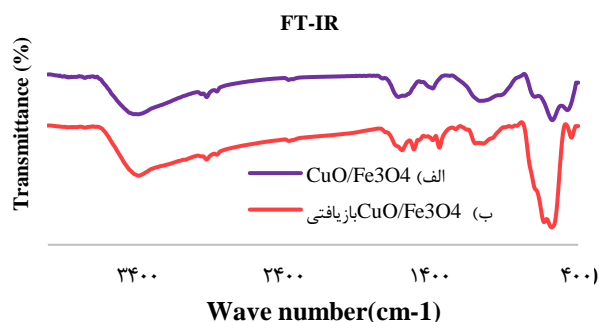
با انتقال گروه فیل از اتم بور به گروه کربونیل، حدواسط D تشکیل می‌شود که با جدا شدن فرآورده الکلی از کمپلکس D، کمپلکس A چرخه دیگری از واکنش را ادامه می‌دهد [۲۴-۱۶] (شمای ۵).

نتیجه‌گیری

واکنش افزایش هسته‌دوستی فیل‌بورونیک اسید بر روی آلدئیدها در مجاورت نانوفلز مغناطیسی CuO/Fe₃O₄ سنتز شده و لیگاند dppe در شرایط گوناگون بررسی شد. فرآورده‌های الکل با بازده بالا در مدت زمان قابل قبولی سنتز شدند. بهترین نتیجه‌ها (بازده تا ۹۵٪) در بازروانی تتراهیدروفوران در مدت زمان ۲۴ ساعت در مجاورت ۱۰ میلی‌گرم کاتالیست و ۴ میلی‌گرم لیگاند dppe به دست آمد.



شکل ۵: نمودار بازده نانوفلز مغناطیسی بازیافت شده پس از پنج مرتبه واکنش



شکل ۶: مقایسه طیف FT-IR نانوفلز مغناطیسی CuO/Fe₃O₄ بازیافتی پس از پنج مرتبه واکنش

در مکانیسم پیشنهادی، نخست لیگاند dppe به نانوفلز مغناطیسی CuO/Fe₃O₄ کتوردینه می‌شود. در ادامه، فیل‌بورونیک اسید و پس از آن آلدئید به کمپلکس A افزوده می‌شوند (حدواسط‌های B و C).

قردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه کردستان صمیمانه تشکر می‌نمایند.
تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۴/۱۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۲۹

مراجع

- [1] Dosa P.I., Ruble J.C., Fu G.C., [Planar-Chiral Heterocycles as Ligands in Metal-Catalyzed Processes: Enantioselective Addition of Organozinc Reagents to Aldehydes](#), *J. Org. Chem.* **62**: 444-445 (1997).
- [2] Sakai M., Hayashi H., Miyaura N., [Rhodium-Catalyzed Conjugate Addition of Aryl- or 1-Alkenylboronic Acids to Enones](#), *Organometallics*, **16**: 4229-4231 (1997).
- [3] Yamamoto T., Ohta T., Ito Y., [Palladium-Catalyzed Addition of Arylboronic Acids to Aldehydes](#), *Org. Lett.* **7**: 4153-4155 (2005).
- [4] Lai C.W., et al., [Iridium-Complex-Functionalized Fe₃O₄/SiO₂ Core/Shell Nanoparticles: A Facile Three-in-one System in Magnetic Resonance Imaging, luminescence Imaging, and Photodynamic Therapy](#), *Small*. **4**: 218-224 (2008).
- [5] Long Y., et al., [Pt NPs Immobilized on Core-Shell Magnetite Microparticles: Novel and Highly Efficient Catalysts for the Selective Aerobic Oxidation of Ethanol and Glycerol in Water](#), *Dalton Trans.* **44**: 8660-8668 (2015).
- [6] Dayan S., Arslan F., Ozpazan, N.K., [Ru \(II\) Impregnated Al₂O₃, Fe₃O₄, SiO₂ and N-Coordinate Ruthenium \(II\) Arene Complexes: Multifunctional Catalysts in the Hydrogenation of Nitroarenes and the Transfer Hydrogenation of Aryl Ketones](#), *Appl. Catal., B*. **164**: 305-315 (2015).
- [7] Han J., et al., [Hydrothermal Synthesis of Cu-Fe₃O₄ Nanocomposites Towards Catalytic Degradation of Organic Dyes](#), *J. Nanoparticle Res.* **19**: 233 (2017).
- [8] Liu Y., Liu Z., Cui Y., [An Efficient Nanoparticle-Supported and Magnetically Recoverable Copper \(I\) Catalyst for Synthesis of Furans from Ene-Yne-Ketone](#), *Chin. J. Chem.* **33**: 175-180 (2015).
- [9] Mirabedini M., Motamedi E., Kassae M.Z., [Magnetic CuO Nanoparticles Supported on Graphene Oxide as an Efficient Catalyst for A3-Coupling Synthesis of Propargylamines](#), *Chin. Chem. Lett.* **26**: 1085-1090 (2015).
- [10] Yasukawa T., et al., [Asymmetric Arylation of Imines Catalyzed by Heterogeneous Chiral Rhodium Nanoparticles](#), *Org. Lett.* **18**: 2716-2718 (2016).
- [11] Zhao H., et al., [Recyclable and Reusable Pd \(OAc\)₂/P \(1-Nap\)₃/\[bmim\]\[PF₆\]/H₂O System for the Addition of Arylboronic Acids to Aldehydes](#), *J. Organomet. Chem.* **777**: 50-56 (2015).
- [12] Wu J., et al., [Cobalt \(II\) Coordination Polymer as a Precatalyst for Selective Hydroboration of Aldehydes, Ketones, and Imines](#), *J. Org. Chem.* **83**: 9442-9448 (2018).

- [13] Slocum D., et al., [Halogen/Lithium Exchange in Hydrocarbon Media; Basic and Continuous Reactor Studies](#), *Tetrahedron Letters*, **51**: 4793-4796 (2010).
- [14] Kelly D.P., Spear R.J., [Carbon-¹³ NMR Studies of Carbocations. Determination of \$\sigma^+\$ Ortho Constants from ¹³C Spectra of Benzhydryl Cations](#), *Aust. J. Chem.* **30**: 1993-2004,(1977).
- [15] Zhang X., et al., [Synthesis of a Fe₃O₄-CuO@meso-SiO₂ Nanostructure as a Magnetically Recyclable and Efficient Catalyst for Styrene Epoxidation](#), *J. Am. Chem. Soc.* **4**: 3082-3089 (2014).
- [16] Beckwith A.L., Zavitsas A. A., [Allylic Oxidations by Peroxy Esters Catalyzed by Copper Salts. The Potential for Stereoselective Syntheses](#), *J. Am. Chem. Soc.* **108**: 8230-8234 (1986).
- [17] García-Cabeza A.L., et al., [Allylic Oxidation of Alkenes Catalyzed by a Copper-Aluminum Mixed Oxide](#), *Org. Lett.* **16**: 1598-1601 (2014).
- [18] Hartwig J.F., Larsen M.A., [Undirected, Homogeneous C-H Bond Functionalization: Challenges and Opportunities](#), *ACS Cent. Sci.* **2**: 281-292 (2016).
- [19] Mayoral J.A., Rodríguez-Rodríguez S., Salvatella L., [Theoretical Insights into Enantioselective Catalysis: The Mechanism of the Kharasch-Sosnovsky Reaction](#), *Chem. Eur. J.* **14**: 9274-9285 (2008).
- [20] Shi E., [Tetrabutylammonium Iodide Catalyzed Synthesis of Allylic Ester with Tert-Butyl Hydroperoxide as an Oxidant](#), *Org. Lett.*, **14**: 3384-3387 (2012).
- [21] Qin C., Wu H., Cheng J., Chen X.A., Liu M., Zhang W., Ding J., [The Palladium-Catalyzed Addition of Aryl-and Heteroarylboronic Acids to Aldehydes](#), *J. Org. Chem.*, **72**: 4102-4107 (2007).
- [22] Gois P.M., Trindade A.F., Veiros L.F., Andre V., Duarte M.T., Afonso C.A., Cloke F.G.N., [Tuning the Reactivity of Dirhodium \(II\) Complexes with Axial N-Heterocyclic Carbene Ligands: The Arylation of Aldehydes](#), *Angew. Chem.*, **46**: 5750-5753, (2007).
- [23] Tran B.L., Driess M., Hartwig J.F., [Copper-Catalyzed Oxidative Dehydrogenative Carboxylation of Unactivated Alkanes to allylic Esters via Alkenes](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **136**: 17292-17301 (2014).
- [24] Wang C.Y., et al., [Copper-Catalyzed Oxidative Coupling of Acids with Alkanes Involving Dehydrogenation: Facile Access to Allylic Esters and Alkylalkenes](#), *Chem. Comm.*, **51**: 2361-2363 (2015).