

واکنش جفت شدن سوزوکی با استفاده از نانو کاتالیست پالادیوم تثبیت شده بر بستر زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت

عبداله عزیزاده^۱، محمد علی خلیل زاده^{۲*} و داریوش زارعی^۳

۱- گروه شیمی، واحد سوادکوه، دانشگاه آزاد اسلامی، سوادکوه، ایران

۲- دانشکده بیومواد، کالج منابع طبیعی، دانشگاه ایالت کارولینای شمالی، آمریکا

۳- گروه شیمی، واحد قائمشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قائمشهر، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۳/۲۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۵/۲۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۶/۱۸

چکیده

نانو کاتالیست هتروژنی بازی جامد CP@amine-Lig-Pd به عنوان کاتالیستی موثر و مفید در واکنش جفت شدن سوزوکی بین فنیل بورونیک اسید و آریل هالیدهای مختلف استفاده شد. کلیه واکنش‌ها تحت شرایط بهینه در حلال دی متیل سولفو کسید و در دمای ۱۱۰ °C و در حضور ۰/۲ درصد مول از نانو کاتالیست با راندمان خوب انجام شد. نانو کاتالیست سنتزی با تکنیک‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی تفکیک انرژی (EDX)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، آزمون‌های تخلخل سنجی و سطح (BET)، جذب و واجذب گاز نیتروژن و روش ICP مورد شناسایی قرار گرفت. ارزان بودن بستر کاتالیستی، سطح فعال مطلوب (۶۹۴/۵ m²/g)، اندازه ذرات نانو کاتالیست در مقیاس نانو (۱۱ nm) و بازیافت ساده کاتالیزور (حداقل ۵ بار در چرخه واکنش)، حذف بازهای معدنی، روش استخراج ساده، ظرفیت کاتالیزوری خوب و سنتز ترکیبات متنوع از مشتقات دی فنیل با بهره خوب در زمان کم از مزایای این نانو کاتالیست می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: نانوذره پالادیوم، کاتالیزور هتروژنی، کلینوپتیلولیت، دی فنیل، واکنش جفت شدن سوزوکی.

۱- مقدمه

ترکیبات طبیعی، شیمیایی و دارویی را شامل می‌شوند [۵،۶]. واکنش سوزوکی در ساده‌ترین شکل آن واکنش بین یک آریل هالید با فنیل بورونیک اسید در حضور کاتالیزور پالادیوم برای تهیه ترکیبات دی فنیل می‌باشد [۱]. اهمیت این واکنش بیشتر به این موضوع مربوط می‌شود که یکی از مخترعین این واکنش (آکیرا سوزوکی) موفق به کسب جایزه نوبل شیمی در سال ۲۰۱۰ شده است. در سال‌های اخیر

پالادیوم یکی از مهمترین و پرکاربردترین فلزات برای کاتالیز واکنش‌های متنوع جفت شدن جهت تشکیل پیوند C-C به شمار می‌رود. در میان این سری از واکنش‌ها، واکنش جفت شدن سوزوکی یکی از بهترین روش‌ها برای سنتز ترکیبات دی فنیل معرفی شده است [۴-۱]. دی فنیل‌ها طیف وسیعی از

* عهده‌دار مکاتبات: محمد علی خلیل زاده

نشانی: گروه شیمی، واحد سوادکوه، دانشگاه آزاد اسلامی، سوادکوه، ایران

تلفن: ۰۱۱-۴۲۱۵۵۰۲۵-۳۰، دورنگار: ۰۱۱-۴۲۲۱۱۶۴۷، پست الکترونیکی: mkhalil3@ncsu.edu

کاتالیست‌های هتروژنی و هموزنی برخوردار می‌باشد و در واکنش جفت شدن سوزوکی محصول با بازده خوب در زمان کم را بدست می‌دهد. عدم استفاده از بازهای معدنی در محیط واکنش از دیگر اهداف تحقیق حاضر می‌باشد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

کلینوپتیلولیت CP، از شرکت بازرگانی ایرانی افرند توسکا واقع در منطقه سمنان تهیه شد. تمام حلال‌ها و مواد شیمیایی مورد نیاز برای انجام واکنش‌ها از شرکت‌های مرک، فلوکا و آلدریچ خریداری و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند. واکنش‌ها در جو هوا انجام شدند. برای تعیین خلوص و پیشرفت واکنش‌ها از کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) و لامپ ماورا بنفش ۲۵۴ nm استفاده گردید. اندازه حفرات و حجم کلی آن‌ها و سطح موثر کاتالیزور با آنالیزهای تخلخل سنجی BET (Brunauer-Emmett-Teller) و جذب-واجذب گاز نیتروژن با دستگاه Bel-sorp18 در دمای نیتروژن مایع بدست آمد.

حضور یون پالادیوم در نانوکاتالیست سنتزی از طیف EDX (Energy dispersive X-ray) با دستگاه آنالیزی EDAX (Quanta tax- QX2) تایید شد. درصد مقدار فلز Pd تثبیت شده بر روی بستر کلینوپتیلولیت با استفاده از آنالیز ICP (Inductively Coupled Plasma) با دستگاه ARL-model 3410 محاسبه گردید. میانگین اندازه قطر ذرات با آنالیز پراش پرتو ایکس (X-ray diffraction) (XRD) و با استفاده از دستگاه Bruker D₈ Advanced با تابش CuK_α در گستره 2θ=4-70° بدست آمد. جهت بررسی اندازه و یکنواختی نانوکاتالیست تهیه شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (Transmission electron microscopy) با استفاده از دستگاه Philips-XL30 انجام شد. نانوکاتالیست مورد استفاده در انجام واکنش‌ها باز یافت شد. طیف ¹H NMR حاصل از استخراج برخی از محصولات در

استفاده از پالادیوم به صورت سیستم‌های کاتالیستی هتروژنی از طریق تثبیت نانوذرات پالادیوم بر روی بسترهای جامد کاربرد گسترده‌ای در واکنش سوزوکی یافته است [۲۰-۷]. تثبیت کاتالیست‌های همگن بر روی بسترهای جامد، عمل جداسازی و استفاده مجدد از کاتالیست‌های فلزی گران قیمت را آسان می‌سازد. از این جهت این کاتالیست‌ها هم از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه بوده و هم مشکلات زیست‌محیطی کمتری را ایجاد می‌نمایند [۲۴-۲۱]. پایداری و واکنش‌پذیری این سیستم‌های کاتالیستی بستگی زیادی به بستر جامد مورد استفاده دارد [۲۵-۳۴]. در سال‌های اخیر مطالعه بر روی بسترهای جامد هتروژنی مورد علاقه فراوان پژوهشگران بوده و استفاده از بسترهایی مانند پلی استیرن‌ها [۳۵]، سیلیکاها [۳۶] و سلولز [۳۷-۳۹] نیز گزارش شده است. تاکنون کاتالیست‌های متنوعی نیز از سیستم‌های هتروژنی با استفاده از بارگذاری فلز Pd بر روی بسترهای جامد آلی و یا معدنی گزارش شده‌اند.

از این نوع سیستم‌های هتروژنی می‌توان از کاتالیست‌های Pd@SBA-15/Py [۱۵]، Pd@Mg/Al hydrotalcite [۲۱] و Pd@aminopropyl polymethylsiloxane [۲۴] نام برد که همه این روش‌ها تا حدودی موجب بهبود شرایط انجام واکنش سوزوکی شده‌اند. اما تا آنجا که ما می‌دانیم استفاده از بستر کلینوپتیلولیت پالادیوم‌دار شده برای واکنش‌های سوزوکی تاکنون گزارش نشده است. کلینوپتیلولیت یک زئولیت طبیعی ارزان قیمت و غیرسمی بوده که دارای سطح فعال زیاد و پایداری حرارتی بالا می‌باشد. ما پیش از این سنتز دی آریل‌اترها را با استفاده از تثبیت پالادیوم بر روی بستر کلینوپتیلولیت [۴۰] و همچنین سنتز بعضی مشتقات متنوع آلی را با استفاده از نانوذرات کلینوپتیلولیت گزارش کرده‌ایم [۴۱-۴۶].

در این پژوهش هدف این است تا واکنش جفت شدن سوزوکی را با استفاده از نانوکاتالیست سنتز شده CP@amine-Lig-Pd مورد مطالعه قرار دهیم. کاتالیست سنتز شده علاوه بر پایداری حرارتی بالا از مزایای

۲۴ ساعت در دمای محیط هم خورده، سپس نمونه صاف و در ادامه با شستشو با استون، اتانول و اتر مقادیر پالادیوم اضافه و جذب نشده در سطح از نمونه جامد خارج گردید. سپس نمونه صاف شده در دمای 90°C به مدت یک شب قرار گرفت. در پایان این مرحله پالادیوم بر روی کمپلکس کلینوپتیلولیت تثبیت شد (CP@amine-Lig-pd).

۲-۵- روش کلی انجام واکنش سوزوکی با نانوکاتالیست سنتز شده

در ابتدا در یک بالن کوچک مجهز به همزن مغناطیسی مخلوطی از یک مشتق فیل بورونیک اسید (۱/۵ میلی مول) و آریل هالید مربوطه (۱/۰ میلی مول) و نانوکاتالیست (۰/۲ درصد مول) در ۵ میلی لیتر حلال دی متیل سولفو کسید در دمای 110°C تهیه شد. مخلوط واکنش در جو هوا به هم زده شده و پیشرفت واکنش بوسیله کروماتوگرافی لایه نازک با استفاده از حلال تانک هگزان نرمال و اتیل استات با نسبت حجمی ۴ به ۱ کنترل گردید. مخلوط واکنش در دمای محیط سرد، با اتیل استات رقیق و سپس صاف شده و محلول زیر صافی به قیف جداکننده منتقل و دو بار با آب مقطر شستشو داده شد. لایه آلی با سولفات سدیم خشک و مجدداً صاف شده و برای خلوص بیشتر در متانول متبلور شد (خلوص بیشتر از ۹۵٪).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تهیه نانوکاتالیست CP@amine-Lig-Pd

ما پیش از این، روش تهیه نانوکاتالیست سنتز شده را گزارش کرده ایم [۴۰]. در این پژوهش سعی شد از نانوکاتالیست هتروژنی بازی جامد CP@amine-Lig-Pd سنتز شده به عنوان کاتالیزوری موثر و با کارایی بالا در واکنش جفت شدن سوزوکی بین فیل بورونیک اسید و آریل هالیدهای مختلف استفاده شود. در ابتدا کلینوپتیلولیت با ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان در حلال تولوئن خشک

حلال $[\text{d}_6]\text{DMSO}$ و CDCl_3 با استفاده از دستگاه 400 MHz BrukerDRX و 500 MHz گرفته شد.

۲-۲- تهیه CP@amine

مخلوطی از نانوزئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت (۱۰ گرم) و ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (۱۰ میلی مول) در تولوئن خشک (۲۵۰ میلی لیتر) به مدت ۱۸ ساعت تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت. سپس ماده جامد صاف و با تولوئن داغ به مدت ۱۲ ساعت با سوکسله شستشو داده شد. نمونه بدست آمده جهت خشک شدن کامل در 90°C به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت. در این مرحله با تثبیت ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان بر روی بستر نانوزئولیت، کلینوپتیلولیت آمین دار شده تهیه شد (CP@amine).

۲-۳- تهیه CP@amine-Lig

در یک بالون ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری حاوی مخلوطی از کلینوپتیلولیت آمین دار شده بدست آمده از مرحله قبل (۵ گرم) در ۵۰ میلی لیتر حلال اتانول خشک، مقدار ۸ میلی مول، ۰/۹۷ گرم از ۲-استیل پیریدین اضافه شد. مخلوط واکنش در دمای 60°C به مدت ۲۴ ساعت هم خورده شد. پس از آن مخلوط واکنش در دمای واکنش صاف شده در ادامه با شستشو با تولوئن و اتانول داغ مقادیر اضافی و واکنش داده نشده ۲-استیل پیریدین خارج شد. سپس جامد بدست آمده در 90°C درجه سانتیگراد به مدت یک شب قرار گرفت. در پایان این مرحله کلینوپتیلولیت لیگاند دار شده تهیه شد (CP@amine-Lig).

۲-۴- تهیه CP@amine-Lig-pd

به محلول پالادیوم استات (۰/۵ گرم) در حلال استون خشک (۱۰۰ میلی لیتر) مقدار ۵ گرم کلینوپتیلولیت لیگاند دار شده بدست آمده از مرحله قبل اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت

60، 62° در الگوی پراش پرتو ایکس (شکل 1b)، مربوط به شبکه بلوری نانوذرات پالادیوم در نانوکاتالیست سنتز شده می باشد (با JCPDS شماره ۴۸۹۷-۸۹). اندازه بلورهای نانوذرات نانوکاتالیست تهیه شده با استفاده از رابطه دبی-شرر تعیین شد. در زاویه $2\theta = 26^\circ$ بیشینه شدت پیک الگوی XRD برای نانوکاتالیست سنتز شده مشاهده می شود. میانگین اندازه بلورهای نانوذرات کاتالیست بر اساس رابطه شرر، ۱۱ nm محاسبه شد.

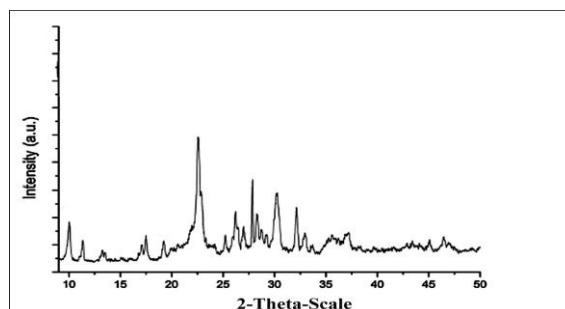
۳-۳- طیف سنجی تفکیک انرژی (EDX)

نتایج تجزیه عنصری نانوکاتالیست سنتز شده نشان دهنده وجود و توزیع مناسب عناصر مختلف در ساختار نانوکاتالیست می باشد. همچنین از طیف EDX نانوکاتالیست مشخص شد که نانوکاتالیست تهیه شده علاوه بر عناصر اصلی زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت شامل K، Fe، Al و Si دارای یون Pd نیز بوده که تایید کننده حضور یون پالادیوم در ساختار نانوکاتالیست سنتز شده می باشد (شکل ۲).

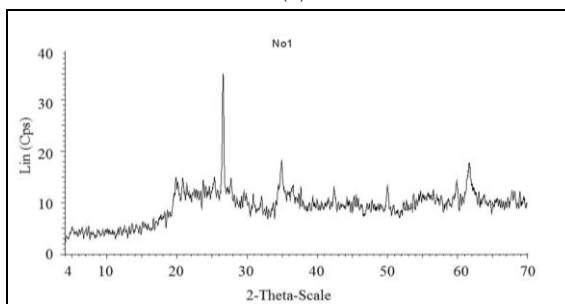
۳-۴- آنالیز تخلخل سنجی

با استفاده از آنالیز تخلخل سنجی جذب و واجذب گاز نیتروژن، سطح موثر کاتالیست سنتز شده $694/5 \text{ m}^2/\text{g}$ و حجم کلی حفرات معادل $0/23 \text{ cm}^3/\text{g}$ بدست آمد. همچنین قطر متوسط حفرات معادل $25/83 \text{ nm}$ محاسبه شد. آنالیزهای جذب و واجذب گاز نیتروژن نانوکاتالیست، مشخص کننده جامد مزوحفره می باشد. نقاط مربوط به جذب نشان دهنده یک لایه جذب در فشارهای پایین بوده و با کوچک شدن شعاع حفره فشار لازم برای پر کردن آنها افزایش می یابد. با رسیدن به این فشار حفره ها پر شده و جذب به یکباره شدید می شود و در مرحله واجذب عکس آن اتفاق می افتد. فشار لازم برای پر و خالی شدن حفره ها با شعاع آنها رابطه عکس دارد. نتایج همچنین به خوبی نشان دهنده مزوحفره بودن نانوکاتالیست سنتز شده نیز می باشد (شکل ۳).

در شرایط رفلکس عامل دار گردید. سپس با ۲-استیل پیریدین در اتانول خشک برای بدست آوردن ایمینو پیریدین مربوطه واکنش داده شد [۴۷]. در ادامه ایمینو پیریدین بدست آمده در حلال تولوئن خشک و در دمای اتاق با $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ واکنش و با تثبیت پالادیوم بر روی بستر کلینوپتیلولیت نانوکاتالیست مورد نظر تهیه شد [۴۰].



(a)

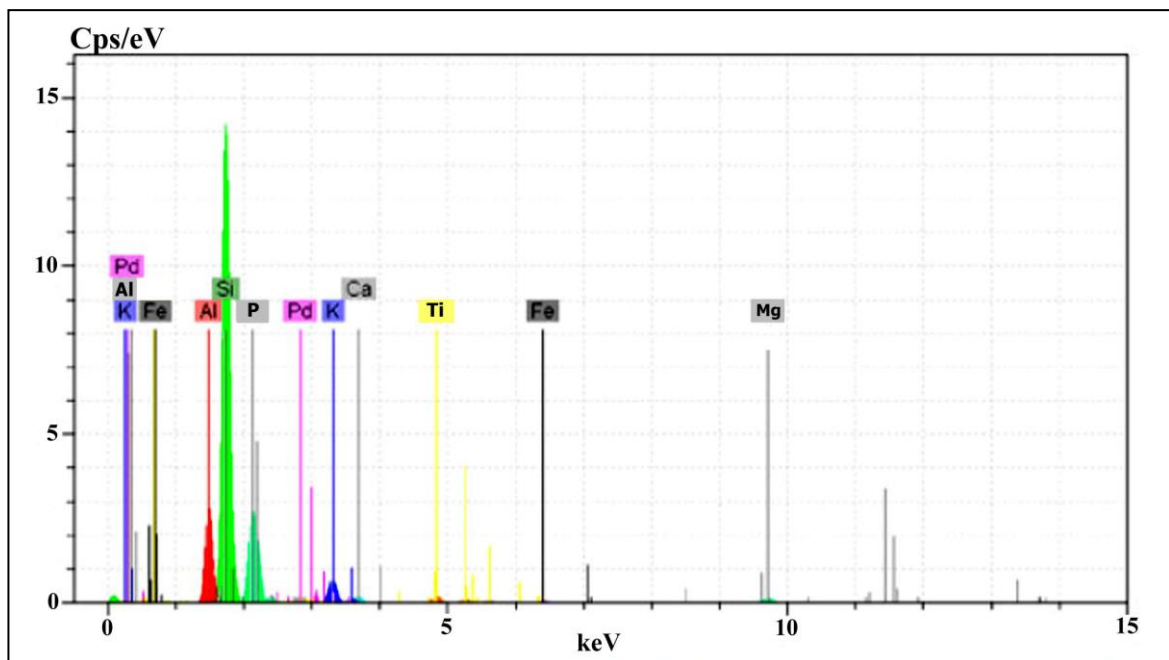


(b)

شکل ۱: (a) الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) بستر کلینوپتیلولیت و (b) XRD نانوکاتالیست تهیه شده CP@amine-Lig-Pd .

۳-۲- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل های 1a و 1b آنالیز پراش اشعه ایکس به ترتیب نمونه خالص زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت و نانوکاتالیست سنتز شده را نشان می دهد. مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نانوکاتالیست تهیه شده با الگوی کلینوپتیلولیت ساختار زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت را در نانوکاتالیست سنتزی تایید می کند. پیک ها در زاویه های 2θ برابر با 22، 27، 30 و 32° در الگوی پراش پرتو ایکس (شکل 1a)، مربوط به شبکه بلوری نانوذرات کلینوپتیلولیت می باشد (با JCPDS شماره ۱۳۴۹-۰۲۵-۰). شدت پیک ها در زاویه های 2θ برابر با 50،



شکل ۲: طیف EDX نانوکاتالیست تهیه شده CP@amine-Lig-Pd.

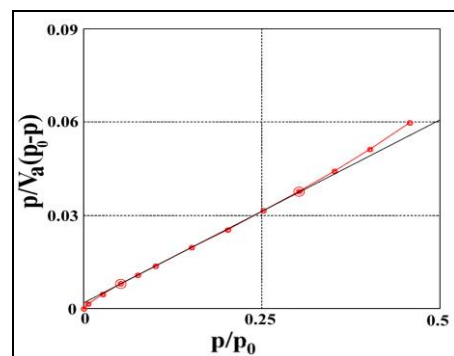
پالادیوم (شکل ۵) به خوبی نشانده شدن پالادیوم بر روی بستر کلینوپتیلولیت و اندازه نانومتری کاتالیست (۲۰ nm) را نشان می دهد. مکان های با تاریکی بیشتر می تواند مربوط به حضور نانوذرات با پراکندگی متفاوت باشد (شکل ۵).

همانطور که در شکل مشاهده می شود نانوذره پالادیوم تقریباً به صورت همگن در کاتالیست توزیع شده است. نقاط کوچک تاریک در عکس می تواند نانوذرات پالادیوم با قطر متوسط ۵ nm را نشان می دهد که احتمالاً در داخل خلل و فرج بستر کاتالیست تجمع کرده اند. مقدار اندازه ذرات بدست آمده از طریق آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری بزرگتر از نتایج بدست آمده از پراش اشعه X است. این تفاوت به علت این است که در پراش اشعه X میانگین قطر دانه های بلوری محاسبه می شود ولی در تصویر میکروسکوپ الکترونی قطر متوسط ذرات که از کلوخه شدن دانه های بلوری در حین فرآیند و تحت تاثیر واکنشگرها به وجود می آیند محاسبه می شود [۴۸].

پس از اطمینان در مورد کارایی نانوکاتالیست سنتز شده، از حلال های مختلف برای بهینه سازی سیستم استفاده شد (جدول ۱).

۳-۵- آنالیز ICP

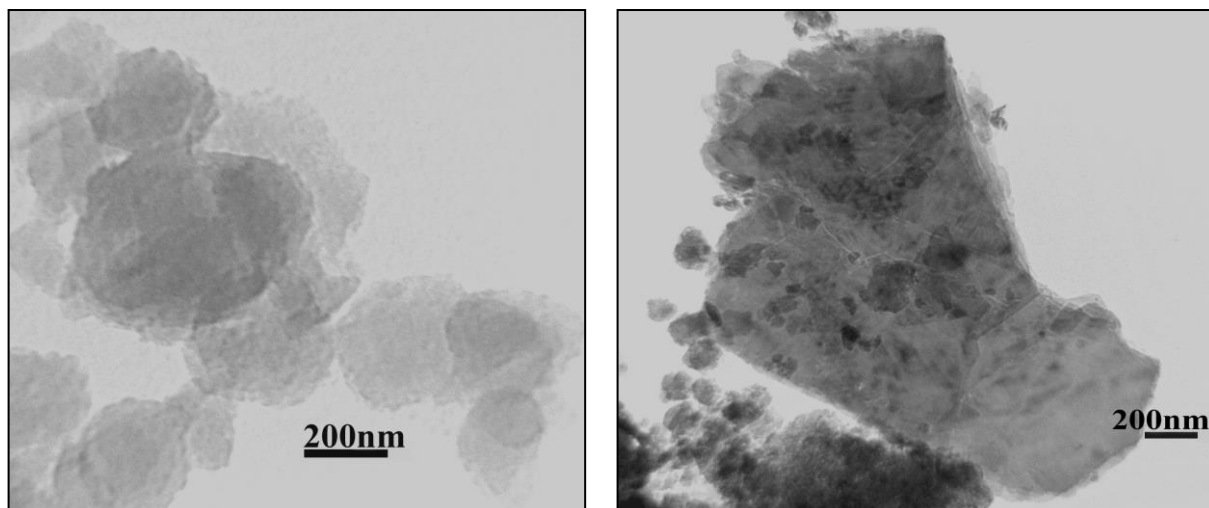
داده های آنالیز ICP مقدار فلز پالادیوم نشانده شده بر روی بستر کاتالیست را نشان می دهد. با توجه به داده های آنالیز ICP و محاسبات مربوطه مقدار پالادیوم نشانده شده در هر یک گرم بستر مقدار ۵۸۱۰ ppm می باشد.



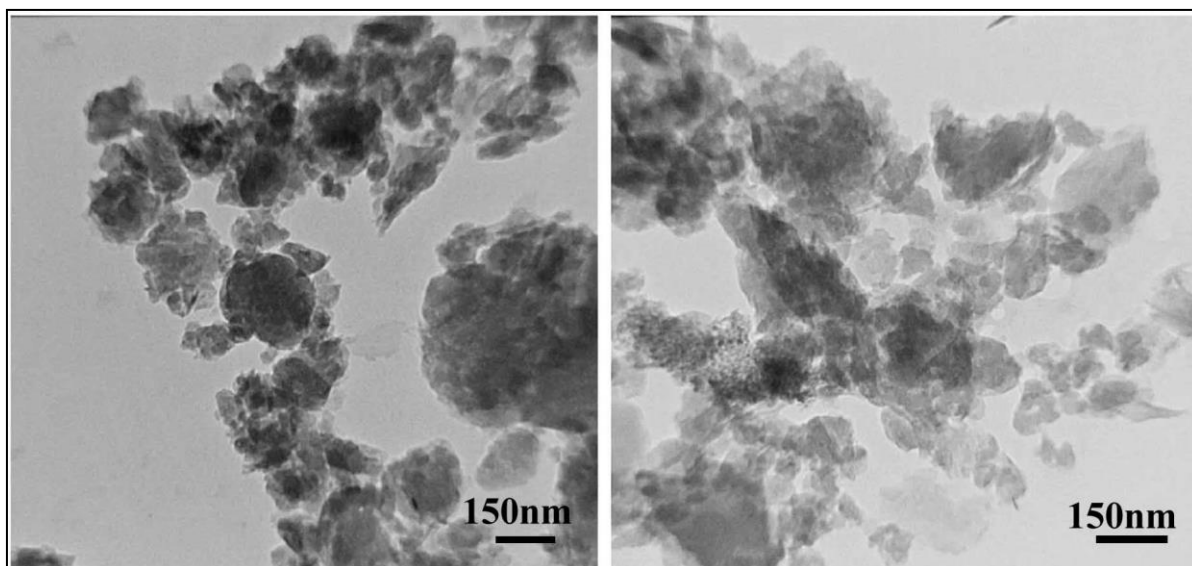
شکل ۳: نمودار BET نانوکاتالیست سنتز شده CP@amine-Lig-Pd.

۳-۶- تصویربرداری TEM

اندازه متوسط قطر ذرات با استفاده از XRD و TEM بدست آمد. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از بستر کلینوپتیلولیت (شکل ۴)، و نانوذرات کاتالیست نشانده شده با



شکل ۴: تصاویر TEM از بستر ZnO.



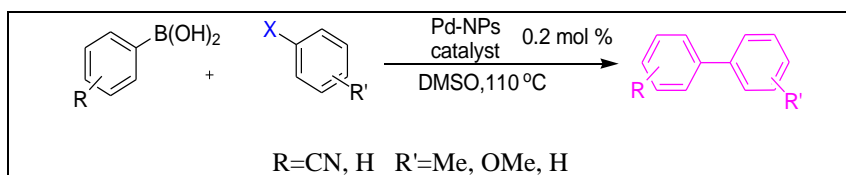
شکل ۵: تصاویر TEM از نانوکاتالیست تهیه شده CP@amine-Lig-Pd.

متیل سولفوکسید به عنوان حلال بهینه برای ادامه کار انتخاب شد (جدول ۱، ردیف ۳). بررسی بیشتر با این حلال نشان داد که دمای 110°C دمای مناسب برای انجام واکنش می باشد.

اگر چه استونتریل و دی متیل فرمامید حلال های مناسبی برای این واکنش می باشند. اما در مقایسه با دی متیل سولفوکسید به زمان بیشتری نیاز دارند به همین خاطر دی

جدول ۱: بهینه‌سازی حلال*، سنتز دی فنیل‌ها در حضور نانو کاتالیست تهیه شده.

ردیف	مقدار کاتالیست (% mol)	دما (°C)	راندمان (%)	زمان (min)	حلال
۱	۰/۲	رفلاکس	۷۵	۳۰	استونیتریل
۲	۰/۲	۱۱۰-۱۱۵	۸۰	۳۰	دی متیل فرمامید
۳	۰/۲	۱۱۰	۹۸	۲۵	دی متیل سولفو کسید
۴	۰/۲	رفلاکس	۴۳	۵۵	اتانول
۵	۰/۲	رفلاکس	۶۰	۵۵	تولون



واکنش عمومی سنتز مشتقات دی فنیل‌ها با استفاده از نانو کاتالیست سنتز شده CP@amine-Lig-Pd.

*شرایط واکنش: فنیل بورونیک اسید (۱/۵ میلی‌مول)، یدوبنزن (۱ میلی‌مول)، کاتالیست (۰/۲ درصد مول)، حلال (۵ میلی‌لیتر) تحت جو اکسیژن.

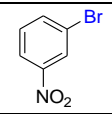
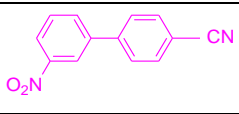
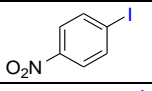
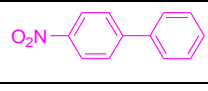
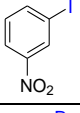
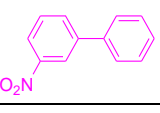
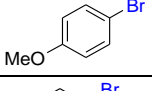
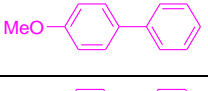
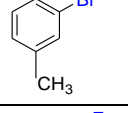
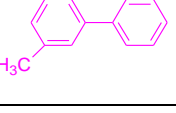
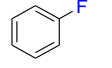
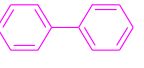
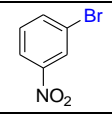
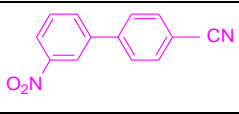
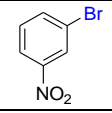
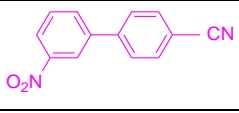
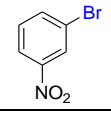
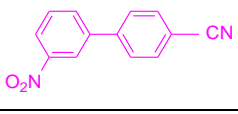
در مقابل استخلاف‌های الکترون دهنده در آریل هالیدها موجب کاهش راندمان محصول و همچنین افزایش زمان واکنش می‌گردد (جدول ۲، ردیف‌های ۵ و ۴). انجام این واکنش با استفاده از آریل هالیدهای غیرفعال مانند فلئورو بنزن با بهره‌مندی مطلوبی همراه نبود (جدول ۲، ردیف ۶). علت آن می‌تواند طول پیوند کوتاه C-F در فلئورو بنزن باشد که مانع از ورود راحت پالادیوم به این پیوندها می‌شود. همچنین بازیافت نانو کاتالیست تا ۴ مرتبه موجب کاهش محسوس در بهره‌وری واکنش نگردید (جدول ۲، ردیف ۹-۷).

۳-۷- بازیافت کاتالیزور

نیمه عمر کاتالیست و قابلیت بازیافت آن یکی از مهمترین ویژگی‌هایی می‌باشد که در زمینه کاربرد عملی سیستم‌های هتروژنی باید مورد توجه گیرد. بخصوص وقتی که در کاتالیست‌های هتروژنی از فلزات گرانبها استفاده شود.

در ادامه از نانو کاتالیست تهیه شده CP@amine-Lig-Pd در واکنش سوزوکی با استفاده از مشتقات فنیل بورونیک اسید و آریل هالیدهای مختلف در شرایط بهینه استفاده شد (جدول ۲). همانطور که مشاهده می‌شود ۰/۲ درصد مول از کاتالیست بطور موثری موجب انجام واکنش جفت شدن سوزوکی برای آریل هالیدهای مختلف در حلال دی متیل سولفو کسید در دمای ۱۱۰ °C می‌شود و راندمان خوب از مشتقات دی فنیل مربوطه بدست می‌آید. بطور کلی همه واکنش‌ها به شکلی خوب انجام پذیرفته و بهره محصولات دی فنیل‌های بدست آمده در شرایط بهینه واکنش، خوب بوده است. بهره محصولات برای آریل هالیدها در استخلاف‌های الکترون کشنده و الکترون دهنده متفاوت بوده است. استخلاف‌های الکترون کشنده در آریل هالیدها موجب افزایش راندمان محصول و کاهش زمان واکنش می‌شود (جدول ۲، ردیف ۱-۳).

جدول ۲: واکنش سوزوکی آریل هالیدها با مشتقات فنیل بورونیک اسید در حضور نانو کاتالیست CP@amine-Lig-Pd.

آریل هالید	محصول	زمان (min)	راندمان (GC %)	ردیف
		۳۰	۹۸	۱
		۲۵	۹۸	۲
		۲۵	۹۸	۳
		۴۵	۸۲	۴
		۴۵	۷۵	۵
		۱۰۰	۳۰	۶
		۳۰	۹۸	a ^۷
		۳۰	۹۸	b ^۸
		۳۰	۹۴	c ^۹

* شرایط واکنش: فنیل بورونیک اسید (۱/۵ میلی مول)، آریل هالید (۱ میلی مول)، کاتالیست (۰/۲ درصد مول)، حلال (۵ میلی لیتر) تحت جو اکسیژن، (a) اولین بازیافت، (b) دومین بازیافت و (c) سومین و چهارمین بازیافت.

ادامه داشته باشد. عدم افزایش در مقدار محصول نشان دهنده عدم فروشویی پالادیوم در نانو کاتالیست سنتز شده می باشد.

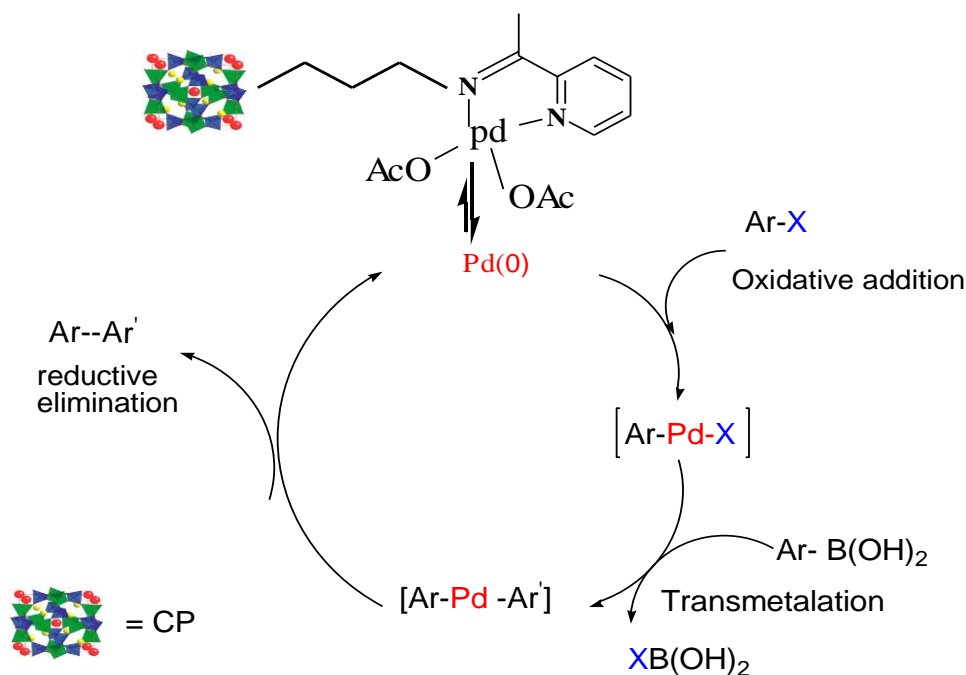
جدول ۳: تعداد دفعات بازیافت نانو کاتالیست سنتز شده CP@amine-Lig-Pd.

راندمان (%)	دفعات بازیافت
۹۸	۱
۹۸	۲
۹۴	۳
۹۴	۴
۹۰	۵

شرایط واکنش: پارا-سیانو فنیل بورونیک اسید (۱/۵ میلی مول)، ۳-نیتر و برمو بنزن (۱ میلی مول)، کاتالیست (۰/۲ درصد مول)، حلال دی متیل سولفو کسید (۵ میلی لیتر) تحت جو اکسیژن.

در این راستا آزمایشی شامل تراکم ۳-نیتر و برمو بنزن و پارا-سیانو فنیل بورونیک اسید به عنوان واکنش الگو با استفاده از این کاتالیزور طراحی شد. کاتالیزور بطور رضایت بخشی ۵ بار متوالی در این واکنش بکار گرفته شده و بدون کاهش چشمگیری در فعالیت کاتالیستی بدست آمد (جدول ۳). آزمایش فیلتراسیون داغ جهت بررسی خاصیت هتروژنی نانو کاتالیست CP@amine-Lig-Pd برای واکنش الگو انجام شد.

در فیلتراسیون داغ، کاتالیست جامد زمانی که واکنش ۵۰٪ پیشرفت داشت (آنالیز توسط GC) صاف شد. در ادامه اجازه داده شد تا واکنش در محلول صاف شده به مدت ۲۴ ساعت



شکل ۶: طرح‌واره مکانیسم پیشنهادی عملکرد پالادیوم در واکنش جفت شدن سوزوکی.

۳-۸- مکانیسم واکنش

مکانیسم واکنش تراکم سوزوکی و عملکرد Pd در کاتالیست در شکل ۶، نشان داده شده است. در ابتدا پالادیوم پیوند شده بر روی بستر کلینوپتیلولیت به Pd(0) کاهش می‌یابد. سپس Pd(0) پیوند کربن-هالوژن را شکافته و به درون این پیوند انتقال پیدا می‌کند و تبدیل به Pd(II) می‌گردد که به این مرحله افزایش اکسایشی گفته می‌شود. در سومین مرحله با انتقال فلز، پیوند Ar-Pd-Ar' از طریق واکنش کمپلکس Pd با فنیل بورونیک اسید تشکیل می‌شود. در انتها از طریق مرحله واکنش حذف-کاهشی که بر روی کمپلکس Pd اتفاق می‌افتد Pd(0) مورد نیاز برای آغاز مجدد واکنش تولید

می‌شود [۱].

به منظور نشان دادن تاثیر روش جدید معرفی شده در بهبود شرایط و عملکرد واکنش جفت شدن سوزوکی، مقایسه‌ای بین نتایج بدست آمده از این روش برای سنتز مشتقات دی فنیل از واکنش فنیل بورونیک اسید و یدو بنزن با دیگر نتایج گزارش شده انجام شد (جدول ۴). همانطور که مشاهده می‌شود نانو کاتالیست پیشنهادی ما فاقد بعضی معایب روش‌های دیگر مانند زمان بیشتر واکنش [۱۵، ۲۱، ۲۴، ۴۹، ۵۰]، بازیافت سخت کاتالیزور [۲۱]، بهره کم واکنش [۲۱، ۲۴، ۴۹، ۵۰]، مقدار زیاد کاتالیست مصرفی برای انجام واکنش [۱۵، ۲۴] می‌باشد.

جدول ۴: مقایسه روش‌های مختلف برای سنتز مشتقات دی فنیل از فنیل بورونیک اسید و بزین هالید.

ردیف	کاتالیست (mol%)	حلال	دما (°C)	زمان (min/[h])	دفعات باز یافت	بهره واکنش (%)
۱	Pd@CP-Lig (0.2)	DMSO	۱۱۰	۳۰	۵	^a ۹۸
۲	Pd@SBA-15/Py(0.3)	EtOH/H ₂ O	Reflux	۴۸	۷	^{b,c} ۹۸ [۱۵]
۳	Pd@Mg/Al(0.02mmol Pd)	H ₂ O	۱۰۰	[۱۰]	۳	^{c,d} ۹۰ [۲۱]
۴	pd@aminopropyl polymethylsiloxane base(2)	Propanol/water	۸۰	[۶]	۱۰	^{c,d} ۹۴ [۲۴]
۵	OCMCS/Pd	Toluene	۱۰۰	[۴۸]	۱۰	^{c,d} ۵۱ [۴۹]
۶	Pd(II)(OAc)(solv)	THF or Toluene	۱۰۰	۲۴۰		^{c,d} ۵۱ [۵۰]

^a پژوهش حاضر، ^b مصرف بیشتر کاتالیست، ^c زمان بیشتر واکنش و ^d بهره کمتر واکنش.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش کاربرد یک نانو کاتالیست هتروژنی فعال پالادیوم دار شده بر روی بستر کلینوپتیلولیت در واکنش سوزوکی ارائه شد. این نانو کاتالیست مزایای کاتالیست‌های هموزنی و هتروژنی را داشته و در واکنش‌های جفت شدن سوزوکی محصولات با بازده خوب در زمانی کم را بدست می‌دهد. سطح فعال بالا و حجم کلی حفرات مطلوب، اندازه ذرات کاتالیست در مقیاس نانو و بازیافت ساده کاتالیزور (حداقل ۵ بار در چرخه واکنش) بدون کاهش قابل ملاحظه در فعالیت کاتالیستی از مزایای این کاتالیست می‌باشد.

مراجع

- [11] X. Wang, P. Hu, F. Xue, Y. Wei, *Carbohydrate Polymers*, **114**, 2014, 476.
- [12] T. Baran, N. Baran, A. Mentés, *Journal of Molecular Structure*, **1160**, 2018, 154.
- [13] T.M. Razler, Y. Hsiao, F. Qian, R. Fu, *J. Org. Chem.*, **74**, 2009, 1381.
- [14] T. Baran, *International Journal of Biological Macromolecules*, **127**, 2019, 232.
- [15] H. Veisi, M. Hamelian, S. Hemmati, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **395**, 2014, 25.
- [16] N.Y. Baran, T. Baran, A. Metes, *Carbohydrate Polymers*, **181**, 2018, 596.
- [17] H. Veisi, S. Najafi, S. Hemmati, *International Journal of Biological Macromolecules*, **113**, 2018, 186.
- [18] B. Bhattacharyya, J.P. Biswas, S. Mishra, *Applied Organometallic Chemistry*, **33**, 2019, 540.
- [19] J. Hamdi, A.A. Blanco, B. Diehl, *Org. Lett.*, **21**, 2019, 3471.
- [20] V. Vece, K.C. Szeto, M. O. Charlin, *Catalysis Communications*, **129**, 2019, 105715.
- [21] M.I. Burrueco, M. Mora, J.R. Ruiz, *Applied Catalysis A: General*, **485**, 2014, 196.
- [22] T. Baran, A. Mentés, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **407**, 2015, 47.
- [23] M.R. Awual, T. Yaita, T. Kobayashi, H. Shiwaku, S. Suzuki, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, 2020, 103684.
- [24] W. Zawartka, M. Cypryk, A. Trzeciak, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **407**, 2015, 230.
- [25] R. Chanthayanonth, H. Alper, *Journal of Molecular Catalysis*, **201**, 2003, 23.
- [26] W. Liu, D. Wang, Y. Duan, Y. Zhang, F. Bian, *Tetrahedron Letters*, **56**, 2015, 1784.
- [27] L. Chem, Z. Geo, Y. Li, *Catalysis Today*, **245**, 2015, 122.
- [28] C. Millois, P. Diaz, *Org. Lett.*, **2**, 2000, 1705.
- [29] Y.C. Wang, T.T. Jayanth, C.H. Cheng, *Org. Lett.*, **8**, 2000, 5613.
- [30] T. Wang, K. Xu, W. Wang, A. Zhang, L. Liu, *Transition Metal Chemistry*, **43**, 2018, 347.
- [31] A. Molnar, *Chem. Rev.*, **111**, 2011, 2251.
- [32] V. Polshettiwar, C. Len, A. Fihri, *Coord. Chem. Rev.*, **253**, 2009, 2599.
- [33] D. Sindhuja, P. Vasanthakumar, R. Karvembu, *Inorganic Chemistry Communications*, **112**, 2020, 107695.
- [1] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 1995, 2457.
- [2] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.*, **576**, 1999, 147.
- [3] O. Baudoin, M. Cesario, D. Guenard, F. Cueritte, *J. Org. Chem.*, **67**, 2002, 1199.
- [4] J. Albaaneze-Walker, J.A. Murry, A. Soheili, S. Ceglia, S.A. Springfield, *Tetrahedron*, **61**, 2005, 6330.
- [5] M. Kertezs, C.H. Choi, S. Yang, *Chem. Rev.*, **105**, 2005, 3448.
- [6] L. Yin, J. Liebscher, *Chem. Rev.*, **107**, 2007, 133.
- [7] G.P.M. Glacker, I.J.S. Fairlamb, *Eur. J. Org. Chem.*, **4**, 2009, 4011.
- [8] Y. Uozumi, *Top. Curr. Chem.*, **242**, 2004, 77.
- [9] G. Shi, C. Shao, X. Ma, Y. Gu, Y. Zhang, *ACS Catalysis*, **8**, 2018, 3775.
- [10] C. Sarman, D. Sahu, P. Das, *Catalysis Communications*, **41**, 2013, 75.

- [42] J. Balou, M.A. Khalilzadeh, D. Zareyee, *Sci. Rep.*, **9**, 2019, 3605.
- [43] J. Balou, M.A. Khalilzadeh, D. Zareyee, *Catal. Lett.*, **147**, 2017, 2612.
- [44] J. Ghanaat, M.A. Khalilzadeh, D. Zareyee, *Eur. Chem. Commun.*, **2**, 2020, 202.
- [45] R. Oladee, D. Zareyee, M.A. Khalilzadeh, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, **151**, 2020, 611.
- [46] M.A. Khalilzadeh, A. Hossein, A. Pilevar, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 2011, 1587.
- [47] B. Karimi, A. Zamani, *Org. Biomol. Chem.*, **10**, 2012, 4531.
- [48] J. Chandradass, B. Hyeon, K. Kim, *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 2011, 59.
- [49] T. Baran, E. ACıksoz, A. Menten, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **407**, 2015, 47.
- [50] Y.C. Lai, H. Yi. Chen, W. Ch. Hung, C.C. Lin, F.E. Hong, *Tetrahedron*, **61**, 2005, 9484.
- [34] Q. Yan, L. Zheng, M. Li, Y. Chen, *Journal of Catalysis*, **376**, 2019, 101.
- [35] L. Kang-Feng, *Synlett*, **5**, 2005, 2305.
- [36] W. Chen, P. Li, L. Wang, *Tetrahedron*, **67**, 2011, 318.
- [37] W. Xiaoxia, Hu. Peibo, X. Fengjun, W. Yuping, *Carbohydrate Polymer*, **114**, 2014, 476.
- [38] A. Mirosanloo, D. Zareyee, M.A. Khalilzadeh, *Appl. Organometal. Chem*, **32**, 2018, 4546.
- [39] S. Seyednejhad, M.A. Khalilzadeh, D. Zareyee, H. Sadeghifar, R. Venditti, *Cellulose*, **26**, 2019, 5015.
- [۴۰] عبدالله علیزاده، محمد علی خلیل زاده، اسکندر علیپور، اکبر اسماعیلی "تهیه و شناسایی نانوکاتالیزور Pd دار شده بر پایه زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت و بکارگیری آن در واکنش جفت شدن اولمن"، نانومواد، شماره ۳۹، ۱۳۹۸، ۱۸۲-۱۷۳.
- [41] S. Salmanpour, M.A. Khalilzadeh, A. Hosseini, *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, **16**, 2013, 339.