

تهیه و شناسایی نانوکاتالیزور پالادیوم‌دار شده بر پایه زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت و بکارگیری آن در واکنش جفت شدن اولمن

عبداله علیزاده^۱، محمد علی خلیل‌زاده^{۲*}، اسکندر علیپور^۱ و اکبر اسماعیلی^۱

۱- گروه شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

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

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۱۲/۲۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۴/۱۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۴/۱۵

چکیده

در این پژوهش روش جدیدی جهت تهیه مشتقات دی آریل اترها از طریق واکنش جفت شدن اولمن بین فنول و آریل هالیدهای مربوطه در حلال دی متیل سولفو کسید در دمای $110-115^{\circ}\text{C}$ با استفاده از نانوکاتالیزور هتروژنی بازی که از طریق تثبیت Pd لیگانددار شده بر روی زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت (Pd@CP-Lig) تهیه شده انجام شد. بستر نانوکاتالیزور، زئولیت طبیعی ارزان قیمت و فراوان کلینوپتیلولیت بوده که تثبیت لیگاند و پالادیم با استفاده از روش تثبیت ملایم انجام شده و کاتالیزور سنتزی با تکنیک‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، آزمون‌های تخلخل سنجی و سطح (BET)، آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و روش ICP مورد شناسایی قرار گرفت. ارزان بودن بستر کاتالیستی، پایداری حرارتی بالا (500°C)، سطح فعال مطلوب ($694/5\text{ m}^2/\text{g}$) و حجم کلی حفرات معادل ($0/23\text{ cm}^3/\text{g}$)، اندازه ذرات کاتالیست در مقیاس نانو (11 nm) و بازیافت ساده کاتالیزور (حداقل 5 بار در چرخه واکنش) از مزایای این کاتالیست می‌باشد. استفاده از این نانوکاتالیست در واکنش‌های جفت شدن اولمن منجر به تهیه ترکیبات متنوع از مشتقات آریل اتری با بهره خوب و در زمانی کم شد. حذف بازهای معدنی، استخراج ساده، ظرفیت کاتالیزوری عالی و بازیافت آن از مزایای این کاتالیست می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: نانوذره پالادیوم، کاتالیزور هتروژنی، کلینوپتیلولیت، دی آریل اترها، واکنش جفت شدن.

۱- مقدمه

تشکیل می‌دهند [۱،۲]، این واکنش‌ها از جمله واکنش‌های مهم و کاربردی در سنتز ترکیبات آلی برای تشکیل پیوند C-C، C-O و C-N محسوب می‌شوند [۳-۵]. تشکیل پیوند اتری C-O در حلقه‌های آروماتیک (آریل اترها) از مباحث کاربردی در سنتز می‌باشد. این پیوندها در بسیاری از ترکیبات

واکنش‌های جفت شدن به دسته‌ای از واکنش‌ها در شیمی آلی گفته می‌شود که در آن دو شاخه هیدروکربنی بوسیله یک کاتالیزور فلزی به هم متصل شده و یک ساختار واحد را

* عهده‌دار مکاتبات: محمد علی خلیل‌زاده

نشانی: مازندران، قائمشهر، کیلومتر ۷ خیابان علامه طبرسی (جاده نظامی)، صندوق پستی: ۱۶۳

تلفن: ۳۰-۲۵-۴۲۱۵۵۰۱۱-۰۱۱، دورنگار: ۴۲۲۱۱۶۴۷-۰۱۱، پست الکترونیکی: khalilzadeh@hotmail.com

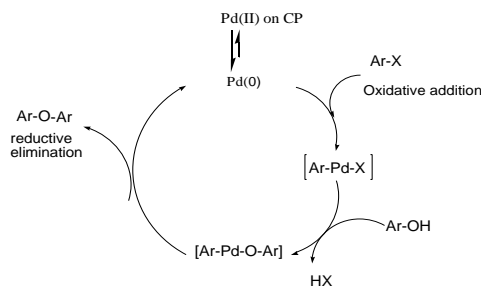
بسترهای جامد آلی و یا معدنی گزارش شده اند. از این نوع سیستم‌های هتروژنی می‌توان از [۱۸] Pd@PP₃S₄-dba، [۲۰] Pd@MOFs و [۱۶] Pd@BNP_s@SiO₂-Lig نام برد که همه این روش‌ها تا حدودی موجب بهبود شرایط انجام واکنش اولمن شده‌اند. اما تا آنجا که ما می‌دانیم استفاده از بستر کلینوپتیلولیت پالادیوم‌دار شده برای واکنش‌های اولمن تاکنون گزارش نشده است. کلینوپتیلولیت یک زئولیت طبیعی ارزان قیمت و فراوان می‌باشد که دارای سطح فعال زیاد، پایداری حرارتی بالا، غیرسمی و همچنین فاقد آلودگی زیست محیطی بوده که به صورت تجارتي نیز در دسترس می‌باشد [۴۵-۴۷]. ما پیش از این سنتز دی آریل تیواترها را با استفاده از بارگذاری KF بر روی بستر کلینوپتیلولیت گزارش کرده‌ایم [۴۸]. در این پژوهش تهیه یک نانو کاتالیست هتروژنی فعال پالادیوم‌دار شده بر روی بستر کلینوپتیلولیت مورد بررسی قرار گرفت که از روشی آسان و ملایم تهیه گردیده است. کاتالیست تهیه شده پایداری حرارتی بالایی دارد. همچنین مزایای کاتالیست‌های هتروژنی و هتروژنی را داشته و در واکنش‌های جفت شدن اولمن محصول با بازده خوب در زمانی کم را بدست می‌دهد. نکته قابل توجه قابلیت بازیابی تا ۵ دفعه بدون کاهش قابل ملاحظه در فعالیت کاتالیستی بود.

مکانیسم واکنش تراکم اولمن و عملکرد Pd در کاتالیست در شکل ۱، نشان داده شده است. با توجه به مکانیسم ارائه شده واکنش شامل چهار مرحله می‌باشد. 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. به این مرحله افزایش اکسایشی گفته می‌شود. در سومین مرحله با حذف هیدروژن هالید، پیوند Pd-O-Ar از طریق واکنش کمپلکس Pd با فنول تشکیل می‌شود. در انتها از طریق مرحله واکنش حذف-کاهش که بر روی کمپلکس Pd اتفاق می‌افتد Pd(0) مورد نیاز برای آغاز مجدد واکنش تولید می‌شود [۴۹،۵۰].

طبیعی و ترکیباتی که خواص دارویی یا بیولوژیکی دارند دیده می‌شوند. ترکیبات زیادی از داروهای مورد استفاده مانند دیابت، آلزایمر، پارکینسون و همچنین داروهای ضد حساسیت و ضد التهاب دارای ساختار دی آریل اتری می‌باشند [۸-۶]. از میان واکنش‌های متعدد جفت شدن C-O، واکنش جفت شدن اولمن از اهمیت بیشتری برخوردار است. واکنش جفت شدن اولمن را می‌توان با انواع مختلفی از فلزات واسطه مانند [۲۰-۹] Pd، [۲۲،۲۱] Co، [۲۳،۲۴] Ni، [۲۵،۲۶] Cu و [۲۷] نمک Mg انجام داد. اما برخی از این روش‌ها از مشکلاتی مانند غیر فعال شدن کاتالیست فلزی، شرایط سخت و شدید واکنش‌ها، دمای بالا و حلالیت و پایداری کم نمک‌های فلزی در حلال‌های آلی مورد استفاده رنج می‌برند [۳۲-۲۸].

در سال‌های اخیر استفاده از فلز Pd به صورت کاتالیست‌های هموزنی و یا سیستم‌های کاتالیستی هتروژنی کاربرد گسترده‌ای در واکنش اولمن یافته است [۲۰-۹]. گرچه استفاده از کاتالیزورهای هموزنی پالادیوم‌دار در واکنش‌های مربوطه منجر به بهره زیاد محصول می‌شود اما به جهت قیمت بالای پالادیوم و جداسازی سخت از محیط واکنش استفاده از این کاتالیست‌ها غیراقتصادی می‌باشد [۳۳]. از طرف دیگر با استفاده از کاتالیست هتروژنی می‌توان به راحتی آن را از محیط واکنش خارج و به دفعات از آن استفاده کرد. از این جهت به دست آوردن روشی جدید به این منظور همواره مورد علاقه شیمی‌دانان بوده است [۳۴،۳۵]. برای تهیه کاتالیست هتروژنی پالادیوم‌دار باید ذرات پالادیوم بر روی بستر جامد آلی یا معدنی بارگذاری شود [۳۶-۳۸]. پایداری و واکنش‌پذیری این سیستم‌های کاتالیستی بستگی زیادی به بستر جامد مورد استفاده دارد [۳۹،۴۰]. در سال‌های اخیر مطالعه بر روی بسترهای جامد هتروژنی مورد علاقه فراوان پژوهشگران بوده و استفاده از بسترهایی مانند مایعات یونی [۴۱]، پلی استیرن‌ها [۴۲]، سیلیکاها [۴۳] و سلولز [۴۴] گزارش شده است. تاکنون کاتالیست‌های متنوعی نیز از سیستم‌های هتروژنی با استفاده از بارگذاری فلز Pd بر روی

XRD و با استفاده از دستگاه (Bruker D₈ Advanced) D8 با تابش CuK α در گستره $2\theta = 4 - 70^\circ$ بدست آمد. جهت بررسی اندازه و یکنواختی نانو کاتالیست تهیه شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با استفاده از دستگاه Philips-XL30 انجام شد. کاتالیست مورد استفاده در انجام واکنش‌ها بازیافت شد. طیف $^1\text{H-NMR}$ حاصل از استخراج برخی از محصولات در حلال [d₆]DMSO و با استفاده از دستگاه BrukerDRX 400MHz گرفته شد.



شکل ۱: طرح‌واره مکانیسم پیشنهادی عملکرد پالادیوم در واکنش تراکم اولمن.

۲- فعالیت‌های تجربی

۱-۲- مواد و تجهیزات

کلینوپتیلولیت (CP)، از یک 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. نقطه ذوب فراورده‌های سنتز شده با دستگاه نقطه ذوب الکتروترمال دیجیتال (IA9100) مشخص شد. برای تعیین خلوص و پیشرفت واکنش‌ها از کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) و لامپ ماورا بنفش nm ۲۵۴ استفاده گردید. اندازه حفرات و حجم کلی آنها و سطح موثر کاتالیزور با آنالیزهای تخلخل سنجی جذبی Brunauer-Emmett-Teller (BET) و جذب-واجذب گاز نیتروژن با دستگاه (Bel sorp18) در دمای نیتروژن مایع بدست آمد. مقدار دقیق بارگذاری گروه عاملی آلی بر روی بستر زئولیت CP با استفاده از آنالیز وزن سنجی حرارتی (Thermal Gravimetry Anal.) TGA با دستگاه Setaaram labsys TG (STA) در محدوده دمایی $30 - 850^\circ\text{C}$ و با سرعت افزایش گرمایی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در جو N_2 بدست آمد.

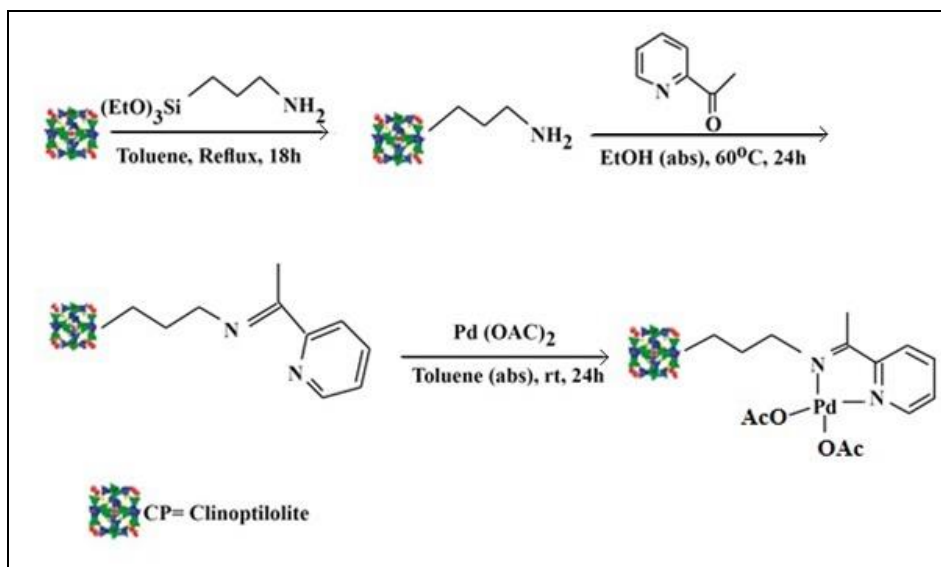
درصد مقدار فلز (Pd) تثبیت شده بر روی بستر کلینوپتیلولیت با استفاده از آنالیز ICP (Inductively Coupled Plasma) محاسبه گردید. میانگین اندازه قطر ذرات با آنالیز پرتو ایکس

۲-۲- تهیه کلینوپتیلولیت-آمین

جهت تهیه CP-amine باید ابتدا ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان را بر روی بستر نانو زئولیت کلینوپتیلولیت تثبیت کرد. بدین منظور مخلوطی از کلینوپتیلولیت (۱۰ g) و ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (۱۰ mmol) در تولوئن خشک (۲۵۰ mL) به مدت ۱۸ ساعت تحت شرایط رفلکس قرار گرفت. ماده جامد صاف و سپس با تولوئن داغ به مدت ۱۲ h با سوکسله شستشو داده شد. نمونه بدست آمده جهت خشک شدن کامل در 90°C به مدت ۱۲ h قرار گرفت تا کلینوپتیلولیت آمین دار شده تهیه گردید (CP-amine).

۲-۳- تهیه کلینوپتیلولیت-لیگاند

۲-استیل پیریدین (۰/۹۷ g، ۸ mmol) به مخلوطی از کلینوپتیلولیت آمین دار شده بدست آمده از مرحله قبل (۵ g) در حلال اتانول خشک (۵۰ mL) در یک بالون ته گرد ۱۰۰ mL اضافه شد. مخلوط واکنش در دمای 60°C به مدت ۲۴ ساعت هم خورده شد. سپس مخلوط واکنش در دمای واکنش صاف شده و در ادامه با شستشو با تولوئن و اتانول داغ مقادیر اضافی و واکنش داده نشده کتون خارج شد. سپس جامد بدست آمده در 90°C به مدت یک شب قرار گرفت. در پایان این مرحله کلینوپتیلولیت لیگانددار شده تهیه شد (CP-Lig).



شکل ۲: شمایی از سنتز نانوکاتالیست تهیه شده Pd@CP-Lig

۲-۴- تهیه کلینوپتیلولیت-پالادیوم

کلینوپتیلولیت لیگاند دار شده (۵ g) به محلول پالادیوم استات (۰/۵ g) در استون خشک (۱۰۰ mL) اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت 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 آون 90°C به مدت یک شب قرار گرفت. در پایان این مرحله Pd بر روی کمپلکس کلینوپتیلولیت تثبیت شد (CP-Pd).

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 اتاق 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 گردید و برای تهیه خلوص بیشتر در متانول کریستالیزه شد (خلوص بیشتر از ۹۵٪).

۲-۵- روش کلی انجام واکنش اولمن با کاتالیست

تهیه شده

جفت شدن آریل هالید با فنول ها در حلال DMSO در ابتدا در یک بالن کوچک مجهز به هم زن مغناطیسی مخلوطی از یک فنول (۱/۱ mmol) و آریل هالید مربوطه (۱/۱ mmol) و کاتالیست (۰/۲ mol) در حلال (4-6 mL) DMSO در دمای $110-115^{\circ}\text{C}$ (حمام روغن) تهیه شد. مخلوط واکنش

۲-۶- بررسی داده های طیفی

۴-برمو-۴-نیترو دی فنیل اتر

White solid, (m.p. $55-56^{\circ}\text{C}$). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ : 6.72 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.31 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7.90 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 8.16 (d, $J=9.2$ Hz, 2H).

۴-متوکسی-۴-نیترو دی فنیل اتر

Yellow solid, (m.p. $110-111^{\circ}\text{C}$). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ : 3.6 (s, 3H), 6.7 (d of d, $J=9.2$ Hz, 4H), 7.88 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 8.16 (d, $J=9.2$ Hz, 2H)

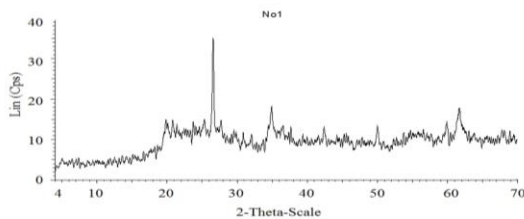
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تهیه نانو کاتالیست Pd@CP-Lig

روش تهیه نانو کاتالیست در شکل ۲ نشان داده شده است. در این پژوهش سعی شد از ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به عنوان بستر در لیگاند دو دندان استفاده شود. کلینوپتیلولیت دارای خواص مطلوبی مانند فراوانی، ارزانی و غیرسمی بودن، سطح فعال مطلوب و همچنین پایداری حرارتی و گرمایی بالا می باشد. در ابتدا کلینوپتیلولیت با ۳- آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان در حلال تولوئن خشک در شرایط رفلاکس عامل دار گردید. سپس با ۲- استیل پیریدین در اتانول خشک برای بدست آوردن ایمینوپیریدین مربوطه واکنش داده شد [۵۱]. در ادامه ایمینوپیریدین بدست آمده در حلال تولوئن خشک و در دمای اطاق با $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ واکنش و با تثبیت پالادیوم بر روی بستر کلینوپتیلولیت نانو کاتالیست مورد نظر تهیه شد (شکل ۲).

۳-۲- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

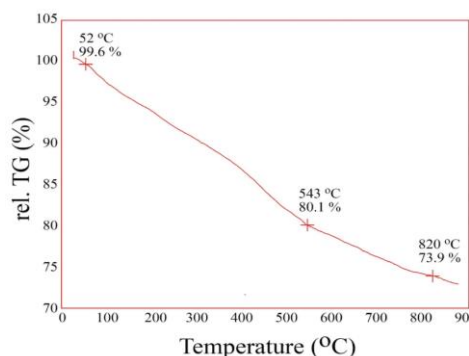
برای تعیین اندازه بلورهای نانوذرات کاتالیست تهیه شده از پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد (شکل ۳). اندازه ذرات بلوری (D بر حسب nm) با استفاده از رابطه شرر تعیین شد. رابطه شرر، وابستگی اندازه ذرات به گستردگی و پهن شدگی خطوط پراش را نشان می دهد. شدت پیک ها در زاویه های 2θ برابر با 61.68° ، 59.92° ، 50.03° ، 34.95° ، 26.5° در الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به صفحات (100)، (52.3)، (38.6)، (41.6) و (50.9) شبکه بلوری نانوذرات پالادیوم می باشد (با JCPDS شماره ۴۸۹۷-۸۹). بیشینه شدت پیک الگوی XRD برای نانو کاتالیست سنتز شده در زاویه $2\theta = 26.513^\circ$ مشاهده می شود. بر اساس رابطه شرر و زاویه $2\theta = 26.51^\circ$ میانگین اندازه بلورهای نانوذرات کاتالیست ۱۱ nm محاسبه شد.



شکل ۳: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) برای نانو کاتالیست تهیه شده Pd@CP-Li

۳-۳- آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)

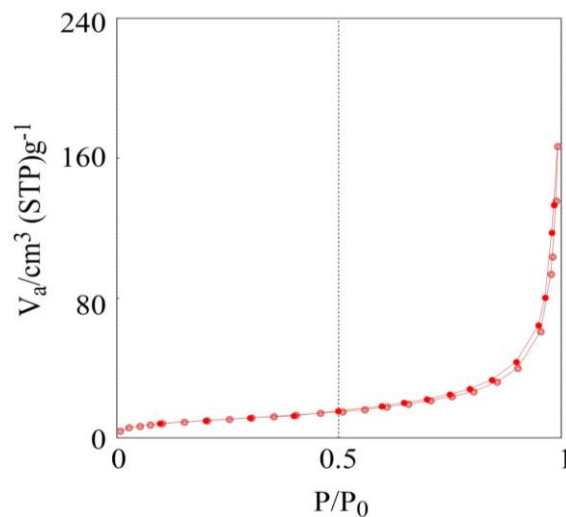
پایداری حرارتی کاتالیست سنتزی (Pd@CP-Lig) با آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) در جو N_2 بررسی شد (شکل ۴). این نمونه ابتدا کاهش وزن جزئی (حدود 0.4%, w/w) در کمتر از 100°C نشان داد که مربوط به حذف آب جذب شده در سطح می باشد. سپس کاهش وزن دیگری (تقریباً 20%, w/w) حدود 543°C شروع شد که مربوط به گروه های آلی متصل به سطح می باشد (لیگاند). کاهش وزنی حدود ۸٪ در دمای 820°C مشاهده شد که مربوط به تخریب شبکه سیلیکا است. از روی این کاهش وزن می توان محاسبه نمود که میزان گروه های آلی متصل به سطح 0.84 mmol/mg می باشد. با مشاهده این نمودار همچنین می توان گفت چون گروه های آلی در دمای بالای 500°C حذف می شوند کاتالیزور تا دمای 500°C در واکنش های شیمیایی قابل استفاده است.



شکل ۴: نمودار TGA نانو کاتالیست تهیه شده Pd@CP-Lig

۳-۴- آنالیز تخلخل سنجی

در مورد آنالیزهای تخلخل سنجی نانو کاتالیست سنتز شده با استفاده از داده‌های اکسل (BET)، 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. در مورد آنالیزهای جذب و واجذب N_2 ، نمونه نانو کاتالیست، نمودار مشخص کننده جامد مزو حفره می‌باشد. نقاط مربوط به جذب نشان دهنده یک لایه جذب در فشارهای پایین بوده و با کوچک شدن شعاع حفره‌ها فشار لازم برای پر کردن آنها افزایش می‌یابد. با رسیدن به این فشار حفره‌ها پر شده و جذب به یکباره شدید می‌شود و در مرحله واجذب عکس آن اتفاق می‌افتد. فشار لازم برای پر و خالی شدن حفره‌ها با شعاع آنها رابطه عکس دارد. نتایج به خوبی نشان داد بستر کلینوپتیلولیت پس از عامل دار شدن و تهیه Pd@CP-Lig دارای سطح موثر $694/5 \text{ m}^2/\text{g}$ و حجم کلی حفرات معادل $0/23 \text{ cm}^3/\text{g}$ می‌باشد (شکل ۵).



شکل ۵: نمودار BET برای نانو کاتالیست تهیه شده Pd@CP-Lig .

۳-۵- آنالیز ICP

داده‌های آنالیز (ICP) مقدار فلز (پالادیوم) نشانده شده بر روی بستر کاتالیست را نشان می‌دهد. با توجه به داده‌های

آنالیز ICP و محاسبات مربوطه مقدار پالادیوم نشانده شده در هر یک گرم بستر مقدار $0/5 \text{ mol}\%$ می‌باشد.

۳-۶- تصویربرداری TEM

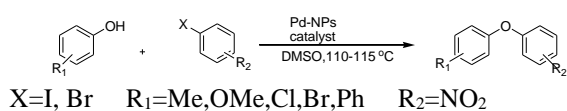
اندازه متوسط قطر ذرات با استفاده از XRD و TEM بدست آمد. تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نانوذرات کاتالیست نشانده شده با پالادیوم (شکل ۶) به خوبی می‌توان به نشانده شدن پالادیوم بر روی بستر کلینوپتیلولیت و اندازه نانومتری کاتالیست (20 nm) پی برد. مکان‌های با تاریکی بیشتر می‌تواند مربوط به حضور نانوذرات با پراکندگی متفاوت باشد (شکل ۶). همانطور که در شکل مشاهده می‌شود نانوذره پالادیوم تقریباً به صورت همگن در کاتالیست Pd@CP-Lig توزیع شده است. نقاط کوچک تاریک در عکس می‌تواند نانوذرات پالادیوم با قطر متوسط 5 nm را نشان دهد. که احتمالاً در داخل خلل و فرج سطح ویژه تماس بستر کاتالیست تجمع کرده‌اند. مقدار اندازه ذرات به روش TEM بزرگتر از نتایج بدست آمده از XRD است. این تفاوت به علت این است که در XRD میانگین قطر دانه‌های بلوری محاسبه می‌شود ولی در TEM قطر متوسط ذرات که از کلوخه شدن دانه‌های بلوری در حین فرآیند و تحت تاثیر واکنشگرها بوجود می‌آیند محاسبه می‌شود [۵۲]. پس از اطمینان در مورد کارایی نانو کاتالیست سنتز شده، جهت بهینه‌سازی سیستم از حلال‌های مختلف استفاده شد (جدول ۱). اگر چه استونیتریل و دی متیل فرمامید حلال‌های مناسبی برای این واکنش می‌باشند اما در مقایسه با دی متیل سولفو کسید به زمان بیشتری نیاز دارند به همین خاطر دی متیل سولفو کسید به عنوان حلال بهینه برای ادامه کار انتخاب شد (جدول ۱، ردیف ۳). بررسی بیشتر با این حلال نشان داد که دمای $110-115 \text{ }^\circ\text{C}$ دمای مناسب برای انجام واکنش می‌باشد و در دمای بالاتر احتمال تخریب فنول افزایش می‌یابد که موجب کاهش راندمان می‌شود.

O-آریل دار شدن اولمن با استفاده از فنول و آریل هالیدهای مختلف در شرایط مشابه استفاده شد (جدول ۲). همانطور که مشاهده می شود ۰/۲ mol% از کاتالیزور بطور موثری موجب انجام واکنش تراکم اولمن برای فنل های مختلف در حلال DMSO در دمای °C ۱۱۰-۱۱۵ می شود و راندمان خوب از مشتقات دی آریل اترهای مربوطه بدست می آید.

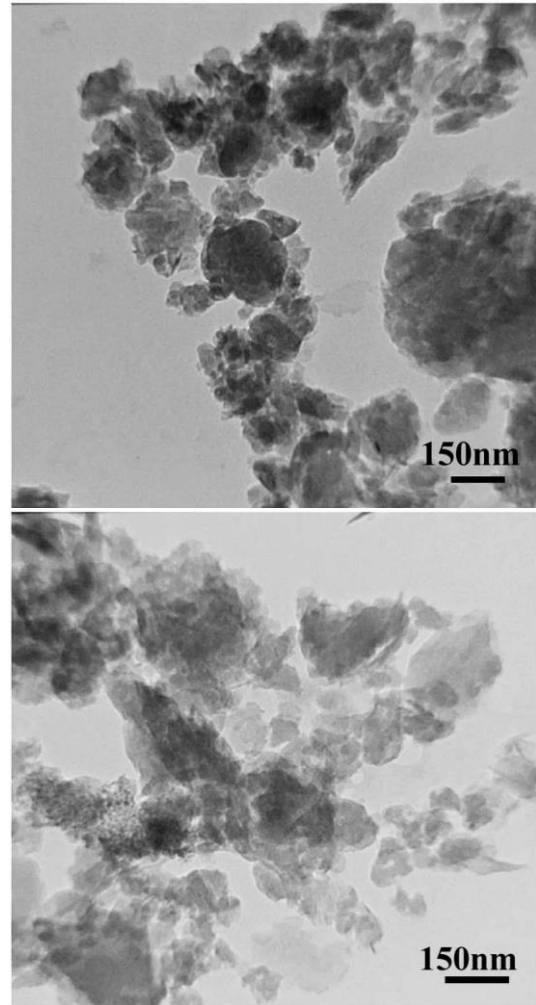
به طور کلی همه واکنش ها به شکلی خوب و پاک انجام پذیرفته و بهره محصولات دی آریل اترهای بدست آمده در شرایط بهینه واکنش خوب بوده است. بهره محصولات برای فنول ها در استخلاف های الکترون کشنده و الکترون دهنده متفاوت بوده است. استخلاف های الکترون دهنده در فنول ها موجب افزایش راندمان محصول و کاهش زمان واکنش می شود (جدول ۲، ردیف ۲ و ۶) در مقابل استخلاف های الکترون کشنده در فنول ها موجب کاهش راندمان محصول و همچنین افزایش زمان واکنش می گردد (جدول ۲، ردیف ۳، ۴، ۵).

گرچه وجود ممانعت های فضایی در بعضی مشتقات فنول ها دارای استخلاف های الکترون دهنده و تاثیر آن در بهره و زمان واکنش در ترکیبات مشابه فاقد مزاحمت را نیز باید در نظر داشت (جدول ۲، ردیف ۵). همچنین انجام این واکنش با استفاده از آریل هالیدهای غیرفعال مانند کلروبنزن و فلوروبنزن در مشتقات فنولی با موفقیت همراه نبود (جدول ۳).

علت آن می تواند طول پیوند نسبتا کوتاه C-Cl در کلروبنزن و پیوند کوتاه C-F در فلوروبنزن باشد که مانع از ورود راحت پالادیوم به این پیوندها و انجام عملکرد راحت مکانیسم کاتالیزور می شود.



واکنش عمومی فوق سنتز دی آریل اترها با استفاده از نانوکاتالیزور تهیه شده Pd@CP-Lig می باشد.



شکل ۶: تصاویر TEM از نانوکاتالیزور تهیه شده Pd@CP-Li.

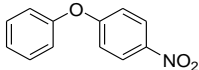
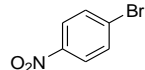

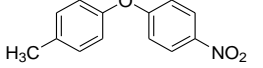
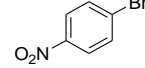
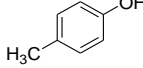
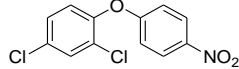
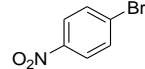
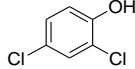
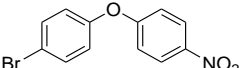
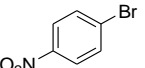
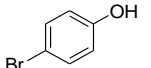
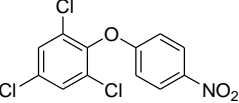
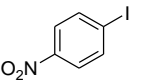
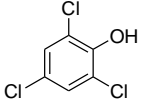
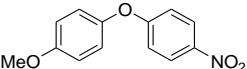
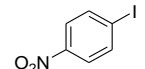
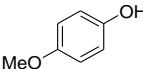
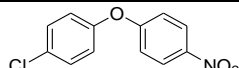
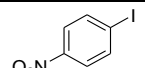
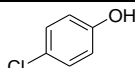
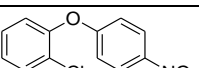
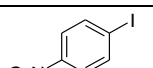
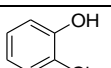
جدول ۱: بهینه سازی حلال: O-آریل دار شدن فنول با آریل هالیدها در حضور نانوکاتالیزور تهیه شده Pd@CP-Lig.

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

* شرایط واکنش: ۴- متیل فنول (1.1 mmol)، ۴- نیترو برمو بنزن (1 mmol)، کاتالیزور (0.2 mol%)، حلال (3 mL) تحت جو O₂.

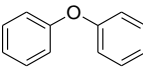


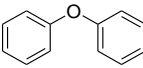


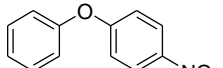
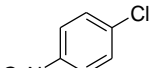
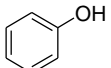
در ادامه از نانوکاتالیزور تهیه شده Pd@CP-Lig در واکنش

جدول ۲: مشتقات دی آریل اترهای سنتز شده با استفاده از نانو کاتالیست تهیه شده Pd@CP-Lig

ردیف	راندمان (GC %)	زمان (min)	محصول	آریل هالید	فنول
۱	۹۸	۳۰			
۲	۹۸	۲۵			
۳	۸۵	۷۰			
۴	۹۸	۴۵			
۵	۵۵	۱۲۰			
۶	۹۸	۱۵			
۷	۹۸	۵۵			
۸	۹۷	۷۰			

شرایط واکنش: آریل هالید (1 mmol)، فنول (1.1 mmol)، کاتالیست (0.2 mol%)، DMSO (3 mL)، ۱۱۰-۱۱۵°C.

جدول ۳: واکنش فنول با آریل هالیدهای غیرفعال با استفاده از نانو کاتالیست تهیه شده Pd@CP-Lig

ردیف	راندمان (GC %)	زمان (h)	محصول	آریل هالید	فنول
۱	بسیار کم	۲۰			
۲	بسیار کم	۲۰			
۳	کم	۲۰			

شرایط واکنش: آریل هالید (1 mmol)، فنول (1.1 mmol)، کاتالیست (0.2 mol%)، DMSO (3 mL)، ۱۱۰-۱۱۵°C.

جدول ۵: مقایسه روش‌های مختلف برای تهیه ۴-نیترودئیل اتر از ۴-نیتروبروموبنزن و فنول.

ردیف	کاتالیست (mol %)	حلال	دما (°C)	زمان (min/[h])	دفعات بازیافت	بهره واکنش (%)
۱	Pd@CP-Lig (0.2)	DMSO	۱۱۵-۱۱۰	۳۰	۵	۹۸ ^a
۲	Pd@PP ₃ S ₄ -dba (1)	isopropanol	Reflux	[۷]	۵	۸۲ [۱۸] ^{b,c,d}
۳	Pd/SDPP(0.006g)	n-Bu ₄ NOH	۷۰	[۳]	۵	۹۰ [۱۱] ^{c,d}
۴	Pd@BNP ₅ @SiO ₂ (0.07)	CH ₂ Cl ₂	۱۰۰	[۳]	۵	۹۲ [۱۶] ^{c,d}

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

آزمایش فیلتراسیون داغ (hot filtration) جهت بررسی خاصیت هتروژنی کاتالیست Pd@CP-Lig 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 ادامه داشته باشد. عدم افزایش در مقدار محصول نشان دهنده ساختار هتروژنی نانو کاتالیست سنتز شده می‌باشد.

به منظور نشان دادن تاثیر روش جدید معرفی شده در بهبود شرایط و عملکرد واکنش جفت شدن اولمن، مقایسه‌ای بین نتایج به دست آمده از این روش برای تهیه ۴-نیترودئیل اتر از ۴-نیتروبروموبنزن و فنول با دیگر نتایج گزارش شده انجام شد (جدول ۵). همانطور که مشاهده می‌شود نانو کاتالیست پیشنهادی ما فاقد بعضی معایب روش‌های دیگر مانند زمان زیاد واکنش [۱۱، ۱۶، ۱۸]، بازیافت سخت کاتالیزور [۱۱]، بهره کم واکنش [۱۱، ۱۶، ۱۸]، مقدار بیشتر کاتالیست مصرفی برای انجام واکنش [۱۸] می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش تهیه یک نانو کاتالیست هتروژنی فعال پالادیوم دار شده بر روی بستر کلینوپتیلولیت ارائه شد که از روشی آسان و ملایم تهیه گردیده است. کاتالیست تهیه شده پایداری حرارتی بالایی دارد. همچنین هم مزایای کاتالیست‌های هموزنی و هم هتروژنی را داشته و در

انجام این واکنش با استفاده از آریل هالیدهای غیرفعال مانند کلروبنزن، فلورو بنزن و نیترو کلرو بنزن با موفقیت همراه نبود (جدول ۳).

۳-۲- بازیافت کاتالیزور

مهمترین ویژگی که در زمینه کاربرد عملی سیستم‌های هتروژنی باید مدنظر قرار گیرد نیمه عمر کاتالیزور و قابلیت بازیافت آن می‌باشد. بخصوص وقتی که در کاتالیزورهای هتروژنی از فلزات گران قیمت استفاده شود. در این راستا آزمایشی شامل تراکم پارا-نیتروبروموبنزن و پارا-متیل فنول 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 کاتالیست بدست آمد (جدول ۴).

جدول ۴: تعداد دفعات بازیافت نانو کاتالیست

سنتز شده Pd@CP-Lig

دفعات بازیافت	راندمان (%)	بازیافت کاتالیست (%)
۱	۹۸	۹۵
۲	۹۵	۹۵
۳	۹۰	۹۲
۴	۸۸	۹۰
۵	۸۸	۹۰

شرایط واکنش: ۴-متیل فنول (1.1 mmol)، ۴-نیتروبروموبنزن (1 mmol)، کاتالیست (0.2 mol %)، حلال (3 mL) تحت جو O₂.

- [17] A.M. Trzeciak, A.W. Augustyniak, *Coordination Chemistry Reviews*, **384**, 2019, 1.
- [18] A. Majumder, R. Gupta, M. Mandal, M. Babu, *Journal of Organometallic Chemistry*, **781**, 2015, 23.
- [19] Y.C. Wong, T.T. Jayanth, C.H. Cheng, *Org. Lett.*, **8**, 2006, 5613.
- [20] L. Chem, Z. Geo, Y. Li, *Catalysis Today*, **245**, 2015, 122.
- [21] M.T. Lan, W.Y. Wu, S.H. Huang, K.L. Luo, F.Y. Tsai, *RSC Adv*, **1**, 2011, 1751.
- [22] Q. Liu, M. Xu, Y. Wang, *International Journal of Biological Macromolecules*, **105**, 2017, 575.
- [23] V. Percec, J.Y. Bae, D.H. Hill, *J. Org. Chem*, **60**, 1995, 6895.
- [24] S. Aghamohammadi, M. Haghghi, M. Maleki, N. Rahemi, *Molecular Catalysis*, **431**, 2017, 38.
- [25] N. Taniguchi, T. Onami, *J. Org. Chem*, **69**, 2004, 915.
- [26] P. Leu, G. Orcajo, D. Briones, *Nanomaterials*, **7**, 2017, 149.
- [27] M. Bandaru, N.M. Sabbavaru, R. Katla, V.D.N. Yadavalli, *Chem. Lett.*, **39**, 2010, 1149.
- [28] C. Millois, P. Diaz, *Org. Lett.*, **2**, 2000, 1705.
- [29] Y. Ch. Wang, T.T. Jayanth, C.H. Cheng, *Org. Lett.*, **8**, 2000, 5613.
- [30] J. Lindly, *Tetrahedron*, **40**, 1998, 1433.
- [31] I.W.J. Still, F. Dean Toste, *J. Org. Chem.*, **61**, 1998, 7677.
- [32] M. Pagliaro, V. Pandarus, R. Ciriminna, F. Beland, P. DemaCara, *Chem. Cat. Chem*, **4**, 2012, 432.
- [33] M. Mora, C. Jimenze-Sanchidrian, J.R. Ruiz, *Curr. Org. Chem.*, **16**, 2012, 1128.
- [34] A. Molnar, *Chem. Rev*, **111**, 2011, 2251.
- [35] V. Polshettiwar, C. Len, A. Fihri, *Coord. Chem. Rew*, **253**, 2009, 2599.
- [36] G. Scheuermann, M. Rumi, L. Steurer, P. Bannwarth, W. Mulhaupt, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 2009, 62.
- [37] R. Nie, Z. Hou, *Appl. Catal. A: Gen*, **473**, 2014, 1.
- [38] R. Nie, Wang, Y. Qin, P. Chen, Z. Hou, *Carbon*, **50**, 2012, 586.
- [39] R. Chanthateyanonth, H. Alper, *Journal of Molecular Catalysts*, **201**, 2003, 23.
- [40] W. Liu, D. Wang, Y. Duan, Y. Zhang, F. Bian, *Tetrahedron Letters*, **56**, 2015, 1784.
- [41] B. Karimi, A. Zamani, F. Mansouri, *RSC Advancens*, **4**, 2014, 57639.
- [42] L. Kang-Feng, *Synlett.*, **5**, 2005, 2305.
- [43] W. Chen, P. Li, L. Wang, *Tetrahedron*, **67**, 2011, 318.
- [44] W. Xiaoxia, H. Peibo, X. Fengjun, W. Yuping, *Carbohydrate Polymer*, **114**, 2014, 476.
- [۴۵] ابوالفضل خدادادی، مجید فرهنگجو، مجتبی یعقوبی، "سنتر نانوذرات آلفا آلانید شده با ناخالصی Fe^{3+} با روش سل-ژل و مطالعه ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی آنها"، نشریه نانومواد، شماره ۳۶، ۱۳۹۷، ۵۶-۴۹.
- [۴۶] امیر اشرفی، احمد رهبر کلینمی، هادی شایسته، "جذب سطحی فلز سرب از محلول آبی توسط نانوذرات هسته-پوسته $Fe_3O_4@MnO_2$ به روش سطح پاسخ"، نشریه نانومواد، شماره ۳۰، ۱۳۹۶، ۱۱۹-۱۰۷.
- [47] B. Karimi, A. Zamani, *Org. Biomol. Chem.*, **10**, 2012, 4531.
- [48] S. Salmanpour, M. Khalilzadeh, A. Hosseini, *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, **16**, 2016, 339.
- [49] W. Han, C. Liu, Z.L. Jin, *Organic Letters*, **9**, 2007, 4005.
- [50] V. Polshettiwar, C. Len, A. Fihri, *Coordination Chemistry Reviews*, **253**, 2009, 2599.
- [51] B. Karimi, A. Zamani, *Org. Biomol. Chem*, **10**, 2012, 4531.
- [52] J. Chandradass, B. Hyeon, K. Kim, *J. Alloys and Compounds*, **509**, 2011, 59.

واکنش‌های جفت شدن اولمن محصول 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.

سپاسگزاری

نویسندگان از معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران-شمال جهت حمایت از این پژوهش سپاسگزاری می‌نمایند.

مراجع

- [1] J.P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev*, **106**, 2006, 2651.
- [2] S. Mallick, S. Rana, K. Parida, *Dalton Trans.*, **40**, 2011, 9169.
- [3] G. Liu, J.R. Huth, E.T. Olejniczak, R. Mendoza, P. Devries, S. Leitza, E.B. Reilly, G.B. Okasinski, G.F. Okasinski, E. Nielsen, S.W. Fesik, T.W. Von Geldern, *J. Med. Chem*, **44**, 2001, 1202.
- [4] S.F. Nielsen, E.Q. Nielsen, G.M. Olsen, T. Liljefors, D. Peters, *J. Med. Chem*, **43**, 2000, 2217.
- [5] G. Liu, J.R. Huth, E.T. Olejniczak, R. Mendoza, P. DeVries, S. Leitza, E.B. eilly, G.F. Okasinski, S.W. Fesik, T.W. Von Geldern, *J. Med. Chem*, **44**, 2001, 1202.
- [6] C.M. Harris, H. Kopecka, T.M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1983, 6915.
- [7] M. Schafer, T.R. Schneider, G.M. Sheldrick, *Structure*, **4**, 1996, 1515.
- [8] J.W. Labadie, J.L. Hedrick, M. Ueda, *J. Am. Chem.*, **624**, 1996, 225.
- [9] M. Imran, A.B. Yousaf, X. Zhou, Y.F. Jiang, *J. Phys. Chem, C*, **121**, 2017, 1162.
- [10] L. Chen, G. Zhiqiang, Li. Yingwei, *Catalysis Today*, **245**, 2015, 122.
- [11] N. Iranpoor, H. Firouzabadi, A. Rostami, *Appl. Organometal Chem*, **27**, 2013, 501.
- [12] Y. Cheng, Q. Peng, W. Fan, P. Li, *J. Org. Chem*, **79**, 2014, 5812.
- [13] S. Kazemi, M. Dabiri, A. Bazgir, *Applied Catalysis A: General*, **488**, 2014, 265.
- [14] Y. Wan, J. Chen, D. Zhang, H. Li, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **258**, 2006, 89.
- [15] Y.H. Liu, D. Tang, K.H. Cao, L. Yu, *Journal of Catalysis*, **360**, 2018, 250.
- [16] K. Bahrami, M. Khodamorady, *Catalysis Letters*, **149**, 2019, 688.