

# سنتر و شناسایی نانوکاتالیست نوین و قابل بازیافت پالادیم-N- هتروسیکل کاربن دارای پیریمیدین تثبیت شده بر روی بستر ارگانوسیلیکا (PMO) و بررسی کارایی آن در واکنش سوزوکی - میورا

فاطمه رجبی\*، ابوالفضل علیائی

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵، تهران، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، کمپلکس N- هتروسیکل کاربن پالادیم دارای پیریمیدین تثبیت شده روی بستر ارگانوسیلیکا (Pd-Pym-NHC@PMO) از ۲-آمینوپیریمیدین در چهار مرحله واکنش سنتز شد. ساختار و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی Pd-Pym-NHC@PMO با استفاده از فناوری‌های گوناگون آنالیز اسپکتروسکوپی مانند CP-XRD، TGA، AAS، MAS-NMR و تخلخل سنجی BET تعیین شد. پس از شناسایی، فعالیت کاتالیستی آن در سنتز بی‌آریل‌ها با استفاده از واکنش سوزوکی - میورا در شرایط گوناگون حلال، دما و نسبت مولی واکنشگرها مورد ارزیابی قرار گرفت و دیده شد که نانوکاتالیست N- هتروسیکل کاربن پالادیم دارای پیریمیدین بسیار کارآمد در این فرایند عمل می‌کند. افزون بر این، نانوکاتالیست پالادیم (Pym-NHC@PMO) قابل بازیافت بوده و بدون هیچ‌گونه کاهش فعالیت کاتالیست برای هشت بار متوالی در این واکنش مورد استفاده قرار گرفت. روش حاضر یک روش نوین و بسیار ملایم و دوست‌دار محیط زیست می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** نانوکاتالیست؛ N- هتروسیکل کاربن؛ پیریمیدین؛ ارگانوسیلیکا؛ واکنش سوزوکی - میورا.

**KEYWORDS:** Nanocatalyst; N-Heterocycl carbene; Pyrimidine; Organo silica; Suzuki-Miyaura reactin.

## مقدمه

در سال ۱۹۸۱ میلادی توسط آکیرا سوزوکی، برنده‌ی جایزه نوبل شیمی ۲۰۱۰ میلادی، در سنتز بی‌آریل‌ها در حضور کاتالیست پالادیم معرفی شد [۵]. آنچه اهمیت واکنش سوزوکی - میورا را بیش‌تر نشان می‌دهد ویژگی‌های یگانه ترکیب‌های ارگانوبور است که حامل گروه‌های

واکنش سوزوکی - میورا<sup>(۱)</sup> یکی از کارآمدترین روش‌های ایجاد پیوند کربن - کربن، با آریل‌دار کردن آریل‌بورونیک‌اسید و آریل‌هالیدها محسوب می‌شود و مرحله‌ی کلیدی در سنتز بیش‌تر ترکیب‌های طبیعی پیچیده و داروها است [۴ - ۱]. این واکنش نخستین بار

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: f\_rajabi@pnu.ac.ir

(۱) Suzuki-Miyaura

شیمیایی است. بسیاری از کاتالیست‌ها به دلیل کم بودن سطح فعال کاتالیستی، کارایی لازم برای کاتالیست کردن یک واکنش را ندارند و با تثبیت این گونه‌ها روی بستر مساحت سطحی را افزایش داده و کارایی کاتالیست افزایش می‌یابد. یک خانواده از بسترهای جامد مزومتخلخل، نانو مواد هیبریدی آلی - معدنی ارگانوسیلیکا (PMO) است به دلیل ساختار یکنواخت و منظم خود، کنترل کامل ویژگی‌های آن‌ها شامل اندازه، شکل، گروه‌های عاملی و... این امکان را برای دانشمندان فراهم می‌سازد، تا با دقت موادی را طراحی کنند که برای کاربردهای ویژه مورد نیاز است [۲۰]. در مورد مواد مزومتخلخل می‌توان اندازه، ساختار و ترکیب حفره‌ها را با کنترل عواملی مانند تغییر دما، pH، استوکیومتری واکنش‌دهنده‌ها و نوع قالب‌دهنده به کار رفته تغییر داد. با توجه به ویژگی‌های یگانه به فرد نانو کاتالیست‌ها، به نظر می‌رسد که استفاده از نانو مواد متخلخل ارگانوسیلیکا در آینده به عنوان بستر برای کاتالیست‌های گوناگون به‌طور گسترده‌تری دیده شود. نظر به تفاوت‌های شیمیایی و ساختاری نانو سامانه‌های هیبریدی PMO و سازگاری آن با ترکیب‌های آلی، انتظار می‌رود که نانو کاتالیست تثبیت شده به مقدار بسیار کم (کم‌تر از ۱٪ مولی) کارایی بیشتر و مؤثرتری در واکنش کاتالیستی همانند کاتالیستی سنتی داشته باشند. یکی از مهم‌ترین عامل‌هایی که روی کارایی کاتالیست تأثیرگذار است، لیگاندهای اطراف آن است که به آن کئوردینه شده، تشکیل کمپلکس می‌دهد و آن را پایدار می‌کند. یکی از لیگاندهایی که به تازگی مورد توجه شیمی‌دان‌ها قرار گرفته است،  $N$ -هتروسیکل کاربن‌ها (NHC) هستند.  $N$ -هتروسیکل کاربن‌ها در شیمی کئوردیناسیون فلزی مانند لیگاندهای  $\delta$  - الکترون دهنده دو الکترونی، همانند فسفین‌ها و آمین‌ها، خنثی و بسیار قوی عمل می‌کنند. گستره وسیعی از کمپلکس‌های NHC با عناصر فلزی گروه‌های اصلی و واسطه با حالت‌های اکسایشی گوناگون سنتز شده‌اند. اساس توجه و استفاده از NHC به عنوان لیگاند در شیمی کاتالیستی عنصرها، به دلیل ویژگی‌های الکترونی و فضایی آن‌ها است که با تغییر استخلاف روی موقعیت‌های گوناگون NHC امکان پذیر است. از طریق اتصال استخلاف‌های گوناگون بر روی لیگاند NHC گستره مفیدی از ویژگی‌های فضایی و الکترونی را برای بهبود ویژگی‌های ساختاری و واکنش‌پذیری لیگاند ایجاد می‌کند [۲۱-۲۳]. پیوند قوی بین NHC و فلز موجب افزایش پایداری این کاتالیست‌ها در مقابل هوا، دمای بالا و رطوبت می‌شود. لیگاندهای پیریمیدینی به دلیل سنتز آسان و توانایی بالا در اتصال پایدار و محکم به فلزها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. حال اگر بتوان لیگاندهای NHC دارای

عاملی متنوع بوده و نسبت به گرما، اکسیژن و رطوبت از پایداری نسبی برخوردار است. واکنش سوزوکی - میورا از زمان معرفی تا کنون، توسط کمپلکس‌های گوناگون پالادیم در حضور باز و حلال‌های متنوع در سیستم‌های همگن و ناهمگن انجام شده است [۶-۸]. کاتالیست‌های همگن دارای برتری‌هایی چون فعالیت و انتخابگری بالا هستند. ولی در بسیاری موارد مقادیر زیادی از کاتالیست برای انجام واکنش نیاز است و به دلیل گران بودن کاتالیست‌های همگنی چون پالادیم، احتمال تجزیه آن‌ها در حین جداسازی، ساده نبودن جداسازی، بازیافت و استفاده دوباره از آن‌ها از لحاظ زیست محیطی و اقتصادی به صرفه نیستند. از سوی دیگر جداسازی خالص فرآورده‌ها بدون آلودگی با کاتالیست مورد استفاده در بسیاری موارد مشکل است. در مقابل کاتالیست‌های ناهمگن به‌طور معمول با صاف کردن ساده از محیط واکنش جدا می‌شوند. بنابراین استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن روش مناسبی برای برطرف کردن مشکل‌های جداسازی است. ولی در مقایسه با کاتالیست‌های همگن، کارایی، فعالیت و قدرت انتخابگری این نوع از کاتالیست‌های ناهمگن پایین است. یکی از روش‌هایی که می‌توان مشکل‌های مربوط به کاتالیست‌های همگن و ناهمگن را کمینه کرد و از برتری‌های هر دو سامانه همگن و ناهمگن بهره‌مند شد، تثبیت کاتالیست‌های همگن بر روی بسترهای معدنی و آلی است [۹-۱۲]. یکی از دیدگاه‌های مهم در این زمینه که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است، تثبیت کاتالیست‌های همگن بر روی بسترهای جامد مزومتخلخل معدنی است؛ که بدین ترتیب مشکل جداسازی کاتالیست پس از انجام واکنش بر طرف می‌شود. افزون بر این امروزه، بازیافت و کاربرد دوباره کاتالیست‌های گران، پس از انجام واکنش‌های کاتالیستی یک فاکتور مهم در مدیریت فرایندهای شیمیایی است که با استفاده از روش‌های نوین و استفاده از مواد مزومتخلخل به عنوان بستر، این مهم تا حدودی به دست آمده است. مواد مزومتخلخل با استفاده از روش‌های سوپرا مولکولی با قالب‌گیری از بلور مایع و هنگام پلیمر شدن پیش ماده معدنی صورت می‌گیرد و نتیجه آن یک ساختار جامد منظم با قطر حفره‌ای در بازه‌ی (۵۰-۲) nm می‌باشد. بسترهای مزومتخلخل که به روش نانو فناوری تهیه می‌شوند، به دلیل ساختار منظم و سطح بسیار گسترده‌ی آن‌ها، منجر به تولید نانو کاتالیست‌های ناهمگن کارآمد شده‌اند که پژوهش‌ها این زمینه در حال توسعه است [۱۳-۱۹]. هدف‌های عمده‌ای که در ساخت نانو کاتالیست‌های ناهمگن دنبال می‌شود عبارتند از افزایش فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست، بالا بردن طول عمر و بازیافت کاتالیست، مصرف انرژی کم‌تر و کاهش تولید پسماند در فرایندهای

به دست آید. سپس به سوسپانسیون تشکیل شده حدود ۳۰۰ میلی لیتر متانول افزوده شد تا مخلوط رقیق شود. پس از آن یک مول آمونیم کلرید و فرمالدئید ۳۷٪ اضافه شد و مخلوط به دست آمده به مدت ۲ ساعت تحت عمل بازروانی قرار گرفت. سپس ۷۰ میلی لیتر فسفریک اسید ۸۵٪ قطره قطره به مخلوط اضافه شد و به مدت ۸ ساعت دیگر عمل بازروانی ادامه یافت. پس از مدت زمان لازم، مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شد و مخلوط با تبخیر حلال تغلیظ شد سپس به مخلوط به دست آمده محلول پتاسیم هیدروکسید سرد افزوده شد تا مخلوط بازی شود. سپس با حلال دی کلرومتان (۳×۱۵۰ میلی لیتر) استخراج شد و فاز آلی با سدیم سولفات خشک شد. پس از صاف کردن، حلال دی کلرو متان تبخیر شد و فراورده *N*-پیریمیدیل ایمیدازول با استفاده از ستون کروماتوگرافی و حلال ۳:۱ اتیل استات - هگزان خالص سازی شد. بهره واکنش ۸۵٪ به دست آمد و فراورده *N*-پیریمیدیل ایمیدازول با استفاده از طیف سنجی <sup>1</sup>H NMR و <sup>13</sup>C NMR شناسایی شد.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.69 (d, <sup>3</sup>J = 3.4 Hz, 2H), 8.63 (s, 1H), 7.89 (t, <sup>3</sup>J = 0.6 Hz, 1H), 7.23 (t, <sup>3</sup>J = 3.2 Hz, 1H), 7.17 (d, <sup>3</sup>J = 0.6 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 158.75, 154.80, 139.7, 136.20, 130.73, 118.89, 116.51.

### سنتر ترکیب ۱- (پیریمیدیل) ۳- (۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل) ایمیدازولیم کلرید (Pym-Ims-IL)

در یک بالن دو دهانه مجهز به مبرد و همزن مغناطیسی ۱۰ میلی مول *N*-پیریمیدیل ایمیدازول و ۱۰ میلی مول (۳-کلرو پروپیل) تری متوکسی سیلان در شرایط بدون حلال و تحت گاز نیتروژن افزوده شد و مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سلسیوس هم زده شد و ترکیب Pym-Ims-IL با بهره ۹۹٪ به دست آمد. پس از آن در حلال DMSO طیف <sup>1</sup>H NMR و <sup>13</sup>C NMR گرفته شد.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.07 (s, 1H), 8.90 (d, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 2H), 8.21 (s, 1H), 7.96 (s, 1H), 7.58 (d, <sup>3</sup>J = 5.1 Hz, 1H), 4.81 (t, <sup>3</sup>J = 7.04 Hz, 2H), 3.53 (s, 9H), 2.12 (m, 2H), 0.71 (t, <sup>3</sup>J = 8.04 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 159.80, 158.77, 135.97, 130.25, 122.31, 118.62, 50.5, 47.33, 24.11, 5.81.

### سنتر بیس (او ۱- تری اتوکسی سیلیل) بنزن

در یک بالن دو دهانه مجهز به همزن مغناطیسی و مبرد، ۱۵ گرم منیزیم و ۴۵۰ میلی لیتر تترا اتوکسی سیلان در ۳۰۰ میلی لیتر حلال

استخلاف پیریمیدین را سنتز نمود، می توان استحکام پیوند کتوردیناسیونی این نوع لیگاندها را به فلز با اثرهای فضایی و الکترونی کنترل نمود [۲۴]. در همین راستا، این پژوهش یک روش کارآمد در توسعه تثبیت کمپلکس پالادیم *N*-هتروسیکل کاربنها (NHC) دارای پیریمیدین روی سطح نانو مواد ارگانوسیلیکای بسیار منظم (PMO) به عنوان کاتالیست قابل بازیافت است. در این پژوهش از ترکیب *N*-هتروسیکل کاربنهای (NHC) دارای پیریمیدین به عنوان لیگاندهای کتووردینه شونده قوی برای ایجاد کمپلکس با پالادیم استفاده شد سپس بر روی نانو مواد منظم و مزوحفره ارگانوسیلیکا تثبیت شد. کاتالیست تثبیت شده با استفاده از روشهای آنالیز طیف سنجی مانند XRD, TGA, <sup>29</sup>Si CP-MAS NMR و BET شناسایی شد. پس از تثبیت کاتالیست پالادیم، پایداری، فعالیت و قدرت انتخابگری آن در واکنش سوزوکی - میورا بررسی شد.

## بخش تجربی

### مواد و تجهیزات مورد استفاده

تمام مواد اولیه و واکنشگرهای مورد استفاده از شرکت های تولید کننده مواد شیمیایی مرک خریداری شدند و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. طیف های NMR حالت مایع توسط دستگاه Bruker DPX 400 و NMR حالت جامد توسط دستگاه Bruker Avance III widebore NMR 500 MHz در حلال CDCl<sub>3</sub> ثبت شدند. آزمایش جذب اتمی توسط دستگاه Perkin Elmer Analyst300 ثبت شد. آزمایش های جذب - واجذب نیتروژن با به کارگیری دستگاه Quantachrome Autosorb در دمای ۷۷ کلوین صورت گرفتند. شایان ذکر است که پیش از انجام این آزمایش ها، همه نمونه ها به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۳۷۳ کلوین تخلیه گازی شدند. مساحت سطح نمونه ها با استفاده از روش BET و توزیع اندازه حفره ها از طریق شاخه جذبی منحنی جذب - واجذب نیتروژن با به کارگیری روش BJH تعیین شد. آنالیز وزن سنجی دمایی در محدوده دمای اتاق تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس و در حضور هوا توسط دستگاه Setaram Setsys 16/18 اندازه گیری شد.

### سنتر ترکیب *N*-پیریمیدیل ایمیدازول (Pym-Ims)

در یک بالن دو دهانه مجهز به همزن مغناطیسی و مبرد، ۵۰۰ میلی مول ۲- آمینوپیریمیدین در ۵۰۰ میلی لیتر متانول حل شد. سپس ۵۰۰ میلی مول گلی اکسال ۳۰٪ به آن افزوده شد و به مدت ۲ ساعت در دمای محیط هم زده شد تا رسوب زرد رنگی

### دستور کار تهیه کمپلکس پالادیم تثبیت شده روی بستر ارکانوسیلیکا (Pd-Pym-NHC@PMO)

۱/۱۸ گرم از ترکیب Pym-Ims@PMO و ۰/۵۹ میلی مول پالادیم دی کلرید و ۲/۳۶ میلی مول پتاسیم کربنات در ۲۰ میلی لیتر حلال کلروفرم در دمای ۶۰ درجه سلسیوس افزوده شد و به مدت سه ساعت هم زده شد. سپس توسط قیف سینتر گلاس صاف شد و جامد روی صافی با کلروفرم شسته شد و پس از خشک شدن، کمپلکس پالادیم تثبیت شده Pd-Pym-NHC@PMO به دست آمد.

### دستور کار برای محاسبه میزان بارگیری پالادیم در ترکیب Pd-Pym-NHC@PMO

برای این منظور ۰/۱ گرم از کاتالیست پالادیم تثبیت شده Pd-Pym-NHC@PMO در نیتریک اسید (۶۵٪، ۶ میلی لیتر) به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. سپس مخلوط به دست آمده صاف شد و در مرحله بعد با افزودن آرام محلول زیر صافی به آب یون زدایی شده، حجم آن در یک بالن حجمی به ۵۰ میلی لیتر افزایش داده شد. برای محاسبه میزان دقیق پالادیم، محلول های پالادیم با غلظت های معلوم تهیه شد و میزان دقیق پالادیم این محلول ها به همراه نمونه مجهول توسط دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد که میزان دقیق بارگیری پالادیم بر روی سطح جامد را  $0.01 \pm 0.25$  میلی مول بر گرم نشان داد.

### دستور کار برای انجام واکنش سوزوگی در حضور کاتالیست Pd-Pym-NHC@PMO

برای این منظور در یک بالن ۱۰ میلی لیتری، فیل بورونیک اسید (۱/۱ میلی مول)، آرپیل هالید (۱ میلی مول)، پتاسیم کربنات (۱/۵ میلی مول) و کاتالیست Pd-Pym-NHC@PMO (۰/۰۵ درصد مولی) در ۵ میلی لیتر مخلوط ایزوپروپانول و آب (به نسبت ۲:۱) با همدیگر مخلوط شده و در دمای ۵۰ درجه سلسیوس با همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ ساعت هم زده شد. پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک دنبال شد. بعد از کامل شدن واکنش، ۲۰ میلی لیتر کلروفرم افزوده شد و پس از صاف کردن مخلوط واکنش، محتویات روی صافی توسط آب و اتیل استات شستشو داده شد. در مرحله بعد فاز آلی زیر صافی بعد از خشک شدن بر روی منیزیم سولفات، حلال آن تبخیر شد. فرآورده بی آرپیل پس از جداسازی توسط ستون کروماتوگرافی (مخلوط ۳۰ اتیل استات: ۷۰ هگزان-نرمال) و تبخیر حلال به وسیله تبخیر کننده دوار با خلوص بالا به دست آمد.

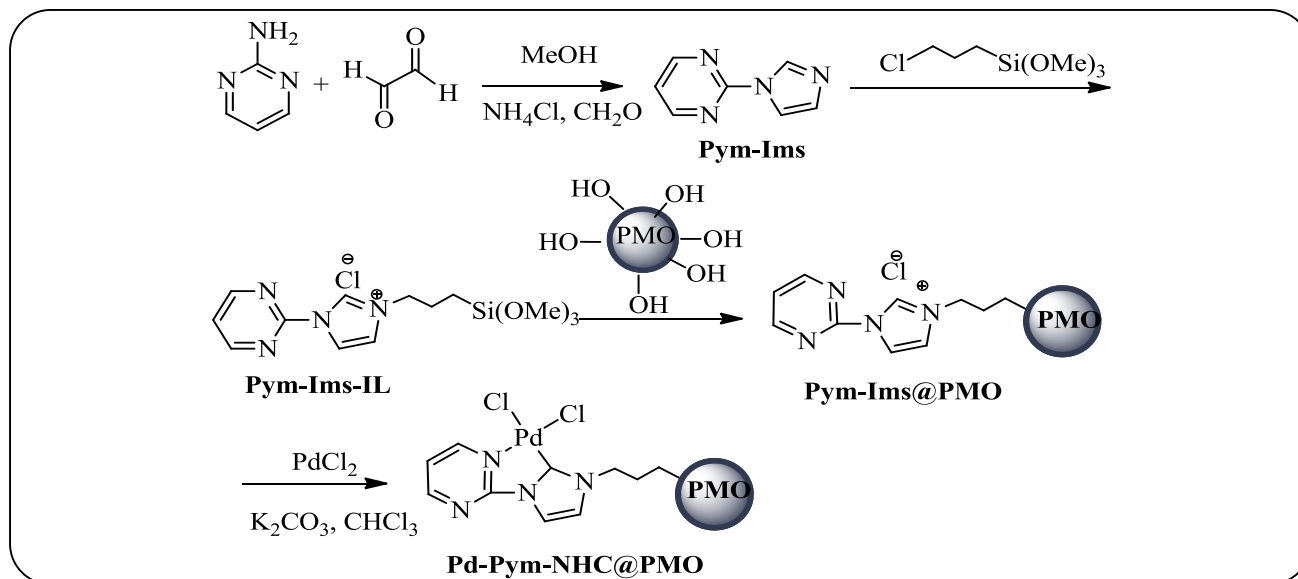
تتراهیدروفوران خشک و مقدار کمی ید در اتمسفر نیتروژن افزوده شد و مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت بازروانی شد. سپس محلولی از ۴۸ گرم (۴۰- دی برموزن در ۱۰۰ میلی لیتر تتراهیدروفوران قطره قطره به آن افزوده شد و مخلوط به دست آمده به مدت یک ساعت تحت بازروانی قرار شد. سپس مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شد و مخلوط با تبخیر حلال تغلیظ گرفت. سپس به مخلوط به دست آمده ۲۰۰ میلی لیتر هگزان افزوده و تحت اتمسفر نیتروژن صاف شد. سپس هگزان و تترا اتوکسی سیلان باقیمانده تبخیر شد و فرآورده یی (۴۰۱- تری اتوکسی سیلیل) بنزن در فشار کم تقطیر شد. بهره واکنش ۷۵٪ به دست آمد و فرآورده با استفاده از طیف سنجی  $^{13}\text{C-NMR}$ ،  $^1\text{H-NMR}$  شناسایی شد.

### سنتز مواد جامد منظم مزو متخلخل (PMO)

در یک بالن دو دهانه مجهز به همزن مغناطیسی و مبرد، مقدار ۲/۴۹ گرم ماده فعال سطحی ستیل تری متیل آمونیم برمید، ۱/۲۰ گرم سدیم هیدروکسید و ۸۰ گرم آب در دمای محیط هم زده شد تا محلول یکنواختی به دست آید. سپس ۳/۱۵ گرم بیس (۴۰۱- تری اتوکسی سیلیل) بنزن قطره قطره به محلول افزوده شد و به مدت ۲۰ ساعت تحت گاز نیتروژن هم زده شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۵ درجه سلسیوس هم زده شد. پس از پایان واکنش مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شده و جامد به دست آمده صاف شد. به منظور خروج ماده فعال سطحی جامد به دست آمده نخست با اتانول به مدت ۸ ساعت بازروانی شد و سپس صاف شد. سپس با ۱۰۰ میلی لیتر اتانول و ۰/۲ میلی لیتر هیدروکلریک اسید بازروانی شده، صاف شد و در خلاء خشک شد و جامد نهایی با استفاده از دستگاه آنالیز سطحی نوع ساختار آن و درجه تخلخل و مساحت سطحی آن مشخص شد. نمودار همدمای جذبی و واجذبی از نوع IV و مزوپور می باشد.

### دستور کار تثبیت ترکیب ۱- (پیریمیدیل) ۳- (۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل) ایمیدازولیم کلرید روی بستر PMO (Pym-Ims@PMO)

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، یک میلی مول از ترکیب ۱- (پیریمیدیل) ۳- (۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل) ایمیدازولیم کلرید و یک گرم از PMO در ۵۰ میلی لیتر تولوئن خشک افزوده شد. مخلوط به دست آمده در دمای ۹۵ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت با همزن مغناطیسی هم زده شد. در مرحله بعد حلال توسط قیف سینتر گلاس صاف شد و جامد روی صافی با تولوئن داغ شسته شد و پس از خشک شدن ترکیب پایانی Pym-Ims@PMO به دست آمد.



شکل ۱- تهیه کمپلکس پالادیم تثبیت شده روی بستر ارگانوسیلیکا (Pd-Pym-NHC@PMO) از ۲-آمینو پیریمیدین

و به نمک ۱- (پیریمیدیل) ۳- (۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل) ایمیدازولیم کلرید (Pym-Im-IL) تبدیل شد.

به منظور تثبیت کمپلکس لیگاند ۱- (پیریمیدیل) ۳- (۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل) ایمیدازولیم کلرید (Pym-Im-IL) با سطح نانو مواد ارگانوسیلیکا ابتدا نانو مواد دارای پل های فنیل (PMO) طبق روش های گزارش شده از ۱ و ۴- بیس (تری اتوکسی سیلیل) بنزن با روش سوپرامولکولی و سل-ژل سنتز شد. سپس ترکیب (Pym-Im-IL) به ارگانوسیلیکای دارای دیواره فنیل در حلال تولوئن خشک افزوده شد و واکنش تثبیت لیگاند بر روی این بستر از طریق تراکم و با خروج مولکول های متانول صورت گرفت. در مرحله پایانی نمک پالادیم کلرید در شرایط بازی افزوده شد و کمپلکس *N*-هتروسیکل کاربن پیریمیدیل پالادیم Pd-Pym-NHC@PMO به دست آمد. نانو کاتالیست تثبیت شده پایانی Pd-Pym-NHC@PMO توسط روش های آنالیز سطح مانند XRD, BET, TGA, MAS و NMR شناسایی شدند.

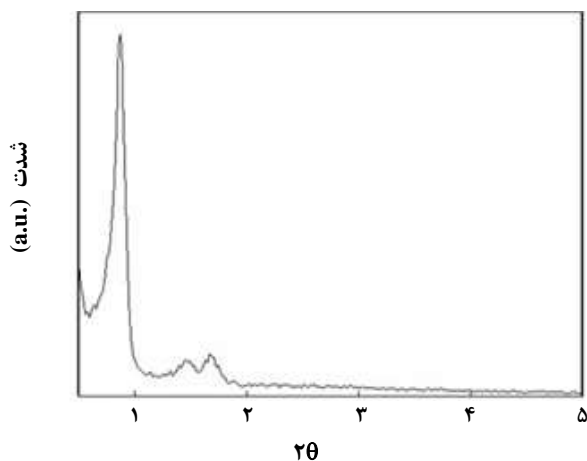
در شکل ۲ نمودارهای همدمای جذب و واجذب نیتروژن پس از اتصال کاتالیست پالادیم به سطح Pd-Pym-NHC@PMO ارائه شده است. همان گونه که مشخص است، این همدمای نوع IV بر اساس تعریف آیوپاک بوده که اثباتی بر مزومتخلخل بودن ساختار کاتالیست می باشد. با استفاده از اطلاعات به دست آمده از آنالیز همدمای جذب و واجذب و معادلا لانگمیر مساحت سطحی ۷۶۵ مترمربع بر گرم و حجم حفره ها ۰/۹۱ سانتی متر مکعب بر گرم محاسبه شد.

### دستور کار برای انجام واکنش سوزوکی توسط کاتالیست بازیافتی Pd-Pym-NHC@PMO

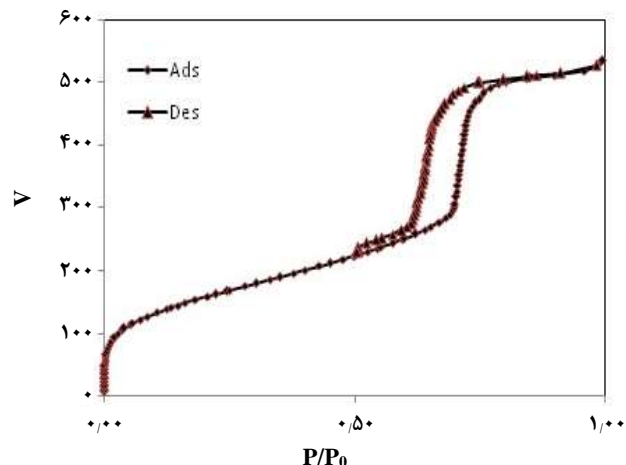
برای این منظور واکنش جفت شدن سوزوکی فنیل بورونیک اسید (۱/۱ میلی مول) با ۴- برموبنزالدهید (۱ میلی مول) در حضور کاتالیست Pd-Pym-NHC@PMO (۰/۰۵ درصد مولی) و باز پتاسیم کربنات (۱/۵ میلی مول)، در یک بالن ۱۰ میلی لیتری و در دمای ۵۰ درجه سلسیوس و در ۵ میلی لیتر مخلوط حلال ایزوپروپانول و آب مورد بررسی قرار گرفت. پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی گازی دنبال شد. بعد از کامل شدن واکنش، مخلوط به دست آمده نخست تا دمای اتاق سرد شده و پس از صاف شدن، توسط اب و اتیل استات شستشو داده شد. در مرحله بعد، کاتالیست بازیافت شده به طور مؤثری طی هشت بار تحت شرایط یکسان با شرایط یاد شده مورد استفاده دوباره قرار گرفت.

### نتیجه ها و بحث

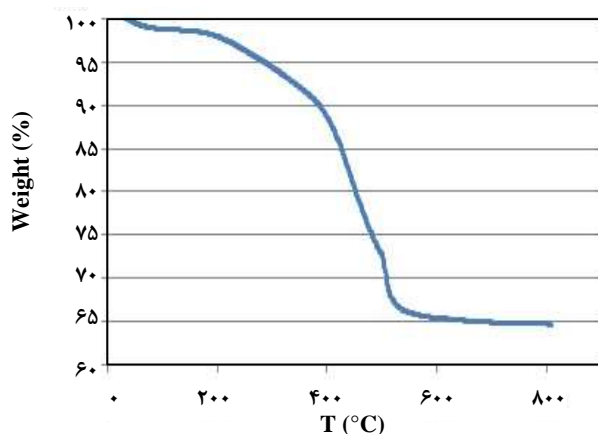
برای سنتز ترکیب ۱- (پیریمیدیل) ۳- (۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل) ایمیدازولیم کلرید (Pym-Im-IL) از ۲-آمینوپیریمیدین به عنوان ماده اولیه استفاده شد که طی دو مرحله واکنش سنتز نمک ایمیدازولونیم Pym-Im-IL سنتز شد که در شکل ۱ ارائه شده است. ابتدا ۲-آمینوپیریمیدین با گلی اکسال در حضور آمونیم کلرید و فرمالدئید واکنش تراکمی انجام داده و حلقه ایمیدازول تشکیل شد و ترکیب *N*-پیریمیدیل ایمیدازول (Pym-Im) به دست آمد. سپس (۳-کلرو پروپیل) تری متوکسی سیلان به آن افزوده شد



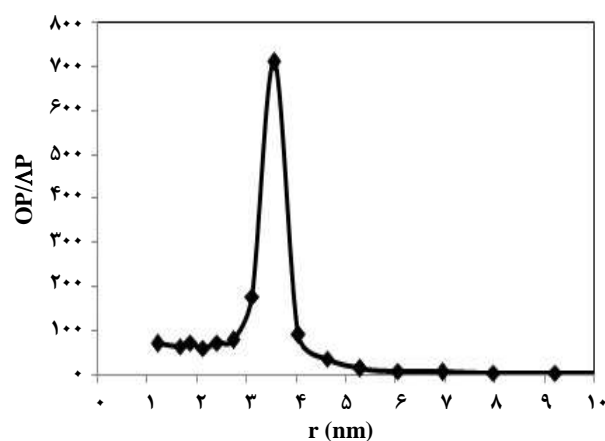
شکل ۴- نمودار XRD ترکیب Pd-Pym-NHC@PMO



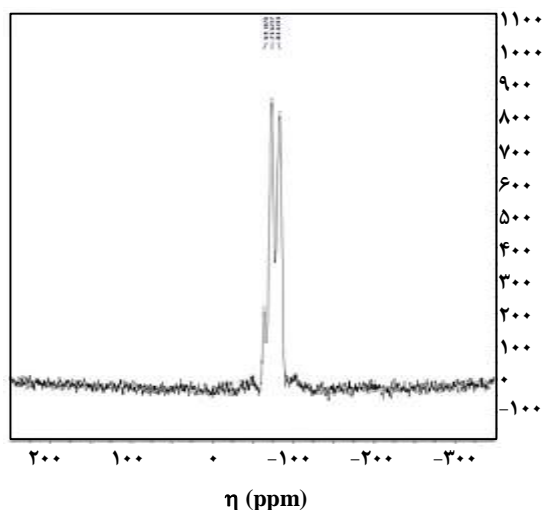
شکل ۲- نمودار همدمای جذب و واجذب نیتروژن در ترکیب Pd-Pym-NHC@PMO.



شکل ۵- نمودار آنالیز حرارتی وزنی ترکیب Pd-Pym-NHC@PMO



شکل ۳- نمودار BJH در ترکیب Pd-Pym-NHC@PMO

شکل ۶- طیف <sup>29</sup>Si NMR ترکیب Pd-Pym-NHC@PMO

با استفاده از نمودارهای BJH که در شکل ۳ ارایه شده است، می‌توان اندازه حفره‌های ترکیب مزوپور را تعیین نمود. تعداد و پهنای پیک‌های ظاهر شده در نمودار BJH با نظم ساختار ترکیب مزوپور رابطه مستقیم دارد. هرچه ساختار دارای نظم بیشتری باشد، تعداد پیک دیده شده کم‌تر و تیزتر خواهد بود. نمودار شکل ۳ نشانگر نظم بالای ساختار و توزیع یکنواخت اندازه حفره‌ها می‌باشد. اندازه قطر حفره طبق نمودار ۳/۵۵ نانومتر به دست آمد.

طیف XRD ترکیب Pd-Pym-NHC@PMO نیز در شکل ۴ مشخص می‌نماید که پیک‌های ظاهر شده انعکاس مواد منظم هگزاگونال می‌باشد که تأییدی بر منظم بودن ساختار نانو مواد می‌باشد. الگوی XRD پیک تیزی را با صفحه ۱۰۰ در حدود ۰/۹۱ و دو پیک ضعیف‌تر را با صفحه‌های ۱۱۰ و ۲۰۰ به ترتیب در ۱/۷۴ و ۱/۵۵ متناظر با هگزاگونال نشان می‌دهد.

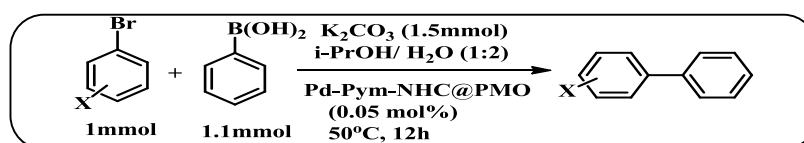
جدول ۱- بهینه سازی حلال و نسبت مولی واکنشگرها در واکنش سوزوکی برمو بنزن و فنیل بورونیک اسید توسط کاتالیست  $\text{Pd-Pym-NHC@PMO}$ <sup>۱۱</sup>.

ردیف	حلال	باز	کاتالیست (مول %)	دما (درجه سلسیوس)	بازده (درصد)
۱	آب	سدیم کربنات	۰/۲	۸۰	۵۰
۲	آب	سدیم کربنات	۰/۲	۸۰	۵۵
۳	آب	پتاسیم فسفات	۰/۲	۸۰	۴۸
۴	آب	پتاس	۰/۲	۸۰	۴۲
۵	اتانول	پتاسیم کربنات	۰/۲	۸۰	۴۸
۶	ایزوپروپانول	پتاسیم کربنات	۰/۲	۸۰	۹۸
۷	ایزوپروپانول	سدیم کربنات	۰/۲	۸۰	۹۰
۸	ایزوپروپانول: آب (۱:۱)	پتاسیم کربنات	۰/۲	۸۰	۹۸
۹	ایزوپروپانول: آب (۲:۱)	پتاسیم کربنات	۰/۱	۸۰	۹۸
۱۰	ایزوپروپانول: آب (۳:۱)	پتاسیم کربنات	۰/۱	۸۰	۹۱
۱۱	ایزوپروپانول: آب (۲:۱)	پتاسیم کربنات	۰/۰.۵	۸۰	۹۸
۱۲	ایزوپروپانول: آب (۲:۱)	پتاسیم کربنات	۰/۰.۵	۵۰	۹۷
۱۳	ایزوپروپانول: آب (۲:۱)	پتاسیم کربنات	۰/۰.۵	۴۰	۹۰
۱۴	ایزوپروپانول: آب (۲:۱)	پتاسیم کربنات	۰/۰.۴	۵۰	۸۲

[۱] شرایط واکنش: ۵ میلی لیتر لیتر حلال، فنیل برمید (یک میلی مول)، فنیل بورونیک اسید (۱/۱ میلی مول)، باز (۱/۵ میلی مول)، زمان (۱۲ ساعت) و بازده به دست آمده

جدول ۲- واکنش سوزوکی بین آریل برمیدها و فنیل بورونیک اسید توسط کاتالیست  $\text{Pd-Pym-NHC@PMO}$ .

ردیف	آریل برمید	محصول	بازده (درصد)
۱			۹۷
۲			۹۲
۳			۹۰
۴			۹۴
۵			۹۵
۶			۹۸
۷			۹۸
۸			۹۲



شکل ۷- واکنش کلی سوزوکی بین آریل برمیدها و فنیل بورونیک اسید توسط کاتالیست  $\text{Pd-Pym-NHC@PMO}$ .

پس از بهینه نمودن شرایط واکنش آریل برمیدهای گوناگون با گروه های استخلافی کشندهی الکترون و یا دهندهی الکترون روی حلقه ی بنزن با فنیل بورونیک اسید در شرایط بهینه واکنش سوزوکی - میورا با موفقیت انجام شد که نتیجه های آن در جدول ۲ ارایه شده است (شکل ۷).

از آنجائی که امکان بازیافت و استفاده دوباره از کاتالیست از جمله عامل های مهم در موفقیت سامانه های کاتالیستی جامد به حساب می آید. آزمایش هایی برای بررسی قابلیت استفاده دوباره این کاتالیست انجام شد و نتیجه ها نشان داد که کاتالیست تثبیت شده پالادیم، پایدار و به طور مکرر قابل استفاده است و تا هشت بار می توان آن را بازیافت نمود.

### نتیجه گیری

در این پژوهش، طراحی و سنتز کمپلکس  $N$ -هتروسیکل کاربن پالادیم دارای پیریمیدین تثبیت شده روی بستر ارگانوسیلیکا ( $Pd-Pym-NHC@PMO$ ) گزارش شد. ساختار و ویژگی های فیزیکی و شیمیایی  $Pd-Pym-NHC@PMO$  با استفاده از فناوری های گوناگون آنالیز اسپکتروسکوپی مانند XRD, MAS-NMR, AAS, TGA و تخلخل سنجی BET تعیین شد. سپس فعالیت کاتالیستی آن در واکنش سوزوکی - میورا مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که نانوکاتالیست  $N$ -هتروسیکل کاربن پالادیم دارای پیریمیدین بسیار کارآمد در این فرایند عمل می کند. نانوکاتالیست پالادیم ( $Pym-NHC@PMO$ ) مورد مطالعه می تواند بدون هیچ گونه کاهش چشمگیری از فعالیت کاتالیستی برای هشت بار متوالی بازیافت شود. بازده بالا، پایداری و قابلیت استفاده دوباره، مقدار کم کاتالیست و سرعت واکنش بالا در شرایط واکنش ملایم، ویژگی های بسیار روش ارایه شده در این مقاله است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۲/۳

نمودار تجزیه حرارتی همزمان (STA) کاتالیست کمپلکس  $N$ -هتروسیکل کاربن پالادیم دارای پیریمیدین تثبیت شده روی سطح ارگانوسیلیکا ( $Pd-Pym-NHC@PMO$ ) را نشان می دهد. همان گونه که در شکل ۵ مشخص است، تجزیه گرمایی وزنی (TGA) نشان می دهد که در سه دمای متفاوت کاهش وزن صورت گرفته است. اولین کاهش وزن در دمای حدود  $100^{\circ}C$  رخ داده که مربوط به حذف آب و یا باقیمانده حلال روی سطح می باشد. دومین کاهش وزن در دمای حدود  $200^{\circ}C$  دیده می شود که مربوط به تراکم گروه های سیلانول باقیمانده روی سطح و تبدیل آن به گروه های سیلوکسان می باشد. سومین کاهش وزن مربوط به شکست پیوندهای سطح کاتالیست می باشد که در دمای بالاتر از  $550^{\circ}C$  رخ داده است.

طیف  $^{29}Si$  NMR در حالت جامد ترکیب  $Pd-Pym-NHC@PMO$  نیز در شکل ۶ مشخص می نماید که در طیف  $^{29}Si$  NMR پیک های ظاهر شده در محدوده  $60-80$  مربوط به گونه های T می باشد. پس از شناسایی کاتالیست پالادیم تثبیت شده روی بستر نانو مواد ارگانوسیلیکا، فعالیت کاتالیستی آن در واکنش سوزوکی - میورا مورد بررسی قرار گرفت. بهینه سازی عامل های مؤثر طبق روش زیر انجام شد در حالی که تمامی عوامل در واکنش ها ثابت می باشند، واکنش با مقدارهای گوناگون یکی از متغیرها مانند مقدار کاتالیست، نوع باز و حلال انجام گردید. به این ترتیب برای هر کدام از عامل های مؤثر یک مقدار تقریبی منطقی انتخاب شده است. مقدار متغیر مربوط به بهترین بازده به عنوان مقدار بهینه انتخاب شده و در واکنش های بعدی ثابت نگاه داشته شده و بدین ترتیب همه متغیرها بهینه شده و نتیجه های بهینه سازی در جدول ۱ ارایه شده است. بهترین شرایط ترکیب پتاسیم کربنات به عنوان باز و ایزوپروپانول و آب به عنوان حلال، مقدار کاتالیست  $0.05$  درصد مولی می باشد که در واکنش اتصال کربن - کربن برمو بنزن و فنیل بورونیک اسید به عنوان مدل واکنش تعیین شد.

### مراجع

- [1] Alente C., OrganM. G., "The Contemporary Suzuki-Miyaura Reaction, in Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials" (Volume 1 and 2), Second Edition (ed D. G. Hall), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2011).
- [2] Miyaura N., Suzuki A., Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds, *Chem. Rev.*, **95** (7): 2457-2483 (1995).



- [3] Surry D. S., Buchwald S. L., [Biaryl Phosphine Ligands in Palladium-Catalyzed Amination](#), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47** (34): 6338-6361(2008).
- [4] Surry D. S., Buchwald S. L., [Biarylphosphanliganden in der Palladiumkatalysierten Aminierung](#), *Angew. Chem.*, **120** (34): 6438-6461(2008).
- [5] Miyaura N., Suzuki A., [Stereoselective Synthesis of Arylated \(\*E\*\)-Alkenes by the Reaction of Alk-1-enylboranes with Aryl Halides in the Presence of Palladium Catalyst](#), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (19): 866-867 (1979).
- [6] Han F.S., [Transition-Metal-Catalyzed Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions: A Remarkable Advance from Palladium to Nickel Catalysts](#), *Chem. Soc. Rev.*, **42** (12): 5270-5298 (2013).
- [7] Lennox J. J., Lloyd-Jones G. C., [Selection of Boron Reagents for Suzuki–Miyaura Coupling](#), *Chem. Soc. Rev.*, **43** (1): 412-443 (2014).
- [8] Kostas I. D., ["Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction and Potential Applications"](#), MDPI Books (2017).
- [9] Veerakumar P., Thanasekaran P., Lu K.-L., Liu S.-B., Rajagopal S., [Functionalized Silica Matrices and Palladium: A Versatile Heterogeneous Catalyst for Suzuki, Heck, and Sonogashira Reactions](#), *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **5** (8): 6357-6376 (2017).
- [10] Stratakis M., Garcia H., [Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Beyond Aerobic Oxidative Processes](#), *Chem. Rev.*, **112** (8): 4469-4506 (2012).
- [11] Shi J., [On the Synergetic Catalytic Effect in Heterogeneous Nanocomposite Catalysts](#), *Chem. Rev.*, **113** (3): 2139-2181 (2013).
- [12] Meyer D., Taige M. A., Zeller A., Hohlfield K., Ahrens S., Strassner T., [Palladium Complexes with Pyrimidine-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Ligands: Synthesis, Structure and Catalytic Activity](#), *Organometallics*, **28** (7): 2142-2149 (2009).
- [13] Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G. H., Chmelka B. F., Stucky G. D., [Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores](#), *Science*, **279** (5350): 548-552 (1998).
- [14] Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S., [Ordered mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism](#), *Nature*, **359** (6397): 710-712 (1992).
- [15] Asefa T., MacLachlan M. J., Coombs N., Ozin G. A., [Periodic Mesoporous Organosilicas with Organic Groups Inside the Channel Walls](#), *Nature*, **402** (6764): 867-871 (1999).
- [16] De Vos D. E., Dams M., Sels B. F., Jacobs P. A., [Ordered Mesoporous and Microporous Molecular Sieves Functionalized with Transition Metal Complexes as Catalysts for Selective Organic Transformations](#), *Chem. Rev.*, **102** (10): 3615-3640 (2002).
- [17] Mohammadi Ziarani G., Aleali F., Lashgari N., Badiei A., [An Efficient Green Approach for the Synthesis of Structurally Diversified Spirooxindoles Using Sulfonic Acid Functionalized Nanoporous Silica \(SBA-Pr-SO<sub>3</sub>H\)](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **35** (1): 17-23 (2016).

- [۱۸] رشیدی، لادن؛ واشقانی فراهانی، ابراهیم، مروری بر کاربرد نانوذره‌های مزومتخلخل سیلیکا به عنوان سامانه حمل دارو، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۷: ۱۱ تا ۴۹ (۱۳۹۷)
- [۱۹] رضوانی، محمدعلی؛ شاطریان، مریم؛ اقمشه، معصومه، گوگردزایی اکسیداسیونی بنزین با استفاده از نانوکامپوزیت جدید TBA-FePOM@NiO به عنوان یک کاتالیست مؤثر و تکرارپذیر، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۷: ۷۷ تا ۸۸ (۱۳۹۷)
- [20] Van Der Voort P., Esquivel D., Canck E. D., Goethals F., Driessche I. V., Romero-Salguero F. J., Periodic Mesoporous Organosilicas: from Simple to Complex Bridges; A Comprehensive Overview of Functions, Morphologies and Applications, *Chem. Soc. Rev.*, **42**(9): 3913-3955 (2013).
- [21] Fortmana G. C., Nolan S. P., *N*-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands and Palladium in Homogeneous Cross-Coupling Catalysis: A Perfect Union, *Chem. Soc. Rev.*, **40** (10): 5151-5169 (2011).
- [22] Janssen-Müller D., Schleppehorst C., Glorius F., Privileged Chiral *N*-Heterocyclic Carbene Ligands for Asymmetric Transition-Metal Catalysis, *Chem. Soc. Rev.*, **46** (16): 4845-4854 (2017).
- [23] Zhong R., Lindhorst A. C., Groche F. J., Kühn F. E., Immobilization of *N*-Heterocyclic Carbene Compounds: A Synthetic Perspective, *Chem. Rev.*, **117** (3): 1970-2058 (2017).
- [24] Meyer D., Strassner T., Methylpalladium Complexes with Pyrimidine-Functionalized *N*-Heterocyclic Carbene Ligands, *Beilstein J. Org. Chem.*, **12**: 1557-1565 (2016).