



سال چهارم، شماره ۱۶  
پاییز ۱۳۹۲، صفحات ۱۶-۱۳

دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر  
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

## تهیه پالادیوم تثبیت شده روی نانو نشاسته و استفاده از آن به عنوان کاتالیزور برای انجام واکنش هک

مرتضی حسن پور گله بان

کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم تحقیقات تبریز، تبریز، ایران

Mortezahasanpour158@gmail.com

### چکیده

واکنش‌های هک از ابزارهای مفید و کارآمد در سنتز ترکیبات آلی می‌باشد. این واکنش توسط کاتالیزور پالادیوم برای ایجاد پیوند C-C جفت متقابل انجام می‌گیرد. استفاده از کاتالیزور پالادیوم در سیستم‌های واکنش‌های همگن محدود است با توجه به مشکلاتی که در جداسازی کاتالیزور پالادیوم و یک لیگاند از محصول نهایی و بازیافت کاتالیزور دارد. بر این اساس بسیاری از گونه‌های جامد برای تثبیت کاتالیزور پالادیوم مانند، سیلیکا، سلولز، کیتوزان و ... گسترش یافته‌اند. در سال‌های اخیر تاکید علم و فناوری در جهت تغییر بیش تر به سمت سازگاری با محیط زیست و فرآیندها و منابع پایدار بوده است. در این زمینه، زیست پلیمر گزینه‌ی خوبی برای کشف کاتالیزورهای تثبیت شده می‌باشد. در این مطالعه، ما یک مجموعه پالادیوم ناهمگن ساده تهیه کرده‌ایم که با موفقیت به عنوان یک کاتالیزور عالی برای واکنش جفت متقابل هک به کار گرفته شده و انواع بسترهای الفین غنی از الکترون و الکترون فقیر، به محصولات مورد هدف با بازده بالا تبدیل شده است.

**کلید واژه:** کاتالیزور پالادیوم، نانو نشاسته، واکنش هک، واکنش جفت متقابل

## مقدمه

امروزه شیمی سبز توجه زیادی را به دلیل جنبه‌های اقتصادی و زیست محیطی به خود جلب کرده است [۱]. در سال‌های اخیر تاکید علم و فن‌آوری در جهت تغییر بیش‌تر به سمت سازگاری با محیط زیست و فرآیندها و منابع پایدار بوده است. در این زمینه زیست پلیمر گزینه‌ی خوبی برای کشف کاتالیزورهای تثبیت شده می‌باشد. چند ویژگی جالب از بیوپلیمرها مانند ظرفیت جذب بالا، ثبات آنیون‌های فلزی و تطبیق‌پذیری شیمیایی و فیزیکی باعث شده است که آن‌ها را به‌عنوان جذب‌کننده برای تثبیت استفاده کنند [۲]. واکنش‌های جفت شدن متقابل یکی از ابزارهای با ارزش و مفید در سنتز ترکیبات آلی می‌باشند [۳]. برای ایجاد مولکول‌های پیچیده و با ارزش از مولکول‌های آلی کوچک و واکنش ایجاد پیوند کربن-کربن کاتالیزور<sup>۱</sup> پالادیوم نقش به‌سزایی را بازی می‌کند [۴]. تعداد زیادی کاتالیزور اختراع شده و استفاده می‌شوند که بسیاری از آن‌ها زیست تخریب‌پذیر بوده ولی مقرون به صرفه نبوده و به‌طور گسترده و آسان در دسترس نمی‌باشند [۵]. امروزه تعداد زیادی از مطالعات بر روی انواع مختلفی از پشتیبانی‌ها برای بی‌حرکتی و تثبیت نانو ذرات متمرکز شده پالادیوم با هدف نشان دادن قابلیت اختلاط، بدون از دست دادن خواص خود و توانایی برای جذب یون‌های فلزی برای کاتالیز واکنش‌های جفت شدن متقابل صورت گرفته است [۱]. بر این اساس تحقیقات بسیاری بر روی گونه‌های جامد برای تثبیت کاتالیزور پالادیوم مانند، سلولز<sup>۳</sup>، سیلیکا<sup>۴</sup>، کیتوزان<sup>۵</sup>، پلی استایرن<sup>۶</sup>، پلی استایرن گلیکول و ... انجام شده است [۶]. در پروژه تحقیقاتی حاضر نانو نشاسته به عنوان لیگاند<sup>۲</sup> و برای تثبیت

کاتالیزور پالادیوم به منظور کاتالیز واکنش جفت شدن متقابل هک برای تشکیل پیوند کربن-کربن بین آلکن‌ها و آریل هالیدهای مختلف و در شرایط متفاوت شده که مطالعه خصوصیات شیمیایی آن منجر به نتایج جالبی گردید.

## مواد و روش‌ها

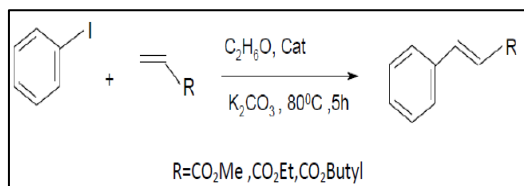
## تهیه کاتالیزور

برای تهیه کاتالیزور ۰/۷۵ گرم (۰/۰۰۲ مول) از نانو نشاسته را با ۰/۴۰ گرم (۰/۰۰۲ مول) از پالادیوم کلراید در ۱۰ میلی‌لیتر متانول در یک بالن ته گرد ۵۰ میلی‌لیتری حل کرده و در  $80^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۵ دقیقه حرارت داده می‌شود و توسط هم‌زن مغناطیسی در دمای اتاق به مدت ۲ ساعت هم‌زده می‌شود. برای احیا پالادیوم، ۰/۷۵۶ گرم (۰/۰۰۲ مول) سدیم بور هیدراید را به صورت تدریجی و طی ۱۰ دقیقه به مخلوط اضافه می‌شود. مخلوط حاصل به مدت ۲ ساعت هم‌زده می‌شود تا این که رنگ مخلوط از قهوه‌ای تا تیره تغییر پیدا کند. در نهایت، پالادیوم تثبیت شده بر روی نانو نشاسته فیلتر شده و به ترتیب با متانول و اتانول شست و شو داده شده و در دمای اتاق خشک شد.

## روش انجام واکنش هک

برای انجام واکنش هک در یک بالن ته گرد ۵۰ میلی‌لیتری مجهز به کندانسور رفلکس ۴ میلی‌مول کربنات پتاسیم را با ۰/۲ گرم کاتالیزور پالادیوم تثبیت شده بر روی نانو نشاسته را در ۴ میلی‌لیتر اتانول حل کرده و ۲ میلی‌مول یدو بنزن و ۳ میلی‌مول از آلکن را به آن افزوده و به مدت ۵ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  هم‌زده شد و واکنش به وسیله TLC دنبال شد تا واکنش کامل گردید و سپس نانو ذرات و مواد غیر آلی

پروتون‌های وینیلی و پیک‌های ۷/۳۷-۷/۳۹ و ۷/۵۱-۷/۵۳ مربوط به پروتون‌های حلقه فنیل هستند.



شکل ۱: واکنش هک

جدول ۱ - بازده محصولات واکنش هک

بازده	محصول	ردیف
٪۹۳	متیل سینامات	۱
٪۹۳	اتیل سینامات	۲
٪۹۵	بوتیل سینامات	۳

### نتیجه‌گیری

کاتالیزور پالادیوم تثبیت شده روی نانو نشاسته با قابلیت بازیافت آسان با در نظر گرفتن شرایط بهینه از واکنش و استفاده از کربنات پتاسیم به عنوان پایه برای کاتالیزور واکنش‌های جفت شدن متقابل و تشکیل پیوند C-C بین یدو بنزن و آلکن‌های مختلف با کارایی بالا عمل می‌کند که توسط تست محصولات با سیستم  $^1\text{H NMR}$  به اثبات رسیده است و نشان می‌دهد محصولات واکنش هک دارای بازده بالا می‌باشد، که این خاصیت در صنعت تهیه مواد برای سنتز ترکیبات آلی بسیار مفید و کارآمد می‌باشد.

### مراجع

- [1] Sin Eunyong, Yi Song-Se, Lee Yoon-Sik, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical .315, 99-104(2010)
- [2] Rajender Reddy .K, Nadakudity. S. Kumar, Reddy. P. Surendra, Sreedhar. B, Kantam. M. Lakshmi, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical .252, 12-16(2006)

فیلتر شده و بعد از خالص‌سازی مورد تجزیه و تحلیل طیفی قرار گرفت.

دستگاه‌های مورد نیاز

اندازه ذرات و مورفولوژی خارجی از نمونه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل JEOL JEM-100CX مشاهده شده است. شناسایی محصولات با استفاده از طیف  $^1\text{H NMR}$  در حلال  $\text{CDCl}_3$  انجام شده که طیف‌ها با استفاده از یک دستگاه NMR مدل Bruker Avance 400MHz گرفته شده است.

### یافته‌ها و بحث

تصویر TEM کاتالیزور تهیه شده تشکیل ذرات پالادیوم در محدوده ۲۰-۱۰ نانومتر را نشان داده است. مشخصات به دست آمده از طیف  $^1\text{H NMR}$  متیل سینامات: پیک ۳/۸۰ مربوط به سه پروتون  $\text{CH}_3$ ، پیک‌های ۶/۴۴ و ۷/۷۰ مربوط به دو پروتون وینیلی و پیک‌های ۷/۳۷-۷/۳۹ و ۷/۵۱-۷/۵۲ مربوط به پروتون‌های حلقه فنیل هستند. مشخصات به دست آمده از طیف  $^1\text{H NMR}$  اتیل سینامات: پیک ۱/۳۴ مربوط به سه پروتون  $\text{CH}_3$ ، پیک ۴/۲۷ مربوط به دو پروتون  $\text{CH}_2$ ، پیک‌های ۶/۴۴ و ۷/۶۹ مربوط به پروتون‌های وینیلی و پیک‌های ۷/۳۷-۷/۳۹ و ۷/۵۱-۷/۵۲ مربوط به پروتون‌های حلقه فنیل هستند.

مشخصات به دست آمده از طیف  $^1\text{H NMR}$  بوتیل سینامات: پیک ۰/۹۷ مربوط به سه پروتون  $\text{CH}_3$ ، پیک‌های ۱/۴۰-۱/۴۹ مربوط به دو پروتون  $\text{CH}_2\text{Me}$ ، پیک‌های ۱/۶۶-۱/۷۳ مربوط به دو پروتون  $\text{CH}_2\text{Et}$ ، پیک ۴/۲۱ مربوط به دو پروتون  $\text{OCH}_2$ ، پیک‌های ۶/۴۴ و ۷/۶۸ مربوط به

- [3] Hengchang MA \*, Zhikang BAO, Guobin HAN, Ningning YANG, Yufei XU, Zengming YANG, Wei CAO, Yuan MA, Chinese Journal of Catalysis. 34, 578–584(2013)
- [4] Firouzabadi Habib, Iranpoora Nasser , Kazemia Faezeh, Gholinejad Mohammad, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 357, 154– 161(2012)
- [5] Navjot Jamwal, Ravinderpal Kour Sodhi, Princy Gupta, Satya Paul, International Journal of Biological Macromolecules .49, 930– 935(2011)
- [6] Yi Song-Se, Lee Dong-Ho, Lee Eunyoung Sin and Yoon-Sik , Tetrahedron Letters. 48 , 6771–6775(2007)