

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه صنعتی شاهرود

حوزه معاونت پژوهشی و فناوری

گزارش نهایی

طرح پژوهشی

واکنش جفت شدن کربن-کربن بوسیله کمپلکس پلی استایرن-پالادیم

کد طرح: ۲۲۰۴۰

سال:

ماه: خرداد

۱۳۸۸

مجری: محمد باخرد

همکار: علی کیوانلو

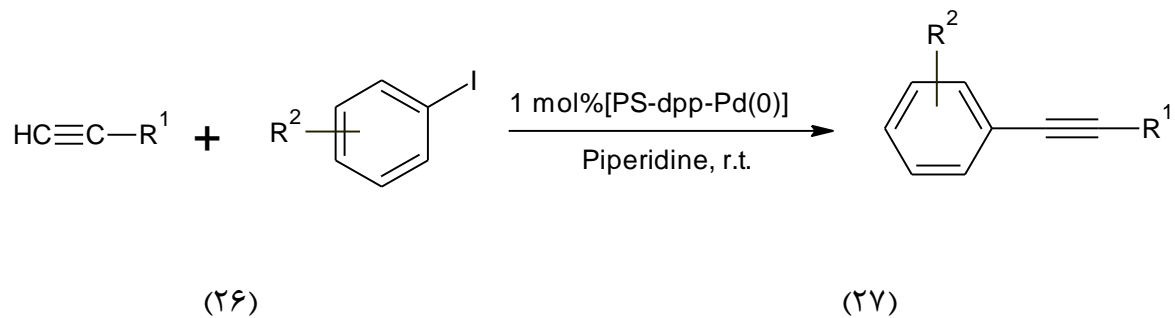
این طرح با استفاده از اعتبارات پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شده و تاریخ های تصویب و خاتمه

ی آن به

ترتیب ۸۷/۱۲/۱۸ و ۸۸/۴/۲۱ می باشد.

چکیده

از واکنش ترکیبات استیلنی مختلف (۲۵) با آریل یدیدها (۲۶) در حضور کاتالیزگر کمپلکس پلی استایرن-پالادیم، باز و حلال پی پیریدین در شرایط هوازی واکنش زوج شدن کربن-کربن سونوگاشیرا صورت گرفته و آلکینهای مختلف (۲۷) به دست آمد.



(الف)

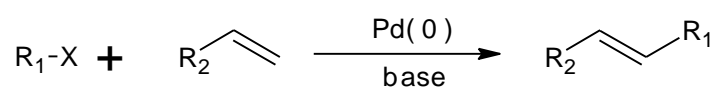
فهرست

عنوان	صفحه
۱-۱- واکنش هک	۱
۲-۱- واکنش سونوگاشیرا	۴
۱-۲-۱- شرایط واکنش	۴
۲-۲-۱- مکانیسم واکنش	۵
۲- بحث و بررسی نتایج	۱۱
۳- بخش تجربی	۱۴
۴- مراجع	۱۶

(ب)

۱-۱- واکنش هک

واکنش هک (که واکنش میزوروکی- هک نیز نامیده می‌شود) واکنش بین هالید غیراشباع (یا تریفلات) با الکن در حضور کاتالیزگر پالادیم و باز قوی می‌باشد که به تشکیل الکن دارای استخلاف منجر می‌گردد [۱،۲]



$R_1 = \text{Ar, Bz, alkenyl}$

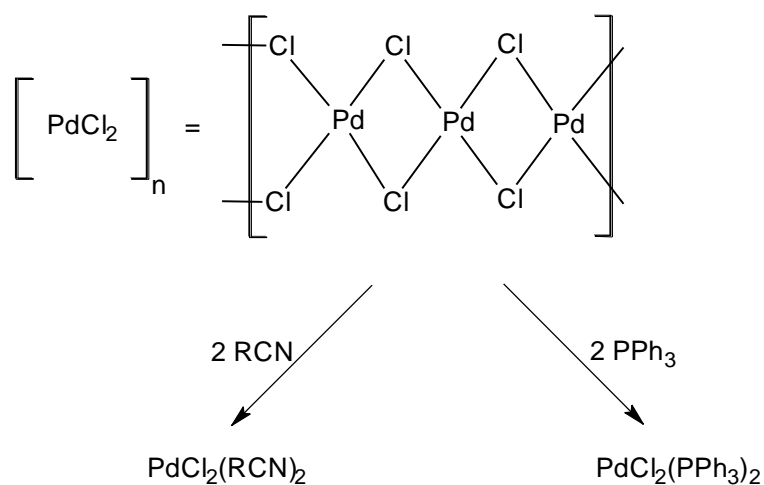
$R_2 = \text{CN, CO}_2\text{CH}_3$

واکنش در حضور کاتالیزگر آلی- فلزی پالادیم نظیر تتراکیس (تری فنیل فسفین) پالادیم، پالادیم (II) کلرید، و پالادیم (II) استات صورت می‌گیرد و همچنین وجود بازهایی مانند تری اتیل آمین، کربنات پتاسیم و یا استات سدیم برای انجام واکنش ضروری است [۳،۴،۵].

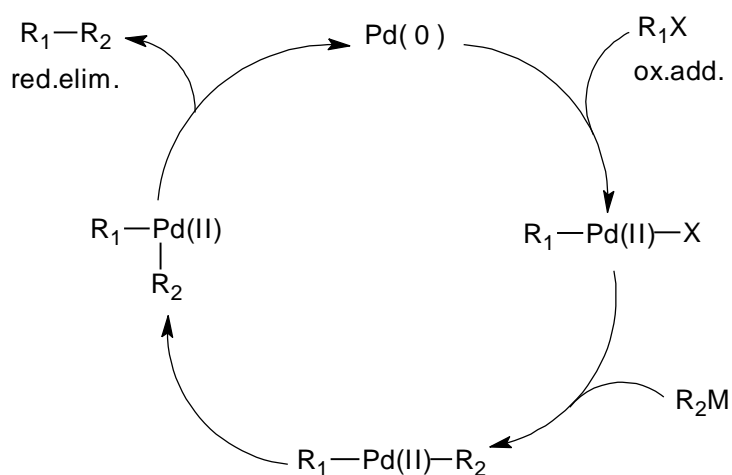
در این نوع واکنش‌ها، کمپلکس‌های فلزی پالادیم کاربرد وسیعی داشته و از آنجائی که تهیه ی این کمپلکس‌ها آسان است، به همین منظور به راحتی در دسترس می‌باشند. به طور کلی فلز پالادیم دارای دو حالت اکسیداسیونی پایدار ۰ و ۲+ و صفر می‌باشد و به سادگی می‌تواند تبادلات اکسایش-کاهش را بین این دو حالت اکسیداسیونی انجام دهد که هر حالت اکسیداسیونی، دارای شیمی مخصوص به خود می‌باشد.

کمپلکس‌های پالادیم (II) دارای خصلت الکتروفیلی بوده و تمایل دارند که با ترکیبات آلی غنی از الکترون نظیر اولفین‌ها و آرن‌ها واکنش دهند. از میان کاتالیزگرهای پالادیم به کار رفته، کاتالیزگر پالادیم (II) کلرید بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. این کاتالیزگر به صورت الیگومری با پل کلر و به رنگ قرمز- قهوه‌ای زنگاری در دسترس بوده و قابلیت حل شدن در اکثر حلال‌های آلی را داراست. واکنش پالادیم (II) کلرید با

تری فنیل فسفین، کمپلکس زرد رنگ بیس (تری فنیل فسفین) پالادیم (II) کلرید را تولید می‌کند که این نوع از کاتالیزورها به علت وجود لیگاند فسفین، نسبت به کاتالیزگرهایی با لیگاند نیتریل پایدارترند. از این



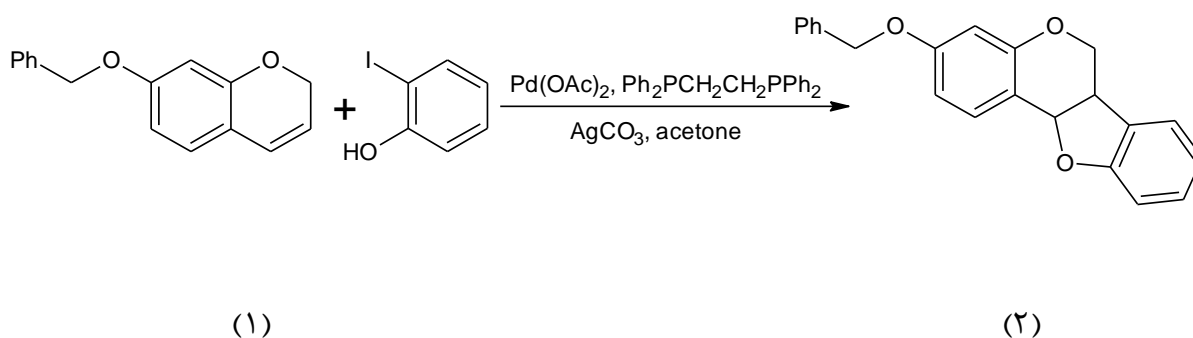
کاتالیزورها می‌توان جهت جفت شدن اتم‌های کربن-کربن استفاده نمود، که به صورت زیر سنتز شده است. مهمترین واکنش کمپلکس‌های پالادیم صفر، ترکیب آنها با هالیدهای آلی یا تریفلات‌ها، برای تشکیل کمپلکس‌های σ -آلکیل پالادیم (II) می‌باشد، که به عنوان فرآیند «افزایش اکسایشی» شناخته شده است. زیرا فلز از حالت پالادیم صفر به پالادیم (II) اکسید شده و عامل اکسید کننده آلکیل هالید به فلز اضافه می‌شود. طرح (۱) مکانیسم این فرآیند را نشان می‌دهد.



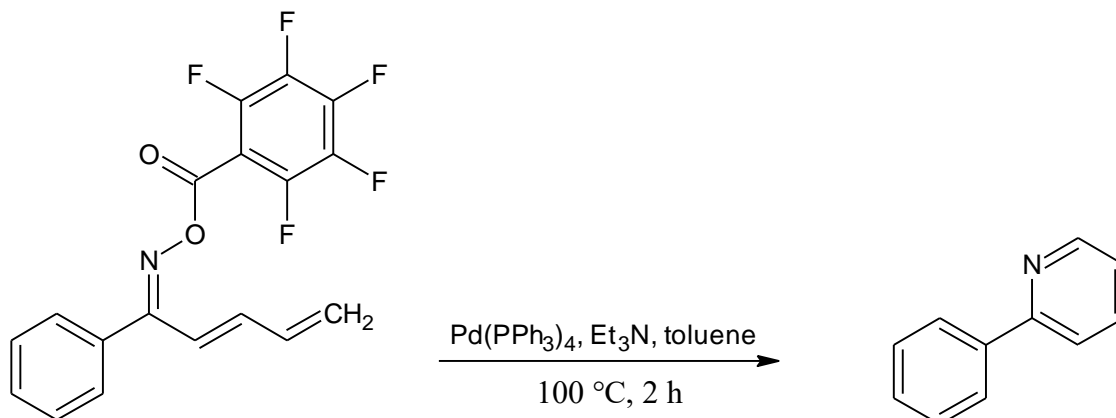
طرح (۱)

ترتیب واکنش پذیری آریل هالیدها به صورت کلر >> برم > ید مشاهده شده است. کلریدها در این نوع واکنش کمتر به کار برده می‌شوند، در صورتی که آریل یدیدها به راحتی وارد واکنش می‌شوند. همچنین در استفاده از آریل برمیدها، افزایش فسفین برای انجام واکنش ضروری است. به عنوان نمونه به چند مورد از این واکنش‌ها اشاره می‌شود:

در واکنش اکسی آریل دار شدن هک، ترکیب (۱) با ۲- یدوفنول در حضور کاتالیزگر پالادیم محصول (۲) را تولید می‌کند [۶].



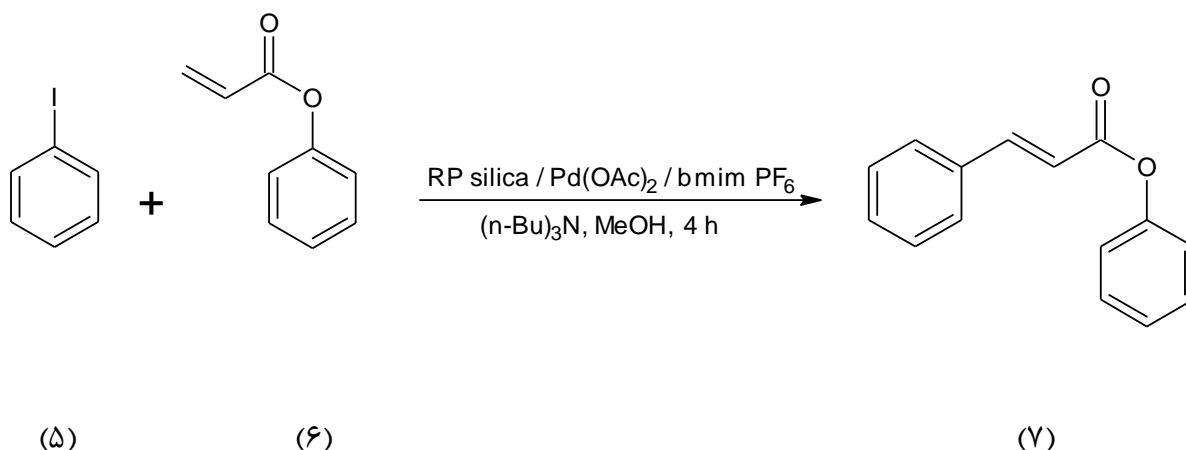
در مثالی دیگر که در آن واکنش آمینو- هک با تشکیل پیوند کربن- نیتروژن همراه است، واکنش اکسیم دارای گروه الکترون کشنده قوی (۳) با دی‌ان انتهایی می‌باشد. این ترکیب در حضور کاتالیزگر تتراکس (تری فنیل فسفین) پالادیم و باز تری اتیل آمین یک واکنش درون مولکولی را انجام داده و ترکیب (۴) را ایجاد می‌کند [۷].



(۳)

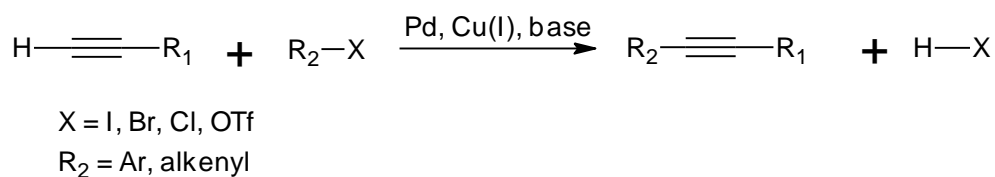
(۴)

همچنین یک نوع واکنش هک که در غیاب لیگاند فسفر صورت می‌گیرد، واکنش یدوبنزن (۵) با ترکیب (۶) در حضور کاتالیزگر پالادیم می‌باشد که در مایع یونی، منجر به تشکیل محصول (۷) می‌گردد [۸].



۲-۱- واکنش سونوگاشیرا

اولین بار در سال ۱۹۷۵، کنکیچی سونوگاشیرا و هاگیهارا جفت شدن بین یک آلکین انتهایی را با آریل هالیدها و وینیل هالیدها انجام دادند که بعدها به نام جفت شدن سونوگاشیرا نامیده شد [۹].



کاتالیزگرهای مورد استفاده در این واکنش کمپلکس پالادیم صفر، نیکل صفرو نمک هالید مس (I) می‌باشند که کمپلکس پالادیم و یا نیکل از طریق فرآیند «افزایش اکسایشی» تداخل در پیوند کربن-هالوژن را انجام داده و هالیدهای آلی را فعال می‌کند. در این واکنش از کمپلکس پالادیم-فسفین نظیر تتراکیس

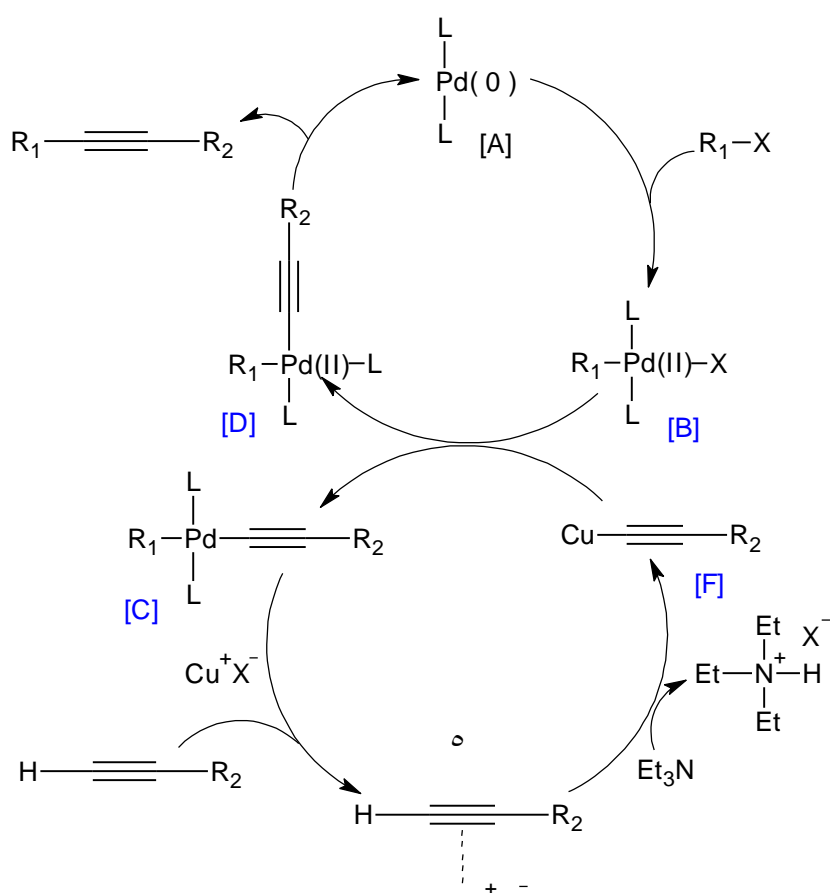
(تری فنیل فسفین) پالادیم استفاده می‌شود ولی اغلب، کمپلکس‌های پالادیم (II) و یا نیکل (II) در دسترس می‌باشند که در واکنش از طریق مصرف آلکین انتهایی به پالادیم صفر کاهش می‌یابند. از طرف دیگر، هالیدهای مس (I) با آلکین انتهایی در حضور یک باز مانند تری اتیل آمین واکنش داده و استیلید مس (I) را تولید می‌کند که به عنوان یک واکنشگر فعال در واکنش‌های جفت شدن مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۱-۲-۱- شرایط واکنش

خنثی کردن هیدروژن هالید که محصول جانبی واکنش می‌باشد نیاز به حضور بازهایی نظیر تری اتیل آمین دارد که گاهی به عنوان حلال واکنش نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. واکنش جفت شدن سونوگاشیرا، در جو خنثی انجام می‌شود که برای جلوگیری از اکسید شدن کمپلکس‌های پالادیم صفر و یانیکل صفر می‌باشد. اخیراً با پیشرفت کاتالیزگرهای آلی-فلزی پالادیم پایدار در هوا، انجام واکنش را در شرایط اتمسفر ممکن می‌سازد.

۱-۲-۲- مکانیسم واکنش

مکانیسم واکنش به خوبی مشخص نیست اما یک چرخه پالادیم-مس مشاهده می‌شود که بر اساس اطلاعات موجود چرخه نیکل-مس نیز باید شبیه آن باشد. این چرخه در طرح (۲) نشان داده شده است [۱۰].



طرح (۲)

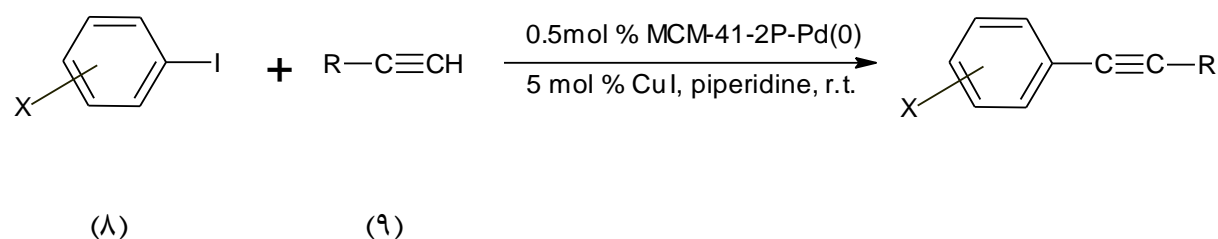
در چرخه پالادیم ابتدا کاتالیزگر فعال پالادیم صفر [A] در عمل تداخل با آریل هالید یا تریفلات در یک فرآیند «افزایش اکسایشی» به پالادیم (II) تبدیل شده و کمپلکس [B] به دست می‌آید. کمپلکس به دست آمده با استیلید مس که در چرخه مس تولید می‌شود وارد واکنش شده و کمپلکس [C] را ایجاد می‌کند. کمپلکس [D] از طریق ایزومری شدن ترانس به سیس تشکیل می‌شود و در نهایت محصول واکنش طی فرآیند «حذف کاهشی» با تولید پالادیم صفر جداسازی می‌گردد.

مهمترین علت نامعلوم بودن مکانیسم، به مرحله حذف پروتون آلکین انتهایی بر می‌گردد و آمین‌های مورد استفاده نظیر دی اتیل آمین یا تری اتیل آمین به تنهایی مؤثر نیستند. بنابراین پیشنهاد می‌شود که مرحله پروتون زدایی پس از تشکیل اولین کمپلکس - پای آلکین [E] صورت می‌گیرد. ترکیب آلی - فلزی مس [F] در حضور باز تشکیل شده و در ادامه این ترکیب با حد واسط پالادیم [B] واکنش داده و مجدداً هالید مس (II) را ایجاد می‌کند. به نظر می‌رسد استیلید مس از طریق فرآیند «حذف کاهشی»، کاتالیزگر پالادیم (II) را به پالادیم صفر کاهش می‌دهد. در ابتدا یک کمپلکس دی‌آلکین - پالادیم (II) تشکیل می‌شود که در نهایت به تولید دی‌استیلن و پالادیم صفر منجر می‌گردد که به عنوان یک واکنش جانبی محسوب می‌شود [۱۰].

تاکنون موارد بسیار زیادی از جفت شدن کربن-کربن (واکنش سونوگاشیرا) با استفاده از فلز پالادیم و همچنین موارد زیادی از اصلاحات در واکنش سونوگاشیرا صورت گرفته است که به عنوان مثال می‌توان به

استفاده از ترکیبات انتقال فاز [۱۱]، واکنش بدون استفاده از کاتالیزگر کمکی یدیدمس [۱۲] و استفاده از پلیمرهادر واکنش [۱۳]، اشاره کرد. در حالیکه تعداد اندکی گزارش از واکنش سونوگاشیرا با استفاده از کاتالیزگر نیکل وجود داشته که به همین جهت در این طرح استفاده از این فلز برای واکنش سونوگاشیرا مورد توجه قرار گرفته است. پس از اینکه سونوگاشیرا در سال ۱۹۷۵ اولین جفت شدن پیوند کربن-کربن را با استفاده از کاتالیزگر پالادیم را گزارش کرد، تا کنون روشهای سنتزی دیگری نیز مورد استفاده قرار گرفته که به بعضی از آنها اشاره می شود.

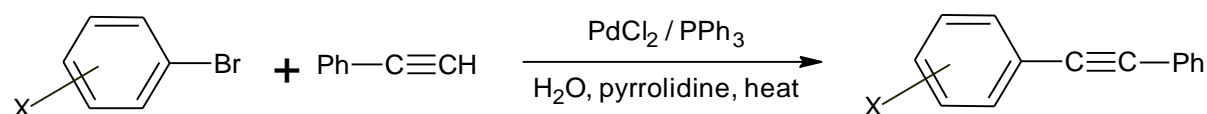
یکی از روشها استفاده از پلیمرهای فسفین-پالادیم است که با استفاده از قرار دادن پالادیم بر روی پلیمر سیلسکاتی MCM-41، از این پلیمر جهت جفت شدن آریل یدیدها (۸) با ترکیبات استیلنی (۹) مختلف استفاده شد [۱۴].



X= H, 4-CH₃, 4-Cl, 4-NO₂, 4-CH₃CO, 2-CF₃, 3-CN

R= Ph, Me₃Si, CH₃OCH₂, n-C₄H₉, 4-Br-C₆H₄

و نیز در روشی دیگر با استفاده از مخلوطی از پالادیم کلرید (II) و تری فنیل فسفین بدون استفاده از کاتالیزگر کمکی یدیدمس در حلال آب و در حضور باز پیرولیدین جفت شدن آریل برمیدهای (۱۰) مختلف با فنیل استیلن (۱۱) انجام شد [۱۵].



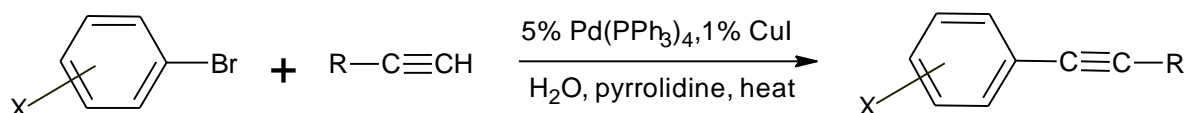
(۱۰)

(۱۱)

$X = H, 4-F, 4-NO_2, 3-NO_2, 2-NO_2, 4-CH_3CO, 2-CF_3, 3-CN, 4-CN$

همچنین جفت شدن آریل برمیدهای مختلف با ترکیبات استیلنی گوناگون با استفاده از کاتالیزگر تتراکیس (تری فنیل فسفین) پالادیم (۰) و کاتالیزگر کمکی یدیدمس در حضور باز پیرولیدین در حلال آب

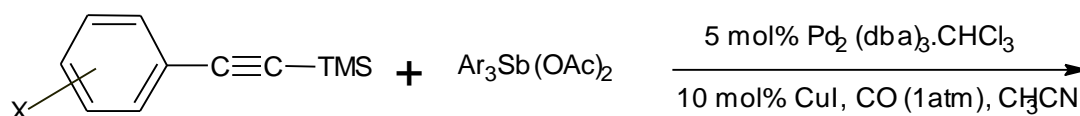
صورت گرفته است [۱۶].



$X = 2-CH_3, 4-MeO, 2-MeO$

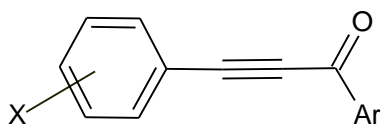
$R = Ph, CH_2OH, (CH_2)_2OH, (CH_2)_4OH, n-C_4H_9$

در روشی دیگر همزمان با جفت شدن آلکیل سیلانها (۱۲) با تری آریل آنتیموان (۷) دی استات (۱۳) با استفاده از کاتالیزگر دی بنزیل استن پالادیم و کاتالیزگر کمکی یدیدمس در زیر جو گاز منوکسید کربن گروه کربنیل در بین آنها قرار داده شد [۱۷].



(۱۲)

(۱۳)

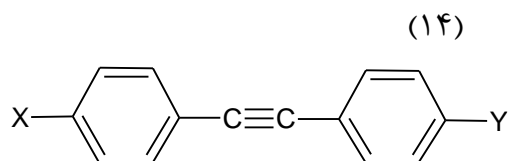
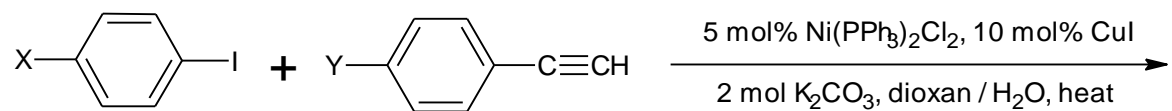


$X = H, Ph, 4-MeO$

$R = Ph, P-tol$

همانطور که قبلا اشاره شد گزارشهای خیلی کمی از استفاده از کاتالیزگر نیکل در واکنش سونوگاشیرا وجود دارد که در ذیل به دو نمونه از آنها اشاره می شود.

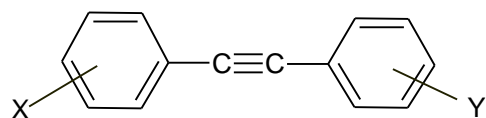
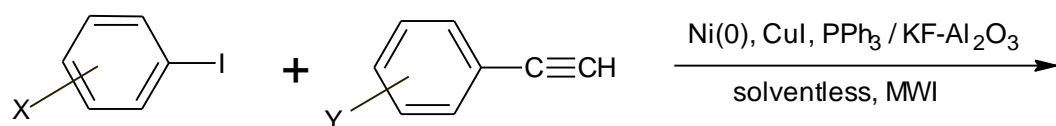
در سال ۲۰۰۳ جفت شدن تعدادی از آریل یدیدها با فنیل اسیتیلن (۱۴a) و ۴-تینیل-N,N-دی متیل آنیلین (۱۴b) با استفاده از کاتالیزگر بیس (تری فنیل فسفین) نیکل کلرید (II) و کاتالیزگر کمکی یدیدمس در حضور باز کربنات پتاسیم و در حلال دی اکسان/آب انجام پذیرفت [۱۸].



X= 4-CH₃, 4-MeO

14a (Y= H), 14 b (Y= Me₂N)

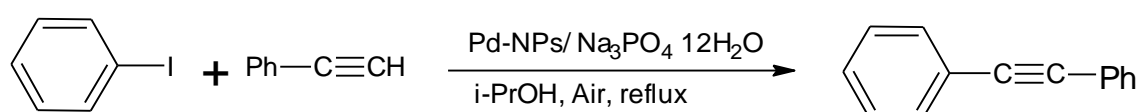
همچنین در روشی دیگر جفت شدن تعدادی از آریل یدیدها با آلکینیل‌های مختلف با استفاده از پودر نیکل (۰) و کاتالیزگر کمکی یدیدمس و تری فنیل فسفین در مخلوطی از آلومینیوم اکسید و پتاسیم فلورید بدون استفاده از حلال در ماکروویو گزارش شده است [۱۹].



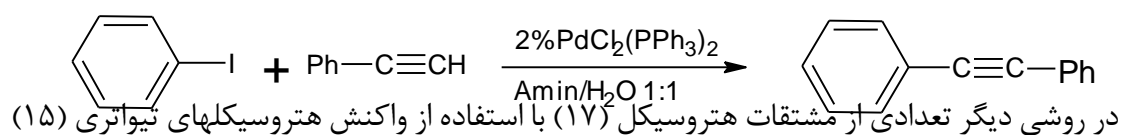
$X = H, 4-CH_3, 4-NO_2, 4-CH_3CO,$

$Y = Ph, n-C_8H_{17}, 4-BrC_6H_4$

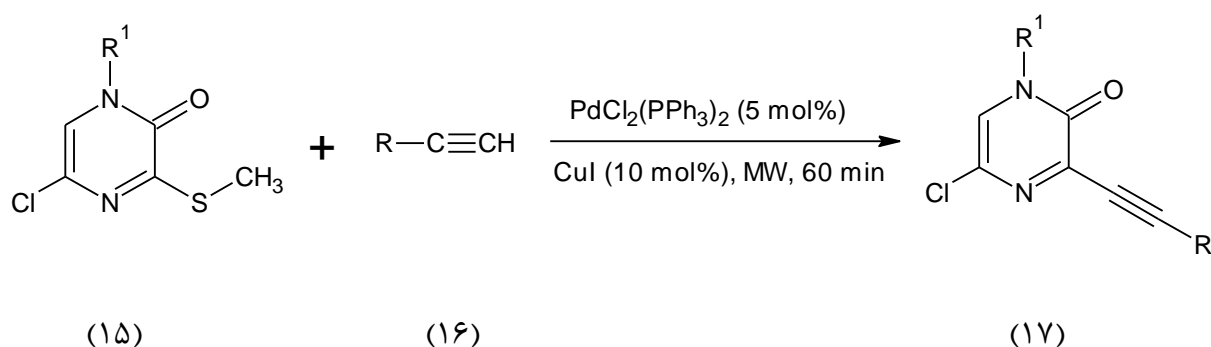
اخیرا نیز با استفاده از نانوذرات پالادیم واکنشهای جفت شدن سونوگاشیرا را انجام داده اند. در این روش با استفاده از قرار دادن ذرات پالادیم بر روی نانوفیبرها موفق به سنتز نانوپالادیمی شدند که واکنش جفت شدن آریل یدیدها را با فنیل استیلن بدون استفاده از کاتالیزگر کمکی یدید مس در شرایط جو اتمسفر انجام دادند [۲۰].



همچنین در سال ۲۰۰۸ واکنش جفت شدن کربن-کربن با استفاده از مخلوط آب و آمین و کاتالیزگر بیس تری فنیل فسفین پالادیم کلرید، در غیاب یدید مس صورت گرفت [۲۱].



با آلکینهای مختلف (۱۶) در حضور کاتالیزگر بیس تری فنیل فسفین پالادیم کلرید، یدید مس در ماکروویو تهیه شد [۲۲].

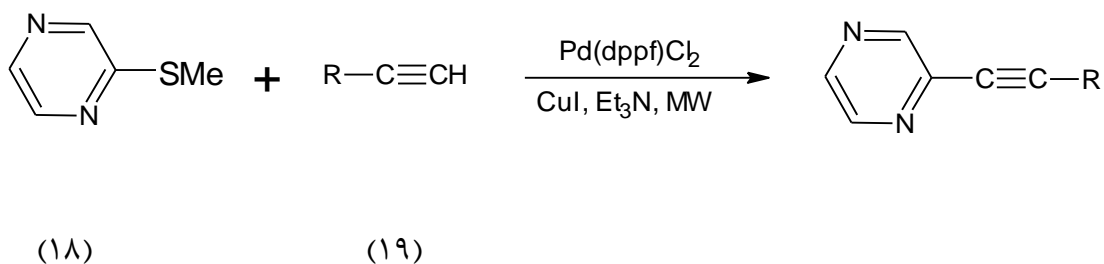


$R^1 = (CH_2)_3 Ph, CH_2\text{-cyclohexyl}$

$R = \text{hexyl, 4-F-Ph, 2F-Ph, Ph}$

همچنین در سال ۲۰۰۹ با استفاده از امواج ماکروویو و کاتالیزگر پالادیم واکنش سونوگاشیرا بین

هتروسیکل‌های تیواتری (۱۸) با آلکین‌های مختلف (۱۹) صورت گرفت [۲۳].



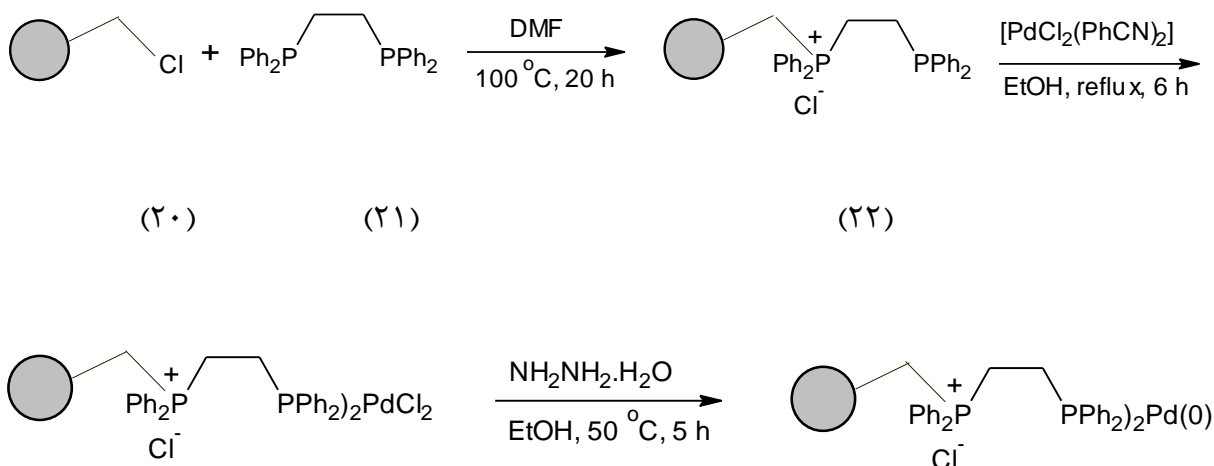
R= hexyl, 4-F-Ph, 2F-Ph, 4-MeO-Ph, Ph

۲- بحث و بررسی نتایج

واکنش جفت شدن کربن-کربن سونوگاشیرا معمولاً توسط کاتالیزگر پالادیم و کاتالیزگر کمکی یدیدمس در حلال آلی صورت می‌گیرد. در دهه اخیر اصلاحات زیادی روی این واکنش صورت گرفته که از آن جمله می‌توان به استفاده از ترکیبات پلیمر، محیط آبی، حذف کاتالیزگر کمکی یدیدمس، ژئولیت و... اشاره کرد [۲۴، ۲۵، ۲۶، ۲۷].

یکی از اصلاحات مهم در واکنش سونوگاشیرا حذف کاتالیزگر کمکی مس است. به همین جهت در این پروژه با استفاده از کمپلکس پلی استایرن-پالادیم جفت شدن آریل یدیدها با آلکینهای مختلف بدون استفاده از کاتالیزگر کمکی مس و در جو اتمسفر صورت گرفت.

برای سنتز کمپلکس پلی استایرن-دی فنیل فسفینواتان-پالادیم(۰) [PS-dpp-Pd(0)] (۲۴)، ابتدا پلی استایرن کلرومتیله (۲٪ دی وینیل بنزن) (۲۰) با دی فنیل فسفینواتان (۲۱) در حلال دی متیل فرمامید و دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۰ ساعت حرارت داده شده که دی فنیل فسفینواتان متصل به پلی استایرن (۲۲) به دست آمد. پس از انجام واکنش، پلیمر به دست آمده ابتدا با متانول شستشو داده شد، که مقدار نیتروژن پلیمر حاصل بر اساس تجزیه عنصری ۲/۴۲ درصد به دست آمد. در ادامه واکنش، به منظور سنتز کاتالیزگر [PS-dpp-Pd(0)] (۲۴)، لیگاند دی فنیل فسفینواتان متصل به پلی استایرن (۲۲) با کمپلکس بیس (بنزونیتریل) پالادیم (II) کلرید، در اتانول به مدت ۶ ساعت رفلکس شد. مخلوط تا دمای اتاق سرد و صاف گردید. پلیمر پلی استایرن-پالادیم(II) (۲۳) حاصل پس از چندین بار شستشو با اتانول در خلأ خشک گردید. در انتها برای کاهش پالادیم پلیمر (۲۳) در اثر واکنش با هیدرازین هیدرات به ترکیب پلی استایرن-دی فنیل فسفینواتان-پالادیم(۰) [PS-dpp-Pd(0)] (۲۴) تبدیل گردید. میزان پالادیم پیوند داده شده روی پلیمر ۴/۳۵٪ به دست آمد. طرح (۳) سنتز این کاتالیزگر را نشان می‌دهد.



(۲۳)

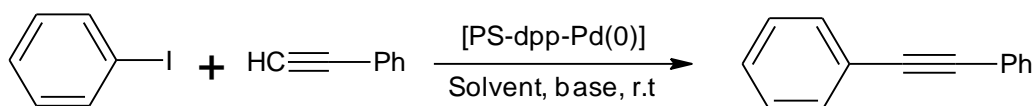
(۲۴)

طرح (۳)

ابتدا برای بهینه کردن واکنش از واکنش یدوبزن با فنیل استیلن به عنوان مدل استفاده شد و واکنش با استفاده از یک مول درصد کمپلکس پالادیم در بازه‌های مختلف در حلالهای گوناگون مورد بررسی قرار گرفت، که نتایج آن در جدول (۱) آورده شده است.

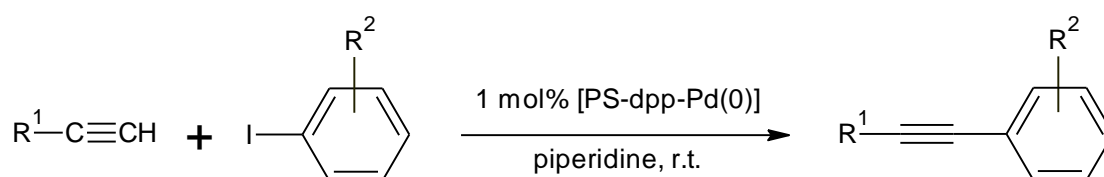
همانطور که جدول (۱) نشان می‌دهد بهترین باز، باز پی پریدین بوده و بهترین حلال نیز حلال پی پریدین می‌باشد (ردیف ۹) پس از انتخاب بهترین باز و حلال تاثیر مقادیر کاتالیزگر در بازده محصول واکنش مورد بررسی قرار گرفت که نشان داد افزایش مقدار کاتالیزگر سرعت واکنش را زیاد می‌کند اما بازده محصول را افزایش نمی‌دهد (ردیف ۱۷) در حالیکه کاهش مقدار کمپلکس هم زمان واکنش را افزایش می‌دهد و هم بازده محصول را کم می‌کند (ردیف ۱۸).

جدول ۱- اثرات باز، حلال و مقدار کاتالیزگر بر روی واکنش فنیل یدید با فنیل استیلن



ردیف	حلال	باز	کاتالیزگر (مول درصد)	زمان (ساعت)	بازده (%)
70	DMF	Et ₃ N	1	7	70
62	DMF	DIEA	1	6	62
93	DMF	Piperidine	1	2	93
90	DMF	Pyrrolidine	1	3	90
73	CH ₃ CN	Et ₃ N	1	9	73
70	CH ₃ CN	DIEA	1	10	70
78	CH ₃ CN	Piperidine	1	4	78
75	CH ₃ CN	Pyrrolidine	1	5	75
97	Piperidine	Piperidine	1	2	97
92	Pyrrolidine	Pyrrolidine	1	3	92
58	Et ₃ N	Et ₃ N	1	6	58
62	DIEA	DIEA	1	6	62
82	Dioxane	Et ₃ N	1	4	82
70	Dioxane	DIEA	1	5	70
84	Dioxane	Piperidine	1	3	84
75	Dioxane	Pyrrolidine	1	4	75
95	Piperidine	Piperidine	2	1/5	95
87	Piperidine	Piperidine	0/5	5	87

پس از مشخص کردن نوع باز، حلال و مقادیر کاتالیزگر، با استفاده از مقادیر بهینه، تعدادی از ترکیبات آلکینی (۲۷) از واکنش ترکیبات استیلینی (۲۵) با آریل یدیدهای مختلف (۲۶) در شرایط بهینه وارد واکنش گردید. که نتایج آن در جدول (۲) آورده شده است.



(۲۵)

(۲۶)

(۲۷)

جدول (۲) نشان می دهد آریل یدیدهایی که دارای گروههای کشنده الکترون هستند واکنش با بازده بیشتر و در زمان کمتری صورت می گیرد. درحالیکه واکنش با آریل یدیدهای با گروههای دهنده الکترون، با بازده کمتر و در زمان طولانی تر انجام می شود.

جدول ۲: واکنش بین آریل یدیدها با آلکینهای مختلف

	R ¹	R ²	زمان (ساعت)	محصول (%)	بازده (%)
1	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	2	27a	90
2	<i>n</i> -C ₄ H ₉	4-NO ₂	2	27b	98
3	Ph	H	2	27c	95
4	Ph	4-NO ₂	2	27d	98

5	Ph	3-NO ₂	3	27e	96	6
	Ph	4-COCH ₃	3	27f	93	
7	Ph	4-OCH ₃	5	27g	88	
8	Ph	2-NO ₂	3	27h	85	
9	Me ₃ Si	4-NO ₂	3	27i	90	

۳- بخش تجربی

سنتز کمپلکس پلی استایرن-دی فنیل فسفینواتان-پالادیم(۰) [PS-dpp-Pd(0)] (۲۴) ابتدا پلی استایرن کلرومتیله (۲ گرم) با دی فنیل فسفینواتان (۲۵ میلی مول) در حلال دی متیل فرمامید (۱۰۰ میلی لیتر) در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۰ ساعت حرارت داده شده که دی فنیل فسفینواتان متصل به پلی استایرن (۲۲) به دست آمد. پس از انجام واکنش، پلیمر به دست آمده ابتدا با متانول شستشو داده شد، در ادامه واکنش، به منظور سنتز کاتالیزگر [PS-dpp-Pd(0)] (۲۴)، لیگاند دی فنیل فسفینواتان متصل به پلی استایرن (۲۲) (۱/۵ گرم) با کمپلکس بیس (بنزونیتریل) پالادیم (III) کلرید (۰/۱۲ گرم)، در اتانول به مدت ۶ ساعت رفلکس شد. مخلوط تا دمای اتاق سرد و صاف گردید. پلیمر پلی استایرن-پالادیم(II) (۲۳) حاصل پس از چندین بار شستشو با اتانول در خلأ خشک گردید. در انتها برای کاهش پالادیم پلیمر (۲۳) در اثر واکنش با هیدرازین هیدرات (۲ میلی لیتر) و در حلال اتانول (۱۰ میلی لیتر) در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت همزده شد. سپس کاتالیزگر صاف و با متانول شسته شده که در نهایت ترکیب پلی استایرن-دی فنیل فسفینواتان-پالادیم(۰) [PS-dpp-Pd(0)] (۲۴) تهیه گردید.

روش عمومی برای واکنش جفت شدن سونوگاشیرا کربن-کربن

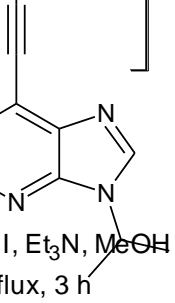
در یک بالن، ۵ میلی لیتر پی پیریدین، آریل یدید (۱ میلی مول)، آلکین (۱/۵ میلی مول)، [PS- dpp-Pd(0) (۰/۰۱ میلی مول)، ریخته شده و در دمای اتاق به مدت ۲ تا ۵ ساعت همزده شد. پس از کامل شدن واکنش محصول واکنش با استفاده از ستون سیلیکاژل و حلال کلروفرم خالص گردید (جدول ۲).

۴- مراجع

References

1. R. F. Heck, Jr. J. P. Nolley, *J. Org. Chem.*, **1972**, *37*, 2320.
2. T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Jap.*, **1971**, *44*, 581.
3. R. F. Heck, *Org. React.*, **1982**, *27*, 345.
4. A. de Meijere, F. E. Meyer, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 2379.
5. I. P. Belestskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3009.
6. L. Kiss, T. Kurtan, S. Antus, H. Brunner, *Arkivoc*, **2003**, GB-635J.
7. M. Kitamura, D. Kudo and K. Narasaka, *Arkivoc*, **2005**, JC-1563E.

8. Sustainable Mizoroki-Heck reaction in water. *Chem. Communications*, **2005**, 23, 2942.
9. K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *J. Tetrahedron Lett.*, **1975**, 16, 4467.
10. R. Chinchila and C. Najera, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 874.
11. H.-F. Chow, C.-W. Wan, K.-H. Low, Y.-Y. Yeung, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1910.
12. (a) J.-F. Nguéfacq, V. Bolitt, D. Sinou, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 5527; (b) V. P. W. Bohm, W. A. Herrmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3679; (c) M. R. Netherton, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2001**, 3, 4295.
13. (a) C. Yang, S. P. Nolan, *Organometallics*, **2002**, 21, 1020; (b) T. Hundertmark, A. F. Littke, S. L. Buchwald, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1729; (c) A. C. Hillier, G. A. Grasa, M. S. Viciu, H. M. Lee, C. Yang, S. P. J. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 69.
14. M. Cai, J. Sha, Q. Xu, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 4642.
15. J. T. Guan, T. Q. Weng, G.-A. Yu, S. H. Liu, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 7129.
16. S. Bhattacharaya, S. Sengupta, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 8733.
17. S.-K. Kang, H.-C. Ryu, Y.-T. Hong, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **2001**, 736.
18. I. P. Beletskaya, G. V. Latyshev, A. V. Tsvetkov, N. V. Lukashev, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 5011.
19. M. Wang, P. Li, L. Wang, *Synth. Commun.* **2004**, 15, 2812.
20. L. Chen, S. Hong, X. Zhou, Z. Zhou, H. Hou, *Catal. Commun.* **2008**, 9, 2221.
21. A. Komaromi, G. L. Tolnai, Z. Novak, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 7294.
22. V. P. Mehta, A. Sharma, E. V. Eycken, *Org. Lett.* **2008**, 10, 1147.
23. B. C. Shook, D. Chakravarty, P. F. Jackson, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 1013.
24. H. F. Chow, C. W. Wan, K. H. Low, Y. Y. Yeung, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1910.
25. D. T. Bong, M. R. Ghadiri, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2509;
26. G. W. Kabalka, L. Wang, V. Namboodiri, R. M. Pagni, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41,



5151.

27 . J. F. Nguéack, V. Bolitt, D. Sinou, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 5527.