

واکنش جفت شدن هک از روش تثبیت فلز پالادیوم بر بستر نانوذرات زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت

عبداله علیزاده^۱، محمد علی خلیل زاده^{۲*}، داریوش زارعی^۳، سیده رقیه ساداتی^۴

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

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

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

۴- دانش آموخته کارشناسی ارشد شیمی آلی، واحد قائمشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قائمشهر، ایران

عده دار مکاتبات: mkhaliil3@ncsu.edu

چکیده

پالادیوم یکی از مهمترین و پرکاربردترین فلزات برای کاتالیز واکنش های متنوع جفت شدن جهت تشکیل پیوند C-C به شمار می آید. واکنش جفت شدن هک یکی از مهمترین واکنش ها برای سنتز ترکیبات استخلاف دارالکنی معرفی شده است. از *CP@amine-Lig-Pd* به عنوان نانوکاتالیستی موثر و مفید در واکنش جفت شدن هک بین استایرن و آریل هالیدهای مختلف استفاده شد. تمامی واکنش ها تحت شرایط بهینه در حلال دی متیل سولفوکسید و در دمای $110^{\circ}C$ و در حضور ۰/۲ درصد مول از نانوکاتالیست با راندمان خوب انجام شد. نانوکاتالیست سنتزی با تکنیک های پراش اشعه ایکس (*XRD*)، طیف سنجی تفکیک انرژی (*EDX*)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (*TEM*)، آزمون های تخلخل سنجی و سطح (*BET*)، جذب و واجذب گاز نیتروژن و روش *ICP* مورد شناسایی قرار گرفت. ارزان بودن بستر کاتالیستی، سطح فعال مطلوب ($694/5 m^2/g$)، اندازه ذرات نانوکاتالیست در مقیاس نانو ($11 nm$) 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 الکنی با بهره خوب در زمان کم از مزایای این نانوکاتالیست می باشد.

واژه های کلیدی: نانوذره پالادیوم، کاتالیزور هتروژنی، کلینوپتیلولیت، واکنش جفت شدن هک

۱- مقدمه

واکنش هک که با نام واکنش میزوروکی - هک (*Mizoroki Heck*) نیز شناخته می‌شود یکی از بهترین و قدرتمندترین روش‌ها در واکنش‌های جفت شدن برای تشکیل پیوند C-C می‌باشد که در آن یک هالید (یا تریفلات) غیراشباع با یک آلکن در محیط بازی و در حضور کاتالیزور پالادیوم واکنش داده و تشکیل یک استخلاف از آلکن را می‌دهد [۱-۴]. این واکنش به شکل گسترده‌ای در تهیه مواد دارویی و همچنین صنایع مختلف شیمیایی و کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵،۶]. از طرف دیگر در میان طیف گسترده‌ی فلزات واسطه، فلز پالادیوم یکی از بهترین و پرکاربردترین فلزات برای کاتالیز واکنش‌های مختلف جفت شدن C-C می‌باشد [۷-۱۵]. کمپلکس‌های پالادیوم با لیگاندهایی مانند فسفین‌ها، آمین‌ها، کاربن‌ها و شیف بازها مشهورترین سیستم‌های کاتالیزوری می‌باشند [۷-۱۸]. اما لیگاندهای مورد استفاده در سنتز کمپلکس‌های پالادیوم با معایبی چون سنتز دشوار و چند مرحله‌ای و همچنین پایداری کم در برابر هوا و گرما مواجه می‌باشند [۹-۱۹]. در سالهای اخیر استفاده از پالادیوم به صورت سیستم‌های کاتالیستی هتروژنی از طریق تثبیت نانوذرات پالادیوم بر روی بسترهای جامد کاربرد گسترده‌ای در واکنش هک یافته است [۲۰-۲۶]. 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 زیست محیطی کمتری را ایجاد می‌نمایند [۲۷-۳۰]. بستر جامد مورد استفاده نقش بسیار مهمی در پایداری و واکنش‌پذیری این سیستم‌های کاتالیزوری دارد [۳۱-۴۰]. در سال‌های اخیر مطالعه بر روی بسترهای جامد هتروژنی مورد علاقه فراوان پژوهشگران بوده و استفاده از بسترهایی مانند پلی استیرن [۴۱]، سیلیکاها [۴۲-۴۳] و سلولز [۴۴-۴۶] 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 *Fe₃O₄@(A-V)-Silica-Pd MNPs* [۴۷]، *Pd-Fe* [۴۸]، *Pd/Fe₃O₄@PIL-NH₂* [۴۹] و *Pd-PHEMA/CMK-1 nanospheres* [۵۰] نام برد که همه این روش‌ها تا حدودی موجب بهبود شرایط انجام واکنش هک شده‌اند. اما تا آنجا که ما می‌دانیم استفاده از بستر کلینوپتیلولیت پالادیوم دار شده برای واکنش‌های هک تاکنون گزارش نشده است. کلینوپتیلولیت یک زئولیت طبیعی ارزان قیمت و غیر سمی بوده که دارای سطح فعال زیاد و پایداری حرارتی بالا می‌باشد. ما پیش از این سنتز دی فنیل‌ها و دی آریل‌ها را با استفاده از تثبیت پالادیوم بر روی بستر کلینوپتیلولیت [۵۱] و همچنین سنتز بعضی مشتقات متنوع آلی را با استفاده از نانوذرات کلینوپتیلولیت گزارش کرده‌ایم [۵۲-۵۹]. در این پژوهش هدف این است تا واکنش جفت شدن هک 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 کاتالیست‌های هتروژنی و هموزنی برخوردار می‌باشد و در واکنش جفت شدن هک 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 افرد توسکا واقع در منطقه سمنان تهیه شد. تمام حلال‌ها و مواد شیمیایی مورد نیاز برای انجام واکنش‌ها از شرکت‌های مرک، فلوکا و آلدریج 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 *254nm* استفاده گردید. اندازه حفرات و حجم کلی آنها و سطح موثر کاتالیزور با آنالیزهای تخلخل‌سنجی *Brunauer-Emmett-Teller* و جذب- واجذب گاز نیتروژن با دستگاه *Bel sorp18* در دمای نیتروژن مایع

با شستشو با تولوئن و اتانول داغ مقادیر اضافی و واکنش داده نشده ۲- استیل پیریدین خارج شد. سپس جامد به دست آمده در آن 90°C به مدت یک شب قرار گرفت. در پایان این مرحله کلینوپتیلولیت لیگانددار شده تهیه شد (CP@amine-Lig).

۲-۴- تهیه CP@amine-Lig-pd

به محلول پالادیوم استات (0.5 گرم) در حلال استون خشک (100 میلی لیتر) مقدار 5 گرم کلینوپتیلولیت لیگاند دار شده بدست آمده از مرحله قبل اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت 24 ساعت در دمای محیط هم‌خورده، 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 هک با استفاده از

نانوکاتالیست سنتز شده:

در ابتدا در یک بالن کوچک مجهز به هم‌زن مغناطیسی مخلوطی از استایرن ($1/5$ میلی مول) و آریل هالید مربوطه ($1/10$ میلی مول) و نانوکاتالیست (0.2 درصد مول) در 5 میلی لیتر حلال دی متیل سولفوکسید در دمای 110°C تهیه شد. مخلوط واکنش در جو هوا به هم زده شده و پیشرفت واکنش به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک با استفاده از حلال تانک هگزان نرمال و اتیل استات با نسبت حجمی 4 به 1 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 95%).

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 [۵۰]. در این پژوهش سعی شد از نانوکاتالیست

به دست آمد. حضور یون پالادیوم در نانوکاتالیست سنتزی از طیف $\text{EDX (Energy dispersive X-ray)}$ با دستگاه $\text{EDAX (Quanta tax-QX2)}$ تایید شد. درصد مقدار فلز Pd تثبیت شده بر روی بستر کلینوپتیلولیت با استفاده از آنالیز $\text{ICP (Inductively Coupled Plasma)}$ با دستگاه ARL model 3410 محاسبه گردید. میانگین اندازه قطر ذرات با آنالیز پراش پرتو ایکس $\text{(X-ray diffraction)}$ $\text{Bruker D8 Advanced}$ و با استفاده از دستگاه $\text{Cu } \alpha$ با تابش $2\theta = 4^{\circ} - 70^{\circ}$ به دست آمد. جهت بررسی اندازه و همچنین یک‌نواختی نانو کاتالیست تهیه شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری $\text{(TEM) (Transmission electron microscopy)}$ با استفاده از دستگاه Philips-XL30 استفاده شد. نانوکاتالیست مورد استفاده در انجام واکنش‌ها بازیافت شد. طیف $^1\text{H NMR}$ حاصل از استخراج برخی از محصولات در حلال CDCl_3 و $[d_6]\text{DMSO}$ با استفاده از دستگاه Bruker DRX 400 MHz و 500 MHz گرفته شد.

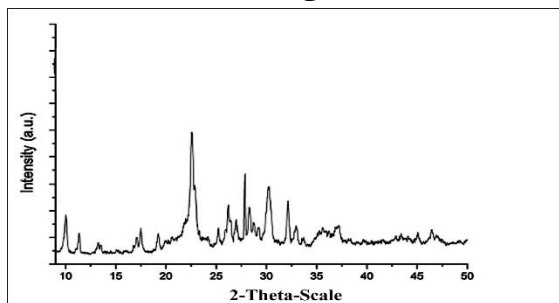
۲-۲- تهیه CP@amine

مخلوطی از نانو زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت (10 گرم) و 3 - آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (10 میلی مول) در تولوئن خشک (250 میلی لیتر) به مدت 18 ساعت تحت شرایط رفلکس قرار گرفت. سپس ماده جامد صاف و با تولوئن داغ به مدت 12 ساعت با سوکسله شستشو داده شد. نمونه بدست آمده جهت خشک شدن کامل در آن 90°C به مدت 12 ساعت قرار گرفت. در این مرحله با تثبیت 3 - آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان بر روی بستر نانوزئولیت، کلینوپتیلولیت آمین دار شده تهیه شد (CP@amine).

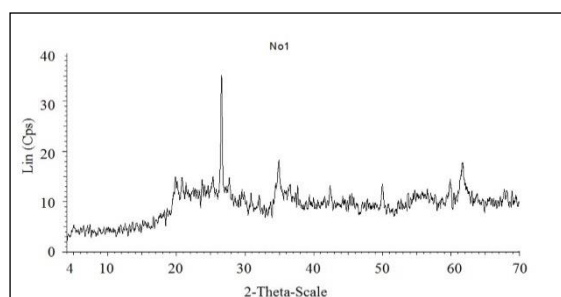
۲-۳- تهیه CP@amine-Lig

در یک بالون ته گرد 100 میلی لیتری حاوی مخلوطی از کلینوپتیلولیت آمین دار شده بدست آمده از مرحله قبل (5 گرم) در 50 میلی لیتر حلال اتانول خشک، مقدار 8 میلی مول، 0.97 گرم از 2 - استیل پیریدین اضافه شد. مخلوط واکنش در دمای 60°C به مدت 24 ساعت هم‌خورده شد. پس از آن مخلوط واکنش در دمای واکنش صاف شده در ادامه

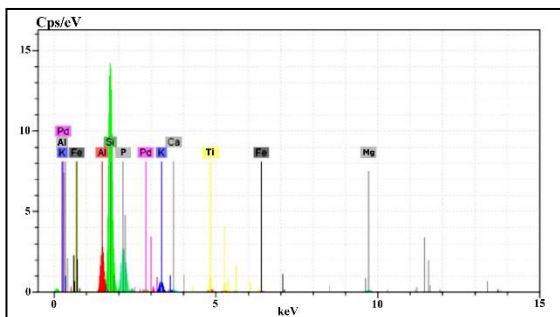
نیز بوده که تایید کننده حضور یون پالادیوم در ساختار نانوکاتالیست سنتز شده می‌باشد (شکل ۲).



شکل ۱a- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) بستر کلینوپتیلولیت



شکل ۱b- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوکاتالیست تهیه شده CP@amine-Lig-Pd



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

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 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

هتروژنی بازی جامد CP@amine-Lig-Pd سنتز شده به عنوان کاتالیزوری موثر و با کارایی بالا در واکنش جفت شدن هک بین استایرن و آریل هالیدهای مختلف استفاده شود. در ابتدا کلینوپتیلولیت با ۳- آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان در حلال تولوئن خشک در شرایط رفلکس عامل دار گردید. سپس با ۲- استیل پیریدین در اتانول خشک برای بدست آوردن ایمینو پیریدین مربوطه واکنش داده شد [۵۸]. در ادامه ایمینو پیریدین 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 نانوکاتالیست مورد نظر تهیه شد [۵۱].

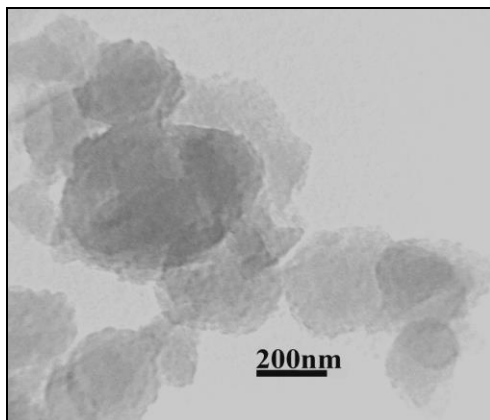
۳-۲- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۱a و ۱b آنالیز پراش اشعه ایکس به ترتیب نمونه خالص زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت و نانوکاتالیست سنتز شده را نشان می‌دهد. مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نانوکاتالیست تهیه شده با الگوی کلینوپتیلولیت ساختار زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت را در نانوکاتالیست سنتزی تایید می‌کند. پیک‌ها در زاویه‌های 2θ برابر با 32° ، 30° ، 27° ، 22° و 20° در الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۱a)، مربوط به شبکه بلوری نانو ذرات کلینوپتیلولیت می‌باشد (با JCPDS شماره ۰۰-۰۲۵-۱۳۴۹). شدت پیک‌ها در زاویه‌های 2θ برابر با 50° ، 60° ، 62° در الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۱b)، مربوط به شبکه بلوری نانو ذرات پالادیوم در نانوکاتالیست سنتز شده می‌باشد (با JCPDS شماره ۴۸۹۷-۸۹). اندازه بلورهای نانوذرات نانوکاتالیست تهیه شده با استفاده از رابطه دبای- شرر تعیین شد. در زاویه $2\theta = 26^\circ$ بیشینه شدت پیک الگوی XRD برای نانوکاتالیست سنتز شده مشاهده می‌شود. میانگین اندازه بلورهای نانوذرات کاتالیست بر اساس رابطه شرر، 11 nm محاسبه شد.

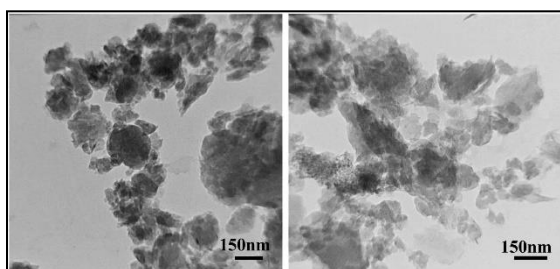
۳-۳- طیف سنجی تفکیک انرژی (EDX)

نتایج تجزیه عنصری نانوکاتالیست سنتز شده نشان دهنده وجود و توزیع مناسب عناصر مختلف در ساختار نانوکاتالیست می‌باشد. همچنین از طیف EDX نانوکاتالیست مشخص شد که نانوکاتالیست تهیه شده علاوه بر عناصر اصلی زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت شامل Si, Al, K, Fe دارای یون Pd

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 همچنین به خوبی نشان دهنده مزوحفره بودن نانوکاتالیست سنتز شده نیز می‌باشد (شکل ۳).



شکل ۴- تصویر TEM از بستر زئولیت کلینوپتیلولیت



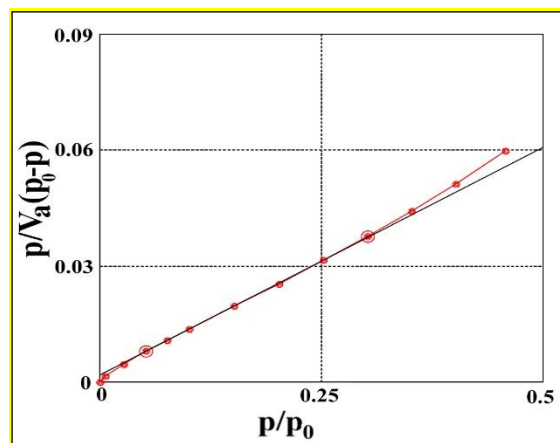
شکل ۵- تصاویر TEM از نانوکاتالیست تهیه شده

CP@amine-Lig-Pd

۳-۷- بهینه‌سازی حلال و مقدار کاتالیزور مصرفی

در ابتدا یک واکنش با نسبت‌های مولی ۱/۵ به ۱ از استایرن و یدو بنزن بدون حضور کاتالیزور در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد در حلال DMSO گذاشته شد که بازده ۵ درصدی را پس از گذشت ۲۴ ساعت نشان داد و پس از گذشت ۲۴ ساعت نیز بدون پیشرفت باقی ماند. واکنش مشابه دیگری از استایرن و یدو بنزن در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد در حضور ۰.۱ درصد مول از کاتالیزور گذاشته شد که بازده ۵۰ درصد پس از ۳ ساعت به دست آمد که لزوم وجود کاتالیزور را در پیشرفت واکنش نشان می‌دهد. افزایش میزان کاتالیزور به ۰.۲ درصد مول موجب افزایش بازده به

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



شکل ۳- نمودار BET نانوکاتالیست سنتز شده

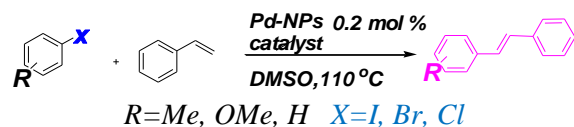
CP@amine-Lig-Pd

۳-۵- آنالیز ICP

داده های آنالیز ICP مقدار فلز پالادیوم نشانده شده بر روی بستر کاتالیست را نشان می‌دهد. با توجه به داده های آنالیز ICP و محاسبات مربوطه مقدار پالادیوم نشانده شده در هر یک گرم بستر مقدار ۰.۰۵۵ mmol می‌باشد.

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 پالادیوم (شکل ۵) به خوبی نشانده شدن پالادیوم بر روی بستر کلینوپتیلولیت و اندازه نانومتری کاتالیست (۲۰ nm) را نشان می‌دهد. مکانهای با تاریکی بیشتر می‌تواند مربوط به حضور نانوذرات با پراکندگی متفاوت باشد (شکل ۵). همانطور که در شکل مشاهده می‌شود نانوذره پالادیوم تقریباً به صورت همگن در کاتالیست توزیع شده است. نقاط کوچک تاریک در عکس می‌تواند نانوذرات پالادیوم با قطر متوسط ۵ nm را نشان می‌دهد که احتمالاً در داخل خلل و فرج بستر کاتالیست تجمع کرده‌اند. مقدار اندازه ذرات به دست آمده از طریق آنالیز



واکنش عمومی سنتز مشتقات آلکنی با استفاده از نانوکاتالیست سنتز شده $CP@amine-Lig-Pd$ جدول ۳- واکنش هک آریل هالیدهای آروماتیک با استایرن در حضور نانوکاتالیست $CP@amine-Lig-Pd$

| ردیف | راندمان (GC %) | زمان (min) | محصول | آریل هالید |
|----------------|----------------|------------|-------|------------|
| ۱ | ۹۵ | ۳۰ | | |
| ۲ | ۷۵ | ۲۵ | | |
| ۳ | ۹۸ | ۲۵ | | |
| ۴ | ۹۰ | ۴۵ | | |
| ۵ | ۹۵ | ۴۵ | | |
| ۶ | ۹۰ | ۱۰۰ | | |
| ۷ ^a | ۹۵ | ۳۰ | | |
| ۸ ^b | ۹۵ | ۳۰ | | |
| ۹ ^c | ۹۰ | ۳۰ | | |

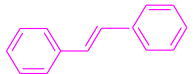

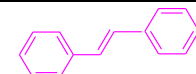

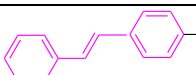
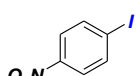
*شرایط واکنش: استایرن (۱/۵ میلی‌مول)، آریل هالید (۱ میلی‌مول)، کاتالیست (۰/۲ درصد مول)، حلال (۵ میلی‌لیتر) تحت جو اکسیژن.^a اولین بازیافت^b دومین بازیافت^c سومین و چهارمین بازیافت

۹۸ در صد پس از ۳۰ دقیقه شد. اگر چه افزایش میزان کلتالیزور به ۰.۳ در صد مول موجب انجام واکنش در زمان کمتری شد اما بدلیل میزان بیشتر کاتالیزور مصرفی، مقدار بهینه کلتالیزور، همان ۰.۲ در صد مول نظر گرفته شد (جدول ۱ ردیف ۳).

پس از اطمینان در مورد کارایی نانوکاتالیست سنتز شده، از حلال‌های مختلف برای بهینه سازی سیستم استفاده شد (جدول ۲). اگر چه استونیتریل و دی‌متیل‌فرمامید حلال‌های مناسبی برای این واکنش می‌باشند اما در مقایسه با دی‌متیل‌سولفوکسید به زمان بیشتری نیاز دارند به همین خاطر دی‌متیل‌سولفوکسید به عنوان حلال بهینه برای ادامه‌ی کار انتخاب شد (جدول ۲، ردیف ۳). بررسی بیشتر با این حلال نشان داد که دمای $110^{\circ}C$ دمای مناسب برای انجام واکنش می‌باشد.

در ادامه از نانوکاتالیست تهیه شده در واکنش هک با استفاده از مشتقات استایرن و آریل هالیدهای مختلف در شرایط بهینه استفاده شد (جدول ۳). همانطور که مشاهده می‌شود ۰/۲ درصد مول از کاتالیست بطور موثری موجب انجام واکنش جفت شدن آریل هالیدهای مختلف در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید در دمای $110^{\circ}C$ درجه سانتی‌گراد می‌شود و راندمان خوب از مشتقات آلکنی مربوطه بدست می‌آید. به طور کلی همه واکنش‌ها به شکلی خوب انجام پذیرفته و بهره محصولات آلکنی 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 ۳، ردیف ۳-۶)، در مقابل استخلافهای الکترون دهنده در آریل هالیدها موجب کاهش راندمان محصول و همچنین افزایش زمان واکنش می‌گردد (جدول ۳، ردیف ۲). انجام این واکنش با استفاده از آریل هالیدهای غیرفعال مانند فلئورو بنزن با بهره مطلوبی همراه نبود (جدول ۴، ردیف ۱-۳). علت آن می‌تواند طول پیوند کوتاه کربن-فلئور در فلئورو بنزن باشد که مانع از ورود راحت پالادیوم به این پیوندها می‌شود.

جدول ۴- واکنش هک: آریل هالیدهای غیرفعال با استایرن در حضور نانوکاتالیست $CP@amine-Lig-Pd$

| ردیف | راندمان (GC) (%) | محصول | آریل هالید |
|------|------------------|---|--|
| ۱ | بسیار کم |  |  |
| ۲ | بسیار کم |  |  |
| ۳ | کم |  |  |

جدول ۱- بهینه سازی واکنش هک در دمای ۱۱۵-۱۱۰ درجه سانتی‌گراد در حضور مقادیر مختلف از کاتالیزور

| ردیف | مقدار کاتالیست (% mol) | دما ($^{\circ}C$) | راندمان (%) | زمان (min) | نسبت‌های مولی مواد اولیه |
|------|------------------------|---------------------|-------------|------------|--------------------------|
| ۱ | ۰ | ۱۱۰ | ۵ | ۲۴h | ۱/۵:۱ |
| ۲ | ۰/۱ | ۱۱۰ | ۵۰ | ۳h | ۱/۵:۱ |
| ۳ | ۰/۲ | ۱۱۰ | ۹۵ | ۳۰ | ۱/۵:۱ |
| ۴ | ۰/۳ | ۱۱۰ | ۹۵ | ۲۵ | ۱/۵:۱ |

*شرایط واکنش: استایرن (۱/۵ میلی‌مول)، یدوبنزن (۱ میلی‌مول)، حلال (۵ میلی‌لیتر) تحت جو اکسیژن.

جدول ۲- بهینه سازی حلال: سنتز آلکن‌های استخلاف‌دار در حضور نانوکاتالیست تهیه شده

| ردیف | مقدار کاتالیست (% mol) | دما ($^{\circ}C$) | راندمان (%) | زمان (min) | حلال |
|------|------------------------|---------------------|-------------|------------|-------------------|
| ۱ | ۰/۲ | رفلاکس | ۷۵ | ۳۰ | استونیتریل |
| ۲ | ۰/۲ | ۱۱۰-۱۱۵ | ۸۰ | ۳۰ | دی متیل فرامید |
| ۳ | ۰/۲ | ۱۱۰ | ۹۵ | ۲۵ | دی متیل سولفوکسید |
| ۴ | ۰/۲ | رفلاکس | ۴۳ | ۵۵ | اتانول |
| ۵ | ۰/۲ | رفلاکس | ۶۰ | ۵۵ | تولون |

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

۳-۸- 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 گران بها استفاده شود. در این راستا آزمایشی شامل تراکم استایرن و یدو بنزن به عنوان واکنش الگو با استفاده از این کاتالیزور طراحی شد. کاتالیزور بطور رضایت‌بخشی ۵ بار متوالی در این واکنش بکار گرفته شده و بدون کاهش چشمگیری در فعالیت کاتالیستی بدست آمد (جدول ۵). آزمایش فیلتراسیون داغ جهت بررسی خاصیت هتروژنی نانوکاتالیست $CP@amine-Lig-Pd$ 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 ادامه داشته باشد. عدم افزایش در مقدار محصول نشان دهنده عدم فروشویی پالادیوم در نانوکاتالیست سنتز شده می‌باشد.

جدول ۵- تعداد دفعات بازیافت نانوکاتالیست سنتز شده

$CP@amine-Lig-Pd$

| دفعات بازیافت | راندمان (%) |
|---------------|-------------|
| ۱ | ۹۵ |
| ۲ | ۹۵ |
| ۳ | ۹۰ |
| ۴ | ۹۰ |
| ۵ | ۹۰ |

شرایط واکنش: استایرن (۱/۵ میلی‌مول)، یدو بنزن (۱ میلی‌مول)، کاتالیست (۰/۲ درصد مول)، حلال دی متیل سولفوکسید (۵ میلی‌لیتر) تحت جو اکسیژن

۳-۹- مکانیسم واکنش

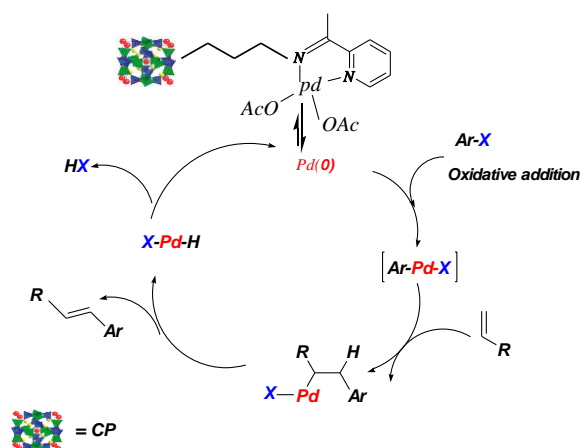
مکانیسم واکنش جفت شدن هک و عملکرد Pd در نانوکاتالیست در شکل ۶، نشان داده شده است. در ابتدا پالادیوم پیوند شده بر روی بستر کلینوپتیلولیت به $Pd(0)$ کاهش می‌یابد. سپس $Pd(0)$ پیوند کربن- هالوژن را شکافته و به درون این پیوند انتقال پیدا می‌کند و تبدیل به $Pd(II)$

به منظور نشان دادن تاثیر روش جدید معرفی شده در بهبود شرایط و عملکرد واکنش جفت شدن هک، مقایسه ای بین نتایج به دست آمده از این روش برای سنتز مشتقات آلکنی از واکنش استایرن و یدو بنزن با دیگر نتایج گزارش شده انجام شد (جدول ۶). همانطور که مشاهده می‌شود نانوکاتالیست پیشنهادی ما فاقد بعضی معایب روش های دیگر مانند زمان بیشتر واکنش [۴۷-۵۰]، بازیافت سخت کاتالیزور [۴۷ و ۴۹]، بهره کم واکنش [۴۷-۵۰]، مقدار زیاد کاتالیست مصرفی برای انجام واکنش [۴۹ و ۵۰] می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش کاربرد یک نانو کاتالیست هتروژنی فعال پالادیوم دار شده بر روی بستر کلینوپتیلولیت در واکنش هک ارایه شد. این نانوکاتالیست مزایای کاتالیست‌های هموزنی و هتروژنی را داشته و در واکنش‌های جفت شدن هک 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.

می‌گردد که به این مرحله افزایش اکسایشی گفته می‌شود. در سومین مرحله پالادیوم به آلکن یا آلکین نزدیک شده و از طریق اضافه شدن سین با آن ایجاد اتصال می‌کند. در ادامه از طریق حذف هیدروژن بتا، محصول تشکیل می‌شود و در نهایت از طریق حذف کاهشی که بر روی کمپلکس پالادیوم انجام می‌شود، هیدروژن هالید خارج شده، پالادیوم با عدد اکسایش صفر $Pd(0)$ مورد نیاز برای آغاز مجدد واکنش تولید می‌شود [۶۱].



شکل ۶: طرح واژه مکانیسم پیشنهادی عملکرد پالادیوم در واکنش جفت شدن هک

جدول ۶- مقایسه کاتالیست‌های مختلف در واکنش هک

| ردیف | کاتالیست (mol %) | حلال | دما (°C) | زمان (min/[h]) | دفعات بازیافت | بهره واکنش (%) |
|------|--|---|----------|----------------|---------------|------------------------|
| ۱ | <i>Pd@CP-Lig (0.2)</i> | <i>DMSO</i> | ۱۱۰ | ۳۰ | ۵ | ۹۸ ^a |
| ۲ | <i>Fe₃O₄@(A-V)-Silica-Pd MNPs</i> | <i>K₂CO₃/DMF</i> | ۱۳۰ | [۲/۵] | ۵ | ۹۵ [۴۷] ^{b,c} |
| ۳ | <i>Pd/Fe₃O₄@PIL-NH₂</i> | <i>Solvent-free</i> | ۱۲۰ | ۱۰۰ | ۴ | ۹۲[۴۸] ^{c,d} |
| ۴ | <i>pd@ Fe nanospheres</i> | <i>PPh₃/K₂CO₃/H₂O</i> | ۸۰ | [۹] | ۱۰ | ۹۷[۴۹] ^{c,d} |
| ۵ | <i>Pd-PHEMA/CMK-1</i> | <i>K₂CO₃/H₂O</i> | ۶۰ | [۴] | ۱۰ | ۹۷[۵۰] ^{c,d} |

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

منابع

- palladium complex onto silica: Efficient and reusable catalyst for Suzuki–Miyaura reactions*, *Catalysis Communications*. **2013**, 41, 75-78.
- [11] Wang X., Hu P., Xue F., Wei Y., *Cellulose-supported N-heterocyclic carbene-palladium catalyst: Synthesis and its applications in the Suzuki cross-coupling reaction*, *Carbohydrate Polymers.*, **2014**, 114, 476-483.
- [12] Baran T., Baran N., Menten A., *Preparation, structural characterization, and catalytic performance of Pd(II) and Pt(II) complexes derived from cellulose Schiff base*, *Journal of Molecular Structure*. **2018**, 1160, 154-160.
- [13] Chenab G., Zhuab X., Chenab R.L., Dingding Q., Biao Y., Fengab Z.H., *Hierarchical Pd@Ni catalyst with a snow-like nanostructure on Ni foam for nitrobenzene hydrogenation*, *Applied Catalysis A: General*. **2019**, 575, 238-245.
- [14] Baran T., *Highly recoverable, reusable, cost-effective, and Schiff base functionalized pectin supported Pd (II) catalyst for microwave-accelerated Suzuki cross-coupling reactions*, *International Journal of Biological Macromolecules*. **2019**, 127, 232-239.
- [15] Logan E.V., Schomaker J.M., *Pd-Catalyzed Heck-Type Reactions of Allenes for Stereoselective Syntheses of Substituted 1,3-Dienes*, *Chemistry—A European Journal*. **2022**, 28, e202103507.
- [16] Baran N.Y., Baran T., Metes A., *Production of novel palladium nanocatalyst stabilized with sustainable chitosan/cellulose composite and its catalytic performance in Suzuki-Miyaura coupling reactions*, *Carbohydrate Polymers*. **2018**, 181, 596-604.
- [17] Veisi H., Najafi S., Hemmati S., *Pd(II)/Pd(0) anchored to magnetic nanoparticles (Fe₃O₄) modified with biguanidine-chitosan polymer as a novel nanocatalyst for Suzuki-Miyaura coupling reactions*, *International Journal of*
- [1] Peng Ch.C., Wu L.J., Pi Sh.F., *Palladium-catalyzed difunctionalization/dearomatization of N-benzylacrylamides with α -carbonyl alkyl bromides: facile access to azaspirocyclohexadienones*, *Org. Biomol. Chem*. **2021**, 19, 7602-7606.
- [2] Liu W., Li L., Chen Z and L Ch.J., *A transition-metal-free Heck-type reaction between alkenes and alkyl iodides enabled by light in water*, *Org. Biomol. Chem*. **2015**, 13, 6170-6174
- [3] Li L., Zhao, Z., Xu J., Luo H., Li Y., Ma X., Tang L., Ren B., Cao X and Ma Y., *Synthesis of remote fluoroalkylated alkenes by a palladium-catalyzed relay Heck-type reaction*, *Chem. Commun*. **2020**, 56, 9384-9389.
- [4] Wu X., Wei Ting See J., Xu K., Hirao H., Roger J., Hierso Jean-Cyrille., and Jianrong Steve Zhou., *A General Palladium-Catalyzed Method for Alkylation of Heteroarenes Using Secondary and Tertiary Alkyl Halides*, *Angew. Chem*. **2014**, 53, 13573-13577.
- [5] Polshettiwar V., Len C., Fihri A., *Silica-supported palladium: Sustainable catalysts for cross-coupling reactions*, *Coord. Chem. Rev*. **2009**, 253, 2599-2626.
- [6] Li H., Bhadury P.S., Song B.A., *Immobilized functional ionic liquids: efficient, green, and reusable catalysts*, *RSC Adv*. **2012**, 2, 12525-12551.
- [7] Glacker G.P.M., Fairlamb I.J.S., *Palladium-Catalysed Cross-Coupling and Related Processes: Some Interesting Observations That Have Been Exploited in Synthetic Chemistry*, *Eur. J. Org. Chem*. **2009**, 4, 3999-3999.
- [8] Uozumi Y., *Recent Progress in Polymeric Palladium Catalysts for Organic Synthesis*, *Top. Curr. Chem*. **2004**, 242, 77-112.
- [9] Shi G., Shao C., Ma X., Gu Y., Zhang Y., *Pd(II)-Catalyzed Catellani-Type Domino Reaction Utilizing Arylboronic Acids as Substrates*, *ACS Catalysis*. **2018**, 8, 3775-3779.
- [10] Sarman C., Sahu D., Das P., *An effective strategy for immobilizing a homogeneous*

- Substrates*, *ACS Catalysis*. **2018**, 8, 3775-3779.
- [26] Wang T., Xu K., Wang W., Zhang A., Liu L., Dinuclear NHC-palladium(II) complexes: synthesis, characterization and application to Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions, *Transition Metal Chemistry*. **2018**, 43, 347-353.
- [27] Ye H., Wu L., Zhang M., Jiang G., Daia H., Wu X. X., Palladium-catalyzed Heck cyclization/carbonylation with formates: synthesis of azaindoline-3-acetates and furoazaindolines, *Chemical Communications*. **2022**, 48, 6825-6828.
- [28] Baran T., Mentas A., Carboxymethyl chitosan Schiff base supported heterogeneous palladium(II) catalysts for Suzuki cross-coupling reaction, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2015**, 407, 47-52.
- [29] Awual M.R., Yaita T., Kobayashi T., Shiwaku H., Suzuki S., Improving cesium removal to clean-up the contaminated water using modified conjugate material, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2020**, 8, 103684.
- [30] Zawartka W., Cypriak M., Trzeciak A., Palladium supported on aminopropyl-functionalized polymethylsiloxane microspheres: Simple and effective catalyst for the Suzuki-Miyaura C-C coupling, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2015**, 407, 230-235.
- [31] Nie Yu-H., Komatsuda M., Yang P., Zheng C., Yamaguchi J., You Sh.Li., Pd-Catalyzed Asymmetric Dearomative Arylation of Indoles via a Desymmetrization Strategy, *Org. Lett.* **2022**, 24, 1481-1485.
- [32] Chena X., Liua X., Miaoa C., Songa P., Xiongab Y., Ionic liquid-like inimer mediated RAFT polymerization of N-isopropylacrylamide, *European Polymer Journal*. **2018**, 107, 229-235.
- [33] Chem L., Geo Z., Li Y., Immobilization of Pd(II) on MOFs as a highly active heterogeneous catalyst for Suzuki-Miyaura Biological Macromolecules. **2018**, 113, 186-194.
- [18] Bras J. L., Muzart J., Pd-catalyzed Intermolecular Dehydrogenative Heck Reactions of Six-membered Heteroarenes, *Current Organic Chemistry*. **2021**, 25, 2046-2067.
- [19] Hamdi J., Blanco A.A., Diehl B., Room-Temperature Aqueous Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions Catalyzed via a Recyclable Palladium@Halloysite Nanocomposite, *Org. Lett.* **2019**, 21, 3471-3475.
- [20] Awual M.R., Yaita T., Kobayashi T., Shiwaku H., Suzuki S., Improving cesium removal to clean-up the contaminated water using modified conjugate material, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2020**, 8, 103684.
- [21] Sindhuja D., thakumar P. V., Karvembu R., Pd(II)-acylthiourea complex and its immobilized counterpart catalyzed condensation of phenylacetylene with aryl halides, *Inorganic Chemistry Communications*. **2020**, 112, 107695.
- [22] Yan Q., Zheng L., Li M., Chen Y., N,S-chelating triazole-thioether ligand for highly efficient palladium-catalyzed Suzuki reaction, *Journal of Catalysis*. **2019**, 376, 101-105.
- [23] Baran T., Highly recoverable, reusable, cost-effective, and Schiff base functionalized pectin supported Pd(II) catalyst for microwave-accelerated Suzuki cross-coupling reaction, *International Journal of Biological Macromolecules*. **2019**, 127, 232-239.
- [24] Baran T., Baran N., Mentas A., Preparation, structural characterization, and catalytic performance of Pd(II) and Pt(II) complexes derived from cellulose Schiff base, *Journal of Molecular Structure*. **2018**, 1160, 154-160.
- [25] Shi G., Shao C., Ma X., Gu Y., Zhang Y., Pd(II)-Catalyzed Catellani-Type Domino Reaction Utilizing Arylboronic Acids as

[42] Chen W., Li P., Wang L., *Silica supported palladium-phosphine complex: recyclable catalyst for Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions at ambient temperature, Tetrahedron.* **2011**, 67, 318-325.

[۴۳] حذرخانی، حسن. " سنتز کارآمد α ، - بیس آریلیدین سیکلو پنتانون و هگزانون ها و چالکون‌ها با استفاده از کاتالیزگر مغناطیسی اکسید آهن حاوی گروه‌های متیل ایمیدازولیوم تثبیت شده بر روی نانو سیلیکا"، مجله شیمی سبز و فناوری‌های پایدار. شماره ۳، پاییز ۱۴۰۰؛ ۸۰-۷۴.

[44] Xiaoxia W., Peibo Hu., Fengjun X., Yuping W., *Cellulose-supported N-heterocyclic carbene-palladium catalyst: Synthesis and its applications in the Suzuki cross-coupling reaction, Carbohydrate Polymer.* **2014**, 114, 476-483.

[45] Mirosanloo A., Zareyee D., Khalilzadeh M.A., *Recyclable cellulose nanocrystal supported Palladium nanoparticles as an efficient heterogeneous catalyst for the solvent-free synthesis of coumarin derivatives via von Pechmann condensation, Appl. Organometal. Chem.* **2018**, 32, e4546.

[46] Seyednejhad S., Khalilzadeh M.A., Zareyee D., Sadeghifar H., Venditti R., *Cellulose nanocrystal supported palladium as a novel recyclable catalyst for Ullmann coupling reactions, Cellulose.* **2019**, 26, 5015-5031.

[47] Chenab Sh.W., Zhanga Zh.C., Zhaia Ni.N., Zhonga Ch.M., Leeb Sa.g., *The effect of silica-coating on catalyst recyclability in ionic magnetic nanoparticle-supported Grubbs–Hoveyda catalysts for ring-closing metathesis, Tetrahedron.* **2015**, 71, 648-653.

[48] Liu W., Wang D.F., Duan Y., Zhang Y., Bing F., *Palladium supported on poly (ionic liquid) entrapped magnetic nanoparticles as a highly efficient and reusable catalyst for the solvent-free Heck reaction, Tetrahedron Letters.* **2015**, 56, 1784-1789.

[49] Li H., Zhu Z., Li H., Li P., Zhou X., *Recyclable hollow Pd–Fe nanospheric catalyst for Sonogashira-, Heck-, and*

and Ullmann-type coupling reactions, Catalysis Today. **2015**, 245, 122-128.

[34] Millois C., Diaz Ph., *Solution-Phase Synthesis of Diaryl Selenides Using Polymer-Supported Borohydride, Org. Lett.* **2000**, 2, 1705-1708.

[35] Veisia H., Hameliana M., Hemmatib S., *Palladium anchored to SBA-15 functionalized with melamine-pyridine groups as a novel and efficient heterogeneous nanocatalyst for Suzuki–Miyaura coupling reactions, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* **2014**, 395, 25-33.

[36] Wang T., Xu K., Wang W., Zhang A., Liu L., *Dinuclear NHC–palladium(II) complexes: synthesis, characterization and application to Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions, Transition Metal Chemistry.* **2018**, 43, 347-353.

[37] Molnar A., *Efficient, Selective, and Recyclable Palladium Catalysts in Carbon–Carbon Coupling Reactions, Chem. Rev.* **2011**, 111, 2251-2320.

[38] Polshettiwar V., Len C., Fihri A., *Silica-supported palladium: Sustainable catalysts for cross-coupling reactions, Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2599-2626.

[39] Sindhuja D., Vasanthakumar P., Karvembu R., *Pd(II)–acylthiourea complex and its immobilized counterpart catalyzed condensation of phenylacetylene with aryl halides, Inorganic Chemistry Communications.* **2020**, 112, 107695.

[40] Yan Q., Zheng L., Li M., Chen Y., *N,S-chelating triazole-thioether ligand for highly efficient palladium-catalyzed Suzuki reaction, Journal of Catalysis.* **2019**, 376, 101-105.

[41] KangFeng L., *An Active and Recyclable Polystyrene-Supported N-Heterocyclic Carbene-Palladium Catalyst for the Suzuki Reaction of Arylbromides with Arylboronic Acids under Mild Conditions, Synlett.* **2005**, 5, 2305-2308.

- [57] Oladee R., Zareyee D., Khalilzadeh M.A., KF/clinoptilolite nanoparticles as an efficient nanocatalyst for the Strecker synthesis of α -aminonitriles, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*. **2020**, 151, 611-615.
- [58] Khalilzadeh M.A., Hossein A., Pilevar A., Potassium Fluoride Supported on Natural Nanoporous Zeolite: A New Solid Base for the Synthesis of Diaryl Ethers, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2011, 1587-1592.
- [59] Alizadeh A., Khalilzadeh M.A., Alipour E., Zareyee D., Pd (II) Immobilized on Clinoptilolite as a highly active heterogeneous Catalyst for Ullmann coupling – type S- arylation of thiols with aryl halides, *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*. **2020**, 23, 658-666.
- [60] Chandradass J., Hyeon B., Kim K., Solvent effects in the synthesis of MgFe₂O₄ nanopowders by reverse micelle processing, *J. Alloys and Compounds*. **2011**, 509, 59-62.
- [61] Heck R. F., Acylation, methylation, and carboxyalkylation of olefins by Group VIII metal derivatives, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5518–5526.
- Ullmann-type coupling reactions of aryl halide in aqueous medi, *Journal of colloid and Interface Science*. **2010**, 349, 613-619.
- [50] Kalbasi R., Mosaddegh N, Abbaspourrad A., A novel catalyst containing palladium nanoparticles supported on poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/CMK-1: Synthesis, characterization and comparison with mesoporous silica nanocomposite, *Applied catalysis A: General*. **2012**, 423, 78-90.
- [۵۱] علیزاده، عبدالله. خلیل زاده ، محمد علی. علیپور، اسکندر. اسماعیلی، اکبر. "تهیه و شناسایی نانو کاتالیزور Pd دارشده بر پایه ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت و بکارگیری آن در واکنش جفت شدن اولمن"، نشریه نانومواد، شماره ۱: ۳۹، ۱۳۹۸، ۱۷۳-۱۸۲.
- [۵۲] علیزاده، عبدالله. خلیل زاده ، محمد علی. زارعی، داریوش. واکنش جفت شدن سوزوکی با استفاده از نانوکاتالیست پالادیوم تثبیت شده بر بستر ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت، نشریه نانومواد، شماره ۱۲: ۴۴، ۱۳۹۹-۲۳۱-۲۲۱.
- [53] Salmanpour S., Khalilzadeh M.A., Hosseini A., KF/Clinoptilolite: An Efficient Promoter for the Synthesis of Thioethers, *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*. **2013**, 16, 339-344.
- [54] Balou J., Khalilzadeh M.A., Zareyee D., An efficient and reusable nano catalyst for the synthesis of benzoxanthene and chromene derivatives, *Sci. Rep.* **2019**, 9, 3605-3610.
- [55] Amirsoleimania M., Khalilzadeha M. A. Zareyee D., Preparation and catalytic evaluation of a palladium catalyst deposited over modified clinoptilolite (Pd@MCP) for chemoselective N-formylation and N-acylation of amines, *Journal of Molecular Structure*. **2021**, 1225, 129076.
- [56] Balou J., Khalilzadeh M.A., Zareyee D., KF/Nano-clinoptilolite Catalyzed Aldol-Type Reaction of Aldehydes with Ethyl Diazoacetate, *Catal. Lett.* **2017**, 147, 2612-2618.