

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG BENTONITE BÌNH THUẬN BIẾN TÍNH LÀM XÚC TÁC CHO PHẢN ỨNG GHEP ĐÔI HECK GIỮA IODOTOLUENE VÀ STYRENE

Phan Thanh Sơn Nam, Vương Quang Thọ

Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG -HCM

1. GIỚI THIỆU

Phản ứng ghép đôi xây dựng bộ khung carbon từ những phân tử đơn giản nhờ vào các xúc tác kim loại chuyển tiếp đã và đang thu hút sự quan tâm của cộng đồng các nhà khoa học trong suốt hơn 30 năm qua [1]. Trong đó, phản ứng ghép đôi Heck giữa các dẫn xuất halogen của hydrocarbon thơm với các alkene đầu mạch như styrene và dẫn xuất của nó được xem là một trong những phản ứng quan trọng nhất, được ứng dụng rộng rãi trong ngành sản xuất các hoá chất cao cấp, sản xuất các dược phẩm quan trọng cũng như các vật liệu kỹ thuật có tính năng cao [2,3]. Phản ứng Heck thường sử dụng xúc tác Pd ở dạng đồng thể hoặc dị thể, trong đó xúc tác Pd dị thể đang được quan tâm do vấn đề tách và tinh chế sản phẩm dễ dàng hơn, cũng như xúc tác dị thể sẽ có khả năng thu hồi và tái sử dụng tốt hơn – phù hợp với hướng đi của hóa học xanh [4]. Ngày nay, người ta vẫn phải sử dụng các xúc tác phức Pd đắt tiền cho phản ứng Heck, và các nhà khoa học vẫn đang nghiên cứu với mục đích sẽ tìm ra một loại xúc tác tốt nhất cho phản ứng này [5].

Việc sử dụng bentonite Bình Thuận biến tính làm xúc tác cho các phản ứng tổng hợp hữu cơ đã được các nhà khoa học trong nước nghiên cứu từ nhiều năm qua, đặc biệt là nhóm nghiên cứu của tác giả Ngô Thị Thuận và các cộng sự ở Đại học Quốc gia Hà Nội [6,7]. Các nghiên cứu nói trên tập trung vào việc trao đổi bentonite Bình Thuận với các kim loại như Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} ... làm xúc tác acid rắn trong các phản ứng alkyl hoá hoặc đồng phân hoá, hoặc sử dụng bentonite Bình Thuận làm chất mang cho các tác nhân oxy hoá. Theo hiểu biết của chúng tôi, mặc dù phản ứng ghép đôi nói chung và phản ứng Heck nói riêng đang được các nhà khoa học trên thế giới quan tâm nghiên cứu nhưng các nhóm nghiên cứu ở Việt Nam vẫn chưa có các công bố về vấn đề này. Trong bài báo này, nhóm nghiên cứu của chúng tôi công bố các kết quả nghiên cứu về khả năng sử dụng bentonite Bình Thuận trao đổi với Pd^{2+} làm xúc tác cho phản ứng ghép đôi Heck giữa 4-iodotoluene và styrene.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Điều chế xúc tác

Bentonite Bình Thuận được sơ chế và tinh chế theo quy trình đã công bố trước đây của nhóm nghiên cứu chúng tôi [8]. Bentonite tinh chế được hoạt hoá bằng dung dịch HCl 10% với tỷ lệ rắn:lỏng là 1:22 (tính trên khối lượng khô tuyệt đối), khuấy liên tục ở 70oC trong 6 giờ. Hỗn hợp sau đó đem lọc, rửa bằng nước cất cho đến hết ion Cl^- (kiểm tra bằng dung dịch $AgNO_3$), sấy khô và nghiền mịn, thu được bentonite- H^+ .

Bentonite- H^+ được tiến hành trao đổi với dung dịch muối $PdCl_2$ 0,016 M ($PdCl_2$ được cung cấp bởi Công ty Kanto Chemical – Nhật Bản) với tỷ lệ rắn lỏng là 1:8 (tính trên khối lượng khô tuyệt đối), khuấy liên tục ở 70oC trong 24 giờ. Hỗn hợp sau khi trao đổi xong được đem lọc, rửa bằng nước cất cho đến hết ion Cl^- (kiểm tra bằng dung dịch $AgNO_3$), sấy khô và nghiền mịn, rây qua rây 100 mesh, thu được xúc tác bentonite- Pd^{2+} , bảo quản trong bình hút ẩm.

2.2. Xác định một số đặc trưng của xúc tác

Mẫu bentonite- H^+ được xác định phổ nhiễu xạ Ronghen tại Viện Dầu Khí Việt Nam, sử dụng máy Ronghen Siemens của Đức trong điều kiện ống phát tia bằng Cu, bước sóng $K\alpha = 1,5046 \text{ \AA}$, cường độ ống phát 35 mA, điện áp 40 KV, góc quét 2 θ thay đổi từ 3-65 $^\circ$, phim lọc Ni.

Bề mặt riêng của xúc tác bentonite- Pd^{2+} được xác định bằng phương pháp hấp phụ BET theo N_2 ở 77 K. Mẫu được đo tại Phòng Thí nghiệm Phân tích thuộc Viện Công nghệ Hoá học TP. Hồ Chí Minh.

Hàm lượng Pd trong xúc tác bentonite- Pd^{2+} được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS). Mẫu được đo tại Trung tâm Dịch vụ Phân tích Thí nghiệm TP. Hồ Chí Minh.

2.3. Kiểm tra hoạt tính xúc tác trong phản ứng Heck

Hoạt tính của xúc tác bentonite- Pd^{2+} được xác định trong phản ứng ghép đôi Heck giữa 4-iodotoluene và styrene. Quy trình phản ứng được thực hiện dựa theo các tài liệu đã công bố trước đây [9]. Pha 250 ml dung dịch gốc của 4- $CH_3-C_6H_4I$ trong các dung môi tương ứng, có chứa một lượng hexadecane $C_{16}H_{34}$ dùng làm nội chuẩn cho phản ứng, với tỷ lệ mol 4- $CH_3-C_6H_4I$: $C_{16}H_{34}$ là 1:1.

Mỗi phản ứng thực hiện với 5 ml dung dịch hỗn hợp nói trên, tương ứng với 0,12 ml 4- $CH_3-C_6H_4I$. Dung dịch phản ứng được cho vào bình cầu 2 cổ có chứa sẵn một lượng xúc tác tương ứng, và cho thêm một lượng base tương ứng với tỷ lệ mol 4- $CH_3-C_6H_4I$: base được cố định là 1:3. Sau đó cho 0,2 ml styrene vào dung dịch phản ứng, tương ứng với tỷ lệ mol 4- $CH_3-C_6H_4I$: styrene cố định là 1:1,5.

Hỗn hợp phản ứng được nâng đến nhiệt độ thích hợp bằng bếp khuấy từ gia nhiệt. Tại thời điểm ban đầu và cách mỗi giờ phản ứng, dùng kim tiêm lấy 0,2 ml mẫu, hoà tan vào 1 ml ether và trích ly với 1 ml nước cất. Tác chất và sản phẩm tan trong pha ether và base tan trong pha nước. Pha ether được đem đi phân tích sắc ký khí (GC), từ đó tính độ chuyển hoá của phản ứng theo phương pháp dựa trên nội chuẩn.

Sản phẩm của phản ứng còn được kiểm chứng bằng phương pháp sắc ký khí ghép khối phổ (GC-MS) với điều kiện: cột Agilent 19091s, 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm ; detector MS, khí mang helium, nhiệt độ injector 300 $^\circ C$, nhiệt độ detector 300 $^\circ C$, vận tốc khí mang 36 cm/s, chương trình nhiệt độ như sau:

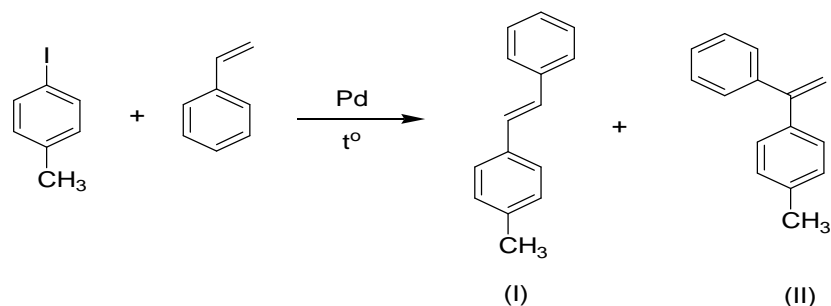
60 $^\circ C$ (1 phút) $\xrightarrow{5^\circ C/ph\acute{u}t}$ 100 $^\circ C$ $\xrightarrow{10^\circ C/ph\acute{u}t}$ 145 $^\circ C$ $\xrightarrow{25^\circ C/ph\acute{u}t}$ 300 $^\circ C$ (3 phút)

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tương tự như công bố trước đây của nhóm nghiên cứu chúng tôi khi điều chế xúc tác bentonite Bình Thuận biến tính cho phản ứng alkyl hoá [8], kết quả phổ nhiễu xạ Ronghen của mẫu bentonite- H^+ cho thấy bentonite Bình Thuận hoạt hoá bằng dung dịch HCl 10% chứa thành phần chủ yếu là montmorillonite và quá trình hoạt hóa đã loại bỏ hoàn toàn lượng khoáng calcium. Kết quả phân tích bề mặt riêng BET cho thấy diện tích bề mặt riêng của xúc tác bentonite- Pd^{2+} là 160,36 m $^2/g$. Kết quả phân tích quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) cho thấy hàm lượng Pd có trong xúc tác bentonite- Pd^{2+} là 0,14 mmol/g xúc tác.

Hoạt tính của xúc tác bentonite- Pd^{2+} được đánh giá thông qua phản ứng ghép đôi Heck giữa 4-iodotoluene và styrene (Hình 1). Phản ứng được thực hiện trong dung môi với sự có mặt của một base. Sản phẩm của phản ứng là trans-4-methylstilben (I) và 1-phenyl-1-tolyethylene (đồng phân gem-) (II), trong đó sản phẩm chính luôn luôn là trans-4-methylstilben [4], là sản phẩm bền nhất và có nhiệt độ sôi cao nhất. Kết quả nghiên cứu trước đây của chúng tôi cho thấy sản phẩm của phản ứng Heck sử dụng xúc tác bentonite biến tính là đồng phân trans-, gem- và vết của đồng phân cis-, được phân biệt dựa trên thời gian lưu của các chất chuẩn (Sigma-Aldrich) trên sắc ký đồ [10]. Kết quả này tương tự như kết quả nghiên cứu của nhóm nghiên cứu Varma và cộng sự ở

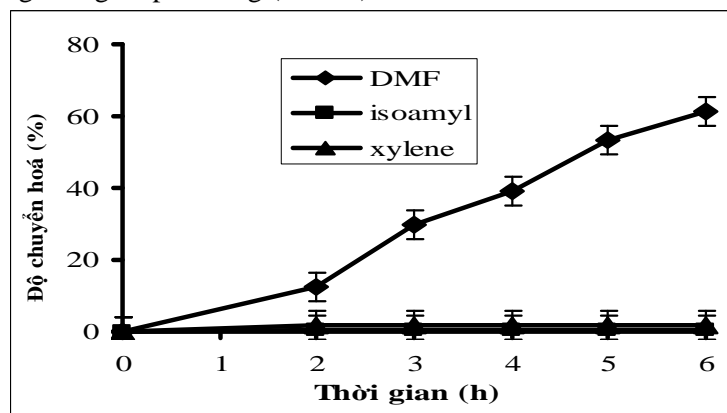
Trường Đại học Sam Houston State (Hoa Kỳ) trong đó xúc tác Pd được điều chế dựa trên khoáng sét montmorillonite K10 [11]. Kết quả phân tích sắc ký khí cho thấy tỷ lệ sản phẩm (I) : (II) vào khoảng 7,5:1. Lần lượt khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố dung môi phản ứng, loại base, nhiệt độ phản ứng, hàm lượng xúc tác lên độ chuyển hoá tổng cộng của phản ứng.



Hình 1. Phản ứng Heck giữa iodotoluene và styrene

3.1. Ảnh hưởng của dung môi phản ứng

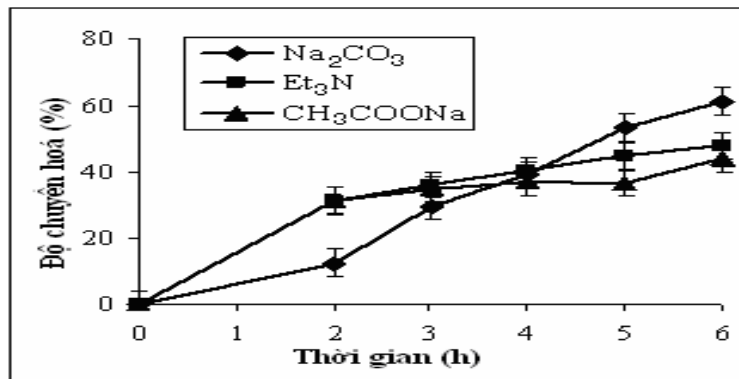
Phản ứng Heck sử dụng xúc tác bentonite Bình Thuận biến tính được thực hiện trong ba loại dung môi khác nhau: dung môi phân cực không có proton là dimethylformamide (DMF), dung môi phân cực có proton là rượu isoamyl ($C_5H_{11}OH$), và dung môi không phân cực là xylene. Nhiệt độ của phản ứng là $120^\circ C$, base sử dụng là triethylamine (Et₃N), hàm lượng xúc tác sử dụng là 0,5 mol% (tỷ lệ mol giữa Pd và 4-iodotoluene). Kết quả nghiên cứu cho thấy phản ứng đạt độ chuyển hóa tổng cộng cao nhất khoảng 61,3% trong dung môi DMF sau 6 giờ phản ứng, trong khi đó các dung môi $C_5H_{11}OH$ và xylene chỉ cho độ chuyển hóa hầu như không đáng kể, dưới 2% trong cùng thời gian phản ứng (Hình 2).



Hình 2. Ảnh hưởng của dung môi lên độ chuyển hoá của phản ứng (nhiệt độ $120^\circ C$, 0,5 mol% xúc tác Pd, base là triethylamine)

Từ đó cho thấy DMF là dung môi thích hợp cho phản ứng Heck sử dụng xúc tác bentonite Bình Thuận biến tính. Có nhiều quan điểm cho rằng các dung môi phân cực không có proton như DMF có khả năng góp phần hỗ trợ cho quá trình khử Pd (II) về Pd (0), và Pd (0) mới là xúc tác thực sự cho phản ứng Heck [4,5]. Quá trình khử Pd (II) về Pd (0) càng thuận lợi thì càng thúc đẩy cho phản ứng Heck xảy ra. Các dung môi không phân cực như xylene hoặc phân cực có proton như rượu isoamyl do không giàu điện tử nên không hỗ trợ cho quá trình khử Pd (II) về Pd (0). Tuy nhiên, cơ chế của quá trình này vẫn chưa được giải thích rõ ràng trong các công trình khoa học đã công bố.

3.2. Ảnh hưởng của loại base được sử dụng



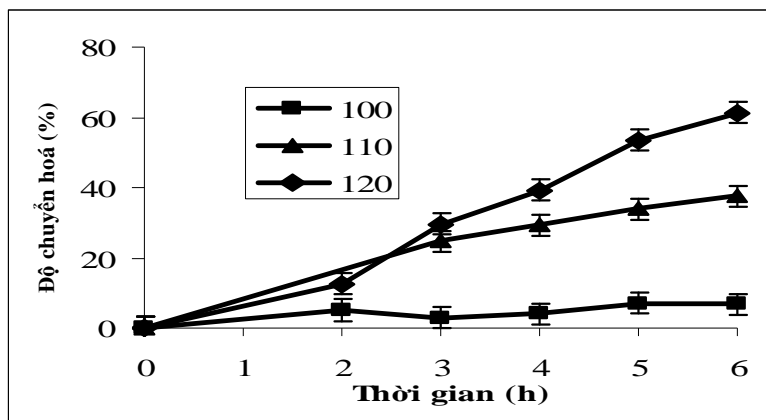
Hình 3. Ảnh hưởng của base lên độ chuyển hoá của phản ứng (nhiệt độ 120°C, dung môi DMF, 0,5 mol% xúc tác Pd)

Phản ứng Heck giữa 4-iodotoluene và styrene sinh ra sản phẩm phụ là HI, và acid này sẽ phản ứng với xúc tác Pd. Vì vậy, cần phải sử dụng một base để trung hòa lượng acid này, tái sinh lại xúc tác dạng Pd (0) [2]. Để khảo sát ảnh hưởng của các base sử dụng, phản ứng được thực hiện trong dung môi DMF ở nhiệt độ 120°C với hàm lượng xúc tác là 0,5 mol%. Các nghiên cứu trước đây cho thấy có thể sử dụng nhiều loại base khác nhau cho phản ứng Heck, có thể là base hữu cơ hay base vô cơ, tùy thuộc vào loại xúc tác cũng như điều kiện phản ứng [5]. Các base được sử dụng cho phản ứng giữa 4-iodotoluene và styrene trong nghiên cứu này lần lượt là triethyl amine (Et_3N), Na_2CO_3 , và CH_3COONa .

Kết quả nghiên cứu (Hình 3) cho thấy trong giai đoạn đầu, phản ứng sử dụng base ở dạng hòa tan là Et_3N cũng như CH_3COONa cho độ chuyển hóa cao hơn so với trường hợp sử dụng base khó tan là Na_2CO_3 . Do xúc tác Pd sử dụng ở dạng rắn, lượng HI sinh ra vẫn còn kết hợp với các trung tâm Pd ở dạng rắn này. Vì vậy, quá trình trung hòa HI phụ thuộc vào quá trình khuếch tán base vào bentonite. Trong giai đoạn đầu, base Na_2CO_3 ở dạng bột rắn có độ tan trong DMF thấp hơn so với Et_3N và CH_3COONa nên phản ứng tương ứng cho độ chuyển hóa thấp hơn. Sau khoảng 4 giờ phản ứng, lượng Na_2CO_3 tan trong DMF đủ lớn, độ chuyển hóa của phản ứng tăng lên và đạt 61,3% sau 6 giờ, cao hơn so với phản ứng sử dụng Et_3N (47,9%) và CH_3COONa (44%). Như vậy trong các base sử dụng, Na_2CO_3 thích hợp cho phản ứng Heck sử dụng xúc tác bentonite biến tính.

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

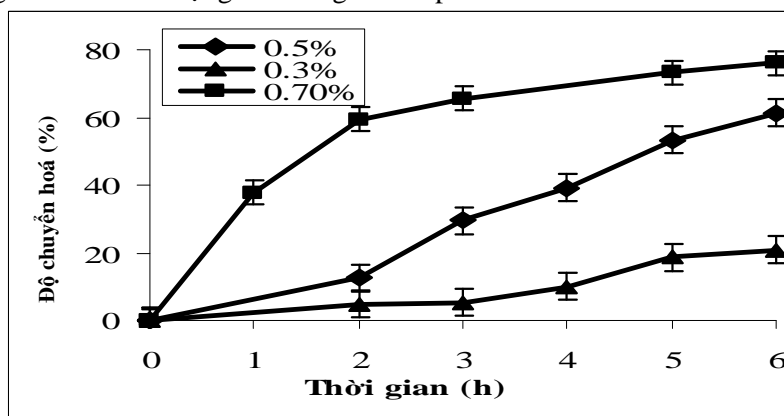
Trong nhiều nghiên cứu, phản ứng Heck với xúc tác Pd rắn được thực hiện trong một khoảng nhiệt độ khá rộng, khoảng từ 80°C đến 150°C, tùy thuộc vào loại xúc tác và tác nhân phản ứng [4]. Nhiệt độ cao giúp cho phản ứng xảy ra dễ dàng hơn. Tuy nhiên DMF dễ bị phân hủy một phần ở nhiệt độ gần nhiệt độ sôi (153°C) nên trong nghiên cứu này, các phản ứng được khảo sát ở các nhiệt độ lần lượt là 120°C, 110°C và 100°C. Các phản ứng sử dụng hàm lượng xúc tác là 0,5 mol% và base là Na_2CO_3 trong dung môi DMF. Kết quả nghiên cứu (Hình 4) cho thấy sau 6 giờ phản ứng, phản ứng thực hiện ở nhiệt độ 120°C, 110°C và 100°C có độ chuyển hóa lần lượt là 61,3%, 37,7% và 6,8%.



Hình 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ lên độ chuyển hoá của phản ứng (dung môi DMF, base là Na_2CO_3 , 0,5 mol% xúc tác Pd)

3.4. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác

Phản ứng Heck giữa 4-iodotoluene và styrene được khảo sát với các hàm lượng xúc tác khác nhau: 0,7 mol%, 0,5 mol% và 0,3 mol%. Các phản ứng được thực hiện trong dung môi DMF, ở nhiệt độ 120°C với base là Na_2CO_3 . Kết quả thí nghiệm (hình 5) cho thấy sau 6 giờ phản ứng, độ chuyển hóa đạt được lần lượt là 76% (ở hàm lượng xúc tác 0,7 mol%), 61,3% (ở hàm lượng xúc tác 0,5 mol%) và 20,7% (ở hàm lượng xúc tác 0,3 mol%). Kết quả này tương tự như nhiều nghiên cứu khác, trong đó tốc độ phản ứng tăng theo hàm lượng xúc tác sử dụng. Tuy nhiên do Pd là một kim loại quý và xúc tác có chi phí cao, trong thực tế tùy điều kiện cụ thể mà chọn lượng xúc tác thích hợp. Kết quả nghiên cứu còn cho thấy xúc tác bentonite Bình Thuận biến tính có hiệu quả trong phản ứng Heck ở hàm lượng Pd tương đối thấp.



Hình 5. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác lên độ chuyển hoá của phản ứng (dung môi DMF, nhiệt độ 120°C, base là Na_2CO_3)

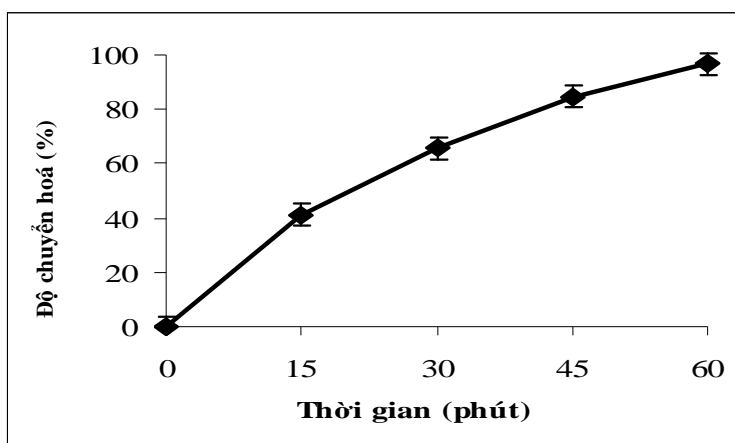
3.5. Khả năng thu hồi và tái sử dụng xúc tác

Một vấn đề cần quan tâm của các phản ứng sử dụng xúc tác rắn là khả năng thu hồi và tái sử dụng xúc tác. Sau khi các phản ứng kết thúc, lượng xúc tác bentonite- Pd^{2+} được lọc rửa nhiều lần với các dung môi như toluene, DMF, nước, ethanol để loại bỏ các tác chất hấp phụ vật lý trên bề mặt xúc tác. Sau đó xúc tác thu hồi được sấy khô và sử dụng lại cho phản ứng mới giữa 4-iodotoluene và styrene. Điều kiện phản ứng tương tự như phản ứng với xúc tác mới: dung môi sử dụng là DMF, base sử dụng là Na_2CO_3 , nhiệt độ phản ứng là 120°C, khối lượng xúc tác thu hồi và lượng tác chất phản ứng tương tự như trường hợp phản ứng sử dụng xúc tác mới. Kết quả nghiên cứu cho thấy sau 6 h, phản ứng sử dụng xúc tác thu hồi cho độ chuyển hóa 41,1% (phản ứng sử

dụng xúc tác mới trong cùng điều kiện cho độ chuyển hóa 61,3%). Như vậy mặc dù hoạt tính giảm, xúc tác bentonite Bình Thuận biến tính vẫn có khả năng thu hồi và tái sử dụng. Tuy nhiên, vấn đề này cần được tiếp tục ở các nghiên cứu tiếp theo.

3.6. Thực hiện phản ứng trong điều kiện có sự hỗ trợ của vi sóng

Việc thực hiện các phản ứng tổng hợp hữu cơ trong điều kiện có sự hỗ trợ của vi sóng (microwave) đã và đang thu hút sự quan tâm của các nhà hóa học. Các phản ứng hữu cơ thực hiện trong lò vi sóng có thời gian phản ứng ngắn hơn nhiều so với các phương pháp gia nhiệt thông thường [12]. Ngoài ra, các nghiên cứu trước đây cho thấy với sự có mặt của vi sóng, độ chuyển hóa của phản ứng được tăng một cách đáng kể [13]. Trong nghiên cứu này, phản ứng Heck giữa 4-iodotoluene và styrene được thực hiện trong lò vi sóng gia dụng Whirlpool, Model AVM541/WP/WH có thể điều chỉnh được công suất và thời gian. Phản ứng được thực hiện ở công suất 800 W trong bình cầu có gắn sinh hàn hoàn lưu nước đặt trong lòng lò vi sóng. Điều kiện phản ứng tương tự như trường hợp gia nhiệt thông thường: dung môi sử dụng là DMF, base sử dụng là Na_2CO_3 , hàm lượng xúc tác bentonite Bình Thuận biến tính sử dụng là 0,5 mol% Pd.



Hình 6. Độ chuyển hóa phản ứng Heck trong điều kiện có hỗ trợ của vi sóng (dung môi DMF, base là Na_2CO_3 , 0,5 mol% xúc tác Pd, công suất 800 W)

Kết quả nghiên cứu (Hình 6) cho thấy tốc độ phản ứng tăng một cách đáng kể so với trường hợp gia nhiệt thông thường. Độ chuyển hóa của phản ứng đạt đến 97% chỉ sau 1 giờ phản ứng. Trong khi đó, phản ứng trong điều kiện gia nhiệt thông thường chỉ cho độ chuyển hóa 61,3% sau 6 giờ phản ứng với cùng một hàm lượng xúc tác (0,5 mol%), cùng dung môi (DMF) và cùng base (Na_2CO_3). Điều này có thể được giải thích dựa trên tác dụng của vi sóng trong điều kiện sử dụng dung môi phân cực như DMF. Cần lưu ý các phân tử phân cực chịu ảnh hưởng của vi sóng nhiều hơn. Cấp nhiệt bằng vi sóng diễn ra trong lòng dung dịch và đồng nhất hơn, giúp cho quá trình phản ứng cũng như các quá trình khuếch tán, hấp phụ và giải hấp phụ trên bề mặt xúc tác diễn ra tốt hơn [14].

4. KẾT LUẬN

Tóm lại, nhóm nghiên cứu chúng tôi đã điều chế xúc tác bentonite Bình Thuận biến tính theo phương pháp trao đổi cation với dung dịch PdCl_2 , với hàm lượng Pd có trong xúc tác là 0,14 mmol/g xúc tác. Xúc tác có bề mặt riêng BET là 160,36 m^2/g . Xúc tác Pd điều chế được có hoạt tính cao trong phản ứng ghép đôi Heck giữa 4-iodotoluene và styrene, đạt được độ chuyển hóa 61,3% (trong đó tỷ lệ sản phẩm trans-4-methylstilben: 1-phenyl-1-tolyethylene vào khoảng 7,5:1) sau 6 giờ phản ứng với điều kiện: dung môi phản ứng là DMF, hàm lượng xúc tác là 0,5 mol%, nhiệt độ phản ứng là 120°C, base sử dụng là Na_2CO_3 . Kết quả nghiên cứu còn cho thấy xúc tác điều chế được có khả năng thu hồi và tái sử dụng trong phản ứng Heck. Khi thực hiện

phản ứng trong điều kiện có sự hỗ trợ của vi sóng, tốc độ phản ứng tăng lên đáng kể, độ chuyển hóa đạt đến 97% chỉ trong 1 giờ phản ứng, với hàm lượng xúc tác 0,5 mol%. Mặc dù đây mới chỉ là những kết quả bước đầu nhưng đã mở ra triển vọng sử dụng bentonite Bình Thuận biến tính làm xúc tác cho các phản ứng ghép đôi xây dựng bộ khung carbon – là các phản ứng quan trọng đang được các nhà khoa học trên thế giới quan tâm nhưng vẫn chưa được nghiên cứu nhiều ở Việt Nam - và hướng nghiên cứu này cần được tiếp tục.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. K. C. Nicolaou, Paul G. Bulger, and David Sarlah, *Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in total synthesis*, Angewandte Chemie International Edition, 44, 4442-4489 (2005).
- [2]. David H. Brown, *Evaluation of kilogram-scale Sonogashira, Suzuki, and Heck coupling routes to oncology candidate CP-724,714*, Organic Process Chemical Research & Development, 9, 440-450 (2005).
- [3]. Lutz F. Tietze, Hiriyakkanavar Ila, and Hubertus P. Bell, *Enantioselective palladium-catalyzed transformations*, Chemical Reviews, 104, 3453-3516 (2004).
- [4]. Irina P. Beletskaya, and Andrei V. Cheprakov, *The Heck reaction as a sharpening stone of palladium catalysis*, Chemical Reviews, 100, 3009-3066 (2000).
- [5]. Nam T. S. Phan, Matthew Van Der Sluys, and Christopher W. Jones, *On the nature of the active species in palladium catalyzed Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura couplings – homogeneous or heterogeneous catalysis, a critical review*, Advanced Synthesis & Catalysis, 348, 609-679 (2006).
- [6]. Nguyễn Đức Châu, Trương Minh Lương, Ngô Thị Thuận, *Phản ứng ankyl hóa toluen bằng isopropyl bromua trên xúc tác bentonit Thuận Hải biến tính*, Tạp chí Hóa học, 35, 70-74 (1997).
- [7]. Ngô Thị Thuận, Hoa Hữu Thu, Nguyễn Văn Bình, Trần Thị Thuý Nga, *Tổng hợp và đặc trưng của đất sét Thuận Hải được chống bằng các polioxocation kim loại*, Tạp chí Hóa học, 35, 29-33 (1997).
- [8]. Trần Thị Việt Hoa, Trần Hữu Hải, Phan Thanh Sơn Nam, *Nghiên cứu phản ứng alkyl hóa toluene trên xúc tác bentonite biến tính*, Tạp chí Phát triển Khoa học & Công nghệ, 3, 64-71 (2000).
- [9]. Nam T. S. Phan, David H. Brown, Harry Adams, Sharon E. Spey, and Peter Styring, *Solid-supported cross-coupling catalysts derived from homogeneous nickel and palladium coordination complexes*, Dalton Transactions, 1348-1357 (2004).
- [10]. Phan Thanh Sơn Nam, Bùi Thị Hồng Hương, Đặng Đức Tuệ, Trần Thị Thanh Thảo, *Nghiên cứu sử dụng bentonite Bình Thuận biến tính làm xúc tác cho phản ứng Heck của iodobenzene và styrene*, Hội nghị Xúc tác & Hấp phụ toàn quốc lần thứ IV, tháng 8 năm 2007.
- [11]. Rajender S. Varma, Kannan P. Naicker, Per J. Liesen, *Palladium chloride and tetraphenylphosphonium bromide intercalated clay as a new catalyst for the Heck reaction*, Tetrahedron Letters, 40, 2075-2078 (1999).
- [12]. C. Oliver Cappe, *Controlled microwave heating in modern organic synthesis*, Angewandte Chemie International Edition, 43, 6250-6284 (2004).
- [13]. Nicholas E. Leadbeater, *Fast, easy, clean chemistry by using water as a solvent and microwave heating: the Suzuki coupling as an illustration*, Chemical Communications, 2881-2902 (2005).
- [14]. Antonio de la Hoz, Angel Diaz-Ortiz, Andres Moreno, *Microwaves in organic synthesis: thermal and non-thermal microwave effects*, Chemical Society Reviews, 34, 164-178 (2005).