

نانوذره‌های پالادیم تثبیت شده بر روی بستر روی اکسید به‌عنوان کاتالیستی مؤثر در واکنش جفت شدن هک

مجتبی امینی*⁺، دینا بهرامی حیدرلو

مراغه، دانشگاه مراغه، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

مجتبی باقرزاده*⁺

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده شیمی

چکیده: در این پژوهش نانوذره‌های پالادیم تثبیت شده بر روی بستر روی اکسید با سطح‌های بهینه‌ای مؤثر و کارا تهیه شد و با شیوه‌های گوناگونی همچون XRD، SEM و TEM شناسایی شد. سپس کاربرد این نانوذره‌ها به عنوان کاتالیست در واکنش‌های جفت شدن هک مورد استفاده قرار گرفت و همچنین تأثیر عامل‌های محیطی گوناگون مانند، دما، نوع باز و اثر حلال در واکنش‌های جفت شدن هک مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. در پایان قابلیت بازیافت و استفاده دوباره از کاتالیست نیز مورد بررسی قرار گرفت. کارایی بالای کاتالیست بدون افزودن هیچ افزودنی، این سامانه کاتالیستی را به روشی مفید و جذاب برای واکنش جفت شدن کربن - کربن هک تبدیل می‌کند.

واژه‌های کلیدی: نانوذره؛ پالادیم؛ روی اکسید؛ واکنش هک.

KEYWORDS: Nanoparticle; Palladium; ZnO; Heck reaction.

مقدمه

بازی می‌کنند [۹-۶]. در این نوع کاتالیست‌ها جزء فعال کاتالیستی بر روی سطح بستر به مساحت سطح بالایی تثبیت می‌شود. اگرچه بسترها بی‌اثر در نظر گرفته می‌شوند، ولی این همیشه درست نیست. در واقع بسترها ممکن است به طور فعال با فرایند کاتالیستی تداخل کنند. فلزها معمولاً انرژی آزاد سطحی بالایی داشته و بنابراین تمایل به کاهش مساحت سطح با رشد ذره‌ای دارند [۱۱، ۱۰]. به منظور استفاده از فلزها به عنوان کاتالیست، آن‌ها بر روی سطوح بستر با مساحت بالا مانند اکسیدهای فلزی، پراکنده می‌شوند. در واقع بین فلز و بستر اندرکنش بین مولکولی برقرار می‌شود که ممکن است ویژگی‌های الکترونیکی ذره‌ها را تغییر دهد [۱۵ - ۱۲].

نانوذره‌های اکسیدهای فلزی به دلیل ویژگی‌های یگانه‌ای که به اندازه‌ی نانومتری ذره‌ها مربوط است و کاربردهای گوناگونی که دارند، مورد توجه هستند [۳ - ۱]. یافته‌های اخیر نشان می‌دهد که اگر ذره‌های یک ماده‌ی خاص، در حد چند نانومتر کوچک شوند، این ذره‌ها ویژگی‌های متفاوتی با ذره‌های بزرگ اولیه پیدا خواهند کرد که از آن جمله می‌توان به مساحت سطح بالا و انحلال‌پذیری و فعالیت بالا اشاره کرد [۴، ۵]. به کارگیری نانوذره‌ها در تولید مواد، موجب افزایش استحکام آن‌ها می‌شود و از سویی موجب بالا رفتن مقاومت شیمیایی و گرمایی آن‌ها نیز می‌شود. به خاطر داشتن این خصوصیات ویژه کاتالیست‌های تثبیت شده نقش مهمی را در فرایندهای صنعتی

*عقد دار مکاتبات

+E-mail: bagherzadeh@sharif.edu ; mamini@maragheh.ac.ir

نمونه‌های مورد استفاده برای TEM از قرار دادن ۲ تا ۳ قطره از مخلوط رقیق نانوذره‌ها در اتانول بر روی صفحه مسی دستگاه تهیه شد. تصویرهای SEM توسط دستگاه Philips CM120 و LEO 1430VP گرفته شد. الگوی XRD توسط دستگاه Bruker D8 ADVANCE، با استفاده از اشعه Cu-K α تهیه شد. پرتو FT-IR توسط پرتوسنج Unicam Matson 1000 FT-IR، با استفاده از قرص KBr و در دمای محیط به دست آمد.

تهیه نانوذره‌های روی اکسید (ZnO)

نانوذره‌های روی اکسید با روش سل - ژل، با استفاده از پلی اتیلن گلیکول (PEG) تهیه شد. ابتدا ۱٫۵ گرم از پلی اتیلن گلیکول در ۲۰ میلی‌لیتر اتانول در داخل یک بشر حل شد تا یک محلول شفاف ایجاد شود. سپس ۱ گرم از Zn(NO₃)₂.H₂O در درون محلول به دست آمده حل شده و در دمای ۱۵۰ C در حمام روغن، تا تشکیل شدن ژل گرانبه‌زده شد. ژل گرانبه‌زده به دست آمده در دمای ۳۵۰ C به مدت نیم ساعت خشک شد. برای به دست آوردن نانوذره‌های ZnO، پیش‌ماده‌ی متخلخل به دست آمد، به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰۰ C کلکسینه شد تا نانوذره‌های شیری رنگ ZnO به دست آید.

تهیه نانوذره‌های پالادیم تثبیت شده بر روی اکسید (Pd/ZnO)

به یک بالن دارای ۱۰ میلی‌لیتر متانول، مقدار ۰٫۱۵ گرم از پودر نانوذره‌های ZnO افزوده شد. سپس به سوسپانسیون به دست آمده مقدار ۰٫۰۳ میلی‌مول از پالادیم استات ریخته شد و به مدت ۳ ساعت در دمای محیط با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. در مرحله‌ی بعد ۵۰ میکرو لیتر هیدرازین در طی هم‌زدن به درون بالن افزوده شد و به مدت ۲ ساعت دیگر در دمای محیط هم‌زده شد. رسوب به دست آمده صاف شده و چندین بار با آب مقطر شست و شو داده شد تا هیدرازین و پالادیم استات واکنش نداده خارج شوند. سپس رسوب به دست آمده در دمای محیط خشک شد.

واکنش کلی جفت شدن هک در حضور نانوذره‌های پالادیم

تثبیت شده بر روی اکسید

یک بالن دارای مقدار مشخصی از کاتالیست با مقدارهای معینی از آریل هالید (۱ میلی‌مول)، الفین (۱٫۱ میلی‌مول)، باز (۲ میلی‌مول) و

روی اکسید (ZnO) یک ماده نیم‌رسانای نوع n است که شکاف انرژی آن ۳/۳۷ است. روی اکسید به دلیل ویژگی‌های جالبی که دارد کاربردهای فراوانی یافته است [۱۶]. از جمله ویژگی‌های این اکسید می‌توان به پایداری در جو هیدروژنی، قیمت پایین، غیرسمی بودن، ویژگی‌های نوری و پیزوالکتریک^(۱) و رفتار الکتریکی این ماده اشاره کرد [۱۷]. در صنایع شیمیایی، روی اکسید به‌طور گسترده به عنوان کاتالیست ناهمگن برای تولید مواد شیمیایی گوناگون مانند متانول استفاده می‌شود [۱۸]. با این حال کارایی کاتالیستی این ترکیب به علت توانایی جذب سطحی و بازیابی ضعیف آن محدود شده است [۱۹].

در طول پنجاه سال گذشته بسیاری از واکنش‌های تشکیل پیوند کربن - کربن شناخته شده است [۲۰ - ۲۳]. یکی از مهم‌ترین این واکنش‌ها در زمینه تشکیل پیوند کربن - کربن واکنش هک است. واکنش هک واکنش جفت شدن یک آریل هالید و یک آلکن برای تشکیل آریل آلکن است که در بیش‌تر موارد با پالادیم کاتالیز می‌شود [۲۴ - ۲۷]. شیمی‌دان‌ها به دنبال راه‌هایی هستند تا بتوانند با تغییر فرایند اصلی به فراورده‌های دلخواه و مورد نظر خود با بازده بالا دست پیدا کنند. باید توجه داشت که این زمینه هنوز پس از گذشت سی سال یکی از موضوعات در حال توسعه است و نیز بخش عمده این علاقمندی به بهینه‌سازی روش‌های تهیه و تثبیت نانوذره‌های پالادیم بر روی بسترهای مناسب اختصاص دارد [۳۰ - ۳۸]. در نتیجه در این مطالعه نانو ذره‌های پالادیم تثبیت شده بر روی اکسید تهیه و با شیوه‌های گوناگونی همچون XRD، EDX، SEM و TEM شناسایی شد. سپس در ادامه نقش این ترکیب به عنوان کاتالیست در واکنش‌های جفت شدن هک مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

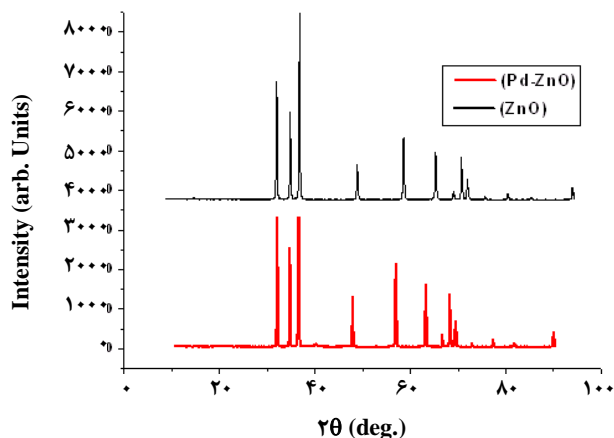
بخش تجربی

مواد، دستگاه‌ها و روش‌ها

سوبستراهای مربوط به واکنش جفت شدن هک از دو شرکت مرک و فلوکا تهیه شدند. حلال‌های مورد استفاده در واکنش‌ها از شرکت مرک خریداری شده و بدون خالص‌سازی اولیه مورد استفاده قرار گرفتند.

تصویرهای TEM توسط دستگاه Technai G2 F20 در ۲۰۰ kV بر روی صفحه‌های مسی پوشیده شده با کربن به دست آمد (توانایی تفکیک نقطه به نقطه ۰٫۲۵، توانایی تفکیک خط به خط ۰٫۱۰).

(۱) Piezoelectric



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس نانوذره‌های روی اکسید و پالادیم تثبیت شده بر روی اکسید روی.

با توجه به اهمیت ماهیت باز در بازده واکنش جفت شدن هک، نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۱ بیانگر آن است که Na_2CO_3 به عنوان باز، بیش‌ترین بازده را نسبت به سایر بازهای بررسی شده دارد، به طوری که بازده واکنش با این باز ۷۶ درصد است. باز آلی NH_3 نیز دارای کم‌ترین بازده ۱۵٪ می‌باشد. برای بررسی حلال در حضور کاتالیست Pd/ZnO، افزون بر حلال DMSO، واکنش هک در حلال‌های H_2O ، مخلوط ۱:۱ از حلال DMSO/ H_2O و CH_3OH نیز انجام شد. بالاترین بازده با استفاده از حلال DMSO به دست آمد و در نتیجه به عنوان حلال بهینه انتخاب شد. در مرحله آخر بهینه‌سازی اثر دمای واکنش در بهره واکنش هک نیز مطالعه شد. با توجه به جدول ۱ در دماهای پایین و از جمله دمای اتاق بهره فراورده واکنش بسیار پایین است و با افزایش دمای واکنش، بازده واکنش روند رو به رشدی را نشان می‌دهد. بر اساس شرایط بهینه شده، واکنش جفت شدن بین گستره وسیعی از آریل هالیدها و الفین‌ها در حضور نانوذره‌های پالادیم تثبیت شده بر روی ZnO، باز Na_2CO_3 ، حلال DMSO در دمای 120°C و به مدت ۵ ساعت انجام شد که نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۲ آمده است.

با توجه به جدول ۲ بازده واکنش در سوبستراهای یدوبنزن بسیار بالا می‌باشد، ولی در آریل یدیدهای دارای گروه دهنده‌ی الکترون به دلیل این‌که حلقه‌ی بنزن در مجاورت ید غنی از الکترون است، بازده واکنش کمتر می‌شود. در میان آریل یدیدها، آریل یدید دارای گروه الکترون دهنده‌ی متوکسی در موقعیت ارتو نسبت به آریل یدید دارای گروه متوکسی در موقعیت پارا،

حلال (۲ میلی‌لیتر) تا دمای 100°C ، گرم شده و به مدت زمان مشخصی هم‌زده شد. سپس مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شده و با دی اتیل اتر (2×10 میلی‌لیتر) استخراج شد. لایه‌ی آلی از لایه‌ی آبی جدا شده و با CaCl_2 خشک شد تا آب باقی مانده بخار شود. سپس دی اتیل اتر تبخیر شده تا فراورده واکنش به دست آید. خلوص ترکیب‌ها با GC و NMR بررسی شده و بازده نسبت به آریل هالید به دست آمد.

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی کاتالیست

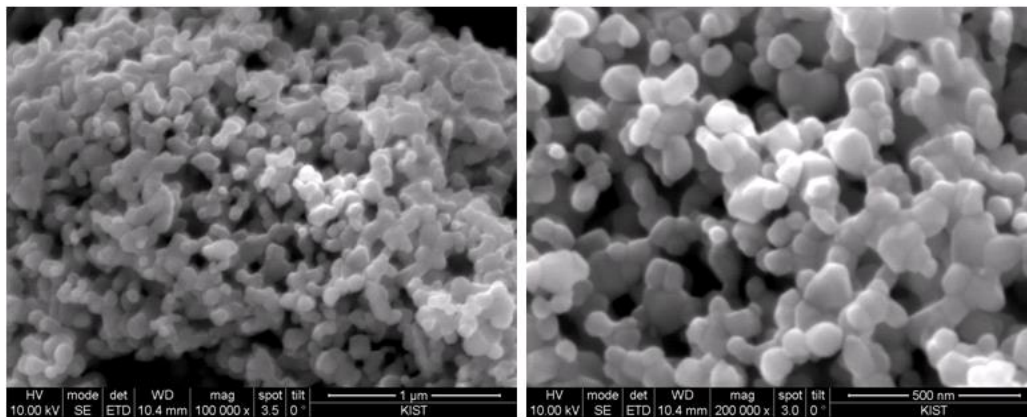
نانوذره‌های ZnO و پالادیم تثبیت شده بر روی بستر روی اکسید بر اساس مطالعه‌های XRD، EDX، TEM و SEM شناسایی شدند. ابتدا ساختار و فاز نانوذره‌های ZnO و Pd/ZnO توسط XRD مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱ الگوی XRD نانوذره‌های ZnO و Pd/ZnO را نشان می‌دهد. پرتو XRD ترکیب ZnO پیک‌های مشخصی در ناحیه‌های 34.38° ، 36.21° ، 38.3° ، 47.44° ، 56.35° ، 62.73° ، 67.79° و 69.10° درجه نشان می‌دهد. این پیک‌ها توافق خوبی با مقادیر گزارش شده دارد و به ساختار ورتزیت ZnO با گروه فضایی P63mc ارتباط داده می‌شود [۳۱]. در این ساختار چهار یون اکسیژن به صورت چهار وجهی اطراف یک یون روی را گرفته‌اند و برعکس چهار یون روی اطراف یک یون اکسیژن قرار دارند. الگوی XRD ترکیب Pd/ZnO نیز، بدون هیچگونه ناخالصی، ساختار ZnO خالص را به نمایش می‌گذارد.

اطلاعات مربوط به ریخت‌شناسی و سطح نانوذره‌های تهیه شده‌ی ZnO و Pd/ZnO با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی به دست آمد، که نشان می‌دهد قطر نانوذره‌ها در بازه‌ی نانومتر است (شکل ۲).

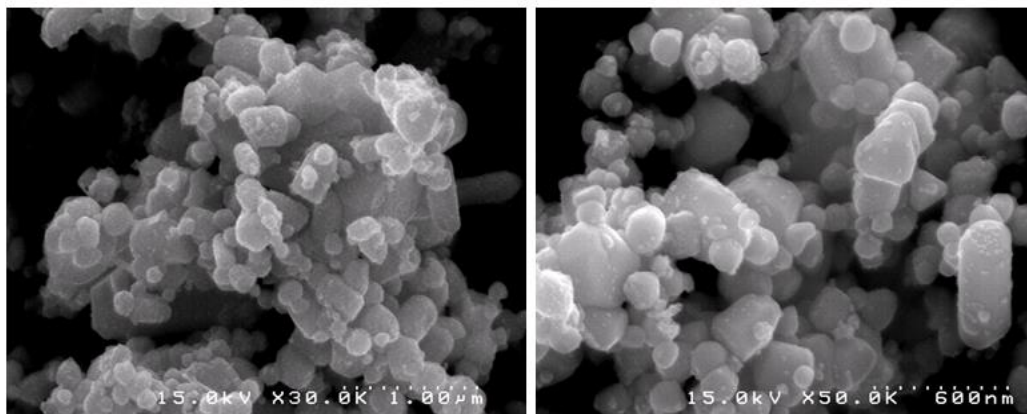
سرانجام تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از کاتالیست Pd/ZnO نشان داد که نانوذره‌های پالادیم بر روی بستر ZnO تشکیل شده و با اندازه‌ی حدود ۵ تا ۱۰ نانومتر روی بستر ZnO پراکنده شده است (شکل ۳).

بررسی پارامترهای مؤثر بر واکنش جفت شدن هک

پارامترهای مؤثر شامل ماهیت باز، ماهیت حلال و دمای واکنش بر واکنش جفت شدن هک برموبنزن و n - بوتیل آکریلات مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌ها در جدول ۱ خلاصه شد.

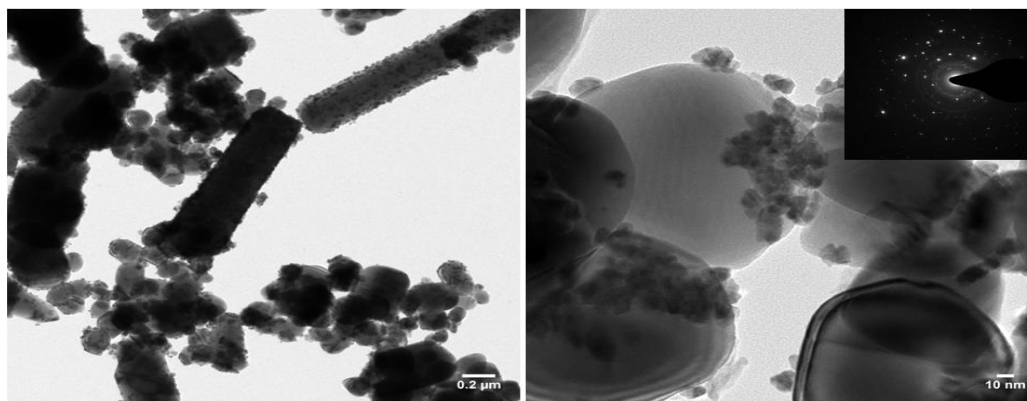


a



b

شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذره‌های روی اکسید و پالادیم تثبیت شده بر روی بستر روی اکسید.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذره‌های پالادیم تثبیت شده بر روی بستر روی اکسید.

جدول ۱- بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر واکنش جفت شدن هک در حضور نانوذره‌های پالادیم تثبیت شده بر روی اکسید روی.

ردیف	باز	حلال	دمای واکنش (°C)	بازده واکنش (%)
۱	Na ₂ CO ₃	DMSO	۱۰۰	۷۶
۲	K ₂ CO ₃	DMSO	۱۰۰	۷۳
۳	KOH	DMSO	۱۰۰	۱۶
۴	NaOAc	DMSO	۱۰۰	۲۳
۵	NH ₃	DMSO	۱۰۰	۱۵
۶	Na ₂ PO ₄	DMSO	۱۰۰	۶۹
۷	Na ₂ CO ₃	H ₂ O	۱۰۰	۱۵
۸	Na ₂ CO ₃	DMSO/H ₂ O	۱۰۰	۵۵
۹	Na ₂ CO ₃	CH ₃ OH	۱۰۰	۳۳
۱۰	Na ₂ CO ₃	DMSO	دمای محیط	۱۴
۱۱	Na ₂ CO ₃	DMSO	۴۰	۱۸
۱۲	Na ₂ CO ₃	DMSO	۶۰	۲۸
۱۳	Na ₂ CO ₃	DMSO	۸۰	۶۳
۱۴	Na ₂ CO ₃	DMSO	۱۲۰	۷۸



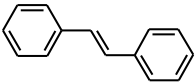

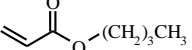
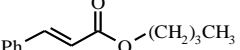

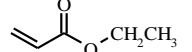
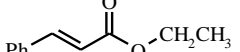
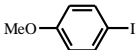

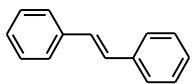
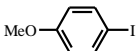
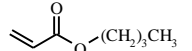
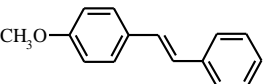


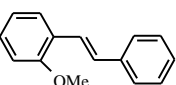

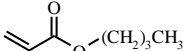
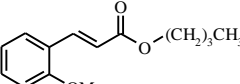
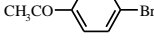

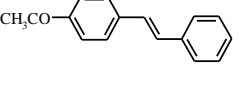
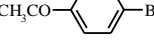
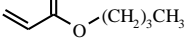
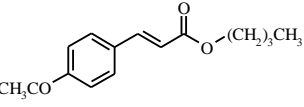
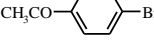
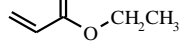
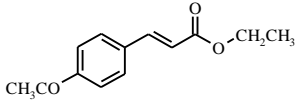


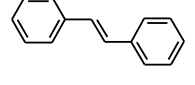

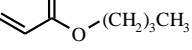
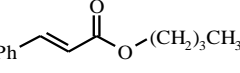

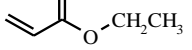
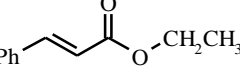
سرانجام قابلیت بازیافت و استفاده‌ی دوباره کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. پس از پایان واکنش کاتالیستی، نانوذره‌های Pd/ZnO از محلول واکنش صاف و جدا شد. سپس با آب دوبار تقطیر به‌خوبی شسته شده، خشک شدند و برای واکنش کاتالیستی بعدی مورد استفاده قرار گرفتند همان‌گونه که در شکل ۴ دیده می‌شود، بازده واکنش پس از ۳ بار استفاده‌ی دوباره از کاتالیست، به آرامی کاهش می‌یابد.

مقایسه فعالیت کاتالیستی نانوذره‌های پالادیم بر روی بستر ZnO با بسترهای گزارش شده دیگر مانند بسترهای ZrO₂-Al₂O₃، Al₂O₃-CeO₂، Al₂O₃-Fe₂O₃ نشان می‌دهد که سامانه کاتالیستی مطالعه شده در این پروژه نسبت به سامانه‌های دیگر از نظر دمای واکنش و نیز بهره واکنش برتری دارد، به‌طوری که

واکنش پذیری کمتری دارد که این به دلیل جلوگیری فضایی جایگزینی الکترون دهنده در همسایگی ید می‌باشد (جدول ۲، ردیف ۵ و ۷).

شایان ذکر است که ۴-استیل برموبنزن به عنوان آریل برمید دارای کمبود الکترون، واکنش‌پذیری خوبی را نشان داد و به خوبی با الفین‌ها جفت شده و بازده خوبی داشت که به دلیل حضور گروه کشنده‌ی الکترون در موقعیت پارا بر روی حلقه‌ی بنزن می‌باشد که باعث فعالیت شدید پیوند کربن - برم می‌شود (جدول ۲، ردیف ۸-۱۰). با توجه به جدول ۲، برموبنزن در شرایط واکنش نسبت به یدوبنزن به دلیل فعالیت پایین پیوند کربن - برم نسبت به کربن - ید بازده پایین‌تری را نشان می‌دهد (جدول ۲، ردیف ۱۱-۱۳).

جدول ۲- واکنش هک بین آریل هالیدها و الفین‌ها در حضور نانوذره‌های پالادیم تثبیت شده بر روی بستر روی اکسید^a.

ردیف	آریل هالید	الفین	محصول	بازده واکنش (%)
۱				۹۷
۲				۹۷
۳				۹۵
۴				۹۵
۵				۹۶
۶				۹۳
۷				۹۲
۸				۸۷
۹				۹۰
۱۰				۸۹
۱۱				۷۸
۱۲				۵۵
۱۳				۶۵

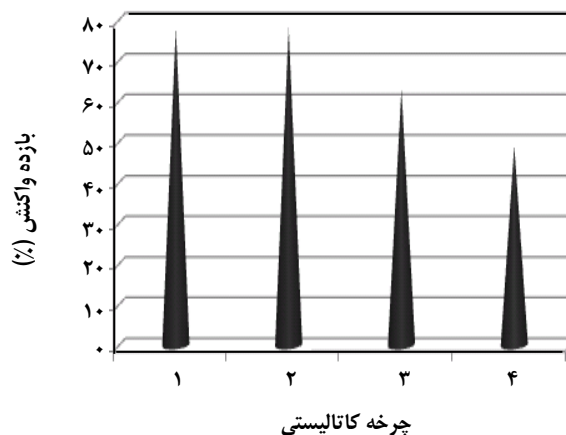
(a) شرایط واکنش: ۱ میلی‌مول آریل هالید، ۱/۱ میلی‌مول الفین، ۲ میلی‌مول Na_2CO_3 در دمای $120^\circ C$ به مدت ۵ ساعت

که این سامانه کاتالیستی دارای کم‌ترین آلاینده‌گی محیط زیست و مطابق با شیمی سبز بوده و از نظر اقتصادی نیز با صرفه است. افزون بر آن فراورده‌های به دست آمده دارای بازدهی بسیار بالا و خلوص چشمگیر هستند. به کمک سامانه کاتالیستی مطالعه شده به سادگی می‌توان مشکل‌های مربوط به مصرف مقادیر زیاد کاتالیست را در اندازه‌های آزمایشگاهی و مقیاس صنعتی برطرف کرد و گامی به سوی استفاده از سامانه‌های با کم‌ترین آلاینده‌گی زیست محیطی و اقتصادی برداشت. با این حال، سامانه کاتالیستی یاد شده دارای عیب‌هایی چون نیاز به دمای بالای واکنش و نیز امکان استفاده دوباره محدود از کاتالیست می‌باشد.

قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه مراغه و دانشگاه صنعتی شریف صمیمانه تشکر می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۶/۲۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۰/۲۸



شکل ۴- بررسی توانایی بازیابی پالادیم تثبیت شده بر روی بستر روی اکسید در واکنش جفت شدن هک.

برای انجام واکنش در سامانه‌های یاد شده نیاز به دمای 140°C است [۳۲].

نتیجه‌گیری

در این مطالعه از نانوذره‌های پالادیم تثبیت شده بر روی بستر روی اکسید به عنوان کاتالیست در واکنش جفت شدن هک استفاده شد. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از این مطالعه می‌توان گفت

مراجع

- [۱] نیاسری م.ص.، فرشته ز.، "نانوشیمی: روش‌های ساخت، بررسی خواص و کاربردها"، انتشارات سخنوران (۱۳۹۱).
- [2] Zheng Zh., Zhu H., Frost R.R., *Synthesis and Modifications of Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, *QUT.*, 1-116 (2009).
- [3] Oskam G., *Metal Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Application*, *J. Sol-Gel. Sci. Techn.*, **37**: 161-164 (2006).
- [4] Brown G.E., Henrich V.E., Casey W.H., Clark D.L., Eggleston C., Felmy A., Goodman D.W., *Metal Oxide Surfaces and Their Interactions with Aqueous Solutions and Microbial Organisms*, *Chem. Rev.*, **99**: 77-174 (1999).
- [۵] معادی، تارا؛ تهیه نانوذره‌های نقره توسط عصاره چهار گونه گیاهی و بررسی ویژگی‌های ضد میکروبی آن، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۴) ۳۳: ۱ تا ۹ (۱۳۹۳).
- [6] Deutschmann O., Knozinger H., Kochlofl K., Turek T., *Heterogenous Catalysis and Solid Catalysts*, *Ullmann's Encyclopedia of Indust. Chem.*, 1-110 (2009).
- [7] Ali Md. E., Rahman Md. M., Sakar S. M., Abd hamid S. B., *Heterogenous Metal Catalysts for Oxidation Reactions-A Review*, *J. Nanomat.*, 1-23 (2014).

- [8] Sivaramakrishna A., Suman P., Goud E.V., Janardan S., Sravani Ch., Yadav C.S., Clayton H.S., [Recent Progress in Oxidation of n-Alkanes by Heterogenous Catalysis](#), *Research Rev. Mat. Sci. Chem.*, **1**: 2319-6920 (2012).
- [9] George K., Sugunan S., [Nickel Substituted Copper Chromite Spinels: Preparation, Characterization and Catalytic Activity in the Oxidation Reaction of Ethylbenzene](#), *Catal. Commun.*, **9**: 2149-2153 (2008).
- [10] Freund H.-J., Baumer M., Kuhlenbeck H., [Catalysis and Surface Science: What Do We Learn from Studies of Oxide-Supported Cluster Model Systems?](#), *Adv. Catal.*, **45**: 333-384 (2000).
- [11] Negi S. S., Sivarajani K., Singh A.P., Gopinath C.S., [Disordered Mesoporous V/TiO₂ System for Ambient Oxidation of Sulfides to Sulfoxides](#), *Appl. Catal. A: Gen.* **452**: 132-138 (2013).
- [12] Liu S., Li C., Yu J., Xiang Q., [Improved Visible-Light Photocatalytic Activity of Porous Carbon Self-Doped ZnO Nanosheet-Assembled Flowers](#), *Cryst. Eng. Comm.*, **13**: 2533-2541(2011).
- [13] Cao J., Luo B., Lin H., Chen S., [Photocatalytic Activity of Novel AgBr/WO₃ Composite Photocatalyst Under Visible Light Irradiation for Methyl Orange Degradation](#), *J. Hazard. Mat.* **190**: 700-706 (2011).
- [14] Najafpour M.M., Rahimi F., Amini M., Nayeri S., Bagherzadeh M., [A Very Simple Method to Synthesize Nano-Sized Manganese Oxide: Anefficient Catalyst for Water Oxidation and Epoxidation of Olefins](#), *Dalton Trans.*, **41**, 11026-11031 (2012).
- [15] Amini M., Najafpour M.M., Nayeri S., Pashaei B., Bagherzadeh M., [Nano-Layered Manganese Oxides as Low-Cost, Easily Synthesized, Environmentally Friendly and Efficient Catalysts for Epoxidation of Olefins](#), *RSC Adv.*, **2**: 3654-3657 (2012).
- [۱۶] خانی، وجیهه؛ شریفی، لیلا؛ پیامی، آرش؛ کوهانی، حسین؛ میرحسینی، سید حسین؛ تهیه نانو پودر روی اکسید به روش سوختن ژل و استفاده از آن در ساخت پوشش های مقاوم به خوردگی کامپوزیتی پلیمر/ روی اکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲): ۳۴ تا ۱۱ (۱۳۹۴).
- [17] Ludi B., Niederberger M., [Zinc Oxide Nanoparticles: Chemical Mechanisms and Classical and Non-Classical Crystallization](#), *Dalton Trans.*, **42**: 12554-12568 (2013).
- [18] Klingshirn C. F., Meyer B. K., Waag A., Hoffmann A., Geurts J., ["Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications"](#), Springer, Heidelberg, (2010).
- [19] Lee S.-Y., Park S.-J., [TiO₂ Photocatalyst for Water Treatment Applications](#), *J. Ind. Eng. Chem.* **19**: 1761-1769 (2013).
- [20] Amini M., Bagherzadeh M., Moradi-Shoeili Z., Boghaei D. M., [Pd\(OAc\)₂ without Added Ligand as an Active Catalyst for Mizoroki–Heck Reaction in Aqueous Media](#), *RSC Adv.* **2**: 12091-12095 (2012).
- [21] Bagherzadeh M., Ashouri F., Hashemi L., Morsali A., [Supported Pd Nanoparticles on Mn-Based Metal–Organic Coordination Polymer: Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalyst for Mizoroki–Heck Cross Coupling Reaction of Terminal Alkenes](#), *Inorg. Chem. Commun.*, **44**: 10-14(2014).

- [22] Diebold C., Schweizer S., Becht J-M., Drian C. Le, [Reusable Polystyrene-Supported Pd Catalyst for Mizoroki-Heck Reactions with Extremely Low Amounts of Supported Pd](#), *Org. Biomol. Chem.*, **8**: 4834-4836 (2010).
- [23] Hagiwara H., Sugawara Y., Hoshi T., Suzuki T., [Sustainable Mizoroki- Heck Reaction in Water: Remarkably High Activity of Pd\(OAc\)₂ Immobilized on Reversed Phase Silica Gel with the Aid of an Ionic Liquid](#), *Chem. Commun.*, **2005**: 2942-2944 (2005).
- [24] Lee Y., Hong M. C., Ahn H., Yu J., Rhee H., [Pd Nanoparticles Immobilized on Poly\(NIPAM-co-4-VP\) Hydrogel: Highly Active and Reusable Catalyst for Carbon-Carbon Coupling Reactions in Water](#), *J. Organomet. Chem.* **769**: 80-93 (2014).
- [25] Moitra N., Matsushima A., Kamei T., Kanamori K., Ikuhara Y. H., Gao X., Takeda K., Zhu Y., Nakanishi K., Shimada T., [A New Hierarchically Porous Pd@HSQ Monolithic Catalyst for Mizoroki-Heck Cross-Coupling Reactions](#), *New J. Chem.*, **38**: 1144-1149 (2014).
- [26] Mino T., Shirae Y., Sasai Y., Sakamoto M., Fujita T., [Phosphine-Free Palladium Catalyzed Mizoroki-Heck Reaction Using Hydrazone as a Ligand](#), *J. Org. Chem.*, **71**: 6834-6839 (2006).
- [۲۷] طیبہ خانلری، تهیه پلیمر حمایت کننده پالادیوم، برپایه پلی وینیل الکل و استفاده از آن در واکنش هک، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۲)۳۴: ۲۵ تا ۴۰ (۱۳۹۴).
- [28] Opanasenko M., Štěpnička P., Čejka J., [Heterogeneous Pd Catalysts Supported on Silica Matrices](#), *RSC Adv.*, **4**: 65137-65162 (2014).
- [29] Biffis A., Zecca M., Basato M., [Metallic Palladium in the Heck Reaction: Active Catalyst or Convenient Precursor?](#), *Eur. J. Inorg. Chem.* 1131-1133 (2001).
- [30] Choudary B.M., Madhi S., Chowdari N.S., Kantam M.L., Sreedhar B., [Layered Double Hydroxide Supported Nanopalladium Catalyst for Heck-, Suzuki-, Sonogashira-, and Stille-Type Coupling Reactions of Chloroarenes](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **124**: 14127-14136 (2002).
- [31] Labuayai S., Promarak V., Maensiri S., [Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO Powders Prepared by a Direct Thermal Decomposition Route](#), *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process*, **94**: 755-761 (2009).
- [32] Pryjomska-Ray I., Gniewek A., Trzeciak A.M., Ziołkowski J.J., Tylus W., [Homogeneous/Heterogeneous Palladium Based Catalytic System for Heck Reaction. The Reversible Transfer of Palladium between Solution and Support](#), *Topics Catal.* **40**: 173-184 (2006).