



Research Article

Synthesis and Characterization of Palladium Stabilized Silicon Carbide as a Heterogeneous Photocatalyst in Heck Coupling Reaction under Visible Light Irradiation

Zahra Bazyar^{a,*}, Neda Baluchi^a, Mohammad Zarei^b

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, 63616-63973, I. R. Iran

^bNational Iranian Gas Company (NIGC), South Pars Gas Complex (SPGC), Asaluyeh, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 14/Mar/2025

Revised: 11/Jun/2025

Accepted: 22/Jul/2025

Keywords:

Heck Coupling Reaction,
Photocatalysts,
Palladium,
Heterogeneous,
Recycling.

ABSTRACT

The Heck reaction is recognized as an effective method for the synthesis of high-value organic compounds, and the use of photocatalysts, particularly palladium nanoparticles, can significantly enhance the yield and selectivity of these reactions. In this study, the heterogeneous catalyst palladium/silicon carbide (Pd/SiC) was employed as an effective and useful photocatalyst in the Heck coupling reaction between styrene and various aryl halides under mild photochemical conditions. The impact of various parameters, including solvent type, temperature, and catalyst amount, on the photocatalytic efficiency of palladium nanoparticles was investigated. Under optimized reaction conditions, this process yields well to excellent results. The synthesized nanocatalyst was characterized using techniques such as X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM), porosimetry and surface area analysis (BET), nitrogen adsorption and desorption, ICP methods, and UV-Vis spectroscopy. The advantages of this nanocatalyst include the low cost of the catalytic support, desirable active surface, simple catalyst recovery, and the synthesis of diverse alkenyl derivatives with good yields in a short time at ambient temperature and pressure under visible light.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.37089.2354>

© 2025 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Assistant Professor of Organic Chemistry. E-mail address: bazyarzahra@yahoo.com

How to cite this article: Bazyar, Z., Baluchi, N., & Zarei, M. (2025). Synthesis and Characterization of Palladium Stabilized Silicon Carbide as a Heterogeneous Photocatalyst in Heck Coupling Reaction under Visible Light Irradiation. *Applied Chemistry Today*, 20(75), 31-48. (in Persian)

سنتز و شناسایی پالادیوم تثبیت شده بر بستر سیلیسیم کاربید به عنوان یک

فتوکاتالیست ناهمگن در واکنش جفت شدن هک تحت تابش نور مرئی

زهرا بازاریار^{۱*}، ندا بلوچی^۱، محمد زارعی^۲

^۱گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء (ص) بهبهان، بهبهان، ۶۳۶۱۶۶۳۹۷۳/ایران

^۲شرکت ملی گاز ایران، مجتمع گاز پارس جنوبی، عسلویه، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۱۲/۲۴	واکنش هک به عنوان یک روش مؤثر در سنتز ترکیبات آلی با اهمیت بالا شناخته می‌شود و استفاده از فتوکاتالیست‌ها به ویژه نانوذرات پالادیوم می‌تواند بازده و انتخاب‌پذیری این واکنش‌ها را به طور قابل توجهی افزایش دهد. در این تحقیق کاتالیست هتروژن پالادیوم / سیلیسیم کاربید (Pd/SiC) به عنوان فتوکاتالیستی مؤثر و مفید در واکنش جفت شدن هک بین استایرن و آریل هالیدهای مختلف تحت شرایط فتوشیمیایی و ملایم استفاده شد. تأثیر پارامترهای مختلف از جمله نوع حلال، دما و مقدار کاتالیست بر روی کارایی فتوکاتالیستی نانوذرات پالادیوم بررسی شد. این فرآیند تحت شرایط بهینه واکنش، بازده خوب تا عالی را ارائه می‌دهد. نانوکاتالیست سنتزی با تکنیک های پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، آزمونهای تخلخل سنجی و سطح (BET)، جذب و واجذب گاز نیتروژن، پلاسمای جفت شده القایی (ICP) و طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-vis) مورد شناسایی قرار گرفت. ارزان بودن بستر کاتالیستی، سطح فعال مطلوب، بازیافت ساده کاتالیست و سنتز ترکیبات متنوع از مشتقات الکنی با بهره خوب در زمان کم، دما و فشار محیط تحت نور مرئی از مزایای این نانوکاتالیست می باشد.
بازنگری مقاله: ۱۴۰۴/۰۲/۲۱	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۴/۳۱	
کلمات کلیدی:	
واکنش جفت شدن هک،	
فتوکاتالیست‌ها،	
پالادیوم،	
هتروژن،	
بازیافت.	

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.37089.2354>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

واکنش هک یکی از واکنش‌های کلیدی در شیمی آلی است که به طور خاص به انتقال گروه‌های آریلی یا وینیل هالید به آلکن‌ها با استفاده از کاتالیست‌های پالادیوم می‌پردازد. این واکنش اولین بار توسط ریچارد هک در دهه ۱۹۷۰ معرفی شد و به سرعت به عنوان ابزاری مهم در سنتز ترکیبات پیچیده و داروها شناخته شد [۱-۳]. در این واکنش، یک آلکن به عنوان ماده اولیه مورد استفاده قرار می‌گیرد و با یک ترکیب حاوی گروه‌های آریلی یا وینیلی واکنش می‌دهد. کاتالیست پالادیوم نقش حیاتی در فعال‌سازی این دو ماده و تسهیل تشکیل پیوندهای جدید را ایفا می‌کند. این واکنش به دلیل توانایی آن در تولید محصولات با ساختارهای پیچیده و متنوع، به ویژه در سنتز ترکیبات دارویی و مواد شیمیایی، اهمیت زیادی دارد [۳،۴].

در سال‌های اخیر، توجه به روش‌های پایدار و سازگار با محیط زیست برای انجام واکنش‌ها افزایش یافته است. روش‌های فتوکاتالیستی به عنوان یک رویکرد نوین در شیمی سبز به شمار می‌روند که با استفاده از نور خورشید به عنوان منبع انرژی،

امکان انجام واکنش‌ها را در شرایط ملایم فراهم می‌کنند. بسیاری از فتوکاتالیست‌ها از نانوذرات تشکیل شده‌اند که دارای ویژگی‌های منحصر به فردی هستند؛ از جمله نسبت سطح به حجم بالا، که منجر به افزایش فعالیت کاتالیستی آن‌ها می‌شود [۵-۷].

در سال‌های اخیر، نیمه‌رساناهای مانند SiC ، TiO_2 ، $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و ZnO به عنوان یکی از مهم‌ترین مواد در حوزه فتوکاتالیستی، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند [۸-۱۲]. این مواد با قابلیت جذب نور و تولید الکترون-حفره (electron-hole) می‌توانند انرژی نوری را به انرژی شیمیایی تبدیل کنند و در نتیجه در تسریع واکنش‌های شیمیایی نقش کلیدی ایفا نمایند. استفاده از نیمه‌رساناها به عنوان فتوکاتالیست‌ها به ویژه در فرآیندهای تصفیه آب، تولید هیدروژن و سنتز ترکیبات آلی اهمیت دارد [۱۳، ۱۴]. یکی از چالش‌های اصلی در استفاده از نیمه‌رساناها، محدودیت‌های مربوط به بازده و انتخاب‌پذیری آن‌ها در واکنش‌های فتوکاتالیستی است. به همین دلیل، اصلاح این مواد با فلزات نجیب، به ویژه پالادیوم (Pd)، به عنوان یک راهکار مؤثر برای بهبود عملکرد آن‌ها مطرح شده است [۱۵-۱۷]. اصلاح نیمه‌رساناها با نانوذرات پالادیوم می‌تواند منجر به ایجاد مراکز فعال جدید بر روی سطح نیمه‌رسانا شود که این امر باعث افزایش نرخ تولید الکترون-حفره و در نتیجه افزایش کارایی فتوکاتالیستی می‌گردد [۱۸-۲۱]. در میان نیمه‌رساناها، سیلیسیم کاربرد (SiC) به عنوان یک نیمه‌رسانای عاری از فلز، خواص امیدبخش بسیاری مانند خواص الکتریکی، نوری و ساختاری منحصربه‌فردی دارد که باعث میشود این مواد به عنوان گروه جدیدی از نانو مواد چند منظوره برای استفاده در کاربردهای الکتریکی، کاتالیستی و انرژی شناخته شوند. همچنین سیلیسیم کاربرد (SiC) به عنوان یک گزینه ایده‌آل برای کاربرد فتوکاتالیستی شناخته می‌شود زیرا دارای شکاف انرژی مناسب (2.3-3.2 eV) است که می‌تواند نور مرئی را به‌طور مؤثر جذب کند [۲۲، ۲۳]. همچنین SiC به‌خوبی می‌تواند با نانوذرات فلزی (مانند Pd، Pt و Au) ترکیب شود، که این ترکیب‌ها بهبود قابل توجهی در فعالیت فتوکاتالیستی ایجاد می‌کند [۲۴-۲۷]. در این پژوهش، واکنش جفت شدن هک با استفاده از فتوکاتالیست سنتز شده Pd/SiC در دما و فشار محیط تحت نور مرئی مورد مطالعه قرار می‌دهیم. همچنین، مکانیسم مربوط به تعامل بین نیمه‌رسانا و نانوذرات پالادیوم و تأثیر این تعاملات بر روی بازده و انتخاب‌پذیری واکنش فتوکاتالیستی هک مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌های مورد نیاز

تمام حلال‌ها و مواد شیمیایی مورد نیاز برای انجام واکنش از شرکت‌های فلوکا^۱، سیگما-آلدریچ^۲ و مرک^۳ خریداری و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند. واکنش‌ها در جو هوا انجام شدند برای تعیین خلوص و پیشرفت واکنش‌ها از کروماتوگرافی

¹ Fulica

² Sigma-Aldrich

³ Merck

لایه نازک (TLC) استفاده شد. اندازه حفرات، حجم کلی آنها و سطح موثر کاتالیست با آنالیز تخلخل سنجی^۱ BET با دستگاه Bel-sorb 18 در دمای نیتروژن مایع بدست آمد. درصد مقدار فلز پالادیوم تثبیت شده بر روی بستر سیلیسیم کاربید با استفاده از آنالیز پلاسمای جفت شده القای^۲ ICP با دستگاه ARL-model 3410 محاسبه گردید. میانگین اندازه قطر ذرات با آنالیز پراش پرتو ایکس^۳ (XRD) و با استفاده از دستگاه Philips X'PERT MPD با تابش $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5418$ انجام شد. همچنین جهت بررسی خواص نوری از طیفسنجی مرئی-فرابنفش^۴ با دستگاه Shimadzu-UV-1900i ژاپن انجام شد. جهت بررسی اندازه و یکنواختی نانو کاتالیست تهیه شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۵ (FE-SEM) با استفاده از دستگاه TESCAN MIRA2 و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری^۶ (TEM) با استفاده از دستگاه Philips-EM208s انجام شدند. طیف ¹HNMR حاصل از استخراج برخی از محصولات با استفاده از دستگاه 400 MHz, Bruker DRX گرفته شد.

۲-۲- تهیه کاتالیست Pd/SiC

ابتدا، مقادیری از ۰,۰۱ میلی مول در لیتر از $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ، ۰,۵۳ میلی مول در لیتر از لیزین، ۰,۳۵ میلی مول در لیتر از NaBH_4 و ۰,۳ میلی مول در لیتر از محلول HCl به ترتیب تهیه شدند. سپس ۴۸۵ میلی گرم SiC و ۱۴,۱ میلی لیتر از محلول $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ به یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری اضافه شدند و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. پس از آن، محلول لیزین (۲۰ میلی لیتر) به آرامی اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه دیگر هم زده شد. سپس ۱۰ میلی لیتر از محلول NaBH_4 برای کاهش $\text{Pd}(\text{II})$ به $\text{Pd}(0)$ به ندریج اضافه شد و بعد از آن ۱۰ میلی لیتر محلول HCl اضافه گردید. پس از هم زدن مداوم به مدت ۲۴ ساعت، محصول خاکستری-سیاه را سانتریفوژ و چندین بار با آب مقطر و الکل شستشو داده شد و در نهایت، کاتالیست تهیه شده به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد در آون خشک گردید [۲۸].

۲-۳- روش عمومی برای انجام واکنش هک با فتوکاتالیست سنتز شده

ابتدا در یک لوله آزمایش مخلوطی از یک مشتق آریل هالید (۱ میلی مول)، استایرن (۱ میلی مول) و ۰/۰۳ گرم از کاتالیست Pd/SiC در ۲ میلی لیتر حلال N,N-دی متیل فرمالید در دما و فشار محیط تحت نور مرئی (لامپ ۱۲ وات LED سفید، طول موج در محدوده ۴۰۰-۷۵۰ نانومتر) تحت جو هوا قرار داده شد و پیشرفت واکنش بوسیله کروماتوگرافی لایه نازک با استفاده از تانک حلال پترولیوم اتر و اتیل استات با نسبت حجمی ۳ به ۲ کنترل گردید. مخلوط واکنش با اتیل استات رقیق و سپس صاف شده و محلول زیر صافی به قیف جدا کننده منتقل و دو بار با آب مقطر شستشو داده شد. لایه آلی با سولفات سدیم

¹ Brunauer-Emmett-Teller

² Inductively coupled plasma

³ X-ray diffraction

⁴ UV-visible

⁵ Field emission scanning electron microscopy

⁶ Transmission Electron Microscopy

خشک و مجدداً صاف شده است. و سپس به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک گردید و با استفاده از ^1H NMR و ^{13}C NMR محصول نهایی واکنش شناسایی شد.

۲-۴- داده های طیفی برخی محصولات به دست آمده

جدول ۲، ردیف ۲

E)-2-Styrylpyridine

FT-IR (thin film): ν (cm^{-1}) = 3059, 1622, 1574, 1506, 1476, 1321, 1145; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8.62-8.60 (d, 1H); 7.68-7.57 (m, 4H), 7.41-7.29 (m, 5H), 7.15-7.12 (d, 2H, J = 12 Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 155.64, 149.71, 136.78, 136.57, 132.75, 128.77, 127.99, 127.15, 122.16, 122.10; $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$ (181.09): Calcd. C, 86.15; H, 6.12; N, 7.73. Found. C, 86.55; H, 5.97; N, 7.48.

جدول ۲، ردیف ۳

(E)-1-Methoxy-4-styrylbenzene

FT-IR (thin film): ν (cm^{-1}) = 3072, 2936, 1643, 1565, 1528, 1504, 1476, 1371, 1256, 1076; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.52-7.38 (m, 4H); 7.35-7.32 (t, 2H); 7.28-7.25 (d, 2H, J = 12 Hz), 7.24-7.21 (d, 1H, J = 12 Hz), 7.05-6.89 (m, 2H), 2.67 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 157.67, 134.65, 129.47, 129.03, 128.5, 127.74, 126.82, 126.45, 123.67, 118.80, 105.80, 55.32; $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ (210.10): Calcd. C, 85.68; H, 6.71. Found: C, 85.06; H, 6.92.

۳- بحث و نتیجه گیری

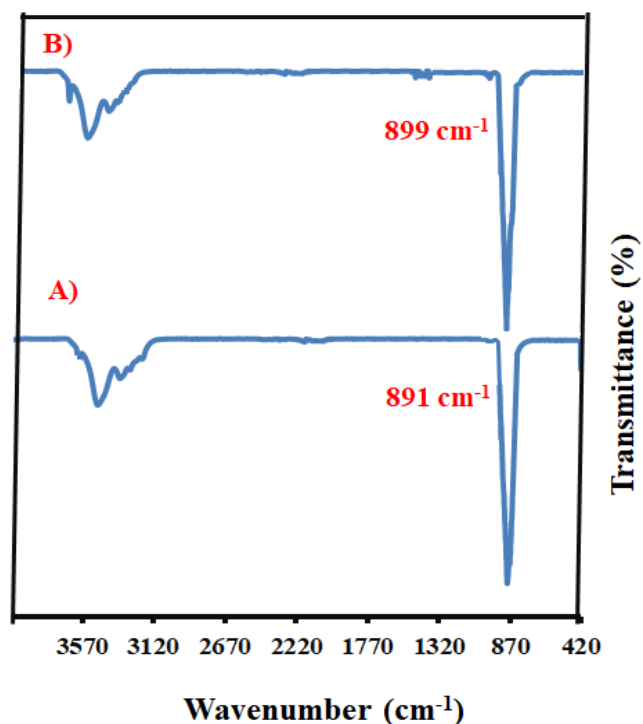
کاتالیست پالادیوم/سیلیسیم کاربرد با موفقیت سنتز و با روش های ICP, XRD, FT-IR, BET, FE-SEM, TEM شناسایی و برای واکنش هک مورد استفاده قرار می گیرد.

۳-۱- مطالعات FT-IR

به منظور تایید سنتز کاتالیست Pd/SiC مطالعات طیف بینی مادون قرمز در محدوده $4000-400\text{ cm}^{-1}$ انجام شد (شکل ۱). در طیف SiC، قله مشخص در 891 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی Si-C است. برای طیف Pd/SiC، باند مشخص 899 cm^{-1} با اندکی جابه جایی قابل تشخیص است [۲۸، ۲۹]. این نشان می دهد که بارگذاری پالادیوم ساختار SiC را تغییر نداده است که این موضوع همچنین توسط تحلیل XRD تایید شد.

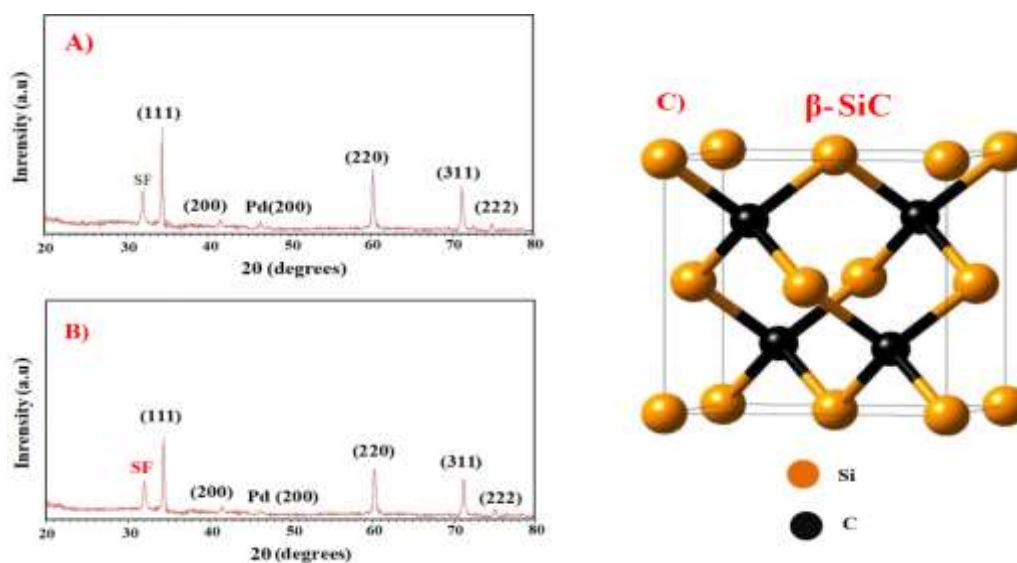
۳-۲- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل A ۲ آنالیز پراش پرتو اشعه ایکس مربوط به کاتالیست Pd/SiC سنتز شده را نشان میدهد. پیکها در زاویه های 2θ برابر با $46/46^\circ$ مربوط به طرح (۲۰۰) نانوذرات پالادیوم در نانو کاتالیست سنتز شده می باشد (JCPDS شماره ۰۵-۰۶۸۱) همچنین پیکها در زاویه های 2θ برابر با $35/6^\circ$ ، $41/4^\circ$ ، $60/0^\circ$ ، $71/88^\circ$ و $75/5^\circ$ مربوط به طرح (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) ساختار مکعبی β -SiC می باشد (شکل ۲C) (JCPDS شماره ۰۵-۰۶۸۱) [۲۸].



شکل ۱. طیف FT-IR مربوط به SiC (A) و Pd/SiC (B).

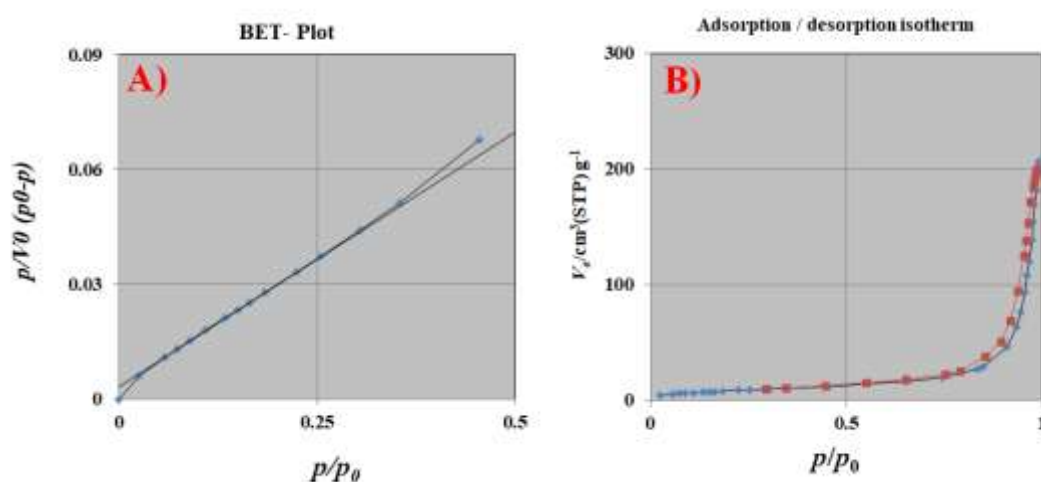
اندازه نانوذرات کاتالیست تهیه شده با استفاده از رابطه دبای - شرر تعیین شد در زاویه $2\theta = 35/6^\circ$ بیشینه شدت پیک الگوی XRD برای نانوکاتالیست سنتز شده مشاهده می شود میانگین اندازه نانوذرات کاتالیست بر اساس رابطه دبای - شرر ۷۳ nm محاسبه شد. همچنین بعد از بازیافت کاتالیست، طیف XRD گرفته شد که شدت پیک ها کمی کاهش پیدا کرده است (شکل ۲B).



شکل ۲. (A) الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیست Pd/SiC، (B) الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیست Pd/SiC بعد از بازیافت، (C) ساختار مکعبی β -SiC.

۳-۳- آنالیز تخلخل سنجی (BET)

با استفاده از آنالیز تخلخل سنجی جذب و واجذب گاز نیتروژن، سطح موثر نانو کاتالیست سنتز شده ($38/45 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) و حجم کلی حفرات معادل ($0/2856 \text{ m}^3.\text{g}^{-1}$) بدست آمد. همچنین قطر متوسط حفرات معادل $36/02 \text{ nm}$ محاسبه شد (شکل A-۳B).



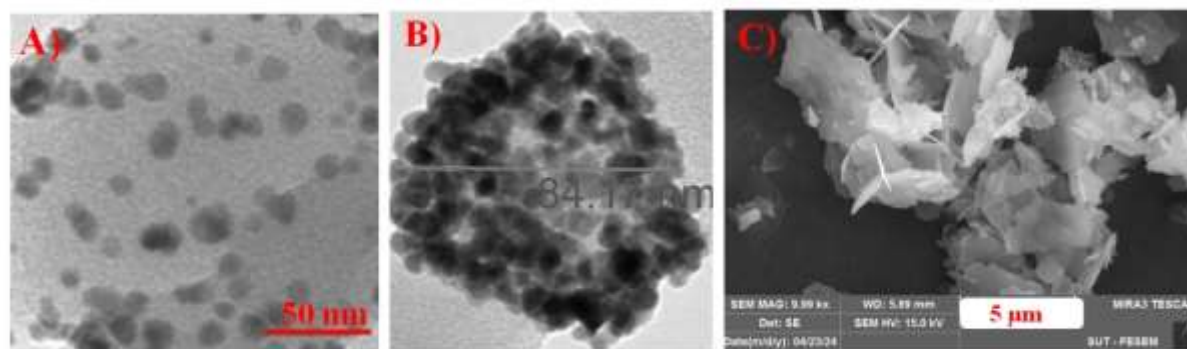
شکل ۳. نمودار BET، کاتالیست Pd/SiC.

۳-۴- آنالیز پلاسمای جفت شده القایی (ICP)

داده های آنالیز پلاسمای جفت شده القایی (ICP) مقدار فلز پالادیوم نشانده شده بر روی بستر کاتالیست را نشان می دهد. با توجه به داده های آنالیز ICP و محاسبات مربوطه مقدار پالادیوم نشانده شده $2.66 \text{ wt}\%$ ($1.02 \text{ mol}\%$) می باشد (فایل اطلاعات تکمیلی).

۳-۵- مطالعات TEM و FE-SEM

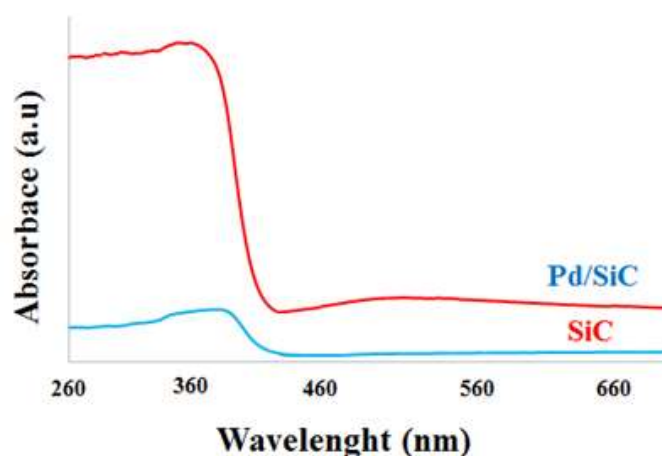
تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) از کاتالیست Pd/SiC به خوبی نشانده شدن پالادیوم بر روی بستر سیلیسیم کاربید در اندازه نانومتری را نشان می دهد (شکل A-B ۴). همانطور که در تصاویر مشاهده می شود نانوذرات پالادیوم تقریباً به صورت کروی و همگن بر بستر سیلیسیم کاربید توزیع شده است. همچنین تصاویر FE-SEM (شکل B ۴) نشان می دهند که کاتالیست دارای یک مورفولوژی صفحه ای هست، که باعث افزایش مساحت سطح و توزیع یکنواخت سایت های فعال میشود که تاثیر زیادی بر افزایش جذب نور و فعالیت کاتالیست می گذارد.



شکل ۴. (A) تصویر TEM کاتالیست Pd/SiC ، (B) تصویر FE-SEM کاتالیست Pd/SiC.

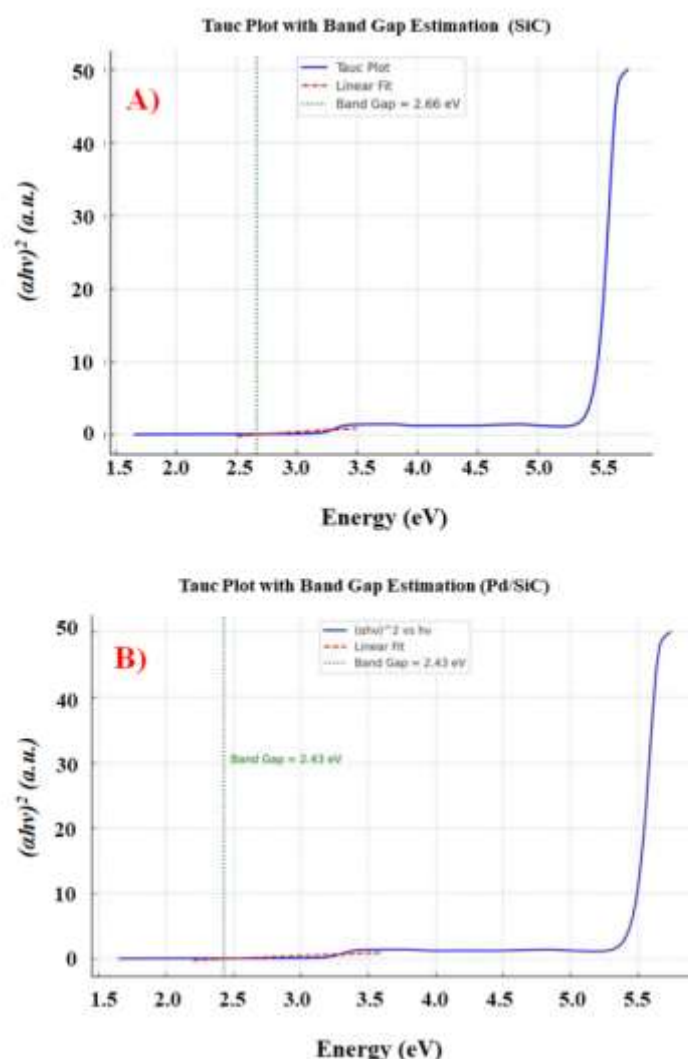
۳-۶- مطالعات طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Visible)

عملکرد جذب نور فوتوکاتالیست Pd/SiC با استفاده از طیف جذبی طیف سنجی مرئی-فرابنفش مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۵ طیف‌های جذب UV-Vis از SiC خالص و فوتوکاتالیست Pd/SiC را نشان می‌دهد. پس از بارگذاری نانوذرات Pd، ویژگی کلی جذب UV و نور مرئی فوتوکاتالیست به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده این است که انرژی نور به شکل بهتری قابل استفاده است. در ناحیه نور مرئی با طول موج ۴۰۰ تا ۴۵۰ نانومتر، فوتوکاتالیست Pd/SiC جذب نوری قوی را نشان می‌دهد، بنابراین نور در این دامنه طول موج بیشترین سهم را در واکنش دارد (شکل ۵).



شکل ۵. طیف سنجی مرئی-فرابنفش مربوط به SiC و Pd/SiC.

علاوه بر این، پهنای باند نوری با استفاده از نمودارهای Tauc با $(\alpha h\nu)^2$ ($n = 1$) برای پهنای باند مستقیم در برابر $h\nu$ از داده‌های جذب طیف‌های مرئی-فرابنفش (شکل ۶) تجزیه و تحلیل شد [۳۰-۳۲]. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، حضور پالادیوم در کاتالیست منجر به کاهش انرژی پهنای باند در مقایسه با سیلیسیم کاربید خالص شد که نشان‌دهنده نقش مهم نانوذرات پالادیوم است. پهنای باند سیلیسیم کاربید را می‌توان 2.66 eV تعیین کرد که با گزارش‌ها [۳۰-۳۲] مطابقت دارد. پهنای باند Pd/SiC به 2.43 eV کاهش می‌یابد، که می‌تواند منجر به افزایش جذب نور در ناحیه مرئی شود.



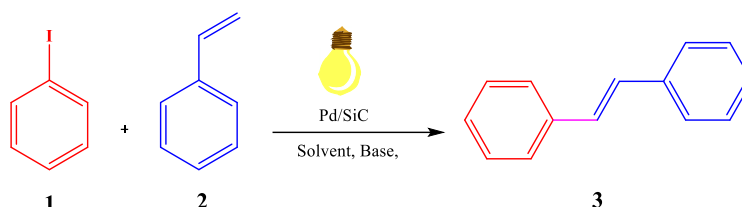
شکل ۶ نمودار تائوک مربوط به SiC (A) و Pd/SiC (B)

۳-۷- بررسی فعالیت فتوکاتالیستی Pd/SiC برای تشکیل پیوند کربن-کربن

فعالیت کاتالیست Pd/SiC برای واکنش هک بین استایرن و یدو بنزن مورد مطالعه قرار گرفت. از آنجا که این سیستم کاتالیستی به اکسیژن حساس نیست، واکنش ها تحت اتمسفر هوا انجام شد. به منظور بهینه سازی شرایط واکنش استایرن (۱) و یدو بنزن (۲) به عنوان مواد اولیه انتخاب شدند. نتایج تجربی در جدول ۱ آورده شده است. بر طبق این جدول واکنش بدون حضور کاتالیست در حلال CH_3CN همچنین دما و فشار محیط تحت نور مرئی (لامپ ۱۲ وات LED سفید، طول موج در محدوده ۴۰۰-۷۵۰ نانومتر) گذاشته شد که بازده ۵ درصدی را پس از گذشت ۲۴ ساعت نشان داد این مشاهدات نشان می دهد که حضور کاتالیست برای انجام واکنش ضروریست پس مقدار کاتالیست Pd/SiC بهینه سازی شد (جدول ۱، ردیف ۱-۵). در حضور ۰.۳ g کاتالیست بهترین نتیجه حاصل شد (جدول ۱، ردیف ۴). همچنین واکنش در تاریکی و بدون نور گذاشته شد که بازده ناچیزی را پس از گذشت ۲۴ ساعت نشان داد این مشاهدات نشان می دهد که حضور نور برای انجام واکنش ضروری است (جدول ۱، ردیف ۶). سپس نوع و مقدار باز بهینه شد، بر اساس این نتایج سزیم کربنات (Cs_2CO_3) بهتر از بازهای دیگر بود

(جدول ۱، ردیف ۴، ۷-۱۰). همچنین از حلال های مختلف برای بهینه سازی سیستم استفاده شد، در حالی که سایر شرایط واکنش بدون تغییر باقی ماند. حلال های آپروتیک و پروتیک از جمله H_2O ، EtOH ، MeOH ، CH_3CN ، DMF ، DMSO و CHCl_3 مورد بررسی قرار گرفتند، در این میان حلال آپروتیک قطبی DMF بهترین کارایی را نشان داد (جدول ۱، ردیف ۱۱-۱۷). همچنین به منظور درک مکانیسم واکنش، مجموعه ای از آزمایش های کنترلی انجام شد. (۲، ۶، ۶-۲-تترا متیل پیریدین-۱-یل) اکسیل^۱ (TEMPO) یک رادیکال پایدار هست که از عوامل به دام انداختن الکترون می باشد که می تواند الکترون ها را از نانوذرات پالادیوم یا باند هدایت SiC جذب کند. وقتی ۲ میلی مول TEMPO به محیط واکنش اضافه شد، بازده واکنش تشکیل پیوند کربن-کربن بسیار کاهش یافت (جدول ۱، ردیف ۱۸). همچنین وقتی تری اتانول آمین (TEA) به عنوان یک دهنده الکترون به حفره های تولید شده روی سطح نانو ذرات، به محیط واکنش اضافه شد پیشرفتی در واکنش مشاهده نشد. این پدیده ها نشان می دهند که واکنش بدون کاهش الکترون ها یا اکسیداسیون حفره ها امکان پذیر نیست (جدول ۱، ردیف ۱۹).

همچنین برای درک بهتر کارایی فتوکاتالیست، واکنش تحت نور خورشید گذاشته شد این واکنش به مدت ۱۰ ساعت، طی ۳ روز در زیر نور خورشید مورد آزمایش قرار گرفت، که بعد از گذشت ده ساعت واکنش در زیر نور مستقیم خورشید بازده حدود ۴۷ درصد مشاهده گردید، که نشان دهنده عملکرد خوب فتوکاتالیست Pd/SiC و پیشرفت واکنش تشکیل کربن-کربن در زیر نور خورشید می باشد (جدول ۱، ردیف ۲۰).

جدول ۱- بهینه سازی شرایط واکنش^{الف}

ردیف	مقدار کاتالیست (گرم)	(حلال ۱ میلی لیتر)	باز (یک میلی مول)	بازده ^ب (%)
۱	-	استونیتریل	پتاسیم کربنات	۰
۲	۰,۰۱	استونیتریل	پتاسیم کربنات	۴۳
۳	۰,۰۲	استونیتریل	پتاسیم کربنات	۵۴
۴	۰,۰۳	استونیتریل	پتاسیم کربنات	۶۶
۵	۰,۰۴	استونیتریل	پتاسیم کربنات	۶۹
۶ ^ب	۰,۰۳	استونیتریل	پتاسیم کربنات	-
۷	۰,۰۳	استونیتریل	-	۱۰
۸	۰,۰۳	استونیتریل	سزیم کربنات	۸۶
۹	۰,۰۳	استونیتریل	سدیم هیدروکسید	۳۸
۱۰	۰,۰۳	استونیتریل	پتاسیم فسفات	۵۳
۱۱	۰,۰۳	-	سزیم کربنات	-

^۱ 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl

۷۶	سزیم کربنات	دی متیل سولفوکسید	۰,۰۳	۱۲
۹۰	سزیم کربنات	N,N -دی متیل فرمالید	۰,۰۳	۱۳
۶۵	سزیم کربنات	کلروفرم	۰,۰۳	۱۴
۳۶	سزیم کربنات	آب	۰,۰۳	۱۵
۲۷	سزیم کربنات	اتانول	۰,۰۳	۱۶
۳۵	سزیم کربنات	متانول	۰,۰۳	۱۷
۱۰	سزیم کربنات	N,N -دی متیل فرمالید	۰,۰۳	۱۸ ^ت
۱۰	سزیم کربنات	N,N -دی متیل فرمالید	۰,۰۳	۱۹ ^ت
۴۷	سزیم کربنات	N,N -دی متیل فرمالید	۰,۰۳	۲۰ ^ع

الف شرایط واکنش: یدوبزن (۱ میلی مول)، استایرن (۱ میلی مول)، حلال، کاتالیست، باز، زمان ۱۲ ساعت و تحت نور مرئی (لامپ ۱۲ وات LED سفید، طول موج در محدوده ۴۰۰-۷۵۰ نانومتر) ^ب بهره واکنش مربوط به محصولات خالص سازی شده می باشد. ^ج بدون نور ^ت افزودن TEMPO ^ث با TEA ^ع تحت نور خورشید.

در ادامه از نانو کاتالیست تهیه شده در واکنش هک با استفاده از استایرن و آریل هالیدهای (Br, I, Cl) مختلف در شرایط بهینه استفاده شد جدول ۲. تمام واکنش ها با استفاده از N,N -دی متیل فرمالید به عنوان حلال، پالادیوم / سیلیسیم کاربرد (۰,۰۳ گرم) به عنوان کاتالیست و سزیم کربنات (یک میلی مول) به عنوان باز در دما و فشار محیط تحت نور مرئی انجام شد و راندمان خوب از مشتقات آلکنی مربوطه بدست آمد. بهره محصولات برای آریل هالیدها با استخلافهای الکترون کشنده و الکترون دهنده متفاوت بود. همچنین آریل یدیدها نسبت به آریل برماید (جدول ۲، ردیف ۱-۹) و کلرایدها (جدول ۲، ردیف ۱۰-۱۵) حاوی گروه های الکترون دهنده و کشنده واکنش پذیری بهتری نشان دادند. انجام این واکنش با استفاده از آریل هالیدهای غیر فعال مانند فلئورو بنزن با بهره مطلوبی همراه نبود (جدول ۲، ردیف ۱۶) علت آن می تواند طول پیوند کوتاه کربن-فلئور در فلئورو بنزن باشد که مانع از ورود راحت پالادیوم به این پیوندها می شود.

جدول ۲. واکنش جفت شدن هک بین آریل هالیدها و استایرن در حضور کاتالیست پالادیوم / سیلیسیم کاربرد الف

بازده ^ب	محصول	آریل هالید	ردیف
۹۰			۱
۹۱			۲
۹۵			۳
۶۲			۴

۵			۷۶
۶			۷۲
۷			۶۵
۸			۸۳
۹			۸۱
۱۰			۸۵
۱۱			۶۱
۱۲			۶۵
۱۳			۴۳
۱۴			۲۵

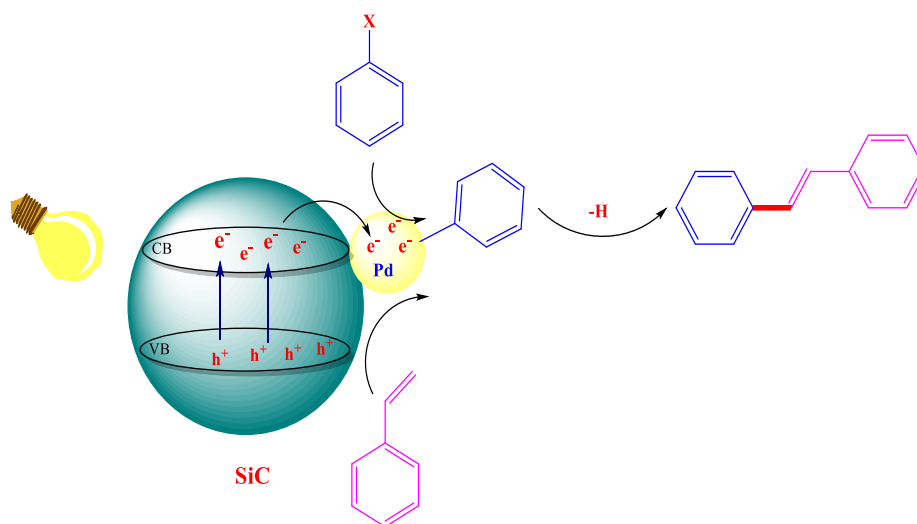
الف شرایط واکنش: آریل هالید (۱ میلی مول)، استایرن (۱ میلی مول)، N,N -دی متیل فرمالید (۱ میلی لیتر)، Pd/SiC (۰.۳ g)، سزیم کربنات (۱ میلی مول) زمان ۱۲ ساعت، تحت نور مرئی (لامپ ۱۲ وات LED سفید، طول موج در محدوده ۴۰۰-۷۵۰ نانومتر).
 ب بهره واکنش مربوط به محصولات خالص سازی شده می باشد.

نیمه عمر کاتالیست و قابلیت بازیافت آن یکی از مهمترین ویژگی هایی می باشد که در زمینه کاربرد عملی سیستم های هتروژنی باید مورد توجه گیرد بخصوص وقتی که در کاتالیست های هتروژنی از فلزات گران بها استفاده می شود. در این راستا آزمایشی شامل تراکم استایرن و یدو بنزن به عنوان واکنش الگو با استفاده از این کاتالیست طراحی شد. کاتالیست بطور رضایت بخشی ۵ بار متوالی در این واکنش بکار گرفته شده و بدون کاهش چشمگیری در فعالیت کاتالیستی بدست آمد (شکل ۷).



شکل ۷. بازیافت کاتالیست Pd/SiC

با تابش نور بر روی نانوذرات سیلیسیم کاربید الکترون ها برانگیخته شده و از باند ظرفیت به باند هدایت سیلیسیم کاربید منتقل و تولید الکترون-حفره می کنند. سپس الکترون های برانگیخته شده به سطح پالادیوم منتقل و باعث افزایش طول عمر الکترون-حفره می شود. الکترون های برانگیخته شده در مرحله اول می توانند به اتم های ید منتقل شوند و پیوند C-I را شکسته و یک کمپلکس Ar-Pd-I تشکیل دهند. این کمپلکس به عنوان یک واسطه در واکنش هک عمل می کند. آلکن ها به کمپلکس Ar-Pd-I اضافه می شوند و یک پیوند جدید C-C تشکیل می دهند. این مرحله معمولاً با استفاده از مکانیزم های انتقال بار و هماهنگی بین آلکن و کمپلکس Pd انجام می شود. پس از تشکیل محصول C-C، حذف β -هیدروژن از آلکن ها یا سایر گروه های جانبی ممکن است رخ دهد که منجر به تولید محصولات نهایی می شود. یک مکانیزم شماتیک از واکنش فتوکاتالیستی هک در شکل ۸ نشان داده شده است [۲۸، ۳۳-۳۵].



شکل ۸. مکانیزم پیشنهادی برای واکنش جفت شدن هک.

به منظور مقایسه عملکرد کاتالیست سنتز شده با سایر گزارش ها، جدول ۳ ارائه شده است همانطور که مشاهده می کنید، در مقایسه با سایر گروه هایی که این نوع واکنش ها را ارزیابی کرده اند، کاتالیست تهیه شده عملکرد مناسبی، تحت نور مرئی و در شرایط واکنش ملایم نشان می دهد.

جدول ۳. مقایسه فعالیت کاتالیزوهای مختلف در واکنش هک

ردیف	کاتالیست	شرایط واکنش	بازده	رفرنس
۱	Pd/SiC	Pd/SiC (0.03 g), Cs ₂ CO ₃ , DMF (1 mL), 12 W white LED, 25 °C, 12 h.	۹۵	این کار
۲	AuPd/ZrO ₂	AuPd/ZrO ₂ , catalyst 50 mg, sodium acetate (AcONa) ₃ mmol, DMF 10 mL, visible-light, 40 °C, 20 h.	۹۳	۳۳
۳	CuPd/TiN	CuPd/TiN (Cu: Pd = 3:2, 50 mg), AcONa, DMF (4 mL), 50 °C, 1 atm N ₂ , 12 h, Visible light irradiation	۹۶	۳۴
۴	Pd(dba) ₂ /CdS QDs	Cs ₂ CO ₃ , 0.125 μmol of Pd(dba) ₂ , 0.375 μmol of Xant phos, and 0.0125 μmol of CdS QDs in 1 mL of benzene were illuminated with 390 nm blue LED under Ar(g) atmosphere at room temperature for 24 h.	۸۲	۳۵

در این پژوهش کاربرد یک نانو کاتالیست هتروژنی فعال پالادیوم دار شده بر روی بستر سیلیسیم کاربرد در واکنش هک ارایه شد. این نانوکاتالیست مزایای کاتالیست های هموزنی و هتروژنی را داشته و در واکنش های جفت شدن هک محصولات با بازده خوب در زمانی کم را بدست می دهد. سطح فعال بالا و حجم کلی حفرات مطلوب اندازه ذرات کاتالیست در مقیاس نانو و بازیافت ساده کاتالیست حداقل ۵ بار در چرخه (واکنش بدون کاهش قابل ملاحظه در فعالیت کاتالیستی) از مزایای این کاتالیست می باشد.

۴- تقدیر و تشکر

نویسنده مقاله از حمایت های مالی معاونت آموزشی و پژوهشی دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان صمیمانه تشکر می نماید.

۵- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Wu, J., Du, W., Zhang, L., Li, G., Xia, Z. (2024). Gold-Catalyzed Heck and Suzuki-Type Reactions: Challenges and Recent Advances. *European Journal of Organic Chemistry*, 27 (45), e202400793.
- [2] Zhao, C., Dong, C., Ma, W., Shi, L., Liu, D., Zhang, X., Cui, Z., Wang, Z., Fu, J. (2024). Cobalt-Catalyzed Regiodivergent Heck-Type Reaction of Simple Unactivated Alkenes. *ACS Catalysis*, 14 (19), 14475-14485.
- [3] Noroozi, N., Keshtgar, S. (2016). Pd-Catalyzed carbon bond formation reactions. *Applied Chemistry Today*, 11 (39), 115-132. (in persion).
- [4] Gao, S., Shi, L., Chang, L., Wang, B., Fu, J. (2021). Recent developments in Heck-type reaction of unactivated alkenes and alkyl electrophiles. *Synthesis*, 53 (05), 861-878.
- [5] Mohamadpour, F., Amani, A. M. (2024). Photocatalytic systems: reactions, mechanism, and applications. *RSC advances*, 14 (29), 20609-20645.

- [6] Ali, S. K., Althikrallah, H. A., Alluhaibi, M. S., Hawsawi, M. B., Hakami, O., Shariq, M., Hassan, D. A., Hussain, M. (2024). Electrochemical and photocatalytic synthesis of organic compounds utilizing a greener approach. a review. *Molecular Catalysis*, 559, 114087.
- [7] Samiee Paghaleh, P., Kolvari, E. (2023). Green and Environmentally Sustainable Fabrication of $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CuO-rGO@EosinY}$ as a Photocatalyst for the Synthesis of Xanthene Derivatives. *Applied Chemistry Today*, 18 (69), 85-100. (in persion)
- [8] Bitaraf. M., Amoozadeh, A., Asghari, M. (2025). Photocatalytic Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde over Visible Light Sensitized $\text{n-TiO}_2\text{-P25}$ as Photocatalyst. *Applied Chemistry Today*, 20 (77), 11-22. (in persion)
- [9] Tondkar Mobaraki, M., Mousavi, H. Z., Fallah Moafi, H., Moghadam, M. (2024). Synthesis of Zinc Oxide-based nanocomposites for photocatalytic removal of contaminant. *Applied Chemistry Today*, 19 (73), 73-90.
- [10] Bazyar, Z., Hosseini-Sarvari, M. (2024). On/Off O_2 switchable photocatalytic oxidative and protodecarboxylation of carboxylic acids. *The Journal of Organic Chemistry*, 84 (21), 13503-13515.
- [11] hang, L., Ran, J., Qiao, S. Z., Jaroniec, M. (2019). Characterization of semiconductor photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 48 (2), 5184-5206.
- [12] Li, X., Lin, S., Hu, R., Liang, P., Wu, Q., Yang, B., Lin, S., Xu, Q., Mei, J., Zou, J. (2025). Recent Progress in Visible-Light Photocatalysts Materials: Synthesis, Applications, Challenges, and Prospects. *Journal of Optics and Photonics Research*, 1 (3), 1-21.
- [13] Rana, S., Kumar, A., Dhiman, P., Mola, G., Sharma, G., Lai, C. (2023). Recent advances in photocatalytic removal of sulfonamide pollutants from waste water by semiconductor heterojunctions: a review. *Materials Today Chemistry*, 30, 101603.
- [14] Khan, M. A., Mutahir, S., Shaheen, I., Qunhui, Y., Bououdina, M., Humayun, M. (2025). Recent advances over the doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ in photocatalysis: A review. *Coordination Chemistry Reviews*, 522, 216227.
- [15] Elemike, E. E., Onwudiwe, D. C., Wei, L., Chaogang, L., Zhiwei, Z. (2019). Noble metal–semiconductor nanocomposites for optical, energy and electronics applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 201, 110106.
- [16] Hosseini-Sarvari, M., Bazyar, Z. (2018). Visible light driven photocatalytic cross-coupling reactions on nano Pd/ZnO photocatalyst at room-temperature. *ChemistrySelect*, 3 (6), 1898-1907.
- [17] Bazyar, Z., Hosseini-Sarvari, M. (2019). Au@ZnO Core–Shell: Scalable Photocatalytic Trifluoromethylation Using $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Na}$ as an Inexpensive Reagent under Visible Light Irradiation. *Organic Process Research & Development*, 23 (11), 2345-2353.
- [18] Jia, X., Zhao, J., Zhang, W., Fu, X., Long, J., Gu, Q., Gao, Z. (2022). Single-Atomic Pd Embedded 2D $\text{g-C}_3\text{N}_4$ Homogeneous Catalyst Analogues for Efficient LMCT Induced Full-Visible-Light Photocatalytic Suzuki Coupling. *ChemistrySelect*, 7 (40), 202202973.

- [19] Lu, S., Weng, B., Chen, A., Li, X., Huang, H., Sun, X., Feng, W., Lei, Y., Qian, Q., Yang, M. Q. (2021). Facet engineering of Pd nanocrystals for enhancing photocatalytic hydrogenation: modulation of the Schottky barrier height and enrichment of surface reactants. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (11), 13044-13054.
- [20] Guo, S., Cao, D., Xiao, P., Zhang, G., Wang, Q., Cui, P. (2022). Activating Pd nanoparticles on oxygen-doped g-C₃N₄ for visible light-driven thermocatalytic oxidation of benzyl alcohol. *Inorganic Chemistry*, 61 (39), 15654-15663.
- [21] Ma, X., Yuan, J., Mao, Y. (2024). Accelerating the design and screening of surface-functionalized monolayer SiC for photocatalytic water splitting and ultraviolet applications via machine learning. *Materials Today Chemistry*, 41, 102302.
- [22] Teng, C., Tang, Z., Li, F., Chen, Y., Zhu, J., Huang, Q., Song, Q., Zhang, L., Yuan, W. (2024). From waste to treasure: Synthesis of Ag₃PO₄/TiO₂/r-SiC composite photocatalysts with efficient photocatalytic performance using waste photovoltaic silicon wafers. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12 (3), 113012.
- [23] Rasheed, M. N., Naz, S., Zafar, M. S., Saeed, J., Marzouki, R. (2024). Exploring electrical conductivity, antibacterial efficacy, and photocatalytic activity in nanosilver-decorated β -SiC/graphene nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 318, 129166.
- [24] Sun, L., Wang, B., Wang, Y. (2019). A Schottky-junction-based platinum nanoclusters@ silicon carbide nanosheet as long-term stable hydrogen sensors. *Applied Surface Science*, 473, 641-648.
- [25] Jiao, Z., Zhai, Z., Guo, X., Guo, X. Y. (2015). Visible-light-driven photocatalytic Suzuki–Miyaura coupling reaction on Mott–Schottky-type Pd/SiC catalyst. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (6), 3238-3243.
- [26] Jiao, Z. F., Tian, Y.-M., Zhang, B., Hao, C.-H., Qiao, Y., Wang, Y. X., Qin, Y., Radius, U., Braunschweig, H., Marder, T. B. (2020). High photocatalytic activity of a NiO nanodot-decorated Pd/SiC catalyst for the Suzuki-Miyaura cross-coupling of aryl bromides and chlorides in air under visible light. *Journal of Catalysis*, 389, 517-524.
- [27] Mohammadi, E., Soleimani, E. (2024). Green and Facile Synthesis of Reduced Graphene Oxide-Silver Nanocomposite as a Visible Light Plasmonic Photocatalyst, *Applied Chemistry Today*, 19, 9-36
- [28] Hao, C., Wang, Y., Hu, S., Guo, X. (2023). Enhancement in Heck reaction by SiC supported Pd nanoparticles under visible light irradiation. *Applied Catalysis aA: General*, 663, 119326.
- [29] Li, Y., Chen, C., Li, J. T., Yang, Y., Lin, Z. M. (2011). Surface charges and optical characteristic of colloidal cubic SiC nanocrystals, *Nanoscale Research Letters*. 6, 451.
- [30] Oliveira, J.B., Morbec, J.M., Miwa, R.H. (2017). Mechanical and electronic properties of SiC nanowires: an ab initio study, *Journal of Applied Physics*. 121, 104302–104310.
- [31] Chen, Y.F., Soler, L., Armengol-Profitos, M., Xie, C.Y., Crespo, D., Llorca, J. (2022). Enhanced photoproduction of hydrogen on Pd/TiO₂ prepared by mechanochemistry, *Applied Catalysis B: Environment and Energy*. 309, 121275–121287.

- [32] Mbrouk, O., Fawzy, M., El-Shafey, H.M., Saif, M., Abdel Mottale, M.S.A., Hafez, H. (2023). Viable production of hydrogen and methane from polluted water using eco-friendly plasmonic Pd-TiO₂ nanocomposites, *RSC Advances*. 13, 770–780.
- [33] Wang, H., Wang, F., Li, X., Xiao, Q., Luo, W., Xu, J. (2023). In situ formation of electron - deficient Pd sites on AuPd alloy nanoparticles under irradiation enabled efficient photocatalytic Heck reaction. *Chinese Journal of Catalysis*, 46, 72 - 83.
- [34] Fan, X., Wang, F., Li, M., Meharban, F., Li, Y., Cui, Y., Li, X., Xu, J., Xiao, Q., L, Wei. (2025). Visible light excitation on CuPd/TiN with enhanced chemisorption for catalyzing Heck reaction. *Chinese Chemical Letters*. 36, 110299-110305.
- [35] Zhang, Z., Rogers, C. R., Weiss, E. A. (2019). Energy Transfer from CdS QDs to a Photogenerated Pd Complex Enhances the Rate and Selectivity of a Pd-Photocatalyzed Heck Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 142, 495–501.

