

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Eray ŞENLİ

**β -DİKETONAT TÜREVİ YENİ METAL KOMPLEKS SENTEZLERİ, BU
KOMPLEKSLERDEN, SÜPERKRİTİK KARBON DİOKSİT İÇERİSİNDE
ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP DESTEKLİ METAL NANOTANECİK
HAZIRLANMASI VE KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2015

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**β-DİKETONAT TÜREVİ YENİ METAL KOMPLEKS SENTEZLERİ, BU
KOMPLEKSLERDEN, SÜPERKRİTİK KARBON DİOKSİT İÇERİSİNDE
ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP DESTEKLİ METAL NANOTANECİK
HAZIRLANMASI VE KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Eray ŞENLİ

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 30/04/2015 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

Prof.Dr.Bilgehan GÜZEL
DANIŞMAN

Prof.Dr. Osman SERİNDAĞ
ÜYE

Prof.Dr. Ramazan ESEN
ÜYE

Prof.Dr.Selahattin SERİN
ÜYE

Prof.Dr. Mehmet TÜMER
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2009D19**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların
kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere
tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

β -DİKETONAT TÜREVİ YENİ METAL KOMPLEKS SENTEZLERİ, BU KOMPLEKSLERDEN, SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT İÇERİSİNDE ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP DESTEKLİ METAL NANOTANECİK HAZIRLANMASI VE KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Eray ŞENLİ

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
Yıl: 2015, Sayfa: 157

Jüri : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
: Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ
: Prof. Dr. Ramazan ESEN
: Prof. Dr. Selahattin SERİN
: Prof. Dr. Mehmet TÜMER

Bu tez kapsamında, β -diketonat gibi daha önce kullanıldığı bilinen komplekslerin yeni türevlerinin metal kompleksleri sentezlenerek öncül olarak kullanımları incelenmiştir. Literatürlerde nanotüp üzerinde oluşturulacak nano partiküllerin dağılımlarının düzgünlüğünde öncüllerin rol oynadığı, ancak bu konuda yapılan çalışmaların yetersiz olduğu bildirilmektedir. Bu amaçla projenin ilk aşamasında β -diketonat türevi ligantlar ve bu ligantların bakır (I), (II), paladyum (II), rodyum (I) kompleksleri sentezlenerek FT-IR, ^1H , ^{13}C ve ^{19}F NMR, gibi spektroskopik yöntemler ile elementel analiz verilerinden yararlanılarak yapıları aydınlatılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında sentezlenen komplekslerin süperkritik karbondioksitte çözünürlükleri 90°C sıcaklık ve 2200 psi basınçta incelenmiştir. Sentezlenen öncüllerin karbon nanotüp üzerinde metalik nanopartikül oluşturmada kullanılabilirlikleri, süperkritik karbondioksit çözücü ortamında hidrojen ile indirgeme yönteminden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. Metal nano partikül biriktirilmiş çok duvarlı karbon nano tüplerin yüzeyleri, X-ışınları kırınımı(XRD), transmisyon elektron mikroskopu (TEM) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. Projenin son aşamasında elde edilen nanotüp destekli metal katalizörlerin etkinlikleri, model bileşik olarak seçilen stirenin hidrojenasyon tepkimesi üzerinden denenmiştir. Denemeler 90°C sıcaklık, 2200 psi basınç ve 20, 40, 60, 90,120,150 dk. reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Dönüşüm oranları gaz kromatografisi (GC) ile belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: β -diketonat, Süper kritik Karbondioksit, Hidrojenasyon, Katalizör, Karbon Nanotüp

ABSTRACT

PhD THESIS

**THE PREPARATION AND DETERMINATION OF THE CATALYTIC
EFFECTIVENESS OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBE
SUPPORTED METALLIC NANO-PARTICLES USING NEW β -
DIKETONATE PRECURSORS IN A SUPERCRITICAL
CARBONDIOXIDE SOLUTION**

Eray ŞENLİ

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

Supervisor : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
Year: 2015, Pages: 157

Jury : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
: Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ
: Prof. Dr. Ramazan ESEN
: Prof. Dr. Selahattin SERİN
: Prof. Dr. Mehmet TÜMER

In this thesis, the testing of novel derivatives of previously reported complexes, such β -diketonate, as precursors. The first stage of this project includes the synthesis of acetylacetonate derivatives, and their copper(I), (II), palladium(II), and Rhodium(I) complexes. FT-IR, ^1H , ^{13}C and ^{19}F NMR spectroscopic methods and elemental analysis were used to determine their structures. In the second stage of the study, the solubility of the precursors in supercritical carbon dioxide at a temperature of 90°C and a pressure of 2200 psi was examined. Then the precursors were used in the deposition of the nanoparticle metals on carbon nanotubes in a supercritical carbon dioxide medium using a hydrogen reduction method. The nanoparticles that had been deposited on the surfaces of the multi-walled nanotubes were examined by X-Ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). In the final stage of the project, the catalytic activities of the nanotube-supported metal catalysts were tested in hydrogenation reactions using styrene as a model compound. The hydrogenation reactions were carried out at temperatures of 90°C and pressure of 2200psi. Each reaction was allowed to proceed for 20, 40, 60, 80, 90, 120, and 150 minutes. The conversion rate of these reactions was determined by gas chromatography.

Key Words: β -diketonate, Catalyst, Carbon Nanotube, Hydrogenation, Supercritical Carbondioxide, Metal catalyst

TEŞEKKÜR

Doktora tez alıŐmalarımnda maddi ve manevi her konuda desteğini, fikirlerini, deneyimlerini esirgemedi ve bize sunduğu tım laboratuvar imkânları ile bu tezin gerçekleŐmesinde en btyk pay sahibi olan danıŐmanım Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL 'e teŐekkürlerimi sunarım.

ÇalıŐmalarımnda deneyimlerinden ve bilgilerinden faydalandığım Prof. Dr. Osman SERİNDAG' a , Prof. Dr. Selahattin SERİN'e ve Prof. Dr. Ramazan ESEN'e, doktora çalıŐmalarım boyunca btyin imkânlarından faydalandığım Kimya blyümüne teşekkür ederim. Ayrıca laboratuvar çalıŐmalarım sırasında da yardımlarını esirgemeyen Asım EğİTMEN, Fatma ULUSAL ve Burcu DARENDERELİ 'ye teşekkür ederim.

Maddi ve manevi fedakârlıkları ile bugünlere gelmemde en btyk pay sahibi olan ve akademik çalıŐmalarım süresince her konuda destek olan annem Seher ŞENLİ 'ye ,babam Ahmet ŞENLİ 'ye ve eŐim Didem Derya ŞENLİ 'ye sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER	SAYFA
ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XIV
1. GİRİŞ	1
1.1. Katalizörler	3
1.1.1. Homojen ve Heterojen Katalizör Sistemleri.....	4
1.1.2. Katı Destekli Katalizörler	7
1.1.3. Destek Katısı Olarak Kullanılan Maddeler.....	8
1.2. Süper Kritik Akışkanlar ve scCO ₂ 'nin Özellikleri	10
1.2.1. Süper Kritik Akışkanların Kullanım Alanları.....	12
1.2.2. scCO ₂ 'de Çözünebilen Ligand Türleri	13
1.3. β-diketonlar	17
1.4. Nanoteknoloji	18
1.5. Metallerin Katı Yüzeyine Depozisyonu	20
1.5.1. Elektrokimyasal Depozisyon	21
1.5.2. Kimyasal İndirgenmeyle Depozisyon.....	21
1.5.2.1. Organik Çözücü Ortamında Depozisyon.....	22
1.5.2.2. scCO ₂ Ortamında Depozisyon	23
1.6. Hidrojenasyon	24
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	27
3. MATERYAL VE METOD	37
3.1. Materyal.....	37
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	37
3.1.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemler.....	39
3.2. Metod	40

3.2.1. β -Diketonat Türevi Metal Komplekslerinin Sentezi.....	41
3.2.1.1. Bis(3,5-heptandionato) Cu(II) [Cu(hac) ₂] kompleks eldesi.....	41
3.2.1.2. Bis(3,5-heptandionato) Pd(II)[Pd(hac) ₂] kompleks eldesi	42
3.2.1.3. Bis(1,1,1-trifloro-5,5-dimetil-2,4 heksandionato) Paladyum(II) [Pd(tfdmh) ₂] kompleks eldesi.....	43
3.2.1.4. Bis(1,1,1,5,5,6,6,6 - octafloro- 2,4 heksandionato) Paladyum (II) [Pd(ofdh) ₂] kompleksinin eldesi	44
3.2.1.5. Bis(2,6-dimetil- 3,5-heptandionato) paladyum(II) [Pd(dmhd) ₂] kompleks eldesi	45
3.2.1.6. Bis(2,6-dimetil- 3,5-heptandionato) bakır(II) [Cu(dmhd) ₂] kompleks eldesi	46
3.2.1.7. (1,5 siklooktadien) (3,5-heptandionato) Bakır(I) kompleks eldesi	47
3.2.1.8. (1,5 siklooktadien)(3,5 heptandionato)Rodyum(I) kompleksinin eldesi.....	48
3.2.1.9. (1,5 siklooktadien) (1,1,1,5,5,6,6,6 - octafloro- 2,4 heksan- dionato) Rodyum (I) kompleksinin eldesi.....	49
3.2.1.10. (1,5 siklooktadien)(1,1,1-trifloro-5,5-dimetil-2,4 hexandionato) Rodyum(I) kompleksinin eldesi	50
3.2.1.11. (1,5 siklooktadien)(2,6-dimetil-3,5 heptandionato) Rodyum(I) kompleksinin eldesi	51
3.2.1.12. (1,5 siklooktadien)(2,6-dimetil-3,5 heptandionato) Bakır(I) kompleksinin eldesi	52
3.2.2. Sentezlenen Öncüllerin scCO ₂ İçerisinde Çözünürlüklerinin İncelenmesi	52
3.2.3. Karbon Nano Tüp Üzerinde Metalik Nano Partiküllerin Oluşturulması	53
3.2.4. Karbon Nano Tüp Üzerinde Oluşturulan Nano Partiküllerin Katalitik Etkinliklerinin Belirlenmesi	54

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	57
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu	57
4.1.1. Bis(3,5-heptandionato) Cu(II) [Cu(hac) ₂] Bileşiğinin Karakterizasyonu	57
4.1.2. Bis(3,5-heptandionato) Pd(II) [Pd(hac) ₂] Bileşiğinin Karakterizasyonu	58
4.1.3. Bis(1,1,1-trifloro-5,5-dimetil-2,4 heksandionato) Pd(II) [Pd(tfdmh) ₂] Bileşiğinin Karakterizasyonu	60
4.1.4. Bis(1,1,1,5,5,6,6,6-oktafloro-2,4 heksandionato) Pd(II) [Pd(ofdh) ₂] Bileşiğinin Karakterizasyonu	61
4.1.5. Bis(2,6-dimetil-3,5-heptandionato) Pd(II) [Pd(dmhd) ₂] Bileşiğinin Karakterizasyonu	61
4.1.6. Bis(2,6-Dimetil-3,5-Heptandionato) Cu(II) [Cu(dmhd) ₂] Bileşiğinin Karakterizasyonu	61
4.1.7. (1,2,5,6-ETA-1,5-Siklooktadien) (3,5-Heptandionato) Bakır(I) [Cu(COD)(hac)] Bileşiğinin Karakterizasyonu	61
4.1.8. (1,2,5,6-ETA-1,5-Siklooktadien) (3,5-Heptandionato) Rodyum(I) [Rh(COD)(hac)] Bileşiğinin Karakterizasyonu	61
4.1.9. (1,2,5,6-ETA-1,5-Siklooktadien)(1,1,1,5,5,6,6,6-Oktafloro-2,4 Heksandionato) Rodyum(I)[Rh(COD)(ofdh)] Bileşiğinin Karakterizasyonu	62
4.1.10. (1,2,5,6-ETA-1,5-Siklooktadien)(1,1,1-Trifloro-5,5-Dimetil-2,4 Heksandionato) Rodyum(I)[Rh(COD)(tfdmh)] Bileşiğinin Karakterizasyonu	63
4.1.11. (1,2,5,6-ETA-1,5-Siklooktadien)(2,6-Dimetil-3,5-Heptandionato) Rodyum(I) [Rh(COD)(dmhd)] Bileşiğinin Karakterizasyonu	63
4.1.12. (1,2,5,6-ETA-1,5-Siklooktadien)(2,6-Dimetil-3,5-Heptandionato) Bakır(I) [Cu(COD)(dmhd)] Bileşiğinin Karakterizasyonu	64
4.2. Sentezlenen Metal Kompleklerin(Öncül) scCO ₂ İçerisinde Çözünürlükleri	64

4.3. Karbon Nanotüp Destekli Metalik Nanopartiküllerinin	
Yüzey Analizleri.....	65
4.3.1. XRD,HR-TEM ve SEM-EDX Görüntülerinin Yorumlanması	65
4.3.2. MW-CNT Üzerine Pd(ofdh) ₂ Depozisyonu	69
4.3.3. MW-CNT Üzerine Cu(dmdh) ₂ Depozisyonu.....	72
4.3.4. MW-CNT Üzerine Pd(tfdmh) ₂ Depozisyonu	75
4.3.5. MW-CNT Üzerine Pd(hac) ₂ Depozisyonu	78
4.3.6. MW-CNT Üzerine Cu(hac) ₂ Depozisyonu.....	82
4.3.7. MW-CNT Üzerine Pd(dmhd) ₂ Depozisyonu.....	85
4.3.8. MW-CNT Üzerine Rh(COD)(ofdh) Depozisyonu	88
4.3.9. MW-CNT Üzerine Rh(COD)(dmhd) Depozisyonu	91
4.3.10. MW-CNT Üzerine Cu(COD)(dmhd) Depozisyonu	94
4.3.11. MW-CNT Üzerine Rh(COD)(tfdmh) Depozisyonu.....	98
4.3.12. MW-CNT Üzerine Rh(COD)(hac) Depozisyonu.....	101
4.3.13. MW-CNT Üzerine Cu(COD)(hac) Depozisyonu.....	104
4.4. Karbon Nanotüp Üzerinde Oluturulan Nanopartiküllerin Katalitik	
Özelliklerinin Araştırılması Belirlenmesi	108
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	111
KAYNAKLAR	115
ÖZGEÇMİŞ	121
EKLER.....	122

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması	6
Çizelge 1.2. Homojen ve heterojen katalizörler arasındaki farklar.....	6
Çizelge 1.3. Bazı süperkritik akışkanların kritik değerleri ve özellikler.....	12
Çizelge 4.1. Komplekslerin çözünürlük sonuçları	65
Çizelge 4.2. Pd(ofdh) ₂ 'nin XRD verileri.....	70
Çizelge 4.3. Pd(ofdh) ₂ 'nin SEM-EDX(point) verileri.....	72
Çizelge 4.4. Cu(dmhd) ₂ 'nin XRD verileri.....	73
Çizelge 4.5. Cu(dmhd) ₂ 'nin SEM-EDX(point) verileri	75
Çizelge 4.6. Pd(tfdmh) ₂ 'nin XRD verileri.....	76
Çizelge 4.7. Pd(tfdmh) ₂ 'nin SEM-EDX(point) verileri	78
Çizelge 4.8. Pd(hac) ₂ 'nin XRD verileri.....	79
Çizelge 4.9. Pd(hac) ₂ 'nin SEM-EDX(point) verileri	81
Çizelge 4.10. Cu(hac) ₂ 'nin XRD verileri	83
Çizelge 4.11. Cu(hac) ₂ 'nin SEM-EDX(point) verileri	84
Çizelge 4.12. Pd(dmhd) ₂ 'nin XRD verileri	86
Çizelge 4.13. Pd(dmhd) ₂ 'nin SEM-EDX(point) verileri	87
Çizelge 4.14. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(ofdh)'nin XRD verileri	89
Çizelge 4.15. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(ofdh)'nin EDX-Point verileri.....	90
Çizelge 4.16. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(dmdh)'nin XRD verileri	92
Çizelge 4.17. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(dmdh)'nin EDX-Point verileri	94
Çizelge 4.18. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(dmdh)'nin XRD verileri	95
Çizelge 4.19. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(dmdh)'nin EDX-Point verileri.....	97
Çizelge 4.20. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(tfdmh)'nin XRD verileri	99
Çizelge 4.21. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(tfdmh)'nin EDX-Point verileri	100
Çizelge 4.22. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(hac)'nin XRD verileri	102
Çizelge 4.23. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(hac)'nin EDX-Point verileri	103
Çizelge 4.24. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(hac)'nin XRD verileri	105
Çizelge 4.25. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(hac)'nin EDX-Point verileri	107

Çizelge 4.26. MW-CNT üzerine adsorplanmış Pd taneciklerinin Stirenin dönüşümüne etkisi.....	109
Çizelge 4.27. MW-CNT üzerine adsorplanmış Cu taneciklerinin Stirenin dönüşümüne etkisi.....	109
Çizelge 4.28. MW-CNT üzerine adsorplanmış Rh taneciklerinin Stirenin dönüşümüne etkisi.....	109

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Bir reaksiyon katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarda potansiyel enerji değişimi	3
Şekil 1.2. Homojen katalizörlerin heterojen desteklere tutturulmasına örnekler	10
Şekil 1.3. CO ₂ 'nin P,T-diyagramı	10
Şekil 1.4. CO ₂ 'in süperkritik akışkan hale geçişinin şematik gösterimi	12
Şekil 1.5. β-diketonat'ın enol ve enolat formları	18
Şekil 1.6. β-diketonat'ın keto ve enol tautomerizmi	18
Şekil 1.7. Çözücü ortamında kimyasal indirgemeyele depozisyon işleminin şematik gösterimi	22
Şekil 1.8. Olefin hidrojenasyonun şematik gösterimi	24
Şekil 1.9. ScCO ₂ ortamında hidrojenasyon reaksiyon sistemi	25
Şekil 2.1. Güzel ve ark. sentezlediği [(COD) ₂ Rh] ⁺ BARF kompleksi	27
Şekil 2.2. Ji Young ve ark.larının sentezlemiş oldukları AOT'un florlu türevi	28
Şekil 2.3. Cu(I) ile hazırlanan öncüller (hfac:hekzafloroasetilasetonat)	32
Şekil 2.4. Paladyum yerleştirilmiş çok duvarlı nanotüplerin TEM görüntüsü	32
Şekil 2.5. Cu/silika nano partiküllerinin TEM ve XRD görüntüleri	33
Şekil 2.6. ScCO ₂ 'de depozisyon yönteminin şematik gösterimi	34
Şekil 2.7. ScCO ₂ 'deki Pd(hfac) ₂ ve Ni(hfac) ₂ •2H ₂ O'in çözünürlükleri	35
Şekil 2.8. ScCO ₂ 'de çözünürlük Çalışmalarının gerçekleştirildiği yüksek basınç sistemi	35
Şekil 3.1. Bis(3,5-heptandionato) bakır(II) Sentezi	41
Şekil 3.2. Bis(3,5-heptandionato) paladyum(II) Sentezi	42
Şekil 3.3. Bis(1,1,1-trifloro-5,5-dimetil-2,4 heksandionato) Pd(II) Sentezi	43
Şekil 3.4. Bis(1,1,1,5,5,6,6,6-octafloro-2,4-heksandionato) Pd(II) Sentezi	44
Şekil 3.5. Bis(2,6-dimetil-3,5-heptandionato) Pd(II) kompleksi	45
Şekil 3.6. Bis(2,6-dimetil-3,5-heptandionato) Cu(II) kompleksi	46
Şekil 3.7. (1,5-siklooktadioen)(3,5-heptandionato) Cu(I) kompleksi	48
Şekil 3.8. (1,5-siklooktadioen)(3,5-heptandionato) Rh(I) kompleksi	48

Şekil 3.9. (1,5-siklooktadioen)(1,1,15,5,6,6,6-octafloro-2,4-hekzandionato) Rh(I) kompleksi	49
Şekil 3.10. (1,5-siklooktadioen)(1,1,1-trifloro-5,5-dimetil-2,4-hekzandionato) Rh(I) kompleksi	50
Şekil 3.11. (1,5-siklooktadioen)(2,6-dimetil-3,5-heptandionato)Rh(I) kompleksi	51
Şekil 3.12. (1,5-siklooktadioen)(2,6-dimetil-3,5-heptandionato)Cu(I) kompleksi	52
Şekil 3.13. Çözünürlük çalışmalarının yapıldığı düzenek.....	53
Şekil 3.14. Katı destek üzerine metal partikül oluşturmada kullanılacak düzenek	54
Şekil 3.15. Hidrojenasyon reaksiyonu.....	55
Şekil 3.16. Hidrojenasyon işleminde kullanılacak düzenek.....	55
Şekil 4.1. Hac Ligantının keto ve enolik formlar	57
Şekil 4.2. [Cu(acac) ₂] IR spektrumu ve [Cu(hac) ₂] IR spektrumu.....	58
Şekil 4.3. 1,1,1-trifloro asetil asetonat magnezyum(II) ile 1,1,1-5,5- triflorodimetil hekzandionato paladyum(II) ¹³ C NMR spektrumları.....	60
Şekil 4.4. (1,2,5,6,-ETA-1,5-siklooktadien)(2,4-pentandionato) Rodyum(I) ile (1,2,5,6,-ETA-1,5-siklooktadien)(3,5-pentandionato) Rodyum(I) IR spektrumları	62
Şekil 4.5. Erkey ve ark., Pd nanopartiküllerinin XRD görüntüsü	66
Şekil 4.6. Cabanas ve ark., Cu nanopartiküllerinin XRD görüntüsü	66
Şekil 4.7. Wei ve ark., Cu nanopartiküllerinin XRD görüntüsü	67
Şekil 4.8. Fenk ve ark., Cu nanopartiküllerinin XRD görüntüsü	67
Şekil 4.9. Park ve ark., Rh nanopartiküllerinin XRD görüntüsü.....	67
Şekil 4.10. Arrigaa ve Ark., PdCo/MWCNT SEM (A) ve EDX(B) görüntüsü	68
Şekil 4.11. Cu-CNT: (I) 5 vol.% CNT, (II) 15 vol.% CNT (III,IV) EDX point görüntüsü (K. Rajkumar, S. Aravindan, 2011)	68
Şekil 4.12. MW-CNT HR-TEM görüntüsü ve Cu kaplı MW-CNT TEM görüntüsü(S. Aravindan, K. Rajkumar,2011)	69
Şekil 4.13. MW-CNT üzerindeki Pd(ofdh) ₂ 'nin XRD görüntüsü.....	70
Şekil 4.14. MW-CNT üzerindeki Pd(ofdh) ₂ 'nin SEM görüntüsü	71
Şekil 4.15. MW-CNT üzerindeki Pd(ofdh) ₂ 'nin EDX-mapping görüntüsü.....	71

Şekil 4.16. MW-CNT üzerindeki Pd(ofdh) ₂ 'nin EDX-point görüntüsü	72
Şekil 4.17. MW-CNT üzerindeki Cu(dmhd) ₂ 'nin XRD görüntüsü.....	73
Şekil 4.18. MW-CNT üzerindeki Cu(dmhd) ₂ 'nin SEM görüntüsü.....	74
Şekil 4.19. MW-CNT üzerindeki Cu(dmhd) ₂ 'nin EDX-mapping görüntüsü	74
Şekil 4.20. MW-CNT üzerindeki Cu(dmhd) ₂ 'nin EDX-point görüntüsü	74
Şekil 4.21. MW-CNT üzerindeki Pd(tfdmh) ₂ 'nin XRD görüntüsü.....	76
Şekil 4.22. MW-CNT üzerindeki Pd(tfdmh) ₂ 'nin SEM görüntüsü.....	77
Şekil 4.23. MW-CNT üzerindeki Pd(tfdmh) ₂ 'nin EDX-mapping görüntüsü	77
Şekil 4.24. MW-CNT üzerindeki Pd(tfdmh) ₂ 'nin EDX-point görüntüsü	78
Şekil 4.25. MW-CNT üzerindeki Pd(hac) ₂ 'nin XRD görüntüsü.....	79
Şekil 4.26. MW-CNT üzerindeki Pd(hac) ₂ 'nin SEM görüntüsü.....	80
Şekil 4.27. MW-CNT üzerindeki Pd(hac) ₂ 'nin EDX-mapping görüntüsü	80
Şekil 4.28. MW-CNT üzerindeki Pd(hac) ₂ 'nin EDX-point görüntüsü	81
Şekil 4.29. MW-CNT üzerindeki Pd(hac) ₂ 'nin TEM görüntüsü.....	81
Şekil 4.30. MW-CNT üzerindeki Cu(hac) ₂ 'nin XRD görüntüsü	82
Şekil 4.31. MW-CNT üzerindeki Cu(hac) ₂ 'nin SEM görüntüsü	83
Şekil 4.32. MW-CNT üzerindeki Cu(hac) ₂ 'nin EDX-mapping görüntüsü.....	84
Şekil 4.33. MW-CNT üzerindeki Cu(hac) ₂ 'nin EDX-point görüntüsü.....	84
Şekil 4.34. MW-CNT üzerindeki Pd(dmhd) ₂ 'nin XRD görüntüsü.....	85
Şekil 4.35. MW-CNT üzerindeki Pd(dmhd) ₂ 'nin SEM görüntüsü	86
Şekil 4.36. MW-CNT üzerindeki Pd(dmhd) ₂ 'nin EDX-mapping görüntüsü.....	87
Şekil 4.37. MW-CNT üzerindeki Pd(dmhd) ₂ 'nin EDX-point görüntüsü.....	87
Şekil 4.38. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(ofdh)'nin XRD görüntüsü.....	88
Şekil 4.39. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(ofdh)'nin SEM görüntüsü.....	89
Şekil 4.40. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(ofdh)'nin EDX-mapping görüntüsü	90
Şekil 4.41. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(ofdh)'nin EDX-point görüntüsü	90
Şekil 4.42. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(dmhd)'nin XRD görüntüsü.....	91
Şekil 4.43. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(dmhd)'nin SEM görüntüsü.....	92
Şekil 4.44. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(dmdh)'nin EDX-mapping görüntüsü.....	93
Şekil 4.45. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(dmdh)'nin EDX-point görüntüsü	93

Şekil 4.46. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(dmdh)'nin TEM görüntüsü.....	94
Şekil 4.47. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(dmhd)'nin XRD görüntüsü.....	95
Şekil 4.48. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(dmhd)'nin SEM görüntüsü.....	96
Şekil 4.49. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(dmdh)'nin EDX-mapping görüntüsü.....	96
Şekil 4.50. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(dmdh)'nin EDX-point görüntüsü	97
Şekil 4.51. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(dmdh)'nin TEM görüntüsü.....	97
Şekil 4.52. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(tfdmh)'nin XRD görüntüsü	98
Şekil 4.53. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(tfdmh)'nin SEM görüntüsü.....	99
Şekil 4.54. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(tfdmh)'nin EDX-mapping görüntüsü.....	100
Şekil 4.55. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(tfdmh)'nin EDX-point görüntüsü.....	100
Şekil 4.56. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(tfdmh)'nin TEM görüntüsü	101
Şekil 4.57. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(hac)'nin XRD görüntüsü	102
Şekil 4.58. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(hac)'nin EDX-mapping görüntüsü	103
Şekil 4.59. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(hac)'nin EDX-point görüntüsü.....	103
Şekil 4.60. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(hac)'nin TEM görüntüsü	104
Şekil 4.61. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(hac)'nin XRD görüntüsü	105
Şekil 4.62. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(hac)'nin SEM görüntüsü.....	106
Şekil 4.63. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(hac)'nin EDX-mapping görüntüsü	107
Şekil 4.64. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(hac)'nin EDX-point görüntüsü.....	107
Şekil 4.65. Hidrojenasyon reaksiyonu	108
Şekil 4.66. MW-CNT üzerine adsorplanmış metal taneciklerin stiren hidrojenasyonua etkisi.....	110

SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	: Santigrat derece
dak.	: Dakika
g	: Gram
KOH	: Potasyum Hidroksit
¹ H NMR	: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
³¹ P NMR	: Fosfor-31 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
FT-IR	: Fourier Transform İnfrares Spektroskopisi
GC	: Gaz kromatografisi
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
HCl	: Hidroklorik asit
CH ₂ Cl ₂	: Diklorometan
THF	: Tetrahidrofuran
S/C	: Substrat/katalizör
mmol	: Milimol
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
ScCO ₂	: Süperkritik karbondioksit
Ar	: Aril
δ	: Kimyasal kayma
s	: Singlet
d	: Doublet
t	: Triplet
m	: Multiplet
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
J	: Yarılma Hızı(Hz)
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
¹³ C NMR	: Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
GC	: Gaz Kromatografisi

XRD	: X-ışınları kırınımı
HR-TEM	: Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
MW-CNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
HAC	: 3,5-heptandion
TFDMH	: 1,1,1-trifloro-5,5-dimetil-2,4 heksandion
OFDH	: 1,1,1,5,5,6,6,6 - octafloro- 2,4 heksandion
DMHD	: 2,6-dimetil- 3,5-heptandion
COD	: 1,5 siklooktadien

1. GİRİŞ

Fosfin türevi ligand içeren metal katalizörler kullanılarak homojen fazda yapılan hidrojenasyon ve hidroformilasyon reaksiyonlarında yaygın olarak organik çözücüler kullanılmaktadır. Bu alanda kullanılan organik çözücülerin toksik etkileri, yanıcı ve patlayıcı olmaları, atıkların yarattığı çevre kirliliği gibi etkenler üreticileri çevresel baskılarla karşı karşıya bırakmakta olup, organik çözücüler kullanılarak yapılan işlemlerde karşılaşılan temel sorunlardan birisi de ürünlerin reaksiyon ortamından ayrılması ve saflaştırma işlemlerinin maliyetinin yüksek olması, kullanılan katalizörlerin pahalı olması ve ayırma işlemleri sırasında özelliklerini yitirmesi üretim maliyetini arttırması gibi nedenlerden dolayı, üreticileri alternatif yöntem arayışına itmekte ve süperkritik karbondioksit reaksiyon ortamı araştırmacıların ilgi odağı olmaktadır (Haji ve Erkey, 2002; Francio ve ark., 2001).

Süperkritik karbon dioksit ($scCO_2$) çevresel olarak kabul edilebilir olması ve ekonomik uygulanabilirliği, alışlagelmiş toksik ve yanıcı organik çözücüler yerine kullanılabilmesi nedeniyle, yeni nesil reaksiyon ortamı olarak büyük ilgi kazanmaktadır. $scCO_2$ 'i avantajlı kılan özellikler; yoğunluğu, polaritesi ve vizkositesi olarak verilebilir. Diğer yandan $scCO_2$ 'in reaksiyon ortamı olarak kullanımı, çözücünün seçicilik üzerine etkisini optimize ve kontrol fırsatı sağlar. Bunlara ek olarak birçok reaksiyonda inert olması, ucuz ve kolay temini ve yanıcı olmaması diğer avantaj kazandıran özellikleridir (Skoog,west ve Holler,1996).

Bu tez kapsamında, katalizör olarak kullanılan metal-nano partiküller, homojen ve heterojen katalizörlerin birbirlerine göre olan üstünlüklerini bir arada toplaması ve normal boyutlardaki katalizörlere göre daha geniş yüzey alanına sahip olmalarından dolayı kimyasal tepkimeler için ideal katalizör olarak kabul görmektedirler. Metalik destekli nano boyutta katalizörler hazırlamak için birçok teknik mevcuttur. Bu tekniklerden en çok kullanılanı doyurma(emdirme), birlikte çöktürme ve sol-gel teknikleridir. Fakat bu tekniklerin dezavantajları ve sınırlamaları mevcuttur. Ayrıca bu tekniklerde partikül boyutunu ve materyal içindeki metal konsantrasyonu kontrol etmek genellikle zordur.

Doyurma (emdirme) metodunda; çözücünün buharlaştırılması ve metal partiküllerin bir araya toplanmasını azaltmak için yüksek sıcaklık gereklidir. Sıvı çözeltilerin yüzey gerilimi gözeneklerin çökmesinin meydana getirdiğinden bu teknik aerogel gibi substratlara uygulanamamaktadır. Birlikte çöktürme metodunda faz kontrolü çok zordur. Sol-gel metodunda da solüsyon içerisindeki metal öncül polimerizasyon kimyasına girişim yapar ve oluşan materyalde istenmeyen gözenek özelliklerine sebep olur. Bu yüzden polimerik substratlarda bu teknik kolayca uygulanmamaktadır.

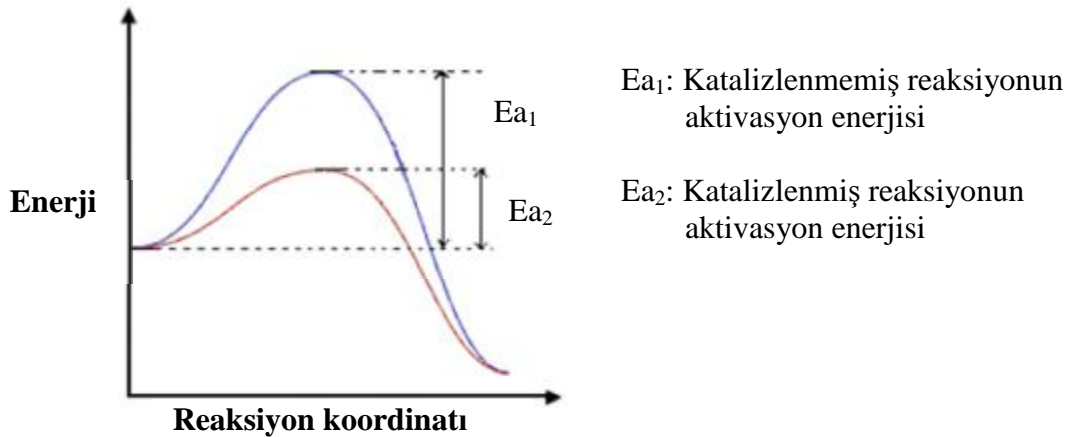
Bu kapsamda, araştırmacılar alternatif metod arayışına girmişler ve metalik destekli nanopartiküller oluşturmak için süperkritik akışkanları (ScF) reaksiyon ortamı olarak seçmişlerdir. Süperkritik akışkanları avantajlı kılan mükemmel özellikleri olarak; yoğunluk, viskozite, diffüzyon gibi özelliklerinin basınç ve sıcaklıkta yapılacak küçük değişikliklerle büyük ölçüde değişebilmesi olarak verilebilir. Süperkritik akışkanlardan, ScCO₂ çözücü ortamı, en yaygın kullanılan reaksiyon ortamlarından biridir. ScCO₂ reaksiyon ortamında inert, toksik etki göstermeyen, ucuz, kolay temin edilebilir ve çevresel olarak kabul edilebilir özelliklerdedir. Bunlara ilaveten scCO₂'in yanıcı olmaması reaksiyonlarda güvenlik açısından önemli bir avantajdır (Francio-2001, Bonafoux-2001, Kainz-1997). SCFB (süperkritik akışkan ile biriktirmede) genellikle scCO₂ kullanımı artmıştır. Bunun nedeni sıvı atık oluşturmaması, substrat üzerinde çözücü atığının kalmaması ve kütle transfer oranının diğer sıvılara göre hızlı olmasıdır. Ayrıca scCO₂ birçok polimere nüfuz etme oranı yüksektir ve scCO₂ e maruz kalan polimerlerin polimerleşmesi ve zincir hareketliliği artar. Bu özellikte metalik öncülün çeşitli polimerlerle birleşmesine olanak sağlar. Bununla birlikte, çözeltinin yoğunluğu ayarlanarak polimerleşme derecesinin artışı, substrat içerisine difüzyon oranı, metal öncülün SCF ve polimer arasındaki dağılımı kontrol edilebilir. Çözeltinin yoğunluğu da sıcaklık ve basınç değişimi ile ayarlanır. Kullanılan yöntemlerin çoğunun organik çözücüler esas alınarak dizayn edildiğinden, scCO₂'de çözünürlüklerinin oldukça düşük olduğunu ve katalizör etkinliğinin ise az olduğu literatürlerden bilinmektedir.

Çözünürlük konusunda yapılan araştırmalar, süstitüe flor içeren homojen katalizörlerin, içermeyenlere nazaran scCO₂'de daha fazla çözüldüğünü

göstermektedir (Wagner ve ark. 2000). ScCO₂ ortamında gerçekleştirilen depozisyon işlemlerinde kullanılan metal komplekslerin scCO₂ içerisinde çözünürlükleri önemli olduğu bilinmektedir. Bilinen bu özelliklerden dolayı proje kapsamında, β-diketonat türevleri kullanılmıştır.

1.1. Katalizörler

Termodinamik olarak istemli olan bir kimyasal tepkimenin hızlandırılması işlemine kataliz, bu işlemde kullanılan maddelere ise katalizör adı verilmektedir. Katalizörler, kimyasal tepkimelerin aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir başka mekanizma üzerinden yürümesini sağlayarak tepkimenin daha kısa sürede gerçekleşmesine neden olmaktadır.



Şekil 1.1. Bir reaksiyon katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarda potansiyel enerji değişimi

1835 yılında Thiluck Bob bazı kimyasalların reaksiyonların hızlarını arttırdığını ileri sürmüştür. Katalizör kavramı ise aynı yıl içerisinde ilk olarak İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından kullanılmıştır. İlk zamanlarda katalizörlerin katıldıkları reaksiyon sırasında değişikliğe uğramadıkları düşünülüyordu, daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalar neticesinde ise katalizörlerin reaksiyon sırasında tepkimeye katılarak değişikliğe uğradığı ve reaksiyon sonunda ilk hallerine geri döndükleri belirlenmiştir.

Bir katalizör kendi miktarının binlerce kat fazla ağırlığındaki maddelerin reaksiyonlarında oldukça yüksek katalitik etki gösterebilir. Tersinir bir reaksiyonda katalizör dengeye etki etmez, fakat tepkimenin başlaması için gerekli olan aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonun daha kısa zamanda gerçekleşmesini sağlar. Katalizör dengeye gelmiş bir tepkimedeyse, tepkimeye giren maddelerin bağlı konsantrasyonlarını değiştirmez. Katalizörlü veya katalizörsüz bir reaksiyonun serbest enerji değişimi sabittir.

Her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez. Bir tepkime için en uygun katalizör ancak deneysel yoldan bulunur. Katalizörler, aynı maddelerden yola çıktığında, termodinamik olarak yürümesi olası olan iki tepkimeden yalnızca birini katalizleyebilmektedir. Katalizörlerin olası tepkimelerden yalnızca birini katalizlemesi olgusuna katalizör seçiciliği, bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne ise katalizör aktifliği denir. Bir katalizörün aktifliği ve seçiciliği deneysel yoldan belirlenmektedir. Bir katalizörün verimliliğini anlatılabilmek için genellikle çevrim sayısı (TON) ve çevrim frekansı (TOF) tanımları kullanılır. TON bir katalizörün ürün moleküllerine dönüştürdüğü substrat moleküllerinin toplam sayısını, TOF ise birim zamandaki çevrim sayısını ifade eder (Van Leeuwen, 2004). Bir katalizörün aktifliğinin derecesi TON (turnover number) ile katalitik etkinliğinin derecesi ise TOF (turnover frequency) ile ölçülmektedir.

$$\text{TON} = \frac{\text{Oluşan ürünün mol sayısı}}{\text{Katalizörün mol sayısı}}$$

$$\text{TOF} = \frac{\text{Oluşan ürünün mol sayısı}}{(\text{Katalizörün mol sayısı} \times \text{Zaman})}$$

1.1.1. Homojen ve Heterojen Katalizör Sistemleri

Endüstrideki kullanımına göre ana hatlarıyla katalizörler, homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılır. Heterojen katalizör olayında, katalizör reaksiyon ortamı içinde ayrı bir faz olarak görünür, yani tepkimeye giren sıvı veya gaz tepkenlerin yanında katı bir faz olarak bulunur. Heterojen katalizörlerin aktif bölgeleri, moleküler yapısının kesikli ya da parçalı olmamasından dolayı da çözümlenmesi kolay değildir ve reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi çok zordur (Spessard and Miessler, 1997).

Heterojen katalizlenmiş birçok tepkime, uygun bir katı yüzeyinde Gerçekleştirilerek katalizlenebilir. Bu tür tepkimelerde ara ürünler katalizör yüzeyinde oluşurlar ve katalizör, tepken ve ürünlerden farklı bir fazdadır. Heterojen katalizin mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte, katıda ki yüzey atomlarının *d* orbitalleri ve *d* elektronlarının önemli işlevlerinin olduğu sanılmaktadır. Heterojen katalizin en önemli yanı gaz ya da çözelti fazında bulunan tepkenlerin katalizör yüzeyine tutunmalarıdır. Ancak yüzeydeki atomların hepsi katalizör görevi göremezler. Bu görevi yapan bölgelere etkin bölgeler denir. Temelde heterojen kataliz;

- Reaktiflerin katalizörün yüzeyindeki aktif bölgelere tutunması,
- Katalizör yüzeyi ile reaktif moleküllerin arasında birçok küçük etkileşimle meydana gelerek reaktiflerin daha aktif hale gelmesi
- Reaksiyonun gerçekleşmesi
- Ürün moleküllerinin yüzeyden ayrılması

basamaklarından oluşur (Petrucci, and Harwood, 1995).

Homojen katalizörlerde ise, girenlerle birlikte reaksiyon boyunca çözünebilen katalizörlerdir. Bu katalizörler, tepkimede tepkenler ve ürünler ile beraber çözücü içinde homojen olarak çözünürler. Geçiş metal kompleksi olan homojen katalizörlerin önemi, heterojen katalizörlerin baskın bir şekilde kullanıldığı kimya Endüstrisinde hızla artmıştır (Spessard and Miessler, 1997; Crabtree, 1990). Homojen katalizörlerin aktif bölgeleri, parçalı moleküllerden yani metal ve buna bağlı ligandlardan oluşmuş olması yapılarının aydınlatılmasında ve reaksiyon kinetiğinin takibinde spektroskopik olarak çözümlenmesi için kolaylık sağlar. Ayrıca reaksiyon mekanizması nispeten standart teknikler kullanarak da belirlenebilir.

Homojen katalizörler, heterojen katalizörlere göre çok fazla seçici ve düşük ısı Kararlılığının yanında substratla değişimi çok kolay olması, bilinen avantajlarıdır ve Üründen ayrılmasının zor olması ise dezavantajıdır (Spessard and Miessler, 1997; Crabtree, 1990).

Çizelge 1.1. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması

	HOMOJEN KATALİZ	HETEROJEN KATALİZ
Aktivite (metal içeriğine göre)	Yüksek	Değişken
Seçicilik	Yüksek	Değişken
Reaksiyon Koşulları	Ilımlı	Ağır
Katalizör Ömrü	Değişken	Uzun ömürlü
Difüzyon problemi	Yok	Önemli olabilir
Geri Dönüştürülebilirlik	Çok pahalı	Yüksek oranda
Kullanım Şekli	Reaksiyon ortamında çözünerek	Bulamaç halinde

Çizelge 1.2. Homojen ve heterojen katalizör arasındaki farklar (Gürel, 2001)

<u>Homojen Katalizör</u>	<u>Heterojen Katalizör</u>
<ul style="list-style-type: none"> - Yüksek seçici - Zor ayrılır (sıvı-sıvıekstraksiyon, destilasyon ve iyon değişimi) - Her bağımsız atom (metal atomları) aktif - Düşük konsantrasyon - Reaksiyon koşulları; 50-200 °C 	<ul style="list-style-type: none"> - Düşük seçici - Kolay ayrılır (filtrasyon ve santrifüjleme) - Sadece yüzey atomları aktif - Yüksek konsantrasyon - Reaksiyon koşulları ≥ 200 °C

Homojen katalizörlerin heterojen katalizörlere göre üstünlükleri vardır. Bu üstünlükler, tepkimelerin daha ılımlı koşullarda gerçekleşmesi nedeniyle üretim maliyetinin düşük olması, tepkimelerin seçimli olması ve yan ürün oluşturmaması, yapısı bilindiği için katalizör üzerinde ince ayarların yapılabilmesi olarak özetlenebilir. Bu üstünlüklere karşın homojen katalizörler ürünlerden kolay ayrılamaz ve yeniden kullanılma şansları yoktur. Homojen ve heterojen katalizörlerin

üstünlüklerini bir arada toplamak amacıyla nano katalizörler kullanılmaktadır. Nanokatalizörler, homojen özellik gösterip aynı zamanda heterojen katalizörler gibi ortamdan kolaylıkla ayrılmaktadırlar. Ayrıca, nano katalizörler normal boyutlardaki katalizörlere göre daha geniş yüzey alanına sahip olmalarından dolayı kimyasal tepkimeler için ideal katalizör olmaktadır.

Nanokatalizörlerin sentezlenmesinde karbon aerojel, silika aerojel, karbon siyahı, aktif karbon, karbon nanotüp gibi destek materyalleri kullanılmaktadır. Bunların arasından karbon nanotüpler, boyutlarının küçük olması, kimyasal kararlılıkları ve yüzey alan hacim oranlarının yüksek olması nedeniyle en çok tercih edilenlerdendir.

1.1.2. Katı Destekli Katalizörler

Organik reaksiyonlarda kullanılan homojen katalizörlerin reaksiyon ortamından uzaklaştırılması, tekrar kullanımının mümkün olmayışı ve oluşturduğu atığın yok edilmesi ciddi ekonomik ve çevresel sorunlara yol açmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, heterojen katalizörlerin kullanımına olan ilgi giderek artmaktadır. Heterojen katalizörlerde katı destek materyal olarak çoğunlukla alümina, silika, kil ve sentetik polimer malzemeler kullanılmaktadır.

Organik reaksiyonlarda kullanılan katı destekli katalizörlerin en önemli avantaj ve dezavantajları aşağıda özetle verilmiştir.

Avantajlar:

- Ü Katalizör reaksiyon ortamından süzülerek kolaylıkla uzaklaştırılabilir.
- Ü Tekrar tekrar kullanılabilir. Bu özelliği ile atık oluşturmadıklarından çevre dostudurlar.
- Ü Katalizörün geri kazanımı oldukça düşük maliyetli, çevre açısından duyarlı ve yüksek verimlidir.
- Ü Kolay ve ucuz elde edilebilirler.
- Ü Pahalı ve hazırlanması zaman alan katalizörler dikkate alındığında otomasyon ve sürekli akışkan reaktörlerde etkin olarak kullanılabilirler.

- Ü Zehirli, zararlı ve patlayıcı reaktiflerin katı destek materyal üzerinde sabitlenmesiyle bu etkilerinin en aza indirgenmesi mümkündür.
- Ü Katı destek üzerinde tutulan reaktifler farklı reaksiyon verirler, bu yüzden gerçekleşen reaksiyonlar oldukça seçicidir ve reaksiyonları kontrol edebilme olanağı sağlar.

Dezavantajlar:

- Ü Bazı reaktiflerin katı destek materyal ile etkileşimi iyi olmayabilir.
- Ü Katalizörün katı destekten geri sökülmesi garantisi yoktur.
- Ü Bazı durumlarda polimerik destek materyalin hazırlanması çok pahalı olabilir.
- Ü Sert reaksiyon şartlarında destek materyalin dayanıklılığı zayıf olabilir.
- Ü Polimer desteğin kendisinin neden olduğu yan reaksiyonlar meydana gelebilir.

1.1.3. Destek Katısı Olarak Kullanılan Maddeler

Destek katısı, ligandların ya da metal komplekslerinin kovalent olarak bağlandığı çözünmeyen ve genellikle katı materyallerdir (matriks). Silika jel, metal oksitler, zeolitler, kil, kum, aktif karbon, karbon nanotüp, fiberler, selüloz, kitin, kitosan, iyon değiştirici reçineler gibi katı destekler üzerine bazı mikroorganizmaların, doğal bileşenlerin, metal tuzlarının, polimerlerin ve şelat oluşturucu organik maddeleri immobilizasyonu (tutturulması, sabitlenmesi) üzerine pek çok çalışma yapılmıştır (Kazantsev ve Remez, 1997; Zaporohets, 1997). İdeal bir destek katısının en önemli özellikleri şunlardır;

- Düzenli bir yapıda olmaları,
- Kontrollü ve etkin kapasiteye sahip olmaları,
- Tanecik büyüklüğünün uygun olması,
- Kimyasal kararlılık,

- Fiziksel kararlılık,
- Isısal kararlılık,

İyon değiştirici reçineler ve şelatlastırıcı polimerler bazı teknik uygulamalarla özel hale getirilmeye çalışılmaktadır. Polimerik desteğe uygun spesifik fonksiyonel grupların girmesi, desteğe metal kompleksi oluşturma yeteneği kazandırır.

Polimerik desteğin gözlenen başlıca dezavantajları:

- Mekanik kararlılığı düşürür.
- Kimyasal maddelere karşı dayanıksızdır.
- Kabarma özelliği gösterir.
- Tersinmez adsorpsiyon verir.

Bu problemlerin üstesinden gelmek için polimerik reçineler yerine inorganik desteklerin kullanımı önerilmiştir (Deorkar, 1997).

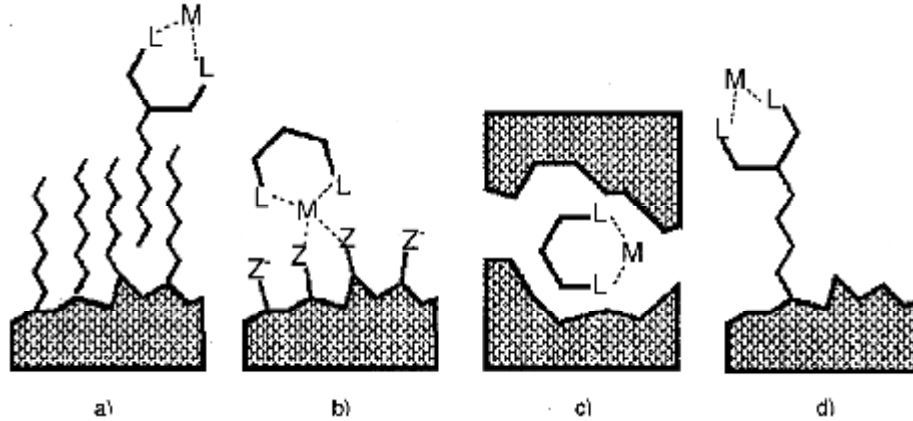
Inorganik desteklerin avantajlarından bazıları;

- İyi bir mekanik kararlılık gösterir.
- Metal iyonlarının absorpsiyonu hızlıdır.
- Kabarma özelliği göstermez.
- İyi bir seçimlilik sağlar.

Inorganik maddelerin yüzeyleri inert olduğu için bu yüzeylere ligand özelliği taşıyan grupların doğrudan bağlanması zordur. Ancak bu, yüzeyin aktivasyon veya modifikasyonundan sonra başarılabilir (Unger, 1990). Yüzey modifikasyonu desteğin mekanik gücünü ve temel geometrisini değiştirmez.

Katı desteklere tutturma işlemleri; katı destek yüzeyi ile ligand arasındaki Van der Waals etkileşimi sonucu oluşan adsorpsiyon (Şekil 1.2.a), kompleks ile yüzey arasındaki zıt yüklü iyonların etkileşimi (Şekil 1.2.b), uygun büyüklükte boşluk bulunduran katı destekler ile komplekslerin kapsüllenmesi (Şekil 1.2.c) ve en

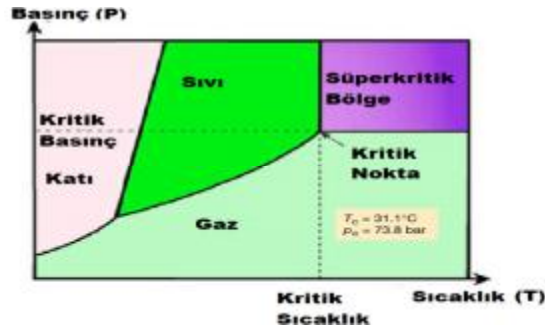
çok uygulanan yöntem olan ligandların katı yüzeyine kovalent olarak bağlanması (Şekil 1.2.d) şeklinde yapılmaktadır.



Şekil 1.2. Homojen katalizörlerin heterojen desteklere tutturulmasına örnekler:
a) adsorpsiyon, b) iyon etkileşimi, c) kapsülleme ve d) kovalent bağlanma

1.2. Süper kritik Akışkanlar ve $scCO_2$ 'in Özellikleri

Maddelerin fiziksel hali, basınç ve sıcaklığa bağlıdır. Basınç ve sıcaklığa bağlı olarak bir maddenin değişik fazları Şekil 1.3’de verilmiş olan karbondioksitin basınç-sıcaklık diyagramında gösterilmiştir.



Şekil 1.3. CO_2 'nin P,T-diyagramı (Sears ve ark. 1991; Saus ve ark. 1993)

Yukardaki şekilde (Şekil 1. 3) verilmiş olan diyagramda gösterilen, üçlü nokta (T_P) adı verilen noktada, madde katı, sıvı ve gaz halindedir. Üçlü nokta ile kritik nokta arasında kalan eğri, buhar basıncı eğrisi olup, bu eğri üzerinde madde sıvı ve gaz halinde bulunur. Buhar basıncı eğrisi, kritik basınç ve kritik sıcaklıklarla belirlenmiş “kritik bölgede” sona erer (Saticı ve ark., 1996). Doymun sıvı ile doymun

buharın tüm fiziksel özelliklerinin aynı olduğu bu konuma kritik nokta adı verilir. Kritik noktadaki sıcaklığa “kritik sıcaklık (T_C)” denir. Bu sıcaklığa karşılık gelen basınç değerine “kritik basınç (P_C)”, molar hacmine “kritik hacim (M_C)” ve yoğunluğuna da “kritik yoğunluk (δ_C)” adı verilir. Kritik noktada tümüyle ortadan kalkan sıvı fazdan sonra madde, yalnızca üçlü nokta ile kritik nokta sıcaklıkları arasında bulunur (Montero, ve ark. 1996). Böylece kritik sıcaklıkta bir madde basınç uygulaması ile sıvı haline hiçbir şekilde dönüştürülemez. Örneğin CO_2 molekülleri kritik noktada, gaz halinde olduğu gibi birbirinden bağımsız olarak davranırlar (Skoog, West ve Holler, 1996).

Kritik sıcaklık: bir madde için basınç ne olursa olsun, o sıcaklığın yukarısında maddenin sıvı bir faz olarak bulunamayacağı bir sıcaklıktır (Skoog, Holler ve Nieman, 1998). Bu nedenle kritik sıcaklık noktasında ve üzerinde ayırma yüzeysiz tek sabit bir akışkan faz ortaya çıkar (Montero, ve ark. 1996). Yani sıcaklığın yükselmesi ve kritik sıcaklığa yaklaşılması ile birlikte, sıvı yüzey eğrisinde yayılma ve dağılma olmakta, böylece tek bir akışkan fazı oluşmaktadır. Bu bölgede ortaya çıkan bu akışkan faz, sıvı ve gaz özelliklerinin ikisini birden taşır. Dolayısıyla kritik noktanın üzerinde basit bir kimyasal madde ya da bileşik, ne sıvı ne de gaz olarak kabul edilmeyip, yalnızca akışkan olarak kabul edilir (Clifford ve Bartle, 1996).

Süper kritik akışkan ise, bir maddenin kritik sıcaklığının üzerine ısıtıldığı zaman elde edilen fiziksel hal olduğu için, hem sıcaklığı hem de basıncı kritik noktanın üzerinde olan maddeler için kullanılan bir terimdir. Bir süper kritik akışkanın yoğunluğu gaz halinin yoğunluğundan 200 ile 400 kat daha fazladır ve hemen hemen sıvı halinin yoğunluğu ile aynıdır. Bu nedenle de süperkritik akışkanlar daha çok büyük ve uçucu olmayan molekülleri çözmeye elverişlidir (Skoog, West ve Holler, 1996). Süper kritik akışkanların yoğunlukları, viskoziteleri ve diğer özellikleri genelde maddenin gaz ve sıvı hallerindeki özellikleri arasında yer alır.



Şekil 1.4. Artan sıcaklık ve basınç ile CO₂'in süperkritik akışkan hale geçişinin şematik gösterimi

Çizelge 1.3. Bazı süperkritik akışkanların kritik değerleri ve özellikler (Skoog,Holler ve miessler)

AKIŞKAN	KRİTİK SICAKLIK T _c (°C)	KRİTİK BASINÇ P _c (atm)	KRİTİK YOĞUNLUK δ _c (g/cm ³)	400 atm'deki YOĞUNLUK δ(g/cm ³)	KAYNAMA SICAKLIĞI T _K (°C), (1 atm)
CO ₂	31.3	72.9	0.47	0.96	-73.5
N ₂ O	36.5	71.7	0.45	0.94	-
NH ₃	132.5	112.5	0.24	0.40	-33.5
H ₂ O	374.4	226.8	0.33	-	100
n-Butan	152.0	37.5	0.23	0.50	-0.4
Ethane	32.4	48.3	0.20	-	-88
Ethanol	243.4	63	0.28	-	78.4
n-Propan	96.8	42	0.22	-	-44.5

1.2.1. Süperkritik Akışkanların Kullanım Alanları

Süper kritik akışkan olarak karbondioksitin gerek kolay ve ucuz temin edilmesi bakımından gerekse uygulamadaki kritik koşullara uygunluğu ve pratikliği bakımından, bu alanda yapılan çalışmaların birçoğunda karbondioksitin üzerine yoğunlaşmasını sağlamıştır. Süper kritik akışkanlarla ilgili yapılan çalışmalarda, üzerinde çalışmaların hala devam ettiği teknik ve yöntemler aşağıda sıralandırılmıştır.

- Partikül dizayn, mikronizasyon ve yeniden kristallendirme
- Süperkritik akışkanlar içinde sentez

- Hidrojenasyon ve hidroformülasyon
- Süperkritik akışkan ekstraksiyonu
- Süperkritik akışkan fraksiyonu
- Süperkritik akışkan kromatografisi

Bu teknik ve yöntemlerle üzerinde çalışmaların yapıldığı genel olarak araştırma konuları ise;

- Farmakoloji ve ilaçlar (Reverchon ve Perrut, 2000; Knez, 2000; Mandel ve Wang, 2000)
- Polimerler ve polimer katkı maddeleri (Liu ve ark, 2000; Shim ve ark, 2000; Crette ve DeSimone, 2000)
- Tekstil boyaları (Bach, ve ark, 2000; Shim ve ark, 2000)
- Doğal ürünler (yağ, tütün, kahve, süt vb.) ve gıdalar (King ve ark; 2000)
- Yüze aktif ve temizlik maddeleri (Dahmen ve ark, 2000; Novak ve Knez, 2000)
- Aerojeller, köpükler ve kozmetik ürünleri (Placın ve ark, 2000; Beckman, 2000)
- Yağlar, lipitler, enzimler ve çeşitli katalizörler (Güzel ve ark, 2000; Deschamps ve ark, 2000; Lozano ve ark, 2000; Catchpole ve Proells, 2000; Owen ve Katrin 2000)

1.2.2. ScCO₂'de Çözünebilen Ligand Türleri

ScCO₂ homojen katalizde reaksiyon ortamı olarak oldukça çekici özelliklere sahip olmasına karşın aril süstitüe ligandlar içeren polar komplekslerin, yüklü komplekslerin ve apolar komplekslerin scCO₂ ortamında çözünürlükleri katalizör olarak kullanılmaları için yeterli değildir. Kantitatif testler sonucunda fosfin, porfirin, taç eter, asetilasetonat, ditiyokarbamat, siklopentadienil ve karbonil gibi ligandlar içeren metal komplekslerinin scCO₂'de çözünürlüğünün çok düşük olduğu bulunmuştur. Örneğin diklorobis(trifenilfosfin)nikel(II) kompleksinin scCO₂'deki

çözünürlüğü yalnızca 0,01 mM (T=328 K, P=300 atm, $\rho=0,83$ g/mL) olarak bulunmuştur. Benzer şekilde $scCO_2$ 'de $RhCl(PPh_3)_3$ (Wilkinson katalizörü) çözünürlüğü (T= 318 K, P=300 atm, $\rho=0,88$ g/mL) 0,02 mM olarak tespit edilmiştir. (Palo, D.R. ve Erkey, C., 1998a).

Bu nedenle geçiş metal komplekslerinin $scCO_2$ ortamında çözünürlüğünü arttırmak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Uygulanan bu yöntemler genel olarak dört sınıfa ayrılmıştır:

i-Aril grupları içeren ligandların alkil veya alkoksi gruplarıyla yer değiştirilmesi yöntemi: Aril grupları içeren polar, iyonik ve hatta apolar kompleksler $scCO_2$ 'de çözünmemektedir. Bu nedenle aril grupları, alkil grupları ile yer değiştirilmektedir. PMe_3 ve PEt_3 gibi düşük molekül ağırlığına sahip alkil fosfinler $scCO_2$ 'de çözünebilmekte ve hidroformilasyonda aktif katalizörler olarak kullanılmaktadır (Jessop ve ark., 1996). Fakat literatürde bu tür ligandlarla yapılan çalışmalar kısıtlıdır. Cole-Hamilton ve ark. PEt_3 gibi trialkilfosfin ligandlarının $scCO_2$ 'de çözünen, kolay temin edilen ve ucuz ligandlar olduğunu ve bunların rodyum komplekslerinin 1-hekzen hidroformilasyonunda (rodyum katalizli) etkin olduğunu rapor etmişlerdir (Bach ve Cole-Hamilton, 1998; Sellin ve ark., 2002).

ii-İkincil çözücü (metanol, aseton v.b.) veya yüzey aktif madde (sürfektan) katılması yöntemi: $scCO_2$ 'de katalizörlerin çözünürlüğünü arttırmak için ortama ikincil çözücüler ilave edilir. Polar çözücülerin eklenmesi ile polar bileşiklerin $scCO_2$ 'deki çözünürlükleri artar. Örneğin $scCO_2$ 'de çözünmesi güç olan geçiş metal komplekslerini çözünürlüğü %5-10 metanol ilavesi ile arttırılabilmektedir (Xiao ve ark., 1996; Komoto ve Kobayashi, 2001). Misel oluşturan yüzey aktif maddelerin ve hidrofilik bileşiklerin kullanılmasında $scCO_2$ 'de katalizörlerin çözünürlüklerini arttırmaktadır (Komoto ve Kobayashi, 2004). Yüzey aktif maddeler farklı karakterde iki parça içeren moleküllerdir. Bir parçaları hidrofilik, diğeri ise hidrofobiktir. Yüzey aktif maddelerin hidrofilik ve hidrofobik grupları çeşitlidir. Hidrokarbon, florokarbon ve silikon zincirleri yaygın olan hidrofobik gruplardır.

iii-Karşıt iyon ilavesi yöntemi: Geçiş metal komplekslerine BARF (tetrakis(3,5-bis(triflorometil))fenil borat) veya CF_3SO_3 gibi karşıt iyonların eklenmesiyle $scCO_2$ 'deki çözünürlükleri arttırılmaktadır. Erkey ve ark. Yapmış

oldukları çalışmalar sonucunda, scCO₂'de BARF karşıt iyonu içeren katyonik rodyum komplekslerinin çözünürlüğünün 350 atm basınçta ve 313 K sıcaklıkta 0,03 mM olduğunu belirtmişlerdir (Palo, D.R. ve Erkey, C. 1998).

Burk ve ark. BARF ve CF₃SO₃ karşıt iyonlarını içeren katyonik rodyum komplekslerini α -enamitlerin asimetrik hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. Çalışmada karşıt iyon içeren katalizörün scCO₂'de çözündüğü ve geleneksel organik çözücülerde elde edilen sonuçlarabenz enantiyo-seçicilik olduğu bildirilmiştir (Burk, M.J., Feng, S., Gross, M. ve Tumas, W.,1995.)

iv- Ligandların perflorlu zincirlerle modifiye edilmesi yöntemi: CO₂-seven perflorlu alkil, floroeter gibi perflorlu grupların,[(CH₂)_x(CF₂)_yCF₃], ligandlara eklenmesi ile metal komplekslerinin scCO₂'deki çözünürlükleri artırılır. scCO₂'de en iyi çözünürlüğün bu tür ligandlar varlığında gerçekleştiği tespit edilmiştir. (Laintz ve ark., 1991).Daha sonraki yıllarda Jessop ve ark., aril halkalarına tutturulmuş florlueter ve silikon gruplarının süperkritik ortamda çözünürlüğü arttırdığını göstermiştir.

Süperkritik sıvılar(SCFs) son 20 yıl içerisinde biomolekül ve metal iyonlarının ayrılması,kimyasal reaksiyonları ve nanoparçacık oluşturulması gibi birçok alanda çözücü veya reaksiyon ortamı olarak kullanılmıştır.

- Yoğunluk,
- Viskozite,
- Diffüzenme
- Sıvılara Yakın Çözme Gücü
- Kritik Basınç Ve Sıcaklığının Düşük Olması

gibi özelliklerinden dolayı süperkritik akışkanlara olan ilgi artmıştır. Süperkritik akışkanlar içerisinde en fazla kullanılanı scCO₂'dir. scCO₂'i avantajlı kılan özellikleri;

- İnerit,
- Toksik etki göstermemesi,
- Sudan sonraki en ucuz çözücü olması,
- Kolay temin edilebilir olması,
- Çevresel olarak kabul edilebilir özelliğe sahip olması,
- Yanıcı olmamasıdır.

Bu kadar avantajı olmasına rağmen $scCO_2$ iyonik, polar moleküllerin veya proteinler, polimerler gibi yüksek molekül ağırlığına sahip moleküller için ve de metal iyonları için çok düşük dielektirik sabitine sahip olması ve çok güçlü Van der Waals etkileşimlerine sahip olmamasından dolayı bu tip moleküller için düşük çözücü gücüne sahiptir. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için, termodinamik açıdan kararlı ve su- CO_2 ters mikroemülsiyon sistemleri gibi nano boyutta mikro-su bölgeleri oluşturarak, bu moleküllerin çözünürlüğüne etki edebilecek oluşturabilecek özel sürfektanlar oluşturulmalıdır. $scCO_2$ içerisindeki mikroemülsiyonlar üzerine yapılan ön çalışmalarda hidrokarbon çözücüler kullanıldığı zaman genellikle sürfektanların birçoğunun çözülmediği ve çözülebilmesi için CO_2 -filik özel sürfektanlara ihtiyaç olduğu belirtilmiştir. Çoğunlukla florokarbon ve silikon sürfektanları CO_2 -filik olarak bilinmektedir.

$scCO_2$ 'deki çözünürlüğü arttırmak için kullanılan yüzey aktif maddeler, polar hidrofilik baş ve siloksan veya florlanmış gruplar gibi CO_2 -seven zincirler içerirler. Sodyum bis-2-etil-1-hekzil sülfosüksinatdan (AOT) türeyen yüzey aktif maddelere dallanmış bu zincirlerin eklenmesiyle $scCO_2$ 'deki çözünürlükleri arttırılmaktadır. Geçmiş yıllarda polar moleküllerin $scCO_2$ içerisindeki çözünürlüğünü artırıcı şekilde çalışmalar yapılmış olup, örnek vermek gerekirse; alkol veya aseton gibi yardımcı çözücülerin eklenmesi $scCO_2$ 'in polaritesini artırıcı yönde bir etki göstererek çözünürlüğünün artmasına yardımcı olmuştur. $scCO_2$ içerisinde polar moleküllerin çözünebilmesini sağlamanın bir diğer yolu, uygun sürfektanlar (yüzey aktif madde) ve yardımcı sürfektanlar eşliğinde misel veya mikroemülsiyonlar oluşturmaktır.

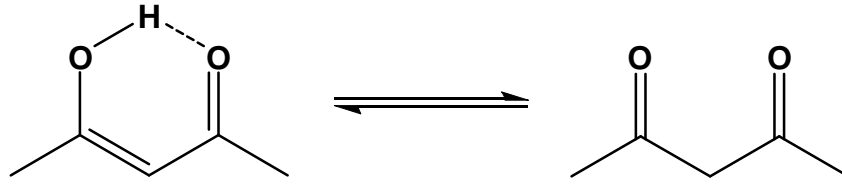
Bu kapsamda ise Karbondioksitde çözünür sürfektanlarla yapılan çalışmalar büyük önem taşımakta olup, consani ve smith, $50^\circ C$ sıcaklık ve 10-50 Mpa basınç

değerlerinde 100'un üzerinde sürfektanın scCO₂ içerisindeki çözünürlüklerini incelemişler ve hemen hemen tümünün çözünmediğini veya çok az miktarlarda çözüldüğünü belirtmişlerdir. Hoefling ve ark., bu problemi çözmek için CO₂'de çözünebilir sürfektanlar sentezlemişlerdir. Bu amaç için ise dimetil silokzan, hekzafloropropilen oksitler ve floroalkil gibi gruplar seçmişler ve bu grupları kullanarak modifiye ettikleri sürfektanların yüksek basınç gereksiz CO₂ içerisinde yüksek çözünürlük gösterdiğini gözlemlemişlerdir. (Juncheng Liu , 2001)

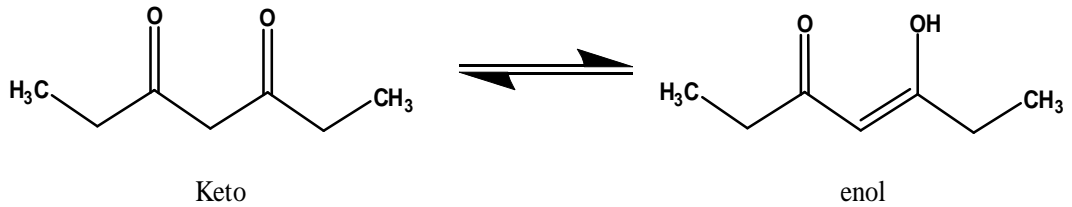
1.3. β-diketonatlar

Nano boyutta malzemeler mükemmel kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle son yıllarda oldukça fazla ilgi görmekte olup bilim insanları tarafından üzerine çok fazla çalışma yapılan konulardan birisi haline gelmiştir. Bu malzemelerden birisi olan karbon nanotüpler, boyutlarının küçük olması, kimyasal kararlılıkları ve yüzey alan hacim oranları yüksek olması nedeniyle metal katalizörler için yeni destek malzemesi olarak düşünülmektedir. Nanotüp destekli bu tip metal katalizörlerde sağlanan yüzey alan/hacim oranı heterojen katalizörlerin dezavantajını ortadan kaldırarak homojen katalizörlerle yarışır hale getirecektir. Nano tüpler üzerine metalik nano parçacıkların depozisyon (deposition) işlemlerinde çoğunlukla metal kompleks yapısındaki öncül (precursor) adı verilen bileşikler kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan bileşikler incelendiğinde çoğunlukla β-diketonat (asetilasetonat) türevi metal komplekslerden yararlandığı görülmektedir.

Diketon molekülü iki tane keton grubu içeren yapılardır. Bilinen en basit diketon molekülü ise 2,3-butandion(diasetil). Diasetil, acac ve hekzan-2,5-dion sırası ile 1,2-, 1,3- ve 1,4- diketonlara örnek olarak verilebilir. Özellikle acac türevleri gibi 1,3-diketon molekülüleri, enol veya enolatın diğer karbonil grubu ile konjugasyonundan ve oluşan altı üyeli halka kararlılığından dolayı enol veya enolat formları oluşturmaya yatkındırlar.

Şekil 1.5. β -diketonat'ın enol ve enolat formları

Asetilasetonat türevi ligantlar keto-enol tautomerisi gösteren ligantlar olup metallerle oluşturduğu komplekslere enolik form üzerinden gerçekleşmektedir (Şekil 1.6.).

Şekil 1.6. β -diketonat'ın keto ve enol tautomerizmi

1.4.Nanoteknoloji

Nanometre terimi, antik Yunanca 'da "cüce" anlamına gelen "nano" kökünden gelmektedir. Nanometre, metrenin milyarda biri kadar olan bir ölçüdür ve yaklaşık 10 atomluk bir genişliği kapsamaktadır ($1\text{nm}=10^{-9}\text{ m}$). Karşılaştırma açısından bir saç telinin 150.000 nanometre olduğu söylenebilir ya da harfleri 10 nm boyutunda basılırsa 30 bin sayfalık bir ansiklopedi bir toplu iğne başına sığdırılabilir.

Nanoteknoloji, atomların tek tek kullanılarak, yalnızca çalışabilen değil, iş gören, makro, dünyada olmayan niteliklere sahip aygıtların üretilmesi ve kullanılmasını amaçlayan bir alandır. 1980'li yıllarda K.Eric Drexler 'nanoteknoloji' terimini ortaya atmıştır. Onun hedefi; bir hücreden daha küçük boyutlara sahip birkaç molekülden oluşan birkaç nanometre boyutlarında robot kollar, bilgisayarlar üretmektir. Bununla ilgili sonraki on yıllar boyunca çalıştı ve moleküler düzeyde basit yapılar elde edebildi.

Bazı uzmanlar hala nanoteknolojiyi 1-100nm boyutlarına sahip maddeleri üretmek olarak tanımlansa da birçok bilim insanı gerekli elementleri kullanarak

maddeleri nano boyutta elde etmek ve kontrol etmek tanımı konusunda fikir birliğine varmışlardır.

Nanoteknolojinin Amaçları;

- Nanometre ölçekli yapıların analizi,
- Nanometre boyutunda yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması,
- Nanometre ölçekli yapıların imalatı,
- Nano hassasiyetli cihazların geliştirilmesi,
- Nano ölçekli cihazların geliştirilmesi,
- Uygun yöntemler bulunarak nanoskopik ve makroskopik dünya arasındaki bağın kurulması.

Nanoteknoloji bazen genel amaçlı teknoloji olarak tanımlanır. Çünkü, Nanoteknoloji neredeyse tüm endüstrilerde ve toplumun tüm alanlarında önemli bir yer tutmaktadır. Nanoteknoloji; ev, ticaret, ilaç sanayi, ulaşım, tarım ve genel endüstri için, daha iyi ve sağlam binalar, daha çok uzayan lastik, daha temiz daha güvenli ve daha akıllı ürünler sunar. Nanoteknolojiye örnek verecek olursak; insan vücudunda gezerek çok fazla yayılmadan önce küçük kanserli hücreleri parçalayan ve tedavi eden bir medikal araç veya bir küp şeker büyüklüğünde bile olmayan ve bir kütüphane kadar bilgi içeren bir kutu veya çelikten daha hafif ancak on kat daha dayanıklı bir materyal hayal edelim.

Nano boyutta malzemeler daha kuvvetli, daha hafif ve daha verimlidir. Aynı zamanda, malzemeler nano ölçekte iri boyuttan çok farklı özellik ve davranış gösterirler. Renkleri, iletkenlikleri, kimyasal aktiviteleri v.b. özellikleri farklılaşabilir ve bu farklı kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle nano malzemeler son yıllarda oldukça ilgi görmektedir. Nano malzemelerin kimya sektöründe ilgi gören uygulamalarından birisi de nano boyuttaki katalizörlerdir. Yaptığımız çalışmalarda sentezlenen γ -alümina ve silikajel destekli metalik nano partiküllerin katalizör olarak kullanımları araştırılmıştır.

1.5. Metallerin Katı Yüzeyine Depozisyonu

Bir metalin herhangi bir katı yüzeyine fiziksel ve kimyasal olarak tutturulması veya çöktürülmesi işlemine depozisyon denir. Depozisyon çok amaçlı kullanılmasına rağmen özellikle de nano boyutta heterojen metal katalizör elde etmek için çok tercih edilen bir yöntemdir.

Metal depozisyonu için özellikle de Cu, Pd, Pt, Rh, Ru gibi geçiş metalleri tercih edilir. Çünkü bu metaller kataliz kimyasında önemli bir yer tutar. Bu metaller için de silika aerogel, karbon siyahı, aktif karbon, karbon nano tüp, alümina ve çeşitli organik-inorganik polimerler kullanılmaktadır. Özellikle de karbon içerikli malzemeler bu amaçla çok tercih edilir.

Depozisyon için çoğunlukla kullanılan yöntemler;

- Mikroemisyon yöntemi,
- Doyurma,
- Sonokimyasal yöntem,
- Modifiye poliol indirgenmesi,
- Kimyasal buhar depozisyonu,
- Buhar depozisyonu,
- Depozisyon-çöktürme yöntemleri kullanılmaktadır.

Bu yöntemlerin yanı sıra genel olarak katı destekli nano partikül sentezinde kullanılan yöntemler genel olarak üç başlık altında toplanır. Bu yöntemler;

1. Elektrokimyasal Depozisyon
2. Kimyasal indirgemeyle Depozisyon
3. Fiziksel Depozisyon

1.5.1 Elektrokimyasal Depozisyon

Elektrokimya çeşitli nanopartiküllerin (özellikle metal nanopartiküller) katı destek üzerine yükleme işlemi için mükemmel bir tekniktir. Bunun yanı sıra bu teknik, metal nano partiküllerin çekirdeklenmesinin ve büyümesinin kontrol edilebilmesini sağlar. Bu metotta, metal nano partikül-katı destek nano yapıları metal komplekslerinin elektronlar tarafından indirgenmesiyle elde edilir. En önemlisi, metal nano partiküllerin büyüklüğü ve karbon nanotüp yüzeyindeki dağılımı metal tuzunun konsantrasyonu, çeşitli elektrokimyasal yükleme parametreleri (çekirdeklenme potansiyeli ve yükleme süresi) değiştirilerek kontrol edilebilir. Bununla beraber, elektrokimyasal yükleme metodu bazı avantajlara sahiptir; oldukça yüksek saflıkta olan nano partiküller, hızlıca oluşturulur ve oluşan bu nano partiküller karbon nanotüp yüzeyinde iyi bir dağılıma sahiptir.

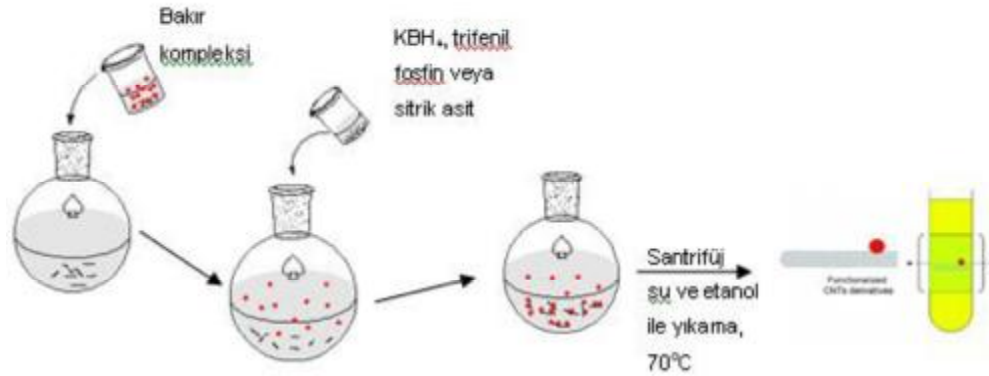
Katı destek yüzeyindeki nano partiküllerin, yüksek katalitik aktivite göstermeleri ve düşük maliyetli olmalarının yanı sıra küçük partikül boyutlu olmaları ve yüksek dağılım göstermeleri istenir. Fakat elektrokimyasal yükleme metodu ile elde edilen metal nano partikül-karbon nanotüp nano yapıları büyük partikül boyutlu metal nano partiküller içermektedir. Bunun yanı sıra, son yıllarda metal nano partikül-destek sentezi için çeşitli elektro-yükleme metotları geliştirilmiştir. Ultrasonik-elektro-yükleme metodu ile AuPt-nano partikülleri çok duvarlı karbon nanotüp yüzeyine yüklemiştir (Wu, 2011).

1.5.2 Kimyasal İndirgemeyle Depozisyon

Geliştirilen yükleme yöntemleri arasında kimyasal indirgemeyle yükleme metoduyla nanotüp destekli nano partikül üretiminde nano partiküllerin yüklenmesi işlemi organik çözücü ve süper kritik çözücü olmak üzere iki farklı çözücü ortamında yapılabilmektedir. (L.A. Dobrzanski, 2010).

1.5.2.1 Organik Çözücü Ortamında Depozisyon

Katı destekli nano partikül üretimi, çözücü ortamında iki farklı şekilde yapılabilmektedir. Bunlardan birincisi, nano partiküllerin önce sentezlenmesi ve sonrasında fonksiyonelleştirilmiş destek üzerine kovalent veya non-kovalent etkileşim ile yüklemesidir. İkincisi ise, destek yüzeyine nano partiküllerin kimyasal indirgeme metodu ile doğrudan yüklenmesidir. Böyle bir durumda katı destek-nano partikül oluşumu, nano partiküllerin indirgeme reaksiyonuyla veya desteğin şablon olarak kullanılmasıyla elektro depozisyon işlemiyle elde edilebilir. Kimyasal indirgeme ile yükleme metodu, desteğin aktive edilmesi (bazı araştırmacılar aktive edilmesine gerek olmadığını ifade eder), destek ile organik çözücü ortamında karıştırılan metal tuzunun destek yüzeyine adsorplanması ve sonra bu metal tuzun indirgeyici bir ajan varlığında (NaBH_4 , sitrik asit, trifenil fosfin veya etilen glikol) indirgenmesi olmak üzere üç basamakta gerçekleştirilmektedir.



Şekil 1.7. Çözücü ortamında kimyasal indirgemeyle depozisyon işleminin şematik gösterimi

Katı destekli nano partikül eldesinde kullanılan bu iki yükleme metodunun da avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. İlk metotta kovalent etkileşim ile yüklemenin avantajı, destek ve nano partiküller arasında tanımlanabilir ve yapı olarak karakterize edilebilir kimyasal bağların oluşmasıdır. Non-kovalent etkileşim ile de kullanılan nano yapıların opto-elektronik özelliklerinin korunması sağlanır. İkinci metod olan katı destek yüzeyine nano partiküllerin kimyasal indirgeme ile

doğrudan yüklenmesinin iki önemli avantajı vardır. Bu da yöntem son derece etkili bir yöntem olmasının yanı sıra nano partiküllerin ve desteğin yapısını korur.

1.5.2.2 Süper Kritik Karbondioksit Ortamında Depozisyon

Organik çözücü ortamında katı destekli nano partiküllerin üretimine ek olarak son zamanlarda büyük ilgi gören diğer bir metod ise nano partiküllerin katı destek yüzeyine süper kritik karbondioksit ortamında yüklenmesidir. Organik çözücü yerine süper kritik karbondioksit gibi çevreyle dost bir çözücü kullanılmasının nedeni ise organik çözücülerin toksik, yanıcı, patlayıcı ve kanserojen etkilerinden dolayı kullanımlarının her geçen gün sınırlandırılmasıdır.

scCO₂ çözücü ortamında yapılan metal nano partikül-katı destek nano yapıları oluşturma işlemlerinde, öncül olarak isimlendirilen metal komplekslerin CO₂ ortamındaki davranışları oldukça önemlidir (Erkey, C. 2009). Yükleme işleminin yapılabilmesi için metal komplekslerinin scCO₂ çözücü ortamında çözünürlük göstermesi gerekmektedir. Literatürler incelendiğinde scCO₂'de çözünürlüğü düşük öncüllerle yapılan yükleme işlemlerinde metal/destek oranının genellikle düşük olduğu bildirilmiştir (Erkey C., 2009).

Süper kritik CO₂ çözücü ortamında depozisyon işlemlerinde öncül olarak kullanılan öncüller sınırlı sayıda olup kullanımları sınırlıdır. Bu öncüller; asetilasetonat, heksametiltriolen, tetrametilenglikol dimetileter, tetrametil heptadionat, siklooktadien ve türevleri gibi ligandlarla hazırlanan metal kompleksleridir. Ancak bu öncüllerin her metal için uygun olmamaları (Ni, W... gibi) araştırmacıları yeni öncüller bulmaya yönlendirmiştir. Bu proje kapsamında; literatürlerde rastladığımız asetilasetonat türevi öncüllerin farklı türevlerinin öncül olarak denenmesinin yanında, florlu ve florsuz oksim türevi metal komplekslerinin metal depozisyonunda öncül olarak kullanımı ilk kez bu projede denenmiştir.

scCO₂ ortamında karbon nanotüp destekli metal nano partiküllerin sentezlenmesi işlemi üç basamakta gerçekleştirilmektedir,

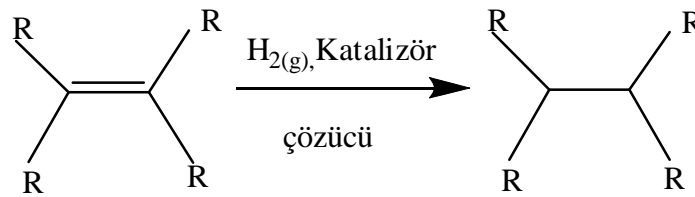
1. Metalik öncülün süper kritik karbondioksit içerisinde çözünmesi veya iyi dağılım göstermesi,
2. Oluşan çözeltideki (veya homojene yakın karışım) öncülün substrat (destek) tarafından adsorplanması,
3. Öncül yapısında bulunan metalin metalik forma indirgenmesidir.

Öncülün yapısındaki metalin metalik forma indirgenmesi için de çeşitli metodlar bulunmaktadır. Bunlar;

1. Hidrojen veya alkoller gibi indirgeyici ajanlar varlığında ScCO_2 'de kimyasal indirgeme,
2. ScCO_2 ortamında termal indirgeme,
3. İnert atmosfer ortamında ve atmosferik basınçta termal indirgeme,
4. İnert atmosfer ortamında termal bozunmadır.

1.6. Hidrojenasyon

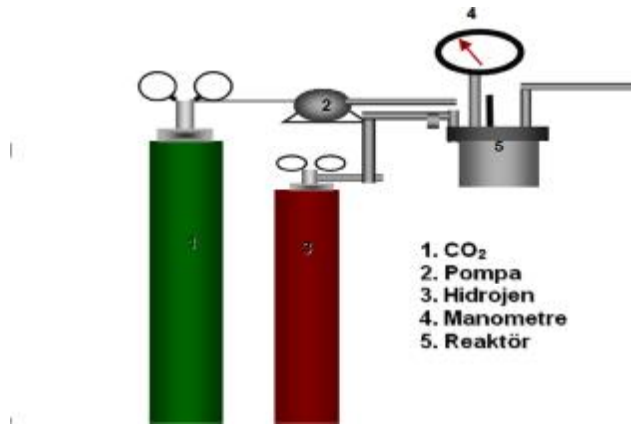
Doymamış organik bileşiklerin hidrojenasyon reaksiyonları sentetik organik kimyada önemli temel reaksiyonlardandır. Alkenlerin hidrojenasyonu bir katalizör varlığında iki H atomunun çift bağa katılarak indirgenmesi ile gerçekleşir.



Şekil 1.8. Olefin hidrojenasyonun şematik gösterimi

Hidrojenasyon tepkimesinde katalitik çevrim sırasında gerçekleşen temel basamaklar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- i. Ligandın M'den ayrılması \leftrightarrow M ile birleşmesi (18 e- kuralı): Ara ürünlerden ürünlere geçiş aşamasında metalin değerlik elektron sayısı 18 e-'dan 16 e-'a değişmektedir.
- ii. M merkezinin indirgenmesi \leftrightarrow yükseltgenmesi
- iii. Yükseltgen katılma \leftrightarrow İndirgen ayrılma
- iv. İnsertion (araya girme) \leftrightarrow Eliminasyon
- v. Koordine liganda saldırı



Şekil 1.9. scCO₂ ortamında Hidrojenasyon Reaksiyon Sistemi

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

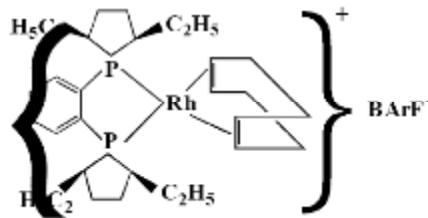
Burk ve ark. (1995a), $scCO_2$ 'i çözücü olarak kullandıkları çalışmada α -enamidlerin asimetrik hidrojenasyonunda, sentezledikleri DuPHOS-Rh komplekslerini kullanmışlar, bu komplekse tetrakis(3,5-bis((triflorometil)fenil)borat (BArF) eklenildiği zaman kompleksin $scCO_2$ içerisinde daha iyi çözündüğünü belirtmişlerdir.

Burk ve ark. (1995b), β , β -dialkil enaminlerin serisinin hidrojenasyonunda $[Me(DuPHOS)-Rh]^+$ türevi katalizörler kullanmışlar, %96 ve daha fazla saflıkta enantiyomerler sentezlemişlerdir.

Carroll ve ark.(2000), $scCO_2$ içinde florlanmış fosfin paladyum komplekslerini sentezlemişler ve komplekslerin yapısında bulunan alkil fosfinlerin çözünürlüğe olan katkısını araştırmışlardır.

De Wolf ve arkadaşları(2002), 1,2-bis-difenilfosfinoetanin para pozisyonunda perfloroalkil silil fonksiyonlu türevini sentezleyerek, $[Rh(COD)(dppe)]BF_4$ kompleksinin florlu türevini hazırlamada kullanmışlardır. 1-oktenin hidrojenasyonunda florlu sistemin flor içermeyenlere göre katalitik aktivitesinin ve seçiciliğinin daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

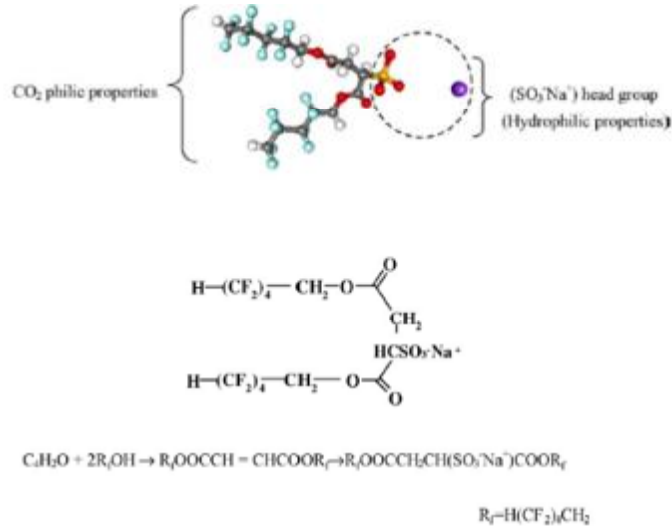
Güzel ve ark.(2001), sodyum tetrakis((3,5-triflorometil)fenil) borat (NaBArF) ile $[(COD)_2Cl_2Rh]$ reaksiyonundan $[(COD)_2Rh]^+BArF^-$ kompleksini sentezlemişlerdir. Bu kompleksin 1,2-bis((2R,5R)-2,5-dietilfosfohalon) benzen'in (Et-DuPHOS) ile tepkimesinden $[(COD)Rh(Et-DuPHOS)]BArF$ kompleksini sentezleyerek,X-ray ile yapısını aydınlatmışlardır.



Şekil 2.1. Güzel ve ark. sentezlediği $[(COD)_2Rh]^+BArF^-$ kompleksi

Hope ve ark. (1999), bir model sistem gibi stirenin katalizlenmiş hidrojenasyonunda, rodyum kullanımı ile birlikte perflorokarbon ve organik çözücülerin homojen katalizleme olayına etkisini incelemişlerdir. Wilkinson katalizöründen yola çıkarak bir dizi rodyum-fosfin katalizörlerini kullanarak stirenin hidrojenasyonu gerçekleştirmişlerdir.

Ji young ve ark. 2005, CO₂-filik zincir grubuna ve hidrofilik baş grubuna sahip olan AOT sürfektanının florlu halini (sodium salt of bis(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol) sulfosuccinate) sentezleyerek, bunun scCO₂ içerisinde su mikroemülsiyon sistemindeki faz davranışlarını araştırmışlar ve bu sürfektanın hem bulutlanma noktası "cloud point" noktasını belirlemişlerdir. Yapmış oldukları çalışmalar sonucunda mikroemülsiyon sisteminin faz davranışının su ve sürfektan moleküllerin CO₂ içerisindeki konsantrasyonundan etkilendiğini belirtip, buradan yararlanarak suyun molar konsantrasyonunun sürfektanın molar konsantrasyonuna oranı olarak tanımladıkları W₀ oranını belirlemişlerdir. Ayrıca homejen mikroemülsiyon sisteminin üzerinde de yüksek bulutlanma noktası ("upper cloud point") diye adlandırdıkları başka bir bulutlanma noktası tespit etmişlerdir. Normal bulutlanma noktası içinde düşük bulutlanma ("lower cloud point") noktası ifadelerini kullanmışlardır.



Şekil 2.2. Ji Young ve ark.larının sentezlemiş oldukları AOT'un florlu türevi

Juan Sebastian ve ark.(2009), iki fazlı sistemlerle mikroemülsiyon sistemlerini karşılaştırabilmek için Rh-TPPTS katalizörü eşliğinde dimetil itakonat'ın hidrojenasyonunu hem iki fazlı sikloheksan-su sisteminde hemde [Triton x-100/1-pentanol]–sikloheksan-su mikroemülsiyon sisteminde denemişler ve Tritonx-100 sürfektanı ve 1-pentanol yardımcı sürfektanın kullanıldığı mikroemülsiyon sisteminde daha yüksek dönüşüm ve seçicilik gözlemlemişlerdir.

Juncheng Liu ve ark., sodium bis(2-rtilhekzil)sülfosüksinat (AOT)'ın scCO₂ içerisindeki çözünürlüğünü, değişik basınçlarda ve 38 °C'de etanol, 1-pentanol ve 2,2,3,3,4,4,5,5-octafloro-1-pentanol(F-pentanol) varlığında belirlemişlerdir. AOT(0.01-0.07M)'ın scCO₂deki çözünürlüğü, etanol (1.00-1.40M) ve 1-pentanol (0.6M-1.00M) ve F-pentanol (0.2-0.3M) varlığında karşılaştırdıklarında , F-pentanol'un CO₂-filik alkan zinciri olduğundan dolayı daha düşük konsantrasyonda bile daha fazla çözünebildiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca., AOT(0.03M)/F-pentanol(0.18M-0.35M)/scCO₂ sistemi için 38-52 °C aralığında ve 35.00 Mpa basınç değerlerindeki faz davranışlarına bakıldığı zaman, F-pentanol ilavesiyle AOT'un bulutlanma noktası basıncının “cloud point pressure” önemli ölçüde düştüğünü belirtmişlerdir.ayrıca Water in CO₂ ters mikroemülsiyon sisteminin oluşumunu gösteren 0.016M AOT/ 0.24M F-pentanol/scCO₂ sisteminin önemli miktardaki su($W_o^{total}=11.5$, $W_o^{corr}=6.0$) varlığında. Çözünür olduğunu bildirmişler ve de Metiloranjin, AOT su/scCO₂ ters mikroemülsiyon sistemi içerisinde F-pentanol yardımcı sürfektan varlığındaki çözünürlüğünü değişik sıcaklık ve basınçlarda araştırmış ve bunu da video kamera ile kaydetmiştir.

Marco Haumann ve ark, reaksiyon ortamı olarak mikroemülsiyon sisteminin kullanıldığı reaksiyonda belirli sıcaklık, basınç ve sürfektan konsantrasyonunda suda çözünebilir Co-TPPTS katalizörü eşliğinde 7-tetradekenin hidroformilasyonunu gerçekleştirmişler ve de metal konsantrasyonunun ve ligand miktarının fazla olmasının aktivite ve seçicilik üzerine olan etkisini araştırmışlardır.7-tetradekenin çift bağının izomerizasyonunda kobalt bazlı katalizör kullanımının %50'den daha fazla verimle aldehit oluştuğunu belirtmişlerdir.

Paolo ve ark.(1998), süper kritik karbondioksit içerisinde 1- oktenin homojen katalitik hidroformülasyonu için, florlanmış aril fosfin ligandlı rodyum katalizörleri geliştirmişlerdir. Sonuçları NMR ve FTIR ile aydınlatmışlardır.

Richter ve ark.(1999), aril fosfinlerin kolay bir şekilde florlanması için yeni yaklaşımlar geliştirmiş ve yeni bir florlu alkil silil-sübstitue fosfinler elde etmişlerdir. Bunlardan yararlanarak Wilkinson katalizörünün florlu analogları olan flor içerikli tris(arilfosfin) rodyum(I) klorür komplekslerinin türevlerini sentezlemişlerdir.

Suomalainen ve ark.(2001), fenil halkalarının orto ve para pozisyonlarına göre farklı heteoatom grupları(-SCH₃,-N(CH₃)₂,-OCH₃,-CF₃) içeren bir seri trifenil fosfin sentezlemişler ve bunların rodyum bazlı katalizörlerini hazırlayarak katalitik özelliklerini incelemişler.

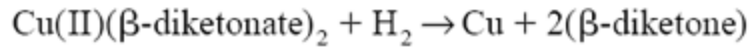
Tamas ve ark.(1993), 1,2 bis(difenilfosfino)etan'ın sülfolanması işleminin, 1,2 Bis[bis(m-Sodiosulfonatofenil)fosfino]etanı içeren komplike bir ürünün oluşmasını sağlamakta olduğunu söylemiş ve de sülfolanmış ligandı,sülfolanmamış'a göre daha fazla elektron alıcı özelliği göstermekte olduğunu belirtmişlerdir. Tamas,sülfolanmış olduğu dppe ligandının Ni,Rh,Pd ve Pt ile komplekslerini sentezlemiş olup, Rh(acac)(CO)₂ ve DPPETS'den oluşan suda çözünebilir rodyum bileşiğinin düşük aktivite göstermesine rağmen,1-okten'in iki fazlı hidroformilasyonunda kullanılan Rh(acac)(CO)₂ + *m*-trisulfo(trifenilfosfin) ile 120 °C ve 215 psi(CO/H₂) değerlerinde benzer seçicilik gösterdiğini belirtmişlerdir. Dönüşümlerin ise %5-%25 arasında gerçekleştiğini ve en fazla dönüşümün ise P/Rh oranı 3/1 olduğunda gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir.

Wagner ve ark(200), trifenilfosfin, tris(p-floro fenil) fosfin, tris(pentafloro fenil)fosfin ve tris(p-triflorometilfenil)fosfinin, scCO₂ içerisindeki çözünürlüklerini incelemişler ve komplekslerin florlanmasının scCO₂ içindeki çözünürlüğü arttırdığı tespit edilmiştir.

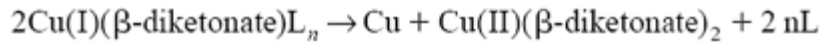
Serin ve Bekaroğlu (1983), disiyan-di-N-oksit bileşiğini kullanarak 1,3-difenil-2-tiyooksa-4,5-bis(hidroksimino)-imidazolin adlı yeni bir dioksim bileşiğini sentezleyerek bu dioksim ligandının anti- ve amfi- formlarını elde etmişlerdir. Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin anti- ve amfi- formlarını hazırlayarak çeşitli spektroskopik ve analitik metodlarla yapılarını aydınlatmışlardır.

Cross vd., (1996), metal şelat bileşiklerinin scCO₂ içerisinde çözünürlüklerinin belirlenmesinde kullanılacak yeni bir teknik geliştirmişler ve bu teknikte bakır(II)asetilasetonat ve bakır(II) dietil ditiyokarbomatın çözünürlüklerini incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda bakırasetilasetonat gibi flor içermeyen metal şelatların scCO₂ içerisinde çözünürlüklerinin olduğunu ve bu çözünürlüğün sıcaklıkla arttığını bildirmişlerdir.

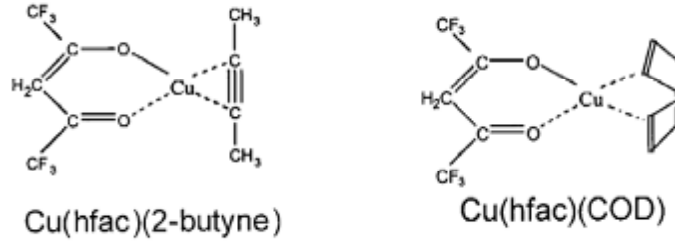
Cabanas vd., (2002) ince bakır film oluşturmak amacıyla Cu(I) ve Cu(II) β-diketonat komplekslerini öncül olarak kullanmışlar ve scCO₂ içerisinde 60 °C sıcaklık ve 180-220 bar basınçta H₂ yardımı ile silisyum ve titandan hazırlanmış süngerimsi dokular üzerinde indirgemişlerdir.



Cu(I)diketonat kompleksleri ile yapılan denemelerde H₂ kullanılmadığında Cu(I) in disproporsiyona uğrayarak metalik Cu ve Cu(II) vererek rekasiyona girdiğini belirlemişlerdir.

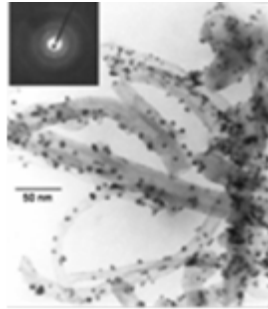


Komplekslerde kullanılan β-diketonların florlu türevlerinin scCO₂ içerisinde florsuz türevlerine nazaran çözünürlüklerinin daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Reaksiyon ortamı olarak scCO₂ yanında scC₂F₆ yı da denemişler ve başarılı sonuçlar almışlardır. Sonuç olarak silikon materyal üzerinde metalik bakır depozisyon işlemini başarıyla gerçekleştirdiklerini bildirmişler ve yüksek saflıkta Cu filmler oluşturmak için H₂ yerine kullanılabilir indirgenler ve yeni öncüller konusunda çalışmalar yapılması gerektiğini bildirmişlerdir.



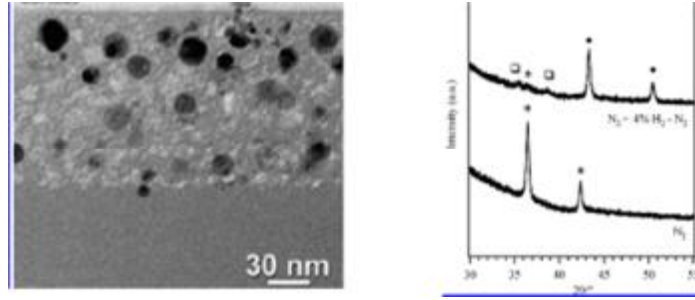
Şekil 2.3. Cu(I) ile hazırlanan öncüller (hfac:hekzafloroasetilasetonat)

Xiang vd., (2003) çok kanallı karbon nanotüp üzerine hidrojenle indirgeme metoduyla paladyum destekli karbon nanotüpler sentezlemiştir. Bishekzafloroasetilasetonat paladyum hidrat öncülü kullanarak scCO₂ içerisinde hazırladıkları nano partikülleri TEM analizleriyle karakterize etmişlerdir (Şekil 2.4). Ayrıca 1,2-difeniletinin hidrojenasyon tepkimesinde katalizör olarak kullanmışlar 5 ve 10. Dakikalarda sırasıyla %80 ve %96 dönüşüm belirlemiştir.



Şekil 2.4. Paladyum yerleştirilmiş çok duvarlı nanotüplerin TEM görüntüsü

Armelaio vd., (2005), bu çalışmada tetraetoksi silanın (TEOS) etanol içerisindeki çözeltisinin bakır(II)asetat ile tek bir adımda tepkimsinden Sol-Gel yöntemini kullanarak silika nano partiküllerine Cu depozisyonunu yapmıştır. Bu amaçla 100-900°C sıcaklıkları arasında çalışılmıştır. Sonucu değerlendirmek için elde ettikleri nano partikülleri XRD, çeşitli optik absorpsiyon spektroskopileri, TEM, X-ray fotoelektron spektroskopisi ve atomik kuvvet spektroskopisi kullanılmıştır. Sonuç olarak destek üzerinde bakır, Cu, Cu₂O ve CuO formlarında elde etmişler.



Şekil 2.5. Cu/silika nano partiküllerinin TEM ve XRD görüntüleri

Wenli vd., (2006) benzer çalışmalarda bishekzafloroasetilasetonat bakır(II) hidrat öncülü kullanarak gerçekleştirmiş, oluşan nanoparçacıkları TEM, SEM XRD analizleriyle karakterize etmişlerdir.

Zhang ve Erkey, (2006) florlu grup içeren organometalik öncüllerin scCO₂ içerisinde çözünürlüklerinin iyi olduğunu ancak bu bileşiklerin nanoparçacıkların toplanacağı destek materyalleri ile etkileşimlerinin çok zayıf olması nedeniyle verimliliklerinin düşük olduğunu bildirmişlerdir. Karbon siyahı, silica, alumina ve nafyon gibi destek maddeleri kullanarak yapmış oldukları çalışmalarda, destek materyali üzerinde platin ve rutenyum metallerinin partikül büyüklüklerini 1 nm boyuta kadar düşürdüklerini ve metal miktarının destek materyaline oranının kütlece %40 civarında olduğunu belirtmişlerdir.

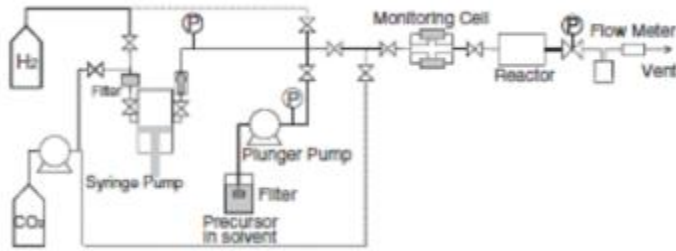
Kondoh ve Fukuda (2008), yaptıkları çalışmada, dar yarıklarda Cu film oluşturma işlemini akışkan tip reaktör içerisinde Cu(II) β-diketonate komplekslerini öncül olarak kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Hidrojen konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerini de inceledikleri çalışmada %1 lik H₂ konsantrasyonunda en iyi filmi oluşturduklarını bildirmişlerdir.

Kano vd., (2009) scCO₂ çözücü ortamında titanyumoksit içeren ince filmlerin hazırlanmasında titanium diisopropoksit bisdipivaloylmetenat) (acac türevi) bileşiğini öncül olarak kullanmışlardır. 8-10 MPa basınç, 40-60°C sıcaklıklarda yapmış oldukları depozisyon (deposition) işleminde öncül çözünürlüğünün depozisyonda etkin olduğunu bildirmişlerdir.

Erkey, (2009) hazırlamış olduğu review de metalik nanoparçacıkları hazırlamada kullanılan destek materyallerini, kullanılan metalleri ve bu nanoparçacıkları hazırlamada kullanılan öncülleri derlemiştir. Metal olarak Pt, Pd,

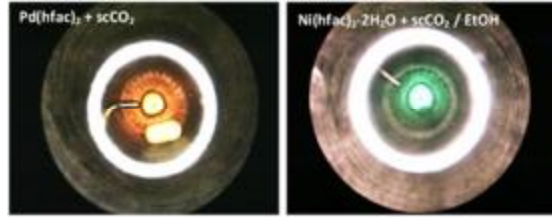
Cu, Ag, Au, Rh, Ni, destek materyali olarak ise silika, karbon aerogel, karbon nanotüp, karbon black, nafion, alumina, polyamide, polypropylene gibi maddeler kullanıldığını belirtmiştir. ScCO₂ de kullanılan öncüllerin hazırlanmasında ise çoğunlukla β-diketonat türevlerinden asetilasetonat ve hekzafloro asetilasetonatların kullanıldığını, bunların yanında siklopentadienil (CPD), siklooktadien (COD), hekzametiltriethilen (hmte), tetraethilen glikoldimetileter (tegme) gibi ligantların kullanıldığını bildirmişlerdir.

Momose vd., (2010), Bakır nano partikül oluşturulması için kimyasal buhar depozisyonu ve süper kritik sıvı depozisyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemlerden elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Öncülün kinetik ve transport özellikleri incelenmiştir. Süper kritik depozisyon yönteminde 1µm boyutlarında film elde edilmesine rağmen kimyasal buhar depozisyon yöntemi daha verimli sonuçlar vermiştir.



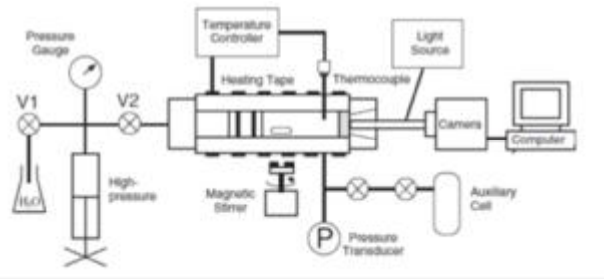
Şekil 2.6. ScCO₂ de depozisyon yönteminin şematik gösterimi

Cabanas vd., (2012a), paladyum(II)hekzafloroasetilaseton [Pd(hfac)₂] ve nickel hekzafloroasetilaseton dihidrat [Ni(hfac)₂•2H₂O] komplekslerinin çözünürlüklerini süperkritik karbondioksit (scCO₂) içerisinde yüksek basınç sistemini kullanarak incelemiştir. Yapmış oldukları çalışmalar neticesinde, Pd(hfac)₂'nin çözünürlüğünü 313.2 K ve 8.9 Mpa'da 3.15×10^{-3} (mol kesri) olarak hesaplamışlardır. Ni(hfac)₂•2H₂O'in çözünürlüğünü ise 313.2,323.2,333.2 K sıcaklıklarında ve 9.4-25.1 MPa basınç aralıklarında incelemişler ve çözünürlük değerlerini 2.95×10^{-5} - 2.02×10^{-4} mol kesri aralığında olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 2.7. ScCO₂ deki Pd(hfac)₂ ve Ni(hfac)₂•2H₂O'ün çözünürlükleri

Cabanas vd., (2012b), ruthenium(III) acetylacetonate [Ru(acac)₃] ve bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)(1,5-cyclooctadiene) ruthenium(II) [Ru(tmhd)₂(COD)] komplekslerinin çözünürlüklerini, 313 K - 353 K sıcaklık aralığında ve 20 MPa'a kadar değişen basınç değerlerinde aşağıdaki yüksek basınç sistemini kullanarak belirlemiştirler. Her iki metal kompleksinin de öncül olarak kullanılabilmesi için çözünürlük verilerine ihtiyaç olduğunu belirtmişler ve yapmış oldukları çözünürlük çalışmaları neticesinde, aynı sıcaklık ve basınç değerlerinde Ru(tmhd)₂(COD) kompleksinin çözünürlüğünün Ru(acac)₃ kompleksinden 5 kat daha büyük olduğunu tespit etmişlerdir.



Şekil 2.8. ScCO₂ de çözünürlük çalışmalarının gerçekleştirildiği yüksek basınç sistemi

3.MATERYAL VE METHOD

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, çoğunluğu Merck, Sigma ve Aldrich'den temin edilmiştir. Kullanılan kimyasalların isimleri, kullanılacakları işlemler ve temin edilecekleri firmalar aşağıda verilmiştir.

Dietileter (Et₂O), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

Diklorometan (CH₂Cl₂), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

Etanol (C₂H₅OH), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

Tetrahidrofur (THF), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

Sodyum hidroksit (NaOH), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, sentezler sırasında ortam pH'sının ayarlanmasında kullanılmıştır.

Üre, Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, sentezler sırasında ortam pH'sının ayarlanmasında kullanılmıştır.

3,5-heptandion (hac), Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, öncül olarak kullanılacak olan metal komplekslerin sentezinde ligand olarak kullanılmıştır.

1,1,1-trifloro-5,5-dimetil-2,4 heksandion (tfdmh), Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, öncül olarak kullanılacak olan metal komplekslerin sentezinde ligand olarak kullanılmıştır.

1,1,1,5,5,6,6,6 – octafloro- 2,4 heksandion (ofd), Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, öncül olarak kullanılacak olan metal komplekslerin sentezinde ligand olarak kullanılmıştır.

2,6-dimetil- 3,5-heptandion (dmhd), Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, öncül olarak kullanılacak olan metal komplekslerin sentezinde ligand olarak kullanılmıştır.

1,5 siklooktadien(COD), Sigma-aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, öncül olarak kullanılacak olan metal komplekslerin sentezinde ligand olarak kullanılmıştır.

Sülfürik asit, sigma-aldrich firmasından temin edilmiş olup, ligandların sülfolama işlemlerinde kullanılmıştır.

Hidroklorik asit(HCl), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, sentezler sırasında ortam pH' sının ayarlanmasında kullanılmıştır.

1,5 siklooktadien Rodyum(I) klorür dimeri ([Rh(COD)]Cl₂), Sigma-aldrich firmasından temin edilmiş olup, ligandların metal komplekslerinin oluşturulmasında kullanılmıştır.

Paladyum(II) klorür (PdCl₂), Sigma-aldrich firmasından temin edilmiş olup, ligandların metal komplekslerinin oluşturulmasında kullanılmıştır.

Bakır(II)klorür (CuCl₂), Sigma-aldrich firmasından temin edilmiş olup, ligandların metal komplekslerinin oluşturulmasında kullanılmıştır.

Azot (N₂), % 99 saflıkta, Bos firmasından temin edilmiş olup, azot atmosferi olarak kullanılmıştır.

Karbon dioksit (CO₂), % 99 saflıkta, Bos firmasından temin edilmiş olup, scCO₂ ortamını sağlamakta kullanılmıştır.

Hidrojen (H₂), % 99 saflıkta, Bos firmasından temin edilmiş olup, hidrojenasyon işlemlerinde kullanılacaktır.

Moleküler Sieve Dehidrat, Fluka firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, çözücülerin kurutulmasında kullanılmıştır.

Çok duvarlı karbon nanotüp(MWCNT), Sigma-aldrich firmasından temin edilmiş olup, metallik nanopartiküllerin oluşumunda destek materyal olarak kullanılmıştır

Stiren(C₈H₈), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, katalitik etkinlik çalışmalarında kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Sentezlerin gerçekleştirilmesinde, aşağıda verilmiş olan malzemeler ve cihazlar kullanılmıştır.

Mağnetik ve mekanik karıştırıcılar, Ceketli ve düz ısıtıcılar, deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Su banyosu ve döner buharlaştırıcı gibi mekanik aksamlar, destilasyon ve sıcaklık ayarlamalarında, Elektronik teraziler, hassas tartımlar için kullanılmıştır.

Geri soğutucu, damlatma hunisi, 1'lik ve 5'lik cam pipetler, yandan çıkışlı iki ve üç boyunlu balonlar gibi cam malzemeler, sentez çalışmalarında kullanılmıştır.

Glove box ve Schlenk düzenekleri, hava ve neme karşı duyarlı maddelerin, azot atmosferinde sentezlerinin gerçekleştirilmesi için kullanılmıştır.

50 ve 100 ml'lik Paslanmaz çelikten yapılmış, yüksek basınca dayanıklı reaktor, reaksiyon ortamı olarak hidrojenasyon ve çözünürlük çalışmalarında kullanılmıştır.

FT-IR; First marka, (Thermo FT-IR spectrophotometer; Smart ITR diamond attenuated total reflection (ATR); 4000-400cm⁻¹), ligandların ve komplekslerin yapı aydınlatılmasında kullanılmıştır.

¹H NMR, ¹³CNMR , ³¹P NMR cihazları; ligandların ve komplekslerin yapı aydınlatılmasında kullanılmıştır.

GC, Agilent 6850, Hidrojenasyon sonucu oluşan ürünlerin dönüşüm miktarlarını bulmak için kullanılmıştır.

Elementel Analiz (Thermo Scientific Flash 2000, CHNS elementel analyses), ligandların ve komplekslerin yapı aydınlatılmasında kullanılmıştır.

DSC; Perkin Elmer Pyris 6, ligandların ve komplekslerin yapı aydınlatılmasında kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM); Jeol JSM-5500 LV, Metalik nanopartiküllerin yüzey analizinde kullanılmıştır.

XRD; Rigaku Miniflex CuK α , $\lambda=0.154nm$, Metalik nanopartiküllerin boyut analizinde kullanılmıştır.

Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli elektron mikroskobu HR-TEM ; Jeol 2100F HRTEM, Metalik nanopartiküllerin yüzey analizinde kullanılmıştır.

pH metre; pH 211 Hanna Instruments, sentez ortamı pH ölçümleri için kullanılmıştır.

Batch tipi yüksek basınç reaktörü: (100 ml, AMAR), Metalik nanopartiküllerin sentezinde ve çözünürlük testlerinde kullanılmıştır.

Pencereli yüksek basınç reaktörü (50ml, PARR), Metalik nanopartiküllerin sentezinde ve çözünürlük testlerinde kullanılmıştır

Şırınga tipi yüksek basınç pompası (ISCO,260 ml), Metalik nanopartiküllerin sentezinde ve çözünürlük testlerinde kullanılmıştır

3.2. Metod

Proje kapsamında, öncül olarak kullanılacak olan metal komplekslerin sentezinde hazır olarak temin edilen β -diketonat ligandlarının yanı sıra literatürlerde bulunmayan yeni ligandlar sentezlenmiştir. Hazır olarak temin edilen ve sentezlenen ligandların bakır(II) , paladyum(II) , rodyum(I) ve bakır(I) kompleksleri hazırlanmıştır. Elde edilen kompleksler (öncül), MWCNT üzerine süper kritik karbon dioksit çözücü ortamında depozisyon işleminde kullanılmıştır. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları; FT-IR, ^1H , ^{13}C NMR, ^{19}F NMR, gibi spektroskopik yöntemlerle ve elementel analiz ile belirlendi. Elde edilen öncüllerin MWCNT yüzeyine Depozisyon işlemlerinin yüzey analizleri ise, XRD, SEM, TEM gibi yöntemler ile belirlenmiştir. Elde edilen metal öncüllerin katalitik etkinlikleri stirenin hidrojenasyonu üzerinden test edilmiştir ve dönüşüm oranları gaz kromatografi cihazı ile belirlenmiştir.

Yukarıda kısaca özetlenen çalışmamızın deneysel bölümünü 4 ana başlıkta toplamak mümkündür:

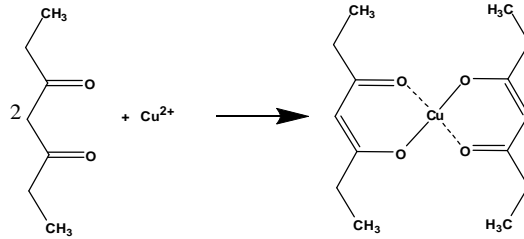
- 1) Hazır olarak temin edilen ve sentezlenmiş ligantların metal komplekslerinin hazırlanması

- 2) Sentezlenen metal komplekslerin scCO₂ de çözünürlüklerinin belirlenmesi
- 3) Komplekslerin scCO₂ ortamında nanotüp üzerinde depozisyon işleminde kullanımı
- 4) Sentezlenen nanotüp destekli metalik nanopartiküllerin katalitik etkinliklerinin belirlenmesi

3.2.1 β- diketonat Türevi Komplekslerin Sentezi

3.2.1.1 Bis(3,5-heptandionato)bakır(II)[Cu(hac)₂]Kompleksi (C₁₄H₂₂CuO₄):

50 mmol 3,5-heptanedionat, 50 mol sodyummetoksilat içeren 20 mL metanolde çözülüp, üzerine 25 mmol bakır(II) klorürün 15 mL metanoldeki çözeltisi oda sıcaklığında ilave edilerek 1 saat karıştırıldıktan sonra metanolün fazlası uzaklaştırılıp çöken koyu mavi renkli ürün süzülerek ayrılmış ve kloroformda yeniden kristallendirilerek %50.88 verimle elde edilmiştir.

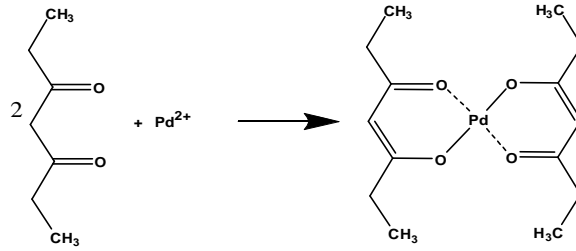


Şekil 3.1. Bis(3,5-heptandionato) Cu(II) Sentezi

DSC'de erime noktası	: 211,00 °C
Elementel Analiz(teorik)	: C; 52.90, H; 6.98
Elementel Analiz(deneysel)	: C; 52.62, H; 6.92
FT-IR(ATR)	: 2936, 2878 cm ⁻¹ (alifatik C-H gerilmeleri), 1568,(-C=O),1526 cm ⁻¹ , 1453cm ⁻¹ (-C=C-), 1253,1175 cm ⁻¹ (C-O)

3.2.1.2 Bis(3,5-heptandionato)paladyum(II)[Pd(hac)₂] Kompleksi (C₁₄H₂₂O₄Pd):

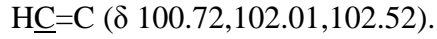
10 mL balon içerisine 0,100 g (0,565 mmol) paladyum(II) klorürün 2,0 mL su içerisindeki çözeltisi ilave edilip daha sonra üzerine 542 mg (9,04 mmol) üre ve 0,157 mL (6,30 mmol) 3,5-heptandionat eklenerek çözelti ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde kaynar su banyosuna 1 saat ısıtılarak karıştırılmıştır.



Şekil 3.2. Bis(3,5-heptandionato) Pd(II) sentezi

Üre amonyaka dönüşmeye başladığında ortam bazik olmaya başlar ve sarı beyaz kristaller oluşur. Bu kristaller reaksiyon karışımı üzerinde kabuksu şekilde gözlenmiştir. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulup, Gooch krozeli vakumlu filtrasyon kullanılarak kristaller süzölmüştür. Kristaller üçer kez 1 ml saf su ile yıkayıp, %74 verimle haki yeşili kristaller elde edilmiştir.

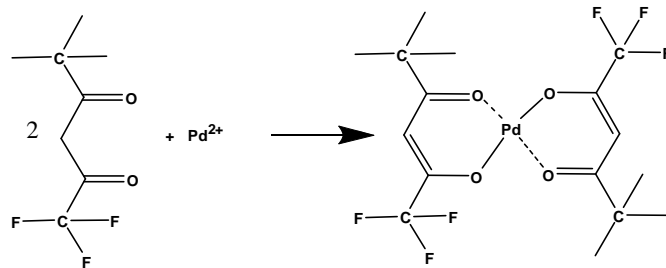
μ_{eff} (Manyetik moment)	: 0
DSC'de erime noktası	: 262.57 °C
Elementel Analiz(teorik)	: C; 46.61, H; 6.15
Elementel Analiz(deneysel)	: C; 45.96, H; 6.42
FT-IR(ATR)	: 3050 cm ⁻¹ (-C= <u>C-H</u>), 2816, 2876 cm ⁻¹ (alifatik C-H gerilmeleri), 1650,1621 cm ⁻¹ (C=O gerilmesi), 1553 cm ⁻¹ (-C=C-) 1296, 1196 cm ⁻¹ (C-O).
¹ H NMR (DMSO, δ =ppm)	: 2,50 (q, - <u>CH</u> ₂ -CH ₃), 1,30 (t, <u>CH</u> ₃ -CH ₂), 5,5 (s, - <u>CH</u> =C)
¹³ C NMR(DMSO, δ =ppm)	: CH ₂ - <u>CH</u> ₃ (δ 11.59,11.73,11.80,11.86), CH ₃ - <u>CH</u> ₂ (δ ,39.09,39.30, 39.51,39.72, 39.12) ,



3.2.1.3 Bis(1,1,1-trifloro-5,5-dimetil-2,4-hekzandionato)paladyum(II)

[Pd(tfdmh)₂] Kompleksi (C₁₆H₂₀F₆O₄Pd):

10 mL balon içerisine 0,100 g (0,565 mmol) paladyum(II) klorürün 2,0 mL su içerisindeki çözeltisi ilave edilip daha sonra üzerine 542 mg (9,04 mmol) üre ve 0.20 mL 1,1,1-trifloro-5,5-dimetil-2,4-hekzandionat eklenerek, çözelti ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde kaynar su banyosunda 1 saat ısıtılarak karıştırılmıştır. üre amonyak'a dönüşmeye başladığında ortam bazikleşerek sarı beyaz kristaller oluşmaya başlamaktadır. Bu kristaller reaksiyon karışımı üzerinde kabuksu şekilde gözlenmiştir. Daha sonra, karışım oda sıcaklığına kadar soğutulurak Gooch krezeli vakumlu filtrasyon ile süzölmüştür. Süzme işlemi sonunda, kristaller üçer kez 1 mL saf su ile yıkanıp kurutulduktan sonra %52.6 verimle sarı renkli kristaller elde edilmiştir.



Şekil 3.3. Bis(1,1,1-trifloro-5,5-dimetil-2,4-hekzandionato) Pd(II) sentezi

DSC'de erime noktası : 310.10 °C

μ_{eff} (Manyetik moment) : 0

Elementel Analiz(teorik) : C; 41.13, H; 4.51

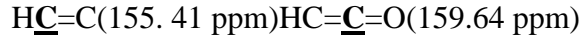
Elementel Analiz(deneyse) : C; 40.78, H; 4.69

FT-IR(ATR) : 1700 cm⁻¹(C=O), 1579cm⁻¹(-C=C-), 1240 cm⁻¹ (C-F)

¹H NMR (DMSO, δ=ppm) : (CH₃)₃-C-C=O(δ 2.525,s), HC=C(δ 5.44,s)

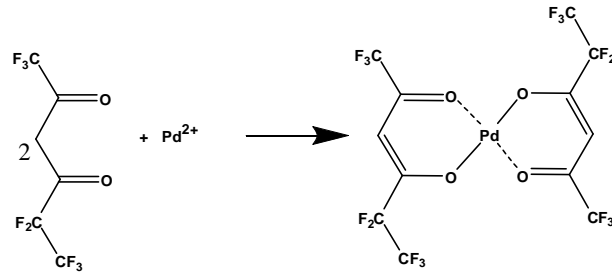
¹³C NMR (DMSO, δ=ppm) : (CH₃)₃-C-C=O (δ 38.34,38.87,39.07),

(CH₃)₃-C-C=O (40.12 ppm),



3.2.1.4 Bis(1,1,1,5,5,6,6,6-octafloro-2,4-hekzandionato)paladyum(II) [Pd(ofdh)₂] Kompleksi(C₁₂H₂F₁₆O₄Pd):

10 mL balon içerisine 0,100 g (0,565 mmol) paladyum(II) klorürün 2,0 mL su içerisindeki çözeltisi ilave edilip daha sonra üzerine 542 mg (9,04 mmol) üre ve 0,157 mL (6,30 mmol) 1,1,1,5,5,6,6,6-octafloro-2,4-hekzandionat eklenmiştir. Çözelti ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde kaynar su banyosunda 1 saat ısıtılarak karıştırılmıştır. Ortamda bulunan ürenin amonyağa dönüşmeye başlamasıyla birlikte reaksiyon karışımı üzerinde kabuksu şekilde sarı renkli kristaller oluştuğu gözlenmiştir. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulup oluşan sarı renkli kristaller Gooch krozesi yardımıyla süzülükten sonra, kristaller üç kez 1 ml saf su ile yıkanmış ve süzgeç kağıdı üzerinde kurutulduktan sonra verim %70 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.4. Bis(1,1,1,5,5,6,6,6-octafloro- 2,4-hekzandionato) Pd(II) sentezi

DSC'de erime noktası : 278.10 °C

μ_{eff} (Manyetik moment) : 0

Elementel Analiz (teorik) : C; 24.61, H; 0.46

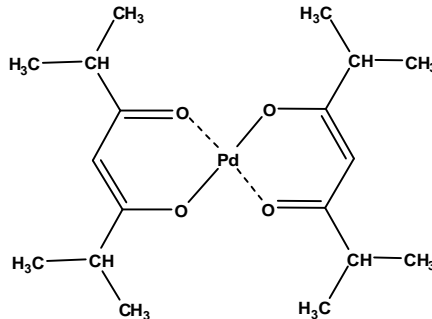
Elementel Analiz(deneysel) : C; 25.10, H; <1 (TÜBİTAK MAM'dan geldiği şekliyle)

FT-IR(ATR) : 3408-3170 cm⁻¹, 3035 cm⁻¹ (-C=C-H gerilmeleri),
1639.91 cm⁻¹ (C=O), 1552,1532cm⁻¹ (-C=C-),
1210 cm⁻¹ (C-F)

^1H NMR(CDCl_3 , ppm)	: δ 6.39 singlet ($\text{HC}=\text{C}$)
^{19}C NMR(CDCl_3 , ppm)	: $\text{C}=\text{O}$ (δ 77.32,77.21,77.01), $\text{C}=\text{CO}$ (δ 93.85 ppm), $\text{C}-\text{F}$ (δ 116.09,113.26 ppm), $\text{HC}=\text{C}$ (δ 175.67,176.02,176.39)
^{19}F NMR (CDCl_3 , ppm)	: CF_2-CF_3 (-73 ppm), CF_2-CF_3 (-82.21 ppm), $\text{C}-\text{CF}_3$ (-118 ppm)

3.2.1.5 Bis(2,6–dimetil-3,5-heptandionato)paladyum(II)[Pd(dmhd)2] Kompleksi ($\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Pd}$):

100 mL balon içersine, 0,100 g(0,565 mmol) paladyum(II) klorür'ün 2,0 mL saf su içersindeki çözeltisi ilave edilip çözününceye kadar karıştırılmış ve. Çözünme sağlandıktan sonra üzerine 542 mg (9,04 mmol) üre ve 0,2 mL (1,20mmol) 2,6-dimetil-3,5-heptandionat eklenerek ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde, sıcaklığı 60°C 'nin üzerine çıkmayacak şekilde su banyosunda 1 saat ısıtılarak karıştırılmıştır. Bu süre sonunda ortamda bulunan üre amonyağa dönüşmeye başlamakta ve reaksiyon karışımı üzerinde kabuksu şekilde sarı-beyaz kristaller oluştuğu gözlenmektedir. Daha sonra karışım oda sıcaklığına kadar soğutulurak oluşan kristaller Gooch krozesi yardımıyla süzümüştür. Oluşan kristaller üç kez 1 ml saf su ile yıkanıp kurutulduktan sonra turuncu renkli kristaller elde edilmiş ve verimi %76.5 olarak hesaplanmıştır



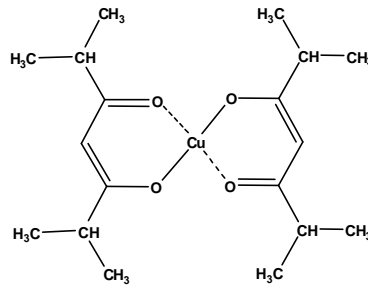
Şekil 3.5. Bis(2,6-dimetil- 3,5-heptandionato) Pd(II) kompleksi

E.N :224 °C

μ_{eff} (Manyetik moment)	:0
Elementel Analiz(teorik)	: C; 57.81, H;8.09
Elementel Analiz(deneysel)	: C;56.2 , H; 8.94
FT-IR(ATR)	: 2961.36, 2929.50 ve 2870.34 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmeleri) 650 cm^{-1} (C=O), 1549.30 cm^{-1} (-C=C-), 1246.11 cm^{-1} (C-O).

3.2.1.6 Bis(2,6-dimetil-3,5-heptandionato)bakır(II) [Cu(dmhd)2] Kompleksi (C₁₈H₃₀CuO₄):

0,468 mL dmhd (3,0 mmol), 0,162 g (3 mmol) sodium asetat içeren,10 mL metil alkol içerisinde çözüldükten sonra üzerine 0,206 g CuCl₂'un (1,5 mmol) 10 mL metanolde çözülmüş çözeltisinden damla damla eklenmiş ve turkuaz mavisinde çözelti oluştuğu gözlenmiştir. Çözelti 2 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra, metanolün fazlası uzaklaştırılıp çöken ürün süzülerek ayrılarak kloroform ile ekstrakte edilmiş ve çökeltide oluşabilecek NaCl'ler ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Süzüntü sıcak metanol ile tekrar kristallendirildikten sonra %29 verimle turkuaz mavi renkli kristaller elde edilmiştir.



Şekil 3.6. Bis(2,6-dimetil-3,5-heptandionato) Cu(II) kompleksi

E.N	: 217.4 °C
Elementel Analiz(teorik)	: C; 50.52, H; 6.36
Elementel Analiz(deneysel)	: C; 50.15, H; 7.12
FT-IR(ATR)	: 2964, 2930 ve 2871 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmeleri),

1715 cm⁻¹(C=O) 1600cm⁻¹ (-C=C-), 1250 cm⁻¹(C-O)

3.2.1.7 (1,5-siklooktadien)(3,5-heptandionato)bakır(I) Kompleksi:

(3,5-heptandionato)bakır(I)siklooktadienil kompleksinin sentezlenebilmesi için, öncelikle bakır(I)COD klorür dimerinin sentezlenmesi gerekmektedir. Senteze ilişkin aşamalar aşağıda belirtilmiştir.

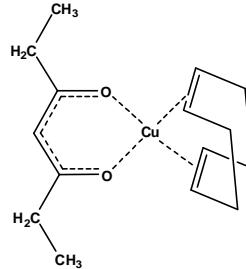
3.2.1.7.1. (Cu(COD)Cl)₂ Dimer Sentezi:

0°C'deki buz banyosu içerisinde bulunan iki boyunlu balon içerisine bir miktar sodyum metabisülfid (Na₂S₂O₅) eklenerek, balonun bir ucundan damlatma hunisi içerisinde bulunan sülfürik asit, yavaşça sodyum metabisülfid üzerine eklenmiştir. Ekleme işlemiyle beraber renk değişimi gözlenmiş ve SO₂ gazı açığa çıkmıştır. Açığa çıkan SO₂ gazı, buz banyosu içerisinde bulunan 0,015 mol COD ve 0,01 mol CuCl₂.H₂O (10-15 mL etanolde çözülmüş) içeren bir başka balon içerisine gönderilmiştir. Renk dönüşümü gözlendikten sonra (koyu yeşilden-kahverengine) gaz geçişi durdurularak 2-3 saat 0°C'de karıştırılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan kristaller süzildikten sonra, 0°C'e soğutulmuş 5 mL COD ile yıkanmıştır. 5 mL soğuk metil alkol ile yıkanıp süzülerek beyaz renkli kristaller elde edilmiştir. Cu(COD)Cl dimeri sentezlendikten sonra hemen kullanılması gerekmektedir. Cu(I) kararsız olduğundan hava ile temasa geçerek Bakır(II) oksite dönüşebilir. Bu sebepten ötürü sentezlenen dimerin karakterizasyonu yapılamamış ve (1,5-siklooktadien)(3,5-heptandionato)bakır(I) sentezlenmesinde kullanıldıktan sonra bu bileşiğe ait karakterizasyonu yapılmış ve aşağıda verilmiştir.

3.2.1.7.2 (1,5-siklooktadien)(3,5-heptandionato)bakır(I) Sentezi (C₁₇H₂₉CuO₂):

20 mL dimetilformamid içerisinde çözülmüş 0,257 mmol Cu₂(COD)₂Cl₂ dimer çözeltisi üzerine, 0,516 mmol 3,5-heptadionat eklenerek 10-15 dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra, üzerine 40-45 ml saf su eklenmiş ve kristaller

çöktürülüp alınmıştır. Aseton içerisinde yeniden kristallendirildikten sonra % 57.7 verimle turkuaz mavisi renkte kristaller elde edilmiştir.

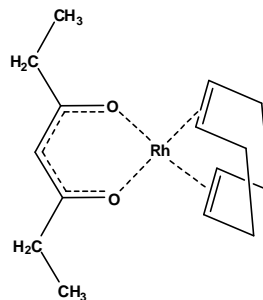


Şekil 3.7. (1,5 sikloheptadien)(3,5-heptandionato) bakır(I) kompleksi

E.N	: 224.7 °C
Elementel Analiz(teorik)	: C; 62.07, H; 8.89
Elementel Analiz(deneysel)	: C; 61.87 , H; 9.02
FT-IR(ATR)	: 2972.24 , 2936.36 ve 2876.71 cm ⁻¹ (alifatik C-H gerilmeleri), 1564.24 cm ⁻¹ (-C=C-), 1251.75 cm ⁻¹ (C-O)

3.2.1.8 (1,5-sikloheptadien)(3,5-heptandionato)rodyum(I) Sentezi (C₁₇H₂₉RhO₂):

Dimetilformamid içerisinde çözülmüş 0,257 mmol Rh₂(COD)₂Cl₂ dimer çözeltisine, 0.516 mmol hac ligandı eklenerek oda sıcaklığında 10-15 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra, üzerine 40-45 ml saf su eklenip kristaller çöktürüldükten sonra asetonda yeniden kristallendirilerek % 90 verimle oranj renkte kristaller elde edilmiştir.



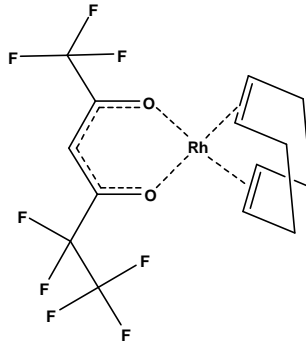
Şekil 3.8. (1,5-sikloheptadien)(3,5-heptandionato)Rh(I) Kompleksi

E.N	:248.4 °C
Elementel Analiz(teorik)	: C; 55.94, H; 7.44
Elementel Analiz(deneysel)	: C; 54.74, H; 8.05
FT-IR(ATR)	: 2987, 2872 ve 2828cm ⁻¹ (alifatik C-H gerilmeleri), 1567cm ⁻¹ (C=C) 1322, 1286 cm ⁻¹ (C-O)
¹ H NMR(CDCl ₃ , ppm)	: <u>CH</u> ₃ -CH ₂ (1.7 ppm, t), CH ₃ - <u>CH</u> ₂ (2.1 ppm, q), CH ₂ - <u>CH</u> ₂ -CH(COD)(2.49ppm,q), <u>H</u> C=C(COD)(5.31ppm,s), C= <u>CH</u> (5.72 ppm,s)

3.2.1.9 (1,5-siklooktadien)(1,1,1,5,5,6,6,6-octafloro-2,4-hekzandionato)

Rodyum(I) Kompleksi (C₁₆H₁₉F₈O₂Rh):

Dimetilformamid içerisinde çözülmüş 0,00175 mmol Rh₂(COD)₂Cl₂ dimer çözeltisine 0,0035 mmol ofdh ligand eklendikten sonra oda sıcaklığında 10-15 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra, üzerine 40-45 ml saf su eklenip çöktürüldükten sonra asetonda yeniden kristallendirilerek, %95 verimle turuncu renkte kristaller elde edilmiştir.



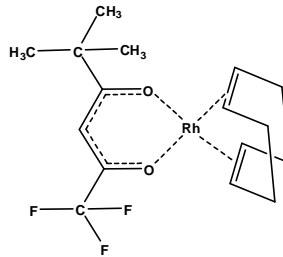
Şekil 3.9. (1,5-siklooktadien)(1,1,1,5,5,6,6,6-octafloro-2,4-hekzandionato)Rodyum(I)

E.N	: 257.4 °C
Elementel Analiz(teorik)	: C; 38.57, H; 3.84
Elementel Analiz(deneysel)	: C; 38.23, H; 3.92

IR	: 2987.61, 2935.84 ve 2873.74, 2827.50 cm^{-1} (alf. C-H gerilmeleri), 1619.28 (C=O) ve 1602.64 cm^{-1} (-C=C-), 1194.26, 1172.21 ve 1147.37 cm^{-1} (C-F).
^{19}F NMR (CDCl ₃ , ppm)	: $\text{CF}_2\text{-CF}_3$ (-119.70-119.86 ppm), CF ₂ - CF_3 (-82.21 ppm), C- CF_3 (-73.03-73.13 ppm)

3.2.1.10 (1,5-siklooktadien)(1,1,1-trifloro-5,5-dimetil-2,4-hexandionato) Rodyum(I) Kompleksi (C₁₈H₂₈F₃O₂Rh):

Dimetilformamid içerisinde çözülmüş 0,84 mmol Rh₂(COD)₂Cl₂ dimer çözeltisine, 1,7 mmol tfdmh eklendi. 10-15 dakika oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra, üzerine 40-45 ml saf su eklenmiş ve kristaller çöktürülüp alınmıştır. Asetonda yeniden kristallendirilerek %52 verimle turuncu renkte kristaller elde edilmiştir.



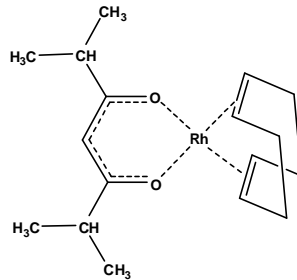
Şekil 3.10. (1,5-siklooktadien)(1,1,1-trifloro-5,5-dimetil-2,4-hexandionato) Rodyum(I)

E.N	: 289.3 °C
Elementel Analiz(teorik)	: C; 49.55, H; 6.47
Elementel Analiz(deneysel)	: C; 48.75, H;7.44
FT-IR(ATR)	: 2942.81; 2879.23 ve 2835 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmeleri) 1608,76 (C=O) ve 1587,79 cm^{-1} (-C=C-); 1180,42 ; 1150 ve 1248,97 cm^{-1} (C-F).
^1H NMR (CDCl ₃ , ppm)	: $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(COD)}$ (2.513 ppm,q), HC=C(COD) (5.92 ppm,s), $\text{H}_3\text{C-C}$ (δ 1.78,s)

^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm) : ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_3$ -C-C=O(30 ppm), (CH_3) $_3$ - $\underline{\text{C}}$ -C=O (,41.97ppm),
 $\underline{\text{H}}\underline{\text{C}}=\text{C}$ (168 pm), C=C(COD) (27.95),
 $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ (120 ppm) C-O(77 ppm)

3.2.1.11 (1,5 siklooktadien)(2,6-dimetil-3,5 heptandionato) Rodyum(I) Kompleksi ($\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{RhO}_2$):

Dimetilformamid içerisinde çözülmüş 0,84 mmol $\text{Rh}_2(\text{COD})_2\text{Cl}_2$ dimer çözeltisine, 1.7 mmol dmhd eklenerek oda sıcaklığında 10-15 dakika karıştırıldıktan sonra, üzerine 40-45 ml saf su eklenerek ve kristaller çöktürülmesi sağlanmıştır. Asetonda yeniden kristallendirilerek %74 verimle haki renkte kristaller elde edilmiştir.

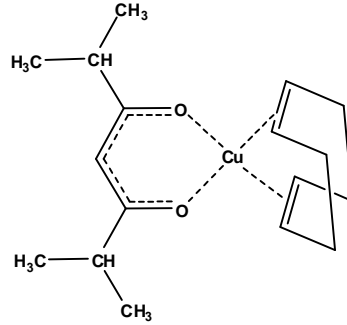


Şekil 3.11. (1,5 siklooktadien)(2,6-dimetil-3,5 heptandionato) Rodyum(I)

E.N : 218.5 °C
 Elementel Analiz(teorik) : C; 57.57, H; 8.39
 Elementel Analiz(deneysel) : C; 56.48, H; 8.50
 FT-IR(ATR) : 2987, 2872 ve 2828 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmeleri),
 1567 cm^{-1} (-C=C-), 1322, 1286 cm^{-1} (C-O)
 ^1H NMR (CDCl_3 , ppm) : CH- $\underline{\text{H}}\underline{\text{3}}$ (1.12 ppm,*d*), $\underline{\text{H}}\underline{\text{3}}$ -CH $_3$ (1.7 ppm,*q*)
 CH_2 - $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$ -CH(COD)(2.513 ppm,*q*),
 $\text{C}=\underline{\text{H}}$ (4.25 ppm, s) , $\underline{\text{H}}\underline{\text{C}}=\text{C}(\text{COD})$ (5.36ppm,s)

3.2.1.12 (1,5-siklooktadien)(2,6-dimetil-3,5-heptandionato)bakır (I) Kompleksi ($C_{19}H_{33}CuO_2$):

20 mL dimetilfomamid içerisinde çözülmüş 0,257 mmol $Cu_2(COD)_2Cl_2$ dimer çözeltisi üzerine, 0,516 mmol 3,5-heptadionat eklenerek oda sıcaklığında 10-15 dakika karıştırılıp, üzerine 40-45 ml saf su eklenmiş ve kristaller çöktürülmesi sağlanmıştır. Asetonda yeniden kristallendirilerek %64 verimle haki yeşili kristaller elde edilmiştir.



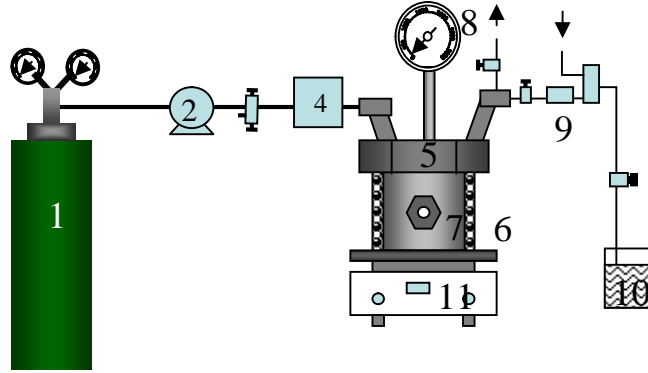
Şekil 3.12. (1,5-siklooktadien)(2,6-dimetil-3,5-heptandionato)bakır(I)

E.N	:202.3 °C
Elementel analiz(teorik)	: C; 63.92, H; 9.32
Elementel analiz(deneysel)	: C; 66.04, H; 7.48
FT-IR(ATR)	: 2909, 2872 ve 2828 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmeleri), 1567 cm^{-1} (-C=C-), 1322 (C-O)

3.2.2 Sentezlenen Öncüllerin Çözünürlüklerinin İncelenmesi:

Sentezlenen öncüllerin $scCO_2$ içerisinde çözünürlüklerini belirleme işlemi Parr marka 50 mL lik paslanmaz çelik gövdeli ve 180° açılı 25 mm lik iki safir pencereci yüksek basınç reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Yüksek basınç oluşturma işleminde ISCO marka 260 mL lik şırınga tipi pompa kullanılmıştır. Çözünürlük deneylerinde öncülden alınan 20-50 mg lık örnekler reaktör içerisine yerleştirilip,

90°C ve 2200 psi'da 3 saat karıştırıldıktan sonra, çözünürlükleri kantitatif olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.13. Çözünürlük çalışmalarının yapıldığı düzenek(1: CO₂ tüpü, 2. Şırınga tipi yüksek basınç pompası (ISCO 260 D), 3. Vana 4: Filtre 5: Parr marka 50 mL lik pencereleli yüksek basınç reaktörü, 6: ısıtma sistemi, 7: Safir pencere (25 mm çap, 14 mm kalınlık), 8: Basınç göstergesi, 9: Örnek alma tuzacağı, 10: Örnek toplama kabı, 11: manyetik karıştırıcı).

Miktar tayini yaparken, iki farklı yol denenmiştir;

I. Yöntemde, pencereleli reaktör içerisine 20-50 mg örnek konulduktan sonra, reaktör kapatıldı ve içerisine 2200 psi basınç ve 90°C sıcaklıkta karbondioksit basılarak 3 saat boyunca karıştırıldıktan sonra, hacmi bilinen(5 ml) ara hazneye alınan numune, uygun bir çözücü ile yıkanarak alındı. Çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra, tartılarak çözünürlüğü hesaplanmıştır.

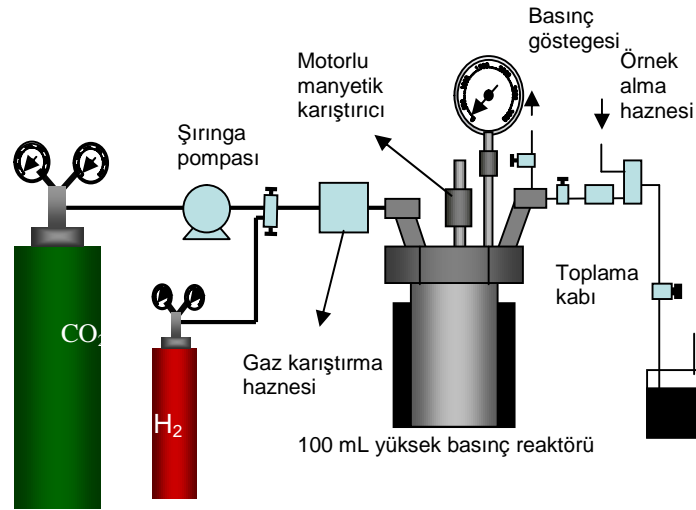
II. Yöntemde, ise 50mg'lık örnek ağzı süzgeç kağıdı ile kapatılmış küçük bir cam beherin(20ml) içerisine konularak reaktör içerisine yerleştirildi. 3 saat boyunca 2200 psi CO₂ basıncı ve 90°C sıcaklıkta karıştırıldı ve daha sonra yavaşça içerisindeki basınç boşaltılarak, cam hazne içerisindeki madde alınıp, tartılarak ne kadarının çözüldüğü hesaplanmış ve Çizelge 4.1. de verilmiştir.

3.2.3 Karbon Nanotüp Üzerinde Metalik Nanopartikül Oluşturulması

Katı destek üzerinde metalik nano partikül oluşturma reaksiyonu Şekil 3.14'deki akım diyagramı verilen paslanmaz çelikten yapılmış AMAR marka 100 mL'lik yüksek basınç düzeneğinde takip eden yöntem uyarınca yapılmıştır.

Sistemden önce 25 °C 3 atm (44,0 psi) H₂(g) geçirilmiştir. Daha sonra depozisyon şartlarını sağlamak için 4000 psi basınca kadar CO₂ sisteme basılmıştır. Sistem 2 saat bu şekilde bekletilip 2 saat sonunda reaktör 80 °C e kadar ısıtılmıştır. Bu sıcaklığa çıkarken basınç yükselmesi gözlenmiş ve vent hattından metanol içerisine vent alınarak sistem basıncının 4000 psi da sabit tutulması sağlanmıştır. Bu sıcaklık ve basınçta 2 saat bekletilmiştir.

4 saatin sonunda reaktör oda sıcaklığına soğutulmuştur. MW-CNT üzerine adsorplanmış fakat indirgenmemiş metallik öncüllerden kurtulmak için MW-CNT uygun çözücüler ile ekstrakte edildikten sonra süzölmüştür. Süzöldükten sonra, tartılarak MW-CNT üzerine ne kadar metal biriktiği hesaplanmıştır. Belirtilen oranlarda(W/W) MW-CNT ve kompleksler alınarak depozisyon işlemleri gerçekleştirilmiştir ve depozisyon işlemlerinden sonra MW-CNT destekli metal nanopartiküllerin yüzey analizleri SEM-EDX, TEM ve XRD analizleri ile yapılmıştır.

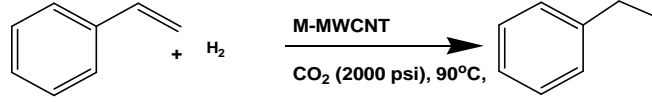


Şekil 3.14. Katı destek üzerine metal nanopartikül oluşturmada kullanılacak düzenek

3.2.4 Karbon Nanotüp Üzerinde Oluşturulan Nanopartiküllerin Katalitik Etkinliklerinin Belirlenmesi :

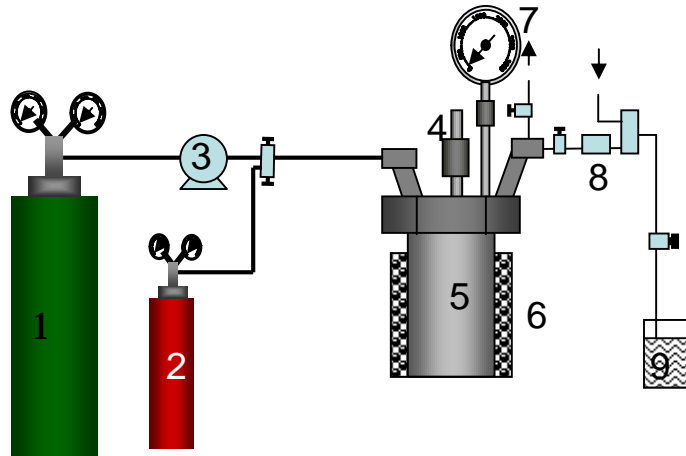
Katalitik etkinlikler model bileşikler olarak seçilen stirenin (veya benzer bir olefin) hidrojenasyon tepkimesi üzerinde incelenmiştir (Şekil 3.15.). Hidrojenasyon

deneyleri aşağıda (Şekil 3.16.) blok diyagramı verilmiş olan yüksek basınç düzeneğinde 90°C sıcaklık 2000 psi CO₂ basıncında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.15. Hidrojenasyon reaksiyonu

Hidrojenasyon tepkimelerinde katalizörlerin etkinliklerini etkileyen sıcaklık, basınç, süre, katalizör/substrat oranı gibi parametrelerden sıcaklık ve basınç değerleri literatürler ışığında seçilmiş, süre ise 20-150' aralığında sistematik olarak incelenmiştir. Diğer parametreler için literatürlerdeki benzer çalışmalarda belirlenen ideal koşullar göz önüne alınarak şartlar belirlenmiştir. (2000 psi basınç, 90°C sıcaklık 363,2 K sıcaklık, 10 bar H₂ basıncı, metal/substrat oranı: Cu;1/50, Pd; 1/200, Rh; 1/400). Her saat sonunda alınan numuneler gaz kromatografisi cihazı ile incelenerek, içerisindeki stiren-etilbenzen dönüşümlerine bakılmıştır ve değişik sıcaklık, değişik basınç, değişik konsantrasyon ve farklı sürelerde farklı aktiviteler gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 3.16. Hidrojenasyon işlemlerinde kullanılacak düzenek (1: CO₂ tüpü, 2: H₂ tüpü, 3: Şırınga tipi yüksek basınç pompası (ISCO 260 D), 4: Motorlu mağnetik karıştırıcı 5:Autoclave Eng. Marka 100 mL lik yüksek basınç

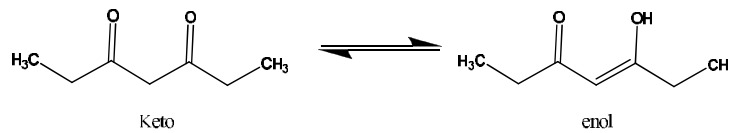
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışmaları kapsamında depozisyon işlemlerinde kullanılmak üzere tasarlanan bileşiklerin sentezleri başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla sentezlenen ligand ve komplekslerin karakterizasyonu FT-IR(ATR), elementel analiz, ¹H ve ¹⁹F NMR, DSC gibi spektroskopik yöntemlerle gerçekleştirilmiştir (4.1.). Sentez ürünü metal komplekslerin (öncüllerin) scCO₂'de çözünürlükleri belirlenmiş (4.2.) ve seçilen destek materyali olan çok duvarlı karbon nanotüp üzerine depozisyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çok duvarlı nanotüplere desteklenmiş metalik nano katalizörlerin yüzey analizlerinde TEM, SEM ve XRD kullanılarak yapılmıştır (4.3.). Katalizörlerin katalitik etkinlikleri model bileşik olarak seçilen stirenin hidrojenasyon tepkimesi üzerinden incelenmiş, stiren-etil benzen dönüşümleri gaz kromatografisi (GC) cihazıyla belirlenmiştir (4.4.).

4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

4.1.1. Bis(3,5-heptandionato) Cu(II) [Cu(hac)₂] Bileşiğinin Karakterizasyonu:

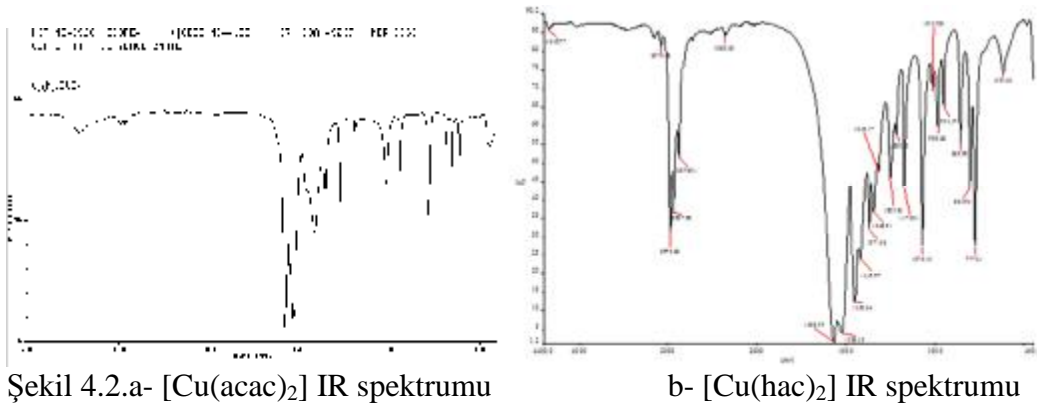
Cu(hac)₂ bileşiğinin elementel analiz verileri teorik değerlerle uyumlu bulunmuştur. Asetilasetonat türevi ligantlar keto-enol tautomerisi gösteren ligantlar olup metallerle oluşturduğu komplekslere enolik form üzerinden gerçekleşmektedir (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1. Hac Ligandının keto ve enolik formları

Organik bileşiklerin spektral verilerinin yer aldığı “Spectral Database for Organic Compounds, SDBS” sitesinde yer alan, sentezlediğimiz bileşiklere benzer bileşiklerin spektral verileri incelendiğinde [Cu(acac)₂] (şekil 4.2.a) kompleksinde karbonilin 1560 cm⁻¹'de, [Pd(acac)₂] kompleksinde ise 1620 cm⁻¹'de gözlemlendiği

görülmektedir. Literatürler incelendiğinde komplekslerde karbonil pikinin koordine olduğu metale bağlı olarak 1700 cm^{-1} 'den 1590 cm^{-1} 'e kadar kayma gösterdiği bildirilmektedir. Karbonil grubunun beklenen dalgasayısından daha düşük değerlerde absorpsiyon yapması metal ile koordinasyonunda geri bağlanma sonucu karbon oksijen bağının zayıflamasına yorumlanmıştır. Sentezlemiş olduğumuz Cu kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde karbonilin literatürlerle uyumlu olarak 1568 cm^{-1} pik verdiği belirlenmiştir (Şekil 4.2.b). C-H (alifatik) gerilmeleri $2973\text{--}2878\text{ cm}^{-1}$ 'de, (-C=C-) 1526 cm^{-1} , 1453 cm^{-1} , (C-O) $1253, 1175\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

Şekil 4.2.a- [Cu(acac)₂] IR spektrumub- [Cu(hac)₂] IR spektrumu

4.1.2. Bis(3,5-heptandionato) Pd(II)[Pd(hac)₂] Bileşiğinin Karakterizasyonu:

Pd(hac)₂ bileşiğinin elementel analiz verilerinin, teorik verilerle uyumlu olduğu gözlenmiştir. 3,5 heptandion ile yapılan bakır kompleksine benzer şekilde, paladyum kompleksi de literatürdeki (SDBS veri tabanı) benzer spektrumlara (Şekil 4.2.a) ait verilerinden yararlanılarak belirlenmiştir. 3050 cm^{-1} (-C=C-H), $2816, 2876\text{ cm}^{-1}$ (alifatik C-H gerilmeleri), 1650 cm^{-1} (C=O gerilmesi), 1553 cm^{-1} (-C=C-) $1296, 1196\text{ cm}^{-1}$ (C-O). Karbonil grubunun beklenen dalga sayısından daha düşük değerlerde absorpsiyon yapması metal ile koordinasyonunda geri bağlanma sonucu karbon oksijen bağının zayıflamasına yorumlanmıştır. Literatürler incelendiğinde komplekslerde karbonil pikinin koordine olduğu metale bağlı olarak 1700 cm^{-1} 'den 1590 cm^{-1} e kadar kayma gösterdiği bildirilmektedir. Bu sonuç gözlemlediğimiz karbonil piki ile uyum içerisindedir.

3050 cm^{-1} ($-\text{C}=\underline{\text{C}}-\underline{\text{H}}$), 2816, 2876 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmeleri), 1553 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-$) 1296 cm^{-1} (C-O) olarak belirlenmiştir. (IR spektrumunda 3400 cm^{-1} de gözlenen piklerin kompleks sentezi sırasında bazikleştirme işlemi sırasında ortamda kalan üreden kaynaklandığı düşünülmektedir.)

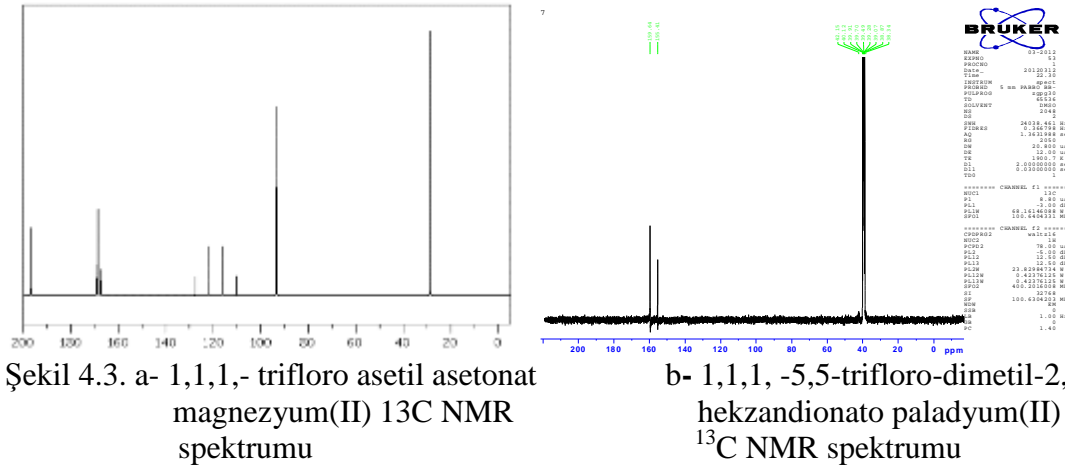
^1H NMR spektrumu incelendiğinde, CH_3 protonlara ait pikler 1.30 ppm'de triplet, CH_2 protonlarına ait pikler ise 2.50 ppm'de quartet olarak gözlenmiştir. 5.5 ppm'deki singlet pik ise, vinilik hidrojenlere ($\text{C}=\text{CH}$) ait olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen kompleksin yapısına bakıldığı zaman, kimyasal çevresi farklı 4 karbon atomunun bulunduğu görülmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda ise, bu atomlara ait, $\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ (δ , 11.59, 11.73, 11.80, 11.86), $\text{CH}_3-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ (δ , 39.09, 39.30, 39.51, 39.72, 39.12), $\underline{\text{H}}\underline{\text{C}}=\text{C}$ (δ 100.72, 102.01, 102.52) pikleri gözlenmiştir.

4.1.3. Bis (1,1,1-trifloro-5,5-dimetil-2,4-hekzandionato)paladyum

(II) $[\text{Pd}(\text{tfdmh})_2]$ Bileşiğinin Karakterizasyonu:

$\text{Pd}(\text{tfdmh})_2$ bileşiğinin elementel analiz sonuçlarının, teorik verilerle uyumlu olduğu gözlenmiştir. Yapıda C-F grubuna ait piklerin gözlenmesi kompleksin başarılı bir şekilde sentezlendiğinin bir göstergesidir. Karbonil grubunun beklenen dalga sayısından daha düşük değerlerde absorpsiyon yapması metal ile koordinasyonunda geri bağlanma sonucu karbon oksijen bağının zayıflamasına yorumlanmıştır. Ayrıca karbonil pikinin 1650 cm^{-1} 'e kayması literatürlerdeki (SDBS veri tabanı) benzer spektrumlarla uyumlu bulunmuştur. IR spektrumunda, 3400 cm^{-1} deki pikler, ortam bazikleştirilirken, ortamda kalan üreden kaynaklanmaktadır.

^1H NMR spektrumu incelendiğinde, 3'e yarılmış CH_3 protonlara ait pikler 2.50 ppm'de singlet olarak, vinilik hidrojenlere ($\text{C}=\text{CH}$) ait pik ise, 5.45 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Sentezlenen kompleksin yapısına bakıldığı zaman, kimyasal çevresi farklı 6 karbon atomunun bulunduğu görülmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda ise, bu atomlara ait pikler, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3-\text{C}-\text{C}=\text{O}$ (δ 38.34, 38.87, 39.07), $(\text{CH}_3)_3-\underline{\text{C}}-\text{C}=\text{O}$ (40.12 ppm), $\underline{\text{H}}\underline{\text{C}}=\text{C}$ (155.41 ppm), $\text{HC}=\underline{\text{C}}=\text{O}$ (159.64 ppm) gözlenmiştir. Literatürdeki benzer spektrumlar (SDBS veri tabanı) incelendiğinde ^{13}C NMR verilerinin literatürlerde uyumlu olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.3.).



4.1.4. Bis(1,1,1,5,5,6,6,6-octafloro-2,4-heksandionato)paladyum(II) $[\text{Pd}(\text{ofd}h)_2]$ Bileşiğinin Karakterizasyonu:

$\text{Pd}(\text{ofd}h)_2$ bileşiğinin elementel analiz verilerinin, teorik veriler uyumlu olduğu belirlenmiştir.

IR spektrumunda, 3035 cm^{-1} 'de gözlenen pikler çift bağ hidrojenlerine ($\text{C}=\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$) ait gerilmeleri göstermektedir. Yapıda 1210 cm^{-1} C-F grubuna ait piklerin gözlenmesi, ligandın komplekse koordine olduğunun bir göstergesidir. 1639.91 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), $1552,1532\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{C}=\text{C}-$) olarak belirlenmiştir. ($3408-3170\text{ cm}^{-1}$ de görülen N-H piklerini göstermekte olup, reaksiyon ortamında kalan üreden kaynaklanmaktadır.)

^1H NMR spektrumunda, 6.39 ppm'de vinilik hidrojenlerine ait singlet bir yarıma gözlenmiştir. Yapıda başka proton içeren bir grup olmadığından dolayı da sadece tek bir yerde pik gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda, kimyasal çevresi farklı 6 karbon atoma ait pikler gözlenmiştir. ^{19}F NMR spektrumunda ise, kimyasal çevresi farklı 3 tane flor atomu içeren grup bulunmaktadır ve bunlar da ^{19}F NMR spektrumunda, $\text{CF}_2-\underline{\text{CF}}_3$ (-73 ppm), $\text{CF}_2-\underline{\text{CF}}_3$ (-82.21 ppm), $\text{C}-\underline{\text{CF}}_3$ (-118 ppm) olarak gözlenmiştir.

4.1.5. Bis(2,6-dimetil-3,5-heptandionato) paladyum(II) [Pd(dmhd)₂] Bileşiğinin Karakterizasyonu:

Pd(dmhd)₂ bileşiğinin elementel analiz sonuçlarının, teorik verilerle uyumlu olduğu belirlenmiştir. IR spektrumu incelenirken, literatürdeki benzer spektrumlara ait (SDBS veri tabanı) verilerden yararlanılmıştır. 2961.36, 2929.50 ve 2870.34 cm⁻¹ alifatik C-H gerilmeleri, 1650 cm⁻¹ C=O gerilmeleri, 1549 cm⁻¹ C=C gerilmeleri ve 1246.11 cm⁻¹ C-O olarak belirlenmiştir.

4.1.6. Bis(2,6-dimetil-3,5-heptandionato)bakır(II) [Cu(dmhd)₂] Bileşiğinin Karakterizasyonu:

Cu(dmhd)₂ bileşiğinin elementel analiz sonuçlarının, teorik verilerle uyumlu olduğu belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde, 2964, 2930 ve 2871 cm⁻¹ alifatik C-H gerilmeleri göstermektedir. 1715 cm⁻¹ karbonil piki (C=O), 1600 cm⁻¹ C=C gerilmeleri ve 1250 cm⁻¹ C-O olarak belirlenmiştir.

4.1.7. (1,2,5,6-ETA-1,5-siklooktadien)(3,5-heptandionato)bakır (I) [Cu(COD)(hac)] Bileşiğinin Karakterizasyonu:

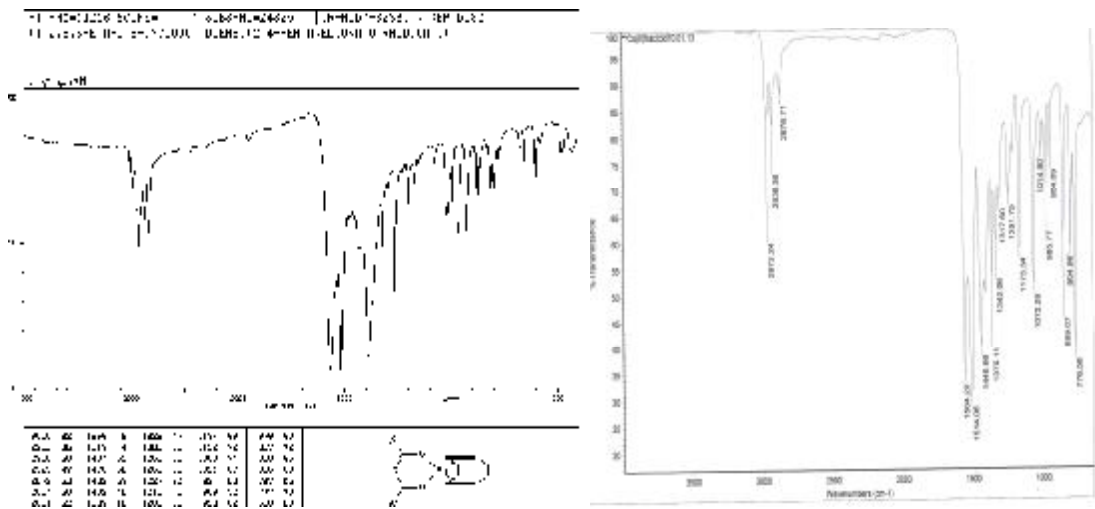
Cu(COD)(hac) bileşiğinin elementel analiz sonuçlarının, teorik verilerle uyumlu olduğu belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde, 2972.24, 2936.36 ve 2876.71 cm⁻¹ alifatik C-H gerilmeleri, 1564, 1514 cm⁻¹ C=C gerilmeleri olarak belirlenmiştir.

4.1.8. (1,2,5,6-ETA-1,5-siklooktadien)(3,5-heptandionato)rodyum (I) [Rh(COD)(hac)] Bileşiğinin Karakterizasyonu:

Rh(COD)(hac) bileşiğinin elementel analiz sonuçlarının, teorik verilerle uyumlu olduğu belirlenmiştir. (IR spektrumu, SDBS veri tabanında bulunan benzer acac türevi rodyum komplekslerinin IR spektrumlarından (Şekil 4.4) yararlanılarak

yorumlanmıştır). 2987, 2872 ve 2828 cm^{-1} alifatik C-H gerilmeleri, 1564 cm^{-1} 'de C=C gerilmeleri görülmektedir.

^1H NMR spektrumunda ise, 1.7 ppmdeki 3'e yarılma CH_3 protonlarına aittir. 2.0 ppm arasındaki dörtlü yarılma CH_2 protonlarına aittir. Siklooktadienil'e ait pikler ise, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$ (COD)(2.49ppm, q), HC=C (COD) (5.31ppm, s), C=CH (5.72 ppm, s) olarak gözlenmiştir. Siklooktadiene ait piklerin gözlenmesi, siklooktadienilin yapıya koordine olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.4. a- (1,2,5,6,-ETA-1,5-sikloktadien)(2,4-pentandionato)rodyum(I) IR spektrumu

b-(1,2,5,6,-ETA-1,5-sikloktadien)(3,5-heptandionato)rodyum(I) IR spektrumu

4.1.9. (1,2,5,6 -ETA- 1,5-sikloktadien)(1,1,1,5,5,6,6,6-octafloro-2,4 -hekzandionato)rodyum(I) [Rh(COD)(Ofdh)] Bileşiğinin Karakterizasyonu:

Rh(COD)(ofd) bileşiğinin elementel analiz sonuçlarının, teorik verilerle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Infrared spektrumları incelenirken, literatürdeki (SDBS veri tabanı) benzer komplekslerin spektrumlarından yararlanılmıştır. Bu örneklerden yararlanılarak, kompleks yapısında, karbonil pikinin daha küçük dalga sayısına kaydığı gözlemlenmiştir (1619 cm^{-1}). 2987.61, 2935.84 ve 2873.74, 2827.50 cm^{-1} alifatik C-H gerilmeleri, 1619.28 cm^{-1} C=C gerilmeleri 1194.26, 1172.21 ve 1147.37 cm^{-1} 'de ise C-F olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar ligandın metale koordine olduğunu göstermektedir.

Kompleksin yapısına bakıldığı zaman, kimyasal çevresi farklı üç farklı flor atomu içeren grup olduğu görülmektedir. Bunlar ise, ^{19}F NMR spektrumunda, $\text{CF}_2\text{-CF}_3$ (-119.70 -119.86 ppm), $\text{CF}_2\text{-CF}_3$ (-82.21 ppm), C-CF_3 (-73.03-73.13 ppm) olarak gözlenmiştir.

4.1.10. (1,2,5,6-ETA-1,5-siklooktadien)(1,1,1-trifloro-5,5-dimetil-2,4-hekzandionato)rodium(I) [Rh(COD)(tfdmh)] Bileşiğinin Karakterizasyonu:

Rh(COD)(hac) bileşiğinin elementel analiz sonuçlarının, teorik verilerle uyumlu olarak belirlenmiştir. Literatürdeki benzer infrared spektrumlarına bakıldığı zaman, karbonil pikinin 1600 cm^{-1} 'e kadar kayabildiği bildirilmiştir, bu veri sentezlenen kompleks verileriyle uyum içerisindedir (1608 cm^{-1}). 2942.81 , 2879.23 ve 2835 cm^{-1} alifatik C-H gerilmelerini göstermektedir. C=C gerilmeleri 1587 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1180.42 , 1150 ve 1248.97 cm^{-1} 'de ise (C-F) pikleri gözlenmektedir.

^1H NMR spektrumunda, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$ (COD) (2.513 ppm , q), $\text{HC}=\text{C}$ (COD) (5.921 ppm , s), $\text{H}_3\text{C-C}$ (1.78 ppm , s) pikleri gözlenmiştir.

^{13}C NMR spektrumunda ise, $(\text{CH}_3)_3\text{-C-C=O}$ (30 ppm), $(\text{CH}_3)_3\text{-C-C=O}$ (41.97 ppm), $\text{HC}=\text{C}$ (168 ppm), C=C (COD) pikleri gözlenmiştir.

4.1.11. (1,2,5,6-ETA-1,5-siklooktadien)(2,6-dimetil-3,5-heptandionato)rodium(I) [Rh(COD)(dmhd)] Bileşiğinin Karakterizasyonu:

Rh(COD)(dmhd) bileşiğinin elementel analiz sonuçlarının, teorik verilerle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Infrared spektrumunda, 2987 , 2872 ve 2828 cm^{-1} de alifatik C-H gerilimlerine ait pikler gözlenmiştir. C=C gerilmeleri 1567 cm^{-1} de gözlenmiştir.

^1H NMR spektrumunda ise, 1.12 ppm 'deki 2'e yarılma CH_3 protonlarına aittir. 1.7 ppm arasındaki dörtlü yarılma CH_2 protonlarına aittir. Siklooktadienil'e ait gözlenmesi beklenen pikler ise, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$ (COD) (2.5 ppm , q), $\text{HC}=\text{C}$ (COD) (5.36 ppm , s), $\text{C}=\text{CH}$ (4.25 ppm , s) olarak gözlenmiştir. Siklooktadiene ait piklerin gözlenmesi, siklooktadienilin yapıya koordine olduğunu göstermektedir.

4.1.12. (1,2,5,6-ETA-1,5-siklooktadien)(2,6-dimetil-3,5-heptandionato)bakır(I) [Cu(COD)(dmhd)] Bileşiğinin Karakterizasyonu:

Cu(COD)(dmhd) bileşiğinin elementel analiz sonuçlarının, teorik verilerle uyumlu olduğunun gözlenmesi, yapının başarılı bir şekilde sentezlendiğine dair önemli ipuçları sağlamaktadır.

Infrared spektrumu incelendiğinde, 2909, 2872 ve 2828 cm^{-1} de alifatik C-H gerilmeleri gözlenmiştir . C=C gerilmeleri ise 1567 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

4.2. Sentezlenen Metal Komplekslerin (Öncül) scCO_2 İçerisinde Çözünürlükleri

ScCO_2 'de çözünürlüğü düşük öncüllerle yapılan depozisyon işleminde metal/destek oranının genellikle düşük olduğu bildirilmiştir.(Erkey ve ark., 2009)

ScCO_2 ortamında gerçekleştirilen depozisyon işlemlerinde öncüllerin scCO_2 içerisindeki çözünürlüklerinin önemi literatürlerden bilinmektedir. Bu kapsamda, depozisyon işlemi öncesinde sentezlenen öncüllerin çözünürlükleri Parr marka 50 mL lik paslanmaz çelik gövdeli ve 180° açılı 25 mm lik iki safir pencereye yüksek basınç reaktöründe literatürdeki benzer çalışmalar göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir (Cabanas ve ark., 2012).

Yüksek basınç oluşturma işleminde ise ISCO marka 260 mL lik şırınga tipi pompa kullanılmıştır. Çözünürlük deneylerinde öncülden alınan 20-50 mg lık örnekler reaktör içerisine yerleştirilip, 90°C ve 2200 psi'da 3 saat karıştırıldıktan sonra, çözünürlükleri kantitatif olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar ise aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.1. Komplekslerin çözünürlük sonuçları

Kompleksler	Çözünürlükler
[Pd(hac) ₂]	1,25 x 10 ⁻⁵ g/ml
[Pd(tfdmh) ₂]	1,5 x 10 ⁻³ g/ml
[Pd(ofdh) ₂]	2,75 x 10 ⁻³ g/ml
[Cu(hac) ₂]	1,32 x 10 ⁻⁵ g/ml
[Cu(dmhd) ₂]	8,92 x 10 ⁻⁶ g/ml
[Pd(dmhd) ₂]	9,05 x 10 ⁻⁶ g/ml
Rh(COD)(tfdmh)	3.75 x 10 ⁻³ g/ml
Rh(COD)(ofdh)	5.31x10 ⁻³ g/ml
Rh(COD)(dmhd)	3.23 x 10 ⁻⁵ g/ml
Cu(COD)(dmhd)	5.86 x 10 ⁻⁶ g/ml
Rh(COD)(hac)	1.47 x 10 ⁻⁵ g/ml
Cu(COD)(hac)	1.23 x 10 ⁻⁶ g/ml

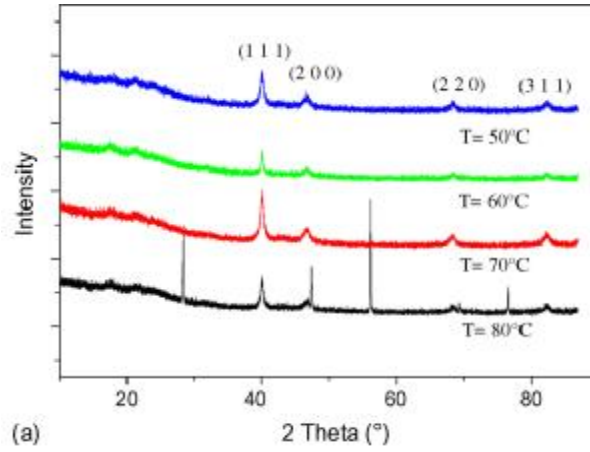
4.3. Karbon Nanotüp Destekli Metalik Nanopartiküllerinin Yüze Analizleri

4.3.1. XRD, HR-TEM ve SEM-EDX Görüntülerinin Yorumlanması:

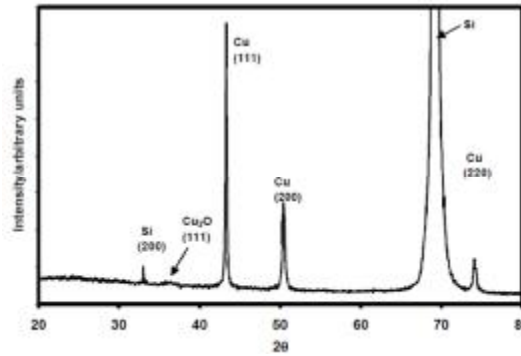
Öncüller önce scCO₂ ortamında çözülmüş ardından MW-CNT yüzeyine metal yüzeyinden bağlanarak tutunmuş ve ortamdaki H₂ gazının varlığı ile metalik forma indirgenmiştir. Depozisyon işlemleri sonrasında ise, MW-CNT destekli metal nanopartiküllerin yüze analizleri XRD, SEM-EDX Ve HR-TEM ile yapılmıştır. XRD ölçümleri Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü araştırma laboratuvarlarında Rigaku Miniflex CuK α , $\lambda=0.154\text{nm}$ model cihaz ile yapılmıştır. Cihaz ölçümleri genellikle 2 θ açısı 20-80 aralığında yapılmıştır.. Literatürlerdeki ölçümlerde, genellikle Rh,Cu ve Pd metallerine ait piklerin 2 θ açısının 20-80 aralığında olduğu ve bu aralıkların dışında çok fazla ölçüm yapılmadığı görülmektedir.

Şekil 4.5. (B. Cangül, L.C. Zhang, M. Aindow, C. Erkey, 2009) ,Şekil 4.6. (Albertina Cabanas, Yinfeng Zong and J.J. Watkins, 2004), Şekil 4.7. (Mingzhen Wei,

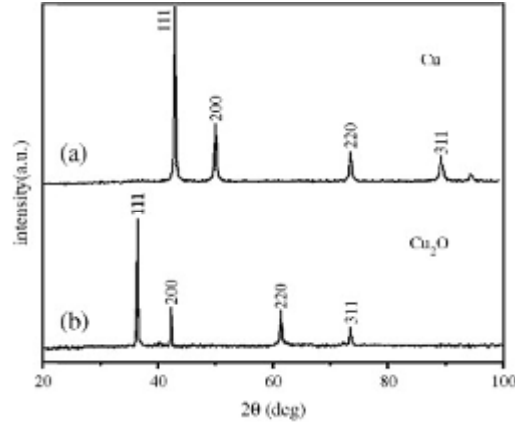
Ning Lun, Xicheng Ma, Shulin Wen, 2007), Şekil 4.8.'de (Lili Feng, Chunlei Zhang, Guo Gao and Daxiang Cui, 2012) ve Şekil 4.9. 'de (In Soo Parka Min Serk Kwon, Kyung Yeon Kang, Jae Sung Lee, and Jaiwook Parka, 2007) verilen Literatürlerdeki XRD görüntülerinden yararlanılarak, MW-CNT üzerine tutunan metal öncüllerin XRD görüntüleri yorumlanmıştır.



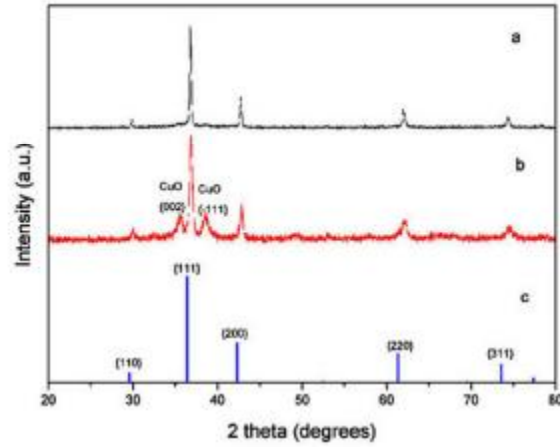
Şekil 4.5. Erkey ve ark., Pd nanopartiküllerinin XRD görüntüsü



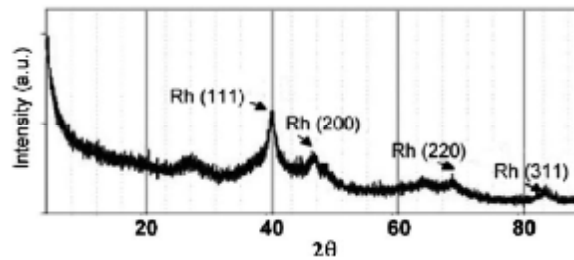
Şekil 4.6. Cabanas ve ark., Cu nanopartiküllerinin XRD görüntüsü



Şekil 4.7. Wei ve ark., Cu nanopartiküllerinin XRD görüntüsü



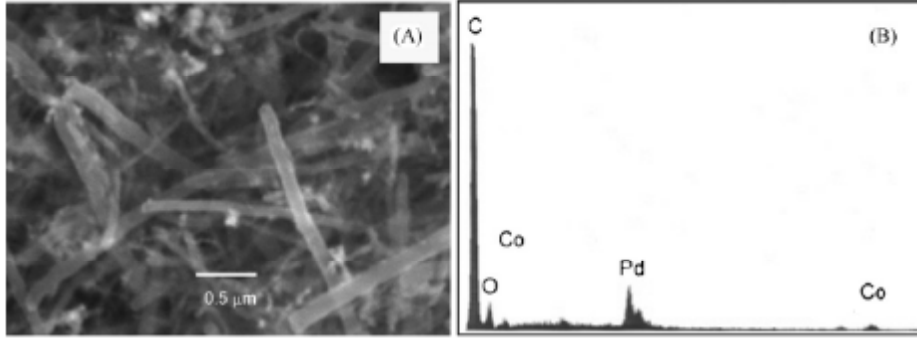
Şekil 4.8. Fenk ve ark., Cu nanopartiküllerinin XRD görüntüsü



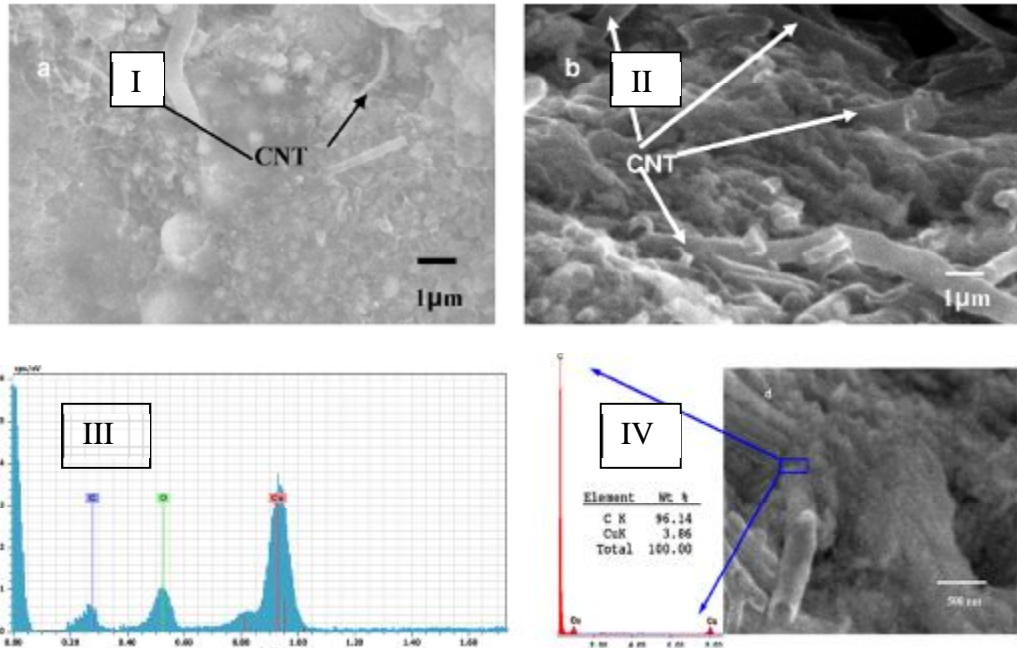
Şekil 4.9. Park ve ark., Rh nanopartiküllerinin XRD görüntüsü

SEM-EDX analizleri, Mersin Üniversitesi merkez laboratuvarında ZEISS Subra 55 marka cihaz ile İkincil Elektron Görüntü (SE) dedektörü kullanılarak yapılmıştır. SEM görüntüleri literatürdeki benzer çalışmalardaki SEM görüntülerinden faydalanılarak yapılmıştır. Şekil 4.10., (Arriaga ve ark., 2009), Şekil 4.11. (K. Rajkumar, S. Aravindan, 2011).

SEM-EDX’ de yapılan point (nokta) görüntüleme ile MW-CNT üzerine adsorplanmış metal nanopartiküllerin % metal oranları belirlenmiştir. SEM-EDX’de yapılan mapping(haritalama) görüntüleme ile metal adsorplanmış MW-CNT’lerin karbon nanotüp üzerine dağılımları incelenmiştir.



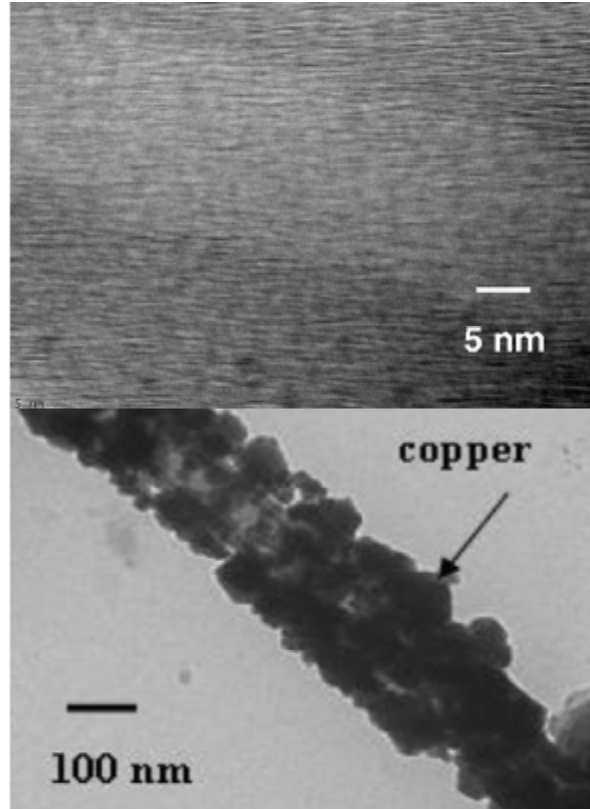
Şekil 4.10. Arrigaa ve Ark., PdCo/MWCNT SEM (A) ve EDX(B) görüntüsü



Şekil 4.11. Cu-CNT: (I) 5 vol.% CNT, (II) 15 vol.% CNT (III,IV) EDX point görüntüsü (K. Rajkumar, S. Aravindan, 2011)

TEM ölçümleri ise, Orta Doğu Teknik Üniversitesi merkez laboratuvarında Jeol 2100F HRTEM,(yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu) marka Tem cihazı ile yapılmıştır. Kamera olarak, orius SC1000 Model 832 11 Mega piksel

CCD kullanılmıştır. Kullanılan ızgara ise, HC300-Cu Holey Carbon Film Grid'dir. Tem görüntüleri literatürdeki benzer çalışmalardaki görüntülerle karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Şekil 4.12. (K. Rajkumar, S. Aravindan, 2011). TEM sonuçlarından, MW-CNT üzerine tutunan metal nanopartiküllerin boyutları ve dağılımları yorumlanmıştır. Bu sonuçlar, XRD ve SEM-EDX ölçümlerindeki sonuçlarla karşılaştırılarak belirtilmiştir.

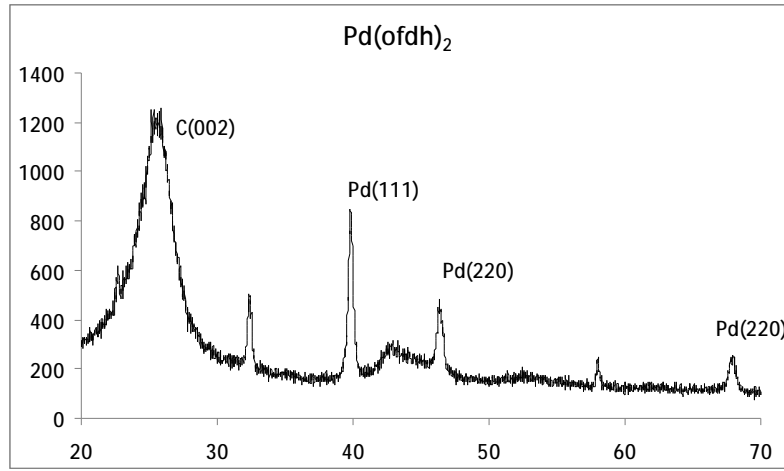


Şekil 4.12. MW-CNT HR-TEM görüntüsü ve Cu kaplı MW-CNT TEM görüntüsü (S. Aravindan, K. Rajkumar, 2011)

4.3.2. MW-CNT Üzerine Pd(ofdh)₂ Depozisyonu

Katı destek üzerinde metalik nano partikül oluşturma reaksiyonu paslanmaz çelikten yapılmış AMAR marka 100ml llik yüksek basınç düzeneğinde takip eden yöntem uyarınca yapılmıştır. Reaktör içerisine 50'şer mg MW-CNT ve Pd(ofdh)₂ yüklendikten sonra, sistemden önce 25 °C 3 atm (44,0 psi) H₂(g) geçirilmiştir. Daha sonra ise 4000 psi basınca kadar CO₂ sisteme basılmıştır. Bu sırada da sıcaklık

90°C'e ayarlanmıştır. Sistem bu şekilde sabit karıştırma hızında (15rpm) 4 saat boyunca karıştırılmıştır. 4 saatin sonunda reaktör oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, MW-CNT üzerine adsorplanmış fakat indirgenmemiş metalik öncüllerden kurtulmak için MW-CNT uygun çözücüler ile ekstrakte edildikten sonra, süzülmüştür. Süzildükten sonra, tartılarak MW-CNT üzerine ne kadar metal biriktiği hesaplanmıştır. Bu işlemleri takiben, MW-CNT destekli metal nanopartiküllerin yüzey analizleri SEM-EDX, TEM ve XRD analizleri ile yapılmıştır ve sonuçları aşağıda yorumlanarak verilmiştir.



Şekil 4.13. MW-CNT üzerindeki Pd(ofdh)₂'nin XRD görüntüsü

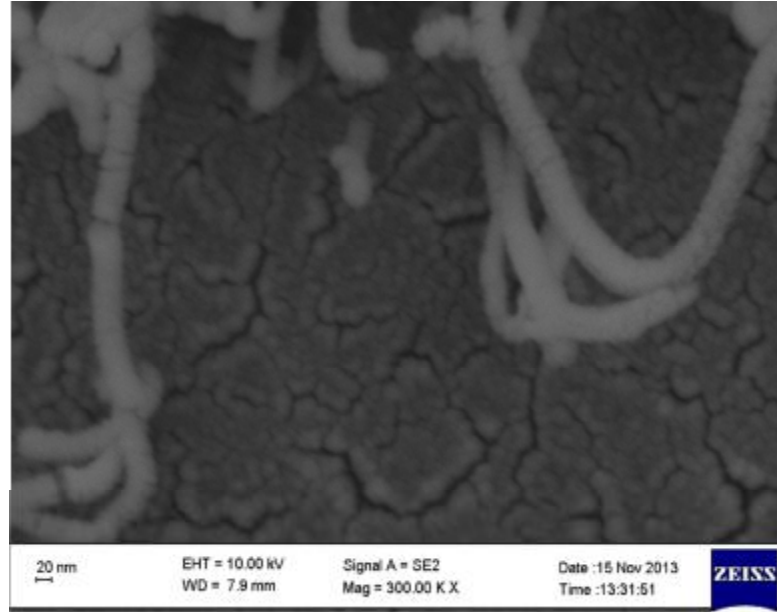
XRD spektrumlarına göre tanecik boyutu cihaz tarafından Scherrer denkleminde hesaplanarak sonuç raporu vermektedir. Bu rapor aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.2. Pd(ofdh)₂'nin XRD verileri

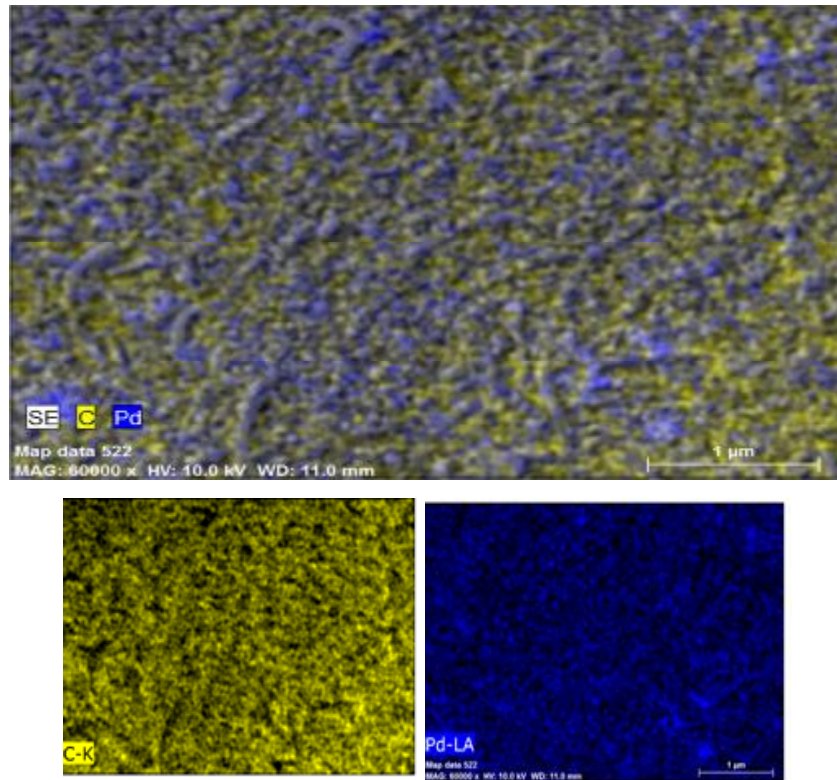
No	2-theta(deg)	d (Å)	Height(cps)	Int. I(cps deg)	FWHM(deg)	Size
1	25.61(2)	3.475(3)	424(19)	1299(9)	2.597(19)	32.8(2)
2	32.340(16)	2.7660(13)	164(12)	65(2)	0.346(13)	249(9)
3	39.781(11)	2.2641(6)	344(17)	173(3)	0.438(9)	201(4)
5	46.36(2)	1.9569(10)	135(11)	78(4)	0.540(19)	167(6)
6	67.78(4)	1.3814(7)	78(8)	50(2)	0.52(4)	191(13)

Bu rapordan da görüldüğü üzere tanecik boyutu temel pik olan 39.781 konumundaki Pd (111) pike göre hesaplanmıştır ve tanecik boyutu 20,1 nm

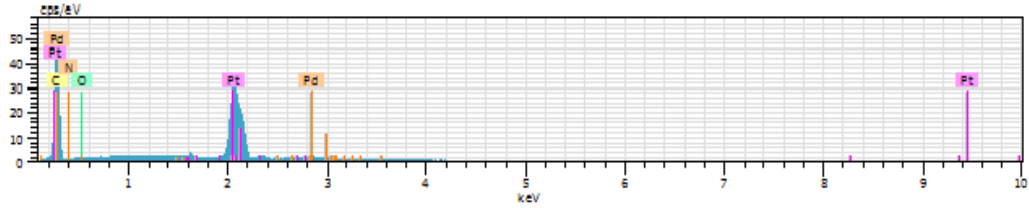
olarak hesaplanmıştır. Bu pik ölçüm yapılan ortamda en fazla bulunan taneciğin boyutunu vermektedir.



Şekil 4.14. MW-CNT üzerindeki Pd(ofdh)₂'nin SEM görüntüsü



Şekil 4.15. MW-CNT üzerindeki Pd(ofdh)₂'nin EDX-mapping görüntüsü

Şekil 4.16. MW-CNT üzerindeki Pd(ofdh)₂'nin EDX-point görüntüsüÇizelge 4.3. Pd(ofdh)₂'nin SEM-EDX(point) verileri

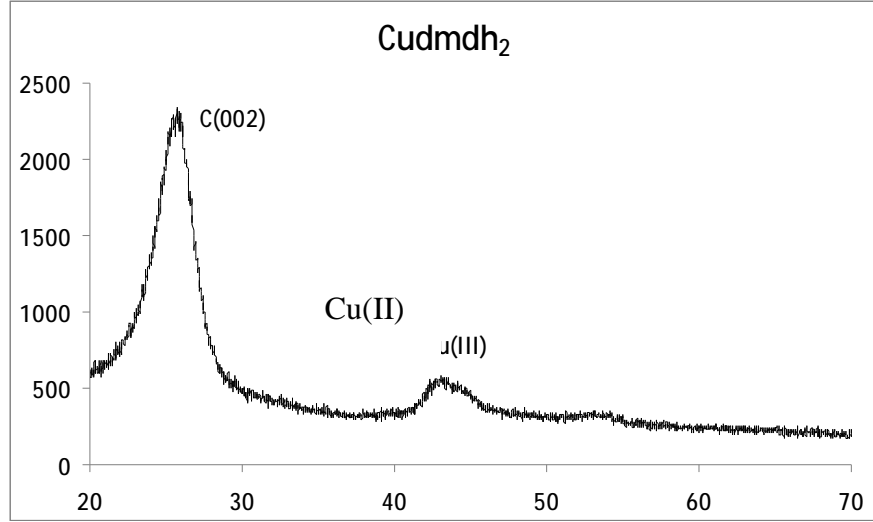
Element	AN	Series	Unn. (wt.%)	C norm (wt.%)	C Atom (wt.%)	C Error(1 Sigma) (wt.%)
Pt	78	M-Series	44,41	52,35	6,91	1,86
C	6	K-Series	37,33	40,36	86,52	4,11
Pd	46	L-Series	3,54	3,82	0,93	0,15

SEM sonuçları ile XRD sonuçları kıyaslandığında tanecik boyutları birbirlerine uyumlu olarak bulunmuştur. SEM-EDX mapping görüntüleme ile metal nanopartiküllerin MWCNT üzerine homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Yukarıdaki tablodan görüldüğü üzere EDX-point uygulaması ile MW-CNT üzerine tutunan elementlerin yüzdesi verilmektedir. (SEM ile görüntüleme yapılırken maddeler platin ile kaplanmıştır. Bu nedenle SEM(point) görüntülerinde gözlenen platin miktarları ihmal edilerek hesaplama yapılmıştır). Yapılan hesaplamalar neticesinde MW-CNT üzerine tutunan Pd nanopartiküller %9,46 olarak belirlenmiştir.

4.3.3. MW-CNT Üzerine Cu(dmdh)₂ Depozisyonu

Katı destek üzerinde metalik nano partikül oluşturma reaksiyonu paslanmaz çelikten yapılmış AMAR marka 100 ml'lik yüksek basınç düzeneğinde takip eden yöntem uyarınca yapılmıştır. Reaktör içerisine 75'er mg MW-CNT ve Cu(dmhd)₂ yüklendikten sonra, sistemden önce 25 °C 3 atm (44,0 psi) H₂(g) geçirilmiştir. Daha sonra ise 4000 psi basınca kadar CO₂ sisteme basılmıştır. Bu sırada da sıcaklık 90°C'e ayarlanmıştır. Sistem bu şekilde sabit karıştırma hızında (15rpm) 4 saat boyunca karıştırılmıştır. 4 saatin sonunda reaktör oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, MW-CNT üzerine adsorplanmış fakat indirgenmemiş metalik öncüllerden

kurtulmak için MW-CNT uygun çözücüler ile ekstrakte edildikten sonra, süzülmüştür. Bu işlemleri takiben, MW-CNT destekli metal nanopartiküllerin yüzey analizleri SEM-EDX, TEM ve XRD analizleri ile yapılmıştır ve sonuçları aşağıda yorumlanarak verilmiştir.



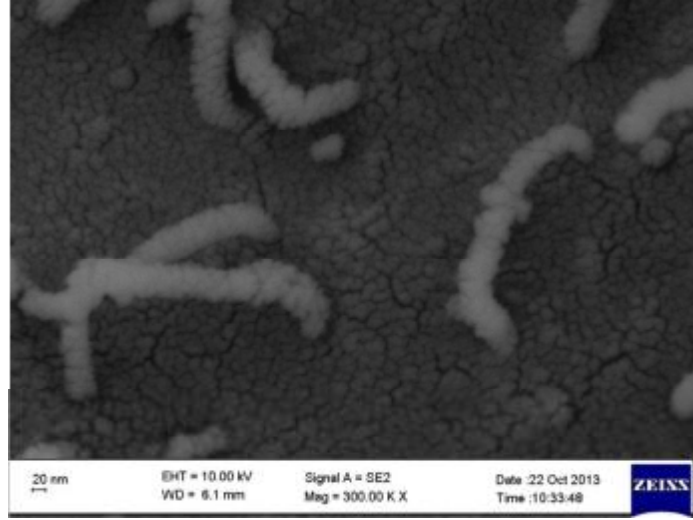
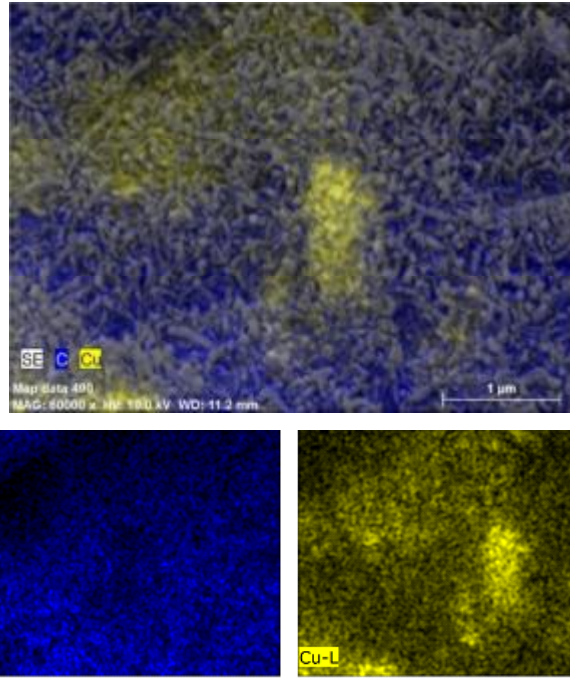
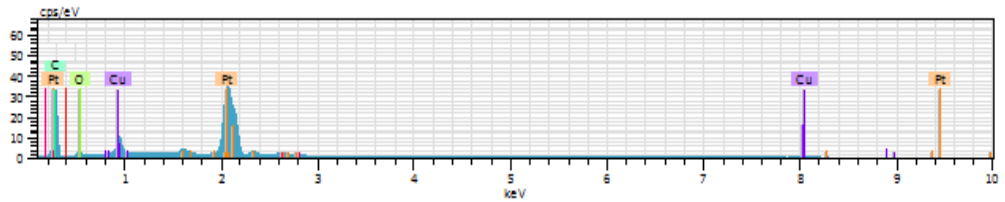
Şekil 4.17. MW-CNT üzerindeki Cu(dmhd)₂'nin XRD görüntüsü

XRD spektrumlarına göre tanecik boyutu cihaz tarafından Scherrer denkleminde hesaplanarak sonuç raporu vermektedir. Bu rapor aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.4. Cu(dmhd)₂'nin XRD verileri

No.	2-theta(deg)	d (Å)	Height(cps)	Int.I(cps deg)	FWHM(deg)	Size
1	25.30(16)	3.52(2)	364(17)	2055(70)	5.30(11)	16.0(3)
2	25.76(2)	3.456(3)	619(23)	1486(69)	2.26(4)	37.7(7)
3	43.46(8)	2.081(4)	127(10)	550(12)	3.23(9)	27.6(8)
4	52.97(18)	1.727(5)	20(4)	53(8)	1.8(3)	50(8)

XRD raporuna bakılarak, tanecik boyutu temel pik olan 43.64 konumundaki Cu(111) pikine göre hesaplanmış ve max. tanecik boyutu 2.76 nm olarak bulunmuştur. Bu pik ölçüm yapılan ortamda en fazla bulunan taneciğin tanecik boyutunu vermektedir.

Şekil 4.18. MW-CNT üzerindeki Cu(dmhd)₂'nin SEM görüntüsüŞekil 4.19. MW-CNT üzerindeki Cu(dmhd)₂'nin EDX-mapping görüntüsüŞekil 4.20. MW-CNT üzerindeki Cu(dmhd)₂'nin EDX-point görüntüsü

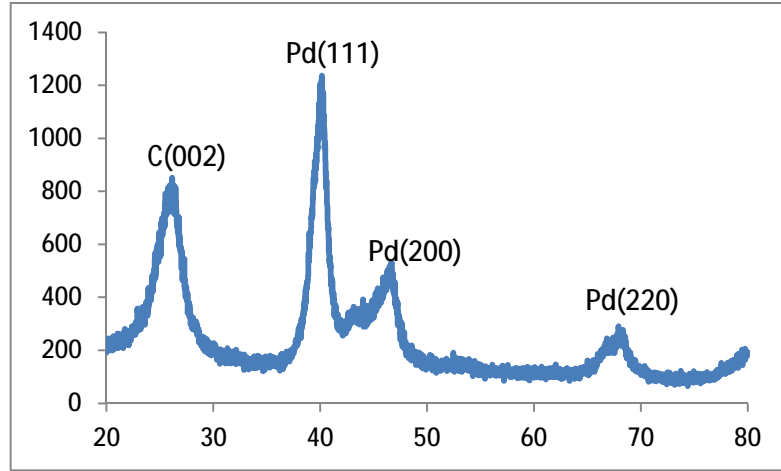
Çizelge 4.5. Cu(dmhd)₂'nin EDX verileri

Element	AN	Series	Unn. (wt.%)	C norm (wt.%)	C Atom (wt.%)	C Error(1 Sigma) (wt.%)
Pt	78	M-Series	50,68	50,97	7,40	1,95
C	6	K-Series	33,04	33,23	78,40	3,67
Cu	29	L-Series	8,45	8,50	3,94	1,01

SEM görüntüleri ile XRD sonuçları kıyaslandığı zaman tanecik boyutları birbirlerine uyumlu olarak bulunmuştur. SEM-EDX mapping görüntülemeye Cu nanopartiküllerin MW-CNT üzerine homojen olarak dağılmadığı ve belirli bölgelerde biriktiği gözlenmiştir. EDX-point uygulaması ile de yapılan hesaplama neticesinde ise MW-CNT üzerine tutunan Cu nanopartiküller %25.6 olarak bulunmuştur. MW-CNT üzerine tutunan Cu nanopartiküllerin miktarının fazla olması ve belirli bölgelerde topaklanmış elektron geçirgenliğini kısıtladığından dolayı HR-TEM ile görüntüleme yapılamamıştır.

4.3.4. MW-CNT Üzerine Pd(tfdmh)₂ Depozisyonu:

Katı destek üzerinde metalik nano partikül oluşturma reaksiyonu paslanmaz çelikten yapılmış AMAR marka 100ml'lik yüksek basınç düzeneğinde takip eden yöntem uyarınca yapılmıştır. Reaktör içerisine 50 mg MW-CNT ve 100 mg Pd(tfdmh)₂ yüklendikten sonra, sistemden önce 25 °C 3 atm (44,0 psi) H₂(g) geçirilmiştir. Daha sonra ise 4000 psi basınca kadar CO₂ sisteme basılmıştır. Bu sırada da sıcaklık 90 °C'e ayarlanmıştır. Sistem bu şekilde sabit karıştırma hızında (15rpm) 4 saat boyunca karıştırılmıştır. 4 saatin sonunda reaktör oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, MW-CNT üzerine adsorplanmış fakat indirgenmemiş metallik öncüllerden kurtulmak için MW-CNT uygun çözücüler ile ekstrakte edildikten sonra, süzülmüştür. Bu işlemleri takiben, MW-CNT destekli metal nanopartiküllerin yüzey analizleri SEM-EDX, TEM ve XRD analizleri ile yapılmıştır ve sonuçları aşağıda yorumlanarak verilmiştir.



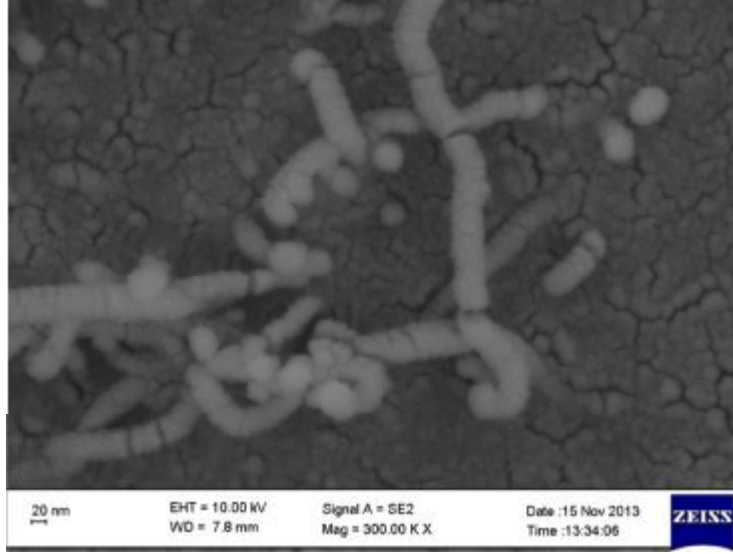
Şekil 4.21. MW-CNT üzerindeki Pd(tfdmh)₂'nin XRD görüntüsü

XRD spektrumlarına göre tanecik boyutu cihaz tarafından Scherrer denkleminde hesaplanarak sonuç raporu vermektedir. Bu rapor aşağıda verilmiştir.

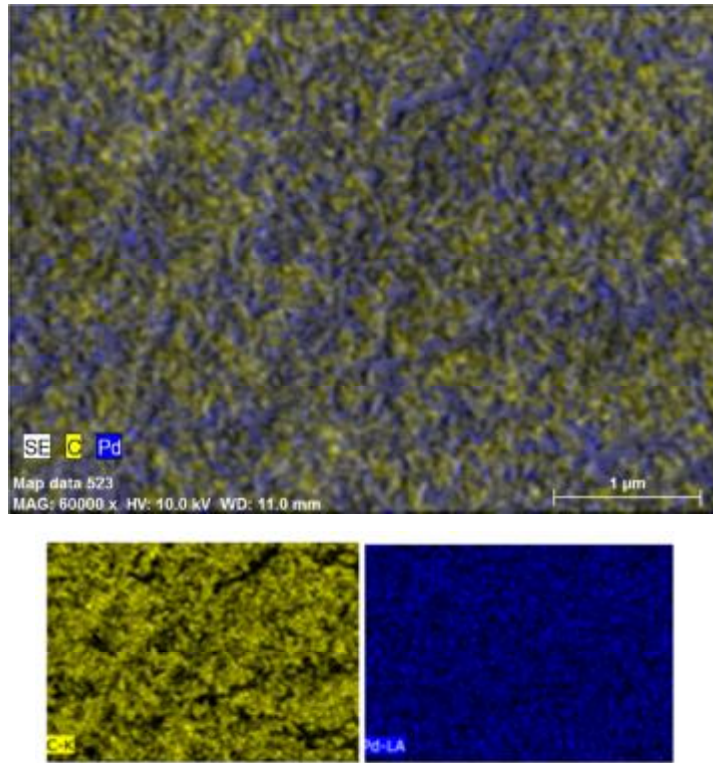
Çizelge 4.6. Pd(tfdmh)₂'nin XRD verileri

No.	2-theta(deg)	d (Å)	Height(cps)	Int.I(cps deg)	FWHM(deg)	Size
2	20.43(3)	4.342(5)	71(8)	20.8(19)	0.26(2)	327(28)
3	23.76(6)	3.742(9)	68(8)	114(6)	0.81(10)	104(13)
4	26.84(6)	3.319(7)	57(7)	63(5)	0.65(8)	131(17)
5	34.79(4)	2.577(3)	61(7)	38(3)	0.51(4)	172(13)
6	39.728(19)	2.2670(10)	245(14)	124(3)	0.356(16)	248(11)
7	46.32(3)	1.9583(11)	75(8)	51(3)	0.40(6)	228(36)
8	67.62(4)	1.3843(7)	39(6)	27(2)	0.57(5)	174(16)

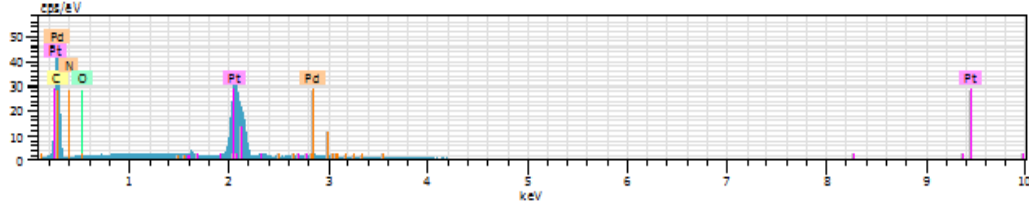
Bu rapordan da görüldüğü üzere tanecik boyutu temel pik olan 39.728 konumundaki Pd (111) pike göre hesaplanmış ve tanecik boyutu 24.8 nm olarak hesaplanmıştır. Bu pik ölçüm yapılan ortamdaki en büyük taneciğin boyutunu vermektedir. Bu pik ölçüm yapılan ortamda en fazla bulunan taneciğin tanecik boyutunu vermektedir.



Şekil 4.22. MW-CNT üzerindeki Pd(tfdmh)₂'nin SEM görüntüsü



Şekil 4.23. MW-CNT üzerindeki Pd(tfdmh)₂'nin EDX-mapping görüntüsü

Şekil 4.24. MW-CNT üzerindeki Pd(tfdmh)₂'nin EDX-Point görüntüsüÇizelge 4.7. Pd(tfdmh)₂'nin SEM-point verileri

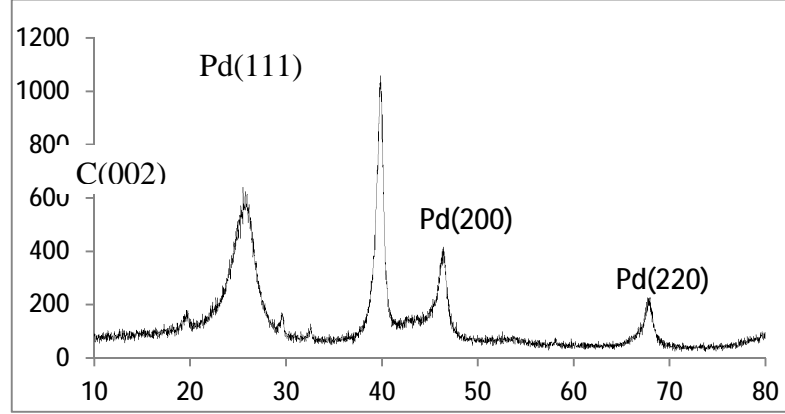
Element	AN	Series	Unn. (wt.%)	C norm (wt.%)	C Atom (wt.%)	C Error(1 Sigma) (wt.%)
Pt	78	M-Series	39,56	48,19	6,02	1,52
C	6	K-Series	34,74	42,33	85,85	3,80
Pd	46	L-Series	3,94	4,80	1,10	0,16

SEM görüntülerindeki tanecik boyutu ile XRD sonuçlarındaki tanecik boyutu birbirlerine uyumlu olarak bulunmuştur. SEM-EDX mapping görüntüleme ile ise metal nanopartiküllerin MW-CNT üzerine homojen olarak dağıldığı görülmekte, EDX-point uygulaması ile destek materyali üzerindeki Pd-nanopartiküllerin % değerleri hesaplanmış ve MW-CNT üzerindeki Pd-nanopartiküller %11.34 olarak belirlenmiştir.

4.3.5. MW-CNT Üzerine Pd(hac)₂ Depozisyonu

Katı destek üzerinde metalik nano partikül oluşturma reaksiyonu paslanmaz çelikten yapılmış AMAR marka 100ml'lik yüksek basınç düzeneğinde takip eden yöntem uyarınca yapılmıştır. Reaktör içerisine 50 mg MW-CNT ve 50 mg Pd(hac)₂ yüklendikten sonra, sistemden önce 25°C 3 atm (44,0 psi) H₂(g) geçirilmiştir. Daha sonra ise 4000 psi basınca kadar CO₂ sisteme basılmıştır. Bu sırada da sıcaklık 90°C'e ayarlanmıştır. Sistem bu şekilde sabit karıştırma hızında (15 rpm) 4 saat boyunca karıştırılmıştır. 4 saatin sonunda reaktör oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, MW-CNT üzerine adsorplanmış fakat indirgenmemiş metallik öncüllerden kurtulmak için MW-CNT uygun çözücüler ile ekstrakte edildikten sonra, süzülmüştür. Bu işlemleri takiben, MW-CNT destekli metal nanopartiküllerin yüzey

analizleri SEM-EDX, TEM ve XRD analizleri ile yapılmıştır ve sonuçları aşağıda yorumlanarak verilmiştir.



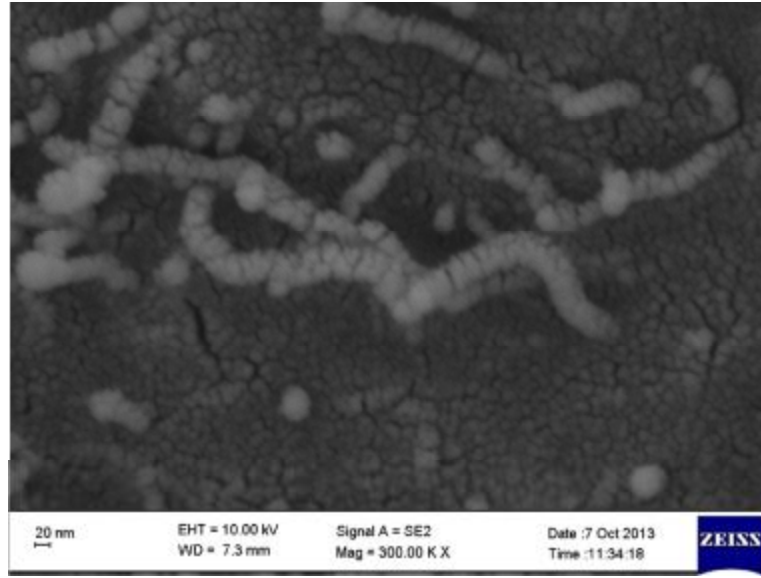
Şekil 4.25. MW-CNT üzerindeki Pd(hac)₂'nin XRD görüntüsü

XRD spektrumlarına göre tanecik boyutu cihaz tarafından Scherrer denkleminde hesaplanarak sonuç raporu vermektedir. Bu rapor aşağıda verilmiştir.

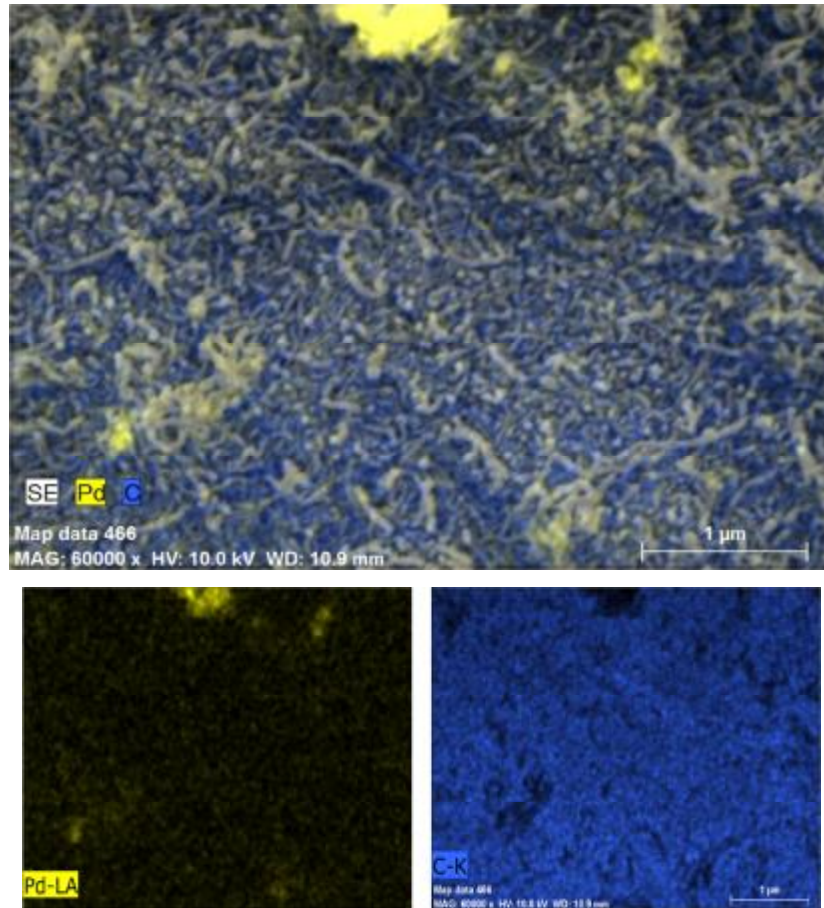
Çizelge 4.8. Pd(hac)₂'nin XRD verileri

No.	2-theta(deg)	d (Å)	Height(cps)	Int.I(cps deg)	FWHM(deg)	Size
27	19.34(9)	4.59(2)	39(8)	21(5)	0.50(9)	168(29)
28	25.29(2)	3.519(3)	507(29)	1448(16)	2.07(3)	41.1(6)
29	32.59(13)	2.746(11)	40(8)	22(5)	0.45(14)	194(60)
30	39.892(12)	2.2580(7)	972(40)	1100(9)	0.879(11)	100.4(12)
31	46.28(3)	1.9601(12)	305(23)	412(8)	0.97(4)	93(4)
32	53.0(3)	1.728(10)	16(5)	55(7)	3.3(3)	28(3)
33	67.70(2)	1.3828(4)	180(17)	281(5)	1.08(3)	92(2)

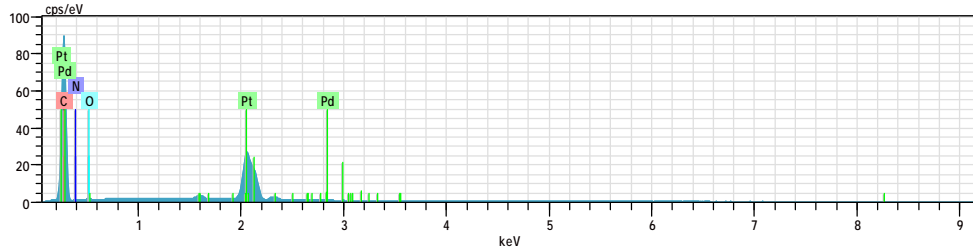
Çizelge 4.8.'de görüldüğü üzere tanecik boyutu temel pik olan 39.892 konumundaki Pd (111) pike göre hesaplanmıştır ve tanecik boyutu 10.04 nm olarak hesaplanmıştır. Bu pik ölçüm yapılan ortamda en fazla bulunan taneciğin tanecik boyutunu vermektedir.



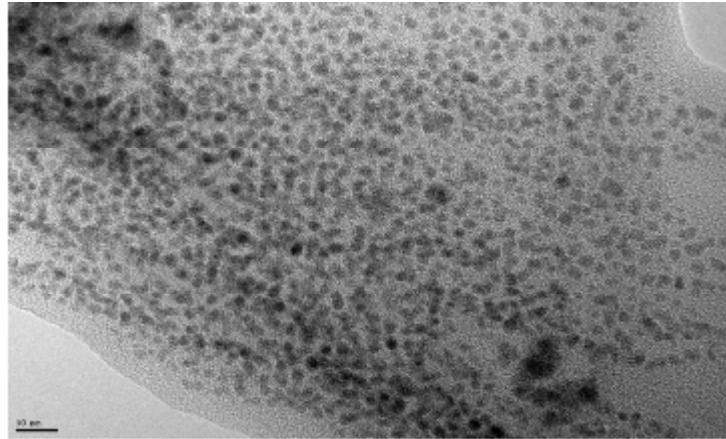
Şekil 4.26. MW-CNT üzerindeki Pd(hac)₂'nin SEM görüntüsü



Şekil 4.27. MW-CNT üzerindeki Pd(hac)₂'nin EDX-mapping görüntüsü

Şekil 4.28. MW-CNT üzerindeki Pd(hac)₂'nin EDX-point görüntüsüÇizelge 4.9. Pd(hac)₂'nin SEM-point verileri

Element	AN	Series	Unn. (wt.%)	C norm (wt.%)	C Atom (wt.%)	C Error(1 Sigma) (wt.%)
Pt	78	M-Series	31,03	39,40	3,93	1,20
C	6	K-Series	44,59	39,40	3,93	1,20
Pd	46	L-Series	0,73	0,93	0,17	0,05

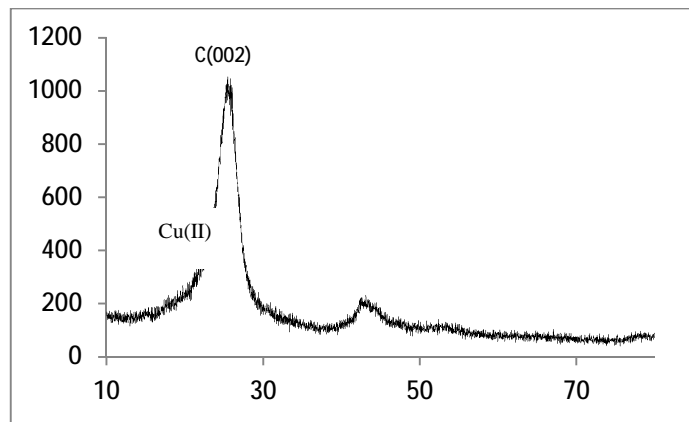
Şekil 4.29. MW-CNT üzerindeki Pd(hac)₂'nin TEM görüntüsü

SEM sonuçlarından tanecik boyutu 2-20 nm aralığında olduğu belirlenmiştir. SEM'den elde edilen tanecik boyutu, XRD sonuçlarından elde edilen tanecik boyutlarının daha büyük gözlenmiştir. Bu farklılığın sebebi, görüntünün alındığı kesit alanda biriken Pd nanopartiküllerin topaklanmış olarak gözlenmesinden kaynaklanmaktadır. EDX-point görüntüleme ile MW-CNT üzerine % metal miktarı %1.64 olarak belirlenmiştir. Mapping görüntüsüne bakılarak Pd-nanopartiküllerin MW-CNT üzerine homojen bir şekilde dağılmadığı belirlenmiştir. TEM analizleri yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu ile (HR-TEM) yapılmıştır. HR-TEM sonuçları incelendiğinde, görüntünün alındığı kesit alanda metal

nanotaniciklerin MW-CNT üzerine genel olarak homojen bir şekilde dağıldığı ve bazı yerlerde ise birikmelerin gözlemlendiği belirlenmiştir. TEM görüntüsünden tanecik boyutlarının 2-10 nm aralığında olduğu belirlenmiştir, bu sonuç da XRD'den elde edilen maksimum tanecik boyutu (10.04 nm) ile uyumlu olduğu bulunmuştur.

4.3.6. MW-CNT Üzerine Cu(hac)₂ Depozisyonu

Katı destek üzerinde metalik nanopartikül oluşturma reaksiyonu paslanmaz çelikten yapılmış AMAR marka 100 ml'lik yüksek basınç düzeneğinde takip eden yöntem uyarınca yapılmıştır. Reaktör içerisine 50 mg MW-CNT ve 50 mg Cu(hac)₂ yüklendikten sonra, sistemden önce 25°C 3 atm (44,0 psi) H₂(g) geçirilmiştir. Daha sonra ise 4000 psi basınca kadar CO₂ sisteme basılmıştır. Bu sırada da sıcaklık 90°C'e ayarlanmıştır. Sistem bu şekilde sabit karıştırma hızında (15 rpm) 4 saat boyunca karıştırılmıştır. 4 saatin sonunda reaktör oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, MW-CNT üzerine adsorplanmış fakat indirgenmemiş metalik öncüllerden kurtulmak için MW-CNT uygun çözücüler ile ekstrakte edildikten sonra süzölmüştür. Bu işlemleri takiben, MW-CNT destekli metal nanopartiküllerin yüzey analizleri SEM-EDX, TEM ve XRD analizleri ile yapılmıştır ve sonuçları aşağıda yorumlanarak verilmiştir.



Şekil 4.30. MW-CNT üzerindeki Cu(hac)₂'nin XRD görüntüsü

XRD spektrumlarına göre tanecik boyutu cihaz tarafından Scherrer denkleminde göre hesaplama yapılarak sonuç raporu verilmektedir. Bu rapor aşağıda verilmiştir.

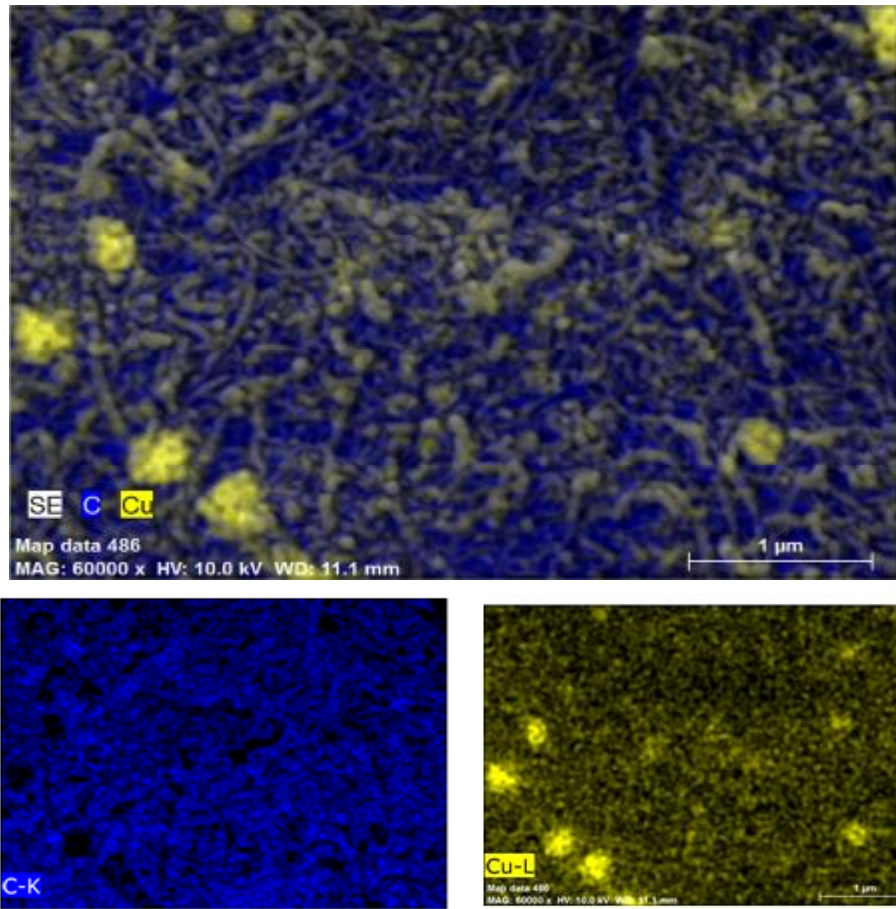
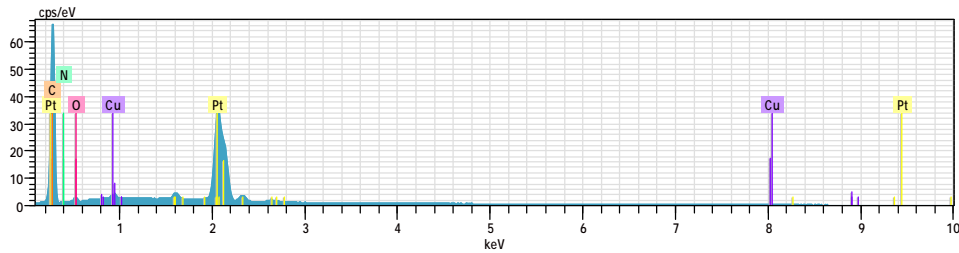
Çizelge 4.10. Cu(hac)₂'nin XRD verileri

No.	2-theta(deg)	d (Å)	Height(cps)	Int. I(cps deg)	FWHM(deg)	Size
34	25.55(2)	3.483(3)	980(40)	4543(17)	3.02(3)	28.2(3)
35	43.60(10)	2.074(4)	101(13)	436(12)	3.15(12)	28.4(11)
36	52.8(2)	1.733(7)	16(5)	48(8)	2.1(3)	45(7)

Çizelge 4.10.'de görüldüğü üzere tanecik boyutu temel pik olan 43.60 konumundaki Cu (II) pike göre hesaplama yapılmıştır ve tanecik boyutu 2.84 nm olarak hesaplanmıştır. Bu pik ölçüm yapılan ortamda en fazla bulunan taneciğin tanecik boyutunu vermektedir.



Şekil 4.31. MW-CNT üzerindeki Cu(hac)₂'nin SEM görüntüsü

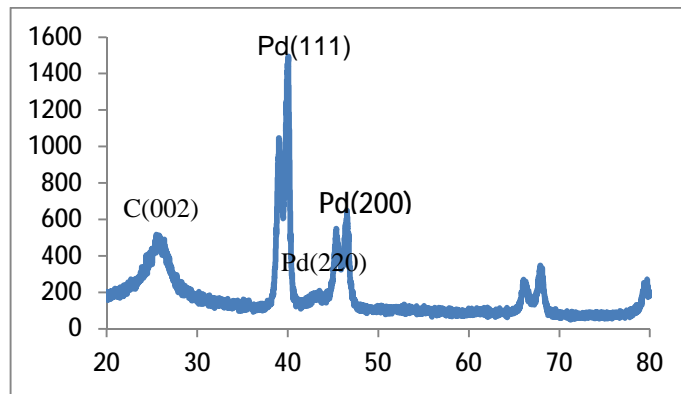
Şekil 4.32. MW-CNT üzerindeki $\text{Cu}(\text{hac})_2$ 'nin EDX-mapping görüntüsüŞekil 4.33. MWCNT üzerindeki $\text{Cu}(\text{hac})_2$ 'nin EDX-point görüntüsüÇizelge 4.11. $\text{Cu}(\text{hac})_2$ 'nin SEM-point verileri

Element	AN	Series	Unn. (wt.%)	C norm (wt.%)	C Atom (wt.%)
Pt	78	M-Series	41,80	44,84	4,97
C	6	K-Series	45,71	49,05	88,26
Cu	29	L-Series	1,77	1,90	0,65

EDX-point görüntüleme ile MW-CNT üzerine adsorplanan % metal miktarı %3.87 olarak belirlenmiştir. EDX-mapping görüntüleme yapılarak metal nanopartiküllerin MW-CNT yüzeyine nasıl dağıldığı hakkında yorum yapılabilmektedir. Bu görüntümeden anlaşıldığı üzere, homojen bir dağılım gözlenmemiş ve metalin belirli bölgelerde biriktiği belirlenmiştir. MW-CNT destekli Cu nanopartiküllerin, destek materyali üzerinde topaklanmış olması elektron geçirgenliğini kısıtladığından HR-TEM görüntüsü alınamamıştır.

4.3.7. MW-CNT üzerine Pd(dmhd)₂ Depozisyonu

Katı destek üzerinde metalik nanopartikül oluşturma reaksiyonu paslanmaz çelikten yapılmış AMAR marka 100 ml'lik yüksek basınç düzeneğinde takip eden yöntem uyarınca yapılmıştır. Reaktör içerisine 50 mg MW-CNT ve 50 mg Pd(dmhd)₂ yüklendikten sonra, sistemden önce 25°C, 3 atm(44,0 psi) H₂(g) geçirilmiştir. Daha sonra ise 4000 psi basınca kadar CO₂ sisteme basılmıştır. Bu sırada da sıcaklık 90°C'e ayarlanmıştır. Sistem bu şekilde sabit karıştırma hızında (15 rpm) 4 saat boyunca karıştırılmıştır. 4 saatin sonunda reaktör oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, MW-CNT üzerine adsorplanmış fakat indirgenmemiş metalik öncüllerden kurtulmak için MW-CNT uygun çözücüler ile ekstrakte edildikten sonra, süzülmüştür. Bu işlemleri takiben, MW-CNT destekli metal nanopartiküllerin yüzey analizleri SEM-EDX, TEM ve XRD analizleri ile yapılmıştır ve sonuçları aşağıda yorumlanarak verilmiştir.



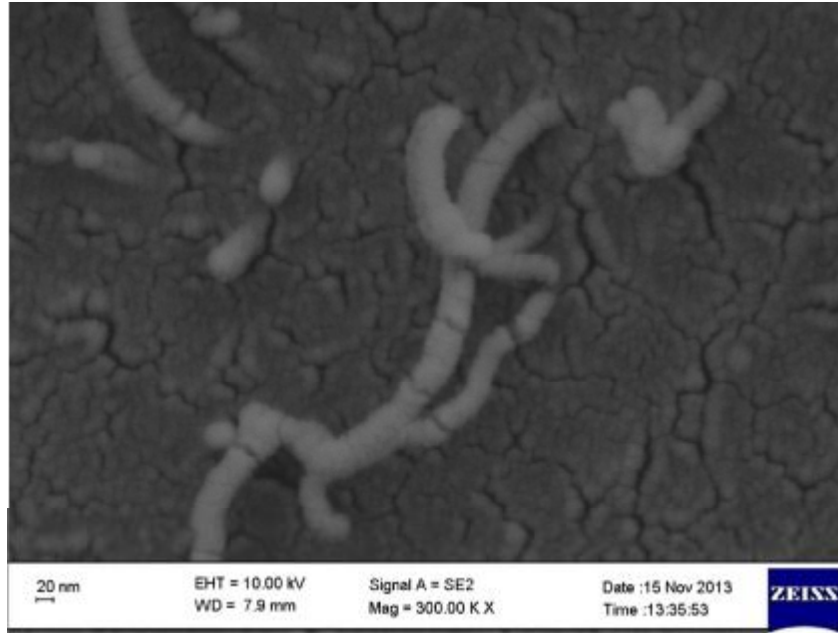
Şekil 4.34. MW-CNT üzerindeki Pd(dmhd)₂'nin XRD görüntüsü

XRD spektrumlarına göre tanecik boyutu cihaz tarafından Scherrer denkleminde göre hesaplama yaparak sonuç raporu vermektedir. Bu rapor aşağıda verilmiştir.

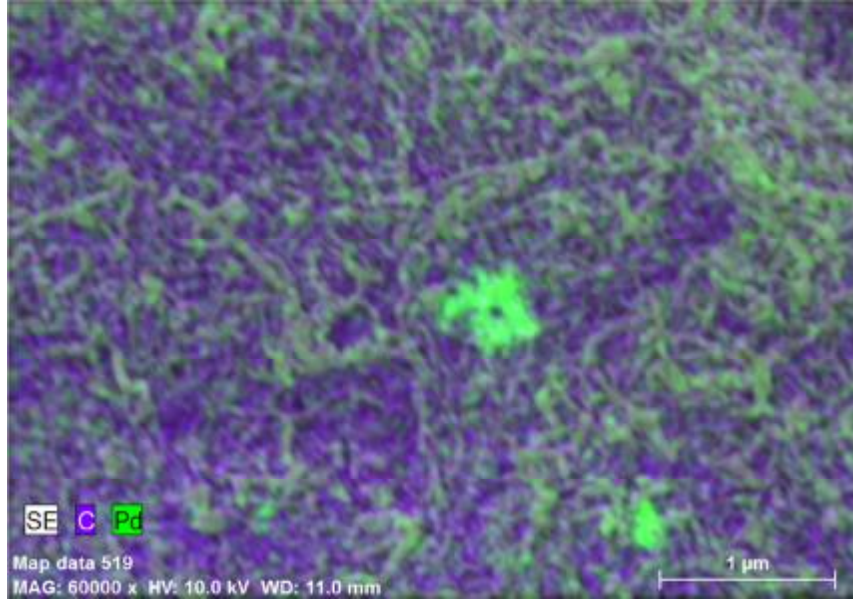
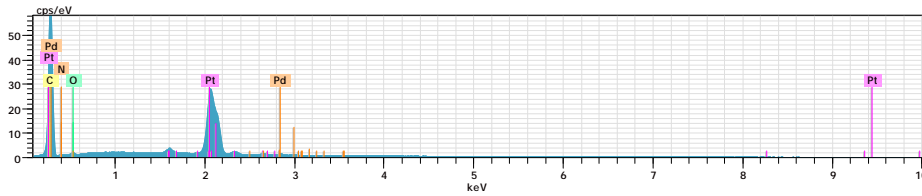
Çizelge 4.12. MW-CNT üzerindeki Pd(dmhd)₂'nin XRD verileri

No.	2-theta(deg)	d (Å)	Height(cps)	Int. I(cps deg)	FWHM(deg)	Size
37	25.64(3)	3.472(3)	909(39)	4164(18)	3.11(3)	27.4(3)
38	39.84(2)	2.2608(12)	265(21)	197(8)	0.680(17)	130(3)
39	46.11(4)	1.9669(15)	80(12)	429(10)	4.96(18)	18.2(7)
40	53.6(4)	1.710(13)	12(4)	32(5)	2.5(5)	37(7)
41	67.89(6)	1.3794(10)	53(9)	63(4)	0.62(14)	161(36)

Çizelge 4.12.'de görüldüğü üzere tanecik boyutu temel pik olan 39.84 konumundaki Pd (111) pike göre hesaplanmıştır. Bu pik ölçüm yapılan ortamda en fazla bulunan taneciğin tanecik boyutunu vermektedir (13.0 nm).



Şekil 4.35. MW-CNT üzerindeki Pd(dmhd)₂'nin SEM görüntüsü

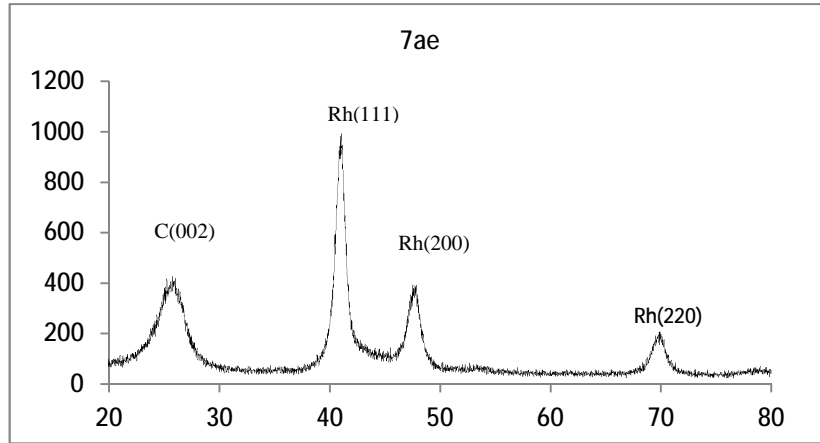
Şekil 4.36. MW-CNT üzerindeki Pd(dmhd)₂'nin EDX-mapping görüntüsüŞekil 4.37. MW-CNT üzerindeki Pd(dmhd)₂'nin EDX-Point görüntüsüÇizelge 4.13. MW-CNT üzerindeki Pd(dmhd)₂'nin EDX-Point verileri

Element	AN	Series	Unn. (wt.%)	C norm (wt.%)	C Atom (wt.%)
Pt	78	M-Series	45,31	46,63	5,27
C	6	K-Series	47,65	49,04	90,03
Pd	46	L-Series	1,38	1,42	0,29

SEM görüntüsünün alındığı kesit alan incelendiği zaman tanecik boyutunun XRD verilerinden elde edilenden daha büyük olduğu görülmektedir. Pd nanopartiküllerin kısmen birikmesi tanecik boyutunu normalden daha büyük olarak yorumlamamıza neden olmuştur. EDX-point görüntüleme ile MW-CNT üzerine tutunan % Pd miktarı % 2.9 olarak belirlenmiştir. EDX-mapping görüntüsünden, Pd nanopartiküllerinin MW-CNT üzerine homojen bir şekilde dağıldığı belirlenmiştir. Bazı kısımlarda ise metal birikmesi gözlenmiştir.

4.3.8. MW-CNT Üzerine Rh(COD)(ofdh) Depozisyonu

Katı destek üzerinde metalik nanopartikül oluşturma reaksiyonu paslanmaz çelikten yapılmış AMAR marka 100 ml'lik yüksek basınç düzeneğinde takip eden yöntem uyarınca yapılmıştır. Reaktör içerisine 50 mg MW-CNT ve 100 mg Rh(COD)(ofdh) yüklendikten sonra, sistemden önce 25°C 3 atm (44,0 psi) H₂(g) geçirilmiştir. Daha sonra ise 4000 psi basınca kadar CO₂ sisteme basılmıştır. Bu sırada da sıcaklık 90°C'e ayarlanmıştır. Sistem bu şekilde sabit karıştırma hızında (15 rpm) 4 saat boyunca karıştırılmıştır. 4 saatin sonunda reaktör oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, MW-CNT üzerine adsorplanmış fakat indirgenmemiş metalik öncüllerden kurtulmak için MW-CNT uygun çözücüler ile ekstrakte edildikten sonra, süzülmüştür. Bu işlemleri takiben, MW-CNT destekli metal nanopartiküllerin yüzey analizleri SEM-EDX, TEM ve XRD analizleri ile yapılmıştır ve sonuçları aşağıda yorumlanarak verilmiştir.



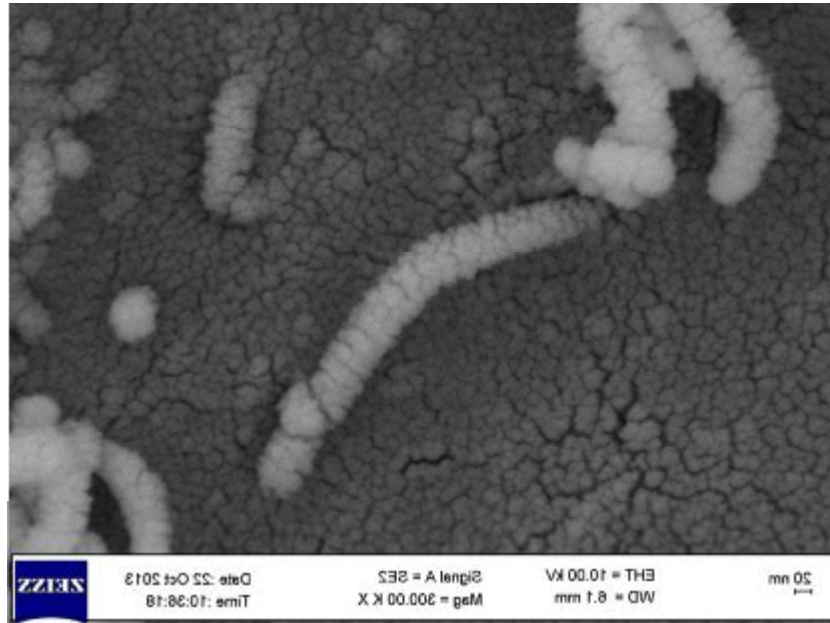
Şekil 4.38. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(ofdh)'nin XRD görüntüsü

XRD spektrumlarına göre tanecik boyutu cihaz tarafından Scherrer denkleminde hesaplanarak sonuç raporu vermektedir. Bu rapor aşağıda verilmiştir.

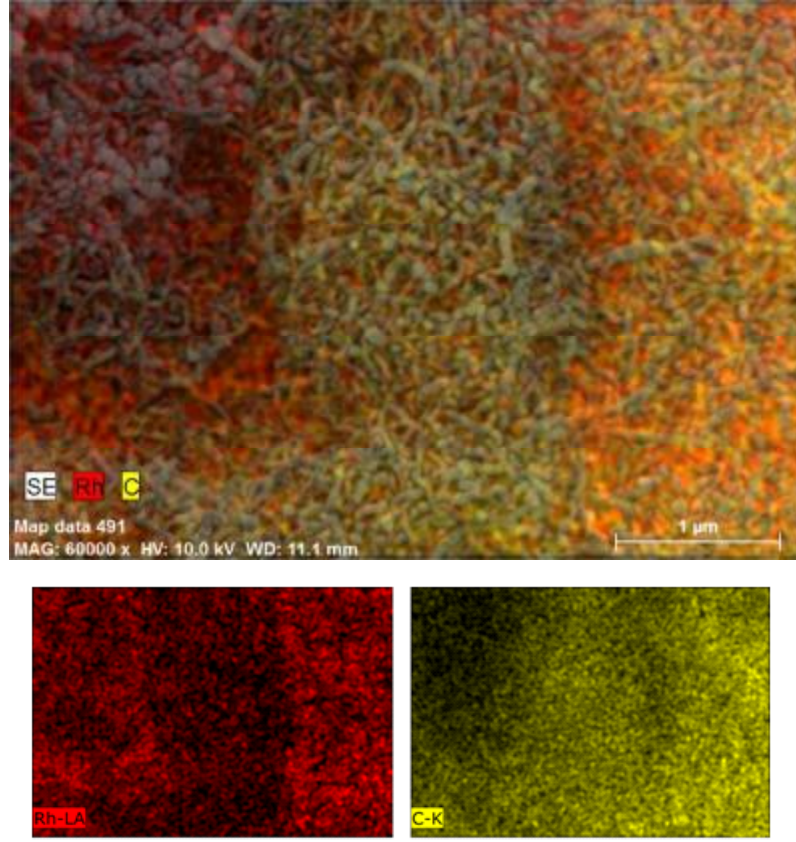
Çizelge 4.14. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(ofdh) XRD verileri

No.	2-theta(deg)	d (Å)	Height(cps)	Int. I(cps deg)	FWHM(deg)	Size
1	25.46(3)	3.496(5)	373(25)	1460(11)	2.90(4)	29.3(4)
2	40.924(18)	2.2034(9)	982(40)	1612(12)	1.10(2)	80.9(16)
3	47.70(4)	1.9049(14)	353(24)	794(9)	1.37(4)	66(2)
4	69.62(4)	1.3494(6)	162(16)	308(5)	1.56(3)	64.9(13)

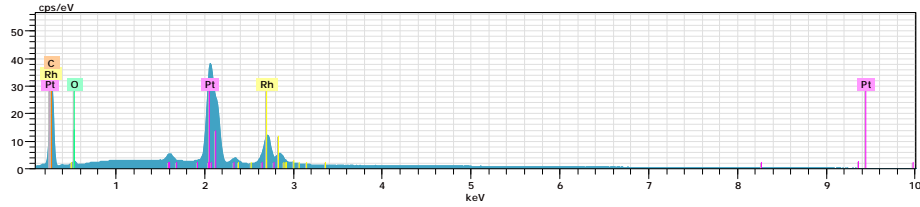
Çizelge 4.14’de görüldüğü üzere tanecik boyutu temel pik olan 40.924 konumundaki Rh(111) pike göre hesaplanmıştır. Bu pik ölçüm yapılan ortamda en fazla bulunan taneciğin tanecik boyutunu vermektedir (8.09 nm).



Şekil 4.39. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(ofdh)’nin SEM görüntüsü



Şekil 4.40. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(ofdh)'nin EDX-mapping görüntüsü



Şekil 4.41. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(ofdh)'nin EDX-point görüntüsü

Çizelge 4.15. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(ofdh) EDX-point verileri

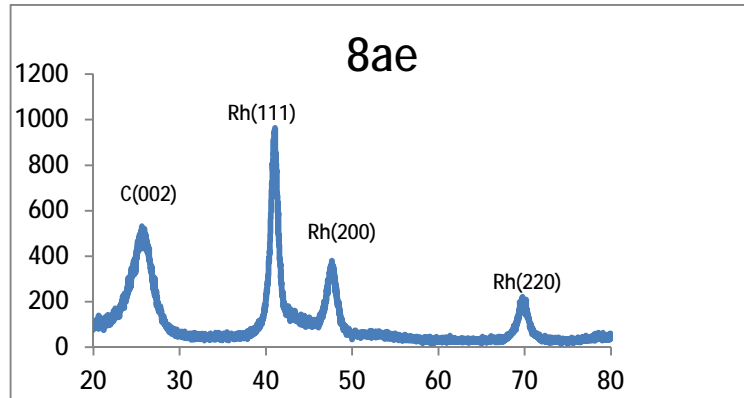
Element	AN	Series	Unn. (wt.%)	C norm (wt.%)	C Atom (wt.%)
Pt	78	M-Series	51,13	53,51	11,60
<i>C</i>	<i>6</i>	<i>K-Series</i>	<i>20,29</i>	<i>21,23</i>	<i>74,79</i>
<i>Rh</i>	<i>46</i>	<i>L-Series</i>	<i>22,75</i>	<i>23,81</i>	<i>9,79</i>

EDX-point görüntüleme ile MW-CNT üzerine tutunan metal miktarı %51 olarak belirlenmiştir. Bu kadar yüksek miktarda metal birikmesi nedeni ile EDX-mapping görüntülemeye Rh nanopartiküllerinin MW-CNT üzerine homojen bir

şekilde dağılmadığı ve belirli kısımlara yoğun bir şekilde biriktiği belirlenmiştir. Yoğun metal birikmesi ve topaklanmalar elektron geçişini kısıtladığından HR-TEM görüntüleme yapılamamıştır.

4.3.9. MW-CNT Üzerine Rh(COD)(dmhd) Depozisyonu

Katı destek üzerinde metalik nanopartikül oluşturma reaksiyonu paslanmaz çelikten yapılmış AMAR marka 100 ml'lik yüksek basınç düzeneğinde takip eden yöntem uyarınca yapılmıştır. Reaktör içerisine 50 mg MW-CNT ve 100 mg Rh(COD)(dmhd) yüklendikten sonra, sistemden önce 25°C 3 atm (44,0 psi) H₂(g) geçirilmiştir. Daha sonra ise 4000 psi basınca kadar CO₂ sisteme basılmıştır. Bu sırada da sıcaklık 90°C'e ayarlanmıştır. Sistem bu şekilde sabit karıştırma hızında (15 rpm) 4 saat boyunca karıştırılmıştır. 4 saatin sonunda reaktör oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, MW-CNT üzerine adsorplanmış fakat indirgenmemiş metalik öncüllerden kurtulmak için MW-CNT uygun çözücüler ile ekstrakte edildikten sonra, süzülmüştür. Bu işlemleri takiben, MW-CNT destekli metal nanopartiküllerin yüzey analizleri SEM-EDX, TEM ve XRD analizleri ile yapılmıştır ve sonuçları aşağıda yorumlanarak verilmiştir.



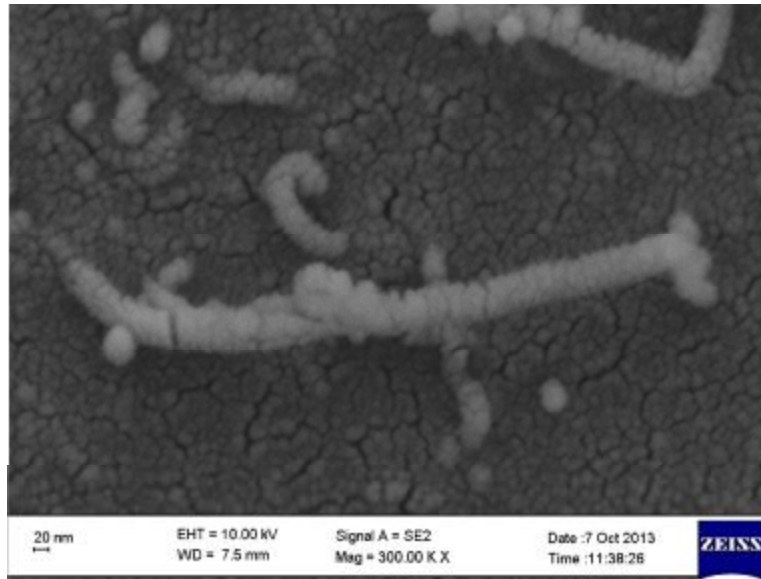
Şekil 4.42. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(dmhd)'nin XRD görüntüsü

XRD spektrumlarına göre tanecik boyutu cihaz tarafından Scherrer denklemine göre hesaplama yaparak sonuç raporu vermektedir. Bu rapor aşağıda verilmiştir.

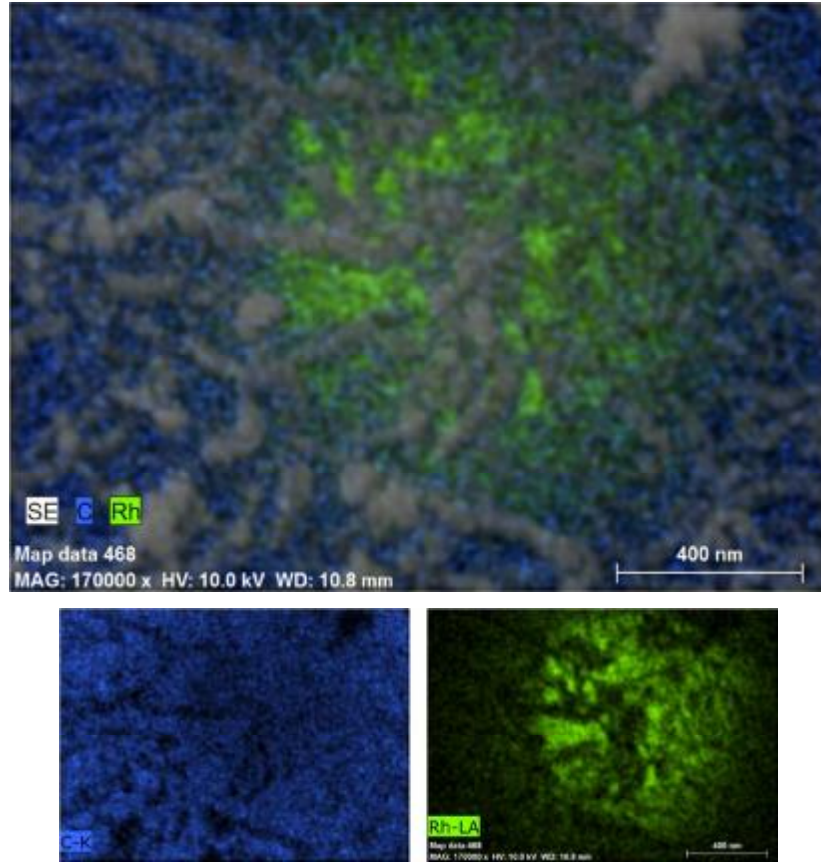
Çizelge 4.16. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(dmhd)'nin XRD verileri

No.	2-theta(deg)	d (Å)	Height(cps)	Int. I(cps deg)	FWHM(deg)	Size
1	25.63(3)	3.473(3)	483(28)	2005(10)	2.94(3)	28.9(3)
2	40.923(15)	2.2035(8)	994(41)	1569(10)	0.955(17)	92.8(1)
3	47.66(4)	1.9065(15)	330(23)	755(10)	1.45(5)	63(2)
4	53.70(16)	1.706(5)	14(5)	129(12)	6.0(8)	15(2)
5	69.54(2)	1.3507(4)	195(18)	388(5)	1.37(3)	73.7(1)

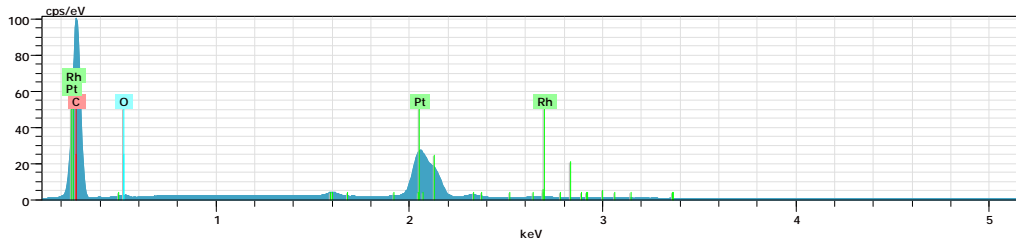
Çizelge 4.16'da görüldüğü üzere tanecik boyutu temel pik olan 40.923 konumundaki Rh(111) pike göre hesaplanmış ve tanecik boyutu 9.28 nm olarak bulunmuştur. Bu pik ölçüm yapılan ortamda en fazla bulunan taneciğin tanecik boyutunu vermektedir.



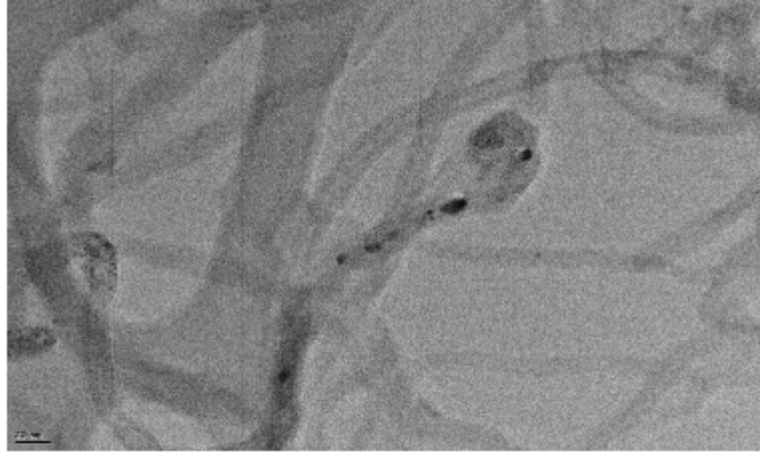
Şekil 4.43. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(dmhd)'nin SEM görüntüsü



Şekil 4.44. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(dmhd)'nin EDX-mapping görüntüsü



Şekil 4.45. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(dmhd)'nin EDX-point görüntüsü



Şekil 4.46. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(dmhd)'nin TEM görüntüsü

Çizelge 4.17. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(dmhd)'nin EDX-Point verileri

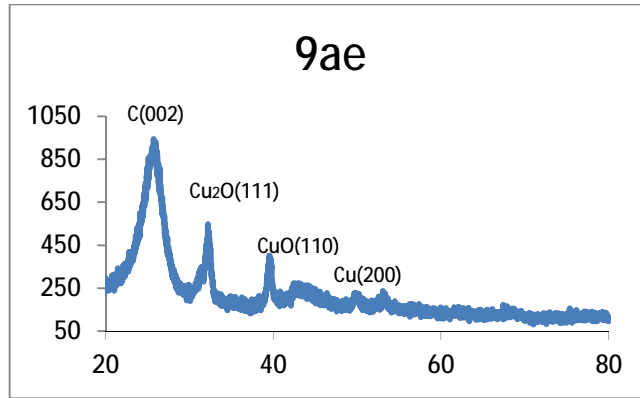
Element	AN	Series	Unn. (wt.%)	C norm (wt.%)	C Atom (wt.%)
Pt	78	M-Series	27,46	35,04	3,27
C	6	K-Series	49,18	62,75	95,0
Rh	45	L-Series	0,63	0,80	0,14

EDX-point görüntüleme ile MW-CNT üzerine tutunan % metal miktarı %1.27 olarak belirlenmiştir. EDX-mapping görüntüsünden homojen bir dağılım olduğu gözlenmiş, fakat bu homojen dağılımının MW-CNT yüzeyinin her tarafında olmadığı gözlenmiştir. HR-TEM ile yapılan görüntülemeye ise MW-CNT destekli rodyum nanopartiküllerin tanecik boyutunun 2-10 nm aralığında olduğu belirlenmiştir.

4.3.10. MW-CNT Üzerine Cu(COD)(dmhd) Depozisyonu

Katı destek üzerinde metalik nanopartikül oluşturma reaksiyonu paslanmaz çelikten yapılmış AMAR marka 100 ml'lik yüksek basınç düzeneğinde takip eden yöntem uyarınca yapılmıştır. Reaktör içerisine 50 mg MW-CNT ve 100 mg Cu(COD)(dmhd) yüklendikten sonra, sistemden önce 25°C 3 atm (44,0 psi) H₂(g) geçirilmiştir. Daha sonra ise 4000 psi basınca kadar CO₂ sisteme basılmıştır. Bu sırada da sıcaklık 90°C'e ayarlanmıştır. Sistem bu şekilde sabit karıştırma hızında (15 rpm) 4 saat boyunca karıştırılmıştır. 4 saatin sonunda reaktör oda sıcaklığına

soğutulduktan sonra, MW-CNT üzerine adsorplanmış fakat indirgenmemiş metallik öncüllerden kurtulmak için MW-CNT uygun çözücüler ile ekstrakte edildikten sonra, süzümüştür. Bu işlemleri takiben, MW-CNT destekli metal nanopartiküllerin yüzey analizleri SEM-EDX, TEM ve XRD analizleri ile yapılmıştır ve sonuçları aşağıda yorumlanarak verilmiştir.



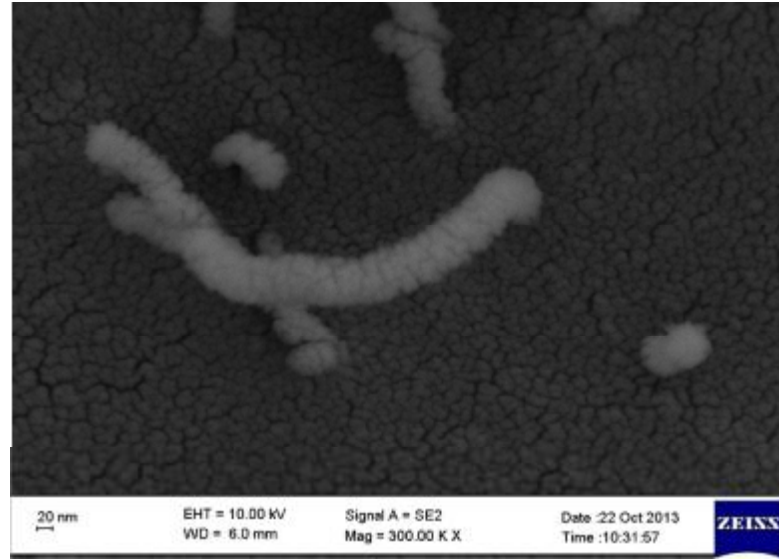
Şekil 4.47. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(dmhd)'nin XRD görüntüsü

XRD spektrumlarına göre tanecik boyutu cihaz tarafından Scherrer denkleminde hesaplanarak sonuç raporu vermektedir. Bu rapor aşağıda verilmiştir.

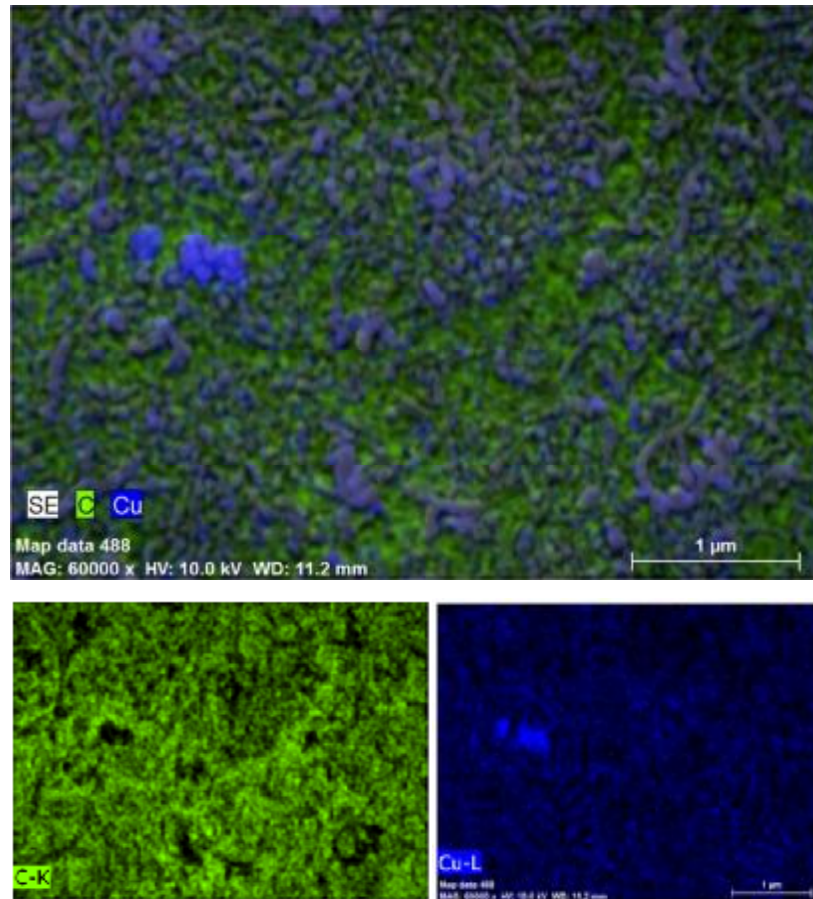
Çizelge 4.18. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(dmhd)'nin XRD verileri

No.	2-theta(deg)	d (Å)	Height(cps)	Int. I(cps deg)	FWHM(deg)	Size
16	16.168(12)	5.478(4)	762(44)	456(9)	0.439(13)	191(6)
17	17.54(4)	5.053(12)	171(21)	195(9)	0.79(6)	106(8)
18	25.65(2)	3.470(3)	1137(53)	4797(27)	2.97(3)	28.6(2)
19	31.37(5)	2.849(4)	129(18)	119(15)	0.61(7)	140(17)
20	32.182(18)	2.7791(15)	505(36)	548(17)	0.77(3)	112(4)
21	39.59(2)	2.2746(12)	352(30)	265(8)	0.62(2)	143(5)
22	43.70(12)	2.070(5)	120(17)	533(16)	3.55(15)	25.2(10)
23	49.64(5)	1.8350(17)	89(15)	78(8)	0.62(10)	147(23)
24	53.17(8)	1.721(2)	87(15)	150(9)	0.86(15)	108(19)

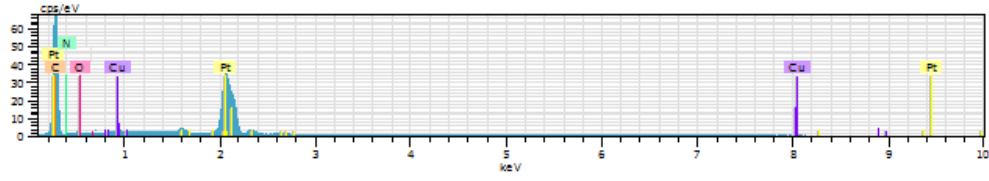
Çizelge 4.18.'de görüldüğü üzere tanecik boyutu temel pik olan 31.37 konumundaki Cu₂O(111) pike göre hesaplanmış ve tanecik boyutu 14 nm olarak bulunmuştur. Bu pik ölçüm yapılan ortamda en fazla bulunan taneciğin tanecik boyutunu vermektedir.



Şekil 4.48. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(dmhd)'nin SEM görüntüsü



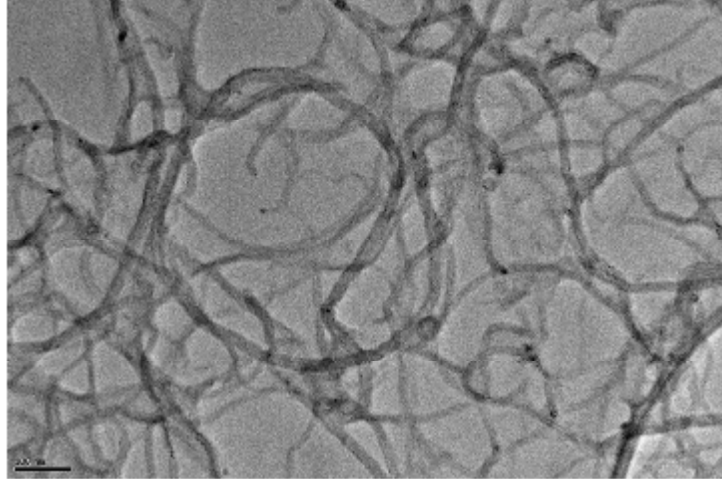
Şekil 4.49. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(dmhd)'nin EDX-mapping görüntüsü



Şekil 4.50. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(dmhd)'nin EDX-Point görüntüsü

Çizelge 4.19. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(dmhd)'nin EDX-point verileri

Element	AN	Series	Unn. (wt.%)	C norm (wt.%)	C Atom (wt.%)
Pt	78	M-Series	40,35	42,63	4,51
C	6	K-Series	48,77	51,53	88,46
Cu	29	L-Series	0,85	0,90	0,29



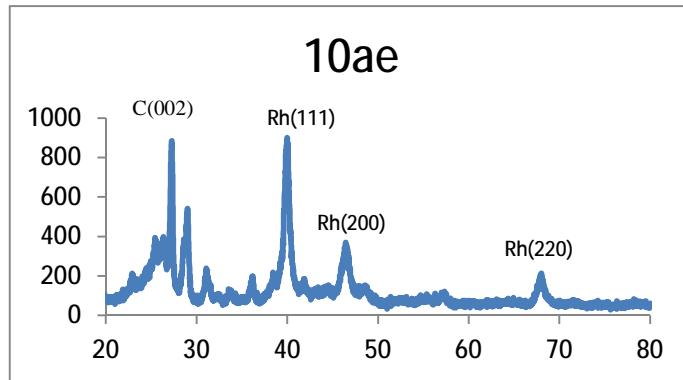
Şekil 4.51. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(dmhd)'nin TEM görüntüsü

SEM görüntülerinden elde edilen tanecik boyutu ile XRD verilerinden elde edilen tanecik büyüklüğü uyumlu olduğu belirlenmiştir. EDX-point görüntüleme ile MW-CNT üzerine tutunan % metal miktarı %1.75 olarak belirlenmiştir. EDX-mapping görüntüleme yapılarak metal nanopartiküllerin MW-CNT yüzeyine homojen bir şekilde dağıldığı ve bazı bölgelerde ufak tefek birikmelerin olduğu gözlenmiştir.

TEM analizi ise yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu ile yapılmıştır. HR-TEM görüntülerinden MW-CNT üzerine tutunan rodyum nanopartiküllerinin tanecik boyutunun 2-15 nm aralığında olduğu belirlenmiştir.

4.3.11. MW-CNT Üzerine Rh(COD)(tfdmh) Depozisyonu

Katı destek üzerinde metalik nanopartikül oluşturma reaksiyonu paslanmaz çelikten yapılmış AMAR marka 100 ml'lik yüksek basınç düzeneğinde takip eden yöntem uyarınca yapılmıştır. Reaktör içerisine 50 mg MW-CNT ve 100 mg Rh(COD)(tfdmh) yüklendikten sonra, sistemden önce 25°C 3 atm (44,0 psi) H₂(g) geçirilmiştir. Daha sonra ise 4000 psi basınca kadar CO₂ sisteme basılmıştır. Bu sırada da sıcaklık 90°C'e ayarlanmıştır. Sistem bu şekilde sabit karıştırma hızında (15 rpm) 4 saat boyunca karıştırılmıştır. 4 saatin sonunda reaktör oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, MW-CNT üzerine adsorplanmış fakat indirgenmemiş metalik öncüllerden kurtulmak için MW-CNT uygun çözücüler ile ekstrakte edildikten sonra, süzülmüştür. Bu işlemleri takiben, MW-CNT destekli metal nanopartiküllerin yüzey analizleri SEM-EDX, TEM ve XRD analizleri ile yapılmıştır ve sonuçları aşağıda yorumlanarak verilmiştir.



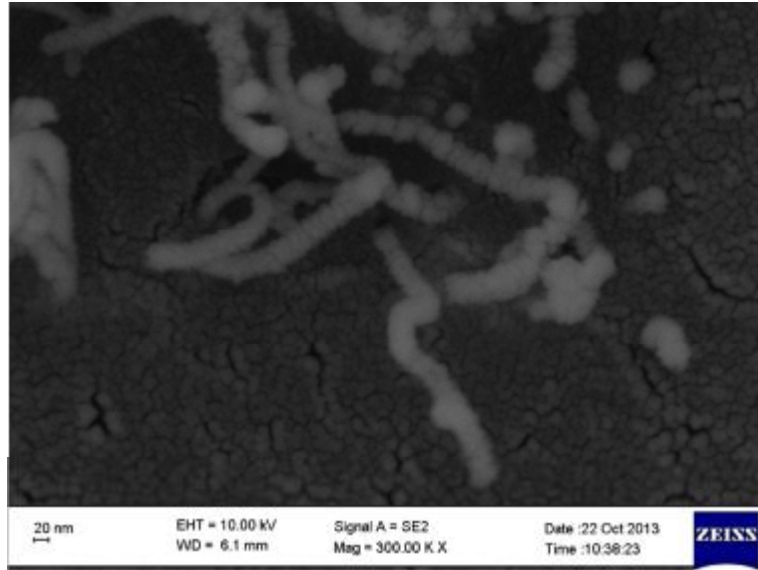
Şekil 4.52. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(tfdmh)'nin XRD görüntüsü

XRD spektrumlarına göre tanecik boyutu cihaz tarafından Scherrer denkleminde hesaplanarak sonuç raporu vermektedir. Bu rapor aşağıda verilmiştir.

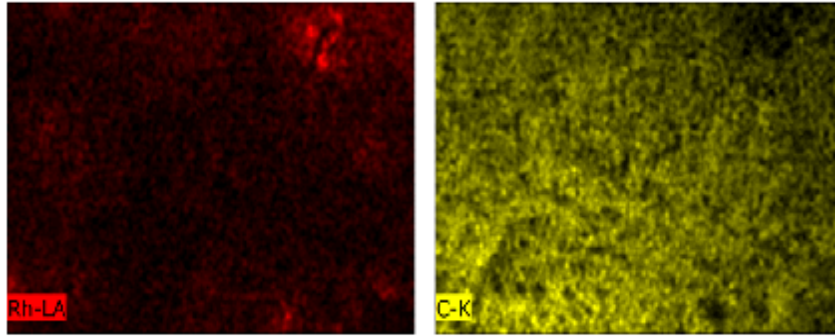
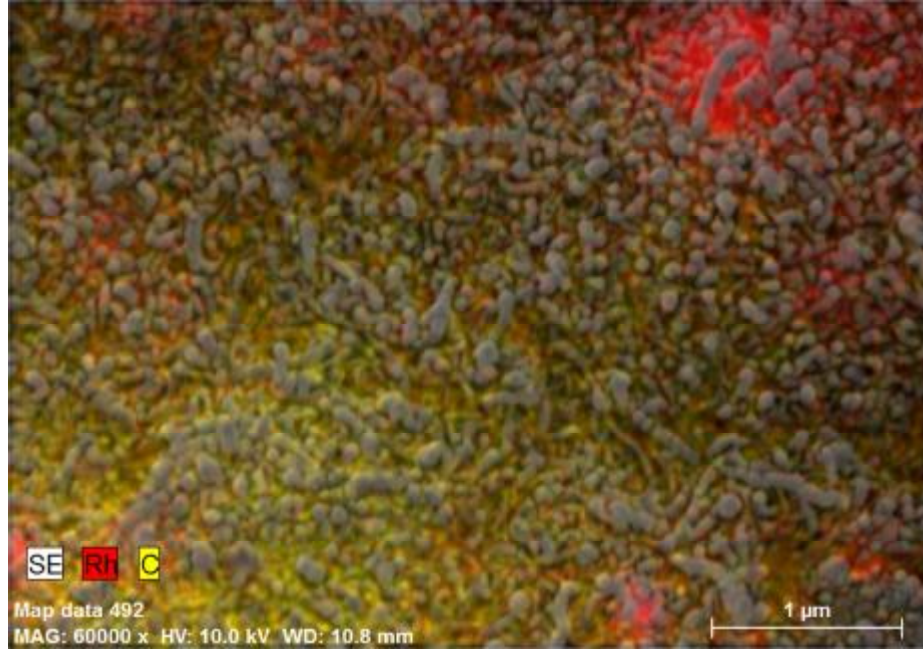
Çizelge 4.20. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(tfdmh)'nin XRD verileri

No.	2-theta(deg)	d (Å)	Height(cps)	Int. I(cps deg)	FWHM(deg)	Size
13	27.232(10)	3.2720(12)	704(34)	211(8)	0.281(9)	304(9)
14	28.64(4)	3.114(4)	262(21)	157(47)	0.56(18)	152(49)
15	28.95(2)	3.082(2)	310(23)	89(46)	0.27(5)	316(61)
16	31.07(4)	2.876(4)	135(15)	84(6)	0.52(4)	166(13)
18	36.11(4)	2.486(3)	98(13)	50(4)	0.45(3)	193(15)
19	38.44(3)	2.340(2)	82(12)	37(4)	0.32(4)	274(37)
20	39.866(13)	2.2594(7)	840(37)	779(8)	0.669(14)	132(3)
21	41.75(3)	2.1615(15)	53(9)	18(4)	0.26(8)	340(102)
24	67.94(4)	1.3786(7)	132(15)	135(4)	0.86(3)	117(4)

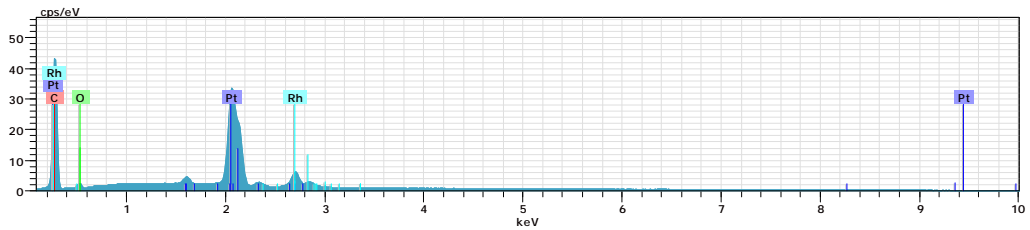
Çizelge 4.20.'de görüldüğü üzere tanecik boyutu temel pik olan 41.75 konumundaki Rh (111) pike göre hesaplanmış ve tanecik boyutu 34 nm olarak bulunmuştur. Bu pik ölçüm yapılan ortamda en fazla bulunan taneciğin tanecik boyutunu vermektedir.



Şekil 4.53. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(tfdmh)'nin SEM görüntüsü



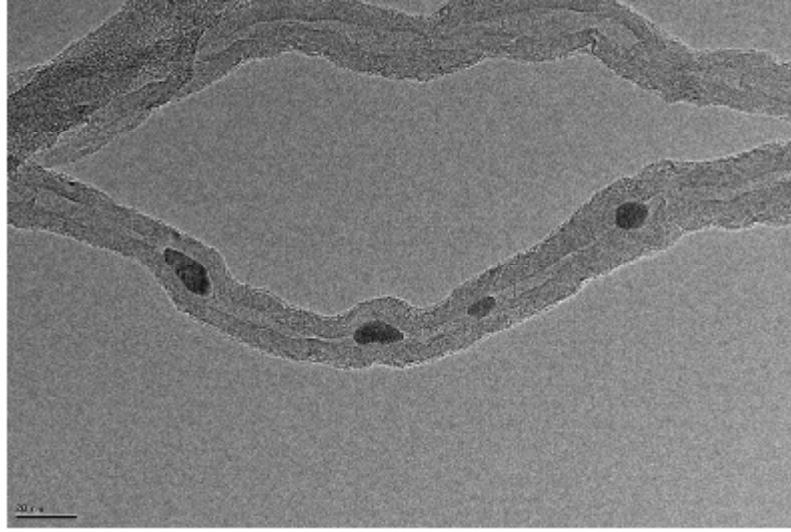
Şekil 4.54. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(tfdmh)'nin EDX-mapping görüntüsü



Şekil 4.55. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(tfdmh)'nin EDX-point görüntüsü

Çizelge 4.21. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(tfdmh)'nin EDX-point verileri

Element	AN	Series	Unn. (wt.%)	C norm (wt.%)	C Atom (wt.%)	C Error(1 Sigma) (wt.%)
Pt	78	M-Series	48,66	50,82	7,44	1,87
C	6	K-Series	34,71	36,25	86,21	3,81
Rh	45	L-Series	10,63	11,10	30,8	0,39



Şekil 4.56. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(tfdmh)'nin TEM görüntüsü

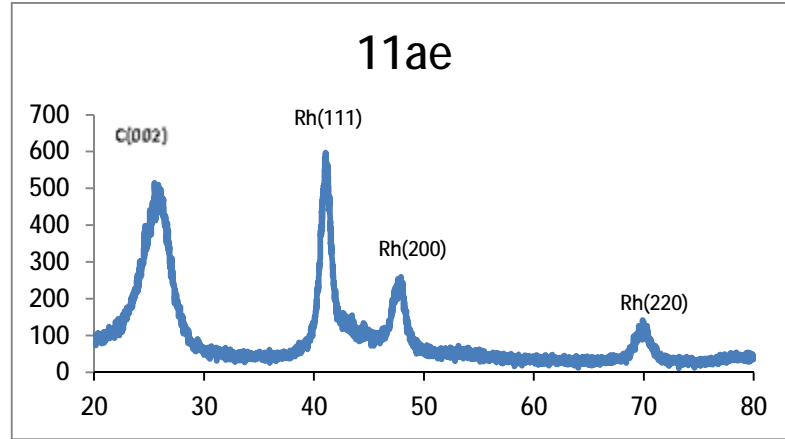
SEM görüntülerinden elde edilen tanecik boyutu ile XRD verilerinden elde edilen tanecik büyüklüğü uyumlu olduğu belirlenmiştir. EDX-point görüntüleme ile MW-CNT üzerine tutunan % metal miktarı %23 olarak belirlenmiştir. EDX-mapping görüntüleme yapılarak metal nanopartiküllerin MW-CNT yüzeyine homojen bir şekilde dağılmadığı ve bazı bölgelerde ufak tefek birikmelerin olduğu gözlenmiştir.

TEM analizi ise yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu ile yapılmıştır. HR-TEM görüntüsünün alındığı kesit alan incelendiği zaman MW-CNT üzerine tutunan Rh-nanopartiküllerinin tanecik boyutunun 2-20 nm aralığında olduğu belirlenmiştir.

4.3.12. MW-CNT Üzerine Rh(COD)(hac) Depozisyonu

Katı destek üzerinde metalik nanopartikül oluşturma reaksiyonu paslanmaz çelikten yapılmış AMAR marka 100 ml'lik yüksek basınç düzeneğinde takip eden yöntem uyarınca yapılmıştır. Reaktör içerisine 50 mg MW-CNT ve 100 mg Rh(COD)(hac) yüklendikten sonra, sistemden önce 25°C 3 atm (44,0 psi) H₂(g) geçirilmiştir. Daha sonra ise 4000 psi basınca kadar CO₂ sisteme basılmıştır. Bu sırada da sıcaklık 90°C'e ayarlanmıştır. Sistem bu şekilde sabit karıştırma hızında (15 rpm) 4 saat boyunca karıştırılmıştır. 4 saatin sonunda reaktör oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, MW-CNT üzerine adsorplanmış fakat indirgenmemiş metallik

öncüllerden kurtulmak için MW-CNT uygun çözücüler ile ekstrakte edildikten sonra, süzülmüştür. Bu işlemleri takiben, MW-CNT destekli metal nanopartiküllerin yüzey analizleri SEM-EDX, TEM ve XRD analizleri ile yapılmıştır ve sonuçları aşağıda yorumlanarak verilmiştir.



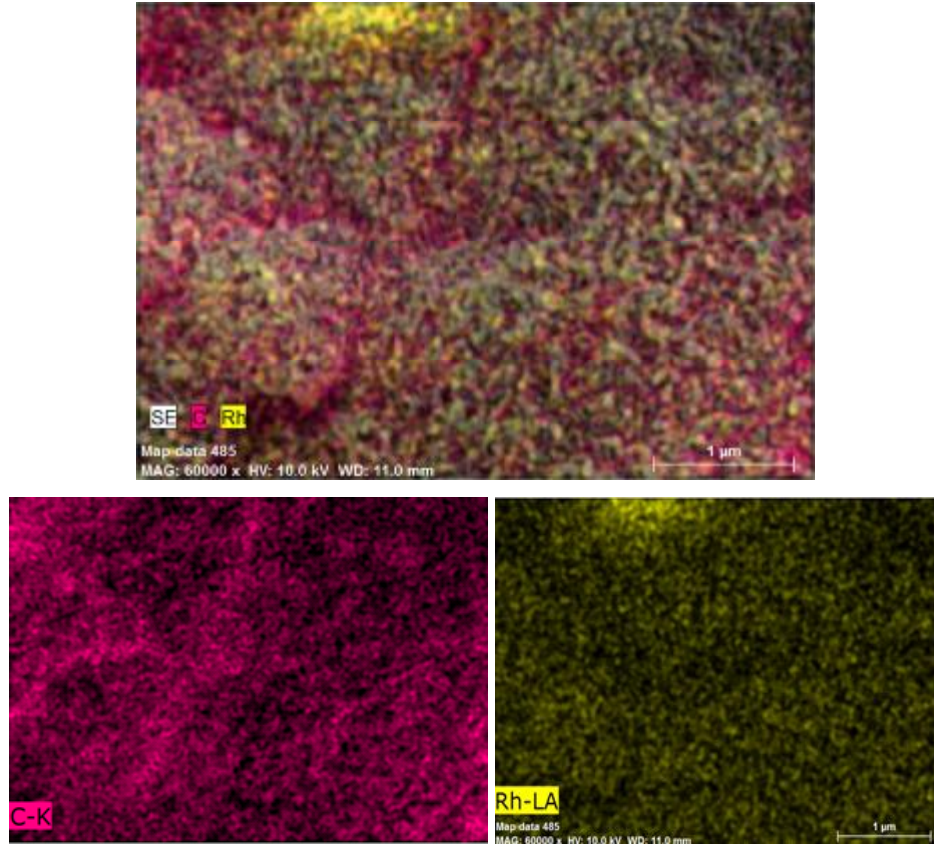
Şekil 4.57. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(hac)'nin XRD görüntüsü

XRD spektrumlarına göre tanecik boyutu cihaz tarafından Scherrer denkleminde hesaplanarak sonuç raporu vermektedir. Bu rapor aşağıda verilmiştir.

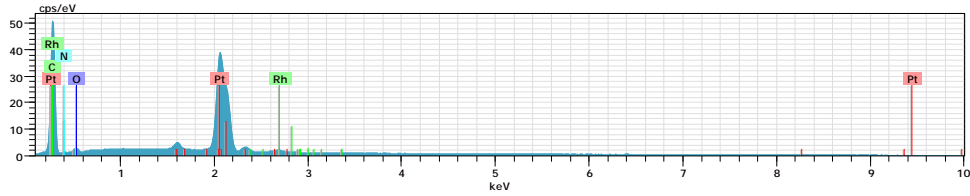
Çizelge 4.22. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(hac)'nin XRD verileri

No.	2-theta(deg)	d (Å)	Height(cps)	Int. I(cps deg)	FWHM(deg)	Size
12	25.73(3)	3.459(4)	685(41)	2720(17)	2.99(3)	28.5(3)
13	41.03(2)	2.1979(850(46)	1496(14)	1.13(3)	78.6(19)
14	47.84(5)	1.8998(291(27)	752(13)	1.56(7)	58(3)
15	69.76(5)	1.3470(138(19)	272(7)	1.67(4)	60.6(16)

Çizelge 4.22.'de görüldüğü üzere tanecik boyutu temel pik olan 41.03 konumundaki Rh (111) pike göre hesaplanmış ve tanecik boyutu 7.86 nm olarak bulunmuştur. Bu pik ölçüm yapılan ortamda en fazla bulunan taneciğin tanecik boyutunu vermektedir.



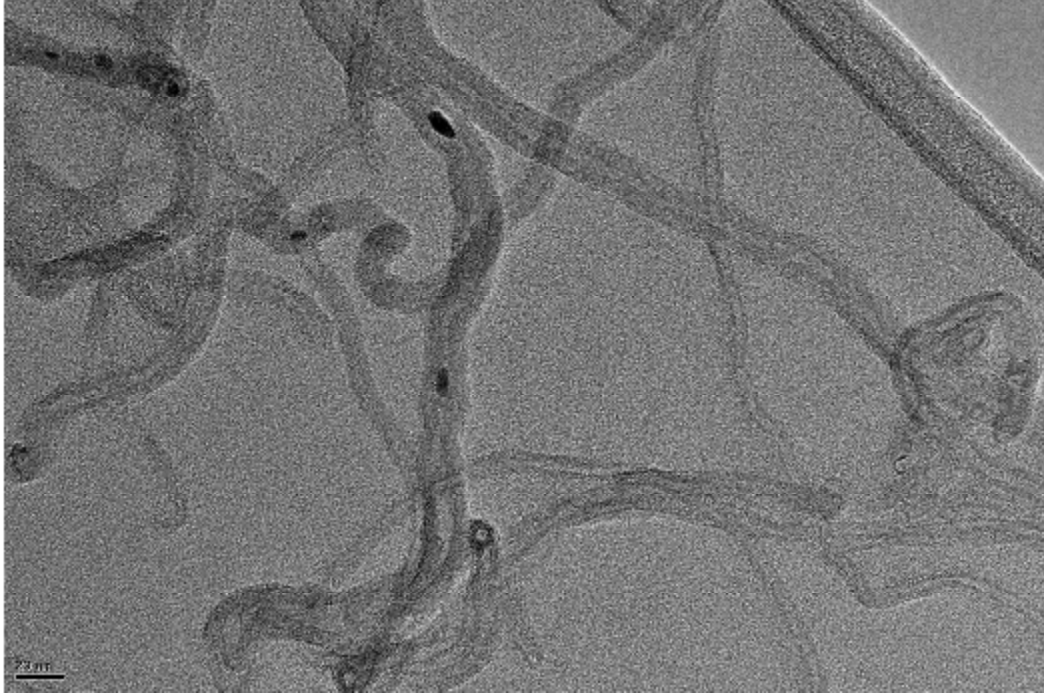
Şekil 4.58. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(hac)'nin EDX mapping görüntüsü



Şekil 4.59. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(hac)'nin EDX point görüntüsü

Çizelge 4.23. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(hac)'nin EDX-Point verileri

Element	AN	Series	Unn. (wt.%)	C norm (wt.%)	C Atom (wt.%)	C Error(1 Sigma) (wt.%)
Pt	78	M-Series	52,43	52,77	6,63	2,01
C	6	K-Series	42,11	42,38	86,50	4,59
Rh	45	L-Series	0,77	0,77	0,18	0,05



Şekil 4.60. MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(hac)'nin HR-TEM görüntüsü

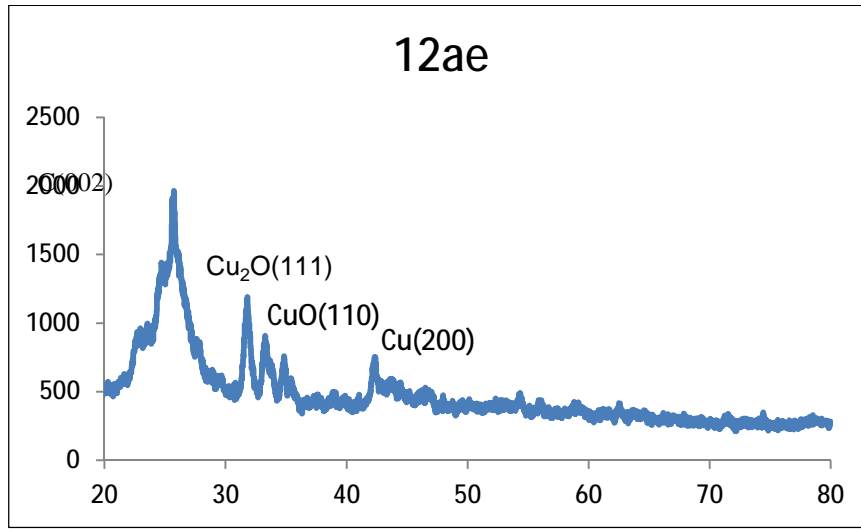
SEM'deki EDX-point görüntüleme ile MW-CNT üzerine tutunan % metal miktarı %1.8 olarak belirlenmiştir. EDX-mapping görüntüleme yapılarak metal nanopartiküllerin MW-CNT yüzeyine homojen bir şekilde dağılmadığı ve bazı bölgelerde birikmelerin olduğu gözlenmiştir.

TEM analizi ise yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu ile yapılmıştır. HR-TEM görüntüsünün alındığı kesit alan incelendiği zaman MW-CNT üzerine tutunan rodyum nanopartiküllerinin tanecik boyutunun 2-10 nm aralığında olduğu belirlenmiştir.

4.3.13. MW-CNT Üzerine Cu(COD)(hac) Depozisyonu

Katı destek üzerinde metalik nanopartikül oluşturma reaksiyonu paslanmaz çelikten yapılmış AMAR marka 100 ml'lik yüksek basınç düzeneğinde takip eden yöntem uyarınca yapılmıştır. Reaktör içerisine 50 mg MW-CNT ve 100 mg Cu(COD)(hac) yüklendikten sonra, sistemden önce 25°C 3 atm (44,0 psi) H₂(g) geçirilmiştir. Daha sonra ise 4000 psi basınca kadar CO₂ sisteme basılmıştır. Bu sırada da sıcaklık 90°C'e ayarlanmıştır. Sistem bu şekilde sabit karıştırma hızında

(15 rpm) 4 saat boyunca karıştırılmıştır. 4 saatin sonunda reaktör oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, MW-CNT üzerine adsorplanmış fakat indirgenmemiş metallik öncüllerden kurtulmak için MW-CNT uygun çözücüler ile ekstrakte edildikten sonra, süzülmuştür. Bu işlemleri takiben, MW-CNT destekli metal nanopartiküllerin yüzey analizleri SEM-EDX, TEM ve XRD analizleri ile yapılmıştır ve sonuçları aşağıda yorumlanarak verilmiştir.



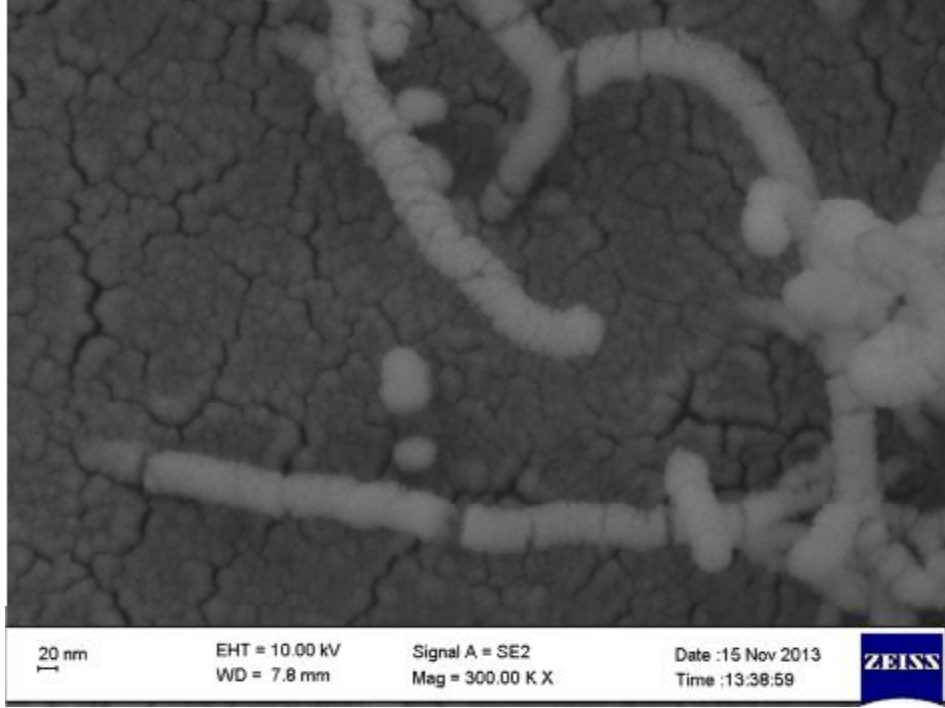
Şekil 4.61. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(hac)'nin XRD görüntüsü

XRD spektrumlarına göre tanecik boyutu cihaz tarafından Scherrer denkleminde göre hesaplama yaparak sonuç raporu vermektedir. Bu rapor aşağıda verilmiştir.

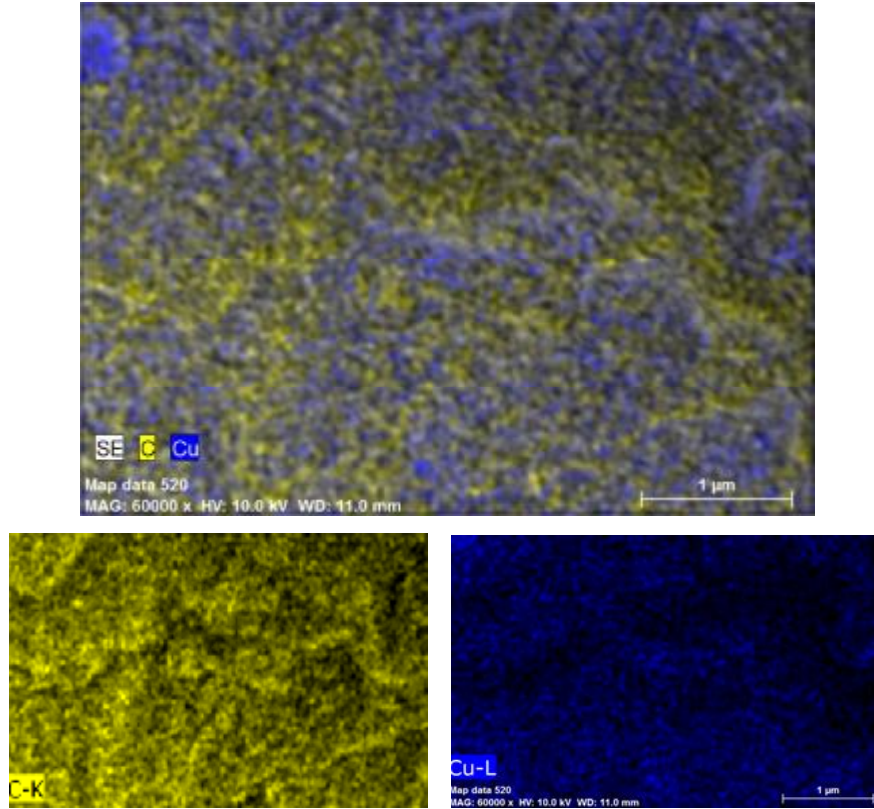
Çizelge 4.24. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(hac)'nin XRD verileri

No.	2theta(deg)	d(ang.)	Height(cps)	FWHM(deg)	Int. I(cps deg)	Size(ang.)
27	24,6965	3,60191	293,33	1,4498	559,83	58,59
28	25,6052	3,47611	373,73	1,4113	626	60,29
29	31,7302	2,81769	344,44	0,6116	243,44	141,04
30	33,2846	2,68957	216,35	0,4465	108,27	193,96
31	33,8145	2,64862	127,19	0,5416	77,31	160,1
32	34,8486	2,57236	172,91	0,4165	80,57	208,79
33	35,3688	2,53571	86,31	0,4282	43,13	203,4
34	42,1923	2,14006	136,99	0,8658	224,37	102,71

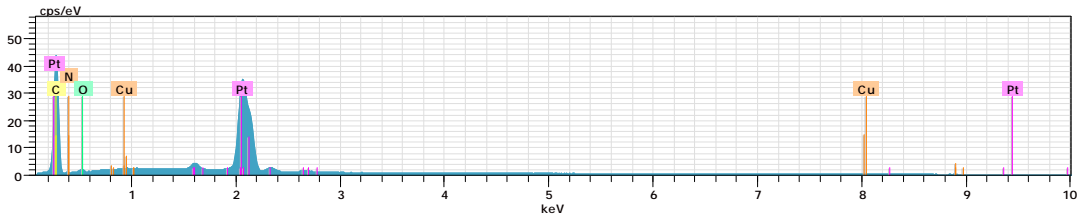
Çizelge 4.24.'de görüldüğü üzere tanecik boyutu temel pik olan 33.28 konumundaki Cu_2O (111) pike göre hesaplanmış ve tanecik boyutu 19.39 nm olarak bulunmuştur. Bu pik ölçüm yapılan ortamda en fazla bulunan taneciğin tanecik boyutunu vermektedir.



Şekil 4.62. MW-CNT üzerindeki $\text{Cu}(\text{COD})(\text{hac})$ 'nin SEM görüntüsü



Şekil 4.63. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(hac)'nin EDX-mapping görüntüsü



Şekil 4.64. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(hac)'nin EDX-point görüntüsü

Çizelge 4.25. MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(hac)'nin EDX-point verileri

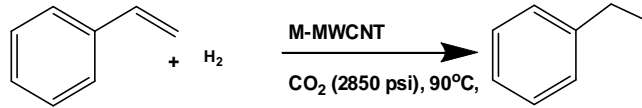
Element	AN	Series	Unn. (wt.%)	C norm (wt.%)	C Atom (wt.%)	C Error(1 Sigma) (wt.%)
Pt	78	M-Series	44,78	53,63	6,82	1,72
C	6	K-Series	35,42	42,42	87,61	3,88
Cu	29	L-Series	0,67	0,80	0,31	0,13

SEM görüntülerinden elde edilen tanecik boyutu ile XRD verilerinden elde edilen tanecik büyüklüğü uyumlu olduğu belirlenmiştir. EDX-point görüntüleme ile MW-CNT üzerine tutunan % metal miktarı %1.9 olarak belirlenmiştir. EDX-mapping görüntüleme yapılarak metal nanopartiküllerin MW-CNT yüzeyine

homojen bir şekilde dağıldığı ve tanecik boyutunun 2-20 nm arasında değiştiği gözlenmiştir.

4.4. Karbon Nanotüp Üzerinde Oluşturulan Nanopartiküllerin Katalitik Özelliklerinin Araştırılması:

Katalitik etkinlikleri model bileşikler olarak seçilen stirenin hidrojenasyon tepkimesi üzerinde incelenmiştir (Şekil 4.65.). Hidrojenasyon deneyleri yüksek basınç düzeneğinde 90°C sıcaklık 2000 psi CO₂ basıncında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.65. Hidrojenasyon reaksiyonu

Hidrojenasyon tepkimelerinde katalizörlerin etkinliklerini etkileyen sıcaklık, basınç, süre, katalizör/substrat oranı gibi parametrelerden sadece süre incelenmiştir. Bu kapsamda, 2000 psi basınç, 90°C sıcaklık, 150 psi H₂ basıncı ve 2200 psi toplam basınç (CO₂+H₂), literatürlerden benzer çalışmalardaki oranlardan yararlanılarak metal/substrat oranı belirlenmiştir. (Cu; 1/50, Pd; 1/200, Rh; 1/400). Karbon nanotüp üzerine tutunmuş Rh(I), Cu(I), Pd(II) ve Cu(II) nanopartikülleri ile yapılan hidrojenasyon deneyleri neticesinde, reaksiyon ortamından 20, 40, 60, 90, 120, 150 dk.larda numuneler alınarak, agilent 6850 marka gaz kromatografi cihazı ile analizleri yapılmıştır. Stiren-etilbenzen dönüşümleri hesaplanarka aşağıda tablo halinde Çizelge 4.26.'da verilmiştir.

Çizelge 4.26. MW-CNT üzerine adsorplanmış Pd taneciklerinin Stirenin dönüşümüne etkisi

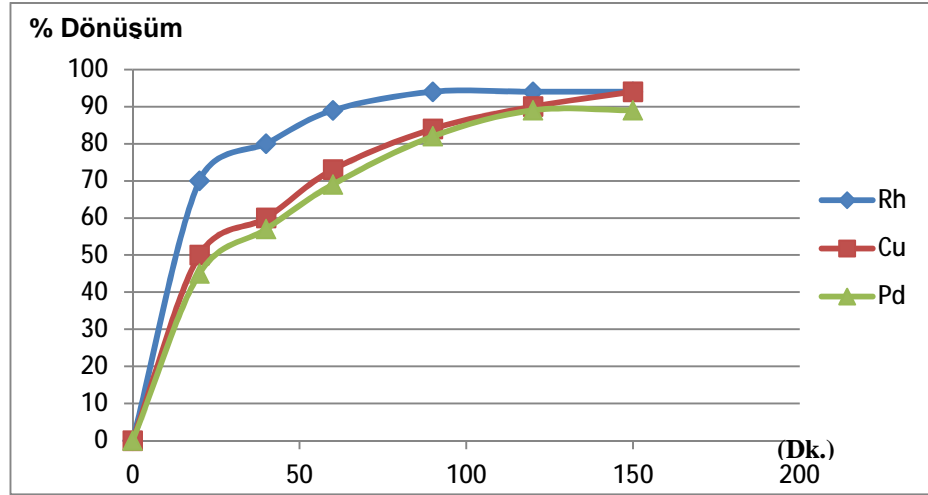
Süre	%Stiren	%Etilbenzen
0 dk.	100	0
20 dk.	55	45
40 dk.	43	57
60 dk.	31	69
90 dk.	18	82
120 dk.	11	89
150 dk.	11	89

Çizelge 4.27. MW-CNT üzerine adsorplanmış Cu taneciklerinin Stirenin dönüşümüne etkisi

Süre	%Stiren	%Etilbenzen
0 dk.	100	0
20 dk.	50	50
40 dk.	40	60
60 dk.	27	73
90 dk.	16	84
120 dk.	10	90
150 dk.	10	90

Çizelge 4.28. MW-CNT üzerine adsorplanmış Rh taneciklerinin Stirenin dönüşümüne etkisi

Süre	%Stiren	%Etilbenzen
0 dk.	100	0
20 dk.	30	70
40 dk.	20	80
60 dk.	11	89
90 dk.	6	94
120 dk.	6	94
150 dk.	6	94



Şekil 4.66. MW-CNT üzerine adsorplanmış metal taneciklerin stiren hidrojenasyonuna etkisi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Süperkritik karbondioksit ortamında kimyasal indirgeme tekniği, çok duvarlı karbon nano tüpler üzerinde metalik nanoparçacık depozisyon yöntemlerinden birisidir. Bu güne kadar yapılan çalışmalar incelendiğinde öncül olarak genellikle metallerin β -diketonat, 1,1,1-trifloroasetilasetonat, 1,1,1,5,5,5-hekzafloroasetilasetonat ile hazırlanan metal komplekslerin kullanıldığı görülmektedir. Tez kapsamında β -diketonat türevi yeni metal kompleksler denenmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır.

Süperkritik karbondioksitin depozisyon işlemlerinde kullanımını sınırlayan etkenlerden birisi öncül olarak kullanılan metal komplekslerin $scCO_2$ içerisindeki çözünürlükleridir. Literatürlerde bu konuda yapılan tartışmalar incelendiğinde $scCO_2$ içerisinde çözünürlüğün önemli olduğu belirtilmekle birlikte, kongrelerde yapılan tartışmalarda çözünürlüğün fazla olmasının öncülün destek materyaline tutunmasını zorlaştırdığı, hatta tutunmuş materyalin koparak ortama geçtiği yönde fikirler yürütülmektedir. Bu güne kadar yapılan çalışmalarda sınırlı sayıda öncül kullanılmış olması nedeniyle çözünürlük ile depozisyon miktarı ve tanecik boyutu arasında direk bir korelasyon kurulamadığı bildirilmektedir. Bu çalışmadan elde edilen bulguların yayınlanmasıyla ileride yapılacak olan korelasyon çalışmalarına da katkı sağlayacağı açıktır. Tez kapsamında sentezlenen öncüllerin, $scCO_2$ içerisindeki çözünürlükleri $90^\circ C$ sıcaklık 2200 psi basınçta incelenmiş ve şu sonuçlara ulaşılmıştır;

β -diketonat türevi ligantlarla hazırlanan öncüllerin çözünürlük verileri incelendiğinde flor içeren öncüllerin çözünürlüklerinin florsuzlardan 100 kat daha fazla olduğu görülmektedir. Cabanas vd., (2012), florlu β -diketonat türevi öncüllerin çözünürlüklerin $40^\circ C$ sıcaklık 1290 psi basınçta incelemiş $10^{-3} - 10^{-4}$ mol kesri olarak belirlemiştir. Proje kapsamında sentezlediğimiz β -diketonat türevi öncüllerin florlu türevlerinin çözünürlükleri literatürlerle karşılaştırıldığında benzer çözünürlük sonuçlarına $90^\circ C$ sıcaklık ve 2200 psi basınç değerleri altında ulaşılmıştır. Yoko Vd., (2008), $scCO_2$ ortamında yapmış oldukları çözünürlük çalışmaları neticesinde değişik sıcaklık ve basınç değerlerinde florlu olmayan β -diketonat türevi Pd ile hazırlanmış öncüllerin çözünürlüklerinin, $10^{-5} - 10^{-7}$ mol kesri aralığında değiştiğini belirlemiştir. Proje kapsamında sentezlenen β -diketonat türevi flor içermeyen

komplekslerin çözünürlükleri literatür verileri ile uyumlu olarak florlu türevlerinden daha az olduğu belirlenmiştir.

-Sentezlenen öncüllerin içerdiği metaller dikkate alındığında, aynı ligand kullanılarak hazırlanan rodyum ve paladyum içeren öncüllerin çözünürlüklerinin birbirlerine yakın olduğu, bakırlı öncüllerin ise daha az çözüldüğü belirlenmiştir. Literatürler incelendiğinde paladyum ve rodyum içeren öncüllerin $scCO_2$ içerisinde birbirlerine yakın çözünürlüklere sahip oldukları bildirilmiştir(Yoko Vd., 2008).

Elde edilen öncüllerin depozisyon işlemleri çevreyle dost bir yöntem olan $scCO_2$ içerisinde MW-CNT üzerine gerçekleştirilmiştir. Çok duvarlı nano tüplerin yüzey analizleri XRD, HR-TEM ve SEM-EDX ile gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında elde edilen ilk sonuçların, nanotüp üzerine tutunma oranı ve metalik nano partikül tanecik boyutu dağılımları açılardan önceki çalışmalarla benzer sonuçlar vermiş olması bu yönde yapılacak çalışmalar ile geliştirilebileceği yönünde değerlendirilmiştir. Yüzey analizleri yapılan metal depozite edilmiş nanopartiküllerin SEM ve TEM görüntüleri incelendiğinde, bazı öncüllerle yapılan işlemlerde metalin substrat yüzeyine eşit miktarda dağılmadığı ve yüzeyde metal birikmesinden kaynaklı topaklanmaların olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçların geliştirilebilmesi için daha fazla deneye ihtiyaç duyulmaktadır.

Bazı öncüller için çözünürlük arttıkça nanotüp üzerinde oluşan metalik nano partiküllerin tanecik boyutunun azaldığı, bazı öncüllerde ise tam tersi olduğu görülmektedir. β -diketonat türevi öncüllerin sonuçlarının toplu değerlendirilmesinde çözünürlükle tanecik boyutu arasında doğrudan bir ilişki kurulamazken sadece β -diketonat türevi Pd(II) ve Cu (II) öncüllerin, çözünürlüğü arttıkça tanecik boyutu artmakta (20-30 nm), çözünürlük azaldıkça tanecik boyutu azalmaktadır (2-13 nm). β -diketonat türevi Rh(I) ve Cu(I) kompleksleri ile hazırlanan Pd(II) ve Cu (II) kompleksleri için benzer bir sonuca varılamamakta, tanecik boyutu ile çözünürlük doğrudan ilişkilendirilememektedir. Bu sonuçların geliştirilebilmesi ve bir genellemenin yapılabilmesi için daha çok veriye ihtiyaç duyulmaktadır. Literatürlerde metal-destek materyali oranı ile tanecik büyüklüğü arasındaki ilişkiler incelenmektedir (Erkey vd., 2009). Sonuçlar incelendiğinde tanecik boyutu ile % dağılım miktarları arasında genel bir korelasyon oluşturmanın mümkün olmadığı

görülmektedir. Elde edilen bu sonuçların bu doğrultuda yapılacak çalışmalarla birleştirilerek bu korelasyonun yapılabileceği söylenebilir.

MW-CNT destekli metal nanokatalizörlerin katalitik etkinlikleri metal cinsine göre değişken farklı substrat/metal oranlarında denenmiş 150 dk süre sonunda dönüşümler Pd: % 89, Cu: % 90, Rh: 94 şeklinde belirlenmiştir. Literatürlerde karbon nanotüp destekli metallerle hidrojenasyon tepkimelerine rastlanmamıştır, elde edilen sonuçların homojen katalizör kullanılarak benzer koşullarda yapılan hidrojenasyon tepkimelerine çok yakın çıkması tezin hedefi olan “yüzey alanı büyütülmüş heterojen katalizör kullanılarak homojen katalizörlerin etkinliğine yakın sonuç elde etme” hedefine ulaştığını göstermektedir.

Sonuç olarak tezönerisinde yer alan hedefler gerçekleştirilmiş ve $scCO_2$ ortamında yapılan depozisyon işlemleri için yeni β -diketonat türevi öncüllerin bu amaçla kullanılabilirliği gösterilmiştir. Ayrıca tez kapsamında sentezlenen mevcut öncüller farklı metal/substrat oranlarının, farklı sıcaklık ve basınç değerleri gibi farklı parametrelerin incelenmesi ile çözünürlüğün, tanecik boyutu üzerine etkisi ve dağılımı hakkında daha iyi yorumlamaların yapılmasının mümkün hale geleceği düşünülmektedir. Tez kapsamında elde edilen katalizörlerin sadece hidrojenasyon reaksiyonunda etkinliği denenmiştir ancak bu tip metal destekli katalizörler için birçok uygulama alanı mevcut olup özellikle oksidasyon ve kraking işlemlerinde kullanımları tez sonrası yapılacak çalışmalarda denenecektir.

KAYNAKLAR

- ABEYWICKRAMA, C., and BAKER, A.D.,2004. "Efficient Synthesis of 1,4,5,12 Tetraazatriphenylene and Derivatives", American Chemical Society, 69:7741-7744
- ALEXANDRAU, E.N., NICOLADIES, N.N., 1969. Adition Reactions of Cyanogen Di-N-Oxyde, Journal of The Chemical Society © s.2319-2322.
- ARMELAO, A., BARRECA, D. and BOTTARO, G., 2005 "Copper-Silica Nanocomposites Tailored by the Sol-Gel Route", Chem. Mater., 17:1450-1456
- ATKINS, P.W. AND SHRIVER, D.F., 1999. Inorganic Chemistry, 485-508 P.
- ATTA, A.Y., JİBRİL, B.Y., AL-WAHEİBİ, T.K., AL-WAHEİBİ, Y.M.,2012. "Microwave-enhanced catalytic degradation of 2-nitrophenol on alumina-supported copper oxides", Catalysis Communications, 26:112–116
- AVRAM, M AND MATEESCU, GHD., 1972. Infrared Spectroscopy, New York, Willey-Interscience.
- BABAHAN, İ., ANIL, H. and SARIKAVAKLI, N. 2006. Synthesis of vic-dioxime Derivatives with Hydrazone Side Groups and Their Metal Complexes.Turkish J. of Chemistry, 30(5), 563-571.
- BAHRAMI M., RANJBARIAN S., Production of micro-and nano-composite particles by supercritical carbon dioxide, J. Supercritical Fluids, 40, (2007), 263-283.
- BERTHOD, A. 1991. Silica Backbone Material of Liquid-Choromatographic Column Packings. Journal of Chromatography, 549(1-2), 1-28.
- BISHOP, C.A.,2011." 18–Chemical Vapor Deposition/Polymerization onto Webs, Vacuum Deposition onto Webs", Films and Foils , 319–330
- BLACKBURN, J.M., LONG, D. P. and WATKİNS, J. J., 2000. "Reactive Deposition of Conformal Palladium Films from Supercritical Carbon Dioxide Solution, Chem. Mater., 12:2625-2631
- BOEHM, H.P., SCHNEIDER, M. and AHRENDT, F. 1963. Z. Anorg. Allg. Chem., 320,43

- BOZBAĞ, S.E., YAŞAR, N.S., ZHANG, L.C., AINDOW, M., ERKEY, C., 2011. "Adsorption of Pt(cod)me₂ onto organic aerogels from supercritical solutions for the synthesis of supported platinum nanoparticles", *J. of Supercritical Fluids*, 56:105–113
- BRINTZINGER, H. and TITZMANN, R., *CHEM. BER.*, 1952, VOL. 85, P. 344,
- BUSZEWSKI, B., GORNA, A.B., LIGOR, M. AND LIGOR, T. 1998. The Development and Evaluation of Chemically Modified Sorbents For Monitoring VOCs in Air and Water. *Environmental Technology*, 19(9), 949-954.
- CABANAS, A., BLACKBURN, J. ,WATKINS, J.,2002. "Deposition of Cu films from supercritical fluids using Cu(I) β-diketonate precursors", *Microelectronic Engineering*64:53-61
- CANGÜL, B., ZHANG, L.C., AİNDOW, M., ERKEY, C., 2009."Preparation of carbon black supported Pd, Pt and Pd–Pt nanoparticles using", *J. of supercritical Fluids*, 50:82–90
- CHAKRAVORTY, A., 1974. Structural Chemistry of Transition Metals Complexes of Oximes. *Coord. Chem. Rev.*, 13, 1-46.
- CHU, H., WEI L., CUI R., WANG J., YAN L., 2010. Carbon nanotubes combined with inorganic nanmaterial: Preparation and application. *Coordination Chem. Reviews* 254 (2010) 1117-1134.
- CROSS, W, JR., AND AKGERMAN, A., 1996. Determination of Metal-Chelate Complex Solubilities in Supercritical Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 1765-1770
- DAOUSHB, W.M., LIMA, B.K., MOA, C.B., NAMA, D.H., HONGA, S. H.,2009. "Electrical and mechanical properties of carbon nanotube reinforced copper nanocomposites fabricated by electroless deposition process", *Materials Science and Engineering: A*, 513–514:247–253
- DEOKAR, N.V. and TAVLARIDES, L.L. 1997. Zinc, Cadmium, and Lead Separation from Aqueous Streams Using Solid-phase Extractants. *Ind. Eng. Chem. Res*, 36, 399.

- DOBRZANSKI, L.A., PAWLYTA, M., KRZTON, A., LÍZZKA, B., LABÍZZ, K., (2010). Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 39, 2.
- ERKEY, C.,2009. "Preparation of metallic supported nanoparticles and films using supercritical fluid deposition", The Journal of Supercritical Fluids ,3:517–522
- ERTAS, M., AHSEN, V., GÜL, A. AND BEKAROGLU, Ö. 1987. Synthesis of bis(ferrocenylamino)glyoxime and its Nickel(II) Complexes. J. Of Organometallic Chem., 333, 383-385.
- FUYUKI, K. UCHIDA, H. KODA,S. 2009. Low temperature deposition of titanium oxide containing thin films in trench features from titanium diisopropoxide bis(dipivaloylmethanate) in supercritical CO₂, J. of Supercritical Fluids 50 (2009) 313–319”
- GERVASINI, A., MANZOLI, M. and MARTR,G., PONTI,A.,2006.” Dependence of Copper Species on the Nature of the Support for Dispersed CuO Catalysts”, J. Phys. Chem. B 110: 7851-7861
- GRUNDMAN,C., MINI, V., DEAN, S. M. ve FRAMMELD, H. D., 1965, “Dicyan-Di- N-Oxyd”, Leibigs ann. Chem, 687,191-214.
- GÜL, A. and BEKAROGLU, Ö. 1983. Syntheses of NN'-Bis(4'-benzo[15-crown-5] diaminoglioksim and Its Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Palladium(II), Platium(II) and Uranyl(VI). J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2537-2541.
- GUZEL, B., AVSAR, G. And ÇINKIR, H.F. 2007. “Synthesis and Reactivity in Inorganic”, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry, 37:801-804.
- HABİBİ, M.H., MOKHTARİ, R., MÍKHAK, M.,AMÍRNASR,M., AMİRİ,A.,2011.” Synthesis, spectral and electrochemical studies of Cu(II) and Ni(II) complexes with new N₂O₂ ligands: A new precursor capable of depositing copper nanoparticles using thermal reduction”, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 4
- HÜSEYİNZADE, A., and İREZ, G., 1991. Synthesis of Five New Substituted Aryl diamino glyoxime and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II). Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 13, 781-797.

- İREZ, G. AND BEKAROGLU, Ö. 1983. The Synthesis and Complex Formation of Some New Substituted Amino and Diaminoglyoximes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13, 781-797.
- JAL, P.K., PATEL, S. and MISHRA, B.K. 2004. Chemical Modification of Silica Surface By Immobilization of Functional Groups For Extractive Concentration of Metal Ions. *Talanta* 62 1005-1028.
- KAZANTSEV, E.A. AND REMEZ, V.P. 1997. Sorption Materials on Carries in Water Treating Procedures. *Khim. Technol.*,17, 50.
- KEENEY, M.E. AND ASARE, K.O. 1984. Transition Metal Hydroxyoxime Complexes Coordination Chemistry Reviews, 59, 141.
- KIRALY, Z., VEISZ, B., MASTALIR, AÄ. and KOFARAGO, GY., 2001. "Preparation of Ultrafine Palladium Particles on Cationic and Anionic Clays, Mediated by Oppositely Charged Surfactants: Catalytic Probes in Hydrogenations", *Langmuir*, 17: 5381-5387
- KONDOH, E. FUKUDA, J. 2008. Deposition kinetics and narrow-gap-filling in Cu thin film growth from supercritical carbon dioxide fluids, *J. of Supercritical Fluids* 44 (2008) 466–474.
- PONZIO AND F. BALDRACCO. *GAZZ. CHIM. ITAL.*, 60 (1930), P. 429. 32
- REVERCHON E., R. ADAMIA, Nanomaterials and supercritical fluids, *J of Supercritical Fluids* 37,(2006), 1–22.
- S.K. MORLEY, P.C. MARR, P.B.WEBB, A.R. BERRY, F.J. ALLISON, G. MOLDOVAN,P.D. BROWN, S.M. HOWDLE, Clean preparation of nanoparticulate metals in porous supports: a supercritical route, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1898.
- SMART N.G., T. CARLESON, T. KAST,A.A. CLIFFORD,M.D. BURFORD, C.M.WAI, Solubility of chelating agents and metal-containing compounds in supercritical fluid carbon dioxide, *Talanta* 44 (1997) 137.
- SUN, Z. LIU, B. HAN, Y. WANG, J. DU, Z. XIE, G. HAN, Fabrication of ruthenium–carbon nanotube nanocomposites in supercritical water, *Adv.Mater.* 17 (2005) 928.

- XIANG R. YE, YUEHE LIN AND CHIEN M. WA, Decorating catalytic palladium nanoparticles on carbon nanotubes in supercritical carbon dioxide, *Chem. Commun.*, 2003, 642–643.
- X.-R. YE, Y. LIN, C.WANG, M.H. ENGELHARD, Y.WANG, C.M.WAI, Supercritical fluid synthesis and characterization of catalytic metal nanoparticles on carbon nanotubes, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 908.
- WENLÍ S., YUE Z, LIANG TONGXIANG, Preparation of copper coated carbon nanotubes vy decomposition of Cu(II)acetylacetonate in hydrogen atmosphere, *J. Mater. Sci.*, (2006),41: 5462-5466.
- ZHANG Y, CAN ERKEY, Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: A review *J. of Supercritical Fluids* 38 (2006) 252–267.
- ZHANG Y., B. CANGUL, Y. GARRABOS, C. ERKEY, Thermodynamics and kinetics of adsorption of bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) (1,5-cyclooctadiene) ruthenium(II) on carbon aerogel from supercritical CO₂ solution, *J. Supercrit. Fluids* 44 (2008) 71.
- ZHAO B., T. MOMOSE, Y. SHIMOGAKI, Deposition of Cu–Ag alloy film by supercritical fluid deposition, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2-Lett. Express Lett.* 45 (2006) L1296.

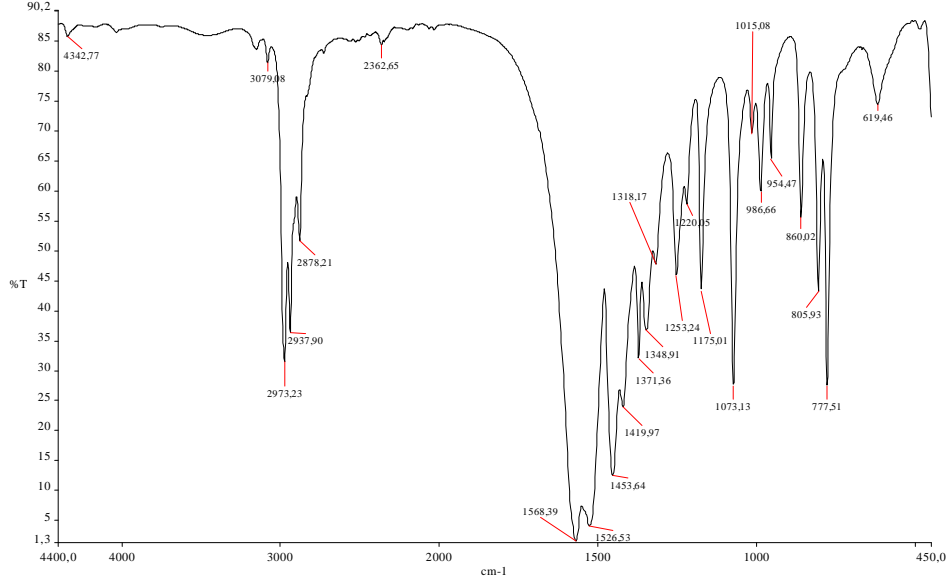
ÖZGEÇMİŞ

30/06/1983 yılında Adana'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana'da tamamladı. 2001 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nden 2006 yılında mezun oldu ve aynı yıl Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Anabilim dalında lisans üstü doktora başladı. 2007-2008 yılları arası SASA Polyester San. A.Ş. de Kalite Kontrol ve Teknik Hizmetler Uzmanı olarak görev aldı. 2008 yılı Nisan ayında askeri görevini yapmak için buradan ayrıldı. Aynı yıl Ekim ayında askeri görevini AĞRI ilinde Mehmetçik Dershanesi Öğretmeni Topçu Çvş. olarak tamamladı. 2009 yılında Meltem Kimya Tekstil San. İth. İhr. ve Tic. Ltd. Şti firmasında Laboratuvar Şefi olarak işe başladı. Aynı şirkette Kalite Kontrol Teknik Hizmetler ve AR-GE Müdürü olarak görevine devam etmektedir.

EKLER

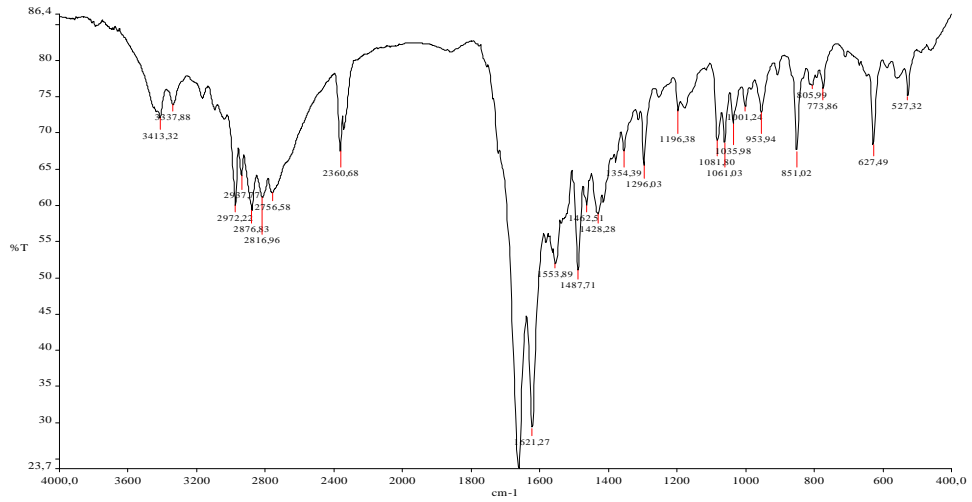
EK 1

Bis(3,5-heptandionato) Bakır(II) [Cu(hac)₂] Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



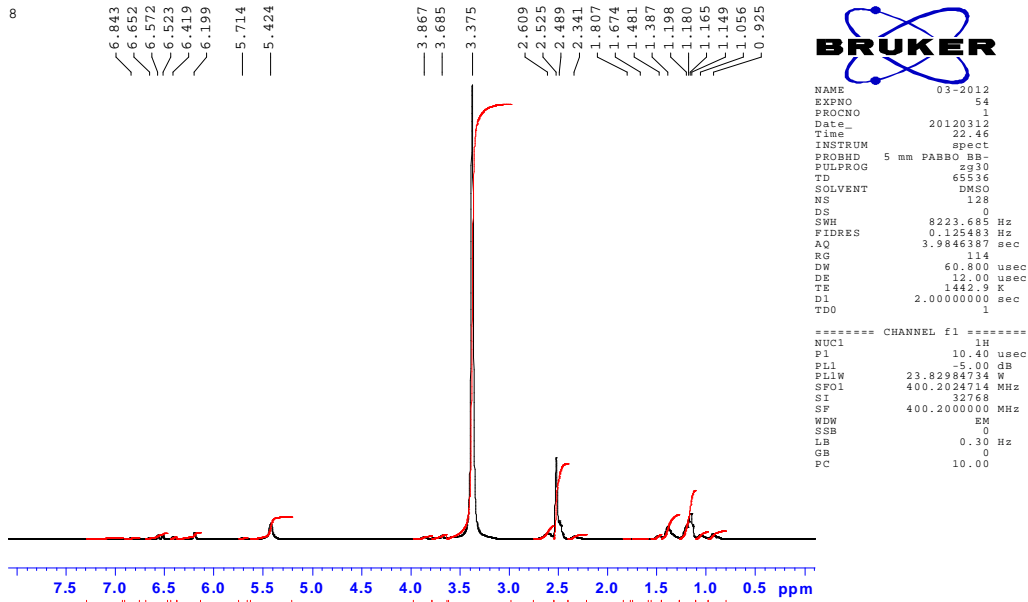
EK 2

Bis(3,5-heptandionato) paladyum(II) [Pd(hac)₂] Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



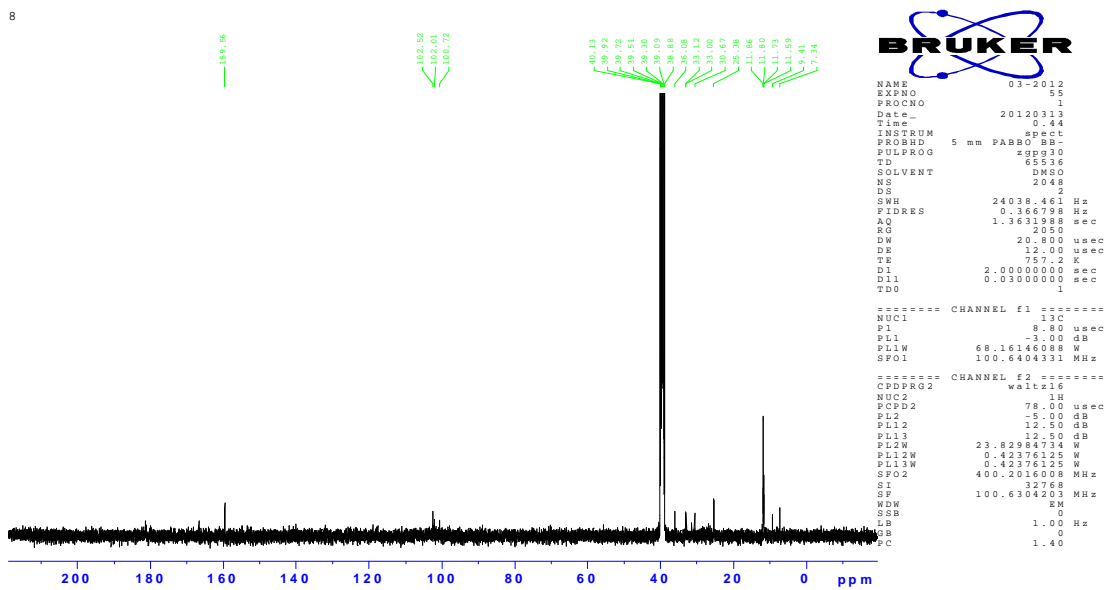
EK 3

Bis(3,5-heptandionato) paladyum(II) [Pd(hac)₂] Bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu



EK 4

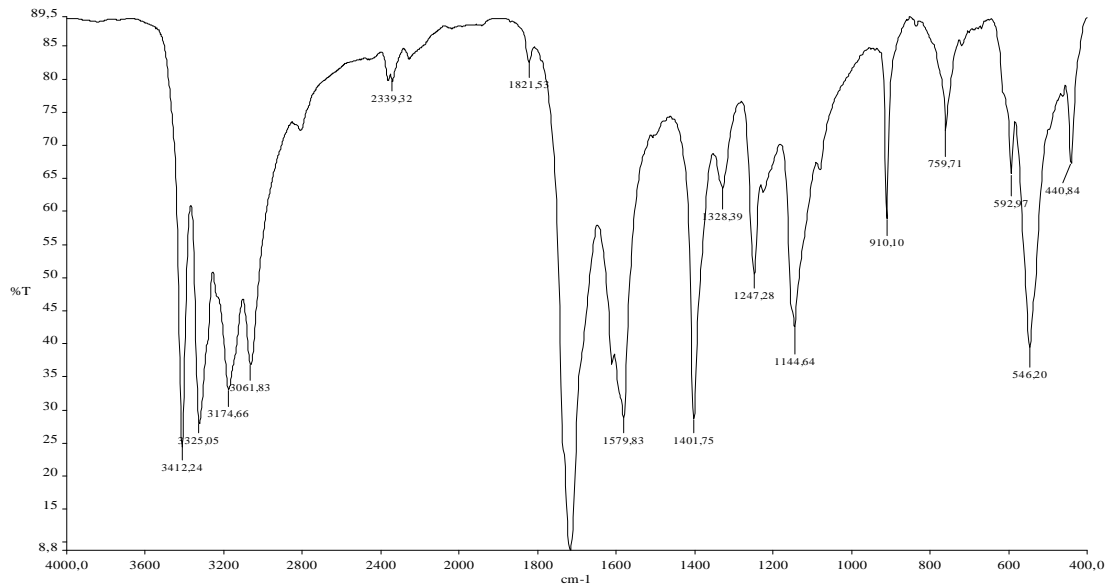
Bis(3,5-heptandionato) paladyum(II) [Pd(hac)₂] Bileşiğinin ¹³C NMR Spektrumu



EK 5

Bis(1,1,1-trifloro-5,5-dimetil-2,4 heksazonato) Paladyum(II) [Pd(tfdmh)₂]

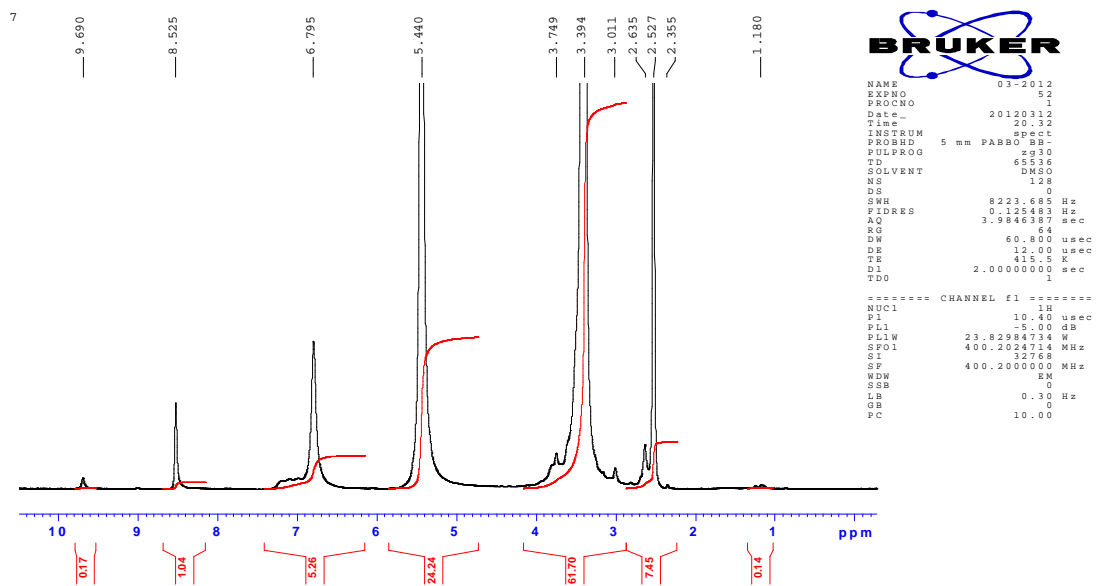
Bileşinin FT-IR Spektrumu



EK 6

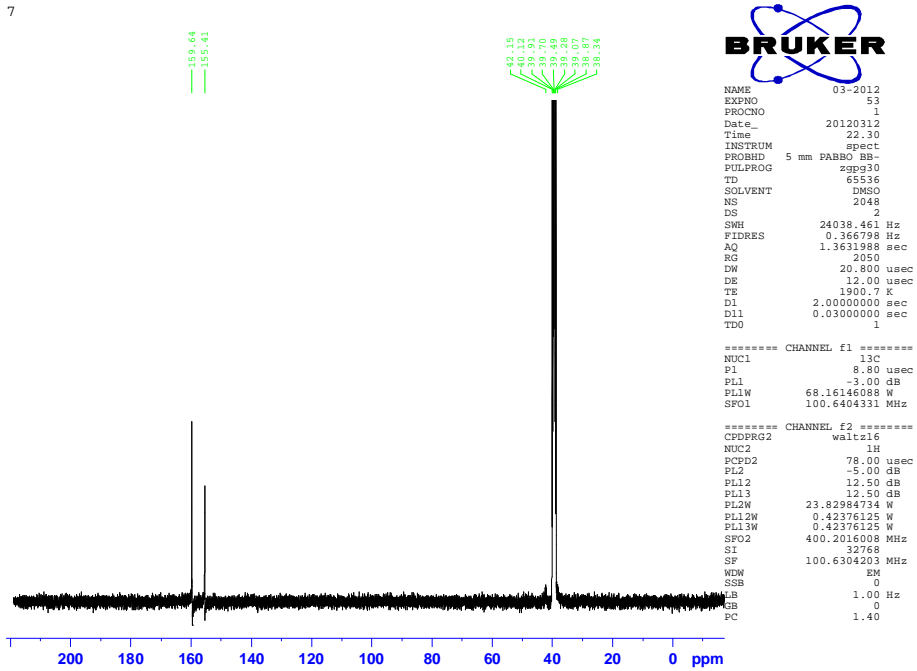
Bis(1,1,1-trifloro-5,5-dimetil-2,4 heksazonato) Paladyum(II) [Pd(tfdmh)₂]

Bileşinin ¹H NMR Spektrumu



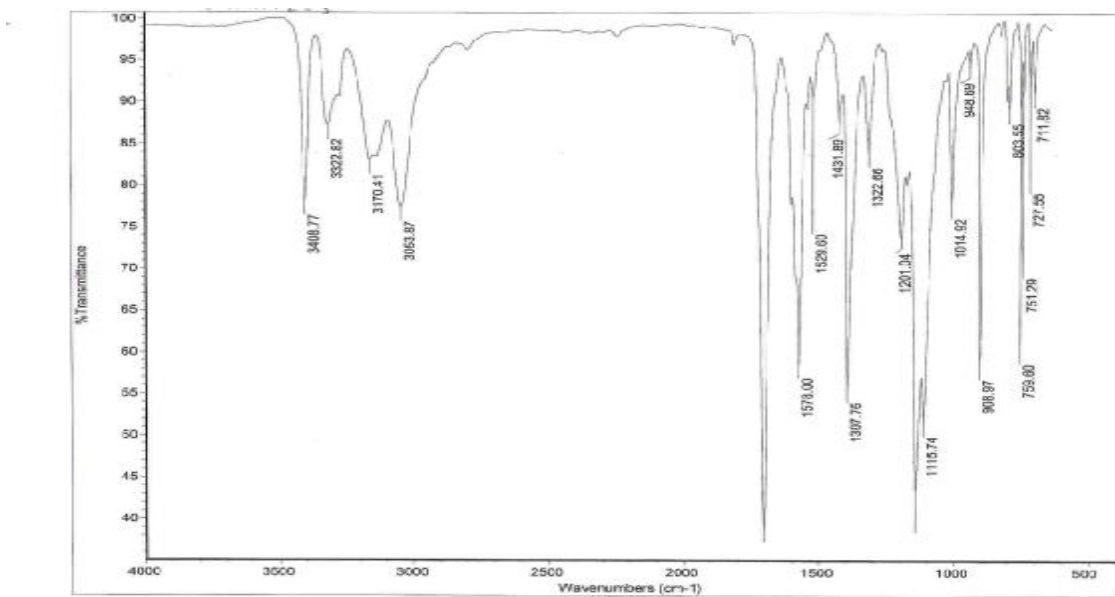
EK 7

Bis(1,1,1-trifloro-5,5-dimetil-2,4 heksandonato) Paladyum(II) [Pd(tfdmh)₂] Bileşğinin ¹³C NMR Spektrumu



EK 8

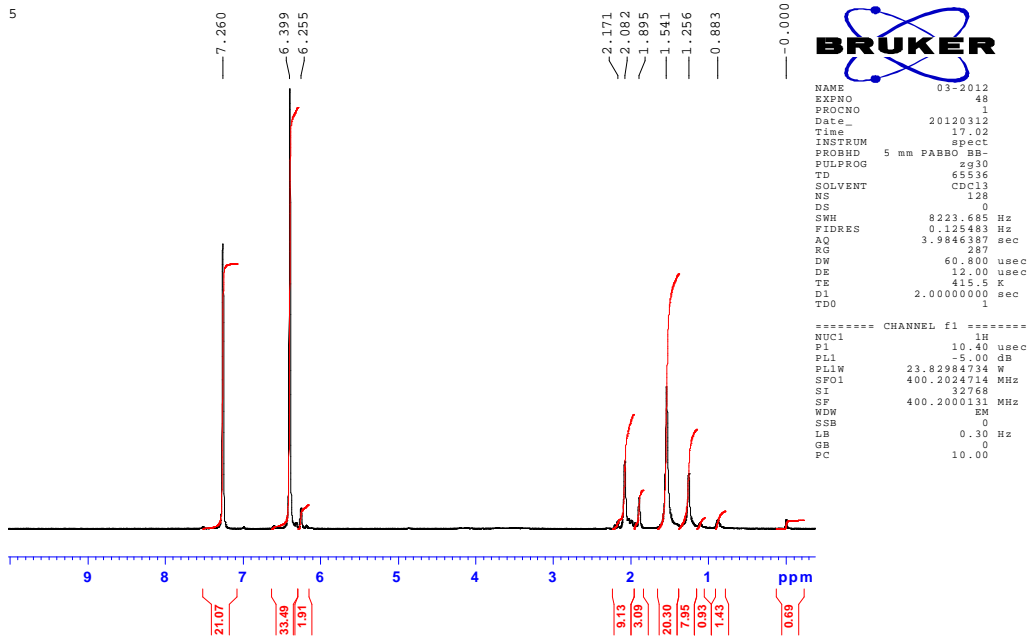
Bis(1,1,1,5,5,6,6,6 - octafloro- 2,4 heksandionato) Paladyum(II) [Pd(ofdh)₂] Bileşğinin FT-IR Spektrumu



EK 9

Bis(1,1,1,5,5,6,6,6 - octafloro- 2,4 hekzandionato) Paladyum(II) [Pd(ofdh)₂]

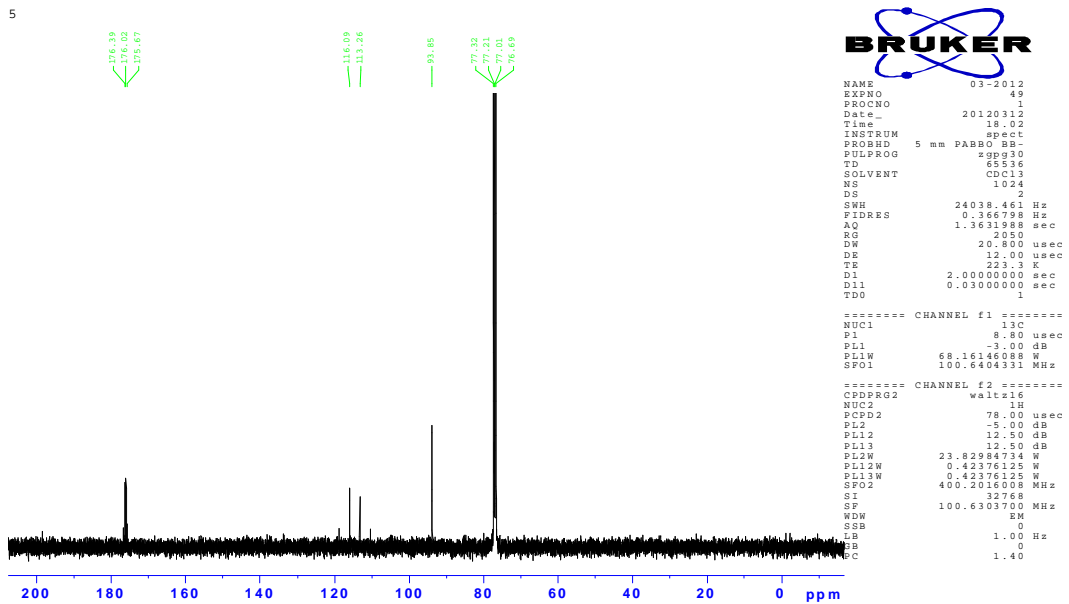
Bileşğinin ¹H NMR Spektrumu



EK 10

Bis(1,1,1,5,5,6,6,6 - octafloro- 2,4 hekzandionato) Paladyum(II) [Pd(ofdh)₂]

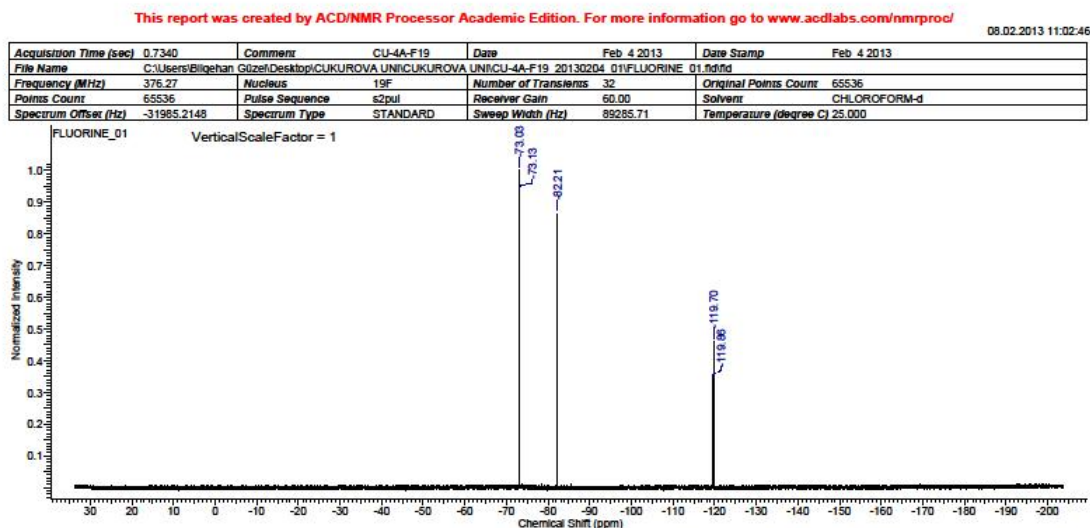
Bileşğinin ¹³C NMR Spektrumu



EK 11

Bis(1,1,1,5,5,6,6 - octafloro- 2,4 heksandionato) Paladyum(II) [Pd(ofdh)₂]

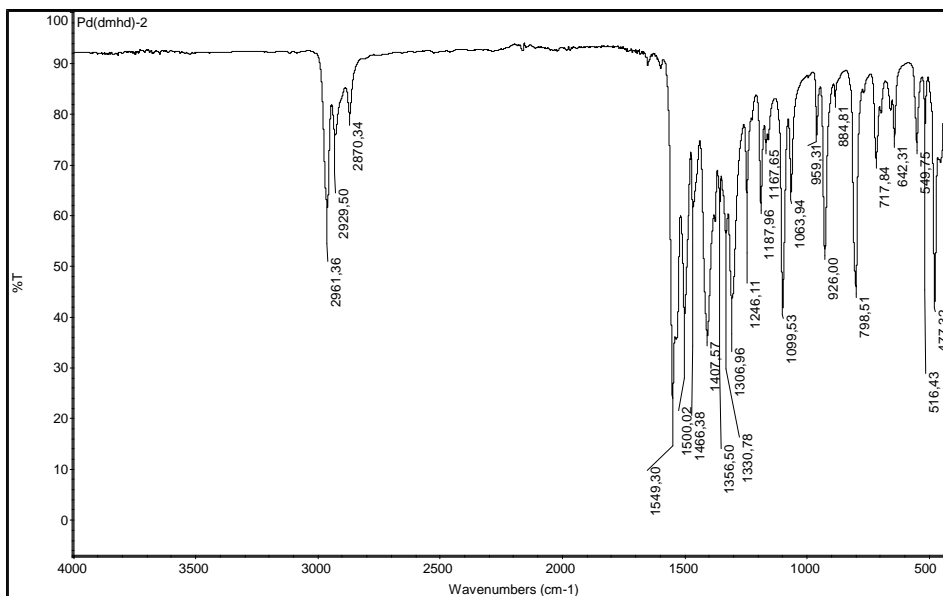
Bileşinin ¹⁹F NMR Spektrumu



EK 12

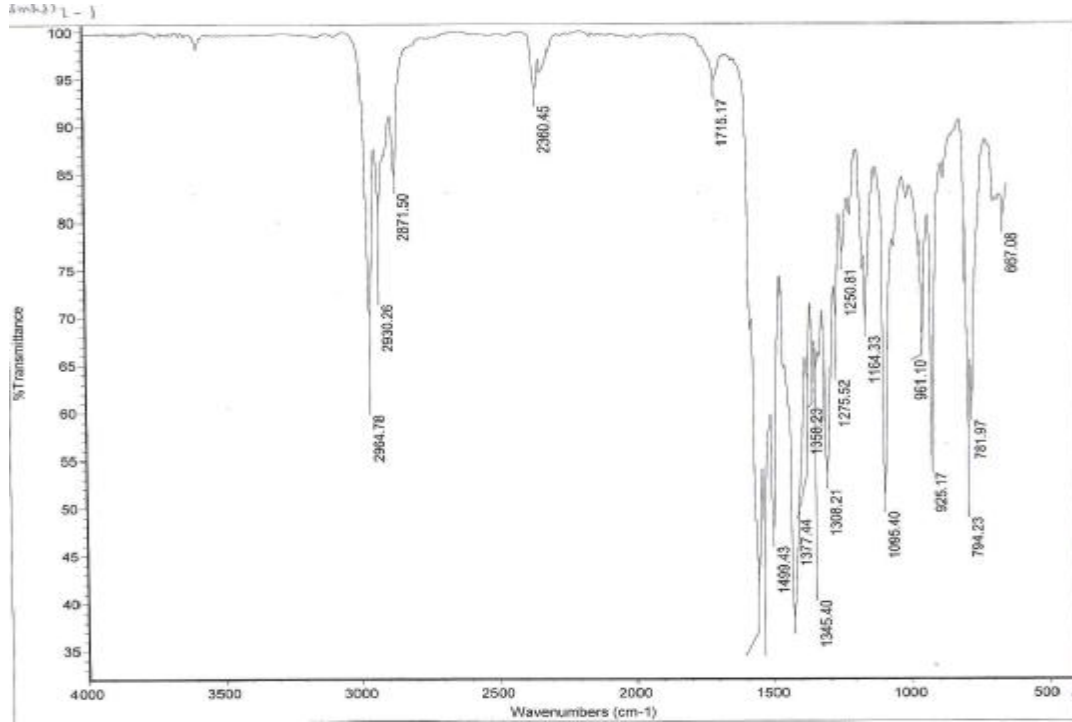
Bis(2,6-dimetil- 3,5-heptandionato) paladyum(II) [Pd(dmhd)₂] Bileşinin FT-IR

Spektrumu



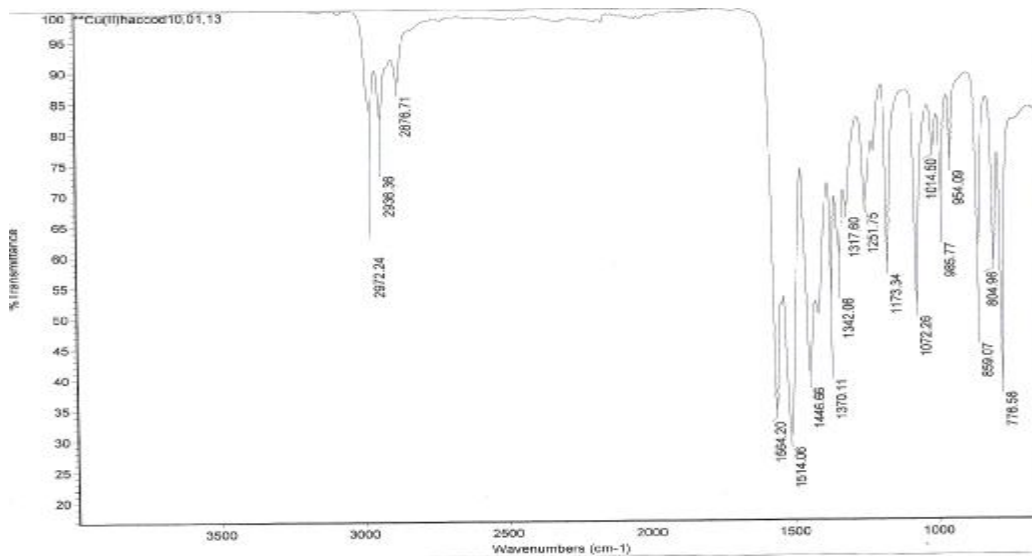
EK 13

Bis(2,6-dimetil- 3,5-heptandionato) bakır(II) [Cu(dmhd)₂] Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



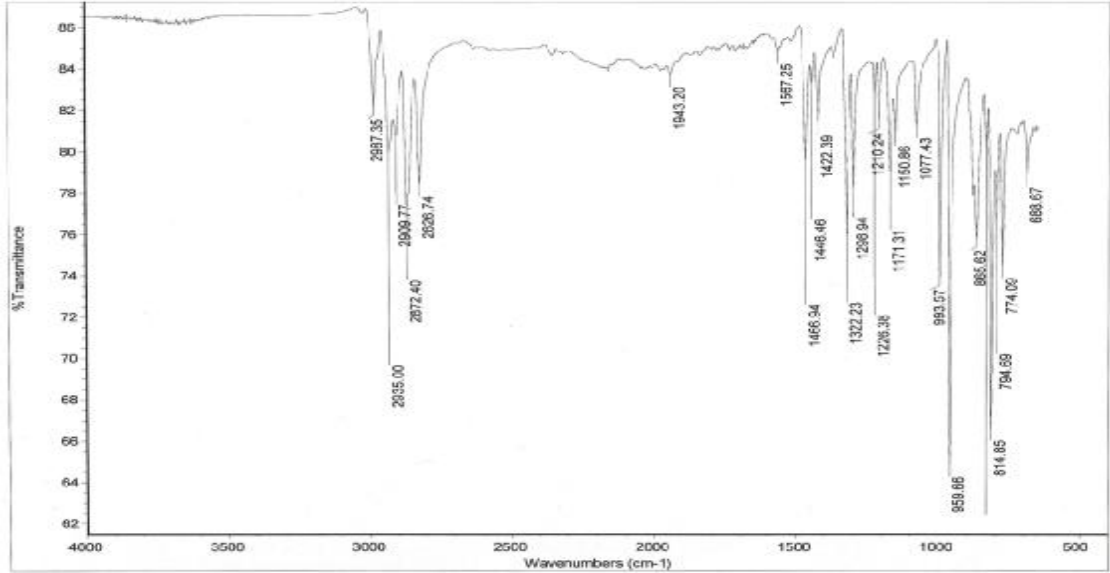
EK 14

(1,5 siklooktadien) (3,5-heptandionato)Bakır(I) [Cu(COD)(hac)] Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



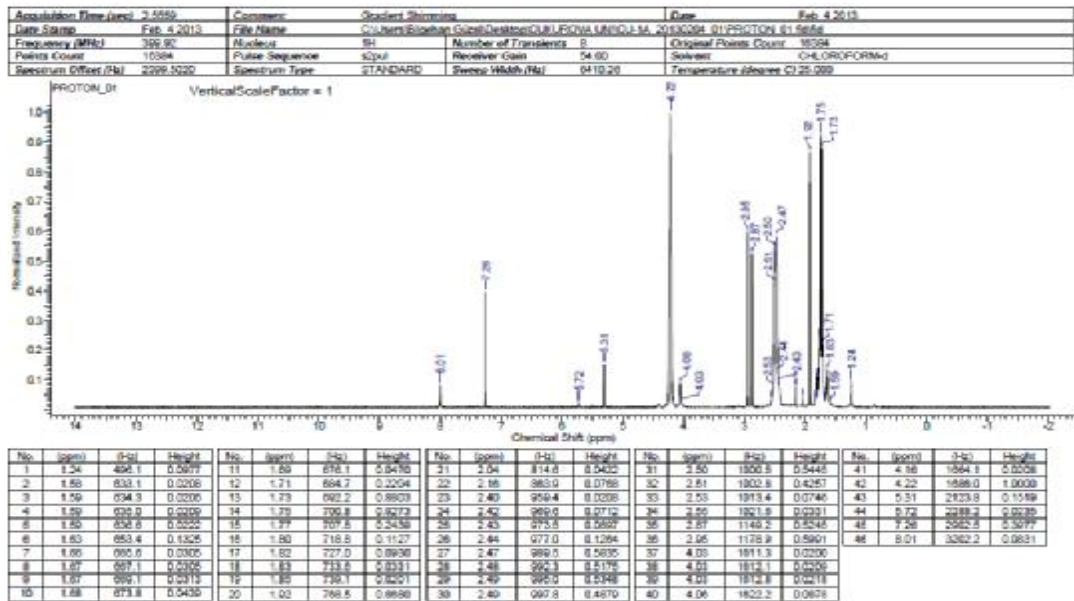
EK 15

(1,5 siklooktadien)(3,5 heptandionato)Rodyum(I) [Rh(COD)(hac)] Bileşığının FT-IR Spektrumu



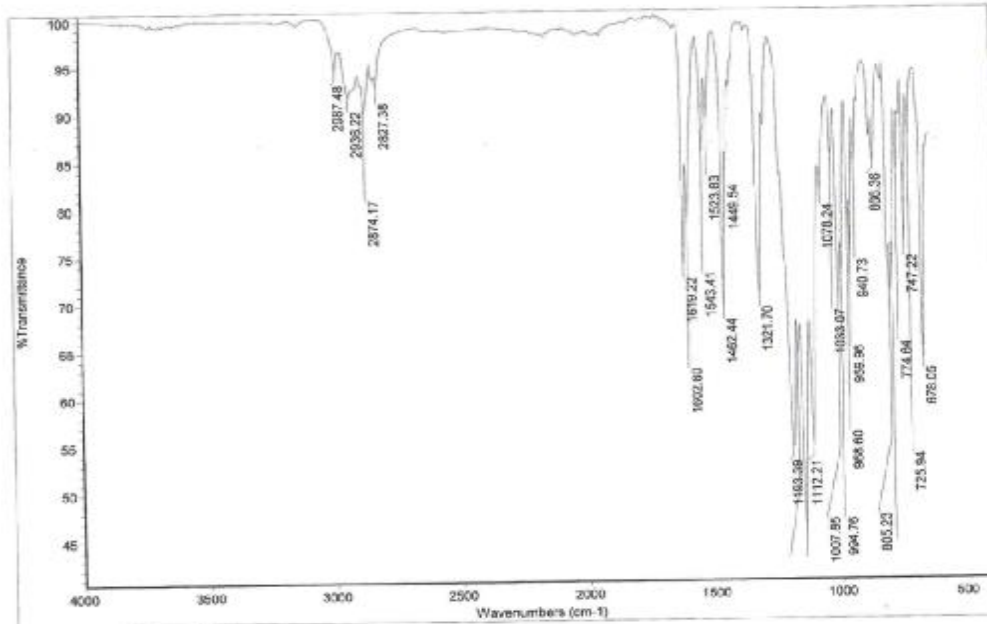
EK 16

(1,5 siklooktadien)(3,5 heptandionato)Rodyum(I) [Rh(COD)(hac)] Bileşığının ¹H NMR Spektrumu



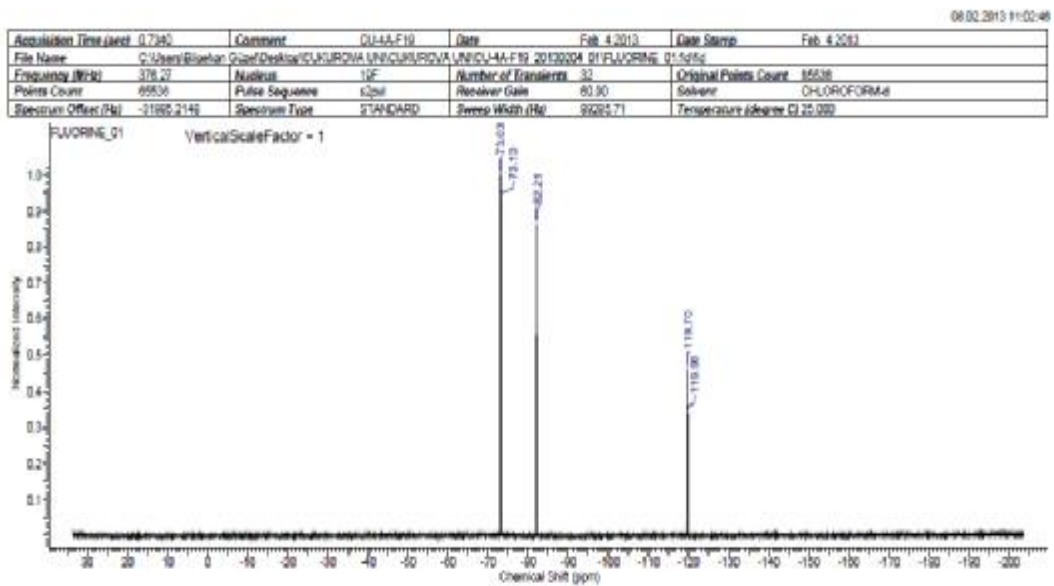
EK 17

(1,5 siklooktadien)(1,1,1,5,5,6,6,6 - octafloro- 2,4 heksandionato) Rodyum(I)
[Rh(COD)(ofdh)] Bileşinin FT-IR Spektrumu



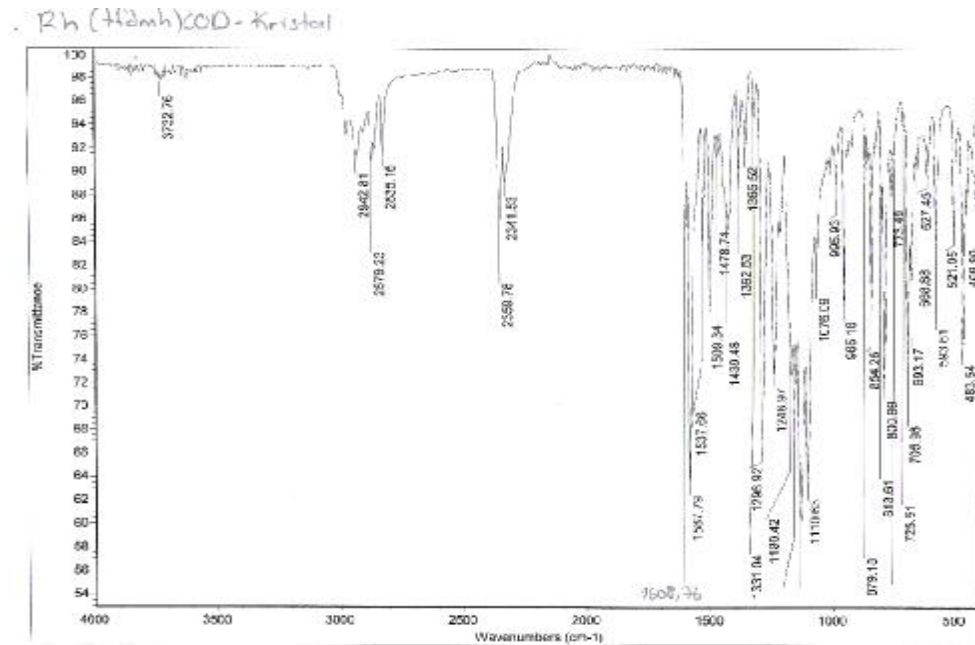
EK 18

(1,5 siklooktadien)(3,5 heptandionato)Rodyum(I) [Rh(COD)(hac)] Bileşinin
¹⁹F NMR Spektrumu



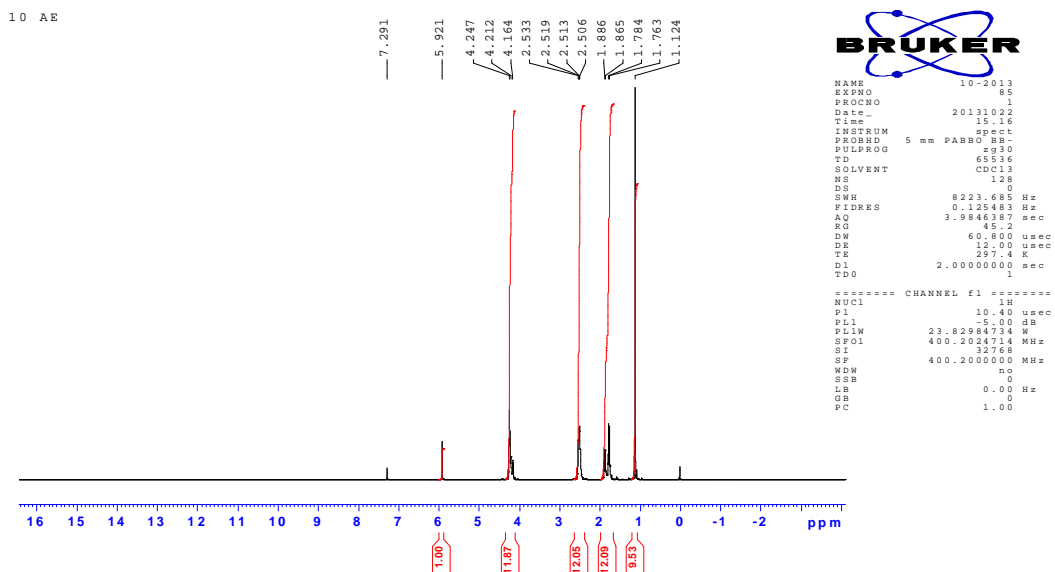
EK 19

(1,5 siklooktadien)(1,1,1-trifloro-5,5-dimetil-2,4 hexandionato) Rodyum(I) [Rh(COD)(tfdmh)] Bileşğinin FT-IR Spektrumu



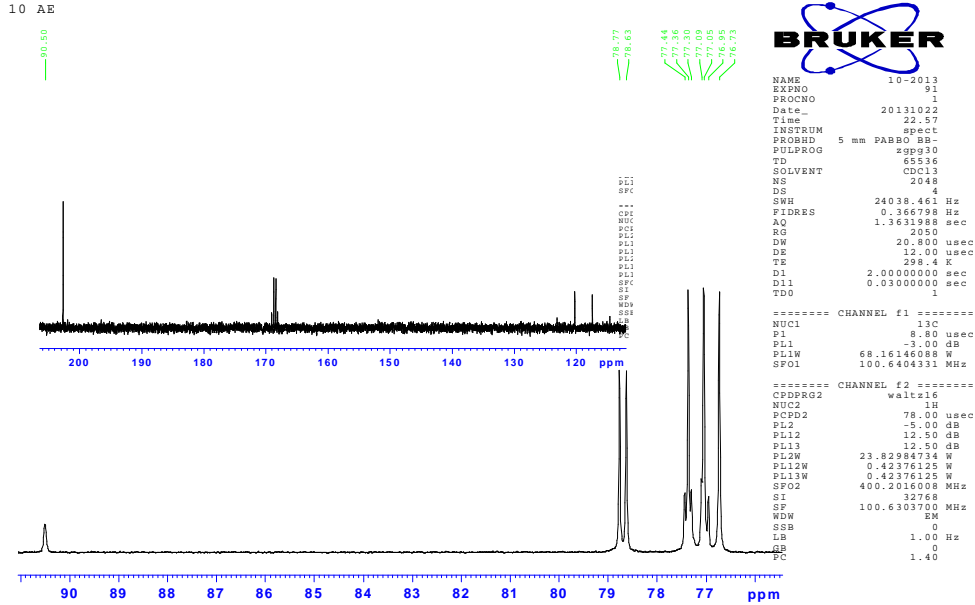
EK 20

(1,5 siklooktadien)(1,1,1-trifloro-5,5-dimetil-2,4 hexandionato) Rodyum(I) [Rh(COD)(tfdmh)] Bileşğinin ¹H NMR Spektrumu



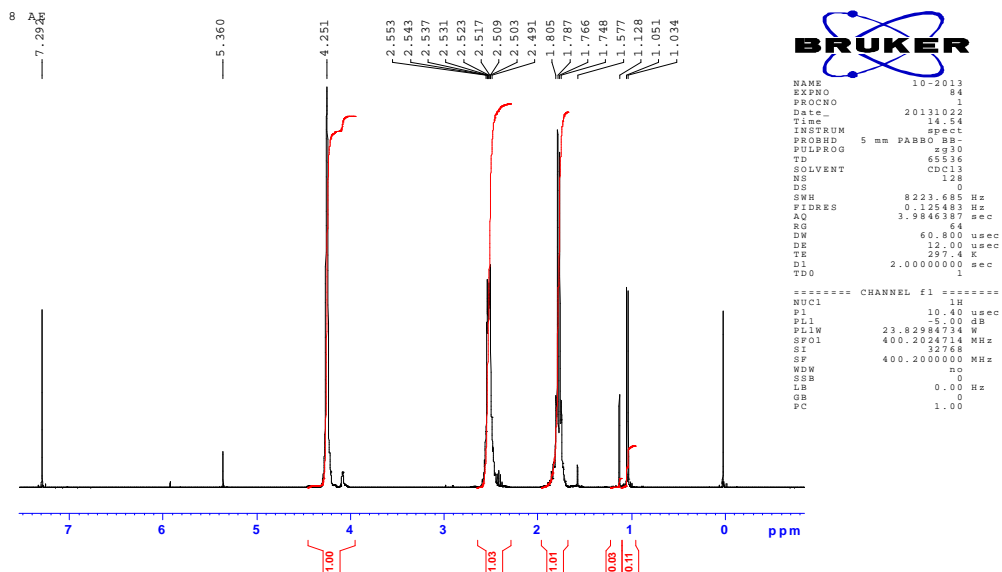
EK 21

(1,5 siklooktadien)(1,1,1-trifloro-5,5-dimetil-2,4 hexandionato) Rodyum(I) [Rh(COD)(tfdmh)] Bileşğinin ¹³C NMR Spektrumu



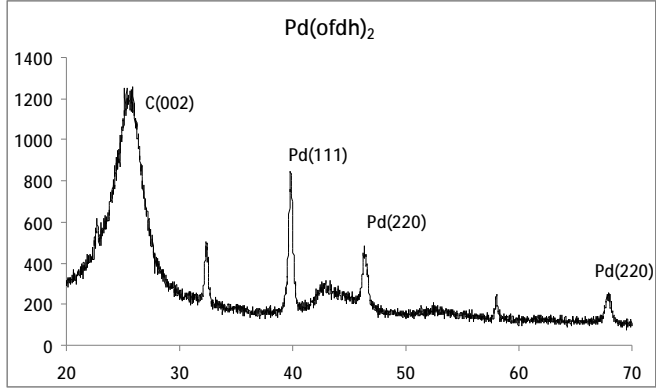
EK 22

(1,5 siklooktadien)(2,6-dimetil-3,5 heptandionato) Rodyum(I) [Rh(COD)(dmhd)] Bileşğinin ¹H NMR Spektrumu



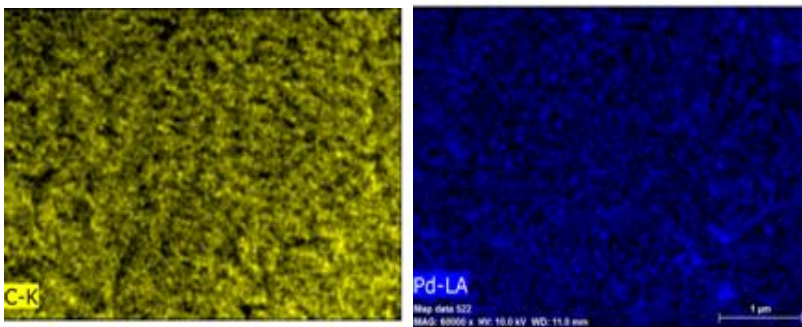
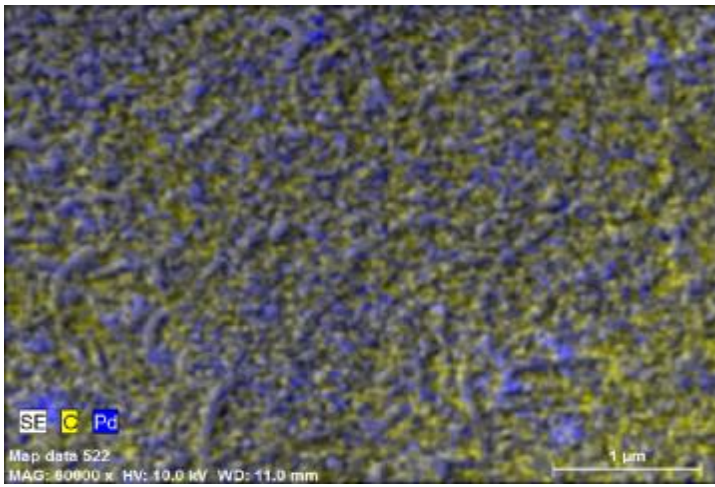
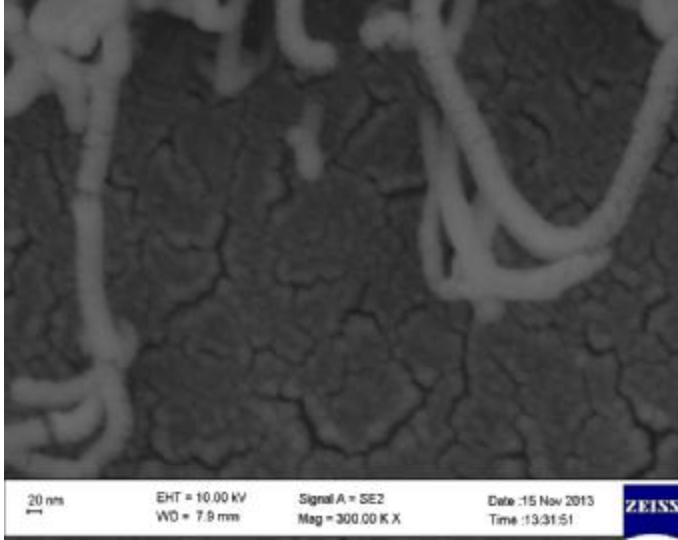
EK 23

MW-CNT üzerindeki Pd(ofdh)₂'nin XRD görüntüsü



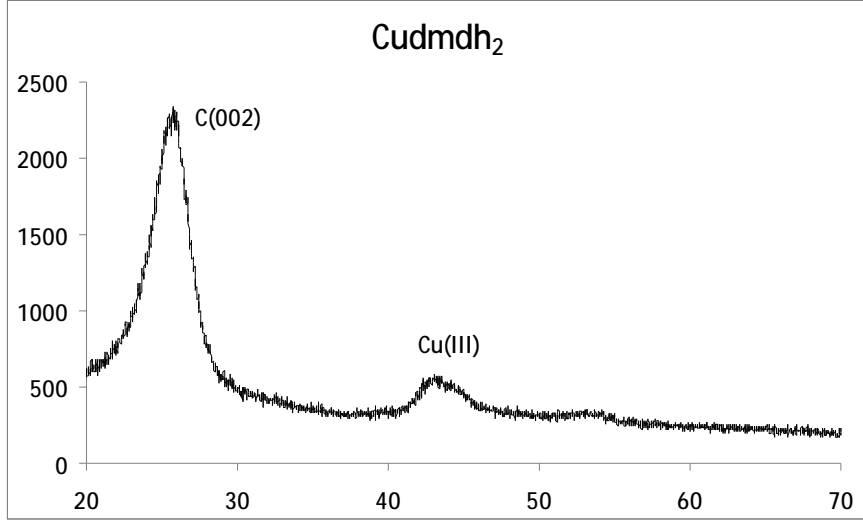
EK 24

MW-CNT üzerindeki Pd(ofdh)₂'nin SEM-EDX görüntüsü



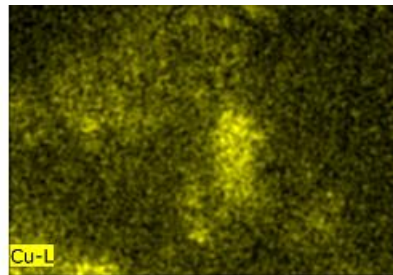
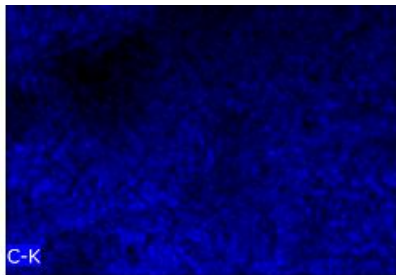
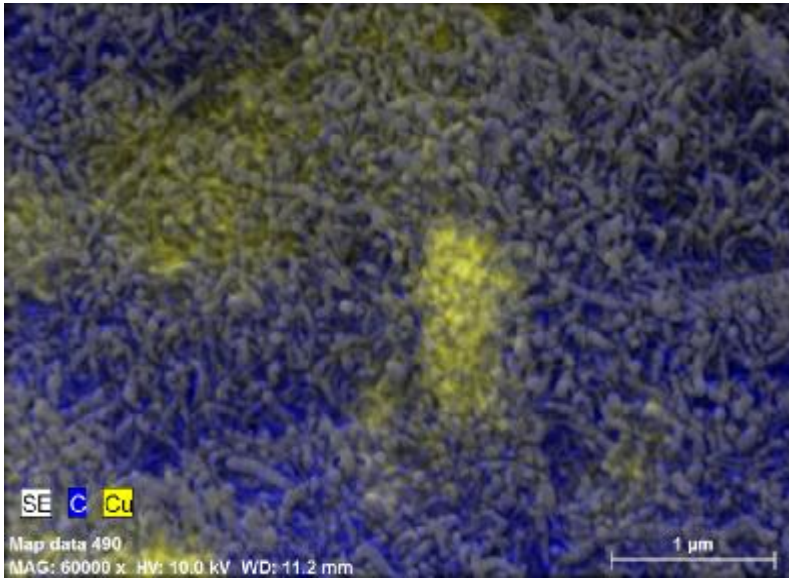
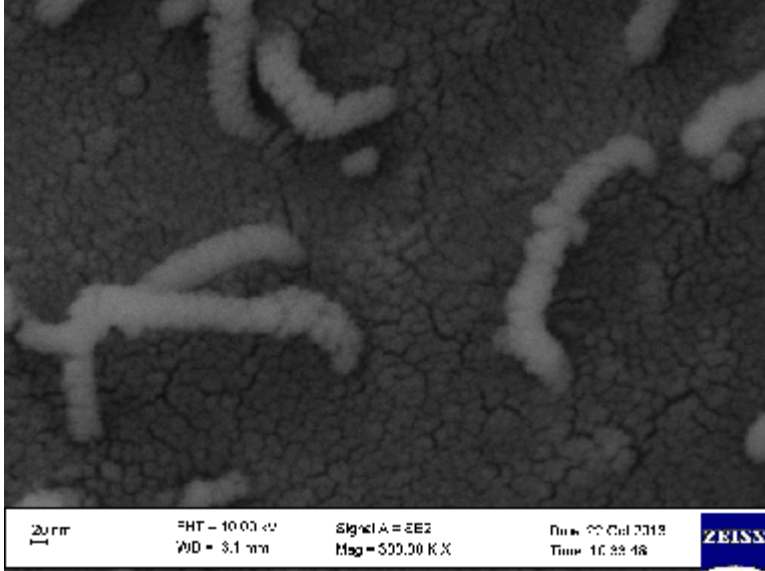
EK 25

MW-CNT üzerindeki $\text{Cu}(\text{dmdh})_2$ 'nin XRD görüntüsü



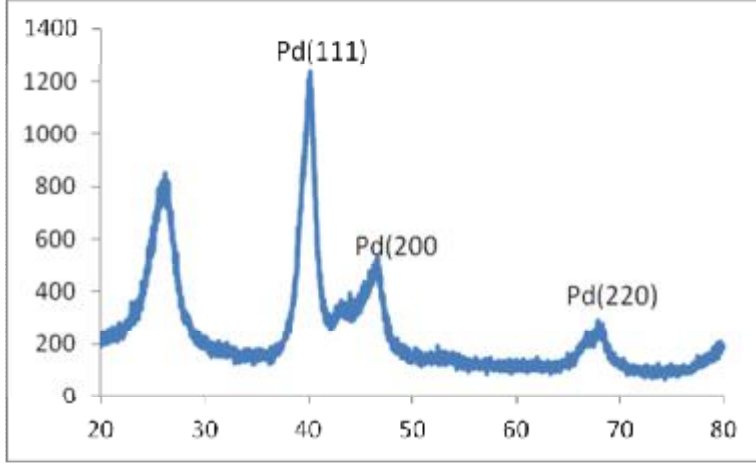
EK 26

MW-CNT üzerindeki $\text{Cu}(\text{dmdh})_2$ 'nin SEM-EDX görüntüsü



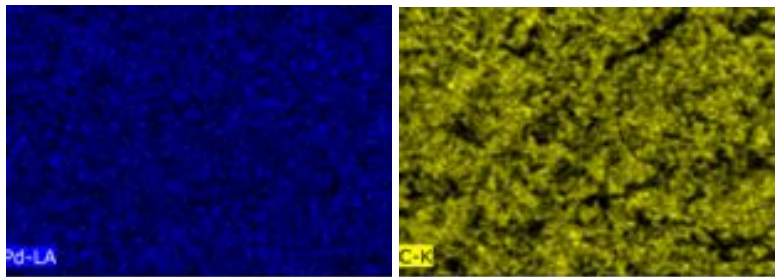
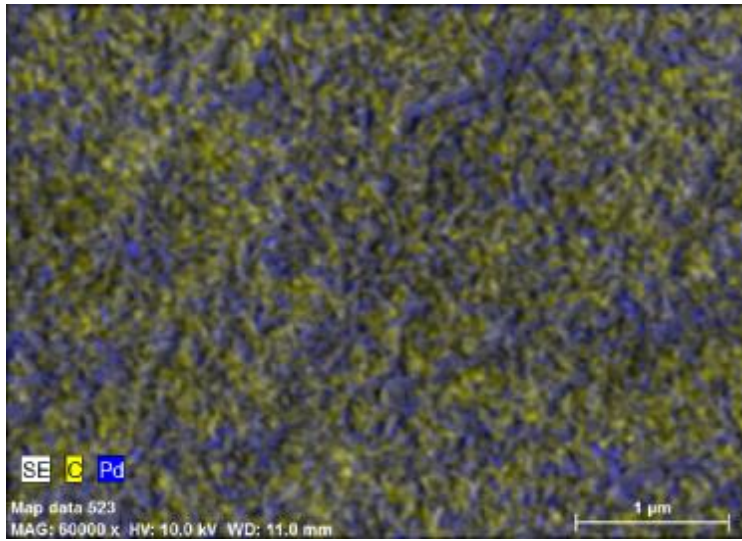
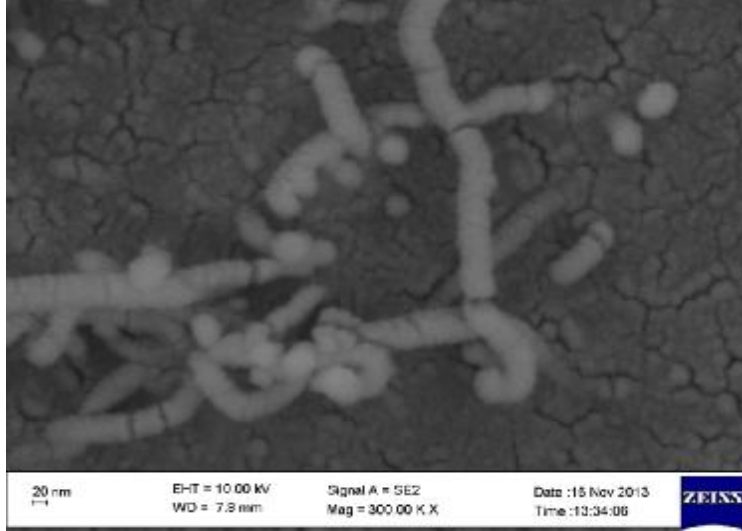
EK 27

MW-CNT üzerindeki Pd(tfdmh)₂'nin XRD görüntüsü



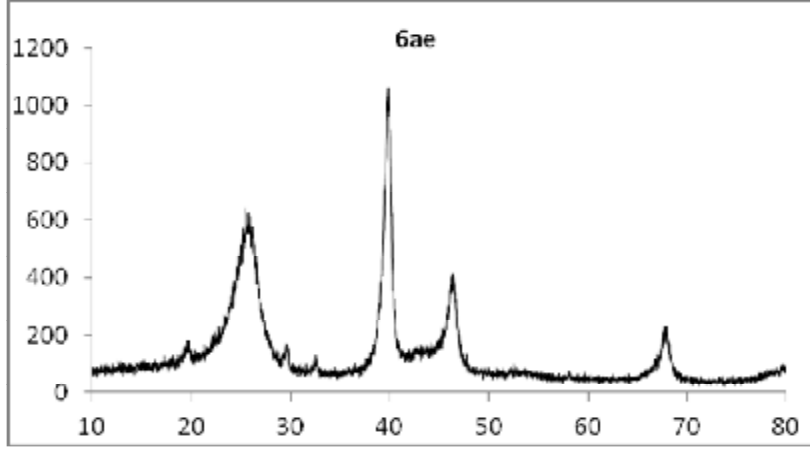
EK 28

MW-CNT üzerindeki Pd(tfdmh)₂'nin SEM-EDX görüntüsü



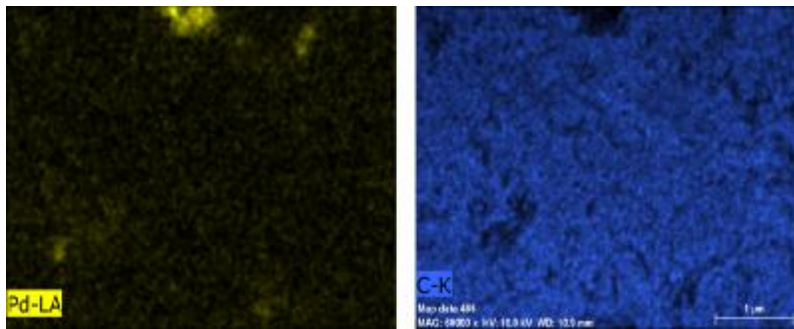
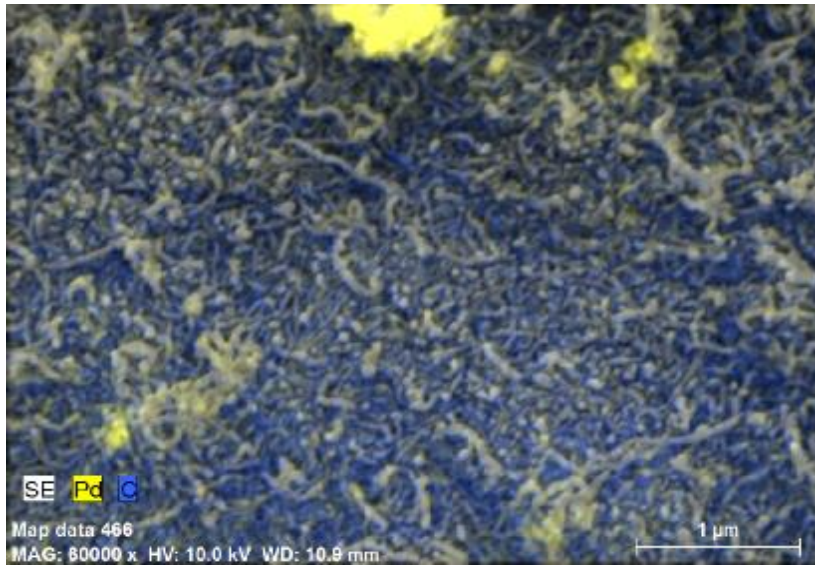
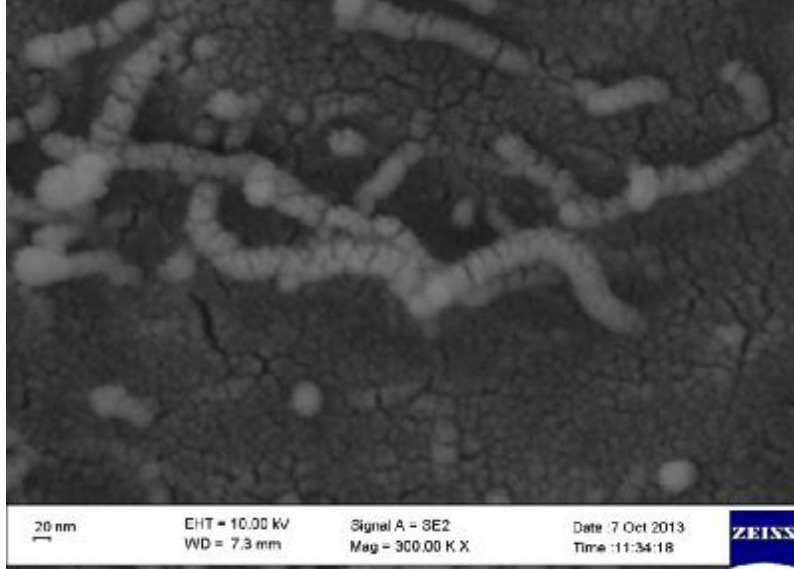
EK 29

MW-CNT üzerindeki Pd(hac)₂ 'nin XRD görüntüsü



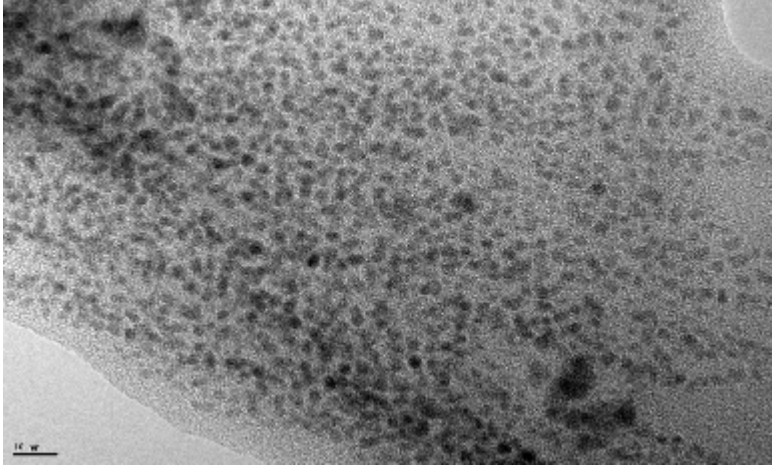
EK 30

MW-CNT üzerindeki Pd(hac)₂'nin SEM-EDX görüntüsü



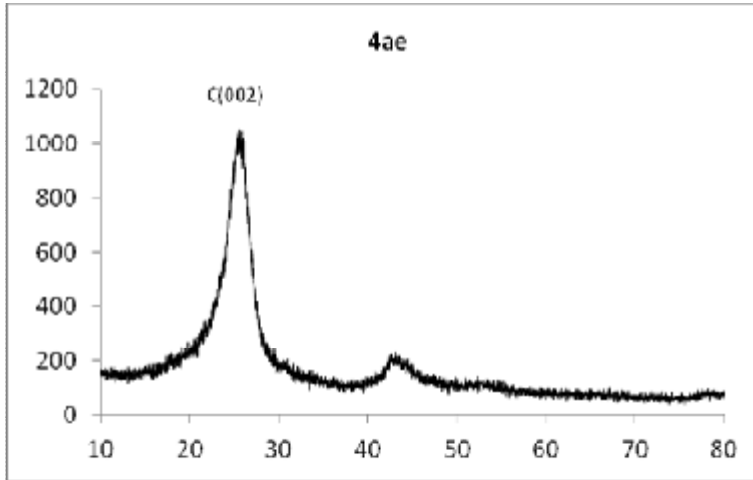
EK 31

MW-CNT üzerindeki Pd(hac)₂'nin TEM görüntüsü



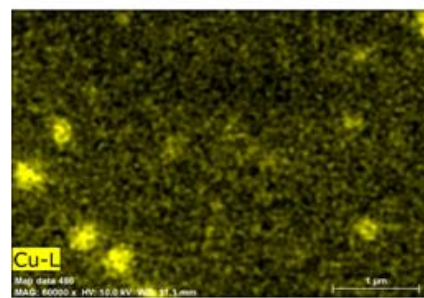
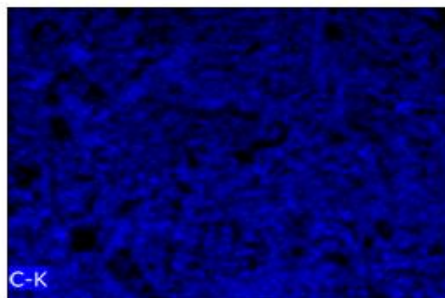
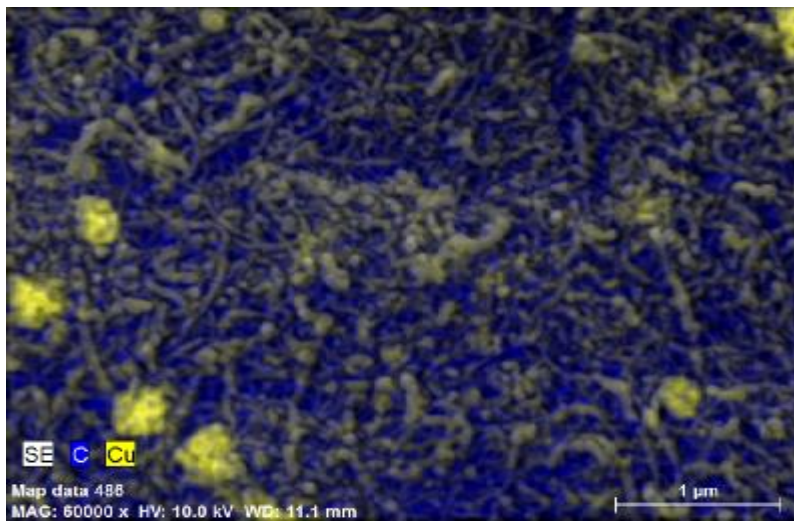
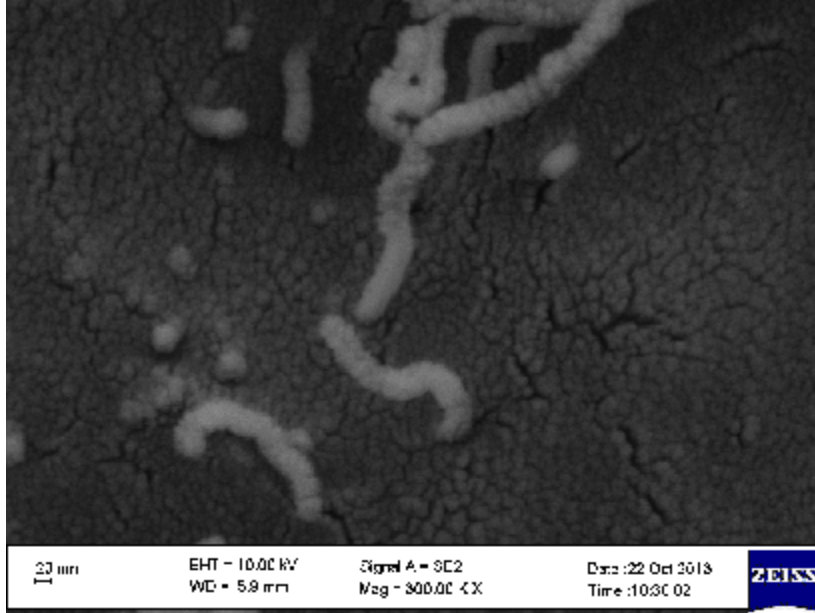
EK 32

MW-CNT üzerindeki Cu(hac)₂ 'nin XRD görüntüsü



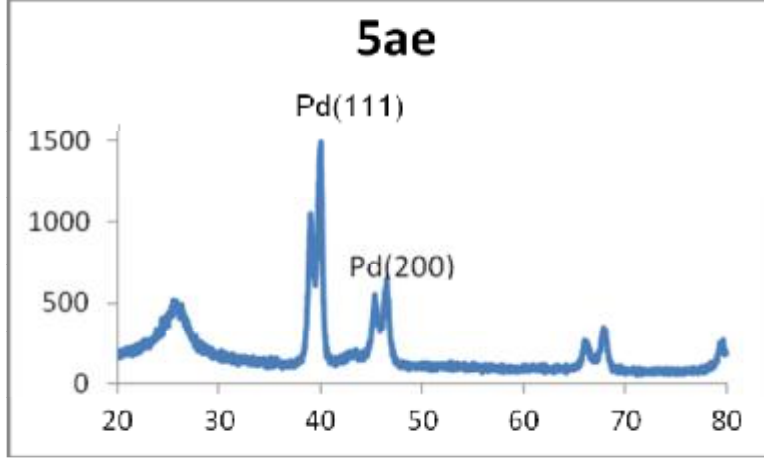
EK 33

MW-CNT üzerindeki $\text{Cu}(\text{hac})_2$ 'nin SEM-EDX görüntüsü



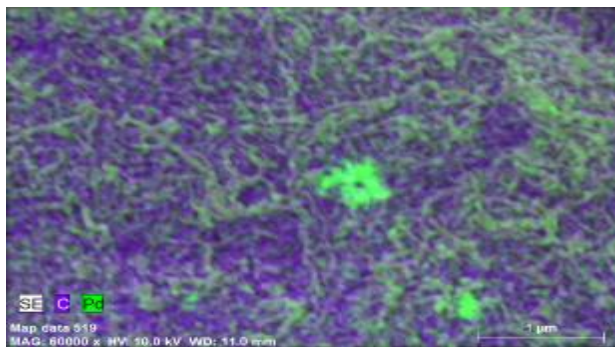
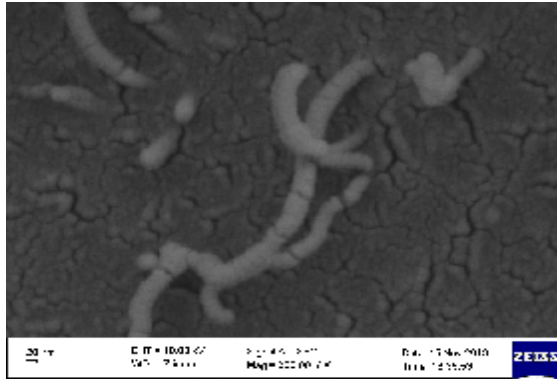
EK 34

MW-CNT üzerindeki Pd(dmhd)₂ 'nin XRD görüntüsü



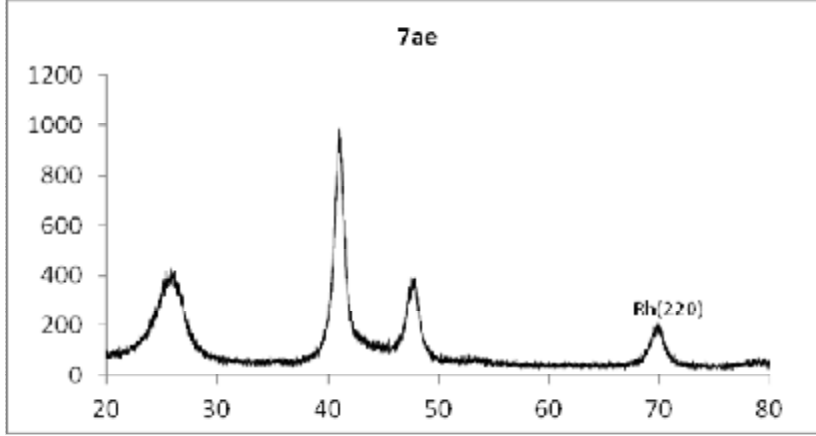
EK 35

MW-CNT üzerindeki Pd(dmhd)₂'nin SEM-EDX görüntüsü



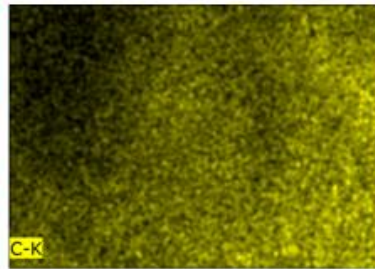
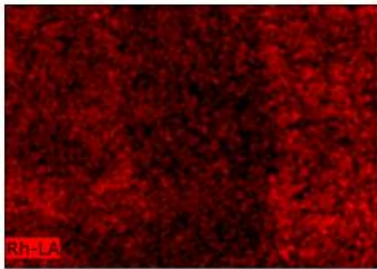
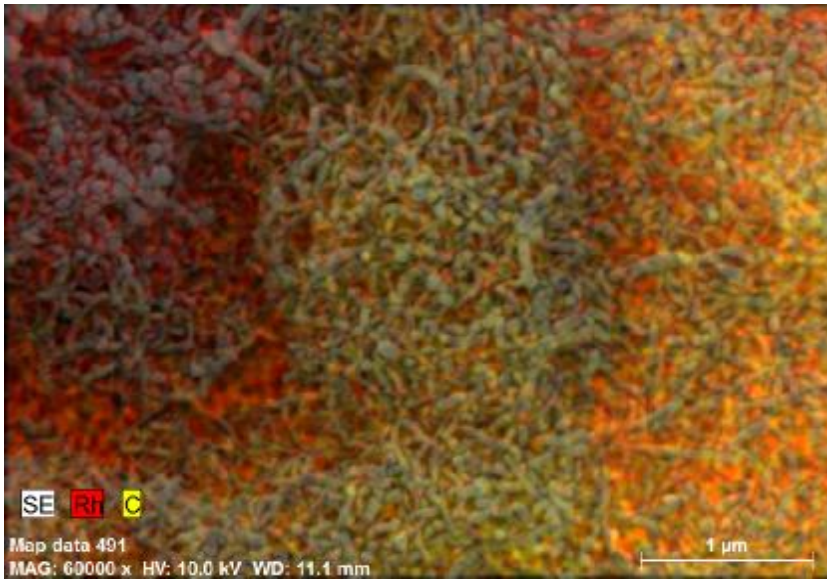
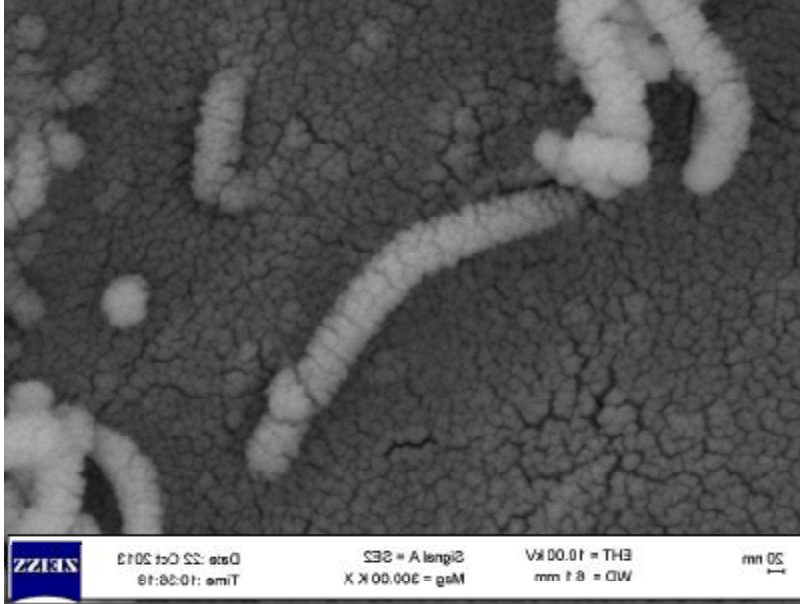
EK 36

MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(ofdh) 'nin XRD görüntüsü



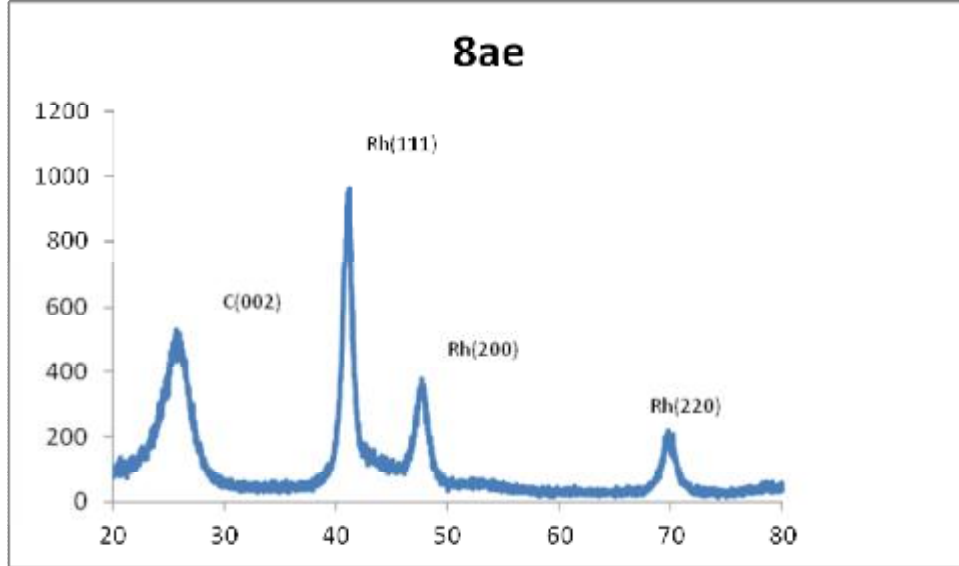
EK 37

MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(ofdhdh)'nin SEM-EDX görüntüsü



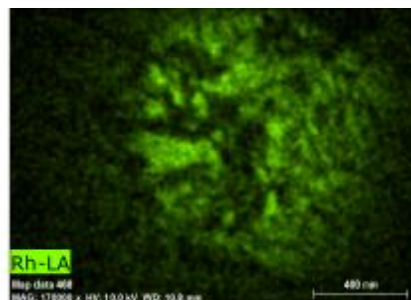
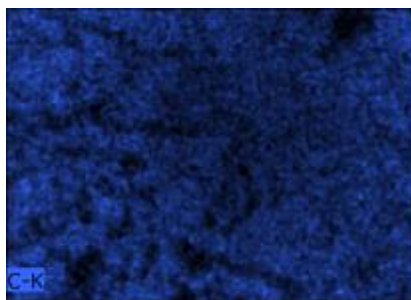
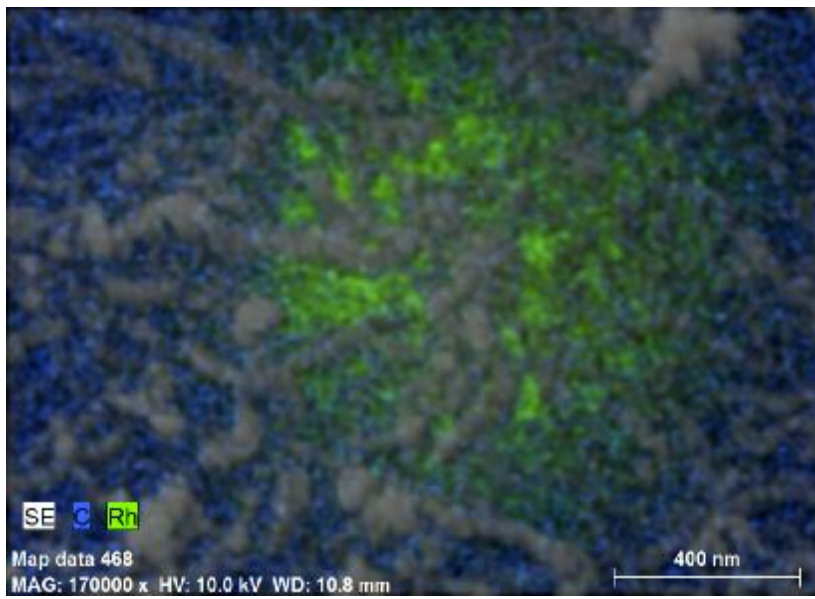
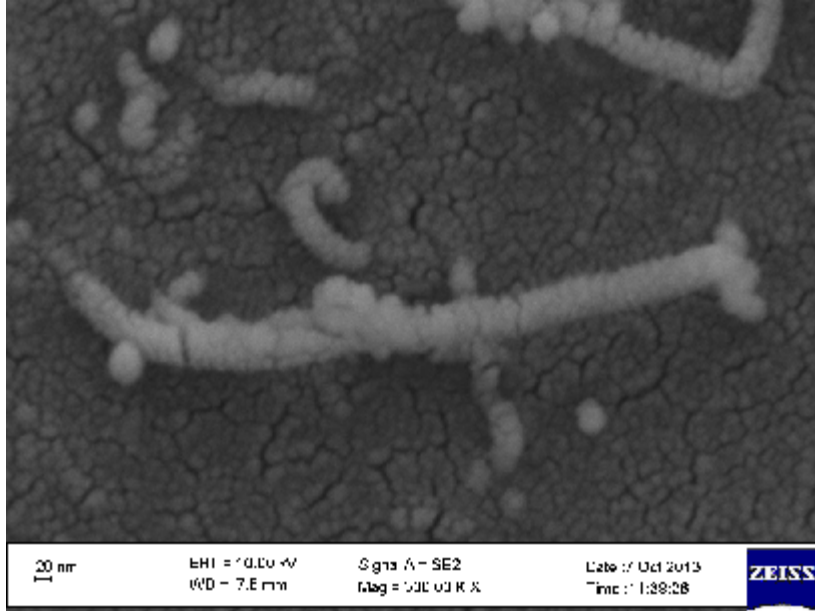
EK 38

MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(dmhd) 'nin XRD görüntüsü



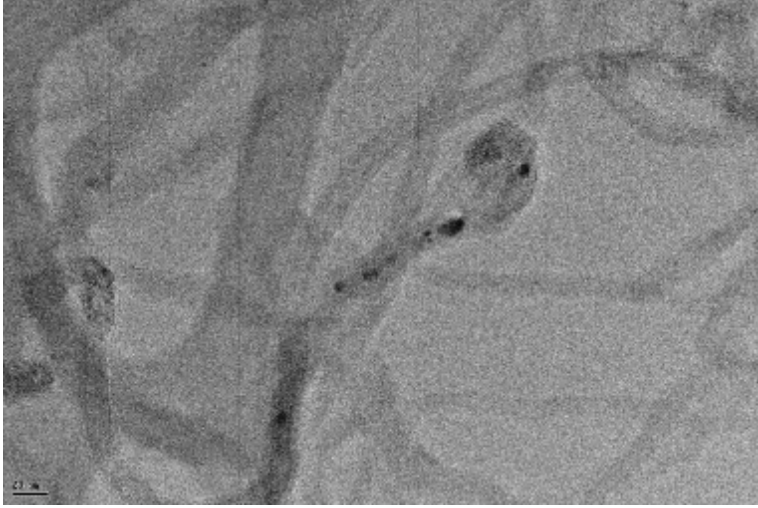
EK 39

MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(dmhd)'nin SEM-EDX görüntüsü



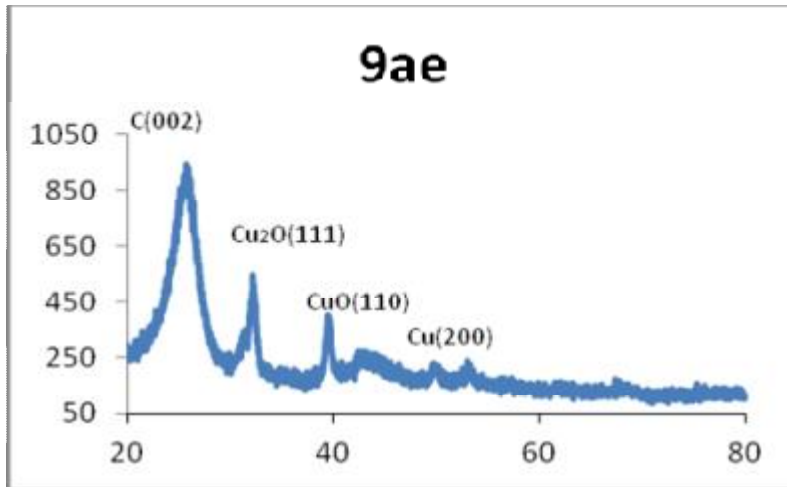
EK 40

MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(dmhd)'nin HR-TEM görüntüsü



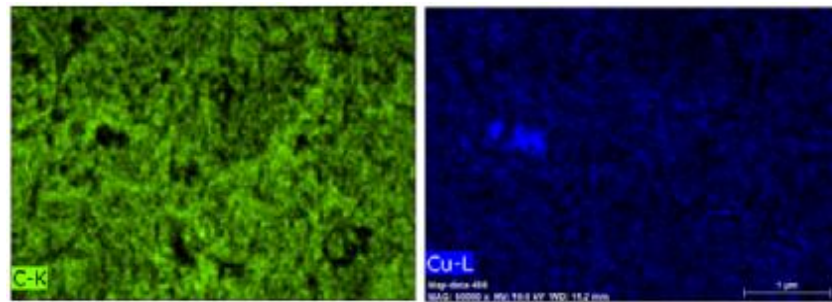
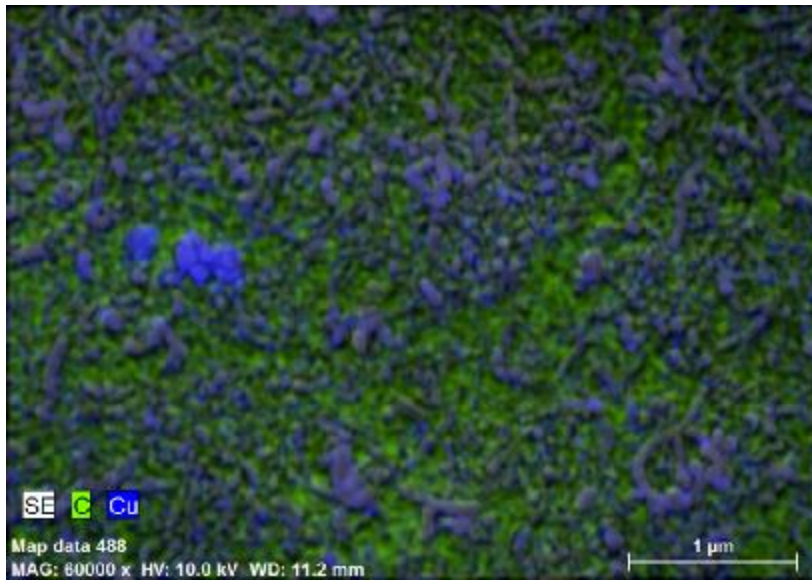
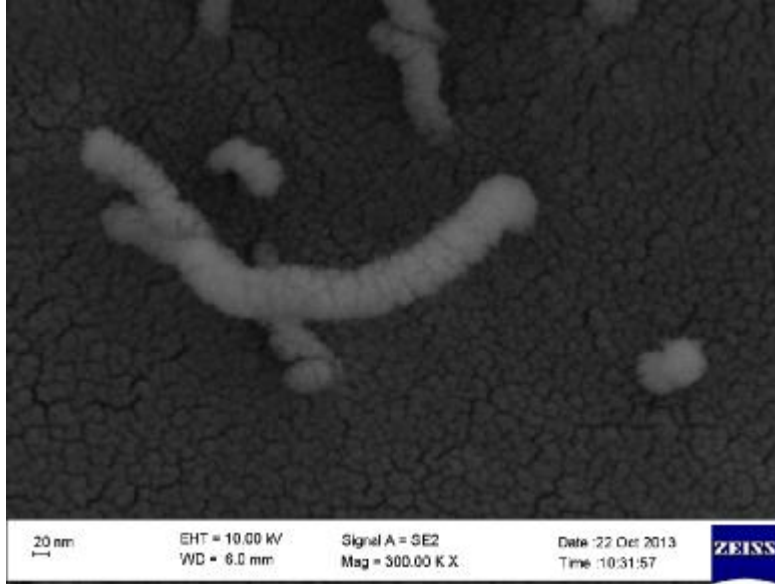
EK 41

MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(dmhd)'nin XRD görüntüsü



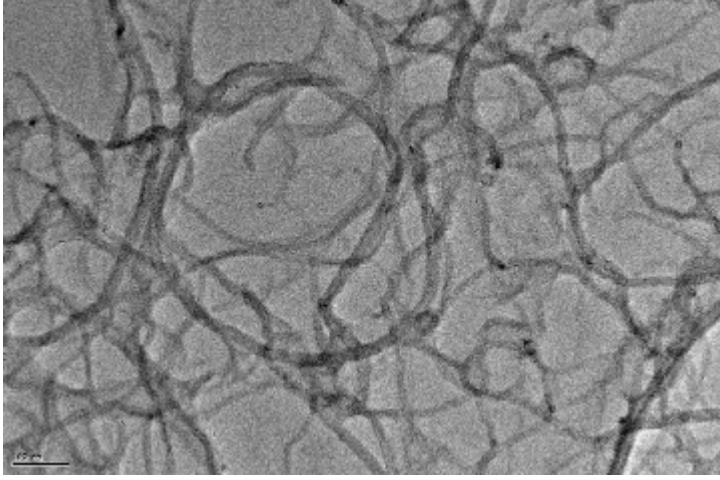
EK 42

MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(dmhd)'nin SEM-EDX görüntüsü



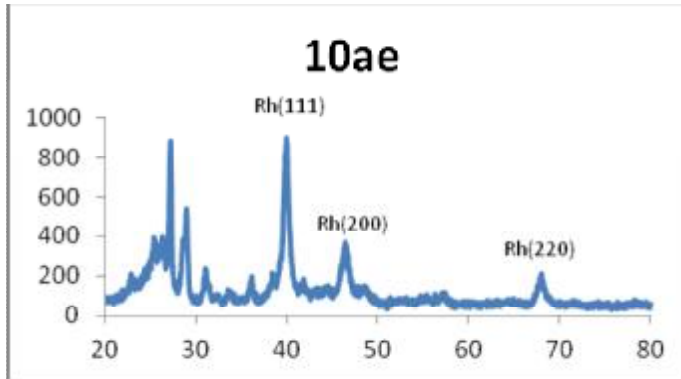
EK 43

MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(dmhd)'nin TEM görüntüsü



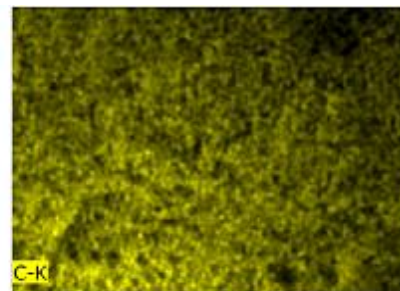
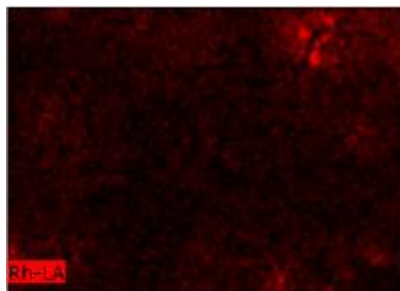
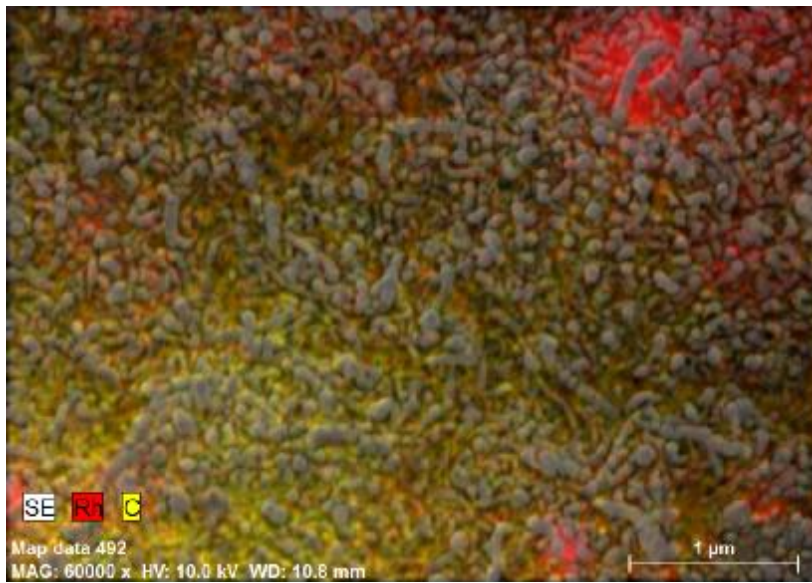
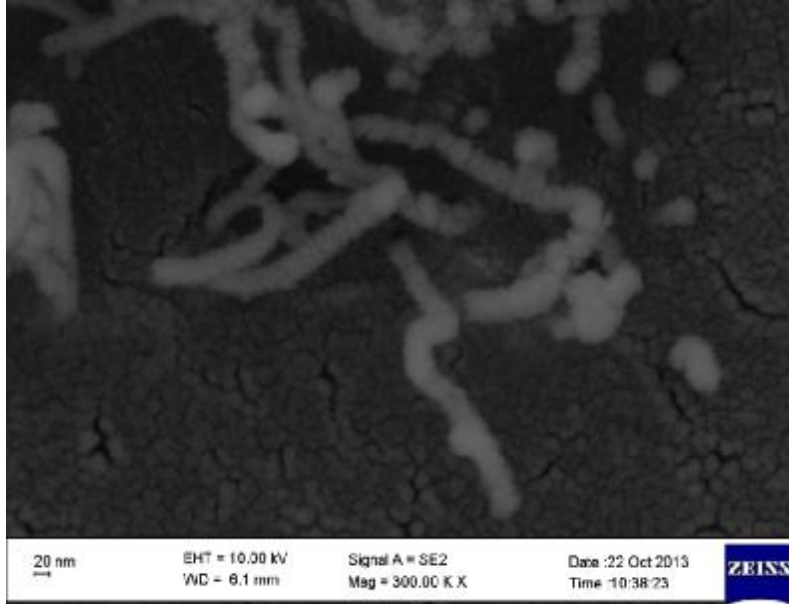
EK 44

MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(tfdmh) 'nin XRD görüntüsü



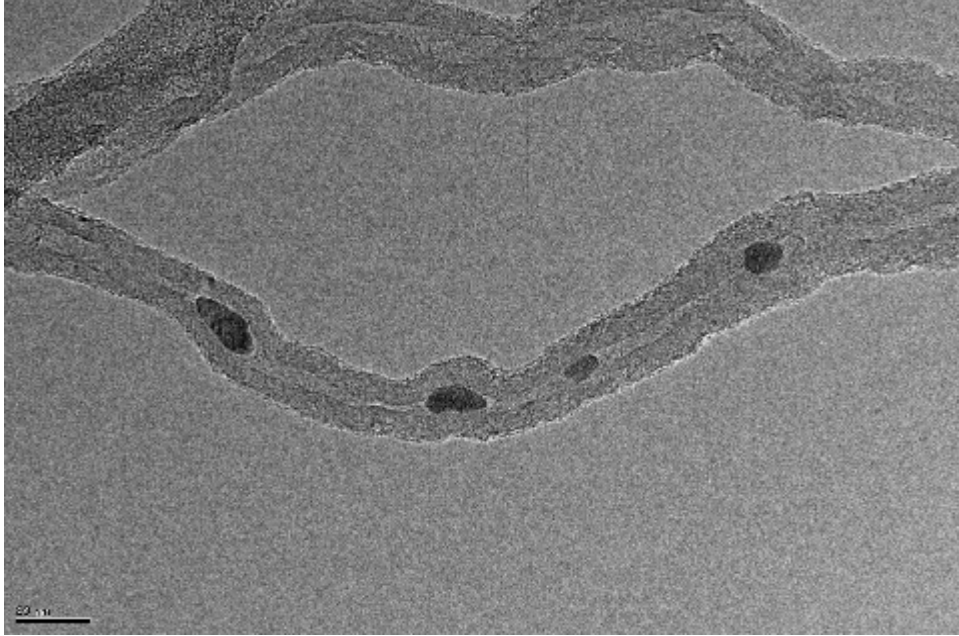
EK 45

MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(tfdmh) 'nin SEM-EDX görüntüsü



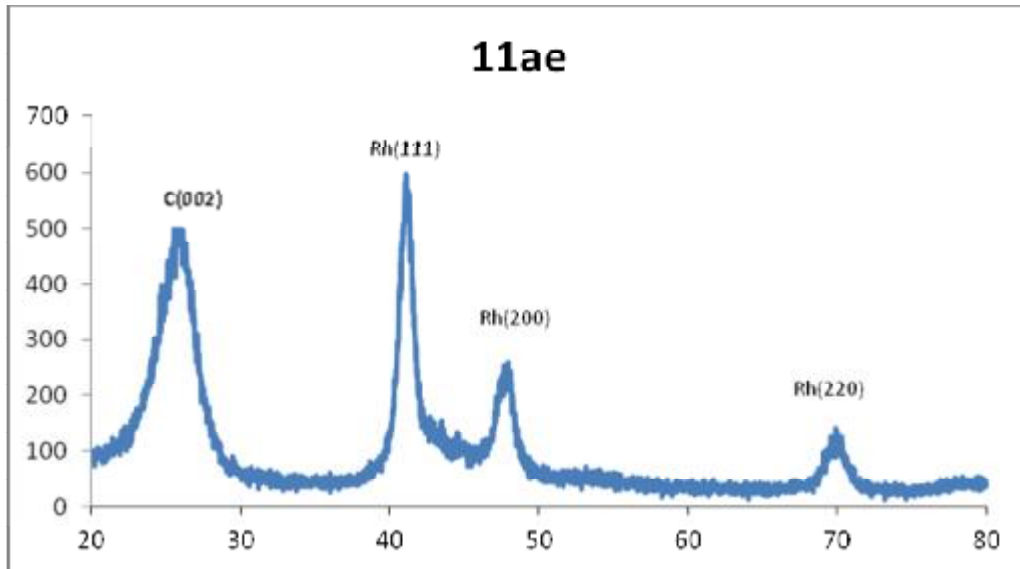
EK 46

MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(tfdmh) 'nin HR-TEM görüntüsü



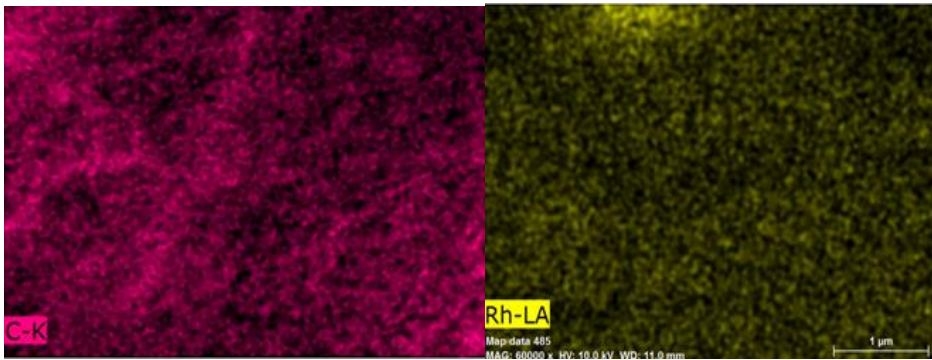
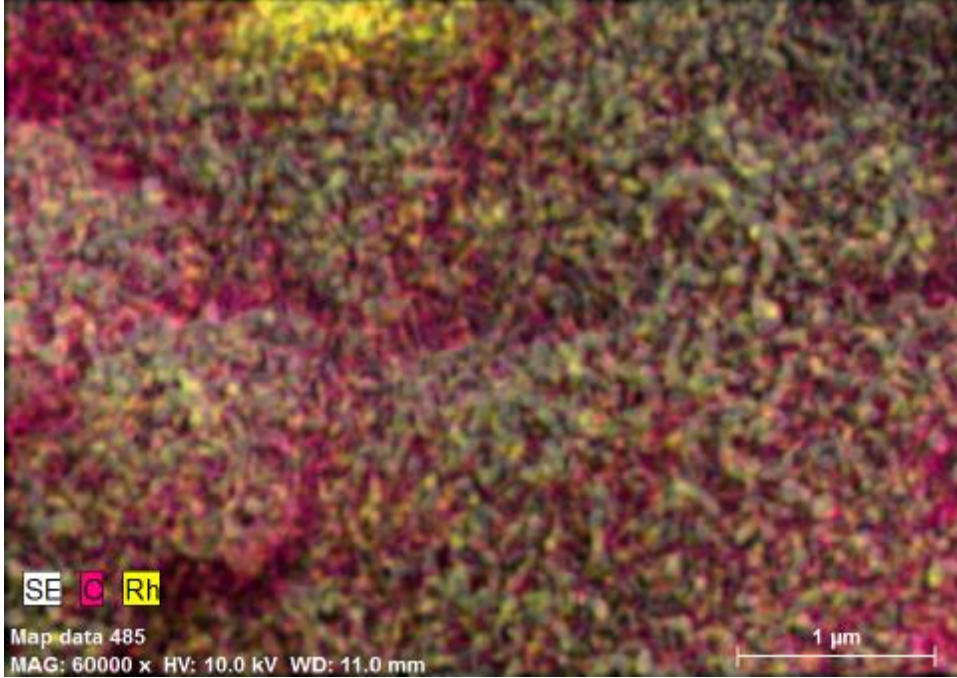
EK 47

MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(hac) 'nin XRD görüntüsü



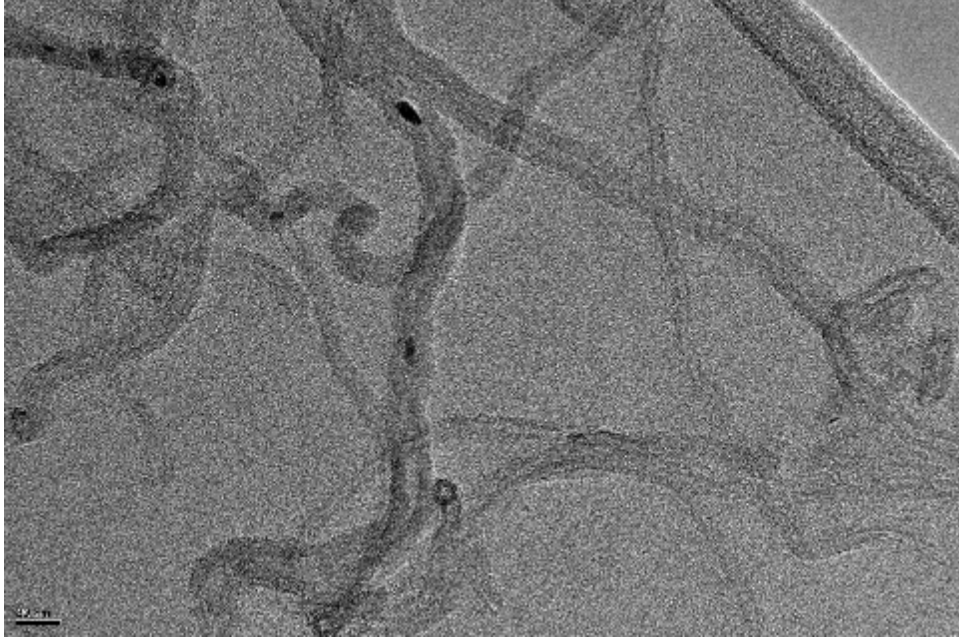
EK 48

MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(hac) 'nin SEM-EDX görüntüsü



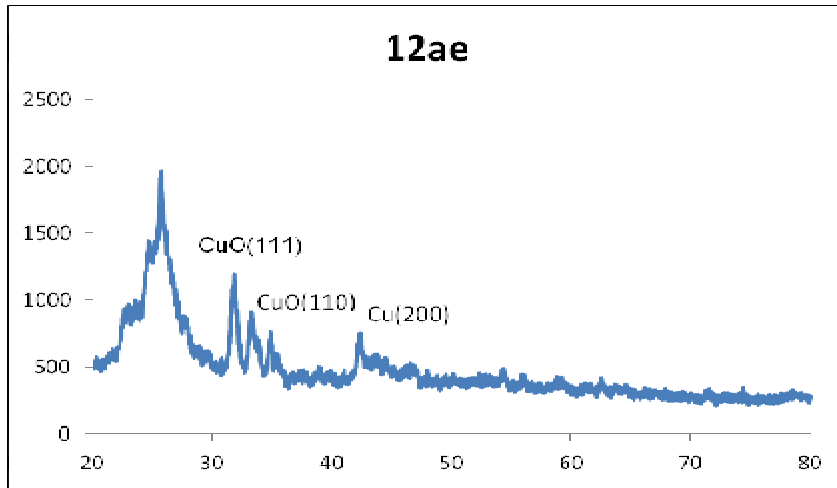
EK 49

MW-CNT üzerindeki Rh(COD)(hac) 'nin HR-TEM görüntüsü



EK 50

MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(hac) 'nin XRD görüntüsü



EK 51

MW-CNT üzerindeki Cu(COD)(hac) 'nin SEM-EDX görüntüsü

