

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Burcu DARENDELİ**

**DİOKSİM TÜREVİ METAL KOMPLEKSLERİN DEPOZİSYON  
İŞLEMLERİNDE ÖNCÜL OLARAK KULLANILABİLİRLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ADANA, 2014**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DİOKSİM TÜREVİ METAL KOMPLEKSLERİN DEPOZİSYON  
İŞLEMLERİNDE ÖNCÜL OLARAK KULLANILABİLİRLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Burcu DARENDELİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez 23/07/2014 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/  
Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

.....  
Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL  
DANIŞMAN

.....  
Prof. Dr. Selahattin SERİN  
ÜYE

.....  
Prof. Dr. Ramazan ESEN  
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

**Kod No:**

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

**Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Tarafından Desteklenmiştir.  
Proje No: FEF2012YL32**

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

## ÖZ

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

# DİOKSİM TÜREVİ METAL KOMPLEKSLERİN DEPOZİSYON İŞLEMLERİNDE ÖNCÜL OLARAK KULLANILABİLİRLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**Burcu DARENDELİ**

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

Danışman : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL  
Yıl: 2014, Sayfa: 106  
Jüri : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL  
: Prof. Dr. Selahattin SERİN  
: Prof. Dr. Ramazan ESEN

Tez kapsamında *anti*-dikloro glioksimden çıkılarak fazlaca flor içeren yeni *vic*-dioksim ligandları ve bu ligandların Pd(II), Cu(II) kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Bu komplekslerin, aktif karbon üzerinde metalik nanotanecek oluşturmada, impregnasyon ve depozisyon-çöktürme gibi iki farklı yöntemde öncül olarak kullanılabilirlikleri araştırılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, elementel analiz, manyetik suseptibilite gibi yöntemlerle aydınlatılmıştır. Sentezlenen metal kompleksler aktif karbon üzerine metal depozisyonunda öncül olarak kullanılmış ve nano-boyutta metal katalizörler elde edilmiştir. Elde edilen katalizörlerin boyutları SEM-EDX ve XRD ile analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, depozisyon-çöktürme yöntemi kullanılarak daha küçük boyuta ve daha iyi dağılıma sahip nanotanecekler elde edilmiştir. Aktif karbon üzerinde oluşturulan Pd taneciklerinin boyutları 2-20 nm ve Cu taneciklerinin boyutları 20-30 nm arasında olduğu belirlenmiştir. Oluşturulan aktif karbon destekli nano-boyuttaki katalizörlerin katalitik etkinlikleri stirenin hidrojenasyon tepkimesi üzerinde incelenmiş ve dönüşüm oranları gaz kromatografisi (GC) ile belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** *Vic*-Dioksim, Öncül, Katalizör, Nanopartikül, Depozisyon

## ABSTRACT

### MSc THESIS

<b>INVESTIGATION OF USING NOVEL VIC-DIOXIME METAL COMPLEXES AS PRECURSORS IN DEPOSITION</b>
---

**Burcu DARENDELİ**

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

Supervisor : Prof. Dr. Bilgehan GUZEL

Year: 2014, Pages: 106

Jury : Prof. Dr. Bilgehan GUZEL

: Prof. Dr. Selahettin SERİN

: Prof. Dr. Ramazan ESEN

*Vic*-dioxime derivative ligands and their Pd(II) and Cu(II) metal complexes were synthesized and used as precursors in the deposition of metal nanoparticles. All ligands and their metal complexes were characterized via various analyses including FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, elemental analysis and magnetic susceptibility. The synthesized metal complexes were used as precursors in two different deposition methods; impregnation and deposition-precipitation, to prepare activated carbon supported metallic nanoparticles. The size and distribution of the synthesized nano-catalysts was analyzed by SEM/EDX and XRD. According to analysis results, the smaller and well dispersed nanoparticles were obtained by deposition-precipitation method. The Pd particles ranged from 2-20 nm and the Cu nanoparticles ranged from 20-30 nm. The catalytic activity of activated carbon supported nano-catalysts were performed in a hydrogenation reaction of styrene. Styrene/ethyl benzene ratio was determined with gas chromatography (GC).

**Keywords:** *Vic*-dioxime, Precursor, Catalyst, Nanoparticle, Deposition

## TEŞEKKÜR

Tez alıőmam boyunca bana sonsuz destek veren, en çıkılmaz durumlarım da dahil olmak üzere engin bilgi ve deneyimleriyle yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL'e teőekkürlerimi sunarım.

Anorganik Kimya Anabilim Dalı baőta olmak üzere Kimya Bölümündeki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Laboratuvar çalıőmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen ve bu süreç zarfında bana hep destek olan değerli arkadaşlarım Fatma ULUSAL, Asım EĒİTMEN, Özge ATIŐ ve Sinan SEVEN'e teőekkürü bir borç bilirim. Bu süreç zarfında manevi desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Gözde ERĒÖEN, Müge ŐENGÜL, ve M. Burak KOCA'ya teşekkür ederim.

Beni doğru yönlendirdiği, bana her zaman güvendiği ve maddi manevi fedakarlıkları ile bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan, eğitim ve tez çalıőmalarım süresince sabırla her zaman yanımda olan ve her türlü desteği esirgemeyen, annem Serpil DARENDELİ, babam Abdulvahit DARENDELİ, kardeőim Mustafa Emin DARENDELİ ve ailemin tüm fertlerine çok teşekkür ederim.

<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b>SAYFA</b>
ÖZ .....	I
ABSTRACT .....	II
TEŞEKKÜR .....	III
İÇİNDEKİLER .....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	X
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	XII
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Katalizör .....	1
1.1.1. Heterojen Katalizör .....	2
1.1.2. Homojen Katalizör .....	3
1.2. Heterojen ve Homojen Katalizör Sistemlerinin Karşılaştırılması .....	4
1.3. Katı Destekli Katalizörler .....	6
1.4. Destekli Metal Katalizör Hazırlanmasında Kullanılan Destek Materyalleri ....	7
1.4.1. Aktif Karbon .....	8
1.5. Karbon Destek Materyallerinin Bazı Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri .....	10
1.6. Metallerin Katı Yüzeyine Depozisyonu .....	11
1.7. Organik Çözücü Ortamında Depozisyon .....	13
1.6.1. İmpregnasyon Yöntemi .....	14
1.6.2. Depozisyon-Çöktürme Yöntemi .....	14
1.7. Depozisyon İşlemlerinde Kullanılan Öncüller .....	15
1.8. Oksimler .....	16
1.8.1. Oksimlerin Özellikleri .....	17
1.8.2. Oksimlerin Sentezlenmesi .....	18
1.8.3. Oksimlerin Metal Kompleksleri .....	18
1.9. Hidrojenasyon .....	20
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	23
3. MATERYAL VE METOD .....	31
3.1. Materyal .....	31

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar .....	31
3.1.2. Kullanılan Cihazlar .....	32
3.2. Metod .....	33
3.2.1. Ligand Sentezi .....	33
3.2.1.1. <i>Anti</i> -monokloroglioksim Sentezi .....	33
3.2.1.2. <i>Anti</i> -dikloroglioksim Sentezi .....	35
3.2.1.3. 1,2 bis [3-(heptadekafloro oktil) anilin] <i>vic</i> -dioksim Sentezi .....	36
3.2.1.4. 1,2 bis [4-(heptadekafloro oktil) anilin] <i>vic</i> -dioksim Sentezi .....	37
3.2.2. Metal Komplekslerinin Sentezi.....	38
3.2.2.1. Cu(HL <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> Kompleksinin Eldesi.....	38
3.2.2.2. Cu(HL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Kompleksinin Eldesi.....	39
3.2.2.3. Cu(HL <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Kompleksinin Eldesi.....	41
3.2.2.4. Cu(HL <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Kompleksinin Eldesi.....	42
3.2.2.5. Pd(HL <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> Kompleksinin Eldesi .....	43
3.2.2.6. Pd(HL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Kompleksinin Eldesi .....	44
3.2.2.7. Pd(HL <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Kompleksinin Eldesi .....	45
3.2.2.8. Pd(HL <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Kompleksinin Eldesi .....	46
3.2.3. Aktif Karbon Destekli Metalik Nanopartiküllerin Oluşturulması .....	47
3.2.3.1. İmpregnasyon Yöntemi İle Nanopartiküllerin Eldesi .....	47
3.2.3.2. Depozisyon-Çöktürme Yöntemi İle Nanopartiküllerin Eldesi....	47
3.2.4. Katı Destek Üzerinde Oluşturulan Nanopartiküllerin Katalitik Özelliklerinin Araştırılması.....	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	51
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu.....	51
4.1.1. <i>Anti</i> -monokloroglioksim Bileşiği.....	52
4.1.2. <i>Anti</i> -dikloroglioksim Bileşiği.....	52
4.1.3. 1,2 bis [3-(heptadekafloro oktil) anilin] <i>vic</i> -dioksim Ligandı.....	52
4.1.4. Bis (1,2 bis[3-(heptadekaflorooktil)anilin]- <i>vic</i> -dioksim) Bakır (II) Kompleksi.....	53
4.1.5. Bis (1,2 bis[3-(heptadekaflorooktil)anilin]- <i>vic</i> -dioksim) Paladyum (II) Kompleksi.....	54

4.1.6. 1,2 bis [4-(heptadekafloro oktil) anilin] <i>vic</i> -dioksim Ligandı.....	54
4.1.7. Bis (1,2 bis[4-(heptadekaflorooktil)anilin]- <i>vic</i> -dioksim) Bakır (II) Kompleksi .....	55
4.1.8. Bis (1,2 bis[4-(heptadekaflorooktil)anilin]- <i>vic</i> -dioksim) Paladyum (II) Kompleksi .....	56
4.1.9. Bis (difenilglioksim) Bakır (II) Kompleksi .....	56
4.1.10. Bis (difenilglioksim) Paladyum (II) Kompleksi .....	57
4.1.11. Bis (1,2sikloheksandiondioksim) Bakır (II) Kompleksi.....	57
4.1.12. Bis (1,2sikloheksandiondioksim) Paladyum (II) Kompleksi.....	58
4.2. Manyetik Duyarlılık ve Elementel Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi ...	58
4.3. Elde Edilen Nano Katalizörlerin Karakterizasyonu .....	59
4.3.1. XRD Sonuçlarının Yorumlanması .....	59
4.3.2. SEM/EDX Sonuçlarının Yorumlanması .....	62
4.4. Aktif Karbon Destekli Katalizörlerin Katalitik Aktiviteleri .....	65
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	71
KAYNAKLAR .....	73
ÖZGEÇMİŞ .....	79
EKLER.....	80





**ÇİZELGELER DİZİNİ****SAYFA**

Çizelge 1.1. Homojen ve Heterojen Katalizin Kıyaslanması.....	5
Çizelge 4.1. Elementel Analiz Sonuçları .....	53
Çizelge 4.2. Metal Komplekslerin Manyetik Suseptibilite Değerleri .....	59
Çizelge 4.3. Aktif Karbonun Stirenin Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Aktivitesi ..	66
Çizelge 4.4. PdCl <sub>2</sub> Bileşiğinin Stirenin Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Aktivitesi .....	66
Çizelge 4.5. Cu(OAc) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O Bileşiğinin Stirenin Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Aktivitesi .....	67
Çizelge 4.6. Pd(HL <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /AC/Imp. Katalizörünün Stirenin Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Aktivitesi .....	68
Çizelge 4.7. Pd(HL <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /AC/Dep. Katalizörünün Stirenin Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Aktivitesi .....	68
Çizelge 4.8. Cu(HL <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /AC/Imp. Katalizörünün Stirenin Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Aktivitesi .....	69
Çizelge 4.9. Cu(HL <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /AC/Dep. Katalizörünün Stirenin Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Aktivitesi .....	69



## ŞEKİLLER DİZİNİ

## SAYFA

Şekil 1.1. Basit katalitik dönüşüm şeması.....	3
Şekil 1.2. Çözücü ortamında kimyasal indirgemeyeyle depozisyon işleminin şematik gösterimi.....	13
Şekil 1.3. scCO <sub>2</sub> ve CVD için kullanılan metal öncül ligandları.....	16
Şekil 1.4. <i>Vic</i> -dioksimlerin izomerleri .....	17
Şekil 1.5. Hidroksilamin ve kloralhidrattan <i>amfi</i> - ve <i>anti</i> - klor glioksim eldesi.....	18
Şekil 1.6. Oksim ligantlarının donör atomlarının hibrit orbitalleri .....	19
Şekil 1.7. Mono oksimlerin metallere bağlanma şekilleri.....	19
Şekil 1.8. Alkenlerin hidrojenasyon tepkimeleri.....	20
Şekil 1.9. Katalitik hidrojenasyon mekanizması.....	21
Şekil 3.1. <i>Amfi</i> -monokloro glioksim eldesi tepkimesi .....	34
Şekil 3.2. <i>Anti</i> -monokloro glioksim eldesi tepkimesi .....	34
Şekil 3.3. <i>Anti</i> -dikloro glioksim eldesi şeması.....	35
Şekil 3.4. <i>Anti</i> -dikloro glioksim eldesi tepkimesi .....	36
Şekil 3.5. HL <sub>1</sub> eldesi tepkimesi .....	37
Şekil 3.6. HL <sub>2</sub> eldesi tepkimesi .....	38
Şekil 3.7. Cu(HL <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> kompleks eldesi tepkimesi.....	39
Şekil 3.8. Cu(HL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> kompleks eldesi tepkimesi.....	40
Şekil 3.9. Cu(HL <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> kompleks eldesi tepkimesi.....	41
Şekil 3.10. Cu(HL <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> kompleks eldesi tepkimesi.....	42
Şekil 3.11. Pd(HL <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> kompleks eldesi tepkimesi .....	43
Şekil 3.12. Pd(HL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> kompleks eldesi tepkimesi .....	44
Şekil 3.13. Pd(HL <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> kompleks eldesi tepkimesi .....	45
Şekil 3.14. Pd(HL <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> kompleks eldesi tepkimesi .....	46
Şekil 3.15. Stirenin hidrojenasyon tepkimesi.....	48
Şekil 3.16. Hidrojenasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği düzenek .....	49
Şekil 4.1. [Cu(HL <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] öncülü kullanılarak iki farklı yöntemle elde edilen aktif karbon destekli Cu nano-katalizörlerine ait XRD grafikleri .....	61

- Şekil 4.2.  $[\text{Pd}(\text{HL}_4)_2]$  öncülü kullanılarak iki farklı yöntemle elde edilen aktif karbon destekli Pd nano-katalizörlerine ait XRD grafikleri..... 62
- Şekil 4.3.  $[\text{Pd}(\text{HL}_1)_2]$  kompleksinin öncül olarak kullanıldığı paladyum nanotaneciklerine ait SEM/EDX görüntüleri (a) Depozisyon-çöktürme yöntemi (b) İmpregnasyon yöntemi. .... 63
- Şekil 4.4. Depozisyon-çöktürme yönteminin kullanıldığı farklı öncüller kullanılarak elde edilen nanotaneciklere ait SEM/EDX görüntüleri (a)  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$  kompleksi ile (b)  $[\text{Pd}(\text{HL}_2)_2]$  kompleksi ile. .... 64
- Şekil 4.5. Depozisyon-çöktürme yöntemi ile elde edilen bakır nanotaneciklerine ait SEM/EDX görüntüleri (a)  $[\text{Cu}(\text{HL}_4)_2]$  kompleksi ile (b)  $[\text{Cu}(\text{HL}_1)_2]$  kompleksi ile. .... 64

## SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	: Santigrat Derece
K	: Kelvin
nm	: Nanometre
m <sup>2</sup>	: Metrekare
cm <sup>-1</sup>	: Dalga Sayısı
g	: Gram
MPa	: Mega Paskal
mmol	: Mili Mol
M.A.	: Moleküler Ağırlığı
M	: Molar
mL	: Mililitre
ppm	: Milyonda Bir
Ph	: Fenil
m-	: Meta
p-	: Para
ar	: Aromatik
s	: Singlet
m	: Multiplet
scCO <sub>2</sub>	: Süperkritik Karbondioksit
AC	: Aktif Karbon
<i>vic</i>	: Visinal
$\mu_{\text{eff}}$	: Manyetik Moment
BM	: Bohr Moment
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
<sup>1</sup> H NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
GC	: Gaz Kromatografisi
X-Ray	: X-ışınları Difraktometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
CVD	: Kimyasal Buhar Depozisyonu
HL <sub>1</sub>	: 1,2 bis [3-(heptadekafloro oktil) anilin] <i>vic</i> -dioksim
Pd(HL <sub>1</sub> ) <sub>2</sub>	: Bis (1,2 bis [3-(heptadekafloro oktil) anilin] <i>vic</i> -dioksim) Paladyum (II) Kompleksi
Cu(HL <sub>1</sub> ) <sub>2</sub>	: Bis (1,2 bis [3-(heptadekafloro oktil) anilin] <i>vic</i> -dioksim) Bakır (II) Kompleksi
HL <sub>2</sub>	: 1,2 bis [4-(heptadekafloro oktil) anilin] <i>vic</i> -dioksim
Pd(HL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	: Bis (1,2 bis [4-(heptadekafloro oktil) anilin] <i>vic</i> -dioksim) Paladyum (II) Kompleksi
Cu(HL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	: Bis (1,2 bis [4-(heptadekafloro oktil) anilin] <i>vic</i> -dioksim) Bakır (II) Kompleksi
HL <sub>3</sub>	: Difenilglioksim
Pd(HL <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	: Bis (difenilglioksim) Paladyum (II) Kompleksi
Cu(HL <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	: Bis (difenilglioksim) Bakır (II) Kompleksi
HL <sub>4</sub>	: 1,2 sikloheksandion dioksim
Pd(HL <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	: Bis (1,2 sikloheksandion dioksim) Paladyum (II) Kompleksi
Cu(HL <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	: Bis (1,2 sikloheksandion dioksim) Bakır (II) Kompleksi

## 1. GİRİŞ

Katı destekli katalizörler birçok sanayi alanında ve birçok organik tepkime üzerinde etkindirler. Bu tarz heterojen katalizörleri daha elverişli hale getirebilmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri de heterojen ve homojen katalizörlerin üstünlüklerini bir arada toplayan nano-boyutta katalizörlerin kullanılmasıdır. Bu katalizörlerin geniş yüzey alanına sahip olması homojen bir katalizör gibi davranmasını sağlarken, katı bir desteğe tutturularak reaksiyon ortamından rahatlıkla ayrılabilmesi kullanımlarını kolaylaştırmaktadır. Nano katalizörleri elde etmenin; mikroemülsiyon yöntemi, impregnasyon yöntemi, sol-jel yöntemi, modifiye poliol indirgenmesi, kimyasal buhar depozisyonu, süper kritik CO<sub>2</sub> ile depozisyon, depozisyon-çöktürme yöntemleri gibi çeşitli yöntemleri mevcuttur. Bu çalışmada depozisyon-çöktürme ve impregnasyon yöntemleri kullanılarak metalik formda elde edilen aktif karbon destekli Pd ve Cu katalizörlerinin katalitik etkinlikleri araştırılmıştır. Yeni *vic*-dioksim türevi metal kompleksleri sentezlenmiş ve depozisyon işlemlerinde öncül olarak kullanılabilirlikleri araştırılmıştır.

### 1.1. Katalizör

Katalizör, bir kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek tepkime hızını arttıran ve tepkime sonrasında kimyasal yapısında bir değişiklik meydana gelmeyen maddelerdir. Katalizörün tepkime üzerinde yaptığı bu değişikliğe kataliz denir.

Katalizörlerin genellikle küçük miktarları tesirlidir. Bir katalizör kendisinin birkaç bin katı ağırlığındaki maddelerin reaksiyonunu kataliz edebilir. Katalizör, reaksiyonun hızını arttırırken, tersinir (geri dönebilen veya çift yönlü) bir reaksiyonun denge noktasına tesir etmez. Katalizör reaksiyon hızını arttırdığı için reaksiyonun kısa zamanda dengeye gelmesini sağlar. Fakat reaksiyona giren maddelerin denge noktasındaki bağıl konsantrasyonlarını değiştirmez. Yani o reaksiyon katalizör olmadan meydana gelse ve dengeye ulaşsa, denge halinde iken



mevcut olan reaksiyona giren madde miktarı, aynı reaksiyonun katalizör ile elde edilmiş denge halindeki miktarına eşittir.

Katalizörleri heterojen katalizörler, homojen katalizörler ve biyokatalizörler olarak üçe ayırabiliriz. Homojen ve heterojen katalizörleri kısaca şu şekilde açıklayabiliriz; tepkimeye giren maddeler ile katalizör aynı faz içerisinde ise bu tür katalizörlere homojen katalizörler, tepkimeye giren maddeler ile katalizör farklı fazlarda ise bu katalizörlere de heterojen katalizörler denir.

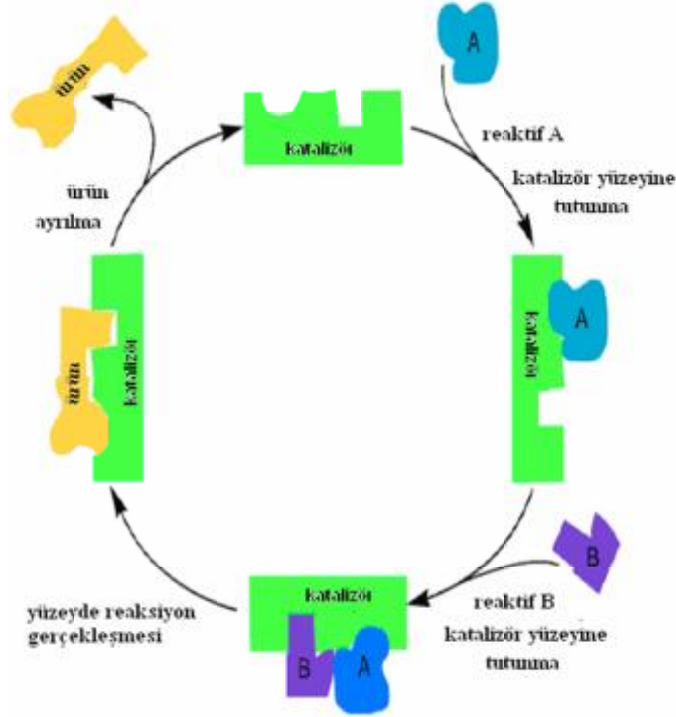
### 1.1.1. Heterojen Katalizör

Heterojen katalizleme, reaktör konfigürasyonundaki ve katalizörün geri kazanımındaki kolaylıktan dolayı sanayide kimyasal madde sentezlenmesinde kullanılan ve tercih edilen yöntemlerden bir tanesidir. Heterojen kataliz sisteminde, reaktant veya substratlar katalizörün yüzeyine geçici olarak adsorbe olmaktadır. Heterojen katalizlemede katalizör reaktantlardan farklı bir fazda bulunur ve bu sayede reaksiyon sonunda kolaylıkla ayrılabilir. Ancak reaksiyon koşullarının oldukça zor olması (yüksek sıcaklık ve basınç gibi) ve katalizörün seçiciliğinin düşük olması önemli dezavantajlarındandır.

Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metal oksitleri ve asitlerdir. Metal katalizör olarak Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag ve Cu metalleri kullanılmaktadır. Metalik katalizörlerin çoğunun d orbitalleri kısmen boş olduğundan tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla adsorplayabilmektedirler. En çok kullanılan metal oksit katalizörleri  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $V_2O_5$ , ZnO, NiO ve  $Fe_2O_3$ , asit katalizörleri ise  $H_3PO_4$  ve  $H_2SO_4$  bileşikleridir. Katalizörlerin çalışma mekanizması günümüzde de tam olarak bilinmemekle beraber katalizörlerin çalışması genel ve basit olarak Şekil 1.1.'de görüldüğü gibi şu basamaklardan yürüdüğü ileri sürülmektedir:

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

- Ürün moleküllerinin yüzeyden ayrılması.



Şekil 1.1. Basit katalitik dönüşüm şeması

### 1.1.2. Homojen Katalizör

Homojen kataliz sisteminde kullanılan katalizörler moleküler yapıdadırlar. Reaktantlar katalizöre koordine olup çeşitli basamaklardan geçerek katalizörden ayrılır ve ürüne dönüşürler. Homojen katalizlemede katalizörlere bağlanan ligandların modifikasyonu ile seçicilik özellikleri artırılabilir veya istenilen farklı özellikler kazandırılabilir. Bu amaçla çok sayıda ligand sentezlenmiştir. Homojen kataliz reaksiyonlarında, reaktant ve katalizörün her ikisinde aynı fazda bulunur. Homojen katalizleme, daha uygun reaksiyon ortamlarında gerçekleşmesi ve seçiciliğin yüksek olması gibi avantajlarının yanında, pahalı katalizörlerin geri kazanım zorluğu vardır. Homojen katalizörlerin çoğu termal olarak hassas maddelerdir. Genellikle 150°C'nin üzerinde bozunurlar. Ürünleri katalizörden ayırmak için uygulanan indirgenmiş basınçta destilasyon işlemi pahalı katalizörlerin bozunmasına neden olduğu için ayırma problemine çözüm olamamaktadır. Kromatografi ve ekstraksiyon gibi ayırma metodları da katalizörün geri kazanımı

yerine kaybına neden olduğu için tercih edilmemektedir. Ürünlerin reaktantlardan ayrılma gücü ve genellikle toksik etkiye sahip organik çözücülerin kullanılması, homojen katalizin diğer dezavantajlarından biridir.

## 1.2. Heterojen ve Homojen Katalizör Sistemlerinin Karşılaştırılması

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 aydınlatılması kolay değildir ve reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi çok zordur (Spessard and Miessler, 1997). Heterojen katalizlenmiş bir çok 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 yada çözelti fazında bulunan tepkenlerin katalizör yüzeyine tutunmalarıdır. Ancak yüzeydeki atomların hepsi katalizör görevi göremezler. Bu görevi yapan bölgelere etkin bölgeler denir. Temelde heterojen kataliz; tepkenlerin adsorplanıp yüzeye yayılması, etkin bölgede tepkime ve adsorplanmış ürünlerin oluşarak katalizör yüzeyinden uzaklaşması basamaklarından oluşur (Petrucci ve Harwood, 1995).

Homojen katalizörler 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 ve Miessler, 1997; Crabtree, 1990). Sanayide yüksek seçiciliği olan homojen katalizörlerin geliştirilmesine ilgi duyulması sürpriz değildir. Amaca uygun olarak yapılandırılmış katalizör molekülleri, tepkimelere yüksek bir seçicilik kazandırabilir. Bu nedenle homojen katalizör sistemleri,

Çizelge 1.1. Homojen ve heterojen katalizin kıyaslanması heterojen katalizörlere göre kullanılmaları ve çalışılmaları daha kolaydır (Miessler ve Tarr, 1999).

Özellik	Homojen Kataliz	Heterojen Kataliz
Aktivite	Yüksek	Değişken
Seçicilik	Yüksek	Değişken
Reaksiyon Koşulları	Yumuşak	Zor
Katalizörün ömrü	Değişken, kolayca zehirlenir	Uzun
Kararlılık	Kararsız olabilir	Çok kararlı
Katalizörün geri kazanımı	Güç ve pahalı	Kolay
Kullanılan atomlar	Bütün atomlar	Sadece yüzey atomları
Hazırlanması	Zor	Kolay
Çözücü sınırlaması	Yok	Var

Homojen katalizörlerin ve heterojen katalizörlerin üstünlüklerini bir arada toplayarak elde edilen katalizörler nano-boyuttaki katalizörlerdir. Nano-katalizörler; yüzey alanını genişleterek etkin noktaları arttırırken, katı desteğe tutturularak heterojen katalizörler gibi ortamdan kolaylıkla ayrılabilirler. Böylece daha ılımlı koşullarda, daha etkin ve geri kazanımı kolay katalizörler elde edilmiş olunur.

Nano-boyutta katalizörlerin elde edilmesinde karbon aerogel, silika aerogel, karbon siyahı, zeolit, alümina, aktif karbon, karbon nanotüp gibi destek materyalleri kullanılmaktadır. Bunların arasından aktif karbon, boyutunun küçük olması,

kimyasal kararlılığının ve yüzey alan hacim oranının yüksek olması nedeniyle en çok tercih edilen destek maddelerinden biridir.

### 1.3. 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:

- Katalizör reaksiyon ortamından süzülerek kolaylıkla uzaklaştırılabilir.
- Tekrar tekrar kullanılabilir. Bu özelliği ile atık oluşturmadıklarından çevre dostudurlar.
- Katalizörün geri kazanımı oldukça düşük maliyetli, çevre açısından duyarlı ve yüksek verimlidir.
- Kolay ve ucuz elde edilebilirler.
- Pahalı ve hazırlanması zaman alan katalizörler dikkate alındığında otomasyon ve sürekli akışkan reaktörlerde etkin olarak kullanılabilirler.
- Zehirli, zararlı ve patlayıcı reaktiflerin katı destek materyal üzerinde sabitlenmesiyle bu etkilerinin en aza indirgenmesi mümkündür.
- Katı destek üzerinde tutulan reaktifler farklı reaksiyon verirler, bu yüzden gerçekleşen reaksiyonlar oldukça seçicidir ve reaksiyonları kontrol edebilme olanağı sağlar.

**Dezavantajlar:**

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

**1.4. Destekli Metal Katalizör Hazırlanmasında Kullanılan Destek Materyalleri**

Katalizörler günümüz kimya endüstrisi için hayati önem taşıyan maddelerdir. Öyle ki, katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen çok az sayıda kimyasal işlem mevcuttur (Roessler, 1996; Budzinski, 1997; Auer ve ark., 1998). Kullanılmakta olan bu katalizörler çeşitleri arasında destekli katalizörlerin daha ilgi görme sebebi küçük metalik partiküllerin dağılım oluşturması ve kararlı yapıda kalmasıdır. Destekli katalizörler kümelenmiş metal topluluğu ile karşılaştırıldıklarında daha çok sayıda katalitik olarak aktif metal atomuna elde etme imkanı sağlamaktadırlar. Değerli metal katalizörlerin özellikle de yüksek oranda metal yüklü olanların ekonomik kullanımındaki en önemli noktaları geri dönüşümleri, rafine edilebilmeleri ve metalin tekrar kullanılabilir şekilde geri elde edilebilmesidir. Bu prosedür destek materyalleri kullanımı ile kolaylaştırılır.

Destek metal katalizörlerin hazırlanmasında; silika aerogeller, alümina ( $Al_2O_3$ ), silika ( $SiO_2$ ), nafyon, karbon nanotüpler, karbon siyahı, mezo gözenekli karbon yapılar, zeolitler, kil, kum, aktif karbon, fiberler, selüloz, kitin, kitosan, iyon değiştirici reçineler ve titanyum dioksit ( $TiO_2$ ) gibi destek materyalleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif bir destek materyali; yüksek seçicilik, deneysel koşullar altında kimyasal kararlılık ve iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olmalıdır (Santos ve ark., 1996; Arakaki ve ark., 1999).

İdeal bir destek katısının en önemli özellikleri; düzenli bir yapıda olmaları, kontrollü ve etkin kapasiteye sahip olmaları, tanecik büyüklüğünün uygun olması,

ısısal kararlılığa sahip olmaları, fiziksel ve kimyasal kararlılığa sahip olmaları olarak sıralanabilir.

Karbon destek materyallerinin ise, kullanılmakta olan diğer destek maddelerine göre üstünlükleri şöyle sıralanabilir (Rodriguez-Reinoso, 1995; Serp ve Figueiredo, 2009):

- Karbon yüzeyler hem asidik hem de bazik ortamlara karşı dayanıklıdır.
- Yapıları yüksek sıcaklıklarda kararlı kalabilmektedir.
- Gözenek yapısı, uygulama için gerekli görülen gözenek boyut dağılımını elde etmek için uygun hale getirilebilir.
- Gözenekli karbon yapılar çeşitli makroskopik şekillerde hazırlanabilir. (Örneğin; granül, toz, pelet, monolit, fiber, disk vs.)
- Yapı yüzeyinin kimyasal özellikleri polarite ve hidrofobikliği kontrol etmek için modifiye edilebilir.
- Aktif bölge, kullanılmış katalizörden karbon desteği yakılıp uzaklaştırılarak geri kazanılabilir.
- Karbon destekler genellikle diğer klasik katalizör destek materyallerinden daha ucuzdur ve kolay temin edilebilir.

Karbon destekli değerli metal katalizörler başlıca sıvı faz hidrojenasyon, dehidrojenasyon ve oksidasyon reaksiyonlarında kullanılmaktadırlar.

#### **1.4.1. Aktif Karbon**

Özellikle geniş yüzey alanına sahip olması aktif karbonun birçok alanda, katı destekli katalizör eldesinde destek maddesi olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Aktif karbon kullanılarak yüklenen değerli metallerin dağılımı ve yüzeyin kimyasal yapısı kontrol altına alınabilir. Asidik ve bazik ortamlardaki kararlılığı ve üzerine yüklenmiş öncüllerin tekrar kullanılabilirliği aktif karbonu diğer destek maddelerinden üstün kılmaktadır. Birçok yöntemle elde edilebileceği gibi hazır

olarak temin etmek de hem kolay hem de maliyeti düşük bir yöntemdir (Aksoylu ve ark., 2001; Zhang ve ark., 2004).

İyi bir kimyasal endüstride çoğunlukla aktif karbon destekli değerli metaller katalizör olarak kullanılır. Çünkü bu tür sistemler, uygulamalarda ilginç özellikler göstermektedir. Aktif karbon, alümina ve silikanın tersine hem asidik hem de bazik ortamda kararlıdır. Silikanın yanı sıra alümina da yüksek pH'larda çözünür ve aynı zamanda düşük pH'dan etkilenir (Roisson, 1987; Stiles, 1987; Auer ve ark., 1998). Aktif karbon üzerindeki karboksil, anhidrit, fenolik, karbonil gibi oksijenli fonksiyonel gruplar asit karakteri derecesini belirler. Bu fonksiyonel gruplar metal katalizörler için tutunma bölgelerini oluşturur ve metal atomlarının adsorpsiyon, iyon-değişimi veya koordinasyon reaksiyonları gibi çeşitli mekanizmalarla destek üzerine adsorbe olmalarına yardımcı olur. Oksijen taşıyan polar fonksiyonel grupların varlığı yüzeyin hidrofiliğini artırarak çeşitli solventler içerisinde karbon materyalin dispersiyonunu sağlar.

Aktif karbon günümüzde halen uygun öncü maddeler kullanılarak kimyasal ve fiziksel aktivasyon şeklinde iki yolla elde edilmektedir. Kimyasal aktif karbon, ham maddenin 600-800<sup>0</sup>C arası bir sıcaklıkta eş zamanlı olarak karbonizasyon ve aktivasyonu ile elde edilmektedir. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> veya ZnCl<sub>2</sub> gibi bu proseste kullanılan aktifleştirme ajanları ham maddeye ısıtma başlamadan önce eklenir. Bu yolla talaştan aktif karbon yapılmaktadır. Fiziksel aktif karbon, ön-karbonizasyon işlemi uygulanmış bir materyalden, yani karbonlu bir öncü maddenin 600-800<sup>0</sup>C sıcaklıkta havasız ortamda termal ayrışması ile elde edilen bir materyalden üretilmektedir (Günther, 1990; Auer ve ark., 1998). Aktivasyon basamağı genellikle 800-1100<sup>0</sup>C sıcaklık aralığında buhar veya CO<sub>2</sub> varlığında gerçekleştirilir. Odun, kömür, linyit, hindistan cevizi kabuğu ve bataklık kömürü aktif karbon yapımında kullanılan en önemli ham maddelerdir. Bunların dışında meyve çekirdekleri, sentetik polimerler veya petrol sanayisi artıkları da ham madde olarak kullanılabilir. Son ürünün gözenek boyutu ve yüzey alanı gibi özellikleri, öncü maddesinin ve aktivasyon ajanının yapısına, aktivasyon prosesinin koşullarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Saf su veya mineral asitlerle yıkama basamağı da özellikle kül içeriğini azaltmak amacıyla proseslerde yer alabilmektedir. Böyle bir yıkama işlemi,



özellikle aktif karbon katalizör destek materyali olarak kullanılacak ise, potansiyel katalizör zehirlerini ve gözenekleri tıkayabilecek materyalleri uzaklaştıracağı için önemlidir (Ehrburger, 1984; Auer ve ark., 1998). Buna ek olarak yüksek kül içeriği, kullanılmış katalizörden değerli metallerin geri eldesi prosesini etkileyebilmektedir (Degussa, 1996; Auer ve ark., 1998).

Özellikle geniş yüzey alanına sahip olması aktif karbonun birçok alanda, katı destekli katalizör eldesinde destek maddesi olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Aktif karbon kullanılarak yüklenen değerli metallerin dağılımı ve yüzeyin kimyasal yapısı kontrol altına alınabilir. Asidik ve bazik ortamlardaki kararlılığı ve üzerine yüklenmiş öncüllerin tekrar kullanılabilirliği aktif karbonu diğer destek maddelerinden üstün kılmaktadır. Birçok yöntemle elde edilebileceği gibi hazır olarak temin etmek de hem kolay hem de maliyeti düşük bir yöntemdir.

### **1.5. Karbon Destek Materyallerinin Bazı Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri**

Destek materyalinin görevi metalik partiküllerin en iyi şekilde dispersiyonunu ve stabilizasyonunu sağlamaktır. Bu şekilde yığın halde bulunan metal atomlarına kıyasla çok daha fazla miktarda katalitik olarak aktif metal atomları elde edilmiş olmaktadır. Bu durumda katalizör üreticileri ve kullanıcıları için en önemli parametreler porozite, gözenek boyut dağılımı ve yüzey alanıdır. Buna ek olarak toz veya granülü partikül büyüklüğü ve kül içeriği de önem taşımaktadır. Destek materyalinin yüzey kimyası ile birlikte tüm bu özellikler katalizörün performansını etkileyecektir.

Aktif karbon, elektron mikroskobu kullanılarak gözlendiğinde morfolojik yapısının büyük oranda üretiminde kullanılan ham madde tarafından belirlendiği görülmüştür. Odun, bataklık kömürü ve hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbon, son ürün doğal başlangıç maddesini yansıttığı için, kolaylıkla tanınır. Bunun dışında ham maddenin yapısı ve partikül boyut dağılımı aynı zamanda aktif karbonun filtrasyon davranışını da etkiler. Aktif karbonun üretimi sırasında sabit bir partikül boyut dağılımı sağlayabilmek için aşınma direnci mümkün olduğunca yüksek olmalıdır. Aksi takdirde, özellikle de katalizör geri kazanılıp birkaç kez

kullanıldığında, büyük miktarda çok ince partiküller meydana gelecektir ve filtrasyon problemleri ortaya çıkacaktır. Partikül boyut dağılımı aynı zamanda katalitik performans üzerinde de etkilidir. Partikül boyutunun azalmasıyla birlikte katının geometrik yüzey alanındaki artış katalitik aktiveyi de arttıracaktır. Bu nedenle aktiviteyi ve filtre edilebilirliği ideal hale getirmek için uygun partikül boyutu belirlenmelidir. Gözenek hacmi 1,5 ml/g'ın altında aktif karbonlar ticari olarak satılmaktadır. Buna rağmen katalizör hazırlanmasında kullanılan materyaller spesifik olarak 0,9-1,3 ml/g gözenek hacmine sahiptirler (Auer ve ark., 1998).

Gözenek boyut dağılımı; sadece yüksek dispersiyonlu yükleme yapabilmek amacıyla ulaşılabilir yüzey alanını belirlediği için değil, aynı zamanda substrat moleküllerinin bu destekli, değerli metal partiküllere ulaşarak etkileşmesini sağlaması açısından da önemlidir. Yüksek gözenekli materyaller reaktantların katalitik olarak aktif merkezlerle daha kolay etkileşmesini sağlar ve böylece katalitik aktivite de artmış olur. Diğer yandan bu materyaller zehirlenmeye karşı oldukça duyarlıdır ve katalitik zehir kolaylıkla gözeneklere girip metal partiküllere ulaşabilmektedir.

Spesifik yüzey alanı katı materyalin gözenek yapısı ile bağlantılıdır. Örneğin katalizör hazırlamada genellikle 800-1200 m<sup>2</sup>/g yüzey alanlı aktif karbon kullanılır. Aktif karbonun yüzey kimyası katalizör hazırlanmasını ve katalizörün performansını etkiler. Kimyasal özelliklerin çoğu destek materyalinin hazırlanması sırasında oksijenin karbon yüzeye bağlanmasından kaynaklanır. Karbon yüzey üzerinde, yüzey oksitleri halinde pek çok fonksiyonel grubun bulunması (karboksil grupları, fenolik gruplar, laktonik gruplar, eterik gruplar vs.) aktif karbonun asidik-bazik ve redoks özelliklerinin oluşmasına sebep olmaktadır (Auer ve ark., 1998).

## **1.6. 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 katalizörlerin elde edilmesinde 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 aerojel, karbon siyahı, aktif karbon, karbon nanotüp, alümina ve çeşitli organik-inorganik polimerler kullanılmaktadır. Geniş yüzey alanına sahip olmaları ve kolay elde edilebilmeleri bakımından özellikle de karbon içerikli malzemeler bu amaçla çok tercih edilir. Katı destekli nanopartikül sentezinde kullanılan yöntemler genel olarak üç başlık altında toplanır. Bu yöntemler;

1. Elektrokimyasal yükleme metodu
2. Kimyasal indirgemeyeyle yükleme metodu
3. Fiziksel metodlar olarak sınıflandırılır.

Elektrokimyasal yükleme metodunda, metal nano-partiküller, metal komplekslerinin elektronlar tarafından indirgenmesiyle elde edilir. En önemlisi, metal nano-partiküllerin büyüklüğü ve destek maddesinin yüzeyindeki dağılımı metal tuzunun konsantrasyonu, çeşitli elektrokimyasal yükleme parametreleri (çekirdekleşme potansiyeli ve yükleme süresi) değiştirilerek kontrol edilebilir. Fiziksel metodlar, püskürterek yükleme, iyon ve elektron ışınlarıyla yükleme ve buharlaştırarak yükleme olmak üzere üç çeşittir. Bu metodlar, metal nano-partikül hazırlamak için oldukça fazla kullanılmaktadır ve bu yöntemle mükemmel bir şekilde boyut kontrolü sağlanmaktadır. Bu yöntemle metal nano-partiküllerin hazırlanması başarılı bir şekilde yapılırsa da özel ve pahalı ekipmanlara ihtiyaç duyulması bu metodun dezavantajlarından (Erkey, 2009). Geliştirilen yükleme yöntemleri arasında kimyasal indirgemeyeyle yükleme metoduyla katı destekli nanopartikül üretiminde nano-partiküllerin yüklenmesi işlemi organik çözücü ve süper kritik çözücü olmak üzere iki farklı çözücü ortamında yapılabilmektedir (Dobrzanski, 2010).

Depozisyon için çoğunlukla kullanılan yöntemler;

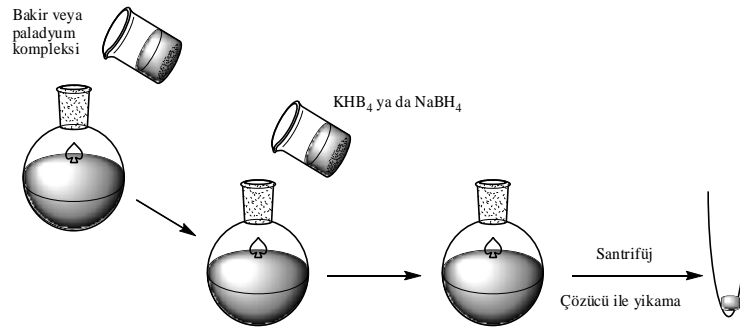
- Mikroemülsiyon yöntemi,
- İmpregnasyon yöntemi,

- Sol-jel yöntemi,
- Modifiye poliols indirgenmesi,
- Kimyasal buhar depozisyonu,
- Süper kritik CO<sub>2</sub> ile depozisyon,
- Depozisyon-çöktürme yöntemleri olarak sıralanabilir.

Bu tez kapsamında, organik çözücü ortamında kimyasal indirgeme ile iki farklı depozisyon yöntemi olan impregnasyon ve depozisyon-çöktürme yöntemleri kullanılarak aktif karbon destekli nano-partiküller elde edilmiştir.

### 1.7. 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 yüklenmesidir. İkincisi ise, destek yüzeyine nano-partiküllerin kimyasal indirgeme metodu ile doğrudan yüklenmesidir. Kimyasal indirgeme ile yükleme metodu, desteğin aktive edilmesi (bazı araştırmacılar aktifleştirilmesine 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<sub>4</sub>, sitrik asit, trifenil fosfin veya etilen glikol) indirgenmesi olmak üzere üç basamakta gerçekleştirilmektedir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Çözücü ortamında kimyasal indirgemeyle depozisyon işleminin şematik gösterimi

Katı destekli nano-partikül eldesinde kullanılan bu iki yükleme metodunun da avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Birinci 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 (depozisyonu) iki önemli avantajı vardır. Bu yöntem sayesinde nano-partiküllerin ve desteğin yapısı korunurken, sonuç olarak son derece etkili ve iyi dağılmış nano-partiküller elde edilir.

### 1.6.1. İmpregnasyon Yöntemi

İmpregnasyon (emdirme, doyurma) ile katalizör hazırlanması; destek materyalinin, aktif bölgeleri oluşturacak olan öncüllerin çözeltisi ile muamelesi işlemi ile gerçekleştirilir. Bu yöntemde kuru impregnasyon ve yaş impregnasyon şeklinde iki farklı yaklaşım izlenebilmektedir. İlk yaklaşımda; destek materyali, öncül bileşiğin destek gözeneklerini doyuracak miktardaki çözeltisi ile damla damla ıslatılır. Destek materyali çözelti ile doyurulduğunda bulamaç kıvamını alır. Daha sonra bu bulamaç halindeki yapı çözücüyü uzaklaştırmak için kurutulur. Kurutma sonrası aktif bölgeleri oluşturacak öncül madde, destek yapısında gözenek duvarlarında çöker. İkinci yaklaşımda ise, destek materyalinin gözenek hacminden çok daha fazla miktarda çözelti kullanılır. Belli bir süre sonunda yapı bulamaç halini aldıktan sonra kalan çözelti buharlaştırılır veya yavaşça dökülerek katı kısımdan ayrılır. Yalnız bu uygulamada destek üzerinde kalan öncül madde miktarı bir ön çalışma yapılmaksızın kesin olarak bilinemez (Serp ve Figueiredo, 2009).

### 1.6.2. Depozisyon-Çöktürme Yöntemi

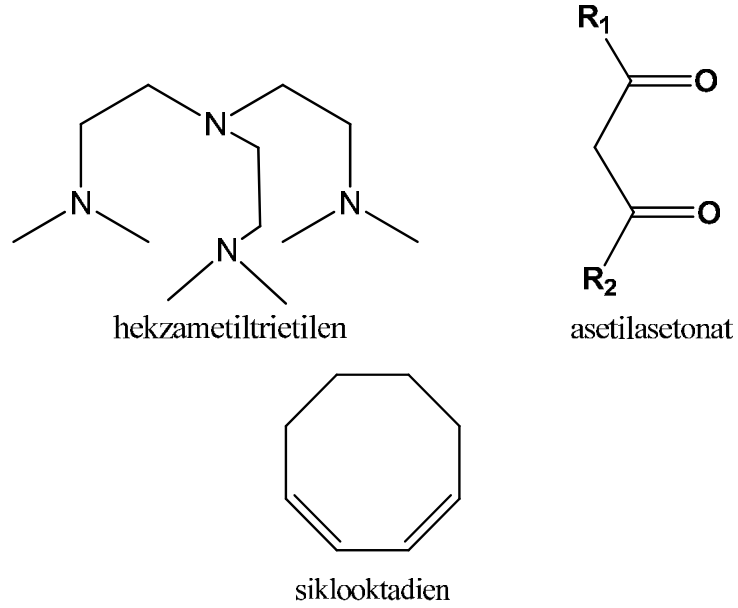
Bu yöntemde aktif bölge oluşturacak bileşenin çözeltideki öncül maddesi, destek materyali üzerine kurutma ya da adsorpsiyon yolu ile değil doğrudan kimyasal indirgeme ile yüklenir. Yöntemde destek materyalinin doyurulabileceği hacminden

daha fazla miktarda çözelti ve genellikle toz haline getirilmiş destek materyali kullanılır (Serp ve Figueiredo, 2009). Bu yöntem kullanılan indirgeyici ajana göre ikiye ayrılır; bunlardan birincisi ürenin hidrolizi veya amonyağın buharlaşmasıyla metallerin yavaşça çökmesini sağlayarak gerçekleşen homojen depozisyon-çöktürme yöntemi (HOM-DP) ve diğeri ise bazik ortamda metallerin birden çökmesini sağlayan heterojen depozisyon-çöktürme yöntemidir (HET-DP) (Huang, 2012).

### 1.7. Depozisyon İşleminde Kullanılan Öncüller

İmpregnasyon, mikroemülsiyon, depozisyon-çöktürme gibi organik çözücü ortamında kimyasal indirgemeye elde edilen nano-partiküllerde çoğunlukla geçiş metallerinin tuzları öncül olarak kullanılmaktadır. Genellikle klorür, nitrat, sülfat gibi tuzlar kullanılırken, öncüllerin depozisyon işlemlerinde tanecik boyutunu ve dağılımı önemli ölçüde etkilediği literatürlerde belirtilmiştir.

Süper kritik CO<sub>2</sub> çözücü ortamı ve kimyasal buhar depozisyonu gibi daha karmaşık depozisyon işlemlerinde kullanılan öncüller sınırlı sayıda olup kullanımları sınırlıdır. Bu öncüller; asetilasetonat, heksametiltriötilen, tetrametilenglikol dimetileter, tetrametil heptadionat, siklooktadien ve türevleri gibi ligandlarla hazırlanan metal kompleksleridir (Şekil 1.3). Ancak bu öncüllerin her metal için uygun olmamaları (Ni, W...gibi) araştırmacıları yeni öncüller bulmaya yönlendirmiştir.



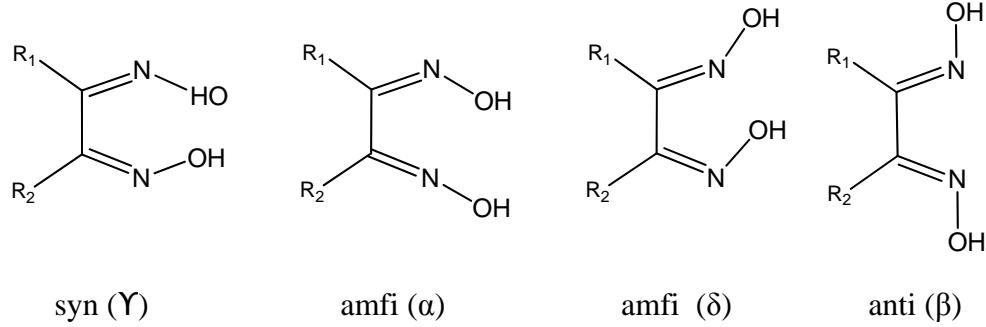
Şekil 1.3.  $scCO_2$  ve CVD için kullanılan metal öncül ligandları

Bu çalışmada; öncül büyüklüğünün dağılıma ve tanecik boyutuna olan etkisi incelenmek üzere yeni *vic*-dioksim türevi uzun zincirli florlu ve daha basit yapıları barındıran florsuz oksim türevi metal kompleksleri öncül olarak kullanılmıştır. Oksimlerin depozisyon işlemlerinde kullanılması daha önceki çalışmalarda pek karşılaşılmamıştır. Bu bakımdan tez kapsamındaki sentezlenen yeni *vic*-dioksim türevi metal komplekslerinin depozisyon işlemlerinde öncül olarak kullanılabilirlikleri ilk kez incelenmiştir.

### 1.8. Oksimler

En yaygın sentez yöntemi olarak; aldehit ve ketonların hidroksil amin ( $NH_2OH$ ) ile reaksiyonu sonucu oluşan, karbon-azot çifte bağı ve hidroksil grubu taşıyan bileşiklere ( $R-C=N-OH$ ), oksi-iminin kısaltmasıyla oksim adı verilir. (Singh ve ark., 1979; Migrdichian, 1957). Bileşikte iki oksim grubu mevcut ise bu yapılar dioksim denilmektedir. Bu iki oksim grubu komşu karbonlara bağlı yapılara; komşu (çevre) anlamına gelen vicinal ya da kısaca *vic*-dioksim adı verilmektedir. Oksimlerde  $-OH$  grubunun  $C=N$  etrafındaki pozisyonu geometrik izomeriye neden olmaktadır.  $C=N$  grubu etrafında dönme zorluğu nedeniyle de bu izomerlerin

birbirinden ayrılması mümkün olmaktadır. *Anti*- formu en kararlı kompleksleri oluştururken, *amfi*- formu en düşük kararlılıktaki kompleksleri oluştururlar. Buna karşılık *syn*- formu kompleks oluşumunda etkili değildir. Çünkü *syn*- formunda sterik engel söz konusudur. Oksim kimyasında, *syn*- ve *anti*- terimleri *cis*- ve *trans*- terimlerinin yerine kullanılmaktadır. Bu durumda aldoksimlerde *syn*- formunda, H atomu ve OH grubu aynı tarafta bulunurken; bu iki grup, ters taraflarda bulunduğu anda ise konfigürasyon *anti*- formuna dönüşmektedir.  $\alpha$ -Dioksimlerde ise bu ekler; OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak değişmektedir. *Vic*-dioksimlerde OH gruplarının birbirlerine olan pozisyonuna göre dört izomerik yapı söz konusudur (Nesmeyanov, 1976). Aşağıda sırasıyla *syn*-, *amphi*-, ve *anti*- formları verilmiştir (Şekil 1.4) (Kurtoğlu, 1999).



Şekil 1.4. *Vic*-dioksimlerin izomerleri

Genellikle *anti*- yapısındaki dioksimler, *amfi*- yapısındaki dioksimlere nazaran daha düşük enerjili yani daha karardır. Bu nedenle dioksimlerin *anti*- formunun erime noktası *amfi*- ve *syn*- formlarının erime noktalarından daha yüksektir.

### 1.8.1. Oksimlerin Özellikleri

Oksim bileşikleri genellikle renksizdirler ve termal olarak kararsız olduklarından bozunarak erirler. Suda çok az miktarda çözünürken; organik çözücülerde rahatlıkla çözünürler. Yapısında bulunan imin (C=N) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil grubundaki hidrojen atomundan dolayı da zayıf asidik özellik

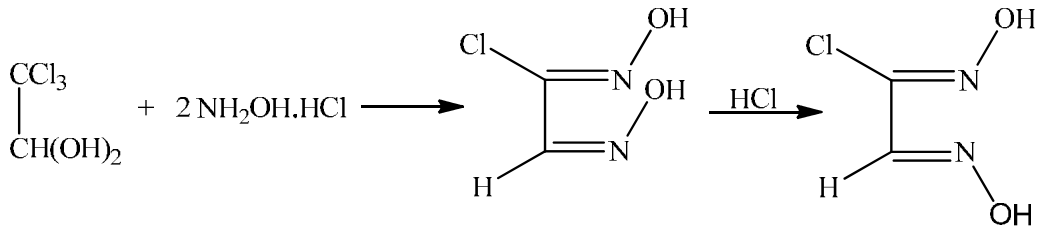


gösterirler, bu nedenle de amfoter madde sınıfına girerler ve çok kuvvetli asit ve bazlarla tuz oluştururlar (Singh ve ark., 1979).

Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel, tarımda, eczacılıkta, yakıt sanayinde, biyokimyada ve birçok alanda değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Oksim bileşikleri, şelat oluşturabilme, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme özelliklerine sahiptir. Bu özelliklerin yanında biyolojik ve fotokimyasal reaksiyonlarda gösterdikleri olağanüstü etkileri sayesinde geniş olarak tanınmakta ve değişen teknolojiye bağlı olarak yeni kullanım alanları bulunmaktadır.

### 1.8.2. Oksimlerin Sentezlenmesi

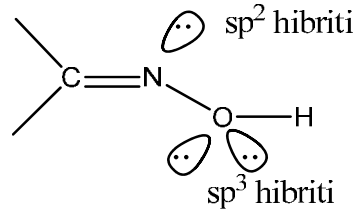
Oksimlerin sentezi ile ilgili değişik metodlar mevcuttur. Bu yöntemler; aldehit ve ketonların hidroksilamin ile tepkimesinden, hidroksilaminin kloralhidrat ile tepkimesinden, ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan, alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesinden, fulmunik asit ile friedel-crafts tipi reaksiyondan, disiyan-di-n-oksit katılması ve nitrosolama metodu olarak sıralanabilir. Bu çalışmadaki ligant sentezlerinde, hidroksilaminin kloralhidrat ile tepkimesi sonucu oluşan *amfi*-klor glioksimden yola çıkılmıştır. Elde edilen bu bileşiğin der.HCl ile reaksiyonundan *anti*-klor glioksim ve Cl<sub>2</sub> gazı ile reaksiyonundan *anti*-diklor glioksim elde edilir (Britzingen ve Titzman,1952). Bu bileşiklerin anilin bileşikleriyle reaksiyonundan ise istenilen oksim bileşikleri elde edilir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Hidroksilamin ve kloralhidrattan *amfi*- ve *anti*- klor glioksim eldesi

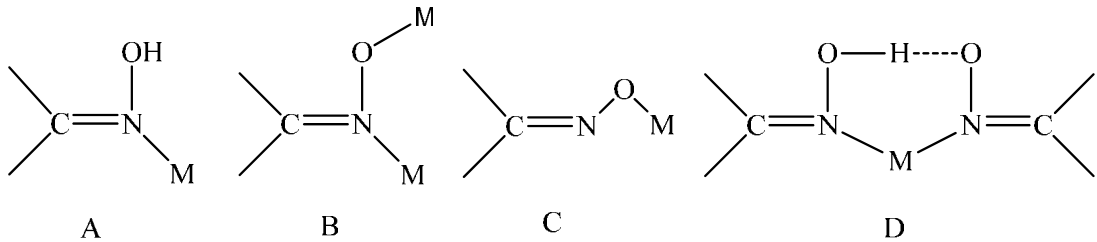
### 1.8.3. Oksimlerin Metal Kompleksleri

Oksimler organik karakterli ligandlar olup yapısında yer alan donör atomların oluşturduğu hibrit orbitalleri aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Şekil 1.6). Yapısında bulunan bir çift ortaklanmamış elektrona sahip azot atomu  $sp^2$ , iki çift ortaklanmamış elektrona sahip oksijen atomu  $sp^3$  hibrit orbitallerini kullanır. Bu nedenle oksimler, bu eşleşmemiş elektronları kullanır ve koordine kovalent bağ yaparak çeşitli şekillerde bağlanabilirler.



Şekil 1.6. Oksim ligantlarının donör atomlarının hibrit orbitalleri

Oksim ligandları özellikle de geçiş metallerine çeşitli şekillerde bağlanabilirler. Ancak genellikle azot atomu üzerinden bağlanma tercih edilir (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Mono oksimlerin metallere bağlanma şekilleri

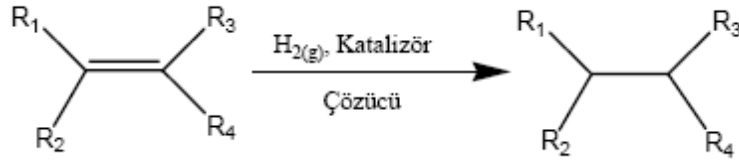
Oksimler metallerle geçiş metal iyonlarıyla ya oldukları gibi ya da konjuge bazları şeklinde tepkime verirler. (A) formunda oksim konjuge baz olarak davranmıştır. (D) durumunda oksim grubu bir kendi formunda bir de konjuge bazı şeklindedir. Tek hidrojen atomu da O-H--O köprüsünde paylaşılmış durumdadır. (B) ve (D) formları en çok bilinen şekillerdir (C) durumunda oksimat anyonu oksijen

üzerinden metale bağlanmıştır (Chakravorty, 1974). *Vic*- dioksim ligandlarının geçiş metal kompleksleri bazı faktörlerden dolayı daha kararlı olurlar. Bu faktörler;

- I. *Vic*- Dioksimlerin Fe(II), Co(II) ve Ni(II) kompleksleri düşük spinlidir.
- II. Metal/ligand oranı 1:2 olan komplekslerde molekülün daha kararlı olmasını sağlayan hidrojen köprüleri bulunmaktadır.
- III. Komplekslerin kararlılığı, geri bağlanma sayesinde daha da artmıştır.
- IV. Kare-düzlemsel yapıdaki; Fe(II), Co(II), Cu(II) ve Pd(II) komplekslerinde, tek dişli bir ligandın, z eksenini doğrultusunda, metal ile koordinasyona girmesi mümkün olmamaktadır.

### 1.9. 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).



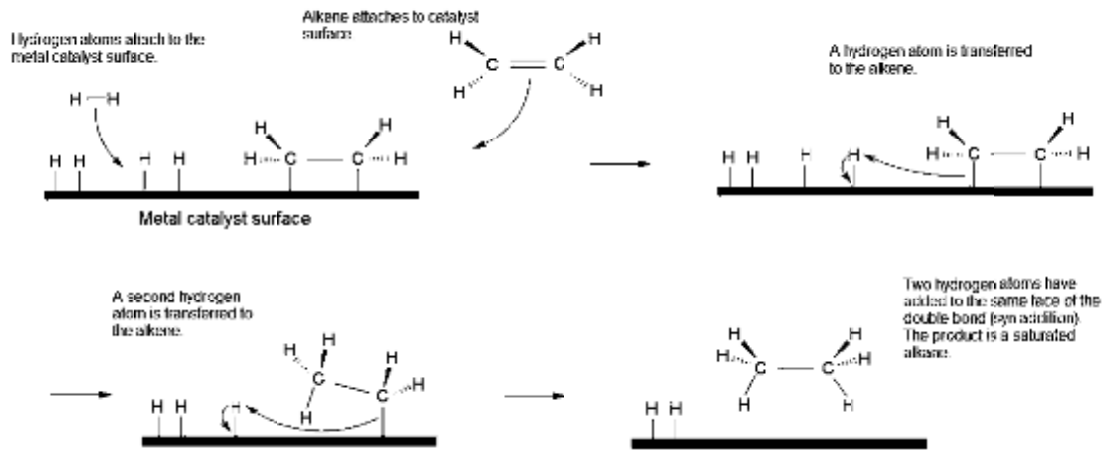
Şekil 1.8. Alkenlerin hidrojenasyon tepkimeleri

Alkan oluşturmak üzere bir alkene hidrojen katılması termodinamik yönden istemlidir. Örneğin etenin etana hidrojenasyonu için  $\Delta G = -101 \text{ kJmol}^{-1}$ 'dir. Fakat normal koşullarda ve katalizör yokluğunda bu tepkimenin hızı ihmal edilebilecek düzeydedir (Tunalı ve Ozkar, 2005).

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  $\square$
- iv. Araya girme  $\leftrightarrow$  Eliminasyon  $\square$
- v. Koordine liganda saldırı

Katı destekli katalizörlerde gerçekleşen hidrojenasyon mekanizması Şekil 1.9 'da gösterilmiştir.



Şekil 1.9. Katalitik hidrojenasyon mekanizması



## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

### 2.1. Oksim sentezi ile ilgili çalışmalar

Oksimler ile ilgili ilk çalışmaların 1890'lı yıllarda Alfred Werner tarafından yapılan doktora çalışmalarıyla başladığı bilinmektedir. Benzaldoksimle başlayan bu çalışmaları, Rus kimyacı Tschugaeff'in sentezlediği bis(dimetilglioksimate) nikel(II) bileşiği izlemiş ve bu çalışma o güne kadar yapılan en ciddi çalışma olmuştur. Sonraki yıllarda kompleks oluşumunda kullanılan metal ve gliksim türevlerinin sayısı hızla artmıştır.

Ponzio ve Baldracco (1930), kloralhidrat ve hidroksilaminin tepkimesinden monokloro gliksim sentezlemişlerdir. *Amfi*- formundaki gliksimi derişik hidroklorik asit kullanarak *anti*- formuna çevirmişlerdir.

Serin ve Bekaroğlu (1983), disiyan-di-N-oksit bileşimini kullanarak 1,3-difenil-2-tiyooksa-4,5-bis(hidroksimino)-imidazolin adlı yeni bir dioksim bileşimini 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.

Ahsen ve arkadaşları (1990), 2,3-Bis(hidroksimino)-1,4,7,11-tetratsiklotridekan (H<sub>2</sub>L) oksim ligandını, 1,9-dimerkapto-3,7-ditionan ve anti-diklorogliksimden elde ederek, Ni(II), Cu(II), Co(III) ile metal /ligand oranı 1:2 olan kompleksler sentezlemişlerdir. Ayrıca Cu(II) ve Pd(II) ile heterotrinükleer komplekslerin sentezini yapmışlardır.

Macit ve arkadaşları (2000), anti-klorgliksim ile 4-benzilpiperazin'in reaksiyonları sonucu 4-benzilpiperazingliksim'i sentezleyerek bu ligandın Ni(II) metal iyonu ile kompleksini elde etmişlerdir. Nikel kompleksinin sulu fazdan CCl<sub>4</sub> fazına ekstraksiyonuna pH'ın etkisini incelemişler ve kompleksin pH; 7.5–8.5 arasında tamamen ekstrakte olduğu sonucuna varmışlardır. Ligand ve Ni(II) kompleksinin yapılarını UV-görünür bölge, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve elementel analiz teknikleriyle aydınlatmışlardır.

Özcan ve arkadaşları (2001), *amfi*-, *anti*-glioksim ve 4-etilanilin kullanarak iki yeni süstitüe aminoglioksim, N-(4-etilfenil)-amino-*amfi*-glioksim[L<sub>1</sub>H<sub>2</sub>] ve N-(4-etilfenil)amino-*anti*-glioksim [L<sub>2</sub>H<sub>2</sub>], sentezlemişlerdir. Bu ligandların *amfi*- ve *anti*- izomerlerinin Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) komplekslerini sentezlemişler ve yapılarını FT-IR, elementel analiz, <sup>1</sup>H-NMR ve kütle spektroskopisiyle tayin etmişlerdir.

Yıldırım ve arkadaşları (2006), bu çalışmada 3,4- metilen dioksa fenil aminoglioksim ve N-(4-metil benzil)aminoglioksim ligandlarını ve bu ligandların Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup> ve Zn<sup>+2</sup> iyonları ile komplekslerini sentezleyerek yapılarını; elementel analiz, IR, UV-Vis, <sup>1</sup>H-NMR magnetik süseptibilite teknikleriyle aydınlatmışlardır.

Güzel ve arkadaşları (2007), bu çalışmada N,N'-bis(3- trifloro metilfenilamino)glioksim ve N,N'-bis(3,5-ditriFlorometilfenilamino) glioksim ligandlarının Ni(II) komplekslerini sentezlemişler ve yapılarını spektroskopik tekniklerle aydınlatmışlardır. Ayrıca elde edilen bu komplekslerin süper kritik karbondioksit içerisindeki çözünürlükleri incelemişlerdir.

Demetgül ve Serin (2008), *vic*-dioksim içeren yeni bir kitosan türevini sentezlemiştir. *Vic*-dioksim-kitosan (v-DOCS) elementel analiz, <sup>13</sup>C CP-MAS NMR spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. V-DOCS 'ın çözünürlük testlerini yapılmış ve asetik asidin sulu çözeltisinde çözünmediğini tespit edilmiştir. V-DOCS 'ın Co(II) ve Cu(II) komplekslerini sentezlemiş ve yapılarını FT-IR ve atomik absorpsiyon spektroskopisi(AAS) ile tayin etmişlerdir. Kitosan, v-DOCS ve v DOCS bakır(II) 'nin yüzey karakterizasyonlarını taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin termal davranışlarını ise TG-DTA ile analiz etmişlerdir.

## 2.2. Depozisyonda kullanılan öncüller ile ilgili çalışmalar

Man-Young Park ve arkadaşları (1998), bu çalışmada kimyasal buhar depozisyonu yönteminde yeni bir organometalik öncül olan (hekzafloroasetil asetonat )Cu(aliltrimetilsilan) ((hfac)Cu(ATMS)) kullanmışlardır. 60°C gibi düşük

bir sıcaklıkta bile depozisyon gerçekleşmiştir. Bakır film, 40-45°C öncül buhar sıcaklığında ve 60-170°C substrat sıcaklığında elde edilmiştir. Sonuç olarak 1.7-1.9 $\mu\Omega$  cm direncine sahip bakır film elde edilmiştir.

Blackburn ve arkadaşları (2000), Poliimid ve silisyum katı destek üzerine scCO<sub>2</sub> çözücü ortamında yüksek saflıkta paladyumun film depozisyonunu yapmıştır. Bu amaçla öncül olarak hekzafloroasetilasetonatın paladyum(II) kompleksini kullanılmışlardır. 40-80 ° C ve 100-140 bar arasında çalışılmıştır. II-2-metilalil(siklopentadienil)paladyum(II)'nin 60°C 'de CO<sub>2</sub> içerisinde 2 dakikadan daha az bir sürede hidrojenasyonu gerçekleştirilmiş ve 100-200nm kalınlıkta film elde edilmiştir.

Diaz-Aunon ve arkadaşları (2000), [PdCl<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] öncülünü ve iki farklı aktif karbon kullanarak impregnasyon yöntemi ile nanotaneçikler elde etmişlerdir. Kullandıkları aktif karbonların, siklohekzenin hidrojenasyon tepkimesi üzerindeki katalitik aktivitelerini nasıl etkilediklerini araştırmışlardır.

Cabanas ve arkadaşları (2002), asetil asetonat, hekzafloro asetilasetonat,  $\beta$ -diketonat, siklooktadien vb. ligandların bakır metal komplekslerini kullanarak yüksek basınçlı reaktörde süper kritik çözücü ortamında silikon içerikli substratlar üzerine bakır depozisyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu amaçla süper kritik CO<sub>2</sub> ve C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> çözücü ortamı kullanılmış ve 225°C ve 200 bar basınç altında deneyler gerçekleştirilmiş indirgeme ajanı olarak H<sub>2</sub> kullanmışlardır.

Corma ve arkadaşları (2005), tek duvarlı karbon nanotüp ve aktif karbona paladyum metalini depozite etmiş ve çeşitli reaksiyonlar üzerindeki katalitik etkinliklerine bakmışlardır. Depozisyon aşamasında öncül olarak paladyum (II) asetat tuzu ile paladyumun oksim türevi metal kompleksi kullanmışlardır. Elde edilen yapılar UV ve TEM ile analiz etmişlerdir.

Zhang ve arkadaşları (2005), süper kritik çözücü ortamında platinin çeşitli destek materyalleri üzerine depozisyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu amaçla; öncül olarak dimetil(1,5 siklooktadien)platin(II) kompleksini kullanmışlardır. Deney şartları olarak 80°C ve 27.6 MPa ScCO<sub>2</sub> çözücü ortamı tercih edilmiştir. İndirgemek için ısıtma prosesini uygulamışlardır. Sonuç olarak, 1.2-6.4 nm boyutlarında değişen nanopartiküller elde etmişlerdir.



Tran ve arkadaşları (2007), ince film tabaka oluşturmak için kullanılan kimyasal buhar depozisyon yöntemi için yeni bir öncül sentezlemiştir. Bu bileşik flor grubu içermeyen ve uçuculuğu yüksek olan yeni bir bakır(I) kompleksidir. 2-metil-3,5-hekzandion)Cu(I)(bis(trimetilsilil)asetilen) bileşiği, asit-baz reaksiyonu sonucu elde edilmiş ve karakterize etmişlerdir.

Willis ve arkadaşları (2007), demir, krom ve mangan metallerinin oksitlerini nanokristal oluşturmada çok amaçlı, kullanışlı ve toksik olmayan bir yöntem ile elde etmişlerdir. Nanokristal oluşturmada, asetilasetonat ve türevlerini öncül madde olarak kullanmışlardır. Elde ettikleri maddeleri elementel analiz, TEM ve XRD yöntemleri ile karakterize etmişlerdir.

Song ve arkadaşları (2010), kimyasal buhar depozisyonunda kullanılmak üzere yeni öncül sentezi yapmışlardır. Genellikle florlu bileşiklerin kullanıldığı bu yöntemde, flor içermeyen bakır (I)(N(1(dimetilvinilsiloksi)-1-metiletano)-2-imino-4-pentonat) bileşiğini sentezlemiş ve yapısını aydınlatmışlardır. Bu öncülün termal kararlılığının diğer öncüllere oranla daha iyi olduğu sonucuna varmışlardır.

Wang ve arkadaşları (2012), ince oksit filmlerin destek materyali olarak kullanıldığı çalışmalarında impregnasyon yöntemi ile nanopartiküller elde etmişlerdir. Depozisyon işlemi sırasında öncül olarak PdCl<sub>2</sub> tuzunu öncül olarak kullanmışlardır. Elde ettikleri yapıları, STM ve XPS yöntemleri ile aydınlatmışlardır.

### 2.3. Depozisyon-çöktürme ve impregnasyon ile ilgili çalışmalar

Zhang ve arkadaşları (2010), bu çalışmada iyi dağılmış nanopartiküller elde etmek amacıyla indirgeme ajanı olarak potasyum borhidrürün kullanıldığı kimyasal indirgeme metodunu kullanmışlardır. Girenlerin oranının, CuSO<sub>4</sub>'ın derişiminin, reaksiyon sıcaklığının ve seyreltme ajanının; ürün boyutuna, dağılıma ve dönüşüm oranlarına olan etkilerini incelemiştir. Bakır nanopartiküllerinin morfolojisi SEM ile incelenmiştir. Sonuç olarak; KBH<sub>4</sub>-CuSO<sub>4</sub> mol oranının 0.75 (3:4), CuSO<sub>4</sub> derişiminin 0.4M, reaksiyon sıcaklığının 30°C ve seyreltici ajanın n-butanol olduğu şartlar ideal şartlar olarak tespit etmişlerdir. Nano partiküllerin tanecik boyutu ise 100 nm olarak tespit etmişlerdir.

Morales-Acosta ve arkadaşları (2010), Pd-Co ve Pd katalizörlerini düşük sıcaklıkta, çok duvarlı karbon nanotüp destek materyalini ve impregnasyon yöntemini kullanarak elde etmişlerdir. Tüm katalizörler yüksek dağılım göstermiş ve boyutları yaklaşık 4 nm olarak ölçülmüştür. Morfoloji ve yapıları TEM, SEM/EDX, XRD ve elektrokimyasal ölçümlerle aydınlatılmıştır. Elde edilen bu katalizörlerin elektrokatalitik aktiviteleri formik asidin oksidasyon tepkimesi üzerinde denemişlerdir.

Meryemoglu ve arkadaşları (2012), bu çalışmada süper kritik karbondioksit ortamında yükleme ( $\text{ScCO}_2$ ) ve impregnasyon yöntemi ile aktif karbon destekli Pt katalizörleri elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu katalizörleri biyokütle türevi bileşiklerden hidrojen gazı üretimi için kullanmışlardır.  $\text{NaBH}_4$  ve ardından termal indirgemeyle çift indirgeme uygulanan katalizörler, tek indirgeme uygulanan katalizörlere göre daha iyi etkinlik göstermişlerdir.

Huang ve arkadaşları (2012),  $\text{Cu/SiO}_2$  katalizörlerini homojen depozisyon-çöktürme (Hom-DP) ve heterojen depozisyon-çöktürme (Het-DP) yöntemlerini kullanarak hazırlamışlardır. Bu çalışmada, kullanılan çöktürücü ajanın katalizörün yapısını nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Hom-DP yöntemi kullanılarak, yani çöktürücü ajan olarak üre kullanıldığında, yüzey alanı daha geniş, iyi dağılım gösteren ve daha küçük partikül boyutlarına sahip yapılar elde edilirken Het-DP yönteminde ise tam tersi sonuçlar elde etmişlerdir. Ancak katalizörlerin katalitik etkinliklerine bakıldığında beklenenin aksine Het-DP yöntemi ile elde edilen katalizörlerin aktivitelerini daha yüksek bulmuşlardır.

Koo ve arkadaşları (2014), farklı pH'lara sahip öncül çözeltileri ile depozisyon-çöktürme yöntemini kullanarak çok iyi dağılmış Pt/  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizörlerini hazırlamışlardır. %5'lik NaOH çözeltisi ile pH aralığı 6.5 ile 9.5 arasında değişecek şekilde ayarlamışlardır. Öncül çözeltisinin pH'ı 7.5 değerini geçtiğinde, metal dağılımının azaldığını ve Pt partikül boyutlarının arttığını gözlemlemişlerdir. İmpregnasyon yöntemiyle hazırlanan katalizöre oranla, bu yöntemle hazırlanan katalizörler  $150^\circ\text{C}$  altında iyi katalitik etkinlik göstermişlerdir.

Xiong ve arkadaşları (2014), bu çalışmalarında karbon siyahı ve karbon nanotüpler üzerine niobyum partiküllerini hem impregnasyon hem de depozisyon-

çöktürme yöntemi ile yüklemişlerdir. Bu iki yöntemle sentezlenen katalizörlerin sulu fazdaki hidrotermal kararlılıkları karşılaştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, depozisyon-çöktürme yöntemi ile elde edilen katalizörler hem hidrotermal açıdan daha kararlı hem de katalitik etkinlikleri daha yüksek bulmuşlardır.

#### 2.4. Aktif karbon ile ilgili çalışmalar

Zhang ve arkadaşları (1998), aktif karbon destekli Ni katalizörlerini impregnasyon yöntemi ile sentezlemişlerdir. Elde edilen katalizörlerin etkinlikleri, antrasenin hidrojenasyon tepkimesi üzerinde incelemişlerdir. Farklı hidrojen kaynakları kullanılan tepkimelerde, sadece aktif karbonun etkinliği bazı denemelerde daha yüksek olduğu sonucuna varmışlardır.

Zhang ve arkadaşları (2004), 1-hekzenin düşük basınç hidroformilleme reaksiyonunda aktif karbon destekli çeşitli geçiş metallerinin katalizör etkisi incelemişlerdir. Rh, Pd, Ru ve Pt metallere Rh en iyi sonucu vermiştir. Rh/AC katalizörünün farklı koşullardaki etkinliklerine bakmışlar ve en ideal koşulları belirlemişlerdir.

Corma ve arkadaşları (2005), tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve aktif karbon destekli paladyum kompleksleri sentezlemiş ve bu katalizörlerin Heck, Suzuki ve seçimli hidrojenasyon tepkimelerindeki katalitik etkinliklerine bakmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre; SWCNT destekli katalizörler Heck ve Suzuki tepkimelerinde daha etkinken; aktif karbon destekli Pd katalizörleri ise hidrojenasyon tepkimesinde daha aktiftir.

Srebowata ve arkadaşları (2011), impregnasyon yöntemi ile çeşitli oranlarda Pd/Cu metal bileşenleri içeren aktif karbon destekli katalizörler sentezlemişlerdir. Yapıları; TPR, TPD, XRD ve XPS gibi farklı analiz yöntemleriyle aydınlatmışlardır. Sentezlenen bu katalizörlerin etkinlikleri 1,2 dikloroetanın deklorlama tepkimesinde incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre; tüm katalizörler akışa karşı aynı zaman direncini göstermişlerdir, Pd/C ve paladyumca zengin Pd/Cu bimetalik kompleksler tepkime sonunda da başlangıçtaki etkinliklerini

koruyabilmişlerdir, bakırca zengin bimetalik kompleksler ise ürün olarak etene yüksek seçicilik göstermişlerdir.

### 2.5. Hidrojenasyon ile ilgili çalışmalar

Kiraly ve arkadaşları (2001), hidrojenasyon tepkimelerinde katalitik prob elde etmek için zıt yüklü anyonik ve katyonik kil üzerine paladyum metalinin depozisyonunu gerçekleştirmişler. Bu amaçla paladyum (II) asetilasetonatın anyonik dodekilsülfat ve katyonik miristil trimetil amonyum bromür üzerine depozisyonunu incelemişlerdir. Elde ettikleri Pd nano partiküllerin boyutunun 2-3nm olarak tespit etmişlerdir. Elde ettikleri madde ile bazı olefinlerin hidrojenasyonunu gerçekleştirmişler.

Cabiac ve arkadaşları (2007), desteğin yapısını bozmadan, daha geniş yüzey alanına sahip aktif karbon çeşitleri elde etmişlerdir. Bu yapıları kullanarak Pd katalizörleri sentezlemiş ve bu katalizörlerin sinnamaldehitin hidrojenasyon tepkimesindeki etkinliklerine bakmışlardır. Sonuçlara göre yeni elde ettikleri katalizörlerin aktivitelerinin, daha önceden denenilen katalizörlerin aktivitelerinden çok daha fazla olduğu sonucuna varmışlardır.

Yılmaz ve arkadaşları (2010), perflor grubu içeren çeşitli ligandların Pd(II) komplekslerini sentezlemiş ve yapılarını aydınlatmışlardır. Sentezlenen bu homojen katalizörlerin süper kritik karbon dioksit ortamında ve organik çözücü ortamında stirenin hidrojenasyonu tepkimesi üzerindeki katalitik etkinliklerini incelemişlerdir. Hidrojenasyon tepkimesine çözücü ortamının, sıcaklığın ve hidrojen basıncının etkilerini araştırmışlardır.

Jung-Chen ve arkadaşları (2012), bu çalışmada polidimetilsiloksan destek materyaline tutturulmuş Pd nanotaneceklerini sentezlemişlerdir. Bu katalizörlerin süper kritik karbon dioksit ortamındaki çeşitli aromatik bileşiklerin hidrojenasyon tepkimeleri üzerindeki katalitik etkinliklerini incelemişlerdir. Elde edilen katalizörlerle, bir saatten az sürede, 200 atm CO<sub>2</sub> basıncında, 10 atm H<sub>2</sub> basıncında ve 313 K sıcaklığında %99 etkinlik gösteren sonuçlara ulaşmışlardır.



### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3. 1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

- 3-(heptadekafloro oktil) anilin ( $C_{14}H_6F_{17}N$ ),
- 4-(heptadekafloro oktil) anilin ( $C_{14}H_6F_{17}N$ ),
- Difenil glioksim ( $C_{14}H_{12}N_2O_2$ ),
- 1,2 sikloheksandion dioksim ( $C_6H_{10}N_2O_2$ ),
- Hidroksilamin hidroklorür ( $NH_2.HCl$ ),
- Kloral hidrat ( $CCl_3CH(OH)_2$ ),
- Paladyum klorür ( $PdCl_2$ ),
- Bakır (II) asetat mono hidrat ( $Cu(C_2H_3O_2)_2.H_2O$ ),
- Potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ),
- Sodyum hidroksit ( $NaOH$ ),
- Sodyum asetat ( $NaC_2H_3O_2$ ),
- Sodyum karbonat ( $Na_2CO_3$ ),
- Magnezyum sülfat ( $MgSO_4$ ),
- Aktif karbon,
- Stiren ( $C_8H_8$ ),
- Etanol ( $C_2H_5OH$ ),
- Tetrahidrofuran ( $C_4H_8O$ ),
- Dietileter ( $C_4H_{10}O$ ),
- Sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ),
- Hidroklorik asit ( $HCl$ ),
- Azot gazı ( $N_2$ ),
- Hidrojen gazı ( $H_2$ ).

**3.1.2. Kullanılan Cihazlar**

- Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FT-IR)
- Elementel Analiz
- Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (<sup>1</sup>H NMR)
- Taramalı Elektron Mikroskobu- Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (SEM-EDX)
- Tek Kristal X-ray Difraktometresi (XRD)
- Gaz Kromatografisi (GC)
- Manyetik Suseptibilite Cihazı
- Batch Tipi Yüksek Basınç Reaktörü (100 mL)
- Şırınga Tipi Yüksek Basınç Pompası
- Erime Noktası Tayin Cihazı
- pH-metre Cihazı
- Manyetik Karıştırıcılı Isıtıcı
- Etüv
- Schelenk Düzeneği
- Elektronik Teraziler
- Vakum Desikatörü
- Mekanik Karıştırıcı

### 3.2. Metod

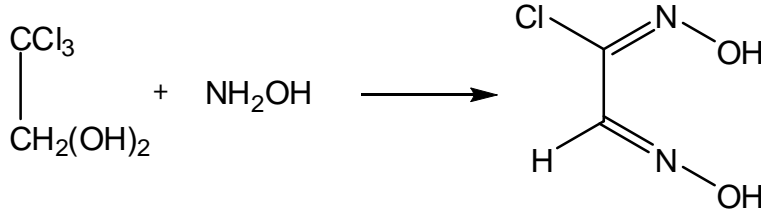
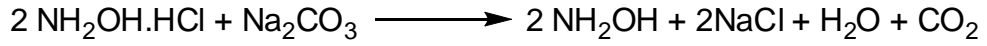
Bu çalışmada 3-(heptadekafloro oktil) anilin, 4-(heptadekafloro oktil) anilinin dioksim ligandları sentezlenerek, elde edilen ligandların bakır(II) ve paladyum(II) kompleksleri hazırlanmıştır. Aynı şekilde hazır alınan 1,2 sikloheksandion dioksim ve difenil glioksimin de bakır(II) ve paladyum(II) kompleksleri hazırlanmıştır. Elde edilen kompleksler, aktif karbon üzerinde iki farklı depozisyon yöntemi için öncül olarak kullanılmıştır. Bu yöntemler; kimyasal çözücü ortamında impregnasyon yöntemi ve depozisyon-çöktürme yöntemleridir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları; FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, elementel analiz, manyetik süsseptibilite, yöntemleriyle belirlenmiştir. Depozisyon işlemi sonrası ise yapılar; XRD ve SEM-EDX yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Son olarak elde edilen katalizörlerin etkinlikleri stirenin hidrojenasyonu tepkimesinde test edilmiş ve ürün miktarı GC' de belirlenmiştir.

#### 3.2.1. Ligand Sentezi

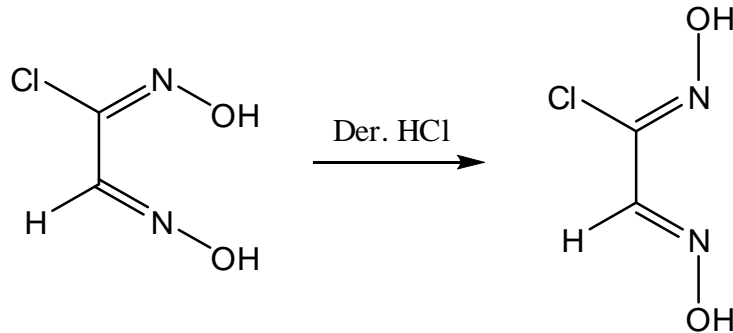
##### 3.2.1.1. *Anti-monokloro glioksim Sentezi*

0.3 mol (49.65g) kloral hidrat maddesi, 0.5 mol (47.7g) sodyum karbonat ve 0.9 mol (68.45g) hidroksilamin hidroklorür içeren bir çözeltiye eklenerek bir gece kendi halinde bırakılmıştır. Buz-tuz karışımıyla soğutulan çözeltiye 54 g NaOH' in 100 mL sudaki çözeltisi damla damla çözelti sıcaklığı -5 °C'yi geçmeyecek şekilde ilave edilmiştir. Sarımsı renk gözlemlendiğinde çözeltiye yavaş yavaş 32 mL, % 98'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ilave edilmiştir. Çözelti süzülüp kurutulduktan sonra eterle klor *amfi*-glioksim alınmış ve eter fazı uçurulmuştur. Kristaller vakumda kurutulmuş ve işlemler sonucunda *amfi*-monokloroglioksim elde edilmiştir (Şekil 3.1). Kurutulup toz hale getirilen *amfi*-monokloroglioksim az miktarda (maksimum 10 mL) derişik hidroklorik asitle ezilerek *anti* izomerine çevrilmiştir (Ponzio ve Baldracco, 1930) (Şekil 3.2).



Şekil 3.1. *Amfi-monokloro gliksim eldesi* tepkimesi

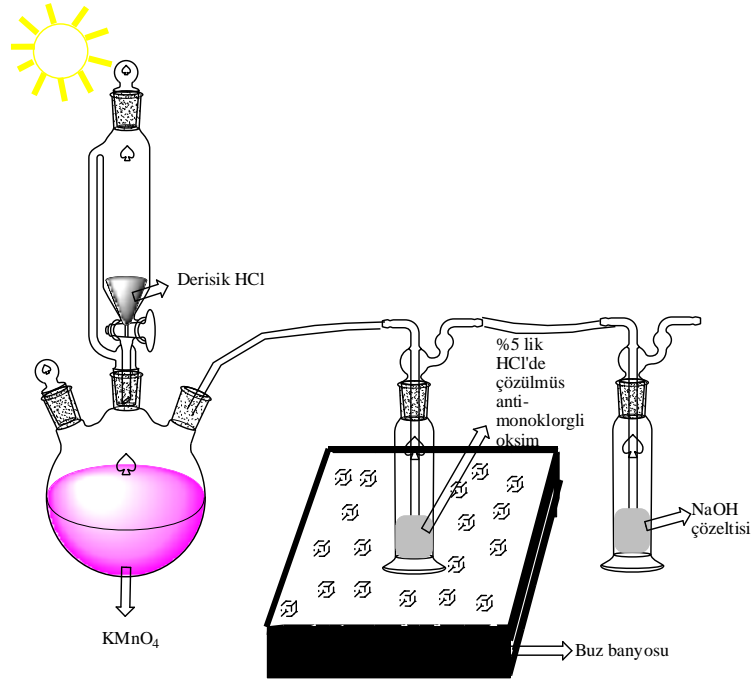
% verim	: % 38
Renk	: Beyaz kristal
Erime noktası	: 152°C
Kapalı formül	: C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
MA	: 122,51g mol <sup>-1</sup>

Şekil 3.2. *Anti-monokloro gliksim eldesi* tepkimesi

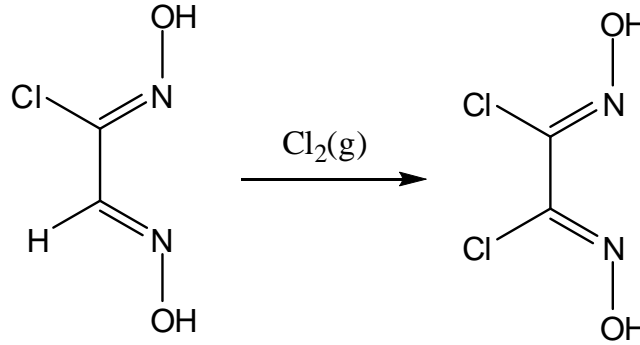
% Verim	: %99,9
Renk	: Sarı
Erime noktası	: 162°C
Kapalı formül	: C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
M.A.	: 122,51g mol <sup>-1</sup>
Elementel analiz (bulunan )	: C, 15.55; H, 2.88; N,19.75
Elementel analiz (teorik)	: C, 19.61; H, 2.47; N,22.87
IR (mmax/cm <sup>-1</sup> )	: 3300-3000 (O-H), 1615 (C=N), 1399 (N-O), 1216 (C-H), 969 (C-C), 741 (C-Cl ) (Ek 1)

### 3.2.1.2. Anti-dikloro gliksim Sentezi

Diklorlama işlemi literatürde belirtildiği gibi gerçekleştirilmiştir (Britzingen ve Titzman,1952). 0,06 mol (7,5g) *anti*-monokloro gliksim alınmış ve 200 ml %5 lik HCl'de düşük sıcaklıkta ısıtılarak çözülmüştür. Hazırlanan bu çözelti yıkama şişesine konmuş ve tuz-buz banyosuna yerleştirilmiştir. Üç boyunlu bir balona 25g  $KMnO_4$  eklenmiş ve içerisine derişik HCl eklenilmiş damlatma hunisinin musluğu yavaşça açılmıştır. Balonun bir boynu damlatma hunisine, bir boynu hortum ile yıkama şişesine bağlanmış olmalı ve diğer boynunun ise ağzı kapalı olmalıdır. Yıkama şişesinden çıkan klor gazı ise içerisinde NaOH çözeltisi bulunan bir tuzğa aktarılmıştır. Bütün bu işlemler güneş ışığı altında, açık havada gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3). Yaklaşık 1,5 saat sonunda ürün oluşmaya başlamıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, ürün soğuk bir şekilde vakumda süzölmüş ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakılmıştır (Şekil 3.4).



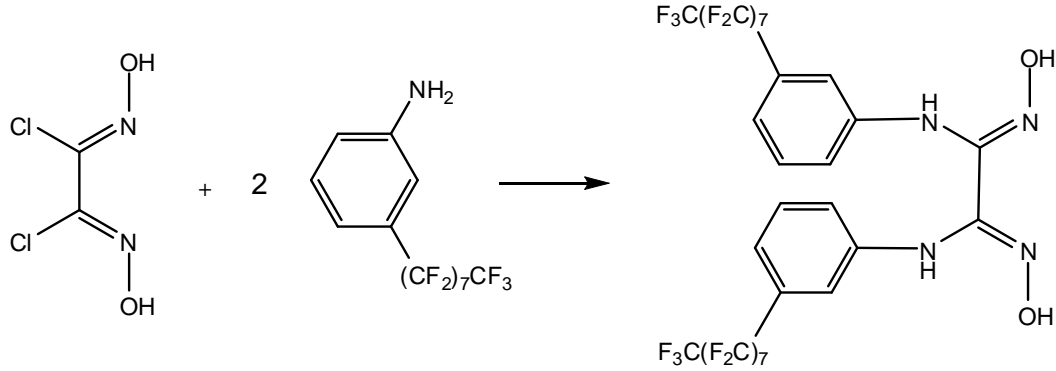
Şekil 3.3. *Anti*-dikloro gliksim eldesi şeması

Şekil 3.4. *Anti*-dikloro glioksim eldesi tepkimesi

% verim	: % 50
Renk	: Krem rengi
Erime noktası	: 216°C
Kapalı formül	: C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
M.A.	: 157 g mol <sup>-1</sup>
Elementel analiz (bulunan )	: C, 14.23; H, 1.22; N,16.13
Elementel analiz (teorik)	: C, 15.30; H, 1.28; N,17.85
IR (mmax/cm <sup>-1</sup> )	: 3300-3100 (O-H), 1619 (C=N), 1408 (N-O), 998 (C-C), 664 (C-Cl) (Ek 2)
<sup>1</sup> H NMR (DMSO), δ ppm	: 13.12 (s, 2H, -OH) (Ek 13)

### 3.2.1.3. 1,2 bis [3-(heptadekafloorktil)anilin]-*vic*-dioksim Sentezi (HL<sub>1</sub>)

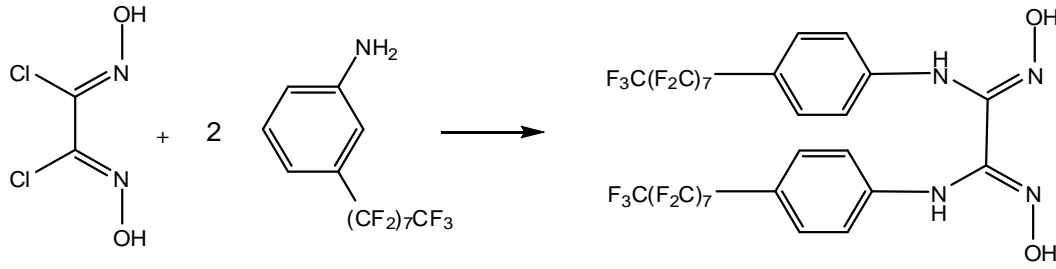
*Anti*-dikloro glioksim (0.1479g, 0.94 mmol) 5mL etanolde çözülmüş ve 5mL etanolde çözülmüş olan 3-(heptadekafloorktil) anilin (1.0518g, 2.05 mmol) çözültisi üzerine eklenmiştir. Sıcaklığı -10°C de kalacak şekilde karıştırılmıştır. Tepkime sonunda pH 4 olarak tespit edilmiştir. 0,1M NaOH çözültisi ile pH 6 ya ayarlanmış ve oluşan karışım bir gece buzdolabında bekletilmiştir. Ertesi gün; karışım su banyosunda, azot gazı varlığında çözücüsü minimum kalacak şekilde kaynatılmış ve oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılmıştır. Oluşan sarımsı kristaller süzülerek ayrılmış ve vakum desikatöründe kurutulmuştur (Şekil 3.5).

Şekil 3.5. HL<sub>1</sub> eldesi tepkimesi

% Verim	: % 70
Renk	: Sarı
Kapalı formül	: C <sub>30</sub> H <sub>12</sub> F <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
M.A.	: 1106,4 g mol <sup>-1</sup>
Erime noktası	: 245 °C
Elementel analiz (bulunan)	: C, 31.67; H, 1.06; N,4.82
Elementel analiz (teorik)	: C, 32.57; H, 1.09; N,5.06
IR (mmax/cm <sup>-1</sup> )	: 3348 (O-H), 1624 (C=N), 1562 (C=C, Ar), 1455 (N-O), 1369-1311 (N-H), 1145-1198 (C-F) , 789 (m-disüstitüe) (Ek 3)

#### 3.2.1.4. 1,2 bis [4-(heptadekaflorooktil)anilin]-vic-dioksim Sentezi (HL<sub>2</sub>)

*Anti*-dikloro glioksim (0.1466g, 0.933 mmol) 5mL etanolde çözülmüş ve 5mL etanolde çözülmüş olan 4-(heptadekaflorooktil) anilin (1.0305g, 2.016 mmol) çözeltisi üzerine eklenmiştir. Sıcaklığı -10°C de kalacak şekilde karıştırılmıştır. Tepkime sonunda pH 4 olarak tespit edilmiştir. 0,1M NaOH çözeltisi ile pH 6 ya ayarlanmış ve oluşan karışım bir gece buzdolabında bekletilmiştir. Ertesi gün; karışım su banyosunda, azot gazı varlığında çözücüsü minimum kalacak şekilde kaynatılmış ve oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılmıştır. Oluşan sarımsı kristaller süzülerek ayrılmış ve vakum desikatöründe kurutulmuştur (Şekil 3.6).

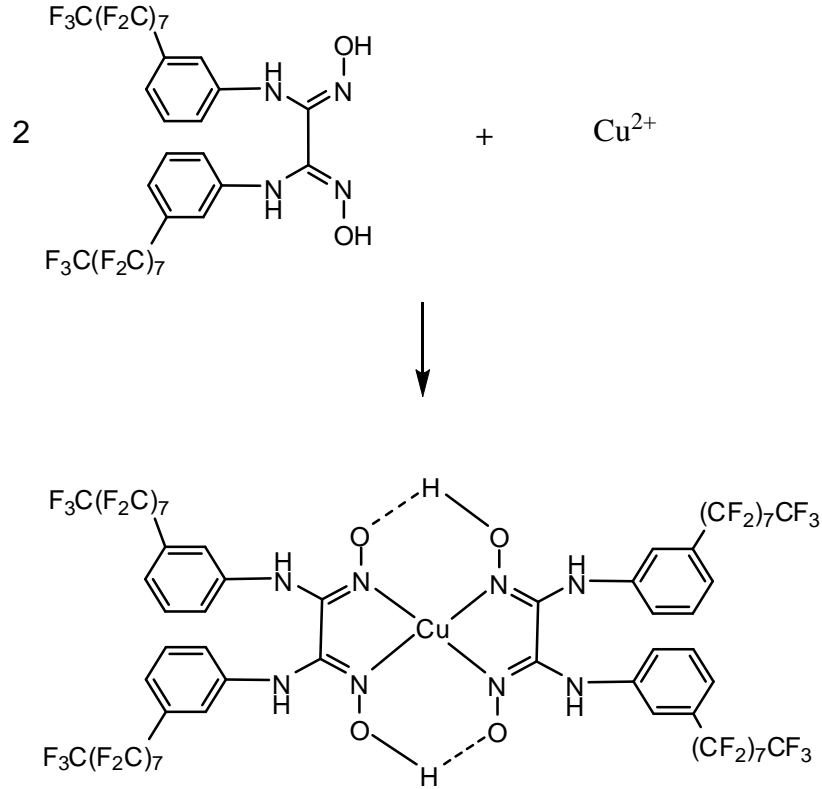
Şekil 3.6. HL<sub>2</sub> eldesi tepkimesi

% Verim	: % 94
Renk	: Sarı
Kapalı formül	: C <sub>30</sub> H <sub>12</sub> F <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
M.A.	: 1106,4 g mol <sup>-1</sup>
Erime noktası	: 264 °C
Elementel analiz (bulunan)	: C, 32.40; H, 1.08; N,4.25
Elementel analiz (teorik)	: C, 32.57; H, 1.09; N,5.06
IR (mmax/cm <sup>-1</sup> )	: 3230 (O-H), 1676 (C=N), 1591-1523 (C=C, Ar), 1412 (N-O), 1368-1298 (N-H), 1114-1195 (C-F) , 836 (p-disüstitüe) (Ek 4)
<sup>1</sup> H NMR (DMSO) δ ppm	: 11,5 (s, 2H, -OH), 8.5 (s, 2H, -NH), 7.8-6.6 (m, 8H, Ph) (Ek 14)

### 3.2.2.Metal Komplekslerinin Sentezi

#### 3.2.2.1. Cu(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub> Kompleksinin Eldesi

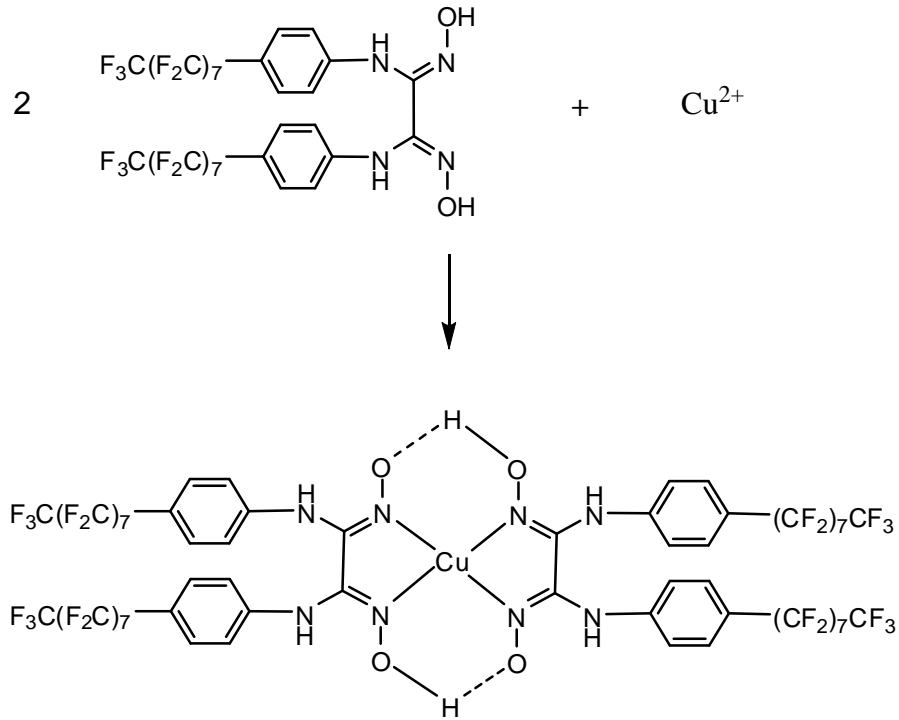
HL<sub>1</sub> (0.4695g, 0.42 mmol) ligandı 20 mL etanolde çözülmüş ve 5 mL etanolde çözülmüş bakır(II) asetat mono hidrat (0.0420g, 0.21 mmol) çözeltisi üzerine yavaş yavaş eklenmiştir. Geri soğutucu altında 65-70 °C de ısıtılarak karıştırılmıştır. Tepkime sonunda çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve pH değeri 6 olarak tespit edilmiştir. Oluşan metal kompleksi süzülerek vakum desikatöründe kurutulmuştur (Şekil 3.7).

Şekil 3.7.  $\text{Cu}(\text{HL}_1)_2$  kompleks eldesi tepkimesi

% Verim	: % 52
Renk	: Koyu yeşil
Kapalı formül	: $\text{C}_{60}\text{H}_{22}\text{CuF}_{68}\text{N}_8\text{O}_4$
M.A.	: $2274,22 \text{ g mol}^{-1}$
Erime noktası	: $300 \text{ }^\circ\text{C}$ üstü
$\mu_{\text{eff}}$ (Manyetik moment)	: 1,42
Elementel analiz (bulunan)	: C, 31.06; H, 0.96; N,4.25
Elementel analiz (teorik)	: C, 31.69; H, 0.98; N,4.93
IR ( $\text{mmax/cm}^{-1}$ )	: 1571 (C=N), 1517 (C=C, Ar), 1438 (N-O), 1369-1307 (N-H), 1199-1113 (C-F), 788 (m-disüstitüe) (Ek 5)

### 3.2.2.2. Cu(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Kompleksinin Eldesi

HL<sub>2</sub> (0.7245g, 0.65 mmol) ligandı 20 mL etanolde çözülmüş ve 5 mL etanolde çözülmüş bakır(II) asetat mono hidrat (0.0759g, 0.38 mmol) çözeltisi üzerine yavaş yavaş eklenmiştir. Geri soğutucu altında 65-70 °C de ısıtılarak karıştırılmıştır. Tepkime sonunda çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve pH değeri 6 olarak tespit edilmiştir. Oluşan metal kompleksi süzülerek vakum desikatöründe kurutulmuştur (Şekil 3.8).



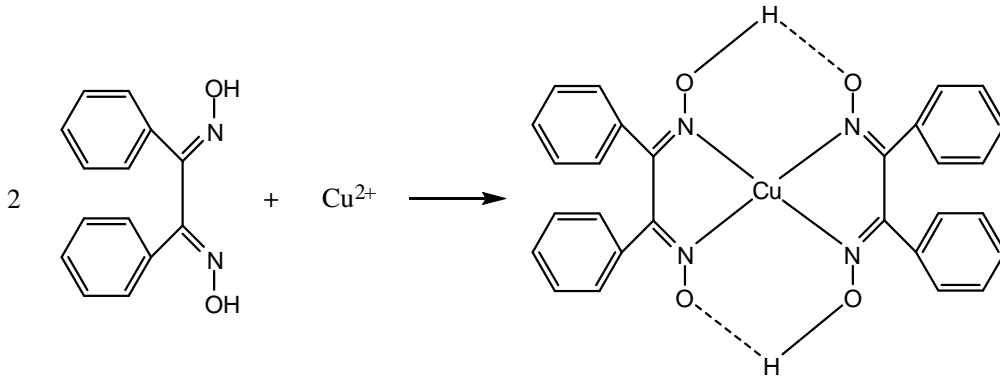
Şekil 3.8. Cu(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub> kompleks eldesi tepkimesi

% Verim	: % 58
Renk	: Yeşil
Kapalı formül	: C <sub>60</sub> H <sub>22</sub> CuF <sub>68</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
M.A.	: 2274,22 g mol <sup>-1</sup>
Erime noktası	: 300 °C üstü
μ <sub>eff</sub> (Manyetik moment)	: 1,36
Elementel analiz (bulunan)	: C, 30.72; H, 0.82; N,4.03

Elementel analiz (teorik) : C, 31.69; H, 0.98; N,4.93  
 IR (mmax/cm<sup>-1</sup>) : 1609 (C=N), 1591-1523 (C=C, Ar), 1418 (N-O),  
 1368-1296 (N-H), 1197-1112 (C-F) , 840 (p-  
 disüstitüe) (Ek 6)

### 3.2.2.3. Cu(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Kompleksinin Eldesi

Difenilglioksim (HL<sub>3</sub>) (0.4465g, 1,85 mmol) ligandı 20 mL etanolde çözülmüş ve 5 mL etanolde çözülmüş bakır(II) asetat mono hidrat (0.1855g, 0.92 mmol) çözeltisi üzerine yavaş yavaş eklenmiştir. Geri soğutucu altında 65-70 °C de ısıtılarak karıştırılmıştır. Tepkime sonunda çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve pH değeri 6 olarak tespit edilmiştir. Oluşan metal kompleksi süzülerek vakum desikatöründe kurutulmuştur (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Cu(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kompleks eldesi tepkimesi

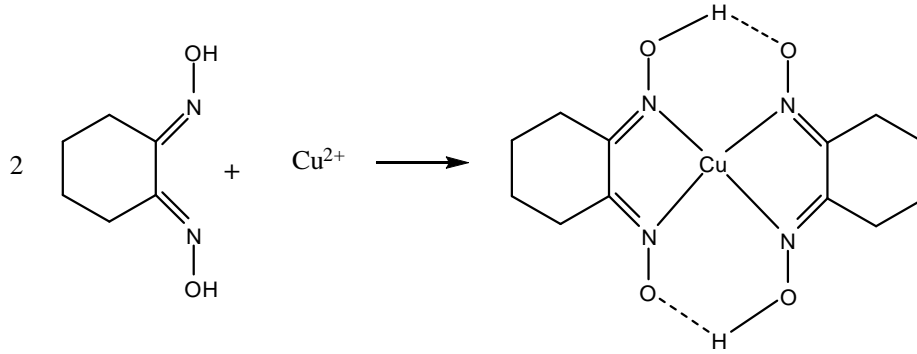
% Verim : % 91  
 Renk : Siyah  
 Kapalı formül : C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>  
 M.A. : 542,04 g mol<sup>-1</sup>  
 Erime noktası : 300 °C üstü  
 $\mu_{\text{eff}}$  (Manyetik moment) : 1,62  
 Elementel analiz (bulunan) : C, 61.83; H, 4.11; N,9.98  
 Elementel analiz (teorik) : C, 62.04; H, 4.09; N,10.34



IR (mmax/cm<sup>-1</sup>) : 3043 (C-H, Ar), 1515 (C=N), 1487 (C=C, Ar), 1250 (N-O) (Ek 7)

### 3.2.2.4. Cu(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Kompleksinin Eldesi

1,2 sikloheksandion dioksim (HL<sub>4</sub>) (1.014g, 7.13 mmol) ligandı 20 mL etanolde çözülmüştür. Üzerine 5 mL etanolde çözülmüş bakır(II) asetat mono hidrat (0.71g, 3.55mmol) eklenmiştir. Geri soğutucu altında 65-70 °C de ısıtılarak karıştırılmıştır. Tepkime sonunda çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve pH değeri 6 olarak tespit edilmiştir. Oluşan metal kompleksi süzülerek vakum desikatöründe kurutulmuştur (Şekil 3.10).

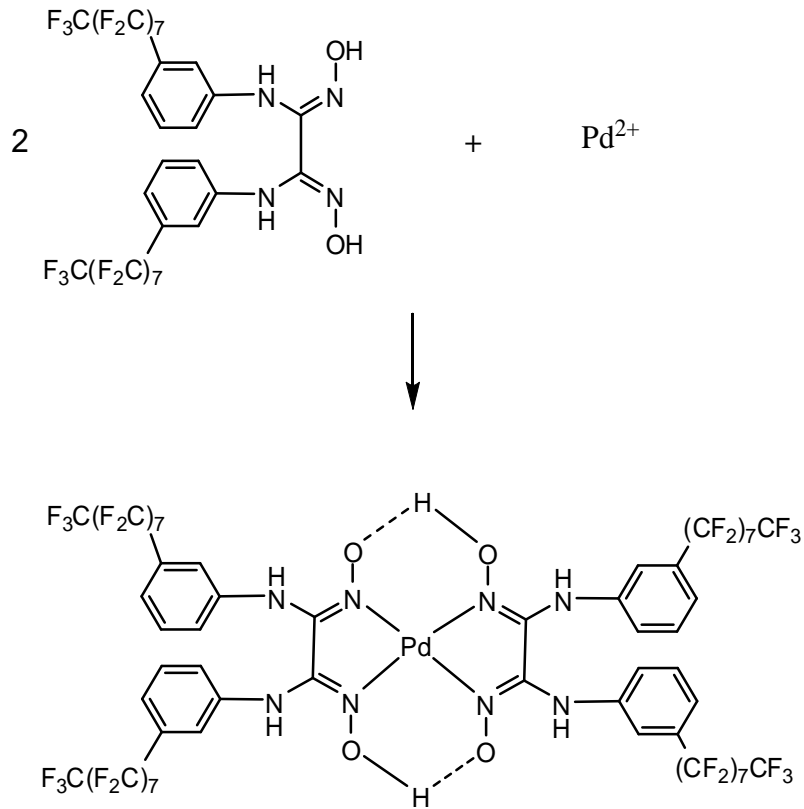


Şekil 3.10. Cu(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub> kompleks eldesi tepkimesi

% Verim	: % 94
Renk	: Koyu kahverengi
Kapalı formül	: C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
M.A.	: 345,84 g mol <sup>-1</sup>
Erime noktası	: 300 °C üstü
μ <sub>eff</sub> (Manyetik moment)	: 1,81
Elementel analiz (bulunan)	: C, 40.92; H, 5.13; N,15.57
Elementel analiz (teorik)	: C, 41.67; H, 5.25; N,16.20
IR (mmax/cm <sup>-1</sup> )	: 2941-2868 (C-H), 1573 (C=N), 1455 (C-C), 1323 (N-O) (Ek 8)

### 3.2.2.5. Pd(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub> Kompleksinin Eldesi

HL<sub>1</sub> (0.5g, 0.45 mmol) ligandı 20 mL etanolde çözülmüş ve 5 mL etanolde çözülmüş paladyum(II) klorür (0.0411g, 0.23 mmol) çözeltisi üzerine yavaş yavaş eklenmiştir. Bu karışıma 0.5g sodyum asetat eklenerek manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile geri soğutucu altında 70-75 °C de karıştırarak ısıtılmıştır. Tepkime sonunda çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve pH değeri 6 olarak tespit edilmiştir. Oluşan metal kompleksi süzülerek vakum desikatöründe kurutulmuştur (Şekil 3.11).



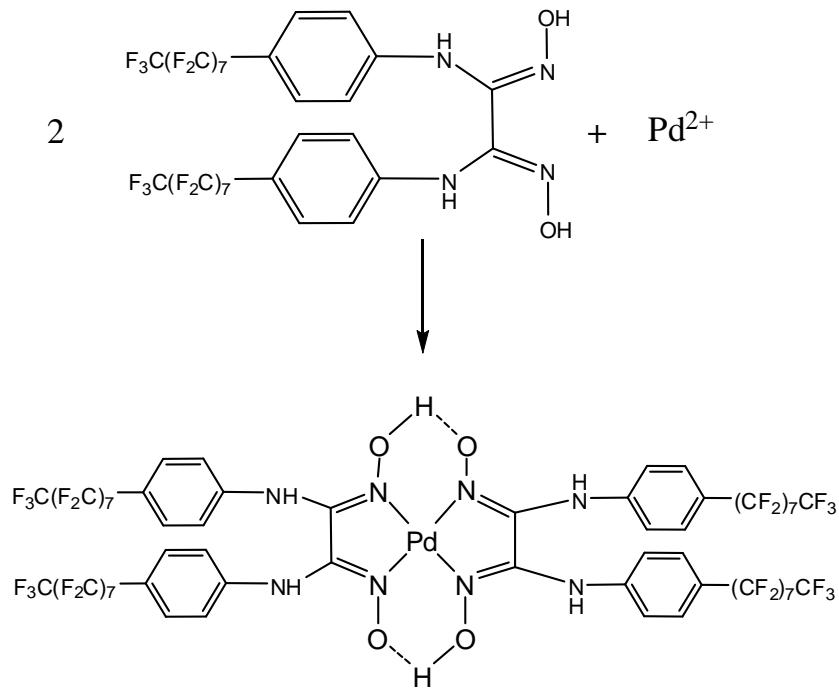
Şekil 3.11. Pd(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub> kompleks eldesi tepkimesi

% Verim	: % 94
Renk	: Sarı-kahverengi
Kapalı formül	: C <sub>60</sub> H <sub>22</sub> F <sub>68</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Pd
M.A.	: 2317,18 g mol <sup>-1</sup>
Erime noktası	: 300 °C üstü

$\mu_{\text{eff}}$ (Manyetik moment)	: 0,06
Elementel analiz (bulunan)	: C, 31.29; H, 1.00; N,5.55
Elementel analiz (teorik)	: C, 31.10; H, 0.96; N,4.84
IR (mmax/cm <sup>-1</sup> )	: 1612 (C=N), 1542 (C=C, Ar), 1439 (N-O), 1369-1307 (N-H), 1197-1114 (C-F) , 788 (m-disübstitüe) (Ek 9)

### 3.2.2.6. Pd(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Kompleksinin Eldesi

HL<sub>2</sub> (0.4775g, 0.43 mmol) ligandı 20 mL etanolde çözülmüş ve 5 mL etanolde çözülmüş paladyum(II) klorür (0.0405g, 0.216 mmol) çözeltisi üzerine yavaş yavaş eklenmiştir. Bu karışıma 0.5g sodyum asetat eklenerek geri soğutucu altında 70-75 °C de karıştırılmıştır. Tepkime sonunda çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve pH değeri 6 olarak tespit edilmiştir. Oluşan metal kompleksi süzülerek vakum desikatöründe kurutulmuştur (Şekil 3.12).

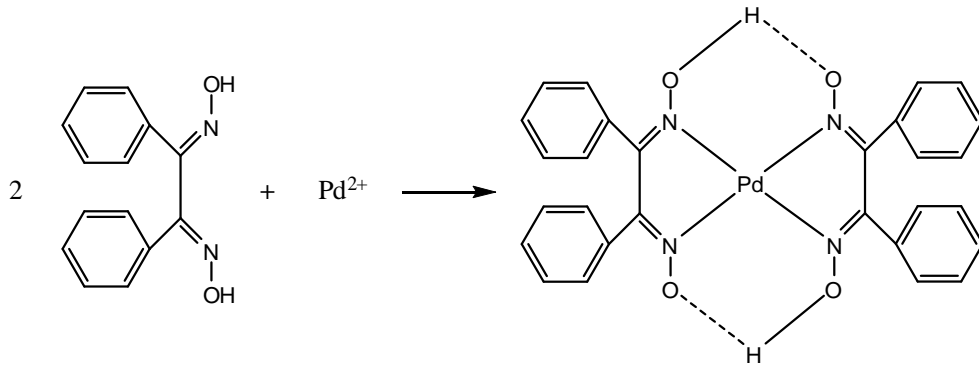


Şekil 3.12. Pd(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub> kompleks eldesi tepkimesi

% Verim	: % 59
Renk	: Kahverengi
Kapalı formül	: $C_{60}H_{22}F_{68}N_8O_4Pd$
M.A.	: $2317,18 \text{ g mol}^{-1}$
Erime noktası	: $300 \text{ }^\circ\text{C}$ üstü
$\mu_{\text{eff}}$ (Manyetik moment)	: 0,12
Elementel analiz (bulunan)	: C, 30.93; H, 0.79; N,5.01
Elementel analiz (teorik)	: C, 31.10; H, 0.96; N,4.84
IR (mmax/cm <sup>-1</sup> )	: 1610 (C=N), 1524 (C=C, Ar), 1417 (N-O), 1368-1296 (N-H), 1197-1112 (C-F) , 869 (p-disüstitüe) (Ek 10)
<sup>1</sup> H NMR (Acetone), $\delta$ ppm	: 8.4 (s, 4H, -NH), 7.9-6.8 (m, 16H, Ph) (Ek 15)

### 3.2.2.7. Pd(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Kompleksinin Eldesi

Difenilglioksim (HL<sub>3</sub>) (0.4160g, 1.73 mmol) ligandı 20 mL etanolde çözülmüş ve üzerine 5 mL etanolde çözülmüş paladyum(II) klorür (0.1569g, 0.88 mmol) çözeltisi eklenmiştir. Bu karışıma 0.5g sodyum asetat eklenerek geri soğutucu altında 70-75 °C de karıştırılmıştır. Tepkime sonunda çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve pH değeri 6 olarak tespit edilmiştir. Oluşan metal kompleksi süzülerek vakum desikatöründe kurutulmuştur (Şekil 3.13).

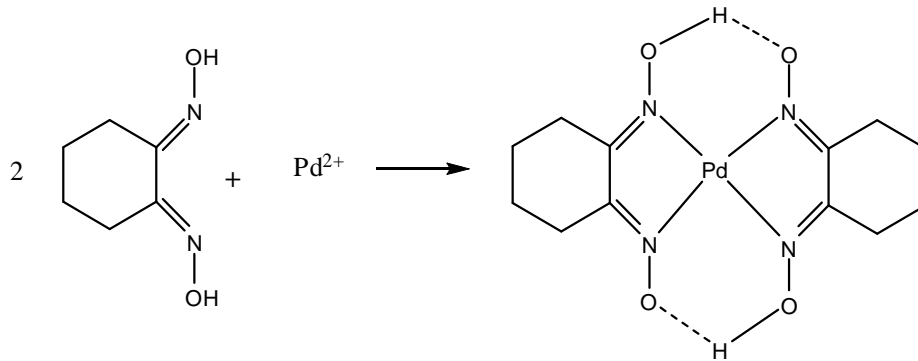


Şekil 3.13. Pd(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kompleks eldesi tepkimesi

% Verim	: % 94
Renk	: Koyu sarı
Kapalı formül	: C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> PdN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
M.A.	: 584,92 g mol <sup>-1</sup>
Erime noktası	: 300 °C üstü
μ <sub>eff</sub> (Manyetik moment)	: 0,08
Elementel analiz (bulunan)	: C, 57.22; H, 3.82; N, 9.18
Elementel analiz (teorik)	: C, 57.50; H, 3.79; N, 9.58
IR (mmax/cm <sup>-1</sup> )	: 3043 (C-H, Ar), 1518 (C=N), 1487 (C=C, Ar), 1297 (N-O) (Ek 11)
<sup>1</sup> H NMR (DMSO), δ ppm	: 11,5 (s, 2H, O--H-O), 7.4-7.3 (m, 20H, Ph) (Ek 16)

### 3.2.2.8. Pd(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Kompleksinin Eldesi

1,2 sikloheksandion dioksim (HL<sub>4</sub>) (1.0024g, 7.05 mmol) ligandı 20 mL etanolde çözülmüş ve üzerine 5 mL etanolde çözülmüş paladyum(II) klorür (0.6337g, 3.57 mmol) çözeltisi eklenmiştir. Bu karışıma 0.5g sodyum asetat eklenerek geri soğutucu altında 70-75 °C de karıştırılmıştır. Tepkime sonunda çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve pH değeri 6 olarak tespit edilmiştir. Oluşan metal kompleksi vakum desikatöründe kurutulmuştur (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. Pd(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub> kompleks eldesi tepkimesi

% Verim	: % 78
Renk	: Kahverengi-sarı
Kapalı formül	: C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Pd
M.A.	: 388,72 g mol <sup>-1</sup>
Erime noktası	: 300 °C üstü
μ <sub>eff</sub> (Manyetik moment)	: 0,14
Elementel analiz (bulunan)	: C, 34.24; H, 4.21; N,12.91
Elementel analiz (teorik)	: C, 37.08; H, 4.67; N,14.41
IR (mmax/cm <sup>-1</sup> )	: 2941-2860 (C-H), 1542 (C=N), 1457 (C-C), 1337 (N-O) (Ek 12)
<sup>1</sup> H NMR (DMSO), δ ppm	: 11,4 (s, 2H, -OH), 1.9 (s, 16H, CH) (Ek 17)

### 3.2.3. Aktif Karbon Destekli Metalik Nanopartiküllerin Oluşturulması

Kimyasal çözücü ortamında depozisyon; öncülün destek maddesine tutturulması ve ardından indirgeyici ajan yardımıyla metalik formuna indirgenmesiyle gerçekleşmektedir. Oluşturulan nano-partiküllerin boyutunu ve dağılımını; kullanılan indirgeyici ajan, ortamın pH'sı, sıcaklık, çözücü gibi etkenler etkilemektedir. Tez kapsamında iki farklı yöntem kullanılarak oluşturulan katalizörlerin karakterizasyonları yapılmış ve karşılaştırılmıştır.

#### 3.2.3.1. İmpregnasyon Yöntemi İle Nanopartiküllerin Eldesi

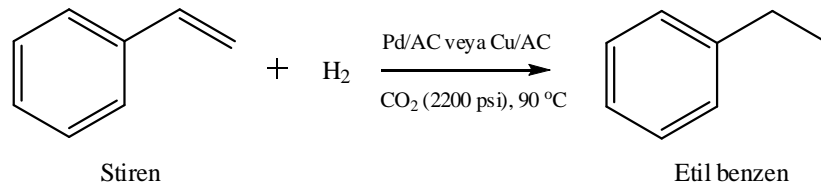
Belirlenen metal yüzdesinden çıkarak, gereken miktarda kompleks ve aktif karbon tartılmış ve 20 mL etanol eklenerek 2 saat boyunca ısıtılmadan karıştırılmıştır. 2 saat sonunda 10 mL 0,2M NaBH<sub>4</sub> çözeltisi eklenmiştir. Yarım saat daha ısıtılmadan karıştırdıktan sonra çözelti kuruyuncaya kadar ısıtılarak karıştırılmıştır. Elde edilen nano-boyuttaki katalizörler ligandın çözücüsü ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur (Morales-Acosta ve ark., 2010; Meryemoglu ve ark., 2012).

### 3.2.3.2. Depozisyon-Çöktürme Yöntemi İle Nano-Partiküllerin Eldesi

Belirlenen metal yüzdesinden çıkararak, gereken miktarda kompleks ve aktif karbon tartılmış ve 50 mL etanol eklenerek 3 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırılmıştır. Daha sonra 15 mL 0,2M NaBH<sub>4</sub> ve 15 mL 12M NaOH eklenmiştir. Isıtılmadan yarım saat daha karıştırıldıktan sonra bir gece oda sıcaklığında bekletilmiştir. Ertesi gün, nano-partiküller çözeltiden uzaklaştırılarak yıkanmış ve etüvde kurumaya bırakılmıştır (Huang ve ark., 2012).

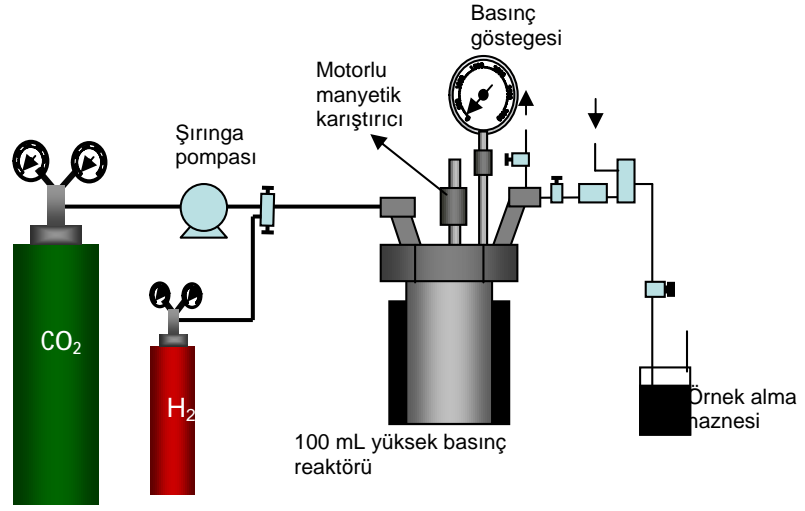
### 3.2.4. Katı Destek Üzerinde Oluşturulan Nanopartiküllerin Katalitik Özelliklerinin Araştırılması

Katalitik etkinlikler model bileşik olarak seçilen stirenin hidrojenasyon tepkimesi üzerinde incelenmiştir. Hidrojenasyon deneyleri blok diyagramı Şekil 3.16'da verilmiş olan yüksek basınç düzeneğinde 90°C sıcaklık, 2200 psi CO<sub>2</sub> basıncı ve 145 psi H<sub>2</sub> basıncında gerçekleştirilmiştir. Stirenin hidrojenasyon tepkimesi Şekil 3.15'te verilmiş olan reaksiyon sırasında, belirli aralıklarla örnekler alınmış ve GC ile dönüşüm yüzdeleri belirlenmiştir.



Şekil 3.15. Stirenin hidrojenasyon tepkimesi

Bu tez kapsamında hidrojenasyon tepkimelerinde katalizörlerin aktivitelerini etkileyen süre, sıcaklık, basınç gibi parametrelerden sadece süre ve katalizör/substrat oranı incelenmiştir. Diğer parametreler için literatürlerdeki benzer çalışmalarda belirlenen ideal koşullar göz önüne alınarak ideal şartlar sağlanmıştır (2200 psi CO<sub>2</sub> basıncı 90°C (363,2 K) sıcaklık, 10 bar H<sub>2</sub> basıncı, katalizör/stiren; Pd için; 1/200, Cu için; 1/50 olarak ayarlanmıştır).



Şekil 3.16. Hidrojenasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği düzenek





#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında hedeflenen ligandların, komplekslerin ve nano-boyuttaki katalizörlerin sentezleri başarıyla gerçekleştirilmiş olup, yapısal karakterizasyonları, FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, elementel analiz, manyetik suseptibilite, SEM/EDX ve XRD gibi yöntemlerden yararlanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca oluşturulan katalizörlerin; stirenin hidrojenasyonundaki katalitik etkinlikleri incelenmiş ve dönüşüm oranları GC ile belirlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin spektroskopik verileri ve depozisyon sonrası elde edilen metalik nano taneciklerin yüzey analizine ilişkin veriler bu bölümde ayrıntılı olarak tartışılmıştır. Karakterizasyon ve yüzey analizine ilişkin spektrumlar, XRD ve SEM/EDX görüntüleri Ekler bölümünde sunulmuştur.

##### 4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

Oksim bileşiklerinin IR spektrumları incelendiğinde, C=N gerilim titreşimine ait bandların 1600–1665 cm<sup>-1</sup> aralığında, N-O titreşim bandlarının 940-885 cm<sup>-1</sup> aralığında ve O-H titreşim bandlarının 3500-3200 cm<sup>-1</sup> aralığında olduğu gözlenmiştir. Karbon üzerinde değişik fonksiyonel grup olması halinde, konjugasyona bağlı olarak C=N gerilme bandları, çok az bir kayma ile, 1610–1670 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenmektedir (Keeney ve Asare, 1984; Hsieh ve Liu, 2006).

Oksim bileşiklerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumları incelendiğinde; monooksimlerde, O-H protonlarına ait <sup>1</sup>H-NMR pikleri yaklaşık 9.00–13.00 ppm arasında gözlenir. Dioksimlerde ise, O-H protonlarının çevrelerine bağlı olarak *anti*-, *syn*- ve *amphi*-geometrik izomer durumlarına göre <sup>1</sup>H-NMR piklerinde farklılık gözlenir. *anti*-izomerler için 10.00 ppm'in üzerinde tek pik gözlenmesine karşılık, *amphi*-izomerlerde O-H gruplarından biri, bileşikteki diğer oksim azotu ile hidrojen bağı oluşturduğundan ve *syn*- izomerlerde ise, komşu oksijenle etkileştiğinden birbirine yakın iki pik gözlenir. Bu protonlar D<sub>2</sub>O ilavesi durumunda döteryumla yer değiştirirler ve <sup>1</sup>H-NMR pikleri kaybolur (Karataş, 1991; Yildirim, 2006).

#### 4.1.1. *Anti-monoklorogliksim Bileşiği*

*Anti-monoklorogliksim* bileşiğinin erime noktası 162°C olarak ölçülmüştür. Bu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde (Ek 1); 3300-3000 cm<sup>-1</sup>, de (O-H), 1615 cm<sup>-1</sup>, de (C=N), 1399 cm<sup>-1</sup>, de (N-O), 1216 cm<sup>-1</sup>, de (C-H), 969 cm<sup>-1</sup>, de (C-C) ve 741 cm<sup>-1</sup>, de (C-Cl) gerilme titreşimlerine ait piklerin görülmesi bu bileşiğin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Bu değerler literatürlerle uyum içerisindedir (Yıldırım ve ark., 2007).

#### 4.1.2. *Anti-diklorogliksim Bileşiği*

*Anti-diklorogliksim* bileşiğinin erime noktası 216°C olarak ölçülmüştür. Erime noktasının *anti-monoklorogliksim*den daha yüksek çıkması, diklorlama işleminin gerçekleştiğine dair en büyük ipucudur. *Anti-diklorogliksim* bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (Ek 2); 3300-3100 cm<sup>-1</sup>, de (O-H), 1619 cm<sup>-1</sup>, de (C=N), 1408 cm<sup>-1</sup>, de (N-O), 998 cm<sup>-1</sup>, de (C-C) ve 664 cm<sup>-1</sup>, de (C-Cl) gerilme titreşimlerine ait piklerin görülmesi ve *anti-monoklorogliksim* bileşiğine ait 1216 cm<sup>-1</sup>, deki (C-H) pikinin kaybolması bu bileşiğin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Bu bileşiğin <sup>1</sup>H NMR spektrumu incelendiğinde (Ek 13); 13.12 ppm'de (-OH) grubuna ait singlet pik görülmektedir. Bu değerler literatürlerle uyum içerisindedir (Yıldırım ve ark., 2007).

#### 4.1.3. 1,2 bis [3-(heptadekaflo-ro oktil) anilin] *vic*-dioksim (HL<sub>1</sub>) Ligandı

Bileşiğin elementel analiz verileri teorik olarak hesaplanan değerlerle uyum içerisinde bulunmuştur (Çizelge 4.1). HL<sub>1</sub> bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde (Ek 3); 3348 cm<sup>-1</sup> (O-H), 1624 cm<sup>-1</sup> (C=N), 1562 (C=C, Ar), 1455 cm<sup>-1</sup> (N-O), 1369-1311 cm<sup>-1</sup> (N-H), 1145-1198 cm<sup>-1</sup> (C-F) ve 789 cm<sup>-1</sup> (m-disübstitüe) gerilimlerine ait pikler görülmektedir. Ligandın sentezlendiğini gösteren en önemli veri, 1624 cm<sup>-1</sup>, de (C=N) gerilmelerine ait piklerdir. Bunun yanında 1369-1311 cm<sup>-1</sup>, de gözlenen fenil grubuna bağlı (N-H) gerilimine ait piklerin bu bileşikte ortaya çıkması, *anti-*

diklorogliksim bileşiğinde  $664\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen (C-Cl) gerilimine ait pikin kaybolması,  $1145\text{-}1198\text{ cm}^{-1}$ 'de (C-F) gerilimine ait piklerin çok keskin bir şekilde ortaya çıkması ve  $1562\text{ cm}^{-1}$ 'deki aromatik halkadaki (C=C) gerilmesine ait keskin piklerin varlığı, florlu anilin bileşiğinin *anti*-diklorogliksim bileşiğine bağlandığını açık bir şekilde göstermektedir (Yıldırım ve ark.,2007; Özkan ve ark., 2005).

Çizelge.4.1. Elementel Analiz Sonuçları

Bileşik	Molekül formülü	Bileşimi ( <u>bulunan</u> / hesaplanan),%		
		C	N	H
HL <sub>1</sub>	[C <sub>30</sub> H <sub>12</sub> F <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ]	<u>31.67</u> / 32.57	<u>4.82</u> / 5.06	<u>1.06</u> / 1.09
Cu(HL <sub>1</sub> ) <sub>2</sub>	[C <sub>60</sub> H <sub>22</sub> CuF <sub>68</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ]	<u>31.06</u> / 31.69	<u>4.25</u> / 4.93	<u>0.96</u> / 0.98
Pd(HL <sub>1</sub> ) <sub>2</sub>	[C <sub>60</sub> H <sub>22</sub> F <sub>68</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Pd]	<u>31.29</u> / 31.10	<u>5.55</u> / 4.84	<u>1.00</u> / 0.96
HL <sub>2</sub>	[C <sub>30</sub> H <sub>12</sub> F <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ]	<u>32.40</u> / 32.57	<u>4.25</u> / 5.06	<u>1.08</u> / 1.09
Cu(HL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	[C <sub>60</sub> H <sub>22</sub> CuF <sub>68</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ]	<u>30.72</u> / 31.69	<u>4.03</u> / 4.93	<u>0.82</u> / 0.98
Pd(HL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	[C <sub>60</sub> H <sub>22</sub> F <sub>68</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Pd]	<u>30.93</u> / 31.10	<u>5.01</u> / 4.84	<u>0.79</u> / 0.96
Cu(HL <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ]	<u>61.83</u> / 62.04	<u>9.98</u> / 10.34	<u>4.11</u> / 4.09
Pd(HL <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> PdN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ]	<u>57.22</u> / 57.50	<u>9.18</u> / 9.58	<u>3.82</u> / 3.79
Cu(HL <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ]	<u>40.92</u> / 41.67	<u>15.27</u> / 16.20	<u>5.13</u> / 5.25
Pd(HL <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Pd]	<u>34.24</u> / 37.08	<u>12.91</u> / 14.41	<u>4.21</u> / 4.67

#### 4.1.4. Bis (1,2 bis[3-(heptadekafloorktil)anilin]-*vic*-dioksim) Bakır (II) Kompleksi [Cu(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>]

Bileşiğin elementel analiz verileri teorik olarak hesaplanan değerlerle uyum içerisinde bulunmuştur (Çizelge 4.1). Cu(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub> bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde (Ek 5);  $1571\text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $1517\text{ cm}^{-1}$  (C=C, Ar),  $1438\text{ cm}^{-1}$  (N-O),  $1369\text{-}1307\text{ cm}^{-1}$  (N-H),  $1113\text{-}1199\text{ cm}^{-1}$  (C-F),  $788\text{ cm}^{-1}$  (m-disübstitüe) gerilimlerine ait pikler görülmektedir. Kompleksleşme sırasında iki oksim ligandı hidrojen

köprüsü oluşturarak  $H^+$  iyonu verirler. IR spektrumunda bu O---H-O bağı, fonksiyonel grup bölgesinde pik oluşturmamaktadır. IR spektrumu incelendiğinde kompleksin O-H gerilme piki kaybolmuştur. Bunun yanı sıra oksimlerin metal komplekslerinde, (C=N) bağının enerjisi azalarak daha düşük frekanslara kayması beklenmektedir.  $HL_1$  ligandında (C=N) gerilmelerine ait pikler  $1624\text{ cm}^{-1}$ 'de görülürken,  $Cu(HL_1)_2$  bileşiğinde  $1571\text{ cm}^{-1}$  değerine düştüğü gözlemlenmiştir.

#### 4.1.5. Bis (1,2 bis[3-(heptadekaflorooktil)anilin]-vic-dioksim) Paladyum (II) Kompleksi [ $Pd(HL_1)_2$ ]

Bileşiğin elementel analiz verileri teorik olarak hesaplanan değerlerle uyum içerisinde bulunmuştur (Çizelge 4.1).  $Pd(HL_1)_2$  bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde (Ek 9);  $1612\text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $1542\text{ cm}^{-1}$  (C=C, Ar),  $1439\text{ cm}^{-1}$  (N-O),  $1369-1307\text{ cm}^{-1}$  (N-H),  $1197-1112\text{ cm}^{-1}$  (C-F) ve  $869\text{ cm}^{-1}$  (p-disüstitüe) gerilimlerine ait pikler görülmektedir. Kompleksleşme sırasında iki oksim ligandı hidrojen köprüsü oluşturarak  $H^+$  iyonu verirler. IR spektrumunda bu O---H-O bağı, fonksiyonel grup bölgesinde pik oluşturmamaktadır. IR spektrumu incelendiğinde kompleksin O-H gerilme piki kaybolmuştur. Bunun yanı sıra oksimlerin metal komplekslerinde, (C=N) bağının enerjisi azalarak daha düşük frekanslara kayması beklenmektedir.  $HL_1$  ligandında (C=N) gerilmelerine ait pikler  $1624\text{ cm}^{-1}$ 'de görülürken,  $Pd(HL_1)_2$  bileşiğinde  $1612\text{ cm}^{-1}$  değerine düştüğü gözlemlenmiştir.

#### 4.1.6. 1,2 bis [4-(heptadekafloro oktil) anilin] vic-dioksim ( $HL_2$ ) Ligandı

Bileşiğin elementel analiz verileri teorik olarak hesaplanan değerlerle uyum içerisinde bulunmuştur (Çizelge 4.1).  $HL_2$  bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde (Ek 4);  $3230\text{ cm}^{-1}$  (O-H),  $1676\text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $1591-1523\text{ cm}^{-1}$  (C=C, Ar),  $1412\text{ cm}^{-1}$  (N-O),  $1368-1298\text{ cm}^{-1}$  (N-H),  $1114-1195\text{ cm}^{-1}$  (C-F) ve  $836\text{ cm}^{-1}$  (p-disüstitüe) gerilimlerine ait pikler görülmektedir. Ligandın sentezlendiğini gösteren en önemli veri,  $1676\text{ cm}^{-1}$ 'de (C=N) gerilmelerine ait piklerdir. Bunun yanında  $1368-1298\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen fenil grubuna bağlı (N-H) gerilimine ait piklerin bu bileşikte ortaya

çıkması, *anti*-dikloroglioksim bileşiğinde  $664 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen (C-Cl) gerilimine ait pikin kaybolması,  $1114\text{-}1195 \text{ cm}^{-1}$ 'de (C-F) gerilimine ait piklerin çok keskin bir şekilde ortaya çıkması ve  $1591\text{-}1523 \text{ cm}^{-1}$ 'deki aromatik halkadaki (C=C) gerilmesine ait keskin piklerin varlığı, florlu anilin bileşiğinin *anti*-dikloroglioksim bileşiğine bağlandığını açık bir şekilde göstermektedir (Yıldırım ve ark.,2007; Özkan ve ark., 2005).

HL<sub>2</sub> bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde (Ek 14); 8.5 ppm 'de (N-H) 'a ait singlet pik ; 7-8 ppm 'de benzen halkalarına (C-H, Ar) ait multiplet pikler gözlenmiştir. 10-11 ppm arasında, aynı kimyasal çevrelere sahip olduğundan singlet olarak çıkması beklenen *anti* konumundaki (O-H) pikleri çok yayvan olarak çıkabilmektedir. Bu veriler incelendiğinde HL<sub>2</sub> ligandının sentezlendiği belirlenmiştir. Bu değerler literatürle uyum içerisindedir (Yıldırım ve ark., 2007; Özkan ve ark., 2005).

#### **4.1.7. Bis (1,2 bis[4-(heptadekafloorktil)anilin]-vic-dioksim) Bakır (II) Kompleksi [Cu(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]**

Bileşiğin elementel analiz verileri teorik olarak hesaplanan değerlerle uyum içerisinde bulunmuştur (Çizelge 4.1). Cu(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde (Ek 6);  $1609 \text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $1591\text{-}1523 \text{ cm}^{-1}$  (C=C, Ar),  $1418 \text{ cm}^{-1}$  (N-O),  $1368\text{-}1296 \text{ cm}^{-1}$  (N-H),  $1112\text{-}1197 \text{ cm}^{-1}$  (C-F) ,  $840 \text{ cm}^{-1}$  (p-disüstitüe) gerilimlerine ait pikler görülmektedir. Kompleksleşme sırasında iki oksim ligandı hidrojen köprüsü oluşturarak H<sup>+</sup> iyonu verirler. IR spektrumunda bu O---H---O bağı, fonksiyonel grup bölgesinde pik oluşturmamaktadır. IR spektrumu incelendiğinde kompleksin O-H gerilme piki kaybolmuştur. Bunun yanı sıra oksimlerin metal komplekslerinde, (C=N) bağının enerjisi azalarak daha düşük frekanslara kayması beklenmektedir. HL<sub>2</sub> ligandında (C=N) gerilmelerine ait pikler  $1676 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülürken, Cu(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bileşiğinde  $1609 \text{ cm}^{-1}$  değerine düştüğü gözlemlenmiştir.

#### 4.1.8. Bis (1,2 bis[4-(heptadekaflorooktil)anilin]-vic-dioksim) Paladyum (II) Kompleksi [Pd(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]

Bileşiğin elementel analiz verileri teorik olarak hesaplanan değerlerle uyum içerisinde bulunmuştur (Çizelge 4.1). Pd(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde (Ek 10); 1610 cm<sup>-1</sup> (C=N), 1524 cm<sup>-1</sup> (C=C, Ar), 1417cm<sup>-1</sup> (N-O), 1368-1296 cm<sup>-1</sup> (N-H), 1197-1112 cm<sup>-1</sup> (C-F) ve 869 cm<sup>-1</sup> (p-disüstitüe) gerilimlerine ait pikler görülmektedir. Kompleksleşme sırasında iki oksim ligandı hidrojen köprüsü oluşturarak H<sup>+</sup> iyonu verirler. IR spektrumunda bu O---H-O bağı, fonksiyonel grup bölgesinde pik oluşturmamaktadır. IR spektrumu incelendiğinde kompleksin O-H gerilme piki kaybolmuştur. Bunun yanı sıra oksimlerin metal komplekslerinde, (C=N) bağının enerjisi azalarak daha düşük frekanslara kayması beklenmektedir. HL<sub>2</sub> ligandında (C=N) gerilmelerine ait pikler 1676 cm<sup>-1</sup>'de görülürken, Pd(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bileşiğinde 1610 cm<sup>-1</sup> değerine düştüğü gözlemlenmiştir.

Pd(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde (Ek 15); 8.4 ppm 'de (N-H) 'a ait singlet pik ; 7.6-6.8 ppm 'de benzen halkalarına ait multipler pikler gözlemlenmiştir. HL<sub>2</sub> ligandının <sup>1</sup>H NMR 'ında yayvan olarak gözlenen (O-H) piki kaybolmuştur. Bu veriler incelendiğinde Pd(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin sentezlendiği belirlenmiştir. Bu değerler literatürle uyum içerisinde (Yıldırım ve ark., 2007; Özkan ve ark., 2005).

#### 4.1.9. Bis (difenilglioksim) Bakır (II) Kompleksi [Cu(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Bileşiğin elementel analiz verileri teorik olarak hesaplanan değerlerle uyum içerisinde bulunmuştur (Çizelge 4.1). Cu(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde (Ek 7); 3043 cm<sup>-1</sup> (C-H, Ar), 1515 cm<sup>-1</sup> (C=N), 1487 cm<sup>-1</sup> (C=C, Ar), 1250 cm<sup>-1</sup> (N-O) gerilimlerine ait pikler görülmektedir. Kompleksleşme sırasında iki oksim ligandı hidrojen köprüsü oluşturarak H<sup>+</sup> iyonu verirler. IR spektrumunda bu O---H-O bağı, fonksiyonel grup bölgesinde pik oluşturmamaktadır. IR spektrumu incelendiğinde kompleksin O-H gerilme piki kaybolmuştur. Bunun yanı sıra oksimlerin metal komplekslerinde, (C=N) bağının enerjisi azalarak daha düşük

frekanslara kayması beklenmektedir.  $HL_3$  ligandında (C=N) gerilmelerine ait pikler  $1577\text{ cm}^{-1}$ 'de görülürken,  $Cu(HL_3)_2$  bileşiğinde  $1515\text{ cm}^{-1}$  değerine düştüğü gözlemlenmiştir.

#### 4.1.10. Bis (difenilgliksim) Paladyum (II) Kompleksi [ $Pd(HL_3)_2$ ]

Bileşiğin elementel analiz verileri teorik olarak hesaplanan değerlerle uyum içerisinde bulunmuştur (Çizelge 4.1).  $Pd(HL_3)_2$  bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde (Ek 11);  $3043\text{ cm}^{-1}$  (C-H, Ar),  $1518\text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $1487\text{ cm}^{-1}$  (C=C, Ar),  $1297\text{ cm}^{-1}$  (N-O) gerilimlerine ait pikler görülmektedir. Kompleksleşme sırasında iki oksim ligandı hidrojen köprüsü oluşturarak  $H^+$  iyonu verirler. IR spektrumunda bu O---H-O bağı, fonksiyonel grup bölgesinde pik oluşturmamaktadır. IR spektrumu incelendiğinde kompleksin O-H gerilme piki kaybolmuştur. Bunun yanı sıra oksimlerin metal komplekslerinde, (C=N) bağının enerjisi azalarak daha düşük frekanslara kayması beklenmektedir.  $HL_2$  ligandında (C=N) gerilmelerine ait pikler  $1577\text{ cm}^{-1}$ 'de görülürken,  $Pd(HL_2)_2$  bileşiğinde  $1518\text{ cm}^{-1}$  değerine düştüğü gözlemlenmiştir.

$Pd(HL_3)_2$  bileşiğinin  $^1H$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Ek 16); 7.4-7.3 ppm 'de benzen halkalarına ait multipler pikler gözlemlenmiştir. 11,5 ppm'de ise yayvan olarak (O-H) piki gözlemlenmiştir. Bu veriler incelendiğinde  $Pd(HL_3)_2$  kompleksinin sentezlendiği belirlenmiştir. Bu değerler literatürle uyum içerisindedir (Yıldırım ve ark., 2007; Özkan ve ark., 2005).

#### 4.1.11. Bis (1,2sikloheksandiondioksim) Bakır (II) Kompleksi [ $Cu(HL_4)_2$ ]

Bileşiğin elementel analiz verileri teorik olarak hesaplanan değerlerle uyum içerisinde bulunmuştur (Çizelge 4.1).  $Cu(HL_4)_2$  bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde (Ek 8);  $2941-2868\text{ cm}^{-1}$  (C-H),  $1573\text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $1455\text{ cm}^{-1}$  (C-C),  $1323\text{ cm}^{-1}$  (N-O) gerilimlerine ait pikler görülmektedir. Kompleksleşme sırasında iki oksim ligandı hidrojen köprüsü oluşturarak  $H^+$  iyonu verirler. IR spektrumunda bu O---H-O bağı, fonksiyonel grup bölgesinde pik oluşturmamaktadır. IR spektrumu



incelendiğinde kompleksin O-H gerilme piki kaybolmuştur. Bunun yanı sıra oksimlerin metal komplekslerinde, (C=N) bağının enerjisi azalarak daha düşük frekanslara kayması beklenmektedir. HL<sub>2</sub> ligandında (C=N) gerilmelerine ait pikler 1640 cm<sup>-1</sup>'de görülürken, Cu(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bileşiğinde 1573 cm<sup>-1</sup> değerine düştüğü gözlemlenmiştir.

#### 4.1.12. Bis (1,2siklohekzandiondioksim) Paladyum (II) Kompleksi [Pd(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]

Bileşiğin elementel analiz verileri teorik olarak hesaplanan değerlerle uyum içerisinde bulunmuştur (Çizelge 4.1). Cu(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde (Ek 12); 2941-2860 cm<sup>-1</sup> (C-H), 1542 cm<sup>-1</sup> (C=N), 1457 cm<sup>-1</sup> (C-C), 1337 cm<sup>-1</sup> (N-O) gerilimlerine ait pikler görülmektedir Kompleksleşme sırasında iki oksim ligandı hidrojen köprüsü oluşturarak H<sup>+</sup> iyonu verirler. IR spektrumunda bu O---H-O bağı, fonksiyonel grup bölgesinde pik oluşturmamaktadır. IR spektrumu incelendiğinde kompleksin O-H gerilme piki kaybolmuştur. Bunun yanı sıra oksimlerin metal komplekslerinde, (C=N) bağının enerjisi azalarak daha düşük frekanslara kayması beklenmektedir. HL<sub>2</sub> ligandında (C=N) gerilmelerine ait pikler 1640 cm<sup>-1</sup>'de görülürken, Cu(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bileşiğinde 1542 cm<sup>-1</sup> değerine düştüğü gözlemlenmiştir.

Pd(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde (Ek 17); 1.9 ppm 'de (C-H) 'a ait singlet pik gözlenmiştir. 11,4 ppm'de ise yayvan olarak (O-H) piki gözlemlenmiştir. Bu veriler incelendiğinde Pd(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin sentezlendiği belirlenmiştir. Bu değerler literatürle uyum içerisinde (Yıldırım ve ark., 2007; Özkan ve ark., 2005).

#### 4.2. Komplekslerin Manyetik Duyarlılık Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen komplekslerin eşleşmemiş elektron sayılarını belirlemek için yapılan manyetik suseptibilite ölçümleri sonucunda Cu<sup>+2</sup> komplekslerinin, beklenildiği gibi 1 eşleşmemiş elektronu olduğu anlaşılmıştır. Kompleksler sırasıyla; 1,42; 1,36; 1,62 ve 1,81 BM'lik manyetik moment göstermişlerdir (Çizelge 4.2).

Paladyum komplekslerinin manyetik moment ölçümleri komplekslerin geometrilerini belirleme açısından çok önemlidir.  $Pd^{2+}$  komplekslerinde paladyum d orbitallerinde 8 elektron bulundurulur. Kompleks kare düzlem oluştuğunda d orbitalinin tüm elektronları eşleşmiş durumdadır. Kompleks dört yüzlü olarak oluştuğunda ise iki eşleşmemiş elektron içerecektir. Sentezlenen komplekslerin  $Pd^{2+}$  kompleksleri incelendiğinde ölçüm sonuçlarının kompleksin diamanyetik olduğunu göstermesi eşleşmemiş elektron olmadığını; dolayısıyla yapının kare düzlem olduğunu göstermektedir. Bakır komplekslerinin ( $d^9$ ) hem dörtyüzlü hem de kare düzlem geometride 1 eşleşmiş elektron içermesi, elde edilen veriyle geometrisi hakkında herhangi bir yorum yapmayı engellemektedir.

Çizelge 4.2. Metal Komplekslerin Manyetik Suseptibilite Değerleri

Kompleks	$\mu_{eff}$ , BM	Kompleks	$\mu_{eff}$ , BM
[Cu(HL <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.42	[Cu(HL <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.62
[Pd(HL <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> ]	0.06	[Pd(HL <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	0.08
[Cu(HL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.36	[Cu(HL <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.81
[Pd(HL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	0.12	[Pd(HL <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	0.14

### 4.3. Elde Edilen Nano Katalizörlerin Karakterizasyonu

Başarıyla sentezlenen Cu(II) ve Pd(II) kompleksleri, iki farklı yöntem olan impregnasyon ve depozisyon-çöktürme yöntemlerinde öncül olarak kullanılmıştır. Aktif karbon destekli bu nano-boyuttaki katalizörlerin karakterizasyonları XRD ve SEM/EDX cihazları ile yapılmıştır.

#### 4.3.1. XRD Sonuçlarının Yorumlanması

Sentezlenen bakır ve paladyum komplekslerinin; [Cu(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>], [Cu(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], [Cu(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ve [Cu(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]; [Pd(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>], [Pd(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], [Pd(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ve [Pd(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]; her iki yöntemle de depozisyon işleminde kullanımında ilk aşamada; organik çözücüde

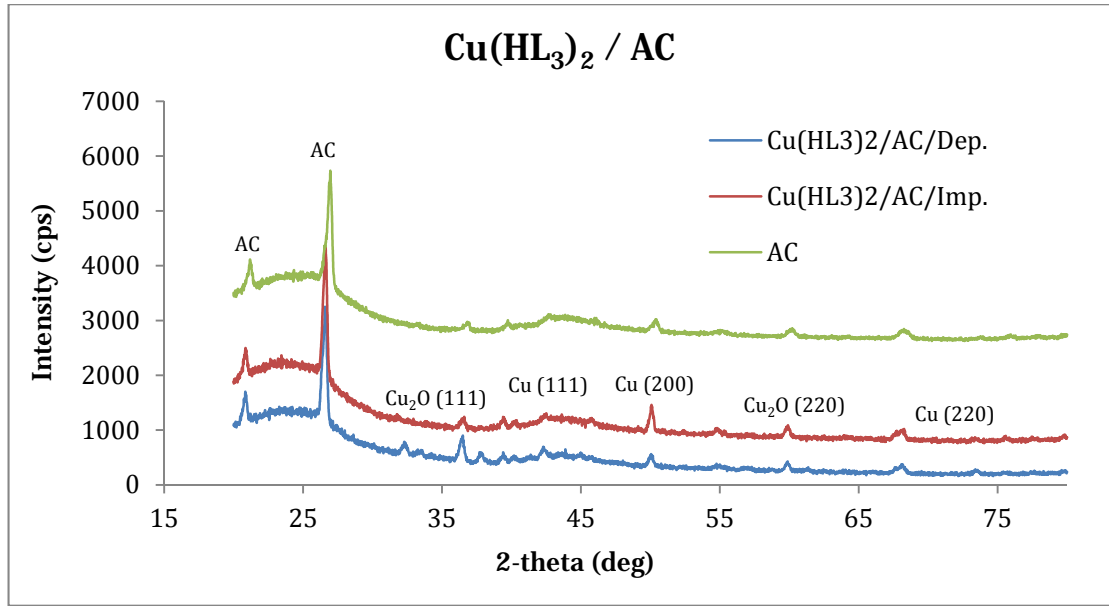
çözülüp, ardından aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu sağlanmış, sonrasında da ortamdaki indirgeyici ajan yardımı ile metalik forma indirgenmiştir. Ancak bakır metalinin oksijenli ortamda kolaylıkla oksitlendiği bilinmektedir. Nitekim, XRD sonuçları depozisyon ile aktif karbon üzerinde oluşturulan metalik bakırın  $\text{Cu}_2\text{O}$  ve  $\text{CuO}$  formuna dönüştüğünü göstermektedir. Paladyum ise bakırın aksine kararlı ve metalik formunu koruyabilmektedir. Bu nedenle, aktif karbon üzerine Pd şeklinde tutunmuştur. XRD sonuçları beklenildiği şekilde paladyumun aktif karbon üzerinde metalik halde olduğunu göstermektedir. XRD ölçümleri  $2\theta$  açıları  $10-80^\circ$  aralığında olacak şekilde yapılmış ve metallere ait pikler ölçülmüştür. Buna göre Pd için XRD grafiklerinde yapı;  $2\theta \approx 40^\circ$  (111);  $\approx 42^\circ$ , (110);  $\approx 46^\circ$  (200) ;  $\approx 68^\circ$  (220) civarındaki pikler ile karakterize edilir ve bu pikler metalik Pd varlığını kanıtlar (Lv ve ark., 2009; Morales-Acosta, 2010). XRD grafiklerinde Cu için gözlenen pikler;  $2\theta \approx 42^\circ$  (111);  $\approx 50^\circ$  (200);  $\approx 73^\circ$  (220) iken  $\text{Cu}_2\text{O}$  için gözlenen pikler;  $2\theta \approx 35^\circ$  (111),  $\approx 60^\circ$  (220),  $\approx 73^\circ$  (311); ve  $\text{CuO}$  için gözlenen pikler ise;  $2\theta \approx 35^\circ$  (002),  $\approx 37^\circ$  (111) olarak yorumlanabilir (Han ve ark., 2003; Lei ve Liu, 2007). Aktif karbonun, depozisyondan önce XRD görüntüleri alınmış ve  $2\theta$  açıları  $\approx 21^\circ$  ve  $\approx 27^\circ$  civarındaki piklerde gözlemlenmiştir (Han ve ark., 2003; Lei ve Liu, 2007).

Aynı metal kompleksinin öncül olarak kullanıldığı, impregnasyon ve depozisyon- çöktürme yöntemleri ile elde edilen katalizörlerin XRD grafikleri karşılaştırılacak olursa; depozisyon-çöktürme yöntemi ile elde edilen nanotaniciklerin daha küçük boyutlara sahip olduğu rahatça görülmektedir. Bu yöntemle elde edilen nanotaniciklerin boyutu 2-20 nm arasında değişirken; impregnasyon yöntemi ile bu aralık 10-30 nm'ye kadar çıkmaktadır. Elde edilen bu sonuç literatürler ile uyum içerisindedir (Xiong ve ark., 2014).

Nano-boyutta katalizör oluşturmada kullanılan öncüllerde, seçilen metallerin önemli yeri vardır. Katalizörün katalitik etkinliğini, boyutunu, dağılımını gibi birçok özelliğini etkilemektedir. Bu çalışmada kullanılan geçiş metallerini karşılaştırdığımızda; XRD sonuçlarına göre Pd nanotaniciklerinin boyutları Cu nanotanicik boyutlarına göre çok daha küçüktür.

$[\text{Cu}(\text{HL}_3)_2]$  öncülü kullanılarak iki farklı yöntemle elde edilen aktif karbon destekli Cu nano-katalizörlerine ait XRD grafikleri Şekil 4.1.'de verilmiştir. Buna

göre; her iki yöntemde de kullanılan destek materyaline yani aktif karbona ait  $\approx 21^\circ$  ve  $\approx 27^\circ$  civarındaki pikler rahatça görülmektedir.  $2\theta$  açıları;  $36.5^\circ$   $\text{Cu}_2\text{O}$  (111),  $42.2^\circ$   $\text{Cu}$  (111),  $50^\circ$   $\text{Cu}$  (200),  $60^\circ$   $\text{Cu}_2\text{O}$  (220) ve  $50^\circ$   $\text{Cu}$  (220) olacak şekilde pikler vermişlerdir. Her iki yöntemde de neredeyse aynı yerlerde pik veren nanotaneçiklerin sadece boyutlarında farklılık olduğu görülmektedir.

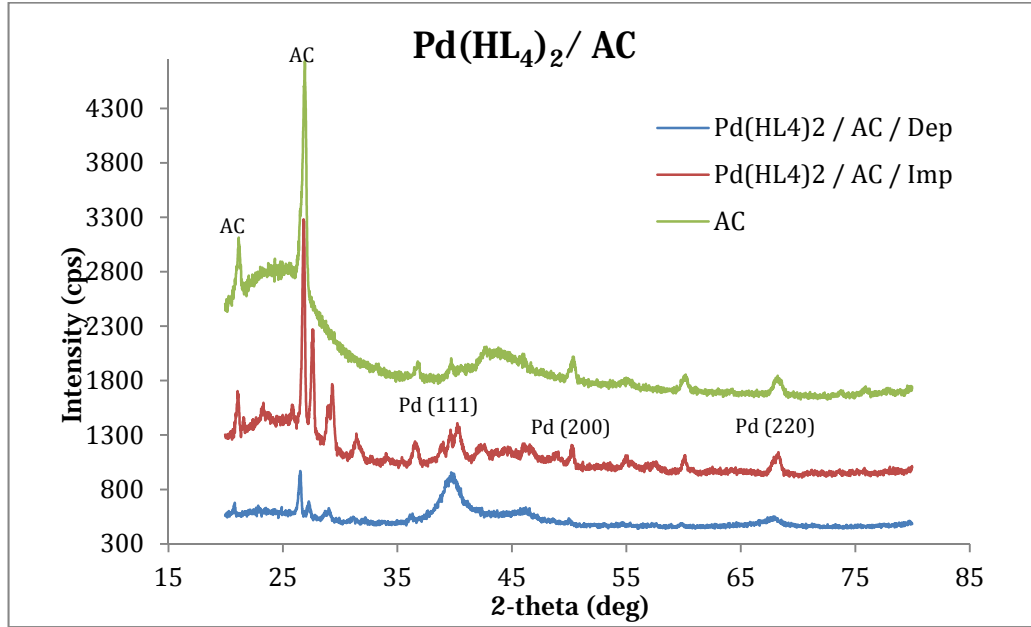


Şekil 4.1.  $[\text{Cu}(\text{HL}_3)_2]$  öncülü kullanılarak iki farklı yöntemle elde edilen aktif karbon destekli  $\text{Cu}$  nano-katalizörlerine ait XRD grafikleri

$[\text{Pd}(\text{HL}_4)_2]$  öncülü kullanılarak iki farklı yöntemle elde edilen aktif karbon destekli  $\text{Pd}$  nano-katalizörlerine ait XRD grafikleri Şekil 4.2.'de verilmiştir. Buna göre; her iki yöntemde de kullanılan destek materyaline yani aktif karbona ait  $\approx 21^\circ$  ve  $\approx 27^\circ$  civarındaki pikler rahatça görülmektedir.  $2\theta$  açıları;  $40^\circ$   $\text{Pd}$  (111),  $46^\circ$   $\text{Pd}$  (200) ve  $68^\circ$   $\text{Pd}$  (220) olacak şekilde pikler vermişlerdir. Her iki yöntemde de neredeyse aynı yerlerde pik veren nanotaneçiklerin sadece boyutlarında farklılık olduğu görülmektedir.

Her iki örnekte de depozisyon-çöktürme yöntemi ile elde edilen nanotaneçiklerin boyutları daha küçüktür. Bu yöntemle elde edilen nano-katalizörlere ait XRD grafiklerindeki temel piklerin daha yayvan çıkması bu sonucu

desteklemektedir. XRD grafiklerinde pikler ne kadar keskin çıkarsa, tanecik boyutu da bir o kadar büyüktür.



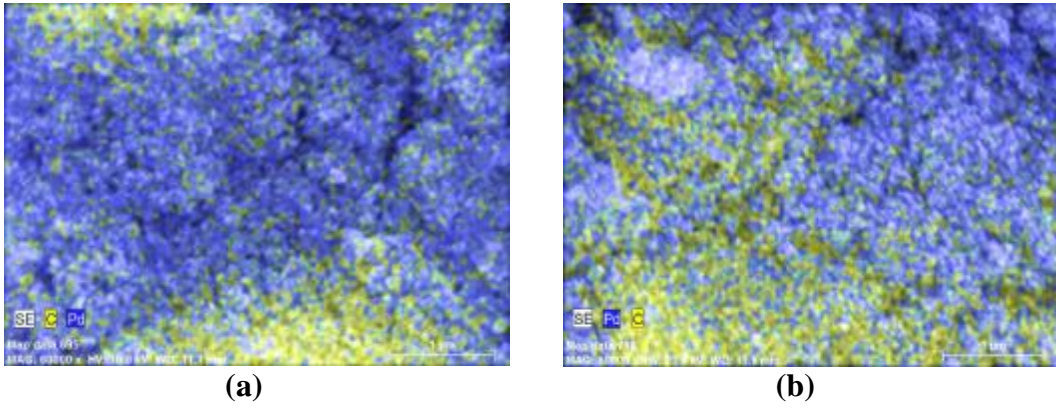
Şekil 4.2.  $[Pd(HL_4)_2]$  öncülü kullanılarak iki farklı yöntemle elde edilen aktif karbon destekli Pd nano-katalizörlerine ait XRD grafikleri

#### 4.3.2. SEM/EDX Sonuçlarının Yorumlanması

Öncül maddelerin depozisyon işlemlerindeki önemi birçok çalışma tarafından desteklenmiştir. Seçilen ligand ve komplekslerin büyüklüğü, yapısı, çözünürlüğü, geometrisi gibi birçok özellikleri elde edilecek nanopartiküllerin yapılarını etkilemektedir. Bu çalışmada dört farklı ligand ve bu ligandların Cu(II) ve Pd(II) kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Bu sentezlenen kompleksler depozisyon işlemlerinde öncül olarak kullanılmıştır. Elde edilen nano yapıların SEM/EDX sonuçları üç farklı yönden karşılaştırılmıştır. Bunlar; kullanılan öncülün büyüklüğü, kullanılan yöntem ve kullanılan geçiş metali olarak sınıflandırılabilir.

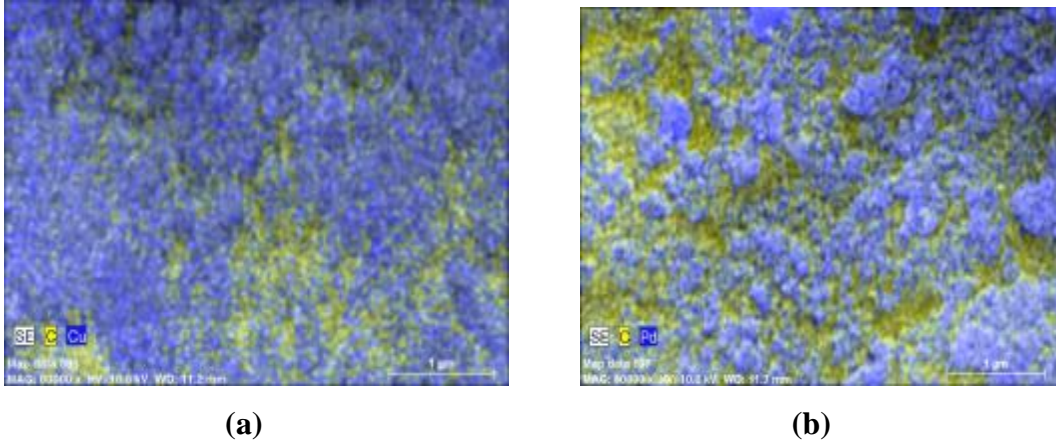
Kullanılan yöntem karşılaştırılacak olursa, depozisyon-çöktürme yöntemi ile elde edilen nanopartiküller aktif karbon üzerine çok daha iyi dağılmış ve homojen bir görüntü sağlamışlardır. İmpregnasyon yönteminde ise bazı örnekler için yer yer toparlanmalar söz konusu olmuştur. Elde edilen bu sonuç literatürler ile doğru

orantılıdır (Xiong ve ark., 2014). İki farklı yöntem ile elde edilen,  $[Pd(HL_1)_2]$  kompleksinin öncül olarak kullanıldığı paladyum nanotaneçiklerine ait SEM/EDX görüntüleri Şekil 4.3.'te verilmiştir.



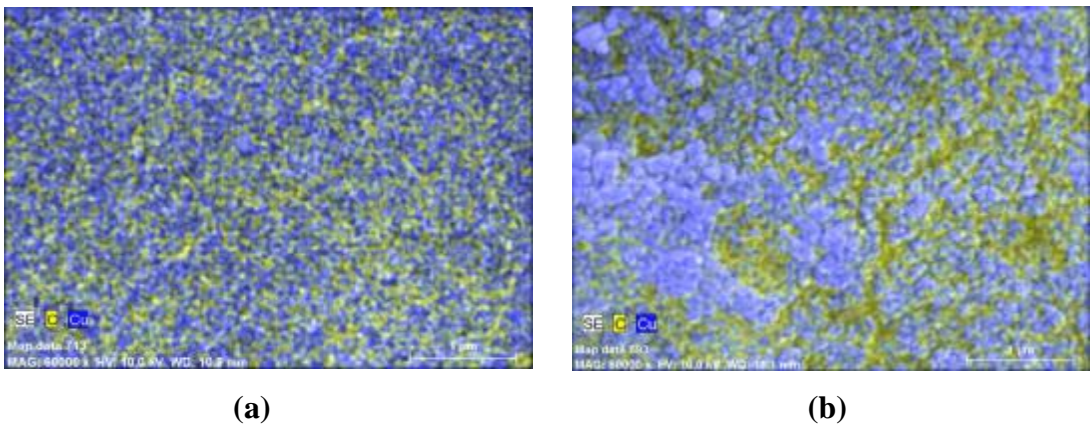
Şekil 4.3.  $[Pd(HL_1)_2]$  kompleksinin öncül olarak kullanıldığı paladyum nanotaneçiklerine ait SEM/EDX görüntüleri (a) Depozisyon-çöktürme yöntemi (b) İmpregnasyon yöntemi.

Benzer yöntem ve koşullarda aynı ligand kullanılarak farklı geçiş metalleri ile hazırlanan öncüller ile yapılan depozisyon işlemlerine ilişkin sonuçlar kıyaslandığında; bakır nanopartiküllerinin daha iyi dağılım gösterdikleri gözlemlenmiştir. Paladyum metalinde ise nanopartiküllerin bir araya gelmesi (topaklanma) söz konusudur. Depozisyon-çöktürme yöntemi ile elde edilen,  $[Pd(HL_2)_2]$  ve  $[Cu(HL_2)_2]$  komplekslerinin öncül olarak kullanıldığı nanotaneçiklerine ait SEM/EDX görüntüleri Şekil 4.4.'te verilmiştir.



Şekil 4.4. Depozisyon-çöktürme yönteminin kullanıldığı farklı öncüller kullanılarak elde edilen nanotanelere ait SEM/EDX görüntüleri (a) [Cu(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] kompleksi ile (b) [Pd(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] kompleksi ile.

Kullanılan metal komplekslerin büyüklüğü ile dağılımın doğru orantılı olması beklenilmiştir. Ancak; SEM/EDX sonuçlarına göre öncülün büyüklüğü arttıkça dağılım da bir o kadar azalmıştır. Daha küçük boyutlara sahip olan difenilglioksimin ve 1,2 sikloheksan dioksimin metal komplekslerinin kullanıldığı nanotanelerin aktif karbon üzerinde çok daha iyi dağılım gösterdikleri anlaşılmıştır. Depozisyon-çöktürme yöntemi ile elde edilen bakır nanotanelerine ait SEM/EDX görüntüleri Şekil 4.5.'te verilmiştir.



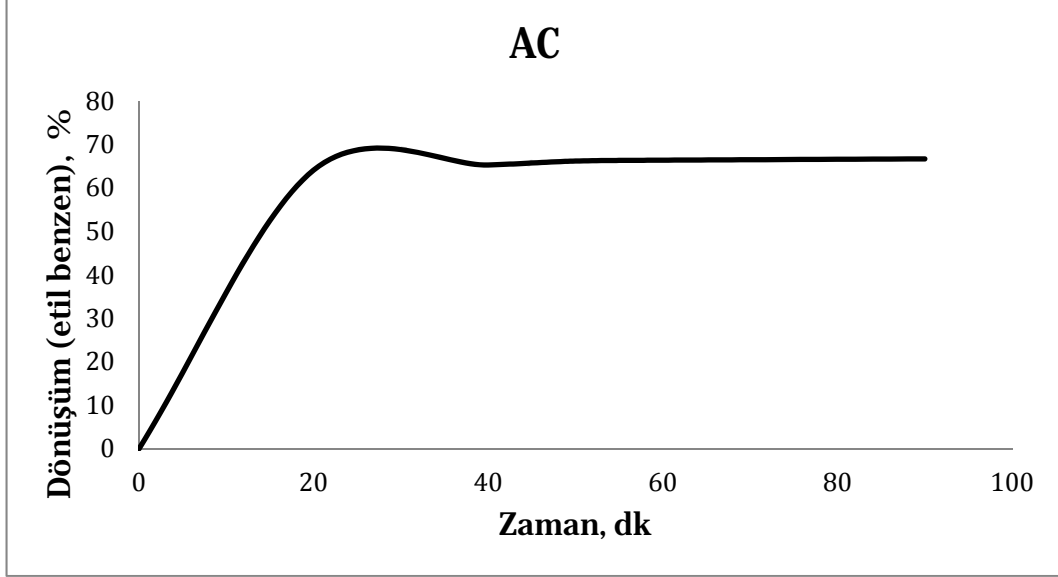
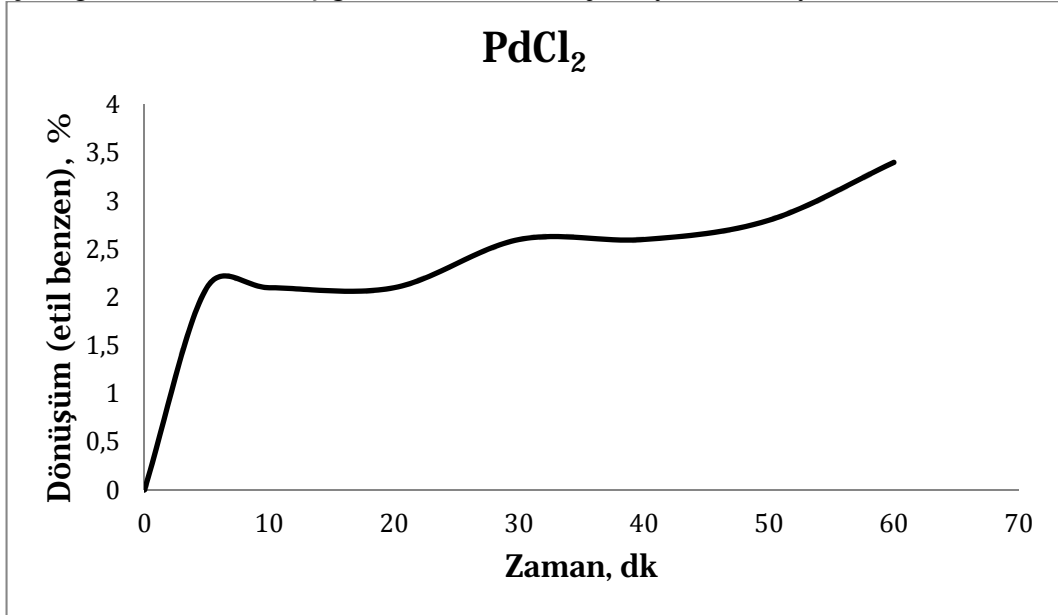
Şekil 4.5. Depozisyon-çöktürme yöntemi ile elde edilen bakır nanotanelerine ait SEM/EDX görüntüleri (a) [Cu(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] kompleksi ile (b) [Cu(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>] kompleksi ile.

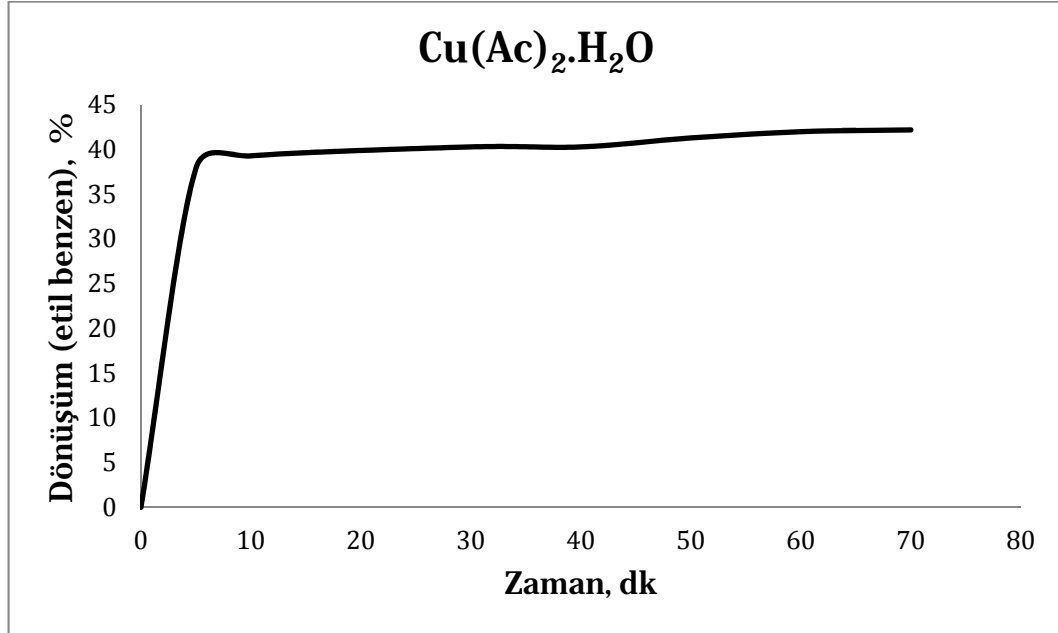
#### 4.4. Aktif Karbon Destekli Katalizörlerin Katalitik Aktiviteleri

Elde edilen bakır ve paladyum nano-katalizörleri stirenin hidrojenasyonu reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Hidrojenasyon reaksiyonu; yüksek basınçlı reaktör içerisinde 2200 psi CO<sub>2</sub> basıncı, 90°C sıcaklık (363,2 K), 10 bar H<sub>2</sub> basıncı altında, scCO<sub>2</sub> çözücü ortamında yapılmıştır. Aktif karbon üzerindeki metal miktarı daha önceden hesaplanarak; hidrojenasyon tepkimeleri, bu yüzdeye göre gerçekleştirilmiştir. Metal/stiren mol oranı Cu için 1/50 ve Pd için 1/200 olacak şekilde ayarlanmıştır. Reaksiyon sırasında belirli aralıklarla ortamdaki örnekler GC ile analiz edilerek % dönüşüm hesaplanmıştır. Sonuçları daha doğru yorumlayabilmek adına, sadece aktif karbonun ve metal tuzlarının da stiren ile gerçekleştirdikleri hidrojenasyon tepkimelerinin dönüşüm oranlarına da bakılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; PdCl<sub>2</sub> ve Cu(OAc)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O tuzlarının stirenin hidrojenasyon tepkimesindeki dönüşüm aktiviteleri sırasıyla ortalama %2,5 ve %40'tır. Bu sonuçlar, klorür ve asetat tuzlarının scCO<sub>2</sub> çözücü ortamında az çözüldüklerini doğrulamıştır. Çünkü bu tuzlar ile elde edilen komplekslerin öncül olarak kullanıldığı katalizörlerin dönüşüm yüzdeleri çok daha yüksektir. Aktif karbon, paladyum klorür ve bakır asetat monohidrat bileşiklerinin stirenin hidrojenasyon tepkimesine ait yüzde dönüşüm oran grafikleri sırasıyla Çizelge 4.3, Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'te verilmiştir.



Çizelge 4.3. Aktif Karbonun Stirenin Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Aktivitesi

Çizelge 4.4. PdCl<sub>2</sub> Bileşiğinin Stirenin Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Aktivitesi

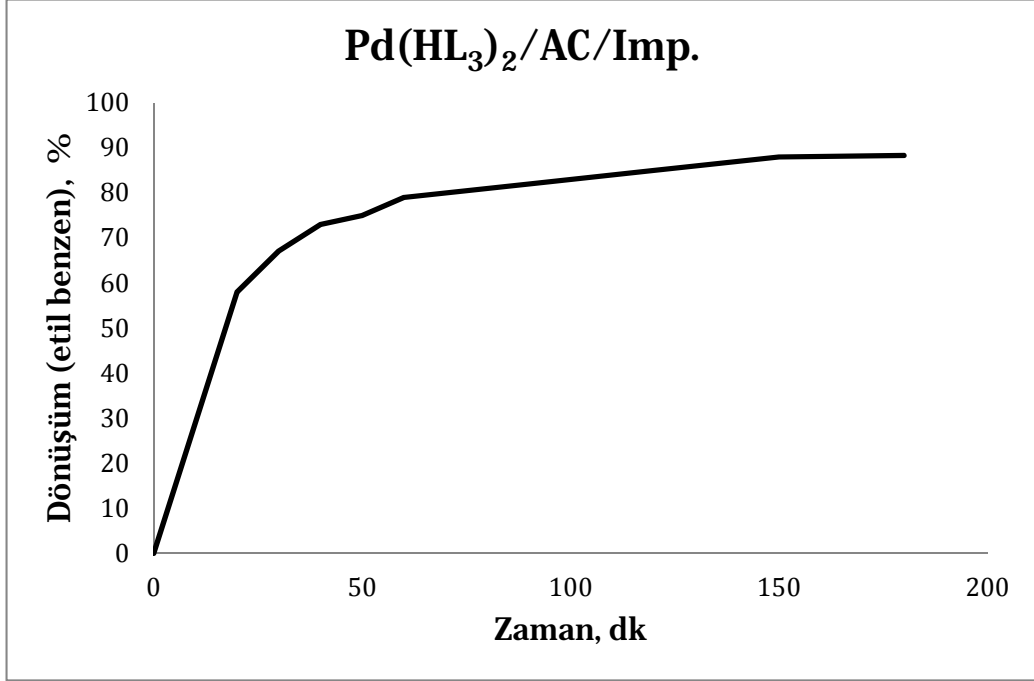
Çizelge 4.5.  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Bileşiğinin Stirenin Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Aktivitesi

AC,  $\text{PdCl}_2$  ve  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bileşiklerinin hidrojenasyon sonuçları incelendiğinde; üç maddenin de dönüşüm oranlarının başlangıçta ve reaksiyon bitiminde neredeyse aynı yüzdelerde kaldığı, stabil sonuçlar doğrudukları söylenebilir.

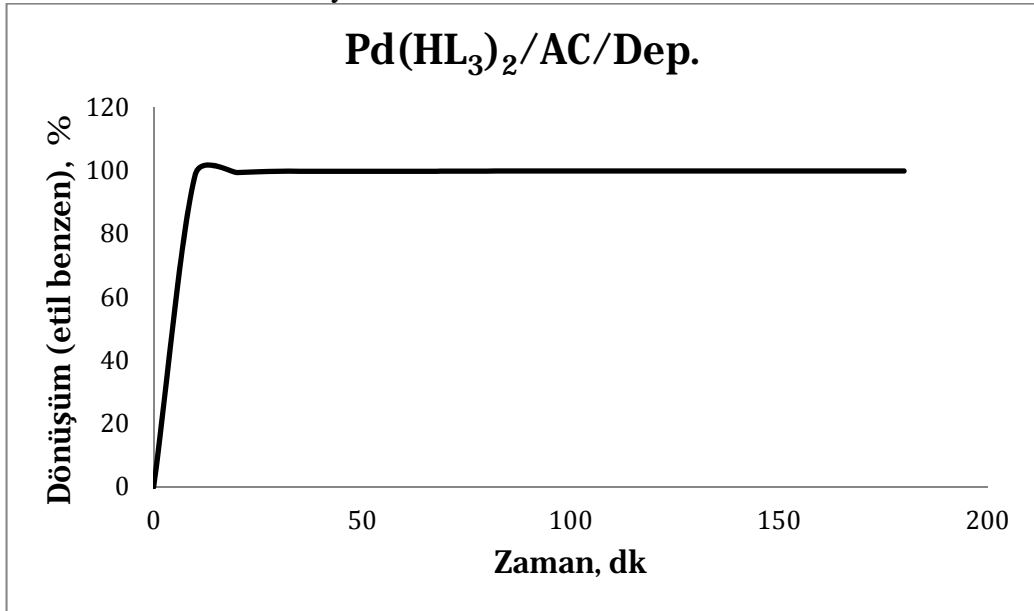
Difenil glioksimin ligand olarak seçildiği, aynı ligandın  $\text{Cu}(\text{II})$  ve  $\text{Pd}(\text{II})$  komplekslerinin öncül olarak kullanıldığı iki yöntemle de katalizörler elde edilmiş ve bu katalizörlerin stirenin hidrojenasyon tepkimesindeki etkinlikleri araştırılmıştır. Buna göre; bakır ve paladyum geçiş metallerinin katalizörün aktivitesini nasıl etkilediği ve kullanılan yöntemlerden hangisinin daha etkili olduğu anlaşılmış bulunmaktadır.

$\text{Cu}(\text{HL}_3)_2$  ve  $\text{Pd}(\text{HL}_3)_2$  komplekslerinin impregnasyon ve depozisyon çöktürme yöntemleri ile elde edilen katalizörlerinin, stirenin hidrojenasyon tepkimesi üzerindeki katalitik etkinliklerine ait dönüşüm oran grafikleri Çizelge 4.6, Çizelge 4.7, Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9'da verilmiştir.

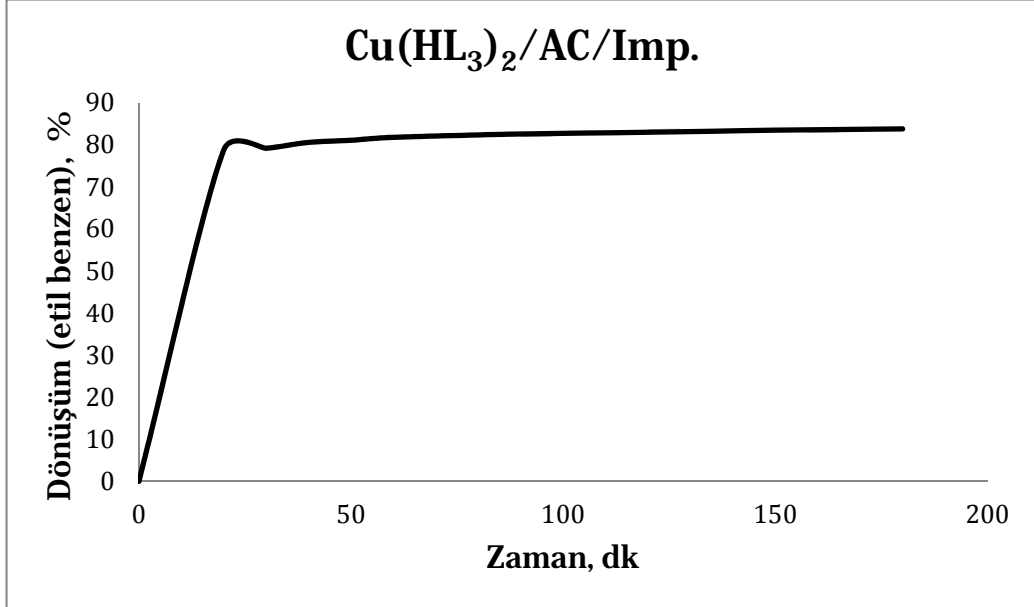
Çizelge 4.6. Pd(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/AC/Imp. Katalizörünün Stirenin Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Aktivitesi



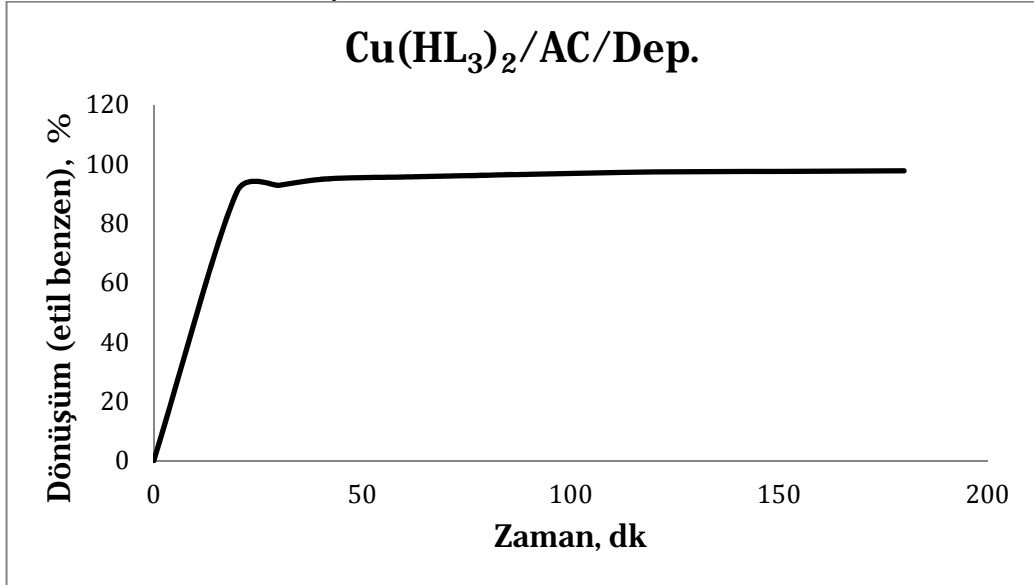
Çizelge 4.7. Pd(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/AC/Dep. Katalizörünün Stirenin Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Aktivitesi



Çizelge 4.8.  $\text{Cu}(\text{HL}_3)_2/\text{AC}/\text{Imp.}$  Katalizörünün Stirenin Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Aktivitesi



Çizelge 4.9.  $\text{Cu}(\text{HL}_3)_2/\text{AC}/\text{Dep.}$  Katalizörünün Stirenin Hidrojenasyon Reaksiyonundaki Aktivitesi



Elde edilen katalizörlerin stirenin hidrojenasyon tepkimesindeki katalitik etkinlikleri karşılaştırılacak olursa; depozisyon-çöktürme yöntemi ile elde edilen nanokatalizörlerin etkinliklerinin çok daha yüksek olduğu rahatça görülmektedir. Bu yöntemle elde edilen nanotanecik boyutlarının daha küçük ve daha iyi dağılım göstermeleri katalitik etkinliği etkileyen en önemli unsurlardır. Kullanılan geçiş metallerinde ise; paladyum metalinin bakıra göre, çok fazla olmamakla birlikte daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür..

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Fazlaca florlu anilin bileşikleri ve *anti*-dikloroglioksimden çıkarak yeni florlu oksim ligandları sentezlenmiş ve sentezlenen maddeler FT-IR, elementel analiz, <sup>1</sup>H NMR ile analiz edilmiştir. Elde edilen florlu ligandların ve hazır olarak temin edilen difenilglioksim ve 1,2 sikloheksandion dioksimin Cu(II) ve Pd(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bu kompleksler FT-IR, elementel analiz, <sup>1</sup>H NMR ve manyetik suseptibilite ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürler ile uyum içerisinde olup, tüm analiz sonuçları maddelerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir. Elde edilen metal kompleksleri, aktif karbon üzerine impregnasyon ve depozisyon-çöktürme gibi iki farklı yöntem olan depozisyon işlemlerinde öncül olarak kullanılmıştır. Oluşturulan katı destekli nano katalizörler XRD, SEM-EDX ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürlerdeki depozisyon sonuçları ile uyum içerisinde. Sonuçta aktif karbon üzerine homojen olarak dağılmış ve tanecik boyutları 2-30 nm aralığında değişen metaller adsorplanmıştır. Kullanılan iki yönteme bakıldığında; depozisyon-çöktürme yöntemi ile elde edilen nanotaneciklerin boyutlarının daha küçük olduğu ve aktif karbon üzerinde daha iyi dağılım gösterdikleri anlaşılmıştır. Elde edilen nano-katalizörler stirenin hidrojenasyonu reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. % dönüşüm oranları GC ile belirlenmiştir. Metal komplekslerinin öncül olarak kullanıldığı heterojen katalizörlerin katalitik etkinlikleri, sadece aktif karbon ve sadece metal tuzlarının aktivitelerinden daha fazladır. Dönüşüm oranları kıyaslandığında; depozisyon-çöktürme yöntemi ile elde edilen nano-katalizörlerin katalitik etkinliklerinin daha fazla olduğu görülmüştür. Bunun sebebi de; bu yöntemle daha iyi dağılmış ve daha geniş yüzey alanına sahip nanotaneciklerin oluşturulmasıdır.

Gerçekleştirilen analizler ve incelemeler nano-katalizörlerin termal açıdan kararlı, organik çözücüler, asidik ve bazik çözeltilerde çözünmeyen, açık ortamlarda mevcut formunu (metalik) koruyan ve heterojen katalizör özelliği gösteren maddeler olduğunu ortaya koymuştur.

Sentezlenen nano-katalizörler sadece stirenin hidrojenasyonu reaksiyonunda katalizör olarak denenmiştir. Ancak; Suzuki, Heck, Hirogashima gibi başka reaksiyonlar için de kullanılabilceği düşünölmektedir.

Öncül olarak hedeflenen tüm oksim kompleksleri depozisyon işleminde başarılı sonuçlar vermiştir. Bu çalışmada sadece Pd ve Cu metalleri kullanılmıştır. Ancak oksimlerin metallerle çok kolay tepkime verebilme yeteneğinden yola çıkarak özellikle de nikel, tungsten gibi depozisyonunda öncül bulma sıkıntısı olan metallerin depozisyonunda öncül olarak kullanılabilceği düşünölmektedir.

Tez kapsamında öncül olarak kullanılan bu kompleksler kimyasal çözücü ortamında depozisyon işleminde başarılı sonuçlar vermiştir. Ancak, florlu bileşiklerin scCO<sub>2</sub> ortamında gösterdikleri çözünlükleri göz önüne alınarak depozisyon işlemlerinin scCO<sub>2</sub> ortamında da yapılabilceği öngörülmektedir. Buna göre literatürlerde var olan az sayıda öncüllere yeni bir öncül sınıfı daha eklenebilir.

Katalizörlerin sadece ilk seferde gösterdikleri aktivitelere bakılmıştır. Bir sonraki çalışmada katalizörlerin tekrar kullanılabilirlikleri araştırılabilir.

Tez kapsamında kullanılan oksimler *anti-* formundaki *vic*-dioksimlerdir. Sonraki çalışmalarda *amfi-vic* dioksim ligandları ile elde edilen öncüller ile depozisyon çalışması yapılabilir.

## KAYNAKLAR

- AHSEN, V., MUŞLUOĞLU, E., GÜREK, A., GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö. and ZEHNDER, M. 1990. Synthesis and Complexation of 1,2-Bis[(Monoaza[15]Crown-5)-N-YI]Glyoxime - Crystal-Structure of (1,2-Bis[(Monoaza[15]Crown-5)-N-YI]Glyoximato)Palladium(II). *Helvetica Chimica Acta*, 73(1), 174-179.
- AKSOYLU, A. E., MADALENA, M., FREITAS, A., PEREIRA, M. F. R., FIGUEIREDO, J. L., 2001. The Effects Of Different Activated Carbon Supports And Support Modifications On The Properties Of Pt/AC Catalysts. *Carbon*, 39, 175–185.
- AUER, E., FREUND, A., PIETSCH, J., TACKE, T., 1998. Carbons As Supports For Industrial Precious Metal Catalysts. *Applied Catalysis A*, 173, 259-271.
- BLACKBURN, J. M., LONG, D. P. and WATKINS, J. J., 2000. "Reactive Deposition of Conformal Palladium Films from Supercritical Carbon Dioxide Solution, *Chem. Mater.*, 12:2625-2631
- BRINTZINGER, H. and TITZMANN, R., *CHEM. BER.*, 1952, VOL. 85, P. 344, PONZIO AND F. BALDRACCO. *GAZZ. CHIM. ITAL.*, 60 (1930), P. 429. 32
- CABANAS, A., BLACKBURN, J., WATKINS, J., 2002. Deposition Of Cu Films From Supercritical Fluids Using Cu (I) B-Diketonate Precursors, *Microelectronic Engineering*, 64, 53-61.
- CABIAC, A., DELAHAY, G., DURAND, R., TRENS, P., COQ, B., PLÉ'E, D., 2007. Controlled Preparation Of Pd/Ac Catalysts For Hydrogenation Reactions. *Carbon*, 45, 3–10.
- CHAKRAVORTY, A., 1974. Structural Chemistry of Transition Metals Complexes of Oximes. *Coord. Chem. Rev.*, 13, 1-46.



- CHEN, H. J., LIU, H. W., LIAO, W., PAN, H. B., WAI, C., M., CHIU, K. H., JEN, J.F., 2012. Highly Active And Reusable Palladium Nanoparticle Catalyst Stabilized By Polydimethylsiloxane For Hydrogenation Of Aromatic Compounds In Supercritical Carbon Dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111–112, 402–408.
- CORMA, A., GARCIA, H., LEYVA, A., 2005. Catalytic Activity Of Palladium Supported On Single Wall Carbon Nanotubes Compared To Palladium Supported On Activated Carbon Study Of The Heck And Suzuki Couplings, Aerobic Alcohol Oxidation And Selective Hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 230, 97–105.
- CRABTREE, R.H., 1990. *The Organometallic Chemistry Of The Transition Metals*, New York, 185-208.
- DEMETGÜL, C., 2008. Katı Desteğe Tutturulmuş Oksim Bileşiklerinin ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Çukurova Ü., Fen Bilimleri Enst., Adana.
- DIAZ-AUNON, J.A., ROMAN-MARTINEZ, M.C., SALINAS-MARTINEZ DE LECEA, C., L'ARGENTIERE, P.C., CAGNOLA, E.A., LIPRANDI, D.A., QUIROGA, M.E., 2000. (PdCl<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) Supported On An Active Carbon: Effect Of the Carbon Properties On The Catalytic Activity Of Cyclohexene Hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 153, 243-256.
- DOBRZANSKI, L.A., PAWLYTA, M., KRZTON, A., LIZZKA, B., LABIZZ, 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.
- GUZEL, B., AVSAR, G., ÇINKIR, H.F., 2007. Synthesis and Reactivity In Inorganic. *Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 37, 801-804.

- HAN, M.S., LEE, B.G., AHN, B.S., MOON, D.J., HONG, S.I., 2003. Surface Properties Of CuCl<sub>2</sub>/AC Catalysts With Various Cu Contents: XRD, SEM, TG/DSC And CO-TPD Analyses. *Applied Surface Science*, 211, 76–81.
- HSIEH, W.Y., LIU, S., 2006. Novel Biscapped and Monocapped Tris(dioxime) Mn(II) Complexes: X-Ray Crystal Structure of the First Cationic Tris(dioxime) Mn(II) Complex [Mn(CDOH)<sub>3</sub>BPh] OH (CDOH<sub>2</sub> = 1,2-Cyclohexanedione Dioxime). *Inorg Chem.*, 45(13), 5034–5043.
- HUANG, Z., CUI, F., XUE, J., ZUO, J., CHEN, J., XIA, C., 2012. Cu/SiO<sub>2</sub> Catalysts Prepared By Hom- And Heterogeneous Deposition–Precipitation Methods: Texture, Structure, And Catalytic Performance In The Hydrogenolysis Of Glycerol To 1,2-Propanediol. *Catalysis Today*, 183, 42–51.
- KEENEY, M.E. AND ASARE, K.O. 1984. Transition Metal Hydroxyoxime Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 59, 141.
- KIRALY, Z., VEISZ, B., MASTALIR, AÄ., 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
- KOO, K.Y., JUNG, U.H., YOON, W.L., 2014. A Highly Dispersed Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Prepared via Deposition-Precipitation Method for Preferential CO Oxidation. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 39, 5696-5703.
- KURTOGLU, M. 1999. Noniyonik Grup İçeren Yeni Oksim Bilesiklerinin, Bu Bilesiklerin Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi Ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- LEI, Z., LIU, Z., 2007. Behavior Of Cu–Ce/AC Catalyst–Sorbent In Dry Oxidation Of Phenol. *Fuel Processing Technology*, 88, 607–615.
- LV, B., ZHAO, G., LI, D., LIANG, C., 2009. Dechlorination And Oxidation For Waste Poly(Vinylidene Chloride) By Hydrothermal Catalytic Oxidation On Pd/AC Catalyst. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1047–1052.
- MACİT, M., BATI, H. AND BATI, B. 2000. Synthesis of 4-benzyl-1-piperazineglyoxime and Its Use In The Spectrophotometric Determination of Nickel. *Turk J. Chem.*, 24, 81-88.

- MESSLER, G.L. VE TARR, D.A., 1999. INORGANIC CHEMISTRY, (N. KARACAN VE P. GÜRKAN, editör). Inorganik Kimya, 2.Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara, 2002. S. 497-508.
- MERYEMOĞLU, B., IRMAK, S., HESENOV, A., ERBATUR, O., 2012. Preparation Of Activated Carbon Supported Pt Catalysts And Optimization Of Their Catalytic Activities For Hydrogen Gas Production From The Hydrothermal Treatment Of Biomass- Derived Compounds. International Journal Of Hydrogen Energy, 37, 17844-17852.
- MORALES-ACOSTA, D., LEDESMA-GARCIA, J., GODINEZ, L. A., RODRÍGUEZ, H.G., ÁLVAREZ-CONTRERAS,, L., ARRIAGA L.G., 2010. Development Of Pd And Pd-Co Catalysts Supported On Multi-Walled Carbon Nanotubes For Formic Acid Oxidation. Journal of Power Sources, 195, 461-465.
- ÖZCAN, E., MİRZAOĞLU, R. 1998. Synthesis of Four New Substituted Arylamino-glyoxime and their Complexes with Copper(II)I Nickel(II), Cobalt(II) and Palladium(II). Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 18, 559.
- ÖZKAN, E. G., CANPOLAT , E. AND KAYA, M., 2004, Synthesis of New Glyoxime Derivatives, Characterization and Investigation of Their Complexes with Co(II), Ni(II), and Cu(II) Metals and Thermal Studies. Russian Journal of Coordination Chemistry, 7, 535-359.
- PANZIO, G. VE BALDROCCO, F., 1930, Ricerche Sulle Diossime, Gazzetto Chemica Italiana, 60, 415-429.
- PETRUCCHI, R.H., HARWOOD, W.S. AND HERRING, F.G., 2002. Genel Kimya 2. Palme Yayıncılık, 953 p., Ankara.
- ROESSLER, F., 1996. Catalysis In The Industrial Production Of Pharmaceuticals And Fine Chemicals. Chimia Internatinol Journal For Chemistry, 50, 106-109.
- SERİN, S. 1983. 1,3-difenil-2-thioksa-4,5-bis(hidroksimino 1,2,4,5-tetrahidro imidazol eldesi, Geometrik İzomerleri ve bazı Transzisyon Metalleri ile Kompleks Formasyonları. Doktora tezi, KTÜ, Trabzon.

- SERP, P., FIGUEIREDO, J. L., 2009. Carbon Materilas For Catalysis. A John Wiley & Sons, Inc., Publication, Hoboken, New Jersey, 579.
- SINGH, R.B., GARG, B.S. ve SING, R.P., 1978. Oximes As Spectrometric Reagent A Review. *Talanta*, 26, 425-444.
- SONG, H., NORMAN, J. A. T., SHIMOGAKI, Y., 2010. Evaluation Of A Novel Unfluorinated Copper Precursor For Chemical Vapor Deposition. *Microelectronic Engineering*, 87, 249–253.
- SPESSARD, G.O., MIESSLER, G.L., 1997. *Organometallic Chemistry*, Prentice-Hall, New Jersey, 246-298.
- SREBOWATA, A., LISOWSKI, W., SOBCZAK, J. W., KARPINSKI, Z., 2011. Hydrogen-Assisted Dechlorination Of 1,2-Dichloroethane On Active Carbon Supported Palladium–Copper Catalysts. *Catalysis Today*, 175, 576–584.
- TRAN, P. D., DOPPELT, P., 2007. Evaluation Of A Novel Fluorine Free Copper (I) Precursor For Cu CVD. *Surface & Coatings Technology*, 201, 9066–9070.
- TUNALI, N. K., ÖZKAR, S., 2005. *Anorganik Kimya*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- WANG, H.F., ARIGA, H., DOWLER, R., STERRER, M., FREUND, H.J., 2012. Surface Science Approach To Catalyst Preparation – Pd Deposition Onto Thin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) Films From PdCl<sub>2</sub> Precursor. *Journal of Catalysis*, 286, 1–5.
- WILLIS, A.L., CHEN, Z., HE, J., ZHU, Y., TURRO, N., O'BRIEN, S., 2007. Metal Acetylacetonates as General Precursors for the Synthesis of Early Transition Metal Oxide Nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, 2007.
- XIONG, H., NOLAN, M., SHANKS, B.H., DATYE, A.K., 2014. Comparison Of Impregnation And Deposition Precipitation For The Synthesis Of Hydrothermally Stable Niobia/Carbon. *Applied Catalysis A: General*, 471, 165–174.
- YILDIRIM, B., ÖZCAN, E., DEVECI, P., 2007. New Glyoxime Derivatives and Their Transition Metal Complexes. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 33, 417–421.

- YILMAZ, F., MUTLU, A., ÜNVER, H., KURTCA, M., KANI, I., 2010. Hydrogenation Of Olefins Catalyzed By Pd(Ii) Complexes Containing A Perfluoroalkylated S,O-Chelating Ligand In Supercritical CO<sub>2</sub> And Organic Solvents. *J. of Supercritical Fluids*, 54, 202–209.
- ZHANG, Q.L., YANG, Z., DING, B., LAN, X., GUO, Y., 2010. Preparation Of Copper Nanoparticles By Chemical Reduction Method Using Potassium Borohydride. National Natural Science Foundation of China, 09JK561
- ZHANG, Y., NAGASAKA, K., QIU, X., TSUBAKI, N., 2004. Low-Pressure Hydroformylation Of 1-Hexene Over Active Carbon-Supported Noble Metal Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 276, 103–111.
- ZHANG, Z.G., OKADO, K., YAMAMOTO, M., YOSHIDA, T., 1998. Hydrogenation Of Anthracene Over Active Carbon-Supported Nickel Catalyst. *Catalysis Today*, 45, 361-366.
- ZHANG, Y., KANG, D., SAQUING, C., AINDOW, M., ERKEY, C., 2005. Supported Platinum Nanoparticles by Supercritical Deposition. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 4161-4164.

## **ÖZGEÇMİŞ**

19/05/1989 yılında Adana'da doğdu. İlkokul ve ortaokul öğrenimlerini Özel Çağ Kolej'inde, lise öğrenimini Özel Çukurova Bilfen Fen Lisesi'nde tamamladı. 2006 yılında Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü'nü kazandı. 2010-2011 öğretim yılında Strathclyde Üniversitesi'nde Erasmus öğrencisi olarak bulundu 2011 yılında lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı.

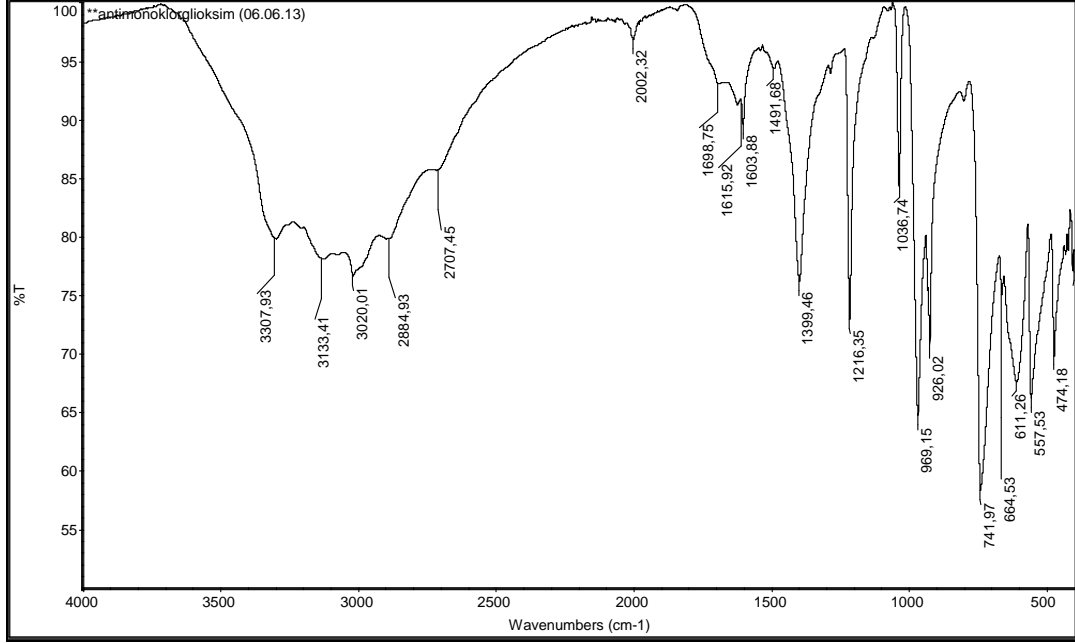
# **EKLER**





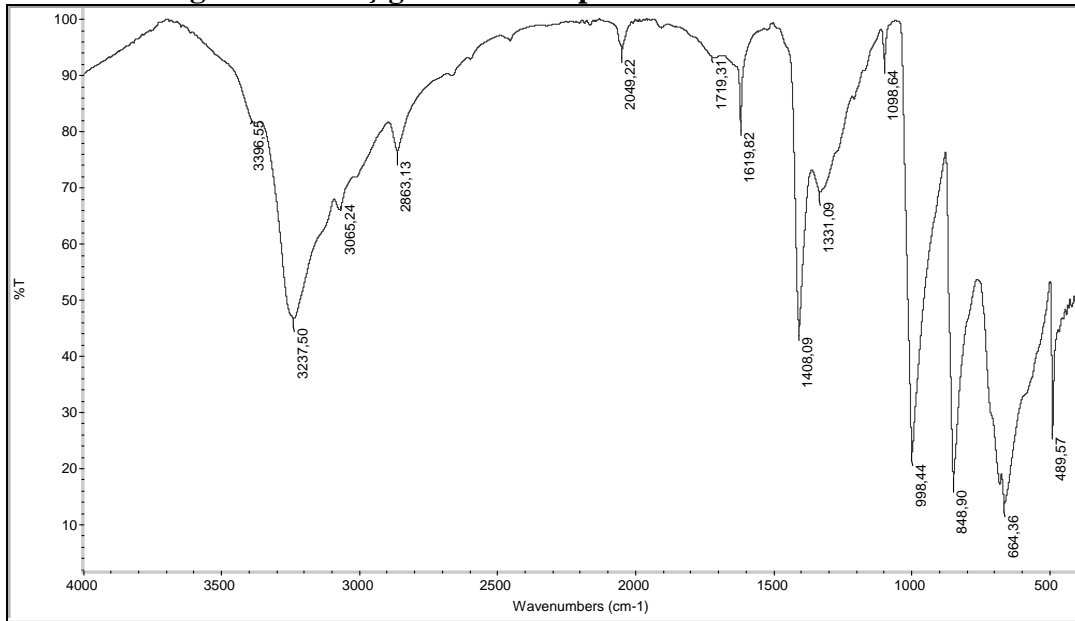
## EK 1

### *Anti* -monokloro gliksim Bileşiminin FT-IR Spektrumu



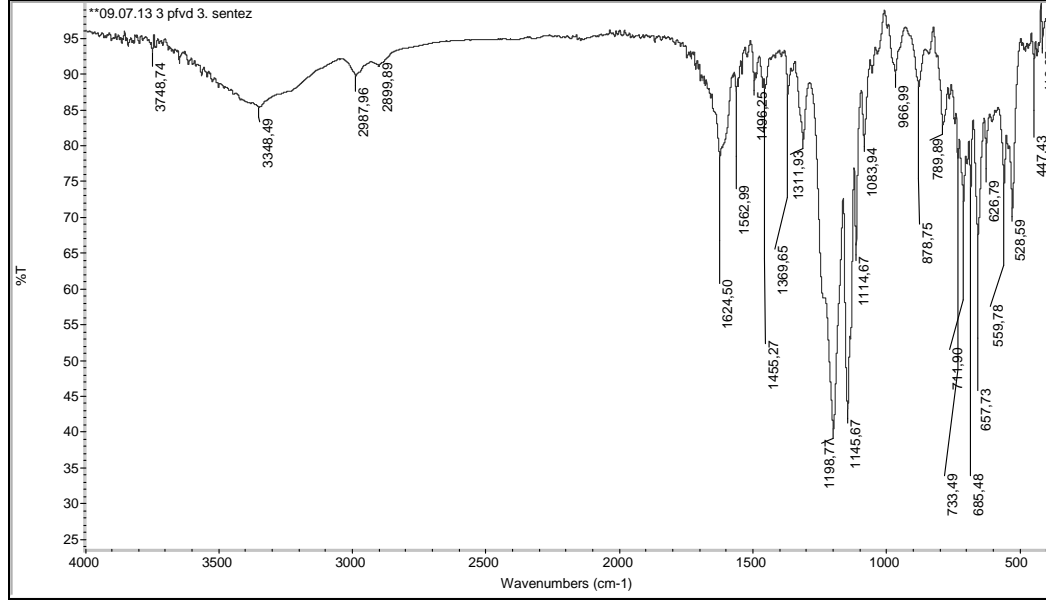
## EK 2

### *Anti* -dikloro gliksim Bileşiminin FT-IR Spektrumu



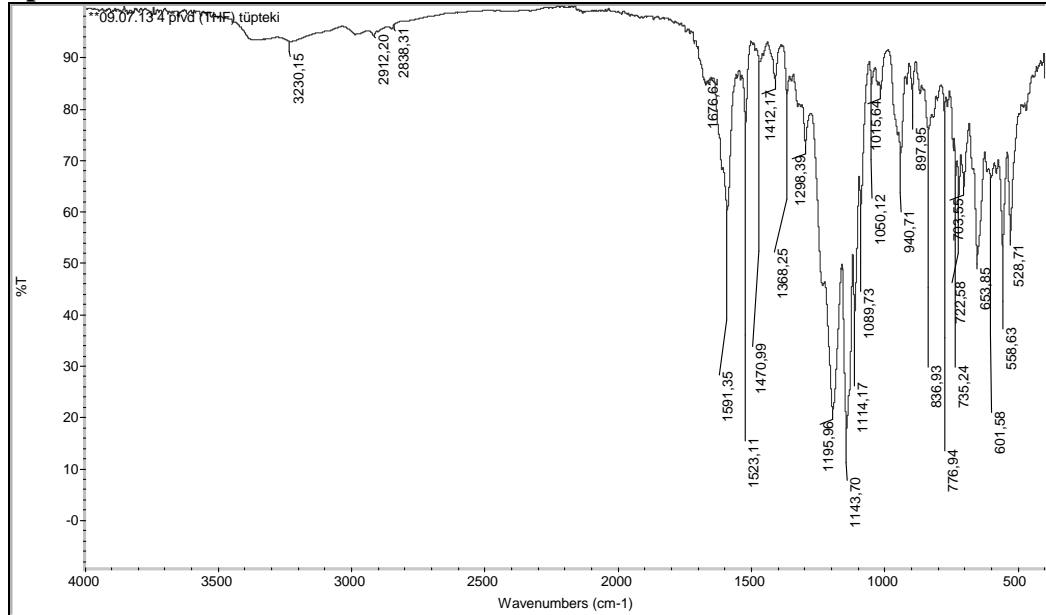
### EK 3

#### 1,2 bis [3-(heptadekaflo ro oktil) anilin] *vic*-dioksim (HL<sub>1</sub>) Bileşğinin FT-IR Spektrumu



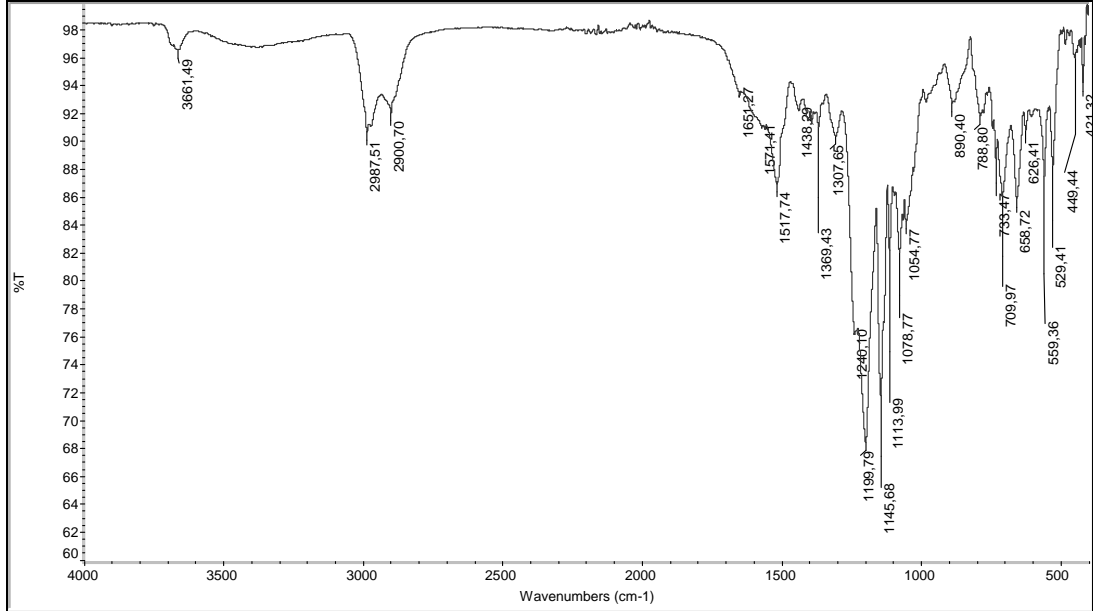
### EK 4

#### 1,2 bis [4-(heptadekaflo ro oktil) anilin] *vic*-dioksim (HL<sub>2</sub>) Bileşğinin FT-IR Spektrumu



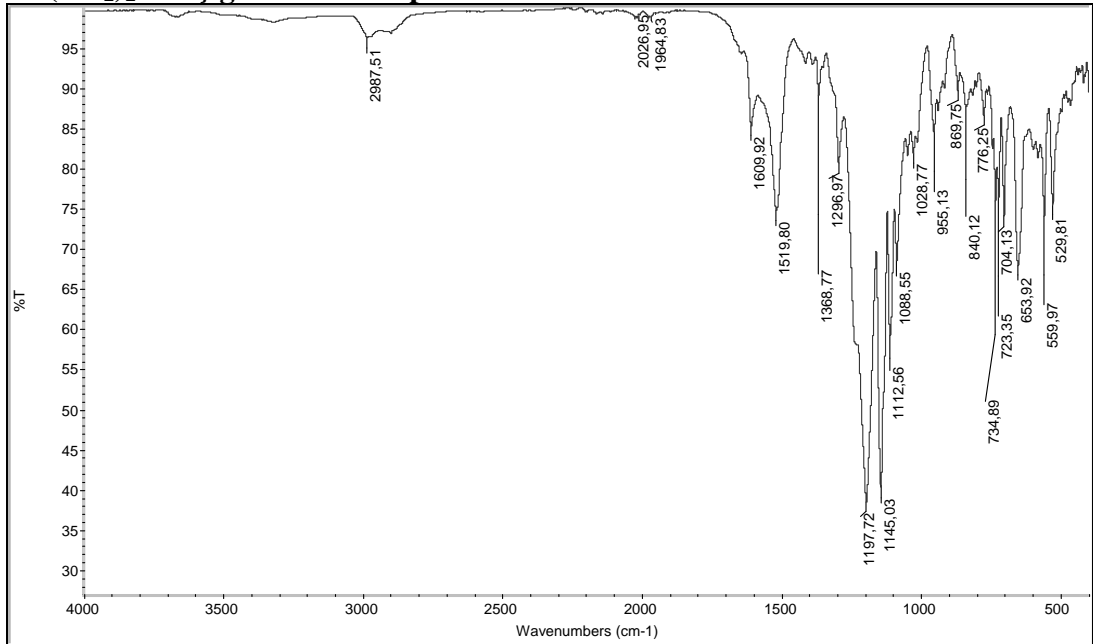
## EK 5

### Cu(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub> Bileşiminin FT-IR Spektrumu



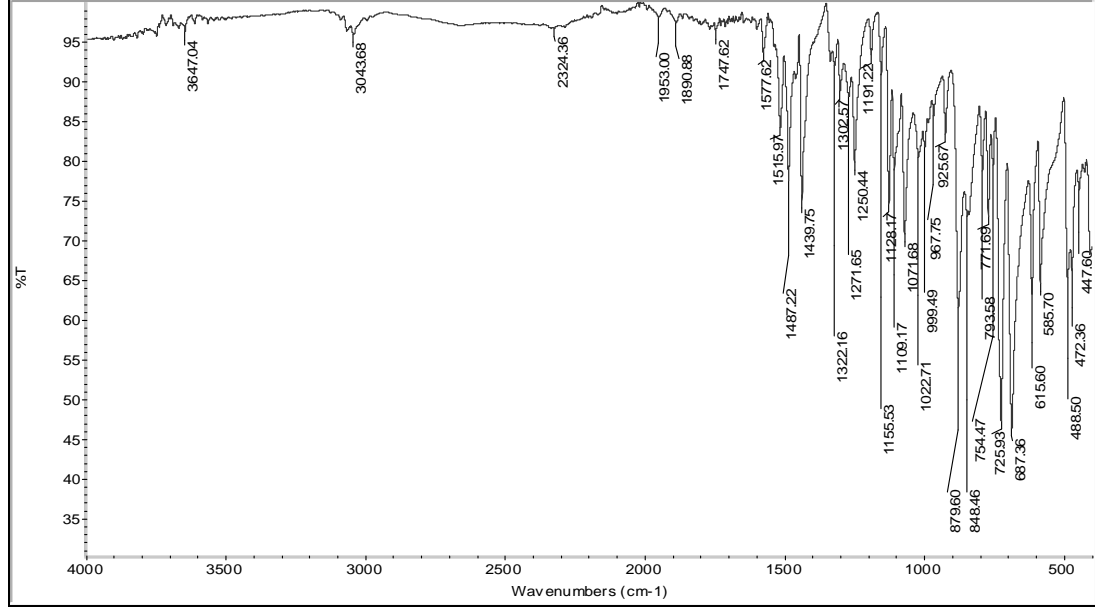
## EK 6

### Cu(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Bileşiminin FT-IR Spektrumu



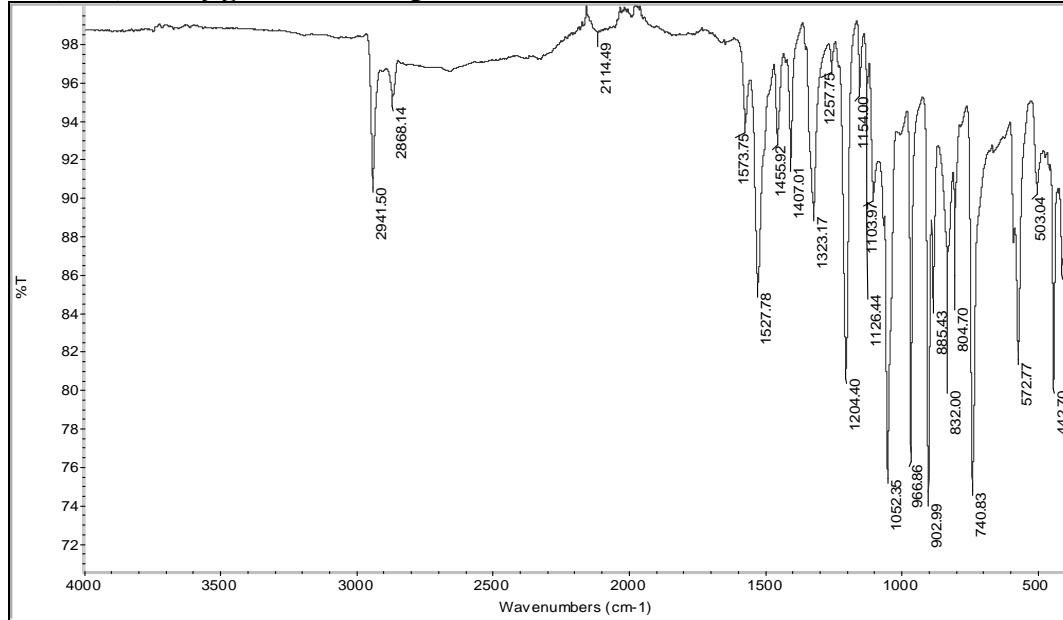
## EK 7

### Cu(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Bileşiminin FT-IR Spektrumu



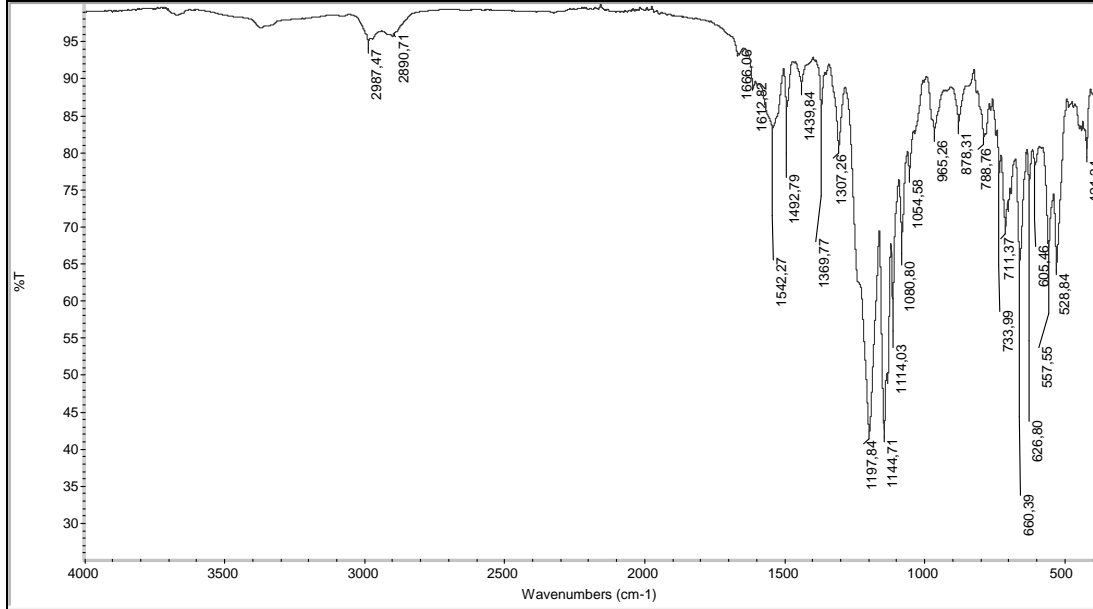
## EK 8

### Cu(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Bileşiminin FT-IR Spektrumu



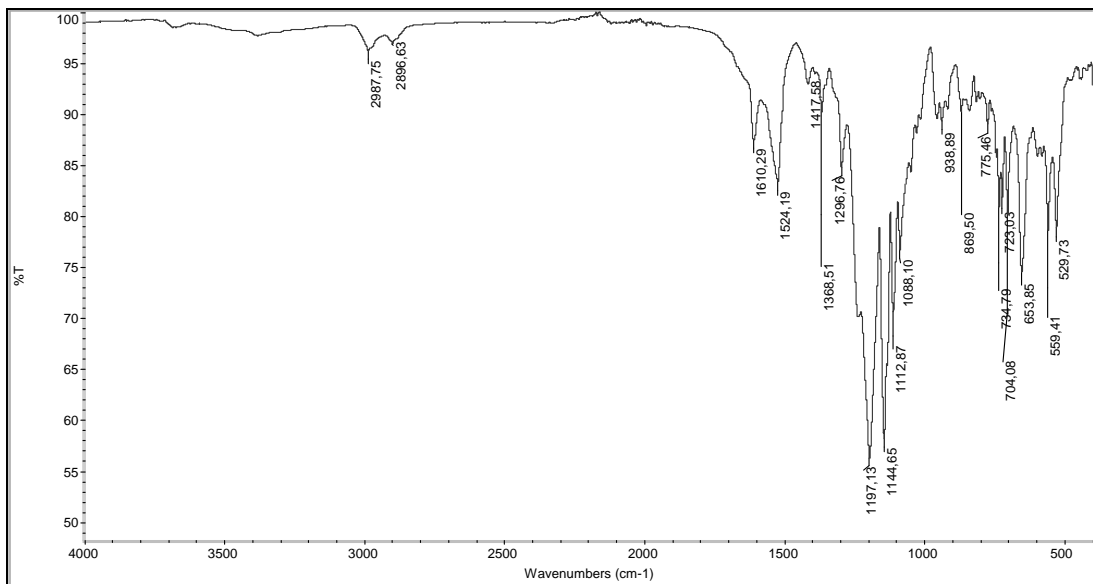
## EK 9

### Pd(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub> Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



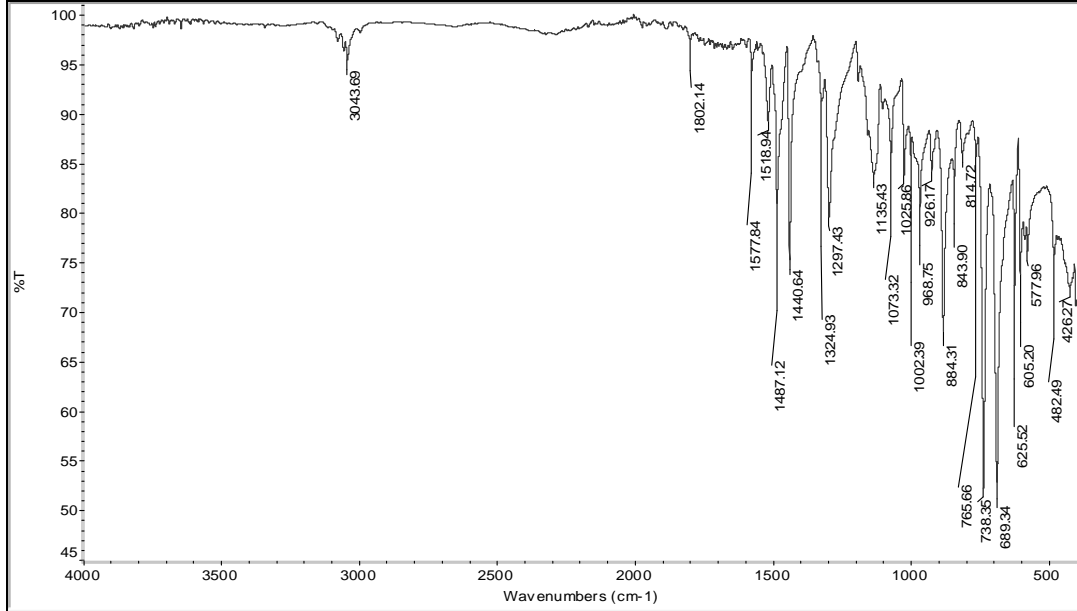
## EK 10

### Pd(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



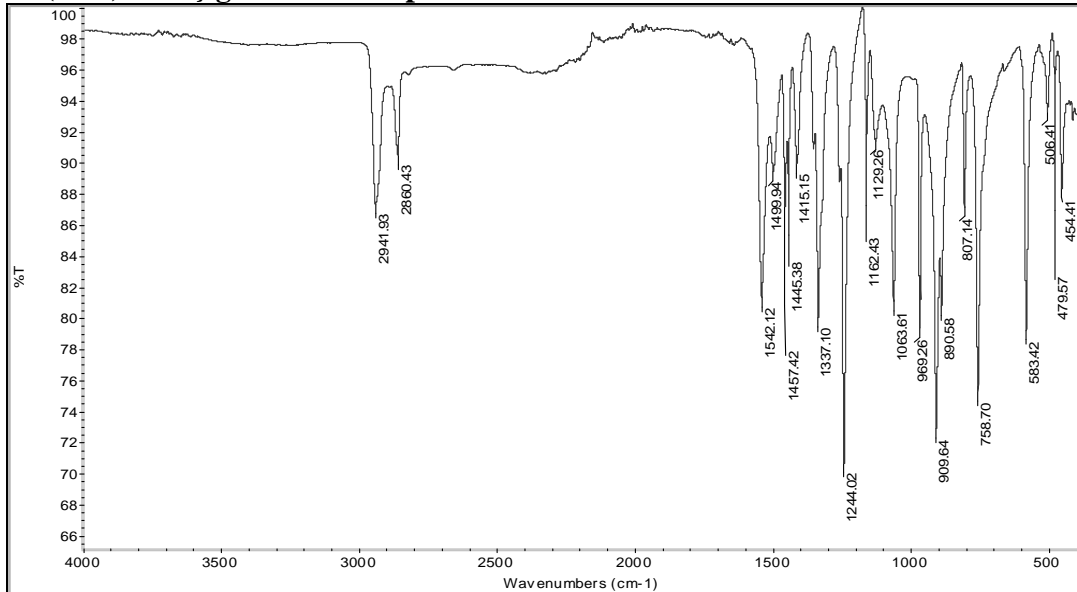
## EK 11

### Pd(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Bileşiminin FT-IR Spektrumu



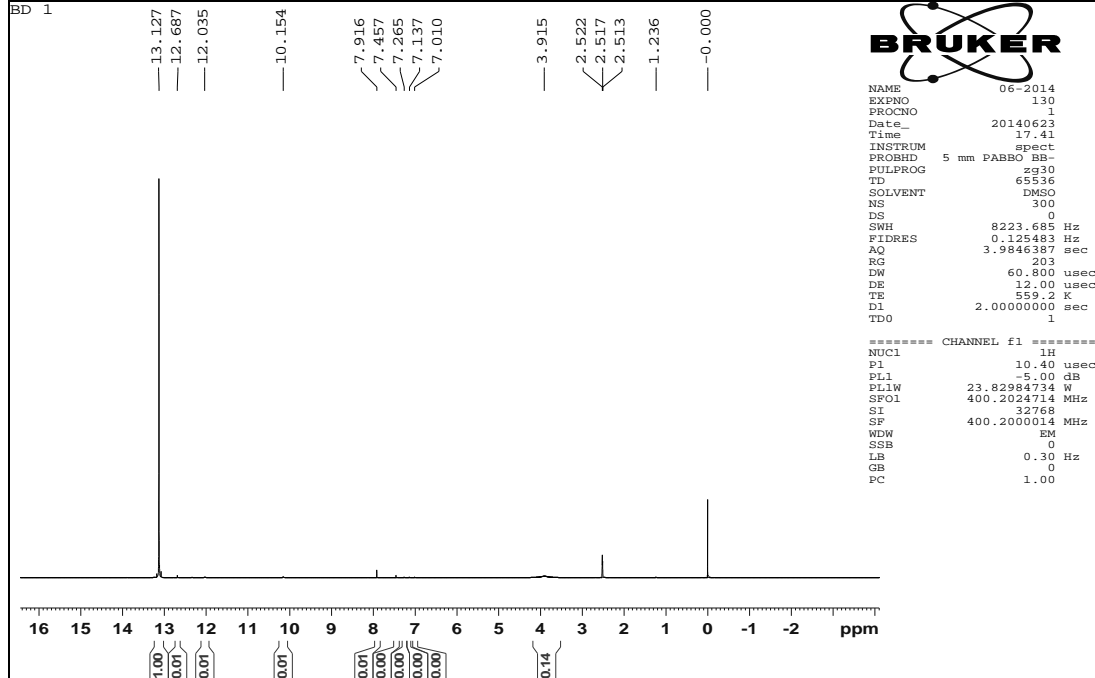
## EK 12

### Pd(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Bileşiminin FT-IR Spektrumu



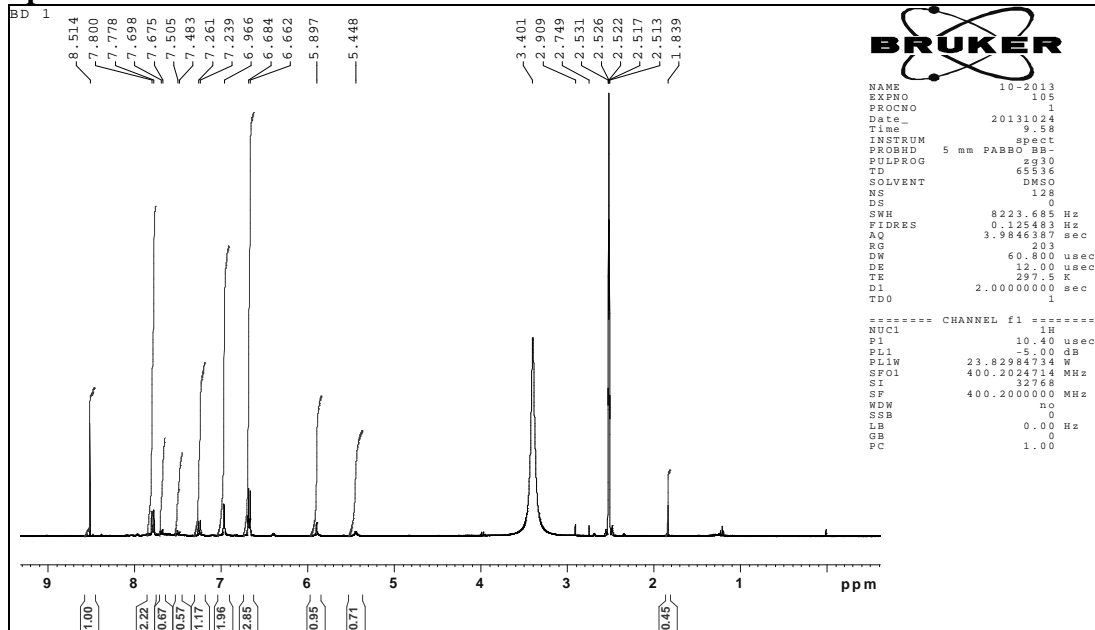
### EK 13

#### Anti -dikloro glioksim Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



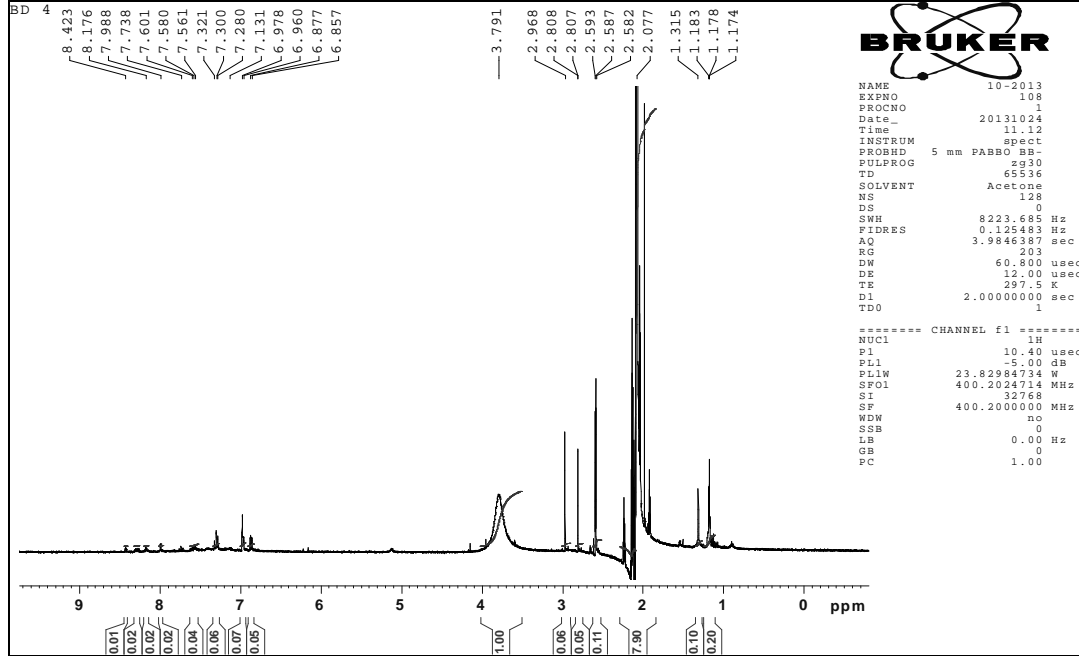
### EK 14

#### 1,2 bis [4-(heptadekaflo ro oktil) anilin] vic-dioksim (HL<sub>2</sub>) Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



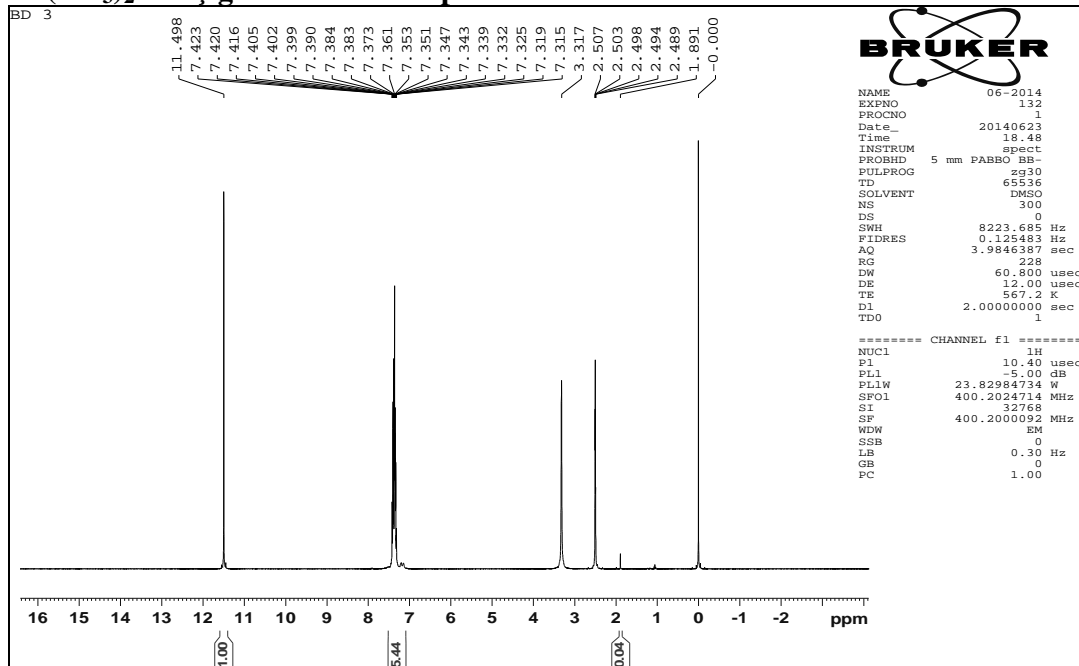
**EK 15**

**Pd(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu**



**EK 16**

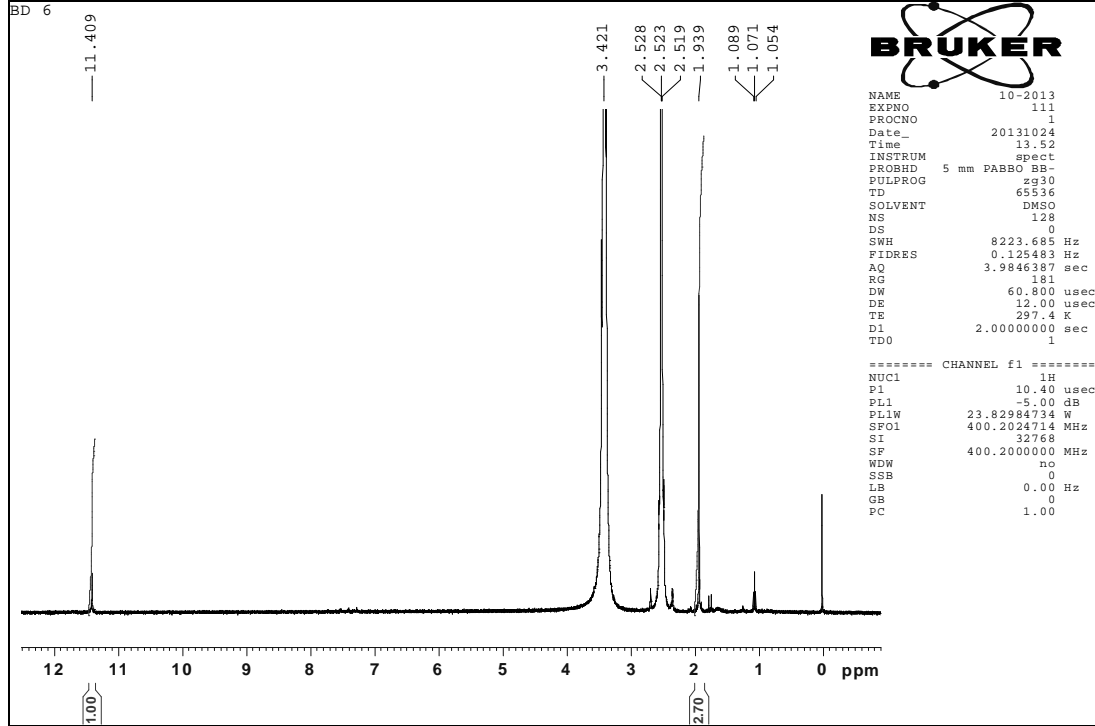
**Pd(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu**





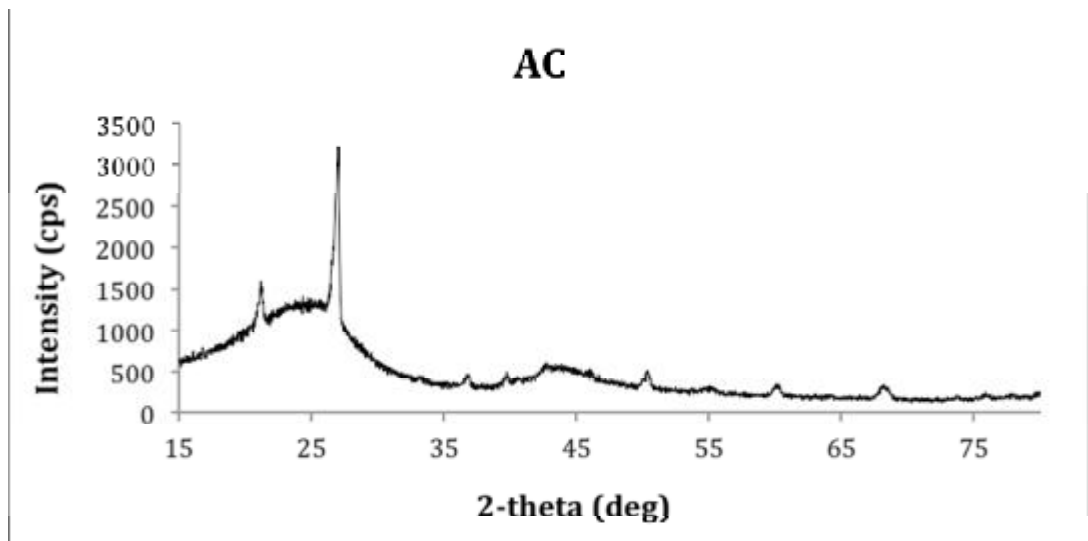
## EK 17

### Pd(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Bileşğinin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



## EK 18

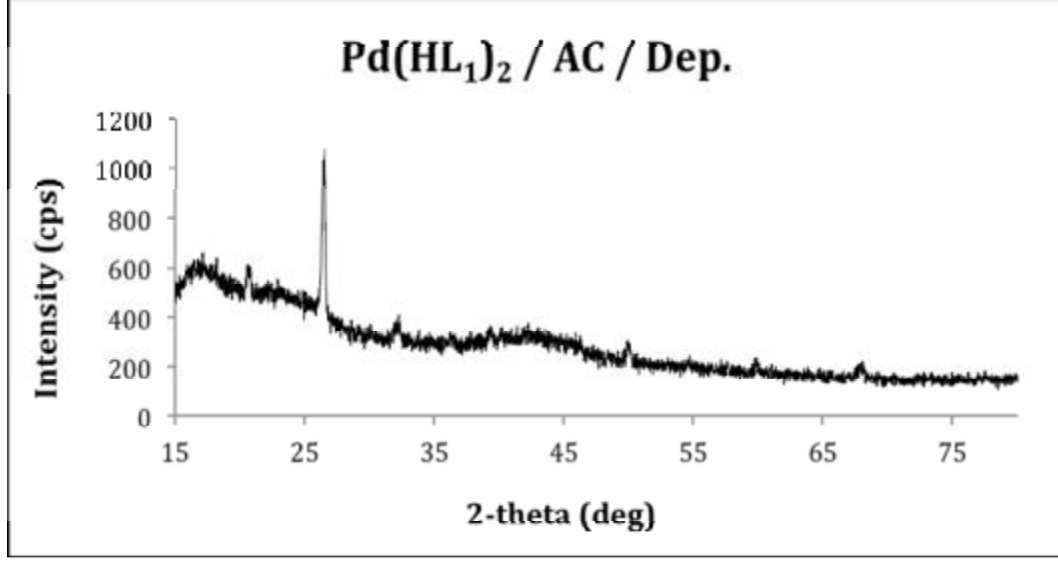
### Aktif Karbona Ait XRD Grafiđi



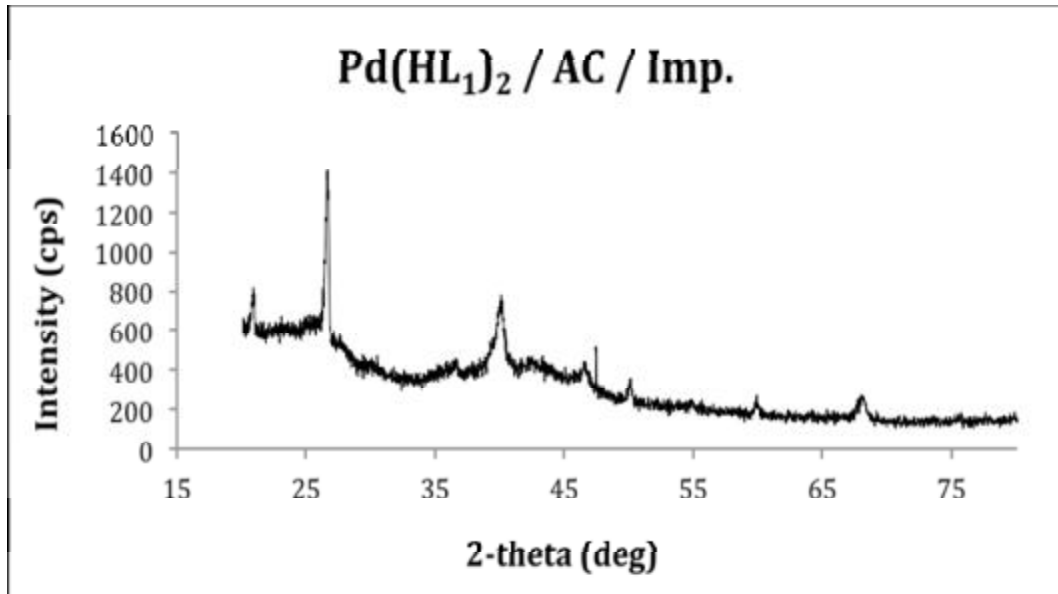
## EK 19

### Aktif Karbon Destekli Pd Nanotaneçiklerine Ait XRD Grafikleri [ $\text{Pd}(\text{HL}_1)_2$ ]

#### a) Depozisyon-çöktürme Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör



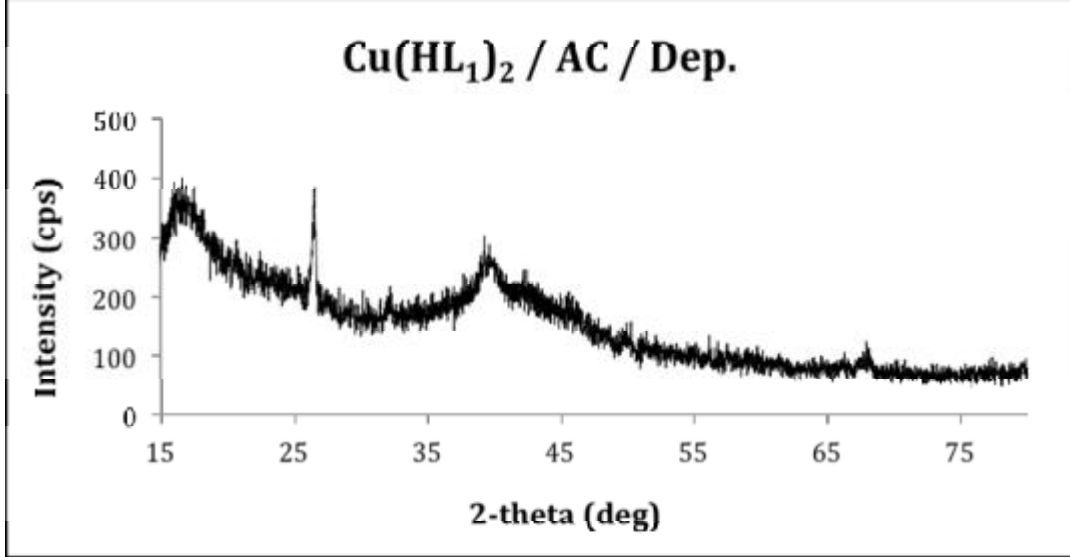
#### b) İmpregnasyon Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör



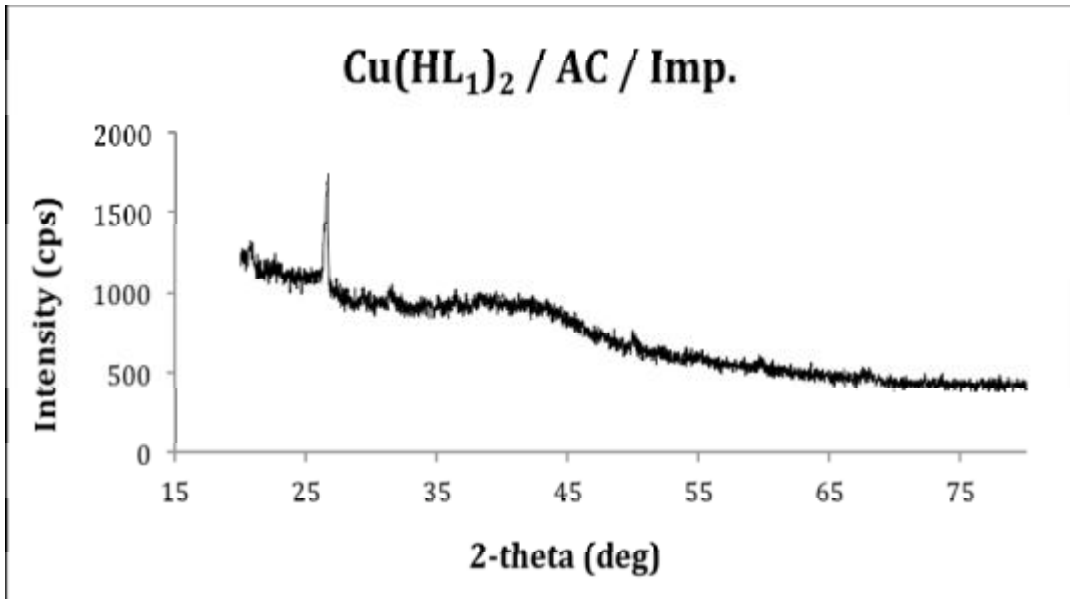
**EK 20**

**Aktif Karbon Destekli Cu Nanotanciklerine Ait XRD Grafikleri [Cu(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>]**

**a) Depozisyon-çöktürme Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör**



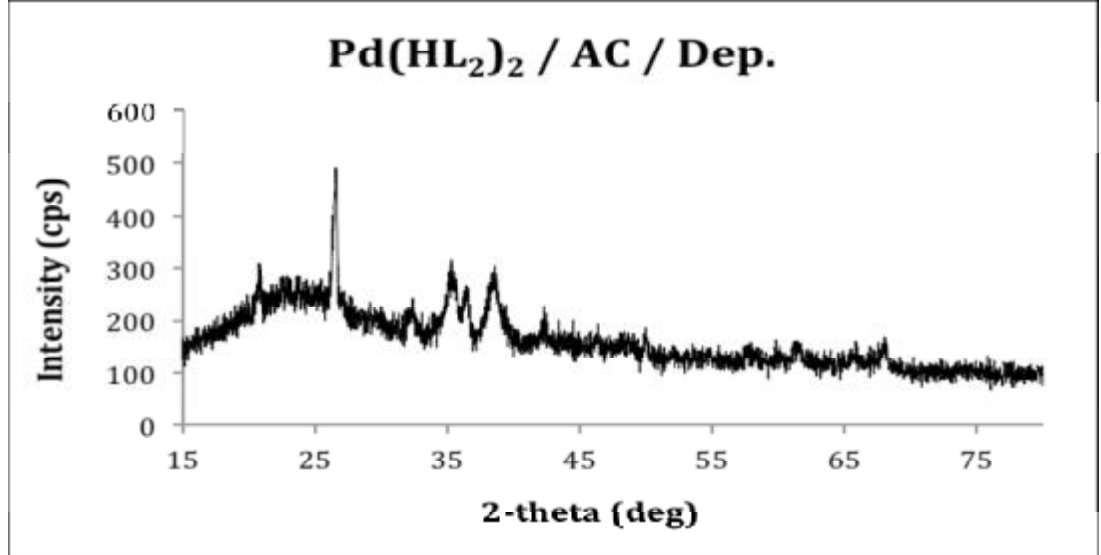
**b) İmpregnasyon Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör**



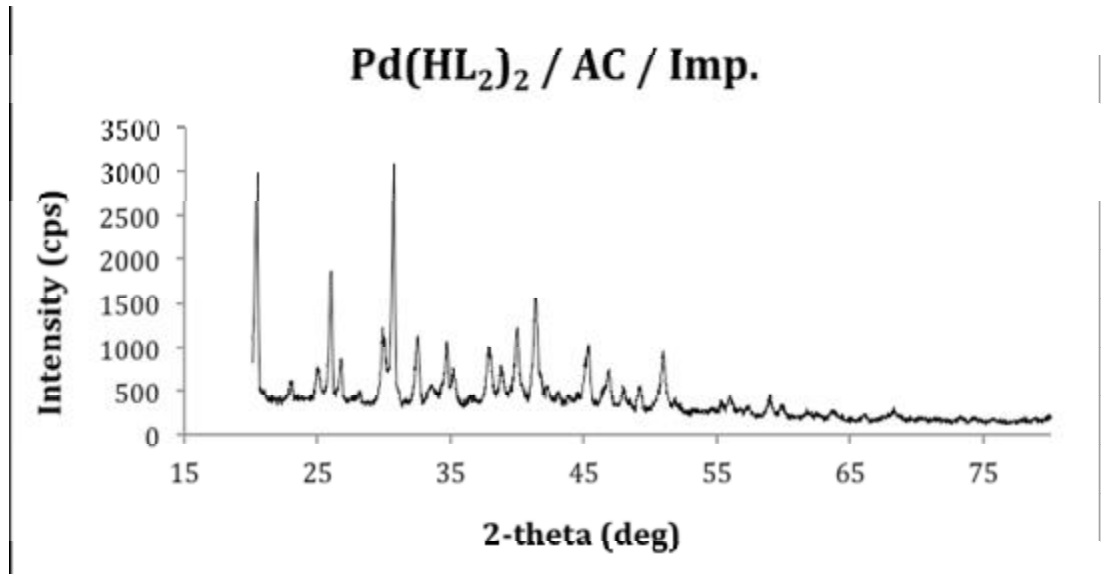
**EK 21**

**Aktif Karbon Destekli Pd Nanotanciklerine Ait XRD Grafikleri [Pd(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]**

**a) Depozisyon-çöktürme Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör**



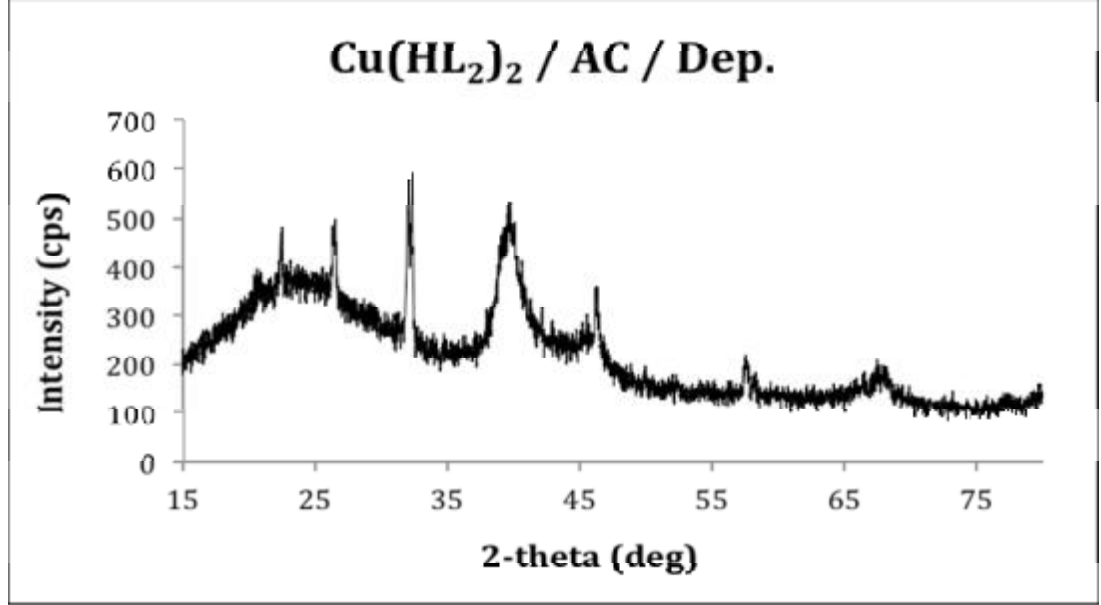
**b) İmpregnasyon Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör**



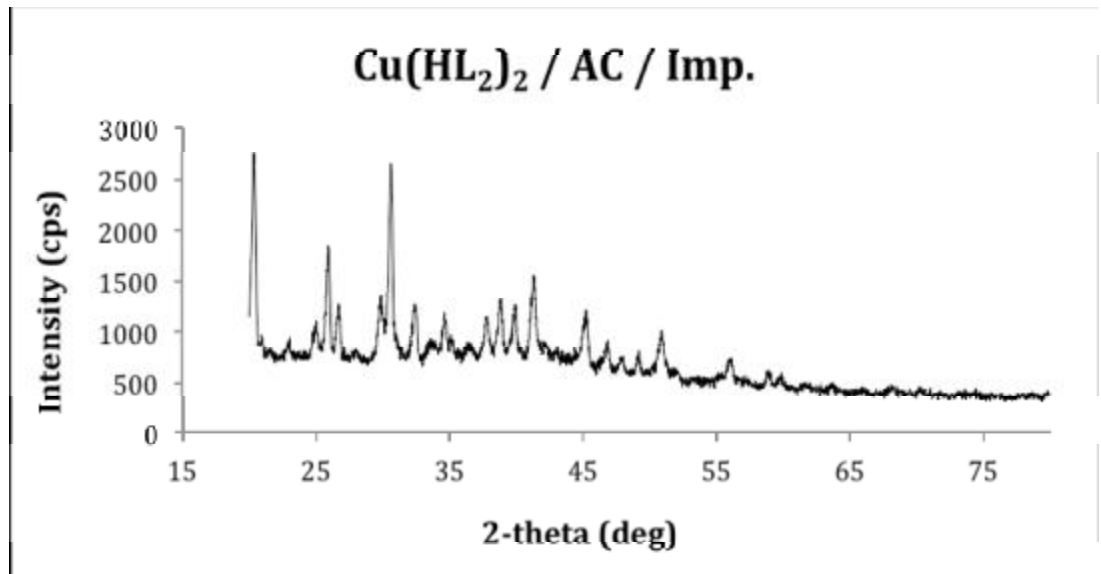
**EK 22**

**Aktif Karbon Destekli Cu Nanotanciklerine Ait XRD Grafikleri [Cu(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]**

**a) Depozisyon-çöktürme Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör**



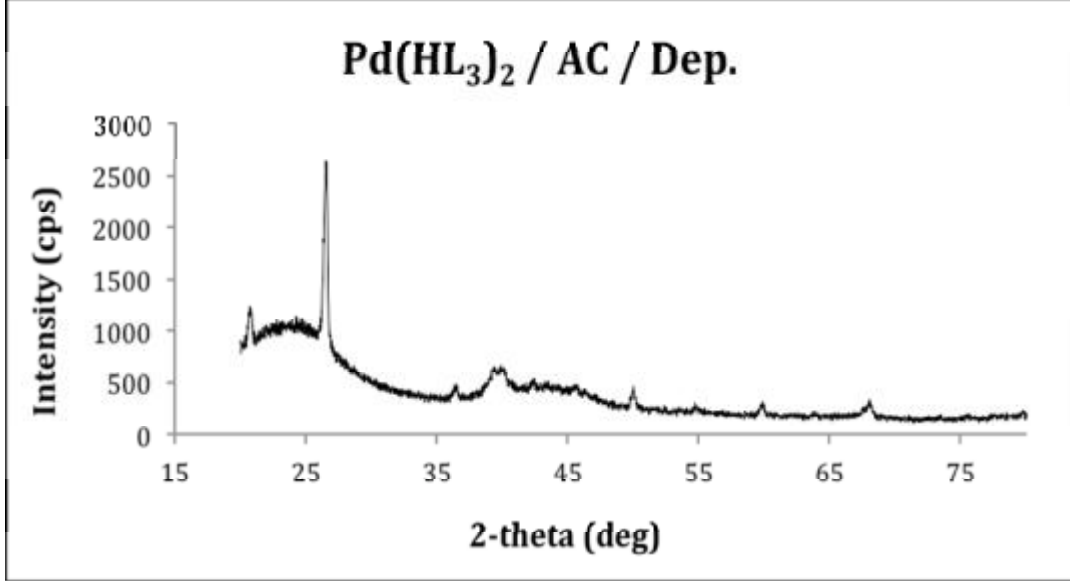
**b) İmpregnasyon Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör**



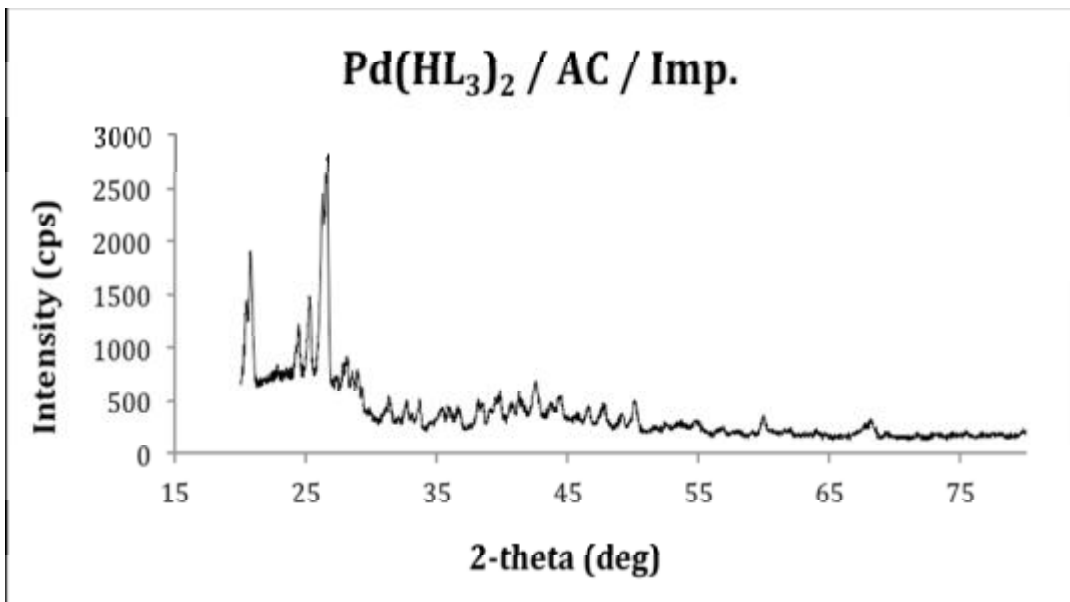
## EK 23

### Aktif Karbon Destekli Pd Nanotanciklerine Ait XRD Grafikleri [Pd(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

#### a) Depozisyon-çöktürme Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör



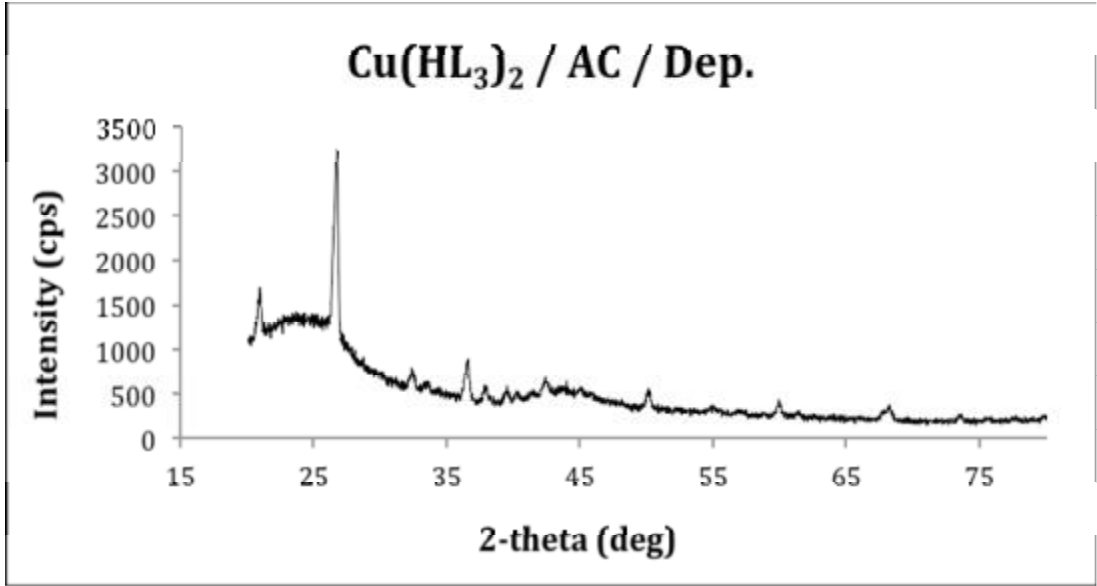
#### b) İmpregnasyon Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör



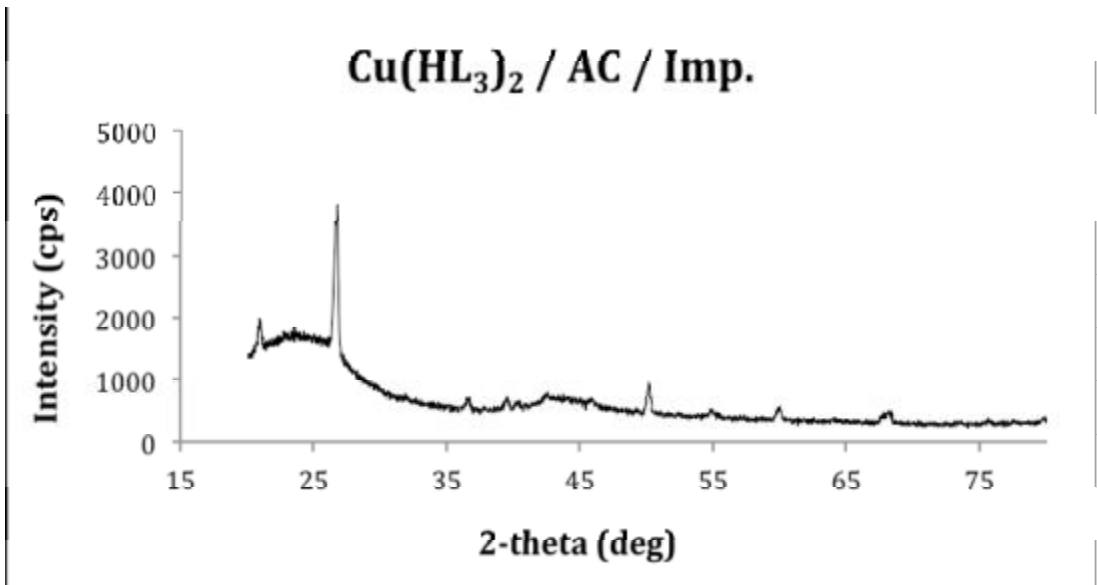
**EK 24**

**Aktif Karbon Destekli Cu Nanotanciklerine Ait XRD Grafikleri [Cu(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**

**a) Depozisyon-çöktürme Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör**



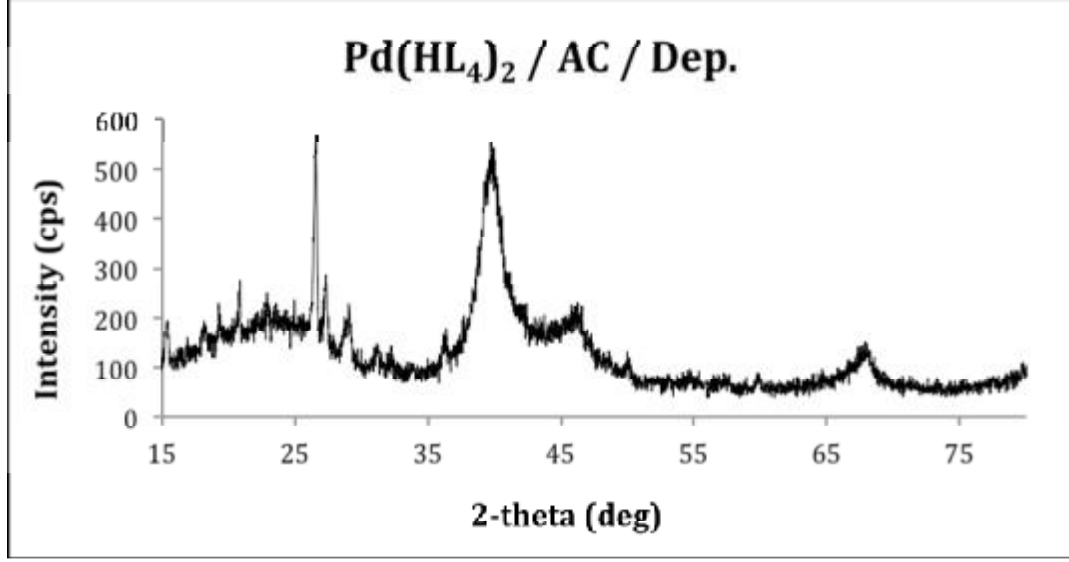
**b) İmpregnasyon Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör**



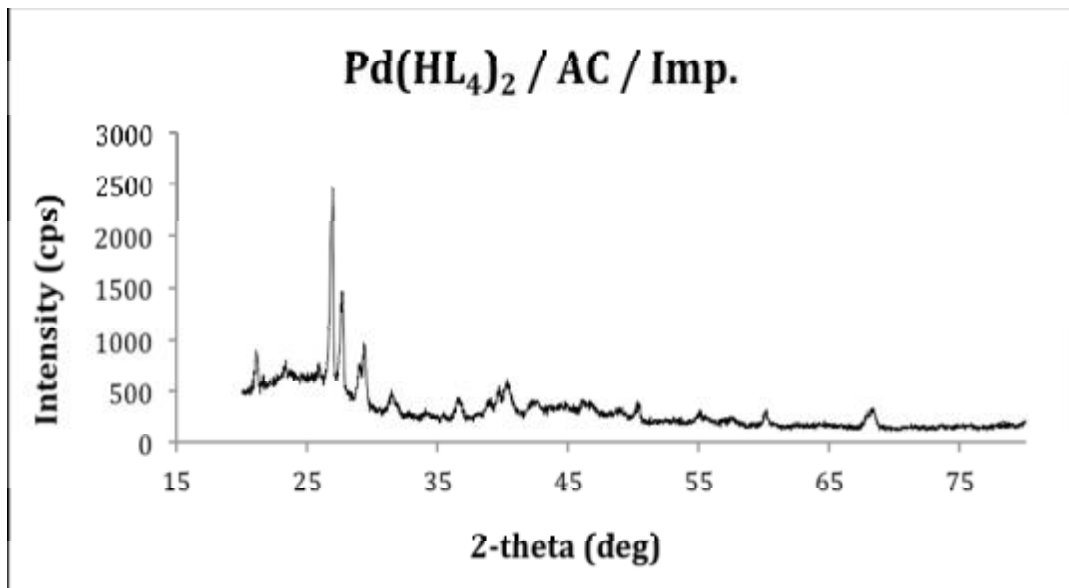
**EK 25**

**Aktif Karbon Destekli Pd Nanotaneçiklerine Ait XRD Grafikleri [Pd(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]**

**a) Depozisyon-çöktürme Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör**



**b) İmpregnasyon Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör**

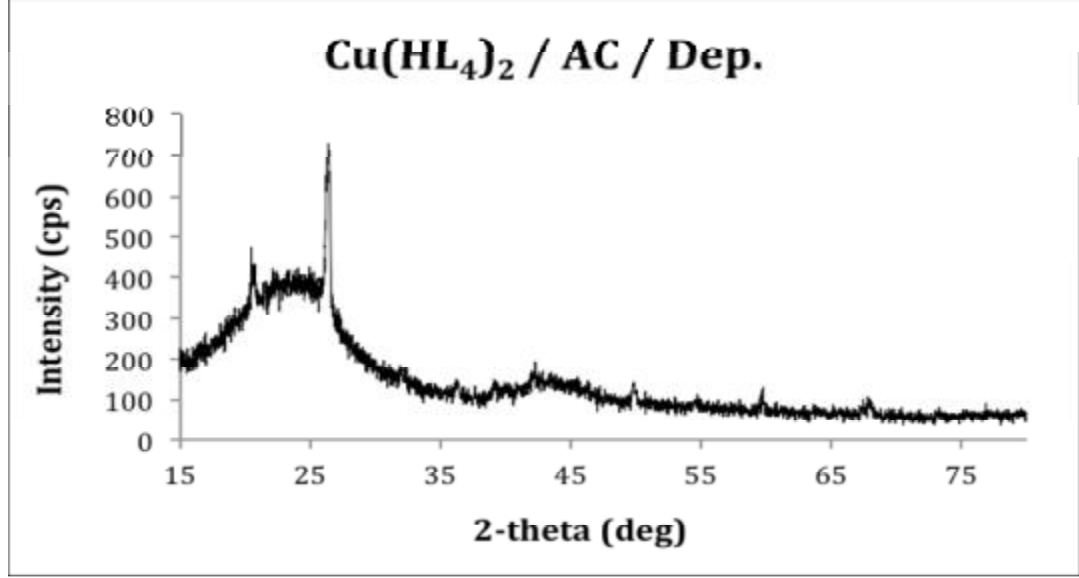




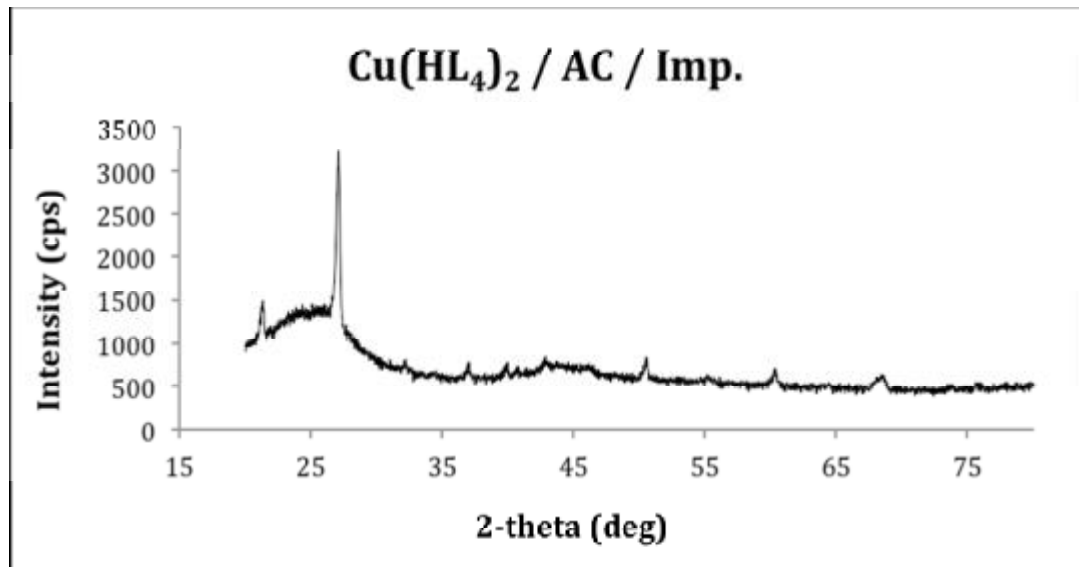
**EK 26**

**Aktif Karbon Destekli Cu Nanotanciklerine Ait XRD Grafikleri [Cu(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]**

**a) Depozisyon-çöktürme Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör**



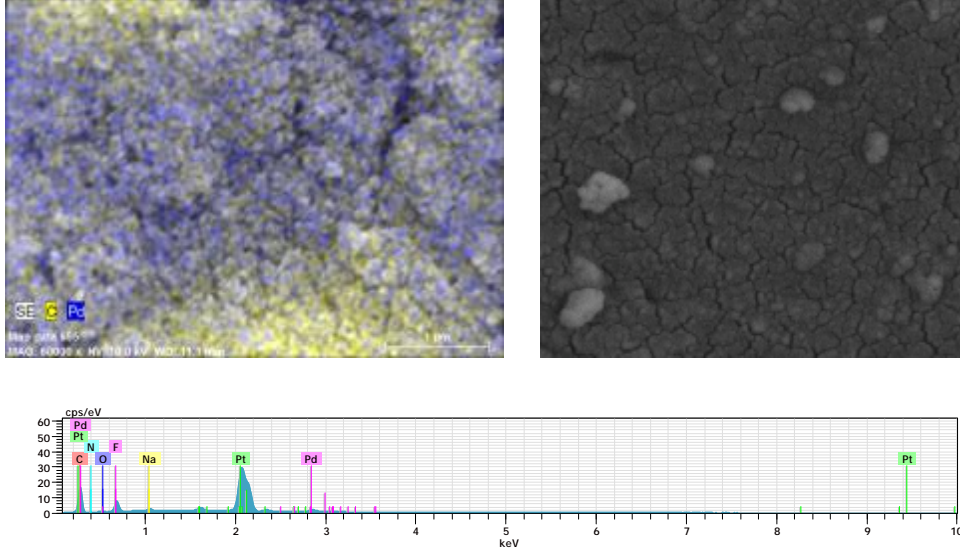
**b) İmpregnasyon Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör**



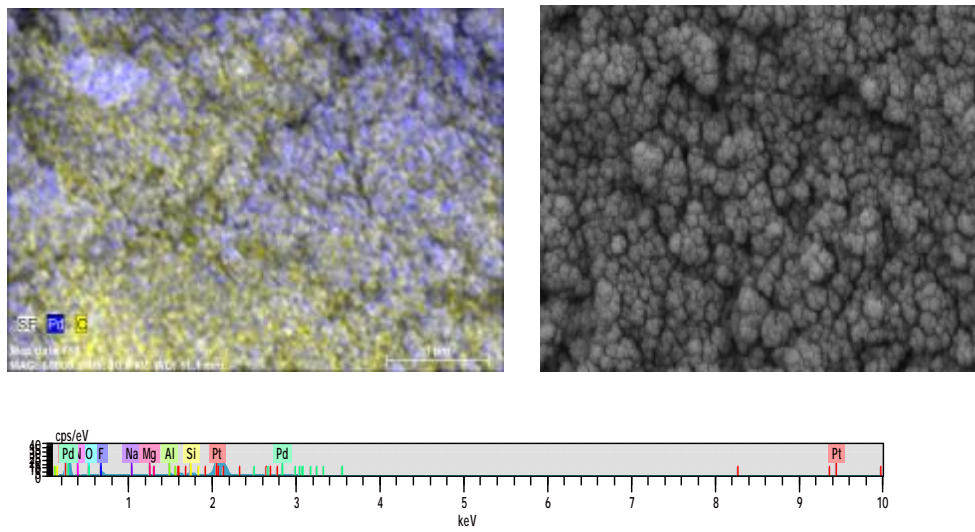
## EK 27

### Aktif Karbon Destekli Pd Nanotanciklerine Ait SEM/EDX Görüntüleri [Pd(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>]

#### a) Depozisyon-çöktürme Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör



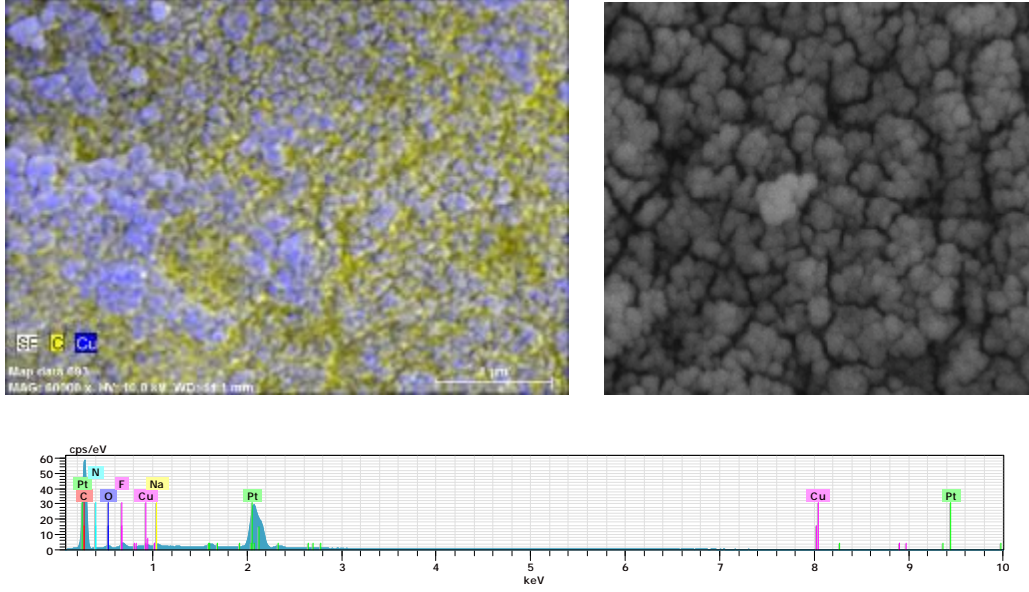
#### b) İmpregnasyon Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör



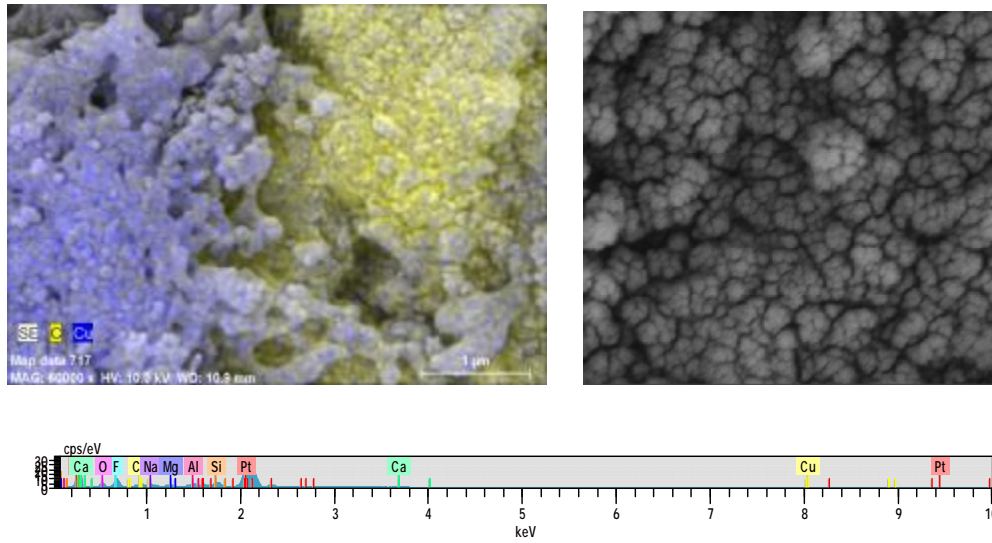
## EK 28

### Aktif Karbon Destekli Cu Nanotanciklerine Ait SEM/EDX Görüntüleri [Cu(HL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>]

#### a) Depozisyon-çöktürme Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör



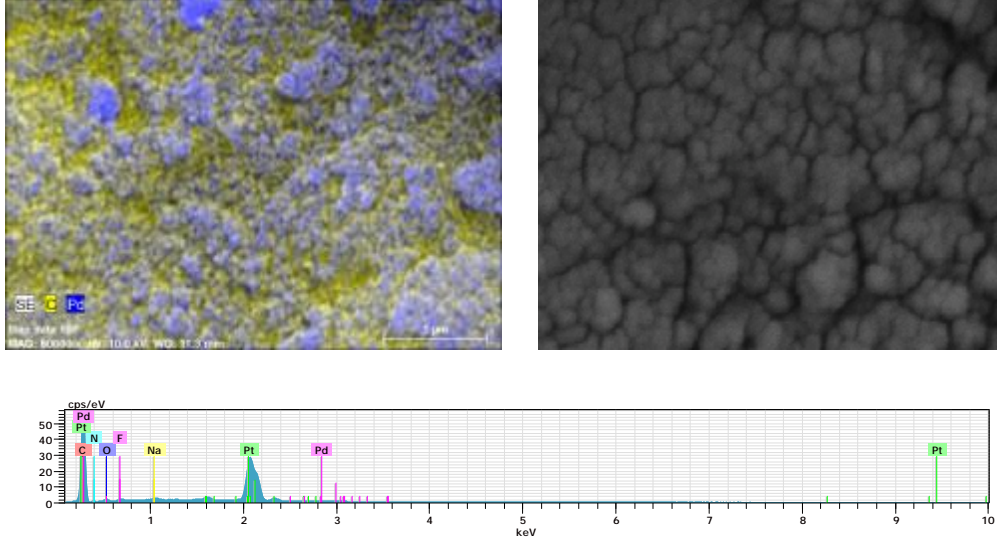
#### b) İmpregnasyon Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör



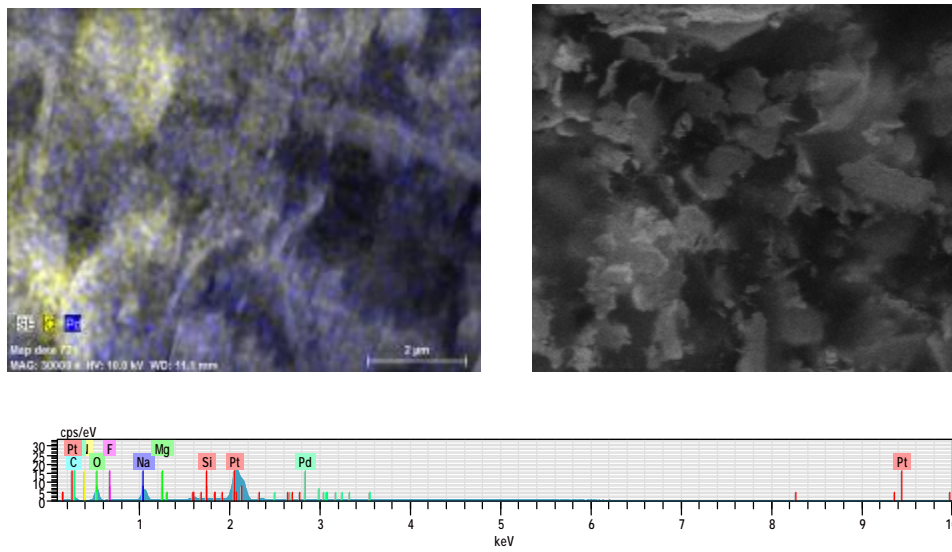
## EK 29

### Aktif Karbon Destekli Pd Nanotaneceklerine Ait SEM/EDX Görüntüleri [Pd(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]

#### a) Depozisyon-çöktürme Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör



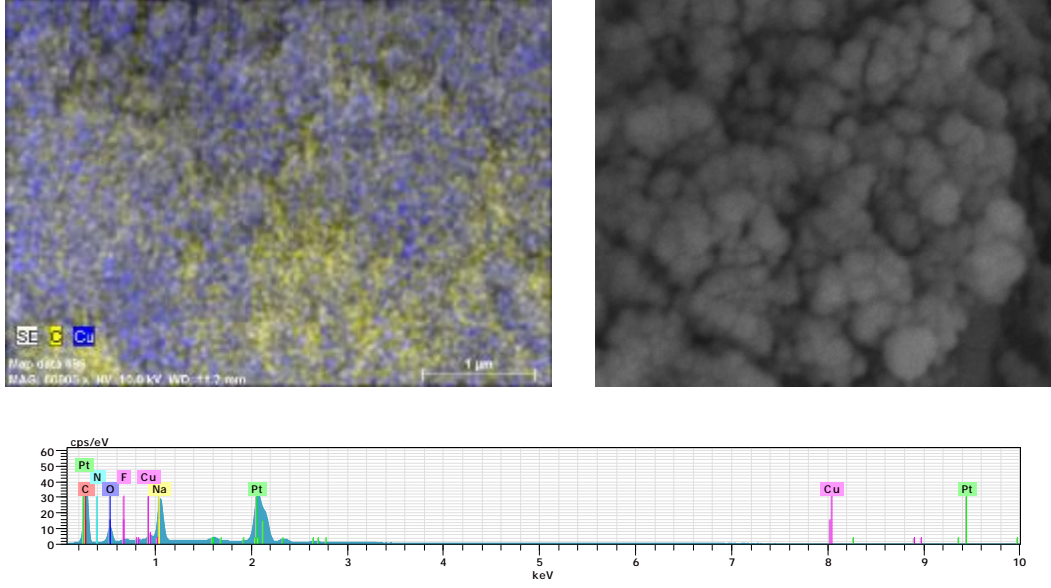
#### b) İmpregnasyon Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör



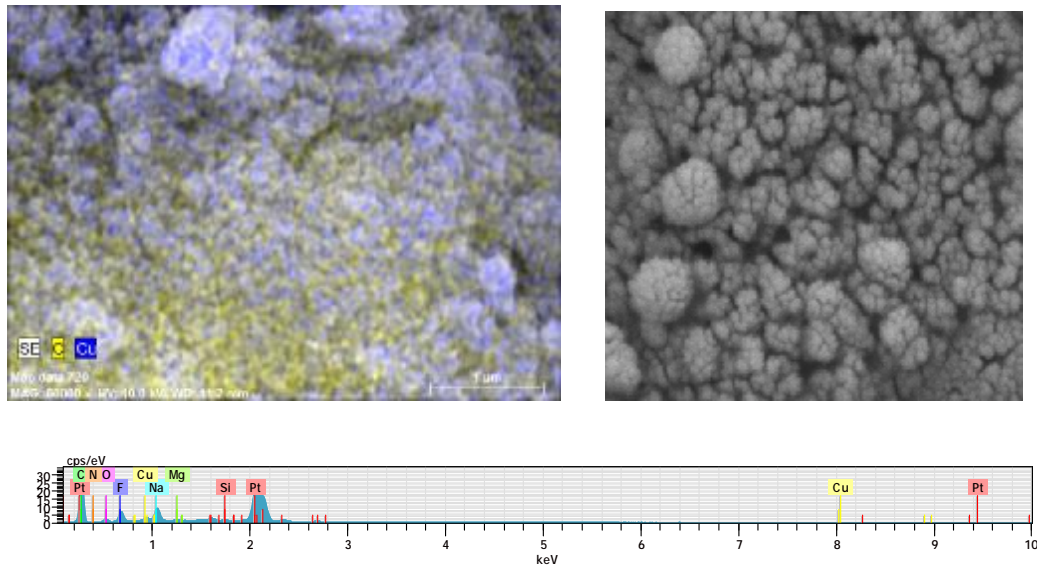
## EK 30

### Aktif Karbon Destekli Cu Nanotanciklerine Ait SEM/EDX Görüntüleri [Cu(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]

#### a) Depozisyon-çöktürme Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör



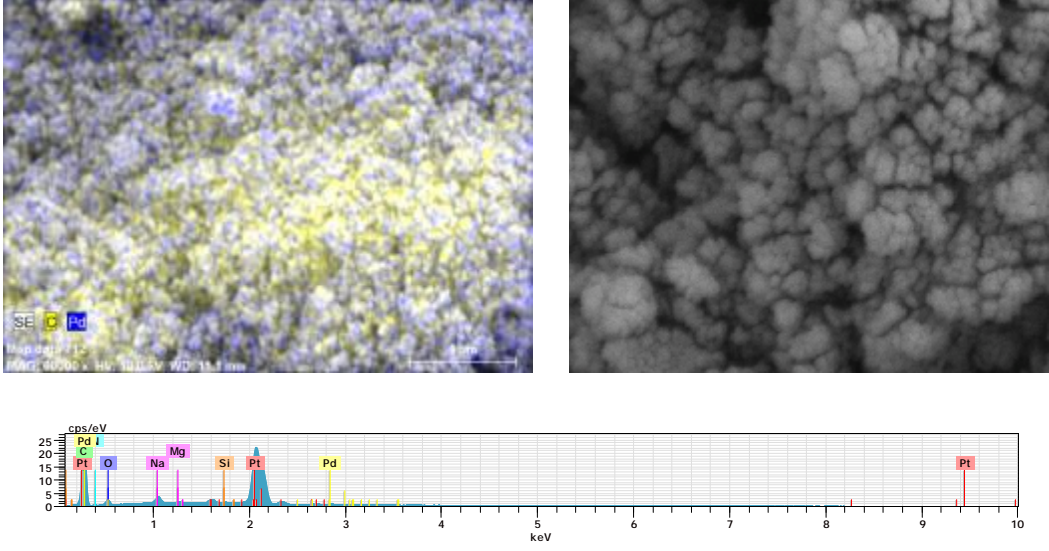
#### b) İmpregnasyon Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör



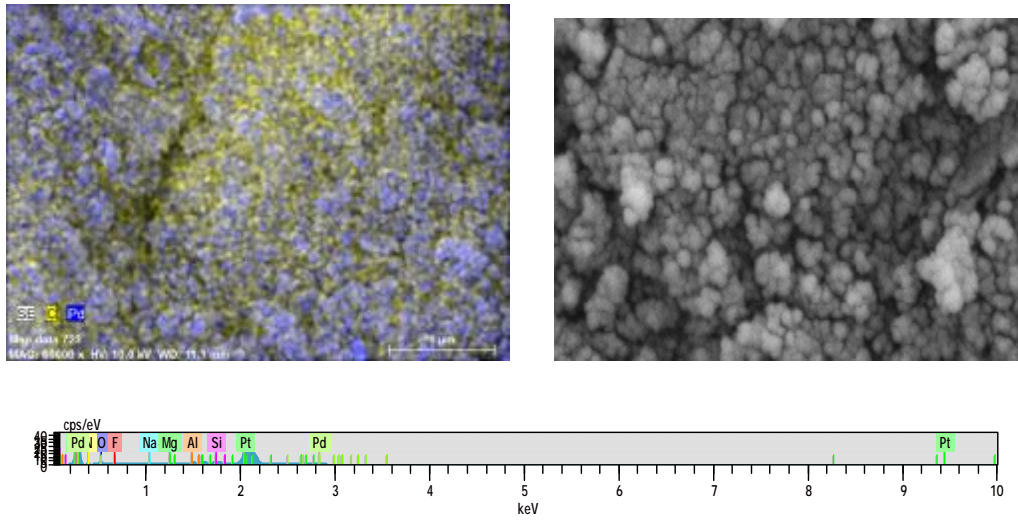
## EK 31

### Aktif Karbon Destekli Pd Nanotaneçiklerine Ait SEM/EDX Görüntüleri [Pd(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

#### a) Depozisyon-çöktürme Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör



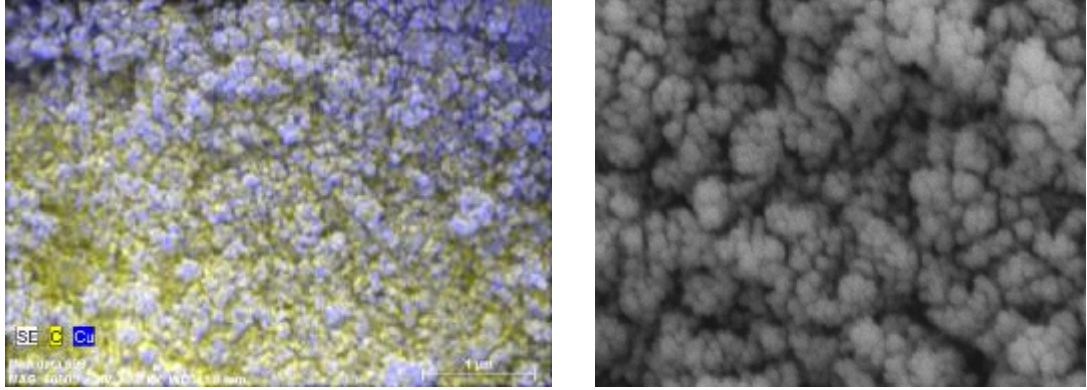
#### b) İmpregnasyon Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör



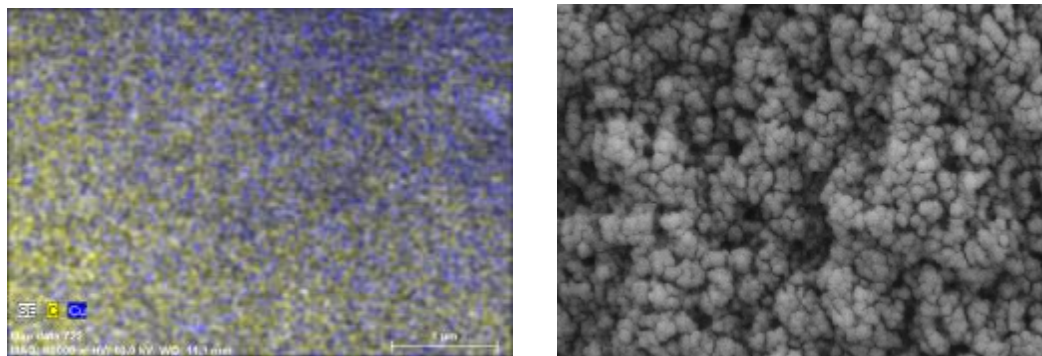
## EK 32

### Aktif Karbon Destekli Cu Nanotaneciklerine Ait SEM/EDX Görüntüleri [Cu(HL<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

#### a) Depozisyon-çöktürme Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör



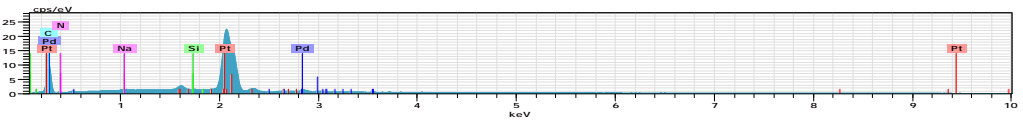
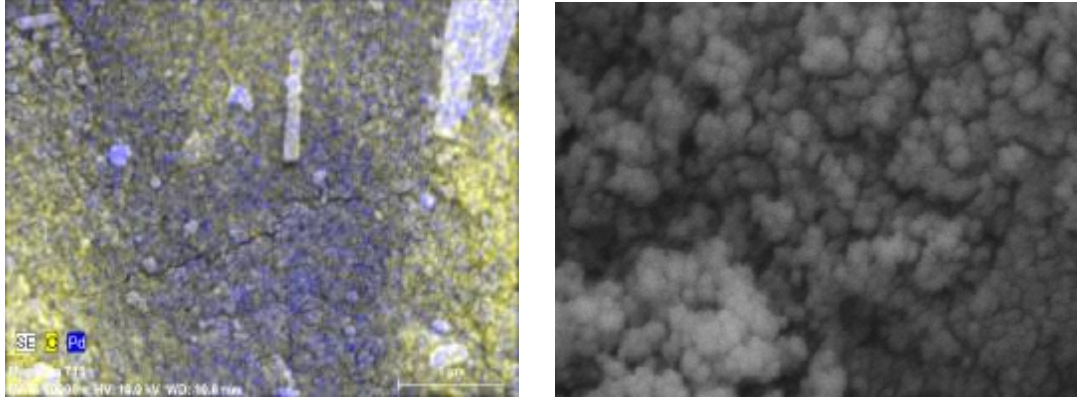
#### b) İmpregnasyon Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör



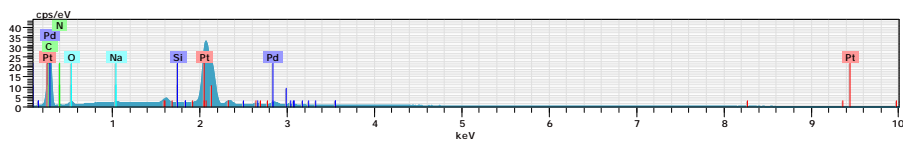
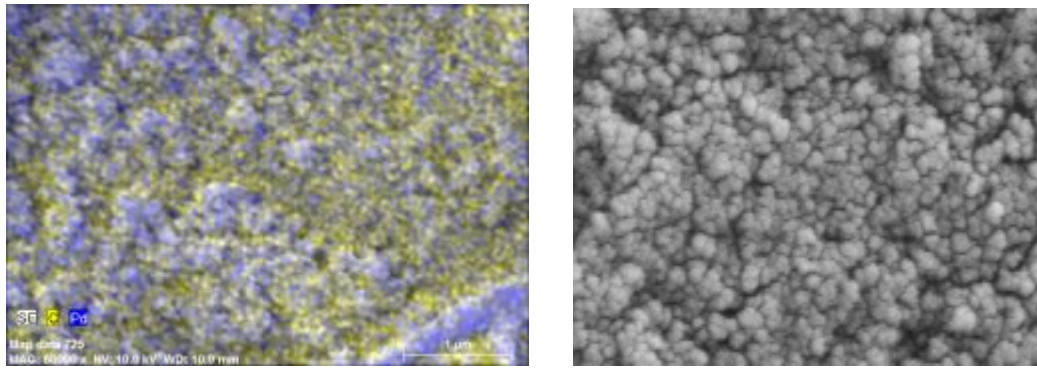
## EK 33

### Aktif Karbon Destekli Pd Nanotaneçiklerine Ait SEM/EDX Görüntüleri [Pd(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]

#### a) Depozisyon-çöktürme Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör



#### b) İmpregnasyon Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör

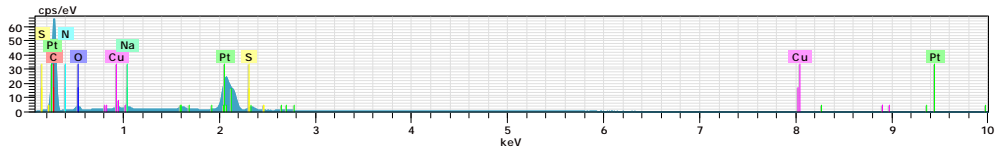
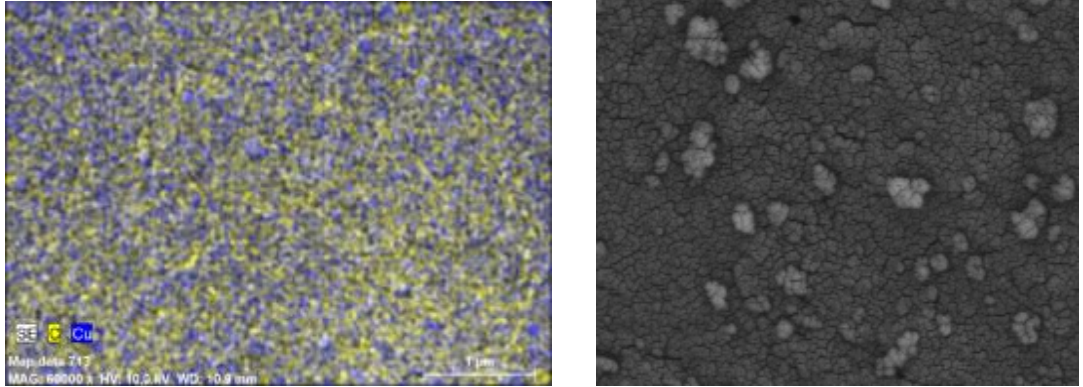




## EK 34

### Aktif Karbon Destekli Cu Nanotaneciklerine Ait SEM/EDX Görüntüleri [Cu(HL<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]

#### a) Depozisyon-çöktürme Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör



#### b) İmpregnasyon Yöntemi İle Elde Edilen Nanokatalizör

