

**METAL NANOPARTİKÜL FORMUNDA AKTİF MERKEZE  
SAHİP MONODİSPERS-GÖZENEKLİ OKSİDASYON  
KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ VE BENZİL ALKOL  
OKSİDASYONUNDA KULLANIMI**

**SYNTHESIS OF MONODISPERS-POROUS OXIDATION  
CATALYSTS CARRYING ACTIVE CENTERS IN THE  
FORM OF METAL NANOPARTICLES AND THEIR  
USAGE IN BENZYL ALCOHOL OXIDATION**

**SERAP ULU**

**PROF. DR S. ALİ TUNCEL**

**Tez Danışmanı**

**DR. K.ÖZLEM HAMALOĞLU**

**Eş Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

SERAP ULU' nun hazırladığı “Metal nanopartikül formunda aktif merkeze sahip monodispers-gözenekli oksidasyon katalizörlerinin sentezi ve benzil alkol oksidasyonunda kullanımı” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Tülay DURUSOY

Başkan



Prof. Dr. S. Ali TUNCEL

Danışman



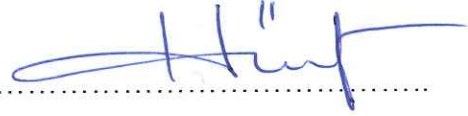
Prof. Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL

Üye



Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN

Üye



Dr. Öğr. Üyesi Bahar İPEK

Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak ..... / ..... /..... tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



*Her zaman yanımda olan, desteklerini hep hissettiğim canım aileme...*

## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

02 / 10 / 2019

SERAP ULU

## YAYINLANMA FİKRİ MÜLKİYET HAKKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan "**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**" kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricince YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren .... ay ertelenmiştir.
- Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmiştir.

02 / 10 / 2019

 (İmza)

SERAP ULU

## ÖZET

### METAL NANOPARTİKÜL FORMUNDA AKTİF MERKEZE SAHİP MONODİSPERS-GÖZENEKLI OKSİDASYON KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ VE BENZİL ALKOL OKSİDASYONUNDA KULLANIMI

Serap ULU

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. S Ali TUNCEL

Eş Danışman: Dr. K. Özlem HAMALOĞLU

Eylül 2019, 76 sayfa

Tez kapsamında, benzil alkol oksidasyonunda kullanılmak üzere metal nanopartikül aktif merkezli eş boyutlu-gözenekli oksidasyon katalizörleri geliştirilmiştir. Öncelikle destek malzemesi olarak kullanılacak olan eş boyutlu-gözenekli CeO<sub>2</sub> mikrokürelere sol-jel kalıplama yöntemi ile sentezlenmiştir. Yapılan türevlendirmelerin ardından CeO<sub>2</sub> mikrokürelere oksidasyon potansiyeli olan Pd nanopartiküllerin immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir. Son kısımda ise Pd nanopartikül immobilize edilmiş CeO<sub>2</sub> mikrokürelere benzil alkol oksidasyonunda katalizör olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Sentezlenen katalizörün boy dağılımı ve morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile alınan görüntülerle, Pd nanopartiküllerin boyutu ve morfolojisi ise geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile alınan görüntülerle belirlenmiştir. Gözenek boyutu ve özgül yüzey alanları azot adsorpsiyon/desorpsiyon deneyleriyle (BET) ölçülmüştür. X-ışınları kırınım spektroskopisi (XRD) analizi yardımıyla kristal yapı

hakkında bilgi edinilmiştir. Enerji saçılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) analizi ile yüzey bileşimleri analiz edilmiştir.

Benzil alkol oksidasyon deneylerinde destek malzemesinin gözeneklilik özelliklerinin, Pd nanopartiküllerin immobilizasyon şeklinin, Pd miktarının, katalizör miktarının, başlangıç benzil alkol ve oksidasyon ajanı derişimlerinin katalitik performans üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda en yüksek katalitik aktiviteye sahip olan katalizörün 550 °C kalsine edilmiş CeO<sub>2</sub> mikroküreler ile, türevlendirilmede polietilenimin (PEI) kullanılarak, ve ağırlıkça %10 Pd nanopartikül yüklemesi ile sentezlendiği bulunmuştur (Pd@PEI@CeO<sub>2</sub>). Bu katalizörle yapılan benzil alkol oksidasyon deneyleri sonucunda en yüksek % 84,78 benzil alkol dönüşümü ve % 91,91 benzaldehit seçiciliği elde edilmiştir. Tez kapsamında son olarak Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> (%10 Pd) katalizörünün tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir. Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> (%10 Pd) katalizörü ile art arda yapılan 5 deney sonunda benzil alkol dönüşümü % 78,23 ve benzaldehit seçiciliği % 83,24 olmuştur. Bu sonuçlar, geliştirilen katalizörün benzil alkol oksidasyonunu yüksek dönüşüm ve yüksek seçicilikle gerçekleştirdiğini ve tekrar kullanılabilirliğini göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Benzil alkol oksidasyonu, kompozit katalizör, paladyum nanopartikül, seryum dioksit, sol-jel kalıplama yöntemi

## **ABSTRACT**

### **SYNTHESIS OF MONODISPERS-POROUS OXIDATION CATALYSTS CARRYING ACTIVE CENTERS IN THE FORM OF METAL NANOPARTICLES AND THEIR USAGE IN BENZYL ALCOHOL OXIDATION**

**Serap ULU**

**Master of Science, Department of Chemical Engineering**

**Supervisor: Prof. Dr. S. Ali TUNCEL**

**Co- Supervisor: Dr. K. Özlem HAMALOĞLU**

**September 2019, 76 pages**

In the scope of the thesis, monodisperse-porous oxidation catalysts carrying active centers in the form of metal nanoparticles were developed in order to be used in benzyl alcohol oxidation. Firstly, monodisperse-porous CeO<sub>2</sub> microbeads which will be used as support material were synthesized by sol-gel templating method. Pd nanoparticles with oxidation potential were immobilized onto the derivatized CeO<sub>2</sub> microbeads. In the following step, the usability of Pd nanoparticle immobilized CeO<sub>2</sub> microbeads in the benzyl alcohol oxidation as a catalyst was examined. Surface morphology and size distribution of the catalyst were analyzed by scanning electron microscopy (SEM). Surface morphology and size distribution of the Pd nanoparticles were analyzed by transmission electron microscope (TEM). The pore size distribution and specific surface areas were



determined by using the nitrogen adsorption/desorption method (BET). Crystal structure was investigated with X-ray diffraction method (XRD) and finally the surface atomic compositions were investigated by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX).

In the benzyl alcohol oxidation experiments, the effect of porous structure of support material, the immobilization path of Pd nanoparticles, Pd nanoparticle content of catalyst, catalyst amount, initial benzyl alcohol concentration and oxidizing agent (TBHP) concentration on the catalytic performance were investigated. As a result, the catalyst (Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> (%10 Pd) having the highest catalytic activity was synthesized by using CeO<sub>2</sub> microbeads calcined at 550 °C and derivatized with PEI and includes % 10 palladium by weight. The highest benzyl alcohol conversion and benzaldehyde selectivity were obtained with Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> (%10 Pd) catalyst as % 84.78 and % 91.91, respectively. Reusability of the Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> (%10 Pd) catalyst was tested and benzyl alcohol conversion and benzaldehyde selectivity at the end of the 5 cycles were found as % 83.24 and % 78.23, respectively. These results show that the developed catalyst performs benzyl alcohol oxidation with high conversion and high selectivity and is reusable.

**Keywords:** Benzyl alcohol oxidation, composite catalyst, palladium nanoparticle, cerium dioxide, sol-gel templating method

# TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübesiyle yoluma ışık tutan, yaşadığım her zorlukta ve çıkmaza girdiğimi düşündüğüm her an da yeni yollarla tezimi tamamlamamı sağlayan, desteğini hep hissettiğim çok değerli danışman hocam Prof. Dr. S. Ali Tuncel' e,

Tez çalışmam boyunca laboratuvarını bana açarak deneylerimin ilerlemesinde yardımcı olan sayın hocam Prof. Dr. Hülya Yavuz Ersan ve öğrencilerine,

Birlikte çalışma fırsatı bulduğum için kendimi çok şanslı hissettiğim, güler yüzü ve bilgi birikimiyle benden yardımlarını esirgemeyen ve bana tüm bilgilerini aktarmaya çalışan, bana öğrencisi gibi değil arkadaşı gibi davranarak samimiyetiyle beni rahatlatan, tez çalışmamda emeğinin büyük olduğu sevgili eş danışman hocam Dr. K. Özlem Hamaloğlu' na,

Deneylerim boyunca tüm yoğunluğu ve koşuşturmacası arasında yardımına ihtiyaç duyduğum anlarda yardımını benden esirgemeyen sayın hocam Dr. Çiğdem Kip' e,

En zor anlarımda yanımda olan, laboratuvarda yaşadığım sıkıntılarda yanına koştüğüm, her sıkıntıyı dinleyip sorunlarımı çözmeye çalışan, konuşmalarıyla bana moral veren, Hacettepe' yi bana yakınlaştıran, birlikte çalışmaktan büyük keyif aldığım canım arkadaşım Rukiye Babacan Tosun' a,

Bu laboratuvarda çalışmamda etkili olan, özellikle ilk başladığım zamanlarda ve ihtiyaç duyduğum her an bana yardımcı olan, lisans hayatından sonra kaderin bizi yüksek lisansta birleştirdiği canım laboratuvar arkadaşım Duygu Yıldırım' a, laboratuvarımızın kendi halinde çalışan en sakin üyesi canım Burcu Gökçal' a ve yardımlarını benden esirgemeyen M. Cihan Demir' e,

Lisans hayatımın bana kattığı ve bundan sonra da hep yanımda olmalarını istediğim, tezim boyunca beni motive etmekten bıkmayan, çok sefer başlarının etini yediğim halde seslerini çıkarmayan canım kardeşlerim İrem Önder ve Yağmur Buket Akyol' a,

İyi kötü tüm zamanlarımda hep yanımda olan, yüzümü güldüren, nazımı çeken, her zaman destek olup beni cesaretlendirerek ve verdiği moral motivasyonla tezimde katkısının büyük olduğu, keşke daha önce tanışaydım dediğim sevgili Onur Can Delice' ye,

Son olarak en büyük teşekkür, her şeyini ortaya koyarak beni bugünlere getiren; sevgisi, şefkati, ilgisi ve desteğiyle emeğinin çok olduğu, her zaman arkamda olan en değerli varlıklarım sevgili annem Suna Ulu, babam Ferhan Ulu ve tüm aileme, En içten dileklerle sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Serap Ulu

# İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. CeO <sub>2</sub> Sentez Yöntemleri .....	3
2.2. Organik Bileşiklerin Katalitik Reaksiyonları .....	4
2.2.1. Suzuki-Miyaura Reaksiyonu .....	4
2.2.2. Heck reaksiyonu .....	5
2.2.3. Negishi Reaksiyonu.....	5
2.2.4. Sonogashira Reaksiyonu.....	6
2.2.5. Stille Reaksiyonu .....	6
2.2.6. Chan-Lam Reaksiyonu .....	7
2.3. Organik Bileşiklerin Oksidasyon Reaksiyonları .....	7
2.3.1. Alkollerin Oksidasyonu .....	8
2.3.2. Su Oksidasyonu .....	9
2.3.3. Oksidasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Katalizörler.....	10
2.3.3.1. Paladyum Bazlı Oksidasyon Katalizörleri.....	11
2.3.3.2. Mangan Bazlı Oksidasyon Katalizörleri.....	12
2.3.3.3. Kobalt Bazlı Oksidasyon Katalizörleri .....	13
2.3.3.4. Rutenyum ve İridyum Bazlı Oksidasyon Katalizörleri .....	13
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	15

3.1. Materyal.....	15
3.2. Oksidasyon Katalizör Sentezi .....	16
3.2.1. Monodispers-Gözenekli CeO <sub>2</sub> ve SiO <sub>2</sub> Mikrokürelerin Sentezi .....	17
3.2.1.1. Çıkış Lateksi Poli(glisidil metakrilat) Sentezi.....	17
3.2.1.2. Poli(metakrilik asit-co-etilen glikol dimetakrilat) Sentezi .....	17
3.2.1.3. CeO <sub>2</sub> Mikrokürelerin Sentezi .....	19
3.2.1.4. SiO <sub>2</sub> Mikrokürelerin Sentezi.....	20
3.2.2. Monodispers-Gözenekli TiO <sub>2</sub> Mikrokürelerin Sentezi .....	21
3.2.2.1. Poli(3-kloro-2-hidroksipropil metakrilat-co-etilen glikol dimetakrilat) Sentezi.....	21
3.2.2.2. Poli(3-kloro-2-hidroksipropil metakrilat-co-etilen glikol dimetakrilat) Mikrokürelere Sülfonik Asit Grubunun Bağlanması .....	22
3.2.2.3. TiO <sub>2</sub> Mikrokürelerin Sentezi .....	22
3.2.3. Metal Oksit Mikrokürelerin Türevlendirilmesi .....	23
3.2.3.1. Metal Oksit Mikrokürelere Polietilenimin Bağlanması.....	23
3.2.3.2. Metal Oksit Mikrokürelere Aminopropiltrietoksisilan Bağlanması .....	24
3.2.4. Türevlendirilmiş Metal Oksit Mikrokürelerin Üzerine Pd nanopartiküllerin immobilizasyonu .....	25
3.3. Paladyum İmmobilize Edilmiş Metal Oksit Mikrokürelerin Karakterizasyonu .....	25
3.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	25
3.3.1.1. Enerji Saçılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX).....	26
3.3.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM).....	26
3.3.3. X-ışınları Kırınım Spektroskopisi (XRD) .....	27
3.3.4. Yüzey Alanı Ölçümü.....	27
3.4. Benzil Alkol Oksidasyon Reaksiyonu.....	27
3.5. Oksidasyon Kinetiğinin İzlenmesi .....	31
3.5.1. Reaksiyon Ürünlerinin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile Analizi .....	32
3.6. Tekrar Kullanılabilirlik.....	35
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	36

4.1. Monodispers-Gözenekli Metal Oksit Mikrokürelerin Karakterizasyonu ..	36
4.1.1. Monodispers-Gözenekli Metal Oksit Mikrokürelerin Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Görüntüleri .....	36
4.1.2. Monodispers-Gözenekli Metal Oksit Mikrokürelerin Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Ölçümleri .....	41
4.1.3. Pd Nanopartiküllerin Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM) Görüntüleri.....	43
4.1.4. X-Işınları Kırınım Spektroskopisi (XRD) .....	44
4.2. Benzil Alkol Oksidasyon Reaksiyonu Sonuçları .....	45
4.2.1. Ürün dağılımı .....	45
4.2.2. Destek Materyalinin Belirlenmesi.....	46
4.2.3. Destek Materyalinin Gözeneklilik Özelliklerinin Katalitik Performansa Etkisi.....	48
4.2.4. Palladyum Nanopartiküllerin Katalitik Performansa Etkisi .....	51
4.2.5. Katalizör Miktarının Katalitik Performansa Etkisi .....	54
4.2.6. Paladyum Nanopartikül Miktarının Katalitik Performansa Etkisi .....	56
4.2.7. Benzil Alkol Derişiminin Katalitik Performansa Etkisi.....	59
4.2.8. Oksidasyon Ajanı Derişiminin Katalitik Performansa Etkisi .....	61
4.2.9. Katalizörün Kararlılık Davranışı .....	63
5. SONUÇLAR.....	65
KAYNAKLAR .....	68
EKLER.....	76
EK 1 - Benzil Alkol ve Benzaldehite ait Kalibrasyon Grafikleri .....	76
EK 2 – Tez Çalışması Orjinallik Raporu .....	77
ÖZGEÇMİŞ .....	78

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Monodispers-gözenekli polimerik mikroküre sentezinin şematik gösterimi .....	18
Şekil 3.2. Monodispers-gözenekli seryum dioksit mikroküre sentezinin şematik gösterimi .....	20
Şekil 3.3. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonu deney düzeneği .....	29
Şekil 3.4. HPLC sistemi.....	32
Şekil 3.5. Benzil alkolün HPLC cihazı ile analizine ait kromatogram .....	33
Şekil 3.6. Benzaldehitin HPLC cihazı ile analizine ait kromatogram.....	33
Şekil 3.7. Benzoik asit' in HPLC cihazı ile analizine ait kromatogram .....	34
Şekil 3.8. Toluenin HPLC cihazı ile analizine ait kromatogram .....	34
Şekil 4.1. CeO <sub>2</sub> mikrokürelerin SEM görüntüleri. Büyütme oranı: (A) 1000X, (B) 30000X, (C) 60000X, (D) 120000X .....	36
Şekil 4.2. Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> mikrokürelerin SEM görüntüleri. Büyütme oranı: (A) 1000X, (B) 2500X, (C) 25000X, (D) 50000X, (E) 200000X .....	37
Şekil 4.3. (A) ve (B) SiO <sub>2</sub> mikrokürelerin SEM görüntüleri. (C) ve (D) TiO <sub>2</sub> mikrokürelerin SEM görüntüleri. Büyütme oranı (A) (C) 2500X, (B) (D) 20000X.....	38
Şekil 4.4. CeO <sub>2</sub> mikrokürelerin EDX spektrum görüntüleri.....	40
Şekil 4.5. Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> mikrokürelerin EDX spektrum görüntüleri .....	40
Şekil 4.6. CeO <sub>2</sub> (410°C), CeO <sub>2</sub> (550°C) ve Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (550°C) için azot adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemi ile elde edilen gözenek boy dağılım eğrileri.. ..	42
Şekil 4.7. Pd nanopartiküllerin TEM görüntüleri .....	43
Şekil 4.8. CeO <sub>2</sub> ve Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> mikrokürelerine ait XRD spektrumları .....	44

Şekil 4.9. Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (%10 Pd) katalizörü ile yapılan benzil alkol oksidasyonunun 0. dk ve 24. saat sonundaki analizleri. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml Benzil Alkol, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör, 80 °C, 24h) (Kolondan çıkış sırası 1.Benzoik asit, 2. Benzil alkol, 3. Benzaldehit, 4.Toluen) .....	45
Şekil 4.10. Farklı destek materyallerinin benzil alkol dönüşümüne etkisi (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör (%10 Pd), 80 °C, 24 saat).....	46
Şekil 4.11. Farklı destek materyallerinin benzaldehit oluşumuna etkisi (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör (%10 Pd), 80 °C, 24 saat).....	47
Şekil 4.12. Kalsinasyon sıcaklığının benzil alkol dönüşümüne etkisi (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör (%10 Pd), 80 °C, 24 saat).....	49
Şekil 4.13. Kalsinasyon sıcaklığının benzaldehit oluşumuna etkisi (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör (%10 Pd), 80 °C, 24 saat).....	49
Şekil 4.14. Paladyum nanopartiküllerin bağlanmasının benzil alkol benzil alkol dönüşümüne etkisi (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör (%10 Pd), 80 °C, 24 saat).....	51
Şekil 4.15. Paladyum nanopartiküllerin bağlanmasının benzaldehit oluşumuna etkisi (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör (%10 Pd), 80 °C, 24 saat) .....	52
Şekil 4.16. Katalizör miktarının benzil alkol dönüşümüne etkisi (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 0,15 ml TBHP, 80 °C, 24 saat) .....	54
Şekil 4.17. Katalizör miktarının benzaldehit oluşumuna etkisi (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 0,15 ml TBHP, 80 °C, 24 saat) .....	55
Şekil 4.18. Katalizördeki ağırlıkça % paladyum miktarının benzil alkol dönüşümüne etkisi (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör, 80 °C, 24 saat).....	57

Şekil 4.19. Katalizördeki ağırlıkça % paladyum miktarının benzaldehit oluşumuna etkisi (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör, 80 °C, 24 saat).....	57
Şekil 4.20. Başlangıç benzil alkol derişiminin benzil alkol dönüşümüne etkisi (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,15 ml TBHP, 80 mg Pd@PEI@CeO2 (%10 Pd) katalizörü, 80 °C, 24 saat).....	59
Şekil 4.21. Başlangıç benzil alkol derişiminin benzaldehit oluşumuna etkisi (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,15 ml TBHP, 80 mg Pd@PEI@CeO2 (%10 Pd) katalizörü, 80 °C, 24 saat).....	60
Şekil 4.22. Oksidasyon ajanı derişiminin benzil alkol dönüşümüne etkisi (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 80 mg CeO2@PEI@Pd (%10 Pd) katalizörü, 80 °C, 24 saat) .....	61
Şekil 4.23. Oksidasyon ajanı derişiminin benzaldehit oluşumuna etkisi (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 80 mg CeO2@PEI@Pd (%10 Pd) katalizörü, 80 °C, 24 saat) .....	62
Şekil 4.24. Katalizörün kararlılık davranışı (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 0,15 ml TBHP, 80 mg Pd@PEI@CeO2 (%10 Pd) katalizörü, 80 °C, 24 saat) .....	63



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Gerçekleştirilen deneyler ve deneylerde kullanılan katalizör, Pd, benzil alkol, TBHP ve DEGDME miktarları .....	30
Çizelge 4.1. CeO <sub>2</sub> , Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> mikroküreler için ortalama çap ve boy dağılım katsayısı değerleri .....	39
Çizelge 4.2. CeO <sub>2</sub> ve Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> mikrokürelerin EDX ile belirlenen yüzeylerindeki atomların % ağırlık değerleri .....	41
Çizelge 4.3. CeO <sub>2</sub> (410°C), CeO <sub>2</sub> (550°C) ve Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (550°C)' nin özgül yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutu değerleri .....	43
Çizelge 4.4. Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> , Pd@PEI@SiO <sub>2</sub> ve Pd@PEI@TiO <sub>2</sub> mikroküreleri ile 24 saat sonunda elde edilen benzil alkol yüzde dönüşüm, benzaldehit yüzde oluşum ve hesaplanan yüzde seçicilik değerleri (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml Benzil Alkol, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör (%10 Pd), 80 °C, 24 saat).....	48
Çizelge 4.5. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş CeO <sub>2</sub> mikroküreler ile sentezlenen Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> katalizörleri ile 24 saat sonunda elde edilen benzil alkol yüzde dönüşüm, benzaldehit yüzde oluşum ve hesaplanan yüzde seçicilik değerleri (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml Benzil Alkol, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör (%10 Pd), 80 °C, 24 saat) .....	50
Çizelge 4.6. CeO <sub>2</sub> , Pd@CeO <sub>2</sub> , Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> ve Pd@APTES@CeO <sub>2</sub> katalizörleri ile 24 saat sonunda elde edilen benzil alkol yüzde dönüşüm, benzaldehit yüzde oluşum ve hesaplanan yüzde seçicilik değerleri (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml Benzil Alkol, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör (%10 Pd), 80 °C, 24 saat) .....	53
Çizelge 4.7. Farklı miktarlardaki Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (%10 Pd) mikrokürelerinin benzil alkol oksidasyonunda katalizör olarak kullanımı ile 24 saat sonunda elde edilen benzil alkol yüzde dönüşüm, benzaldehit yüzde oluşum ve hesaplanan yüzde seçicilik değerleri (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml Benzil Alkol, 0,15 ml TBHP, 80 °C, 24h).....	56

Çizelge 4.8. Ağırlıkça farklı yüzdelerde Pd içeren Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> katalizörleri ile benzil alkol oksidasyonunda 24 saat sonunda elde edilen benzil alkol yüzde dönüşüm, benzaldehit yüzde oluşum ve hesaplanan yüzde seçicilik değerleri (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml Benzil Alkol, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör, 80 °C, 24 saat).....	58
Çizelge 4.9. Farklı başlangıç benzil alkol derişimlerinde 24 saat sonunda elde edilen benzil alkol yüzde dönüşüm, benzaldehit yüzde oluşum ve hesaplanan yüzde seçicilik değerleri (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,15 ml TBHP, 80 mg Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (%10 Pd) katalizörü, 80 °C, 24 saat) .....	60
Çizelge 4.10. Farklı TBHP derişimlerinde 24 saat sonunda elde edilen benzil alkol yüzde dönüşüm, benzaldehit yüzde oluşum ve hesaplanan yüzde seçicilik değerleri (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml Benzil Alkol, 80 mg Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (%10 Pd) katalizörü, 80 °C, 24 saat).....	62

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

%	Yüzde
°C	Santigrat derece
µm	Mikrometre
Nm	Nanometre
G	Gram
mg	Miligram
mL	Mililitre
µL	Mikrolitre
M	Molar
µM	Mikromolar
Ce	Seryum
Pd	Paladyum
Rpm	Dakikadaki dönme hızı (Revolutions per minute)
$D_n$	Sayıcı ortalama çap değeri (µm)
$D_i$	Partikülün çap değeri (µm)
$N_i$	$D_i$ çapına sahip partikül sayısı
CV	Boy dağılım için değişim katsayısı
$N_T$	Toplam partikül sayısı

### Kısaltmalar

ACN	Asetonitril
AIBN	2,2'-azobisisobütironitril

APTES	Aminopropiltrioksisilan
BA	Benzil alkol
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BPO	Benzoil peroksit
CeO <sub>2</sub>	Seryum dioksit
CTAB	Setiltrimetilamonyum bromür
DEGDME	Dietilen glikol dimetil eter
EDX	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (Energy dispersive X-ray spectroscopy)
EGDMA	Etilen glikol dimetakrilat
EtOH	Etil alkol
GLYMO	(3-glisidoksipropil)trimetoksisilan
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfürik asit
HCl	Hidroklorik asit
HPLC	Yüksek performans sıvı kromatografisi (High pressure liquid chromatography)
HPMA-Cl	3-kloro-2-hidroksi propil metakrilat
HMTA	Hekzametilentetramin
Is-PrOH	İzopropil alkol
MAA	Metakrilik asit
NaBH <sub>4</sub>	Sodyum borhidrür
NH <sub>4</sub> OH	Amonyum hidroksit
PEI	Polietilenimin
PVA	Poli(vinil alkol)

PVP K-30	Poli(vinil pirolidon) K-30
SEM	Taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscope)
SiO <sub>2</sub>	Silisyum dioksit
TBAI	Tetrabütil amonyum iyodür
TBHP	Tert-bütil hidroperoksit
TEM	Geçirimli electron mikroskobu (Transmission electron microscope)
TEOS	Tetraetil ortosilikat
THF	Tetrahidrofuran
TiCl <sub>4</sub>	Titanyum tetraklorür
TiO <sub>2</sub>	Titanyum dioksit
UV	Mor Ötesi (Ultra Violet)
XRD	X ışını kırınım yöntemi

# 1. GİRİŞ

Seryum; 1803 yılında keşfedilen, atom numarası 58, atom ağırlığı 140,116 olan ve "Ce" şeklinde simgelenen lantanit serisinin ikinci elementidir. Nadir toprak elementlerinden kabul edilmesine rağmen doğada nadir değildir. Lantanitler grubunda en yaygın bulunan nadir toprak elementidir [1].

En ilgi çekici nadir toprak oksidi olan seryum dioksit ( $CeO_2$ ), özellikle yığın veya nanoparçacık halinde heterojen katalizde aktif bir bileşen olarak kullanılması nedeniyle kapsamlı araştırmalara konu olmuştur [2]. Geniş bir uygulama alanına sahip olan seryum oksitler, cam ve seramikte katkı maddesi, yakıt hücresi malzemesi, otomotiv endüstrisinde katalizör, boya endüstrisinde cila malzemesi ve UV engelleyici ajan olarak kullanılmaktadır [3-6].

$CeO_2$  nanopartiküllerinin önemli bir özelliği kimyasal kararlılığıdır. Sulu ortamlarda az miktarda çözünür olduğu düşünülmektedir [3-6]. Genel olarak  $CeO_2$ 'nin çok kararlı bir konfigürasyon olan florit kristal yapısına sahip olduğu kabul edilir. Bu da çözünürlüğünün az olmasının sebebidir [7].  $CeO_2$  nanopartikülleri yüksek özgül yüzey alanına sahiptir ve  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  oksidasyon durumları arasında geçiş yapabilir [3-8]. Bu durum, ortamdaki oksijenin kısmi basıncına ve pH' a bağlıdır [9].  $Ce^{4+}$  oksitlerin aksine  $Ce^{3+}$  oksitlerin çözülebilir olduğu gözlenmiştir [10,11].

Seryum dioksit;  $Ce^{3+}$  ve  $Ce^{4+}$  iyonları arasındaki kolay geçiş özelliği, yüksek enerji depolama kapasitesi, yapısal özelliği, oksidasyon reaksiyonlarında sağladığı yüksek aktivite ve seçicilik sebebiyle oksidasyon reaksiyonlarında tercih edilmektedir [12]. Seryum dioksitin bu özellikleri partikül boyutu, kristallinite ve en önemlisi morfoloji ayarlanarak daha da geliştirilebilmektedir.  $CeO_2$ 'nin katalitik amaçlar için etkin aktivite ve yüksek verimlilik sağlamak üzere istenilen boyut ve morfolojide üretilmesi, modern malzeme sentezi araştırmalarında hala en büyük zorluktur [2].

Katalitik oksidasyon reaksiyonları ticari olarak en önemli ve en eski reaksiyonlardır. Oksidasyon reaksiyonları kimyasal ve petrol endüstrilerinin gelişmesinde büyük bir öneme sahiptir. Artan çevre ve su kirliliğinin kontrol edilmesinde katalitik oksidasyon reaksiyonları büyük rol oynamaktadır. Önemli

polimerlerin üretiminde kullanılan monomerlerin birçoğu hidrokarbonların seçici oksidasyonu ile elde edilmektedir [13]. Alkollerin seçici oksidasyonu hem ucuzdur hem de organik sentezlerdeki değerli birçok kimyasalın ya da ara ürünün elde edilmesine olanak sağlar [12]. Katalizörlerin kullanıldığı alkol oksidasyon reaksiyonlarına benzil alkolün seçimli oksidasyonu ile benzaldehit eldesi örnek olarak gösterilebilir.

Benzaldehit yaygın kullanılan değerli bir kimyasaldır. Organik sentezlerde çözücü olarak kullanılması ve boya endüstrisinde temel başlangıç maddesi olmasının yanısıra kozmetik, parfümeri, farmasötik ve zirai ilaç endüstrilerinde sıklıkla kullanılır. Ayrıca yapay acı badem yağıdır ve benzaldehit kanserle savaşma yeteneğine de sahiptir [2]. Yaygın kullanımı sebebiyle üretim yöntemleri de yoğun ilgi görmektedir. Benzaldehit ticari olarak benzil klorür ve toluenin hidrolizinden elde edilir. Toluen oksidasyon prosesinde en önemli sorun düşük seçimlilikken, benzil klorür prosesindeki sorun üründe klorür olmasıdır. Bilinen diğer yöntem ise alkollerin kısmi oksidasyonudur. Bu reaksiyonlarda da sorun zararlı, toksik ve korozif oksidanların kullanılmasıdır. Ayrıca bu reaksiyonlar çoğunlukla yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmektedir [2,14-16].

Son yıllarda, benzil alkol oksidasyon reaksiyonunun verimini ve seçiciliğini arttırmak için nano boyutlu farklı oksidasyon katalizörleri sentezlenmiştir. Bu katalizörlerin üretimi hem zor hem de pahalı olduğundan tekrar tekrar kullanılabilir olmaları büyük önem taşımaktadır. Ancak, katalizörlerin nano boyutta olmaları reaksiyon sonunda ortamdaki ayrılmasını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle tez kapsamında, benzil alkol oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmak üzere reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılabilen, tekrar kullanıma olanak sağlayan, mikron boyutlu, metal nanopartikül formunda aktif merkezlere sahip, eş boyutlu-gözenekli destek malzemesinin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda öncelikle destek malzemesi olarak kullanılacak olan eş-boyutlu, gözenekli mikrokürelerin uygun boyut, özgül yüzey alanı ve gözeneklilik özelliklerine sahip olacak şekilde sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra oksidasyon potansiyeli olan palladyum nanopartiküllerin uygun yöntem kullanılarak destek malzemesine immobilize edilmesi sağlanmıştır. Ardından elde edilen kompozit katalizörün benzil alkol oksidasyonunda kullanılabilirliği incelenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. CeO<sub>2</sub> Sentez Yöntemleri

CeO<sub>2</sub> sentezlemek için kullanılan ana teknikler; hidrotermal, solvotermal, mikrodalga, elektrikle biriktirme, çökeltme, fiziksel buhar biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, misel, kalıp destekli sentez yöntemleri olarak sıralanabilir [17]. Bunlara ek olarak yanma ve sol-jel yöntemleri de kullanılmaktadır [18-19]. Bu yöntemlerin çoğu uzun sentez süreleri gerektirmektedir. Örnek olarak kalıp destekli sentez yönteminde yaşlandırma süresinin 24 saat ile 72 saat arasında değişmesi verilebilir. Geleneksel sol-jel yönteminde ise sadece viskoz jel elde etmek için bile birkaç saat gerekmektedir. Bu nedenle, bu alanda özellikle sentez süresini kısaltmaya yönelik başka çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır [20].

Sol-jel yöntemi, yüksek etkinliğe sahip katalizörleri elde etmenin en etkili yöntemlerinden biri olarak kabul edilmektedir. Çünkü bileşenlerin iç içe karıştırılması ürünün homojenliğini artırır [21]. Yüksek yüzey alanına sahip destek materyallerinin ve katalizörlerin sentezine olanak sağlayan sol-jel yöntemi, tek bileşenli oksitlerin hazırlanmasına yardımcı olur. Sol-jel yönteminin sıklıkla tercih edilmesinin sebepleri arasında, kristal yapıdaki gözenekli malzemelerin sentezlenebilmesi ve kurutma ve kalsinasyon işlemleri ile malzemelerin gözenek boyutunun ve gözenekliliğinin isteğe göre ayarlanabilmesi, kontrol edilebilmesi sayılabilir. Sol-jel yöntemi, metal tuz çözeltisinin hazırlanması, kontrollü çöktürme, yaşlandırma, yıkama ve filtreleme, kurutma ve kalsinasyon aşamalarından oluşmaktadır [22].

Literatürde CeO<sub>2</sub>'nin sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlendiği çalışmalar bulunmaktadır. Parwaiz ve arkadaşları CeO<sub>2</sub>'i destek malzemesi olarak nişasta kullanarak sol-jel yöntemi ile sentezlemiştir. Bu çalışmada CeO<sub>2</sub>'lerin boyut ve morfolojisi, benzersiz bir kenetleme maddesi olarak işlev gören nişasta tarafından kontrol edilmiştir [17]. Zhou ve arkadaşları CeO<sub>2</sub>'nin sol-jel yöntemiyle birleştirilmiş mekanik kimyasal karışım yoluyla sentezlendiği bir makale yayımlanmıştır [23]. Bu çalışmada sentez sonrası kalsinasyon sıcaklığının partikül boyutunu etkili bir şekilde kontrol ettiğinden bahsedilmektedir.



Kalsinasyon sıcaklığındaki artışla, atomların hem difüzyonundaki hem de hareketindeki artış, yüksek büyüme hızıyla daha büyük parçacıkların oluşmasına neden olmaktadır. He ve arkadaşları CeO<sub>2</sub>' in yaygın olarak kullanılan kenetleme maddesi sitrik asit ile basit bir mikrodalga destekli sol-jel tekniği kullanılarak elde edilebildiğini göstermişlerdir [20]. Masui ve arkadaşları ise sitrik asit içeren hidrotermal yöntemle, nanopartikül formunda CeO<sub>2</sub> eldesini gerçekleştirmişlerdir [24]. Ek olarak mikrodalga destekli sentezlerde de son yıllarda ilgi çekmektedir. Çünkü hızlı, basit ve düşük enerji gereksinimi gibi avantajları vardır. Sonuç olarak, CeO<sub>2</sub> hazırlamak için mikrodalga destekli hidrotermal ve mikrodalga destekli solvotermal yöntemler de başarıyla geliştirilmiştir [25-27].

## **2.2. Organik Bileşiklerin Katalitik Reaksiyonları**

Kanser hastalığındaki artışlar sebebiyle başta sağlık sektörü olmak üzere birçok alanda çalışmalar yapılmaktadır. Kanseri tedavi edebilmek ve vücuttaki yıkıcı etkileri yok etmek amacıyla karmaşık yapıdaki kimyasal maddelere ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca elektronik endüstrisinde enerji tasarrufu yaratabilecek maddeler de çalışılan önemli konular arasındadır. Bu araştırmalarda kullanılan karmaşık yapıdaki kimyasalların sentezi, yaygın olarak etkili bir katalizör varlığında C-C eşleşme tepkimeleri (çapraz kenetlenme reaksiyonları) ile yapılmaktadır. Bu reaksiyonlarda en çok kullanılan katalizör palladyumdur. Bu reaksiyonlara verilebilecek en güzel örnekler 2010 yılında Nobel Ödülü almış Suzuki, Heck ve Negishi' nin çalışmalarından Suzuki-Miyaura, Heck ve Negishi reaksiyonları olarak verilebilir [28].

C-C eşleşme tepkimelerinde Pd, karbon atomları için bir buluşma noktası görevi görmektedir. Karbon atomları palladyuma tutunarak birbirleri arasında bir tepkime başlatabilmektedir. Pd burada kimyasal olarak tepkimeye dahil olmaz ve süreci hızlandırır [29].

### **2.2.1. Suzuki-Miyaura Reaksiyonu**

Suzuki-Miyaura reaksiyonu, aril halojenürlerin boronik asitler ile palladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonudur. Denklem 2.1' de verilen tepkime C-C

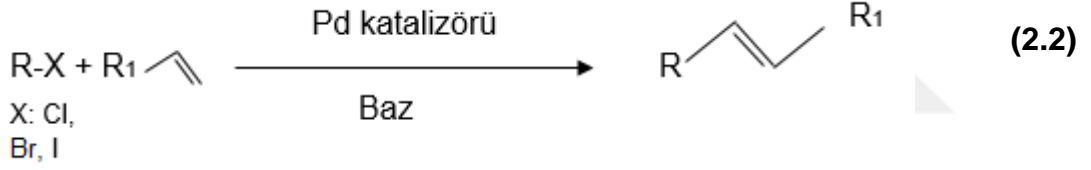
bağ oluşum tepkimeleri için oldukça önemli bir yere sahiptir. Boronik asit yerine boronat, organoboronat ve potasyum trifloroboratlar kullanılabilir [30].



Günümüzde, mikrodalga destekli Suzuki-Miyaura reaksiyonu kısa sürede ve yüksek verimlilikle gerçekleşmektedir [31].

### 2.2.2. Heck reaksiyonu

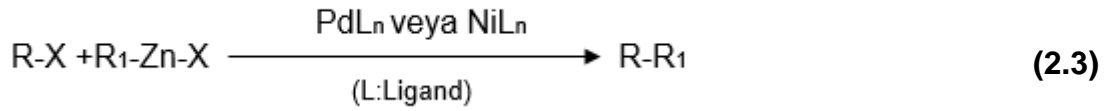
Heck reaksiyonu, denklem 2.2' de verildiği gibi alken ve aril halojenürün çapraz eşleşme reaksiyonudur [32]. Heck reaksiyonu, C-C bağ oluşumunda genel prosedürdür. Mizoroki-Heck reaksiyonu olarak da bilinir.



Heck reaksiyonu doğal ürünlerin sentezinde, ilaç sentezlerinde, dayanıklı kimyasal maddelerin sentezlerini de içeren birçok bileşiğin sentezinde kullanılmaktadır [33,34].

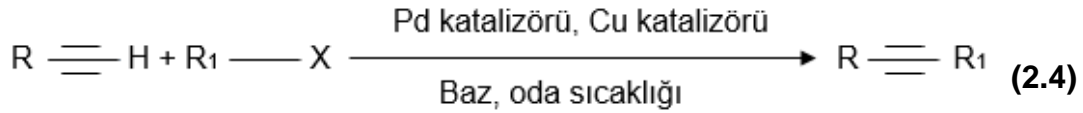
### 2.2.3. Negishi Reaksiyonu

Negishi reaksiyonu denklem 2.3' te verildiği gibi nikel veya paladyum katalizli bir organo-çinko bileşiği ve organik halojenürün C-C çapraz eşleşme reaksiyonudur. Organik halojenür olarak tepkimede klor, brom ve iyot içeren moleküller olabilir. Bunlar arasında klor tepkimeleri genellikle daha yavaş ilerler [35].



#### 2.2.4. Sonogashira Reaksiyonu

Sonogashira reaksiyonu denklem 2.4' te verildiği gibi palladyum-bakır katalizli uç asetilenlerin aril ve vinil halojenlerle kenetlenme reaksiyonudur [36]. Sonogashira reaksiyonu, simetrik olmayan alkinlerin sentezlenmesinde kullanılan genel bir yöntemdir [36]. Sonogashira-Hagihara kenetlenme tepkimesi olarak da bilinir.

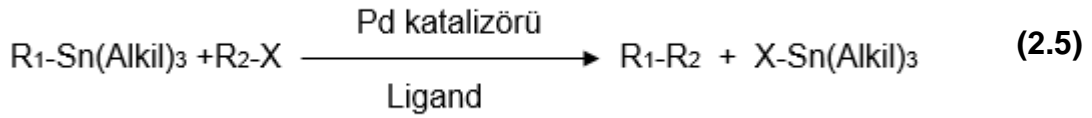


Sonogashira reaksiyonları yaygın olarak Pd katalizörü ile Cu ve fosfin ligandları varlığında gerçekleştirilmektedir. Fakat bu yöntemin bazı olumsuz tarafları vardır. Bunlardan bazıları birçok fosfin ligandının toksik olması ve neme karşı duyarlı olması ile terminal alkinlerin bakır tuzu varlığında eş kenetleme ürünleri oluşturması olarak sayılabilir. Bu yüzden son yıllarda bakır yardımcı katalizörü ve toksik fosfin ligandları olmadan Sonogashira reaksiyonunu gerçekleştirmek üzerine çalışmalar yapılmaktadır [37].

Sonogashira reaksiyonu ilaç ve doğal ürünler ile organik sentezlerde, polimerlerin yapımında ve sıvı kristal materyallerin hazırlanmasında kullanılmaktadır [38].

#### 2.2.5. Stille Reaksiyonu

Stille reaksiyonu denklem 2.5' te verildiği gibi Pd katalizli bir organo-kalay bileşiğinin bir organik halojenürle kenetlenme reaksiyonudur. Stille reaksiyonu organik sentezlerde sıklıkla kullanılan bir reaksiyondur [39]. Migita-Kosugi-Stille kenetlenme reaksiyonu olarak da bilinir.

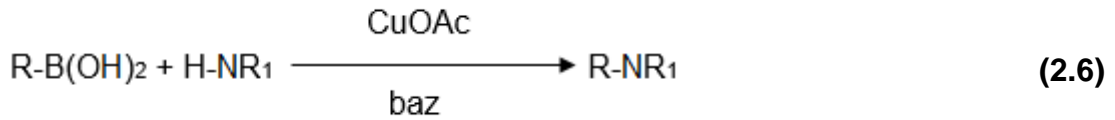


Denklemden verilen  $R_1$  ve  $R_2$  alkil, alkenil ya da aril olabilir.  $X$  ise halojenürdür (Cl, Br, I).

### 2.2.6. Chan-Lam Reaksiyonu

C-C bağları gibi C-N bağı oluşturulması da oldukça önemlidir. Aromatik bileşiklere amin gruplarının immobilizasyonu için pahalı ve hazırlanması zor katalizörlere ihtiyaç vardır. C-N bağı oluşturularak elde edilecek aminler organik sentezlerde, tarım ve doğal ürünler kimyasında, ilaç, boya ve elektronik endüstrisi gibi pek çok alanda kullanılan önemli bir bileşik sınıfıdır [40]. C-N bağının kurulduğu reaksiyonlara Chan-Lam reaksiyonu örnek olarak verilebilir.

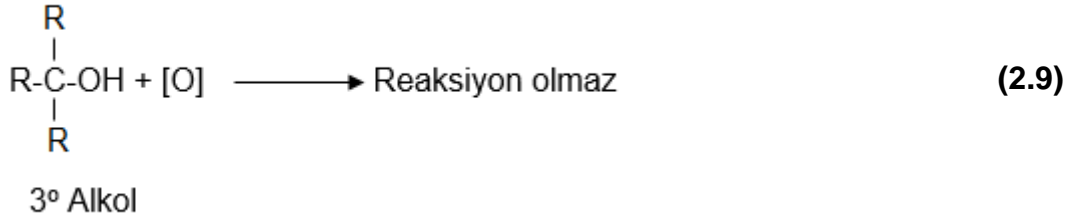
Chan-Lam reaksiyonunda Cu katalizörü varlığında boronik asitler ve bor trifluoroboratlarla amin, fenol ve tiyoller arasında C-N bağı oluşturulmaktadır. Reaksiyon denklemi 2.6' da verilmektedir [41].



### 2.3. Organik Bileşiklerin Oksidasyon Reaksiyonları

Bir organik bileşiğin oksidasyonu, oksijen miktarının artışı ya da hidrojen miktarının azalmasıdır. Başka bir ifadeyle atom veya molekülün elektron miktarındaki azalma olarak da tanımlanabilir. Bir fonksiyonel grubun değerliğinin yükselmesi de oksidasyon reaksiyonudur [42].





Alkollerin aldehit ve ketonlara seçici oksidasyonu endüstri için büyük önem taşımaktadır. Alkollerin oksidasyonunun etkili bir katalizör varlığında yürütülmesi hem hızlı ve ekonomik hem de çevreye zararsız üretim sağlamaktadır [44].

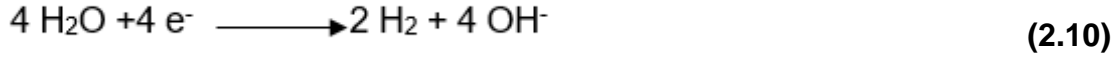
Sulu çözeltilerde alkollerin aldehite yükseltgenmesine göre aldehitlerin karboksilik asitlere yükseltgenmesi daha kolay gerçekleşir. Bu sebeple aldehitlerin karboksilik asitlere yükseltgenmesi istemsiz olarak gerçekleşebilir. Bir reaksiyonu aldehitin elde edildiği basamakta durdurabilmek için özel yükseltgeyicilere ihtiyaç vardır. Birincil alkollerin aldehitlere yükseltgenmesi aşamasında reaksiyonu durduran katalizörlere en iyi örnek olarak piridinyum klorokromat (PCC) gösterilebilir. Bunun dışında alkollerin yükseltgenmesinde kullanılan diğer yaygın kullanılan katalizörler kromik asit ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ), potasyum dikromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), krom (IV) oksit ( $\text{CrO}_3$ )' dir. Oksidasyon tepkimelerinde katalizör olarak geçiş metal kompleksleri de kullanılmaktadır. Metal katalizörler kimyasal reaksiyonlarda yüksek seçicilik ve verimlilik sağlamaktadırlar. Bu metallerin başlıcaları; palladyum, altın, demir, bakır ve kobalttır [45-50].

Oksidant kaynağı olarak ise genellikle ucuz ve kolay bir kaynak olduğu için en çok kullanılan oksijendir.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (hidrojen peroksit) ve TBHP (tersiyel bütül hidroperoksit) 'te de diğer yaygın kullanılan oksidant kaynaklarıdır [42].

### 2.3.2. Su Oksidasyonu

Alternatif enerji kaynaklarına olan yönelim sebebiyle suyun seçimli bir şekilde ayrıştırılması ile moleküler oksijen ve hidrojen elde etmek önemlidir. Su moleküler parçalarına ucuz bir şekilde ayrılabilirse temiz ve yenilenebilir enerji kaynağı hidrojen yakıtı ucuz olarak elde edilmiş olur. Ayrıca hidrojen yakıtının çevre açısından da bir zararı bulunmamaktadır. Çünkü hidrojen yakıtının oksijen ile yakılması sonucunda su meydana gelir [51].

Suyun ayrışması reaksiyonu tek basamakta gerçekleşmez, suyun indirgenmesi ve suyun yükseltgenmesi basamaklarından oluşur. Suyun indirgenme reaksiyonu denklem 2.10' da, suyun yükseltgenme reaksiyonu denklem 2.11' de verilmiştir. Suyun ayrışması reaksiyonu bu yükseltgenme-indirgenme süreçlerinin birleştirilmiş haliyle oluşmuş ve denklem 2.12' de verilmiştir [51].



Farklı katalizörler kullanarak hidrojenin üretildiği indirgenme basamağında verimliliğin artırılması sağlanmıştır. Suyun yükseltgenmesi yani oksidasyonu basamağında da verimlilik artırılabilirse hidrojen yakıt olarak kullanılabilir hale gelecektir. Bu yüzden son yıllardaki çalışmalar suyun moleküler oksijen verecek şekilde yükseltgenmesini sağlayacak yeni katalizörlerin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmaktadır [52].

Literatüre bakıldığında demir, mangan, kobalt ve bakır gibi geçiş metallerinin su oksidasyonunda katalizör sentezinde kullanıldıkları görülmüştür [51-56]. Bunlar arasında mangan oksitler ilk kullanılanlardandır. Seryum (IV) perklorat varlığında mangan oksitlerin su oksidasyonunu katalizlediği [57], seryum (IV) amonyum nitrat varlığında Mn(III) oksidin etkin bir katalizör olduğu [58] gösterilmiştir. Kobalt oksitler de yapısal kararlılık ve reaktivite gibi özelliklerinden sıklıkla kullanılmaktadırlar [59-61]. En etkili su oksidasyon katalizörlerinin geçiş elementleri olan iridyum, rutenyum ve platin tabanlı olanları ile yapıldığı da son çalışmalarla ortaya konmuştur [62,63].

### 2.3.3. Oksidasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Katalizörler

Kataliz, kimyasal bir reaksiyonda hiçbir değişime uğramayan maddelerin reaksiyonu hızlandırması işlemidir. Katalizör de kataliz işleminde kullanılan maddelere denir. Katalizörün etkisi ise katalitik etki olarak adlandırılır [64]. Reaktantlar ile karşılaştırıldıklarında katalizörler az miktarlarda kullanılır ve birçok

kimyasalın hızla dönüşümünde gereklidir. Bu yüzden üretimde verim ve maliyeti önemli ölçüde etkiler [65].

Homojen ve heterojen olmak üzere katalizörler ikiye ayrılır. Tepkime karışımı ile aynı fazda olan katalizörler homojen katalizörler, farklı fazda olan katalizörler ise heterojen katalizörler olarak adlandırılırlar. Heterojen katalizörler yüzeylerindeki katalitik aktif uçlar ile reaktantlara temas ederler ve böylece reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesine olanak sağlarlar [66,67].

Heterojen katalizörlerin çoğunluğu metaller, metal oksitleri ve asitlerinden oluşmaktadır. Yaygın olarak kullanılan metal katalizörlere demir, kobalt, nikel, paladyum, platin, rutenyum ve bakır örnek olarak verilebilir. Bu katalizörlerin çoğunun d orbitalleri kısmen boş olduğu için tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla adsorplayabilirler. Yaygın olarak kullanılan metal oksitlere alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) ve krom(III)oksit ( $Cr_2O_3$ ), asit katalizörlere ise fosforik asit ( $H_3PO_4$ ) ve sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) örnek gösterilebilir [66].

### **2.3.3.1. Paladyum bazlı oksidasyon katalizörleri**

1950' lerden beri paladyumun aerobik oksidasyon reaksiyonlarını katalizlediği bilinmesine rağmen son yıllarda bu konuda yapılan çalışmalarda artış olmuştur. 1997 yılında Shwartz ve Blackburn ilk Pd katalizli alkol oksidasyonu örneğini gösterenlerdir. 1990' larda Vemura ve ekibi oksidatif kinetik etkinliğe sahip paladyum katalizör kullanarak alkol oksidasyonu gerçekleştirdiklerini raporlamışlardır [68]. Sigman ve Tsuji ile ekibi uygun atmosfer basıncında düşük miktarda palladyum katalizörü kullanarak farklı alkollerin oksidasyonlarını incelemişlerdir. Çalışmada farklı ligandların reaksiyonun seçiciliğine etki ettiği ve hacimli ligand kullanıldığında bunun paladyum siyahı oluşumunu engellediği raporlanmıştır [69].

Nishimura ve ekibi bazik ortamda ve  $O_2$  varlığında  $Pd(OAc)_2$  katalizörü ile benzil alkol oksidasyonunu incelemiştir. Benzaldehit  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 2 saat sonunda, piridin varlığında %86 seçicilikle elde edilmiştir [70]. Hou ve ekibi iki fazlı alkollerin aerobik oksidasyonunda katalizör olarak palladyum nanopartiküllerin kullandığı bir sistemde çalışmıştır. Benzil alkol oksidasyonu sonucunda % 99.8 benzaldehit seçiciliğiyle % 83.1 dönüşüm elde edilmiştir [71]. Steinhoff ve ekibi 1 atmosfer  $O_2$



basıncında, 80 °C' de, Pd(OAc)<sub>2</sub> ve piridinden oluşan katalizör varlığında benzil alkolün toluendeki oksidasyonunu incelemiştir. Reaksiyon hızının oksijen basıncındaki değişimden bağımsız olduğunu ve katalizör ve alkol miktarıyla arttığı raporlanmıştır [72]. Zhang ve arkadaşları ise benzil alkolün seçici oksidasyonu için aktif olduğu gösterilen bir Au-Pd/Ce-NR katalizörü sentezlemiştir [73]. Başka bir çalışmada da farklı seryum ve titanyum nano yapıları ile desteklenen Au-Pd nanopartiküller çözücü kullanılmaksızın benzil alkolün seçici oksidasyonunda değerlendirilmiştir [74]. Başka bir çalışmada ise hidroksiapatit üzerinde desteklenen paladyum nanoparçacıkların oksijen varlığında başarılı bir şekilde benzil alkolü benzaldehite dönüştürdüğü gösterilmiştir [75].

### **2.3.3.2. Mangan bazlı oksidasyon katalizörleri**

Mangan oksitler, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı ilgi çekici malzemelerdir. Düşük maliyetli ve çevre dostudurlar. Karbon monoksit, amonyak ve su gibi organik ve inorganik bileşiklerin oksidasyonunda kullanılan etkili katalizörlerdir [76-78]. Ayrıca, yüksek enerji yoğunluğuna sahip lityum pillerde potansiyel uygulamalar sergilerler [79,80]. Desteklenmiş, yüksek yüzey alanlı nano yapılar olarak ve koloidal formlarda kullanılabilirler [81].

Glikman ve Shcheglova, ilk kez, mangan dioksitin (MnO<sub>2</sub>) seryum (IV) varlığında su oksitleyici bir katalizör olduğunu göstermişlerdir [82]. MnO<sub>2</sub> ile elektrokimyasal su oksidasyonu 1977'de Morita tarafından raporlanmıştır [83]. 1988 yılında Harriman'ın grubu, kimyasal oksidanların varlığında, su-oksidasyon katalizörleri olarak birçok metal oksiti kapsamlı bir şekilde incelemiştir. Bu metal oksitler arasında, Mn (III) oksitin, su oksidasyonu için etkili bir katalizör olduğu rapor edilmiştir [83]. Frei ve Jiao tarafından Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>3+</sup> varlığında mezo-gözenekli silika üzerinde desteklenen nano yapıdaki Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kümeleriyle verimli bir şekilde su oksidasyonunun yapıldığı rapor edilmiştir [84]. Kurtz ve ekibi seryum amonyum nitrat (NH<sub>4</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) varlığında suyun katalitik ayrışmasını tabakalı MnO<sub>2</sub> ile gerçekleştirmiştir [85].

### **2.3.3.3. Kobalt bazlı oksidasyon katalizörleri**

Kobalt katalizörü çeşitli endüstriyel işlemlerde kullanılan güçlü bir katalizördür [86]. Kobalt oksitler yapısal kararlılık, reaktivite ve kolay hazırlanma gibi özellikleri sayesinde sıklıkla katalizör olarak kullanılmaktadırlar [49-53]. Kobalt oksit ( $\text{CoO}_x$ ) bazlı malzemeler üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda elektrokimyasal, fotokimyasal ve ayrıca fotoelektrokimyasal yaklaşımlarla oksidasyon gelişimi için umut verici sonuçlara ulaşılmıştır [87]. Kobalt bazlı malzemeler, iyi bir aktivite sergileyerek özellikle su oksidasyon katalizörleri olarak da dikkat çekmişlerdir [84]. Son zamanlarda, kobalt oksitler altın, nikel köpük veya bir dizi karbon malzeme gibi farklı yüzeylere yerleştirilerek de incelenmiştir. Bell ve arkadaşları, altın destekli kobalt oksit geliştirmiş ve bunun 40 kat daha yüksek çevrim frekansı verdiğini raporlamıştır [88]. Chen ve grubu, 3 boyutlu grafen-kobalt oksit nano hibritlerini yüksek performanslı iki fonksiyonlu elektrokatalizörler olarak bildirmiştir. Bu sonuçlar uygun bir substratın katalitik aktiviteyi verimli bir şekilde artırabildiğini göstermiştir [89]. 2008 yılında Nocera grubu tarafından iyi bilinen bir kobalt fosfat sistemi raporlanmıştır [90]. Zhao ve ekibi, gözenekli grafen üzerinde CoO nanopartiküllerin olduğu aktif bir katalizör sentezlemiş ve bu katalizörü oksijen yükseltgenme reaksiyonunda kullanmıştır [91].

### **2.3.3.4. Rutenyum ve İridyum bazlı katalizörler**

Geçiş elementleri iyi katalitik performans göstermelerine rağmen, temin edilme güçlüğü, toksik etkileri ve yüksek maliyetli olmaları nedeniyle geniş bir uygulama alanı bulamamaktadır. Tek başlarına kullanılacak olduklarında laboratuvar ölçekli çalışmalar için çok daha uygun olmaktadır. Fakat özellikle rutenyum (Ru) katalizörleri, yüksek yüzey alanlı heterojen katalizör destekleri üzerinde desteklendiklerinde, yüksek katalitik aktiviteleri ve düşük maliyetleri nedeniyle, nitro bileşiklerin katalitik hidrojenlenmesi için ümit verici katalizörler olarak tanınmaktadırlar [92,93]. Ayrıca toluen hidrojenasyonunda da rutenyum bazlı [94,95], ve iridyum bazlı [96,97] katalizörleri içeren monometalik katalizörler yaygın olarak kullanılmaktadır.

Rutenyum ve iridyum bazlı katalizörlerin en etkili su oksidasyon katalizörleri oldukları da yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur [61-63]. Kamat ve ekibi su oksidasyonunda kullanılmak üzere titanyum dioksit partikülleri üzerine iridyum oksit ve platin nanopartiküllerinin immobilize edildiği bir katalizör sentezlemiştir [62]. Sato ve ekibi germanyum nitrit üzerinde rutenyum oksit nanopartiküllerinin olduğu fotokatalizörü suyun fotokatalitik oksidasyonunda kullanmıştır [98]. Li ve arkadaşları ise suyun fotokatalitik oksidasyonunda kullanılmak üzere çinko oksit partikülleri iridyum oksit ile dekore etmiştir. Bu şekilde kullanılan katalizörle oksijen üretiminde artış olduğunu gözlemlenmiştir [63]. Literatür incelendiğinde rutenyum [99] ve iridyumun [100] tuzlarının alkollerin aerobik oksidasyonunda da kullanıldığı görülmektedir. 2018 yılında yayınlanmış başka bir çalışmada grafen oksit üzerindeki rutenyum nanoparçacıklarından oluşan katalizör alkollerin sulu ortamda aerobik oksidasyonunda denenmiş ve çok iyi katalitik aktivite göstermiştir [101].

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez kapsamında benzil alkol oksidasyonunda kullanılmak üzere monodispers-gözenekli metal oksit mikroküreler sentezlenmiş ve yapılan türevlendirmelerin ardından sentezlenen mikrokürelere Pd nanopartiküllerin immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikrokürelerin, geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile paladyum nanopartiküllerin yüzey morfolojileri ve boy dağılımları tanımlanmıştır. Enerji saçılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) analizi ile yüzey bileşimleri analiz edilmiştir. Spesifik yüzey alanları ve gözeneklilik özellikleri BET analizi ile azot adsorpsiyon/desorpsiyon deneyleriyle ölçülmüştür. X-ışınları kırınım spektroskopisi (XRD) analizi yardımıyla kristal yapı tanımlanmıştır.

Sentezlenen katalizörlerle benzil alkol oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerin sonuçları belirli zaman değerlerinde reaktörden alınan örneklerin HPLC yardımıyla analizi ile elde edilmiştir. Gerçekleştirilen deneylerde farklı destek materyalleri denenmiş, belirlenen destek materyalinin türevlendirme yönteminin ve gözeneklilik özelliklerinin etkisi incelenmiş, paladyum nanopartikül yükleme etkisine bakılmış, katalizör ve paladyum nanopartikül miktarı, benzil alkol ve oksidasyon ajanı derişimlerinin etkisi incelenmiştir. En iyi sonuçların elde edildiği katalizör kullanılarak, yapılan deneyler sonucunda en iyi sonuçların elde edildiği şartlarda tekrarlanabilirlik deneyleri yapılmıştır. Böylece katalizörün tekrar kullanılabilirliği hakkında bilgi edinilmiştir.

#### 3.1. Materyal

Çıkış lateksi olan poli(glisidil metakrilat) sentezinde kullanılan glisidil metakrilat (GMA), polivinilpirolidon K-30 (PVP-K-30), 2,2' azobis(2-metilpropiyonitril) (AIBN) Sigma-Aldrich (A.B.D), mutlak etanol (EtOH) ise Merck (Almanya) firmasından alınmıştır. AIBN, metanol ortamında kristalize edilerek kullanılmıştır. Kullanılan metanol de Sigma-Aldrich (A.B.D) firmasından alınmıştır. Poli(MAA-co-EGDMA) ve poli(HPMA-Cl-co-EGDMA) sentezinde kullanılan sodyum dodesil sülfat (SDS), etilbenzen (EB), metakrilik asit (MAA), 3-kloro-2hidroksipropil metakrilat (HPMA-

Cl), etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), benzoil peroksit (BPO), poli(vinil) alkol (PVA) ve tetrahidrofuran (THF) Sigma-Aldrich (A.B.D)' den temin edilmiştir.

Seryum dioksit ( $CeO_2$ ) mikrokürelerin sentezinde kullanılan seryum(III) nitrat heksahidrat, heksametilentetraamin (HMTA) ve setil triamonyum bromür (CTAB) Sigma-Aldrich (A.B.D)' den temin edilmiştir. Silisyum dioksit ( $SiO_2$ ) mikrokürelerin sentezinde kullanılan tetrabütil amonyum iyodür (TBAI), amonyum hidroksit çözeltisi ( $NH_4OH$ ), tetraetil ortosilikat (TEOS) Sigma-Aldrich (A.B.D)' den, izopropil alkol (Iso-PrOH) ise Merck (Almanya) firmasından alınmıştır. Titanyum dioksit ( $TiO_2$ ) mikrokürelerin sentezinde kullanılan sodyum bisülfid ( $NaHSO_3$ ), titanyum tetraklorür ( $TiCl_4$ ), amonyum hidroksit çözeltisi ( $NH_4OH$ ) ve setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) Sigma-Aldrich (A.B.D)' den temin edilmiştir.

Metal oksit mikrokürelerin türevlendirilmesinde kullanılan hidroklorik asit (HCl) Merck (Almanya) firmasından, toluen, (3-glisidoksipropil)trimetoksisilan (GLYMO), poli(etilenimin) (PEI) ve aminopropiltrioksisilan (APTES) da Sigma-Aldrich (A.B.D) firmasından temin edilmiştir. Türevlendirilmiş metal oksit mikrokürelere palladyum (Pd) nanopartiküllerin bağlanmasında kullanılan palladyum (II) nitrat dihidrat, sodyum borhidrür ( $NaBH_4$ ) Sigma-Aldrich (A.B.D) firmasından ve sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) Merck (Almanya) firmasından alınmıştır.

Benzil alkol oksidasyon deneylerinde kullanılan benzil alkol ve tert-bütilhidroperoksit (%70) (TBHP) Merck (Almanya) firmasından, dietilenglikoldimetiler (DEGDME) ve asetonitril (ACN) Sigma-Aldrich (A.B.D) firmasından alınmıştır. Bütün deneylerde Direct-Q®3 UV System, Millipore S.A.S, Molsheim, Fransa sisteminden elde edilen distile-deiyonize (DDI) su kullanılmıştır.

### **3.2. Oksidasyon Katalizör Sentezi**

Tez kapsamında benzil alkol oksidasyonunda kullanılmak üzere monodispers-gözenekli metal oksit mikroküreler sentezlenmiş ardından gerekli türevlendirilmeler yapılarak metal oksit mikrokürelerin üzerine Pd nanopartiküller immobilize edilmiş ve oksidasyon katalizörü elde edilmiştir.

### **3.2.1. Monodispers-Gözenekli CeO<sub>2</sub> ve SiO<sub>2</sub> Mikrokürelerin Sentezi**

#### **3.2.1.1. Çıkış Lateksi Poli(glisidil metakrilat) Sentezi**

Monodispers gözenekli mikrokürelerin sentezi için ilk aşamada çıkış lateksi olarak 2 µm boyutundaki gözeneksiz poli(glisidil metakrilat) (poli(GMA)) mikroküreler sentezlenmiştir. Monomer olarak GMA kullanılmış ve poli(GMA) lateks dispersiyon polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Öncelikle pyrex camdan yapılmış, sızdırmaz T reaktör içerisine 30 mL mutlak etanol ve 0,45 g PVP K-30 stabilizörü eklenmiş ve stabilizör çözünene kadar ultrasonik su banyosunda (ISO-LAB, Almanya) soniklenmiştir. Ardından sırasıyla monomer olarak 3 mL GMA ve başlatıcı olarak 0,24 g AIBN eklenmiştir. Homojenliğin sağlanması için her aşamada sonikasyon işlemi yapılmıştır. Reaktör, sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda (NÜVE ST 402) 70 °C'de 24 saat süre ile 120 cpm çalkalama hızında karıştırılmıştır.

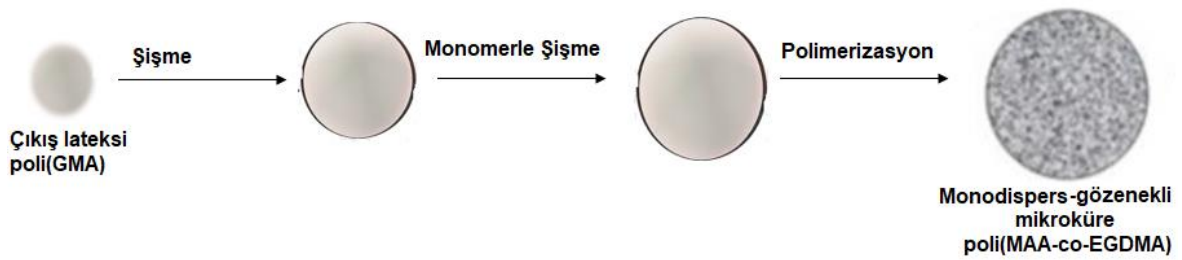
24 saat sonunda reaktör su banyosundan alınmış ve oda sıcaklığına gelmesi için beklenmiştir. Ardından reaksiyona girmeyen bileşenlerin uzaklaştırılması için santrifüj işlemi (2000 rpm, 3dk) yapılmıştır. Lateks 2 kez etanol, 2 kez saf su ile santrifüjleme işlemi (2000 rpm, 3dk) yardımıyla yıkanmıştır. Saf su içerisinde dağıtılan lateksin derişim tayini (g partikül/ml su) gravimetrik olarak elde edilmiş ve lateks saf su içerisinde saklanmıştır [102].

#### **3.2.1.2. Poli(metakrilik asit-co-etilen glikol dimetakrilat) Sentezi**

Monodispers gözenekli poli(metakrilik asit-co-etilen glikol dimetakrilat) (poli(MAA-co-EGDMA)) mikroküreler çok basamaklı mikrosüspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir [103]. Poli(GMA) mikroküreler ilk olarak EB ile ardından MAA, EGDMA içeren monomer faz ile şişirilmiştir. Bu sayede monomer fazının poli(GMA) mikroküreler içinde polimerizasyonu sağlanmıştır.

3 aşamadan oluşan çok basamaklı mikrosüspansiyon polimerizasyonun ilk aşamasında 50 mL saf su içerisinde 0,125 g SDS sonikatör yardımıyla çözülmüştür. Ardından ortama 3,5 mL EB eklenmiş ve 12 dk boyunca buz banyosunda prob sonikatörde (Bandelin Sonopuls, Almanya) soniklenmiştir. Son 4 dk kala ortama 0,3 g poli(GMA) lateksi eklenmiş prob sonikatörde soniklenmeye devam edilmiştir. Sonikleme işlemi sonrasında karışım manyetik karıştırıcıya

alınıp 24 saat boyunca oda sıcaklığında karışmaya bırakılmıştır. İlk aşama ile poli(GMA) mikrokürelerin gözenek yapıcı çözücü ile şişmesi sağlanmıştır. İkinci aşamada ise 50 ml saf su içerisinde 0,125 g SDS çözülmüştür. Monomer fazı hazırlamak için başka bir şişede 0,25 g BPO, 2 ml MAA ve 4 ml EGDMA eklenmiş BPO çözüne kadar sonikatörde tutulmuştur. Ardından monomer faz hazırlanan SDS' li karışıma eklenmiş ve 12 dk boyunca prob sonikatörde soniklenmiştir. Elde edilen çözelti birinci aşamada elde edilen şişirilmiş poli(GMA) çözeltisine eklenmiş ve manyetik karıştırıcı da 24 saat daha karışmaya devam edilmiştir. Son aşamada ise 48 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözünmesi sağlanmış olan PVA çözeltisi (0,8 g/10 ml saf su) karışıma eklenmiştir. Polimerizasyon 80 °C'de 24 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda 120 cpm karışma hızında yapılmıştır. Polimerizasyon sonrasında reaktörün oda sıcaklığına gelmesi için beklendikten sonra çöktürme işlemi (5000 rpm, 5dk) yapılmıştır. Elde edilen polimer safsızlıkların arındırılması için 2' şer kez etanol, THF ve tekrar etanolle santrifüj yardımıyla (2000 rpm, 3 dk) yıkanmıştır. Monodispersitenin sağlanması amacıyla mikrokürelerin eş boyutlu olup olmadığı mikroskopta kontrol edilmiş ve varsa büyük ve küçük mikrokürelerin ayrılması sağlanmıştır. Ardından mikroküreler etanol ile kroze alınılarak 80°C' de 24 saat etüvde kurutulmuştur [104]. Monodispers-gözenekli mikroküre sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.1' de verilmiştir.

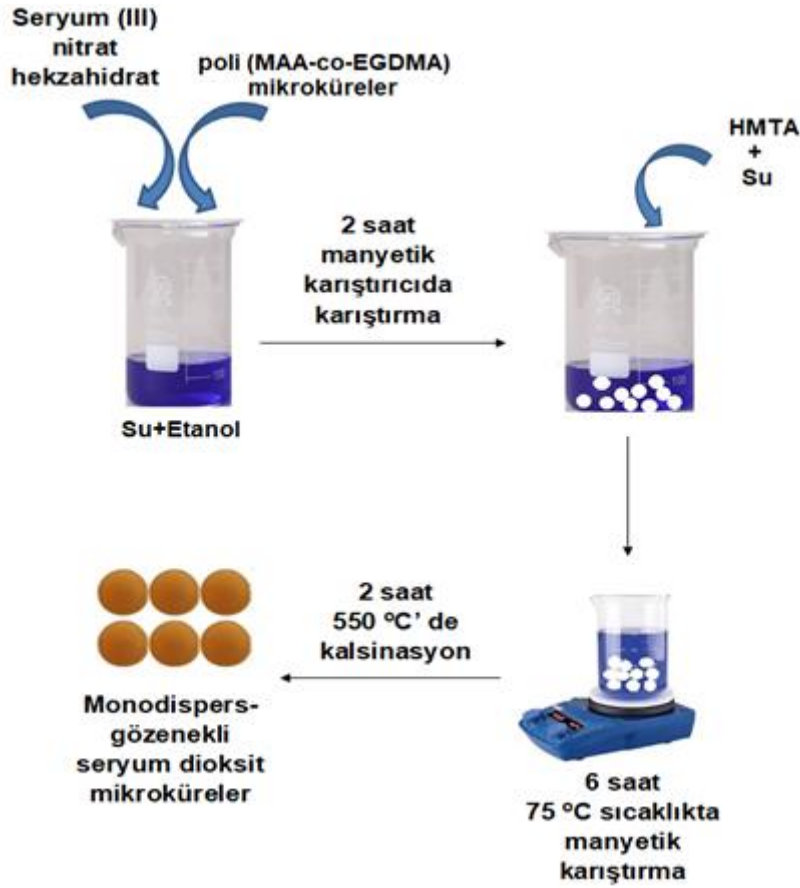


**Şekil 3.1.** Monodispers-gözenekli polimerik mikroküre sentezinin şematik gösterimi [105].

### 3.2.1.3. CeO<sub>2</sub> Mikrokürelerin Sentezi

CeO<sub>2</sub> mikroküreleri sol-jel kalıplama yöntemiyle sentezlenmiştir. Mikrokürelerin sentezi için 15 ml mutlak etanol ve 14 ml saf su sonikatör yardımıyla karıştırılmış ve dağıtıcı ortam hazırlanmıştır. Ardından 0,3 g seryum(III) nitrat heksahidrat (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) bu ortama eklenmiştir. Daha sonra polimer olarak da 0,1 g poli(MAA-co-EGDMA) çözeltiye eklenerek tamamen homojen bir karışım elde edilene kadar soniklenmiş ve 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 2 saat sonunda çözeltiye 1 ml saf su içerisinde çözülmüş 0,4 g HMTA eklenmiş ve çözelti 75 °C' ye ayarlanmış manyetik karıştırımlı yağ banyosunda 6 saat karıştırılmıştır. Yağ banyosundan alındıktan sonra karışımın oda sıcaklığına gelmesi için beklenmiş ardından seryum-polimer kompozit mikroküreler önce santrifüjle (5000 rpm, 5 dk) çöktürülmüş daha sonra 2 kez etanol ve 2 kez saf su ile santrifüjleme-dekantasyon işlemi ile yıkanmıştır. Son olarak seryum-polimer kompozit mikroküreler CTAB çözeltisi ile (1 g CTAB/100 ml saf su) ile 1 kez yıkanmış ve 80°C' de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Kompozit mikroküreler son aşamada 410 °C ve 550 °C' de 2 saat kalsine edilmiş ve böylece polimerik kısım kompozit yapıdan uzaklaştırılarak eş boyutlu gözenekli CeO<sub>2</sub> mikroküreler elde edilmiştir. Monodispers-gözenekli CeO<sub>2</sub> mikroküre sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.2' de verilmiştir.





**Şekil 3.2.** Monodispers-gözenekli seryum dioksit mikroküre sentezinin şematik gösterimi [106].

#### 3.2.1.4. SiO<sub>2</sub> Mikrokürelerin Sentezi

SiO<sub>2</sub> mikroküre sentezinde kalıp materyal olarak poli(MAA-co-EGDMA) mikroküreler kullanılmıştır. 50 ml Iso-PrOH ve 5 ml saf su karıştırılmış, ardından sırasıyla 0,25 g TBAI, 0,25 ml amonyum hidroksit ve 0,4 g poli(MAA-co-EGDMA) mikroküreler eklenerek 1 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. 1 saat sonunda karışmakta olan ortama 1,25 ml TEOS ve 3,75 ml Iso-PrOH karışımı damla damla eklenmiştir. Ardından çözelti 30 °C' de manyetik karıştırıcıda 20 saat karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda partiküller 2 kez Iso-PrOH ve 2 kez de saf su ile santrifüj-dekantasyon metodu ile yıkanmıştır. Yıkanan mikroküreler 70 °C' de etüve alınarak kurutulmuştur. 450°C' ta 6 saat boyunca 2°C' lik artışla kalsine edilmesinin ardından monodispers gözenekli formda silisyum dioksit mikroküreler elde edilmiştir.

### 3.2.2. Monodispers-Gözenekli TiO<sub>2</sub> Mikrokürelerin Sentezi

#### 3.2.2.1. Poli(3-kloro-2-hidroksipropil metakrilat-co-etilen glikol dimetakrilat) Sentezi

Monodispers gözenekli poli(3-kloro-2-hidroksipropil metakrilat-co-etilen glikol dimetakrilat (poli(HPMA-Cl-co-EGDMA)) mikroküreler de poli(MAA-co-EGDMA) mikrokürelere benzer şekilde çok basamaklı mikro süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir [103].

Poli(HPMA-Cl-co-EGDMA) mikroküre sentezinde ilk aşamada 50 mL saf su içerisinde 0,125 g SDS sonikatör yardımıyla çözülmüştür. Ardından ortama 2,5 mL EB eklenmiş ve 12 dk boyunca buz banyosunda prob sonikatörde soniklenmiştir. Son 4 dk kala ortama 0,3 g poli(GMA) lateksi eklenmiş prob sonikatörde soniklenmeye devam edilmiştir. Sonikleme işlemi sonrasında karışım manyetik karıştırıcıya alınıp 24 saat boyunca oda sıcaklığında karışmaya bırakılmıştır. İkinci aşamada ise 50 ml saf su içerisinde 0,125 g SDS çözülmüştür. Monomer fazı hazırlamak için başka bir şişede 0,3 g BPO, 3,5 ml HPMA-Cl ve 1,5 ml EGDMA eklenmiş BPO çözünene kadar sonikatörde tutulmuştur. Ardından monomer faz hazırlanan SDS' li karışıma eklenmiş ve 12 dk boyunca prob sonikatörde soniklenmiştir. Elde edilen çözelti birinci aşamada elde edilen şişirilmiş poli(GMA) çözeltisine eklenmiş ve manyetik karıştırıcı da 24 saat daha karışmaya devam edilmiştir. Son aşamada ise 48 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözünmesi sağlanmış olan PVA çözeltisi (0,8 g/10 ml saf su) karışıma eklenmiştir. Polimerizasyon 80 °C'de 24 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda 120 cpm karışma hızında yapılmıştır. Polimerizasyon sonrasında reaktörün oda sıcaklığına gelmesi için beklendikten sonra çöktürme işlemi (5000 rpm, 5dk) yapılmıştır. Elde edilen polimer safsızlıkların arındırılması için 2' şer kez etanol, THF, etanol ve son olarak saf su ile santrifüj yardımıyla (2000 rpm, 3 dk) yıkanmıştır. Monodispersitenin sağlanması amacıyla mikrokürelerin eş boyutlu olup olmadığı mikroskopta kontrol edilmiş ve varsa büyük ve küçük mikrokürelerin ayrılması sağlanmıştır. Saf su içerisinde dağıtılan poli(HPMA-Cl-co-EGDMA) mikrokürelerin derişim tayini (g partikül/ml su) gravimetrik olarak elde edilmiş ve mikroküreler saf su içerisinde saklanmıştır.

### **3.2.2.2. Poli(3-kloro-2-hidroksipropil metakrilat-co-etilen glikol dimetakrilat) Mikrokürelere Sülfonik Asit Grubunun Bağlanması**

Sülfonik asit grubunun bağlanması için ilk olarak 20 ml % 5' lik NaHSO<sub>3</sub> içeren sulu çözelti hazırlanmıştır. Ardından çözelti içerisinde 1,5 g poli(HPMA-Cl-co-EGDMA) mikrokürelere eklenmiştir. Mikrokürelere çözelti içerisinde sonikatör yardımıyla tamamen dağıtıldıktan sonra sızdırmaz, pyrex cam T reaktör içerisinde alınmıştır. Reaksiyon 80 °C'de 24 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda 120 cpm karışma hızında gerçekleştirilmiştir. 24 saat sonunda reaktörün oda sıcaklığına gelmesi için beklendikten sonra çöktürme işlemi (5000 rpm, 4 dk) yapılmıştır. Elde edilen sülfonik asit grubu bağlanmış poli(HPMA-Cl-co-EGDMA) mikrokürelere saf su ile santrifüj-dekantasyon metodu kullanılarak yıkanmıştır. Saf su içerisinde dağıtılan sülfonik asit grubu bağlanmış poli(HPMA-Cl-co-EGDMA) mikrokürelere derişim tayini (g partikül/ml su) gravimetrik olarak elde edilmiş ve mikrokürelere saf su içerisinde saklanmıştır.

### **3.2.2.3. TiO<sub>2</sub> Mikrokürelere Sentezi**

TiO<sub>2</sub> mikrokürelere hidroliz basamağı ve kondenzasyon basamağı olmak üzere 2 basamakta sentezlenmiştir. İlk basamak olan hidroliz basamağında 60 ml 0,1 M TiCl<sub>4</sub> (59,34 ml saf su, 0,66 ml TiCl<sub>4</sub>) çözeltisi hazırlanmıştır. Ardından çözelti içerisinde 0,4 g sülfonik asit grubu bağlanmış poli(HPMA-Cl-co-EGDMA) mikrokürelere eklenerek 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 24 saat sonunda partiküller 2 kez saf su ile santrifüj-dekantasyon metodu kullanılarak yıkanmıştır. İkinci basamak olan kondenzasyon basamağında ise, 0,3 g CTAB 55,6 ml saf su içerisinde çözdürülmüş ve ardından 4,35 ml NH<sub>3</sub> çözeltisi eklenmiştir. İlk basamak sonunda saf su ile yıkanmış partiküller, ikinci basamakta hazırlanan çözelti eklenerek 6 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 6 saat sonunda partiküller santrifüj-dekantasyon metodu kullanılarak 5 kez saf su ile yıkanmıştır. İstenilen boyutta TiO<sub>2</sub> mikrokürelere sentezlenmesi için hidroliz ve kondenzasyon basamakları tekrarlanmıştır. İkinci kondenzasyon basamağı sonunda yıkanan partiküller 70 °C' de etüve alınarak kurutulmuştur. Ardından 450°C' ta 4 saat boyunca 2°C' lik

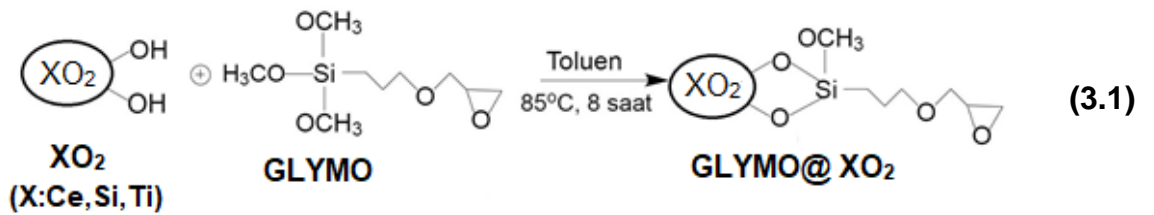
artışla kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrasında 3-5 µm boyut dağılımına TiO<sub>2</sub> mikroküreler elde edilmiştir.

### 3.2.3. Metal Oksit Mikrokürelerin Türevlendirilmesi

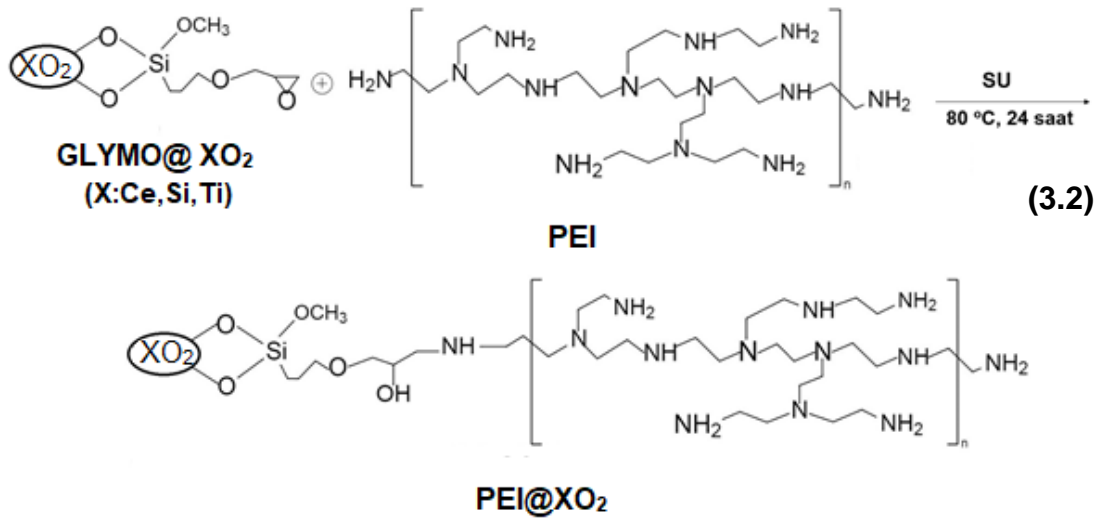
#### 3.2.3.1. Metal Oksit Mikrokürelere Polietilenimin Bağlanması

Monodispers-gözenekli metal oksit mikroküreler ilk olarak HCl ile etkileştirilmiştir. Bu amaçla 0,1 g partikül (CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) % 1 HCl içeren 10 ml' lik sulu çözeltiye eklenmiş ve homojen bir karışım elde edilene kadar soniklenmiştir. Ardından T reaktöre alınarak 2 saat boyunca 40 °C' ye ayarlanmış çalkalamalı su banyosunda karıştırılmıştır. 2 saat sonunda HCl ile etkileştirilmiş olan mikroküreler santrifüj ile çöktürülmüş ardından da santrifüj-dekantasyon işleme ile 2 kez saf su ile yıkanmıştır. Bir sonraki aşama olan GLYMO bağlanması işleminde dağıtıcı ortam toluen olduğu için mikroküreleri bu ortama hazırlamak için saf su ile yıkamasının ardından mikroküreler 2 kez EtOH ve 2 kez de toluene ile yıkanmıştır.

İkinci aşamada HCl ile etkileştirilmiş mikrokürelere GLYMO bağlanmıştır. Bu amaçla 0,1 g HCl ile etkileştirilmiş metal oksit mikroküreler 10 ml toluene ve 2 ml GLYMO içeren karışım içerisinde dağıtılmıştır. Karışım T reaktöre alınarak 85 °C' ye ayarlanmış çalkalamalı su banyosunda 8 saat boyunca karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda reaktör oda sıcaklığına gelene kadar beklenmiştir. Mikroküreler çöktürme işleminin ardından 2 kez toluen, 2 kez EtOH ve 2 kez de saf su ile santrifüj ve dekantasyon metodu ile yıkanmıştır. Metal oksit mikrokürelere GLYMO bağlanmasının şematik gösterimi denklem 3.1' de verilmiştir.



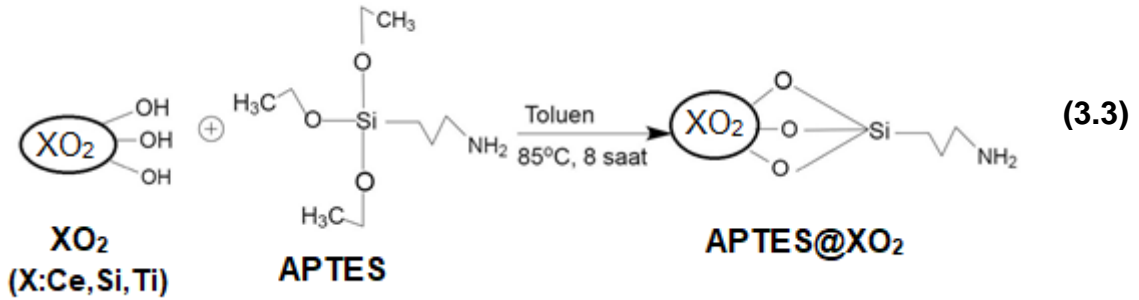
Üçüncü aşama da ise GLYMO bağlanmış metal oksit mikrokürelere PEI bağlanmıştır. 0,1 g GLYMO bağlanmış mikrokürelere, 10 ml saf su ve 2 ml PEI içeren karışım içerisinde dağıtılmıştır. Karışım T reaktöre alınarak 80 °C' ye ayarlanmış çalkalamalı su banyosunda 24 saat boyunca karıştırılmıştır. 24 saat sonunda oda sıcaklığına gelen mikrokürelere önce santrifüj ile çöktürülmüş ardından 2 kez santrifüj-dekantasyon metodu kullanılarak saf su ile yıkanmıştır. Derişim tayini (g partikül/ml su) gravimetrik olarak elde edilmiş ve mikrokürelere saf su içerisinde saklanmıştır. GLYMO bağlanmış metal oksit mikrokürelere PEI bağlanmasının şematik gösterimi denklem 3.2' de verilmiştir.



### 3.2.3.2. Metal Oksit Mikrokürelere Aminopropiltrioksisilan Bağlanması

Monodispers-gözenekli metal oksit mikrokürelere ilk olarak HCl ile bir önceki kısımda anlatıldığı şekilde etkileştirilmiştir. Ardından 2 kez su, 2 kez EtOH ve 2 kez de toluen ile santrifüj-dekantasyon metodu kullanılarak yıkanmıştır. 0,1 g HCl ile etkileştirilmiş mikrokürelere, 10 ml toluene ve 2 ml APTES içeren karışım içerisinde dağıtılmıştır. Karışım T reaktöre alınarak 85 °C' ye ayarlanmış çalkalamalı su banyosunda 8 saat boyunca karıştırılmıştır. İşlem sonunda reaktör oda sıcaklığına gelene kadar beklenmiştir. Mikrokürelere santrifüjle çöktürüldükten sonra 2 kez toluen, 2 kez EtOH ve 2 kez de saf su ile santrifüj-dekantasyon metodu kullanılarak yıkanmıştır. Derişim tayini (g partikül/ml su) gravimetrik olarak elde edilmiş ve mikrokürelere saf su içerisinde saklanmıştır. Monodispers-

gözenekli metal oksit mikrokürelere APTES bağlanmasının şematik gösterimi denklem 3.3' te verilmiştir.



### 3.2.4. Türevlendirilmiş Metal Oksit Mikrokürelerin Üzerine Pd Nanopartiküllerin İmmobilizasyonu

Öncelikle Pd nanopartiküller oluşturulmuş ardından türevlendirilmiş metal oksit mikrokürelerin üzerine Pd nanopartiküller immobilize edilmiştir. Bu amaçla manyetik karıştırıcı üzerinde karışan 10 ml saf suya 0,013 g paladyum (II) nitrat dihidrat eklenmiştir. Ardından 0,6 ml saf su içerisinde çözülmüş 0,006 g PVA karışıma eklenmiş ve çözelti 15 dk boyunca manyetik karıştırılmıştır. Daha sonra 2,36 ml 0.1 M NaBH<sub>4</sub> çözeltisi karışıma eklenmiş ve elde edilen Pd nanopartikül çözeltisi 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından 0,1 g türevlendirilmiş metal oksit mikroküre Pd nanopartikül çözeltisine eklenmiş ve ortamın pH'ı saf H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile pH 3' e ayarlanmıştır. pH ayarlaması sonrasında çözelti 1 saat daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Pd nanopartikül immobilize edilmiş mikroküreler santrifüj ile çöktürülmüş, 2 kez saf su ile yıkanmış ve sonrasında krozeje alınarak 80°C' de 24 saat etüvde kurutulmuştur.

### 3.3. Paladyum İmmobilize Edilmiş Metal Oksit Mikrokürelerin Karakterizasyonu

#### 3.3.1. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

CeO<sub>2</sub> ve Pd nanopartiküllerin bağlandığı CeO<sub>2</sub> mikroküreler ile SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> mikroküreler hazırlanarak farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri alınmıştır. Bu sayede boy dağılımları ve yüzey morfolojileri hakkında bilgi edinilmiştir.

Örnekler ağırlıkça % 0,1 derişiminde SDS içeren sulu çözelti içerisinde dağıtılmıştır. Karbon bandı yapıştirılmış gridler üzerine bu çözülden damlatılmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Görüntü alımı sırasında iletkenliğin daha iyi sağlanabilmesi için mikroküreler ince bir tabaka halinde altın-palladyum ile kaplanmıştır. Görüntüler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında (MERLAB) bulunan QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı ile alınmıştır.

Her numune için yaklaşık 100-150 mikroküre ölçülerek ortalama çap,  $D_n$  ( $\mu\text{m}$ ) ve boy dağılım katsayısı, CV (%) denklem 3.4 ve 3.5 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$D_n = \frac{\sum N_i D_i}{\sum N_i} \quad (3.4)$$

$$CV = \left[ \frac{\sum N_i (D_i - D_n)^2}{[N_T - 1]} \right]^{1/2} / D_n \times 100 \quad (3.5)$$

Burada  $N_i$ ,  $D_i$  çap değerine sahip mikroküre sayısı,  $N_T$  ise toplam mikroküre sayısını ifade etmektedir. Hesaplanan CV değeri mikrokürelerin monodispers olup olmadığını göstermektedir.

### 3.3.1.1. Enerji Saçılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX)

Polimer tabaka içeriğindeki atomların miktar tayini tespiti enerji saçınımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile yapılmaktadır. Mikrokürelerin yüzeyinde ne kadar Pd bağlandığını anlayabilmek için  $\text{CeO}_2$  ve Pd nanopartiküllerin bağlandığı  $\text{CeO}_2$  mikroküreler SEM çekimi sırasında EDX ile de incelenmiştir. EDX sonuçları alınırken SEM görüntülerinde kullanılan gridler altın ve palladyum ile kaplandığı için kullanılmamıştır. Kaplama yapılmayan gridlerle ve seçilen bir bölge için EDX incelemesi yapılmıştır.

### 3.3.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

SEM ile polimerik katmanın nanopartikül boyutunda incelenmesi mümkün olmadığı için Pd nanopartikülleri görebilmek için TEM cihazı kullanılmıştır. TEM ile sentezlenen Pd nanopartiküller görüntülenmiştir. TEM' de inceleme için Pd nanopartiküller sentezlenmiştir. TEM'de inceleme yapılırken görüntüde üst üste

çakışmanın olmaması için örneğin seyreltik olması gerekmektedir. Bu yüzden örnek 1/1000 oranında seyreltilmiştir. Örnekten yaklaşık olarak 10 µL alınıp TEM gridine damlatılmış ve kurumaya bırakılmıştır. Tamamen kuruduktan sonra örnekler incelenmiştir. Yüksek çözünürlük görüntüleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında (MERLAB) bulunan Jem Jeol 2100F 200kV HRTEM cihazı ile alınmıştır.

### **3.3.3. X-Işınları Kırınım Spektroskopisi (XRD)**

XRD analizi, X ışınlarının kullanılmasıyla katı maddelerin tanımlanmasında ve kristal yapının belirlenmesinde kullanılan bir analiz yöntemidir [107]. Seryum ve Pd nanopartiküllerin immobilize edildiği seryum mikroküreler için XRD analizleri yapılmıştır.

XRD analizi için kuru halde seryum ve Pd immobilize edilmiş seryum mikroküreler kullanılmıştır. Analizler de 2θ değerinin 0° ve 90° aralığı seçilmiştir. Analizler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında (MERLAB) bulunan Rigaku Ultima-IV X-ışını kırınım cihazı ile yapılmıştır.

### **3.3.4. Yüzey Alanı Ölçümü**

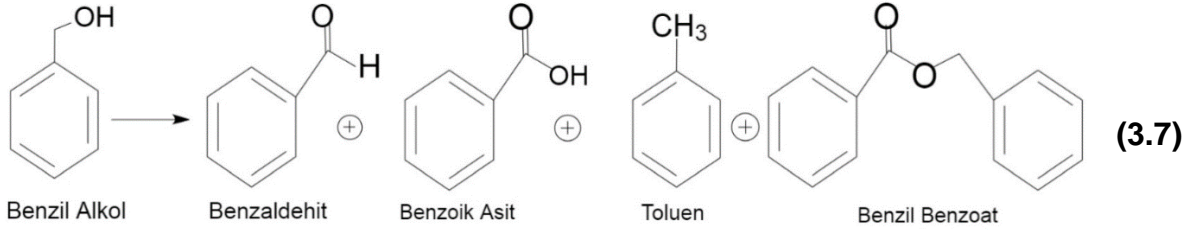
Sentezlenen mikrokürelerin gözenek boy dağılımı ve özgül yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler laboratuvarımızdaki Quantochrome Nova 2200e cihazı sayesinde yapılmıştır. Mikroküreler öncelikle 24 saat 80 °C' de kurutulmuştur. Kurutulan mikrokürelerden 0,05 g cihaza konulmuş ve 6 saat boyunca 250 °C' de vakumlanarak nemin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Ölçüm esnasında mikroküreler üzerinden azot gazı geçirilmiştir. Özgül yüzey alanı ölçümleri azotun adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemi ile Brunauer-Emmett-Teller (BET) modeli kullanılarak yapılmıştır.

## **3.4. Benzil Alkol Oksidasyon Reaksiyonu**

Genel olarak, bir oksidasyon ajanı varlığında benzil alkolün oksidasyonuya benzaldehitin elde edildiği kabul edilmiştir (3.6). Ancak benzil alkol oksidasyon reaksiyonları sonucu yan ürün olarak benzoik asit, benzil benzoat ve toluenin de



oluşabileceği bilinmektedir. Bu yan ürünleri gösteren reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir (3.7) [108].



Benzil alkol oksidasyonu deneylerinde çözücü olarak DEGDME, oksidasyon ajanı olarak TBHP kullanılmıştır. Çözücü oksidasyon ajanı, benzil alkol ve katalizör sırasıyla reaktöre eklenmiş ve homojen bir çözelti elde edilene kadar soniklenmiştir. Ardından reaktör 80 °C 'ye ayarlanmış ısıtıcılı manyetik karıştırıcıdaki yağ banyosuna alınmıştır. Kullanılan deney düzeneği Şekil 3.3' te verilmiştir. Yapılan deneylerle destek materyaline karar verilmiş ardından katalizör miktarının etkisi, Pd nanopartikül miktarı ve bağlanmasının etkisi, oksidasyon ajanı ve benzil alkol derişiminin etkisi, destek malzemesinin gözenek özelliklerinin ve türevlendirilmesinin katalitik performansına etkisi araştırılmıştır. Bu amaçlarla yapılan deneylerde kullanılan katalizör, Pd, benzil alkol, TBHP ve DEGDME miktarları Çizelge 3.1' de verilmiştir. Bu deneyler sonucunda en iyi dönüşümün elde edildiği katalizörün kararlılık davranışına bakılmıştır.



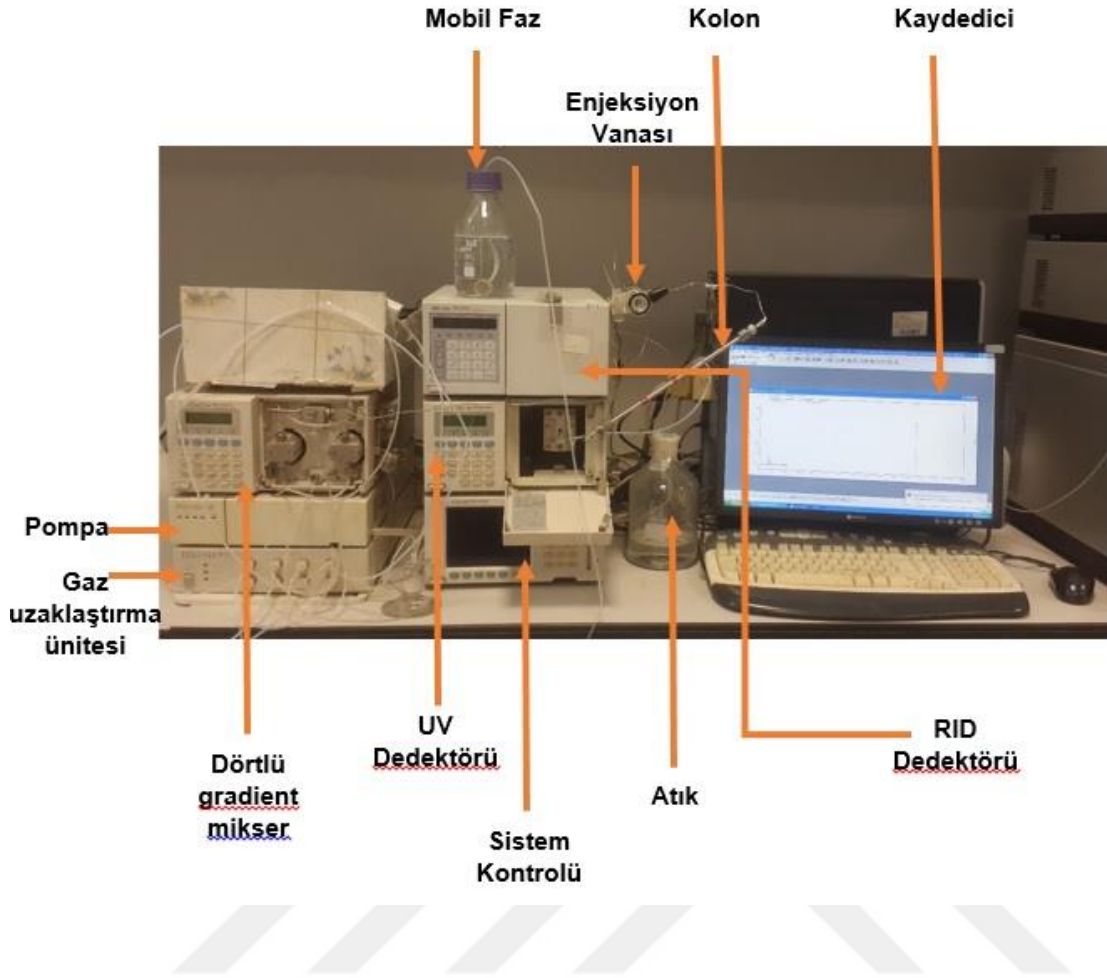
**Şekil 3.3.** Benzil alkol oksidasyon reaksiyonu deney düzeneği.

**Çizelge 3.1.** Gerçekleştirilen deneyler ve deneylerde kullanılan katalizör, Pd, benzil alkol, TBHP ve DEGDME miktarları

Katalizör	Katalizör (mg)	Pd (%)	Benzil Alkol (ml)	TBHP (ml)	DEGDME (ml)
<b>Destek Materyalinin Belirlenmesi</b>					
Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (550°C)	80	10	0,1	0,15	10
Pd@PEI@SiO <sub>2</sub>	80	10	0,1	0,15	10
Pd@PEI@TiO <sub>2</sub>	80	10	0,1	0,15	10
<b>Destek Malzemesinin Gözenek Özelliklerinin Etkisi</b>					
Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (550°C)	80	10	0,1	0,15	10
Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (410°C)	80	10	0,1	0,15	10
<b>Pd Nanopartiküllerin Etkisi</b>					
CeO <sub>2</sub> (550°C)	80	0	0,1	0,15	10
Pd@CeO <sub>2</sub> (550°C)	80	10	0,1	0,15	10
Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (550°C)	80	10	0,1	0,15	10
Pd@APTES@CeO <sub>2</sub> (550°C)	80	10	0,1	0,15	10
<b>Katalizör Miktarının Etkisi</b>					
Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (550°C)	20	10	0,1	0,15	10
Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (550°C)	80	10	0,1	0,15	10
Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (550°C)	160	10	0,1	0,15	10
<b>Pd Nanopartikül Miktarının Etkisi</b>					
Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (550°C)	80	1	0,1	0,15	10
Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (550°C)	80	5	0,1	0,15	10
Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (550°C)	80	10	0,1	0,15	10
Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (550°C)	80	20	0,1	0,15	10
<b>Benzil Alkol Derişiminin Etkisi</b>					
Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (550°C)	80	10	0,05	0,15	10
Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (550°C)	80	10	0,1	0,15	10
Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (550°C)	80	10	0,2	0,15	10
<b>TBHP Derişiminin Etkisi</b>					
Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (550°C)	80	10	0,1	0,075	10
Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (550°C)	80	10	0,1	0,15	10
Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (550°C)	80	10	0,1	0,30	10

### 3.5. Oksidasyon Kinetiğinin İzlenmesi

Çözücü, oksidasyon ajanı ve benzil alkol karışımına katalizör de eklendikten sonra katalizör tamamen dağılana kadar karışım sonikatörde soniklenmiş ve sonrasında 0.dk örneği alınmıştır. Ardından iki boyunlu cam reaktörün iki şilifide, hava geçişini engelleyen, iğne ile delinebilen ve delindikten sonra yapısı sayesinde esneyerek iğne deliğini kapatan silikon tıpa ile kapatılmıştır. Reaktör ısıtıcılı manyetik karıştırıcıdaki yağ banyosuna alınarak 80 °C 'de 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Steril enjektör yardımıyla reaktör içerisinden belirli zamanlarda örnekler alınmıştır. Alınan her bir örnek öncelikle 10000 rpm' de 5 dk çöktürülmüş ardından örneğin sulu kısmından 20 µl çekilerek 5 ml 10ACN/90Saf Su içerisinde çözülmüştür. Oksidasyon kinetiğinin izlenmesi amacıyla alınan örneklerin analizi Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) sistemi (Shimadzu, Japonya) kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan HPLC cihazı bir pompa (FCV-10AL, Shimadzu, Japonya), bir dörtlü mikser (LC-10-AD, Shimadzu, Japonya), bir UV dedektörü (SPD-10AV, Shimadzu, Japonya), bir RID dedektörü (RID-10A, Shimadzu, Japonya) bir manuel enjeksiyon ünitesi (Rheodyne, Shimadzu, Japonya) ve bir de gaz uzaklaştırma ünitesi (DGU-14A, Shimadzu, Japonya) içermektedir. Kullanılan HPLC sistemi Şekil 3.4' te verilmiştir.



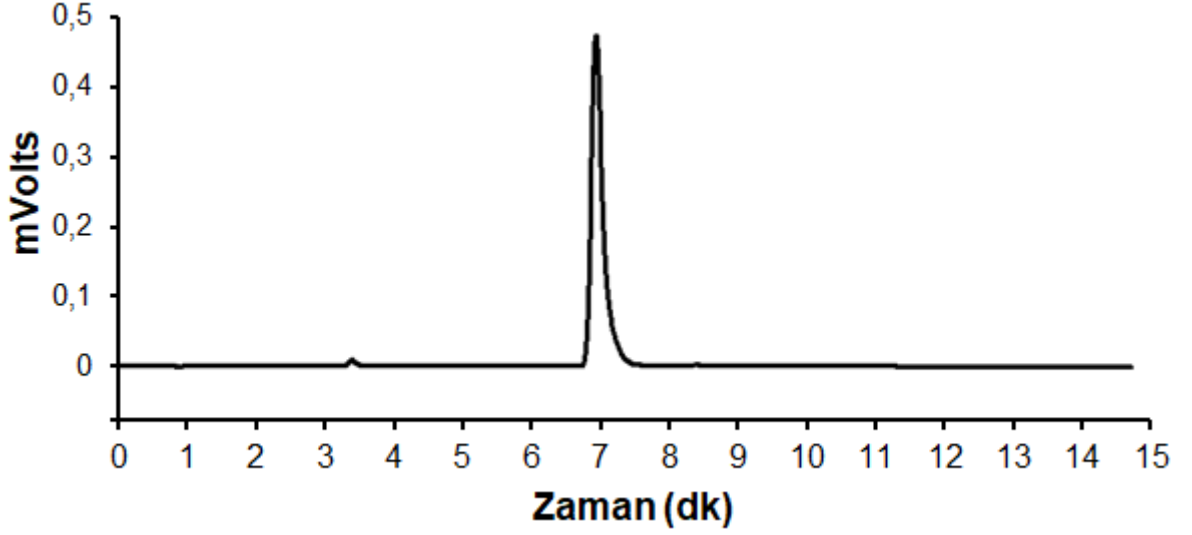
Şekil 3.4. HPLC sistemi.

HPLC sisteminde 250×4.60mm boyutlarında 5 mikron SphereClone 5 µm'lik silika partikül içeren Phenomenex marka kolon kullanılmıştır. Hareketli faz olarak ayırmanın en iyi sağlandığı 10/90 ACN/Saf su seçilmiştir. Analizler 214 nm dalga boyunda UV dedektör kullanılarak yapılmış ve kromatogramlar elde edilmiştir. Elde edilen kromatoglardaki benzil alkol, benzaldehit ve benzoik asit piklerinin altında kalan alanlardan benzil alkolün dönüşümü, benzaldehitin oluşumu ve seçicilik hesaplanmıştır.

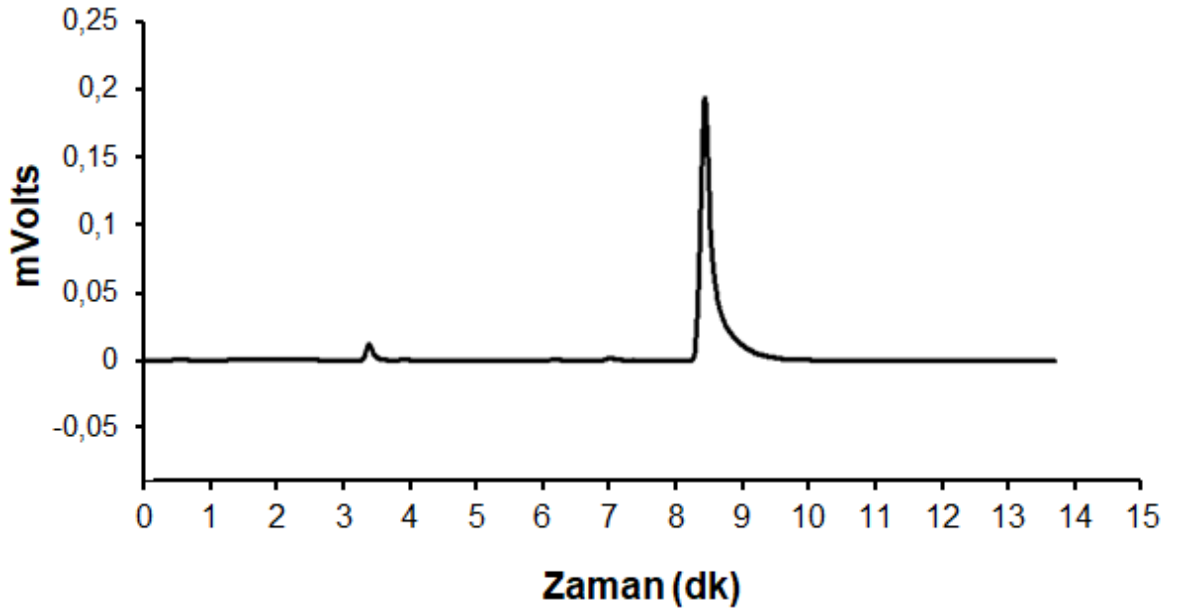
### 3.5.1. Reaksiyon Ürünlerinin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile Analizi

Oksidasyon deneylerine başlamadan önce benzil alkol ve oluşması muhtemel ürünlerin HPLC cihazında analizleri yapılmış ve hangi zamanlarda pik verdikleri belirlenmiştir. Bu amaçla tek tek benzil alkol, benzaldehit, benzoik asit, benzil

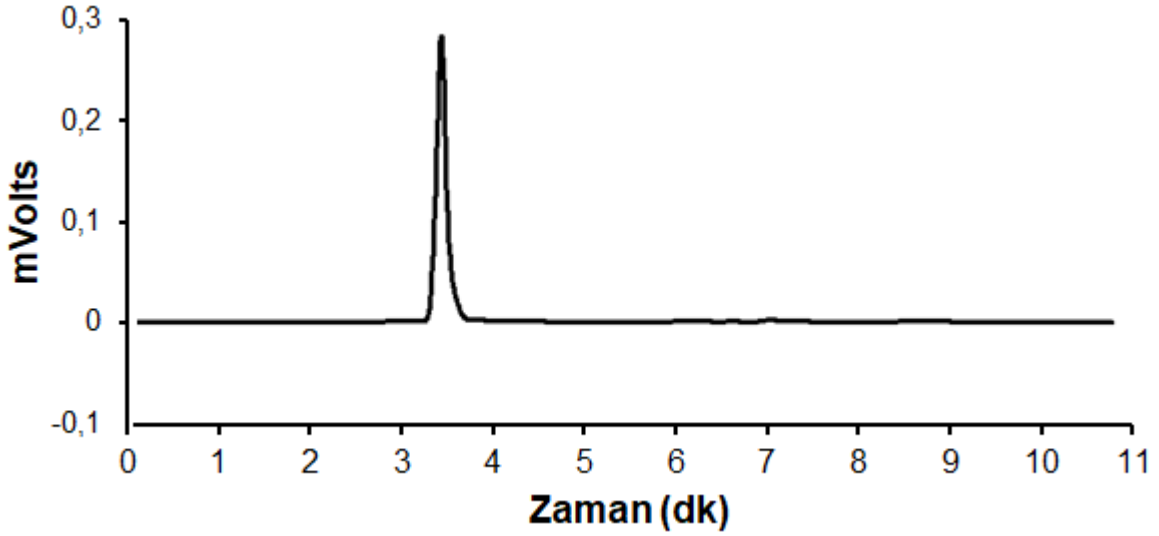
benzoat ve toluen HPLC cihazına gönderilmiştir. Benzil benzoat çalışılan şartlarda kolonda ayrılamamıştır. Bu sebeple ona ait bir pik gözlenmemiştir. Benzil alkol, benzaldehit, benzoik asit ve toluenin analizine ait kromatogramlar sırasıyla Şekil 3.5, Şekil 3.6, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8' de verilmiştir.



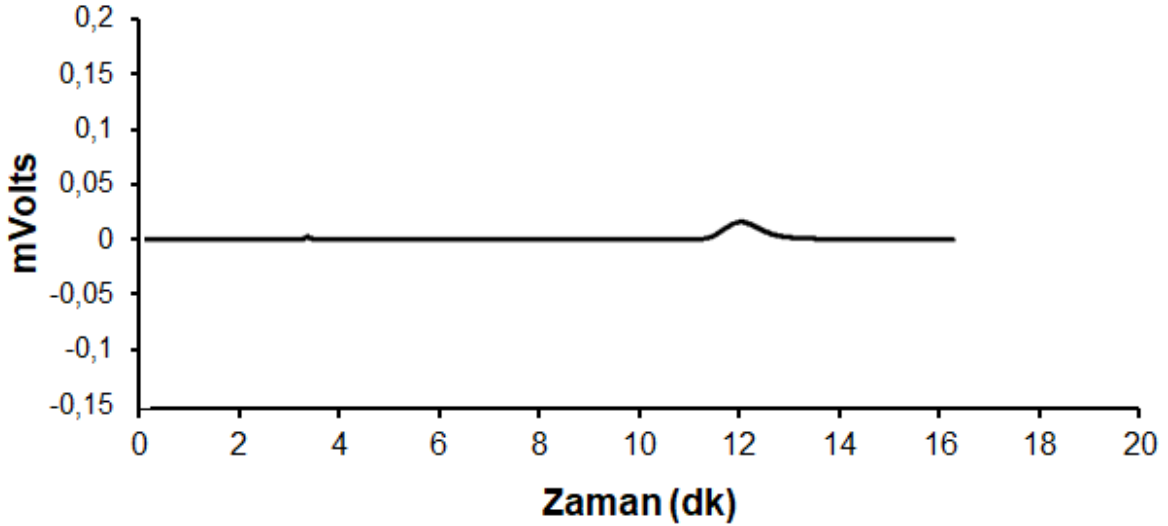
**Şekil 3.5.** Benzil alkolün HPLC cihazı ile analizine ait kromatogram.



**Şekil 3.6.** Benzaldehitin HPLC cihazı ile analizine ait kromatogram.



Şekil 3.7. Benzoik asit' in HPLC cihazı ile analizine ait kromatogram.



Şekil 3.8. Toluene HPLC cihazı ile analizine ait kromatogram.

Şekil 3.5' ten benzil alkole ait pikin 6.80-7.34 dk aralığında, Şekil 3.6' dan benzaldehite ait pikin 8.30-9.40 dk aralığında, Şekil 3.7' den benzoik asite ait pikin 3.30-3.70 dk aralığında ve Şekil 3.8' den ise toluene ait pikin 11.70-12.80 dk aralığında olduğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 3.5' te verilen kromatograma bakarak benzil alkol içerisinde bir miktar benzoik asit ve benzaldehit olduğu da görülmektedir.

Oluşması muhtemel ürünlerin hangi zamanlarda pik verdiği belirlendikten sonra benzil alkol ve benzaldehit için kalibrasyon grafikleri çıkarılmıştır. Bu amaçla farklı dönüşüm değerleri için hesaplanan derişimlerde 10 ml DEGDME içinde örnekler

hazırlanmıştır. Hazırlanan örneklerden 20 µl çekilerek 5 ml 10ACN/90Saf Su (mobil faz) içerisinde çözülmüştür. Karışımdan 20 µl alınmış HPLC cihazına verilerek analiz edilmiştir. Elde edilen kromatogramlarda piklerin altında kalan alanlar hesaplanmış ve grafiğe geçirilmiştir. Böylelikle kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir. Benzil alkol ve benzaldehite ait kalibrasyon grafikleri Ek 1' de verilmiştir.

Kalibrasyon grafiklerinin elde edilmesinin ardından sentezlenen katalizörler ile deneyler yapılmıştır. Deney esnasında belirli zamanlarda örnekler alınmıştır. Her bir örnek öncelikle çöktürülmüş (10000 rpm, 5 dk) ardından örneğin sulu kısmından 20 µl çekilerek 5 ml 10ACN/90Saf Su (mobil faz) içerisinde çözülmüştür. Karışımdan 20 µl alınarak HPLC cihazında analizlenmiştir. Kalibrasyon grafikleri yardımıyla dönüşüm değerleri hesaplanmıştır. Kullanılan benzil alkol içerisinde bir miktar benzaldehit ve benzil alkol olduğu için dönüşüm hesaplamaları yapılırken başlangıçta olan miktarlar çıkarılmıştır.

### **3.6. Tekrar Kullanılabilirlik**

Yapılan çalışma sonucunda elde edilen katalizörün tekrar tekrar kullanılabilirliğinin ölçülmesi amacıyla, art arda aynı katalizör kullanılarak 5 kez benzil alkol oksidasyonu yapılmıştır. Başlangıçta 10 ml DEGDME, 0,1 ml Benzil Alkol, 0,15 ml TBHP içerisine 80 mg CeO<sub>2</sub>@PEI@Pd (%10 Pd) katalizörü eklenmiştir. İlk deney sonunda katalizör santrifüjle ortamdan ayrıldıktan sonra oksidasyon deneylerinde kullanılan çözücü DEGDME ile 2 kez yıkanmış ve tekrar benzil alkol oksidasyon deneyinde kullanılmıştır. Deneyler sonunda yine HPLC sistemi ile analiz yapılmış ve benzil alkolün dönüşümü, benzaldehitin oluşumu ve seçicilik hesaplanmıştır.

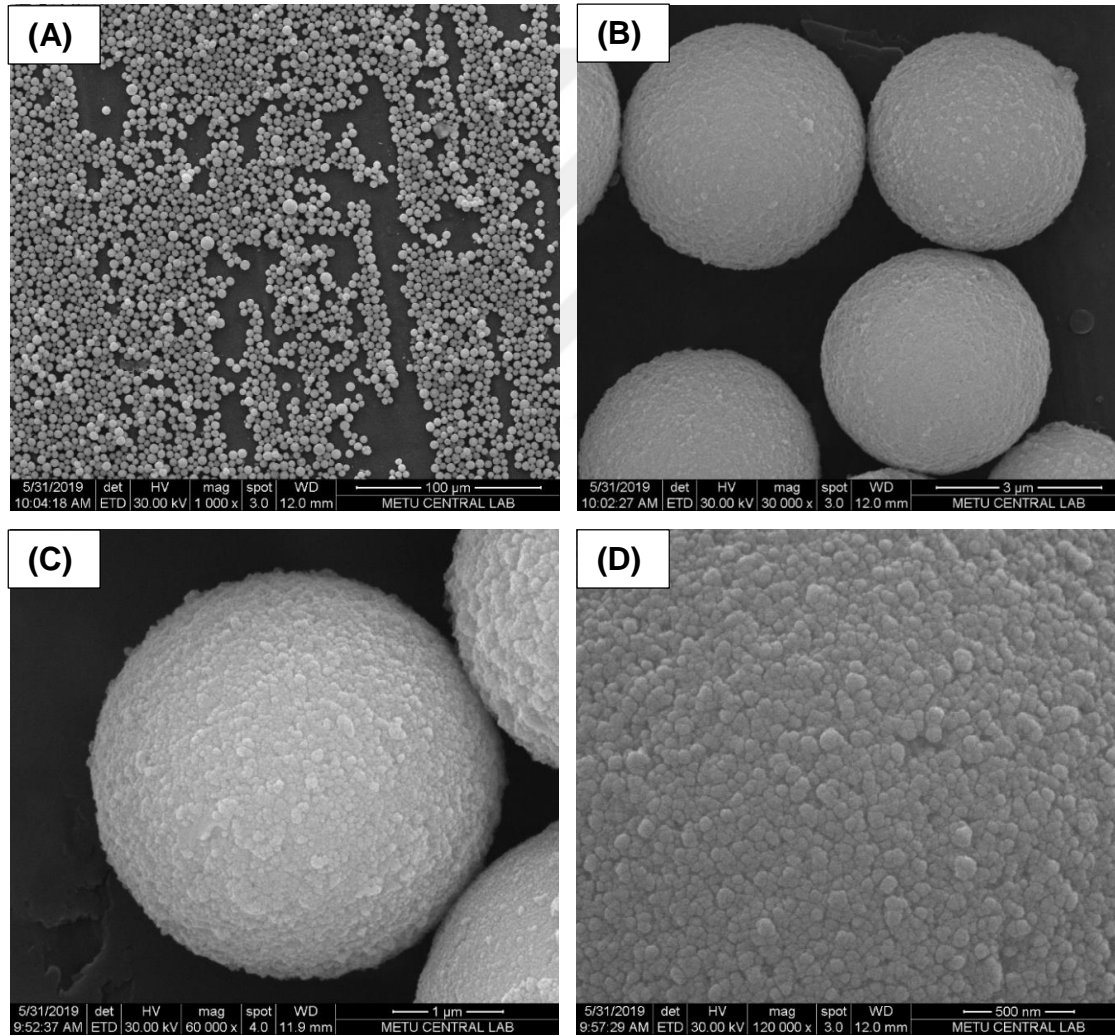


## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Monodispers-Gözenekli Metal Oksit Mikrokürelerin Karakterizasyonu

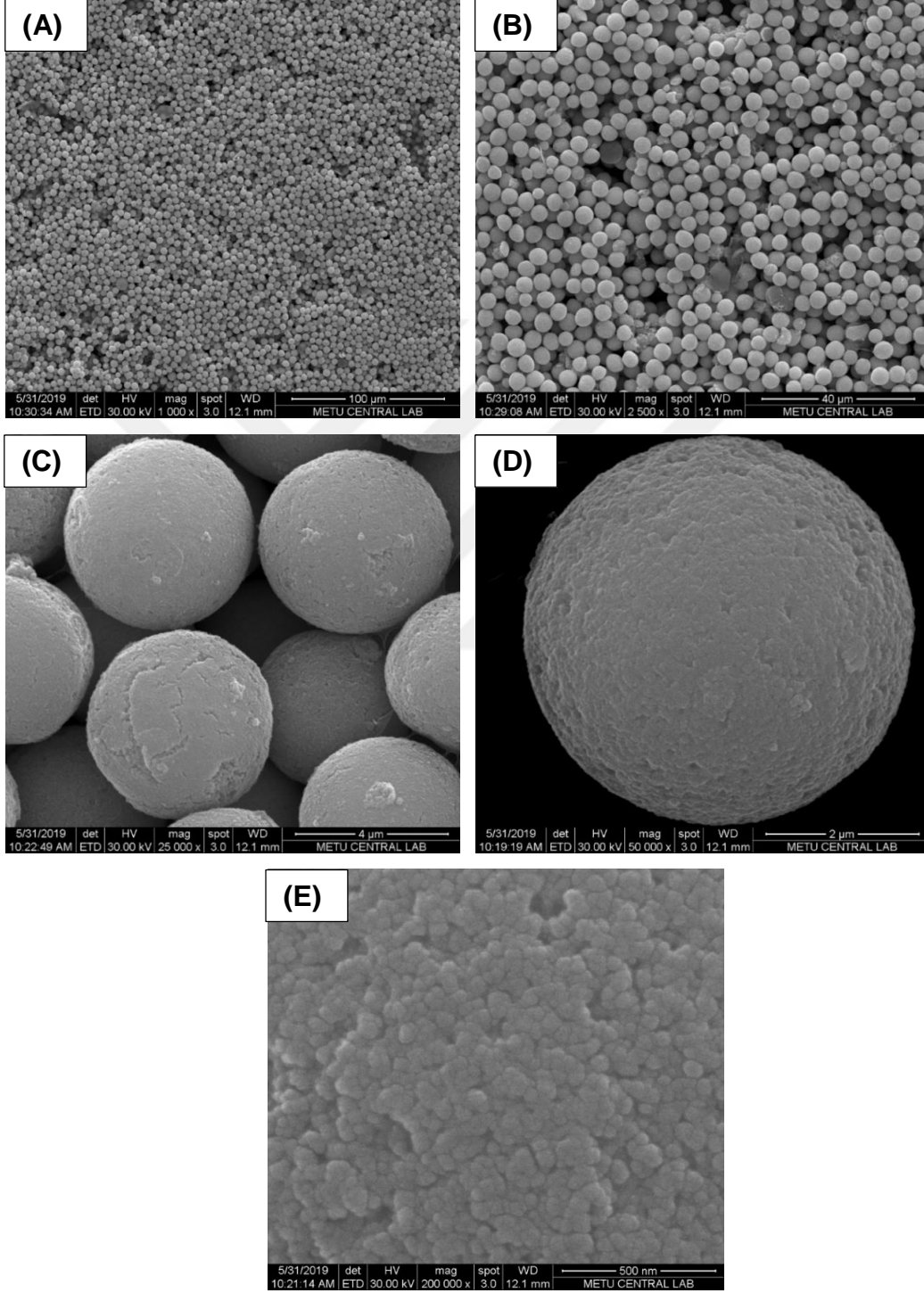
#### 4.1.1. Monodispers-Gözenekli Metal Oksit Mikrokürelerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

CeO<sub>2</sub> mikrokürelerin yüzey morfolojisi, ortalama boyut ve boyut dağılımlarını gösteren farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri Şekil 4.1' de verilmiştir.



**Şekil 4.1.** CeO<sub>2</sub> mikrokürelerin SEM görüntüleri. Büyütme oranı: (A) 1000X, (B) 30000X, (C) 60000X, (D) 120000X

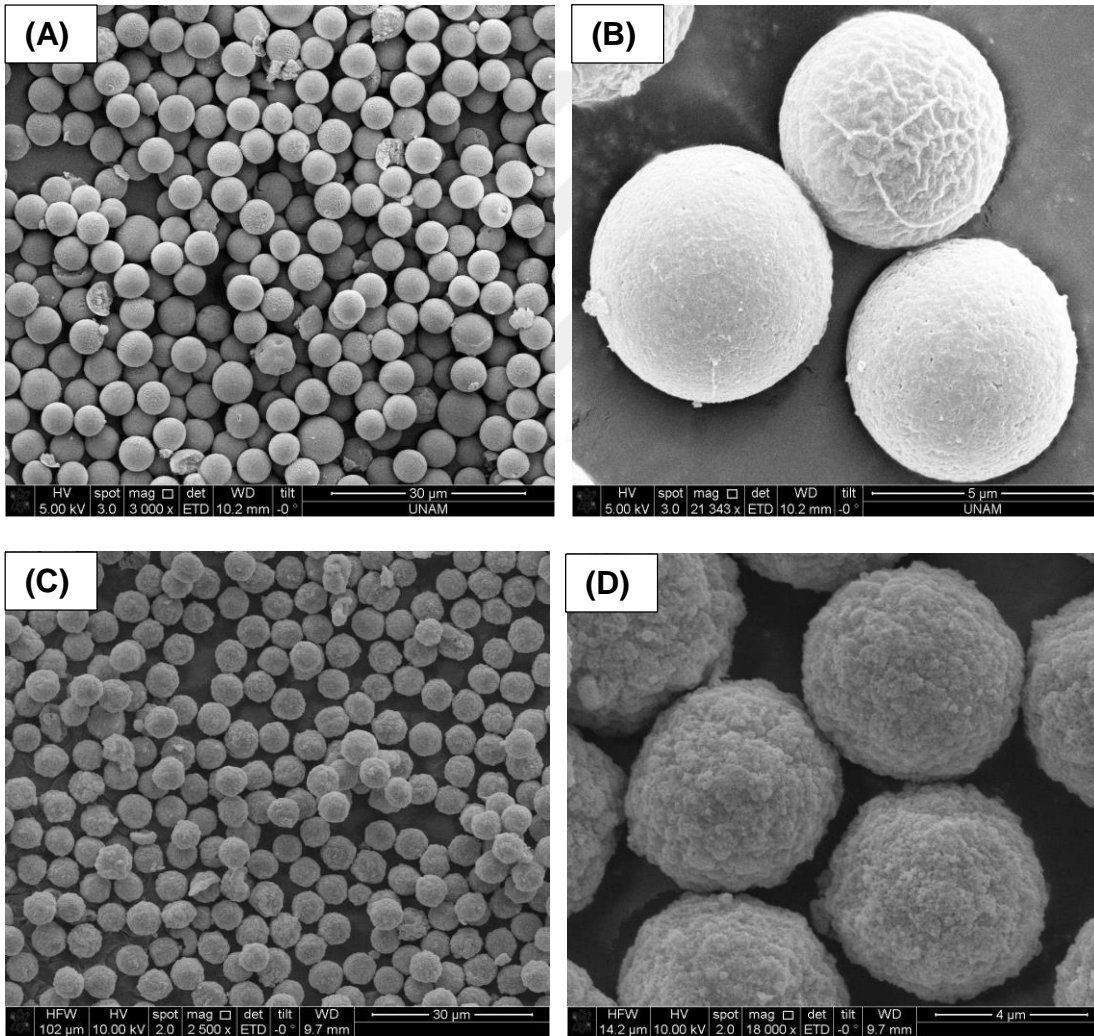
Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> mikrokürelerin yüzey morfolojisi, ortalama boyut ve boyut dağılımlarını gösteren farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri Şekil 4.2' de verilmiştir.



**Şekil 4.2.** Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> mikrokürelerin SEM görüntüleri. Büyütme oranı: (A) 1000X, (B) 2500X, (C) 25000X, (D) 50000X, (E) 200000X

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2' de verilen  $\text{CeO}_2$  ve  $\text{Pd@PEI@CeO}_2$  mikrokürelerin SEM görüntüleri mikrokürelerin dar boyut dağılımına sahip, eş boyutlu ve monodispersiteye uygun olduğunu göstermektedir. Ayrıca yüzey morfolojilerinin de benzer olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, immobilize edilen Pd nanopartiküllerinin boyutlarının çok küçük olmasıdır.

$\text{SiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$  mikrokürelerin yüzey morfolojisi, ortalama boyut ve boyut dağılımlarını gösteren farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri ise Şekil 4.3' te verilmiştir.



**Şekil 4.3.** (A) ve (B)  $\text{SiO}_2$  mikrokürelerin SEM görüntüleri. (C) ve (D)  $\text{TiO}_2$  mikrokürelerin SEM görüntüleri. Büyütme oranı: (A) (C) 2500X, (B) (D) 20000X

Şekil 4.3' te verilen SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> mikrokürelere ait SEM görüntüleri incelendiğinde eş boyutlu ve monodispersiteye uygun oldukları görülmektedir.

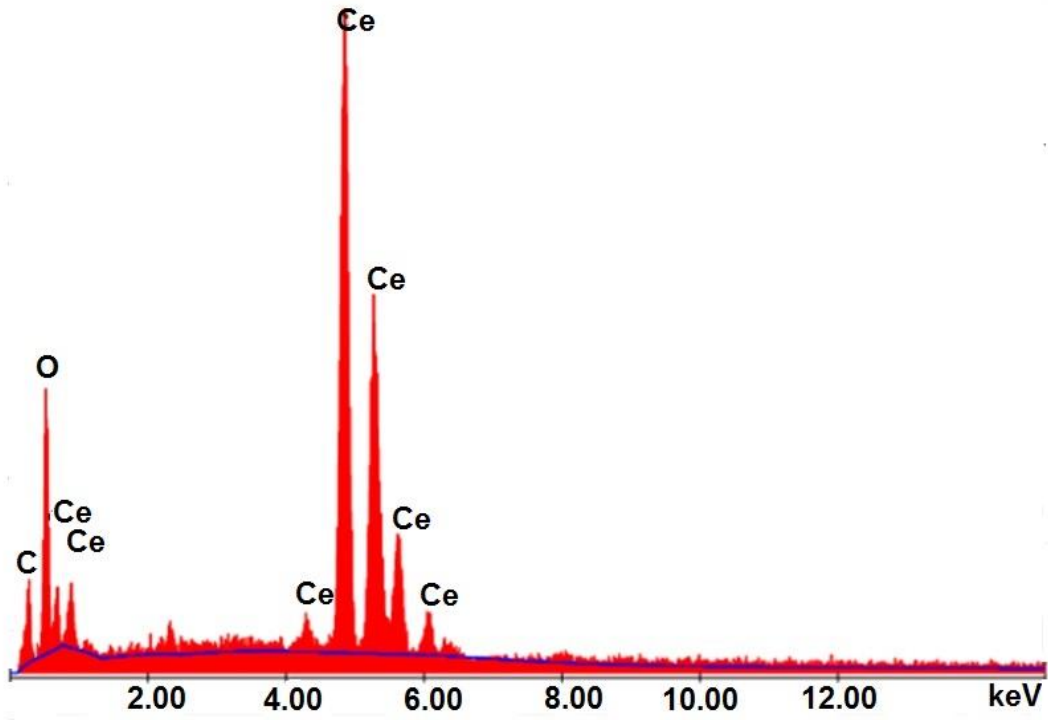
Tüm numuneler için ortalama çap ( $D_p$ ) ve boy dağılım katsayısı (CV) değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.1' de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** CeO<sub>2</sub>, Pd@PEI@CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> mikrokürelere için ortalama çap ve boy dağılım katsayısı değerleri.

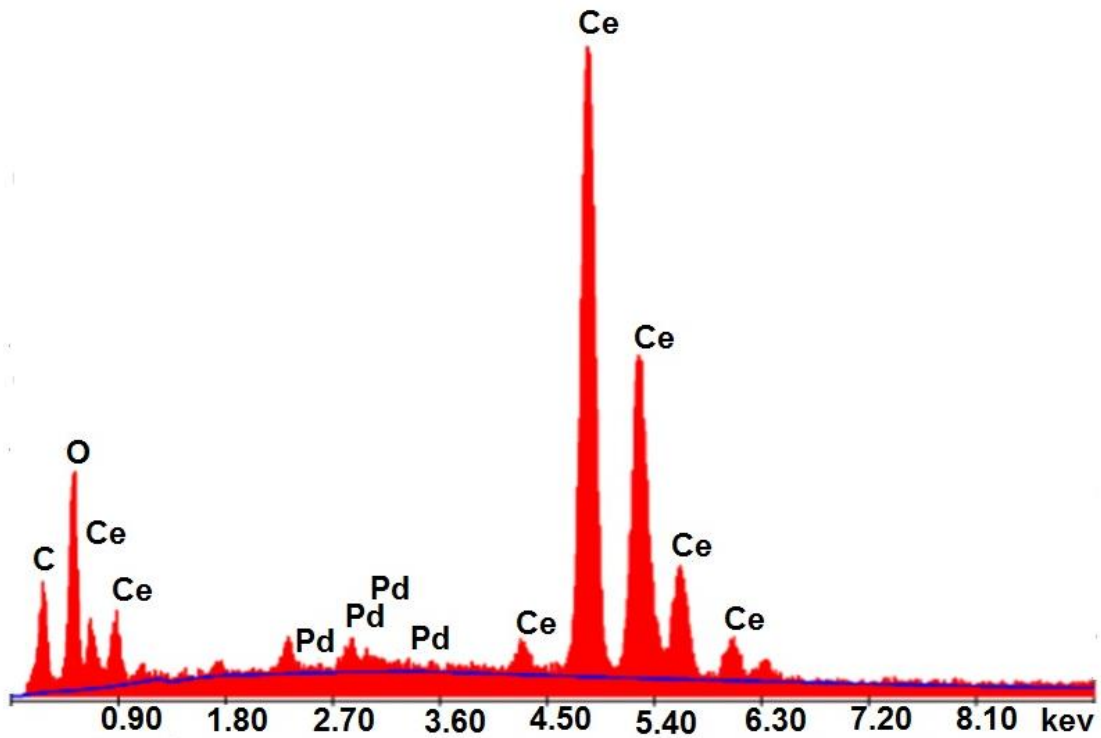
Mikroküre	$D_p$ ( $\mu\text{m}$ )	CV (%)
CeO <sub>2</sub>	4,40	5,37
Pd@PEI@CeO <sub>2</sub>	4,47	5,34
SiO <sub>2</sub>	5,36	4,65
TiO <sub>2</sub>	5,40	5,20

Ortalama mikroküre çapı CeO<sub>2</sub>, Pd@PEI@CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> mikrokürelere için sırasıyla 4,40  $\mu\text{m}$ , 4,47  $\mu\text{m}$ , 5,36  $\mu\text{m}$  ve 5,40  $\mu\text{m}$  olarak hesaplanmıştır. Ayrıca boy dağılım katsayısı olan CV değeri de sırasıyla % 5,37, % 5,34, % 4,65 ve % 5,20 olarak bulunmuştur. Bu değer % 5 olduğunda mikrokürelere eş boyutlu kabul edilmektedir [109]. Böylece sentezlenen mikrokürelere küresel formda monodispers-gözenekli olarak sentezlendiği söylenebilir.

CeO<sub>2</sub>, Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> mikrokürelere yüzeylerindeki atomlar EDX ile analiz edilmiş ve CeO<sub>2</sub> mikroküresine ait EDX sonucu Şekil 4.4' te, Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> ait EDX sonucu ise Şekil 4.5' te verilmiştir. CeO<sub>2</sub>, Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> mikrokürelere yüzeylerindeki atomların % ağırlık değerleri ise Çizelge 4.2 'de verilmiştir. Mikroküre yüzeylerinde karbon (C) , oksijen (O), seryum (Ce) ve paladyum (Pd) atomlarının varlığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.4. CeO<sub>2</sub> mikrokürelerin EDX spektrum görüntüleri.



Şekil 4.5. Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> mikrokürelerin EDX spektrum görüntüleri.

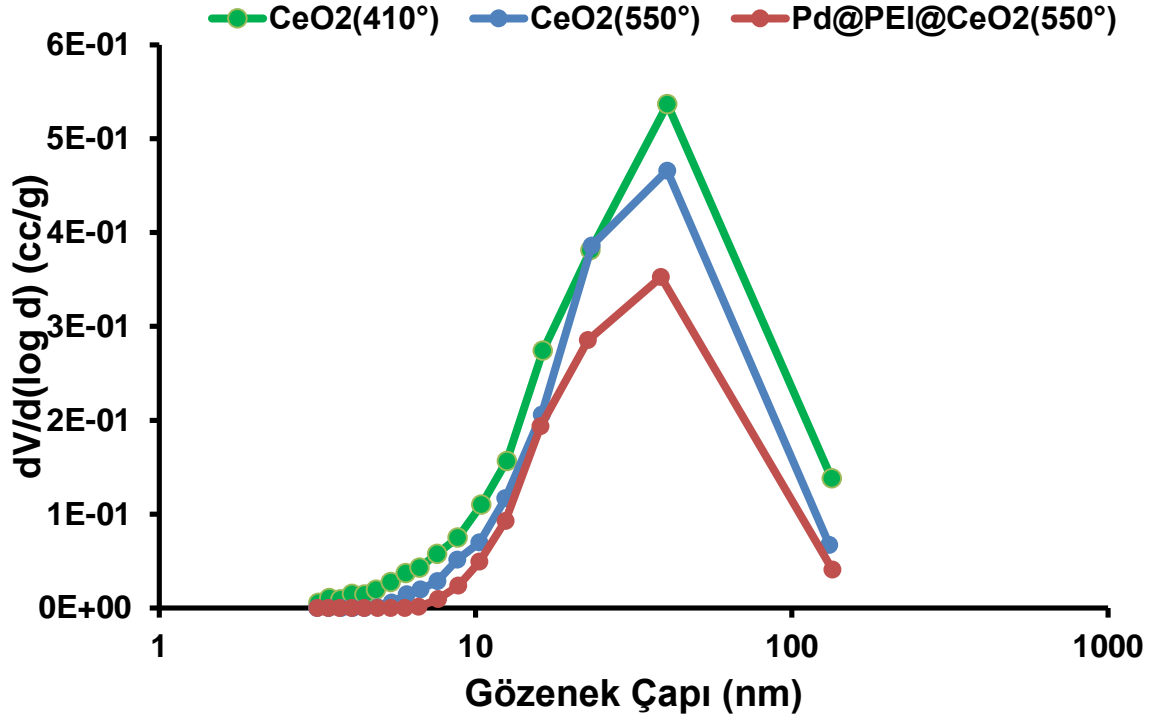
**Çizelge 4.2.** CeO<sub>2</sub> ve Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> mikrokürelerin EDX ile belirlenen yüzeylerindeki atomların % ağırlık değerleri.

Atom	CeO <sub>2</sub>	Pd@PEI@CeO <sub>2</sub>
C	16,11	20,24
O	18,20	16,57
Pd	-	2,00
Ce	65,69	61,19

Çizelge 4.2' den CeO<sub>2</sub> mikrokürelerin yüzeyinde % 65,69 Ce, % 18,20 O ve % 16,11 C bulunduğu, Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> mikrokürelerin yüzeyinde de % 61,19 Ce, % 20,24 C, % 16,57 O ve % 2 Pd bulunduğu görülmektedir. EDX sonuçları paladyum nanopartiküllerinin CeO<sub>2</sub> mikrokürelerine başarılı ile immobilize edildiğini göstermiştir. Pd için ağırlıkça % 2 oranında bir değer elde edilmiş olsa da, EDX ile yapılan analizlerde sadece yüzeydeki atom % ağırlıklarının ölçülebilmesi, Pd nanopartiküllerinin gözenekli olan CeO<sub>2</sub> mikrokürelerinin içine girmiş olabileceği ve EDX cihazının çok küçük boyutlardaki nanopartikülleri görememesi gibi nedenlerden CeO<sub>2</sub> mikrokürelerine ağırlıkça % olarak daha çok Pd immobilize edildiği düşünülmektedir.

#### 4.1.2. Monodispers-Gözenekli Metal Oksit Mikrokürelerin Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Ölçümleri

Benzil alkol oksidasyonu deneylerinde destek malzemesi olarak kullanılan CeO<sub>2</sub> mikrokürelerinin farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş halleri (CeO<sub>2</sub>(410°C), CeO<sub>2</sub>(550°C)) ve Pd immobilize edilmiş 550 °C' de kalsine edilmiş, türevlendirilmiş CeO<sub>2</sub> (Pd@PEI@CeO<sub>2</sub>(550°C)) katalizörüne ait gözenek boy dağılım eğrileri Şekil 4.6' da verilmiştir.



**Şekil 4.6.** CeO<sub>2</sub>(410°C), CeO<sub>2</sub>(550°C) ve Pd@PEI@CeO<sub>2</sub>(550°C) için azot adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemi ile elde edilen gözenek boy dağılım eğrileri.

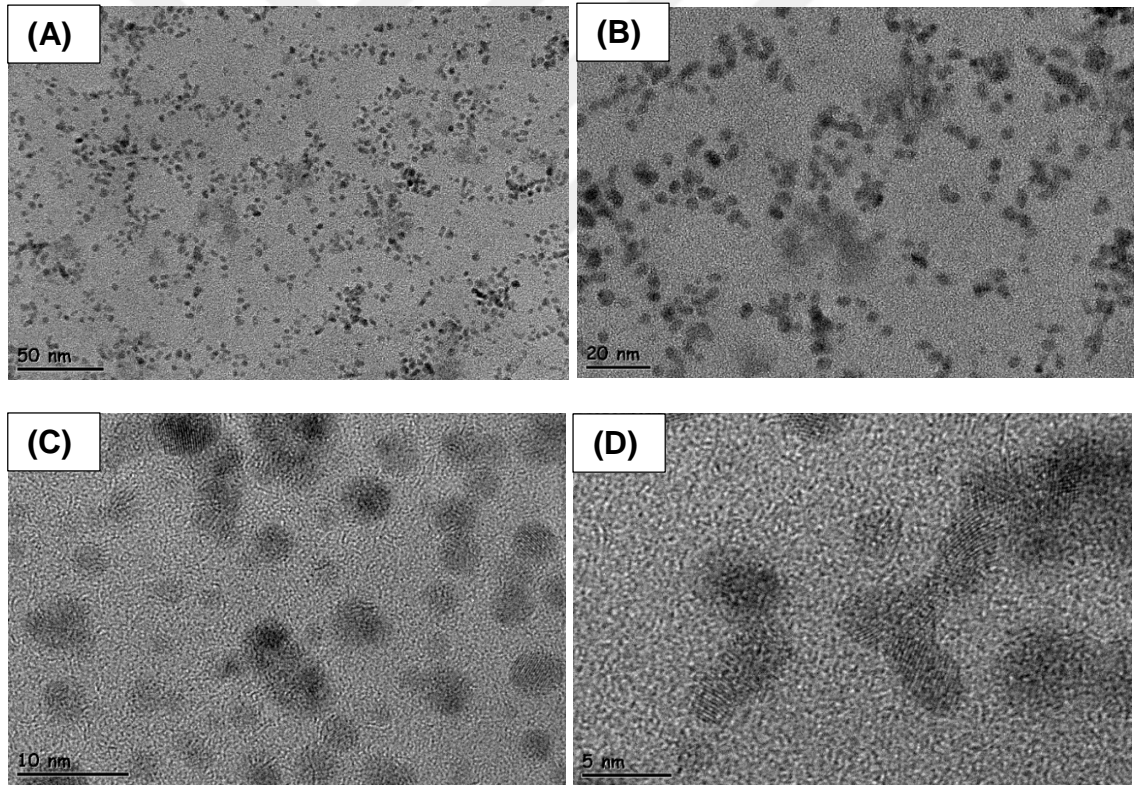
Şekil 4.6' da verilen gözenek boy dağılım eğrileri incelendiğinde sentezlenen mikrokürelerde mezogözenek ve makrogözenek yapılarının varlığı görülmektedir. Çizelge 4.3' te verilen yüzey alanı değerlerinin de elde edilen gözenek dağılım eğrileri ile uyumlu olduğu görülmektedir. CeO<sub>2</sub> (550°C) mikrokürelerinin yüzey alanının CeO<sub>2</sub> (410°C) mikrokürelerinin yüzey alanından düşük olmasının nedeni kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla gözenek hacminin azalmasıdır. Ayrıca, Pd@PEI@CeO<sub>2</sub>(550°C) mikrokürelerinin yüzey alanının CeO<sub>2</sub> (550°C) mikrokürelerinin yüzey alanından düşük olması, CeO<sub>2</sub> mikrokürelerinin yüzeyine Pd nanopartiküllerin immobilize edilmesiyle gözenek hacmindeki düşme ile açıklanabilir. CeO<sub>2</sub>(410°C), CeO<sub>2</sub>(550°C) ve Pd@PEI@CeO<sub>2</sub>(550°C)' ye ek olarak deneylerde destek materyalini belirlerken kullanılan SiO<sub>2</sub> mikrokürelerinin yüzey alanı 373 m<sup>2</sup>/g [110] gibi yüksek bir değere sahipken TiO<sub>2</sub> mikrokürelerinin yüzey alanı ise 91 m<sup>2</sup>/g [111]' dir.

**Çizelge 4.3.** CeO<sub>2</sub>(410°C), CeO<sub>2</sub>(550°C) ve Pd@PEI@CeO<sub>2</sub>(550°C)' nin özgül yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutu değerleri.

Mikroküre	Özgül yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek hacmi (cc/g)	Ortalama gözenek boyutu (nm)
CeO <sub>2</sub> (410°)	67,12	0,38	16,32
CeO <sub>2</sub> (550°)	44,34	0,29	23,31
Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (550°)	23,91	0,21	22,67

#### 4.1.3. Pd Nanopartiküllerin Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Görüntüleri

Pd nanopartiküllerin boyutlarını gösteren farklı büyütme oranlarında alınmış TEM görüntüleri Şekil 4.7' de verilmiştir.



**Şekil 4.7.** Pd nanopartiküllerin TEM görüntüleri.

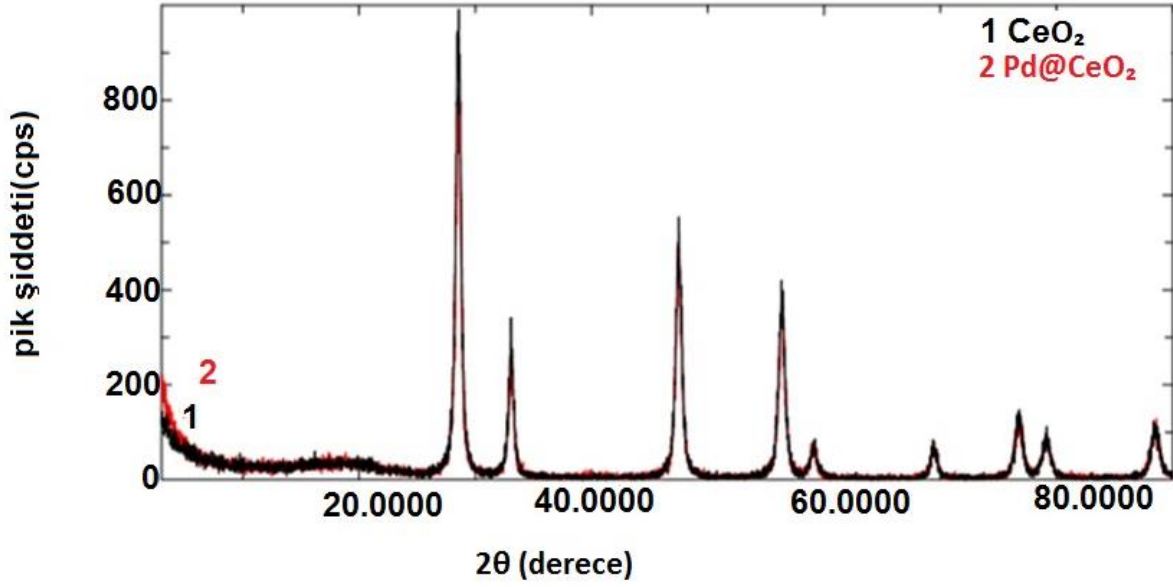
Pd nanopartiküllerin varlığı Şekil 4.7' de açık bir şekilde görülmektedir. Pd nanopartiküller için de ortalama çap ve boy dağılım katsayısı değeri hesaplamaları yapılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda ortalama nanopartikül çapı 3 nm, CV değeri de % 5,48 olarak bulunmuştur. CV değerinin



% 5 civarında olması Pd nanopartiküllerin monodispers olarak sentezlendiğini göstermektedir.

#### 4.1.4. X-Işınları Kırınım Spektroskopisi (XRD)

CeO<sub>2</sub> ve Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> mikrokürelerinin kimyasal yapıları X-ışını kırınım analizi yapılarak incelenmiş ve XRD spektrumları Şekil 4.8' de verilmiştir.



Şekil 4.8. CeO<sub>2</sub> ve Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> mikrokürelerine ait XRD spektrumları.

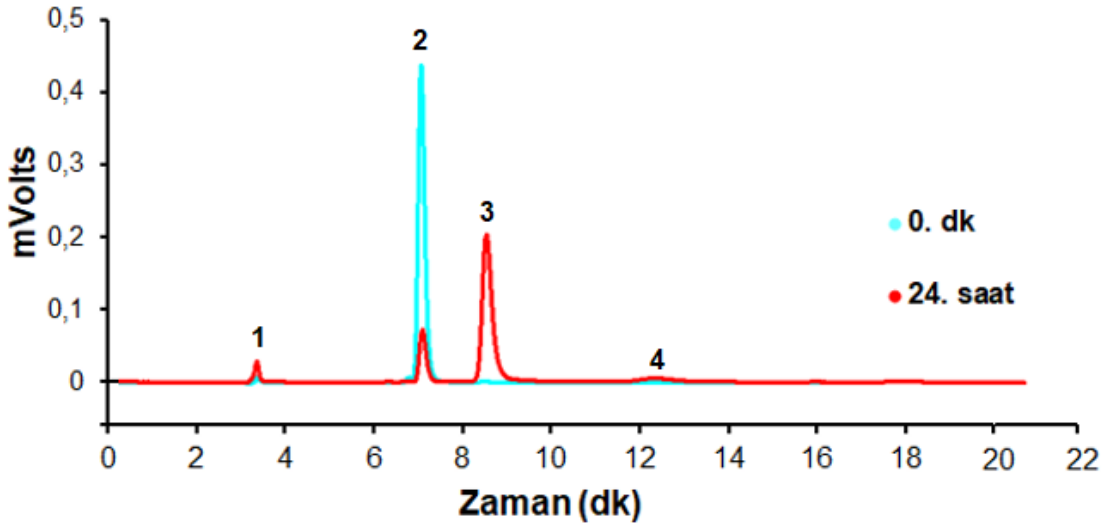
Şekil 4.8' de görüldüğü üzere CeO<sub>2</sub> ve Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> mikrokürelerin XRD spektrumlarında bariz bir farklılık olmadığı görülmektedir. CeO<sub>2</sub>'ye ait olan karakteristik pikler 28,6°, 33°, 47,5°, 56,3°, 59,2°, 69,4°, 76,7°, 79° değerlerinde gözlemlenmiştir. Palladyuma ait karakteristik bir pik görülmemesinin sebepleri olarak, Pd nanopartiküllerin boyutlarının çok küçük olması (3 nm) nedeniyle XRD cihazının tespit edebileceği aralık dışında kalmış olması ve Pd nanopartiküllerin CeO<sub>2</sub> mikrokürelerin kristal yapısını bozmamış olması söylenebilir [112].

## 4.2. Benzil Alkol Oksidasyon Reaksiyonu Sonuçları

Tezin bu kısmında öncelikle hangi destek materyalinin kullanılacağına karar verilmesi amacıyla ilk olarak Pd nanopartikül immobilize edilmiş CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> katalizörlerinin benzil alkol oksidasyon reaksiyonu sonuçları incelenmiştir. Ardından Pd nanopartiküllerin bağlanmasının etkisi, katalizör miktarının etkisi, paladyum miktarının etkisi, destek materyalinin gözenek özelliklerinin etkisi, destek materyalinin türevlendirilmesinin etkisi, benzil alkol derişiminin ve derişiminin etkisi incelenmiştir.

### 4.2.1. Ürün dağılımı

Tez kapsamında sentezlenmiş ve % 91,91 seçicilikle % 84,78 benzil alkol dönüşümünün elde edildiği CeO<sub>2</sub>@PEI@Pd katalizörü ile yapılan benzil alkol oksidasyon reaksiyonunun 0. dk ve 24. saat analizlerinin birlikte olduğu kromatogram Şekil 4.9' da verilmiştir.



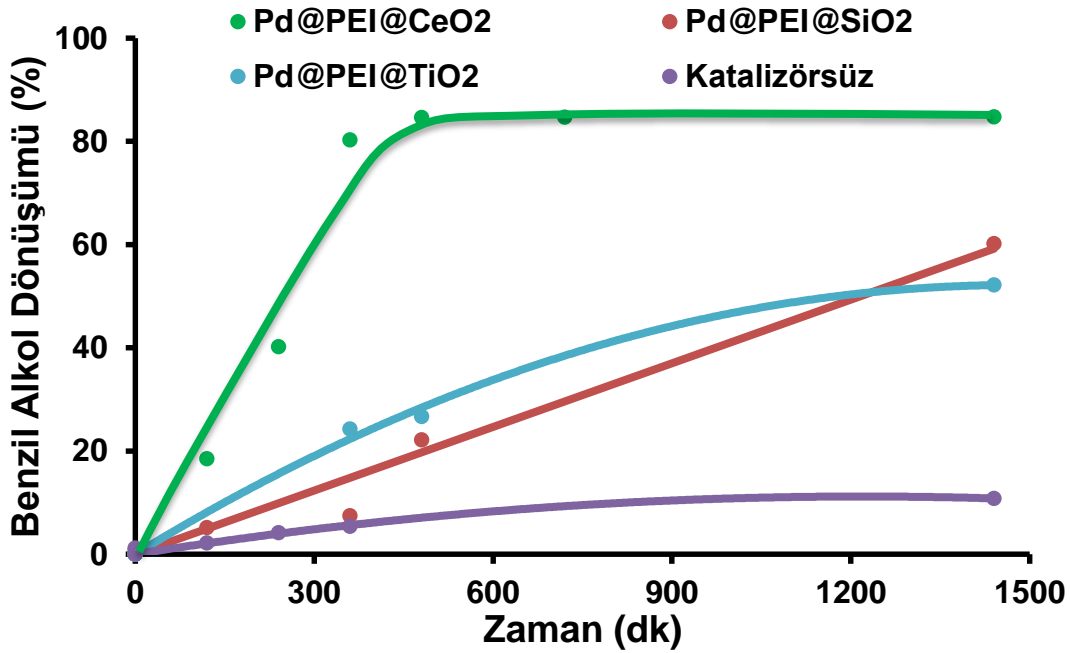
**Şekil 4.9.** Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> (%10 Pd) katalizörü ile yapılan benzil alkol oksidasyonunun 0. dk ve 24. saat sonundaki analizleri. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDM, 0,1 ml Benzil Alkol, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör, 80 °C, 24h) (Kolondan çıkış sırası 1.Benzoik asit, 2. Benzil alkol, 3. Benzaldehit, 4.Toluen)

Şekil 4.9' da verilen kromatogram incelendiğinde başlangıçtaki (mavi çizgi) benzil alkolün 24 saat sonunda azaldığı (kırmızı çizgi) ve benzaldehit, benzoik asit ve

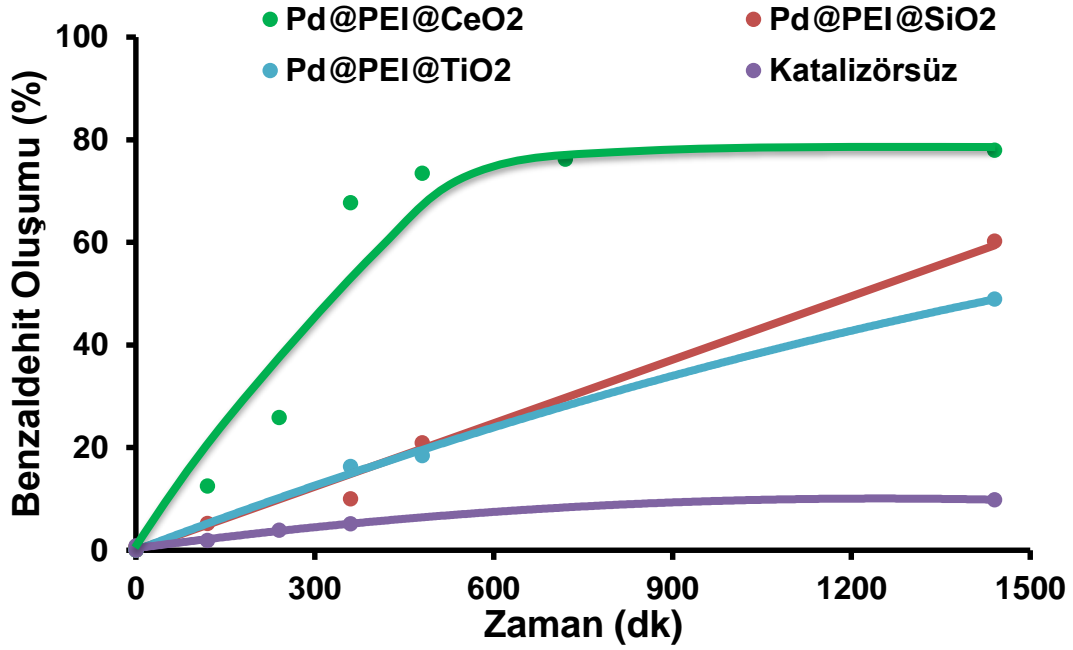
toluene dönüştüğü görülmektedir. En yüksek oluşumun benzaldehite ait olduğu kromatogramda açıkça görülmektedir. Elde edilen kromatogramlarda piklerin altında kalan alanlardan yapılan hesaplamalarla benzil alkol dönüşüm yüzdesi, benzaldehit oluşum yüzdesi ve benzaldehit seçiciliği elde edilmiştir.

#### 4.2.2. Destek Materyalinin Belirlenmesi

Destek materyaline karar verebilmek için  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$  mikrokürelere kullanılarak sentezlenen  $\text{CeO}_2@PEI@Pd$ ,  $\text{SiO}_2@PEI@Pd$  ve  $\text{TiO}_2@PEI@Pd$  katalizörleri benzil alkol oksidasyonunda test edilmiştir. Ayrıca katalizör eklenmeden de aynı deney gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda zamana karşı elde edilen benzil alkol dönüşüm yüzdeleri grafiği Şekil 4.10' da, zamana karşı benzaldehit oluşum yüzdeleri grafiği ise Şekil 4.11' de verilmiştir.



Şekil 4.10. Farklı destek materyallerinin benzil alkol dönüşümüne etkisi. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör (%10 Pd), 80 °C, 24 saat)



**Şekil 4.11.** Farklı destek materyallerinin benzaldehit oluşumuna etkisi. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör (%10 Pd), 80 °C, 24 saat)

Şekil 4.10 ve Şekil 4.11' den benzil alkol dönüşüm ve benzaldehit oluşum yüzdelerine bakıldığında en iyi katalitik aktiviteyi Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> katalizörünün verdiği görülmektedir. Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> katalizörü, 6 saat sonunda neredeyse reaksiyonu tamamlamıştır. Daha yüksek özgül yüzey alanlarına sahip SiO<sub>2</sub> (373 m<sup>2</sup>/g) ve TiO<sub>2</sub> (91 m<sup>2</sup>/g) mikroküreleri kullanılarak sentezlenen Pd@PEI@SiO<sub>2</sub> ve Pd@PEI@TiO<sub>2</sub> katalizörleri ile 24 saat sonunda Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> katalizörü ile 6 saat sonunda elde edilen dönüşüme ulaşamadıkları görülmektedir. Diğer katalizörlerle karşılaştırıldığında Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> katalizörü hem hızlı hem de yüksek benzil alkol dönüşümü vermiştir. Bu sonuç Pd nanopartikülleri ile CeO<sub>2</sub> mikroküreleri arasında sinerjistik bir katalitik aktivitenin oluştuğunu göstermektedir.

CeO<sub>2</sub>@PEI@Pd, SiO<sub>2</sub>@PEI@Pd ve TiO<sub>2</sub>@PEI@Pd katalizörleri ile gerçekleştirilen deneylerde 24 saat sonunda elde edilen dönüşüm yüzdeleri ve hesaplanan seçicilik değerleri Çizelge 4.4' te verilmiştir.

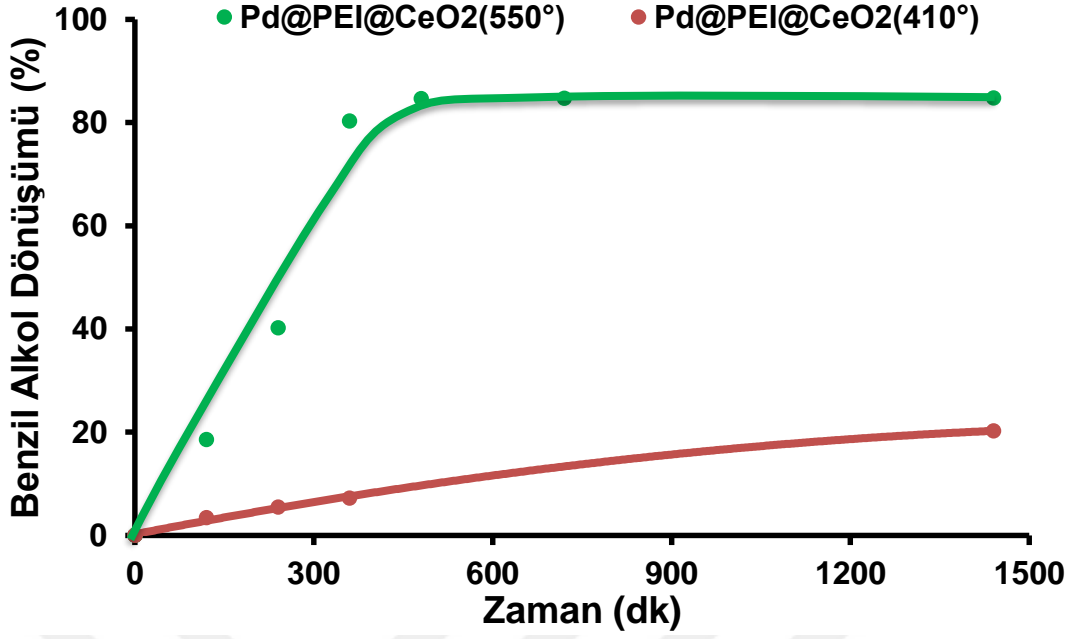
**Çizelge 4.4.** Pd@PEI@CeO<sub>2</sub>, Pd@PEI@SiO<sub>2</sub> ve Pd@PEI@TiO<sub>2</sub> mikroküreleri ile 24 saat sonunda elde edilen benzil alkol yüzde dönüşüm, benzaldehit yüzde oluşum ve yüzde seçicilik değerleri. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml Benzil Alkol, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör (%10 Pd), 80 °C, 24 saat)

<b>Katalizör</b>	<b>Dönüşüm (%)</b>	<b>Benzaldehit (%)</b>	<b>Seçicilik (%)</b>
Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (550°C)	84,78	77,92	91,91
Pd@PEI@SiO <sub>2</sub>	62,50	60,20	96,30
Pd@PEI@TiO <sub>2</sub>	52,20	48,93	93,74
Katalizörsüz	10,82	9,84	90,94

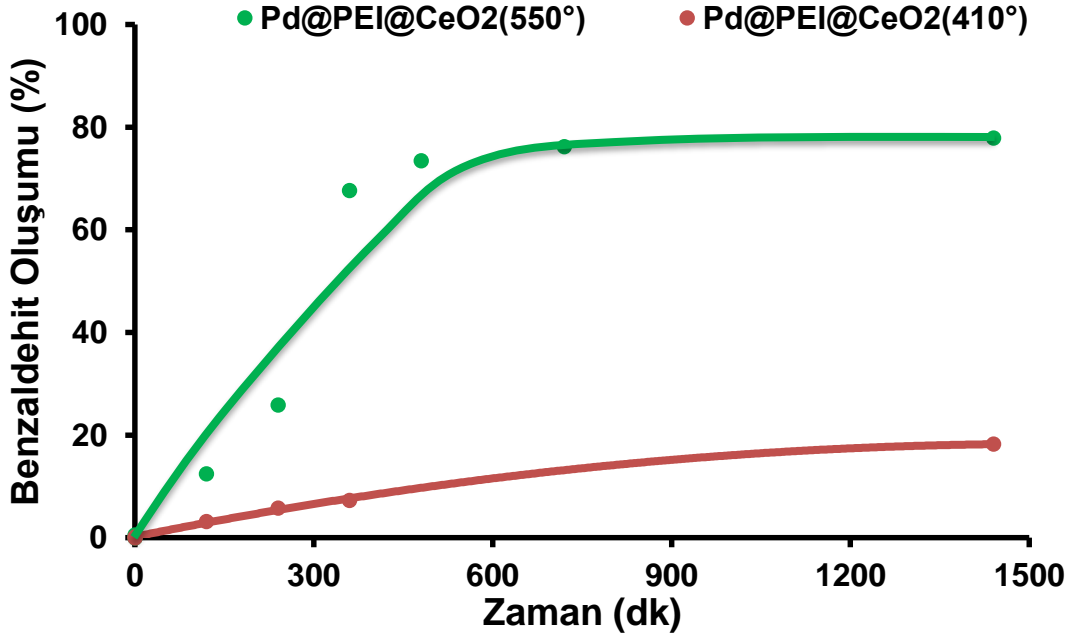
Çizelge 4.4' e bakıldığında seçicilik sentezlenen tüm katalizörler için oldukça yüksektir. Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> katalizörü ile en yüksek dönüşüme çok daha kısa sürede ulaşması sebebiyle sonraki deneylerde Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> katalizörü kullanılmıştır.

#### **4.2.3. Destek Materyalinin Gözeneklilik Özelliklerinin Katalitik Performansa Etkisi**

CeO<sub>2</sub> mikrokürelere gözeneklilik özelliklerinin katalitik performansa etkisinin araştırılması için sentezlenen CeO<sub>2</sub> mikrokürelere iki farklı sıcaklıkta (410 °C ve 550 °C) kalsine edilmiştir. Daha sonra sırasıyla HCl ile etkileştirme, türevlendirme (GLYMO ve PEI bağlanması) ve Pd nanopartiküllerin bağlanması işlemleri aynı şekilde gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda zamana karşı elde edilen benzil alkol dönüşüm yüzdeleri grafiği Şekil 4.12' de, zamana karşı benzaldehit oluşum yüzdeleri grafiği ise Şekil 4.13' te verilmiştir.



Şekil 4.12. Kalsinasyon sıcaklığının benzil alkol dönüşüme etkisi. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör (%10 Pd), 80 °C, 24 saat)



Şekil 4.13. Kalsinasyon sıcaklığının benzaldehit oluşumuna etkisi. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör (%10 Pd), 80 °C, 24 saat)

Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen CeO<sub>2</sub> mikrokürelerin gözenek boy dağılımı ve özgül yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm sonucunda 410 °C' de kalsine edilen CeO<sub>2</sub> mikrokürelerin özgül yüzey alanının 550 °C' de kalsine edilen CeO<sub>2</sub> mikrokürelerinkinden daha büyük olduğu bulunmuştur (67,12 m<sup>2</sup>/g ve 44,34 m<sup>2</sup>/g ). Şekil 4.12 ve Şekil 4.13 incelendiğinde ise, daha yüksek özgül yüzey alanına sahip olan 410 °C' de kalsine edilmiş CeO<sub>2</sub> mikroküreler kullanılarak sentezlenen Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> katalizörü ile yapılan deney sonucunda daha düşük benzil alkol dönüşümü ve benzaldehit oluşumu olduğu görülmektedir. Özgül yüzey alanının artmasıyla katalitik aktivitede artış beklenirken katalitik aktivitedeki düşüşün sebebinin düşük sıcaklıklardaki kalsinasyon nedeniyle CeO<sub>2</sub> mikrokürelerin PEI ile türevlendirilmesi sonucu elde edilen fonksiyonel grupların az olması olarak düşünülmektedir. Çünkü daha yüksek özgül yüzey alanına sahip olmasına rağmen 410 °C' de kalsine edilmiş CeO<sub>2</sub> mikrokürelerine daha az miktarda Pd nanopartikül immobilize edilebilmiştir.

Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş CeO<sub>2</sub> mikroküreler ile sentezlenen Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> katalizörleri ile 24 saat sonunda elde edilen dönüşüm yüzdeleri ve hesaplanan seçicilik değerleri Çizelge 4.5' te verilmiştir.

**Çizelge 4.5.** Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş CeO<sub>2</sub> mikroküreler ile sentezlenen Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> katalizörleri ile 24 saat sonunda elde edilen benzil alkol yüzde dönüşüm, benzaldehit yüzde oluşum ve hesaplanan yüzde seçicilik değerleri. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml Benzil Alkol, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör (%10 Pd), 80 °C, 24 saat)

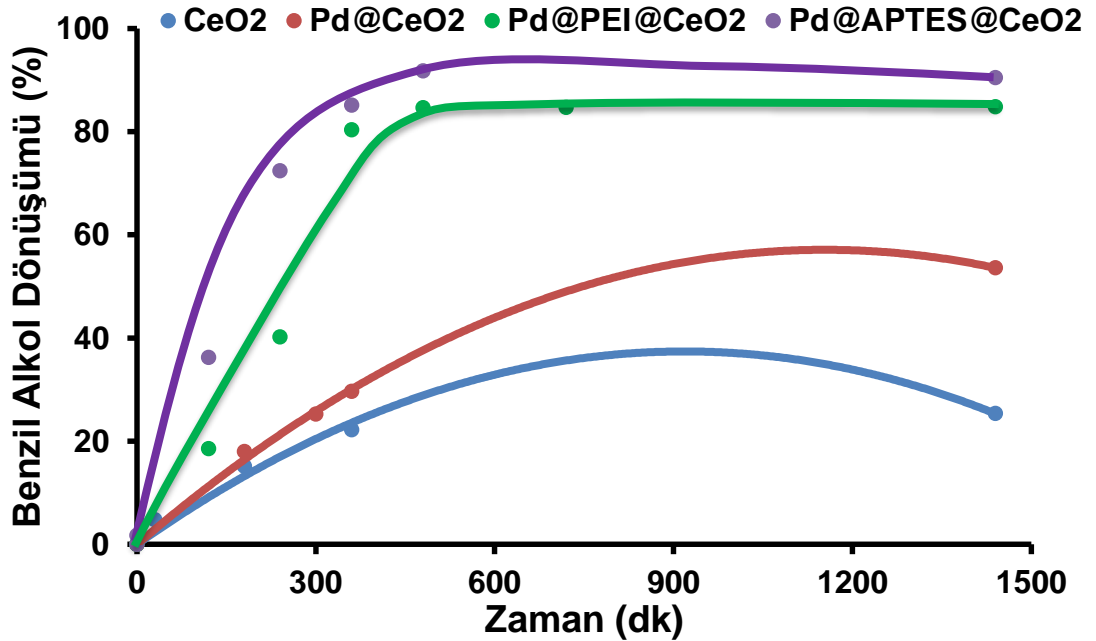
Katalizör	Dönüşüm (%)	Benzaldehit (%)	Seçicilik (%)
Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (410°C)	20,26	18,24	90,01
Pd@PEI@CeO <sub>2</sub> (550 °C)	84,78	77,92	91,91

Çizelge 4.5' te verilen 24 saat sonundaki değerlere bakıldığında daha yüksek özgül yüzey alanına sahip olan 410 °C 'de kalsine edilmiş CeO<sub>2</sub> mikroküreleri ile hazırlanan katalizör ile 24 saat sonunda % 20,26 benzil alkol dönüşümü ve % 18,24 benzaldehit oluşumu elde edilmiştir. 550 °C 'de kalsine edilmiş CeO<sub>2</sub> mikroküreleri ile hazırlanan katalizör ile elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında

bu değerlerin çok düşük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla kalsinasyon sıcaklığının düşürülmesi özgül yüzey alanını arttırsa da katalitik aktiviteyi olumsuz yönde etkilemiştir.

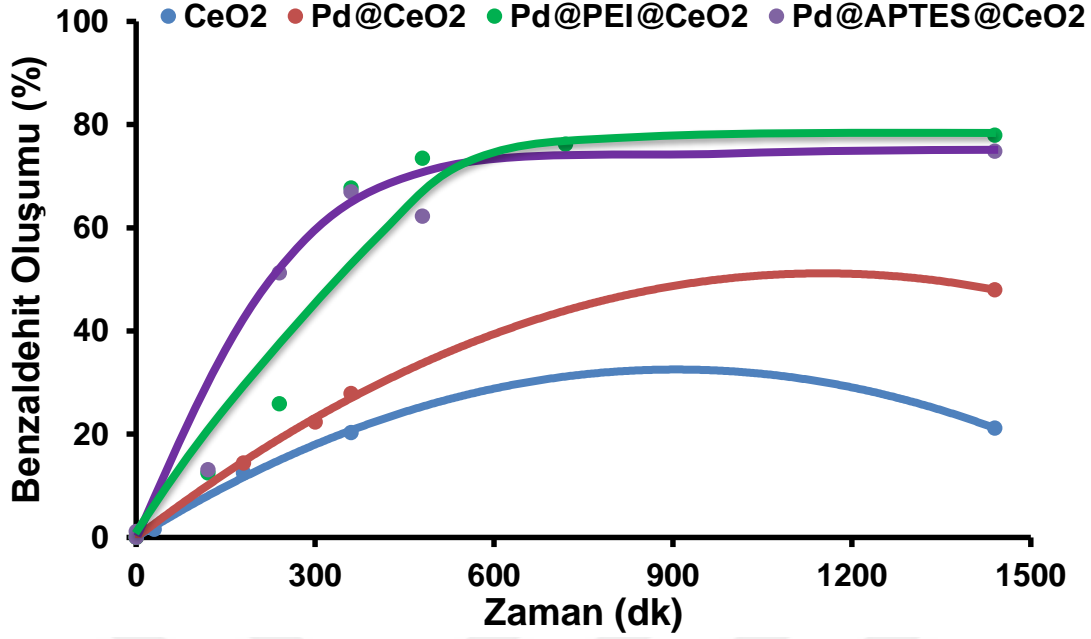
#### 4.2.4. Palladyum Nanopartiküllerin Katalitik Performansa Etkisi

Pd nanopartiküllerin katalitik performansa etkisini incelemek amacıyla katalizör olarak sadece CeO<sub>2</sub> mikroküreleri, Pd nanopartikül immobilize edilmiş trevlendirilmemiş CeO<sub>2</sub> mikroküreleri (Pd@CeO<sub>2</sub>), Pd nanopartikül immobilize edilmiş PEI ile türevlendirilmiş CeO<sub>2</sub> mikroküreleri (Pd@PEI@CeO<sub>2</sub>) ve Pd nanopartikül immobilize edilmiş APTES ile türevlendirilmiş CeO<sub>2</sub> mikroküreleri ile benzil alkol oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda zamana karşı elde edilen benzil alkol dönüşüm yüzdeleri grafiği Şekil 4.14' te, zamana karşı benzaldehit oluşum yüzdeleri grafiği ise Şekil 4.15' te verilmiştir.



**Şekil 4.14.** Paladyum nanopartiküllerin bağlanmasının benzil alkol benzil alkol dönüşümüne etkisi. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör (%10 Pd), 80 C, 24 saat)





**Şekil 4.15.** Paladyum nanopartiküllerin bağlanması benzaldehit oluşumuna etkisi. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör (%10 Pd), 80 °C, 24 saat)

Şekil 4.14 ve Şekil 4.15 incelendiğinde sadece CeO<sub>2</sub> mikrokürelerinin katalizör olarak kullanıldığı durumda % 25,61 benzil alkol dönüşümü ve % 21 benzaldehit oluşumu elde edilmiştir. Ancak Pd nanopartikül immobilize edilmiş diğer katalizörlerle karşılaştırıldığında bu değerlerin düşük olduğu görülmektedir. Pd@CeO<sub>2</sub> mikroküreleri katalizör olarak kullanıldığında CeO<sub>2</sub> mikrokürelerine göre daha yüksek dönüşüm (% 53,61) elde edildiği görülmektedir. Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> ve Pd@APTES@CeO<sub>2</sub> mikroküreleri kullanıldığında diğer mikrokürelere göre daha kısa zamanda daha yüksek dönüşüm elde edilmiştir. 24 saat sonunda Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> mikroküreleri ile % 84,78 benzil alkol dönüşümü ve % 77,92 benzaldehit oluşumu, Pd@APTES@CeO<sub>2</sub> mikroküreleri ile % 90,43 benzil alkol dönüşümü ve % 74,85 benzaldehit oluşumu elde edilmiştir. Bu durum CeO<sub>2</sub> mikrokürelerinin türevlendirildikten sonra Pd nanopartikül immobilizasyonun daha yüksek oranda ve daha başarılı bir şekilde yapıldığının bir göstergesidir.

Şekil 4.14 ve Şekil 4.15' e bakıldığında APTES ve PEI ile türevlendirilmiş katalizörlerin benzer bir davranış gösterdikleri ve APTES ile türevlendirilmiş katalizörle biraz daha yüksek benzil alkol dönüşümü elde edildiği görülmektedir. Ancak Şekil 4.15' ten de görüldüğü üzere PEI ile türevlendirilmiş katalizörün daha yüksek benzaldehit oluşturulduğu görülmektedir.

CeO<sub>2</sub>, Pd@CeO<sub>2</sub>, Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> ve Pd@APTES@CeO<sub>2</sub> katalizörleri ile 24 saat sonunda elde edilen dönüşüm yüzdeleri ve hesaplanan seçicilik değerleri ise Çizelge 4.6' da verilmiştir.

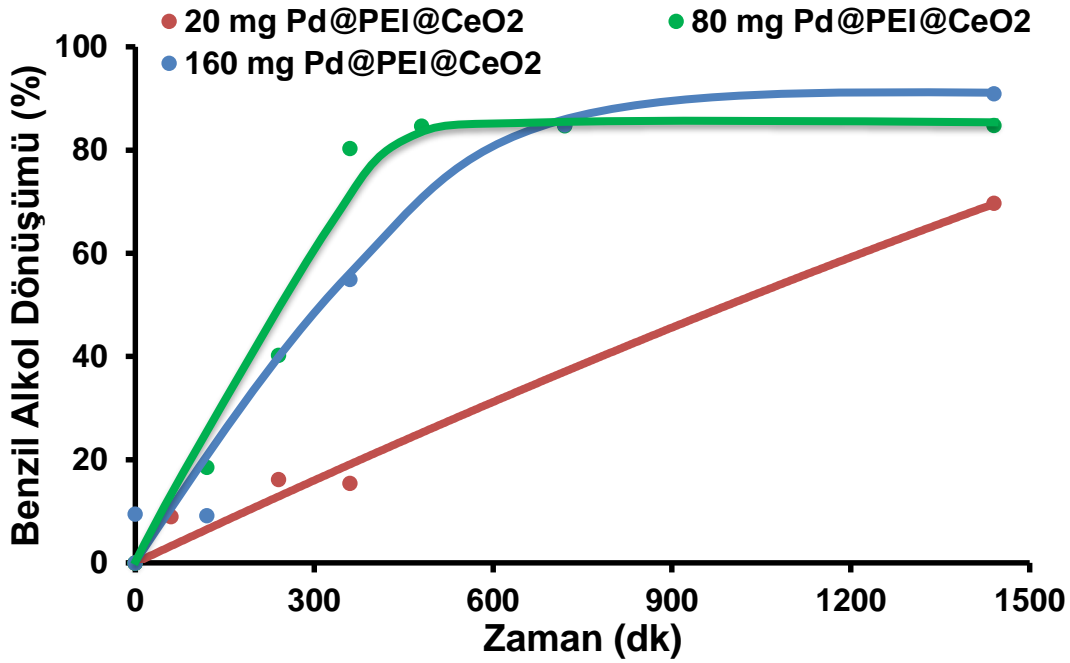
**Çizelge 4.6.** CeO<sub>2</sub>, Pd@CeO<sub>2</sub>, Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> ve Pd@APTES@CeO<sub>2</sub> katalizörleri ile 24 saat sonunda elde edilen benzil alkol yüzde dönüşüm, benzaldehit yüzde oluşum ve hesaplanan yüzde seçicilik değerleri. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml Benzil Alkol, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör (%10 Pd), 80 °C, 24 saat)

Katalizör	Dönüşüm (%)	Benzaldehit (%)	Seçicilik (%)
CeO <sub>2</sub>	25,39	21,16	83,34
Pd@CeO <sub>2</sub>	53,61	47,96	89,46
Pd@PEI@CeO <sub>2</sub>	84,78	77,92	91,91
Pd@APTES@CeO <sub>2</sub>	90,43	74,85	82,78

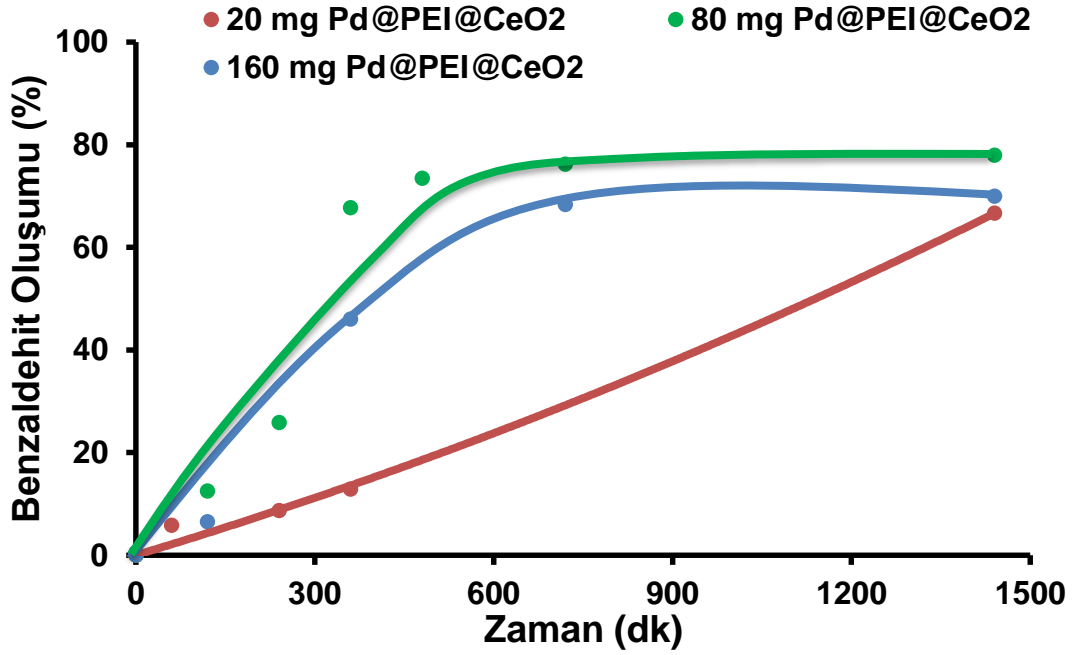
Çizelge 4.6' ya bakıldığında 24 saat sonunda en yüksek benzil alkol dönüşümünün Pd@APTES@CeO<sub>2</sub> katalizörü ile, en yüksek benzaldehit oluşumu ve seçiciliğin ise Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> katalizörü ile elde edildiği görülmektedir. Çizelge 4.6' da verilen sonuçlar incelendiğinde türevlendirilme sonrası Pd nanopartikül immobilizasyonu yapılması daha yüksek bir katalitik aktivite elde edilmesini sağladığı görülmüştür. Ayrıca 24 saat sonunda reaksiyon ortamından alınan örnekler ışık mikroskobu altında incelendiğinde APTES ile türevlendirilmiş katalizörde parçalanmalar olduğu görülmüştür. Bu durumun katalizörün kararlılık davranışını olumsuz yönde etkileyebileceği düşüncesi ile başka etkenlerin incelenmesi için yapılacak deneylerde PEI ile türevlendirilmiş katalizörlerin kullanılmasına karar verilmiştir.

#### 4.2.5. Katalizör Miktarının Katalitik Performansa Etkisi

Katalizör miktarının katalitik performans üzerindeki etkisini incelemek amacıyla Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> (%10 Pd) katalizörü (20 mg, 80 mg, 160 mg) kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda zamana karşı elde edilen benzil alkol dönüşüm yüzdeleri grafiği Şekil 4.16' da, zamana karşı benzaldehit oluşum yüzdeleri grafiği ise Şekil 4.17' de verilmiştir.



Şekil 4.16. Katalizör miktarının benzil alkol dönüşümüne etkisi. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 0,15 ml TBHP, 80 °C, 24 saat)



**Şekil 4.17.** Katalizör miktarının benzaldehit oluşumuna etkisi. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 0,15 ml TBHP, 80 °C, 24 saat)

Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’ de görüldüğü gibi 20 mg katalizör kullanıldığında 24 saat sonunda %69,67 benzil alkol dönüşümü ve % 66,64 benzaldehit oluşumu elde edilmiştir. Katalizör miktarının artırılması ile 24 saat sonunda benzil alkol dönüşüm yüzdesinin arttığı ancak benzaldehit oluşum yüzdesinin diğer bir deyişle benzaldehit seçiciliğinin azaldığı görülmektedir. Ancak Şekil 4.16’ ya bakıldığında, 80 mg katalizör kullanıldığı durumda benzil alkol oksidasyonunun daha hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve dolayısıyla daha kısa sürede daha yüksek dönüşüm elde edildiği görülmektedir. Şekil 4.17’ ye bakıldığında da en yüksek benzaldehit oluşum yüzdesine 80 mg katalizör kullanılarak ulaşıldığı görülmektedir. Bunun sebebi olarak ortamda bulunan benzil alkolün oksidasyonu için yeterli olan katalizör miktarından fazla katalizör kullanılması sonucu reaksiyon ortamdaki katalizörlerin etkin olarak kullanılamamış olması söylenebilir. Bu nedenle de daha yüksek katalizör miktarı kullanıldığı durumda ilk 6 saatte daha düşük benzil alkol dönüşümü ve genel olarak düşük benzaldehit oluşumu elde edilmiştir.

Farklı miktarlarda CeO<sub>2</sub>@PEI@Pd (%10 Pd) katalizörü ile gerçekleştirilen deneylerle 24 saat sonunda elde edilen dönüşüm yüzdeleri ve hesaplanan seçicilik değerleri Çizelge 4.7’ de verilmiştir.

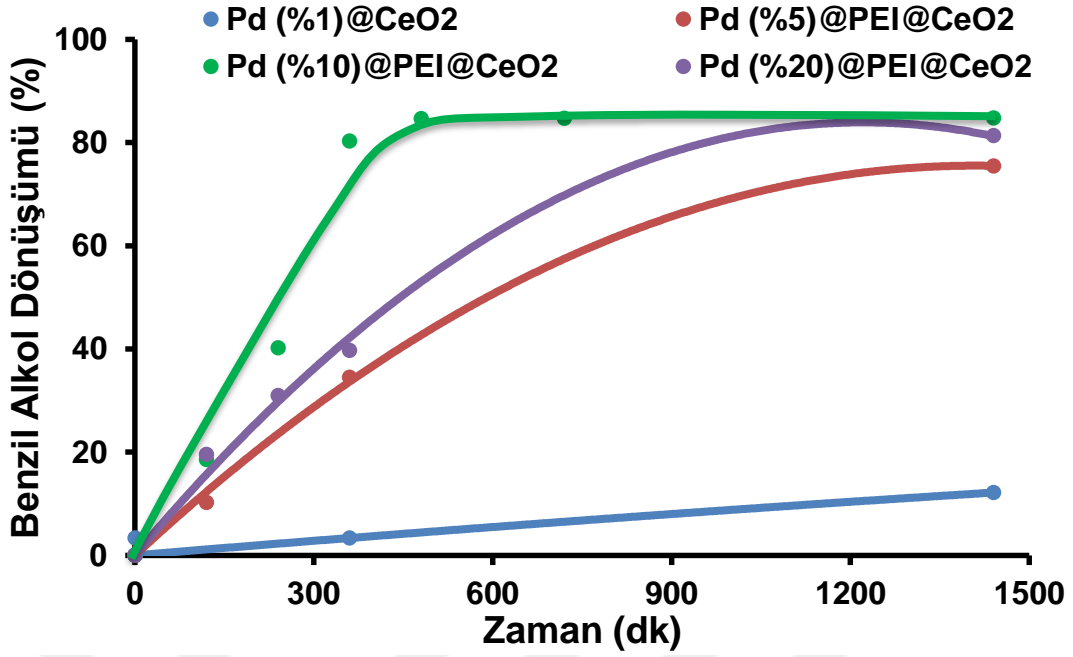
**Çizelge 4.7.** Farklı miktarlardaki Pd@PEI@CeO<sub>2</sub>(%10 Pd) mikrokürelerinin benzil alkol oksidasyonunda katalizör olarak kullanımı ile 24 saat sonunda elde edilen benzil alkol yüzde dönüşüm, benzaldehit yüzde oluşum ve hesaplanan yüzde seçicilik değerleri. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml Benzil Alkol, 0,15 ml TBHP, 80 °C, 24h)

<b>Katalizör miktarı (mg)</b>	<b>Benzil alkol dönüşümü (%)</b>	<b>Benzaldehit oluşumu (%)</b>	<b>Seçicilik (%)</b>
20	69,68	66,64	95,64
80	84,78	77,92	91,91
160	90,91	69,97	76,97

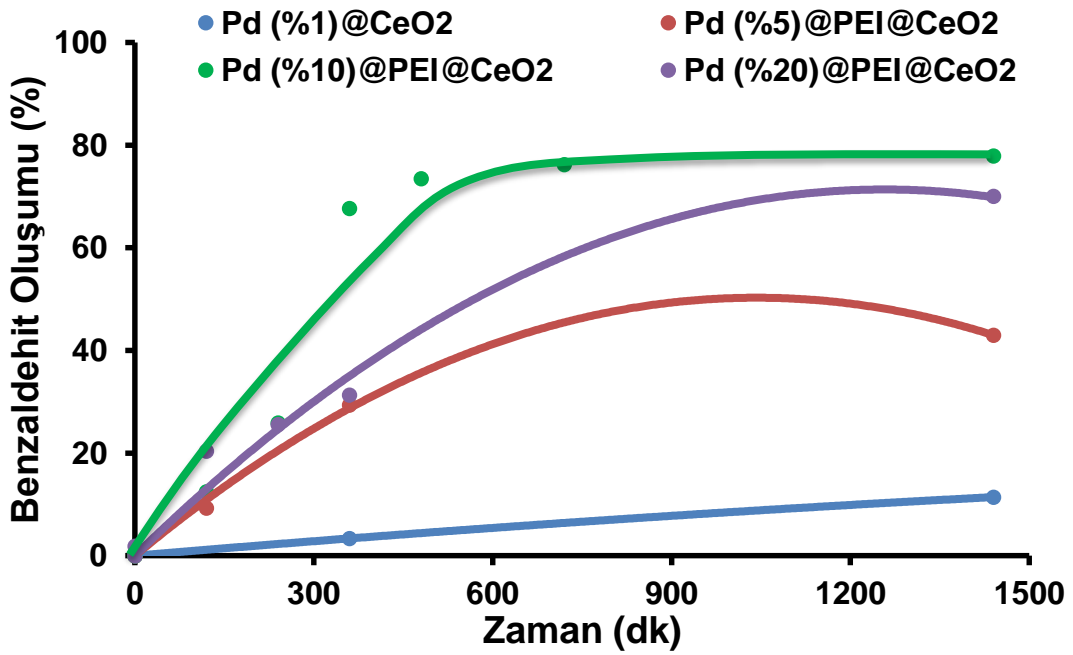
Çizelge 4.7' deki veriler incelendiğinde 80 mg ve 160 mg arasında 24 saat sonundaki benzil alkol dönüşüm yüzdeleri arasında büyük bir fark olmadığı görülmektedir. Ancak; seçicilik değerlerine bakıldığında 80 mg katalizör kullanıldığında elde edilen seçiciliğin çok daha fazla olduğu görülmektedir. Katalizör miktarı arttıkça benzil alkol dönüşümün arttığı, belirli bir katalizör miktarından sonra ise dönüşüm artsa bile seçiciliğin azaldığı görülmüştür. Katalizör miktarı arttıkça katalitik alanın artması sebebiyle dönüşümün de arttığı durumunun örnekleri literatür incelendiğinde görülmüştür [113,114]. Seçicilik ve reaksiyon hızı göz önüne alınarak optimum katalizör miktarının 80 mg olduğuna karar verilmiştir.

#### **4.2.6. Paladyum Nanopartikül Miktarının Katalitik Performansa Etkisi**

Paladyum miktarının katalitik performansa etkisini incelemek amacıyla ağırlıkça farklı yüzdelerde (% 1, 5, 10 ve 20) Pd içeren Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> katalizörleri kullanılarak benzil alkol oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda zamana karşı elde edilen benzil alkol dönüşüm yüzdeleri grafiği Şekil 4.18' de, zamana karşı benzaldehit oluşum yüzdeleri grafiği ise Şekil 4.19' da verilmiştir.



Şekil 4.18. Katalizördeki ağırlıkça % paladyum miktarının benzil alkol dönüşümüne etkisi. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör, 80 °C, 24 saat)



Şekil 4.19. Katalizördeki ağırlıkça % paladyum miktarının benzaldehit oluşumuna etkisi. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör, 80 °C, 24 saat)

Şekil 4.18 incelendiğinde % 1 paladyum içeren katalizörle çok düşük bir benzil alkol dönüşümü elde edildiği görülmektedir. Paladyumun ağırlıkça yüzdesinin % 10' a kadar artırılması ile benzil alkol dönüşüm yüzdesi de artmıştır. Ağırlıkça % 10 paladyum içeren katalizör ile en kısa sürede en yüksek dönüşümlere ulaşılmıştır. Ancak katalizördeki paladyumun ağırlıkça yüzdesinin % 20' ye artırılmasıyla 24 saat sonunda daha düşük bir benzil alkol dönüşüm yüzdesi elde edilmiştir. Katalizördeki ağırlıkça % paladyum miktarının artırılması ile benzil alkol dönüşümünün azalmasının nedeni olarak PEI@CeO<sub>2</sub> mikroküreleri üzerine immobilize edilen Pd nanopartiküllerin agrege olmuş olması söylenebilir. Şekil 4.19 incelendiğinde katalizördeki ağırlıkça % paladyum miktarının artırılmasıyla benzil alkol dönüşümündeki gibi %10' a kadar benzaldehit oluşum yüzdesinin arttığı görülmektedir. Katalizördeki ağırlıkça % paladyum miktarının % 20' ye artırılmasıyla 24 saat sonunda daha düşük bir benzaldehit oluşum yüzdesi elde edilmiştir. Sonuç olarak, en kısa sürede en yüksek benzil alkol dönüşümüne ve benzaldehit oluşumuna ulaşması nedeniyle ağırlıkça % 10 palladyum içeren katalizörün en iyi katalitik aktiviteye sahip olduğu söylenebilir.

Ağırlıkça farklı yüzdelerde Pd içeren Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> katalizörleri ile gerçekleştirilen deneylerle 24 saat sonunda elde edilen dönüşüm yüzdeleri ve hesaplanan seçicilik değerleri Çizelge 4.8' de verilmiştir.

**Çizelge 4.8.** Ağırlıkça farklı yüzdelerde Pd içeren Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> katalizörleri ile benzil alkol oksidasyonunda 24 saat sonunda elde edilen benzil alkol yüzde dönüşüm, benzaldehit yüzde oluşum ve hesaplanan yüzde seçicilik değerleri. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml Benzil Alkol, 0,15 ml TBHP, 80 mg katalizör, 80 °C, 24 saat)

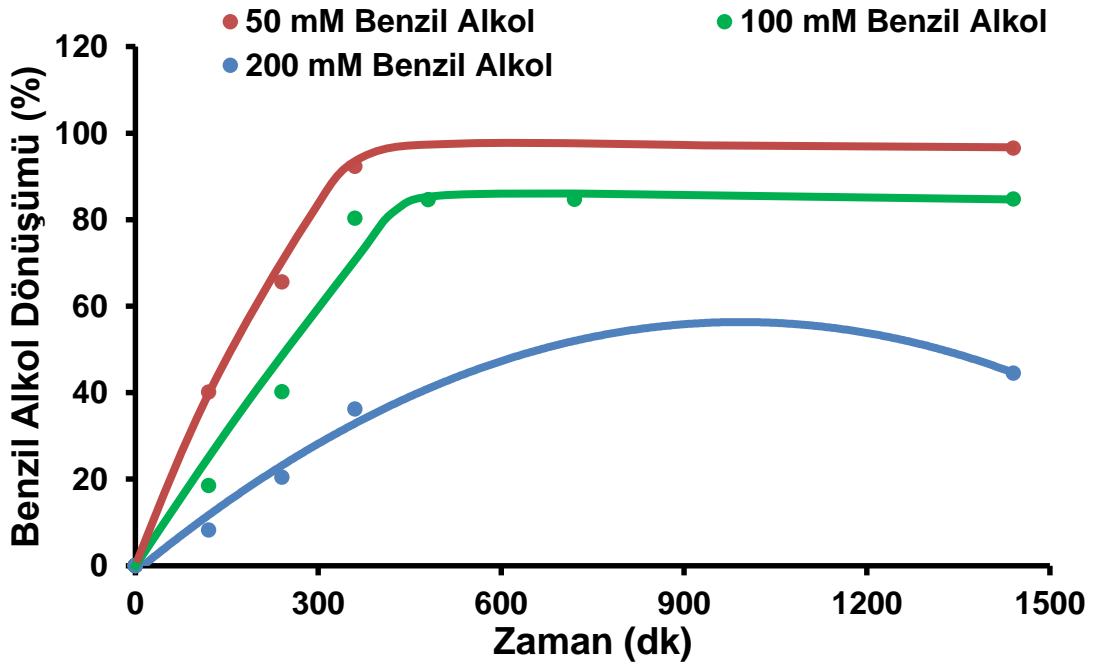
Pd miktarı (%)	Benzil alkol dönüşümü (%)	Benzaldehit oluşumu (%)	Seçicilik (%)
1	12,17	11,42	93,83
5	75,45	42,95	56,92
10	84,78	77,92	91,91
20	81,32	70,02	86,11

Çizelge 4.8' de verilen 24 saat sonundaki sonuçlara bakıldığında katalizördeki ağırlıkça % Pd miktarının artırılmasıyla dönüşümün de arttığı fakat belirli bir

yükleme miktarından sonra dönüşümün azalmaya başladığı görülmüştür. Hesaplanan seçicilik değerlerine bakıldığında ağırlıkça % Pd miktarı ile belirli bir ilişki kurulamamıştır. Ağırlıkça % Pd miktarının % 20' ye artırılması ile benzil alkol dönüşümünün azaldığını yani katalizörün katalitik aktivitesinin azaldığı söylenebilir. Sonuçlar değerlendirildiğinde optimum ağırlıkça % paladyum miktarının % 10 olduğu görülmektedir.

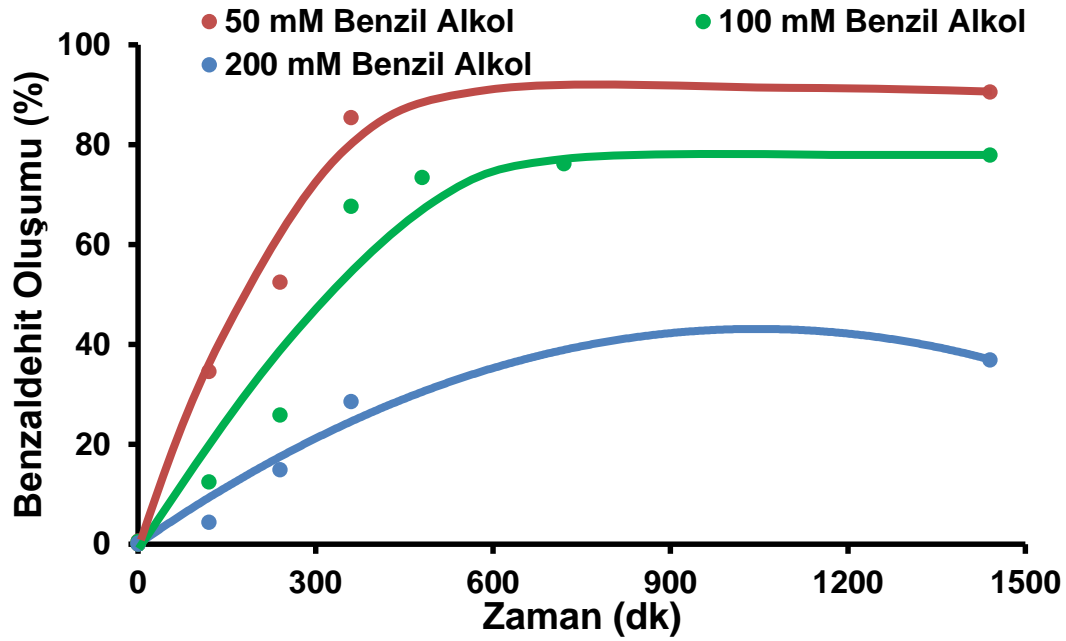
#### 4.2.7. Benzil Alkol Derişiminin Katalitik Performansa Etkisi

Benzil alkol derişiminin katalitik performansa etkisinin araştırılması için farklı başlangıç benzil alkol derişimlerinde Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> katalizörü kullanılarak benzil alkol oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda zamana karşı elde edilen benzil alkol dönüşüm yüzdeleri grafiği Şekil 4.20' de, zamana karşı benzaldehit oluşum yüzdeleri grafiği ise Şekil 4.21' de verilmiştir.



**Şekil 4.20.** Başlangıç benzil alkol derişiminin benzil alkol dönüşümüne etkisi. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,15 ml TBHP, 80 mg Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> (%10 Pd) katalizörü, 80 °C, 24 saat)





**Şekil 4.21.** Başlangıç benzil alkol derişiminin benzaldehit oluşumuna etkisi. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,15 ml TBHP, 80 mg Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> (%10 Pd) katalizörü, 80 °C, 24 saat)

Farklı benzil alkol derişimlerinde 24 saat sonunda elde edilen dönüşüm yüzdeleri ve hesaplanan seçicilik değerleri Çizelge 4.9' da verilmiştir.

**Çizelge 4.9.** Farklı başlangıç benzil alkol derişimlerinde 24 saat sonunda elde edilen benzil alkol yüzde dönüşüm, benzaldehit yüzde oluşum ve hesaplanan yüzde seçicilik değerleri. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,15 ml TBHP, 80 mg Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> (%10 Pd) katalizörü, 80 °C, 24 saat)

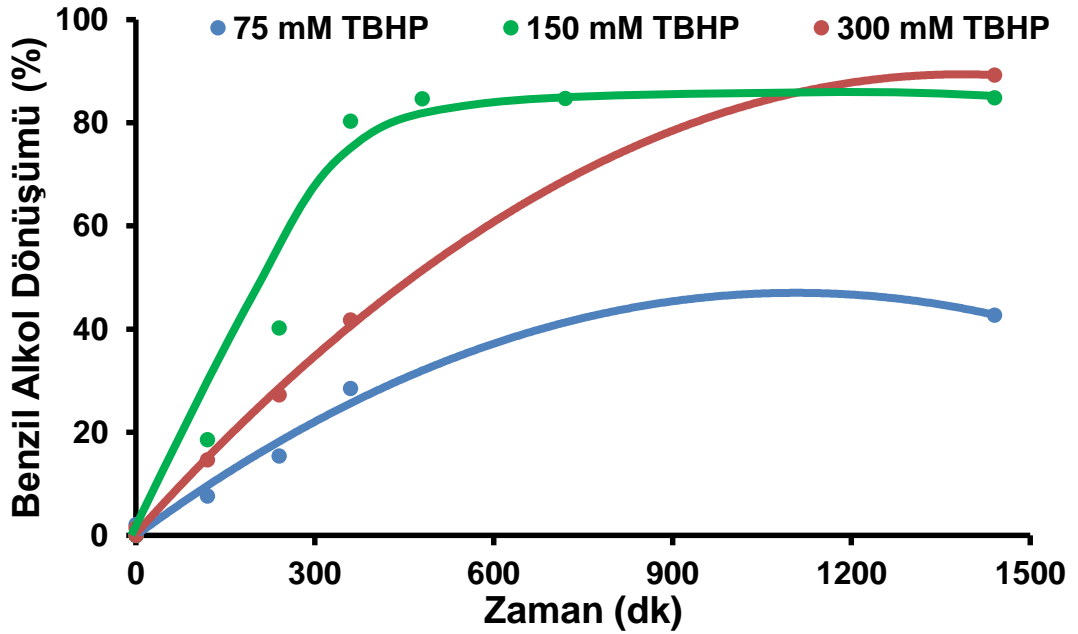
Benzil Alkol (mM)	Benzil alkol dönüşümü (%)	Benzaldehit oluşumu (%)	Seçicilik (%)
50	96,52	90,52	93,78
100	84,78	77,92	91,91
200	44,50	36,85	82,81

Şekil 4.20 ve Şekil 4.21 incelendiğinde başlangıç benzil alkol derişiminin artması ile dönüşümün azaldığı görülmektedir. Çizelge 4.9' da verilen 24 saat sonundaki değerler de bu durumu doğrulamaktadır. En yüksek dönüşüm ve seçicilik 50 mM

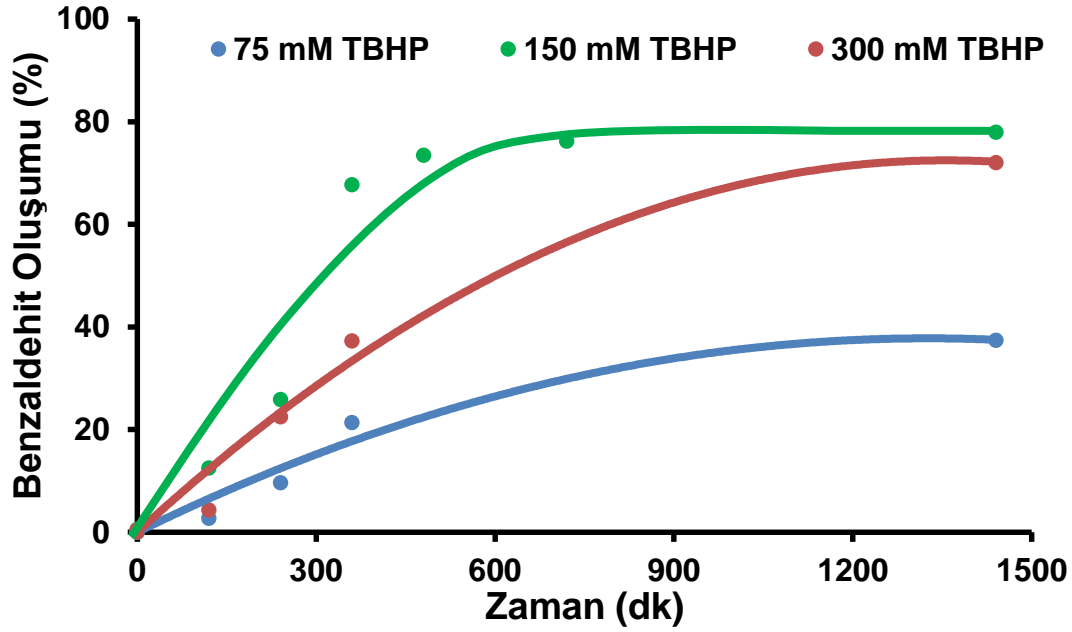
benzil alkol derişimi ile yapılan deney sonucunda sırasıyla % 96,52 ve % 93,78 olarak elde edilmiştir.

#### 4.2.8. Oksidasyon Ajanı Derişiminin Katalitik Performansa Etkisi

Oksidasyon ajanının katalitik performansa etkisinin araştırılması için farklı TBHP derişimlerinde Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> katalizörü kullanılarak benzil alkol oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda zamana karşı elde edilen benzil alkol dönüşüm yüzdeleri grafiğı Şekil 4.22' de, zamana karşı benzaldehit oluşum yüzdeleri grafiğı ise Şekil 4.23' te verilmiştir.



**Şekil 4.22.** Oksidasyon ajanı derişiminin benzil alkol dönüşümüne etkisi. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 80 mg CeO<sub>2</sub>@PEI@Pd (%10 Pd) katalizörü, 80 °C, 24 saat)



**Şekil 4.23.** Oksidasyon ajanı derişiminin benzaldehit oluşumuna etkisi. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 80 mg CeO<sub>2</sub>@PEI@Pd (%10 Pd) katalizörü, 80 °C, 24 saat)

Farklı TBHP derişimlerinde 24 saat sonunda elde edilen dönüşüm yüzdeleri ve hesaplanan seçicilik değerleri Çizelge 4.10' da verilmiştir.

**Çizelge 4.10.** Farklı TBHP derişimlerinde 24 saat sonunda elde edilen benzil alkol yüzde dönüşüm, benzaldehit yüzde oluşum ve hesaplanan yüzde seçicilik değerleri. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml Benzil Alkol, 80 mg Pd@PEI@ CeO<sub>2</sub> (%10 Pd) katalizörü, 80 °C, 24 saat)

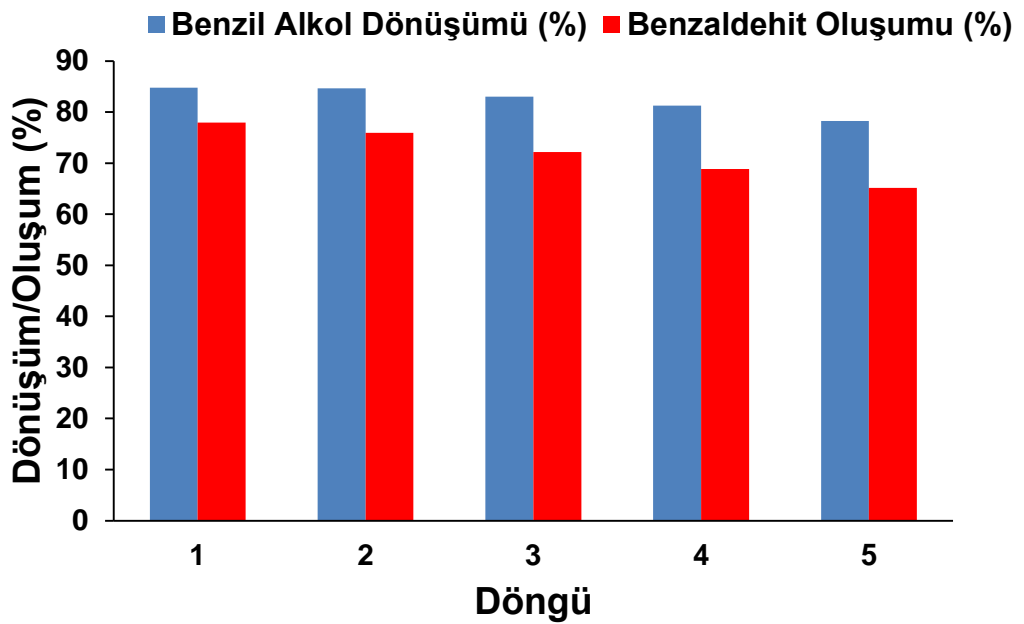
TBHP (mM)	Benzil alkol dönüşümü (%)	Benzaldehit oluşumu (%)	Seçicilik (%)
75	42,68	37,38	87,59
150	84,78	77,92	91,91
300	89,21	72,03	80,74

Şekil 4.22 incelendiğinde, TBHP derişiminin artması ile benzil alkol dönüşümünün de arttığı görülmektedir. Oksidasyon ajanını derişiminin artması ile katalitik aktivitenin artması ve bu sebeple de daha fazla daha fazla ürünün

oluşması beklenmektedir. Ancak Şekil 4.23 incelendiğinde, oksidasyon ajanının derişiminin artmasıyla benzaldehit oluşumunun arttığı 300 mM' de azaldığı görülmektedir. Çizelge 4.10' da verilen 24 saat sonundaki değerlerde de bu durum görülmektedir. Literatür incelendiğinde oksidasyon ajanı derişiminin belli bir değerin üzerine çıkmasıyla benzaldehite olan seçiciliğin azaldığı görülmüştür [115]. Dolayısıyla veriler göz önüne alınarak en uygun TBHP derişiminin 150 mM olmasına karar verilmiştir.

#### 4.2.9. Katalizörün Kararlılık Davranışı

Bu kısımda sentezlenen katalizörün tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir. Bu sebeple sentezlenen Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> (% 10 Pd) katalizör ile 5 kere üst üste benzil alkol oksidasyon deneyi tekrar edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.24' te verilmiştir.



**Şekil 4.24.** Katalizörün kararlılık davranışı. (Reaksiyon koşulları: 10 ml DEGDME, 0,1 ml BA, 0,15 ml TBHP, 80 mg Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> (%10 Pd) katalizörü, 80 °C, 24 saat)

Şekil 4.24' te de görüldüğü gibi katalizörün ilk kullanıldığı benzil oksidasyon deneyinde % 84,78 olan benzil alkol dönüşümü 5. deney sonunda % 78,23' e düşmüştür. Benzaldehit oluşumu ise % 77,92'den % 65,12' ye düşmüştür. Bu davranış katalizörün tekrar kullanımında benzil alkol dönüşümünde ve benzaldehit oluşumunda sınırlı bir azalma gösterdiğini ortaya koymakta ve katalizörün tekrar tekrar kullanılabilirliğini göstermektedir.



## 5. SONUÇLAR

Yapılan tez çalışmasında;

- Poli(MAA-co-EGDMA) mikroküreler kullanılarak CeO<sub>2</sub> mikroküreler sentezlenmiştir. Ardından sırasıyla HCl, GLYMO ve PEI bağlanarak türevlendirilmiştir. Son olarak türevlendirilmiş CeO<sub>2</sub> mikrokürelerin üzerine Pd nanopartikülleri immobilize edilerek Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> olarak adlandırılan oksidasyon katalizörü elde edilmiştir.
- SEM görüntüleri çekilen CeO<sub>2</sub> ve Pd@PEI@CeO<sub>2</sub>(%10 Pd) mikrokürelerinin küresel formda ve gözenekli yapıda oldukları görülmüştür.
- Sentezlenen CeO<sub>2</sub> mikrokürelerin ortalama çapı 4,40 µm iken Pd@PEI@CeO<sub>2</sub>(%10 Pd) katalizörünün ortalama çapı 4,47 µm olarak saptanmıştır.
- BET analizi ile 410 °C' de kalsine edilen CeO<sub>2</sub> mikrokürelerin özgül yüzey alanı 67,12 m<sup>2</sup>/g iken 550 °C' de kalsine edilen CeO<sub>2</sub> mikrokürelerin özgül yüzey alanı 44,34 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Ayrıca 550 °C' de kalsine edilmiş, PEI ile türevlendirilmiş ve %10 Pd immobilize edilmiş CeO<sub>2</sub> mikrokürelerin (Pd@PEI@CeO<sub>2</sub>(%10)) özgül yüzey alanı ise 23,91 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur.
- EDX analizi ile Pd@PEI@CeO<sub>2</sub>(%10 Pd) mikrokürelerine ağırlıkça % 2 Paladyum bağlandığı gösterilmiştir.
- Paladyum nanopartiküllerin TEM görüntüleri alınmış ve ortalama nanopartikül çapı 3 nm olarak bulunmuştur.
- Benzil alkol oksidasyonu deneylerinde ilk olarak destek materyaline karar vermek için CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> mikroküreleri kullanılarak sentezlenen Pd@PEI@CeO<sub>2</sub>, Pd@PEI@SiO<sub>2</sub> ve Pd@PEI@TiO<sub>2</sub> katalizörleri denenmiştir. % 84,78 dönüşüm ve % 91,91 seçicilik göz önüne alındığında en uygun destek materyalinin CeO<sub>2</sub> olduğuna karar verilmiştir.
- CeO<sub>2</sub> mikrokürelerinin gözeneklilik özelliğinin katalitik performansa etkisine bakmak için 410 °C ve 550 °C' de kalsine edilmiş CeO<sub>2</sub> mikrokürelerden sentezlenmiş Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> katalizörleri kullanılmıştır. Deneyler sonucunda düşük kalsinasyon sıcaklığı ile yüksek özgül yüzey

alanı ve gözenek çapı elde edilse de katalizörün katalitik aktivitesinin düştüğü görülmüştür. En iyi dönüşüm ve seçicilik 550 °C de kalsine edilmiş CeO<sub>2</sub> mikrokürelerden sentezlenmiş Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> katalizörü ile elde edilmiştir.

- Pd nanopartiküllerin bağlanma etkisinin araştırılması için CeO<sub>2</sub>, Pd@CeO<sub>2</sub>, Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> ve Pd@APTES@CeO<sub>2</sub> katalizörleri ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Pd nanopartiküllerin türevlendirilmiş CeO<sub>2</sub> mikroküreleri üzerine immobilize edilmesiyle en iyi sonuçlara ulaşılmıştır. 24 saat sonunda Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> katalizörünün Pd@APTES@CeO<sub>2</sub> katalizörüne göre daha az parçalandığı ve seçiciliğin bu katalizörde daha yüksek olduğu sonucu bulunmuştur.
- Katalizör miktarının katalitik performans üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 20 mg, 80 mg ve 160 mg Pd@PEI@CeO<sub>2</sub>(%10 Pd) katalizörü kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Katalizör miktarı arttıkça benzil alkol dönüşümün ve seçiciliğin arttığı, 80 mg katalizörden sonra ise dönüşüm artsa bile seçiciliğin azaldığı görülmüştür.
- Palladyum miktarının etkisini incelemek amacıyla ağırlıkça % 1, 5, 10 ve 20 Pd içeren Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> katalizörleri kullanılarak benzil alkol oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Pd yükleme miktarının artırılmasıyla dönüşümün arttığı fakat % 10 yükleme miktarından sonra dönüşümün azalmaya başladığı görülmüştür.
- Benzil alkol derişiminin katalitik performansa etkisinin araştırılması için 50, 100 ve 200 mM başlangıç benzil alkol derişimlerinde Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> (%10 Pd) katalizörü kullanılarak benzil alkol oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Başlangıç benzil alkol derişiminin artması ile dönüşümün azaldığı bulunmuştur.
- Oksidasyon ajan derişiminin katalitik performansa etkisinin araştırılması için 75, 150 ve 300 mM TBHP derişimlerinde Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> (%10 Pd) katalizörü kullanılarak benzil alkol oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. TBHP derişiminin artmasıyla dönüşümün arttığı fakat 150 mM TBHP' den daha fazla kullanıldığında dönüşüm artsa bile seçiciliğin azaldığı görülmüştür.
- Bu tez kapsamında yapılan deneyler sonucunda en yüksek katalitik aktiviteye sahip olan katalizör, 550 °C kalsine edilmiş CeO<sub>2</sub> mikroküreleri

ile sentezlenen, türevlendirilmede PEI' nın (HCl, GLYMO, PEI) kullanıldığı, %10 Pd nanopartiküllerin bağlandığı Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> (%10 Pd) katalizörüdür.

- Yapılan benzil alkol oksidasyon deneyleri sonucunda en yüksek dönüşüm Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> (%10 Pd) katalizörü kullanılarak % 84,78 iken benzaldehit seçiciliği ise % 91, 91 olarak elde edilmiştir.
- Son olarak Pd@PEI@CeO<sub>2</sub> (%10 Pd) katalizörünün tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir. İlk kullanımda elde edilen sonuçlarda dönüşüm % 84,78 ve seçicilik % 91,91 iken 5 kullanım sonunda dönüşüm % 78,23 ve seçicilik ise % 83,24 olmuştur. Bu da sentezlenen katalizörün tekrarlı kullanımının mümkün olduğunu göstermektedir.



## KAYNAKLAR

- [1] M. Şahiner, Y. Z. Akgök, M. Arslan, M. H. Ergin, Dünyada ve Türkiyede Nadir Toprak elementleri (NTE), Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA), Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, Ankara, **2017**.
- [2] K. Deori, C. Kalita and S. Deka, J. Mater. Chem. A, 3 (**2015**) 6909.
- [3] C. R. Stanek, A.H.H. Tan, S.L. Owens, R.W. Grimes, J Mater Sci. Springer, 43 (**2008**) 4157.
- [4] M. Hajjari, M. Ardjmand, M. Tabatabaei, RSC Adv. Royal Society of Chemistry, 4 (**2014**)14352.
- [5] K. Reed, A. Cormack, A. Kulkarni, M. Mayton, D. Sayle, F. Klaessig and B. Stadler, Environmental Science: Nano, 1 (**2014**) 390.
- [6] L. Marchiol, A. Mattiello, F. Pošćić, G. Fellet, C. Zavalloni, E. Carlino and R.Musetti, Int J Environ Res Public Health,13 (**2016**) 332.
- [7] M. Baalousha, P. Le Coustumer, I. Jones, J. R. Lead, Environ Chem., 7 (**2010**) 377.
- [8] S. Dekkers, M.R. Miller, R. P. F. Schins, I. Römer, M. Russ, R. J. Vandebriel, et al., 11 (**2017**) 794.
- [9] A. Trovarelli, M. Boaro, E. Rocchini, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, J Alloys Compd, 323 (**2001**) 584.
- [10] X. Beaudoux, M. Viro, T. Chave, G. Leturcq, N. Clavier, N. Dacheux and S. I. Nikitenko, Hydrometallurgy, 151 (**2015**) 107.
- [11] J. T. Dahle, K. Livi, Y. Arai, Chemosphere, 119 (**2015**) 1365.
- [12] R.K. More, N.R. Lavande, P.M. More, Catalysis Communications, 116 (**2018**) 52.

- [13] R.J. Farrauto, C. H. Bartholomew, *Chemistry*, 8 **(2005)** 561.
- [14] X. Pan, N. Zhang, X. Fu, Y. J. Xu, *Applied catalysis*, 453 **(2013)** 181.
- [15] R.V. Sharma, K. K. Soni, A. K. Dalai, *Catalysis communications*, 29 **(2012)** 87.
- [16] G. Behera, K. Parida, *Applied catalysis*, 413 **(2012)** 245.
- [17] S. Parwaiz, M. M. Khan, and D. Pradhan, *Mater. Express*, 9 **(2019)** 185.
- [18] T. Mokkelbost, I. Kaus, T. Grande, M.A. Einarsrud, *Chem. Mater.*, 16 **(2004)** 5489.
- [19] J. X. Yang, L. Lukashuk, H. Li, K. Föttinger, G. Rupprechter, U. Schubert, *Catal. Lett.*, 144 **(2014)** 403.
- [20] D. He, H. Hao, D. Chen, J. Lu, L. Zhong, R. Chen, F. Liu, G. Wan, S. He, and Y. Luo, *J. Environ. Chem. Eng.*, 4 **(2016)** 311.
- [21] M.F. Luo, G.L. Lu, X.M. Zheng, *J. Mater. Sci. Lett.*, 17 **(1998)** 1553.
- [22] T. James, *Principles of Catalyst Development*, Plenum Press, New York, **1989**.
- [23] C. Zhou, D. Zhu, and D. Wang, *Nano*, 12 **(2017)** 1750020.
- [24] T. Masui, H. Hirai, R. Hamada, N. Imanaka, G. Y. Adachi, T. Sakata, and H. Mori, *J. Mater. Chem.*, 13 **(2003)** 622.
- [25] M.D. Santos, R.C. Lima, C.S. Riccardi, R.L. Tranquilin, P.R. Bueno, J.A. Varela, E. Longo, *Mater. Lett.*, 62 **(2008)** 4509.
- [26] C.S. Riccardi, R.C. Lima, M.L. Santos, P.R. Bueno, J.A. Varela, E. Longo, *Solid State Ion.*, 80 **(2009)** 288.
- [27] M. Zawadzki, *J. Alloys Compd.*, 454 **(2008)** 347.
- [28] J. B. T. Colacot, *Platinum Metals Rev*, 55 **(2011)** 84.
- [29] S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc*, 11 **(1996)** 2843.

- [30] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, Tetrahedron Lett., 20 **(1979)** 3437.
- [31] C. O. Kappe, Angew. Chem. Int. Ed., 43 **(2004)** 6250.
- [32] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, Bull. Chem. Soc. Jap, 44 **(1971)** 581.
- [33] I. P. Beletskaya and A.V. Cheprakov, Chem. Rev., 100 **(2000)** 3009.
- [34] S. J. Danishefsky, J. J. Masters, W. B. Young, J. T. Link, L. B. Snyder, T. V. Magee, D. K. Jung, R. C. A. Isaacs, W. G. Bornmann, C. A. Alaimo, C. A. Coburn and M. D. D. Grandi, J. Am. Chem. Soc., 118 **(1996)** 2843.
- [35] A. O. King, N. Okukado, E. Negishi, Journal of the Chemical Society Chemical Communications, 19 **(1977)** 683.
- [36] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, Tetrahedron Lett, 16 **(1975)** 4467.
- [37] R. A. Hajipour, Z. Shirdashtzadea, G. Azizia, Appl. Organometal. Chem, 28 **(2014)** 696.
- [38] A. L. Rusanov, I. A. Khotina, M. M. Begretov, Russ. Chem. Rev., 66 **(1997)** 1053.
- [39] J. K. Stille, J. Am. Chem. Soc, 100 **(1978)** 3636.
- [40] S. Çiçek, Mono-organobakır ve homokupratların ketoksimlerle elektrofilik aminasyonu ile primer amin sentezi için yeni yöntemlerin geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2010**.
- [41] K. S. Rao and T. S. Wu, Tetrahedron, 98 **(2012)** 7735.
- [42] G. Solomons, ve C. Fryhle, Organik Kimya, (Çev. G. Okay ve Y. Yıldırım), Literatür Yayıncılık, **2002**.
- [43] Anonim,  
[https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/10655/mod\\_resource/content/0/oksidasyon-reduksiyon.pdf](https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/10655/mod_resource/content/0/oksidasyon-reduksiyon.pdf) (Erişim Tarihi: **31 Temmuz 2019**)
- [44] Y. Leng, J. Wang ve P. Jiang, Catalysis Communications, 27 **(2012)** 101.
- [45] S. M. Islam, A. S. Roy, P. Mondal, S. Paul ve N. Salam, Inorganic Chemistry Communications, 24 **(2012)** 170.

- [46] B. Cornils, W. A. Hermann (Eds), Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [47] J. T. Singleton, Tetrahedron, 59 (**2003**) 1837.
- [48] H. Geissler, M. Beller, C. Bolm (Eds.), Transition Metals for Organic Synthesis, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [49] W. A. Herrmann, T. Weskamp, V.P. W. Böhm, Adv. Organometallic Chemistry, 48 (**2001**) 1.
- [50] D. P. Curran, K. Fischer, and G. Moura-Letts, Synlett., 8 (**2004**) 1379.
- [51] J.D. Blakemore, R.H. Crabtree and W.G. Brudvig, Chemical Reviews, 115 (**2015**) 12974.
- [52] A.R. Parent, R.H. Crabtree, G.W. Brudvig, Chem. Soc. Rev., 42 (**2013**) 2247.
- [53] X. Deng, H. Tuysuz, ACS Catalysis, 4 (**2014**) 3701.
- [54] M. Zhang, M. De Respinis and H. Frei, Nature Chemistry, 6 (**2014**) 362.
- [55] J. Du, Z. Chen, S. Ye, B. J. Wiley and T. J. Meyer, Angewandte Chemie International Edition, 54 (**2015**) 2073.
- [56] S. Heidari, M.M. Najafpour, M. Holynska, P.J. Singh, H.K. Chaef, and M. Khatamiana, The Royal Society of Chemistry, 47 (**2018**) 1557.
- [57] M. M. Najafpour, F. Rahimi, M. Fathollahzadeh, B. Haghighi, M. Holynska, T. Tomo, S. I. Allakhverdiev, Dalton Trans., 43 (**2014**) 10866.
- [58] A. Harriman, I. J. Pickering, M. John, J. M. Thomas, A. Paul and P. A. Christensen, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 84 (**1988**) 2795.
- [59] A.J. Esswein, M. J. McMurdo, P. N. Ross, A.T. Bell, T. D. Tilley, J. Physical Chemistry C., 113 (**2009**) 15068.
- [60] Y. Zhao, B. Sun, X. Huang, H. Liu, D. Su, K. Sun, G. Wang, Journal of Materials Chemistry A, 3 (**2015**) 5402.
- [61] J. Wu, Y. Xue, X. Yan, W. Yan, Q. Cheng, Y. Xie, Nano Research, 5 (**2012**) 521.
- [62] B.H. Meekins, P.V. Kamat, J. Phys. Chem. Lett. 2 (**2011**) 2304.

- [63] B. Ma, J. Yang, H. Han, J. Wang, X. Zhang, C. Li, *J. Phys. Chem. C*, 114 **(2010)** 12818.
- [64] K. L. E. Eriksson, *Development and Applications of Surface- Confined Transition Metal Complexes*, Stockholm University, Department of Organic Chemistry, Sweden, **2013**.
- [65] P. W. N. M. van Leeuwen, *Homogenous Catalysis*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, **2004**.
- [66] D. F. Shriver, P.W. Atkins, *Anorganik Kimya* (Çeviri Editörü: S. Özkar), Bilim Yayıncılık, Ankara, **1999**.
- [67] G. L. Miessler, D. A. Tarr, *İnorganik Kimya*. Palme Yayıncılık, 497-498, **2002**.
- [68] M. J. Schultz, M.S. Sigman, *Tetrahedron*, 62 **(2006)** 8227.
- [69] S. S. Matthew, M. J. Schultz, *Org. Biomol. Chem.*, 2 **(2004)** 2551.
- [70] T. Nishimura, T. Onoue, K. Ohe, S. Uemura, *Tetrahedron Letters*, 39 **(1998)** 6011.
- [71] Z. Hou, N. Theyssen, A. Brinkmann, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 **(2005)** 1346.
- [72] A. B. Steinhoff, S. S. Stahl, *Organic letters*, 4 **(2002)** 4179.
- [73] H. Zhang, Y. Xie, Z. Sun, R. Tao, C. Huang, Y. Zhao, Z. Liu, *Langmuir*, 27 **(2011)** 1152.
- [74] M. Khawaji and D. Chadwick, *Catal. Sci. Technol.*, 8 **(2018)** 2529.
- [75] K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Journal of the American Chemical Society*, 126 **(2004)** 10657.
- [76] C. S. Brooks, *J. Catal*, 8 **(1967)** 272.
- [77] A. Wollner, F. Lange, H. Schmelz, H. Knozinger, *Appl. Catal. A*, 94 **(1993)** 181.
- [78] Y. Gorlin, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 **(2010)** 13612.

- [79] Y. Gorlin, C. J. Chung, J. D. Benck, D. Nordlund, L. Seits, T. C. Weng, D. Sokaras, B. M. Clemens, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 **(2014)** 4920.
- [80] M. M. Nagafpour, D. J. Sedigh, *Dalton Trans.*, 42 **(2013)** 12173.
- [81] M. M. Najafpour, E. Amini, *Dalton Transactions*, 44 **(2015)** 1039.
- [82] V. Y. Shafirovich, N. K. Khannanov, A. E. Shilov, *J. Inorg. Biochem.*, 15 **(1981)** 113.
- [83] A. Harriman, I. J. Pickering, J. M. Thomas, P. A. Christensen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 84 **(1988)** 2795.
- [84] F. Jiao, H. Frei, *Energy Environ. Sci.*, 3 **(2010)** 1018.
- [85] C. E. Frey, M. Wiechen, P. Kurz, *Dalton Transactions*, 43 **(2014)** 4370.
- [86] M. Kobayashi, S. Shimizu, *Eur. J. Biochem.*, 261 **(1999)** 1.
- [87] T. Grewe, X. Deng, H. Tüysüz, *Chem. Mater.*, 26 **(2014)** 3162.
- [88] B. S. Yeo and A. T. Bell, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 **(2011)** 5587.
- [89] S. Mao, Z. H. Wen, T. Z. Huang, Y. Hou and J. H. Chen, *Energy Environ. Sci.*, 7 **(2014)** 609.
- [90] M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science*, 321 **(2008)** 1072.
- [91] Y. Zhao, B. Sun, X. Huang, H. Liu, D. Su, K. Sun and G. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 3 **(2015)** 5402.
- [92] R. B. N. Baig, R. S. Varma, Magnetic silica-supported ruthenium nanoparticles: An efficient catalyst for transfer hydrogenation of carbonyl compounds, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 1, 805-809, **2013**.
- [93] Y. Gao, S. Jaenicke, G. K. Chuah, *Appl. Catal. A*, 484 **(2014)** 51.
- [94] M. Jahjah, Y. Kihn, E. Teuma, M. Gomez, *J. Mol. Catal. A*, 332 **(2010)** 106.
- [95] K. X. Yao, X. Liu, Z. Li, C. C. Li, H. C. Zeng, Y. Han, *ChemCatChem*, 4 **(2012)** 1938.
- [96] V. Mevellec, A. Roucoux, E. Ramirez, K. Philippot, B. Chaudret, *Adv. Synth. Catal.*, 346 **(2004)** 72.

- [97] G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, J. Dupont, Chem. A Eur. J., 9 (2003) 3263.
- [98] J. Sato, N. Saito, Y. Yamada, K. Maeda, T. Takata, J.N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, Y. Inoue, J. Am. Chem. Soc., 127 (2005) 4150.
- [99] I. E. Marko, P.R. Giles, M. Tsukazaki, I. Chelle-Regnaut, C. J. Urch, S. M. Brown, J. Am. Chem. Soc, 119 (1997) 12661.
- [100] A. Gabrielsson, P. van Leeuwen, W. Kaim, Acidic iridium hydrides: implications for aerobic and Oppenauer oxidation of alcohols, Chem. Commun, 4926-4927, 2006.
- [101] M. R. Patil, A. R. Kapdi, A. V. Kumar, ACS Sustainable Chem. Eng., 6 (2018) 3264.
- [102] B. Elmas, M. Tuncel, G. Yalçın, S. Senel, A. Tuncel, Colloids and Surfaces A, 269 (2005) 125.
- [103] C. Kip, B. Maras, O. Evirgen, A. Tuncel, Colloid and Polymer Science, 292 (2014) 219.
- [104] K. Salimi, D. D. Usta, Ö. Çelikbıçak, A. Pinar, B. Salih, A. Tuncel, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 153 (2017) 280.
- [105] M. T. Gokmen, F. E. Du Prez, Progress in Polymer Science, 37 (2012) 365.
- [106] J. Liu, S. Z. Qiao, H. Liu, J. Chen, A. Orpe, D. Zhao, G. Q. M. Lu, Angewandte Chemie International Edition, 50 (2011) 5947.
- [107] Anonim, <https://merlab.metu.edu.tr/tr/x-isini-difraktometresi> (Erişim Tarihi: **04 Temmuz 2019**)
- [108] E. Nowicka, S. Althahban, T. D. Leah, G. Shaw, D. Morgan, C.J. Kiely, A. Roldan, G. J. Hutchings, Science and Technology of Advanced Materials, 20 (2019) 367.
- [109] C. Gölgelioğlu, A. Bayraktar, B. Çelebi, E. Uğuzdoğan, A. Tuncel, Journal of Chromatography A, 1224 (2012) 4350.
- [110] Ç.Z. Süngü, Ç. Kip, A. Tuncel, Journal of Separation Science, 42 (2019) 1962.

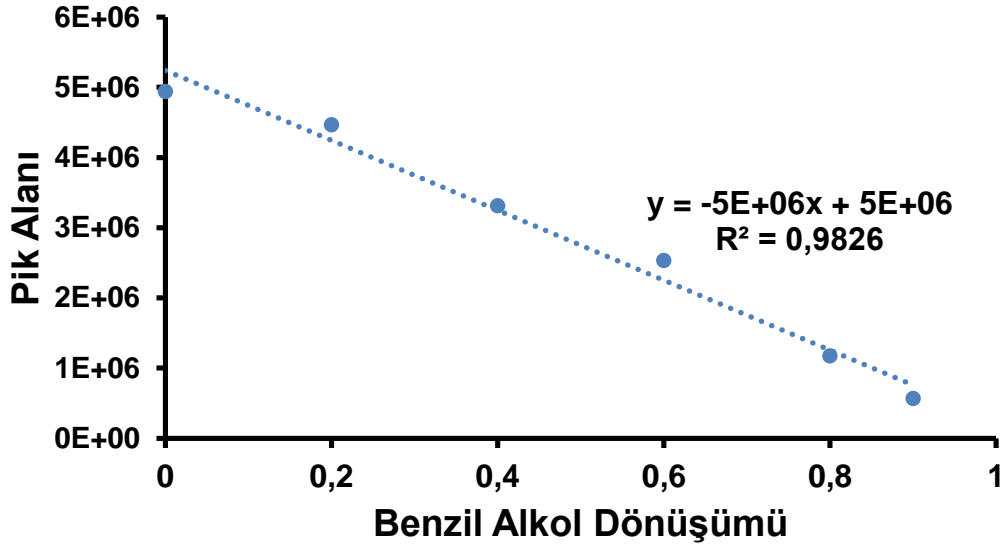
- [111] K.Ö. Hamaloğlu, B. Çelebi, E. Sağ, A. Tuncel, *Microporous and Mesoporous Materials*, 207 **(2015)** 17.
- [112] P. A. P. Nascente, S. S. Maluf, C. R. M. Afonso, R. Landers, A. N. Pinheiro, E. R. Leite, *Applied Surface Science*, 315 **(2014)** 490.
- [113] B. Gobinda, K. Parida, *Applied catalysis*, 413 **(2012)** 245.
- [114] B. Vipin, T. Pompozhi, P. Rajendra, *Applied catalysis*, 381 **(2010)** 8.
- [115] R. Mistri, D. Das, J. Llorca, M. Dominguez, T. K. Mandal, P. Mohanty, B. C. Ray, A. Gayen, *RSC Adv.*, 6 **(2016)** 4469.



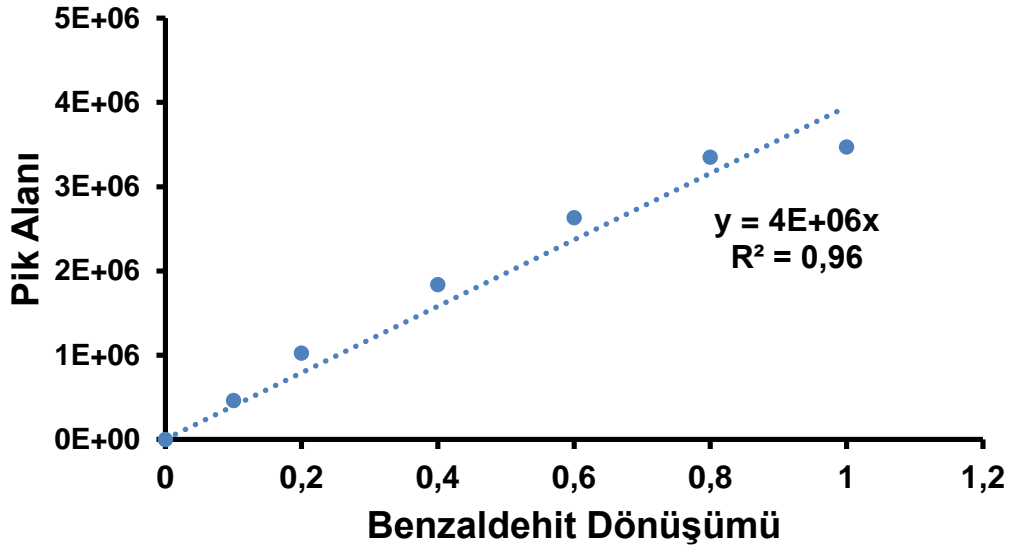


## EKLER

### EK 1 - Benzil Alkol ve Benzaldehite ait Kalibrasyon Grafikleri



Ek Şekil 1. Benzil alkole ait kalibrasyon grafiği



Ek Şekil 2. Benzaldehite ait kalibrasyon grafiği



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 02/10/2019

Tez Başlığı / Konusu: METAL NANOPARTİKÜL FORMUNDA AKTİF MERKEZE SAHİP MONODİSPERS-GÖZENEKLİ OKSİDASYON KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ VE BENZİL ALKOL OKSİDASYONUNDA KULLANIMI


Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 69 sayfalık kısmına ilişkin, 02/10/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 5 'tir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

  
02.10.2019  
Tarih ve İmza

Adı Soyadı: SERAP ULU  
Öğrenci No: N17127080  
Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği  
Programı: Kimya Mühendisliği  
Statüsü:  Y.Lisans  Doktora  Bütünleşik Dr.

**DANIŞMAN ONAYI**

UYGUNDUR.

Prof. Dr. S. Ali TUNCEL

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Serap Ulu  
Doğum yeri : Ankara  
Medeni hali : Bekar  
Elektronik posta adresi : serapu227@gmail.com

### EĞİTİM DURUMU

Lisans : Ankara Üniversitesi/ Mühendislik Fakültesi/ Kimya  
Mühendisliği Bölümü  
Lisans : Anadolu Üniversitesi/ İşletme Fakültesi/ İşletme  
Bölümü  
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü/ Kimya  
Mühendisliği Bölümü

### İş Tecrübesi

07.2014-08.2014 : Aselsan A.Ş. (Stajyer)  
08.2014-09.2014 : Birlik Hazır Beton A.Ş. (Stajyer)

### Deneyim Alanları

Katalizör sentezi ve karakterizasyonu