



**TEK KAPTA EŐ ZAMANLI OLARAK GRAFİTİK
KARBON NİTRÜRE DESTEKLİ PALADYUM
NANOPARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ, AMONYAK
BORANIN DEHİDROJENLENMESİ VE
NİTROARENLERİN HİDROJENASYONU**

Muhammet TURGUT

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Bilim Dalı

Doç. Dr. Önder METİN

2018

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TEK KAPTA EŞ ZAMANLI OLARAK GRAFİTİK KARBON
NİTRÜRE DESTEKLİ PALADYUM NANOPARTİKÜLLERİNİN
SENTEZİ, AMONYAK BORANIN DEHİDROJENLENMESİ VE
NİTROARENLERİN HİDROJENASYONU**

Muhammet TURGUT

**KİMYA ANABİLİM DALI
Anorganik Kimya Bilim Dalı**

**ERZURUM
2018**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

TEK KAPTA EŞ ZAMANLI OLARAK GRAFİTİK KARBON NİTRÜRE
DESTEKLİ PALADYUM NANOPARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ, AMONYAK
BORANIN DEHİDROJENLENMESİ VE NİTROARENLERİNİN
HİDROJENLENMESİ

Doç. Dr. Önder METİN'in danışmanlığında Muhammet TURGUT tarafından hazırlanan bu çalışma 10./08/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fen Fakültesi Kimya Ana Bilim Dalı-Anorganik Kimya Bilim Dalı'nda Yüksek lisans tezi olarak oybirliği / oy çokluğu (...../.....) ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

İmza:

Üye: Doç. Dr. Önder METİN

İmza:

Üye: Dr. Öğrt. Üyesi Bilal NİŞANCI

İmza:

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 29/08/2018 tarih ve 34/14 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü V.

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TEK KAPTA EŞ ZAMANLI OLARAK GRAFİTİK KARBON NİTRÜRE DESTEKLİ PALADYUM NANOPARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ, AMONYAK BORANIN DEHİDROJENLENMESİ VE NİTROARENLERİN HİDROJENASYONU

Muhammet TURGUT

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Anorganik Kimya Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Önder METİN

Bu tez çalışmasında, özgün olarak geliştirdiğimiz tek kapta birbirini takip eden (tandem) amonyak boranın (AB) dehidrojenasyonu ve oda sıcaklığında nitroarenlerin hidrojenasyonu sırasında mezogözenekli grafit karbon nitrür ($\text{mpg-C}_3\text{N}_4/\text{Pd}$) üzerine desteklenen Pd nanopartiküllerinin (NP) yerinde sentezi ile ilgili elde ettiğimiz deneysel bulgular sunulmaktadır. Geliştirilen özgün protokolda, oda sıcaklığında ticari olarak satın alınabilen bir basınç tüpünde birbirini takip eden üç reaksiyon bir arada gerçekleştirildi: (i) $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ üzerinde desteklenmiş Pd NP'lerin in-situ üretiminin AB tarafından $\text{mpg-C}_3\text{N}_4 / \text{Pd}$ (II) nanokompozitlerinin indirgenmesi ile gerçekleştirilmesi, (ii) AB'nin $\text{mpg-C}_3\text{N}_4/\text{Pd}(0)$ katalizli dehidrojenasyonu ve (iii) aromatik nitro gruplarının $\text{mpg-C}_3\text{N}_4/\text{Pd}$ katalizörü üzerinden transfer hidrojenasyon ile indirgenmesi. $\text{mpg-C}_3\text{N}_4/\text{Pd}$ nanokatalizörü eşliğinde tandem AB'nin dehidrojenlenmesi ve hidrojenasyon reaksiyonlarının kapsamı elektron sağlayıcı ve elektron çekici substitüentlere sahip 10 farklı nitroaren bileşiği üzerinde çalışıldı. Test edilen tüm nitroaren bileşikleri 1 veya 2 dakika tepkime sürelerinde ilgili amin türevlerine seçici olarak % 99'a varan verimle dönüştürüldü. Ayrıca, $\text{mpg-C}_3\text{N}_4/\text{Pd}$ nanokatalizörlerinin, geliştirilen tek kap hidrojenasyon protokolü ile büyük büyük ölçekte aminlerin üretimine elverişli olduğu ve verimlerde kayda değer bir kayıp olmadan on kata kadar ölçeklendirilebileceği gösterildi. Ek olarak, $\text{mpg-C}_3\text{N}_4/\text{Pd}$ nanokatalizörü, tek kap hidrojenasyon reaksiyonları sonrası tepkime ortamında izole edildi ve AB'nin hidrolizindeki katalitik performansı detaylı tepkime kinetikleri çalışılarak incelendi. İzole edilmiş $\text{mpg-C}_3\text{N}_4/\text{Pd}$ nanokatalizörleri, AB'nin hidrolizinden hidrojen oluşumunda, $66,3 \text{ dk}^{-1}$ 'lik bir başlangıç çevrim frekansı (TOF) sağlayarak, literatürde benzerlerine kıyasla oldukça yüksek bir katalitik performans gösterdiği ortaya konuldu.

2018, 78 sayfa

Anahtar Kelimeler: Paladyum nanopartikülleri, Mezogözenekli grafitik karbon nitrür, Nanokatalizör, Heterojen katalizör, Amonyak boran, Dehidrojenlenme, Transfer hidrojenasyon, Nitroarenler

ABSTRACT

Master Thesis

THREE-COMPONENT CASCADE REACTION IN A TUBE: IN SITU SYNTHESIS OF Pd NANOPARTICLES SUPPORTED ON MPG-C₃N₄, DEHYDROGENATION OF AMMONIA BORANE AND HYDROGENATION OF NITROARENES

Muhammet TURGUT

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Inorganic Chemistry Division

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Önder METİN

In this thesis, one-pot synthesis of Pd nanoparticles (NP) supported on mesoporous graphitic carbon nitride (mpg-C₃N₄/Pd) during the tandem dehydrogenation of ammonia borane (AB) and hydrogenation of nitroarenes at room temperature was reported. In the presented protocol, a three-step contaminant reaction is carried out in a pressure vessel at room temperature; *(i)* the in-situ generation of Pd NPs supported on mpg-C₃N₄ via the reduction of mpg-C₃N₄/Pd(II) nanocomposite by AB, *(ii)* mpg-C₃N₄/Pd catalyzed dehydrogenation of AB and *(iii)* transfer hydrogenation of the aromatic nitro compound over the mpg-C₃N₄/Pd catalyst. The scope of the mpg-C₃N₄ / Pd catalyzed tandem dehydrogenation of AB and hydrogenation reactions was studied over a wide range of nitroarenes with different substituents (10 samples). All tested aromatic nitro compounds were converted to the corresponding amine derivatives selectively with the yields up to 99% within 1 to 2 minutes. It has also been shown that mpg-C₃N₄/Pd catalyzed one-pot hydrogenation reactions can be scaled up to produce large scale amine derivatives and reused up to ten times without significant loss in the yields. In addition, the mpg-C₃N₄ /Pd nanocatalysts were isolated after the hydrogenation reactions and were tested in the hydrolysis of AB by studying their detailed reaction kinetics. Isolated mpg-C₃N₄/Pd nanocatalysts showed very high catalytic performance in hydrogen formation from hydrolysis of AB by providing an initial turnover frequency (TOF) of 66.3 min⁻¹, which is much better performance than the ones reported in the literature.

2018, 78 pages

Keywords: Palladium nanoparticles, mesoporous graphitic carbon nitride, nanocatalyst, heterogeneous catalyst, ammonia borane, dehydrogenation, transfer hydrogenation, nitroarenes

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak yapmış olduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiştir. Bilim Akademisi'ne Genç Bilim İnsanları Ödül Programı (BAGEP) kapsamında sağlamış olduğu finansal destekten ötürü teşekkür ederiz.

Bu tezin gerçekleştirilmesinde çalışmalarımın başından sonuna kadar her anında yanımda olan, bilgi birikimi ve deneyimleriyle beni yönlendiren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Önder METİN'e katkılarından ve desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca bu tez çalışmasının Organik Kimya kısmında destek veren Dr. Öğrt. Üyesi Bilal NİŞANCI'ya Sayın Uzm. Ufuk ATMACA, Emrah POLAT, Rüstem EBİRİ ve Mustafa BAHADIR'a teşekkür ederim.

Metin Araştırma Grubu üyelerine ve Fen Fakültesi Kimya Bölümü hocalarıma teşekkür ederim.

Arkadaşlarım Sevda ÇAKIR, Musa DEMİR ve H.Çağrı KOYUNOĞLU'na teşekkür ederim.

Beni her zaman destekleyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Muhammet TURGUT

Ağustos, 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Aminler.....	3
1.1.1. Aromatik aminler	4
1.1.2. Aminlerin sentez yöntemleri	5
1.1.2.a. Aminlerin alkilleme ile sentezi.....	5
1.1.2.b. Gabriel sentezi.....	6
1.1.2.c. Hofmann amin sentezi	6
1.1.2.d. Buchwald-Hartwig ile aminlerin sentezi	7
1.1.3. Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi	7
1.1.4. Aromatik nitro/nitril bileşiklerinin klasik hidrojenasyonu.....	8
1.1.5. Aromatik nitro/nitril gruplarının transfer hidrojenasyonu.....	9
1.2. Enerji Taşıyıcı Olarak Hidrojen ve Özellikleri	10
1.2.1. Hidrojen üretim yöntemleri	11
1.2.1.a. Gazlaştırma yöntemi.....	11
1.2.1.b. Kömürün Gazlaştırılması	11
1.2.1.c. Kvaerner yöntemi	12
1.2.1.d. Sıcaklığın otomatik denetlendiği reformasyon.....	12
1.2.1.e. Doğalgazın buhar reformasyonu	13
1.2.1.f. Biokütleden hidrojen üretimi	13
1.2.1.g. Elektroliz ile hidrojen eldesi.....	13
1.2.1.h. Suyun termal bozulması	14
1.2.1.i. Termokimyasal döngü(çevrim).....	14
1.2.1.j. Fotoliz.....	15

1.2.2. Hidrojen ekonomisi	15
1.2.3. Hidrojen depolama	16
1.2.3.a. Kimyasal hidrojen depolama	17
1.3. Katalizör	20
1.3.1. Homojen katalizörler	22
1.3.2. Heterojen katalizörler	23
1.4. Katalizör Olarak Geçiş Metal Nanopartikülleri	24
1.4.1. Geçiş metal nanopartiküllerinin sentezi	26
1.4.1.a. Termoliz ile metal nanopartikül sentezi	28
1.4.1.b. Radyoliz ve fotoliz ile geçiş metal nanopartikül sentezi	29
1.4.1.c. Elektrokimyasal yöntemle geçiş metal nanopartiküllerinin sentezi	29
1.4.2. Metal nanopartiküllerin kararlılaştırılması	29
1.4.2.a. Sterik kararlılaştırma	30
1.4.2.b. Elektrostatik Kararlılaştırma	31
1.4.2.c. In-Situ nanopartikül sentezi	32
1.5.1. Grafenin özellikleri ve kullanım alanları	34
1.6. Grafitik Karbon Nitrür	35
1.6.1. Mott-schottky etkisi	37
1.7. Nanopartiküllerin Karakterizasyonu	38
2. KAYNAK ÖZETLERİ	40
3. MATERYAL ve YÖNTEM	49
3.1. Kimyasallar	49
3.2. Cihazlar	49
3.3. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi	49
3.3.1. Grafitin ön oksidasyonu	50
3.3.2. Grafit oksit sentezi	50
3.3.3. İndirgenmiş grafen oksit sentezi	50
3.4. mpg-C ₃ N ₄ Sentezi	51
3.5. Pd@mpg-C ₃ N ₄ Katalizörünün İn Situ Olarak Sentezi	52
3.5.1. Pd@mpg-C ₃ N ₄ 'ün AB hidrolizinde katalizör olarak kullanımı	53
3.5.2. Transfer hidrojenasyon metodu ile nitroaren bileşiklerinin indirgenmesi	54
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	56

4.1. Pd Nanopartiküllerinin Sentezi ve Tanımlanması.....	56
4.1.1. mpg-C ₃ N ₄ /Pd katalizörlüğünde nitroarenlerin transfer hidrojenasyonu ile indirgenmesi.....	60
4.1.2. mpg-C ₃ N ₄ /Pd katalizliğinde biribirini izleyen ab'nin dehidrojenasyonu ve nitroarenlerin hidrojenasyonu	61
4.1.3. mpg-C ₃ N ₄ @Pd katalizliğinde AB hidrolizinin kinetik çalışmaları.....	65
5. SONUÇLAR.....	71
KAYNAKLAR	72
EKLER.....	78
EK 1.....	78
ÖZGEÇMİŞ	79

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

[Q]	Katalizörün mol sayısı
AB	Amonyak Boran
BET	Yüzey alanı teorisi (Brunauer-Emmet-Teller)
CDCl ₃	Kloroform-d
CH ₃ COOH	Asetik asit
DMF	N;N Dimetilformamid
E _a	Aktivasyon Enerjisi
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskopi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
IR	Kızılötesi
K	Kelvin
K ₂ PdCl ₄	Potasyum tetrakloropaladyum (II)
K _{gözlenen}	Gözlenen Hız Sabiti
mpg-C ₃ N ₄	Mezogözenekli Grafitik Karbon Nitrür
nm	Nanometre
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NP	Nanopartikül
Pd	Paladyum
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TOF	Çevrim Frekansı
UV-V _{1s}	Ultra Viole Görünür Bölge
XPS	X ışınları fotoelektron spektroskopisi
XRD	X ışınları kırınımı spektroskopisi
θ	X ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Azot (N) atomu sp^3 hibriti yapar. C-N-C bağ açısı yaklaşık olarak 108° dir. Bağ uzunluğu ise $1,47 \text{ \AA}$ (Angstrom)'dur.....	3
Şekil 1.2. Formülleriyle birlikte bazı aromatik aminler	5
Şekil 1.3. Gabriel sentez reaksiyonu.....	6
Şekil 1.4. Hofmann eliminasyonu tepkimesi	7
Şekil 1.5. Buchwald-Hartwig kenetlenme tepkimesi.....	7
Şekil 1.6. Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenme tepkimesi.....	8
Şekil 1.7. Aromatik nitro/nitril gruplarının hidrojenasyon reaksiyonları	9
Şekil 1.8. Hidrojen kaynağı olarak formik asit	10
Şekil 1.9. Hacimce ve kütlece içerdikleri hidrojen miktarına göre kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin grafik olarak gösterimi.....	18
Şekil 1.10. AB'nin yapısı.....	19
Şekil 1.11. Katalizörlü ve katalizörsüz gerçekleşen bir tepkimenin aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması	21
Şekil 1.12. Katalizörlerin Sınıflandırılması	22
Şekil 1.13. Yüzeydeki atom yüzdesi ile tanecik büyüklüğü arasındaki ilişkiyi gösteren grafik.....	26
Şekil 1.14. Nanopartiküllerin sentez yöntemleri	27
Şekil 1.15. Kimyasal yöntemle indirgenme metodu.....	28
Şekil 1.16. Nanopartiküllerinin sterik bir şekilde kararlılaştırılması.....	30
Şekil 1.17. Metal nanopartiküllerinin elektrostatik kararlılaştırılması	31
Şekil 1.18. in-situ olarak sentezlenen mpg- C_3N_4 /Pd katalizörlüğünde gerçekleştirilen nitrobenzen'in aniline dönüşümünün şematik gösterimi	32
Şekil 1.19. Grafenin yapısının temsili görüntüsü	33
Şekil 1.20. Grafen'in bal peteği görüntüsü	34
Şekil 1.21. g- C_3N_4 'ün yapısı.....	36
Şekil 1.22. g- C_3N_4 'te yük aktarımının şematik sunumu	37
Şekil 1.23. Metal nanopartiküllerin karakterizasyonunda sıklıkla kullanılan metotlar ..	39

Şekil 2.1. A–C. Farklı büyütme ölçeklerindeki 10w%Pd@mpg-C ₃ N ₄ (r = 2.5) TEM resimleri ve D. Pd partiküllerinin boyut dağılımı.....	42
Şekil 2.2. A. g-C ₃ N ₄ 'nin katmanlı bir yapısı ile morfolojisini gösteren TEM görüntüsü, B. Paladyum parçacık boyutunun TEM görüntüsü ve C. Pd (0)-gCN kompozit malzemenin büyütülmüş boyutta alınmış TEM görüntüsü.....	43
Şekil 2.3. A. Pd (0)-gCN katalitik sisteminin geri dönüştürülebilirlik çalışmasından alınan histogram, B. Altıncı devrenin sonunda kullanılan katalizörün TEM görüntüsü C. Bir katalizör olarak Pd (0)-gCN varlığında nitrobenzenin indirgenmesi ve dört saat boyunca 70°C'de indirgeyici madde olarak hidrazinin kinetik çalışması.....	44
Şekil 2.4. A. TEM görüntüsü B. HRTEM görüntüsü	45
Şekil 2.5. a-b. FEG-SEM görüntüsü c-d. Pd NPs. TEM görüntüsü	46
Şekil 2.6. Pd NP'ler için tekrarlanabilirlik çalışması	46
Şekil 2.7. a-b. AuNP-MWCNT hibrid materyalinin TEM resimleri c. çökelen AuNPs'in boyut dağılımı	48
Şekil 3.1. mpg-C ₃ N ₄ sentezinin akış diyagramı.....	52
Şekil 3.2. AB hidrolizinde açığa çıkan hidrojen gazını ölçen sistem	54
Şekil 3.3. Tek kaptaki eş zamanlı olarak gerçekleşen reaksiyonların şematik gösterimi ..	55
Şekil 4.1. Farklı büyütme ölçeklerinde alınan mpg-C ₃ N ₄ /Pd nanokatalizörüne ait TEM görüntüleri	56
Şekil 4.2. Paladyum nanopartiküllerinin XRD deseni.....	57
Şekil 4.3. mpg-C ₃ N ₄ /Pd katalizörünün A. genel tarama B. Pd 3d çekirdek seviyesi için kısmi tarama XPS spektrumları	57
Şekil 4.4. mpg-C ₃ N ₄ /Pd katalizörünün N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	58
Şekil 4.5. Barrett-Joyner-Halenda (BJH) desorpsiyonu kümülatif gözenek hacmi ve gözenek genişliği.....	59
Şekil 4.6. AB'nin mpg-C ₃ N ₄ / Pd katalizli tandem dehidrojenasyonunun ve nitrobenzen üzerinden hidrojenasyon reaksiyonu.....	60
Şekil 4.9. A. in situ mpg-C ₃ N ₄ /Pd nanokatalizörünün p-nitrotoluen üzerinde gerçekleştirilen birbirinin takip eden AB'nin dehidrojenlenmesi ve transfer hidrojenlenme tepkimesinde 10 katalitik çevrim performansı	

B. 10 çevrim sonunda sonrası in situ mpg-C ₃ N ₄ /Pd nanokatalizörünün TEM görüntüsü	64
Şekil 4.10. Farklı destek malzemelerine in-situ olarak desteklenen Pd nanopartikülünün oda sıcaklığında (25,0 ± 0,5°C) 1 mmol sulu AB çözeltisinin hidrolizi sonrası açığa çıkan hidrojenin zamana karşı grafiği ..	65
Şekil 4.11. Farklı ışık kaynakları kullanılarak in situ olarak sentezlenen mpg-C ₃ N ₄ /Pd katalizör varlığıyla oda sıcaklığında (25,0±0,5°C) sulu AB çözeltisinin hidrolizi sonrası açığa çıkan hidrojenin zamana karşı grafiği	66
Şekil 4.12. A. 0,15 mM, 0,30 mM, 0,45 mM ve 0.60 mM Pd ile 25,0 ± 0,5°C’de katalizlenen 1 mmol AB’nin hidrolizi sonrası açığa çıkan hidrojenin zamana karşı grafiği, B. Her bir Pd derişimi için hesaplanan hıza karşı her bir Pd derişiminin logaritmik eğrisi	67
Şekil 4.13. A. Pd derişiminin 0,60 mM’de sabit tutularak oda sıcaklığında 50-100mM arasında değişen AB’nin hidrolizi sonrası açığa çıkan hidrojenin zamana karşı grafiği B. Farklı AB derişimi için hesaplanan ln(hız)’a karşı ln[AB] grafiği	68
Şekil 4.14. A. Pd ve AB derişimlerinin 0.60 mM ve 100 mM’de sabit tutularak AB’nin farklı sıcaklıklarda ki hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojenin zamana karşı grafiği B. ln k’ye karşı 1/T grafiği	69
Şekil 4.15. Oda sıcaklığında AB'nin (100 mM) hidrolitik dehidrojenasyonunda 0,6 mM mpg-C ₃ N ₄ / Pd katalizörü kullanılarak beş tekrar kullanılabilirlik testi	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması.....	24
Çizelge 4.1. In situ oluşturulan mpg-C ₃ N ₄ /Pd katalizörlüğünde birbirini takip eden AB'nin dehidrojenlenmesi ve hidrojenlenme tepkimelerinin nitrobenzen üzerinde optimizasyonu	60
Çizelge 4.2. mpg-C ₃ N ₄ /Pd katalizörlüğünde ve AB eşliğinde gerçekleşen Ar-NO ₂ bileşiklerinin transfer hidrojenasyonu ile indirgenmesi	63

1. GİRİŞ

Anilin ve türevleri, boyalar, reçineler, tekstil endüstrisi, korozyon inhibisyonu, farmasötik ve biyomedikal kimyada kullanılan kimyasalların önemli bir sınıfıdır. Bu nedenle, çevresel ve yeşil kimya prensipleri altında atom-etkin bir yol ile anilin türevlerinin sentezi hala bilim adamları tarafından büyük ilgi çekmektedir. Anilin türevlerinin sentezi için en yaygın kullanılan metotlardan birisi nitroarenlerin indirgenmesidir.

Araştırmacılar indirgeyici bileşiklerin varlığında yan ürün oluşumundaki artış ve klasik hidrojenasyon sisteminde yüksek hidrojen basıncı ve sıcaklığa duyulan bu dönüşümler için yeni yöntemler geliştirmeyi hedeflemektedir. Bu bağlamda, hidrojen kaynağı olarak toksik olmayan hidrojen taşıyıcı molekülü kullanan ve yeşil kimya kuralları ile uyum içinde olan transfer hidrojenasyon protokolünün en umut verici yol olduğu ortaya çıkmaktadır.

Son zamanlarda, yüksek hacim/gravimetrik hidrojen yoğunluğuna ve suda yüksek çözünürlüğe sahip amonyak boran kompleksinin (AB), transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında oldukça etkili bir katı hidrojen kaynağı olduğu ifade edilmektedir. AB'de depolanan hidrojen, solvoliz yolları (hidroliz veya metanoliz) ile üretilebilmekte ve üretilen hidrojen gazı, bir tandem reaksiyonu yoluyla doymamış organik gruplara aktarılmaktadır. Her iki reaksiyonu eş zamanlı olarak kolaylaştırmak için uygun bir katalizöre ihtiyaç vardır. Bu bağlamda, paladyum (Pd) bazlı nanokatalizörlerin, AB'nin tandem dehidrojenasyonunu ve çeşitli nitroarenlerin seçici hidrojenasyonunu kolaylaştırmak için yüksek derecede verimli olduğu gerçekleştirilen ön çalışmalar sonucunda belirlenmiştir.

Geliştirilecek bir katalitik tepkime protokolünü daha kolay uygulanabilir, çevreci ve sentez basamağı bakımından ekonomi sağlamak adına, kullanılacak olan nanokatalizörü katalitik tepkime ortamında uygun yüksek yüzey alanlı bir destek malzemesinin

varlığında sentezlemek avantajlı olacaktır. Diğer taraftan tepkime ortamında sentezlenen katalizörü eş-zamanlı olarak ortamda hali hazırda var olan substratları ilgili ürünlere dönüştürmede kullanmak tek kapta in-situ sentezi ifade etmektedir. Böyle bir tek-kap stratejisini gerçekleştirmek için, sulu ortamda yüksek oranda dağılmış ve yerinde üretilen metal (0) NP'leri stabilize edebilen uygun bir yüksek yüzey alanı destek malzemesi gereklidir.

Bu bağlamda, son zamanlarda, büyük oranda C ve N atomlarından meydana gelen, görünür ışıktaki aktifleşebilen iki boyutlu bir polimerik yarı iletken malzeme olan mezo-gözenekli grafit karbon nitrür (mpg-C₃N₄), sahip olduğu özel yapısı ve yüksek yüzey alanı sayesinde (200-400 m²/g) metal NP'lerin kararlılaştırılması için uygun bir destek malzemesi olarak ortaya çıkmıştır. Tüm bu avantajlı özelliklerin yanı sıra, mpg-C₃N₄, karbon bazlı destek malzemelerine kıyasla üzerine desteklenen metal(0) NP'ler ile arasındaki çalışma fonksiyonu farkını olumlu yönde etkileyen Mott-Schottky etkisinden dolayı görünür ışık altında metal(0) NP'lerin katalitik aktivitesini artırmasıdır.

Bu kapsamda, nitroarenlerin aniline indirgenmesi için verimli, seçici ve çevre dostu bir protokol geliştirmeye yönelik araştırma çalışmalarımız sonucunda, tek-kapta AB'nin tandem dehidrojenasyonu ve oda sıcaklığında nitroarenlerin hidrojenasyonu sırasında mpg-C₃N₄ üzerinde desteklenen Pd nanopartiküllerinin (mpg-C₃N₄/Pd) eş zamanlı sentezi gerçekleştirildi.

Yapılan çalışmada, ticari olarak temin edilebilen bir basınç tüpünde üç bileşenli bir kademeli tepkime meydana gelmektedir. Bunlar;

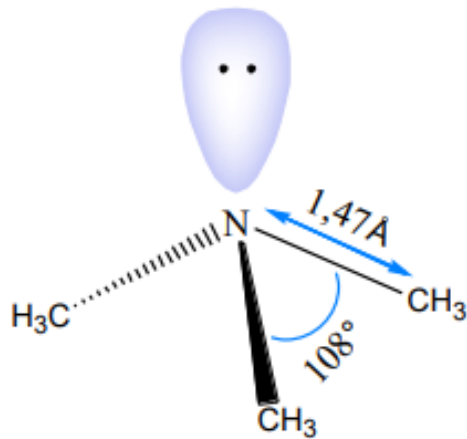
- i) mpg- C₃N₄ üzerinde desteklenmiş Pd NP'lerin in-situ sentezinin AB'nin dehidrojenlenmesi sırasında önceden hazırlanan mpg-C₃N₄/Pd(II) nanokompozitlerinin indirgenmesi ile gerçekleştirilmesi,
- ii) AB'nin eş zamanlı sentezlenmiş mpg-C₃N₄/Pd(0) nanokatalizörü varlığında dehidrojenlenmesi yolu ile hidrojen üretimi,

iii) Üretilen hidrojen gazının, mpg-C₃N₄/Pd(0) katalizörü aracılığıyla nitro gruplarına aktarılması ile ilgili amin bileşiklerinin sentezi

Aynı zamanda sunulan bu tez çalışması AB'nin izole edilmiş mpg-C₃N₄/Pd(0)nanokatalizörü eşliğinde hidrolitik dehidrojenasyonu üzerine kapsamlı bir kinetik çalışmayı da içermektedir. Bu çalışma ile ilk kez, tek kapta AB'nin tandem dehidrojenasyonu ve nitroarenlerin hidrojenasyonu sırasında mpg-C₃N₄ /Pd(0) katalizörünün sentezi ve hidrojenasyon tepkimleri ile AB'nin dehidrojenlenmesinde ayrı ayrı katalitik performansının incelenmesi sunulmaktadır.

1.1. Aminler

Aminler, amonyağın bir çeşit organik türevleridir. Birincil (primer), ikincil (sekonder) veya üçüncül (tersiyer) amin olarak sınıflandırılır. Bu sınıflandırma yapılırken azot atomuna bağlı alkil gruplarının sayısı dikkate alınır (Solomons and Frylhe2002). Aminlerin kaynama noktaları alkollere göre düşüktür. Birincil ve ikincil aminlerin suyla ve birbirleriyle tepkimesi sonucu güçlü bir hidrojen bağı meydana gelir. Üçüncül aminler ise birbirleriyle hidrojen bağı oluşturamazlar. Bu sebepten dolayı üçüncül (tersiyer) aminlerin kaynama noktası primer ve sekonder aminlere göre daha düşüktür (Wolfson *et al.* 2009)



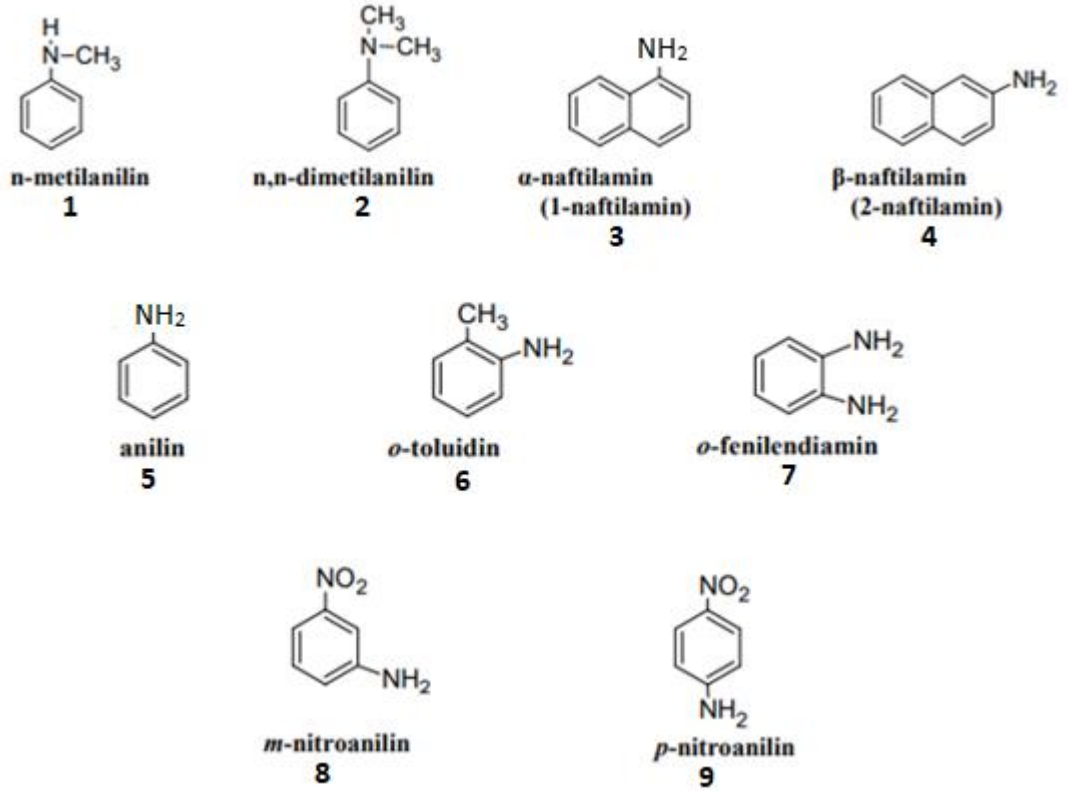
Şekil 1.1. Azot (N) atomu sp³ hibriti yapar. C-N-C bağı açısı yaklaşık olarak 108°'dir. Bağ uzunluğu ise 1,47 Å (Angstrom)'dur.

Aminler, organik reaksiyonların çıkış maddesi olarak veya ara ürün olarak kullanılan önemli bileşiklerdir. Aromatik ve alifatik aminler; boya, ilaç, plastik, reçine, gaz arıtımı vb. gibi bir çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Aminler ayrıca amino asitler, alkolidler gibi bir çok önemli biyolojik temel bileşenlerdendir. Bu nedenle sentezleri için çok sayıda yöntem geliştirilmiştir. Bu sentez yöntemleri arasında en çok nitro, karboksamit, siyano ve bunların türevlerini içeren fonksiyonel grupların indirgemeleri üzerinedir. Başka bir yöntem ise primer, sekonder aminlerin veya amonyağın alkillenmesidir. Bu reaksiyonlarda reaktif olarak sülfonatlar ve alkil halojenürler kullanılır. Bir başka yöntem ise aminasyon veya indirgen alkilasyon yöntemidir. Aldehit ve ketonların indirgen reaktif kullanımında amonyak, primer amin, sekonder amin ile tepkimesi sonrası sırasıyla primer amin sekonder amin ve tersiyer amin oluşmaktadır. Daha etkin ve daha basit olan bu yöntem son yıllarda daha çok tercih edilmektedir (Özkaner 2010).

1.1.1. Aromatik aminler

Kuvvetli bir baz özelliğine sahip olan aromatik aminler, amino grubunun (NH_2) aromatik bir halkaya bağlı olduğu bileşikler olarak adlandırılır. Elektron verici bir özelliğe sahip olan amino grupları aromatik halkaya bağlanması durumunda yapının reaktivitesi artar (Downing *et al.* 1997). Aromatik aminler iki farklı yolla sentezlenir. Nitro/nitril bileşiklerinin alkaliler, alkol ve sodyum ile indirgenmesi ve halojenin yapısına göre orto, para yerlerinde nitro grupları bulunduran aril halojenürlerin ammonilizidir (Ata 2004). Kimya endüstrisinde kullanılan en yaygın aromatik amin bileşiği anilin'dir.

Aromatik aminlere para pozisyonundan elektron çekici bir grubun bağlanması durumunda aromatik aldehitlerle reaksiyonun hızı azalır. Bu durum aromatik aldehitlerle olursa reaksiyonun hızı artar (Özbülbül 2006). Baz özelliğine sahip olan aromatik aminlerin tuz oluşturmaları, elde edilmeleri gibi bir çok reaksiyonlar bakımından alifatik aminlerle benzerlik gösterir. Aşağıda bazı önemli aromatik aminler formülleriyle birlikte verilmiştir.

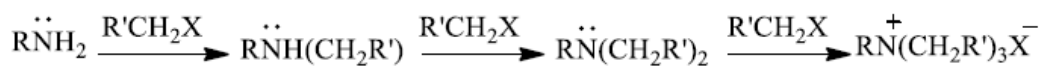
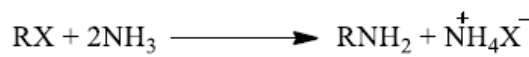


Şekil 1.2. Formülleriyle birlikte bazı aromatik aminler (Anonim 2011)

1.1.2. Aminlerin sentez yöntemleri

1.1.2. a. Aminlerin alkilleme ile sentezi

Alkil halojenürler ile amonyak (NH_3) tepkimesi sonrası ortamda alkimonyum adı verilen tuzlar meydana gelir. Daha sonra bu tuz bir baz ile reaksiyon sonucu aminler oluşur (Tepkime 1).

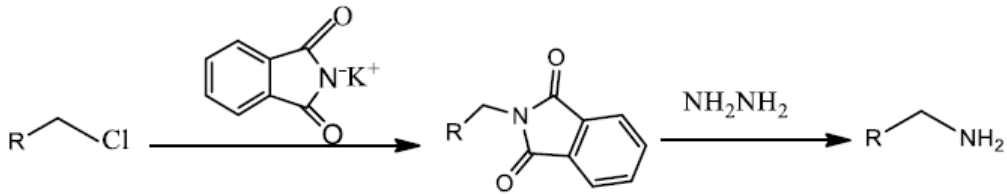


(1)

Amonyanın metil bromür ile alkilenmesi sonrası metilamonyum bromür oluşur. Oluşan bu ürün ortamda bulunan amonyağa bir proton vererek az bir miktarda metilamin oluşturur. Bu yapıya bir alkil grubu bağlandığı zaman dimetilamonyum tuzu meydana gelir. Ve daha sonra oluşan bu tuz ortamda bulunan azota proton vererek dimetilamin sentezlenmiş olur. Oluşan bu iki üründe (metilamin, dimetilamin) nükleofildir (Downing *et al.* 1997).

1.1.2. b. Gabriel sentezi

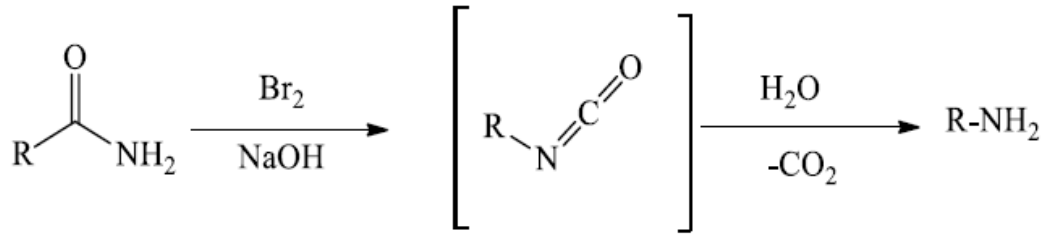
Bu yöntemde alkil halojenürler potasyum ftalimit ile tepkimeye sokularak N-alkil ftalimit ara ürünü oluşur. Sonrasında oluşan bu ürün hidroliz edilerek amin sentezi gerçekleşir (Gibson and Bradshaw 1967). Şekil 1.3.'de gerçekleşen reaksiyon verilmektedir.



Şekil 1.3. Gabriel sentez reaksiyonu (Gibson and Bradshaw 1967)

1.1.2.c. Hofmann amin sentezi

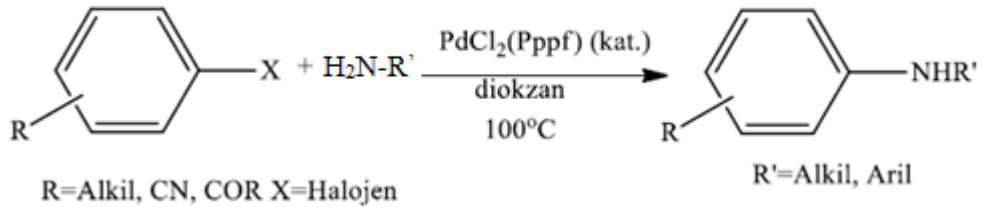
Primer aminlerin hazırlanması için geçerli olan bu yöntemde kuvvetli bir bazın proton koparması sonucu ara ürün olan alken oluşur. Kuvvetli bir bazla amonyum tuzlarının tepkimesi sonucu aminler meydana gelir (Hofmann and Wilhelm 1851). Şekil 1.4'te gerçekleşen reaksiyon verilmektedir.



Şekil 1.4. Hofmann eliminasyonu tepkimesi (Hofmann and Wilhelm 1851)

1.1.2.d. Buchwald-Hartwig ile aminlerin sentezi

Son yıllarda üzerinde çokça çalışılan bu yöntemde, paladyum ihtiva eden katalizörün hem maliyeti yüksektir hemde hazırlanması oldukça zordur. Hassas bir ligand kullanılacak olması bu metodun bir diğer dezavantajını göstermektedir. (Buchwald *et al.* 2006; Çiçek, 2010). Buchwald-Hartwig çapraz kenetlenmesi molekül ve moleküller arası olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşmektedir (Wolfe *et al.* 1998). (Şekil 1.5)



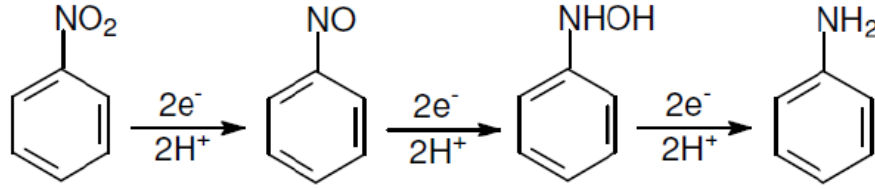
Şekil 1.5. Buchwald-Hartwig kenetlenme tepkimesi (Wolfe *et al.* 1998)

1.1.3. Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi

Suda ki çözünürlükleri az olan aromatik nitro bileşikleri genellikle açık sarı renktedirler. Mol kütlesi büyük olan aromatik nitro bileşikleri katı halde bulunurken mol kütlesi küçük olanlar sıvı halde bulunurlar (Gündoğan, 2012). Nitro bağlı grubun negatif yüklü oksijeni proton bağlayabileceği için susuz güçlü asit içerisinde çözünebilirler. Bu bileşiklerin komşu karbonunda proton bulunmadığı için asidik bir durum yoktur. Son yıllarda indirgeme yöntemi olarak en çok aminin sentezi yapılır ve genellikle aromatik aminler için kullanılır. Nitro fonksiyonel grubuna sahip bileşiklerin indirgenmesi asidik

ortamda gerçekleşir bazik bir ortam kullanıldığı zaman ise düşük bir oranda indirgeme meydana gelir. Gerçekleşen bu tepkime ekzotermik bir tepkime olduğu için dikkatli bir şekilde yapılmalıdır (Korkmaz 2015).

Organik sentez açısından önemli olan aromatik nitro bileşiklerinin indirgemesinde nitrozo, hidroksilamin ve amin bileşiğine dönüşür. Sonrasında oluşan bu ürünler birleşerek azoksi, hidrazo ve azo bileşiklerini oluştururlar (Güngör 2008). Şekil 1.6.'da bileşiklerin indirgenmesi ve oluşan yapılar verilmektedir.



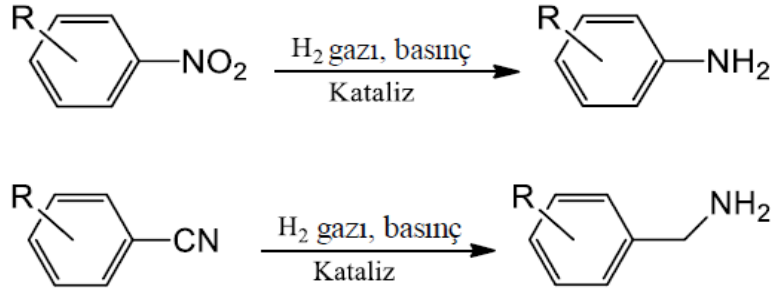
Şekil 1.6. Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenme tepkimesi (Güngör 2008)

1.1.4. Aromatik nitro/nitril bileşiklerinin klasik hidrojenasyonu

Organik bileşiklerde bulunan doymamış bir kimyasal bağa hidrojenin katılması durumuna hidrojenasyon denir. Bu reaksiyonun amacı hem organik bileşikleri hidrojenle doyurmak hemde yeni bileşikler elde etmektedir. Organik bir bileşiği hidrojenle doyurduğumuz zaman hidrojen bağlandığı atomun oksidasyon seviyesine düşer bu nedenle hidrojenasyon işlemi bir indirgeme yöntemi olarak tanımlanabilir. Hidrojenasyon tepkimelerinin gerçekleşmesi oldukça zordur fakat ortamda uygun bir katalizörün bulunması bu tepkimeleri kolaylaştırmaktadır. (Korkmaz 2015).

Yüksek basınca dayanıklı reaktörlerde gerçekleşen bu yöntem ucuz ve çevre dostu olduğu için son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Hidrojenasyon tepkimesi katalizörün yüzeyinde gerçekleşmektedir ve genellikle katalizör olarak platin veya paladyum kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemle hassas olan fonksiyonel grupların (siyano, karbonil) indirgenmesi oldukça zor olur. Çünkü bu fonksiyonel grupların

indirgenmesi diğer nitro grupların indirgenmesine göre oldukça hızlı gerçekleşir (Khan *et al.* 2003). Şekil 1.7’de aromatik nitro/nitril gruplarının hidrojenasyon reaksiyonları verilmektedir.



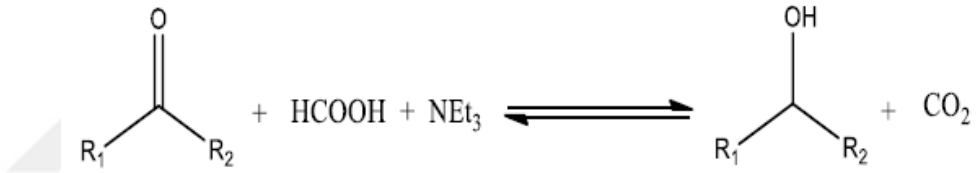
Şekil 1.7. Aromatik nitro/nitril gruplarının hidrojenasyon reaksiyonları (Khan *et al.* 2003)

1.1.5. Aromatik nitro/nitril gruplarının transfer hidrojenasyonu

Reaktör içerisinde gerçekleşen hidrojenasyon tepkimesi sıcaklıkta ve düşük basınçta gerçekleşir. Bu tepkime için ürünün derişimi, bileşimi, sıcaklığı ve hatta en önemlisi olan katalizörün türü oldukça önemlidir. Verimin yüksek olması için katalizör seçimi en önemli kriterdir (Gladiali and Mestroni 2004).

Son zamanlarda transfer hidrojenasyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Reaksiyon ortamında hidrojen üretimi gerçekleşir ve sonrasında istenilen ürünün indirgemesi için kullanılır. Hidrazin hidrat, formik asit, izopropanol ve gliserol şimdiye kadar kullanılan önemli hidrojen kaynaklarıdır. Fakat bu hidrojen kaynakları tepkime sırasında indirgemek istenilen grubun (nitro grubu) taşıdığı diğer doymamış molekülleri de indirgediği için seçicilikleri oldukça düşüktür. Son yıllarda yapılan çalışmalara bakıldığında heterojen katalizörler varlığında nitroarenlerin alkoller içerisinde ki tepkimesi ile ilgili aminlere seçici olarak indirgendiği belirlenmiştir (Yadav *et al.* 2012).

Düşük bir maliyete sahip ve çevre dostu olan 2-propanol, hidrojen kaynağı olarak da kullanılmaktadır. Bu çözelti uygun bir sıcaklıkta tepkimeye sokulduğu zaman tepkime yüksek bir verimle sonuçlanır (Yiğit *et al.* 2006). Çözeltinin (2-propanol) ve oluşacak olan ürün alkol olduğu için bu tepkimeler geri dönüşümlüdür. Geri dönüşümlü olan bu tepkimeler dezavantaj sağlar (Venkatachalam and Ramesh 2005). Formik asit-trietilamin karışımı da bir hidrojen kaynağı olarak kullanılabilir (Şekil 1.8). 5:2 oranında ki Formik asit-trietilamin karışımının dehidrojenasyonu sonucu ortamda CO₂ oluşur ve gerçekleşen bu tepkime geri dönüşümsüz olduğu için 2-propanolle kıyaslandığında daha uygun olduğu belirlenmiştir. Fakat bu çözeltinin kullanılması beraberinde birkaç sorunu da getirir. Çünkü formik asit tepkime sırasında bazı komplekslerin katalitik olarak aktivitelerini kaybetmelerine neden olur (Ok 2013).



Şekil 1.8. Hidrojen kaynağı olarak formik asit (Ok 2013)

1.2. Enerji Taşıyıcı Olarak Hidrojen ve Özellikleri

Hidrojen periyodik cetvelin ilk elementi, elementlerin en basiti ve en hafifidir. Oda sıcaklığında renksiz, kokusuz bir gazdır. Evrenin hemen hemen %90'nını hidrojen atomları oluşturur. Hidrojen atomu tek protonlu bir çekirdekle ve bunun çevresinde dolanan bir elektrondan oluşur. Atom ağırlığı 1,00794 g/mol olan hidrojen gazı hafif hava balonları taşımacılığı için kullanılmıştı ancak yangın riskinin yüksek olması nedeniyle çok tehlikeliydi. Hidrojen, yanma sonrası atık ürün olarak sadece su oluşturduğundan dolayı, bir hidrojen ekonomisinin gelişme olasılığı mümkündür. Hidrojen elementi çevre dostudur ve zararlı emisyon oluşturmaz ayrıca ısıl yanma verimi oldukça yüksektir. Yoğunluğu havadan 14,4 kez daha hafif olan hidrojen elementi yenilenebilir ve depolanabilir bir özelliğe sahiptir (Johnston *et al.* 2005).

Oda sıcaklığında gaz olarak bulunan hidrojen elementi ancak $-252,77^{\circ}\text{C}$ de sıvı haldedir. Hidrojen, ısıl değerleriyle bilinen tüm yakıtlara kıyasla en yüksek enerjiye sahip olan bir elementtir. Enerji taşıyıcısı olarak kullanılan hidrojen birçok yoldan elde edilebilir.

1.2.1. Hidrojen üretim yöntemleri

1.2.1.a. Gazlaştırma yöntemi

Katı enerji kaynaklarının gazlaştırılması oldukça yüksek sıcaklıklarda (800°C - 2000°C) ve 40 bar basınç altında gerçekleşir. Gerçekleşen bu dönüşüm sırasında ortamda su buharının yanında CO_2 de açığa çıkar. Karbonun gazlaştırılması, basınç altında katı yakıt gazlaştırılması, kömür tozunun gazlaştırılması, yüksek sıcaklıkta linyitin gazlaştırılması, biokütle gazlaştırılması kullanılan gazlaştırma yöntemleri arasında bulunur. Elde edilen verim yaklaşık olarak %55 civarındadır

Boudouart Reaksiyonu: $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$

Su Buharı Reaksiyonu: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$

Shift Reaksiyonu: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Yukarıda verilen reaksiyonlar bu metotla kullanılmıştır.

1.2.1.b. Kömürün Gazlaştırılması

Kömür ve diğer organik maddelerin gazlaştırılması yaklaşık olarak 500°C sıcaklıkta gerçekleşir. Bu gazlaştırma işleminin gerçekleştiği sırada ortamda katran, karbon ve gazlar elde edilir. Daha sonra yüksek miktarda sıcaklık ve basınç uygulanarak su buharı

ve karbonun oluşturduğu tepkime sonucunda H₂ ve CO elde edilir (Besancon *et al.* 2009).

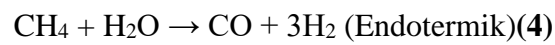
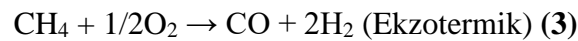
1.2.1.c. Kvaerner yöntemi

Bu yöntemde hidrokarbonlardan yüksek bir sıcaklıkta elektrik akımı geçirilerek hidrojen ve aktif karbon üretilir. Açığa çıkan enerjinin %48'ini hidrojen oluştururken %40'ını ise aktif karbon oluşturur ve geriye kalan kısmı ise su buharı oluşturur. Diğer yöntemlere göre baktığımızda işlem sonunda CO₂ oluşmaması büyük bir avantaj sağlar. Kvaerner yönteminde uygulanan reaksiyon Tepkime 2'de gösterilmiştir.



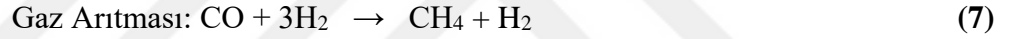
1.2.1.d. Sıcaklığın otomatik denetlendiği reformasyon

Buhar reformasyonu ile kısmi oksitlenmenin birlikte kullanılması sonucu oluşan bir yöntemdir. Nikel katalizörü varlığında gerçekleşen tepkimede gerekli olan ısı sistem içerisinde kendiliğinden üretilmektedir. Sıcaklığın 850 °C den fazla olması sebebiyle ortamda bulunan N₂ doğrudan NO₂ ve NO ya dönüşür. Reaksiyonun hızlı oluşumundan ve iyi bir dinamiğe sahip olmasından dolayı bu yöntem buhar reformasyonu ve kısmi oksidasyon metoduna göre daha avantajlı olarak görülmektedir. Fakat bu metodun uygulanması için oldukça büyük hacimli teknolojilere ihtiyaç duyulduğu için bu yöntem fazla gelişmemiştir. Reformasyon sırasında gerçekleşen tepkimeler Tepkime 3 ve 4'te verilmektedir.



1.2.1.e. Doğalgazın buhar reformasyonu

Doğalgazın buhar reformasyonu ekonomik ve yüksek bir verimliliğe sahip olduğundan dolayı hidrojen üretiminde kullanılan en yaygın bir yöntem olarak bilinir. Doğalgaz ve akaryakıtların oldukça yüksek bir sıcaklıkta (700-925°C) yanması sonucu oluşan bu tepkime oldukça güçlü bir endotermik tepkimedir. Ve bu tepkime sonunda %70 oranında verimle hidrojen üretimi sağlanır. Üç farklı yöntemle gerçekleşen bu Tepkime 5, 6 ve 7'de verilmiştir.



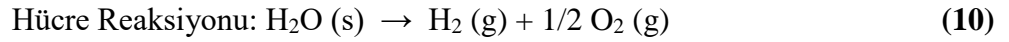
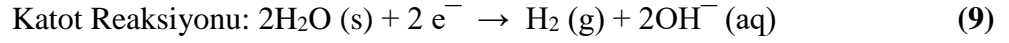
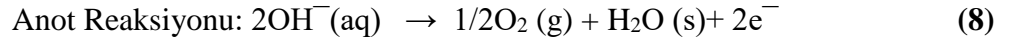
1.2.1.f. Biokütleden hidrojen üretimi

Biyokütleden hidrojen üretimi piroliz yöntemiyle elde edilir. Bu metotta önce gazlaştırma işlemi gerçekleşir ve su buharı, CO, CO₂ ve CH₄ gibi hidrokarbonlar meydana gelir (Cipriani *et al.* 2014).

Kömür gazlaştırma metoduna benzeyen bu yöntemde farklı olarak reaktör kullanılır ve tepkime yüksek bir sıcaklıkta gerçekleştiği için reaksiyon sonucu yüksek oranda saf hidrojen elde edilir.

1.2.1.g. Elektroliz ile hidrojen eldesi

Suyun yapısında hidrojenler ve oksijen bulunur. Elektroliz ise doğru akım kullanılarak suyun oksijen ve hidrojenlerinden ayrılması işlemidir. Hidrojen üretimi için kullanılan en basit yöntemdir (Tepkime 8, 9 ve 10).



1.2.1.h. Suyun termal bozulması

Su termal olarak 2000 K sıcaklığının üzerinde Tepkime 11'de görüldüğü gibi ayrılabilir.



Ayrışma işleminin sadece %1'lik kısmı 2000 K de, %8,5'i 2500 K de ve %34'ü 3000 K de gerçekleşmektedir. Gazların karışım ürünü oldukça yüksek sıcaklıklardadır. Bu işlemin en büyük problemi reaksiyonu gerçekleştirmek için gerekli olan malzemelerin bu sıcaklığa dayanamamasıdır. İleriki yıllarda daha yüksek sıcaklıklara dayanan malzemeler bulunduğunda bu yöntem daha yaygınlaşabilir.

1.2.1.i. Termokimyasal döngü (çevrim)

Hidrojenin termokimyasal üretimi olan termoliz için gereken sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarla suyun kimyasal parçalanmasına izin verir. 1960'ların ortalarından bu yana hidrojen eldesi için 2-3 bin civarında termokimyasal çevrim bulunmuştur. Ancak bunlardan sadece 20-30 kadarı günümüzde hidrojen üretimi için kullanılabilir durumdadır

Bazı önemli çevrim yöntemleri şunlardır;

✓ Sülfürik Asit-İyot Çevrimi

- ✓ Hibrid Sülfürik Asit Çevrimi
- ✓ Hibrid Sülfürik Asit-Hidrojen Brömür Çevrimi
- ✓ Kalsiyum Bromür-İyot Oksit Çevrimi

Sıcaklığa bağlı olarak verim değişse de bu yöntemle %40-50'lere varan verim elde etmek mümkündür. Ancak kimyasalların saldığı zehirli atıklar ve yüksek sıcaklıklarda malzemelerde oluşan korozyon bu yöntemde istenmeyen durumlardır.

1.2.1.j. Fotoliz

Fotoliz sudan hidrojen elde etmek için enerji kaynağı olarak güneşini kullanan bir sistemdir ve fotobiyolojik sistemler, fotokimyasal çeviriciler veya fotoelektrokimyasal hücreler ile desteklenebilir.

1.2.2. Hidrojen ekonomisi

Geleceğin ideal yakıtı olarak düşünölen hidrojen bir enerji kaynağı değil, enerji taşıyıcısıdır. İdeal yakıtlarda bulunması gereken bazı özellikler vardır.

- ✓ Kolay ve güvenilir olarak taşınılabılır olmalı ve taşıma sırasında enerji kaybı yok denecek kadar az olmalı.
- ✓ Kullanım alanı geniş olmalı, kolayca depolanabilmeli ve temiz olmalı.
- ✓ Yüksek bir kalori deđerine sahip olmalı.
- ✓ Ekonomik olmalı, yapısında karbon içermemeli
- ✓ Isı ve enerjiye kolay bir şekilde dönüşebilmeli ve bu esnada çevre üzerinde olumsuz bir etki bırakmamalı (Şahin 2006).

Hidrojenin dağılma özelliği vardır. Tehlikeli bir durumda yukarı doğru hızlı bir şekilde uçar ve bu özelliğinden dolayı çevresel problemler artabilir. Ortamda karbondioksit veya farklı kirletici özelliğe sahip moleküller meydana gelebilir (Waegel *et al.* 2006).

Hafif bir element olan hidrojen düşük bir yoğunluğa sahip olduğu için taşınabilir miktarda depolanması oldukça zordur. Hidrojenin gaz halinde depolanabilmesi için yüksek basınca dayanıklı ve oldukça büyük hacimli tanklar gerekir. Böyle bir tankın maliyeti yüksek olur ve taşınabilir sistemlerde kullanılması oldukça zordur. Hidrojenin katı veya sıvı fazda depolandığı zaman kapladığı hacim düşer (Can 2013). Hidrojen farklı fazlarda depolandığı zaman gerekli olan varilin boyutu katı fazdan gaz faza doğru gidildikçe artmaktadır. Bunun için yapılan çalışmalar da katı fazda hidrojen depolama malzemesi üzerine yoğunlaşmıştır (Schlapbach and Zuttel 2001). Bundan dolayı diğer gazlarla kıyaslandığında tehlikeli olmadığı görülür. Örneğin bir yangın durumunda ortamda hidrojen gazı varsa yanarak yukarı çıkar. Fakat diğer gazların varlığı durumunda çevre olumsuz etkilenecek kadar zarar görebilir (Anonim 2005).

Hidrojen hem enerji taşıyıcısıdır hem de depolama aracı olarak kullanılabilir. Hidrojeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanarak, hem elektrik sektörüne hem de ulaştırma sektörüne hizmet sunulabilir (Clark and Rifkin 2006). Hidrojen bir yakıt hücresinde veya elektrik santralinde kullanıldığında su açığa çıkar. Suyun hidrojen kaynağı olarak kullanıldığı zaman çevre üzerindeki olumsuz etkiler daha az olur.

1.2.3. Hidrojen depolama

Düşük bir yoğunluğa sahip olan hidrojenin gaz halinde depolanması oldukça zordur. (IAC Raporu 2007). Gaz halinde depolanan hidrojen hacimsel olarak kapladığı alan büyüktür ve bu nedenle taşınabilir sistemlerde hidrojenin gaz halinde depolanması güvenli bir yöntem değildir (Schlapbach and Zuttel 2001; Orimo *et al.* 2007). Hidrojen depolama; sıvı halde, yüksek basınçlı gaz halinde, metal hidrürleri halinde ve kimyasal hidrürleri şeklinde olmak üzere 4 temel halde gerçekleşir (Marrero-Alfonso *et al.* 2009).

Hidrojenin katı fazda uygun bir yöntemle depolanması hidrojen ekonomisinin en önemli sorunlarından birisidir. Bunun için katı fazda bulunan metal hidrürler, metal organik gözenekli yapılar, nano-gözenekli yapılar ve kimyasal bileşikler hidrojen depolama materyali olarak incelenmiştir. Katı faz hidrojen depolama malzemeleri arasında

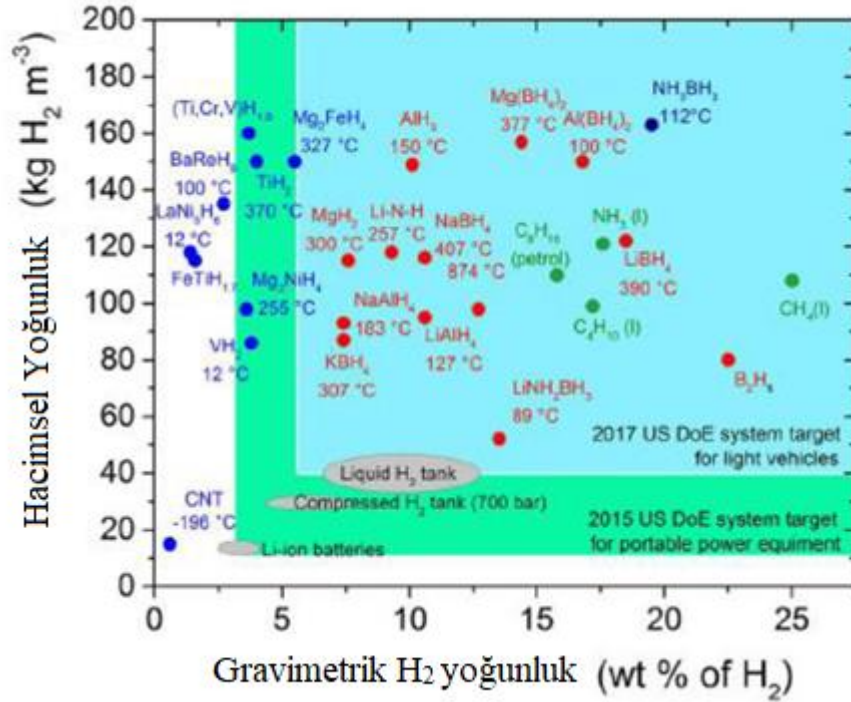
kimyasal hidrürler; kararlı olmaları, yüksek verimli hidrojen depolama malzemesi olmaları, çözünürlüğü yüksek olmalarından dolayı tercih edilmektedir. Bu nedenle doğada bulunan diğer hidrojen kaynaklarını küçük hacimlerde katı halde saklayabiliriz (Kılıç 2012).

1.2.3.a. Kimyasal hidrojen depolama

Fiziksel depolama yöntemine göre avantajlı olan bu yöntem, hidrojenin kimyasal bir bileşik içerisinde hidrür olarak ve geri dönüşümlü olarak katı halde depolanması şeklinde tanımlanır (Oriňáková and Oriňak 2011). Kimyasal hidrojen depolama malzemelerinde bulunması gereken bazı özellikler vardır.

- ✓ Termodinamik olarak uygun olmalıdır.
- ✓ Hızlı bir kinetiğe sahip olmalı
- ✓ Ekonomik olmalı
- ✓ Düşük bir molekül ağırlığına sahip olmalı
- ✓ Geri dönüşümlü olmalıdır. (ABD Enerji Bakanlığı 2009)

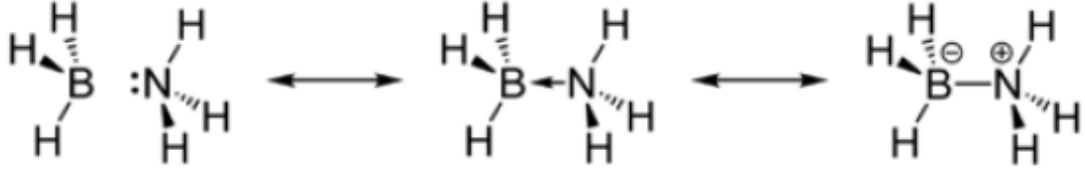
Aşağıda verilen Şekil 1.9.'da kütlece hidrojen miktarına karşılık hacimce hidrojen yoğunluğu verilmiştir. Ve kullanılan farklı kimyasal hidrojen depolama malzemeleri arasında aktivitesi en yüksek olanın AB (NH_3BH_3) olduğu belirlenmiştir.



Şekil 1.9. Hacimce ve kütlece içerdikleri hidrojen miktarına göre kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin grafik olarak gösterimi

a. Amonyak boranın yapısı ve özellikleri

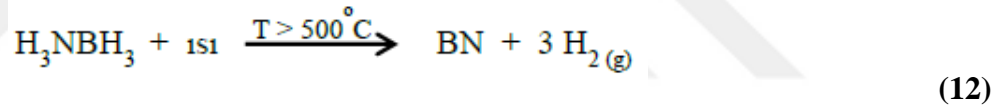
Hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılan AB (NH_3BH_3) zehirsiz ve çevre dostudur (Şekil 1.10). Oda sıcaklığında katı halde bulunur ve çözelti içerisinde oldukça karardır. Uygun bir katalizör varlığında 1 mol AB 4 mol hidrojen gazı açığa çıkabilir. Toksik olmaması ve düşük bir molekül ağırlığına sahip olması nedeniyle son yıllarda oldukça yaygın olarak kullanılan bir hidrojen depolama malzemesidir. Termoliz, dehidrojenlenme ve solvoliz yöntemleri olmak üzere AB üç farklı şekilde hidrojen salıverilmesi gerçekleşir (Metin *et al.* 2011).



Şekil 1.10. AB'nin yapısı (Metin *et al.* 2011)

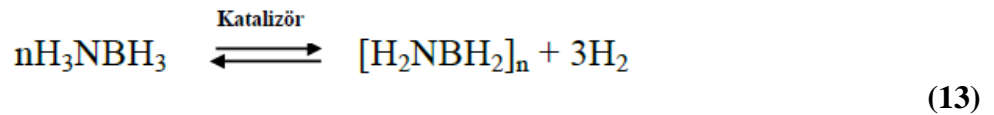
1. Termoliz

Yüksek bir sıcaklıkta AB'nin parçalanması sonucu ortamda hidrojen gazı ve bor nitrür oluşur (Tepkime 12). Bu yöntem termoliz yöntemi olarak adlandırılır. Oldukça yüksek bir sıcaklığa ihtiyaç duyulması bu yöntemin dezavantajıdır. Termoliz yöntemi ile AB'den hidrojenin salıverilme reaksiyonu aşağıda verilmiştir (Güngörmez, 2015).



2. Dehidrojenlenme

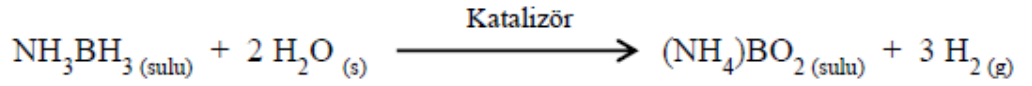
Yapısında hidrojen bulunduran bileşiklerin uygun bir katalizör ve susuz organik çözücü varlığıyla hidrojenini salıvermesi olayına dehidrojenlenme denir (Stephens *et al.* 2007). Fakat bu yöntemin dezavantajı güçlü bir geçiş metal atomunun bile hidrojen salınımı çok yavaş bir şekilde gerçekleşmesidir. AB'nin dehidrojenlenme ile hidrojeninin salıverildiği Tepkime 13'de verilmiştir.



3. Solvoliz

Su ile tepkimeye giren bir bileşiğin tepkime sonrası yapısında bulunan hidrojeni dışarıya salıvermesi durumuna hidroliz denir. Uygun bir katalizör varlığında, oda

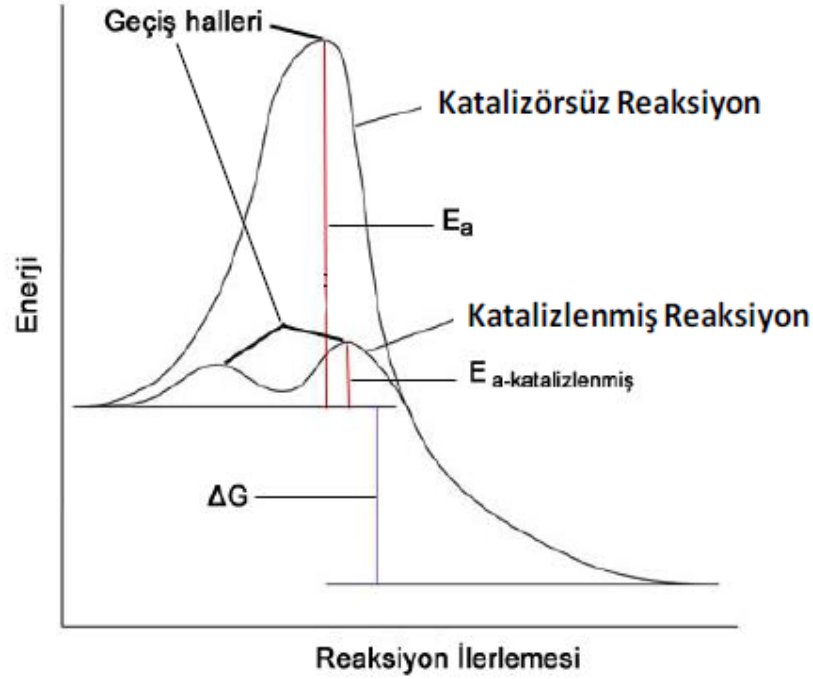
sıcaklığında AB'nin hidrolizi sonrası hidrojen gazı açığa çıkar (Şekil 2.10.). Ve taşınabilir sistemler için düşünülecek olursa bu yöntemin diğer yöntemlere göre daha uygun ve daha avantajlı olduğu belirlenmiştir. (Xu and Chandra 2007; Metin *et al.* 2010).



Şekil 2.10. AB'nin hidroliz tepkimesi

1.3. Katalizör

Kimyasal bir tepkimenin hızını arttıran, tepkimenin sonunda kimyasal yapısında değişim meydana gelmeyen maddelere katalizör denir. Gerçekleşen tüm bu reaksiyon sistemine ise kataliz denir. Sıcaklık reaksiyonun hızıyla doğru orantılıdır. Sıcaklık arttıkça reaksiyonun hızı da artar fakat bu yöntem ekonomik olarak külfet gerektiren bir durumdur. Bu yöntem sağlanamadığı zaman tepkime sonunda istenmeyen yan ürünler oluşurken istenilen ürünün ise verimi az olur. Bu nedenle tepkimenin hızını artırmak için katalizör kullanmak daha uygundur (Huheey *et al.* 1993). Katalizörler tepkimenin aktivasyon enerjisini de (E_a) azalttıkları için tepkimenin hızı artar.

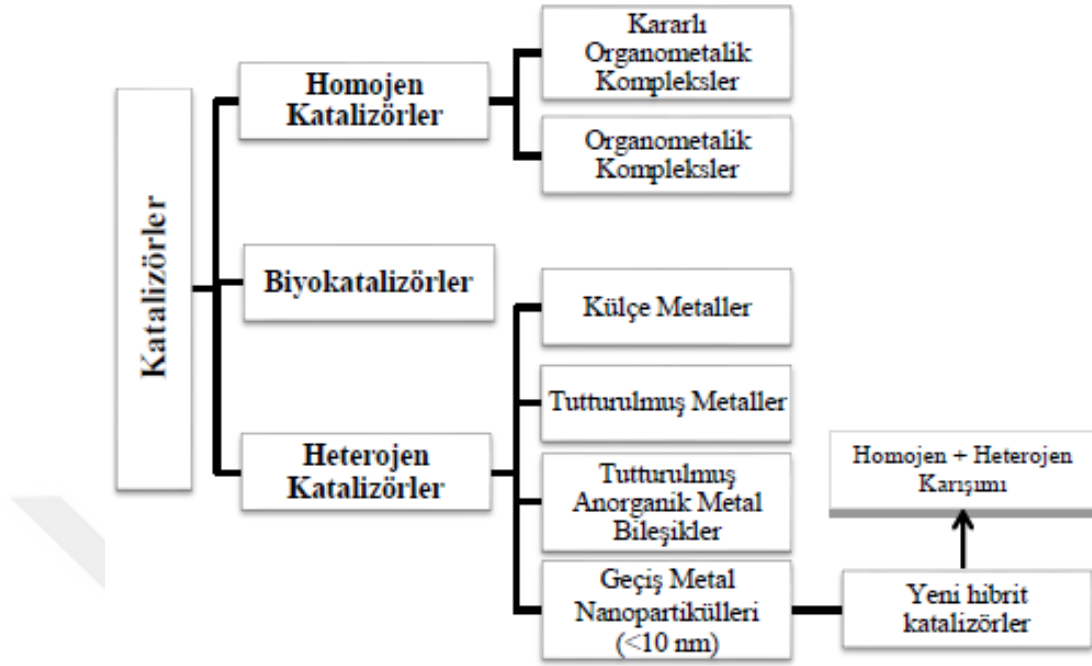


Şekil 1.11. Katalizörlü ve katalizörsüz gerçekleşen bir tepkimenin aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması (Paselk 2008)

Şekil 1.11’de görüldüğü üzere katalizörlü gerçekleşen reaksiyonun aktivasyon enerjisi katalizörsüz gerçekleşen reaksiyonun aktivasyon enerjisinden daha düşüktür. Ve katalizörle gerçekleşen tepkime farklı bir yoldan ilerleyerek tepkimeyi daha kısa bir sürede tamamladığı gözlemlenmiştir.

Tepkimelerin yüksek verimle sonuçlanmasından dolayı kimya sanayisi için katalizörler oldukça önemlidir. Çünkü katalizörsüz bir ortamda reaksiyonun hızını arttırmak için sıcaklığı arttırmamız gerekecek fakat ortamda katalizör olduğu zaman hem tepkimenin sıcaklığını arttırmaya gerek duyulmayacak hem de tepkime sonunda elde edilen verim yüksek olur. Ayrıca katalizörlerin bir diğer özelliği seçici olmalarıdır yani iki farklı katalizör aynı reaksiyonla tepkimeye sokulduğunda sonuçlar aynı olmayabilir (Ebbing and Gammon 1999; Can 2013).

Katalizörler, biyokatalizörler, homojen ve heterojen katalizörler olmak üzere 3 şekilde incelenir (Şekil 1.12).



Şekil 1.12. Katalizörlerin Sınıflandırılması (Hagen 1999)

1.3.1. Homojen katalizörler

Homojen katalizörlü sistemler, Tepkimeye girecek olan maddelerle katalizörün sistem içerisinde eşit bir şekilde dağılarak aynı fazda bulunma durumudur. Bu tarz tepkimelerde katalizör ile tepkimeye giren maddeler aynı fazda bulunurlar ve oluşan ürünlerin katalizörden ayrılmasının zor olması bu metot için bir dezavantajdır. Homojen katalizörlerin;

- ✓ Hazırlanması zordur
- ✓ Kararsız olabilirler
- ✓ Çözgen sınırlaması vardır
- ✓ Çözeltiden ayrılması zordur
- ✓ Seçicilikleri oldukça yüksektir

Endüstriyel alanda kullanımı yaygın olmayan homojen katalizörler sadece ilaç veya gıda gibi kimyasal olan maddelerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır (Moulijn *et al.* 1993).

1.3.2. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizörlü sistemler, Tepkimeye girecek olan maddelerle katalizörün sistem içerisinde dağılıp farklı fazda bulunma durumudur. Endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılan heterojen katalizörler genel olarak katı haldedirler. Bu nedenle tepkimeye girecek olan maddeler sıvı veya gaz halinde bulunurlar. Heterojen katalizörlerin;

- ✓ Hazırlanması kolaydır.
- ✓ Kararlı ve geri dönüşümlüdür
- ✓ Çözgen sınırlaması yoktur
- ✓ Çözüldükten ayrılması kolaydır
- ✓ Seçiciliği oldukça düşüktür.

Tüm bu özelliklerinden dolayı heterojen katalizörler homojen katalizörlere göre daha kullanışlı ve daha ekonomiktir (Diyarbakır 2014).

Heterojen katalizörlerin diğer bir avantajı yüksek sıcaklıkta bile yapısını korur ve kararlıdır. Ayrıca heterojen katalizörlerle yapılan tepkime sonucunda elde edilen ürünün verimi oldukça yüksektir. Çizelge 1.1 homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması verilmektedir.

Çizelge 1.1. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması

Etkinlik	Homojen	Heterojen
Aktif merkezler	Tüm metal atomları	Sadece yüzey atomları
Derişim	Düşük	Yüksek
Seçicilik	Yüksek	Daha düşük
Diffüzyon sorunları	Pratik olarak yok	Var (kütle transfer kontrollü reaksiyonlar)
Reaksiyon koşulları	Ilımlı (50-200°C)	Sert (genellikle >250°C)
Kullanılabilirlik	Sınırlı	Geniş
Aktivite kaybı	Ürün zehirlenmesi ile tersinmez reaksiyon	Metal kristallerinin sinterleşmesi, zehirlenme

1.4. Katalizör Olarak Geçiş Metal Nanopartikülleri

Kolloidal halde bulunan geçiş metal nanopartikülleri 1-10 nm boyutunda değişiklik gösteren taneciklerdir. Nanopartiküllerde bulunması gereken bazı özellikler vardır.

- Parçacık boyutunun standart sapması ortalama %15 den küçük olmalıdır. Parçacıkların boyutu 10 nm den küçük olmalıdır.
- Parçacıkları bileşimi kolay bir şekilde tanımlanabilir olmalıdır
- Parçacık sentezi tekrarlanabilir olmalıdır (Aiken *et al.* 1996).

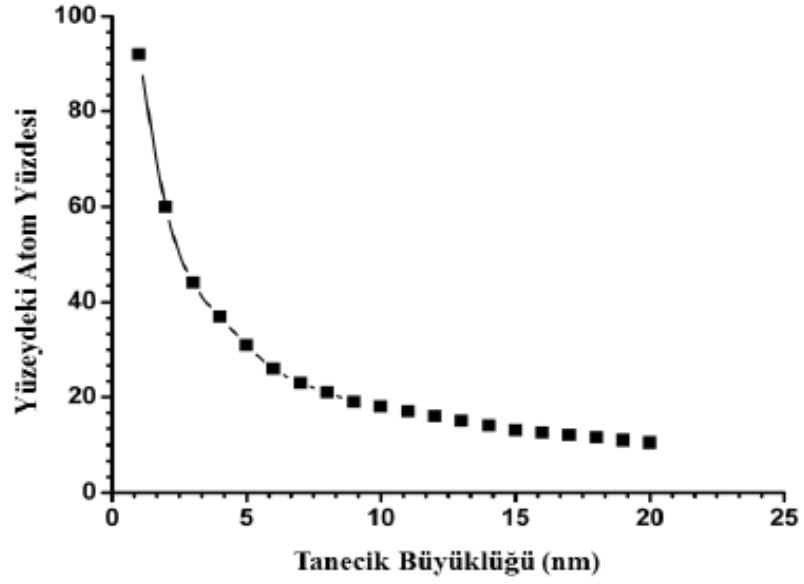
Geçiş metal nanopartikülleri girdiği tepkimelerde külçe metal katalizörler kıyasla oldukça aktif bir katalizör olarak rol oynarlar (Aiken *et al.* 1996).

Geçiş metal nanopartikülleri fiziksel ve kimyasal yöntemler olmak üzere iki şekilde sentezlenebilir. Fakat tanecik boyutunun kontrolünün sağlandığı yöntem olan kimyasal

sentezleme yöntemi daha çok tercih edilir. Kimyasal yöntemle sentez yapıldığında çekirdeklenme meydana gelir yani homojen bir çözelti içerisinde uygun bir indirgeyici varlığında metal tuzları sıfır değerlikli metal atomlarına dönüşür. Oluşan bu metal atomları sıfır yüklü oldukları için kararsızdırlar. Çekirdeklenme homojen ve heterojen çekirdeklenme olmak üzere 2 şekilde olur. Aynı türlerin tepkime ortamında bulunmasıyla oluşan çekirdeklenmeye homojen çekirdeklenme denir. Farklı türlerin tepkimede bulunmasıyla oluşan çekirdeklenmeye de heterojen çekirdeklenme denir. Kimyasal yöntemle olan sentezde çekirdeklenmeyle beraber boyut büyümesi de gerçekleşir. Tanecik boyutunu; tepkimenin sıcaklığı, pH, tepkime içerisinde bulunan reaktiflerin derişimleri etkiler (Klabunde *et al.* 1996).

Kolloidal olarak kararlılık, bekleme süresi, çekirdeklenme hızı, kristallenme ve doygunluk geçiş metal nanopartiküllerin morfolojik yapısını etkileyen faktörlerdir. Doygunluğun düşük olması nanopartiküllerin küçük boyutta olmasını sağlar. Doygunluğun fazla olması durumunda nanopartiküller büyük boyutta olur aşırı yüksek doygunlukta ise nanopartiküller küçük olur fakat topaklanmış bir biçimde durur. Nanopartiküllerin küçük olması istenen bir durumdur ve nanopartiküllerin boyutu ne kadar küçük olursa büyümede kontrollü bir şekilde gerçekleşmiş olur (Koch, 2000).

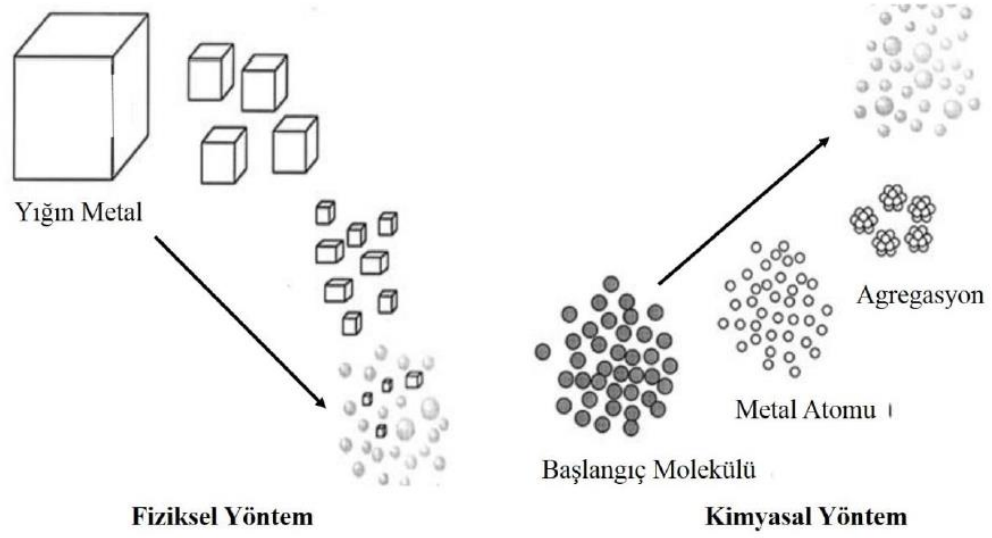
Şekil 1.13'te grafikte görüldüğü gibi parçacık boyutuyla yüzey alanı arasında ters bir orantı vardır. Parçacık boyutu azaldıkça katalizörün yüzey alanı artar. Geçiş metal nanopartikülleri termodinamik olarak kararsız oldukları için topaklanmaya meyillidirler bu nedenle ortama kararlaştırıcı ilave edilir ve topaklanmaya karşı kararlı bir hal alırlar. (Metin 2007; Metin 2008; Metin 2009a; Metin 2009b; Metin2009c; Metin2010).



Şekil 1.13. Yüzeydeki atom yüzdesi ile tanecik büyüklüğü arasındaki ilişkiyi gösteren grafik (Koch 2000)

1.4.1. Geçiş metal nanopartiküllerinin sentezi

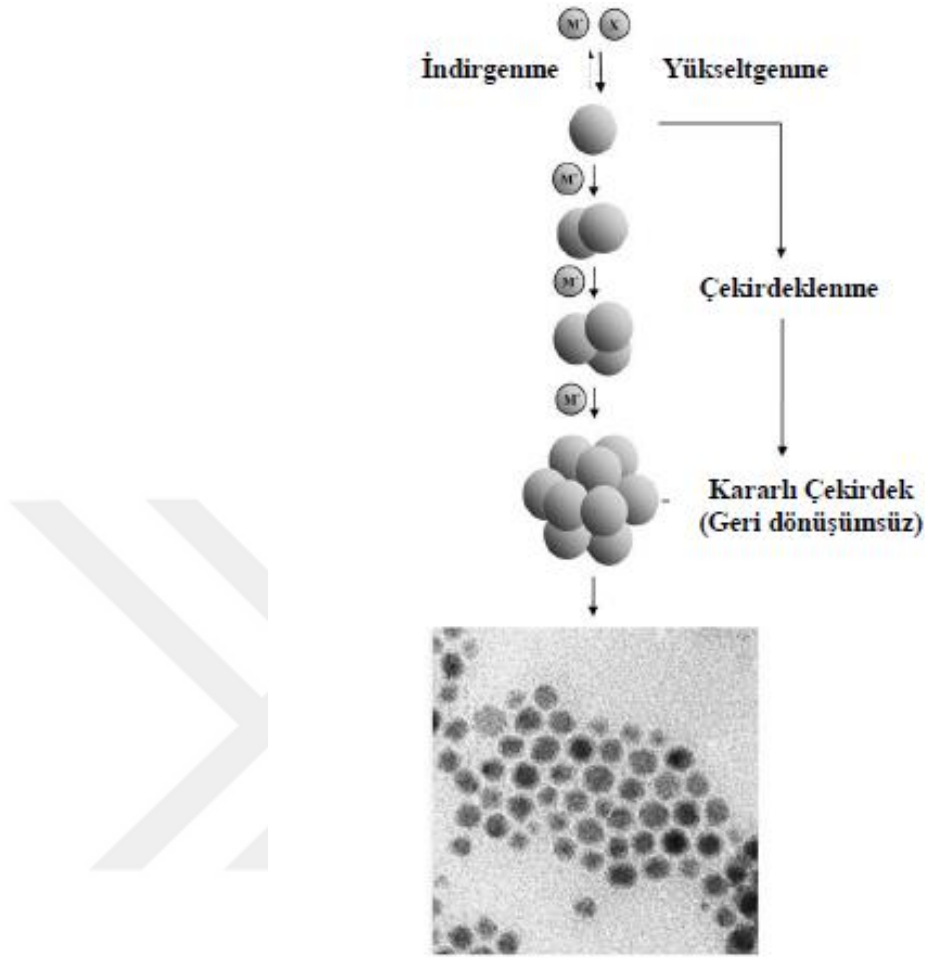
Geçiş metal nanopartiküllerinde kullanılan malzemenin karakteristik özelliklerinden dolayı morfolojik yapısı değişiklik gösterir. Bu nedenle kimyasal yöntem (Bottom Up) ve fiziksel yöntem (Top Down) olmak üzere iki farklı sentez yöntemi geliştirilmiştir. (Roucoux *et al.* 2002).



Şekil 1.14. Nanopartiküllerin sentez yöntemleri (Roucoux *et al.* 2002)

Fiziksel yöntemle nanopartikül sentezinde hacimce büyük malzemeler kimyasal işlemlere tabi tutularak küçük parçacıklar (nano boyutta) oluşturulur. Bu metotla sentez yapılırken mekanik öğütme yönteminden yararlanır. Külçe metaller ortamda bulunan hidrojen gazı eşliğinde mekanik öğütücüden geçirilerek öğütülür ve nano boyuta yani küçük parçacıklar haline gelir. Fakat mekanik öğütme yöntemi sırasında oldukça fazla bir enerji tüketimi gerçekleştiği için bazı kaynaklarda bu yöntem yüksek enerjili öğütme yöntemi olarak da geçer (Sergeev 2006).

Fiziksel yöntemle yapılan sentezde geçiş metal nanopartiküllerinin istediğimiz boyutta ve istediğimiz aktivitede sentezlemek oldukça zor olduğu için kimyasal yöntemle nanopartikül sentezi günümüzde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Çünkü bu metotta nanopartiküllerin hem parçacık boyutu hem de morfolojisinin kontrollü sağlanır. Son yıllarda yaygın olarak kullanılan kimyasal metotla nanopartikül sentez yönteminde metal iyonları güçlü bir reaktif indirgeyici ile tepkimeye sokularak nanopartikül sentezi yapılır. İndirgeyici madde olarak karbon monoksit, sodyum borhidrür, hidrojen, sodyum sitrat, hidrazin hidrat ve AB'yi verebiliriz (Roucoux *et al.* 2002).



Şekil 1.15. Kimyasal yöntemle indirgenme metodu (Bönnemann *et al.* 2008)

Yukarıda verilen mekanizmada uygun bir çözeltide metal iyonları çözünür ve indirgeyici madde içerisine ilave edilerek metal iyonu kararsızlaşır sıfır değerlikli olur. Sonrasında çekirdeklenme oluşumu yani sıfır yüklü olan kararsız metal atomları kararlı hale geçmeye başlar. Çözelti içerisinde bulunan kararlaştırıcı madde metal atomunun etrafını sarar ve büyümesine engel olur küçük parçacıklar halinde (nano boyutta) kalmasını sağlar.

1.4.1.a. Termoliz ile metal nanopartikül sentezi

Geçiş metal nanopartiküllerin bu sentez yönteminde, organik bileşiklerin içerisinde bulun metaller ısıtılarak atomlarına ayrılır. Bu metotta kaynama derece yüksek olan

çözücüler kullanılır ve bu çözücüler paladyum asetil asetonat, platin asetil asetonat ve paladyum asetat gibi metal kompleksleri ile tepkimeye sokularak platin ve paladyum nanopartikülleri sentezlenir(Esumi *et al.* 1989).

1.4.1.b. Radyoliz ve fotoliz ile geçiş metal nanopartikül sentezi

Radyoliz: Bu metotta metal tuzları elektronlarına ve serbest radikallerine ayrıştırılır ve bu sayede metallerin indirgenmesi ile nanopartikül sentezi gerçekleşir.

Fotoliz: Bu yöntemde ise metal komplekslerinin ışıkla tepkimesi sonucu metaller indirgenerek nanopartikül sentezi gerçekleşir.

Fakat bu iki metot arasında radyoliz yöntemi diğer yöntemlere göre daha kullanışlı ve daha avantajlıdır. Çünkü bu metotta metal çekirdeklerinin etkileşmesi sonucu homojen olarak yüksek bir seviyede metal nanopartikülleri oluşur (Schmid 1994).

1.4.1.c. Elektrokimyasal yöntemle geçiş metal nanopartiküllerinin sentezi

Elektrokimyasal nanopartikül sentez yönteminde inorganik maddeler katı yüzeylere tutturularak sentezlenir. Önce metallerin oksitlenmesi gerçekleşir sonrasında çözeltide bulunan metal iyonları katotta indirgenir. Bu tepkimede tetraalkil tuzu kullanılır bu şekilde katot yüzeyinde nanopartiküllerin birikmesi engellenmiş olur (Reetz and Helbig 1994). Elektrokimyasal nanopartikül sentezinin yüksek saflıkta ve nanopartiküllerin boyutunun kontrollü olması bu yöntemin avantajları arasında gösterilir (Rodrigues and Blanco 2000).

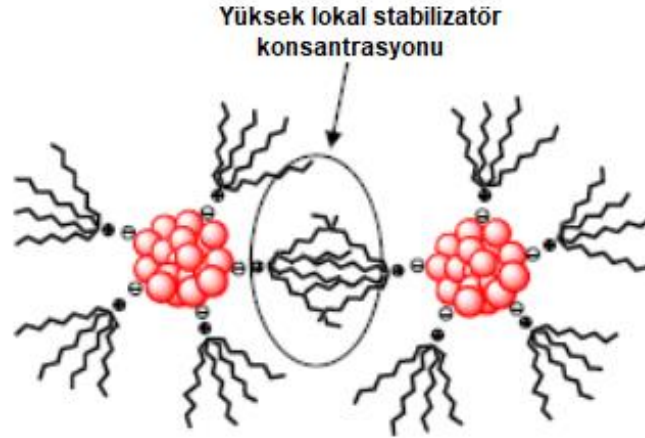
1.4.2. Metal nanopartiküllerin kararlılaştırılması

Termodinamik olarak kararsız olan geçiş metal nanopartikülleri kararlı yapıya geçmek için Van der Waals etkileşimiyle bir araya gelerek büyüme eğilimindedirler ve buda

istenmeyen bir durumdur. Çünkü nanopartiküllerin bir araya gelip büyümesi durumunda yüzeyde bulunan aktif atomların yüzdesi azalır bunun sonucu olarak katalitik etkinlik azalır. Parçacıkların nano boyutta kalmasını sağlamak için kararlaştırıcı kullanılır. Metal nanopartikülleri sterik ve elektrostatik kararlaştırma olmak üzere iki şekilde kararlaştırılır (Schmid 1992).

1.4.2.a. Sterik kararlılaştırma

Bu kararlaştırma yönteminde metal nanopartiküllerinin yüzeyi polimer bir sürfaktant veya uzun zincirli olan ligantlarla absorblanıyor ve yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşuyor. Bu şekilde geçiş metal nanopartiküllerinin bir araya gelerek büyümesi engellenmiş oluyor (Ott *et al.* 2006). Sterik kararlaştırma yönteminde genel olarak uzun zincirli bir ligant olan oleylamin kullanılır.

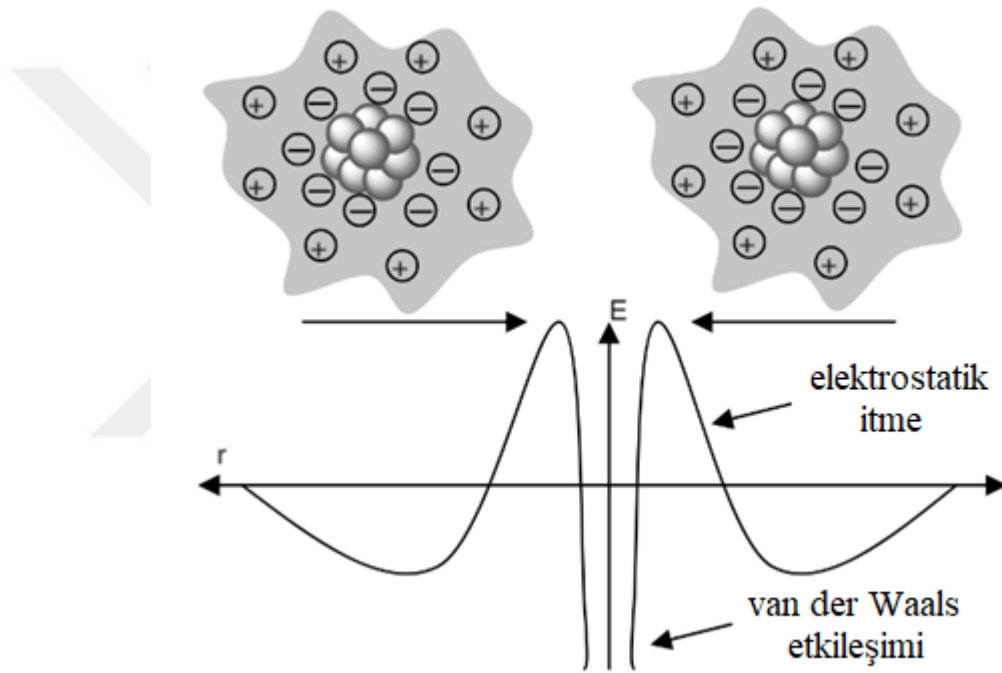


Şekil 1.16. Nanopartiküllerinin sterik bir şekilde kararlılaştırılması (Aiken and Finke 1999)

Yukarıda verilen Şekil 1.16’da yüzey aktif maddeler kullanılarak metal nanopartikülleri kararlaştırılır ve bu nanopartiküller birbirlerine yaklaştığı zaman aralarında bir sterik etkileşme meydana gelir. Bu şekilde agregasyon engellenmiş olur (Hirtzel and Rajagopalan 1985).

1.4.2.b. Elektrostatik Kararlılaştırma

Elektrostatik kararlaştırma yönteminde geçiş metal nanopartikülleri kolloidal bir halde bulunurlar. Anyon ve katyonlar kolloidal halde bulunan bu nanopartiküllerin etrafını sararlar ve coulomb itme kuvvetiyle metal nanopartiküllerinin bir araya gelerek büyümesi büyük derecede engellenmiş olur (Bard and Faulkner 1980).



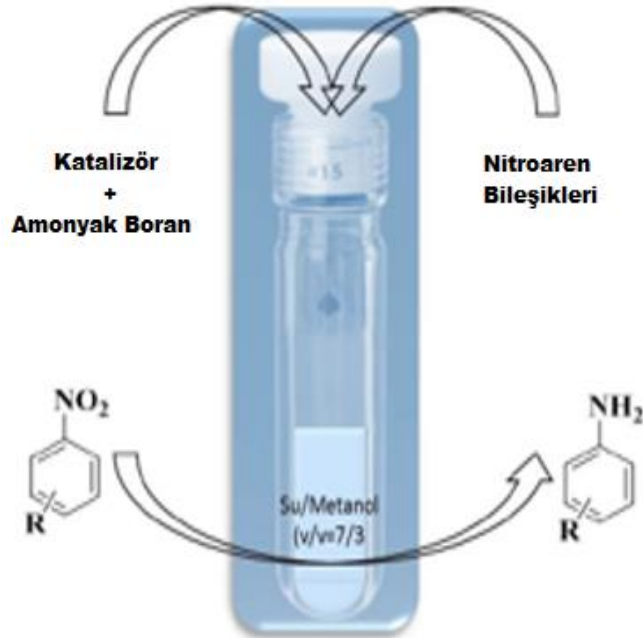
Şekil 1.17. Metal nanopartiküllerinin elektrostatik kararlılaştırılması (Pachón and Rothenbeg 2008)

Şekilde 1.17’de görüldüğü gibi anyon ve katyon metalin yüzeyinde etkileşerek iki tabaka oluşuyor. Oluşan bu iki tabakanın çevresinde ki yükler aynı olduğu için bir itme meydana geliyor ve bu şekilde nanopartiküllerin bir araya gelerek büyümesi engelleniyor.

1.4.2.c. In-Situ nanopartikül sentezi

Hemen hemen bütün kimyasal reaksiyonlar indirgenme-yükseltgenme şeklinde gerçekleşir. Reaksiyondaki maddelerden biri indirgenirken diğer aynı ölçüde yükseltgenir (Şekil 1.18). İndirgenme-yükseltgenme reaksiyonu için en uygun şartlar oluştuktan sonra reaksiyona giren reaktiflerden birinin indirgenmesi esnasında diğer reaktif yükseltgenir. Aynı ortamda oluşan bu tip reaksiyonlar in-situ olarak gerçekleşmiş olur. Bir reaksiyonun in-situ olarak gerçekleştirilmesi zaman ve verimlilik açısından avantaj sağlamaktadır.

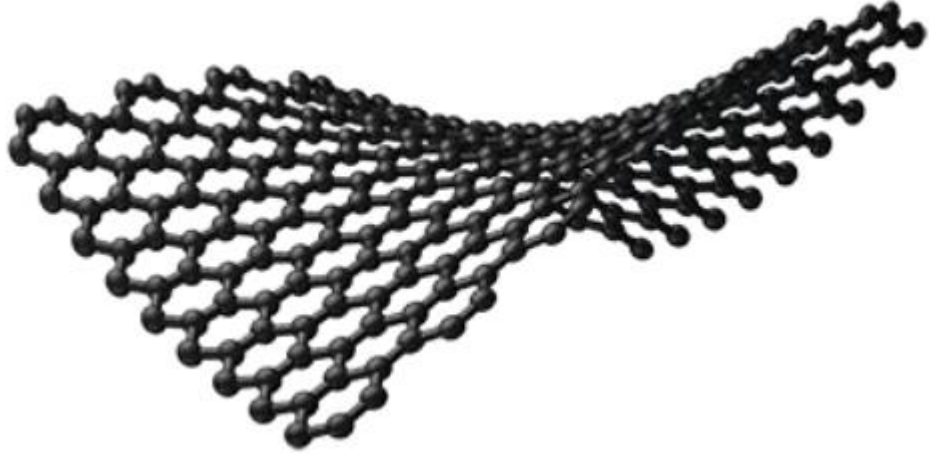
Erdoğan *et al.* Tarafından 2010 yılında yapılan bir çalışmada, AB ortamında in-situ olarak poli(N-vinil-2-pirolidon) (PVP) üretimi, rutenyum(III)'ü kararlı rutenyum(0) nanokümleri haline getirmiştir. PVP ile kararlı hale getirilmiş olan ortalama boyutu $2,4 \pm 1,2$ nm olan rutenyum nanokümleri, oda sıcaklığında PVP varlığında AB'nin metanolizi esnasında in-situ olarak rutenyum(III) klorürün indirgenmesi ile üretilmiştir.



Şekil 1.18. in-situ olarak sentezlenen mpg-C₃N₄/Pd katalizörlüğünde gerçekleştirilen nitrobenzen'in aniline dönüşümünün şematik gösterimi

1.5. Grafen

Düzlemde bulunan karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesi yapması sonucunda meydana gelen iki boyutlu yapılara grafen denir. Diğer bir tanımla grafen grafit tabakalarından bir tanesine verilen addır. Grafenin temel taşı karbon atomudur (Russo *et al.* 2013). Andre Geim ve Konstantin Novoselov 2010 yılında grafen konusunda yapmış oldukları çalışmalar sonucunda Nobel Fizik ödülünü sahibi olmuşlardır (Novoselov *et al.* 2004). Geniş bir yüzey alanına sahip olan grafenin metallerle olan etkileşimi oldukça güçlüdür, ısıyı ve elektriği iletirler, transparan bir görünüme ve esnek bir yapıya sahiptirler (Şekil 1.19) (Zhu *et al.* 2010). Çok yönlü bir özelliğe sahip olan grafenin hazırlanması da kolaydır bu nedenle son yıllarda kimya endüstrisinde oldukça yaygın olarak tercih edilmektedir (Kim *et al.* 2012).



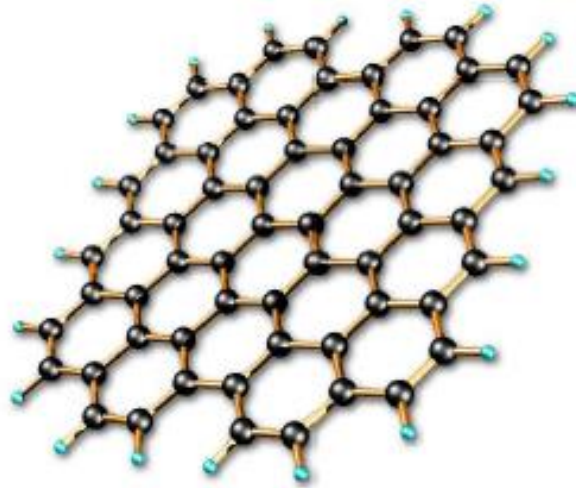
Şekil 1.19. Grafenin yapısının temsili görüntüsü

Çoklu grafitin tabakalarına ayrıştırılması yolu ile de oluşturulabilen grafen oldukça geniş bir yüzey alanına sahiptir. Sahip olduğu geniş yüzey alanı ve üstün mekaniksel özelliklerinin yanı sıra iki boyutlu yapısı sayesinde organik moleküller ile π - π etkileşimi yapması grafeni nanokatalizörler için oldukça uygun bir destek maddesi kılmaktadır (Kılıç 2012).

1.5.1. Grafenin özellikleri ve kullanım alanları

Grafende bulunan karbon atomlarının dizilimleri düzlemseldir ve hegzagonal bir yapıya sahiptir. Yüksek bir çözünürlüğe sahip olan Raman ve Rayleigh mikroskopi yöntemleri sayesinde yapılan incelemeler sonucunda grafenin bal peteği görünümüne sahip olduğu belirlenmiştir.

Kararlı bir yapıya sahip olan grafen aynı zaman da oldukça önemli bir yük taşıyıcılarını ihtiva eder. Yük taşıyıcıları yüzlerce atom arasında dağılmadan hareket edebilirler. Yüksek bir iletkenliğe sahip olan grafen aynı zaman da kararlı bir malzemedir. Dalgalı bir yapıya sahip olan grafenin bu özelliğinden dolayı esnek bir yapısı ve geniş bir yüzey alanı vardır. Ayrıca grafenin yarı iletken bir özelliği bulunur. Elektriksel olarak iletkenliği $2,5 \times 10^6$ S/m dir. Grafenin yapısında bulunan tüm karbon atomları kendisine komşu olan 3 karbon atomla sigma (σ) bağı yapar, 2pz orbitalleri sayesinde π bağı oluşturur. Oluşan bu bağlar sistem üzerinde iletkenlik özelliği gösterir (Kılıç 2012). Şekil 1.20’de Grafen’in bal beteği görüntüsü verilmektedir.



Şekil 1.20. Grafen’in bal peteği görüntüsü

Son zamanlarda endüstriyel alanlarda ve sensör yapımında grafen yaygın olarak kullanılmaktadır. Hatta tabakalı grafen kullanılarak amonyak sensörü elde edilmiştir. (Yuan and Shi 2013; Çiftci 2015). Grafenin; elektronik devreler, biyomedikal

uygulamar, grafen sensörler ve kuantum cihazların yapımı gibi geniş alanlarda kullanılmaktadır (Radic *et al.* 2013).

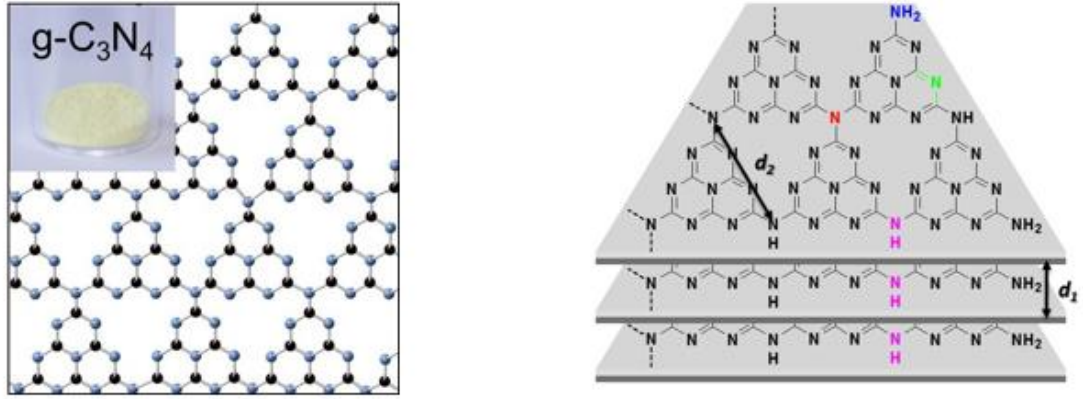
Grafenden yola çıkılarak çeşitli reaksiyonlar sonucu oksijen grupları bulunduran grafen oksit formu elde edilir. Grafen oksitin sudaki çözünürlüğü 0,5 mg/mL olduğu için suda süspansiyon oluşturur (Li *et al.* 2008). Buna ilaveten bir organik çözücü olan n,n dimetilformamid (DMF) ile çok daha iyi süspansiyon oluşturduğu için grafen oksitin indirgenmesini sağlar ve böylece indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edilir (Park *et al.* 2009). Geniş bir yüzey alana sahip olan rGO, katalizörler için destek maddesi olarak da kullanılmaktadır. Ticari yoldan elde edilen diğer karbon destek maddeleriyle kıyaslandığı zaman daha çok tercih edilir ve oldukça ekonomiktir (Park *et al.* 2009).

İki boyutlu yapıda olan rGO nanokatalizörler için destek maddesi olarak kullanılmasının bazı avantajları vardır. rGO'yu oluşturan karbon atomlarının yapısal özellikleri nedeniyle substrat ve katalizör arasında bir etkileşim gerçekleşir ve bu etkileşim sonunda nanopartiküllerin katalitik olarak etkinliği artar. Genel olarak soy metallerden (Ag, Pd, Pt, Au vb.) sentezlenen nanopartiküller, rGO'ya desteklenen katalizörler olarak bilinmektedir. Bu nanopartiküller organik tepkimeler için (Suzuki-Miyaura ve Heck tepkimeleri) yaygın olarak kullanılmaktadır. rGO'nun katalizörler için destek maddesi olarak kullanıldığı çalışmalar literatürlerde fazlaca bulunmaktadır (Metin *et al.* 2012a; Metin *et al.* 2012b; Sherif *et al.* 2014).

1.6. Grafitik Karbon Nitrür

Son zamanlarda literatürde çok destek malzemesinin bulunmasına rağmen grafitik karbon nitrür (g-C₃N₄) özellikleri bakımından daha çok tercih edilmektedir. g-C₃N₄ büyük oranda C, N ve az sayıda H atomlarından oluşan 2 boyutlu gözenekli bir yarı iletken polimerik bir malzemedir. Düşük bir maliyete ve yüksek bir kararlılığa sahip olan g-C₃N₄ fotokataliz alanında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 1.21'de g-C₃N₄ farklı geometrik yapısı ve oldukça fazla sayıda aktif bölge gösterilmektedir.

Ayrıca diğer yapılarla kıyaslandığında yüksek bir performansla ışığı soğurur (Sun and Liang 2017).



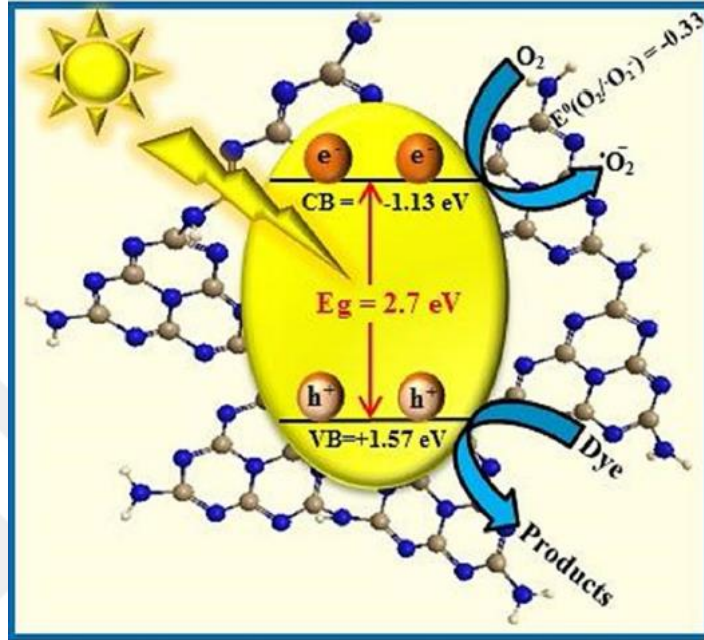
Şekil 1.21. g-C₃N₄'ün yapısı

2.7 eV bant aralığına sahip görünür bölgede soğurma yapabilen bir yarı iletken olan g-C₃N₄, ışığın korozyonuna ve asitlere karşı oldukça karardır. Ancak g-C₃N₄ sınırlı bir yüzey alanına sahiptir (10-20m²/g). Bu nedenle metal nano partiküllerinin desteklenmesi için daha geniş yüzey alanına sahip formu olan mezo gözenekli yapısı (mpg-C₃N₄, yüzey alanı \cong 200m²/g) tercih edilir.

Kısaca g-C₃N₄'ün özelliklerine bakacak olursak;

- ✓ C, N ve H atomlarının oluşturduğu gözenekleri bulunan iki boyutlu ve yarı iletken malzemelerdir.
- ✓ 2.7 eV'luk bir bant aralığına sahip olması nedeniyle görünür bölgede uyarılabilir (Şekil 1.22.)
- ✓ Yüzey alanı oldukça sınırlıdır (10-20m²/g). Bunun için yüzey alanı geniş olan (mpg-C₃N₄, yüzey alanı \cong 200m²/g) mezo gözenekli yapısı sentezlenerek nanopartiküller desteklenir.
- ✓ Yapısında karbon bulunduran diğer destek malzemeleri ile kıyaslandığı zaman elektronca oldukça zengin olduğu belirlenmiştir.

- ✓ Mott-Schottky etkisi sayesinde g-C₃N₄ ile metal atomlarının etkileşimi sonucu yüksek bir verim gerçekleşir.



Şekil 1.22.g-C₃N₄'te yük aktarımının şematik sunumu(Mousavi *et al.*2018)

1.6.1. Mott-schottky etkisi

Katı hal fiziğinde, bir metal-yarı iletken (M-S) bağlantısı, bir metalin yarı iletken bir malzeme ile yakın temasta bulunduğu bir bağlantı türüdür. En eski pratik yarı iletken cihazdır. M-S bağlantıları ya düzeltilebilir ya da düzeltilemez. Doğru akıma çevirici (düzeltilebilir) metal-yarı iletken bağlantı, Schottky diyotu olarak bilinen bir cihaz haline getirilirken Schottky bariyeri oluşturur. Düzeltici olmayan bağlantı ise ohm kontak olarak adlandırılır. Buna karşılık, günümüzde en yaygın yarı iletken cihaz olan rektifiye edici yarı iletken-yarı iletken birleşme, bir p-n bağlantısı olarak bilinir.

Mott Schottky etkisi, yarıiletken bir maddenin ışıkla tepkimesi sonucunda elektron popülasyonunun ve Fermi enerjisi seviyelerinin artmasına sebep olur. Yeterli ışıkla tepkimeye girdiğinde yarıiletken maddeden metal atomuna doğru bir elektron akışı sağlanır. Bu şekilde metal atomunun yüzeyi elektronca zenginleşir.

Fermi enerjisi; sıcaklığın sıfır olduğu ve bir etkileşimin söz konusu olmadığı elektron, proton ve nötronların oluşturduğu bir kuantum sisteminin içerisinde yüksek ve düşük seviyede dolu bir şekilde bulunan parçacıkların aralarında ki enerji farkını belirler.

1.7. Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

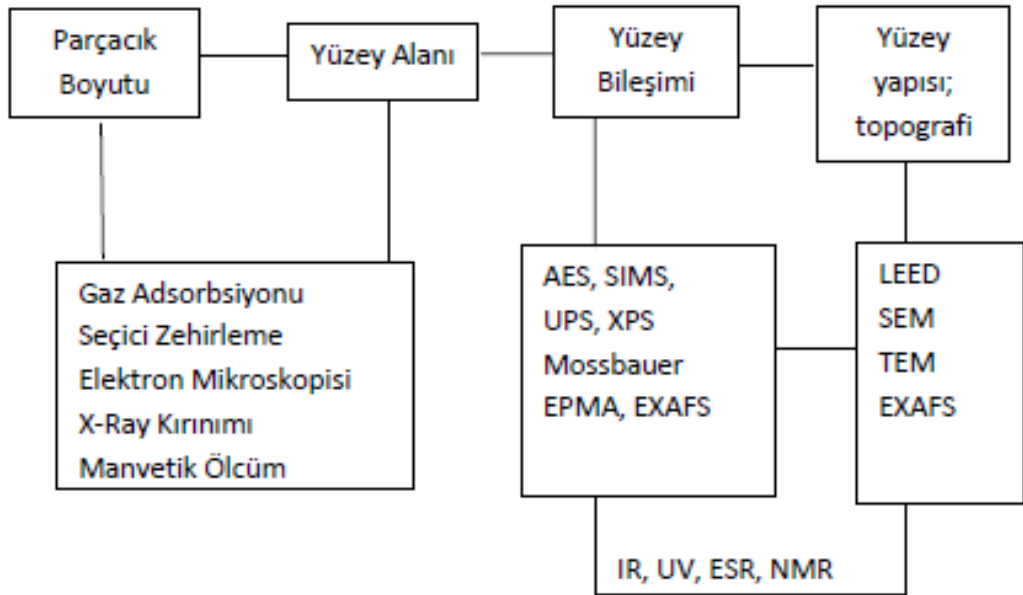
Katalizör olarak kullanılan geçiş metal nanopartikülleri organik veya inorganik bileşiklerle tepkimeye girdiği zaman reaksiyonun nasıl gerçekleştiğini, oluşan mekanizmaların nasıl ilerlediği hakkında yorum yapabilmemiz için katalizörlerin fiziksel ve kimyasal yapıları hakkında, morfolojik yapıları hakkında ve boyutları hakkında bilgi sahibi olmamız gerekir. Bunun için farklı analitik tekniklerden yararlanırız. En çok kullanılan analitik teknikler arasında TEM, HRTEM, XPS, XRD, UV-VİS, IR ve SEM gibi teknikler vardır.

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu olan (HRTEM) teknikleri nanopartiküllerin boyutları, morfolojik yapısı ve dağılımı hakkında bize bilgi verir. Cihaz içerisinde bulunan elektromanyetik lensler elektronları bir arada tutar ve numuneye gönderilir. Numuneden geçen elektronlar ekran üzerine düşerek bize görüntüyü verir.

Taramalı tünelleme mikroskobu (SEM) ile yapılan analiz yöntemimde nanopartiküllerin topografisi hakkında bize bilgi verir. Bu teknikte kaynaktan çıkan elektronlar oldukça geniş aralıklarla çıkarlar bunun için toplayıcı lensler bu elektronları bir arada olmalarını sağlar. Daha sonra tarama bobinleri numunenin yüzeyinde tarama yapacak olan elektronları hedef bölgeye yönlendirir ve kaynaktan çıkan elektronlarla numunenin yüzeyinde bulunan elektronlar etkileşir. Etkileşim sonunda 2-10eV enerjiye sahip elektronlar yüzeyden ikincil elektronlar olarak geri yansır. Bu yansıyan ikincil elektronlar ise SEM sinyalini oluştururlar.

X ışınları kırınım spektroskopisi (XRD) ile yapılan analiz bize nanopartiküllerin atom dizilişleri ve krsital yapıları hakkında bilgi verir. Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak tanecik boyutu hesaplanır.

X ışınları foto elektron spektroskopisi (XPS) metodunda nanopartiküllerin yüzeyinde ki atomların iç kabuklarında bulunan elektronlar, X ışını gönderilerek uyarılır ve açığa çıkan enerji sayesinde maddenin stokiyometrik değeri hakkında veya maddede bulunan elementin yapısı hakkında bize bilgi verir.



Şekil 1.23. Metal nanopartiküllerin karakterizasyonunda sıklıkla kullanılan metotlar

Bu tez çalışmasında, yeni bir yöntemle sentezlenen bimetalik Pd nanopartiküllerini, AB'nin sulu bir çözelti içerisinde dehidrojenlenmesini ve hazırlamış olduğumuz bu bimetalik nanopartiküllerinin nitroarenleri indirgesinde heterojen bir katalizör olarak etkinliği incelenmiştir. Ayrıca bu çalışmada Pd NP'leri ile katalizlenen AB'nin hidrolizi için hız kanununun ve aktivasyon parametrelerinin belirlenmesi için farklı oranlarda katalizör derişiminden, farklı oranlarda sübstrat derişiminden ve farklı sıcaklık oranlarından faydalanarak kapsamlı bir kinetik çalışması yapıldı.

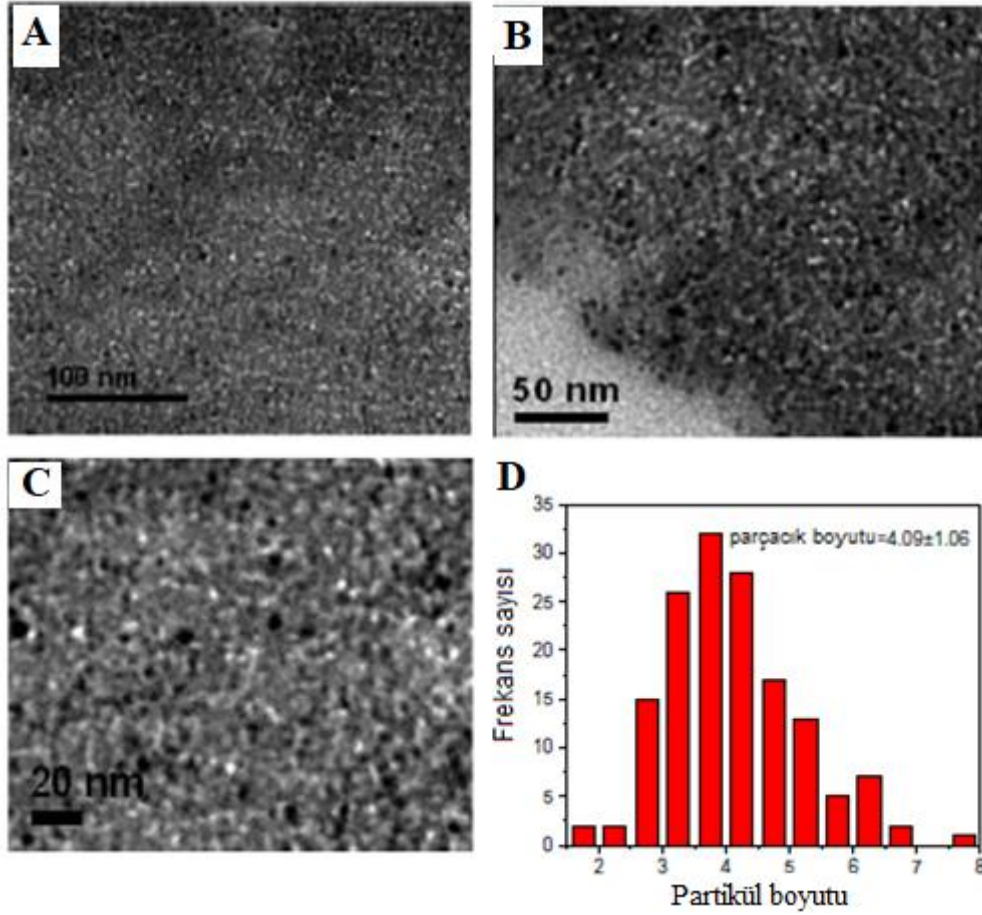
2. KAYNAK ÖZETLERİ

Anilin ve türevleri, farmasötik kimyada, reçinelerde, tekstil endüstrisinde ve boya sanayinde kullanılan kimyasalların başında gelmektedir. Literatürde aminlerin sentezi için çok sayıda metot bulunsa da nitroarenlerin hidrojenlenmesi, anilin türevlerinin sentezi için halen en yaygın kullanılan metottur. Ancak bu tür hidrojenlenme tepkimelerinin yüksek sıcaklık ve hidrojen basıncı altında özel hidrojenlenme reaktörleri içerisinde gerçekleştiriliyor olması, uygulanabilirlik açısından sorun teşkil etmektedir. Bu bağlamda son yıllarda klasik hidrojenlenme tepkimeleri yerine hidrojen gazının bir katalizör yardımı ile tepkime ortamında eş zamanlı olarak oluşturulup ilgili molecule transferini içeren transfer hidrojenasyon tepkimelerinin kullanımı gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Pd bu tür tepkimelerde en çok kullanılan metal katalizörlerinden bir tanesidir. Bizde bu tez çalışmasında, birbirini takip eden AB'nin dehidrojenasyonunu ve çeşitli nitroarenlerin seçici hidrojenasyonunu esnasında tepkime ortamında eş zamanlı olarak sentezlenen mpg-C₃N₄/Pd katalizörü ile ilgili anilin türevlerini yüksek verimde elde etmeyi başardık. Bu kapsamda aşağıda literatürde çok az örneği olsa da mpg-C₃N₄ destekli Pd nanokatalizörler ile ilgili gerçekleştirilen hidrojenlenme tepkimeleri ile ilgili çalışmaların bir özeti sunulmaktadır.

Li *et al.* (2012) tarafından yürütülen çalışmada, katkısız, mükemmel kemoselektif (% 99'a kadar) çok iyi dönüşüm sağlayan nitrillerin kemoselektif indirgenmesi için oldukça verimli bir Pd@mpg-C₃N₄ katalitik sistemi geliştirilmiştir. Homojen katalizör sistemleri ile karşılaştırıldığında, geliştirilen protokol, ortamdaki hidrojen, solvent içermeyen ve katalizörün tekrar kullanılabilirliğinden dolayı daha avantajlı olduğu iddia edilmiştir. Katalizör sistemi, çeşitli parametrelere göre optimize edilerek arzu edilen ürünlerin kayda değer seçiciliği (%99'a kadar) ile iyi dönüşüm sağladığı belirlenmiştir. Katalizör, dört ardışık geri dönüşüme kadar basit filtrasyon işlemi ile kolayca geri dönüştürülmüştür. Solventsiz reaksiyon koşulu, ortam hidrojen basıncı ve geri dönüştürülebilir katalitik sistemler ile geliştirilmiş protokol, organik sentezde çevresel yaklaşıma doğru bir başarı getirdiği öne sürülmüştür.

Gong *et al.* (2013) yapmış oldukları bir çalışmada, poliptik mpg-C₃N₄ ile farklı yüzey alanı ve morfolojisine sahip sıralı grafitik karbon nitrürleri (ompg-C₃N₄) üzerine Pd nanopartiküllerini destekleyerek kolay bir yöntem hazırlanması üzerine çalışmıştır. Bu katalizörler, kinolinden başlayarak 1,2,3,4-tetrahidrokinolin'e (30-50 °C) giden hidrojenasyon reaksiyonu için mükemmel aktivite ve seçicilik göstermiştir. Pd@ompg-C₃N₄ en iyi katalitik performansı göstermekle birlikte hem aktivite hem de seçicilik için en az altı reaksiyon çalışması sonunda kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Yapıya sıralı silindirik mezo-gözenekli yapının ve yüksek yüzey Pd(0) konsantrasyonunun (yaklaşık %70) katılması, Pd@ompg-C₃N₄ katalizörleri üzerinde yüksek reaksiyon aktivitesine ve seçiciliğine katkıda bulunduğu sonucuna varılmıştır.

mpg-C₃N₄ başarılı bir şekilde sentezlenerek daha sonra iyi dağılmış Pd nanopartiküllerin oluşumunu sağlayan, kolay bir ultrasonik yöntem ile dipers edilmiştir. Destek olarak kullanılan polimerik C₃N₄, özellikle de ompg-C₃N₄, aktif karbonla karşılaştırıldığında indirgeyici olarak kinolin aktivitesini ve moleküler hidrojenin hidrojenasyonundaki seçiciliğini önemli ölçüde arttırdığı ifade edilmiştir. Pd @ompg-C₃N₄'ün tekrarlanabilirlik uygulamaları, katalizörün katalitik aktivite ve seçiciliğinde önemli derecede bir kayıp olmadan altı kereden fazla tekrar kullanılabilceğini göstermiştir. Gelişmiş katalitik aktivite; Pd ve C₃N₄ destekleri arasındaki sinerjik etkileşime bağlı olarak, π bağı ile bağlı düzlemsel C-N-C katmanları, karbon nitrid içindeki tamamlanmamış yoğunlaştırılmış amino grupları ile birlikte, yüksek oranda dağılmış Pd(0) parçacıklarının stabilize edilmesine uygun olduğu vurgulanmıştır.

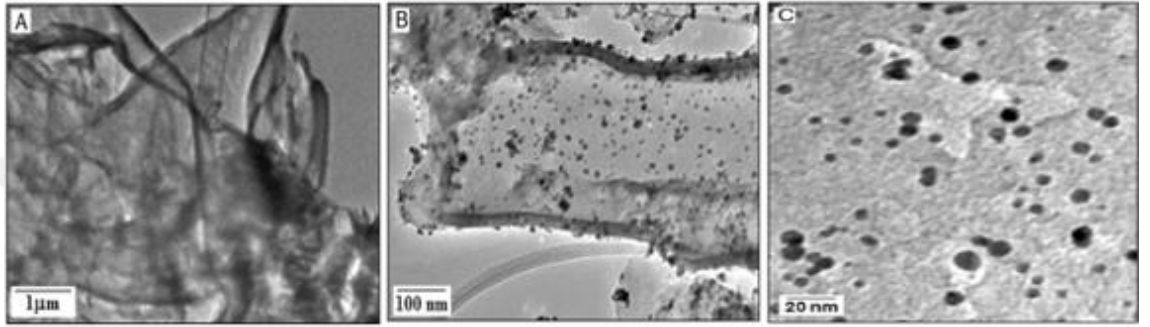


Şekil 2.1. A–C.Farklı büyütlerdeki 10w%Pd@ompg-C₃N₄(r = 2.5) TEM resimleri ve D.Pd partiküllerinin boyut dağılımı

Pd@ompg-C₃N₄ kompozit materyallerin morfolojileri Şekil 2.1'deki TEM görüntüsüne incelenmiştir. Şekil 2.1.D'de verilen TEM görüntüleri ile ilişkili parçacık boyutudağılım histogramından, Pd nanopartiküllerinin ortalama parçacık boyutu 4.1 nm olduğu ortaya konulmuştur.

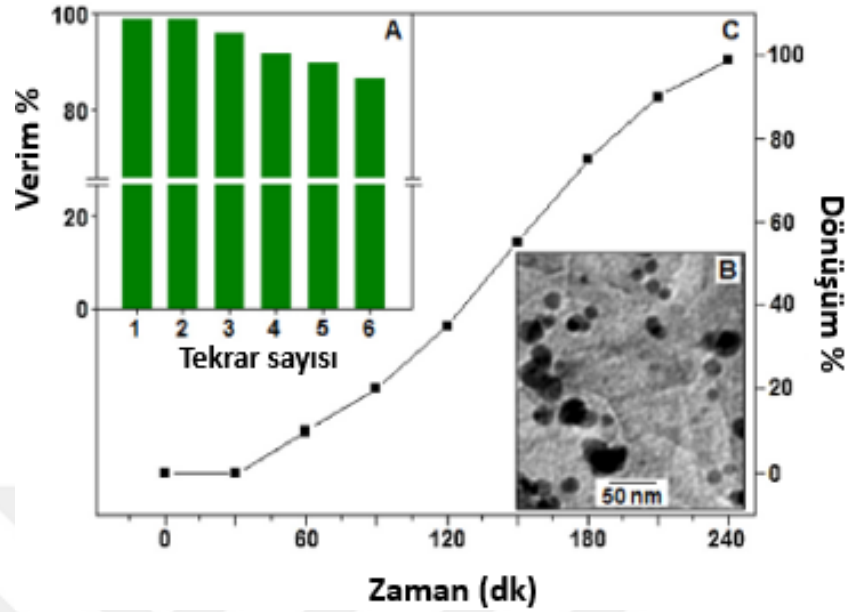
Nandi *et al.* (2016), indirgeme maddesi olarak hidrazin hidrat kullanılarak grafitik karbon nitrür destekli, yüksek oranda disperse ve ultra ince Pd nanopartiküllerinin sentezi ile aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi üzerine çalışmışlardır. Sentezlenen karbon nitrür-Pd kompozitinin indirgenme reaksiyonu için etkin ve seçici bir katalizör olduğu ortaya konulmuştur. Optimize edilmiş reaksiyon koşulları kullanılarak bir dizi aromatik nitro bileşikleri, ilgili amin türevlerine %80 ile %99 arasında değişen verimlerle dönüştürülmüştür. Katalizörün, katalitik performansını etkilemeksizin birçok

kez kullanılabilir ve aynı zamanda, uygun ortam koşullarında uzun süre muhafaza edilebilir olduğu ifade edilmiştir. Bu çalışmada destek malzemesi olarak g-C₃N₄ kullanılmasının sebebi olarak; hammaddesinin ucuz olması, heterojen kataliz reaksiyonu için yüksek oranda geri dönüştürülebilir olması, orta derecede doğru metal yükleme kabiliyeti ile avantaj sağladığı gösterilmiştir.



Şekil 2.2. A. g-C₃N₄ 'nin katmanlı bir yapısı ile morfolojisini gösteren TEM görüntüsü, B. Paladyum parçacık boyutunun TEM görüntüsü ve C. Pd (0)-gCN kompozit malzemenin büyütülmüş boyutta alınmış TEM görüntüsü (Nandi *et al.* 2016)

Şekil 2.2'de verilen TEM görüntüleri gCN Şekil 2.2.A ve Pd Şekil 2.2.C ile dekore edilmiş paladyum parçacığının katmanlı bir yapısı ile film benzeri morfolojiyi ortaya koymuştur. Büyütülmüş boyutta alınmış Şekil 2.2.C'deki TEM görüntüsü geniş çap dağılımı olan paladyum nanoparçacıklarının gCN yüzeyinde yüksek oranda dağıldığını göstermiştir.

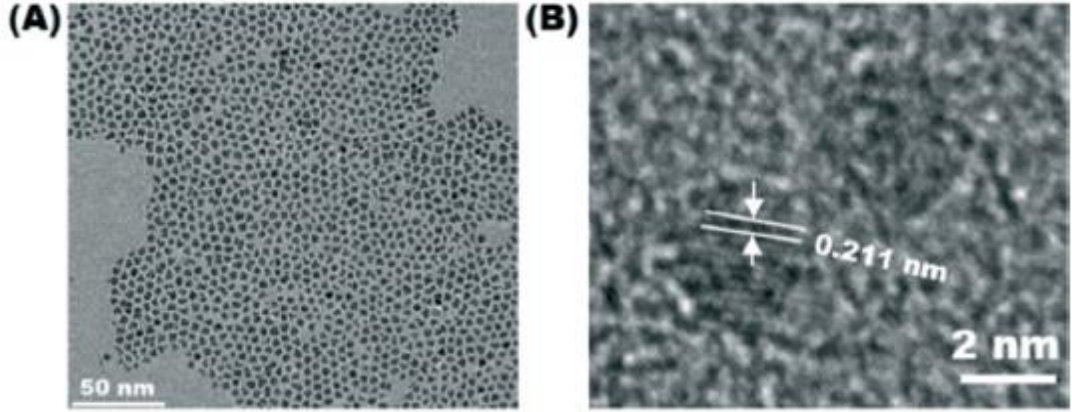


Şekil 2.3. A. Pd (0)-gCN katalitik sisteminin geri dönüştürülebilirlik çalışmasından alınan histogram, B. Altıncı devrenin sonunda kullanılan katalizörün TEM görüntüsü C. Bir katalizör olarak Pd (0)-gCN varlığında nitrobenzenin indirgenmesi ve dört saat boyunca 70°C'de indirgeyici madde olarak hidrazinin kinetik çalışması

Şekil 2.3. A'da kullanılan malzemenin, önemli bir katalitik performans kaybı olmaksızın katalizör olarak aktif olduğu gösterilmiştir. Altıncı döngünün sonunda, indirgenmiş ürün (anilin) % 87'lik bir verim elde edilmiştir. Şekil 2.3. B'de ise paladyum nanopartiküllerin kümelenmesi gösterilmiştir.

Özet olarak, temiz, stabilizatör içermeyen ve ortamdaki indirgeyici varlığında aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi için yüksek performanslı bir katalizör olan paladyum nano parçacık ve karbon nitrür bazlı nanokompoziti sentezlenmiştir. Buna ek olarak, destek ve nanopartiküller arasındaki güçlü etkileşimler nedeniyle yeterince stabil olduğu ve aynı zamanda reaksiyonun birkaç döngüden sonra küçük deaktivasyona sahip yüksek oranda geri dönüştürülebilir bir katalizör olduğu vurgulanmıştır.

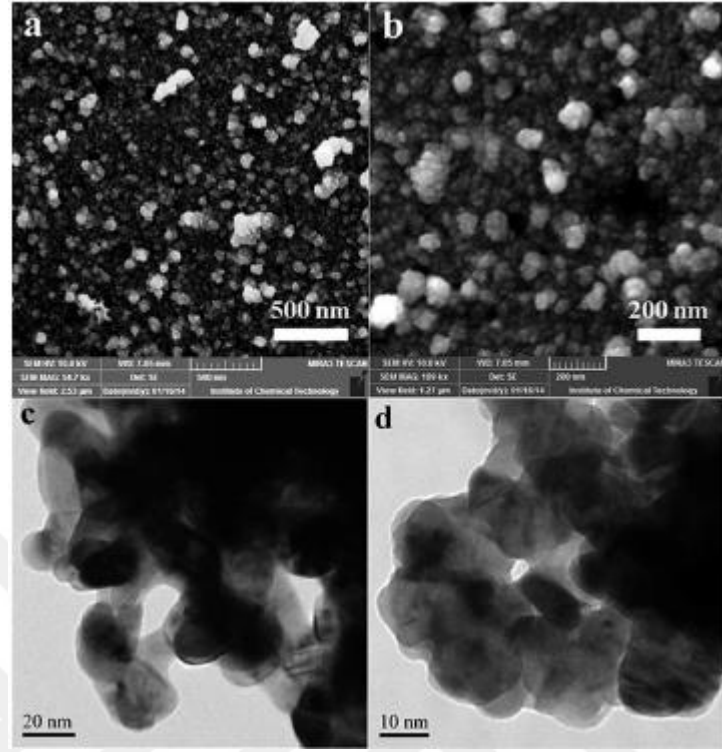
Metin *et al.* (2016) FePd alaşım NPs'lerini indirgenmiş grafen oksite (rGO) destekledikten sonra nitroarenlerin aniline dönüşüm reaksiyonlarını incelemiştir. Yapılan bu çalışmada indirgeyici olarak AB kullanılmış ve yaklaşık olarak 10-20 dakika süren bu reaksiyon sonucu %90 dönüşüm elde edildiği ifade edilmiştir.



Şekil 2.4. A. TEM görüntüsü B. HRTEM görüntüsü

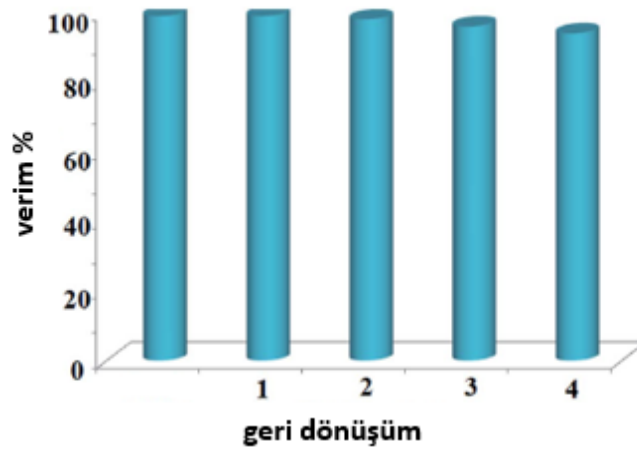
Şekil 2.4.A'da hazırlanan $\text{Fe}_{48}\text{Pd}_{52}$ NP'lerin TEM görüntüsü verilmiştir. $\text{Fe}_{48}\text{Pd}_{52}$ NP'lerin boyutlarının tamamen eşit olmamasına ilaveten, ortalama $3,5 \pm 0,5$ nm'lik bir dar boyut dağılımına sahip olduğu vurgulanmıştır.

Patil *et al.* (2015) tarafından yapılan bir çalışmada heterojen katalizör olarak Pd nanopartiküllerini kullanarak dimetilamin boranın dehidrojenasyonu ile aminlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Pd NP'leri XRD, FEG-SEM, TEM, EDAX, XPS gibi çeşitli tekniklerle karakterize edilerek, oda sıcaklığında 10-60 dakika aralığında gerçekleşen reaksiyon sonucunda yüksek verimlerde nitroarenlerden amin sentezi sağlanmıştır. Daha sonra katalitik aktivitesinde önemli bir kayıp olmadan tekrarlanabilirliği test edilerek art arda 4 çevrime kadar yeniden kullanılabilir olduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.5. a-b. FEG-SEM görüntüsü c-d.Pd NPs. TEM görüntüsü

Şekil 2.5.'te gösterildiği üzere a-b'de Pd NP'lerinin farklı boyutlarda alınan FEG-SEM görüntülerinin boyutu ve şekli gösterilmiştir. Şekil 2.5. c-d'de Pd NP'leri için 20 nm ila 40 nm boyutunda alınan TEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 2.6. Pd NP'ler için tekrarlanabilirlik çalışması

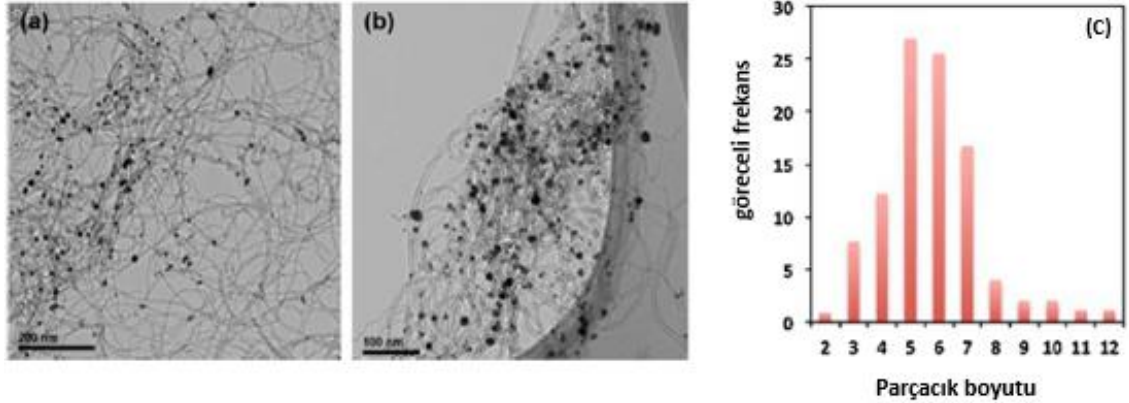
Katalizör, katalitik aktivitesinde kayda değer bir kayıp olmadan art arda dört devir sayısına kadar geri dönüştürüldüğü Şekil 2.6'da gösterilmektedir.

Özet olarak, aromatik nitro bileşikleri, in-situ heterojen bir katalizör olan Pd NP'ler kullanılarak karşılık gelen aminlere indirgenmesi ile birlikte DMAB'ın tandem dehidrojenasyonu için basit, verimli ve daha çevresel katalitik sistemin geliştirildiği ifade edilmiştir. Mevcut katalitik sistem, aktivitesinde kayıp olmadan dört ardışık çevrime kadar basit santrifüjleme ile kolayca geri dönüştürülmüştür.

Mevcut protokol;

- ✓ değerli metallerin yeniden kullanımını,
- ✓ tandem dehidrojenasyon ve hidrojenasyon reaksiyonunu,
- ✓ çevre dostu ve toksik olmayan hidrojen kaynağını,
- ✓ yüksek basınçlı reaktör kullanımına gerek duyulmadığını,
- ✓ kısa sürede mükemmel verim sağlayan ortam koşullarını sağladığını
- ✓ kemoselektivite ile daha geniş substrat uygulanabilirliğinin gerçekleştirilebileceği vurgulanmıştır.

Cano *et al.* (2015), Au nanopartiküllerini farklı bir destek maddesi olan karbon nanotüplerin üzerine destekledikten sonra nitroarenlerden çıkarak 1-5 saat aralığında gerçekleşen reaksiyonlarda ortalama %85-90 arasında dönüşümlerle amin sentezini gerçekleştirmiştir.



Şekil 2.7. a-b. AuNP-MWCNT hibrid materyalinin TEM resimleri c. çökelen AuNPs'in boyut dağılımı

Şekil 2.7.a, b ve c'de AuNP-MWCNT malzemesinin TEM görüntüleri, modifiye edilmemiş MWCNT yüzeyleri Şekil 2.7. a-b'de üzerinde homojen olarak dağılmış AuNP'leri 3 ila 10 nm arasında değişen parçacık büyüklükleri ile yaklaşık 5 ila 6 nm'de bir maksimum popülasyona sahip olduğu belirtilmiştir. Çalışmadaki, AuNP'lerinin değişen boyutları, hem hızlı düşüş sürecinin hem de kullanılan düşük altın miktarının bir sonucu olduğu ifade edilmiştir. Araştırmacılar bunun, stabilizasyonu kolaylaştırdığını ve MWCNT yüzeyinde aglomerasyon eğilimi önemli ölçüde azalttığını belirtmiştir.

Sonuç olarak, 3 ila 10 nm arasındaki boyutlara sahip olan altın nanopartiküller (AuNPs), yüksek verimde bozulmamış çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) üzerinde, primer çıkarılan altın prekürsörlerin sulu süspansiyonları kullanılarak, kolay bir bağlayıcı içermeyen biriktirme yolu ile sıkı bir şekilde desteklendiği ortaya konulmuştur. İlk kez, sentezlenen AuNP-MWCNT melez maddesi, bir dizi belirlenmiş nitroarenlerin, hafif reaksiyon koşulları altında hidrojenlenmesi için katalizör olarak kullanılmıştır. Dönüşüm frekansları (TOF) değeri 1200 s^{-1} kadar olan yüksek katalitik aktiviteye, önemli bir kemoselektiviteye eşlik ettiği ileri sürülmüştür. Tekrarlanabilirlik testleri, ne AuNP'lerin boyutlarını artırmış ne de oksidasyon durumlarındaki sızıntı değişikliklerini ortaya çıkarmıştır. Au(0) ve Au(I)'in eşzamanlı varlığı, hem üstün katalitik performans hem de hibrit malzemenin yüksek stabilitesini göz önünde bulundurduğu çalışmadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kimyasallar

Potasyum tetrakloropalladat (II) (K_2PdCl_4 , % 99), amonyakboran kompleksi (AB, %90), hekzan (%99), etilalkol (%99), Ludox® HS-40, ve aromatik nitro bileşikleri Sigma-Aldrich®'den satın alınmıştır. Guanidin hidroklorür ($GndCl$, %98), Alfa-Aesar®'dan satın alındı. Amonyum hidrojen diflorür (NH_4HF_2 , %98.5) Fluka'dan satın alındı. Deiyonize su, su arıtma sistemi (Milli-Q Sistemi) ile damıtılmıştır.

3.2. Cihazlar

Taramalı elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri FEI Technai G2 tarafından alındı. Ruh BiO (TWIN) 120 kV. X-ışını kırınımı (XRD) desenleri, oda sıcaklığında $10^\circ - 90^\circ$ arasında bir 2θ aralığında Cu-Ka radyasyon (40 kV, 15 mA, 1.54051 \AA) ile bir Panalytical Empyrean difraktometre üzerinde kaydedildi. X-ışını fotoelektron spektroskopisi analizi, bir monokromatik Al K X ışını irradyasyonu ile bir tarama PHI 5000 VersaProbe enstrümanı üzerinde gerçekleştirildi. Brauner-Emmet-Teller (BET) yüzey alanı ve gözenek boyutu analizi bir Micromeritics 3Flex cihazı ile yapılmıştır. Elemental analiz ölçümleri, bir Agilent Technologies 7800 indüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS) üzerinde gerçekleştirilmiştir. NMR spektrumları, döteryumlu kloroformda 400 MHz Bruker NMR cihazı (400 MHz'de 1H NMR) kullanılarak kaydedildi. Kolon kromatografisi, Merseur Silis jeli 60F (70-230 ağ ASTM) üzerinde yapılmıştır.

3.3. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi

3 basamakta gerçekleşen İndirgenmiş grafen oksit (rGO) sentezinde 1. Basamak olarak grafitin ön oksidasyonu sağlandı. 2. basamakta modifiye Hummer's metoduyla grafit oksitin sentezi gerçekleştirildi. Ve son olarak 3. Basamakta sentezlenen grafit oksit

DMF ile reflüks yaparak sentezi tamamlamış oldu.

3.3.1. Grafitin ön oksidasyonu

250 ml bir erlen içerisinde önce 20 gr grafit ve 50 ml H₂SO₄ eklendi. Sıcaklık 80°C olana kadar yavaş yavaş karıştırıldı. Üzerine 10 gr P₂O₅, 10 gr K₂S₂O₈ ilave edilerek 80°C de 6 saat boyunca beklemeye alındı. 6 saat sonunda reaksiyon soğumaya alınarak üzerine saf su eklendi ve süzme işlemi yapıldı ve parlak gri renk oluşumu gerçekleşti. Son olarak da oda sıcaklığında kurutulularak grafitin ön oksidasyonu gerçekleştirildi.

3.3.2. Grafit oksit sentezi

250 ml bir erlen içerisinde öncesinden sentezlemiş olduğumuz grafitten 1 gr alındı ve üzerine 50 ml H₂SO₄ ilave edip karışım sağlandı. Karışım üzerine 1 gr NaNO₃ eklendi ve soğuk ortamda (buz banyosunda) reaksiyon devam etti. Daha sonra reaksiyonun içerisinde KMnO₄'den 6 gr yavaş bir şekilde ilave edilerek reaksiyon buz banyosunda bu şekilde 30 dakika daha devam etti. Daha sonra tepkime sıcaklığı 35°C'ye ayarlandı ve bu sıcaklıkta 3 saat boyunca reaksiyon devam etti. Reaksiyonu buz banyosunda çıkarıp üzerine 50 ml saf su damla damla olacak şekilde ilave edildi ve reaksiyonun rengi kahverengi olarak gözlemlendi. Karışma işlemi devam ederken üzerine 100 ml daha saf su ilave edildi. Yaklaşık 10 dakika daha bu şekilde karışım sağlandı ve tepkimeye %30'luk H₂O₂'den 8 ml alıp reaksiyona damla damla eklenmesiyle reaksiyonun rengi sarı oldu. Son olarak reaksiyonu süzüp 50 ml saf su ile 3 defa yıkandı. Ve süzgeç kâğıdının yüzeyinde kalan madde cam saat içerisinde alınarak etüvde 80°C'de kurumaya bırakıldı. Bu şekilde grafit oksit sentezi gerçekleştirildi.

3.3.3. İndirgenmiş grafen oksit sentezi

Sentezlemiş olduğumuz grafit oksitten 0.400 gr ve 400 ml DMF alıp bir cam balon içerisinde koyup sonikatörde (ultrasonik banyo) çözüldü. Daha sonra cam balonu ısıtıcı bir ceket içerisinde yerleştirip sıcaklığı 150°C'ye ayarlayıp 6 saat boyunca reflüks edildi.

6 saat sonunda reaksiyonu soğumaya alıp süzme işlemi gerçekleşti. DMF'nin ortamdan uzaklaştırmak için etil alkol ile yıkama işlemi gerçekleştirilerek süzüldü. Son olarak rotary de çözücü uzaklaştırılarak rGO sentezi gerçekleştirildi.

3.4. mpg-C₃N₄ Sentezi

mpg-C₃N₄ sentezi yapılırken ilk önce yağ banyosunda reaksiyon düzeneğini kurup sıcaklığı 50°C olacak şekilde ayarlandı. Küçük bir beher içerisine guanidin hidroklorür (4 gr) alıp, üzerine 4 ml saf su ilavesinde 2-3 dakika karışıma bırakarak homojen bir çözelti elde edildi. Sonrasında darası alınmış bir cam balon içerisine silika kaynağı olarak kullanılan LUDOX-HS-40 (10 gr) eklendi ve balonyağ banyosunda hazırlanan düzeneğin içerisine yerleştirildi. Sıcaklık 50°C'ye geldiğinde öncesinden hazırlanan guanidin hidroklorür-su çözeltisini şırınga ile damla damla olacak şekilde balonun içerisine aktarıp 12 saat boyunca reaksiyonun karışması sağlandı. Kuruyan maddeyi havan içerisine alıp iyice döverek toz haline getirildi. Sonrasında küçük bir küvete aktarıp 4 saat tavlama fırınında tepkimeye sokuldu. Bu işlemi yaparken 2 saatte 550°C'ye çıkıp tekrar 2 saatte 550°C'ye çıkıp tekrar 2 saatte 550°C'den sıcaklığının düşecek bir şekilde 4 saat boyunca argon atmosferi eşliğinde reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda oluşan sarı renkte ki madde bir pisetin içerisine alınarak üzerine 200 ml saf su ilave edildi. Sonrasında piset 2 gün boyunca beklemeye alındı. 2 gün sonunda piset içerisinde bulunan çözeltiyi 6000 rpm de 10 dakika santrifüj edildi. Santrifüj sonunda dikkatli bir şekilde sıvı maddeyi ayrı bir behere boşaltıp katı maddeyi destile su ile alıp tekrar santrifüj yapıldı. Bu işlem destile su ile 2 kere tekrar edildi ve son olarak 4. Santrifüj etanolle yapıldı ve santrifüj sonunda maddeyi bir balonda etanolle toplayıp rotary'de çektilirdi. Etanolü iyice uzaklaştırarak mpg-C₃N₄ sentezi gerçekleştirildi.

Diğer bir destek maddesi olarak kullanılan g-C₃N₄ 'ün sentez yöntemi mpg-C₃N₄ Sentez yöntemi ile aynıdır. Fakat tek fark mpg-C₃N₄ sentezinde silika kaynağı olarak kullanılan LUDOX-HS-40 g-C₃N₄ sentezinde kullanılmamaktadır.

10g LUDOX-HS-40 + (0.04 mol Guanidin Hidroklorür + 4ml su)

50 °C gece boyunca

$\text{SiO}_2\text{-Gnd-HCl}$

Tavlama fırını 550°C, 4 saat

$\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{N}_4$

200 ml su + 0.78 mol NH_4HF_2

- SiO_2 2 gün bekletildi

Santrijüf (6000 rpm 10 dk)

$\text{Mpg-C}_3\text{N}_4$

Şekil 3.1.mpg-C₃N₄ sentezinin akış diyagramı

3.5. Pd@mpg-C₃N₄Katalizörünün İn Situ Olarak Sentezi

İN situ olarak sentezlenen Paladyum NP'lerinin sentezi iki basamakta gerçekleşir 1. basamakta cam bir balon içerisinde önceden laboratuvar ortamında sentezlenen (mezo gözenekli grafitik karbon nitrit) mpg-C₃N₄'den 0,1 gr alınıp, içerisinde 10 mL etanol ilave edilerek sonikatör içerisinde oda sıcaklığında titreşimsel olarak 10 dakika karışması sağlandı. Sonrasında metal tuzumuz olan potasyum tetra klorürden (K_2PdCl_4) 0.02 gr alınarak sonikatör içerisinde bulunan reaksiyonun içine ilave edildi. Sıcaklığı 42°C olacak şekilde ayarlandı. 4 saat boyunca sıcaklığı 42°C'de sabit tutarak reaksiyonun karışımı sağlandı. Reaksiyon içerisinde bulunan çözelti santrifüj tüplerine aktarılıp 6500 rpm de 10 dakika santrijüj yapıldı. Santrifüj sonunda katı maddeyi etanolle cam bir balon içerisinde alındı ve rotary de çektirildi. İyice kuruyana kadar

etanolün uzaklaşmasını sağlandı. Kuruyan katı maddeyi kazıyarak toz halinde saklama kabının içerisinde muhafaza edildi.

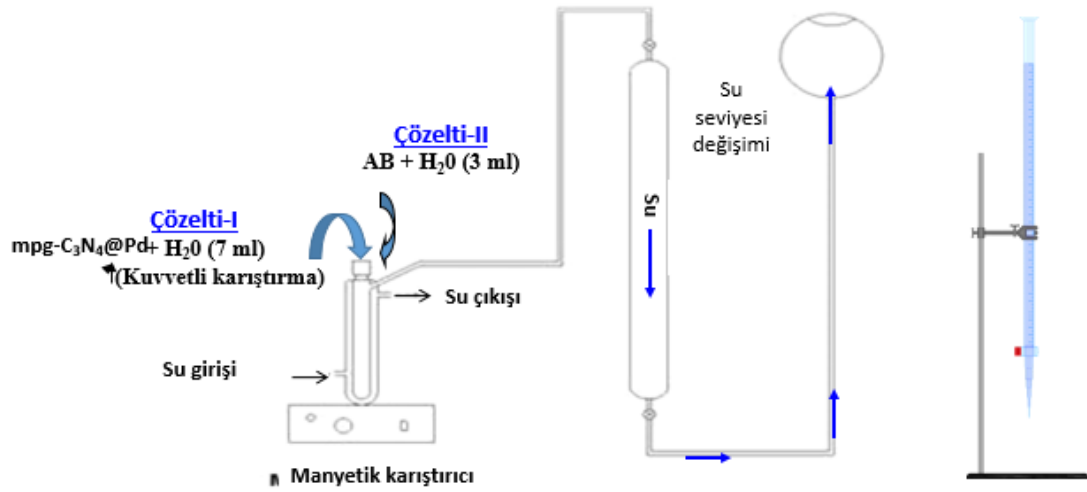
2. Basamak hidroliz sistemi içerisinde gerçekleşti. İndirgeyici olarak kullanılan AB'den 1 mmol (31.8mg) alınıp 3 ml saf su içerisinde çözülerek sulu çözelti oluşturuldu. Daha sonra mpg-C₃N₄'e emdirilen paladyum tuzundan 10 mg alınıp reaktör içerisine aktarıldı ve üzerine 7 ml saf su ilave edilerek oda sıcaklığında karışım sağlandı. Şırınga ile alınan AB çözeltisi reaktörün içerisine enjekte edildiğinde ortamda hem hidrojen gazı meydana gelirken hem de Pd(2) den Pd(0) yüklü hale geçerek bir indirgeme meydana geldi. Ve bu şekilde in situ olarak Pd@mpg-C₃N₄ katalizör sentezi gerçekleşti.

Pd@mpg-C₃N₄ sentez yöntemi kullanarak aynı oranlarda paladyum tuzu, aynı oranlarda grafen, ketjen black (KB), g-C₃N₄ destek maddelerinden alınıp her birine ayrı ayrı desteklenip hidrolizleri çalışıldı.

3.5.1. Pd@mpg-C₃N₄'ün AB hidrolizinde katalizör olarak kullanımı

Yaptığımız bu çalışmada öncelikle indirgeyici madde olarak kullandığımız AB'den 1 mmol (31.8mg) tartıp 3 mL destile su içerisinde homojen bir çözelti oluşturuldu. Sonrasında Pd@mpg-C₃N₄' den 10 mg tartıp reaktörün içerisine aktarıldı ve üzerine 7 mL su ilave edip oda sıcaklığında karışması sağlandı.

Aşağıda gösterilen düzenek kurulduktan sonra öncesinden hazırlanan AB-su çözeltisini şırıngayla çekip reaktörün içerisine enjekte edildi ve her 1 dakikada zamana bağlı olarak açığa çıkan hidrojen gazı hesaplandı.



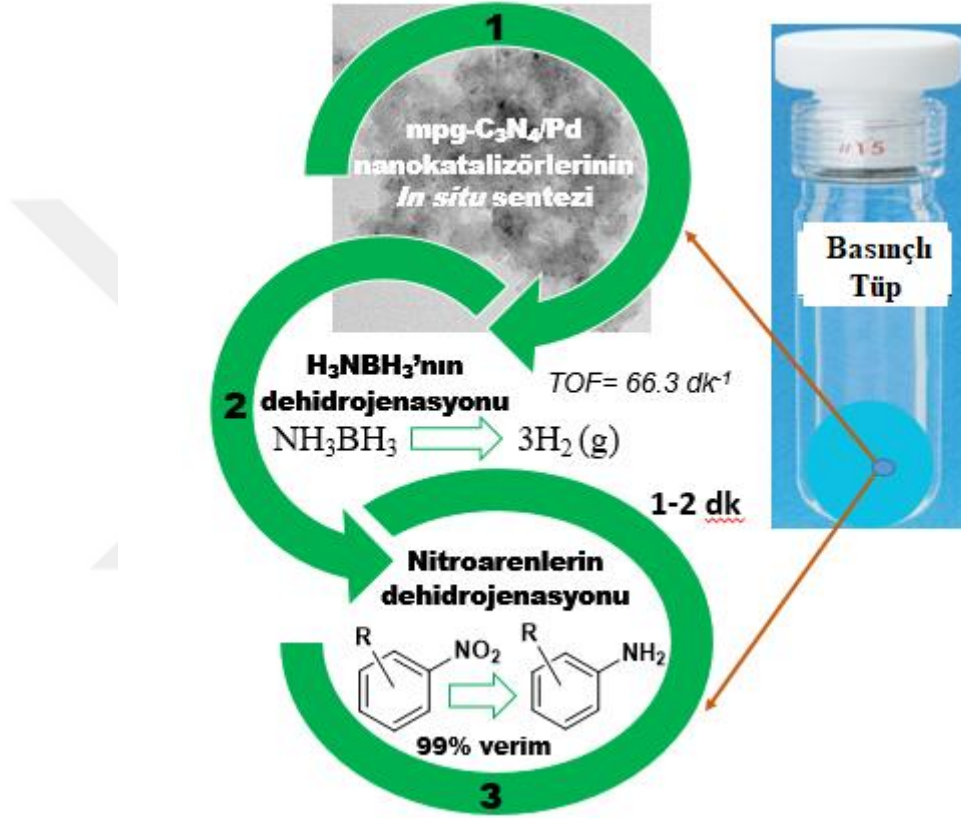
Şekil 3.2. AB hidrolizinde açığa çıkan hidrojen gazını ölçen sistem

Denemeler sonucunda geniş kapsamlı bir kinetik çalışması yaparak farklı destek maddeleri, farklı ışık kaynakları, farklı mpg-C₃N₄@Pd miktarı, farklı AB miktarı ve farklı sıcaklıklarda denemeler yapıldı. Ve en son olarak katalizörün kararlılığını ve yapısının bozulmadan kaldığını belirlemek için tekrar kullanılabilirliği çalışıldı.

3.5.2. Transfer hidrojenasyon metodu ile nitroaren bileşiklerinin indirgenmesi

Basınca dayanıklı termoliz tüp içerisinde gerçekleşen bu tepkimelerde, 4 mg Pd@mpg-C₃N₄ katalizörü, 5 ml metanol-su (1,5/3,5), 1 mmol AB ve 0.35 mmol nitroaren bileşiği kullanıldı. 4 mg Pd@mpg-C₃N₄, 2 ml saf su ve 1,5 ml metanol termoliz tüp içerisinde manyetik bir karıştırıcı yardımıyla karışması sağlandı. Üzerine 0.35 mmol nitroaren bileşiği ilave edilip karışma işlemi devam etti. Öncesinden hazırlanmış olan AB sulu çözeltisi şırınga ile alınıp termoliz tüpünün içerisine enjekte edilerek tüpün ağzı sıkıca kapatıldı. Enjekte sonunda termoliz tüp içerisinde 3 reaksiyon gerçekleşti. (i) mpg-C₃N₄ / Pd (II) 'de Pd (II) iyonlarının Pd(0)'a indirgenmesi (ii) AB'nin dehidrojenasyonu (iii) tepkime sonucunda açığa çıkan hidrojenin nitroya transferi gerçekleşti. Reaksiyon süresi ortalama 1-2 dakika sürdü. Reaksiyon sonunda termoliz tüpü içerisinde bulunan çözelti cam bir balon içerisine süzülme ve 2-3 kere süzgeç kâğıdı metanol ile yıkandı. Daha

sonra elde edilen süzöntüde bulunan çözücüler vakumda uzaklaştırıldı. Balon içerisinde kalan madde metilen klörür-su çözücülerini kullanılarak work-up işlemine tabi tutuldu. Organik fazı alıp kurutucu olarak kullanılan sodyum sülfattan ilave edilerek süzme işlemi gerçekleştirildi ve molekülün yapısı $^1\text{H-NMR}$ ile doğrulandı.

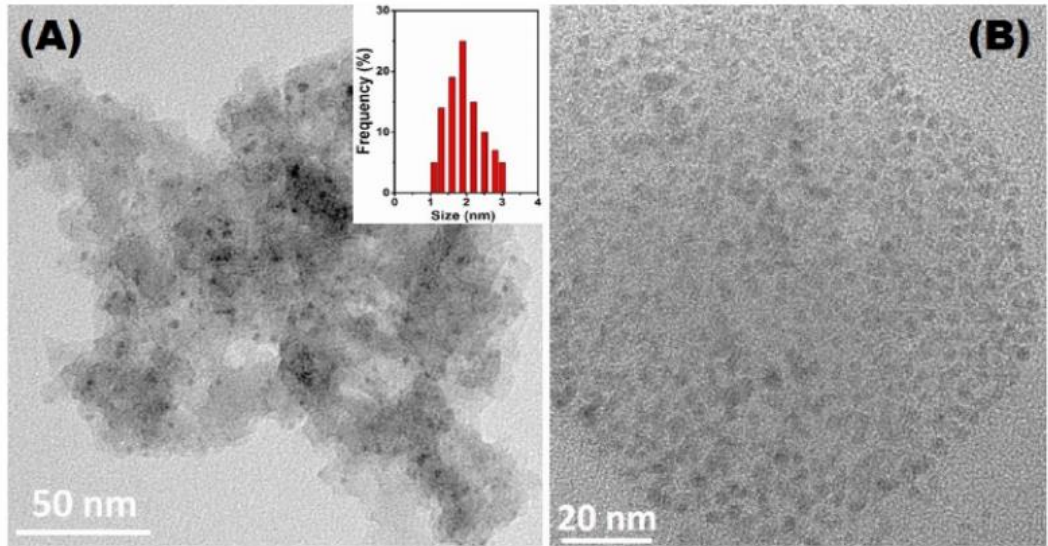


Şekil 3.3. Tek kapta eş zamanlı olarak gerçekleşen reaksiyonların şematik gösterimi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

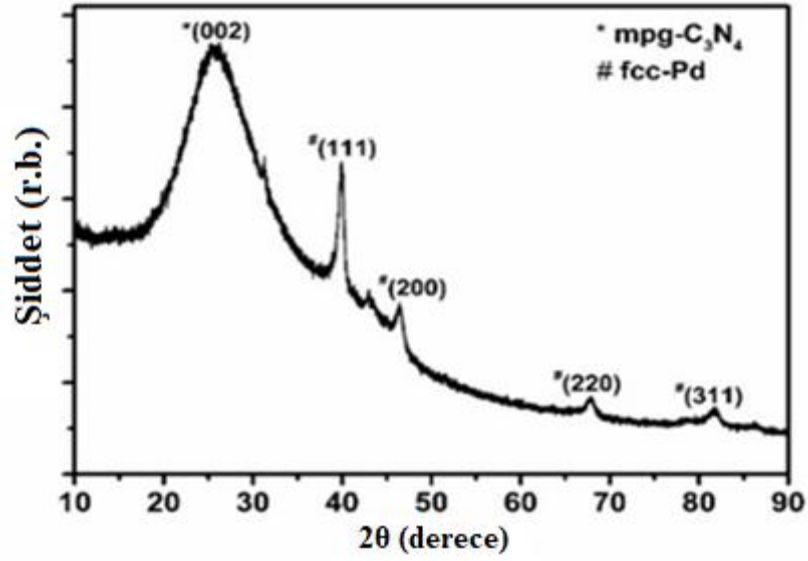
4.1. Pd Nanopartiküllerinin Sentezi ve Tanımlanması

Pd nanopartikülleri, potasyum tetrakloropalladat(II) tuzunun 3 saat 42 °C'de sonikatör içerisinde mpg-C₃N₄'e emdirilmesinden sonra oda sıcaklığında 10 mL saf su ve AB varlığında in situ olarak sentezlendi. Bu reçete de AB hem indirgeyici hem de hidrojen kaynağı olarak kullanıldı. Sentezlenen paladyum nanopartiküllerinin yapısı TEM, XRD ve XPS teknikleriyle tanımlandı.



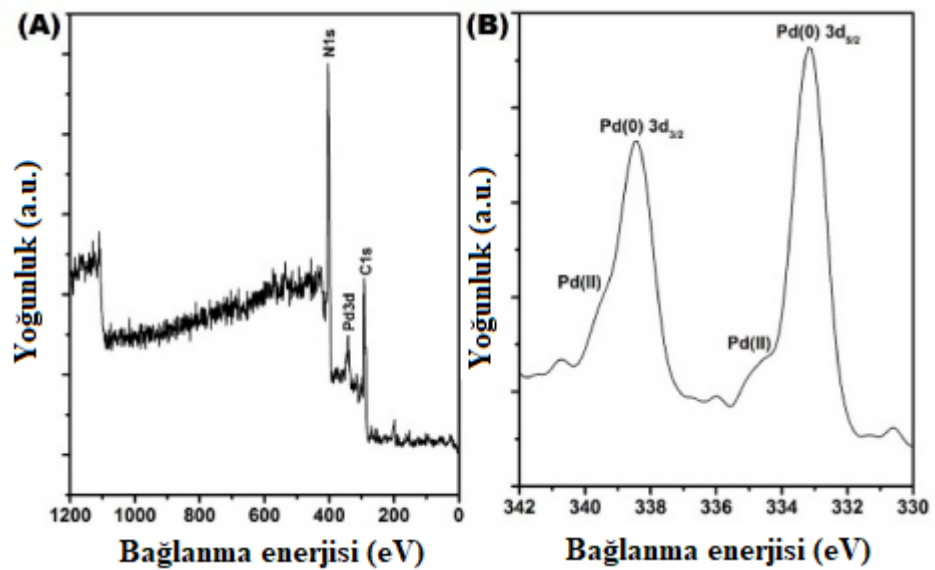
Şekil 4.1. Farklı büyütmelelerde alınan mpg-C₃N₄/Pd nanokatalizörüne ait TEM görüntüleri

Şekil 4.1'de, farklı büyütmelelerle alınan mpg-C₃N₄/Pd nanokatalizörlerinin TEM görüntüsünü göstermektedir. TEM görüntülerinde, in situ üretilmiş Pd NP'ler herhangi bir aglomerasyon olmaksızın mpg-C₃N₄ üzerinde oldukça iyi bir şekilde desteklendiği açıkça görülmektedir. ICP-MS ile katalizör numunesinde bulunan Pd içeriği kütlece %6,3 olarak hesaplandı. Bulunan bu yükleme oranı teorik olarak beklenen Pd yükleme oranına (kütlece %6,5) çok yakın olması, AB tarafından mpg-C₃N₄/Pd(II) kompozitlerinde bulunan Pd(II) iyonlarının neredeyse tamamen indirgendini göstermektedir.



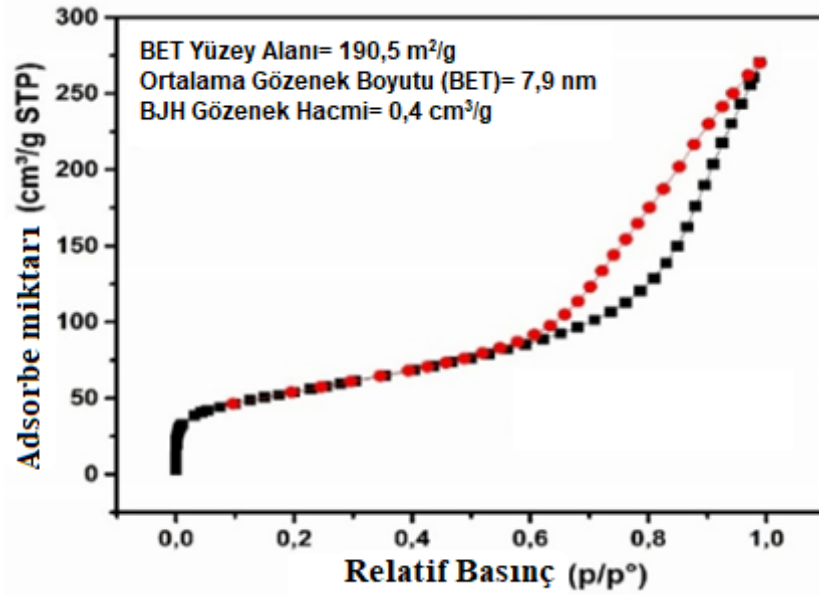
Şekil 4.2. Paladyum nanopartiküllerinin XRD deseni

Şekil 4.2’de in situ olarak sentezlenen mpg-C₃N₄’e desteklenmiş Pd nanopartiküllerinin kristal yapısı hakkında bilgi almak için X-ray kırınım deseni verilmektedir. XRD deseninde $2\theta = 39,5^\circ$, 46° , 68° ve 82° de belirlenen pikler (111), (200), (220) ve (311) yansımalarına aittir. Yapılan bu analiz sonucu sentezlenen Pd nanopartiküllerinin yüzey merkezli kübik (ymk) kristal bir örgü yapısına sahip olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.3. mpg-C₃N₄/Pd katalizörünün A. genel tarama B. Pd 3d çekirdek seviyesi için kısmi tarama XPS spektrumları

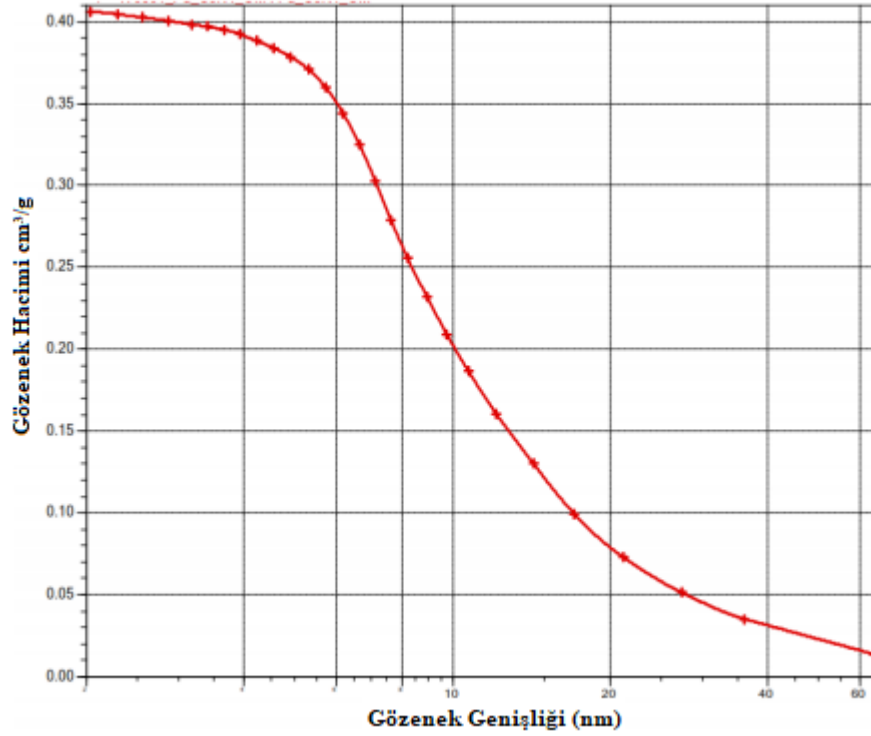
Sentezlenen mpg-C₃N₄/Pd katalizöründe yüzeyde bulunan Pd atomlarının hangi oksidasyon basamağında olduğunu belirlemek için Şekil 4.3.'teki spektrumu verilen X-ray fotoelektron spektroskopisi çalışıldı. Genel tarama ve kısmi tarama olmak üzere iki şekilde analiz yapıldı. Şekil 4.3A genel taramasına bakıldığında mpg-C₃N₄'den gelen N, C ve Pd pikleri gözlemlendi. Daha sonra Pd atomlarının hangi oksidasyon basamağında olduğunu belirlemek için kısmi XP taraması yapıldı. Şekil 4.3B'de görüldüğü üzere küçük omuzlar şeklindeki pikler, çalıştığımız sulu ortamdan analize gidene kadar yüzeyde bir oksidasyon gerçekleştiği ve buna rağmen Pd(II)'e ait pikler yok denecek kadar az olduğu fark edildi. Net bir şekilde gözüken diğer pikler ise Pd(0)'a ait piklerdir. Bu sonuçlar Pd (0) NP'lerin AB tarafından indirgenerek mpg-C₃N₄ üzerinde oluştuğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.4. mpg-C₃N₄/Pd katalizörünün N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Yüzey alanı ve gözenek boyutu, substratların katalizör yüzeyine adsorpsiyonunun aktiviteleri üzerinde önemli bir rol oynadığı, sıvı faz katalizinde uygulanması için heterojen katalizörlerin çok önemli karakteristikleridir. Bu bağlamda, in-situ oluşturulan mpg-C₃N₄/Pd katalizörünün BET yüzey alanını ve gözenek büyüklüğü 100°C'de 12 saat kurutulduktan sonra analiz edildi. Şekil 4.4 mpg-C₃N₄/ Pd katalizörüne ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi göstermektedir. Elde edilen izoterm

mezogözenekli malzemeler için karakteristik olan ve mpg-C₃N₄ yapısı ile iyi uyumlu olan Type IV tipi izotermdir. mpg-C₃N₄/Pd katalizörünün BET yüzey alanı, üzerine yükleme yapılmamış mpg-C₃N₄'ten (182 m²/g) biraz daha büyük olarak 190,5 m²/g olarak hesaplandı. BET yüzey alanlarındaki bu küçük fark, reaksiyon sırasında H₂ gazı oluşumuna veya mpg-C₃N₄ üzerindeki çok küçük Pd NP'lerin üretilmesine bağlı olduğunu bu da katmanları büyütürük mpg-C₃N₄'ün yüzey alanında artışa neden olduğu düşünülmektedir.

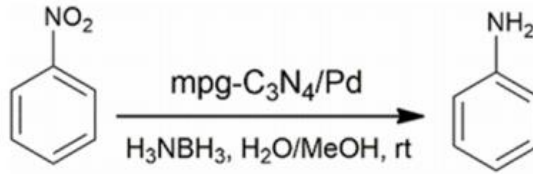


Şekil 4.5. Barrett-Joyner-Halenda (BJH) desorpsiyonu kümülatif gözenek hacmi ve gözenek genişliği

Şekil 4.5'ten BET yüzey alanının yanında, ortalama gözenek genişliği ve mpg-C₃N₄ / Pd katalizörün BJH gözenek hacminin sırasıyla 7.9 nm ve 0.4 cm³/g olduğu hesaplandı.

4.1.1. mpg-C₃N₄/Pd katalizörlüğünde nitroarenlerin transfer hidrojenasyonu ile indirgenmesi

Öncelikle nitrobenzen bileşiği mpg-C₃N₄/Pd katalizörüyle AB'nin dehidrojenlenmesi ve hidrojenasyon tepkimesi çalışıldı. Sonrasında bu tepkimenin optimizasyon çalışmaları üzerinde denemeler yapıldı. Nitroarenleri ve AB'yi çözebilecek, metanol, etanol ve su çözücüleri farklı oranlarda kullanılarak denemeler yapıldı. Oda sıcaklığında gerçekleşen bu denemeler sonucunda nitrobenzenin aniline dönüşümünün gerçekleşmesi için en uygun çözücü şartlarınının 1,5/3,5 oranında metanol: su karışımının olduğu belirlendi.



Şekil 4.6. AB'nin mpg-C₃N₄ / Pd katalizli tandem dehidrojenasyonunun ve nitrobenzen üzerinden hidrojenasyon reaksiyonu

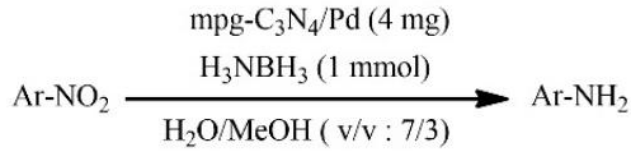
Çizelge 4.1. In situ oluşturulan mpg-C₃N₄/Pd katalizörlüğünde birbirini takip eden AB'nin dehidrojenlenmesi ve hidrojenlenme tepkimelerinin nitrobenzen üzerinde optimizasyonu^[a]

Girdi	Çözücü	t (dk)	Verim ^[b] (%)
1	H ₂ O/MeOH	1	66 ^[c]
2	H ₂ O/MeOH	1	87 ^[d]
3	H ₂ O/MeOH	1	95
4	H ₂ O/EtOH	1	93
5	H ₂ O/MeOH	0,5	87
6	H ₂ O	1	91
7	H ₂ O/MeOH ^[e]	1	-

^[a]Reaksiyon koşulları: 0.35 mmol nitrobenzen, 1.0 mmol AB, 4 mg mpg-C₃N₄ / Pd nanokatoliter, 5 mL su / metanol (hacim / hacim = 7/3) ve oda sıcaklığı ^[b]İzole verimler ^[c] 0.35 mmol AB kullanımı ^[d] 0.70 mmol AB kullanımı ^[e] Katalizörsüz tepkime

Şekil 4.6’da verilen tepkimede farklı AB miktarları için denemeler yapıldı. 0.35 mmol, 0.75 mmol ve 1 mmol AB alınarak yapılan denemeler sonucunda dönüşümün en yüksek 1 mmol AB ile gerçekleştiği belirlendi. AB miktarının azalmasıyla elde edilen dönüşümün azaldığı tespit edildi. Daha sonra nitrobenzenin aniline dönüşümü sırasında Pd nanopartiküllerinin etkisi incelendi. Tepkime katalizör kullanılmadan gerçekleştiğinde tepkime sonunda bir dönüşümün gerçekleşmediği gözlemlendi. Bu sonuca bakıldığında AB’nin katalizör kullanılmadan nitroarenleri aminlere tek başına indirgeyemeyeceği gözlemlendi. Tepkime katalizörle gerçekleştiğinde ve kullanılan farklı katalizör miktarları incelendiğinde dönüşümün en yüksek gerçekleştiği ve en uygun değer 4 mg olduğu belirlendi.

Optimizasyon çalışmaları yapıldığında Pd katalizörü ve AB varlığında transfer hidrojenasyonun gerçekleşmesi için koşulların: Oda sıcaklığında 0.35 mmol substrat, 1 mmol AB, 4 mg katalizör ve hacimce 7:3, su:metanol çözücülerini olarak belirlendi (Şekil 4.7).



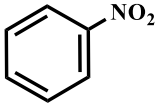
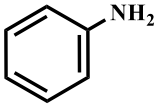
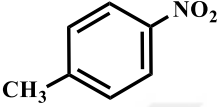
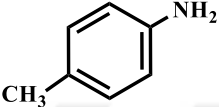
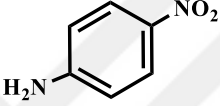
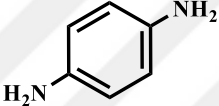
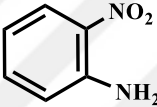
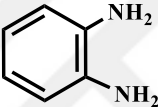
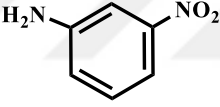
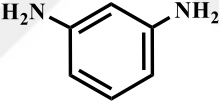
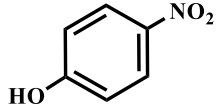
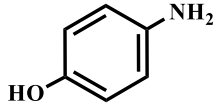
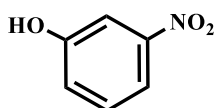
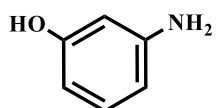
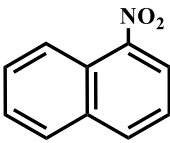
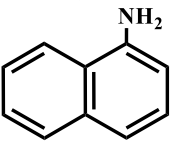
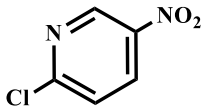
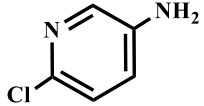
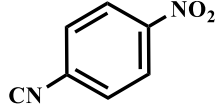
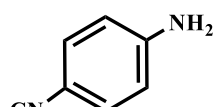
Şekil 4.7. mpg-C₃N₄@Pd katalizliğinde transfer hidrojenasyon tepkimesi için optimum tepkime koşulları

4.1.2. mpg-C₃N₄/Pd katalizliğinde birbirini izleyen ab’nin dehidrojenasyonu ve nitroarenlerin hidrojenasyonu

Çizelge 4.1’de optimum koşulları belirlenen mpg-C₃N₄/Pd katalizör varlığında AB’nin dehidrojenlenmesi ve nitroarenlerin hidrojenasyon tepkime sonuçları verilmektedir. Çizelge 4.1’de belirtildiği gibi oda sıcaklığında gerçekleşen tüm nitroaren bileşiklerinin amin bileşiklerine ortalama 1-2 dakikalık çok kısa bir sürede oldukça yüksek verimlerle dönüşümleri gerçekleşti.

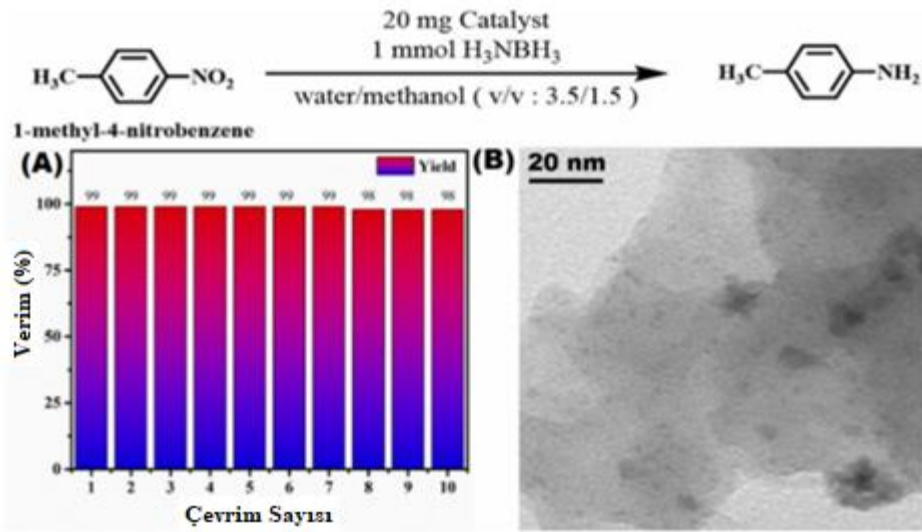
- ✓ Nitrobenzen'in 1 dakikada gerçekleşen başarılı bir reaksiyon sonucu %95'lik yüksek verimle anilin'e dönüşümü gerçekleşti (Çizelge 4.1, girdi 1).
- ✓ 1-metil-4-nitrobenzen'in p-metil anilin'e 1 dakika içerisinde ve %96'ya yakın bir dönüşüm sağlandı (Çizelge 4.1, girdi 2).
- ✓ 4-nitro anilin'in 1,4-diamino benzene 1 dakika içerisinde %95'e yakın bir dönüşümü sağlandı (Çizelge 4.1, girdi 3).
- ✓ 2-nitro anilin'in 1,2-diamino benzene 1 dakika içerisinde %96'ya yakın bir dönüşümü sağlandı. (Çizelge 4.1, girdi 4).
- ✓ 3-nitro anilin'in sitokiyometrik 1,3-diamino benzene 1 dakika içerisinde %81'e yakın bir dönüşümü gerçekleşti (Çizelge 4.1., girdi 5).
- ✓ 4-nitro-fenol'ün 2 dakikada gerçekleşen reaksiyon sonucu %94 oranında 4-amino fenol'e dönüşümü gerçekleşti (Çizelge 4.1., girdi 6).
- ✓ 3-nitro-fenol'ün 1 dakika içerisinde gerçekleşen reaksiyon sonucu %96'a yakın bir değerde 3-amino fenol'e dönüşümü sağlandı (Çizelge 4.1., girdi 7).
- ✓ 1-nitro naftalin'in 1 dakikada gerçekleşen reaksiyon sonucu %94'e yakın bir değerde 1-amino naftalin'e dönüşümü sağlandı (Çizelge 4.1., girdi 8).
- ✓ 2-kloro-5-nitro pridin'in 2 dakikada gerçekleşen reaksiyon sonucu %84 oranında 3-amino-6-kloro pridin'e dönüşümü gerçekleşti (Çizelge 4.1., girdi 9).
- ✓ p-siyano-nitrobenzen'in 2 dakikada gerçekleşen reaksiyonun sonucunda %71'e yakın bir değerde 4-amino benzonitril'e dönüşümü gerçekleşti (Çizelge 4.1., girdi 10).

Çizelge 4.2. mpg-C₃N₄/Pd katalizörlüğünde ve AB eşliğinde gerçekleşen Ar-NO₂ bileşiklerinin transfer hidrojenasyonu ile indirgenmesi (Tepkimeler 0,35 mmol substrat, 4 mg katalizör ve oda şartlarında 1-2 dakika içerisinde gerçekleştirildi. 1,5/3,5 oranında metanol/su çözücüsü kullanılmıştır.)

Girdi	Substrat	Ürün	Süre (dk)	Verim (%)
1			1	95
2			1	96
3			1	95
4			1	96
5			1	81
6			2	94
7			1	96
8			1	94
9			2	87
10			2	71

Yapılan çalışmalar sonucunda mpg-C₃N₄/Pd katalizörlüğünde gerçekleşen hidrojenasyon yönteminde katalitik sistemin yeniden kullanılabilirliği ayrıca mpg-C₃N₄/Pd duyarlılığını belirlemek için kullanılan katalizörün tekrar kullanılabilirliği çalışıldı. Sübstrat olarak 1-metil-4-nitrobenzen'in kullanıldığı tepkimede 20 mg katalizör, 1mmol AB ve çözücü olarak (v/v= 3,5/1,5) su/metanol kullanıldı. Tepkime sonrasında katalizör santrifüj ile geri kazanılarak sonra ki tepkimeler için tekrar kullanıldı.

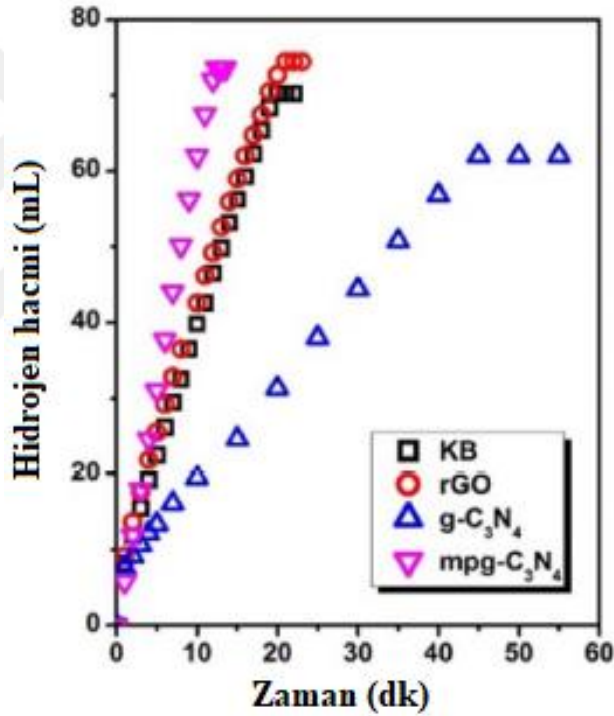
Şekil 4.9'da sunulan sonuçlar, mpg-C₃N₄/Pd ile gerçekleştirilen 10 tepkime sonunda bile katalizörün başlangıçta ki aktivitesini kaybetmeden verimliliklerinde önemli bir kayıp olmaksızın tepkimenin katalizlendiğinaçıkça göstermektedir. Yapılan deneyler sonucunda katalizörün 10 tepkime sonunda bile kararlılığını koruduğu ve tanecik boyutunun başlangıç tanecik boyutuna oldukça yakın bir seviyede olduğu belirlendi.



Şekil 4.9. A.in situ mpg-C₃N₄/Pd nanokatalizörünün p-nitrotoluen üzerinde gerçekleştirilen birbirinin takip eden AB'nin dehidrojenlenmesi ve transfer hidrojenlenme tepkimesinde 10 katalitik çevrim performansı B. 10 çevrim sonunda sonrası in situ mpg-C₃N₄/Pd nanokatalizörünün TEM görüntüsü

4.1.3. mpg-C₃N₄@Pd katalizliğinde AB hidrolizinin kinetik çalışmaları

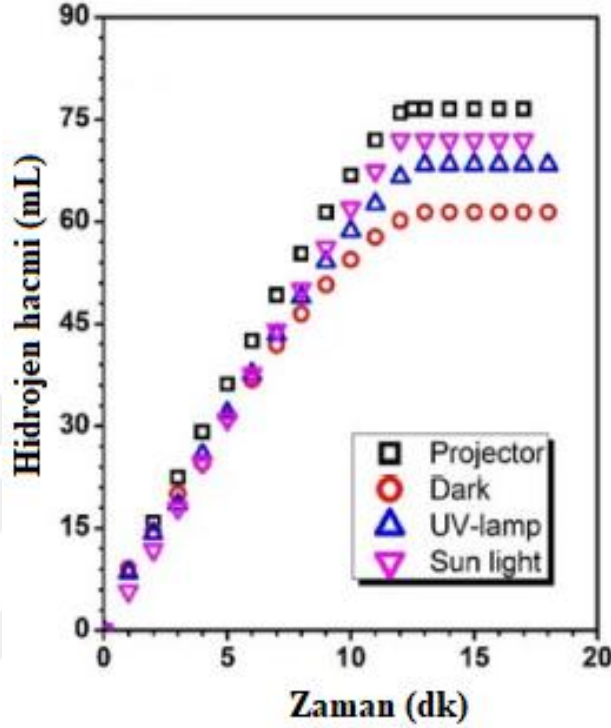
Şekil 4.10'da in-situ olarak sentezlenen paladyum katalizörü farklı destek maddeleri olan g-C₃N₄, mpg-C₃N₄, grafen oksit ve ketjen black'a desteklendikten sonra oda sıcaklığında 1 mmol AB çözeltisiyle hidroliz sonucu açığa çıkan hidrojen gazı için zamana karşı olarak grafik elde edildi. Test edilen destek malzemeleri arasında en yüksek katalitik aktiviteyimpg-C₃N₄'ün sağladığı belirlendi. Bu sonuç onrasında yapılan tüm kinetik çalışmalar mpg-C₃N₄/Pd katalizörü kullanılarak gerçekleştirildi.



Şekil 4.10. Farklı destek malzemelerine in-situ olarak desteklenen Pd nanopartikülünün oda sıcaklığında ($25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$) 1 mmol sulu AB çözeltisinin hidrolizi sonrası açığa çıkan hidrojenin zamana karşı grafiği

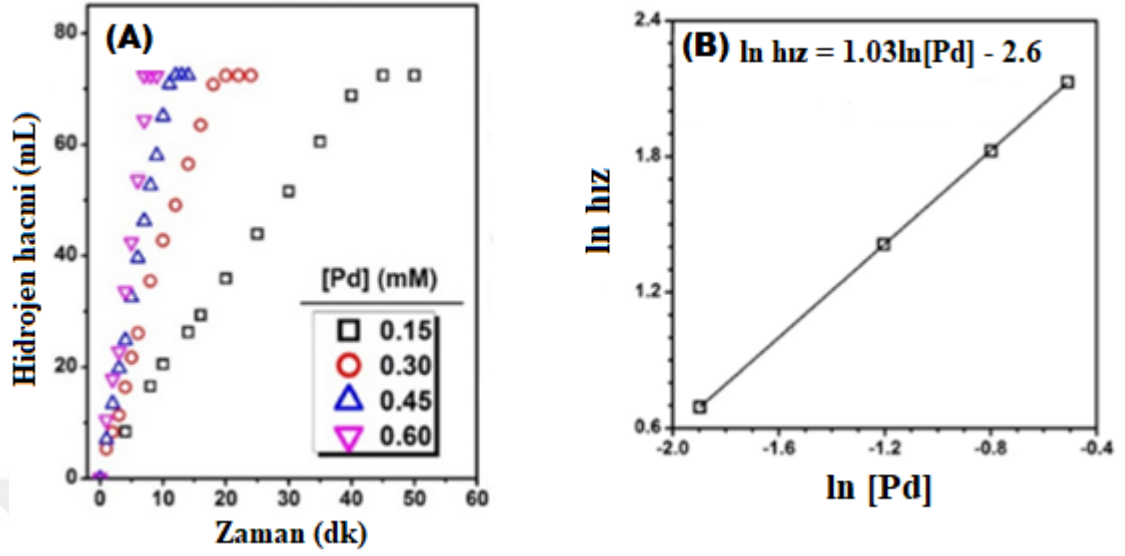
Daha sonra farklı ışık kaynakları kullanılarak oda sıcaklığında mpg-C₃N₄/Pd katalizörüyle $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen 1 mmol AB sulu çözeltisinin hidroliz işlemi sonrası açığa çıkan hidrojen miktarına karşı bir grafik elde edildi. Şekil 4.11'de görüldüğü üzere laboratuvar şartlarında (gün ışığı), karanlık ortamda, UV ışık altında ve son olarak projektörde gerçekleştirilen deneylerde güneş ışığında ve projektörde yüksek

bir aktivite sağlandı. Fakat güneş ışığı ile projektörü uygulamaları arasında çok fazla bir aktive farkı olmadığı için çalışmaların devamı güneş ışığı altında gerçekleştirildi.



Şekil 4.11. Farklı ışık kaynakları kullanılarak in situ olarak sentezlenen mpg-C₃N₄/Pd katalizör varlığıyla oda sıcaklığında (25,0±0,5°C) sulu AB çözeltisinin hidrolizi sonrası açığa çıkan hidrojenin zamana karşı grafiği

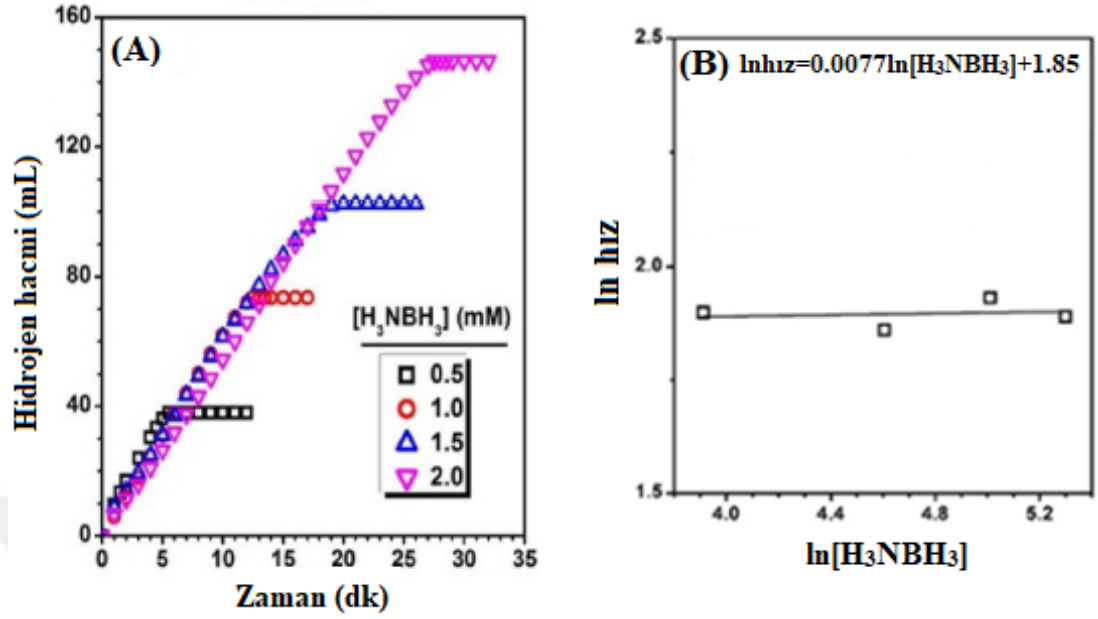
Pd derişiminin değiştirilerek yapıldığı kinetik çalışmalarda destek malzemesi sabit tutularak 0,15 mM, 0,30 mM, 0,45 mM ve 0,60mM oranlarında Pd in situ olarak mpg-C₃N₄'e deteklendi. Her bir Pd derişimi için AB oda sıcaklığında ki hidrolizi sırasında açığa çıkan hidrojen gazı miktarı zamana karşı çizildi. Şekil 4.12A'da görüldüğü üzere Pd oranının artması ile hidrojen gazı çıkış hızı beklendiği gibi arttığı görülmektedir. Her bir Pd derişimi için hesaplanan başlangıç hızlarının logaritmik değerleri (ln (hız)) Pd derişimlerinin logaritmik değerlerine karşı (ln [Pd]) grafiğe geçirildi (Şekil 4.12(B)). Elde edileneğrinin eğiminin 1,033 yani lineer olması sentezlenen mpg-C₃N₄/Pd katalizörlüğünde AB hidrolizinin, Pd derişimi açısından birinci dereceden ilerlediğini göstermektedir.



Şekil 4.12. A.0,15 mM, 0,30 mM, 0,45 mM ve 0.60 mM Pd ile $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de katalizlenen 1 mmol AB'nin hidrolizi sonrası açığa çıkan hidrojenin zamana karşı grafiği, B. Her bir Pd derişimi için hesaplanan hıza karşı her bir Pd derişiminin logaritmik eğrisi

Şekil 4.13 A'da Pd derişimi 0.60 mM de sabit tutularak oda sıcaklığında AB miktarı 50-100 mM aralığında değiştirilerek gerçeleştirilen AB'nin dehidrojenlenmesi tepkimeleri sırasında açığa çıkan hidrojen gazının zamana karşı eğrileri gösterilmektedir. Her bir AB derişimi ($\ln(\text{hız})$) için hesaplanan başlangıç hızlarının logaritmik değerleri AB derişimlerinin logaritmik değerlerine ($\ln[\text{AB}]$) karşı grafiğe geçirildi. Elde edilen doğrunun eğiminin ($0,0077$) AB miktarının mpg- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Pd}$ katalizli AB'nin hidrolitik dehidrojenlenmesini üzerine bir etkisi olmadığı yani sıfırına dereceden ilerlediği belirlendi. Bu sonuçlar doğrultusunda mpg- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Pd}$ katalizörlüğünde AB'nin hidrolizinin tepkime hız denklemi Denklem 1'de verilmektedir.

$$\text{Hız} = k_{\text{gözlenen}} \cdot [\text{Pd}] \quad (1)$$

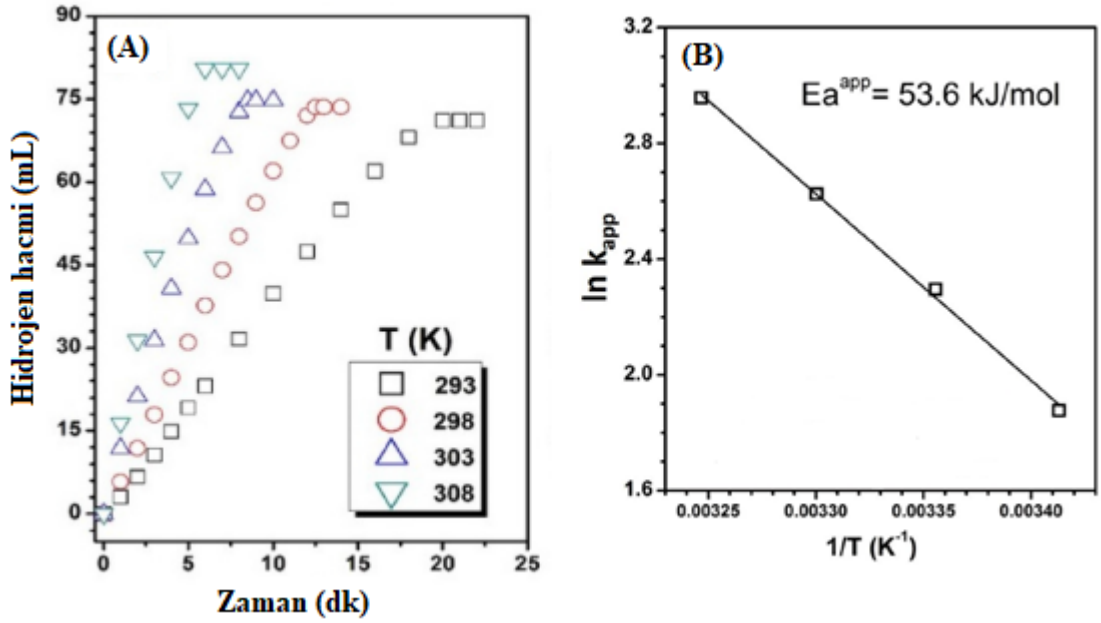


Şekil 4.13. A. Pd derişiminin 0,60 mM’de sabit tutularak oda sıcaklığında 50-100mM arasında değişen AB’nin hidrolizi sonrası açığa çıkan hidrojenin zamana karşı grafiği B.Farklı AB derişimi için hesaplanan ln(hız)’a karşı ln[AB] grafiği

Kinetik çalışmaların son bölümünde ise Pd ve AB derişimleri 0.60 mM ve 100 mM’de sabit tutularak mpg-C₃N₄/Pd katalizörlüğünde AB’nin farklı sıcaklıklardaki (293-308 K) hidrolizi gerçekleştirildi. Şekil 4.14 A’da farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen katalitik hidroliz tepkimeleri sonrasında açığa çıkan hidrojenin gazının zamana karşı eğrileri verilmektedir. Her bir sıcaklık için ayrı ayrı başlangıç hızları hesaplandı. Bulunan başlangıç hızı değerleri yukarıda belirlenen hız denkleminde yerine koyularak her bir sıcaklık için gözlenen hız sabiti ($k_{\text{gözlenen}}$) hesaplandı. Hesaplanan $k_{\text{gözlenen}}$ değerlerinin ln’i alınarak 1/T’ye karşı bir grafik elde edildi. Denklem 2’de verilen Arrhenius denkleminde faydalanarak, mpg-C₃N₄/Pd katalizörlüğünde AB’nin hidrolizinin gözlenen aktivasyon enerjisi ($E_a^{\text{gözlenen}}$) 54 ± 3 kJ/mol olarak hesaplandı.

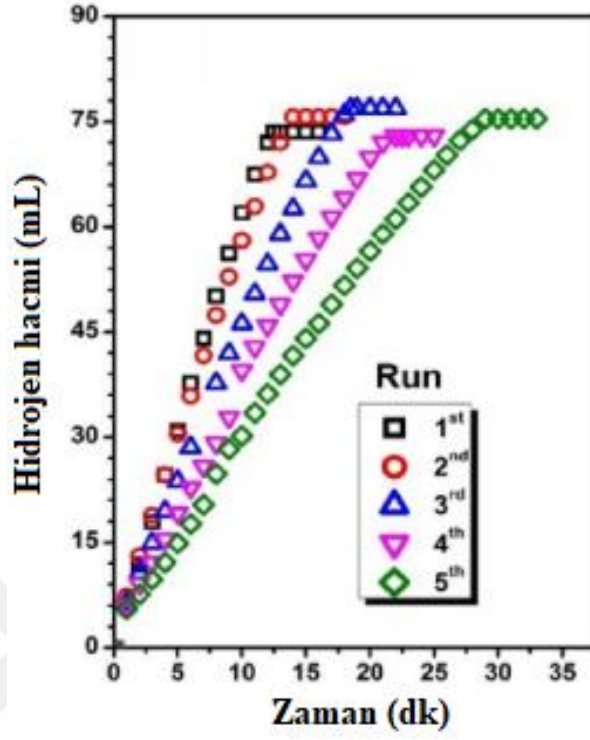
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

(2)



Şekil 4.14. A.Pd ve AB derişimlerinin 0.60 mM ve 100 mM’de sabit tutularak AB’nin farklı sıcaklıklarda ki hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojenin zamana karşı grafiği B. $\ln k'$ ye karşı $1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi)

Bir heterojen katalizörün tekrar kullanılabilirliği, gerçek uygulamalar açısından önemli kriterlerden bir tanesidir. Bu bağlamda Şekil 4.15 A’da sonuçları sunulan çalışmada mpg- C_3N_4/Pd katalizörünün AB’nin hidrolizinde tekrar kullanılabilirliği 5 çevrime kadar test edildi. 0,6 mM mpg- C_3N_4/Pd katalizörü kullanılarak yapılan bu çalışma oda sıcaklığında AB (100 mM) kullanılarak gerçekleşti. Reaksiyon bittikten sonra reaktör içerisinde ki katalizör geri alınarak 1 mmol AB ile tekrar tepkimeye sokuldu. Bu şekilde 5 çevrim sonrası tekrarlanabilirlik testi çalışılarak reaksiyon tamamlandı. Reaksiyon sonunda mpg- C_3N_4/Pd katalizörünün kararlılığını koruduğu başlangıçta ki aktivesinden gözle görülür derecede bir kayıp olmadığı belirlendi.



Şekil 4.15. Oda sıcaklığında AB'nin (100 mM) hidrolitik dehidrojenasyonunda 0,6 mM mpg-C₃N₄ / Pd katalizörü kullanılarak beş tekrar kullanılabilirlik testi

5. SONUÇLAR

Başarıyla gerçekleştirilen ve uluslararası bir makale olarakta yayınlanan bu tez çalışmasından aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- ✓ AB'nin tandem dehidrojenasyonu ve nitroarenlerin oda sıcaklığında hidrojenasyonu için yüksek verimli ve tekrar kullanılabilir bir katalizör olarak mpg-C₃N₄ üzerinde desteklenen Pd NP'lerin in situ sentezi gerçekleştirildi.
- ✓ Bu çalışmada ilk kez, mpg-C₃N₄'e desteklenen Pd NP'lerin in situ üretimini, AB'nin hidrojenini giderme ve nitroarenlerin transfer hidrojenasyonunu kapsayan üç bileşenli birbirini takip eden reaksiyonu, oda sıcaklığında ticari olarak temin edilebilen bir basınç tüpünde sadece 1-2 dakika içinde gerçekleştirilmesi sunuldu.
- ✓ Tandem reaksiyonlarının yanı sıra, mpg-C₃N₄/Pd katalizörünün tepkime ortamından izole edilerek, AB'nin hidrolitik dehidrojenasyonunda oldukça etkin bir katalizör olduğu ortaya koyuldu.
- ✓ Başka bir deyişle AB'yi çevreci, istikrarlı ve güvenli bir hidrojen donörü olarak kullanmayı öngören; mpg-C₃N₄/Pd nano katalizörünü in situ olarak tepkime ortamında sentezini sunan, AB'nin tandem dehidrojenasyonunu katalize eden ve oda sıcaklığında sulu metanol çözeltisinde etkin bir şekilde nitroarenlerin hidrojenasyonunu transfer eden bir tek kap sentez yöntemi geliştirildi.
- ✓ Sunulan tek kap protokolünün oldukça geniş bir spekturumda nitroarenlerin, anilinlere indirgenmesi için uygulanabilir olduğu gösterildi.
- ✓ Ayrıca, ön sonuçlarımız, nitril ve karbonil gibi diğer doymamış organik grupların azaltılmasında uygulanabilecek potansiyele sahip olduğunu gösterdi.
- ✓ Konvansiyonel hidrojenasyon reaksiyonları ile karşılaştırıldığında son derece verimli ve güvenli olmasının yanı sıra sunulan protokol, yeşil kimyada istenen bir özelliğe sahip olan Pd nanokatalizörün sentezi için gerekli kimyasalların aşırı kullanımını da ortadan kaldırdı.
- ✓ Bu bağlamda, sunulan çalışmanın organik sentezde daha çevreci ve verimli katalitik stratejilerin geliştirilmesi için yeni bir perspektif yaratacağı ümidini taşımaktayız.

KAYNAKLAR

- Aiken, J. D and Finke R. G., 1999. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 145, (1-44).
- Aiken, J. D., Lin, Y and Finke R.G., 1996. A perspective on nanocluster catalysis: Polyoxoanion and (n-C₄H₉N⁺ stabilized Ir (O) (similar to 300) nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts'. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 114, (29-51).
- Anonim 2005. Hidrojen Enerji Sistemleri ve Türkiye Açısından Önemi, İTO, Yayın No: 2005-27, İstanbul.
- Anonim, 2011. Aromatik Bileşikler. Kimya Teknolojisi, Millî Eğitim Bakanlığı. Ankara.
- Ata, Ş., 2004. Çevre örneklerindeki alifatik ve aromatik aminlerin iyon çifti ekstraksiyonu ve GC-MS metoduyla belirlenmesi. Bilim Uzmanlığı tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak
- Bard, A.J. and Faulkner L.R., 1980. *Electrochemical Methods*. Wiley, New York.
- Bönnemann, H. and Nagabhushana K.S., 2008. Metal Nanoclusters: Synthesis and Strategies for their Size Control. Elsevier, (21-42)
- Can, H., 2013. Tekdüze Parçacık Boyutlu Rutenyum Nanopartikülleri: Yeni Bir Yöntemle Sentezi, Tanımlanması Ve Amonyak Boranın Dehidrojenlenmesinde Katalitik Etkinliği.Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Cano, M., Villuendas, P., Benito, A. M., Esteban P. Urriolabeitia, E. P., Maser, W. K., 2015. Carbon nanotube-supported gold nanoparticles as efficient catalyst for the selective hydrogenation of nitroaromatic derivatives to anilines, *Materials Today Communications*, 3, 104–113.
- Cano, M., Villuendas, P., Benito, A. M., Urriolabeitia, E. P., Maser, W. K., 2015. Carbon nanotube-supported gold nanoparticles as efficient catalyst for the selective hydrogenation of nitroaromatic derivatives to anilines, *Materials Today Communications*, 3, 104–113.
- Clark, Woodrow W. II ve Rifkin, Jeremy (2006); "A green hydrogen economy", *Energy Policy*, Vol. 34, Issue 17, s. 2630-2639.
- Çiçek, S., 2010. Mono-Organobakır Ve Homokupratların Ketoksimlerle Elektrofilik Aminasyonu İle Primer Amin Sentezi İçin Yeni Yöntemlerin Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi.
- Çiftci N. S. 2015. İndirgenmiş Grafen Okside Desteklenmiş Nikel- Paladyum Alaşım Nanopartikülleri: Sentezi, Yapısal Tanımlanmaları Ve Amonyak Boran'dan Hidrojen Üretiminde Katalitik Etkinlikleri. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Diyarbakır, S., 2014. Sonogashira Karbon-Karbon Kenetlenme Tepkimelerinde Katalizör Olarak İndirgenmiş Grafen Oksite Destekli Cupd Alaşım Nanopartikülleri. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Downing, R. S., Kunkeler, P. J and Bekkum v., 1997. Catalytic synthesis of aromatic amines. *Catalysis Today*, 37, (121-136).

- Ebbing, D.D. and Gammon S.D., 1999. General Chemistry. Houghton Mifflin Company, the USA.
- Erdoğan, H., Metin, Ö., Özkar, S., 2011. Hydrogen generation from the methanolysis of ammonia borane catalyzed by in situ generated, polymer stabilized ruthenium(0) nanoclusters, *Catalysis Today*, 170, 93–98.
- Esumi, K., Tano T. and Meguro K., 1989. Preparation of organopalladium particles from thermal-decomposition of its organic-complex in organic-solvents. *Langmuir*, 5, (268-270).
- Gibson, M. S and Bradshaw R. W., 1967. The Gabriel Synthesis of Primary Amines *Angewandte Chemie International Edition*, 7, (919-930).
- Gladiali, S and Mestroni G., 2004. In *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, (457-856).
- Gong, Y., Zhang, P., Xu, X., Li, Y., Li, H., Wang, Y., 2013. A novel catalyst Pd@omp-g-C₃N₄ for highly chemoselective hydrogenation of quinoline under mild conditions, *Journal of Catalysis*, 297, 272–280.
- Guha, N. R., Bhattacharjee, D., Das, P., 2014. Solid supported rhodium(0) nanoparticles: an efficient catalyst for chemo- and regio-selective transfer hydrogenation of nitroarenes to anilines under microwave irradiation, *Tetrahedron Letters*, 55, 2912–2916.
- Gündoğan, E., 2012. Yeni Diimin, Triimin Ve Heksaimin Schiff Bazlarının Sentezi Ve Katı Hal İletkenliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Güngör, Ö., 2008. Yeni Asimetrik Diamin Bileşiklerinin Sentezi, Metal Komplekslerinin Hazırlanması Ve Tautomerik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Güngörmez, K., 2015. Amonyak Boran'ın Dehidrojenlenmesi İçin Oldukça Aktif Ve Ekonomik Bir Katalizör Olarak İndirgenmiş Grafen Oksite Desteklenmiş Cu₃Pd Alaşım Nanopartikülleri. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Hagen, J., 1999. *Industrial Catalysis*. p26/521, Wiley-VCH, Weinheim.
- Hirtzel, C. S and Rajagopalan R., 1985. Colloidal Phenomena. *Advanced Topics*, (Noyes Publ., Park Ridge, NJ.), (27–39).
- Hofmann, V., Wilhelm, A., 1851. Dietary Supplements in Adults Taking Cardiovascular Drugs. *Annals of Chemistry and Pharmacy*, 78-3, (253–286).
- Huheey, J. E., Keiter E. A and Keiter R. L., 1993. *Inorganic Chemistry*, Harper Collins College Publishers, (321-457).
- Khan, F. A., Dash, J., Sudheer, C and Gupta R. K., 2003. Chemo selective reduction of aromatic nitro and azo compounds in ionic liquids using zinc and ammonium salts. *Tetrahedron Letter*, 44, (7783-7787).
- Kılıç, B., 2012. İndirgenmiş Grafen Oksite Tutturulmuş Paladyum Nanopartikülleri: Hazırlanması, Tanımlanması Ve Amonyak Boranın Dehidrojenlenmesinde Katalitik Etkinliği. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Kim, J., Cote, L.J., Huang, J.X., 2012. Two dimensional soft material: new faces of graphene oxide. *Accounts Chem. Res.*, (45), 1356–1364.
- Klabunde, K. J., Stark, J., Koper, O., Mohs, C., Park, D. G., Decker, S., Jiang Y., Lagadic, I and Zhang D. J., 1996. Nanocrystals as stoichiometric reagents with

- unique surface chemistry. *Journal Physical Chemistry*, 100, (12142-12153).
- Koch, C. C., 2000. *Nanostructured Materials Processing Properties and Potential Applications*. Noyes Publications, William Andrew Publishing, New York, (49-56).
- Korkmaz, K., 2015. Grafene Destekli Nikel-Paladyum Alaşım Nanopartikülleri Katalizörlüğünde Birbirini İzleyen (Tandem) Amonyak Boranın Hidrolizi Ve Hidrojenasyon Yoluyla Aromatik Nitro/Nitril Bileşiklerinin Seçici İndirgenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Li, D., Muller, M.B., Gilje, S., Kaner, R.B. ve Wallace, G.G., 2008. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets *Nat. Nanotech.*, 3, (101-105).
- Li, Y., Gong, Y., Xu, X., Zhang, P., Li, H., Wang, Y., 2012. A practical and benign synthesis of amines through Pd@mpg-C₃N₄ catalyzed reduction of nitriles, *Catalysis Communications*, 28, 9–12.
- Marrero-Alfonso, E.Y., Beaird, A.M., Davis, T.A. ve Matthews, M.A., 2009. Hydrogen Generation from Chemical Hydrides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, (3703-3712).
- Metin, Ö. and Özkar, S., 2010. Water soluble nickel(0) and cobalt(0) nanoclusters stabilized by poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid): Highly active, durable and cost effective catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, 1424-1432.
- Metin, Ö. Mendoza-Garcia, A., Dalmazrak, D., Gültekin M. S., Sun, S., 2016. FePd alloy nanoparticles assembled on reduced graphene oxide as a catalyst for selective transfer hydrogenation of nitroarenes to anilines using ammonia borane as a hydrogen source, *Catal. Sci. Technol.*, 6, 6137, DOI: 10.1039/c6cy00118a.
- Metin, Ö. ve Özkar S., 2007. Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride by using water dispersible, hydrogenphosphate-stabilized nickel(0) nanoclusters as catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, (1707-1715).
- Metin, Ö. ve Özkar S., 2008. Synthesis and characterization of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-stabilized water-soluble nickel(0) nanoclusters as catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 295, (39-46).
- Metin, Ö. ve Özkar S., 2009a. Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia-borane and Sodium Borohydride Using Water-soluble Polymer-stabilized Cobalt(0) Nanoclusters Catalyst. *Energy & Fuel*, 23, (3517-3526).
- Metin, Ö., Duman, S., Dinç, M. and Özkar, S., 2011. Oleylamine-Stabilized Palladium(0) Nanoclusters As Highly Active Heterogeneous Catalyst for the Dehydrogenation of Ammonia Borane. *J. Phys. Chem.*, 115, 10736–10743.
- Metin, Ö., Erdoğan H. ve Özkar S., 2009c. In situ-generated PVP-stabilized palladium(0) nanocluster catalyst in hydrogen generation from the methanolysis of ammonia-borane. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, (10519-10525).
- Metin, Ö., Faeho, S., Alp, C., Can, H., Mankin, M.N., Gültekin, M.S., Chi, M., Sun, S., 2012b. Ni/Pd core/Shell nanoparticles supported on graphene as a highly active and reusable catalyst for Suzuki Miyaura cross-coupling reaction, *Nano research*, 1 (6), 10-18.
- Metin, Ö., Kayhan, E., Özkar, S., Schneider, J.J., 2012a. Palladium nanoparticles supported on chemically derived graphene: An efficient and reusable catalyst for the dehydrogenation of ammonia borane, *elsevier*, 10 (37), 8123-8904.

- Metin, Ö., Şahin S. and Özkar S., 2009b. Water-soluble poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) stabilized ruthenium(0) and palladium(0) nanoclusters as highly active catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, (6304-6313).
- Moulijn, J. A., van Leeuwen P. W. N. M. and van Santen R. A., 1993. *Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*. Elsevier Science Publishers, the Netherlands.
- Mousavi, M., Yangjeh, A. H., Pوران, S. R., 2018. Review on magnetically separable graphitic carbon nitride-based nanocomposites as promising visible-light-driven photocatalysts, *J Mater Sci: Mater Electron*, 29, 1719–1747, DOI 10.1007/s10854-017-8166-x.
- Nandi, D., Siwal, S., Choudhary, M., Mallick, K., 2016. Carbon nitride supported palladium nanoparticles: An active system for the reduction of aromatic nitro-compounds, *Applied Catalysis A: General*, 523, 31–38.
- Ok, F., 2013. *Katyonik Rodyum Aminofosfin Komplekslerinin Sentezi, Tanımlanması ve Ketonların Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Orimo, S.I., Nakamori Y., Eliseo J.R., Zuttel A. and Jensen C.M., 2007. Complex hydrides for hydrogen storage. *Chem. Rev.*, 107, (4111-4132).
- Oriňáková, R. and Oriňak, A., 2011. Recent applications of carbon nanotubes in hydrogen production and storage, *Fuel*, 90, 3123-3140.
- Ott, L.S., Hornstein, B.J. ve Finke, R.G., 2006. A test of the transition-metal nanocluster formation and stabilization ability of the most common polymeric stabilizer, poly(vinylpyrrolidone), as well as four other polymeric protectants. *Langmuir*, 22, (9357-9367).
- Özbülbül, A., 2006. *Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi Ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Özkaner T., 2010. *Siklikketonlar İle Çeşitli Aminlerin Aynı Reaksiyon Kabındaki İndirgen Aminasyon Reaksiyonlarının Nabh4/Aktifleştirici Sistemi İle İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi.
- Pachón, L.D. and Rothenberg, G., 2008. Transition-metal nanoparticles: synthesis, stability and the leaching issue. *Appl. Organometal. Chem.*, 22, 288-299.
- Park, J., Ahn, Y. and Ruiz-Vargas, C., 2009. Imaging of photocurrent generation and collection in single-layer graphene. *Nano Lett.*, 9 (5), 1742-1746.
- Park, S., An, J.H., Jung, I.W., Piner, R.D., An, S.J, Li, X.S, Velamakanni, A. ve Ruoff, R.S., 2009. Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents. *Nano Letters*, 9, (1593-1597).
- Paselk, R. A., 2008. *Fabrication and Characterization of Nanostructured Silicon Films For Photovoltaic Applications*. General Chemistry, Humboldt State University, California, (398-405).
- Patil, N. M., Bhosale, M. A., Bhanage B. M., 2013. Transfer Hydrogenation of Nitroarenes into Anilines by Palladium Nanoparticles via Dehydrogenation of Dimethylamine Borane Complex, *J. Name.*, 00, 1-3, DOI: 10.1039/x0xx00000x.
- Patil, N. M., Bhosale, M. A., Bhanage, B. M., 2015. Transfer hydrogenation of nitroarenes into anilines by palladium nanoparticles via dehydrogenation of

- dimethylamine borane complex, *RSC Adv.*, 5, 86529–86535.
- Radic, S., Geitner, N.K., Podila, R., Käkinen, A., Chen, P., Ke, P.C. and Ding, F., 2013. Competitive Binding of Natural Amphiphiles with Graphene Derivatives. *Scientific Reports*, 3, 2273.
- Reetz, M. T. and Helbig W., 1994. Size-selective synthesis of nanostructured transition-metal clusters, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, (7401-7402).
- Rodrigues, S.L., Blanco, M.C., 2000. Lopez-Quintela, M. A.. *J.Phys. Chem. B*, (104), 9683.
- Roucoux, A., Schulz J. and Patin H., 2002. Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts? *Chem. Rev.*, 102, (3757-3778).
- Russo, P., Hu, A. and Compagnini, G., 2013. Synthesis, Properties and Potential Applications of Porous Graphene: A Review. *Nano-Micro Lett.*, 5(4), 260-273.
- Schlapbach, L. and Züttel A., 2001. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414, (353-358).
- Schmid, G. (Editör), 1994. Clusters and colloids: From theory to applications, VCH publishers, New York, USA.
- Schmid, G., 1992. Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state. *Chem. Rev.*, 92, 1709.
- Sergeev, B. E., 2006. *Nanochemistry*. Elsevier B. V., Amsterdam, Netherlands.
- Sherif, O.M., Leela, S.P., Minh, Q.H., Samy, E.S., 2014. Graphene-supported, iron-based nanoparticles for catalytic production of liquid hydrocarbons from syngas: The role of the graphene support in comparison with carbon nanotubes, *ACS catalysis*, 4 (2), 535-545
- Solomons, G., Fryhle, C., 2002. *Organik Kimya*. John Wiley & Sons Inc. 378 p, Florida, USA.
- Sun, S., Liang, S., 2017. *Nanoscal*, 9, 10544-10578.
- Şahin, Sümer (2006); “Nükleer Hidrojen Üretimi”, III. Ulusal Hidrojen Enerjisi Bildiri Kitabı, Der. Beyeç Görgün ve Sezen Alagöz, s. 123-128.
- Venkatachalam, G and Ramesh R., 2005. Ruthenium Schiff base complexes of (ONNO)-type mediated transfer hydrogenation of ketones. *Inorganic Chemistry Communication*, 8, (1009-1013).
- Waegel A., Byrne J., Tobin D. ve Haney B. (2006); “Hydrogen Highways: Lessons on the Energy Technology-Policy Interface”, *Bulletin of Science, Technology & Society*, Vol. 26, No. 4, s. 288-298.
- Wolfe, J. P., Wagaw, S., Marcoux, J. F., Buchwald, S. L., 1998. The Rational Development of Practical Catalysts for Aromatic Carbon-Nitrogen Bond Formation. *Accounts of Chemical Research*, 31, 805.
- Wolfson, A., Dlugy, C., Shotland, Y and Tavor D., 2009. Glycerol as solvent and hydrogen donor in transfer hydrogenation–dehydrogenation reactions. *Tetrahedron Letter*, 50, (5951-5953).
- Xu, Q and Chandra M., 2007. A portable hydrogen generation system: Catalytic hydrolysis of ammonia-borane. *Journal of Alloys and Compounds*, 446, (729-732).
- Yadav, V., Gupta S., Kumar, R., Sing, G and Lagarkha R., 2012. Polymeric PEG35k-Pd Nanoparticles: Efficient and Recyclable Catalyst for Reduction of Nitro Compounds. *Synthetic Communication*, 42, (213-222).
- Yiğit, M., Yiğit, B., Özdemir, İ., Çetinkaya, E and Çetinkaya B., 2006. Active

- Ruthenium-(N- heterocyclic carbene) complexes for hydrogenation of ketones. *Applied Organometallic Chemistry*, 20, (322-327).
- Yuan, W., Shi, G., 2013. Graphene based gas sensors, *J. Mater. Chem.A*, (1), 10078-10091.
- Zhu, B.Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J.W., Potts, J.R., Ruoff, R.S., 2010. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.*, 22, 3906-3924.



ÖZGEÇMİŞ

Muhammet TURGUT, 1990 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 2009 yılında üniversite sınavını kazanarak Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü örgün öğretime yerleşti. Bir yıl Yabancı Diller Yüksek Okulunda İngilizce hazırlık okudu. 2015 yılında mezun olup Bölge Eğitim ve Araştırma Hastanesi’nde mikrobiyoloji laboratuvarında çalışmaya başladı. 2016 yılında Anorganik Kimya anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı.

Eğitim

- 1997-2000 İnönü İlköğretim Okulu
- 2000-2004 Sabancı İlköğretim Okulu
- 2004-2007 Erzurum Lisesi
- 2009-2010 İngilizce Hazırlık, Yabancı Diller Yüksek Okulu
- 2010-2015 Atatürk Üniversitesi, Kimya Bölümü (Lisans)
- 2016-2018 Atatürk Üniversitesi, Kimya Bölümü (Yüksek Lisans)

Yayımlar

- 1) Bilal Nişancı, Muhammet Turgut, Melike Sevim, Önder Metin 2017. “Three-Component Cascade Reaction in a Tube: In Situ Synthesis of Pd Nanoparticles Supported on mpg-C₃N₄, Dehydrogenation of Ammonia Borane and Hydrogenation of Nitroarenes” ChemistrySelect, 2, 6344 – 6349.
- 2) Haydar Kılıç, Muhammet Turgut, Melike Sevim Yılmaz, Oğuzhan Dalkılıç, Önder Metin “Monodisperse NiPd CoreShell Nanoparticles Assembled on Reduced Graphene Oxide as a Highly Efficient and Reusable Heterogeneous Catalysts for the C-H Bond Arylation of Imidazo (1-2-a) pyridine with Aryl Halides” ACS Sustainable Chemistry.