

**GRAFENE DESTEKLİ NİKEL-
PALADYUM ALAŞIM NANOPARTİKÜLLERİ
KATALİZÖRLÜĞÜNDE BİRBİRİNİ İZLEYEN
(TANDEM) AMONYAK BORANIN
HİDROLİZİ VE HİDROJENASYON
YOLUYLA AROMATİK NİTRO/NİTRİL
BİLEŞİKLERİNİN SEÇİCİ İNDİRGENMESİ**

Katip KORKMAZ

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Anorganik Kimya Bilim Dalı
Doç. Dr. Önder METİN
2015**

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**GRAFENE DESTEKLİ NİKEL-PALADYUM ALAŞIM
NANOPARTİKÜLLERİ KATALİZÖRLÜĞÜNDE BİRBİRİNİ
İZLEYEN (TANDEM) AMONYAK BORANIN HİDROLİZİ VE
HİDROJENASYON YOLUYLA AROMATİK NİTRO/NİTRİL
BİLEŞİKLERİNİN SEÇİCİ İNDİRGENMESİ**

Katip KORKMAZ

**KİMYA ANABİLİM DALI
Anorganik Kimya Bilim Dalı**

**ERZURUM
2015**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**GRAFENE DESTEKLİ NİKEL-PALADYUM ALAŞIM NANOPARTİKÜLLERİ
KATALİZÖRLÜĞÜNDE BİRBİRİNİ İZLEYEN (TANDEM) AMONYAK
BORANIN HİDROLİZİ VE HİDROJENASYON YOLUYLA AROMATİK
NİTRO/NİTRİL BİLEŞİKLERİNİN SEÇİCİ İNDİRGENMESİ**

Doç. Dr. Önder METİN danışmanlığında, Katip KORKMAZ tarafından hazırlanan bu çalışma 08/01/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı – Anorganik Kimya Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. M. Serdar GÜLTEKİN

İmza

Üye : Doç. Dr. Önder METİN

İmza

Üye : Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

İmza

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu ...15.101.2015 tarih ve .02.1...45..... nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma TÜBİTAK projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No:113Z276

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

GRAFENE DESTEKLİ NİKEL-PALADYUM ALAŞIM NANOPARTİKÜLLERİ KATALİZÖRLÜĞÜNDE BİRBİRİNİ İZLEYEN (TANDEM) AMONYAK BORANIN HİDROLİZİ VE HİDROJENASYON YOLUYLA AROMATİK NİTRO/NİTRİL BİLEŞİKLERİNİN SEÇİCİ İNDİRGENMESİ

Katip KORKMAZ

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

Danışman: Doç. Dr. Önder METİN

Bu tez çalışmasında, oda sıcaklığında sulu metanol çözeltisi içerisinde aromatik nitro (Ar-NO₂) ve aromatik nitril (Ar-CN) bileşiklerinin aromatik aminlere (Ar-NH₂ ve Ar-CH₂NH₂) birbirini izleyen (tandem) amonyak boranın (AB) hidrolizi ve hidrojenasyonu yolu ile indirgenmesinde katalizör olarak grafen destekli NiPd nanopartiküllerinin yeni bir yöntemle sentezi ve katalitik etkinlikleri sunulmaktadır. Bu sentezde, 3,4 nm parçacık boyutundaki NiPd alaşım nanopartikülleri sürfaktan-destekli organik çözücü fazı yöntemiyle oleyilamin içerisinde nikel(II) asetat ve paladyum(II) asetilasetonat'ın boran tersiyer bütilamin ile indirgenmesiyle hazırlandı. Hazırlanan NiPd alaşım nanopartikülleri kendi kendine birikme metodu ile grafen üzerine desteklendi (G-NiPd). Geliştirilen sentez yöntemi ile NiPd alaşım nanopartiküllerinin üç farklı kompozisyonu sentezlendi (Ni₂₀Pd₈₀, Ni₃₀Pd₇₀, Ni₄₀Pd₆₀) ve grafenle desteklenerek test edildi. Test edilen kompozisyonlar arasında en kısa reaksiyon süresinde en yüksek verim G-Ni₃₀Pd₇₀ katalizörü ile elde edildi. Çeşitli Ar-NO₂ ya da Ar-CN türevleri G-Ni₃₀Pd₇₀ katalizli tandem reaksiyonları ile %100'e ulaşan dönüşüm verimleriyle 5-30 dk'lık kısa reaksiyon süreleriyle Ar-NH₂'ye seçici olarak indirgendi. Bu tez çalışmasında Ar-NO₂ ve Ar-CN'nin indirgenmesi yolu ile primer aminlerin sentezi için G-NiPd'nin katalizörlüğünde birbirini izleyen AB'nin hidrolizi ve hidrojenasyon tepkimelerini içeren yeni bir yöntem sunuldu.

2015, 102 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Nikel, paladyum, alaşım nanopartikülleri, amonyak boran, dehidrojenasyon, hidrojenasyon, tandem reaksiyonları, aromatik nitro/nitril bileşikleri, aromatik aminler

ABSTRACT

Master Thesis

TANDEM DEHYDROGENATION OF AMMONIA BORANE AND HYDROGENATION OF NITRO/NITRILE COMPOUNDS CATALYZED BY GRAPHENE-SUPPORTED NIPD ALLOY NANOPARTICLES

Katip KORKMAZ

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Department of Inorganic Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Onder METIN

We report a facile synthesis of monodisperse NiPd alloy nanoparticles (NPs) and their assembly on graphene (G) to catalyze the tandem dehydrogenation of ammonia borane (AB) and hydrogenation of aromatic nitro (Ar-NO₂) and/or aromatic nitrile (Ar-CN) to primary amines (Ar-NH₂ or Ar-CH₂NH₂) in aqueous methanol solution at room temperature. In this synthesis, the 3,4 nm NiPd alloy NPs were prepared by coreduction of nickel(II) acetate and palladium(II) acetylacetonate by borane-tert-butylamine in oleylamine and deposited on G via a solution phase self-assembly process. G-NiPd showed composition-dependent catalysis on the tandem reaction with G-Ni₃₀Pd₇₀ being the most active. A variety of Ar-NO₂ and/or Ar-CN derivatives were reduced selectively into Ar-NH₂ via G-Ni₃₀Pd₇₀ catalyzed tandem reaction in 5-30 min reaction time with the conversion yields reaching up to 100%. Our study demonstrates a new approach to G-NiPd-catalyzed dehydrogenation of AB and hydrogenation of Ar-NO₂ and Ar-CN. The G-NiPd NP catalyst is efficient and reusable, and the reaction can be performed in an environment-friendly process with short reaction times and high yields.

2015, 102 Pages

Keywords: Nickel, palladium, alloy nanoparticles, ammonia borane, dehydrogenation, hydrogenation, tandem reaction, aromatic nitro/nitrile compounds, aromatic amines

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunulan bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Sayın Doç. Dr. Önder METİN yürütücülüğünde 113Z276 nolu TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirildi.

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

Bu tez çalışması sürecinde 113Z276 no'lu proje ile bana burs imkanı sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Çalışmalarımız boyunca laboratuvarını bize açarak destek olan Sayın Doç. Dr. M. Serdar GÜLTEKİN'e ve Sayın Dr. Haydar GÖKSU'ya ve de laboratuvarında bulunduğumuz süre boyunca bizlere sabır gösteren arkadaşlara teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım esnasında bana destek olan laboratuvar arkadaşlarım Hasan CAN, Diğdem DALMIZRAK, Melike SEVİM, Sümeyra DİYARBAKIR, Kübra GÜNGÖRMEZ, Sedanur ÇİFTÇİ ve Gülşah ÇELİKDAĞ'a teşekkür ederim. Arkadaşlarım Murat KIRANŞAN, Aydın HASSANI, Yunusemre ÖNAL ve Mehmet ŞİNOFOROĞLU'na ayrıca teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde hiçbir zaman desteğini esirgemeyen başta ailem olmak üzere tüm sevdiklerime de sonsuz teşekkürler ederim.

Katip KORKMAZ

Ocak, 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	4
2.1. Aminler.....	4
2.1.1. Aromatik aminler.....	5
2.1.2. Aromatik aminlerin kullanım alanları.....	5
2.1.2.a. Boyalar.....	6
2.1.2.b. İlaçlar.....	6
2.1.2.c. Gaz artımı.....	7
2.1.2.d. Biyolojik sistemler.....	7
2.1.2.e. Biyojen aminler.....	8
2.1.3. Aminlerin sentez yöntemleri.....	8
2.1.3.a. Aminlerin alkilleme ile sentezi.....	8
2.1.3.b. Gabriel sentezi.....	9
2.1.3.c. Aminlerin Hofmann eliminasyonu ile sentezi.....	9
2.1.3.d. Buchwald-Hartwig ile aminlerin sentezi.....	10
2.1.4. Aromatik nitro/nitril bileşiklerinin indirgenme yöntemleri.....	10
2.1.4.a. Aromatik nitro/nitril bileşiklerinin klasik hidrojenasyonu.....	11
2.1.4.b. Aromatik nitro/nitril bileşiklerinin transfer hidrojenasyonu.....	12
2.1.4.c. Transfer hidrojenasyonunda Amonyak Boran'ın hidrojen kaynağı olarak kullanımı.....	14
2.1.5. Amonyak boranın yapısı ve özellikleri.....	15
2.1.5.a. Termoliz.....	15
2.1.5.b. Dehidrojenlenme.....	16

2.1.5.c. Solvoliz (Hidroliz veya metanoliz).....	16
2.2. Katalizör Olarak Geçiş Metal Nanopartikülleri	17
2.2.1. Heterojen katalizör olarak bimetalik geçiş metal nanopartikülleri	19
2.2.1.a. Bimetalik geçiş metal nanopartiküllerinin sentezi.....	22
2.2.1.b. Bimetalik geçiş metal nanopartiküllerinin kararlılaştırılması	27
2.2.1.c. Bimetalik geçiş metal nanopartiküllerinin tanımlanması	29
2.3. Katalizörler	30
2.3.1. Homojen katalizörler	32
2.3.2. Heterojen katalizörler	32
2.3.2.a. Heterojen katalizörler varlığında nitroarenlerin seçimli indirgenmesi.....	34
3. MATERYAL ve YÖNTEMLER.....	41
3.1. Kimyasallar	41
3.2. Aletsel Analiz Metotları	41
3.3. NiPd Alaşım Nanopartiküllerinin Sentezi	42
3.4. Kimyasal Olarak Grafen (İndirgenmiş Grafen Oksit) Sentezi	43
3.4.1. Modifiye Hummer metoduyla grafit oksit sentezi:	44
3.4.2. İndirgenmiş grafen oksit sentezi:	44
3.4.3. NiPd alaşım nanopartiküllerinin indirgenmiş grafen oksit'e desteklenmesi	44
3.5. Transfer Hidrojenasyon Metodu ile Nitroaren Bileşiklerinin İndirgenmesi	45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	47
4.1. NiPd Alaşım Nanopartiküllerinin Sentezi ve Yapısal Tanımlamaları	47
4.2. Grafen-NiPd Katalizörlüğünde Nitroarenlerin Transfer Hidrojenasyonu ile İndirgenmesi.....	52
4.3. G-Ni ₃₀ Pd ₇₀ Katalizliğinde Birbirini İzleyen AB'nin Hidrolizi ve Hidrojenasyon Yoluyla Ar-NO ₂ /CN Bileşiklerinin İndirgenmesi	54
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	59
KAYNAKLAR	61
EKLER	68
EK 1.....	68
EK 2.....	69
ÖZGEÇMİŞ	103

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	İzopropil alkol
[Q]	Katalizörün mol sayısı
CDCl_3	Kloroform-d
CH_3COOH	Asetik asit
DMF	Dimetil formamid
DMSO-d_6	Dimetil sülfoksit-d ₆
H_2SO_4	Sülfürik asit
MA_H	Hidrojenin Molekül Ağırlığı
ppm	Milyonda bir (mikro)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Alüminyum oksit nanotozu (<i>Gamma Alümina</i>)

Kısaltmalar

AB	Amonyak Boran
BET	Yüzey alanı teorisi (<i>Brunauer-Emmet-Teller</i>)
BTB	Boran-tersiyer-bütülin
EDX	Enerji dağılımı X ışınlarını spektroskopisi (<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
FT-IR	İnfrared Spektroskopisi (<i>Infrared Spectroscopy</i>)
HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Geçirgenli Elektron Mikroskopu (<i>High Transmission Electron Microscopy</i>)
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (<i>Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy</i>)
$\text{Ni}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Nikel(II) asetat tetrahidrat
nm	Nanometre
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NP	Nanopartikül
NŞA	Normal Şartlar Altında

OAm	Oleyilamin
ODE	1-Oktadesin
Pd(acac) ₂	Paladyum(II) asetilasetonat
PEG	Polietilen glikol
PVA	Polivinil asetat
PVP	Poli (N)-vinil-2-pirolidon
TEM	Geçirgenli Elektron Mikroskopu (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TOF	Çevrim Frekansı (<i>Turnover Frequency</i>)
TON	Çevrim sayısı (<i>Turnover Number</i>)
TOP	Tri-oktil fosfin
UV-Vis	UV-görünür bölge elektronik soğurma spektroskopisi (<i>UV- Visible electronic absorption spectroscopy</i>)
XPS	X ışınları fotoelektron spektroskopisi (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRD	X ışınları kırınımı spektroskopisi (<i>X-ray Diffraction</i>)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Aminlerdeki azot atomunun sp^3 hibriti.....	4
Şekil 2.2. Amonyanın alkil halejenürlerle etkileşim reaksiyonu	8
Şekil 2.3. Gabriel sentezi reaksiyonu.....	9
Şekil 2.4. Hofmann eliminasyonu reaksiyonu	9
Şekil 2.6. Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenme reaksiyonları	11
Şekil 2.7. Aromatik nitro/nitrillerin hidrojenasyon tepkimeleri	12
Şekil 2.9. Kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin kütlece hidrojen yoğunluğuna karşı hacimce hidrojen içeriği grafiği	14
Şekil 2.10. Amonyak boranın yapısı.....	15
Şekil 2.11. Tanecik büyüklüğü ile yüzeydeki atom yüzdesi arasındaki ilişkiyi gösteren grafik.....	18
Şekil 2.12. Bimetalik nanopartiküllerin (a) Çekirdek-kabuk (core-shell) (b) Heterokarışım ve dambıl (dumbbell) (c) Çok kabuklu (multishell) (d) alaşım (alloy) yapıları.....	21
Şekil 2.13. Tekdüze parçacık boyutlu geçiş metal nanopartiküllerinin sentezi için organik çözücü içerisinde başlangıç metal komplekslerinin sürfaktan(lar) varlığında ısıl olarak bozunması ve indirgenmesi yöntemi (a) La Mer mekanizması (b) örnek deney düzeneği.....	22
Şekil 2.14. Farklı metotlarla hazırlanmış AuPd alaşım nanopartiküllerine ait geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri	23
(a) iyonik sıvı içerisinde indirgenme yöntemi (b) sulu çözeltide $NaBH_4$ ile indirgeme yöntemi (c) mikrodalga ışınlama (d) organik çözücü içerisinde sürfaktan varlığında indirgeme yöntemi	23
Şekil 2.15. (a) FePt alaşım nanopartiküllerinin sentezinin şematik gösterimi (b) FePt nanopartiküllerine ait bir geçirgenli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü.....	25

Şekil 2.16. (a) Tekdüze parçacık boyutuna sahip NiPd çekirdek kabuk nanopartiküllerin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü	
(b) elektron haritalama yöntemi ile bir Ni-Pd çekirdek-kabuk nanopartikülünde Ni ve Pd atomlarının dağılımı görüntüsü	26
Şekil 2.17. (a) Çekirdek olarak kullanılan (13 nm) Ag nanopartiküllerine ait bir TEM görüntüsü (b) Ag-Au çekirdek-kabuk nanopartiküllerine ait bir TEM görüntüsü	27
Şekil 2.18. İki metal nanopartikülün elektrostatik kararlılaştırması	28
Şekil 2.19. (a) Homojen karışım içerisindeki metal nanopartikül üzerindeki polimer zincirlerin absorpsiyonu ile sterik etkileşimi (b) Polimerle korunan iki metal nanopartikülün birbirine yaklaştıklarında gösterdikleri etkileşim.....	29
Şekil 2.20. Metal nanopartiküllerin karakterizasyonunda kullanılan metotlar	30
Şekil 2.21. Bir tepkimenin katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleşmesi sonucu potansiyel enerji değişiminin ve aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması (Paselk 2008).....	31
Şekil 2.22. Katalizörlerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi	32
Şekil 2.23. Kumar ve grubunun polimerik materyaller üzerinden hidrazin hidrat kullanılarak aromatik halkadaki NO ₂ grubu seçimli bir şekilde NH ₂ grubuna indirgenmesi çalışmasına ait tepkime şeması	35
Şekil 2.24. Fe ₃ O ₄ -Ni manyetik nanopartiküllerini katalizör olarak kullanarak nitroarenleri ve karbonil bileşiklerini indirgeme çalışmasının şematik gösterimi.....	36
Şekil 2.25. Pd/PEG nanopartikülleri katalizörlüğünde gerçekleştirilen nitrobenzenin stirene indirgenmesi çalışması	37
Şekil 2.26. Silika yüzeyine destekli Sn iyonlarıyla, Pd metalinin nitroarenlerin indirgemesinde etkinliğinin artırılması	38
Şekil 3.1. Bimetalik NiPd nanopartiküllerini sentezlemek için kullanılan yüksek sıcaklıklara dayanıklı reaktör sistemi ve sentez yöntemi.....	43
Şekil 3.2. Nitroaren bileşiklerinin G-NiPd katalizörlüğünde transfer hidrojenasyon ile indirgenmesi tepkimelerinin şematik gösterimi	46
Şekil 4.1. Ni ₃₀ Pd ₇₀ nanopartiküllerine ait TEM görüntüsü	47
Şekil 4.2. Ni ₃₀ Pd ₇₀ nanopartiküllerine ait HRTEM görüntüsü	48

Şekil 4.3. Ni ₃₀ Pd ₇₀ nanopartiküllerine ait XRD deseni.....	49
Şekil 4.4. Grafen destekli Ni ₃₀ Pd ₇₀ nanopartiküllerine ait grafene TEM görüntüsü	50
Şekil 4.5. (A) Ni ₂₀ Pd ₈₀ (B) Ni ₄₀ Pd ₆₀ alaşım nanopartiküllerine ait temsili TEM görüntüleri	51
Şekil 4.6. Grafen destekli Ni ₃₀ Pd ₇₀ nanopartiküllerine (G-Ni ₃₀ Pd ₇₀) ait farklı büyütmelerde alınmış TEM görüntüsü.....	52
Şekil 4.7. (A) C-Ni ₃₀ Pd ₇₀ (B) Al ₂ O ₃ -Ni ₃₀ Pd ₇₀ katalizörlerine ait temsili TEM görüntüleri	53
Şekil 4.8. G-Ni ₃₀ Pd ₇₀ katalizliğinde transfer hirojenasyonu tepkimesinin elde edilen optimum tepkime koşulları	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması.....	33
Çizelge 2.2. Metal katalizörleriyle ilgili son yıllarda yapılan çalışmaların kısa bir özetini.....	40
Çizelge 3.1. G-Ni ₃₀ Pd ₇₀ katalizörlüğünde AB eşliğinde gerçekleştirilen Ar-NO ₂ bileşiklerinin transfer hidrojenasyonu ile indirgenmesi.....	56
Çizelge 3.2. G-Ni ₃₀ Pd ₇₀ katalizörlüğünde AB eşliğinde gerçekleştirilen Ar-CN bileşiklerinin transfer hidrojenasyonu ile indirgenmesi.....	58
Çizelge 3.3. Nitrobenzenin indirgenmesinin literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılması	60

1. GİRİŞ

Aromatik aminler ($R-NH_2$); birçok ilaç, boya, polimer ve doğal ürünlerin sentezinde ara ürün olarak kullanılan önemli bir bileşik sınıfıdır (Downing *et al.* 1997). Amin bileşikleri genellikle bir hidrojen kaynağı varlığında alkoller ve aldehitlerin indirgeme aminasyonu tarafından sentezlenir. Alternatif olarak, aminler yüksek sıcaklık ve yüksek hidrojen basıncı altında soy metal katalizi varlığında aromatik nitro ($Ar-NO_2$) ve nitril ($Ar-CN$) bileşiklerinin doğrudan hidrojenasyonu yoluyla da sentezlenebilir. Yeşil kimya çerçevesinde daha uygun şartlar oluşturmak için yüksek basınçta moleküler hidrojen yerine etanol, izopropanol ve gliserol gibi alkoller, formik asit ve hidrazin hidrat gibi moleküllerin hidrojen kaynağı olarak kullanıldığı transfer hidrojenasyon tepkimeleri üzerine çalışmalar mevcuttur. Ancak bu tür hidrojen kaynağı molekülleri ile gerçekleştirilen transfer hidrojenasyon reaksiyonları çok yavaş ve düşük reaksiyon seçiciliği göstermektedirler (Blaser *et al.* 2001, 2009; Gladiali and Mestroni 2004).

Bu nedenle aromatik nitro/nitril bileşikleri transfer hidrojenasyon yolu ile ilgili primer aminlere indirgenmesinde yeni bir hidrojen kaynağına ihtiyaç vardır. Bu bağlamda son zamanlarda hidrojen depolama malzemesi olarak öne çıkan amonyak boranın (AB) transfer hidrojenasyonunda hidrojen kaynağı olarak kullanılması avantaj sağlayacaktır. Çünkü AB yüksek kütleli ve hacimsel hidrojen içeriği, toksik olmaması ve diğer olumlu özellikleri nedeniyle ön plana çıkmaktadır. AB, ihtiva ettiği hidrojeni katı halde ısıl bozunma ve çözelti içerisinde dehidrojenlenme yolu ile salıverir. Çevresel şartlar altında sulu çözeltilerde $C=O$, $C=N$, $C=C$ 'ı indirgemek için kullanılmaktadır.

AB ihtiva ettiği hidrojeni, çözelti içerisinde dehidrojenlenme yolu ile oda sıcaklığında bile arzu edilen kinetikte salıverir. AB'nin dehidrojenlenmesi sulu çözeltide (hidroliz), metanol içerisinde (metanoliz) veya organik çözücüler içerisinde gerçekleştirilebilir. Ancak düşük sıcaklıklarda bile hızlı hidrojen salınımı, sulu çözeltide gerçekleşmesi ve diğer avantajları nedeniyle AB'nin hidrolizi organik çözücülerde dehidrojenlenmeye göre daha avantajlıdır. AB'nin hidrolizi termodinamik açıdan güç bir tepkime olduğundan ancak etkin bir katalizör varlığında hidrojen salınımı gerçekleşir. AB'nin

hidrolizinde bugüne kadar birçok homojen ve heterojen katalizör test edilmiş ve en yüksek hidrojen salınım etkinliği soy metal katalizörleri varlığında elde edilmiştir. Bunun yanı sıra AB'nin metanolizi de organik moleküllerin çözünürlüğü için avantajlı olacaktır (Mohapatra *et al.* 2002; Peng and Chen 2008; Wolfson *et al.* 2009; Yang *et al.* 2011).

Paladyum (Pd) bazlı soy metal katalizörler AB'nin hidrolizi/metanolizi ve seçici olarak çeşitli substratların hidrojenasyonunu kolaylaştırdığı gösterilmiştir (Niu *et al.* 2001; Kılıc *et al.* 2012). Böylece Pd'nin katalizör olarak ikili bir rol üstlendiği birbirini izleyen (tandem) AB'nin hidrolizi/metanolizi ve hidrojenasyon yolu ile Ar-NO₂ ve Ar-CN bileşiklerinin ilgili aromatik aminlere (Ar-NH₂ veya Ar-CH₂NH₂) dönüştürülmesi etkili bir yöntem olabilir. Ancak Pd pahalı bir metaldir ve pratik katalizör olarak kullanımını ekonomik değildir. Bu nedenle son dönemde katalizör olarak yaygın kullanılan monometalik Pd nanoparçacıklarının yanı sıra daha ekonomik ve daha seçici katalizör olan bimetalik MPd (M: birinci sıra geçiş metali) nanoparçacıklarının kullanımını gün geçtikçe artmaktadır.

Bizde bu tez çalışmasında AB'nin solvoliz ve hidrojenasyon tepkimelerinde etkinliği bilinen nikel (Ni) ile Pd'nin alaşım formunda bimetalik nanoparçacıklarını hazırlayarak; tandem AB'nin hidrolizi ve hidrojenasyon tepkimeleri ile Ar-NO₂ ve Ar-CN bileşiklerinin ilgili Ar-NH₂ veya Ar-CH₂NH₂'lere dönüştürülmesinde etkinliği ve seçiciliği yüksek grafen destekli NiPd alaşım nanopartikülleri üzerine çalıştık. Son zamanlarda yaptığımız bir çalışmada trioktil fosfin (TOP) ve oleyilamin (OAm) içerisinde 260°C'de Co(acac)₂ ve PdBr₂'nin indirgenmesiyle CoPd nanopartiküllerinin (NPs) sentezleri sunuldu (Sun *et al.* 2012). TOP ile çevrili CoPd NPs'i AB'nin hidrolizi için aktif katalizördü. Ancak hidrojenasyon reaksiyonları için inaktif olduğu görüldü ve aktivasyon prosesi yolu ile TOP'yi uzaklaştırmak için tavlama yapıldı. Bu işlem sonucunda CoPd alaşım nanoparçacıklarının AB'nin hidrolizindeki katalitik etkisinde önemli derecede bir azalmaya neden oldu. Bu nedenle alaşım yapısında MPd katalizörlerini geliştirmek için TOP'nin kullanılmadığı yeni bir sentez yöntemi geliştirdik (Singh and Qiang 2013; Sankar *et al.* 2012; Shimizu *et al.* 2012).

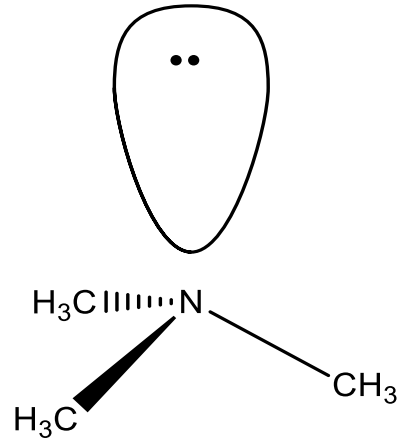
Bu tez kapsamında geliştirilen sentez yöntemiyle tekdüze parçacık boyutlu NiPd alaşım NPs'leri: nikel(II) asetat tetrahidrat ile paladyum(II) asetilasetonat'ın oleyilamin (OAm) içerisinde boran tersiyerbütülamın (BTB) ile 100°C'de indirgenmesi ile hazırlandı. Bu reçete ile NiPd alaşım nanoparçacıklarının farklı kompozisyonları (Ni₂₀Pd₈₀, Ni₃₀Pd₇₀ ve Ni₄₀Pd₆₀) sadece başlangıç metal tuzlarının oranlarının değiştirilmesi ile hazırlandı. Sentezlenen farklı kompozisyonlardaki NiPd alaşım NPs'leri basit sıvı faz emdirme yöntemi ile kimyasal yolla sentezlenmiş grafen (G) üzerine desteklendi (G-NiPd) ve tandem AB'nin hidrolizi ve hidrojenasyon yolu ile Ar-NO₂ ve Ar-CN'nin ilgili Ar-NH₂'lere indirgenmesinde katalizör olarak test edildi. Test edilen üç farklı alaşım kompozisyonundan, G-Ni₃₀Pd₇₀'nin en kısa tepkime sürelerinde en yüksek verimleri sağladığı tespit edildi. G-Ni₃₀Pd₇₀ katalizörü varlığında tandem AB'nin hidrolizi ve hidrojenasyon tepkimeleri çok sayıda Ar-NO₂ ve Ar-CN türevleri üzerinde test edildi. Elde edilen sonuçlar geliştirilen katalitik tandem metodunun %100'e varan verimlerde 5-30 dk'lik reaksiyon süreleriyle, R-NH₂ üretmede çok başarılı olduğu ve daha da önemlisi Ar-NO₂ için seçici özelliğe sahip olduğu gözlemlendi (Göksu *et al.* 2014).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Aminler

Aminler; amonyağın organik türevleri olup azot atomuna bağlı alkil ya da aril grubunun sayısına göre; primer, sekonder ve tersiyer aminler olarak sınıflandırılırlar. Aminler orta polarlıkta bileşikler olup kaynama noktaları alkollerden düşüktür. Primer ve sekonder aminler birbiriyle ve suyla güçlü hidrojen bağları oluştururlar. Tersiyer aminler ise birbirleriyle hidrojen bağı yapmazlar ve bu nedenle primer ve sekonder aminler'den daha düşük sıcaklıklarda kaynarlar (Wolfson *et al.* 2009).

Aminlerin yapısındaki azot (N) atomu sp^3 hibritleşmesi yapar ve yapısında süstitüentler ve ortaklaşmamış elektronlar bulunur (Şekil 2.1). Karbon-azot-karbon bağı açısı yaklaşık 108^0 'dir ve bağı uzunluğu ise $1,47 \text{ \AA}$ (Angstrom)'dur.



Şekil 2.1. Aminlerdeki azot atomunun sp^3 hibriti (Wolfson *et al.* 2009)

Aminler; doğal bileşiklerde, proteinlerin yapılarında ve nükleik asitlerde bulunurlar. Çoğunlukla fizyolojik etki gösterirler. Örneğin, insan vücudundaki sempatik sinir sisteminin (cesaret ve korku) iki doğal uyarısı, norepinefrin ve adrenalin'dir (Tezbaşaran 2011).

2.1.1. Aromatik aminler

Aromatik aminler; amino (NH₂) grubunun aromatik halkaya doğrudan bağlı olduğu aril veya farklı grupları içeren bileşiklere denir. Aromatik aminler kuvvetli bazik özelliğe sahip olup, tuz oluştururlar. Amin grupları elektron verici özelliklerinden dolayı bağlı olduğu aromatik halkanın reaktivitesini artırır (Downing *et al.* 1997).

Günümüz organik kimya endüstrisi için en uygun aromatik amin bileşiği anilin'dir. İlk sentetik renklendirici maddeler anilinden elde edilmiştir. Aromatik halkanın p orbitaline doğru nitrojen atomu üzerindeki elektron çiftinin delokalizasyonundan yani bağ oluşumu için mevcut nitrojen atomu üzerindeki elektron yoğunluğundan dolayı alifatik aminlerden daha az baziktir. Aromatik yapıdaki gruplar elektron verici gruplarla (CH₃, OCH₃ vb.) bazikliği arttırırken, elektron alıcı gruplarla (Cl, NO₂ vb.) bazikliği azaltarak aromatik aminlerin bazikliğini etkilerler. Aromatik halkaya bağlı grupların -orto, -meta ya da -para konumlarının baziklik üzerinde bir etkiye sahip olduğu birçok çalışmada belirtilmiştir. Baziklik sıralaması -orto, -meta ve -para konumları için orto<meta<para şeklindedir. Aromatik halkaya metil radikalinin takılmasıyla dimetilamin gruplarının bazikliği orto<meta<para sıralamasına göre artmaktadır (Açılı 2006).

Aromatik aminler iki yolla elde edilir. Bunlardan birincisi nitro/nitril bileşiklerinin ve bunların indirgenme ürünü olan nitrozo, azoksi, hidroksilamino, azo ve hidrozo bileşiklerinin aktif metaller, alkaliler, alkol ve sodyum ile indirgenmeleridir. İkincisi ise halojene göre orto ve para yerlerinde nitro grupları içeren aril halejenürlerin ammonilizidir ki pikril klorürden pikramid ve 2,4 dinitrokloro benzen'den 2,4 dinitroanilin eldesi buna örnektir. Zorlu koşullar altında basit aril halejenürler de aminlere dönüştürülebilir (Ata 2004).

2.1.2. Aromatik aminlerin kullanım alanları

Aromatik aminlerin üretiminde kimya sektöründe önemli olan çevresel etkileri azaltmak, hammadde ve enerjiyi artırabilmektir. Geleneksel yöntemler yerine katalitik

uygulamalar son dönemler de ağırlık kazanmıştır (Downing *et al.* 1997). Aromatik aminler; birçok ilaç, boya, polimer ve doğal ürünlerin sentezinde ara ürün olarak kullanılan önemli bir bileşik sınıfıdır. Örnek olarak tatlandırıcılarda, içeceklerde ve çeşitli gıda ürünlerinde, kağıt, deri, kozmetik, oyuncak, plastik, tekstil gibi bir çok sanayi ürünüde anilin, feniletilamin, metilanilin gibi aromatik aminler ve aromatik amin kökenli boyalar kullanılmaktadır (Blaser *et al.* 2001).

2.1.2.a. Boyalar

Aromatik aminler azo boyalarının yapımında başlangıç malzemesi olarak kullanılır. Aromatik aminler nitrik asit (HNO_3) ile tepkimeye girerek diazonyum tuzları oluşturur ve reaksiyon sonunda azo bileşikleri oluşur. Azo bileşikleri, renkli bir yapıda olduklarından boya endüstrisinde çok yaygındırlar. Bu azo boyalara; gün batımı sarısı, metil turuncu, ponceau kırmızısı örnek olarak verilebilir (Açılı 2006).

2.1.2.b. İlaçlar

Aromatik aminler ilaç endüstrisinde birçok ilacın sentezinde önemli ara ürün veya hammadde olarak kullanılmaktadır. Aşağıda bazı örnekler verilmektedir.

Takrin; Alzheimer hastalığının tedavisinde kullanılır, geri dönüşümsüz asetilkolin estera z inhibisyonu yaparak etki gösterir, karaciğer harabiyeti yaptığı için tedavi sırasında belli aralıklarla karaciğer fonksiyon testleri yapılmalıdır.

Klorfenilamin; bir alerji önleyici olup soğuk algınlığı, saman nezlesi, böcek sokması gibi durumlar da ilaç olarak kullanılır.

Klorpromazin; bir sakinleştiricidir. Korku, heyecan, yerinde duramama ve beyinle ilgili hastalıklarında kullanılır. Amfetamin, metamfetamin gibi ilaçlardır (Kim and Guengerich 2005).

Benzodiazepinler (sakinleştirici); sedatif denen teskin edici ilaçlardır. Benzodiazepinler anksiyete ve onunla ilişkili bozukluklarda kullanılır. Yan etkilerinin az olması ve etkilerinin hızlı başlaması gibi özelliklerden dolayı çok fazla tercih edilmektedir. İnsanların günlük hayatlarında karşılaştıkları zorlukların ve üzüntülerin neden olduğu sinirlilik ve şiddet gibi tepkileri önlemek üzere kullanılan ilaçların başında gelir.

Ayrıca iskelet adalelerini gevşetici ve hafif uyku verici tesirleri de vardır. Yüksek dozda ve uzun süre kullananlarda deri döküntüsü, mide bozukluğu ve ilaca alışkanlık görülebilir (Gök 2006).

2.1.2.c. Gaz arıtımı

Endüstride kullanılan su içerisinde znmş olan diglikolamin, monoetanolamin, dietanolamin ve metildietamolamin gibi rafineri atıklarından karbon dioksit ve hidrojen sülfür gazlarını arıtma da yaygın olarak kullanılır. Ayrıca bacalardan CO₂'nin arıtılmasında ve sera etkisinin engellenmesinde de önemli etkileri vardır (Aydın 2012).

2.1.2.d. Biyolojik sistemler

Karsinojen (Kanser yapıcı madde): Karsinojenler yeryüzünde her yerde bulunurlar ve buralardan insanlara bulaşırlar. Kimyasal olanların bir kısmı bitki ve hayvanları zararlılardan korumak için üretim aşamasında kullanılır. Bunlar; tarım ilaçları (*pestisitler*) ve zararlı haşereleeri öldürücü (*insektisitler*) ilaçlar olabilir. Birçok aromatik amin bileşiği vitamin olarak kullanılır. Bunlardan bazıları nikotinik asit, klorfeniramin ve tiamin klorürdür. Nikotin tütünde bulunan zehirli bir alkaloid türevidir ve sigara kullanımında bağımlılık yapar. Klorfeniramin alerjik rahatsızlıkları önleyici olup soğuk algınlıklarının tedavisinde ilaç bileşeni olarak kullanılır (Aydın 2012).

Mutajen; canlı organizmaların DNA veya RNA gibi hücresel bilgi ve yönetim birimlerinin moleküler yapısını bozarak organizmanın doğal olarak beklenen seviyenin üzerinde mutasyona uğramasına sebep olan fiziksel veya kimyasal etmendir. Nükleer

radasyon sonucu oluşan gama ışınları ve güneşten yayılan UV ışınları en çok bilinen doğal mutajenlerdendir (Aydın 2012).

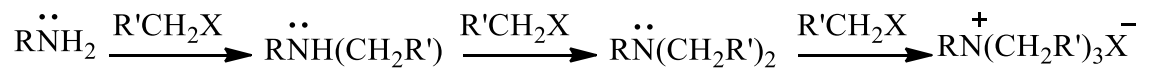
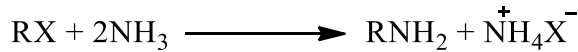
2.1.2.e. Biyojen aminler

Biyojen aminler; aminoasitlerin dekarboksilasyonu, aldehit ve ketonların aminasyonu ile elde edilen azotlu bileşiklerdir. Biyojen aminler kimyasal olarak aromatik (*tiramin*, *β -fenilettilamin*) veya heterosiklik (*histamin*, *triptamin*) yapıda olabilir. Biyojen aminler, özellikle sinir sisteminin ve kan basıncının kontrolünde önemli metabolik fonksiyonlara sahiptir (Maijala *et al.* 1993).

2.1.3. Aminlerin sentez yöntemleri

2.1.3.a. Aminlerin alkilleme ile sentezi

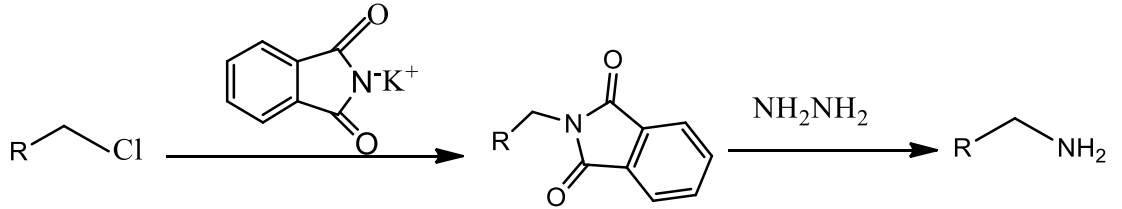
Amonyak (NH_3) alkil halojenürlerle tepkimeye girdiğinde alkilamonyum tuzları oluşur. Alkilamonyum tuzlarının da bir bazla tepkimesi sonucu aminler elde edilir (Şekil 2.2). Örneğin; amonyağın metil bromürle alkilenmesi sonucunda, çıkış maddeleri eşdeğer olduğunda bile, ilk kısımda oluşan metilamonyum bromür ortamda ki amonyağa bir proton verir ve metilamine dönüşür. Az miktarda oluşan metilamin bir nükleofildir ve ikinci bir alkil grubu bağlayarak dimetilamonyum tuzunun elde edilmesini sağlar. Bu oluşan tuz diğer herhangi bir azota proton vererek dimetilamine dönüşür. Bu bileşikte nükleofildir ve trimetilamine hatta tetrametilamonyum bromüre bile dönüşebilir (Downing *et al.* 1997).



Şekil 2.2. Amonyagın alkil halejenürlerle etkileşim reaksiyonu (Downing *et al.* 1997)

2.1.3.b. Gabriel sentezi

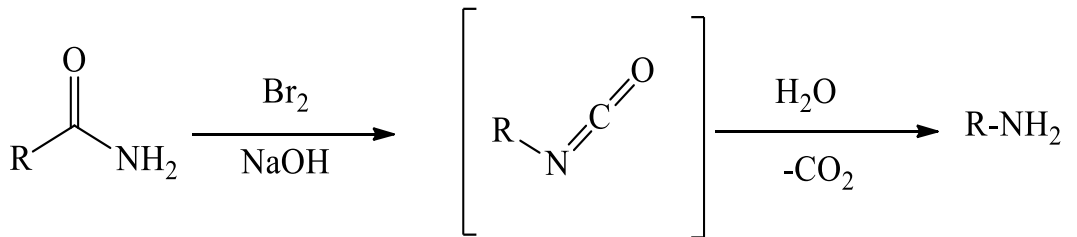
Aminlerin sentezinde yararlanılan önemli yöntemlerden biri olup alkil halejenürler potasyum ftalimit ile reaksiyona sokularak önce N-alkil ftalimit elde edilir, daha sonra bu ara ürünler hidroliz edilerek amin sentezi yapılmış olur (Şekil 2.3). Gabriel sentezinde amin eldesi birincil ve ikincil alkil halejenürlerle sınırlıdır. Çünkü üçüncül alkil halejenürler ayrılma tepkimesi verirler (Gibson and Bradshaw 1967).



Şekil 2.3. Gabriel sentezi reaksiyonu (Gibson and Bradshaw 1967)

2.1.3.c. Aminlerin Hofmann eliminasyonu ile sentezi

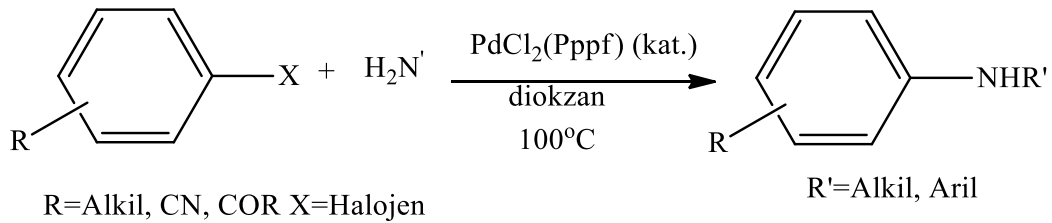
Bu tepkime sadece birincil aminlerin hazırlanması için geçerlidir. Siterik açıdan kuvvetli bir bazın uygun bir protonu koparması sonucu alken ara ürün oluşur (Şekil 2.4). Amonyum tuzları kuvvetli bir bazla tepkimeye girerek Hofmann eliminasyonu gerçekleştirir (Hofmann and Wilhelm 1851).



Şekil 2.4. Hofmann eliminasyonu reaksiyonu (Hofmann and Wilhelm 1851)

2.1.3.d. Buchwald-Hartwig ile aminlerin sentezi

Aril halojenürler, triflorometansulfonatlar ve aminler (1° ve 2° alifatik veya aromatik aminler, imidler, sulfoksiminler) arasında aril halojenürler ve alkoller (alifatik alkoller ve fenoller) stokiyometrik oranlarda baz varlığında gerçekleşen Pd katalizli C-N ve C-O bağı oluşumuna Buchwald-Hartwig çapraz kenetlenmesi denir (Şekil 2.5). Bu kenetlenme modeli hem molekül içi hem de moleküller arası olabilir (Wolfe *et al.* 1998).

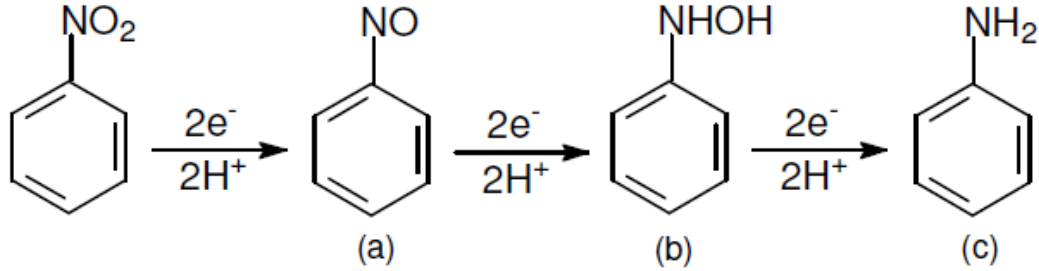


Şekil 2.5. Buchwald-Hartwig kenetlenme reaksiyonu (Wolfe *et al.* 1998)

2.1.4. Aromatik nitro/nitril bileşiklerinin indirgenme yöntemleri

Aromatik nitro bileşiklerinin fiziksel olarak özelliklerini inceleyecek olursak aromatik nitro bileşikleri çoğunlukla sıvı formda bulunurlar ancak mol kütlesi büyük olanlar katı formdadırlar. Renk olarak içindeki safsızlıklardan dolayı sarıdır ve kendilerine ait karakteristik kokuları vardır. Oldukça polar bileşikler olup erime ve kaynama noktaları yüksektir. Nitro bileşiklerinin negatif oksijeni proton bağlayabileceğinden sülfürik asit gibi susuz güçlü asitlerde çözünürler. Ayrıca organik polar çözücülerdeki çözünürlükleride yüksektir. Aromatik nitro bileşiklerinin komşu karbonunda proton olmadığı için asidik durum yoktur. Aromatik nitro bileşiklerinde ki azot atomu en yüksek yükseltgenme basamağına (+5) sahip olup bu tür bileşiklerin tepkimeleri indirgenme şeklinde olur. İndirgenme yönteminde en çok kullanılan amin elde etme yöntemlerinden biri olup özellikle aromatik aminler için uygulanır. Nitro bileşiklerinin indirgenme tepkimeleri ısıveren (ekzotermik) olması nedeni ile dikkatli yapılmalıdır. Tepkime mekanizması olarak nitro gruplarının anilin'e indirgenmesinde (Şekil 2.6)

nitroso (a) ve hidroksilamin (b) ara basamakları üzerinden yürüdüğü düşünülür (Sürücüoğlu 2008).

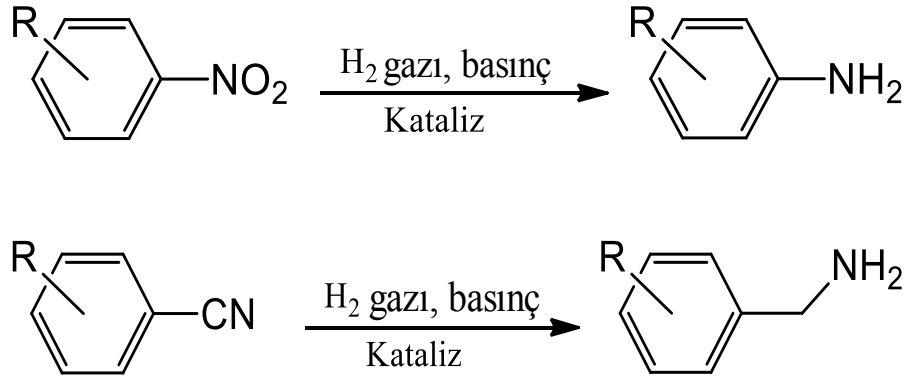


Şekil 2.6. Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenme reaksiyonları (Sürücüoğlu 2008)

2.1.4.a. Aromatik nitro/nitril bileşiklerinin klasik hidrojenasyonu

Doymamış bir kimyasal bağa hidrojen atomu katılmasına hidrojenlenme veya hidrojenasyon adı verilir. Hidrojenasyon; organik bileşikleri doyumak ve fonksiyonel gruplar üzerinden yeni bileşikler elde etmek amacıyla kullanılan yaygın bir reaksiyon türüdür. Hidrojenasyon, hidrojen atomu bağlandığı atomun oksidasyon seviyesini düşürdüğü için indirgeme olarak da tanımlanmaktadır. Organik bileşiklerin hidrojenasyon tepkimeleri istemli olmasına rağmen gerçekleşmeleri zordur. Ancak, uygun bir katalizör varlığında hidrojenasyon reaksiyonları kolaylıkla gerçekleştirilebilir (Ünver 2011).

Bu organik bileşiklerin indirgemesinde yaygın olarak yüksek basınçlı reaktörlerde indirgeme yapılır. Bu da uygun cihazlar ve yüksek hidrojen basıncı gerektirir. Basit, çevre dostu ve ucuz bir yöntem olduğundan çok fazla tercih edilir. Bu yöntemde indirgenecek madde ile hidrojen gazı arasındaki reaksiyon katalizör yüzeyinde gerçekleşir. Katalitik hidrojenleme reaksiyonlarında yüksek basınçta Raney-Nikel, düşük basınçta platin veya paladyum katalizörleri kullanılır. Katalitik hidrojenleme yöntemi karbonil, siyano, klorat ve alkenil gibi hassas fonksiyonel grupları içeren aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi için zordur. Çünkü bu bileşikler nitro grubundan daha hızlı indirgenmektedirler (Şekil 2.7) (Khan *et al.* 2003).



Şekil 2.7. Aromatik nitro/nitrillerin hidrojenasyon tepkimeleri (Khan *et al.* 2003)

2.1.4.b. Aromatik nitro/nitril bileşiklerinin transfer hidrojenasyonu

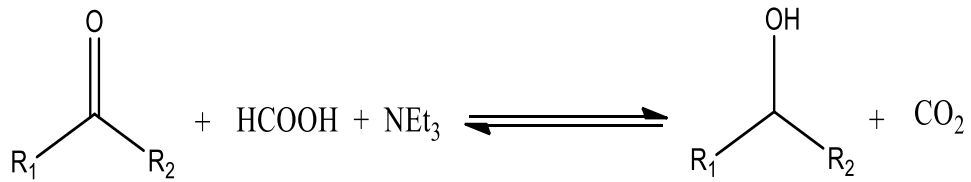
Hidrojen yığın prosesler de hacim olarak değişmez iken özel basınçlı sistemler varlığında transfer hidrojenasyonu ile değişir. Hidrojenasyon, bir reaktör ortamında hidrojen gazının doymamış bir hidrokarbonla etkileşmesiyle elde edilir. Reaksiyon düşük basınç ve sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Fakat verim düşük olduğundan uygun katalizörlerin tasarlanması gerekir. Hidrojenasyon için ürünün bileşimi, derişimi, sıcaklık, hidrojen basıncı, karıştırma hızı ve en önemlisi de kullanacağımız katalizörün türü çok önemlidir (Gladioli and Mestroni 2004).

Son dönemlerde yeşil kimya çerçevesinde yaygın olarak transfer hidrojenasyonu kullanılmaktadır. Hidrojen eş zamanlı reaksiyon ortamında üretilip ürünlerin indirgenmesinde kullanılır. Şu ana kadar kullanılan hidrojen kaynakları hidrazin hidrat, formik asit, izopropanol ve gliserol'dür. Ancak bu tür kataliz sistemlerin, nitro grubunun yanı sıra molekülün taşıdığı diğer doymamış grupları da (C=C, C=O vb.) indirgemelerinden dolayı seçicilikleri düşüktür. Son zamanlarda ki yapılan çalışmalar, nitroarenlerin heterojen bir katalizör varlığında alkoller içerisinde transfer hidrojenasyon yöntemi ile daha seçimli olarak ilgili aminlere indirgendiğini göstermiştir (Yadav *et al.* 2012). Örneğin; nitroaren bileşiklerini indirgemek için zeolit varlığında hidrazin hidrat kullanılır. Bu dönüşüm ZnY zeolitinde gözlenmezken NiY zeoliti kullanıldığında düşük verimde gerçekleşir. Kimyasal olarak seçici olup yapıdaki olefin ve karbonil gruplarını etkilemez. Belirlenen optimum reaksiyon şartlarında uygun

katalizör varlığında gliserol içerisinde transfer hidrojenasyon tepkimeleri birçok nitroaren bileşiğine uygulanmasına rağmen ilgili indirgenme ürünleri ancak 24 saat gibi uzun bir reaksiyon süresinde, 160°C gibi yüksek bir sıcaklıkta ve düşük verimlerde elde edilir (Kumarraja and Pitchumani 2004).

Hidrojen kaynağı olarak 2-propanol; düşük maliyet, kolaylıkla elde edilebilirlik, çevre dostu ve çözücü pH'nı değiştirmeme gibi avantajlara sahiptir. Katalizörlerin bir kısmı 2-propanol çözeltisinde uygun reaksiyon sıcaklığında belirli yaşam süresine sahiptir ve reaksiyonların çoğu yüksek dönüşümlü sonuçlanır (Yiğit *et al.* 2006). Transfer hidrojenasyonlarında tepkimelerin geri dönüşümlü olmasının nedeni 2-propanol ve ürünün 2° alkol olmasından kaynaklanır. 2-propanol tepkimelerinin geri dönüşümlü olması bir dezavantajdır (Venkatachalam and Ramesh 2005).

Formik asit-trietilamin karışımı ise 2-propanole göre daha uygun bir hidrojen kaynağıdır. Çünkü formik asit-trietilaminin açık sistemdeki dehidrojenasyonu ile CO₂ açığa çıkar ve dolayısıyla reaksiyon geri dönüşümlü değildir (Şekil 2.8). 5:2 hacimsel oranındaki formik asit-trietilamin azeotropik karışımı oda sıcaklığında tek faz verir ve indirgen madde olarak kullanılır. 20-60°C gibi düşük sıcaklıklarda birçok çözücü ile karışarak yüksek substrat derişimi sağlar ve geri dönüşümsüz ve rasemik olmayan dönüşümler elde edilebilir. Formik asit-trietilamin karışımının kullanımında bazı sorunlar vardır. Bunlar; formik asit varlığında hızla bozunmaya uğrayan bazı kompleksler katalitik aktivitelerini tamamen kaybetmektedirler. Böylece formik asit, baz tarafından desteklenen aktivasyon süresinin adımlarından birini yavaşlatır (Ok 2013).



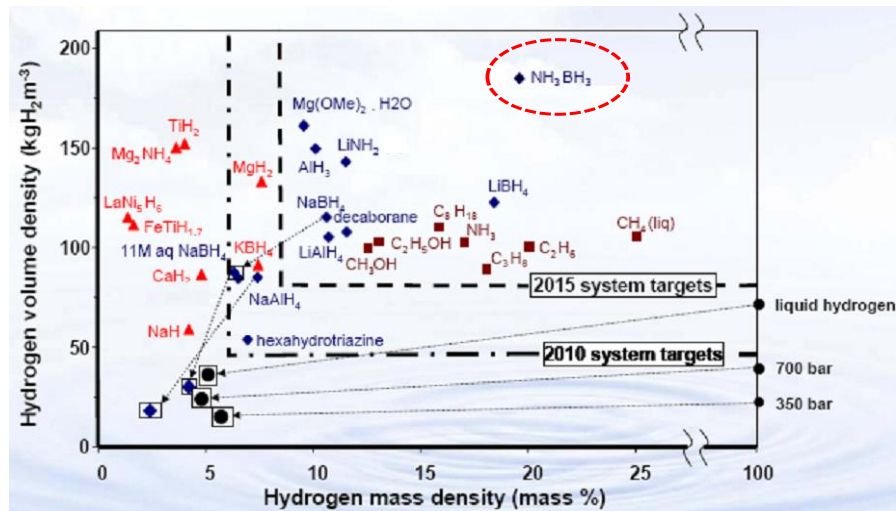
Şekil 2.8. Formik asitin hidrojen kaynağı olarak kullanımı (Ok 2013)

2.1.4.c. Transfer hidrojenasyonunda Amonyak Boran'ın hidrojen kaynağı olarak kullanımı

Hidrojenin hidrür şeklinde kimyasal bir bileşikte depolanması ve yine kimyasal bir reaksiyon ile salıverilmesine kimyasal hidrojen depolama denir. Kimyasal hidrojen depolama malzemeleri hidrojenini kolaylıkla salıvermeleri ve yüksek hidrojen içeriklerinden dolayı Amerikan Enerji Bakanlığının belirlenmiş olduğu aşağıdaki özellikleri taşır (ABD Enerji Bakanlığı 2009). Bunlar:

- Kütlece ve hacimce yüksek hidrojen içeriğine sahip olmak (%10'dan fazla olmalı).
- Kinetik açıdan hızlı olma.
- Termodinamik olarak uygun olma.
- Geri dönüşümlü olma.
- Güvenilir ve düşük maliyetli olma (ABD Enerji Bakanlığı 2009).

Şekil 2.9'da kullanılan kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin içerdikleri hidrojen miktarlarına karşı hacimce hidrojen yoğunluğu grafiği gösterilmektedir. Bu grafikte belirtildiği üzere hacimce ve kütlece en fazla hidrojen içeriğine sahip hidrojen depolama malzemesi amonyak boran (NH_3BH_3 , AB)'dır (Amendola *et al.* 2000).

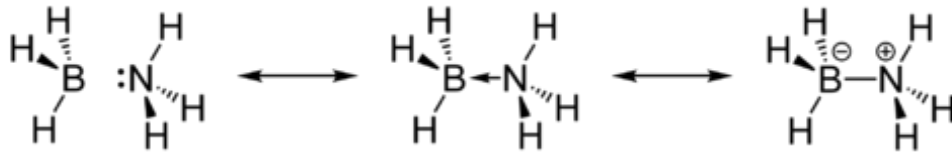


Şekil 2.9. Kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin kütlece hidrojen yoğunluğuna karşı hacimce hidrojen içeriği grafiği (Amendola *et al.* 2000)

AB'nin kimyasal hidrojen depolama malzemesi olarak uygunluğuna bakarsak; ağırlıkça yüksek hidrojen içeriği (%19,7), düşük molekül ağırlığına sahip olması ($30,9 \text{ g mol}^{-1}$), toksik olmayışı ve kararlı bir şekilde kolayca zelti fazı oluşturabilmesi gibi özelliklerinden dolayı çok fazla tercih edilen bir malzemedir (Marder 2007; Stephens *et al.* 2007).

2.1.5. Amonyak boranın yapısı ve özellikleri

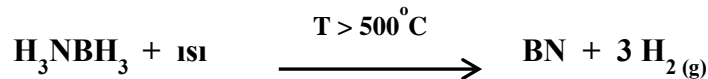
AB'nin B-N bağı; hidritik B-H ve protonik N-H bağı içererek çok büyük elektronegative farkına sebep olur (şekil 2.10). Bundan dolayı moleküller arası çekim kuvveti fazla olup oda sıcaklığında ve belli sıcaklıklarda kararlı haldedir. Ayrıca evre dostudur, toksik değildir, kolaylıkla kullanılabilir ve yapısındaki hidrojeni farklı yollarla salıverebilir. Amonyak borandan hidrojen salıverilmesi üç farklı yolla gerçekleştirilebilir. (i) Termoliz, (ii) Dehidrojenlenme, (iii) Solvoliz.



şekil 2.10. Amonyak boranın yapısı

2.1.5.a. Termoliz

AB'nin yüksek sıcaklıkta yaklaşık olarak ($T > 500^\circ\text{C}$), kimyasal olarak yapısının bozulmasıyla hidrojenini salıvermesine termoliz denir. AB'nin termoliz ile hidrojenini salıvermesi tepkimesi aşağıdaki gibidir.

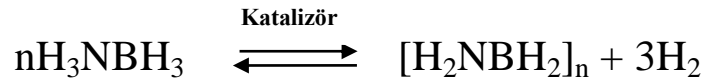


Bu yöntemin olumsuz yanı yüksek sıcaklıklarda hidrojen salınımının gerçekleşmesi ve 3 mol hidrojenin salınması için 500°C gibi bir sıcaklık gerekmektedir (Sit *et al.* 1987; Keaton *et al.* 2007; Hamilton *et al.* 2009).

2.1.5.b. Dehidrojenlenme

AB, susuz organik çözücüler içerisinde ve uygun katalizör varlığında yapısındaki hidrojeni salıverir yani hidrojen içeren bir bileşikten hidrojenin salınmasına dehidrojenlenme denir (Stephens *et al.* 2007).

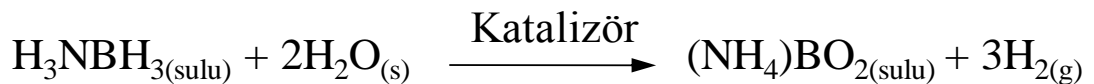
AB'nin dehidrojenlenme tepkimesi aşağıdaki gibidir.



Buradaki sorun en aktif geçiş metali varlığında bile, AB'den hidrojen salınımı çok yavaş gerçekleşmektedir.

2.1.5.c. Solvoliz (Hidroliz veya metanoliz)

Bir bileşiğin su veya metanol içerisinde çözücü molekülleri ile etkileşerek yapısının bozunması olayına hidroliz veya metanoliz denir. AB oda sıcaklığındaki bir çözeltide yapısında bulunan 3 mol hidrojeni hidroliz veya metanoliz yoluyla kolaylıkla verebilir (Xu and Chandra 2007; Metin *et al.* 2010). AB'nin hidroliz ve metanoliz tepkimesi aşağıdaki gibidir.



AB'nin hidrojen çıkışı ancak uygun katalizör varlığında su veya metanol içerisinde ve oda sıcaklığında gerçekleşmektedir. Böylece taşınabilir sistemler de kolaylıkla uygulanabilen en avantajlı yöntem olduğu görülmektedir.

2.2. Katalizör Olarak Geçiş Metal Nanopartikülleri

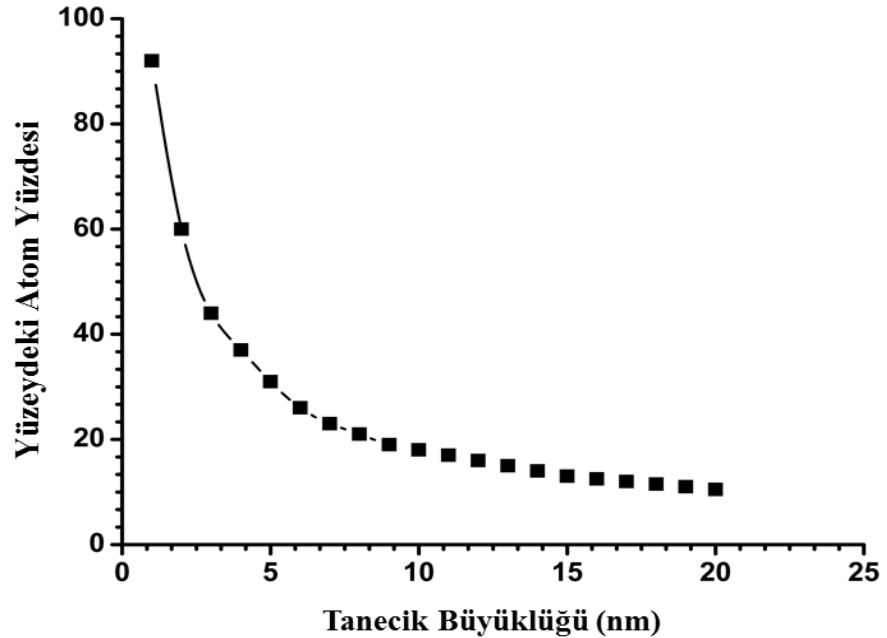
Geçiş metal nanopartikülleri, homojen bir karışım içerisinde asıltı halde bulunan ve parçacık boyutu 1-10 nm arasında değişen taneciklerdir. Yığın metallere göre çok farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedirler. Örneğin külçe altın herhangi bir optik ve katalitik özellik göstermemesine karşın, 10 nm'nin altında parçacık boyutuna sahip altın nanopartikülleri hem floresans özellik göstermekte hem de birçok tepkimede aktif katalizör olarak rol oynamaktadır (Aiken *et al.* 1996).

Geçiş metal nanopartiküllerinin parçacık boyutu (<10 nm) altında, ortalama standart sapması %15'den küçüktür. Geçiş metal nanopartiküldeki parçacıkların bileşimi kolaylıkla tanımlanabilir ve sentezi tekrarlanabilir. Geçiş metal nanopartiküllerine olan ilgi mühendislik ve malzeme bilimi gibi birçok alanda son zamanlarda gelişim göstermektedir (Aiken *et al.* 1996).

Geçiş metal nanopartiküllerinin sentezi için geliştirilen birçok yöntem vardır. Bu yöntemler fiziksel (*top-down*) ve kimyasal (*bottom-up*) olmak üzere iki ana başlık altında toplanır. Fakat genellikle kimyasal metod parçacık boyutunun ve morfolojisinin kontrolünü sağladığı için tercih edilir. Kimyasal metod ile geçiş metal nanopartiküllerinin sentezinde çekirdeklenme ve büyüme basamakları, parçacık boyutlarının ve morfolojilerinin kontrolü bakımından çok önemlidir. Çekirdeklenme; metal tuzlarının homojen karışım içerisinde uygun bir indirgen ile indirgenmesi sonucu sıfır değerlikli metal atomları oluşur. Oluşan sıfır değerlikli metal atomları termodinamik olarak kararsızdırlar ve daha kararlı yapı olan yığın metal oluşturma eğilimindedirler. Çekirdeklenme basamağı hem homojen hem de heterojen olabilir. Homojen çekirdeklenme, reaksiyonun gerçekleştiği ortamdaki türlerin aynı olması halinde gerçekleşen bir olaydır. Heterojen çekirdeklenme ise birbirinden farklı türlerin

aynı reaksiyon ortamında çekirdeklenmesiyle oluşur. Geçiş metal nanopartiküllerinin boyutunun büyümesi sürecinde sistemin termodinamiği kadar kinetik faktörler de önemlidir. Parçacık boyutu; reaksiyon içerisindeki reaktiflerin derişimi, sıcaklık, pH, karışıma eklenen reaktiflerin yapısı ve karıştırma şeklinden bile etkilenmektedir (Klabunde *et al.* 1996).

Geçiş metal nanopartiküllerin morfolojisini etkileyen diğer faktörler ise bekleme süreci, kolloidal kararlılık, çekirdeklenme hızı, tekrar kristallenme ve doygunluktur. Morfoloji üzerinde ki en büyük etki genelde aşırı doygunluk sonucu oluşan ürünlerde görülmektedir. Düşük doygunluktaki geçiş metal nanopartikülleri küçük boyutta, sık ve iyi biçimlenmiştir. Yüksek doygunluk seviyelerinde büyük boyutta ve dallanmış geçiş metal nanopartikülleri oluşmaktadır. Aşırı doygunlukta ise geçiş metal nanopartikülleri küçük fakat topaklanmış bir şekilde oluşmaktadır. Geçiş metal nanopartikülleri ne kadar küçük boyutta olursa karışımdaki büyüme ara yüzeyi o kadar kontrollü bir şekilde gerçekleşir (Şekil 2.11) (Koch 2000).



Şekil 2.11. Tanecik büyüklüğü ile yüzeydeki atom yüzdesi arasındaki ilişkiyi gösteren grafik (Koch 2000)

Şekil 2.11’de gösterildiği gibi parçacık boyutu küçüldükçe heterojen bir katalizörün yüzey alanı artmakta ve böylece katalitik etkinlik de yükselmektedir. Geçiş metal nanopartikülleri, yığın metallere kıyasla çok küçük parçacık boyutuna sahip olmaları ve parçacık boyutunun elektronik yapıları üzerine etkilerinden ötürü daha farklı özellikler gösterdikleri için tercih edilmektedirler. Örneğin, parçacık boyutları nedeniyle geçiş metal nanopartikülleri, katalitik aktiviteyi ve katalitik ömrü artırdığı için daha çok tercih edilmektedir. Geçiş metal nanopartikülleri kinetik olarak kararlı olmalarına rağmen termodinamik olarak kararlı olmadıklarından dolayı sentezleri sırasında, ortama kararlılaştırıcılar (*stabilizer*) ilave edilir. Böylece geçiş metal nanopartikülleri topklanmaya karşı kararlı hale getirilir ve de homojen karışım içerisinde asıltı halde kalabilirler. Geçiş metal nanopartikülleri, yüksek yüzey enerjilerine sahip olmaları nedeniyle nanopartiküllerin yüzeyinde bulunarak katalitik olarak çok aktif etkiler gösterebilirler. Örneğin, hidrojen fosfat ile kararlılaştırılmış Ni (0) nanopartikülleri, polimerle kararlılaştırılmış Ni (0), Co (0), Pd (0), Ru (0) ve Pd (0) nanopartikülleri ve de uzun zincirli organik sürfaktanlar ile kararlılaştırılmış Ni (0) nanopartikülleri farklı reaksiyonlarda bile çok etkili katalizörler olduklarını göstermişlerdir (Metin 2007, 2008, 2009a, 2009b, 2009c, 2010).

2.2.1. Heterojen katalizör olarak bimetalik geçiş metal nanopartikülleri

Heterojen katalizörlerin sınırlı yüzey alanına sahip olmaları, kullanılan bu katalizörlerin katalitik etkinliklerinin ve seçiciliklerinin düşük olmasına neden olmaktadır. Yüzey alanını artırmak için çeşitli yöntemler vardır bunlardan biri de tanecik boyutunun küçültülmesidir. Geçiş metal nanopartikülleri, parçacık boyutlarının küçük olması ve bu parçacık boyutunun metal atomlarının elektronik yapısı üzerindeki etkilerden dolayı, külçe metallere kıyasla çok daha etkin ve seçici katalizörlerdir (Aiken *et al.* 1999). Tek metal içeren (monometalik) nanopartiküllerin yanı sıra iki veya daha fazla metal içeren nanopartiküllerin sentezlenmesi mümkündür. İki metal içeren (bimetalik) nanopartiküllerin, monometalik nanopartiküllere göre oldukça farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterdikleri bilinmektedir (Toshima and Yonezawa 1998). Örneğin bimetalik nanopartiküller, iki metal arasında oluşan “*sinerjistik*” etkiden dolayı, bir

katalitik tepkimede monometalik analoglarına kıyasla daha yüksek katalitik etkinlik, seçicilik ve kararlılık gösterebilirler (Tao *et al.* 2010). Bimetalik nanopartiküllerin farklı yapılarının sentezlenmesi mümkündür. Ancak bu yapılar arasında heterojen kataliz uygulamaları düşünüldüğünde, en uygun olanlar ve en yaygın biçimde kullanılanlar çekirdek-kabuk ve alaşım bimetalik nanopartikülleridir (Tedsree *et al.* 2011). Alaşım yapısında; iki metalin farklı oranlarda homojen veya heterojen birleşmesiyle, yüzeyde ve iç kabukta iki metali barındıran tamamen farklı bir yapıda ve özellikte bimetalik nanopartiküller oluşur. Birleşme biçimlerine göre bimetalik nanopartiküllerin bilinen dört farklı yapısı mevcuttur (Şekil 2.12) (Toshima and Yonezawa 1998).

Bunlar;

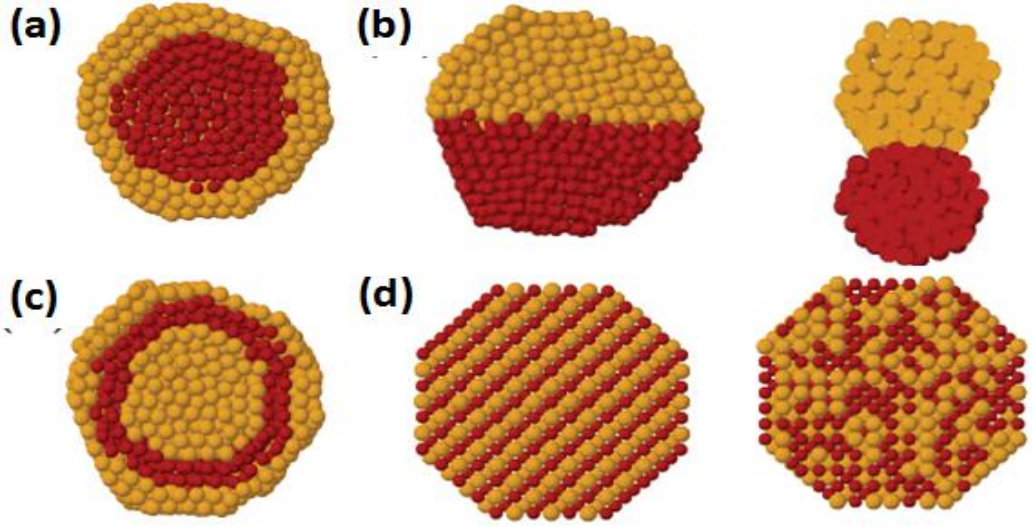
(i) Çekirdek-kabuk (*core-shell*): İki metal yapıdan birisi tamamen çekirdekte diğeri ise çekirdeğin dışında bulunan metalin yüzeyini ince bir tabaka şeklinde kaplayan ikinci metal yapıdır (Şekil 2.12a).

(ii) Dambıl (*dumbbell*): İki metal nanopartikülün birbirine yalnızca bir yüzeyden temas ettiği bimetalik nanopartikül yapılarıdır (Şekil 2.12b).

(iii) Çoklu-kabuk (*multi-shell*): İki metalin çekirdek-kabuk yapısına benzer biçimde A-B-A-B- dizilim düzeninde oluşturdukları çoklu kabuk yapılarıdır (Şekil 2.12c).

(iv) Alaşım (*alloy*): İki metalin düzenli veya rastgele bir biçimde birleşmesi sonucu oluşturdukları yapılarıdır (Şekil 2.12d).

Ayrıca bimetalik geçiş metal nanopartiküllerinde iki metalin atomlar arası mesafesinin farklılığından dolayı yüzey atomlarında gerinim oluşacaktır. . Katalitikçe aktif yüzey metal atomlarında oluşacak olan bu gerinimler ve iki metal arasındaki elektronik etkileşimlerden dolayı bimetalik nanopartiküller bir tepkimede monometalik analoglarına göre daha etkin, daha seçici ve daha ekonomik heterojen katalizörlerdir. Bimetalik nanopartiküllerin yapıları üzerine yapılan teorik kimya çalışmaları, sinerjik etkinin “*ligant*” ve “*gerinim*” başlıkları altında iki kısma ayrıldığını göstermektedir (Rodriguez 1996).



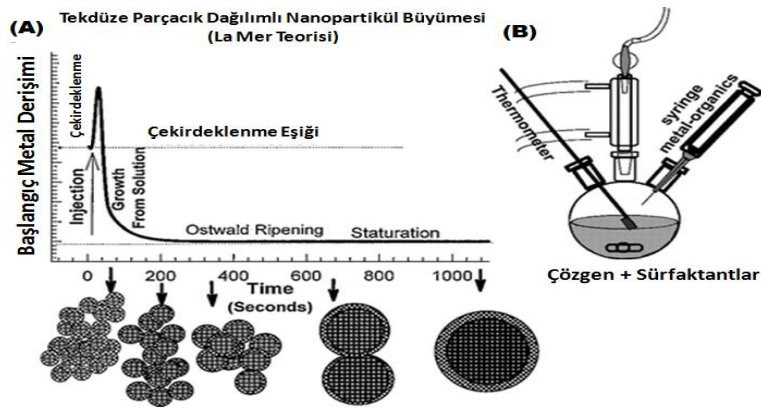
Şekil 2.12. Bimetalik nanopartiküllerin (a) Çekirdek-kabuk (core-shell) (b) Heterokarışım ve dambıl (dumbbell) (c) Çok kabuklu (multishell) (d) alaşım (alloy) yapıları

Ligant etki; farklı iki geçiş metali arasında elektron alışverişi sonucu gerçekleşen iki metalin de elektronik yapılarında meydana gelen değişikliktir. Ligant etkisi daha çok iki metalin birbiriyle belirli oranlarda etkileştiği durum olarak bilinir ve bimetalik alaşım nanopartiküllerinde gözlenir. Ancak çekirdek-kabuk bimetalik nanopartiküllerinde ise çekirdekte bulunan metal atomundan, yüzeyde bulunan metal atomuna veya yüzeyde bulunan metal atomundan çekirdekteki metal atomuna elektron transferi gerçekleşir ve yüzeyde bulunan katalitikçe aktif metal atomları elektronca daha zengin veya fakir duruma geçerler. Böylece, yüzey metal atomlarının kimyasında meydana gelen değişim nedeniyle, yüzeyde bulunan metal atomlarının katalitik etkinliği, kararlılığı ve seçiciliği değişir.

Gerinim etki; iki metal atomun aralarındaki mesafenin farklılığından dolayı yüzey atomlarında gerinimler oluşur. Bu etkileşim daha çok çekirdek-kabuk yapılarında görülür. Çünkü çekirdekte bulunan metal nanopartiküllerin atomlar arası mesafeleri ile yüzeyde bulunan metal nanopartiküllerin mesafeleri farklı olacaktır. Bu nedenle ikinci metal çekirdekteki metal nanopartiküllerin yüzeyine kaplanırken, sahip olduğu atomlar arası boşluklarında da gerinim olacaktır. Böylece yüzeye kaplanan metal atomunun yüzey kim yüzey kimyasının değişmesine bağlı olarak katalitik özellikleri değişecektir.

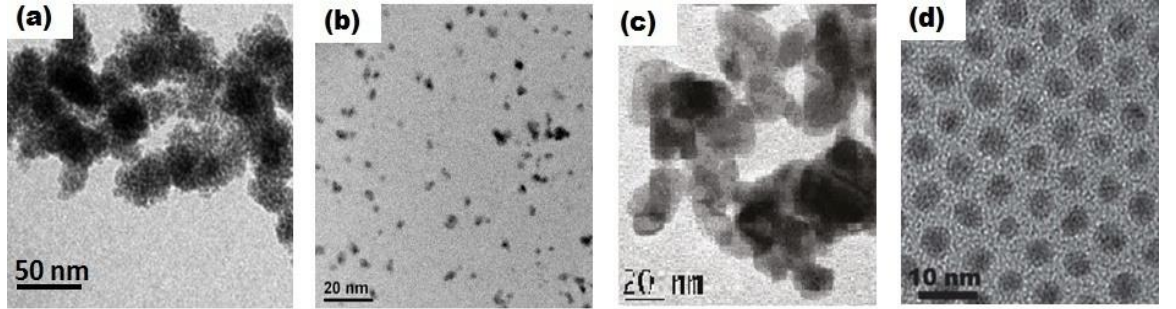
2.2.1.a. Bimetalik geçiş metal nanopartiküllerinin sentezi

Bugüne kadar bimetalik metal nanopartiküllerin sentezi için birçok fiziksel ve kimyasal metot geliştirilmiştir (Wang and Li 2011). Ancak bu yöntemlerin birçoğu, sentezlenen bimetalik nanopartiküllerin çok geniş bir parçacık boyutu dağılımına sahip olmaları, çözelti içerisinde asıltı haldeki kararlılıklarının düşük olması ve kompozisyon kontrolünün olmaması gibi nedenlerle kataliz uygulamaları sıkıntılıdır. Literatürde bilinen yöntemler arasında nanopartiküllerin yüksek kalitede tekdüze parçacık boyutuna sahip, asıltı halde uzun süre kararlı ve kompozisyon kontrollü sentez için en uygun olanı başlangıç metal komplekslerinin organik çözücü içerisinde sürfaktan varlığında ısıl bozunması veya indirgenmesi yöntemidir (Murray *et al.* 2001). Bu yöntemin en büyük avantajı geçiş metal nanopartiküllerinin sentez mekanizmasının temelini oluşturan çekirdeklenme (*nucleation*) ve büyüme (*growth*) basamaklarının arzu edilen şekilde kontrollü olarak gerçekleştirilebilmesidir (Şekil 2.13a), (La mer *et al.* 1950). Şekil 2.13b’de bu yöntem için kullanılan örnek bir deney düzeneği gösterilmektedir. Böylece tek düze parçacık boyutu dağılımına sahip, çözelti içerisinde asıltı halde kalan kararlılığı yüksek ve kompozisyon kontrollü monometalik veya bimetalik nanopartiküller sentezlenebilmektedir. Böylece bu tez kapsamında sentezlenecek olan bimetalik NiPd nanopartikülleri, organik çözücü içerisinde başlangıç metal komplekslerinin sürfaktanları varlığında ısıl bozunması veya indirgenmesiyle sentezlenecektir.



Şekil 2.13. Tekdüze parçacık boyutlu geçiş metal nanopartiküllerinin sentezi için organik çözücü içerisinde başlangıç metal komplekslerinin sürfaktan(lar) varlığında ısıl olarak bozunması ve indirgenmesi yöntemi (a) La Mer mekanizması (b) örnek deney düzeneği

Bimetalik nanopartiküllerin sentezi için kullanacağımız metodun, literatürde var olan diğer metodlara göre üstünlüğünü dikkate alarak, Şekil 2.14'de farklı yöntemlerle hazırlanmış AuPd alaşım nanopartiküllerine ait geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri verilmektedir. Şekil 2.14a'da iyonik sıvı içerisinde indirgenme (Zhang *et al.* 2012), şekil 2.14b'de sulu çözeltide sürfaktan olarak poli (2-vinil-N-pirolidon) (PVP) varlığında NaBH_4 ile indirgeme yapılmıştır. Şekil 2.14c'de mikrodalga ışınlama (Belousov *et al.* 2011) ve Şekil 2.14d'de ise yürütücüsü ve ekibi tarafından organik çözücü içerisinde sürfaktan varlığında indirgeme metodu ile hazırlanan AuPd alaşım nanopartiküllerine ait TEM görüntüsü verilmektedir. Açık bir şekilde görüleceği gibi, organik çözücü içerisinde başlangıç metal komplekslerinin sürfaktan varlığında ısıl bozunması veya indirgenmesi yöntemiyle hazırlanan AuPd alaşım nanopartikülleri (Şekil 2.14d), diğer yöntemlerle hazırlananlara kıyasla oldukça kaliteli ve kararlıdır.



Şekil 2.14. Farklı metotlarla hazırlanmış AuPd alaşım nanopartiküllerine ait geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri

(a) iyonik sıvı içerisinde indirgenme yöntemi (b) sulu çözeltide NaBH_4 ile indirgeme yöntemi (c) mikrodalga ışınlama (d) organik çözücü içerisinde sürfaktan varlığında indirgeme yöntemi

Bu sentez yönteminin ana bileşenleri; (a) başlangıç metal kompleksleri (b) sürfaktan(lar) (c) indirgen ve (d) çözen'den oluşur. Aşağıda her bir ana bileşenin seçimi ve önemi için bilgiler verilmektedir. Bunlar;

(a) Başlangıç metal kompleksleri; geçiş metal nanopartiküllerinin senteziyle elde edilen organometalik bileşiklerdir. Başlangıç metal komplekslerinin seçiminde en önemli kriter, kullanılan çözen ve sürfaktanların çözünürlüğünün yüksek olmasıdır.

Ayrıca düşük sıcaklıklarda (150-250°C) ısı olarak bozunma ve indirgenme potansiyelinin de düşük olması avantaj sağlar.

(b) Sürfaktan(lar); geçiş metal nanopartiküllerinin sentezinde en önemli bileşendir. Çünkü başlangıç metal tuzları indirgendikten sonra sıfır değerlikli atomlar oluşur (çekirdeklenme basamağı). Sıfır değerlikli metal atomları termodinamik olarak topaklanmaya karşı kararlı değildir ve bu nedenle bir araya gelerek daha büyük parçacıklar oluşturmaya başlarlar (büyüme basamağı). Bu parçacıkları nanoboyutta tutmak için, büyümelerini önleyici sürfaktan'a ihtiyaç vardır. Sürfaktanlar metal nanopartiküllerin yüzeyine tutunarak, onların bir araya gelerek büyümesini önlerler. Sürfaktan olarak genellikle polimerler veya uzun zincirli karbon bileşikleri kullanılır.

(c) İndirgen; çekirdeklenme basamağında kullanılan başlangıç metalinin sıfır değerlikli atomlara indirgenmesinde gereklidir. Geçiş nanopartiküllerinin sentezi için genellikle güçlü indirgen NaBH_4 gibi alkali metal hidrür bileşikleri kullanılabilir gibi, oleyil amin gibi çift bağ içeren zayıf indirgenler de kullanılabilir. İndirgen seçimi direkt olarak kullanılacak başlangıç metal kompleksinin indirgenme potansiyeline ve kullanılan çözüme bağlı olarak seçilir.

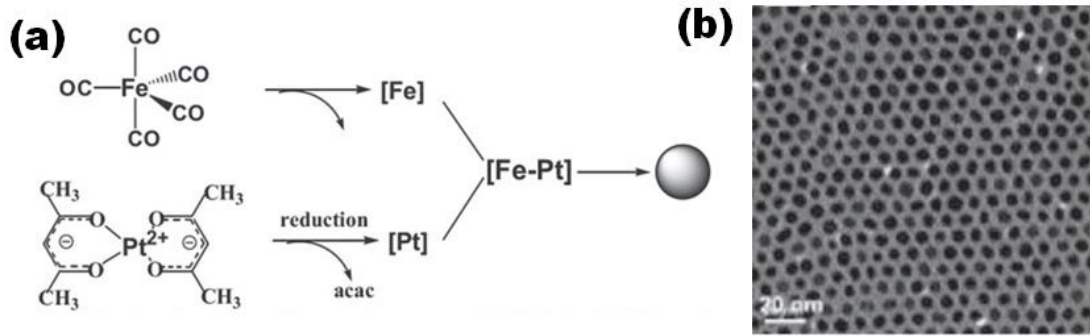
(d) Çözgen; başlangıç metal komplekslerin, sürfaktanların ve indirgeyicinin çözünmesinde kullanılan polar veya apolar çözücülerdir. Geniş bir sıcaklık aralığında çalışmaya olanak sağlaması istenmektedir.

Kullanılan başlangıç metal tuzlarının eş-zamanlı indirgenmesiyle alaşım yapısında, çekirdek-kabuk bimetalik nanopartikülleri sentezlenebilir.

Bunlar:

(i) Eş-zamanlı indirgenme (co-reduction): Bu metotta iki metalin başlangıç kompleksleri, uygun sürfaktan varlığında, bir çözücü içerisinde uygun bir indirgeyici ile eş-zamanlı indirgenir (Toshima and Yonezawa 1998). Eş-zamanlı indirgenme sonucu aynı anda iki metalin sıfır değerlikli atomları yani çekirdeklenme oluşur ve bu atomlar kendiliğinden veya otokatalitik yolla bir araya gelerek (büyüme) alaşım yapısında bimetalik nanopartikülleri oluştururlar. Bu metodun başarıya ulaşmasında ki en önemli

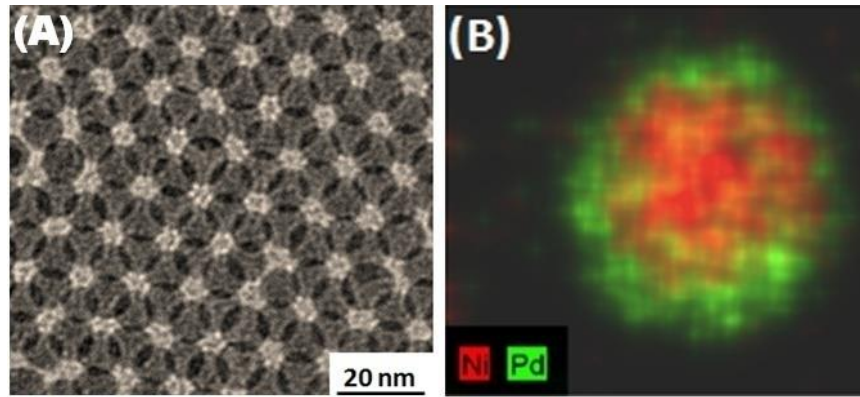
kriter, iki metalin aynı anda çekirdeklenmesine olanak sağlayacak uygun bir indirgenin seçimidir. Çünkü kullanılan metal başlangıç kompleksleri farklı indirgenme potansiyellerine sahip olup zayıf bir indirgen kullanıldığında metal komplekslerden birisi indirgenirken, diğeri indirgenmeden kalabilir. Diğer yandan güçlü bir indirgen kullanıldığında ise, iki metal çok hızlı bir şekilde indirgenir ve kontrolsüz bir çekirdeklenme olur ve de alaşım nanopartikülleri yerine her iki metal nanopartikülün fiziksel karışımı elde edilir (Li *et al.* 1999). Bu nedenle kullanılan her iki metal kompleksi eşit düzeyde indirgeyecek indirgenler seçilmelidir. Bu yöntemle sentezlenmiş tekdüze parçacıklı bimetalik nanopartiküllere en iyi örnek FePt alaşım nanopartikülleridir (Chen *et al.* 2004). FePt alaşım nanopartiküllerinin sentezi için başlangıç metal kompleksleri olarak Pt(II) asetilasetonat ($\text{Pt}(\text{acac})_2$) ve demir penta karbonil ($\text{Fe}(\text{CO})_5$), sürfaktan olarak oleyik asit ve oleyilamin ve de indirgen olarak 1,2-hekzadekandiol kullanılmıştır (Şekil 2.15a). 1,2-hekzadekandiol hem Pt hem de Fe komplekslerini yüksek sıcaklıkta eş-zamanlı indirgeyerek, kullanılan başlangıç komplekslerinin miktarına bağlı olarak farklı kompozisyonlarda tek düze parçacık dağılımına sahip FePt alaşım nanopartikülleri elde edilmiştir (Şekil 2.15b).



Şekil 2.15. (a) FePt alaşım nanopartiküllerinin sentezinin şematik gösterimi (b) FePt nanopartiküllerine ait bir geçirgenli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü

(ii) **Ardışık indirgenme (successive reduction):** Bu yöntemde indirgenme potansiyelleri birbirinden farklı olan iki metalin başlangıç kompleksleri, uygun sürfaktanlar varlığında ve uygun bir çözücü içerisinde ılıman indirgeyiciler ile sırasıyla indirgenirler. Böylece indirgenmesi zor olan metal, indirgenmesi kolay olan metalin (ilk indirgenen) oluşturduğu nanopartiküllerin üzerine indirgenerek çekirdek-kabuk

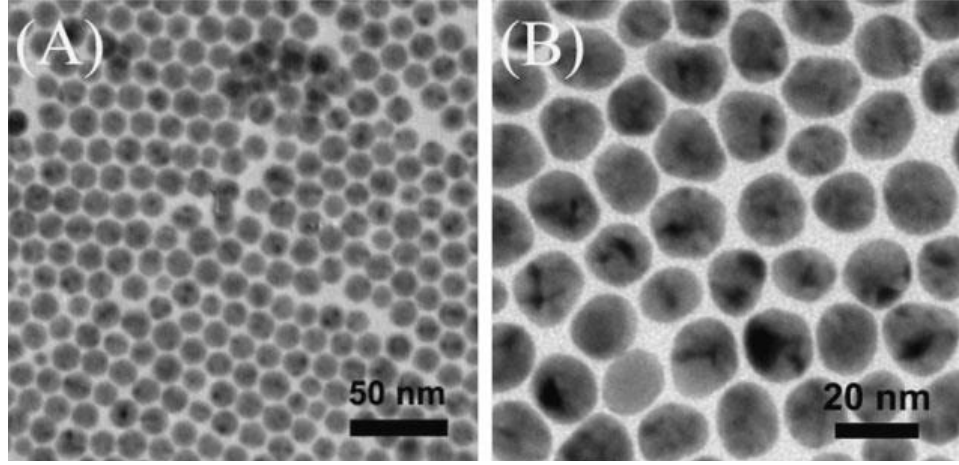
yapısında bimetalik nanopartiküller oluşturur (Toshima and Yonezawa 1998). Bu yönteme en güzel örnek Ni-Pd çekirdek-kabuk nanopartiküllerinin sentezidir. Tekdüze parçacık dağılımına sahip Ni-Pd çekirdek-kabuk nanopartikülleri; nikel(II) asetat ve paladyum(II) bromür'ün oleyilamin ve tri-n-oktilfosfin karışımı içerisinde ısıtılma bozunması ve indirgenmesi ile sentezlendi. Bu yöntemde, ilk olarak nikel(II) asetat'ın tri-n-oktilfosfin varlığında 190°C'de ısıtılarak parçalanması ve oleyilamin tarafından indirgenmesi ile 7.4 nm boyutunda Ni nanopartikülleri elde edildi. Daha sonra artan sıcaklıkla birlikte paladyum(II) asetilasetonat'ın tri-n-oktilfosfin varlığında 230°C'de ısıtılarak parçalanması ve oleyilamin ile ortamda bulunan 7.4 nm boyutundaki Ni nanopartikülleri yüzeyine indirgenmesi sonucu 10 nm boyutunda Ni-Pd çekirdek-kabuk nanopartikülleri sentezlendi (Metin *et al.* 2013). Şekil 2.16a'da hazırlanan Ni-Pd çekirdek-kabuk nanopartiküllerine ait TEM görüntüsünden tekdüze parçacık dağılımına sahip olduğu gözlenmektedir. Şekil 2.16b'deki elementel haritalama yöntemi ile bir Ni-Pd çekirdek-kabuk nanopartikülü içerisindeki Ni ve Pd atomlarının dağılımından da, Ni atomlarının sadece çekirdekte olduğu ve Pd atomlarının ise sadece yüzeyde bir kabuk şeklinde olduğu görülmektedir.



Şekil 2.16. (a) Tekdüze parçacık boyutuna sahip NiPd çekirdek kabuk nanopartiküllerin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü (b) elektron haritalama yöntemi ile bir Ni-Pd çekirdek-kabuk nanopartikülünde Ni ve Pd atomlarının dağılımı görüntüsü

(iii) Çekirdek-vasıtalı büyütme; bu yöntem genellikle ardışık indirgenme metodu ile sentezlenemeyen çekirdek-kabuk yapısında bimetalik nanopartiküllerin sentezi için yaygın olarak kullanılmaktadır (Mazunder *et al.* 2010). Çünkü bu methoda ilk olarak

çekirdekte yer alacak olan geçiş metal nanopartikülleri sentezlenir. Daha sonra bu nanopartiküllerin çekirdek olarak kullanılmasıyla yüzeyleri arzu edilen geçiş metali ile ince bir kabuk şeklinde kaplanır. Bu metod ile sentezlenmiş çekirdek-kabuk nanopartiküllerine en güzel örneklerden bir tanesi Ag-Au çekirdek kabuk nanopartikülleridir (Wang *et al.* 2009). Ag-Au çekirdek-kabuk nanopartiküllerinin sentezinin ilk basamağında, Ag nanopartikülleri AgNO_3 'ün oleyilamin içerisinde ısıl bozunması ve indirgenmesi ile sentezlenmiştir (Şekil 2.17a). Daha sonra sentezlenen Ag nanopartiküllerinin yüzeyi, yine oleyilamin içerisinde HAuCl_4 'ün ısıl bozunması ve indirgenmesi ile Au nanopartikülleri ile kaplanmıştır (Şekil 2.17b).



Şekil 2.17. (a) Çekirdek olarak kullanılan (13 nm) Ag nanopartiküllerine ait bir TEM görüntüsü (b) Ag-Au çekirdek-kabuk nanopartiküllerine ait bir TEM görüntüsü

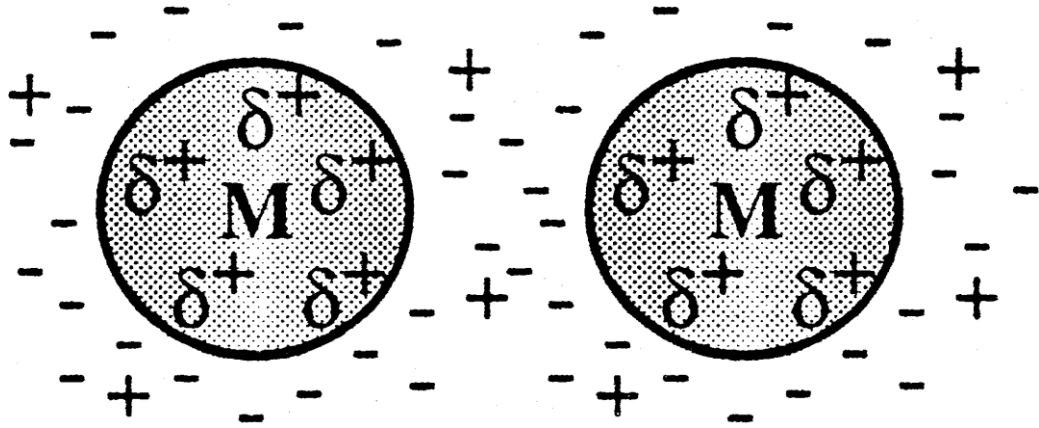
2.2.1.b. Bimetalik geçiş metal nanopartiküllerinin kararlılaştırılması

Geçiş metal nanopartikülleri çözelti içerisinde asıltı halde durur ve termodinamik olarak kararsız olduklarından topaklanma yolu ile daha büyük partikülleri yani yığın metalleri oluşturma eğilimindedirler. Geçiş metal nanopartiküllerinin sentezinde yığın metal oluşması istenmeyen bir durumdur. Geçiş metal nanopartiküllerinin bir araya gelmesiyle partikül boyutu büyür ve yüzeydeki aktif atom yüzdesi azalır. Bunun sonucunda da katalitik etkinlik azalır. Geçiş metal nanopartiküllerinin topaklanmasını önlemek için sentez sırasında homojen karışım içerisinde kararlılaştırıcı sürfaktanlar

kullanılır. Geçiş metal nanopartikülleri, homojen karışım içerisinde elektrostatik ve sterik olarak iki yöntemle kararlı hale getirilebilir. Bunlar;

(i) Elektrostatik kararlılaştırma

Elektrostatik kararlılaştırma kolloidal geçiş metal nanopartiküllerinin etrafının elektriksel yüklü anyon ve katyonlarla çevrilmesiyle olur (Şekil 2.18). Bu yöntemde metal nanopartiküllerin etrafındaki aynı işaretli yüklerin oluşturduğu coulomb kuvvetleri sayesinde metal nanopartikülleri bir araya gelmezler. Böylece elektrostatik itmeler geçiş metal nanopartiküllerinin kümeleşmelerini engellemektedir (Bard and Faulkner 1980; Klabunde 2001).

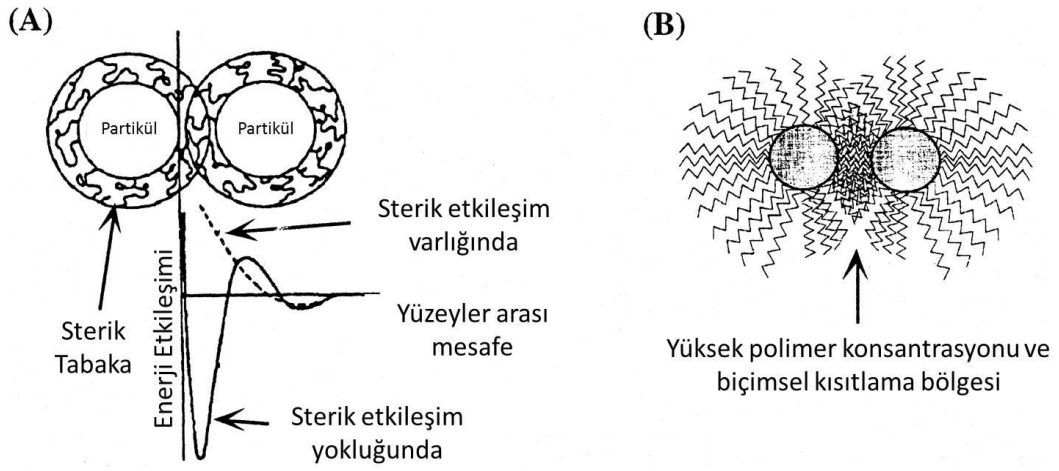


Şekil 2.18. İki metal nanopartikülün elektrostatik kararlılaştırması (Aiken *et al.*1996)

(ii) Sterik kararlılaştırma

Bu yöntemde geçiş metal nanopartikülleri yüzeyi, bir polimer sürfaktan veya uzun zincirli ligand ile absorblanarak koruyucu bir tabaka oluşturulur, geçiş metal nanopartiküllerin etrafını saran sürfaktan veya ligantlar, geçiş metal nanopartiküllerinin bir araya gelmelerini hacimsel olarak engellemektedirler (Ott *et al.* 2006). Şekil 2.19'da geçiş metal nanopartiküllerini kararlılaştırmak için kullanılan polimer zincirlerin, geçiş metal nanopartiküllerinin birbirlerine doğru yaklaşırken oluşturdukları sterik etkileşimi

göstermektedir. Absorlanan polimerlerin oluşturduğu sterik tabakalar, geçiş metal nanopartiküllerinin bir araya gelerek topaklanmasını engellerler. Şekil 2.19b’de polimerle korunan iki geçiş metal nanopartikül arasındaki polimerlerin derişimlerinin artmasıyla iki metal nanopartikülün bir araya gelmesini engelleyen bir bölge oluşmaktadır (Hirtzel and Rajagopalan 1985; Schmid 1994).

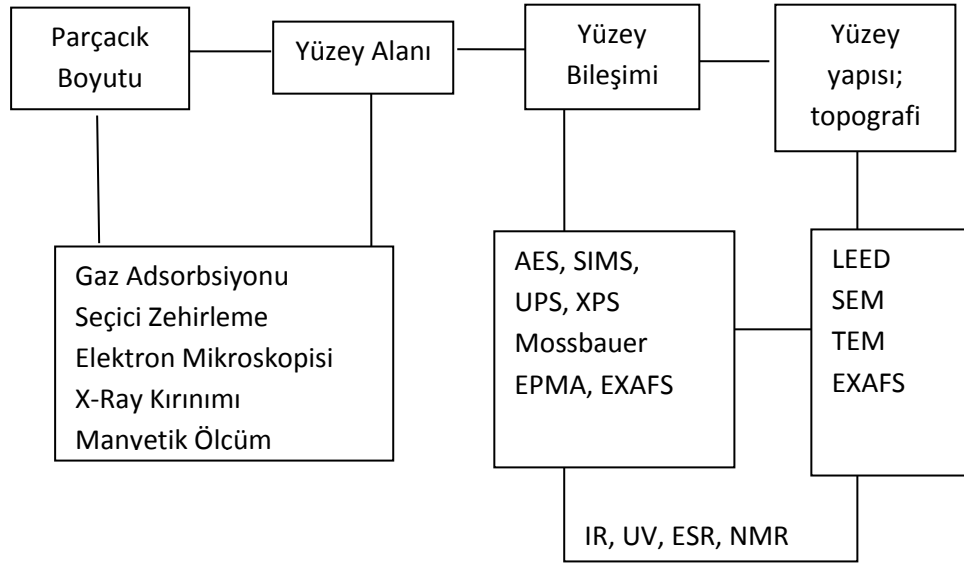


Şekil 2.19. (a) Homojen karışım içerisindeki metal nanopartikül üzerindeki polimer zincirlerin absorpsiyonu ile sterik etkileşimi (b) Polimerle korunan iki metal nanopartikülün birbirine yaklaştıklarında gösterdikleri etkileşim (Aiken and Finke 1999)

2.2.1.c. Bimetalik geçiş metal nanopartiküllerinin tanımlanması

Geçiş metal nanopartiküllerin fizikokimyasal davranışlarını ve yapılarını anlamak için şekillerini, içeriklerini ve oluşumlarını belirtmek gerekir. Bu nedenle geçiş metal nanopartiküllerin belirtmede birçok ileri analitik teknik kullanılmaktadır. En çok kullanılan tanımlama teknikleri TEM, HRTEM, XRD, XPS, UV-VİS, NMR ve IR yöntemleridir (Şekil 2.20). TEM ve HRTEM analizleri bize metal nanopartikülün boyutu, dağılımı, yapısı ve morfolojisi hakkında doğrudan bilgi vermektedir. XRD (*X-Ray diffraction*) analizi metal nanopartikülün kristal yapısı hakkında bilgi vermektedir. Gözlenen piklerden ve Debye-Scherrer eşitliğinden yararlanılarak parçacıkların boyutu hesaplanabilmektedir. XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*), X ışınları fotoelektron spektroskopisi ile metal nanopartiküllerin yüzey analizi

yapılmaktadır. Geçiş metal nanopartiküllerinin yüzeyinde bulunan atomların iç kabuklarındaki enerji seviyelerindeki elektronların fotoelektrik olay sonucu uyarılması mantığına dayanmaktadır. Böylece bir maddedeki elementin yapısı, değeriği, maddenin deneysel formülü belirlenebilmektedir.

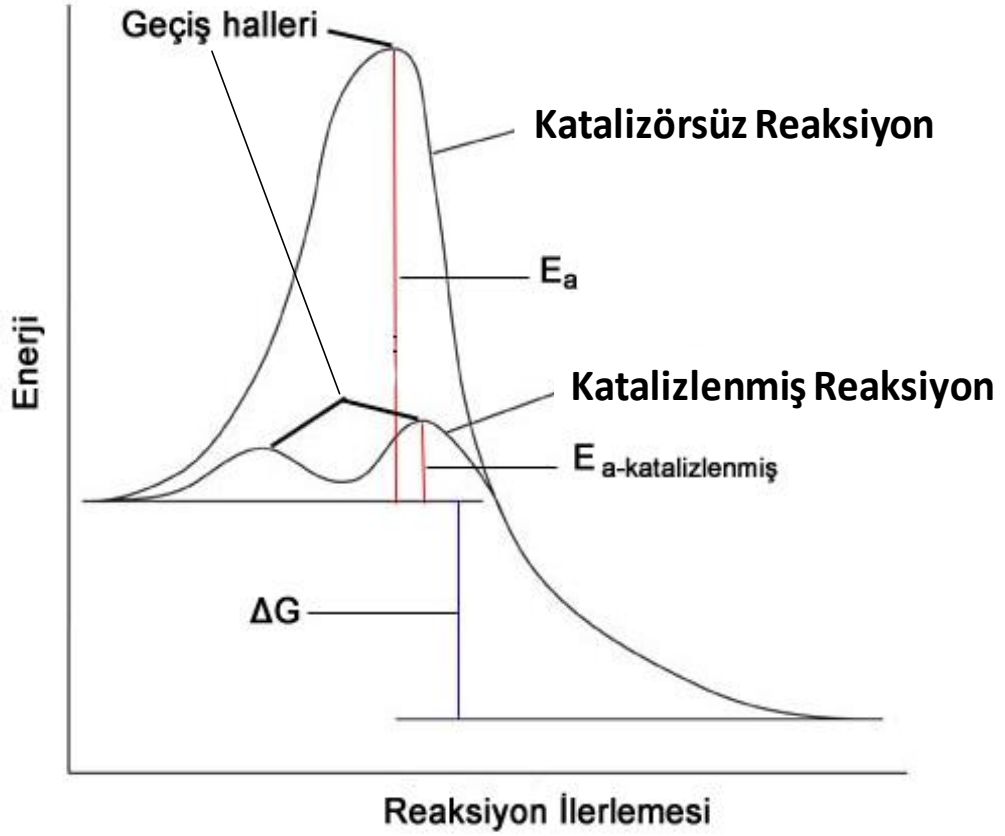


Şekil 2.20. Metal nanopartiküllerin karakterizasyonunda kullanılan metotlar (Aiken and Finke 1999)

2.3. Katalizörler

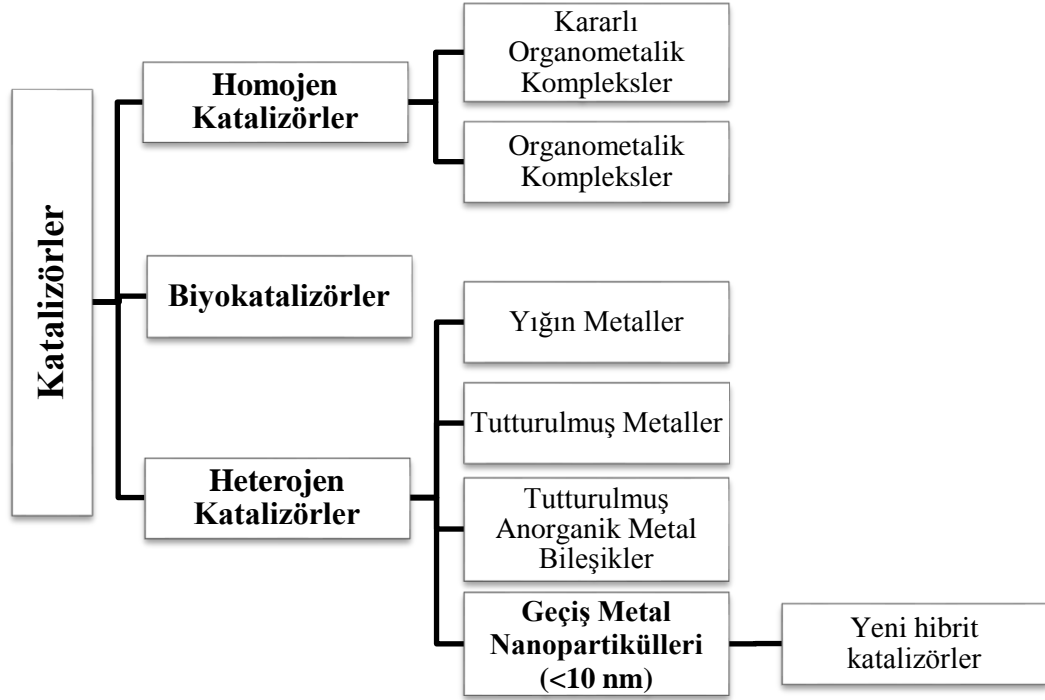
Bir kimyasal tepkimenin daha düşük aktivasyon enerjili bir yoldan ilerlemesini sağlayarak tepkime hızını arttıran ve tepkime sonrasında kimyasal yapısında bir değişiklik meydana gelmeyen yapılara **katalizör**, bütün bu reaksiyon sistemine de **kataliz** denilmektedir. Termodinamik açıdan bir reaksiyon uygun sıcaklıklarda yavaş olabilir fakat sentez için bir kriter olarak değerlendirilmez. Bir reaksiyonun sıcaklığını artırmak, reaksiyon hızını önemli derecede artırır, fakat böyle bir sistemi oluşturmak maddi olarak bir külfet gerektirir. Bu sağlanmadığında reaksiyon ortamında istenilen ürünün verimi düşük olur ve ortamda yan ürünler oluşur. Fakat reaksiyon hızını arttırmanın en uygun yolu bir katalizör kullanmaktır (Huheey *et al.* 1993).

Şekil 2.21’de görüldüğü üzere katalizörsüz gerçekleşen bir reaksiyonun ihtiyacı olan aktivasyon enerjisi (E_a) katalizörle gerçekleşen reaksiyonun ihtiyacı olan E_a ’dan daha fazladır.



Şekil 2.21. Bir tepkimenin katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleşmesi sonucu potansiyel enerji değişiminin ve aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması (Paselk 2008)

Katalizörler 3 ana grupta sınıflandırılmaktadır. Bunlar homojen, heterojen ve biyokatalizörlerdir (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. Katalizörlerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi (Hagen 1999)

2.3.1. Homojen katalizörler

Katalizörlerle reaksiyona giren maddelerin bir arada bulunduğu ve birbiri içerisinde homojen olarak karıştığı aynı faz içerisinde bulunan sistemlerdir. Bu reaksiyonlardaki en büyük sorun, ortamdaki maddeler ile katalizörlerin aynı fazda olması ve ürünlerin katalizörden ayrılması sırasında karşılaşılan zorluklardır. Bilinen birçok çözülebilir homojen katalizör çeşidi vardır. Bunlar; bronsted lewis asit ve bazı, metal kompleksler, metal iyonlar, organometalik kompleksler, organik moleküller ve enzimlerdir. Homojen katalizörlerin endüstri alanında kullanımı çok yaygın değildir. Endüstriyel alanda kullanılan homojen katalizörler genellikle ilaç, gıda ve kimyasal maddelerin sentezinde kullanılmaktadırlar (Moulijn *et al.* 1993).

2.3.2. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizör içeren sistemler aynı anda farklı fazlarda kullanılabilir. Kullanılan

katalizör genel olarak katıdır. Buna karşılık reaksiyona girecek maddeler sıvı ya da gaz halde reaksiyon ortamında bulunabilirler. Reaksiyon esnasında gerçekleşen tepkime genellikle katı yüzeyinde olmaktadır. Heterojen katalizörler endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu katalizörlerin en önemli özellikleri çok yüksek sıcaklıklarda bile kararlı olmaları ve tepkime ortamından kolayca geri kazanılabilmeleridir. Heterojen katalizörlerin ticari olarak kullanılması uygundur. Heterojen katalizörlerin ürün kalitesi yüksek olup kontrolü de kolaydır. Heterojen katalizörler 1 atm veya daha yüksek basınçlarda faaliyet gösteren ve birçok farklı faz içeren yüksek yüzey alanına sahip malzemelerdir. Bu malzemeler günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Heterojen katalizör olarak genellikle metaller, yarı iletkenler, yalıtkan maddeler ve katı asitler kullanılır (Shriver and Atkins 1999).

Çizelge 2.1. 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

2.3.2.a. Heterojen katalizörler varlığında nitroarenlerin seçimli indirgenmesi

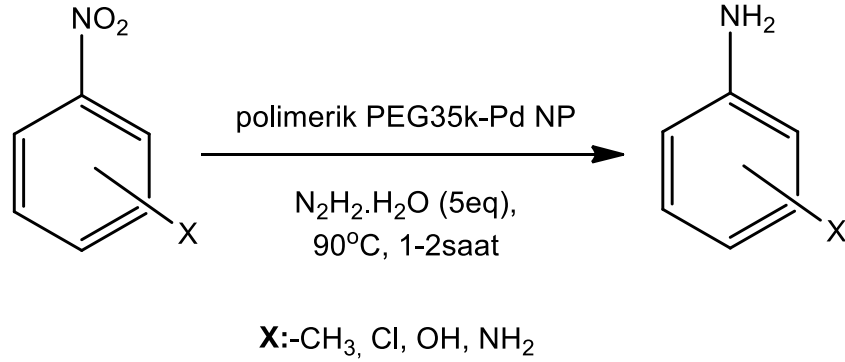
Katalizörler özellikle kimya sanayinin ve buna bağlı olarakta birçok Ar-Ge laboratuvarlarının vazgeçilmeyen malzemeleridir. Organik kimyada hidrojenasyon reaksiyonlarının başarısı katalizörün etkinliği, kullanılabilirliği ile paralel yürüdüğünden bu sahadaki çalışmalar katalizör cinsi ve etkinliğini artırma üzerine yoğunlaşmıştır. Bu açıdan literatüre bakıldığında hidrojenasyon üzerine geliştirilen pek çok katalizöre rastlamak mümkündür. Özellikle son yıllarda alaşım bimetalik katalizörlerin geliştirilmesi bu sahaya olan ilgiyi daha da arttırmıştır. Öyle ki katalizörler üzerine geliştirilen her çalışma dikkatle incelenmekte, patent ve özgün makale olarak yayınlanma safhaları hızla ilerlemektedir. Bu çerçevede tez çalışmamızda hidrojenasyon reaksiyonunda alaşım katalizörleri geliştirerek ve de organik moleküllere uygulayarak transfer hidrojenasyon yöntemleri üzerinde çalışmalar yaptık. Nitroaren bileşiklerinin ilgili anilin bileşiklerine hidrojenasyonla indirgenmesi için bugüne kadar çeşitli heterojen katalizörler geliştirilmiştir (Blaser *et al.* 2009).

Bu hidrojenasyon reaksiyonlarında gerek yüksek basınç gerek yüksek sıcaklık ve gerekse katalizörün geri kazanımının olmaması gibi sebeplerden dolayı aksaklıklar yaşanmaktadır. Genelde hidrojenasyon için kullanılan prosesler gaz fazında başarılı proseslerdir. Yapısında birden fazla indirgen bulunduran nitro arenler ve alaşım yapısına sahip bimetalik katalizörler ile yapılan indirgemelerde seçimli hidrojenasyon reaksiyonu tam performanslı değildir.

Literatürdeki nitroarenlerden anilin türevlerinin sentezleri için en önemli örneklerden birkaç tanesini aşağıdaki gibi sıralayabiliriz. Kumar ve grubunun yaptığı çalışmada polimerik malzemeler üzerinden hidrazin hidrat kullanılarak aromatik halkadaki NO₂ grubu seçimli bir şekilde NH₂ grubuna indirgenmiştir (Yadav *et al.* 2012).

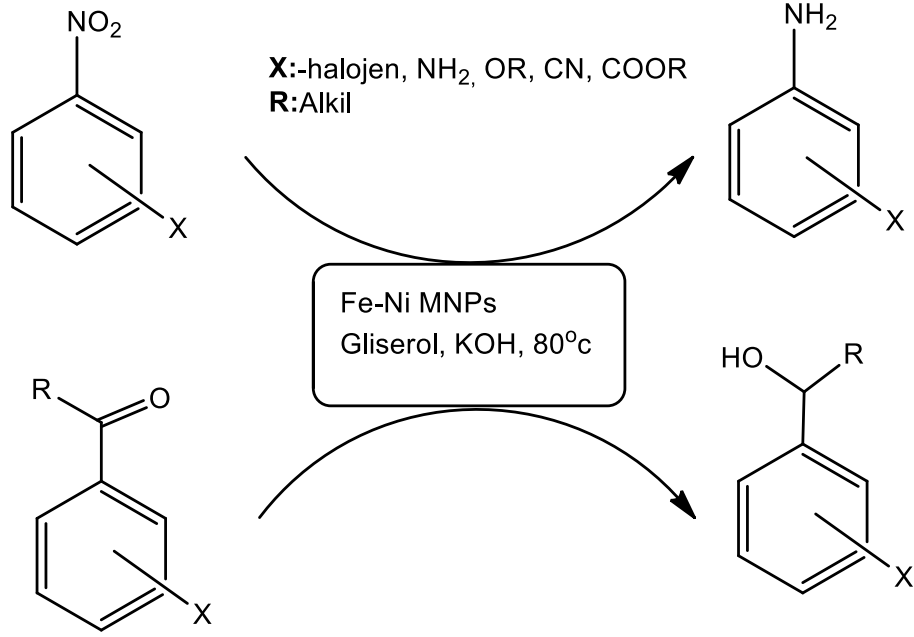
Bu çalışmada polimerik malzeme (PEG) ile paladyum asetat su içerisinde 90°C'de 2 saat karıştırılmış, daha sonra karışım üzerine hidrazin hidrat ve nitroaren bileşiği eklenerek

yine 90°C’de karıştırılarak indirgenme ürünleri kantitatifte yakın verimlerle elde edilmiştir (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. Kumar ve grubunun polimerik materyaller üzerinden hidrazin hidrat kullanılarak aromatik halkadaki NO₂ grubu seçimli bir şekilde NH₂ grubuna indirgenmesi çalışmasına ait tepkime şeması (Yadav *et al.* 2012)

Nitroaren ve karbonil grubunun indirgenmesiyle ilgili diğer bir çalışmada ise; Gawande ve grubu katalizör olarak manyetik özellik gösteren Fe₃O₄ NPs’ni ve NiCl₂.6H₂O başlangıç bileşiğini kullanarak, Fe₃O₄-Ni manyetik nanopartiküllerini (MNPs) hazırladılar. Sentezlenen MNPs katalizörü gliserolde çözülerek üzerine nitro aren veya karbonil grubu ilave edilip 80°C’de çeşitli sürelerde yapılan indirgenme tepkimelerinde molekülün yapısına bağlı olarak yüksek pH’larda %84-94 arasında verimlerle ilgili alkollerini, %87-94 arasında verimlerle nitroarenlerden ilgili anilin türevlerini sentezlemeyi başardılar (Şekil 2.24) (Gawande *et al.* 2012).

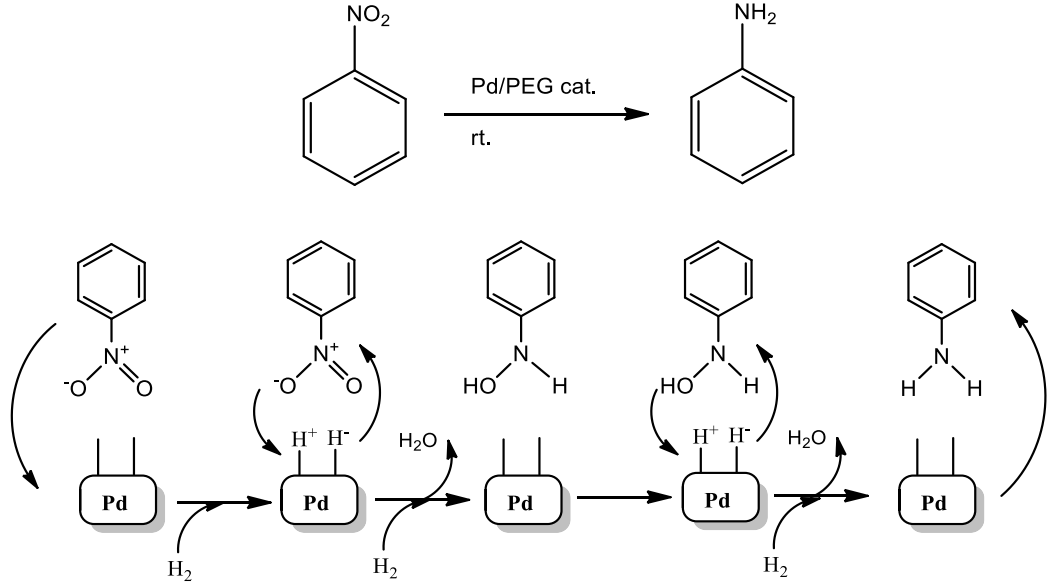


Şekil 2.24. Fe₃O₄-Ni manyetik nanopartiküllerini katalizör olarak kullanarak nitroarenleri ve karbonil bileşiklerini indirgeme çalışmasının şematik gösterimi (Gawande *et al.* 2012)

Diğer bir çalışmada ise; Liu ve grubu nitro arenlerin indirgenmesinde tekrar kullanılabilen Pt/TiO₂/indirgenmiş grafit oksit (RGO) katalizörünü kullanarak çevrim sayısı (TON) değerleri yüksek bir indirgenme metodu geliştirdiler. Bu çalışmada RGO ile desteklenmiş her bir TiO₂ molekülüne Pt parçacığı tutturulmuş katalizörü çözücüsüz ortamda kullanmış ve indirgenme reaksiyonlarında yüksek verimler elde etmişlerdir (Zhao *et al.* 2012). Wolfson ve grubu ise, gliserolün hidrojen kaynağı ve çözücü olarak kullanıldığı aldehit, alken ve nitro arenlerin kolaylıkla indirgendiğini başarılı bir şekilde göstermişlerdir. Bu reaksiyonda Pt, Ru ve Ru-Ni türevi alaşım türü katalizörler kullanılmıştır (Harraz *et al.* 2012).

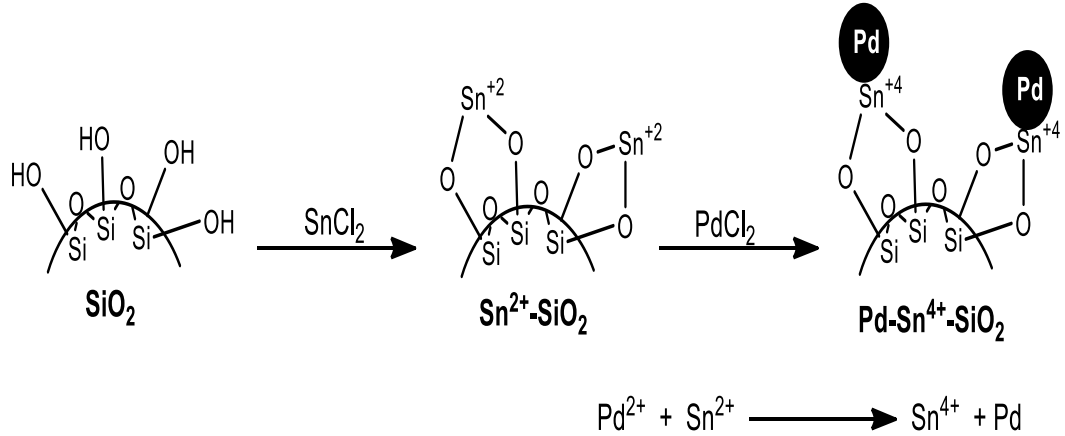
Bu çalışmada ise; literatürde daha önceleri de kullanılmış olan polimerik malzemeler kullanılarak Pd nanopartikülleri üzerinden nitro benzeni stireni yüksek verimlerle indirgemişlerdir. Bu çalışmada Pd tuzu olarak asetat kullanılmış ve mutlak etanol içerisinde hidrojen gazı atmosferinde gerçekleştirilerek yüksek verimler elde edilmiştir. Burada Pd nanopartikülleri; katalitik tepkime süresince Pd(II) asetat'ın hidrojen gazı ile indirgenmesi ve polietilen glikol (PEG) ile kararlaştırılması yoluyla hazırlanmıştır (Şekil 2.25). Bu çalışmada indirgenme verimleri süreye bağlı olarak değişmektedir. Bir

saat ve üzeri reaksiyon sürelerinde yüksek kimyasal verimler elde edilmiştir (Harraz *et al.* 2012).



Şekil 2.25. Pd/PEG nanopartikülleri katalizörlüğünde gerçekleştirilen nitrobenzenin stirene indirgenmesi çalışması (Harraz *et al.* 2012)

Yamashita ve grubu; akımsız depolama tekniğini kullanarak, Pd(II)'nin Sn +2 iyonu varlığında elektroliz yolu ile indirgenme reaksiyonunu gerçekleştirdiler. İndirgenme ile silika yüzeyine desteklenmiş çok küçük parçacık boyutuna sahip Pd nanopartiküllerini hazırlayarak nitroarenlerin indirgemesinde katalizör olarak test ettiler. Bu çalışmanın en önemli özelliği akımsız depolama tekniği kullanılarak düşük yüzey alan destekli küçük Pd parçacıklarının geniş bir alanda etkinliğinin artırılmasıdır (Şekil 2.26) (Okada *et al.* 2012).



Şekil 2.26. Silika yüzeyine destekli Sn iyonlarıyla, Pd metalinin nitroarenlerin indirgemesinde etkinliğinin artırılması (Okada *et al.* 2012)

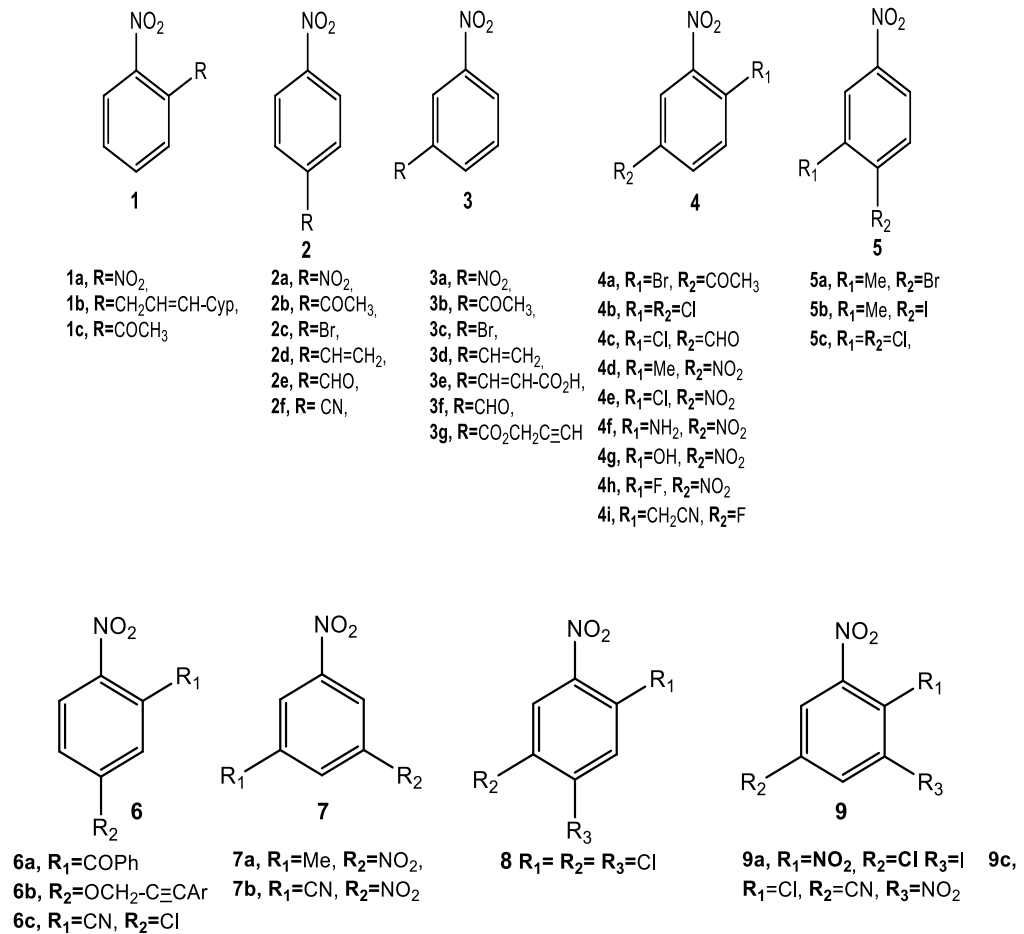
Anilin türevleri; birçok zirai kimyasalın, pigmentlerinin, ilaç sentezlerindeki malzemelerin ve çeşitli boyaların üretiminde sıklıkla kullanılmakta olup ekonomik değeri yüksek moleküllerdir. Literatürde ise bu tür anilin molekülleri genellikle nitroarenlerin indirgenmeleriyle elde edilmektedirler. Yapısında hidrojenasyondan etkilenecek grupların bulunduğu nitroaren bileşiklerinin seçimli hidrojenasyonunda iki tip katalizör kullanılmıştır. Bunlardan birincisi klasik heterojen tipi olan Pt, Pd, Ni gibi monometalik katalizörler, diğeri ise hidrojenasyon reaksiyonunda inaktif olan Au, Ag gibi metallere diğeri metallerin modifiye edildiği alaşım yapısındaki bimetalik katalizörlerdir. Bu tür katalizörler gerek seçimli hidrojenasyon ve gerekse direkt hidrojenasyon yöntemlerinde aşağıdaki moleküllerin indirgenmelerinde kullanılmışlardır. Bu moleküller üzerindeki fonksiyonel grupların indirgenmeleri ve ilgili katalizörler Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Literatürlerde birçok indirgeme metodu olmasına rağmen, birden fazla nitro grubu bulunan aren bileşiklerinde bir nitro grubunun, seçimli hidrojenasyonu tam olarak yapılamadığından bu seçimli indirgenme hala çözüm bekleyen bir problemdir. Özellikle son zamanlarda Ru/C katalizörü kullanılarak dinitro arenlerden seçimli hidrojenasyon ile nitro anilin molekülleri iyi sonuçlarla sentezlenmiştir. Ayrıca Se(CO/H₂O), Fe/N₂H₄, Ni/MCM gibi bazı klasik olmayan katalizörler de bu sahada iyi sonuçlar vermiştir. Ancak bugüne kadar nitroarenlerin indirgenmesinde alaşım veya çekirdek-kabuk

yapılarında bimetalik Pd nanopartiküllerin katalizör olarak kullanılmasının örneği yoktur.

Yukarıda bahsedilen katalizörler mononitro arenlerin indirgenmesinde yüksek bir kimyasal seçicilik gösterirler. Fakat polinitro arenlerin seçimli indirgenmesinde bu seçicilikleri azdır veya hiç yoktur. Dolayısıyla bütün bu kataliz sistemleri içerisinde hala tam manasıyla seçimli hidrojenasyon ile indirgeme yapabilen sistemlerin sayısı çok azdır. Buna ilave olarak polinitro arenlerin seçimli hidrojenasyonu literatürde üzerinde önemle durulan konulardan biridir. Bu konuyla ilgili olarak nitro aren bileşiklerinin indirgenmelerinde aromatik halka üzerinde bulunan grupların etkisi çizelge 2.2’de açıklanmıştır (Blaser *et al.* 2009).

Şu ana kadar kullanılan metal katalizörleri özetlersek;



Çizelge 2.2. Metal katalizörleriyle ilgili son yıllarda yapılan çalışmaların kısa bir özeti

<u>Molekül No</u>	<u>Katalizör</u>	<u>Secicilik gösteren gruplar</u>									
		C=C	C=C	C=O	CN	NO ₂	I	Br	diCl	Cl	OR
1a, 2a, 3a	Ru/C, Pb-Pt/CaCO ₃ , Ni/MCM, Fe/N ₂ H ₄ , Se(CO/H ₂ O)					X					
2f, 6b, 7c, 9c	Au/Fe ₂ O ₃ , Pb-Pt/CaCO ₃ , Se, CO/H ₂ O				X, (X)						
3g	Pt/C, Pt/TiO ₂ , Au/ TiO ₂ , Ru/C, Au/Al ₂ O ₃	X, (X)									
1b, 2d, 3d, 3e,	Pt/C, Pd/C, Rh/C, Rh/Al ₂ O ₃ , Rh, Ni,		X, (X),								
1c, 2e, 2b, 3b, 3f, 4c	Ni/TiO ₂ , Au/TiO ₂ , Pt/C,			X, (X)							
2c, 3c, 4a, 5a	Ra/Ni, Pt/C, Pb-Pt/CaCO ₃							X, (X)			
4b, 5c, 6c, 8, 9c	FeCu-Ir/C, Ag/SiO ₂ , RaNi, Pt/C, Pd/C-ZnBr ₂								X	X	
5b, 9a	Pb-Pt/CaCO ₃ , Pt/C-ZnI ₂						X				
4g, 4i, 6b	Pd/C, Pt/C, Pt/ Fe ₂ O ₃ , Ce, Ni, Fe-Pt										X
X: Çok iyi verim, (X): İyi verim											

3. MATERYAL ve YÖNTEMLER

3.1. Kimyasallar

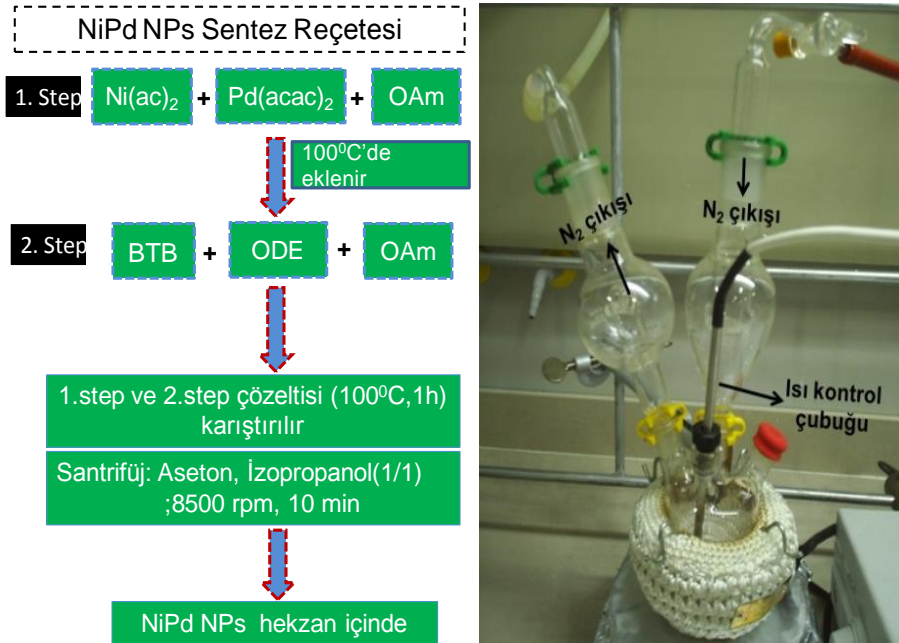
NiPd alaşım nanopartiküllerinin sentezi tamamen ticari olarak satın alınan kimyasalların doğrudan kullanılmasıyla gerçekleştirildi. Oleyilamin (OAm, >%70), boran-tert-butilamin (BTB, %97), 1-oktadesin (ODE, %90), nikel(II) asetat tetrahidrat ($\text{Ni}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, %98), paladyum(II) asetilasetonat ($\text{Pd}(\text{acac})_2$, %99), aktif karbon (DARCO®-100 mesh particle size), alüminyum oksit nanotozları (<50 nm (BET)) ve indirgenme tepkimelerinde kullanılan tüm nitro bileşikleri Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.

3.2. Aletsel Analiz Metotları

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi için örnekler; nanopartiküllerin seyreltik hekzan dispersiyonundan bir damla alınıp, amorf karbon ile kaplanmış bakır TEM ızgaralara biriktirilerek edildi. TEM görüntüleri 120 kV güç hızlandırma ile çalışan Philips CM20 marka TEM cihazında alındı. Yüksek çözünürlüklü TEM analizleri ise 200 kV güçte çalışan JEOL-2100F marka TEM cihazında alındı. X-ışınları kırınımı desenleri Cu-K α ışınması yapan ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) Bruker AXS D δ -Advanced difraktometre cihazında alındı. Elemental analiz ölçümleri indükleyici-eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) yöntemiyle JY2000 Ultrace ICP ile gerçekleştirildi. Nanopartiküllerin ICP analizleri için, nanopartikül hekzan dispersiyonundan ufak bir sıvı kısım alınıp, kurutulup kral suyunda 30 dk çözülmesiyle örnekler hazırlandı. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Bruker Avance DPX 400 MHz spektrometresinde alındı.

3.3. NiPd Alaşım Nanopartiküllerinin Sentezi

Tez kapsamında geliştirilen reçete ile NiPd alaşım nanopartiküllerinin farklı kompozisyonları sentezlendi. İlk olarak Ni₃₀Pd₇₀ alaşım nanopartiküllerinin sentezi için; 0,2 mmol Pd(acac)₂ ve 0,2 mmol Ni(ac)₂.4H₂O bir cam şişede 3,0 mL oleyilamin içerisinde çözüldü. Diğer yanda 4 boyunlu, inert gaz atmosferinde çalışmaya olanak sağlayan ve sıcaklık kontrolünün yapılabildiği özel tasarım bir cam reaktör sistemi (şekil 3.1) içerisinde; argon gazı atmosferinde 0,2 g boran tersiyerbutilamin 3,0 mL oleyilamin ve 7,0 mL 1-oktadesin içerisinde 1000 rpm hızda karıştırılarak çözüldü. Oluşan çözelti 100°C'ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta cam şişe içerisinde hazırlanan metal başlangıç kompleks bileşikleri karışımı reaktör içerisine enjekte edildi. Enjeksiyon sonrası reaktör içerisinde bulunan berrak renkteki çözeltinin koyu kahverengiye dönüştüğü gözlemlendi. Bu gözlem metal başlangıç tuzlarının indirgendiğinin ve nanopartiküllerin oluşumunun göstergesidir. Daha sonra reaktör içerisindeki karışım 100°C'de 1 saat daha karıştırılarak bekletildi ve karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Elde edilen karışım 50 mL'lik iki ayrı santrifüj tüpüne konulup, üzerlerine aseton/izopropanol karışımı (v/v=1/1) eklenerek, 8500 rpm'de 10 dk santrifüj edildi. Santrifüj sonrası karışımdan ayrılarak santrifüj tüplerinin yüzeylerine yapışan nanopartiküller, hekzan ekleyerek dağıtıldı ve katalitik uygulamalar için saklandı. Elde edilen nanopartiküllerin ICP-AES ile yapılan elementel analiz sonucuna göre alaşım kompozisyonu Ni₃₀Pd₇₀ olarak belirlendi.



Şekil 3.1. Bimetalik NiPd nanopartiküllerini sentezlemek için kullanılan yüksek sıcaklıklara dayanıklı reaktör sistemi ve sentez yöntemi

NiPd alaşım nanopartiküllerinin diğer alaşım kompozisyonları aynı reçeteye fakat farklı oranlarda metal başlangıç kompleks bileşiklerinin kullanılmasıyla hazırlandı. $\text{Ni}_{20}\text{Pd}_{80}$ nanopartiküllerinin sentezi 0,1:0,25 Ni: Pd molar oranının kullanılmasıyla, $\text{Ni}_{40}\text{Pd}_{60}$ nanopartiküllerinin sentezi ise 0,3:0,20 Ni: Pd molar oranının kullanılmasıyla gerçekleştirildi. Daha yüksek Ni içeriğine sahip $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50}$ alaşım nanopartiküllerinin sentezi ise 0,3:0,20 Ni: Pd molar oranında ancak enjeksiyon sıcaklığının 125°C'ye değiştirilmesi ile gerçekleştirildi.

3.4. Kimyasal Olarak Grafen (İndirgenmiş Grafen Oksit) Sentezi

Kimyasal olarak Grafen sentezi için literatürde yaygın olarak kullanılan ve daha önceki çalışmalarımızda bizimde kullandığımız iki basamaklı bir sentez prosedürü kullanıldı. Bu sentez prosedürü; (i) Modifiye edilmiş Hummer method ile grafit oksit sentezi, (ii) Grafit oksit'in dimetilformamid içerisinde sonikasyonu ile grafen oksit eldesi ve oluşan çözeltinin takip eden reflüks'u ile grafen eldesi basamaklarından oluşmaktadır. Aşağıda bu basamakların teknik detayları verilmektedir.

3.4.1. Modifiye Hummer metoduyla grafit oksit sentezi:

5,0 g doğal grafit tabakaları (325 mesh parçacık boyutunda) 2,5 g $K_2S_2O_8$ ve 2,5 g P_2O_5 12 mL derişik H_2SO_4 içerisinde karıştırıldı. Oluşan karışım $80^\circ C$ 'ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 5 saat karıştırıldı. Süre sonunda karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve 500 mL distile su ile seyreltildi ve bir gece boyunca bekletildi. Elde edilen katı kısım vakum filtrasyonu yolu ile karışımdan ayrıldı ve havada kurutuldu. Böylece ön-oksitlemeye uğratılmış grafit tabakaları elde edildi. Daha sonra elde edilen ön-oksitlenmiş grafit tabakaları 1,0 g $NaNO_3$ ilavesinden sonra 50 mL H_2SO_4 içerisinde dağıtılarak karışımın sıcaklığı buz banyosu yardımı ile $2-3^\circ C$ 'ye düşürüldü. Bu sıcaklıkta 6,0 g $KMnO_4$ karışım üzerine yavaş yavaş eklenerek, karışımın aynı sıcaklıkta şiddetli bir şekilde manyetik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılması sağlandı. Daha sonra karışımın sıcaklığı $35^\circ C$ 'ye çıkartıldı ve bu sıcaklıkta 150 mL su karışım üzerine kontrollü bir şekilde ilave edildi. Oluşan karışım üzerine 8 mL %30'luk H_2O_2 ilave edildi. Karışımın rengi açık parlak sarı renge dönüştü. Son olarak oluşan katı madde vakum filtrasyonu ile süzüldü ve 1:10 HCl çözeltisi ve takip eden su ilavesiyle yıkandı. Elde edilen katı vakum altında kurutuldu.

3.4.2. İndirgenmiş grafen oksit sentezi:

0,4 g grafit oksit 400 mL dimetilformamid (DMF) içerisinde sonikasyon yardımıyla çözülerek grafen oksit çözeltisi hazırlandı. Oluşan çözelti $160^\circ C$ 'ye ısıtılarak bu sıcaklıkta 6 saat süreyle refluks edildi. Grafen oksit çözeltisinin başlangıç parlak sarı rengi, grafen'in oluşumuyla siyaha dönüştü. Oluşan grafen vakum filtrasyonu ile çözeltiden ayrıldı, 2-3 defa etanol ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu.

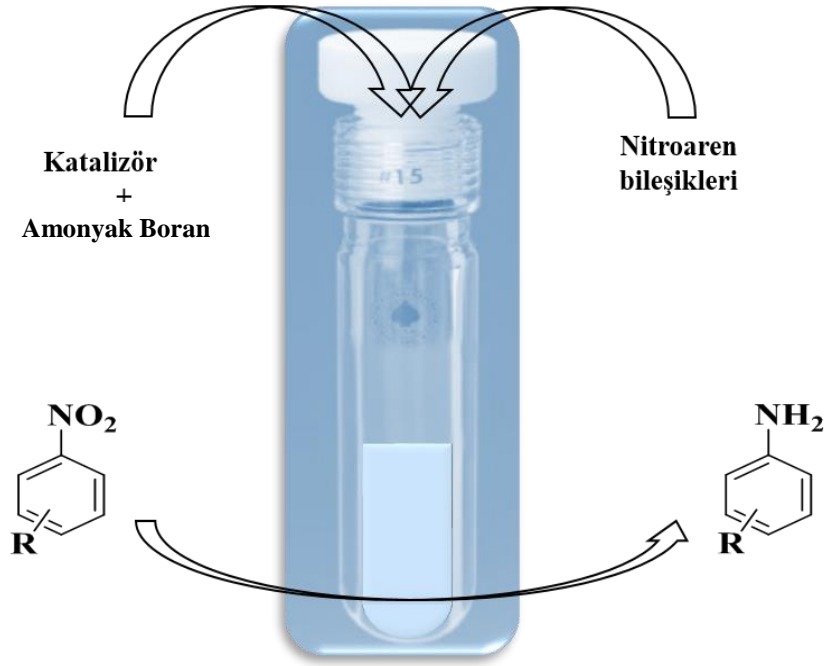
3.4.3. NiPd alaşım nanopartiküllerinin indirgenmiş grafen oksit'e desteklenmesi

Hazırlanan NiPd alaşım nanopartiküllerinin hekzan dispersiyonunun nanopartikül derişimi basit bir gravimetrik yöntem ile belirlendi. Daha sonra 10 mg NiPd alaşım nanopartikülleri 5 mL hekzan içerisinde çözüldü ve 60 mL etanol içerisinde dağılmış 30

mg grafen ile karıştırıldı. Oluşan karışım ultrasonik banyoda 2 saat süreyle sonike edildi. Bu süre sonunda karışım iki ayrı santrifüj tüpüne alınarak 8000 rpm hızda 10 dakika boyunca santrifüj edilerek, grafene desteklenmiş NiPd alaşım nanopartikülleri ayrıştırıldı. Elde edilen katı örnek etanol ile birkaç defa yıkandıktan sonra kurutuldu ve grafen destekli NiPd alaşım nanopartikülleri (G-NiPd) elde edildi. Ayrıca NiPd alaşım nanopartikülleri yukarıda anlatılan yöntem ile aktif karbona ve alüminyum oksit nanotozlarına da tutturularak (C-NiPd) ve (Al₂O₃-NiPd) katalizörleri hazırlandı.

3.5. Transfer Hidrojenasyon Metodu ile Nitroaren Bileşiklerinin İndirgenmesi

38 mL'lik bir termoliz tüpü içerisinde 1,0 mmol nitroaren bileşiği ve 4,0 mg G-NiPd katalizörü 10 mL su/metanol (v/v=3/7) karışımı içerisinde oda sıcaklığında 5 dakika süreyle karıştırıldı (Şekil 3.2). Daha sonra 3,0 mmol AB oluşan karışıma ilave edildikten sonra termoliz tüpünün kapağı sıkıca kapatıldı. Reaksiyon şiddetli manyetik karıştırma altında oda sıcaklığında belirli sürelerde devam ettirildi. Tepkimenin ilerleyişi reaksiyon sırasında farklı sürelerde örnekler alınıp, ince tabaka kromatografisi (TLC) ile takip edildi. Birçok nitroaren bileşiğinin 2-15 dk arasında ilgili birincil aminlere dönüştüğü belirlendi. Katalitik tepkimenin tamamlandığına kanaat getirildikten sonra G-NiPd katalizörü karışım içerisinde 7500 rpm'de santrifüj yoluyla ayrıldı ve birkaç defa etanol ile yıkanıp kurutulduktan sonra başka kullanımlar için saklandı. Katalizörün ayrılmasından sonra kalan süzöntü 100 mL'lik bir balon içerisine alınarak, çözücüler Rotary-Evaporatör'de uzaklaştırıldı. Kalan ham kalıntı doğrudan silica jel üzerinde kolon kromatografisi yolu ile aseton/n-hekzan (v/v:1/4) ile ayrıldı. Elde edilen izole bileşiklerin verimleri çözünürlüklerine bağlı olarak D₂O, DMSO-d₆, CD₃OD veya CDCl₃'de çözüldükten sonra ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alınarak belirlendi.

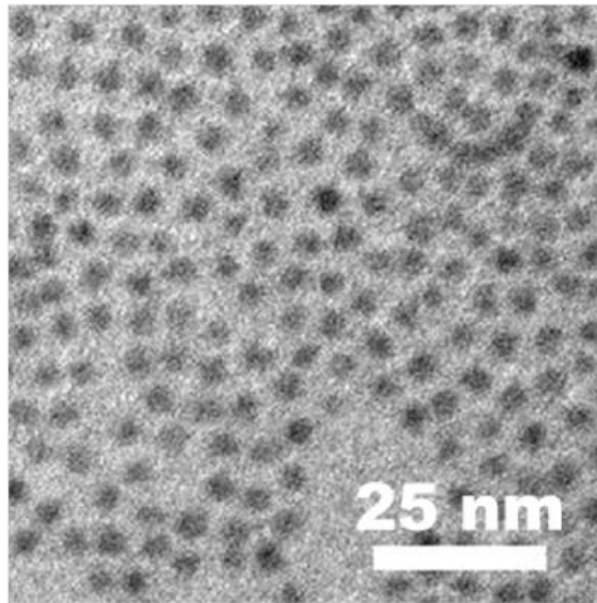


Şekil 3.2. Nitroaren bileşiklerinin G-NiPd katalizörlüğünde transfer hidrojenasyon ile indirgenmesi tepkimelerinin şematik gösterimi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

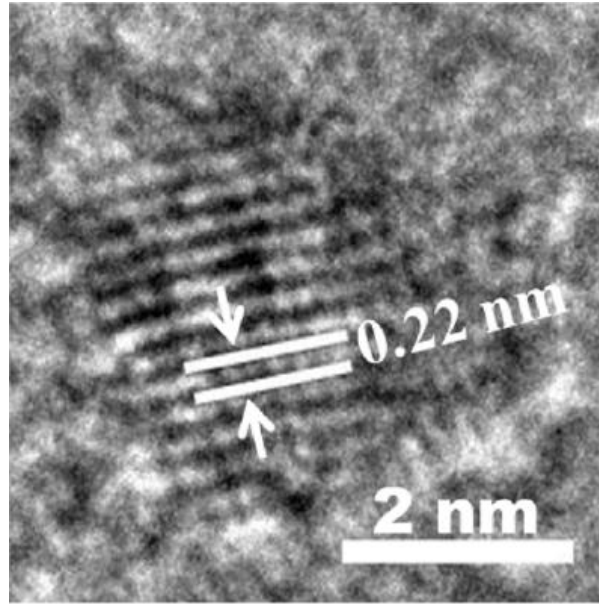
4.1. NiPd Alaşım Nanopartiküllerinin Sentezi ve Yapısal Tanımlamaları

NiPd alaşım nanopartikülleri; başlangıç metal kompleks bileşiklerinin sürfaktan varlığında organik çözücü ortamında uygun bir indirgen ile eş-zamanlı indirgenmesi yolu ile sentezlendi. NiPd alaşım nanopartikülleri için geliştirilen reçetede; 0,2 mmol Ni(ac)₂.4H₂O ve 0,2 mmol Pd(acac)₂'ın OAm ve ODE içerisinde BTB kompleksi ((Bu)₃N:BH₃) ile 100°C'de indirgenmesi yolu ile sentezlendi. Reçetede OAm sürfaktan olarak, ODE çözücü ve BTB ise indirgen olarak kullanıldı. (Bu)₃N:BH₃'ün OAm içerisinde çözülüp, yüksek sıcaklıkta metal başlangıç tuzlarının üzerine enjekte edilmesiyle çok hızlı bir şekilde Ni (0) ve Pd (0) çekirdekleri oluşumu ve OAm varlığında oluşan çekirdeklerin bir araya gelerek alaşım yapısında kararlı nanopartikülleri oluşturması sağlandı. Şekil 4.1'de koloidal NiPd alaşım nanopartiküllerine ait TEM görüntüsü verilmektedir. TEM görüntüsünden NiPd nanopartiküllerinin tekdüze parçacık dağılımına sahip olduğu görülmekte ve NiPd nanopartiküllerinin ortalama 3,4±0,3 nm parçacık boyutunda olduğu belirlendi.



Şekil 4.1. Ni₃₀Pd₇₀ nanopartiküllerine ait TEM görüntüsü

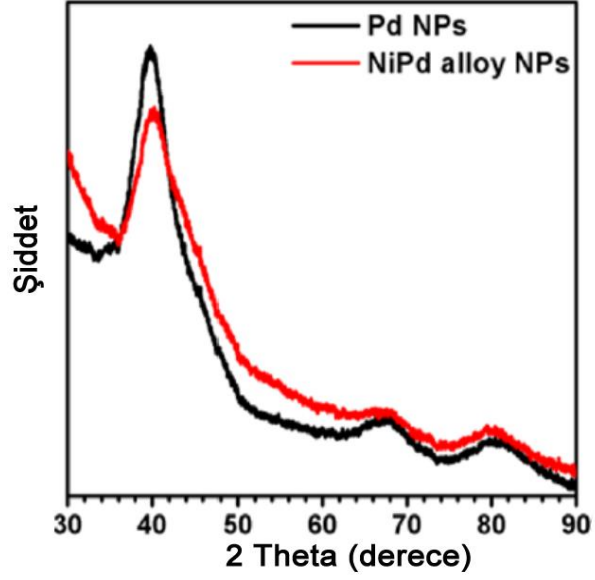
Şekil 4.2’de tek bir NiPd nanopartikülüne ait temsili bir HRTEM görüntüsü verilmektedir. HRTEM görüntüsünden NiPd nanopartikülünün polikristalin yapıda olduğu görülmektedir. Nanopartiküle ait 0,22 nm olarak hesaplanan örgü arası boşluğun, yüzey merkezli kübik yapıdaki Pd metalinin (111) yüzeyinin örgü boşluğu olan 0,23 nm ile Ni metalinin (111) yüzeyinin örgü arası boşluğu olan 0,203 nm arasında olması Pd metalince zengin NiPd alaşım nanopartiküllerinin oluştuğunu belirtmektedir.



Şekil 4.2. Ni₃₀Pd₇₀ nanopartiküllerine ait HRTEM görüntüsü

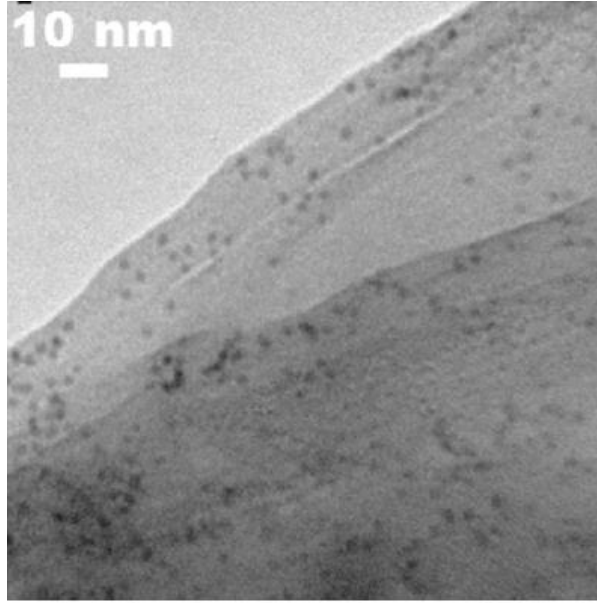
Şekil 4.3’de NiPd nanopartiküllerine ait XRD desenleri verilmektedir. XRD deseninden Scherrer formülünün kullanılmasıyla NiPd nanopartiküllerinin kristal boyutu 2,8 nm olarak hesaplanır. Hesaplanan bu değer NiPd nanopartiküllerinin TEM görüntüsünden hesaplanan değerden küçük olması da nanopartiküllerin polikristalin yapıda olduğunu belirtmektedir. Buna ek olarak, NiPd nanopartiküllerinin XRD deseninde $2\theta = 40.3^\circ$ ’de bulunan (111) düzlemi, Pd nanopartiküllerinin ki ile kıyaslandığında ($2\theta = 39.5^\circ$, kırmızı kesikli çizgi), daha yüksek kırılma açısına kaydığı görülmektedir. Bu durum NiPd nanopartiküllerinin Pd nanopartiküllerine göre daha küçük örgü arası boşluğa sahip olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar: NiPd nanopartiküllerinin HRTEM

görüntüsünden elde edilen bulgularla örtüşmekte ve Ni ile Pd'nin bizim geliştirdiğimiz sentez reçetesi ile alaşım oluşturduklarını işaret etmektedir.



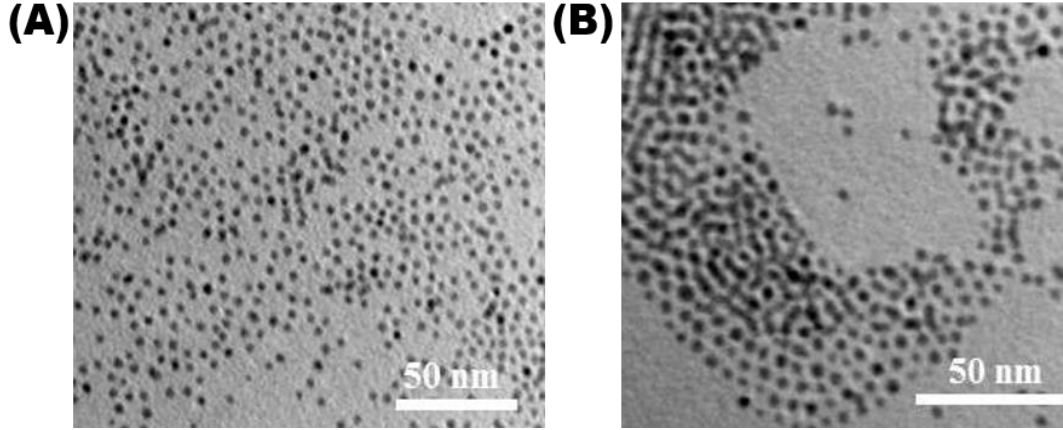
Şekil 4.3. Ni₃₀Pd₇₀ nanopartiküllerine ait XRD deseni

Şekil 4.4'de ise grafen destekli NiPd alaşım nanopartiküllerine ait temsili bir TEM görüntüsü verilmektedir. TEM görüntüsünden görüleceği üzere grafen NiPd alaşım nanoparçacıklarının grafen nanoyaprakları üzerine homojen bir şekilde dağıldı ve başlangıç parçacık boyutlarını muhafaza ettiği görülmektedir.



Şekil 4.4. Grafen destekli Ni₃₀Pd₇₀ nanopartiküllerine ait grafene TEM görüntüsü

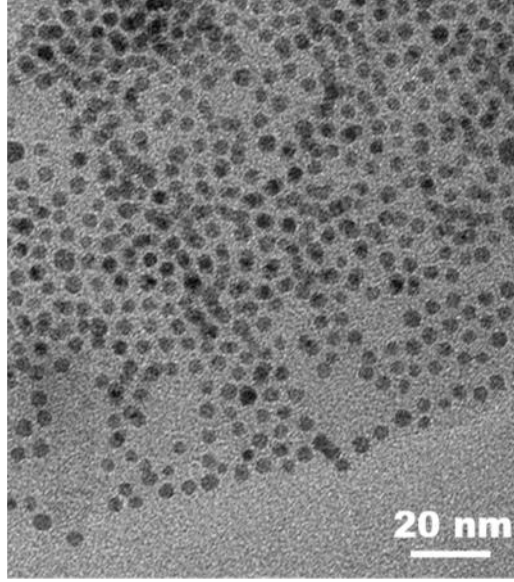
Geliştirdiğimiz reçete ile NiPd alaşım nanopartiküllerinin kompozisyon kontrolü başlangıç metal tuzlarının veya enjeksiyon sıcaklığının değiştirilmesi ile yapıldı. Mesela Ni₂₀Pd₈₀ nanopartiküllerinin sentezi 0,1:0,25 Ni:Pd molar oranının kullanılmasıyla, daha yüksek Ni içeriğine sahip Ni₄₀Pd₆₀ alaşım nanopartiküllerinin sentezi ise 0,3:0,2 Ni:Pd molar oranında ancak enjeksiyon sıcaklığının 125°C'ye değiştirilmesi ile gerçekleştirildi. Şekil 4.5'de NiPd alaşım nanopartiküllerinin farklı kompozisyonlarına ait TEM görüntüleri verilmektedir. Daha yüksek Ni içerikli NiPd alaşım nanopartiküllerini sentezleyebilmek için, 125°C'den daha yüksek sıcaklıklarda sentez denemeleri yapıldı. Ancak Ni₄₀Pd₆₀'dan daha yüksek Ni içerikli nanopartikülleri sentezlenemedi. Bunun nedeni; Ni ve Pd metallerinin örgü arası boşluklarının arasında büyük oranda bir uyumsuzluk olması (%9.4-10), (Kitchin *et al.* 2004). Ni ile Pd'nin alaşım oluşturmasını termodinamik açıdan zor hale getirmektedir. Bu durum daha önceki çalışmalarda da belirtilmiş ve daha yüksek Ni içeriğine sahip NiPd alaşım nanopartikülleri ancak 265°C gibi yüksek sıcaklıklarda daha önceden hazırlanmış Ni-Pd çekirdek-kabuk nanopartiküllerinde interdifüzyon yoluyla elde edilmiştir (Downing *et al.* 2001; Blaser *et al.* 2009).



Şekil 4.5. (A) $\text{Ni}_{20}\text{Pd}_{80}$ (B) $\text{Ni}_{40}\text{Pd}_{60}$ alaşım nanopartiküllerine ait temsili TEM görüntüleri

Ayrıca nitrobenzenin indirgenmesinde G- $\text{Ni}_{30}\text{Pd}_{70}$ katalizörünün aktivitesine AB derişiminin etkisi “**EK-1 İlave Bilgiler**” kısmında sunulmuştur.

NiPd alaşım nanopartiküllerinin yüzeyinde sürfaktan olarak bulunan OAm’lerin hidrofobik yapısından dolayı gerçekleştirilecek olan transfer hidrojenasyon tepkimelerinde doğrudan kullanımı mümkün değildir. Ayrıca koloidal halde tepkime sonunda geri kazanımları da olmayacaktır. Bu nedenle sentezlenen NiPd alaşım nanopartikülleri; grafen’in etanol dispersiyonu ile NiPd alaşım nanopartiküllerinin hekzan dispersiyonunun karıştırılması ve 2 saat süreyle sonike edilmesiyle grafen üzerine desteklendi. Şekil 4.6’da grafen destekli NiPd alaşım nanopartiküllerine (G-NiPd) ait farklı büyütme oranlarında alınmış temsili TEM görüntüsü verilmektedir. TEM görüntüsünde NiPd alaşım nanopartikülleri başlangıç morfolojilerini ve parçacık boyutlarını muhafaza ederek grafen üzerine çok iyi bir şekilde dağılmıştır. ICP-AES ile yapılan elementel analiz çalışmaları ile G-NiPd katalizörünün kütlece %17 oranında NiPd içeriğine sahip olduğu bulunmuştur.

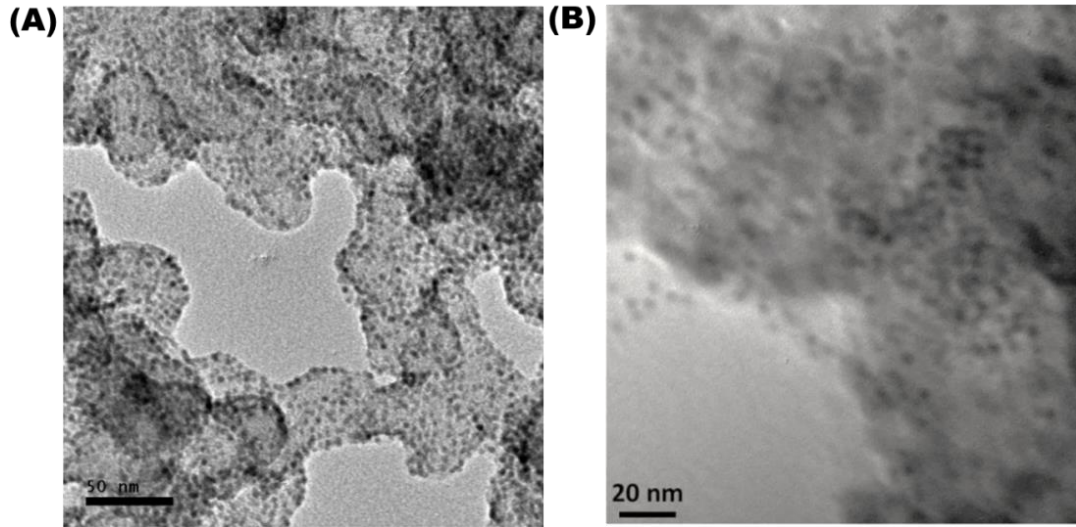


Şekil 4.6. Grafen destekli Ni₃₀Pd₇₀ nanopartiküllerine (G-Ni₃₀Pd₇₀) ait farklı büyütmelemlerde alınmış TEM görüntüsü

4.2. Grafen-NiPd Katalizörlüğünde Nitroarenlerin Transfer Hidrojenasyonu ile İndirgenmesi

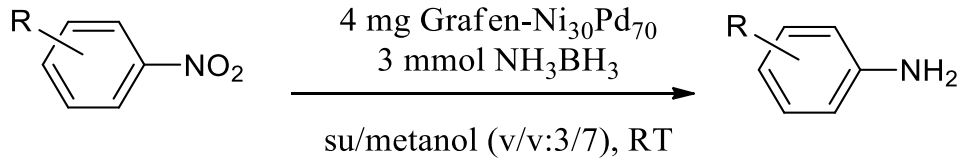
İlk olarak nitrobenzenin model bileşik olarak kullanılması ile G-NiPd katalizörlüğünde AB'nin dehidrojenlenmesi ve hidrojenasyon tepkimesinin optimizasyon çalışmaları yapıldı. Ayrıca oda sıcaklığında AB'nin ve nitroarenlerin çözülebildiği uygun çözücüler denendi. Su, metanol, etanol ve bu çözücülerin farklı oranlarda karışımları çözücü olarak test edildi. Su/metanol karışımının (v/v=3/7) nitrobenzen'in anilin'e dönüştürülmesinde en iyi çözücü olduğu bulundu. Daha sonra AB miktarının katalitik transfer hidrojenasyon tepkimesi üzerine etkisi incelendi. AB'nin artan miktarı ile anilin veriminin arttığı ancak 3 mmol'den daha yüksek miktarlarda anilin veriminde bir değişiklik olmadığı belirlendi. Bu nedenle 3 mmol AB en uygun değer olarak seçildi. Sonra bunlara ilaveten NiPd alaşım nanopartiküllerinin kompozisyonunun nitrobenzen'in anilin'e indirgenmesi üzerine etkisi incelendi. NiPd alaşım nanopartiküllerinin test edilen üç farklı kompozisyonu arasında (Ni₂₀Pd₈₀, Ni₃₀Pd₇₀, Ni₄₀Pd₆₀), tepkime süresi ve anilin verimleri göz önünde bulundurularak Ni₃₀Pd₇₀'in en

etkin kompozisyon olduğu saptandı. Diğer bir çalışmada katalizör miktarının katalitik tepkime üzerine etkisi incelendi. İlk olarak tepkime G-Ni₃₀Pd₇₀ olmaksızın gerçekleştirildi fakat 24 saatlik bir tepkime sonunda herhangi bir indirgenme ürünü elde edilemedi. Bu sonuç AB'nin tek başına nitroarenleri ilgili birincil aminlere indirgeyemediğini göstermektedir. Daha sonra G-Ni₃₀Pd₇₀ katalizörünün kullanılan farklı miktarlarından 4 mg'ın en uygun değer olduğu bulundu. Son olarak destek malzemesinin Ni₃₀Pd₇₀ alaşım nanopartiküllerinin katalitik etkinliği üzerinde etkisi incelendi. Grafen dışında aktif karbon ve alüminyum nano tozları üzerine desteklenen Ni₃₀Pd₇₀ nanopartikülleri (C-Ni₃₀Pd₇₀ ve Al₂O₃-Ni₃₀Pd₇₀, Şekil 4.7'de TEM görüntüleri verilmektedir) nitroarenlerin AB varlığında transfer hidrojenasyon ile birincil aminlere indirgenmesinde katalizör olarak test edildi. C-Ni₃₀Pd₇₀ ve Al₂O₃-Ni₃₀Pd₇₀ katalizörlerinin katalitik etkinlikleri kayda değer olsa da en yüksek katalitik etkinliği G-Ni₃₀Pd₇₀ nanopartikülleri gösterdi.



Şekil 4.7. (A) C-Ni₃₀Pd₇₀ (B) Al₂O₃-Ni₃₀Pd₇₀ katalizörlerine ait temsili TEM görüntüleri

Yapılan optimizasyon çalışmaları sonunda NiPd alaşım nanopartikülleri katalizörlüğünde nitroarenlerin AB varlığında transfer hidrojenasyon ile birincil aminlere indirgenmesinin optimum koşulları: 1 mmol substrat, 3 mmol AB, katalizör olarak 4 mg G-Ni₃₀Pd₇₀, çözücü olarak su/metanol karışımı (v/v=3/7) ve oda sıcaklığı olarak bulundu (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. G-Ni₃₀Pd₇₀ katalizliğinde transfer hidrojenasyonu tepkimesinin elde edilen optimum tepkime koşulları

4.3. G-Ni₃₀Pd₇₀ Katalizliğinde Birbirini İzleyen AB'nin Hidrolizi ve Hidrojenasyon Yoluyla Ar-NO₂/CN Bileşiklerinin İndirgenmesi

Çizelge 3.1 ve 3.2'de belirlenen optimum koşullarda G-Ni₃₀Pd₇₀ katalizörlüğünde AB'nin dehidrojenlenmesi ve eş-zamanlı takip eden transfer hidrojenasyon ile çeşitli nitroaren (Ar-NO₂ ve Ar-CN) bileşiklerinin indirgenmesi tepkimelerinin sonuçları sunulmaktadır. Çizelge'den anlaşılacağı üzere test edilen tüm nitroaren bileşikleri ilgili birincil amin bileşiklerine oda sıcaklığında 5-30 dk gibi kısa sürelerde yüksek verimlerle dönüştürüldü.

Örneğin öncelikle Çizelge 3.1'de Ar-NO₂ bileşiklerinin indirgenmesi incelenecek olursa;

Nitrobenzen (**1**)'in stokiyometrik olarak anilin (**2**)'e indirgenmesi 5 dk'da %100'e yakın verimlerde gerçekleşti (Çizelge 3.1, girdi 1).

1-metil-4-nitrobenzen (**3**)'in stokiyometrik olarak p-metil anilin (**4**)'e indirgenmesi 5 dk'da %100'e yakın verimlerde gerçekleşti (Çizelge 3.1, girdi 2).

1-metoksi-2-nitrobenzen (**5**)'in stokiyometrik olarak 2-metoksi anilin (**6**)'e indirgenmesi 5 dk'da %100'e yakın verimlerde gerçekleşti (Çizelge 3.1, girdi 3).

3-nitro-fenol (**7**)'ün stokiyometrik olarak 3-amino fenol (**8**)'e indirgenmesi 5 dk'da %100'e yakın verimlerde gerçekleşti (Çizelge 3.1, girdi 4).

4-nitro-fenol (**9**)'ün sitokiyometrik olarak 4-amino fenol (**10**)'e indirgenmesi 5 dk'da %100'e yakın verimlerde gerçekleşti (Çizelge 3.1, girdi 5).

1-nitro naftalin (**11**)'in sitokiyometrik olarak 1-amino naftalin (**12**)'e indirgenmesi 5 dk'da %95'lik verimlerde gerçekleşti (Çizelge 3.1, girdi 6).

3-nitro-9H-floren (**13**)'ün sitokiyometrik olarak 3-amino-9H-floren (**14**)'e indirgenmesi 5 dk'da 100'e yakın verimlerde gerçekleşti (Çizelge 3.1, girdi 7).

2-kloro-5-nitro pridin (**15**)'in sitokiyometrik olarak 3-amino-6-kloro pridin (**16**)'e indirgenmesi 5 dk'da %100'e yakın verimlerde gerçekleşti (Çizelge 3.1, girdi 8). Elde edilen heteroaromatik yapıdaki (girdi 6, 7, 8)'deki bu amin türevleri sahip oldukları antimikrobiyal ve böcek öldürücü özelliklerinden dolayı önemli medisinal ajanlardır (Zhao *et al.* 2012).

1,3-dinitro benzen (**17**)'in sitokiyometrik olarak 1,3-diamino benzen (**18**)'e indirgenmesi 5 dk'da %100'e yakın verimlerde gerçekleşti. Yapıdaki iki nitro bileşiğide eş zamanlı olarak indirgendi (Çizelge 3.1, girdi 9).

3-nitro anilin (**19**)'in sitokiyometrik olarak 1,3-diamino benzen (**20**)'e indirgenmesi 30 dk'da %100'e yakın verimlerde gerçekleşti (Çizelge 3.1, girdi 10).

2-nitro anilin (**21**)'in sitokiyometrik olarak 1,2-diamino benzen (**22**)'e indirgenmesi 10 dk'da %100'e yakın verimlerde gerçekleşti (Çizelge 3.1, girdi 11).

4-nitro anilin (**23**)'in sitokiyometrik olarak 1,4-diamino benzen (**24**)'e indirgenmesi 15 dk'da %100'e yakın verimlerde gerçekleşti. Diğer nitroarenlere göre (girdi 10, 11, 12)'deki dönüşümler biraz yavaş olmasına rağmen dönüşüm verimleri aynıdır (Çizelge 3.1, girdi 12).

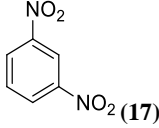
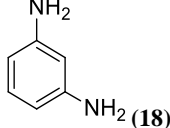
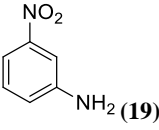
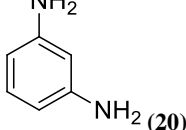
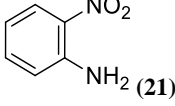
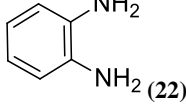
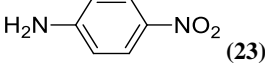
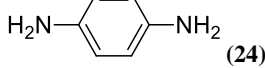
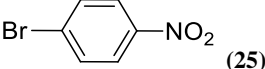
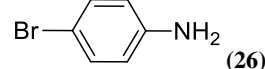
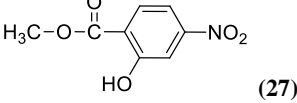
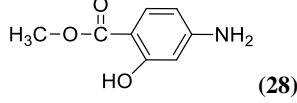
1-bromo-4-nitro benzen (**25**)'in sitokiyometrik olarak 1-bromo-4-nitro anilin (**26**)'e indirgenmesi 5 dk'da %100'e yakın verimlerde gerçekleşti (Çizelge 3.1, girdi 13).

Metil-2-hidroksi-4-nitro benzoat (**27**)'in sitokiyometrik olarak metil-4-amino-2-hidroksi benzoat (**28**)'a indirgenmesi 5 dk'da %100'e yakın verimlerde gerçekleşti. Geliştirilen katalitik transfer hidrojenasyon yönteminde, -NO₂ dışında başka indirgenebilir grupların takılı olduğu (girdi 13 ve 14)'de yine -NO₂ grubu aynı dönüşüm verimi ve süresinde indirgenir (Çizelge 3.1, girdi 14).

Çizelge 3.1. G-Ni₃₀Pd₇₀ katalizörlüğünde AB eşliğinde gerçekleştirilen Ar-NO₂ bileşiklerinin transfer hidrojenasyonu ile indirgenmesi

Girdi	Substrat	Ürün	Verim (%)	Süre (dk)
1	(1)	(2)	>99	5
2	(3)	(4)	>99	5
3	(5)	(6)	>99	5
4	(7)	(8)	>99	5
5	(9)	(10)	>99	5
6	(11)	(12)	95	5
7	(13)	(14)	>99	5
8	(15)	(16)	>99	5

Çizelge 3.1 (devam)

9	 (17)	 (18)	>99	5
10	 (19)	 (20)	>99	30
11	 (21)	 (22)	>99	10
12	 (23)	 (24)	>99	15
13	 (25)	 (26)	>99	5
14	 (27)	 (28)	>99	5

Geliştirilen katalitik transfer hidrojenasyon yöntemi $-\text{NO}_2$ dışında $-\text{CN}$ gruplarına da uygulandı.

Benzo-nitril (**29**)'in sitokiyometrik olarak fenil metanamin (**30**)'e indirgenmesi 10 dk'da %100'e yakın verimlerde gerçekleşti (Çizelge 3.2, girdi 1).

p-siyano-nitrobenzen (**31**)'in sitokiyometrik olarak 4-amino benzonitril (**32**)'e indirgenmesi 10 dk'da %94'lük verimlerde gerçekleşti (Çizelge 3.2, girdi 2).

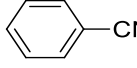
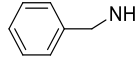
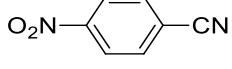
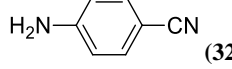
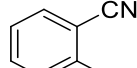
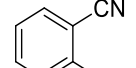
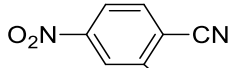
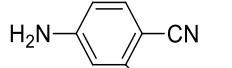
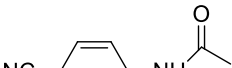

2-nitro benzonitril (**33**)'in sitokiyometrik olarak 2-amino benzonitril (**34**)'e indirgenmesi 10 dk'da %98'lik verimlerde gerçekleşti (Çizelge 3.2, girdi 3).

4-nitro ftalonitril (**35**)'in sitokiyometrik olarak 4-amino ftalonitril (**36**)'e indirgenmesi 5 dk'da %97'lik verimlerde gerçekleşti (Çizelge 3.2, girdi 4).

N-(4-siyanofenil) asetamid (**37**)'in sitokiyometrik olarak N-(4-(metilamino)fenil) asetamid (**38**)'e indirgenmesi 12 saat de %90'lık verimlerde gerçekleşti (Çizelge 3.2, girdi 5).

Bu geliştirdiğimiz yöntem Ar-NO₂ bileşiklerinin indirgenmesinde etkinliği yüksek bir metot olmasının yanı sıra sadece -NO₂ grubuna ait seçiciliğin de yüksek olması bir ayrıcalıktır. Elde edilen tüm indirgenme ürünlerinin yapıları ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ile aydınlatılmış olup, her moleküle ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları, kimyasal kayma değerleri (δ (ppm)) ve eşleşme sabitleri (J (Hz)) “**EK-2 İlave Bilgiler**” kısmında sunulmuştur.

Çizelge 3.2. G-Ni₃₀Pd₇₀ katalizörlüğünde AB eşliğinde gerçekleştirilen Ar-CN bileşiklerinin transfer hidrojenasyonu ile indirgenmesi

Girdi	Substrat	Ürün	Verim (%)	Süre (dk)
1	 (29)	 (30)	>99	10
2	 (31)	 (32)	94	10
3	 (33)	 (34)	98	10
4	 (35)	 (36)	97	5
5	 (37)	 (38)	90	12 h

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yapmış olduğumuz bu tez çalışması sonucunda bilimsel olarak elde edilen çıktılar aşağıda maddeler halinde verilmektedir.

- ✓ Tek düze parçacık dağılımına sahip (3,4 nm) boyutlu Ni₃₀Pd₇₀ alaşım NPs'nin sentezi için uygun bir yöntem sunuldu.
- ✓ NiPd NPs'nin sıvı faz emdirme metodu kullanılarak destek malzemesi olarak grafen üzerine tutturuldu.
- ✓ G-NiPd katalizörünün primer aminleri üretmek için birbirini izleyen (tandem) AB'nin hidrolizi ve hidrojenasyon yoluyla aromatik nitro/nitril bileşiklerinin seçici indirgenmesinde yüksek etkinliğe sahip olduğu gösterildi.
- ✓ Aromatik nitro ve nitril bileşiklerini G-Ni₃₀Pd₇₀ tandem tepkimelerinde test ettiğimizde, 5-30 dk gibi kısa reaksiyon sürelerinde, yüksek verimlerde primer aminlere indirgendiklerini gözlemledik.
- ✓ Geliştirilen katalitik yöntem bizim katalizörümüzün etkinliği ve seçiciliği yüksek, düşük maliyetli ve tekrar kullanılabilirliğe sahip olduğunu gösterdi.
- ✓ Tez kapsamında geliştirilen tandem tepkimeleri literatürde var olan diğer indirgeme yöntemlerine göre tehlikesiz, toksik olmayan, güvenilir, çevre dostu yeşil kimyaya uygun davranışlar sergilemektedir ve kısa reaksiyon sürelerinde ve de yüksek verimlerde gerçekleşmektedir.
- ✓ Geliştirilen tandem tepkimesinin en önemli özelliği ise indirgemeler'in aromatik halkadaki diğer indirgenebilir gruplar varlığında bile Ar-NO₂'ye seçici özellik göstermesidir.

Nitrobenzenin indirgenmesinin literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırılması çizelge 3.3'te verilmektedir.

Çizelge 3.3. Nitrobenzenin indirgenmesinin literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılması

Katalizör	Reaksiyon Şartları	Süre	Verim%	Kaynaklar
Raney-Nikel	Nitrobenzen (2 mmol), NaOH (5 mmol), gliserol (3 ml) ve 70°C	5 h	11	(Wolfson <i>et al.</i> 2009)
Fe-Ni MNPs	Nitrobenzen (1 mmol), KOH (2 mmol), gliserol (3 ml) ve 80°C	3 h	94	(Gawande <i>et al.</i> 2012)
Pt/C	Nitrobenzen (5 mmol), 1,4-sikloheksadien (30 mmol), metanol (10 ml), 120°C	5 min	70	(Quinn <i>et al.</i> 2010)
CoHMA	Nitrobenzen (20 mmol), KOH (20 mmol), propan-2-ol (20 ml) ve 80°C	2 h	91	(Mohapatra <i>et al.</i> 2002)
Au/TiO ₂	Nitrobenzen (0.6 mmol), N ₂ H ₄ (2.4 mmol), ethanol and 60°C	6 h	92	(Gkizis <i>et al.</i> 2010)
Fe(acac) ₃	Nitrobenzene (2 mmol), N ₂ H ₄ •H ₂ O (3.6 mmol), etanol (1.5 ml) ve 80°C	30 min	90	(Cantillo <i>et al.</i> 2013)
Nano-SmFeO ₃	Nitrobenzen (5 mmol), propan-2-ol (15 ml), KOH (5 mmol), mikrodalga ve ısı	18 min	93	(Farhadi <i>et al.</i> 2011)
TiO ₂	Nitrobenzen (0.02 mmol), etanol (4 ml), argon atm. güneş ışığı	3 h	80	(Zand <i>et al.</i> 2014)
Pd/C	Nitrobenzen (0.28 mmol), B ₁₀ H ₁₄ (10 mg), metanol (5 ml), AcOH (iki damla) ve ısı	1,5 h	90	(Bae <i>et al.</i> 2000)
Al/NH ₄ Cl	Nitrobenzen (10 mmol), metanol (10 ml) ve ısı	24 h	75	(Nagaraja <i>et al.</i> 1999)
MgO-Au	Nitrobenzen (1.08 mmol), H ₂ O (10 mL), NaBH ₄ , oda sıcaklığı	1 h	85	(Layek <i>et al.</i> 2012)
Au/TiO ₂	Nitrobenzen (7.3 mmol), etanol (15 mL), H ₃ NBH ₃ , 25°C	30 min	92	(Vasili <i>et al.</i> 2009)
G-NiPd	Nitrobenzen (1 mmol), su/metanol (10 ml), oda sıcaklığı	5 min	>99	(Metin vd 2014)

KAYNAKLAR

- Açılı, A.Z., 2006. Saç boyası örneklerindeki aromatik aminlerin iyon çifti ekstraksiyonu ve GC-FID/GC-MS metoduyla belirlenmesi. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- 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).
- Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Spencer, N.C., Kelly, M.T., Petillo, P. J and Binder, M., 2000. A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, (969-975).
- Ata, Ş., 2004. Çevre örneklerindeki alifatik ve aromatik aminlerin iyon çifti ekstraksiyonu ve GC-MS metoduyla belirlenmesi. Bilim Uzmanlığı tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- Aydın, R., 2012. Aminlerin sıvı kromatografisinde potansiyometrik tayinleri. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Bae, J. W., Cho, Y. J., Lee, S. H and Yoon C. M., 2000. Dehalogenation of α -halocarbonyls using decaborane as a transfer hydrogen agent in methanol. *Tetrahedron Letter*, 41, (175-177).
- Bard, A. J and Faulkner, L. R., 1980. *Electrochemical Methods*. Wiley, New York, (370-428).
- Belousov, O.V., Belousova, N. V., Sirotina, A. V., Solovyov, L. A., Zhyzhaev, A. M., Zharkov, S. M and Mikhlin Y. L., 2011. Microwave irradiation Formation of Bimetallic AuPd and AuPt Nanoparticles under Hydrothermal Conditions and Microwave Irradiation. *Langmuir*, 27, (11697–11703).
- Blaser, H. U., Siegrist, U., Steiner, H and Studer M., 2001. For a recent overview on the synthetic aspects of the catalytic reduction of nitroarenes, see In *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, (387-389).
- Blaser, H-U., Steiner, H and Studer, M., 2009. Selective Catalytic Hydrogenation of Functionalized Nitroarenes: An Update. *Chemical Catalysis, Chemistry*, 1, (210-221).
- Cantillo, D., Moghaddam, M. M and Kappe C.O., 2013. Hydrazine-mediated Reduction of Nitro and Azide Functionalities Catalyzed by Highly Active and Reusable Magnetic Iron Oxide Nanocrystals. *Journal Organic Chemistry*, 78, (4530-4542).
- Chandra, M and Xu Q., 2006. Catalytic activities of non-noble metals for hydrogen generation from aqueous ammonia borane at room temperature. *Journal Power Sources*, 163, (364-370).
- Chen, G., Desinan, S., Rosei, R., Rosei, F and Ma D., 2012. Synthesis of Ni–Ru Alloy Nanoparticles and Their High Catalytic Activity in Dehydrogenation of Ammonia Borane. *Chemical Europe Journal*, 18, (7925-7930).

- Chen, M., Liu, J. P and Sun S., 2004. One-Step Synthesis of FePt Nanoparticles with Tunable Size. *Journal of the American Chemical Society*, 126, (8394-8395).
- Downing, R. S., Kunkeler, P. J and Bekkum v., 1997. Catalytic synthesis of aromatic amines. *Catalysis Today*, 37, (121-136).
- Ebbesen, S. D., Mojet, B. L and Lefferts L., 2011. Effect of pH on the nitrite hydrogenation mechanism over Pd/Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃: Details obtained with ATR-IR Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 115, (1186-1194).
- Farhadi, S., Siadatnasab, F and Kazem M., 2011. Microwave-assisted rapid and efficient reduction of aromatic nitro compounds to amines with propan-2-ol over nanosized perovskite-type SmFeO₃ powder as a new recyclable heterogeneous catalyst. *Journal Chemistry Research*, (104-108).
- Fernando, R., Jellinek, J and Johnston R. L., 2008. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chemistry Review*, 108, (846-910).
- Gawande, M. B., Rathi, A. K., Branco, P. S., Nogueira, I. D., Velhinho, A., Shrikhande, J. J., Indulkar, U. U., Jayaram, R. V., Ghumman, C. A. A., Bundaleski, N and Teodoro, O. M. N. D., 2012. Regio and Chemoselective Reduction of Nitroarenes and Carbonyl Compounds over Recyclable Magnetic Ferrite-Nickel Nanoparticles (Fe₃O₄-Ni) by Using Glycerol as a Hydrogen Source. *Chemistry Europe Journal*, 18, (12628-12632).
- Gibson, M. S and Bradshaw R. W., 1967. The Gabriel Synthesis of Primary Amines *Angewandte Chemie International Edition*, 7, (919-930).
- Gkizis, P. L., Stratakis, M and Lykakis I. N., 2013. Catalytic activation of hydrazine hydrate by gold nanoparticles: Chemoselective reduction of nitro compounds into amines. *Catalysis Communication*, 36, (48-51).
- Gladiali, S and Mestroni G., 2004. In *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, (457-856).
- Gök, S., 2006. *Farmakoloji AD. Benzodiazepines. Turkiye Klinikleri Journal international medical sciences*, 2, (1-10).
- Göksu, H., Ho, F. S., Metin, Ö., Korkmaz, K., Garcia, A. M., Gültekin, M. S and Sun S., 2014. Tandem Dehydrogenation of Ammonia Borane and Hydrogenation of Nitro/Nitrile Compounds Catalyzed by Graphene-supported NiPd Alloy Nanoparticles. *ACS Catalysis*, 4, (1777-1782).
- Hagen, J., 1999. *Industrial Catalysis. A Practical Approach*. Wiley-VCH, Weinheim, (4435-4437).
- Hamilton, C. W., Baker, R. T., Staubitz, A and Manners I., 2009. B-N compounds for chemical hydrogen storage. *Chemical Society*, 38, (279-293).
- Harras F. A., El-Hout S. E., Killa H. H and Ibrahim L. A., 2012. Palladium nanoparticles stabilized by polyethylene glycol: Efficient, recyclable catalyst for hydrogenation of styrene and nitrobenzene. *Journal of Catalysis*, 286, (184-192).
- Hedrick, S. A., Chuang, S. S. C., Almusaiter K and Jr Stevens R. W., 2003. Transient Infrared Characterization of Oxygen Storage Capability of Ce-Pd/Al₂O₃ Catalyst during NO-CO Reaction. *Journal of Physical Chemistry B*, 107, (4834-4843).
- 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).
- Keaton, R. J., Blacquiere J. M and Baker R. T., 2007. Base metal catalyzed dehydrogenation of ammonia-borane for chemical hydrogen storage. *Journal of the American Chemical Society*, 129, (1844-1845).
- 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., Sencanlı, S., Metin, Ö., 2012. Hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane catalyzed by reduced graphene oxide supported monodisperse palladium nanoparticles: High activity and detailed reaction kinetics. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 361–362, (104–110).
- Kim, D and Guengerich F. P., 2005. Cytochrome P450 activation of arylamines and heterocyclic amines. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, 45, (27–49).
- Kitchin J. R., Norskov, J. K., Barteau, M. A and Chen J. G., 2004. Role of strain and ligand effects in the modification of the electronic and chemical properties of bimetallic surfaces. *Physical Review Letters*, 93, (156801-156805).
- Klabunde, K. J., 2001. *Nanoscale Materials in Chemistry*. Wiley-Interscience Publishers, New York, USA, (762-2974).
- 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).
- Kumarraja, M and Pitchumani K., 2004. Simple and efficient reduction of nitroarenes by hydrazine in faujasite zeolites. *Applied Catalysis A:General*, 265, (135-139).
- La Mer, V. K and Dinigar R. H., 1950. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 72, (4847–4854).
- Layek, K., Kantam, M. L., Shirai, M., Nishio-Hamane, D., Sasaki, T and Maheswaran H., 2012. Gold nanoparticles stabilized on nanocrystalline magnesium oxide as an active catalyst for reduction of nitroarenes in aqueous medium at room temperature. *Green Chemistry*, 14, (3164-3174).
- Lee, C and Chen Y. W., 1997. Effect of Basic Additives on Pt/Al₂O₃ for CO and Propylene Oxidation under Oxygen-Deficient Conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36, (1498-1506).
- Li, Y. D., Li, L. Q., Liao, H. W and Wang H. R., 1999. Preparation of pure nickel, cobalt, nickel–cobalt and nickel–copper alloys by hydrothermal reduction. *Journal Material Chemistry*, 9, (2675-2677).
- Liu, T., Zhang, Y., Shao, H and Li X., 2003. Synthesis and Characteristics of Sm₂O₃ and Nd₂O₃ Nanoparticles. *Langmuir*, 19, (7569-7572).
- Majjala R. L., Eerola S. H., Aho, M. A and Hirn J. A., 1993. The effect of GLD-induced pH decrease on the formation of biogenic amines in meat. *Journal of Food Protection*, 56, (125-129).

- Marder, T. B., 2007. Will we soon be fueling our automobiles with ammonia-borane. *Angewandte Chemie-International Edition*, 46, (8116-8118).
- Mazumder, V., Chi, M. F., More, K. L and Sun S., 2010. Core/Shell Pd/FePt Nanoparticles as an Active and Durable Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction, *Journal of the American Chemical Society*, 132, (7848-7849).
- Metin, Ö and Özkar S., 2007. Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride by using water dispersible, hydrogenphosphate-stabilized nickel (0) nanoclusters as catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, (1707-1715).
- Metin, Ö and 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 and Özkar S., 2009. 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 and Özkar S., 2010. Water soluble nickel(0) and cobalt(0) nanoclusters stabilized by poly(4-styrene sulfonic acid-co-maleic acid): Highly active, durable and cost effective catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, (1424-1432).
- Metin, Ö., Erdoğan H and Özkar S., 2009. In situ-generated PVP-stabilized palladium (0) nanocluster catalyst in hydrogen generation from the methanolysis of ammonia-borane. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, (10519-10525).
- Metin, Ö., Ho, S.F., Alp, C., Can, H., Mankin, M., Gültekin, M.S., Chi, M and Sun S., 2013. "Ni/Pd Core/Shell Nanoparticles Supported on Graphene as a Highly Active and Reusable Catalyst for Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction. *Nano Research*, 6, (10-18).
- Metin, Ö., Mazumder, V., Özkar, S and Sun S. S., 2010. Monodisperse Nickel Nanoparticles; and Their Catalysis in Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *Journal of the American Chemical Society*, 132, (1468-1469).
- Metin, Ö., Şahin, S and Özkar S., 2009. 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. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, (6304-6313).
- Metin, Ö., Özkar, S and Sun S., 2010. Monodisperse Nickel Nanoparticles Supported on SiO₂ as an Effective Catalyst for the Hydrolysis of Ammonia Borane. *Nano Research*, 3, (676-684).
- Mohapatra, S. K., Sonavane, S. U., Jayaram, R.V and Selvam P., 2002. Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation of aromatic nitro and carbonyl compounds over cobalt (II) substituted hexagonal mesoporous aluminophosphate molecular sieves. *Tetrahedron Letter*, 43, (8527-8529).
- 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, (363-437).
- Murray, C. B., Kagan, C.R and Bawendi M. G., 2000. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal superlattices. *Annual Review Material Research*, 30, (545-610).

- Murray, C. B., Sun, S., Gacshler, W., Doyle, H., Betley, T. A and Kagan C. R., 2001. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices. *IBM Journal Research & Develation*, 45, (47-56).
- Nagaraja, D and Pasha M. A., 1999. Reduction of aryl nitro compounds with aluminium NH_4Cl : effect of ultrasound on the rate of the reaction. *Tetrahedron Letter*, 40, (7855-7856).
- Nishida, N., Shiraishi, Y., Kobayashi, S and Toshima N., 2008. Fabrication of Liquid Crystal Sol Containing Capped Ag-Pd Bimetallic Nanoparticles and Their Electro-Optic Properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 112, (20284-20290).
- Niu, Y. H., Yeung, L. K., Crooks, R. M., 2001. Size-selective hydrogenation of olefins by dendrimer-encapsulated palladium nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 123, (6840-6846).
- Ok, F., 2013. Katyonik Rodyum Aminofosfin Komplekslerinin Sentezi, Tanımlanması ve Ketonların Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Okada, S., Kamegawa, T., Mori, K and Yamashita H., 2012. An electroless deposition technique for the synthesis of highly active and nano-sized Pd particles on silica nanosphere. *Catalysis Today*, 185, (109-112).
- Ott, L. S., Hornstein, B. J and 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).
- Paselk, R. A., 2008. Fabrication and Characterization of Nanostructured Silicon Films For Photovoltaic Applications. General Chemistry, Humboldt State University, California, (398-405).
- Peng, B., Chen, J., 2008. Ammonia borane as efficient and lightweight hydrogen storage medium. *Energy & Environmental Science*, 1, (479-483).
- Quinn, J. F., Bryant, C. E., Golden, K. C and Gregg B. T., 2010. Rapid reduction of heteroaromatic nitro groups using catalytic transfer hydrogenation with microwave heating. *Tetrahedron Letter*, 51, (786-789).
- Rao, C. V., Cabrera, C. R and Ishikawa Y., 2011. Graphene-Supported Pt-Au Alloy Nanoparticles: A Highly Efficient Anode for Direct Formic Acid Fuel Cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 115, (21963-21970).
- Rodriguez, J. A., 1996. Physical and chemical properties of bimetallic surfaces. *Surface Science Reputation*, 24, (223-287).
- Roucoux, A., Schulz. J and Patin H., 2002. Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts. *Chemical Review*, 102, (3757-3778).
- Sankar, M., Dimitratos, N., Miedziak, P. J., Wells, P. P., Kielye, C. J., Hutchings, G., 2012. *Journal of the Chemical Society, Review*, 41, (8099-8139).
- Satikul, C. K., Somsook, E., Bobuatong, K., Ehara, M., Karanjit, S and Sakurai H., 2012. Low-Temperature Carbon-Chlorine Bond Activation by Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters, An Application to Ullmann Coupling. *Journal of the American Chemical Society*, 134, (20250-20253).
- Schmid, G., 1994. Clusters and colloids, From theory to applications. VCH publishers, New York, USA, (1010-4606).

- Shimizu, K., Kon, K., Onodera, W., Yamazaki, H., Kondo, J. N., 2012. Heterogeneous Ni Catalyst for Direct Synthesis of Primary Amines from Alcohols and Ammonia. *Journal of the American Chemical Society*, 3, (112–117).
- Shriver, D. F and Atkins P. W., 1999. *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, 244.
- Singh, A. K and Qiang X., 2013. Metal–Organic Framework Supported Bimetallic NiPt Nanoparticles as High-performance Catalysts for Hydrogen Generation from Hydrazine in Aqueous Solution. *Chemical Catalysis*, 5, (3000–3004).
- Sit, V., Geanangel R. A and Wendlandt W. W., 1987. The thermal-dissociation of NH_3BH_3 . *Thermochimica ACTA*, 113, (379–382).
- Stephens, F. H., Baker, R. T., Matus, M. H., Grant, D. J and Dixon D. A., 2007. Acid initiation of ammonia-borane dehydrogenation for hydrogen storage. *Angewandte Chemie-International Edition*, 46, (746–749).
- Stephens, F. H., Pons, V and Baker R. T., 2007. Ammonia-borane: the hydrogen source par excellence. *Dalton Transactions*, (2613–2626).
- Sun, D., Mazumder, V., Metin, Ö., Sun, S., 2012. Methanolysis of Ammonia Borane by CoPd Nanoparticles. *ACS Catalysis*, 2, (1290–1295).
- Sürücüoğlu, K., 2008. Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle hazırlanan aminlerden yeni schiff bazlarının ve metal komplekslerinin sentezi. Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tao, F., Grass, M. E., Zhang, Y., Butcher, D. R., Aksoy, F., Aloni, S., Altoe, V., Alayoglu, S., Renzas, J. R., Tsung, C-K., Zhu, Z., Liu, Z., Salmeron, M., Somorjai, G. A., 2010. Evolution of Structure and Chemistry of Bimetallic Nanoparticle Catalysts under Reaction Conditions. *Journal of the American Chemical Society*, 132, (8697–8703).
- Tedsree, K., Li, T., Jones, S., Chan, C. W. A., Yu, K. M. K., Bagot, P. A. J., Marquis, E. A., Smith, G. D. W and Tsang, S. C. E., 2011. Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag–Pd core–shell nanocatalyst. *National Nanotechnology*, 6, (302–307).
- Tezbaşaran, E., 2011. Ninhidrinin bazı aromatik aminlerle olan reaksiyonlarının FT-IR sıvı hücresinde incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Toshima, N and Yonezawa T., 1998. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. *New Journal Chemistry*, 22, (1179–1201).
- Ünver, H., 2011. Perfloro substitüe tiyofen ligandlarının rodyum ve paladyum komplekslerinin sentezi ve süperkritik karbondioksit ortamında bazı olefinlerin hidrojenasyon tepkimelerindeki katalitik etkilerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Vasilikogiannaki, E., Gryparis, C., Kotzabasaki, V., Lykakis, I. N and Stratakis M., 2013. Facile Reduction of Nitroarenes into Anilines and Nitroalkanes into Hydroxylamines via the Rapid Activation of Ammonia· Borane Complex by Supported Gold Nanoparticles. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 355, (907–911).
- Venkatachalam, G and Ramesh R., 2005. Ruthenium Schiff base complexes of (ONNO)-type mediated transfer hydrogenation of ketones. *Inorganic Chemistry Communication*, 8, (1009–1013).

- Wang, C., Peng, S., Chan, R and Sun S., 2009. Synthesis of AuAg Alloy Nanoparticles from Core/Shell-Structured Ag/Au small. Wiley-VCH, 5, (567-570).
- Wang, D and Li Y., 2011. Bimetallic nanocrystals: liquid-phase synthesis and catalytic applications. *Advanced Material*, 23, (1044-1060).
- 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 Communucation*, 42, (213-222).
- Yang, X., Fox, T., Berke, H., 2011. Facile metal free regioselective transfer hydrogenation of polarized olefins with ammonia borane. *Chemistry Communications*, 47, (2053–2055).
- Yiğit, M., Yiğit, B., Özdemir, İ., Çetinkaya, E and Çetinkaya B., 2006. Active Ruthenium-(N- heterocyclic carbene) complexes for hydrogenation of ketones. *Applied Organometalic Chemistry*, 20, (322-327).
- Zand, Z., Kazemi, F and Hosseini S., 2014. Development of chemoselective photoreduction of nitro compounds under solar light and blue LED irradiation. *Tetrahedron Letter*, 55, (338-341).
- Zhang, G., Zhou, H., An, C., Liu, D., Huang, Z and Kuang Y., 2012. Bimetallic palladium–gold nanoparticles synthesized in ionic liquid microemulsion. *Colloid Polymer Science*, 290, (1435–1441).
- Zhao, Y., Zhang, H., Huang, C., Chen, S and Liu Z., 2012. Pt/titania/reduced graphite oxide nanocomposite: An efficient catalyst for nitrobenzene hydrogenation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 374, (83-88).

ÖZGEÇMİŞ

Katip KORKMAZ, 1986 yılında Gümüşhane’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Trabzon’da tamamladı. 2007 yılında üniversite sınavını kazanarak önce Atatürk Üniversitesi Bayburt Meslek Yüksekokulu Kimya Teknolojileri bölümünü ikincilikle daha sonra Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümünü de birincilikle tamamladı. 2012 yılında aynı bölümde Anorganik Kimya bilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı ve 2015 yılında mezun oldu.

Eğitim

- 2012 – 2015 Atatürk Üniversitesi, Kimya Bölümü (Yüksek Lisans)
- 2009 – 2012 Atatürk Üniversitesi, Kimya Bölümü (Lisans)
- 2007 – 2009 Atatürk Üniversitesi, Kimya Teknolojileri (Ön lisans)
- 2001– 2005 Trabzon Affan Kitapçioğlu Lisesi
- 1993 – 2001 Trabzon Atatürk İlköğretim Okulu

Yayınlar

Haydar Göksu, Sally Fae Ho, Önder Metin, Katip Korkmaz, Adriana Mendoza Garcia, Mehmet Serdar Gültekin and Shouheng Sun “Tandem Dehydrogenation of Ammonia Borane and Hydrogenation of Nitro/Nitrile Compounds Catalyzed by Graphene-supported NiPd Alloy Nanoparticles” ACS Catalysis—DOI:10.1021/cs500167k 2014, 4, 1777–1782 (IF=7.572, Alınan atıf sayısı=3)