

**ÇEŞİTLİ POLİMER BİLEŞİKLERİ İLE  
KARARLILAŞTIRILMIŞ RU NANOKÜMELERİ  
TARAFINDAN KATALİZLENEN DİMETİLAMİN  
BORANIN YEŞİL DEHİDROJENLENMESİ**

**Berivan BUKAN**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sibel DUMAN**

**2016**

**Her hakkı saklıdır**

T.C.  
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇEŞİTLİ POLİMER BİLEŞİKLERİ İLE  
KARARLILAŞTIRILMIŞ RU NANOKÜMELERİ  
TARAFINDAN KATALİZLENEN DİMETİLAMİN  
BORANIN YEŞİL DEHİDROJENLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Berivan BUKAN**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA ANABİLİM DALI**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Sibel DUMAN**

**Aralık 2016**

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgilerinden faydalandığım yanında çalışmaktan gurur duyduğum her konuda bana destek veren ve sabır gösteren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Sibel DUMAN'a,

Ders dönemi ve laboratuvar çalışmaları esnasında bilgilerini benden esirgemeyen Kimya bölümünün değerli hocalarına, araştırma görevlilerine ve birlikte çalışmaktan zevk aldığım yüksek lisans arkadaşlarıma,,ayrıca tez süresi boyunca BAP-130-325-2015 no'lu proje ile maddi olarak destekleyen Bingöl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BÜBAP)' a,

Okul ve hayatımın tamamında maddi ve manevi destek veren aileme ve her daim yanımda olan hayat arkadaşım İsmail ÖZİŞİK'A teşekkür ederim.

**Berivan BUKAN**

**Bingöl 2016**

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	V
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VI
TABLolar LİSTESİ.....	XI
ÖZET.....	XII
ABSTRACT.....	XIII
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Hidrojen Enerjisi .....	1
1.2. Katalizörler .....	4
1.3. Geçiş Metal Nanopartiküllerinin Hazırlanması .....	6
1.4. Kolloidal Geçiş Metal Nanopartikülleri.....	6
1.5. Geçiş Metal Nanopartiküllerinin Kararlılaştırılması .....	8
1.6. Nanopartiküllerin Karakterizasyonu .....	11
1.7. Neden Yeşil Dehidrojenlendirme?.....	12
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	14
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
3.1. Materyal.....	33
3.2. Yöntem.....	33
3.3. Çeşitli Polimer Bileşikleri ile Kararlılaştırılmış Ru Nanokümelerinin ve Dehidrojenlenme Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	35
3.4. Ru Nanokümelerinin Katalitik Aktivitesi Üzerine Çeşitli Polimer Bileşiklerinin Etkisi.....	36
3.5. Reaksiyon Ortamında Çeşitli Polimer Bileşikleri İle Kararlılaştırılmış Ru Nanokümelerinin Yeşil Olarak Elde Edilmesi ve Beraberinde	

Dimetilamin Boranın Dehidrojenlenmesi.....	36
3.6. Çeşitli Polimer Bileşikleri İle Kararlılaştırılmış Ru Nanokümelere Tarafından Katalizlenen Dimetilamin Boranın Yeşil Dehidrojenlenmesindeki Aktivasyon Parametrelerinin ve Katalizörlerin Yaşam Ömrünün Hesaplanması.....	37
3.7. Reaksiyon Ortamında Elde Edilen Çeşitli Polimer Bileşikleri İle Kararlılaştırılmış Ru Nanokümelere 1,10-fenantrolin ile Zehirlenerek Heterojenliğinin Test Edilmesi.....	38
3.8. Dimetilamin Boranın Yeşil Dehidrojenlenmesinden Elde Edilen Çeşitli Polimer Bileşikleri İle Kararlılaştırılmış Ru Nanokümelere İzole Edilebilirliğinin ve Yeniden Kullanılabilirliğinin Belirlenmesi.....	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	39
4.1. Çözücüsüz Reaksiyon Ortamında Elde Edilen Aktif Çeşitli Polimer Bileşikleri ile Kararlılaştırılmış Ru Nanokümelere ve Dehidrojenleme Ürünlerinin Karakterizasyonu .....	39
4.2.Çeşitli Polimer Bileşiklerinin Derişiminin Ru Nanokümelere Katalitik Aktivitesi Üzerine Etkisi.....	47
4.3. Çeşitli Polimer Bileşikleri ile Kararlılaştırılmış Ru Nanokümelere Sentezi ve Beraberinde DMAB'ın Yeşil Dehidrojenlenmesinden Hidrojen Eldesi.....	49
4.4. PVP, PS-ko-MA ve $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ile Kararlılaştırılmış Ru Nanokümelere Tarafından Katalizlenen DMAB'ın Dehidrojenlenmesinden Aktivasyon Parametrelerinin Hesaplanması.....	51
4.5. Çeşitli Polimer Bileşikleri ile Kararlılaştırılmış Ru Nanokümelere Tarafından Katalizlenen DMAB'ın Dehidrojenlenmesinin Heterojenliğinin 1,10-Fenantrolin Zehirlenmesi ile Test Edilmesi.....	56
4.6. DMAB'ın Dehidrojenlenmesinden Elde Edilen PVP, PS-ko-MA ve $\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ile Kararlılaştırılmış Ru Nanokümelere İzole Edilebilirliği ve Yeniden Kullanılabilirliği.....	57
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	61

KAYNAKLAR .....	64
ÖZGEÇMİŞ .....	87

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektrometresi
HR-TEM	: Yüksek çözünürlüklü Geçirmeli Elektron Mikroskobu
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
ppm	: Milyonda bir hacim
P-XRD	: Toz X- Işını Difraksiyonu
TEM	: Transmisyon Elektron Mikroskobu
TOF	: Toplam Çevrim Frekansı
TON	: Toplam Çevrim Sayısı
UV	: Morötesi Işınımı
UV-VIS	: Ultraviyole ve Görünür Işık Absorbsiyon Spektroskopisi
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Difraksiyonu
$\Lambda$	: Dalga boyu
Å	: Angstrom
kV	: Kilovolt
mA	: Miliamper
kJ	: Kilojoule
$\sigma$	: Parçacık Boyutu
DMAB	: Dimetilamin boran
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
NPs	: Nanopartikül

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Bazı bileşiklerin hidrojen depolama kapasiteleri.....	2
Şekil 1.2.	Katalizörlerin sınıflandırılması.....	5
Şekil 1.3.	Toplam atom sayısının yüzey atomlarına oranının parçacık boyutu üzerine etkisi (N: toplam atom sayısı; n:yüzey atomlarının sayısı).....	8
Şekil 1.4.	Topaklaşmış metalin molekül yapısına geçişindeki ayrılmış elektronik enerji seviyelerinin oluşumu.....	8
Şekil 1.5.	Geçiş metal nanopartiküllerin elektrostatik kararlılığının sistematik gösterimi.....	9
Şekil 1.6.	Geçiş metal nanopartiküllerin sterik kararlılığının sistematik gösterimi.....	10
Şekil 1.7.	Polimer kararlı metal nanopartiküllerin yapı modeli.....	10
Şekil 1.8.	Bir polimer tarafından metal nanopartiküllerin kararlaştırılması için iki model öne sürülmüştür. a) bir polimer zinciri tarafından bir nanopartikülün kararlaştırılması b) bir polimer zinciri tarafından çok sayıda nanopartikülün kararlaştırılması.....	11
Şekil 1.9.	Geçiş metal nanopartiküllerinin elektrostatik dengelenmesinin sistematik gösterimi.....	12
Şekil 2.1.	Sodyum borhidrürün ( $\diamond$ ) kendi ( $\square$ ) 2 mM Ru(acac) <sub>3</sub> tarafından katalizlenen hidrolizi için hidrojen hacmine karşı zaman grafiği ([NaBH <sub>4</sub> ] = 150 mM), 25,0 ± 0,1°C.....	16
Şekil 2.2.	(a) Trans- ve (b) cis-[Ru(acac) <sub>2</sub> {P(OMe) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] bileşiğinin atomik numaralandırmalı ORTEP çizimi (Yerdeğiştiren elipsoidler %30 olasılıklıdır).....	17
Şekil 2.3.	[Ru{P(OMe) <sub>3</sub> } <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ] kompleksinin X-ışını kristal yapısı.....	18
Şekil 2.4.	(a) Asetik asit ile geliştirilmiş Ru@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tarafından katalizlenen amonyak boranın hidrolizi için mol H <sub>2</sub> /mol AB karşı zaman grafiği (1 mM Ru). (b) Asetik asit geliştirilmesi sonrası	



	Ru@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'ın TEM görüntüsü.....	19
Şekil 2.5.	(a) Amonyak boranın dehidrojenlenmesi için 50-65°C aralığında alınan dört farklı sıcaklıkta mol H <sub>2</sub> /mol AB grafikleri (b) Arrhenius grafiği: ln k'ya karşı 103/T (K).....	20
Şekil 2.6.	Ru(acac) <sub>3</sub> ile başlayan dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenmesi sonrası izole edilen rutenyum(II) kompleksinin, [Ru(N <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (acac)H], kütle spektroskopisi.....	21
Şekil 2.7.	Trans-[Ru(acac) <sub>2</sub> (OAm) <sub>2</sub> ] kompleksinin önerilen yapısı.....	22
Şekil 2.8.	Bir seri bis(siklopentadienil)titanyum ve bis(indenil)zirkonyum kompleksi.....	23
Şekil 2.9.	Homojen Rh(I) Wilkinson's kompleksi, RhCl(PHCy <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (Cy = sikloheksil) tarafından katalizlenen dimetilamin boranın dehidrojenlenme tepkimesi sonrası elde edilen dehidrojenlenme ürünleri (Sloan 2009).....	24
Şekil 2.10.	Zeolit-inidazolat çatısı içindeki dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde siklik dimerleşme tepkimesi.....	27
Şekil 2.11.	Bis(5H-dibenzo[a,d]siklohepten-5-il) amin ligandı kullanılarak elde edilen paramanyetik organometalik nikel (I) olefin kompleksi ve dimetilamin boranın dehidrojenlenme ürünleri	28
Şekil 2.12.	Yeni homojen [Ru{N <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> } <sub>3</sub> (acac)H] bileşiğinin dimetilamin boranın dehidrojenlenme tepkimesinden sonra elde edilen ürüne ait <sup>11</sup> B-NMR spektrumu.....	29
Şekil 2.13.	Dimetilamin boran kullanılarak elde edilen Rh(III) ve Ir(III) kompleksleri.....	29
Şekil 2.14.	Monometalik ve bimetalik nanopartiküllerin katı hal tekniği ile sentezi.....	30
Şekil 2.15.	Oleyilamin ile kararlaştırılmış Ru(0) nanopartiküllerine ait NMR görüntüleri ve yeniden kullanılabilirlik yüzdelerini gösteren sütun grafiği.....	31
Şekil 2.16.	Dimetilamin boran (Me <sub>2</sub> NHBH <sub>3</sub> ) ile 1a bileşiğinin reaksiyonları	32
Şekil 2.17.	Dimetilamin boranın çözücüsüz dehidrojenlenmesi yoluyla tek boyutlu Ni nanopartiküllerinin sentezi.....	33

Şekil 3.1.	Katalitik tepkimelerde kullanılan düzenek.....	35
Şekil 4.1.	Dimetilamin boranın yeşil dehidrojenlenmesinden elde edilen PVP (siyah), PS-co-MA(kırmızı) ve $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mavi) ile kararlaştırılmış Ru nanokümelere ve saf Ru(acac) <sub>3</sub> 'ün (yeşil) UV-vis spektrumları.....	43
Şekil 4.2.	35,0 ± 0,1°C'de 2 mmol DMAB, PVP, PS-ko-MA ve $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> için ayrı ayrı 0,06 mmol ve 0,02 mmol Ru(acac) <sub>3</sub> ile başlayan yeşil dehidrojenlenme reaksiyonu sonrası oluşan (a) PVP, (b) PS-ko-MA ve (c) $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ile kararlaştırılmış Ru nanokümelere TEM görüntüleri. Parçacık boyutu histogramı TEM görüntülerinin sağ üst köşesinde verilmiştir.....	45
Şekil 4.3.	(35,0 ± 0,1°C)'deki reaksiyon ortamında gerçekleşen DMAB'ın dehidrojenlenme tepkimesi esnasında oluşan PVP (mavi), PS-ko-MA (kırmızı) ve $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (siyah) ile kararlaştırılmış Ru nanokümelere toz XRD görüntüsü.....	46
Şekil 4.4.	(a) Saf PVP'nin, (b) PVP ile kararlaştırılmış Ru nanokümelere (düşük/yüksek büyütme), (c) saf PS-co-MA'nın, (d) PS-ko-MA ile kararlaştırılmış Ru nanokümelere (düşük/yüksek büyütme), (e) saf $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'ün, (f) $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ile kararlaştırılmış Ru nanokümelere (düşük/yüksek büyütme) SEM mikrografları.....	48
Şekil 4.5.	PVP, PS-ko-MA ve $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ile kararlaştırılmış Ru nanokümelere tarafından katalizlenen DMAB'ın dehidrojenlenme ürüne ait <sup>11</sup> B{ <sup>1</sup> H}-NMR spektrumları.....	49
Şekil 4.6.	PVP, PS-ko-MA ve $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ile kararlaştırılmış Ru nanokümelere tarafından katalizlenen DMAB'ın dehidrojenlenme ürüne ait ATR-IR spektrumları.....	50
Şekil 4.7.	(a) 35,0 ± 0,1°C'de 2,0 mmol DMAB ve dört farklı PVP derişimi alınarak gerçekleşen katalitik dehidrojenlenme tepkimesi esnasında elde edilen mol H <sub>2</sub> /mol DMAB'a karşı zaman grafiğı (b) Hidrojen üretim hızına karşı [PVP]/[Ru] oranı eğrisi.....	52
Şekil 4.8.	0,02 mmol Ru(acac) <sub>3</sub> ve 3 eşdeğer PVP, PS-ko-MA ve $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

	kullanılarak 2,0 mmol DMAB'ın $35,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'deki dehidrojenlenmesinin tipik mol $\text{H}_2/\text{mol}$ DMAB'a karşı zaman grafiği.....	53
Şekil 4.9.	Dört farklı sıcaklıkta ( $35-50^{\circ}\text{C}$ ) (a) PVP, (b) PS-ko-MA ve (c) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ile kararlaştırılmış Ru nanoküpleri varlığında DMAB'ın dehidrojenlenme tepkimesi esnasında elde edilen Arrhenius grafiği ve Eyring grafiği ile birlikte mol $\text{H}_2/\text{mol}$ DMAB'a karşı zaman grafiği (2,0 mmol DMAB; 0,02 mmol Ru, 0,06 mmol PVP, PS-ko-MA ve $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).....	56
Şekil 4.10.	$35,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ da 2,0 mmol DMAB, 0,06 mmol PVP, PS-ko-MA ve $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve 0,02 mmol Ru nanoküpleri ile başlayarak elde edilen TOF değerleri ile birlikte zamana karşı çevrim sayısı (TON) grafiği.....	58
Şekil 4.11.	$35,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de (a) PVP, (b) PS-ko-MA ve (c) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ile kararlaştırılmış Ru nanoküpleri tarafından katalizlenen 2,0 mmol DMAB'ın dehidrojenlenmesinin 0,25 eşdeğer 1,10-fenantrolin ile zehirlenme öncesi ve sonrası elde edilen mol $\text{H}_2/\text{mol}$ DMAB'a karşı zaman grafiği.....	61
Şekil 4.12.	$35,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de DMAB'ın yeşil dehidrojenlenme reaksiyonu sonrası oluşan (a) PVP ile kararlaştırılmış Ru nanoküplerinin katalitik aktivitesi ve dönüşüm yüzdeleri. (b) PVP ile kararlaştırılmış Ru nanoküplerinin 5. kullanımdan sonra alınan parçacık boyutu histogramı ile birlikte TEM görüntüsü. (c) PS-ko-MA ile kararlaştırılmış Ru nanoküplerinin katalitik aktivitesi ve dönüşüm yüzdeleri (d) PS-ko-MA ile kararlaştırılmış Ru nanoküplerinin 5. kullanımdan sonra alınan parçacık boyutu histogramı ile birlikte TEM görüntüsü. (e) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ile kararlaştırılmış Ru nanoküplerinin katalitik aktivitesi ve dönüşüm yüzdeleri (f) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ile kararlaştırılmış Ru nanoküplerinin 5. kullanımdan sonra alınan parçacık boyutu histogramı ile birlikte TEM görüntüsü.....	63

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 4.1.	Web of Knowledge verilerine göre DMAB'ın dehidrojenlenmesinde test edilmiş bazı katalizörler.....	59
------------	---	----

# ÇEŞİTLİ POLİMER BİLEŞİKLERİ İLE KARARLILAŞTIRILMIŞ RU NANOKÜMELERİ TARAFINDAN KATALİZLENEN DİMETİLAMİN BORANIN YEŞİL DEHİDROJENLENMESİ

## ÖZET

Yeşil Kimyanın 12 prensibi içerisinde yer alan katalizör kullanımı önemli bir araştırma alanıdır. Kullanım sonrası bozulmayan, zehirli olmayan, reaksiyon sonrası kolayca ayrıştırılan ve tekrar kullanılabilen katalizörlerin araştırılması ve uygulanması kimya endüstrisi için hayati alanlardan bir tanesi sayılabilir. Petrol türevi olan çözücü kullanımının oldukça yüksek olması nedeniyle birçok Kimya Endüstrisi yüksek e-faktörlere sahip üretim yapma çabasındadırlar. Bu amaçla üretilen ve kullanılan süperkritik akışkanlar, iyonik sıvılar ve florlu çözücülere ek olarak bu çalışmada “en iyi çözücü olmayan çözücüdür” yaklaşımı ilgi odağımız olmuştur.

Bu tez çalışmasında, düşük erime noktasına ( $\sim 35^{\circ}\text{C}$ ) sahip dimetilamin boranın basit mekanik karıştırma tekniği kullanılarak yeşil sentez prensiplerine uygun çözücüsüz katalitik dehidrojenlenmesi sonucu hidrojen elde edilmiştir. Ayrıca, katalizör olarak dehidrojenlenmeyi sağlayacak çeşitli polimer bileşikleri ile kararlılaştırılmış aktif Ru nanokümlerinin sentezi gerçekleştirilmiş ve bu nanokümlerin aktivitesi birçok parametreyle (dimetilamin boran/katalizör oranı, katalitik aktivite, sıcaklık, zaman, %verim, aktivasyon enerjisi, yeniden kullanılabilirlik, TOF, parçacık büyüklüğü) incelenerek klasik yöntemlerle karşılaştırılmıştır. Sentezlenen çeşitli polimer bileşikleri ile kararlılaştırılmış aktif Ru nanokümleri TEM, SEM, P-XRD, ATR-FTIR,  $^{11}\text{B}$  NMR ve UV-Vis spektroskopisi kullanılarak tanımlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Yeşil dehidrojenlenme, amin boran, atom ekonomisi, çözücüsüz sentez, çevre dostu yaklaşım.

# **GREEN DEHYDROGENATION OF DIMETHYLAMINE-BORANE CATALYZED BY VARIOUS POLYMER COMPOUNDS STABILIZED RU NANOCLUSTERS**

## **ABSTRACT**

Use of catalysts that located in the 12 principles of Green Chemistry is an important area of research. Application and investigation of catalysts how are non-perishable after use, non-toxic, easily separated and reusable after reaction can be considered one of the vital areas for the chemical industry. Because of the relatively high use of oil derivatives many chemical industry attempts to produce solvents with high E-factor. In addition to supercritical fluids, ionic liquids and fluorinated solvents produced and used for this purpose, "The best solvent is no solvent" approach has been the focus of our attention in this project.

In this thesis, generation of hydrogen from solvent-free catalytic dehydrogenation of dimethylamine-borane that has low melting point ( $\sim 35^{\circ}\text{C}$ ) was obtained using the simple mechanical mixing technique in accordance with the green synthesis principles. In addition, synthesis of various polymer compounds stabilized active Ru nanoclusters providing dehydrogenation as catalysts was carried out and the activities of these nanoclusters were compared by classical methods investigating with many parameters (dimethylamine borane/catalyst ratio, catalytic activity, temperature, time, % yield, activation energy, reusability, TOF, particle size). Synthesized various polymer compounds stabilized active Ru nanoclusters were identified using TEM, SEM, P-XRD, ATR-FTIR,  $^{11}\text{B}$  NMR and UV-Vis spectroscopy.

**Keywords:** Green dehydrogenation, amine borane, atom economy, solvent-free synthesis, eco-friendly approach.

# 1.GİRİŞ

## 1.1 Hidrojen Enerjisi

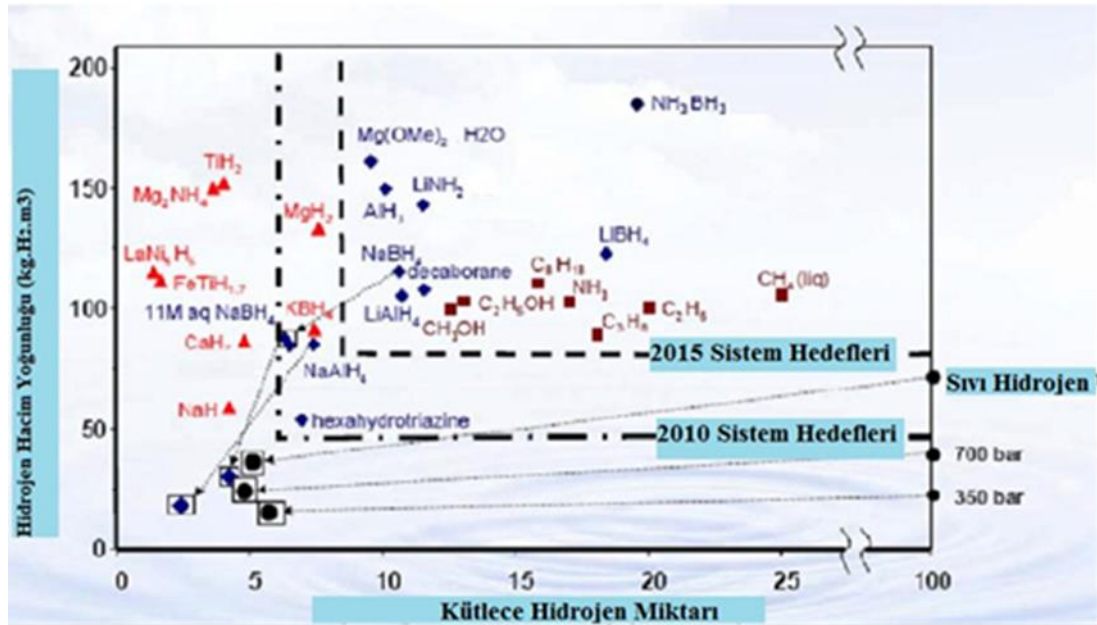
Günümüzde artan enerji ihtiyacı dolayısıyla %80 den fazlası fosil yakıtlardan karşılanmaktadır (URL-1 2005; Zerta vd 2008). Dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmını sağlayan fosil kaynaklar gün geçtikçe tükenmekte ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Artan enerji gereksinimi ile beraber fosil yakıt kaynaklarının azalması sebebiyle insanları yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmesine neden olmaktadır. Bu nedenden dolayı da yenilenebilir enerji kaynakları ile ilgili birçok çalışmalar yapılmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarında enerji üretiminin yüksek maliyetinin yanında bazılarında ise sürekli olmama sorunu hala bulunmaktadır. Enerji kaynaklarının süreklilik göstermemesine karşı düşünülebilecek çözüm enerjinin depolanmasıdır. Bu manada hidrojen temiz bir enerji taşıyıcısı olarak göze çarpmaktadır (URL-2 2003). 21. Yüzyılın enerjisi yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen enerjisi olarak kabul edilmiştir. Enerji taşıyıcısı olan hidrojen, bu problemlerin çözülmesi amacıyla potansiyel olarak görülmektedir.

Hidrojen kullanılan bütün yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahip bulunmaktadır. 1 kg hidrojen, 2,1 kg doğalgaz veya 2,8 kg petrolün enerjisine eşdeğerdir. Fakat birim enerji başına hacmi yüksektir. Evrendeki en hafif ve en çok bulunan elementtir. En fazla güneşte bulunmakta ve evrendeki tüm maddelerin %80'ini oluşturmaktadır.

Bor ve azot içeren bileşikler ( $\text{LiNH}_2$  ve  $\text{NaBH}_4$ ) yüksek hidrojen içermesi sebebiyle hidrojen depolanması için kullanımı yaygın olarak bulunmaktadır (Amendola vd 2000; Chen vd 2002). Bununla birlikte amin-boranlar da yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğu için dikkat çeken diğer bir adaydır (Umegaki vd 2009). Amin-boranların hidrojen depolama kapasiteleri, hidrojen salıverme reaksiyonları ve çevrilebilir olma potansiyelleri benzinden daha yüksektir (Dixon ve Gutowski 2005).

Ancak amin boranlardan yüksek oranlarda hidrojen elde etmek için uygun bir katalizör gerekmektedir.

Yeni hidrojen depolayıcı malzemelerin geliştirilmesi yakın gelecekte hidrojenin önemli bir enerji taşıyıcısı olarak kullanımını sağlayacaktır. Günümüzde, Amin boranlar (Amonyak boran ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ), Metilamin boran ( $\text{MeNH}_2\text{BH}_3$ ), Dimetilamin boran ( $\text{Me}_2\text{NHBH}_3$ ), Trimetilamin boran ( $\text{Me}_3\text{NBH}_3$ ), Hidrazinamin boran ( $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$  v.s)) düşük sıcaklıkta hidrojen sağladığı için hidrojen ekonomisinde sıklıkla denenmektedir. Bunlar arasında Dimetilamin borana olan ilgi hidrojen muhteviyatı, yüksek kararlılığı ve çevre dostu olması gibi özelliklerinden dolayı hidrojen depolama malzemesi olarak son yıllarda giderek artmaktadır. Dimetilamin boran düşük erime noktasına sahiptir ( $35^\circ\text{C}$ ) ve uygun katalizör eşliğinde dehidrojenlenme tepkimesi ile hidrojen gazı açığa çıkarır. Klasik olarak , dimetilamin borandan termoliz (Burg ve Randolph 1951; Wiggins 1966), solvoliz (Wang ve Geanangel 1988; Wolf vd 2000; Baumann vd 2005; Onder 2010; Çalışkan vd 2012) ve dehidrojenlenme (Jaska vd 2003) tepkimeleri ile  $\text{H}_2$  salınımı gerçekleştirilebilmektedir.

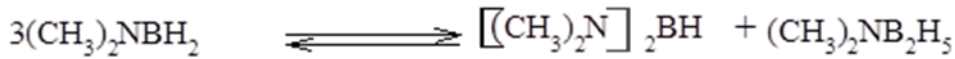
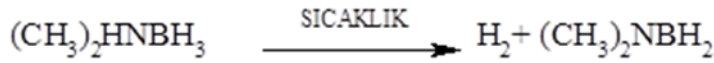


Şekil 1.1. Bazı bileşiklerin hidrojen depolama kapasiteleri (Züttel 2003)

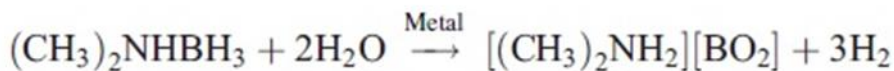
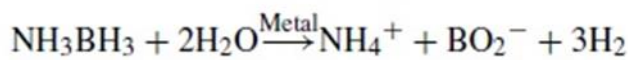
**1.1.1. Termoliz Tepkimesi ile  $\text{H}_2$  eldesi:** Dimetilamin boran ısıtıldığında, dimetilamino borana dönüşür ve hidrojen açığa çıkar. Bu reaksiyonun mekanizması



borazen eldesi veren tüm amin boranların ısıtılmasında olduğu gibi gerçekleşmektedir. Fakat bazen dimetilamin boranın dehidrojenlenme reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin belirlenmesi zordur. Bunun birinci nedeni, hidrojen çıkışının gerçekleşmesi gereken uygun sıcaklıkta dimetilamin boranın dehidrojenleme tepkimesi sonucunda, önemli oranda dimer dimetilamino boranın ya da doğrusal dimetilamino boranın bozunmasıyla farklı yeni ürünlerin oluşmasıdır (Burg ve Randolph 1951). İkinci neden ise, reaksiyon devam ettiği sürece oluşan dimetilamino boran türevlerinin ya da tepkimeye girmemiş dimetilamin boranın reaksiyon ortamından ayrılmasının zor olmasıdır (Wiggins 1966). Dimetilamin boran 100°C'de ısıtıldığında önce hidrojen gazı ve dimetilamino boran elde edilirken reaksiyon devam edildiği sürece dimetilamino boranın bozunarak bisdimetilamino boran ve dimetilamino diborana dönüştüğü görülmüştür (Burg ve Randolph 1951; Wiggins 1966). Termoliz tepkimelerinin genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi ve reaksiyon sonucunda oluşan yan ürünlerin reaksiyon ortamından ayrılmasının güç olması bu tepkime türünün önemli dezavantajlarındandır.

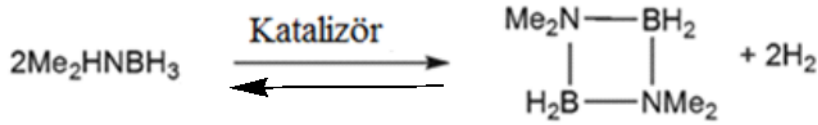


**1.1.2. Solvoliz Tepkimesi ile H<sub>2</sub> eldesi:** Solvoliz (hidroliz, metanoliz vs) tepkimesi ile H<sub>2</sub> gazı eldesi amin boranlardan elde edilebilmektedir. Suda veya herhangi başka çözücüde iyi çözünen geçiş metal kompleksleri bir indirgenme bireyinin varlığında indirgenir. İndirgenen metal nanopartiküller çözelti içerisinde dimetilamin boranın dehidrojenasyonu ile H<sub>2</sub> gazı çıkararak çok aktif bir katalizör oluşturur. Topaklaşmanın gerçekleşmemesi için çözelti içine kararlılaştırıcılar eklenir. Elde edilen ürün borat türevleridir ve bu ürünlerin tersinir tepkime vermemeleri bu tepkime türünün önemli dezavantajlarındandır.



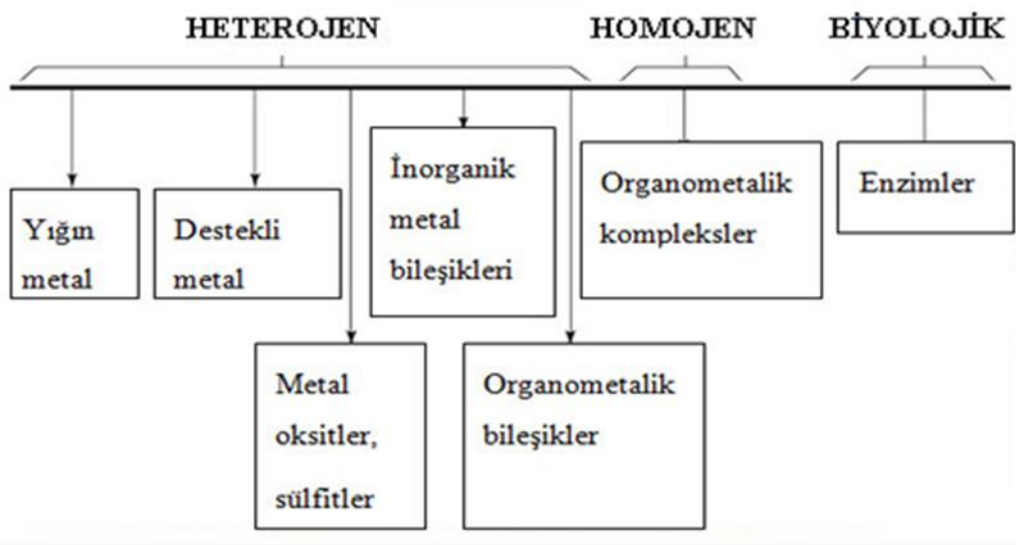
**1.1.3. Dehidrojenlenme Tepkimesi ile H<sub>2</sub> eldesi:** Amin boranlardan H<sub>2</sub> elde etmenin bir diğere yolu da dehidrojenlenme tepkimesidir. Birincil ve ikincil amin boranlar, uygun sıcaklıklarda dehidrojenlenme tepkimesiyle birlikte siklik veya doğrusal amin boran [R<sub>2</sub>B-NR<sub>2</sub>]<sub>x</sub> (x=2 veya 3) ve borazin [RB-NR]<sub>3</sub> türevlerine dönüşmektedir. Bu reaksiyon türlerinin tersinir olması ve reaksiyon sonucunda oluşan yan ürünlerin kolay tanımlanması son dönemlerde dehidrojenlenme reaksiyonlarına olan ilginin artmasına neden olmuştur.

Amin boranlar içinde, dimetilamin boran, 130°C'de eriyik halde termal dehidrojenasyona uğrayarak siklik aminoboran ([Me<sub>2</sub>N-BH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>) oluşturur (Jaska vd 2003). Nitrojen vebordan gelen protik (H<sup>δ+</sup>) ve hidritik (H<sup>δ-</sup>) hidrojen değıştiriciler, dimetilamin boranın, (Me<sub>2</sub>NHBH<sub>3</sub>) dehidrojenlenmesinde hidrojen gazı açığa çıkarılmasını sağlarlar.



## 1.2. Katalizörler

Kimyasal reaksiyonlarda bilerek veya bilmeyerek eklenen bir maddeden etkilendiğinin yapılan çalışmalarda ortaya çıkmasıyla çok uzun süredir bilinmektedir. Katalizör kimyasal reaksiyon devam ettiğı sürece tükenmeyen madde olarak adlandırılır. Bir başka tanımı ise reaksiyon devam ettiğı sürece stokiyometrik olarak etkilenmeden reaksiyonu hızlandıran maddedir. Katalizörün gerçekleştiğı olaya ise kataliz denir. Katalizörler, Şekil 1.2.'de gösterildiğı gibi heterojen, homojen ve biyolojik olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır (Smith 1999).



Şekil 1.2. Katalizörlerin sınıflandırılması

Homojen ve heterojen sınıflandırılması tepkenin katalizör ile aynı fazda olup olmamasına bağlıdır. Homojen katalizörler maddeler ile tek faz olarak görülür. Homojen katalizörlerden bir çoğu bir ligand sayesinde kararlaştırılmış geçiş metal atomlarıdır.

Bu ligandlar genelde metal atomuna saldıran organik moleküllerdir. Homojen katalizörler özellikleri bakımından ligandların cinsine göre değişiklikler göstermektedir.

Heterojen katalizörlerde ise yüzeyleri farklı bir faz içinde hareket ederler. Heterojen kataliz kimya teknolojisi için çok önemli bir etken olarak kullanılmaktadır. Katalitik süreçlerde heterojen katı katalizörlerin önemli bir yeri vardır. Bugün endüstriyel süreçlerin çoğunda heterojen kataliz kullanılmaktadır (Gates 1992). Heterojen katalizörlerin yeniden kullanılabilirlik, kararlılık, düşük maliyet ve düşük zehirlilik gibi birçok avantajları mevcuttur (Thomas 1997). Bununla beraber heterojen katalizörler, yüksek sıcaklık ve basınç ihtiyacı duyan homojen katalizörlere oranla daha düşük bir seçicilikleri vardır. Üçüncü grup katalizörleri ise biyokatalizörlerdir. Biyokatalizörlere enzimler denir. Bu üç grup katalizörler arasında en karmaşık yapıya enzimler sahiptirler. Enzimler, yaşam için gerekli olan ve tüm biyolojik süreçleri katalizleyen doğal katalizörlerdir (Anthonsen 1999).

### 1.3. Geçiş Metal Nanopartiküllerinin Hazırlanması

Geçiş metal nanopartiküllerinin hazırlanmasında iki yöntem vardır: Bunlar fiziksel ve kimyasal yöntemlerdir. Fiziksel yöntemde geniş parçacık boyutlu (>10 nm), zayıf dağılımlı nanopartiküllerden oluşmaktadır ve bu nanopartiküller meydana getirilemediğinden tekrarlanabilir katalitik aktivite vermezler (Willner ve Mandler 1989).

Bu sebeple parçacıkların boyutuna bakmak için kimyasal yöntemler daha uygundur. Kimyasal yöntemlerle nanopartiküller 5 farklı yolla elde edilebilmektedir:

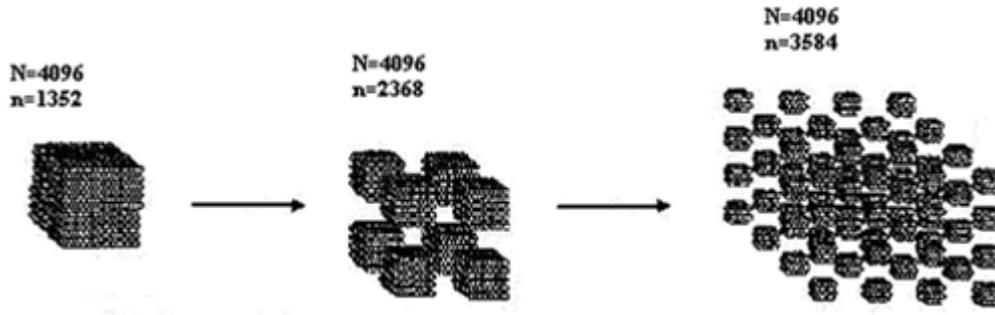
- 1) Geçiş metali komplekslerinin kimyasal indirgemesi (Bönneman ve Richards 2001; Crooks vd 2001; Fu vd 2002; Narayanan ve El-Sayed 2004),
- 2) Termal, fotokimyasal veya sonokimyasal ayrışma (Esumi vd 1989; Tano vd 1989; Esumi vd 1990; Suslick vd 1991; Esumi vd 1992; Dhas ve Suslick 2005),
- 3) Organometalik ayrışma (Duteil vd 1993),
- 4) Metal buhar sentezi (Klabunde vd 1989; Habdas vd 1989; Cardenas-Trivino vd 1989),
- 5) Elektrokimyasal indirgeme (Reetz vd 1996; Helbig vd 1996; Quaiser vd 1996)

### 1.4. Kolloidal Geçiş Metal Nanopartikülleri

İzole edilebilen geçiş metal nanopartiküllerinin 1-10 nm arasında olması, geleneksel kolloidal metallere ayıran en önemli faktördür (Aiken vd 1996). Bu benzersiz özelliklerinden dolayı son yıllarda geçiş metallerine karşı olan ilgi gittikçe artmıştır ve bu parçacıkların topaklaşma ile tekil parçacıklar arasında bir kümeleşme gösterdiği görülmüştür (Pool 1990). Topaklaşma ile tekil parçacıklar arasında kümeleşme gösteren bu parçacıkların nanopartikül sayılabilmesi için bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu özellikler:

- 1) parçacık büyüklüğü 10 nm den daha küçük boyutlarda ( $\sigma \leq 15\%$ ) olmalı,
- 2) sentezi tekrarlanabilir olmalı,
- 3) iyi tanımlanabilmeli,
- 4) izole edilebilir
- 5) çözülebilir olmalıdır (Feldheim ve Foss, 2002).

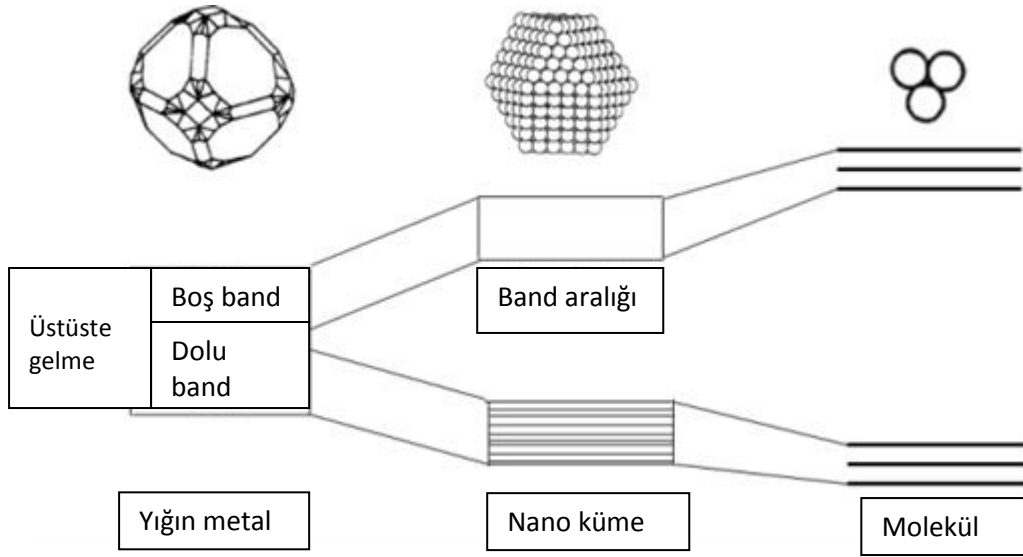
Metal nanopartiküllerini sentezlemenin temel sebebi, tüm küçük metallere göre kendilerine ait çok ilginç yapılarının ve özelliklerinin bulunmasıdır (Schmid 1994). Bu durumda “parçacık boyutu azaldıkça yüzey atomlarının sayısı artar.” Sözüünün doğruluğu da de Şekil 1.5’de gösterilmiştir. Ayrıca kuantum boyut etkisi sebebiyle, nanopartiküllerdeki elektronlar, bir, iki ya da üç boyutlu küçük boşluklara kapatılarak, birkaç atomun sığabileceği boşluklara yerleştirilir (Schmid 1992; Schmid 1999). Bu bakımdan metal nanopartikülleri, kuantum noktaları (Simon 1990), kuantum bilgisayarları (Glanz 1995), kuantum cihazları (Antonietti ve Göltner 1997), kimyasal sensörler (Elghanian vd 1997), ışık yayan diyotlar (Colvin vd 1994), biyolojik uygulamalar için akışkan manyetik sıvılar (Sonti ve Bose 1995), optik (Vossmeier vd 1997) ve yeni tip katalizörler (Lewis ve Lewis 1986; Lin ve Finke 1994; Wilcoxon vd 1994; Schmid vd 1996; Bönneman ve Braun 1996; Hostetler vd 1998; Pelzer vd 2003; Pelzer vd 2003; Na vd 2004) gibi pek çok alanda kullanılabilir.



Şekil 1.3. Toplam atom sayısının yüzey atomlarına oranının parçacık boyutu üzerine etkisi (N: toplam atom sayısı; n: yüzey atomlarının sayısı)

Topaklaşma özelliği olan bir metal parçası, nanometre seviyesine indirildiği zaman bir takım özelliklerinde önemli oranda değişiklikler meydana gelir. Bu değişiklikleri açıklamak gerekirse bunlar;

- 1) Değerlik ve iletkenlik bandındaki yoğunluk durumunun azalması,
- 2) Enerji düzeyinde yarılmaya meydana gelmesidir.

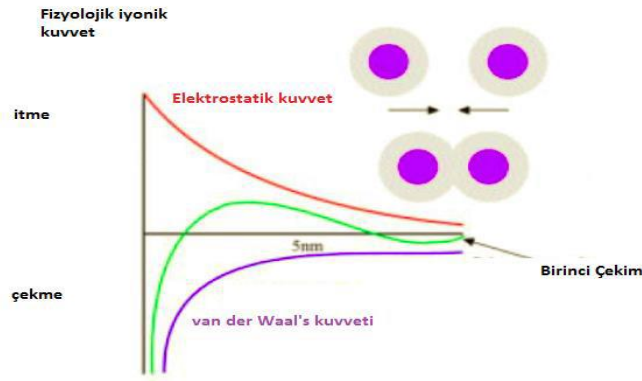


Şekil 1.4. Topaklaşmış metalin molekül yapısına geçişindeki ayrılmış elektronik enerji seviyelerinin oluşumu (Corain vd 2008)

### 1.5. Geçiş Metal Nanoparçıklarının Kararlılaştırılması

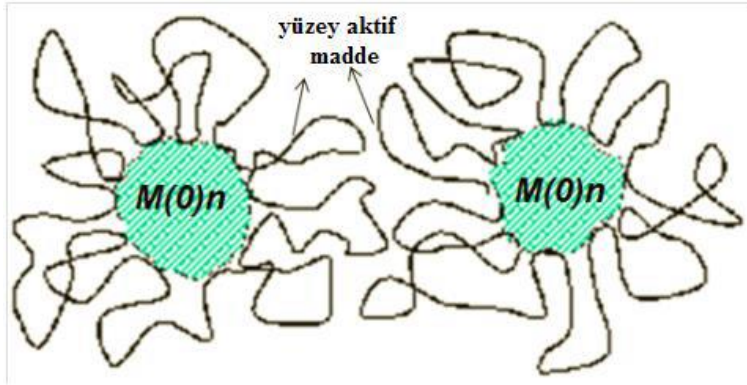
Kolloidal kararlılık literatürde (Hirtzel ve Rajagopalan 1985; Hunter 1987) ve Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) teorisinde (Verwey ve Overbeek 1999) kolloidal dengeleme, elektrostatik ve sterik kararlılığın birlikte bulundurulmasının açıklamasını yapmıştır.

- 1) Elektrostatik kararlılık: Parçacıklar arasında kolombik itmede negatif veya pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonu, doymamış nanoparçacıkların yüzeyine göre şekillenmektedir. Kolombik itme vander Waals çekimine karşı durur ve net olarak şekil 1.5'de görüldüğü gibigösterilmektedir. Parçacıklar arasında gerçekleşen kolombik itme, parçacık uzaklığıyla orantılı ve katlanarak bozunur. Potansiyel enerji için en az değer sabit haldeyken tanımlanmaktadır. Bu nedenle, eğer çift katların neden olduğu elektrik potansiyeli yeterince yüksekse elektrostatik itme toplanmayı engeller (Klabunde 2001).



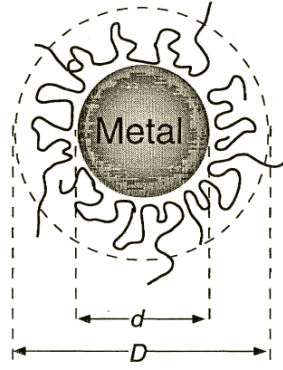
Şekil 1.5. Geçiş metal nanopartiküllerin elektrostatik kararlılığının sistematik gösterimi

- 2) Sterik kararlılık: Polimerler, yüzey aktif maddeler veya nanopartiküllerin yüzeylerindeki uzun zincirli ligandlar gibi molekül emilimi yardımıyla elde edilmekte ve böylece koruyucu bir tabaka sağlanmaktadır (Ott 2006). Bu büyük adsorbantların metal nanopartikülleri birbirleriyle bağlantısının sonlanmasını engelleyen sterik bir engel sağladığı Şekil 1.6'da gösterilmektedir.



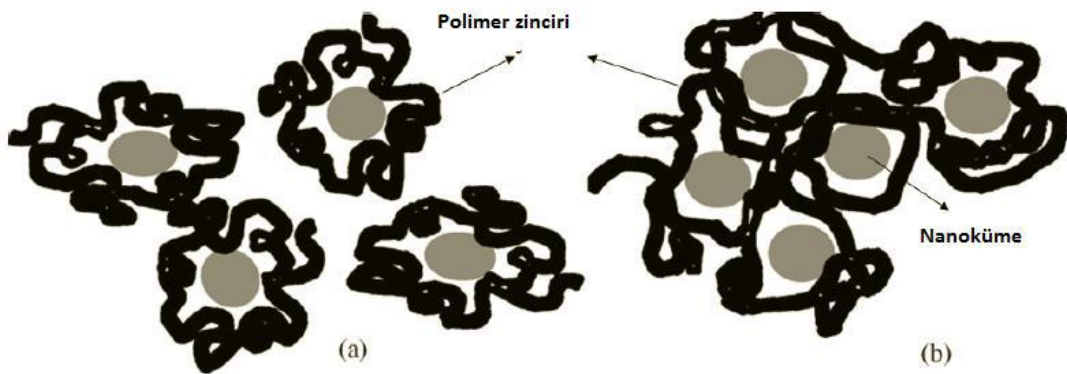
Şekil 1.6. Geçiş metal nanopartiküllerin sterik kararlılığının sistematik gösterimi

Polimerler sterik kararlılığından dolayı yaygın kullanılır ve işlevleri sebebiyle de koruyucu maddeler olmaları nettir. Metal nanopartüllerin içinde kararlaştırılan polimer yapısı ve metal nanopartiküllerin yüzeyine fiziksel olarak adsorblandığı düşünülen polimerlerin yerleri Şekil 1.7'de örnek olarak verilmiştir (Hirai 1986).



Şekil 1.7. Polimer kararlı metal nanopartiküllerin yapı modeli

Şekil 1.8'de görüldüğü gibi bir polimer yardımıyla metal nanopartiküllerin kararlaştırılması için iki alternatif sunulmuştur: a) Bir polimer zinciri ile birliktetek nanopartikülün kararlaştırılması (en çok kullanılan) ve b) bir polimer zinciri ile birlikte birden fazla nanopartikülün kararlaştırılması. Her iki yöntemde heterojen katalitik uygulamasında en kritik nokta katalitik olarak aktif büyük açık yüzeyinin bulunduğu görülmektedir. Dengeleyici şekilde polimer seçiminin olması, kolloidal durumda indirgenen metal parçacıklarının dengelenmesi için polimerin kapasitesine, kullanılan seçiciye ve metal kolloidal maddenin çözünürlüğüne bağlıdır (Schmid 1994). Bu sebeple, metal nanopartiküllerin kararlaştırılmasının gerçekleşmesi için polimerlerin çok çeşitliliğinin incelenmesi gereklidir (Hirai 2004).

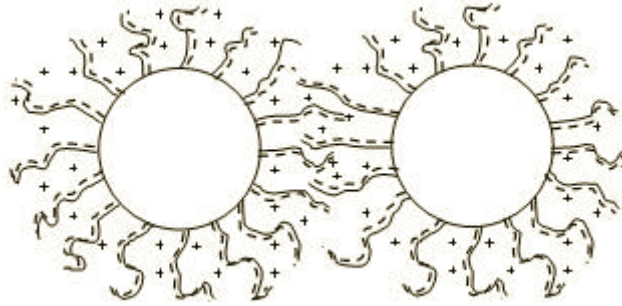


Şekil 1.8. Bir polimer tarafından metal nanopartiküllerin kararlaştırılması için iki model öne sürülmüştür. a) bir polimer zinciri tarafından bir nanopartikülün kararlaştırılması b) bir polimer zinciri tarafından çok sayıda nanopartikülün kararlaştırılması



Polimerler sayesinde sterik kararlaştırma elektrostatik kararlaştırmadan daha çok üstünlüğe sahiptir(Sato ve Ruch 1980; Napper 1983).

Genelde iyonik yüzey aktif maddelerin anlatılmasının sağlanmasıyla kararlılığın türü belirlenir. Polar bir baş grup taşıyan bu bileşikler sayesinde bir çift tabaka oluşabilir ve bir lipofilik yan zincir sterik item yapabilir (Şekil 1.9). Elektrostatik kararlılığı amonyum çifti ( $\text{Bu}_4\text{N}^+$ )/poliokzoanyum ( $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}^{-2}$ )’dan oluşturulabilir.



Şekil 1.9. Geçiş metal nanopartiküllerinin elektrostatik dengelenmesinin sistematik gösterimi

## 1.6. Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

Metalik nanopartikül karakterizasyonu çok karmaşıktır. Birden fazla görüşle birlikte, metal nanopartiküllerinin yapısının, birleşim, hazırlama yöntemi, ısıl işlem, çevresel değişkenler gibi birçok özelliğe bağlı olduğu kabul edilir. Metal nanopartiküllerin fizikokimyasal hareketlerini ve yapısını anlamak için birçok yöntemin değişkenlerinin hesaplanması gerekir (Cheysaac ve ark. 1995).

Nanopartiküllerin karakterizyon analizi için kullanılan teknikler, elektron mikroskobu (TEM) ve nanopartiküllerin yapısının , dağılımının ve boyutunun görünmesini sağlayan yüksek çözünürlüğe sahip elektron mikroskobu (HR-TEM)’dir.Bu teknikte yüksek voltajlı elektron ışını çok ince bir numune içerisinden geçirilir ve numune bölgeleri bir görüntü oluşturması için elektron geçişine geçit vermez. Bilgisayar, kameralar ve elektroniklerdeki gelişmeler yardımıyla, nanopartikül boyutunda ağır atomların görüntülerinin 0,08-0,05 nm’ye kadar çözünürlüğüne sahip yüksek voltajlı cihazlarda kolaylıkla görüntülenebilmektedir.

Metal nanopartiküllerin karakterizasyon analizinde daha az kullanılan teknikler ise; tarayıcı elektron mikroskop (SEM), kızılötesi spektroskopisi (IR), elementel analiz (ICP-OES), enerji dağılım spektroskopisi (EDS), nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR), ince yapı X-ışını soğurma (EXAFS), taramalı tünelleme mikroskopu (STM), atomik kuvvet mikroskopu (AFM)'dir.

### 1.7. Neden Yeşil Dehidrojenlendirme?

Dünya, Gayri Safi Milli Hasılanın %20'si ile 20.yy'da kimyasal endüstrinin ekonomik gelişiminde önemli bir rol oynamıştır. Bu gelişimin 21. yy'da da, kataliz ve katalitik prosesler için yeni ve heyecan verici fırsatlar sağlamak yoluyla vuku bulan daha temiz teknolojiler yönünde süreceği umulmaktadır. Klasik olarak, koloidal soy metal nanopartikülleri metal tuzlarının yüksek sıcaklıkta ve enerji tüketerek indirgenmesiyle yeşil olmayan bir şekilde sentezlenmektedir. Klasik sentez yöntemlerinin çoğu, 100 yıllar öncesinde geliştirilmiştir ve reaksiyon boyunca oluşan toksik yan ürünlerin ve inorganik atıkların çevresel etkilerini hiçe sayarak öncelikli olarak maksimum ürün verimini dikkate almıştır. Geniş hacimli tehlikeli atıkların çoğu proseslerin ayırma basamağı boyunca üretilmektedir. Atıkları ortadan kaldırma maliyetlerinin artması, çevresel maliyetlere ve kimyasal atık maliyetlerine ilave olarak karşımıza çıkmaktadır. Klasik sentez yöntemlerinin bütün negatif yönlerine alternatif olarak geliştirilen yeşil sentez metotlarına olan ilgi giderek artmaktadır (Paluri et al. 2015). “En iyi çözücü olmayan çözücüdür.” tanımından hareketle, dimetilamin boranın yeşil (çözücüsüz) dehidrojenlenmesinde katı katalizörler ve reaktiflerin etkili bir şekilde kullanımına ek olarak bu uygulamanın klasik yöntemlere kıyasla avantaj ve dezavantajlarının maliyet, tepkime sıcaklığı, tepkime süresi, TOF, aktivasyon enerjisi, parçacık boyutu vb. deneysel parametrelerle belirlenmesi bu tez çalışmasının kapsamı içine alınmıştır (Kalindi et al. 2010).

Katı hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılan dimetilamin borandan hidrojen eldesine yönelik pek çok yöntem mevcuttur (Turner et al. 2007; Umegaki et al. 2009). Klasik olarak hidrojen, çözücülü ortamda veya yüksek sıcaklıklarda termal olarak uygun katalizörlerle aktive edilmiş dimetilamin borandan elde edilmektedir (Chen et al. 2005; Jiang et al. 2007; Luo and Ohno 2007; Zahmakiran et al. Ozkar

2009, 2010; Beweries et al. 2011, 2011). Her iki yaklaşımla da iyi sonuçlar elde edilmekle beraber bu yöntemlerde pahalı ve çevre kirliliği yaratan çözücüler kullanıldığından veya pratik uygulamalar için uygun olmayan reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirildiğinden bu yöntemler toksiktir, zaman alıcıdır, maliyetlidir ve atom ekonomik değildir. Oysa çözücüsüz reaksiyon uygulamaları sayesinde pahalı ve çevre kirliliği yaratan çözücülere ve bu çözücülerin uzaklaştırılması için ilave enerji ve maliyete gerek kalmayacağından çözücüsüz ortamda (katı hal) uygun katalizörlerle aktive edilmiş dimetilamin boranın dehidrojenlenme tepkimeleri ile hem enerji hem de çözücü tasarrufu sağlanırken bir yandan da çevre kirliliği önlenmiş olacaktır.

## 2. LİTERATÜR TARAMASI

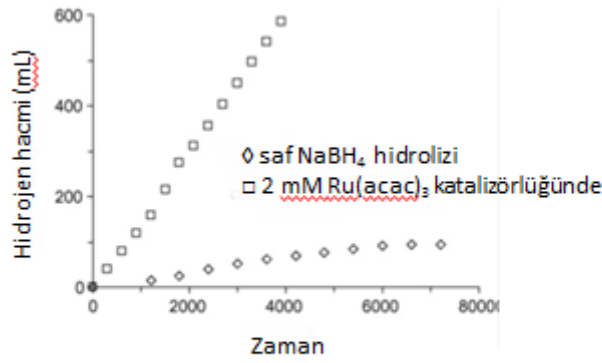
Bu çalışma ile dimetilamin boranın düşük erime noktasından ( $\sim 35^{\circ}\text{C}$ ) yararlanılarak çözücüsüz ortamda oda sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta hidrojen elde edilmesi ve katalizör sentezlenmesi amaçlanmıştır. İlk olarak, DMAB (Dimetilamin boran) yeşil (çözücüsüz) dehidrojenlenmesi öncül  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  tuzu eşliğinde  $35^{\circ}\text{C}$ 'de çalışılmış ve bu sıcaklıkta  $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 'ün aktif katalizöre dönüşmediği gözlemlenmiştir. Bunun sonucunda kararlılaştırıcı olarak PVP (polivinilpropil) , PS-ko-MA (poli(stiren-ko-maleik anhidrit) , ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Alümina) kullanılmış ve bu kararlılaştırıcılar varlığındaki öncül  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  tuzu DMAB'ın katalitik aktivitesinde test edilmiştir. Kararlılaştırıcı olarak kullanılan her bir polimer bileşiği varlığında Ru nanokümelere tarafından katalizlenen DMAB'ın dehidrojenlenmesinin ayrı ayrı aktivasyon parametreleri ( $E_a$ ,  $\Delta H^{\ddagger}$  ve  $\Delta S^{\ddagger}$ ) sıcaklığa bağlı olarak yapılan kinetik çalışmalardan hesaplanmıştır. Ayrıca, oluşan yeni katalizörler ve dehidrojenlenme ürünü izole edilerek TEM, SEM, P-XRD, ATR-FTIR,  $^{11}\text{B}$  NMR ve UV-Vis spektroskopisi ile tanımlanmıştır. Ru nanokümelere homojen ya da heterojen katalizör olduğunu belirlemek amacıyla, 1,10-fenantrolin ile zehirlenme deneyleri yapılmıştır. Her aktif çeşitli polimer bileşikleriyle kararlaştırılmış Ru nanokümelere ayrı ayrı toplam çevrim sayısı (TON) ve frekansı (TOF) ölçülerek belirlenmiş, sentezlenen katalizörün izole edilebilirliği ve yeniden kullanılabilirliği test edilmiştir. Bulunan bu veriler klasik yöntemlerle sentezlenmiş literatürdeki katalizörlerle karşılaştırılmıştır. Böylece, DMAB bileşiğinin çözücüsüz ortamdaki dehidrojenlenme tepkimesi için oda sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta katalitik etkinlik gösteren ve 2 mol DMAB'dan 2 mol hidrojen gazı elde edilmesini sağlayan Ru katalizörlerinin sentezinin bu yönüyle literatüre önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Bu bölümde literatür çalışmaları  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  tuzunun öncül katalizör olarak kullanıldığı farklı bor bileşiklerinden (amin boranlar ve bor hidrürler) hidrojen

eldesini içeren çalışmalar ve farklı katalizörlerin kullanıldığı DMAB'dan hidrojen eldesini içeren çalışmalar olmak üzere iki ayrı bölüm şeklinde incelenecektir:

1-Yapılan literatür çalışmaları son zamanlarda öncül  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  tuzunun bor bileşiklerinin (amin boranlar ve bor hidrürler) katalitik dehidrojenasyonda aktif katalizör elde etmek amacıyla kullanıldığını göstermektedir.  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  bileşiğinin hidrojen gazı elde etmek için kullanıldığı farklı tepkimeler aşağıda özetlenmiştir:

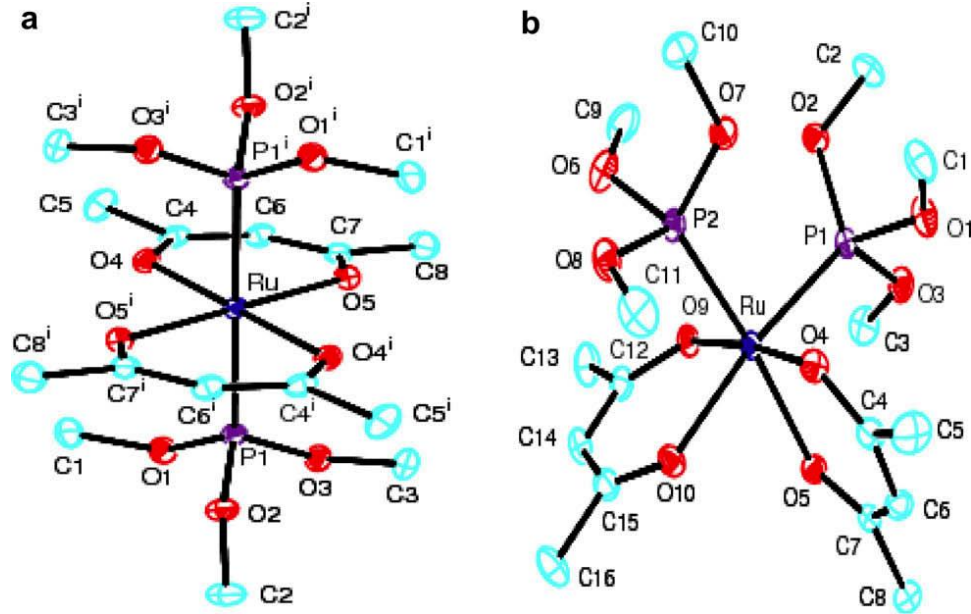
Keçeli ve arkadaşları, 2008 yılında Journal of Molecular Catalysis A: Chemical dergisinde yayınladıkları çalışmalarında  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 'de katalizör olarak kullandıkları  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  tuzunun sodyum borhidrürün katalitik hidrolizinde aktif ve 180 dakika içinde 1200 çevrim sayısına sahip olduğunu bulmuşlardır.



Şekil 2.1. Sodyum borhidrürün (◇) kendi (□)  $2 \text{ mM Ru}(\text{acac})_3$  tarafından katalizlenen hidrolizi için hidrojen hacmine karşı zaman grafiği ( $[\text{NaBH}_4] = 150 \text{ mM}$ ),  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ )

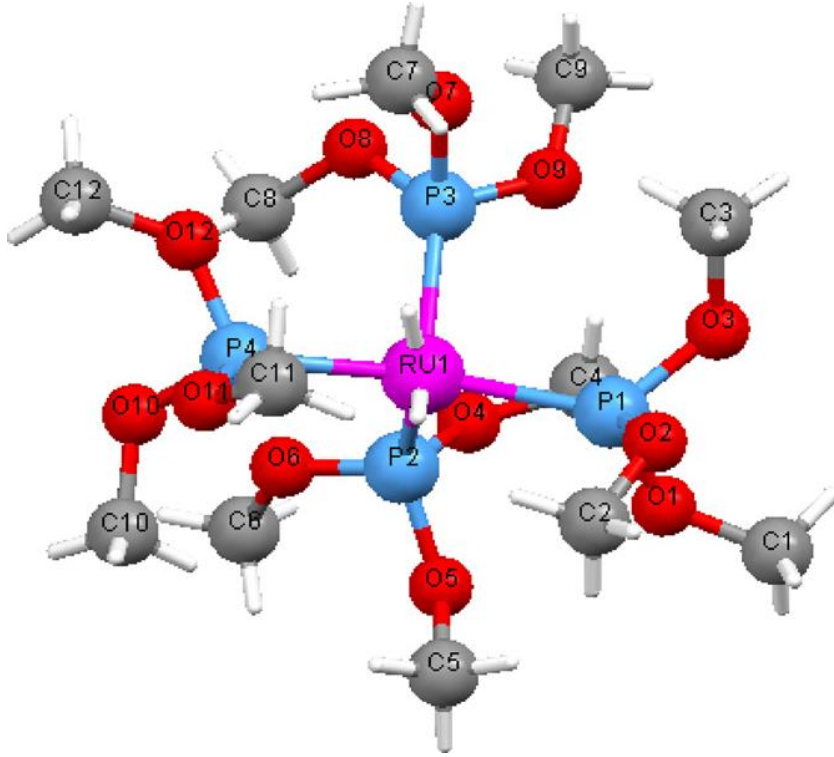
Masjedi ve arkadaşları, 2010 yılında Inorganic Chimica Acta dergisinde yayınladıkları çalışmalarında sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen eldesi için trimetilfosfin varlığında öncül  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  tuzunu kullanarak reaksiyon esnasında öncül tuzun aktif homojen cis- ve trans- $[\text{Ru}(\text{acac})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]$  katalizörünü  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 'de sentezlemişler ve bu kompleksleri Tek kristal X-ışınları difraksiyonu, UV-Vis, MS,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spektroskopileri ile karakterize etmişlerdir. Ayrıca, bu komplekslerin sodyum borhidrürün katalitik aktivitesini test etmişler, her iki kompleksin de önemli bir aktivitesi olmadığını bulmuş ancak rutenyum

konsantrasyonunun 2 katı oranında trimetilfosfin eklenmesi halinde cis-[Ru(acac)<sub>2</sub>{P(OMe)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] kompleksinin aktivite gösterdiğini tesbit etmişlerdir.



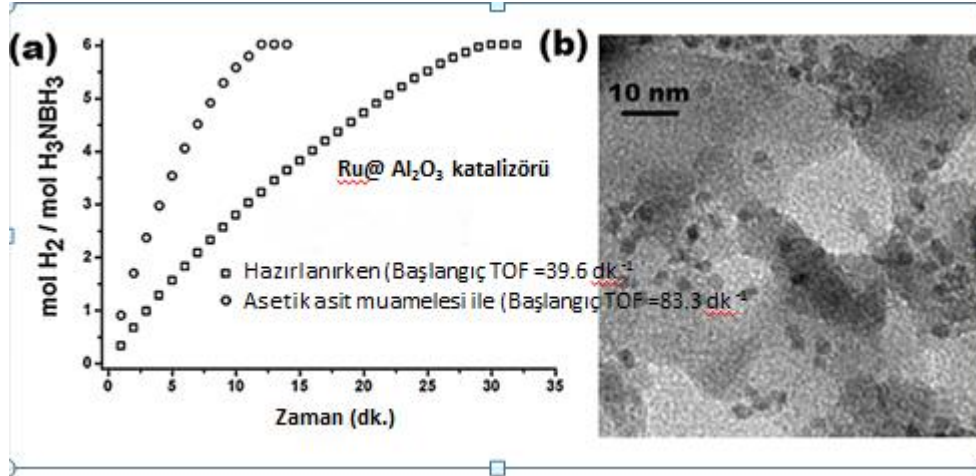
Şekil 2.2. (a) Trans- ve (b) cis-[Ru(acac)<sub>2</sub>{P(OMe)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] bileşiğinin atomik numaralandırmalı ORTEP çizimi (Yerdeğiştiren elipsoidler %30 olasılıktır)

Masjedi ve arkadaşları, 2012 yılında Journal of Molecular Catalysis A: Chemical dergisinde yayınladıkları çalışmalarında, Ru(acac)<sub>3</sub> ve P(OMe)<sub>3</sub> ile başlayan sodyum borhidrürün homojen katalitik hidrolizini hidrojen çıkışını gözleyerek ve aktif katalizörün oluştuğunun bir ispatı olan ve rutenyum(III)'ün rutenyum(II)'ye dönüştüğünü gösteren UV-vis spektrumlarından takip etmişlerdir. Sodyum bor hidrürün katalitik hidrolizi tamamlandıktan sonra [Ru{P(OMe)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>H<sub>2</sub>] kompleksini izole etmişler ve tek kristal X-ışınları difraksiyonu, MS, UV-vis, FT-IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P NMR spektroskopileri ile tanımlamışlardır. Bu kompleksi sodyum borhidrürün katalitik aktivitesinde test etmişler ancak katalitik aktivite gözlemediklerini belirtmişlerdir.



Şekil 2.3.  $[Ru\{P(OMe)_3\}_4H_2]$  kompleksinin X-ışını kristal yapısı

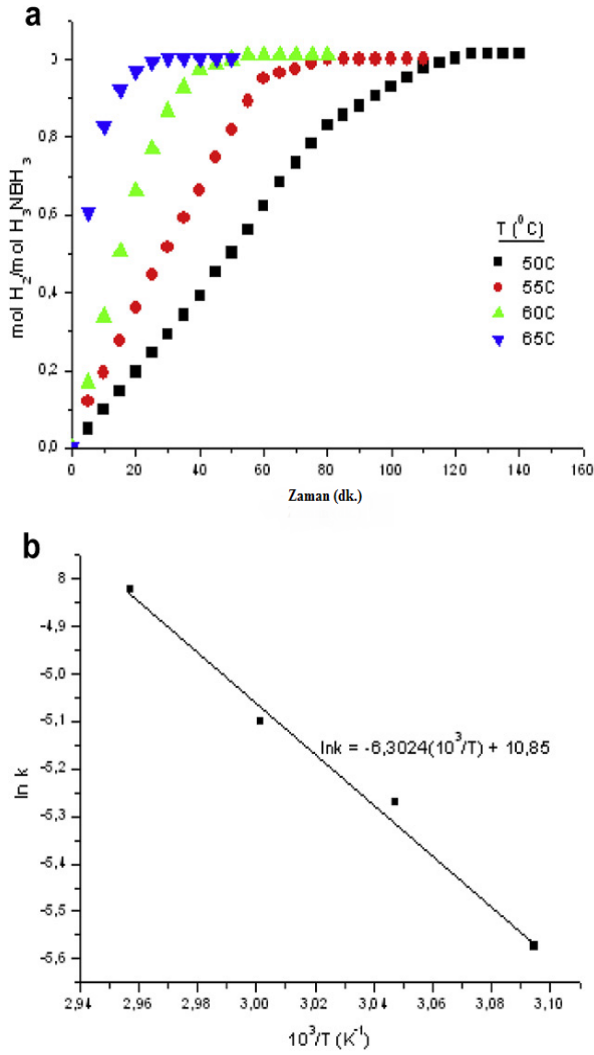
Can ve arkadaşları, 2012 yılında Applied Catalysis B: Environmental dergisinde yayınladıkları çalışmalarında, hidrojen depolanması için amonyak boranın (AB) hidrolizinde yaklaşık tek boyutlu Ru nanopartiküllerini sentezlemişler ve katalitik aktivitesini test etmişlerdir. Ru nanopartiküllerini oleilamin(OAm) and benzyleter (BE) varlığında rutenyum(III) asetilasetonatın ( $Ru(acac)_3$ ) indirgenmesi ve termal bozunması sonucu elde etmişlerdir. Burada OAm hem kararlılaştırıcı hem de indirgeyici, BE de çözücü olarak kullanılmıştır. Daha sonra AB'nin içinde hidrolizinde katalizör olarak kullanmadan önce Ru nanopartiküllerini alüminyum oksit üzerine desteklemişlerdir ( $Ru@Al_2O_3$ ).  $39,6 \text{ mol } H_2 \text{ (mol Ru dk)}^{-1}$  başlangıç TOF değerine sahip  $Ru@Al_2O_3$ 'in AB'nin hidrolizinde yüksek katalitik aktivite gösterdiğini bulmuşlardır. Üstelik  $Ru@Al_2O_3$ 'in katalitik aktivitesini asetik asit eklemesiyle geliştirildiğini ve başlangıç TOF değerini  $83,3 \text{ mol } H_2 \text{ (mol Ru dk)}^{-1}$  olarak bulmuşlardır. Bu sonuçlar yeniden kullanılabilen Ru katalizörlerinin AB'nin hidrolizinde test edilen Pt-bazlı katalizörlerden daha aktif olduğunu vurgulamışlardır.



Şekil 2.4. (a) Asetik asit ile geliştirilmiş Ru@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tarafından katalizlenen amonyak boranın hidrolizi için mol H<sub>2</sub>/mol AB karşı zaman grafiği (1 mM Ru). (b) Asetik asit geliştirilmesi sonrası Ru@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ın TEM görüntüsü

Duman ve arkadaşları, 2013 yılında International Journal of Hydrogen Energy'de yayınladıkları çalışmalarında rutenyum(III) asetilasetonat ile başlayarak toluen içinde amonyak boranın dehidrojenlenmesinden 1 mol hidrojen elde etmesini sağlayan bir homojen katalizör oluşturmuşlardır. Civa ile yapılan zehirlenme deneyleri rutenyum(III) asetilasetonat ile başlayan amonyak boranın katalitik dehidrojenlenmesinin homojen kataliz olduğunu göstermiştir. Rutenyum(III) asetilasetonatın indirgenmesinden elde edilen homojen katalizörün deaktivasyon öncesi 60°C'de amonyak boranın dehidrojenlenmesinden 58 saatten fazla süre içerisinde 950 çevrim sayısına ve 27 (mol H<sub>2</sub>)(mol Ru)<sup>-1</sup>(h)<sup>-1</sup> başlangıç çevrim frekansına sahip olduğunu vurgulamışlardır. Amonyak boranın bu homojen katalitik dehidrojenlenmesinin kinetiğini katalizör ve tepken derişimine ve sıcaklığa bağlı olarak çalışmışlardır. Hidrojen üretimini hem katalizör hem de tepken konsantrasyonuna göre 1. dereceden olduğunu bulmuşlardır. Kinetik verilerin değerlendirilmesinden bu reaksiyonun aktivasyon parametrelerini; aktivasyon enerjisi,  $E_a = 48 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , aktivasyon entalpisi,  $\Delta H^\# = 45 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , aktivasyon entropisi,  $\Delta S^\# = 152 \pm 5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  olarak hesaplamışlardır.

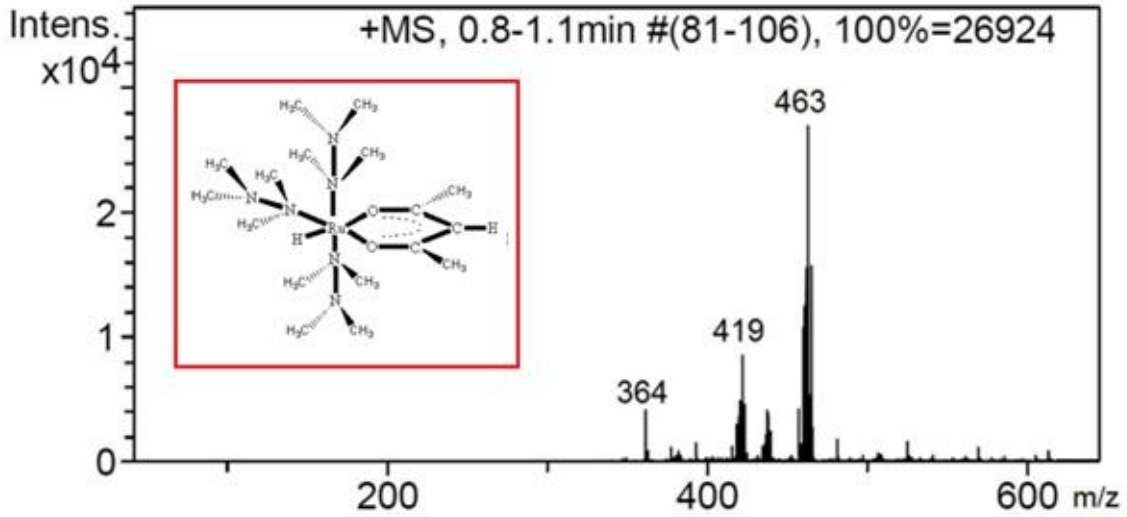




Şekil 2.5. (a) Amonyak boranın dehidrojenlenmesi için 50-65°C aralığında alınan dört farklı sıcaklıkta mol H<sub>2</sub>/mol AB grafikleri (b) Arrhenius grafiği: ln k'ya karşı 10<sup>3</sup>/T (K)

Barın ve arkadaşları, 2015 yılında Materials dergisinde yayınladıkları çalışmalarında ilk kez dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde rutenyum(III) asetilasetonatin katalitik aktivitesini incelemişlerdir. Katalitik reaksiyon boyunca, rutenyum(III)'ün indirgenmesinden yeni bir rutenyum(II) türünde yeni bir kompleks oluştuğunu söylemişler ve bu kompleksi UV-Vis, FTIR, <sup>1</sup>H NMR ve kütle spektroskopisini kullanarak tanımlamışlardır. Bu kompleksin yüksek olasılıklı yapısını *mer*-[Ru(N<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(acac)H] olarak önermişleridir. Civa ile yapılan zehirlenme deneyleri dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenmesinin homojen kataliz olduğunu göstermiştir. Ru(acac)<sub>3</sub> ile başlayan dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenmesinin kinetiğini katalizör konsantrasyonuna, tepken

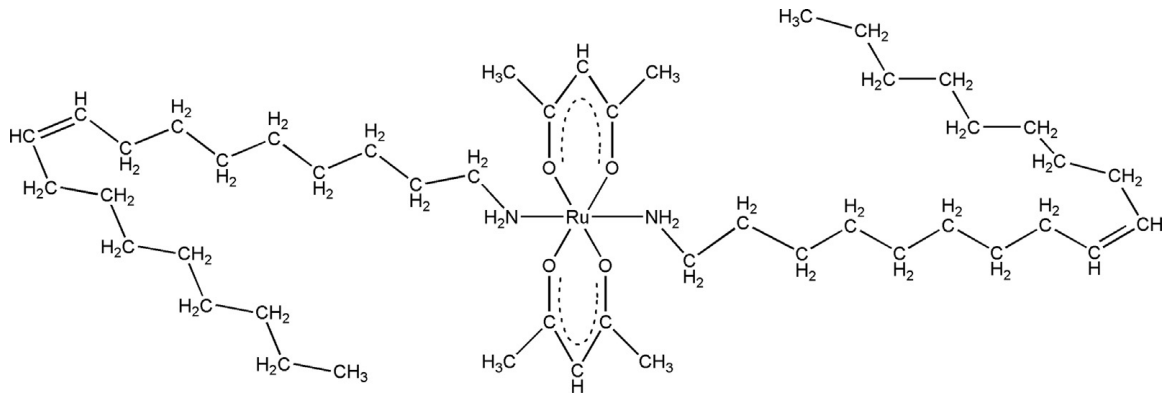
konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak çalışmışlar ve hidrojen eldesinin katalizör konsantrasyonuna göre 1. dereceden, tepken konsantrasyonuna göre ise 0. dereceden olduğunu bulmuşlardır. Kinetik verilerin değerlendirilmesi sonucunda aktivasyon enerjisi,  $E_a = 85 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , aktivasyon entalpisi,  $\Delta H^\ddagger = 82 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , aktivasyon entropisi,  $\Delta S^\ddagger = -85 \pm 5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Rutenyum(III) asetilasetonatın indirgenmesinden elde edilen rutenyum(II) katalizörünün deaktivasyon öncesi  $60^\circ\text{C}$ 'de dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinden 100 saatten fazla süre içerisinde 1700 çevrim sayısına sahip olduğunu vurgulamışlardır.



Şekil 2.6.  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  ile başlayan dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenmesi sonrası izole edilen rutenyum(II) kompleksinin,  $[\text{Ru}(\text{N}_2\text{Me}_4)_3(\text{acac})\text{H}]$ , kütle spektroskopisi

Duman ve arkadaşları, 2016 yılında Journal of Molecular Catalysis A: Chemical dergisinde yayınladıkları çalışmalarında, toluen içerisinde  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  ve oleilamin (OAm) varlığında dimetilamin boranın homojen katalitik dehidrojenlenmesi üzerine çalışmışlar ve öncül katalizör olarak kullanılan  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  ve OAm ikilisinin bu dehidrojenlenme reaksiyonunda yüksek aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir. Hidrojen çıkışını izleyerek kısa bir bekleme süresinden sonra hidrojen çıkışının hızlı bir şekilde tamamlandığını ve bu bekleme süresinde yeni bir homojen katalizörün oluştuğunu gözlemlemişlerdir. UV-vis spektroskopisi gözlemi ile yeni rutenyum(II) kompleksinin oluştuğunu açıklamışlardır. Katalitik reaksiyon sonrası elde edilen katı maddenin oluşan yeni kompleks,  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{OAm})_2]$ , olduğunu UV-vis, FTIR,

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR ve kütle spektroskopisi ile belirtmişlerdir.  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  ve OAm ikilisinin toluen içinde  $60,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 'de dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinden hidrojen eldesinde 8 günden fazla süre içinde 15000 çevrim sayısına ve  $77,8 (\text{mol H}_2)/(\text{mol Ru})^{-1}(\text{h})^{-1}$  çevrim frekansına sahip olduğunu bulmuşlardır. Bu çalışmayı Barın ve ark. çalışmaları (2015) ile karşılaştırmışlar ve bu çalışmada her Ru başına 3 kat OAm eklenmesiyle elde edilen katalitik aktivitenin sadece  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  kullanılarak yapılan dimetilamin boranın dehidrojenlenmesindeki katalitik aktivitenin  $\sim 5$  katı ve yaşam ömrünün ise  $>9$  katı olduğunu göstermişlerdir.  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  ve OAm ile toluen içerisinde başlayan dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenmesinin kinetiğini katalizör ve tepken derişimine ve sıcaklığa bağlı olarak çalışmışlar ve katalitik reaksiyonun hem  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  hem de dimetilamin borana göre 1. dereceden olduğunu göstermişlerdir. Katalitik reaksiyon için aktivasyon enerjisini,  $E_a = 58 \pm 2 \text{ kJ/mol}$  olarak bulmuşlardır.

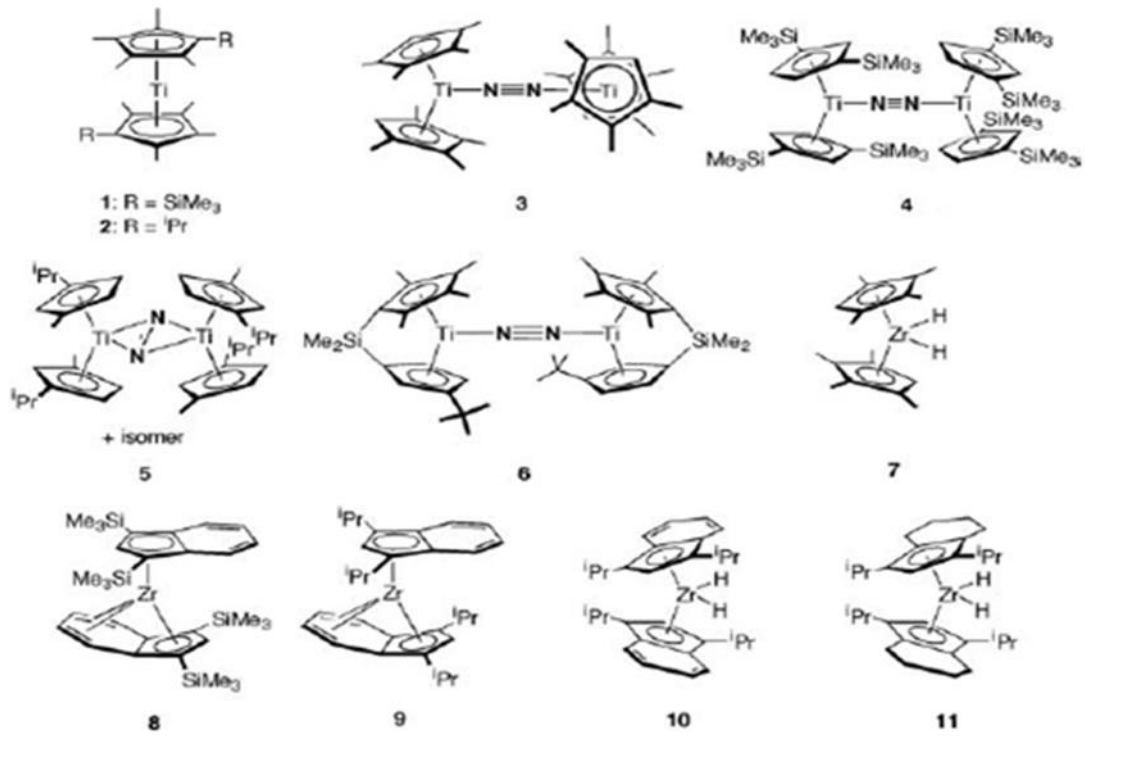


Şekil 2.7.  $\text{Trans-}[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{OAm})_2]$  kompleksinin önerilen yapısı

2- Dimetilamin boranın kullanıldığı farklı katalizörler kullanılarak yapılan dehidrojenlenme tepkimeleri ve tepkime sonrası ürünler üzerine literatür özetleri aşağıda sunulmuştur:

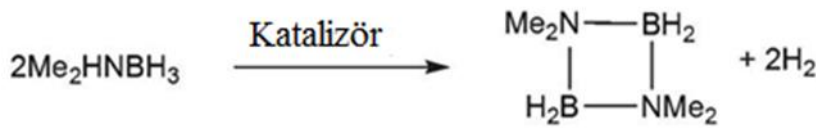
Pun ve arkadaşları, 2007 yılında Chemical Communications dergisinde yayınladıkları çalışmalarında, bir seri bis(siklopentadienil)titanyum ve bis(indenil)zirkonyum komplekslerini sentezleyerek dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde kullanmışlar ve bu bileşiklerden 4 nolu bileşiğin  $23^\circ\text{C}$  da TOF değerini  $> 420 \text{ sa}^{-1}$  olarak bulmuştur. Bu çalışma sonucunda dimetilamin boranın

dehidrojenlenmesinden 1 eş değer hidrojen gazı elde edilerek dehidrojenlenme ürününün halkalı dimere dönüştüğü anlaşılmıştır.

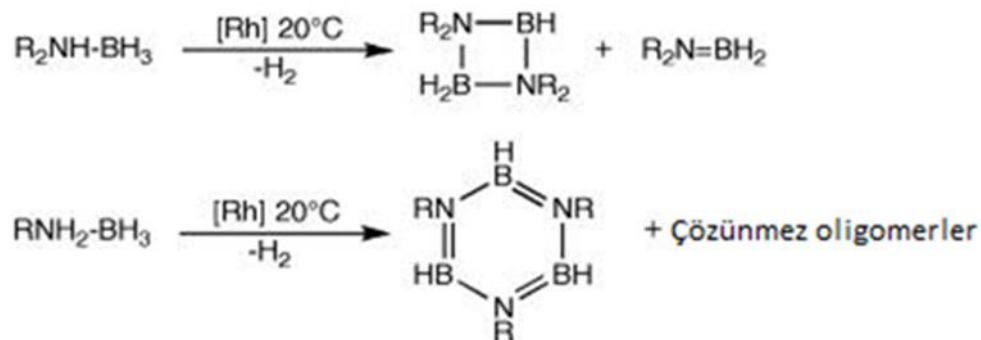


Şekil 2.8. Bir seri bis(siklopentadienil)titanyum ve bis(indenil)zirkonyum kompleksi

Zahmakıran ve arkadaşları, 2009 yılında *Inorganic Chemistry* dergisinde yayınladıkları çalışmalarında, rodyum(0) nanopartiküllerini heterojen katalizör olarak tanımlamış ve bu katalizörü dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenmesinde test etmişlerdir. Dimetilamonyumhekzaonat ile kararlılaştırılmış rodyum(0) nanopartiküllerinin parçacık boyutunun  $1,9 + 0,6$  nanometre olarak belirlendiği bu çalışmada en yüksek TOF değeri  $60 \text{ sa}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Dimetilamin boranın dehidrojenlenme tepkimesi sonucu 1 eş değer hidrojen çıkışı sağlanarak, oluşan ürünün %100 siklik dimere dönüştüğü anlaşılmıştır. Yapılan kinetik çalışmalarda aktivasyon enerjisi  $34 \text{ kJ/mol}$  olarak hesaplanmıştır.



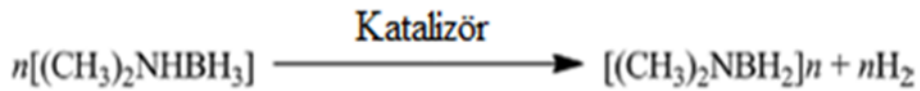
Sloan ve arkadaşları 2009 yılında *Inorganic Chemistry* dergisinde yayınladıkları çalışmalarında, homojen Rh(I) Wilkinson's kompleksini,  $\text{RhCl}(\text{P}(\text{HCy}_2)_3)_3$  (Cy = sikloheksil), kullanarak dimetilamin boranın dehidrojenlenme tepkimesinden  $20^\circ\text{C}$ 'de hidrojen elde etmişlerdir. paramanyetik organometalik nikel (I) olefin kompleksini sentezlemişlerdir. Oldukça önemli bir aktivite gösteren Rh(I) Wilkinson's kompleksinin,  $\text{RhCl}(\text{P}(\text{HCy}_2)_3)_3$ , homojenliğini Hg(0) kullanarak belirlemişlerdir. Ayrıca, bu kompleksi kullanarak kinetik çalışmalarını da yapmışlardır. Dimetilamin boranın dehidrojenlenme tepkimesinden 1 eş değer hidrojen gazı elde etmişlerdir.



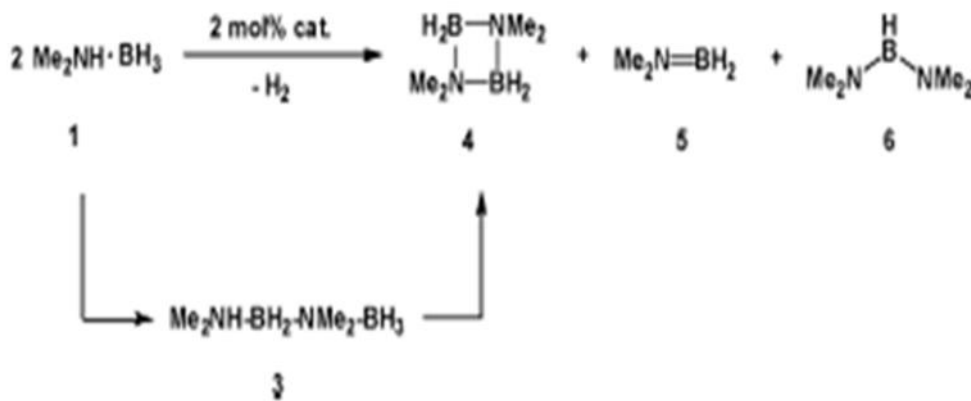
Şekil 2.9. Homojen Rh(I) Wilkinson's kompleksi,  $\text{RhCl}(\text{P}(\text{HCy}_2)_3)_3$  (Cy = sikloheksil) tarafından katalizlenen dimetilamin boranın dehidrojenlenme tepkimesi sonrası elde edilen dehidrojenlenme ürünleri (Sloan 2009)

Zahmakıran ve arkadaşları, 2010 yılında *Chemical Communications* dergisinde ve 2012 yılında *Dalton Translations* dergisinde yayınladıkları çalışmalarında,  $1,7 + 0,4$  nanometre büyüklüğündeki 3-aminopropiltrioksilan (APTS) ile kararlaştırılmış rutenyum(0) nanopartiküllerini sentezleyerek karakterize etmiştir. Bu yeni rutenyum(0) nanopartiküllerinin oldukça aktif ( $\text{TOF}=55 \text{ sa}^{-1}$ ) olduğunu, kolay izole edilebildiğini ve yeniden kullanılabilirdiğini tespit etmişlerdir. Kinetik çalışmaları

sonucunda aktivasyon enerjisini  $61,1 \pm 3,1$  kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Reaksiyon ortamı dışında sentezledikleri rutenyum/APTS nanopartiküllerini oda sıcaklığında dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde kullanarak 1 eş değer hidrojen gazı elde etmişlerdir. Dimetilamin boranın dehidrojenlenme ürünü olarak da siklik dimer  $[\text{Me}_2\text{N-BH}_2]_2$  oluşmuştur.

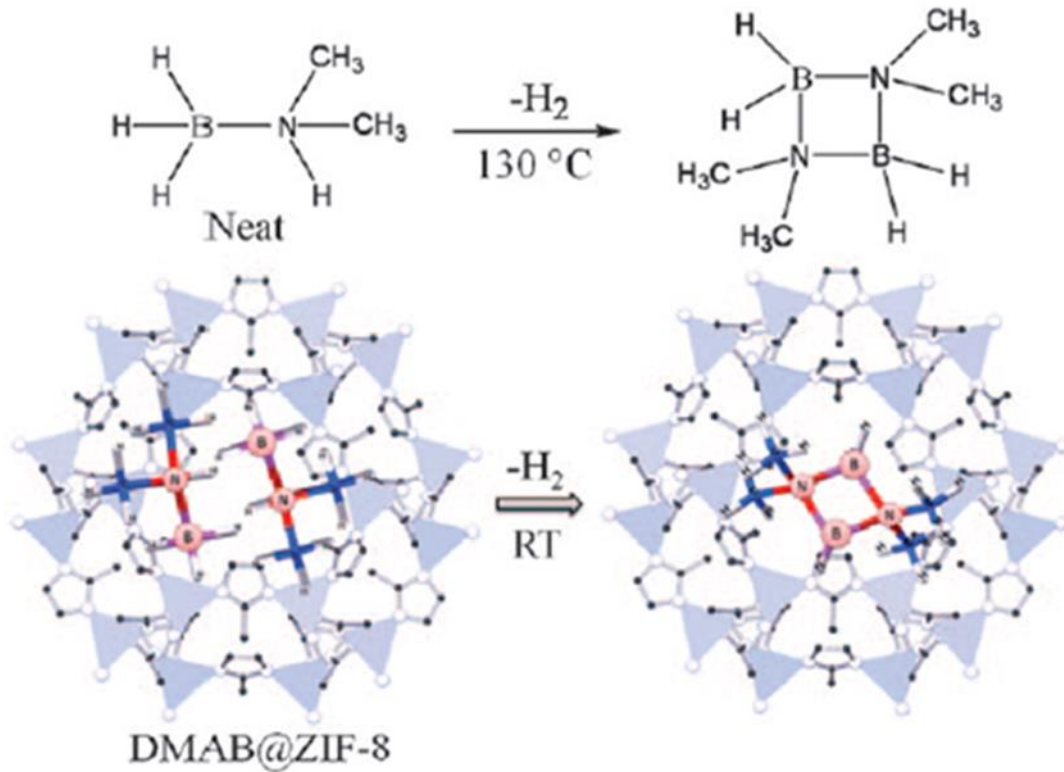


Beweries ve arkadaşları, 2011 yılında Dalton Transactions dergisinde yayınladıkları çalışmalarında,  $(\text{Cp}_2\text{M}(\text{L})) (\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{Me}_3)$  tipinde grup 4 metalosen alkin kompleksleri,  $(\text{Cp} = \eta^5\text{-siklopentadienil}, \text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{L} = \text{piridin})$ , ve  $\text{M}(\text{NMe}_2)_4$  tipinde grup 4 metal amido kompleksleri,  $(\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr})$ , tarafından ve  $24^\circ\text{C}$  de katalizlenen dimetilamin boranın dehidrojenlenmesi yöntemini kullanarak 1 eş değer hidrojen gazı elde etmişlerdir. Dimetilamin boranın dehidrojenlenme sonucu aşağıdaki ürünleri elde etmiş ve bu ürünleri  $^{11}\text{B-NMR}$  takibi ile belirlemişlerdir.



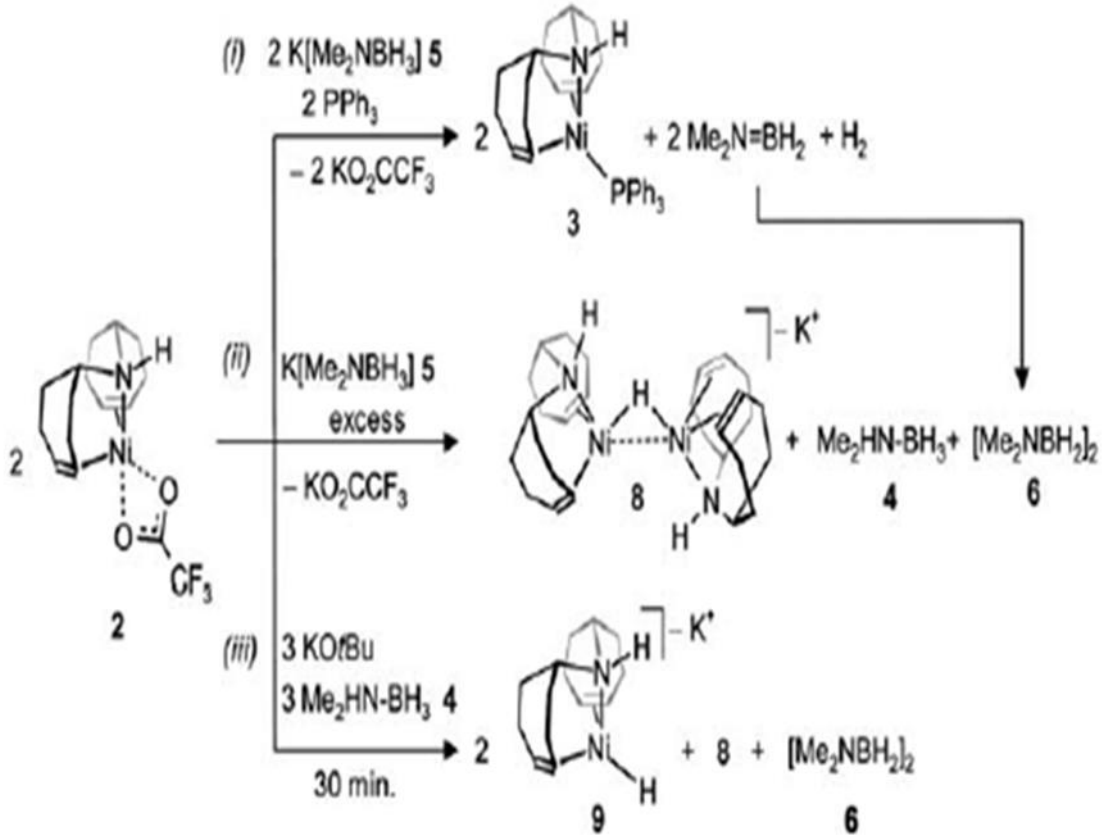
Kalidindi ve arkadaşları, 2011 yılında Chemistry A European Journal dergisinde yayınladıkları çalışmalarında,  $40^\circ\text{C}$ 'de zeolit-inidazolat (ZIF) çatısını dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde kullanmışlardır. Burada ZIF-8  $[\text{Zn}(\text{MeIM})_2]_n$ ,  $(\text{MeIM} = 2\text{-metilimidazolat})$ , olarak adlandırdıkları zeolit çatısı içerisine dimetilamin boranın eklenmesiyle dehidrojenlenme yaparak 1 eş değer hidrojen elde edilmiştir.

Dimetilamin boranın dehidrojenlenme ürünü olarak da siklik dimer  $[\text{Me}_2\text{N-BH}_2]_2$  oluşmuştur.



Şekil 2.10. Zeolit-inidazolat çatısı içindeki dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde siklikdimerleşme tepkimesi

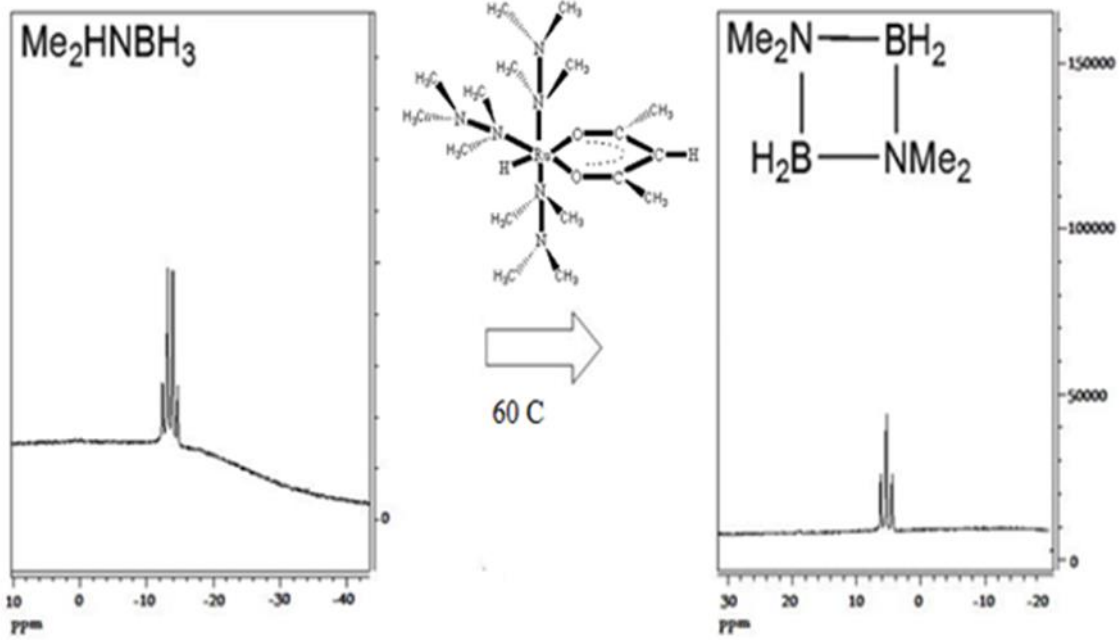
Vogt ve arkadaşları, 2011 yılında Chemical Science dergisinde yayınladıkları çalışmalarında, bis(5H-dibenzo[a,d]siklohepten-5-il)amin ligandını kullanarak paramanyetik organometalik nikel (I) olefin kompleksini sentezlemişlerdir. Bu kompleksin dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde oldukça yüksek katalitik aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir. Dimetilamin boranın dehidrojenlenme tepkimesinden 1 eş değer hidrojen gazı elde etmişlerdir.



Şekil 2.11. Bis(5H-dibenzo[a,d]siklohepten-5-il) amin ligandı kullanılarak elde edilen paramanyetik organometalik nikel (I) olefin kompleksi ve dimetilamin boranın dehidrojenlenme ürünleri

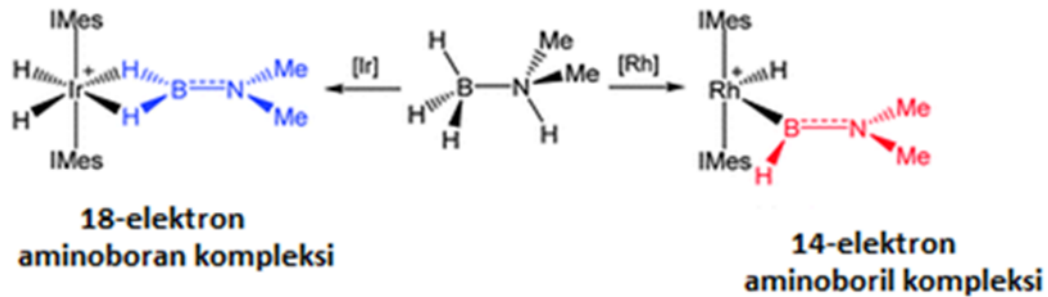
Ünel, 2011 yılında tamamlamış olduğu yüksek lisans tezinde,  $Ru(acac)_3$  tuzunu dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde kullanarak homojen yeni bir  $Ru(II)$ ,  $[Ru\{N_2Me_4\}_3(acac)H]$ , bileşiğini elde etmiştir. Bu çalışmasında dimetilamin boranın dehidrojenlenme tepkimesinde  $60^\circ C$ 'de 1 eş değer hidrojen çıkışı gözlemiştir. Yapılan kinetik çalışmalardan aktivasyon enerjisini  $85 \pm 2$  kJ/mol olarak bulmuştur.





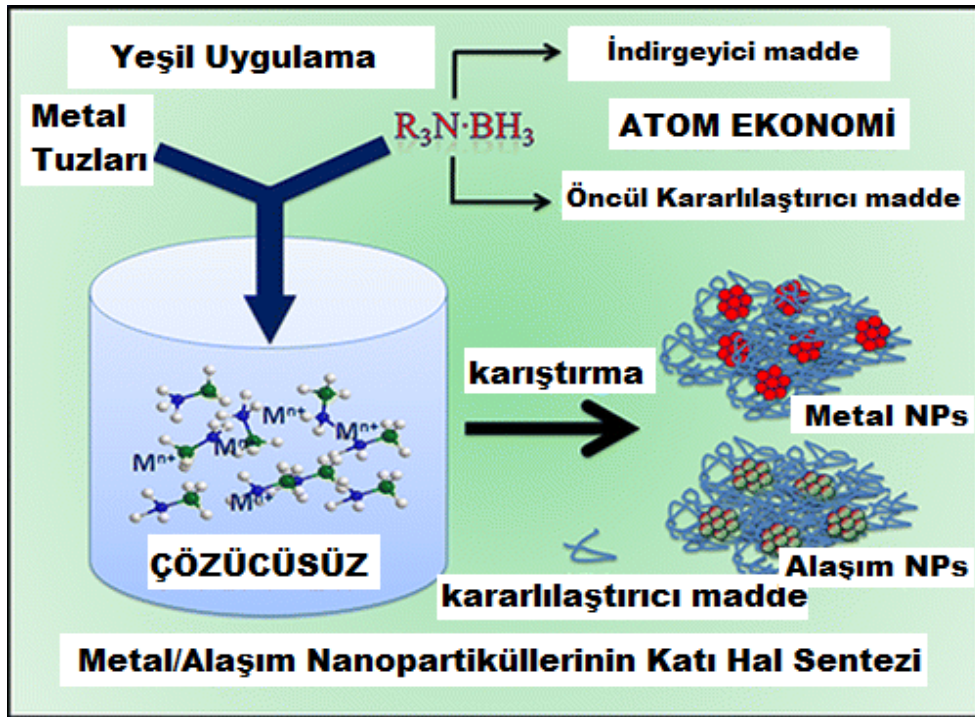
Şekil 2.12. Yeni homojen  $[\text{Ru}\{\text{N}_2\text{Me}_4\}_3(\text{acac})\text{H}]$  bileşiğinin dimetilamin boranın dehidrojenlenme tepkimesinden sonra elde edilen ürüne ait  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu

Tang ve arkadaşları 2012 yılında Chemical Communications dergisinde yayınladıkları çalışmalarında, katyonik Rh(III) ve Ir(III) kompleksleri ile dimetilamin boranın reaksiyonu sonucunda 14-elektron aminoboril kompleksini,  $[\text{Rh}(\text{IMes})_2(\text{H})\{\text{B}(\text{H})\text{NMe}_2\}]^+$  ve 18-elektron aminoboran  $[\text{Ir}(\text{IMes})_2(\text{H})_2\{\kappa(2)\text{-H}_2\text{BNMe}_2\}]^+$  kompleksini elde etmişlerdir. Uygun katalitik koşullarda sentezledikleri bu metal kompleksleri, ilk kez hidrojen-atomunun konumunu belirlemek için kullanmışlardır.



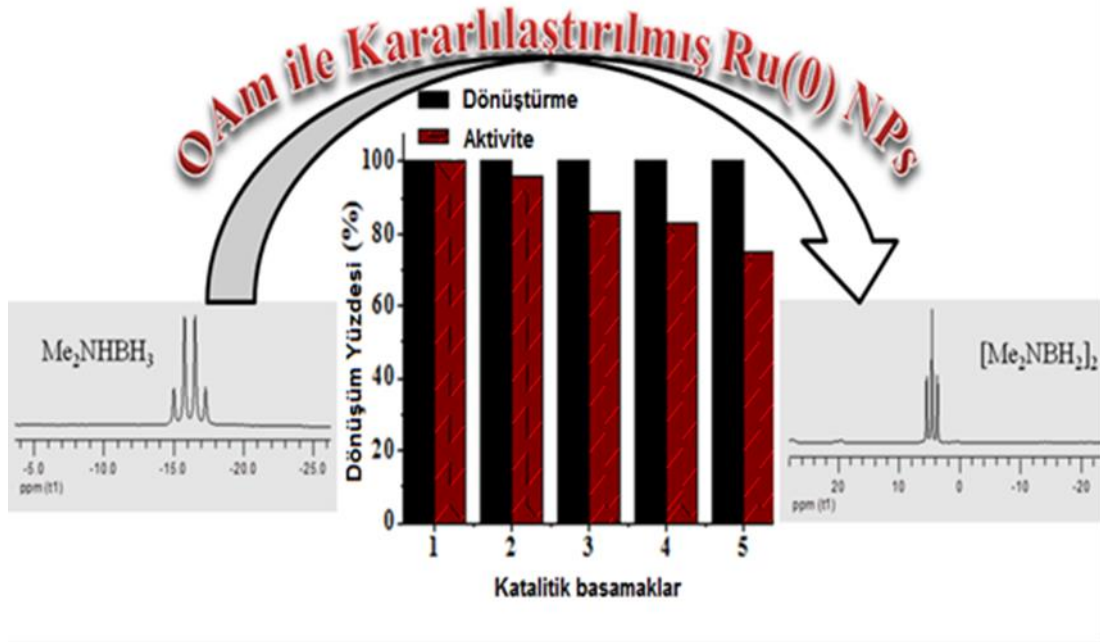
Şekil 2.13. Dimetilamin boran kullanılarak elde edilen Rh(III) ve Ir(III) kompleksleri

Sanyal ve arkadaşları 2012 yılında Inorganic Chemistry dergisinde yayınladıkları çalışmalarında, dimetilamin boran, trietilamin boran ve amonyak boran kullanarak 10 nm'den küçük boyutlu monometalik Au, Ag, Cu, Pd, Ir ve bimetalik CuAg ve CuAu alaşım nanopartiküllerini katı faz sentezleme tekniği ile elde etmeyi başarmışlardır. En küçük ve kontrol edilebilen parçacık boyutlu nanopartikülleri amonyak boran kullanarak aydınlatmışlardır.



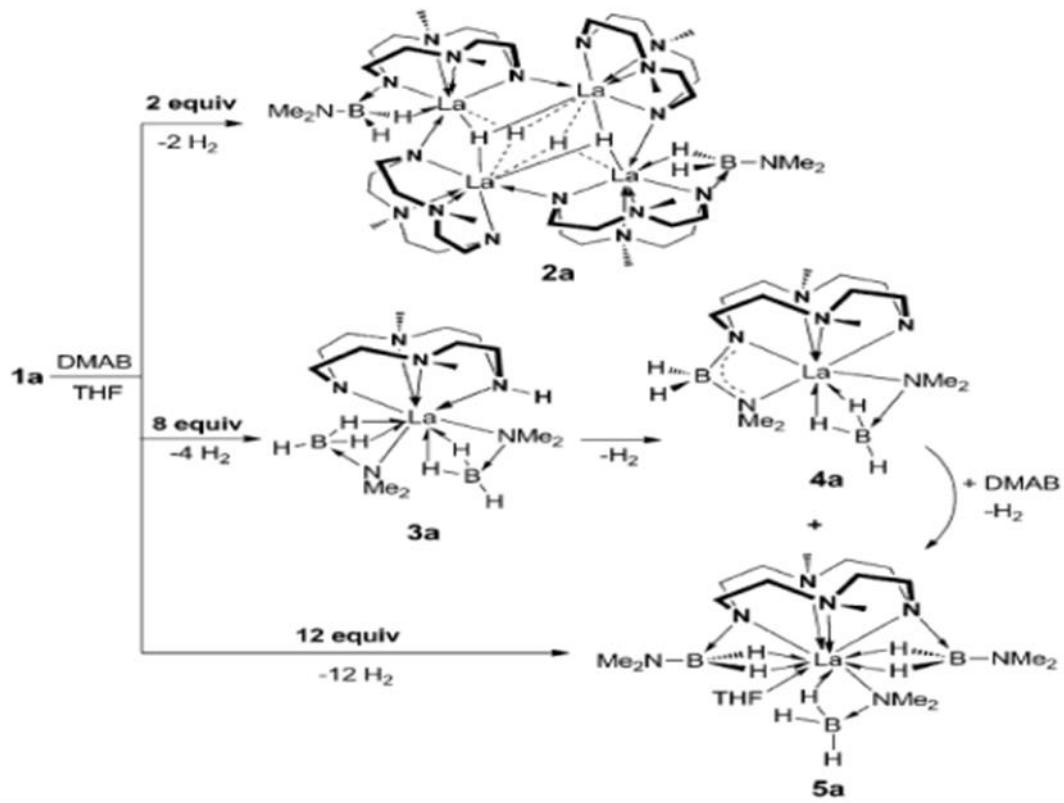
Şekil 2.14. Monometalik ve bimetalik nanopartiküllerin katı hal tekniği ile sentezi

Duman ve arkadaşlarının 2013 yılında International Journal of Hydrogen Energy dergisinde yayınladıkları çalışmalarında,  $RuCl_3$ 'ün reaksiyon ortamında indirgenmesi sonucu elde edilen oleyilamin ile kararlılaştırılmış  $Ru(0)$  nanopartiküllerini dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde kullanarak  $25^\circ C$ 'de 1 eş değer hidrojen çıkışı gözlemişlerdir. Oldukça kararlı olan ve yeniden kullanılabilen oleyilamin ile kararlılaştırılmış  $Ru(0)$  nanopartiküllerinin 20660 çevrim sayısına sahip olduğunun belirtildiği bu çalışmada elde edilen aktif katalizör TEM, XRD, HRTEM,  $^{11}B$ -NMR, ATR-IR ve UV-visible yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.



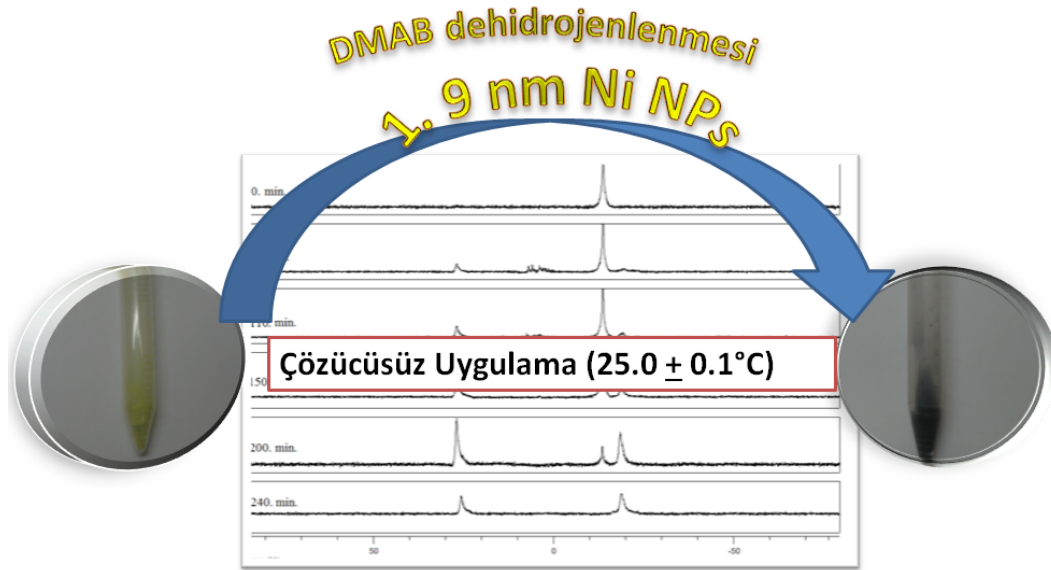
Şekil 2.15. Oleyilamin ile kararlılaştırılmış Ru(0) nanopartiküllerine ait NMR görüntüleri ve yeniden kullanılabilirlik yüzdelelerini gösteren sütun grafiği

Cui ve 2013 yılında Chemistry-A European Journal dergisinde yayınladıkları çalışmalarında, metal hidrid komplekslerini  $[(1,7\text{-Me}(2)\text{TACD})\text{LnH}]\text{(4)}$  ( $\text{Ln}=\text{La}$  1a, Y 1b;  $(1,7\text{-Me}(2)\text{TACD})\text{H-2}=1,7\text{-dimetyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecane}$ ,  $1,7\text{-Me}_2[12]\text{janeN}(4)$ ) sentezleyerek  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi ve kristal XRD tekniği ile tanımlamışlardır. Katalizlenen dimetilamin boranın 1 mol hidrojen eldesinden sonra siklik dimere,  $(\text{Me}_2\text{NBH}_2)_2$  ve  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ 'e dönüştüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca, bazı bileşiklerin dimetilamin boran ile etkileşerek yeni  $[(1,7\text{-Me}(2)\text{TACD})\text{LaH}]\text{(4)}(\text{Me}_2\text{NBH}_2)\text{(2)}$  (2a),  $[(1,7\text{-Me}(2)\text{TACDH})\text{La}(\text{Me}_2\text{NBH}_3)\text{(2)}$  (3a),  $[(1,7\text{-Me}(2)\text{TACD})(\text{Me}_2\text{NBH}_2)\text{La}(\text{Me}_2\text{NBH}_3)]$  (4a), ve  $[(1,7\text{-Me}(2)\text{TACD})(\text{Me}_2\text{NBH}_2)\text{(2)}\text{La}(\text{Me}_2\text{NBH}_3)]$  kompleksler sentezlemiş ve bu kompleksleri  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi ve kristal XRD tekniği ile tanımlamışlardır. Bu sentezlerin 48 saat boyunca devam ettiğini ve %95 oranında dönüşüm sağladıklarını belirtmişlerdir.



Şekil 2.16. Dimetilamin boran ( $\text{Me}_2\text{NHBH}_3$ ) ile 1a bileşiğinin reaksiyonları

Demir ve Duman (2015), ilk defa hidrojen gazı eldesi üzerine oda sıcaklığında dimetilamin boranın (DMAB) çözücüsüz dehidrojenlenmesi sonucu tek boyutlu (1,9 nm) nikel nanopartiküllerini sentezlemişlerdir. Bu çalışmada, klasik olarak oda sıcaklığında THF, toluen, su, metanol gibi yaygın kullanılan çözücüler varlığında DMAB'ın dehidrojenlenmesi sonucunda Ni nanopartiküllerinin oluşumu ve hidrojen gazı çıkışının gerçekleşmediği kaydedilmiştir. Buna gerekçe olarak ise DMAB'ın dehidrojenlenmesinde nikel gibi soy olmayan metallerin kullanılmasıyla aktif ve kararlı bir katalizör elde etmek için ya oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda çalışılması veya çözücü ortamı için uygun bir kararlılaştırıcı kullanılması gerektiği vurgulanmıştır. Ayrıca, dehidrojenlenme ürünü olarak  $\text{BH}_2(\mu\text{-Me}_2\text{N})(\mu\text{-H})\text{BH}_2$  (dimetilamino diboran) ve  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$  (bis(dimetilamino) boranın oluşumunu  $^{11}\text{B}$ -NMR çalışmaları ile göstermişlerdir. Bu reaksiyonda, DMAB'ın hem indirgeyici hem de kararlılaştırıcı ajan olarak davrandığı vurgulanmıştır. DMAB'ın çözücüsüz dehidrojenlenmesi sonucunda detaylı kinetik çalışmalar yapılmıştır.



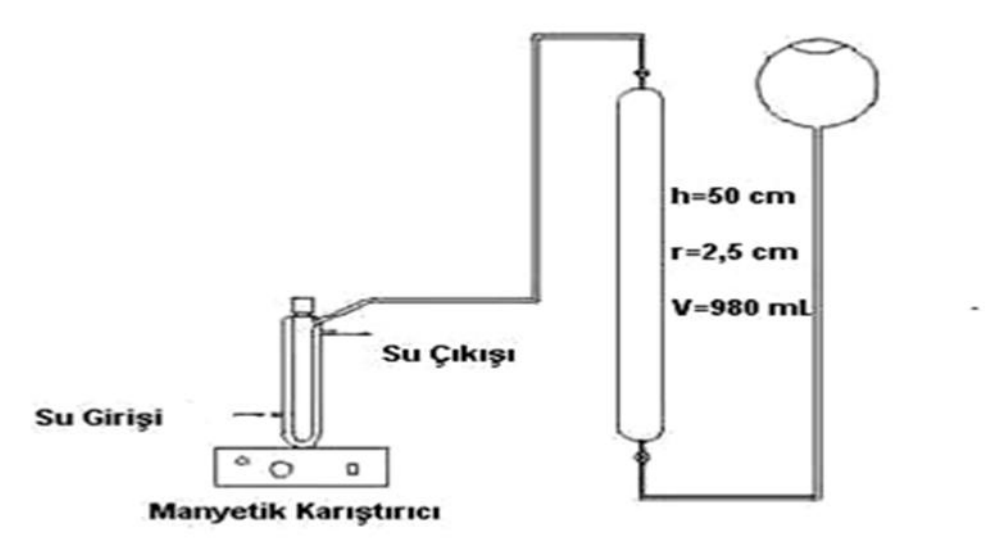
Şekil 2.17. Dimetilamin boranın çözücüsüz dehidrojenlenmesi yoluyla tek boyutlu Ni nanopartiküllerinin sentezi

Yukarıda detaylıca verilen literatür çalışmaları sonucunda, dimetilamin boranların düşük erime noktasından yararlanılarak çözücüsüz ortamda oda sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta hidrojen elde edilmesi ve çeşitli polimer bileşiği ile kararlaştırılmış Ru katalizörlerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Böylece, son yıllarda alternatif enerji kaynakları arasında yoğun ilgi duyulan “Hidrojen Enerjisi” üzerine yapılan çalışmaların maliyeti hem çözücüsüz reaksiyon koşullarında çalışılması hem de aktif metallerin öncelikli tercih edilmesi nedeniyle önemli oranda azaltılmıştır. Buna ilave olarak, klasik dehidrojenlenme süreci ürettiği toksik atıkları artırmak için ayrıca bir işleme ihtiyaç duyarken yeşil süreç daha az enerji kullanan çevre şartları altında gerçekleştirilmiştir. Tüm bu literatür sonuçları, şüana kadar yapılan klasik çözücülü ortamda (çözücü olarak genellikle toluen kullanılmıştır) Ru(acac)<sub>3</sub> öncül katalizörü tarafından katalizlenen dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinin 60°C’de gerçekleştiğini ve dehidrojenlenme ile birlikte aynı zamanda homojen bir katalizör oluştuğunu göstermiştir. Bu çalışma ise önceki çalışmalardan farklı olarak oda sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta (35°C) yapılmış ve heterojen Ru nanokümelere sentezlenmiştir. Bu durum metal nanopartiküllerin yeşil ortamlarda eldesi üzerine çalışılarak ilgili karşılaştırmaların yapılması ve mevcut yöntemin geliştirilmesi konusunda bizi cesaretlendirmiştir. Ayrıca, 1 mol dimetilamin boranın oda sıcaklığına yakın bir sıcaklıktayemiş dehidrojenlenmesi sonucunda 1 eş değer hidrojen

elde edildiği yapılan analizler ve deneysel verilerle tartışma ve sonuçlar kısmında detaylıca açıklanacaktır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal



Şekil 3.1. Katalitik tepkimelerde kullanılan düzenek

Rutenyum(III) asetilasetonat( $\text{Ru}(\text{acac})_3$ ), dimetilamin-boran ( $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$ , DMAB), poli(stiren-ko-maleikanhidrit (PS-ko-MA), Polivinilpropil (PVP), Alümina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), 1,10-fenantrolin bileşikleri Sigma-Aldrich®, etil alkol ise Merck® firmasından alındı. Tüm cam malzemeler ve teflon kaplı manyetik karıştırıcı barlar distile sudan geçirildikten ve asetonla yıkandıktan sonra  $110^\circ\text{C}$  de bir kaç saat etüvde kurutuldu.

#### 3.2. Yöntem

Şekil 3.1'de gösterilen deneysel sistemler kullanılarak dimetilamin boranın yeşil dehidrojenlenme reaksiyonundan çıkan hidrojen gazının ölçülmesi aşağıda tanımlandığı gibi yapıldı.

Uygun rutenyum tuzu ve polimer bileşiği katalizörlüğünde DMAB dehidrojenlenmesi için yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi, bir manyetik karıştırıcı (IKA® C-MAG) üzerine yerleştirilen 50 mL'lik ceketli reaksiyon balonu 0,1°C hassasiyetli 10°C ile 90°C aralığında istenilen sabit sıcaklığı sağlayan su sirkülatörüne (PolyScience) ve içerisi su ile doldurulan 50 cm yüksekliğindeki ve 2,5 cm çapındaki daha önceden kalibre edilmiş cam kolona plastik hortumlarla bağlandı (Zahmakıran ve Özkar 2006). Böylece reaksiyon ortamının sıcaklığı istenilen derecede sabitlendi ( $35,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ). Reaksiyon sonucu çıkan hidrojen gazının hacmi cam kolon içerisindeki suyun hareketi ile zamana karşı ölçüldü. Hidrojen çıkışı sonlandıktan sonra oluşan katalizör ortamdan izole edildi. Oluşan yeni ve kararlı katalizör TEM, SEM, XRD, FT-IR,  $^{11}\text{B}$  NMR ve UV-Vis spektroskopileri kullanılarak tanımlandı.

Optimum koşullar sağlandıktan sonra çeşitli polimer bileşikleri ile kararlaştırılmış Ru nanokümleri tarafından katalizlenen DMAB'ın yeşil dehidrojenlenmesindeki kinetik çalışmalar sonucu aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ), aktivasyon entalpisi ( $\Delta H^\ddagger$ ) ve aktivasyon entropisi ( $\Delta S^\ddagger$ ) hesaplandı.

DMAB'ın yeşil dehidrojenlenmesindeki çeşitli polimer bileşikleri ile kararlaştırılmış Ru nanokümlerinin katalitik yaşam ömrü, toplam çevrim sayısı (TON) ve toplam çevrim frekansı (TOF) belirlendi.

DMAB'ın yeşil dehidrojenlenmesinden elde edilen çeşitli polimer bileşikleri ile kararlaştırılmış Ru nanopartikülleri izole edilerek tartıldı ve üzerine DMAB eklenerek aktivitesi test edildi. Bu ilk uygulamadan sonra aynı işlem aynı koşullar altında tekrarlanarak çeşitli polimer bileşikleri ile kararlaştırılmış Ru nanopartiküllerinin izole edilebilirliği ve yeniden kullanılabilirliği tespit edildi.

Çeşitli polimer bileşikleri ile kararlaştırılmış Ru nanokümleri tarafından katalizlenen DMAB'ın yeşil dehidrojenlenmesinin heterojen ya da homojen olduğunu belirlemek için 1,10-fenontrolin ile zehirlenme deneyleri yapıldı.



### 3.3. Çeşitli Polimer Bileşikleri ile Kararlılaştırılmış Ru Nanokümlerinin ve Dehidrojenlenme Ürünlerinin Karakterizasyonu

TEM deneyleri için kullanılan çeşitli polimer bileşikleri ile kararlılaştırılmış Ru nanokümleri Bölüm 3.2’de tanımlandığı gibi, hidrojen üretimiyle birlikte aynı anda reaksiyon ortamında elde edildi. Oluşturulan Ru nanokümleri etanol ile yıkandıktan sonra yaklaşık 5 mL hekzan içerisinde homojen dağılımı sağlanarak bir cam pipet yardımıyla silikon oksit kaplı bakır TEM grid üzerine yerleştirildi ve çözücü uçana dek kurutuldu. Grid üzerindeki bu örnek JEM-2010F (JEOL) (120 kW) TEM cihazı ile analiz edildi. Ru nanokümleri 100°K ve 400°K (işlem sıcaklık aralığı) arasında büyütülerek ölçüldü. Ru nanokümlerinin tanecik büyüklükleri, birbirinden bağımsız partiküller sayılarak hesaplandı. Büyüklük dağılımları çap ve standart sapma olarak her bir partikül için tek tek belirlendi.

SEM görüntüleri JEOL JSM 6510 cihazı kullanılarak ve farklı büyütme yapılarak analiz edildi. SEM analizleri için örnekler iki taraflı karbon bandı kullanılarak bir koçan üzerinde nanopartiküller desteklenerek hazırlandı. Örnekler daha iyi görüntü almak için Au/Pd ile kaplandı. Bütün görüntüler 15 kV hızlandırılmış voltaj kullanılarak elde edildi.

Elde edilen çeşitli polimer bileşikleri ile kararlılaştırılmış Ru nanokümlerinin XRD ölçümleri Rigaku Ultima-IV cihazı ile oda sıcaklığında  $RuK\alpha$  radyasyonu (dalga boyu,  $\lambda=1,54051 \text{ \AA}$ , 40 kV, 55 mA) ve  $2\theta$  aralığı  $5-90^\circ$  olacak şekilde yapıldı.

$Ru(acac)_3$  tuzunun ve çeşitli polimer bileşikleri ile kararlılaştırılmış Ru nanokümlerinin UV görünür bölge elektronik spektrumu etanol içerisinde Shimadzu-1800 spektrometresi ile kaydedildi.

$Me_2NHBH_3$ ’ün dehidrojenlenme sonrası ürün (siklik aminoboran,  $[Me_2N-BH_2]_2$ ) dönüşümünü kontrol etmek için reaksiyon boyunca  $^{11}B$ -NMR spektroskopisi kullanıldı.  $^{11}B$ -NMR spektrumu Bruker Avance DPX 400 (işlem frekansı 128,15 MHz) ile kaydedildi.  $Me_2NHBH_3$ ’ün ve dehidrojenlenme sonrası ürünün infrared spektrumu Perkin Elmer A 100 ATR-IR spektroskopisi kullanılarak elde edildi.

### **3.4. Ru Nanokümlerinin Katalitik Aktivitesi Üzerine Çeşitli Polimer Bileşiklerinin Etkisi**

DMAB'ın dehidrojenlenme reaksiyonundaki Ru nanokümlerinin katalitik aktivitesi üzerine PVP derişiminin etkisini çalışmak için, katalitik aktivite testleri sıcaklık ( $35,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ), Ru derişimi (0,02 mmol) ve DMAB konsantrasyonu (2,0 mmol) sabit tutularak sadece PVP derişimleri (2,0 ; 3,0 ; 4,0 ve 5,0 eşdeğer) ile çeşitlendirilerek gerçekleştirildi. Bütün tepkimeler 3.2.'de tanımlandığı gibi çözücüsüz olarak çalışıldı. DMAB'ın dehidrojenlenme reaksiyonundaki Ru nanokümlerinin en iyi kararlılığı ve en yüksek aktivitesi PVP derişiminin metale oranının 3 olduğu durumunda ulaşıldı. Bu nedenle [PVP]/[Ru] oranı bütün reaksiyonlarda 3 olarak seçildi. PS-ko-MA ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  derişimlerinin metale oranları da karşılaştırmaların sağlıklı yapılabilmesi için 3 olarak alındı.

### **3.5. Reaksiyon Ortamında Çeşitli Polimer Bileşikleri İle Kararlılaştırılmış Ru Nanokümlerinin Yeşil Olarak Elde Edilmesi ve Beraberinde Dimetilamin Boranın Dehidrojenlenmesi**

Bütün reaksiyonlar standart Schlenk tekniği kullanılarak çözücüsüz ortamda gerçekleştirildi. Reaksiyon ortamında aynı anda hem rutenyum nanokümleri elde edildi hem de DMAB'ın dehidrojenlenmesi sağlandı.

DMAB'ın dehidrojenlenmesinde rutenyum nanokümlerinin aktivitesi hidrojen üretim oranı ölçülerek belirlendi. 0,02 mmol  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  ile PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  bileşiklerinin her birinden 3 eşdeğer (0,06 mmol) alınarak ceketlenmiş reaksiyon ortamına eklendi. Ayrı ayrı herbir polimer bileşiği varlığındaki  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  üzerine 2,0 mmol DMAB eklendikten sonra cam balon plastik tıpayla kapatıldı ve su sirkülatörü yardımıyla reaksiyon sıcaklığı  $35,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 'de sabitlendi.

$\text{Ru}^{3+}$  iyonlarının  $\text{Ru}^0$  nanokümlerine dönüşümü reaksiyon renginin kırmızıdan siyaha dönüşümüyle ve UV spektrumlarının izlenmesiyle anlaşıldı. Çeşitli polimer bileşikleri ile kararlılaştırılmış Ru nanokümleri tarafından katalizlenen DMAB bileşiğinin dehidrojenlenmesinden hidrojen gazı çıkışı her bir polimer bileşiği için

yaklaşık 15 dakikalık bir bekleme süresi sonunda başladı. Katalitik reaksiyon ortamında hidrojen gazı üretimi gaz çıkışının artık gözlenmediği ana kadar her dakika su dolu cam kolondan izlenerek kaydedildi.

Hidrojen çıkışı bittikten sonra deney sonlandırıldı, ceketlenmiş reaksiyon balonun su dolu cam kolonla bağlantısı kesildi. Sonra reaksiyon ortamında etanol-d<sub>6</sub> içerisinde çözülmüş partiküllerden 0,5 mL alınarak quartz NMR tüpüne konuldu. <sup>11</sup>B-NMR spektrumu bu çözültiden alındı ve DMAB'ın tamamının siklik dimer ([Me<sub>2</sub>N-BH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>) şeklindeki ürüne dönüştüğü gözlemlendi. İlaveten elde edilen nanokümlerin oda sıcaklığında bozunmadığı ve oldukça kararlı olduğu gözlemlendi.

### **3.6. Çeşitli Polimer Bileşikleri İle Kararlılaştırılmış Ru Nanokümleri Tarafından Katalizlenen Dimetilamin Boranın Yeşil Dehidrojenlenmesindeki Aktivasyon Parametrelerinin ve Katalizörlerin Yaşam Ömrünün Hesaplanması**

Yeşil reaksiyon ortamında elde edilen ve kararlılaştırmak için PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiklerinin ayrı ayrı kullanıldığı Ru nanokümleri tarafından katalizlenen DMAB'ın yeşil dehidrojenlenmesinin aktivasyon parametrelerinin hesaplanması için tepken ve katalizör derişimlerinin sabit tutulduğu ancak sıcaklığın değiştirildiği bir seri deney Bölüm 3.2'de tanımlandığı gibi yapıldı. Bunun için, DMAB miktarı 2,0 mmol, Ru(acac)<sub>3</sub> miktarı 0,02 mmol, kararlılaştırıcı olarak kullanılan PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarları ise 0,06 mmol olarak sabitlendi ve sıcaklıklar 35,0 ; 40,0 ; 45,0 ve 50,0°C olarak çeşitlendirildi. Çıkan hidrojen her dakika reaksiyon balonuna bağlanmış ve daha önceden kalibre edilmiş cam kolondaki su seviyesi izlenerek her deney için ayrı ayrı ölçüldü. Elde edilen grafiklerden gözlenen aktivasyon enerjisi (E<sub>göz.</sub>), standart aktivasyon entalpisi ( $\Delta H^\#$ ) ve standart aktivasyon entropisi ( $\Delta S^\#$ ) hesaplandı.

Katalizörlerin yaşam ömrü (TON) deneylerine, 0,02 mmol Ru(acac)<sub>3</sub>, kararlılaştırıcı olarak ayrı ayrı kullanılan 0,06 mmol PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve 2,0 mmol DMAB alınarak 35,0  $\pm$  0,1°C'de başlandı. Hidrojen çıkışı cam kolondan her dakika izlendi ve tamamlandıktan sonra yeniden DMAB ilavesi yapıldı. Bu işlem hidrojen çıkışı tamamen bitene kadar tekrarlandı. Çıkan hidrojenin hacmine (mm olarak) karşı

zaman verileri Microsoft Office Excel 2010 ve Origin 8.0 programlarına eklendi ve daha sonra hidrojenin ölçümü uygun birim (mL) değerlerine dönüştürüldü.

### **3.7. Reaksiyon Ortamında Elde Edilen Çeşitli Polimer Bileşikleri İle Kararlılaştırılmış Ru Nanokümlerinin 1,10-fenantrolin ile Zehirlenerek Heterojenliğinin Test Edilmesi**

Son çalışmalar 1,10-fenantrolinin metal parçacıklı katalizörlerin heterojenliğinin test edilmesinde yaygın olarak kullanılmaya başlandığını göstermektedir (Zahmakiran ve arkadaşları 2012, Bayram ve arkadaşları 2011, Fulton ve arkadaşları 2007, Bayram ve arkadaşları 2012). Tipik olarak bu zehirlenme deneyi, 0,02 mmol Ru(acac)<sub>3</sub>, 0,06 mmol PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,0 mmol DMAB ile ayrı ayrı 35,0  $\pm$  0,1°C'de başlatılan dehidrojenlenme reaksiyonu üzerine başlangıçta 2,00; 1,75; 1,50; 1,25; 1,00; 0,75; 0,50; 0,25 eşdeğer 1,10-fenantrolin eklenerek yapıldı. Katalitik aktivite 1,10-fenantrolin ilavesinden önce ve sonra hidrojen çıkış miktarı izlenerek ölçüldü.

### **3.8. Dimetilamin Boranın Yeşil Dehidrojenlenmesinden Elde Edilen Çeşitli Polimer Bileşikleri İle Kararlılaştırılmış Ru Nanokümlerinin İzole Edilebilirliğinin ve Yeniden Kullanılabilirliğinin Belirlenmesi**

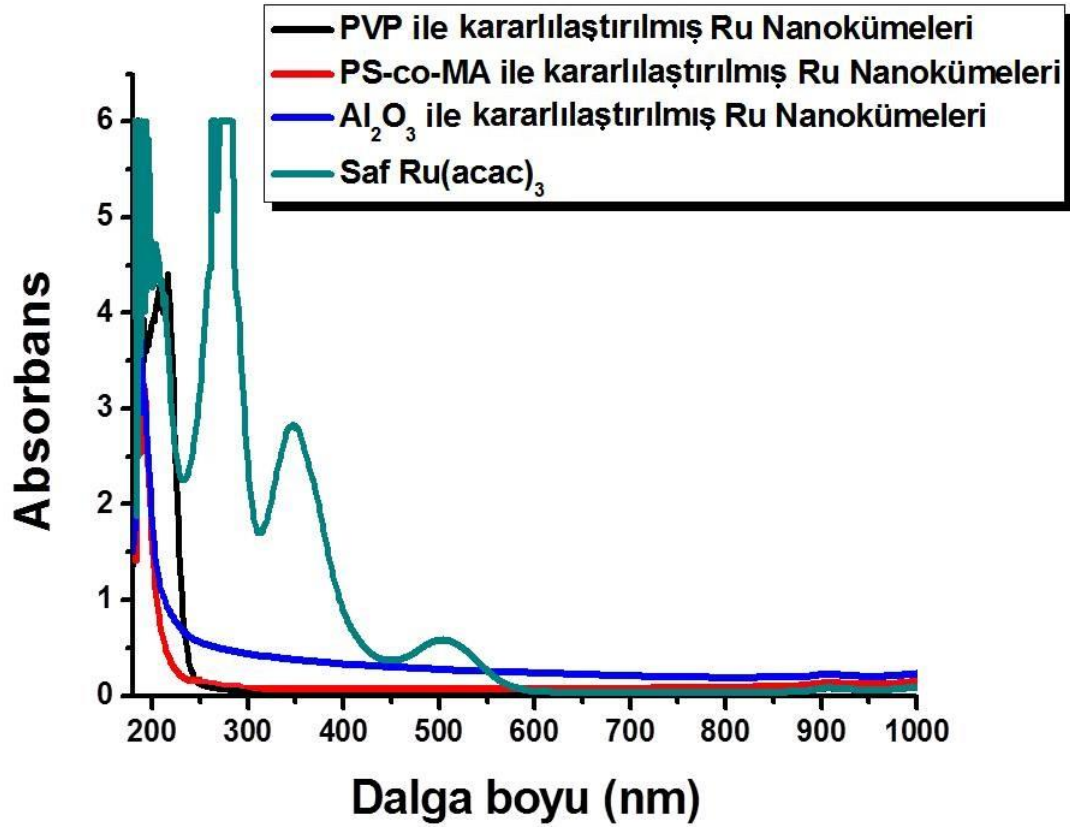
2,0 mmol DMAB üzerine 0,02 mmol Ru(acac)<sub>3</sub> ve ayrı ayrı 0,06 mmol PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eklenerek gerçekleştirilen dehidrojenlenme reaksiyonları sonunda, katı haldeki partikülleryeni ve temiz bir tüplere aktarıldı; bu partiküller etanol ile 3x10 mL defa yıkandıktan sonra süzgeç kâğıdı ile süzülerek siyah tozlar izole edildi. Bu izole edilen kolloidler ayrı ayrı tartıldı ve üzerine DMAB eklenerek aktivitesi test edildi. Bu ilk uygulamadan sonra aynı işlem aynı koşullar altında beş kez tekrarlandı.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Çözücüsüz Reaksiyon Ortamında Elde Edilen Aktif Çeşitli Polimer Bileşikleri ile Kararlılaştırılmış Ru Nanokümlerinin ve Dehidrojenlenme Ürünlerinin Karakterizasyonu

Çözücüsüz reaksiyon ortamında elde edilen Ru nanokümlerinin ve dehidrojenlenme sonrası ürünlerin tanımlanmasına yönelik olarak TEM, SEM, P-XRD, ATR-FTIR, <sup>11</sup>B NMR ve UV-Vis spektroskopileri kullanıldı.

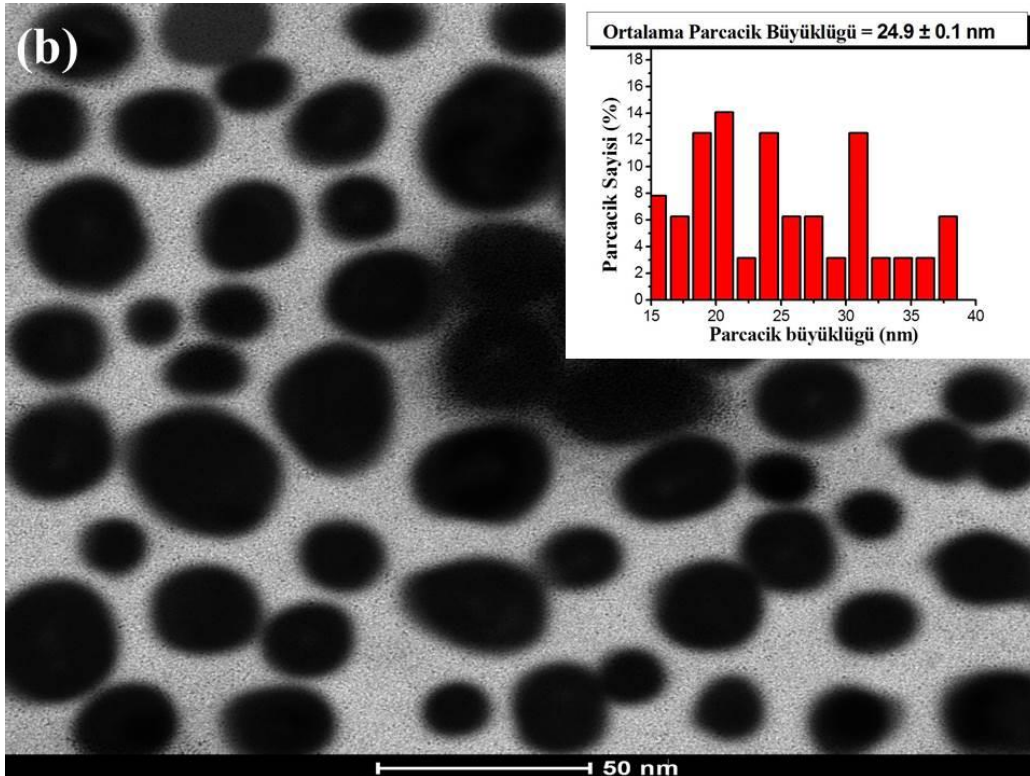
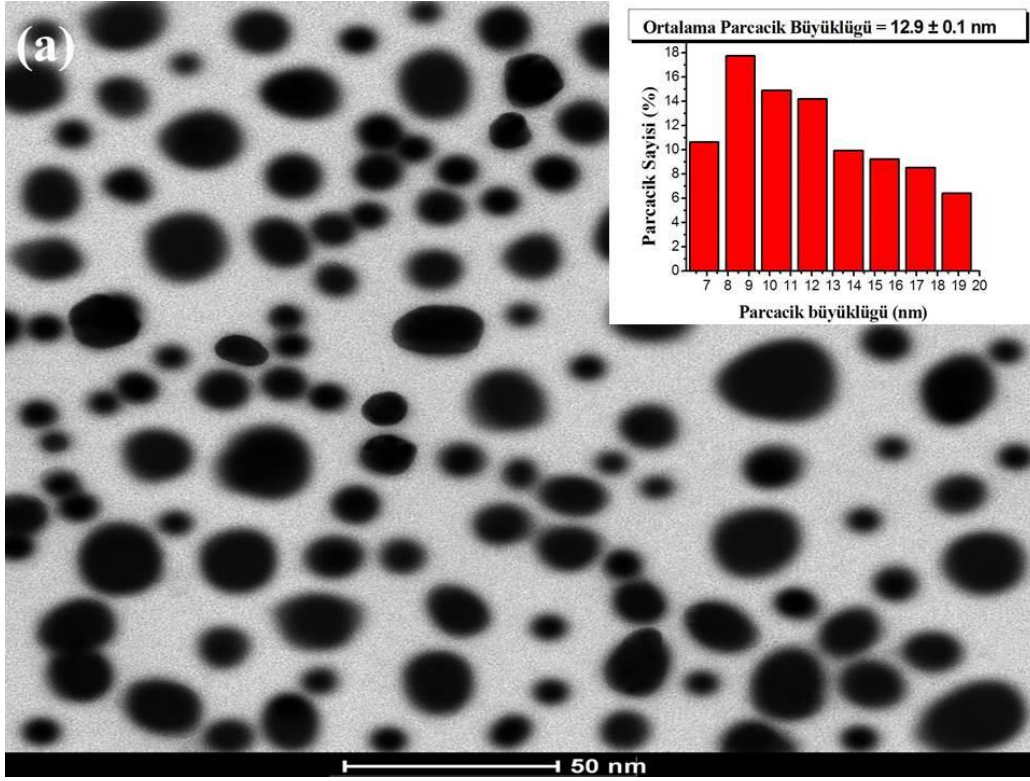
DMAB aracılığıyla Ru(acac)<sub>3</sub>'ün indirgenmesi sonucu Ru nanokümlerinin oluşması ve DMAB'ın yeşil dehidrojenlenmesi aynı anda meydana geldi. Deneyler 0,02 mmol Ru(acac)<sub>3</sub>, PVP, PS-ko-MA ve α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için ayrı ayrı 0,06 mmol ve 2,0 mmol DMAB ile başlanarak 35,0 ± 0,1°C'de yapıldı. Bütün deneylerde kırmızıdan siyaha doğru renk değişimi yaklaşık 15 dakika içerisinde gerçekleşti. Rengin siyaha dönmesiyle Ru nanokümlerinin oluştuğu anlaşıldı. UV spektrumu ile Ru(acac)<sub>3</sub>'ün Ru<sup>0</sup> nanokümlerine indirgenmesi takip edildi. Şekil 4.1, PVP, PS-ko-MA ve α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kararlılaştırılmış Ru(acac)<sub>3</sub>'ün DMAB ile yeşil dehidrojenlenme reaksiyonundan önce ve sonra alınan UV spektrumunu göstermektedir. Ru(acac)<sub>3</sub>'ün UV-Vis spektrumu yük transfer ve d-d geçişlerini içeren 507, 348 ve 275 nanometredeki üç absorpsiyon bandını göstermektedir. İndirgemenin ardından Ru<sup>3+</sup> iyonlarına ait bu bandlar kaybolurken sadece PVP, PS-ko-MA ve α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kararlılaştırılmış Ru<sup>0</sup> nanokümlerinin herbirine ait birer tane tipik Mie bozunma piki gözlemlendi (Creighton ve Eadan, 1991).

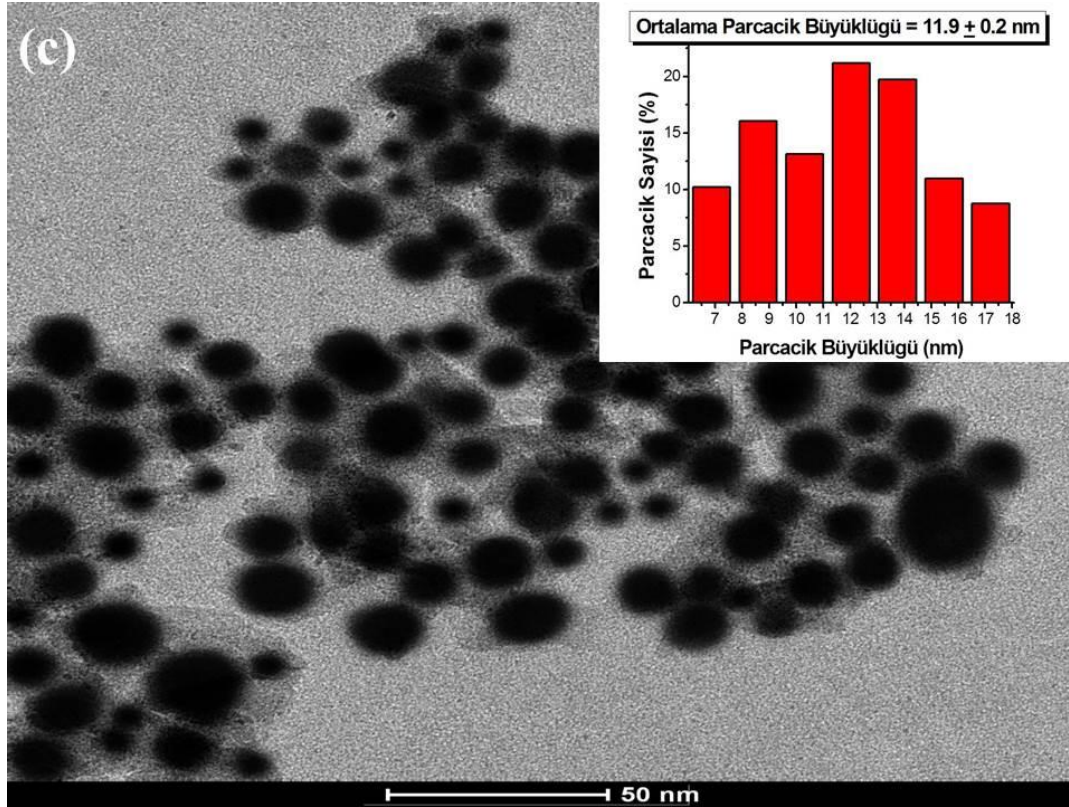


Şekil 4.1. Dimetilamin boranın yeşil dehidrojenlenmesinden elde edilen PVP (siyah), PS-ko-MA (kırmızı) ve  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (mavi) ile kararlaştırılmış Ru nanokümlerinin ve saf  $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 'ün (yeşil) UV-vis spektrumları

PVP, PS-co-MA ve  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile kararlaştırılmış Ru nanokümlerinin morfolojisi ve parçacık boyutları TEM yöntemiyle çalışıldı. Şekil 4.2, PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile kararlaştırılmış Ru nanokümleri hekzan içinde homojen olarak dağıtıldıktan sonra elde edilen siyah parçacıklardan alınan TEM görüntülerini göstermektedir. Reaksiyon ortamında sentezlenen PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile kararlaştırılmış Ru nanokümlerinin  $12,9 \pm 0,1$ ,  $24,9 \pm 0,1$  ve  $11,9 \pm 0,2$  nm parçacık boyutuna sahip olduğu TEM görüntülerinden hesaplanmıştır (Şekil 4.2). Scherrer formülü kullanılarak, PVP ve PS-ko-MA ile kararlaştırılmış Ru nanokümlerinin gerçekte sırasıyla 12,11 ve 11,13 nm boyutunda olduğu hesaplanmıştır.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile kararlaştırılmış Ru nanokümlerinin amorf olması nedeniyle Scherrer formülü kullanılmamıştır. Bu durum, deneysel hesaplamalar ile teorik hesaplamaların tutarlılık içinde olduğunu göstermektedir. PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile kararlaştırılmış Ru nanokümlerinin incelenen TEM görüntülerinden birbirine

temas etmeyen sırasıyla 141, 67 ve 137 tane tanecik sayılmıştır. Bu durum PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kararlaştırılmış Ru nanokümlerinin hekzan gibi farklı apolar çözücüler içinde kolaylıkla dağılabildiğini göstermektedir.

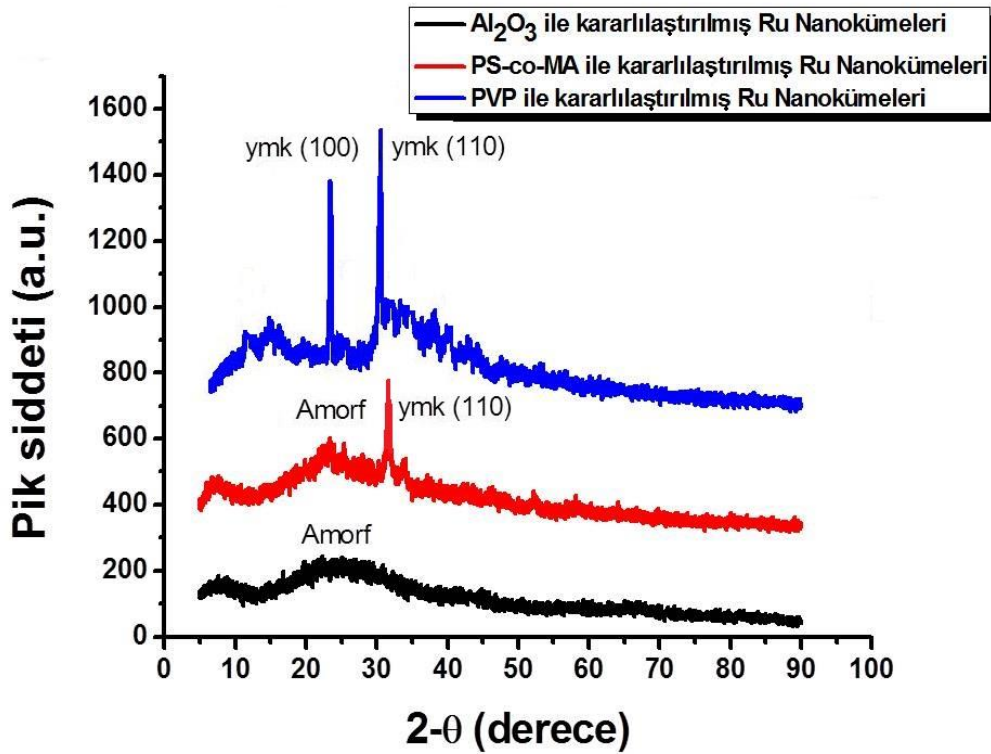




Şekil 4.2.  $35,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 'de 2 mmol DMAB, PVP, PS-co-MA ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  için ayrı ayrı 0,06 mmol ve 0,02 mmol  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  ile başlayan yeşil dehidrojenlenme reaksiyonu sonrası oluşan (a) PVP, (b) PS-ko-MA ve (c)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ile kararlılaştırılmış Ru nanokümelerinin TEM görüntüleri. Parçacık boyutu histogramı TEM görüntülerinin sağ üst köşesinde verilmiştir

DMAB'ın dehidrojenlenmesi süresince reaksiyon ortamında üretilen PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ile kararlılaştırılmış Ru nanokümelerinin XRD görüntüsü Şekil 4.3'de verilmiştir. PVP ile kararlılaştırılmış Ru nanokümleri için  $2\theta = 23,98^\circ(100)$  ve  $31,08^\circ(110)$  ve PS-ko-MA ile kararlılaştırılmış Ru nanokümleri için ise  $2\theta = 32,74^\circ(110)$ 'de merkezlenmiş refleksiyonları rutenyumun kristal yapısının yüzey merkezli kübik olduğuna işaret etmektedir (Mc Clune 1980).  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ile kararlılaştırılmış Ru nanokümelerinin amorf yapıda olması nedeniyle parçacık boyutu Scherrer formülü kullanılarak hesaplanamamıştır.

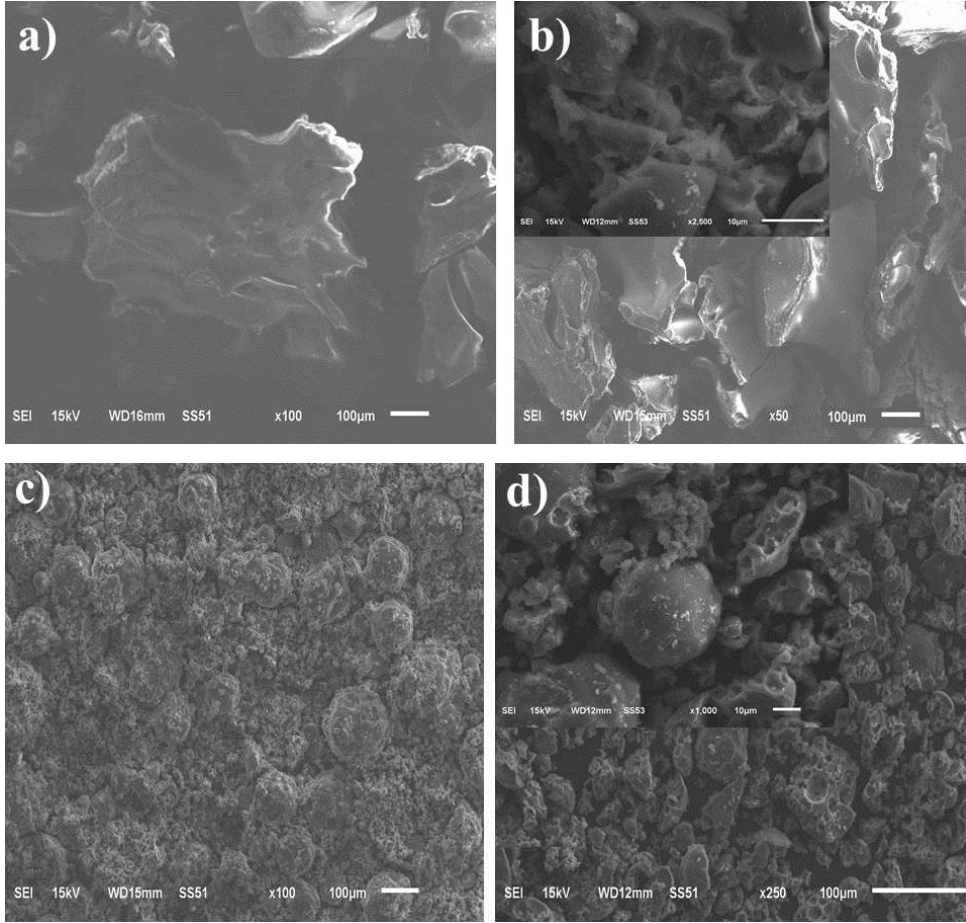


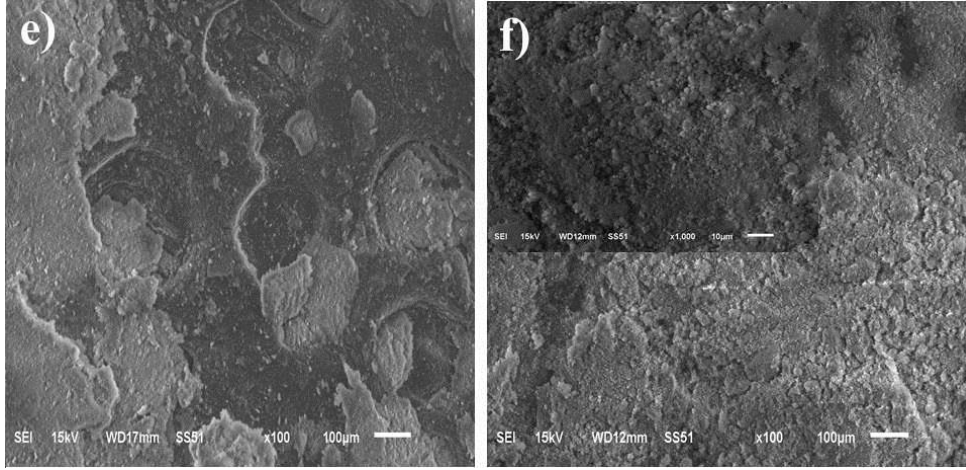


Şekil 4.3.  $35,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'deki reaksiyon ortamında gerçekleşen DMAB'ın dehidrojenlenme tepkimesi esnasında oluşan PVP (mavi), PS-ko-MA (kırmızı) ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (siyah) ile kararlaştırılmış Ru nanoküplerinin toz XRD görüntüsü

Şekil 4.4. a-f'de gösterilen mikrograflar saf PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  polimerleri ile bu polimerlerin kararlaştırdığı Ru nanoküplerinin düşük ve yüksek büyütme SEM görüntülerini göstermektedir ve PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ile kararlaştırılmış Ru nanoküplerinin polimerlerin saf halinin morfolojisinde gözle görülür değişiklikler meydana getirdiği gözlenmiştir (Agarwal ve arkadaşları 2012). Pürüzsüz bir çiçeğe benzeyen malzeme görünümünde olan saf PVP, Şekil 4.4 (a)'da görülmektedir. Şekil 4.4 (b)'de gösterilen PVP polimer matrisi içinde yerleşmiş Ru nanoküplerinin katmanlarının bir kısmının yaprak yaprak açılmış gibi görülmektedir. Şekil 4.4 (c-d) 'deki mikrograflar saf PS-ko-MA ve PS-ko-MA ile kararlaştırılmış Ru nanokompozitlerini göstermektedir. Saf PS-ko-MA, ince küresel malzemedir yapılmıştır. PS-ko-MA ile kararlaştırılmış Ru nanoküplerinin morfolojisinde, PS-ko-MA polimer matrislerinde Ru nanodolgu maddelerinin düzgün dağılımını sergileyen Şekil 4.4 (d)'de önemli değişiklikler bulunmaktadır. Yüksek büyütmede PS-ko-MA ile kararlaştırılmış Ru nanoküplerinin SEM mikrografı, polimerik matriste gömülü olan Ru ile saf PS-ko-MA'nın neredeyse

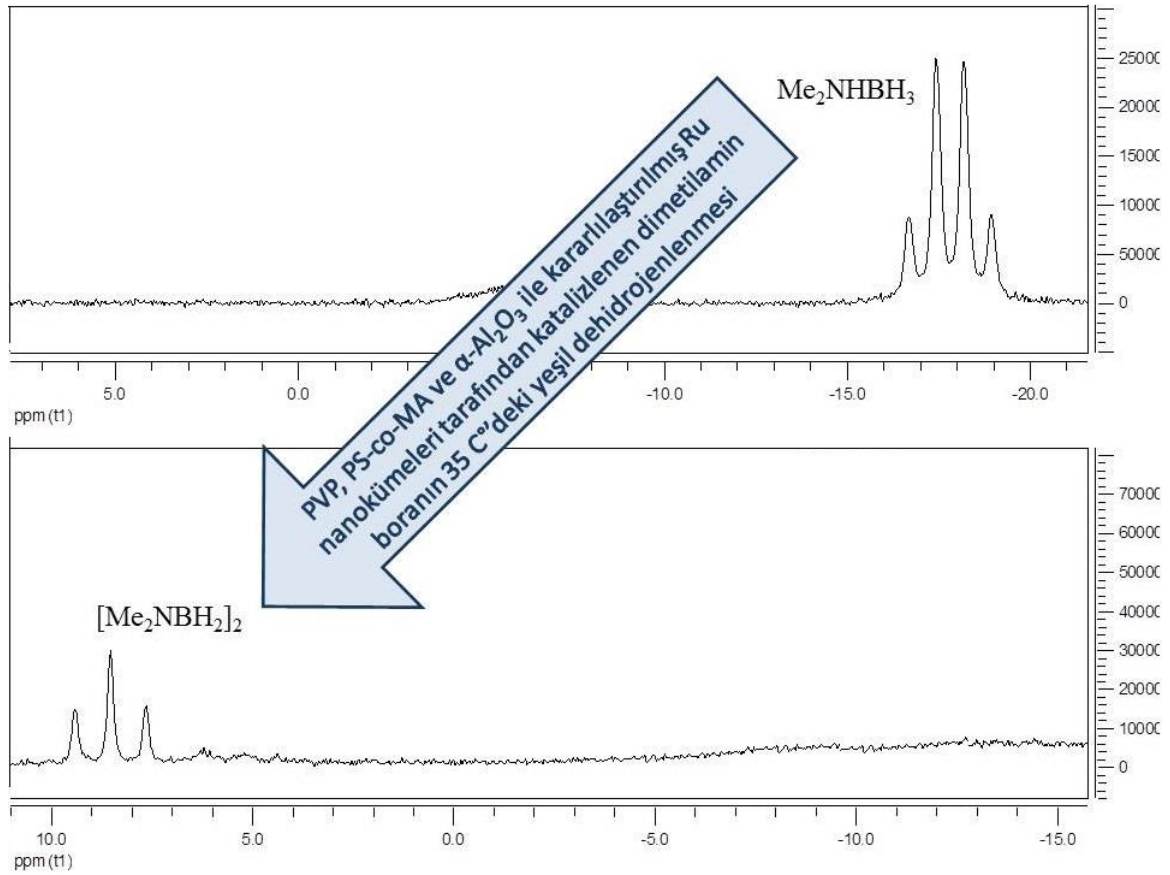
bölünen bir görüntüsünü görüntülemektedir. Görüntü PS-ko-MA polimer matrisinde düzgün dağılmış Ru nanoparçacıklarının yuvarlak kürelerini göstermektedir. Saf  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün mikrografının verildiği Şekil 4.4 (e)'ye kıyasla Şekil 4.4. (f)'de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile kararlaştırılmış Ru nanokümlerinin yüksek büyütme görüntülerinde hafif topaklanmanın olduğu ancak bununla birlikte  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  içinde Ru nanokümlerinin homojen dağılımı görülmektedir. Bu topaklanmanın polimer-parçacık etkileşimi ile karşılaştırıldığında nanoparçacıklar arasında daha büyük bir etkileşimin varlığına bağlı olabileceği düşünülmektedir. Şekil 4.4 (b, d, f)'de görüldüğü gibi PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  polimerlerinin matrislerine Ru nanokümlerinin düzgün dağılmış parçacıklar oldukları göze çarpmaktadır.





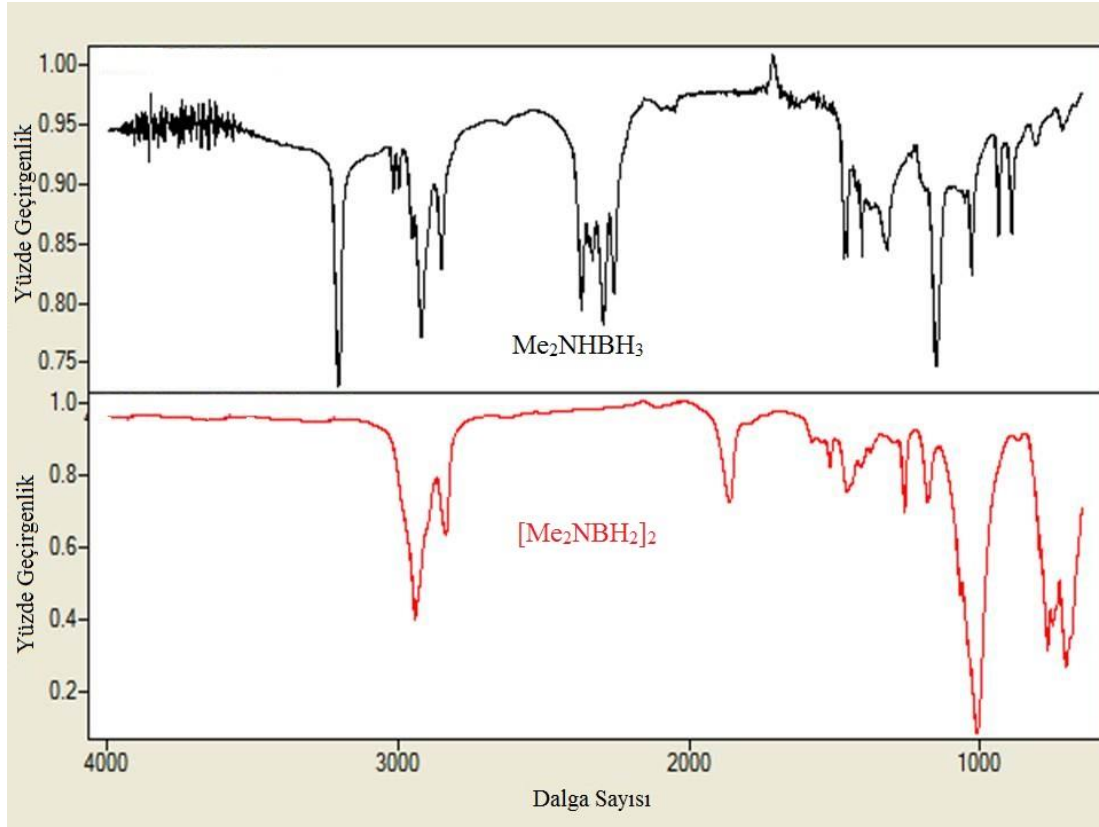
Şekil 4.4. (a) Saf PVP'nin, (b) PVP ile kararlaştırılmış Ru nanokümlerinin (düşük/yüksek büyütme), (c) saf PS-ko-MA'nın, (d) PS-ko-MA ile kararlaştırılmış Ru nanokümlerinin(düşük/yüksek büyütme), (e) saf  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün, (f)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile kararlaştırılmış Ru nanokümlerinin (düşük/yüksek büyütme) SEM mikrografları

DMAB'ın katalitik dehidrojenlenme süreci  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ve ATR-IR spektrumları alınarak izlendi. Şekil 4.5 DMAB'ın katalitik dehidrojenlenmesinin öncesi ve sonrasında alınan  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumlarını göstermektedir.  $\text{Me}_2\text{NHBH}_3$  için bora ait -17.49 ppm'de dörtlü olarak gözlenen rezonans sinyalinin, reaksiyonun sonunda 8.52 ppm'de üçlü olarak rezonans sinyali vermesi siklik dimer  $[\text{Me}_2\text{NBH}_2]_2$ 'ye dönüşümün olduğunu göstermektedir (Friedrich 2009). Bu durum DMAB'ın dehidrojenlenme sonrasında tamamen siklik dimere dönüştüğünü ve bu dönüşüm esnasında DMAB'dan 1 eşdeğer hidrojen gazı çıktığını göstermektedir.



Şekil 4.5. PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kararlaştırılmış Ru nanokümlerinin tarafından katalizlenen DMAB'ın dehidrojenlenme ürününe ait <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR spektrumları

Katalitik reaksiyon öncesinde ve sonrasında alınan Şekil 4.6'daki ATR-IR spektrumu DMAB'ın siklik dimere ([Me<sub>2</sub>NBH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>) dönüştüğünü göstermektedir. Spektrumdaki en çarpıcı değişim reaksiyon sonunda DMAB'ın 3204 cm<sup>-1</sup>'deki N-H gerilme ve 1149 cm<sup>-1</sup>'deki N-H bükülme bandının kaybolmasıdır. Bu iki değişim DMAB'ın siklik dimere dönüştüğünün en önemli kanıtlarıdır. Buna ek olarak başlangıçta alınan infrared spektrumunda gözlenen DMAB'ın 2371-2261 cm<sup>-1</sup>aralığındaki B-H gerilme absorpsiyon bandlarının 1862 cm<sup>-1</sup>'e kayması vesiklik dimere ait spektrumda 1515 cm<sup>-1</sup>'deki B-N gerilme bandında yeni iki omuz oluşmasıyladehidrojenlenme reaksiyonu sonundaki ürünün açıkça değiştiği gözlenmiştir (Jaska 2003; Friedrich 2009; Zahmakıran ve Özkar 2009).

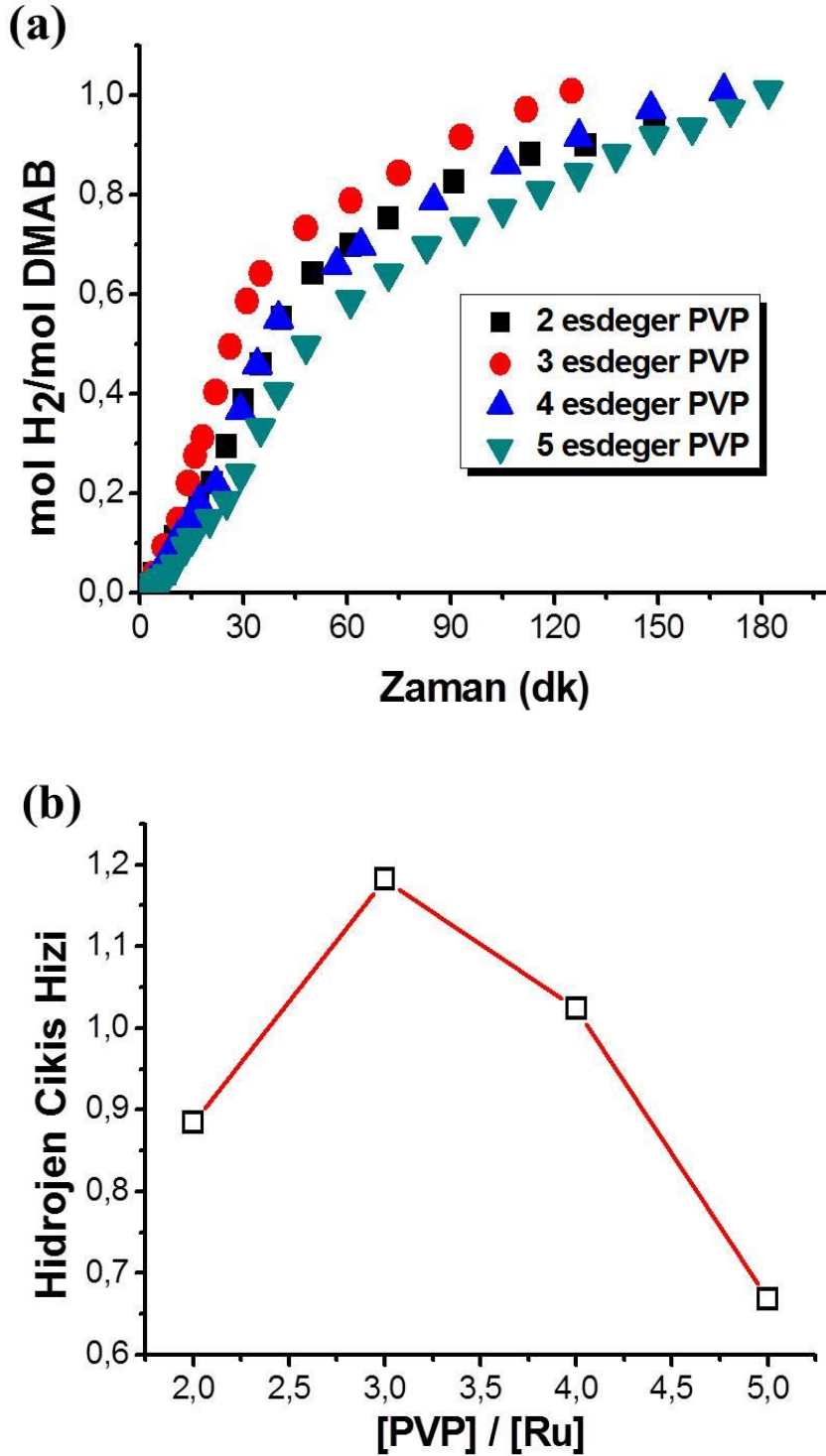


Şekil 4.6. PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kararlaştırılmış Ru nanokümlerinin tarafından katalizlenen DMAB'ın dehidrojenlenme ürününe ait ATR-IR spektrumları

#### 4.2. Çeşitli Polimer Bileşiklerinin Derişiminin Ru Nanokümlerinin Katalitik Aktivitesi Üzerine Etkisi

Reaksiyon ortamında elde edilen PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kararlaştırılmış Ru nanokümleri tarafından katalizlenen DMAB'ın dehidrojenlenmesinin aktivasyon parametrelerinin hesaplanmasından önce, PVP polimerinin metale oranı çeşitlendirilerek bir seri deneysel çalışma yapıldı. Şekil 4.7, PVP ile kararlaştırılmış Ru nanokümleri tarafından  $35,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 'de katalizlenen DMAB'ın dehidrojenlenmesi için hidrojen üretim hızına karşı [PVP]/[Ru] oranını göstermektedir. Şekil 4.7'de [PVP]/[Ru]=3 oluncaya kadar kararlaştırıcı derişimi arttıkça hidrojen üretim hızının arttığı, sonra azaldığı açıkça görülmektedir. Hem katalitik aktivite hem de nanopartiküllerin kararlaştırılması dikkate alındığında [PVP]/[Ru]=3'ün bütün çalışmalar için uygun olduğu anlaşılmaktadır. Bunun üzerine PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kararlaştırılmış Ru nanokümleri tarafından

35,0±0,1°C’de katalizlenen DMAB’ın dehidrojenlenmesi için de [Polimer]/[Ru] oranını 3 olarak alınmıştır.

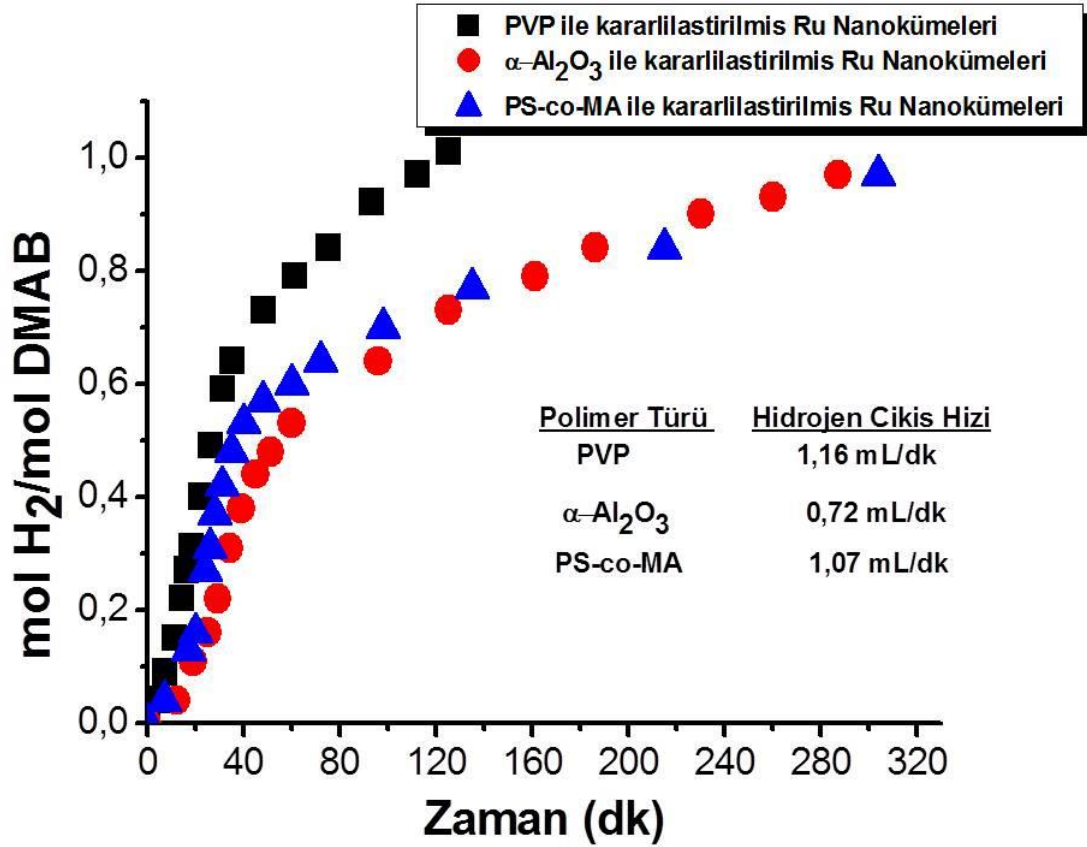


Şekil 4.7. (a) 35,0 ± 0,1°C’de 2.0 mmol DMAB ve dört farklı PVP derişimi alınarak gerçeken katalitik dehidrojenlenme tepkimesi esnasında elde edilen mol H<sub>2</sub>/mol DMAB’a karşı zaman grafiği (b) Hidrojen üretim hızına karşı [PVP]/[Ru] oranı eğrisi

### 4.3. Çeşitli Polimer Bileşikleri ile Kararlılaştırılmış Ru Nanokümlerinin Sentezi ve Beraberinde DMAB'ın Yeşil Dehidrojenlenmesinden Hidrojen Eldesi

Ru(acac)<sub>3</sub> öncül katalizörü olarak ve çeşitli polimer bileşikleri (PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ile kararlılaştırılarak hidrojen eldesi için 35,0 ± 0,1°C'de DMAB'ın yeşil dehidrojenlenmesinde sınıandı. Öcül katalizör olarak kullanılan Ru(acac)<sub>3</sub> tuzunun 35,0 ± 0,1°C'de DMAB'ın yeşil dehidrojenlenmesinden hidrojen çıkışının gözlenmediği dolayısıyla aktif olmadığı gözlenmiştir. Bunun üzerine DMAB'ın yeşil dehidrojenlenmesini sağlaması amacıyla Ru(acac)<sub>3</sub> tuzu ile birlikte PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşikleri kullanıldı. Öncelikle, polimer derişiminin metale oranı belirlendi ve bütün polimerler için bu oran 3 olarak alındı (Şekil 4.7).

Ru(acac)<sub>3</sub> tuzu ile birlikte kullanılan tüm bu 3 eşdeğer polimer bileşiklerinin 35,0 ± 0,1°C'de DMAB'ın yeşil dehidrojenlenmesinden hidrojen eldesi için aktif olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.8). DMAB'dan hidrojen çıkışı sağlayan Ru nanokümlerinin aktivitesinin hidrojen çıkış hızına göre PVP (1,16 mL/dk) > PS-ko-MA (1,07 mL/dk) >  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,72 mL/dk) şeklinde sıralandığı Şekil 4.8'de açıkça görülmektedir. PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kararlılaştırılmış Ru nanokümlerinin DMAB'ın dehidrojenlenme tepkimesinden hidrojen gazı çıkışının ~15 dakikalık bir bekleme süresinden sonra hızlı bir şekilde başladığı ve reaksiyonun sırasıyla yaklaşık 2 ; 4,5 ve 5 saat sürdüğü gözlenmektedir (Şekil 4.8).

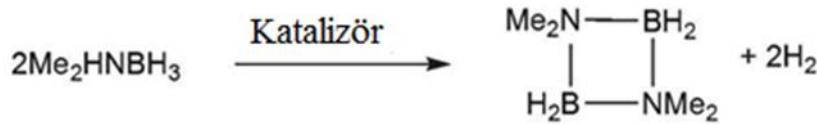


Şekil 4.8. 0,02 mmol Ru(acac)<sub>3</sub> ve 3 eşdeğer PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılarak 2,0 mmol DMAB'ın 35,0 ± 0,1°C'deki dehidrojenlenmesinin tipik mol H<sub>2</sub>/mol DMAB'a karşı zaman grafiği

Reaksiyonların hepsinde yaklaşık 15 dakikalık süre boyunca hidrojen çıkışı çok az devam ederken ilk dakikalardan itibaren Ru<sup>3+</sup>'ün Ru<sup>0</sup>'a indirgenmesinin yani yeni katalizör oluşumunun çözelti renginin kırmızıdan siyaha dönüşümüyle başladığı açıkça izlenmektedir. Şekil 4.8'de gözlendiği gibi, PVP kullanılarak elde edilen Ru nanokümleri katalizörlüğündeki DMAB'ın dehidrojenlenmesinin aynı koşullarda PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılarak elde edilen Ru nanokümlerine oranla daha aktif olduğu ve daha kısa sürede gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Ayrıca, PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kararlaştırılmış Ru nanokümlerinin aylar sonra bile kararlılığını ve aktivitesini koruduğu gözlenmektedir. DMAB'ın yeşil dehidrojenlenmesinden elde edilen 1 eş değer hidrojen gazının tamamının neredeyse katalizörlerin oluşumuyla birlikte hızlı olarak çıktığı açıkça gözlenmektedir. Bu durum DMAB tarafından Ru(acac)<sub>3</sub>'ün indirgenmesi sonucu reaksiyon ortamında oluşan PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kararlaştırılmış Ru nanokümlerinin DMAB'ın dehidrojenlenmesinde ayrı



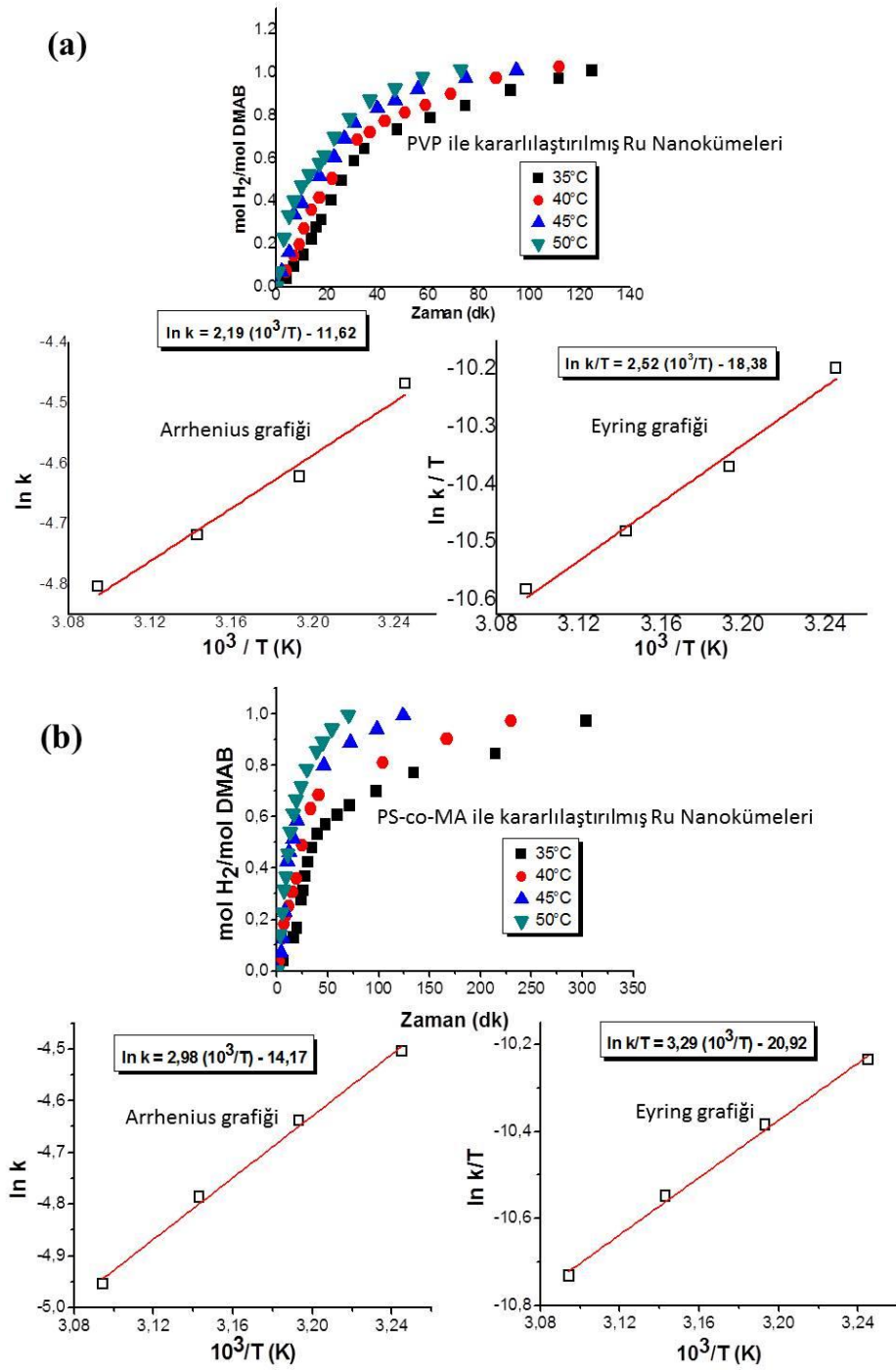
ayrı aktif katalizörler olduğunu ve 1 mol DMAB'ın dehidrojenlenmesinden 1 mol H<sub>2</sub> elde edildiğini göstermektedir. Dimetilamin boranın tamamının siklik dimere dönüşümünü gösteren reaksiyon şeması aşağıdaki gibidir:

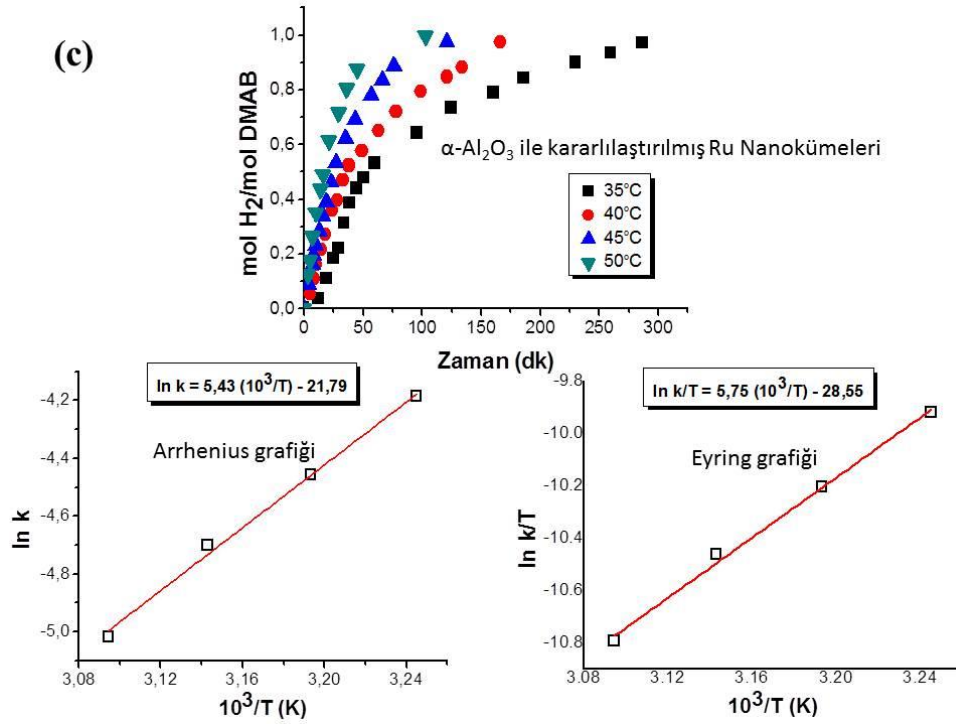


#### 4.4. PVP, PS-ko-MA ve $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ile Kararlılaştırılmış Ru Nanoküpleri Tarafından Katalizlenen DMAB'ın Dehidrojenlenmesinden Aktivasyon Parametrelerinin Hesaplanması

Reaksiyon ortamında elde edilen PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ile kararlılaştırılmış Ru nanoküpleri tarafından DMAB'ın dehidrojenlenmesinden aktivasyon parametrelerini hesaplamak için bir seri deney yapıldı. Bu deneyler kataliz ve tepken derişimi sabit tutularak reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak Bölüm 3.2.'de tanımlandığı gibi yapıldı. Şekil 4.9 dört farklı sıcaklıkta PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ile kararlılaştırılmış Ru nanoküpleri tarafından katalizlenen DMAB'ın dehidrojenlenmesi için zamana karşı mol H<sub>2</sub>/mol DMAB grafiklerini göstermektedir. Bu grafikler 0,02 mmol Ru(acac)<sub>3</sub> tarafından katalizlenen 2,0 mmol DMAB'ın yeşil dehidrojenlenmesi boyunca [Polimer]/[Ru]=3 alınarak farklı sıcaklıklarda (35-50°C) elde edilmiştir.

$$\text{Hız} = k_{\text{göz}} [\text{Ru}] \dots \dots \dots (4.1)$$





Şekil 4.9. Dört farklı sıcaklıkta (35-50°C) (a) PVP, (b) PS-ko-MA ve (c)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kararlaştırılmış Ru nanoküpleri varlığında DMAB'ın dehidrojenlenme tepkimesi esnasında elde edilen Arrhenius grafiği ve Eyring grafiği ile birlikte mol H<sub>2</sub>/mol DMAB'a karşı zaman grafiği (2,0 mmol DMAB; 0,02 mmol Ru, 0,06 mmol PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

DMAB'ın katalitik dehidrojenlenmesi için gözlenen hız sabiti ( $k_{göz}$ ) değerleri Eşitlik 4.1'de verilen hız yasası kullanılarak Şekil 4.9a, b, c'deki her grafiğin lineer kısımlarının eğimlerinden hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda gözlenen bu hız sabitleri, aktivasyon parametrelerinin hesaplanması için kullanıldı. Şekil 4.9a, b, c'deki Arrhenius grafikleri ve

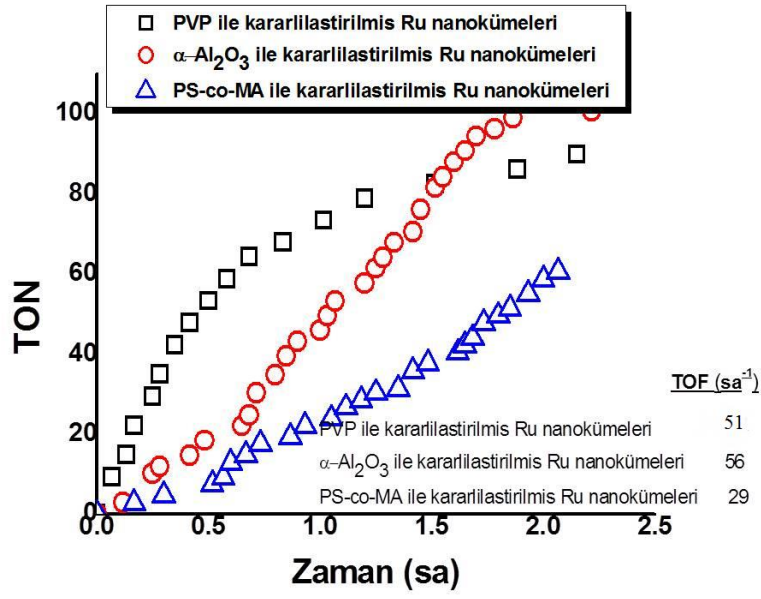
$$\ln k = -\frac{Ea}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad 4.2.$$

denklemini kullanarak aktivasyon enerjileri sırasıyla  $Ea_{göz} = 18 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $25 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ve  $45 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak bulundu (Şekil 4.9 a,b,c). Eyring grafikleri ve

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad 4.3$$

denklemleri kullanılarak standart aktivasyon entalpileri sırasıyla  $\Delta H^\ddagger = 21 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $27 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ve  $48 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; standart aktivasyon entropileri ise sırasıyla  $\Delta S^\ddagger = -377 \pm 5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $-462 \pm 5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ve  $-399 \pm 5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  olarak hesaplandı (Şekil 4.7c). PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ile kararlaştırılmış Ru nanoküpleri tarafından katalizlenen DMAB'ın dehidrojenlenmesinden elde edilen aktivasyon enerjilerinin farklı katalizörler kullanılarak yapılan aynı reaksiyonlar için elde edilen en düşük değerler arasında olduğu gözlenmektedir (Tablo 4.1).

PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ile kararlaştırılmış Ru nanoküplerinin  $35,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 'deki katalitik yaşam ömürleri 0,02 mmol Ru üzerine yaklaşık 2 saat boyunca 10 mmol DMAB eklenmesiyle test edildi. PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ile kararlaştırılmış Ru nanoküplerinin sırasıyla 90, 61, 100 çevrim sayılarına yaklaşık 2 saatte ulaştığı gözlenmiştir. Hesaplanan en yüksek TOF değerleri ise sırasıyla  $51 \text{ sa}^{-1}$ ,  $29 \text{ sa}^{-1}$  ve  $56 \text{ sa}^{-1}$  olarak hesaplandı. Böylece TOF değerleri gözönünde bulundurulduğunda sıralama  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{PVP} > \text{PS-ko-MA}$  şeklinde azalmaktadır. Ancak TON değerlerinin beklenenden düşük olduğu gözlemlendi, bunun sebebi olarak da hem bütün TON reaksiyonlarının 2 saatle sınırlandırılması hem de ortamda çözünmeden kalan siklik dimerin ( $[\text{Me}_2\text{N-BH}_2]_2$ ) reaksiyonu yavaşlatması ve dolayısıyla yaşam ömrü reaksiyon süresinin de oldukça uzun olması düşünülmektedir (Şekil 4.10). Buna rağmen yapılan literatür taramalarında bulunan bu TOF değerinin benzer birçok reaksiyondan yüksek olduğu gözlenmiştir (Tablo 4.1).



Şekil 4.10. 35,0 ± 0,1°C da 2,0 mmol DMAB, 0,06 mmol PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve 0,02 mmol Ru nanoküpleri ile başlayarak elde edilen TOF değerleri ile birlikte zamana karşı çevrim sayısı (TON) grafiği

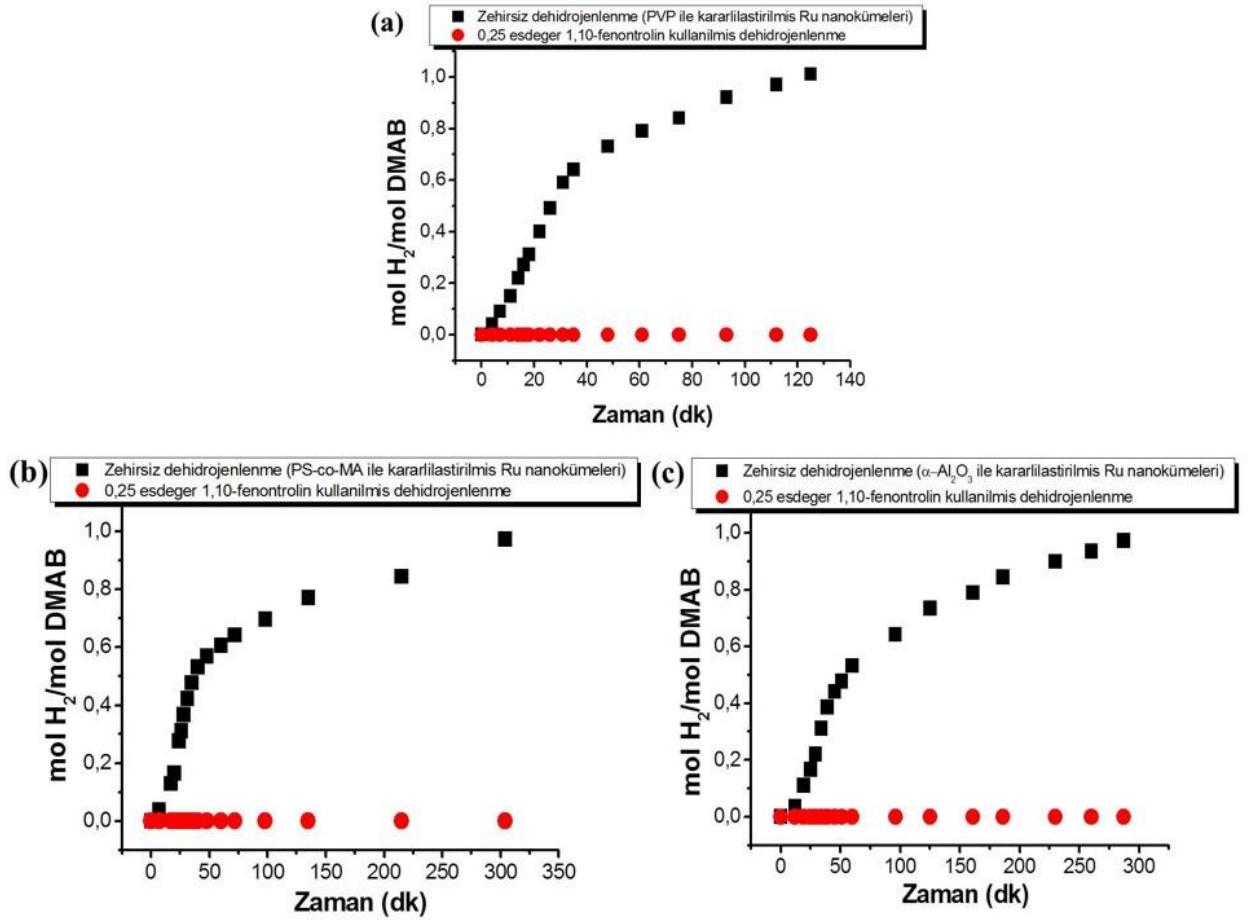
Table 4.1. Web of Knowledge verilerine göre DMAB'ın dehidrojenlenmesinde test edilmiş bazı katalizörler

No	(Öncül) katalizör	Sıcaklık (°C)	TOF	Ea (kJmol <sup>-1</sup> )	Kullanılabilirlik (% kalan aktivite)	Kaynak
1	Dimetilamonyum heksanoat ile kararlaştırılmış Rh(0) nanokümleri	25	60 sa <sup>-1</sup>	34	<sup>a</sup> G	Zahmakıran vd., 2009
2	Oleyilamin ile kararlaştırılmış Ru(0) nanopartikülleri	25	137 sa <sup>-1</sup>	29	%75, 5. Turda	Duman vd., 2013
3	PdNPs@Cu <sub>3</sub> (btc) <sub>2</sub>	25	75sa <sup>-1</sup>	173,5	%80, 5. turda	Gülcan vd., 2014
4	RuNPs/ZIF-8	40	59 dk <sup>-1</sup>	42,5	%85, 5. turda	Yurderi vd., 2014
5	<i>mer</i> -[Ru(N <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (acac)H]	60	17,8 dk <sup>-1</sup>	85	<sup>a</sup> G	Barın vd., 2015
6	Ni nanopartikülleri	25	21 sa <sup>-1</sup>	42	%63, 5. turda	Demir vd., 2015
7	<i>Trans</i> -[Ru(acac) <sub>2</sub> (OAm) <sub>2</sub> ]	60	77,8 sa <sup>-1</sup>	58	<sup>a</sup> G	Duman vd., 2016
8	Pt(0)/OA@CNT	25	44,36 sa <sup>-1</sup>	42,91	>%80, 4. Turda	Çelik vd., 2016
9	Pt(0)/DOA@CNT	25	57,32 sa <sup>-1</sup>	40,23	>%80, 4. turda	Çelik vd., 2016
10	Pt (0)/DPA@GO NPs	25	35,82 sa <sup>-1</sup>	42,719	>%80, 5. turda	Çelik vd., 2016
11	Ru(0)/APTS	25	55sa <sup>-1</sup>	61	%70, 6. turda	Zahmakıran vd., 2012
12	Polimer nanogel destekli Ni partikülleri	50	376 sa <sup>-1</sup>	50,96	>%91, 4. Turda	Cai vd., 2016
13	Cu(0) nanopartikülleri	30	19sa <sup>-1</sup>	18	%81, 5. turda	Özdemir,2014
14	Dodesilamin ile kararlaştırılmış Pd(0) nanopartikülleri	25	195 sa <sup>-1</sup>	15	%79, 5. turda	Köktepe,2014
15	PVP ile kararlaştırılmış Ru nanokümleri	35	51 sa <sup>-1</sup>	18	%87, 5. turda	Bu çalışma
16	PS-ko-MA ile kararlaştırılmış Ru nanokümleri	35	29 sa <sup>-1</sup>	25	%63, 5. turda	Bu çalışma
17	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ile kararlaştırılmış Ru nanokümleri	35	56 sa <sup>-1</sup>	45	%80, 5. turda	Bu çalışma

<sup>a</sup>G =Gösterilmemiş.

#### **4.5. Çeşitli Polimer Bileşikleri ile Kararlılaştırılmış Ru Nanoküpleri Tarafından Katalizlenen DMAB'ın Dehidrojenlenmesinin Heterojenliğinin 1,10-Fenantrolin Zehirlenmesi ile Test Edilmesi**

Zehirlenme deneyleri genellikle katalitik reaksiyon süresince Hg, CS<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, 1,10-fenantrolin gibi zehirleyici ligandların dışarıdan eklenmesi ile yapılmaktadır. Bu çalışmada çözücü kullanılmaması ve tüm ürünlerin katı halde olması nedeniyle zehirlenme deneyleri için 1,10-fenantrolin bileşiği tercih edildi. Bunun için yapılan zehirlenme deneylerinin hepsinde her PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kararlılaştırılmış Ru nanoküpleri için tepkimenin başlangıcında değişik oranlarda (0,25-2,0 eşdeğer) 1,10-fenantrolin eklenmesiyle reaksiyonun hemen durduğu ve hidrojen çıkışının hiç olmadığı gözlemlendi. Her mol katalizör için 1 kattan çok daha az miktarda (0,25 eşdeğer) 1,10-fenantrolin eklenmesi ile katalizörün etkinliğinin durması, katalizörün heterojen olduğunun bir delili olarak düşünüldü. Şekil 4.11a, b, c, 1,10-fenantrolin eklenmeden önce ve eklendikten sonra DMAB'ın sırasıyla PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kararlılaştırılmış Ru nanoküpleri tarafından katalitik dehidrojenlenmesinden elde edilen hidrojen gazının molüne karşı zaman grafiğini göstermektedir. Şekil 4.11'de her rutenyum atomu için 0,25 kat 1,10-fenantrolinin reaksiyonun başlangıcında eklenmesiyle reaksiyonun hemen durduğu açıkça görülmektedir. Bu durum PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kararlılaştırılmış Ru nanoküplerinin DMAB'ın dehidrojenlenmesinde heterojen katalizör olarak etki ettiğini göstermektedir.



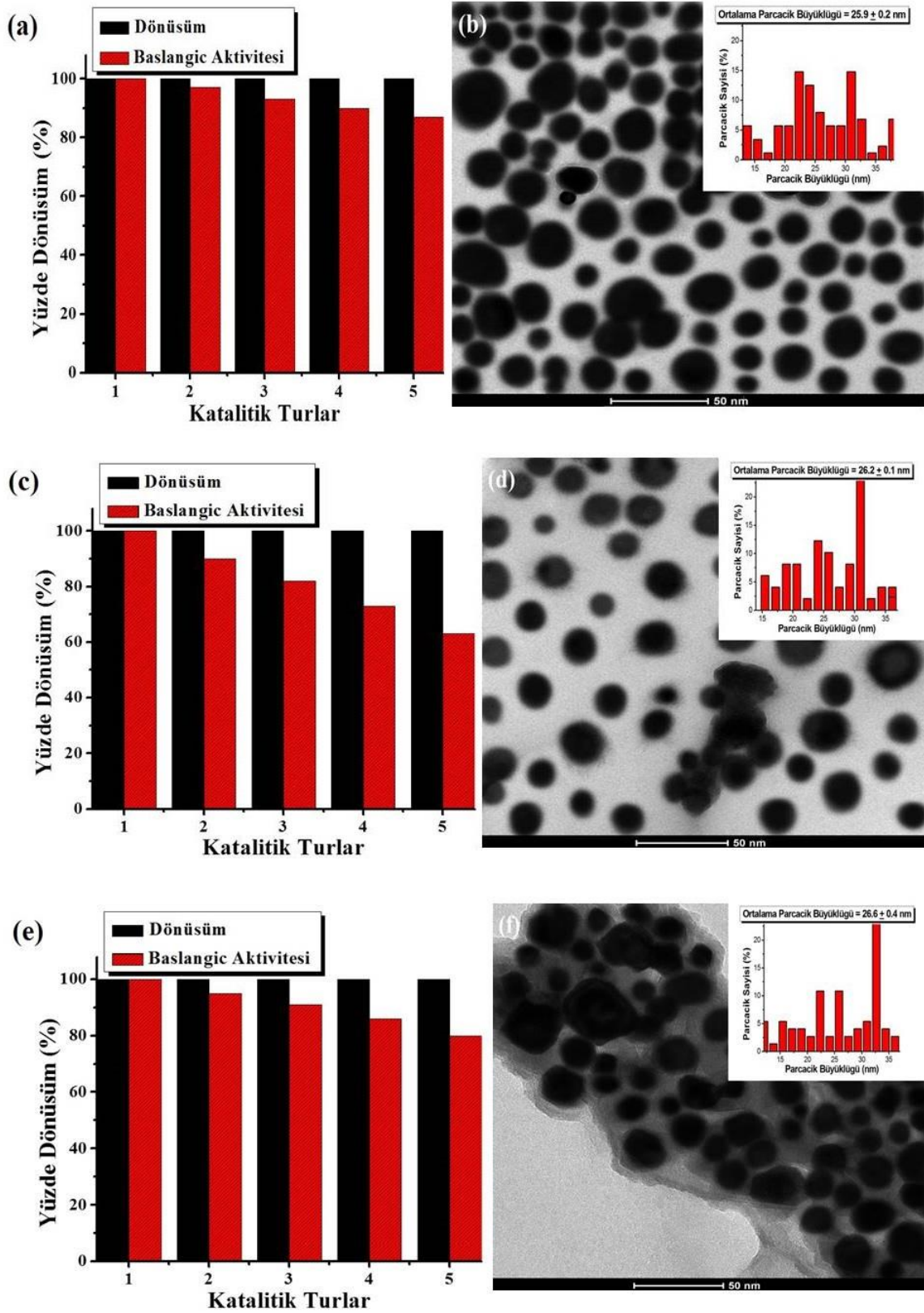
Şekil 4.11.  $35,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de (a) PVP, (b) PS-ko-MA ve (c)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ile kararlaştırılmış Ru nanoküpleri tarafından katalizlenen 2,0 mmol DMAB'ın dehidrojenlenmesinin 0,25 eşdeğer 1,10-fenantrolin ile zehirlenme öncesi ve sonrası elde edilen mol H<sub>2</sub>/mol DMAB'a karşı zaman grafiği

#### 4.6. DMAB'ın Dehidrojenlenmesinden Elde Edilen PVP, PS-ko-MA ve $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ile Kararlaştırılmış Ru Nanoküplerinin İzole Edilebilirliği ve Yeniden Kullanılabilirliği

PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ile kararlaştırılmış Ru nanoküplerinin izole edilebilirliği ve yeniden kullanılabilirliği DMAB'ın katalitik dehidrojenlenmesinde test edildi. DMAB'ın dehidrojenlenmesini ilk turda tamamlamasından sonra siyah renkli toz şeklindeki PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ile kararlaştırılmış Ru nanoküpleri ayrı ayrı kurutularak izole edildi. İzole edilen her bir PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ile kararlaştırılmış Ru nanoküpleri DMAB'ın dehidrojenlenmesinde aktif katalizör olarak kullanıldı. Bu işlem her bir katalizör için ayrı ayrı beş kez tekrarlandı (Şekil 4.12a, c, e). Beşinci işlemin sonunda katalizörlerin etkinliklerinin



sırasıyla %87, %63 ve %80 olarak devam ettiği gözlemlendi. Daha da önemlisi katalitik reaksiyonların hepsinde 1 mol DMAB'dan tam 1 mol hidrojen eksiksiz olarak elde edildi. Beşinci turun sonundaki katalitik aktivitelerde görülen azalmaların, topaklaşmanın bir sonucu olarak PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kararlaştırılmış Ru nanokümlerinin boyutundaki artma nedeniyle aktif yüzey atomlarının sayısındaki azalmadan kaynaklanabildiği düşünüldü. Gerçekte, PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kararlaştırılmış Ru nanokümlerinin 5. kullanımından sonra alınan TEM görüntüleri de nanokümlerin ortalama büyüklüklerinin sırasıyla  $25,9 \pm 0,2$ ,  $26,2 \pm 0,1$  ve  $26,6 \pm 0,4$  nm olarak arttığını göstermektedir (Şekil 4.12 b, d, f). Her turun sonundaki katalitik aktivitelerde gözlenen azalmalara rağmen elde edilen sonuçlar PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kararlaştırılmış Ru nanokümlerinin DMAB'ın dehidrojenlenmesinde kolaylıkla izole edilebilir ve yeniden kullanılabilir olduklarını göstermektedir. Yine TEM görüntülerinden hareketle PVP ve  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kararlaştırılmış Ru nanokümlerinin 5. kullanımından sonra parçacık boyutlarının neredeyse 2 kat büyüdüğü gözlenirken PS-ko-MA ile kararlaştırılmış Ru nanokümlerinin 5. kullanımından sonra parçacık boyutunda fazla bir değişiklik olmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.12.  $35,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de DMAB'ın yeşil dehidrojenlenme reaksiyonu sonrası oluşan (a) PVP ile kararlılaştırılmış Ru nanokümlerinin katalitik aktivitesi ve dönüşüm yüzdeleri. (b) PVP ile kararlılaştırılmış Ru nanokümlerinin 5. kullanımdan sonra alınan parçacık boyutu histogramı ile

birlikte TEM görüntüsü. (c) PS-ko-MA ile kararlaştırılmış Ru nanokümelerinin katalitik aktivitesi ve dönüşüm yüzdeleri. (d) PS-ko-MA ile kararlaştırılmış Ru nanokümelerinin 5. kullanımdan sonra alınan parçacık boyutu histogramı ile birlikte TEM görüntüsü. (e)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kararlaştırılmış Ru nanokümelerinin katalitik aktivitesi ve dönüşüm yüzdeleri. (f)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kararlaştırılmış Ru nanokümelerinin 5. kullanımdan sonra alınan parçacık boyutu histogramı ile birlikte TEM görüntüsü.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Sonuç olarak; DMAB'ın  $35,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 'de yeşil dehidrojenlenmesinde kolay hazırlanan ve katalitik aktiviteye sahip PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ile kararlaştırılmış Ru nanokümlerinin oluşumu ve karakterizasyonu üzerine yapılan bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar gözlenmiştir:

(i) Ru nanokümleri,  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  tuzuyla başlanarak boyunca çeşitli polimer bileşikleri varlığında DMAB'ın yeşil (çözücüsüz) dehidrojenlenmesi sonucu oluşturuldu.

(ii) Ru nanokümlerinin kararlaştırılması için PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  bileşikleri  $35,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 'de DMAB'ın yeşil dehidrojenlenmesinde test edildi. DMAB'ın yeşil dehidrojenlenmesinde izole edilen ve sırasıyla  $12,9 \pm 0,1$ ,  $24,9 \pm 0,1$  ve  $11,9 \pm 0,2$  nm parçacık boyutuna sahip olan bu polimer bileşikleri ile kararlaştırılmış Ru nanokümlerinin kararlı ve aktif olduğu gözlemlendi. Katalitik aktivite artışı ve Ru nanokümlerinin oluşumu ~15 dakikalık bir bekleme süresinden sonra gözlemlendi. Ayrıca , aktivite hızları PVP (1.16 mL/dk) > PS-ko-MA (1.07 mL/dk) >  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0.72 mL/dk) şeklinde sıralanan çeşitli polimer bileşikleri ile kararlaştırılmış Ru nanokümleri içinen uygun ve aktif kararlaştırıcının PVP olduğu anlaşıldı.

(iii) Hem katalitik aktivite hem de oluşan nanokümlerin kararlılığı dikkate alındığında en uygun [Polimer]/[Ru] oranı 3 olarak alındı.

(iv) PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ile kararlaştırılmış Ru nanokümleri tarafından katalizlenen DMAB'ın yeşil dehidrojenlenmesinin farklı sıcaklıklarda ( $35\text{-}50^\circ\text{C}$ ) yapılan deney sonuçları kullanılarak aktivasyon parametreleri sırasıyla ; gözlenen aktivasyon enerjileri,  $E_a = 18 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $25 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ve  $45 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; standart aktivasyon entalpileri,  $\Delta H^\ddagger = 21 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $27 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ve  $48 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;

standart aktivasyon entropileri ise  $\Delta S^\ddagger = -377 \pm 5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $-462 \pm 5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ve  $-399 \pm 5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  olarak hesaplandı. Hesaplanan bu aktivasyon parametrelerin, farklı katalizörlerin kullanıldığı benzer reaksiyonlar içinde en düşük değerler arasında olduğu anlaşıldı (Tablo 1).

(v) PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ile kararlaştırılmış Ru nanoküpleri yaklaşık 2 saat gibi kısa bir süre içerisinde sırasıyla çevrim sayısı (TON) 90, 61 ve 100 ve en yüksek TOF değerleri ise  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $56 \text{ sa}^{-1}$ ) > PVP ( $51 \text{ sa}^{-1}$ ) > PS-ko-MA ( $29 \text{ sa}^{-1}$ ) şeklinde olarak hesaplandı ve bu TOF değerlerinin literatürdeki en yüksek değerler arasında olduğu görüldü.

(vi) PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ile kararlaştırılmış Ru nanoküpleri ve dimetilamin boranın dehidrojenlenmesi sonucu oluşan ürünler TEM, SEM, P-XRD, ATR-FTIR,  $^{11}\text{B}$  NMR ve UV-Vis spektroskopisi kullanılarak tanımlandı.

(vii) PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ile kararlaştırılmış Ru nanoküplerinin izole edilebilir ve yeniden kullanılabilir olduğu ve 1,10-fenontrolin ile yapılan zehirlenme deneyleri sonucu bu nanoküplerin DMAB'ın yeşil dehidrojenlenmesinin heterojen kataliz olarak etki ettiği gözlemlendi.

(viii) PVP, PS-ko-MA ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ile kararlaştırılmış Ru nanoküplerinin her birinin  $35.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'de, beşinci turda bile her 1 mol DMAB'dan 1 mol hidrojen gazı sağlayarak  $\text{Me}_2\text{NHBH}_3$  bileşimini  $[\text{Me}_2\text{NBH}_2]_2$ 'e dönüştürdüğü ve 5. turun sonunda Ru nanoküplerinin parçacık boyutlarının sırasıyla  $25,9 \pm 0,2$ ,  $26,2 \pm 0,1$  ve  $26,6 \pm 0,4$  nm olarak büyümesinden dolayı da katalitik aktivitelerinin sırasıyla %87, %63 ve %80'e düştüğü tespit edilmiştir. Bununla birlikte, PVP ve  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ile kararlaştırılmış Ru nanoküplerinin 5. kullanımından sonra parçacık boyutunun yaklaşık 2 kat arttığını gösteren TEM görüntüleri ile toplam çevrim sayısının paralellik içerisinde olduğu açıkça görülmektedir. Yine aynı şekilde PS-ko-MA ile kararlaştırılmış Ru nanoküplerinin en düşük çevrim sayısına sahip olmasını bu nanoküplerinin parçacık boyutunun diğerlerinden çok daha büyük olması ve 5. kullanımından sonra bile değişmemesinden dolayı olduğu düşünülmektedir.

## 5.2. Öneriler

Fosil yakıtlar (doğal gaz, petrol, kömür) dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmını karşılamaktadır ve gün geçtikçe tükenmektedir. Fosil yakıtların yanmasıyla birlikte insan sağlığına zarar veren sera gazı etkisi, küresel ısınma ve asit yağmurları gibi birçok problemde ortaya çıkarmaktadır. Bu problemlerin çözümü için son dönemlerde çevreye zarar vermeyen yenilenebilir enerji kaynaklarından olan hidrojen enerjisinin kullanımı öne çıkmaktadır. Hidrojen renksiz, kokusuz, tatsız ve zehirli olmayan bir gaz olmasına, bünyesinde yüksek enerji bulundurmasına rağmen, birincil enerji kaynağı olarak kullanılamamaktadır. Bu nedenle, hidrojenin birincil enerji kaynağı olarak kullanılması için depolanabilmesi, maliyetinin düşük olması ve yakıt pilleri ile ilgili teknolojik çalışmaların geliştirilmesi gerekmektedir.

Bu bilgiler ışığında, çalışmamızda, katı hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılan DMAB'lardan hidrojen ve kullanım sonrası bozulmayan, zehirli olmayan, reaksiyon sonrası kolayca ayrıştırılan ve tekrar kullanılabilen katalizörlerin eldesine ek olarak çözücüsüz ortamda çalışılarak çevre ve insan güvenliğinin çözücülerin bilinen zararlarından korunması amaçlandı. Bu çalışmada çözücü kullanılmaması ile çevrenin ve insan sağlığının yararı için çözücülerin endüstriyel atık ve kalıntılardan uzaklaştırılmasına gerek kalmadığı gibi çözücü ekstraksiyonunun yüksek maliyet, tamamen uzaklaştırılmama, düşük seçicilik, yüksek miktarda çamurlaşma ve yüksek enerji tüketimi gibi dezavantajları da ortadan kaldırılmış veya önemli oranda azaltıldı. Böylece, DMAB'ın yeşil dehidrojenlenmesinden hidrojen eldesinin kolay kullanım, düşük maliyet, kısa zaman, yeniden kullanılabilirlik ve kolay ayrıştırma gibi avantajları nedeniyle yaygın olarak kullanımı yönünde değerlendirilmesi gereken bir seçenek olduğu düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

Agarwal, S., Patidar, D. and NS. Saxena, "Effect of ZnS nanofiller and temperature on mechanical properties of poly(methyl methacrylate)," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 123, no. 4, pp. 2431–2438, 2012.

Aiken, III JD., Lin, Y., Finke RG., "A perspective on nanocluster catalysis: polyoxoanion and  $(n-c4h9)_4 n+$  stabilized Ir(0)-300 nanocluster soluble heterogeneous catalysts", *J. Mol. Catal. A*, 114: 29, 1996.

Alcaraz, G. ve Sylviane S. E., "Coordination and dehydrogenation of amine boranes at metal centers", *Angewandte Chemie-International Edition*, 49(40): 7170-7179, 2010.

Amendola, SC., Sharp-Goldman, SL., Janjua Saleem, M., Spencer, NC., Kelly, MT. ve Petillo, PJ., "A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst", *Int. J. Hydrogen Energy*, 25: 969-975, 2000.

Amendola, SC., Sharp-Goldman, SL., Janjua Saleem, M., Kelly, MT., Petillo, PJ. ve Binder, M., "An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst", *J. Power Sources*, 85: 186-189, 2000.

Amendola, SC., Sharp-Goldman, SL., Saleem Janjua, M., Kelly, MT. ve Petillo, PJ., "A safe, portable, hydrogen gas generator: Aqueous, alkaline borhydride solutions and Ru catalyst", *J. Power Sources*, 420: 302-304, 2000.

Anthonsen, T., "Reactions Catalyzed by Enzymes In Applied Biocatalysis", 2. Harwood Academic Publishers, UK, 1999.

Antonietti, M. ve Göltner, C., "Superstructures of functional colloids: Chemistry on the nanometer scale", *Angew Chem. Int. Ed. Eng.* 36: 910, 1997.

Barın, ÜE., Masjedi, M. and Özkar, S., A New Homogeneous Catalyst for the Dehydrogenation of Dimethylamine Borane Starting with Ruthenium(III) Acetylacetonate, *Materials* 8: 3155-3167, 2015.

Baumann, J., Baitalow, F. ve Wolf, G., "Thermal decomposition of polymeric aminoborane (H<sub>2</sub>BNH<sub>2</sub>), under hydrogen release", *Thermochim. Acta*, 430: 9-14, 2005.

Bayram, E. and Richard Finke, Quantitative 1,10-Phenanthroline Catalyst-Poisoning Kinetic Studies of Rh(0) Nanoparticle and Rh<sub>4</sub> Cluster Benzene Hydrogenation Catalysts: Estimates of the Poison Kassociation Binding Constants, of the Equivalents of Poison Bound and of the Number of Catalytically Active Sites for Each Catalyst, *ACS Catal.* 2: 1967–1975, 2012.

Bayram, E., Linehan, J.C., Fulton, J.L., Roberts, J.A. S., Szymczak, N.K., Smurthwaite, T.D., Özkar, S., Balasubramanian, M., Finke, R. G. Is It Homogeneous or Heterogeneous Catalysis Derived from  $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$  In Operando XAFS, Kinetic, and Crucial Kinetic Poisoning Evidence for Subnanometer Rh<sub>4</sub> Cluster-Based Benzene Hydrogenation Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* 133: 18889, 2011.

Beweries, T., Hansen, S., Kessler, M., Klahn, M. ve Rosenthal, U., “Catalytic dehydrogenation of dimethylamine borane by group 4 metallocene alkyne complexes and homoleptic amido compounds”, *Dalton Transactions*, 40: 7689-7692, 2011.

Beweries, T., Thomas, J., Klahn, M., Schulz, A., Heller, D. ve Rosenthal, U., “Catalytic and Kinetic Studies of the Dehydrogenation of Dimethylamine Borane with an i-Pr Substituted Titanocene Catalyst”, *Chemcatchem*, 3(12): 1865-1868, 2011.

Bönneman, H. ve Braun, G.A., “Enantioselective hydrogenations on platinum colloids”, *Angew Chem. Int. Ed. Eng.*, 35: 1992-1995, 1996.

Burg, A.B. ve Randolph, Carl L.J.R., “Disproportionation reactions of the dimethylaminoboron hydrides”, *J. Am. Chem. Soc.*, 73: 953, 1951.

Can, H., Metin, Ö., A facile synthesis of nearly monodisperse ruthenium nanoparticles and their catalysis in the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane for chemical hydrogen storage, *Applied Catalysis B: Environmental* 125: 304– 310, 2012.

Caliskan, S., Zahmakiran, M., Durap, F. ve Özkar, S., “Hydrogen liberation from the hydrolytic dehydrogenation of dimethylamine–borane at room temperature by using a novel ruthenium nanocatalyst”, *Dalton Trans.*, 41: 4976, 2012.

Campbell, T.C., “The active site in nanoparticle gold catalysis”, *Science*, 306: 234-235, 2004.

Chen, P., Xiong, Z., Luo, J., Lin, J. ve Tan, K.L., “Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides”, *Nature*, 420: 302, 2002.

Chen Y., Fulton, C.Y., Linehan, J.L. ve Autrey, J.C., “In Situ Xafs and NMR Study of Rhodium-Catalyzed Dehydrogenation of Dimethylamine Borane”, *J. Am. Chem. Soc.*, 127: 3254, 2005.

Cheysaac, P., Kofman, R., Merli, P.G., Migliori, A., Stella, A. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 332: 109-130, 1994.

Clark, T.J., Lee, K. ve Manners, I., “Transition-metal-catalyzed dehydrocoupling: a convenient route to bonds between main-group elements”, *Chem. Eur. J.*, 12: 8634, 2006.



Clark, T.J., Russell CA. ve Manners I., “Homogeneous, titanocene-catalyzed dehydrocoupling of amine-borane adducts”, *J. Am. Chem. Soc.* 128: 9582-9583, 2006.

Colvin, VL., Schlamp, MC. ve Alivisatos, AP., “Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer”, *Nature.* 370: 354, 1994.

Corain, B., Schmid, G., Toshima N. (EDS.), “Metal nanoclusters in catalysis and materials science”, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2008.

Cui, P., Spaniol, TP., Maron, L., Okuda, J., “Dehydrogenation of Amine- Borane  $\text{Me}_2\text{NH}$  center dot  $\text{BH}_3$  Catalyzed by a Lanthanum-Hydride Complex”, *Chemistry-A European Journal*, 19(40): 13437-13444, 2013.

Cheysaac P., Kofman, R., Mattei, G., Merli, PG, Migliori, A., Stella, A., *Superlattices Microstruct.*, 17: 47-49, 1995.

Dixon, DA. ve Gutowski, MJ., “Thermodynamic properties of molecular borane amines and the  $[\text{BH}_4^-][\text{NH}_4^+]$  salt for chemical hydrogen storage systems from *ab initio* electronic structure theory”, *J. Phys. Chem. A*, 109(23): 5129-5135, 2005.

Duman, S., Ozkar, S., “Oleylamine-stabilized ruthenium(0) nanoparticles catalyst in dehydrogenation of dimethylamine-borane”, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 38(24): 10000-10011, 2013.

Duman, S., Özkar, S., “Hydrogen generation from the dehydrogenation of ammonia-borane in the presence of ruthenium(III) acetylacetonate forming a homogeneous catalyst” *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 180-187, 2013.

Duman, S., Masjedi, M., Özkar, S., Highly active and long lived homogeneous catalyst for the dehydrogenation of dimethylamine borane starting with ruthenium(III) acetylacetonate and oleylamine precatalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 411: 9–18, 2016.

Durap, F., Zahmakıran, M. ve Ozkar, S., “Water soluble laurate-stabilized rhodium(0) nanoclusters catalyst with unprecedented catalytic lifetime in the hydrolytic dehydrogenation of ammonia-borane”, *Appl. Catal. A: General*, 369: 53-59, 2009.

Durap, F., Zahmakıran, M. ve Özkar, S., “Water soluble laurate-stabilized ruthenium(0) nanoclusters catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane: high activity and long lifetime”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34(17): 7223-7230, 2009.

Duteil, A., Queau, R., Chaudret, B., Mazel, R., Roucau, C. ve Bradley, JS., “Preparation of organic solutions or solid films of small particles of ruthenium,

palladium, and platinum from organometallic precursors in the presence of cellulose derivatives”, *Chem. Mater.*, 5(3): 341-347, 1993.

Elghanian, R., Storhoff, J.J., Mucic, R.C., Setinger, R.L. ve Mirkin, C.A., “Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles”, *Science*, 277: 1078-1081, 1997.

Feldheim, D.R. ve Foss J.R. CA. (EDS.), “Metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications”, Marcel Dekker, New York, 2002.

Friedrich, A., Drees, M., Schneider, S., “Ruthenium-catalyzed dimethylamineborane dehydrogenation: stepwise metal-centered dehydrocyclization”, *Chem-Eur. J.*, 15: 10339-10342, 2009.

Fu, X., Wang, Y., Wu, N. ve Gui, L., “Shape-selective preparation and properties of oxalate-stabilized Pt colloid”, *Langmuir*, 18: 4619-4624, 2002.

Fulton, J.L., Linehan, J.C., Autrey, T., Balasubramanian, M., Chen, Y., Szymczak, N. K. When is a Nanoparticle a Cluster? An Operando EXAFS Study of Amine Borane Dehydrocoupling by Rh<sub>4</sub>-6 Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* 129: 11936, 2007.

Gates, B.C., *Catalytic Chemistry*; Academic Press: New York, 1992.

Glanz, J., “Computer scientists rethink their discipline's foundations”, *Science*, 269: 1363-1364, 1995.

Hirai, H., Toshima N., In *Catalysis by Metal Complexes: Tailored Metal Catalyst*, Iwasawa Y (Ed.), Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1986.

Hirtzel Rajagopalan, R., *Colloidal Phenomena: Advanced Topics*, Noyes Publications, New Jersey, (b) Hunter, R.J., *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press, New York, Vol 1, p. 316-492, 1985.

Hunter, R.J., *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press, New York, Vol 1, p. 316-492, 1987.

Hostetler, M., Wingate, J., Zong, C., Evans, N. ve Murray, R., “Alkanethiolate gold cluster molecules with core diameters from 1.5 to 5.2 nm: core and monolayer properties as a function of core size”, *Langmuir*, 14: 17-30, 1998.

Jaska, C.A., Clark, T.J., Clendenning, S.B., Grozea, D., Turak, A., Lu, Z.H. ve Manners, I., “Poisoning of heterogeneous, late transition metal dehydrocoupling catalysts by boranes and other group 13 hydrides”, *J. Am. Chem. Soc.*, 127: 5116, 2005.

Jaska, C.A. ve Manners, I., “Heterogeneous or homogeneous catalysis mechanistic studies of the rhodium-catalyzed dehydrocoupling of amine-borane and phosphine-borane adducts”, *J. Am. Chem. Soc.*, 126(31): 9776-9785, 2004.

Jaska, CA., Temple, K., Lough, AJ., Manners, I., "Rhodium-catalyzed formation of boron-nitrogen bonds: a mild route to cyclic aminoboranes and borazines", *Chem Commun*, 962-963, 2001.

Jaska, CA., Temple, K., Lough, AJ. ve Manners, I., "Transition metal-catalyzed formation of boron-nitrogen bonds: catalytic dehydrocoupling of amine-borane adducts to form aminoboranes and borazines", *J. Am. Chem. Soc.*, 125: 9424-9234, 2003.

Jaska, CA., Temple, K., Lough, AJ. ve Manners, I., "Catalytic dehydrocoupling of amine-borane adducts to form aminoboranes and borazines", *Phosphorus, sulfur and silicon*, 179: 733-736, 2004.

Jiang, Y., Berke, H., "Dehydrocoupling of dimethylamine-borane catalysed by rhenium complexes and its application in olefin transfer-hydrogenations", *Chem Commun*, 3571-73, 2007.

Keceli, E., Özkar, S., Ruthenium(III) acetylacetonate: A homogeneous catalyst in the hydrolysis of sodium borohydride, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 286: 87-91, 2008.

Köktepe, E., "Using in the catalytic dehydrogenation of dimethylamine-borane, identification and synthesis of amine compounds stabilized palladium (0) nanoparticles for hydrogen generation" 2014.

Klabunde, KJ., Stark, J., Koper, C., Park, D., "Nanocrystals as Stoichiometric Reagents with Unique Surface Chemistry" *J. Phys. Chem.*, 100-12142, 1996.

Klabunde KJ. (Ed), *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-Interscience Publishers, Newyork, 2001.

Lewis, LN. ve Lewis, N., "Platinum-catalyzed hydrosilylation - colloid formation as the essential step", *J. Am. Chem. Soc.*, 108: 7228-7231, 1986.

Lin, Y. ve Finke, RG., "Novel polyoxoanion- and Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-stabilized, isolable, and redissolvable, 20-30-Å. Ir<sub>300-900</sub> nanoclusters: the kinetically controlled synthesis, characterization, and mechanism of formation of organic solvent-soluble, reproducible size, and reproducible catalytic activity metal nanoclusters", *J. Am. Chem. Soc.*, 116(18): 8335-8353, 1994.

Masjedi, M., Yıldırım, TL. ve Özkar, S., Novel homogeneous catalyst comprising ruthenium and trimethylphosphite for the hydrolysis of sodium borohydride *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 355: 186-191, 2012.

Masjedi, M., Yıldırım, TL. ve Özkar, S., Crystal structure of trans- and cis-bis(acetylacetonato)bis(trimethylphosphite)-ruthenium(II) complexes and testing their catalytic activity in hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride, *Inorganica Chimica Acta* 363: 1713-1718, 2010.

McClune, WF., "Powder diffraction file alphabetical index, inorganic phase", JCPDS, Swarthmore, PA, 1980.

Metin, O., Sahin, S. ve Ozkar, S., "Water-soluble poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) stabilized ruthenium(0) and palladium(0) nanoclusters as highly active catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane", *Int. J. Hydrogen Energy*, 34: 6304, 2009.

Metin, O., Mazumder, V., Ozkar, S. ve Sun, S., "Monodisperse nickel nanoparticles and their catalysis in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane", *J. Am. Chem. Soc.*, 132: 1468-1469, 2010.

Na, Y., Park, S., Han, SB., Han, H., Ko, S ve Chang, S., "Ruthenium-catalyzed heck-type olefination and suzuki coupling reactions: studies on the nature of catalytic species", *J. Am. Chem. Soc.*, 126: 250-258, 2002.

Napper DH., (Ed.) *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, Academic Press, London, 1983.

Ott, LS., Hornstein, BJ., Finke, RG., 22, 9357. Nanocluster formation and stabilization fundamental studies: Investigating "solvent-only" stabilization en route to discovering stabilization by the traditionally weakly coordinating anion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> plus high dielectric constant solvents. *Inorg. Chem* 45 (20): 8382-8393, 2006.

Özdemir, A., Dimethylamine borane for hydrogen storage to catalyze dehydrogenation synthesis of copper nanoparticles, identification and testing of catalytic activity 2014.

Özkar, S., *Appl.Surf.Sci.*, "Enhancement of catalytic activity by increasing surface area in heterogeneous catalysis" 256: 1272, 2009.

Pelzer, K., Phillot, K. ve Chaudret, B., "Ruthenium nanoparticles in nanoporous alumina membranes: preparation, characterization and catalytic properties", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 629: 1217-1222, 2003.

Pelzer, K., Vidoni, O., Phillot, K., Chaudret, B. ve Collière, V., "Organometallic synthesis of size-controlled polycrystalline ruthenium nanoparticles in the presence of alcohols", *Adv. Func. Mater.*, 13: 118-126, 2003.

Pool, R., *Clusters - Strange Morsels Of Matter Science*, "When metals or semiconductors are shrunk down to clumps only 10 or 100 atoms in size, they become a "totally new class of materials" with potentially valuable applications." 248: 1186-1188, 1990.

Pun, D., Lobkovsky, E. ve Chirik, PJ., "Amineborane dehydrogenation promoted by isolable zirconium sandwich, titanium sandwich and N-2 complexes". *Chem Commun*, 3297-3299, 2007.

Roucoux, A., Schulz, J. ve Patin, H., "Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts", *Chem Rev.*, 102: 3757, 2002.

Sato, T., Ruch, R. (Eds.) *Stabilization of colloidal dispersion by polymeradsorption*, Marcel Dekker Inc., New York, 1980.

Sanyal, Udishnu., Jagirdar, Balaji R., "Metal and Alloy Nanoparticles by Amine-Borane Reduction of Metal Salts by Solid-Phase Synthesis: Atom Economy and Green Process", *Inorganic Chemistry*, 51(23): 13023-13033, 2002.

Schlapbach, L. ve Züttel, A., "Hydrogen-storage materials for mobile applications", *Nature*, 414: 353, 2001.

Schmid, G., "Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state", *Chem. Rev.*, 92: 1709-1727, 1992.

Schmid, G. (ED), "Clusters and colloids: from theory to applications", Wiley-VCH Publishers, Weinheim, 1994.

Schmid, G., Baumle, M., Geerkens, M., Heim, I., Osemann, C. ve Sawitowski, T., "Current and future applications of nanoclusters", *Chem. Soc. Rev.*, 128: 79, 1999.

Schmid, G., Maihack, V., Lantermann, F. ve Pechel, S., "Ligand-stabilized metal clusters and colloids: properties and applications", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 199: 589, 1996.

Simon, U., Schön, G. ve Schmid, G., *Angew Chem. Int. Ed. Eng.*, 248: 1186, 1990.

Sloan, M., Clark, T.J. ve Manners, I., "Homogeneous catalytic dehydrogenation/dehydrocoupling of amine-borane adducts by the Rh(I) Wilkinson's complex analogue RhCl(PhCy<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (Cy = cyclohexyl)". *Inorg Chem*, 48: 2429-2435, 2009.

Smith, G.V., Notheisz, F., "Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry", Academic Press, San Diego, 1999.

Sonti, S.V. ve Bose, A., "Cell separation using protein-a-coated magnetic nanoclusters", *J. Colloid Int. Sci.*, 170: 575, 1995.

Tang, C.Y., Phillips, N., Bates, J.I., Thompson, A.L., Gutmann, M.J., Aldridge, S., "Dimethylamine borane dehydrogenation chemistry: syntheses, X-ray and neutron diffraction studies of 18-electron aminoborane and 14-electron aminoboryl complexes", *Chemical Communications*, 48(65): 8096-8098, 2012.

Thomas, J.M., Thomas, W.J., "Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis", VCH, New-York, 1997.

Umegaki, T., Yan, JM., Zhang, XB., Shioyama, H., Kuriyama, N. ve Xu, Q., "Boron- and nitrogen-based chemical hydrogen storage materials", *Int. J. Hydrogen Energy*, 34: 2303, 2009.

Verwey, EJW., Overbeek, JTG., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Dover Publications, Mineola, New York, 1999.

Vogt, M., Bruin, B., Berke, H., Trincado, M. ve Grutzmacher, H., "Amino olefin nickel(I) and nickel(0) complexes as dehydrogenation catalysts for amine boranes", *Chem. Sci.*, 2: 723–727, 2011.

Vossmeier, T., Delenno, E. ve Heath, JR., "Light-directed assembly of nanoparticles", *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 36: 1080, 1997.

Wang, JS. ve Geanangel, RA., "<sup>11</sup>B NMR studies of the thermal decomposition of ammonia borane in solution", *Inorg. Chim. Acta*, 148: 185, 1988.

Wiggins JW., "Reactions Of Amine Boranes And Related Compounds: (I) Mechanism Of Dehydrogenation Of Dimethylamine Borane (II) Synthesis Of Trimethylamine Chloroboranes", Thesis Of Doctorate, University Of Florida, December, 1966.

Wilcoxon, JP., Martino, T., Klavetter, E. ve Sylwester, AP., "Synthesis and Catalytic Properties of Metal and Semiconductor Nanoclusters", 260: 771, 1994.

Willner, I. ve Mandler, D., "Characterization of Pd-Cyclodextrin Colloids as Catalysts in the Photosensitized Reduction of Bicarbonate to Formate", *J. Am. Chem. Soc.*, 111: 1330, 1989.

Wolf, G., Baumann, J., Baitalow, F. ve Hoffmann, FP., "Calorimetric process monitoring of thermal decomposition of B–N–H compounds", *Thermochim. Acta*, 343: 19, 2000.

Zahmakiran, M. ve Ozkar, S., "Dimethylammonium Hexanoate-Stabilized Rhodium(0) Nanoclusters Identified as True Heterogeneous Catalyst with the Highest Observed Activity in the Dehydrogenation of Dimethylamine Borane", *Inorganic Chemistry*, 48(18): 8955, 2009.

Zahmakiran, M., Durap, F. ve Ozkar, S., "Zeolite confined copper(0) nanoclusters as cost-effective and reusable catalyst in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane", *Int. J. Hydrogen Energy*, 35: 187, 2010.

Zahmakiran, M., Philippot, K., Ozkar, S. ve Chaudret, B., "Size-controllable APTS stabilized ruthenium(0) nanoparticles catalyst for the dehydrogenation of dimethylamine-borane at room temperature" *Dalton Trans*, 41: 590-598, 2012.

Zerta, M., Schmidt, PR., Stiller, C. ve Landinger, H., "Alternative World Energy Outlook (AWEO) and the role of hydrogen in a changing energy landscape", *Int. J. Hydrogen Energy*, 33: 3021, 2008.

İnternet Kaynakları:

URL-1, [www.eia.doe.gov/oiaf/aeo](http://www.eia.doe.gov/oiaf/aeo), Energy Information Administration, Annual Energy Outlook 2005 With Projections to 2025, US Department of Energy, February 2005.

URL-2, [www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf](http://www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf). Basic Research Needs For the Hydrogen Economy, Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage and Use, US Department of Energy, May 13–15, 2003.

## ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Bingöl’de doğdu. İlk, orta ve liseyi Bingöl’de okudu. 2009 yılında Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2013 yılında Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden mezun oldu. 2015 yılında, Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Programına kayıt yaptırdı. 2016’da Çeşitli Polimer Bileşikleri ile Kararlılaştırılmış Ru Nanakümleri Tarafından Katalizlenen Dimetilamin Boranın Yeşil Dehidrojenlenmesi konulu tez çalışmasını tamamlayarak Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Programından mezun oldu.