

**H DROJEN DEPOLANMASINDA D MET LAM N BORANIN
DEH DROJENLENMES N KATAL ZLEYECEK BAKIR
NANOPART KÜLLER N N SENTEZ , TANIMLANMASI VE
KATAL T K AKT V TES N N SINANMASI**

Ali ÖZDEM R

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danış man: Yrd. Doç. Dr. Sibel DUMAN

2014

T.C.
B NGÖL ÜN VERS TES
FEN B L MLER ENST TÜSÜ

H DROJEN DEPOLANMASINDA D MET LAM N BORANIN
DEH DROJENLENMES N KATAL ZLEYECEK BAKIR
NANOPART KÜLLER N N SENTEZ , TANIMLANMASI VE
KATAL T K AKT V TES N N SINANMASI

YÜKSEK L SANS TEZ

Ali ÖZDEM R

Enstitü Anabilim Dalı : K MYA ANAB L M DALI

Tez Danı manı : Yrd. Doç. Dr. Sibel DUMAN

Nisan 2014

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca ilminden faydalandığımla, yanımda çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlandığımla göstermiş olduğumu hoş görü ve sabrımdan dolayı, 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 sürecini BAP-130-97-2011 no'lu proje ile maddi olarak destekleyen Bingöl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BÜBAP) birimine.

Okul ve hayatımın tamamında bana maddi ve manevi desteklerini hiçbir koşulda eksik etmeyen aileme.

Maneviyatının bana güç verdiği hayat arkadaşım Mercan ÖZDEMİR'e teşekkür ederim.

Ali ÖZDEMİR

Bingöl 2014

Ç NDEK LER

ÖNSÖZİ	ii
Ç NDEK LER	iii
S MGELER VE KISALTMALAR L STES	v
EK LLER L STES	vi
TABLULAR L STES	ix
ÖZETİ	x
ABSTRACTİ	xi
1. G R	1
1.1. Hidrojen Enerjisi	1
1.2. Katalizörler	4
1.3. Kolloidal Geçi Metal Nanopartikülleri	6
1.4. Geçi Metal Nanopartiküllerinin Hazırlanması	10
2. LİTERATÜR TARAMASI	11
3. MATERYAL VE YÖNTEM	21
3.1. Materyal	21
3.2. Yöntem	21
3.3. Cu(0) Nanopartiküllerinin ve Dehidrojenleme Ürünlerinin Karakterizasyonu	22
3.4. Reaksiyon Ortamında Cu(0) Nanopartiküllerinin Çözücüsüz Olarak Edilmesi ve Beraberinde Dimetilamin Boran,ın Dehidrojenlenmesi	23
3.5. Dimetilamin Boran,ın Dehidrojenlenmesindeki Cu(0) Nanopartiküllerinin Katalitik Aktivitesi	24
3.6. Reaksiyon Ortamında Elde Edilen Cu(0) Nanopartiküllerinin CS ₂ ile Zehirlenerek Heterojenliğin Test Edilmesi	25

3.7. Dimetilamin Boran,n Dehidrojenlenmesinden Çözücüsüz Reaksiyon Ortam,nda Elde Edilen Cu(0) Nanopartiküllerinin zole Edilebilirli i ve Yeniden Kullan,labilirli i.....	25
4. BULGULAR VE TARTI MA.....	26
4.1. Bak,r(0) Nanopartiküllerinin Sentezi ve Beraberinde Dimetilamin Boran,n Katalitik Dehidrojenlenmesi.....	26
4.2. Bak,r(0) Nanopartikülleri Taraf,ndan Katalizlenen Dimetilamin Boran,n Dehidrojenlenmesinin Heterojenli inin CS ₂ ile Zehirlenmesiyle Test Edilmesi.	33
4.3. Çözücüsüz Reaksiyon Ortam,nda Elde Edilen Aktif Cu(0) Nanopartiküllerinin ve Dehidrojenlenme Sonras, Ürünlerin Tan,mılanmas,.....	34
4.4. Dimetilamin Boran,n Dehidrojenlenmesinden Elde Edilen Cu(0) Nanopartiküllerinin zole Edilebilirli i ve Yeniden Kullan,labilirli i.....	39
5. SONUÇLAR VE ÖNER LER.....	41
5.1. Sonuçlar.....	41
5.2. Öneriler.....	42
KAYNAKLAR.....	44
ÖZGEÇM	50

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ESI-MS	: Elektrosprey yonizasyon Kütle Spektrometresi
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- Işın, Difraksiyonu
TEM	: Transmisyon Elektron Mikroskobu
TOF	: Toplam Çevrim Frekans,
TON	: Toplam Çevrim Sayı,s,
UV	: Morötesi Işın,n,m,
UV-VIS	: Ultraviyole ve Görünür Işık Absorbsiyon Spektroskopisi
XPS	: X-Işın, Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işın, Difraksiyonu
	: Dalga boyu
	: Angstrom
kV	: Kilovolt
mA	: Miliamper
kJ	: Kilojoule
	: Parçacık Boyutu

EKLER LİSTESİ

ekil 1.1.	Baz, bileşiklerin hidrojen depolama kapasiteleri.....	2
ekil 1.2.	Katalizörlerin s,n,fland,r,lmas,.....	5
ekil 1.3.	Bir katalitik döngüde enerjinin ematik gösterimi...í í í í í í í í	6
ekil 1.4.	Yüzeydeki atom yüzdesi / tanecik büyüklüğü grafiği.....	7
ekil 1.5.	Toplam atom say,s,n,n yüzey atomlar,na oran,n parçac,k boyutu üzerine etkisi (N: toplam atom say,s,; n: yüzey atomlar,n,n say,s,)	8
ekil 1.6.	Topaklaşma, metalin molekül yap,s,na geçişindeki ayr,lm, elektronik enerji seviyelerinin oluşumu.....	9
ekil 2.1.	Bir seri bis(siklopentadienil)titanyum ve bis(indenil)zirkonyum kompleksi.....	12
ekil 2.2.	Homojen Rh(I) Wilkinson's kompleksi, RhCl(PHCy ₂)(3) (Cy= sikloheksil) tarafından katalizlenen dimetilamin boran,n dehidrojenlenme tepkimesi sonrası elde edilen dehidrojenlenme ürünleri.....	13
ekil 2.3.	Zeolit-inidazolat çat,s, içindeki dimetilamin boran,n dehidrojenlenmesinde siklik dimerleşme tepkimesi íí í í	15
ekil 2.4.	Bis(5H-dibenzo[a,d]siklohepten-5-il) amin ligand, kullan,larak elde edilen paramanyetik organometalik nikel (I) olefin kompleksi ve dimetilamin boran,n dehidrojenlenme ürünleri.....í í ...	16
ekil 2.5.	Yeni homojen [Ru{N ₂ Me ₄ } ₃ (acac)H] bileşiminin dimetilamin boran,n dehidrojenlenme tepkimesinden sonra elde edilen ürüne ait 11B-NMR spektrumuí í í í í í	17
ekil 2.6.	Dimetilamin boran kullan,larak elde edilen Rh(III) ve Ir(III) kompleksleri.....	17
ekil 2.7.	Monometalik ve bimetalik nanopartiküllerin kat, hal tekniği ile sentezi.....	18

ekil 2.8.	Oleyilamin ile kararla t,r,lm, Ru(0) nanopartiküllerine ait NMR görüntüleri ve yeniden kullan,labirlik yüzdeleri.....	19
ekil 2.9.	Dimetilamin boran (Me ₂ NHBH ₃) ile 1a bile i inin reaksiyonlar,.....	20
ekil 3.1.	Katalitik tepkimelerde kullan,lan düzenek.....	21
ekil 4.1.	Oda s,cakl, ,nda ve çözücüsüz ortamda 2,0 mmol DMAB ve 0,2 mmol Cu(acac) ₂ ile ba layan katalitik dehidrojenlenme için tipik mol H ₂ / mol DMABøa kar , zaman grafi i.....	26
ekil 4.2.	(a) Çözücüsüz ortamda 2,0 mmol DMAB ve be farklı katalizör miktar, (0,1-0,3 mmol) aras,nda gerçekle en katalitik dehidrojenlenme tepkimesi esnas,nda elde edilen mol H ₂ / mol DMABøa kar , zaman grafi i (b) Logaritmik olarak hidrojen üretim oran,na kar , bak,r miktar, e risi.....	28
ekil 4.3.	(a) Oda s,cakl, ,nda ve çözücüsüz ortamda olu turulan bak,r(0) nanopartikülleri ile be farklı tepken miktar, (1,0-3,0 mmol) aras,nda gerçekle en katalitik dehidrojenlenme tepkimesi esnas,nda elde edilen hidrojen hacminin zamana kar , grafi i (b) Logaritmik olarak hidrojen üretim oran,na kar , DMAB miktar, e risi (0,2 mmol Cu).....	29
ekil 4.4.	(a) Be farklı s,cakl, kta (25-45 °C) Cu(0) nanopartikülleri varl, ,nda DMABøn dehidrojenlenme tepkimesi esnas,nda elde edilen mol H ₂ / mol DMABøa kar , zaman grafi i (b) Arrhenius grafi i (c) Eyring grafi i (2,0 mmol DMAB; 0,2 mmol Cu).....	30
ekil 4.5.	Oda s,cakl, ,nda ve çözücüsüz ortamda 0,2 mmol DMAB ve 1,0 mmol Cu(0) nanopartikülleri ile ba layarak elde edilen zamana kar , çevrim say,s, grafi i.....	33
ekil 4.6.	Oda s,cakl, ,nda ve çözücüsüz ortamda 0,2 mmol Cu(0) nanopartikülleri taraf,ndan katalizlenen 2,0 mmol dimetilamin boran,n dehidrojenlenmesinin 0,1 e de er CS ₂ ile zehirlenme öncesi ve sonras, elde edilen mol H ₂ / mol DMABøa kar , zaman grafi i.....	34
ekil 4.7.	Cu(acac) ₂ ve Cu(0) nanopartiküllerinin (NPs) etanol içerisinde al,nan UV-Vis spektrumu.....	35

ekil 4.8.	Çözücüsüz ortamda 2,0 mmol dimetilamin boran ve 0,2 mmol Cu(acac) ₂ ile ba layan dehidrojenlenme reaksiyonu sonras, olu an Cu(0) nanopartiküllerinin (a) TEM görüntüsü (b) Parçac,k boyutu histogram, (c) TEM-EDX spektrumu.....	36
ekil 4.9.	Oda s,cakl, ,nda ve çözücüsüz ortamda gerçekte en dimetilamin boran,n dehidrojenlenme tepkimesi esnas,nda olu an Cu(0) nanopartiküllerinin (a) Yüksek çözünürlüklü TEM mikrograf, (b) XRD görüntüsü (2,0 mmol DMAB; 0,2 mmol Cu).....	37
ekil 4.10.	Oda s,cakl, ,nda ve çözücüsüz ortamda sentezlenen Cu(0) nanopartikülleri taraf,ndan katalizlenen dimetilamin boran,n dehidrojenlenme ürününe ait ¹¹ B(¹ H)-NMR spektrumlar, (2,0 mmol DMAB; 0,2 mmol Cu).....	38
ekil 4.11.	Cu(0) nanopartikülleri varl, ,nda ve çözücüsüz ortamda gerçekte tirilen dimetilamin boran,n oda s,cakl, ,ndaki katalitik dehidrojenlenme ürününe ait ATR-IR spektrumlar, (2,0 mmol DMAB; 0,2 mmol Cu).....	39
ekil 4.12.	Oda s,cakl, ,nda ve çözücüsüz ortamda 2,0 mmol dimetilamin boran ve 0,2 mmol Cu(acac) ₂ ile ba layan dehidrojenlenme reaksiyonu sonras, olu an Cu(0) nanopartiküllerinin (a) Katalitik aktivitesi ve dönü üm yüzdeleri (b) 5. Kullan,mdan sonra al,nan TEM görüntüsü....	40

TABLÖLAR L STES

Tablo 4.1. Farkl, katalizörler taraf,ndan katalizlenen dimetilamin boran,n dehidrojenlenmesinden elde edilen aktivasyon enerjileri.....í	31
Tablo 4.2. Dimetilamin boran dehidrojenlenmesinde kullan,lan farkl, katalizörlerin deneysel verileri.....í í	32

HİDROJEN DEPOLANMASINDA DİMİTİLAMİN BORANIN DEHİDROJENLENMESİNİN KATALİZÖR OLARAK KULLANILMASI, TANIMLANMASI VE KATALİZÖR OLARAK KULLANILMASI

ÖZET

Enerjiye olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Bu nedenle çevreyi kirletmeyen, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynakları, içerisinde hidrojen enerjisi büyük önem taşımaktadır. Ancak hidrojenin uygulanabilirliğini engelleyen en önemli konu hidrojenin depolanmasıdır. Yüksek hidrojen depolama kapasiteleriyle amin boranlar gelecek vaat etmektedir. Amin boranlar içerisinde yaklaşık %16,9 hidrojen depolama kapasitesi, yüksek kararlılık, ve çevre dostu olması, ile dimetilamin boran hidrojen depolama malzemesi olarak özel bir yere sahiptir.

Bu çalışmada, düşük erime noktasına sahip olan (35°C) dimetilamin boran indirgeyici olarak kullanılırken bakır(0) nanopartikülleri ise aktif katalizör olarak dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde kullanıldı. Cu(acac)₂ ve eriyik haldeki dimetilamin boranın yaklaşık oda sıcaklığında (30°C) çözücüsüz olarak etkileşimi sonucu reaksiyon ortamında oluşan bis(dimetilamino)boran, (Me₂N)₂BH, ile kararlılaştırılmış bakır(0) nanopartiküllerinin dimetilamin boranın dehidrojenlenme reaksiyonu üzerine katalitik aktivitesi incelendi ve aktivasyon enerjisi E_a = 18 ± 2 kJmol⁻¹ olarak hesaplandı. Yeniden kullanılabilen, oldukça ucuz, aktif ve kararlı olan bakır(0) nanopartiküllerinin ortalama parçacık boyutunun 2,9 ± 0,2 nm olduğu TEM görüntülerinden tespit edildi. Elde edilen bakır(0) nanopartiküllerinin yaklaşık oda sıcaklığında dimetilamin boranın neredeyse tamamen siklik dimetilamino boran, [Me₂NBH₂]_n, ve bis(dimetilamino)boran, (Me₂N)₂BH, dönüşümü dehidrojenlenme tepkimesinde 1,0 e de er H₂ üretimi ile 50 saatte bir süre boyunca toplam 200 çevrim sayısına ve 19 sa⁻¹ başlangıç frekansına sahip olduğu açıkça gözlemlendi. Çözücüsüz ortamda elde edilen bu nanopartiküller TEM, EDX, HRTEM, P-XRD, ¹¹B{¹H}-NMR, ATR-IR ve UV-Vis teknikleri ile tanımlandı.

Anahtar Kelimeler: Bakır Nanoparçacıklar,, Çözücüsüz Ortam, Dehidrojenlenme, Dimetilamin Boran, Heterojen Katalizör.

DIMETHYLAMINE BORANE FOR HYDROGEN STORAGE TO CATALYZE DEHYDROGENATION SYNTHESIS OF COPPER NANOPARTICLES, IDENTIFICATION AND TESTING OF CATALYTIC ACTIVITY

ABSTRACT

The need for energy is increasing day by day. Therefore, hydrogen energy in non-polluting, renewable and sustainable energy sources is of great importance. However, the most important issue that the applicability of hydrogen prevents is hydrogen storage. Amine boranes have been promising with high hydrogen storage capacity. Among amine boranes, dimethylamine-borane has a special place owing to its impressive gravimetric hydrogen capacity of 16,9 wt %, high stability and environmentally friendly as a hydrogen storage material.

In this study, dimethylamine-borane which has low melting point (35°C) was used as reducing agent while copper(0) nanoparticles were used as the active catalyst in the dehydrogenation of dimethylamine-borane. Catalytic activity of in situ generated copper(0) nanoparticles by stabilizing bis(dimethylamino) borane, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$, obtained as a result of interaction of $\text{Cu}(\text{acac})_2$ and melted dimethylamine-borane at nearly room temperature (30°C) in solventless medium was examined and activation energy, E_a , was determined as $18 \pm 2 \text{ kJmol}^{-1}$. Average particle size of reusable, relatively inexpensive, active and stable copper(0) nanoparticles was calculated from TEM images as $2,9 \pm 0,2 \text{ nm}$. It was clearly observed that the resulting copper(0) nanoparticles were provided 200 total turnovers over 50 h with an initial turnover frequency (TOF) value of 19 h^{-1} at nearly room temperature with the generation of 1,0 equiv H_2 at the almost complete conversion of dimethylamine borane to cyclic dimethylamino borane, $[\text{Me}_2\text{NBH}_2]_n$, and bis(dimethylamino) borane, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$, units. These nanoparticles obtained under solventless medium were characterized by TEM, EDX, HRTEM, P-XRD, ^{11}B {1 H}-NMR, ATR-IR and UV-Vis techniques.

Keywords: Copper Nanoparticles, Solventless Medium, Dehydrogenation, Dimethylamine-Borane, Heterogeneous Catalysts.

1. G R

1.1. Hidrojen Enerjisi

Günümüzde artan enerji gereksiniminin %80 den fazlas, fosil yak,tlardan kar ,lanmaktadır (URLó1 2005; Zerta vd 2008). Dünya enerji gereksiniminin büyük bir k,sm,n, kar ,layan fosil kaynaklar gün geçtikçe azalmakta ve çok ciddi çevre kirlili ine sebep olmaktadır. Artan enerji ihtiyac, ile birlikte fosil yak,t kaynaklar,n,n tükenmesi insanlar, yenilenebilir enerji kaynaklar,na yöneltmektedir. Günümüzde yenilenebilir enerji kaynaklar, ile ilgili birçok çal,ma yap,lmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklar,ndan enerji üretiminin yüksek olan maliyetine ek olarak baz,lar,nda da süreksizlik sorunu halen devam etmektedir. Enerji kayna ,n,n süreklilik gösterememesine kar , geli tirilebilecek en iyi çözüm enerjiyi depolamakt,r. Bu anlamda hidrojen temiz bir enerji ta ,y,c, olarak ortaya ç,kmaktadır (URL-2 2003). Yenilenebilir enerji kaynaklar, içerisinde hidrojen enerjisi 21. yüzy,l,n enerjisi olarak kabul edilmi tir. Enerji ta ,y,c,s, olarak hidrojen, bu sorunlar,n çözümü için bir potansiyel olu turmaktadır.

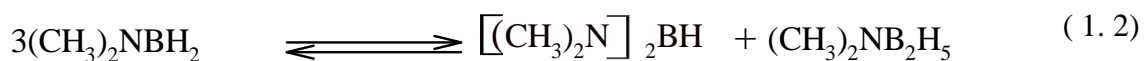
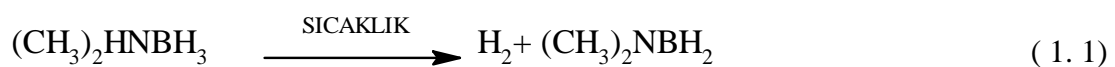
Güne ve di er y,ld,zlar,n termonükleer tepkimeyle vermi oldu u ,s,n,n yak,t, olup, evrenin temel enerji kayna ,d,r. Hidrojen bilinen tüm yak,tlar içerisinde birim kütle ba ,na en yüksek enerji içeri ine sahiptir. 1 kg hidrojen, 2,1 kg do algaz veya 2,8 kg petrolün sahip oldu u enerjiye sahiptir. Ancak birim enerji ba ,na hacmi yüksektir. Evrenin en hafif ve en çok bulunan elementidir. En çok da güne te bulunur. Hidrojen evrendeki tüm maddelerin %80'ini olu turur.

Hidrojen renksiz, kokusuz, havadan 14,4 kez daha hafif ve zehirsiz bir gazd,r. Yerel olarak da üretimi mümkün olan hidrojen enerjisi ayr,ca kolay ve güvenli bir ekilde ta ,nmas, ile enerji kayb, az olan, her alanda kullan,labilen bir enerji türüdür. Hidrojen do ada bile ikler halinde bulunmakta,r ve en çok bilinen bile i i sudur. Güne ve di er y,ld,zlar,n termonükleer tepkimeyle vermi oldu u ,s,n,n yak,t,d,r. S,v, hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin 1/700'ü kadard,r. Hidrojen petrol yak,tlar,na göre ortalama %33

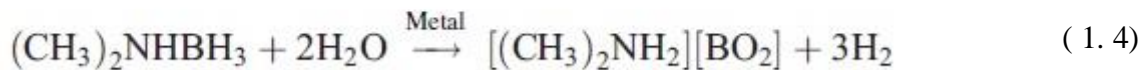
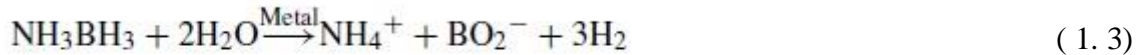
Bor ve azot içeren bileşikler (LiNH_2 ve NaBH_4) yüksek hidrojen içeriği nedeniyle hidrojen depolama Bor ve azot malzemeleri olarak öne çıkmaktadır (Amendola vd 2000; Chen vd 2002). Ayrıca amin-boranlar da yüksek hidrojen depolama kapasiteleri ile dikkat çeken diğer bir adaydır (Umegaki vd 2009). Amin-boranların hidrojen depolama kapasiteleri, hidrojen salıverme reaksiyonları, ve çevrilebilir olma potansiyelleri benzinden daha yüksektir (Dixon ve Gutowski 2005). Fakat amin boranlardan yüksek oranlarda hidrojen üretmek için uygun bir katalizöre ihtiyaç vardır.

Hidrojen elde etmek için amonyak boran, NH_3BH_3 ve dimetilamin boran, $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$, gibi kat, hidrojen sağlayıcı olarak bilinen amin boranlar kullanılmaktadır. Dimetilamin boran teorik olarak yaklaşık %16,9 hidrojen kapasitesine sahiptir. Bununla birlikte, dimetilamin borandan termoliz (Burg ve Randolph 1951; Wiggins 1966), solvoliz (Wang ve Geanangel 1988; Wolf vd 2000; Baumann vd 2005; Onder 2010; Çal, kan vd 2012) ve dehidrojenlenme (Jaska vd 2003) tepkimeleri ile H_2 salınımı gerçekleştirilebilir.

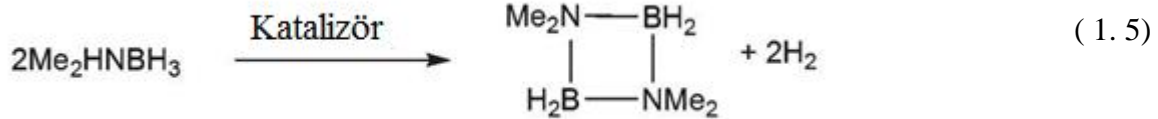
a. Termoliz Tepkimesi ile H_2 eldesi: Dimetilamin boran, dimetilamino borana dönüşerek hidrojen çıkarır. Bu reaksiyon mekanizması, borazene eldesi veren tüm amin boranların da olduğu gibidir. Ancak bazen dimetilamin boranın dehidrojenlenme reaksiyonu sonucu oluşan ürünler kolaylıkla belirlenemez. Bunun ilk nedeni, hidrojen çıkışı ölçüldüğü uygun sıcaklık aralığında dimetilamin boranın dehidrojenleme tepkimesi sonucunda, önemli oranda dimer dimetilamino boran ya da linear dimetilamino boranın bozunmasıyla farklı yeni ürünlerin oluşmasıdır (Burg ve Randolph 1951). İkinci nedeni ise, reaksiyon boyunca oluşan dimetilamino boran türevlerinin ya da tepkimeye girmemi dimetilamin boranın reaksiyon ortamından ayrılmasıdır (Wiggins 1966). Dimetilamin boran $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, zaman önce hidrojen gazı, ve dimethylamino boran elde edilirken reaksiyona devam edildiğinde ise dimetilamino boranın bozunarak bisdimetilamino boran ve dimetilamino diborana dönüşümü gözlemlenmiştir (Burg ve Randolph 1951; Wiggins 1966).



b. Solvoliz Tepkimesi ile H₂ eldesi: Amin boranlardan solvoliz, hidroliz, metanoliz vs tepkimesi ile H₂ gaz, elde edilebilir. Suda veya herhangi bir çözücüde iyi çözünen geçi metal kompleksleri bir indirgenme ajanı, n, n varlı, nda indirgenir. indirgenen metal nanopartiküller çözelti içerisinde dimetilamin boran, n dehidrojenasyonu ile H₂ gaz, ç, kararak son derece aktif katalizör olu turur. Topaklan, n olmaması, için çözelti içerisinde kararlı t, r, c, lar ilave edilir.



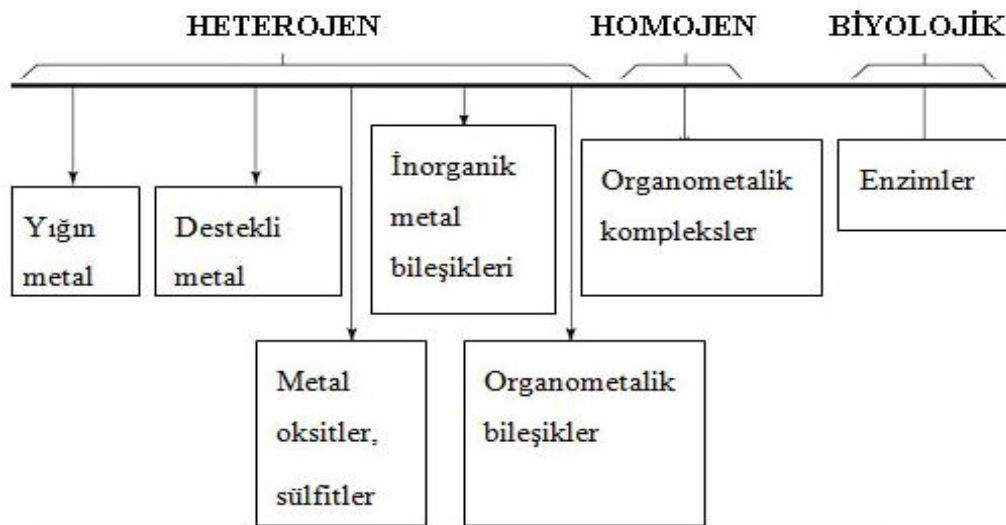
c. Dehidrojenlenme Tepkimesi ile H₂ eldesi: Amin boranlardan H₂ elde etmenin dördüncü yolu da dehidrojenlenme tepkimesidir. Birincil ve ikincil amin boranlar, yüksek sıcaklıklarda (>100 °C) dehidrojenlenme tepkimesiyle siklik veya linear amin boran [R₂B-NR₂]_x (x=2 veya 3) ve borazin [RB-NR]₃ türevlerine dönüşür.



Amin boranlar arasında, dimetilamin boran, 130°C de eriyik halde termal dehidrojenasyona uğrayarak siklik aminoboran ([Me₂N-BH₂]₂) olu turur (Jaska vd 2003). Nitrojen ve bordan gelen protik (H⁺) ve hidritik (H⁻) hidrojen de i tiriciler, dimetilamin boran, n, (Me₂NHBH₃) dehidrojenlenmesinde hidrojen gazı, aç, a ç, kar, ırlar.

1.2. Katalizörler

Birçok kimyasal reaksiyonun tesadüfi veya kasıtlı olarak ilave edilen bir maddeden etkilendiği uzun süredir bilinmektedir. Katalizör anlamında kullanılan bu materyal stokiometrik denklemde görünmez. Böyle bir materyal katalizör olarak adlandırılır ve kimyasal reaksiyon sürecinde tükenmeyen bir madde olarak tanımlanır. Bir katalizörün meydana getirdiği olay kataliz olarak adlandırılır. Katalizörler, ekil 1.2.øde verilen heterojen, homojen ve biyolojik olmak üzere üç ana gruba ayrılır (Smith 1999)



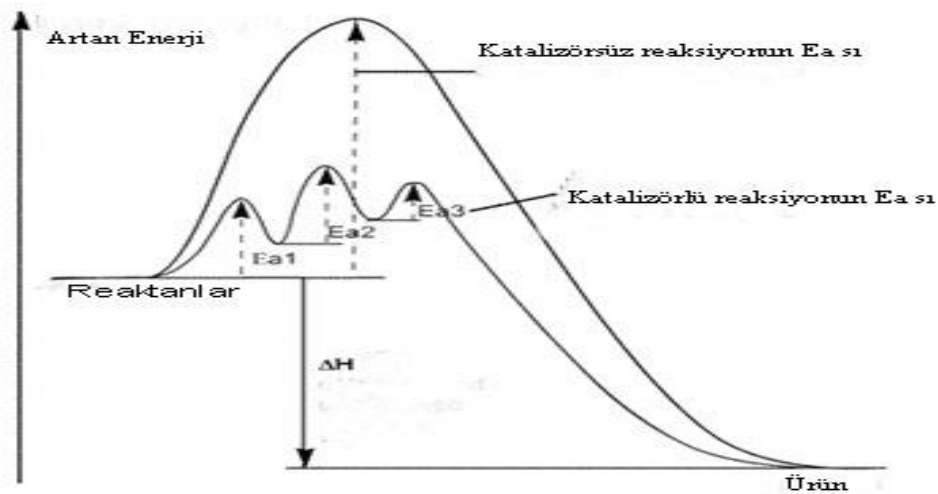
ekil 1.2. Katalizörlerin s,n,fland,r,lmas,

Homojen ve heterojen s,n,fland,r,lmas, tepkenin katalizör ile ayn, fazda olup olmamas,na ba l,d,r. Homojen katalizörler maddeler ile ayn, faz içinde hareket eder. Heterojen katalizörler ise yüzeyleri farklı, bir faz içerisinde hareket edenlerdir. Heterojen kataliz kimya teknolojisi için çok önemlidir. Katalitik süreçlerde heterojen kat, katalizörler önemli rol oynarlar. Bugün endüstriyel süreçlerin ço unlu u heterojen kataliz içerir (Gates 1992). Heterojen katalizör kullanman,n yeniden kullanılabilirlik, kararlı,k, dü ük maliyet ve dü ük zehirlilik gibi birçok avantajlar, vard,r (Thomas 1997). Bununla birlikte heterojen katalizörler, genellikle yüksek s,cakl,k ve bas,nca gereksinim duyan homojen katalizörlere k,yasla daha dü ük bir seçicilikleri vard,r.

Üçüncü grup katalizörler ise biyokatalizörlerdir. Biyokatalizörlere ayrı,ca enzimler denir. Enzimler bu üç grup katalizör arasında en karma ,k yapıya sahiptirler. Enzimler, ya am için gerekli olan ve tüm biyolojik süreçleri katalizleyen doğal katalizörlerdir (Anthonsen 1999).

Katalizörün görevi, kimyasal tepkimelerin h,z,n, artt,r,makt,r. Buna ba l, olarak geçi hali kuram,na göre, katalizör kimyasal bir tepkimenin aktivasyon enerjisini dü üreterek veya farklı, bir yoldan ilerleterek tepkime h,z,n, artt,r,r. Geçi hali kuram,na göre katalizörlü reaksiyonun aktivasyon enerjisi, katalizörsüz reaksiyonunkinden genellikle daha azd,r. Bir katalizör bir reaksiyonun aktivasyon enerjisini iki ekilde de i tirir. Birinci ekilde, katalizör reaktanlar,n bir veya daha fazlas,yla ba lar olu turur ve tepkimenin daha kolay

gerçekleşmesi için gerekli aktivasyon enerjisini azaltır. İkinci ekinde ise katalizör reaktifler ile birlikte birbirini tutuyorsa reaksiyonun gerçekleşmesi olasılığı, daha yüksektir. Bir katalizör molekülleri tutuyorsa, daha sonraki reaksiyon adımları için entropi değişimi daha az ve reaksiyon daha olası olacaktır. Sonuç olarak katalizör reaksiyonu hızlandırır. Katalizör bir tepkime için genel entropi değişimini etkilemez. Birçok ara adım içeren tepkimelerde katalizör, aktivasyon enerjisini düşürerek yeni bir reaksiyon yolu sağlar. Katalize edilmiş ve katalize edilmemiş reaksiyonların aktivasyon enerjileri arasındaki farklılıklar ekin 1.3'de gösterilmiştir.



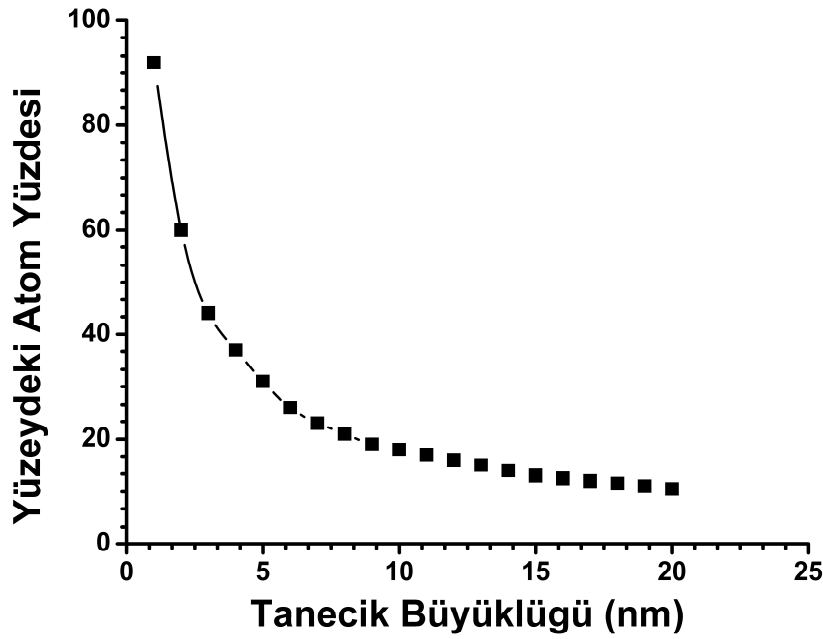
ekin 1.3. Bir katalitik döngüde enerjininematik gösterimi

1.3. Kolloidal Geçi Metal Nanopartikülleri

Geçi metal nanopartiküllerini maddenin özelliklere sahip küçük parçacıklar (Pool 1990) geleneksel kolloidal metallere ayıran en önemli faktör boyutları, 1-10 nm arasında olmasıdır (Aiken vd 1996). Bu özellikleri nedeniyle son yıllarda geçi metallere olan ilgi artmıştır (Pool 1990). Nanopartiküller, tekrarlanabilir, sentez edilebilir, izole edilebilir, çözülebilir ve içerik olarak iyi tanımlanabilir gibi özelliklere sahip olmalıdır (Feldheim ve Foss 2002).

Boyutu 10 nm'in altında olan nanopartiküller, hacimsel yapı, malzemelerden çok daha farklı ve üstün olarak kabul edilen özellikler sergilemektedirler. Partikül boyutu,

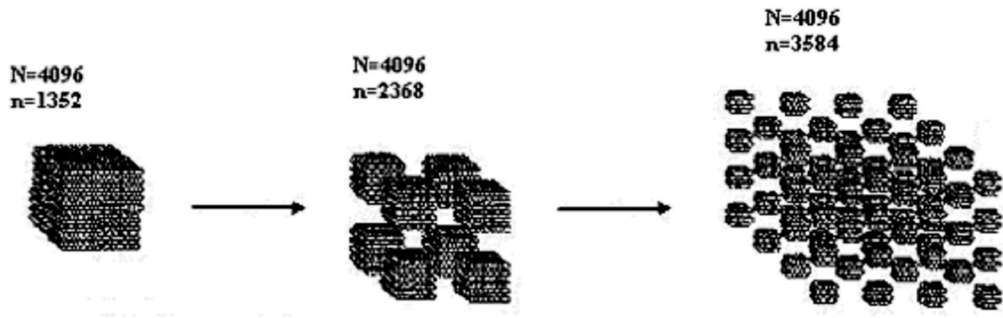
ekil/yüzey morfolojisinin kontrolü, nano yapı, parçacıkların özelliklerini yakından etkilemektedir. Parçacık boyutu de i imi ile malzemede yeni fiziksel ve kimyasal özellikler olmaktadır. Parçacık boyutu ne kadar küçük olursa, etkileme yüzeyi o kadar artmakta ve parçacık yüzeyleri arasındaki molekül sayısı, kuantum elektromanyetik etkileme ve yüzey gerilimi artmaktadır. Yapı içerisindeki elektronlar, ekil ve hacim de i iminden etkilenmektedir. Bunun sonucu olarak yapı içerisinde kuantumlanma, özellikler etkin hale gelmektedir. Heterojen katalizörlerin aktivitesi, parçacık boyutunun küçültülmesi ve yüzey alanının artması ile artar. Özellikle metal nanopartiküllerin alması, yüzey morfolojisi sergilemeleri ve daha reaktif yüzeylere sahip olmaları, yüzey atom kimyasına yeni bir perspektif açmaktadır. Bu nedenle geniş yüzey alanı, katalizde büyük bir potansiyele sahiptir (Özkar 2009).



ekil 1.4. Yüzeydeki atom yüzdesi / tanecik büyüklüğü grafiği

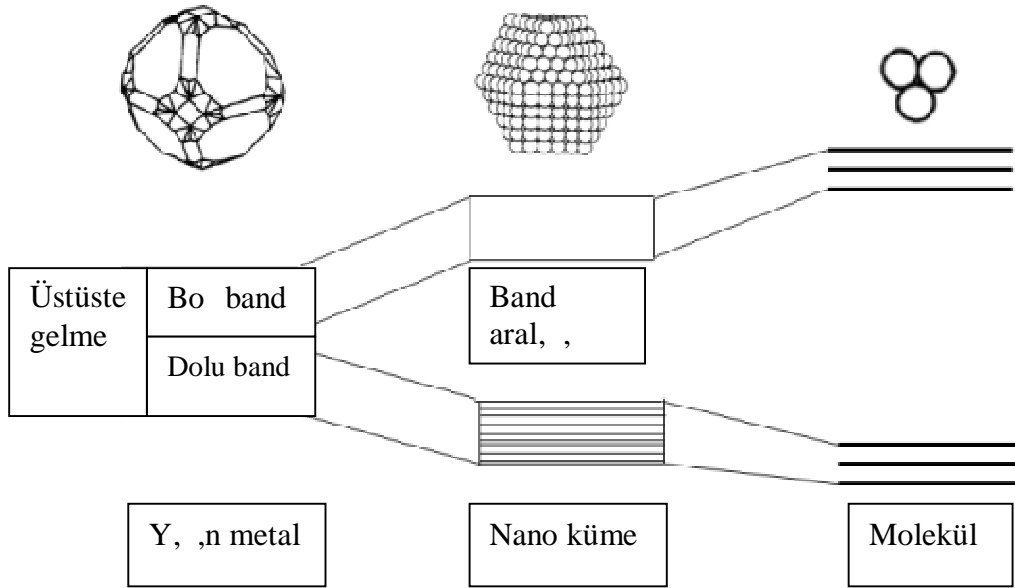
Geçmişte metal nanopartiküllerini sentezlemenin asıl nedeni, tüm külçe metallere göre kendilerine özgü çok ilginç bilimsel özelliklerinin olmasıdır (Schmid 1994). Bu durum, parçacık boyutu azaldıkça yüzey atomlarının sayısı artar. Örneğin, ekil 1.5 de rahatlıkla görülebilir. Ayrıca kuantum boyut etkisi nedeniyle, nanopartiküllerdeki elektronlar, bir, iki ya da üç boyutlu küçük boşluklara hapsedilerek, birkaç atomun sayılabileceği boşluklara yerleştirilir (Schmid 1992; Schmid 1999). Bu anlamda metal nanopartikülleri, kuantum noktalar, (Simon 1990), kuantum bilgisayarlar, (Glanz 1995),

kuantum cihazlar, (Antonietti ve Göltner 1997), kimyasal sensörler (Elghanian vd 1997), , ,k yayan diyotlar (Colvin vd 1994), biyolojik uygulamalar için ak, kan manyetik s,v,lar (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 kullan,labılır.



ekil 1.5. Toplam atom say,s,n,n yüzey atomlar,na oran,n parçac,k boyutu üzerine etkisi (N: toplam atom say,s,; n: yüzey atomlar,n,n say,s,)

Topakla ma özelli ine sahip bir metal parçac,k, nanometre düzeyine indirgendi i zaman baz, özelliklerinde önemli ölçüde de i iklikler meydana gelir. Böyle bir metal parçac, ,n de erlik ve iletkenlik band,ndaki yo unluk durumu azal,r ve enerji düzeyinde yar,lma meydana gelir.



ekil 1.6. Topakla m, metalin molekül yap,s,na geçi indeki ayr,lm, elektronik enerji seviyelerinin olu umu (Corain vd 2008)

Nanometre boyutlara indirgenme sonucu meydana gelen birçok fiziksel, elektronik ve kimyasal özelliklerdeki çarp,c, de i ikler alt,n örne inde aç,kça gözlenmektedir. E er topakla m, alt,n çözelti içerisinde 50 nm'lik bir boyuta indirilirse, sar, renk kendili inden kaybolur ve maviye daha sonra da mora döner, mor rengin azalması, sonucunda ise nihayet kırmızıya döner (Schmid 1994). Ayrıca topakla m, alt,n katalitik olarak aktif de ilken nanometre boyutundaki alt,n nanoparçac,klar,n,n katalitik olarak aktif oldu una dair birçok çal, ma vard,r (Campbell 2004).

Geçi metal nanopartiküllerin kuantum boyutu davran, lar,n,n yanı sıra, fiziksel ve kimyasal özellikleri, haz,rlan, lar, ve yüzey bile imlerini de büyük ölçüde kontrol etmek gerekir. Ayrıca, geçi metali nanopartikülleri sadece kinetik olarak kararl,d,r ve metal çözelti içinde kararl, olmaz. Bu nedenle metal topaklanmas,n, önlemek için özel tedbirler alınmalı, ya da çözelti içerisindeki bu tür nanopartiküller haz,rl,k a mas,ndayken çökeltilmelidir (Aiken vd 1996; Roucoux vd 2002). Sonuç olarak, çözelti içindeki geçi metal nanopartiküllerinin kararl, olmaları, metal nanopartiküllerinin pratik uygulamalar, yönünden oldukça önemlidir. Bu yüzden, nanopartiküllerin haz,rlanmas, için sentetik yöntemlere ba lamadan önce kararl, geçi metali nanopartiküllerinin sentezi ile ilgili uygun bir yakla ,m belirlenmelidir.

1.4. Geçi Metal Nanopartiküllerinin Hazırlanması,

Geçi metal nanopartiküllerinin hazırlanmasında fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılır. Fiziksel yöntem ile geniş parçacık boyutlu (>10 nm), zayıf dağılımlı, nanopartiküller oluşturulur ve bu nanopartiküller yeniden üretilemediğinden tekrarlanabilir katalitik aktivite vermez (Willner ve Mandler 1989). Bu nedenle parçacıkların boyutunu kontrol etmek için kimyasal yöntemler daha uygundur. Kimyasal yöntemlerle nanopartiküller 5 yolla elde edilebilir:

- 1- Geçi metali komplekslerinin kimyasal indirgemesi (Bönneman ve Richards 2001; Crooks vd 2001; Fu vd 2002; Narayanan ve El-Sayed 2004),
- 2- Termal, fotokimyasal veya sonokimyasal ayrıştırma (Esumi vd 1989; Tano vd 1989; Esumi vd 1990; Suslick vd 1991; Esumi vd 1992; Dhas ve Suslick 2005),
- 3- Organometalik ayrıştırma (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)

Bugün, geçi metal nanopartiküller alanında en önemli amaç geleneksel asılı partiküllere karşı, tekrarlanabilir modern nanopartiküllerin sentezlenmesi ve geliştirilmesidir. İyi bir nanopartikülün parçacık boyutu 1-10 nm arasında, sentezi tekrarlanabilir, iyi tanımlanabilmeli, izole edilebilir ve çözülebilir olmalıdır (Feldheim ve Foss 2002).

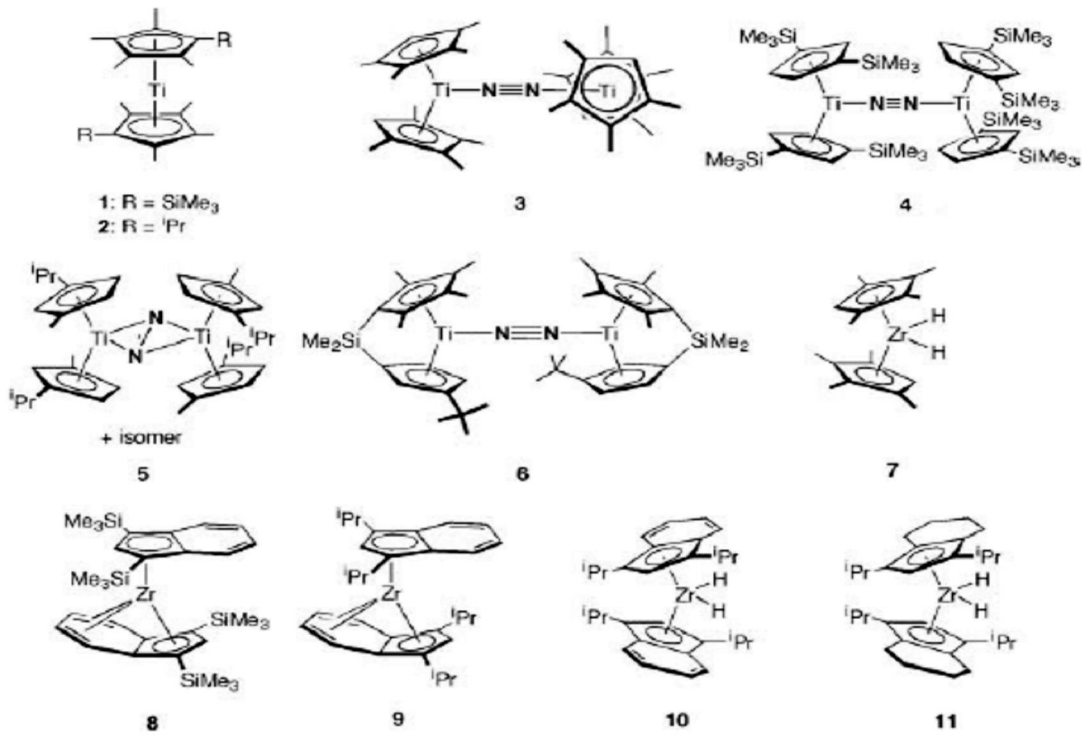
2. L TERATÜR TARAMASI

Bu çal, ma, Cu(0) nanopartikülleri taraf,ndan çözücüsüz ortamda ve oda s,cakl, ,nda katalizlenen dimetilamin boran,n dehidrojenlenmesi sonras, hidrojen üretimi üzerine yap,lan kinetik çal, malar,n sonuçlar,n, içermektedir. Katalizör deri imi, tepken deri imi ve s,cakl, a ba l, olarak yap,lan kinetik çal, malar, sonucunda aktivasyon parametreleri (E_a , H^N ve S^N) hesaplanm, t,r. Ayr,ca, olu an yeni katalizör ve dehidrojenlenme ürünü izole edilerek TEM, TEM-EDX, HRTEM, P-XRD, ATR-IR, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ve UV-Vis spektroskopileri ile tan,mılanm, t,r. Bak,r nanopartiküllerinin homojen ya da heterojen katalizör oldu unu belirlemek amac,yla, CS_2 ile zehirlenme deneyleri yap,lm, t,r.

Katalizörlerin katalitik ömürleri ise toplam çevrim say,s, ölçülerek belirlenmi , sentezlenen katalizörün izole edilebilirli i ve yeniden kullan,labilirli i test edilmi tir. Böylece, dimetilamin boran bile i inin çözücüsüz ortamdaki dehidrojenlenme tepkimesi için oda s,cakl, ,nda katalitik etkinlik gösteren ve 1 mol dimetilamin borandan 1 mol hidrojen gaz, elde edilmesini sa layan Cu(0) katalizörlerinin sentezinin bu yönüyle literatüre önemli katk,da bulunaca , dü ünülmektedir.

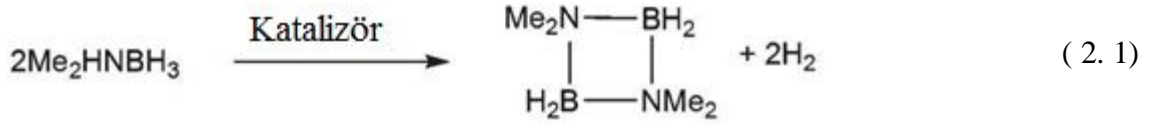
Yap,lan literatür çal, malar, sonucu, dimetilamin boran bile i inden dehidrojenlenme tepkimesi ile hidrojen gaz, elde etmek için bugüne kadar Zr ve Ti (Beweries 2011) Ni-olefin (Alcaraz 2010; Vogt 2011), Ru (Zahmakiran 2010; Duman 2013) ve Rh (Chen 2005) gibi metaller katalizör olarak kullan,lm, t,r. Bu katalizörlerin ço u iPr, Cp(2)M(L)(eta(2)-Me(3)SiC(2)SiMe(3)), bis(5H-dibenzo [a,d]siklohepten-5-il) amin, siklopentadienil, aminopropiltriethoksisilan, dimetilamonyum hekzanoat, oleyilamin, olefin bile ikleri gibi kararlı t,r,c,lar kullan,larak reaksiyon ortam, d, ,nda -Ru NPs (Duman 2013) hariç- sentezlenip, dimetilamin-boran,n dehidrojenlenme tepkimelerinde kullan,lm, t,r. Kullan,lan bu katalizörlerin hepsi, 1 mol dimetilamin boran,n dehidrojenlenme reaksiyonlar,ndan yine 1 mol hidrojen gaz, elde edilmesini sa lam, t,r. Dimetilamin boran,n kullan,ld, , farklı tepkimeler ve tepkime sonras, ürünler üzerine literatür özetleri a a ,da sunulmu tur.

Pun ve arkadaşları, 2007 yılında *Chemical Communications* dergisinde yayınladıkları çalışmada, bir seri bis(siklopentadienil)titanyum ve bis(indenil)zirkonyum komplekslerini sentezleyerek dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde kullanmışlar ve bu bileşiklerden 4 nolu bileşimin 23°C da TOF de erişi $> 420 \text{ sa}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu çalışmanın sonucunda dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinden 1 e de er hidrojen gazı elde edilerek dehidrojenlenme ürününün halkalı dimere dönüştürüldüğü anlaşılmıştır.

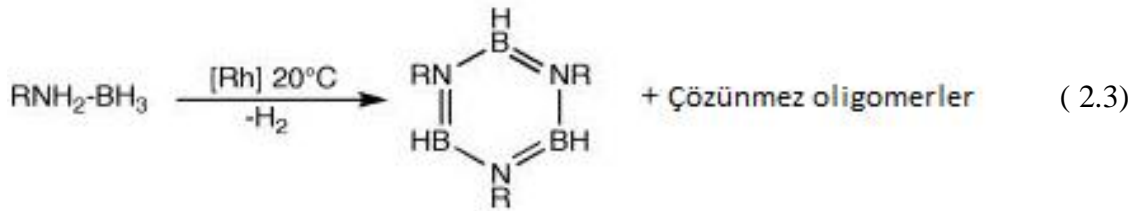
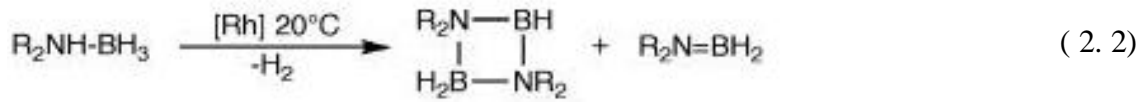


ekil 2.1. Bir seri bis(siklopentadienil)titanyum ve bis(indenil)zirkonyum kompleksi (Pun vd 2007)

Zahmakçı ve arkadaşları, 2009 yılında *Inorganic Chemistry* dergisinde yayınladıkları çalışmada, rodyum(0) nanopartiküllerini heterojen katalizör olarak tanımlamışlar ve bu katalizörü dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenmesinde test etmişlerdir. Dimetilamonyumhekzaonat ile kararlaştırılmış rodyum(0) nanopartiküllerinin parçacık boyutunun $1,9 \pm 0,6$ nanometre olarak belirlendiği bu çalışmada en yüksek TOF de erişi 60 sa^{-1} olarak hesaplanmıştır. Dimetilamin boranın dehidrojenlenme tepkimesi sonucu 1 e de er hidrojen çıkışı sağlanarak oluşan ürünün %100 siklik dimere dönüştürüldüğü anlaşılmıştır. Yapılan kinetik çalışmalarda aktivasyon enerjisi 34 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

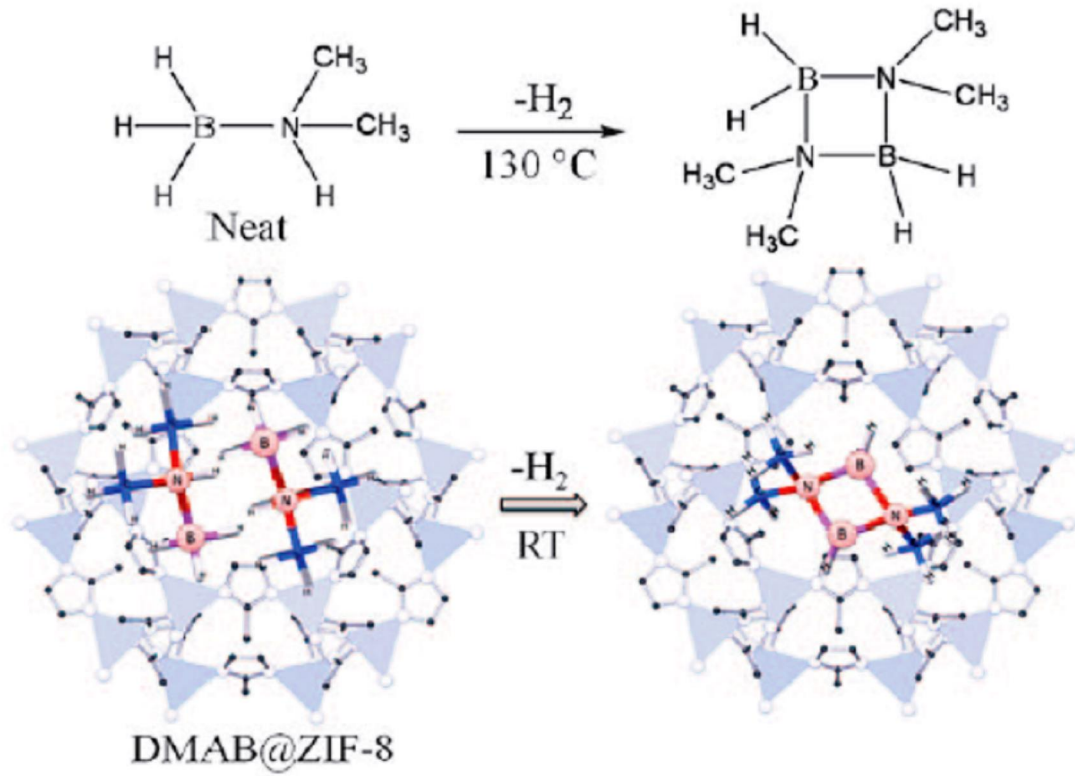


Sloan ve arkadaşları, 2009 yılında *Inorganic Chemistry* dergisinde yayınladıkları çalışmada, homojen Rh(I) Wilkinson's kompleksini, $\text{RhCl}(\text{P}(\text{HCy})_2)_3$ (Cy = sikloheksil), kullanarak dimetilamin boranın dehidrojenlenme tepkimesinden 20°C 'de hidrojen elde etmişlerdir. paramanyetik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



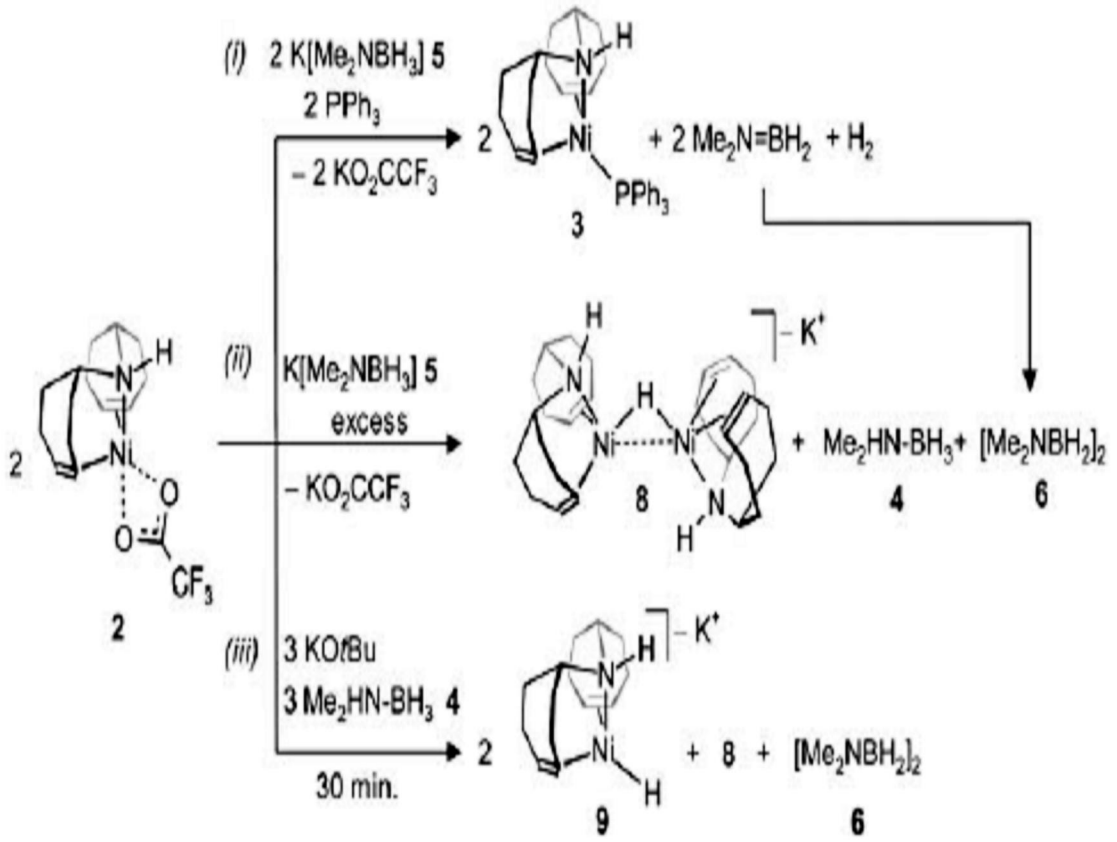
Şekil 2.2. Homojen Rh(I) Wilkinson's kompleksi, $\text{RhCl}(\text{P}(\text{HCy})_2)_3$ (Cy = sikloheksil) tarafından katalizlenen dimetilamin boranın dehidrojenlenme tepkimesi sonrası elde edilen dehidrojenlenme ürünleri (Sloan 2009)

Zahmakçı ve arkadaşları, 2010 yılında *Chemical Communications* dergisinde ve 2012 yılında *Dalton Transactions* dergisinde yayınladıkları çalışmada, $1,7 \pm 0,4$ nanometre büyüklükteki 3-aminopropiltrioksilan (APTS) ile karakterize edilmiş, rutenyum(0) nanopartiküllerini sentezleyerek karakterize etmişlerdir. Bu yeni rutenyum(0) nanopartiküllerinin oldukça aktif ($\text{TOF}=55 \text{ sa}^{-1}$) olduğunu, kolay izole edilebildiğini ve yeniden kullanılabilirliğini tespit etmişlerdir. Kinetik çalışmaları, sonucunda aktivasyon enerjisini $61,1 \pm 3,1 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplamışlardır. Reaksiyon ortamında, sentezledikleri rutenyum/APTS nanopartiküllerini oda sıcaklığında dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde kullanarak elde edilen hidrojen gazı, elde etmişlerdir. Dimetilamin boranın dehidrojenlenme ürünü olarak da siklik dimer $[\text{Me}_2\text{N}-\text{BH}_2]_2$ oluşmuştur.



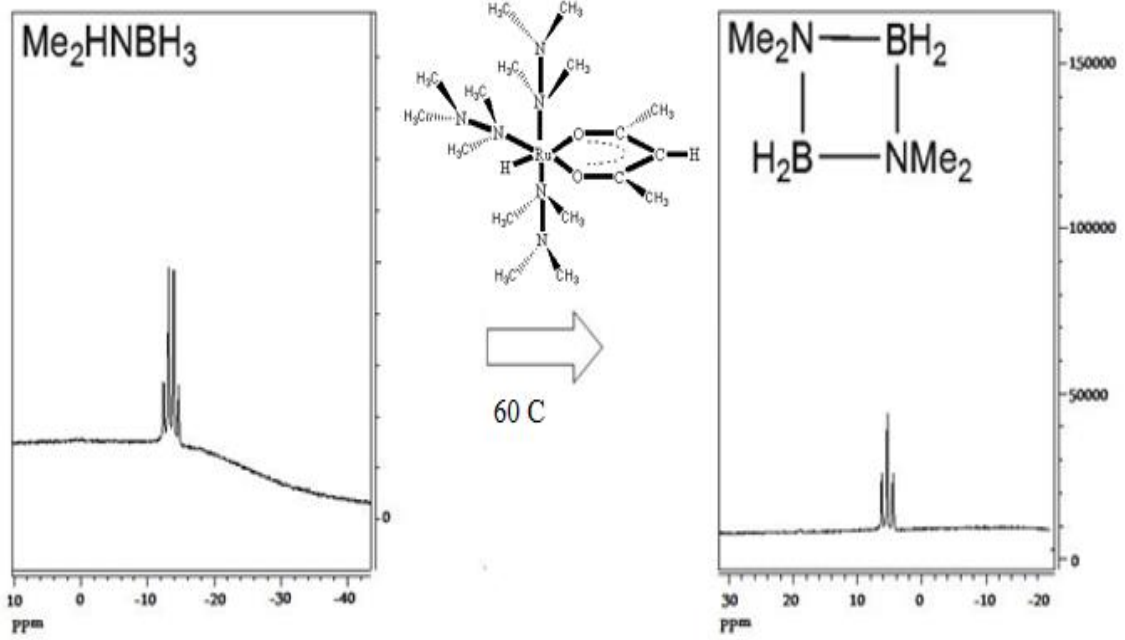
Şekil 2.3. Zeolit-inidazolat çat,s, içindeki dimetilamin boran,n dehidrojenlenmesinde siklik dimerleşme tepkimesi

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



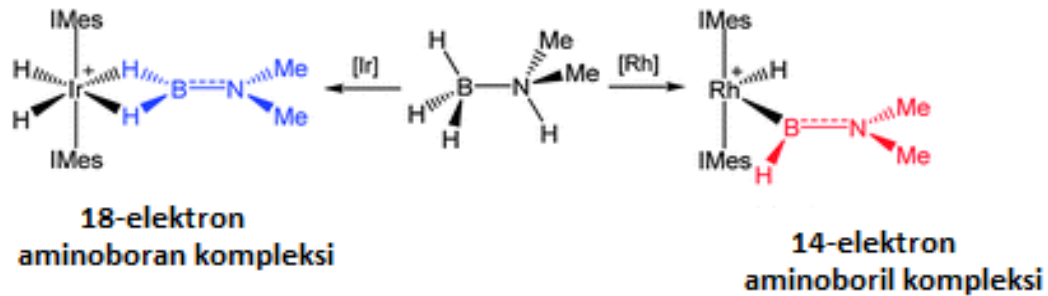
ekil 2.4. Bis(5H-dibenzo[a,d]siklohepten-5-il) amin ligand, kullan,larak elde edilen paramanyetik organometalik nikel (I) olefin kompleksi ve dimetilamin boran,n dehidrojenlenme ürünleri (Vogt vd 2011)

Ünel, 2011 y,l,nda tamamlam, oldu u yüksek lisans tezinde, $\text{Ru}(\text{acac})_3$ tuzunu dimetilamin boran,n dehidrojenlenmesinde kullanarak homojen yeni bir Ru(II), $[\text{Ru}\{\text{N}_2\text{Me}_4\}_3(\text{acac})\text{H}]$, bile i ini elde etmi tir. Bu çal, mas,nda dimetilamin boran,n dehidrojenlenme tepkimesinde 60°C de 1 e de er hidrojen ç,k, , gözlemi tir. Yap,lan kinetik çal, malardan aktivasyon enerjisini $85 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ olarak bulmu tur.



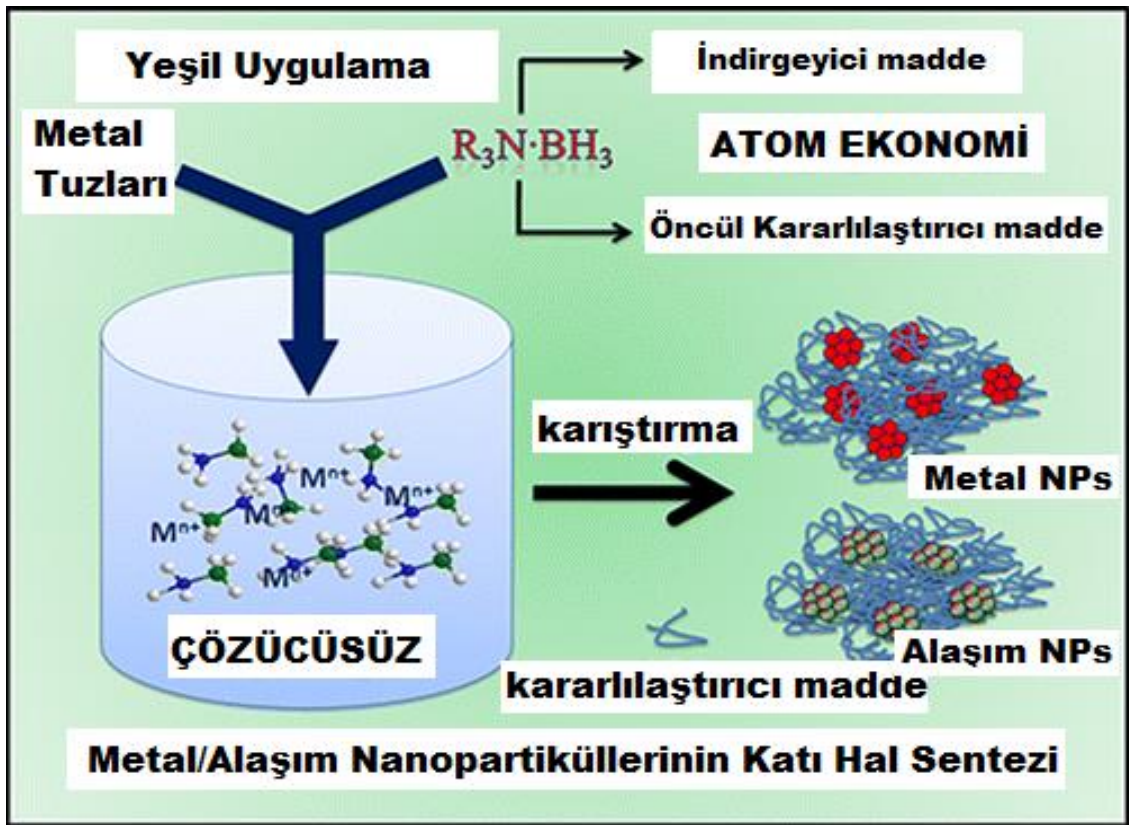
ekil 2.5. Yeni homojen $[\text{Ru}\{\text{N}_2\text{Me}_4\}_3(\text{acac})\text{H}]$ bile i inin dimetilamin boran,n dehidrojenlenme tepkimesinden sonra elde edilen ürüne ait ^{11}B -NMR spektrumu (Ünel 2011)

Tang ve arkadaş lar, 2012 y,l,nda Chemical Communications dergisinde yay,nlad,klar, çal, malar,nda, katyonik Rh(III) ve Ir(III) kompleksleri ile dimetilamin boran,n reaksiyonu sonucunda 14-elektron aminoboril kompleksini, $[\text{Rh}(\text{IMes})(2)(\text{H})\{\text{B}(\text{H})\text{NMe}_2\}]^+(\text{+})$ ve 18-elektron aminoboran $[\text{Ir}(\text{IMes})(2)(\text{H})(2)\{\text{kappa}(2)\text{-H}_2\text{BNMe}_2\}]^+(\text{+})$ kompleksini elde etmi lerdir. Uygun katalitik ko ullarda sentezledikleri bu metal kompleksleri, ilk kez H-atomunun konumunu belirlemek için kullanm, lard,r.



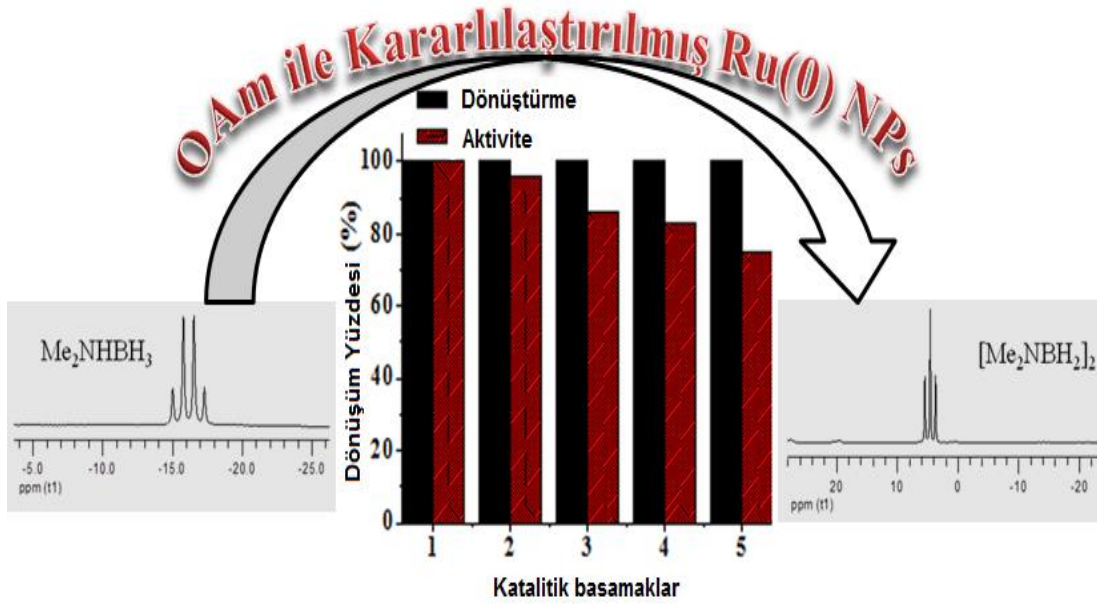
ekil 2.6. Dimetilamin boran kullan,larak elde edilen Rh(III) ve Ir(III) kompleksleri (Tang vd 2012)

Sanyal ve arkadaşları, 2012 yılında *Inorganic Chemistry* dergisinde yayınladıkları çalışmada, 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.



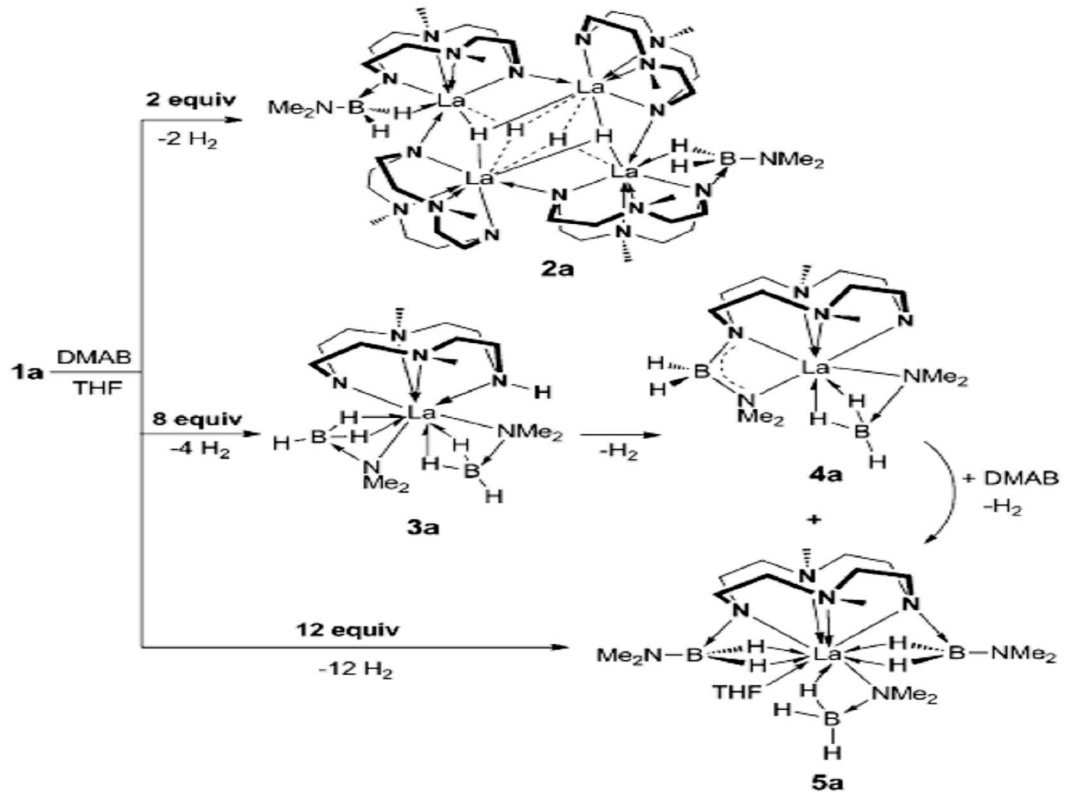
ekil 2.7. Monometalik ve bimetalik nanopartiküllerin katı hal tekniği ile sentezi (Sanyal 2012)

Duman ve arkadaşları, 2013 yılında *International Journal of Hydrogen Energy* dergisinde yayınladıkları çalışmada, RuCl₃'ün reaksiyon ortamında indirgenmesi sonucu elde edilen oleyilamin ile kararlaştırılmış Ru(0) nanopartiküllerini dimetilamin boran, dehidrojenlenmesinde kullanarak 25°C'de 1 e der hidrojen çk, gözlemleridir. Oldukça kararlı olan ve yeniden kullanılabilen oleyilamin ile kararlaştırılmış Ru(0) nanopartiküllerinin 20660 çevrim sayısına sahip olduğunu belirtildiği bu çalışmada elde edilen aktif katalizör TEM, XRD, HRTEM, ¹¹B-NMR, ATR-IR ve UV-visible yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.



ekil 2.8. Oleyilamin ile kararlılaştırılmış Ru(0) nanopartiküllerine ait NMR görüntüleri ve yeniden kullanılabilirlik yüzdeleri

Cui ve 2013 yılında Chemistry-A European Journal dergisinde yayınladıkları çalışmada, metal hidrid komplekslerini $[(1,7\text{-Me}(2)\text{TACD})\text{LnH}]\text{(4)}$ ($\text{Ln}=\text{La}$ 1a, Y 1b; (1,7-Me(2)TACD)H-2=1,7-dimetyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecane, 1,7-Me₂[12]aneN(4)) sentezleyerek ¹H-NMR spektroskopisi ve kristal XRD tekniği ile tanımladılar. Katalizlenen dimetilamin boranın 1 mol hidrojen eldesinden sonra siklik dimere, (Me₂NBH₂)₂ ve (Me₂N)₂BH₂ dönüşümü 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 $[(1,7\text{-Me}(2)\text{TACD})(\text{Me}_2\text{NBH}_2)\text{(2)La}(\text{Me}_2\text{NBH}_3)]$ kompleksler sentezlemi ve bu kompleksleri ¹H-NMR spektroskopisi ve kristal XRD tekniği ile tanımladılar. Bu sentezlerin 48 saat boyunca devam ettirilmesi ve %95 oranında dönüşüm sağladıklarını belirtmişlerdir.

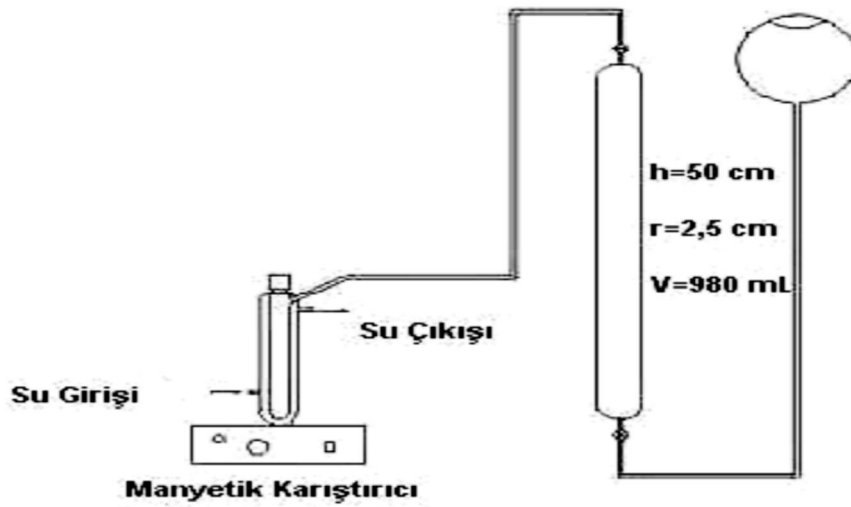


ekil 2.9. Dimetilamin boran (Me_2NHBH_3) ile **1a** bile i inin reaksiyonlar,

Yukarıda anlatılan ve benzerlerini içeren literatür çalışmalarından da anlaşıldığı gibi dimetilamin borandan hidrojen elde edilmesinde bakır katalizörünün kullanılmasıyla ilgili olarak 10 nm'den küçük boyutlu bakır nanopartiküllerinin sentezi olmak üzere yalnızca bir çalışmada bulunmaktadır (Sanyal ve ark 2012). Bu çalışmada, dimetilamin borandan 1 e de er hidrojen elde edildiği halde dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenme tepkimesi üzerine herhangi bir kinetik çalışma yapılmamıştır. Literatür çalışmaları, elde edilen katalizörlerin çoğu reaksiyon ortamında sentezlenerek dimetilamin boranın dehidrojenlenme tepkimelerinde kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında, verilen literatür özetlerinden farklı olarak, çözücüsüz reaksiyon ortamında hem bakır(0) nanopartikülü katalizör olarak sentezlenirken hem de hidrojen gazı aynı anda elde edilmiştir. Ayrıca, 1 mol dimetilamin boranın oda sıcaklığında çözücüsüz olarak dehidrojenlenmesi sonucunda 1 e de er hidrojen elde edildiği yapılan analizler ve deneysel verilerle tartışılmalı ve sonuçlar kısmında açıklanacaktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal



ekil 3.1. Katalitik tepkimelerde kullanılan düzenek

Bakır(II) asetilasetonat, $(Cu(acac)_2)$, dimetilamin-boran $((CH_3)_2NHBH_3$, DMAB) ve hekzan (C_6H_{14}) , karbon disülfür (CS_2) Sigma-Aldrich[®], etil alkol ise Merck[®] firmasından alındı. Tüm cam malzemeler ve teflon kaplı, manyetik karıştırıcılar, barlar distile sudan geçirildikten ve asetonla yıkandıktan sonra $110^\circ C$ de bir kaç saat etüvde kurutuldu.

3.2. Yöntem

Dimetilamin boranın dehidrojenlenme reaksiyonu, ekil 3.1'de gösterilen deneysel sistemler kullanılarak çözünen hidrojen gazının ölçülmesi ile araştırıldı, gibi yapıldı, (Zahmakçı ve Özkar 2006).

Bakır katalizörlü ünde DMAB₃N dehidrojenlenmesi için; saniyede 1200 rpm karıştırma hızına sahip (IKA[®] C-MAG) manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilen 50 mL'lik ceketli reaksiyon balonu, 0,1°C hassasiyetli 10°C ile 90°C aralığında istenilen sabit sıcaklık sağlayan (PolyScience) su sirkülatörüne ve içerisi su ile doldurulan daha önceden kalibre edilmiş 50 cm yüksekli indeki ve 2,5 cm çapındaki cam kolona plastik hortumlarla bağlandı. Reaksiyon ortamının sıcaklığı, $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 'de sabitlendi. Reaksiyon sonucu çıkan hidrojen gazının hacmi cam kolon içerisindeki suyun hareketi ile zamana karşı ölçüldü.

3.3. Cu(0) Nanopartiküllerinin ve Dehidrojenlenme Ürünlerinin Karakterizasyonu

TEM deneyleri için kullanılan tek boyutlu Cu(0) nanopartikülleri Bölüm 3.4'de tanımlandığı gibi, hidrojen üretimiyle birlikte reaksiyon ortamında elde edildi. Oluşturulan tek boyutlu Cu(0) nanopartikülleri 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) (200 kW) TEM cihazı ile analiz edildi. Tek boyutlu Cu(0) nanopartikülleri 100°K ve 400°K (işlem sıcaklık aralığı) arasında büyütülerek ölçüldü. Tek boyutlu Cu(0) nanopartiküllerinin tanecik büyüklükleri, birbirinden bağımsız partiküller sayılarak hesaplandı. Büyüklük dağılımları, çap ve standart sapma olarak her bir partikül için tek tek belirlendi.

Elde edilen tek boyutlu Cu(0) nanopartiküllerinin XRD ölçümleri Rigaku Ultima-IV cihazı ile oda sıcaklığında CuK_α radyasyonu (dalga boyu, $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$, 40 kV, 55 mA) ve 2 θ aralığı 5-90° olacak şekilde yapıldı.

Cu(acac)₂ tuzunun ve tek boyutlu Cu(0) nanopartiküllerinin UV görünür bölge elektronik spektrumu etanol içerisinde Shimadzu 1800 spektrometresi ile kaydedildi.

Me₂NHBH₃'ün dehidrojenlenme sonrası ürün (sıklık aminoboran, [Me₂N-BH₂]₂) dönüşümünü kontrol etmek için reaksiyon boyunca ¹¹B-NMR spektroskopisi kullanıldı. ¹¹B-NMR spektrumu Bruker Avance DPX 400 (işlem frekansı, 128,15 MHz) ile kaydedildi. Me₂NHBH₃'ün ve dehidrojenlenme sonrası ürünün (sıklık aminoboran,

[Me₂N-BH₂]₂) infrared spektrumu Perkin Elmer A 100 ATR-IR spektrokopisi kullanılarak elde edildi.

3.4. Reaksiyon Ortamında Cu(0) Nanopartiküllerinin Çözücüsüz Olarak Elde Edilmesi ve Beraberinde Dimetilamin Boran,ın Dehidrojenlenmesi

Bütün reaksiyonlar standart Schlenk tekniği kullanılarak çözücüsüz ortamda gerçekleştirildi. Reaksiyon ortamında aynı anda hem bakır nanopartikülleri elde edildi hem de dimetilamin boran,ın dehidrojenlenmesi sağlandı.

Dimetilamin boran,ın dehidrojenlenmesinde bakır nanopartiküllerin aktivitesi hidrojen üretim oranı ölçülerek belirlendi. 0,2 mmol (52 mg) Cu(acac)₂ alınarak ceketlenmiş reaksiyon ortamına eklendi, üzerine 2,0 mmol (117,8 mg) dimetilamin boran eklendikten sonra cam balon plastik tüpüyle kapatıldı, ve su sirkülatörü yardımıyla reaksiyon sıcaklığı, 30 ± 0,1°C'de sabitlendi.

Cu(II) iyonlarının tek boyutlu Cu(0) nanopartiküllerine dönüşümü reaksiyon renginin maviden koyu kahverengine dönüşümünden anlaşıldı. Hidrojen gazı, çökelti, 45 dakikalık bir bekleme süresi sonunda baktı. Katalitik reaksiyon ortamında hidrojen gazı, üretimi gaz çökelti, artık gözlenmediği ana kadar her dakika su dolu cam kolondan izlenerek kaydedildi.

Hidrojen çökelti, bittikten sonra deney sonlandırıldı, ceketlenmiş reaksiyon balonunun su dolu cam kolonla baktı, kesildi. Sonra reaksiyon ortamında etanol-d₆ içerisinde çözünmüş partiküllerden 0,5 mL alınarak quartz NMR tüpüne konuldu. ¹¹B-NMR spektrumu bu çözeltiden alındı, ve dimetilamin boran,ın tamamının siklik dimer ([Me₂N-BH₂]₂) eklindeki ürüne dönüşümü gözlemlendi. İlaveten elde edilen nanopartiküllerin oda sıcaklığında bozunmadığı, ve oldukça kararlı olduğu gözlemlendi.

3.5. Dimetilamin Boran,ın Dehidrojenlenmesindeki Cu(0) Nanopartiküllerinin Katalitik Aktivitesi

Çözücüsüz reaksiyon ortam,ında elde edilen Cu(0) nanopartikülleri kullan,ılarak dimetilamin boran,ın katalitik dehidrojenlenmesinin h,z yasa,s,n, belirlemek için üç farklı grupta birçok deney Bölüm 3.4'te tan,mlandı, , gibi yapıld,ı.

Reaksiyon ortam,ında elde edilen Cu(0) nanopartikülleri taraf,ından katalizlenen dimetilamin boran,ın dehidrojenlenmesinin kinetik çal, mas, tepken miktar,ına, katalizör miktar,ına ve sıcaklık, a ba l, olarak çal, ıldı,ı.

İlk grup deneylerde, dimetilamin boran miktar, 2,0 mmol, sıcaklık $30 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ olarak sabitlendi ve $\text{Cu}(\text{acac})_2$ miktar, 0,1; 0,15; 0,2; 0,25 ve 0,3 mmol olarak çe itlendirildi. Çıkan hidrojen her dakika reaksiyon balonuna ba lanm, ve daha önceden kalibre edilmi cam kolondaki su seviyesi izlenerek her grup ve deney için ayrı ayrı ölçüldü.

İkinci grup deneylerde, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ miktar, 0,2 mmol, sıcaklık $30 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ olarak sabitlendi ve dimetilamin boran,ın miktar, 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 ve 3,0 mmol olarak çe itlendirildi.

Üçüncü grup deneylerde ise, dimetilamin boran,ın miktar, 2,0 mmol, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ miktar, 0,2 mmol olarak sabitlenirken sıcaklıklar 25,0, 30,0, 35,0, 40,0 ve $45,0^{\circ}\text{C}$ olarak çe itlendirildi. Elde edilen grafiklerden gözlenen aktivasyon enerjisi ($E_a^{\text{göz}}$), standart aktivasyon entalpisi (H^{\ddagger}) ve standart aktivasyon entropisi (S^{\ddagger}) hesaplandı.

Katalizörün yaşam ömrü (TTO) deneyine, 0,2 mmol (52 mg) $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ile 2,0 mmol (117,8 mg) dimetilamin boran alınarak $30,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de başlandı. Hidrojen çıkışı, cam kolondan her dakika izlendi ve tamamlandıktan sonra yeniden dimetilamin boran ilavesi yapıldı. Bu işlem hidrojen çıkışı, tamamen bitene kadar tekrarlandı.

Çıkan hidrojenin hacmine (mm olarak) karşı zaman verileri Microsoft Office Excel 2007 ve Origin 8,0 programlarına eklendi ve daha sonra hidrojenin ölçümü uygun birim (mL) değerlerine dönü türüldü.

3.6. Reaksiyon Ortam,nda Elde Edilen Cu(0) Nanopartiküllerinin CS₂ ile Zehirlenerek Heterojenli inin Test Edilmesi

CS₂ metal parçac,kl, katalizörlerin heterojenli inin test edilmesi için yayg,n olarak kullan,lmaktad,r. Tipik olarak bu zehirlenme deneyinde, 0,2 mmol Cu(acac)₂ ve 2,0 mmol dimetilamin boran ile 30,0 ± 0,1°C da ba lat,lan dehidrojenlenme reaksiyonunun %50 dönü ümünden sonra bak,r deri iminin 0,1 e de eri kadar CS₂ eklenerek yap,ld,. Katalitik aktivite CS₂ ilavesinden önce ve sonra hidrojen ç,k, miktar, izlenerek ölçüldü.

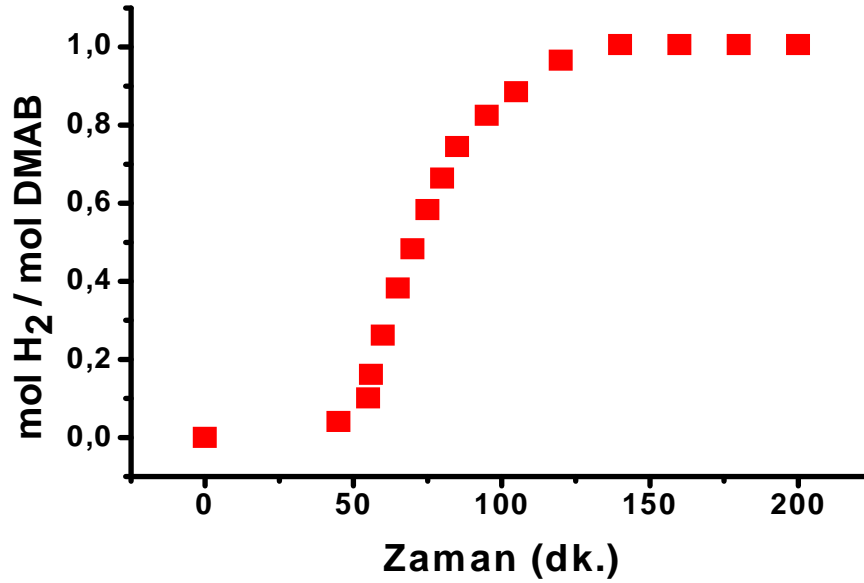
3.7. Dimetilamin Boran,n Dehidrojenlenmesinden Çözücüsüz Reaksiyon Ortam,nda Elde Edilen Cu(0) Nanopartiküllerinin zole Edilebilirli i ve Yeniden Kullan,labilirli i

2,0 mmol Dimetilamin boran üzerine 0,2 mmol Cu(acac)₂ eklenerek gerçekleştirilen dehidrojenlenme reaksiyonu sonunda, kat, haldeki partiküller yeni ve temiz bir tüpe aktar,ld,; bu partiküller etanol ile 3x10 mL defa y,kand,ktan sonra süzgeç kâ ,d, ile süzülerek koyu kahverengi toz izole edildi. Bu izole edilen kolloid tart,ld, ve üzerine dimetilamin boran eklenerek aktivitesi test edildi. Bu ilk uygulamadan sonra ayn, i lem ayn, ko ullar alt,nda be kez tekrarland,.

4. BULGULAR VE TARTI MA

4.1. Bak,r(0) Nanopartiküllerinin Sentezi ve Beraberinde Dimetilamin Boran,n Katalitik Dehidrojenlenmesi

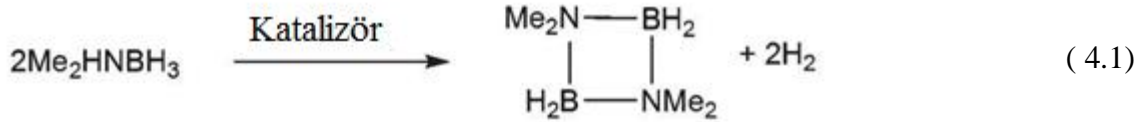
Çe itli bak,r tuzlar, (CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{acac})_2$, $\text{Cu}(\text{II})$ etilhekzonoat) dimetilamin boran,n dehidrojenlenmesinde kullan,ld,. Kullan,lan bu bak,r tuzlar,n,n çözücülü ortamda dimetilamin boran,n dehidrojenlenmesinden hidrojen gaz, ç,k, , gözlenmedi. Dimetilamin borandan hidrojen ç,k, , sa layacak bak,r nanopartikülleri, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ tuzundan ba lanarak çözücüsüz ortamda elde edildi. $\text{Cu}(\text{acac})_2$ tuzundan çözücüsüz reaksiyon ortam,nda elde edilen $\text{Cu}(0)$ nanopartiküllerinin dimetilamin boran,n dehidrojenlenme tepkimesinde yakla ,k 45 dakikal,k bekleme süresinden sonra hidrojen gaz, ç,k, , h,zl, bir ekilde ba lad, ve dimetilamin boran,n tamam,n,n siklik dimere ($[\text{Me}_2\text{N-BH}_2]_2$) dönü üümü, sigmaoidal benzer bir e ri ekinde 3 saati a k,n bir süre devam etti (ekil 4.1).



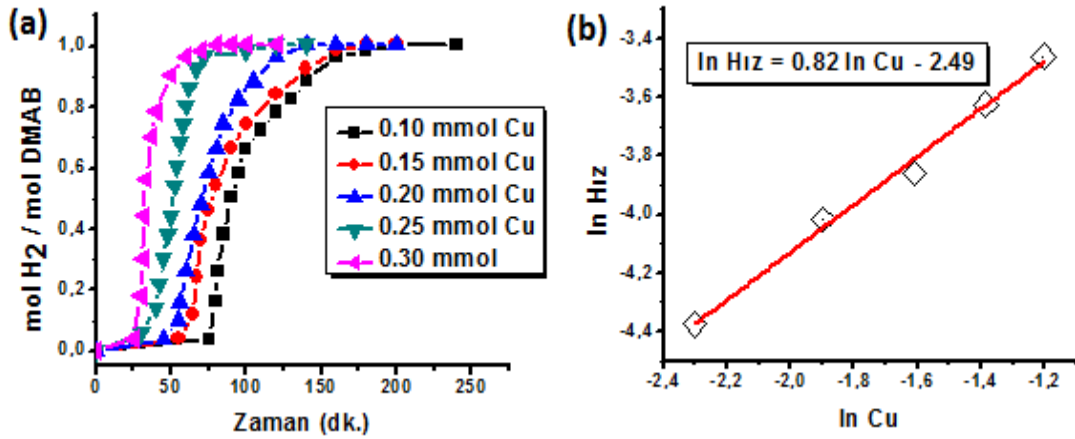
ekil 4.1. Oda s,cakl ,nda ve çözücüsüz ortamda 2,0 mmol DMAB ve 0,2 mmol $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ile ba layan katalitik dehidrojenleme için tipik mol H₂ / mol DMABға kar , zaman grafi i

Reaksiyonda yakla ,k 45 dakikal,k bekleme süresi boyunca hidrojen ç,k, , gözlenmezken (Cu^{2+} ın Cu^0 ı indirgenmesi için gerekli olan zaman), gözlenen 1 e de er hidrojen

gaz,n,n tamam,n,n neredeyse katalizör olu umundan sonraki yakla ,k ilk 45 dakika içinde (toplamda yakla ,k 120 dakika sonra) h,zl, olarak ç,kt, , aç,kça gözlenmektedir. Bu durum dimetilamin boran taraf,ndan $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ın indirgenmesi sonucu reaksiyon ortam,nda olu an bak,r(0) nanopartiküllerinin dimetilamin boran,n dehidrojenlenmesinde aktif katalizör oldu unu ve 1 mol dimetilamin boran,n dehidrojenlenmesinden 1 mol hidrojen gaz, elde edildi ini göstermektedir. Dimetilamin boran,n tamam,n,n siklik dimere dönü ümünü gösteren reaksiyon emas, a a ,daki gibidir.



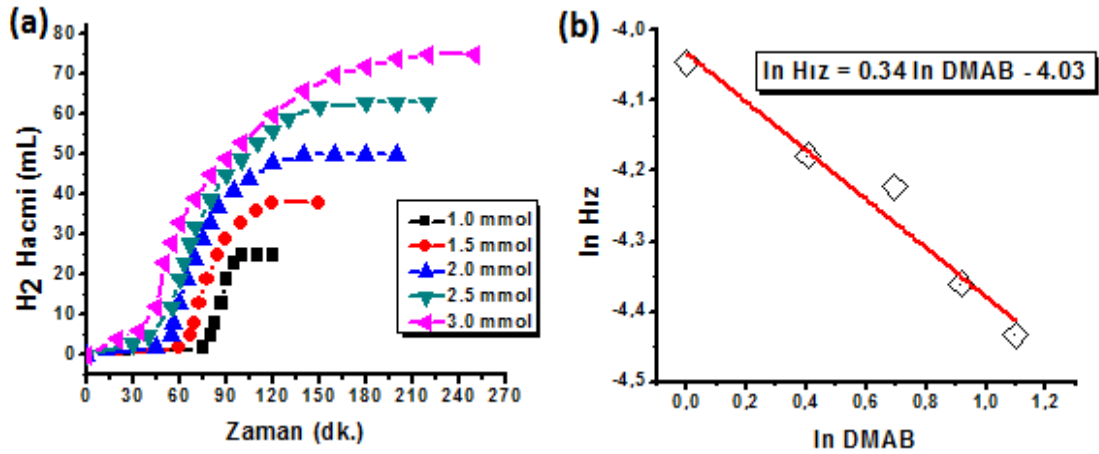
Reaksiyon ortam,nda çözücüsüz olarak elde edilen bak,r(0) nanopartikülleri taraf,ndan dimetilamin boran,n dehidrojenlenmesinin kinetik çal, malar,n, aç,klamak için bir seri deney yap,ld,. Bu deneyler katalizör miktar,na, tepken miktar,na ve reaksiyon s,cakl, ,na ba l, olarak Bölüm 3.4.øde tan,mlandı, , gibi yap,ld,. ekil 4.2aøda zamana kar , her mol dimetilamin borandan elde edilen mol hidrojenin grafiklerini göstermektedir. Bu grafikler 2,0 mmol dimetilamin boran,n katalitik dehidrojenlenmesi boyunca farklı katalizör miktarlar, (0,1-0,3 mmol) ile ba lanarak oda s,cakl, ,nda elde edilmi tir. Elde edilen hidrojenin h,z, farklı katalizör deri imlerinden elde edilen her grafik için lineer olarak belirlendi. Beklendi i gibi katalizör deri imi artt,kça hidrojen üretim h,z, da artmaktad,r (ekil 4.2a). ekil 4.2b logaritmik bak,r deri imine kar , logaritmik hidrojen üretim oran,n,n grafi idir. E imi 0,82 é 1,0 olan bu grafik, bak,r(0) nanopartikülleri taraf,ndan katalizlenen dimetilamin boran,n dehidrojenlenmesinin (az bir sapmayla) katalizör deri imine birinci dereceden ba l, oldu unu göstermektedir.



ekil 4.2. (a) Çözücüsüz ortamda 2,0 mmol DMAB ve be farklı katalizör miktar, (0,160,3 mmol) arasında gerçekleşen en katalitik dehidrojenlenme tepkimesi esnasında elde edilen mol H₂ / mol DMAB'e karşı zaman grafiği (b) Logaritmik olarak hidrojen üretim oranına karşı bakır miktarı etkisi

Dehidrojenlenme oranı üzerine tepken miktarının etkisi farklı dimetilamin boran miktarları (1,0-3,0 mmol) ile yapılan bir seri deney ile çalışıldı. Burada katalizör miktarı oda sıcaklığında ($\sim 30,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$) 0,2 mmol olarak sabit tutuldu. ekil 4.3a tepken derimine bağlı olarak elde edilen hidrojenin molüne karşı zaman grafiğini göstermektedir. Logaritmik hidrojen üretim oranı grafiğine geçirildiğinde eğim $0,34 \pm 0,0$ olarak bulundu. Bu durum dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenmesinin tepken derimine sınırlı dereceden etki ettiğini göstermektedir (ekil 4.3b). Bakır(0) nanopartikülleri tarafından katalizlenen dimetilamin boranın dehidrojenlenmesi için hız kanunu eşitlik 4.1'de verilmiştir.

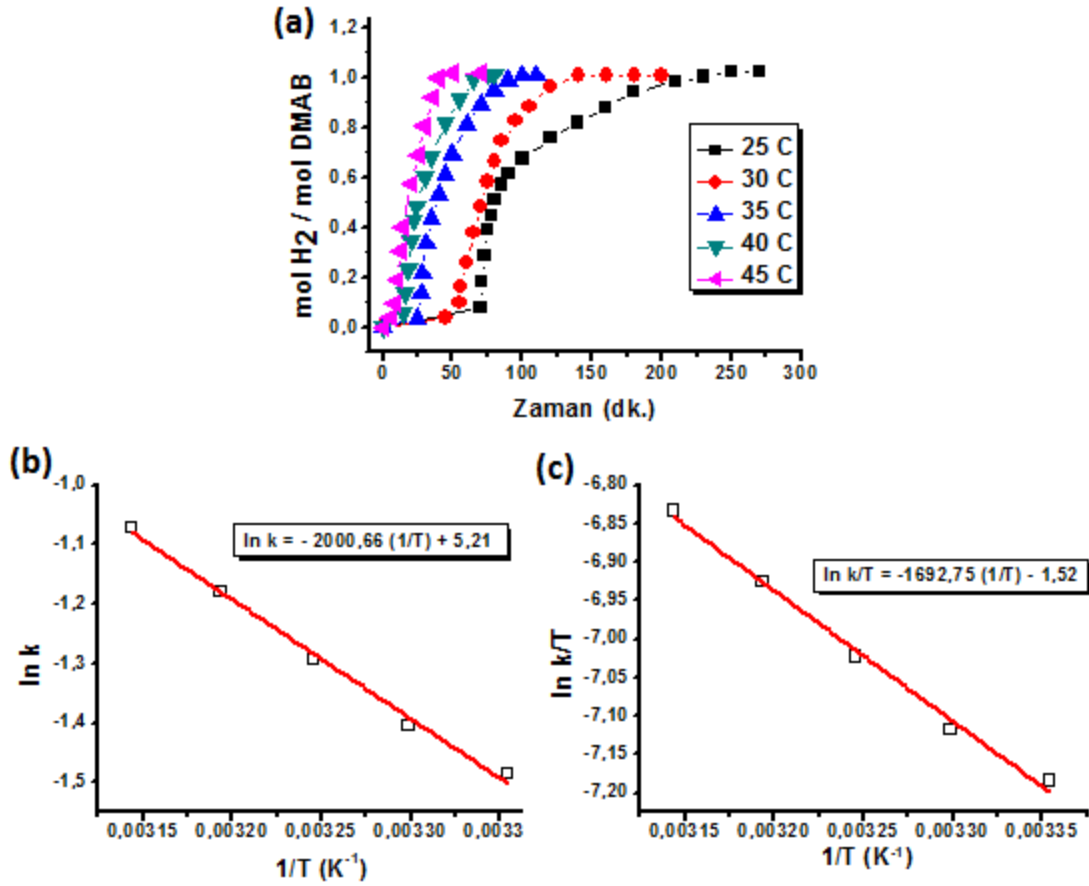
$$H_z = k_{göz} [Cu]^{0,82} \cdot [DMAB]^{0,34} \quad (4.2)$$



ekil 4.3. (a) Oda sıcaklığında ve çözücüsüz ortamda oluşturulan bakır(0) nanopartikülleri ile farklı tepken miktarı (1,063,0 mmol) arasında gerçekleştirilen en katalitik dehidrojenlenme tepkimesi esnasında elde edilen hidrojen hacminin zamana karşı grafiği (b) Logaritmik olarak hidrojen üretim oranına karşı DMAB miktarı ile ilişkisi (0,2 mmol Cu)

Son olarak, bakır(0) nanopartikülleri tarafından katalizlenen dimetilamin boranın dehidrojenlenmesi farklı reaksiyon sıcaklıklarında çalışıldı (25-45°C). Burada dimetilamin boran miktarı 2,0 mmol, katalizör miktarı da 0,2 mmol olarak sabitlendi.

ekil 4.4a farklı sıcaklıklarda bakır(0) nanopartikülleri tarafından katalizlenen dimetilamin boranın dehidrojenlenmesi için zamana karşı mol H₂ / mol DMAB grafiğini göstermektedir.



ekil 4.4. (a) Be farklı sıcaklıklarda (25-45°C) bakır(0) nanopartikülleri varlığında DMAB'ın dehidrojenlenme tepkimesi esnasında elde edilen mol H₂ / mol DMAB karşı zaman grafiği (b) Arrhenius grafiği (c) Eyring grafiği (2,0 mmol DMAB; 0,2 mmol Cu)

Dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenmesi için gözlenen hız sabiti ($k_{göz}$) değerleri Etilik 4.1'de verilen hız yasası kullanılarak ekil 4.4a'daki her grafiğin lineer kısımlarından hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda gözlenen bu hız sabitleri aktivasyon parametrelerinin hesaplanması için kullanıldı. Arrhenius grafiği ve $\ln(k) = \frac{-E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(A)$ denklemi kullanılarak aktivasyon enerjisi $E_a^{göz} = 18 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulundu (ekil4.4b). Eyring grafiği ve $\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$ denklemi kullanılarak standart aktivasyon entalpisi $\hat{e}H^\ddagger = 14 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve standart aktivasyon entropisi $\hat{e}S^\ddagger = -180 \pm 5 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak hesaplandıktan sonra, buradan Gibbs serbest enerjisi $\hat{e}G^\ddagger = -68,56 \text{ kJ mol}^{-1}$ hesaplandı, (ekil 4.4c). Gibbs serbest enerjinin negatif bir değerde olması, Cu(acac)₂ ile yapılan dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenmesinin geçi basamaklarından (Cu²⁺ Cu⁰) kendiliğinden gerçekleştiğini

göstermektedir (Connors 1990; Twigg 1994). Bak,r(0) nanopartikülleri taraf,ndan katalizlenen dimetilamin boran,n dehidrojenlenmesinden elde edilen aktivasyon enerjisinin farklı, katalizörler kullan,larak yap,lan ayn, reaksiyonlar için elde edilen en düşük de erlerden biri oldu u gözlenmektedir.

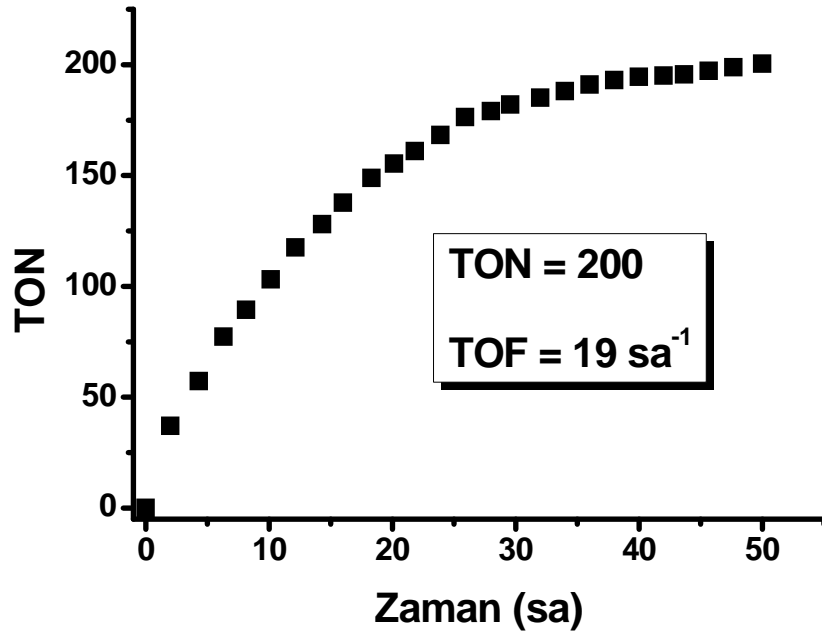
Tablo 4. 1. Farklı, katalizörler taraf,ndan katalizlenen dimetilamin boran,n dehidrojenlenmesinden elde edilen aktivasyon enerjileri

No	Katalizör	Ea (kJ mol ⁻¹)	Kaynaklar
1	Rh(0) NPs	34	[Zahmak,ran vd 2009]
2	Ru(0)/APTS	61,1	[Zahmak,ran vd 2012]
3	RuCl ₃ .3H ₂ O	92,4	[Çal, kan vd 2012]
4	Ru(0)/OAm	29	[Duman vd 2013]
5	Ni (0) NPs	42	[Demir 2013]
6	Cu(0) NPs	18	Bu çal, ma

Katalizörün oda sıcaklık, ndaki katalitik yaşam ömrü 0,1 mmol Cu üzerine 12 mmol DMAB eklenmesiyle test edildi. Bak,r(0) nanopartiküllerinin 200 çevrim sayısına yakla k 50 saatte ula t, , gözlenmiştir. Hesaplanan en yüksek TOF de eri ise 19 sa⁻¹ olarak hesaplandı,. Ancak TON ve TOF de erlerinin beklenenden düşük oldu u gözlendi, bunun sebebi olarak da ortamda çözünmeden kalan bis(dimetilamino)boran,n reaksiyonu yavaşlatması, ve dolayısıyla yaşam ömrü reaksiyon süresinin de oldukça uzun olması, düşünülmektedir (ekil 4.5). Buna rağmen yap,lan literatür taramalarında bulunan bu TOF de erinin benzer birçok reaksiyondan yüksek oldu u gözlenmiştir (Tablo 4.2).

Tablo 4. 2. Dimetilamin boran dehidrojenlenmesinde kullanılan farklı katalizörlerin deneysel verileri

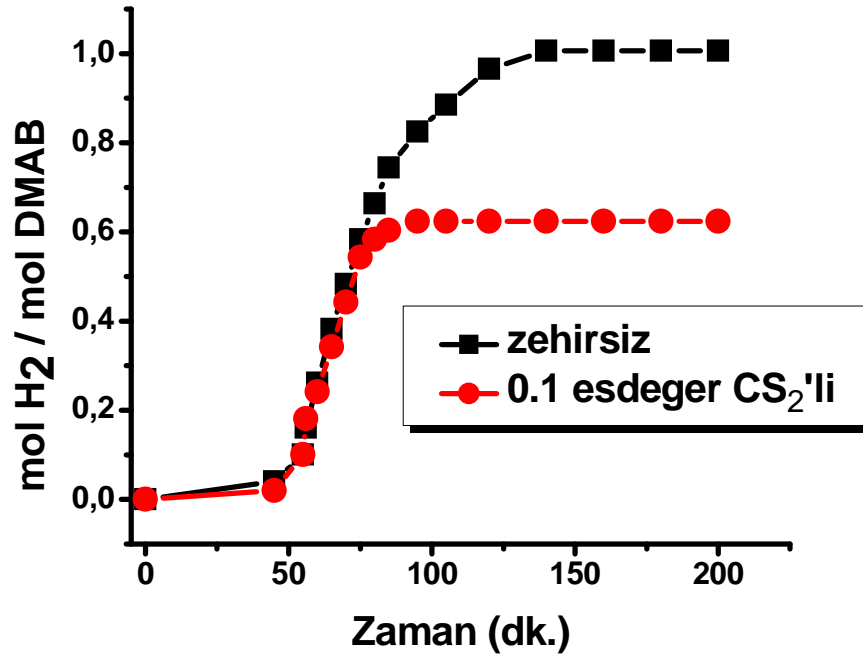
No	Katalizör	Deneysel Koşullar,	Edeer H ₂	TOF	Kaynaklar
1	[Rh(1,5-cod)(m-Cl)] ₂	0,5 mol%, 25 C, 8 sa	1,00	12,4	[Jaska vd 2001]
2	[Ir(1,5-cod)(m-Cl)] ₂	0,5 mol%, 25 C, 136 sa	0,95	0,7	[Jaska vd 2001]
3	RhCl ₃	0,5 mol%, 25 C, 23 sa	0,90	7,9	[Jaska vd 2001]
4	RhCl ₃ ·3H ₂ O	0,5 mol%, 25 C, 64 sa	0,90	2,8	[Jaska vd 2001]
5	IrCl ₃	0,5mol%, 25 C, 160 sa	0,25	0,3	[Jaska vd 2001]
6	RhCl(PPh ₃) ₃	0,5 mol%, 25 C, 44 sa	0,95	4,3	[Jaska vd 2001]
7	[Cp*Rh(-Cl)Cl] ₂	0,5 mol%, 25 C, 112 sa	1,00	0,9	[Jaska vd 2001]
8	[Rh(1,5-cod)]OTf	0,5 mol%, 25 C, 8 sa	0,95	12	[Jaska vd 2001]
9	[Rh(1,5-cod)(dmpe)]PF ₆	0,5 mol%, 25 C, 112 sa	0,95	1,7	[Jaska vd 2001]
10	HRh(CO)(PPh ₃) ₃	0,5 mol%, 25 C, 160 sa	0,05	0,1	[Jaska vd 2001]
11	<i>trans</i> -RuMe ₂ (PMe ₃) ₄	0,5 mol%, 25 C, 16 sa	1,00	12,4	[Jaska vd 2001]
12	<i>trans</i> -PdCl ₂ (P(<i>o</i> -tolyl) ₃) ₂	0,5 mol%, 25 C, 160 sa	0,20	0,2	[Jaska vd 2001]
13	Pd/C	0,5 mol%, 25 C, 68 sa	0,95	2,8	[Jaska vd 2001]
14	Cp ₂ Ti	2,0 mol%, 20 C, 4 sa	1,00	12,3	[Clark vd 2006]
15	Rh(0)/[Noct ₄]Cl	2,0 mol%, 25 C, 6 sa	0,90	8,2	[Friedrich vd 2009]
16	[ReBr ₂ (NO)(P ⁱ Pr ₃) ₂ (CH ₃ CN)]	1,0 mol%, 85 C, 4 sa	0,99	25	[Jiang vd 2007]
17	[(⁵ -C ₅ H ₃ -1,3-(SiMe ₃) ₂) ₂ Ti] ₂	14 mol%, 25 C, 1 sa	1,00	420	[Pun vd 2007]
18	[RhCl(PHCy ₂) ₃]	1,0 mol%, 25 C, 19 sa	1,00	2,6	[Sloan vd 2009]
19	Rh(0) NPs	1,0 mol%, 25 C, 2,5 sa	1,00	60	[Zahmak,ran vd 2009]
20	[Ru(H)(PMe ₃)(N(C ₂ H ₄ P ⁱ Pr ₂) ₂)]	2,0 mol%, 25 C, 28 sa	1,00	1,5	[Friedrich vd 2009]
21	[Cr(CO) ₆]	5,0 mol%, <i>hv</i> , 1 sa	0,95	19,6	[Kawano vd 2009]
22	[Mo(CO) ₆]	5,0 mol%, <i>hv</i> , 1 sa	0,90	18,5	[Kawano vd 2009]
23	[W(CO) ₆]	5,0 mol%, <i>hv</i> , 1 sa	0,84	17,4	[Kawano vd 2009]
24	[Cr(CO) ₅ (thf)]	5,0 mol%, 25 C, 1,5 sa	0,97	13,4	[Kawano vd 2009]
25	[Cr(CO) ₅ (¹ -BH ₃ NMe ₃)]	5,0 mol%, 25 C, 1 sa	0,97	19,9	[Kawano vd 2009]
26	Ru(0)/APTS	0,02 mol%, 25 C, 2 sa	1,00	55	[Zahmak,ran vd 2012]
27	Ni (0) NPs	0,2 mol%, 25 C, 4,1 sa	2,00	21	[Demir 2013]
28	Cu(0) NPs	0,2 mol%, 30 C, 3,3 sa	1,00	19	Bu Çalışma



ekil 4.5. Oda sıcaklığında ve çözücüsüz ortamda 2,0 mmol DMAB ve 0,1 mmol bak₂r(0) nanopartikülleri ile başarılararak elde edilen zamana karşı, çevrim sayısı, grafiği

4.2. Bak₂r(0) Nanopartikülleri Tarafından Katalizlenen Dimetilamin Boran,ın Dehidrojenlenmesinin Heterojenliğinin CS₂ ile Zehirlenmesiyle Test Edilmesi

Zehirlenme deneyleri genellikle katalitik reaksiyon süresince CS₂ eklenerek yapılır. Her mol katalizör için 1 kattan çok daha az miktarda CS₂ eklenmesi ile katalizörün etkinliğinin durması, katalizörün heterojen olduğunu bir delil olarak gösterilebilir. ekil 4.6, CS₂ eklenmeden önce ve eklendikten sonra dimetilamin boran,ın katalitik dehidrojenlenmesinden elde edilen hidrojen gazının molüne karşı, zaman grafiğini göstermektedir. ekil 4.6'da her bak₂r atomu için 0,1 kat CS₂ eklenmesiyle reaksiyonun kısa zamanda tamamen durduğunu açıkça görülmektedir. Bu durum bak₂r(0) nanopartiküllerinin dimetilamin boran,ın dehidrojenlenmesinde heterojen katalizör olarak etki ettiğini göstermektedir.



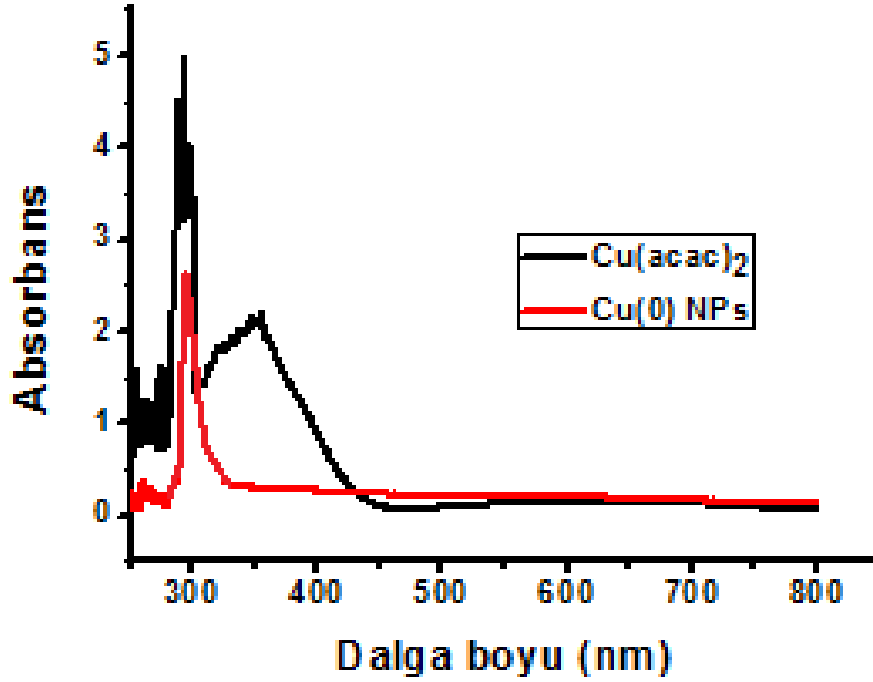
ekil 4.6. Oda sıcaklığında ve çözücüsüz ortamda 0,2 mmol bakır(0) nanopartikülleri tarafından katalizlenen 2,0 mmol dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinin 0,1 e kadar CS₂ ile zehirlenme öncesi ve sonrasında elde edilen mol H₂ / mol DMAB karşılaştırma, zaman grafiği

4.3. Çözücüsüz Reaksiyon Ortamında Elde Edilen Aktif Bakır(0) Nanopartiküllerinin ve Dehidrojenlenme Sonrası, Ürünlerin Tanımlanması,

Çözücüsüz reaksiyon ortamında elde edilen bakır(0) nanopartiküllerinin ve dehidrojenlenme sonrası ürünlerin tanımlanması, amaç olarak TEM, HRTEM, EDX, XRD, ATR-IR, UV ve ¹H-NMR spektroskopileri kullanıldı.

Dimetilamin boran aracılığıyla Cu(acac)₂ indirgenmesi sonucu bakır(0) nanopartiküllerinin oluşması, ve dimetilamin boranın dehidrojenlenmesi aynı reaksiyon ortamında birlikte meydana geldi. Deneyler 0,2 mmol Cu(acac)₂ ve 2,0 mmol dimetilamin boran ile başlanarak oda sıcaklığında yapıldı. Renk değişimi mavimsi kahverengiye yaklaşık 45 dakika içerisinde gerçekleşti. Rengin koyu kahverengiye dönmesiyle bakır(0) nanopartiküllerinin oluştuğu anlaşıldı. UV spektrumu ile Cu(acac)₂ bakır(0) nanopartiküllerine indirgenmesi takip edildi. ekil 4.7, Cu(acac)₂ dimetilamin boran ile dehidrojenlenme reaksiyonundan önce ve sonra alınan UV spektrumunu göstermektedir. Cu(acac)₂ UV-Vis spektrumu yük transfer ve d-d geçişlerini içeren

293 ve 347 nanometredeki iki absorpsiyon bandı, göstermektedir. indirgemenin sonuna bakarak (II) iyonlarına ait bu bandlar kaybolurken sadece bakır(0) nanopartiküllerine ait bir tane tipik Mie bozunma piki gözlemlendi (Creighton ve Eadon, 1991). Bakır(0) nanopartiküllerinin oluşumu ve dimetilamin boranın katalitik dehidrojenlenmesi için çözünen hidrojenin gaz hacmi izlenerek takip edildi.



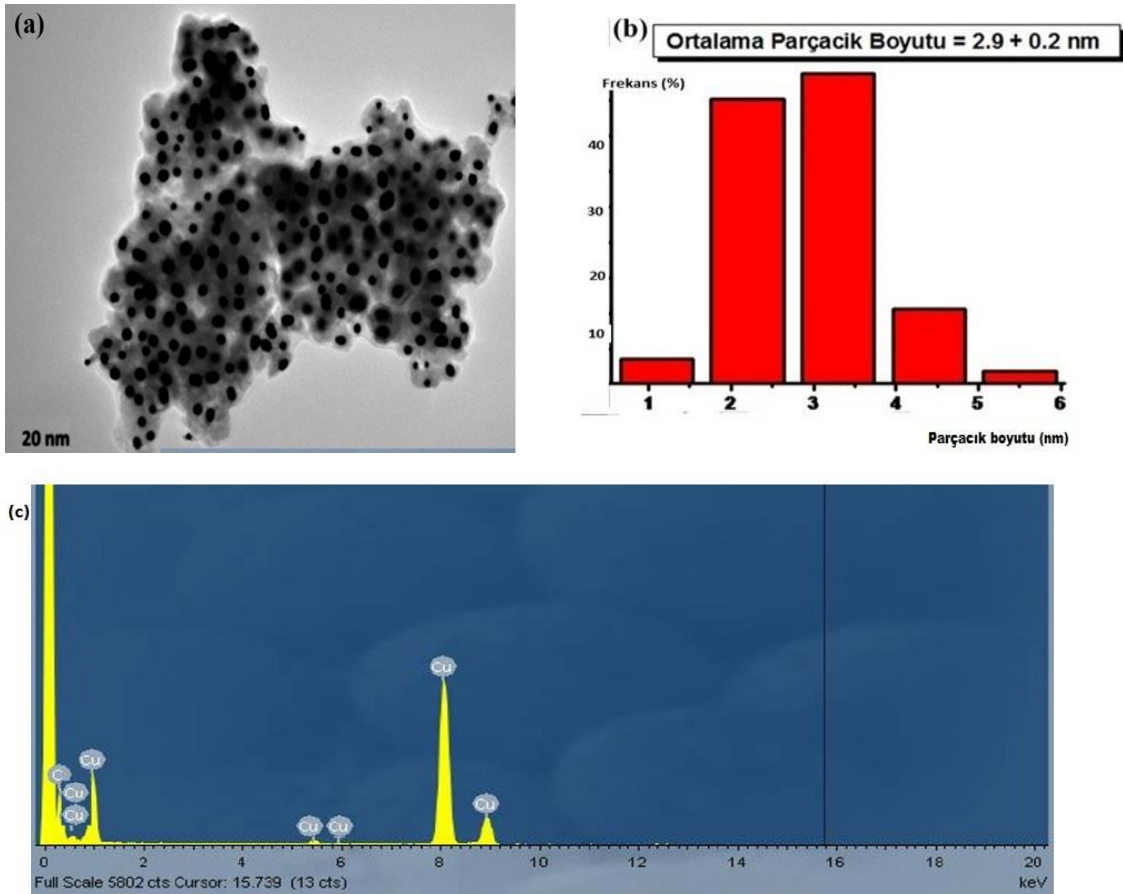
Şekil 4.7. Cu(acac)₂ ve Cu(0) nanopartiküllerinin (NPs) etanol içerisinde alınan UV-Vis spektrumu

Bakır nanopartiküllerinin morfolojisi ve parçacık boyutları, TEM yöntemiyle çalışıldı. Şekil 4.8a, bakır(0) nanopartikülleri heksan içinde homojen olarak dağıtıldıktan sonra elde edilen koyu kahverengi parçacıklardan alınan TEM görüntülerini göstermektedir. Dimetilamin boranın ana dehidrojenlenme ürünü olan çözünür siklik dimerin yanı sıra oluşan çözünmeyen polimerik bis(dimetilamino)boranın, oluşan bakır(0) nanopartikülleri için destek malzemesi görevi gördüğü ve kararlılaştırılmasında rol aldığı, TEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Bu durumda, bakır(0) nanopartiküllerinin dimetilamin boranın dehidrojenlenmesi sonucu oluşan polimerik bis(dimetilamino)boranla desteklediği ve böylece oluşan nanopartiküllerin uzun süre kararlı kaldığı düşünülmektedir. Ayrıca polimerik bis(dimetilamino)boranın varlığı, Şekil 4.10'da verilen ¹¹B{¹H}-NMR spektrumunda gözlenen 19 ppm'deki yaygın pikten

anla ,lmaktad,r. Reaksiyon ortam,nda çözücüsüz olarak sentezlenen bak,r(0) nanopartiküllerinin $2,9 \pm 0,2$ nm parçac,k boyutuna sahip oldu u TEM görüntüsünden

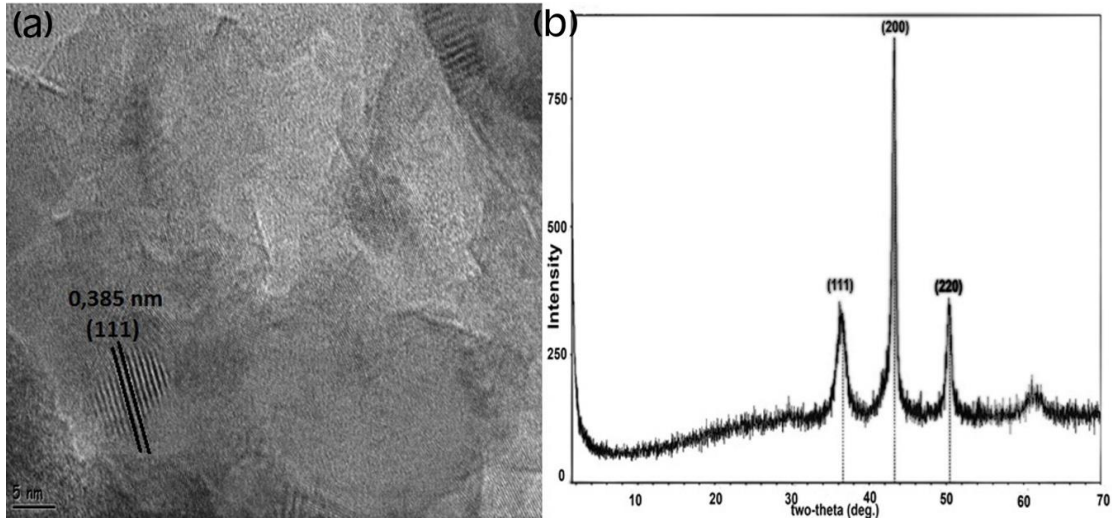
hesaplanm, t,r (ekil 4.8b).
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$
 ile verilen Scherrer formülü kullan,larak,

gerçekte bak,r(0) nanopartiküllerinin 2,3 nm boyutunda oldu u hesaplanm, t,r. Denklemdaki D tanecik boyutu, kullan,lan x-, ,n,n,n dalga boyu, yar,geni lik, ise k,r,n,m aç,s,d,r. Bu durum, deneysel hesaplamalar ile teorik hesaplamalar,n tutarlı,k içinde oldu unu göstermektedir. $2,9 \pm 0,2$ nm parçac,k boyutuna sahip bak,r(0) nanopartiküllerinin incelenen TEM görüntülerinden birbirine temas etmeyen 226 tane tanecik say,lm, t,r. Bu durum, bak,r(0) nanopartiküllerinin hekzan gibi farklı, apolar çözücüler içinde kolayl,kla da ,labildi ini göstermektedir. TEM-EDX sonuçlar,nda da katalizör örne imizdeki bak,r elementlerinin varl, , aç,kça görülmektedir (ekil 4.8c).



ekil 4.8. Çözücüsüz ortamda 2,0 mmol dimetilamin boran ve 0,2 mmol $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ile ba layan dehidrojenlenme reaksiyonu sonras, olu an bak,r(0) nanopartiküllerinin (a) TEM görüntüsü (b) Parçac,k boyutu histogram, (c) TEM-EDX spektrumu

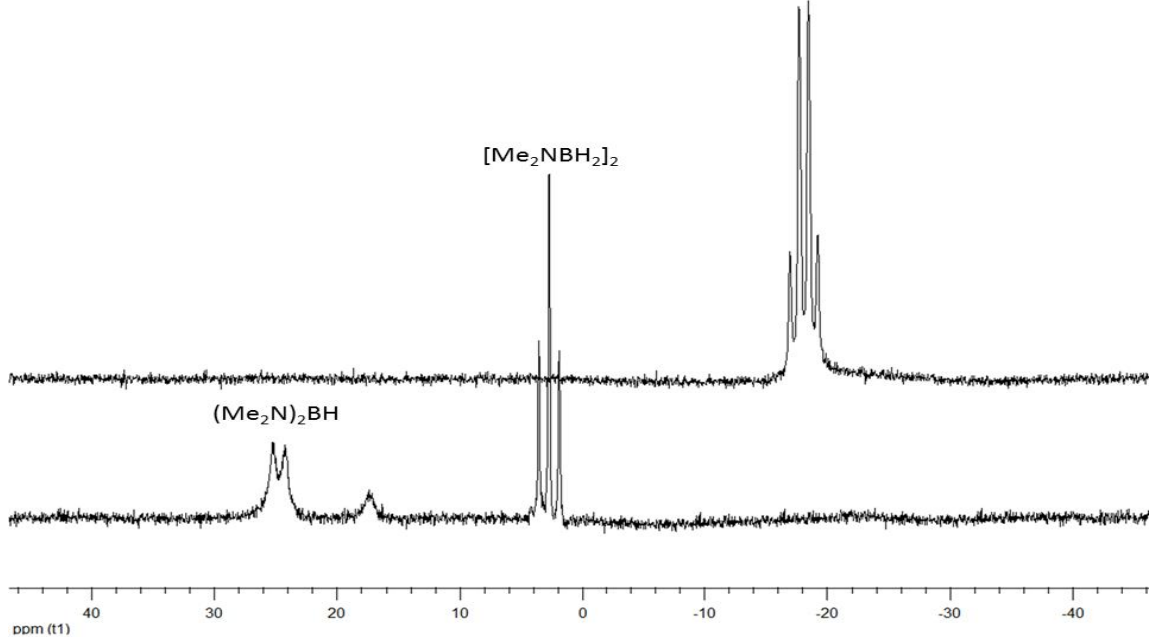
Dimetilamin boran, n dehidrojenlenmesi süresince reaksiyon ortam, nda üretilen $2,9 \pm 0,2$ nm parçac, k boyutlu bak, r(0) nanopartiküllerinin toz XRD görüntüsü ekil 4.9a'da verilmi tir. $2\theta = 36,58^\circ, 43,28^\circ$ ve $50,42^\circ$ de merkezlenmi s, ras, yla (111) (200) ve (220) refleksiyonlar, bak, r, n kristal yap, s, n, n yüzey merkezli kübik oldu una i aret etmektedir (McClune WF 1980). (111) düzlemindeki yüzey merkezli kübik (fcc) bak, r kristallerinin kafes mesafesi $0,352$ nm iken haz, rlanan bak, r(0) nanopartiküllerinin kafes mesafesi al, nan yüksek çözünürlüklü TEM (HR-TEM) görüntülerinden $0,385$ nm olarak hesaplanm, t, r (ekil 4.9b). Oldukça yak, n olan bu de erler, XRD verilerini do rulamaktad, r.



ekil 4.9. Oda s, cakl, nda ve çözücüsüz ortamda gerçekleşen dimetilamin boran, n dehidrojenlenme tepkimesi esnas, nda oluşan bak, r(0) nanopartiküllerinin (a) Yüksek çözünürlüklü TEM mikrograf, (b) XRD görüntüsü (2,0 mmol DMAB; 0,2 mmol Cu)

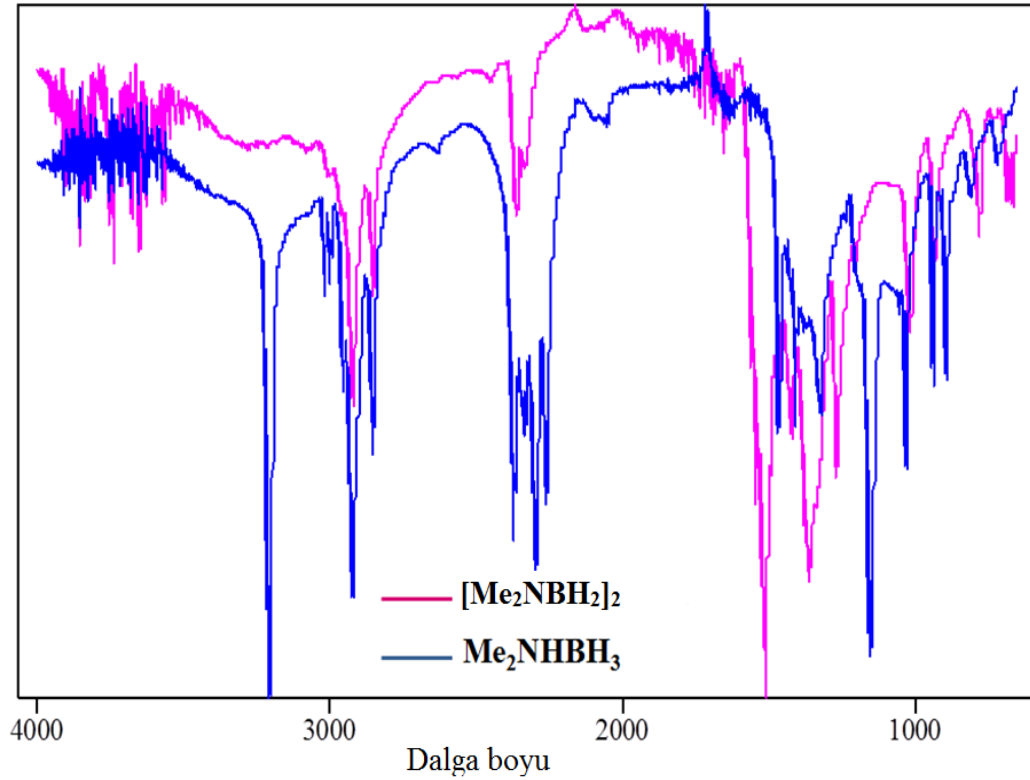
Dimetilamin boran, n katalitik dehidrojenlenme süreci $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ve ATR-FT-IR spektrumlar, al, narak izlendi. ekil 4.10 dimetilamin boran, n katalitik dehidrojenlenmesinin öncesi ve sonras, nda al, nan $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumlar, n, göstermektedir. Me_2NHBH_3 için $-15,0$ ppm'de gözlenen dörtlü pikin, reaksiyonun sonunda tamamen $5,0$ ppm'deki üçlü siklik dimer $[\text{Me}_2\text{NBH}_2]_2$ ve $27,8$ ppm'deki ikili $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ dönüşümleri gözlemlendi (Friedrich vd 2009). Bu durum dimetilamin boran, n dehidrojenlenme sonras, nda iki farklı ürüne dönüşümü ve bu dönüşüm esnas, nda dimetilamin borandan 1 e de er hidrojen gaz, ç, kt, n, göstermektedir. Ayrıca $27,8$

ppm'de gözlenen bis(dimetilamino) boran, n aktif katalizörün kararlı, la t, r, m, olabilece i dü ünülmektedir.



ekil 4.10. Oda sıcaklığında ve çözücüsüz ortamda sentezlenen bakır(0) nanopartikülleri tarafından katalizlenen dimetilamin boran, n dehidrojenlenme ürünlerine ait $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumları. (2,0 mmol DMAB; 0,2 mmol Cu)

Katalitik reaksiyon öncesinde ve sonrasında alınan ekil 4.11'deki FT-IR spektrumu dimetilamin boran, n dimetilamino boran türevlerine ($[\text{Me}_2\text{NBH}_2]_2$ ve $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$) dönüşümü göstermektedir. Spektrumdaki en çarpıcı değişim reaksiyon sonunda dimetilamin boran, n 3204 cm^{-1} deki N-H gerilme bandının kaybolmasıdır. Ve buna karşılık yan ürünlerdeki 1510 cm^{-1} deki B-N gerilme bandı yeni bir omuz eklinde gözlenmiştir. Dimetilamin boran, n dimetilamino boran türevlerine dönüşümünün diğer bir kanıtı da reaksiyon sonunda dimetilamin boran, n 1150 cm^{-1} deki N-H bükülme bandının kaybolmasıdır. Buna ek olarak başlangıçta alınan infrared spektrumunda gözlenen dimetilamin boran, n 2371 ve 2258 cm^{-1} deki B-H gerilme absorpsiyon bandlarının 2361 - 2331 cm^{-1} e kayması, dehidrojenlenme reaksiyonu sonundaki ürünün açığa çıktığını göstermektedir (Jaska vd 2003; Friedrich vd 2009; Zahmakiran ve Özkar 2009).

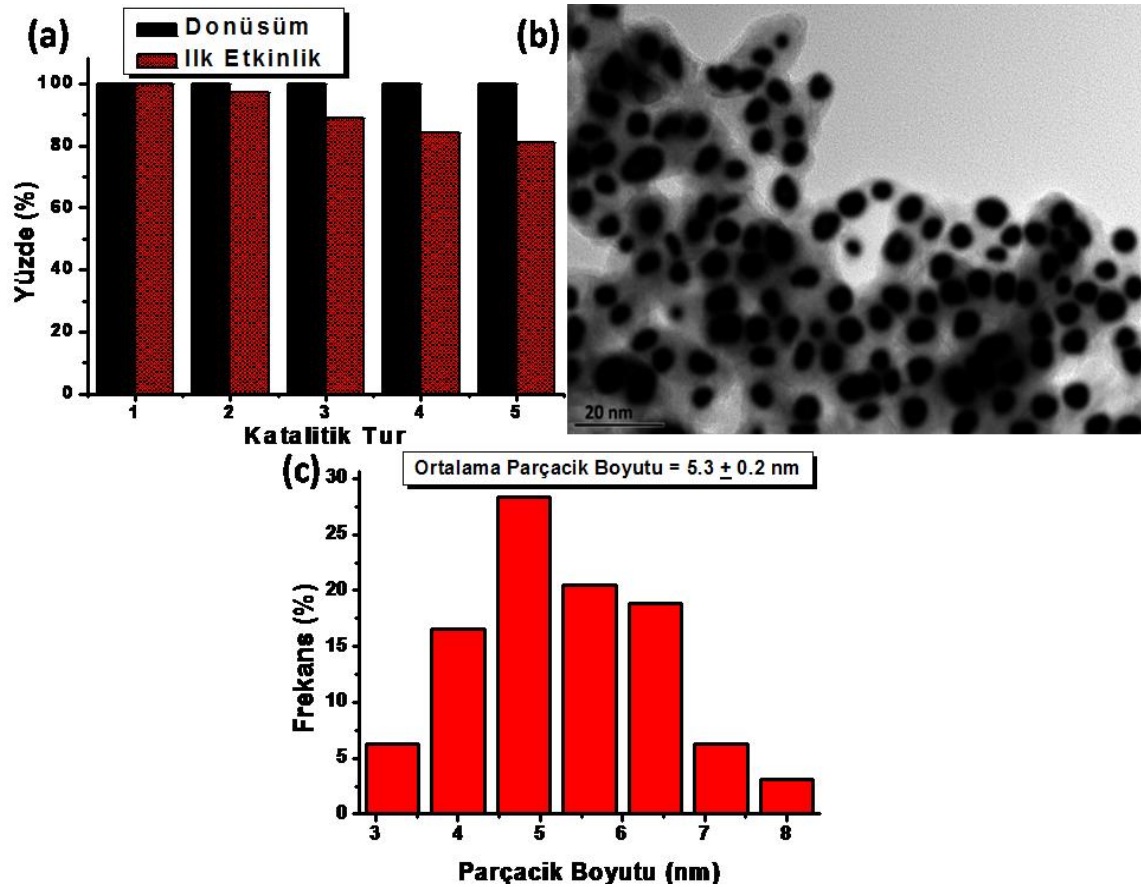


ekil 4.11. Bak,r(0) nanopartikülleri varl, nda ve çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen dimetilamin boran,n oda s,cakl, ndaki katalitik dehidrojenlenme ürünlerine ait ATR-IR spektrumlar, (2,0 mmol DMAB; 0,2 mmol Cu)

4.4. Dimetilamin Boran,n Dehidrojenlenmesinden Elde Edilen Bak,r(0) Nanopartiküllerinin zole Edilebilirli i ve Yeniden Kullan,labilirli i

Bak,r(0) nanopartiküllerinin izole edilebilirli i ve yeniden kullan,labilirli i dimetilamin boran,n katalitik dehidrojenlenmesinde test edildi. Dimetilamin boran,n dehidrojenlenmesini ilk turda tamamlamas,ndan sonra koyu kahverengi toz ekinde bak,r(0) nanopartikülleri kurutularak izole edildi. zole edilen bak,r(0) nanopartikülleri yeniden dimetilamin boran,n dehidrojenlenmesinde aktif katalizör olarak kullan,ld,. Bu i lem be kez tekrarland, (ekil 4.12a). Be inci i leminin sonunda katalizörün etkinli inin %81 olarak devam etti i gözlemlendi. Daha da önemlisi katalitik reaksiyonlar,n hepsinde 1 mol dimetilamin borandan tam 1 mol hidrojen eksiksiz olarak elde edildi. Be inci turun sonundaki katalitik aktivitede görülen azalma, topakla man,n bir sonucu olarak bak,r(0) nanopartiküllerinin boyutundaki artma nedeniyle aktif yüzey atomlar,n,n say,s,ndaki azalmadan kaynaklanabilir. Gerçekte, bak,r(0) nanopartiküllerinin 5.

kullanılmadan sonra alınan TEM görüntüsü de nanopartiküllerin ortalama büyüklüğünün $5,3 \pm 0,2$ nm olarak arttığını göstermektedir (ekil 4.12 b-c). Her turun sonundaki katalitik aktivitede azalma gözlenmesine rağmen elde edilen sonuçlar bakır(0) nanopartiküllerinin dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde kolaylıkla izole edilebilir ve yeniden kullanılabilir olduğunu göstermektedir.



ekil 4.12. Oda sıcaklığında ve çözücüsüz ortamda 2,0 mmol dimetilamin boran ve 0,2 mmol $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ile başlatılan dehidrojenlenme reaksiyonu sonrasında oluşan bakır(0) nanopartiküllerinin (a) katalitik aktivitesi ve dönüşüm yüzdeleri (b) 5. kullanılmadan sonra alınan TEM görüntüsü

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Sonuç olarak; dimetilamin boran, n dehidrojenlenmesinde kolay hazırlanan, oda sıcaklığında katalitik aktiviteye sahip ve ucuz olan bakır(0) nanopartiküllerinin oluşumu ve karakterizasyonu üzerine yapılan bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar gözlemlenmiştir:

1. Bakır(0) nanopartikülleri, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ tuzuyla başlanarak dimetilamin boran, n dehidrojenlenmesi boyunca çözücü kullanılmadan oluşturuldu.
2. Katalitik aktivite artışı, belli bir bekleme süresinden sonra gözlemlendi ve bu bekleme süresinde bakır(0) nanopartiküllerinin oluşumu gözlemlendi. Bakır(0) nanopartiküllerinin oluşması için geçen bekleme süresinin sıcaklık ve dimetilamin boran derişimi arttıkça azaldığı gözlemlendi. Bekleme süresinin aksine, katalitik aktivite katalizör derişimi, tepken derişimi ve sıcaklık arttıkça arttı.
3. Bildiğimiz kadarıyla, ilk kez bu çalışmada, çözücü kullanılmadan sentezlenen bakır(0) nanopartikülleri tarafından katalizlenen dimetilamin boran, n dehidrojenlenmesinin detaylı kinetik çalışmaları yapıldı. Bu çalışmalar, reaksiyonun tepken derişimine bağlı olmadığını, halde katalizör derişimine yaklaşıklık birinci dereceden katkışa sahip olduğunu gösterdi. Aktivasyon parametreleri hesaplandığında, aktivasyon enerjisi $18 \pm 2 \text{ kJmol}^{-1}$, standart aktivasyon entalpisi $14 \pm 2 \text{ kJmol}^{-1}$ ve standart aktivasyon entropisi $-180 \pm 5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ve gibbs serbest enerjisi $\hat{G} = -68,56 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulundu. Hesaplanan bu kinetik verilerin farklı katalizörlerin kullanıldığı aynı reaksiyon için en düşük değerler arasında olduğunu anlamaktadırlar (Tablo 1).
4. Bakır(0) nanopartiküllerinin izole edilebilirliği ve yeniden kullanılabilirliği test edildiğinde bakır(0) nanopartiküllerin kolaylıkla izole edilebildiği görüldü.

5. Dimetilamin boran, n dehidrojenlenmesinde izole edilen ve $2,9 \pm 0,2$ nm parçac, k boyutuna sahip olan bu bak, r(0) nanopartiküllerinin haftalar sonra bile aktif oldu u gözlemlendi. Bak, r(0) nanopartiküllerinin bu aktivitesinin dehidrojenlenme ürünü olan bis(dimetilamino) boran tarafından kararlı, la t, r, lmas, nedeniyle oldu u varsayıldı. Bak, r(0) nanopartiküllerinin, oda sıcaklığında, be inci turda bile her 1 mol dimetilamin borandan 1 mol hidrojen gazı, sağlanarak Me_2NHBH_3 bileşimini $[\text{Me}_2\text{NBH}_2]_2$ ve $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ dönüşümü ve 5. turun sonunda bak, r(0) nanokümelерinin parçac, k boyutunun $2,9 \pm 0,2$ nm'den $5,3 \pm 0,2$ nm'ye çıktığından dolayı, da katalitik aktivitesinin %81'düğü anlaşıldı.
6. Bis(dimetilamino) boran ile kararlı, la t, r, lm, bak, r(0) nanopartiküllerinin oda 200 çevrim sayısına yaklaşı, k 50 saatte ulaşı, lması gözlemlendi ve başlangıç TOF de erisi 19 sa^{-1} olarak hesaplandı. Ancak TON ve TOF değerlerinin beklenenden düşük olması, nenedinin çözünmeden ortamda kalan bis(dimetilamino) boran, n katalizörü kararlı, la t, r, ken reaksiyonu yavaşlatmı, olabileceği düşünülmektedir.
7. Kolaylıkla izole edilebilen ve yeniden kullanılabilen bak, r(0) nanopartiküllerinin dimetilamin boran, n dehidrojenlenmesinde heterojen katalizör olarak etki ettiği CS_2 ile yapılan zehirlenme deneyleri ile tespit edildi.
8. $2,9 \pm 0,2$ nm parçac, k boyutu olan bak, r(0) nanopartikülleri reaksiyon ortamından izole edildi ve TEM, HR-TEM, TEM-EDX, P-XRD, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR, ATR-IR, UV-Vis elektron spektrumu kullanılarak karakterize edildi.

5.2. Öneriler

Dünya enerji ihtiyacı, n büyük bir kısmını, karışık fosil yakıtlar (doğal gaz, kömür, petrol) hızlı bir şekilde tüketmektedir. Ayrıca fosil yakıtların yanması, sonucunda, sera gazı etkisi, hava kirliliği, küresel ısınma ve asit yağmurları gibi insan sağlığına, tehdit eden birçok problem ortaya çıkmaktadır. Bu problemlerin tek çözümü yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasıdır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından olan hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanılması, yukarıdaki problemlerin birçoğunu ortadan kaldıracaktır. Hidrojen enerjisi zararsız ve temiz bir yakıttır. Ancak hidrojenin yakıt olarak

kullanılabilmesi için hidrojenin depolanması, düşük maliyet ve yakıt pili teknolojilerinin geliştirilmesi gerekir.

Bor türevi bileşikler (NH_3BH_3 , NaBH_4 , $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$) hidrojen üretiminde ve depolanmasında, yakıt pillerinde ve araç motorlarında yakıt için yüksek potansiyele sahiptirler. Geleceğin hidrojen depolama malzemesi olarak değerlendirilen bor bileşiklerinden hidrojen üretimi, yaygın olarak solvoliz veya dehidrojenlenme ile gerçekleştirilebilir. Uygulamadaki kolaylığı, nedeniyle, bu tepkimelerde heterojen katalizörler tercih edilmektedir.

Bu çalışmada, etkinliği yüksek ve uzun ömürlü bakır(0) nanopartikülleri dimetilamin boran bileşiminden hidrojen üretiminde aktif katalizör olarak kullanıldı. Bakır iyonlarının indirgenmesi ile oluşturulan bakır(0) nanopartikülleri oda sıcaklığında dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde çok etkin bir katalizördür. Etkinliği yüksek, kararlı, sentezlenmesi kolay ve uzun ömürlü katalizör olarak bakır(0) nanopartiküllerinin dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde kullanılması, hidrojen depolamada ve yakıt hücre uygulamalarında, ucuz, hızlı ve güvenli hidrojen sağlanması için değerlendirilmesi gereken bir seçenektir.

KAYNAKLAR

Aiken, III J.D., Lin, Y., Finke R.G., ~~“~~A perspective on nanocluster catalysis: polyoxoanion and $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ stabilized $\text{Pt}(\text{O})\sim 300$ 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, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua Saleem, M., Spencer, N.C., Kelly, M.T. ve Petillo, P.J., ~~“~~A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst~~”~~ Int. J. Hydrogen Energy, 25, 969-975, 2000.

Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua Saleem, M., Kelly, M.T., Petillo, P.J. ve Binder, M., ~~“~~An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst~~”~~ J. Power Sources, 85, 186-189, 2000.

Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Saleem Janjua, M., Kelly, M.T. ve Petillo, P.J., ~~“~~A safe, portable, hydrogen gas generator: Aqueous, alkaline borohydride 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.

Baumann, J., Baitalow, F. ve Wolf, G., ~~“~~Thermal decomposition of polymeric aminoborane (H_2BNH_2), under hydrogen release~~”~~ Thermochem. Acta, 430, 9-14, 2005.

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 Transact,ons, 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. JR., $\text{Disproportionation reactions of the dimethylaminoboron hydrides}$ J. Am. Chem. Soc, 21, 953, 1951.

Caliskan, S., Zahmakiran, M., Durap, F. ve Özkar, S., $\text{Hydrogen liberation from the hydrolytic dehydrogenation of dimethylamineborane at room temperature by using a novel ruthenium nanocatalyst}$ Dalton Trans., 41, 4976, 2012.

Campbell, T.C., $\text{The active site in nanoparticle gold catalysis}$ Science, 306, 234-235, 2004.

Chen, P., Xiong, Z., Luo, J., Lin, J. ve Tan, K.L., $\text{Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides}$ Nature, 420, 302, 2002.

Chen Y., Fulton, C.Y., Linehan, J.L. ve Autrey, J.C., $\text{In Situ Xafs and NMR Study of Rhodium-Catalyzed Dehydrogenation of Dimethylamine Borane}$ J. Am. Chem. Soc., 127, 3254, 2005.

Clark, T.J., Lee, K. ve Manners, I., $\text{Transition-metal-catalyzed dehydrocoupling: a convenient route to bonds between main-group elements}$ Chem. Eur. J, 12, 8634, 2006.

Clark, T. J., Russell C. A. ve Manners I., $\text{Homogeneous, titanocene-catalyzed dehydrocoupling of amine-borane adducts}$ J. Am. Chem. Soc. 128, 9582-9583, 2006.

Colvin, V.L., Schlamp, M.C. ve Alivisatos, A.P., $\text{Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer}$ Nature. 370, 354, 1994.

Corain, B., Schmid, G., Toshima N. (EDS.), $\text{Metal nanoclusters in catalysis and materials science}$ Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2008.

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

Dixon, D.A. ve Gutowski, M.J., $\text{Thermodynamic properties of molecular borane amines and the } [\text{BH}_4^-][\text{NH}_4^+] \text{ salt for chemical hydrogen storage systems from AB } \text{,nitio electronic structure theory}$ J. Phys. Chem. A, 109(23), 5129-5135, 2005.

Duman, S., Ozkar, S., $\text{Oleylamine-stabilized ruthenium(0) nanoparticles catalyst in dehydrogenation of dimethylamine-borane}$ International Journal Of Hydrogen Energy, 38(24), 10000-10011, 2013.

Durap, F., Zahmak,ran, M. ve Ozkar, S., $\text{Water soluble laurate-stabilized rhodium(0) nanoclusters catalyst with unprecedented catalytic lifetime in the hydrolytic dehydrogenation of ammonia-borane}$ Appl. Catal. A: General, 369, 53-59, 2009.

Durap, F., Zahmak,ran, M. ve Özkar, S., $\text{Water soluble laurate-stabilized ruthenium(0) nanoclusters catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane: high activity and long lifetime}$ Int. J. Hydrogen Energy, 34(17), 7223-7230, 2009.

Duteil, A., Queau, R., Chaudret, B., Mazel, R., Roucau, C. ve Bradley, J.S., $\text{Preparation of organic solutions or solid films of small particles of ruthenium, palladium, and platinum from organometallic precursors in the presence of cellulose derivatives}$, *Chem. Mater.*, 5(3), 341-347, 1993.

Elghanian, R., Storhoff, J.J., Mucic, R.C., Setinger, R.L. ve Mirkin, C.A., $\text{Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles}$, *science*, 277, 1078-1081, 1997.

Feldheim, D.R. ve Foss JR C.A. (EDS.), $\text{Metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications}$, Marcel Dekker, New York, 2002.

Friedrich, A., Drees, M., Schneider, S., $\text{Ruthenium-catalyzed dimethylamineborane dehydrogenation: stepwise metal-centered dehydrocyclization}$, *ChemóEur. J.*, 15, 10339-10342, 2009.

Fu, X., Wang, Y., Wu, N. ve Gui, L., $\text{Shape-selective preparation and properties of oxalate-stabilized pt colloid}$, *Langmuir*, 18, 4619-4624, 2002.

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

Glanz, J., $\text{Computer scientists rethink their discipline's foundations}$, *Science*, 269, 1363-1364, 1995.

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

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

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

Jaska, C.A., Temple, K., Lough, A.J., Manners, I., $\text{Rhodium-catalyzed formation of boron-nitrogen bonds: a mild route to cyclic aminoboranes and borazines}$, *Chem Commun*, 962-963, 2001.

Jaska, C.A., Temple, K., Lough, A.J. ve Manners, I., $\text{Transition metal-catalyzed formation of boron-nitrogen bonds: catalytic dehydrocoupling of amine-borane adducts to form aminoboranes and borazines}$, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 9424-9234, 2003.

Jaska, C.A., Temple, K., Lough, A.J. ve Manners, I., $\text{Catalytic dehydrocoupling of amine-borane adducts to form aminoboranes and borazines}$, *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.

Klabunde, K.J., Stark, J., Koper, C., Park, D., *J. Phys. Chem*, 100-12142, 1996.

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

Lin, Y. ve Finke, R.G., ~~Novel polyoxoanion- and Bu_4N^+ -stabilized, isolable, and redissolvable, 20-30-Å Ir300-900 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.

McClune, W.F. ~~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, 14686-1469, 2010.

Na, Y., Park, S., Han, S. B., 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.

Özkar, S., *Appl.Surf.Sci.*, 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*, 248, 1186-1188, 1990.

Pun, D., Lobkovsky, E. ve Chirik, P.J., ~~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.

Sanyal, Udishnu., Jagirdar, Balaji R., ⁹Metal and Alloy Nanoparticles by Amine- Borane Reduction of Metal Salts by Solid-Phase Synthesis: Atom Economy and Green Process \emptyset Inorganic Chemistry, 51(23), 13023-13033, 2002.

Schlapbach, L. ve Züttel, A., \emptyset Hydrogen-storage materials for mobile applications \emptyset Nature, 414, 353, 2001.

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

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

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

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

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

Sloan, Me., Clark, T.J. ve Manners, I., \emptyset Homogeneous catalytic dehydrogenation/dehydrocoupling of amine-borane adducts by the Rh(I) Wilkinson's complex analogue RhCl(PHCy₂)(3) (Cy = cyclohexyl) \emptyset 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., \emptyset Cell separation using protein-a-coated magnetic nanoclusters \emptyset J. Colloid Int. Sci., 170, 575, 1995.

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

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

Umegaki, T., Yan, J.M., Zhang, X.B., Shioyama, H., Kuriyama, N. ve Xu, Q., \emptyset Boron- and nitrogen-based chemical hydrogen storage materials, Int \emptyset J. Hydrogen Energy, 34, 2303, 2009.

Vogt, M., Bruin, B., Berke, H., Trincado, M. ve Grutzmacher, H., \emptyset Amino olefin nickel(I) and nickel(0) complexes as dehydrogenation catalysts for amine boranes \emptyset Chem. Sci., 2, 7236727, 2011.

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

Wang, J.S. ve Geanangel, R.A., *¹¹B NMR studies of the thermal decomposition of ammonia borane in solution*, *Inorg. Chim. Acta*, 148, 185, 1988.

Wiggins J. W., *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, J.P., Martinho, T., Klavetter, E. ve Sylwester, A.P., *Synthesis and Catalytic Properties of Metal and Semiconductor Nanoclusters Nanophase Mater*, 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, F.P., *Calorimetric process monitoring of thermal decomposition of B₂N₆H 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, P.R., 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.

nternet Kaynaklar,:

URL-1, 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. 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.

ÖZGEÇM

1985 y,l,nda Bingölün Genç ilçesinde do du. İlk, orta ve liseyi Elaz, ıda okudu. 2004 y,l,nda Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı,. 2008 y,l,nda Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 2011 y,l,nda, Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dal, Yüksek Lisans Program,na kayıt yaptı,rd,. 2014de Hidrojen Depolanmas,nda Dimetilamin Boran,n Dehidrojenlenmesini Katalizleyecek Bak,r Nanopartiküllerinin Sentezi, Tan,mlanmas, ve Katalitik Aktivitesinin S,nanmas, konulu tez çal, mas,n, tamamlayarak Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dal, Yüksek Lisans Program,ndan mezun oldu.