T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fe_3O_4 (DEMİR OKSİT) BAĞLANMIŞ DİOKSİM İÇEREN $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ ve $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$/Pd(II) TİPİ PARTİKÜLLERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK ÇALIŞMALAR

Esra GEZER

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2018

Prof. Dr. Ahmet KILIÇ danışmanlığında, Esra GEZER'in hazırladığı **"Fe_3O_4 (Demir oksit) bağlanmış dioksim içeren $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ ve $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$/Pd(II) tipi partiküllerin hazırlanması, karakterizasyonu ve katalitik çalışmalar''** konulu bu çalışma 26/10/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Prof. Dr. Ahmet KILIÇ …..…….

Üye : Doç. Dr. Nasrettin GENLİ …..…….

Üye : Doç. Dr. Mustafa DURGUN …..…….

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Halil Murat ALGIN
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 18041

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

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET…… i
ABSTRACT……. ii
TEŞEKKÜR…… iii
ŞEKİLLER DİZİNİ……. iv
ÇİZELGELER DİZİNİ……... v
SİMGELER DİZİNİ……... vi
1. GİRİŞ…… 1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR …..…….……..…… 9
3. MATERYAL ve YÖNTEM……. 31
3.1. Materyal…….. 31
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler……... 31
3.1.2. Kullanılan kimyasallar…….. 31
3.1.3. Kullanılan cihazlar…… 32
3.2. Yöntem…… 33
3.2.1. Dioksim ligandlarının $L_{(1-5)}H_2$ hazırlanması…… 33
3.2.2. Manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllerin (MNPs) hazırlanması…… 34
3.2.3. Manyetik $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ yapısındaki nanopartiküllerin sentezi ……. 34
3.2.4. Manynetik $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$/Pd(II) yapısındaki nanopartiküllerin sentezi ……. 35
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA…….. 38
4.1. Sentez ve Karakterizasyon……. 38
4.2. Sentezlenen Nanopartiküllerin Spektroskopik Özellikleri…….. 39
4.3. Sentezlenen Nanopartiküllerin Katalitik Özellikleri……... 42
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER…….. 47
KAYNAKLAR……. 50
ÖZGEÇMİŞ……. 54
EKLER…….…. 55
EK 1 Sentezlenen Nanopartiküllerin FT-IR Spektrumları……... 55
EK 2 Sentezlenen Nanopartiküllerin SEM Görüntüleri…….. 61
EK 3 Sentezlenen Nanopartiküllerin EDX Spektrumları…… 67
EK 4 Sentezlenen Nanopartiküllerin XRD Spektrumları …… 73
EK 5 Sentezlenen Nanopartiküllerin TGA-DTA Spektrumları ……76

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Fe_3O_4 (DEMİR OKSİT) BAĞLANMIŞ DİOKSİM İÇEREN $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ ve $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$/Pd(II) TİPİ PARTİKÜLLERİN, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK ÇALIŞMALAR

Esra GEZER

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ
Yıl: 2018, Sayfa : 81

Bu tezde ilk olarak beş dioksim ligandları ($L_{(1-5)}H_2$) uygun koşullar altında ve farklı verim aralığında sentezlenmiştir. İkinci olarak, farklı dioksim ligandların temeline dayanan yeni bir nano-Fe_3O_4 destekli ($Fe_3O_4/L_{(1-5)}$) bileşikler uygun koşullarda geliştirilmiştir. Daha sonra, çeşitli dioksim destekli Fe_3O_4 bileşikleri ($Fe_3O_4/L_{(1-5)}$/Pd(II)) üzerinde desteklenen bir paladyum malzemesi hibriti, $Pd(AcO)_2$ varlığında $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ bileşikleri kullanılarak asetonitril çözücüsü içinde elde edildi. Sentezlenen tüm nanopartiküller FT-IR spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X-Ray Analizi (EDX), X-ışını difraksiyonu (XRD), diferansiyel taramalı kalorimetri (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA) analizi ile karakterize edildi. Dioksim grupları üzerinde farklı elektron çekici/ elektron verici grupların varlığı, tüm bileşiklerin spektroskopik özelliklerini önemli ölçüde değiştirmektedir. Tüm bileşiklerin elde edilen spektroskopik sonuçları önerilen yapılar ile tutarlıdır. Son olarak, $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$/Pd(II) nanopartiküller, heterojen katalizör olarak Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarında katalizör olarak test edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Dioksim, Nanopartiküller, Sentez, Karakterizasyon, Spektroskopi, Katalizör

ABSTRACT

MSc Thesis

THE PREPARATION, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC STUDIES OF $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ and $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$/Pd(II) TYPE PARTICLES CONTAINING Fe_3O_4 (IRON-OXIDE) CONNECTED DIOXIME

Esra GEZER

HarranUniversity
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet KILIC
Year: 2018, Page: 81

In this thesis, firstly the five dioxime ligands ($L_{(1-5)}H_2$) have been synthesized under suitable conditions at various yields range. Secondly, a novel nano-Fe_3O_4-supported compounds ($Fe_3O_4/L_{(1-5)}$) system based on different dioxime ligands has been developed in suitable conditions. Subsequently, a hybrid material of palladium supported on various dioxime-functionalized Fe_3O_4 compounds ($Fe_3O_4/L_{(1-5)}$/Pd(II)) were obtained using compounds $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ in presence of $Pd(AcO)_2$ in acetonitrile solvent. Synthesized all nanoparticles were characterized by FT-IR spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DTA), and thermogravimetric analysis (TGA) analysis. The presence of different electron-withdrawing/electron-donor groups on the dioxime groups significantly alters the spectroscopic properties of all compounds. The obtained spectroscopic results of all compounds are consistent with proposed structure. Finally, $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$/Pd(II) nanoparticles have been tested in the Suzuki-Miyaura coupling recation as heterogeneous catalyst.

KEY WORDS: Dioxime, Nanoparticles, Synthesis, Characterization, Spectroscopy, Catalyst

TEŞEKKÜR

Tezimi hazırlama aşamalarında; teori kısmında ve deneysel kısımlarda bana oldukça mesai ayıran ve büyük yardımları olan danışmanım Prof. Dr. Ahmet KILIÇ'a çok teşekkür ederim. Ayrıca yardımlarını esirgemeyen eşim Ahmet KAYA'ya ve laboratuvar ortamında deneyler sırasında yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmamıza maddi olarak destekte bulunan HÜBAK'a ve hep yanımda olan aileme çok teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Nanopartiküllerin örnek yapıları…..…… 2
Şekil 1.2. Nanopartiküllerin bazı kullanım alanları……. 3
Şekil 1.3. a) Fe_3O_4 kristal yapısı; b) (111) düzlemindeki Fe_3O_4 kristal yapısı……. 4
Şekil 1.4. Monoksim ve *vic*-dioksimlerin genel yapısı…… 7
Şekil 1.5. Oksimlerin sp^2 hibrit orbital yapısı…….. 7
Şekil 2.1. Nano selüloz/CdS.Fe_3O_4 tipi nano yapılar…….. 9
Şekil 2.2. $Fe_3O4@SiO_2$ destekli Cu(II) katalizörlerin alkenil nitriller sentezlenmesi…….. 10
Şekil 2.3. Fe_3O_4/BPEI çeren nano jellerin sentezi …….. 10
Şekil 2.4. Katalizör olarak kullanılan $Fe_3O_4.SiO_2.HM.SO_3H$ yapısı ve olası mekanizması… 11
Şekil 2.5. 3,4-dihydroxypyridine içeren yeni nano-Fe_3O_4-destekli organokatalizörler sentezi 12
Şekil 2.6. Mizoroki-Heck reaksiyonunda kullanılan Fe_3O_4/DAG/Pd nanopartiküller…… 13
Şekil 2.7. Sonogashira reaksiyonunda katalizör olarak kullanılan Fe_3O_4/AO/Pd nanopartiküller 14
Şekil 2.8. Ethanolamin fosfat-salisilaldehit Schiff bazı ile fonksiyonelleştirilmiş nanomanyetikkatalizörün hazırlanması…… 15
Şekil 2.9. $Fe_3O_4@SiO_2$@3-glycidoxypropyltrimethoxysilanetriazole@Pd katalizörünün sentezlenmesi…… 16
Şekil 2.10. $Co@SiO_2[(EtO)_3Si\text{-}L_3]$/M (M = Mn(III) and Co(II)) nanokatalizörün hazırlanması 17
Şekil 2.11. Fe_3O_4@AHBA@Ni(0) nanokatalizörün hazırlanması…….. 19
Şekil 2.12. Klik-Fe_3O_4 manyetik nanapartiküllerin hazırlanması…… 20
Şekil 2.13. a) OPSF'nin hazırlanması; b) OPSF'nin varlığında kromatların sentezi……... 21
Şekil 2.14. $Fe_3O_4@SiO_2$- Schiff bazı- Cu(II) katalizörünün hazırlanması…… 22
Şekil 2.15. $Fe_3O_4@SiO_2@OSi(CH_2)_3NHRN(CH_2PPh_2)_2PdCl_2$ tipi nanokompozit hazırlanması 23
Şekil 2.16. Fe_3O_4@PTA-Pd nanokatalizörünün sentezi……. 25
Şekil 2.17. Fe_3O_4-PAN-ED-Cr manyetik katalizörünün sentezi……. 26
Şekil 2.18. Fe_3O_4/salen/Cu(II) katalizörünün sentezi…….. 27
Şekil 2.19. (a) V-MIL-101, (b) ve (c) $Fe_3O_4@SiO_2$@APTMS@VMIL-101'in hazırlanması 28
Şekil 2.20. Kitosan bağlı Fe_3O_4 nanopartiküllerin sentez yolu ve bunların Hg^{2+} çıkarılması için harici bir manyetik alan uygulanarak etkili bir araç olarak kullanılması ……. 29
Şekil 2.21. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin oleik asit (OA) ile modifikasyonu…….. 30
Şekil 2.22. Fe_3O_4 nanopartikülünün çitosan ile modifikasyonu……. 30
Şekil 2.23. Doksorubisin (DOX)'in manyetik Fe_3O_4 nanopartikülleri ile taşınması…….. 31
Şekil 3.1. Dioksim ($L_{(1\text{-}5)}H_2$) ligandlarının sentez yöntemi……. 34
Şekil 3.2. Bu çalışmada kullanılan asimetrik dioksim ligandlarının ($L_{(1\text{-}5)}H_2$) yapıları……... 34
Şekil 3.3. Fe_3O_4 nanopartiküllerin (MNPs) hazırlanması…… 35
Şekil 3.4. $Fe_3O_4/L_{(1\text{-}5)}$ tipi nanopartiküllerin (MNPs) hazırlanması……. 36
Şekil 3.5. $Fe_3O_4/L_{(1\text{-}5)}$/Pd(II) tipi nanopartiküllerin (MNPs) hazırlanması…….. 37
Şekil 4.1. Optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında p-bromoasetofenonun su içinde fenilboronik asit ile Suzuki-Miyaura çapraz-bağlanma reaksiyonunda Fe_3O_4/L_4/Pd(II) için yeniden kullanma sonuçları…….. 46

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Çizelge 1. 1. Fe_3O_4 nanopartiküllerin sentez yöntemlerinin karşılaştırılması…… 5
Çizelge 4. 1. Suzuki çapraz bağlanma reaksiyonu için katalizörlerin taranması……..…… 43
Çizelge 4.2. Fe_3O_4/L_4/Pd(II) ile katalizlenen Suzuki çapraz bağlama reaksiyonu için reaksiyon parametrelerinin taranması…….…...…….. 44
Çizelge 4.3. Farklı aril bromürlerin Fe_3O_4/L_4/Pd(II) katalizörünün varlığında fenilboronik asit ile Suzuki-Miyaura bağlanma reaksiyonları…….……... 45

SİMGELER DİZİNİ

$FeCl_3.6H_2O$	Demir(III) klörür altısu
$FeCl_2.4H_2O$	Demir(II) klörür dörtsu
CH_3CN	Asetonitril
EtOH	Etilalkol
NH_4OH	Sulu amonyak
$OC(CH_3)_2$	Aseton
$O(CH_3CH_2)_2$	Dietil eter
C_6H_6	n-hekzan
N_2	Azot gazı
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
DTA	Diferansiyel tarama kalorimetresi
TGA	Termogravimetrik analiz
EDX	Enerji yayılımlı X-Işını analizi
ICP	İndüktif Eşleşmiş Plazma

1. GİRİŞ

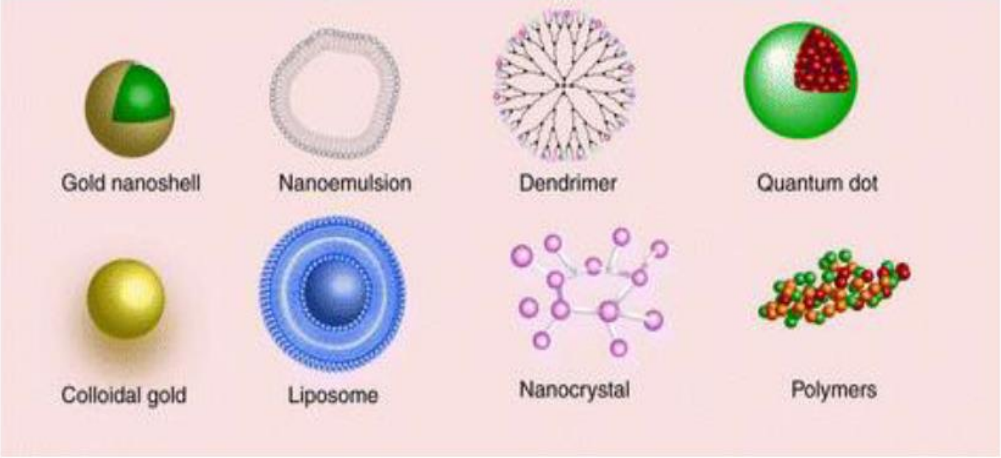
Demir, yer kabuğunun yaklaşık % 4,7'sini oluşturur. Yüzlerce mineralin yapısında demir vardır. En önemli demir mineralleri hematit [Fe_2O_3], manyetit [Fe_3O_4], limonit [$Fe_2O_3.3H_2O$], siderit [$FeCO_3$] ve pirit [FeS_2]'tir. Manyetit, spinal yapısındaki ferrimanyetik, Fe_3O_4 formülüyle gösterilen demir mineralidir. Ferro-ferrik oksit olarak da bilinen manyetit ayrıca demir 2-3 oksit olarak da adlandırılır. Kimyasal formülü $FeO.Fe_2O_3$ şeklinde de yazılmaktadır. Bu gösterim demirin iki farklı değerliğe aynı anda (2^+ ve 3^+) sahip olduğunu göstermektedir. Manyetik özelliğini 858 K' in üzerinde kaybetmektedir.

- Demir (II, III) Oksit (Manyetik Demir Oksit)
- [Fe_3O_4] doğada siyah renkli manyetit minerali hâlinde bulunur.
- Demir (II, III) oksit, demir metali üzerinden kızgın derecede su buharı geçirilmesiyle, demir (III) oksidin karbon monoksitle indirgenmesiyle veya demir (III) oksidin 1400 ºC' nin üzerinde kuvvetle yakılmasıyla elde edilir.
  - $3\ Fe + 4\ H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4\ H_2$
  - $3\ Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2\ Fe_3O_4 + CO_2$
  - $6\ Fe_2O_3 \longrightarrow 4\ Fe_3O_4 + O_2$
- Manyetik demir oksit; manyetik özelliği, iletkenliğinin fazlalığı ve klora karşı ilgisizliği nedeniyle sodyum klorürün elektrolizinde elektrot olarak ve mıknatıs yapımında kullanılır.
- Manyetik demir oksitte demirin değerliği +8 /+3 olarak görülmekle birlikte bu oksidin demir (II) oksit ve demir (III) oksit karışımı olduğu bilinmektedir. Bu yapı nedeniyle iletkenliği demir (III) oksidin yaklaşık 10 katı daha fazladır.

Yüzlerce mineralin yapısında demir vardır. Doğada siyah renkli manyetit minerali hâlinde bulunur. Sodyum klorürün elektrolizinde elektrot olarak ve mıknatıs yapımında kullanılır. Ayrıca Demir (II, III) oksit (Fe_3O_4), cam, optik ve seramik uygulamalar için uygun yüksek çözünmeyen termal olarak kararlı demir kaynağıdır. Oksit bileşikler elektrik iletken değildir. Ancak, bazı perovskit yapılandırılmış

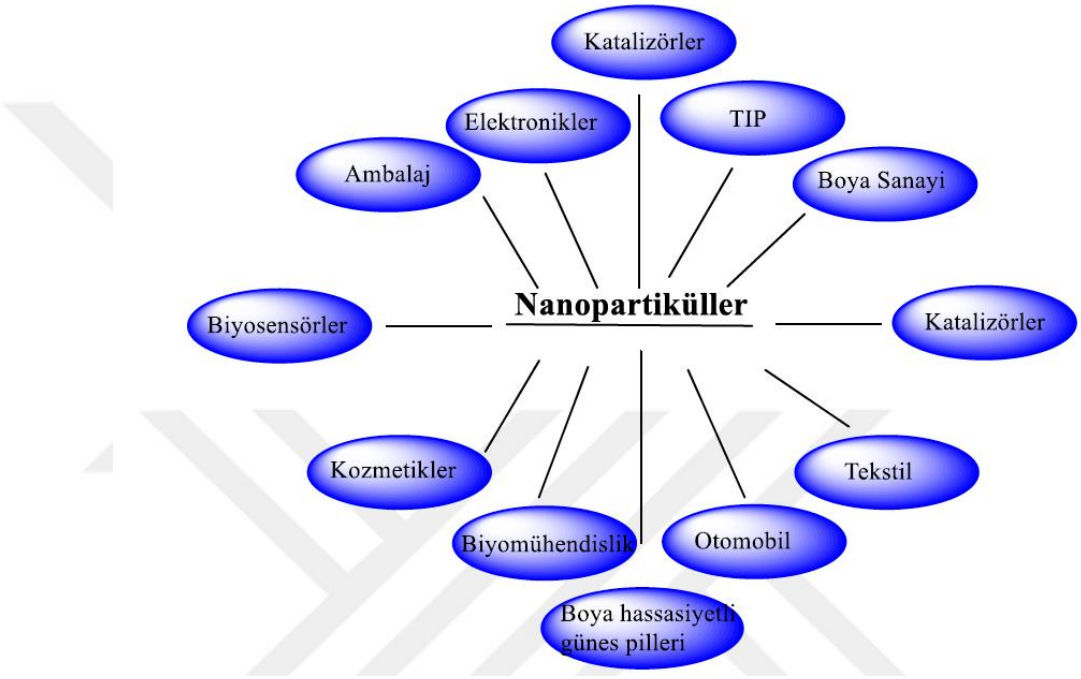
oksitler katı oksit yakıt hücreleri ve oksijen üretim sistemleri katot elektronik iletken bulgu uygulaması vardır. Bunlar en azından bir oksijen ve bir anyon, bir metal katyonu içeren bileşiklerdir. Bu gelişmiş elektronik ve havacılık ve iyonik iletkenlik gösterir olan yakıt hücreleri gibi elektrokimyasal uygulamalarda hafif yapısal bileşenlerde Toprak kâse üretiminde kadar basit seramik yapılarda faydalı hale sulu çözeltiler (suda) ve son derece karalı tipik olarak çözünür değildirler. Metal oksit bileşikleri temel Yüksek Saflık (% 99.999) Demir Oksit (FeO) toz anhidritler ve asitlerle ve redoks reaksiyonları güçlü indirgeyici ajanlar ile bu nedenle reaksiyona girebilir.

Nanoteknoloji, özellikle son yüzyılda nano ölçek boyutundaki kimyasal, fiziksel olaylarla birlikte birçok biyolojik mekanizmanın anlaşılması, bunların kontrolü ve değerlendirilmesi ile ilgilenen disiplinlerarası bir bilim dalı olarak bilinmektedir. Bu bağlamda, nano-Fe_3O_4 yüksek yüzey alanı, mükemmel termal ve kimyasal kararlılık, düşük toksisite ve potansiyel uygulamalar gibi benzersiz fiziksel özellikleri nedeniyle çok dikkat çekmiştir. Nanoteknoloji genellikle boyut büyüklüğü 1-100 nm aralığında olan materyalleri esas alır. Nano malzemelerin grubuna nano-tüpler, nano-partiküller, nano-çubuklar, nano-kristaller, ve nano-teller yer aldığı bilinmektedir. Nanopartiküller ile ilgili yapılar Hall ve ark. (2007) tarafından belirlenmiş olup, ilgili yapılar Şekil 1. 1' de verilmiştir.



Şekil 1.1. Nanopartiküllerin örnek yapıları (Hall ve ark., 2007)

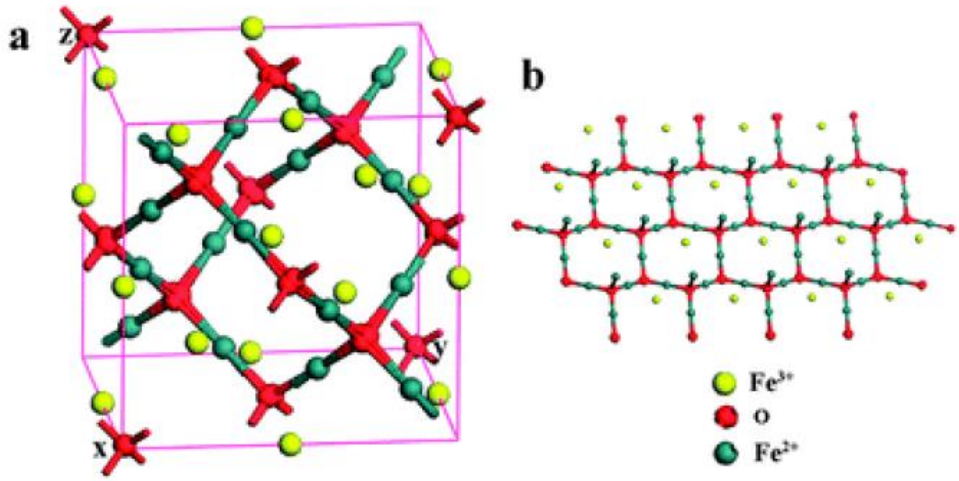
Nanopartiküller ve özellikle de manyetik nanopartiküller (MNPs) sahip oldukları birçok özellikleri nedeniyle sentez ve sanayide birçok kullanım alanları bulunmaktadır. Farklı yapıdaki nanopartiküller doğada hazır olarak bulunabildiği gibi, senteteik olarak da birçok laboratuar ve sanayi tesislerinde de sentezlemek mümkündür. Bu malzemelerin kullanım alanları Nalcı (2017) tarafından şematize edilmiş olup, Şekil 1. 2'de verilmiştir. Bu kullanım alanları arasında katalizörler, tıp, boya sanayi, tekstil, otomotiv, kozmetik, ambalaj, biyosensör, boya hasasiyetli güneş pilleri, biyomühendislik ve elektronik sistemlerin tasarlanması yer alır.



Şekil 1.2. Nanopartiküllerin bazı kullanım alanları (Nalcı, 2017).

Manyetik nanopartiküller (MNPs) birçok alanda kullanılmaktadır. Örnek olarak; manyetik kayıt cihazlarında, hedef ilaçların tasarlanmasında, biyosensörlerde, manyetik sıvılar ve biyoproplarda tercih edilmektedir. Manyetik nanopartiküllerin (MNPs) sentezi ve uygulamaları, geri dönüşümü, tekrar kullanılabilirliği, yüksek aktivite ve kimyasal süreçlerde seçiciliği nedeniyle büyük talep görmektedir. Ayrıca, Nano ölçeğinde boyutları ve manyetik özellikleri nedeniyle yüksek dağılım, yüksek reaktivite ve kolay ayırma gibi homojen ve heterojen katalizörler içinde avantajlıdırlar. Çoğu durumda, kaplanmamış MNP'ler dengesizdir veya küme oluşturmaya eğilimli olduğundan, ilk önce bir silika katmanıyla veya bir başka grup

ile korunması gerekir. Buna ek olarak, günümüzde, organik bileşiklerin manyetik olarak immobilizasyonu nanopartiküller (MNP'ler), organik kimyacılar tarafından oldukça tercih edilmektedir. Organik bileşikler-işlevselleştirilmiş MNP'ler iki nedenden dolayı dikkat çekicidir: Birincisi, manyetik çekirdekten dolayı manyetik özelliklere sahipler ve daha sonra organik moleküllerin diğer özelliklerine sahipler. Fe_3O_4 esaslı manyetik nanopartiküller birçok uygulama alanında etkin kullanılmasından dolayı, bu malzemeler üzerindeki araştırmalar gün geçtikçe önemini daha da artırmaktadır. Manyetit (Fe_3O_4) yüzey merkezli kübik kapalı paketlemeli kübik ters spinel yapıya ve oktahedral ve tetrahedral bölgelerde, oksijen anyonlarının demir katyonlarıyla sıkı istifli düzlemi oluşturması ile açıklanır (Hui ve ark., 2008; Li ve ark., 2010; Şatır, 2014).



Şekil 1.3. a) Fe_3O_4 kristal yapısı; b) (111) düzlemindeki Fe_3O_4 kristal yapısı (Hui ve ark., 2008; Li ve ark., 2010; Şatır, 2014)

Manyetit (Fe_3O_4) malzemeler önemli ölçüde manyetik özellik göstermektedir. Bu amaçla Hosokawa ve ark. (2007) manyetizma ve manyetik gruplandırmayı aşağıda verildiği gibi sınıflandırmışlardır.

1. Feeble manyetizması
    - Diyamanyetizma
    - Paramanyetizma
    - Süper manyetizma
2. Antiferromanyetizma
    - Antiferromanyetizma

- Herimanyetizma
- Metamanyetizma

3. Ferromanyetizma
    - Parasidik ferromanyetizma
    - Ferrimanyetizma
    - Ferromanyetizma

Fe_3O_4 esaslı manyetik nanopartiküller birçok uygulamada kullanılan bu üstün özellikleri bu nanoparçacıkların sentez metoduna bağlıdır. Teja and Koh'a göre kullanılacak sentez yöntemi; parçacık boyutunun ve şeklinin, büyüklük dağılımının, yüzey kimyasının belirlenmesinde büyük önem taşır. Ayrıca, sentez yöntemi parçacığın safsızlık içeriğini ve yapısal kusurluk derecesini de belirler. Bu nedenle birçok sentez yöntemi parçacık boyutunu, polidispersitesini, şeklini, kristalitesini ve manyetik özelliklerini göz önünde tutarak geliştirilmiştir (Teja and Koh, 2009; Akın, 2012). Fe_3O_4 esaslı manyetik nanopartiküller çözeltilerden doğrudan çöktürme veya aerosol/buhar teknikleri ile sentezlenebilir. Çözeltilerden doğrudan çöktürmede yönteminde; birlikte çöktürme, mikroemülsiyon, polioller, organik öncülerden yüksek sıcaklık ayrışımıı hidrotermal sentez, sonokimyasal sentez ve diğer çözme teknikleri kullanılarak Fe_3O_4 nanopartiküller elde edilebilir. Buna karşın, aerosol/buhar yönteminde ise sprey piroliz tekniği kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin kendi aralarında kıyaslanması Tablo 1. 1' de özetlenmiştir (Lu ve ark., 2009).

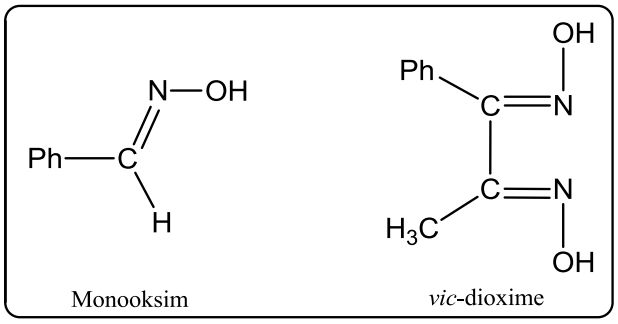
Çizelge 1. 1. Fe_3O_4 nanopartiküllerin sentez yöntemlerinin karşılaştırılması (Lu ve ark., 2009)

Sentetik Yöntem	**Sentez**	**Sıcaklık (^oC)**	**Reaks. peryot**	**Çözücü**	**Boyut dağıl.**	**Şekil kontrol**	**Verim**
Birlikte Çöktürme	Çok basit, uygun koşullar	20-90	Dakika	H_2O	Az Dar	İyi değil	Yüksek
Termal Bozunma	Karmaşık, inert Atmosfer	100-320	Saat-Gün	Organik bileşik	Çok Dar	Çok iyi	Yüksek
Mikro Emülsiyon	Karmaşık, uygun koşullar	20-50	Saat	Organik bileşik	İyi	İyi	Düşük
Hidrotermal sentez	Basit, yüksek basınç	220	Saat-Gün	H_2O-EtOH	Çok İyi	Çok iyi	Orta

Fe_3O_4 magnetit nanoparçacıklar genellikle Fe^{+2} ve Fe^{+3} tuzlarının uygun molar oranda NH_4OH varlığında ve deiyonize su içinde kimyasal çöktürme metodu kullanılarak sentezlenmektedir. Bu nanoparçacık malzemelerin hemen oksitlenmeleri ve kümelenme yapmalarını önlemek amacı ile de parçacık yüzeyleri birbirinden farklı yeni kimyasallar ile modifiye edilerek daha dayanıklı hale getirilebilir ve uygulama alanlarının sayısı artırılır.

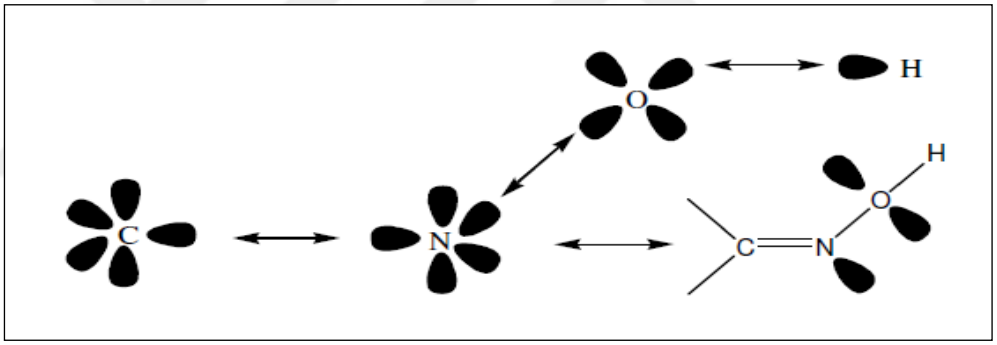
Dioksim kimyası ile ilgili ilk çalışma Tschugaeff tarafından dimetil glioksim ligandı ve Ni(II) tuzunu kullanarak elde edilen Ni(II) dimetilglioksim kompleks bileşiğidir. Bu bileşik uzun zamandan beri Nikel ayıracı olarak tercih edilmiştir (Tschugaeff, 1905). Farklı bir organik sınıf olan oksimlerin literaturde bilinen birçok uygulama alanı olduğu için bu bileşikler üzerinden çalışmalar artararak devam etmektedir. Bu uygulama alanları arasında tıp, bioorganik sistemler, kataliz, elektrokimyasal elektrooptik sensör, anti-oksidant ve polimer başlatıcı reaktifleri olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, boyar maddelerde ara ürün olarak, metallerin geri kazanılmasında, UV-stabilizatörlerinde, hormonlarda, böcek ilaçlarında, bazı antibiyotik ilaçlarda, deri ve dokuma sanayinde yumuşaklığı ve su geçirmeme özelliğini sağlamada, parfümlerde ve tatlandırıcılarda bu bileşikler tercih edilmektedir (Kilic ve ark., 2007).

Dioksimler genel formülü $[R\text{-}C{=}N\text{-}OH]_2$ şeklinde olup, bu tür organik ligandlar farklı yapılardaki ketonlar ile bir aldehitin $NH_2OH.HCl$ (hidroksilamin hidroklorür) varlığında kondezasyon reaksiyonu sonucu elde edilir. Bu tür ligandların farklı şekilde adlandırma sistemi olmasına rağmen, genellikle kullanılan keton ve meydana geldikleri aldehitin sonuna oksim kelimesi yazılarak adlandırılabilir. Bu tip adlandırmaya en tipik örnek benzoksim (Ph-CH=N-OH) verilebilir. Literatur taraması yapıldığı zaman oksimler mono, di, tri veya tetra oksimler olarak belirtilirken, kompleksleşme reaksiyonlarında bu ligandlar daha çok monooksim, dioksim veya *vic*-dioksimler olarak bilinmektedir. (Şekil 1. 4).



Şekil 1.4. Monoksim ve *vic*-dioksimlerin genel yapısı

Dioksim bileşiklerin genel özellikleri incelendiği zaman bu tür bileşiklerin erime noktalarının düşük olduğu, özel sentezlenen bileşikleri dışında sudaki çözünürlüklerinin az olduğu bilinmektedir. Ayrıca oksimler içerdiği oksim azot atomunun sahip olduğu bir yalın elektron çifti ve oksijenin atomunun sahip olduğu iki yalın elektron çiftinden dolayı sp^2 hibrit orbitallerine sahip olduğu bilinmektedir.



Şekil 1.5. Oksimlerin sp^2 hibrit orbital yapısı

Dioksimler farklı farklı yöntemler kullanılarak sentezlenebilir. Bu yöntemler sırasıyla aşağıda verilmiştir.

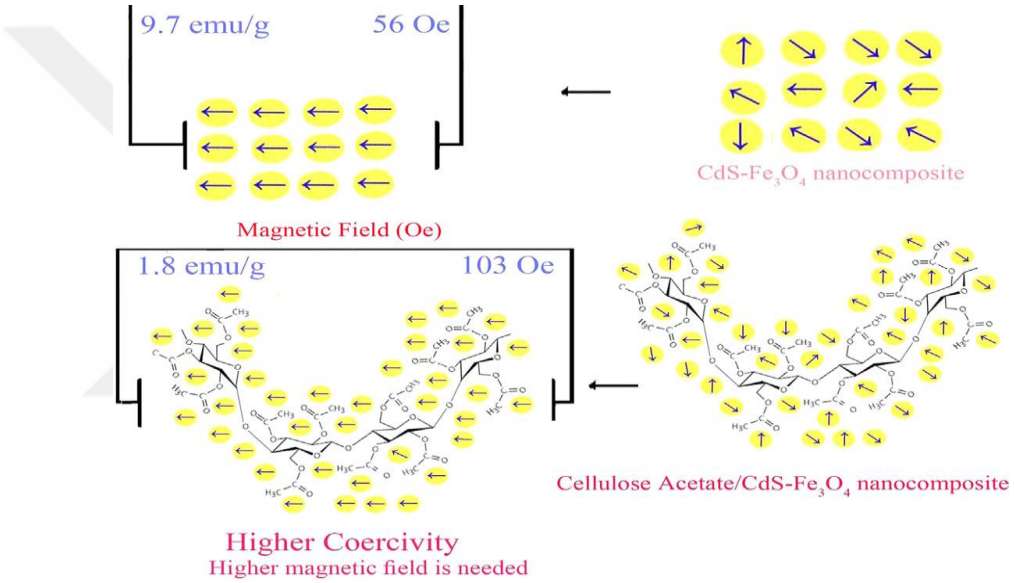
1) Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan
2) Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan
3) Nitrolama yöntemiyle
4) Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesinden
5) Disiyan-di-N-Oksit katılmasıyla

Yapılan literatur çalışmalarında magnetit Fe_3O_4 nanoparçacıkları daha etkin hale getirmek için birçok işlevsel veya destek malzemelerin kullanıldığı, buna karşın

bu tür çalışmalar için simetrik ve asimetrik yapıdaki dioksimlerin çok fazla kullanılmadığı görülmektedir. Bu tez çalışmasında ilk önce farklı kimyasal yapıdaki dioksim ligandların sentezi uygun metodlarla gerçekleştirildi. Daha sonra bu dioksim ligandları magnetit Fe_3O_4 nanoparçacıklarına bağlanması sağlandı. Daha sonra dioksim bağlanmış magnetit Fe_3O_4 nanoparçacıklarına Pd desteklenmiş türlerinin sentezi gerçekleştirildi. Yapılan bu işlemler sonucunda elde dilen bu bileşikler birçok alanda kullanılabileceğini düşünmekteyiz.

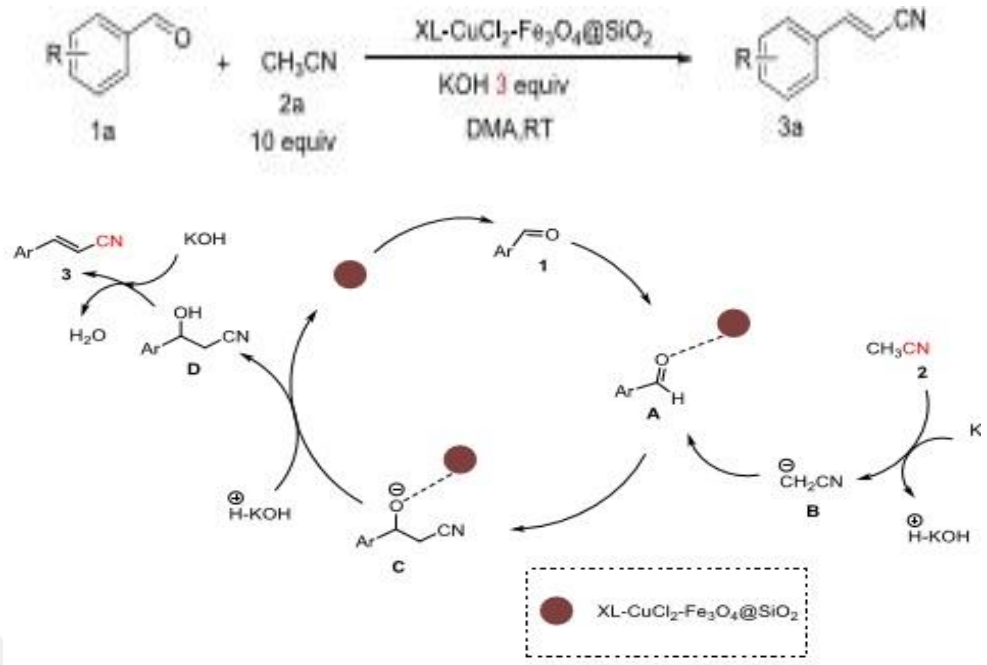
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Ghanbari ve Niasari, nispeten düşük sıcaklıklarda kestanemsi gibi CdS.Fe_3O_4 nano bir yüzey aktif madde içermeyen hidrotermal reaksiyonu kullanılarak sentezlendi. Bu sıcaklık, zaman ve molar oran olarak çeşitli parametrelerin etkisi büyüklüğü ve ürünün morfolojisi araştırıldı. Nano selüloz ilave edildi. Nano yapılar ısı transferi ve dolayısıyla ürünü yavaşlatmak engellerin rolü hareket ayrışma işlemi sırasında uçucu hale gelmeye çalışılmıştır (Ghanbari ve Niasari, 2015).



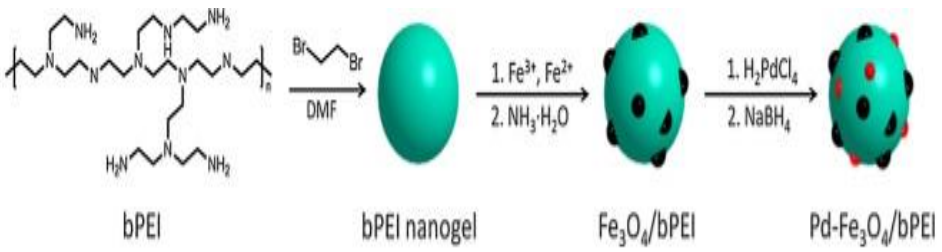
Şekil 2.1. Nano selüloz/CdS.Fe_3O_4 tipi nano yapılar (Ghanbari ve Niasari, 2015)

Zhen ve arakadaşları; pratik bir yaklaşım geliştirerek, aromatik aldehit ve asetonitril ile yeni $Fe_3O4@SiO_2$ destekli Cu(II) katalizörü kullanılarak alkenil nitrillerin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Katalizör, uygun koşullar altında iyi bir verimle elde edilmiş ve alkenil nitriller sentezi için etkin olduğu bulunmuştur. Ancak en önemlisi, orjinal katalizör uygun geri kazanılır ve bir dış mıknatıs uygulanarak reaksiyon sisteminden geri kazanılmış ve katalitik aktivitesi olarak önemli bir kayıp olmaksızın, dört çevriminde sonra tekrar kullanılabilir olduğu bulunmuştur (Zhen, 2015).



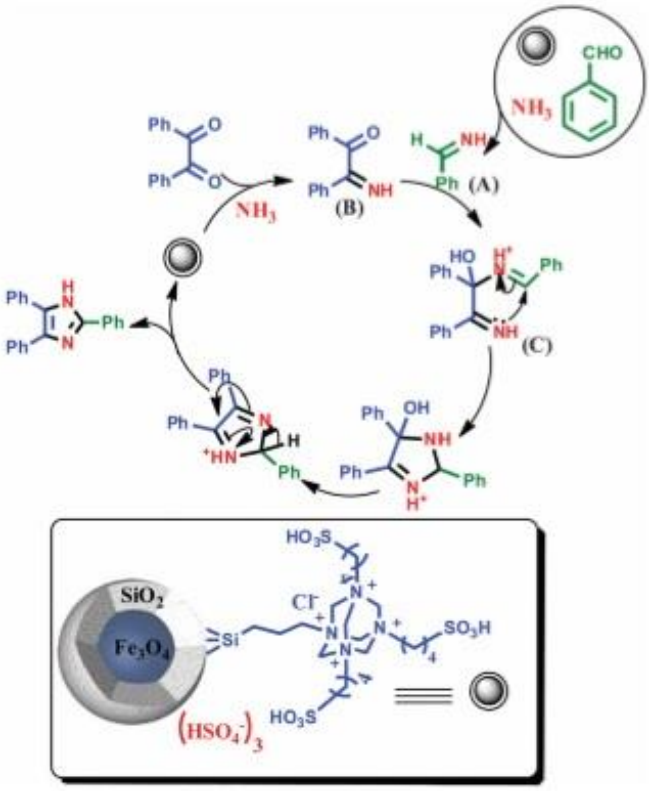
Şekil 2.2. $Fe_3O4@SiO_2$ destekli Cu(II) katalizörlerin alkenil nitrillerin sentezlenmesinde kullanılması (Zhen ve ark., 2015)

Xin ve arkadaşları; yeni manyetik dallanmış polietileniminin bir dizi (Fe_3O_4/BPEI) Fe_3O_4 nano jel üretimini oluşturulması için çapraz bağlama dallanmış polietilenimin birleşimi ile elde etmişlerdir. Morfolojileri ve Fe_3O_4/BPEI nano kompozitlerin manyetik özellikleri kolayca dallanmış polietilenimin nano jel ve Fe_3O_4 ön arasındaki oran düzenlenerek kontrol edilebileceğini açıklamışlardır. Nano kompozitler yeterli ve farklı pH değerlerindeki küçük veya metilen mavisi varlığında kongo kırmızısının uzaklaştırılması için seçici boya adsorban olarak uygulanabileceğini ortaya koymuşlardır. Özellikle, bu nano bileşiği kolaylıkla, ilk katalitik aktivitesinin önemli bir kayıp olmadan on kez kullanılabileceğini göstermişlerdir. (Xin ve ark., 2016).



Şekil 2.3. Fe_3O_4/BPEI çeren nano jellerin sentezi (Xin ve ark., 2016)

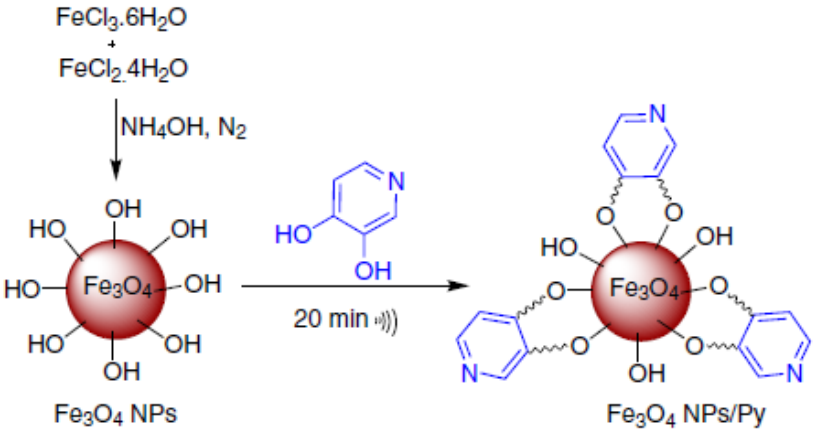
Hossein ve Dorsa; 2, 4, 5-trisubstitue imidazol, benzaldehit ve NH_4OAc üç ağızlı özel bir kap içinde mikrodalga yoluyla yeni nano parçacıklar elde etmişlerdir. Bu reaksiyon $Fe_3O_4.SiO_2.HM.SO_3H$ tarafından katalize edilmiş, mikrodalga ışınlama ve solvent içermeyen şartlar altında çok verimli, yeni geri dönüşümlü heterojen katalizör elde edilmiş ve katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Katalizör daha sonraki reaksiyonlar için geri kazanılır ve herhangi bir değer bir kaybı olmadan en az beş tur için yeniden kullanılabilir bir bileşik olarak bulunmuştur (Hossein ve Dorsa, 2015).



Şekil 2.4. Katalizör olarak kullanılan $Fe_3O_4.SiO_2.HM.SO_3H$ yapısı ve olası mekanizması (Hossein ve Dorsa, 2015)

Mozhgan ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda; 3,4-dihydroxypyridine içeren yeni nano-Fe_3O_4-destekli organokatalizörler sentezlemişler ve bu sentezledikleri katalizörleri payrazol[3,4-b]piridinler and payrano[2,3-d]payridimilerin sentezlenmesi katalizör olarak test etmişlerdir. Hazırlanan bu organokatalizörlerin yapılarının aydınlatılması için FT-IR spektroskopisi, SEM ve TEM elektron mikroskopları, X-ışınları kırınımı spektroskopisi, titreşimli örnek magnetometrisi ve EDX teknikleri kullanılmıştır. Yapılan katalitik çalışmalarda piridin fonksiyonelleştirilmiş Fe_3O_4 nanopartiküllerin yumuşak koşullar altında ve

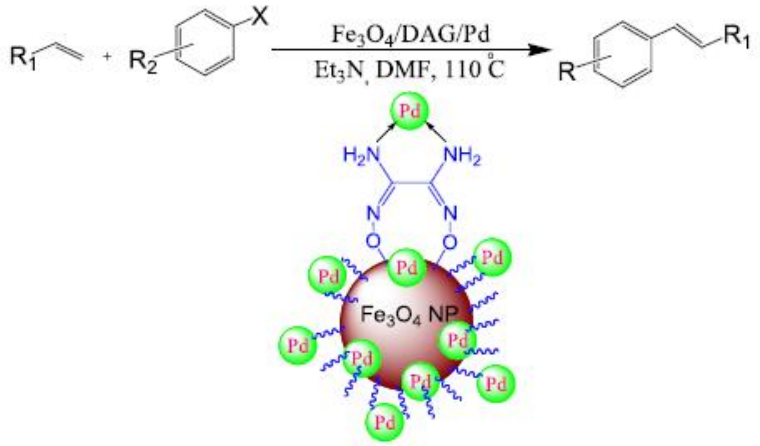
Etanol varlığında farklı aromatik aldehitler, meldrum asidi ve 5-metilpayrazol-3aminin kondesasyonunda etkin bir katalizör olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada sentezlenmiş katalizör, 7-amino-2,4-diokso-5-fenil-2,3,4,5-tetrahidro-1 H-pirano [2,3-d] pirimidin-6-karbonitrillerin üretmek için, barbiturik asit ve malononitril ile aromatik aldehidlerin tek-bileşenli, üç bileşenli yoğunlaştırılması için kullanıldı. Ayrıca bu çalışmada görüldü ki tüm reaksiyonlar kısa sürede tamamlandığı ve verimlerin oldukça iyi olduğu tespit eldemiştir. Aynı zamanda, katalizör, katalitik aktivite ve performansta önemli ölçüde bozulma olmaksızın beş kez yeniden kullanılmıştır (Mozhgan ve ark., 2016).



Şekil 2.5. 3,4-dihydroxypyridine içeren yeni nano-Fe_3O_4-destekli organokatalizörler sentezlenmesi (Mozhgan ve ark., 2016)

Veisi ve arkadaşları, Palladyum ile desteklenmiş ve diaminoglyoxime ligandı ile fonksiyonelleştirilmiş Fe_3O_4 nanopartikülleri nanokatalizör olarak sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu nanokatalizörler manyetik olarak ayrılabilen yapıda olup, Heck birleştirme reaksiyonunda katalizör olarak etkinlikleri incelenmiştir. Bu çalışmada ilk olarak katalitik testlerin yapılabilmesi için, bu reaksiyonun katalitik kabiliyetini ve çeşitli miktarlarda katalizör, çözücü ve bazlarla bir model reaksiyonu olarak bromobenzen ve stiren arasındaki birleştirme reaksiyonu için optimize edilmiş koşulları belirlenmiştir. Daha sonra hazırlanan Fe_3O_4/DAG nano kompozit üzerinde hareketsizleştirilmiş palladyumun, aril halojenürlerin, özellikle de daha az reaktif olan aril klorürler için, Mizoroki-Heck reaksiyonunda etkili bir nanokatalizör olduğu bulunmuştur. Bu yeni heterojen katalizör, aşağıdaki

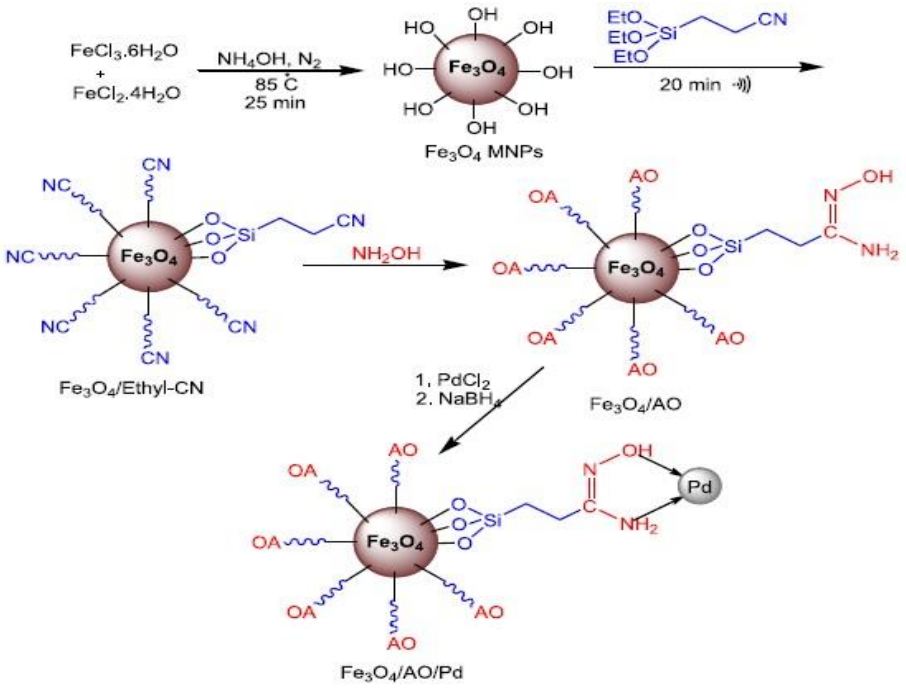
verilen avantajlara sahip olduğu görülmüştür: (a) basit bir preparat; (b) harici bir mıknatıs kullanarak reaksiyondan sonra kolay ayırma ve (c) katalitik aktivitede anormal kayıp olmadan tekrar tekrar kullanılabilirlik. Bu çalışmada tercik edilen diaminoglioksimin (DAG) katalizör parçacıklarının karalı hale gelmesinde önemli bir rol oynadığı görülmektedir. Bu benzersiz sonuçlar, bu tip manyetik katalizörlerin diğer organik reaksiyonlarda uygulanması için yeni ufuklar açacağını belirtmişlerdir (Veisi ve ark., 2015).



Şekil 2.6. Mizoroki-Heck reaksiyonunda katalizör olarak kullanılan Fe_3O_4/DAG/Pd nanopartiküller (Veisi ve ark., 2015)

Veisi ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada; Fe_3O_4 nano partiküller amidoksim gruplarının aşılama ile yeni bir Fe_3O_4/amidoksim (AO)/Pd Nano katalizör sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada amidoksim (AO) aşılanmasından önce, 2-siyanoetiltrietoksisilan ve Fe_3O_4'ün birleştirilmesiyle hazırlanan 2-siyanoetil-fonksiyonelleştirilmiş Fe_3O_4 nanoparçacıkları, hidroksilamin ile muamele edilmiştir. Daha sonra AO-aşılı Fe_3O_4 nanopartikülleri, Pd nanopartiküllerin elde edilmesi için bir platform olarak kullanılmıştır. Sentezlenen nano parçacıkların yapılarının aydınlatılması için X-ışını kırınımı, TEM, SEM ve ICP teknikleri kullanılmıştır. Bu çalışmada katalizör olarak tercih edilen Fe_3O_4/AO/Pd Sonogashira reaksiyonları için fosfin içermeyen geri dönüştürülebilir heterojen katalizörü olarak kullanılmıştır. Yeni bir katalizör olarak kullanılan Fe_3O_4/AO/Pd yedi kez bir dış mıknatıs uygulanarak reaksiyon tekrarlanabildiğini gözlemişlerdir. Ayrıca, bu katalizör, iyi bir stabilite gösterdiği ve katalitik aktivitesinde sadece küçük bir azalma ile birkaç kez geri

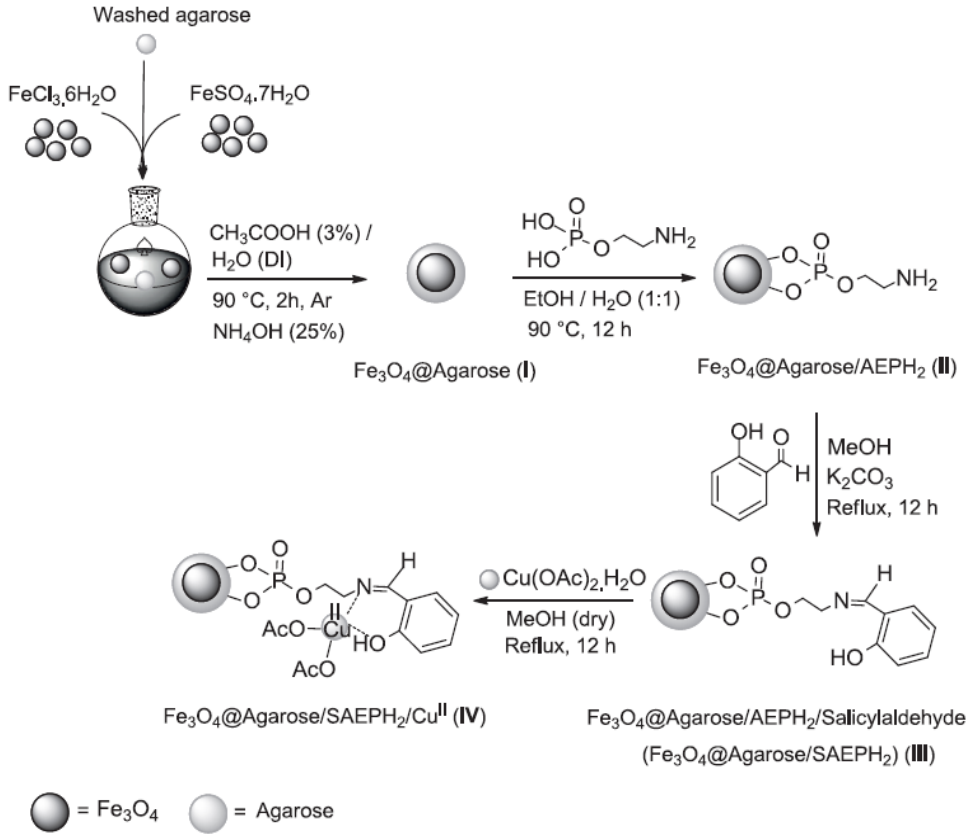
dönüştürülebildi. Bu avantajlar, prosesi, sentetik ve çevresel bakış açısından oldukça değerli kılmaktadır (Veisi ve ark., 2015).



Şekil 2.7. Sonogashira reaksiyonunda katalizör olarak kullanılan Fe_3O_4/AO/Pd nanopartiküller (Veisi ve ark., 2015)

Zarei and Akhlaghinia yaptıkları çalışmada, yeni ve uygun maliyetli bir nanomanyetik katalizör olarak etanolamin fosfat-salisilaldehit Schiff bazı (Fe_3O_4@Agarose/SAEPH_2/Cu(II)) ile fonksiyonelleştirilmiş Fe_3O_4@Agaroz üzerinden bağlanarak Cu(II) kompekslerini sentezlemişlerdir. Bu çalışmada sentezlenen nanomanyetik katalizör FT-IR, XRD, VSM, SEM-EDX, TEM, TGA ve ICP teknikleri ile karakterize edilmiştir ve partiküllerin 9-25 nm boyutlarında olduğu ve Fe_3O_4 partiküllerinin sıkışması ile küresel olduğu ve agarozun içi boş gözenek yapısında olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca burada sentezlenen nanomanyetik katalizör, 2-substitüe imidazolinler, oksazolinler ve tiyazolinlerin hazırlanması için mükemmel katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Katalizörün hazırlanması kolay olduğu ve ticari olarak temin edilebilen bazı bakır kaynaklardan daha yüksek katalitik aktivite sergilediği belirlenmiştir. Daha da önemlisi, bu nanomanyetik katalizör kalıcı bir mıknatıs kullanılarak kolayca geri kazanılabilir ve önemli ölçüde devre dışı

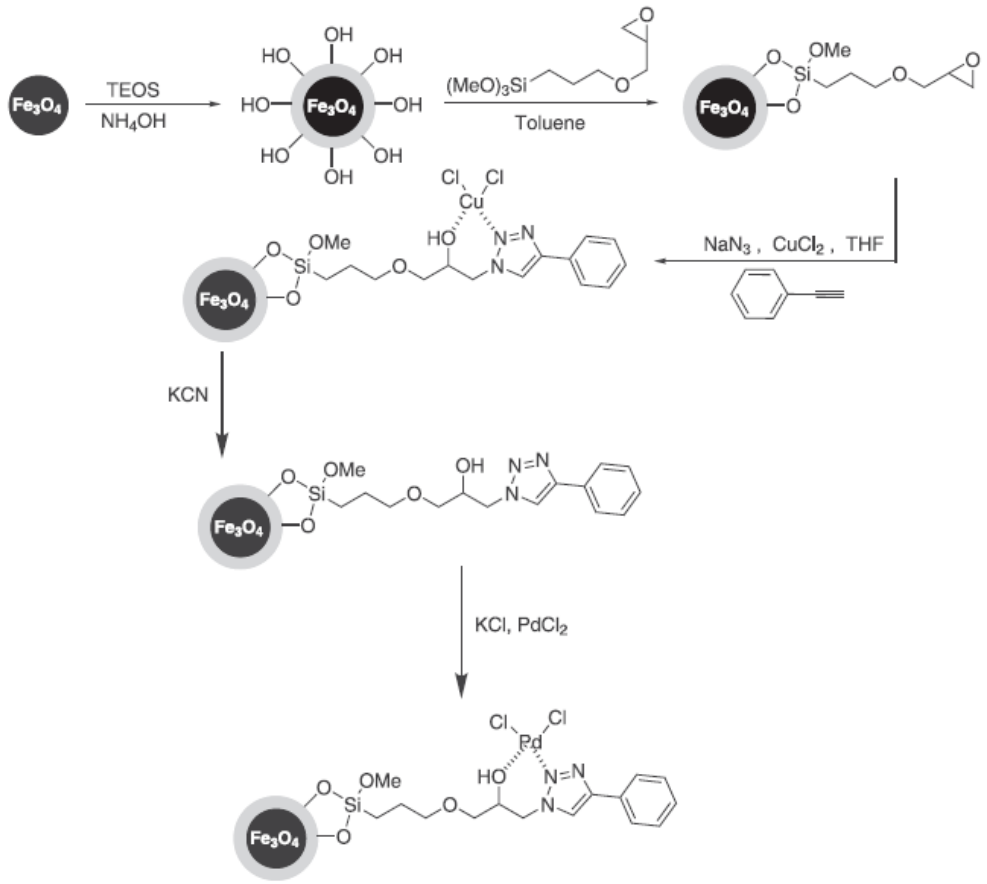
bırakılmadan en az yedi çevrim için yeniden kullanılabildiği bulunmuştur (Zarei and Akhlaghinia, 2018).



Şekil 2.8. Ethanolamin fosfat-salisilaldehit Schiff bazı ile fonksiyonelleştirilmiş Fe_3O_4@Agaroz nanomanyetik katalizör üzerinde hareketsizleştirilen Cu(II)'nin hazırlanması (Zarei and Akhlaghinia, 2018).

Dadras ve arkadaşları çalışmalarında; yeniden kullanılabilir bir katalizör olarak modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküller üzerinde sabitlenmiş sağlam paladyum içeren yeni tip katalizör hazırlamışlar ve bu katalizörleri suyun varlığında Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarında test etmişlerdir. Yapılan bu katalitik çalışmalarda aril halürler ve özellikle inaktif aril klorürler, organik çözücüler ve toksik fosfin ligandların yokluğunda bir Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunda benzenoid aromatik halkalara bağlandığını ortaya koymuşlardır. Bu katalitik reaksiyon, sulu ortamda bir geri kazanılabilir manyetik nanokatalist, Pd@Fe_3O_4 ile katalize edilmiştir. Bu çalışmada tercih edilen yöntem yeşil kimyaya uygun olup ve Pd@Fe_3O_4 katalizörü harici bir manyetik alan kullanılarak reaksiyon ortamından

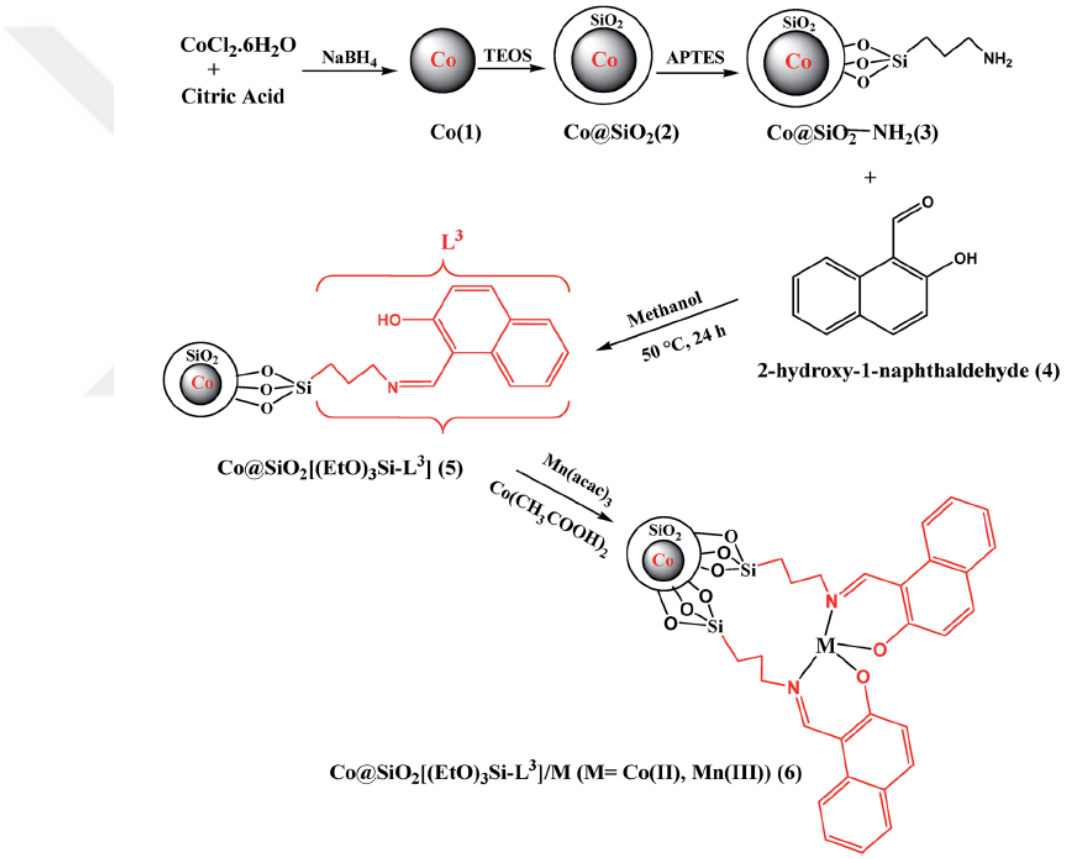
kolaylıkla ayrılabildiği ve aktivitesinde önemli bir kayıp olmadan en az 10 kez tekrar kullanılabildiği belirlenmiştir. Sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilen Pd@Fe_3O_4 nano katalizörü tarama ve transmisyon elektron mikroskobu, termogravimetrik analiz, indüktif eşleşmiş plazma spektroskopisi, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi, CHN analizi, X ışını kırınımı ve titreşimli örnek manyetometri kullanılarak karakterize edilmiştir (Dadras ve ark., 2018).



Şekil 2.9. Fe_3O_4@SiO_2@3-glycidoxypropyltrimethoxysilanetriazole@Pd Nano katalizörünün sentezlenmesi (Dadras ve ark., 2018).

Saremi ve arkadaşları yayınladıkları çalışmalarında; Mangan ve Kobalt metallerini içeren Schiff bazı komplekslerinin Co manyetit nanoparçacıklar (MNP) üzerinde immobilizasyonu ile etkili ve seçici heterojen bir katalizör sentezlemişlerdir. Bu çalışmadaki Co@SiO_2[$(EtO)_3$Si-L^3]/M (M = Mn(III) and Co(II)) katalizörü Co@SiO_2 çekirdek-kabuk nanoparçacıklar ve amino-fonksiyonelleştirilmiş Co@SiO_2 kullanılarak sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezi

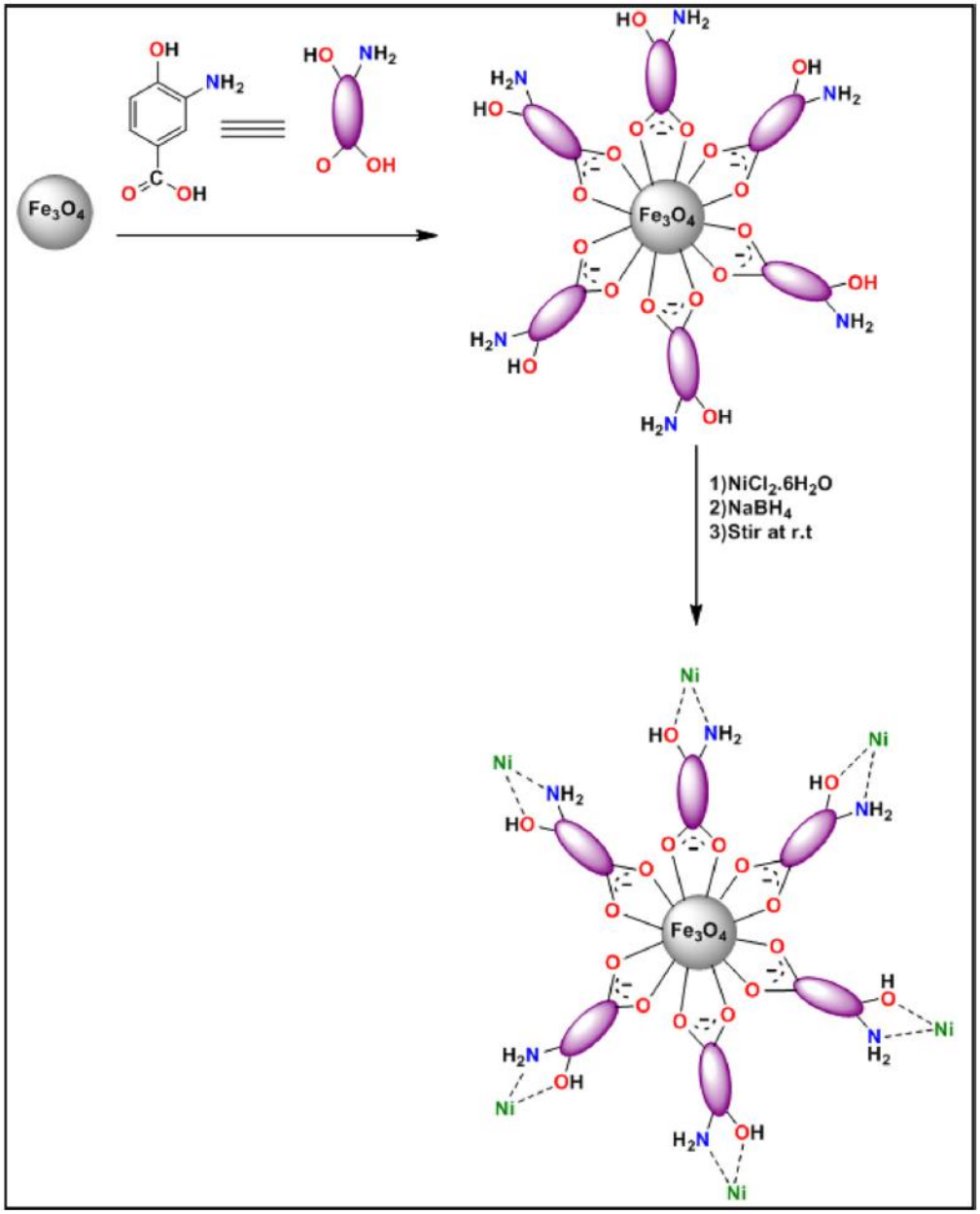
başarılı bir şekilde gerçekleştirilen bu katalizörler FT-IR, TEM, XRD, TGA ve VSM gibi çeşitli tekniklerle karakterize etmişlerdir. Hazırlanan bu katalizörlerin katalitik aktiviteleri, sülfidlerin farklı koşullar altında sülfoksitlere oksidasyonu ile incelenmiştir. Bu katalizörler, önemli ölçüde liç ve reaktiflik kaybı olmaksızın en az yedi ardışık çevrim içinde kolayca geri kazanılabilir ve tekrar kullanılabilir olduğunu ortaya koymuşlardır. Ayrıca bu çalışma sonucunda görüldü ki Schiff bazı kompleksinin, metal katalizör parçacıklarının stabilizasyonunda önemli bir rol oynadığı anlaşılmaktadır. Bu benzersiz sonuçlar, bu tip manyetik katalizörlerin diğer organik reaksiyonlarda uygulanması için yeni perspektifler açacağını ifade etmişlerdir (Saremi ve ark., 2018).



Şekil 2.10. $Co@SiO_2[(EtO)_3Si\text{-}L_3]/M$ (M = Mn(III) and Co(II)) nanokatalizörün hazırlanması (Saremi ve ark., 2018).

Dasgupta ve arkadaşları çalışmalarında; manyetik olarak ayrılabilir bir nanokatalizör olan Fe_3O_4@AHBA@ Ni(0)[AHBA=3-amino-4-hidroksibenzoik asit]'nün hazırlanması için basit, kolay ve kullanışlı bir pratik yöntem geliştirmişlerdir. Sentezlenen ve manyetik olarak ayrılabilen bu nanokatalizör,

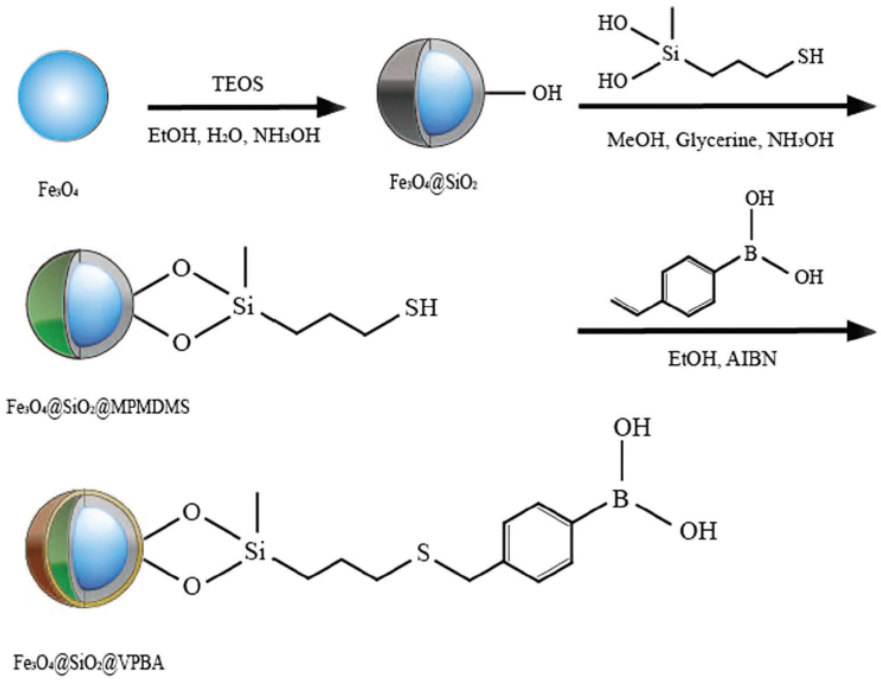
Elektron mikroskopi teknikleri (SEM, TEM ile EDX), Güç X-Işını Kırınımı (PXRD), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve katı hal UV-Vis spektroskopi teknikleri ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmada X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) çalışması ve iyon kütle spektroskopisi (TOF-SIMS) ile yaptıkları çalışma sonucunda, Fe_3O_4 yüzeyinde nikel (0) varlığını kesin olarak ortaya koymuşlardır. Bunun yanında bu çalışmada hazırlanan bu nano katalizörün yüzey alanı BET yöntem hesaplanmış ve yüzey alanı 330 m^2 g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu katalizör, reaksiyon koşulları değiştirilerek, karbonillerin indirgenmesine ve alkollerin oksidasyonuna karşı kayda değer katalitik aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu katalitik denemelerde en göze çarpan özellik, katalizörün basit bir şekilde bir dış manyetik alandan ayrılabilmesi ve aktivitesinde önemli bir bozulma olmaksızın birkaç kez geri dönüştürülebilmesidir. Diğer taraftan, ortam reaksiyon koşulları, kolay çalışma süreci, kapsamlı alt tabaka kapsamı ve maliyet etkinliği, bu prosedürün ucuz ve sürdürülebilir olmasını sağlayan diğer harika özelliklerden bazılarıdır (Dasgupta ve ark., 2018).



Şekil 2.11. Fe_3O_4@AHBA@Ni(0) nanokatalizörün hazırlanması (Dasgupta ve ark., 2018).

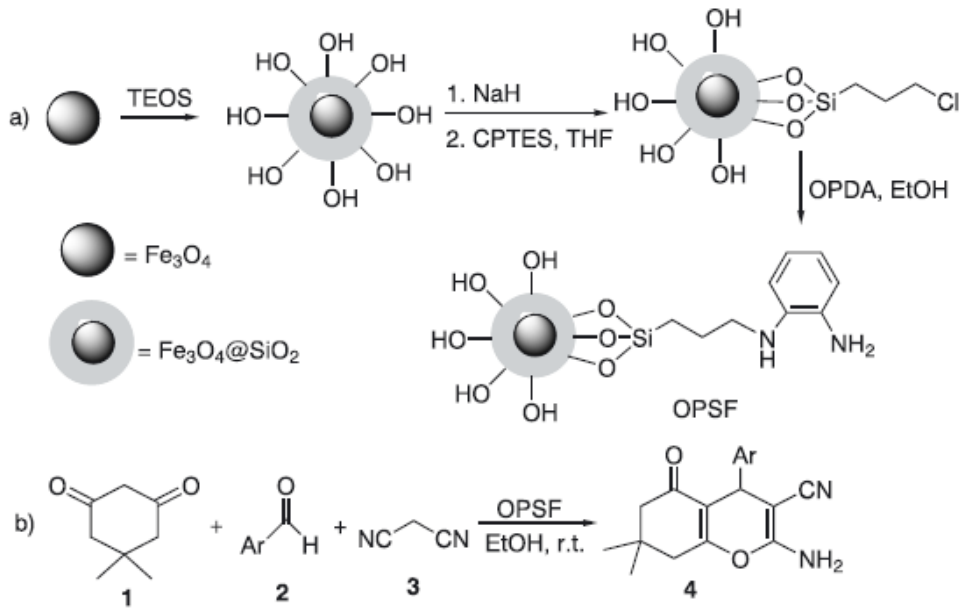
Lei ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada; boronik asit fonksiyonalize manyetik nanopartiküller (MNPs) hazırlanması için verimli ve yumuşak bir yöntem geliştirmişler ve ilk olarak bir örnek çözeltiden fruktozu seçici ayrımını başarı ile gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışma esnasında çıplak Fe_3O_4 MNP'lerini hazırlamak için modifiye edilmiş bir hidrotermal yöntem seçilmiş ve daha sonra Fe_3O_4@SiO_2 MNPleri bir sol-gel reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Bundan sonra, tiyol kaplı Fe_3O_4 MNP'ler, bir organosilikon bağlayıcı madde ile bir sol-gel reaksiyonu ile

sentezlenmiştir. Son olarak, MNP'lerin yüzeyindeki tiyol grupları, üzerinde kliklenebilir hale getirilen yüksek bir boronik asit ligandları ile son MNP'leri elde etmek için bir tiol-en (TE) klik reaksiyonu yoluyla 4-vinilfenilboronik asit (VPBA) ile tepkimeye elde edilmiştir. Fe_3O_4@SiO_2@VPBA MNP'ler üzerindeki fenilboronik asit ligandlarının, cis-diol içeren molekülleri ile kararlı beş veya altı üyeli halkalı esterler oluşturabileceği belirtilmiştir. Bu çalışmada, ortalama çapı 195 nm olan klik-Fe_3O_4 MNP'leri fruktoza doğru yüksek seçicilik ve bağlanma kapasitesi sergilemiş olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, bu çalışmada fruktozun adsorpsiyon verimi, en uygun adsorpsiyon koşulları altında % 96'ya ulaşabileceğini belirtmişlerdir. Ek olarak, bu çalışmada fruktozun adsorpsiyon verimi, bir fruktoz-glikoz sulu solüsyonunda glukozdan yaklaşık altı kat daha yüksek olduğu, bu da sonuçta meydana gelen Fe_3O_4@SiO_2 VPBA MNP'lerinin, rakip glukozun müdahalesi altında fruktoza daha yüksek bir afiniteye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Yeniden kullanılabilirlik, aynı zamanda, afiniteli adsorbanların önemli bir faktörüdür ve Fe_3O_4@SiO_2@VPBA MNP'lerin adsorpsiyon kapasitesi, yeniden altı çevrimden sonra neredeyse değişmemiş olduğunu ortaya koymuşlardır (Lei ve ark., 2017).



Şekil 2.12. Klik-Fe_3O_4 manyetik nanapartiküllerin hazırlanması (Lei ve ark., 2017).

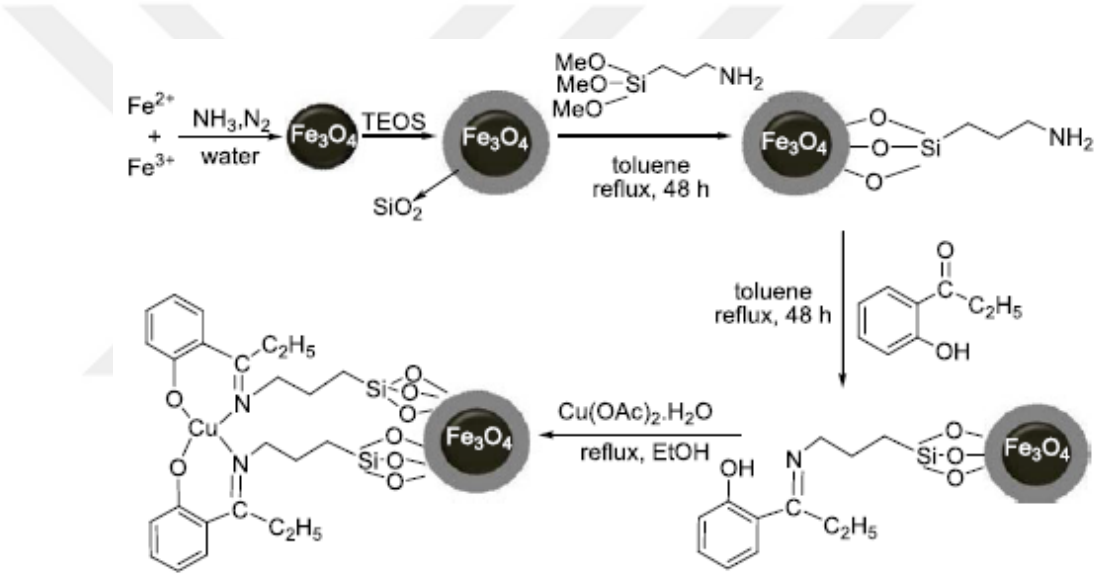
Maleki ve grubu üzerinde çalıştıkları bir çalışmada; yeni diamin- fonksiyonelleştirilmiş Fe_3O_4@SiO_2 nanokatalizörünün (Fe_3O_4@SiO_2@propyltriethoxysilane@o- phenylendiamine (OPSF)) sentezi ve karakterizasyonunu başarılı bir şekilde gerçekleştirdiken sonra, bu katalizörün kromen sentezindeki katalitik davranışlarını belirtmişlerdir. Bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen manyetik organometalik nanomateryal Fourier dönüşümleri kızılötesi (FT- IR) spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ve enerji dağınık X- ışını (EDX) ve titreşimli örnek manyetometre (VSM) teknikleri ile karakterize edilmiştir. Burada sentezlenen nanokatalizör, bir mıknatıs kullanılarak reaksiyon karışımından kolaylıkla geri kazanılabilir ve katalitik aktivitede önemli bir azalma olmadan en az beş kez tekrar kullanılabilir olduğu bulunmuştur (Maleki ve ark., 2018).



Şekil 2.13. a) OPSF'nin hazırlanması; b) OPSF'nin varlığında kromatların sentezi (Maleki ve ark., 2018).

Sarkheil ve Lashanizadegan çalışmalarında silika kaplı Fe_3O_4 nanopartiküllerin (Fe_3O_4@SiO_2- Schiff bazı- Cu(II)) yüzeyinde kovalent olarak hareketsizleştirilmiş bir bakır (II) Schiff bazı kompleksini içeren yeni bir heterojen katalizör sentezlenmişlerdir. Bu katalizörün karakterizasyonu çeşitli teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizörün katalitik potansiyeli oksidant olarak

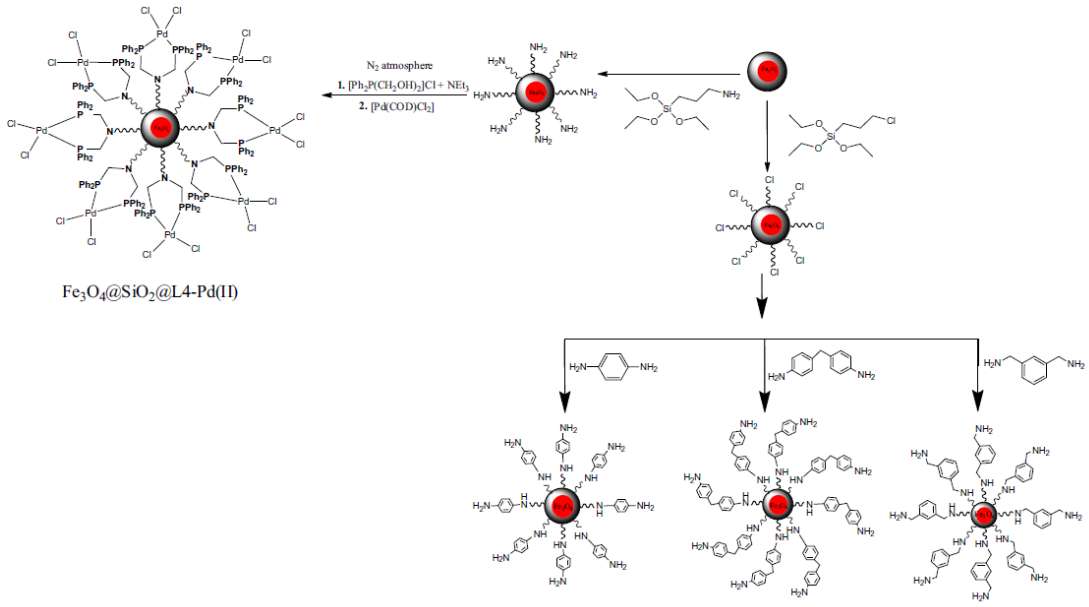
tert-butil hidroperoksit kullanılarak çeşitli alkenlerin (stiren, a-metilstiren, siklookten, sikloheksen ve norbornen) ve alkollerin (benzil alkol, 3-metoksibenzil alkol, 3'-klorobenzil alkol, benzhidrol ve n-butanol) oksidasyonu incelenmiştir. Bu çalışmada yapılan katalitik araştırmalarda, Fe_3O_4@ SiO_2- Schiff bazı- Cu(II) katalizörünün, norbornen ve benzil alkolün oksidasyonu için özellikle etkili olduğunu ortaya koymuşlardır ve norbornen epoksit ve benzoik asitin sırasıyla %100 ve %87'lik seçicilik ile elde edildiğini göstermişlerdir. Ayrıca, reaksiyon karışımından basit manyetik geri kazanım ve katalitik aktivitede kayda değer bir kayıp olmadan birkaç kez yeniden kullanım, bu katalizörün diğer avantajları olduğunu ifade etmişlerdir (Sarkheil ve Lashanizadegan, 2017).



Şekil 2.14. Fe_3O_4@SiO_2- Schiff bazı- Cu(II) katalizörünün hazırlanması (Sarkheil ve Lashanizadegan, 2017).

Uruş yaptığı bir bilimsel çalışmada Fe_3O_4@SiO_2@$OSi(CH_2)_3NHRN(CH_2PPh_2)_2PdCl_2$ tipi nanokompozit komplekslerin sentezini başarılı bir şekilde gerçekleştirdikten sonra bu katalizlerin K_3 vitamininin sentezinde yüksek verimde ve manyetik olarak geri kazanılabilir olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca bu çalışmada sentezlenen Aminometilfosfin-metal komplekslerinin, organik bileşiklerin katalitik uygulamalarına yeni bir bakış açısı getirdiğini belirtmiştir. Bu çalışmadaki manyetik Fe_3O_4 nano çekirdekli tüp, teflon kaplamalı kapalı kuartz tüp kullanılarak, 1 saat süreyle 200 ^oC ve maksimum 600 W

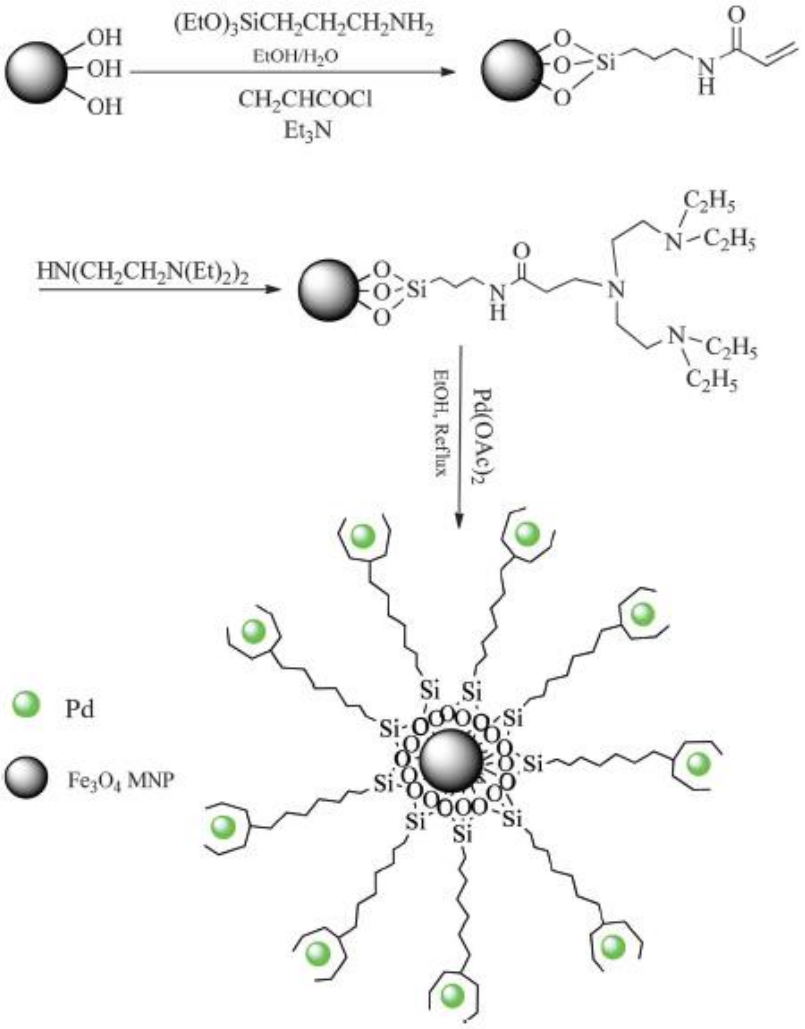
değerinde mikrodalga şartları altında gerçekleştirilmiştir. Yeni nano kompozit destekli; $Fe_3O_4@SiO_2(CH_2)_3NHArN(CH_2PPh_2)_2$ ve $Fe_3O_4@SiO_2(CH_2)_3N(CH_2PPh_2)_2$ tipi bis(difenilfosfinometil) amino ligandları ve Pd(II) içeren kompleksler sentezlenmiş ve FT-IR, SEM, EDX, TEM, UV-Görünür, XRD ve TG/DTA teknikleri ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmada sentezlenen bu kompleksler hidrojen peroksit ve asetik asit varlığında 2-metil naftalenin 2-metil-1,4-naftokinona (vitamin K_3, menadion, 2MNQ) oksidasyonunda heterojen katalizörler olarak kullanılmıştır. Yapılan katalitik çalışmalarda seçicilik, nano manyetit destekli aminometilfosfin-Pd(II) kompleksleri kullanılarak % 90-96'lık bir dönüşümle yaklaşık % 55-60'a ulaşmıştığını ortaya koymuştur. Ayrıca bu katalizörlerin kayda değer bir kayıp olmadan katalitik döngüde üç kez yeniden kullanılabileceğini ifade etmiştir (Uruş, 2016).



Şekil 2.15. $Fe_3O_4@SiO_2@OSi(CH_2)_3NHRN(CH_2PPh_2)_2PdCl_2$ tipi nanokompozit hazırlanması (Uruş, 2016).

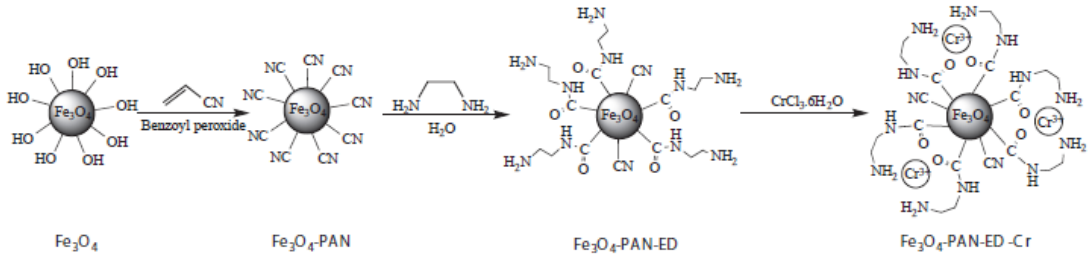
Ghorbani-Choghamarani ve Norouzi, Suzuki, Stille ve Heck çapraz bağlama reaksiyonları için verimli ve yeşil bir katalizör olarak manyetik nanopartiküller üzerinde desteklenen bir Pd kompleksini sentezlemişler ve bunların kataitik özelliklerini incelemişlerdir. Mevcut bu araştırmada, katalitik reaksiyondaki katalizörün geri dönüşümünü, tekrar kullanılabilirliğini ve kararalılığı çalışmanın ana

hedefini oluşturmuştur. Geri kazanılabilen Fe_3O_4@PTA-Pd katalizörü, yeni sentezlenen katalizör ile kıyaslandığında beş kez tekrar tekrar kullanılabileceği belirlenmiştir. 4-bromotoluenin katalitik eşleşmesinde model reaksiyon olarak teklif edildi ve reaksiyon karışımında süzüntüye uğramayan paladyum olmadığını göstermişlerdir. Ayrıca bu çalışmada sentezlenen katalizörün yapısı TGA, EDS, ICP-OES, XRD, VSM, FT-IR ve SEM analizi ile karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmanın sonucunda, önemli özelliklere sahip Fe_3O_4@PTA-Pd kullanarak çok çeşitli aril halojenürlerin Suzuki, Stille ve Heck çapraz bağlama reaksiyonları için oldukça verimli bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Örneğin; verimli geri dönüştürülebilirlik, atıksız işlem, ürünün kolay izolasyonu, fosfin içermeyen katalizör, kısa reaksiyon süresi, temiz reaksiyon ve az miktarda katalizör, nispeten yumuşak koşullar altında yüksek verim ve su veya PEG'in yeşil çözücüler olarak kullanılması gibi (Ghorbani-Choghamarani ve Norouzi, 2016).



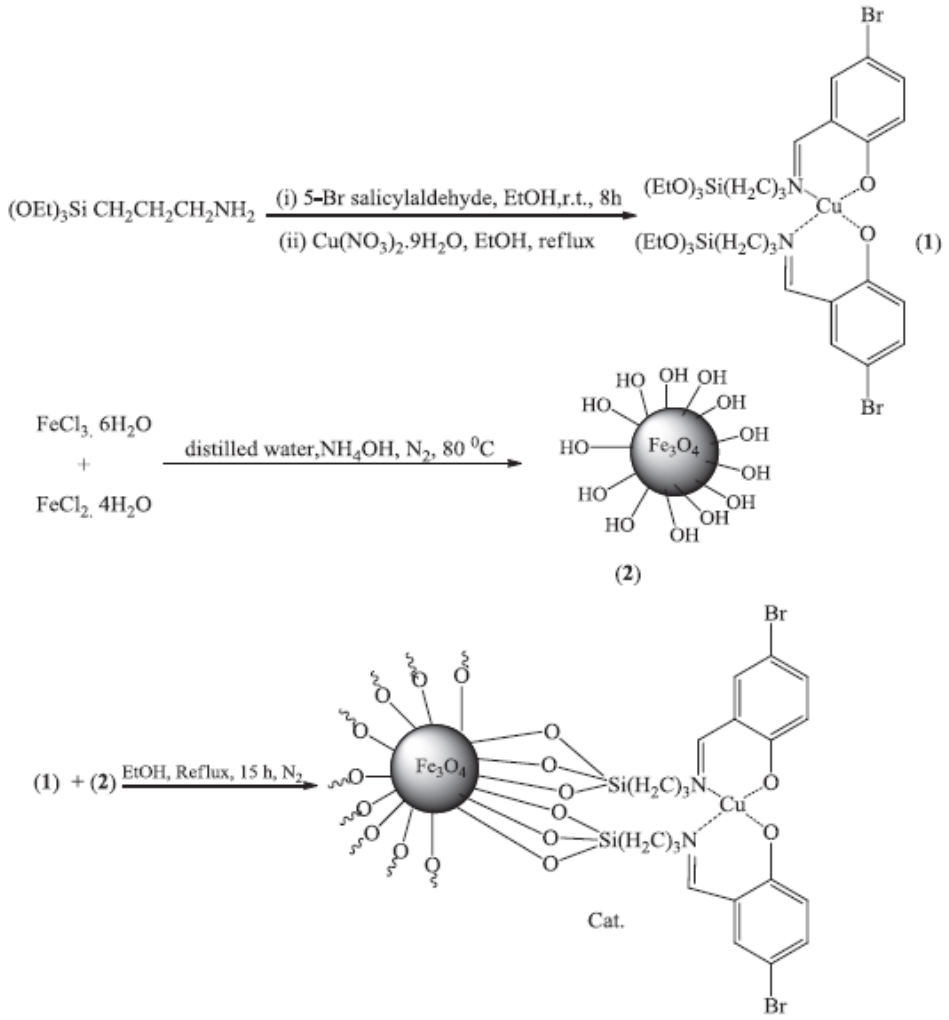
Şekil 2.16. Fe_3O_4@PTA-Pd nanokatalizörünün sentezi (Ghorbani-Choghamarani ve Norouzi, 2016).

Heidarnezhad ve Zamani çalışmalarında, Fe_3O_4/poliakrilonitril-etilendiamin içeren yeni bir krom nanopartikülünü, akrilonitrilin manyetik nanopartiküllerin yüzeyine in situ polimerizasyonu yoluyla hazırlanmışlardır. Daha sonra hazırlanan polimer manyetik nanokompozit, bir çok aromatik alkolün oksidasyonunda yeniden kullanılabilir bir katalizör olarak test edilmiştir. Uygun aldehitler, yumuşak koşullar altında kısa reaksiyon süresi içinde yüksek verimlerde elde edilmiştir. Ayrıca bu manyetik katalizör, yeniden kullanılabilir bakımdan mükemmel seviyede olup, sanayi de farklı oksidasyon reaksiyonlarında endüstriel katalitik amaçlar için iyi bir aday olduğunu ifade etmişlerdir (Heidarnezhad ve Zamani, 2015).



Şekil 2.17. Fe_3O_4-PAN-ED-Cr manyetik katalizörünün sentezi (Heidarnezhad ve Zamani, 2015).

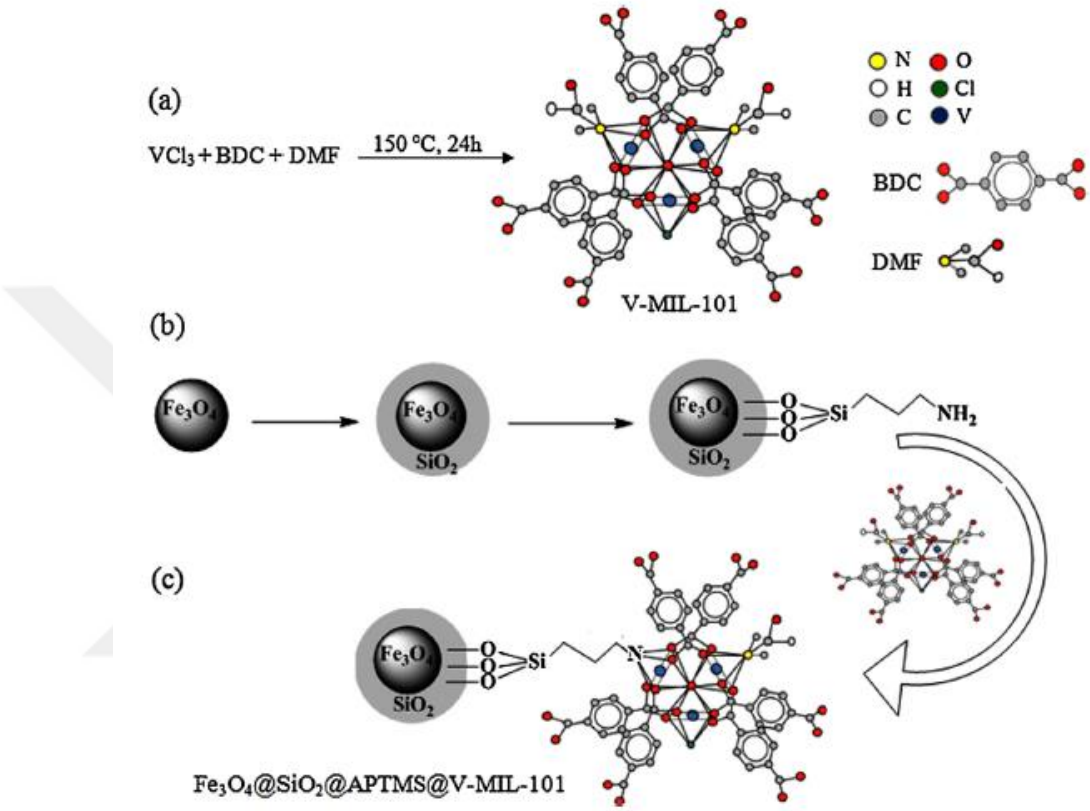
Ghorbani-Choghamarani ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, Schiff baz kompleksi kaplı yeni Fe_3O_4 nanopartiküller sentezlemişlerdir. Daha sonra sentezlenen bu manyetik Fe_3O_4 parçacıklarını sülfürlerin selektif oksidasyonu ve tiyollerin oksidatif bağlanmasında katalizör olarak aktiflikleri te edilmiştir. Yapılan bu kataitik çalışmalarda sülfürlerin oksitlenmesi ve tiyollerin oksidatif bağlanması için etkili bir katalizör olduğu bulunmuştur. Yüksek katalitik aktivite, harici bir mıknatıs kullanılarak reaksiyon karışımından geri kazanım kolaylığı ve performansta önemli kayıplar olmaksızın birçok yeniden kullanım süresi bu katalitik sistemin ek çevre dostu özelliklere sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. Ayrıca yapılan çalışma sonucunda bu katalizörlerin yumuşak şartlar ve yüksek verimlerde ve nispeten kısa reaksiyon sürelerinde yeşil, toksik olmayan, ucuz ve yeniden kullanılabilir bir katalizörün kullanımı bu yöntemin avantajlarından bazıları olduğunu ifade etmişlerdir. Bu çalışmada hazırlanan Fe_3O_4/salen/Cu(II) katalizörü TG/DTG, FT-IR, TEM, VSM, ICP, AAS, XRD, EDS ve SEM analizleriyle karakterize edilmiştir.



Şekil 2.18. Fe_3O_4/salen/Cu(II) katalizörünün sentezi (Ghorbani-Choghamarani ve ark., 2015).

Farzaneh ve Sadeghi yaptıkları çalışmada; yeni heterojen bir katalizör olan Fe_3O_4 nanopartiküller hazırlanmış ve sodyum silikat ile (3-aminopropil) trimetoksisilan (APTMS) ile modifiye etmişlerdir. Daha sonra V-MIL-101 ile kompleksleştirdikten sonra Fe_3O_4@SiO_2@APTMS@VMIL-101 olarak adlandırılmıştır. Fe_3O_4@SiO_2@APTMS@VMIL-101 nano katalizörü FT-IR, TEM ve VSM teknikleri kullanılarak karakterize etmişlerdir. Fe_3O_4@SiO_2@APTMS@VMIL-101 katalizörünün, alil alkollerin ve alkenlerin orta ila yüksek verimlerde *tert*-butilhidroperoksit (TBHP) ile epoksidasyonunu başarılı bir şekilde katalize ettiğini ifade etmişlerdir. Yapılan katalitik deneylerde, trans-stilben, norbornen, siklookten, geraniol, trans-2-heksen-1ol ve 1-okten-3-ol'ün % 100 seçicilik ile epoksidasyonun gerçekleştiğini söylemişlerdir. Bununla birlikte, Fe_3O_4@SiO_2@APTMS@VMIL-101 katalizörünün kararlılığı ve tekrar

kullanılabilirliğinin araştırılması, epoksidasyon reaksiyonları sırasında hiçbir desorpsiyonu olmayan katalizörün heterojenlik karakterini ortaya çıkarmışlardır. Yüksek verimler, temiz reaksiyonlar, katalizör ayrılması kolaylığı ve katı katalizörün geri dönüştürülebilirliği bu yöntemin avantajları olduğunu çalışmalarında belirtmişlerdir (Farzaneh ve Sadeghi, 2015).

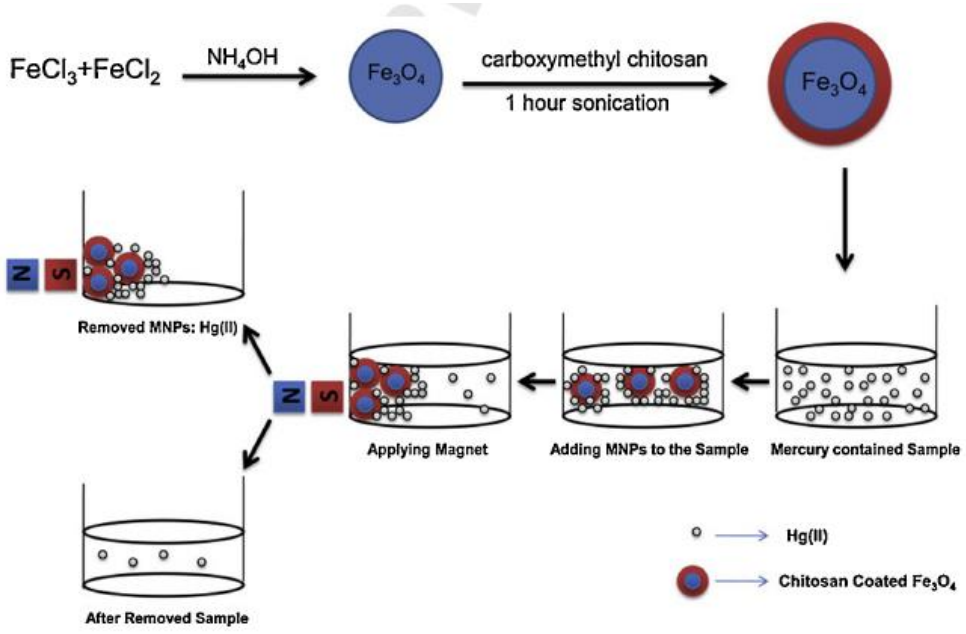


Şekil 2.19. (a) V-MIL-101, (b) ve (c) Fe_3O_4@SiO_2@APTMS@VMIL-101'in hazırlanması (Farzaneh ve Sadeghi, 2015).

Dina ve arkadaşları çalışmalarında; manyetik nanoparçacıklar demir oksit (Fe_3O_4) nanopartikülleri ve demir oksit/altın çekirdek-kabuk (Fe_3O_4/Au) nanopartikülleri sentezlenmiş ve örnekleri olarak organofosforlu pestisitlerden olan malathiyona karşı katalitik foto-degradasyon aktiviteleri rapor etmişlerdir. Bu çalışmada kullanılan demir oksit (Fe_3O_4) manyetik nanopartikülleri eş-çökeltme yöntemi ile askorbik asit kullanılarak ferrik klorürün ($FeCl_3$) indirgenmesi ile başarıyla hazırlandığını söylemişlerdir. Hazırlanan nanopartiküllerin morfolojisi TEM ve XRD (X-ışını kırınımı) teknikleriyle karakterize edilmiştir. UV radyasyonu altında bu nanopartiküllerin varlığında 10 ppm malathiyonun bozunması (HPLC) ve

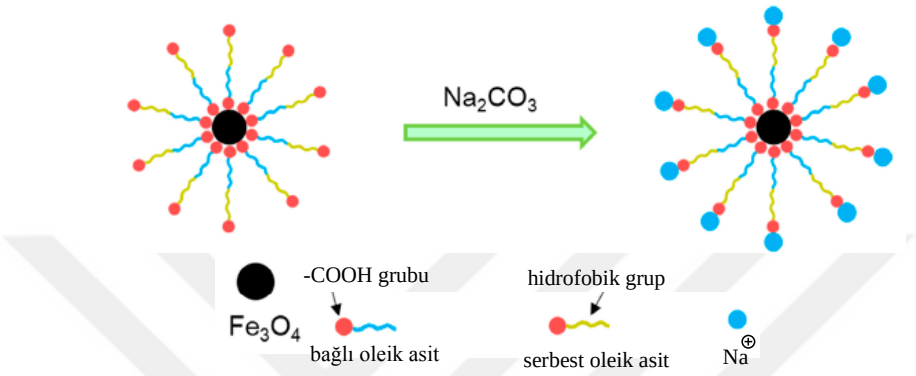
UV-görünür spektrumları kullanılarak izlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada Fe_3O_4/Au nanopartikülleri, Fe_3O_4 nanopartiküllerine göre malathiyonun foto-degradasyonunda daha yüksek etkinlik göstermiştir (Dina ve ark., 2015).

Nasirimoghaddam ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; kitosan Q4 kaplı yeni manyetik nanopartiküller sentezlenmişler ve daha sonra bu manyetik nanopartiküller endüstriyel sulu ve yağlı numunelerden Hg^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için yüksek verimli nano adsorban olarak test etmişlerdir. Bu çalışmada için hazırlanan manyetik nanopartiküllerin karakterizasyonu için TEM, DLS, UV-Vis, FT-IR spektroskopisi, VSM ve zeta potansiyeli teknikleri kullanmışlardır. Yapılan karakterizasyon sonucunda yaklaşık 10 nm ortalama çapa sahip dar dispersiyonlu nanopartiküllerin oluştuğunu ifade etmişlerdir. Manyetik nanopartiküllerin karakterizasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirdikten sonra pH, sıcaklık, nano adsorban dozu ve kitosan derişimi gibi deneysel koşulların uzaklaştırılma yeteneği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ayrıca, emici maddenin yeniden üretilmesi için civa iyonlarının desorpsiyonu için bazı elüsyonlar kullanılmış ve en iyi sonuçlar EDTA ve H_2SO_4 kullanılarak elde edilebileceğini ifade etmişlerdir (Nasirimoghaddam ve ark., 2015).



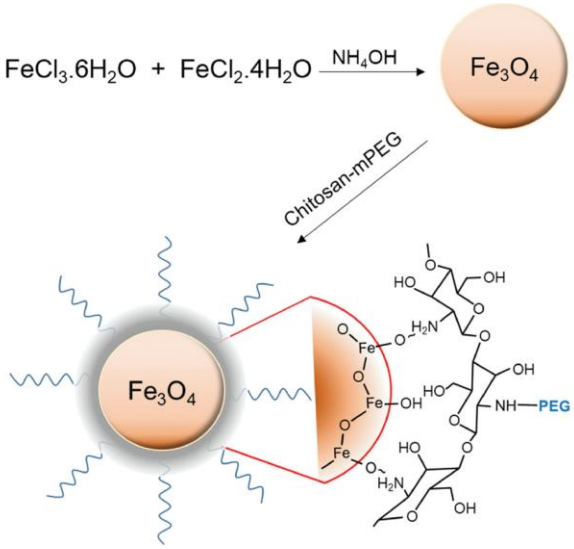
Şekil 2.20. Kitosan bağlı Fe_3O_4 nanopartiküllerin sentez yolu ve bunların Hg^{2+} çıkarılması için harici bir manyetik alan uygulanarak etkili bir araç olarak kullanılması (Nasirimoghaddam ve ark., 2015).

Jadhav ve arkadaşları, Fe_3O_4 nanopartiküllerini oleik asit (OA) ile modifiye ettikten sonra, sodyum karbonat ile modifikasyon ürününün biyolojik uygulanabilirliğini daha geliştirmeyi başarmışlardır. Oleik asit ile yapılan modifikasyonda OA, Fe_3O_4 nanopartikülüne karboksil (-COOH) grubu üzerinden kimyasal olarak bağlandığını ve hidrofobik kuyruk grubu serbest kaldığını belirtmişlerdir (Jadhav ve ark., 2013).



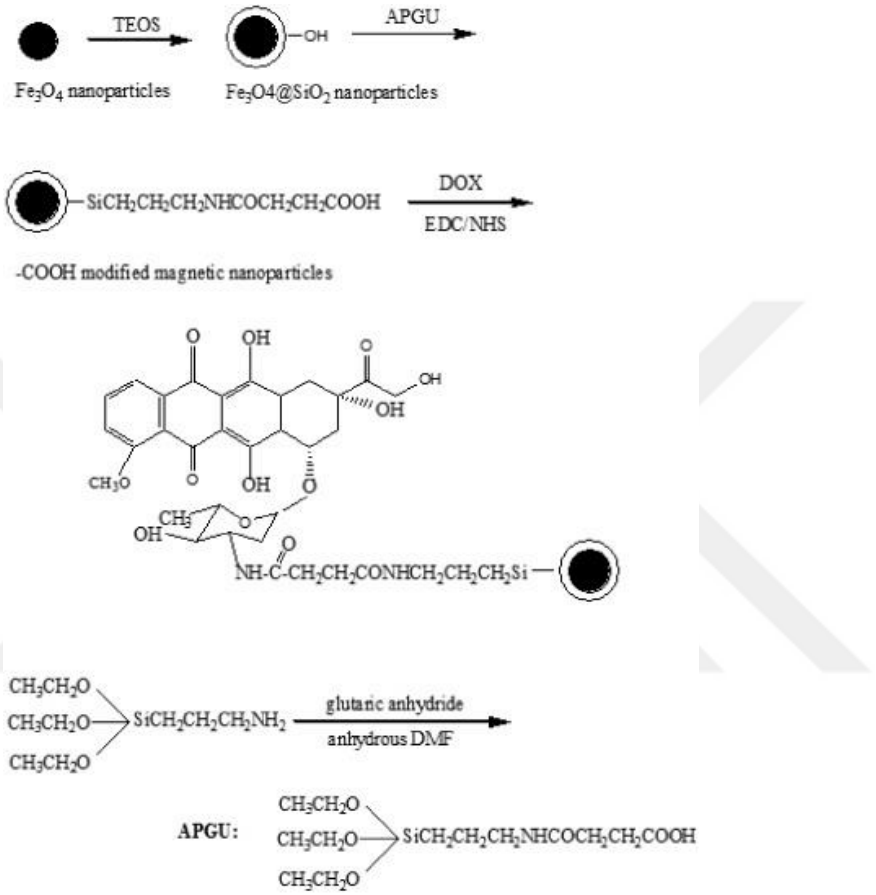
Şekil 2.21. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin oleik asit (OA) ile modifikasyonu

Hoang ve arkadaşları yaptıkları çalışmalar ile kimyasal çöktürme metodu kullanarak Fe_3O_4 nanopartikülünü çitosan ile modifiye etmeyi başardılar. Bu modifikasyonda çitosanda bulunan NH_2 grubu ile -OH arasında meydana gelen hidrojen bağlarının etkili olduğunu tahmin etmişlerdir (Hoang ve ark., 2016).



Şekil 2.22. Fe_3O_4 nanopartikülünün çitosan ile modifikasyonu

Chen ve grubu yaptıkları çalışmada, bir anti-kanser ajan olan doksorubisin (DOX)'i Fe_3O_4/SiO_2 nanopartikülleri yüzeyine bir çekirdek-kabuk amid bağı yardımı ile aşıladıktan sonra düşük pH koşulları ile 12 saat içinde nanoparçacıklardan ayrılarak serbest kalabildiklerini tespit etmişler (Chen ve ark., 2008).



Şekil 2.23. Doksorubisin (DOX)'in manyetik Fe_3O_4 nanopartikülleri ile taşınması

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Cam materyal olarak; beherler, erlenmayerler, çeşitli ebatlarda balonlar, balon jöjeler, çeşitli ebatlarda mıknatıslar, büretler ve uygun tıpalar
- Ultrasonik banyo
- Farklı gözenek yapısına sahip süzgeç kağıtları
- Farklı spatüller
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar
- Azot atmosferi
- Buzdolabları
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 ^{o}C arasını gösteren dijital termometre.
- Isıtma için; su banyoları ve ısıtıcılı mantolar.
- 0,1 ile 1 ml arasında otomotik pipet ve pipet uçları.
- Erime noktası ölçümleri için kılcal tüpler
- FT-IR Spektroskopisi ölçümleri için özel saat camı
- Kristallendirme için özel kapaklı şişeler

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

- $FeCl_3.6H_2O$
- $FeCl_2.4H_2O$
- NH_4OH
- Deionize H_2O
- C_2H_5OH (Etil alkol)
- CH_3CN (Asetonitril)
- $Pd(AcO)_2$ (Palladyum asetat)

- Aseton
- n-Hekzan
- Sodyum metali
- n-butilnitrit
- Farklı kimyasal yapıdaki ketonlar
- Hidroksilamin hidroklorür ($NH_2OH.HCI$)
- Sodyum asetat (CH_3COONa)
- Kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından alınmıştır ve alındığı şekilde kullanılmıştır.

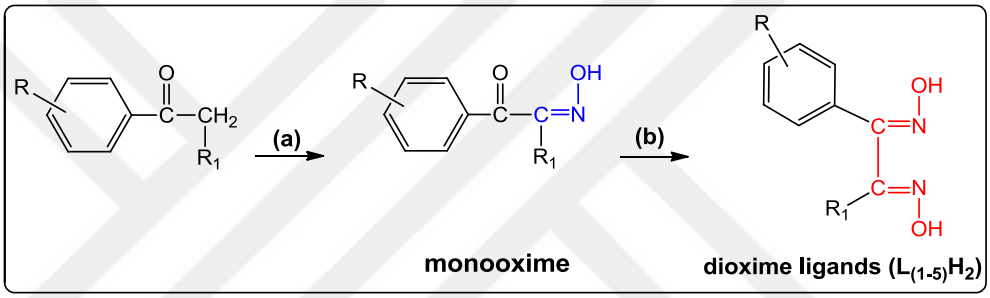
3.1.3. Kullanılan cihazlar

- **^{1}H NMR:** Agilent 400 MHz NMR
- **^{13}C NMR:** Agilent 400 MHz NMR
- **FT-IR:** Perkin Elmer spektrum RXI FT-IR spektrometre.
- **Erime Noktası Tayin Cihazı:** Stuart Scientific Melting Point Apparatus.
- **Hassas Terazi:** Sartorius BP 110 S.
- **Rotary Evaporator:** Buchi Rotavapor-Waterbath R-114.
- **X-Işınları Kırınımı:** Rigaku Ultima-III difraktometresi.
- **Yüzey Analizleri:** ZeissEvo 55 SEM cihazı.
- **EDX analizleri:** ZeissEvo 55 SEM cihazı.
- **TGA-DTA analizleri**: Shimadzu DTG-60/60H TG-DTA ölçüm cihazı
- **ICP analizleri**: Fujitsup420-EVC ölçüm cihazı

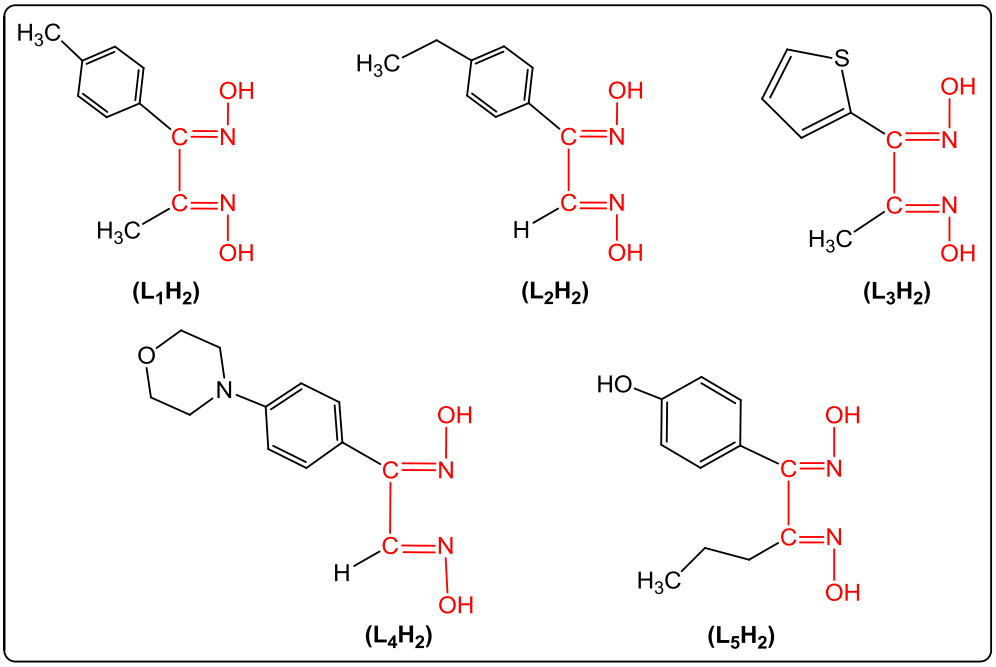
3.2.Yöntem

3.2.1. Dioksim ligandların ($L_{(1-5)}H_2$) sentezi

Bu tez çalışmasındada tercih edilen farklı yapıdaki asimetrik dioksim ligandlar **($L_{(1-5)}H_2$)** ilgili literatürlere göre bazı değişiklikler yapılarak yeniden sentezlendi (Kilic ve ark., 2018; Kilic ve ark., 2017). Sentezlenen bu dioksim **($L_{(1-5)}H_2$)** ligandlarının yapıları farklı spektroskopik metodlarla detaylı olarak aydınlatıldı. Yapıları karakterize edilen bu ligandlar bu tez çalışmasında ilk Fe_3O_4 nanopartiküllerinin (MNPs) kararlı hale getirilmesinde destek madde olarak kullanıldı.



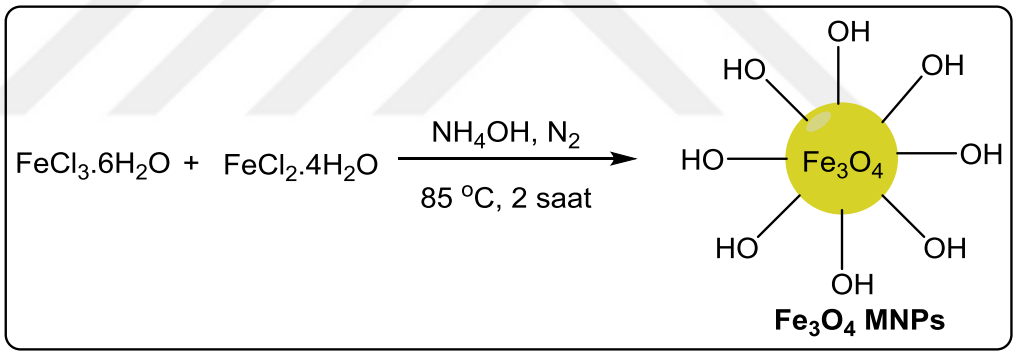
Şekil 3. 1. Dioksim **($L_{(1-5)}H_2$)** ligandlarının sentez yöntemi. **(a):** n-C_4H_9ONO/C_2H_5ONa, -5 °C, **(b):** $CH_3COONa/NH_2OH.HCl/EtOH$, reflaks sıcaklığı



Şekil 3. 2. Bu çalışmada kullanılan asimetrik dioksim ligandlarının **($L_{(1-5)}H_2$)** yapıları

3.2.2. Manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllerin (MNPs) hazırlanması

Herhangi bir destek grubu ile kararlı hale getirilmemiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküller (MNPs) aşağıda verilen birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlandı (Yang ve ark., 2009). İlk olarak N_2 gazı geçecek şekilde hazırlanmış reaksiyon balonuna 100 ml deiyonize su konuldu. Daha sonra oda koşullarında manyetik karıştırıcı (500 rpm) ile karışan bu çözeltiye $FeCl_3.6H_2O$ (5.84 g, 21.60 mmol) ve $FeCl_2.4H_2O$ (2.15 g, 10.80 mmol) eklendi ve sıcaklık 85 ^oC ayarlanarak 2 saat karıştırıldı. Turuncu renkli bir çözeltinin meydana geldiği görüldü. Bu çözeltinin üzerine %25 lik 10 ml NH_4OH tek seferde eklendi ve çözeltinin hemen siyah renge dönüştüğü gözlendi. Reaksiyon bu şartlarda 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra soğutularak oda şartlarına getirildi. Çökmüş olarak elde edilen Fe_3O_4 nanopartiküller (MNPs) manyetik ayırma yöntemi ile ayrılarak, birkaç kez deiyonize su ile yıkanarak saflaştırıldı.

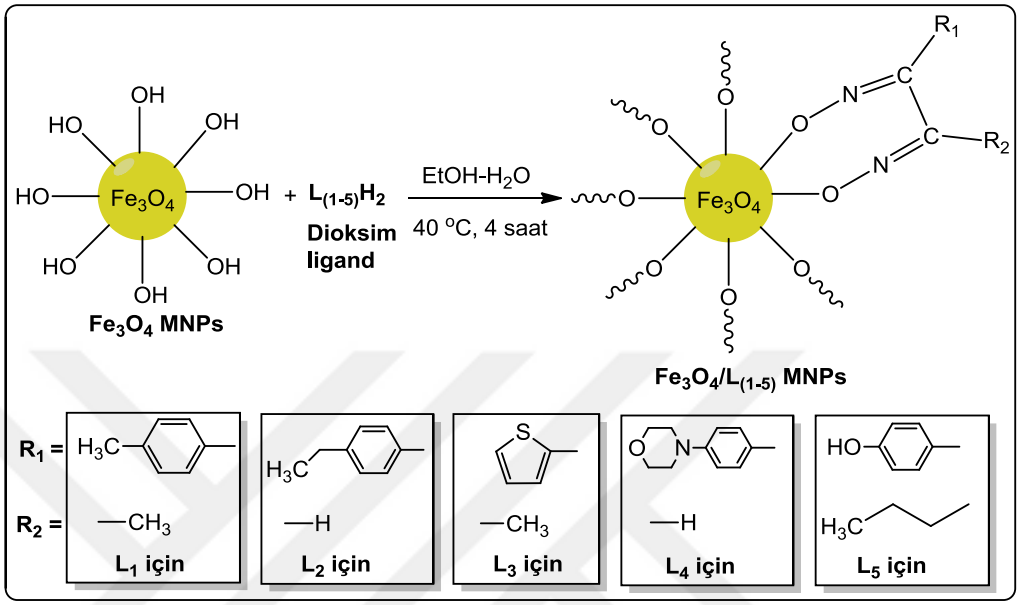


Şekil 3. 3. Fe_3O_4 nanopartiküllerin (MNPs) hazırlanması

3.2.3. Manyetik $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ yapısındaki nanopartiküllerin sentezi

Manyetik **$Fe_3O_4/L_{(1-5)}$** yapısındaki nanopartikülleri sentezlemek için ilk önce beş farklı düzenek hazırlandı. Bu düzeneklerde uygun ölçülerdeki beherler farklı manteyik karıştırıcılar üzerine sabitleştirildi ve her bir beher içine 60 ml EtOH-H_2O (v/v, 1/1) konuldu. Daha sonra sürekli olarak manyetik karıştırıcı ile karıştırılan bu çözeltilere siyah toz halinde bulunan ve manyetik özellik gösteren 0.50 g Fe_3O_4 ilave edildi. Bu karışımların sıcaklığı 40 ^oC getirildikten sonra aynı şartlarda 5 saat karıştırıldı. Reaksiyonlar bittikten sonra katı olarak çöken nanopartiküller

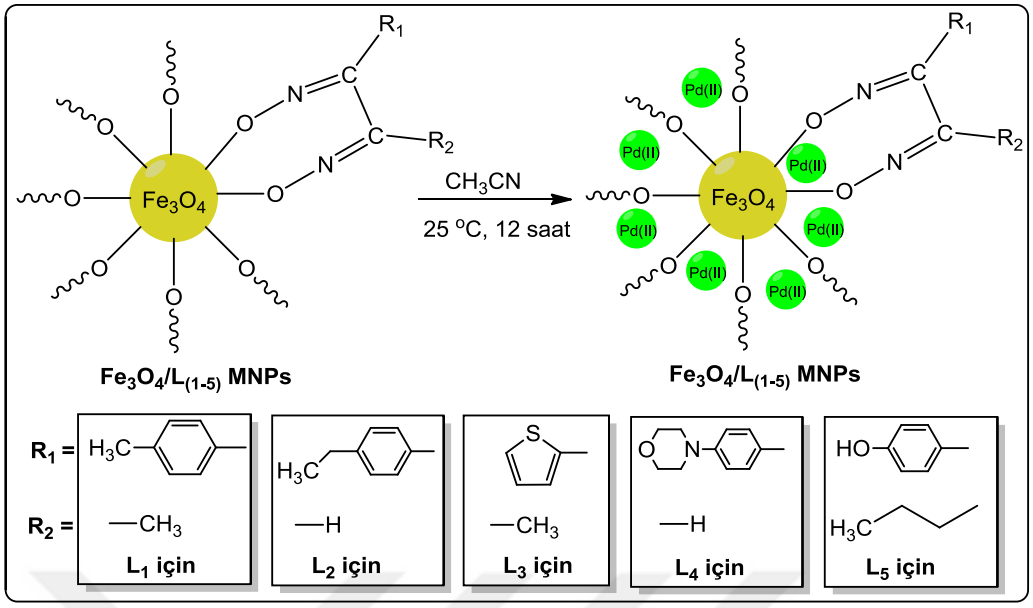
santrifüjleme tekniği ile ayrıldı. Ayrılan bu **$Fe_3O_4/L_{(1-5)}$** yapısındaki nanopartiküller EtOH içinde yeniden dağıtıldı ve daha sonra beş kez manyetik ayrıma ile ortamdan ayrıldı. Katı olarak elde edilen bu nanopartiküller oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu.



Şekil 3. 4. $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ tipi nanopartiküllerin (MNPs) hazırlanması

3.2.4. Manyetik $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$/Pd(II) yapısındaki nanopartiküllerin sentezi

İlk olarak manyetik **$Fe_3O_4/L_{(1-5)}$** yapısındaki nanopartiküllerden 0.5 g tartılarak 30 ml asetonitril (CH_3CN) ultrasonik banyoda 30 dakika süre ile dağılması sağlandı. Daha sonra homojen olarak dağılan bu nanopartiküller üzerine 25 ml CH_3CN çözücüsünde çözünen 0.03 g $Pd(AcO)_2$ eklendi ve karışım oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Daha sonra çöken $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$/Pd(II) yapısındaki manyetik nanaopartiküller bir mıknatıs kullanılarak manyetik ayırma ile ayrıldı ve ortamda bağlanmamış olan sübstratların uzaklaştırılması için $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$/Pd(II) partikülleri CH_3CN, H_2O ve aseton ile birkaç kez yıkandı. Daha temizlenen $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$/Pd(II) partikülleri oda koşullarında vakum altında kurutuldu.



Şekil 3. 5. $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$/Pd(II) tipi nanopartiküllerin (MNPs) hazırlanması

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Sentez ve Karakterizasyon

Burada sunulan tez çalışmasında ilk olarak daha önce grubumuz tarafından hazırlanan farklı yapılardaki dioksim bileşikleri $L_{(1-5)}H_2$ bazı değişiklikler yapılarak yeniden sentezlendi. Bu ligandların sentezinde başlangıç olarak farklı asimetrik ketonlar seçildi. Bu ketonlar etanol içerisinde n-butil nitrit ve metalik sodyum valığında monoksimlere yüksek verimle dönüştürüldü. Daha sonra bu monoksimler bir reaksiyon düzeneği kurularak CH_3COONa ve $NH_2OH.HCl$ ile reaksiyonu sonucu dioksim ligandları $L_{(1-5)}H_2$ iyi bir verimle elde edildi. Sentezlenen bu asimetrik dioksim ligandlarının yapıları NMR (^1H ve ^{13}C), FT-IR, UV-Vis, elementel analiz, E. N. ölçümü, LC-MS gibi tekniklerle aydınlatıldı. Daha sonra manyetik Fe_3O_4 nanopartikülleri (MNPs) birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlendi. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin yapıları FT-IR, Toz X-ray, SEM, EDX ve TG-DTA teknikleri ile aydınlatıldı.

Bu çalışmanın ikinci basamağında daha kararlı magnetit nanopartiküller elde etmek için sentezlenen dioksim $L_{(1-5)}H_2$ ligandları ile Fe_3O_4 nanopartikülleri reaksiyonu EtOH-H_2O (v/v, 1/1) içerisinde gerçekleştirildi. Bu reaksiyon sonucunda santrifüjleme sonucu çöken magnetit $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ nanopartikülleri manyetik ayırma yöntemi ile ortamda ayrıldı. Saflaştırılan bu $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ tipi nanopartiküllerinin yapıları FT-IR, Toz X-ray, SEM, EDX ve TG-DTA teknikleri ile karakterize edildi. Daha sonra çalışmanın üçüncü basamağı olarak $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ formundaki nanopartiküller, $Pd(AcO)_2$ tuzu kullanılarak CH_3CN içindeki reaksiyonu sonucu $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$/Pd(II) yapısındaki manyetik nanaopartiküller sentezlendi. $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$/Pd(II) nanopartikülleri FT-IR, Toz X-ray, SEM, EDX ve TG-DTA teknikleri kullanılarak yapıları aydınlatıldı. Partiküller içerisindeki Pd miktarının belirlenmesi için ICP tekniği kullanıldı.

4.2. Sentezlenen Nanopartiküllerin Spektroskopik Özellikleri

Bu çalışmada sentezlenen Fe_3O_4, $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ ve $Fe_3O_4/L_{(1-5)}/Pd(II)$ yapısındaki manyetik nanopartiküllerin yapılarının aydınlatılması için ilk olarak FT-IR spektroskopisi ile analizleri yapıldı. İncelenen FT-IR spektrum sonucu görüldü ki asimetrik dioksim $L_{(1-5)}H_2$ ligandlarının Fe_3O_4 nanopartiküllerine destek olarak bağlandığı gözlendi. Ayrıca $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ nanopartiküllerinin de $Fe_3O_4/L_{(1-5)}/Pd(II)$ yapısındaki manyetik nanopartiküllere dönüştüğü FT-IR pik değişikliklerinden belirlendi. (Ek Şekil 1.1.-1.11.). Fe_3O_4 nanopartikül yapısı için en belirgin gerilme titreşimi 3378 cm^{-1} de ortaya çıkan demir atomlarının yüzeyine bağlanan O-H bağlarının simetrik ve asimetrik modlar kaynaklanan υ(O-H) pikidir. Düşük dalga boylarında ($\leq$700 cm^{-1}) ortaya bantlar υ(Fe-O) demir oksit bağlarından kaynaklanan pikler olup, bu piklerde 621 ve 572 cm^{-1} de gözlenmiştir. Ayrıca, 1622 cm^{-1} ortaya çıkan gerilme titreşim ise Fe_3O_4 nanopartikül yüzeyine absorbe olmuş su tabakasının varlığına işarettir (Kassaee ve ark., 2011). $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ nanopartiküllerinin FT-IR spektrumları incelendiği zaman υ(O-H), υ(Fe-O) ve Fe_3O_4 nanopartikül yüzeyine absorbe olmuş H_2O piklerinin hemen hemen aynı bölge gözlenirken, farklı olarak dioksim ligand temelli yeni eğilme ve gerilme piklerinin varlığı gözlenmiştir. Bu gözlenen yeni pikler sırasıyla; 2984-2860 cm^{-1} aralığında çıkan pikler υ(Alif-CH) grubunu, 1616-1602 cm^{-1} aralığında çıkan pikler υ(C=N) grubunu ve 1186-1161 cm^{-1} aralığında çıkan pikler ise υ(Fe-O-N) grubunu işaret etmektedir. Bununla beraber $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ nanopartiküllerinin FT-IR spektrumları incelendiği zaman ligand kaynaklı bazı gruplardan kaynak piklerin çok net olarak gözlenmediği tespit edilmiştir. $Fe_3O_4/L_{(1-5)}/Pd(II)$ yapısındaki manyetik nanopartiküllerin FT-IR spektrumları incelendiği zaman, $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ nanopartiküllerinin FT-IR sonuçlarından farklı yeni piklerin olmadığı, ancak mevcut piklerin bazı kaymalar gösterdiği belirlendi. Bu bandlar sırasıyla; υ(Alif-CH) grubu için 2965-2850 cm^{-1}, υ(C=N) grubu için 1660-1616 cm^{-1} ve υ(Fe-O-N) grubu için ise 1153-1122 cm^{-1} de ortaya çıkmıştır. Bütün bu piklerin varlığı dioksim $L_{(1-5)}H_2$ ligandlarının başarılı bir şekilde Fe_3O_4 nanopartiküllerine bağlandığını ve Pd(II) iyonlarınında nanopartiküller içinde var olduğuna işarettir.

Morfoloji ve boyut dağılımını belirleyen en popüler tekniklerden biri taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemidir. SEM (taramalı elektron mikroskobu) tekniğinin çalışma prensibine bakıldığı zaman; nanopartiküller üzerinde çok küçük bir alana odaklanmış yüksek enerjili elektronlar gönderilip, yüzeyin taranması sonucu ile yüzey alanı hakkında detaylı bilgiler alınabilen bir tekniktir. SEM'de, elektron ışını örnek boyunca ışınlanır ve daha sonra görüntü ikinci ışının oluşturulmasından elde edilir. Sonuç olarak iletkenlik numuneler için çok önemli bir özelliktir. Burada numunenin kalınlığı da ölçümü etkiler (Kamer, 2012). SEM görüntüsündeki parlak parçacıklar gümüşü (Ag) gösterir. Çünkü gümüşün iletkenliği ve iletken materyalleri ışığı yansıtır. Bu çalışmada elde edilen Fe_3O_4, $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ ve $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$/Pd(II) yapısındaki manyetik nanopartiküllerin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği kullanılarak belirlenmiştir ve ortalama çapı yaklaşık 300 nm olacak şekilde elde edilen SEM görüntüleri Ek Şekil 2.1.-2.11. de verilmiştir. Manyetik nanopartiküllerin SEM görüntüleri incelendiği zaman, MNPs'lerin neredeyse küresel, dar biçimde ve iyi dağılmış olduğunu göstermektedir.

EDX yönteminde SEM tekniğinden farklı olarak nanopartiküllerden koparılarak görüntü oluşturan elektronların yanı sıra, gönderilen elektronların, numune elektronları ile etkileşimi sonucu X ışınları oluşur. Bu oluşan ışınlar EDX tekniği ile ölçüldü. Bu çalışmada hedef malzeme olarak sentezlenen Fe_3O_4, $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ ve $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$/Pd(II) yapısındaki nanopartiküller SEM tekniği ile morfolojik özellikleri belirlendikten sonra EDX (Enerji Dağılımlı X Işınları Spektroskopisi) yöntemi ile örneklerin yüzey morfolojisi daha detaylı olarak incelenerek çeşitli noktalarda analizler yapıldı (Ek Şekil 3.1.-3.11.). Ayrıca, EDX analizleri sonucunda farklı yapılardaki nanopartiküllün yapısında bulunan elementer oran hakkında bilgiler elde edildi (Faraji ve ark., 2010; Hosokawa ve ark., 2007). Farklı yapılardaki manyetik Fe_3O_4, $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ ve $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$/Pd(II) nanopartiküllerin EDX sonuçları incelendiği zaman, çıplak manyetik Fe_3O_4 için sadece Fe pikinin var olduğu görüldü (Ek Şekil 3.1). Buna karşın Fe_3O_4 nanopartiküllerini daha karalı hale getirmek için dioksim $L_{(1-5)}H_2$ ligandları ile desteklendi. $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ yapısındaki nanopartiküllerin EDX sonuçları incelendiği zaman Fe pikinin yanında dioksim ligand temelli C, N, O, ve S atomlarının var

olması, asimetrik dioksim $L_{(1-5)}H_2$ ligandlarının Fe_3O_4 nanopartiküllerine bağlandığını göstermektedir (Ek Şekil 3.2-3.6). Son olarak $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$/Pd(II) yapısındaki nanopartiküllerin EDX sonuçları incelendiği zaman Fe, C, N, O, ve S yanı sıra Pd pikinin varlığı bu nanopartiküllere palladyumun yüklendiğini göstermektedir (Ek Şekil 3.7-3.11).

Fe_3O_4, $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ ve $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$/Pd(II) nanopartiküllerinin XRD sonuçları Ek Şekil 4.1-4.5'de verilmiştir. Elde edilen XRD sonuçları incelendiği zaman tüm piklerin pozisyonu ve nispi yoğunlukları, MNPs'lerin işlevselleştirilmesi sırasında kristalin kübik spinel yapısının korunduğu ve standart Fe_3O_4 XRD deseni ile uyumlu olduğu belirlendi. Ayrıca, Fe_3O_4 nanopartiküllerinin yüzey modifikasyonlarının faz değişimlerine yol açmadığını ortaya çıkmıştır (Forouzani, 2016). Bununla birlikte, bazı nanopartiküllerde zayıf tepe yoğunluklarının var olması, destek grup kabuğunun manyetit yapı üzerindeki koruyucu etkisine bağlanabilir. Sentezlenen nanopartiküllerin belirgin 2θ kırınım değerleri 30.3°, 35.7°, 43.4°, 53.8°, 57.2° ve 62.8° olup, bunlara karşılık gelen Fe_3O_4 kırınımlar ise (220), (311), (400), (422), (511) and (440) ortaya çıkmıştır. Bu sonuçlar, sentezlenen $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ ve $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$/Pd(II) nanopartiküllerinin Fe_3O_4 çekirdeğinin kristal yapısına zarar vermeden başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Ayrıca, bu sonuçlara göre sentezlenen tüm nanopartiküller Fe_3O_4 kübik kafesindeki kristal düzlemler ile uyumlu olduğu ve standart Fe_3O_4 ile aynı kristal manyetik kübik (JCPDS65-3107) düzlemde olduğu belirlenmiştir (Stein, 2003).

TGA-DTA tekniği kullanılarak sentezlenen nanopartüküllerin (Fe_3O_4, $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ ve $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$/Pd(II)) termal özellikleri incelenmiştir. Bunun için numuneler Shimadzu DTG-60/60H TG-DTA ölçüm cihazı ile 40-50 mL/dakika azot gazı akışında 10 ºC/dakika hızla 1000 °C'e kadar ısıtıldı. Tüm nanopartiküllerin kütlesindeki değişim miktarı, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilip, çizilen spektrumlar ile istenen sıcaklık aralığındaki % ağırlık kayıpları belirlendi. Fe_3O_4 nanopartikülünün TGA-DTA spektrumu incelendiğinde (Ek Şekil 5.1.), sıcaklık oda sıcaklığından 146 ºC'e yükseltildiğinde gözlenen ağırlık kaybının yaklaşık olarak % 2.49 olduğu gözlenirken, bunun Fe_3O_4 nanopartikülünde bulunan fiziksel ve

kimyasal bağlı suyun ayrılmasından kaynaklandığı söylenebilir. Sıcaklığın 146 ile 997 ºC arasında Fe_3O_4 nanoparçacıklara ait spektrumda çok fazla kütle kaybının olmadığı görülmüştür. $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ tipi nanopartiküllerin TGA-DTA spektrumları incelendiğinde ise, Fe_3O_4 nanopartikülünün aksine birden fazla basamak da bozunmalar gerçekleştiği görüldü (Ek Şekil 5.2-2.6). İlk bozunma Fe_3O_4 nanopartikülünde olduğu gibi fiziksel ve kimyasal bağlı suyun ayrılmasını gösterirken, diğer basamaklardaki bozunmalar ise Fe_3O_4 nanopartikülüne bağlanan asimetrik dioksim liganlardan kaynaklandığı söylenebilir. Burada bağlanan dioksim $L_{(1-5)}H_2$ ligandlarının yapıları birbirinden farklı olduğu için bozunma sıcaklıkları farklılık göstermektedir. Ayrıca, $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ tipi nanopartiküllerin TGA-DTA sonuçlarının Fe_3O_4 nanopartikülüne göre farklılık göstermesi $L_{(1-5)}H_2$ ligandlarının Fe_3O_4 nanopartikülüne bağlandığını göstermektedir. $Fe_3O_4/L_{(1-5)}/Pd(II)$ tipi nanopartiküllerin termal özellikleri incelendiği zaman, bunların termal bozunmalarının Fe_3O_4 ve $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ tipi nanopartiküllere kıyasla biraz daha farklılık gösterdiği gözlemlendi ve $Fe_3O_4/L_{(1-5)}$ tipi nanopartiküllere palladyumun yüklendiğini göstermektedir (Ek Şekil 5.7-5.11).

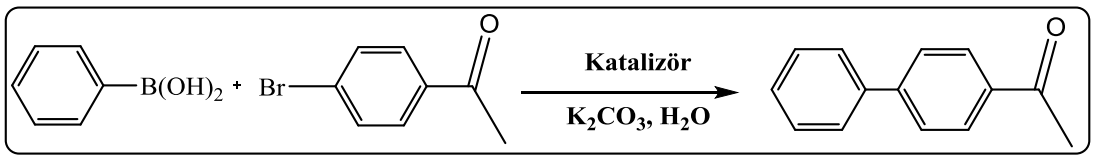
$Fe_3O_4/L_{(1-5)}/Pd(II)$ tipi nanopartiküller içerisindeki Pd mikarının belirlenmesi için ICP tekniği kullanıldı. Yapılan incelemelerde $Fe_3O_4/L_1/Pd(II)$ için Pd miktarının % 3.0, $Fe_3O_4/L_2/Pd(II)$ için Pd miktarının % 0.9, $Fe_3O_4/L_3/Pd(II)$ için Pd miktarının % 2.3, $Fe_3O_4/L_4/Pd(II)$ için Pd miktarının % 2.4 ve $Fe_3O_4/L_5/Pd(II)$ için Pd miktarının % 2.9 olduğı tespit edildi.

4.3. Sentezlenen Nanopartiküllerin Katalitik Özellikleri

Bu tez çalışması kapsamında tasarlanan ve sentezi yapılan $Fe_3O_4/L_{(1-5)}/Pd(II)$ tipi nanopartiküller Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarında katalizör olarak test edildi. Yapılan katalitik çalışmalarda sentezlenen $Fe_3O_4/L_{(1-5)}/Pd(II)$ nanopartiküllerin Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimlerinde sulu ortamda etkin heterojen katalizör olduğu tepit edildi (Tablo 1). Heterojen katalizör olarak kullanılan nanokatalizörler arasında en iyi katalitik dönüşüm $Fe_3O_4/L_4/Pd(II)$ katalizörünün kullanıldığı denemelerde gözlemlendi (Giriş 7 ve 8, Tablo 1). Bu denemelerde model

reaksiyon fenilboronik asit ve *p*-bromoasetofenon tercih edildi. Tüm denemeler 100 ^{o}C ve su içinde havaya açık atmosferde yapıldı.

Çizelge 4. 1. Suzuki çapraz bağlanma reaksiyonu için katalizörlerin taranması

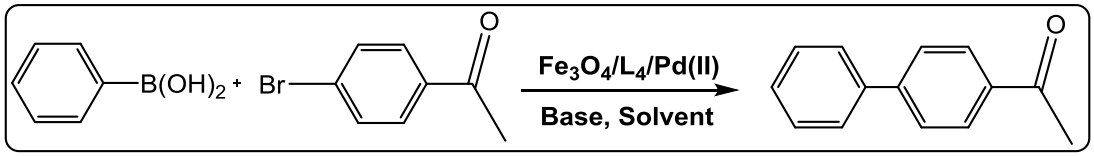


Giriş	Katalizör	Çözücü	T (^{o}C)	Zaman	Dönüşüm(%)[a]
1	Fe_3O_4/L_1/Pd(II)	H_2O	100	30 s	76
2	Fe_3O_4/L_1/Pd(II)	H_2O	100	60 s	89
3	Fe_3O_4/L_2/Pd(II)	H_2O	100	30 s	81
4	Fe_3O_4/L_2/Pd(II)	H_2O	100	60 s	91
5	Fe_3O_4/L_3/Pd(II)	H_2O	100	30 s	75
6	Fe_3O_4/L_3/Pd(II)	H_2O	100	60 s	93
7	Fe_3O_4/L_4/Pd(II)	H_2O	100	30 s	86
8	Fe_3O_4/L_4/Pd(II)	H_2O	100	60 s	98
9	Fe_3O_4/L_5/Pd(II)	H_2O	100	30 s	83
10	Fe_3O_4/L_5/Pd(II)	H_2O	100	60 s	96

Reaksiyon koşulları: [a]*p*-bromoasetofenon, 1.0 mmol; fenilboronik asit, 1.5 mmol; Çözücü, 5.0 mL; baz, 2.0 mmol; Katalizör, 5 mg; havaya açık atmosferde

En etkin katalizör olarak Fe_3O_4/L_4/Pd(II) nanopartikül belirlendikten sonra, ideal katalitik koşulları belirlemek için çeşitli çözücüler, bazlar ve sıcaklık koşulları test edilerek, bunların katalitik dönüşüm üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar Tablo 2 de özetlenmiştir. Bu çalışmada tercih edilen bazlar arasında K_2CO_3 veya K_2CO_3, çözücü olarak suyun yanında etil alkol, sıcak ise 100 ^{o}C en ideal koşullar olduğu belirlendi. Ayrıca bu çalışmalarda çözücü olarak su kullanıldığı zaman elde edilen katalitik dönüşümler yüksek olması, bu çalışmayı yeşil kimya bakımından önemli kılmaktadır.

Çizelge 4. 2. $Fe_3O_4/L_4/Pd(II)$ ile katalizlenen Suzuki çapraz bağlama reaksiyonu için reaksiyon parametrelerinin taranması.

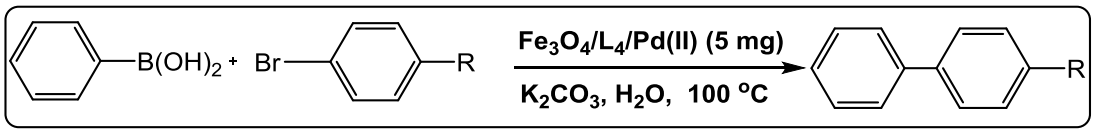


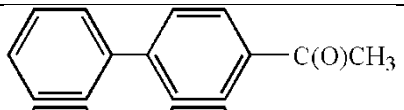
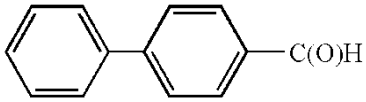
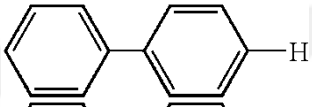
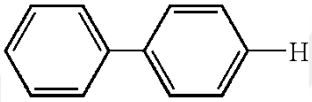
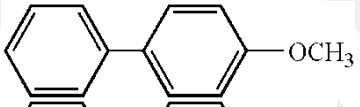
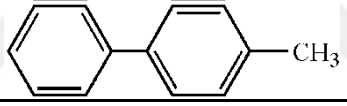
Giriş	Bazlar	Çözücü	T (^oC)	Zaman	Dönüşüm.(%)[a]
1	K_2CO_3	H_2O	rt	30 min	95
2	K_2CO_3	H_2O	50	10 min	98
3	K_2CO_3	H_2O	100	60 s	98
4	K_3PO_4	H_2O	rt	30 min	87
5	K_3PO_4	H_2O	50	10 min	91
6	K_3PO_4	H_2O	100	60 s	92
7	Cs_2CO_3	H_2O	rt	30 min	96
8	Cs_2CO_3	H_2O	50	10 min	97
9	Cs_2CO_3	H_2O	100	60 s	98
10	NaOH	H_2O	rt	30 min	84
11	NaOH	H_2O	50	10 min	90
12	NaOH	H_2O	100	60 s	89
13	K_2CO_3	DMF	110	30 min	56
14	K_2CO_3	Dioksan	110	30 min	26
15	K_2CO_3	EtOH	80	10 min	96
16[b]	K_2CO_3	H_2O	100	60 s	58

Reaksiyon koşulları: [a]*p*-bromoasetofenon, 1.0 mmol; fenilboronik asit, 1.5 mmol; Çözücü, 5.0 mL; baz, 2.0 mmol; Katalizör, 5 mg; havaya açık atmosferde**.** [b] *p*-kloroasetofenon.

Farklı aril bromürlerin en aktif katalizör olan $Fe_3O_4/L_4/Pd(II)$ ile katalize edilen fenilboronik asit ile Suzuki-Miyaura bağlanma reaksiyonların sonuçları Tablo 3 de özet olarak verilmiştir. Katalitik dönüşümler incelendiği zaman sonuçların gayet iyi olduğu gözlenmektedir. Yapılan katalitik denemelerde elde edilen ürünlerin saflığı NMR ile kontrol edilmiş olup, dönüşüm veya verimler aril bromid referans alınarak belirlenmiştir. Bu katalitik denemelerdeki tüm reaksiyonlar gaz kromatoğrafisi ile takip edilmiştir.

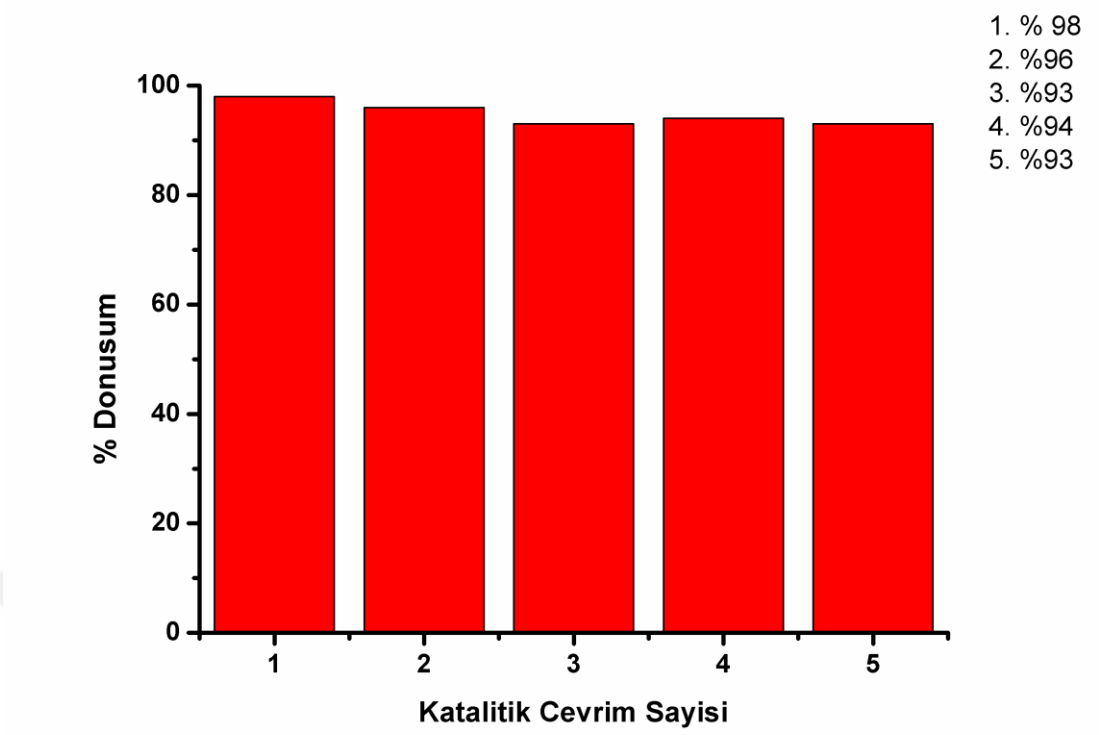
Çizelge 4. 3. Farklı aril bromürlerin $Fe_3O_4/L_4/Pd(II)$ katalizörünün varlığında fenilboronik asit ile Suzuki-Miyaura bağlanma reaksiyonları



Giriş	R	Ürün	Zaman (s)	Dönüşüm (%)
1	$CH_3C(O)$-		60	98
2	CH(O)-		60	92
3	H		150	93
4	H[a]		30	95
5	CH_3O-		210	87
6	CH_3-		210	84

Reaksiyon koşulları: *p*-R-C_6H_4Br (aril bromür), 1.0 mmol; fenilboronik asit, 1.5 mmol; baz, 2.0 mmol; Katalizör, 5 mg; havaya açık atmosferde**;** K_2CO_3 bazı [a] iyodobenzen; Bileşiklerin saflığı, NMR ile kontrol edildi ve verimler arilbromide göre belirlendi. Bütün reaksiyonlar GC tarafından izlendi.

$Fe_3O_4/L_4/Pd(II)$ tipi heterojen katalizörler kullanılarak yapılan katalitik çalışmalarda göze çarpan en özellik, katalizörün basit bir şekilde bir dış manyetik alandan ayrılabilmesi ve aktivitesinde önemli bir bozulma olmaksızın birkaç kez geri dönüştürülebilmesidir. Bu önemli özelliklerden dolayı optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında p-bromoasetofenonun su içinde fenilboronik asit ile Suzuki-Miyaura çapraz-bağlanma reaksiyonunda yapılan katalitik denemelerde manyetik olarak ayrılabilen bu nanokatalizör beş kez kullanılmış olmasına rağmen % 93 oranında bozulmadan yeniden geri kazanıldığı belirlenmiştir (Figür 1).



Şekil 4.1. Optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında p-bromoasetofenonun su içinde fenilboronik asit ile Suzuki-Miyaura çapraz-bağlanma reaksiyonunda $Fe_3O_4/L_4/Pd(II)$ için yeniden kullanma sonuçları

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Son yıllarda en popüler bilim dalları arasında yer alan nanoteknolojide kolay, maliyeti düşük, çevre dostu ve etkin nanopartikül oluşturabilme yeteneğinde olan yeni nanopartikül malzemelerin hazırlanması ve farklı uygulama alanlarında kullanılması büyük önem göstermektedir. Bu bilgiler ışığında yapılan literatür çalışmalarında simetrik ve asimetrik dioksim ligandlar ve bunların farklı metal komplekslerinin sentezlendiği ve özelliklerinin incelendiği birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda tercih edilen farklı kimyasal yapılardaki dioksim ligandları genellikle ticari olarak varolup, bir kimaysal satan firmadan kolaylıkla temin edilebilmektedir. Ancak biz bu tez çalışmamızda ticari olarak bulunmayan, buna karşın daha önce bizim grup tarafından sentezlenen farklı yapılardaki asimetrik ligandları bazı modifikasyonlar yaparak yeniden sentezledik. Bu asimetrik dioksim **$L_{(1\text{-}5)}H_2$** ligandlar sentezlenirken farklı yapılardaki ketonlardan yolla çıkılarak iki basamakta ve yüksek verimle elde edildi. Daha sonra bu asimetrik dioksim **$L_{(1\text{-}5)}H_2$** ligandlar EtOH-H_2O (v/v, 1/1) içerisinde sentezi bilinen Fe_3O_4 nanopartiküllere bağlanması gerçekleştirildi ve **$Fe_3O_4/L_{(1\text{-}5)}$** yapısındaki yeni nanopartiküller manyetik ayırma yöntemi ile elde edildi. Literatür incelendiği zaman asimetrik dioksim ligandlar kullanılarak elde edilen **$Fe_3O_4/L_{(1\text{-}5)}$** yapısındaki nanopartiküllerin sentezi ve uygulamaları ile ilgili fazla çalışmanın yapılmadığı görülmüştür. Elde edilen $Fe_3O_4/L_{(1\text{-}5)}$ tipi nanopartiküllerin daha fonksiyonel hale getirmek için CH_3CN çözücüsünde $Pd(AcO)_2$ eklendi ve karışım oda sıcaklığında 12 saat karıştırılarak Pd(II) yüklenerek **$Fe_3O_4/L_{(1\text{-}5)}$/Pd(II)** tipi nanopartiküller hazırlandı.

Bu çalışmada, ilk olarak tarafımızdan daha önce sentezlenen dioksim ligandları bazı değişiklikler yapılarak yeniden sentezlenmiştir. Sentezlenen bu farklı dioksim **$L_{(1\text{-}5)}H_2$** ligandları ^1H ve ^{13}C-NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, Elementel analiz, Erime noktası ölçümleri, Kütle spektroskopisi teknikleri kullanılarak yapıları yeniden aydınlatılmıştır. Daha sonra bu dioksim ligandlar kullanılarak **$Fe_3O_4/L_{(1\text{-}5)}$** ve **$Fe_3O_4/L_{(1\text{-}5)}$/Pd(II)** yapısındaki iki farklı nanopartikül grubu hazırlanmıştır. Bu farklı yapılardaki nanopartiküllerin

karakterizasyonu için FT-IR spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X-Ray Analizi (EDX), X-ışını difraksiyonu (XRD), diferansiyel taramalı kalorimetri (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA) teknikleri kullanılmıştır. Yapıları farklı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılan bu tür nanopartiküllerin önerilen yapılarla uyumlu olduğu gözlemlendi.

Manyetik nanopartiküller sahip oldukları özellikler dolayısıyla günümüz bilim ve endüstri alanında birçok yeni çalışmaya konu olmuştur. Normal form da olan bir malzeme nano boyuta indirgendiğinde, bu malzemenin birçok özelliğinde olağanüstü değişimler görülmektedir. Bulk formuna kıyasla nano yapılar optik, kimyasal reaktivite, elektriksel iletkenlik, manyetizma, fiziksel dayanıklılık gibi özellikler bakımından farklılıklar sergilemektedir (Joseph and Morrison 2006). Son yıllarda farklı yapılardaki nanopartiküller çok çeşitli alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle manyetik yapıdaki nanopartiküller, daha çok protein immobilizasyonu, biyolojik ayırma, çevresel işlemler, biyomedikal, biyomühendislik ve gıda analizinde karşımıza çıkmaktadır. Yaygın olarak kullanılan nanopartiküller arasında, manyetit demir oksit nanoparçacıkları, özellikle Fe_3O_4, yoğun ilgi çekmektedir. Fe_3O_4 benzersiz manyetik özellikleri, biyo uyumluluğu, kolaylıkla dağılabilirliliği ve kimyasal modifikasyona yatkın olması sebebiyle üzerinde çokça çalışılan bir malzeme haline gelmiştir. Bizde bu çalışmamızda manyetik özelliklerinden dolayı kolay ayrılabilen ve yeniden kullanılabilirliği olan yeni nanopartiküller sentezleyip bunların uygulamaları üzerinde incelemeler yapmayı hedefledik. Bu tip nanopartiküller heterojen katalizör grubuna girdiği için endüstride birçok uygulama alanı olacağını düşünmekteyiz. Bu amaçla **Fe_3O_4/$L_{(1-5)}$/Pd(II)** yapısındaki nanopartiküller Suzuki-Heck eşleşme reaksiyonlarında katalizör olarak etkinliği incelendi. Bu nanopartiküllerin uygun birer heterojen katalizör olacabileceği görüldü.

Bu tez sonucunda hazırlanan **Fe_3O_4/$L_{(1-5)}$** ve **Fe_3O_4/$L_{(1-5)}$/Pd(II)** yapısındaki nanopartiküllerin katalizör olarak tercih edilebileceği gibi, protein immobilizasyonu uygulamalarında, biyolojik ayırma uygulamalarında, çevresel uygulamalarda, biyomedikal uygulamalarda, hedeflenen bölgeye ilaç aktarımı çalışmalarında,

biyosensör uygulamalarda ve gıda analiz çalışmalarında kullanılacağını düşünmekteyiz. Ayrıca bu çalışma sonucunda elde edilen veriler kullanılarak SCI ve diğer indekslerce taranan dergilerde ve ulusal/uluslararası bilimsel kongrelerde yayınlar yapmayı düşünmekteyiz. Bununla birlikte, bu tez kapsamında elde edilen sonuçlar ışığında yeni yüksek lisans ve doktora öğrencilerinin yetişmesine ve daha kaliteli çalışmalar yapmasına da yol açacaktır. Yapılan katalitik çalışmalar sonucunda bu nanopartiküller bilinen katalizörlere göre daha üstün sonuçlar vermesi durumunda patent başvuru yoluna gidilebilir ve patent alınması durumunda ise ekonomiye büyük katma değer yapabileceğini düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR

AKIN, D. 2012. Manyetik Fe_3O_4-Kitosan Mikro/Nanoparçacıkların Sentezi, Karakterizasyonu ve Sulu Ortamdan Bromtimol Mavisi Uzaklaştırma Kapasitelerinin Belirlenmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Afyon, 151s.

BRADY, O. L., CHOKSHI, N. M., 1929. The Isomerism of Oximes, Journal of Chemical Society, 2271.

CHEN, F. H., GAO, Q., NI, J. Z. 2008. The grafting and release behavior of doxorubincin from Fe_3O_4@SiO_2 core-shell structure nanoparticles via an acid cleaving amide bond: the potential for magnetic targeting drug delivery. Nanotechnology, 19:165103.

DADRAS, A., NAIMI-JAMAL, M. R., MOGHADDAM, F. M., AYATI, S. E., 2018. Suzuki-Miyaura coupling reaction in water in the presence of robust palladium immobilized on modified magnetic Fe_3O_4 nanoparticles as a recoverable catalyst. Appl Organometal Chem. 32: e3993.

DASGUPTA, S., CHAKRABORTY, A., CHATTERJEE, S., CHATTOPADHYAY, T., 2018. Synthesis and characterization of magnetically separable Fe_3O_4@AHBA@Ni(0) [AHBA = 3-amino-4-hydroxybenzoicacid] nanocatalyst: Applications for carbonyl hydrogenation and alcohol oxidation. Inorg. Chim. Acta, 474: 1-10.

DINA, M. F., WALEED, A. E-S., MONA, B. M., 2015. Spectroscopic characterization of magnetic Fe_3O_4@Au core shell nanoparticles. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 140: 392-397.

FARAJI, M., YAMINI, Y. and RAZAEE, M., 2010. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization and Applications, J. Iran. Chem. Soc., 7(1): 1-37.

FARZANEH, F., SADEGHI, Y., 2015. Immobilized V-MIL-101 on modified Fe_3O_4 nanoparticles asheterogeneous catalyst for epoxidation of allyl alcohols and alkenes. J. Mol. Catal. A: Chemical, 398: 275-281.

FOROUZANI, M., 2016. Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Magnetic Nano Supported Molybdat Sulfuric Acid (Fe_3O_4@MSA NPs) in Base Catalyzed Synthesized of 2-Substituted aryl(amino) and (indolyl) Kojic Acid Derivatives under Solvent-free Conditions. World Journal of Organic Chemistry, 4(1): 1-7.

GHANBARI, D., SALAVATI-NIASARI, M., 2015. Synthesis of urchin-like CdS-Fe_3O_4 nanocomposite and its application in flame retardancy of magnetic cellulose acetate. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 24:284-292.

GHORBANI-CHOGHAMARANI, A. and NOROUZI, M., 2016. Suzuki, Stille and Heck cross-coupling reactions catalyzed by Fe_3O_4@PTA-Pd as a recyclable and efficient nanocatalyst in green solvents. New J. Chem., 40:6299-6307.

GHORBANI-CHOGHAMARANI, A., GHASEMI, B., ZOHRE, S., AZADI, G., 2015. Schiff base complex coated Fe_3O_4 nanoparticles: A highly reusable nanocatalyst for the selective oxidation of sulfides and oxidative coupling of thiols. Catalysis Communications, 60:70-75.

HALL, J. B., DOBROVOLSKAIA, M. A., PATRI, A. K., McNEIL, S. E., 2007. Characterization of Nanoparticles for Therapeutics. Nanomedicine, 2(6):789-803.

HEIDARNEZHAD, A., ZAMANI, F., 2015. Chromium containing Fe_3O_4/polyacrylonitrile-ethylenediamine as a magnetically recoverable catalyst for alcohol oxidation. Catalysis Communications, 60:105-109.

HOANG, D. Q., TRAN, T. V., TRAN, N. Q., NGUYEN, C. K., NGUYEN, T. H., TRUONG, M. D., TRAN, D. L., THU, L. V., NGUYEN, D. H. 2016. Functionalization of Fe_3O_4 nanoparticles with biodegradable chitosan-grafted-mPEG for paclitaxel delivery. Green Processing and Synthesis, 5: 1-8.

HOSOKAWA, M., NOGI, K., NAITO, M. and YOKOYAMA, T., 2007. Nanoparticle Technology Handbook, Elsevier. p: 644.

HOSSEIN, N. and DORSA, A., 2015. $Fe_3O_4@SiO_2{\cdot}HM{\cdot}SO_3H$ as a recyclable heterogeneous nanocatalyst for the microwave-promoted synthesis of 2,4,5-tri-substituted imidazoles under solvent free conditions. New J. Chem., 39: 9415-9421.

HUI, C., SHEN, C., YANG, T., BAO, L., TIAN, J., DING, H., LI, C., GAO H. J., 2008. Large-Scale Fe_3O_4 nanoparticles soluble in water synthesized by a facile method. The Journal of Physical Chemistry, 112 (30):11336-11339.

JADHAV, V. N., PRASAD, A. I., KUMAR, A., MISHRA, R., DHARA, S., BABUC, K. R., PRAJAPAT, C. L., MISRA, N. L., NINGTHOUJAM, R. S., PANDEY, B. N., VATSA, R. K., 2013. Synthesis of oleic acid functionalized Fe_3O_4 magnetic nanoparticles and studying their interaction with tumor cells for potential hyperthermia applications. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 108: 158-168.

JOSEPH, T. and MORRISON, M., 2006. Nanotechnology in agriculture and food. Nanoforum Report. Institute of Nanotechnology, 1-14.

KAMER, G. M., 2012. Fe_3O_4/HA/Ag Nanoparçacıklarının Sentezi ve Sentetik Uygulamaları. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 81s.

KASSAEE, M.Z., MASROURI, H., MOVAHEDI, F., 2011. Sulfamic acid-functionalized magnetic Fe_3O_4 nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for one-pot synthesis of -amino nitriles in water. Applied Catalysis A: General, 395: 28-33

KILIC, A., DURGUN, M., AYTAR, E., YAVUZ, R., 2018. Synthesis and characterization of novel positively charged organocobaloximes as catalysts for the fixation of CO_2 to cyclic carbonates. Journal of Organometallic Chemistry, 858: 78-88.

KILIC, A., ERDOGAN, A., DURGUN, M., 2017. The Novel bis-dioxime-based and Boronic acid-capped Groups Containing Fe(II) and Co(II) Complexes: Synthesis, Characterization and Spectroscopy. JOTCSA. 4-sp. is.1: 11-22.

KILIC, A., TAS, E., GUMGUM, B., and YILMAZ, I., 2007. The Synthesis, Spectroscopic and Voltametric Studies of New Metal Complexes Containing Three Different vic- Dioximes. J. Coord. Chem., 60(11):1233-1246.

LEI, G., YUN, W., JUAN, H., LEI, W., XU, T., CHENG, L. and LIANG, N., 2017. Phenylboronic acid-functionalized core-shell magnetic composite

nanoparticles as a novel protocol for selective enrichment of fructose from a fructose-glucose aqueous solution. New J. Chem., 41: 13399-13407.

LI, X., SI, Z., LEI, Y., TANG, J., WANG, S., SU, S., SONG, S., ZHAOA, L., ZHANG, H., 2010. Direct hydrothermal synthesis of single-crystalline triangular Fe_3O_4 nanoprisms. CrystEngComm, 12 (7):2060-2063.

LIU, G. U., WANG, H., YANG, X., LI L., 2009. Synthesis of tri-layer hybrid microspheres with magnetic core and functional polymer shell. European Polymer Journal, 45: 2023-2032.

LU, J., LI, Y., YAN, X., SHI, B., WANG, D., and TANG, H. 2009. Sorption of atrazine onto humic acids (HAs) coated nanoparticles, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 347:90-96.

MALEKI. A., REZA, G., RAZIEH, F. H., 2018. Synthesis and characterization of the novel diamine- functionalized $Fe_3O_4@SiO_2$ nanocatalyst and its application for one- pot threecomponent synthesis of chromenes. Appl. Organometal. Chem., 32:e3916.

MOZHGAN, P., ALI KAKANEJADIFA, A. and HOJAT, V., 2016. A new nano-Fe_3O_4-supported organocatalyst based on 3,4-dihydroxypyridine: an efficient heterogeneous nanocatalyst for one-pot synthesis of pyrazolo[3,4-b]pyridines and pyrano[2,3-d]pyrimidines. Appl. Organometal. Chem., 30:1004-1008.

NALCI, Ö. B., 2017. ZnO, CuO ve γ-Fe_3O_4 Nanopartiküllerin yeşil sentezi ve buğday genotipleri üzerindeki etkilerinin doku kültüründe araştırılması., Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, 81s.

NASIRIMOGHADDAM, S., ZEINALI, S., SABBAGHI, S., 2015. Chitosan coated magnetic nanoparticles as nano-adsorbent for efficient removal of mercury contents from industrial aqueous and oily samples. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 27: 79-87.

SAREMI, S. G., KEYPOUR, H., NOROOZI, M., VEISI, H., 2018. Schiff base Mn(III) and Co(II) complexes coated on Co nanoparticles: an efficient and recyclable magnetic nanocatalyst for H_2O_2 oxidation of sulfides to sulfoxides. RSC Adv., 8: 3889-3898.

SARKHEIL, M. and LASHANIZADEGAN, M., 2017. Copper(II) Schiff Base Complex Immobilized on Superparamagnetic $Fe_3O_4@SiO_2$ as a Magnetically Separable Nanocatalyst for Oxidation of Alkenes and Alcohols. Appl. Organometal. Chem., 31:e3726.

STEIN, A., 2003. Advances in Microporous and Mesoporous Solids-Highlights of Recent Progress. Adv. Mater., 15:763-775.

ŞATIR, M., 2014. Fe_3O_4 katkılı nanokompozit polimer üretimi ve karakterizasyonu., Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, 64s.

TEJA, A.S. and KOH, P.-Y. 2009. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 55: 22-45.

TSCHUGAEFF, L., 1905. Ber. Dtsch. Chem. Ges, 38:2520-2522.

URUS, S., 2016. Synthesis of $Fe_3O_4@SiO_2@OSi(CH_2)_3NHRN(CH_2PPh_2)_2PdCl_2$ type nanocomposite complexes: Highly efficient and

magneticallyrecoverable catalysts in vitamin K_3 synthesis. Food Chemistry, 213:336-343.

VEISI, H., ALIREZA, S. and SABA, H., 2015. Palladium supported on diaminoglyoxime functionalized Fe_3O_4 nanoparticles as a magnetically separable nanocatalyst in Heck coupling reaction. Appl. Organometal. Chem., 29:825-828.

VEISI, H., ALIREZA, S., BEHROOZ, M., MALAK, H., MASOUD, H., SABA, H. 2015. Palladium immobilized on amidoxime-functionalized magnetic Fe_3O_4 nanoparticles: a highly stable and efficient magnetically recoverable nanocatalyst for sonogashira coupling reaction. Appl. Organometal. Chem. 29:834-839.

XIN, W., XIANLIANG, Q., XUE, H., LIBO, N., LI, H., GUOYI, B., 2016. Multifunctional magnetic branched polyethylenimine nanogels with in-situ generated Fe_3O_4 and their applications as dye adsorbent and catalyst support. J. Mater. Sci., 51:3170-3181.

ZAREI, Z., AKHLAGHINIA, B., 2018. Cu(II) immobilized on Fe_3O_4@Agarose nanomagnetic catalyst functionalized with ethanolamine phosphate-salicylaldehyde Schiff base: a magnetically reusable nanocatalyst for preparation of 2-substituted imidazolines, oxazolines, and thiazolines. Turk. J. Chem., 42:170-191.

ZHEN, G., YANFANG, W., YUAN, Y., XIAOFENG, X., HAIJUN, W., WEI, L., 2015. Entangled Cu Complex Over Fe_3O_4@SiO_2 as Supported Catalyst for Synthesis of Alkenyl Nitriles with Aromatic Aldehydes and Acetonitrile. Catal. Lett., 145: 2046-2054.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	**Esra GEZER**
Uyruğu	**:**	**T.C**
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	**Konya/09.12.1990**
Telefon	**:**	**05315710066**
Faks	**:**	
e-mail	**:**	**esraa_0912@hotmail.com**

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	**:**	**Muhittin Güzelkılıç Lisesi-Konya**	**2009**
Üniversite	**:**	**Harran Üniversitesi, Fen-Edb. Fak. Kimya Bölümü Ş.Urfa**	**2014**
Yüksek Lisans	**:**	**Harran Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü-Ş.Urfa**	**2018**
Doktora	**:**		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2015-2016	**Milli Eğitim Müdürlüğü**	**Öğretmen**

UZMANLIK ALANI

Fe_3O_4 tipi nanopartiküller, Spektroskopi, Sentez, Kataliz

YABANCI DİLLER

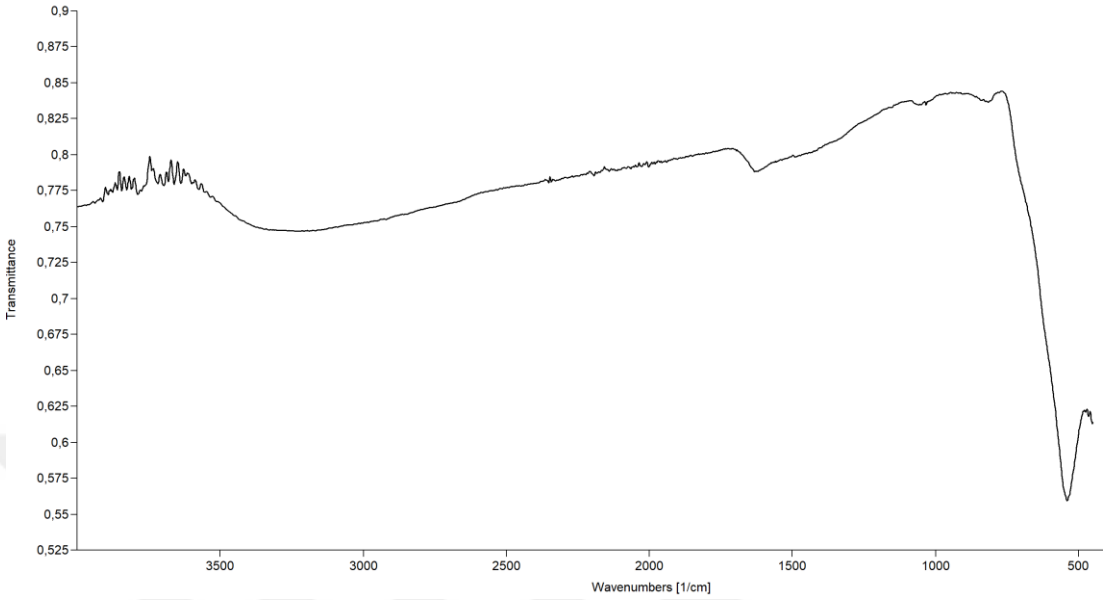
İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

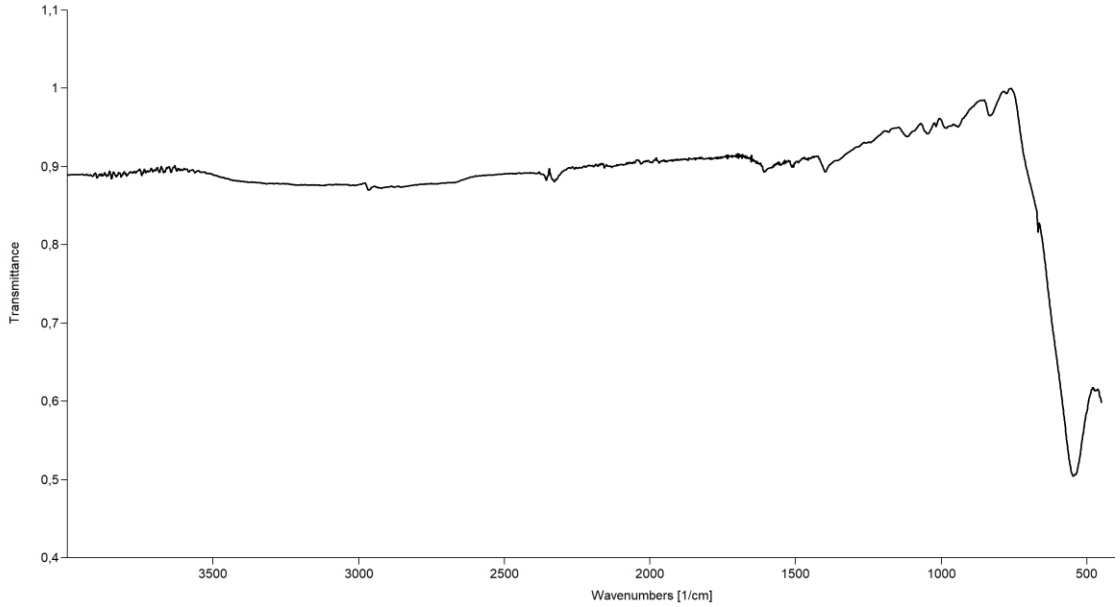
YAYINLAR

EKLER

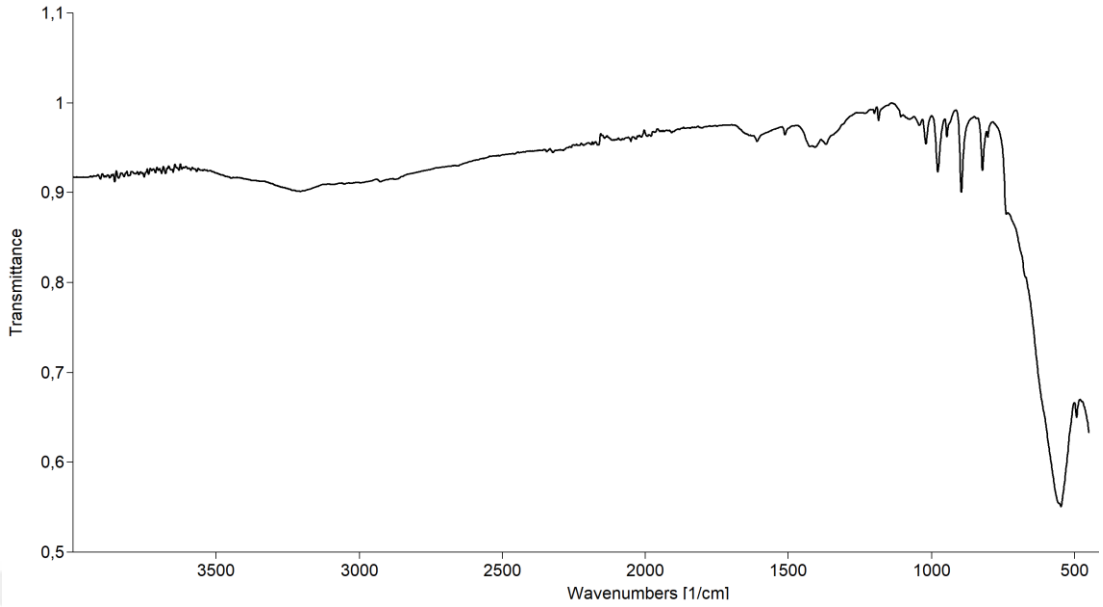
EK 1 Sentezlenen Nanopartiküllerin FT-IR Spektrumları



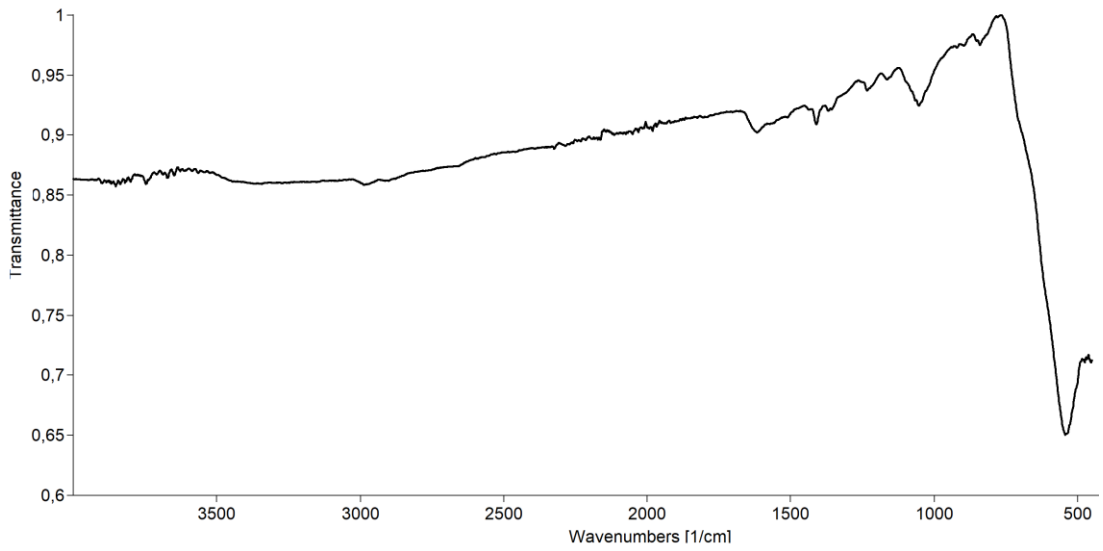
Ek Şekil 1. 1. Fe_3O_4 nanopartikülünün FT-IR spektrumu



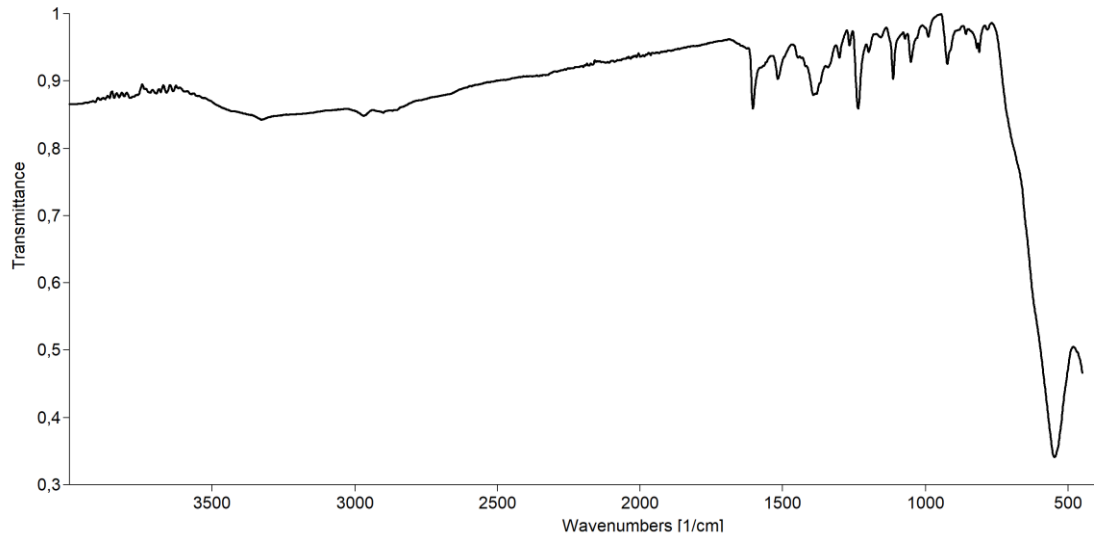
Ek Şekil 1. 2. Fe_3O_4/L_1 nanopartikülünün FT-IR spektrumu



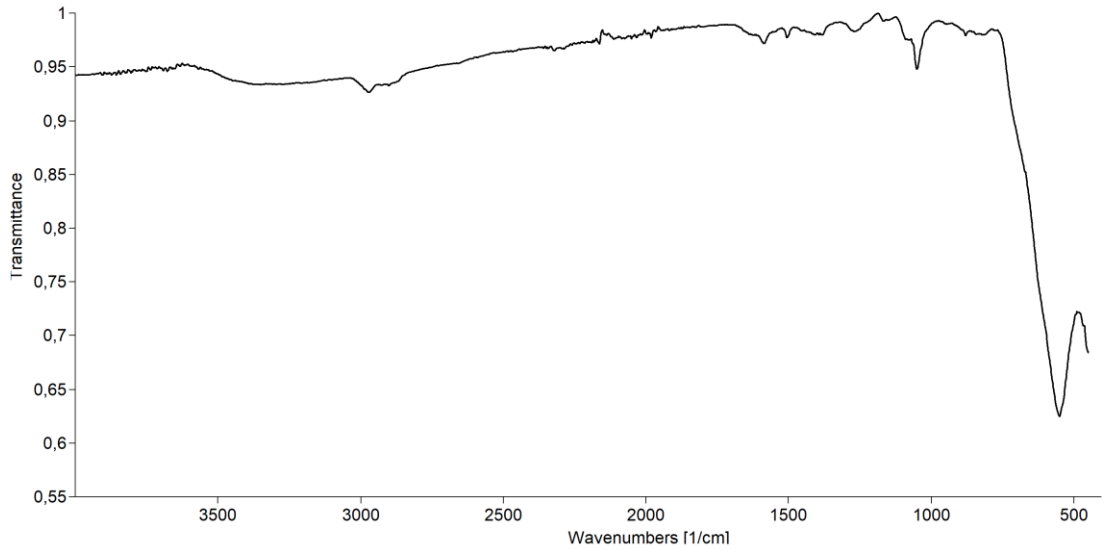
Ek Şekil 1. 3. Fe_3O_4/L_2 nanopartikülünün FT-IR spektrumu



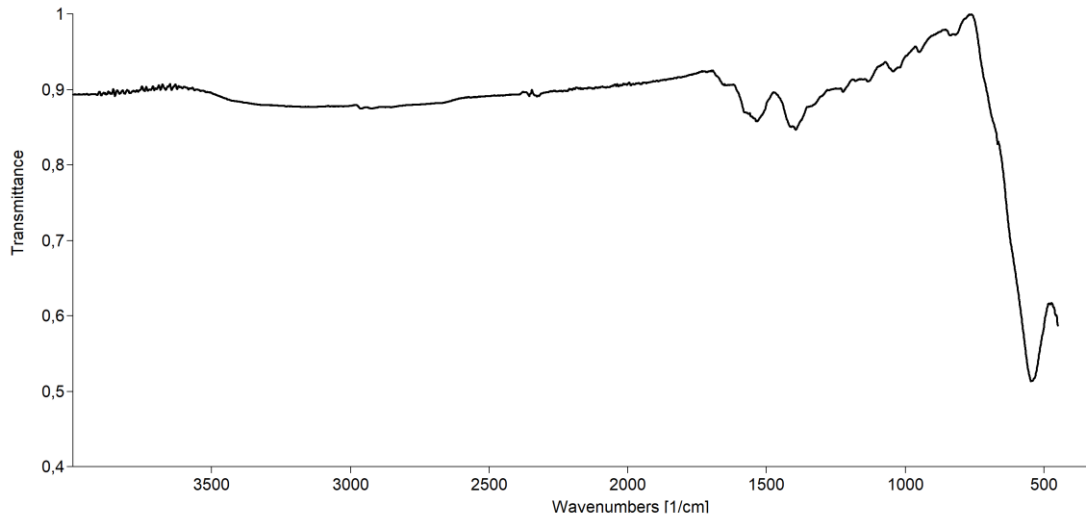
Ek Şekil 1. 4. Fe_3O_4/L_3 nanopartikülünün FT-IR spektrumu



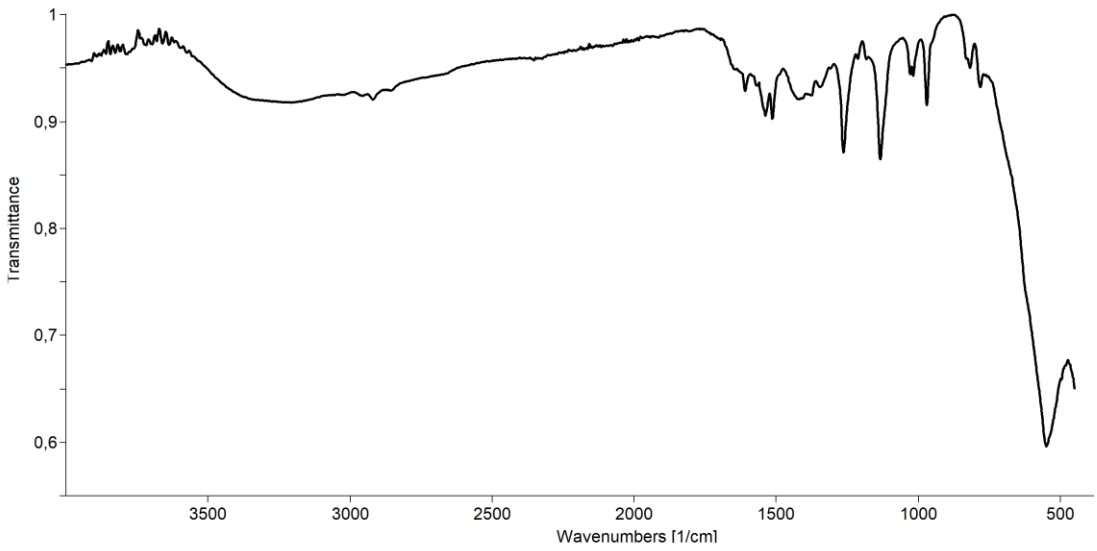
Ek Şekil 1. 5. Fe_3O_4/L_4 nanopartikülünün FT-IR spektrumu



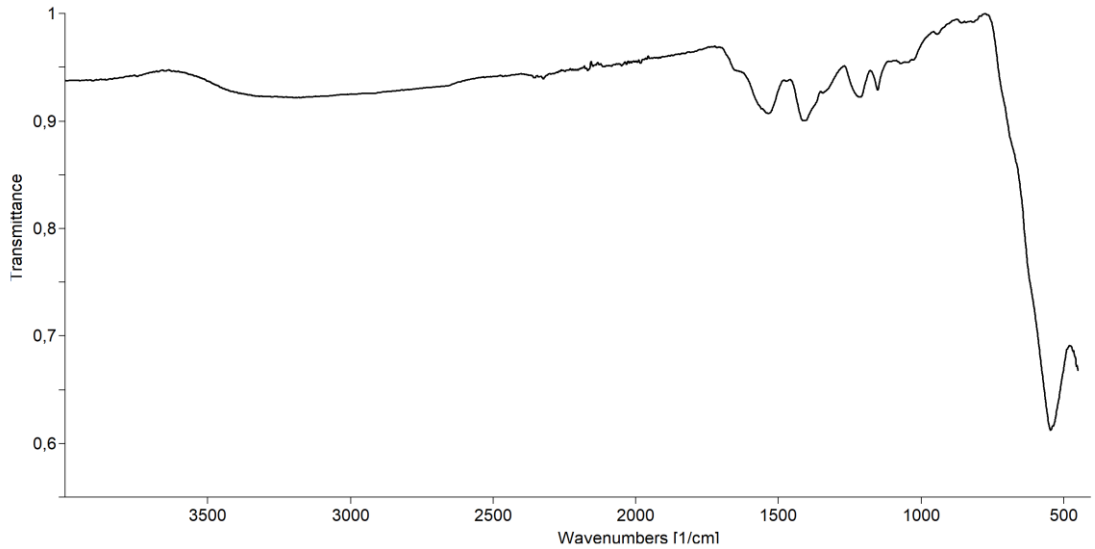
Ek Şekil 1. 6. Fe_3O_4/L_5 nanopartikülünün FT-IR spektrumu



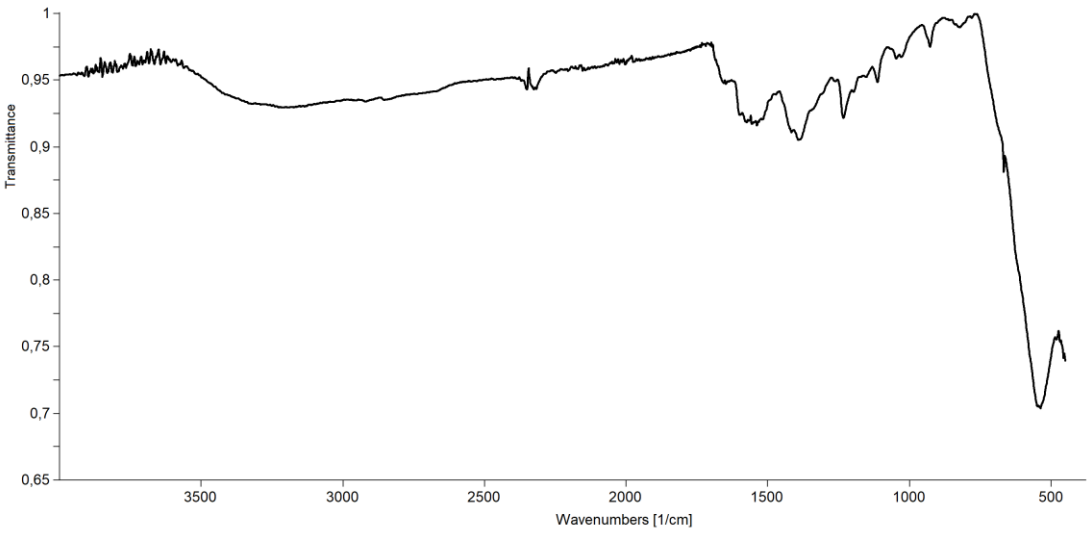
Ek Şekil 1. 7. $Fe_3O_4/L_1/Pd(II)$ nanopartikülünün FT-IR spektrumu



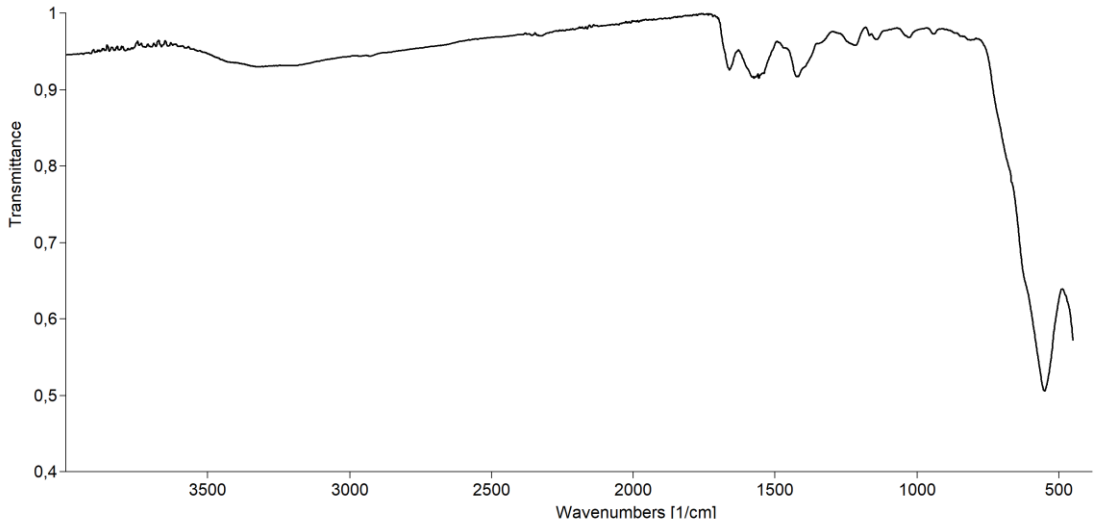
Ek Şekil 1. 8. $Fe_3O_4/L_2/Pd(II)$ nanopartikülünün FT-IR spektrumu



Ek Şekil 1. 9. $Fe_3O_4/L_3/Pd(II)$ nanopartikülünün FT-IR spektrumu

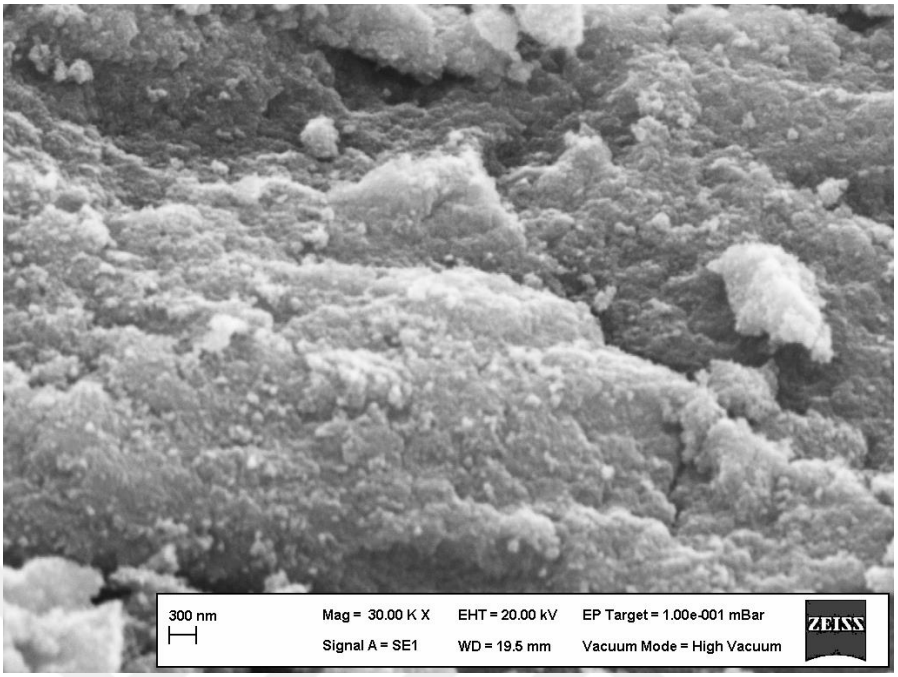


Ek Şekil 1. 10. $Fe_3O_4/L_4/Pd(II)$ nanopartikülünün FT-IR spektrumu

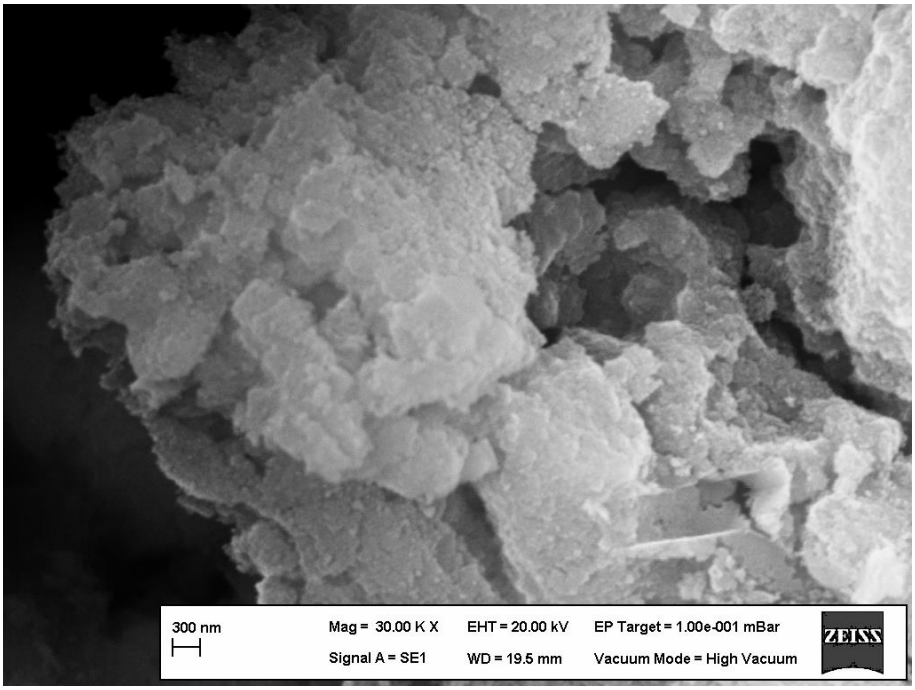


Ek Şekil 1. 11. Fe_3O_4/L_5/Pd(II) nanopartikülünün FT-IR spektrumu

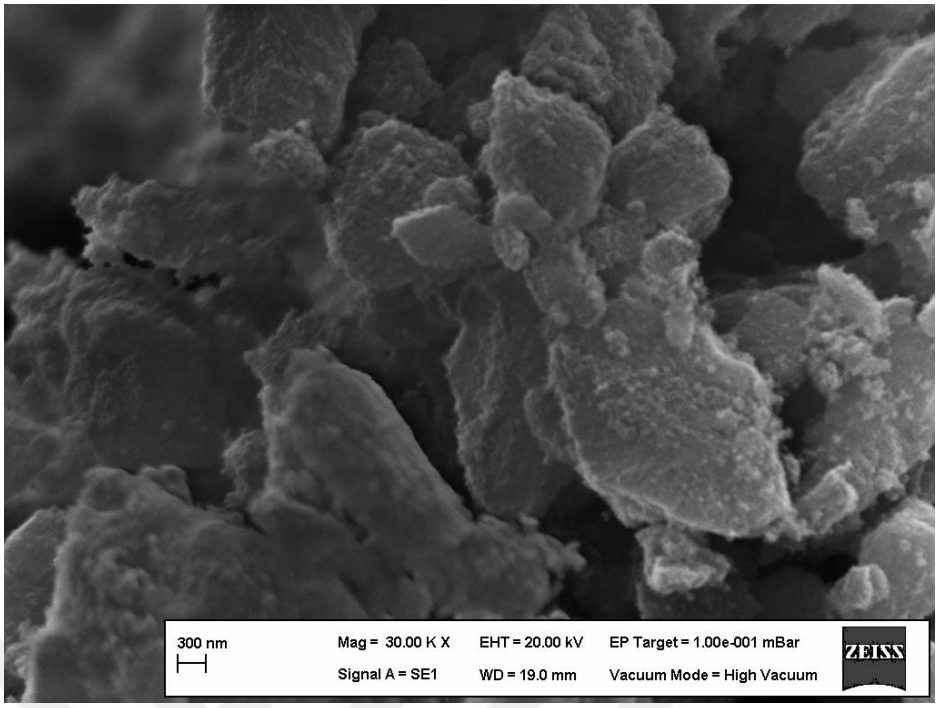
EK 2 Sentezlenen Nanopartiküllerin SEM Görüntüleri



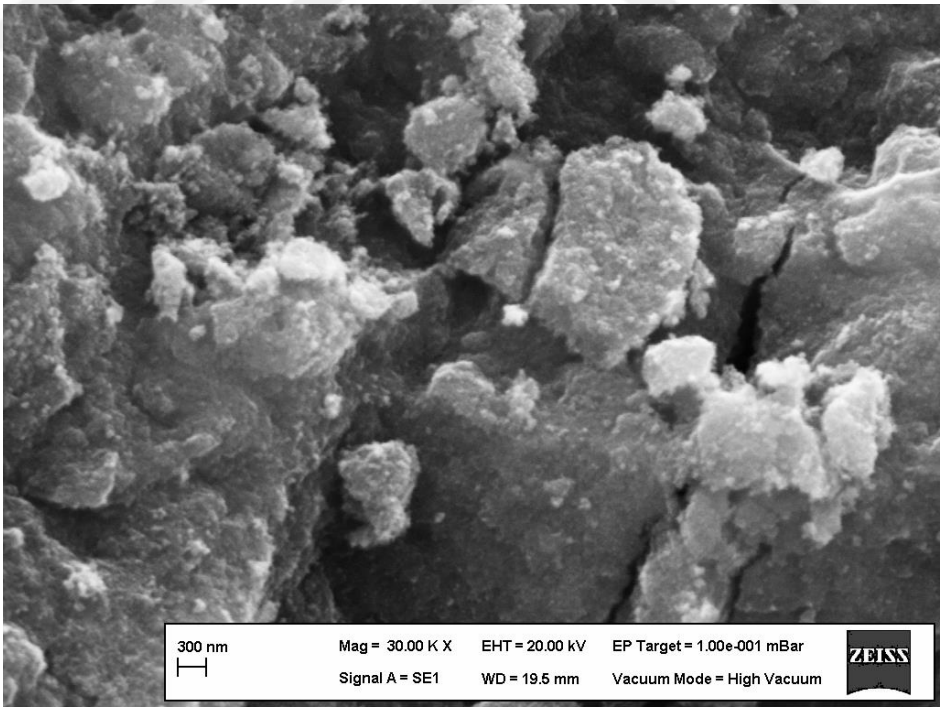
Ek Şekil 2. 1.Fe_3O_4 nanopartikülünün SEM görüntüsü



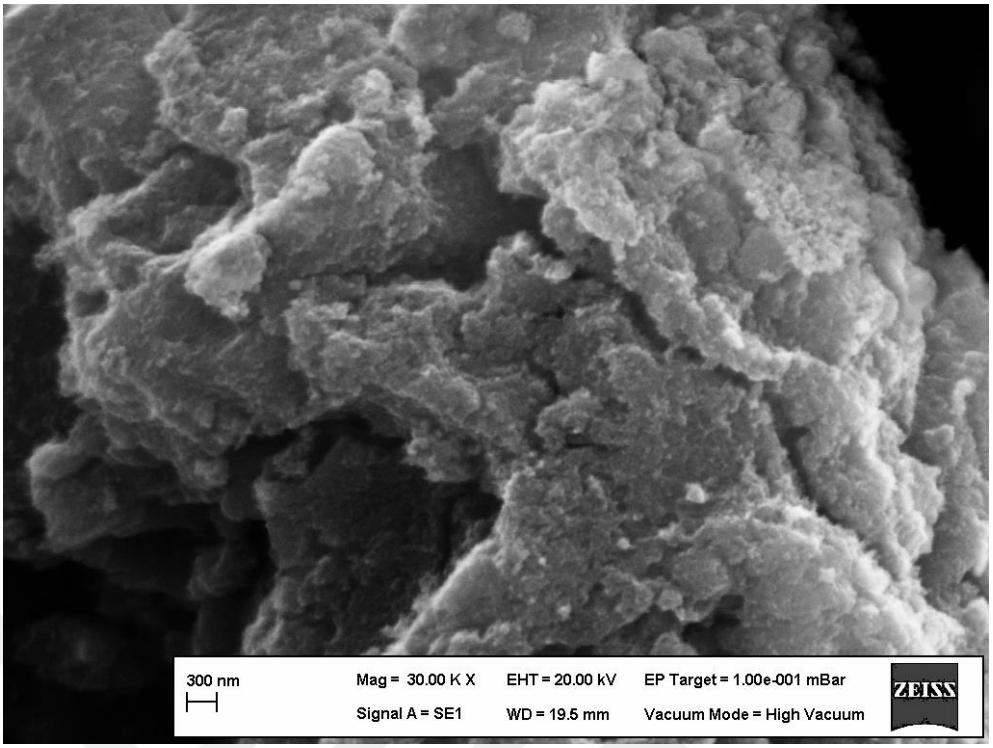
Ek Şekil 2. 2. Fe_3O_4/L_1 nanopartikülünün SEM görüntüsü



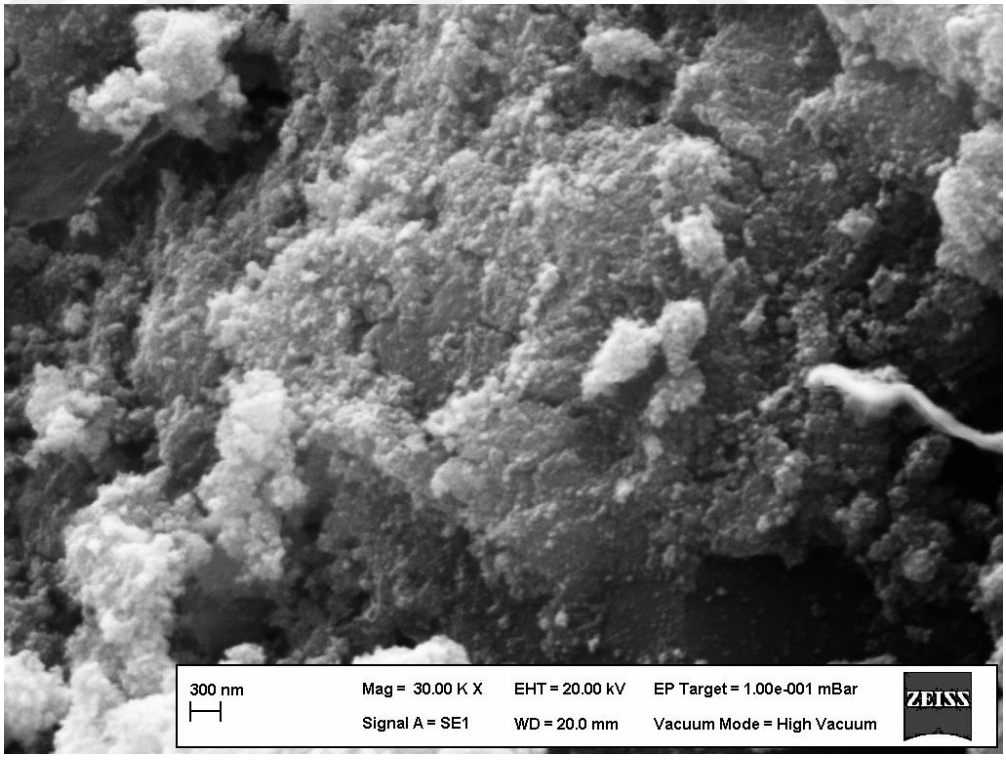
Ek Şekil 2. 3. Fe_3O_4/L_2 nanopartikülünün SEM görüntüsü



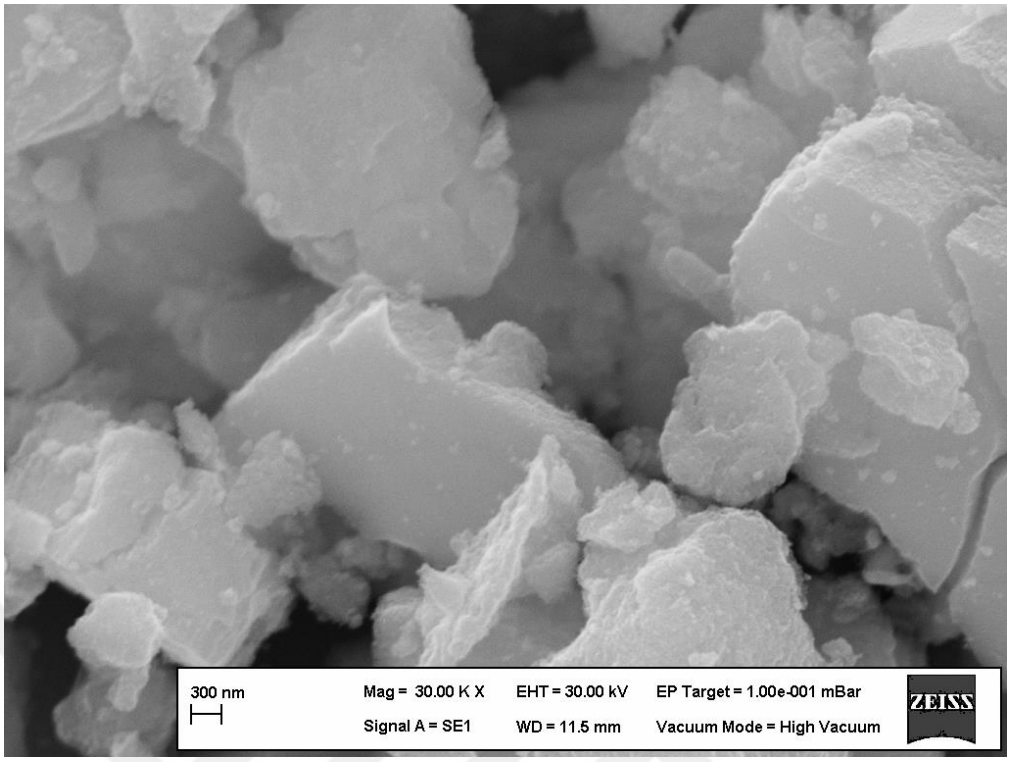
Ek Şekil 2. 4. Fe_3O_4/L_3 nanopartikülünün SEM görüntüsü



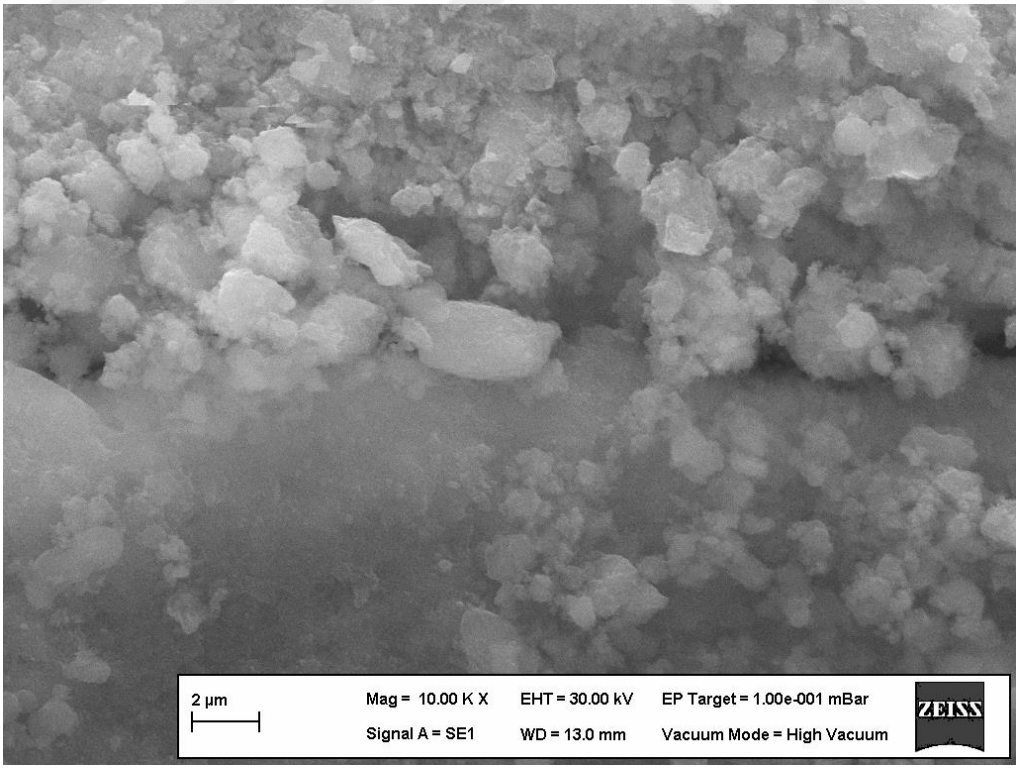
Ek Şekil 2. 5. Fe_3O_4/L_4 nanopartikülünün SEM görüntüsü



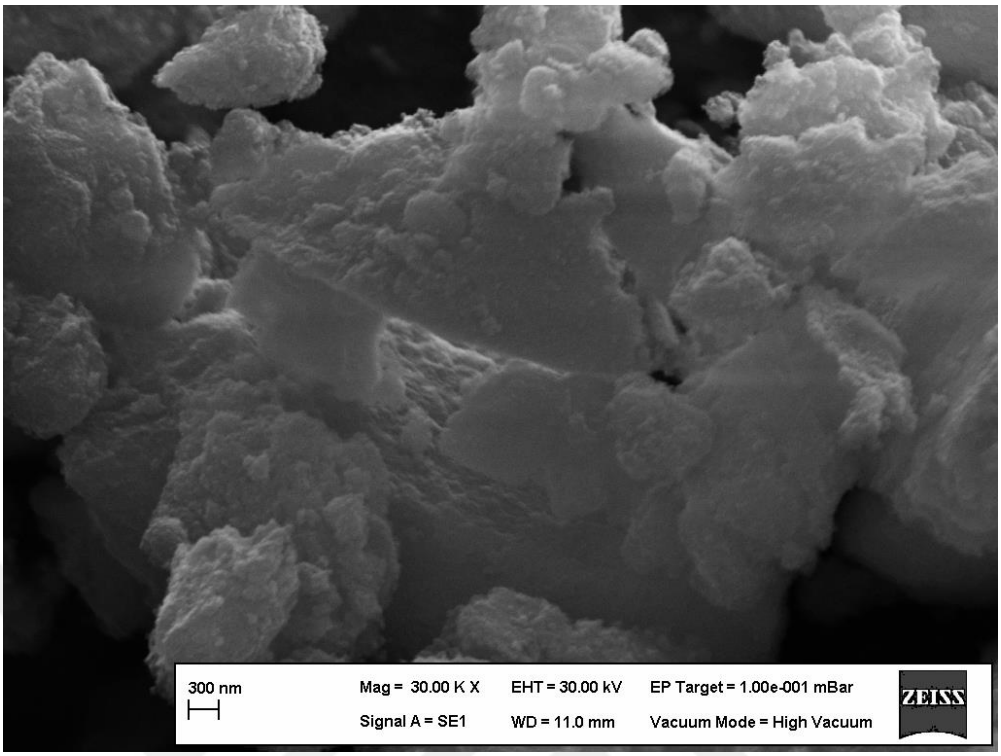
Ek Şekil 2. 6. Fe_3O_4/L_5 nanopartikülünün SEM görüntüsü



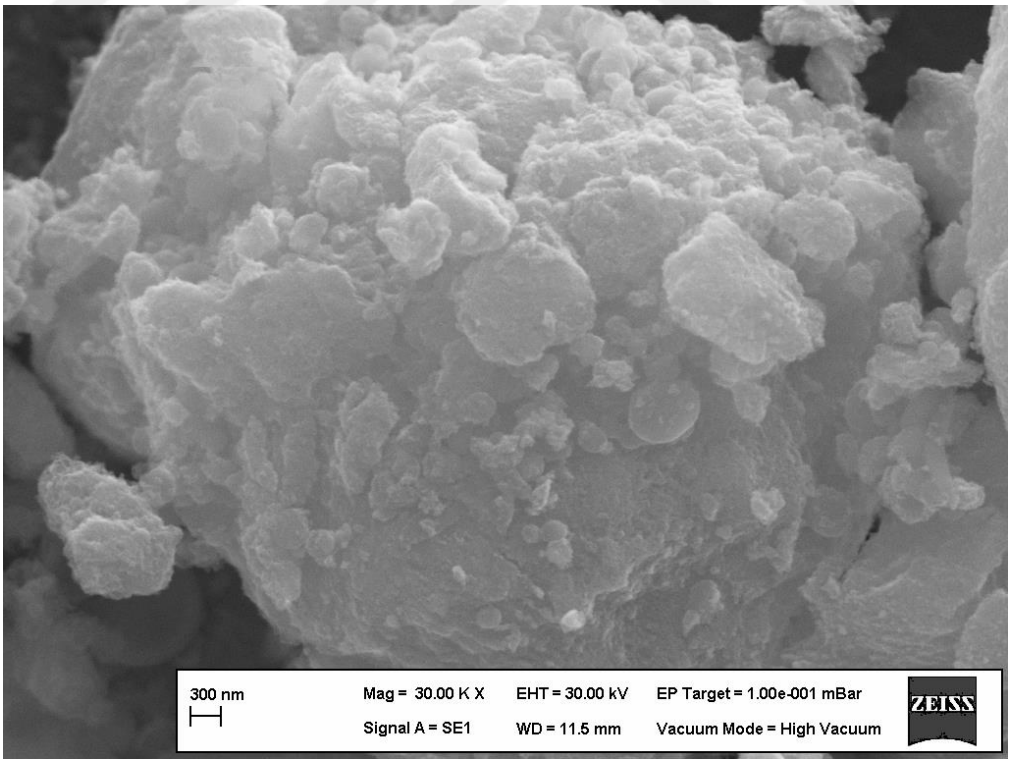
Ek Şekil 2. 7. $Fe_3O_4/L_1/Pd(II)$ nanopartikülünün SEM görüntüsü



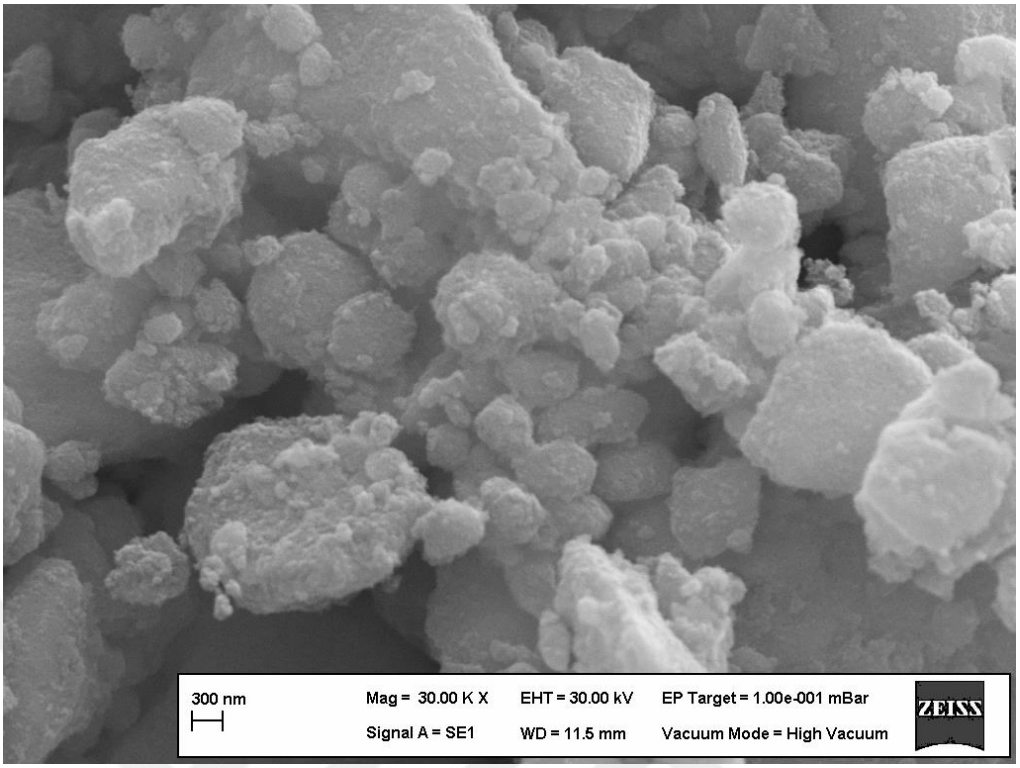
Ek Şekil 2. 8. $Fe_3O_4/L_2/Pd(II)$ nanopartikülünün SEM görüntüsü



Ek Şekil 2. 9. Fe_3O_4/L_3/Pd(II) nanopartikülünün SEM görüntüsü

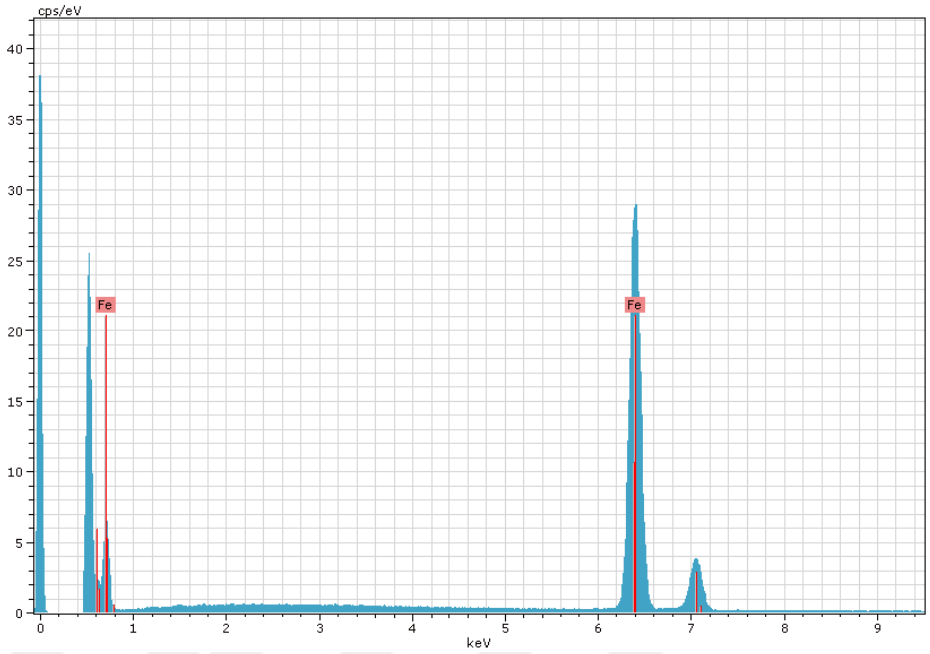


Ek Şekil 2. 10. Fe_3O_4/L_4/Pd(II) nanopartikülünün SEM görüntüsü

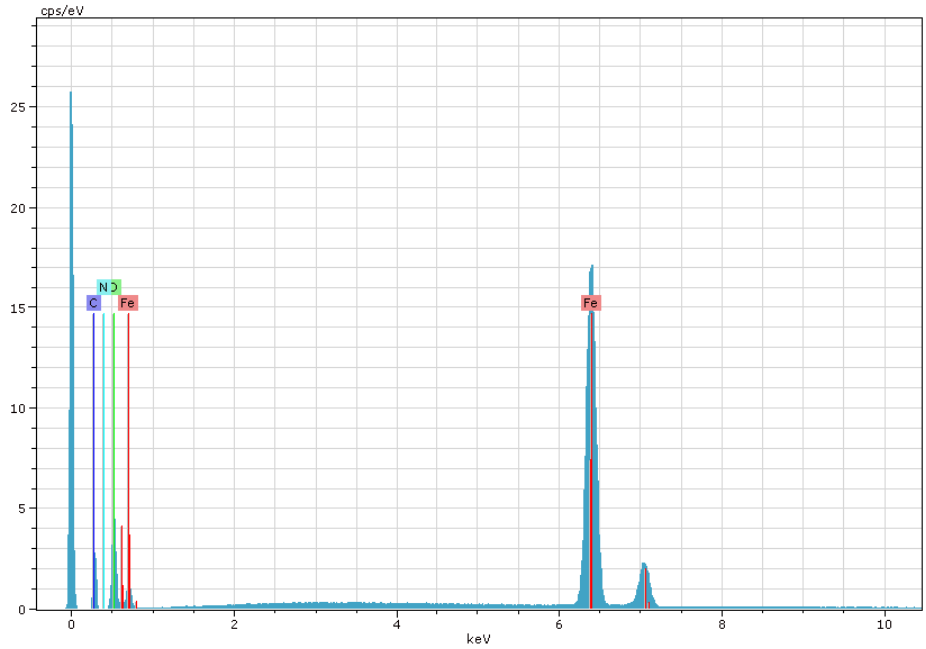


Ek Şekil 2. 11. Fe_3O_4/L_5/Pd(II) nanopartikülünün SEM görüntüsü

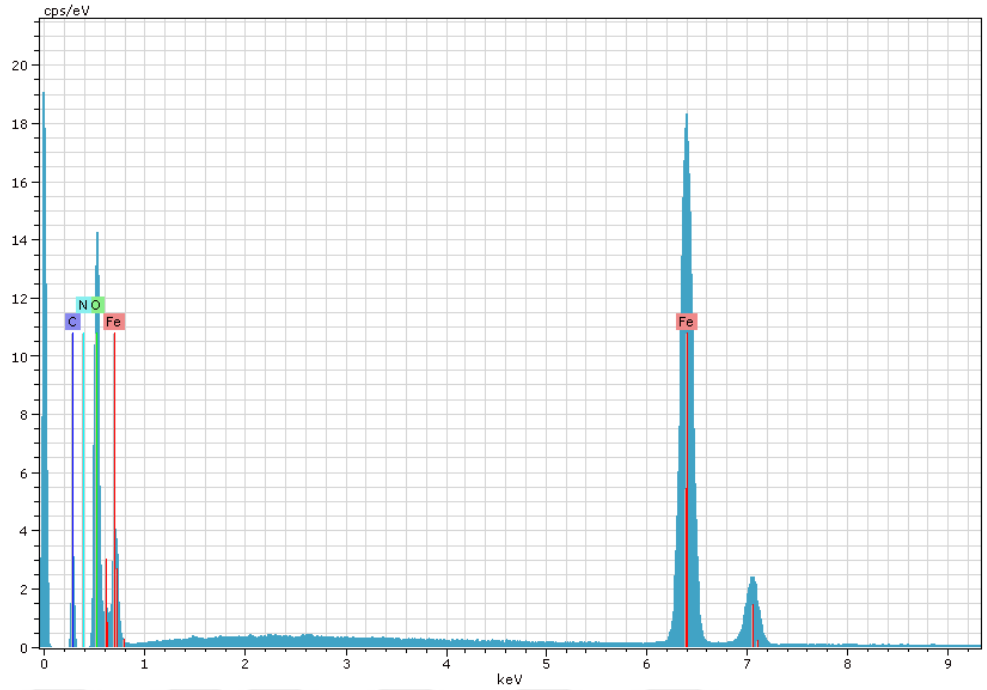
EK 3 Sentezlenen Nanopartiküllerin EDX Spektrumları



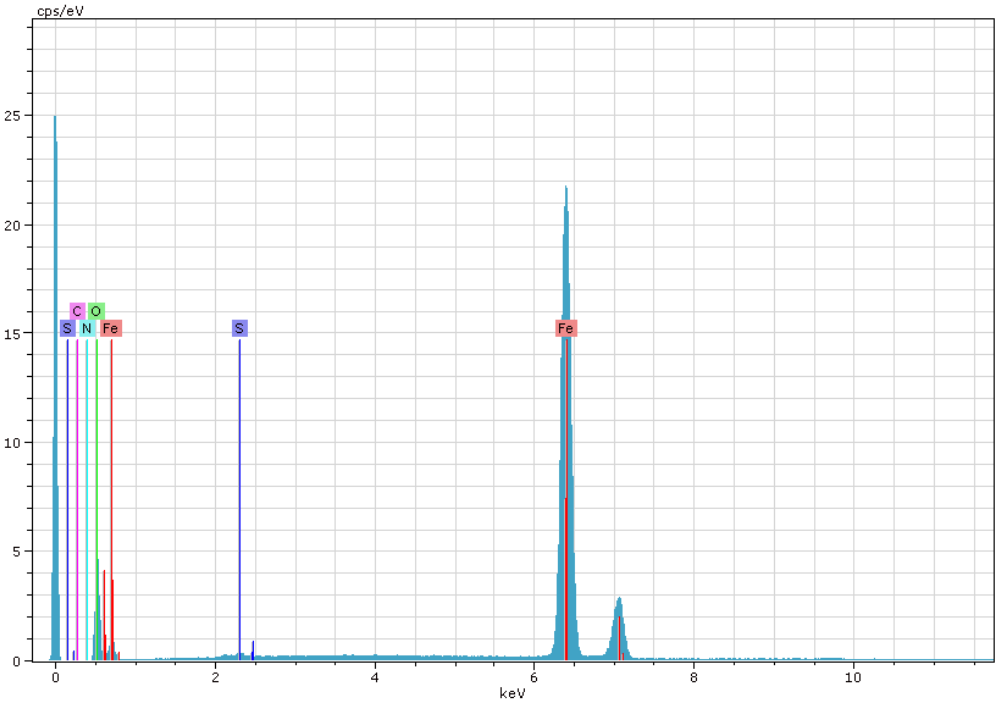
Ek Şekil 3. 1. Fe_3O_4 nanopartikülünün EDX spektrumu



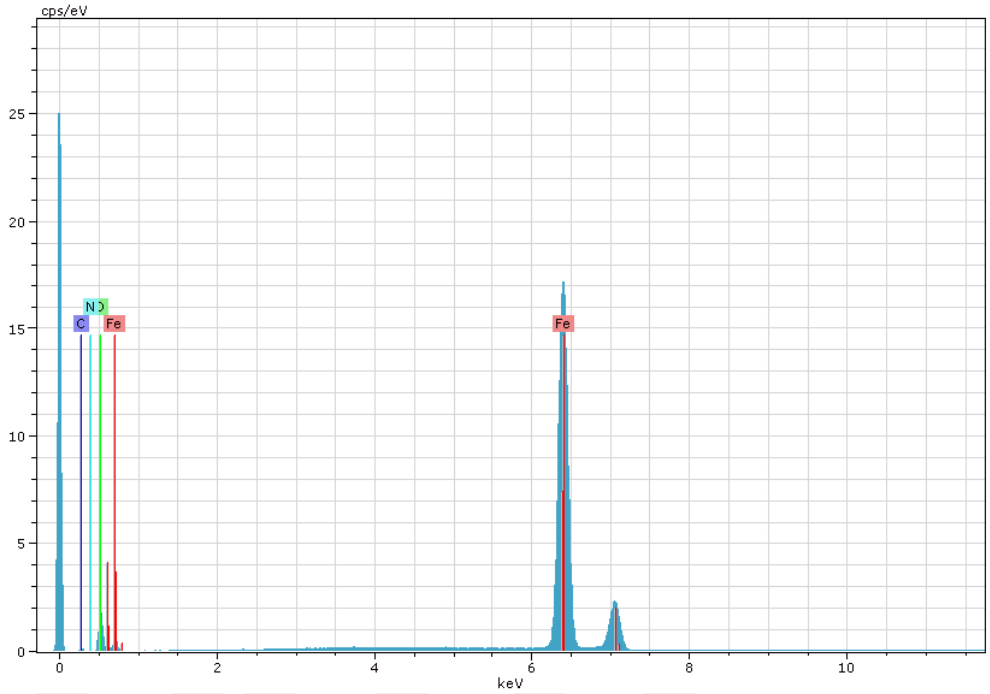
Ek Şekil 3. 2. Fe_3O_4/L_1 nanopartikülünün EDX spektrumu



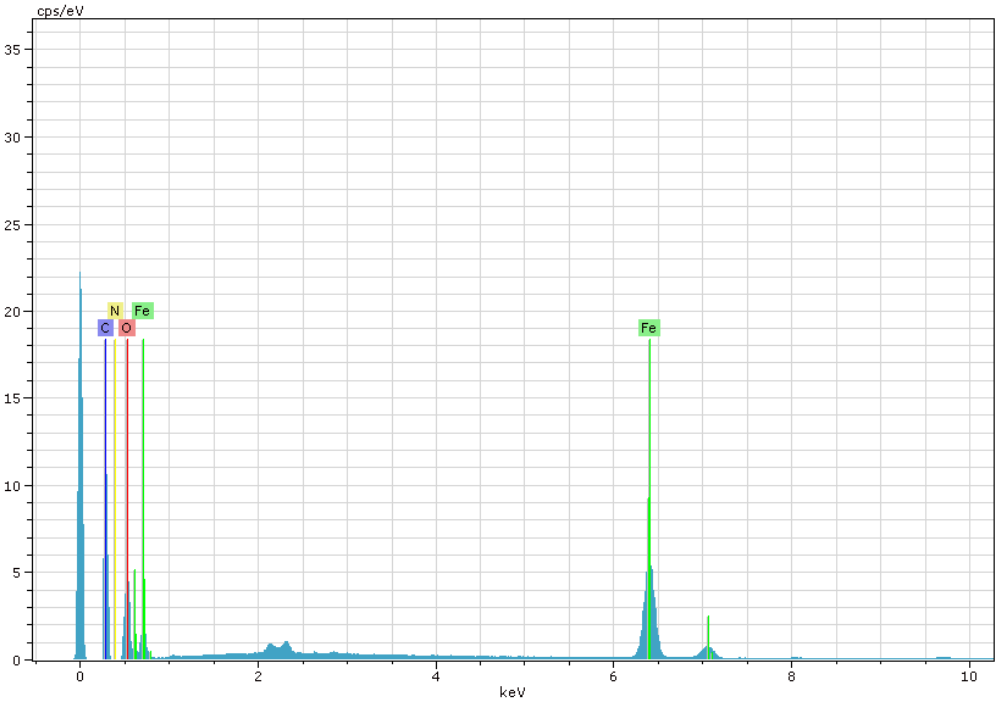
Ek Şekil 3. 3. Fe_3O_4/L_2 nanopartikülünün EDX spektrumu



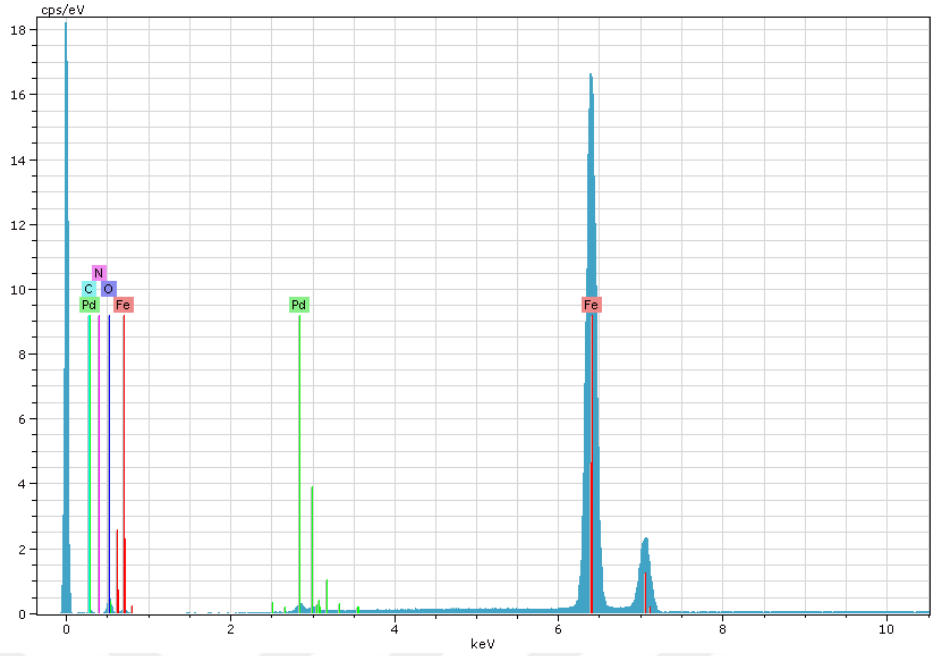
Ek Şekil 3. 4. Fe_3O_4/L_3 nanopartikülünün EDX spektrumu



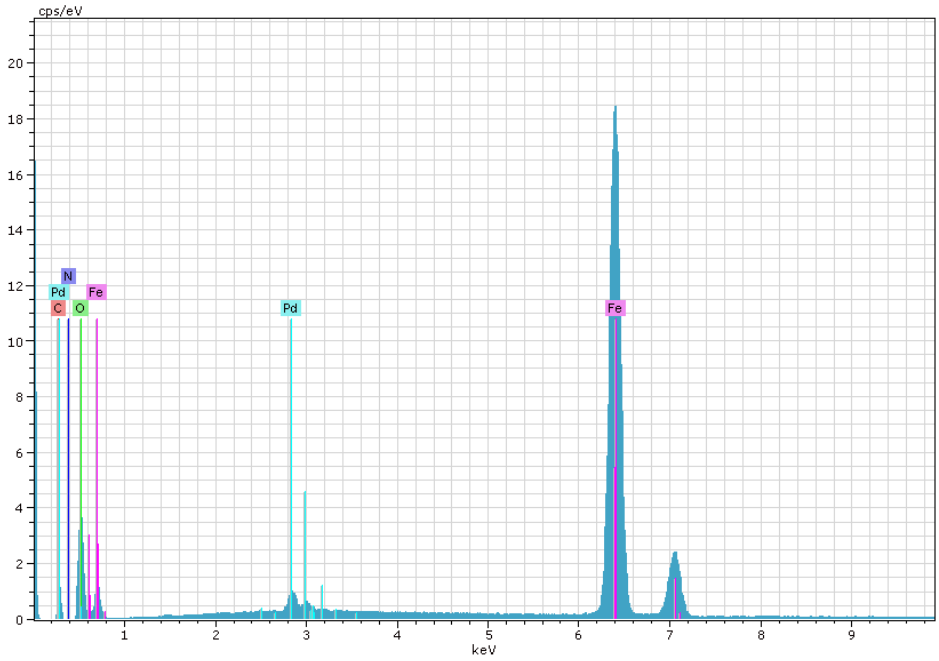
Ek Şekil 3. 5. Fe_3O_4/L_4 nanopartikülünün EDX spektrumu



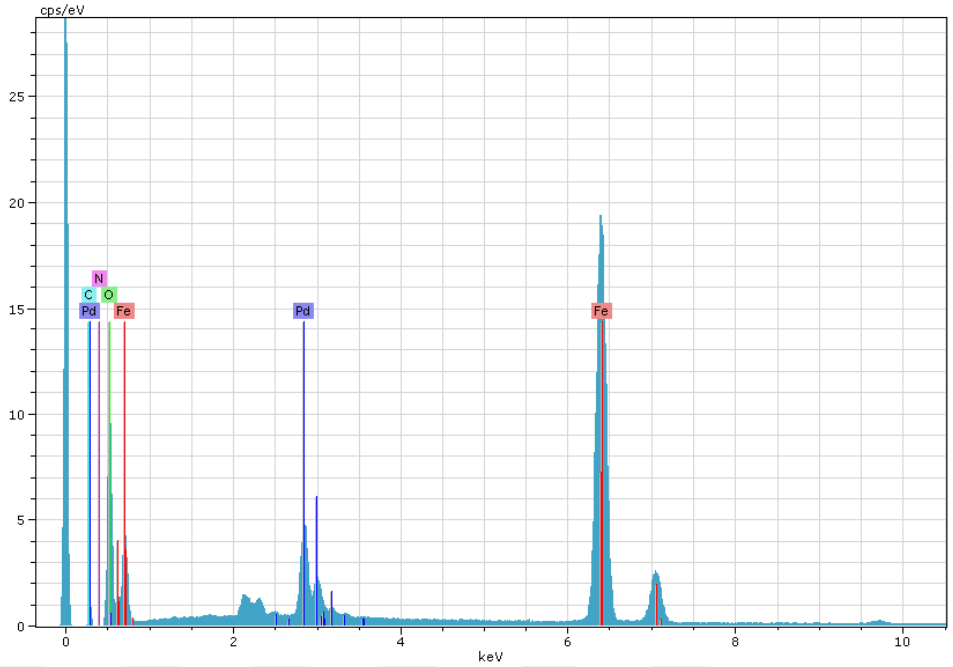
Ek Şekil 3. 6. Fe_3O_4/L_5 nanopartikülünün EDX spektrumu



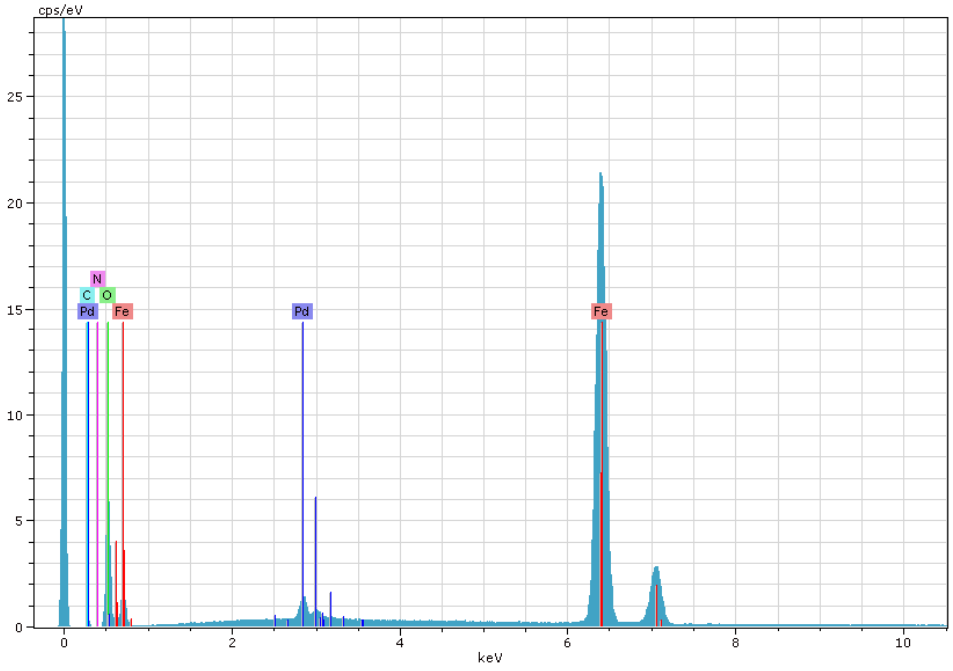
Ek Şekil 3. 7. $Fe_3O_4/L_1/Pd(II)$ nanopartikülünün EDX spektrumu



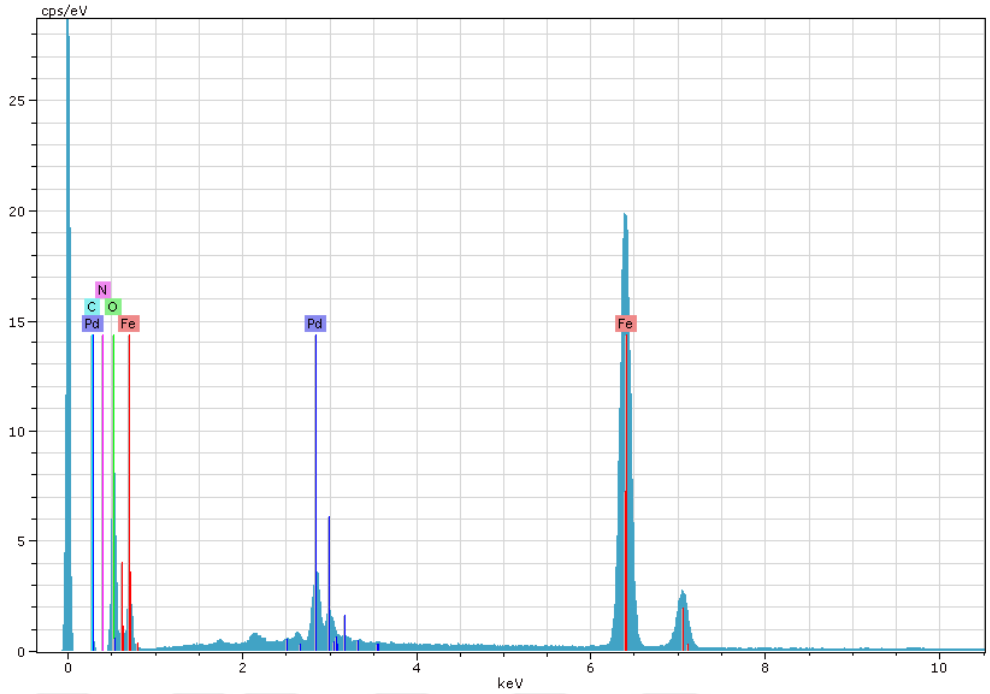
Ek Şekil 3. 8. $Fe_3O_4/L_2/Pd(II)$ nanopartikülünün EDX spektrumu



Ek Şekil 3. 9. $Fe_3O_4/L_3/Pd(II)$ nanopartikülünün EDX spektrumu

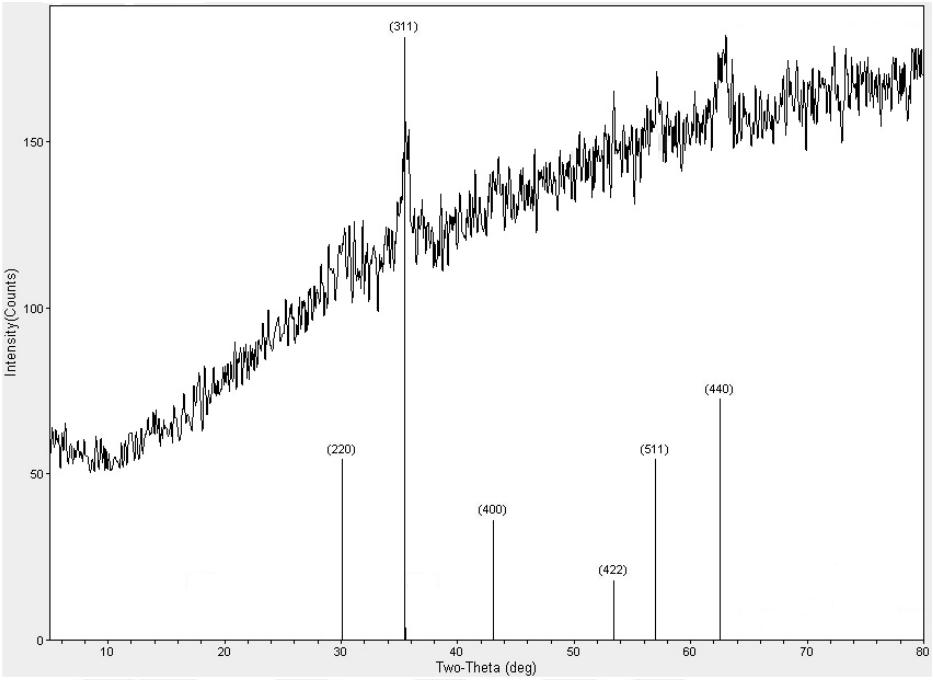


Ek Şekil 3. 10. $Fe_3O_4/L_4/Pd(II)$ nanopartikülünün EDX spektrumu

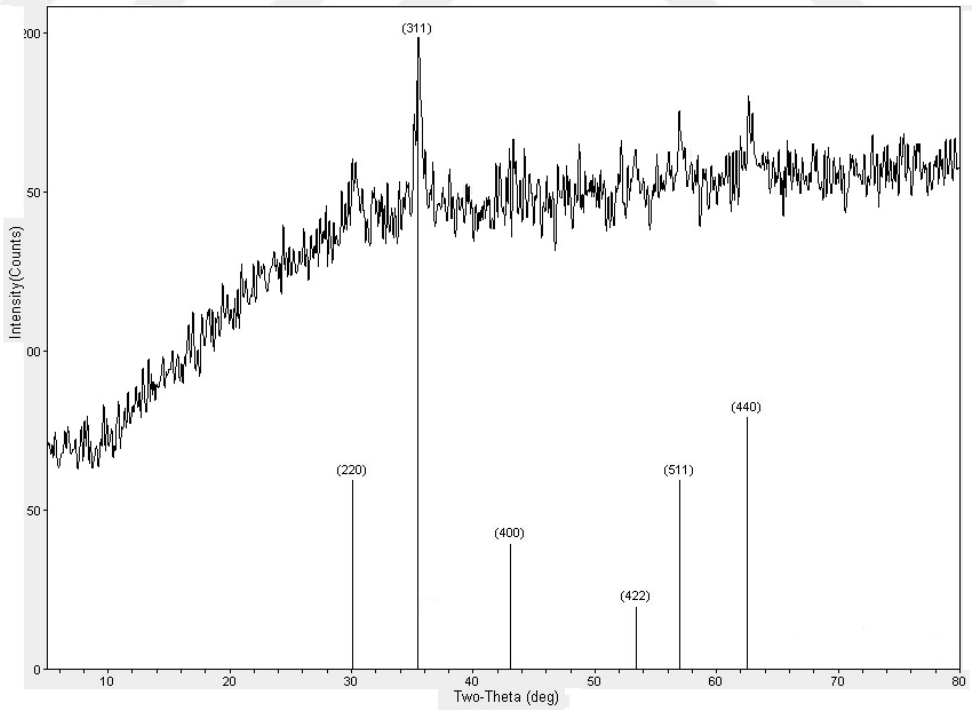


Ek Şekil 3. 11. $Fe_3O_4/L_5/Pd(II)$ nanopartikülünün EDX spektrumu

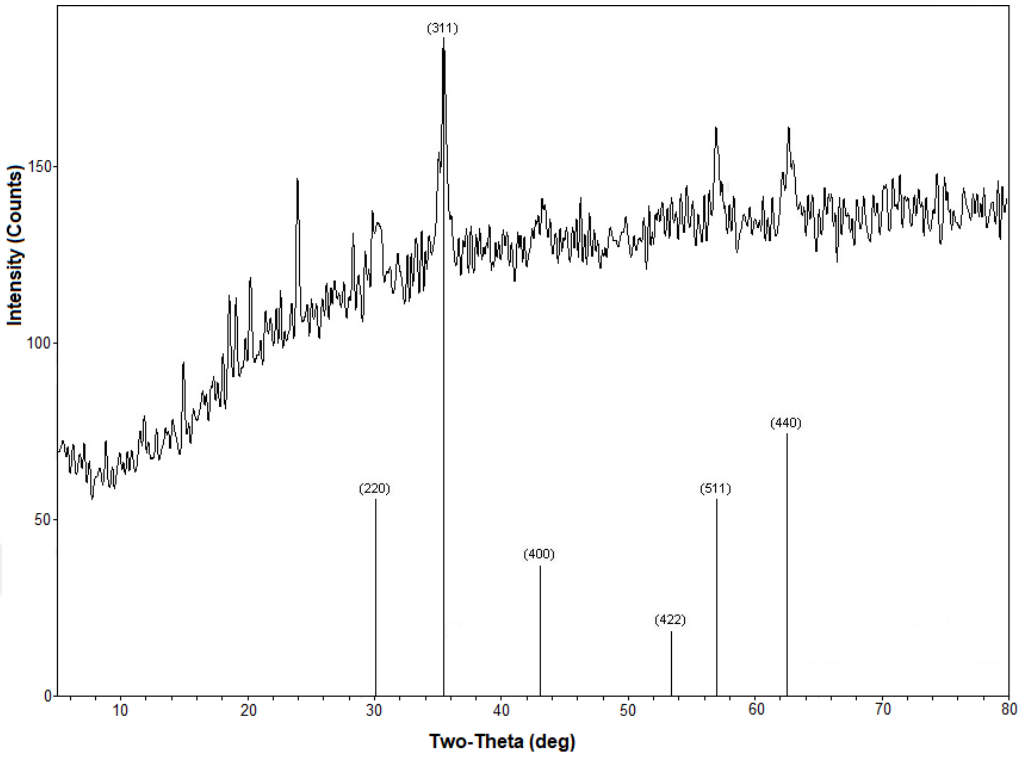
EK 4 Sentezlenen Nanopartiküllerin XRD spektrumları



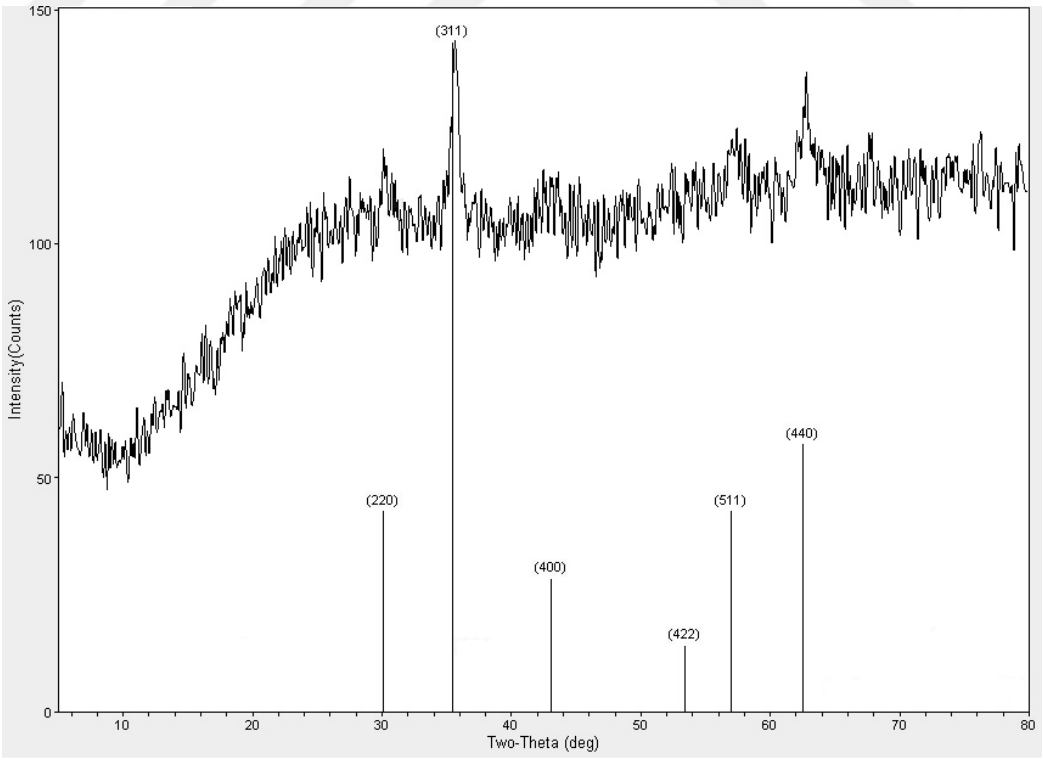
Ek Şekil 4. 1. Fe_3O_4 nanopartikülünün XRD spektrumu



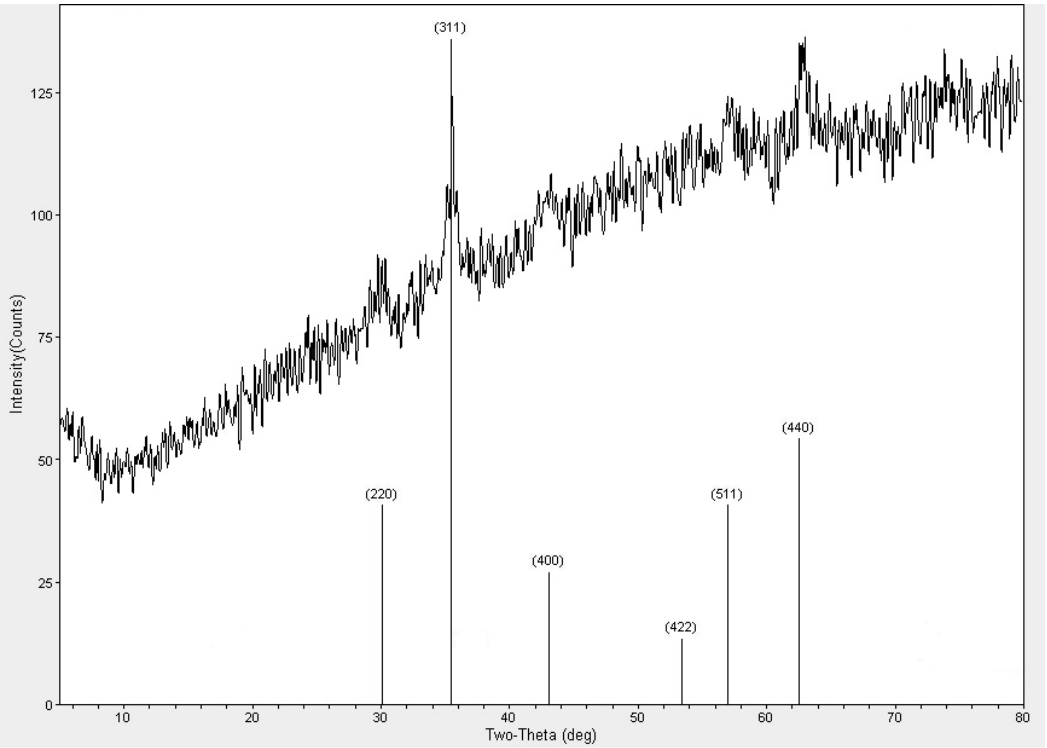
Ek Şekil 4. 2. Fe_3O_4/L_1 nanopartikülünün XRD spektrumu



Ek Şekil 4. 3. Fe_3O_4/L_4 nanopartikülünün XRD spektrumu

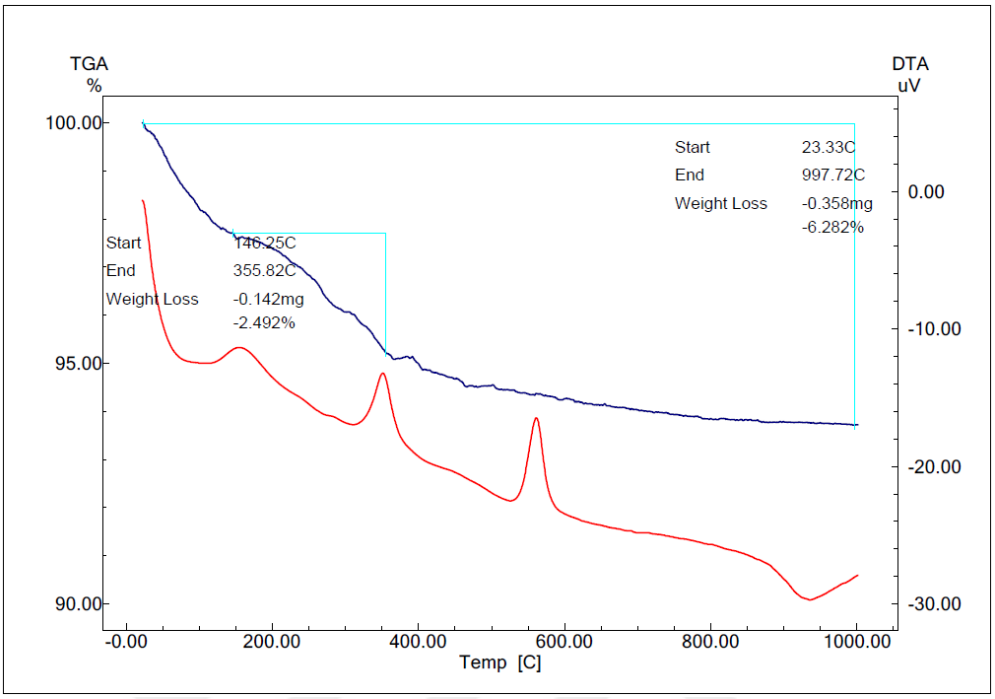


Ek Şekil 4. 4. Fe_3O_4/L_2/Pd(II) nanopartikülünün XRD spektrumu

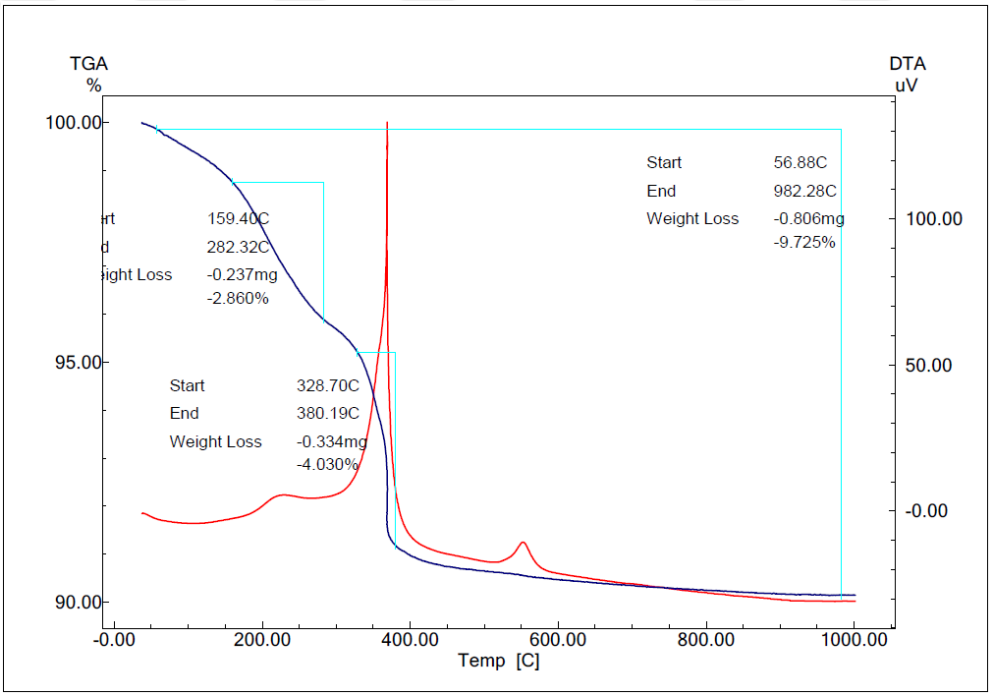


Ek Şekil 4. 5. $Fe_3O_4/L_3/Pd(II)$ nanopartikülünün XRD spektrumu

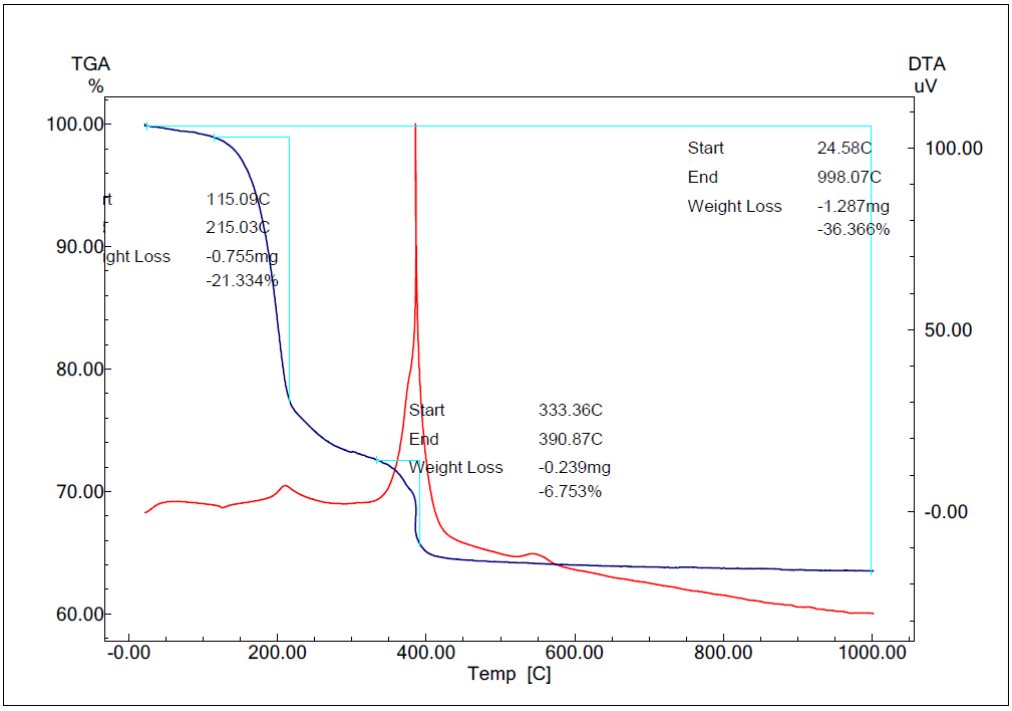
EK 5 Sentezlenen Nanopartiküllerin TGA-DTA spektrumları



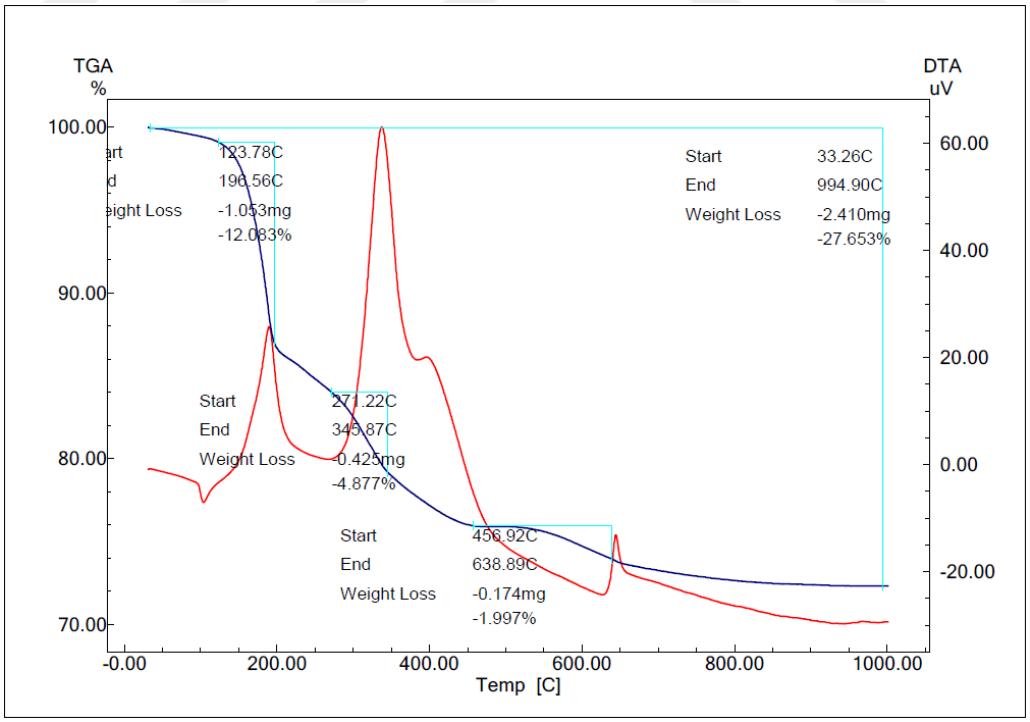
Ek Şekil 5. 1. Fe_3O_4 nanopartikülünün TGA-DTA spektrumu



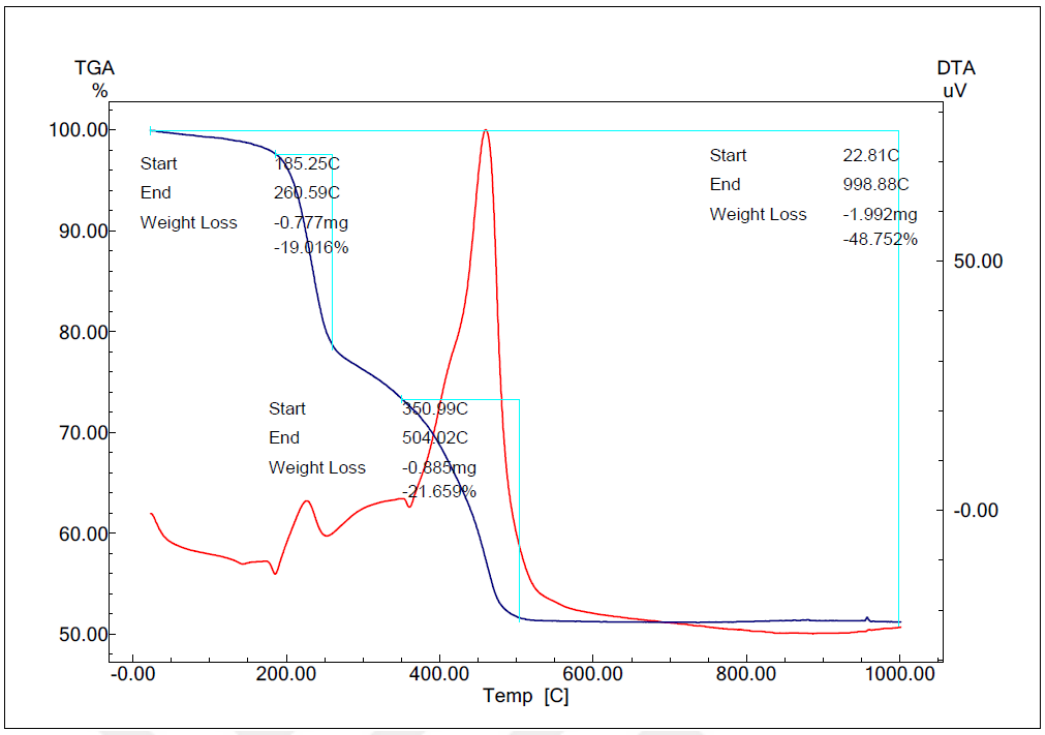
Ek Şekil 5. 2. Fe_3O_4/L_1 nanopartikülünün TGA-DTA spektrumu



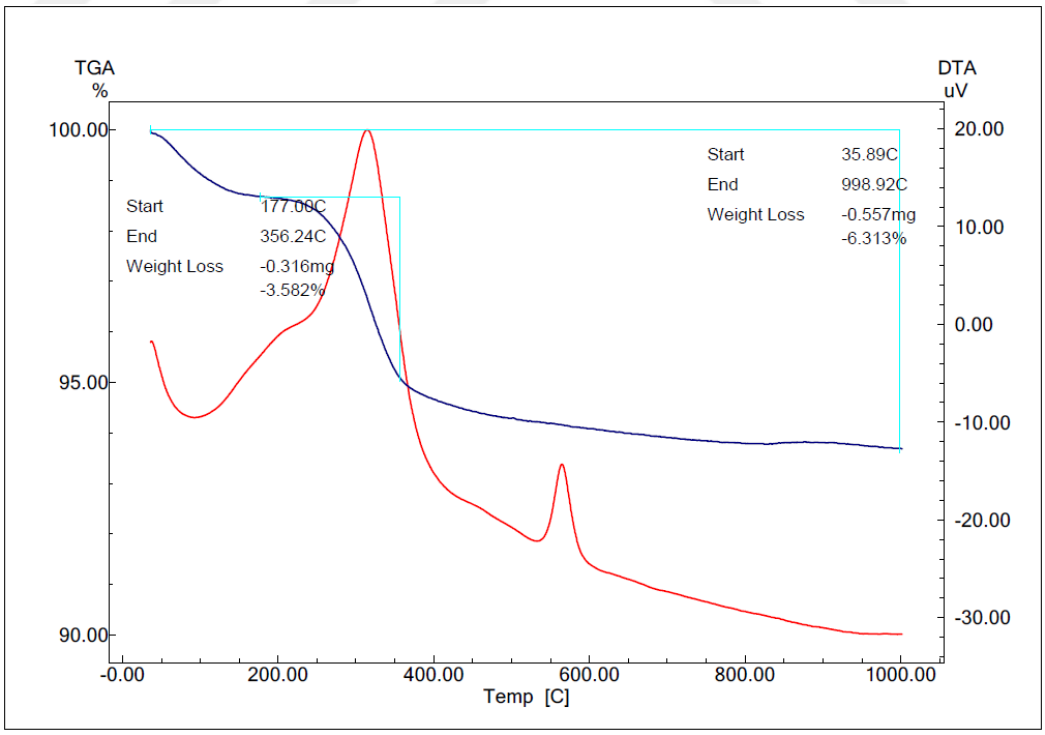
Ek Şekil 5. 3. Fe_3O_4/L_2 nanopartikülünün TGA-DTA spektrumu



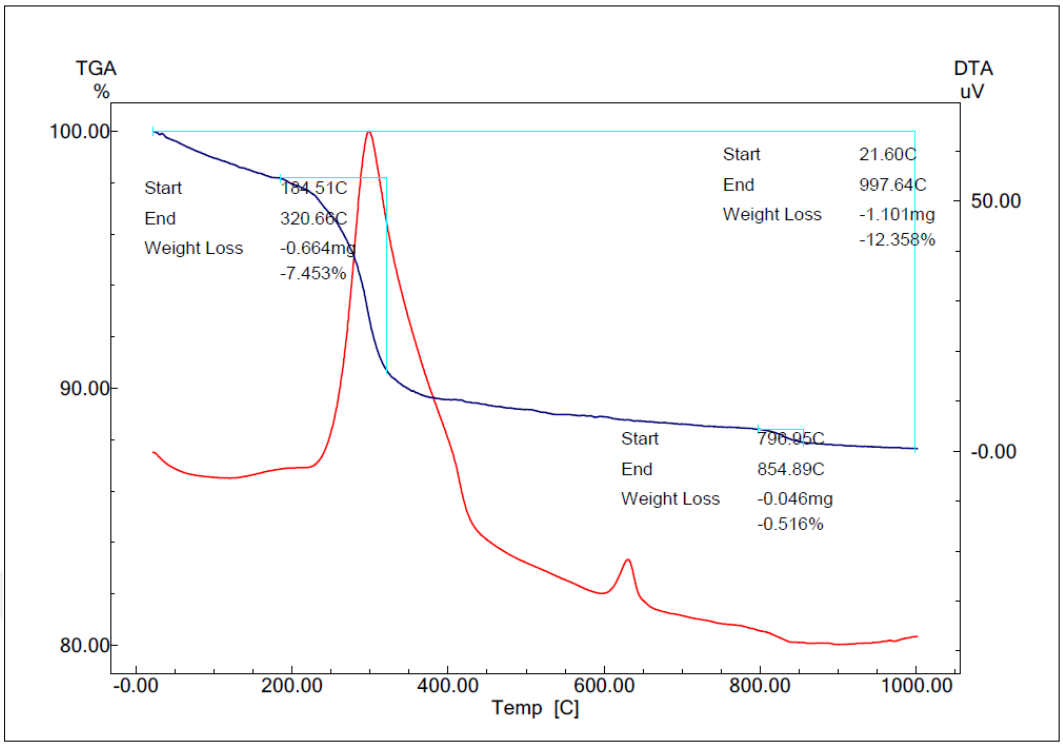
Ek Şekil 5. 4. Fe_3O_4/L_3 nanopartikülünün TGA-DTA spektrumu



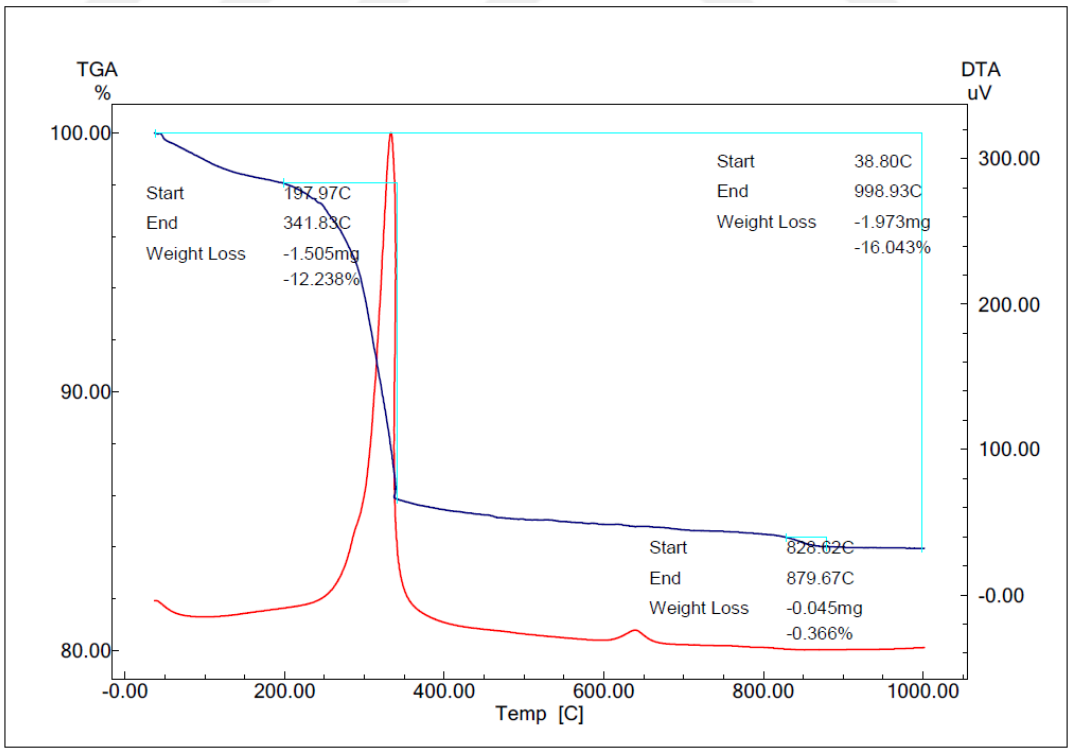
Ek Şekil 5. 5. Fe_3O_4/L_4 nanopartikülünün TGA-DTA spektrumu



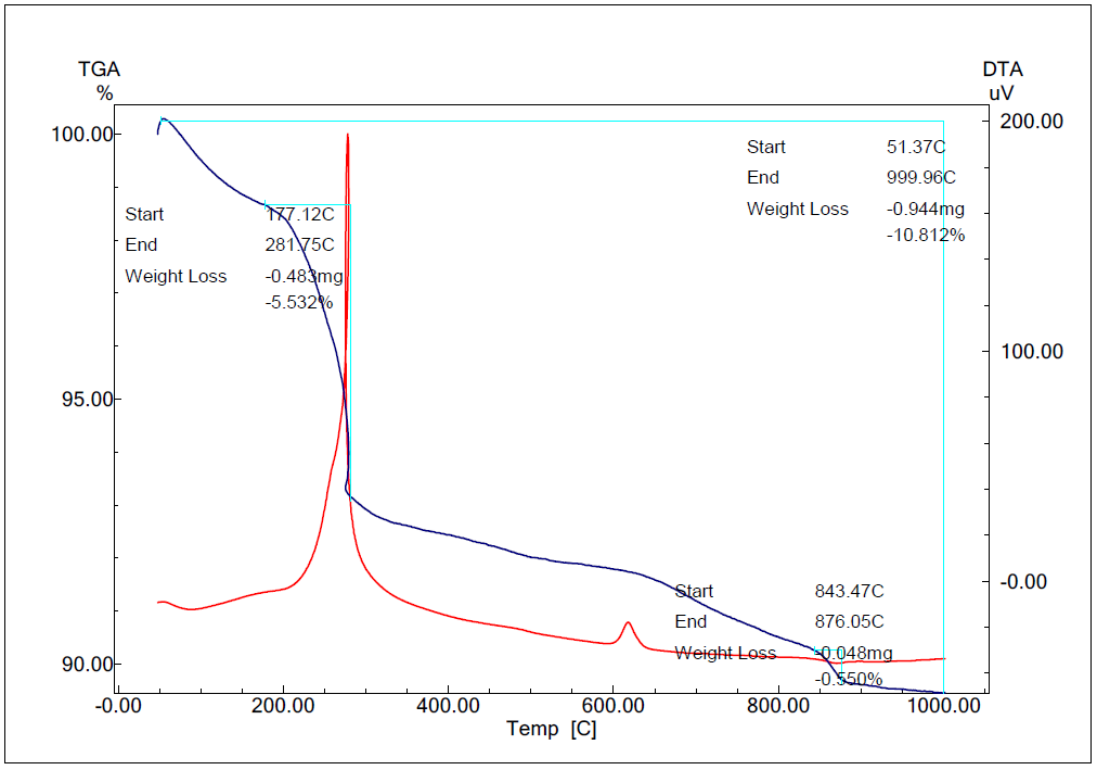
Ek Şekil 5. 6. Fe_3O_4/L_5 nanopartikülünün TGA-DTA spektrumu



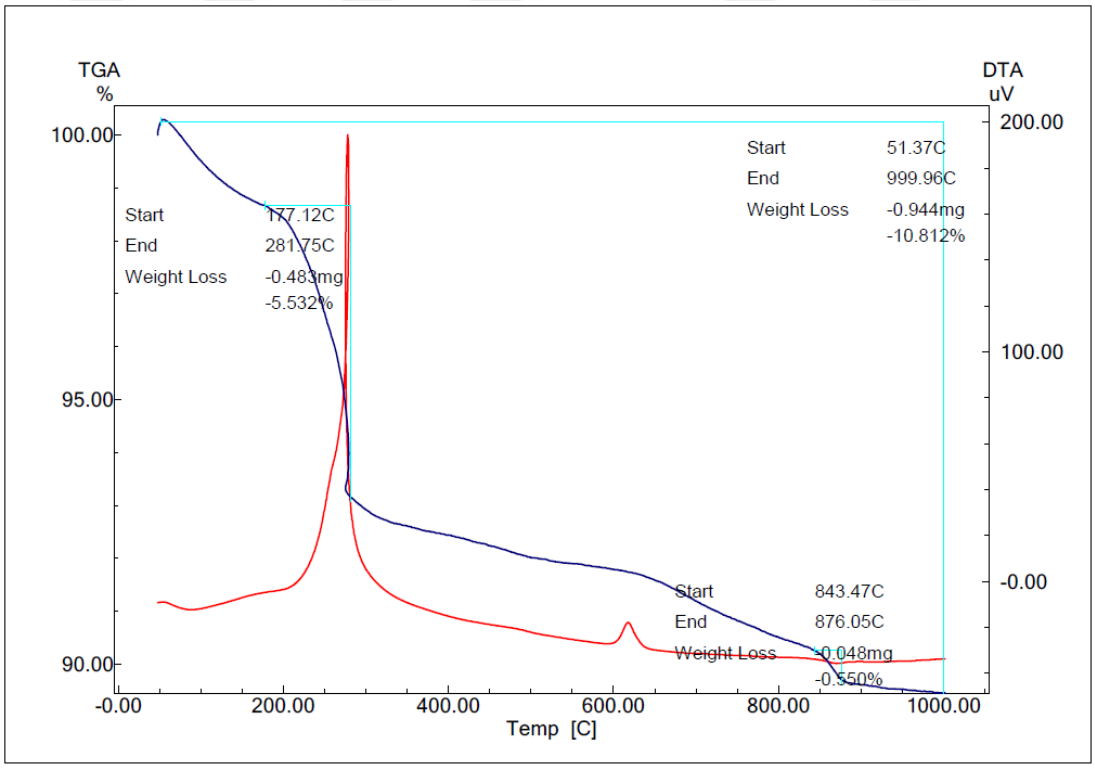
Ek Şekil 5. 7. Fe_3O_4/L_1/Pd(II) nanopartikülünün TGA-DTA spektrumu



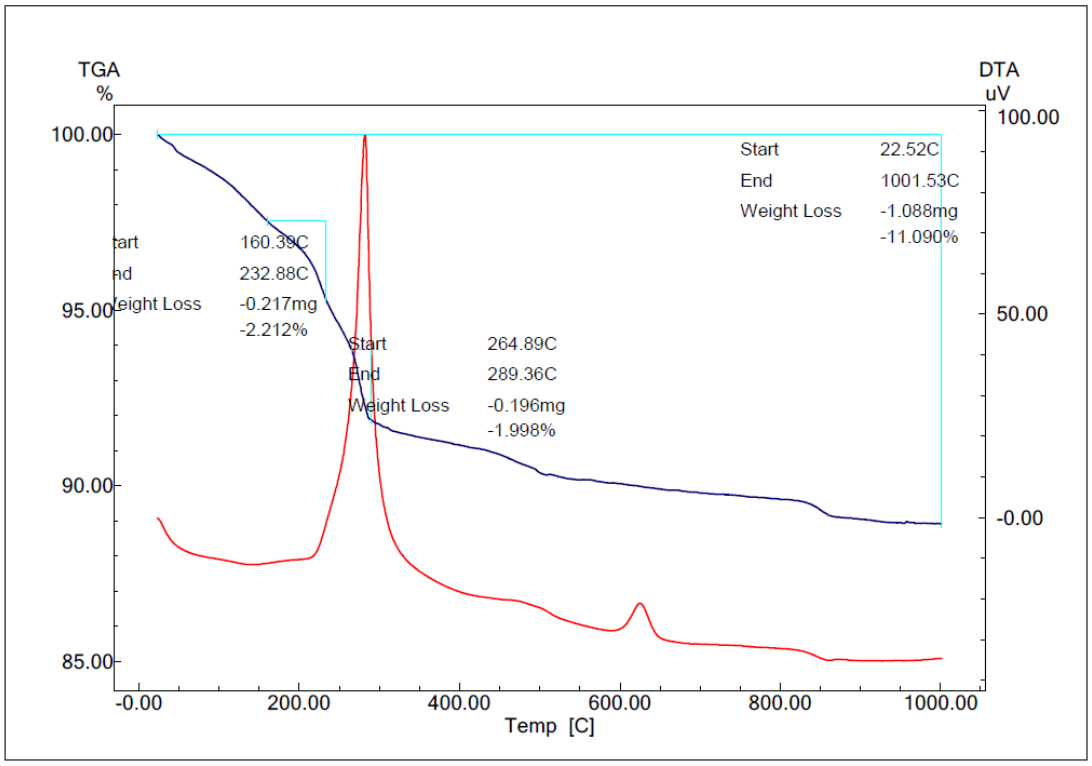
Ek Şekil 5. 8. Fe_3O_4/L_2/Pd(II) nanopartikülünün TGA-DTA spektrumu



Ek Şekil 5. 9. $Fe_3O_4/L_3/Pd(II)$ nanopartikülünün TGA-DTA spektrumu



Ek Şekil 5. 10. $Fe_3O_4/L_4/Pd(II)$ nanopartikülünün TGA-DTA spektrumu



Ek Şekil 5. 11. Fe_3O_4/L_5/Pd(II) nanopartikülünün TGA-DTA spektrumu