T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PdCo@K-OMS-2 TİPİ YENİ NANOKATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI, YAPILARININ AYDINLATILMASI VE C-C EŞLEŞME REAKSİYONLARINDAKİ KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Ayşe ABAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

Temmuz -2019

T.C

DİCLE UNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Ayşe ABAY tarafından yapılan "PdCo@KOMS-2 Tipi Yeni Nanokatalizörlerin Hazırlanması, Yapılarının Aydınlatılması ve C-C Eşleşme Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin Araştırılması" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan:Prof. Dr. Akın BAYSAL.....

Üye : Prof. Dr. Ahmet KILIÇ.....

Üye : Prof. Dr. Murat AYDEMİR.....

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 10/07/2019

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../20

Prof. Dr. Sevtap SÜMER EKER

ENSTİTÜ MÜDÜR V.

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez konumun seçilmesinde bana yardımcı olan, eğitimimin her aşamasında tecrübesiyle beni yönlendiren ve tezle ilgili bilimsel önerileri ile danışmanlığımı yürüten değerli hocam sayın Prof. Dr. Akın BAYSAL'a,

Her konuda desteklerini aldığım, tez çalışmamda da önerilerini esirgemeyen ve beni sürekli çalışmaya sevk eden hocalarım Prof. Dr. Feyyaz DURAP, Prof. Dr. Murat AYDEMİR ve Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kimya Bölümünden sayın Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN' a,

Laboratuvar çalışmalarım süresince fikir ve yardımları ile her türlü katkıda bulunan sayın Doç. Dr. Cezmi KAYAN, Doç. Dr. Nermin MERİÇ, Dr. Duygu ELMA KARAKAŞ'a,

Deneysel numune analiz çalışmalarımı gerçekleştirmemde emeği geçen Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Doktora öğrencilerinden Ahmet BULUT ve Mehmet YURDERİ' ye,

Lisans eğitimim boyunca birlikte öğrenim gördüğüm ve Yüksek Lisans öğrenim süresince de manevi desteğiyle her zaman yanımda olan değerli arkadaşım Yasemin GÜLEN'e,

Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümüne,

Bu tez çalışmasını DÜBAP: FEN.18.014 no'lu proje ile maddi olarak destekleyen Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Kordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Son olarak her zaman beni destekleyen ve bu günlere yetişip gelmemde en büyük paya sahip olan sevgili ailem'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

		Sayfa
TEŞEKKÜR…….....		I
İÇİNDEKİLER…….		II
ÖZET…….....		IV
ABSTRACT…….……..		V
ÇİZELGE LİSTESİ…….....		VI
ŞEKİL LİSTESİ…….....		VII
KISALTMA VE SİMGELER……..……		IX
1.	**GİRİŞ**…….……..….	1
1.1.	Nano Kelimesinin Terminolojisi ve Standartlar …….…..	1
1.1.1.	Nanoparçacık/Nanopartikül ..……..….	1
1.1.2.	Nanotüp …….…….……..	2
1.2.	Nanobilim ve Nanoteknoloji …….……	3
1.3.	Nanomalzemelerin Türleri….……..…….	3
1.4.	Kataliz ……..……..……	4
1.4.1.	Katalizörlerin Etki Şekli ……..…….…...	6
1.4.1.1.	Aktivite …….……..…….	7
1.4.1.2.	Seçicilik……...……	7
1.4.1.3.	Kararlılık ……...……...…….	8
1.4.2.	Katalizörlerin Sınıflandırılması……..……..	8
1.4.2.1.	Homojen Kataliz……..…….	9
1.4.2.2.	Heterojen Kataliz.……...……	10
1.4.2.3.	Biyokataliz……..……..	12
1.4.3.	Kataliz Olayı Neden Önemlidir……..……...	13
1.4.4.	Nano Kataliz Nedir……..…….	14
1.5.	C-C Çapraz Eşleşme Reaksiyonları……...…….…..	19
1.5.1.	Suzuki Reaksiyonu……...…….	21
1.5.2.	Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonu……...	22
1.6.	Katalizör Destek Malzemeleri …...……..…….	23
2.	**ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR**……...	29
3.	**MATERYAL VE METOT**…….…….	39
3.1.	Materyal……..….	39
3.1.1.	Kimyasallar……...….	39

3.1.2. Cihazlar ve Gereçler ……..……... 39
3.1.2.1. İndüktif Eşlemeli Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP- MS)……. 40
3.1.2.2. Toz X-Işını Kırınım Yöntemi (P-XRD)……...……. 40
3.1.2.3. Geçirimli (Aktarımlı) Elektron Mikroskobu (TEM)……. 41
3.1.2.4. Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) ……. 41
3.1.2.5. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX)……..…….. 41
3.1.2.6. X-ışını Fotoelektron Spekroskopisi (XPS)…… 42
3.1.2.7. Gaz Kromatografisi (GC) ……..……..….. 42
3.1.2.8. Fourıer Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ……...…….. 43
3.2. Metot…….……. 43
3.2.1. K-OMS-2 Destek Maddesinin Sentezlenmesi……... 43
3.2.2. Farklı Yüzdelerde (%1, %2, %3) K-OMS-2 Destekli Pd Katalizörünün Hazırlanması ……..……... 43
3.2.3. Farklı Yüzdelerde (%1, %2, %3) Co Katalizörünün Hazırlanması …….…. 43
3.2.4. Farklı Mol Oranlarında PdCo Bimetalik (PdCo@K-OMS-2) Nanoparçacıkların Hazırlanması …….. 44
3.2.4.1. %2 $Pd_{0,2}$ $Co_{0,8}$@K-OMS-2 hazırlanması…… 44
3.2.4.2. %2 $Pd_{0,5}$ $Co_{0,5}$@K-OMS-2 hazırlanması…… 44
3.2.4.3. %2 $Pd_{0,8}$ $Co_{0,2}$@K-OMS-2 hazırlanması ……... 44
3.2.5. Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonları için Genel Yöntem..…….. 44
3.2.6. GC Analizleri…… 44
4. BULGULAR VE TARTIŞMA……...…… 47
4.1. K-OMS-2 Destek Maddesinin Hazırlanması……. 47
4.2. K-OMS-2 Destekli Bimetalik Pd_xCo_{1-x}@K-OMS-2 Nanoparçacıklarının Hazırlanması……..……... 48
4.3. Bimetalik $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 Nanoparçacıklarının Tanımlanması ……. 49
4.4. $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanokatalizörünün Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonlarındaki etkinlik tayini ……..…….….. 57
5. SONUÇ VE ÖNERİLER……..…..…….… 65
6. KAYNAKLAR……..….... 67
ÖZGEÇMİŞ…… 77

ÖZET

PdCo@K-OMS-2 TİPİ YENİ NANOKATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI, YAPILARININ AYDINLATILMASI VE C-C EŞLEŞME REAKSİYONLARINDAKİ KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe ABAY

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Temmuz 2019

Çalışmamızda, mangan oksit (K-OMS-2) katı destekli PdCo bimetalik nanoparçacıkları ($Pd_{0,2}Co_{0,8}$, $Pd_{0,5}Co_{0,5}$, $Pd_{0,8}Co_{0,2}$) klasik emdirme-indirgenme metodu kullanılarak hazırlanıp karakterize edilmiştir. Pd_XCo_{1-X}@K-OMS-2 nanokümelerinin karakterizasyonu için ICP-MS (endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi), P-XRD (toz X-ışınları kırınımı), FT-IR (Fourier transform infrared spektroskopisi), XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi), SEM (taramalı elektron mikroskopisi), EDX (enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi) ve TEM (geçirimli elektron mikroskopisi) gibi ileri düzey analitik yöntemler kullanılmıştır. Hazırlanan $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarının ortalama parçacık boyutu $d_{ortalama}$= 5.8± 0,6 nm olarak ölçülmüştür. $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanokatalizörü Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonlarında test edilmiştir. Reaksiyonda çözücü olarak kaynama sıcaklığında su kullanılmış olup, yüksek katalitik etkinlik ve seçicilik (>%99) ile dönüşüm (>%98) sağlamıştır. Bunun yanı sıra, $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nano katalizörü Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonlarında tekrar kullanılabilirlik testlerine tabii tutulmuş ve beş çevrim sayısı ile tekrar kullanılabilir ve ekonomik bir heterojen katalizör olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: C-C eşleşme reaksiyonları, Suzuki-Miyaura, Nanoparçacık, Paladyum, Kobalt, K-OMS-2, Katalizör.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF PdCo@K-OMS-2 TYPE NEW NANOCATALYSTS, ELUCIDATION OF THEIR STRUCTURES AND INVESTIGATION OF THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN C-C COUPLING REACTIONS

MSc Thesis

Ayşe ABAY

DICLE UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

July 2019

In our study, manganese oxide (K-OMS-2) solid supported PdCo bimetallic nanoparticles ($Pd_{0.2}Co_{0.8}$, $Pd_{0.5}Co_{0.5}$, $Pd_{0.8}Co_{0.2}$) were prepared and characterized by using conventional impregnation-reduction method. Advanced analytical methods such as ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer), P-XRD (Powder X-ray Diffraction), FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy), EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy), and TEM (Transmission Electron Microscopy) were used for characterization of Pd_XCo_{1-X}@K-OMS-2 nanoclusters. Average particle size of the $Pd_{0.2}Co_{0.8}$@K-OMS-2 nanoparticles were found as $d_{average}$=5.8± 0.6 nm. $Pd_{0.2}Co_{0.8}$@K-OMS-2 nanocatalyst was tested in Suzuki-Miyaura C-C coupling reactions. Water at boiling temperature was used as solvent in the reaction and high catalytic activity with high conversion (>98%) and selectivity (>99%) was obtained. Furthermore, recycling of $Pd_{0.2}Co_{0.8}$@K-OMS-2 nanocatalyst in Suzuki-Miyaura C-C coupling reactions was investigated and found that it can be recycled five times, indicating that it is an economic heterogeneous catalyst.

Keywords: C-C coupling reactions, Suzuki-Miyaura, Nanoparticle, Palladium, Cobalt, K-OMS-2, Catalyst.

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 1.1.	Mangan Oksitlerin Yapısal Verileri	25
Çizelge 4.1.	Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarında katalizör olarak K-OMS-2 destekli monometalik Pd ve Co nanokatalizörlerinin etkinlikleri	58
Çizelge 4.2.	Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarında K-OMS-2 destekli $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanokatalizörlerinin etkinlikleri	58
Çizelge 4.3.	Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarında $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanokatalizörünün etkinliğine farklı bazların etkisi	59
Çizelge 4.4.	Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarında $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanokatalizörünün etkinliğine farklı çözücülerin etkisi	59
Çizelge 4.5.	Optimize edilmiş koşullarda %2'lik $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanokatalizörü varlığında substitüe asetofenonların Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonlarındaki etkinliği	61
Çizelge 4.6.	Optimize edilmiş reaksiyon koşullarında $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanokatalizörünün Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme reaksiyonundaki tekrar kullanılabilirliği	63

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 1.1.	CNT'lerin ve BNNT'lerin atomik yapıları benzerdir. B ve N atomları sırasıyla mavi ve pembe olarak gösterilmiştir	2
Şekil 1.2.	Her katalitik reaksiyon, reaktif moleküllerin, katalizöre bağlandıkları, reaksiyona girdikleri, ardından ürünün katalizörden ayrıldığı ve bir sonraki döngü için ikincisini serbest bıraktığı, katalizöre bağlandığı temel adımların bir dizisidir	4
Şekil 1.3.	Gaz halinde tepkenler ve ürünler ve katı bir katalizör ile heterojen bir katalitik tepkimenin potansiyel enerji diyagramı	5
Şekil 1.4.	Paralel ve sıralı reaksiyonlar	7
Şekil 1.5.	Katalizörlerin sınıflandırılması	9
Şekil 1.6.	CO'nun katalitik oksidasyonu için O_2 ile reaksiyon döngüsü ve potansiyel enerji diyagramı	12
Şekil 1.7.	Enzim katalizli bir reaksiyonun şematik gösterimi	13
Şekil 1.8.	Nano kataliz, homojen ve heterojen katalizler arasındaki ilişki	14
Şekil 1.9.	Nano mimari (A) fonksiyonel bölgelerin bileşimi (B) konumların düzen seviyesi (C) malzemenin işlevsel özellikleri	15
Şekil 1.10.	Belirli bir reaksiyon ve nanopartikül katalizör kombinasyonu için nanoparçacık boyutu ve devir frekansı arasındaki ilişkiler	17
Şekil 1.11.	En yaygın fcc kristal yüzlerinden ikisi, (111) (solda) ve (100) (sağda)	18
Şekil 1.12.	Tek kristal teraslarda bulunan en yaygın adsorpsiyon alanlarından dördü	18
Şekil 1.13.	Paladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları için genel katalitik çevrimler	20
Şekil 1.14.	Paladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonlarının katalitik bir çevrimi	23
Şekil 1.15.	MnO'nun Yapısı	26
Şekil 2.1.	Pd-AgNps/mikroPSi fotokatalizör MB fotoindirgenme mekanizması	30
Şekil 2.2.	Pd-Co (x: y)/Grafen için sentez prosedürünün şematik gösterimi	31
Şekil 2.3.	PdCo NPs-3DG nanokompozit sentezi için prosedürü	32
Şekil 2.4.	$PdNi/SiO_2$ için sentez prosedürünün gösterimi	33
Şekil 2.5.	Bimetalik Ni-Pd nanokatalizörler üzerinde katalitik Suzuki-Miyaura reaksiyonu	35

Şekil 2.6.	Pd -PdO-NiO/g-C_3N_4'ün hazırlanması	36
Şekil 4.1.	K-OMS-2 için kristal yapısının gösterimi	47
Şekil 4.2.	Mangan Oksit'in (K-OMS-2) FT-IR spektrumu	48
Şekil 4.3.	$Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 katalizörünün FT-IR spektrumu.	49
Şekil 4.4.	K-OMS-2 ve K-OMS-2 destekli Pd ve $Pd_{0,2}Co_{0,8}$ nanoparçacıklarına ait XRD desenleri	50
Şekil 4.5.	$Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarına ait XPS Spektrumu	51
Şekil 4.6.	$Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarının Co elementine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu	52
Şekil 4.7.	$Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarının Pd elementine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu	52
Şekil 4.8.	$Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarına ait 100 nm ölçekli SEM görüntüsü	53
Şekil 4.9.	$Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarına ait 200 nm ölçekli SEM görüntüsü	54
Şekil 4.10.	$Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarına ait SEM-EDX görüntüsü EDX spektrumunun alındığı bölge (kırmızı kare)	54
Şekil 4.11.	$Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarına ait EDX spektrumu	54
Şekil 4.12.	$Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarına ait 200 nm ölçekli TEM görüntüsü	54
Şekil 4.13.	$Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarına ait 50 nm ölçekli TEM görüntüsü	56
Şekil 4.14.	$Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarına ait 20 nm ölçekli TEM görüntüsü	56
Şekil 4.15.	$Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarına ait parçacık boyut histogramı	57
Şekil 4.16.	Başlangıç maddesi olan 4-bromoasetofenonun GC kromatogramı	62
Şekil 4.17.	4-bromoasetofenon ile fenilboronik asidin $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 katalizörlüğünde optimize koşullardaki reaksiyon sonucunun GC kromatogramı	62

KISALTMA VE SİMGELER

NM	: Nanomalzeme
ISO	: Uluslararası Standardizasyon Örgütü
ANSI-NSP	: Nanoteknoloji Standart Paneli
nm	: Nanometre
NP	: Nanopartikül/Nanoparçacık
BNNT	: Bor Nitrür Nanotüp
CNT	: Karbon Nanotüp
ΔG	: Gibbs Serbest Enerjisindeki Değişim
kJ	: Kilo Joule
DNA	: Deoksiribo Nükleik asit
°C	: Santigrat Derece
C-C	: Karbon-Karbon bağı
Pd	: Paladyum Metali
Co	: Kobalt Metali
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işını Kırınımı
AC	: Aktif Karbon
HDO	: Hidrodeoksijenasyon
BMNP	: Bimetaliknanopartikül
Ni	: Nikel Metali
ICP-MS	: İndüktif Eşlemeli Plazma-Kütle Spektrometresi
P-XRD	: Toz X-Işını Kırınım Yöntemi
TEM	: Geçirimli (Aktarımlı) Elektron Mikroskobu
EDX	: Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spekroskopisi
GC	: Gaz Kromatografisi
g	: Gram
mL	: Mililitre
dk	: Dakika
mmol	: Milimol

μL	: Mikrolitre
DMF	: Dimetilformamid
mbar	: milibar
kV	: kilo volt
FTIR	: Fourıer Dönüşümlü Kızılötesi

1.GİRİŞ

Nanomalzeme, Nanobilim ve Nanoteknoloji, yalnızca araştırmada değil, aynı zamanda normal yaşamda da ortak bilinen kelimeler "terimler" haline gelmiştir. Nanomalzemelerin (NM) tarihi, erken meteorlarda nanopartiküller ve nanoyapılar oluştuğunda büyük patlamadan hemen sonra başlamıştır. Daha sonra doğada birçok başka nanoparçacık ve nanoyapı meydana geldi. Son yıllarda NM'lerin araştırılması, tüm dünyadaki bilim insanlarından ve mühendislerden büyük ilgi görmüştür. "NM" terimi, genellikle benzersiz özellikler sergileyen nano ölçekte ölçülen dış boyutları veya iç yapısı olan malzemeleri ifade eder. NM'ler, aynı kimyasal maddelerden daha büyük bir boyutta farklı benzersiz optik, mekanik, manyetik ve iletken özellikler sergileyebilirler. NM özelliklerinin daha iyi anlaşılması, gelecekte yeni yeni materyallerin sentezlenmesinin bir yolunu oluşturur ve yaşam kalitesini iyileştirme potansiyeline sahiptir. NM'ler yavaş yavaş ticarileşmekte, meta olarak ortaya çıkmaya başlamakta ve çok çeşitli tüketici ürünleri de dahil olmak üzere birçok yenilikçi teknolojik uygulama ve üründe kullanılmaktadır. Bununla birlikte, farklı NM türleri (yani, organik, inorganik, karbon ve kompozit bazlı NM'ler), spesifik uygulamalar için kullanılabilecek farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler göstermektedir (Sudha 2018).

1.1. Nano Kelimesinin Terminolojisi ve Standartlar

Nanoteknoloji ve nano ölçekli bilimin derinliklerine dalmadan önce nano teknoloji, nanobilim ve nano ölçek gibi nano terimlerini kullandığımızda neyi kastettiğimizi açıkça belirtmeliyiz. Ön ek olan nano, "çok kısa (cüce) adam" anlamına gelen Yunanca nanos kelimesinden türetilmiştir. Uluslararası Standardizasyon Örgütü (ISO) nanomalzemeyi (NM), nano ölçekte herhangi bir dış boyutu olan bir malzeme olarak ya da nano ölçekte ve nano partikülde (NP) iç yapıya ya da yüzey yapısına sahip olan her üçünün de nano ölçekte dış boyutlar (1-100 nm) nano nesnesi olarak tanımlamıştır (Sudha 2018).

1.1.1. Nanoparçacık/Nanopartikül

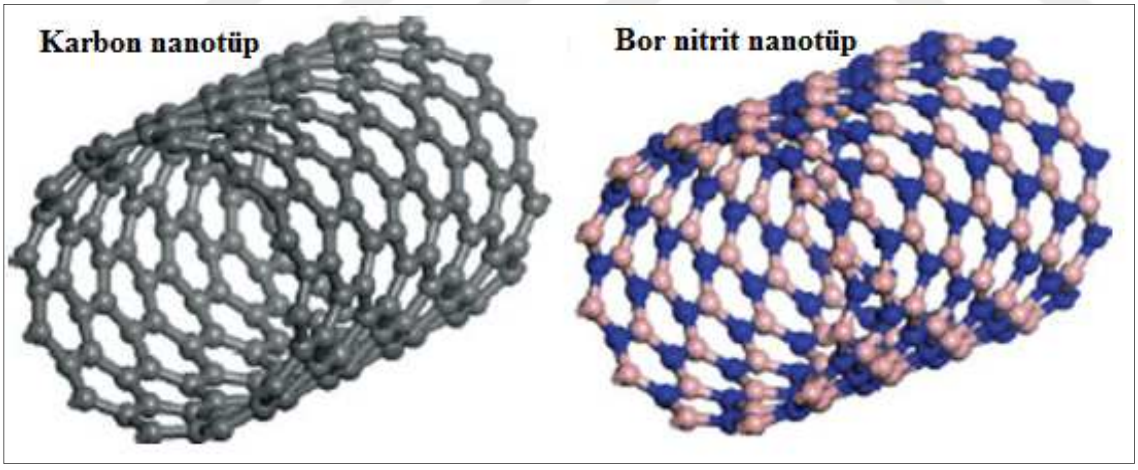
Nano ölçekte üç dış boyutu olan nano nesnedir. Nano nesnenin en uzun ve en kısa eksenlerinin uzunluğu önemli ölçüde arklılık gösterir, nanorod yada nanoplat

terimlerinin nanoparçacık (NP) terimi yerine kullanılması amaçlanmıştır.

1.1.2. Nanotüp

Nanotüpler, adından da anlaşılacağı gibi, nanometre düzende çapları ve genelde nanometreden mikrometre düzene kadar uzanan uzunlukları olan içi boş boru biçimli nanoyapılardır. Bir nanotüp, bir tüp (tek duvarlı bir nanotüp) oluşturmak üzere sarılmış tek bir atom tabakasından oluşabilir veya içi boş bir çekirdek (çok duvarlı bir nanotüp) oluşturmak üzere sarılmış çok sayıda katmandan oluşabilir.

Nanotüpler çeşitli malzemelerden oluşur, ancak grafit, altıgen bor nitrür (hBN) ve WS_2 gibi iki boyutlu (2B) katmanlı bileşiklerde sentezlenmesi daha kolaydır. GaN gibi üç boyutlu (3B) yapılandırılmış malzemelerden nanotüpler oluşturmak mümkün olsa da bu tür nanoyapıların yönlü bir morfoloji sergilediği ve daha reaktif olduğu bulunmuştur (Tenne 2006). Nanotüp malzemeleri arasında, karbon nanotüpleri (CNT'ler) son yıllarda önemli bir dikkat çekmiştir. Bor nitrür nanotüpler (BNNT'ler) CNT'lerin yapısal benzerleridir. Şekil 1.1'de BNNT'ler ve CNT'ler arasındaki yapıdaki benzerlikleri göstermektedir (Govindaraju ve Singh 2014).



Şekil 1.1. CNT'lerin ve BNNT'lerin atomik yapıları benzerdir. B ve N atomları sırasıyla mavi ve pembe olarak gösterilmiştir (Golberg ve ark. 2007).

Bir CNT, tek bir karbon atomu tabakasının (grafen) toplanmasıyla oluşturulur. Benzer şekilde, bir BNNT, tek bir h-BN tabakasının yuvarlanmasıyla oluşturulur. Bu malzemelerin her ikisi de CNT'lerde 2-D altıgen atom düzeninden oluşur, altıgen kafes tamamen C atomundan yapılır, BNNT'lerde ise kafes B ve N atomlarından oluşur.

1.2. Nanobilim ve Nanoteknoloji

Nanobilim, atomik veya nano ölçekli boyutlara bağlı fiziksel sistemlerin davranışını anlamayı içerir ve madde nano ölçekte kontrol edildiğinde, sıcaklık, elektrik, manyetizma ve kimyasal reaksiyonlar gibi şeylerin temel özellikleri tamamen değişebilir. Nanobilim, minik nesnelerin geçerli yasalarını gözetmeyi ve nanomalzemelerin davranışını anlamak ve boyutsal nano malzemelerin özelliklerini araştırmak için teorik modelleri türetmeyi içerir. Nanobilim, özelliklerin daha büyük ölçekli olanlardan belirgin şekilde farklı olduğu atomik, moleküler ve makromoleküler ölçeklerde olguların ve malzemelerin manipülasyonunun incelenmesidir (Raki ve ark. 2010)

Nanoteknoloji, bilgiyi nanobilimde kullanır ve nanobilim sadece nano ölçekli malzemelerin çalışmasını ve gözlemlerini içerirken, çeşitli alanlara uygulanır. Nanoteknoloji, çeşitli faydalı ürünlerin üretimi için nano ölçekli nesneleri manipüle eden ve kullanan mühendislik kaynağıdır (Drexler 1990), nanobilim ise nano ölçekli malzemelerin davranış ve ilgili konularının çalışılmasını ve böylelikle geçerli yasaları ve teorik açıklamaları türetmeyi içeren kaynaktır. Nanobilim bu etkilerin anlaşılması ve malzemenin özellikleri üzerindeki etkileri ile ilgilidir. Nanoteknoloji, bu etkilerinden büyüklüklerinden dolayı yeni özelliklere ve fonksiyonlara sahip yapılar, cihazlar ve sistemler oluşturmak için faydalanmayı amaçlar.

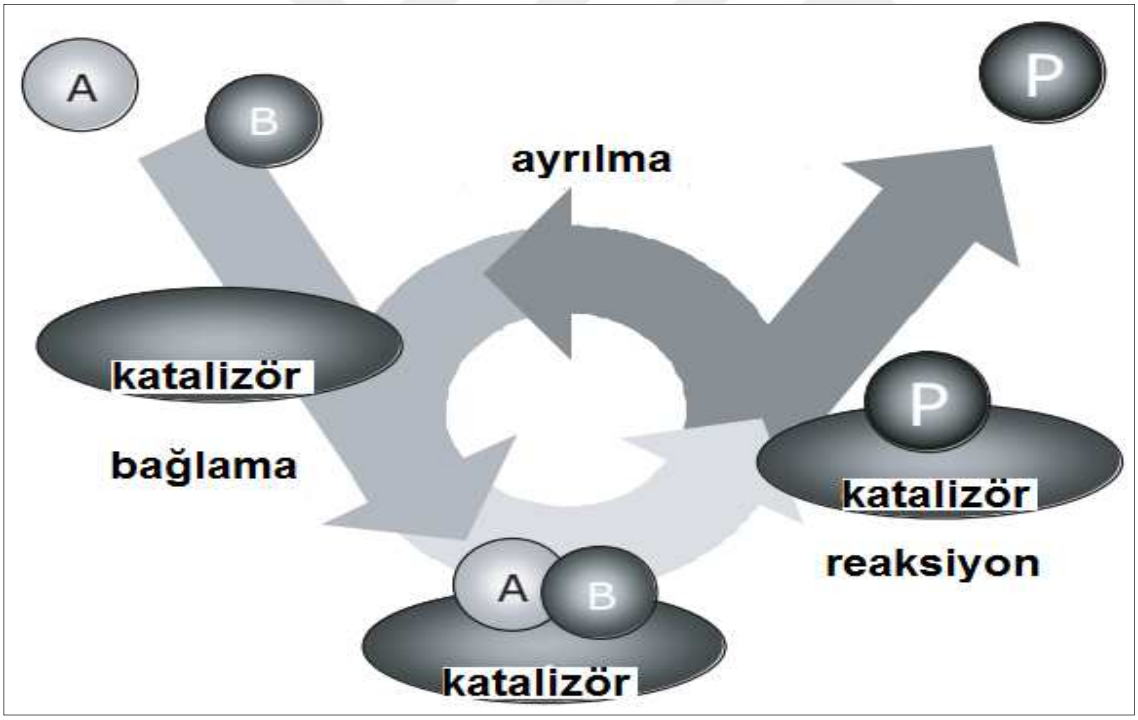
1.3. Nanomalzemelerin Türleri

Nanomalzemelerin çeşitliliğini doğru bir şekilde anlamak ve değerlendirmek için bir çeşit sınıflandırma gereklidir. Nano malzemeleri fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre düzenlemek uygun olabilir. Bununla birlikte, kesme, bilyalı frezeleme, ekstrüzyon, ufalama, dövme ve daha birçok aşağıdan yukarıya (Magasinski ve ark. 2010) ve yukarıdan aşağıya yaklaşımlar (Sabatier 1986) tarafından hazırlanan nanomalzemeler farklı yüzey kaplamaları ile farklı yapı tiplerine sahip olurlar, farklı yüzey kaplamaları sınıflandırmayı gizleyebilir. Nanoparçacıklar genellikle morfolojileri, boyutları, tekdüzelikleri ve topaklanmalarına (Tyagi ve ark. 2013) göre sınıflandırılırlar.

1.4. Kataliz

Katalizör, kimyasal dönüşümlerin anahtarı olup bir reaksiyonu hızlandıran maddedir. Katalizör, reaksiyon veren moleküller ile bağlar oluşturarak ve bu moleküllerin katalizörden ayrılan bir ürüne reaksiyona girmelerine izin vererek reaksiyon sonucunda değişikliğe uğramadan çıkar. Katalizörün tepkimedeki etkisine kataliz denir. Katalitik reaksiyon, katalizörün reaksiyona katıldığı ve reaksiyon sonunda orijinal haliyle geri kazanıldığı döngüsel bir olay olarak tanımlanmaktadır.

Şekil 1.2'de bir P ürünü vermek üzere A ve B molekülleri arasındaki katalitik reaksiyon gösterilmektedir. Katalitik döngü, A ve B moleküllerinin katalizöre bağlanmasıyla başlar. A ve B molekülleri daha sonra bu kompleksin içinde reaksiyona girerek katalizöre de bağlı bir ürün P elde etmek için reaksiyona girer. Son aşamada, P ürünü katalizörden ayrılarak reaksiyon döngüsünü orijinal durumunda bırakır.

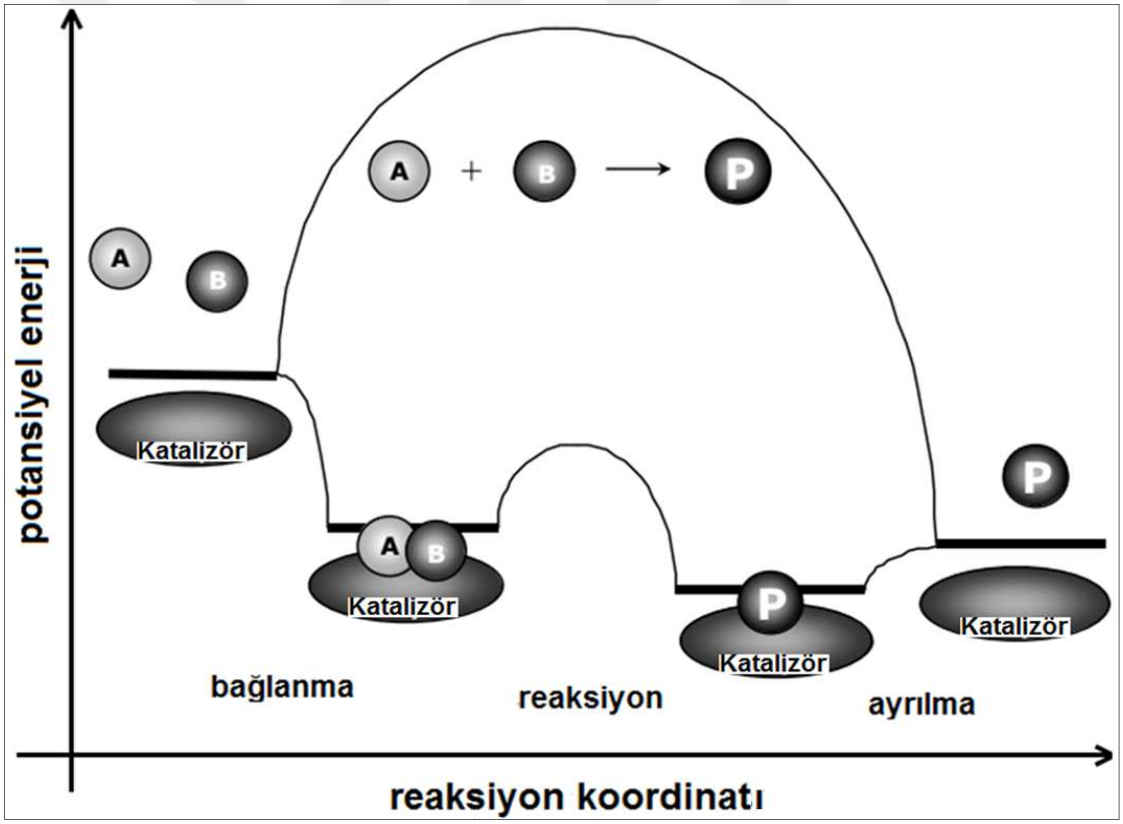


Şekil 1.2. Her katalitik reaksiyon, reaktif moleküllerin, katalizöre bağlandıkları, reaksiyona girdikleri, ardından ürünün katalizörden ayrıldığı ve bir sonraki döngü için ikincisini serbest bıraktığı, katalizöre bağlandığı temel adımların bir dizisidir (Chorkendorff ve Niemantsverdriet 2007).

Şekil 1.3'te katalizörün reaksiyonu nasıl hızlandırdığını katalitik ve katalitik olmayan reaksiyonu karşılaştıran potansiyel enerji diyagramı gösterilmektedir. Şekil

1.3'teki katalitik olmayan reaksiyon için şekil sadece Arrhenius denklemini görselleştirmenin bilinen bir yolu olarak karşımıza çıkmaktadır. Reaksiyon, A ve B moleküllerinin aktivasyon enerji bariyerini aşmak için yeterli enerjiyle çarpıştığında başlar ve ilerler. Reaktanlar arasındaki Gibbs serbest enerjisindeki değişim, A + B ve P ürünü için ΔG olmaktadır.

Katalitik reaksiyon, A ve B reaktiflerinin katalizöre bağlanmasıyla başlar. Dolayısıyla, bu kompleksin oluşumu ekzotermik bir olaydır ve bu durumda serbest enerji azalır. Daha sonra, A ve B katalizöre bağlıyken onlar arasındaki reaksiyon devam etmektedir. Bu adım aktivasyon enerjisi ile ilişkili bir durumdur. Bununla birlikte, bu durum kataliz edilmemiş reaksiyon için önemli ölçüde daha düşüktür. Reaksiyonda son olarak, P ürünü endotermik bir aşamada katalizörden ayrılır.



Şekil 1.3. Gaz halinde tepkenler ve ürünler ve katı bir katalizör ile heterojen bir katalitik tepkimenin potansiyel enerji diyagramı (Chorkendorff ve Niemantsverdriet 2007).

Şekil 1.3'teki enerji diyagramı birkaç önemli noktayı göstermektedir (Chorkendorff ve Niemantsverdriet 2007):

- Katalizör, reaksiyon için alternatif olarak daha karmaşık olan fakat enerjik olarak daha elverişli olan alternatif bir yol sunar.
- Katalitik reaksiyonun aktivasyon enerjisi, katalize edilmemiş reaksiyonun aktivasyon enerjisinden önemli ölçüde daha küçüktür; bu nedenle, katalitik reaksiyonun oranı çok daha fazladır.
- Katalitik reaksiyon için serbest enerjideki genel değişim, katalize edilmemiş reaksiyonunkine eşittir. Bu nedenle, katalizör A + B molekülleri ile P ürünü arasındaki genel reaksiyon için denge sabitini etkilemez
- Katalizör hem ileri hem de geri reaksiyonu aynı oranda hızlandırır. Başka bir deyişle, eğer bir katalizör P ürününün A ve B moleküllerinden oluşumunu hızlandırırsa, P ürününün A ve B moleküllerine ayrışması için aynı şeyi yapacaktır.

Katalizörün reaktif veya ürünlerle döngüsünün başarılı olamayacağı durumlar da ise:

- Eğer tepkenler ve katalizör arasındaki bağ çok zayıfsa, A ve B moleküllerinin ürünlere dönüşmesi pek mümkün olmaz.
- Tersine, katalizör ile reaktiflerden biri, yani A molekülü arasındaki bağ çok kuvvetli ise katalizör çoğunlukla A türü ile kaplanır ve B molekülü ürün oluşturmak için kullanılamaz. A ve B moleküllerinin her ikisi de katalizörle güçlü bağlar oluştururursa, katalizör üzerinde A veya B ile olan orta durum, reaksiyonun olası olamayacağı kadar stabil olabilir. Şekil 1.3 açısından, ikinci seviye o kadar derin durmaktadır ki katalizör üzerinde P ürünü oluşturmak için aktivasyon enerjisi çok yüksek hale gelmektedir. Böyle bir durumda katalizörün reaktiflerden biri tarafından zehirlendiği söylenir.
- Aynı şekilde, P ürünü ayırmanın gerçekleşmesi için katalizöre çok güçlü bir şekilde bağlanabilir. Bu durumda ürün katalizörü zehirler.

Bu nedenle, katalizör ve reaksiyonun başarılı kombinasyonunun, katalizör ve reaksiyona giren türler arasındaki etkileşimin çok zayıf değil aynı zamanda çok güçlü olmadığı sezgisel olarak hissediyoruz.

1.4.1. Katalizörlerin Etki Şekli

Bir katalizörün endüstriyel bir işlem için uygunluğu temel olarak aşağıdaki üç özelliğe bağlıdır (Hagen 2015):

- Aktivite
- Seçicilik
- Kararlılık (devre dışı bırakma davranışı)

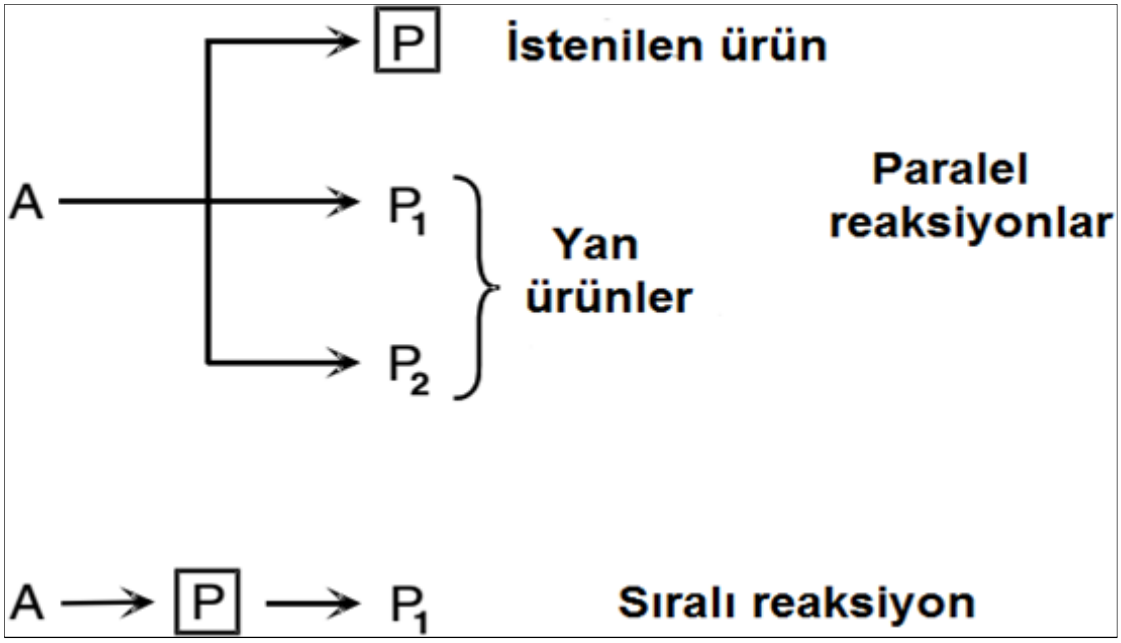
Bu özelliklerden hangisinin daha önemli olduğu sorusunun cevaplanması genellikle zordur, çünkü katalizöre yapılan talepler her işlem için farklılık göstermektedir (Mross 1985; Riekert 1981).

1.4.1.1. Aktivite

Aktivite, bir ya da daha fazla reaksiyonun katalizör eşliğinde ne kadar hızlı gerçekleştiğinin bir ölçüsüdür. Kinetik reaksiyonda, reaktörde bulunacak sıcaklık ve konsantrasyon aralıklarındaki reaksiyon oranlarının ölçülmesi uygundur.

1.4.1.2. Seçicilik

Bir reaksiyonun seçiciliği Sp, istenen ürün P'ye dönüştürülen başlangıç malzemesinin kesridir. Arzu edilen ürün miktarının bir reaksiyon ortağının A reaksiyona giren miktarına oranıyla ifade edilir ve bu nedenle reaksiyonun seyri hakkında bilgi verir. İstenilen reaksiyona ek olarak, paralel ve sıralı reaksiyonlar da meydana gelebilir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Paralel ve sıralı reaksiyonlar (Hagen 2006)

1.4.1.3. Kararlılık

Bir katalizörün kimyasal, termal ve mekanik kararlılığı endüstriyel reaktörlerde ömrünü belirler. Katalizörün stabilitesi, bozunma ve zehirlenme dahil birçok faktörden etkilenir. Katalizör deaktivasyonu, zamanın bir fonksiyonu olarak aktivite veya seçicilik ölçülerek takip edilebilir.

Bir işlem sırasında etkinliğini kaybeden katalizörler yeniden üretilebilirler. Hammaddelerin ve enerjinin verimli kullanılması günümüzde büyük bir önem taşımaktadır ve yenilerini geliştirmek yerine optimize etmek tercih edilir. Çeşitli nedenlerden dolayı, hedef miktarlara aşağıdaki öncelik sırasını vermeniz gerekir:

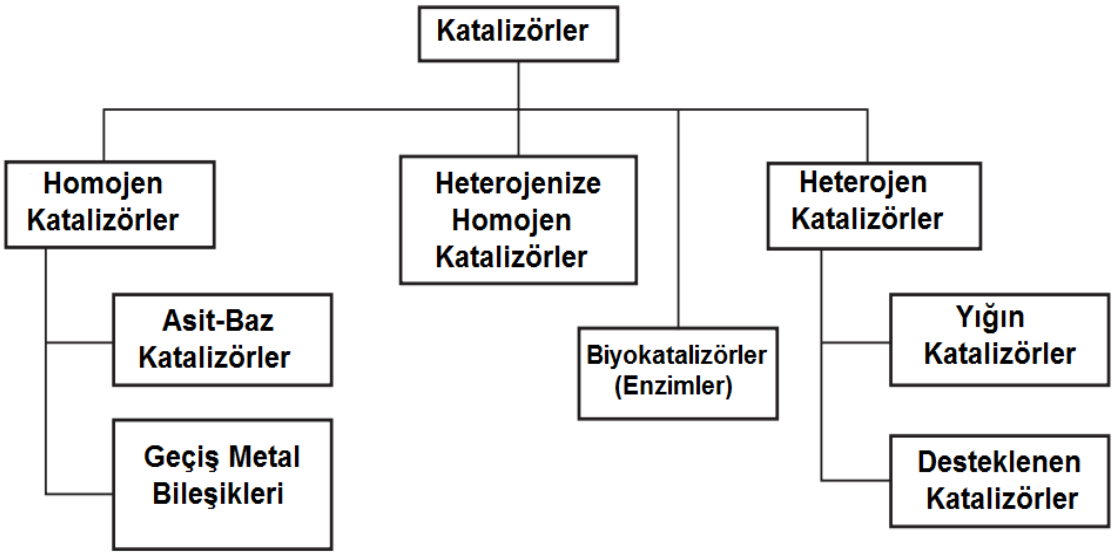
Seçicilik> Kararlılık> Aktivite

1.4.2. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Günümüzde bilinen sayısız katalizör çeşitli kriterlere (yapı, bileşim, uygulama alanı veya birleşme durumu gibi) göre sınıflandırılabilir (Hagen 2006).

Katalizörler hareket ettikleri birleşme durumuna göre sınıflandırılmaktadır. İki büyük grup vardır: heterojen katalizörler (katı hal katalizörler) ve homojen katalizörler (Şekil 1.5). Hareketsizleştirilmiş katalizörler olarak da bilinen, katılara bağlanmış homojen katalizörler (desteklenen katalizörler) gibi ara formlar da vardır.

Desteklenen katalizörlerde katalitik olarak aktif madde, geniş bir yüzey alanına sahip olan ve genellikle gözenekli bir yapıya sahip olan destek malzemesine uygulanır. Bugüne kadar en önemli katalizörler, heterojen katalizörlerdir. Homojen katalizörler sadece %10-15 pazar payına sahiptir (Hagen 1992).



Şekil 1.5. Katalizörlerin sınıflandırılması (Hagen 2015)

Düzgün bir gaz veya sıvı fazda gerçekleşen katalitik işlemler homojen kataliz olarak sınıflandırılır. Homojen katalizörler genellikle iyi tanımlanmış kimyasal bileşikler veya reaktiflerle birlikte reaksiyon ortamında moleküler olarak dağılan koordinasyon kompleksleridir. Homojen katalizörlerin örnekleri arasında mineral asitler ve geçiş metali bileşikleri (Örneğin, okso sentezinde rodyum karbonil kompleksleri) bulunur.

1.4.2.1. Homojen Kataliz

Homojen katalizde hem katalizör hem de reaktifler aynı fazdadır, yani hepsi gaz fazında veya daha yaygın olarak sıvı fazda bulunan moleküllerdir. En basit örneklerden biri atmosferik kimyada bulunur. Atmosferdeki ozon, klor atomları ile reaksiyona girerek ayrışır (Chorkendorff ve Niemantsverdriet 2007):

$$Cl + O_3 \rightarrow ClO_3$$
$$ClO_3 \rightarrow ClO + O_2$$
$$ClO + O \rightarrow Cl + O_2$$

veya genel

$$O_3 + O \rightarrow 2O_2$$

Ozon kendiliğinden ve ayrıca ışığın etkisiyle ayrışabilir. Ancak bir Cl atomu reaksiyonu büyük ölçüde hızlandırır. Reaksiyon döngüsünü değiştirmediğinden, Cl atomu bir katalizördür. Hem reaktan hem de katalizör gaz fazında olduğundan reaksiyon döngüsü homojen katalize bir örnektir.

Endüstri, kimyasallar üretmek için her türlü reaksiyonda çok sayıda homojen katalizör kullanır. Çözeltideki $[Rh(CO)_2I_2]^-$ kompleksleri ile metanolün asetik aside katalitik karbonilasyonu birçok örnekten biridir.

$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$$

1.4.2.2. Heterojen Kataliz

Heterojen kataliz, birkaç faz arasında gerçekleşir. Genellikle katalizör katı bir maddedir ve reaktanlar gaz veya sıvıdır. Genel olarak pahalı malzemelerin (örneğin platin) ekonomik bir şekilde kullanılması için katalizörler genellikle inert, gözenekli bir yapı üzerinde desteklenen nanometre boyutlu partiküllerdir. Heterojen katalizörler, kimya ve petrokimya endüstrisinin işgüçleridir. Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metal oksitleri ve asitlerdir. Metal katalizörler olarak genellikle Fe, Ni, Co, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag ve Cu kullanılmaktadır. Metal oksit katalizörlerden bazıları Al_2O_3,Cr_2O_3, V_2O_5, ZnO, NiO ve Fe_2O_3 şeklinde, asit katalizörleri ise H_3PO_4 ve H_2SO_4 şeklinde sıralayabiliriz.

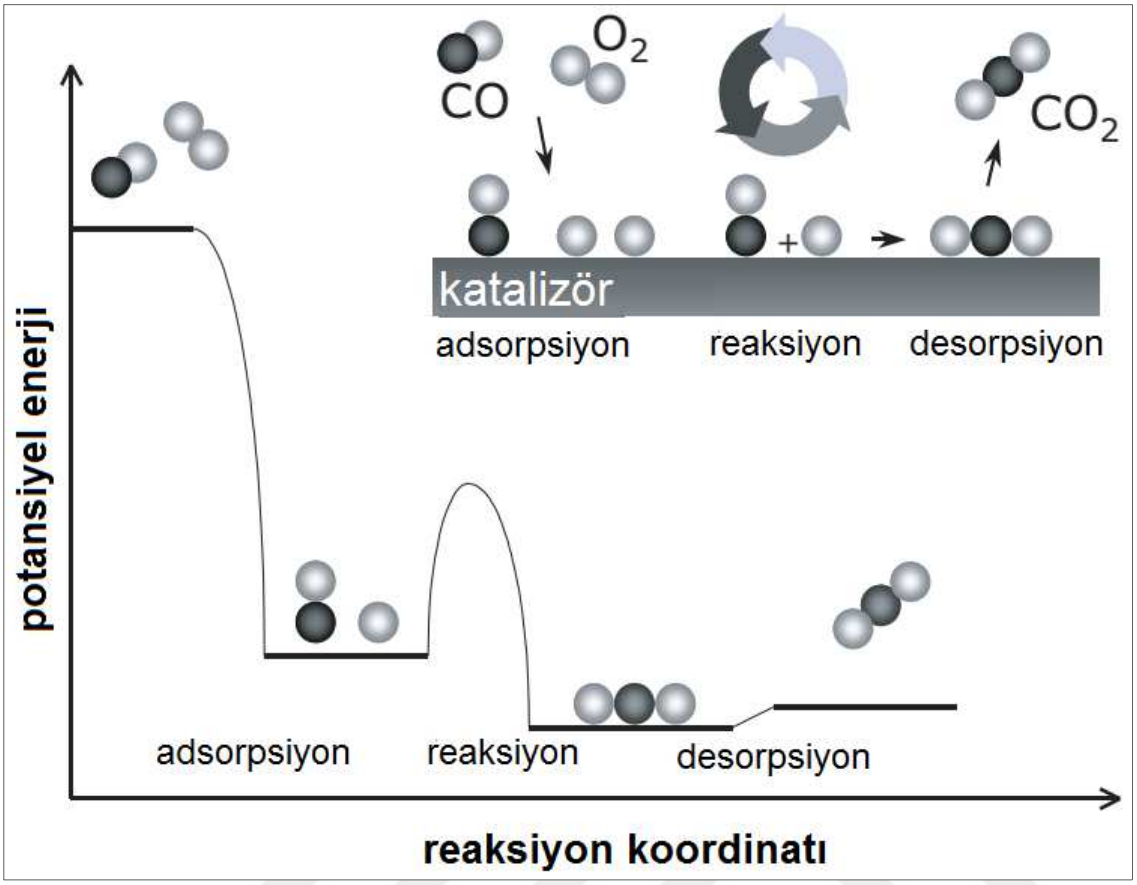
Bir örnek olarak, otomotiv egzozunun temizliğinde anahtar CO reaksiyonlarından birini, CO 'in platin, paladyum ve rodyum gibi değerli metallerin yüzeyindeki katalitik oksidiyonu verilebilir. Süreci tanımlamak için metalin yüzeyi "*" olarak adlandırılan aktif alanlardan oluştuğunu varsayalım. Katalitik reaksiyon döngüsü, platin yüzeyindeki CO ve O_2 molekülünün adsorpsiyonuyla başlar, böylece O_2 molekülü iki O atomuna ayrışır (X* atomun veya molekülün yüzeyde adsorbe olduğunu, yani bölgeye bağlı olduğunu belirtir *):

$$O_2 + 2* \rightleftharpoons 2O*$$
$$CO + * \rightleftharpoons CO*$$

Daha sonra adsorbe edilmiş O atomu ve adsorbe edilmiş CO molekülü yüzeyde reaksiyona girerek CO_2'yi oluşturur; bu çok kararlı ve nispeten reaktif olmayan sadece platin yüzeyiyle zayıf bir şekilde etkileşime girer:

$$CO* + O* \rightleftharpoons CO_2 + 2*$$

Şekil 1.6, potansiyel bir enerji diyagramı ile birlikte reaksiyon döngüsü gösterilmektedir. Bu döngüde katalizörün asıl etkisi neredediir? Tepkimeyi bir katalizör olmadan gaz fazında yaptığımızı varsayalım. Eğer O_2 molekülünün iki O atomuna (radikal) ayrışması için sıcaklığı yeterince yükseltirsek reaksiyon devam edecektir. Bu radikaller bir kez mevcut olduğunda, CO ile CO_2 arasındaki reaksiyon anında başlar. Gaz fazı reaksiyonunun aktivasyon enerjisi kabaca O_2 molekülünün bağını O_2'de bölmek için gereken enerjiye, yani yaklaşık 500 kJ mol^{-1}'e eşit olacaktır. Bununla birlikte, katalitik reaksiyonda O_2 molekülü aslında katalizörün yüzeyinde bir aktivasyon enerjisi olmadan kolayca ayrışır. Aktivasyon enerjisi, 50-100 kJ mol^{-1} derecesinde adsorbe olan CO ve O atomları arasındaki reaksiyonla ilişkilidir. Ürün molekülünün CO_2 desorpsiyonu metale ve yüzey yapısına bağlı olarak yaklaşık 15–30 kJ mol^{-1}'dür. Dolayısıyla, katalitik ve katalizlenmemiş reaksiyonu karşılaştırırsak, homojen gaz fazı reaksiyonunun en zor basamağının yani O-O bağının kırılmasının katalizör tarafından kolayca gerçekleştirildiğini görürüz. Sonuç olarak, CO_2 molekülünün oluşma kolaylığı, CO ve O_2'den CO_2'ye kadar olan toplam reaksiyonun ilerleme hızını belirler. Bu, katalize olmuş reaksiyonlar için çok genel bir durumdur. Bir katalizör bağları koparır ve diğer bağların oluşmasını sağlar. Katalizörün faydalı etkisi, güçlü bir bağın ayrışmasındadır, takip eden adımlar, katalizör olmadan (elbette varsayımsal bir durumdur) olmadan daha hızlı ilerleyebilir.

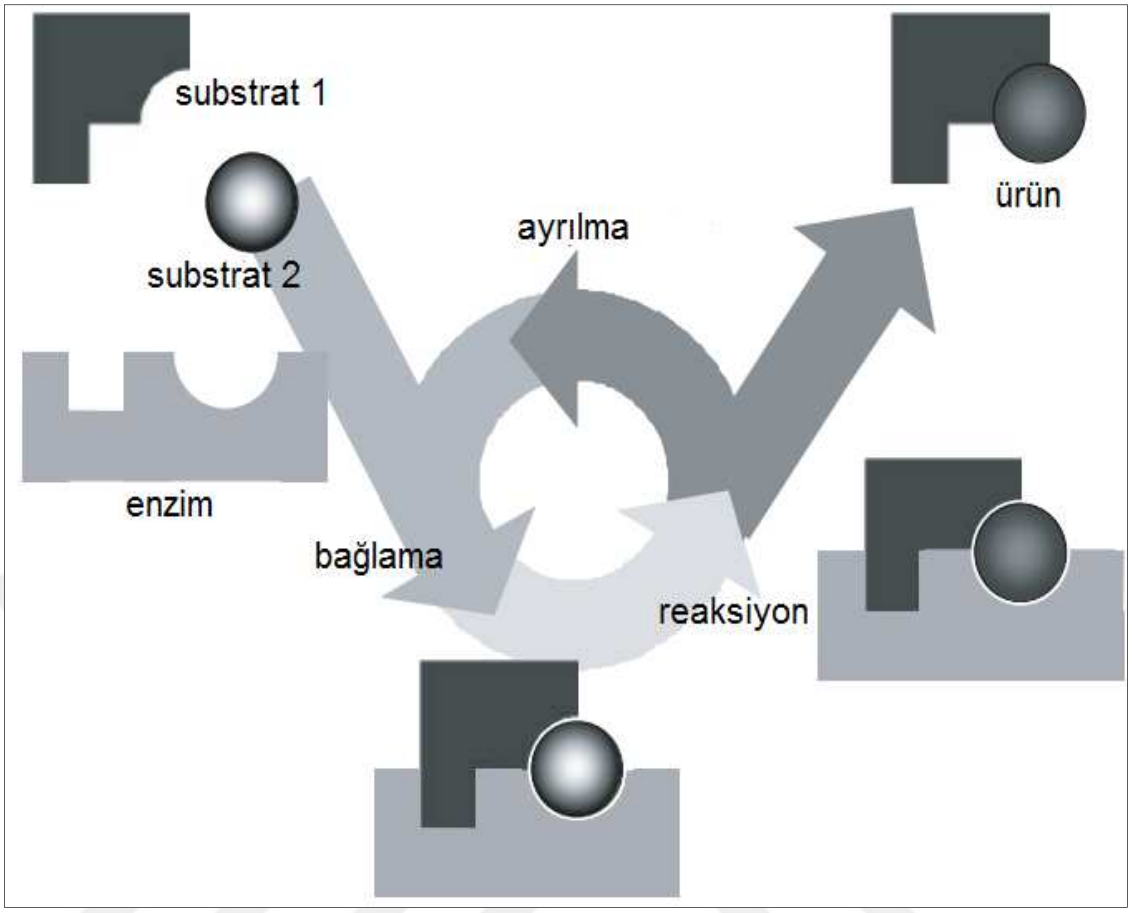


Şekil 1.6. CO'nun katalitik oksidasyonu için O_2 ile reaksiyon döngüsü ve potansiyel enerji diyagramı (Chorkendorff ve Niemantsverdriet 2007)

1.4.2.3. Biyokataliz

Enzimler doğanın katalizörleridir. Bir enzimi, yapısı çok şekilli, spesifik bir aktif bölgeyle sonuçlanan büyük bir protein olarak düşünmek yeterlidir (Şekil 1.7). Reaksiyon için optimum konfigürasyonda reaktif molekülleri (genellikle substratlar olarak adlandırılır) yönlendirmek için en uygun şekillere sahip olan enzimler, oldukça spesifik ve verimli katalizörlerdir. Örneğin, katalaz enzimi, hidrojen peroksit molekülünün su ve oksijene ayrışmasını 10^7 saniyede katalize eder (Chorkendorff ve Niemantsverdriet 2007).

$$2H_2O_2 \xrightarrow[\text{katalaz}]{} H_2O + O_2$$



Şekil 1.7. Enzim katalizli bir reaksiyonun şematik gösterimi. Enzimler genellikle bağlandıkları substratların şekliyle veya katalize ettikleri reaksiyonun geçiş durumuyla eşleşir. Enzimler yüksek verimli katalizörlerdir ve teknik katalizörleri tasarlamak için mükemmel bir ilham kaynağıdır (Chorkendorff ve Niemantsverdriet 2007).

Enzimler, biyolojik reaksiyonların protein ve DNA birikmesi veya moleküllerin parçalanması ve enerjinin şeker içinde depolanması gibi yaşamı sürdürmek için gerekli oranlarda gerçekleşmesini sağlar. Bir örnek olarak alkol dehidrogenaz enzimi tarafından alkolün vücut içindeki asetaldehit'e parçalanması olayı verilebilir. Asetaldehit sırayla aldehit hidrojenaz ile asetat haline dönüştürülür.

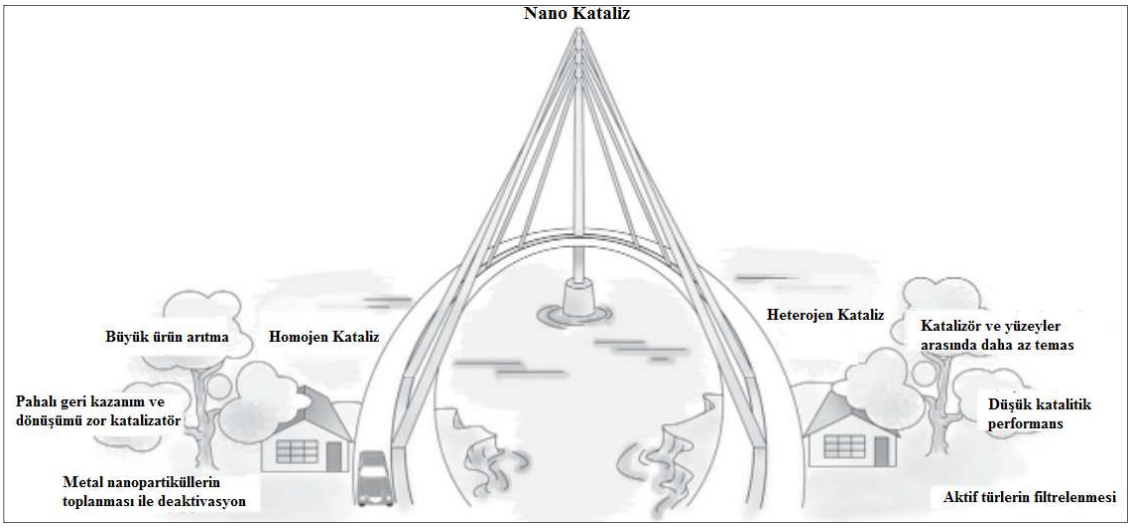
1.4.3. Kataliz Olayı Neden Önemlidir

20. yüzyılın kimya endüstrisi, yalnızca katalitik olmayan, stokiyometrik reaksiyonlar temelinde mevcut durumuna gelemezdi. Reaksiyonlar genel olarak sıcaklık, konsantrasyon, basınç ve temas süresi temelinde kontrol edilebilir. Sıcaklığın ve basıncın yükseltilmesi, stokiyometrik reaksiyonların makul bir üretim hızında

ilerlemesini sağlayacaktır, ancak bu koşulların güvenli bir şekilde korunabileceği reaktörler giderek daha pahalı ve yapılması zor hale gelmektedir. Ek olarak, ürünlerin oluşturulabileceği koşullara ilişkin termodinamik sınırlamalar vardır; N_2 ve H_2'nin amonyağa dönüşümü, neredeyse 600 °C'nin üzerinde mümkün değildir. Bununla birlikte, N_2'deki çok güçlü üçlü bağını kırmak için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır. Katalizörler olmadan, kimya endüstrisinde yaygın olan birçok reaksiyon mümkün olmaz ve diğer birçok işlem ekonomik olmaz. Katalizörler reaksiyonları büyüklük derecelerine göre hızlandırarak, en uygun termodinamik sistem altında ve daha düşük sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştirilmelerini mümkün kılar. Bu şekilde verimli katalizörler, optimize edilmiş reaktör ve toplam tesis tasarımı ile birlikte, kimyasal işlemlerin hem yatırım hem de işletme maliyetlerini azaltmada kilit faktördür.

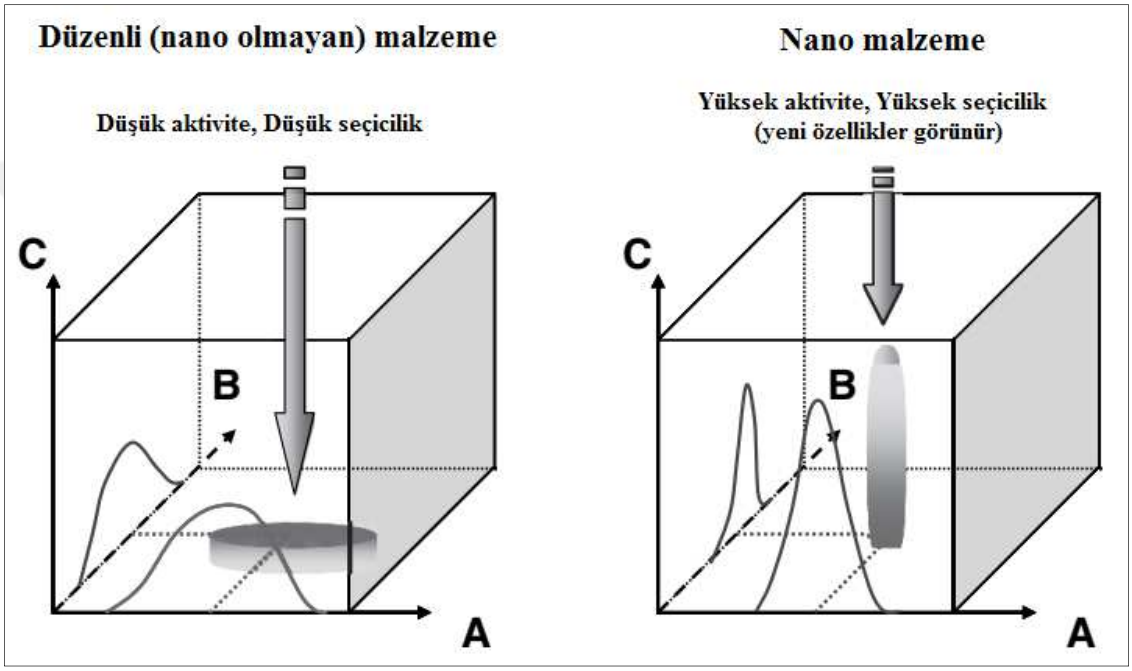
1.4.4. Nano Kataliz Nedir

1990'ların sonundan beri ve nano bilim ve nano teknolojinin gelişmesiyle birlikte nanokataliz, katalizör gelişimi için zorlu koşullara cevap vermek için benzersiz çözümler sunan homojen ve heterojen kataliz arasındaki ara yüzde bir alan olarak ortaya çıkmıştır (Thomas 2010; Astruc 2008). Şematik olarak nano kataliz Şekil 1.8'de gösterilmektedir.



Şekil 1.8. Nano kataliz, homojen ve heterojen katalizler arasındaki boşluğu doldurur, homojen ve heterojen katalizörlerin avantajlarını bir araya getirir ve hem homojen hem de heterojen katalitik sistemlerle ilgili sorunların üstesinden gelir (Trovarelli ve Fornasiero 2013).

Ana odak noktası hem metal nanoparçacıkları hem de destek olarak bir nanomalzemeyi içerebilen iyi tanımlanmış katalizörler geliştirmektir. Bu nano katalizörler hem homojen hem de heterojen katalizörlerin sağladığı faydaları, yani yüksek verimlilik ve seçicilik, stabilite ve kolay geri dönüşümü gösterebilmelidir. Düzenli, nano özellik göstermeyen malzemelerle elde edilemeyen belirli özellikleri sağlayabilen nano boyut nedeniyle spesifik reaktivite beklenebilir. Bu durum şekil 1.9'da gösterilmektedir.

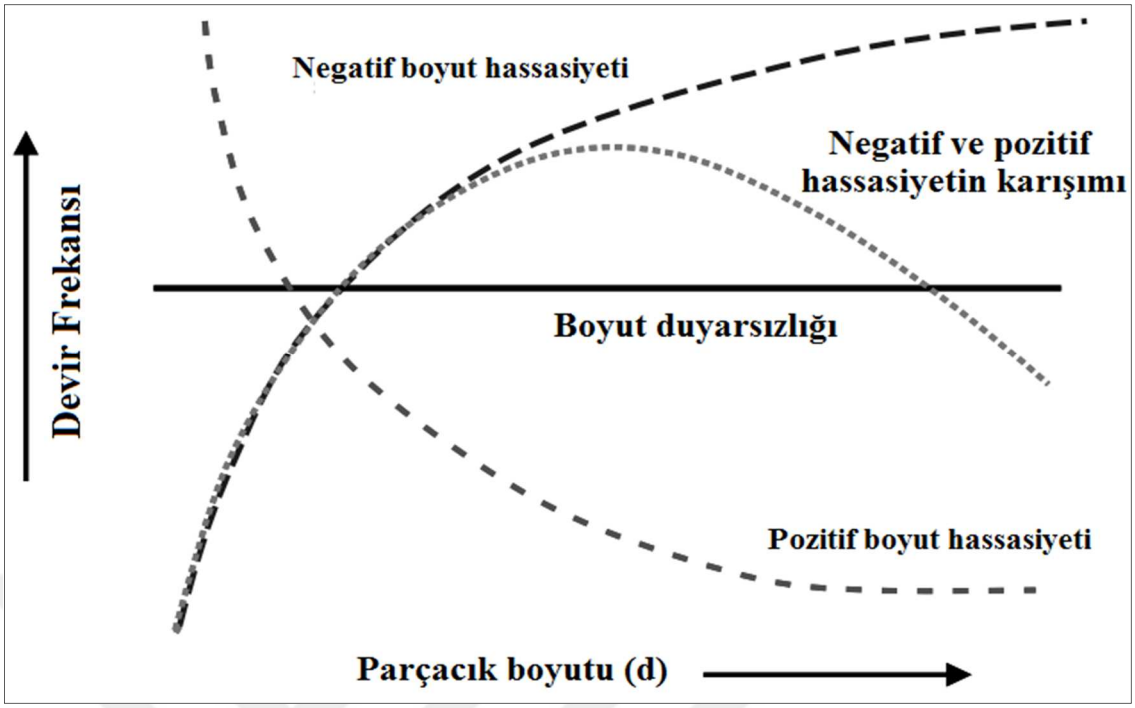


Şekil 1.9. Nano mimari (A) fonksiyonel bölgelerin bileşimi (B) konumların düzen seviyesi (C) malzemenin işlevsel özellikleri (Serp ve Philippot 2013)

Bu yaklaşımda çevre sorunları da göz önünde bulundurulur. Tanımlar verilebilir: "Kolloid" terimi genellikle "kolloidal kataliz" e neden olan sıvı faz katalizinde nanoparçacıklar için kullanılırken, bu nedenle heterojen kataliz alanı ile ilgili "nanopartikül" daha çok katı halde nanoparçacıklara atfedilmektedir. "Nanoyapılı" veya "nano ölçekli" terimi (ve buna göre 'Nanomalzemeler') nanometre boyutuna sahip herhangi bir katıdır. Terminolojideki bu farklılıklara rağmen, nanopartiküller her zaman etkilenmekte ve "nano katalist" veya "nanokataliz" tüm farklı durumları iyi özetler (Serp ve Philippot 2013).

Nano ölçekli sistemde ne kuantum kimyası ne de klasik fizik yasaları vardır. Güçlü kimyasal bağın olduğu malzemelerde, yer değiştirme elektronların kapsamı geniş olabilir ve yer değiştirmenin kapsamı sistemin boyutuna göre değişebilir. Bu etki yapısal değişikliklerle birleştiğinde büyüklüğe bağlı olarak farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere yol açabilir. Diğer özelliklere gelince, nano ölçekli parçacıkların yüzey reaktivitesi bu nedenle büyük ölçüde boyuta bağımlıdır. Kimya için özel önem taşıyan, yüzey enerjileri ve yüzey morfolojileri de büyüklük bağımlıdır ve bu geliştirilmiş iç yüzey reaktivitesine dönüşebilir. Buna ek olarak nanokristal tozlar için geniş yüzey alanları vardır ve bu da kimyalarını önemli şekillerde etkileyebilir (Klabunde 2001). Bu nedenle nanometre ölçeğinde boyut küçültme, kataliz de dahil olmak üzere çeşitli uygulamalar için onları belirli özgün kuantum boyut etkisine yol açan aday malzemeler haline getirmektedir. Bu ilgi heterojen katalizde iyi bilinmektedir, ancak kolloid yapı şu anda seçiciliği artırmak için iyi tanımlanmış nanokataliz elde etmek için yeniden ilgi görmektedir.

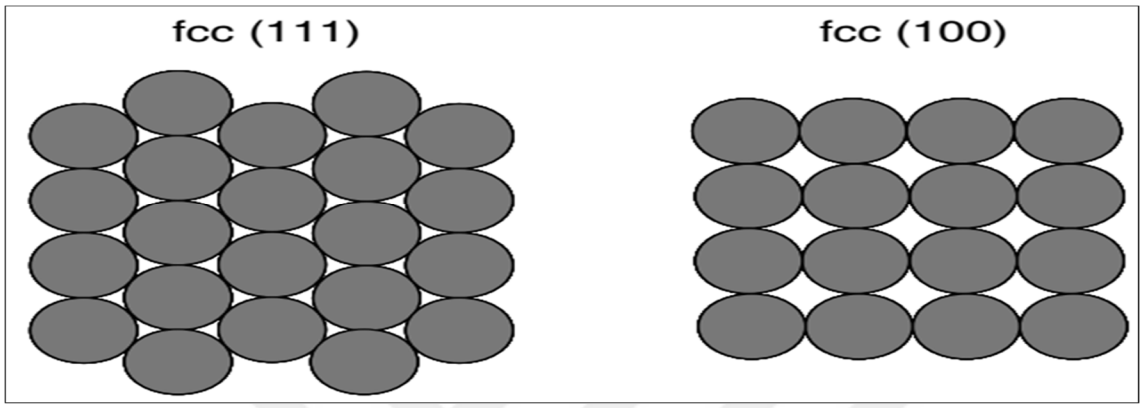
Alandaki birçok çalışma, nanopartikül büyüklüğünün katalitik davranış üzerindeki etkilerinin aydınlatılmasına odaklanmıştır. 1966'nın başlarında, Boudart, katalizör aktivitesinin, normal katalitik davranış için minimum bir miktar toplu benzeri kafesin gerekip gerekmediği gibi, atom ve kütle arasındaki sistemde boyuttan nasıl etkilendiği gibi partikül büyüklüğü ve kataliz arasındaki ilişki ve katalitik aktivitenin maksimize edildiği bir ara ideal büyüklüğün olup olmadığı hakkında temel sorular sordu (Boudart ve ark. 1966). Katalizör seçimine ve reaksiyon seçimine bağlı olarak boyut ve aktivite arasındaki ilişkilerde muazzam bir değişiklik olmasına rağmen, bu ilişkiler genellikle üç ana gruba ayrılır: pozitif boyut-duyarlılık reaksiyonları, negatif boyut-duyarlılık reaksiyonları ve boyut-duyarsız reaksiyonlar. Ayrıca, faaliyette yerel bir minimum veya maksimumun belirli bir nanopartikül boyutunda var olduğu reaksiyonlardan oluşan dördüncü bir kategori vardır (Şekil 1.10) (Che ve Bennett 1989; Van Santen 2008).



Şekil 1.10. Belirli bir reaksiyon ve nanopartikül katalizör kombinasyonu için nanoparçacık boyutu ve devir frekansı arasındaki ilişkileri tanımlayan ana boyut-duyarlılık sınıfları. (-) negatif boyut duyarlılığı; (-) pozitif boyut duyarlılığı; () negatif ve pozitif duyarlılığın karışımı (Serp ve Philippot 2013).

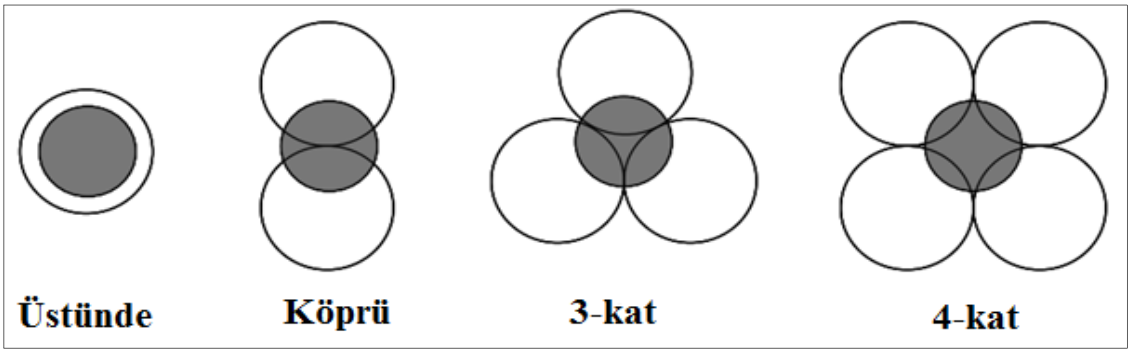
Pozitif boyut-duyarlılık reaksiyonları, devir frekansının arttığı ve parçacık büyüklüğünün azalmasıyla ilgili olan reaksiyonlardır. Pozitif boyut hassasiyetini gösteren prototipik reaksiyon metan aktivasyonudur. Hız-sınırlayıcı aşama olarak σ - bağ aktivasyonu yoluyla dissosiyatif (ayrışımlı) bağı bölme pozitif boyut hassasiyetli reaksiyonlarda ortak bir özelliktir. Negatif boyut-duyarlı reaksiyonları parçacık büyüklüğünün azalmasıyla devir frekansının azaldığı reaksiyonlardır. Bu durumda, bir π-bağının oluşumu veya ayrışması genellikle hızı sınırlayan adımdır. Bu grup için prototipik reaksiyonlar, her biri son adım bölgelere ihtiyaç duyan ve çoklu atomlarla temas eden CO ve N_2 moleküllerinin ayrışmasıdır. Bu konumlar her zaman çok küçük nanopartiküllerde bulunmaz ve hareket kenarları atom bölgelerini yaklaşık olarak gösterir. Bu reaksiyonlar bazen partikül büyüklüğüne karşı devir frekansında yerel maksimum olanların dördüncü kategorisine girer, çünkü belirli partikül boyutları geometrik olarak bu tür bölgelerin oluşumunu tercih eder. Üçüncü tip reaksiyon, nano parçacık çapına devir frekansının önemli bir bağımlılığı bulunmadığı boyut-duyarsız reaksiyondur. Prototipik boyut-duyarsız reaksiyon, hız sınırlama aşamasının

tamamlayıcı birleşik σ-bağ oluşumu olduğu geçiş metali katalizörleri üzerinde hidrokarbon hidrojenasyonudur. Bu etkiler genellikle yapı duyarlılığı etkileri olarak adlandırılsa da kristal yüzündeki farklılıklardan türetilen ve aşağıda tartışılan başka bir yapı duyarlılığı türünden daha fazlasını ayırt etmek için burada boyut duyarlılığı etkileri olarak adlandırılır (Serp ve Philippot 2013).



Şekil 1.11. En yaygın fcc kristal yüzlerinden ikisi, (111) (solda) ve (100) (sağda) (Serp ve Philippot 2013).

Nanoparçacık büyüklüğünün dikkate alınmasının yanı sıra, ikinci bir ana araştırma alanı nanoparçacık şeklinin reaksiyon hızı, seçicilik ve deaktivasyon üzerindeki etkisine ilişkindir. Çok çeşitli katalizörler üzerinde yapılan deneyler, bir yüzeydeki atomların atomik düzeninin katalizör davranışı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu belirlemiştir. Şekil 1.11. ve Şekil 1.12'de gösterildiği gibi, kristal yüzün tipi, katalitik olarak aktif yüzey atomlarının koordinasyonunu, en yakın komşu sayısını ve hem iki hem de üç boyutlu geometrisini dramatik olarak etkiler.



Şekil 1.12. Tek kristal teraslarda bulunan en yaygın adsorpsiyon alanlarından dördü (Serp ve Philippot 2013).

Belirli adsorpsiyon bölgeleri türlerinin varlığı, adsorbatların her bir adsorpsiyon bölgesi tipi için afinitelerinde farklılık göstermesi yaygın olduğu için kataliz üzerinde büyük bir etkiye sahip olabilir. Sonuç olarak, belirli bir bölge tipinin varlığı veya yokluğu sadece reaksiyon hızlarını değil aynı zamanda seçiciliği de etkileyebilir. Bununla birlikte, tüm reaksiyonlar yapıya duyarlı değildir ve bazı reaksiyonların sadece belirli şartlar dahilinde yapıya duyarlı olduğu bilinmektedir. Nanoparçacık katalizörleri söz konusu olduğunda, yapı duyarlılığı nanoparçacık şekli bakımından ortaya çıkar. Şekillendirmeye çok az dikkat edildiğinde, çoğu nanoparçacık, yüzey enerjisini en aza indirmek için genellikle polihedral veya oktahedral olarak adlandırılan kabaca küresel şekilleri alır.

Bu nanoparçacıklar ağırlıklı olarak en düşük enerji kristal yüzlü (111) merkezli yüzey atomlarına sahiptir. Bununla birlikte, belirli koşullar altında, nanoparçacık katalizörleri, şekli ve sonuç olarak yüzey atomunun yönlendirmesi, bir küp, üçgen veya çubuk gibi bir dengesizlik şekline kinetik olarak sıkışacak şekilde sentezlenebilir. Katalitik reaksiyonlarda stabilitenin yanı sıra farklı şekildeki nanoparçacıkların farklı aktivite ve seçiciliğe (Feldheim 2007; Cuenya 2010) ve stabiliteye (Campbell 2002) sahip olduğu gösterilmiştir. Şekil kontrollü nanoparçacıklar, model katalizörler olarak, gerçek dünya sistemleri ile katalizdeki bilimsel anlayış arasındaki "malzeme boşluğunu" köprülemeye yönelik büyük çabaları daha da arttırmada önemli rol oynamaktadır.

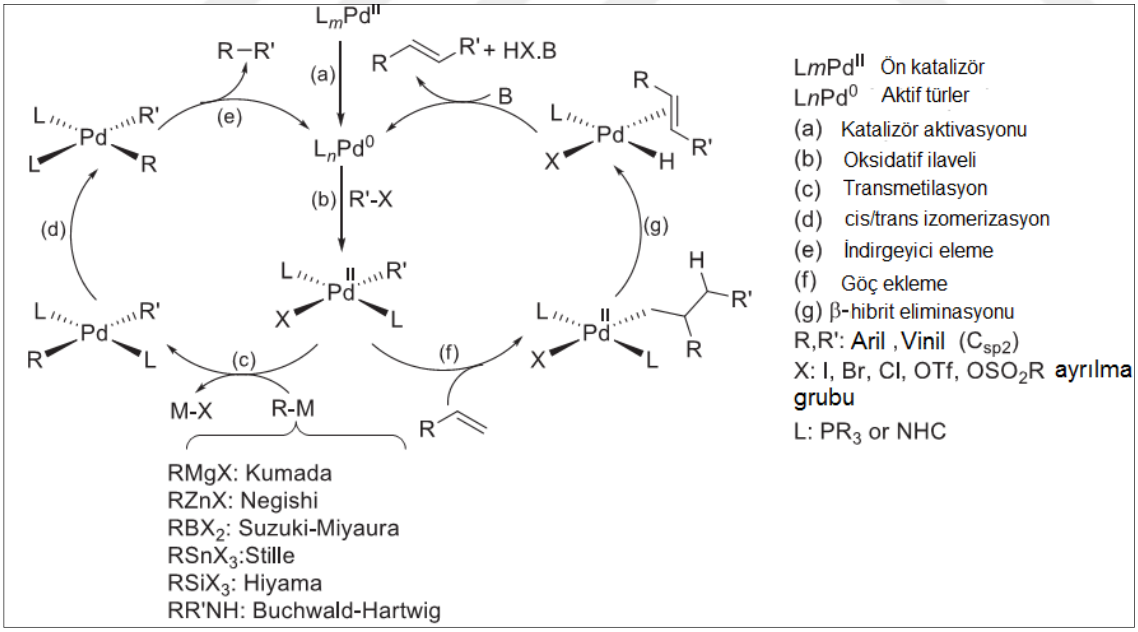
Nanokatalizörler nanopartiküllerden ve/veya nanomalzemelerden yapıldığından, metal veya metal oksit aktif faz olarak veya her ikisinin de bir desteği veya kombinasyonu olarak, nanoparçacıklar ve nanomalzemeler son yıllarda artan bir ilginin hedefi olmuştur. Ortak amaç, sayısız ilgili katalitik reaksiyon için verimli ve seçici nanokatalizörler elde etmek için iyi kontrollü özellikler sergileyen ve iyi tanımlanmış nanoparçacıkların/nanomalzemelerin geliştirilmesidir (aren hidrojenasyonu, karbon-karbon eşleşmesi, CO oksidasyon örnek olarak verilebilir).

1.5. C-C Çapraz Eşleşme Reaksiyonları

Çeşitli geçiş metalleri tarafından katalize edilen organik bileşiklerin çapraz eşleşme reaksiyonları, karbon-karbon bağları üretmek için önemli bir yöntemdir.

Geçtiğimiz otuz yıl boyunca, karbon-karbon bağ oluşumu kimyagerlerin, doğal ürünlerin toplam sentezi, tıbbi kimya ve endüstriyel işlem geliştirme dahil olmak üzere çeşitli ilgi alanlarına sahip karmaşık moleküler yapıların üretimi için kullanılmıştır (Jana ve ark., 2011). Böylece, magnezyum, lityum, bor ve karbona bağlı çeşitli geçiş metallerine sahip nükleofiller, farklı elektrofilik substratlarla bağ kurmak üzere geliştirilmiştir. Bir nikel ya da paladyum katalizörün kullanılmasıyla alkil gruplar arasında bile etkili olmalarını sağlayan çapraz eşleşme reaksiyonları son on yılda önemli ilerlemeler kaydetmiş ve bu alanda araştırmalar yapılmıştır (Terao ve ark., 2004). Aktive olmamış alkil halojenürler, metal katalizli C-C eşleşme reaksiyonları için oksidatif katılmaya karşı isteksizlikleri nedeniyle ve metal alkil ara maddelerin istenmeyen β-hidrür eliminasyon eğilimli oldukları için zor substratlardır (Vechorkin ve Hu 2009).

C-C bağ oluşumu için demir katalizörlerin geliştirilmesine yoğun ilgi gösterilmiştir. Bu, kısmen çapraz eşleşme reaksiyonlarında katalizör olarak ucuz ve çevre dostu demir komplekslerinin geliştirilmesine olan talepten kaynaklanmaktadır (Dongol ve ark. 2007).



Şekil 1.13. Paladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları için genel katalitik çevrimler (Gürbüz ve ark. 2015).

Özel kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip farklı kimyasallara artan bir talep vardır. İnsanlık özellikle kanseri iyileştirebilecek yeni ve etkili ilaçlar geliştirmek istiyor. Elektronik ve elektrik endüstrisi, ışığı bırakabilecek veya yüksek kaliteli likit kristal ekranlar yaymak için benzersiz özelliklere sahip ürünler aramaktadır. Tarım endüstrisi, mahsulleri koruyabilecek ve zenginleştirebilecek maddeler istemektedir. Bu nedenle, çapraz eşleşme reaksiyonları birçok kimyasal bileşik hazırlamada çok önemli bir role sahiptir. İki veya daha fazla organik kısım, çapraz eşleşme reaksiyonları olarak adlandırılan bir metal katalizör yardımı ile birleştirilir. Çapraz eşleşme reaksiyonları karakteristik olarak kullanılan nükleofillerin, elektrofillerin ve metal katalizörlerin tiplerine bağlıdır (Dahadha 2012).

1.5.1. Suzuki Reaksiyonu

Aril ve vinil halojenürlerin veya triflatların, katalizör olarak paladyumun kullanılmasıyla aril veya vinil boronik asitlerle Suzuki reaksiyonu, önemli bir reaksiyon olarak ortaya çıkmakta ve losartan, Merck antihipertansif bir ilaç gibi bileşiklerin üretimine endüstriyel olarak uygulanmıştır. Önemli olma, ticari kullanılabilirlik ve sentezlenmesinin kolaylığı gibi toksik olmayan yapıları, ısı ve neme karşı kararlılıkları gibi çeşitli faktörlere bağlanabilir. Ayrıca, Suzuki çapraz eşleşmenin bor içeren yan ürünü istenen çapraz bağlanmış bileşiklerden kolayca ayrılabilir (Littke ve Fu 2002).

$PdCl_2$ $(PPh_3)_2$ ve Pd $(OAc)_2$ artı PPh_3 veya diğer fosfin ligandları ayrıca çapraz eşleşme reaksiyonlarında da etkilidir, çünkü bunlar neme karşı stabildir ve çapraz bağlı organometalik ya da fosfinlerle kullanılan katalitik olarak aktif kompleksler olmak üzere palladyum (0) 'a kolayca indirgenirler. Tris (2,4,6-trimetoksifen1) fosfin gibi hacimli fosfinler içeren paladyum kompleksleri, genel olarak, koordine edici olarak doymamış paladyum türlerinin hazır oluşumu nedeniyle oksidatif katılma için oldukça reaktiftir (Miyaura ve Suzuki 1995; Amatore ve ark. 1992; Farina ve Krishnan 1991). Suzuki çapraz eşleşme reaksiyonunun en büyük dezavantajı, etanol içindeki sodyum etoksit gibi bir bazın stokiyometrik miktarlarının gerekli olmasıdır.

Suzuki reaksiyonunun yüksek maliyetinden kaçınmak ve nemin reaksiyon üzerindeki etkisini azaltmak için, bazı Suzuki reaksiyonları koordine edilmemiş paladyum katalizörleri kullanılarak hazırlanır. Bununla birlikte, nikel ve demir

katalizörleri Suzuki reaksiyonlarında demir-piridin kompleksi; Suzuki-Miyaura birleşme reaksiyonları için mükemmel bir katalizör görevi görebilir (Kylmälä ve ark., 2008).

1.5.2. Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonu

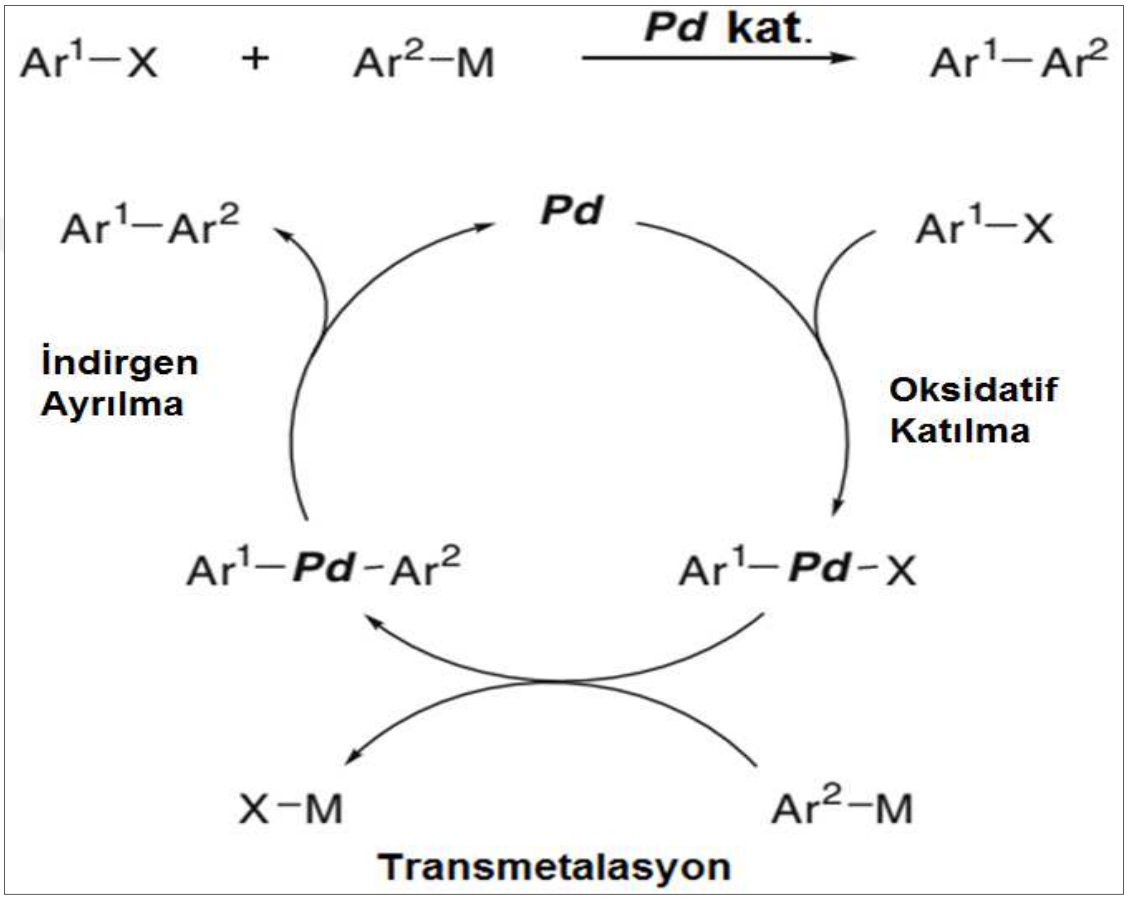
Organometalik reaktiflerin, paladyum ve nikel gibi geçiş metalleri tarafından katalize edilen organik halojenürlerle çapraz eşleşme reaksiyonları, karbon-karbon bağlarının yapımı için son derece faydalı ve güvenilir yöntemlerdir (de Meijere ve Diederich 2004; Li 2009). Çapraz eşleşme reaksiyonları, Grignard reaktiflerinden organosilikon bileşiklerine kadar çeşitli organometalik bileşiklere uygulanabilir. Özellikle, aktivatör olarak bir baz yardımı ile organoboron reaktifleri (özellikle organoboronik asitler) kullanarak Suzuki – Miyaura eşleşme (Miyaura ve Suzuki 1995), doğal ürünler ve biyolojik olarak aktif maddelerin sentezi için yaygın olarak kullanılır. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonu çeşitli araştırma alanlarında biaril motifli fonksiyonel organik malzemelerin üretiminde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çok yönlülük şunlardan kaynaklanmaktadır: (1) organoboronik asitlerin su, hava ve ısıya karşı stabilitesi; (2) organoboron bileşiklerinin yüksek fonksiyonel grup toleransı ve (3) reaksiyonlarla üretilen bor içeren yan ürünlerin düşük toksisitesidir.

$$Ar^1\text{-}X + Ar^2\text{-}B(OH)_2 \xrightarrow[\text{Baz}]{\text{Pd Kat.}} Ar^1\text{-}Ar^2$$

Bununla birlikte, daha reaktif Grignard ve organoçinko reaktiflerinin aksine, organik grupların (transmetalasyon) bordan paladyum merkezine transferi organoboronik asitlerin zayıf nükleofilikliği ile sınırlıdır. 1979'da Suzuki ve Miyaura, reaksiyon sistemine bir baz eklenmesinin, reaksiyona verimli bir şekilde geçmesi için organoboron reaktifleri ile paladyum arasında transmetalasyonu arttırdığını açıkladı (De Graaf ve ark. 1989). O zamandan beri, Suzuki-Miyaura bağlama önemli ölçüde rafine edilmiş ve karbon-karbon bağı oluşumu alanında önemli teknik gelişmeler sağlamıştır.

Genel olarak, çapraz eşleşme reaksiyonlarının üç temel adımda gerçekleştiğine inanılmaktadır: Şekil 1.15'te gösterildiği gibi katalitik bir döngüde oksidatif katılma, transmetalasyon ve indirgen ayrılmadur. Suzuki – Miyaura ve diğer çapraz eşleşme reaksiyonlarında hem oksidatif katılma hem de indirgen ayrılma aşamaları çok

çalışılmış olmasına rağmen bazların eklenmesiyle hızlandırıcı etki içeren transmetalasyon mekanizmaları son zamanlara kadar pek az incelenmiştir. Son zamanlarda, Suzuki-Miyaura reaksiyonlarındaki transmetalasyon mekanizmalarının birçok deneysel ve teorik yönü araştırılmıştır. Burada, Suzuki-Miyaura çapraz eşleşmedeki transmetalasyon basamağı, bazların transmetalasyon üzerindeki etkilerini inceleyerek bir dizi çapraz eşleşme reaksiyonu perspektifinden gözden geçirilir.



Şekil 1.14. Paladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonlarının katalitik bir çevrimi (Iwasaki ve Nishihara 2013)

1.6. Katalizör Destek Malzemeleri

Son zamanlarda, bir katalizörün destek malzemesinin önemi büyük ilgi görmektedir. Katalizörün, katalitik nanoparçacıklarını stabil hale getirmek ve optimum performans elde etmek ve kullanılan pahalı metal miktarını azaltmak için uygun bir destek üzerine dağıtılması gerektiği fikri, katalizörün toplam maliyetini azaltır (Shibasaki-Kitakawa ve ark. 2007; Uysal ve Oksal 2015). Ayrıca, gözenekli özelliklere

sahip destek malzemeleri, nanoparçacık katalizörünün yüksek bir dağılımını sağlar ve her ikisi de daha iyi katalitik aktivitelere katkıda bulunan elektron transferini kolaylaştırır (Planeix ve ark. 1994; Astruc ve ark. 2005).

Bununla birlikte, heterojen katalizör desteği bazen dokusal ve aktif faza bağlı etkiler ile ortaya çıkan yapısal bir etkiye neden olabilir. Bu nedenle, heterojen katalizörü desteklemedeki seçim; gözenek, yüzey alanı, dağılım, seçicilik ve aktivite gibi kendine has özelliklerini korumasıdır. Seçilen destek malzemelerinin yapısı ve gözeneklerinin boyutu, heterojen katalizörün stabilitesinin ve performansının arttırılmasında önemli bir rol oynar (Astruc ve ark. 2005; Bagheri ve ark. 2014).

Literatüre göre, heterojen katalizörün desteği alümina, zeolitler, karbon nano lifleri, aktif karbon ve TiO_2, La_2O_3, CeO_2, MnO_2 ve ZrO_2 gibi metal oksitler olabilir (Bagheri ve ark. 2014).

Nanometre ölçekte sentezlenebilen fonksiyonel materyaller içerisinde metalik oksitler, özelliklerinden dolayı çok ilginç adaylardır çünkü malzeme bilimi ve katı hal fiziğinin neredeyse tüm yönlerini kapsarlar. Bu oksitler, yapılarındaki ve bağlarındaki değişiklikler nedeniyle ilginç elektronik ve manyetik özellikler gösterir. Boyut-sınırlı etkilerin (Batlle ve Labarta 2002) yanı sıra, doğal mıknatıslanma, Curie sıcaklığı ve anizotropik enerji gibi bu malzemelerin bazı manyetik özellikleri partikül boyutundan çok etkilenir.

Yapısal ve manyetik özellikler açısından mangan oksitler metalik elementlerin en karmaşık bileşikleri olarak kabul edilebilir. Şarj edilebilir lityum piller (Bruce ve ark. 2008) katalizörler (Weimin ve ark. 1995), manyetik malzemeler, yüksek yoğunluklu manyetik depolama ortamı, iyon değiştiriciler, sensörler, moleküler absorpsiyon ve elektronik gibi farklı kullanımlarından dolayı mangan oksitler incelenmiştir. Daha yaygın olarak kullanılan nanokristalli mangan oksitlerin sentezi, organometalik öncülerin termolizi (Du ve ark. 2006), solvotermal işlem (Zhang ve ark. 2004), mikroemülsiyon, sol-jel sentezi veya yüzey aktif cisimlerin kullanımı (Ahmad ve ark. 2004) gibi çözelti içerisinde kimya bilimimin kullanıldığını varsaymaktadır.

Mangan elementi, kararlı MnO, Mn_3O_4, Mn_2O_3, MnO_2 oksitlerini ve aynı zamanda meta kararlı Mn_5O_8'i oluşturur. Bu oksitler, genellikle oksijenin difüzyonu ile

kontrol edilen oksidasyon işlemi sırasında birbiri ile birlikte bulunabilir veya aşamalı olarak değişebilir. Mangan oksit bileşikleri ile ilgili bilgi Çizelge 1.1'de verilmişir.

Mangan oksitler arasında birkaç bağ vardır:

Havada, N_2 veya O_2 (Zaki ve ark. 1997):

$$MnO_2 \xrightarrow{550^oC-600^oC} Mn_5O_8 \xrightarrow{850^oC-1050^oC} Mn_2O_3 \xrightarrow{950^oC-1050^oC} Mn_3O_4$$

In H_2 (Zaki ve ark. 1997):

$$MnO_2 \xrightarrow{400^oC-500^oC} MnO$$

Saf O_2 gazında (Pike ve ark. 2007):

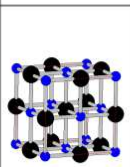
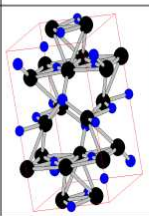
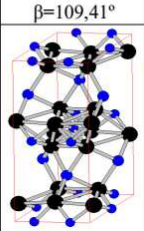
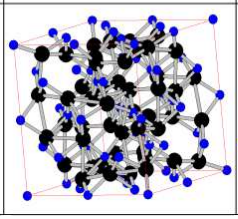
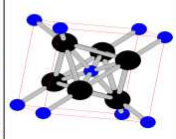
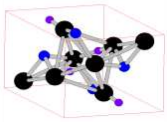
14-18 nm aralığı boyutunda MnO nanopartiküller oksitlenmiştir:

$$MnO \xrightarrow{\sim 190^oC} Mn_3O_4 \xrightarrow{\sim 430^oC-470^oC} Mn_5O_8 \xrightarrow{\sim 510^oC} Mn_3O_4$$

MnO nanopartiküller (50 nm) ve MnO'ya göre oksitlenmiştir:

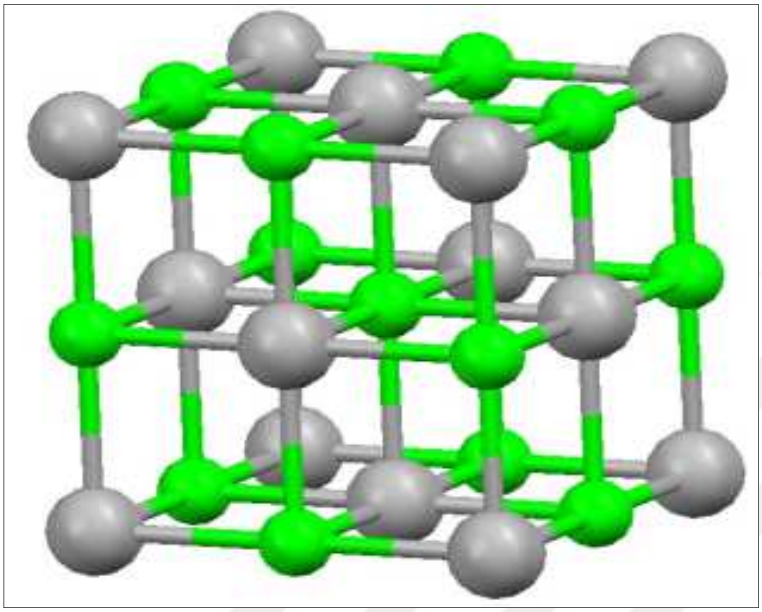
$$MnO \xrightarrow{\sim 390^oC} Mn_3O_4 \xrightarrow{\sim 450^oC} Mn_2O_3$$

Çizelge 1.1. Mangan Oksitlerin Yapısal Verileri (Sanfélix 2008)

Oksit	**MnO**	**Mn_3O_4**	**Mn_5O_8**	**α -Mn_2O_3**	**MnO_2**	**γ -MnOOH**
Mineral adı	Manganosite	Hausmannite		Bixbyite	Pyrolusite	Manganite
Değerlik	2	+2, +3	+2, +4	3	4	3
Kristal yapı	Cubic	Tetragonal	Monoclinic	Cubic	Tetragonal	Monoclinic, pseudo-orthorombic
Uzay grubu	Fm3m	$I\,4_1/amd$	C1 2/m 1	I a 3	$P\,4_2/m\,n\,m$	P 1 2 1/ c 1
Kafes parametresi (Å)	A=4,4422	a=5,765 c=9,442	a=10,347 b=5,724 c=4,852 β=109,41°	a=9,4146	a=4,388 c=2,865	a=5,304 b=5,277(1) c=5,304(1) β=114,38(2)°
Birim hücre						

Mangan monoksit, MnO, mineral manganosit olarak oluşur. Yığın MnO, havaya maruz kaldığında koyu kahverengiye dönüşen yeşil kristalin bir katı halidir (Moore ve

ark. 1950). MnO, kaya tuzu oksitlerinin elektronik ve manyetik özelliklerinin teorik çalışmaları için bir model sistem sunmaktadır. Son deneysel sonuçlar, MnO nanoparçacıklarının ferromanyetik davranış gösterdiğini gösterirken, MnO kütlesi ~ 118 ^{o}K olan bir geçiş sıcaklığına sahip antiferromagnetiktir (Solovyev ve Terakura 1998; Nayak ve Jena 1999).



Şekil 1.15. MnO'nun Yapısı

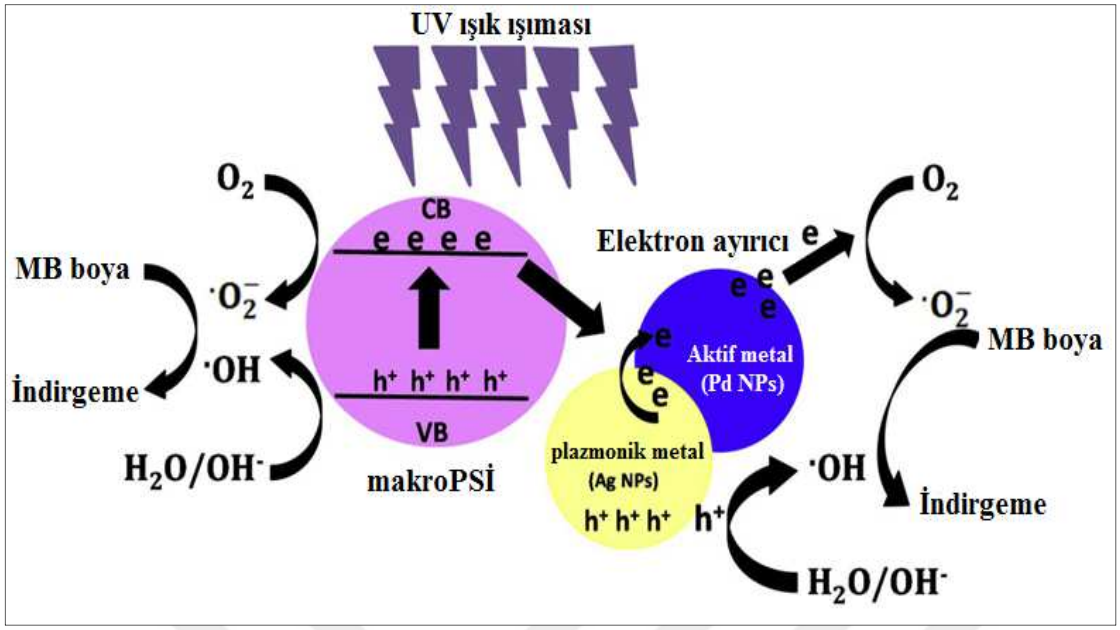
Yin ve O'Brien (2003), 320 ° C'de oleik asit varlığında mangan asetatın termal ayrışması ile 7 nm MnO nanokristallerini sentezledi. Nanokristaller organik ligandlarla kapatılır ve polar olmayan çözücüler içinde yüksek oranda dağılabilir. Reaksiyon koşulları üzerinde kontrol, 7-20 nm arasında partikül boyutları oluşturabilir. Park ve arkadaşları (2004), bir Mn-oleylamin kompleksinin TOP'da 300 ° C'de termal ayrışması ile 5-nm-boyutlu MnO nanokristallerini sentezledi. Partiküllerin parçacık boyutları, yüzey aktif madde değiştirilerek 5 ila 40 nm arasında olacak şekilde elde edildi. Yapısal karakterizasyon nanoparçacıkların ince bir Mn_3O_4 kabuğuna sahip çekirdek / kabuk yapılarına sahip olduğunu göstermiştir.

Lee ve arkadaşları (2002), $Mn_2(CO)_8$'in termal ayrışmasıyla MnO nanoparçacıklarını elde etmişlerdir, ancak ürün, safsızlık olarak her zaman Mn_2O_3 yapıda vardır. Gosh ve arkadaşları (2006), solvotermal koşullar altında, TOPO varlığında mangan kupferronatının ayrışmasıyla 6-14 nm aralığında ortalama çaplara

sahip MnO nanoparçacıkları sentezlediler. Bu şekilde hazırlanan parçacıklar organik bir kaplamaya sahiptir.

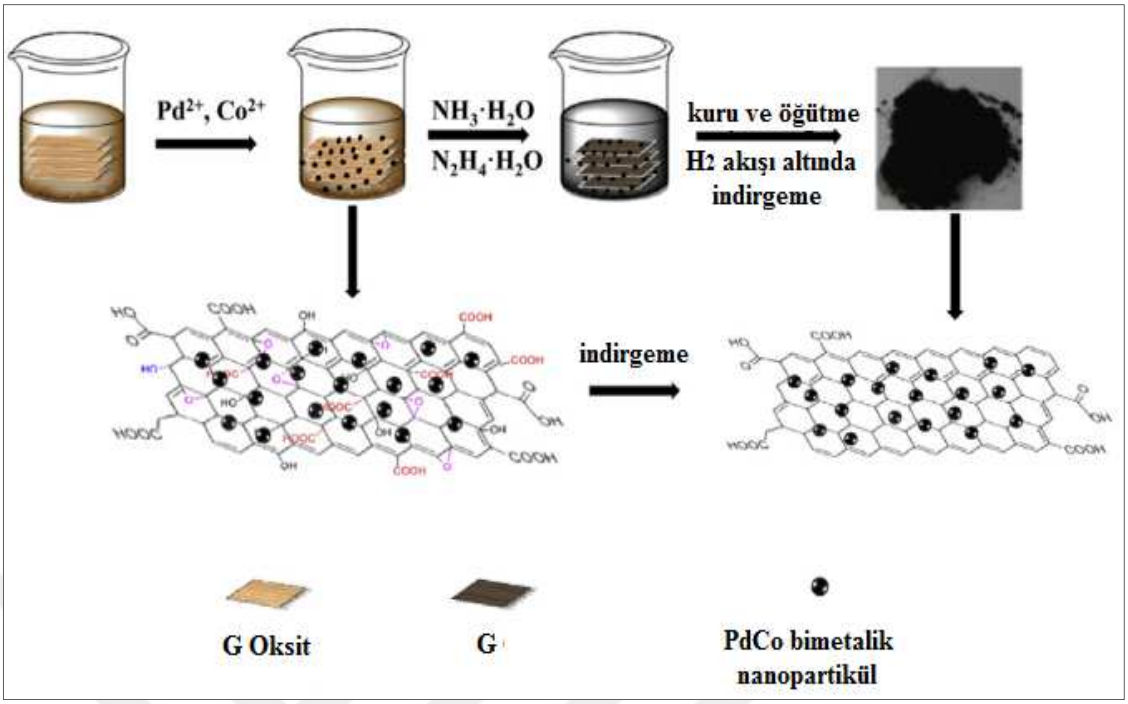
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Wali ve arkadaşları metilen mavisinin fotokatalitik bozunmasını incelemek için bimetalik nanoparçacıklara dayanan mükemmel Pd-Ag makro gözenekli silisyum nanopartikül fotokatalizörün üretimini çalışmışlardır. Metilen mavisi (MB) bozunmasının etkinliğini arttırmak için plazmonik bimetalik fotokatalizör bazlı makro gözenekli silisyum (makroPSi) Pd-Ag nanopartiküllerin (NP'ler) hetero yapısı kullanılmıştır. Makro gözenekli silisyum Pd-Ag nanopartikülden elde edilen fotokatalizörün verimliliği, tek başına Schottky'nin ve Schottky ve plazmonik'in sinerjistik etkisi üzerindeki etkisini incelemek için önceden hazırlanmış olan makro gözenekli silikon, makro gözenekli silisyum Ag nanoparikküllerin ve makro gözenekli silisyum Pd nanoparikküllerin hetero yapılarıyla karşılaştırmışlardır. Makro gözenekli silisyumun modifikasyonu, basit daldırma işlemi ile Ag ve Pd'nin monometalik ve bimetalik NP'lerin biriktirilmesi yoluyla gerçekleştirilmiştir. Fotokatalizörlerin yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile incelenmiştir. Monometalik ve bimetalik NP'lerin fotokatalitik aktivite üzerindeki etkisi ultraviyole ışık altında test edilmiştir. Sonuçlar neticesinde makro gözenekli silisyum Pd-Ag NP fotokatalizörün fotokatalitik etkinliğinin, hazırlanan makro gözenekli silisyum, makro gözenekli silisyum AgNP ve makro gözenekli silisyum PdNP foto katalizörlerinkinden daha yüksek olduğu göxlenmiştir. Makro gözenekli silisyum Pd-AgNP fotokatalizör kullanılarak maksimum fotokatalitik verimlilik (%98.8) ve bozulma oranı (0.033 dak^{-1}) elde edilmiştir (Wali ark. 2019).



Şekil 2.1. Pd-AgNps / mikroPSi fotokatalizör MB fotoindirgenme mekanizması

Feng ve arkadaşları grafen destekli Pd-Co bimetalik nanopartiküllerin Suzuki-Miyaura ve Sonogashira çapraz eşleşme reaksiyonlarındaki etkinliklerini incelemişlerdir. Son derece aktif bir katalizör olarak grafen (G) destekli Pd-Co bimetalik nanopartiküller, bir kimyasal indirgeme metodu ile hazırlanmış ve eşleşme reaksiyonlarında kullanılmıştır. Yapısal olarak Pd-Co katalizörünün yapısı X-ışını kırınımı, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, geçirimli elektron mikroskobu ve Raman spektrumunun karakterizasyonu ile aydınlatılmıştır. Pd-Co (1: 1) / Grafen, Sonogashira tipi çapraz eşleşme reaksiyonları için en yüksek katalitik aktiviteyi sergilemiştir. Ayrıca Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonları için de tatmin edici katalitik aktivite, geri dönüşüm ve stabilite göstermiştir. Elde edilen Pd-Co/G materyali düşük maliyetli, manyetik özelliklerinden dolayı bir mıknatıs tarafından reaksiyon sisteminden kolaylıkla alınması ve deneysel kullanımın kolaylığı gibi avantajlara sahiptir (Feng ve ark. 2014).

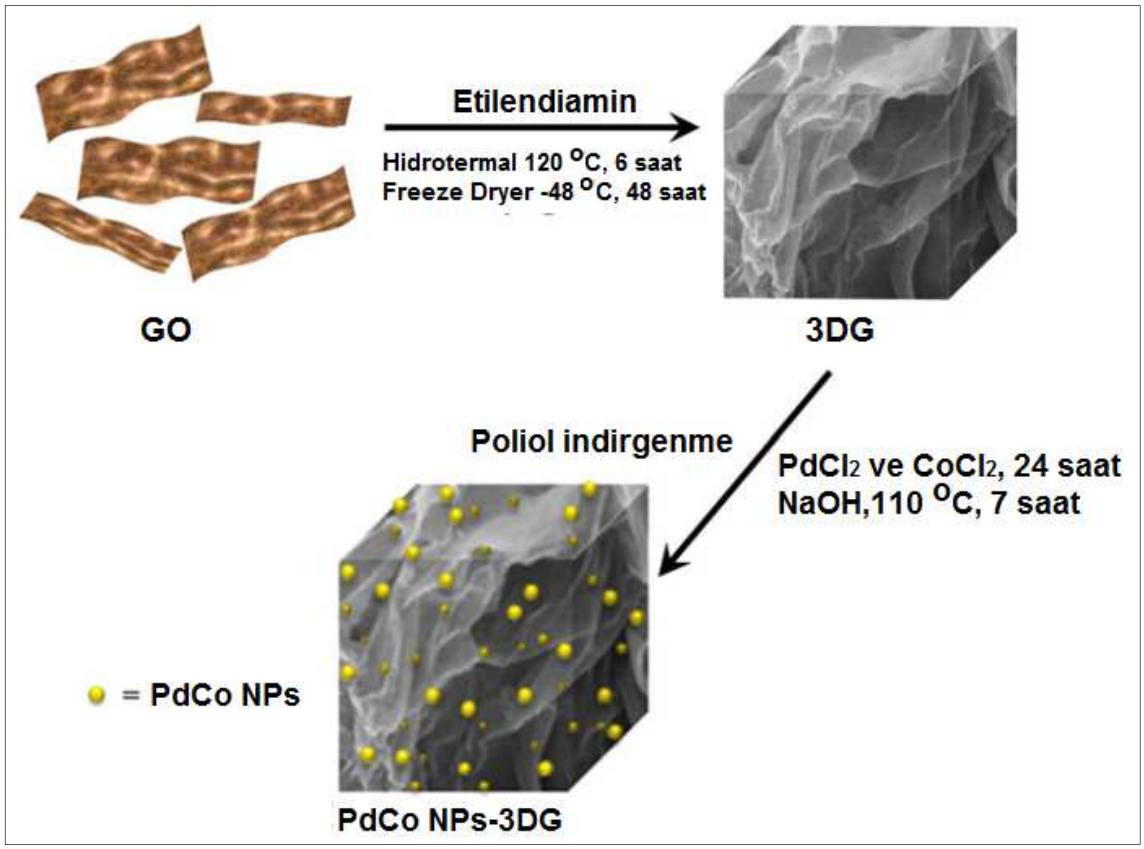


Şekil 2.2. Pd-Co (x: y) / Grafen için sentez prosedürünün şematik gösterimi.

Durap ve arkadaşları tarafından polivinil pirolidon (PVP) ile stabilize edilmiş paladyum(0) nanopartiküllerin sentezine yönelik yeni bir yöntem geliştirmiş ve bu katalizörün Heck ve Suzuki çapraz eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini araştırmışlardır. Hazırlanan paladyum(0) nanopartiküllerin karakterizasyonu için TEM, XPS, UV-Vis ve XRD teknikleri kullanılmıştır. Çalışmada PVP ile stabilize edilmiş paladyum(0) nanopartiküllerin ılıman koşullarda sırasıyla fenilboronik asit ve stiren ile arilbromürlerin Suzuki ve Heck çapraz eşleşme reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite gösterdikleri bildirilmiştir. 4.5±1.1 nm partikül büyüklüğüne sahip PVP-stabilize edilmiş paladyum(0) nanokristaller, yeni bir yöntem kullanılarak hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan paladyum(0) nanopartiküller haftalarca çözelti halinde kararlı kalmakta ve katı materyaller halinde izole edilebilmektedir. Tekrar kullanılabilirlik deneyleri, PVP stabilize edilmiş paladyum(0) nanopartiküllerin, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonlarında katalitik aktivite kaybı göstermeden beş kez kullanılabildiklerini göstermiştir (Durap ve ark. 2009).

Dabiri ve Vajargahy tarafından PdCo bimetalik nanopartiküllerin Sonogashira çapraz eşleşme reaksiyonunda katalizör olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. PdCo bimetalik nanopartiküller (NP'ler), etilen glikol varlığında paladyum klorür ve kobalt

klorürü indirgeyerek üç boyutlu grafende (3DG) emdirme işlemi ile elde edilmişlerdir. PdCo-3DG katalizörü, Raman, X-ışını fotoelektronu, enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi, X-ışını kırınımı ve geçirimli elektron mikroskobu kullanılarak karakterize edilmiştir. Yapılan çalışma neticesinde elde edilen katalizör'ün, sulu ortamda gerçekleştirilen Sonogashira çapraz eşleşme reaksiyonlarında yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Dabiri veVajargahy 2017).

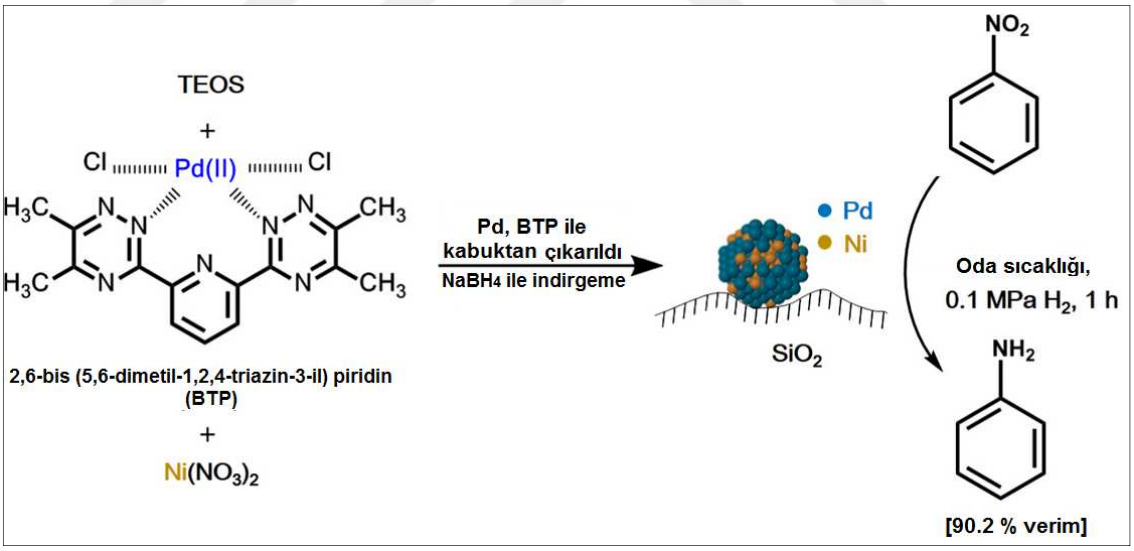


Şekil 2.3. PdCo NPs-3DG nanokompozit sentezi için prosedürü

Zhang ve arkadaşları aldehitlerin hidrodeoksijenasyonu için etkin bir katalizör olarak aktif karbon üzerinde desteklenen Pd-Ni bimetalik nanopartiküllerin sentezini çalışmışlardır. Aktif karbon üzerinde desteklenen Pd_1Ni_4 BMNP'lerden oluşan yüksek verimli bir bimetaliknanopartikül (BMNP) katalizörü hazırlanmış ve aktif karbon (AC) üzerinde desteklenen Pd_1Ni_4 BMNP'den oluşan Pd_1Ni_4/AC, vanilin'in hidrodeoksijenasyonunda (HDO) mükemmel katalitik performans ve stabilite göstermiştir. BMNPs katalizörü varlığında ılıman koşullar altında düşük H_2 basıncında (2 bar) vanilin'in ve çeşitli aldehitlerin HDO'su BMNP katalizörün varlığında çalışılmış olup ve katalizörün döngüde sekiz kez kullanımından sonra bile katalitik performansta

belirgin bir düşüş gözlenmemiştir. Esas olarak, Pd_1Ni_4/AC katalizörünün üstün katalitik performansı, BMNP'ün kataliz alanındaki büyük potansiyelini sergileyen Pd ve Ni arasındaki elektronik etkiye bağlanabileceği ifade edilmiştir (Zhang ve ark. 2019).

Wei ve arkadaşları tarafından yüksek verimli bir hidrojenasyon katalizörü olarak iç kabuk PdNi bimetalik nanopartiküllerin ligand kontrollü üretimi çalışması yapılmıştır. PdNi/SiO_2 bimetalik nanopartiküller polivinilpirolidon (PVP) ve 2,6-bis (5,6-dimetil-1,2,4-triazin-3-il) piridinin (BTP) ligand olarak kullanılmasıyla sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. BTP'nin, paladyum bakımından zengin kabuk kısmı bimetalik nanopartiküllerin oluşumuna yardımcı olan paladyumun(II) azalmasını geciktirebilen etkili bir ligand olduğu çalışma ile kanıtlanmıştır. Pd_3Ni_7-BTP / SiO_2, ortam koşulları altında nitrobenzenin hidrojenlenmesi için tüm katalizörler arasında en iyi katalitik performansı (TOF = 180 h^{-1}) göstermiş ve aktivite kaybı olmadan en az beş kez başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Mükemmel katalitik performansının küçük nanoparçacık büyüklüğüne (2.14 nm) ve taşıdığı paladyum bakımından zengin kabuk yapısı ile ilgili olabileceği belirtilmiştir (Wei ve ark. 2017).



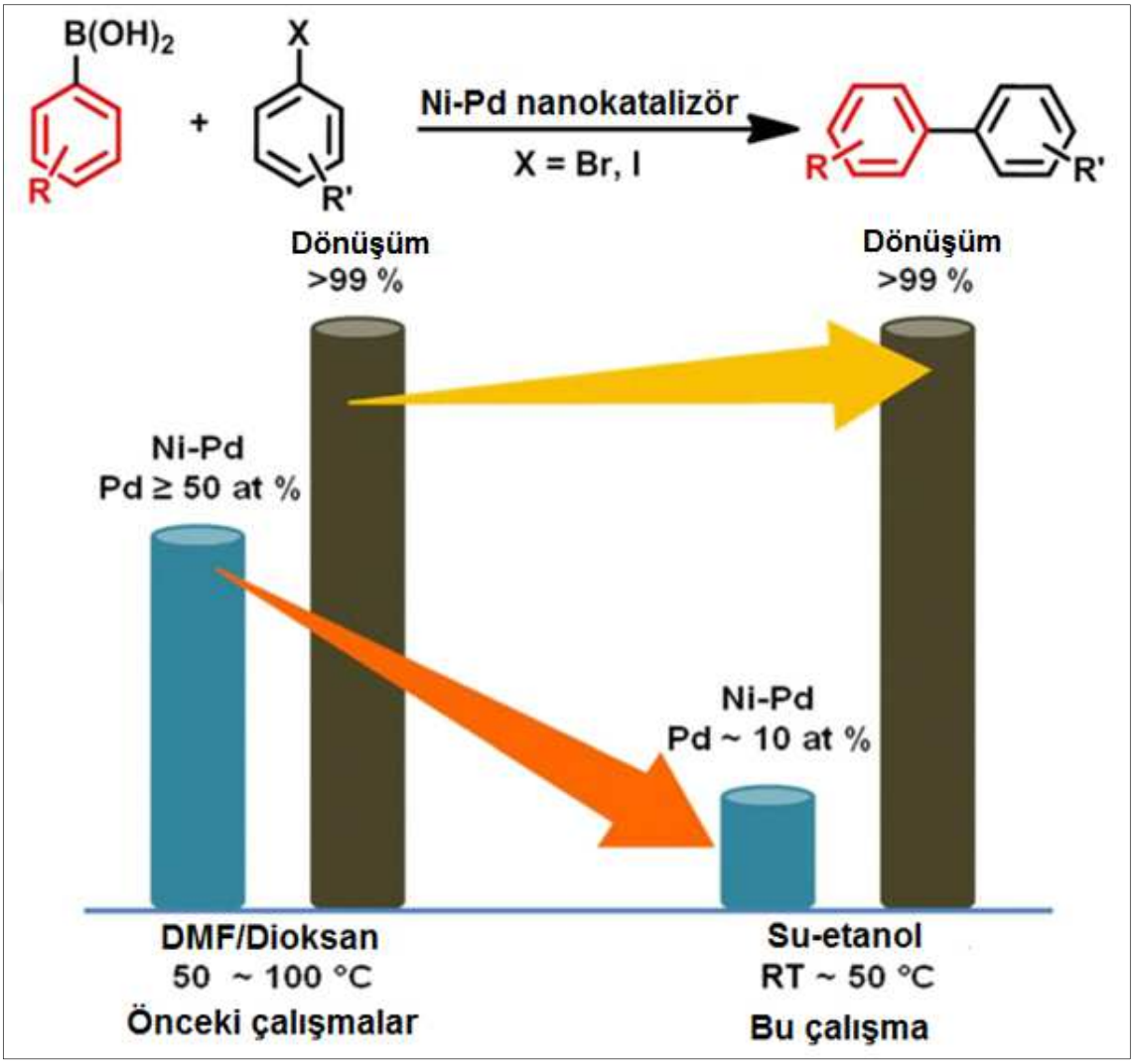
Şekil 2.4. PdNi/SiO_2 için sentez prosedürünün gösterimi

Durap ve Metin tarafından kimyasal olarak elde edilen grafen üzerinde desteklenen tek dağılımlı paladyum nanoparçacıkların Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonları için oldukça aktif ve yeniden kullanılabilir nanokatalizör'ün sentezi rapor edilmiştir. Tek dağılımlı Pd NP'ler, paladyum(II)'nin çözelti fazı indirgenmesi ile sentezlenmiş ve sıvı faz hiçbir işleme tabi tutulmadan CDG'ye emdirilmiştir. Kolloidal

Pd NP'ler ve CDG-Pd katalizörü TEM, XRD, SEM ve ICP-MS analizleriyle karakterize edilmiştir. CDG-Pd katalizörü, iyot, brom ve hatta normal koşullar altında fenilboronik asit içeren klorürler dahil olmak üzere farklı arilhalojenürlerin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarında yüksek etkinlik göstermiştir. Tekrar kullanılabilirlik deneyleri, CDG-Pd katalizörünün, 15. katalitik çevrimden sonraki doğal aktivitesini neredeyse koruyarak oldukça dayanıklı olduğunu ortaya koymuştur (Durap ve Metin 2015).

Zhang ve arkadaşları Suzuki-Miyaura reaksiyonları için etkili bir katalizör olarak ZrO_2 üzerinde desteklenen Pd-Ni bimetalik nanopartiküllerin sentezini çalışmışlardır. ZrO_2 yüzey üzerinde desteklenen Pd-Ni bimetalik nanopartiküller (BMNPs) emdirme-indirgeme yöntemi ile hazırlanmıştır. Pd-Ni bimetalik nanopartiküller Suzuki karbon-karbon çapraz eşleşme reaksiyonlarında mükemmel katalitik performans göstermiştir. Bimetalik katalizörün mükemmel katalitik performansı, iki metal bileşen arasındaki sinerjik etkinin bir sonucu olabilmektedir. Katalizör, reaksiyon işlemi sırasında olağanüstü tekrar kullanılabilirlik göstermiştir; döngüde beş kez kullanımından sonra bile katalizörün katalitik performansında belirgin bir düşüş gözlemlenmemiştir (Zhang ve ark. 2018).

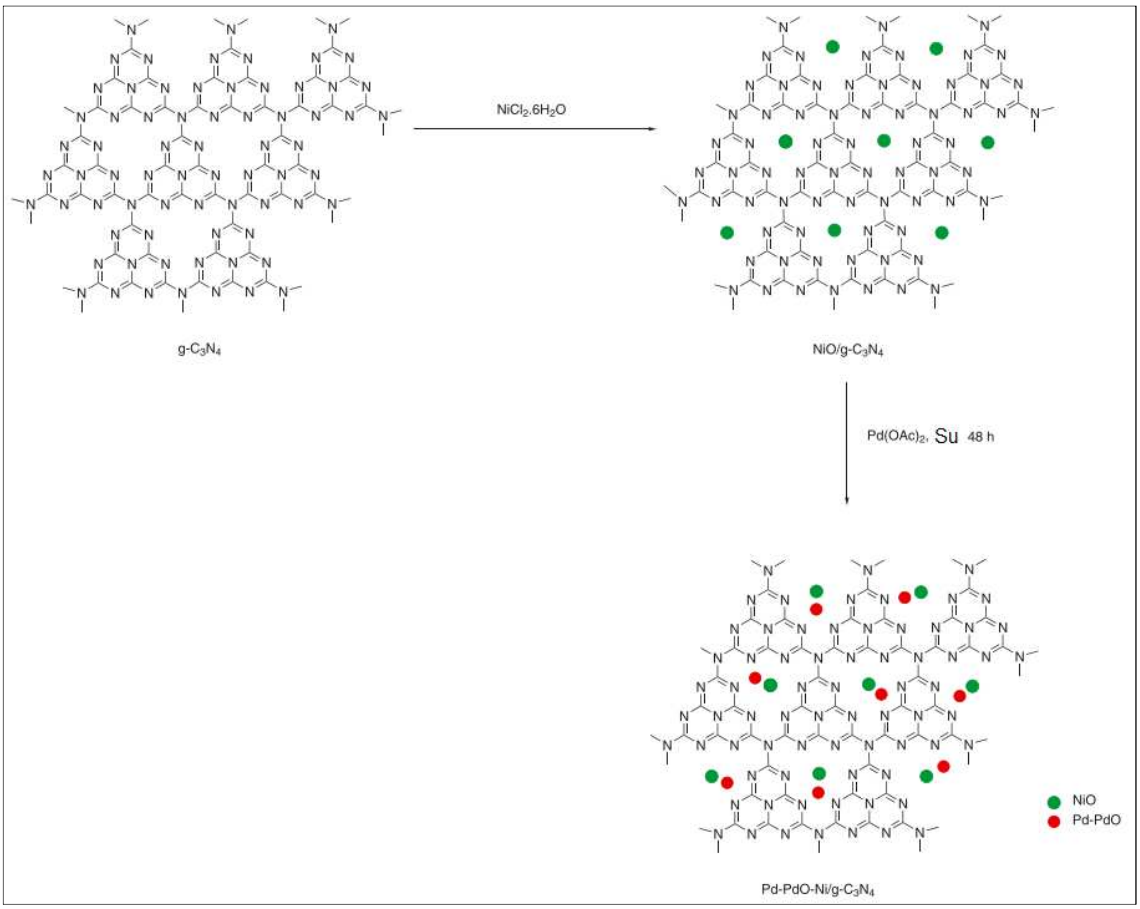
Rai ve arkadaşları tarafından Suzuki – Miyaura reaksiyonlarında kullanılmak üzere bimetalik nikel-paladyum katalizörün sentezlenmesi çalışılmıştır. Çalışmada düşük paladyum içerikli ($Ni_{0.90}Pd_{0.10}$ nanokatalizör) bir bimetalik Ni-Pd alaşımlı nanoparçacık katalizörü hazırlanmış ve Suzuki-Miyaura reaksiyonlarındaki katalitik performansı, diğer Ni-Pd nanokatalizörler (0.25-0.75 aralığında değişen Ni/Pd molar oranları) ile karşılaştırılmıştır. Bimetalik $Ni_{0.90}Pd_{0.10}$ alaşımlı nanokatalizör, çok çeşitli sübstitüe arilhalojenür ve elektron verici-elektron çekici gruplara sahip olan arilboronik asitlerin kullanılmasıyla orta derecede reaksiyon sıcaklıklarındaki su/etanol çözeltisinde yüksek geri dönüşüm kabiliyeti göstermiştir. Katalizör zehirlenme testleri ve sızıntı deneyleri, $Ni_{0.90}Pd_{0.10}$ nanokatalizör'ün heterojen doğasını ortaya çıkarmıştır. Ni ve Pd arasındaki önemli sinerjistik etkileşimin sonucu olarak $Ni_{0.90}Pd_{0.10}$ nanokatalizör yüksek katalitik etkinlik göstermiştir (Rai ve ark. 2015).



Şekil 2.5. Bimetalik Ni-Pd nanokatalizörler üzerinde katalitik Suzuki-Miyaura reaksiyonu.

Taheri ve arkadaşları iki farklı destek üzerine desteklenen iki Pd-Ni katalizörünün Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyondaki aktivitelerini karşılaştırmalı olarak çalışmışlardır. Tek bir metalin belirli bir sıcaklıkta Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunu etkin bir şekilde katalizleyemediği durumda iki farklı metalin sinerjistik iş birliği ile aktivite artırılabilir. Çalışmada bu amaçla palladyum ve nikelin sinerjistik etkilerini incelemek üzere, PdO, NiO ve Pd-PdO-NiO'nun g-C_3N_4 destekli metal nanoparçacıkları hazırlanıp, karakterize edilmiş ve katalitik aktiviteleri, oda sıcaklığında ve 78 °C 'de farklı arilhalojenürler üzerinde araştırılmıştır. Pd-PdO-NiO/g-C_3N_4'ün morfolojik karakterizasyonu, bimetalik partiküllerin 3.5-7.7 nm arasında değişen çaplarda g-C_3N_4 katmanları üzerinde homojen bir şekilde dağıldığını göstermiştir. XPS analizi, Pd-PdO-NiO'nun nanoparçacıklarının Pd(II), Pd(0) ve Ni(II) alanlarından

oluştuğunu göstermiştir. Pd-PdO-NiO/gNC_3N_4 katalizörün katalitik aktivitesi üzerine yapılan deneylerde toksik çözücüler kullanmadan etkili bir aktivite gözlenmişitir.



Şekil 2.6. Pd -PdO-NiO/g-C_3N_4'ün hazırlanması

Ilıman koşullar altında Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonları için kolay hazırlanabilir, aktivitesi yüksek ve yeniden kullanılabilir nanokatalizörlerin geliştirilmesi, sentetik organik kimya açısından oldukça önemlidir. Bulut ve arkadaşları aerobik koşullarda Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonları için hidroksiapatit nanokürelerde desteklenen yüksek aktif ve yeniden kullanılabilir paladyum nanopartikül katalizörün sentezini çalışmışlardır. Elde edilen katalizörün karakterizasyonu için ICP-OES, P-XRD, XPS, TEM, HRTEM, SEM ve N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri kullanılarak nano boyutlu (~50 nm) hidroksiapatit (nano-HAp) yüzeyinde 3.7±1.3 nmboyutunda paladyum(0) nanopartiküllerinin oluştuğu ortaya konulmuştur. Bu daha önce çalışılmayan Pd nanopartikülün ve nano-HAp(PdNPs@nano-HAp) kombinasyonu, farklı arilbromidlerin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarında, yeşil ve aerobik koşullar altında fenilinboronik asit ile mükemmel aktiviteler sergilediği

gözlemlenmiştir. Daha önemlisi, bu yeni desteklenen paladyum(0) nanopartiküllerinin, yeniden kullanılabilirlik deneyleri boyunca yüksek dayanıklılığa sahip nanokatalizör oldukları, yüksek dönüşümde 10 saat katalitik çevrimden sonra doğal etkinliklerini hemen hemen korudukları tespit edildi (Taheri ve ark. 2018).

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Materyal

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları ICP–MS, P-XRD, FT-IR, TEM, SEM, EDX, XPS, GC ile aydınlatıldı.

3.1.1. Kimyasallar

1. Sodyumborhidrür ($NaBH_4$)	**11.** Saf su (H_2O)
2. Kloro benzen (C_6H_5Cl)	**12.** K-OMS-2 ($KMnO_2$)
3. 4-bromo toluen (C_7H_7Br)	**13.** Fenil boronik asit ($PhB(OH)_2$)
4. İyodo benzen (C_6H_5I)	**14.** 4-Bromo asetofenon (C_8H_7BrO)
5. 4-bromo anisol (C_7H_7BrO)	**15.** Potasyum karbonat (K_2CO_3)
6. Bromo benzen (C_6H_5Br)	**16.** Potasyum hidroksit (KOH)
7.Kobalt(II)klorürhekzahidrat ($CoCl_2.6H_2O$)	**17.** Potasyum fosfat (K_3PO_4)
	18. Sezyum karbonat (Cs_2CO_3)
8.Palladyum(II)nitratdihidrat ($Pd(NO_3)_2.2H_2O$)	**19**. Dioksan ($C_4H_8O_2$)
	20.N,N-dimetilformamid (C_3H_7NO)
9. Aseton (C_3H_6O)	**21.**Potasyum permanganat ($KMnO_4$)
10. Etilalkol (C_2H_5OH)	

3.1.2. Cihazlar ve Gereçler

Bu çalışmada hazırlanan $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacıkların tanımlanması amacıyla kullanılan yöntemler şunlardır;

1. Elde edilen $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacık yapısındaki kütlece Pd ve Co içeriğinin belirlenmesi Siirt Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (SİUBTAM);

- ICP-MS; Thermo/ICAPQ

2. FT-IR analizi, Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesinde;

- Perkin Elmer Spectrum 100

3. XRD analizleri, ODTÜ Merkezi Laboratuvarında;

-Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı

4. SEM analizleri, ODTÜ Merkezi Laboratuvarında;

- QUANTA 400F Field Emission SEM

5. TEM analizleri, ODTÜ Merkezi Laboratuvarında;

- JEOL JEM-200CX

6. XPS analizi, ODTÜ Merkezi Laboratuvarında;

- Kratos AXIS ultra imaging X-ray photoelectron spectrometer

7. GC analizi; D.Ü. Fen Fakültesi Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında;

-Shimadzu GC2010 plus

3.1.2.1. İndüktif Eşlemeli Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP- MS)

İndüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS), elementlerin çoğunluğu ve izotop oranı analizleri yapabilen çok yönlü bir tekniktir. Yüksek hassasiyetinden çok seviyeli ölçümlerin kolaylığından ve doğru ve kesin izotop oranlarını belirleyebilmesi nedeniyle eser ve ultra iz element analizi için jeokimyada yaygın olarak uygulanır. Bu teknik ile çok çeşitli örnekler analiz edilebilir. Bunlar, doğal sulardan kayalar, çökeltiler, toz, toprak, bitkiler ve diğer organik maddeler gibi katılara kadar değişmektedir. ICP-MS'ye girmeden önce katı numunelerin çözülmesi gerekir. Alternatif olarak, izotop ve konsantrasyon analizi yapmak için bir lazer ablasyon sistemi kullanılabilir. Gaz kromatografisi ICP-MS ve sıvı kromatografi ICP-MS, kromatografik kolon sistemlerini ICP-MS ile birleştirir. Çevresel araştırmalarda, örneğin, organometalik bileşiklerin spesifikasyon analizleri için önemli uygulamaları vardır (Bouyssiere ve ark. 2002).

ICP-MS analizleri için, numune bir aerosol formundaki bir plazmaya enjekte edilir ve ~6000–8000 ^{o}K sıcaklıklarında indüktif olarak eşleşmiş bir plazmada (ICP) iyonize edilir. İyonlaşmadan sonra, iyonlar yüksek vakumlu bir bölgeye ekstrakte edilir (10^{4}-10^{9} mbar'da) ve ayrıca belirli kütle spektrometreleri kullanılarak analiz edilir (Schönbächler 2016).

3.1.2.2. Toz X-Işını Kırınım Yöntemi (P-XRD)

X ışını toz kırınımı hem organik hem de inorganik kristal malzemelerin yapısını belirlemek için kullanılan karakterizasyon tekniklerden biridir. Her katı, X ışınları ile

çarpıldığında, katı maddenin tanımlanabildiği ve hesaplamalı analizle nitelendirilebildiği bir 'parmak izi' olan benzersiz bir kırınım modeli üreten kendine özgü kristal bir yapıya sahiptir. Daha önce faz tanımlama, kantitatif analiz ve jeoloji, polimerik, çevre, ilaç ve adli bilimler gibi çeşitli disiplinler alandan gelen numunelerin yapı kusurlarını ölçmek için kullanılan yöntemdir. Son yıllarda, karbon esaslı malzemeleri ve kompozit özelliklerini karakterize etmek için uygulamalar genişletildi (Das ve ark.2014).

3.1.2.3. Geçirimli (Aktarımlı) Elektron Mikroskobu (TEM)

Katıların iç yapısı ve mikroyapısal ve ultra yapısal detayları, bu tekniğe heterojen katalizde geniş bir uygulama alanı sağlayan geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile incelenebilir. Görüntülerin oluşumu optik mikroskoptakine çok benzer, ancak bu teknikte ışık yerine elektron kullanır. Mikroskobun üstündeki bir elektron tabancası, mikroskobun kolonunda vakum boyunca hareket eden elektronları yayar. Bazı ticari mikroskoplarda daha yüksek gerilimler olmasına rağmen, genel olarak ivme gerilimi 100-200 kV'dir. Bir kondenser mercek sistemi, elektron tabancası tarafından yayılan ışını büyütür ve örneğe çarparken çapını kontrol eder. Örnek, elektron ışınını iletecek kadar ince olmalıdır. Objektif lensler, floresan bir ekranda sonraki projektör lensleri tarafından büyütülen bir ara görüntü oluşturur. Görüntü uzman tarafından görselleştirilebilir veya bir kamera ile görüntülenebilir (Imelik 2013).

3.1.2.4. Taramalı Elektron mikroskobu (SEM)

Bu teknikte, bir elektron ışını, elektro-manyetik merceklerle vakum içinde tutulan numune yüzeyine odaklanır (elektron hem parçacık hem de dalganın özelliklerine sahip çift doğaya sahip olduğundan, elektron ışını sıradan bir ışık gibi odaklanabilir veya yoğunlaştırılabilir). Işını daha sonra taranır veya numunenin yüzeyi üzerinde taranır. Numuneden gelen saçılmış elektron daha sonra detektöre ve daha sonra görüntülerin oluştuğu bir büyüteç vasıtasıyla bir katod ışını tüpüne beslenir, bu da numunenin bilgisini verir (Goldstein ve ark. 2003).

3.1.2.5. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX)

Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX), elektron ışınının bir iç kabuktan

bir elektron kopardığı ve bir dış kabuk elektronunun ortaya çıkan elektron boşluğunun doldurmasına izin veren bir tekniktir. Dış kabuk ile iç kabuk arasındaki enerji farkı, tespit edilebilecek ve spesifik elementin karakteristiği olan bir X-ışını şeklinde salınır. EDX nitel (numunede bulunan elementler) ve nicel (numunede bulunan her elementin miktarı) elementel analiz değerlendirme ve numunenin elementel bir haritasını oluşturmak için kullanılabilir (Gustafsson 2012).

3.1.2.6. X-ışını Fotoelektron Spekroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), daha yüksek tarama derinlikleri için esas olarak, bir numunenin 0,5 ve 5 nm arasındaki üst yüzey bölgesinde bir malzemenin kimyasal durumunu ve element bileşiminin analiz edilmesi için kullanılan bir tekniktir. XPS tekniğinde, bir X ışını materyale ışınlanır ve çekirdek seviyesindeki elektronları yayar. Elektronların bağlanma enerjisi, yayılan elektronların kinetik enerjisinin malzemeden tespit edilmesiyle belirlenebilir. Her elektronun kendine ait elektron bağlanma enerjileri vardır. Bu nedenle ölçülen kinetik enerjiler, temel tanımlamayı sağlar. XPS örneklemesi genellikle radyasyon kaynağı ve elektron enerji cihaz içeren ultra yüksek vakum koşulları altında gerçekleştirilir. Elektron enerjisi cihazı, numuneden yayılan elektronların kinetik enerjisini belirler. XPS için radyasyon kaynağı Al Kα veya Mg Ka X-ışınlarıdır. XPS için radyasyon kaynağı Al Ka veya Mg Kα X-ışınlarındandır (Odetola 2017).

3.1.2.7. Gaz Kromatografisi (GC)

Ürün akışını analiz etmek için bir yöntem, gaz kromatografisi (GC) 'dir. GC, gaz halindeki bileşikleri, bir kolondaki durağan bir faz ile etkileşimlerine göre ayırmak için kullanılan bir yöntemdir. Numune gazı kolondan inert bir taşıyıcı gaz (He, Ar veya N_2) tarafından itildiği için, numunenin farklı molekülleri, durağan faza veya kolon duvarına adsorpsiyon kuvvetlerine bağlı olarak farklı oranlarda hareket eder. Belirli bir maddenin ayrışması için geçen süreye tutma süresi denir. İyi sonuçlar alabilmek için, kolonların, sıcaklıkların ve basınçların her birinin tam tutma süresini büyük ölçüde değiştirebileceği için dikkatlice seçilmesi gerekir. Numune kolondan çıktığında, zamana karşı çizilen ve kromatografi adı verilen bir sinyal yoğunluğu üretmek için kullanılır (Binder 2015).

3.1.2.8. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi

Bu spektroskopi türü Fourıer Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR), infrared radyasyonu, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile mikrodalga arasındaki bölgeyi kapsamaktadır. Yapısal incelemeler yapılarak molekül hakkında yapısal bilgiler elde edilir.

3.2. Metot

3.2.1. K-OMS-2 Destek Maddesinin Sentezlenmesi

K-OMS-2 materyali literatürde rapor edilen yönteme göre sentezlendi. (Shen ve ark. 2011). Tipik bir sentez yönteminde, $KMnO_4$ (5.89 g), distile su (100 mL) içerisinde dağıtıldı ve elde edilen karışım, oda sıcaklığında sabit karıştırma altında $MnSO_4$ (30 mL suda 8.8 g) ve konsantre HNO_3 (3 mL) içeren bir çözeltiye damla damla ilave edildi. Elde edilen siyah çökelti, 24 saat boyunca 100 ° C'de geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Elde edilen malzeme, nötral oluncaya (pH=7) kadar deiyonize suyla yıkandı. Son olarak, numune etüvde 100 ° C'de 12 saat boyunca kurutuldu ve K-OMS-2 malzemesini elde etmek için 350 °C'de 3 saat süreyle fırında yakılarak toz haline getirildi.

3.2.2. Farklı Yüzdelerde (%1, %2, %3) K-OMS-2 Destekli Pd Katalizörünün Hazırlanması

%1 Pd Hazırlanması: $3{,}75.10^{-3}$ g Pd $(NO_3)_2.2H_2O$ ve 5 mL saf su bir behere konularak karıştırıldı. Bunların üzerine 0,15 g K-OMS-2 eklenerek 2 saat karıştırıldıktan sonra 0,0083 g $NaBH_4$ ile 2 mL saf su bir beherde karıştırıldı ve damla damla yukarıdaki karışımın üzerine eklendi. Gaz kabarcıkları tamamen bitenceye kadar karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra bu karışım süzgeç kâğıdın da süzülerek etüvde (80 ^oC) 2 saat kurumaya bırakıldı. Aynı işlemler %2 Pd ve %3 Pd için tekrar edildi.

3.2.3. Farklı Yüzdelerde (%1, %2, %3) Co Katalizörünün Hazırlanması

%1 Co Hazırlanması: $6{,}1.10^{-3}$ g $CoCI_2.6H_2O$ ve 5 mL saf su bir behere konularak karıştırıldı. Bu karışım üzerine 0,15 g K-OMS-2 eklenerek 2 saat karıştırıldıktan sonra 0,0083 g $NaBH_4$ ile 2 mL saf su ile ayrı bir beherde karıştırıldı ve damla damla yukarıdaki karışımın üzerine eklendi. Gaz kabarcıkları kayboluncaya

kadar karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra bu karışım süzgeç kağıdında süzülerek etüvde (80 ^{o}C) 2 saat kurumaya bırakıldı. Aynı işlemler %2 Co ve %3 Co için tekrar edildi.

3.2.4. Farklı Mol Oranlarında PdCo Bimetalik (PdCo@K-OMS-2) Nanoparçacıkların Hazırlanması.

3.2.4.1. %2 $Pd_{0,2}$ $Co_{0,8}$@K-OMS-2 hazırlanması

$1,53.10^{-3}$ g $Pd(NO_3)_2.2H_2O$ ile $5,48.10^{-3}$ g $CoCl_2.6H_2O$ 5 mL saf su ile karıştırıldı. Karışımın üzerine 0,15 g K-OMS-2 eklenerek 2 saat karıştırıldıktan sonra 0,017 g $NaBH_4$, 2 mL saf su ile karıştırılarak yukarıdaki karışımın üzerine damla damla eklendi. Gaz kabarcıkları bitenceye kadar karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra bu karışım süzgeç kâğıdın da süzülerek etüvde (80 ^{o}C) 2 saat kurumaya bırakıldı.

3.2.4.2. %2 $Pd_{0,5}$ $Co_{0,5}$@K-OMS-2 hazırlanması

$3,83.10^{-3}$ g $Pd(NO_3)_2.2H_2O$ ile $3,42.10^{-3}$ g $CoCl_2.6H_2O$ 5 mL saf su ile karıştırıldı. Bu karışıma 0,15 g K-OMS-2 eklenerek 2 saat karıştırıldıktan sonra 0,017 g $NaBH_4$, 2 mL saf su ile karıştırılarak yukarıdaki karışımın üzerine damla damla eklendi. Gaz kabarcıkları bitenceye kadar karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra bu karışım süzgeç kâğıdın da süzülerek etüvde (80 ^{o}C) 2 saat kurumaya bırakıldı.

3.2.4.3. %2 $Pd_{0,8}$ $Co_{0,2}$@K-OMS-2 hazırlanması

$6,139.10^{-3}$ g $Pd(NO_3)_2.2H_2O$ ile $1,37.10^{-3}$ g $CoCl_2.6H_2O$ 5 mL saf su ile karıştırıldı. Üzerine 0,15 g K-OMS-2 ilave edilerek 2 saat karıştırıldıktan sonra 0,017 g $NaBH_4$, 2 mL saf su ile karıştırılarak yukarıdaki karışımın üzerine damla damla eklendi. SGaz kabarcıkları bitinceye kadar karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra bu karışım süzgeç kâğıdın da süzülerek etüvde (80 ^{o}C) 2 saat kurutuldu.

3.2.5. Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Reaksiyonları için Genel Yöntem

Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonları aşağıdaki gibi gerçekleştirildi.

Fenil boronik asit (1,5 mmol), 4-bromo asetofenon (1 mmol), baz (2 mmol), çözücü (5 mL), katalizör (%1 mmol Pd) Schlenk tüpü içine alındı. Yağ banyosunda istenilen sıcaklıkta karıştırıldı. Daha sonra reaksiyonun takibi GC ile izlendi.

3.2.6. GC Analizleri

GC analizleri kılcal kolon ile donatılmış bir Shimadzu GC 2010 Plus cihazında yapıldı (%5 bifenil, %95 dimetil sikloksan) (film kalınlığı:30m 0,32 m i.d x 0,2 μm).

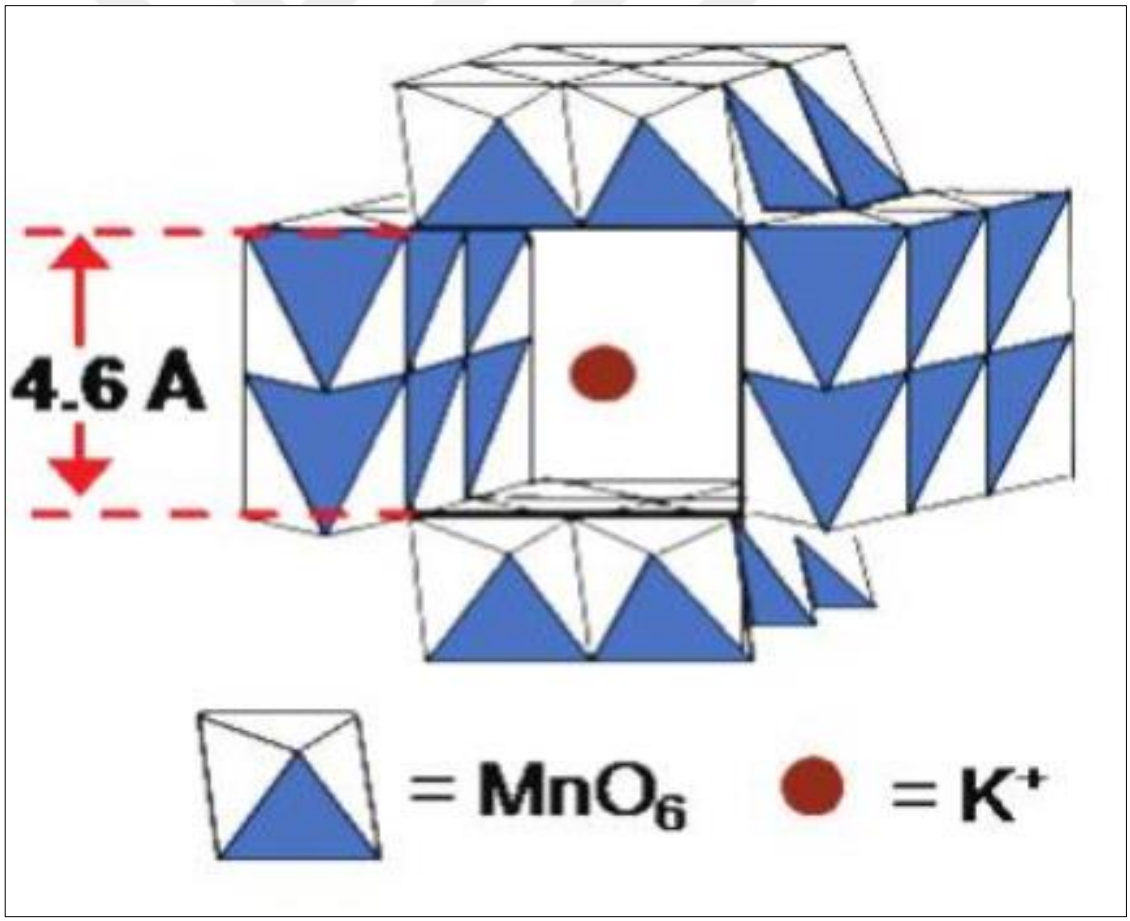
GC parametreleri aşağıdaki gibidir:

İlk sıcaklık 50 ^{o} C; ilk zaman 1 dakika; Çözücü gecikmesi 3.70 dakika; sıcaklık artışı:1, 10 ^{o}C/dk. Son sıcaklık 150 ^{o}C; sıcaklık artışı 2, 15 ^{o}C/dk. Son sıcaklık 250 ^{o}C; bitiş zamanı 20.67 dk, enjektör sıcaklığı 250 ^{o}C, dedektör sıcaklığı 250 ^{o}C, enjeksiyon hacmi 2 μL.

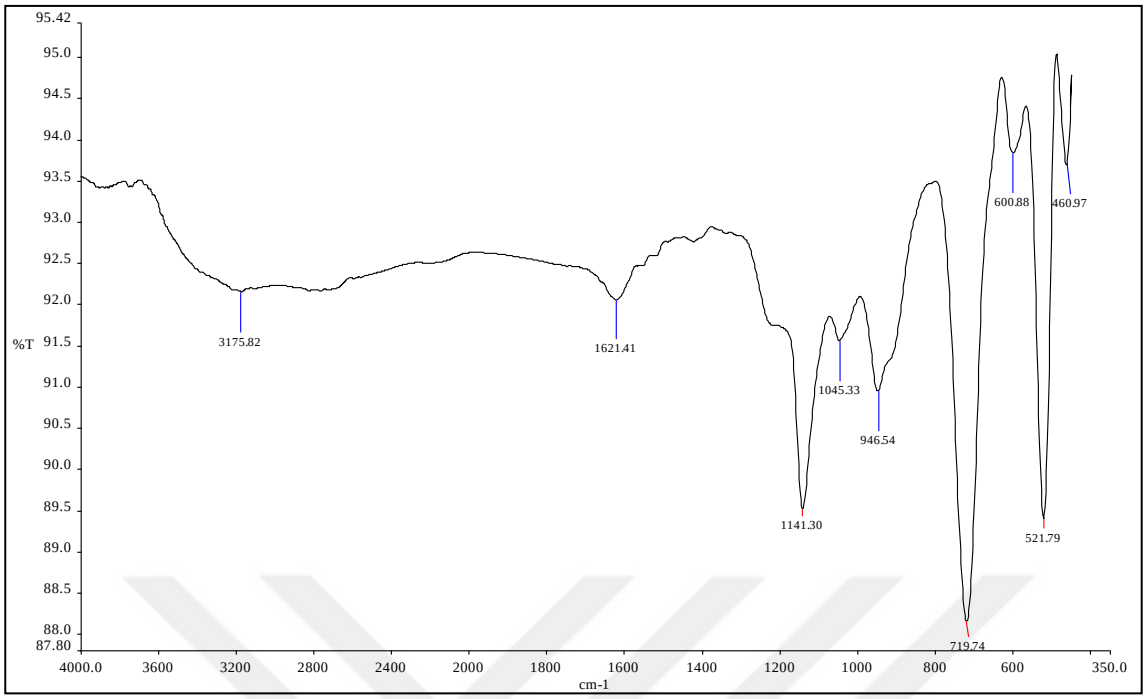
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Katalizör Destek Maddesi K-OMS-2'nin Hazırlanması

Bu çalışmada destek maddesi olarak kullanılan K-OMS-2 (Mangan oksit) literatüre göre sentezlenmiştir (Shen ve ark. 2011). Mangan cevherleri arasında yer alan ve Kriptomelan ($KMn_8O_{16}.nH_2O$) olarak bilinen K-OMS-2, 1 boyutlu (1D) 2x2 kenar paylaşımlı ve köşelerde oktahedral MnO_6 içeren mikro gözenekli tünelli bir yapıya sahiptir (Şekil 4.1). Tünel boyutları yaklaşık 4,6 Å x 4,6 Å'dir. K^+ iyonları tünellerin içinde yer almaktadır ve K-OMS-2'nin HNO_3 ile iyon değişimi sonucunda H^+ iyonları ile yer değişebilir. Potansiyometrik titrasyon sonucunda oktahedral kafes yapıdaki Mn^{2+}, Mn^{3+} ve Mn^{4+} iyonlarının varlığından dolayı OMS-2'nin ortalama yükseltgenme basamağı~3,8 olarak bulunmuştur (Dharmarathna ve ark. 2014).



Şekil 4.1. Mangan Oksit'in (K-OMS-2) kristal yapısı



Şekil 4.2. Mangan Oksit'in (K-OMS-2) FT-IR spektrumu

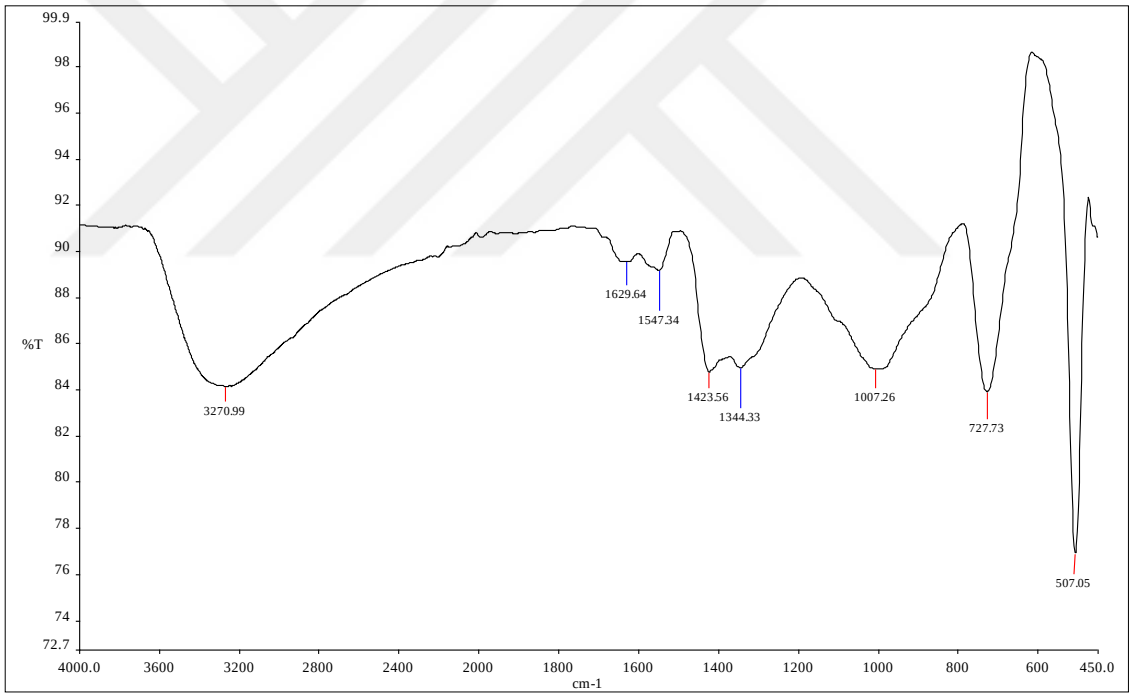
Şekil 4.2'de K-OMS-2 destek maddesine ait FT-IR spektrumu verilmiştir. Spektrumda ~400–900 cm^{-1}, ~1621 cm^{-1} ve ~3100-3400 cm^{-1} K-OMS-2'e ait literatür ile uyumlu karakteristik IR bandları görülmektedir.

4.2. K-OMS-2 Destekli Bimetalik Pd_xCo_{1-x}@K-OMS-2 Nanoparçacıklarının Hazırlanması

K-OMS-2'nin hazırlanmasının ardından Suzuki-Miyaura C-C eşleşme tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmak üzere farklı yüzdelere (%1, %2, %3) ve farklı mol oranlarına ($Pd_{1,0}$, $Pd_{0,8}Co_{0,2}$, $Pd_{0,5}Co_{0,5}$, $Pd_{0,2}Co_{0,8}$, $Co_{1,0}$) sahip K-OMS-2 (Mangan oksit) destekli Pd_xCo_{1-x} bimetallik (Pd_xCo_{1-x}@K-OMS-2) ve monometalik nanoparçacıklar hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler arasından Suzuki-Miyaura C-C eşleşme tepkimeleri için en etkin katalizör olarak %2'lik bileşime sahip $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 bulunmuştur ve karakterizasyon çalışmaları $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 katalizörü için yapılmıştır.

4.3. Bimetalik $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 Nanoparçacıklarının Tanımlanması

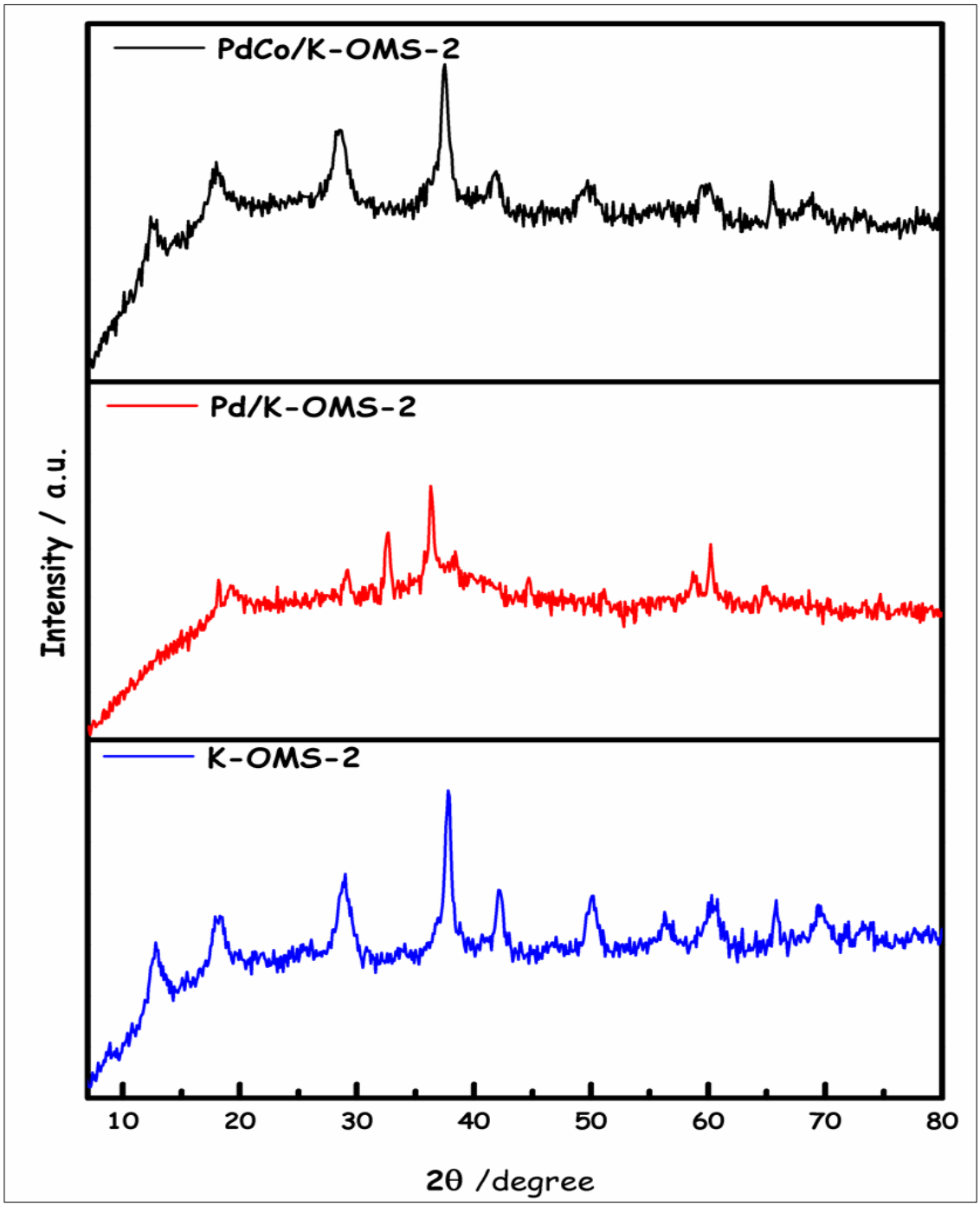
%2'lik bileşime sahip $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 katalizörünün tanımlanması ilk olarak ICP-MS analizi ile gerçekleştirilmiştir ve analiz sonucu yapıda kütlece % 1,6 oranında paladyum ve % 1,5 oranında kobalt bulunmuştur. ICP-MS analizi sonucu elde edilen veriler K-OMS-2 destek maddesine paladyum ve kobaltın başarıyla tutturulduğunu göstermektedir. $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 katalizörünün FT-IR spektrumunu Şekil 4.3'te görülmektedir. Hazırlanan katalizör ve K-OMS-2'ye ait FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında karakteristik pik değerlerinde kaymalar olduğu gözlenmiştir. Bu da K-OMS-2'ye paladyum ve kobaltın başarılı bir şekilde tutturulduğunu göstermektedir. Paladyum ve kobalta ait pikler ancak far-IR ile tespit edilebileceğinden FT-IR spektrumda gözlenememiştir.



Şekil 4.3. $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 katalizörünün FT-IR spektrumu.

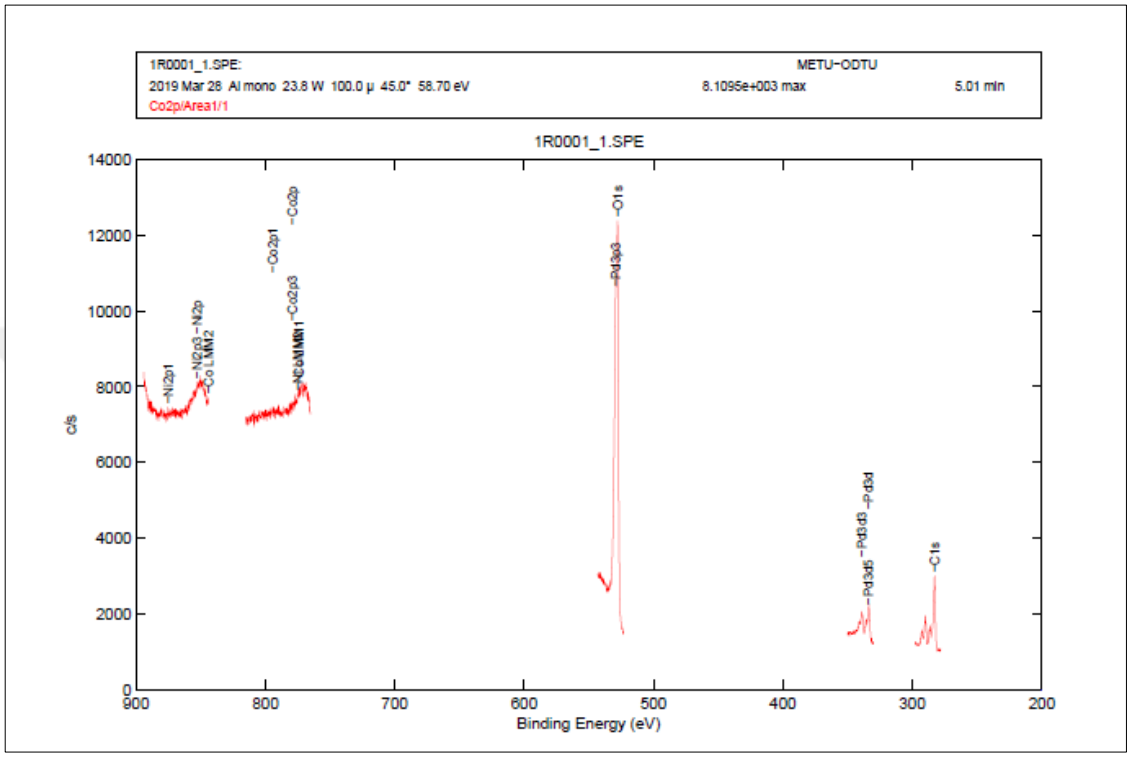
Yüzeyinde $Pd_{0,2}Co_{0,8}$ nanokümeleri oluşumu sonrasında K-OMS-2 destek maddesinin kristalliği P-XRD analizleri ile incelendi. Şekil 4.4'te hem saf haldeki K-OMS-2 yapısının hem de yüzeyinde Pd ve $Pd_{0,2}Co_{0,8}$ nanokümeleri oluşturulduktan sonraki K-OMS-2 yapılarının P-XRD desenleri görülmektedir (Şekil 4.4). Burada Pd (111) yüzeyi 39.1°' de (Önder ve ark. 2013) göstermektedir. Tüm K-OMS-2 destekli

Pd-Co nanokatalizörlerinin P-XRD pik değerlerinin orijinal piklere göre göreceli daha yüksek açı değerlerine kayması nedeniyle bir alaşım yapısı önerilebilir (Rai ve ark. 2015) Pd ve Co'ın Bragg piklerinin belirgin olmamasının nedeni kütlece madde miktarının (<%5)' ten az ve küçük boyutta olmasından kaynaklandığı söylenebilir.



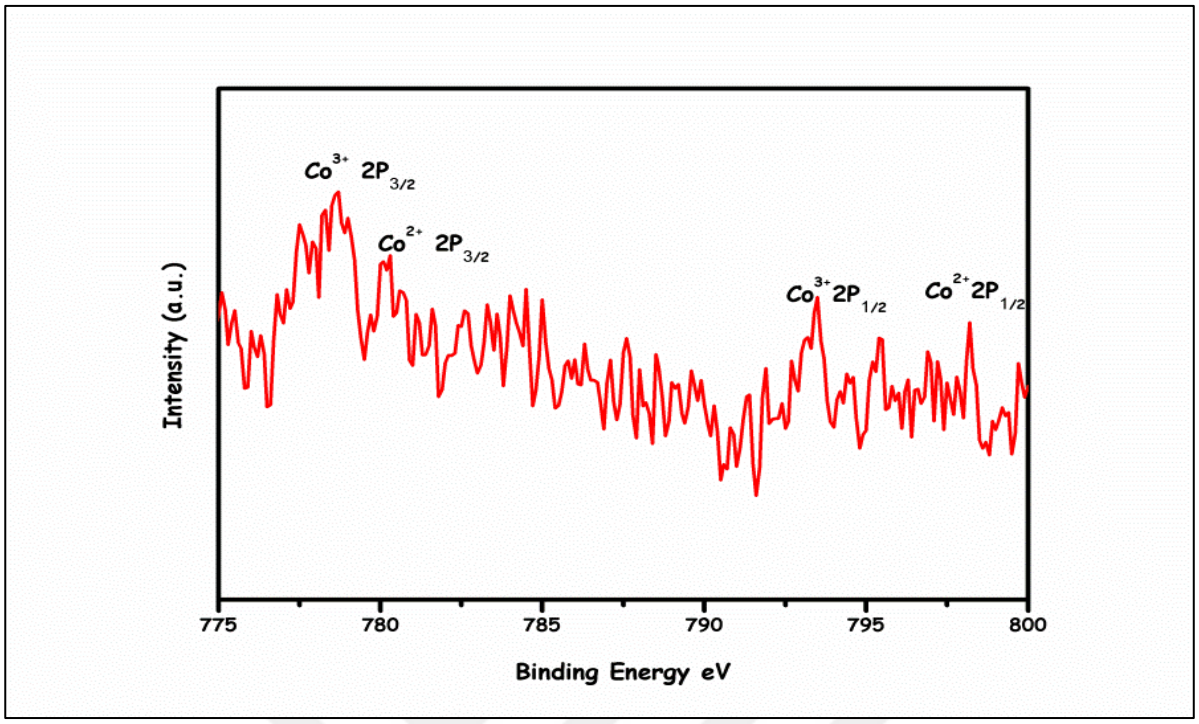
Şekil 4.4. K-OMS-2 ve K-OMS-2 destekli Pd ve $Pd_{0,2}Co_{0,8}$ nanoparçacıklarına ait XRD desenleri.

$Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanokatalizörünün kimyasal bileşimini ve yapıda bulunan elementlerin yükseltgenme basamaklarını XPS analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5'teki $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2'e ait genel XPS spektrumu katalizördeki Mn, Pd, Co ve O elementlerinin varlığını göstermektedir.

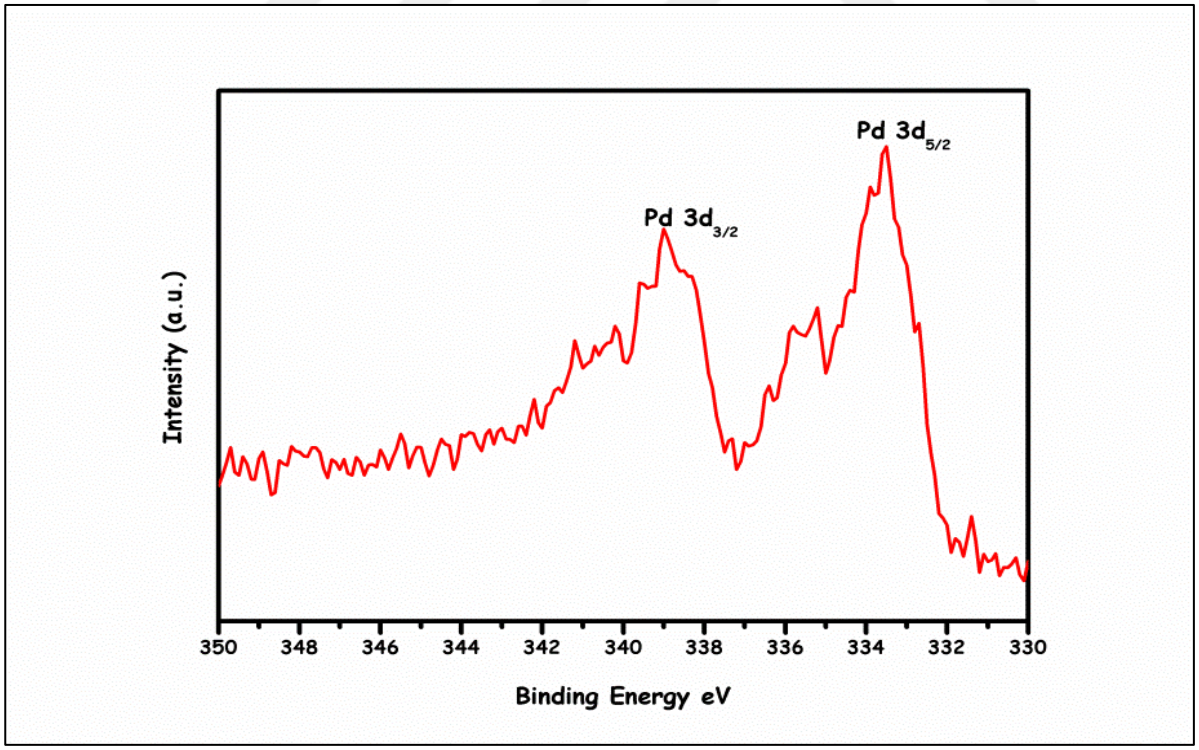


Şekil 4.5. $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarına ait XPS Spektrumu.

Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de sırasıyla Co 2p ve Pd 3d bölgelerine ait yüksek çözünürlüklü spektrumlar kobalt (Co) ve paladyumun (Pd) yükseltgenme basamaklarını ortaya koymaktadır. $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarına ait XPS spektrumunda gözlenen $Co_{2p3/2}$ 781.25 eV, $Co_{2p1/2}$ 798.84 eV'daki pikler XPS çekimi sırasında oksitlenme sebebiyle oluşan CoO'ten kaynaklı Co(II) iyonlarına aittir (Dabiri ve Vajargah 2017). Ayrıca paladyum için Pd(0) ($Pd_{3d5/2}$ 334.6 eV; Pd $3d_{3/2}$ 339.8 eV) ve Pd^{2+}(Pd $3d_{5/2}$ 336.9 eV; $Pd3d_{3/2}$ 342 eV) olmak üzere iki farklı yükseltgenme basamağı gözlenmektedir. Pd(II) iyonuna ait Pd $3d_{5/2}$ 336.9 eV; Pd $3d_{3/2}$ 342 eV pikleri XPS çekimi sırasında oluşan PdO'e aittir (Qin ve ark. 2013).

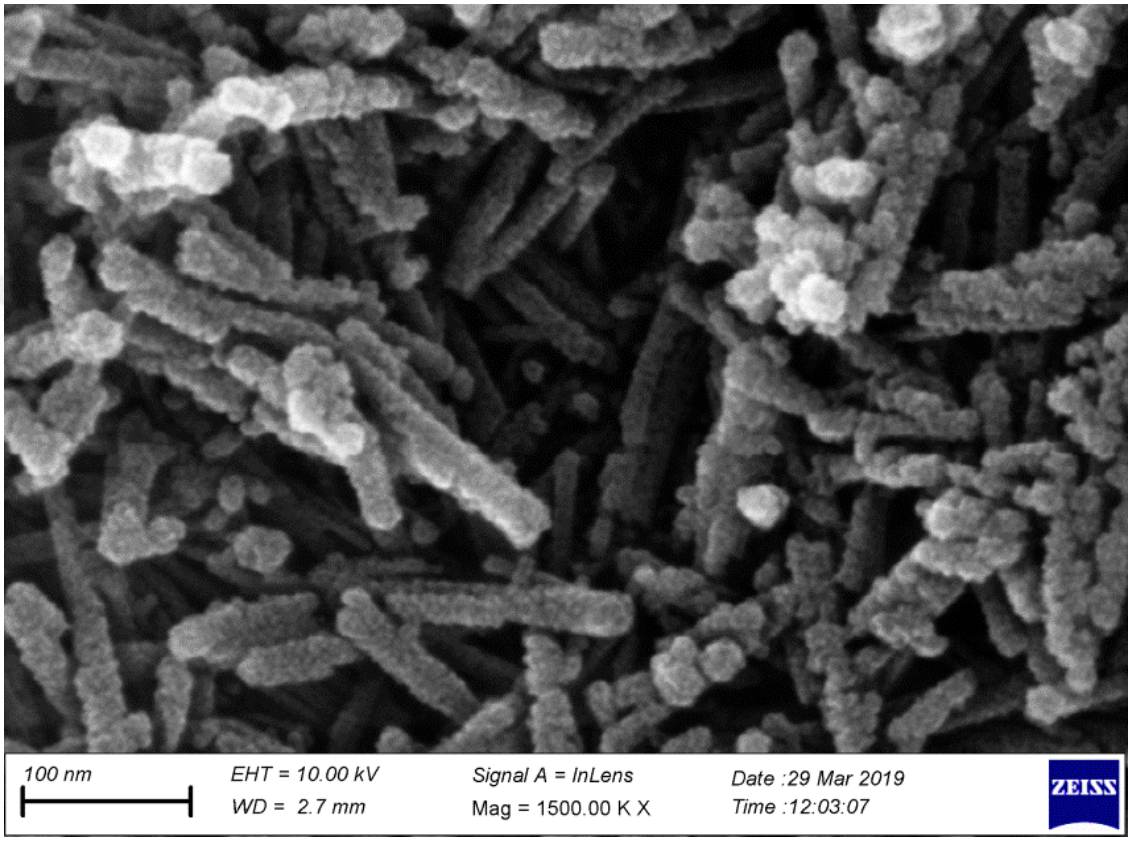


Şekil 4.6. $Pd_{0.2}Co_{0.8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarının Co elementine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu.

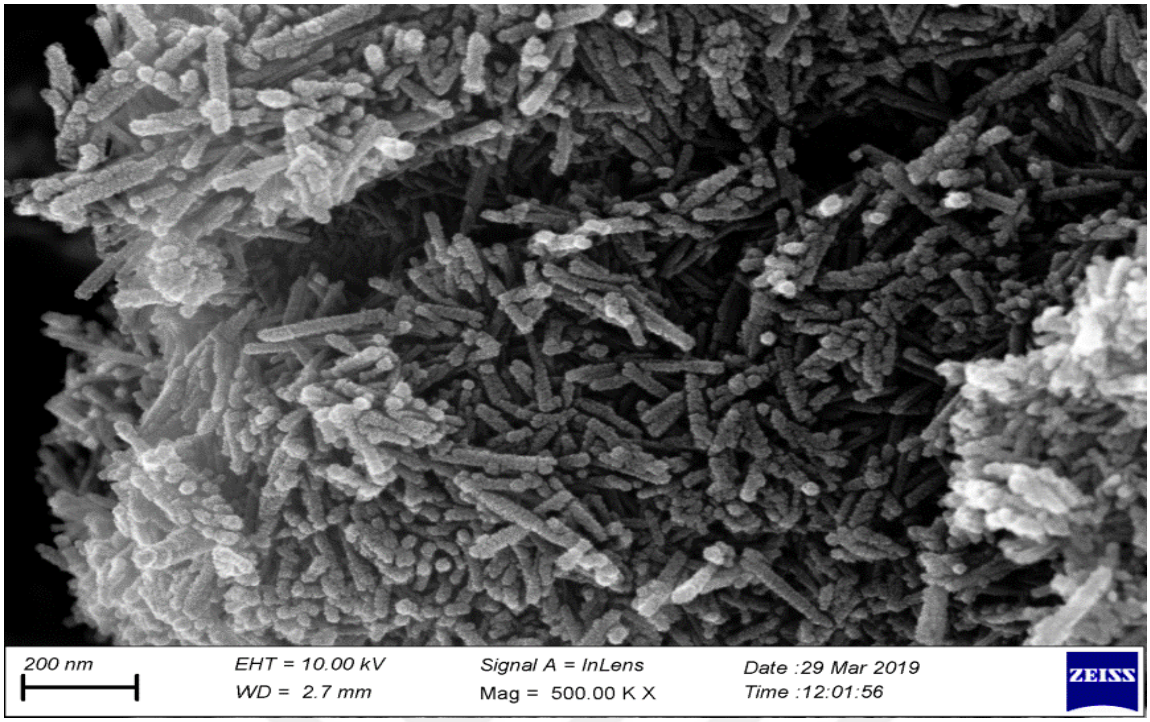


Şekil 4.7. $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarının Pd elementine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu.

Yapısal tanımlamaların ardından en etkin katalizör olarak belirlenen $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanokümelerinin morfolojik tanımlamaları yapılmıştır. Bu amaçla ilk önce $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanokatalizörünün SEM görüntüleri alındı ve K-OMS-2 destek maddesinin klasik lifli-iğne benzeri morfolojisi gözlendi (Şekil 4.8 ve Şekil 4.9).

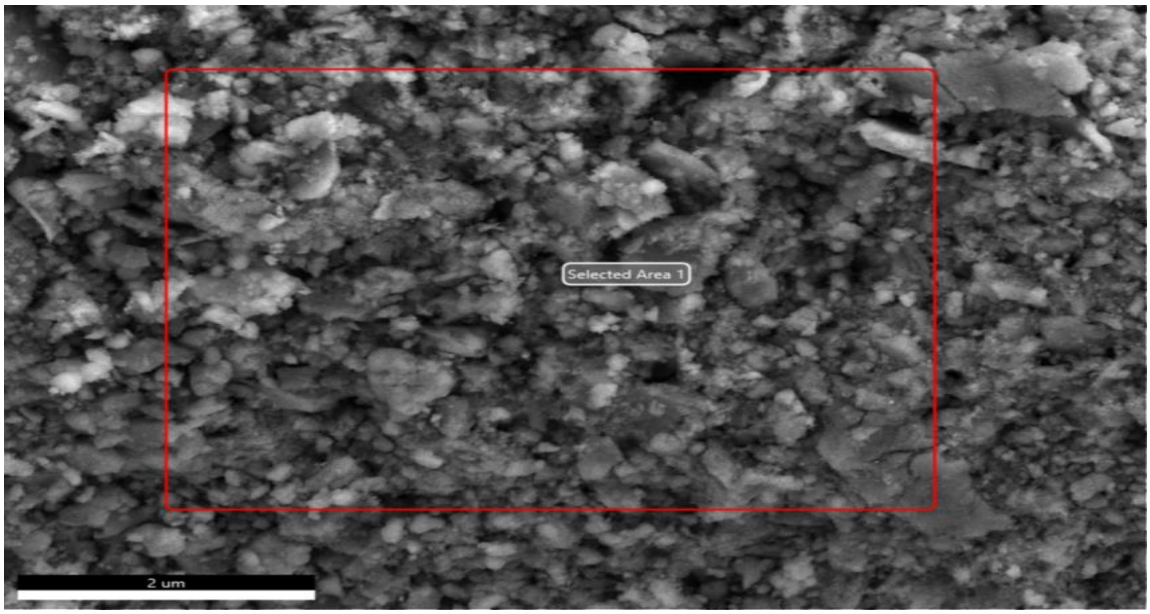


Şekil 4.8. $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarına ait 100 nm ölçekli SEM görüntüsü

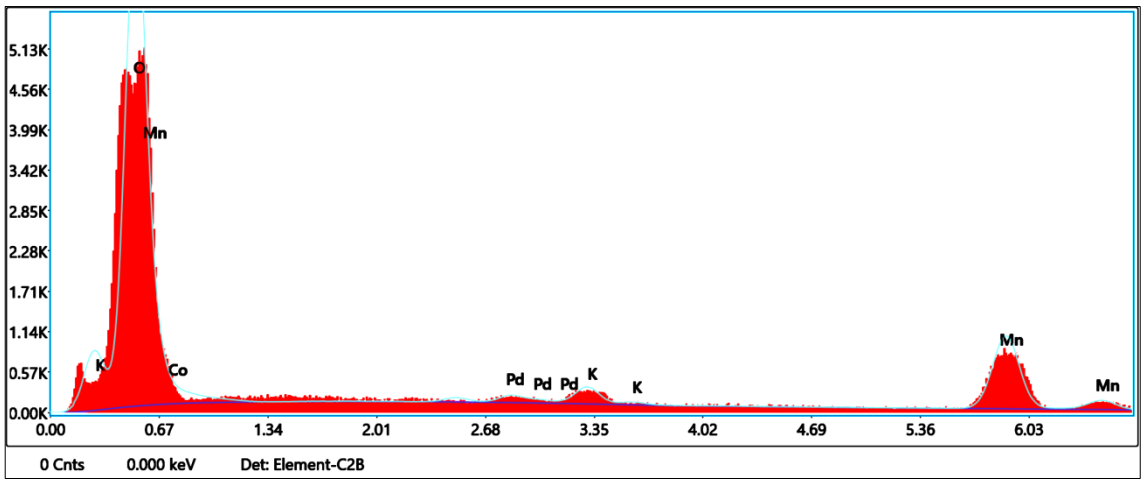


Şekil 4.9. $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarına ait 200 nm ölçekli SEM görüntüsü

Ayrıca Şekil 4.10.'da verilen $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanokatalizörün SEM görüntüsündeki seçili bölgeden alınan Şekil 4.11 EDX spektrumu yapısında Pd, Co, Mn, K ve O elementlerinin varlığını göstermektedir.

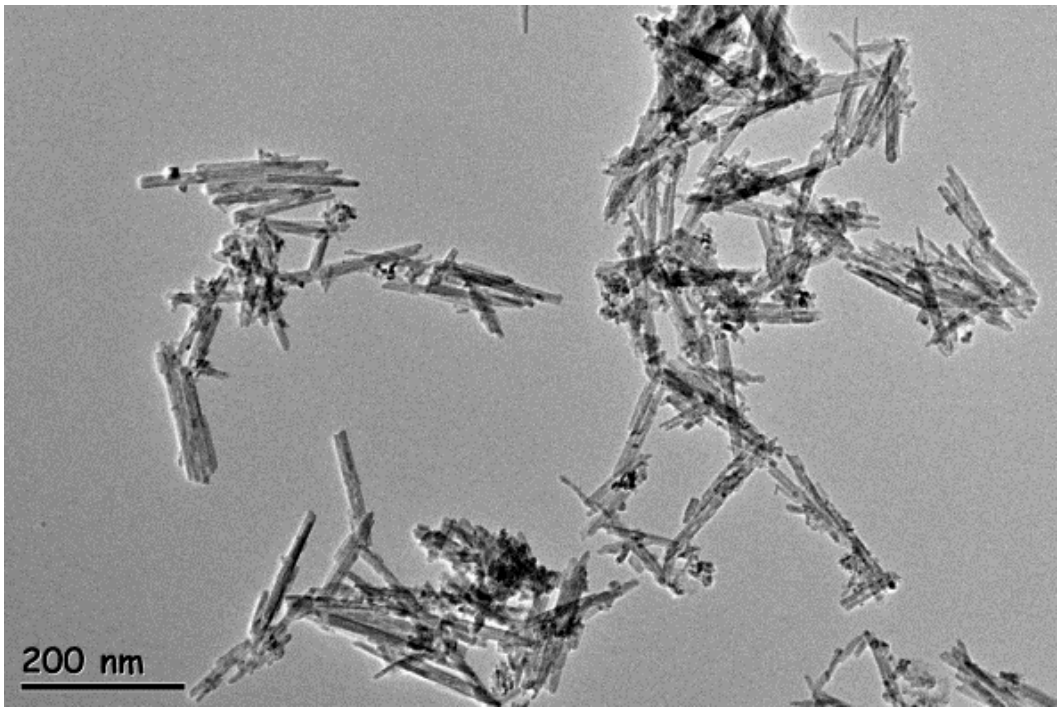


Şekil 4.10. $Pd_{0.2}Co_{0.8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarına ait SEM-EDX görüntüsü EDX spektrumunun alındığı bölge (kırmızı kare ile gösterilmiştir)

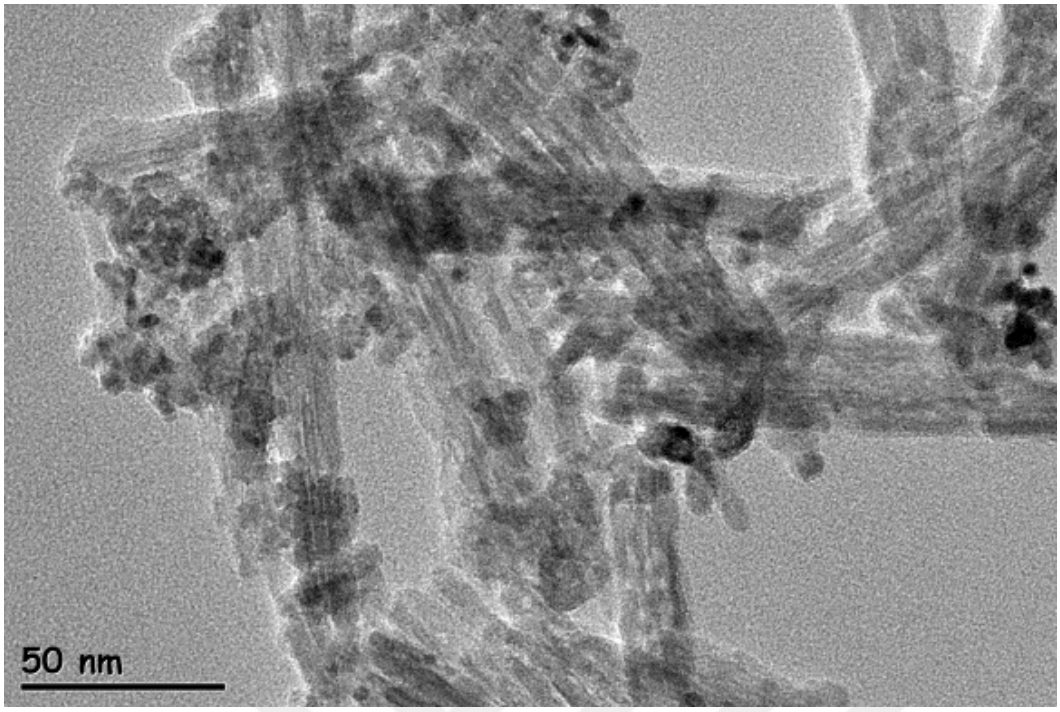


Şekil 4.11. $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarına ait EDX spektrumu.

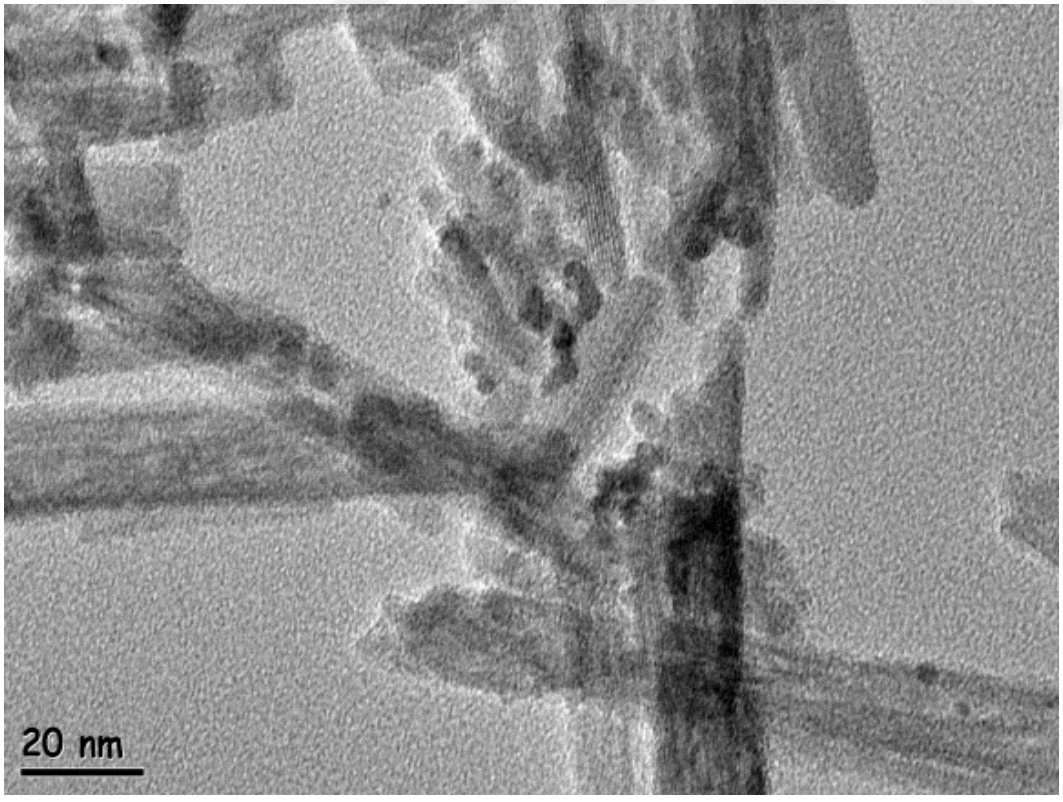
$Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 katalizöründe oluşan nanokümelerin parçacık boyutlarının belirlenmesi için TEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 için farklı ölçeklerde TEM görüntüsü verilmektedir. Ayrıca Şekil 4.15'te verilen TEM görüntüsünde görülen PdCo parçacıklarının boyutları tek tek sayılıp parçacık boyut analizi yapılarak parçacık boyut histogramı oluşturuldu ve $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 katalizörü için ortalama parçacık boyutunun 5.84±0.58 nm olduğu görülmüştür (Şekil 4.15).



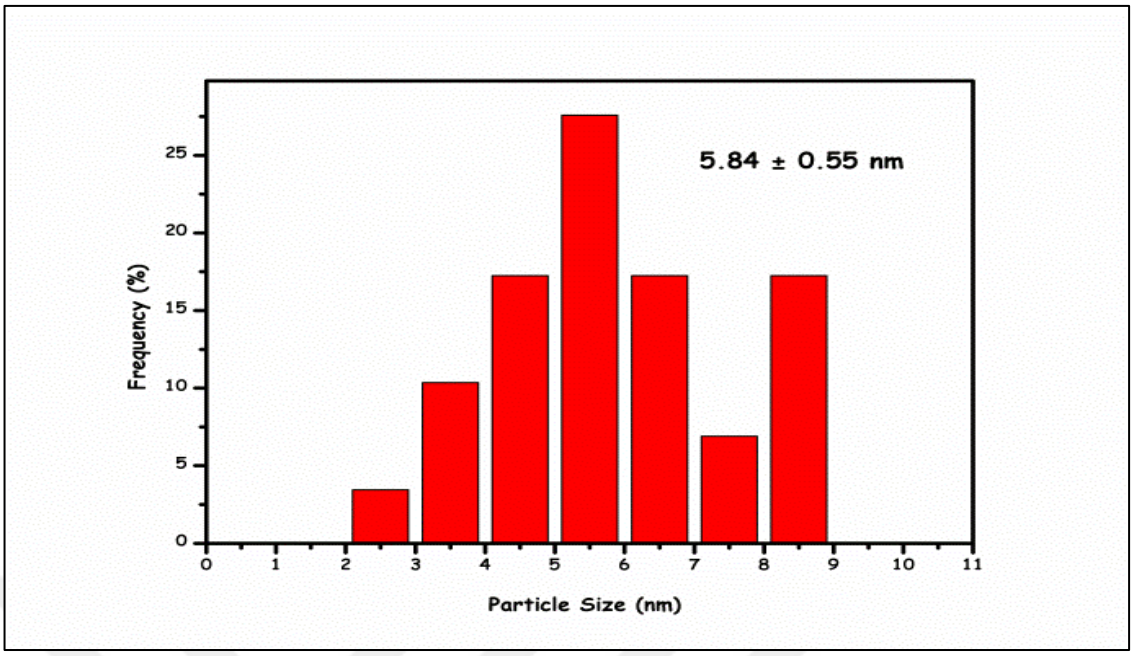
Şekil 4.12. $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarına ait 200 nm ölçekli TEM görüntüsü



Şekil 4.13. $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarına ait 50 nm ölçekli TEM görüntüsü



Şekil 4.14. $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarına ait 20 nm ölçekli TEM görüntüsü

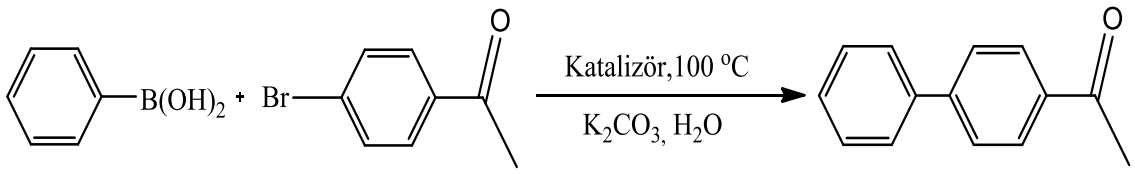


Şekil 4.15. $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanoparçacıklarına ait parçacık boyut histogramı

4.4. $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanokatalizörünün Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonlarındaki etkinlik tayini.

$Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanokatalizörünün katalitik performansı fenilboronik asit ile –klorür, -bromür ve –iyodür grubu içeren arilhalojenürler Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonlarında test edildi. Fenilboronik asit ile *p*-bromoasetofenonun C-C eşleşmesi test reaksiyonu olarak belirlenmiştir. En etkin katalizörü belirlemek için farklı yüzdelere (%1, %2, %3) ve farklı mol oranlarına ($Pd_{1,0}$, $Pd_{0,8}Co_{0,2}$, $Pd_{0,5}Co_{0,5}$, $Pd_{0,2}Co_{0,8}$, $Co_{1,0}$) sahip K-OMS-2 (Mangan oksit) destekli bimetallik ve monometalik nanoparçacıkları aerobik koşullarda ve K_2CO_3 varlığında fenilboronik asit ile *p*-bromoasetofenonun C-C eşleşmesinde test edildi. Katalitik çalışma verileri incelendiğinde hazırlanan katalizörler arasında en etkin katalizörün 1 dakikada %98 dönüşüm yapan %1 mmol oranında $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.2, sıra 1). Ayrıca K-OMS-2 destek maddesi katalizör olarak denenmiş ve 20 saatte %26 dönüşüm elde edilmiştir (Çizelge 4.2, sıra 7). % 2'lik Co@K-OMS-2 katalizörü ise 6 saatte %40 dönüşüm oranını vermiştir (Çizelge 4.1, sıra 5).

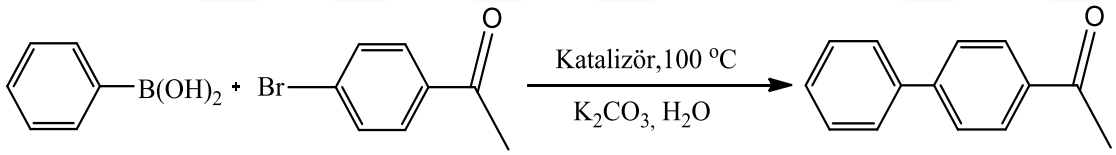
Çizelge 4.1. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarında katalizör olarak K-OMS-2 destekli monometalik Pd ve Co nanokatalizörlerinin etkinlikleri.



Sıra	Katalizör	Miktar(mmol)	Zaman	Dönüşüm (%)	TOF (sa^{-1})
1	%1 Pd	0.01	30 sn	83	9960
2	%2 Pd	0.01	10 sn	99	35640
3	%2 Pd	0,001	10 dk	93	5580
4	%3 Pd	0.01	10 sn	94	33840
5	%2 Co	0.01	6 sa	40	<10

Reaksiyon koşulları: p-bromoasetofenon, 1.0 mmol; fenil boronik asit, 1.5 mmol; Çözücü,5 mL; Baz, 2 mmol. TOF= mol ürün (mol katalizör.saat)$^{-1}$

Çizelge 4.2. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarında K-OMS-2 destekli $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nano katalizörlerinin etkinlikleri.

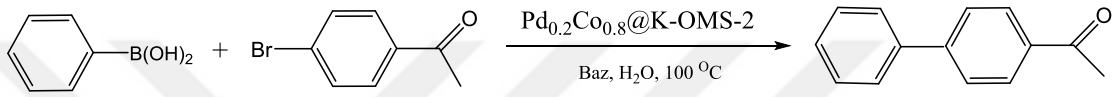


Sıra	Katalizör	Miktar(mmol)	Zaman	Dönüşüm (%)	TOF (sa^{-1})
1	$Pd_{0,2}Co_{0,8}$	0,01	1 dk	98	5880
2	$Pd_{0,2}Co_{0,8}$	0,001	10 dk	98	5880
3	$Pd_{0,5}Co_{0,5}$	0,01	30 sn	99	11880
4	$Pd_{0,5}Co_{0,5}$	0,001	10 dk	99	5940
5	$Pd_{0,8}Co_{0,2}$	0,01	30 sn	99	11900
6	$Pd_{0,8}Co_{0,2}$	0,001	10 dk	99	5940
7	K-OMS-2	0.01	20 sa	26	<10

Reaksiyon koşulları: p-bromoasetofenon, 1.0 mmol; fenil boronik asit, 1.5 mmol; Çözücü,5 mL; Baz, 2 mmol. TOF= mol ürün (mol katalizör.saat)$^{-1}$

Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonları için en etkin katalizör belirledikten sonra reaksiyon koşullarının etkisini araştırmak için farklı bazları (KOH, Cs_2CO_3, K_3PO_4, K_2CO_3) (Çizelge 4.3) ve çözücüleri (H_2O, DMF, Dioksan, EtOH) (Çizelge 4.4.) içeren bir seri optimizasyon çalışmaları yapıldı. Tüm test reaksiyonları sonuçların doğrulanması amacıyla üçer kez tekrarlanmıştır. Optimizasyon çalışmaları sonucu K_2CO_3'ın baz (Çizelge 4.3, sıra 4) ve çözücünün su (Çizelge 4.4, sıra 4) olduğu koşullarda elde edilmiştir.

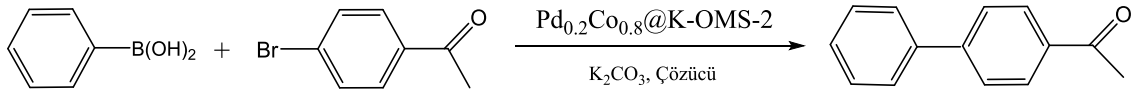
Çizelge 4.3. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarında $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanokatalizörünün etkinliğine farklı bazların etkisi.



Sıra	Baz	Zaman	Dönüşüm (%)	TOF (sa^{-1})
1	Cs_2CO_3	45 sn	94	7520
2	KOH	1 dk	94	5640
3	K_3PO_4	30 sn	97	11640
4	K_2CO_3	1 dk	98	5880

Reaksiyon koşulları: p-bromoasetofenon, 1.0 mmol; fenilboronik asit, 1.5 mmol; Çözücü,5 mL; Baz, 2 mmol. TOF= mol ürün (mol katalizör.saat)$^{-1}$

Çizelge 4.4. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarında $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanokatalizörünün etkinliğine farklı çözücülerin etkisi.



Sıra	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Zaman(dk)	Dönüşüm (%)	TOF (sa^{-1})
1	DMF	153	20	61	183
2	Dioksan	101	20	1	<10
3	Etilalkol	78	20	81	243
4	Su	100	1	98	5880

Reaksiyon koşulları: p-bromoasetofenon, 1.0 mmol; fenilboronik asit, 1.5 mmol; Çözücü,10 mL; Baz, 2 mmol; katalizör, 0,01 mmol. TOF= mol ürün (mol katalizör.saat)$^{-1}$

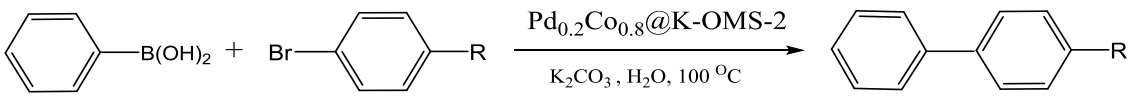
Aril klorürler, aril iyodür ve bromürlere ile karşılaştırıldığında Suzuki C-C eşleşme reaksiyonlarındaki etkinliklerinin daha düşük olduğu bilinmektedir. Bu da Ph-

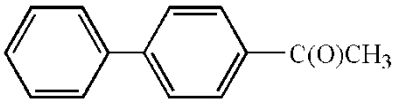
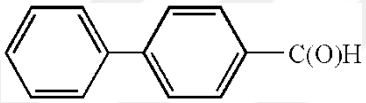
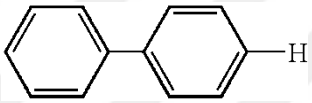
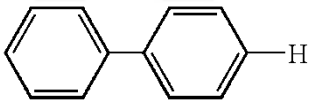
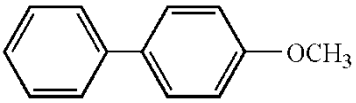
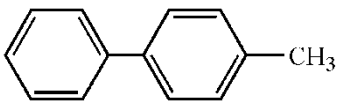
Cl bağının ayrışma enerjisinin (96 kcal/mol) aril iyodür ve bromürlerle (Ph-Br: 81 kcal/mol ve Ph-I: 65 kcal/mol) karşılaştırıldığında daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır (Durap ve ark. 2009; Li ve El-Sayed 2001; Gallon ve ark. 2007; Littke ve Fu 2002).

$Pd_{0,2}C_{0,8}$@K-OMS-2 nano katalizörü *p*-bromoasetofenon yerine *p*-kloroasetofenonun kullanıldığı reaksiyonda %38 dönüşüm sağlamış ve daha sonra GC de bozunma pikleri gözlenmiştir.

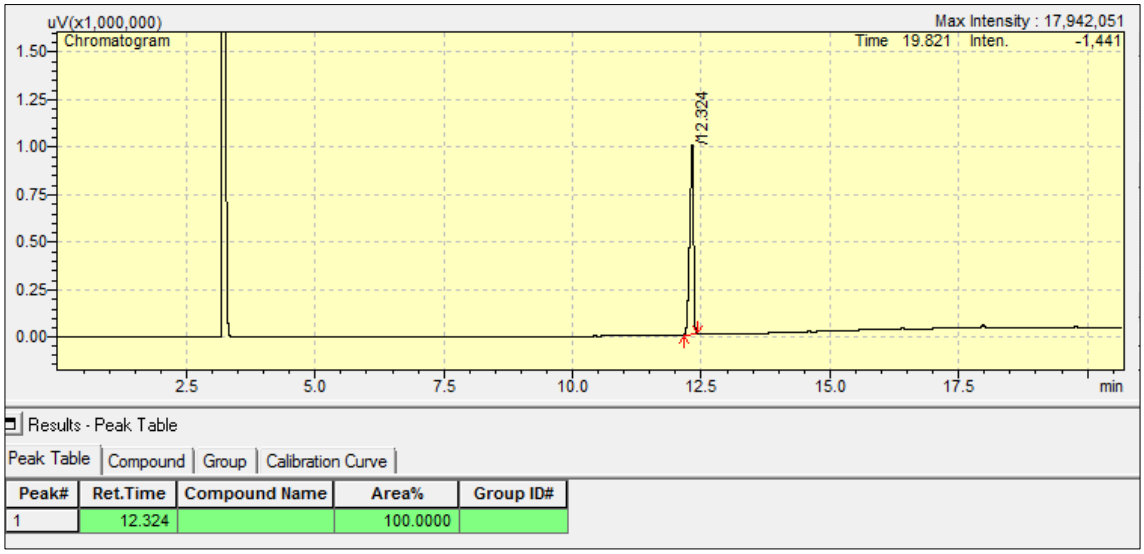
$Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanokatalizörünün etkinliği yapısında elektron çekici ve elektron verici gruplar (p-bromoasetofenon, *p*-bromobenzaldehid, *p*-bromobenzen, *p*-iyodobenzen, *p*-bromoanisole, *p*-bromotoluene) bulunduran farklı substratlar ile optimize edilmiş koşullar altında test edildi ve sonuçlar Çizelge 4.5'te verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü üzere bifenil türevi ürünler %98'ye varan dönüşümlerle elde edildi ve tüm substratlar arasından elektron çekici gruplar içeren substratlarda en yüksek dönüşümler gözlenmiştir. Ayrıca optimize edilmiş koşullarda $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nano katalizörünün etkinliği *p*-iyodobenzen ile fenilboronik asidin Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonlarında test edildi ve 45 saniye sürede %98 dönüşüm elde edildi (Çizelge 4.5, sıra 4).

Çizelge 4.5. Optimize edilmiş koşullarda %2'lik $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanokatalizörü varlığında substitüe asetofenonların Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonlarındaki etkinliği.

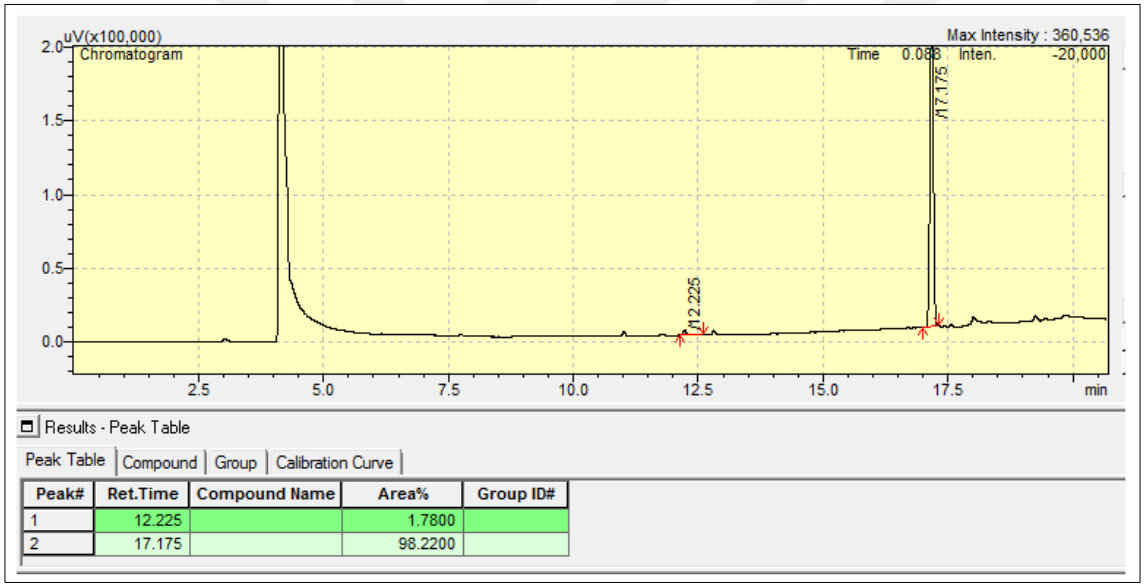


Sıra	R-	Ürün	Süre	Dönüşüm (%)	TOF (sa^{-1})
1	$CH_3C(O)$-		1 dak	98	5880
2	CH(O)-		1 dak	93	5580
3	H		5 dak	91	1092
4	H[a]		45sn	98	7840
5	CH_3O-		20 dak	85	255
6	CH_3-		20 dak	79	237

Reaksiyon Koşulları: Fenilboronik asit (1,5 mmol),*p*-R-C_6H_4Br aril bromür (1 mmol), K_2CO_3(2 mmol), H_2O (5 mL) ve Katalizör (%1 mmol), dönüşümler GC), *p*-R-C_6H_4Br, aril bromür üzerinden hesaplanmıştır [a] iyodobenzen. TOF= mol ürün (mol katalizör.saat)$^{-1}$



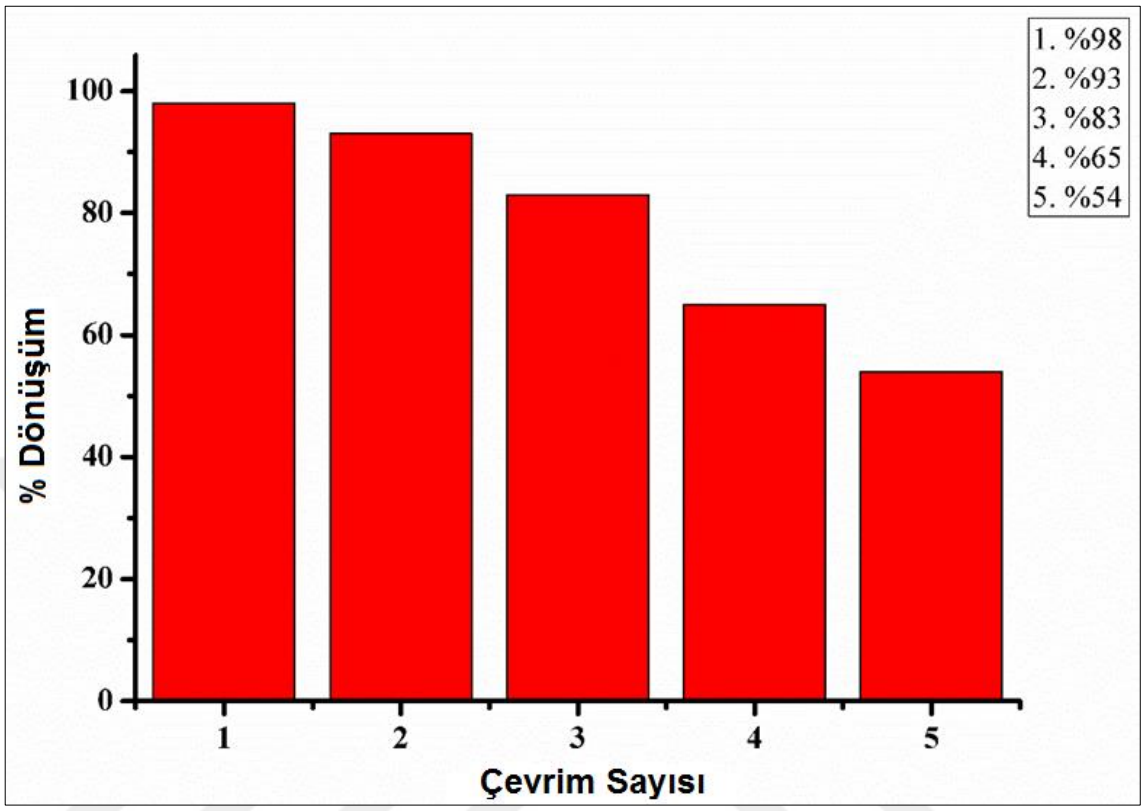
Şekil 4.16. Başlangıç maddesi olan 4-bromoasetofenonun GC kromatogramı



Şekil 4.17. 4-bromoasetofenon ile fenilboronik asidin $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 katalizörlüğünde optimize koşullardaki reaksiyon sonucunun GC kromatogramı

Çalışmanın son aşamasında, optimum koşullar altında %2'lik $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nano katalizörünün fenilboronik asit ve *p*-bromoasetofenon arasındaki Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonunda tekrar kullanılabilirliği araştırıldı (Çizelge 4.6). Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nano katalizörü 5 çevrim sonunda dahi %54 dönüşüm sağlayarak tekrar kullanılabilir bir katalizör olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.6. Optimize edilmiş reaksiyon koşullarında $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nano katalizörünün Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme reaksiyonundaki tekrar kullanılabilirliği.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Fenilboronik asit ile arilhalojenürlerin Suzuki-Miyaura C-C eşleşme tepkimelerinde kullanılmak üzere etkin Pd_xCo_{1-x}@K-OMS-2 nanokatalizörün hazırlanmasını ve karakterizasyonun amaçlandığı bu çalışmada aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

İlk basamakta en etkin katalizörü belirlemek için farklı yüzdelere (%1, %2, %3) ve farklı mol oranlarına ($Pd_{1,0}$, $Pd_{0,8}Co_{0,2}$, $Pd_{0,5}Co_{0,5}$, $Pd_{0,2}Co_{0,8}$, $Co_{1,0}$) sahip K-OMS-2 (Mangan oksit) destekli monometalik ve bimetallik nanoparçacıkları aerobik koşullarda ve K_2CO_3 varlığında fenilboronik asit ile *p*-bromoasetofenonun C-C eşleşmesinde test edildi. Hazırlanan katalizörler arasında en etkin katalizörün 1 dakikada %98 dönüşüm yapan %1.0 mmol oranında $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 olduğu belirlenmiştir.

$Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 katalizörünün tanımlanması ICP-MS, FT-IR, P-XRD, XPS, SEM-EDX, TEM, gibi ileri analitiksel yöntemlerle yapıldı. ICP-MS sonucunda yapıda kütlece % 1,6 oranında paladyum ve % 1,5 oranında kobalt içerdiği tespit edildi. SEM-EDX analizi sonuçları Pd ve Co'ın katı destek maddesi K-OMS-2'ye tutunduğu belirlenmiştir. P-XRD ve XPS sonuçları da önerilen bimetalik yapıyı doğrulamakla ve alaşım oluştuğunu göstermektedir. TEM görüntüsünde görülen PdCo parçacıklarının boyutları tek tek sayılıp parçacık boyut analizi yapılarak parçacık boyut histogramı oluşturuldu ve $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 katalizörü için ortalama parçacık boyutu 5.8±0,6 nm olarak belirlenmiştir.

$Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanokatalizörü fenilboronik asit ile *p*-bromoasetofenon arasında gerçekleşen Suzuki-Miyaura C-C eşleşme tepkimelerinde, açık havada, su içerisinde ve 100 ^oC sıcaklıkta yüksek etkinlik, seçicilik (>%99) ve dönüşüm (>%98) göstermiştir. Bunun yanısıra $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanokatalizörünün kararlılığı onu Suzuki-Miyaura C-C eşleşme tepkimelerinde yeniden kullanılabilir (<5 çevrim sayısı), yeşil ve ekonomik bir heterojen katalizör olduğunu göstermektedir.

Ayrıca Suzuki-Miyaura C-C eşleşme tepkimelerinde elde edilen başarılı sonuçlar $Pd_{0,2}Co_{0,8}$@K-OMS-2 nanokatalizörünün başta C-C eşleşme reaksiyonları olmak üzere Pd temelli çeşitli katalitik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

Ahmad, T., Ramanujachary, K. V., Lofland, S. E., & Ganguli, A. K. 2004. Nanorods of manganese oxalate: a single source precursor to different manganese oxide nanoparticles (MnO, Mn 2 O 3, Mn 3 O 4). ***Journal of Materials Chemistry***, 14(23), 3406-3410.

Alsters, P. L., Engel, P. F., Hogerheide, M. P., Copijn, M., Spek, A. L., & van Koten, G. 1993. Rigid five-and six-membered C, N, N'-bound aryl-, benzyl-, and alkylorganopalladium complexes: sp2 vs. sp3 carbon-hydrogen activation during cyclopalladation and palladium (IV) intermediates in oxidative addition reactions with dihalogens and alkyl halides. ***Organometallic*s**, 12(5), 1831-1844.

Amatore, C., Jutand, A., & M'Barki, M. A. 1992. Evidence of the formation of zerovalent palladium from Pd (OAc) 2 and triphenylphosphine. ***Organometallics***, 11(9), 3009-3013..

Arnold, D. E. 2005. Maya Blue and palygorskite: a second possible pre-Columbian source. ***Ancient Mesoamerica***, 16(1), 51-62.

Astruc, D. (Ed.). 2008. Nanoparticles and catalysis. John Wiley & Sons.

Astruc, D., Lu, F., & Aranzaes, J. R. 2005. Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. ***Angewandte Chemie International Edition***, 44(48), 7852-7872.

Bagheri, S., Muhd Julkapli, N., & Bee Abd Hamid, S. 2014. Titanium dioxide as a catalyst support in heterogeneous catalysis. ***The Scientific World Journal***, 2014.

Barber, D. J., & Freestone, I. C. 1990. An investigation of the origin of the colour of the Lycurgus Cup by analytical transmission electron microscopy. ***Archaeometry***, 32(1), 33-45.

Batlle, X., & Labarta, A. 2002. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. ***Journal of Physics D: Applied Physics***, *35*, R15.

Binder, A.J. 2015. Synthesis and Characterization of Support Modifed Nanoparticle-Based Catalysts and Mixed Oxide Catalysts for Low Temperature CO Oxidation (Doctoral dissertation).

Boudart, M., Aldag, A., Benson, J. E., Dougharty, N. A., & Harkins, C. G. 1966. On the specific activity of platinum catalysts. ***Journal of catalysis***, 6(1), 92-99.

Bouyssiere, B., Szpunar, J., and Lobinski, R. 2002. Gas chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection in speciation analysis. ***Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy***, 57, 805–828.

Bruce, P. G., Scrosati, B., & Tarascon, J. M. 2008. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. ***Angewandte Chemie International Edition***, 47(16), 2930-2946.

Caiger-Smith, A. 1991. Lustre pottery.

Campbell, C. T., Parker, S. C., & Starr, D. E. 2002. The effect of size-dependent nanoparticle energetics on catalyst sintering. ***Science***, 298(5594), 811-814.

Che, M., & Bennett, C. O. 1989. The influence of particle size on the catalytic properties of supported metals. ***In Advances in Catalysis***, (Vol. 36, pp. 55-172). Academic Press.

Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, J. W. 2007. Concepts of modern catalysis and kinetics Second Edition. Weinheim: Wiley-Vch.

Cuenya, B. R. 2010. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. ***Thin Solid Films***, 518(12), 3127-3150.

Dabiri, M., & Vajargahy, M. P. 2017. PdCo bimetallic nanoparticles supported on three-dimensional graphene as a highly active catalyst for Sonogashira cross-coupling reaction. ***Applied Organometallic Chemistry***, *31*(4), e3594.

Dahadha, A. 2012. Catalytic cross coupling reactions (Doctoral dissertation).

Das, R., Ali, E., & Abd Hamid, S. B. 2014. Current Applıcatıons of X-Ray Powder Dıffractıon-A Revıew. ***Reviews On Advanced Materials Science***, 38(2).

De Graaf, W., Boersma, J., & Van Koten, G. 1990. Cross-coupling versus homocoupling in the reactions of dimethyl (N, N, N', N'-tetramethylethanediamine) palladium with organic halides. ***Organometallics***, 9(5), 1479-1484.

De Graaf, W., Boersma, J., Smeets, W. J., Spek, A. L., & Van Koten, G. 1989. Dimethyl (N, N, N', N'-tetramethylethanediamine) palladium (II) and dimethyl [1, 2-bis (dimethylphosphino) ethane] palladium (II): syntheses, x-ray crystal structures, and thermolysis, oxidative-addition and ligand-exchange reactions. ***Organometallics***, 8(12), 2907-2917.

de Meijere, A., & Diederich, F. 2004. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. 2nd edn. Wiley VCH, Weinheim

Dharmarathna, S., King'ondu, C. K., Pahalagedara, L., Kuo, C. H., Zhang, Y., & Suib, S. L. 2014. Manganese octahedral molecular sieve (OMS-2) catalysts for selective aerobic oxidation of thiols to disulfides. ***Applied Catalysis B: Environmental***, 147, 124-131.

Dongol, K. G., Koh, H., Sau, M., & Chai, C. L. 2007. Iron-Catalysed sp3–sp3 Cross-Coupling Reactions of Unactivated Alkyl Halides with Alkyl Grignard Reagents. ***Advanced Synthesis & Catalysis***, 349(7), 1015-1018.

Drexler, K. 1990. Engines of creation, frst ed., Anchor Press/Doubleday, Garden City, NY.

Du, J., Gao, Y., Chai, L., Zou, G., Li, Y., & Qian, Y. 2006. Hausmannite Mn3O4 nanorods: synthesis, characterization and magnetic properties. ***Nanotechnology***, 17(19), 4923.

Durap, F., & Metin, Ö. 2015. Monodisperse palladium nanoparticles supported on chemically derived graphene: highly active and reusable nanocatalysts for Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions. ***Turkish Journal of Chemistry***, 39(6), 1247-1256.

Durap, F., Metin, O., Aydemir, M., & Oezkar, S. 2009. New route to synthesis of PVP-stabilized palladium (0) nanoclusters and their enhanced catalytic activity in Heck and Suzuki cross-coupling reactions. ***Applied Organometallic Chemistry***, *23*(12), 498-503.

Faraday, M. 1857. X. The Bakerian Lecture.—Experimental relations of gold (and other metals) to light. ***Philosophical Transactions of the Royal Society of London***, (147), 145-181.

Farina, V., & Krishnan, B. 1991. Large rate accelerations in the Stille reaction with tri-2-furylphosphine and triphenylarsine as palladium ligands: mechanistic and synthetic implications. ***Journal of the American Chemical Society***, 113(25), 9585-9595.

Feldheim, D. L. 2007. The new face of catalysis. ***Science***, 316(5825), 699-700.

Feng, Y. S., Lin, X. Y., Hao, J., & Xu, H. J. 2014. Pd–Co bimetallic nanoparticles supported on graphene as a highly active catalyst for Suzuki–Miyaura and Sonogashira cross-coupling reactions. ***Tetrahedron***, *70*(34), 5249-5253.

Feynman, R. 1960. There's plenty of room at the bottom. ***Miniaturization***, 282-296.

Gallon, B. J., Kojima, R. W., Kaner, R. B., & Diaconescu, P. L. 2007. Palladium nanoparticles supported on polyaniline nanofibers as a semi-heterogeneous catalyst in water. ***Angewandte Chemie International Edition***, *46*(38), 7251-7254.

Ghosh, M., Biswas, K., Sundaresan, A., & Rao, C. N. R. 2006. MnO and NiO nanoparticles: synthesis and magnetic properties. ***Journal of Materials Chemistry***, 16(1), 106-111.

Golberg, D., Bando, Y., Tang, C. C., & Zhi, C. Y. 2007. Boron nitride nanotubes. ***Advanced Materials***, 19(18), 2413-2432.

Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Lyman, C. E., Lifshin, E.,and Michael, J. R. 2003. Special topics in electron beam x-ray microanalysis. ***In Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*** (pp. 453-536). Springer US.

Govindaraju, N., & Singh, R. N. 2014. Synthesis and Properties of Boron Nitride Nanotubes. ***In Nanotube Superfiber Materials*** (pp. 243-265). William Andrew Publishing.

Gustafsson, M. 2012. Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Heterogeneous Catalysis: Synthesis and Characterization (Doctoral dissertation, Department of Materials and Environmental Chemistry (MMK), Stockholms University).

Gürbüz, N., Karaca, E. Ö., Özdemir, İ., & Cetinkaya, B. 2015. Cross coupling reactions catalyzed by (NHC) Pd (II) complexes. ***Turkish Journal of Chemistry***, 39(6), 1115-1157.

Hagen, J. 1992. Chemische Reaktionstechnik Eine Einführung mit Übungen, VCH, Weinheim.

Hagen, J. 2006. Industrial catalysis: a practical approach. John Wiley & Sons.

Hagen, J. 2015. Industrial catalysis: a practical approach. John Wiley & Sons.

Heiligtag, F. J., & Niederberger, M. 2013. The fascinating world of nanoparticle research. ***Materials Today***, 16(7-8), 262-271.

Imelik, B., and Vedrine, J. C. (Eds.). 2013. Catalyst characterization: physical techniques for solid materials. ***Springer Science & Business Media***.

Iwasaki, M., & Nishihara, Y. 2013. Mechanisms and Fundamental Reactions. In Applied Cross-Coupling Reactions (pp. 17-39). Springer, Berlin, Heidelberg.

Jana, R., Pathak, T. P., & Sigman, M. S. 2011. Advances in transition metal (Pd, Ni, Fe)-catalyzed cross-coupling reactions using alkyl-organometallics as reaction partners. ***Chemical reviews***, 111(3), 1417-1492.

Klabunde, K. J. 2001. Introduction to nanotechnology. Nanoscale Materials in Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, USA, pp. 1–13.

Kylmälä, T., Valkonen, A., Rissanen, K., Xu, Y., & Franzén, R. 2008. Retracted: trans-Tetrakis (pyridine) dichloroiron (II) as catalyst for Suzuki cross-coupling in ethanol and water.

Lee, G. H., Huh, S. H., Jeong, J. W., Choi, B. J., Kim, S. H., & Ri, H. C. 2002. Anomalous magnetic properties of MnO nanoclusters. ***Journal of the American Chemical Society***, 124(41), 12094-12095.

Li, J. J. (Ed.). 2009. Name reactions for homologations. Hoboken: Wiley.

Li, Y., & El-Sayed, M. A. 2001. The effect of stabilizers on the catalytic activity and stability of Pd colloidal nanoparticles in the Suzuki reactions in aqueous solution. ***The Journal of Physical Chemistry B***, 105(37), 8938-8943.

Littke, A. F., & Fu, G. C. 2002. Palladium-catalyzed coupling reactions of aryl chlorides. ***Angewandte Chemie International Edition***, 41(22), 4176-4211.

Magasinski, A., Dixon, P., Hertzberg, B., Kvit, A., Ayala, J., & Yushin, G. 2010. High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach. ***Nature materials***, 9(4), 353.

Markies, B. A., Canty, A. J., de Graaf, W., Boersma, J., Janssen, M. D., Hogerheide, M. P., ... & van Koten, G. 1994. Synthesis and structural studies of phenyl (iodo)-and methyl (phenyl) palladium (II) complexes of bidentate nitrogen donor ligands. ***Journal of organometallic chemistry***, 482(1-2), 191-199.

Miyaura, N., & Suzuki, A. 1995. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. ***Chemical reviews***, 95(7), 2457-2483.

Miyaura, N., Yamada, K., & Suzuki, A. 1979. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. ***Tetrahedron Letters***, 20(36), 3437-3440.

Moore, T. E., Ellis, M., & Selwood, P. W. 1950. Solid Oxides and Hydroxides of Manganese. ***Journal of the American Chemical Society***, 72(2), 856-866.

Mross, W. D. 1985. Catalysts-Products wıth a Future. ***Umschau,*** 85(7), 423-427.

Nayak, S. K., & Jena, P. 1999. Equilibrium geometry, stability, and magnetic properties of small MnO clusters. ***Journal of the American Chemical Society***, 121(4), 644-652.

Nishihara, Y., Onodera, H., & Osakada, K. 2004. Synthesis and structural characterization of the first unsymmetrical diarylpalladium complex trans-Pd (C 6 F 5)(2, 4,6-$C_6F_3H_2$)(PEt3) 2, derived from transmetallation between 2,4,6-trifluorophenylboronic acid and trans-Pd (C6F5) I (PEt 3) 2. ***Chemical Communications***, (2), 192-193.

Odetola, C. 2017. Synthesis and characterization of Pt/TiO2/C composite catalysts for fuel cells prepared using a glucose modifier (Doctoral dissertation).

Osakada, K., Onodera, H., & Nishihara, Y. 2005. Diarylpalladium complexes with a cis structure. Formation via transmetalation of arylboronic acids with an aryliodopalladium complex and intramolecular coupling of the aryl ligands, affording unsymmetrical biaryls. ***Organometallics***, 24(2), 190-192.

Önder, M., Sun, X., & Sun, S. 2013. Monodisperse gold–palladium alloy nanoparticles and their composition-controlled catalysis in formic acid dehydrogenation under mild conditions. ***Nanoscale***, 5(3), 910-912.

Park, J., Kang, E., Bae, C. J., Park, J. G., Noh, H. J., Kim, J. Y., & Hyeon, T. 2004. Synthesis, characterization, and magnetic properties of uniform-sized MnO nanospheres and nanorods. ***The Journal of Physical Chemistry B***, 108(36), 13594-13598.

Pérez-Arantegui, J., Molera, J., Larrea, A., Pradell, T., Vendrell-Saz, M., Borgia, I., & Sgamellotti, A. 2001. Luster pottery from the thirteenth century to the sixteenth century: a nanostructured thin metallic film. ***Journal of the American Ceramic Society***, 84(2), 442-46.

Pike, J., Hanson, J., Zhang, L., & Chan, S. W. 2007. Synthesis and redox behavior of nanocrystalline Hausmannite (Mn3O4). ***Chemistry of Materials***, 19(23), 5609-5616.

Planeix, J. M., Coustel, N., Coq, B., Brotons, V., Kumbhar, P. S., Dutartre, R., ... & Ajayan, P. M. 1994. Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis. ***Journal of the American Chemical Society***, 116(17), 7935-7936.

Qin, Y. L., Wang, J., Meng, F. Z., Wang, L. M., & Zhang, X. B. 2013. Efficient PdNi and PdNi@ Pd-catalyzed hydrogen generation via formic acid decomposition at room temperature. ***Chemical Communications***, 49(85), 10028-10030.

Rai, R. K., Gupta, K., Behrens, S., Li, J., Xu, Q., & Singh, S. K. 2015. Highly active bimetallic nickel–palladium alloy nanoparticle catalyzed Suzuki–Miyaura reactions. ***ChemCatChem***, 7(12), 1806-1812.

Raki, L., Beaudoin, J., Alizadeh, R., Makar, J., & Sato, T. 2010. Cement and concrete nanoscience and nanotechnology. ***Materials***, 3(2), 918-942.

Reibold, M., Pätzke, N., Levin, A. A., Kochmann, W., Shakhverdova, I. P., Paufler, P., & Meyer, D. C. 2009. Structure of several historic blades at nanoscale. ***Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography***, 44(10), 1139-1146.

Reiss, G., & Hütten, A. 2016. Magnetic nanoparticles. In Handbook of nanophysics (pp. 28-40). CRC Press.

Riekert, L. 1981. Möglichkeiten und Grenzen deduktiven Vorgehens bei der Entwicklung technischer Katalysatoren. ***Chemie Ingenieur Technik***, 53(12), 950-954.

Sabatier, P. A. 1986. Top-down and bottom-up approaches to implementation research: a critical analysis and suggested synthesis. ***Journal of public policy***, 6(1), 21-48.

Sanfélix, S.G. 2008.Manganese Oxide Nanoparticles: Synthesis and Magnetic Properties.

Schönbächler, M. 2016. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth.

Sekunowo, O. I., Durowaye, S. I., & Lawal, G. I. 2015. An overview of nano-particles effect on mechanical properties of composites. ***International Journal of Mechanical, Aerospace, Industrial, Mechatronic and Manufacturing Engineering***, 9(1), 1-7.

Serp, P., & Philippot, K. (Eds.). 2013. Nanomaterials in catalysis. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.

Shen, X., Morey, A. M., Liu, J., Ding, Y., Cai, J., Durand, J., & Bai, J. 2011. Characterization of the Fe-doped mixed-valent tunnel structure manganese oxide KOMS-2. ***The Journal of Physical Chemistry C***, 115(44), 21610-21619.

Shibasaki-Kitakawa, N., Honda, H., Kuribayashi, H., Toda, T., Fukumura, T., & Yonemoto, T. 2007. Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. ***Bioresource Technology***, 98(2), 416-421.

Solovyev, I. V., & Terakura, K. 1998. Effective single-particle potentials for MnO in light of interatomic magnetic interactions: Existing theories and perspectives. ***Physical Review B***, 58(23), 15496.

Sudha, P. N., Sangeetha, K., Vijayalakshmi, K., & Barhoum, A. 2018. Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market. ***In Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures***, (pp. 341-384).

Suzaki, Y., & Osakada, K. 2006. Chemical properties of mononuclear and dinuclear phenylplatinum (II) hydroxo complexes with cod ligands. Transmetalation of

arylboronic acids, coupling of the phenyl ligands, and carbonylation. ***Organometallics***, 25(13), 3251-3258.

Taheri, M., Ghiaci, M., & Shchukarev, A. 2018. A comparison between two Pd-Ni catalysts supported on two different supports toward Suzuki-Miyaura coupling reaction. ***Applied Organometallic Chemistry***, 32(5), e4338.

Taniguchi, N. 1974. On the basic concept of'nano-technology'. ***In Proceedings of the International Conference on Production Engineering***, 1974-8 (Vol. 2, pp. 18-23).

Tenne, R. 2006. Inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles. ***Journal of materials research***, 21(11), 2726-2743.

Terao, J., Todo, H., Watanabe, H., Ikumi, A., & Kambe, N. 2004. Nickel-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkyl Halides with Organozinc and Grignard Reagents with 1, 3, 8, 10-Tetraenes as Additives. ***Angewandte Chemie International Edition***, 43(45), 6180-6182.

Thomas, S.J. M. 2010. The advantages of exploring the interface between heterogeneous and homogeneous catalysis. ***ChemCatChem***, 2(2), 127-132.

Trovarelli, A., & Fornasiero, P. (Eds.). 2013. Catalysis by ceria and related materials (Vol. 12). ***World Scientific***.

Tyagi, P. K., Tyagi, S., Verma, C., & Rajpal, A. 2013. Estimation of toxic effects of chemically and biologically synthesized silver nanoparticles on human gut microflora containing Bacillus subtilis. ***Journal of Toxicology and Environmental Health Sciences***, 5(9), 172-177.

Uysal, B., & Oksal, B. S. 2015. New heterogeneous B (OEt) 3-MCM-41 catalyst for preparation of α, β-unsaturated alcohols. ***Research on Chemical Intermediates***, 41(6), 3893-3911.

Van Santen, R. A. 2008. Complementary structure sensitive and insensitive catalytic relationships. ***Accounts of chemical research***, 42(1), 57-66.

Vechorkin, O., & Hu, X. 2009. Nickel-Catalyzed Cross-Coupling of Non-activated and Functionalized Alkyl Halides with Alkyl Grignard Reagents. ***Angewandte Chemie International Edition***, 48(16), 2937-2940.

Wali, L. A., Alwan, A. M., Dheyab, A. B., & Hashim, D. A. 2019. Excellent fabrication of Pd-Ag NPs/PSi photocatalyst based on bimetallic nanoparticles for improving methylene blue photocatalytic degradation. ***Optik***, 179, 708-717.

Wei, Z., Thushara, D., Li, X., Zhang, Z., Liu, Y., & Lu, X. 2017. Ligand-controlled fabrication of core-shell PdNi bimetallic nanoparticles as a highly efficient hydrogenation catalyst. ***Catalysis Communications***, *98*, 61-65.

Weimin, W., Yongnian, Y., & Jiayu, Z. 1995. Selective reduction of nitrobenzene to nitrosobenzene over different kinds of trimanganese tetroxide catalysts. ***Applied Catalysis A: General***, 133(1), 81-93.

Yagyu, T., Hamada, M., Osakada, K., & Yamamoto, T. 2001. Cationic Arylpalladium Complexes with Chelating Diamine Ligands,[PdAr (N− N)(solv)] BF4 (N− N= N, N, N ‘, N ‘-tetramethylethylenediamine, 2, 2 ‘-bipyridine, 4, 4 ‘-dimethyl-2, 2 ‘-bipyridine). Preparation, Intermolecular Coupling of the Aryl Ligands, and Insertion of Alkyne and Allene into the Pd− C Bond. ***Organometallics***, 20(6), 1087-1101.

Yin, M., & O'Brien, S. 2003. Synthesis of monodisperse nanocrystals of manganese oxides. ***Journal of the American Chemical Society***, 125(34), 10180-10181.

Zaki, M. I., Hasan, M. A., Pasupulety, L., & Kumari, K.1997. Thermochemistry of manganese oxides in reactive gas atmospheres: probing redox compositions in the decomposition course $MnO_2 \rightarrow MnO$. ***Thermochimica Acta***, 303(2), 171-181.

Zhang, J. W., Sun, K. K., Li, D. D., Deng, T., Lu, G. P., & Cai, C. 2019. Pd-Ni bimetallic nanoparticles supported on active carbon as an efficient catalyst for hydrodeoxygenation of aldehydes. ***Applied Catalysis A: General***, *569*, 190-195.

Zhang, L. J., Yao, X., Sun, Y. X., Zhang, J. W., & Cai, C. 2018. Pd–Ni bimetallic nanoparticles supported on ZrO_2 as an efficient catalyst for Suzuki–Miyaura reactions. ***Journal of Chemical Research***, *42*(8), 419-423.

Zhang, Y. C., Qiao, T., & Hu, X. Y. 2004. Preparation of Mn_3O_4 nanocrystallites by low-temperature solvothermal treatment of γ-MnOOH nanowires. ***Journal of Solid State Chemistry***, 177(11), 4093-4097.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Ayşe ABAY

Doğum Yeri: DİYARBAKIR

Doğum Tarihi: 30.01.1988

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

e-posta: abayayse8@gmail.com

Eğitim Bilgileri:

Derece:	**Eğitim Birimi**	**Yıl**
Lise	80.Yıl Cumhuriyet Lisesi	2002-2005
Lisans	Dicle Üniversitesi Kimya Bölümü	2009-2013

2013 yılında başladığım Kimya Öğretmenliği hayatımı hala aktif olarak yürütmekteyim.

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ İNTİHAL FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ	
ADI VE SOYADI	Ayşe ABAY
ÖĞRENCİ NO	16803003
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2018-2019
YARIYIL	☐ Güz ☒ Bahar
ANABİLİM DALI	Kimya
PROGRAM	Yüksek Lisans
TEZ KONUSU	PdCo@K-OMS-2 Tipi Yeni Nanokatalizörlerin Hazırlanması, Yapılarının Aydınlatılması Ve C-C Eşleşme Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin Araştırılması
İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ	
RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	88
BENZERLİK ORANI	%21
RAPORLAMA TARİHİ	22/07/ 2019

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 88 sayfalık kısmına ilişkin, 22/07/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 21 'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

☒Kabul/Onay sayfaları hariç,
☐Kaynakça hariç
☐Alıntılar hariç/dâhil
☐Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Ayşe ABAY

23/07/2019

Prof.Dr. Akın BAYSAL
23/07/2019

Prof.Dr.Haluk AYDIN
23/07/2019

Formdaki bilgiler bilgisayar ortamında doldurulmalıdır. El yazısı ile doldurulan formlar geçersiz sayılmaktadır.