T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

K-OMS-2 (MANGAN OKSİT) DESTEKLİ BİMETALİK Pd_xNi_{1-x} NANOKATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI, TANIMLANMASI VE SUZUKİ-MİYAURA C-C EŞLEŞME REAKSİYONLARINDAKİ KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yasemin GÜLEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR
Temmuz - 2019

T.C

DİCLE UNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Yasemin GÜLEN tarafından yapılan "K-OMS-2 (Mangan oksit) Destekli Bimetalik Pd_xNi_{1-x} Nanokatalizörlerin Hazırlanması,Tanımlanması ve Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi" 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(Danışman) : Prof. Dr. Feyyaz DURAP.....

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 10/07/2019

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../20

Prof. Dr. Sevtap SÜMER EKER

ENSTİTÜ MÜDÜR V.

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimimin her aşamasında tecrübesiyle beni yönlendiren, sabır ve hoşgörüsüyle bilgi birikimini benden esirgemeyen kıymetli hocam tez danışmanım sayın Prof.Dr. Feyyaz DURAP'a,

Yüksek Lisans Öğrenimim sırasında desteklerini benden esirgemeyen, bilgi birikimlerini benimle paylaşan sayın Prof. Dr. Akın BAYSAL, Prof. Dr. Murat AYDEMİR ve Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kimya Bölümünden sayın Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN' a,

Tez çalışmalarım süresince tecrübelerini benden esirgemeyen her türlü yardımda bulunan sayın Doç. Dr. Cezmi KAYAN, Doç. Dr. Nermin MERİÇ, Dr. Duygu ELMA KARAKAŞ'a,

Deneysel çalışmalarımda büyük katkıları bulunan Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Doktora öğrencilerinden Ahmet BULUT ve Mehmet YURDERİ'ye,

Tez çalışmalarımda büyük yardımı olan Doktora Öğrencisi sevgili Filiz KOYUNCU' ya,

Labaratuvar çalışmalarında büyük desteği olan ve çok iyi bir çalışma arkadaşı olan Yüksek Lisans Öğrencisi canım arkadaşım Ayşe ABAY'a,

Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümüne,

Bu tez çalışmasını DÜBAP: FEN.18.009 no'lu proje ile destekleyen Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Kordinatörlüğü (DÜBAP)'a,

Yaşamım boyunca desteklerini benden esirgemeyen ve hiçbir zaman esirgemeyecek olan beni bugünlere getiren sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR..... I

İÇİNDEKİLER..... II

ÖZET..... V

ABSTRACT..... VI

ÇİZELGE LİSTESİ..... VII

ŞEKİL LİSTESİ..... VIII

KISALTMA VE SİMGELER..... X

1. GİRİŞ..... 1

1.1 1.1.Nanobilim ve Nanoteknoloji..... 1

1.2. Geçiş Metal Nanoparçacıkları..... 4

1.2.1 Metal Nanoparçacıklarının Kararlılaştırılması..... 4

1.2.1.1. Elektrostatik Kararlılaştırma..... 4

1.2.1.2. Sterik Kararlılaştırma..... 5

1.2.1.3. Elektrolitik Kararlılaştırma..... 6

1.3. Destekli Metal Nanopartiküller..... 6

1.4. Kataliz ve Katalizörler..... 7

1.4.1. Homojen Katalizörler..... 9

1.4.2. Heterojen Katalizörler..... 9

1.4.3. Biyokatalizör..... 9

1.4.4. Homojen ve Heterojen Katalitik Reaksiyonların Karşılaştırılması..... 9

1.4.5. Katalizörlerin Deaktivasyonu..... 9

1.4.6. Katalizör Olarak Geçiş Metal Nanopartikülleri..... 10

1.5. Katalizör Olarak Metal Nanoparçacıklar..... 12

1.5.1. Sulu Ortamda…… 12

1.5.2. Organik Ortamda…….. 13

1.5.3. Sulu / Organik Bifazik Ortamda……... 13

1.5.4. İyonik Sıvılarda…… 13

1.6. Organometalik Kataliz…….. 14

1.6.1. Suzuki –Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonları……. 15

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR…….. 17

3. MATERYAL ve METOT…….. 23

3.1. Materyal…… 23

3.1.1. Kullanılan Materyal…….. 23

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler…….. 23

3.1.3. Kullanılan Araç ve Cihazlar……. 24

3.2. Metot……. 24

3.2.1. Katalizör Destek Maddesinin (K-OMS-2) Sentezlenmesi……... 24

3.2.2. Pd_xNi_{1-x}@K-OMS-2 Nano Katalizörlerin Hazırlanması…….. 25

3.2.3. Farklı Yüzdelerde (%1, %2, %3) Pd@K-OMS-2 Katalizörünün Hazırlanması.. 25

3.2.4. Farklı Yüzdelerde (%1, %2, %3) Ni@K-OMS-2 Katalizörünün Hazırlanması.. 26

3.2.5. Farklı Mol Oranlarına Sahip Bimetalik $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 Nanoparçacıkların Hazırlanması…….. 27

3.3. Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Tepkimeleri……. 28

4. BULGULAR VE TARTIŞMA…….. 31

4.1. Katalizör Destek Maddesi KOMS-2'nin Hazırlanması…… 31

4.2. K-OMS-2 Destekli Bimetalik Pd_xNi_{1-x}@KOMS-2 Nanoparçacıklarının Hazırlanması……. 32

4.3. Bimetalik $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@KOMS-2 Nanoparçacıklarının Tanımlanması……. 33

4.4. $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 nano katalizörünün Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonlarında Etkinlik Tayini…….. 40

5. SONUÇ VE ÖNERİLER……... 47

6. KAYNAKLAR…… 49

ÖZGEÇMİŞ……... 59

ÖZET

K-OMS-2 (MANGAN OKSİT) DESTEKLİ BİMETALİK Pd_xNi_{1-x} NANOKATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI, TANIMLANMASI VE SUZUKİ-MİYAURA C-C EŞLEŞME REAKSİYONLARINDAKİ KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yasemin GÜLEN

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2019

Bu çalışmada, mangan oksit (KOMS-2) katı destekli monometalik Pd(0) ve farklı mol oranlarına sahip Pd_xNi_{1-x}bimetalik nanokümelerinin hazırlanması, tanımlanması hedeflenmiştir. KOMS-2 destekli metal nanokümeleri klasik emdirme-indirgenme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu amaçla, oda sıcaklığında çözelti fazında metal tuzunun destekleyici yüzeyine depolanması ve daha sonra $NaBH_4$ kullanılarak indirgenmesi basamakları izlenmiştir. Elde edilen Pd_xNi_{1-x}@KOMS-2 nanokümeleri, ICP-OES (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 kullanılarak tanımlanmıştır. Hazırlanan $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@KOMS-2 nanoparçacıklarının ortalama parçacık boyutu $d_{ortalama}$= 4.9 ± 0,7 nm olarak bulunmuştur. $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@KOMS-2 nanoparçacıklarının katalitik etkinlikleri Suzuki-Miyaura C-C eşleşme tepkimelerinde incelenmiştir. Hazırlanan bu yeni $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@KOMS-2 katalizörleri Suzuki-Miyaura C-C eşleşme tepkimelerinde, açık havada ve suyun çözücü olarak kullanıldığı koşullar altında (100 ^oC) yüksek etkinlik, yüksek seçicilik (>%99) ve dönüşüm (>%97) göstermiştir. Ayrıca, $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@KOMS-2 nano katalizörünün yüksek dayanıklılığı onları Suzuki-Miyaura C-C eşleşme tepkimelerinde yeniden kullanılabilir (<10 çevrim sayısı) ve yeşil bir heterojen katalizör olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Suzuki-Miyaura C-C eşleşme tepkimeleri, Nanoparçacık Paladyum, Nikel, K-OMS-2, Kataliz.

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF KOMS-2 (MANGANESE OXIDE) SUPPORTED BIMETALLIC Pd_XNi_{1-X}NANOCATALYSTS AND INVESTIGATION OF THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN SUZUKI-MİYAURA C-C COUPLING REACTIONS

MSc THESIS

Yasemin GÜLEN

DICLE UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

2019

In the present study, it was aimed to prepare and characterize manganese oxide (KOMS-2) solid supported monometallic Pd(0) and Pd_xNi_{1-x} bimetallic nanoclusters with different molar ratio. KOMS-2 supported metal nanoclusters were prepared by using conventional impregnation-reduction method. For this aim, first, metal salt in solution phase at room temperature was stored to surface of the support, and then it was reduced with $NaBH_4$. Pd_xNi_{1-x}@KOMS-2 nanoclusters were characterized by using advanced analytical methods such as ICP-OES (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). Average particle size of the $Pd_{0.2}Ni_{0.8}$@KOMS-2 nanoparticles were found as $d_{average}$=4.9± 0.7 nm. Catalytic activities of $Pd_{0.2}Ni_{0.8}$@KOMS-2 nanoparticles were investigated in Suzuki-Miyaura C-C coupling reactions. The new $Pd_{0.2}Ni_{0.8}$@KOMS-2 catalysts exhibited high activity, high selectivity (>99%) and conversion (>97%) in Suzuki-Miyaura C-C coupling reactions in ambient air in water at 100 ^oC. Furthermore, high stability of $Pd_{0.2}Ni_{0.8}$@KOMS-2 nanocatalyst indicates that it can be recycled in Suzuki-Miyaura C-C coupling reactions (<10 cycles) and is a green heterogeneous catalyst.

Keywords: Suzuki-Miyaura C-C coupling reactions, Nanoparticle, Palladium, Nickel, KOMS-2, Catalysis.

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 4.1.	Monometalik Pd@K-OMS-2, Ni@K-OMS-2 ve Bimetalik $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 Nano Katalizörlerinin Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonlarındaki Etkinlik Tayini	41
Çizelge 4.2.	%2'lik $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 Nano Katalizörünün Kullanıldığı Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonları İçin Optimizasyon Çalışmaları	43
Çizelge 4.3.	Optimize Edilmiş Koşullarda %2'lik $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 Nano Katalizörü Varlığında Substitüe Asetofenonların Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonlarındaki Etkinliği.	44
Çizelge 4.4.	Optimize Edilmiş Reaksiyon Koşullarında $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 Nano Katalizörünün Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonundaki Tekrar Kullanılabilirliği	46

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 1.1.	Nanoteknolojinin Alt Disiplinleri	2
Şekil 1.2.	Kendini Temizleyen Cam	2
Şekil 1.3.	Boyut Şeması	4
Şekil 1.4.	Metal Nanopartiküllerin Elektrostatik Stabilizasyonu	5
Şekil 1.5.	a)Metal Nanoparçacığın Polimer Zincirlerin Ekileşiminin Gösterimi b)Metal Nanoparçacığın Kararlaştırılmasının Şematik Gösterimi	6
Şekil 1.6.	Bir Tepkimenin Katalizörlü ve Katalizörsüz Oluşumundaki Enerji Değişimleri	8
Şekil 1.7.	Katalizörlerin Sınıflandırılmasının Şematik Gösterimi	8
Şekil 1.8.	Tanecik Büyüklüğü ile Yüzeydeki Atom Yüzdesi Arasındaki Grafik	10
Şekil 1.9.	Geçiş Metal Nanopartiküllerinin Toplam Atom Sayısı İle Yüzeylerindeki Atom Yüzdeleri Arasındaki İlişkiye Ait Gösterim	11
Şekil 1.10	Bimetalik Nanoparçacıklarının Temsili Morfolojilerİ	11
Şekil 1.11	Metal Katalizörlerin Kullanıldığı Çeşitli C-C Eşleşme Reaksiyonları.	15
Şekil 1.12.	Suzuki C-C Eşleşme Reaksiyonu Gösterimi	16
Şekil 2.1.	4- Bromoasetofenon ve Fenilborik Asidin Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyon Modeli	17
Şekil 2.2.	p(HEMA)-Pd(II) Katalizörlüğünde Aril Bromür ve Fenil Boronik Asidin Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonu	18
Şekil 2.3.	Pd Katalizörlüğünde Aril Bromürün Heck C-C Eşleşme Reaksiyonu	18
Şekil 2.4.	CDG-Pd Katalizörlüğünde Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonu	19
Şekil 2.5.	Aril boronik Asit ve Bromobenzenin Pd-Ni Katalizörlüğünde Suzuki-Miyaura Reaksiyonu	20
Şekil 2.6.	Katalitik Suzuki-Miyaura Reaksiyonu Üzerine Bimetalik Ni-Pd Nanokatalizörü	21

Şekil 2.7. İyodobenzen ve 4- Metilbenzenboronik Asidin Pd-Ni/TiO_2 Katalizörlüğünde Suzuki-Miyaura Reaksiyonu 21

Şekil 3.1. Kiriptomelan ($KMn_8O_{16}\,nH_2O$) Kristal Gösterimi 25

Şekil 4.1. Mangan Oksit'in (K-OMS-2) Kristal Yapısı 31

Şekil.4.2. Mangan Oksit'in (K-OMS-2) FT-IR Spektrumu 32

Şekil 4.3. $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 Katalizörünün FT-IR Spektrumu 33

Şekil 4.4. K-OMS-2 ve K-OMS-2 Destekli Pd ve $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$ Nanoparçacıklarına Ait XRD Desenleri 34

Şekil 4.5. $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@ K-OMS-2 Nano Parçacıklarına Ait XPS Spektrumu 35

Şekil 4.6. $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$ @ K-OMS-2 Nano Parçacıklarının (a) Ni ve (b) Pd Elementlerine Ait Yüksek Çözünürlüklü XPS Spektrumları. 36

Şekil 4.7. $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@ K-OMS-2 Nano Parçacıklarına Ait SEM Görüntüleri (a) 100 nm Ölçekli ve (b) 200 nm Ölçekli. 37

Şekil 4.8. $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@ K-OMS-2 Nano Parçacıklarına Ait SEM-EDX Görüntüleri (a)EDX Spektrumunun Alındığı Bölge (Kırmızı Kare ile Gösterilmiştir), (b) EDX Spektrumu 38

Şekil 4.9 $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@ K-OMS-2 Nano Parçacıklarına Ait TEM Görüntüleri (a) 200 nm Ölçekli, (b) 50 nm Ölçekli ve (c) 20 nm Ölçekli. 39

Şekil 4.10. $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@ K-OMS-2 Nano Parçacıklarına Ait 50 nm Ölçekli TEM Görüntüsü (a) ve Ondan Elde Edilen Parçacık Boyut Histogramı (b). 40

Şekil 4.11. Başlangıç Maddesi Olan 4-Bromoasetofenonun GC Kromotogramı 45

Şekil 4.12. 4-Bromoasetofenon ile Fenilboronikasidin $Pd_{0.2}Ni_{0.8}$@K-OMS-2 Katalizörlüğünde Optimize Koşullardaki Reaksiyon Sonucunun GC Kromotogramı 45

KISALTMA VE SİMGELER

Å	: Angström
$^{\circ}$C	: Santigrat Derece
dak	: Dakika
sn	: Saniye
g	: Gram
mg	: Miligram
mmol	: Milimol
mL	: Mililitre
L	: Litre
nm	: Nanometre
cm	: Santimetre
TOF	: Çevrim Frekansı
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
P-XRD	: Toz X-Işınları Krınımı
XPS	: X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopisi
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi
FT-IR	: Fourier Dönişümlü İnfrared Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
K-OMS-2	: Kriptomelan ($KMn_8O_{16}.nH_2O$)
GC	: Gaz Kromatoğrafisi

1.GİRİŞ

1.1.Nanobilim ve Nanoteknoloji

Yaşamın var olduğu zamandan bu zamana kadar insanlar doğayı kullanabilecekleri oranda hayatları kolaylaşmış ve daha rahat yaşam standartlarına kavuşmuşlardır. Yakın geçmişten bu yana bilim ve teknolojideki gelişmelerde büyük bir ilerleyiş sağlayarak refah seviyesini yükseltmişlerdir. Bilim ve teknolojinin amacı öncelikle olanı anlamlandırmak, ihtiyaçlar dahilinde elde olanlardan yola çıkarak yeni ve yararlı buluşlar yapmaktır.

İnsanlık ortalama olarak elli yıl içinde m-mm boyutundaki malzemeleri tasarlayarak ve bu tasarladıkları malzemelerden yeni buluşlar yaparak teknolojinin gelişmesine katkıda bulunmuşlardır. Nanobilimin ilerleyebilmesi için çok disiplinli bir çalışmanın yapılması ve farklı alanlarda çalışılması gerekir.

Nano kelimesinin kökeni Yunanca ‘nanos’ kelimesine dayanır. Nano sayısal olarak milyarda bir ölçüde çalışmak demektir.

Nanobilim ve nanoteknoloji, öncelikle metaryalin sentezi, karakterizasyonu ve keşfi ile uğraşan, son on yılda nano sistemlerle mikro sistem sürecinin yerini almak için önemli çaba sarf edilen popüler bir araştırma alanı haline gelmiştir. Farklı alt disiplinlerden araştırma, modern nanobilim ve nanoteknolojinin gelişiminde rol oynamıştır (Shwarz 2005).

Bu araştırmaların hem temel bilim hemde potansiyel uygulamalara etkisi muazzamdır ve hala büyümekte olan bir alandır (Mirkin 2005). Nanomalzemeler; iletkenler, kimyasal sensörler (Elghanian ve ark. 1997, Waggoner ve Craighead 2007), biyosensörler (Jianronga ve ark. 2004, Anker ve ark.2008), fotovoltaik cihazlar (Sun ve ark.2003, Saunders ve Turner 2008), kuantum noktaları (Murray 1995,Michler 2000), kuantum telleri (Petroff 1982,Yu 2003) gibi birçok alanda kullanılmıştır. Nanoteknoloji birçok bilime kaynaklık etmektedir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Nanoteknolojinin alt disiplinleri

Nanoteknoloji endüstri için de oldukça önemlidir. Daha fonksiyonel olmayı kalitenin artmasını, verimin artmasını, zararlı atık miktarının azaltılmasını sağlar. Daha iyi fonksiyonel özellikler olarak tekstilde kendi kendini temizleyen, yıpranmayan, yanmayan, daha az katkılı, anti-mikrobik, rengi koruyan, su tutmayan ürünlerin ortaya çıkmasını sağlar. Nanoteknoloji ile üretilmiş ürünler biz farkında olmasak da hayatımızın önemli bir parçası haline gelmektedir. Nano ürünlerden bazıları; fotovoltaik piller, çizilmeyen ve kendini temizleyen cam, leke tutmayan kumaşlar, akıllı kumaşlar, bio-uyumlu implant, nano-parçacıklı boya, manyetik hafızalar, nanotüp yakıt hücrelerdir.



Şekil 1.2. Kendini temizleyen cam (KBT bilim sitesi)

Nanomalzemelerin diğer kullanım alanları ise; başlangıç kimyasalları ve hammaddelerden gelen ilaçların geliştirilmesinde kullanılmasıdır. (Sowa ve ark. 2005, Li ve ark. 2010).

100 nanometreden daha küçük boyuttaki neredeyse monodispers (neredeyse eş dağılımlı) metal nanoparçacıkları son derece aktif ve seçici katalizörlerin yeni tipleri olarak önemli potansiyele sahiptir. Metal nanoparçacıklar hacimce daha yüksek yüzeye dolasıyla katalitik açıdan aktif atomların daha büyük bölümüne sahiptir. (Pool 1990) .

Metal nanoparçacıkları üstün etkinlik ve seçiciliklerine ilaveten genellikle izole edilebilir, yeniden dağılabilir ve tekrar kullanılabilir katalizörlerdir. Bu nedenle modern yeşil kimyanın bazı gerekliliklerini de karşılar. (Poliakoff ve ark. 2002). Bu avantajın bir sonucu olarak metal nanoparçacıkların katalizör olarak kullanımı son yıllarda artmıştır. Günümüzde de yaşamımızda önemli yer tutan nanoteknolojik ürünlerin elde edilmesinin geçmişi uzun yıllara dayanır. Ayasofya camisindeki renkli camların altın (Au) ve gümüş (Ag) nano parçacıklardan yapıldığı bulunmuştur.1857 yılında Faraday ilk metalik kolloidal parçacığı elde etmiştir (Murphy ve ark. 2008). Nanoteknolojinin çalışma alanları çok geniştir bunlardan bazılarını ele alırsak;

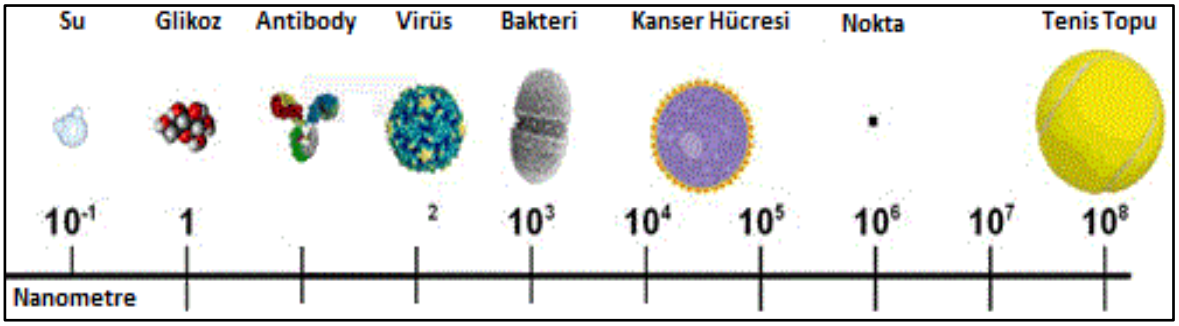
Sağlık alanında; ilaçların taşınmasında, üretilen nano robotlar ile vücut hasarlarının giderilmesinde, kalp hasarlarının onarılmasında, hastalıklara kolay ve hızlı teşhis konulması gibi yararları vardır

Elektronik alanda; organik transistörler, elektrik üretebilen kumaşların üretiminde yararları vardır. Çevre açısından; organik ve inorganik kirliliğin giderilmesinde, arabalarda kullanılan koruyucu boyaların üretilmesinde ve daha gelişmiş boya türlerinin üretiminde kullanılır.

Sanayi alanında; ıslanmayan, kir tutmayan, kırışmayan kıyafetlerin üretiminde, sensörlerin üretiminde kullanılır. Enerji alanında; güneş pilleri, yakıt hücreleri ve enerjinin depolanmasında kullanılmaktadır.

Nanoteknolojinin kullanıldığı alanlardan en popüler olanı enerjidir. İnsanoğlu enerji ihtiyaçlarını karşılayabilmek için yeni yenilenebilir enerji kaynakları bulmak zorundadır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasından güneş enerjisi önemli bir yere sahiptir. Ülkemiz güneşten yararlanabilme potansiyeli bakımından oldukça şanslı bir ülkedir, bu enerjinin kullanılabilmesi ve bu enerjinin depolanabilmesi büyük bir önem taşımaktadır.

Maddelerin boyutları, özellikleri birbirlerinden farklılıklar göstermektedir. Bunlara sebep olarak kuantum özelliklerinin de değişiklik göstermesidir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Boyut şeması (Schneider 2004)

1.2. Geçiş Metal Nanoparçacıkları

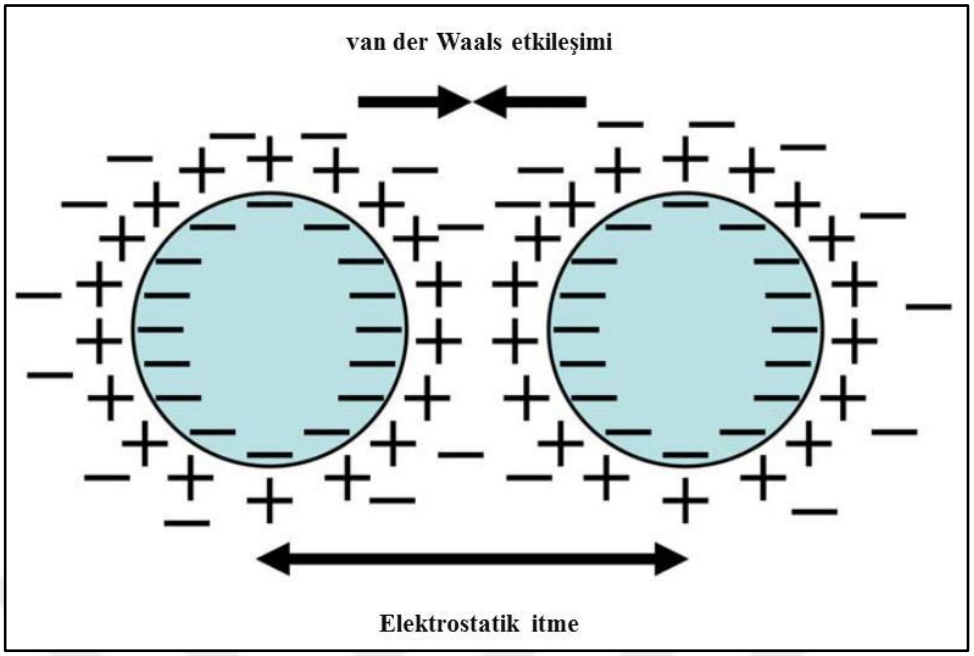
1.2.1 Metal Nanoparçacıklarının Kararlılaştırılması

Metal nanopartiküllerin oluşumu ve kararlaştırılması sadece kinetik olarak karalıdır ve daha büyük parçacıklara ve sonuç olarak külçe metal oluşumuna karşı eklenmesine karşı kararlı kılınmalıdır. Çoğu durumda nanoparçaçıkların bu birikimi genellikle büyüklükleri ile ilişkili özelliklerinin kaybına yol açar. Örneğin; kataliz sırasında nanoparçacık katalizörünün aglamerasyonu (topaklaşması) önemli bir aktivite kaybına yol açar. Metal nanoparçacıkların kararlaştırılması üzerine birkaç genel tartışma daha önceden yapılmıştır (Aiken ve Finke 1999, Finke ve ark.2002, Hiemenz 1986,Ott ve Finke 2007). Metal nanoparçacıkların kararlı kılınması genellikle agresyonu engelleyen şu yöntemlerle sağlanır:

1.2.1.1. Elektrostatik Kararlılaştırma

DLVO (Derjaugin-Londau-Werwey-Overbeek) teorisi (Verwey ve Overbeek, 1999). 1940'larda kolloidlerin nasıl kararlılaştırıldığını açıklamak üzere geliştirildi (Ninham, 1999). Bu teori metalik nanoparçacığın yüzeyindeki iyon çiftlerinin yani anyon ve katyonların etkinleştirilmesi ile elektriksel bir yapının oluştuğunu ve bu yapı arasında itme ve çekme kuvvetlerinin oluştuğunu açıklamaktadır.

DLVO tipi stabilizasyon yaygın olarak metal nanoparçacıkların elektrostatik stabilizasyonunu sağlamak için genellikle çözelti içinde çözünmüş olan halojenürler, karboksilatlar veya fosfatlar gibi elektrostatik stabilizasyon bileşikleri olarak kullanılırlar (Yang ve ark.2004, Zahmakıran ve Özkar, 2009, Özkar ve Finke, 2002) (Şekil 1.4.).

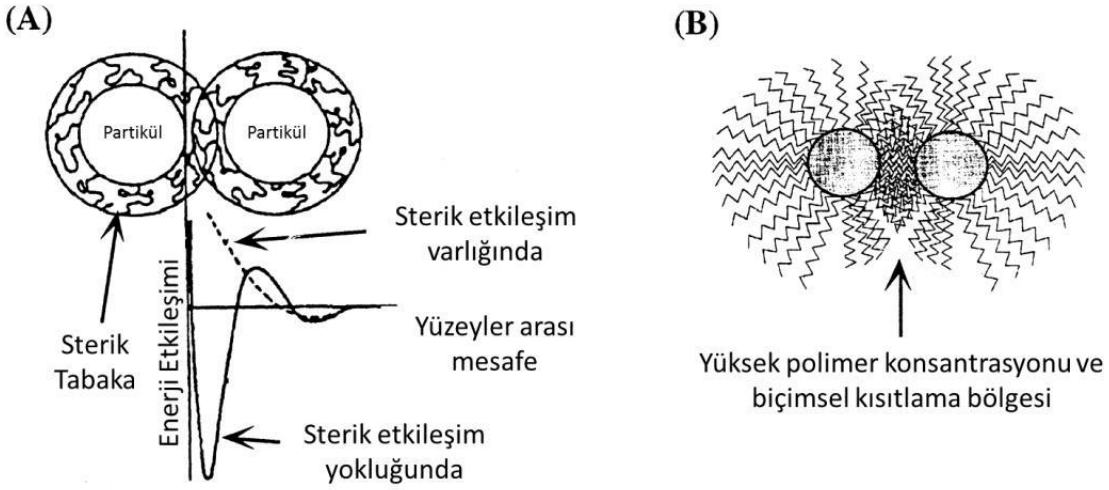


Şekil 1.4. Metal nanopartiküllerin elektrostatik stabilizasyonu (Aiken ve ark. 1996)

1.2.1.2. Sterik Kararlılaştırma

Metal nanoparçacıkların polimerler (Narayanan ve El-Sayed 2003, Pastoriza-Santos ve Liz-Marzan, 2002), dendimerler (Zhao ve Crooks, 1998, Balogh ve Tomalia, 1998), aminler (Schmid 1998, Pan 2001), tiyoller (Dassenoy 1998, Yang 2003), fosfinler (Weare 2000, Son 2004) gibi sterik olarak hacimli koruyucu gruplarla kaplanarak stabilize edilmesi ve bu büyük metal nanoparçacıkların birbirine yakın temasını engelleyen bir bariyer sağlar.

Nanopartikül yüzeylerinde çok sayıda bağlamanın meydana geldiğini açıklar. Bu zayıf bağlanmalar parçacığın etrafını sardığı için diğer parçacıkların bir araya gelmesini engeller (Schmid 2004) (Şekil 1.5.).



Şekil 1.5. A) Metal nanoparçacığın polimer zincirlerinin etkileşiminin gösterilmesi
B) Metal nanoparçacığın kararlaştırılmasının gösterilmesi (Aiken ve Finke 1999)

1.2.1.3. Elektrolitik Kararlılaştırma

Kararlı metal nanopartikülleri muhafaza etmek için elektrostatik ve sterik stabilizasyon kombinasyonudur. Bu tür dengeleme genellikle bir alkilamonyum tuzları ve bir elektrikli çift katman oluşturabilen bir kutup baş grubuna ve sterik itme sağlayabilen bir yan zincire sahip olan uzun zincirli karboksilatlar ile gerçekleştirilir.

1.3. Destekli Metal Nanoparçacıklar

Kontrollü boyut ve boyut dağılımı ile metal nanopartiküllerin sentezi kataliz de dâhil olmak üzere birçok alanda potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük önem taşımaktadır. Bununla birlikte nanoparçacıkların en sonunda en iyi kararlaştırıcı kullanılmasına rağmen külçe metalle dönüşmesi üstesinden gelinmesi gereken büyük bir sorundur. Çünkü metal içinde topaklanmaların meydana gelmesi katalizörün etkinliğinde ve ömründe önemli bir düşüşe neden olmaktadır (Özkar ve Finke, 2002, Özkar ve Finke, 2003).

Zeolitler (Tosheva ve Valtchev, 2005, Kato ve ark. 2004), karbonlu malzemeler (Castillejos ve ark. 2009), metal oksitler (Sayle ve ark. 2003, Haruta, 1997), polimerler (Shi ve ark. 2005, Graeser ve ark. 2007), mineraller (Kaneda ve Mizugaki, 2009, Zahmakıran ve ark. 2010) gibi kapalı boşluklara sahip sistemlerde nanopartikül üretimi katalitik reaksiyonların kinetik kontrolü ile topaklanmayı önlemek için umut verici bir yoldur.

Üstelik yüzey aktif cisimcikleri desteklenen metal parçacık yüzeyinden boyut kontrolü ile uzaklaştırma yöntemlerinde elde edilen son başarılar onları daha önce bilinen klasik destekli katalizörlerden daha aktif katalizörler yapmaktadır (Peng ve Yang, 2010). Desteklenen metal nanopartiküllerin klasik sentez yöntemleri;

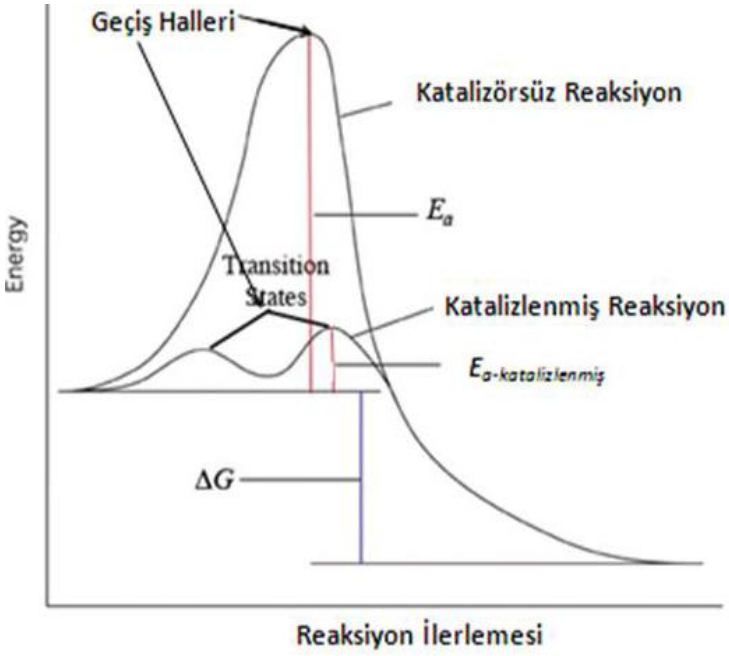
1) Kimyasal indirgeme (Zahmakıran ve Özkar, 2010), veya termal indirgeme (Su ve ark. 2007).
2) Birlikte çökertme(Haruta ve ark.1993),
3) Fotokimyasal yöntemler (He ve ark. 2006),
4) Elektrokimyasal indirgeme (Dominguez-Dominguez ve ark. 2007),

5) İyon değişimidir (He ve ark. 1993).

1.4. Kataliz ve Katalizör

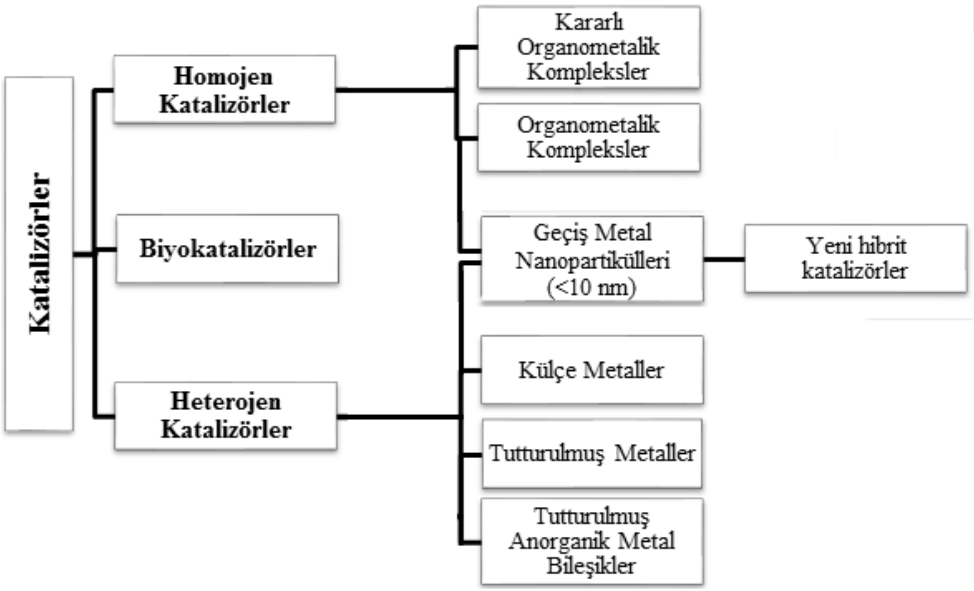
Kimyasal bir reaksiyonun genellikle hızlandırılması aşamasına kataliz denir. Hızlandırma işleminde kullanılan maddeye ise katalizör denir. Yüksek sıcaklıkta ürünler bozunabilir bunun önlenmesi için katalizör kullanılarak tepkime hızlandırılır. Bu hızlandırma işlemi sonucunda tepkimeye giren katalizör hiçbir değişikliğe uğramadan tepkimeden çıkar. Katalizör başlamamış bir reaksiyonu başlatmaz. Başlamış olan bir reaksiyonun etkinleşme enerjisi daha düşük bir yoldan götürerek daha hızlı olmasına katkıda bulunur (Erdemir 2007).

Katalizörler tepkimeye özgüdür. Bir tepkime için verimli olan bir katalizör başka bir tepkime için aynı verimi sağlamayabilir. Katalizör bir tepkimeyi farklı yollardan yürütmeyi sağlar, gitmesi gereken yoldan farklı bir yolla gerçekleşir tepkimeler. Katalizörün kullanıldığı yol daha kısa olduğundan tepkime daha hızlı meydana gelir (Erdik 1993) (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Bir tepkimenin katalizörlü ve katalizörsüz oluşumundaki enerji değişimleri (Paselk 2008).

Katalizörler maddenin üç farklı fiziksel halinde de bulunabilir ayrıca katalizörlerin verimi arttırması, zaman tasarrufunu sağlaması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilirler. Katalizörler kendi içinde alt başlıklara ayrılır (Hagen 1999) (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Katalizörlerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi (Hagen 1999)

1.4.1. Homojen Katalizörler

Tepkimeye girenler ve katalizörün aynı fazda olduğu kataliz türüdür. Homojen katalizörlerin seçicilik özellikleri yüksektir bu özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanılırlar (Miessler ve Tarr 1999). Kullanılma ve çalışmaları daha basittir.

1.4.2. Heterojen Katalizörler

Tepkimeye girenler ve katalizörün farklı fazda olduğu kataliz türüdür. Bu tepkimelerde daha çok seçilen aktif maddenin yüzeyinin kimyasal yapısına bakılır. Burada dikkat edilmesi gereken katalizör, kimyasal tepkimede harcanıp ürüne dönüşen maddeler ile ve oluşan ürünle belli bir uygunluğunun olması gerekir (Gürel 2001).

1.4.3. Biyokatalizörler

Enzimlerin büyük bir çoğunluğu biyokatalizörlerdir. Canlı organizmada hayatın devamlılığını sağlarlar ve reaksiyonun hızını arttırırlar. Bu özelliklerinden dolayı seçicilikleri yüksektir (Ebbing ve Gamman 1999).

1.4.4. Homojen ve Heterojen Katalitik Reaksiyonların Karşılaştırılması

Homojen katalizörlerin en önemli özelliği seçici olmalarıdır dezavantajı ise katalizörün üründen uzaklaştırılmasının zor olmasıdır. Çünkü destilasyon iyon değişimi gibi karmaşık yöntemler kullanılır. Heterojen katalizörlerde ise filtrasyon, santrifüjleme gibi yöntemler kullanılır (Gürel 2001).

Heterojen katalizörlerde yüzey atomları aktif iken homojen katalizörlerde moleküllerin hareketliliğinden dolayı daha fazla atom aktif durumdadır. Buda reaksiyonun oluşma olasılığını ve koşulların daha rahat gerçekleşmesini sağlar (Gürel 2001).

1.4.5. Katalizörlerin Deaktivasyonu

Katalizörün tükenmediği kabul edilmektedir ancak yapılan reaksiyonlar sırasında katalizör bazı değişimlere uğrayarak göstermiş olduğu aktivitenin azaldığı tespit edilmiştir. Böyle durumlarda yapılacak iki şey vardır katalizör ya yenilenmeli ya da değiştirilmelidir.

Kullanılan katalizörlerin aktivite süreleri birbirinden farklıdır. Bu aktiviteyi azaltan çeşitli sebepler olabilir. Bunlar;

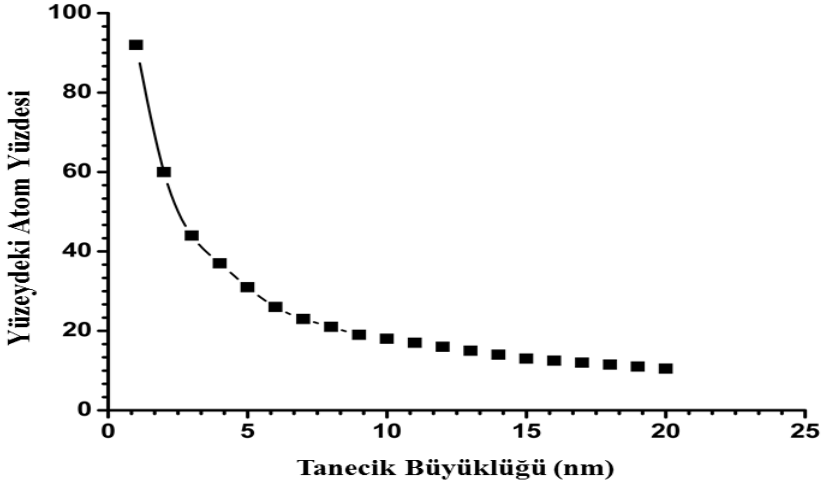
Katalizör zehirlenmesi

Katalizör yüzeyinde biriken kalıntıların aktif merkezi engellemesi

Isıl prosesler ve buharlaşma sırasında katalizör kaybının da meydana gelmesidir (Gürel 2001).

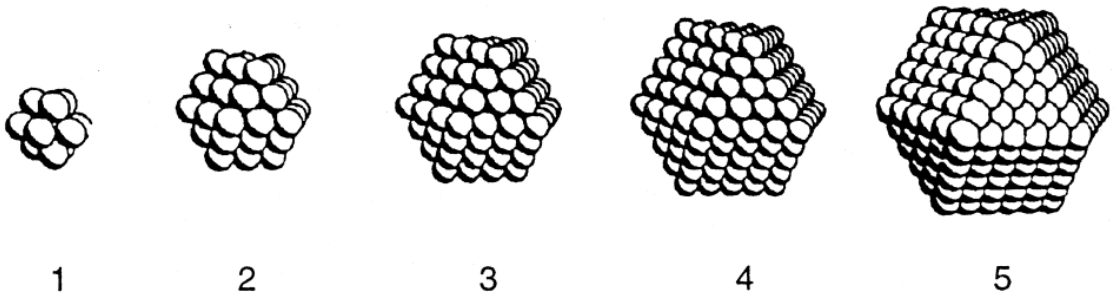
1.4.6. Katalizör Olarak Geçiş Metal Nanopartikülleri

Boyutu 1-10 nanometre arasında olan ve çözücüsü içinde asılı halde bulunan taneciklere geçiş metal nonoparcacığı denir. Nano boyutlara indikçe farklı özellikler keşfedilir. Parça boyutu ile aktif yüzey arasında ters bir orantı bulunmaktadır yani parçacık boyutu azaldıkça aktif yüzey alanının arttığı gözlemlenir (Şekil 1.8.)

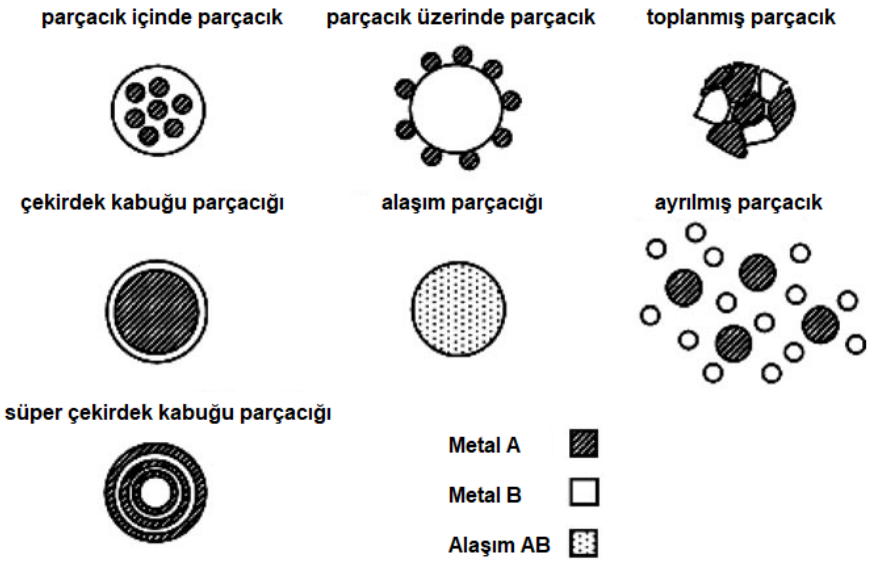


Şekil 1.8. Tanecik büyüklüğü ile yüzeydeki atom sayısı ile ilişkisinin gösterimi (Klabunde ve ark. 1996)

Atomun boyutu ve hacim başına düşen yüzey alanı arasında ters bir ilişki bulunmaktadır yani atomun küçülmesi ile hacim başına düşen yüzey alanının arttığı görülür. Parçacık boyutunun küçülmesi katalizörü daha etkin hale getirir (Özkar 2009) (Şekil 1.9.).



Şekil 1.9. Geçiş metal nanoparçacıklarının toplam atom sayısı ile yüzeylerindeki atom yüzdeleri arasındaki ilişkiye ait gösterim (Aiken ve ark. 1996).



Şekil 1.10. Bimetalik nanoparçacıkların temsili morfolojileri (He ve ark. 2003)

1970'lerde öncülük edilen çok önemli bir kavram aynı nanoparçacık içinde Au ve Pd gibi iki değişik metali kullanarak yapılan katalizdir. Bu düşünce çekirdek kabuk bimetalik Au-Pd nanoparçacıkları kararlı hale getirebilmek için polivinil prolidon (PVP) kullanan Toshima grubu tarafından geliştirilmiştir (Şekil 1.10.) Eş zamanlı indirgemeden sonra her iki iyonun indirgeme potansiyeli sırası ve her iki iyonun PVP' ye koordine olma yeteneği yapıyı kontrol etmektedir. Çekirdekte Au kabukta Pd'nin bulunması genişletilmiş x ışını absorpsiyon ince yapı spektroskopisi (EXAFS) tarafından gösterilmiştir. Bu heterobimetelik Au çekirdekli Pd nanoparçacıklarının kataliz işleminde basit PVP ile kararlı hale getirilmiş Pd nanoparçacıklarından daha aktif olduğu bulunmuştur. Böylece Au çekirdek Pd nanoparçacık yüzeyindeki Pd nanoparçacıklarının katalitik etkinlikleri artırılır. Buna karşılık zıt çekirdek-kabuk yapısı (Pd çekirdekte Au kabukta) olacak şekilde tasarlanabilir ve metil akrilat hidrojenlenmesi için spesifik katalitik özellikler elde edilmiştir (He ve ark. 2003).

Yüzey alanlarının geniş olması, aktif olmaları, kararlı olmaları gibi özellikler taşıdıklarından dolayı geçiş nanopartiküller katalizör olarak kullanılabilir ancak termodinamik olarak kararlılığın sağlanabilmesi için kararlaştırıcı ek maddeye ihtiyaç vardır.

1.5. Katalizör Olarak Metal Nanoparçacıklar

Metal türlerinin katalitik reaksiyonlarda tanımlanması, kataliz alanında önemli ve zorlayıcı sorunlardan biridir 1980'de Halpern'in homojen asimetrik hidrojenasyonla ilgili çalışmaları (Chan ve ark.1980), metalin katalitik olarak aktif formlarının reaksiyon karışımında çok küçük bileşenler olabileceğini açıkça ortaya koymuştur.

Gerçek homojen katalizörü çözünebilir veya dağılabilir heterojen metal parçacık katalizöründen ayırmak hayati önem taşımaktadır. Çünkü aktivite ömür ve seçicilik gibi tüm katalitik parametreler bu iki sınıf katalizör için farklı özelliklerde etki eder (Schwartz 1985).

Bu bağlamda Schwarz'ın homojen ve heterojen katalizörlerin modern tanımı düşünülmelidir. Heterojen katalizörlerin birden fazla aktif alana sahip olduklarını belirtmektedir. Bu tanıma göre sıvı faz katalizindeki metal nanopartiküller çözünür heterojen katalizörler veya homojen katalizörler olarak adlandırılabilir. Homojen katalizi heterojen katalizden ayırmak için reaksiyon kinetikleri, TEM analizi, DLS parçacık boyutu sayımı CS_2 ve Hg(0) zehirlenmesi ve filtrasyon testleri gibi çeşitli deneyler kullanılmıştır, ancak bu testlerden hiçbirinin bu yanlışlığı gidermek için tek başına kesin olmadığı ve ek çalışmalar gerektirdiği unutulmamalıdır (Widegren ve Finke 2003).

1.5.1. Sulu Ortamda

Sheldon kimyasal süreçlerin çevresel etkilerini (Sheldon, 2005), çözücü ihtiyaç duyduğunda suyu tercih ettiğini belirtti. Katalizörde suyun bir çözücü olarak kullanılmasının avantajlarını ise şöyle sıraladı:

1) Su mükemmel oksidasyon ve indirgeme kararlılığı gösterir. Katalitik oksidasyon reaksiyonları için çözücü olarak işlev gördüğünde çok değerlidir.

2) Suyun polaritesi çok büyüktür sudan daha düşük polariteye sahip olan organik bileşiklerin dönüşümü bifazik bir ortamda ilerleyebilir.

3) Su birçok katyonlar ve anyonlara karşı yüksek bir çözünebilirlik kabiliyetine sahiptir.

Bu avantajlar ile metal nanopartikül suyun direkt katalitik reaksiyonlarının kullanımı ile ilgili çok sayıda çalışmanın şaşırtıcı olmaması suya karşı hassas olan birkaçı hariç tüm tipleri kapsamaktadır.

1.5.2. Organik Ortamda

Organik ortamda gerçekleşen çeşitli dönüşümlerde metal nanoparçacıklarının katalitik kullanımı hakkında çok çalışma rapor ve inceleme mevcuttur (Astruc ve ark. 2005, Zhou ve ark. 2007, Schmid ve ark. 2004).

Paladyum(0) nanopartiküllerinin katalitik aktivitesi destekli (Hong ve Sen, 2007, Ikeda 2006) veya desteksiz (Adlim 2004, Wu 2006), olarak farklı araştırma grupları tarafından araştırılmıştır. Farklı zincir uzunluklarına sahip fosfin dendrimer ligandlarının mevcudiyetinde Pd(acac)'in hidrojen indirgenmesi ile hazırlanan fosfin dendrimer ile dengelenmiş Pd(0) nanopartiküller hem hidrojenasyon hem de Suzuki birleştirme reaksiyonlarında ikili etkinliklerinden ötürü heyecan verici görünmektedir (Wu 2006).

1.5.3. Sulu / Organik Bifazik Ortamda

Bifazik kataliz başlangıçta homojen katalizörlerin kullanımı için geliştirildi ve çözelti içindeki homojen kataliz ve nanokatalizin benzerliği nedeni ile bu teknik de çözelti fazında nanopartikül katalizinden faydalanmayı mümkün kıldı. Bu fikir ilk olarak 1980 başında hiroformilasyon işlemi için sanayileştirildi (Cornils ve Kuntz, 1995). Daha sonra 1980'lerin sonunda sulu/organik bifazik çözücülerin aracılık ettiği metal nanopartkül katalizli reaksiyonlar ortaya çıkmıştır (Larpent ve ark. 1997). Metal nanoparçacıklar için sulu /organik ikili fazlı çözücülerin kullanımının bir sakıncası organik substratın veya metal nanoparçacıkların sırasıyla su ve organik ortamda düşük dağılım göstermesidir buda düşük aktivite ile sonuçlanır (Walther ve Axel, 2008).

1.5.4. İyonik Sıvılarda

Son yıllarda katalitik süreçte çözücü olarak iyonik sıvıların kullanımı konusunda önemli ilerleme kaydedilmiştir. Bir dizi kapsamlı incelemede verilen iyonik sıvılar

ortam sıcaklığında sıvı halde bulunan ve tipik olarak organik azot içeren heterosiklik katyonlar ve inorganik anyonlardan oluşan iyonik tuzlar olarak tanımlanır (Dupont ve ark.2002, Parvulescu ve Hardecre, 2007).

Nanoparçacıklar katalizörü için reaksiyon ortamı iyonik sıvıların kullanılmasının yararları:

1) İyonik sıvıların ayarlanabilir karışabilirliği çözücünün kolay geri dönüşümü ve nanoparçacıkların hareketsizleştirilmesini sağlar.

2) İyonik sıvılar çevre sıcaklığı ve susuz koşullar altında oldukça polar olmaları başlangıç malzemelerinden sentezi kolaylaştırır.

3) İyonik sıvılar metal nanopartiküllerini bir dereceye kadar stabilize edebilir (Dupont ve ark. 2002).

1.6. Organometalik Kataliz

Kullanılan yöntemlerin çoğunda insan sağlığına zarar veren kimyasallar bulunur (Paliakoff ve ark. 2002). Amaç istenilen ürünlerin sentezlendiği sırada atık ve yan ürünlerin en az seviyede olması ve çevre dostu yöntemlerin kullanılmasıyla elde edilmesidir (Anastas ve Kırchoff, 2002).

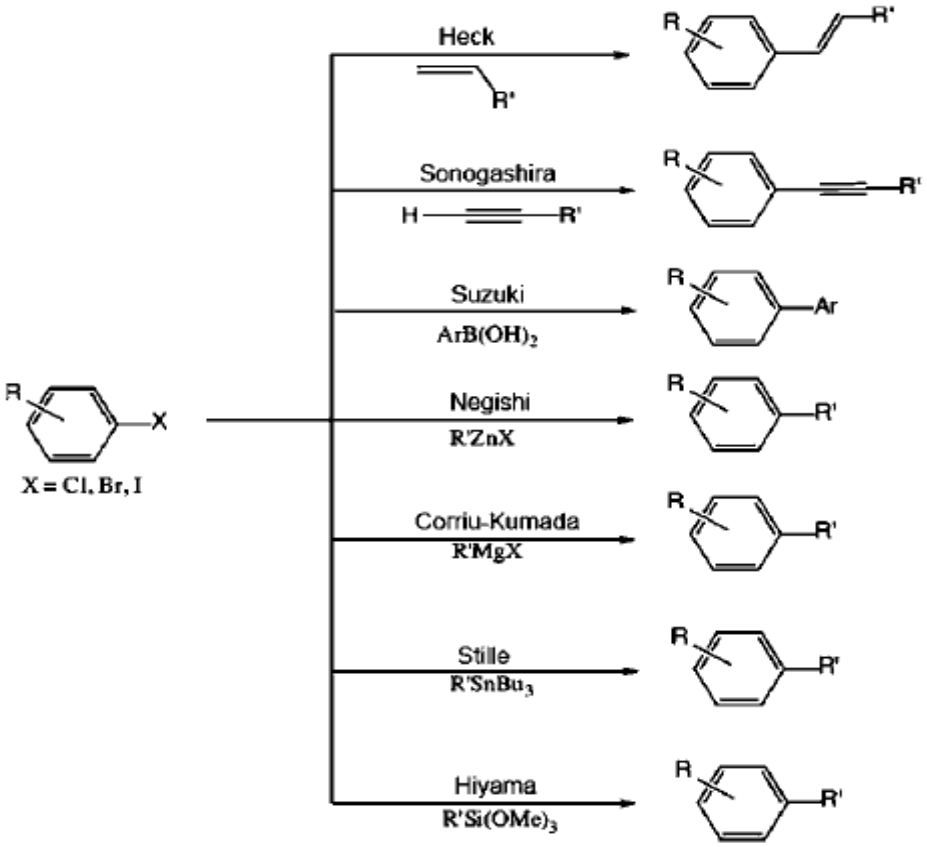
Kullanılan çözücülerin toksik olma, alev alma gibi zararlı özellikleri bulunmaktadır. Bundan dolayı alternatif yöntemler bulunmaya başlanmıştır. Bu yöntemlerin çevreye zararının daha az olduğu ve sentez sırasında oluşan yan ürünlerden rahat bir şekilde ayrılması avantaj sağlamıştır (Anastas ve Kırchoof 2002, Tzscucke ve ark. 2002).

Homojen katalizde çoğunlukla yararlanılan geçiş metallerinden rutenyum, kobalt, rodyum, nikel, paladyum, platin kullanılır. Paladyum katalizörünün sık olarak kullanılmasının bazı nedenleri vardır. Bu nedenler şöyle sıralanabilir (Tsuji 1995, Negishi 2002) ;

1) Palladyum atomunun kararlılığı, seçiciliği ve aktivitesi diğer katalizörlere göre daha rahat ayarlanabilmektedir.
2) Palladyum ‘0’ ve ‘+2’ olmak üzere iki farklı iki farklı yükseltgenme basamağına sahiptir. Bu yükseltme basamakları arasındaki enerji farkı sayesinde yan ürünlerin oluşumu en az seviyeye getirilir.

3) Palladyum kompleksleri ile çalışmak kolaydır, daha az zararlı ve neme karşı daha duyarsızdır ve piyasa değeri diğer katalizörlere göre daha ucuzdur.

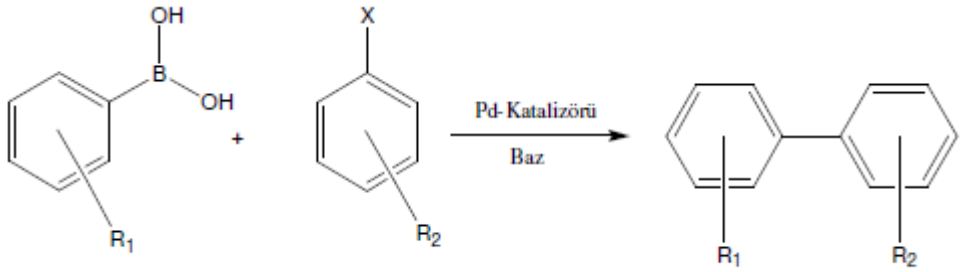
Karbon-karbon bağ oluşumu önemli tepkimelerdendir. Basitten karmaşık moleküller sentezlenir. Bu sentezler sırasında Pd(0) katalizli reaksiyonlar çoğunlukla kullanılır (Diderich ve Stangh, 1998). (Şekil 1.11.)



Şekil 1.11. Metal katalizörlerin kullanıldığı çeşitli karbon karbon eşleşme reaksiyonları (Zahmakıran ve Özkar 2011).

1.6.1. Suzuki Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonları

Paladdum katalizli karbon-karbon eşleşme reaksiyonları arasında Suzuki Miyaura reaksiyonu önemli bir yere sahiptir. Bu reaksiyon aril veya vinil boranik asitin Pd(0) katalizörlüğünde aril veya vinil halojenürlerle olan reaksiyonu olarak bilinmektedir (Miyaura, 1979, Miyaura ve Suzuki, 1979).



Şekil 1.12. Suzuki Miyaura C-C eşleşme reaksiyonu gösterimi (Suzuki 1991).

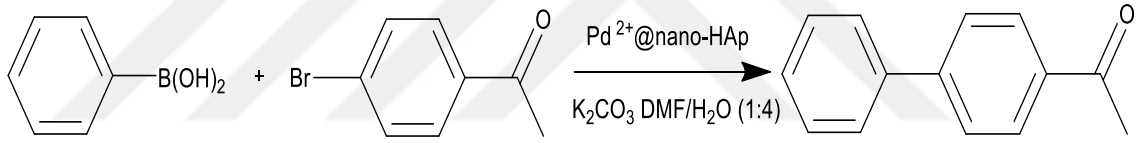
Bu reaksiyonda kullanılan aril halojenürlerin aktiflik sıralaması büyükten küçüğe doğru R_2-I, R_2-OTf, R_2-Br, R_2-Cl şeklindedir.

Suzuki reaksiyonlarında boronik asit türevlerinin kullanılmasının sebepleri vardır. Bu sebepler; neme karşı, ısıya karşı kararlı olmaları, toksik olmamaları, kolay elde edilebilmeleri ve farklı deney koşullarında kullanılabilmeleri şeklinde sıralanabilir (Smith ve ark. 1994).

Suzuki reaksiyonlarında kullanılan çözücüler ise; palladyum kompleksinin çözünebileceği THF, eter, dioksan, DMF gibi çözücülerdir. Bu çözücüler organik yapıdadır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALARI

Durap ve arkadaşları, hidroksi apatit üzerine destek yapılan paladyum nanokümelerden oluşan yeni bir nanokatalizör hazırladılar. Bu Pd(0)@nanohap katalizörü, nanohap yüzeyine emdirilmiş Pd(II) iyonlarının Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonları sırasında ortamda hazırlanmıştır. Elde edilen katalizör ICP-OES, P-XRD, XPS, TEM, HRTEM, SEM ve N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri ile karakterize edildiğinde ana yapı değişmeden kalarak nano boyuttaki (yaklaşık 50 nanometre) hidroksi apatit (nano-HAp) destek maddesinin yüzeyinde 3.7±1.3 nanometre paladyum(0) nanokümelerin oluştuğu gözlendi. Bu katalizörün değişik aril bromürlerin fenil borik asit ile Suzuki-Miyaura kros kapling reaksiyonunda yeşil ve aerobik koşullar altında mükemmel bir aktivite ($TOF>h^{-1}$) gösterdiğini bulmuşlardır. Ayrıca yeni destek maddesi Pd(0) nanoparçacıklarının oldukça kararlı olduğunu ve onuncu katalitik döngüden sonra bile aktivitesini koruduğunu buldular (Durap ve ark. 2018).

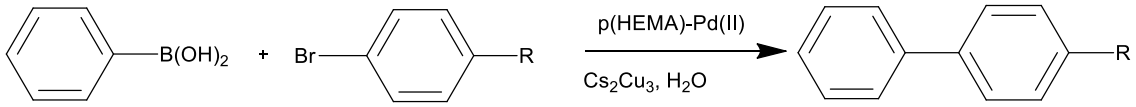


Şekil 2.1. 4- Bromoasetofenon ve fenilborik asidin Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyon modeli

Baysal ve arkadaşları, Tiyofen-2-(difenilfosfino)metil amin ve Tiyofen-2-[N,N-bis(difenilfosfino)metil amin ile MCI_2 (cod) (M=Pd, Pt; cod=1.5siklooktadien) veya $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$ ile reaksiyonundan Pd,Pt ve Cu komplekslerini elde ettiler. Bu yeni bileşikleri kristal katı şeklinde izole edip ^{31}P, ^{13}C, ^{1}H-NMR, IR spektroskopisi ve element analizi teknikleri ile karakterize ettiler. Ayrıca bir Pd ve bir Pt kompleksinin tek kristal X-ışınları analizini yaptılar. Paladyum komplekslerini Heck ve Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullandılar (Baysal ve ark. 2009).

Durap ve arkadaşları, yeni p(HEMA)-Pd(II) ve p(HEMA-MAH)-Pd(II) katalizörlerini sentezleyip yapılarını SEM, ICP-MS, FT-IR ve UV- görünür alan spektroskopileri ile aydınlattılar. Bu paladyum katalizörlerinin aril bromürlerin fenil borik asit ile Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonlarında yüksek aktivite gösterdiğini

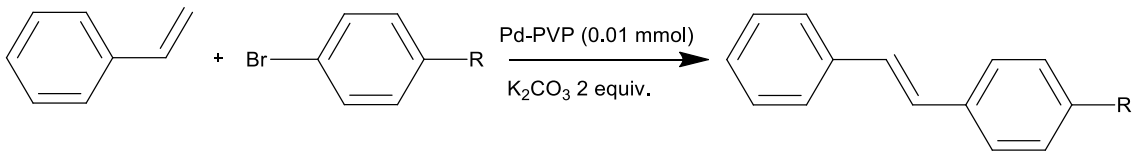
buldular. Paladyum katalizörlerini aktivitelerinde önemli bir düşüş olmadan on defaya kadar tekrar kullanılabilir olduğunu gösterdiler (Durap ve ark. 2014).



Şekil 2.2. p(HEMA)-Pd(II) katalizörlüğünde aril bromür ve fenil boronik asidin Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonu

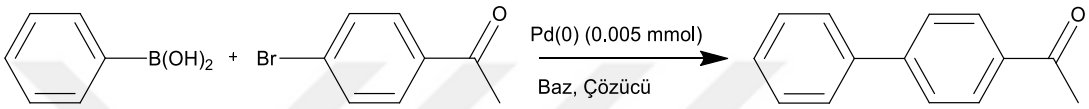
Aydemir ve arkadaşları, 2-(aminometil) anilinin iki eşdeğer Cy_2PCI veya $(iPr)_2PCI$ reaksiyonu ile iki yeni diamino fosfin ligandı sentezlediler. Daha sonra bu iki ligandın paladyum ve platin komplekslerini elde ettiler. Yaptıkları katalitik çalışmalar sonucunda paladyum komplekslerinin Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite gösterdiğini buldular. [N,N'-bis(disiklohekzilfosfino)-2-(aminometil) anilin] dikloro paladyum(II) kompleksinin aril bromürlerin Suzuki ve Heck reaksiyonlarında daha yüksek bir aktivite gösterdiğini buldular (Aydemir ve ark. 2015).

Durap ve arkadaşları, poli(N-vinil-2-pirolidon) (PVP) ile kararlı hale getirilmiş Pd(0) nanokümeleri sentezleyip karakterize ettiler. PVP ile kararlı geliştirilmiş Pd(0) nanokümeleri 4.5±1.1 nanometre parçacık büyüklüğünde yeni bir metot kullanarak hazırladılar. Potasyumtetrakloropalladat(II) ile PVP'nin metanol içindeki 80˚C'deki çözeltisinde bir saat reflaks edildikten sonra sodyum bor hidrür ile indirgeme yapıldı, bu yol ile hazırlanan Pd(0) nanokümelerin çözelti ortamında haftalarca bozulmadan kararlı bir şekilde kaldığını belirlediler. Bu nanokümeleri TEM, XPS, UV-görünür alan ve XRD teknikleri ile karakterize ettiler. Daha sonra PVP ile kararlı hale getirilmiş Pd(0) nanokümelerin Heck ve Suzuki kapling reaksiyonlarında yüksek bir aktivite gösterdiğini buldular. Ayrıca; bu nanokümelerin aktivitelerinde belirli bir azalma olmadan beş defaya kadar tekrar kullanılabileceğini buldular (Durap ve ark. 2009).



Şekil 2.3. Pd katalizörlüğünde aril bromürün Heck C-C eşleşme reaksiyonu

Durap ve Metin, monodispers Pd nanoparçacıkların Pd(II) asetilasetonatın morfolin boran kompleksi ile indirgenmesinden sonra kimyasal olarak türevlendirilmiş grofen (CDG) ile sıvı faz toplanma metodu ile bir araya getirerek sentezlediler. Kolloidal Pd nanoparçacıkların ve CDG-Pd katalizörü TEM, XRD, SEM, ICP-MS teknikleri ile karakterize ettiler. Daha sonra CDG-Pd katalizörünü değişik arilhalojenürleri fenil borik asit ile Suzuki-Miyaura kroskapling reaksiyonlarında yüksek bir aktivite gösterdiğini buldular. Ayrıca CDG-Pd katalizörünün aktivitesini kaybetmeden 15. Katalitik döngüye kadar kararlı olduğunu belirlediler (Durap ve Metin 2015).

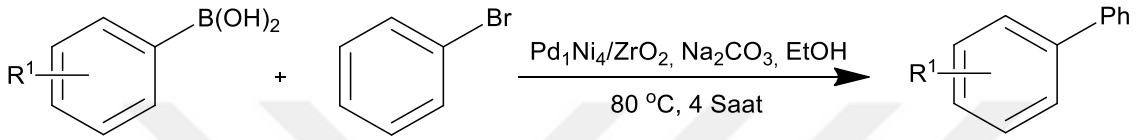


Şekil 2.4. CDG-Pd katalizörlüğünde Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonu

Cai ve arkadaşları, oldukça etkin bimetalik nanoparçacıkları (BMNPs) aktif karbon üzerine destek yapılan Pd_1Ni_4 BMNPs'lerinin vanilinin hidrodeoksijenasyon reaksiyonunda mükemmel bir katalitik performans gösterdiğini buldular. Vanilinin çeşitli aldehitlerle hidrodeoksijenasyon reaksiyonuda 2 barlık H_2 basıncında yüksek etkinlik ve seçicilik elde ettiler. Sekizinci döngüden sonra bile katalitik aktivitede gözle görülür bir azalma olmadığını belirlediler. Bu katalizörün yüksek aktivitesinin Pd ile Ni sinerjik elektronik etkisinden kaynaklandığını belirlediler (Cia ve ark. 2019).

Wei ve arkadaşları, Sol-jel metoduyla polivinilprolidan (PVC) ve 2,6-bis(5,6-dimetil-1,2,4-trazin-3-il) pridin (BTP) ligandlarını kullanarak bir dizi $PdNi/SiO_2$ bimetalik nanoparçacıklarını sentezlediler. BTP'nin Pd(II)'nin indirgenmesini gerçekleştirerek paladyumca zengin bimetalik nanoparçacıkların oluşmasını sağladığını ve bu nedenle BTP'nin etkin bir ligand olduğunu buldular. Test edilen katalizörler arasında nitrobenzenin hidrojenasyon reaksiyonunda Pd_3Ni_7-BTP/SiO_2 katalizinin en iyi aktivite gösterdiğini ve aktivitesini kaybetmeden en az beş defa tekrar kullanılabildiğini buldular. Katalitik aktivitenin yüksek olmasının nanoparçacık boyutunun küçük olmasından (2.14 nanometre) ve katalizörün taşıdığı paladyumca zengin yapı nedeniyle meydana geldiğini belirlediler (Wei ve ark. 2017).

Cai ve arkadaşları, baskılama-indirgeme metoduyla ZrO_2 üzerine destek yapılan Pd-Ni bimetalik nanoparçacıkları (BMNP) hazırladılar. Hazırlanan bu BMNP'ler Suzuki C-C kros kapling reaksiyonlarında mükemmel bir katalitik aktivite gösterdiler. Ligandın yokluğunda substratlar neredeyse tam olarak ürüne dönüştüler. Bimetalik katalizörün bulunan yüksek katalitik aktivitesinin iki metal bileşiği arasındaki sinerjik etkiden dolayı olduğunu belirlediler. Beşinci döngüden sonra katalizörün aktivitesinde belirli bir azalmanın olduğunu gözlemlediler (Cai ve ark. 2018).

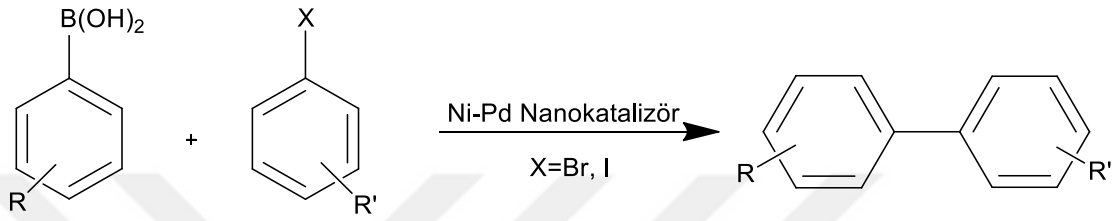


Şekil 2.5. Aril boronik Asit ve bromobenzenin Pd-Ni katalizörlüğünde Suzuki-Miyaura reaksiyonu.

Ohtaka ve arkadaşları, indirgenme-çözünme metoduyla polivinilprolidan tarafından korunan Pd ve bimetalik Pd-Ni nanoparçacıklar hazırladılar ve çok duvarlı C nanotüpler (MWCNT) üzerine toplandı. Bu nanoparçacıkların C-C bağ oluşma reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri ligand kullanılmadan %0.1 mol oranında Pd ile 120˚C'de bir saatlik reaksiyon süresinde incelendi. 4-bromoanisolün fenilboranikasit ile kros kapling reaksiyonunda Suzuki-Miyaura reaksiyonu kantitatif olarak gerçekleşti. Bu katalitik aktivite potasyum/feniltrifloroborat, $Pd_{50}Ni_{50}$/MWCNT ile yapılan reaksiyondan daha iyi sonuç verdi. Katalizörün tekrarlanabilirliği dört döngü olarak belirlendi. 4-iyodoanisolün trimetoksifenilsilan Hiyema reaksiyonu %50 sulu sodyum hidroksit çözeltisi kullanılarak florürsüz koşullarda Pd, MWCNT katalizörlüğünde %83 verimle gerçekleşti. 4-iyodoanisolün sitren ile Mizoroki-Heck reaksiyonu $Pd_{50}Ni_{50}$/MWCNT katalizörlüğünde 4-metoksisitilbeni kantitatif olarak verdi. Sonogashira-Hagihara reaksiyonunda ise; Pd/MWCNT'ler 4-iyodoanisolün fenilasetilen ile bakırsız ortamda prolidin bazlığında kapling reaksiyonu gerçekleştirdiler. Bu reaksiyon sonucunda elde edilen 4-metoksitolan üç katalitik döngüye kadar tekrar elde edilebildiğini bulmuşlardır (Ohtaka ve ark. 2015).

Rai ve arkadaşları, paladyum içeriği düşük olan ($Ni_{0.90}Pd_{0.10}$) nanokatalizör hazırlandı ve Suzuki-Miyaura reaksiyonunda aktivitesi araştırıldı. Bimetalik $Ni_{0.90}Pd_{0.10}$

alaşım nanokatalizörü elektron salıcı ve elektron çekici gruplara sahip olan birçok substitue aril halojenürler ve arilborik asitlerin reaksiyonunda çok iyi bir katalitik aktivite gösterdi. Su –etanol çözeltisinde yüksek olmayan reaksiyon sıcaklıklarında yüksek bir katalitik döngüye sahip olduğu bulundu. Katalizör zehirlenme testleri LİÇ deneyleri $Ni_{0.90}Pd_{0.10}$ nanokatalizörlerin heterojen bir yapıda olduğunu açığa çıkardılar. Bimetalik $Ni_{0.90}Pd_{0.10}$ nanokatalizörün gözlenen yüksek katalitik etkinliği Ni ve Pd arasındaki sinerjik etkiden dolayı olduğunu belirlediler (Rai ve ark. 2015).

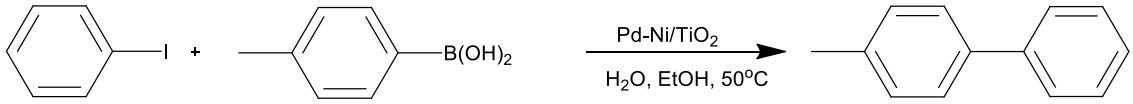


Şekil 2.6. Katalitik Suzuki-Miyaura reaksiyonu üzerine bimetalik Ni-Pd nanokatalizörü

Ghiaci ve arkadaşları, Suzuki-kapling reaksiyonunda Pd ile Ni arasındaki sinerjik etkiyi incelemek için grafen $–C_3N_4$ destekli PdO, NiO ve Pd-PdO-NiO metal nanoparçacıkları hazırlayıp karakterize ettiler. Metal nanoparçacıkların oda sıcaklığında ve 78˚C'deki çeşitli aril halojenürler için katalitik etkinlikleri araştırıldı. Pd –PdO-NiO/grafen C_3N_4 nanoparçacığının morfolojik karekterizasyonu 3.5 ile 7.7 nanometre çaplarında grafen C_3N_4 tabakaları arasında bimetalik parçacıkların düzenli olarak dağılmış olduğunu gösterdi. XPS analizi Pd-PdO-NiO nanoparçacıklarının Pd(II), Pd(0) ve Ni(II) merkezlerinden oluştuğu gözlendi. Pd-PdO-NiO/grafen C_3N_4 nanoparçacığı üzerine yapılan katalitik çalışmalar elde edilen katalizörün toksik çözücüler kullanılmaya gerek kalmadan yüksek bir katalitik aktivite gösterdiğini belirlediler (Ghiaci ve ark. 2017).

Zhang ve arkadaşları, bir basamaklı baskılama indirgeme metodu kullanılarak bir dizi Pd-Ni/TiO_2 katalizörü hazırladılar. Değişik oranlarda Ni ve Pd içeren bu katalizörler arasında Ni:Pd oranı 2.95 olan katalizör en yüksek aktiviteyi gösterdi. TEM ve EDS teknikleriyle doğrulandığı gibi küçük monodispers Pd-Ni bimetalik nanoparçacıkların TiO_2 nanotozun yüzeyine yüklendiği belirlendi. XPS analizi Pd'nin %31 oranında Pd(II) şeklinde ve %69 Pd(0) olarak bulunduğunu ve tüm Ni'nin Ni(II) şeklinde olduğunu gösterdi. Eşdeğer miktarda Pd/TiO_2 ile karşılaştırıldığında Pd-Nİ-

TiO_2 katalizörünün Suzuki-Miyaura reaksiyonunda daha yüksek bir katalitik aktivite gösterdiğini buldular (Zhang ve ark. 2017).



Şekil 2.7. İyodobenzen ve 4-metilbenzenboronik Asidin Pd-Ni/TiO_2 katalizörlüğünde Suzuki-Miyaura Reaksiyonu

3. MATERYAL ve METOT

3.1. MATERYAL

3.1.1.Kullanılan Materyal

$Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@KOMS-2 nano katalizörleri klasik emdirme-indirgeme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Kullanılan tüm kimyasal maddeler ve çözücüler ticari olarak satın alınmış ve oldukları gibi kullanılmıştır. Destek maddesi olarak kullanılan Kriptomelan ($KMn_8O_{16}.nH_2O$) olarak bilinen K-OMS-2 literatürden yararlanılarak hazırlanmıştır (DeGuzman ve ark. 1994).

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler

1) Sodyumborhidrür ($NaBH_4$)
2) Bromobenzen (C_6H_5Br)
3) İyodobenzen (C_6H_5I)
4) Klorobenzen (C_6H_5Cl)
5) Aseton (C_3H_6O)
6) Etil alkol (C_2H_5OH)
7) Saf su (H_2O)
8) Potasyum karbonat (K_2CO_3)
9) Potasyum fosfat (K_3PO_4)
10) Potasyum hidroksit (KOH)
11) Sezyum karbonat (Cs_2CO_3)
12) Dioksan ($C_4H_8O_2$)
13) Potasyum permanganat ($KMnO_4$)
14) Dimetilformamid (DMF) (C_3H_7NO)
15) 4-Bromotoluen (C_7H_7Br)
16) 4-Bromoanisol (C_7H_7BrO)
17) 4-Bromoasetofenon (C_8H_7BrO)
18) İyodobenzen
19) Klorobenzen
20) Benzen

21) Nitrik asit (HNO_3)

22) Fenil boronik asit ($PhB(OH)_2$)

23) Palladyum(II) nitrat dihidrat ($Pd(NO_3)_2.2H_2O$)

24) Nikel(II)-klorürhekzahidrat ($NiCl_2.6H_2O$)

3.1.3. Kullanılan Araç ve Cihazlar

Bu çalışmada hazırlanan $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@KOMS-2 nanokümelerinin tanımlanması amacıyla kullanılan yöntemler şunlardır;

1. Elde edilen $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@KOMS-2 nanokümeleri yapısındaki kütlece Pd ve Ni içeriğinin belirlenmesi Siirt Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (SİUBTAM);
2. 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;

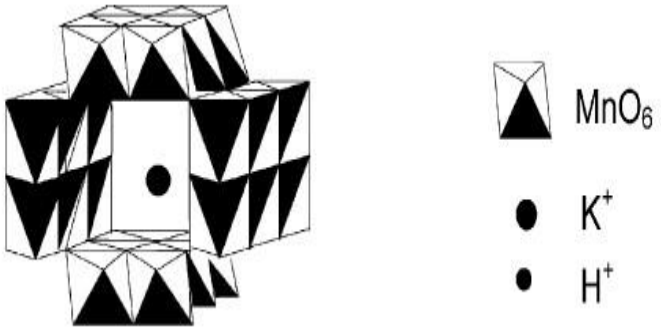
-Shimadzu GC2010 plus

3.2. Metot

3.2.1. Katalizör Destek Maddesinin (K-OMS-2) Sentezlenmesi

K-OMS-2 literatürde açıklanan yönteme göre asidik ortamda potasyum permanganat ve mangan sülfat karışımının geri soğutucu altında ısıtılması ile hazırlandı (DeGuzman ve ark.1994). Potasyum permanganat (0.4 molar, 225 mL) çözeltisi ve derişik nitrik asit (6.8 mL) çözeltisinin saf sudaki karışımı bir geri soğutuculu 500 mililitrelik bir balona ilave edildi. Koyu kahverengi bulamaç 24 saat boyunca geri

soğutucu altında ısıtıldı ve daha sonra süzüldü. Birkaç kez daha saf su ile yıkandı ve kullanılmadan önce gece boyunca 120˚C' de kurutuldu. Son olarak 350 ˚C'de 3 saat süreyle fırında ısıtılarak toz haline getirildi.



Şekil 3.1. Kriptomelan ($KMn_8O_{16}\,nH_2O$) kristal gösterimi

3.2.2. Pd_xNi_{1-x}@K-OMS-2 Nano Katalizörlerin Hazırlanması

En etkin ve seçici katalizör bileşimini tespit etmek için farklı yüzdelere (%1, %2, %3) ve farklı mol oranlarına ($Pd_{1.0}$, $Pd_{0.8}Ni_{0.2}$, $Pd_{0.5}Ni_{0.5}$, $Pd_{0.2}Ni_{0.8}$, $Ni_{1.0}$) sahip K-OMS-2 (Mangan oksit) destekli $Pd_{0.2}Ni_{0.8}$ bimetallik ($Pd_{0.2}Ni_{0.8}$@K-OMS-2) ve monometalik nanoparçacıkları aşağıda verilen yöntemlerle hazırlanmıştır.

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

%1'lik Pd@K-OMS-2 hazırlanması;

Bir beher içerisine $3{,}75\times10^{-3}$ g $Pd(NO_3)_2.2H_2O$ ve 5 mL saf su eklenerek karıştırıcı üzerine bırakılır. Daha sonra bu karışıma 0.15 g KOMS-2 ilave edilerek karıştırılmaya devam edilir. Başka bir beher içerisine 0.083 g $NaBH_4$ ve üzerine 2 mL saf su eklenerek karıştırılır. Bu karışım karıştırıcı üzerindeki karışıma damla damla ilave edilerek oluşan gaz kabarcıkları bitene kadar beklenir. Gaz kabarcıkları bittikten sonra karışım yıkanarak (etil alkol veya saf su) süzülür. Son olarak süzülen karışım 80˚C olan etüvde iki saat bırakılarak kuruması sağlanır.

%2'lik Pd@K-OMS-2 hazırlanması;

Bir beher içerisine 7.67×10^{-3} g $Pd(NO_3)_2.2H_2O$ ve 5 mL saf su eklenerek karıştırıcı üzerine bırakılır. Daha sonra bu karışıma 0.15 g KOMS-2 ilave edilerek

karıştırılmaya devam edilir. Başka bir beher içerisine 0.017 g $NaBH_4$ ve üzerine 2 mL saf su eklenerek karıştırılır. Bu karışım karıştırıcı üzerindeki karışıma damla damla ilave edilerek oluşan gaz kabarcıkları bitene kadar beklenir. Gaz kabarcıkları bittikten sonra karışım yıkanarak (etil alkol veya saf su) süzülür. Son olarak süzülen karışım 80˚C olan etüvde iki saat bırakılarak kuruması sağlanır.

%3'lük Pd@K-OMS-2 hazırlanması;

Bir beher içerisine 11×10^{-3} g $Pd(NO_3)_2.2H_2O$ ve 5 mL saf su eklenerek karıştırıcı üzerine bırakılır. Daha sonra bu karışıma 0.15 g KOMS-2 ilave edilerek karıştırılmaya devam edilir. Başka bir beher içerisine 0.026 g $NaBH_4$ ve üzerine 2 mL saf su eklenerek karıştırılır. Bu karışım karıştırıcı üzerindeki karışıma damla damla ilave edilerek oluşan gaz kabarcıkları bitene kadar beklenir. Gaz kabarcıkları bittikten sonra karışım yıkanarak (etil alkol veya saf su) süzülür. Son olarak süzülen karışım 80˚C olan etüvde iki saat bırakılarak kuruması sağlanır.

3.2.4. Farklı Yüzdelerde (%1, %2, %3) Ni@K-OMS-2 Katalizörünün Hazırlanması

%1'lik Ni@K-OMS-2 hazırlanması;

Bir beher içerisine 6.07×10^{-3} g $NiCl_2.6H_2O$ ve 5 mL saf su eklenerek karıştırıcı üzerine bırakılır. Daha sonra bu karışıma 0.15 g KOMS-2 ilave edilerek 2 saat karıştırılmaya devam edilir. Başka bir beher içerisine 0.083 g $NaBH_4$ ve üzerine 2 mL saf su eklenerek karıştırılır. Bu karışım karıştırıcı üzerindeki karışıma damla damla ilave edilerek oluşan gaz kabarcıkları bitene kadar beklenir. Gaz kabarcıkları bittikten sonra karışım yıkanarak (etil alkol veya saf su) süzülür. Son olarak süzülen karışım 80˚C olan etüvde iki saat bırakılarak kuruması sağlanır.

%2'lik Ni@K-OMS-2 hazırlanması;

Bir beher içerisine 12×10^{-3} g $NiCl_2.6H_2O$ ve 5 mL saf su eklenerek karıştırıcı üzerine bırakılır. Daha sonra bu karışıma 0.15 g KOMS-2 ilave edilerek 2 saat karıştırılmaya devam edilir. Başka bir beher içerisine 0.017 g $NaBH_4$ ve üzerine 2 mL saf su eklenerek karıştırılır. Bu karışım karıştırıcı üzerindeki karışıma damla damla ilave edilerek oluşan gaz kabarcıkları bitene kadar beklenir. Gaz kabarcıkları bittikten sonra

karışım yıkanarak (etil alkol veya saf su) süzülür. Son olarak süzülen karışım 80˚C olan etüvde iki saat bırakılarak kuruması sağlanır.

%3'lük Ni@K-OMS-2 hazırlanması;

Bir beher içerisine 18×10^{-3} g $NiCl_2.6H_2O$ ve 5 mL saf su eklenerek karıştırıcı üzerine bırakılır. Daha sonra bu karışıma 0.15 g KOMS-2 ilave edilerek 2 saat karıştırılmaya devam edilir. Başka bir beher içerisine 0.026 g $NaBH_4$ ve üzerine 2 mL saf su eklenerek karıştırılır. Bu karışım karıştırıcı üzerindeki karışıma damla damla ilave edilerek oluşan gaz kabarcıkları bitene kadar beklenir. Gaz kabarcıkları bittikten sonra karışım yıkanarak (etil alkol veya saf su) süzülür. Son olarak süzülen karışım 80˚C olan etüvde iki saat bırakılarak kuruması sağlanır.

3.2.5. Farklı Mol Oranlarına Sahip Bimetalik $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 Nanoparçacıkların Hazırlanması

Yapılan deneyler sonucunda en iyi ve verimli değer %2 Pd katalizörüne ait olduğundan bimetalik çalışmaları bu katalizör üzerinden ilerletilmiştir.

%2'lik $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$ @K-OMS-2 hazırlanması;

Bir beher içerisine 1.53×10^{-3} g $Pd(NO_3)_2.2H_2O$ ile 5.47×10^{-3} g $NiCl_2.6H_2O$ konularak üzerine 5 mL saf su eklenerek karıştırıcı üzerine bırakılır. Bu karışıma 0.15 g K-OMS-2 ilave edilerek 2 saat karıştırılmaya devam edilir. Başka bir beher içerisine 0.017 g $NaBH_4$ ve üzerine 2 mL saf su eklenerek karıştırılır. Bu karışım karıştırıcı üzerindeki karışımın üzerine damla damla ilave edilerek oluşan gaz kabarcıklarının bitmesi beklenir. Gaz kabarcıkları bittikten sonra karışım yıkanarak 80˚C olan etüvde 2 saat bekletilerek kurutulur.

%2'lik $Pd_{0,5}Ni_{0,5}$@K-OMS-2 hazırlanması;

Bir beher içerisine 3.83×10^{-3} g $Pd(NO_3)_2.2H_2O$ ile 3.42×10^{-3} g $NiCl_2.6H_2O$ konularak üzerine 5 mL saf su eklenerek karıştırıcı üzerine bırakılır. Bu karışıma 0.15 g KOMS-2 ilave edilerek 2 saat karıştırılmaya devam edilir. Başka bir beher içerisine 0.017 g $NaBH_4$ ve üzerine 2 mL saf su eklenerek karıştırılır. Bu karışım karıştırıcı üzerindeki karışımın üzerine damla damla ilave edilerek oluşan gaz kabarcıklarının

bitmesi beklenir. Gaz kabarcıkları bittikten sonra karışım yıkanarak 80˚C olan etüvde 2 saat bekletilerek kurutulur.

%2'lik $Pd_{0,8}Ni_{0,2}$@K-OMS-2 hazırlanması;

Bir beher içerisine 6.14×10^{-3} g $Pd(NO_3)_2.2H_2O$ ile 1.36×10^{-3} g $NiCl_2.6H_2O$ konularak üzerine 5 mL saf su eklenerek karıştırıcı üzerine bırakılır. Bu karışıma 0.15 g KOMS-2 ilave edilerek 2 saat karıştırılmaya devam edilir. Başka bir beher içerisine 0.017 g $NaBH_4$ ve üzerine 2 mL saf su eklenerek karıştırılır. Bu karışım karıştırıcı üzerindeki karışımın üzerine damla damla ilave edilerek oluşan gaz kabarcıklarının bitmesi beklenir. Gaz kabarcıkları bittikten sonra karışım yıkanarak 80˚C olan etüvde 2 saat bekletilerek kurutulur.

3.3. Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Tepkimeleri

Genel Yöntem:

Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonları için aşağıda verilen genel yöntem kullanılmıştır. 1,5 mmol fenil boronik asit, 1,0 mmol *p*-bromoasetofenon ve 2,0 mmol baz, 5 mL çözücü yardımıyla bir Schlenk balonunda çözülür, reaksiyon karışımı istenilen sıcaklığa geldikten sonra % 1,0 mmol katalizör karışıma ilave edilerek reaksiyon başlatılır. Belirli sürelerde alınan örnekler aseton yardımıyla flash kromatografi yöntemi ile saflaştırılır. Daha sonra *p*-bromoasetofenonun ürüne dönüşüm oranı GC ile tespit edilir.

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 şöyledir:

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.

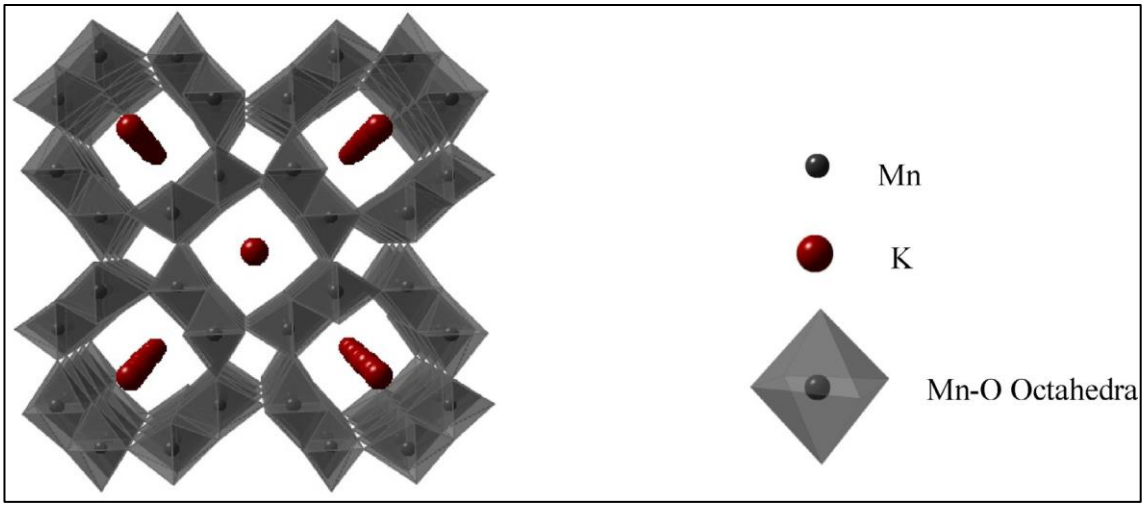
%2'lik $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 katalizörünün Suzuki-Miyaura reaksiyonlarında tekrar kullanılabilik testi

Optimize edilmiş koşullarda 1,5 mmol fenil boronik asit, 1,0 mmol *p*-bromoasetofenon ve 2,0 mmol K_2CO_3, 5 mL su yardımıyla bir schlenk balonunda çözülür, reaksiyon karışımı 100 ˚C sıcaklığa geldikten sonra % 1,0 mmol $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 karışıma ilave edilerek reaksiyon başlatılır. Her 30 sn'de karışımdan örnek alınır karışıma tekrardan sadece baz ve subsratlar ilave edilerek ikinci çevrim başlatılır. Her bir çevrim için GC'de yüzde dönüşümü bulunur ve aktivite azalınca işlem bitirilir.

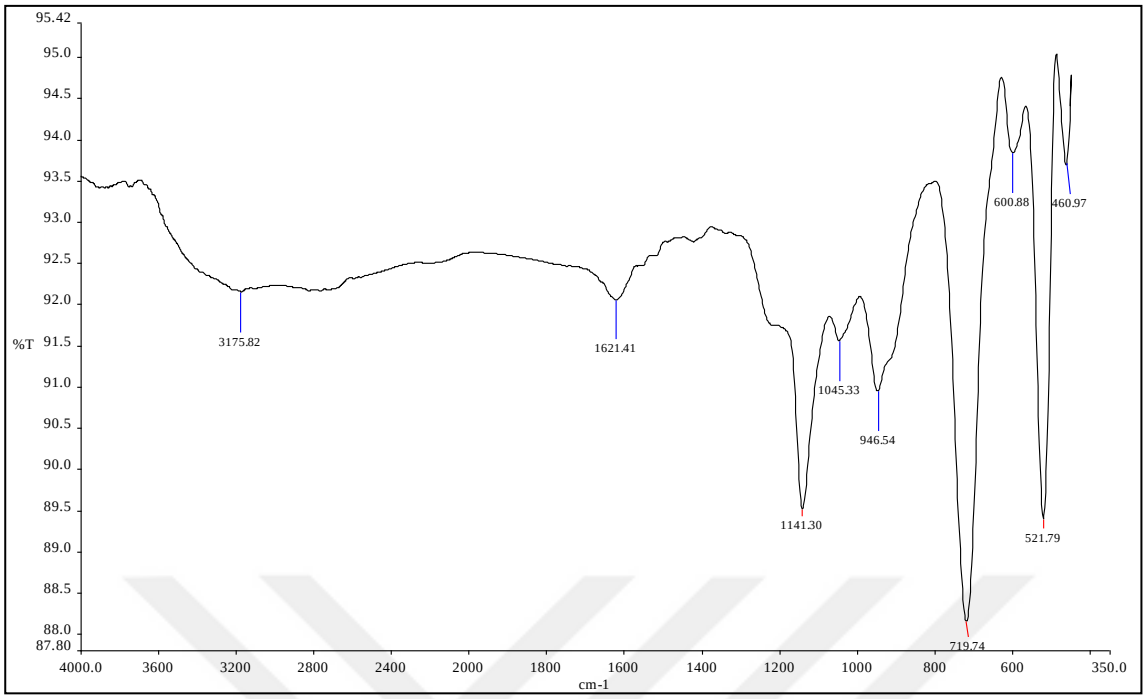
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Katalizör Destek Maddesi KOMS-2'nin Hazırlanması

Bu çalışmada ilk olarak literatürden faydalanarak (DeGuzman ve ark.1994) destek maddesi K-OMS-2 (Manganez oksit) sentezi gerçekleştirildi. Bu amaçla; 5.89 g $KMnO_4$, 100 mLsaf su içerisinde çözülür ve elde edilen karışıma oda sıcaklığında $MnSO_4$ (30 mL suda 8.8 g) ve derişik HNO_3 (3 mL) içeren bir çözelti damla damla ilave edildi. Elde edilen siyah çökelti 24 saat boyunca 100 ° C'de geri soğutucu altında refluks edildi. Daha sonra elde edilen katı, nötr hale (pH:7) gelinceye kadar deiyonize suyla yıkandı. Son olarak etüvde 100 °C'de 12 saat boyunca kurutuldu ve ardından 350 °C'de 3 saat süreyle fırında ısıtılarak toz haline getirildi. 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 bulunur ve K-OMS-2'nin HNO_3 ile iyon değimi sonucunda H^+ iyonları ile yer değişebilir.Potansiyometriktitrasyon sonucunda oktahedral kafes yapıdaki Mn^{2+}, Mn^{3+} ve Mn^{4+} iyonlarının varlığından dolayı OMS-2'nin ortalama yükseltgenme basamağı ~ 3,8 olarak bulunmuştur (Saharma ve ark. 2014).



Şekil 4.1. Mangan Oksit'in (K-OMS-2) kristal yapısı (Saharma ve ark. 2014).



Şekil4.2. Mangan Oksit'in (K-OMS-2) FT-IR spektrumu.

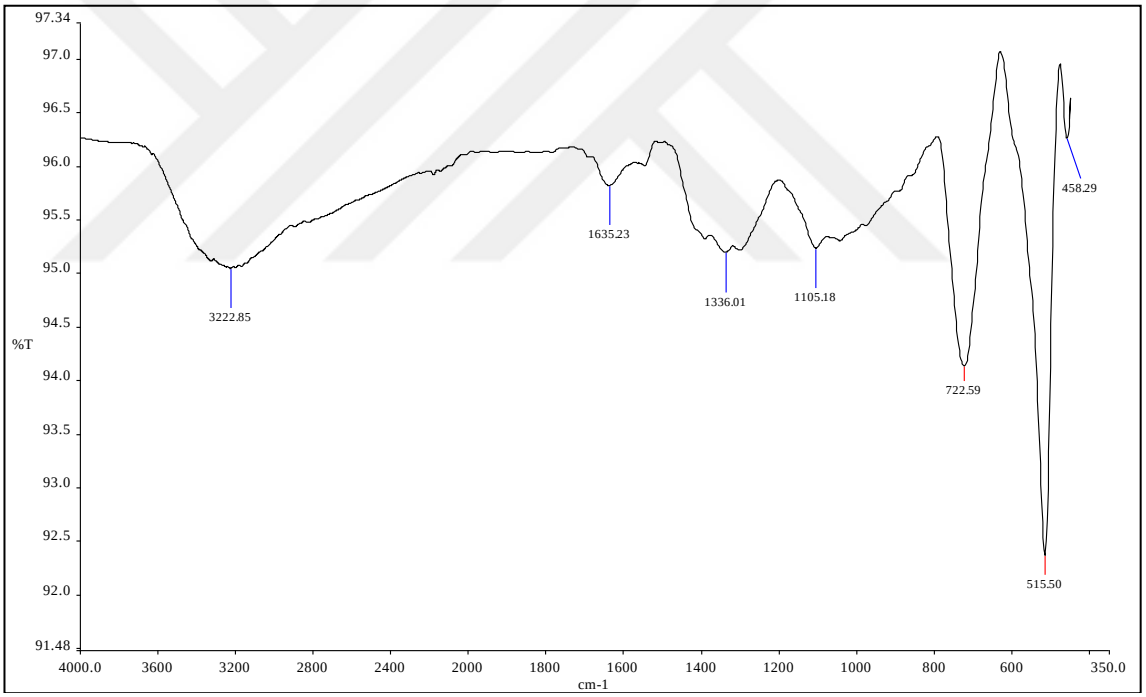
Şekil 4.2'de K-OMS-2 destek maddesine ait FT-IR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde ~400–900 cm^{-1}, ~1621 cm^{-1}ve ~3100-3400 cm^{-1} K-OMS-2'e ait literatürde verildiği gibi karakteristik IR pikleri görülmektedir (Saharma ve ark. 2014).

4.2. K-OMS-2 Destekli BimetalikPd_xNi_{1-x}@KOMS-2 Nanoparçacıklarının Hazırlanması

K-OMS-2'nin hazırlanmasından sonra çalışmanın bu kısmında Suzuki-Miyaura C-C eşleşme tepkimelerinde kullanılmak üzere en etkin ve seçici katalizör bileşimini tespit etmek için farklı yüzdelere (%1, %2, %3) ve farklı mol oranlarına ($Pd_{1.0}$, $Pd_{0,8}Ni_{0,2}$, $Pd_{0,5}Ni_{0,5}$, $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$, $Ni_{1,0}$) sahip K-OMS-2 (Mangan oksit) destekliPd_xNi_{1-x}bimetallik (Pd_xNi_{1-x}@K-OMS-2) ve monometaliknanoparçacıkları hazırlanmıştır (Bkz Materyal ve Metod).Bu çalışmada hazırlanan katalizörler arasından Suzuki-Miyaura C-C eşleşme tepkimeleri için en etkin katalizör %2'lik bileşime sahip $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 bulunmuştur ve tanımlama çalışmaları $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 katalizörü için yapılmıştır.

4.3. Bimetalik$Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@KOMS-2 NanoparçacıklarınınTanımlanması

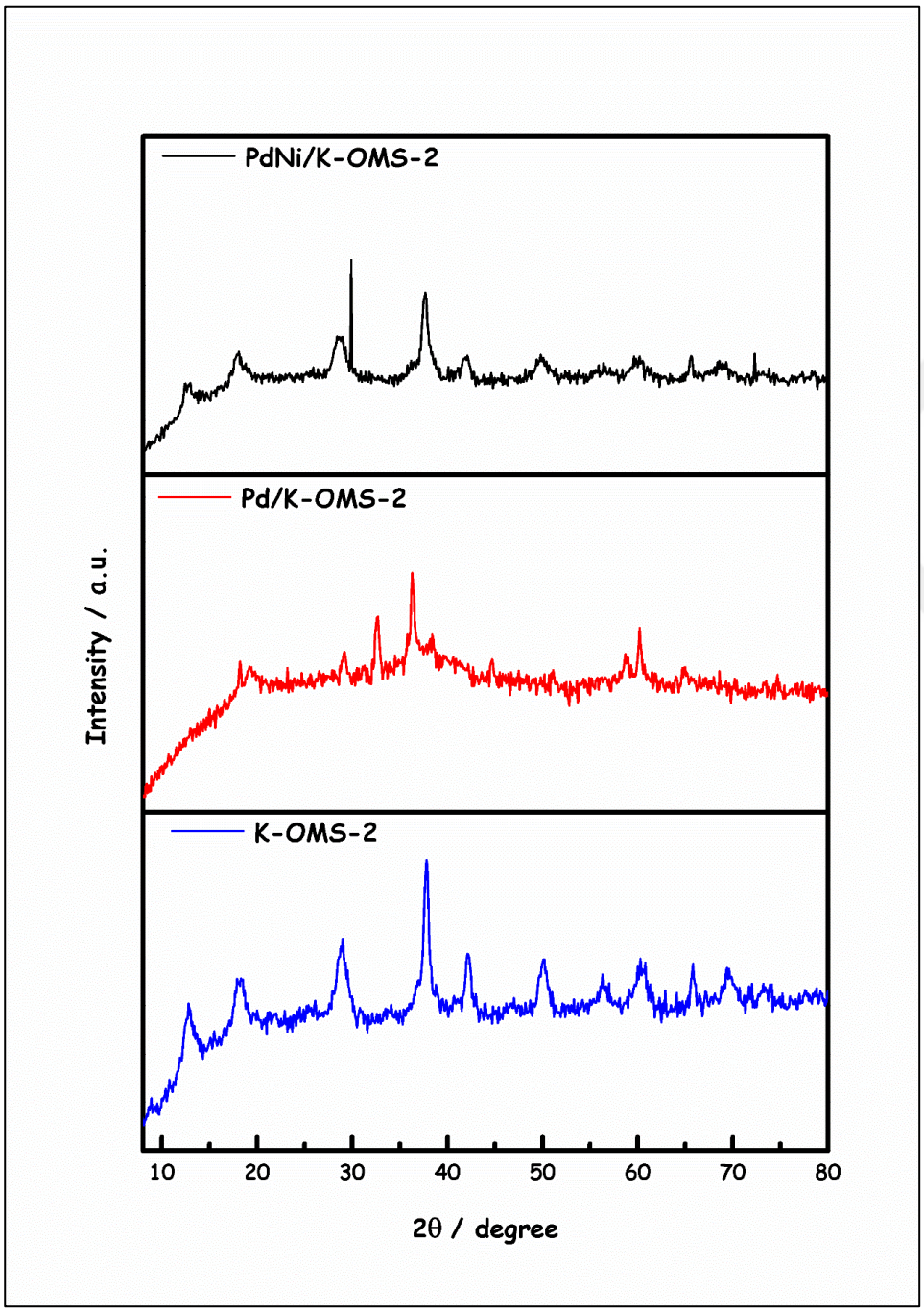
%2'lik bileşime sahip $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 katalizörünün tanımlanmasında ilk olarak ICP-MS analizi ile gerçekleştirildi ve yapıda kütlece % 1,2 oranında paladyum ve % 1,8 oranında nikel tespit edildi. Bu sonuçlar ile K-OMS-2 destek maddesine paladyum ve nikelin başarıyla tutturulduğu gözlenmektedir. Daha sonra tanımlama çalışmalarına $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 katalizörünün FT-IR spektrumunun çekilmesiyle devam edildi (Şekil 4.3). KOMS-2'ye ait karakteristik pik değerlerinde kaymalar gözlenmiştir.Bu da KOMS-2'ye Paladyum ve nikelin tutturulduğunu göstermektedir. Paladyum ve nikele ait pikler ancak far-IR ile tespit edilebileceğinden FT-IR spektrumda gözlenememiştir.



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

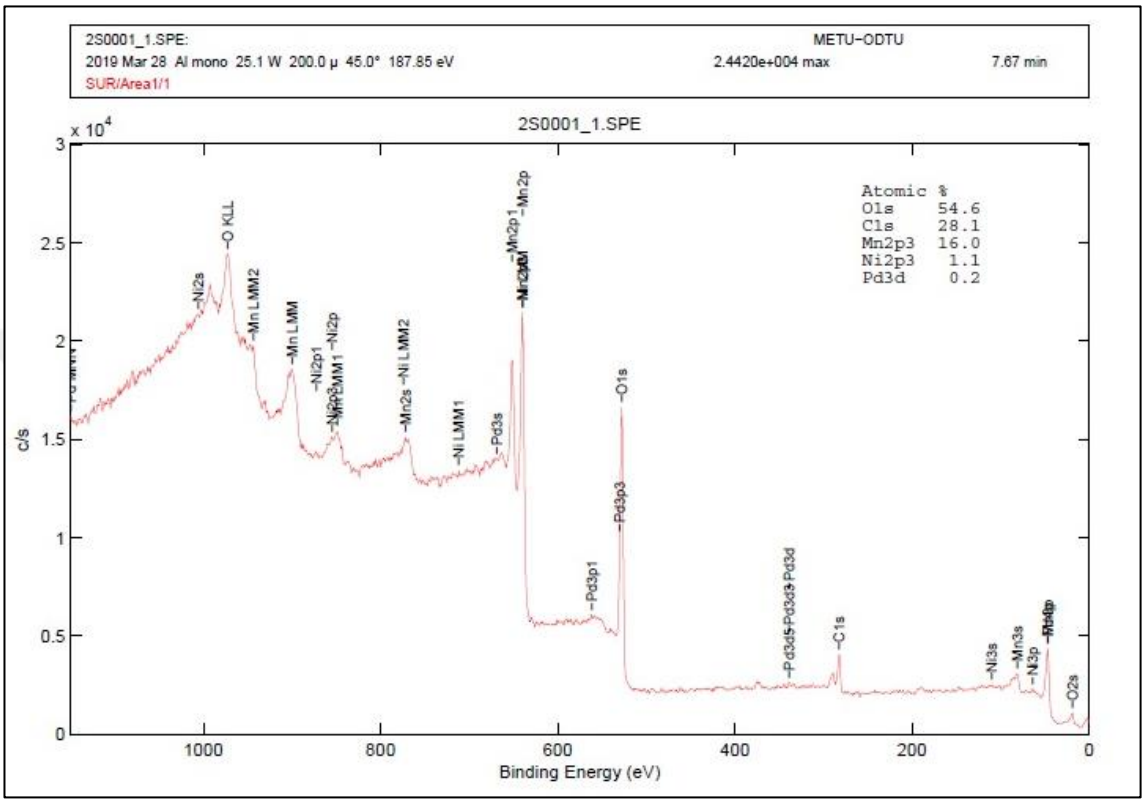
Yüzeyinde $Pd_{0.2}Ni_{0.8}$nanokümeleri oluşumu sonrasında K-OMS-2destek maddesininkristalliği P-XRD analizleri ile incelendi. Şekil 4'de hem saf haldeki K-OMS-2yapısının hem de yüzeyinde Pd ve $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$nanokümeleri oluşturulduktan sonraki K-OMS-2yapılarının P-XRD desenleri görülmektedir (Şekil 4.4).Burada Pd (111) yüzeyi 39.1^{o}' de göstermektedir(Metin ve Sun 2013).Tüm K-OMS-2 destekli Pd-

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



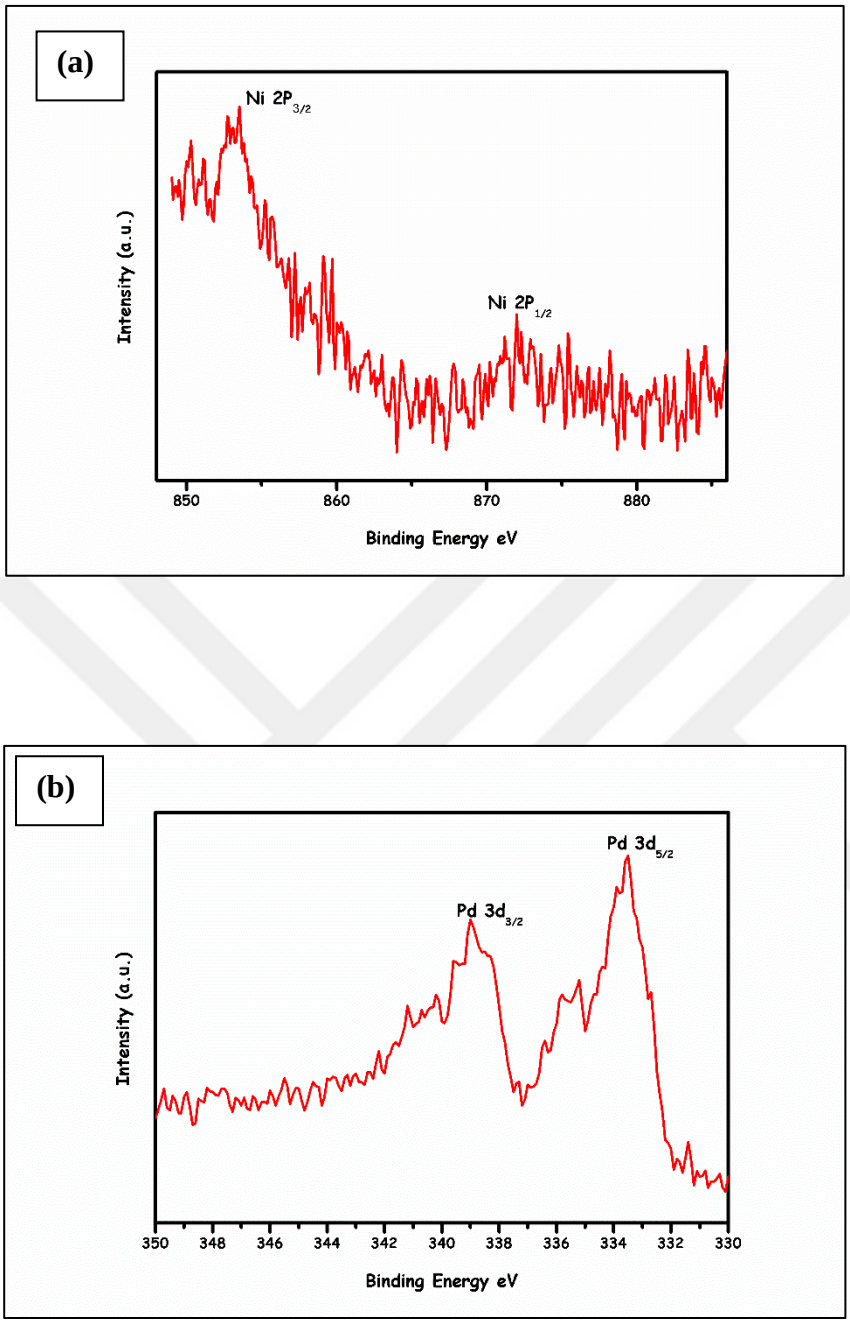
Şekil 4.4. K-OMS-2 ve K-OMS-2 destekli Pd ve $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$ nanoparçacıklarına ait XRD desenleri

Hazırlanan $Pd_{0.2}Ni_{0.8}$@K-OMS-2nanokatalizörünün hem kimyasal bileşimini hem de yapıda bulunan elementlerin yükseltgenme basamaklarını belirlemek için XPS analizleri yapılmıştır. Şekil 4.5'te $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2'e ait genel XPS spektrumu incelendiğinde katalizördeki Mn, Pd, Ni ve O elementlerinin varlığını göstermektedir.



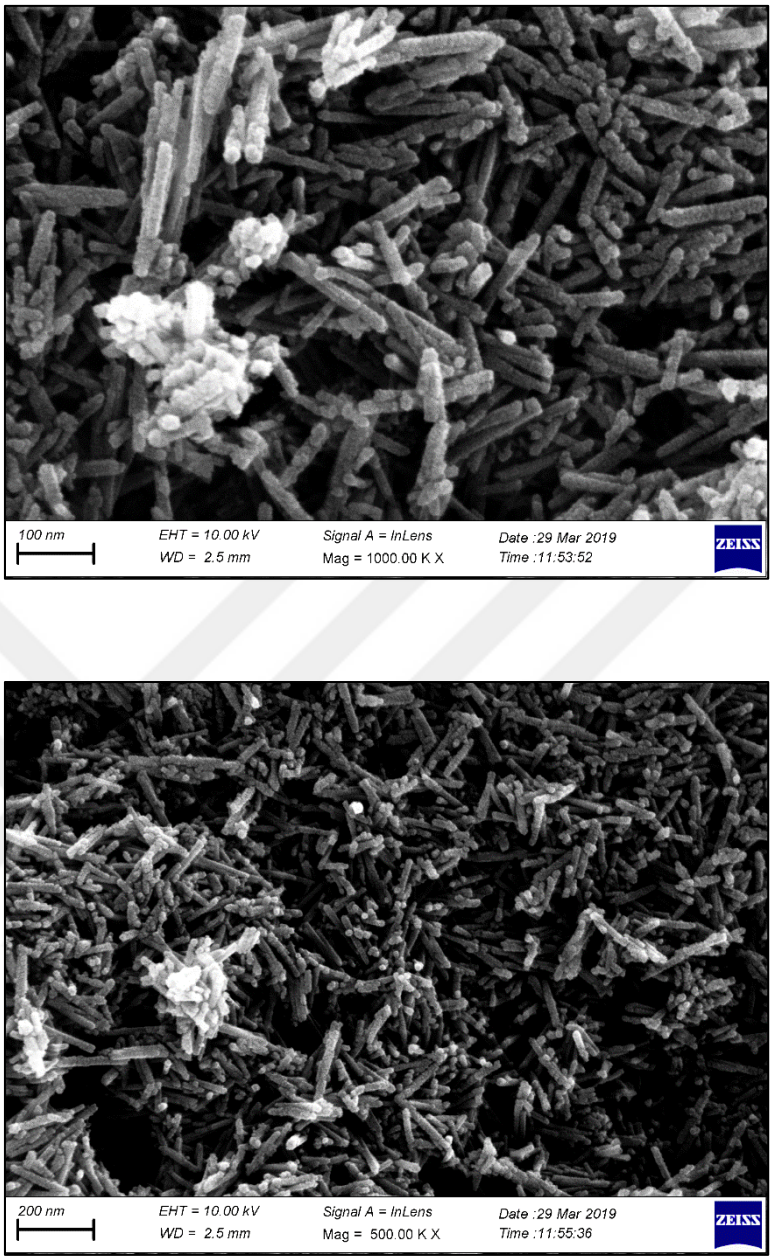
Şekil 4.5. $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@ K-OMS-2 nano parçacıklarına ait XPS spektrumu

Şekil 4.6 (a) ve (b)'de sırasıyla Ni 2p ve Pd 3d bölgelerine ait yüksek çözünürlüklü spektrumlar Nikelin (Ni) ve Paladyum (Pd) yükseltgenme basamaklarını ortaya koymaktadır. XPS spektrumunda gözlenen $Ni_{2p3/2}$ 853.6 eV, $Ni_{2p1/2}$ 872.6 eV'da ki pikler XPS çekimi sırasında oksitlenme sebebiyle oluşan NiO'ten kaynaklı Ni(II) iyonlarına aittir (Tahari ve ark. 2018).Ayrıca paladyum içinPd(0) ($Pd_{3d5/2}$ 334.6 eV; Pd $3d_{3/2}$ 339.8 eV) ve Pd^{2+}(Pd $3d_{5/2}$ 336.9 eV; Pd$3d_{3/2}$ 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 pikler XPS çekimi sırasında oluşan PdO bileşiğine aittir(Qin ve ark. 2013).



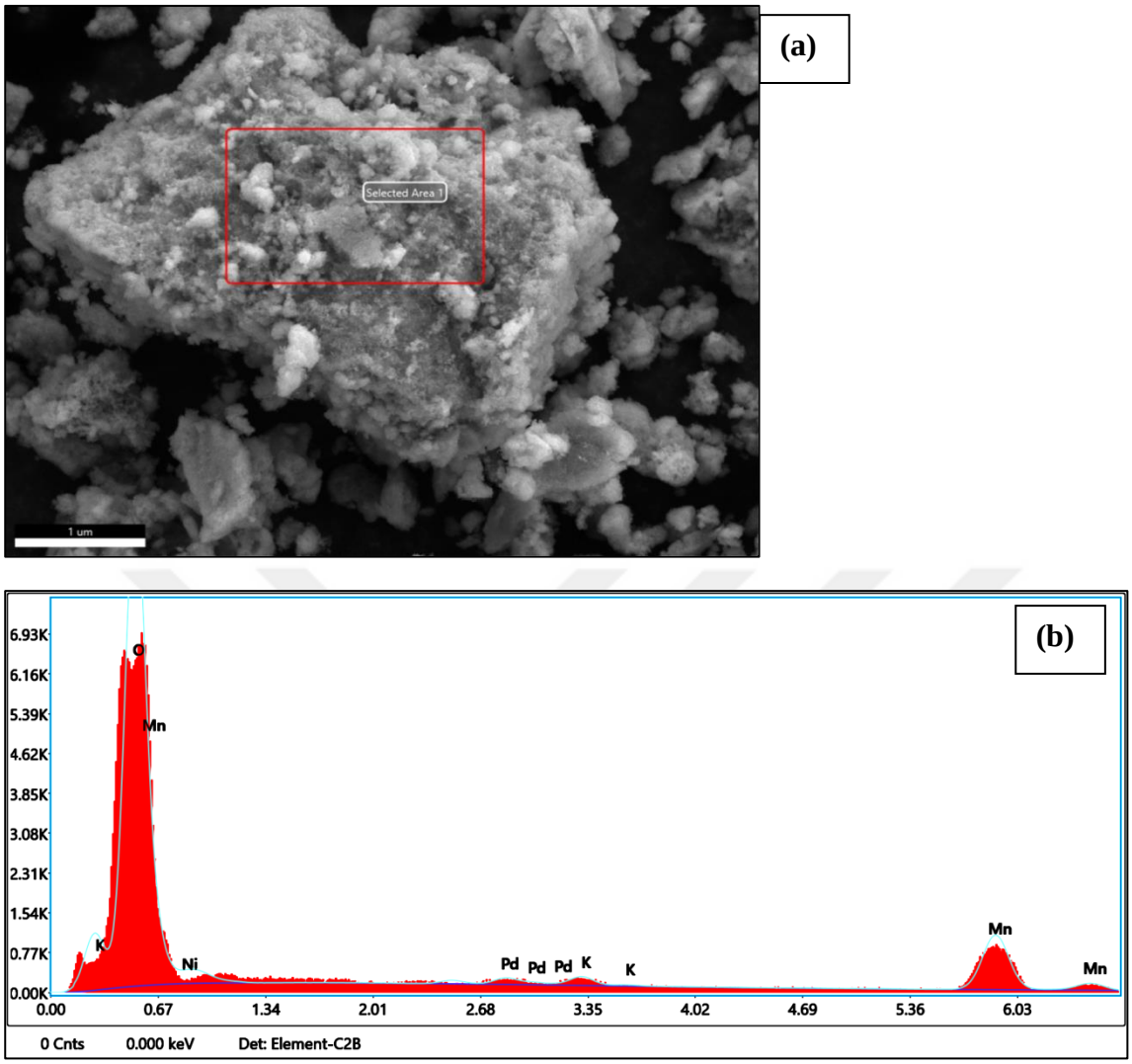
Şekil 4.6. $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@ K-OMS-2 nano parçacıklarının (a) Ni ve (b) Pd elementlerine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları

Tez çalışmasının yapısal tanımlamalarından sonraki kısmında en etkin katalizör olarak belirlenen $Pd_{0.2}Ni_{0.8}$@ K-OMS-2nanokümelerinin morfolojik tanımlamaları yapılmıştır. Bu amaçla ilk önce $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@ K-OMS-2nanokatalizörünün SEM görüntüleri alındı ve K-OMS-2 destek maddesinin klasik lifli-iğne benzeri morfolojisi gözlendi (Şekil 4.7).



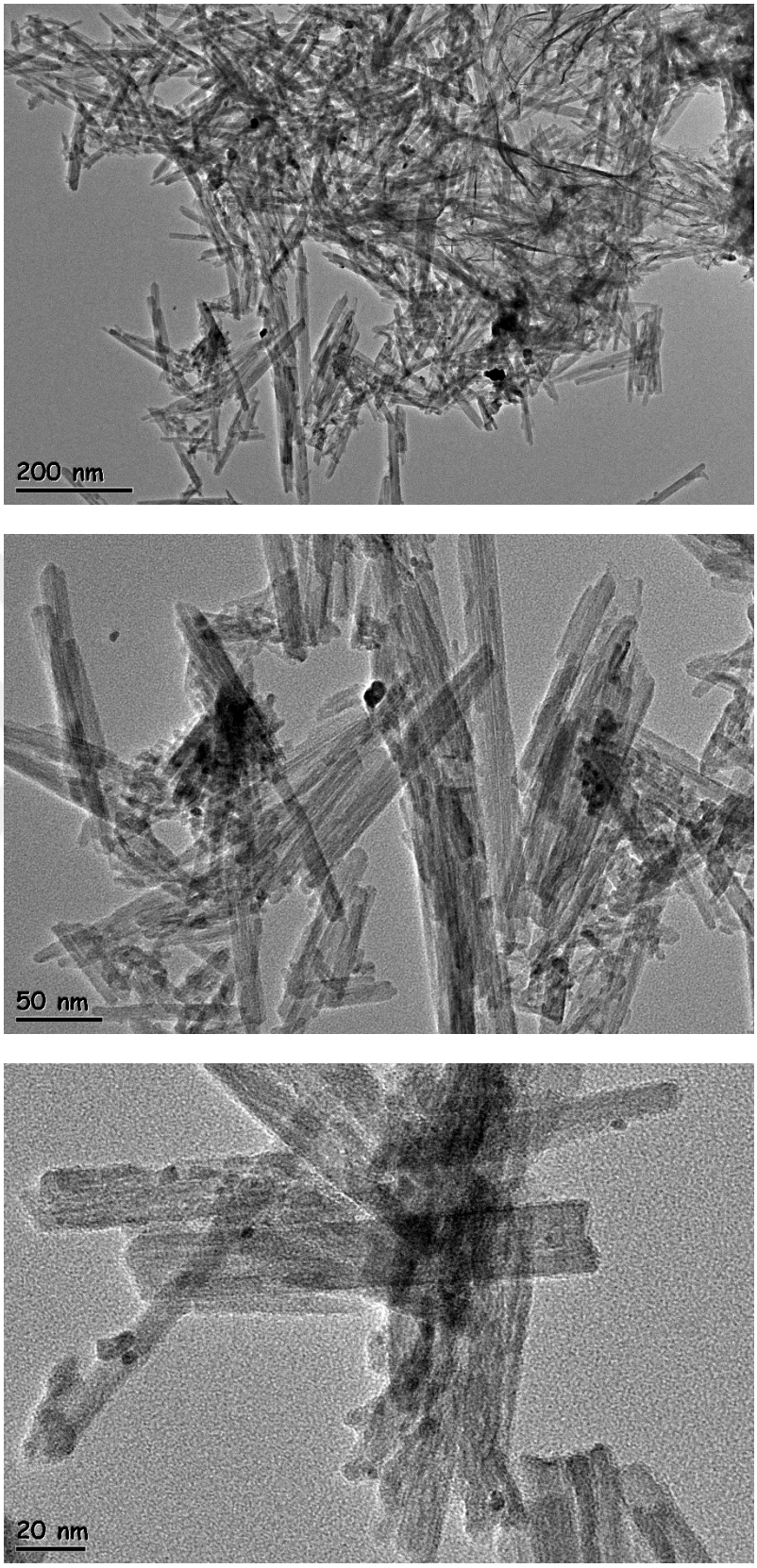
Şekil 4.7. $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@ K-OMS-2 nano parçacıklarına ait SEM görüntüleri (a) 100 nmölçekli ve (b) 200 nmölçekli

Ayrıca Şekil 4.8.'de verilen $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@ K-OMS-2 nanokatalizörün SEM görüntüsündeki seçili bölgeden (Şekil 4.8(a)) alınan EDX spektrumu(Şekil 4.8(b)) yapıda Pd, Ni, Mn, K ve O elementlerinin varlığını göstermektedir.

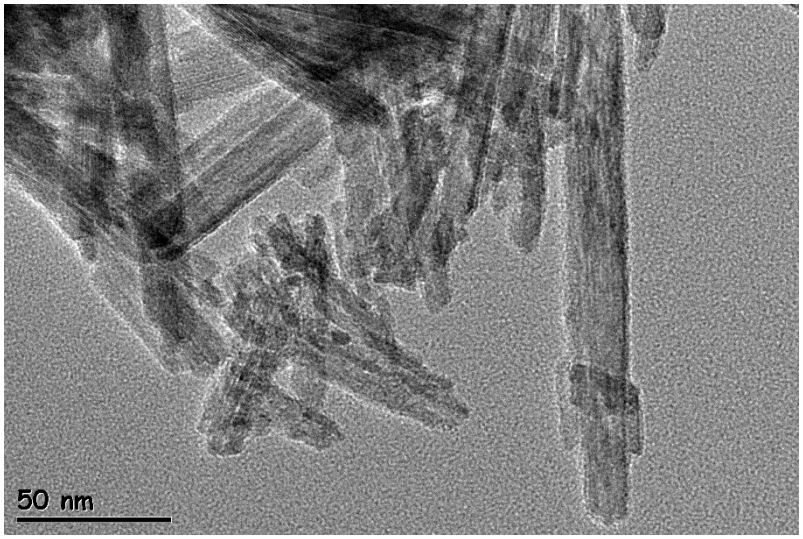


Şekil 4. 8. $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@ K-OMS-2 nano parçacıklarına ait SEM-EDX görüntüleri (a)EDX spektrumunun alındığı bölge (kırmızı kare ile gösterilmiştir), (b) EDX spektrumu

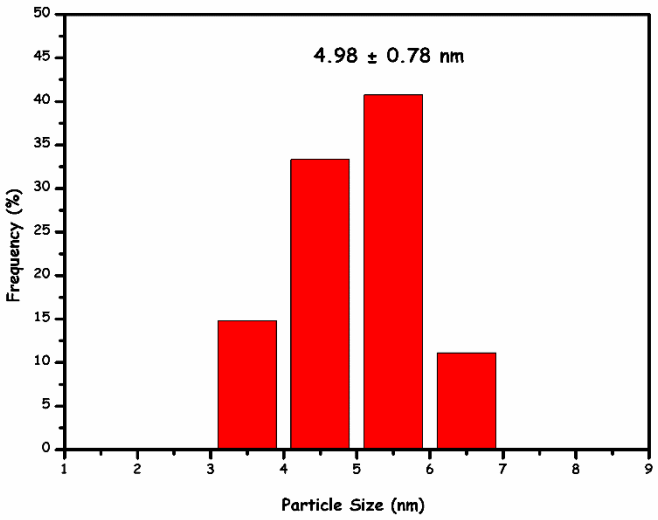
$Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2katalizöründe oluşan nanokümelerin parçacık boyutlarının belirlenmesi için TEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.9'da$Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 için farklı ölçeklerdeTEM görüntüsü verilmektedir. Ayrıca Şekil 4.10.'da verilen TEM görüntüsünde görülen PdNiparçacıklarının boyutları tek tek sayılıp parçacık boyut analizi yapılarak parçacık boyut histogramı oluşturuldu ve$Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 katalizörü için ortalama parçacık boyutunun 4.98±0.78 nm olduğu görülmüştür (Şekil 4.10(b)).



Şekil 4.9. $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@ K-OMS-2 nano parçacıklarına ait TEM görüntüleri (a) 200 nmölçekli, (b) 50 nmölçekli ve (c) 20 nmölçekli.



(a)



(b)

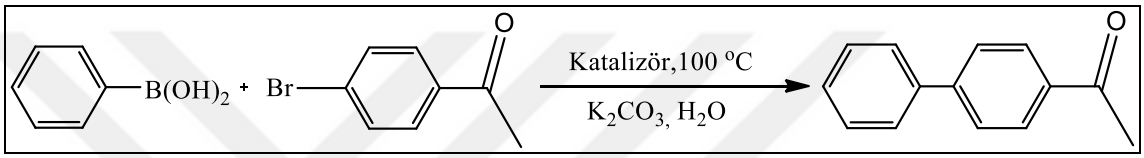
Şekil 4.10. $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@ K-OMS-2 nano parçacıklarına ait 50 nm ölçekli TEM görüntüsü (a) ve ondan elde edilen parçacık boyuthistogramı (b).

4.4.$Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 nano katalizörünün Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonlarında Etkinlik Tayini

$Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 nano katalizörününkatalitik performansı fenilboronik asit ile –klorür, -bromür ve –iyodür grubu içeren arilhalitlerin Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonlarında test edildi. Test reaksiyonu olarak bir fenilboronik asit ile *p*-bromoasetofenonun C-C eşleşmesi seçildi. Başlangıçta en etkin katalizörü bulmak içinfarklı yüzdelere (%1, %2, %3) ve farklı mol oranlarına ($Pd_{1,0}$, $Pd_{0,8}Ni_{0,2}$, $Pd_{0,5}Ni_{0,5}$, $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$, $Ni_{1,0}$) sahip K-OMS-2 (Mangan oksit) destekli bimetallik

vemonometaliknanoparçacıkları aerobik koşullarda ve K_2CO_3 eşliğinde fenilboronik asit ile *p*-bromoasetofenonun C-C eşleşmesinde denendi. Elde edilen veriler Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Çizelge 4.1. İncelendiğinde bu çalışmada hazırlanan katalizörler arasında en etkin katalizörün 30 saniyede %97 dönüşüm yapan %1 mmol oranında $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.1. sıra 10). Ayrıca K-OMS-2 destek maddesi katalizör olarak denenmiş ve 20 saatte % 26 elde edilmiştir (Çizelge 4.1. sıra 12). % 2'lik Ni@K-OMS-2 katalizörü ise 20 saatte %93 dönüşüm oranını vermiştir (Çizelge 4.1. sıra 5).

Çizelge 4.1. Monometalik Pd@K-OMS-2, Ni@K-OMS-2 ve bimetalik $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 nano katalizörlerinin Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonlarındaki Etkinlik Tayini



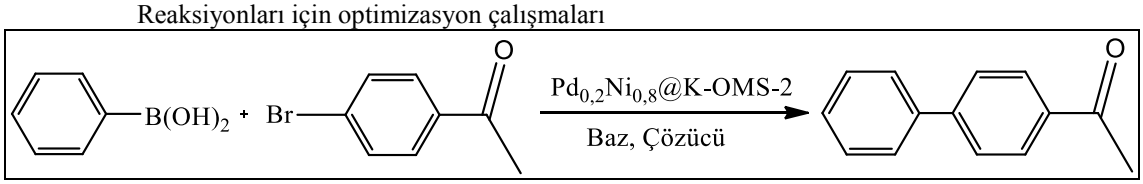
Sıra	Katalizör	Miktar (mmol)	Zaman	Dönüşüm(%)	TOF (sa^{-1})
1	%1 Pd@KOMS-2	0.01	30 sn	82	9840
2	%2 Pd@KOMS-2	0.01	10 sn	99	35640
3	%2 Pd@KOMS-2	0.001	10 dak	92	5750
4	%3 Pd@KOMS-2	0.01	10 sn	93	33480
5	%2 Ni@KOMS-2	0.01	20 saat	93	<10
6	$Pd_{0,8}Ni_{0,2}$@KOMS-2	0.01	30 sn	97	11640
7	$Pd_{0,8}Ni_{0,2}$@KOMS-2	0.001	5 dak	94	11280
8	$Pd_{0,5}Ni_{0,5}$@KOMS-2	0.01	30 sn	99	11880
9	$Pd_{0,5}Ni_{0,5}$@KOMS-2	0.001	5 dak	80	9600
10	$Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@KOMS-2	0.01	30 sn	97	11640
11	$Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@KOMS-2	0.001	5 dak	94	2820
12	KOMS-2	0.01	20 sa	26	<10

Reaksiyon Koşulları: Fenilboronik asit (1,5 mmol), *p*-bromoasetofenon (1 mmol), baz (2 mmol), çözücü (5 mL) ve katalizör (%1 mmol) kullanılarak genel mekanizmasına göre 100˚C de K_2CO_3 bazı ve çözücü olarak H_2O kullanılarak dönüşümleri GC ile *p*-bromoasetofenon üzerinden hesaplanmıştır. TOF=mol ürün×(mol katalizör×sa)$^{-1}$

Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonları için en etkin katalizörü belirledikten sonra reaksiyon koşullarının etkisini araştırmak için farklı çözücüleri (H_2O, DMF, Dioksan, EtOH), bazları (KOH, Cs_2CO_3, K_3PO_4,K_2CO_3) ve sıcaklıkları (25 ˚C, 50 ˚C, 100˚C) içeren bir seri optimizasyon çalışmaları yapıldı (Çizelge 4.2.). Her reaksiyon sonuçların doğrulanması amacıyla üçer kez yapılmıştır. En iyi sonuç K_2CO_3'ın baz, çözücünün su ve reaksiyon sıcaklığının 100 ^oC olduğu koşullarda elde edilmiştir (Çizelge 4.2.sıra 5).$Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2nano katalizörünün etkinliğinin baz, çözücü ve sıcaklığa bağlı olduğu Çizelge 4.2. incelendiğinde görülmektedir. Aril klorürlerin Suzuki C-C eşleşme reaksiyonlarında etkinliklerinin aril iyodür ve bromürlere göre daha düşük olduğu bilinmektedir. Bu da Ph-Cl bağının ayrışma enerjisinin (96 kcal/mol)aril iyodür ve bromürlerle (Ph-Br: 81 kcal/molvePh-I: 65 kcal/mol) karşılaştırıldığında daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır (Durap ve ark. 2009, Li ve ark. 2001, Gallon ve ark.2007, Littke ve ark. 2002).

$Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2nano katalizörü *p*-kloroasetofenonun kullanıldığı reaksiyonda %41 dönüşüm oranını sağlamış ve daha sonra bozunma pikleri GC de gözlenmiştir (Çizelge 4.2. sıra 11).

Çizelge 4.2. %2'lik $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 nano katalizörününkullanıldığı Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonları için optimizasyon çalışmaları

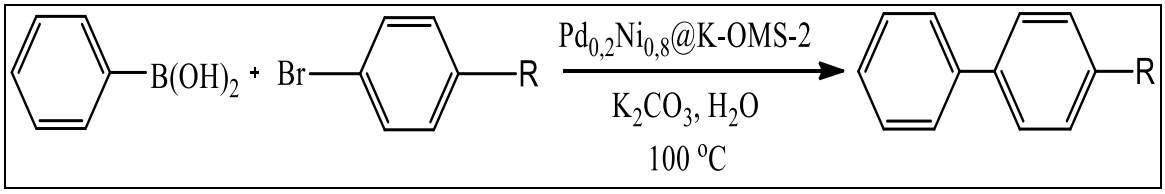


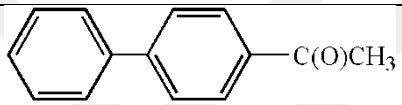
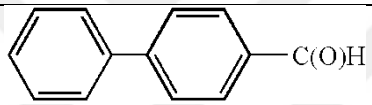
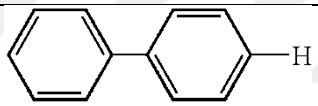
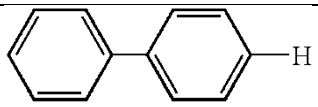
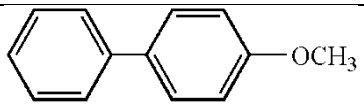
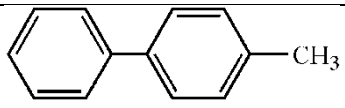
Sıra	Baz	Çözücü	Sıcaklık (˚C)	Zaman	Dönüşüm (%)	TOF (sa^{-1})
1	Cs_2CO_3	H_2O	100	45 sn	90	7200
2	KOH	H_2O	100	5 dak	93	1116
3	K_3PO_4	H_2O	100	3 dak	93	1860
4	K_3PO_4	H_2O	50	5dak	96	1152
5	K_2CO_3	H_2O	100	30 sn	94	11280
6	K_2CO_3	Dioksan	101	10 dak	81	486
7	K_2CO_3	C_2H_5OH	78	5 dak	99	1188
8	K_2CO_3	H_2O	25	10 dak	92	552
9	K_2CO_3	H_2O	50	1 dak	94	5640
10	K_2CO_3	DMF	153	10 dak	90	540
11[b]	K_2CO_3	H_2O	100	30 dak	41	82

Reaksiyon Koşulları: Fenilboronik asit (1,5 mmol), *p*-bromoasetofenon (1 mmol), baz (2 mmol), çözücü (5 mL) ve katalizör (%1 mmol) kullanılarak dönüşümleri GC ile *p*-bromoasetofenon üzerinden hesaplanmıştır.[b] *p*-kloroasetofenon.TOF=mol ürün×(mol katalizör×sa)$^{-1}$

Optimizasyon çalışmalarından sonra $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 nano katalizörünün 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 4.3.'te verildi. Çizelge 4.3.'te görüleceği gibi bifenil türevi ürünler %97'ye varan dönüşümlerle elde edildi ve tüm substratlar arasından elektron çekici gruplar içeren substratlarda en yüksek dönüşümler elde edildi (Çizelge4.3. sıra 1-2). Ayrıca optimize edilmiş koşullarda $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 nano katalizörünün etkinliği *p*-iyodobenzen ile fenilboronik asidin Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonlarında test edildi ve 45 saniye sürede %96 dönüşüm elde edildi (Çizelge 4.3. sıra 4).

Çizelge 4.3. Optimize edilmiş koşullarda %2'lik $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 nano katalizörü varlığında substitüeasetofenonların Suzuki-MiyauraC-C Eşleşme Reaksiyonlarındakietkinliği.

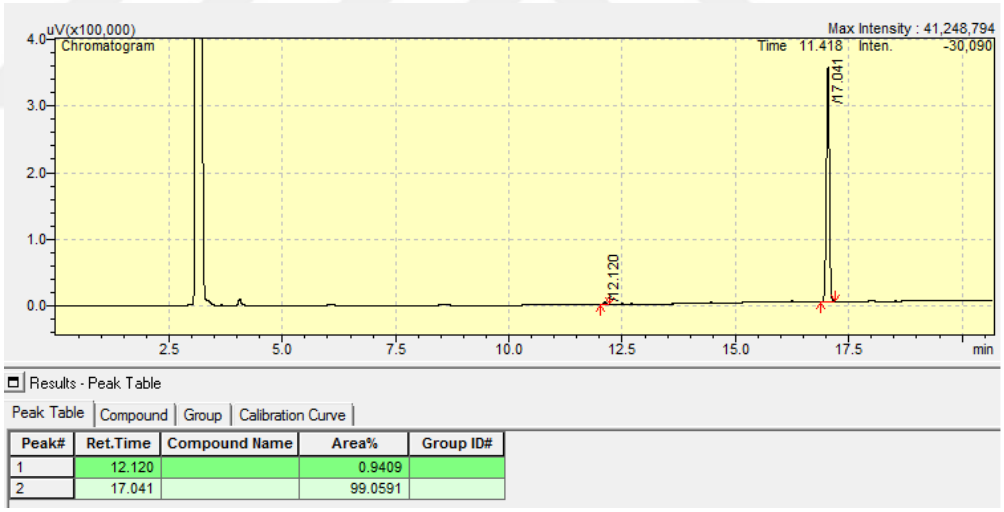


Sıra	R-	Ürün	Süre	Dönüşüm (%)	TOF (sa^{-1})
1	$CH_3C(O)$-		30sn	97	11640
2	CH(O)-		30 sn	91	10920
3	H		5 dak	91	1092
4	H[a]		45sn	96	7680
5	CH_3O-		15 dak	83	332
6	CH_3-		15 dak	81	324

Reaksiyon Koşulları: Fenilboronik asit (1,5 mmol),*p*-R-C6H4Br aril bromür (1 mmol), K_2CO_3(2 mmol), H_2O (5 mL) ve Katalizör (%1 mmol), dönüşümler GC), *p*-R-C6H4Br, aril bromür üzerinden hesaplanmıştır.[a] iyodobenzen.TOF=mol ürün×(mol katalizör×sa)$^{-1}$



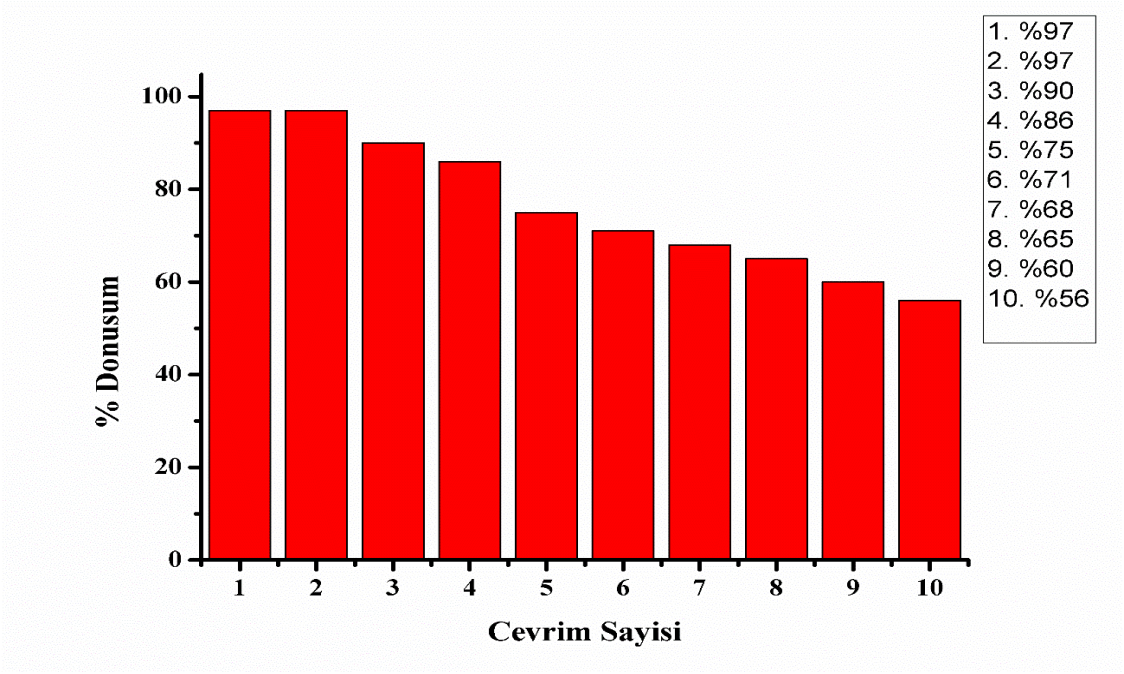
Şekil 4.11. Başlangıç maddesi olan 4-bromoasetofenonun GC kromotogramı



Şekil 4.12. 4-bromoasetofenon ile fenilboronik asidin $Pd_{0.2}Ni_{0.8}$@K-OMS-2 katalizörlüğünde optimize koşullardaki reaksiyon sonucunun GC kromotogramı.

Optimize edilmiş koşullarda 1,5 mmolfenilboronik asit, 1,0 mmol*p*-Br-asetofenon ve 2,0 mmol K_2CO_3, 5 mL su ve 100 ^oC sıcaklıkta %2'lik $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 nano katalizörünün Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonlarındaki tekrar kullanılabilirliği araştırıldı ve çizelge 4.'te görüldüğü gibi $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 nano katalizörü 10 çevrim sonunda dahi % 56 dönüşüm sağlayarak tekrar kullanılabilir bir katalizör olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.4. Optimize edilmiş reaksiyon koşullarında $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 nanokatalizörünün Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme reaksiyonundaki tekrar kullanılabilirliği



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Fenil boronik asit ile –klorür, -bromür ve –iyodür grubu içeren aril halitlerin Suzuki-Miyaura C-C eşleşme tepkimelerinde kullanılmak üzere etkin $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@KOMS-2 nano katalizörün hazırlanmasını ve tanımlanmasını hedeflediğimiz çalışmamızda aşağıda verilen sonuçlara ulaşılmıştır.

Başlangıçta en etkin katalizörü bulmak için farklı yüzdelere (%1, %2, %3) ve farklı mol oranlarına ($Pd_{1,0}$, $Pd_{0,8}Ni_{0,2}$, $Pd_{0,5}Ni_{0,5}$, $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$, $Ni_{1,0}$) sahip K-OMS-2 (Mangan oksit) destekli bimetallik ve monometalik nanoparçacıkları aerobik koşullarda ve K_2CO_3 eşliğinde fenil boronik asit ile *p*-bromoasetofenonun C-C eşleşmesinde denendi. Bu katalizörler arasında en etkin katalizörün 30 saniyede %97 dönüşüm yapan %1.0 mmol oranında $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 olduğu belirlenmiştir.

$Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 katalizörünün karakterizasyonu ICP-MS, FT-IR, P-XRD, XPS, SEM-EDX, TEM, gibi ileri analitiksel yöntemlerle yapıldı. ICP-MS sonucunda yapıda kütlece % 1,2 oranında paladyum ve % 0,8 oranında nikel tespit edildi. SEM-EDX analizi sonucunda Pd ve Ni'lin K-OMS-2'ye tutunduğu gözlenmiştir. P-XRD ve XPS sonuçlarıda önerilen bimetalik yapıyı doğrulamakla birlikte alaşım oluştuğunu da göstermektedir. TEM görüntüsünde görülen PdNi parçacıklarının boyutları tek tek sayılıp parçacık boyut analizi yapılarak parçacık boyut histogramı oluşturuldu ve $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@K-OMS-2 katalizörü için ortalama parçacık boyutunun 4.98±0.78 nm olduğu görülmüştür.

Hazırlanan bu yeni $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@KOMS-2 katalizörü fenil boronik asit ile *p*-bromoasetofenonun Suzuki-Miyaura C-C eşleşme tepkimelerinde, açık havada, suyun çözücü olarak kullanıldığı (aeorobik) koşullar altında ve 100 ^{o}C sıcaklıkta yüksek etkinlik, yüksek seçicilik (>%99) ve dönüşüm (>%97) göstermiştir. Ayrıca, $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@KOMS-2 nano katalizörünün yüksek dayanıklılığı onları Suzuki-Miyaura C-C eşleşme tepkimelerinde yeniden kullanılabilir (<10 çevrim sayısı), yeşil ve görece ekonomik bir heterojen katalizör olduğunu göstermektedir.

Ayrıca Suzuki-Miyaura C-C eşleşme tepkimelerinden elde edilen başarılı sonuçlardan yola çıkarak $Pd_{0,2}Ni_{0,8}$@KOMS-2 nano katalizörünün başta C-C eşleşme

reaksiyonları olmak üzere Pd temelli çok çeşitli katalitik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılabileceği öngörülmektedir.

6. KAYNAKLAR

Aiken III, J. D., & Finke, R. G., 1999. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical***,*145*(1-2), 1-44.

Aiken III, J. D., Lin, Y., & Finke, R. G., 1996. A perspective on nanocluster catalysis: polyoxoanion and (n-C4H9) 4N+ stabilized Ir (0)∼ 300 nanocluster soluble heterogeneous catalysts'. ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical***,*114*(1-3), 29-51.

Anker, J. N., Hall, W. P., & Lyandres, O., 2008. NC, Shah, J. Zhao, and RP Van Duyne. ***Nat Mater***,*7*, 442.

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

Aydemir, M., Baysal, A., Durap, F., Gümgüm, B., Özkar, S., & Yıldırım, L. T., 2009. Synthesis and characterization of transition metal complexes of thiophene-2-methylamine: X-ray crystal structure of palladium (II) and platinum (II) complexes and use of palladium (II) complexes as pre-catalyst in Heck and Suzuki cross-coupling reactions. ***Applied Organometallic Chemistry***, *23*(11), 467-475.

Aydemir, M., Durap, F., & Baysal, A.,2015. New Pd (II) and Pt (II)-diaminophosphine complexes bearing cyclohexyl or isopropyl moiety: use of Pd (II) complexes as precatalyst in Mizoroki--Heck and Suzuki--Miyaura cross-coupling reactions. ***TurkishJournal of Chemistry***,*39*(6), 1279-1288.

Aydemir. M., 2008. Doktora Tezi, D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Balogh, L., & Tomalia, D. A., 1998. Poly (amidoamine) dendrimer-templated nanocomposites. 1. Synthesis of zerovalent copper nanoclusters. ***Journal of the American Chemical Society***,*120*(29), 7355-7356.

Bulut, A., Aydemir, M., Durap, F., Gülcan, M., & Zahmakiran, M.,2018. Palladium nanoparticles supported on hydroxyapatite nanospheres: highly active, reusable and

green catalyst for Suzuki–Miyaura cross coupling reactions under aerobic conditions. ***ChemistrySelect***,*3*(5), 1569-1576.

Castillejos, E., Debouttière, P. J., Roiban, L., Solhy, A., Martinez, V., Kihn, Y., ... & Serp, P., 2009. An efficient strategy to drive nanoparticles into carbon nanotubes and the remarkable effect of confinement on their catalytic performance. ***Angewandte Chemie International Edition***, *48*(14), 2529-2533.

Chan, A. S. C., Pluth, J. J., & Halpern, J., 1980. Identification of the enantioselective step in the asymmetric catalytic hydrogenation of a prochiral olefin. ***Journal of theAmerican Chemical Society***,*102*(18), 5952-5954.

Cornils, B., & Kuntz, E. G., 1995.. Introducing TPPTS and related ligands for industrial biphasic processes. ***Journal of Organometallic Chemistry***, *502*(1-2), 177-186.

Dassenoy, F., Philippot, K., Ely, T. O., Amiens, C., Lecante, P., Snoeck, E., & Chaudret, B., 1998. Platinum nanoparticles stabilized by CO and octanethiol ligands or polymers: FT-IR, NMR, HREM and WAXS studies. ***New Journal of Chemistry***,*22*(7), 703-712.

Domínguez-Domínguez, S., Arias-Pardilla, J., Berenguer-Murcia, Á., Morallón, E., & Cazorla-Amorós, D., 2008. Electrochemical deposition of platinum nanoparticles on different carbon supports and conducting polymers. ***Journal Of Appliedelectrochemistry***,*38*(2), 259-268.

Dupont, J., de Souza, R. F., & Suarez, P. A., 2002. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. ***Chemical Reviews***,*102*(10), 3667-3692.

Dupont, J., Fonseca, G. S., Umpierre, A. P., Fichtner, P. F., & Teixeira, S. R., 2002. Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids: recycable catalysts for biphasic hydrogenation reactions. ***Journal of the American Chemical Society***, *124*(16), 4228-4229.

Durap, F., & METİN, 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., Baysal, A., Elma, D., Aydemir, M., Ok, Ö., & Baysal, Z., 2016. p (HEMA)-Pd (II) and p (HEMA-MAH)-Pd (II) Microspheres: Efficient, Recyclable and Ligand-

Free Catalyst for Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction in Water. ***Synthesis andReactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry***,*46*(9), 1402-1409.

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.

Ebbing, D. D.,& Gammon, S. D., 1997. General Chemistry. Houghton Mifflin Company, the USA.

Edrik, E.,1993. Temel Üniversite Kimyası Cilt 1 Gazi Büro Yayını, 352s., Ankara

Elghanian, R. S., Storhoff, J., 1997. JJ; Mucic, RC; Letsinger, RL; Mirkin, CA. ***Science***,*227*, 1078.

Erdemir, S., 2007. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana

Finke, R. G.,& Feldheim, D. L., 2002. Metal nanoparticles: synthesis, characterization and applications. *a DL FELDHEIM*, 17-54.

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.

Graeser, M., Pippel, E., Greiner, A., & Wendorff, J. H., 2007.. Polymer core− shell fibers with metal nanoparticles as nanoreactor for catalysis. ***Macromolecules***, *40*(17), 6032-6039.

Gürel, Z., 2001. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi., İstanbul

Han, D., Zhang, Z., Bao, Z., Xing, H., & Ren, Q., 2018. Pd-Ni nanoparticles supported on titanium oxide as effective catalysts for Suzuki-Miyaura coupling reactions. ***Frontiers of Chemical Science and Engineering***,*12*(1), 24-31.

Haruta, M., 1997. Size-and support-dependency in the catalysis of gold. ***Catalysis today***, *36*(1), 153-166.

Haruta, M., Tsubota, S., Kobayashi, T., Kageyama, H., Genet, M. J., & Delmon, B., 1993. Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO_2, α-Fe_2O_3, and Co_3O_4**.** ***Journal ofCatalysis***,*144*(1), 175-192.

He, P., Zhang, M., Yang, D., & Yang, J., 2006. Preparation of Au-loaded $TiO_2$by photochemical deposition and ozone photocatalytic decomposition**.** ***Surface Review andLetters***, *13*(01), 51-55.

Hiemenz, P. C., & Hiemenz, P. C.,1986. ***Principles of Colloid and Surface Chemistry*** **(Vol. 188). New York: M. Dekker**.

Hong, Y., Blackman, N. M., Kopp, N. D., Sen, A., & Velegol, D., 2007. Chemotaxis of nonbiological colloidal rods. ***Physical review letters***,*99*(17), 178103.

Ikeda, S., Ishino, S., Harada, T., Okamoto, N., Sakata, T., Mori, H., ... & Matsumura, M. 2006. Ligand-free platinum nanoparticles encapsulated in a hollow porous carbon shell as a highly active heterogeneous hydrogenation catalyst. ***Angewandte ChemieInternational Edition***,*45*(42), 7063-7066.

Kaneda, K., & Mizugaki, T., 2009. Development of concerto metal catalysts using apatite compounds for green organic syntheses. ***Energy & Environmental Science***,*2*(6), 655-673.

Kato, H., Minami, T., Kanazawa, T., & Sasaki, Y., 2004. Mesopores created by platinum nanoparticles in zeolite crystals. *Angewandte Chemie* ***International Edition***, *43*(10), 1251-1254.

Kato, H., Minami, T., Kanazawa, T., & Sasaki, Y., 2004. Mesopores created by platinum nanoparticles in zeolite crystals. ***Angewandte Chemie International Edition***,*43*(10), 1251-1254.

Klabunde, K. J., Stark, J., Koper, O., Mohs, C., Park, D. G., Decker, S., & Zhang, D. 1996. **Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry.*****The Journal of Physical Chemistry***, *100*(30), 12142-12153.

Kumar, R., Sithambaram, S., & Suib, S. L.,2009. Cyclohexane oxidation catalyzed by manganese oxide octahedral molecular sieves—Effect of acidity of the catalyst. ***Journal ofCatalysis,***,*262*(2), 304-313.

Larpent, C., Bernard, E., Brisse-le Menn, F., & Patin, H., 1997. Biphasic liquid-liquid hydrogenation catalysis by aqueous colloidal suspensions of rhodium: The choice of the protective-colloid agent and the role of interfacial phenomena. ***Journal of MolecularCatalysis A: Chemical***, *116*(1-2), 277-288.

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.re**. *Chemical Communications***, *49*(85), 10028-10030.

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

Metin, Ö., 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.

Michler, P., Kiraz, A., Becher, C., Schoenfeld, W. V., Petroff, P. M., Zhang, L., & Imamoglu, A., 2000. A quantum dot single-photon turnstile device. *science*, *290*(5500), 2282-2285.

Murphy, C. J., Gole, A. M., Stone, J. W., Sisco, P. N., Alkilany, A. M., Goldsmith, E. C., & Baxter, S. C., 2008. Gold nanoparticles in biology: beyond toxicity to cellular imaging. ***Accounts of chemical research***, *41*(12), 1721-1730.

Murray, C. B., Kagan, C. R., & Bawendi, M. G., 1995. Self-organization of CdSe nanocrystallites into three-dimensional quantum dot superlattices. ***Science***,*270*(5240), 1335-1338.

Narayanan, R.,& El-Sayed, M. A., 2003. Effect of catalysis on the stability of metallic nanoparticles: Suzuki reaction catalyzed by PVP-palladium nanoparticles. ***Journal ofthe American Chemical Society***,*125*(27), 8340-8347.

Ohtaka, A., Sansano, J. M., Nájera, C., Miguel-García, I., Berenguer-Murcia, Á., & Cazorla-Amorós, D., 2015. Palladium and Bimetallic Palladium–Nickel Nanoparticles Supported on Multiwalled Carbon Nanotubes: Application to Carbon- Carbon Bond-Forming Reactions in Water. ***Chemistry***, *7*(12), 1841-1847.

Ott, L. S., & Finke, R. G., 2007. Transition-metal nanocluster stabilization for catalysis: a critical review of ranking methods and putative stabilizers. ***Coordination Chemistry Reviews***, *251*(9-10), 1075-1100.

Özkar, S., & Finke, R. G., 2002. Nanocluster formation and stabilization fundamental studies: ranking commonly employed anionic stabilizers via the development, then application, of five comparative criteria. ***Journal of the American Chemical Society***, *124*(20), 5796-5810.

Özkar, S., & Finke, R. G., 2003. Transition-metal nanocluster stabilization fundamental studies: hydrogen phosphate as a simple, effective, readily available, robust, and previously unappreciated stabilizer for well-formed, isolable, and redissolvable Ir (0) and other transition-metal nanoclusters. ***Langmuir***, *19*(15), 6247-6260.

Özkar, S., 2009. Enhancement of catalytic activity by increasing surface area in heterogeneous catalysis. ***Applied Surface Science***, *256*(5), 1272-1277.

Pan, C., Pelzer, K., Philippot, K., Chaudret, B., Dassenoy, F., Lecante, P., & Casanove, M. J., 2001. Ligand-stabilized ruthenium nanoparticles: synthesis, organization, and dynamics. ***Journal of the American Chemical Society***,*123*(31), 7584-7593.

Petroff, P. M., Gossard, A. C., Logan, R. A., & Wiegmann, W., 1982. Toward quantum well wires: Fabrication and optical properties. *Applied Physics Letters*, *41*(7), 635-638.

Poliakoff, M., Fitzpatrick, J. M., Farren, T. R., & Anastas, P. T., 2002. Green chemistry: science and politics of change**.** ***Science***, *297*(5582), 807-810.

Pool, R., 1990. Clusters: strange morsels of matter. ***Science***, *248*(4960), 1186-1188.

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 temperatu

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. ***Chemistry***,*7*(12), 1806-1812.

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**.** ***Chemistry***,*7*(12), 1806-1812.

Saunders, B. R., & Turner, M. L., 2008. Nanoparticle–polymer photovoltaic cells. ***Advances in Colloid and İnterface Science***, *138*(1), 1-23.

Sayle, D. C., Doig, J. A., Parker, S. C., & Watson, G. W., 2003. Metal oxide encapsulated nanoparticles. ***Journal of Materials Chemistry***, *13*(9), 2078-2089.

Schmid, G., Morun, B., & Malm, J. O., 1989. Pt309Phen O30±10, a Four-Shell Platinum Cluster. ***Angewandte Chemie International Edition in English***, *28*(6), 778-780.

Schwarz, J. A., Contescu, C. I., & Putyera, K. (Eds.)., 2004. ***Dekker Encyclopedia ofNanoscience and Nanotechnology***, (Vol.3). CRC press.

Sheldon, R. A., 2005. Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art. ***Green Chemistry***, *7*(5), 267-278.

Shi, F., Zhang, Q., Ma, Y., He, Y., & Deng, Y., 2005. From CO oxidation to CO2 activation: an unexpected catalytic activity of polymer-supported nanogold**.** ***Journal ofthe American Chemical Society***, *127*(12), 4182-4183.

Son, S. U., Jang, Y., Yoon, K. Y., Kang, E., & Hyeon, T., 2004. Facile synthesis of various phosphine-stabilized monodisperse palladium nanoparticles through the understanding of coordination chemistry of the nanoparticles. ***Nano Letters***, *4*(6), 1147-1151.

Su, F., Lv, L., Lee, F. Y., Liu, T., Cooper, A. I., & Zhao, X. S.,2007. Thermally reduced ruthenium nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst for hydrogenation of monoaromatics. ***Journal of the American Chemical Society***,*129*(46), 14213-14223.

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.

Tosheva, L., & Valtchev, V. P., 2005. Nanozeolites: synthesis, crystallization mechanism, and applications. ***Chemistry of Materials***, *17*(10), 2494-2513.

Veisi, H., Sedrpoushan, A., Maleki, B., Hekmati, M., Heidari, M., & Hemmati, S., 2015. Palladium immobilized on amidoxime-functionalized magnetic Fe3O4 nanoparticles: a highly stable and efficient magnetically recoverable nanocatalyst for sonogashira coupling reaction. ***Applied Organometallic Chemistry***, *29*(12), 834-839.

Waggoner, P. S., & Craighead, H. G., 2007. Lab Chip.

Walther, A., & Müller, A. H. 2008. Janus particles. ***Soft Matter***, *4*(4), 663-668.

Weare, W. W., Reed, S. M., Warner, M. G., & Hutchison, J. E., 2000. Improved synthesis of small (d core≈ 1.5 nm) phosphine-stabilized gold nanoparticles**.** ***Journal ofthe American Chemical Society***,*122*(51), 12890-12891.

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.

Widegren, J. A., & Finke, R. G., 2003. A review of the problem of distinguishing true homogeneous catalysis from soluble or other metal-particle heterogeneous catalysis under reducing conditions. ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical***, *198*(1-2), 317-341.

Wu, L., Li, B. L., Huang, Y. Y., Zhou, H. F., He, Y. M., & Fan, Q. H., 2006. Phosphine Dendrimer-Stabilized Palladium Nanoparticles, a Highly Active and Recyclable Catalyst for the Suzuki− Miyaura Reaction and Hydrogenation**.** ***Organic Letters***,*8*(16), 3605-3608.

Yadav, G. D., & Sharma, R. V., 2014. Biomass derived chemicals: Environmentally benign process for oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-diformylfuran by using nano-fibrous Ag-OMS-2-catalyst**.** ***Applied Catalysis B: Environmental***, *147*, 293-301.

Yang, J., Deivaraj, T. C., Too, H. P., & Lee, J. Y., 2004. Acetate stabilization of metal nanoparticles and its role in the preparation of metal nanoparticles in ethylene glycol. ***Langmuir***,*20*(10), 4241-4245.

Yang, J., Lee, J. Y., Deivaraj, T. C., & Too, H. P., 2003. An improved procedure for preparing smaller and nearly monodispersed thiol-stabilized platinum nanoparticles. ***Langmuir,****19*(24), 10361-10365.

Yu, H., Li, J., Loomis, R. A., Gibbons, P. C., Wang, L. W., & Buhro, W. E., 2003. Cadmium selenide quantum wires and the transition from 3D to 2D confinement. ***Journal of the American Chemical Society***, *125*(52), 16168-16169.

Zahmakıran, M., & Özkar, S., 2010. The preparation and characterization of gold (0) nanoclusters stabilized by zeolite framework: Highly active, selective and reusable catalyst in aerobic oxidation of benzyl alcohol. ***Materials Chemistry and Physics***, *121*(1-2), 359-363.

Zahmakıran, M., Özkar, S., Kodaira, T., & Shiomi, T., 2009. A novel, simple, organic free preparation and characterization of water dispersible photoluminescent Cu2O nanocubes. ***Materials Letters***,*63*(3-4), 400-402.

Zahmakıran, M., Özkar, S., Kodaira, T., & Shiomi, T., 2009. A novel, simple, organic free preparation and characterization of water dispersible photoluminescent Cu2O nanocubes. ***Materials Letters***, *63*(3-4), 400-402.

Zahmakıran, M., Tonbul, Y., & Özkar, S., 2010. Ruthenium (0) nanoclusters supported on hydroxyapatite: highly active, reusable and green catalyst in the hydrogenation of aromatics under mild conditions with an unprecedented catalytic lifetime. ***ChemicalCommunications***,*46*(26), 4788-4790.

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 ZrO2 as an efficient catalyst for Suzuki–Miyaura reactions. ***Journal of Chemical Research***, *42*(8), 419-423.

Zhao, M., Sun, L., & Crooks, R. M., 1998. Preparation of Cu nanoclusters within dendrimer templates. ***Journal of the American Chemical Society***, *120*(19), 4877-4878.

Zhou, B., Hermans, S., & Somorjai, G. A. (Eds.)., 2003. ***Nanotechnology in CatalysisVolumes*** *1 and 2* (Vol. 2). Springer Science & Business Media.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Yasemin GÜLEN

Doğum Yeri: DİYARBAKIR

Doğum Tarihi: 03.05.1988

Medeni Hali: Bekâr

Yabancı Dili: İngilizce

e-posta: yasmnngulen@hotmail.com

Eğitim Bilgileri:

Derece:	**Eğitim Birimi:**	**Yıl**
Lisans	Dicle Üniversitesi Fen Bilgisi Öğretmenliği	2016-2019
Lisans	Dicle Üniversitesi Kimya Bölümü	2009-2014
Lise	80.Yıl Cumhuriyet Lisesi	2002-2005

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ İNTİHAL FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ	
ADI VE SOYADI	Yasemin GÜLEN
ÖĞRENCİ NO	16803005
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2018-2019
YARIYIL	☐ Güz ☒ Bahar
ANABİLİM DALI	Kimya
PROGRAM	Yüksek Lisans
TEZ KONUSU	K-OMS-2 (Mangan Oksit) Destekli Bimetalik Pd_xNi_{1-x} Nanokatalizörlerin Hazırlanması, Tanımlanması Ve Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi
İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ	
RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	70
BENZERLİK ORANI	%3
RAPORLAMA TARİHİ	22/07/ 2019

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 70 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 %3 'tür.

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.

Yasemin GÜLEN

23/07/2019

Prof.Dr. Feyyaz DURAP
23/07/2019

Prof.Dr. Haluk AYDIN
23/07/2019

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