

**BD-g-C₃N₄ DESTEKLİ Pd(0) (Pd@BD-g-C₃N₄)
NANOPARÇACIKLARIN HAZIRLANMASI VE SUZUKİ-
MİYAURA C-C EŞLEŞME REAKSİYONLARINDAKİ
FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

NAFİYE UĞUR

AĞUSTOS 2023

DİYARBAKIR

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BD-g-C₃N₄ DESTEKLİ Pd (0) (Pd@BD-g-C₃N₄)
NANOPARÇACIKLARIN HAZIRLANMASI VE SUZUKİ-
MİYAURA C-C EŞLEŞME REAKSİYONLARINDAKİ
FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

NAFİYE UĞUR

DİCLE ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM-ÖĞRETİM VE SINAV
YÖNETMELİĞİNİN BİR PARÇASI OLARAK DİSİPLİNLERARASI
NANOTEKNOLOJİ ANA BİLİM DALINDA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
OLARAK HAZIRLANMIŞTIR

AĞUSTOS 2023

DİYARBAKIR

**BD-g-C₃N₄ DESTEKLİ Pd (0) (Pd@BD-g-C₃N₄) NANOPARÇACIKLARIN
HAZIRLANMASI VE SUZUKİ-MİYAURA C-C EŞLEŞME
REAKSİYONLARINDAKİ FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Nafiye UĞUR tarafından Dicle Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin bir parçası olarak hazırlanan bu çalışma, aşağıda bilgileri yazılı jüri üyeleri tarafından değerlendirilerek **Disiplinlerarası Nanoteknoloji Ana Bilim Dalı**'nda **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Neslihan DALKILIÇ
Müdür, **Fen Bilimleri Enstitüsü**

Prof. Dr. Feyyaz DURAP
Danışman, **Kimya Bölümü,**
Dicle Üniversitesi

Sınav Jürisi:

Prof. Dr. Ahmet KILIÇ (*)
Kimya Bölümü, Harran Üniversitesi

Prof. Dr. Feyyaz DURAP (**)
Kimya Bölümü, Dicle Üniversitesi

Prof. Dr. Murat AYDEMİR
Kimya Bölümü, Dicle Üniversitesi

ONAY

Savunma Tarihi: 01 / 08 / 2023

(*) Sınav Jürisi kısmının birinci satırına Jüri Başkanının bilgilerini yazınız.

(**) Sınav Jürisi kısmının ikinci satırına Tez Danışmanının bilgilerini yazınız.



Eşime...

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tez çalışmasında yer alan tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu beyan ederim. Ayrıca, bahse konu bu kural ve ilkelerin gerektirdiği üzere, bu çalışmada özgün olmayan tüm bilimsel içerikleri kurallara uygun biçimde alıntılıyıp kaynak gösterdiğimi beyan ederim. Beyanımınla çelişen herhangi bir delil bulunduğu takdirde tüm sorumluluğu üstleneceğimi kabul ederim.

Ad, Soyad: Nafiye UĞUR

İmza:

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu tez aşamamda her türlü bilgisini ve desteğini benden esirgemeyen, sürecin başından sonuna kadar her zaman yanımda olan ve kendisine olan vefa borcumu asla ödeyemeyeceğim çok kıymetli danışmanım Prof. Dr. Feyyaz DURAP’a şükran ve saygılarımı sunarım.

Çalışmamda kıymetli fikirleri ve deneyimi ile bana destek olan, her şartlarda beni destekleyip heveslendiren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Murat AYDEMİR’e teşekkür ederim. Jüri üyelerime de bu tezin daha nitelikli bir hale gelmesi için yaptıkları eleştiri ve önerileri için teşekkür ederim.

Prof. Dr. Nermin MERİÇ’e ve Prof. Dr. Cezmi KAYAN’a bilgi paylaşımı ve deneysel çalışmalarındaki desteklerinden ötürü teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Dr. Halil İbrahim ÖNAL’a çalışma alanı hakkındaki bilgilerini paylaştığı, tezimin her aşamasında verdiği sınırsız destekten ötürü teşekkür ederim.

Çok kıymetli arkadaşım Dr. Filiz KOYUNCU’ya yüksek lisansa başlamama vesile olup bu süreci bitirene dek hep yanımda olarak her türlü desteği verdiği için minnettarım.

Tez çalışmamın karakterizasyon kısmında desteklerini esirgemeyen Siirt üniversitesi öğretim üyesi Doç.Dr. Duygu Elma KARAKAŞ’a ve yardımlarından ötürü teşekkür ederim.

Kimya Bölüm Başkanlığına laboratuvar alt yapısını kullanmama izin verdikleri için teşekkür ederim.

Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü’ne (DÜBAP), bu tez çalışması için sağladıkları finansal destek için (Proje No: DÜBAP-FEN.22.004) için teşekkürü bir borç bilirim.

Aileme, bu sürece gelmemdeki emeklerinden, desteklerinden ötürü minnettarım. Süreci bitirmemi sabırla bekleyip bana her zorluğumda destek olan, bana hep inanan Uğur ailesine, eşim Yusuf UĞUR’a, biricik kızım Asmin UĞUR’a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xii
EKLER LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xiv
ÖZET.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1 Nano Kelimesinin Tanımı, Nanobilim Ve Uygulama Alanları.....	1
1.2 Nanomalzeme ve Türleri	6
1.3 Katalizör Olarak Geçiş Metal Nanoparçacıkları	8
1.4 Nanoparçacık Destek Malzemeleri.....	9
1.5 Kataliz ve Katalizörler.....	10
1.6 Katalizör Çeşitleri.....	11
1.6.1 Homojen Katalizörler.....	11
1.6.2 Heterojen Katalizörler.....	12
1.6.3 Biyokatalizörler.....	12
1.7 Katalizör Çeşitlerinin Karşılaştırılması	12
1.8 Nanokataliz Neden Önemlidir ?	13
1.9 Fotokataliz ve Fotokatalizörler.....	14
1.10 g-C ₃ N ₄ (Grafitik Karbon Nitrür) Destek Malzemesi.....	16
1.11 BD-g-C ₃ N ₄ (Benzen Yüklenmiş Grafit Karbon Nitrür) kompozit malzemesi	17
1.12 Palladyum Katalizli Organik Sentez	20

1.12.1	Palladyum Katalizli Suzuki-Miyaura C-C Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu.....	22
2.	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	25
3.	MATERYAL VE METOT	34
3.1	MATERYAL.....	34
3.1.1	Kullanılan Materyal	34
3.1.2	Kullanılan Cihaz ve Gereçler	35
3.2	METOT	35
3.2.1	Katalizör Destek Malzemesinin (BD-g-C ₃ N ₄) Sentezi.....	35
3.2.2	Farklı Yüzdelerde (%0.1, %0.5, %1, %2, %3) BD-g-C ₃ N ₄ Destekli Pd (0) (Pd@BD-g-C ₃ N ₄) Nanoparçacıkların Hazırlanması	36
3.2.3	Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Tepkimeleri	37
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1	Katalizör Destek Maddesi BD-g-C ₃ N ₄ -35 Hazırlanması	39
4.2	BD-g-C ₃ N ₄ (Benzen-Doped Karbon Nitrür) destek malzemesinin tanımlanması.....	39
4.2.1	FT-IR tanımlaması	40
4.2.2	UV-Vis diffuse reflectance tanımlanması	41
4.2.3	Brunauer, Emmet ve Teller (BET) tanımlanması	42
4.2.4	X ışını kırınımı (XRD) tanımlanması	44
4.2.5	Taramalı elektron tanımlanması(SEM)tanımlanması	45
4.2.6	Geçirimli elektron mikroskopu (TEM) tanımlanması.....	46
4.3	BD-g-C ₃ N ₄ (Benzen-Doped Karbon Nitrür) destekli monometalik Pd@BD-g-C ₃ N ₄ , nanokatalizörünün hazırlanması	47
4.4	BD-g-C ₃ N ₄ (Benzen-Doped Karbon Nitrür) destekli monometalik Pd@BD-g-C ₃ N ₄ , nanokatalizörünün tanımlanması	47
4.4.1	FT-IR tanımlaması	48
4.4.2	UV-Vis diffuse reflectance tanımlanması	49

4.4.3	X ışını kırınımı (XRD) tanımlanması	49
4.4.4	Taramalı elektron tanımlanması(SEM)tanımlanması	50
4.4.5	Geçirimli elektron mikroskopu (TEM) tanımlanması.....	52
4.4.6	X-Işını fotoelektron spektrometresi (XPS) tanımlanması.....	53
4.4.7	Brunauer, Emmet ve Teller (BET) yüzey alanı tanımlanması.....	55
4.4.8	ICP-MS tanımlanması.....	56
4.5	Pd@BD-g-C ₃ N ₄ , nano katalizörünün Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonlarında Etkinlik Tayini	56
4.6	FOTOKATALİTİK İNCELEMELER.....	61
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	63
	KAYNAKLAR	65
	EKLER.....	73
	ÖZGEÇMİŞ	76

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Nanometre boyutunu anlatan örnekler	1
Şekil 1.2 Bilim ve teknolojideki temel gelişmeler	2
Şekil 1.3 Bilim ve teknolojideki temel gelişmeler	3
Şekil 1.4 Nanoteknoloji ile üretilen tenis toplarının yapısı	4
Şekil 1.5 Silisyumun alternatifleri olan karbon nanotüpleri ve molibden disülfid (MoS ₂) kullanılarak dünyanın en küçük transistörü	5
Şekil 1.6 Malzemelerin boyutlarına göre sınıflandırılması	6
Şekil 1.7 Malzemelerin boyutlarına göre sınıflandırılması	7
Şekil 1.8 Geçiş Metal Nanopartiküllerin Sentez Yöntemleri	8
Şekil 1.9 Nanoparçacıkların Tipik Sentez Şeması	9
Şekil 1.10 Katalizörün bulunduğu ve bulunmadığı ortamlarda gerçekleşen bir reaksiyonun potansiyel enerji değişimini ve aktivasyon enerjilerinin gösteren grafik 10	
Şekil 1.11 Nano kataliz, homojen ve heterojen katalizler arasındaki bir fazdır.	14
Şekil 1.12 Oksijen ve suyun fotokatalitik indirgeme ve oksidasyon basamaklarında üretilen reaktif oksijen türleri	15
Şekil 1.13 Grafitik Karbon Nitrürün Katmanlı Yapısı	16
Şekil 1.14 g-C ₃ N ₄ 'ün İkinci Bir Yarı İletkene Bağlanmasıyla Oluşturulan Yük Transferi a) Daha Negatif İletkenlik Band İle ve b) Daha Pozitif Valans Band ile	17
Şekil 1.15 BD-g-C ₃ N ₄ sentezinin şematik görünümü	19
Şekil 1.16 Üre ve m-Trihidroksibenzenin termal polimerizasyonu ile BD-g-C ₃ N ₄ 'ün sentezi sırasındaki olası işlemler.	19
Şekil 1.17 Palladyum katalizli C-C Eşleşme reaksiyon türleri	22
Şekil 1.18 Pd(0) katalizörlüğünde aril veya vinil halojenürlerle olan reaksiyonu	23
Şekil 1.19 Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme reaksiyonunun mekanizması	24
Şekil 2.1 C ₃ N ₅ ve Pd/C ₃ N ₅ 'in şematik sentez prosedürü	26

Şekil 2.2 Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme reaksiyonunun mekanizması.....	28
Şekil 2.3 Pd Yüklü BiVO ₄ Mikrokürelerin Fotokatalitik Aktivitesini ve Suzuki–Miyaura Bağlanma Reaksiyonu Gösteren Genel Şema.....	29
Şekil 2.4 a) Fotokatalitik Paladyum içermeyen Suzuki çapraz eşleşme reaksiyonu b) Haloarenler ve fenilboronik asidin fotokatalitik Suzuki çapraz bağlanmasının olası mekanizması.....	30
Şekil 2.5 g-C ₃ N ₄ 'ün triazin halkasındaki köprüleme N'nin ikamesi karbon atomu ile (C, N ve O atomları gri, mavi ve sırasıyla kırmızı toplar) yer değiştirmesi	32
Şekil 2.6 C ₃ N ₄ 'ün benzen halkalı düzlem içi heteroyapısı için sentetik yol.....	33
Şekil 3.1 BD-g-C ₃ N ₄ nanokompozitinin sentez öncesi ve sonrası görüntüsü	35
Şekil 4.1 a) g-C ₃ N ₄ b) BD-g-C ₃ N ₄ destek malzemesinin hazırlanışı c) kül fırını d) BD-g-C ₃ N ₄	39
Şekil 4.2 g-C ₃ N ₄ ve BD-g-C ₃ N ₄ -35 'in a) FT-IR spektrumları b) büyütülmüş FT-IR Spektrumları.....	40
Şekil 4. 3 a) g-C ₃ N ₄ b) BD-g-C ₃ N ₄ -35 'ın UV-Vis spekturumları	41
Şekil 4.4 g-C ₃ N ₄ , BD-g-C ₃ N ₄ -25, BD-g-C ₃ N ₄ -35, BD-g-C ₃ N ₄ -45 ait a)N ₂ -adsorpsiyon /desorpsiyon izoterm eğrileri b) BJH gözenek boyutu dağılım grafiği.....	43
Şekil 4.5 g-C ₃ N ₄ , BD-g-C ₃ N ₄ -25, BD-g-C ₃ N ₄ -35, BD-g-C ₃ N ₄ -45'e ait XRD desenleri.....	44
Şekil 4.6 a) g-C ₃ N ₄ (200nm) b) g-C ₃ N ₄ (1µm) c) BD-g-C ₃ N ₄ -35 (200nm) d) BD-g-C ₃ N ₄ -35 (1µm) e) BD-g-C ₃ N ₄ -35 (50µm) SEM görüntüsü f) BD-g-C ₃ N ₄ -35 EDX görüntüsü.....	45
Şekil 4. 7 BD-g-C ₃ N ₄ -35 in a)50 nm deki b) 20 nm deki TEM görüntüleri c) BD-g-C ₃ N ₄ -35'in EDX görüntüsü.....	47
Şekil 4.8 Pd@BD-g-C ₃ N ₄ nanokatalizörlerin hazırlanma aşaması a) indirgenme işleminden önceki aşama b) indirgenme işleminden sonraki aşama c) Katalizörlerin hazır hali.....	48
Şekil 4.9 BD-g-C ₃ N ₄ ve Pd@BD-g-C ₃ N ₄ -35'in a) FT-IR Spektrumları b) büyütülmüş FT-IR Spekturumları	49
Şekil 4.10 BD-g-C ₃ N ₄ -35'in ve Pd@ BD-g-C ₃ N ₄ -35'in UV-Vis Diffuse Reflaktans analizi.....	50

Şekil 4.11 a) BD-g-C ₃ N ₄ -35 ve b) Pd@BD-g-C ₃ N ₄ -35'ün XRD spektrumu.....	51
Şekil 4.12 a) Pd@BD-g-C ₃ N ₄ -35 (2µm) b)Pd@BD-g-C ₃ N ₄ -35(10 µm) c) Pd@BD-g-C ₃ N ₄ -35 SEM görüntüsü.....	52
Şekil 4.13 %2 lik Pd@BD-g-C ₃ N ₄ -35 ün EDX görüntüsü.....	53
Şekil 4.14 a) 50 nm b)100 nm'deki Pd@BD-g-C ₃ N ₄ 'ün TEM görüntüsü c) Pd Np'lerin parçacık boyut grafiği	54
Şekil 4.15 Pd@BD-g-C ₃ N ₄ katalizörünün XPS analizi a) Genel tarama spektrumu b) N1s c) O1s d) C1s ve e) Pd3d.....	55
Şekil 4.16 BD-g-C ₃ N ₄ -35 ve Pd@BD-g-C ₃ N ₄ -35 'e ait a) BJH gözenek boyutu b) N ₂ -adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri dağılım grafiği.....	57
Şekil4.17 Optimize edilmiş reaksiyon koşullarında Pd@BD-g-C ₃ N ₄ -35 nanokatalizörünün Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme reaksiyonundaki tekrar kullanılabilirliği.....	61

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1 Heterojen ve homojen katalizörlerin farkları.....	13
Tablo 1.2 Palladyum elementinin elektronik ve geometrik yapısı.....	21
Tablo 2.1 4-bromonitrobenzen ve fenilboronik asit arasındaki optimize edilmiş fotokatalitik Suzuki reaksiyonu.....	26
Tablo 2.2 Pd@B-BO ₃ a Kullanılarak Fotokatalitik Suzuki Eşleştirme Reaksiyonunun Taraması ve Mekanizma Çalışması.....	27
Tablo 2.3 Optimize edilmiş koşullarda Suzuki Eşleştirme Reaksiyonunun Taraması ve Mekanizması	29
Tablo 4.1 g-C ₃ N ₄ , BD-g-C ₃ N ₄ -25, BD-g-C ₃ N ₄ -35, BD-g-C ₃ N ₄ -45 ‘in BET analiz sonuçları.....	44
Tablo 4.2 BD-g-C ₃ N ₄ -35 ve Pd@BD-g-C ₃ N ₄ ’ün BET analiz sonuçları.....	55
Tablo 4.3 Pd@BD-g-C ₃ N ₄ nano katalizörlerinin Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonlarındaki Etkinlik Tayini.....	57
Tablo 4.4 %2’lik Pd@BD-g-C ₃ N ₄ -35 nano katalizörünün kullanıldığı Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonları için optimizasyon çalışmaları.....	58
Tablo 4.5 Optimize edilmiş koşullarda %2’lik Pd@BD-g-C ₃ N ₄ -35 nano katalizörü varlığında substitüesetofenonların Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonlarındaki etkinliği.....	59
Tablo 4.6 Pd@BD-g-C ₃ N ₄ ’ün fotokatalitik etkinliğinin incelenmesi.....	61

EKLER LİSTESİ

Ek 1: Spektrumlar Icp- <i>Ms</i> İle <i>Pd</i> Analizi.....	73
--	----



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Simge	Açıklama
°C	Santigrat Derece
Å	Angström
sn	Saniye
g	Gram
dak	Dakika
mg	Miligram
mmol	Milimol
mL	Mililitre
L	Litre
nm	Nanometre
cm	Santimetre
TOF	Çevrim Frekansı
TON	Toplam çevrim sayısı
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
P-XRD	Toz X-Işınları Kırınımı
XPS	X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopisi
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
BD-g-C ₃ N ₄	Benzen yüklenmiş(dop edilmiş) grafitik karbonitrür
BD-g-C ₃ N ₄ -35	Floroglusinsoldan 35 mg kullanılarak elde edilmiş benzen yüklenmiş grafitik karbonitrür
GC	Gaz Kromatografisi
V _m	Mikrogözenek Hacmi
V _M	Mezogözenek Hacmi
V _T	Toplam Gözenek Hacmi
D _P	Ortalama Gözenek Çapı
S _{BET}	BET Yüzey Alanı

ÖZET
BD-g-C₃N₄ DESTEKLİ Pd (0) (Pd@BD-g-C₃N₄) NANOPARÇACIKLARIN
HAZIRLANMASI VE SUZUKİ-MİYAURA C-C EŞLEŞME
REAKSİYONLARINDAKİ FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Uğur, Nafiye

Yüksek Lisans, Disiplinlerarası Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Feyyaz Durap

Ağustos 2023, 91 sayfa

Paladyum katalizörleri kullanılarak yapılan C-C çapraz eşleşme reaksiyonları, aromatik halka, alkin ve alken gibi çeşitli fonksiyonel grupların doymamış bileşiklere katılma reaksiyonunda çok fazla tercih edilmektedir. Bu reaksiyonlarda karbon-karbon bağ oluşumu, Grignard ve organoboron bileşikleri gibi organometalik bileşikler ile aril/vinil halojenürlerin tepkimeleri ile gerçekleştirilebilir. C-C bağının oluşturulması için en önemli yaklaşımlardan biri Paladyum katalizli Suzuki-Miyaura Eşleşme Reaksiyonlarıdır (SMR). Reaktiflerin düşük toksisitesi, ılıman reaksiyon koşulları gibi birçok avantajları sebebiyle farmasötik ara ürünlerin, doğal ürünlerin, fonksiyonel materyallerin ve biyomoleküllerin sentezinde Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonları yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu eşleşme işleminin ancak uygun katalizör eşliğinde katalitik reaksiyonlarla gerçekleştiği görülmektedir. Bu reaksiyonlarda genellikle Pd içeren koordinasyon bileşikleri kullanılmakla beraber son dönemlerde Pd nanoparçacıklarını içeren kolloidal ve destekli yapılar da katalizör olarak kullanılmaktadır. C-C eşleşme reaksiyonları için kullanılan katalitik sistemlere bakıldığında nano boyutlu malzemelerden yapılan sistemlerin meydana getirdiği yüksek yüzey alanları ve yüzey etkin atom sayıları ile çok daha iyi katalitik performanslar sağladığı ortaya konulmuştur. Bununla birlikte C-C eşleşme reaksiyonlarında klasik kataliz yöntemine alternatif olarak düşük maliyetli ve ılıman koşullarda ve gün ışığında gerçekleştirilen fotokatalitik yöntemler yer almaya başlamıştır.

Bu çalışmada kütlece farklı yüzdelere (%0,1, %0,5, %1, %2, %3) palladyum, benzen yüklenmiş gafitik karbon nitrür (BD-g-C₃N₄) destek malzemesine ıslak emdirmeye-indirgeme yöntemiyle dekore edilerek Pd@BD-g-C₃N₄ katalizörleri hazırlandı. Katalizörlerin elektronik ve morfolojik özellikleri ICP-MS, Toz X-ışınları kırınımı (P-XRD), Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM), Taramalı Elektron mikroskopisi (SEM), Enerji Dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDX), X-ışınları Fotoelektron spektroskopisi (XPS), BET, UV-NIR ve FT-IR gibi ileri düzey analitik yöntemlerle tanımlandı. Hazırlanan Pd@BD-g-C₃N₄ katalizörlerin Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonlarında katalitik ve fotokatalitik etkinliği incelendi. Katalitik dönüşüm oranları gaz kromatografisi (GC) yöntemiyle hesaplandı.

Hazırlanan Pd@BD-g-C₃N₄ katalizörünün yaklaşık olarak parçacık boyutu 6.24 ± 0.5 nm olarak tespit edilmiştir. %2 Pd yüklenmiş Pd@BD-g-C₃N₄-35 katalizörü Suzuki-Miyaura C-C eşleşme tepkimelerinde, suyun çözücü olarak kullanıldığı koşullarda (100°C) ve açık havada yüksek dönüşüm (>%97) göstermiştir. Ayrıca, %2-Pd@BD-g-C₃N₄ nano katalizörünün dayanıklılığının yüksek olması ile Suzuki-Miyaura C-C eşleşme tepkimelerinde tekrar kullanılabilirliğini (<5 çevrim sayısı) ve yeşil bir heterojen katalizör olarak çalıştığını ortaya koymaktadır. Pd@BD-g-C₃N₄'ün farklı yüzdeleri ile yapılan fotokatalitik incelemeler sonunda en yüksek dönüşüm %2-Pd@BD-g-C₃N₄ katalizöründe gün ışığında oda koşullarında 4 saatte %51 olarak ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Benzen-Doped-Karbon Nitrür, Kataliz, Fotokataliz, Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme, Paladyum

ABSTRACT

PREPARATION OF Pd(0) NANOPARTICLES SUPPORTED ON BD-G-C₃N₄ (Pd@BD-G-C₃N₄) AND INVESTIGATION OF THEIR CATALYTIC PERFORMANCE IN THE SUZUKI-MIYAUURA C-C COUPLING REACTIONS

Uğur, Nafiye

Master of Science in Department of Nanotechnology

Supervisor: Prof. Dr. Feyyaz Durap

August 2023, 91 pages

C-C cross-coupling reactions that use palladium catalysts are highly preferred for the reaction of adding various functional groups such as aromatic ring, alkyne, and alkene to unsaturated compounds. In these reactions, carbon-carbon bond formation can be achieved by reactions of organometallic compounds such as Grignard and organoboron compounds with aryl/vinyl halides. One of the most important approaches for the formation of the C-C bond is the Palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling Reactions (SMR). Suzuki-Miyaura coupling reactions are widely used in the synthesis of pharmaceutical intermediates, natural products, functional materials, and biomolecules due to many advantages such as low toxicity of reagents and mild reaction conditions. It is known that this coupling process only takes place with catalytic reactions in the presence of an appropriate catalyst. Although coordination compounds containing Pd are generally used in these reactions, colloidal and supported structures containing Pd nanoparticles have also been used as catalysts recently. When we look at the catalytic systems used for C-C coupling reactions, it has been revealed that systems made of nano-sized materials provide much better catalytic performances with their high surface areas and surface-active atom numbers. Furthermore, in C-C coupling reactions, photocatalytic methods have started to take place as an alternative to the classical catalysis method, with low cost and carried out in mild conditions and daylight.

In this study, palladium in different percentages by mass (0.1%, 0.5%, 1%, 2%, and 3%) was decorated with benzene-loaded graphitic carbon nitride (BD-g-C₃N₄) support material by wet impregnation reduction method, and Pd@BD-g-C₃N₄ catalysts were prepared. Electronic and morphological properties of catalysts were identified by advanced analytical methods such as ICP-MS, Powder X-ray diffraction (P-XRD), Transmissive Electron Microscopy (TEM), Scanning Electron microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray Photoelectron spectroscopy (XPS), BET, UV-NIR, and FTIR. Then, the catalytic and photocatalytic efficiency of the prepared Pd@BD-g-C₃N₄ catalysts in Suzuki-Miyaura C-C Coupling Reactions was investigated. Catalytic conversions were calculated by gas chromatography (GC) method. The average particle size of the prepared Pd@BD-g-C₃N₄ catalyst was found to be 6.24 ± 0.5 nm. The 2% Pd loaded Pd@BD-g-C₃N₄-35 catalyst showed high conversion (>97%) in the Suzuki-Miyaura C-C coupling reactions, in open air and water as solvent (100 °C). Moreover, the high durability of the 2%-Pd@BD-g-C₃N₄ nanocatalyst shows that it is a green heterogeneous catalyst that can be reused (<5 cycle counts) in Suzuki-Miyaura C-C coupling reactions. At the end of the photocatalytic investigations carried out with different percentages of Pd@BD-g-C₃N₄, the highest conversion was measured as 51% in 4 h in daylight at room conditions in the 2%-Pd@BD-g-C₃N₄ catalyst.

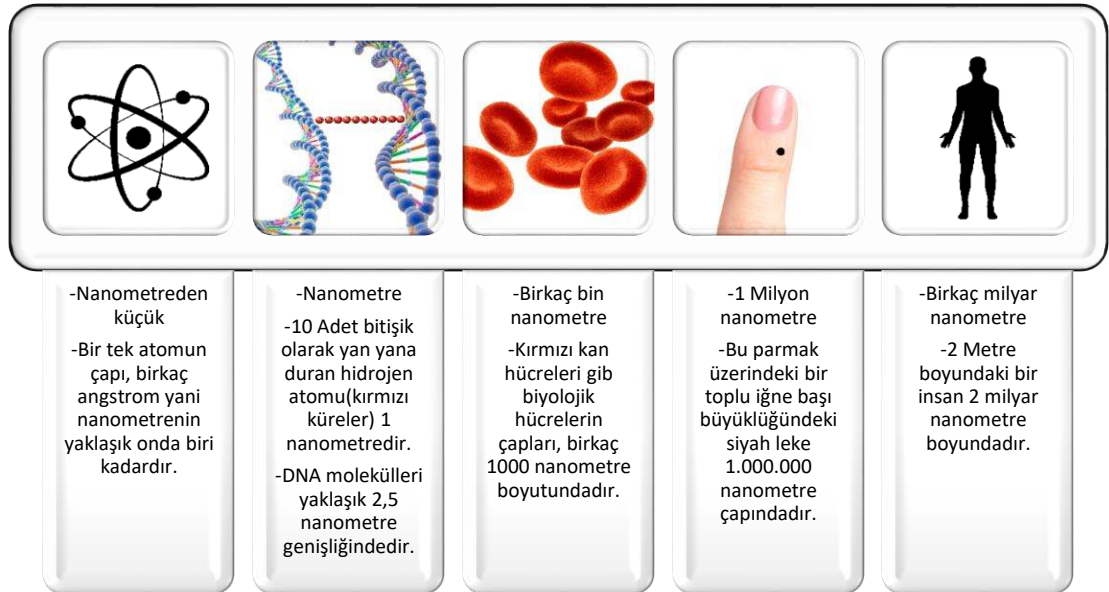
Keywords: Benzene-Doped-Carbon Nitride, Catalysis, Photocatalysis, Suzuki-Miyaura C-C Coupling, Palladium



1. GİRİŞ

1.1 Nano Kelimesinin Tanımı, Nanobilim ve Uygulama Alanları

Doğada var olan imkanların iyileştirilmesi, yeni buluşların yapılması ile insanoğlunun hayatı kolaylaşmaya başlamıştır. Teknolojideki hızlı ilerlemeler sayesinde bizler çok daha rahat bir yaşam sürmekteyiz. İnsanoğlunun var olduğu günden bugüne dek teknolojiye gelinebilecek en iyi nokta için sürekli çalışmalar devam etmiştir. Bu çalışmalar içinde son zamanlarda n-mm boyutunda malzemeler büyük önem taşımaktadır. Nanoteknolojiye olan ilgi sürekli artmaktadır. Peki nano nedir? Nano sayısal olarak milyarda bir ölçüde çalışmak anlamına gelmektedir. Kökeni Yunanca ‘nanos’ kelimesine dayanmaktadır. Türkçe karşılığı ‘cüce’dir [1]. Nano ile ifade edilen tanımlamalar, herhangi bir ölçünün milyarda birine denktir. Örneğin; nanometre, metrenin milyarda birine eşittir ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Nano yapıların uzunluğunun yaklaşık 10-100 atomluk sistemlere (10^{-9} metre) tekabül ettiğini ifade edebiliriz. Yaklaşık 100.000 nanometre olan insan saç teli çapını göz önünde bulundurursak çok küçük bir ölçeğin varlığı daha iyi anlaşılabilir. Nanoteknoloji için atomlarla dans ediyor da denilebilir. Nano boyutlarda bizler atom ve molekülleri istediğimiz şekilde düzenleyerek amaçladığımız yapının oluşmasını sağlayabiliriz. Atomlar tek tek işlenebilir. Nano ölçeklerde bir nesneyi yaklaşık 100-1000 atom bir araya gelerek oluşturabilir. “Çok küçük maddelerin teknolojisi” olarak ifade edilen Nanoteknoloji geleceğimizin en önemli teknoloji alanı olarak gösterilmektedir.

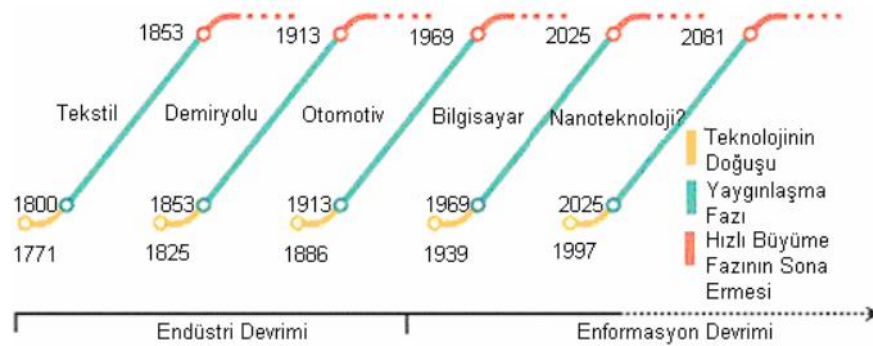


Şekil 1. 1 Nanometre boyutunu anlatan örnekler [2,3]

Nanobilim, disiplinler arası bir bilimdir; özellikle son dönemlerde teknolojideki uygulama alanlarının yaygınlaşmasıyla beraber nanoteknoloji, hayatımızda önemli bir yer edinmiştir ve her alanda karşımıza çıkmaktadır. Bu alanlar öncelikle materyalin sentez aşamalarını, karakterizasyon işlemlerini ve buluşu üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalar neticesinde nano sitemlerle mikro sistemlerin yeri alınmaya çalışılmaktadır. Modern nanobilim ve nanoteknolojinin gelişiminde farklı alt disiplinlerden çalışmalar yapılabilmesi önemli oranda katkı sağlamıştır [1].

20. yüzyılın sonlarına doğru bilim insanları nanometre ölçülerinde bilime önem vermişlerdir. Taramalı tünelleme mikroskobunun keşfi ile atomların doğrudan görüntülerini gözlemleyebilmiş ve bunun neticesinde icat edilen atomik kuvvet mikroskobunun keşfi, nanometre boyutlarında kimyaya ve fiziğe büyük olanaklar sağlamıştır. Bu mikroskoplarla nanometrik işlemlerde etkileşimleri, birçok süreçleri, kimyasal tepkimeleri gözlemlenebilmiştir. Ayrıca atomları tek tek kontrollü bir şekilde istenen yerlere ulaştırıp yapay malzemeler üretilmeye başlanmıştır. Bilim camiasında meydana gelen bu sonuçlar nanometre boyutlarında malzemelerin teknolojiye çok büyük imkanlar sağlayacağını göstermiştir.

Şekil 1.2’de Geçmişten geleceğe iki dönemin insanlığın hayatını kolaylaştıran bilimsel çalışmalar görülmektedir.



Şekil 1. 2 Bilim ve teknolojideki temel gelişmeler [4]

Araştırmaların sonucu bizlere nanobilim ve nanoteknolojinin temel bilime ve potansiyel uygulamalara büyük oranda katkı sağladığını ortaya koymaktadır.

Hazırlanan nanomalzemeler iletkenlerde, kimyasal sensörlerde [5], kuantum noktaları [6], kuantum tellerinde [7], biyosensörlerde [8], fotovoltaik cihazlarda [9] kullanılmaktadır. Birçok bilim nanoteknoloji sayesinde daha ileri noktalara ilerleyebilmiştir. (Şekil 1.3)



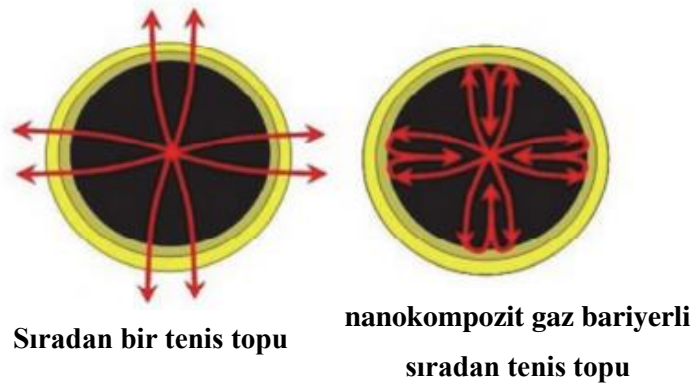
Şekil 1. 3 Bilim ve teknolojideki temel gelişmeler

Gelişmekte olan nanoteknoloji yaşamımızın birçok yerinde kullanım kolaylığı sağlamaktadır. Bu kolaylıkları sebebiyle tüketimi de artmakta ve artan tüketim neticesinde da risk faktörleri meydana gelmektedir. Bununla birlikte dezavantajları arttığı gibi avantajları da artmaktadır. Sağlık sektöründe hastalıkları tedavi etmek ve teşhis etmek için bunlara uygun nano materyaller yapılmıştır. Erken tanı konulması gereken hastalıklar, nanomalzemelerle birlikte, önceden tespit edilip gereken önlemler alınmaktadır. Özellikle son zamanlarda hayati fonksiyonları tespit eden tekstil ürünlerinin üzerinde yoğunlaşmıştır. Örnek olarak, Smartshirt adındaki bir tekstil ürünü verilebilir. Bu pamuklu hafif malzemeden üretilmiş tişörtün tasarlanma sebebi, insan vücudundaki hayati değerleri ölçmek içindir. Tişört, içinde bulunan sensörler sayesinde verileri bilgisayara aktarmaktadır [10]. Nanomateryallerin yüzey/hacim oranları büyük olduğu için insan vücuduna deri yoluyla rahatlıkla girebilmektedirler. Örnek olarak gümüş (Ag) NP'leri kıyafetlerde bakteri üremesini, böylece koku oluşmasını engeller [11].

Nanoteknolojinin varlığı, otel havuzunun temizlenme şeklinden sürtünmeyi azaltmak için uçağın yüzeyini kaplayan nanopartiküllere kadar birçok alanlarda görülür. Nanoteknolojinin evlerimizde hayatımızın en önemli parçası durumuna gelmiştir. Kısacası elinizi uzattığınız birçok şeyde nano teknolojinin kullanıldığı malzemeleri kesinlikle yakalarsınız. Fakat çoğunlukla bu durum bizim tarafımızdan fark edilemez [12].

Günümüzde nanoteknoloji sayesinde daha dayanıklı, daha uzun ömürlü, daha kaliteli, daha düşük maliyetli, daha ufak cihazlar ve daha hafif nanometaryaller üretilmektedir. Üretilen bu nanometaryaller az malzemeden üretilme, az enerji harcama , ucuz olma, kullanımda kolaylık ve kolay taşınabilme özellikleri sayesinde çok fazla tercih edilmeye başlanmış ve üretimde yerini almıştır [13].

1-100 nm boyutları arasındaki nanoparçacıklar seramik, metal, polimer ya da kompozit sistemlerin varlığına büyük ölçüde katkı sağlamış ve böylece nano boyutlu malzemelerin gelişimi ile nanoteknoloji çok daha büyük bir teknoloji haline gelmiştir. Bunun neticesinde nanomalzemeler, hayatımızın her alanında yerini almaya başlamıştır. Örnek olarak tenis topları ve kayak malzemeleri verilebilir. Kayak malzemeleri su geçirmez nanofiberlerden yapılmaktadır. Tenis topları ise kil polimer nanokompozitler kullanılarak üretilmektedir.

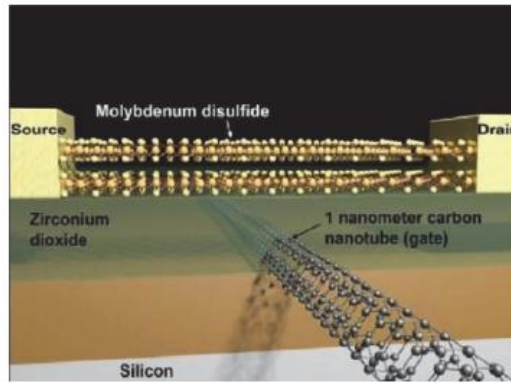


Şekil 1. 4 Nanoteknoloji ile üretilen tenis toplarının yapısı [14]

Nanoparçacıkların çok tercih edildiği diğer yapılar kaplama, yüzeyler ve fonksiyonel özellikli yapılardır. Bunlara en iyi örnekler kendi kendini temizleyen yüzeyler ve camlar verilebilir. Nikel nanoparçacık destekli polimer kompozitler ile üretilmiş ilk

sentetik materyal dokunmaya duyarlı ve tekrar tekrar kendini yenileyen örneklerden biridir. Bu sentetik materyal, eski haline hemen hemen 30 dakika içerisinde dönebilmektedir. Bu gelişme ile birlikte tıpta kendilerini onaran akıllı protezlerin üretimi için adımlar atılmaktadır .

Amacı ucuz ve performansı yüksek olan malzemeler ve araçlar geliştirmek olan Nanoteknoloji uygulamaları, elektronik alanları ve bilişim teknolojilerine de katkısı büyüktür. Nanoteknoloji ile birlikte daha büyük ve daha çok bilgiyi işleyebilen ve saklayabilen mekanizmalar oluşturmak mümkündür. Örnek verecek olursak transistörler tam da bu saydığımız özellikleri taşımaktadır. Transistörler bilgisayar teknolojisinin ilerlemesinde kıymetli bir yere sahip olan ve tüm modern bilgisayarları etkinleştiren temel anahtarlardır.



Şekil 1. 5 Silisyumun alternatifleri olan karbon nanotüpleri ve molibden disülfid (MoS_2) kullanılarak üretilen dünyanın en küçük transistörü [15]

Nanoteknolojinin tıptaki uygulamaları olarak biyosensörler kullanılmaya başlandı. Bu nano ölçekli materyaller hastalıkları tanılamak, izlemek, iyileştirmek ve önlemek gibi çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Diyabet, Parkinson, kanser gibi hastalıkların doğru teşhis edilmesi gerekir. Tanının doğru konması ve zamanında tedavinin yapılabilmesi için nanoölçek seviyesinde üretilmiş nanosensörlerin ve nanoparçacıkların rolü çok önemlidir.

Demir oksit nanoparçacıkları manyetik özelliklere sahip olup günümüzde tümörlü dokuların yeri bulunup kanser tanısı konulabilmektedir[16].

Nanoteknolojinin çevresel kirleticilerin bulunması ve temizlenmesinde de yeri büyüktür. İçtiğimiz suyun temizlenmesini sağlamak, havanın kalitesini artırmak, enerji

kaynaklarını daha verimli hale getirmek ve diğer taraftan da tehlikeli ve zehirli maddeleri ortamdan uzak tutmak gibi uygulamaları bulunan nanoteknoloji yeşil bir çevre oluşmasına büyük katkı sağlayacaktır [17].

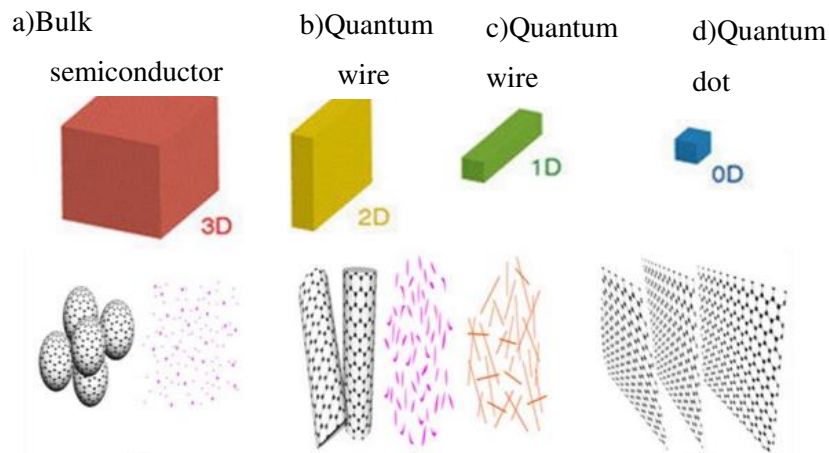
Nanoteknolojinin gıda sektöründeki uygulamaları üzerinde çalışılan yeni bir alandır. Nanoteknolojiyi ile birlikte, gıda sektöründe az maliyetli, güvenli, dayanıklı ve yüksek besin değerine sahip ürünler tasarlanıp ve üretmesi mümkün olacaktır [18].

1.2 Nanomalzeme ve Türleri

Nanomalzemelerin nanoteknolojinin temelini oluşturduğunu söylemek mümkündür. Bir malzemeyi nanomalzeme olarak tanımlamak için nano ölçekte olması gerekir. Örnek olarak metal, seramik, ahşap, polimer ve kompozit malzeme sınıflandırmasına giren tüm malzemeler verilebilir [19].

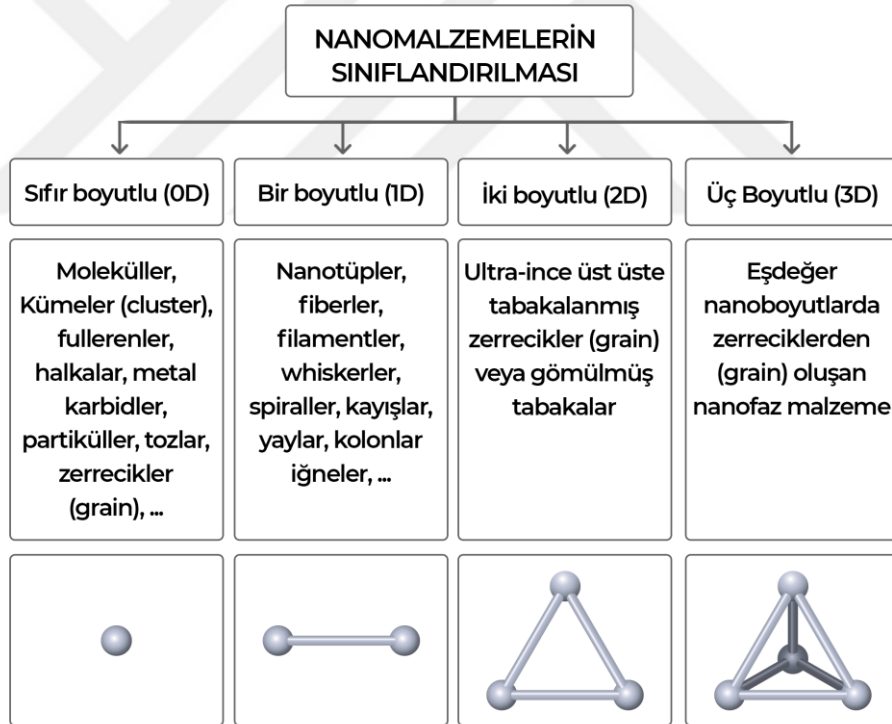
Nano boyutlarda kuantum etkisi ile malzemelerin özellikleri değişmektedir. Nano malzemelerin sahip olduğu özellikler dayanıklılık, kullanılabilirlik, ısıyı ve elektriği iyi iletme özellikleri, esneklik, hafiflik gibi özellikler mevcuttur [20].

Nano malzemeleri nano boyutta olmayan malzemelerden ayıran iki özellik vardır. Bu özellikler, kuantum etkileri ve artan bağıl yüzey alanıdır. Nanomalzemelerin geleneksel malzemelere olan üstünlüğü mevcut olmayan bazı özelliklerin bir malzemede toplanmasıdır. Nanomalzemelerin ekonomik olması ve eldeki kaynakların korunmasında yararları içinde sayılabilir [21].



Şekil 1. 6 Malzemelerin boyutlarına göre sınıflandırılması [22]

Nanomalzemeler boyutlarına göre 0D, 1D ve 2D ve 3D olarak sınıflandırılabilir. Bu grupta bulunan nanomalzemelerin en yaygın olan türü nanoölçekteki sıfır boyutlu nanoparçacıklardır. Kuantum noktaları, fullerenler, içi boş küreler, nanolensler, halkalar ve atomik kümeler bunlardan bazılarıdır. 1D nanomalzemelerin iki boyutu nano ölçekte ve bir boyutu mikro ölçekte olması gerekir. Nanofiberler, nanotüpler (nanotubes), nano çubuklar (nanorods) ve nanoteller (nanowires) 1-D malzemeler arasında bulunur. 2D nanomalzemelerin tek boyutu nano ölçekte ve iki boyutu mikro ölçekte olması gerekir. 2D yapıları malzemelere örnek olarak grafenler, boron nitrid ve molibden disülfidler verilebilir. Herhangi bir boyutu nano ölçekte olmayan(>100nm) malzemeler ise 3D malzemelerdir. Bu malzemeye örnek olarak metal düğümlerin organik ligandlarla bağlanarak oluşturduğu üç boyutlu kristalin gözenekli yapıları verilebilir [23].



Şekil 1. 7 Malzemelerin boyutlarına göre sınıflandırılması [24]

1.3 Katalizör Olarak Geçiş Metal Nanoparçacıkları

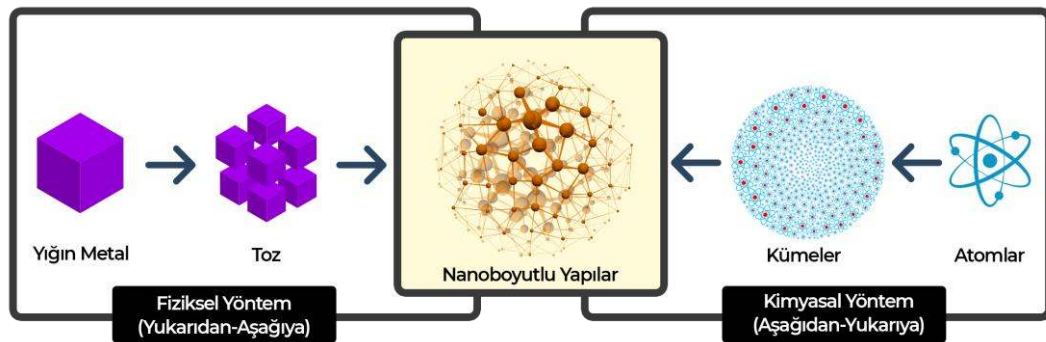
Geçiş metal nanopartiküllerin boyutları yaklaşık olarak 10-100 Å (1-10 nm) arasındadır. Bu nanopartiküller çözelti içinde asıltı halledir. Bu partiküllerin kimyasal ve fiziksel özelliklerine bakacak olursak yığın metallere göre çok farklı özelliklere sahiptirler. Örnek olarak külçe bir geçiş metalinin katalitik veya optik özellik göstermemesi verilebilir. Geçiş metal nanopartiküllerinin partikül boyutu 10 nm'nin altında olanların çoğu reaksiyonda katalizör işlevi görebilir.

Geçiş metal nanoparçacıklarının sahip olması gereken özellikler;

i) 10 nm'den küçük partikül boyutlarına sahip olmalı ve standart sapması %15'ten küçük olmalıdır, ii) partikül sentez yöntemi tekrarlanabilir olmalıdır, iii) partiküller tekrar çözündürülebilir, doğru bir şekilde izole edilebilir olmalı ve partikülü oluşturan bileşenler doğru tanımlanmalıdır.

Geçiş metal nanopartiküllerinin çok fazla değerli kılınmasının sebebi, tüm yığın metallerin aksine benzeri olmayan özelliklere sahip olmalarıdır. Bu özelliklerden biri, parçacık boyutu azaldıkça yüzey atomlarının sayısının artmasıdır. Parçacık boyutunun azalması ile, büyük parçacıkların içinde olan ve katalitik olarak etkilenmeyen atomlar da ortaya çıkarak reaksiyonlarda aktivite artışında bulunacaktır.

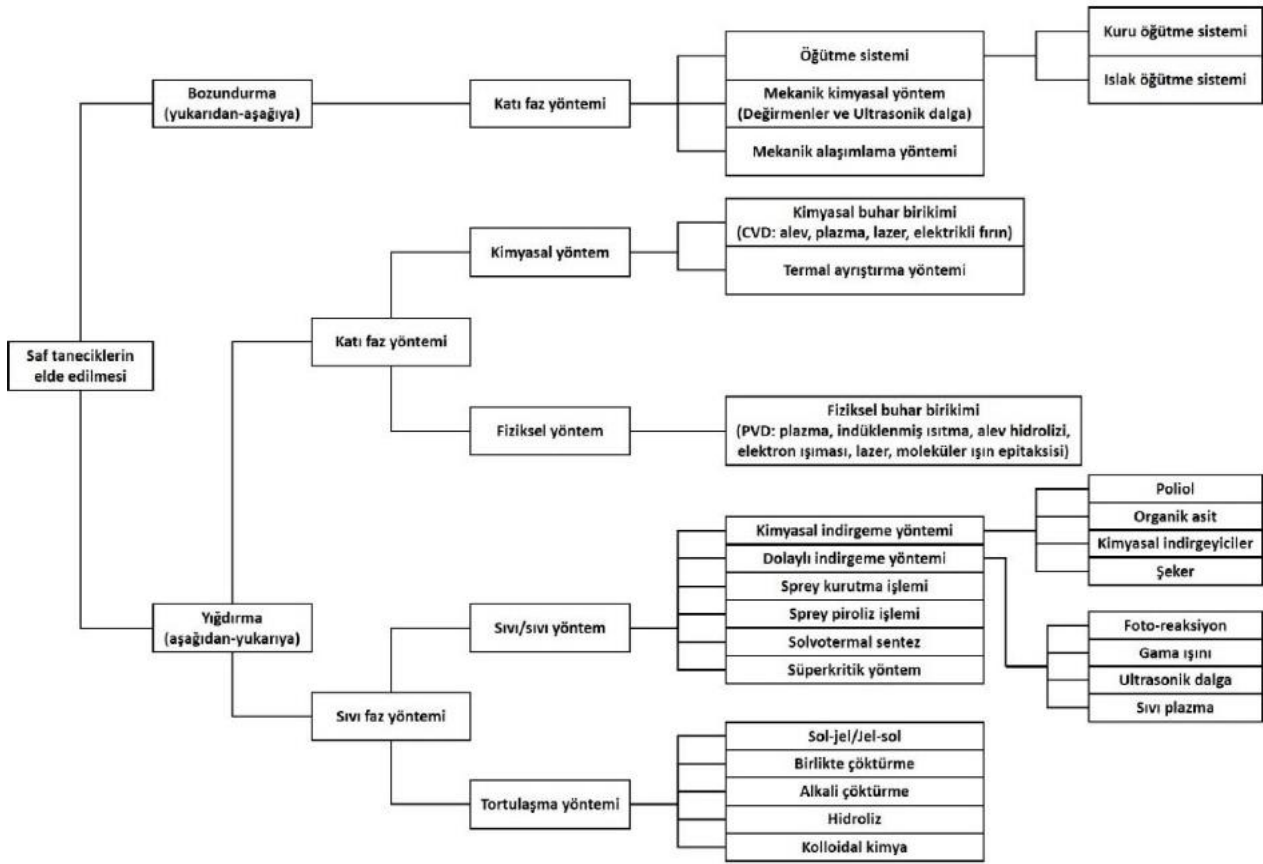
Geçiş metal nanopartiküllerin sentezini temel olarak ikiye ayırabiliriz. Bunlar fiziksel ve kimyasal sentez yöntemleridir. Bu sentezde uygulanan yöntemler aşağıdan-yukarı(kimyasal) ve yukarıdan- aşağıya(fiziksel) yöntemleridir. Her iki yöntemde de sentezin gerçekleşmesi için ortak şart termodinamik olarak kararlaştırılmalarıdır [25].



Şekil 1. 8 Geçiş Metal Nanopartiküllerin Sentez Yöntemleri[26]

Yukarıdan-aşağı (top-down): Yukarıdan-aşağı yönteminde amaç mekaniksel ve/veya kimyasal işlemler ile hacimsel malzemeye dışarıdan enerji verilerek malzemenin nano boyuttaki daha ufak parçalara ayrılmasıdır.

Aşağıdan-yukarı (bottom-up): Aşağıdan yukarı yöntemin uygulanma nedeni, kimyasal reaksiyonlar ile atomik veya moleküler boyuttaki yapıları bir araya getirerek partikül oluşturmaktır. Yöntemin amacı atomlar veya moleküller ile inorganik veya organik yapılar oluşturmaktır(Şekil 1.9).



Şekil 1.9 Nanoparçacıkların Tipik Sentez Şeması[27]

1.4 Nanoparçacık Destek Malzemeleri

Geçiş metal nanopartiküllerin sentezinin ardından direk çözelti ortamına girdikten bir süre sonra toplanarak külçe metal oluşumuna ve böylece reaksiyon aktivitesinde azalmaya yol açacaktır. Diğer yandan çözelti içinde geri kazanımı da zorlaşacaktır. Geçiş metal nanopartiküllerinin tekrar kullanımı belki gerçekleşmeyecektir belki de en fazla ikinci sefere kadar tekrar kullanılabilir, ya da, tabi ikinci kullanımda da

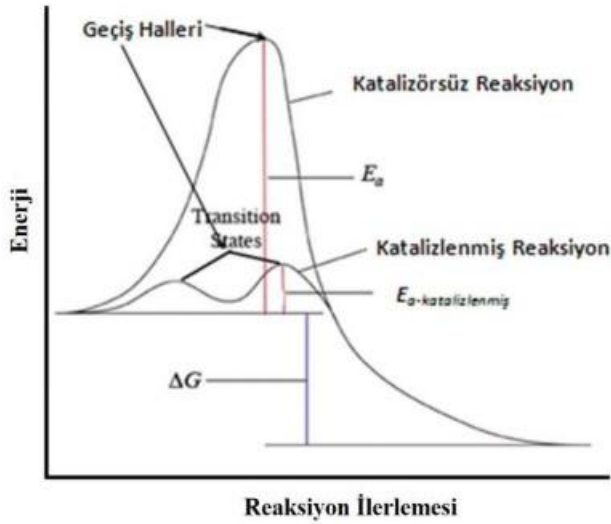
aktivitesi çok büyük oranda azalacaktır. Bundan ötürü geçiş metal nanopartiküllerini sentezledikten sonra reaksiyon ortamında substrat ile etkileşime girmeyen, geniş yüzey alanı olan ve geri kazanımı kolay olan malzemelerin yüzeyine desteklenmelidir.

Aşağıda verilen yöntemlerle desteklediğimiz metal nanopartikülleri sentezleyebiliriz;

- a) Kimyasal indirgeme [28], veya termal indirgeme [29].
- b) Birlikte çökertme [30],
- c) Fotokimyasal yöntemler [31],
- d) Elektrokimyasal indirgeme [32],
- e) İyon değişimidir (H) [31].

1.5 Kataliz ve Katalizörler

Bir kimyasal tepkimede **katalizör** tepkimenin aktivasyon enerjisinin daha düşük olduğu yoldan ilerlemesini sağlayarak tepkimenin daha hızlı bitmesini sağlar. Bu hızlandırma işlemi sonucunda tepkimeye girdikten sonra herhangi bir değişime uğramadan tepkimeden ayrılır. Ayrıca katalizörler tepkimedeki girenler ile ürünlerin denkliği de değiştirmezler. Katalizörün tepkimede meydana getirdiği değişikliğe ve bu sisteminin hepsine **kataliz** denilmektedir [33].



Şekil 1. 10 Katalizörün bulunduğu ve bulunmadığı ortamlarda gerçekleşen bir reaksiyonun potansiyel enerji değişimini ve aktivasyon enerjilerinin gösteren grafik [34]

Katalizör fiziksel olarak değişikliğe uğrasa bile kimyasal olarak bir değişikliğe uğramaz. Ayrıca katalizörler her tepkime için özeldirler. Herhangi bir tepkimede olumlu olurken başka tepkime için olumlu olmayabilir. Katalizörlerin genellikle tepkimeyi hızlandırma sebebi tepkimenin farklı yollardan yürümesini sağlamasıdır. Böylece reaksiyon daha hızlı gerçekleşir.

Bir katalizörün verimliliğini TON (çevrim sayısı) ve TOF (çevrim frekansı) ile hesaplanır. TOF birim zamandaki çevrim sayısıdır. TON ise bir katalizörün ürün moleküllerine dönüştürdüğü substrat moleküllerinin toplam sayısıdır. Bir katalizörün aktifliğinin derecesi TON, katalitik etkinliğinin derecesi ise TOF ile hesaplanmaktadır.

TON ; Oluşan ürünün mol sayısı/ Katalizörün mol sayısı

TOF ; Oluşan ürünün mol sayısı/ (Katalizörün mol sayısı x Zaman)

1.6 Katalizör Çeşitleri

1.6.1 Homojen Katalizörler

Homojen katalizörlerde, katalizör tepkimeye giren ve çıkan maddelerle aynı fazdadır. Genellikle homojen katalizörler bir ligand tarafından kararlaştırılmış bir geçiş metali atomudur. Ligandların birçoğu metal atomuna bağlanan organik moleküllerdir. Bu özellikleri taşıyan homojen katalizörlerde ligandların değiştirilmesiyle katalizöründe özelliği değişir. Homojen katalizörleri ürünler ve giren maddelerle aynı fazda bulunması atomik bir temas sağlar. Sağlanan bu temas katalizörün yüzey alanını genişletir ve reaksiyonun hızını artırır [35].

Homojen katalizör " K " bu katalizörün de bulunduğu bir ara ürün ise " I " ile ifade edildiğinde iki basamaklı bir tepkime için tepkime basamakları ve tepkimenin toplam hali sırayla



şeklinde gösterilir. Yukarıdaki tepkimelerden de anlaşılacağı üzere, basamak 1 de kullanılan homojen katalizör basamak 2 de tekrar belirmektedir. Homojen katalizlenen tepkimelerin basamak sayısı iki ve ya daha çok olabilir [36].

1.6.2 Heterojen Katalizörler

Reaksiyona girenler ve ürünlerin ayrı fazlarda bulunduğu katalizörler heterojen katalizörlerdir. Çoğunlukla katı fazda bulunurlar. Bundan ötürü, tepkime heterojen katalizörün yüzeyinden ilerler. Böylece heterojen katalizörlerin Reaksiyon sonunda ortamdan ayrılmaları daha kolay gerçekleşir. [37].

Metal katalizörlere örnek verecek olursak Pd, Co, Ni, Fe, Cr, Mn, Pt, Cu, Ag ve W verilebilir. Bazı metal oksit katalizörler ise Cr_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO , V_2O_5 , Fe_2O_3 ve NiO 'dir. Asit katalizörlere örnek olarak H_2SO_4 ve H_3PO_4 verilebilir.

1.6.3 Biyokatalizörler

Biyolojik katalizörlere enzimler de denilir ve çoğunluğu protein içeren organik moleküllerden oluşmuştur. Var olan biyolojik fonksiyonlarımızı yürütmek ve hayatımızı sürdürmek ve için enzimler yani biyokatalizörler çok önemlidir. Canlı organizmaların katalizörleri enzimlerdir. Enzimler diğer katalizörlerden daha karmaşık yapılarda, çok daha fazla seçici ve etkindirler.

1.7 Katalizör Çeşitlerinin Karşılaştırılması

Heterojen ve homojen katalizörlerin her ikisi de kimyasalların üretiminde endüstride genellikle kullanılır. Her iki katalizörün de birbirine üstünlük sağladığı noktalar vardır. Heterojen katalizörlerin homojen katalizörlere göre bazı üstünlükleri katalizörün geri kazanımında kolay olması ve tepkime ortamından kolay izole edilmeleridir. Heterojen katalizörler gaz ve sıvı fazlı reaksiyonlarda tercih edilir. Heterojen katalizörler tepkime ortamında sürekli olarak kullanılabilir. [38].

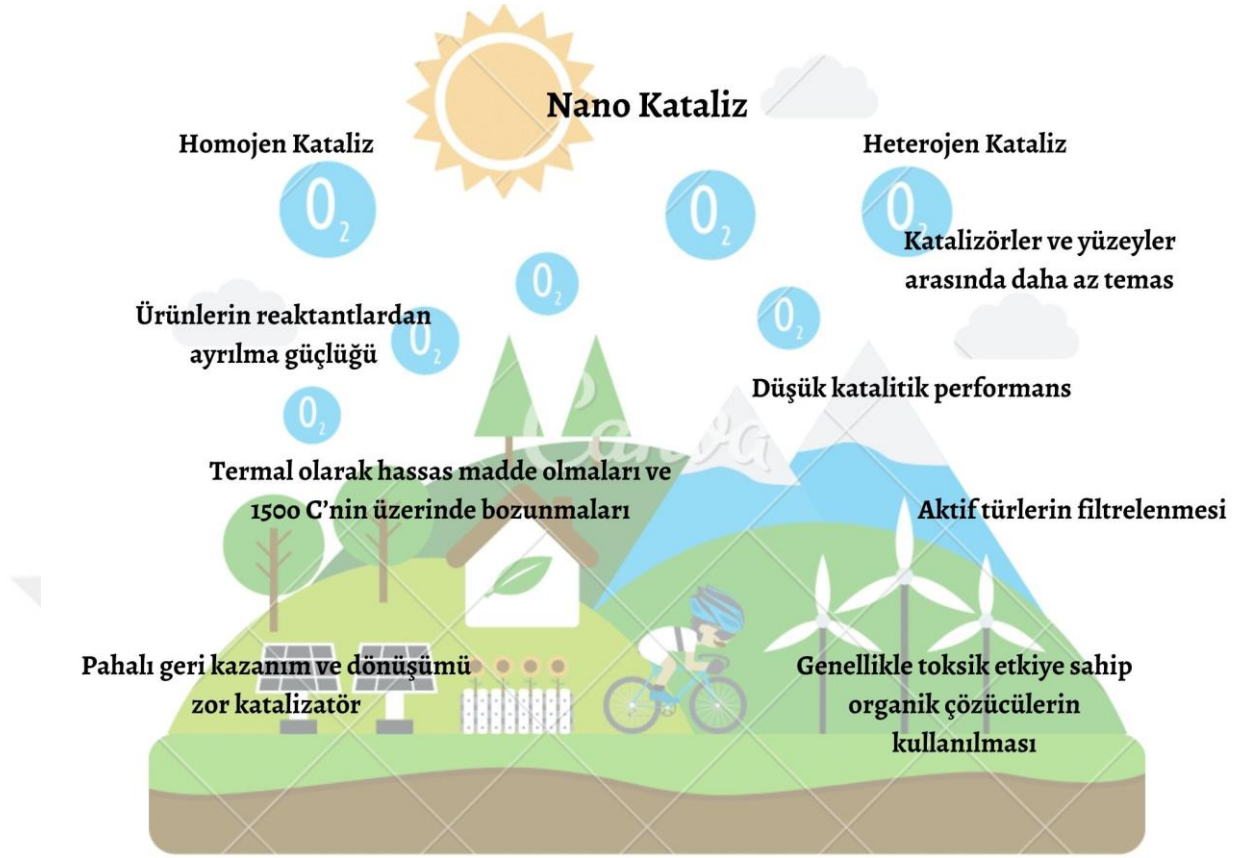
Heterojen katalizörlerin en büyük dezavantajı ise katalizörün etkin olan yüzey alanının genişletmektir. Katalizörlerin aktivitesini yüzey alanları doğrudan bağlı olduğu için daha küçük parçacıklara indirgenmesiyle yüzey alanları artar ve böylece aktivitenin artırılması sağlanabilir. Katalitik etkiyi sağlayan parçacıkları daha büyük yüzey alanına sahip bir destekleyici maddeye tutturulmasıyla etkinlik artırılabilir. Tabi bu yöntemin birtakım dezavantajları da mevcuttur. Bunlar; destek üzerine sabitlenen parçacıklar rastgele bir dağılıma sahip olması, destek malzemelerinin yeteri kadar küçük boyutta olmaması, destek malzemesine tutturulan katalizörlerin bir kısmını destekle etkileşime girerek katalitik etkiyi düşürmesidir [39].

Tablo 1. 1 Heterojen ve homojen katalizörlerin farkları [40]

	Heterojen Katalizör	Homojen Katalizör
Derişim	Yüksek	Düşük
Katalizör Ömrü	Uzun	Değişken
Katalizör Kayıp Maaliyeti	Düşük	Yüksek
Seçicilik	Daha Düşük	Yüksek
Kullanılabilirlik	Geniş	Sınırlı

1.8 Nanokataliz Neden Önemlidir ?

Son yıllarda nano bilim ve nano teknolojinin gelişmesi ile birlikte nano kataliz ve katalizör kavramları üzerinde çok çalışılmıştır. Çalışmalar sonucunda nano katalizin homojen ve heterojen kataliz arasındaki bir ara yüz olduğu anlaşılmıştır [41]. Şekil 1.11 'de nano katalizi gösteren bir şema bulunmaktadır.



Şekil 1. 11 Nano kataliz homojen ve heterojen katalizler arasındaki bir fazdır [42].

Nano kataliz sayesinde metal ile destek malzemesinin birbirine tutturularak daha etkin katalizörler yapabilmektedir. Bu nano katalizörler dayanıklı ,verimliliği yüksek, seçici, ve kolay geri kazanılabilen katalizörlerdir. Nano olmayan, düzenli olmayan malzemelerle elde edemediğimiz belli başlı özelliklere nano boyut ile birlikte gözlemleyebilmekteyiz [43].

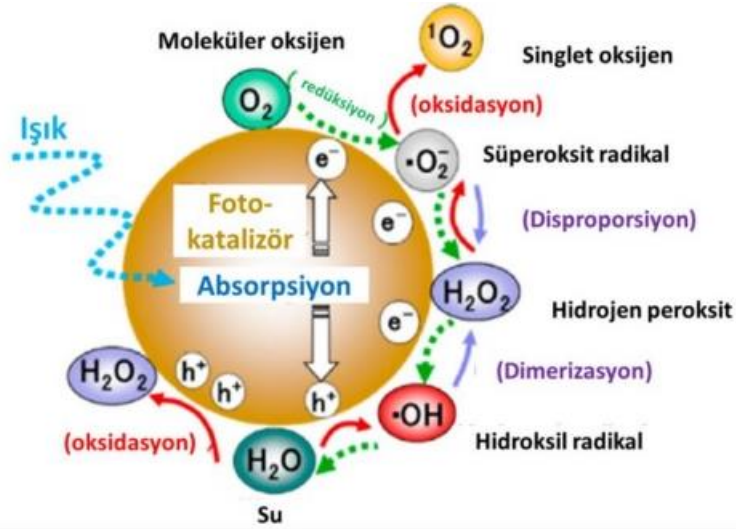
1.9 Fotokataliz ve Fotokatalizörler

Henüz dünyada çok yeni olan fotokataliz kavramı, insan sağlığına ve organik malzemelere hiçbir şekilde zararı olmayan, tek kullanımda bile uzun zaman etkinliğini koruyabilen ve ışık enerjisi ile kimyasal bir reaksiyon oluşturan, nanoteknolojik ve fotokimyasal süreçlerdir.

Fotokatalitik özellikteki yarı iletken maddeler ışığı absorplayarak elektron-delik çifti oluşturma özellikleriyle fotokatalitik malzemeler olarak son yıllarda çok fazla tercih edilmeye başlandı. Fotokatalitik malzemelerin tercih edilmesi ile birlikte atık sulardaki kirliliklerin temizlenmesi ve yararlı bir şekilde kullanılması mümkün olabilecek. Yarı iletken maddelerin kullanımı yenilenebilir enerji kaynaklarının tercih edilmesi açısından oldukça önemlidir. Yarı iletkenler güneş ışığı ile uyarıldıktan sonra elektron/hol çiftleri oluşur ve bu elektron/hol çiftleri sayesinde atık sulardaki organik/inorganik zararlı maddelerin zararsız hale getirilmesi mümkün olur.

Fotokataliz günümüzde kullanılan birçok teknolojiye göre avantajı çok olan çevreye faydalı bir ileri oksidasyon prosesi çeşididir. Ayrıca potansiyel olarak yok edilir; bu da ZnWO_4 , SrTiO_3 , BiTiO_3 , WO_3 , CuS/ZnS , $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, ZnS , ZnO , Ag_2CO_3 , Bi_2WO_6 , Nb_2O_5 , Fe_2O_3 , TiO_2 , vb. yarı iletken metal oksitlerin aktif olması ile tehlikeli oksidanları kullanmadan kirlетici maddeler başka bir faza aktarılabilir [44].

Heterojen fotokatalitik süreçler, çeşitli ileri oksidasyon prosesleri (İOP) arasında, zararı olan ara ürünler oluşturmada, ortam koşullarında farklı türlerdeki kirlетicileri yok edebilir. Öncelikle süreç, valans bandından bir elektronun uyarılması ve daha sonra iletkenlik bandına iletilmesi ile başlar.



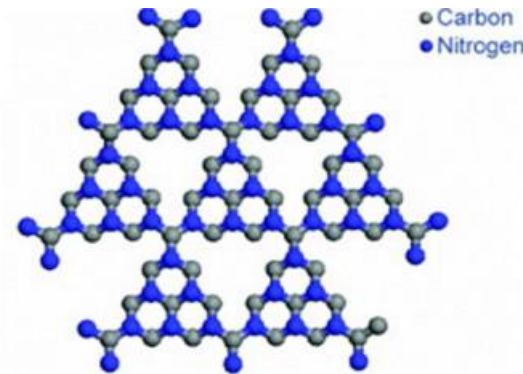
Şekil 1. 12 Oksijen ve suyun fotokatalitik indirgeme ve oksidasyon basamaklarında üretilen reaktif oksijen türleri [45].

Fotokatalizörler arasında en çok tercih edilenler ZnO, TiO₂, Fe₂O₃, CdS, vb. gibi yarı iletkenlerdir. İdeal bir fotokatalizörler toksik değildir, aşınmaya ve ikincil bir kirliliğe sebep olmaz, düşük maliyete, dar bant boşluğu enerjisine, yüksek görünür ışık verimliliğine dayanıklılığa sahip olmalıdır [46].

Yarıiletken teknolojisiyle güneşten faydalanılarak endüstriyelleşmenin yol açtığı temiz su kaynaklarındaki kirlenmenin oranını ve etkisini azaltmak, avantajlı bir duruma getirmek mümkün olabilir. Yarıiletken fotokatalizörler güneş ışığının UV ve/veya görünür ışığını absorplayan, hem biyolojik ve kimyasal olarak kararlı hem de fotokararlı özellikteki, düşük maliyetli ve zehirli olmayan katılardır [47]. Yarıiletkenler ile gerçekleştirilen fotokatalitik işlemlere örnek olarak suyun parçalanması, dezenfeksiyon, karbondioksitin indirgenmesi ve çevre ıslahı verilebilir [48]. Heterojen fotokatalitik sistemler, (i) düşük maliyet, (ii) su içerisindeki bileşiklerin parçalanmasında yan ürün oluşturarak ekstra bir kirliliğe neden olmaması (iii) suyun işlenmesinde normal koşullar altında çalışabilmesi gibi çok fazla avantajlara sahiptirler [49].

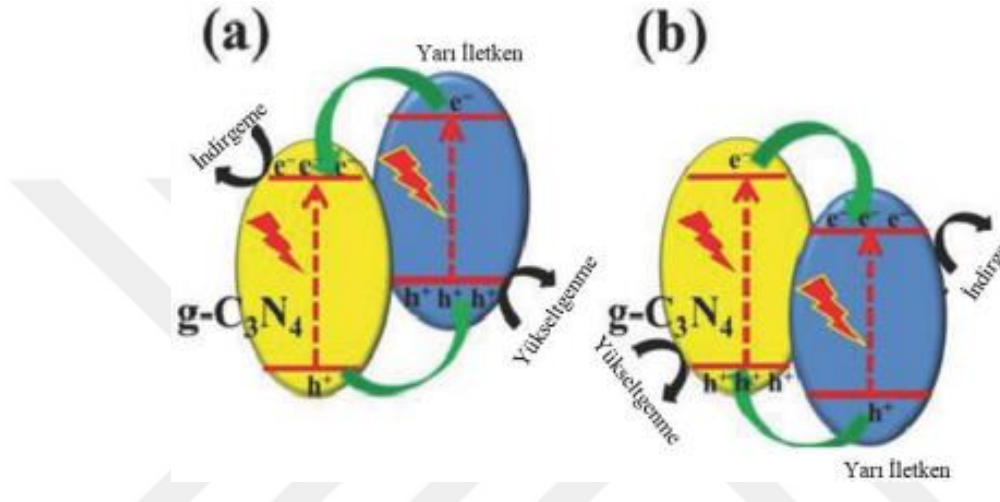
1.10 g-C₃N₄ (Grafitik Karbon Nitrür) Destek Malzemesi

Karbon ve azot içeren g-C₃N₄, kolayca bulunabilen başlangıç malzemelerinden hazırlanan, zehirli olmayan ve ucuz bir yarı iletkenidir [50]. g-C₃N₄ iki boyutlu(2D) bir nanomateryaldir. Ayrıca katmanlı grafen yapısına sahiptir. Güçlü C – N kovalent bağı düzlem yönünde bulunur ve Şekil1.13'te de görüldüğü üzere bu düzlemler Van der Waals etkileşimleri ile üst üste yerleşir [51].



Şekil 1.13 Grafitik Karbon Nitrürün Katmanlı Yapısı [52]

Fotokatalitik ve çevresel uygulamalarda grafitik karbon nitrür ve kompozitleri çok fazla kullanılmaktadır[53]. $g-C_3N_4$ ve kompozitleri fotokatalitik çalışmalar birleştirildiğinde ise; $g-C_3N_4$ 'ün uygun bant aralığının olması, ucuz, sentezlenme kolaylığına sahip olması, zehirli olmaması kompozitler ile birleştirildiğinde membran ayırma proseslerinde önem arz etmektedir [54].



Şekil 1. 14 $g-C_3N_4$ 'ün İkinci Bir Yarı İletkene Bağlanmasıyla Oluşturulan Yük Transferi a) Daha Negatif İletkenlik Band İle ve b) Daha Pozitif Valans Band ile [51].

Grafenin türevleri karşılaştırıldığında, $g-C_3N_4$, kolay hazırlanabilme, yüksek fizikokimyasal kararlılık özellikleri, çevreye karşı zararlı olmaması gibi avantajlara sahiptir [55]. Bu nedenler sayesinde $g-C_3N_4$ çevre ve enerji gibi öncelikli alanlarda tercih edilir.

1.11 BD- $g-C_3N_4$ (Benzen Yüklenmiş Grafit Karbon Nitrür) kompozit malzemesi

Metal içermeyen katman yapılı grafit karbon nitrür ($g-C_3N_4$), kolay hazırlanması, uygun bant yapısı, düşük maliyeti ve yüksek termostabilitesi nedeniyle yeni bir polimerik fotokatalizördür. $g-C_3N_4$ 'ü, karbon ve azot içeren organik öncülerin termal yoğunlaştırılmasıyla sentezlenebilir. Fakat, $g-C_3N_4$ 'ün fotokatalitik verimliliği ne yazık ki zayıf yük taşıyıcı göçü, düşük yüzey alanı ve ayrılması ile sınırlıdır. Fotokatalitik etkinliği yükseltmenin yolları 2D malzemeler gibi, fotoreaksiyon için aktif bölgeleri ve yüzey alanını arttırmak ve taşıyıcı kullanımını geliştirmektir. Bununla beraber van der Waals kuvvetlerini zayıflatarak katalizörü çok ince nano

tabakalara dönüştürebiliriz. Böylece katmanlar arasındaki uygun bir çözücüde pul pul dökülme ve termal oksidasyon ile aşındırmanın yapılması gerekir. Daha fazla aktif kenarlar üretmek için morfolojik yapıda gözenekliliği arttırmak büyük fayda sağlayacaktır. Diğer yandan g-C₃N₄'ü 'ün grafitleştirilmiş yapısına heteroatomlar katılarak elektronik ve optik özellikleri geliştirilebilir ve boşluk kusurları azaltılabilir hatta yok edilebilir. Ayrıca, elektron-delik çifti ayrılmasını etkin bir şekilde hızlandırmak için çeşitli malzemelerle heteroeklemlerin oluşumu sağlanarak katalizörün ışık absorpsiyonunu güçlendirebilir. 2D konfigürasyonlu aromatik yapıların grafitize düzleme dahil edilmesi, heteroeklem yapısı sadece heteroeklem arayüzü üzerinde hareket ettiğinden, delik-elektron ayrımını iyileştirmek için etkili bir yöntemdir. İstenen elektronik yapılara sahip komonomer yapı birimlerini g-C₃N₄'ü 'ün konjuge polimerik ağlarına kimyasal olarak dahil etme stratejisi, konjuge ko-monomer yapısı verici veya alıcı görevini yaptığı için hızlı ve beklenen katman içi ayrılmayı kolay hale getirebilir.

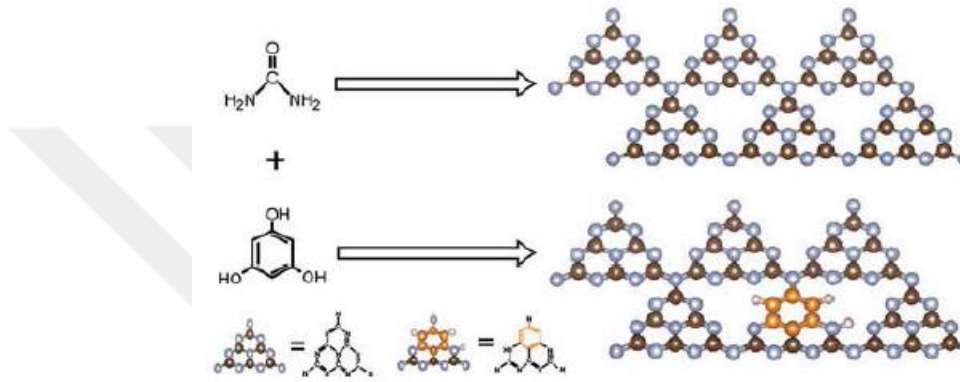
Benzen halkası aromatik özelliklerinden dolayı tüm aromatik yapılar arasında, daha yüksek bir delokalize elektron karakteristiğine sahip olup ve triazin halkasına en yakın konfigürasyonlardandır. Düzlem içindeki benzen halkası katkılı triazin yapı, ideal bir aromatik halka içeren g-C₃N₄'ü dokusu olarak görülebilir.

Benzen halkası-triazin halkası içerikli kovalent organik yapılar aşağıdan yukarıya sentezlemek, benzer bir C-N konjuge polimerik ağ elde etmek için bir başka çözümdür, ancak suya ve foto-ışınlamaya karşı kararlılıkları genellikle düşüktür ve bu yol her zaman yüksek maliyetli olan monomer malzemeler içerir. Ayrıca, foto-güdümlü hidrojen evrimi verimliliğini etkileyen konjugasyon ve bant yapısı g-C₃N₄'ünki kadar elverişli değildir.

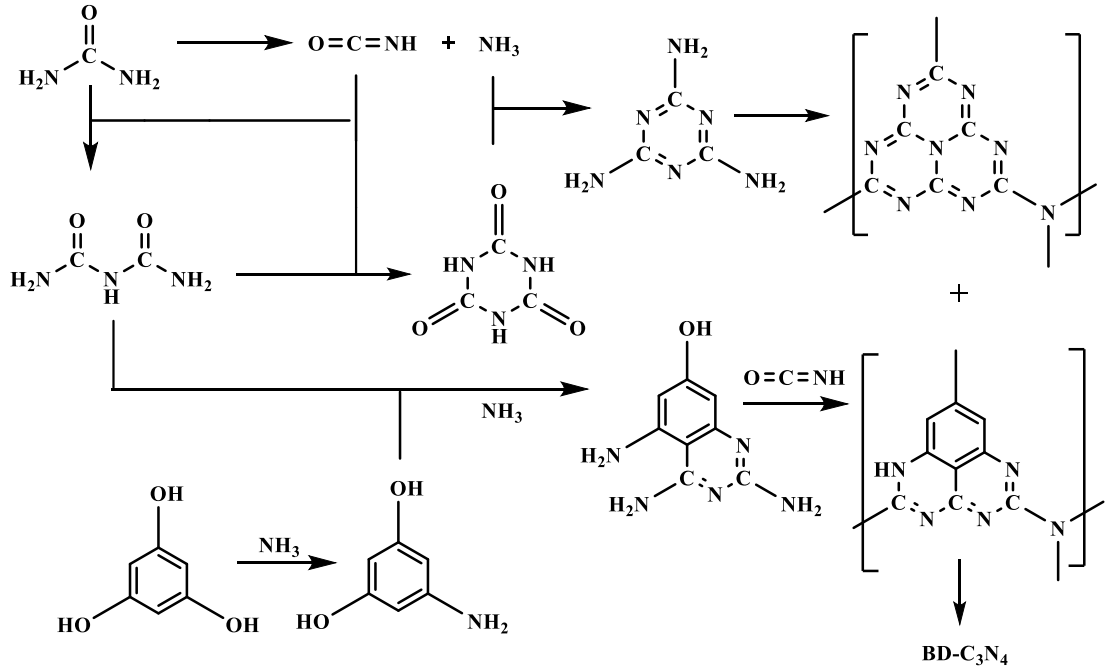
Yu Yu ve arkadaşları düşük maliyetli üre ile m-trihidroksibenzen kopolimerizasyonu ile benzen halkası katkılı-triazin içerikli g-C₃N₄ üretmek için basit bir yöntem geliştirdiler [56]. Bu yöntemde benzenin yapısal konfigürasyonda triazin halkasına yaklaştırılması, asıl olarak g-C₃N₄'ün kristal yapısının değişmesine engel olurken, elektronik konfigürasyondaki aromatik halkaların farkı, yasak banda katkılı bandı getirerek ışık absorpsiyon özelliğinin iyileştirilmesine katkıda bulundu. Diğer yandan yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları, yük taşıyıcı ayrımı ve kullanımı için

faydalı olan foto-uyarılma sürecini içeren bant hibridizasyonunu optimize ettiğini gösterdi. Bu yöntem, fotokataliz ve diğer alanlar için optimize edilmiş konjugatif modifiye g-C₃N₄ ve kovalent organik malzemeler ile ilgili bileşenlerin tasarlanıp sentezlenmesi için yep yeni bir olarak görülebilir.

Benzen halkası destekli C₃N₄ (BD-g-C₃N₄ olarak gösterilir) saf katmanlı C₃N₄ sentezine benzer şekilde, üre ve mtrihiidroksibenzenin termal başlatma polimerizasyonu ve ardından ısıyla dağlama ile sentezlendi (Şekil 1.15-16).



Şekil 1. 15 BD-g-C₃N₄ sentezinin şematik görünümü [57,58]



Şekil 1. 16 Üre ve m-Trihidroksibenzenin termal polimerizasyonu ile BD-g-C₃N₄'ün sentezi sırasındaki olası işlemler.

1.12 Paladyum Katalizli Organik Sentez

Hayatımızın birçok alanında uygulanan işlemler çevre ve insan sağlığı için zarar teşkil eden kimyasal malzemeleri barındırmaktadır [59]. Bu sebepten ötürü sadece istediğimiz malzemelerin üretildiği, atık ve yan ürünlerin çok az olduğu, kolay, güvenli ve yeşil kimya çalışmaları ne kadar gerekli olduğu ortaya çıkmıştır [60]. Kimyasal tepkimeler çoğunlukla organik çözücülerde gerçekleştirilir. Organik sentezlerde kullanılan çoğu çözücünün tehlike yarattığı da bilinmektedir. Bu tehlikeler uçucu, alev alıcı ve toksik olmasıdır. Bundan ötürü özellikle son dönemlerde tehlikeli organik çözücülerin yerine bunlara alternatif zararsız çözücülerin bulunması, üretilmesi, geliştirilmesi üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu alternatif çözücülere örnek olarak su, iyonik sıvılar, süper kritik ortamlar (karbondioksit) perflorinli çözücüler verilebilir. Bu durum çevresel yönden incelendiğinde sentezlenme prosedürleri açısından birçok olumlu tarafının yansıra ürünün atık maddelerden kolaylıkla ayrılması açısından da bakıldığında avantajlı olduğu görülmektedir [61].

Geçiş metal komplekslerinden oluşan homojen kataliz günümüzün gelişmekte olan kimyasında çok kullanılmaktadır. Daha çok yüksek seçicilik (kemo, enantioseçicilik ve regio) gerektiren organik dönüşümlerde çok fazla tercih edilmektedir [62].

Kimyasal ve ilaç endüstrisinde amaçlanan ürünün 1000 katından daha fazla atık madde üretilmektedir. Eldeki veriler çevreye yararlı olan katalitik sistemlerin geliştirilmesinin önünü açmıştır. Üzerinde durulan en önemli nokta uzun süre dayanıklı olabilen ve yüksek seçicilik gösteren katalizörlerin hazırlanması için yapılan çalışmalar hızlanmıştır.

Periyodik tablonun ortasında olan geçiş metalleri, bir yerinde iki valens elektron kabuğu bulunan metalik elementlerdir. Homojen katalizde en fazla kullanılan geçiş metalleri Ru, Co, Rh, Ni, Pd ve Pt'dir.

Pd kimyası, [63] 1959 yılında keşfedilen Wacker prosesiyle bilim dünyasına sunulmuştur [64]. 20. yüzyılın yarısından sonra paladyumun katalizör olarak kullanımları ile ilgili çalışmalar hızlanmıştır [65]. Paladyumun katalizör olarak çok tercih edilmesinin dört temel sebebi vardır [66] Bu sebepler;

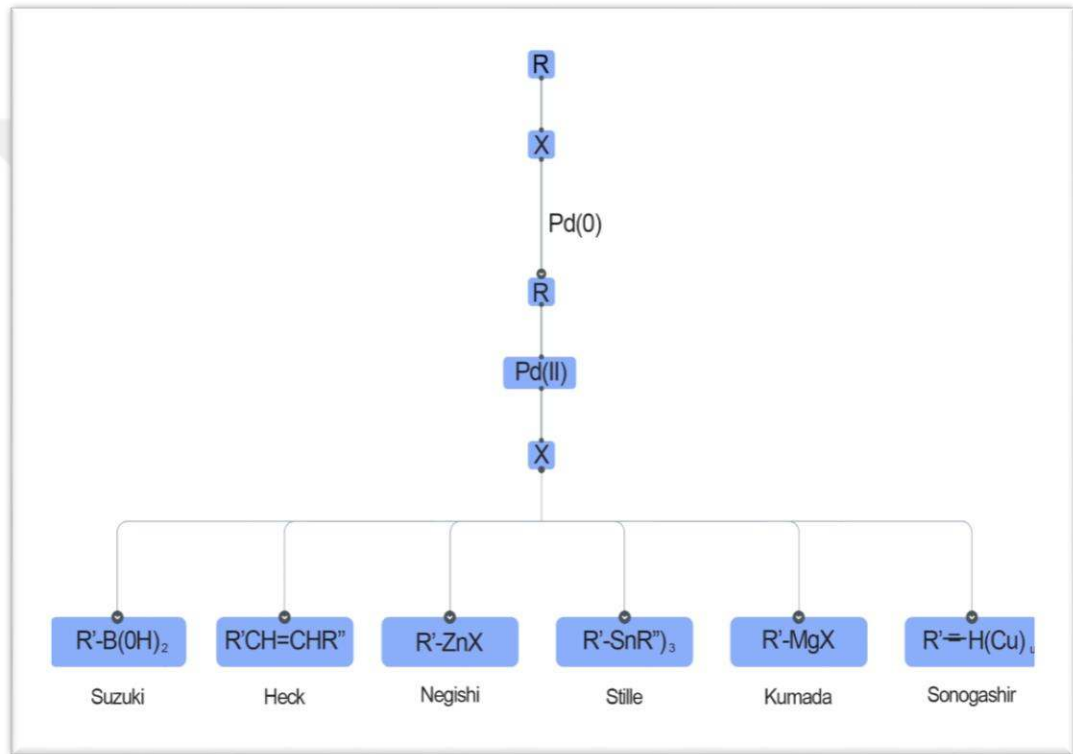
- i) Periyodik tabloda Nikel grubunun ikinci elementi olarak yerini alır. Paladyum atomunun atom büyüklüğü kararlılık ve reaktiviteyi; organoplatin bileşikleri ile karşılaştırıldığında daha rahat ayarlayabilmektedir.
- ii) Paladyumun yükseltgenme basamakları arasındaki (" 0 " ve " +2 ") enerji farkının küçük olmasından dolayı her iki basamakta da bulunabilir. Böylece paladyumun tek elektronlu ya da radikalik tepkimeler üzerinden ilerlemesini engellemiş olur. Bu şekilde istenmeyen yan reaksiyonları çok az hale getirilerek çok seçici katalizörler tasarlanabilir.
- iii) Pd-C bağları çoğunlukla apolardır. Ester, keton, nitro ve amit bileşikleri gibi polar fonksiyonel grup içeren bileşiklere göre daha az reaktivlik sergiler. Bu durumsa çok fazla istenilen bir durumdur. Buna örnek olarak organolityum ve Grignard bileşikleri karbonil gruplarına karşı oldukça reaktif oluşları verilebilir.
- iv) Paladyum kompleksleri kullanmak ve çalışmak kolaydır. Diğer komplekslere göre çok daha zararsız, oksijen ve neme karşı duyarsızdırlar. Paladyum çok fazla bulunmaz ama Platin, Rodyum, Iridyum ve Osmiyum ile karşılaştırıldığında daha hesaplıdır [67].

Tablo 1. 2. Palladyum elementinin elektronik ve geometrik yapısı

Yükseltgenme	Elektronik	Geometri
0	d^{10}	Tetrahedral
+2	d^8	Karedüzlem
+4	d^6	Oktahedral

Karbon-karbon eşleşme reaksiyonları çok basit moleküllerden başlayıp kompleks bileşiklerin oluşturulmasında çok fazla tercih edilmektedir. Karbon-karbon eşleşme reaksiyonlarında kullanılan birçok yöntem arasında, seçici ve farklı kullanımlarından ötürü Pd(0) katalizli reaksiyonlar çok fazla kullanılmaktadır [62]. Çapraz eşleşme

reaksiyonlarında periyodik tabloda yer alan yaklaşık 85 metalden birkaçı çok fazla kullanılmaktadır. Bunların en yaygın olanlarına örnek olarak Suzuki ve Heck tepkimelerinde kullanılan zehirsiz olan Pd, [68] Negishi reaksiyonlarında ise kullanılan Zn(çinko) verilebilir. Diğer yandan Stille, [69] Kumada [70] ve Sonogashira [71] reaksiyonlarında sırası ile Kalay, Magnezyum ve Bakırın organometal bileşikleri tercih edilmektedir. Palladyum katalizli yaygın reaksiyon türleri Şekil 1.17’de gösterilmektedir.

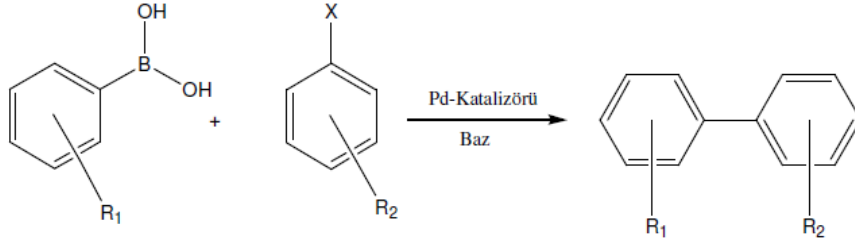


Şekil 1. 17 Palladyum katalizli C-C Eşleşme reaksiyon türleri

1.12.1 Palladyum Katalizli Suzuki-Miyaura C-C Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu

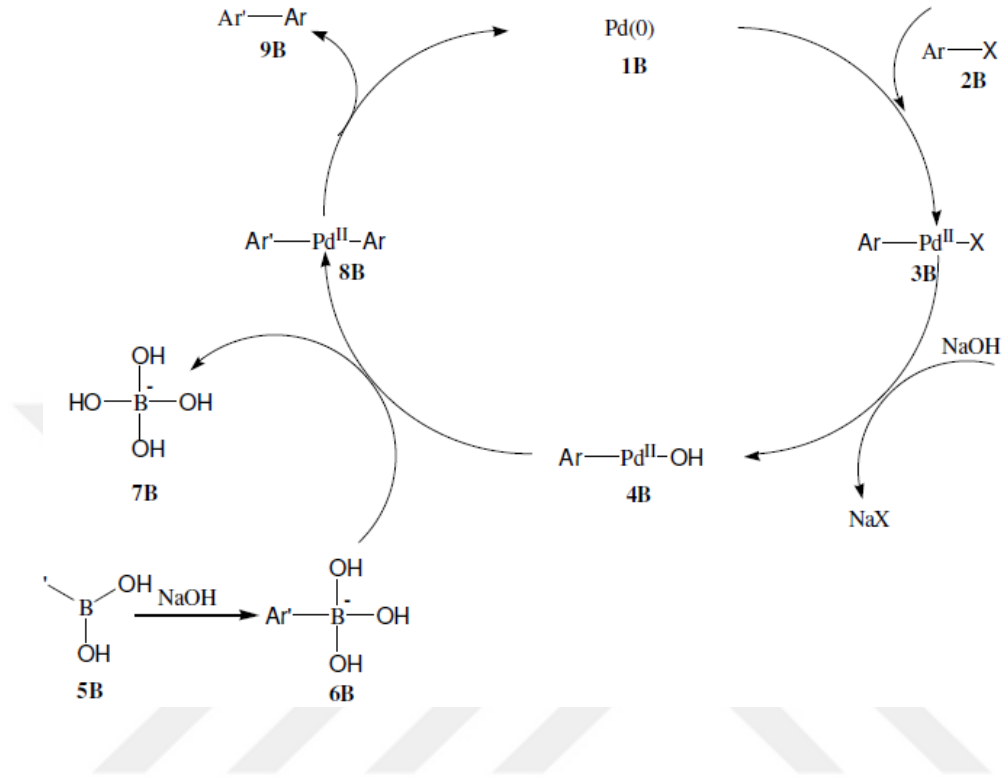
Karbon-karbon bağları oluşturmak için Suzuki-Miyaura reaksiyonu, alkil boronik asitlerin alkil halojenürlerle çapraz bağlanması, hem verimli ve hem de daha az toksik bir yöntemdir. Tepkime bir çok fonksiyonel gruplarla gerçekleşebilir, su ile birlikte reaksiyon olumsuz etkilenmez. Suzuki ve Miyaura'nın 1979'da yayınladığı

araştırmasında, 1-alkenilboranların hem 1- alkenil hem de 1-alkinil halojenürler [68] ve aril halojenürler ile çapraz eşleşmesini göstermiştir. Reaksiyon için önemli olan, transmetalasyon esnasında boronik asidin aktivasyonunu kolaylaştırmak için bir bazın gerekliliği idi. NaOMe, NaOH, NaOEt ve NaOAc bileşikleri ile başarılı çapraz eşleşme gerçekleştirdiği , trietilamin gibi Lewis bazlarının ise çapraz eşleşme gerçekleştirmedeği görülmüştür [68].



Şekil 1. 18 Pd(0) katalizörlüğünde aril veya vinil halojenürlerle olan reaksiyonu

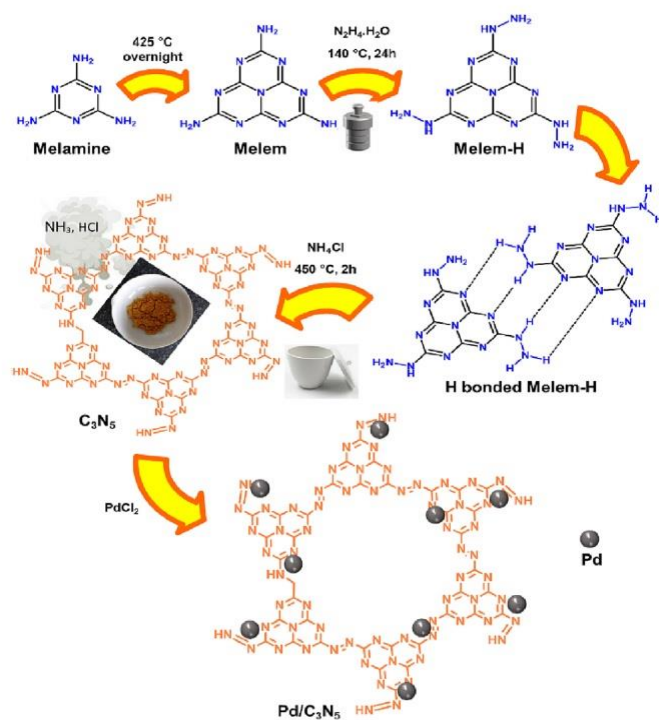
Aril halojenürlerden Suzuki kapling reaksiyonlarında kullanılanların aktivite sıralaması: R-I> R-OTf> R-Br> R-Cl seklindedir. Ucuz ve kolay bulunabilir olmasına [72] rağmen klorür türevleri, aynı şartlarda iyodür, bromür ve OTf(triflat) türevlerine göre çok az reaktivlik göstermektedir[73]. Klorür türevlerinin reaktivliğinin düşük olmasının en önemli nedeni dissosiasyon enerjisinin " C-Cl " bağında daha yüksek oluşudur. Ph-Cl: 96 kcal/mol, Ph-Br: 81 kcal/mol ve Ph-I: 65 kcal/mol bağ dissosiasyon enerjileri göz önüne bulundurulduğunda aril halojenürlerin palladyum katalizli eşleşme reaksiyonlarında hız belirleyici basamak olan Pd(0) merkezine oksidatif katılmasındaki isteksizlik rahatlıkla anlaşılmaktadır [72].Suzuki reaksiyonlarının bir çok avantajı vardır.Bunlar; zehirli olmaması, farklı yollarla kolay elde edilebilmeleri, ısıya, neme ve havaya karşı boronik asit türevlerinin kararlı olması ve ürünün ortamdaki rahat ayrılabilmesi sebebiyle çok fazla avantajları mevcuttur. Endüstriyel alanlarda çok tercih edilen bir reaksiyondur. Örnek olarak Losartan (hipertansiyon ilacı) Suzuki eşleşme reaksiyonu ile üretilmektedir [74]. Suzuki reaksiyonlarında THF, eter, dioksan, DMF gibi organik çözücüler kullanılmaktadır.



Şekil 1.19 Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme reaksiyonunun mekanizması [74]

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Mohammadikish ve Mosleh bir grafit karbon nitrür sisteminin (C_3N_5) hazırlayıp ve ardından C_3N_5 'i çeşitli miktarlarda Pd nanoparçacıkları ile modifikasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Öncelikle C_3N_5 'i melem hidrazin öncüsünün termal deamoniasyonu ile sentezlediler ve daha sonra metalik bir bileşik oluşturmak için Pd katyonları ile modifiye ettiler. C_3N_5 'in N açısından zengin yüzeyi ile ilgili olarak, Pd^{2+} katyonları, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve X-ışını kırınımı (XRD) analizleri tarafından güçlü bir şekilde desteklenen hafif koşullarda hızla Pd nanoparçacıklarına indirgendiğini gözlemlediler. Ayrıca, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) analizleri, C_3N_5 'in yüzeyinde 20 nm Pd nanopartiküllerin oluşumunu açıkça gösterdi. Elde edilen Pd/ C_3N_5 kompoziti, Suzuki-Miyaura birleştirme reaksiyonları için belirgin fotokatalitik performans sergilemiştir (oda sıcaklığında 25 dakika boyunca %91). Bu çalışma aynı zamanda çeşitli miktarlardaki Pd katyonunun Suzuki Miyaura eşleşme reaksiyonlarının ilerlemesindeki etkisini de karşılaştırmaktadır. Bu çalışma, Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunda bir fotokatalizör olarak Pd yüklü- C_3N_5 'i bildiren ilk araştırmadır. Ayrıca, bu yöntem, fotokataliz alanında mükemmel potansiyele işaret eden C_3N_5 'in yüzeyine çeşitli metalleri yüklemenin en iyi yolu olabilir [75].



Şekil 2.1 C₃N₅ ve Pd/C₃N₅'in şematik sentez prosedürü[75]

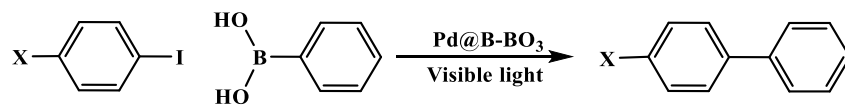
Tablo 2.1 4-bromonitrobenzen ve fenilboronik asit arasındaki optimize edilmiş fotokatalitik Suzuki reaksiyonu [75].

Entry	Catalyst (mg)	Base	Solvent	hν	Time (min)	Yield (%)
1	10	K ₂ CO ₃	Ethanol	+	25	91
2	10	K ₂ CO ₃	DMSO	+	25	87
3	10	K ₂ CO ₃	DMF	+	25	85
4	10	K ₂ CO ₃	Toluene	+	35	74
5	10	K ₂ CO ₃	H ₂ O	+	50	63
6	10	Na ₂ CO ₃	Ethanol	+	35	83
7	10	K ₃ PO ₄	Ethanol	+	55	59
8	10	NaOH	Ethanol	+	35	58
9	10	KOH	Ethanol	+	35	52
10	10	NaOAc	Ethanol	+	45	48
11	10	Et ₃ N	Ethanol	+	35	36
12	5	K ₂ CO ₃	Ethanol	+	25	71
13	15	K ₂ CO ₃	Ethanol	+	25	91
14	20	K ₂ CO ₃	Ethanol	+	25	93
15	10	K ₂ CO ₃	Ethanol	—	25	35
16	None	K ₂ CO ₃	Ethanol	+	300	0
17	10	K ₂ CO ₃	Ethanol	+	10 min	67
	After filtering the catalyst				60 min	68

Note: Reaction conditions: 4-bromonitrobenzene (1.0 mmol), phenylboronic acid (1.2 mmol), base (2 mmol), and solvent (3 mL).

Zi Jun Wang ve diğeri yarı iletken konjuge mikro gözenekli bir polimer poli(benzoksadiazol) (BBO₃) ile Pd NP'ler arasındaki arayüzde fotoamplifiye edilmiş heteroeklem etkisini kullanmayı hedefleyen bir fotokatalizör sentezlemişler. Pd nanopartikülleri polimer destek malzemesine immobilizasyon yöntemiyle dekore edilmiş. Tanımlama çalışmalarında Pd nanopartiküllerin boyutunun 5-10 nm arasında olduğu, ağırlıkça %3 oranında (ICP Analiz) en iyi fotokatalitik etkinliği gösterdiği tespit edilmiş. Elde ettikleri fotokatalizörün fotokatalitik etkisini oda sıcaklığında iyodobenzenin ile fenilboronik asitin Suzuki C-C kapling eşleşme reaksiyonunda görünür ışık aydınlatması altında incelemişler. Tablo 1'de görüldüğü gibi reaksiyon, beklendiği gibi, oda sıcaklığında 2 saat içinde hemen hemen kantitatif bir verimle gerçekleşmiş. Kontrol deneylerinde; karanlıkta 7 saatte %13 dönüşüm gerçekleşirken, Pd NP'lerin immobilizasyonu olmadan saf B-BO₃ hazırlanmasından sonra B-BO₃'te bulunan artık Pd miktarı (~50 ppm) nedeniyle Pd@C'nin fotokatalizör olarak kullanılması, %16'lık bir dönüşüme yol açmış. Bu, Pd ve B-BO₃ arasındaki hibrit heterobağlantının sağladığı fotokatalitik aktiviteye kıyasla Pd plazmonik etkisinin küçük bir katkısına işaret edilmiş. Bu çalışmayla Pd@B-BO₃'ün, metal-yarı iletken arayüzünde foto-yükseltilmiş Schottky etkisi yoluyla Suzuki birleştirme reaksiyonları için verimli, heterojen fotokatalizörler olarak kullanılabileceğini göstermişler [76].

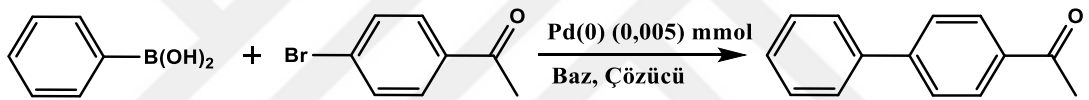
Tablo 2.2 Pd@B-BO₃a Kullanılarak Fotokatalitik Suzuki Eşleştirme Reaksiyonunun Taraması ve Mekanizma Çalışması [Hata! Yer işareti tanımlanmamış.]



entry	X	reaction condition variations	light	yield ^b (%)
1	H	-	+	98
2	H	-	-	13 ^c
3	H	no K ₂ CO ₃	+	-
4	H	no Pd@B-BO ₃	+	-
5	H	B-BO ₃ as photocatalyst	+	trace
6	H	Pd@C as photocatalyst	+	16 ^d
7	F	-	+	94
8	F	hole scavenger	+	21 ^e
9	F	radical scavenger	+	30
10	F	radical and hole scavengers	+	trace ^f

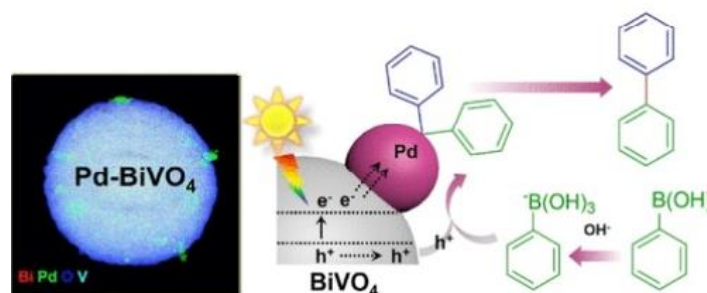
^aReaksiyon koşulları: iyodobenzen (0,5 mmol), fenilboronik asit (0,55 mmol), K₂CO₃ (0,75 mmol), Pd@B-BO₃ (10 mg, ağırlıkça %3 Pd içeriği), DMF/H₂O (1,5 mL/1,5 mL), beyaz LED lamba (1,2 W/cm²), su banyosu, oda sıcaklığı, 2 sa. ^bKromatografiden sonra izole edilmiş verimler. ^cKaranlıkta, 5 sa. ^d6 mg Pd@C (ağırlıkça %5 Pd içeriği). ^e21 %4-fluorobifenil verimi ve %17 4,4'-difluorobifenil verimi. ^fEser miktarda 4-fluorobifenil ve %8 verimle 4,4'-difluorobifenil.

Durap ve Metin, fenilboronik asit ve çeşitli aril halojenürlerin Suzuki-Miyaura çapraz bağlanması için kimyasal olarak türetilmiş grafen (CDG) üzerinde desteklenen monodispers paladyum nanoparçacıklarının (NP'ler) katalizini ele almışlardır. Monodispers Pd NP'ler, paladyum (II) asetilasetonatın oleylamin içindeki morfolin boran kompleksi ile indirgenmesinden sonra sentezlendiler ve sıvı faz toplanma metodu ile kimyasal olarak türevlendirilmiş grafen (CDG) ürettirler. Kolloidal Pd NP'ler ve CDG-Pd katalizörü, TEM, XRD, SEM ve ICP-MS analizleri ile karakterize ettiler. CDG-Pd katalizörü, hafif koşullar altında iyodürler, bromürler ve hatta klorürün de içinde olduğu farklı aril halojenürlerin Suzuki-Miyaura çapraz bağlantılarında aktivitesinin yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Daha da önemlisi, yeniden kullanılabilirlik deneyleri, CDG-Pd katalizörünün, 15. katalitik döngüden sonra oldukça dayanıklı olduğunu ortaya çıkardı[77].



Şekil 2.2 Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme reaksiyonunun mekanizması [74]

Choe ve diğerleri görünür ışık kaynaklı fotokatalitik reaksiyonlar için Pd destekli BiVO₄ mikroküreleri (Pd-BiVO₄) hazırlamışlar. BiVO₄'ün kristal yapısının ve tane boyutunun etkisinin ve biriken Pd nanoparçacıklarının rolünün, katalizörün görünür ışık aktivitesine olan etkisini araştırmışlar. Elde edilen Pd-BiVO₄ kompozitinin fotokatalitik etkisini beyaz bir ışık yayan diyotla ışınlama altında, organik bir boyanın ayrışmasında incelemişler, önemli ölçüde geliştirilmiş katalitik aktivite sergilediğini belirlemişler. Aynı zamanda elde edilen Pd-BiVO₄ fotokatalizörünü görünür ışıkla indüklenen Suzuki-Miyaura birleştirme reaksiyonu yoluyla katalitik organik dönüşüm için de kullandıklarında katalitik etkinliğinin yüksek olduğunu tespit etmişler. Pd-BiVO₄(HT), değerli fotokatalitik reaksiyonlar için iç mekân LED ışığının kullanımında potansiyel uygulanabilirlik sergileyeceği bildirilmiştir [78].



Şekil 2.3. Pd Yüklü BiVO₄ Mikrokürelerin Fotokatalitik Aktivitesini ve Suzuki- Miyaura Bağlanma Reaksiyonu Gösteren Genel Şema [78]

Tablo 2.3. Optimize edilmiş koşullarda Suzuki Eşleştirme Reaksiyonunun Taraması ve Mekanizması [78]

entry	solvent	Base	variations	yield (%) ^b
1	H ₂ O	K ₂ CO ₃		trace
2	EtOH	K ₂ CO ₃		44
3	EtOH/H ₂ O (1:1)	K ₂ CO ₃		89
4	EtOH/H ₂ O (3:1)	K ₂ CO ₃		94
5	EtOH/H ₂ O (1:3)	K ₂ CO ₃		30
6	EtOH/H ₂ O (3:1)	Cs ₂ CO ₃		72
7	EtOH/H ₂ O (3:1)	Na ₂ CO ₃		6
8	EtOH/H ₂ O (3:1)	KOH		15
9	EtOH/H ₂ O (3:1)	NaOAc		trace
10	EtOH/H ₂ O (3:1)	K ₂ CO ₃	10 equiv of TEA	N.R.
11	EtOH/H ₂ O (3:1)			N.R.
12	EtOH/H ₂ O (3:1)	K ₂ CO ₃	BiVO ₄ Instead of Pd-BiVO ₄	N.R.
13	EtOH/H ₂ O (3:1)	K ₂ CO ₃	PdCl ₂ Instead of Pd-BiVO ₄	44
14	EtOH/H ₂ O (3:1)	K ₂ CO ₃	no <i>hν</i>	22
15	EtOH/H ₂ O (3:1)	K ₂ CO ₃	blue LEDs (18 W) Instead of white LEDs	94
16	EtOH/H ₂ O (3:1)	K ₂ CO ₃	0.01 equiv of Pd-BiVO ₄	24 (93 ^c)
17	EtOH/H ₂ O (3:1)	K ₂ CO ₃	0.05 equiv of Pd-BiVO ₄	76 (94 ^d)
18	EtOH/H ₂ O (3:1)	K ₂ CO ₃	0.1 equiv Pd-BiVO ₄ (6.5 wt % of Pd)	43

^aReaction scale: **1a** (0.1 mmol), **2a** (0.1 mmol), solvent (1 mL), and Pd-BiVO₄ (3.4 mg, the amount of Pd is 2 wt % corresponding to 0.0058 equiv). ^bThe yields were determined by GC spectroscopy using *n*-dodecane as the internal standard. ^c12 h reaction time. ^d3 h

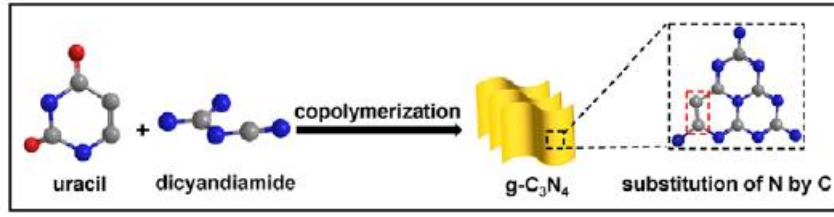
Prajapati ve diğeri, oda sıcaklığında kobalt ftalosiyanın aşılı NiO (CNO) fotokatalizörü kullanılarak çeşitli haloarenler ve fenilboronik asit arasındaki ilk başarılı paladyumsuz görünür ışık destekli Suzuki çapraz eşleşme reaksiyonunu incelemiştir. karakterizasyonu için HR-TEM, TGA(Termo-Gravitik Analiz), FT-IR, XPS, UV-Vis ve XRD teknikleri yapılmıştır. Geliştirdikleri sistem, çok çeşitli süstitüe edilmiş kloro ve bromobenzenler için verimli bir şekilde çalışmış ve karşılık gelen bağlı ürünü orta ila mükemmel verimlerde vermiştir. %92 bifenil verimi ile klorobenzenin maksimum %95 dönüşümünü sağlamışlardır. Benzer deneysel koşullar altında, ayrı ayrı CoPc ve NiO herhangi bir etkinlik göstermezken, her iki bileşenin fiziksel karışımı önemli ölçüde azalan bir etkinlik gösterdiğini belirtmişler. CoPc, yarı iletkenin CB'sine sürekli bir elektron kaynağı sağlayan bir ışığa duyarlılaştırıcı görevi görmüştür. Geliştirilen fotokatalist, neredeyse tutarlı bir verimlilikle birkaç çalıştırmadan sonra kolayca ayrılabilir ve başarılı bir şekilde geri dönüştürülebilir. Mevcut çalışma, paladyum içermeyen koşullar altında uygun maliyetli nikel bazlı bir fotokatalizör kullanarak C-C bağlarının oluşumu için sürdürülebilir bir yaklaşımı ve ortam sıcaklığı bileşikler altında bol miktarda mevcut güneş enerjisi kullanmanın faydalarını göstermektedir [79].



Şekil 2.4 a) Fotokatalitik Paladyum içermeyen Suzuki çapraz eşleşme reaksiyonu b) Haloarenler ve fenilboronik asidin fotokatalitik Suzuki çapraz bağlanmasının olası mekanizması [79]

Durap ve diğerleri polivinil pirolidon (PVP) ile stabilize edilmiş paladyum (0) nanopartiküllerin sentezi ve karakterizasyonu için yeni bir yöntem üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Hazırlanan paladyum katalizörünün ılıman koşullar altında sırasıyla fenilboronik asit ve stiren ile aril bromürlerin Suzuki birleştirme ve Heck reaksiyonlarında katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Paladyum (0) nanopartikülün karakterizasyonu için TEM, XPS, UV-Vis ve XRD teknikleri yapılmıştır. Parçacık boyutu 4,5 +/- 1,1 nm olan PVP ile stabilize edilmiş paladyum (0) nanokümleri yeni bir yöntem kullanılarak hazırlanmıştır: potasyum tetrakloropalladat(II) ve PVP karışımının metanol içinde 80 °C'de 1 saat geri akıtılması, ardından sodyum borohidrit ile indirgeme işlemini yapmışlardır. Bu şekilde hazırlanan paladyum(0) nanokümleri çözelti halinde haftalarca stabil kalmış, katı maddeler olarak izole edilebilmiştir. Tekrar kullanılabilirlik deneyleri, PVP ile desteklenmiş paladyum(0) nanokümlerinin, Heck ve Suzuki birleştirme reaksiyonlarında esasen hiçbir aktivite düşüşü olmaksızın beş defa daha kullanılabileceğini göstermiştir [80].

Huang ve diğerleri görünür ışık altında fotokatalitik hidrojen üretimi için Schiff-baz reaksiyonu yoluyla π -elektron bakımından zengin urasil ile disiyandiamidi kopolimerize ederek azot atomunu karbon atomuyla yer değiştirerek basit ve etkili bir strateji kullanarak benzen halkası katkılı g-C₃N₄ nano tabakalı fotokatalizör geliştirdiler. Bu çalışmada C₄N₂ halkasının g-C₃N₄ halkalı yapısına doğrudan dahil edilmesinin sadece g-C₃N₄'ün yapısal özelliklerini korumakla kalmayıp, bant aralığını 2.75'ten 2.58 eV'ye düşürdüğünü, aynı zamanda fotojenere eksitonların ayrışmasını da etkili bir şekilde artırdığı görülmüş. Elde edilen nano tabakalı katalizörün katalitik etkinliği hidrojen oluşum hızı ile belirlenmiş, beklendiği gibi optimum C kendinden katkılı g-C₃N₄'ün fotokatalitik hidrojen oluşum hızı, sırasıyla görünür ışık maruziyeti ve mavi ışık aydınlatması altındaki saf g-C₃N₄'ün neredeyse 13 ve 20 katı kadar yüksek olduğu görülmüş. Ayrıca, optimum örnek yeşil ($\lambda = 500$ nm) ve sarı ($\lambda = 550$ nm) ışık aydınlatması (sırasıyla 94.07 ve 28.47 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) altında mükemmel performans göstermiş [81].



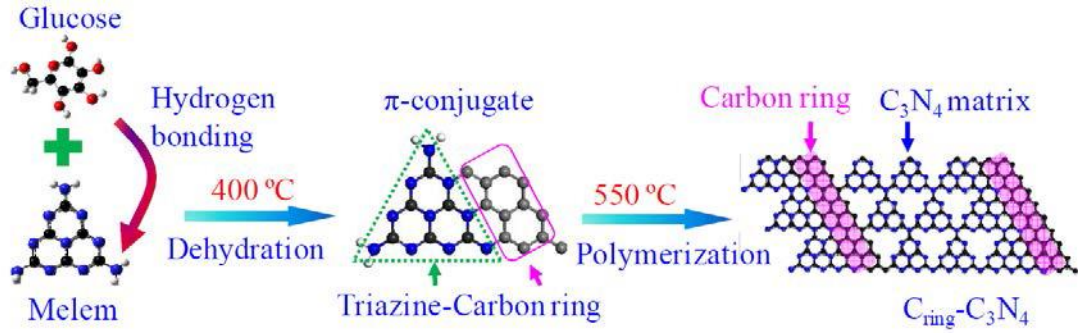
Şekil 2. 5 g-C₃N₄'ün triazin halkasındaki köprüleme N'nin ikamesi karbon atomu ile (C, N ve O atomları gri, mavi ve sırasıyla kırmızı toplar) yer değiştirmesi [81]

Park ve arkadaşları zararlı kirleticilerin arıtımı için görünür ışık altında aktif olan g-C₃N₄-TiO₂ sinerjik etkiye sahip fotokatalitik nanokompozit ürettirler. Elde edilen bu kompozit fotokatalizör, bir termal dönüşüm metodolojisi ile hazırlandı. Daha sonra enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak kompozitin yapısal ve morfolojik özelliklerini karakterize etmişler. Örneklerin bant boşluk enerjisi UV-Vis difüz yansıtma (DRS) spektroskopisi kullanılarak tahmin edilmiş ve C₃N₄-TiO₂ kompozitinin görünür ışık altında aktif olduğu tespit edilmiştir. Hazırlanan örneklerin etkinliği Cr (VI) iyonlarının indirgenmesi ve Metilen Mavisi (MB) bozunması ile incelemişlerdir. Sonuç olarak g-C₃N₄ ve doped TiO₂ arasındaki arayüzde hızlı bir elektron transferini kolaylaştıran bir sinerjistik hetero eklem oluşumu sayesinde C₃N₄-TiO₂'de gelişmiş fotokatalitik aktivite ve yüksek kimyasal stabilite gözlenmiştir [82].

Diğer yandan Bulut ve arkadaşları Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonları için aerobik koşullarda hidroksiapatit nanokürelerle dekore edilmiş aktifliği yüksek ve tekrar kullanılabilir Pd nanopartikül katalizörün sentezlemişlerdir. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonları için ılıman koşullar altında tekrar kullanılabilir, kolay hazırlanabilir ve aktivitesi yüksek nanokatalizörlerin geliştirilmesi, sentetik organik kimya açısından çok önem arz etmektedir. Hazırlanan katalizörün karakterizasyonu için TEM, SEM, ICP OES, HRTEM, XPS, P-XRD ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri yapılarak nano boyutlu (~50 nm) hidroksiapatit (nano-HAp) yüzeyinde 3.7±1.3 nm boyutunda paladyum(0) nanopartiküllerinin varlığı belirtilmiştir. Önceden aktiflik göstermeyen Pd nanopartikülün ve nano-HAp (PdNPs@nano-HAp) kombinasyonu, farklı arilbromidlerin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonlarında, yeşil ve aerobik koşullar altında fenilboronik asit ile çok iyi

aktivite gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca, hazırlanan bu yeni nanopartiküllerinin, yeniden kullanılabilirlik deneyleri boyunca dayanıklı nanokatalizör olduğu, yüksek dönüşümde 10 saatten sonraki katalitik çevrim sonucunda doğal etkinliklerini yüksek oranda korudukları ortaya konulmuştur [83].

Che ve arkadaşları, yenilenebilir güneş enerjisinin sürdürülebilir dönüşümü ve depolanması için büyük bir öneme sahip, doğrudan ve verimli fotokatalitik su ayırma, görünür ışık altında fotokatalitik hidrojen üretimi için benzen halkası katkılı, iki boyutlu C_3N_4 tabanlı düzlem içi heteroyapılı (Cring)- C_3N_4 fotokatalizörünü geliştirmişlerdir. Bu benzen halkası katkılı (Cring)- C_3N_4 , melamin ve glukozun birkaç kez ısıtılarak yapılan bir sentez yöntemiyle elde edilmiştir.



Şekil 2.6 C_3N_4 'ün benzen halkalı düzlem içi heteroyapısı için sentetik yol [84]

(Cring)- C_3N_4 katalizörün fotokatalitik etkisi mevcut reaksiyon ve ölçüm koşulları altında, saf suda herhangi bir reaktif olmadan Cring- C_3N_4 süspansiyonunun hidrojen üretme miktarı hesaplanmıştır. Numunenin görünür ışık ($\geq 420\text{ nm}$) ışınlaması altında fotokatalitik H_2 evrim hızı $150\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}\text{ h}^{-1}$ 'e çıkmış, g- C_3N_4 ($12\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}\text{ h}^{-1}$) kıyasla 10 kat arttığı belirlenmiştir [84].

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

Sentezlenen tüm katalizörler Uv-DR, ICP-MS, P-XRD, FT-IR, TEM, SEM, EDX, XPS, BET ile karakterize edildi.

3.1.1 Kullanılan materyal,

- 1) $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$ (üre)
- 2) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Palladyum nitrat dihidrat)
- 3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ (İyodobenzen)
- 4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (Klorobenzen)
- 5) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (Bromobenzen)
- 6) K_2CO_3 (Potasyum karbonat)
- 7) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (Aseton)
- 8) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Etil alkol)
- 9) H_2O (Saf su)
- 10) KOH (Potasyum hidroksit)
- 11) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (Dioksan)
- 12) Cs_2CO_3 (Sezyum karbonat)
- 13) NaBH_4 (Sodyumborhidrür)
- 14) $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$ (4-Bromotoluen)
- 15) $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ (Dimetilformamid) DMF
- 16) K_3PO_4 (Potasyum fosfat)
- 17) $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}$ (4-Bromoasetofenon)
- 18) Benzen
- 19) $\text{PhB}(\text{OH})_2$ (Fenil boronik asit)
- 20) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ (Trihidroksi benzen)

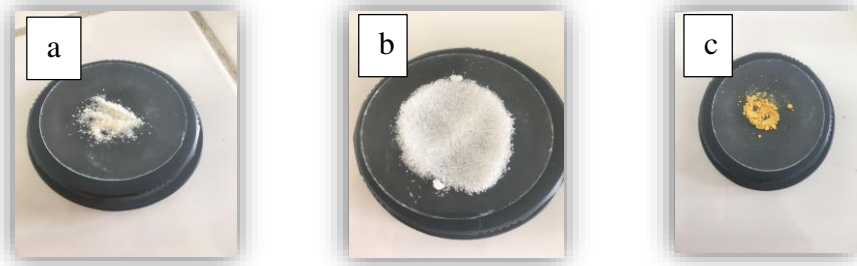
3.1.2 Kullanılan Cihazlar ve Gereçler

Bu çalışmada hazırlanan Pd@BD-g-C₃N₄-35 nanokatalizörünün tanımlanması amacıyla kullanılan yöntemler şunlardır;

1. XRD Analizi, Harran Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (HÜBTAM)
2. FT-IR analizi, Dicle Üniversitesi Eczacılık Fakültesinde; Agilent Technologies Cary 630 FTIR
3. Brunauer, Emmet Ve Teller (BET) Analizi, Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Araştırma Laboratuvarı ve Harran Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (HÜBTAM)
4. XPS Analizi, Erzurum Atatürk Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında; (DAYTAM) - Kratos AXIS ultra imaging X-ray photoelectron spectrometer
5. TEM Analizi Bayburt Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde,
6. UV-DR Analizi, Erzurum Atatürk Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında; (DAYTAM); - Shimadzu UV-1700
7. SEM Analizi, Erzurum Atatürk Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında; (DAYTAM) ; -Zeiss Evo 50

3.2 Metot

3.2.1 Katalizör Destek Malzemesinin (BD-g-C₃N₄) Sentezi



a) m-Trihidroksibenzen

b) Üre

c) BD-g-C₃N₄

Şekil 3. 1. BD-g-C₃N₄ nanokompozitinin sentez öncesi ve sonrası görüntüsü

BD-g-C₃N₄ destek malzemesini hazırlarken 3 farklı oranda m-Trihidroksibenzen [C₆H₃(OH)₃] kullanıldı.

BD-g-C₃N₄-25, BD-g-C₃N₄-35 ve BD-g-C₃N₄-45 Destek Malzemelerinin Hazırlanması

m-Trihidroksibenzen [C₆H₃(OH)₃] den sırası ile 25 mg, 35 mg ve 45 mg alınıp üzerine katı halde bulunan 10 ar g üre eklendi. Havanda homojen şekilde görünüme kavuşuncaya kadar dövüldü. Daha sonra havandan alınan karışım, 50 ml lik seramik potaya alındı ve potanın üzeri alüminyum folyo ile kapatıldı. Örtülü pota, bir kül fırınında yaklaşık dakikada 10 °C artacak şekilde ısıtma hızı ile 530 °C'de 1,5 saat boyunca fırında bekletildi. Böylece 3 farklı oranda m-Trihidroksibenzen kullanarak 3 farklı destek malzemesi üretmiş olduk. Hazırlık sırasında sistemin herhangi bir inert gazla pompalanmasına ve temizlenmesine gerek duyulmamıştır. Polimerize ürün oda sıcaklığına soğutulduktan sonra yıkama ve saflaştırma yapılmadan tüm karakterizasyon ve ölçümler için direkt olarak kullanıldı.

3.2.2 Farklı Yüzdelerde (%0.1, %0.5, %1, %2, %3) BD-g-C₃N₄ Destekli Pd (0) (Pd@BD-g-C₃N₄) Nanoparçacıkların Hazırlanması

%1'lik Pd@BD-g-C₃N₄-25 , Pd@BD-g-C₃N₄-35 ve Pd@BD-g-C₃N₄-45 Katalizörlerinin Hazırlanması

Öncelikle 3,78 mg Pd(NO₃)₂ ve 150 mg BD (25,35 ve 45 mg) m-trihidroksibenzen kullanılarak kullanıldı. 150 mg BD-g-C₃N₄ 30 ml saf suda 30 dk süresince manyetik karıştırıcıda karıştırıldı, ardından farklı bir beherde 3,78 mg Pd (NO₃)₂ 10 ml saf suda 15 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı ve metal tuzunun saf suda iyice çözünmesi sağlandı. Oluşan Pd (NO₃)₂ çözeltisini manyetik karıştırıcıdaki üç farklı oranda hazırlanmış BD-g-C₃N₄ çözeltilerinin üzerine yavaşça ilave edildi. Oluşan karışımlar 1saat boyunca manyetik karıştırıcıda dakikada 350 devirde karıştırıldı. 1 saatin sonunda her birine ayrı ayrı 7,89 mgram NaBH₄ 5 ml saf suda çözünmüş olan çözelti Pd metalinin indirgemesi için manyetik karıştırıcıdaki çözelti üzerine damla damla eklendi. Bu esnada çözeltide kabarcıklar oluştu. Kabarcıkların kaybolması ile (ortalama 30 dk) çözelti alınarak süzgeç kağıdına alındı ve saf su ve etanolde yıkanarak vakumlu etüvde 2 saat ortam sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Kuruyan %1'lik

Pd@BD-g-C₃N₄-25, Pd@BD-g-C₃N₄-35, Pd@BD-g-C₃N₄-45 süzgeç kağıdının üzerinden spatül ile alındı. Böylece %1' lik sırası ile Pd@BD-g-C₃N₄-25, Pd@BD-g-C₃N₄-35, Pd@BD-g-C₃N₄-45 nanokompozitleri elde edilmiş oldu.

%2'lik Pd@BD-g-C₃N₄-25 , Pd@BD-g-C₃N₄-35 ve Pd@BD-g-C₃N₄-45 Katalizörlerinin Hazırlanması

Öncelikle 7,66 mg Pd(NO₃)₂ ve 150 mg BD-g-C₃N₄ (25, 35 ve 45 mg m-trihidroksibenzen kullanılarak) kullanıldı. 150 mg BD-g-C₃N₄ 30 ml saf suda 30 dk süresince manyetik karıştırıcıda karıştırıldı, ardından farklı bir beherde 7,66 mg Pd (NO₃)₂ 10 ml saf suda 15 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı ve metal tuzunun saf suda iyice çözünmesi sağlandı. Oluşan Pd(NO₃)₂ çözeltisini manyetik karıştırıcıdaki üç farklı oranda hazırlanmış BD-g-C₃N₄ çözeltilerinin üzerine yavaşça eklendi. Oluşan karışımlar 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda dakikada 350 devirde karıştırıldı. 1 saatin sonunda her birine ayrı ayrı 15,9 mgram NaBH₄ 5 ml saf suda çözünmüş olan çözelti Pd metalinin indirgemesi için manyetik karıştırıcıdaki çözelti üzerine damla damla eklendi. Bu esnada çözeltide kabarcıklar gözlemlendi. Kabarcıkların kaybolması ile (ortalama 30 dk) çözelti alınarak süzgeç kağıdına alındı ve saf su ve etanolde yıkanarak vakumlu etüvde 2 saat ortam sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Kuruyan %2'lik Pd@BD-g-C₃N₄-25, Pd@BD-g-C₃N₄-35, Pd@BD-g-C₃N₄-45 süzgeç kağıdının üzerinden spatül ile alındı. Böylece %2' lik sırası ile Pd@BD-g-C₃N₄-25, Pd@BD-g-C₃N₄-35, Pd@BD-g-C₃N₄-45 nanokompozitleri elde edilmiş oldu. Bu metal yükleme işlemleri sırası ile %0.1, %0.5, %3 için de tekrarlandı. Daha sonra katalitik ve fotokatalitik reaksiyonlarda incelendi.

3.2.3 Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Tepkimeleri

Kataliz İçin Genel Yöntem:

Reaksiyon için kullanılan yöntemler şu şekildedir; 1,0 mmol *p*-bromoasetofenon ve 1,5 mmol fenil boronik asit, 2,0 mmol baz, 5 mL çözücü ile birlikte bir Schlenk balonu içinde çözüldü, reaksiyon karışımının sıcaklığı ayarlandıktan sonra katalizörden karışıma %1,0 mmol ekleyip reaksiyon başlatıldı. Aralıklarla numune alınıp aseton ve flash kromatografisi ile saflaştırma işlemi yapıldı. Bu işlemlerin ardından GC'de ürünümüz olan *p*-bromoasetofenonun dönüşüm oranı bulundu.

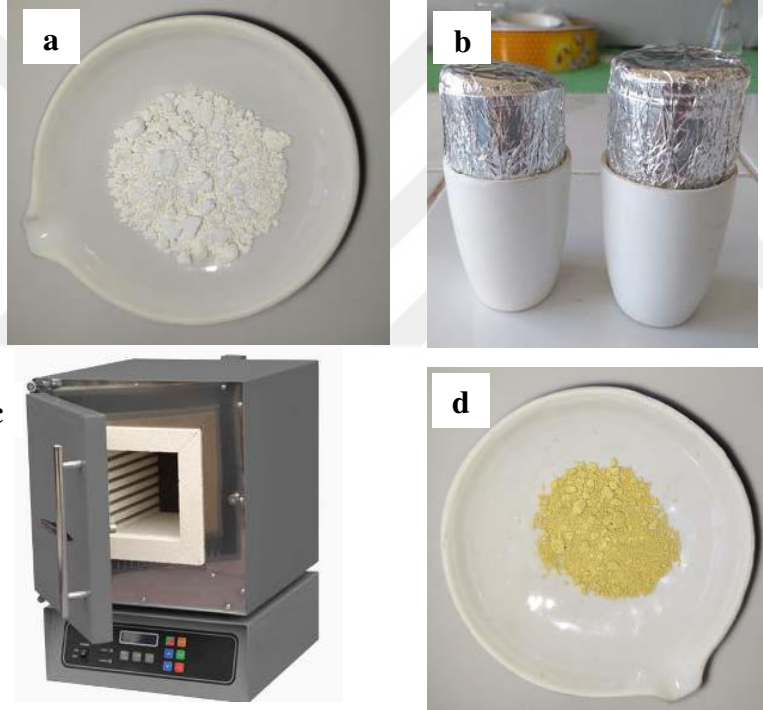
Fotokataliz İçin Genel Yöntem:

Hazırlanan katalizörlerin fotokatalitik etkinliklerini incelemek için ışık kaynağı olarak UV-görünür alan ışımasına sahip Osram 300 Watt ULTRA-VITALUX lamba kullanıldı. Reaksiyonda kullanılan miktarlar katalitik reaksiyonlarda kullanılan miktarlarla birebir aynı olup, optimize edilerek, oda sıcaklığında (geri soğutma sistemiyle sağlandı) gerçekleştirildi. Fotokatalitik inceleme için öncelikle 1,0 mmol *p*-bromoasetofenon ve 1,5 mmol fenil boronik asit, 2,0 mmol baz, 5 mL çözücü, %1,0 mmol katalizör geri soğutucu ceketli, quarz camdan yapılmış reaktör kabına aktarıldı. Aralıklarla numune alınıp aseton kullanılarak flash kromatografisi ile saflaştırma işlemi yapılır. Bu işlemlerin ardından GC’de ürünümüz olan *p*-bromoasetofenonun dönüşüm oranı bulundu.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Katalizör Destek Maddesi BD-g-C₃N₄-35 Hazırlanması

Bu çalışmada ilk olarak literatürden faydalanarak [56] destek maddesi BD-g-C₃N₄-35 hazırlandı. Bu amaçla 10 gram üre ve 35 mg m-Trihidroksibenzen (Floroglusinol) tartıldı. Homojen bir karışım oluşturacak şekilde karıştırılarak içiçe koyulmuş iki kroze kabına aktarıldı ve kül fırınında (muffle fırını) sıcaklık dakikada 10 °C artacak şekilde 1 saatte 530 °C'ye ısıtıldı. Oluşan ürün 1,5 saat 530 °C'de sinterleştirildi, ortam sıcaklığında soğutuldu (Resim 4.1 b). Elde edilen ürün başka bir işleme tabi tutulmadı, saklama kabına alındı. BD-g-C₃N₄-35 destek malzemesi hazır hale gelmiş oldu [85].



Şekil 4.1 a) g-C₃N₄ b) BD-g-C₃N₄ destek malzemesinin hazırlanışı c) kül fırını d) BD-g-C₃N₄

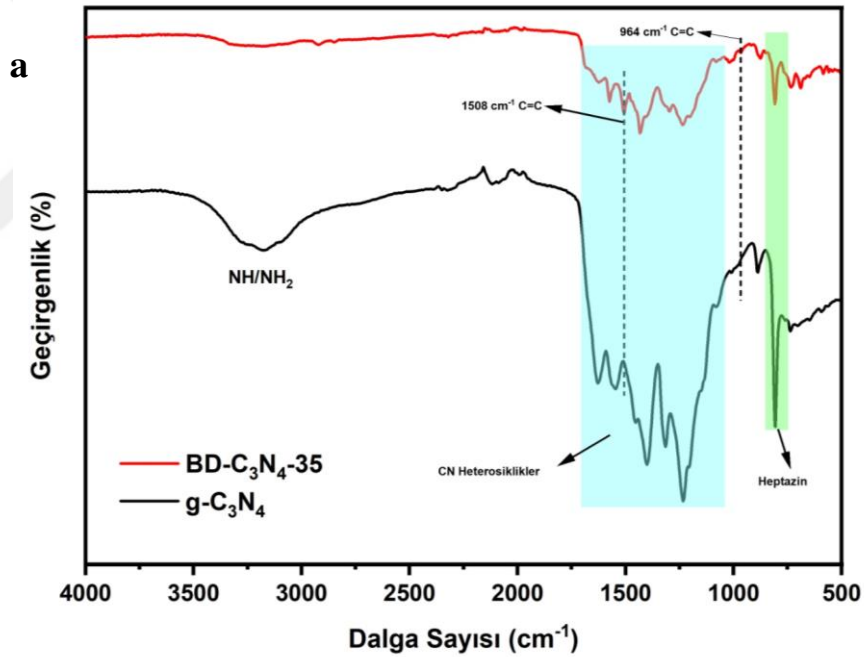
4.2 BD-g-C₃N₄ (Benzen-Doped Karbon Nitrür) destek malzemesinin tanımlanması

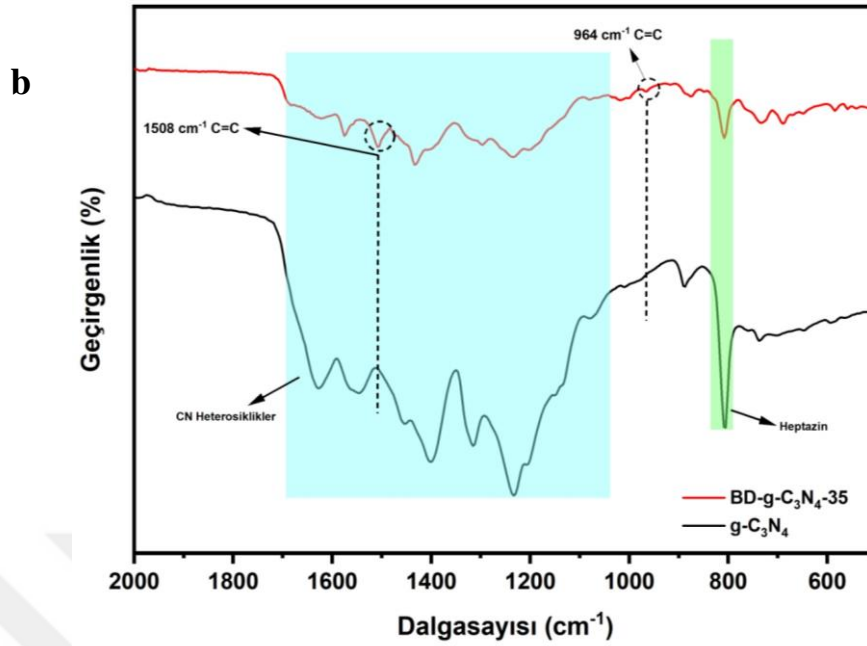
Benzen Doped Grafitik Karbon Nitrür tanımlanmasında; FT-IR (Cary 630 FTIR) kullanılarak destek malzemesinin yüzeyindeki fonksiyonel grupların, UV-Vis diffuse reflectance Spektroskopisi kullanılarak elektronik özelliği, X ışını kırınımı (XRD) kullanılarak kristallilik özelliği, Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yüzey morfolojisi, Geçirimli Elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak Pd

parçacıklarının boyut hesabı, Brunauer, Emmet ve Teller (BET) kullanılarak N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu tespit edildi.

4.2.1 FT-IR tanımlaması

BD-g-C₃N₄ ile g-C₃N₄'ün FT-IR spektrumları hemen hemen aynı karakteristik pikleri verdi (Şekil 4.2). FT-IR spektrumunda 806 cm⁻¹'deki keskin pik heptazine ünitelerine, 1200-1700 cm⁻¹ aralığındaki pikler karbon ve azot heterosikliklerine aittir. 806 cm⁻¹ ve 1200-1700 cm⁻¹'de bulunan pikler, heptazin ünitelerine benzen halkasının girmesi ve benzen halkası sayısının artmasına bağlı olarak zayıflar. 964 cm⁻¹ ve 1508 cm⁻¹ deki pikler C=C pikleridir ve bu pikler benzen halkasının C₃N₄'ün yapısına katıldığını göstermektedir. 3218 cm⁻¹ de gözlenen geniş tepe, aminlerin N-H bağlarının (-NH₂ ve =NH) gerilme titreşimidir [86].





Şekil 4.2 g-C₃N₄ ve BD-g-C₃N₄-35 'in a) FTIR spektrumları b) büyütülmüş FTIR Spektrumları

4.2.2 UV-Vis diffuse reflectance tanımlanması

BD-g-C₃N₄ destek malzemesinin elektronik özelliklerini belirlemek için, g-C₃N₄ ve BD-g-C₃N₄'ün UV-Vis Diffuse Reflaktans analizi yapıldı ve elde edilen sonuçlar birbirine ile kıyaslandı. Elde edilen spektrumlar Şekil 4.3de verildi. Şekil 4.3'ten anlaşılacağı gibi, g-C₃N₄ ve g- BD-g-C₃N₄ destek malzemesinin absorpsiyon keskin kenarları sırasıyla 439,5 ve 462,3 nm civarındadır. g-C₃N₄ ve BD-g-C₃N₄'ün bant aralığı değerleri (E_g) denklem 4.1'e göre hesaplandı.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.1)$$

Burada,

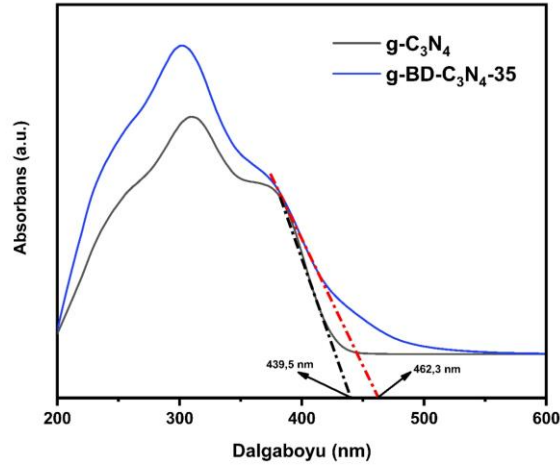
E : eV cinsinden band aralığı değeri. (1 eV= 1,6x10⁻¹⁹ joule)

h : Planck sabiti

c : Işık hızı

λ : Işığın dalga boyu

Sayısal değerleri denkleme yerleştirildiğinde h.c değeri eV cinsinden 1241,5 eV'tur. UV-DR analizinde g-C₃N₄ ve BD-g-C₃N₄ kompozitinin absorpsiyon keskin kenarları için elde edilen değerler denkleme yerleştirildi ve band aralığı değerleri sırasıyla ~ 2.82 ve 2.68 eV olarak belirlendi.

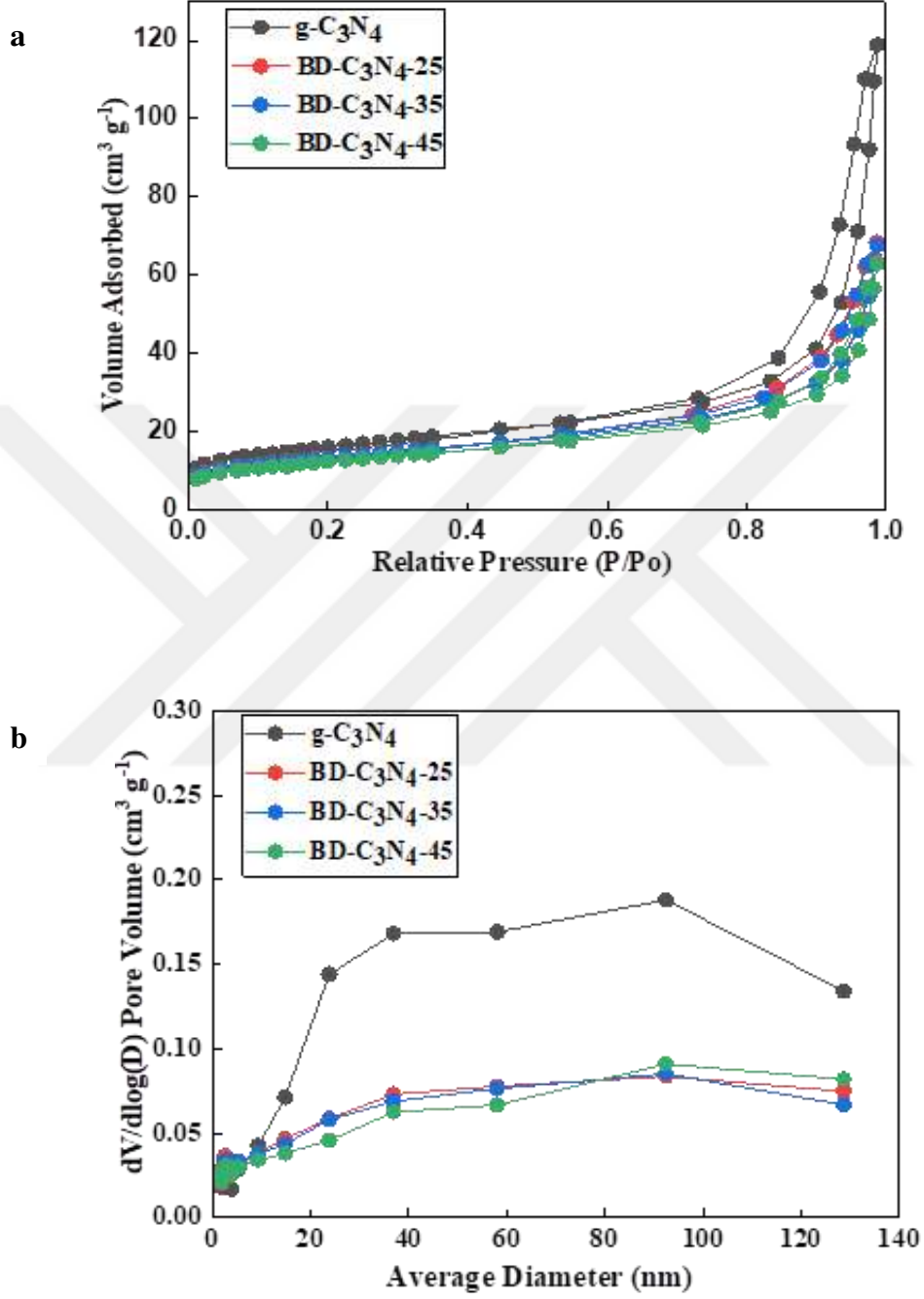


Şekil 4. 3 a) g-C₃N₄ b) BD-g-C₃N₄-35 'ın UV-Vis spektrumları

4.2.3 Brunauer, Emmet ve Teller (BET) tanımlanması

g-C₃N₄, BD-g-C₃N₄-25, BD-g-C₃N₄-35, BD-g-C₃N₄-45 örneklerinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımları BET analizi yapılarak karakterize edildi. Bu analiz verileri kullanılarak tespit edilen gözenek karakteristikleri Tablo 4.1 'de verilmiştir. Tablodaki BET analiz sonuçları g-C₃N₄, BD-g-C₃N₄-25, BD-g-C₃N₄-35, BD-g-C₃N₄-45 için sırasıyla BET yüzey alanı değerleri (S_{BET}) 57,22; 47,93; 45,37 ve 44,11 m²/g, toplam gözenek hacmi değerleri 0,174; 0,101; 0,099 ve 0,092 cm³/g ve D_P değerleri 12,15; 8,44; 8,42 ve 8,32 olarak görülmektedir. BET analiz sonuçları incelendiğinde BET yüzey alanı (S_{BET}), Toplam gözenek hacmi (V_T) ve Ortalama gözenek çapı (D_P) değerleri katkılama oranı arttıkça düzenli olarak azaldığı görülmektedir. Bu durum eklenen maddenin başarı bir şekilde bağlandığını ve bu bağlanma ile birlikte S_{BET}, V_T ve D_P değerlerinin azaldığı desteklemektedir.

Şekil 4. 4 g-C₃N₄, BD-g-C₃N₄ -25, BD-g-C₃N₄ -35, BD-g-C₃N₄ -45 ait a) N₂-adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri b) BJH gözenek boyutu dağılım grafiği

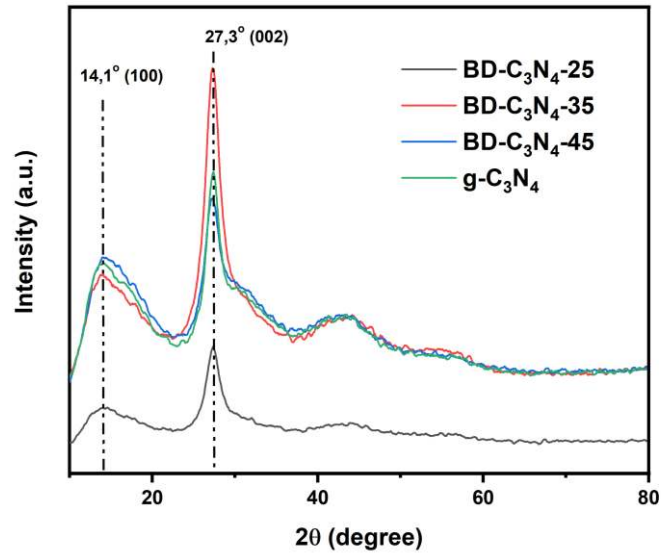


Tablo 4.1 g-C₃N₄, BD-g-C₃N₄-25, BD-g-C₃N₄-35, BD-g-C₃N₄-45 'in BET analiz sonuçları

	S_{BET} (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	V_m (cm ³ /g)	V_m (%)	V_M (cm ³ /g)	V_M (%)	D_p (nm)
g-C₃N₄	57,22	0,174	0,006	3,45	0,168	96,55	12,15
BD-g-C₃N₄-25	47,93	0,101	0,004	3,96	0,097	96,04	8,44
BD-g-C₃N₄-35	45,37	0,099	0,004	4,04	0,095	95,96	8,42
BD-g-C₃N₄-45	44,11	0,092	0,003	3,26	0,089	96,74	8,32

4.2.4 X ışını kırınımı (XRD) tanımlanması

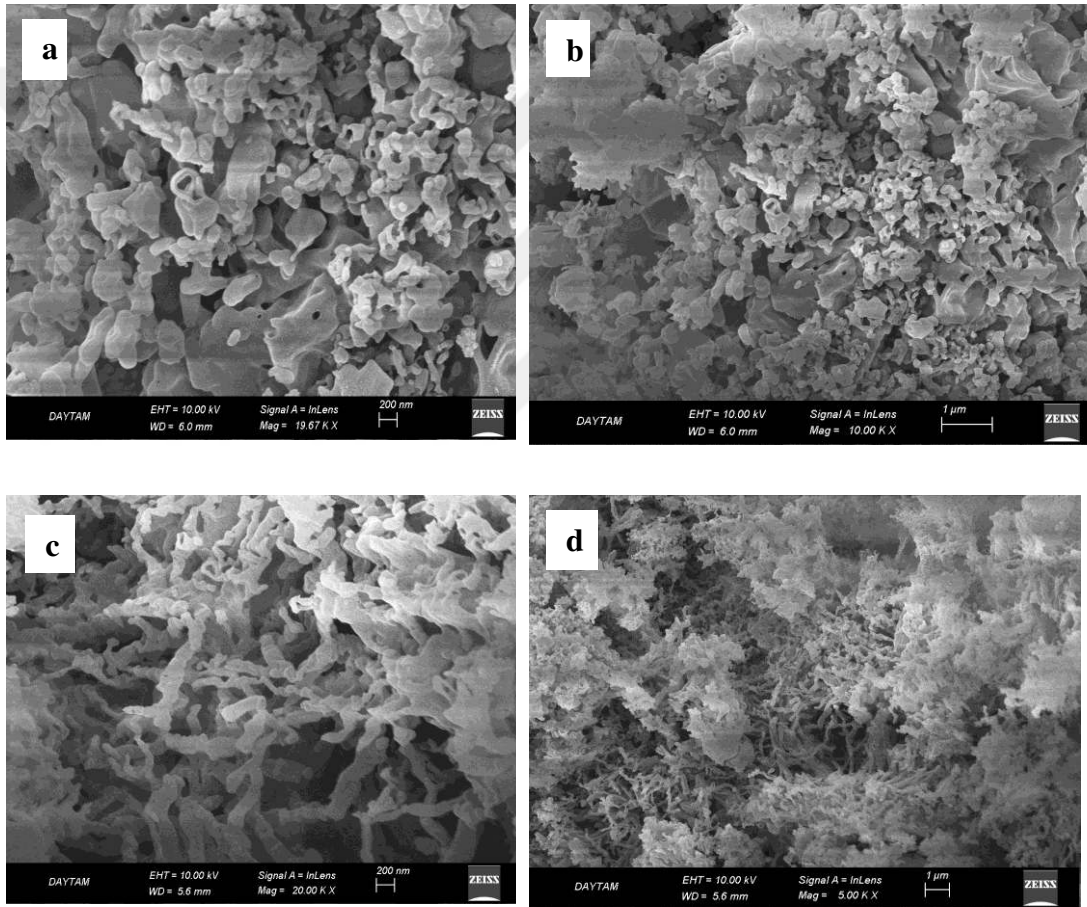
Şekil 4.5'deki XRD kırınım desenine bakıldığında sırasıyla 2θ=14.1 ve 27.3 derecelere (100) ve (002) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Buda tipik grafitik karbo nitrür piklerinin varlığını göstermektedir. Şekil 4.5'de görüldüğü gibi yapıya benzen halkası girdikten sonra kristal yapıda bozulma meydana gelmemiştir[87].

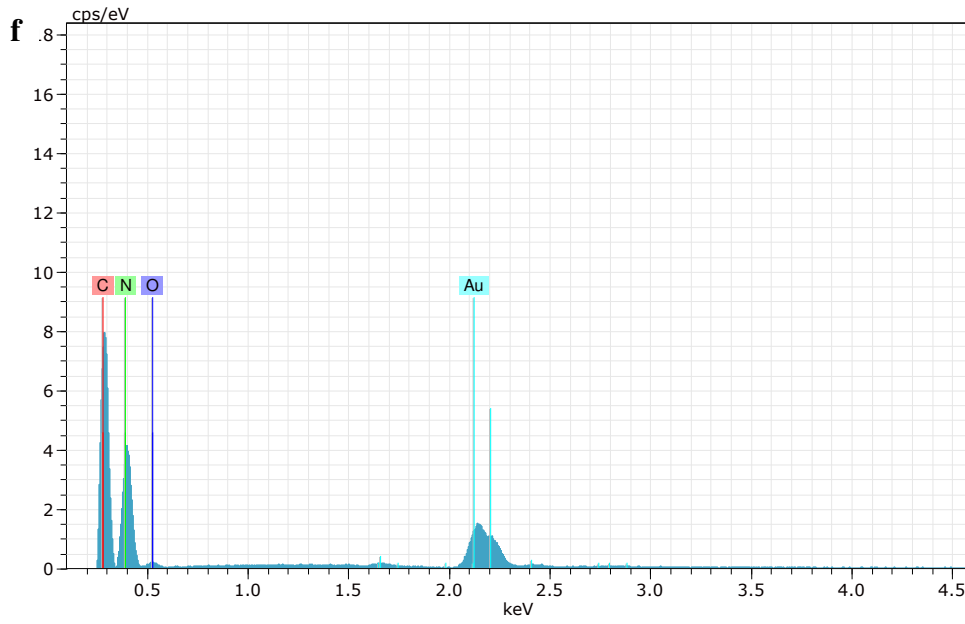
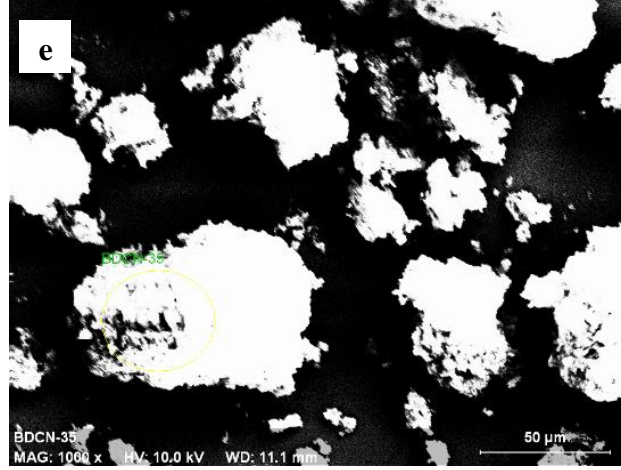


Şekil 4. 5 g-C₃N₄, BD-g-C₃N₄-25, BD-g-C₃N₄-35, BD-g-C₃N₄-45'e ait XRD desenleri

4.2.5 Taramalı elektron tanımlaması (SEM)

Şekil 4.6'da BD-g-C₃N₄ ait SEM görüntüsü yer almaktadır. Görüldüğü gibi, BD-g-C₃N₄ birkaç mikrometre büyüklüğünde kıvrılmış nanotabakaların oluşumu görüldü. Bu nanotabaka bileşenleri, yüzeyde başka parçacıklar veya külçeleşmeler olmaksızın tabakaların her tarafında çok fazla ince ve homojendi. BD-g-C₃N₄ nanotabakaların kenarları, daha küçük bir yüzey enerjisi sahip olmak için biraz kıvrılma gösterdi. SEM görüntülerinden g-C₃N₄'ün benzen halkası katkılı BD-g-C₃N₄'e sentezi, g-C₃N₄'ün yapısında herhangi bir bozunma meydana getirmemiştir.

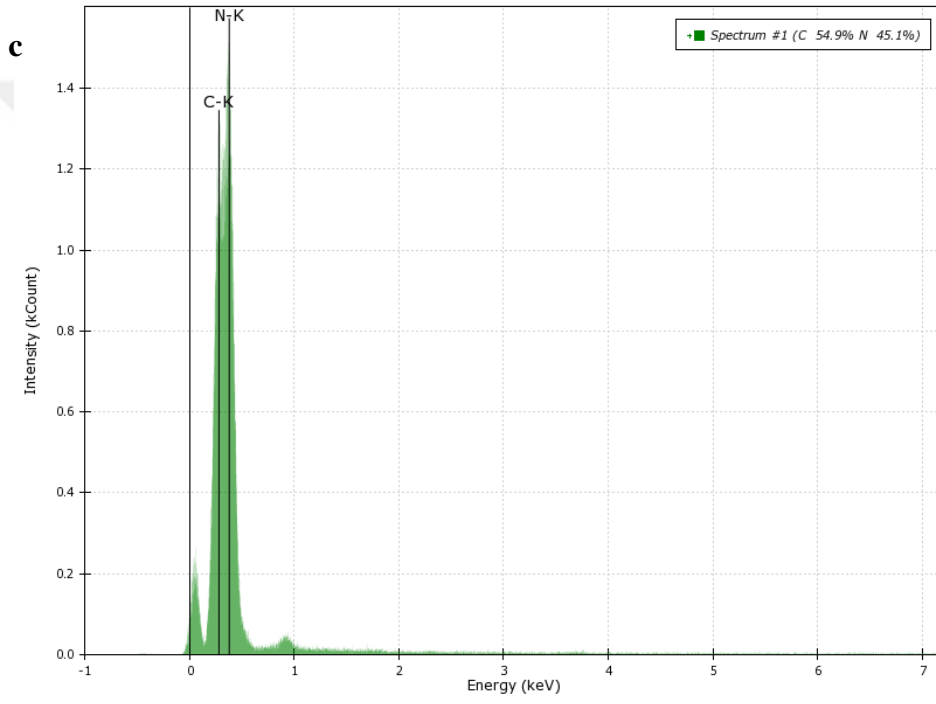
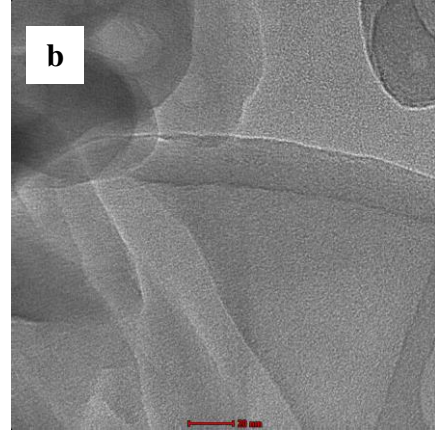
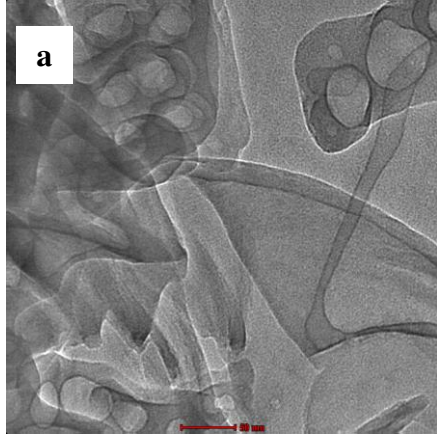




Şekil 4. 6 a) g-C₃N₄ (200nm) b) g-C₃N₄ (1μm) c) BD-g-C₃N₄-35 (200nm) d) BD-g-C₃N₄-35 (1μm) e) BD-g-C₃N₄-35(50μm) SEM görüntüsü f) BD-g-C₃N₄-35 EDX görüntüsü

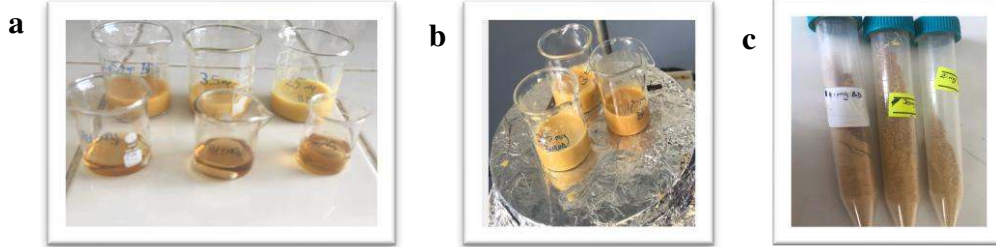
4.2.6 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) tanımlanması

BD-g-C₃N₄, kabarık görünümünü g-C₃N₄'ün varlığını doğruladı (Şekil 4.7 a ve b), ancak daha koyu sarı renktedir (Şekil 4.1d).



Şekil 4.7 BD-g-C₃N₄-35 'in a) 50 nm deki b) 20 nm deki TEM görüntüleri
c) BD-g-C₃N₄-35 ün EDX görüntüsü

4.3 BD-g-C₃N₄ (Benzen-Doped Karbon Nitrür) destekli monometalik Pd@BD-g-C₃N₄, nanokatalizörünün hazırlanması



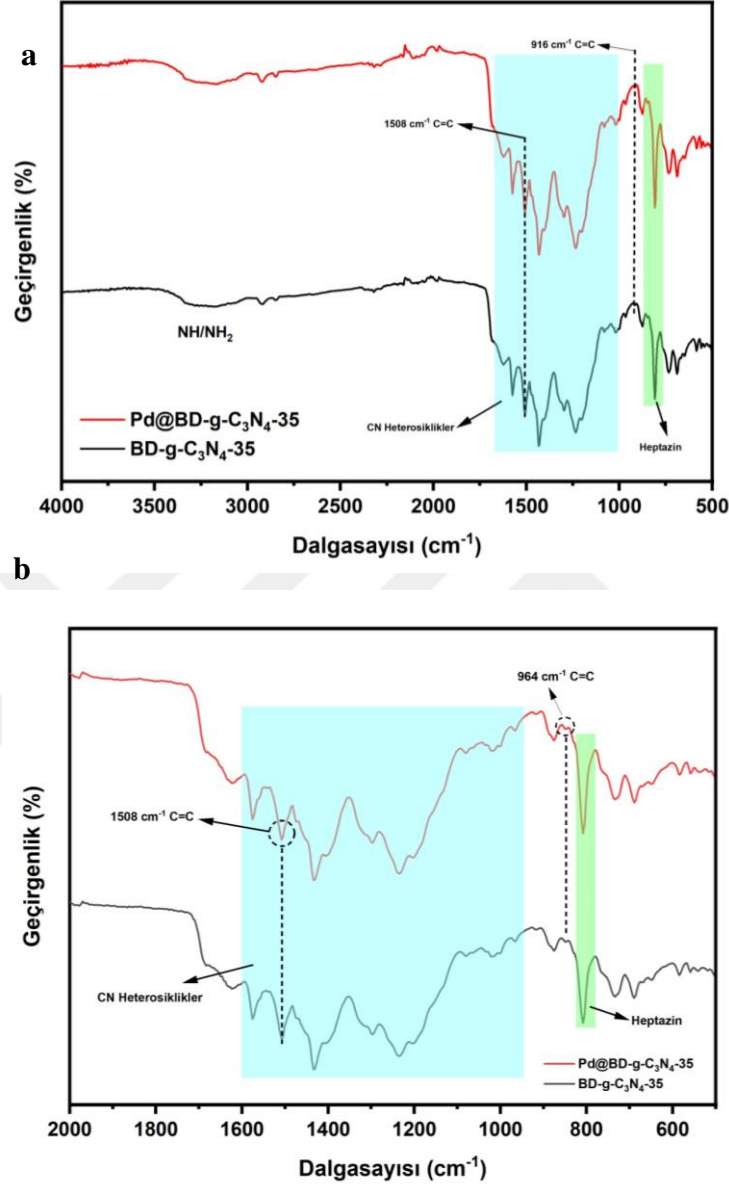
Şekil 4. 8 Pd@g-BD-g-C₃N₄ nanokatalizörlerin hazırlanma aşaması a) indirgenme işleminden önceki aşama b) indirgenme işleminden sonraki aşama c) Katalizörlerin hazır hali

Pd(0), nanoparçacığı BD-g-C₃N₄ yüzeyine tutturularak oluşturduğumuz Pd@BD-g-C₃N₄ nanomalzemesinin hazırlanması ıslak emdirme-indirgeme yöntemi ile gerçekleştirildi. Bunun için 200 mg BD-g-C₃N₄, sonikatör ve manyetik karıştırıcı eşliğinde saf su içerisinde dağıtıldı. Bunun için belirli miktar 200 mg BD-g-C₃N₄, sonikatör ve manyetik karıştırıcı eşliğinde 30 mL saf su içerisinde dağıtıldı. Aynı deneyler halinde, Pd (NO₃)₂ ağırlıkça %0,1, %0,2,%1, %2 ve %3' lük miktarları ilave edildi ve 2 saat karıştırıldı. Sonrasında damlalar halinde, sürekli karıştırılarak yavaş bir şekilde her bir numune için ayrı ayrı hazırladığımız (metal mol x 15) NaBH₄ ilave edilerek metallerin indirgenmesi sağlandı. İndirgenme işlemi bittikten sonra süzgeç kâğıdında süzüldü ve etanol ve su ile birkaç kez yıkandı. Daha sonra 80 °C vakumda kurutuldu [85].

4.4 BD-g-C₃N₄ (Benzen-Doped Karbon Nitrür) destekli monometalik Pd@BD-g-C₃N₄, nanokatalizörünün tanımlanması

BD-g-C₃N₄ (Benzen Yüklenmiş Karbon Nitrür) destekli monometalik Pd@BD-g-C₃N₄, nanokatalizörünün hazırlanması ve tanımlanmasından sonra çalışmanın en etkin ve seçici katalizör bileşimi bulmak için ağırlıkça farklı yüzdelerde (%0,1-%3) BD-g-C₃N₄-35 destekli monometalik nanokatalizörler hazırlandı. Hazırlanan katalizörler içinde katalitik etkinliği en yüksek katalizör ağırlıkça metal oranı %2'lik bileşime sahip Pd@BD-g-C₃N₄-35 katalizörü tespit edilmiştir. Bundan dolayı tanımlama çalışmaları %2'lik Pd@BD-g-C₃N₄-35 katalizörü için yapılmıştır.

4.4.1 FT-IR tanımlaması



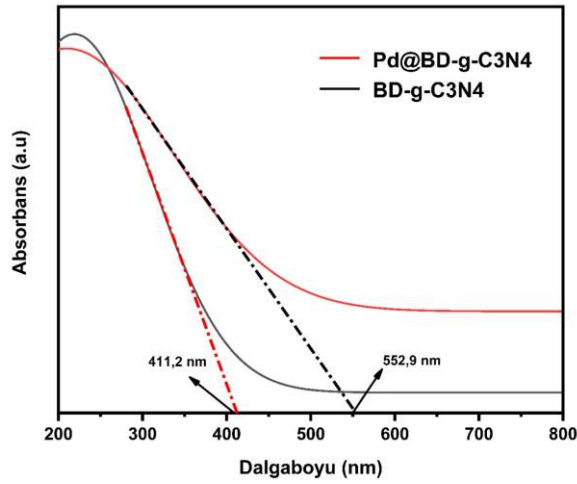
Şekil 4.9 BD-g-C₃N₄ ve Pd@BD-g-C₃N₄-35'in a) FT-IR Spektrumları b) büyütülmüş FT-IR Spektrumları

Pd@BD-g-C₃N₄, nano katalizörünün oluşumunu incelemek için BD-g-C₃N₄ ve Pd@BD-g-C₃N₄ analizi FT-IR (Cary 630 FTIR) cihazı ile yapıldı. Şekil 4.9'da BD-g-C₃N₄ ve Pd@BD-g-C₃N₄ yapıları için FT-IR verileri yer almaktadır. Hazırlanan katalizör ve BD-g-C₃N₄ 'e ait FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında karakteristik pik değerlerinde kaymalar olduğu gözlenmiştir. Bu da BD-g-C₃N₄ 'e Paladyumun başarılı

bir şekilde desteklendiği görülmektedir. Paladyuma ait pikler ancak far-IR ile tespit edilebileceğinden FT-IR spektrumda gözlenememiştir. Saf g-C₃N₄ için 807 cm⁻¹'deki pik triazin birimlerinin düzlem dışı bükülme titreşimleridir. 1200-1700 cm⁻¹'de gözlemlenen güçlü tepe noktaları, C-N heterosikliklerinin tipik gerilme titreşimleridir. [88]. 916 cm⁻¹ ve 1508 cm⁻¹ deki pikler C=C pikleridir, 3218 cm⁻¹ de gözlenen geniş tepe, aminlerin N-H bağlarının (-NH₂ ve =NH) gerilme titreşimidir [86].

4.4.2 UV-Vis diffuse reflectance tanımlaması

Pd@BD-g-C₃N₄ nanokatalizörünün elektronik özelliklerini belirlemek için, BD-g-C₃N₄-35'in ve Pd@BD-g-C₃N₄-35'in UV-Vis Diffuse Reflaktans analizi yapıldı ve sonuçlar Şekil 4.10 da verildi. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi, BD-g-C₃N₄-35 ve Pd@BD-g-C₃N₄-35 katalizörünün absorpsiyon keskin kenarları sırasıyla 411,2 ve 552,9 nm civarındadır. BD-g-C₃N₄ ve Pd@BD-g-C₃N₄'ün bant aralığı değerleri (E_g) Denklem 4.1 baz alınarak sırasıyla ~ 3,02 ve 2.25 eV olarak hesaplandı. Pd@BD-g-C₃N₄, Pd ve BD-g-C₃N₄ arasındaki sinerjistik etki nedeniyle BD-g-C₃N₄'e kıyasla görünür bölgede absorpsiyon gelişimi gösterdi.

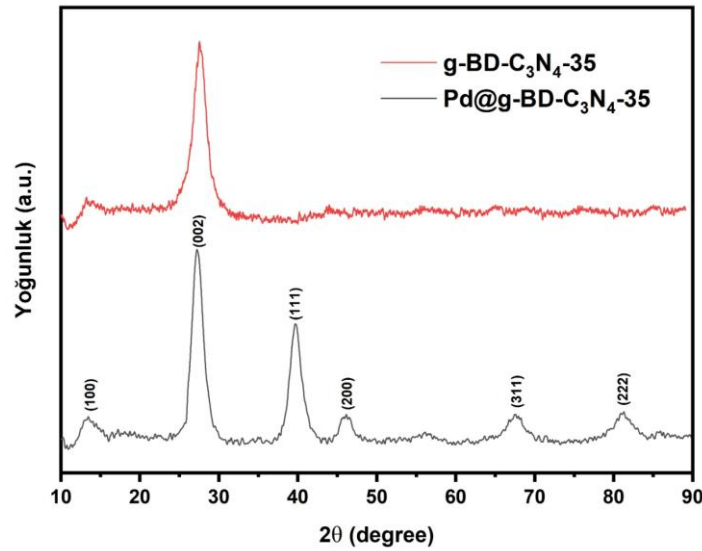


Şekil 4.10 BD-g-C₃N₄-35'in ve Pd@ BD-g-C₃N₄-35'in UV-Vis Diffuse Reflaktans analizi

4.4.3 X ışını kırınımı (XRD) tanımlaması

Numunelerin XRD analizleri Cu-K α radyasyonu ($\lambda=1,5406\text{\AA}$, 45mV ve 40 mA) kullanılarak 5°-80° açıları arasında yapıldı. BD-g-C₃N₄-35 ve Pd@BD-g-C₃N₄-35'in XRD analiz sonucu elde edilen desenler Şekil 4.11'de görülmektedir. BD-g-C₃N₄-35'in üzerine Pd yüklemesi sonrasında XRD spektrumunda yeni bir pik oluşumu

meydana geldi. Pd yüklemesinden önce, BD-g-C₃N₄ için karakteristik iki belirgin tepe noktası vardır. Biri $2\theta=27,3^\circ$ 'deki en güçlü kırınım piki olan, g-C₃N₄'ün grafit benzeri katmanlı yapısını yansıtan konjuge aromatik g-C₃N₄ sistemlerinin istiflenmesiyle oluşturulan (002) kristal düzlemin kırınımıdır. Diğer $2\theta=13,3^\circ$ 'deki (100) kristal düzleminde polikondenzasyon tri-s-triazin birimlerinin sıralanmasıyla oluşan kırınım pikidir (JCPDS 01-087-1526). $38,3^\circ$ (111), $44,5^\circ$ (200), $64,8^\circ$, $68,7^\circ$ (311) ve $83,2^\circ$ 2θ değerleri Pd'un kırınım tepe noktalarıdır ve Pd'un varlığını göstermektedir [89]. Benzen halkası doplanmasından sonra g-C₃N₄'e ait kristal yapı bozulmamıştır. Bununla birlikte Pd varlığına karşılık gelen $38,3^\circ$ (111), $44,5^\circ$ (200), $64,8^\circ$, $77,7^\circ$ (311) ve $83,2^\circ$ 2θ değerleri Pd'un kırınım tepe noktalarıdır ve Pd'un varlığını göstermektedir [87].

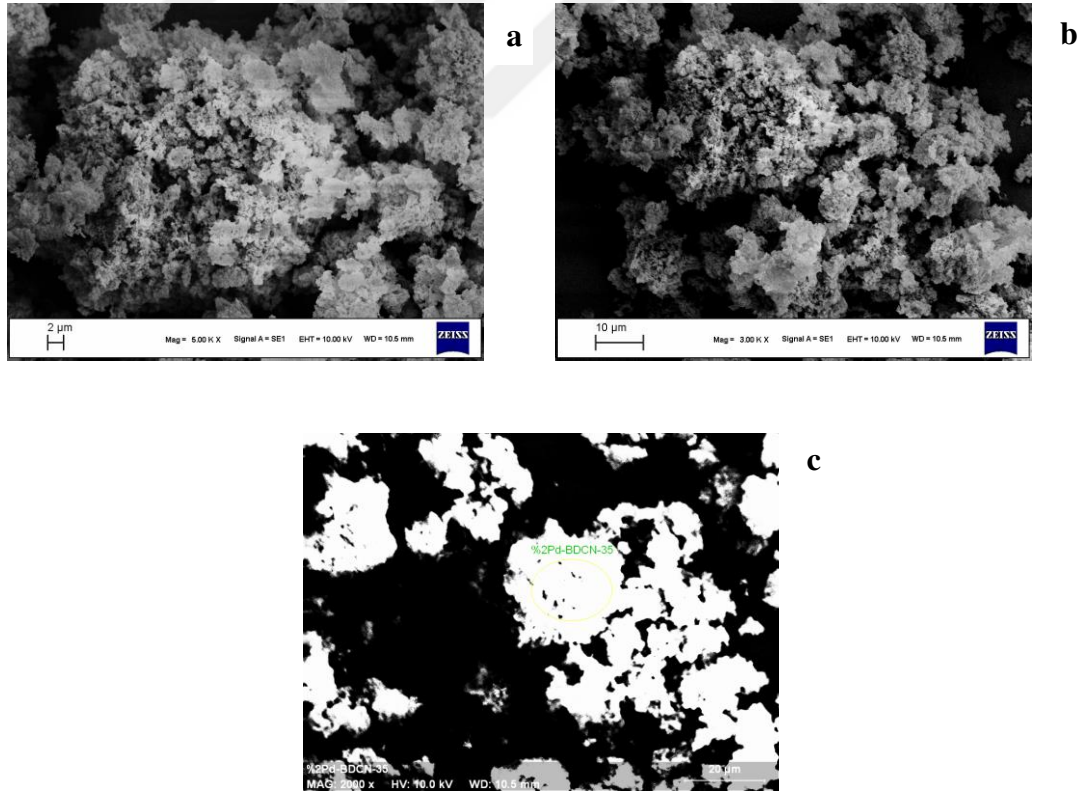


Şekil 4. 11 a) BD-g-C₃N₄-35 ve b) Pd@BD-g-C₃N₄-35'ün XRD spektrumu

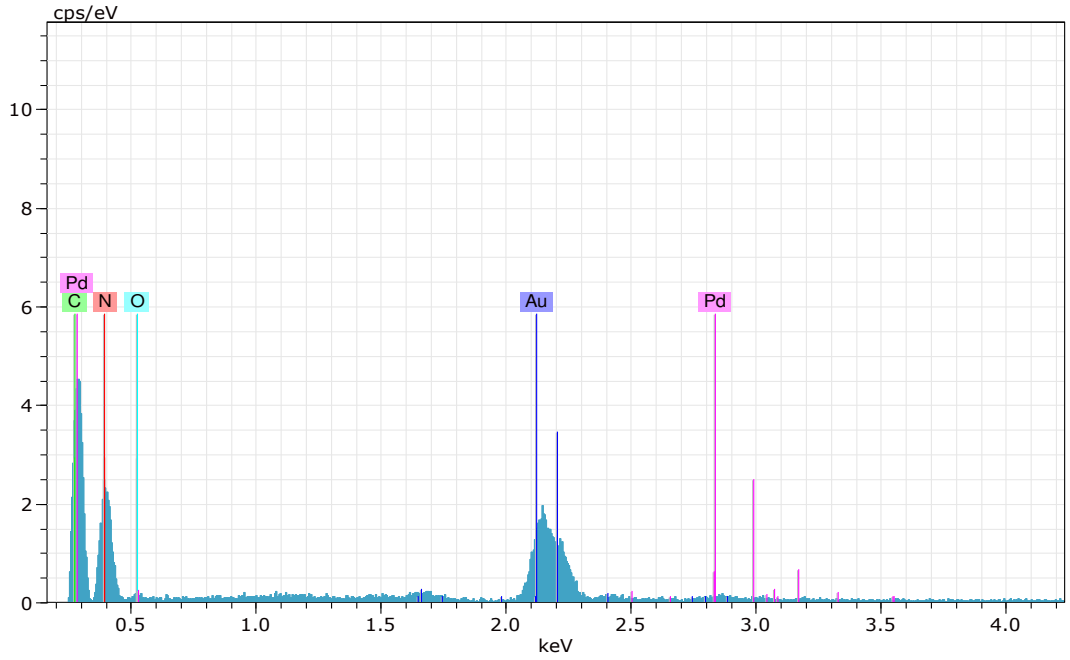
4.4.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) tanımlanması

BD-g-C₃N₄-35 destekli %2 Pd nanopartiküllerinin mikro yapısını ve yüzey yapısını daha fazla incelemek ve Pd nanopartiküllerinin varlığının tayin etmek için SEM-EDX analizi gerçekleştirildi (Şekil 4.12). Şekil 4.12'de görüldüğü gibi, birkaç mikrometre büyüklüğünde kıvrılmış nanotabakaların oluşumu yer almaktadır. Bu nanotabaka bileşenleri, külleşmeler olmaksızın tabakaların her tarafında oldukça ince ve oldukça homojendir. BD-g-C₃N₄-35 nanoyaprağın kenarları, daha küçük bir yüzey enerjisi elde etmek için bir miktar kıvrılma gösterdi. Elde edilen görüntülerden g-

C_3N_4 'ün benzen halkası katkısıyla BD- $g-C_3N_4$ 'e sentezi, $g-C_3N_4$ 'ün yapısında bir bozunmaya sebep olmadığı görülmektedir. Pd nanopartiküllerinin BD- $g-C_3N_4$ destek malzemesine yüklenmesinden sonra BD- $g-C_3N_4$ 'ün morfolojik yapısında bozulma meydana gelmedi (Şekil 4.12). Sentezlenen Pd@BD- $g-C_3N_4$ katalizörünün elementel kompozisyon analizi EDX kullanılarak yapıldı. Sentezlenen Pd@BD- $g-C_3N_4$ 'ün EDX sonuçları Şekil 4.13'deki örnekte görüldüğü gibi C, N, O ve Pd varlığını ve metal yüklemesinin gerçekleştiğini doğrulamaktadır. EDX analizinde çıkan Pd yüzdesi, numune boyunca tek tip bir kompozisyon olduğu varsayılarak numunenin küçük bir kısmı üzerinde gerçekleştirildi. Şekil 4.12'de görüldüğü üzere Pd, BD- $g-C_3N_4$ yüzeyinde biriktirilmiştir. EDX analizinde çıkan O, C, N ve Pd elementleri malzememizde var olan elementlerdir ve BD- $g-C_3N_4$ nanokompozitinin yüzeyinin paladyum ile dekore edildiğini göstermektedir.



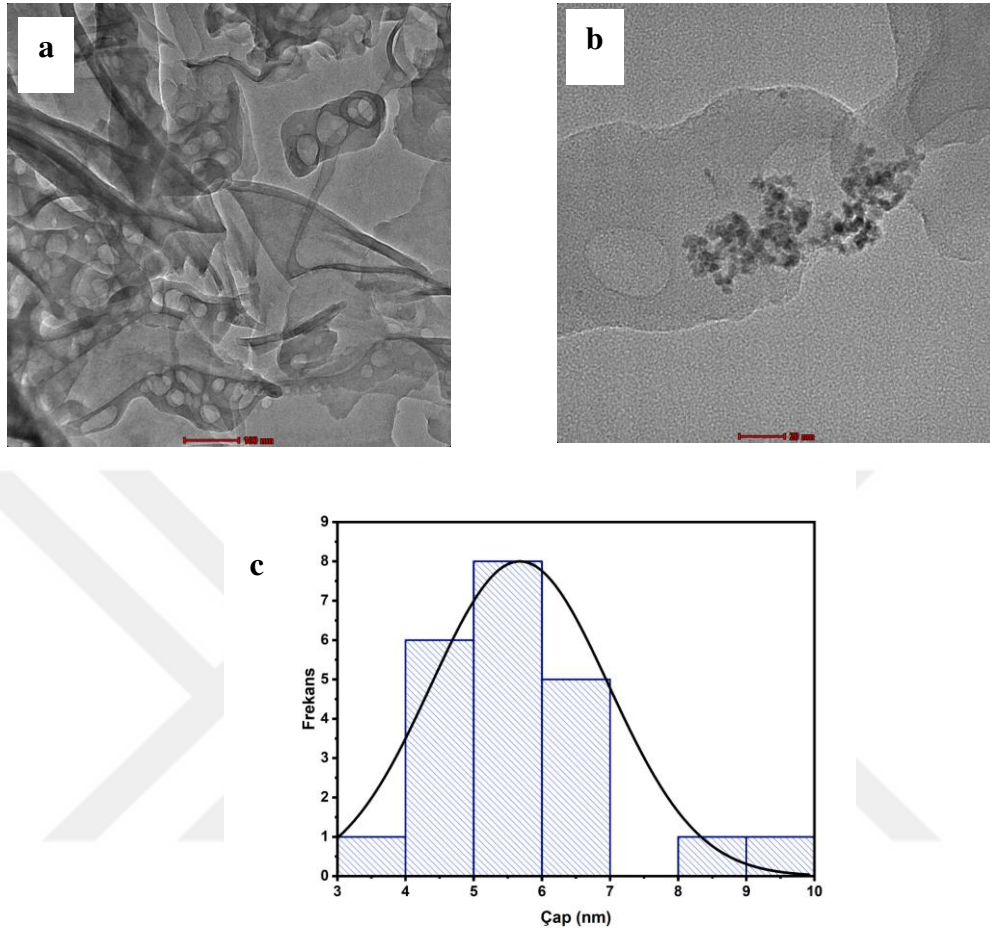
Şekil 4.12 a) Pd@BD- $g-C_3N_4$ -35 (2µm) b)Pd@BD- $g-C_3N_4$ -35(10 µm) c) Pd@BD- $g-C_3N_4$ -35 SEM görüntüsü



Şekil 4.13 %2 lik Pd@BD-g-C₃N₄-35 ün EDX görüntüsü

4.4.5 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) tanımlanması

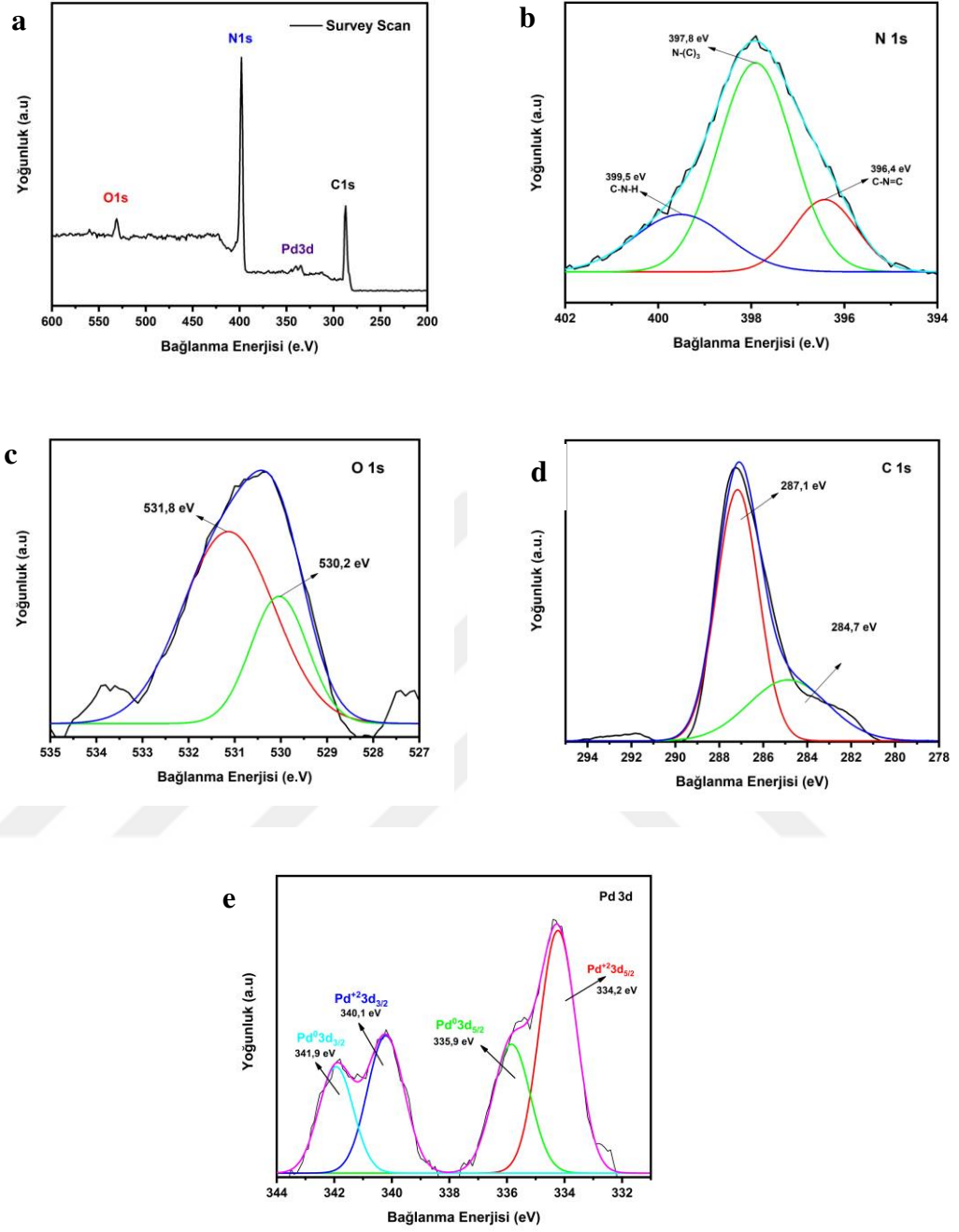
Şekil 4.14’de BD-g-C₃N₄ ve Pd@BD-g-C₃N₄’ün TEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.14’da görüldüğü gibi g-C₃N₄ oldukça gözeneklidir. Pd nanopartiküller, BD-g-C₃N₄ üzerinde iyi dağılmıştır (Şekil 4.14). BD-g-C₃N₄ üzerinde dağılan Pd nanoparçacıkları iyi bir ara yüzey temasını göstermektedir. BD-g-C₃N₄’de Pd nanopartiküllerin parçacık boyutu 3-9 nm aralığında ve ortalama 6,24 nm çapındadır. Pd nanoparçacıkları Şekil 4.14’de görüldüğü gibi farklı nm’lerdedir. Bu muhtemelen kompozitteki farklı gözenek çaplarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.14 a) 100 nm b)20 nm'deki Pd@BD-g-C₃N₄'ün TEM görüntüsü c) Pd Np'lerin parçacık boyut grafiği

4.4.6 X-Işını fotoelektron spektrometresi (XPS) tanımlanması

Şekil 4.15'te verilen grafiklerde XPS analizi sonuçları verilmiştir. Hazırlanan Pd@BD-g-C₃N₄-35 nanokatalizörünün elemental kompozisyonu, Pd metalinin oksidasyon durumu ve Pd nanoparçacıklarının destek malzemesine tutturulduğunu görebilmek için katalizörün XPS analizi yapıldı (Şekil 4.15). Bu sebepten ötürü XPS analizleri C, O ve N için 1s, ve Pd için 3d enerji seviyelerinde yapıldı. Şekil 4.15'i incelendiğimizde N1s 396.4, 397.8 ve 399.5 [90] O1s 530.2, 531.8 eV [91])C1s 284,7, 287.1 eV, Pd⁰3d_{3/2} 341,9 eV, Pd⁺²3d_{3/2} 340,1 eV, Pd⁰3d_{5/2} 335,9 eV, Pd⁺²3d_{5/2} 334,2 eV ait sinyaller görüldü [92]. Bu sonuçlar Pd metalinin BD-g-C₃N₄-35 destek malzemesine başarılı bir şekilde dekore edildiği ortaya koymaktadır.



Şekil 4.15 Pd@BD-g-C₃N₄ katalizörünün XPS analizi a) Genel tarama spektrumu b) N1s c) O1s d) C1s ve e) Pd3d

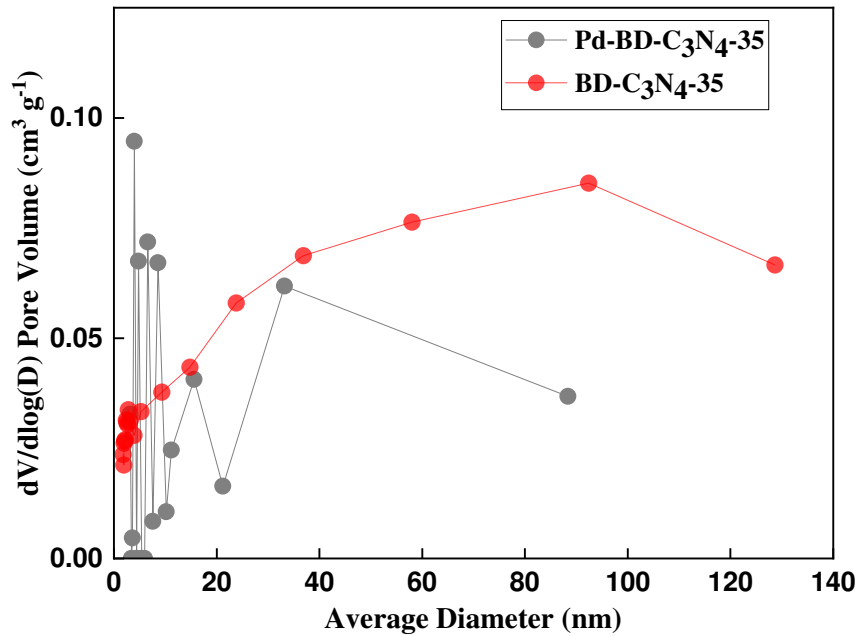
4.4.7 Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı tanımlanması

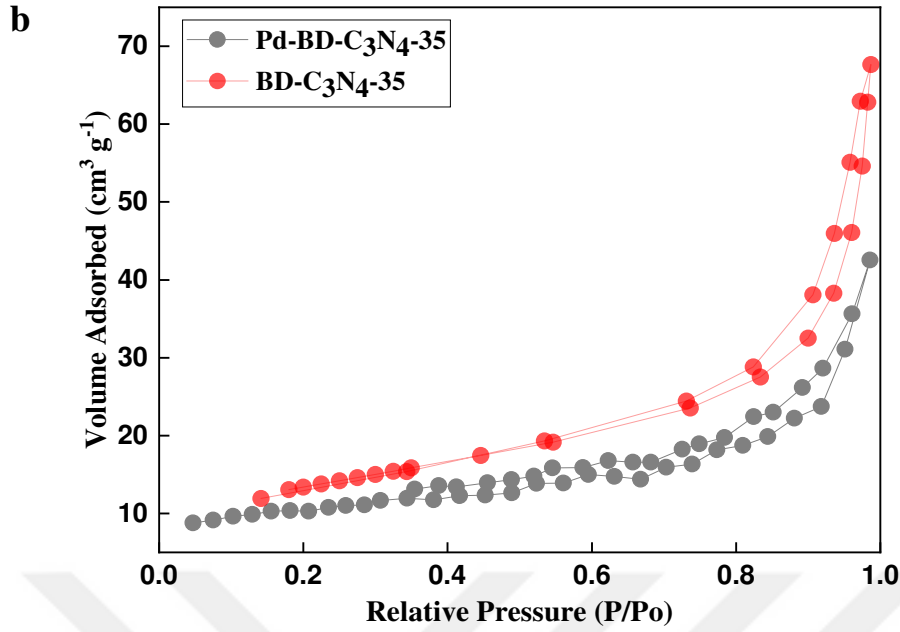
Tablo 4.2’de görüldüğü gibi Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı analizinde, BD-g-C₃N₄-35 ve Pd@BD-g-C₃N₄’ün yüzey alanları sırasıyla 45,37 m²/g ve 34,65 m²/g olarak belirlendi. Barret-Joyner-Halenda (BJH) gözenek çapları analizinde BD-g-C₃N₄ ve Pd@BD-g-C₃N₄’ün gözenek çapları sırasıyla 8,42 ve 4,11 nm olarak belirlendi (Tablo 4.2). BD-g-C₃N₄-35 ve Pd@BD-g-C₃N₄-35 ‘e ait BJH gözenek boyutu (Şekil 4.16a) ve N₂-adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri dağılım grafiği(Şekil 4.16b) Şekil 4.16’de verilmiştir.

Tablo 4.2. BD-g-C₃N₄-35 ve Pd@BD-g-C₃N₄’ün BET analiz sonuçları

	S_{BET} (m²/g)	V_T (cm³/g)	V_m (cm³/g)	V_m (%)	V_M (cm³/g)	V_M (%)	D_P (nm)
BD-g-C₃N₄-35	45,37	0,099	0,004	4,04	0,095	95,96	8,42
Pd@BD-g-C₃N₄-35	34,65	0,058	0,003	5,17	0,055	94,83	4,11

a





Şekil 4.16 BD-g-C₃N₄-35 ve Pd@BD-g-C₃N₄-35 'e ait a) BJH gözenek boyutu b) N₂-adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri dağılım grafiği

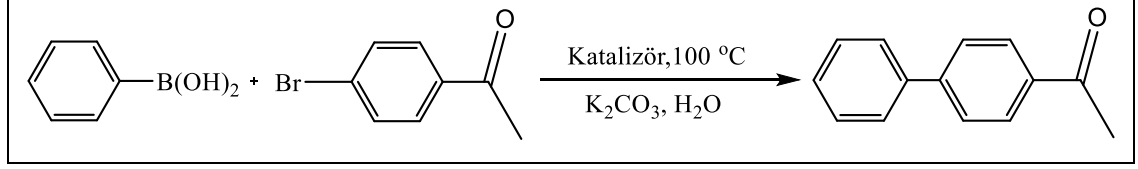
4.4.8 ICP-MS tanımlaması

Yapılan ICP-MS analiz sonucunda destek malzemesine teorik olarak % 2 yüklediğimiz Pd metali kütlece %2.2 olarak yüklendiği tespit edilmiştir.

4.5 Pd@BD-g-C₃N₄, nano katalizörünün Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonlarında Etkinlik Tayini

Pd@BD-g-C₃N₄, nanokatalizörünün katalitik etkinliğini fenilboronik asit ile -klorür, -bromür ve -iyodür grubu içeren arilhalitlerin Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonlarında incelendi. Karşılaştırmak için bir fenilboronik asit ile *p*-bromoasetofenonun C-C eşleşmesi denendi. Öncelikle aktif katalizörü bulabilmek için farklı yüzdelere (%0.1, %0.5, %1, %2, %3) sahip BD-g-C₃N₄ destekli Pd@BD-g-C₃N₄ nanoparçacıkları aerobik koşullarda ve K₂CO₃ varlığında fenilboronik asit ile *p*-bromoasetofenonun C-C eşleşmesinde incelendi. Sonuçlar Tablo 4.3'de görülmektedir. Tablo 4.3'e bakıldığında elde edilen katalizörler içinde aktif katalizörün %2 Pd@BD-g-C₃N₄-35 olduğu ve 5 dakikada %97 dönüşüm yaptığı gözlemlenmiştir (Tablo 4.3 sıra 7).

Tablo 4.3. Pd@BD-g-C₃N₄ nano katalizörlerinin Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonlarındaki Etkinlik Tayini



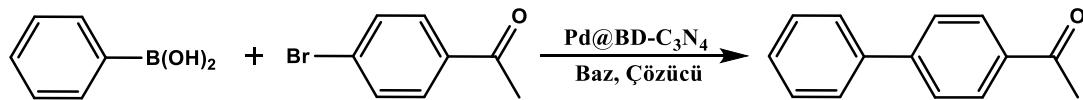
Sıra	Katalizör	Miktar (mmol)(%)	Zaman(dak)	Dönüşüm(%)	TOF(sa ⁻¹)
1	%1 Pd@BD-g-C ₃ N ₄ -25	1	10	95	570
2	%1 Pd@BD-g-C ₃ N ₄ -25	1	30	99	198
3	%1 Pd@BD-g-C ₃ N ₄ -35	1	10	98	588
4	%1 Pd@BD-g-C ₃ N ₄ -35	1	30	99	198
5	%1 Pd@BD-g-C ₃ N ₄ -45	1	5	83	996
6	%1 Pd@BD-g-C ₃ N ₄ -45	1	10	99	594
7	%2 Pd@BD-g-C₃N₄-35	1	5	97	1164
8	%2 Pd@BD-g-C ₃ N ₄ -45	1	5	93	1116
9	%3 Pd@BD-g-C ₃ N ₄ -25	1	10	93	558
10	%3 Pd@BD-g-C ₃ N ₄ -35	1	10	97	582
11	%3 Pd@BD-g-C ₃ N ₄ -45	1	10	98	588

Deney Koşulları: 1mmol *p*-bromoasetofenon, 2 mmol baz, 1,5 mmol fenilboronik asit, 5 ml çözücü ve 5 ml katalizör kullanarak dönüşüm oranları GC ile analiz edilmiştir. Sıcaklık 100°C baz K₂CO₃ çözücü H₂O olarak alınmıştır. Hesaplamalar *p*-bromoasetofenon üzerinden yapılmıştır. (TOF=mol ürün*(mol katalizör×sa)⁻¹)

Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonları için en aktif katalizörü bulduktan sonra katalitik etkinliği arttırmak için farklı çözücüler (DMF, H₂O, EtOH, Dioksan), bazları (K₂CO₃, K₃PO₄, Cs₂CO₃, KOH) ve sıcaklıkları (25°C, 50 °C, 100°C) içeren bir seri optimizasyon çalışmaları yapıldı (Tablo 4.4). Yapılan bütün çalışmaların sonuçların tehit edilmesi için en az üçer kez yapılmıştır. Sonuçlardan en iyisi K₂CO₃'ın baz, çözücünün su ve reaksiyon sıcaklığının 100 °C olduğu koşullarda bulunmuştur (Tablo 4.4 sıra 3).

Aril klorürlerin Suzuki C-C eşleşme reaksiyonlarında etkinliklerinin aril iyodür ve bromürlere göre daha düşüktür(Tablo 4.4 sıra 11)[80,93].

Tablo 4. 4 %2'lik Pd@BD-g-C₃N₄-35 nano katalizörünün kullanıldığı Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonları için optimizasyon çalışmaları

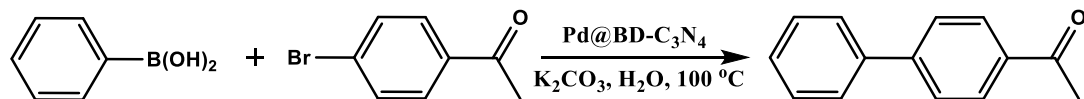


Sıra	Baz	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Zaman (dak)	Dönüşüm(%)	TOF(sa ⁻¹)
1	K ₂ CO ₃	H ₂ O	25	60	10	10
2	K ₂ CO ₃	H ₂ O	25	24 saat	30	<10
3	K₂CO₃	H₂O	100	5	97	1160
4	K ₂ CO ₃	EtOH	100	10	95	570
5	K ₂ CO ₃	DMF	100	20	97	290
6	K ₂ CO ₃	DİOKSAN	100	20	93	280
7	Cs ₂ CO ₃	H ₂ O	25	24 saat	35	<10
8	Cs ₂ CO ₃	H ₂ O	100	5	98	1180
9	KOH	H ₂ O	100	15	92	370
10	K ₃ PO ₄	H ₂ O	100	10	95	570
11 ^b	K ₂ CO ₃	H ₂ O	100	5	54	650

Deney Koşulları: 1mmol p-bromoasetofenon, 2 mmol baz, 1,5 mmol fenilboronik asit, 5 ml çözücü ve 5 ml katalizör kullanarak dönüşüm oranları GC ile analiz edilmiştir. Hesaplamalar p-bromoasetofenon üzerinden yapılmıştır. (b p-kloroasetofenon, TOF=mol ürün*(mol katalizör×sa)⁻¹)

Bunun sebebi de Ph-Cl bağının ayrışma enerjisinin (96 kcal/mol) aril iyodür ve bromürlerle (Ph-Br: 81 kcal/mol ve Ph-I: 65 kcal/mol) karşılaştırıldığında daha büyük olmasıdır [80,93].

Tablo 4.5 Optimize edilmiş koşullarda %2'lik Pd@BD-g-C₃N₄-35 nano katalizörü varlığında substitüesetofenonların Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonlarındaki etkinliği.



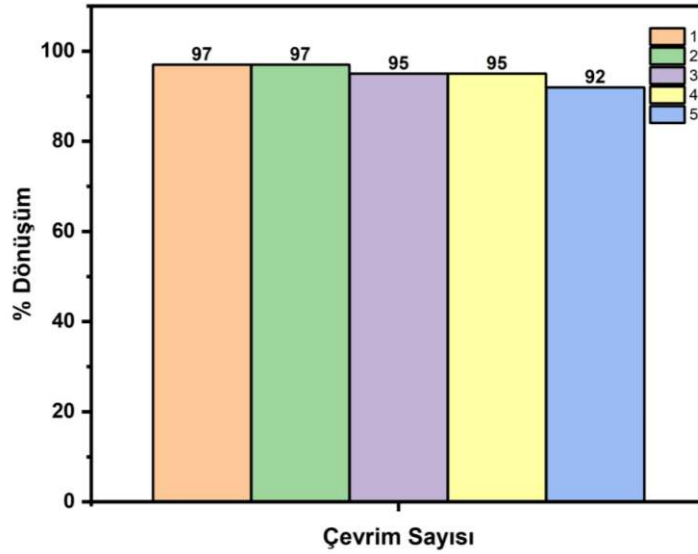
Sıra	R	Ürün	Süre (dak)	Dönüşüm (%)	TOF (Sa ⁻¹)
1	CH ₃ C(O)-		5	97	1164
2	CH(O)-		5	96	1152
3	H		10	95	570
4	H ^[a]		1	98	5880
5	CH ₃ O-		45	92	123
6	CH ₃ -		60	90	90

Deney Koşulları: 1mmol *p*-R-C₆H₄Br aril bromür, 2 mmol K₂CO₃, 1,5 mmol fenilboronik asit, 5 ml H₂O ve 5 ml katalizör kullanarak dönüşüm oranları GC ile analiz edilmiştir. Hesaplamalar *p*-R-C₆H₄Br aril bromür üzerinden yapılmıştır. [a] iyodobenzen, TOF = mol ürün × (mol katalizör × sa)⁻¹

%2'lik Pd@BD-g-C₃N₄-35 katalizörünün Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme reaksiyonlarında tekrar kullanılabilirlik testi

Destek malzemesi kullanmamızın önemli sebeplerinden biri de katalizörlerin tekrar kullanılabilirliğini sağlayabilmektir. Pd@BD-g-C₃N₄ katalizörünün tekrar kullanılabilirliği test edilerek değerlendirildi. Öncelikle 1,5 mmol fenil boronik asit, 1,0 mmol p-bromoasetofenon ve 2,0 mmol K₂CO₃, 5 mL çözücü (H₂O) ile reaksiyon kabında çözülür, karışımın sıcaklığı 100 °C sıcaklığa geldikten sonra 1,0 mmol Pd@BD-g-C₃N₄-35 karışıma eklenerek reaksiyon başlatılır. 5 dakikada bir karışımdan örnek alınır üzerine sadece baz ve substratlar ilave edilerek ikinci çevrim başlatılır. Her bir çevrim için GC'de yüzde dönüşümü bulunur ve aktivite azalınca işlem bitirilir. Şekil 4.17'de görüldüğü gibi Pd@BD-g-C₃N₄ katalizörü 5.çevrimde %92 dönüşüm sağlamıştır.

Şekil 4.17 Optimize edilmiş reaksiyon koşullarında Pd@BD-g-C₃N₄-35 nanokatalizörünün Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme reaksiyonundaki tekrar kullanılabilirliği



4.6 FOTOKATALİTİK İNCELEMELER

Farklı miktarlarda benzen ile tutturulmuş destek malzemesi (25mg, 35mg ve 45mg) ve farklı yüzdelerdeki (%0,1, %0,5, %1, %2, %3) katalizörlerin Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonlarındaki etkinliği fotokatalitik olarak incelendi. Bunun için ışık kaynağı olarak UV-görünür alan ışımaya sahip Osram 300 Watt ULTRA-VITALUX lamba kullanıldı. Reaksiyonda kullanılan miktarlar literatürde yer alan çalışmalar [94, 95,96] baz alınarak, optimize edilerek, oda sıcaklığında (geri soğutma sistemiyle sağlandı) gerçekleştirildi. Belli zaman aralıkları ile alınan numunelerin analizi GC cihazı ile yapıldı ve % dönüşüm oranları bulundu (Tablo 4.6).

Tablo 4.6 Pd@BD-g-C₃N₄'ün fotokatalitik etkinliğinin incelenmesi

Sıra	Katalizör	Miktar(mmol)(%)	Zaman(dak)	Dönüşüm (%)	TOFF (sa-1)
1	%1-Pd@BD-g-C ₃ N ₄ -25	1	2sa	6	<10
2	%1-Pd@BD-g- C ₃ N ₄ -25	1	4sa	20	<10
3	%1-Pd@BD-g- C ₃ N ₄ -35	1	2sa	10	<10
4	%1-Pd@BD-g- C ₃ N ₄ -35	1	4sa	40	10
5	%1-Pd@BD-g- C ₃ N ₄ -35	1	6sa	16	<10
6	%1-Pd@BD-g- C ₃ N ₄ -45	1	4sa	42	10
7	%2-Pd@BD-g- C ₃ N ₄ -25	1	2sa	11	<10
8	%2-Pd@BD-g- C ₃ N ₄ -35	1	2sa	15	<10
9	%2-Pd@BD-g- C ₃ N ₄ -35	1	4sa	51	13
10	%2-Pd@BD-g- C ₃ N ₄ -35	1	6sa	28	<10
11	%2-Pd@BD-g- C ₃ N ₄ -45	1	2sa	13	<10
12	%3-Pd@BD-g- C ₃ N ₄ -35	1	2sa	10	5
13	%3-Pd@BD-g- C ₃ N ₄ -35	1	4sa	36	9
14	%3-Pd@BD-g- C ₃ N ₄ -35	1	6sa	25	4
15	BD-G- C ₃ N ₄	1	2sa	-	-
16	BD-G- C ₃ N ₄	1	4sa	-	-

Deney Koşulları: 1mmol *p*-bromoasetofenon, 2 mmol baz, 1,5 mmol fenilboronik asit, 5 ml çözücü ve 50 mg fotokatalizör kullanılarak 6 saat Osram 300 Watt ULTRA-VITALUX lamba altında fotokatalitik dönüşüm oranları GC ile analiz edilmiştir. Sıcaklık 27±2°C, baz K₂CO₃, çözücü H₂O olarak alınmıştır. Hesaplamalar *p*-bromoasetofenon üzerinden yapılmıştır. (TOF=mol ürün*(mol katalizör×sa)⁻¹)

GC de elde edilen sonuçlar neticesinde BD-g- C_3N_4 destek malzemesinin herhangi bir şekilde dönüşüm vermediği belirlenmiştir(Tablo 4.6 sıra 15-16) Ayrıca bütün katalizörlerin 4 saate kadar artan bir dönüşüm gösterdiği, daha sonra 6. Saate bir bozunmaya uğradığı gözlemlenmiştir. Katalitik olarak en iyi dönüşüm veren %2-Pd@BD-g- C_3N_4 -35 katalizörümüzün 4 saatte %51 dönüşüm verdiği (Tablo 4.6. Sıra 9 ve 10) ve daha sonra 6 saatte bu dönüşümün %28'e düştüğü gözlemlenmiştir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Fenil boronik asitle aril halitlerin Suzuki-Miyaura C-C eşleşme tepkimelerinde kullanılmak üzere etkin Pd@BD-g-C₃N₄ nano katalizörün hazırlanması, tanımlanması, katalitik ve fotokatalitik etkinliğinin belirlenmesini hedeflediğimiz çalışmada aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

Öncelikle bu çalışmada benzen yüklü grafitik karbon nitrür (BD-g-C₃N₄) destek malzemesi olarak seçildi. En etkili BD-g-C₃N₄ malzemesini bulabilmek için ilk olarak grafitik karbon nitrüre farklı miktarlarda benzen yüklenerek farklı miktarlarda benzen yüklü BD-g-C₃N₄-25, BD-g-C₃N₄-35 ve BD-g-C₃N₄-45 malzemeleri hazırlandı. Hazırlanan bu destek malzemelerine palladyum eklenerek farklı yüzdelere sahip (% 0,1, % 0,5, % 1, % 2, % 3) Pd@BD-g-C₃N₄ katalizörleri hazırlandı.

Suzuki-Miyaura reaksiyonlarında en etkin olan Pd@BD-g-C₃N₄-35 katalizörünün optik, elektronik ve morfolojik özellikleri XPS, FT-IR, TEM, ICP-MS, SEM-EDX, P-XRD, gibi ileri analitik yöntemler kullanılarak tanımlandı. ICP-MS sonucuna göre katalizörün yapısında kütlece %2,2 oranında Paladyum tespit edildi. Buda bizim deneysel sonuçlarımızdaki hesaplamalarımıza yakın bir değerdedir.

FT-IR analizi ile fonksiyonel grupların tespiti yapılarak destek malzemelerinin ve katalizörlerin karakteristik piklerinin tespiti yapıldı. Elde edilen sonuçlar hazırlanan katalizörde beklenen yapısal ve karakteristik oluşumun gerçekleştiğini gözlemlenmiştir (Şekil 4.9).

UV-vis diffuse reflectance spektroskopisi ile destek malzemelerinin ve katalizörlerin elektronik özellikleri tespit edildi (Şekil 4.10).

P-XRD analizi ile hem kristal yapıları tanımlandı hem de metallerin destek malzemeleri üzerindeki varlığı belirlendi. Şekil 4.11’de görüldüğü üzere Pd varlığına karşılık gelen 38.3°(111), 44.5° (200), 64.8°, 77.70 (311) ve 83.20 2θ değerleri Pd’un kırınım tepe noktalarıdır ve Pd’un destek malzemelerine tutturulduğunu ve kristal yapıların oluştuğunu gösterdi.

XPS analizi ile malzemelerin elemental kompozisyonu, metallerin destek malzemeleri üzerindeki varlığı ve oksidasyon durumu belirlendi.Şekil 4.15’i incelediğimizde N1s 396.4, 397.8 ve 399.5 , O1s 530.2, 531.8 eV , C1s 284,7, 287.1

eV, $\text{Pd}^0 3d_{3/2}$ 341,9 eV, $\text{Pd}^{+2} 3d_{3/2}$ 340,1 eV, $\text{Pd}^0 3d_{5/2}$ 335,9 eV, $\text{Pd}^{+2} 3d_{5/2}$ 334,2 eV ait sinyaller görüldü. Bu sonuçlar metallerin destek malzemesine yüklendiğini gösterdi.

BET analizi ile katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek çapları belirlendi ve yüzey morfolojisi ile ilgili veriler elde edildi (Şekil 4.16).

SEM-EDX analizi ile katalizörümüzün morfolojik yapısını incelendi. Elde edilen görüntülere göre Pd yüklemesinden sonra kristal yapının bozulmadığı, topaklaşmanın meydana gelmediği sonucuna varıldı. SEM-EDX grafiğine göre de Pd metalinin destek malzemesine dekore edildiği tespit edildi (Şekil 4.12).

TEM analiz sonuçları (Şekil 4.14a,b) ile Pd parçacıklarının görüntüleri alınıp boyutları hesaplandı, grafiği çizildi (Şekil 14c). $\text{Pd@BD-g-C}_3\text{N}_4$ -35 katalizörü için ortalama parçacık boyutu $6,24 \pm 0,5$ nm olduğu hesaplanmıştır (Şekil 4.14).

Farklı yüzdelerde hazırladığımız katalizörlerden %2 $\text{Pd@BD-g-C}_3\text{N}_4$ -35'in 5 dakikada %97 dönüşüm sağladığı sonucuna varılmıştır (Tablo 4.3 sıra 7).

Fotokatalitik olarak yapılan incelemeler neticesinde %2 $\text{Pd@BD-g-C}_3\text{N}_4$ -35 fotokatalizörünün 4 saate %51 dönüşüm verdiği 6. Saatte bu dönüşümün %28'e düştüğü tespit edilmiştir (Tablo 4.6. Sıra 9 ve 10).

$\text{Pd@BD-g-C}_3\text{N}_4$ -35 katalizörü fenil boronik asit ile *p*-bromoasetofenonun Suzuki-Miyaura C-C eşleşme tepkimelerinde, suyun çözücü olarak kullanıldığı (aerobik) koşullar altında, açık havada, ve 100 °C sıcaklıkta yüksek etkinlik, yüksek seçicilik (>%99) ve dönüşüm (>%97) göstermiştir. Ayrıca, $\text{Pd@BD-g-C}_3\text{N}_4$ -35 nano katalizörünün dayanıklılığının yüksek olması onun Suzuki-Miyaura C-C eşleşme tepkimelerinde yeniden kullanılabilir (<5 çevrim sayısı), yeşil ve ekonomik bir heterojen katalizör olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] J. A. Schwarz, C. I. Contescu, K. Putyera, (Eds.), “Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology”, (Vol.3). CRC press, 2004.
- [2] Y. Bozkaya “Nanoteknoloji Yüksek Lisans Programı. Anadolu Üniversitesi, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı”, Nanoteknoloji Bilim Dalı, 2010.
- [3] A. Cireli, B. Kutlu, O. Nurhan, G Erkan “Tekstilde İleri Teknolojiler. Tekstil ve Mühendis”, 13:7-20, 2006.
- [4] S. Çıracı “21. Yüzyılda Yeni Bir Sanayi Devrimi: Nanoteknoloji. Bilim ve Ütopya”, 152, 4-10, 2007.
- [5] R. S. Elghanian, J. Storhoff, J.J. Mucic, R.C. Letsinger, R.L. Mirkin, CA Science, 227, 1078, 1997.
- [6] C.B. Murray, C. R. Kagan, & M. G. Bawendi, “Self-organization of CdSe nanocrystallites into three-dimensional quantum dot superlattices”, Science, 270(5240), 1335-1338, 1995.
- [7] H. Yu, J. Li, R. A. Loomis, P. C. Gibbons, L. W. Wang, & W. E. Buhro, “Cadmium selenide quantum wires and the transition from 3D to 2D confinement”, Journal of the American Chemical Society, 125(52), 16168-16169, 2003.
- [8] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, & R. P. Van Duyne, “Biosensing with plasmonic nanosensors”, Nature materials, 7(6), 442-453, 2008.
- [9] B. R. Saunders, M. L. Turner, “Nanoparticle–polymer photovoltaic cells”, Advances in Colloid and Interface Science, 138(1), 1-23, 2008.
- [10] O. Kayacan, “Akıllı Giysi Dizaynı Üzerine Bir Araştırma”, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir, 232 s. 2008.
- [11] M. N. Moore, “Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment”, Environmental International, 32(8), 967-976, 2006.
- [12] N. Körözlü, “Bilim ve teknolojinin geleceği nanoteknoloji”, Ayrıntı Dergisi, 4(39):27-30, 2016.
- [13] J. Ramsden, “Nanotechnology: An introduction”, William Andrew, 2016.
- [14] Devin Taylor, Nanotechnology in Sports, Fall 2008 http://nanotechnology.unlv.edu/ee453_fall2008_projects/ee453_project7.pdf
- [15] <http://www.techtimes.com/articles/181282/20161007/worlds-smallest-transistor-built-using-carbonnanotubes-and-engine-lubricant.htm>
- [16] A.P. Nikalje, “Nanotechnology and its Applications in Medicine”, Medicinal Chemistry, 5(2), 81-89. DOI: 10.4172/2161-0444.1000247, 2015.
- [17] S. W. Verbruggen, M. Van Hal, T. Bosserez, J. Rongé, B. Hauchecorne, J. A. Martens, & S. Lenaerts, “Harvesting hydrogen gas from air pollutants with an unbiased gas phase photoelectrochemical cell”. ChemSusChem, 10(7), 1413-1418, 2017.

- [18] J. F. Mongillo, “Nanotechnology 101 Greenwood Press. Westport”, CT, 4-13, 2007.
- [19] T. Baykara, V. Günay & E. Musluoğlu, “Nanoteknoloji ve nano-malzeme süreçleri”. Tübitak MAM, 217, 2010.
- [20] B.Vural, “Nanoteknoloji ve Malzeme Bilimi İçerisindeki Yeri”. Mimarlıkta Malzeme Dergisi, 21, 64-71, 2010.
- [21] S. Leydecker, “Nano materials: in architecture, interior architecture and design”. Walter de Gruyter, 2008.
- [22] H. A. Omer, M.W. Horn & H. Lee, “Low-dimensional nanostructured photocatalysts for efficient CO₂ conversion into solar fuels”. Catalysts, 11(4), 418, 2021.
- [23] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne, and M. K. Danquah, “Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations,” Beilstein Journal of Nanotechnology 9:98, vol. 9, no. 1, pp. 1050–1074, Apr. 2018.
- [24] B. Beşergil, https://bilsenbesergil.blogspot.com/p/9_40.html
- [25] G. Seifert, G. Schmid (ed.). “Clusters and colloids. From Theory to Applications” VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 546 p., 232 figs., 37 tabs., hard cover, ISBN 3-527-29043-5, 1994.
- [26] H. Lu, S.Y. Tang, G. Yun, H. Li, Y. Zhang, R. Qiao, W. Li, “Modular and Integrated Systems for Nanoparticle and Microparticle Synthesis—A Review”, Biosensors, 10, 165, 2020.
- [27] S. Horikoshi, N. Serpone, (Eds.), “Microwaves in nanoparticle synthesis: fundamentals and applications”. John Wiley & Sons, 2013.
- [28] M. Zahmakıran, S. Özkar, “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, 2010.
- [29] F. Su, L. Lv, F.Y. Lee, T. Liu, A. I. Cooper, & X. S. Zhao, “Thermally reduced ruthenium nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst for hydrogenation of monoaromatics”, Journal of the American Chemical Society, 129(46), 14213-14223, 2007.
- [30] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, , & B. Delmon, “Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄”. Journal of Catalysis, 144(1), 175-192, 1993.
- [31] P. He, M. Zhang, D. Yang & J. Yang, “Preparation of Au-loaded TiO₂ by photochemical deposition and ozone photocatalytic decomposition”. Surface Review and Letters, 13(01), 51-55, 2006.
- [32] S. Domínguez-Domínguez, J. Arias-Pardilla, Á. Berenguer-Murcia, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, “Electrochemical deposition of platinum nanoparticles on different carbon supports and conducting polymers”, Journal Of Applied electrochemistry, 38(2), 259-268, 2008.

- [33] Anonymous, 2019'a. Chemicool Dictionary: Definition of Catalyst. <https://www.chemicool.com/definition/catalyst.html> (02.07.2019)
- [34] H. Can, "Tekdüze Parçacık Boyutlu Rutenyum Nanopartikülleri: Yeni Bir Yöntemle Sentezi, Tanımlanması ve Amonyak Boranın Dehidrojenlenmesinde Katalitik Etkinliği", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum. 2013.
- [35] I. Chorkendorff, Niemantsverdriet, J. W. "Concepts of modern catalysis and kinetics." *Applied Organometallic Chemistry*, 19: 696, 2005.
- [36] Y. Sarıkaya, "Fizikokimya ",1997.
- [37] N. Şenol, "Doğal Gazdan Hidrojen Üretimi İçin Katalizör Geliştirilmesi (yüksek lisans tezi)". Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara. 2010.
- [38] R. A. Sheldon, R. S. Downing, "Heterogeneous catalytic transformations for environmentally friendly production", *Applied Catalysis A: General*, 189: 163-183, 1999.
- [39] S. Özkar, "Transition metal nanoparticle catalysts in releasing hydrogen from the methanolysis of ammonia borane", *International journal of hydrogen energy*, 45:7881-7891, 2020.
- [40] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, M. E. Sloan, I. Manners, "Amine- and Phosphine-Borane Adducts: New Interest in Old Molecules", *Chemical Reviews*, 110: 4023-4078, 2010.
- [41] D. Astruc, (Ed.). *Nanoparticles and catalysis*. John Wiley & Sons. 2008
- [42] A. Trovarelli, P. Fornasiero, (Eds.). "Catalysis by ceria and related materials" (Vol. 12). World Scientific, 2013.
- [43] P. Serp, K. Philippot, (Eds.). "Nanomaterials in catalysis". Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2013.
- [44] M.R.D. Khaki, M.S. Shafeeyan, A.A.A. Raman, W.M.A.W. Daud, "Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation-A review" ,*J Journal of environmental management*, 198, 78-94, 2017.
- [45] Y. Nosaka, A.Y. Nosaka, "Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis", *Chem. Rev.*, 117, 11302-11336, 2017.
- [46] R. Pedanekar, S. Shaikh, K. Rajpure, "Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review", *Current Applied Physics*, 20(8), 931-952, 2020.
- [47] A. Kubacka, M. Fernandez-Garcia, G. Colon, "Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications", *Chemical reviews*, 112 (3), 1555-1614, 2011.
- [48] J. Wen, J. Xie, X. Chen, X. Li, "A review on g-C₃N₄-based photocatalysts", *Applied Surface Science*, 391, 72-123, 2017.
- [49] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review", *Water Research*, 44, 2997-3027, 2010 .
- [50] R.C. Dante, P. Martín-Ramos, A. Correa-Guimaraes,& J. Martín-Gil, "Synthesis of graphitic carbon nitride by reaction of melamine and uric acid", *Materials Chemistry and Physics*, 130(3), 1094-1102, 2011.

- [51] Y. Zhang, J. Yuan, Y. Ding, B. Liu, L. Zhao, & S. Zhang, "Research progress on g-C₃N₄-based photocatalysts for organic pollutants degradation in wastewater: From exciton and carrier perspectives", *Ceramics International*, 47(22): 31005–31030, 2021.
- [52] B. Yue, Q. Li, H. Iwai, T. Kako, J. Ye, "Hydrogen production using zincdoped carbon nitride catalyst irradiated with visible light", *Science and Technology of Advanced Materials*, 12(3):034401, 2011.
- [53] A. Costa, G. L. Chiarello, E. Selli, & M. Guarino, "Effects of TiO₂ based photocatalytic paint on concentrations and emissions of pollutants and on animal performance in a swine weaning unit", *Journal of Environmental Management*, 96: 86–90, 2012.
- [54] T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim & J. H. Lee, "Chemical functionalization of graphene and its applications", *Progress in Materials Science*, 57(7):1061–1105, 2012.
- [55] K. S. Lakhi, D. H. Park, K. Al-Bahily, W. Cha, Viswanathan, B., Choy, J. H., & Vinu, A., "Mesoporous carbon nitrides: synthesis, functionalization, and applications." *Chemical Society Reviews*, 46(1):72–101, 2017.
- [56] Y. Yu, W. Yan, W. Gao, P. Li, X. Wang, S. Wu, W. Song, K. Ding, "Aromatic ring substituted g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic hydrogen evolution", *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 17199, 2017.
- [57] P. Niu, L. Zhang, G. Liu and H.-M. Cheng, "Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities", *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 4763–4770, 2012.
- [58] J. Liu, T. Zhang, Z. Wang, G. Dawson and W. Chen, "Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry*" *J. Mater.Chem.*, 21, 14398-14401, 2011.
- [59] M. Paliakoff, J. M. Fitzpatrick, T. R. Farren, P. T. Anastas, "Green Chemistry, Science and Politics of Change", *Science*, 297, 807-810, 2002.
- [60] P. T. Anastas, M. M. Kirchoff, "Origins, Current Status, And Future Challenges of Green Chemistry", *Accounts of chemical research*, 35, 686-694, 2002.
- [61] C. C. Tzscucke, C. Mrkert, W. Bannwarth, S. Roller, A. Habel, R. Haag, "Modern Separation Techniques For The Efficient Workup in Organic Synthesis" *Angew Chem. Int. Ed.*, 41, 3964-4000, 2002.
- [62] F. Diderich, P. J. Stangh, "Metal Catalysis Cross Coupling Reactions", 1998.
- [63] S. E. Livingstone, "Comp. Inorg. Chem.", 3, 1163-1189, 1274-1329, 1973.
- [64] J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Ruttinger, H. Kojer, "Catalytic Reactions Of Olefins On Compounds Of The Platinum Group", *Angew. Chem.*, 71, 176-182, 1959.
- [65] S. G. Davies, "Organotransition Metal Chemistry: Applications To Organic Synthesis", 1982.
- [66] J. F. Hartwig, E.-I. Negishi, "Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis", 1, 17-35, 2002.

- [67] B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlöhl, C. H. Wong, "Catalysis From A To Z. A Concise Encyclopedia" John Wiley & Sons, 2000.
- [68] N. Miyauchi, K. Yamada, A. Suzuki, "A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides" *Tetrahedron Letters*, 36, 3437-3440. doi:10.1016/S0040-4039(01)95429-2, 1979.
- [69] M. Kosugi, K. A. Fugami, "A historical note of the Stille reaction" *J. Organomet. Chem.*, 653, 50-53. 2002.
- [70] K. Tamao, K. Shimidzu, M. Kumada, "Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes" *J. Organomet. Chem. Soc.*, 94,4374-4376, 1972.
- [71] K. Sonigashira, "Development of Pd-Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp²-carbon halides" *J. Organometallic Chemistry*, 653, 46-49, 2002.
- [72] V. V. Grushin, H. Alper, "Transformations of Chloroarenes, Catalyzed by Transition-Metal Complexes" *Chem. Rev.*, 94, 1047-1062, 1994.
- [73] J. M. Lovell, J. A. Joule, "Convenient Synthesis of 1,8-Diiodoanthracene and Its Coupling with Thianthrene Boronic Acids", *Synth. Commun*, 27, 1209-1215, 1996.
- [74] G. B. Smith, G. C. Dezeny, D. L. Hughes, A. O. King, T. R. Verhoven, "Mechanistic Studies of the Suzuki Cross-Coupling Reaction", *J. Organometallic Chem.*, 59, 8151-8156, 1994.
- [75] M. Mohammadikish, N. Mosleh, "Functionalization of graphitic C₃N₅ with Pd nanoparticles: An efficient photocatalyst for Suzuki-Miyaura coupling reaction." *Applied Organometallic Chemistry*, e7177, 2023.
- [76] Z. J. Wang, S. Ghasimi, K. Landfester, "Photocatalytic Suzuki Coupling Reaction Using Conjugated Microporous Polymer with Immobilized Palladium Nanoparticles under Visible Light", *Chem. Mater.* 27, 1921–1924, 2015.
- [77] F. Durap, Ö. Metin, "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, 2015.
- [78] H. R. Choe, S. S. Han, Y. I. Kim, C. Hong, E. J. Cho, & K. M. Nam, "Understanding and Improving Photocatalytic Activity of Pd-Loaded BiVO₄ Microspheres: Application to Visible Light-Induced Suzuki–Miyaura Coupling Reaction", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(1), 1714-1722, 2020.
- [79] P. K. Prajapati, S. Saini, S. L. Jain, "Nickel mediated palladium free photocatalytic Suzuki-coupling reaction under visible light irradiation", *Journal of Materials Chemistry A*, 8(10), 5246-5254, 2020.
- [80] F. Durap, Ö Metin, M. Aydemir, S.Özkar, "New route to synthesis of PVPstabilized palladium (0) nanoclusters and their enhanced catalytic activity in Heck and Suzuki cross-coupling reactions", *Applied Organometallic Chemistry*, 23(12), 498-503, 2009.

- [81] Y. Huang, D. Li, Z. Fang, R. Chen, B. Luo, W. Shi, “Controlling carbon self-doping site of g-C₃N₄ for highly enhanced visiblelight-driven hydrogen evolution”, *Applied Catalysis B: Environmental* 254, 128–134, 2019.
- [82] K. Sridharan, E. Jang, T. J. Park, “Novel visible light active graphitic C₃N₄–TiO₂ composite photocatalyst: Synergistic synthesis, growth and photocatalytic treatment of hazardous pollutants”, *Applied Catalysis B: Environmental* 142– 143, 718– 728, 2013.
- [83] M.Taheri, M. Ghiaci, & A. Shchukarev, “A comparison between two Pd-Ni catalysts supported on two different supports toward Suzuki-Miyaura coupling reaction” , *Applied Organometallic Chemistry*, 32(5), e4338, 2018.
- [84] W. Che, W. Cheng, T. Yao, F. Tang, W. Liu, H. Su, Y. Huang, Q. Liu, J. Liu, F. Hu, Z. Pan, Z. Sun, S. Wei, “Fast photoelectron transfer in Cring-C₃N₄ plane-heterostructural nanosheets for overall water splitting”, *Journal of the American Chemical Society*, 139, 8, 3021–3026, 2017.
- [85] M. Çelebi, M. Yurderi, A. Bulut, M. Kaya, M. Zahmakıran, “Palladium nanoparticles supported on amine-functionalized SiO₂ for the catalytic hexavalent chromium reduction” *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 53-64, 2016.
- [86] Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, “Preparation and Enhanced Visible-Light Photocatalytic H₂-Production Activity of Graphene/C₃N₄ Composites”, *J. Phys. Chem. C*, 115, 7355–7363, 2011.
- [87] R. K. Petla, S. Vivekanandhan, M. Misra, A. K. Mohanty, N. Satyanarayana, "Soybean (Glycine max) Leaf Extract Based Green Synthesis of Palladium Nanoparticles", *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, Vol.3 No.1, Article ID:16695, 6, 2012.
- [88] C. Shen, C. Chen, T. Wen, Z. Zhaoa, X. Wang, A. Xud, “Superior adsorption capacity of g-C₃N₄ for heavy metal ions from aqueous solutions”, *Journal of Colloid and Interface Science* Volume 456, Pages 7-14, 15 October 2015.
- [89] D. Baranowska, T. Kedzierski, M. Aleksandrak, E. Mijowska, B. Zielinska, "Influence of Hydrogenation on Morphology, Chemical Structure and Photocatalytic Efficiency of Graphitic Carbon Nitride", *International Journal of Molecular Science*, 22, 13096, 2021.
- [90] M. S. Nasira, G. Yanga, I. Ayubd, S. Wanga, W. Yana, “In situ decoration of g-C₃N₄ quantum dots on 1D branched TiO₂ loaded with plasmonic Au nanoparticles and improved the photocatalytic hydrogen evolution activity”, *Applied Surface Science*, Volume 519, 146208, 30 July 2020.
- [91] Y. Guo, L. Xiao, M. Zhang, Q. Li, Jian J. Yang, “An oxygen-vacancy-rich Z-scheme g-C₃N₄/Pd/TiO₂ heterostructure for enhanced visible light photocatalytic performance”, *Applied Surface Science*, 440, 432-439, 2018
- [92] Y. Song, C. Wei, X. Zhang, X. Wei, X. Song, Z. Sun, "Nanoporous Pd/TiO₂ composites prepared by one-step dealloying and their electrocatalytic performance for methanol/ethanol oxidation", *Materials Chemistry and Physics*, Volume 161, Pages 153-161, 1 July 2015.
- [93] Y. Li, M. A. El-Sayed, “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, 2001.

[94] D. Yana, X. Wu, J. Pei, C. Wu, X. Wang, H. Zhao, “Construction of g-C₃N₄/TiO₂/Ag composites with enhanced visible-light photocatalytic activity and antibacterial properties”, Ceramics International 46, 696–702, 2020

[95] S. Verma, R. B. Nasir Baig, M. N.Nadagouda, R. S. Varma, “Photocatalytic C-H Activation And Oxidative Esterification Using Pd@g-C₃N₄” Catalysis Today Volume 309, Pages 248-252, 2018.

[96] R. A. Senthil, J. Theerthagiri, A. Selvi, J. Madhavan, “Synthesis and characterization of low-cost g-C₃N₄/TiO₂ composite with enhanced photocatalytic performance under visible-light irradiation”, Optical Materials 64, 533-539, 2017.



EKLER

Ek 1: SPEKTRUMLAR ICP-MS ile Pd Analizi

AÇIKLAMALAR:

ICP-MS ile Pd Analizi

Analizi Talep Edilen Elementler: Palladyum

Yöntem/Cihaz Bilgileri:

- “Berghof Speedwave MWS-2 User Manuel V. 5.1” e göre nem içermeyen toz numuneden 0,0001 g hassasiyetle 0.05 g numune teflon yaş yakma sistemine tartılarak üzerine 2.5 ml Nitrik asit (% 65) ve 7.5 ml hidroklorik asit (% 37) ilave edildi. Aşağıda yer alan yakma programı kullanılarak numuneler ısıtıldı. Cihaz: Berghof Microwave Digestion Speedwave MWS-2. ICP-MS ile yapılan analizler için hazırlanan numune cihaza üçer tekrarlı okutulmuş olup ortalaması üzerinden hesaplamalar yapılmıştır. Cihaz Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS.
- ICP-MS ile yapılan analizlerin Kalibrasyon Verileri aşağıda verilmiştir.

Step	1	2	3	4
T (°C)	145	180	100	
Power (%)	75	90	40	
Time (min)	5	10	10	

Analiz Adı	SONUÇ	
	Sonuç	Standart Sapma
Pd (%)	2.233	0.064

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyad, Ad

Uğur, Nafiye

Web sayfası

(Research Gate, Academia, vs.)

Eğitim Bilgileri

Derece	Kurum	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	2023
Lisans	Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi	2017
Lise	Kimya Öğretmenliği Salih Dede Lisesi	2012

İş Deneyimi

Dönem (Yıl)	Şirket, Kurum	Görev
2017-2018	Ahmet Arif Anadolu Lisesi	Kimya Öğretmeni

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Güzel, F., Saygılı, G. A., Saygılı, H., Koyuncu, F., Kaya, N., & Güzel, S. (2021). Performance of grape (*Vitis vinifera* L.) industrial processing solid waste-derived nanoporous carbon in copper (II) removal. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11, 1363-1373.

F. Durap, N. Uğur, H.I. Onal, C. A. Ava, N. Meric, M.Aydemir, Dicle University International Interdisciplinary Symposium (DUDS / 2022) - 17/18 November ‘‘BD-g-C₃N₄ Destekli Pd(0) (Pd@BD-g-C₃N₄) Nanoparacacıkların Hazırlanması Ve 2.Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonlarındaki Fotokatalitik Etkinliklerinin İncelenmesi’

Özel İlgi

Kataliz