



**Pt KATKILI TiO₂ KATALİZÖRLER İLE SULU ORTAMDA
UV, UV-GÖRÜNÜR VE GÖRÜNÜR BÖLGEDE
FOTOKATALİTİK VİTAMİN B₃ SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şadiye Özge YANAR

**Danışman
Doç. Dr. Sedat YURDAKAL**

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran 2019

Bu tez çalışması 16.KARİYER.08 numaralı proje ile Afyon Kocatepe Üniversitesi
Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Pt KATKILI TiO₂ KATALİZÖRLER İLE SULU ORTAMDA UV,
UV-GÖRÜNÜR VE GÖRÜNÜR BÖLGEDE FOTOKATALİTİK
VİTAMİN B₃ SENTEZİ**

Şadiye Özge YANAR

Danışman

Doç. Dr. Sedat YURDAKAL

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran 2019

TEZ ONAY SAYFASI

Şadiye Özge YANAR tarafından hazırlanan “Pt Katkılı TiO₂ Katalizörler ile Sulu Ortamda UV, UV-Görünür ve Görünür Bölgede Fotokatalitik Vitamin B₃ Sentezi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 13/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Sedat YURDAKAL

Başkan : Doç. Dr. Ali ÖZCAN
Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Levent ÖZCAN
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Sedat YURDAKAL
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

Afyon Kocatepe Üniversitesi

**Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım
bu tez çalışmada;**

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

13/06/2019

Şadiye Özge YANAR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Pt KATKILI TiO₂ KATALİZÖRLER İLE SULU ORTAMDA UV, UV-GÖRÜNÜR VE GÖRÜNÜR BÖLGEDE FOTOKATALİTİK VİTAMİN B₃ SENTEZİ

Şadiye Özge YANAR
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr, Sedat YURDAKAL

Bu araştırmada, fotoindirgenme metodu ile yeni Pt katkılı TiO₂ fotokatalizörler hazırlanmıştır. Bu katalizörler UV, UV-görünür ve görünür bölge ışık kaynakları altında çevre dostu koşullarda fotokatalitik olarak 3-piridinmetanolden 3-piridinmetanal ve vitamin B₃ sentezinde kullanılmıştır. Deneyler sulu ortamda yapılmış ve yükseltgen olarak kullanılan oksijen, atmosferden sağlanmıştır. Katkısız TiO₂'ler de kıyaslama amaçlı kullanılmıştır. Fotokatalizörler XRD, SEM-EDAX, BET, DRS, XPS ve TGA teknikleri ile karakterize edilmiştir. pH'ın 3-piridinmetanol yükseltgenme aktivitesi ile ürün (3-piridinmetanal ve vitamin B₃) seçiciliğine etkisi araştırılmıştır. Oldukça asidik koşullarda (pH = 2) fotokatalizöre bağlı olarak hiç veya düşük aktivite gözlenirken pH'ın (4 ile 12 aralığında) artışı ile seçicilik değerleri artmış, oldukça yüksek değerler elde edilmiştir. Pt katkılama ile fotokatalizörlerin seçicilik değerlerinde ciddi bir artış sağlanmıştır. Pt katkılama ile sadece kristallenme oranı yüksek laboratuvar sentezi katalizörün (Pt-HPRT-400) aktivitesi önemli miktarda artmıştır. Bu katalizör sadece görünür bölge ışığı altında iyi aktivite göstermiş; diğer katalizörlerden yaklaşık 4 kat daha yüksek dönüşüme sahip olmuştur. Piridin halkasının benzilik grup pozisyonunun (2-piridinmetanol ve 4-piridinmetanol) etkisi de incelenmiştir. Sonuçta çevre dostu koşullarda vitamin B₃ sentezi için fotokatalizörün az kristallenmiş veya Pt katkılı olması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

2019, vii + 50 sayfa

Anahtar kelimeler: Vitamin B₃, Fotokataliz, Pt katkılı TiO₂, Yeşil sentez, pH etkisi

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

PHOTOCATALYTIC SYNTHESIS OF VITAMIN B₃ UNDER UV, UV-VIS AND VISIBLE IRRADIATIONS IN WATER BY Pt LOADED TiO₂ CATALYSTS

Şadiye Özge YANAR

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Sedat YURDAKAL

In this research, selective photocatalytic oxidation of 3-pyridinemethanol to 3-pyridinemethanal and vitamin B₃ by using pristine and Pt loaded home prepared (HP) rutile and commercial TiO₂ photocatalysts, under UV, UV-Vis and visible irradiations in water, was performed in friendly environmental conditions. The experiments were performed in water without using any organic solvent and by using oxygen from air as oxidant. Pristine TiO₂'s were used for comparison. The photocatalysts were characterized by XRD, SEM-EDAX, BET, DRS, XPS and TGA techniques. The influence of pH on reactivity of 3-pyridinemethanol oxidation and total selectivity to 3-pyridinemethanal and vitamin B₃ production was studied. Under very acidic conditions (pH=2) no or low activity (depending on photocatalyst) was observed, whereas by increasing the pH from 4 to 12 very high total selectivity was achieved. The Pt loading was beneficial for selectivity whereas the reactivity was positively affected only for crystalline HP sample (Pt-HPRT-400). This sample showed good activity under visible irradiation, exhibiting an about 4 times higher conversion than the other samples. The influence of the position of the benzylic group in pyridine (2-pyridinemethanol and 4-pyridinemethanol) was also studied. The results showed that to synthesize vitamin B₃ in green conditions the photocatalyst should be poorly crystalline or Pt loaded.

2019, vii + 50 pages

Keywords: Vitamin B₃, Photocatalysis, Pt loaded TiO₂, Green synthesis, pH effect

TEŞEKKÜR

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Doç. Dr. Sedat YURDAKAL'a teşekkür ederim.

Tezin yürütülmesindeki ekonomik katkılarından dolayı Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (BAP Proje no: 16.KARİYER.08) teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında ara ürünlerin izolasyonu ve karakterizasyonu için Sayın Dr. Öğretim Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ'e (Afyon Kocatepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği), TGA analizleri için Sayın Doç. Dr. Levent ÖZCAN'a (Afyon Kocatepe Üniversitesi, Biyomedikal Mühendisliği), XRD ve BET analizleri için Müh. Sayın Hakan ŞAHİN'e (Afyon Kocatepe Üniversitesi, TUAM), XPS analizleri için ODTU Merkezi laboratuvarına teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisans tez savunma jürisine katılarak, önerileri ile tezin düzeltmelerine katkıda bulunan Sayın Doç. Dr. Ali ÖZCAN ve Doç. Dr. Levent ÖZCAN'a teşekkür ederim.

Bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkür ederim.

Şadiye Özge YANAR

AFYONKARAHİSAR, 2019

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER ve ŞEMALAR DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ.....	4
2.1 Fotokatalizör.....	4
2.2 Fotokatalizör Olarak TiO ₂	5
2.3 Fotokatalitik Sentezler.....	10
3. MATERYAL ve METOT.....	15
3.1 Fotokatalizörlerin Hazırlanması.....	15
3.1.1 Rutil Fazlı TiO ₂ (HPRT) Fotokatalizörünün Hazırlanması.....	15
3.1.2 Pt (%0,5) Katkılı TiO ₂ Fotokatalizörlerin Hazırlanması: Pt-P25, Pt-HPRT ve Pt-HPRT-400.....	15
3.2 Fotokatalizörlerin Karakterizasyonlarında Kullanılan Teknikler.....	16
3.3 Fotoreaktörün İşleyişi.....	16
3.4 Analitik Teknikler.....	17
4. BULGULAR	19
4.1 Karakterizasyon.....	19
4.2 Fotoaktivite.....	25
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	37
6. KAYNAKLAR.....	38
ÖZGEÇMİŞ.....	46
EKLER.....	49

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Katalizörler

HPRT	Oda sıcaklığında hazırlanmış laboratuvar sentezi rutil TiO_2
HPRT-400	HPRT'nin 400 °C'de 3 saat boyunca yakılmasıyla hazırlanan katalizör
P-25	Degussa markalı anataz-rutil (%80-%20) fazlı ticari TiO_2 katalizörü
Pt-P25	Ticari TiO_2 'ye (Degussa P25) %0,5 oranında Pt katkılanmış katalizör
Pt-HPRT	HPRT'ye %0,5 oranında Pt katkılanmış katalizör
Pt-HPRT-400	Pt-HPRT'nin 400 °C'de 3 saat boyunca yakılmasıyla hazırlanan katalizör

Yöntemler

BET	Brunauer–Emmett–Teller
DRS	Diffüze Reflektans Spektroskopisi
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X-ışını Kırınımı
XPS	X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi

Substratlar ve Ürünler

4-MBA	4-metoksibenzil alkol
4-NBA	4-nitrobenzaldehit
PAA	<i>p</i> -anisaldehit

Diğer

Eg	Bant aralığı
e^-/h^+	Elektron-boşluk çifti
eV	Elektron volt
GB	Görünür bölge
$\text{HO}\cdot$	Hidroksil radikali
HP	Laboratuvar sentezi
Mg	Miligram
mM	Milimolar
MO	Moleküler orbital teorisi
Nm	Nanometre
$\text{O}_2^{\cdot-}$	Süperoksit radikali
RT	Oda sıcaklığı
SSA	Spesifik yüzey alanı
UV	Ultra viyole
UVA	Morötesi ışığın en düşük enerjili kısmı
UV-GB	Ultra viyole-Görünür bölge
μg	Mikrogram
μL	Mikrolitre

ŞEKİLLER ve ŞEMALAR DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Yaygın olarak kullanılan metal oksit yarı iletkenlerin bant aralığı - enerji diyagramı.....	5
Şekil 2.2 TiO ₂ 'nin anataz, rutil ve brukit fazlarının kristal yapıları.....	6
Şekil 2.3 Anataz, brukit ve rutil fazlarının band aralığının pH 7'deki elektrokimyasal potansiyelleri.....	6
Şekil 2.4 Nanoparçacığın uygun enerjili ışın ile uyarılması ile üzerinde e ⁻ - h ⁺ çiftinin oluşumu ve bu türlerin uygun türlerle etkileşiminin şeması.....	7
Şekil 2.5 Işık uyarımalı süperhidrofilikliğin mekanizması.....	10
Şekil 4.1 Pt-P25, P25, Pt-HPRT-400, HPRT-400 ve HPRT'nin XRD'leri.....	18
Şekil 4.2 Pt katkılı ve katkısız laboratuvar sentezi ve ticari TiO ₂ katalizörlerin UV-GB spektrumu.....	19
Şekil 4.3 Pt katkılı TiO ₂ fotokatalizörlerin SEM resimleri.....	21
Şekil 4.4 TiO ₂ fotokatalizörlerin TGA analizi sonuçları: a) Pt-HPRT-400, b) Pt-P25, c) P25, d) HPRT-400, e) Pt-HPRT, f) HPRT.....	22
Şekil 4.5 Katkısız ve Pt katkılı TiO ₂ örneklerin Pt-4f XPS spektrumu.....	24
Şekil 4.6 HPRT (□ ve ■) ve P25 (◇ ve ◆) fotokatalizörleri ile UV ışığı altında yürütülen vitamin B ₃ (pH 12'de yürütüldü, boş semboller) ve 2-piridinmetanoik asite (pH 7'de yürütüldü, dolu semboller) yükseltgenmeleri deneylerine ait sonuçlar.....	30
Şekil 4.7 3-Piridinmetanolün (◆) aldehit (■) ve asidine (vitamin B ₃ , ▲) Pt-HPRT-400 katalizörü ile pH 7'de ve UV ışığı altında fotokatalitik yükseltgenmesi deneyine ait sonuçları. Toplam seçicilik değerleri (●) sağ ordinattadır.....	34
Şekil 4.8 3-Piridinmetanolün (◆) aldehit (■) ve asidine (vitamin B ₃ , ▲) HPRT katalizörü ile pH 12'de ve UV ışığı altında fotokatalitik yükseltgenmesi deneyine ait sonuçları. Toplam seçicilik değerleri (●) sağ ordinattadır.....	35
Şema 4.1 pH 2'de 3-piridinmetanolün hipoteze edilen fotokatalitik yükseltgenme mekanizması.....	26
Şema 4.2 Hipoteze edilen fotokatalitik piridinmetanollerin piridinaldehitlere ve piridinkarboksilik asitlere yükseltgenme mekanizması.....	36

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1	Işık kaynaklarının özellikleri 17
Çizelge 4.2	TiO ₂ fotokatalizörlerin kristal faz, BET spesifik yüzey alanı (SSA) ve kristal boyutu..... 20
Çizelge 4.3	TGA eğrilerinden belirlenen TiO ₂ yüzeyindeki fiziksel olarak adsorplanmış su (H ₂ O _{fiz}), zayıf (OH _{zayıf}) ve güçlü (OH _{güçlü}) hidroksil gruplarının kütlece yüzde (w/w) değerleri..... 23
Çizelge 4.4	Kullanılan alkoller ve onlara karşılık gelen aldehit ve asitlerin isimleri ve yapıları..... 25
Çizelge 4.5	3-Piridinmetanolün UV-GB ışığı altında ve farklı pH'lardaki fotokatalitik yükseltgenme deneyleri sonuçları..... 27
Çizelge 4.6	3-Piridinmetanolün UV ışığı altında ve farklı pH'lardaki fotokatalitik yükseltgenme deneyleri sonuçları..... 29
Çizelge 4.7	GB ışığı altında ve pH 7'de yürütülen 3-piridinmetanolün fotokatalitik yükseltgenme deneyleri sonuçları..... 31
Çizelge 4.8	UV bölge ışığı altında ve pH 7'de yürütülen 4-piridinmetanolün fotokatalitik yükseltgenme deneyleri sonuçları..... 32
Çizelge 4.9	UV bölge ışığı altında ve pH 7'de yürütülen 2-piridinmetanolün fotokatalitik yükseltgenme deneyleri sonuçları..... 33

1. GİRİŞ

Suda, ortam sıcaklığında, güneş ışığı altında ve havadaki oksijenin yükseltgen olarak kullanıldığı TiO_2 ile gerçekleştirilen fotokatalitik deneyler “yeşil kimyanın” temel prensipleri ile örtüşür (Anastas and Eghbali 2010). TiO_2 gibi bir yarı iletken, oldukça aktif, ucuz ve fotokorozyona duyarlı olduğundan “yeşil fotokataliz” için oldukça uygundur (Schiavello 1997, Augugliaro *et al.* 2012, Spasiano *et al.* 2015). Oksijeni havadan herhangi bir saflaştırma yapmadan kullanmak oldukça basit, ucuz ve zararsızdır. Ayrıca su, oldukça ucuz, yenilenebilir ve yanmaz bir çözücüdür (Sheldon 2015). Fosil yakıtların yakın gelecekte tükeneceği göz önüne alındığında güneş ışığının enerji kaynağı olarak kullanılması insanoğlu için hayatidir. Ayrıca oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında çalışmak enerji gereksinimini ve reaktör güvenliği maliyetini düşürür.

Heterojen fotokataliz yaygın olarak su ve gaz fazındaki organik ve inorganik kirleticilerin yükseltgenerek bertarafı için kullanılmaktadır (Schiavello 1997, Augugliaro *et al.* 2012, Spasiano *et al.* 2015). Fotokatalitik yükseltgenme reaksiyonlarının hidroksil radikalleri ile yürümesi nedeniyle suda seçici yükseltgenme beklenmediğinden sentez reaksiyonları genellikle organik çözücülerde gerçekleştirilmektedir (Palmisano *et al.* 2011, Augugliaro *et al.* 2015). Seçici fotokatalitik olarak benzil alkoller (Yurdakal *et al.* 2008, 2009, Sivaranjani and Gopinath 2011), 5-(hidroksimetil)-2-furaldehit (Yurdakal *et al.* 2013), aminler (Li *et al.* 2013), piperonil alkol (Bellardita *et al.* 2014), trans-ferulik asit (Augugliaro *et al.* 2012), isogenol (Maurino *et al.* 2008, Augugliaro *et al.* 2010, Minero *et al.* 2012) ve gliserolün (Ohtani *et al.* 2003) yükseltgenmesi veya aromatik asitlerin halkalaşması (Hamdy *et al.* 2014, An *et al.* 2015, Kowalska *et al.* 2010, Bumajdad and Madkour 2014, Lang *et al.* 2014) suda yürütülen fotokatalitik sentez reaksiyonlarına örnek verilebilir.

TiO_2 'ye Pt katkılamanın UV veya görünür bölge (GB) ışığı altında TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesini arttırdığı bilinmektedir (Li *et al.* 2013, Hamdy *et al.* 2014, An *et al.* 2015, Kowalska *et al.* 2010, Bumajdad and Madkour 2014, Lang *et al.* 2014). Bu aktivite artışı TiO_2 'ye Pt katkılamanın elektron (e^-) – boşluk (h^+) yeniden birleşme hızını düşürmesi ile açıklanır. Metal katkılı TiO_2 'lerin kullanılmasıyla görünür bölge veya güneş ışığı altında yürütülen fotokatalitik deneyler genellikle zararlı bileşiklerin

bozundurulmasında kullanılmış (Morikawa *et al.* 2008, Grabowska *et al.* 2012, Kim *et al.* 2014), bazı araştırmalar da organik çözücülerde organik sentezlerin gerçekleştirilmeleri üzerine yapılmıştır (Hirakawa *et al.* 2015, Shiraishi *et al.* 2013, 2014). Örnek olarak, anilin nitrosobenzene fotokatalitik yükseltgenmesi Pt katkılı TiO₂'lerle, toluen çözücüsünde ve GB ışığı altında seçici olarak gerçekleştirilebilmiştir (Shiraishi *et al.* 2014).

Dünyadaki yıllık üretimi oldukça yüksek olan vitamin B₃ genellikle vitamin eksikliği hastalığının önlenmesi ve tedavisinde kullanılmaktadır (Spasiano *et al.* 2015). Endüstriyel olarak vitamin B₃ ve diğer piridin karboksilik asitler, yüksek basınçta nitrik asit, permanganat veya kromik asit ve vanadyum-titanyum-zirkonyum oksit destekli katalizörler ile pikolinik izomerlerin yükseltgenmesi ile üretilmektedir (Spasiano *et al.* 2015). Literatürde bu çalışmamıza kadar, 3-piridinmetanol (Alfe *et al.* 2014, Spasiano *et al.* 2016) ve onun türevlerinin (Spasiano *et al.* 2015) onlara karşılık gelen aldehit ve asitlerine seçici fotokatalitik olarak yükseltgenmeleri üzerine sadece 3 araştırma makalesi yayınlanmıştır. Bu çalışmalar suda, asidik ortamda (pH 1-4) (Spasiano *et al.* 2015, 2016) ve ticari TiO₂ (Spasiano *et al.* 2015, 2016) ile TiO₂-grafen benzeri (Alfe *et al.* 2014) kompozit fotokatalizörler ile gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında bu reaksiyonlar elektron-boşluk tekrar birleşme hızını düşürmek için kuprik iyonlarının elektron tutucu olarak kullanıldığı oksijensiz ortamda yürütülmüştür. 3-Piridinmetanol yükseltgenmesine pH ve sıcaklık etkisi de incelenmiştir (Spasiano *et al.* 2015). Sıcaklık etkisinin ürün verimine etkisinin çok az olduğu, buna karşın pH'ın 1'den 4'e artışı aldehit ve vitamin B₃ verimi ile Cu²⁺ iyonlarının dönüşümünün azalmasına neden olmuştur. Bu çalışmalarda aldehit seçicilikleri asit seçiciliklerinden daha yüksek olmakla birlikte, yüksek toplam seçicilikler elde edilmiştir. Seçici olarak metilpiridin izomerlerinden piridin karboksilik asitlerin üretimi de oksijensiz ortamda ve asetonitril veya asetonitril-su çözücülerinde yürütülmüş ve aktivitenin fotokatalizör özelliklerine şiddetle bağlı olduğu belirlenmiştir (Ohno *et al.* 2005).

Son çalışmalarımızdan birinde, suda ve simüle güneş ışığı altında 4-metoksibenzil alkol ve 4-nitrobenzil alkol seçici fotokatalitik yükseltgenmesi Pt, Au, Pd ve Ag katkılı TiO₂ (Degussa P25) katalizörleri ile gerçekleştirilmiştir (Yurdakal *et al.* 2017a). En iyi aktivite ve ürün seçiciliği değeri Pt katkılı (% 0,5) TiO₂'ler ile elde edilmiş, en yüksek

aldehit seçiciliklerine düşük pH'larda ulaşılmıştır. Önemli miktarda 4-nitrobenzoik asit (% 50) sadece yüksek pH değerlerinde 4-nitrobenzil alkolden sentezlenmiştir.

Bu tez çalışmasında, daha önce bu alanda yapılan çalışmalardan (Spasiano *et al.* 2015, 2016, Yurdakal *et al.* 2017a) farklı olarak, Pt katkılı laboratuvar sentezi TiO_2 fotokatalizörler 2, 3 ve 4-piridinmetanolün onlara karşılık gelen aldehit ve asitlerine sulu ortamda seçici yükseltgenmeleri için kullanılmıştır. Oksijen atmosferik havadan yükseltgen olarak kullanılmış, farklı ışık kaynaklarının substrat azalma hızına ve ürün seçiciliğine etkisi farklı pH değerleri (2-12) için incelenmiştir. Pt'nin TiO_2 'ye optimum katkılanma oranı daha önceki çalışmamızda optimize edildiğinden (Yurdakal *et al.* 2017a), bu çalışmada (%0,5) TiO_2 örneklerin katkılanmalarında bu oran kullanılmıştır.

Bu proje çalışması en prestijli kataliz dergilerinden “Applied Catalysis B: Environmental” dergisinde (Yurdakal *et al.* 2017b, Elsevier, impact factor: 11,7) yayınlanmıştır.

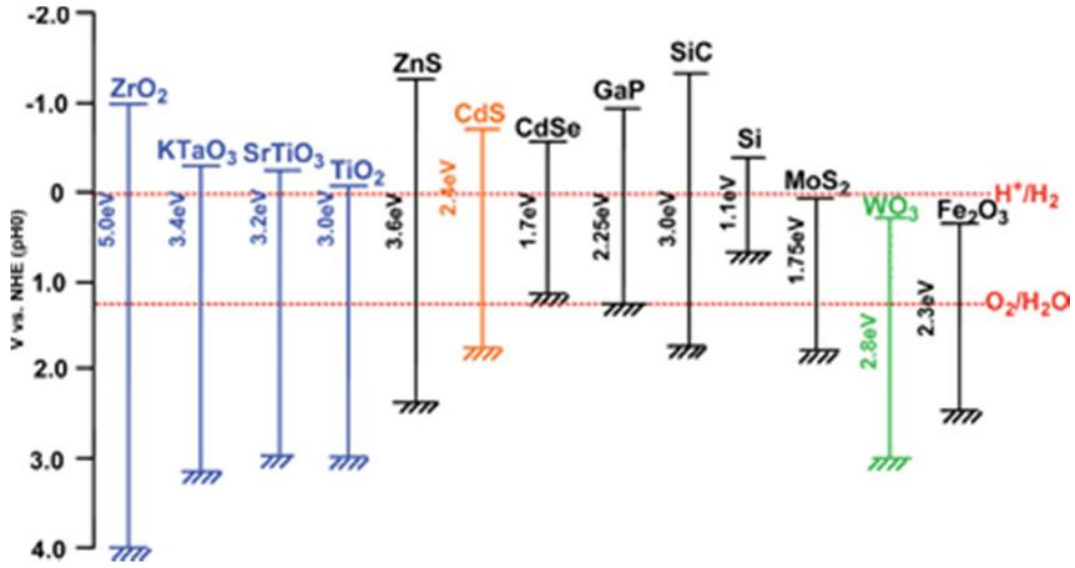
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Fotokatalizör

Fotokataliz, ısının enerji kaynağı olarak kullanıldığı “katalizin” aksine, enerji olarak uygun enerjili bir ışın kaynağı ve fotokatalizör olarak bir yarı iletken varlığında bir kimyasal tepkimenin gerçekleştirilmesidir (Serpone and Pelizzetti 1989). Fotokataliz bilimi, katalizörün çözücüsünde çözünüp çözünmemesine bağlı olarak homojen fotokataliz ve heterojen fotokataliz olmak üzere ikiye ayrılır. Homojen sistemlerde fotokatalitik tepkimeler tek fazda ve moleküler düzeyde gerçekleşirken, heterojen sistemlerde fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşir (Mylonas and Papaconstantinou 1994).

Fotokatalizörler, katalizör gibi, bir tepkimenin daha düşük aktifleşme enerjili basamaklardan yürümesini sağlayarak, tepkimeyi hızlandırır. Bu işlemde tepkimenin denge konumu ve denge sabitinin değeri değişmez. Ancak tepkimenin dengeye gelme süresi kısılır ve böylece tepkime hızı artar.

Yarı iletken özellikteki metal oksitlerin heterojen fotokatalizde fotokatalizör olarak kullanımı oldukça yaygındır. Bant aralığı enerjisi (E_g) temel hal bantının en yüksek enerji seviyesi ile iletkenlik bandının en düşük enerji aralığı arasındaki farktır. Bir malzemenin bant aralığı enerjisi yaklaşık 3 eV veya daha düşükse ($1 \text{ eV} = 1,67 \times 10^{-19} \text{ J}$) “yarı iletken”, 3 ile 4 eV arasında ise “geniş aralıklı yarı iletken” olarak tanımlanır. İletkenlerin temel hal ve iletkenlik bantları kesişir (Augugliaro *et al.* 2010). Şekil 2.1’de yaygın olarak kullanılan metal oksit yarı iletkenlerin bant aralığı - enerji diyagramı verilmiştir.

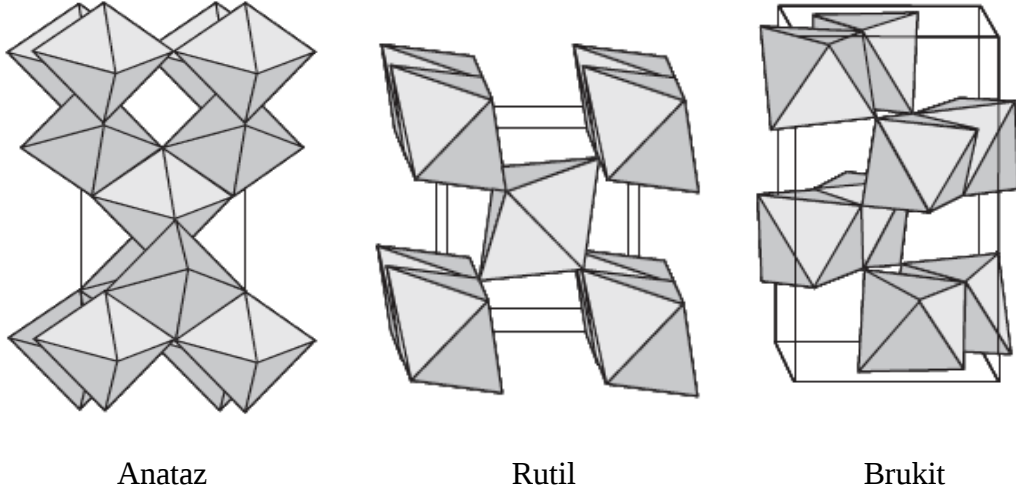


Şekil 2.1 Yaygın olarak kullanılan metal oksit yarı iletkenlerin bant aralığı - enerji diyagramı (Highfield 2015).

2.2 Fotokatalizör Olarak TiO₂

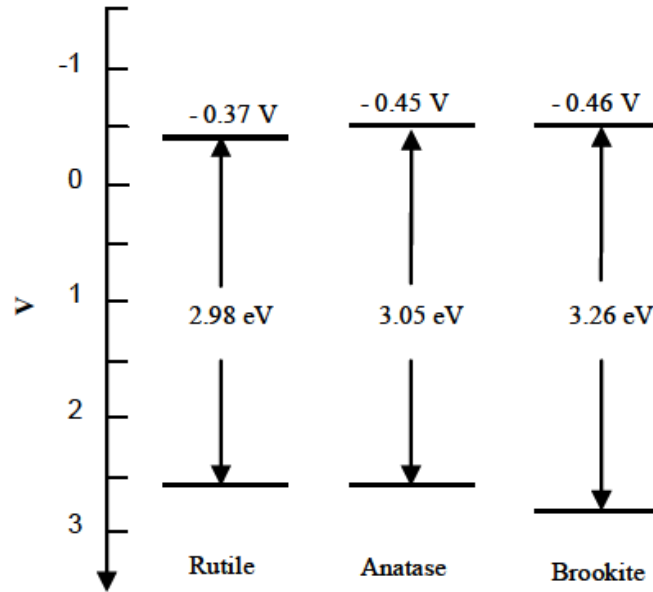
Fotokatalizör olarak birçok yarı iletken kullanılmaktadır. Örnek olarak TiO₂, ZnO, WO₃, CdS, Fe₂O₃ ve ZnS gibi yarı iletkenler verilebilir. Bunlardan en çok TiO₂ (titania) yarı iletkeni kullanılmaktadır. TiO₂ oldukça fotoaktif, ucuz, zehirsiz, UV veya güneş ışığı altında fotokatalitik aktivite göstermesi ve fotokorozyona karşı dirençli olması nedeniyle en çok kullanılan ve üzerinde araştırmalar yapılan fotokatalizördür (Fujishima *et al.* 2000, Palmisano *et al.* 2007).

TiO₂ kristallerinin doğadaki en yaygın fazları anataz, rutil ve brukittir (Şekil 2.2.) (Di Paola *et al.* 2013). Her TiO₂ fazı 6 koordineli Ti atomundan oluşmaktadır. Anataz ve rutil fazlarının kristal yapısı tetragonal iken, brukit fazı ortorombik yapıdadır. Termodinamik olarak en kararlı fazı rutildir. Anataz ve brukit fazları yarı kararlı olup, ısı muamele ile rutil'e dönüşebilirler. Heterojen fotokataliz alanındaki çalışmalarda en çok TiO₂'nin anataz ve rutil fazları veya bu iki fazın karışımları kullanılmakta ve bu iki fazdan anataz TiO₂ diğer fazlara göre daha fazla fotokatalitik etki gösterir (Augustynski 1993, Schiavello 1997). Her iki fazın bir arada olması, bir sinerji de oluşturarak, daha fazla fotokatalitik aktivite gösterir. Örneğin en yaygın ticari TiO₂ katalizörü Degussa P25 (veya Evonik)'dir ve oldukça yüksek aktiviteye sahiptir. Bu katalizör mevcut veya hazırlanan katalizörlerin kıyaslanması için standart olarak kullanılmaktadır (Parrino *et al.* 2019).



Şekil 2.2 TiO_2 'nin anataz, rutil ve brukit fazlarının kristal yapıları.

TiO_2 'nin brukit fazının saf olarak sentezi zor olup sentezi sırasında diğer fazlarla birlikte oluşur. Bu yüzden saflaştırılarak kullanılır (Addamo *et al.* 2008). Ticari olarak anataz, rutil veya anataz-rutil TiO_2 katalizörleri yıllardır mevcut olmakla birlikte, son yıllarda brukit fazlı TiO_2 de ticari olarak satılmaya başlanmıştır. Amorf yapıdaki TiO_2 fotokatalitik aktivite göstermez, ısı muamele ile kristallenmesi gerekir (Schiavello 1997, Yurdakal 2010). TiO_2 'nin anataz (3,2 eV), brukit (3,2 eV) ve rutil (3,0 eV) fazları benzer band-gap enerji değerlerine sahiptir (Şekil 2.3.) (Schiavello 1997).

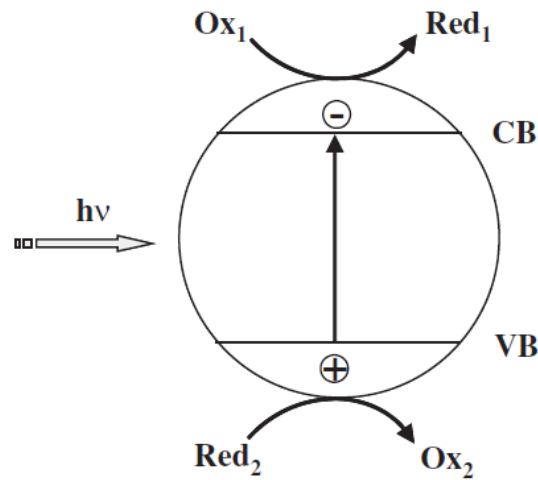


Şekil 2.3 Anataz, brukit ve rutil fazlarının band aralığının pH 7'deki elektrokimyasal potansiyelleri.

Fotokataliz çalışmaları, Fujishima ve Honda'nın (1972) Nature dergisinde yayınlanan TiO_2 elektrot ile UV ışığı altında fotoelektrokatalitik olarak "suyun ayrıştırılması" çalışmasıyla birlikte oldukça artmıştır. İleri yükseltgenme işlemlerinden biri olan fotokatalitik işlemler, sudaki ve havadaki kirleticilerin gideriminde etkin bir şekilde kullanılmaktadır.

Elektron-boşluk çiftinin (e^-/h^+) bir yarı iletken üzerinde oluşması için yarı iletkenin uygun enerjide bir ışıkla (UV, UV-Görünür veya Görünür) etkileşmesi gerekir (bkz. Şekil 2.4). UV ışığının dalga boyu aralığı 200-380 nm iken, görünür bölge ışığının 400-780 nm aralığındadır. UV ışığında üç kısma ayrılır; UVA 315-380 nm, UVB 280-315 nm ve UVC ise 200-280 nm'lik kısımların isimleridir. Ayrıca ortamda uygun türler olmalıdır. Fotokatalitik tepkimeler sırasında, oksijenin indirgenmesi veya suyun yükseltgenmesi ile oluşan hidroksil radikali kuvvetli bir yükseltgendir. Hidroksil radikalının oluşmasıyla birlikte hızlı bir fotokatalitik tepkimeler zinciri başlar. Hidroksil radikallerinin hızla substrat molekülü ile tepkimelere girmesi nedeniyle, tepkime kontrolsüzdür ve işlem seçici değildir (Schiavello 1997).

Fiziksel bir bakış açısıyla nanoparçacığın ışık absorpsiyonu e^-/h^+ çiftinin oluşumunu başlatır (Augugliaro *et al.* 2010).



Şekil 2.4 Nanoparçacığın uygun enerjili ışın ile uyarılması ile üzerinde $e^- - h^+$ çiftinin oluşumu ve bu türlerin uygun türlerle etkileşiminin şeması.

Fotokatalitik bir tepkime sistemindeki katalizör olarak kullanılan her bir yarı iletken nanoparçacığının davranışı, bir fotoelektrokimyasal hücrenin davranışına benzer. Şöyleki, bir fotoelektrokimyasal hücrede, indirgenme veya yükseltgenme tepkimesi yarı iletken elektrotta meydana gelirken, bir süspansiyondaki her bir nanoparçacığında bu durum ise $e^- - h^+$ çiftinin uygun türlerle tepkimesi eş zamanlı olarak parçacık üzerinde gerçekleşir. Süspansiyondaki her bir nanoparçacık bir foto-hücre gibi davranma potansiyeli taşıdığı için, etkinliği çok yüksektir. Örneğin 100 nm çaplı parçacıklardan oluşan 100 mg yarı iletken birbirinden bağımsız yaklaşık 10^{11} parçacık içerir (Augugliaro *et al.* 2010).

$e^- - h^+$ çiftinin, uygun türlerle etkileşmemesi durumunda tekrar birleşerek ısıya dönüşür. Bu duruma “tekrar birleşme” (recombination) denir. Elektronun değerlik bandına geri dönme hızının, $e^- - h^+$ çiftinin oluşma hızına oranı fotokatalitik reaksiyonun maksimum etkinliği hakkında bilgi verir.

İndirgenme ve yükseltgenme işlemleri foto-uyarılmış nanoparçacık yüzeyinde veya yüzeyine yakın bir bölgede olabilir. Ortamda oksijen molekülünün olması durumunda, oksijen iletkenlik bandındaki elektronla birleşerek süperoksit ($O_2^{\bullet -}$) iyonları oluşturabilir (2.2) ve bu $O_2^{\bullet -}$ iyonları ortamdaki H^+ ile birleşerek hidroperoksit ($HO_2^{\bullet}$) radikalini oluşturabilir (2.3):



$HO_2^{\bullet}$ radikali elektron alarak HO_2^- (2.4), ve o da H^+ ile birleşerek H_2O_2 'nin oluşumunu sağlayabilir (2.5):



Buna karşın uygun ışık tarafından oluşturulan boşluklar (h^+) nanoparçacık yüzeyine adsorbe olan su molekülleri ile tepkimeye girerek hidroksil radikallerini oluşturabilirler (2.6):



veya boşluklar adsorbe edilen bir organik donör bileşik tarafından ayrıca doldurulabilir.

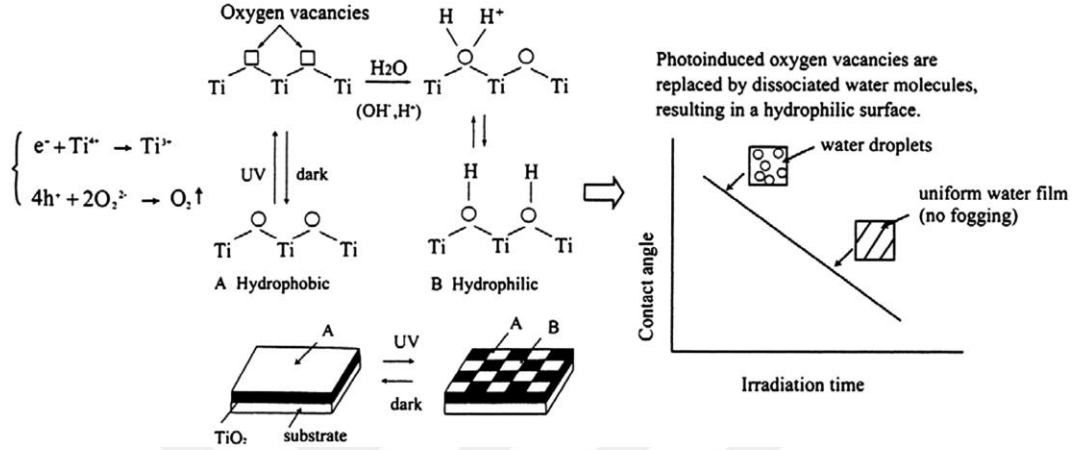
Heterojen fotokataliz çalışma alanında özellikle sudaki ve havadaki zararlı bileşiklerin giderimi üzerine çok sayıda araştırma ve derleme makaleleri ile kitaplar yayınlanmıştır (Augugliaro *et al.* 1988, Serpone and Pelizzetti 1989, Hoffmann *et al.* 1993, Legrini *et al.* 1993, Ollis and Al-Ekabi 1993, Schiavello 1997, Augugliaro *et al.* 1999, Fujishima *et al.* 2000, Kamat and Meisel 2002). Örnek olarak atık sulardaki pestisitler, boyalar ve ilaçlar gibi zararlı kirleticilerin zararsız ürünlere dönüştürülmesi yaygın olarak incelenmektedir. Zararlı bakterilerin giderimi çalışmaları da mevcuttur (Fujishima *et al.* 2000). Heterojen fotokataliz su veya hava temizliği için kullanılan etkili bir ileri oksidasyon teknolojisidir. Çünkü neredeyse tüm kirleticiler, biyolojik muamelelere karşı dirençli olanları bile, fotokatalitik olarak bozundurulabilir. Çok az sayıda bileşik (siyanürik asit gibi), fotokatalitik yükseltgenmeye karşı dirençlidir.

TiO₂ solleri çeşitli yöntemlerle (dip-coating veya spreycaplı gibi) cam, metal veya ahşap yüzeylere kaplanabilir. Bu durumda aydınlık ortamlarda havadaki nem ve havadaki oksijen yardımı ile kendi kendini temizleme özelliği kazanır. Ayrıca metallere kaplanan TiO₂ filmler, kendi kendini temizleme özelliği yanında metallerin korozyonunu önleyebilir (Augugliaro *et al.* 2010).

UV veya UV-GB ışığı ile aydınlatılmış TiO₂ kaplı cam yüzeylerin süperhidrofilik özellik göstermesi nedeniyle, yağmurlu veya buharlı (mutfak veya banyo) ortamlarda kendi kendini temizleme özelliği yanında buğu önleyici olarak da kullanılmaktadır (Fujishima *et al.* 2008). Bu süreç tersinirdir ve UV ışığı ile süperhidrofilik özellik kazanan yüzey, karanlık ortamda tekrar hidrofobik özellik kazanır. Süperhidrofilik özellik kazanan yüzey su molekülleri ile sıfır temas açısı yapar ve fazla suyu üzerinden atar. Bir başka ifade ile cam yüzeyinde su molekülleri ince bir film olarak kaplanarak, ayna veya camların netliğini bozmaz.

Kimyasal mekanizma terimleriyle, UV ışığı varlığında oluşan e⁻ h⁺ çiftindeki elektronlar Ti(IV)'ü Ti(III)'e indirgerken boşluklar da oksijeni yükseltir (Şekil 2.5). Bu işlemde yüzeydeki titanyuma bağlı olan oksijen atomları çıkar ve oksijen boşlukları oluşur. Bu boşluklara su moleküllerinin yerleşmesi ile yüzey hidroksil gruplarınca zenginleşerek süperhidrofilik özellik kazanır.

Yani hem süper hidrofilik işlem hem de fotokataliz bir arada yürüyebilir. Filmin yapısına bağlı olarak iki işlemten biri baskın olabilir. Yüzeyler bileşen ve hazırlanış şekillerine bağlı olarak yüksek fotokatalitik özellikte ve az süperhidrofilik karakterde veya bunların tersi özellik gösterebilir.



Şekil 2.5 Işık uyarımlı süperhidrofiliğin mekanizması (Augugliaro *et al.* 2010).

2.3 Fotokatalitik Sentezler

Literatürde su ve gaz fazındaki kirleticilerin fotokatalitik olarak giderimi üzerine yapılan çalışmalar oldukça yaygın olmasına karşın, fotokatalitik olarak ticari öneme sahip bileşiklerin sentezleri son yıllarda önem kazanmıştır (Fox and Dulay 1993, Mahdavi *et al.* 1993, Palmisano *et al.* 2010, 2011, Lang *et al.* 2014, Augugliaro *et al.* 2015). Bu çalışmalar gelecekte, çevreye zarar veren yükseltgenler, çözücüler veya katalizörler içeren endüstrideki organik bileşiklerin sentezlerine alternatif olabilir.

Fotokatalitik olarak organik bileşiklerin sentezleri üzerine birçok derleme makalesi yayınlanmıştır (Ohtani *et al.* 2003, Palmisano *et al.* 2010, Liu *et al.* 2013, Augugliaro *et al.* 2015, Hoffmann 2015, Kou *et al.* 2017). Aşağıda bazı fotokatalitik sentez üzerine yapılan çalışmalar özetlenmiştir.

Fotokatalitik olarak benzilamin bileşiğinden N-benzilidin benzil amin sentezi CdS katalizörü ile çeşitli organik çözücüler içinde ve görünür bölge ışığı altında gerçekleştirilmiştir (Zhao *et al.* 2013). Çözücü cinsine bağlı olarak farklı tepkime hızları

gözenmiştir. En yüksek verim dimetil formamid bileşiğinin sentezi için elde edilmiştir (%99 dönüşümde %99 seçicilik).

Higashimoto vd. (2014) birçok metal katyonları ile TiO_2 katalizörlerini modifiye etmişlerdir. Bu katalizörlerin fotokatalitik aktiviteleri benzil alkolün benzaldehite yükseltgenmesi tepkimesinde, asetonitril çözücüsü ve görünür bölge ışığı altında gerçekleştirilmiştir. Fe^{3+} ile modifiye edilen TiO_2 ile en yüksek verim (%37) ve seçicilik (%99) değerleri bulunmuştur.

Stiren, gaz fazında fotokatalitik olarak $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ kompozit katalizörleri ile UV veya görünür bölge ışığı altında benzaldehit, stiren oksit ve 1-fenil etanole yükseltgenmiştir (Munoz-Batista *et al.* 2014). Kıyaslama amaçlı ticari TiO_2 katalizörü (Degussa P25) kullanılmış ve hazırlanan $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ katalizörleri ile Degussa P25'ten çok daha yüksek seçicilik değerlerine ulaşılmıştır.

Toluen türevlerinin kendilerine karşılık gelen aldehitlerine fotokatalitik yükseltgenmesi güneş ışığı altında ve benzo-triflorid çözücüsünde katalizör olarak kullanılan grafen- CdS-TiO_2 kompoziti ile gerçekleştirilmiştir (Yang *et al.* 2013). Tüm deneyler yüksek seçicilikte yürürken (%98-100), aktivite sıralaması grafen- $\text{CdS-TiO}_2 > \text{grafen-CdS} > \text{CdS}$ şeklindedir.

Abedi vd. (2013) amorf karakterdeki TiO_2 katalizörlerini mezoporoz organosilikaya destek malzemesine kaplanması ile kompozit malzemeler hazırlanmışlardır. Güneş ışığı altında ve asetonitril çözücüsünde oksim türevlerinden karbonil bileşikleri sentezleri etkin bir şekilde gerçekleştirilebilmiştir.

Özellikle son yıllarda çözücü olarak suyun kullanıldığı fotokatalitik sentez çalışmaları büyük önem kazanmıştır (Palmisano *et al.* 2007, Yurdakal *et al.* 2008, Palmisano *et al.* 2010, Yurdakal and Augugliaro 2012, Augugliaro *et al.* 2015). 2007'den önce TiO_2 katalizörü varlığındaki fotokatalitik sentez çalışmalarının neredeyse tamamı, suda kabul edilebilir bir seçicilik göstermediğinden organik çözücüler içinde yürütülmüştü. Organik sentezlerin çevre dostu koşullarda; çözücü olarak suyun, yükseltgen olarak oksijenin ve enerji kaynağı olarak güneş ışığının kullanımı ile gerçekleştirilmesi hem ekonomiktir hem de çevreye zarar vermez. Ayrıca fotokatalitik tepkimeler oda

sıcaklığında ve ortam basıncında yürütülebilir. Bu yüzden bilimsel araştırmaların bu yönde ilerlemesi oldukça önem arz eder.

Aromatik aldehytlerin, aromatik alkollerden sentezleri endüstriyel öneme sahiptir. Palmisano vd. (2007) literatürde ilk defa çözücü olarak suyun kullanıldığı çevre dostu koşullarda fotokatalitik olarak 4-metoksibenzil alkolü (4-MBA) 4-metoksibenzaldehite (*p*-anisaldehyt, PAA) seçici olarak yükseltgenmişlerdir. Bu çalışmada düşük kristalinedeki laboratuvar sentezi TiO_2 'lerle (çoğunluğu anataz fazda) %42'ye kadar (%65 dönüşüm için) seçicilik elde edilken, kıyaslama amaçlı katalizörler, Degussa P25 ve Merck, sadece %13' kadar bir seçicilik göstermiştir. Laboratuvar sentezi TiO_2 katalizörlerinde çıkış maddesi olarak $TiCl_4$ kullanılmıştır. $TiCl_4$ süspansiyonu hazırlanmış ve ($TiCl_4:H_2O$, 1:10, v/v) geri soğutucu altında 100 °C'de farklı süreler için ısı muameleye tabi tutularak sentezlenmiştir.

Yurdakal vd. (2009) bir başka çalışmada oda sıcaklığında rutil fazlı TiO_2 katalizörler hazırlamıştır. Bu katalizörlerle para süstitüye aromatik alkoller, kendilerine karşılık gelen aldehytlere seçici olarak (%50 dönüşüm için %74'e kadar) yükseltgenmiştir. Süstitüye grupların seçici yükseltgenme hızı ile ilişkisi Hammet bağıntısı ile oldukça iyi bir uyum içindedir.

Toz nanoparçacıklar ile yapılan fotokatalitik işlemler, katalizörünçözücü içinde iyice dağılmasından dolayı, yüksek aktivite gösterir. Ancak, işlem sonunda katalizörün ortamdaki ayrılması ayrıca bir maliyet getirir. Bu yüzden katalizörün bir yüzeye tutturulması bu problemi ortadan kaldırarak defalarca ve sürekli modda çalışma imkanı verir. Bu amaçla sabit yatağı laboratuvar sentezi TiO_2 katalizörleri ile kaplı Pyrex bilyelerden (2mm çaplı) oluşan sürekli bir fotoreaktör 4-MBA'den PAA yükseltgenmesi için geliştirilmiş ve modellenmiştir (Yurdakal *et al.* 2010).

Yurdakal vd. (2017a) seçici fotokatalitik 4-MBA ve 4-nitrobenzil alkolün (4-NBA) yükseltgenmesini Pt, Au, Pd ve Ag katkılı TiO_2 'lerle araştırmışlardır. Bu çalışmadaki TiO_2 katalizörü Degussa P25'dir. Deneyler suda ve güneş ışığı altında yürütülmüştür. Pt katkılı (%0,5) TiO_2 'ler en yüksek aktivite ve seçicilik göstermiştir. 4-MBA'deki metoksi grubu elektron sağlayıcı ve nitro grubu elektron çekici özelliktedir. Buna bağlı olarak 4-MBA yükseltgenmesi düşük pH değerlerinde, buna karşın 4-NBA

yükseltgenmesi ise yüksek pH'larda hızlıdır. Ayrıca düşük pH değerlerinde yüksek hız ile birlikte yüksek seçicilikte (%50 dönüşüm için %100'e kadar) PAA sentezlenebilmiştir. İlginç olarak 4-MBA yükseltgenme ürünü 4-metoksibenzoik asit eser miktarda görülürken, %50 seçicilikte 4-NBA yükseltgenme ürünü 4-nitrobenzoik asit oluşmuştur.

Fotokatalitik 4-MBA yükseltgenmesinden tüm koşullarda eser miktarda aromatik asit elde edilebilirken, 4-NBA yükseltgenmesinden önemli miktarda 4-nitrobenzoik asit elde edilebilmiştir (yaklaşık %50 seçicilikte).

Li vd. (2013) ticari TiO_2 katalizörü (Degussa P25) benzilik aminleri, iminlerine fotokatalitik olarak oksijenli ortamda, suda ve UV ışığı altında dönüştürmüşlerdir. Dokuz saatlik reaksiyon süresi sonunda, amin bileşiğinin yapısına bağlı olarak %59-86 arasında bir dönüşüm ile %55-83 arasında bir seçicilik elde edilmiştir.

Zhang vd. (2013) para süstitüye benzil alkol türevlerinin fotokatalitik olarak kendilerine karşılık gelen aldehit ve asitlerine CdS-grafen kompoziti ile yükseltgemişlerdir. Deneyler suda ve görünür bölge ışığı altında yürütülmüştür. CdS'ün kararlılığı (fotokorozyonu) bu kompozitteki grafen tarafından korunmuştur. Süstitüye grubun elektron sağlayıcı olması durumunda aldehit seçiciliği asit seçiciliğinden daha yüksekken, süstitüye grubun elektron çekici olması durumunda asit seçiciliği daha yüksek bulunmuştur.

Yurdakal vd. (2013) laboratuvar sentezi anataz, rutil ve brukit fazlı TiO_2 'lerle fotokatalitik olarak 5-(hidroksimetil)-2-furaldehit'ten (HMF) 2,5-furandikarbaldehit (FDC) sentezini suda ve UV ışığı altında gerçekleştirmişlerdir. HP katalizörleri ticari TiO_2 (Degussa P25, Merck, Sigma Aldrich) katalizörlerinden FDC oluşumu için iki kat daha seçici olmakla birlikte (%20 dönüşüm için %25'e kadar), aktiviteleri ticari katalizörlerden daha düşüktür.

Laboratuvar ortamında hazırlanan katalizörler ticari örneklerle göre FDC'ye karşı iki katından fazla seçicilik göstermiştir. Fakat ticari katalizörlerin aktiviteleri HP olanlara göre daha yüksektir.

Bellardita vd. (2014) fotokatalitik olarak piperonol alkolden piperonali düşük kristalinedeki laboratuvar sentezi anataz ve rutil yapılı TiO_2 'lerle yüksetmiştir. Katalizörler %10-19 aralığında (%30 dönüşüm için) seçicilik göstermiş, buna karşın ticari TiO_2 sadece %6 seçicilik göstermiştir. Eser miktarda 1,3-bis(3,4-(metilendioksi)benzil)eter ara ürün olarak belirlenmiştir.

Augugliaro vd. (2012) HP ve ticari TiO_2 katalizörleri ile fotokatalitik olarak transferulik asit, eugenol, isoeugenol ve vanil alkol'den suda vanilin sentezlemişlerdir (Augugliaro *et al.* 2012). En yüksek vanilin seçiciliğini, bu substratlar içinden vanil alkolden ve ticari TiO_2 fotokatalizörü varlığında elde edilmiştir. Dönüşüm arttıkça reaksiyon seçiciliği oluşan aldehitin tekrar yükseltgenme olasılığının artması nedeniyle azalmıştır.

Bu tez çalışmasında Pt katkılı TiO_2 katalizörler fotoindirgenme yöntemi ile hazırlanmış ve XRD, SEM-EDAX, BET, DRS, XPS ve TGA teknikleri ile karakterize edilmiştir (Yurdakal *et al.* 2017b). TiO_2 katalizörleri ile 3-piridinmetanolden 3-piridinmetanal ve vitamin B₃ yükseltgenmesi farklı ışık kaynakları altında (UV, UV-GB ve GB)'e yürütülmüştür. Platinsiz TiO_2 'ler de kıyaslama amaçlı kullanılmıştır. pH'ın 3-piridinmetanol yükseltgenme aktivitesi ile ürün (3-piridinmetanal ve vitamin B₃) seçiciliğine etkisi araştırılmıştır. 2-piridinmetanol ve 4-piridinmetanol'de fotokatalitik olarak yükseltgenmiş, böylece süstitüye grup etkisi incelenmiştir.

3-piridinmetanol yükseltgenme ürünü olan vitamin B₃ en çok vitamin eksikliğinin önlenmesi ve tedavisinde kullanılmaktadır (Spasiano *et al.* 2015, Yurdakal *et al.* 2017b). Dolayısıyla yıllık üretimi oldukça yüksektir. Vitamin B₃'ün endüstrideki üretimi pikolinik izomerlerin vanadyum-titanyum-zirkonyum oksit destekli katalizörler ile nitrik asit, permanganat veya kromik asit varlığında ve yüksek basınçta yapılmaktadır. Bu koşullar çevre dostu olmayıp, bu tez çalışması gelecekte kimya endüstrisinin daha çevre dostu koşullarda yapılabileceğinin ve bu alandaki çalışmaların artmasına katkıda bulunabilir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Fotokatalizörlerin Hazırlanması

3.1.1 Rutil Fazlı TiO₂ (HPRT) Fotokatalizörünün Hazırlanması

Çıkış çözeltisi, 20 mL TiCl₄'nin 2 L'lik balon joje içindeki 1000 mL saf suya eklenmesi ile hazırlanmıştır. Ardından elde edilen süspansiyon 2 dakika boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmış ve oda sıcaklığında (25 °C) 6 gün TiO₂ oluşumuna bırakılmıştır. Yaklaşık 12 saat sonra süspansiyon neredeyse berraklaşmış ve ardından 2-3 gün sonra TiO₂ nanoparçacıklarının oluşması ve çökmesi başlamıştır. Altıncı günün sonunda çöken nanoparçacıklar dekantasyonla ayrılmış ve bir membrana (HA, Millipore) alınmış ve nötral pH değerine ulaşınca kadar membran saf su ile diyaliz edilmiştir. Ardından süspansiyon santrifüjlenmiş ve katalizör kısmı oda sıcaklığında kurutulmuştur. Bu fotokatalizör HPRT olarak isimlendirilmiştir (Yurdakal *et al.* 2013). Bu katalizörün bir kısmı 3 saat 400 °C'de yakılmıştır (HPRT-400).

3.1.2 Pt (%0,5) Katkılı TiO₂ Fotokatalizörlerin Hazırlanması: Pt-P25, Pt-HPRT ve Pt-HPRT-400

Fotoindirgenme metodu ile TiO₂ yüzeyine metal katkılanmasının ayrıntıları daha önceki bir çalışmada yayınlanmıştır (Yurdakal *et al.* 2017a). 2L saf su, indirgeyici ajan olarak 500 mL etanol, 10 g TiO₂ (P25, HPRT veya HPRT-400) ve TiO₂ kütlesine göre %0,5 Pt olacak şekilde Pt kaynağı (1 ppm Pt içeren PtCl₄ çözeltisinden 50 mL) 2,5 L'lik bir reaktör içinde karıştırılmıştır. Ardından 15 dakika boyunca ultrasonik banyoya tabi tutulmuştur.

2,5 L hacmindeki bir silindirik kesikli fotoreaktör, metallerin TiO₂ yüzeyine fotoindirgenmeyle katkılanması için kullanılmıştır. Bu fotoreaktörün üst kısmı, gaz giriş ve çıkışları için boyunlara sahiptir. Fotoindirgenme işlem sırasında da manyetik olarak karıştırılarak homojenliği sağlanmıştır. 700W'lık orta basınçlı cıva lambası (Helios Italquartz) fotoreaktöre dikey olarak daldırılmış, fotoreaktör bir Pyrex ceketinden su ile soğutulmuş ve reaktör sıcaklığı yaklaşık 300 K'de tutulmuştur. Sulu süspansiyon He gazı ile atmosfer basıncında karanlıkta yarım saat boyunca oksijenden uzaklaştırılmış ve

ardından ışık kaynağı açılmıştır. He gazı fotokatkılamının sürdüğü 2 saat boyunca sürekli sistemden geçirilmiştir. Ardından metal katkılı TiO_2 'lerin çökmesi için bekletilmiş, katı faz dekantasyon ile ayrılmıştır. Elde edilen katalizör 2 kez saf su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında toz katalizörler elde edilene kadar kurutulmuştur. Pt katkılı katalizörler Pt-HPRT ve Pt-HPRT-400 olarak isimlendirilmiştir. Pt katkılı Degussa P25 ise 400 °C'de 3 saat ısı muameleye tabi tutulmuş ve Pt-P25 ismini almıştır.

3.2 Fotokatalizörlerin Karakterizasyonlarında Kullanılan Teknikler

Fotokatalizörlerin kristal faz ve kristal boyutu analizi x-ışını kırınımı (XRD) tekniği ile yapılmıştır. Bu amaçla 2 θ tarama hızı 1.281°/dakika olan Cu K α radyasyonunun kullanıldığı Bruker D8 Advance difraktometresi kullanılmıştır. Taramalı Elektron Mikroskopuna (SEM) ait fotoğraflar TLD (Through Lens) ve/veya CBS (Coherence Backscattering) dedektörlü ESEM mikroskopu (FEI Nova Nano Sem 650) ile yapılmıştır. BET spesifik yüzey alanları, çoklu noktalı BET metoduyla bir Micromeritics (Gemini 2360 model) operatörü ile belirlenmiştir. Ölçümden önce örnekler 3 saat 300 °C'de degaz edilmiştir. Termal Gravimetrik Analizler (TGA) Shimadzu marka cihazla (TG60H model) gerçekleştirilmiştir. N₂ atmosferinde sıcaklık artış hızı dakikada 10°C'dir. Analizler platin kroze içinde her bir numuneden yaklaşık 8 mg kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan örneklerin UV-GB spektrumları (DRS analizi) Shimadzu UV-2101PC marka diffüze reflektans spektroskopisi ile 300-800 nm aralığında alınmıştır. Bu analizlerde BaSO₄ referans olarak kullanılmıştır. Katalizörlerin fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri, Thermo Fischer K-Alpha spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. Tüm bağlanma enerjilerinde C 1s pikinin 284,6 eV değeri referans alınmıştır.

3.3 Fotoreaktörün İşleyişi

UV-Görünür ışığı altındaki deneyler, içine bir lamba daldırılmış ve 150 mL hacimde sulu süspansiyon içeren, silindirik bir Pyrex kesikli fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir (Tek *et al.* 2015). Fotoreaktör, havadaki oksijenle temas halinde olabilmesi ve belirli zamanlarda örnek alınabilmesi için üst kısmında iki küçük boyuna sahiptir. Fotoreaktördeki süspansiyonun homojenliğini sağlayabilmek için reaksiyon süresince

süspansiyon sürekli manyetik olarak karıştırılır. 100W şiddetindeki reaktöre dik olarak daldırılmış bir halojen lamba (Osram, Germany) lambanın etrafındaki ceketten su geçirilmek suretiyle reaksiyon süresince soğutulur. Halojen lamba varlığında reaktörden çıkan ortalama ışık şiddeti 315-400 nm arasında $1,3 \text{ mW/cm}^2$ ve 400-1050 nm arasında 197 mW/cm^2 'dir. Tüm lambalar için ışık şiddetleri bir radyometre ile ölçülmüştür (Delta Ohm, DO 9721). Sonuçlar Çizelge 3.1'de toplu olarak verilmiştir.

GB ışığı altındaki deneyler reaktörün su soğutmalı ceketinden bir peristaltik pompa yardımıyla 1M NaNO_2 çözeltisi geçirilerek, tüm UV ışınının tutularak sisteme sadece GB ışığı verilmesi suretiyle gerçekleştirilmiştir.

UV ışığı altında gerçekleştirilen deneyler için bir 250 mL'lik Pyrex beher fotoreaktör olarak kullanılmıştır (çapı: 6,7 cm). Süspansiyona ulaşan UVA ışınları 365 nm'de ışın yayan 4 adet floresan siyah lamba (Philips, 8W) ile sağlanmıştır. Işık kaynağı ile reaktördeki süspansiyonun üst kısmı arasındaki mesafe 6,0 cm ve süspansiyona ulaşan ortalama ışık şiddeti 315-400 nm arasında $2,1 \text{ mW/cm}^2$ dir.

Çizelge 3.1 Işık kaynaklarının özellikleri

Işık kaynağı	Işık şiddeti 315-400 nm ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Işık şiddeti 400-1050 nm ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Reaktör geometrisi
UV-GB	1,3	197	Halkalı
UV	2,1	-	Silindirik
GB	-	197	Halkalı

3.4 Analitik Teknikler

Tüm fotokatalitik deneyler için substrat başlangıç derişimi ve katalizör miktarı sırasıyla 0,50 mM ve $0,20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 'dir. Lamba açılmadan önce, süspansiyon oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılarak termodinamik dengeye gelmesi sağlanmıştır. Deney süresince süspansiyondan belirli zamanlarda örnekler alınmış, $0,45 \mu\text{m}$ gözenek çaplı hidrofilik membrandan süzülerek analiz edilmiştir.

Fotokatalitik deneyden alınan örneklerin kalitatif ve kantitatif analizleri Phenomenex Synergi 4 μm Hydro-RP 80A kolonlu yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile 313 K'deki kolon sıcaklığında yapılmıştır. Analiz edilecek substrat ve ara

ürünlerinin alıkonma zamanları ve bileşiklerin UV spektrumları bilinen standartlarla (Sigma-Aldrich, saflık $\geq 98\%$) kıyaslanarak yapılmıştır. Hareketli faz %40 metanol ve %60 deiyonize sudan oluşmuş ve akış hızı ise $0,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{dak.}^{-1}$ dir.

Ürünlerin oluşum seçiciliği (%) ve substrat dönüşümü (%) aşağıda formülize edilmiştir;

% Seçicilik = (Oluşan ürün miktarı, mmol)/Reaksiyona giren substrat miktarı, mmol)x100

% Dönüşüm = (Reaksiyona giren substrat miktarı, mmol/Başlangıçtaki substrat miktarı, mmol)x100

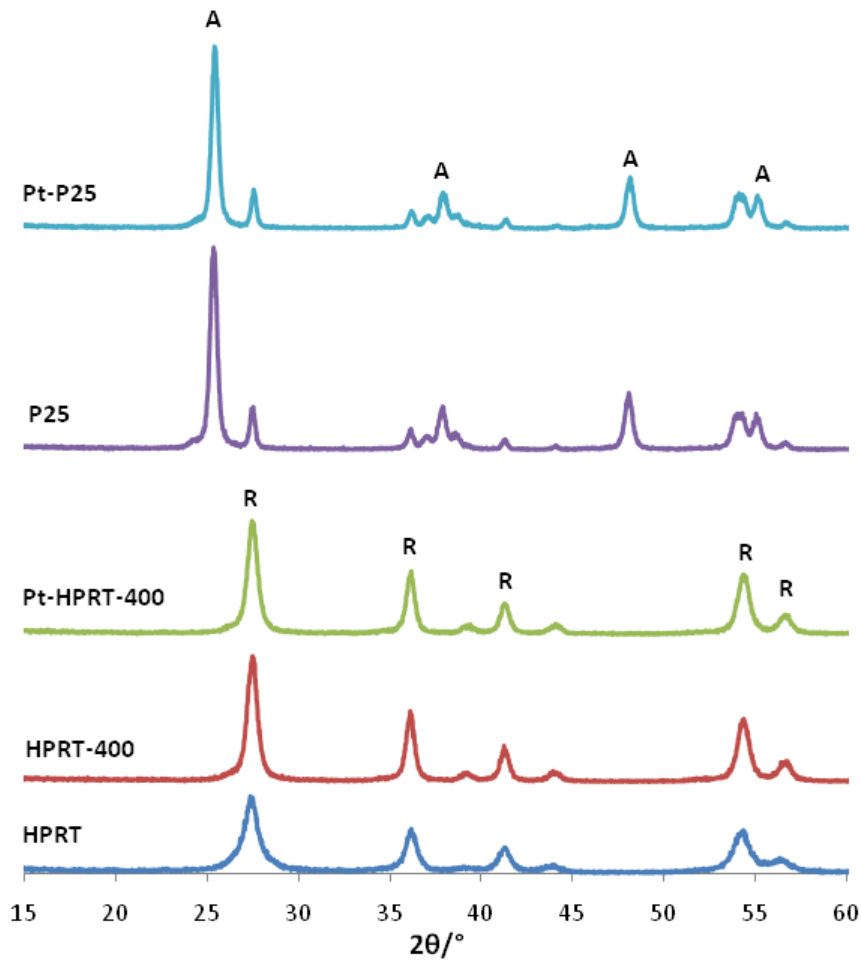
Bu çalışmamızda önemli miktarda B₃ vitamini elde etmek için ayrıca yüksek derişimde 3-piridinmetanol ile bir fotokatalitik deney gerçekleştirilmiştir. Bu deney için, 10 mM derişiminde 3-piridinmetanol ve katalizör olarak $0,2 \text{ g L}^{-1}$ Pt-P25 kullanıldı. pH 12'de yürütülen bu deney 10 saat sürdürüldü. Deney sonunda sulu fazda bulunan aldehit, etil asetat ile ekstrakte edildi ve sonra sulu faz bir dönerli buharlaştırıcı (Shimadzu) deriştirildi. Ardından B₃ vitamini (69mg,% 37 verim), mobil faz olarak bir metanol ve etil asetat (2:1, v:v) karışımı kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı ve ¹H NMR analizi ile karakterize edilmiştir.

Analiz verileri (δ (ppm, DMSO): 7.55 -7.58 (1H, ddd, $J=8.0, 4.8$ ve 0.8 Hz), 8.27-8.31 (1 H, dt, $J=8.0$ ve 2.0 Hz), 8.80-8.82 (1H,dd, $J=4.8$ ve 2.0 Hz), 9.09-9.10 (1H, dd, $J=2.0$ ve 0.8 Hz) 13.45 (1H, s, COOH)) ticari B₃ vitamini ile örtüşmektedir.

4. BULGULAR

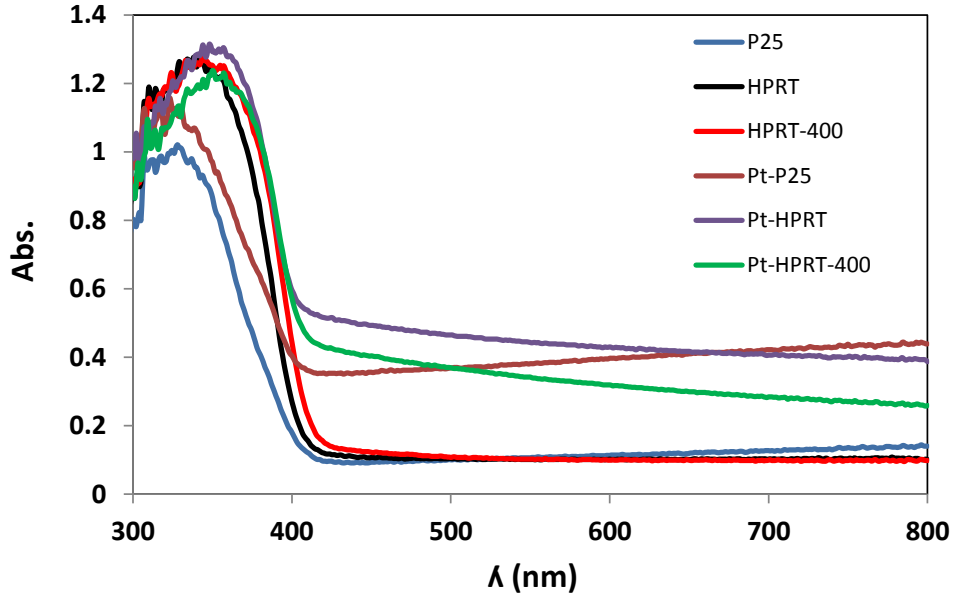
4.1 Karakterizasyon

Degussa P25 ve laboratuvar sentezi TiO_2 'lerin XRD kırınımaları Şekil 4.1'de verilmiştir. $25,6^\circ$, $38,08^\circ$, $48,1^\circ$ ve $54,6^\circ$ 'deki pikler anataz fazına (Yurdakal *et al.* 2013), $27,5^\circ$, $36,5^\circ$, 41° , $54,1^\circ$ ve $56,5^\circ$ 'deki pikler rutil fazına (Yurdakal *et al.* 2013) ve $39,8^\circ$, $46,2^\circ$ ve $67,5^\circ$ 'deki pikler platine aittir (Wang *et al.* 2014). HPRT, HPRT-400 ve Pt-HPRT-400 rutil fazında iken, P25 ve Pt-P25 anataz ve rutil fazlarındadır (A:%80; R:%20). Örneklerdeki Pt miktarı oldukça düşük olduğundan Şekil 4.1'deki spektrumlarda Pt piki gözlenememiştir. XRD pikleri göz önüne alındığında düşük sıcaklıkta hazırlanan katalizörler (HPRT) amorf yapıda iken, diğerlerinin kristallenmiş oldukları sırasıyla piklerinin geniş veya keskin olmalarına bağlı olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1 Pt-P25, P25, Pt-HPRT-400, HPRT-400 ve HPRT'nin XRD'leri.

Pt katkılı ve katkısız TiO_2 katalizörlerin UV-GB spektrumu Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Spektrum, tüm katkısız örneklerin UV bölgede, yaklaşık 420 nm’ye kadar, güçlü bir absorbansa sahip olduğunu, buna karşın Pt katkılı TiO_2 katalizörlerin GB’de de, en az 800 nm’ye kadar güçlü bir absorbansa sahip olduğunu göstermektedir.



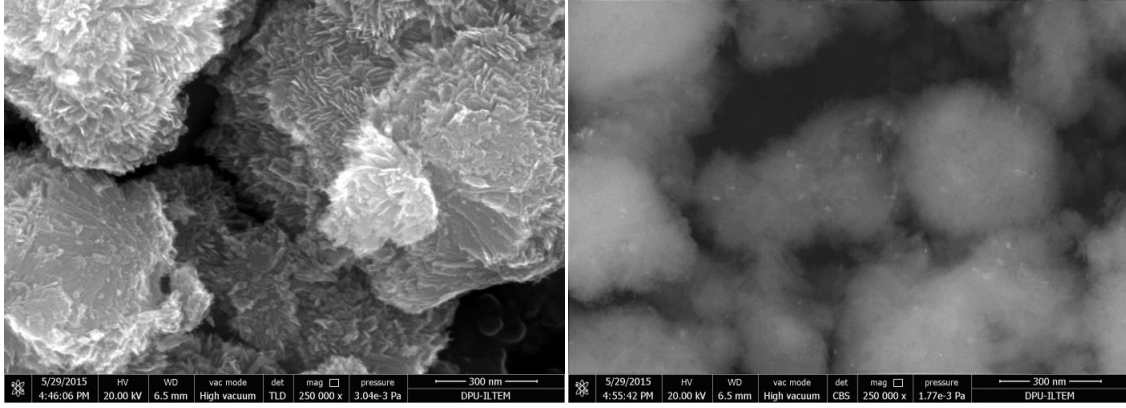
Şekil 4.2 Pt katkılı ve katkısız laboratuvar sentezi ve ticari TiO_2 katalizörlerin UV-GB spektrumu.

TiO_2 fotokatalizörlerin kristal faz, BET spesifik yüzey alanı ve Scherrer denkleminde hesaplanan kristal boyutları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Düşük sıcaklıkta hazırlanan katalizörler (HPRT ve Pt-HPRT) yüksek yüzey alanı ve düşük kristal boyutuna sahip iken, yüksek sıcaklıkta hazırlananlar tersi bir davranış göstermiştir. Pt-P25’in kristal boyutu, P25’ten biraz daha büyüktür. Bunun yanında Pt katkılı örneklerin BET spesifik yüzey alanları, katkısız olanlara kıyasla biraz daha düşüktür. Bu durum muhtemelen katalizör yüzeyine Pt katkılamanın yüzeydeki kusurlu bölgelerde olması ve bunun sonucunda da daha düşük yüzey alanı elde edilmesi nedeniyledir.

Çizelge 4.2 TiO₂ fotokatalizörlerin kristal faz, BET spesifik yüzey alanı (SSA) ve kristal boyutu.

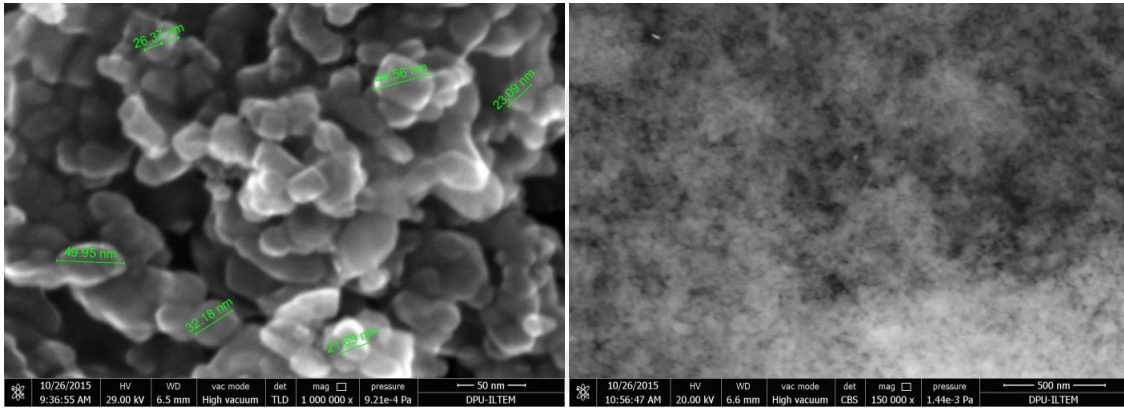
Katalizör	Faz	SSA (m ² ·g ⁻¹)	Kristal boyutu (nm)
HPRT	Rutil	105	7
Pt-HPRT	Rutil	102	7
HPRT-400	Rutil	46	12
Pt-HPRT-400	Rutil	43	12
P25	anataz-rutil	63	18:20 (A:R)
Pt-P25	anataz-rutil	55	19:23 (A:R)

Şekil 4.3 Pt katkılı TiO₂ fotokatalizörlerin SEM resimlerini göstermektedir. Pt-HPRT katalizörünün resmindeki (Şekil 4.3b) parlak kısımlar Pt katkılama işaretidir ve Pt nanoparçacıkları TiO₂ yüzeyinde homojen dağılmıştır. HPRT-400 ve Pt-HPRT-400'ün SEM resimleri (Şekil Ek1a ve Ek1b) oldukça benzer ve bu örnekler HPRT'den daha fazla kristallenmiştir. P25 ve Pt-P25 göz önünde bulundurulduğunda Pt katkılamanın katalizör morfolojilerini pek değiştirmedeği görülür (Şekil 4.3c ve Ek1d). Pt-P25'in EDAX haritalaması, Pt'nin TiO₂ yüzeyinde homojen dağıldığını göstermektedir.



a)

b)



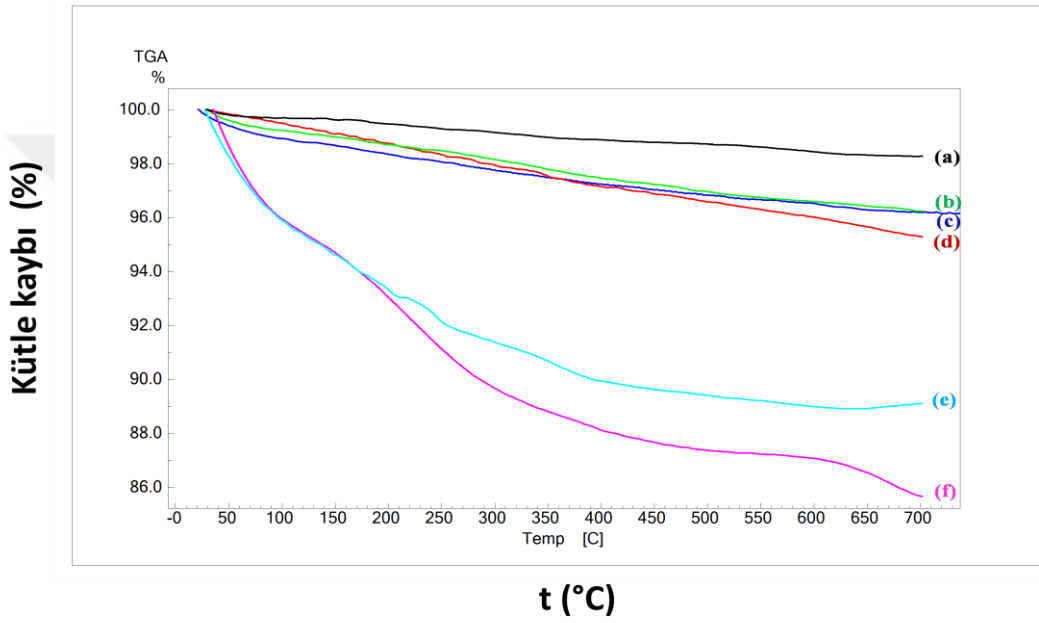
c)

d)

Şekil 4.3 Pt katkılı TiO_2 katalizörlerin TLD dedektörü kullanılarak çekilen Pt-HPRT'nin(a) CBS dedektörü kullanılarak çekilen Pt-HPRT'nin (b) TLD dedektörü kullanılarak çekilen Pt-P25'nin(c) CBS dedektörü kullanılarak çekilen Pt-P25'nin SEM resimleri.

Tüm TiO_2 katalizörlerin TGA eğrileri Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Tüm eğriler 3 bölgeye ayrılabilir (Tek *et al.* 2015). 30 °C ile 120 °C arasındaki bölge fiziksel olarak adsorplanmış suyu ($\text{H}_2\text{O}_{\text{fiz}}$); 120 °C ile 300 °C ve 300 °C ile 600 °C arasındaki bölgelerde sırasıyla katalizör yüzeyine zayıf ($\text{OH}_{\text{zayıf}}$) ve şiddetli ($\text{OH}_{\text{güçlü}}$) bağlı hidroksil gruplarını teşkil eder. $\text{H}_2\text{O}_{\text{fiz}}$ değerleri ile hidroksil grup miktarları kütlece yüzde olarak Çizelge 4.3'te verilmiştir. TiO_2 yüzeyindeki toplam hidroksil grubu ($\text{OH}_{\text{toplam}}$), $\text{OH}_{\text{zayıf}}$ ve $\text{OH}_{\text{güçlü}}$ değerlerinin toplamıdır. Tüm düşük sıcaklıkta hazırlanmış katalizörlerin $\text{H}_2\text{O}_{\text{fiz}}$, $\text{OH}_{\text{zayıf}}$ ve $\text{OH}_{\text{güçlü}}$ değerleri yüksek sıcaklıkta hazırlanmış olanlardan ve ticari katalizörlerinkinden çok daha yüksektir. Örnek olarak, amorf karakterdeki katalizörlerin $\text{OH}_{\text{toplam}}$ değerleri %5,8 ile %8,4 arasında iken, bu değer kristallenmiş katalizörlerde

sadece %1,2 ile %3,3 arasındadır. Bunun yanında ilginçtir ki Pt katkılı laboratuvar sentezi katalizörlerin H_2O_{fiz} , $OH_{zayıf}$ ve $OH_{güçlü}$ değerleri, katkısız olanlarındakinden daha düşüktür. Bu sonuç kesin olarak Pt katkılamanın laboratuvar sentezi TiO_2 fotokatalizörlerin yüzeyindeki hidroksil gruplarını azalttığını gösterir. Bu durum Degussa P25 için tersi bir ilişkiye sahiptir. Bunun nedeni aşağıda tartışılacak olan XPS sonuçlarına göre, Pt-P25'teki platin katyonik formda iken (Pt^{2+}), Pt-HPRT'deki metalik (Pt^0) formda olmasından kaynaklanır.

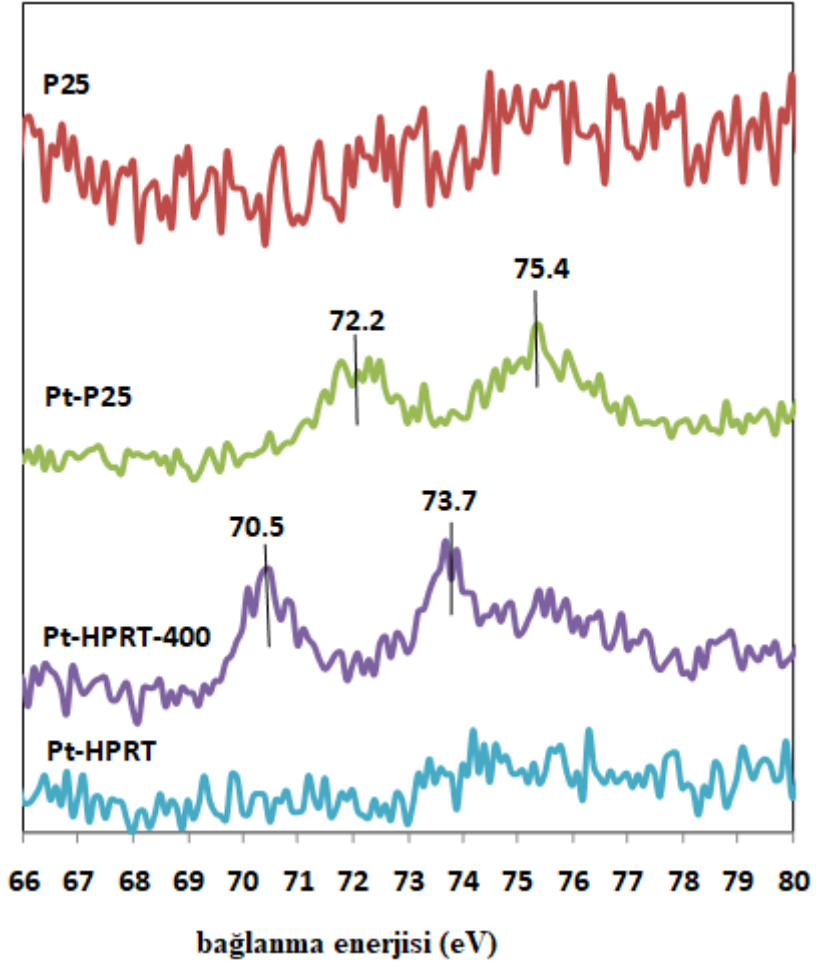


Şekil 4.4 TiO_2 fotokatalizörlerin TGA analizi sonuçları: a) Pt-HPRT-400, b) Pt-P25, c) P25, d) HPRT-400, e) Pt-HPRT, f) HPRT

Çizelge 4.3 TGA eğrilerinden belirlenen TiO₂ yüzeyindeki fiziksel olarak adsorplanmış su (H₂O_{fiz}), zayıf (OH_{zayıf}) ve güçlü (OH_{güçlü}) hidroksil gruplarının kütlece yüzde (w/w) değerleri.

Katalizör	H ₂ O _{fiz} [30-120 °C], (%)	OH _{zayıf} [120-300 °C], (%)	OH _{güçlü} [300-600 °C], (%)	OH _{toplam} [120-600 °C], (%)
HPRT	4,7	5,8	2,6	8,4
Pt-HPRT	4,4	4,0	2,4	6,4
HPRT-400	0,66	1,4	1,9	3,3
Pt-HPRT-400	0,31	0,54	0,71	1,3
P25	0,97	1,0	1,2	2,2
Pt-P25	0,87	0,99	1,6	2,6

Şekil 4.5, Pt katkılı örneklerdeki platinin bağlanma enerjileri cinsinden fotoelektron piklerinin (Pt-4f_{5/2} ve Pt-4f_{7/2}) XPS sonuçlarını göstermektedir. Katkısız TiO₂ (Degussa P25) referans amaçlı kullanılmıştır. Pt-4f_{7/2} ve Pt-4f_{5/2}'nin sırasıyla 70,7 ve 74,0 eV'taki pik değerleri Pt⁰'ın ve 72,3 ve 75,7 eV'takiler de Pt²⁺'ya aittir (Kozlova *et al.* 2011, Sun *et al.* 2013, Wu *et al.* 2011). Buna göre Pt-HPRT-400'deki Pt, metalik formdayken, Pt-P25'deki ağırlıklı olarak Pt²⁺'dir. Bu farklılık muhtemelen Pt-HPRT-400 ve Pt-P25 katalizörlerine uygulanan farklı yakma işlemlerinden kaynaklanmaktadır. HPRT-400 hazırlanmış ve ardından platinlenmiştir, buna karşın Degussa P25 platinlenmiş ve 400 °C'de yakılmıştır. Pt-HPRT'nin XPS pik değerleri net değildir. Bu durum muhtemelen Pt'nin geniş yüzeye aglomere olmadan yayılması sonucu XPS ile analiz edilememesinden kaynaklanmaktadır. Çünkü Şekil 4.3b'deki SEM resminde, Pt-HPRT'nin Pt nanoparçacıkları içerdiği kanıtlanmıştır.

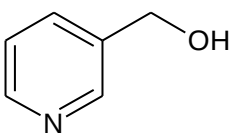
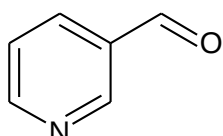
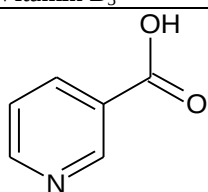
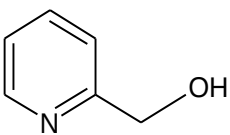
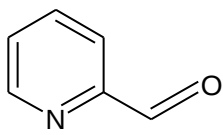
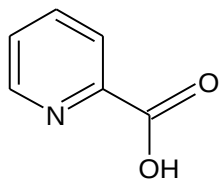
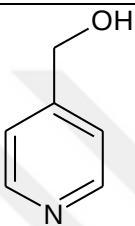
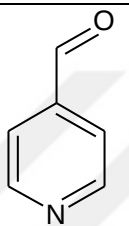
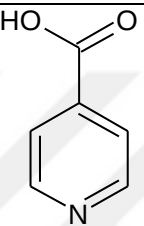


Şekil 4.5 Katkısız ve Pt katkılı TiO₂ örneklerin Pt-4f XPS spektrumu.

4.2 Fotoaktivite

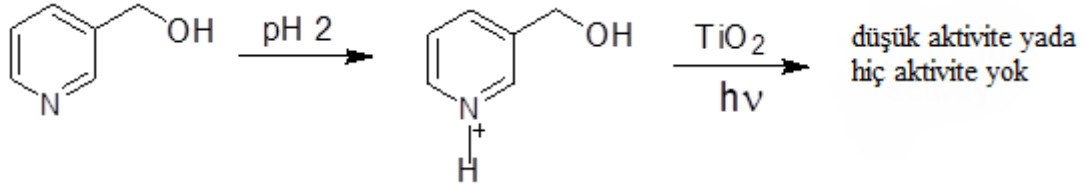
Bu tez çalışmasında kullanılan alkoller ve onlara karşılık gelen aldehit ve asitlerinin isimleri ile kimyasal yapıları Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çizelge 4.4 Kullanılan alkoller ve onlara karşılık gelen aldehit ve asitlerin isimleri ve yapıları.

3-Piridinmetanol	3-Piridinmetanal	Vitamin B ₃
		
2-Piridinmetanol	2-Piridinmetanal	2-Piridinmetanoik asit
		
4-Piridinmetanol	4-Piridinmetanal	4-Piridinmetanoik asit
		

Çizelge 4.5-4.8 farklı deney koşullarında gerçekleştirilen fotokatalitik deney sonuçlarını göstermektedir. Çizelge 4.5, 3-piridinmetanolün UV-GB ışığı altında ve farklı pH'larda fotokatalitik yükseltgenme sonuçlarını vermektedir. Bu Çizelge, 3 saatlik reaksiyon süresi için dönüşüm değerleri ile %15 alkol dönüşümü için aldehite ve asite olan seçicilik değerlerini göstermektedir. Aldehit ve asite olan toplam seçicilik değerleri de verilmiştir.

Katalizörün yer almadığı homojen deney koşullarında bir reaktivite gözlenmemiştir. Heterojen koşullarda en iyi aktivite ve toplam seçicilik sonuçları pH 7'de bulunmuştur. pH 2'de HPRT ve HPRT-400 katalizörleri ile bir aktivite elde edilememiştir. Bu durum bu yüksek asidik ortamda 3-piridinmetanoldeki azot atomunun protonlanmasıyla bileşiğin daha kararlı olması nedeniyle (bkz. Şema 1) (Katritzky *et al.* 2010). Buna karşın bu pH değerinde Pt-P25 fotokatalizi düşük aktivite (3 saat dönüşüm için %12 dönüşüm değeri) ve yüksek toplam seçicilik (%84) göstermiştir. Bu sonuçlar pH 2'de HPRT ve HPRT-400'ün 3-piridinmetanolü yükseltgeme gücü yetersizken, Pt-P25'in yükseltgeme gücü düşük de olsa yeterli olduğunu göstermektedir.



Şema 1 pH 2’de 3-piridinmetanolün hipoteze edilen fotokatalitik yükseltgenme mekanizması.

En yüksek vitamin B₃ seçiciliği pH 12’de (%31, diğer pH’larda elde edilen seçiciliklerden 3-4 kat daha yüksek) elde edilmiştir. Ayrıca pH 12’deki toplam seçicilik değerleri pH 7’de elde edilenlere yakındır (%72’e karşı % 69). Bir başka deyişle nötral koşullarda aldehit oluşumu baskın iken, bazik koşullarda asit (vitamin B₃) oluşumu da etkindir. 3-piridinmetanolün ilk yükseltgenme ürünü 3-piridinmetanal iken ikincisi 3-piridinmetanoik asittir. Muhtemelen bazik koşullarda oluşan aldehit daha kolay vitamin B₃’e dönüşmektedir (Katritzky *et al.* 2010).

pH 7’de P25 ve Pt-P25 katalizörleri de aynı reaksiyonda kullanılmıştır (Çizelge 4.5). Her iki katalizörün aktivitesi benzer olmakla birlikte, aldehit oluşum seçiciliği P25’e Pt katkılanması ile %48’den %70’e artmıştır. Bu sonuç P25’e Pt katkılamanın seçiciliğe olumlu etki ettiğini gösterir. Bu durum, muhtemelen Pt katkılamanın TiO₂ yüzeyinin mineralizasyondan sorumlu yüzey bölgelerini modifiye etmesi ile kısmi yükseltgenmeden sorumlu yeni yüzey kısımları oluşturması nedeniyledir. Pt katkılı laboratuvar sentezi katalizörler (Pt-HPRT ve Pt-HPRT-400) pH 7’de ve UV-GB ışığı altında katkısız olanlara kıyasla daha yüksek aktivite ve daha yüksek toplam ürün seçiciliği değerleri göstermiştir.

Çizelge 4.5 3-Piridinmetanolün UV-GB ışığı altında ve farklı pH'lardaki fotokatalitik yükseltgenme deneyleri sonuçları.

Katalizör	pH	^a X _{3sa}	^b S _{aldehit} X _{%15}	^c S _{Vit. B3} X _{%15}	^d S _{toplam} X _{%15}
-	7	Aktivite yok			
HPRT	2	Aktivite yok			
HPRT-400	2	Aktivite yok			
HPRT	4	17	46	6	52
HPRT	7	29	63	9	72
HPRT	9,5	16	50	11	61
HPRT	12	17	38	31	69
Pt-HPRT	7	43	88	12	100
HPRT-400	7	15	70	8	78
Pt-HPRT-400	7	64	87	13	100
P25	7	48	48	9	57
Pt-P25	2	12	75	9	84
Pt-P25	7	47	70	11	81

^a3-piridinmetanolün 3 saatlik dönüşümleri, %15 dönüşüm için ^baldehit seçiliği, ^cvit. B₃ seçiliği, ^dtoplam seçilik değerleri.

Spasiano vd. (2015, 2016) çalışmalarında optimum pH 2 olarak belirlenmiş; buna karşın pH'ın 1'den 4'e artışı ile hem aldehit hem de vitamin B₃ verimleri düşmüştür. Kendi çalışmamızda pH 2'de kullanılan fotokatalizöre bağlı olarak hiç veya düşük aktivite ve buna karşın nötral ve bazik koşullarda yüksek toplam seçicilik gözlenmiştir. Bu farklılıklar muhtemelen fotokatalitik deney koşullarının oksijenli veya oksijensiz olmasına bağlıdır. Havadan oksijenin elektron tutucu olarak kullanılması reaksiyon hızını artırmış ve ayrıca zayıf asidik, nötral veya bazik koşullarda yüksek seçicilikler elde edilebilmiştir. Spasiano ve arkadaşlarının çalışmasında elektron-boşluk tekrar birleşme hızının düşürülmesi ile reaksiyon hızının artırılabilmesi için P25 ile birlikte ko-katalizör olarak Cu(II) tuzları kullanılmıştır (Spasiano *et al.* 2015). Bu çalışmada pH 4'e kadar fotokatalitik deneyler geliştirilmişken (Spasiano *et al.* 2015), bu tez çalışmasında geniş bir pH aralığında çalışılabilmektedir. Bunun yanında seçicilik problemi de laboratuvar sentezi TiO₂ katalizörler ile veya Pt katkılı TiO₂ katalizörlerle aşılmıştır.

3-Piridinmetanolün UV ışığı altında ve pH 7 ve 12’de fotokatalitik yükseltgenme deneyleri sonuçları Çizelge 4.6’da verilmiştir. Bu Çizelge’de ayrıca yarı ömür zamanları ($t_{1/2}$) ve %50 dönüşüm için seçicilik değerleri de verilmiştir. UV ışığı altında, UV-GB ışığı altındakilere kıyasla daha yüksek aktivite ve seçicilik değerleri elde edilmiştir. HPRT (%61’e karşı %19) ve Pt-HPRT (%57’ye karşı %15) fotokatalizörlerinin pH 7’deki dönüşüm değerleri pH 12’dekilere kıyasla çok daha yüksektir. Aksine pH 12’de P25 ve Pt-P25 katalizörleri pH 7’dekinden biraz daha yüksek aktivite göstermiştir. Bununla birlikte Çizelge 4.5’teki sonuçlar gibi, pH 7’ye kıyasla pH 12’de daha yüksek vitamin B₃ seçicilikleri elde edilmiştir.

Pt-HPRT katalizörü pH 7 ve pH 12’de HPRT’den biraz daha az fotoaktivite göstermiş, buna karşın Pt katkılama ile HPRT seçiciliği %87’den %100’e (%15 dönüşüm için) artmıştır. Ayrıca pH 12’de HPRT ve Pt-HPRT katalizörleri ile %100 toplam seçicilikler elde edilmiştir.

pH 7’de yürütülen deneylerde, HPRT’nin 3 saatlik tepkime için dönüşüm değeri %61 iken, bu katalizörün yakılması (HPRT-400) ile dönüşüm değeri %10’a düşmüştür. Bu durum muhtemelen yakma işlemi ile yüzey alanındaki (105’e karşı 46 m²/g) ve yüzeyindeki hidroksil grup yoğunluğundaki (bkz. Çizelge 4.3) düşüş ile parçacık boyutunun büyümesinden (7’ye karşı 12 nm) kaynaklanmaktadır (Yurdakal *et al.* 2009). Yüzey hidroksil grupları fotokatalitik yükseltgenme reaksiyonu için gerekli olan, elektron tutucu olarak kullanılan oksijenin TiO₂ yüzeyine adsorplanmasını sağlamaktadır (Schiavello 1997, Augugliaro *et al.* 2012, Spasiano *et al.* 2015).

Oldukça ilginçtir ki, Pt katkılama HPRT’ye kıyasla HPRT-400’e pH 7 ve 12’deki yürütülen fotokatalitik deneylerin aktivite değerlerine oldukça fazla katkı sağlamıştır. Örnek olarak HPRT-400 kullanılarak 3 saatlik reaksiyon sonunda sağlanan dönüşüm değeri, pH 7’de Pt katkılama ile %10’dan %64’e yükselmiştir. Ayrıca her iki pH değerinde %15 dönüşüm için HPRT ve Pt-HPRT-400 fotokatalizörleri ile %100 toplam seçicilik elde edilmiştir. Bu sonuçlar nötral veya bazik koşullarda Pt-HPRT-400 ile yüksek verimde (seçici ve hızlı) 3-piridinmetanol yükseltgenmesinin gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. 3-Piridinmetanolün ilk yükseltgenme ürünü 3-piridinmetanal ve ikincisi 3-piridinmetanoik asit olduğundan Çizelge 4.6’da görüldüğü gibi vitamin B₃/aldehit oranı dönüşüm değeri ile birlikte artmaktadır.

En yüksek vitamin B₃ seçiciliği (%75) HPRT katalizörü ile pH 12’de elde edilmiştir. Ancak bu deneye ait reaksiyonun yarı ömrü çok uzundur (700 dakika). Kullanılan deney koşullarında bu reaksiyon sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiği göstermektedir (bkz. Şekil 4.8). pH 7 ve 12’de Pt-P25, P25’ten daha iyi bir seçicilik performansı göstermiştir. P25’e Pt katkılanması Pt-HPRT-400’den farklı olarak aktiviteyi düşürmüştür, ancak özellikle pH 7’de ürün seçiciliklerini oldukça arttırmıştır. İlginç bir şekilde Pt-P25 katalizörü ile oldukça hızlı (3 saatte %88 dönüşüm) ve seçici (%15 dönüşüm için %98 toplam seçicilik) 3-piridinmetanol yükseltgenmesi UV ışığı altında gerçekleştirilebilmiştir. HPRT, vitamin B₃ üretimi için pH 12’de Pt-P25’ten daha seçici bulunmuş ancak HPRT’nin fotoaktivite hızı Pt-P25’ten çok daha yavaştır (3 saat için sırasıyla %19 ve %88 dönüşüm).

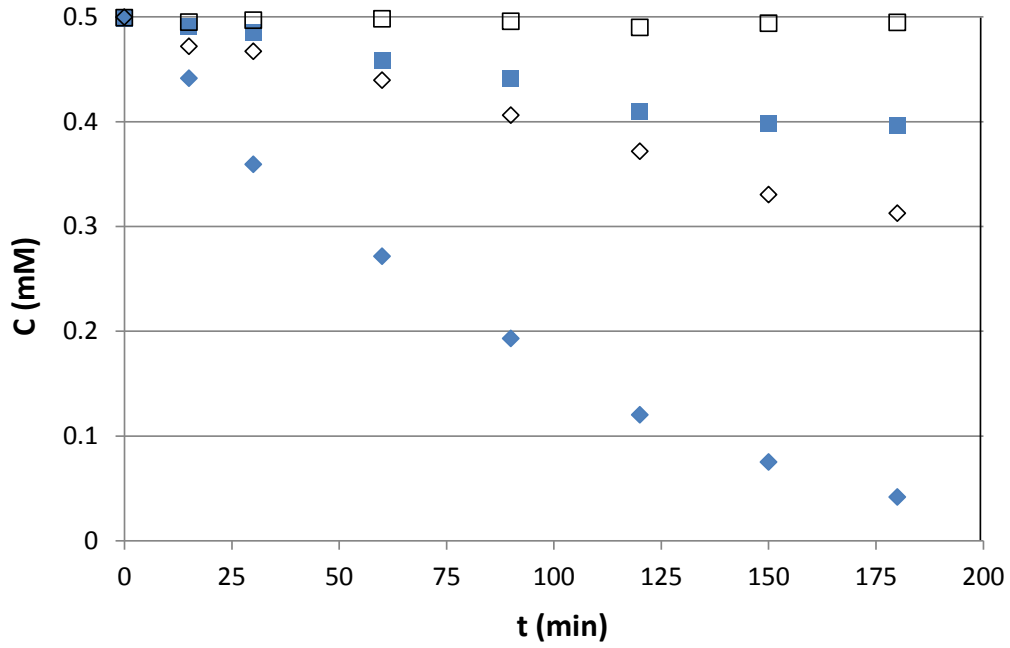
Çizelge 4.6 3-Piridinmetanolün UV ışığı altında ve farklı pH’lardaki fotokatalitik yükseltgenme deneyleri sonuçları.

Katalizör	pH	^a X _{3sa}	^b S _{aldehit} X _{%15}	^c S _{Vit. B3} X _{%15}	^d S _{toplam} X _{%15}	^b S _{aldehit} X _{%50}	^c S _{Vit. B3} X _{%50}	^d S _{toplam} X _{%50}	t _{1/2} (dak.)
Homojen	7	-							
Homojen	12	-							
HPRT	7	61	73	14	87	52	26	78	130
HPRT	12	19	47	53	100	25	75	100	700
Pt-HPRT	7	57	80	20	100	56	26	82	120
Pt-HPRT	12	15	55	45	100	29	71	100	900
HPRT-400	7	10	84	16	100	70	30	100	1100
HPRT-400	12	14	70	30	100				
Pt-HPRT-400	7	64	92	8	100	74	21	95	100
Pt-HPRT-400	12	33	77	23	100	42	58	100	450
P25	7	83	40	8	48	33	11	44	60
P25	12	94	51	41	92	34	43	77	50
Pt-P25	7	75	70	14	84	50	16	66	65
Pt-P25	12	88	62	36	98	39	47	86	60

^a3-piridinmetanolün 3 saatlik dönüşümleri, %15 veya %50 dönüşüm için ^b aldehit seçiciliği, ^cvit. B₃ seçiciliği ve ^dtoplam seçicilik değerleri.

Şekil 4.6, HPRT ve P25 fotokatalizörleri ile pH 12’de ve UV ışığı altında yürütülen bir fotokatalitik vitamin B₃ yükseltgenmesi sonuçlarını göstermektedir. Şekil 4.6’da ayrıca sunulan 2-piridinmetanoik asitin fotokatalitik yükseltgenmesi sonuçları daha sonra

tartışılacaktır. Bu pH'ta HPRT vitamin B₃'ü fotokatalitik bozunduramamış, buna karşın P25 vitamin B₃'ü bozundurabilmiştir. Bu deneysel kanıt, HPRT'nin neden P25'ten daha seçici olduğunu açıklar. pH 12'de vitamin B₃ daha kararlı haldedir ve HPRT'nin fotokatalitik etkinliği bu koşuldaki vitamin B₃'ü bozmaya yeterli değildir. P25 katalizörü ile pH 12'de 3-piridinmetanol dönüşümü 3 saat reaksiyon süresi için %94 iken (bkz. Çizelge 4.6) vitamin B₃ dönüşümü %40'tır. Bu sonuçlar, çalışılan deney koşullarında ürün kararlılığının seçicilik için önemli bir rol oynadığını göstermektedir.



Şekil 4.6 HPRT (□ ve ■) ve P25 (◇ ve ◆) fotokatalizörleri ile UV ışığı altında yürütülen vitamin B₃ (pH 12'de yürütüldü, boş semboller) ve 2-piridinmetanoik asite (pH 7'de yürütüldü, dolu semboller) yükseltgenmeleri deneylerine ait sonuçlar.

Çizelge 4.7, GB ışığı altında ve pH 7'de yürütülen 3-piridinmetanolün fotokatalitik yükseltgenme deneyleri sonuçlarını vermektedir. Pt-HPRT-400 katalizörü, GB ışığı altındaki 3 saatlik deney süresi için %54 dönüşüm değeri ile yüksek bir aktivite gösterirken, diğer katalizörlerle yürütülen deneylerin dönüşüm değerleri %12'nin altındadır. Pt-HPRT-400'ün toplam seçicilik değeri %100 olmakla birlikte, aldehit seçiciliği asit seçiciliğinden çok daha yüksektir (%92'e karşı %8).

Çizelge 4.7 GB ışığı altında ve pH 7'de yürütülen 3-piridinmetanolün fotokatalitik yükseltgenme deneyleri sonuçları.

Katalizör	^a X _{3sa}	^b S _{aldehit} X _{%5}	^c S _{Vit. B3} X _{%5}	^d S _{toplam} X _{%5}	t _{1/2} (dak.)
-----------	-------------------------------	--	--	---	----------------------------

Homojen	Aktivitesiz				
HPRT	3				
Pt-HPRT	8	91	9	100	
HPRT-400	2				
Pt-HPRT-400	54	92	8	100	155
P25	6	66	6	72	
Pt-P25	12	58	10	68	

^a3-piridinmetanolün 3 saatlik dönüşümleri, %5 dönüşüm için ^baldehit seçiliği, ^cvit. B₃ seçiliği ve ^dtoplam seçilik değerleri.

Çizelge 4.8, UV bölge ışığı altında ve pH 7’de Pt katkılı ve katkısız laboratuvar sentezi ve P25 katalizörleri ile yürütülen 4-piridinmetanolün fotokatalitik yükseltgenme deneyleri sonuçlarını vermektedir. HPRT yüksek toplam seçicilik (%15 dönüşüm için %93) ve yüksek alkol dönüşümü göstermiştir. HPRT-400’ün bu reaksiyon için dönüşümü HPRT’ye kıyasla oldukça düşüktür (3 saat için %14’e karşı %54). Pt-HPRT-400 katalizörü HPRT’ye kıyasla yaklaşık 4,4 kez daha yüksek dönüşüme (3 saat için %62) sahip ve %15 dönüşüm için %100 toplam seçiciliğe sahiptir. Bir başka deyişle, Pt katkılama ile HPRT’nin katalitik özellikleri ciddi bir gelişme göstermiştir. Pt katkılama ile P25’in davranışı farklıdır; katkılama ile aktivitesi azalmış buna karşın toplam seçicilik değeri %15 dönüşüm için %49’dan %79’a önemli bir seçicilik artışı göstermiştir.

Çizelge 4.8 UV bölge ışığı altında ve pH 7’de yürütülen 4-piridinmetanolün fotokatalitik yükseltgenme deneyleri sonuçları.

Katalizör	^a X _{3sa}	^b S _{aldehit} X%15	^c S _{vit. B3} X%15	^d S _{toplam} X%15	^b S _{aldehit} X%50	^c S _{vit. B3} X%50	^d S _{toplam} X%50	t _{1/2} (dak.)
Homojen	-							
HPRT	54	66	27	93	27	37	64	140
HPRT-400	14	74	26	100				
Pt-HPRT-400	62	85	15	100	57	32	89	120
P25	97	35	14	49	26	13	39	40
Pt-P25	82	62	17	79	42	18	60	70

^a4-piridinmetanolün 3 saatlik dönüşümleri, %15 veya %50 dönüşüm için ^baldehit seçiliği, ^cvit. B₃ seçiliği ve ^dtoplam seçilik değerleri.

Çizelge 4.9, UV bölge ışığı altında ve pH 7’de yürütülen 2-piridinmetanolün fotokatalitik yükseltgenme deney sonuçlarını vermektedir. Fotokatalitik aktivite ve seçicilik sonuçları birlikte düşünüldüğünde, 2-piridinmetanol yükseltgenmesi için en iyi sonuçları HPRT ve Pt-P25 katalizörleri göstermiştir. Diğer fotokatalitik deneylerde elde edilenlere benzer şekilde, bu deneylerde de HPRT-400’e kıyasla Pt-HPRT-400 daha yüksek aktivite ve seçicilik değerlerine sahiptir. P25’e kıyasla Pt-P25 ise daha düşük aktiviteye ancak daha yüksek toplam seçiciliğe sahiptir.

Oldukça ilginç bir şekilde ticari katalizörler (P25 ve Pt-P25) varlığında ihmal edilecek miktarda 2-piridinmetanoik asit oluşmuştur. Bu durum muhtemelen bu asitin P25 ve Pt-P25 yüzeyinde kararsız oluşu nedeniyledir. Bu katalizörlerin kristallenme oranları oldukça yüksektir. Geniş XRD piklerinin oldukça amorf yapıda olduğuna işaret ettiği HPRT, en yüksek asit seçiciliği göstermiştir (%15 dönüşüm için %68). TGA sonuçlarının belirttiği gibi (bkz. Şekil 4 ve Çizelge 3) P25 ve Pt-P25’in yüzey hidroksil grup yoğunluğu, HPRT’ninkinden daha azdır. Bu ilginç duruma açıklık getirmek için 2-piridinmetanoik asit, UV ışığı altında ve pH 7’de, P25 ve HPRT katalizörleri ile fotokatalitik olarak yükseltgenmişlerdir (bkz. Şekil 6). P25 ve HPRT kullanıldığında, 2-piridinmetanoik asit dönüşümü sırasıyla %92 ve %20’dir. Bu sonuç, üretilen 2-piridinmetanoik asitin yüksek kristaliniteyedeki TiO₂ yüzeyinde kolayca bozunduğunu göstermektedir. Zira bu iki katalizörün 2-piridinmetanol dönüşümleri birbirine yakındır (sırasıyla %87’ye karşı %74).

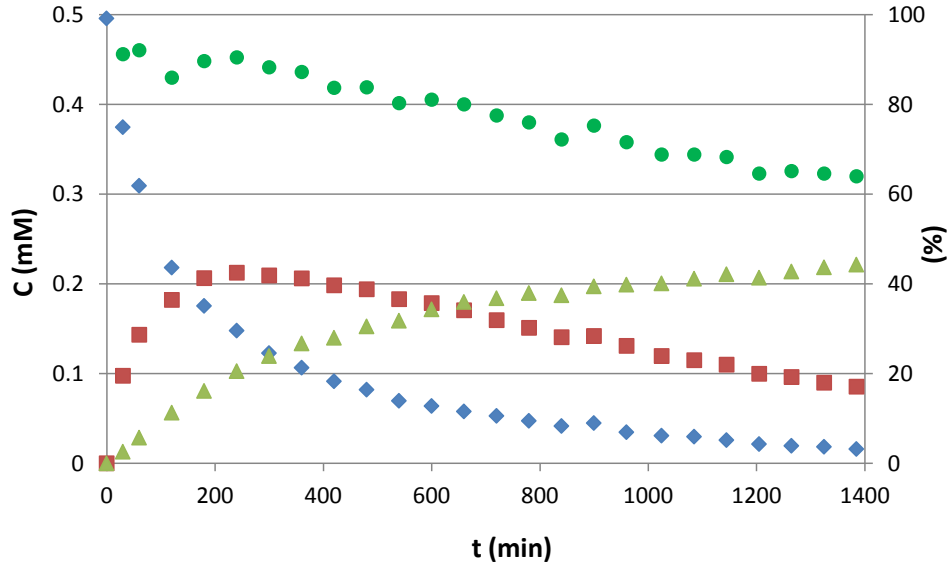
Çizelge 4.9 UV bölge ışığı altında ve pH 7’de yürütülen 2-piridinmetanolün fotokatalitik yükseltgenme deneyleri sonuçları.

Katalizör	^a X _{3sa}	^b S _{aldehit} X%15	^c S _{Vit. B3} X%15	^d S _{toplam} X%15	^b S _{aldehit} X%50	^c S _{Vit. B3} X%50	^d S _{toplam} X%50	t _{1/2} (dak.)
Homojen	-							
HPRT	74	32	68	100	8	34	42	75
HPRT-400	27	27	61	87				
Pt-HPRT-400	56	48	52	100	11	69	80	135
P25	87	48	1	49	27	4	31	50
Pt-P25	79	67	0	67	41	0	41	55

^a2-piridinmetanolün 3 saatlik dönüşümleri, %15 veya %50 dönüşüm için ^baldehit seçiliği, ^cvit. B₃ seçiliği ve ^dtoplam seçilik değerleri.

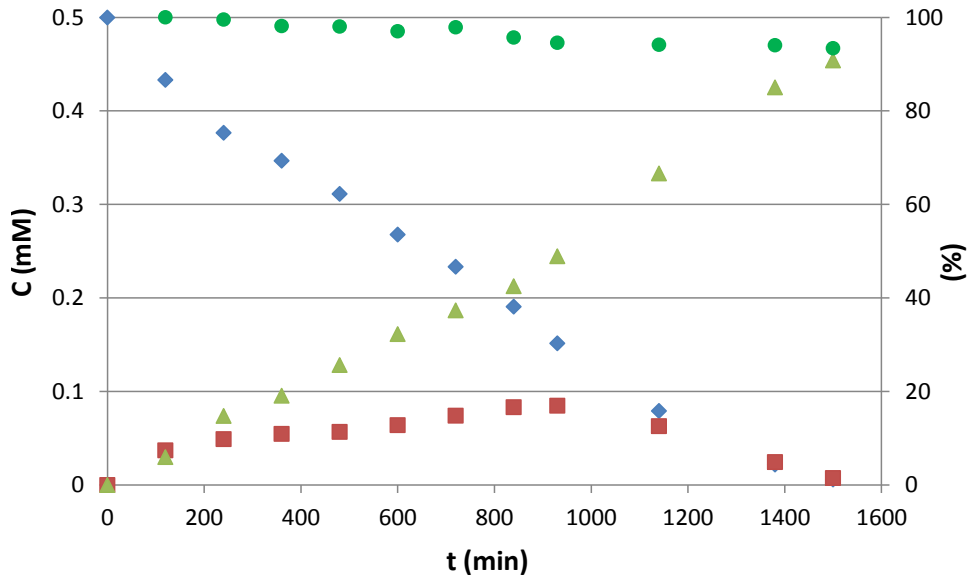
Aromatik halkadaki azot atomunun fotokatalitik aktiviteye etkisini incelemek için piridinmetanoller ile benzil alkolün fotokatalitik sonuçlarını kıyaslamak yararlı olur. Önceki çalışmalarımızda (Yurdakal *et al.* 2008, 2009, Sivaranjani and Gopinath 2011), çok düşük miktarda benzoik asit seçiciliği görülürken (yaklaşık %1), bu çalışmamızda yüksek seçicilikte piridinmetanoik asit üretilebilmiştir. Bu durum aromatik halkadaki azot atomunun piridinmetanoik asitlerin kararlılığını arttırdığını göstermektedir.

Şekil 4.7, 3-piridinmetanolün aldehit ve asidine (vitamin B₃) Pt-HPRT-400 katalizörü ile pH 7’de ve UV ışığı altında fotokatalitik yükseltgenmesi deneyine ait sonuçları göstermektedir. Deney ilerledikçe alkol derişimi azalırken, aldehit ve vitamin B₃ derişimleri artmaktadır. Başlangıçta aldehit oluşum hızı oldukça yüksektir ve ardından bir maksimuma ulaşır. Daha sonra azalmaya başlar. Bunun aksine, vitamin B₃ derişimi sürekli artmaktadır. Bu sonuç bir seri reaksiyonun olduğunu açıkça gösterir; ilk yükseltgenme ürünü aldehit ve ikincisi ise asittir (vitamin B₃). Toplam seçicilik değeri de oluşan ürünlerin (aldehit ve vitamin B₃) tekrar yükseltgenmeleri nedeniyle zamanla azalmaktadır (Yurdakal *et al.* 2008, 2009, Sivaranjani and Gopinath 2011).



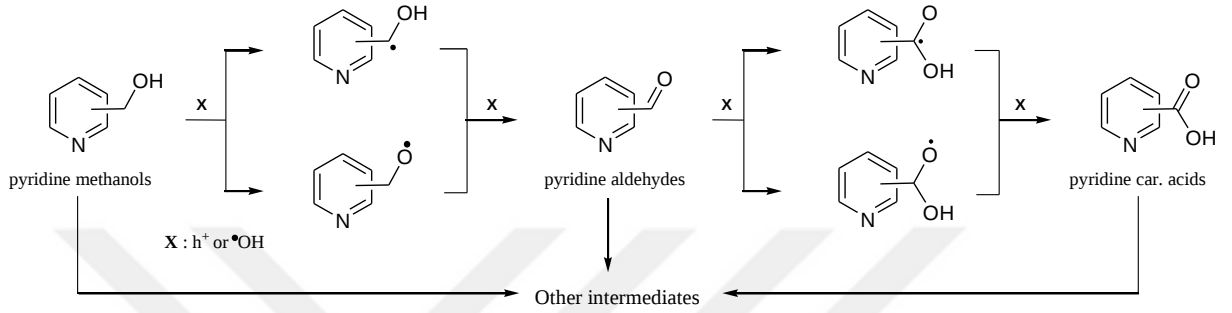
Şekil 4.7 3-Piridinmetanolün (♦) aldehit (■) ve asidine (vitamin B₃, ▲) Pt-HPRT-400 katalizörü ile pH 7'de ve UV ışığı altında fotokatalitik yükseltgenmesi deneyine ait sonuçları. Toplam seçicilik değerleri (●) sağ ordinattadır.

Şekil 4.8, pH 12'de ve UV ışığı altında 3-piridinmetanolün aldehitine ve vitamin B₃'e HPRT katalizörü ile fotokatalitik yükseltgenmesine ait deneysel sonuçları göstermektedir. 3-piridinmetanol yükseltgenme ve asit üretimi kinetiği sıfırıncı dereceden ve Şekil 7'den farklı olarak asit üretim hızı sürekli yüksektir. Muhtemelen bu durum aldehitin asite dönüşümünün bazik ortamda hızlı olmasındandır (Katritzky *et al.* 2010). %99 Alkol dönüşümü için %92 vitamin B₃ seçiciliği elde edilmiştir.



Şekil 4.8 3-Piridinmetanolün (♦) aldehit (■) ve asidine (vitamin B₃, ▲) HPRT katalizörü ile pH 12'de ve UV ışığı altında fotokatalitik yükseltgenmesi deneyine ait sonuçları. Toplam seçicilik değerleri (●) sağ ordinattadır.

Fotokatalitik piridinmetanollerin piridinaldehitlere ve piridinkarboksilik asitlere yükseltgenme mekanizması Şema 4.2’de hipoteze edilmiştir. Başlangıç basamağı piridinmetanollerin pozitif boşluk (h^+) veya hidroksil radikalleri ($\cdot OH$) ile etkileşmesi ile piridinaldehitlerin oluşması ve ardından piridinkarboksilik asitlere yükseltgenmesidir. Diğer ara ürünler, oluşan aldehit ve asitlerin tekrar yükseltgenmesi sonucu oluşan daha çok halka parçalanma ürünleridir.



Şema 4.2 Hipoteze edilen fotokatalitik piridinmetanollerin piridinaldehitlere ve piridinkarboksilik asitlere yükseltgenme mekanizması.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

2, 3 ve 4-piridinmetanollerin kendilerine karşılık gelen aldehit ve asitlerine fotokatalitik yükseltgenmesi suda ve atmosferle temas koşullarında Pt katkılı laboratuvar sentezi ve ticari TiO_2 fotokatalizörleri ile gerçekleştirilmiştir. Farklı kristal parçacık boyutu, kristalinite, yüzey alanı ve yüzey hidroksil grup miktarlı TiO_2 fotokatalizörler bu sentez reaksiyonları için kullanılmış ve elde edilen sonuçlar birbirleri ile kıyaslanmıştır. Piridinin benzilik grubunun orto ve para pozisyonunun etkisi de incelenmiştir. En iyi vitamin B₃ seçiciliği (%50 dönüşüm için %75 seçicilik) pH 12’de ve UV ışığı altında HPRT katalizörü ile elde edilmiştir. Bu koşullarda yürütülen 24 saat’lik fotokatalitik deney sonucunda %90 verimde vitamin B₃ sentezlenmiştir. Bulunan sonuçlar göstermiştir ki:

- (i) Çevre dostu koşullarda vitamin B₃ sentezi için fotokatalizörün az kristallenmiş veya Pt katkılı olması gerekir.
- (ii) Aromatik halkadaki azot atomu piridinmetanoik asitlerin kararlılığını artırır.
- (iii) Çalışılan deney koşullarında ürünün kararlılığı, ürün seçiciliğinde önemli rol oynar.
- (iv) Pt-HPRT-400 fotokatalizörü, görünür bölge ışığı altında önemli aktiviteye sahiptir.
- (v) Fotoaktivite ve ürün seçiciliği için pH oldukça önemli bir parametredir.

6. KAYNAKLAR

- Abedi, S., Karimi, B., Kazemi, F., Bostina, M. and Vali, H. (2013). Amorphous TiO₂ coated into periodic mesoporous organosilicate channels as a new binary photocatalyst for regeneration of carbonyl compounds from oximes under sunlight irradiation. *Organic and Biomolecular Chemistry*, **11**: 416-419.
- Addamo, M., Augugliaro, V., Bellardita, M., Di Paola, A., Loddo, V., Palmisano, G., Palmisano, L. and Yurdakal, S. (2008). Environmentally friendly photocatalytic oxidation of aromatic alcohol to aldehyde in aqueous suspension of brookite TiO₂. *Catalysis Letters*, **126**: 58-62.
- Alfe, M., Spasiano, D., Gargiulo, V., Vitiello, G., Di Capua, R. and Marotta, R. (2014). TiO₂/graphene-like photocatalysts for selective oxidation of 3-pyridine-methanol to vitamin B₃ under UV/solar simulated radiation in aqueous solution at room conditions: The effect of morphology on catalyst performances. *Applied Catalysis A: General*, **487**: 91-99.
- An, B.L., Fu, Y.H., Dai, F.Z. and Xu, J.Q. (2015). Platinum nanoparticle modified TiO₂ nanorods with enhanced catalytic performances. *Journal of Alloys and Compounds*, **622**: 426-431.
- Anastas, P. and Eghbali, N. (2010). Green chemistry: principles and practice. *Chemical Society Reviews*, **39**: 301-312.
- Augugliaro, V., Palmisano, L., Sclafani, A., Minero, C. and Pelizzetti, E. (1988). Photocatalytic degradation of phenol in aqueous titanium dioxide dispersion. *Toxicological and Environmental Chemistry*, **16**: 89-109.
- Augugliaro, V., Coluccia, S., Loddo, V., Marchese, L., Martra, G., Palmisano, L. and Schiavello, M. (1999). Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO₂ catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **20**: 15-27.
- Augugliaro, V., El Nazer, H.H., Loddo, V., Mele, A., Palmisano, G., Palmisano, L. and Yurdakal, S. (2010). Photocatalytic oxidation of glycerol in TiO₂ water suspensions. *Catalysis Today*, **151**: 21-28.

- Augugliaro, V., Bellardita, M., Loddo, V., Palmisano, G., Palmisano, L. and Yurdakal, S. (2012). Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **13**: 224-245.
- Augugliaro, V., Camera Roda, G., Loddo, V., Palmisano, G., Palmisano, L., Parrino, F. and Puma, M.A. (2012). Synthesis of vanillin in water by TiO₂ photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, **111-112**: 555-561.
- Augugliaro, V., Camera Roda, G., Loddo, V., Palmisano, G., Palmisano, L., Soria, J. and Yurdakal, S. (2015). Heterogeneous photocatalysis and photoelectrocatalysis: From unselective abatement of noxious species to selective production of high-value chemicals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **6**: 1968-1981.
- Augustynski, J. (1993). The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂. *Electrochimica Acta*, **38**: 43.
- Bellardita, M., Loddo, V., Palmisano, G., Pibiri, I., Palmisano, L. and Augugliaro, V. (2014). Photocatalytic green synthesis of piperonal in aqueous TiO₂ suspension. *Applied Catalysis B: Environmental*, **144**: 607-613.
- Bumajdad, A. and Madkour, M. (2014). Understanding the superior photocatalytic activity of noble metals modified titania under UV and visible light irradiation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**: 7146-7158.
- Di Paola, A., Bellardita, M. and Palmisano, L. (2013). Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst. *Catalysts*, **3**: 36-73.
- Fox, M.A. and Dulay, M.T. (1993). Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*, **93**: 341-357.
- Fujishima, A. and Honda K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, **238**: 37-38.
- Fujishima, A., Rao, T.N. and Tryk, D.A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **1**: 1-21.

- Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D.A. (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, **63**: 515-582.
- Grabowska, E., Reszczyńska, J. and Zaleska, A. (2012). Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review, *Water Research*, **46**: 5453-5471.
- Hamdy, M.S., Saputera, W.H., Groenen, E.J. and Mul, G. (2014). A novel TiO₂ composite for photocatalytic wastewater treatment. *Journal of Catalysis*, **310**: 75-83.
- Higashimoto, S., Kitao, N., Yoshida, N., Sakura, T., Azuma, M., Ohue, H. and Sakata, Y. (2009). Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol and its derivatives into corresponding aldehydes by molecular aldehydes by molecular oxygen on titanium dioxide under visible irradiation. *Journal of Catalysis*, **266**: 279-285.
- Higashimoto, S., Shirai, R., Osano, Y., Azuma, M., Ohue, H., Sakata, Y. and Kobayashi, H. (2014). Influence of metal ions the photocatalytic activity: selective oxidation of benzyl alcohol on iron(III) ion-modified TiO₂ using visible light. *Journal of Catalysis*, **311**: 137-143.
- Highfield, J. (2015). Advances and Recent Trends in Heterogeneous Photo(Electro)-Catalysis for Solar Fuels and Chemicals. *Molecules*, **20**: 6739-6793.
- Hirakawa, H., Shiraishi, Y., Sakamoto, H., Ichikawa, S., Tanaka, S. and Hirai, T. (2015). Photocatalytic hydrogenolysis of epoxides using alcohols as reducing agents on TiO₂ loaded with Pt nanoparticles. *Chemical Communications*, **51**: 2294-2297.
- Hoffmann, N. (2015). Photocatalysis with TiO₂ applied to organic synthesis. *Australian Journal of Chemistry*, **68**: 1621-1639.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. and Bahnemann, D.W. (1993). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, **95**: 69–96.
- Kamat, P.V. and Meisel, D. (2002). Nanoparticles in advanced oxidation processes. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **7**: 282–287.
- Katritzky, A., Ramsden, C.A. and Joule, J. (2010). Handbook of Heterocyclic Chemistry, 3rd Edition, Elsevier, Amsterdam.

- Kim, W., Tachikawa, T., Kim, H., Lakshminarasimhan, N., Murugan, P., Park, H., Majima, T. and Choi, W. (2014). Visible light photocatalytic activities of nitrogen and platinum-doped TiO₂: Synergistic effects of co-dopants. *Applied Catalysis B: Environmental*, **147**: 642-650.
- Kou J., Lu C., Wang J., Chen Y., Xu Z. and Varma R.S. (2017). Selectivity enhancement in heterogeneous photocatalytic transformations. *Chemical Reviews*, **117**: 1445–1514.
- Kowalska, E., Mahaney, O.O.P., Abe, R. and Ohtani, B. (2010). Document Visible-light-induced photocatalysis through surface plasmon excitation of gold on titania surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**: 2344-2355.
- Kozlova, E.A., Lyubina, T.P., Nasalevich, M.A., Vorontsov, A.V., Miller, A.V., Kaichev, V.V. and Parmon, V.N. (2011). Influence of the method of platinum deposition on activity and stability of Pt/TiO₂ photocatalysts in the photocatalytic oxidation of dimethyl methylphosphonate. *Catalysis Communications*, **12**: 597-601.
- Lang, X., Chen, X. and Zhao, J. (2014). Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations. *Chemical Society Reviews*, **43**: 473-486.
- Legrini, O.R., Oliveros, E. and Brown, A. (1993). Photocatalytic processes for water treatment. *Chemical Reviews*, **93**: 671–698.
- Li, N., Lang, X., Ma, W., Ji, H., Chen, C. and Zhao, J. (2013). Selective aerobic oxidation of amines to imines by TiO₂ photocatalysis in water. *Chemical Communications*, **49**: 5034-5036.
- Liu, S., Zhang, N. and Xu, Y.J. (2013). Core-shell structured nanocomposites for photocatalytic selective organic transformations. *Particle and Particle Systems Characterization*, **31**: 540-556.
- Mahdavi, F., Bruton, T.C. and Li, Y. (1993). Photoinduced reduction of nitro compounds on semiconductor particles. *Journal of Organic Chemistry*, **58**: 744–746.

- Maurino, V., Bedini, A., Minella, M., Rubertelli, F., Pelizzetti, E. and Minero, C. (2008). Glycerol Transformation Through Photocatalysis: A Possible Route to Value Added Chemicals. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, **11**: 184-192.
- Minero, C., Bedini, A. and Maurino, V. (2012). Glycerol as a probe molecule to uncover oxidation mechanism in photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, **128**: 135-143.
- Morikawa, T., Ohwaki, T., Suzuki, K.I., Moribe, S. and Tero-Kubota, S. (2008). Visible-light-induced photocatalytic oxidation of carboxylic acids and aldehydes over N-doped TiO₂ loaded with Fe, Cu or Pt. *Applied Catalysis B: Environmental*, **83**: 56-62.
- Mylonas, A. and Papaconstantinou, E. (1994). Photocatalytic degradation of chlorophenols to CO₂ and HCl with polyoxotungstates in aqueous solution. *Journal of Molecular Catalysis*, **92**: 261-267.
- Munoz-Batista, M.J., Kubacka, A., Rachwalik, R. and Bachiller-Baeza, B. (2014). Green photo-oxidation of styrene over W-Ti composite catalysts. *Journal of Catalysis*, **309**: 428-438.
- Ohno, T., Tsubota, T. and Inaba, R. (2005). Photocatalytic partial oxidation of methylpyridine isomers on TiO₂ particles under an anaerobic condition. *Journal of Applied Electrochemistry*, **35**: 783-791.
- Ohtani, B., Pal, B. and Ikeda, S. (2003). Photocatalytic organic syntheses: Selective cyclization of amino acids in aqueous suspensions. *Catalysis Surveys from Asia*, **7**: 165-176.
- Ollis, D.F. and Al-Ekabi, H. (1993). Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Elsevier, New York, USA.
- Palmisano, G., Yurdakal, S., Augugliaro, V. and Palmisano, L. (2007). Photocatalytic oxidation of nitrobenzene and phenylamine: pathways and kinetics. *AIChE Journal*, **53**: 961-968.

- Palmisano, G., García López, E., Marci, G., Loddo, V., Yurdakal, S., Augugliaro, V. and Palmisano, L. (2010). Advances in selective conversions by heterogeneous photocatalysis. *Chemical Communications*, **46**: 7074–7089.
- Palmisano, L., Augugliaro, V., Bellardita, M., Di Paola, A., García López, E., Loddo, V., Marci, G., Palmisano, G. and Yurdakal, S. (2011). Titania photocatalysts for selective oxidations in water. *ChemSusChem*, **4**: 1431-1438.
- Parrino, F., Loddo, V., Augugliaro V., Camera-Roda, G., Palmisano, G., Palmisano, L. and Yurdakal, S. (2019) Heterogeneous photocatalysis: Guidelines on experimental setup, catalyst characterization, interpretation and assessment of reactivity, *Catalysis Reviews - Science and Engineering*. **61**: 163-213.
- Schiavello, M. (1997). (Ed.). Heterogeneous Photocatalysis. Wiley, Chichester.
- Serpone, N. and Pelizzetti, E. (1989) (Eds.). Photocatalysis: Fundamentals and Applications. Wiley, Canada.
- Sheldon, R.A. (2015). Recent advances in green catalytic oxidations of alcohols in aqueous media. *Catalysis Today*, **247**: 4-13.
- Shiraishi, Y., Sakamoto, H., Sugano, Y., Ichikawa, S. and Hirai, T. (2013). Pt–Cu bimetallic alloy nanoparticles supported on anatase TiO₂: Highly active catalysts for aerobic oxidation driven by visible light. *ACS Nano*, **7**: 9287-9297.
- Shiraishi, Y., Sakamoto, H., Fujiwara, K., Ichikawa, S. and Hirai, T. (2014). Selective photocatalytic oxidation of aniline to nitrosobenzene by Pt nanoparticles supported on TiO₂ under visible light irradiation. *ACS Catalysis*, **4**: 2418-2425.
- Sivaranjani, K., and Gopinath, C. (2011). Porosity driven photocatalytic activity of wormhole mesoporous TiO_{2-x}N_x in direct sunlight. *Journal of Materials Chemistry*, **21**: 2639-2647.
- Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibañez, P. and Di Somma, I. (2015). Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, **170-171**: 90-123.

- Spasiano, D., Marotta, R., Di Somma, I. and Mancini, G. (2015). Production of pyridinecarboxy aldehydes, nicotinic and isonicotinic and picolinic acids by TiO₂-sacrificial photocatalysis at ambient conditions and in aqueous solution through artificial solar radiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **163**: 248-257.
- Spasiano, D., Raspolini, L., Satyro, S., Mancini, G., Pirozzi, F. and Marotta, R. (2016). The role of superficial radicals in the kinetic modeling of 3-pyridinemethanol and 3-pyridinecarboxyaldehyde selective oxidation to vitamin B₃ in water by means of a TiO₂/Cu(II)/UV-solar photocatalytic system. *The Chemical Engineering Journal*, **283**: 1176-1186.
- Sun, H., Zhou, G., Liu, S., Ang, H.M., Tade, M.O. and Wang, S. (2013). Visible light responsive titania photocatalysts codoped by nitrogen and metal (Fe, Ni, Ag, or Pt) for remediation of aqueous pollutants. *The Chemical Engineering Journal*, **231**: 18-25.
- Tek, B.S., Yurdakal, S., Özcan, L., Augugliaro, V., Loddo, V. and Palmisano, G. (2015). N-doped anatase-rutile photocatalysts for aromatic aldehyde synthesis under UV and solar irradiation. *Science of Advanced Materials*, **7**: 2306-2319.
- Wang, L., Xu, W., Wu, X., Li, Q., Wang, Z. and Zheng, X. (2014). Efficient rapid microwave-assisted route to synthesize monodispersive Pt nanoparticles and their electrocatalytic activity for methanol oxidation. *Journal of Nanomaterials*, Article ID: 401617.
- Wu, Z., Shenga, Z., Liu, Y., Wang, H. and Mo, J. (2011). Deactivation mechanism of PtO_x/TiO₂ photocatalyst towards the oxidation of NO in gas phase. *Journal of Hazardous Materials*, **185**: 1053-1058.
- Yang, M.Q., Zhang, Y., Zhang, N., Tang, Z.R. and Xu, Y.J. (2013). Visible-light-driven oxidation of primary C-H bonds over CdS with dual Co-catalysts graphene and TiO₂. *Scientific Reports*, **3**: art. no 3314.
- Yurdakal, S., Palmisano, G., Loddo, V., Augugliaro, V. and Palmisano, L. (2008). Nanostructured rutile TiO₂ for selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in water. *Journal of the American Chemical Society*, **130**: 1568-1569.

- Yurdakal, S., Palmisano, G., Loddo, V., Alagöz, O., Augugliaro, V. and Palmisano, L. (2009). Selective photocatalytic oxidation of 4-substituted aromatic alcohols in water with rutile TiO₂ prepared at room temperature. *Green Chemistry*, **11**: 510-516.
- Yurdakal, S. (2010). Selective Photocatalytic Oxidation of Aromatic Alcohols with Titanium dioxide. Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, Turkey. ISBN 978-975-06-0707-3.
- Yurdakal, S. and Augugliaro, V. (2012). Partial oxidation of aromatic alcohols via TiO₂ photocatalysis: the influence of substituent groups on the activity and selectivity. *RSC Advances*, **2**: 8375–8380.
- Yurdakal, S., Tek, B.S., Alagöz, O., Augugliaro, V., Loddo, V., Palmisano, G. and Palmisano, L. (2013). Photocatalytic selective oxidation of 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde to 2,5-furandicarbaldehyde in water by using anatase, rutile, and brookite TiO₂ nanoparticles. *ACS Sustainable Chemical and Engineering*, **1**: 456-461.
- Yurdakal, S., Tek, B.S., Değirmenci, Ç. and Palmisano, G. (2017a). Selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols in solar-irradiated aqueous suspensions of Pt, Au, Pd and Ag loaded TiO₂ catalysts. *Catalysis Today*, **281**: 53-59.
- Yurdakal, S., Yanar, Ş.Ö., Çetinkaya, S., Alagöz, O., Yalçın, P. and Özcan, L. (2017b). Green photocatalytic synthesis of vitamin B₃ by Pt loaded TiO₂ photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **202**: 500-508.
- Zhang, N., Yang, M.Q., Tang, Z.R. and Xu, Y.J. (2013). CdS-graphene nanocomposites as visible light photocatalyst for redox reactions in water: a green route for selective transformation and environmental remediation. *Journal of Catalysis*, **303**: 60-69.
- Zhao, W., Liu, C., Cao, L., Yin, X., Xu, H. and Zhang, B. (2013). Porous single-crystalline CdS nanosheets as efficient visible light catalysts for aerobic oxidative coupling of amines to imines. *RSC Advances*, **3**: 22944-22948.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Şadiye Özge YANAR

Doğum Yeri ve Tarihi : Bornova / 28.11.1991

Yabancı Dili : İngilizce

İletişim (e-posta) : ozgem.yanar@gmail.com

Gsm : 0537-455-55-60

Eğitim Durumu

Lise : Gülsefa Kapancıoğlu Lisesi / İzmir, (2006-2010)

Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü / Afyonkarahisar, (2010-2014)

Uluslararası Dergilerde Yayımlanan Makaleler:

1. Yurdakal, S., Yanar, Ş.Ö., Çetinkaya, S., Alagöz, O., Yalçın, P. and Özcan, L. (2017). Green photocatalytic synthesis of vitamin B₃ by Pt loaded TiO₂ photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* (Elsevier, impact factor: 14,229), **202**: 500–508.
2. Yurdakal, S., Çetinkaya, S., Yanar, Ş.Ö., Augugliaro, V., Palmisano, G., Soria, J., Sanz, J., Torralvo, M.J. and Garlisi, C. Basic treated TiO₂ photocatalysts for 3-pyridinemethanol partial oxidation, yayına hazırlanıyor.

Kongrelere Katılım:

1. Çetinkaya, S., Yanar, Ş.Ö. and Yurdakal, S. “Çevre dostu koşullarda soy metal katkılı TiO₂’lerle aromatik alkollerin seçici yükseltgenmesi”. 7. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, 19-21 Mayıs 2016, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
2. Yurdakal, S., Yanar, Ş.Ö., Çetinkaya, S., Alagöz, O., Yalçın, P. and Özcan, L. “Çevre dostu koşullarda Pt katkılı TiO₂’lerle fotokatalitik vitamin B₃ sentezi.” 6.

Fiziksel Kimya Kongresi, sayfa 89, 15-18 Mayıs 2017, Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak, Türkiye.

3. Yurdakal, S., Çetinkaya, S., Yanar, Ş.Ö., Augugliaro, V., Garlisi, C., Palmisano, G. and Soria, J. “Asit, baz muamelesi ve Pt katkısı ile etkinliği arttırılmış TiO₂ fotokatalizörleri ile çevre dostu koşullarda vitamin B₃ sentezi.” 29th National Chemistry Congress, 10-14 September 2017, Middle East Technical University, Ankara, Turkey.

Projeler ve Projelerde Yaptığı Görevler:

1. **Araştırmacı,** Pt katkılı laboratuvar sentezi TiO₂'lerle UV, UV-görünür ve görünür bölge ışık kaynakları altında fotokatalitik vitamin B₃ sentezi, BAP Proje no: 16.KARİYER.08, Nisan 2016-Ekim 2016.

Kullandığı ve Deneyim Sahibi Olduğu Analitik Cihazlar:

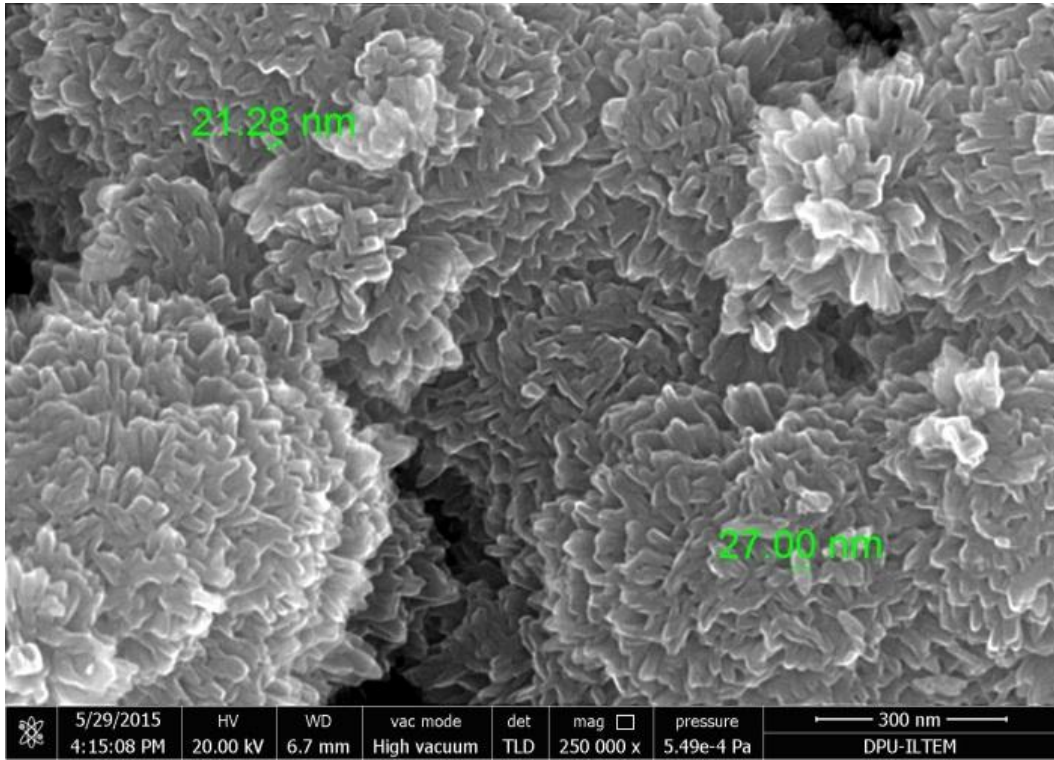
HPLC Cihazı: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi, Shimadzu HPLC (Prominence LC-20A model and SPD-M20A Photodiode Array Detector)

TOC Cihazı: Toplam Organik Karbon analiz cihazı, Shimadzu, TOC-LCPN model

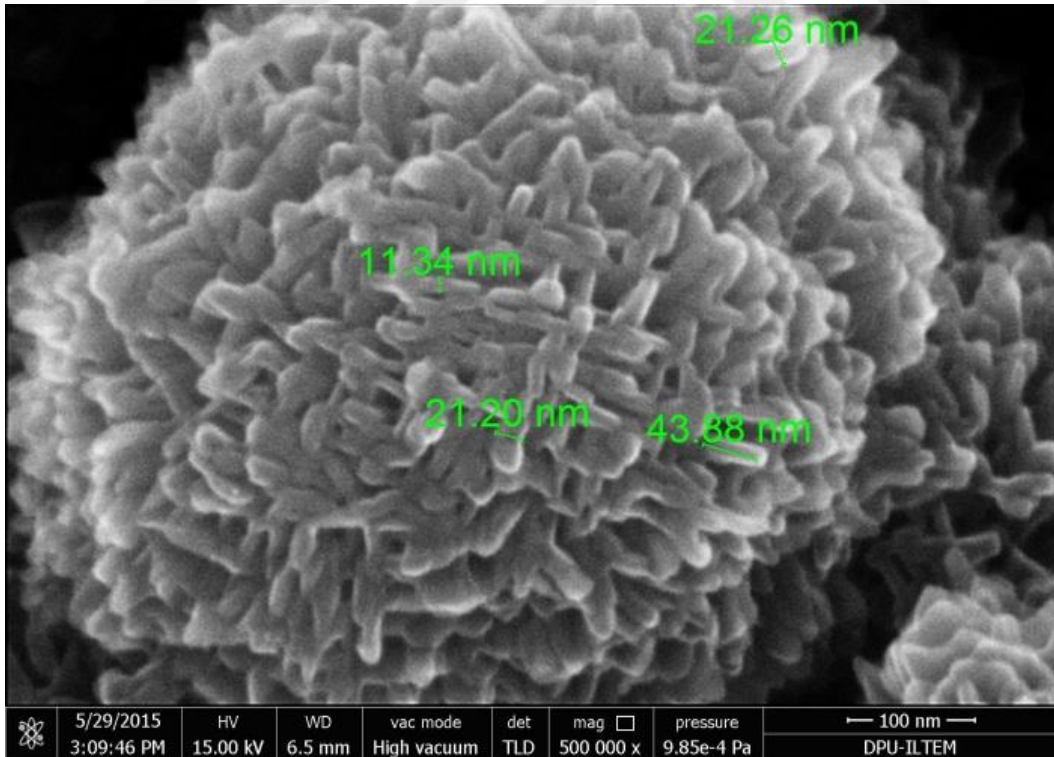
UV-Vis Spektrofotometre Cihazı: Shimadzu UV-2101PC

FT-IR Spektrofotometre Cihazı: Perkin Elmer spectrum BX FT- R cihazı

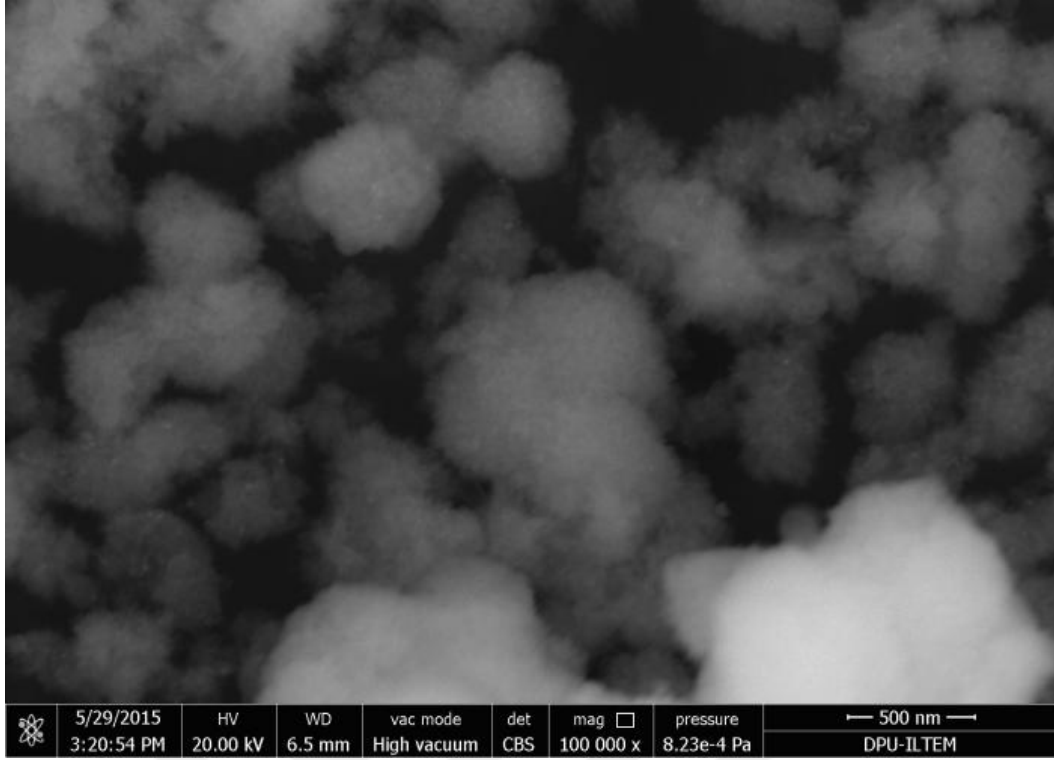
EKLER



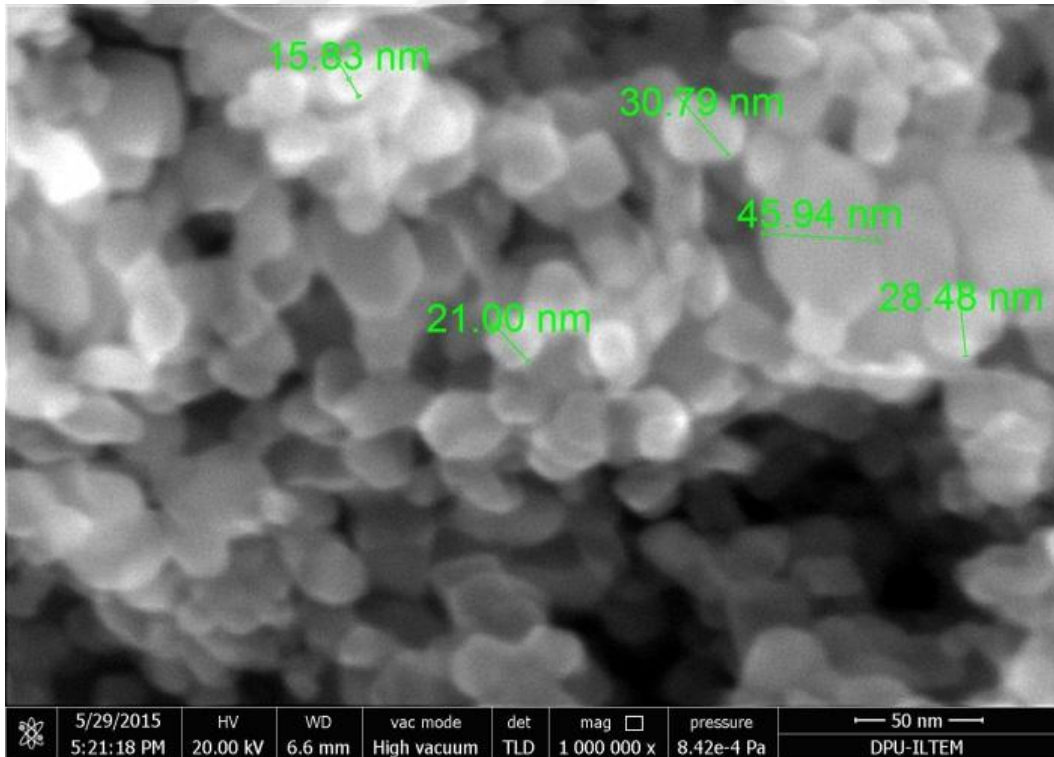
a) TLD dedektörü kullanılarak çekilen HPRT-400'nin SEM resmi.



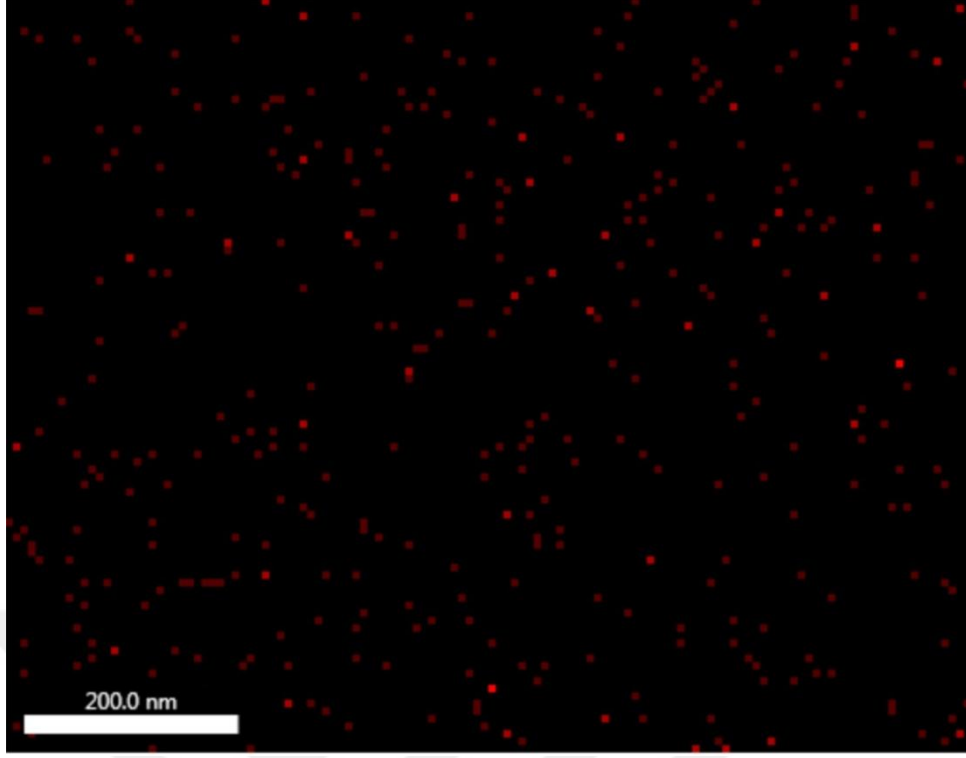
b) TLD dedektörü kullanılarak çekilen Pt-HPRT-400'nin SEM resmi.



c) CBS dedektörü kullanılarak çekilen Pt-HPRT-400'nin SEM resmi.



d) TLD dedektörü kullanılarak çekilen Degussa P25'in SEM resmi.



e) Pt-P25'in EDAX haritalaması.

Şekil Ek1 Bazı katkısız ve Pt katkılı TiO₂ fotokatalizörlerin SEM resimleri.