



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**SCHIFF BAZI İÇEREN Zn-Al TABAKALI ÇİFT HİDROKSİT
ÜZERİNDE DESTEKLENMİŞ YENİ BİR PALADYUM NANO-
KATALİZÖRÜNÜN SENTEZİ VE KATALİTİK AKTİVİTESİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melike ÇALIŞKAN

DANIŞMAN

Doç. Dr. Talat BARAN

AKSARAY, 2022

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 202305404 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi Melike ÇALIŞKAN tarafından hazırlanan “SCHIFF BAZI İÇEREN Zn-Al TABAKALI ÇİFT HİDROKSİT ÜZERİNDE DESTEKLENMİŞ YENİ BİR PALADYUM NANO-KATALİZÖRÜNÜN SENTEZİ VE KATALİTİK AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Talat BARAN

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye: Prof. Dr. Ayfer MENTEŞ

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye: Doç. Dr. İdris SARGIN

Selçuk Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 16/06/2022

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

Doç. Dr. Mehmet Ali HINIS

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu, çalışmamda kullandığım verilerin orijinalliğini ve her türlü intihalden uzak olduğunu beyan ederim.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Melike ÇALIŞKAN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam süresince gerek teorik gerek pratik bilgi birikimi ile bana her zaman ışık tutan, sahip olduğu vizyon ve çalışma azmi ile nasıl iyi ve ahlaklı bilim insanı olunabileceğini öğreten, laboratuvarında nasıl çalışılması gerektiğini ve çalışma inceliklerini büyük bir özen ve sabırla gösteren, yaşadığım bütün zorluklarda önemli pratik ve uygulama bilgisi ile bana yardım elini uzatan, her an her konuda maddi manevi desteklerini esirgemeyen saygı değer danışman hocam Doç. Dr. Talat BARAN'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans öğrenim hayatım boyunca bilgi birikimleriyle katkılarından ve desteklerinden dolayı saygı değer hocam Doç. Dr. Nuray YILMAZ BARAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Beni bugünlerime getiren maddi ve manevi her türlü fedakarlığı yapmaktan hiçbir zaman kaçınmayan hayatım boyunca en iyi yerlere gelebilmem için ne gerekiyorsa ellerinden gelenin fazlasını yapan ve varlıklarıyla beni daha da güçlendiren aile bireylerim, babam Hüseyin ÇALIŞKAN annem Miyase ÇALIŞKAN kardeşlerim Aybüke ÇALIŞKAN ve Şükrü Agah ÇALIŞKAN büyükbabam Mehmet SEZGİ ve teyzem Zehra Gül AKKUL'a en içten şekilde teşekkür ederim.

Melike ÇALIŞKAN
AKSARAY, 2022

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1 Nanoteknoloji	1
1.2 Metalik Nanoparçacıklar	2
1.3 Metalik Nanoparçacıkların Hazırlanması	2
1.4 Tabakalı Çift Hidroksitler	3
1.5 Sentez Yöntemleri	4
1.5.1 İyon değişim yöntemi	4
1.5.2 Birlikte çöktürme yöntemi	5
1.5.3 Hidrotermal yöntem	5
1.5.4 Yeniden yapılandırma yöntemi	5
1.6 Siyanasyon Reaksiyonları	6
1.7 Schiff Bazları	9
1.8 Schiff Bazlarının Sentezi	9
2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	11
3. MATERYAL ve YÖNTEM	18
3.1 Kullanılan Malzemeler	18
3.2 Kullanılan Cihazlar	19
3.2.1 Fourier dönüşümü kızılötesi spektrofotometre (FT-IR)	19
3.2.2 Termogravimetrik analiz (TGA)	19
3.2.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDS spektrumları	20
3.2.4 X-ışını kırınımı (XRD)	20
3.2.5 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	20
3.2.6 Nükleer manyetik rezonans spektrofotometre (¹ H NMR, ¹³ C NMR)	20
3.2.7 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	20
3.3 ZnAl LDH Sentezi	20
3.4 Aminle Modifiye Edilmiş ZnAl LDH'nin Sentezi (ZnAl LDH-NH ₂)	21
3.5 Schiff Bazı ile Modifiye Edilmiş ZnAl LDH'nin Sentezi (ZnAl LDH-Sch)	21
3.6 Pd NP'lerin ZnAl LDH-Sch Üzerinde Üretimi	22
3.7 Pd NPs@ZnAl LDH-Sch Katalizli Aril Halojenürlerin Siyanasyonu İçin Genel Sentez Yöntemi	22
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	24
4.1 Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu	24
4.1.1 FT-IR ve ninhidrin analizleri	24
4.1.2 XRD analizleri	26
4.1.3 FE-SEM ve EDS analizleri	27
4.1.4 TEM analizleri	29
4.1.5 TG analizleri	31
4.1.6 XPS analizleri	32
4.2 Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'nin Benzonitrillerin Sentezine Yönelik Katalitik Rolünün Araştırılması	32

4.3 Pd NPs@ZnAl LDH-Sch Nanokatalizörünün Tekrar Kullanılabilirliğinin	
Araştırması.....	37
4.4 Sızdırmazlık Testi.....	39
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	40
KAYNAKLAR	43
EKLER.....	55
EK A. ^1H NMR ve ^{13}C NMR Spektrumları.	55
ÖZGEÇMİŞ.....	66



YÜKSEK LİSANS TEZİ

SCHIFF BAZI İÇEREN Zn-Al TABAKALI ÇİFT HİDROKSİT ÜZERİNDE DESTEKLENMİŞ YENİ BİR PALADYUM NANO-KATALİZÖRÜNÜN SENTEZİ VE KATALİTİK AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ

Melike ÇALIŞKAN

Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Talat BARAN

ÖZET

Bu çalışmada, paladyum nanoparçacıklarının Schiff bazı ile fonksiyonlaştırılmış Zn-Al tabakalı çift hidroksit üzerinde immobilizasyonu ile ekonomik, çevresel, nem ve havaya dayanıklı özelliklere sahip yeni bir nanokatalizör geliştirilmiştir. Pd NPs@ZnAl LDH-Sch olarak adlandırılan nanokatalizörün yapısı, FT-IR, TEM, EDS, FE-SEM, XPS, TG ve XRD dahil olmak üzere çeşitli tekniklerle karakterize edilmiştir. Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörünün katalitik potansiyeli daha sonra $K_4[Fe(CN)_6]$ kullanılarak çeşitli benzonitrillerin üretimi için aril halojenür siyanasyonlarında değerlendirildi. Bu testler, Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörünün çeşitli fonksiyonel gruplara karşı toleranslı olduğunu ve istenen benzonitril ürünlerinin 2 saat içinde yüksek verimlerle elde edildiğini gösterdi. Sızdırmazlık testi, Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'nin reaksiyonlarda heterojen davrandığını ortaya koydu. Heterojen tarzı nedeniyle, Pd NPs@ZnAl LDH-Sch, basit filtrasyon yoluyla kolayca geri kazanıldı ve dayanıklılığını koruyarak 11 ardışık çalışmada yeniden kullanıldı. Ayrıca sentezlenen Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörünün aril halojenür siyanasyonlarında bildirilen diğer katalizörlerden daha iyi bir performans gösterdiği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Tabakalı Çift Hidroksitler, Nanokatalizör, Benzonitril, Paladyum.

Haziran, 2022; 66 sayfa

M.Sc. THESIS

SYNTHESIS OF A NOVEL PALLADIUM NANO-CATALYST SUPPORTED ON Zn-Al LAYERED DOUBLE HYDROXIDE CONTAINING SCHIFF BASE AND INVESTIGATION OF ITS CATALYTIC ACTIVITY.

Melike ÇALIŞKAN

Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Talat BARAN

ABSTRACT

In this study, a newly nanocatalyst with an economical, environmental, moisture and air-stable features was developed through immobilization of palladium nanoparticles on Schiff base-functionalized Zn-Al layered double hydroxide. The structure of nanocatalyst which was named Pd NPs@ZnAl LDH-Sch was fully studied by several techniques including FT-IR, TEM, EDS, FE-SEM, XPS, TG and, XRD. The catalytic potential of Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanocatalyst was then evaluated in the aryl halides cyanations for the fabrication of various benzonitriles using $K_4[Fe(CN)_6]$. These tests indicated that Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanocatalyst was tolerant against various functional groups, and the desired benzonitrile products were acquired with good to high yields within 2 h. Leaching test revealed that Pd NPs@ZnAl LDH-Sch acts heterogeneously in the reactions. Because of its heterogeneous manner, Pd NPs@ZnAl LDH-Sch was readily recovered via simple filtration and reused up to 11 successive runs by protecting its stability/durability. Moreover, it was found that the synthesized Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanocatalyst shows a better performance in the aryl halide cyanations than other reported catalysts.

Keywords: Layered Double Hydroxides, Nanocatalyst, Benzonitrile, Palladium.

June, 2022; 66 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Nanomalzeme boyutlarının karşılaştırılması	1
Şekil 1.2. LDH'lerin genel kimyasal yapısı	4
Şekil 1.3. Rosenmund von Braun yöntemi.	7
Şekil 1.4. Sandmeyer yöntemi.	7
Şekil 1.5. Aril halojenürlerin siyanasyon reaksiyonlarında $K_4[Fe(CN)_6]$ 'nin nitril kaynağı olarak kullanılması.	9
Şekil 1.6. Schiff baz oluşum genel reaksiyonu.	10
Şekil 2.1. Polimer destekli makrosiklik Schiff bazından oluşan katalizör desteği ile elde edilen paladyum kompleksi sentezi.	11
Şekil 2.2. PS-Pd(II) kompleksinin sentezi	12
Şekil 2.3. Modifiye edilmiş SBA-15 dan türetilmiş paladyum katalizörü.....	12
Şekil 2.4. Karabiber ekstraktından elde edilen paladyum nanokatalizörü.....	13
Şekil 2.5. Pd NPs@Fe ₃ O ₄ -kitosan-pomza hibrit boncukların varlığında benzonitrile sentezi	13
Şekil 2.6. 4- tert -bütilfenil mesilatın paladyum katalizli siyanasyonu.....	14
Şekil 2.7. 4-kloro-2,6-dimetilanilin Pd katalizli siyanasyonu	14
Şekil 2.8. Pd/C, Zn, ZnBr ₂ ve PPh ₃ varlığında aril bromürlerin siyanasyonu	15
Şekil 2.9. Siyanür kaynağı olarak $K_4[Fe(CN)_6]$ kullanılarak aril halojenürlerin siyanasyonu.	15
Şekil 2.10. Pd NPs/rGO-T-spicata sentezi ve katalitik aktivitesinin incelenmesi.. ...	16
Şekil 2.11. Pd/CuO aril iyodür ve bromür siyanasyonu..	16
Şekil 2.12. Pd@CS-biguanidine katalizli nitril bileşiklerinin sentezi.....	17
Şekil 3.1. ZnAl LDH sentezi.....	21
Şekil 3.2. ZnAl LDH-NH ₂ sentezi	21
Şekil 3.3. ZnAl LDH-Sch sentezi	22
Şekil 3.4. Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'nin sentez şeması.	22
Şekil 4.1. ZnAl LDH (a), ZnAl LDH-NH ₂ (b), ZnAl LDH-Sch (c) ve Pd NPs@ZnAl LDH-Sch (d) FT-IR spektrumları... ..	25
Şekil 4.2. ZnAl LDH-NH ₂ 'nin ninhidrin ile muamelesinden sonra çözeltinin UV-Vis spektrumu.....	26
Şekil 4.3. ZnAl LDH (a), ZnAl LDH-NH ₂ (b), ZnAl LDH-Sch (c) ve Pd NPs@ZnAl LDH-Sch (d) XRD spektrumları.....	27
Şekil 4.4. ZnAl LDH (a-b), ZnAl LDH-NH ₂ (c-d), ZnAl LDH-Sch (e-f) ve Pd NPs@ZnAl LDH-Sch (g-h) FE-SEM görüntüleri.....	28
Şekil 4.5. ZnAl LDH (a), ZnAl LDH-NH ₂ (b), ZnAl LDH-Sch (c) ve Pd NPs@ZnAl LDH-Sch (d)'nin EDS spektrumları.....	29
Şekil 4.6. Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'nin TEM görüntüleri.....	30
Şekil 4.7. Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'nin parçacık boyutu dağılım grafiği.	30
Şekil 4.8. ZnAl LDH, ZnAl LDH-NH ₂ , ZnAl LDH-Sch ve Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'nin TG spektrumları.....	31
Şekil 4.9. Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'nin XPS taraması.....	32
Şekil 4.10. Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizör varlığında 4-iyodür anisol siyanasyonu için optimizasyon çalışması.....	34
Şekil 4.11. Pd NPs@ZnAl LDH-Sch katalizli aril halojenür siyanasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması.	37
Şekil 4.12. Tekrar kullanılabilirlik testlerinden sonra Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'nin TEM ve XRD analizleri.	39
Şekil A.1. 4-Nitrobenzonitril ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.	57

Şekil A.2. 3-Nitrobenzonitril ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları	58
Şekil A.3. 1,4-Disiyanobenzen ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	59
Şekil A.4. 4-Metoksibenzonitril ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	60
Şekil A.5. 4-Metilbenzonitril ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.	61
Şekil A.6. 3-Metilbenzonitril ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.	62
Şekil A.7. 2-Metilbenzonitril ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları... ..	63
Şekil A.8. 1-Naftonitril ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.	64
Şekil A.8 (devam). 1-Naftonitril ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.	65



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Aril halojenür siyanasyonlarında Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörünün katalitik aktivitesi	35
Çizelge 4.2. Çeşitli benzonitrillerin sentezine yönelik Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörünün katalitik davranışının diğer katalizörlerle karşılaştırılması	36
Çizelge 4.3. Aril halojenür siyanasyonlarında çeşitli katalitik sistemlerin yeniden kullanılabilirliği.	38



SİMGELER VE KISALTMALAR

APTES	3-Aminopropil Trietoksisilan
Ar-X	Aril Halojenür
DMF	Dimetil Formamit
DMSO	Dimetil Sülfoksit
EtOH	Etanol
Et₃N	Trietilamin
FE-SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometre
K₂CO₃	Potasyum Karbonat
LDH	Tabakalı Çift Hidroksit
MNP	Metal Nano Parçacıklar
NaOH	Sodyum Hidroksit
Na₂CO₃	Sodyum Karbonat
NMP	N-Metil-2-Pirolidon
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NP	Nanopartikül
PdCl₂	Paladyum Klorür
Sch	Schiff Bazı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskobu
TG	Termal Gravimetrik Analiz
TGA	Termogravimetrik Analiz
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı
¹³C NMR	Karbon Çekirdek Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹H NMR	Hidrojen Çekirdek Manyetik Rezonans Spektroskopisi
cm⁻¹	Dalga Sayısı
d	Dublet
dk	Dakika
eV	Elektro volt
g	Gram
Hz	Hertz
mg	Miligram
MHz	Megahertz
mL	Mililitre
Mmol	Milimol
nm	Nanometre
ppm	Part Per Million
sa	Saat
s	Singlet
t	Triplet
v	Frekans
Y	Süstitüe Grup
β	Beta
Θ	Teta
δ	Delta

°	Derece
°C	Santigrat Derece
%	Yüzde Verim

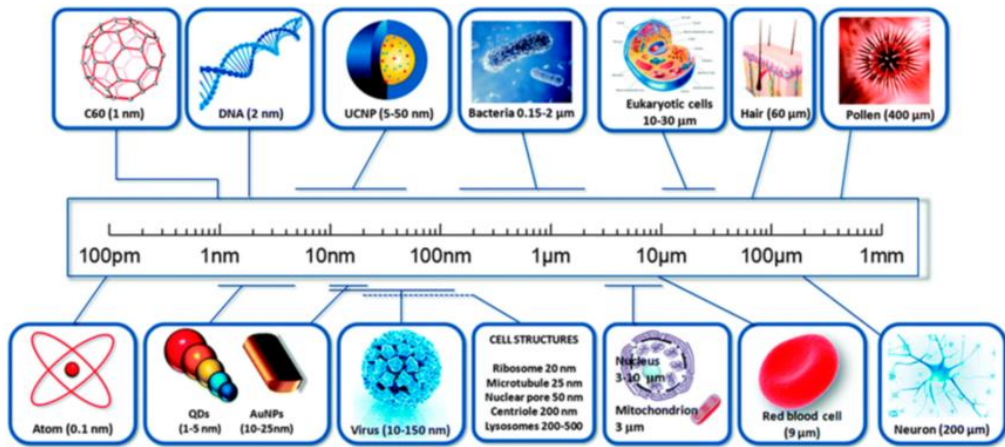


1. GİRİŞ

1.1 Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, tıp, çevresel iyileştirme, bilgi teknolojileri ve enerji dönüşümü gibi birden çok alanda uygulamaları olması sebebiyle günümüzde önemi en yüksek bilimsel alanlardan biridir (García-Quintero ve Palencia, 2021). Nanobilim ve nanoteknolojilerin neredeyse her alanında oluşan gelişmeler günümüzde hayatı kolay hale getirmektedir (Bayda vd., 2020; García-Quintero ve Palencia, 2021). Nanobilim ve nanoteknoloji, atomlarının 1-100 nanometre (nm) ölçeğinde düzenlenmesi sebebiyle yeni özelliklere ve fonksiyonlara sahip yapıları, cihazları ve sistemleri içeren çok daha geniş düzeyde araştırma alanlarını temsil eder. 2000'li yılların başında artan kamuoyu farkındalığına, bu farkındalıktan sonra nanoteknolojinin ticari uygulamalarının başlangıcına sebep olmuştur (Khan vd., 2021).

Nanoteknoloji, fizik, kimya, biyoloji, bilgisayar bilimi, malzeme bilimi ve mühendislik alanları dahil olmak üzere hemen her bilim alanına katkıda bulunur (Bayda vd., 2020; Hamers, 2017; Hemmati vd., 2020; Hutchison, 2016). Bu nedenle, aynı kimyasal bileşime sahip ama farklı boyuttaki malzeme için, her boyutun değişik olduğu bölgede çok sayıda kimyasal ve fiziksel özellik beklenir. Boyutları sebebiyle nano ölçekli malzemeler, genellikle $100-1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ aralığında geniş yüzey alanlarına sahiptir (Şekil 1.1.). Nanometre ölçeğinde yüzey atomların birçoğu bu aralıkta yer aldığı için göz ardı edilemeyecek kadar önemli bir parametredir (Gnach vd., 2015).



Şekil 1.1. Nanomalzeme boyutlarının karşılaştırılması (Gnach vd., 2015).

1.2 Metalik Nanoparçacıklar

Nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte metal nanoparçacıkların (MNP) sentezi ve tasarımı önem kazanmıştır (Nasrollahzadeh vd., 2020). MNP'ler benzersiz fizikokimyasal ve biyolojik özelliklerinden dolayı biyomühendislik, elektronik, tıp ve bilgi depolama gibi alanlarda yaygın kullanıma sahiptir (Dağlıoğlu vd., 2018; Minhas vd., 2018; Nadagouda ve Varma, 2006; Nasrollahzadeh vd., 2019; Vajtai, 2013). MNP'lerin en önemli kullanım alanlarından bir tanesi de yüksek yüzey alanları ve katalitik özellikleri nedeniyle organik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmasıdır. Günümüzde çeşitli karbon-karbon bağlanma reaksiyonları, hidrojenasyon, oksidasyon ve fotokatalitik reaksiyonlar gibi reaksiyonlarda farklı MNP'ler katalizör olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Liu vd., 2019; Sahoo vd., 2019; Subudhi vd., 2019; Veerakumar vd., 2017; Wu vd., 2018; Yang vd., 2018).

1.3 Metal Nanoparçacıkların Hazırlanması

Günümüzde, kimyasal ve fotokimyasal indirgeme, elektrokimyasal sentez, lazer ablasyon, UV ışınması, sol-jel, termal ayrıştırma, litografi, mikrodalga destekli ve aerosol teknolojileri dahil olmak üzere MNP'lerin sentezi için bir çok yöntem rapor edilmiştir (Lu vd., 2003; Ma vd., 2004; Polte vd., 2010). Bununla birlikte, bu protokollerin birçoğunda, toksik çözücülerin ve potansiyel olarak toksik, tehlikeli hidrazin, hidroksilamin, sodyum sitrat, sodyum borohidrit, poli-N-vinil pirolidon, vb. indirgeyici/stabilize maddeler kullanılmıştır (Jensen vd., 2000; Mallik vd., 2001; Tsuji vd., 2003). Toksik indirgeyici/stabilize ajanlar ve çözücüler ile çalışmaktan kaçınmak, MNP'lerin hazırlanması için yeşil kimya sürecine yönelik önemli bir kriterdir (Nasrollahzadeh vd., 2019). Bu işlemler çoğunlukla nanopartikül (NP) oluşumunu, boyut, şekil ve bileşimleri açısından kontrol etmek için kullanılır, ancak toksisiteleri ve endüstriyel açıdan büyük ölçekli sentezleri onları çevre için tehlikeli hale getirir (Nasrollahzadeh vd., 2019; Polte vd., 2010). Endüstriyel sentezlerde katalizör uygulaması, enerji maliyetini artıran karmaşık işlemleri gerektirir ve yukarıda bahsedilen bazı dezavantajlar, bu uygulamayı ekonomik ve çevresel olarak istenmeyen hale getirir (Jensen vd., 2000; Mallik vd., 2001). Sonuç olarak, bu fizikokimyasal yöntemler tıbbi uygulamalar, endüstriyel ve katalitik sistemler için uyumlu değildir (Nasrollahzadeh vd., 2019). Bu nedenle, yukarıda belirtilen dezavantajlardan kaçınmak, çevresel ve ekonomik zararları en aza indirmek için daha iyi ve

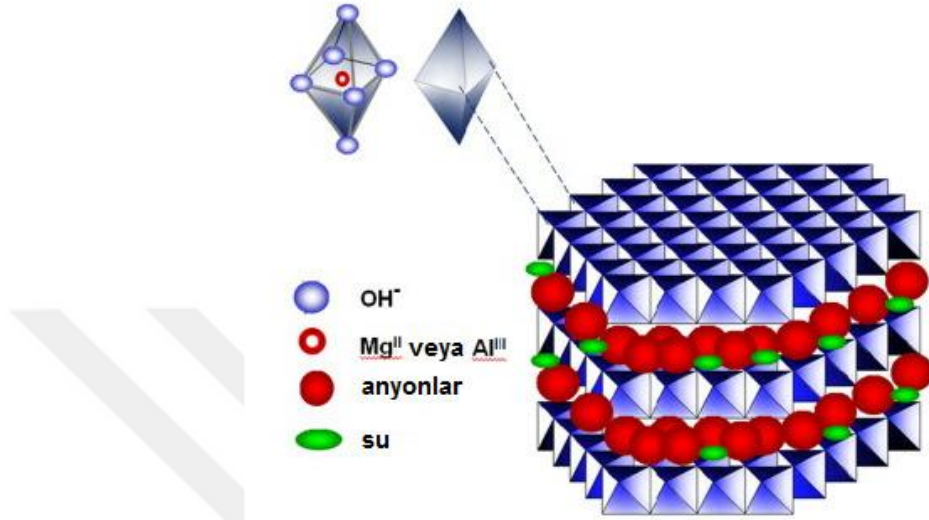
sürdürülebilir sentetik metotların geliştirilmesi arzu edilen bir çözümdür (Mallik vd., 2001). Bu doğrultuda, stabilize ve indirgeme ajanları, çözücüler, güvenli ve toksik olmayan reaktifler ve yeşil çözücülerin kullanımı yeşil kimyanın on iki ilkesine uygun olarak düşünülmelidir (Nasrollahzadeh vd., 2020) .

Bununla birlikte, MNP'lerin sentezi sırasında karşılaşılan en önemli sorunlardan biri yığılma/kümelenmedir. Bu sorun genellikle katalizörlerin geri kazanılabilirliğini, verimliliğini ve sürdürülebilirliği olumsuz etkiler (Ayad vd., 2017; Omidvar vd., 2017; Zhang vd., 2019). Bu sorunu, uygun bir destek/taşıyıcı üzerinde MNP'lerin sentezi ile aşılabılır (Chen vd., 2017; Pourjavadi vd., 2017). Çünkü MNP'lerin katalitik performansı büyük ölçüde desteğine/taşıyıcısına bağlıdır. Bu nedenle uygun bir destek seçimiyle yığılma/kümelenmeyi önleyerek partiküllerin homojen bir şekilde dağılması sağlanır ve hedef ürünlere verimli bir şekilde ulaşılır (Navalon vd., 2016). Bu bağlamda, desteğin genellikle yüksek termal ve kimyasal kararlılığa, düşük maliyete, geniş yüzey alanına, çevre dostu olmasına ve metallerle güçlü etkileşimine giren aktif bölgeler sahip olması istenmektedir (Navalon vd., 2016; Pourjavadi vd., 2017). Bu amaçla, literatürde MNP'lerin sentezi için taşıyıcı olarak biyopolimer, metal oksitler ve polimerler dahil olmak üzere çeşitli malzemeler uygulanmıştır (Chen vd., 2017; Ju vd., 2019; Mirosanloo vd., 2018). Kullanılan destek materyalleri arasında çift tabakalı hidroksitler en önemlilerinden biridir.

1.4 Tabakalı Çift Hidroksitler

$[M^{+2}_{(1-x)} M^{+3}_x(OH)_2]^{x+n} \cdot (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ formülüne sahip, anyonik kil olarak da bilinen ve en önemli anorganik katmanlı malzemelerden birisi olan tabakalı çift hidroksitler (LDH) en dikkat çekenlerden biridir (Şekil 1.2), (Goh vd., 2008). Formül içeriğindeki M^{+2} ve M^{+3} metalik katyonları, $x = M^{+3}/(M^{+2}+M^{+3})$ 'in molar oranını ve A^{n-} ise değiştirilebilir anorganik veya çeşitli organik anyonları göstermektedir (Tao vd., 2009). LDH'lerin sentezinin kolay olması, çok küçük parçacık boyutlu ya da gözenekli yapıya sahip olmalarından dolayı da diğer materyallere göre özel bir yere sahiptir. Ayrıca, mükemmel anyonik değişim kapasitesine sahip olması, LDH'leri çevre temizliği için iyi birer absorban (Goh vd., 2008), iyon değiştirici (Cavani vd., 1991), elektriksel ve optik fonksiyonel malzemelerde (Cheng vd., 2010) ve eczacılıkta (del Arco vd., 2004) kullanılmak için potansiyel malzeme haline getirmiştir. Bu özellikler

sayesinde, bu çok yönlü malzemeler veya bunların kompozitleri, kapasitörler, katalizörler, katalizör destekleri, adsorbanlar, elektrotlar ve polimer katkı maddeleri vb. olarak kapsamlı bir şekilde kullanılmaktadır (Guo vd., 2004; Nayak ve Parida, 2018; Nayak ve Parida, 2020, 2021; Nayak vd., 2018; Sahoo vd., 2018; Tang vd., 2019).



Şekil 1.2 LDH'lerin genel kimyasal yapısı (Paredes vd., 2011).

1.5 Sentez Yöntemleri

LDH'ler hem doğal kaynaklı olabilir hem de laboratuvar koşullarında sentetik olarak hazırlanabilir (Basu vd., 2014). LDH'leri sentezlemek için, değişken veya sabit pH'da birlikte çöktürme, delaminasyon, hidrotermal sentez, yeniden yapılandırma, iyon değişimi ve sol-gel gibi çeşitli yöntemler vardır (Cavani vd., 1991). Bu yöntemler içinde diğer yöntemlere göre çok daha yaygın olarak kullanılan yöntemler iyon değişim ve birlikte çöktürme yöntemleridir.

1.5.1 İyon değişim yöntemi

Yüksek iyon değişim kapasitesine sahip LDH'lerin hazırlanması için kullanılan yöntemlerden biri iyon değişim yöntemidir. İyon değişim tepkimelerinde genel olarak NO_3^- destekli LDH'ler kullanılır. LDH'lerin anyonlara karşı seçicilikleri yük arttıkça ve iyonik çap azaldıkça artar. LDH'lerin anyon seçiciliği sırasıyla $\text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ şeklinde gerçekleşmektedir (Zümreoglu-Karan ve Ay, 2012). LDH'nin özellikle CO_3^{2-} iyonuna karşı seçiciliği yüksektir. CO_3^{2-} iyonu, tabakalar arasına kolay bir şekilde girer ve girdiği tabaka içindeki diğer iyonlarla kolay

bir şekilde yer değiştirebilir. İyon değiştirme reaksiyonunda pH da önemli parametreler arasındadır (Ay vd., 2011). LDH tabakalarının boyutlarının hesaplanması için XRD analizi bilinen en yaygın yöntemdir. XRD deseninde LDH keskin (003) ve (006) karakteristik piklerini verir.

1.5.2 Birlikte çöktürme yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemi yaygın olarak kullanılan ve en basit yöntemdir (Miyata ve Kumura, 1973). Bu yöntem ile ilk önce karbonat veya alkali hidroksit ile artan, azalan veya sabit pH'da M^{+2} ve M^{+3} tuzlarının titrasyon işlemi yapılır, sonrasında yıkama ve kurutma işlemleri gerçekleştirilerek LDH'ler sentezlenir. Genel olarak pH 7-10 arasında ve geri soğutma işleminde sıcaklık suyun kaynama noktasında tutularak yapılır.

1.5.3 Hidrotermal yöntem

LDH'lerin hidrotermal yöntemle sentezi hidrotermal koşullarda metal oksitlerle karışık hidroksitlerin sulu çözelti içerisnde çöktürölmesi işlemidir (Cavani vd., 1991; Kovanda vd., 2005). Bu yöntem sayesinde amorf çökelti kristal yapılar, küçük kristallerse büyük ve çok daha düzgün kristallere dönüştürölabilir. Böylelikle sentezlenen LDH'lerin tane dağılımı ve tane boyutu kontrol edilebilmektedir. Sıcaklık, maddenin kristal yapısında çok etkilidir ve uygulama süresi arttıkça yapıda bulunan su içeriği azalmaktadır.

1.5.4 Yeniden yapılandırma yöntemi

Yeniden yapılandırma yöntemi ile LDH'ler 400-500°C sıcaklıklara kadar ısıtılarak tabakalar arasında bulunan su molekülleri ve iyonlar uzaklaştırılır ve tabakalı aktif hidroksitler elde edilir. Bu şekilde aktive edilmiş LDH, anyonlar ve su molekülleriyle etkileşime girdiğinde başlangıçtaki LDH yapısını yeniden kazanabilmektedir. Bu şekilde istenilen anorganik ve organik anyonları içeren LDH'ler hazırlamak mümkündür (Goh vd., 2008).

Bütün bu sentez yöntemlerinin yanında, farklı türde LDH'ler ticari olarak da bulunmaktadır. LDH'ler, farklı metal atomlarına, ara katman anyonlarına dayalı geniş bir kimyasal bileşim çeşitliliğine sahiptir ve organik sentezdeki katalitik aktiviteleri ile

çok meşhurdurlar (Basu vd., 2014). Farklı alanlarda modifiye edilmemiş LDH'lerin ve modifiye edilmiş LDH'lerin birçok uygulamaları rapor edilmiştir (Basu vd., 2014). Örneğin, çeşitli ilaçların ve biyomoleküllerin kontrollü salınımı için gen tedavisi, polimer kompozitlerin ısı stabilitesinde ve alev geciktiriciliğinde iyileşme, pestisitlerin kontrollü salınımı, özel uygulamalar (görünür lüminesans, UV/foto stabilizasyon ve manyetik nanoparçacık sentezi vb.) ve atık suların arıtılması için yeni hibrit malzemelerin hazırlanması raporlanmıştır (Basu vd., 2014). Ayrıca sahip oldukları serbest -OH grupları sayesinde yüzeylerinin kolayca modifiye edilebilmelerine imkân sağlaması LDH'lerin diğer bir önemli özelliğidir ve bu özellik LDH'leri katalitik sistemler için iyi bir destek maddesi haline getirmiştir. LDH'lerin yüzeyleri, sahip olduğu bu -OH grupları sayesinde kolayca fonksiyonlaştırılabilir ve daha sonra gerçekleştirilecek farklı kimyasal modifikasyonlar için de imkân sağlanmış olur. Örneğin, LDH'lerin yüzeyi üzerinde serbest NH_2 grupları sağlamak için aktif hidroksit grupları aracılığıyla (3-aminopropil) trietoksisilan (APTES) ile modifiye edilebilir. İdeal bir katalizör desteği hazırlamak için, elde edilen amin modifiyeli LDH'ler daha sonra çeşitli aldehitler ve ketonlar ile reaksiyona sokularak Schiff bazları oluşturulabilir. Elde edilen imin gruplarına sahip Schiff bazları farklı metal iyonları için yüksek koordinasyon performansı sağlar (Mohamed ve Fekry, 2011). Bu özellik sayesinde, Schiff bazı içeren LDH'ler üzerinde çeşitli MNP'ler dekore edilebilir ve ortaya çıkan katalizörlerin potansiyeli farklı organik reaksiyonlarda test edilebilir.

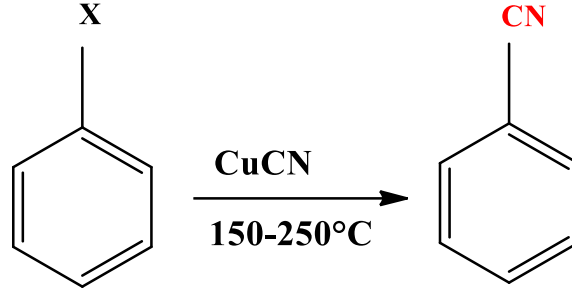
1.6 Siyanasyon Reaksiyonları

Benzonitriller, ilaçların, boyaların, farmasötiklerin ve zirai kimyasalların sentezlerinde yapı taşları olarak kullanıldıkları için önemli organik bileşiklerdir (Kandathil vd., 2018; Yu vd., 2011). Ayrıca ketonlar, amidler, aminler ve aldehitler gibi diğer fonksiyonel grupların üretimi için kullanılan çok yönlü ara ürünlerdir (Kanchana vd., 2020b; Rappoport, 1970). Bu özelliklerinden dolayı benzonitriller hem akademide hem de endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bu bileşikler önemli oldukları kadar aynı zamanda maddi olarak da değerli bileşiklerdir. Yüzyılı aşkın süredir, benzonitrillerin sentezi için bilinen üç geleneksel teknik vardır (Chatterjee vd., 2014; Neetha vd., 2020).

Bu teknikler;

1. Rosenmund von Braun

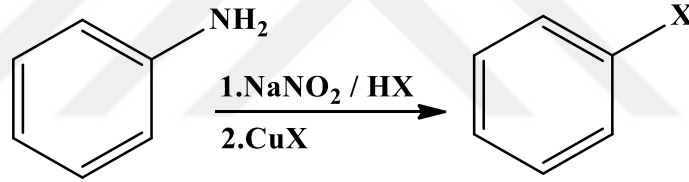
Rosenmund von Braun sentezi, bakır siyanür ile bir aril halojenürün reaksiyona girerek aril nitril oluşturduğu organik reaksiyondur (Rosenmund ve Struck, 1919) (Şekil 1.3.).



Şekil 1.3. Rosenmund von Braun yöntemi.

2. Sandmeyer

Sandmeyer sentezi, bakır tuzlarını reaktif ya da katalizör olarak kullanarak aril diazonyum tuzlarından aril halojenürleri sentezlemek için kullanılan kimyasal reaksiyondur (Sandmeyer, 1884) (Şekil 1.4.).



Şekil 1.4. Sandmeyer yöntemi.

3. Amoksidasyon Reaksiyonları

Oksijen ile amonyak kullanılarak nitril üretimi için kullanılan endüstriyel bir kimyasal sentez yöntemidir (Nasrollahzadeh, 2016).

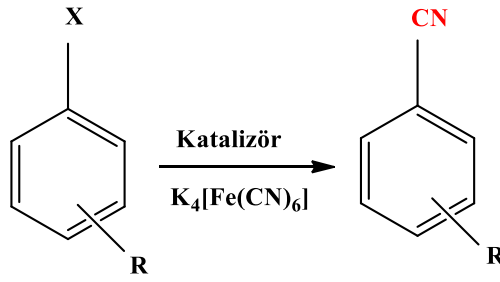
Ancak bu yöntemlerin önemli bazı dezavantajları vardır;

- Pahalı
- Patlayıcı ve yanıcı
- Toksik (Chatterjee vd., 2014; Neetha vd., 2020).

Ayrıca bu yöntemlerin diğer dezavantajları şu şekildedir. Örneğin amoksidasyon reaksiyonu tipik olarak yüksek sıcaklıklar (220–550°C) ve yüksek basınç koşulları gibi sert reaksiyon koşulları altında gerçekleştirilir. Ayrıca, Rosenmund von Braun ve Sandmeyer yöntemleriyle, aril iyodürler, bromürler ve aril diazonyum tuzları, yüksek reaksiyon sıcaklığında (150-250°C) stokiyometrik miktarda CuCN kullanılarak aril

nitrillere dönüştürülebilir (Nasrollahzadeh, 2016). Bu stratejiler stokiyometrik miktarlarda ağır metal atığına yol açarak önemli çevre sorunlarına neden olur (Fairoosa vd., 2021; Vafaezadeh vd., 2016). Bu nedenle araştırmacılar, büyük ölçekli sentez ve sürdürülebilir kimya kriterlerini karşılayan yeni stratejiler araştırmışlardır. Benzonitrillerin sentezi için en çekici ve modern yaklaşım, aril halojenürlerin bir nitril kaynağı ve bir geçiş metali varlığında siyanasyon reaksiyonlarıdır (Anbarasan vd., 2011; Ganapathy vd., 2015; Yu vd., 2020). Yapılan çalışmalar incelendiğinde CuCN, KCN, NaCN, ZnCN veya trimetilsililsiyanit gibi farklı nitril kaynakları, siyanasyon reaksiyonlarında benzonitril bileşiklerinin sentezinde kullanılmıştır (Nasrollahzadeh, 2016). Fakat kullanılan bu nitril kaynakların pahalı, tehlikeli ve yüksek oranda toksik olması nedeniyle kullanımlarını sınırlamıştır (Chatterjee vd., 2014; Neetha vd., 2020). Özellikle endüstriyel üretimlerde olduğu gibi büyük ölçekli sentezlerde kimyagerlere kısıtlama sağlamaktadır. Bunun için son yıllarda potasyum hegzasiyanoferrat ($K_4[Fe(CN)_6]$), ucuz, çevre dostu, kolay ulaşılabilirlik, patlayıcı ve yanıcı olmayan özelliklerinden dolayı alternatif bir siyanasyon kaynağı olarak dikkat çekmiştir (Yeung vd., 2011). Ayrıca, kullanılan siyanasyon kaynaklarından, siyanür iyonlarının hızlı salınımı ve bu iyonlarının geçiş metale koordinasyonu, katalizörü deaktive eder ve katalizörün katalitik ömrünün bitmesine neden olur. Fakat $K_4[Fe(CN)_6]$ siyanür iyonlarının yavaş salınımına ve metal katalizörlerin aktivitesinin korumasına yardımcı olacaktır (Veisi, 2019). Bütün bu özellikler, $K_4[Fe(CN)_6]$ 'nin diğer nitril kaynaklarına alternatif olacağını göstermiştir (Gholinejad ve Aminianfar, 2015) (Şekil 1.5.).

Son zamanlarda Fe, Cu, Pd ve Ni gibi bazı metaller bu reaksiyonlarda katalizör olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Kanchana vd., 2020a; Saranya vd., 2020; Schareina vd., 2005). Bunlar arasında Pd bazlı katalizörler, yüksek katalitik performansları ve birçok fonksiyonel gruba karşı toleransları nedeniyle siyanasyon reaksiyonlarında ağırlıklı olarak kullanılmıştır (Veisi, 2019; Zheng vd., 2012). Ancak diğer organik reaksiyonlarda olduğu gibi bu reaksiyonlarda da ana konulardan biri kullanılan katalizörlerin izolasyonu, geri kazanımı ve geri dönüşümüdür. Bu nedenle oldukça kararlı, yeniden kullanılabilir, çevre dostu ve ekonomik özelliklere sahip paladyum bazlı heterojen katalizörlerin imalatına hala büyük bir ihtiyaç vardır.



X: I, Br veya Cl

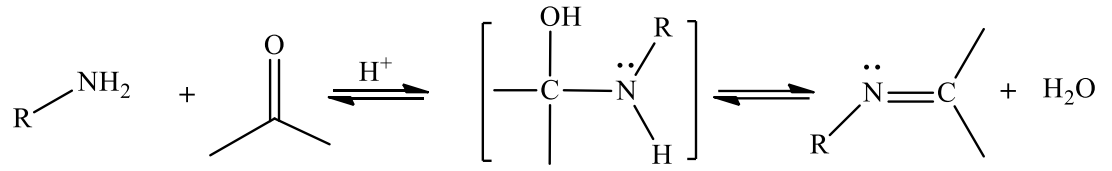
Şekil 1.5. Aril halojenürlerin siyanasyon reaksiyonlarında $K_4[Fe(CN)_6]$ 'nin nitril kaynağı olarak kullanılması.

1.7 Schiff Bazları

Schiff bazları ilk kez 1864 yılında, Schiff adlı bilim adamı tarafından bir primer amin ile bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonu ile elde edilen ve imin grubu ($-C=N-$) içeren ligandlar olarak tanımlanmıştır. Bu ligandların koordinasyon kimyasına giriş yılı 1932'dir. Schiff bazlarının iyi bir azot donör ligandı olmasından dolayı günümüzde birçok Schiff bazları ve metal kompleksleri sentezlenmiştir ve yapıları incelenmiştir. Schiff bazlarının sahip olduğu üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı biyolojik sistemlerde, ilaç endüstrisi, boya endüstrisi, görüntü sistemleri gibi birçok alanda kullanılmıştır. Tüm bunların yanı sıra metal iyonların karşı olan ilgisinden dolayı iyi bir donör ligandı olarak da birçok kullanım alanına sahiptir (Baran vd., 2013).

1.8 Schiff Bazlarının Sentezi

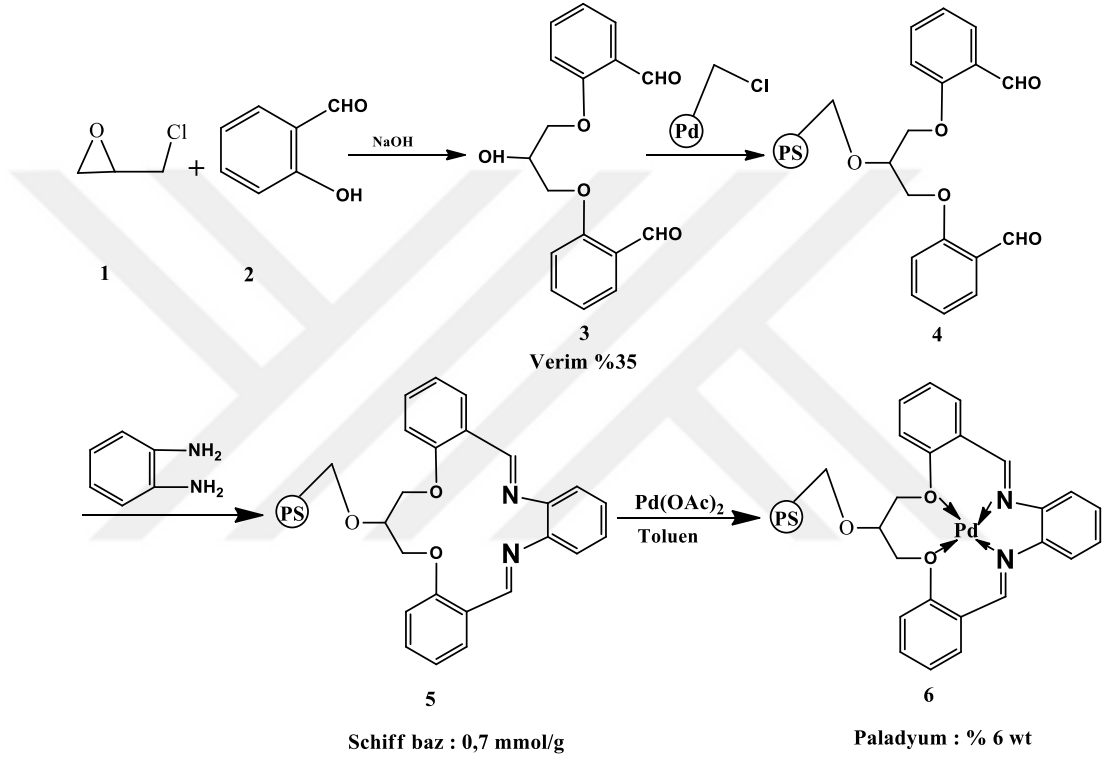
Bir keton veya aldehitin bir amin ile kondenzasyonu sonucunda imin ya da karbon azot çifte bağına sahip bileşikler oluşurma esasına dayanmaktadır (Şekil 1.6.). Ayrıca Schiff bazı reaksiyonlarında yapıda bulunan R gruplarının elektron çekici özelliği ya da rezonans özelliği ne kadar çok ise reaksiyon sonunda oluşan imin bileşiği o kadar çok karardır. Primer aminler ile aldehitler kolayca kondenzasyon reaksiyonu verirken, yüksek sıcaklık, katalizör ve uzun reaksiyon süreleri gibi faktörlerden dolayı özellikle aromatik ketonlar ile Schiff bazı elde etmek oldukça zordur (Tas vd., 2008).



Şekil 1.6. Schiff baz oluşum genel reaksiyonu.

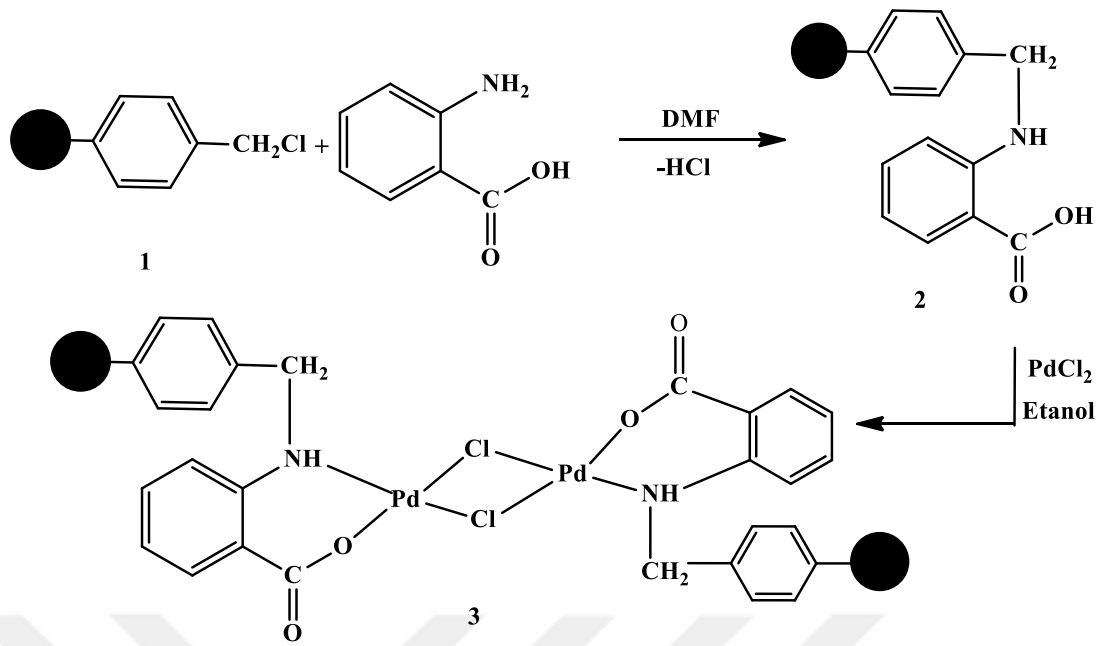
2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Jiang vd. (2013), polimer destekli makrosilik Schiff bazından oluşan yeni bir katalizör desteği sentezlemiş ve daha sonra Pd kompleksini sentezlemişlerdir. Nitril kaynağı olarak $K_4[Fe(CN)_6]$ kullanarak hazırlanan Pd katalizörünün kataliz performansını çeşitli benzonitrillerin sentezinde test etmişlerdir. Katalitik testler $K_4[Fe(CN)_6]$ ve K_2CO_3 bazı varlığında gerçekleştirilmiş ve 18-24 saat gibi reaksiyon süreleri ile nitril bileşiklerini elde etmişlerdir (Jiang vd., 2013).



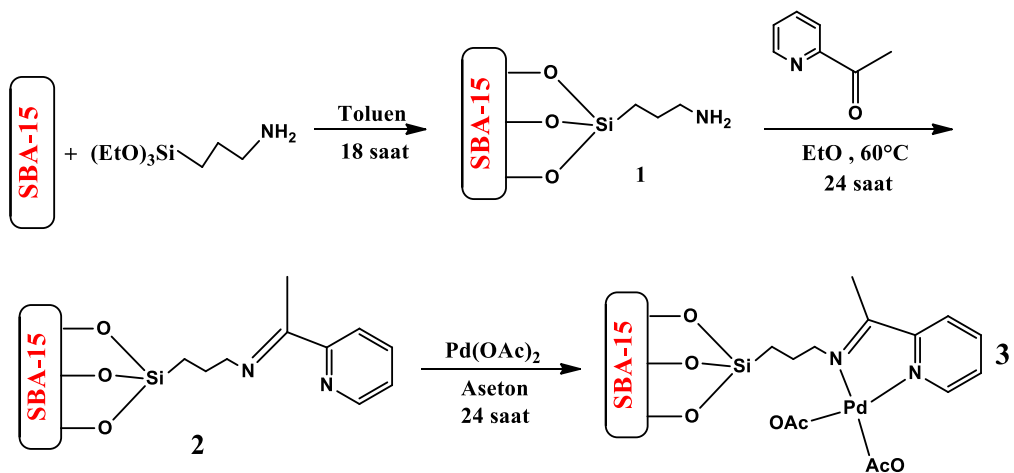
Şekil 2.1. Polimer destekli makrosilik Schiff bazından oluşan katalizör desteği ile elde edilen paladyum kompleksi sentezi (Jiang vd., 2013).

Islam vd. (2010), çeşitli nitril bileşiklerinin sentezi için yeni bir Pd katalizörünü polistiren kullanarak tasarlamışlar ve yapısını FE-SEM, EDS, UV-Vis ve TGA ile aydınlatmışlardır. Sentezlenen PS-Pd (II) katalizörü 18-24 saat arasında değişen süreler ile çeşitli nitril bileşiklerinin sentezini $K_4[Fe(CN)_6]$ varlığında başarıyla katalizlemiştir. Fakat aril bromürün siyanasyonunda katalizörlerinin çalışmadıklarını rapor etmişlerdir (Islam vd., 2010).



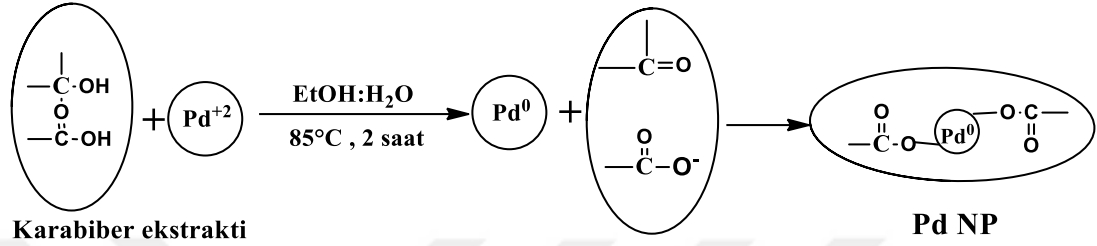
Şekil 2.2. PS-Pd(II) kompleksinin sentezi (Islam vd., 2010).

Karimi vd. (2014), SBA-15 kilini çeşitli kimyasal modifikasyonlara tabii tutarak silikadan türetilmiş paladyum katalizörü tasarlamışlardır. (IL@SBA-15-Pd) ve katalizörün katalitik davranışını, siyanür kaynağı olarak $K_4[Fe(CN)_6]$ kullanılarak çeşitli nitril bileşiklerinin sentezine karşı test etmişleridir. IL@SBA-15-Pd katalizörünün 7-24 saat arasında değişen reaksiyon süreleri ve %7-100 arasında değişen reaksiyon verimleri ile nitril bileşiklerini ürettiğini rapor etmişlerdir (Karimi vd., 2014).



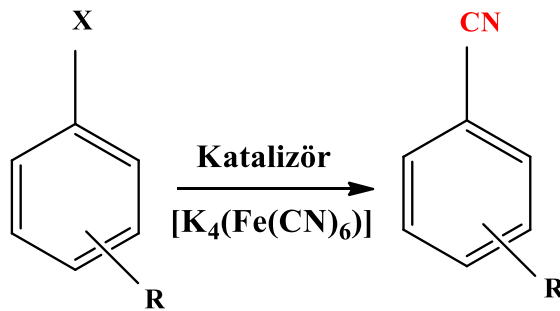
Şekil 2.3. Modifiye edilmiş SBA-15'den türetilmiş paladyum katalizörü (Karimi vd., 2014).

Kandathil vd. (2018), yeni bir karabiber ektsraktı ve paladyum asetatın etanol içerisinde kaynatılması sonucunda yeni bir Pd nanokatalizörü hazırlamışlar ve XRD, FE-SEM, EDS, TEM, ATR-IR, UV – Vis spektroskopisi, BET, TGA ve ICP-OES analizleri ile karakterize etmişlerdir. Daha sonra, hazırlanan Pd nanopartiküllerin aktivesi $K_4[Fe(CN)_6]$ varlığında çeşitli aril halojenürlerin siyanasyon reaksiyonuna karşı aktivitesi test edilmiştir (Kandathil vd., 2018).



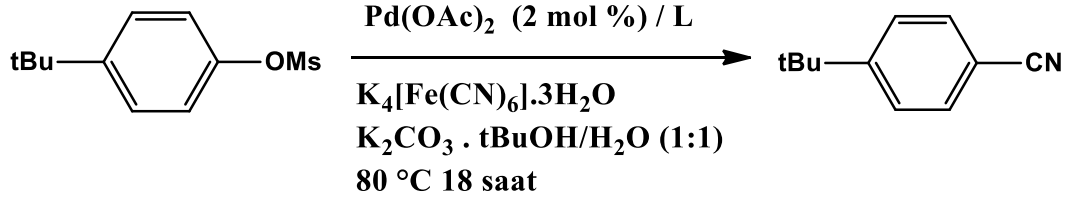
Şekil 2.4. Karabiber ektsraktından elde edilen paladyum nanokatalizörü (Kandathil vd., 2018).

Baran (2020), destek materyali olarak Fe_3O_4 -kitosan-pomza içeren manyetik hibrit boncuklar hazırlamış ve paladyum nanopartikülleri, hazırlamış olduğu destek üzerinde başarıyla sentezlemiştir. Daha sonra, sentezlenen katalizörün aktivitesi, $K_4[Fe(CN)_6]$ kullanılarak çeşitli benzonitrillerin sentezinde test etmiştir. Pd NPs@ Fe_3O_4 -kitosan-pomza hibrit boncukları, çeşitli benzonitrilleri 3-16 saat aralığında %80-98 verimle sorunsuz bir şekilde dönüştürerek iyi bir katalitik performans sergilediğini gözlemlemiştir.



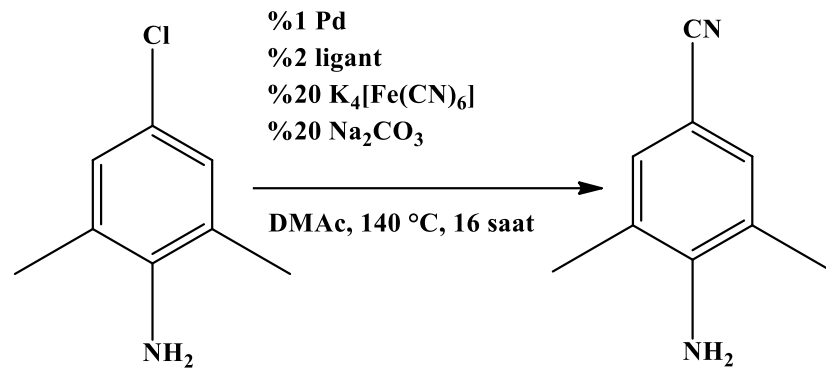
Şekil 2.5. Pd NPs@ Fe_3O_4 -kitosan-pomza hibrit boncukların varlığında benzonitril sentezi (Baran, 2020)

Yeung vd. (2010), aril bileşiklerin paladyum katalizli siyanasyonu rapor etmişlerdir. Siyanür kaynağı olarak $K_4[Fe(CN)_6]$ kullanarak aril bileşiklerin çapraz bağlama reaksiyonlarını gerçekleştirerek sentezlerini tamamlamışlardır (Yeung vd., 2010).



Şekil 2.6. Paladyum katalizli 4-(tert-butil)fenil metansülfonatın siyanasyonu (Yeung vd., 2010).

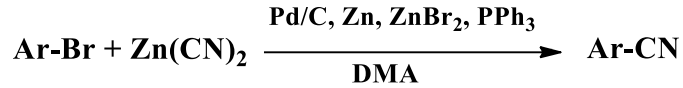
Schareina vd. (2009), elektron bakımından zengin aril klorürlerin paladyum katalizli siyanasyonu için geliştirilmiş yeni bir protokol sunmuşlardır. 2009 yılından önceki prosedürlerle karşılaştırıldığında, siyanasyon kapsamını önemli ölçüde genişletebilmişlerdir. Siyanür kaynağı olarak $K_4[Fe(CN)_6]$ kullanmışlardır. 140-160°C reaksiyon sıcaklıkları ile aril bromürlerin paladyum katalizli siyanasyonunu tanıtmışlardır. %66'ya kadar verim elde ettiklerini rapor etmişlerdir (Schareina vd., 2009).



Şekil 2.7. 4-kloro-2,6-dimetilanilin Pd katalizli siyanasyonu (Schareina vd., 2009).

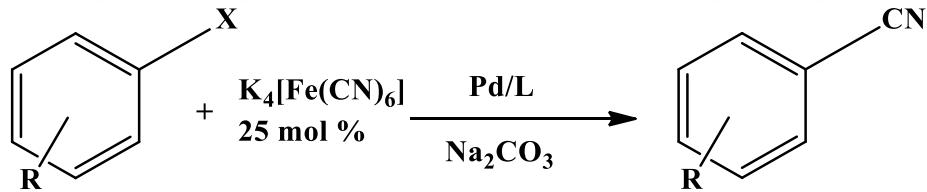
Gholinejad vd. (2015), paladyum nanoparçacıkları APTES ile modifiye edilmiş bakır ferrit nanoparçacıkları üzerinde desteklemişlerdir. Elde edilen katalizörü, FT-IR, TEM, EDX, AAS, XRD ve TGA analizleri kullanılarak karakterize etmişlerdir. Hazırlanan heterojen katalizör, aril iyodür ve bromürlerin $K_4[Fe(CN)_6]$ ile siyanasyonuna karşı aktivitelerini test etmişlerdir. Reaksiyonlarının sonunda %71-98 verimler elde etmişlerdir (Gholinejad ve Aminianfar, 2015).

Hatsuda ve Seki, (2005), aril bromürlerin Zn(CN)_2 ile paladyum katalizli, orta ve yüksek verimlerde endüstriyel çalışmalar için uygun, DMA'lı ortamda aril nitriller elde etmek için siyanasyon çalışmalarını yapmışlardır. Elde edilen aril nitrillerin yapılarını IR, NMR ve kütle spektrumları ve HPLC ile karakterize etmişlerdir. Aril bromürlerin siyanasyon çalışmalarını heterojen Pd/C, Zn, ZnBr_2 ve PPh_3 kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. 2-24 saat aralığında %72-97 verim ile aril nitril bileşiklerini elde etmişlerdir (Hatsuda ve Seki, 2005).



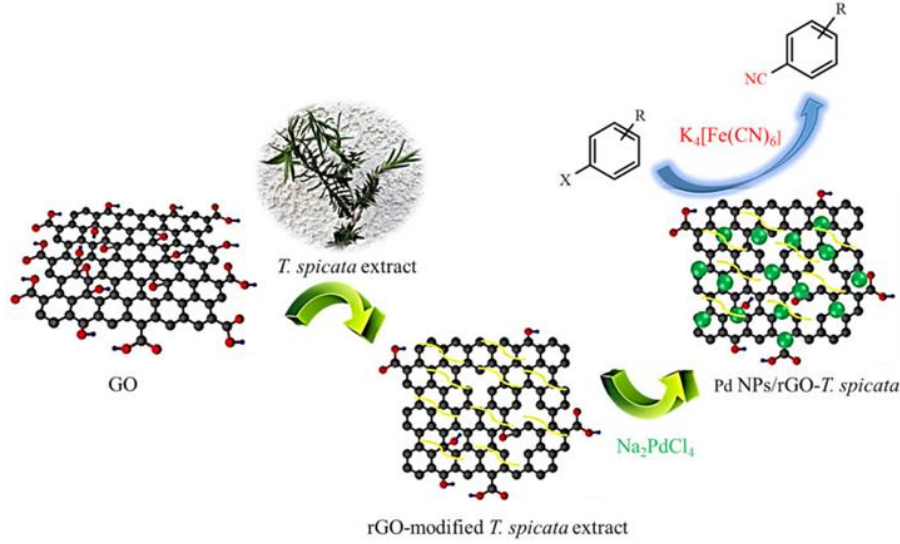
Şekil 2.8. Pd/C, Zn, ZnBr_2 ve PPh_3 varlığında aril bromürlerin siyanasyonu (Hatsuda ve Seki, 2005)

Schareina vd., (2004), aril halojenürlerin paladyum katalizli siyanasyonu için avantajlı siyanasyon ajanı olan $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ 'yi kullanmışlardır. Katalizör olarak paladyum (II) asetat ve demir (II) kullanmışlardır. Şekil 2.9.'da verilen reaksiyon koşulları ile benzonitrillerin sentezinde yüksek reaksiyon verimleri elde etmişlerdir (Schareina vd., 2004).



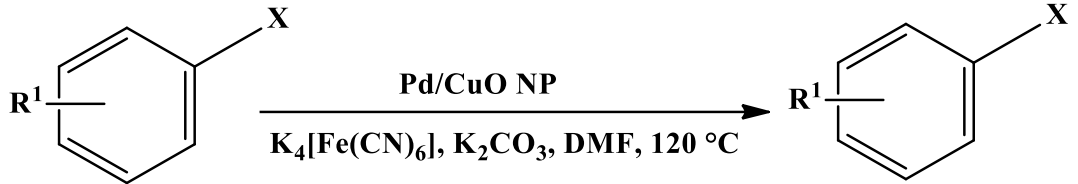
Şekil 2.9. Pd/L katalizli aril halojenürlerin siyanasyonu (Schareina vd., 2004).

Veisi vd., (2019), yeni bir suda dağılılabilen bir Pd NPs/rGO- *Thybra spicata* (*T-spicata*) nanokatalizörünü sentezlemişler. Sentezlenen katalizörün aktivitesini, siyanür kaynağı olarak $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ ve baz olarak Na_2CO_3 kullanarak aril halojenürlerin siyanasyonunda test etmişlerdir. Sentezlenen katalizörü, FT-IR, UV-Vis, Raman spektroskopisi, FESEM, EDS, HRTEM, XRD ve ICP-AES teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Siyanasyon reaksiyonları 2-12 saat aralığında gerçekleşmiş ve reaksiyonlar sonunda %0-90 verimler elde etmişlerdir (Veisi vd., 2019).



Şekil 2.10. Pd NPs/rGO-*T-spicata* sentezi ve katalitik aktivitesinin incelenmesi (Veisi vd., 2019).

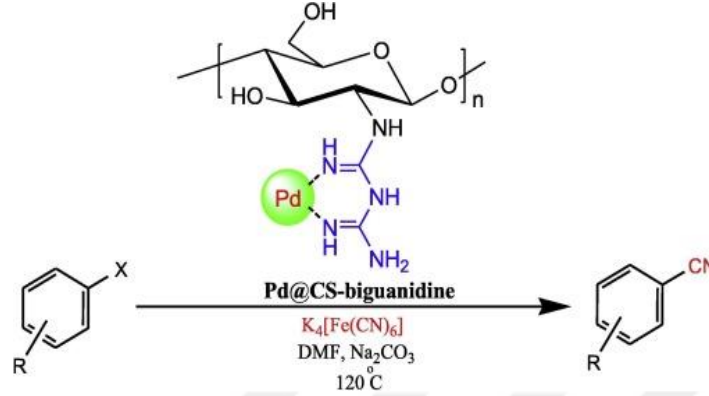
Nasrollahzadeh (2016), bakır oksit destekli paladyum nanoparçacıklarını aril iyodür ve bromürün siyanasyonu için yeni bir katalizör olarak tasarlamıştır. Siyanasyon reaksiyonlarında, siyanür kaynağı olarak $K_4[Fe(CN)_6]$ ve baz olarak K_2CO_3 kullanmıştır. Çeşitli benzonitrilleri %85-93 değişen verimler ile 12-15 saat aralığında elde etmiştir (Nasrollahzadeh, 2016).



Şekil 2.11. Pd/CuO katalizli aril iyodür ve bromürlerin siyanasyonu (Nasrollahzadeh, 2016).

Magdesieva vd., (2014), çalışmalarında aril halojenürlerin siyanasyonu için yeni bir paladyum-polipirol (Pd/PPy) nanokatalizörü geliştirmişlerdir. Pd/PPy'nün yapısını TEM ve SEM teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Siyanasyon ajanı olarak $K_4[Fe(CN)_6]$ kullanmışlardır. Reaksiyonun sadece organik çözücülerde değil, suda da nitril ürünlerinin veriminde herhangi bir azalma olmaksızın gerçekleştirilebileceğini göstermişlerdir. Yapılan çalışmaları 4-12 saat aralığında %3-96 verimlerle sonuçlanmıştır (Magdesieva vd., 2014).

Veisi (2019), kitosanın biguanidin ile fonksiyonlaştırılması ile yeni bir destek materyali hazırlamış ve paladyum destekli bir nanokatalizör elde etmiştir (Pd@CS–biguanidine). Pd@CS–biguanidine nanokatalizörü aktivitesini $K_4[Fe(CN)_6]$ varlığında aril halojenürlerin siyanasyonlarına karşı test etmiştir (Veisi, 2019).



Şekil 2.12. Pd@CS–biguanidine katalizli benzonitril bileşiklerinin sentezi (Veisi, 2019)

Yapılan çalışmalar incelendiğinde LDH’lerin kullanılarak hazırlanan herhangi katalizörün, siyanasyon reaksiyonları vasıtası ile benzonitril bileşiklerinin sentezinde kullanılmadığı ve bu alanda bir eksiklik olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, diğer destek maddelerine kıyasla LDH’lerin yüzey modifikasyonlarının daha kolay gerçekleştirilebileceği, daha ucuz ve kimyasal olarak daha kararlı olabileceği öngörülmektedir. Bu tez çalışması ile literatürdeki boşluğu doldurmak için, Schiff bazıyla modifiye edilmiş Zn-Al katmanlı çift hidroksit (ZnAl LDH-Sch) üzerinde desteklenmiş Pd nanopartiküller heterojen bir katalizör olarak ilk kez sentezlenmiş ve yapısı karakterize edilmiştir. Daha sonra sentezlenen katalizörün katalitik potansiyeli bir –CN kaynağı olan $K_4[Fe(CN)_6]$ varlığında aril halojenür siyanasyonunda test edilmiştir. Ayrıca katalizörün tekrar kullanılabilirlik performansı ve literatürdeki diğer katalizörlerle katalitik etkinliği karşılaştırılmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Kullanılan Malzemeler

Çinko nitrat hegza hidrat [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]

Alüminyum nitrat nano hidrat [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]

Sodyum hidroksit (NaOH)

Sodyum karbonat (Na_2CO_3)

Potasyum karbonat (K_2CO_3)

Trietilamin (Et_3N)

(3-Aminopropil) trietoksisilan (APTES),

Paladyum klorür (PdCl_2)

Potasyum hegzasiyanoferrat $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Ninhidrin

2-İyodotoluen

3-İyodotoluen

4-İyodotoluen

4-İyodanisol

1-İyodo-3-Nitrobenzen

2-Bromtoluen

3-Bromtoluen

4-Bromtoluen

4-Bromanisol

1-Brom-3-Nitrobenzen

1-Brom-4-Nitrobenzen

4-Brombenzonitril

4-Klorbenzonitril

1-Bromnaftalin

4-Kloranisol

Furfural

Toluen

Etanol

Di metil sülfoksit

Di metil formamid

N-metil-2-pirolidon

Dietil eter

Kullanılan tüm kimyasal malzemeler Sigma Aldrich Chemical Co.'dan satın alındı.

3.2 Kullanılan Cihazlar

3.2.1 Fourier dönüşümü kızılötesi spektrofotometre (FT-IR)

Sentezlenen bileşiklerin ATR-FT-IR spektrumları, Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrofotometre ile 650-4000 cm^{-1} aralığında alındı.

3.2.2 Termogravimetrik analiz (TGA)

Sentezlenen bileşiklerin termal kararlılıkları EXSTAR S11 7300 ile belirlendi.

3.2.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDS spektrumları

Sentezlenen bileşiklerin yüzey görüntüleri ve elementel içerikleri QUANTA-FEG 250ESEM/EDAX-Metek kullanılarak kaydedildi.

3.2.4 X-ışını kırınımı (XRD)

Sentezlenen bileşiklerin kristaliteleri Rigaku D max 2000 sistem ile kaydedilmiştir.

3.2.5 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Sentezlenen katalizörün detaylı yüzey görüntüsü Zeiss Sigma 300 ile alınmıştır.

3.2.6 Nükleer manyetik rezonans spektrofotometre (^1H NMR, ^{13}C NMR)

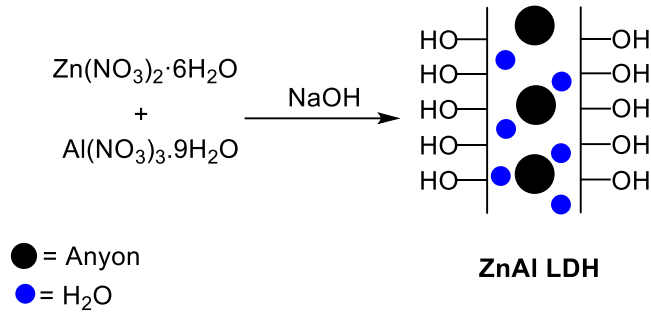
Benzonitrillerin ^1H NMR ve ^{13}C NMR analizleri, çözücü olarak CDCl_3 kullanılarak Bruker Avance III 400 MHz spektrometre ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.7 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Sentezlenen katalizörün oksidasyonu Specs-Flex XPS marka cihaz ile kayıt edilmiştir.

3.3 ZnAl LDH Sentezi

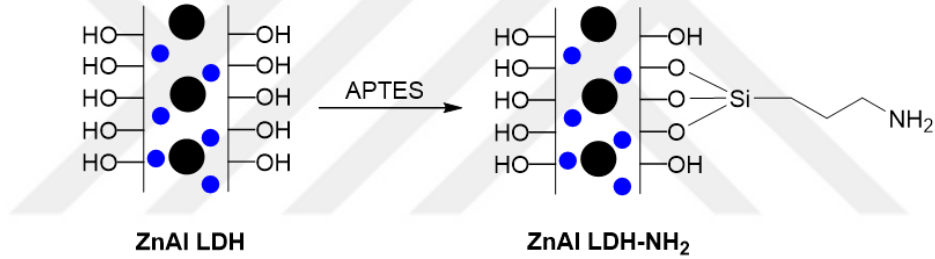
ZnAl LDH'nin hazırlanması, önceki literatür çalışmalarına benzer bir şekilde gerçekleştirildi (Guimarães vd., 2000; Tao vd., 2009). 11,9 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,04 mol) ve 7,5 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,02 mol), oda sıcaklığında 100 mL su içinde çözüldü ve çözelti A olarak isimlendirildi. 6 g NaOH (0,15 mol) ve 3,18 g Na_2CO_3 (0,03 mol) 50 mL su içinde karıştırılarak hazırlandı ve çözelti B olarak tanımlandı. Ardından, B çözeltisi A çözeltisine oda sıcaklığında yavaş yavaş damlatıldı ve çözelti karışımının pH değeri 10'a ayarlandı ve daha sonra elde edilen bulamaç, 80°C'de 12 saat karıştırıldı. Son olarak, santrifüjleme yardımıyla beyaz toz halindeki çökeltiler toplandı, suyla yıkandı ve 70°C'de kurutuldu (Şekil 3.1.) (Çalışkan ve Baran, 2022).



Şekil 3.1. ZnAl LDH sentez şeması.

3.4 Aminle Modifiye Edilmiş ZnAl LDH'nin Sentezi (ZnAl LDH-NH₂)

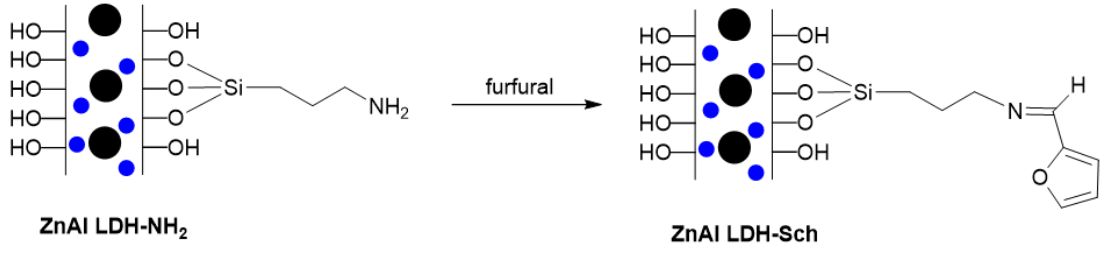
2,0 g ZnAl LDH ve 5,0 mL APTES 100 mL susuz tolüen içerisinde alındı ve 100°C'de 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda aminle modifiye edilmiş ZnAl LDH süzüldü, suyla yıkandı ve 70°C'de kurutuldu (Şekil 3.2.) (Çalışkan ve Baran, 2022).



Şekil 3.2. ZnAl LDH-NH₂ sentezi şeması.

3.5 Schiff Bazı ile Modifiye Edilmiş ZnAl LDH'nin Sentezi (ZnAl LDH-Sch)

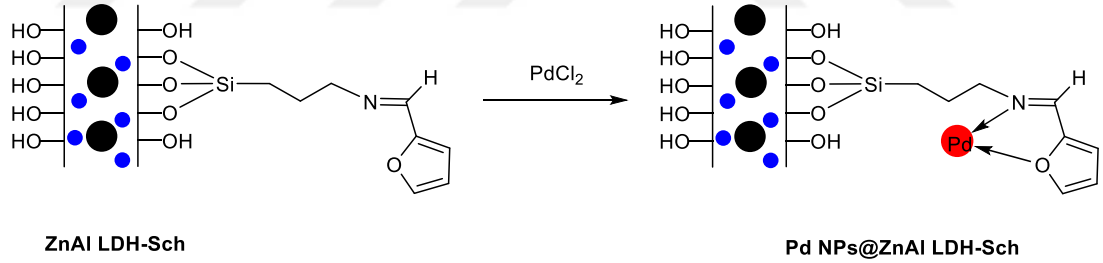
1,0 g ZnAl LDH-NH₂ 40 mL etanol içine aktarıldı ve ardından 5,0 mL furfural reaksiyon ortamına eklendi ve 72 saat reflux edildi. Reaksiyon ilerleyişi FT-IR ile imin bağlarının oluşumu gözlenerek takip edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, ZnAl LDH/Sch filtrasyonla reaksiyon ortamından alındı ve reaksiyon ortamında bulunabilecek fazla furfural kalıntıları uzaklaştırmak için etanol ile yıkandı ve paladyum nanoparçacıklarının sentezinde destek materyali olarak kullanılmak üzere 70°C'de kurutuldu (Şekil 3.3.) (Çalışkan ve Baran, 2022).



Şekil 3.3. ZnAl LDH-Sch sentez şeması.

3.6 Pd NP'lerin ZnAl LDH-Sch Üzerinde Üretimi

Pd nanopartiküllerin üretimi herhangi bir toksik indirgenme ajanı kullanılmadan aşağıdaki gibi sentezlenmiştir. 0,8 g ZnAl LDH-Sch ve 0,15 g PdCl₂, 30 mL etanol içinde alındı ve 70°C'de 4 saat kaynatıldı. Açık sarı reaksiyon çözeltisinin ısıtma işlemi ile birlikte renginin koyulaştığı gözlemlendi, bu da Pd(II)'nin Pd(0)'a indirgendüğünü doğruladı. Reaksiyon sonunda Pd NPs@ZnAl LDH-Sch katalizörü reaksiyon ortamından süzülerek geri kazanıldı, suyla yıkandı ve aril halojenürlerin siyanasyonunda kullanılmak üzere 70°C'de kurutuldu (Şekil 3.4.) (Çalışkan ve Baran, 2022).



Şekil 3.4. Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'nin sentez şeması.

3.7 Pd NPs@ZnAl LDH-Sch Katalizli Aril Halojenürlerin Siyanasyonu İçin Genel Sentez Yöntemi

Bir Schlenk tüpüne, Pd NPs@ZnAl LDH-Sch (20 mg), 1,5 mmol baz, 1 mmol aril halojenür, 0,2 mol K₄[Fe(CN)₆] ve 6 mL çözücü ilave edildi ve karışım 120°C de 2 saat karıştırıldı. Reaksiyon TLC ile takip edildi (diklorometan-hegzan). Siyanasyon reaksiyonunun sonunda Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörü reaksiyon ortamında basit filtrasyonla alındı ve karışım dietil eter:H₂O ile ekstrakte edildi. Organik faz ayrıldıktan sonra MgSO₄ üzerinde kurutuldu ve benzonitrilleri içeren organik faz

Çözücünün vakumla buharlaştırılması yoluyla elde edildi. Elde edilen tüm benzonitril ürünleri ^1H NMR ve ^{13}NMR analizleri ile karakterize edilmiştir (EKLER) (alışkan ve Baran, 2022).

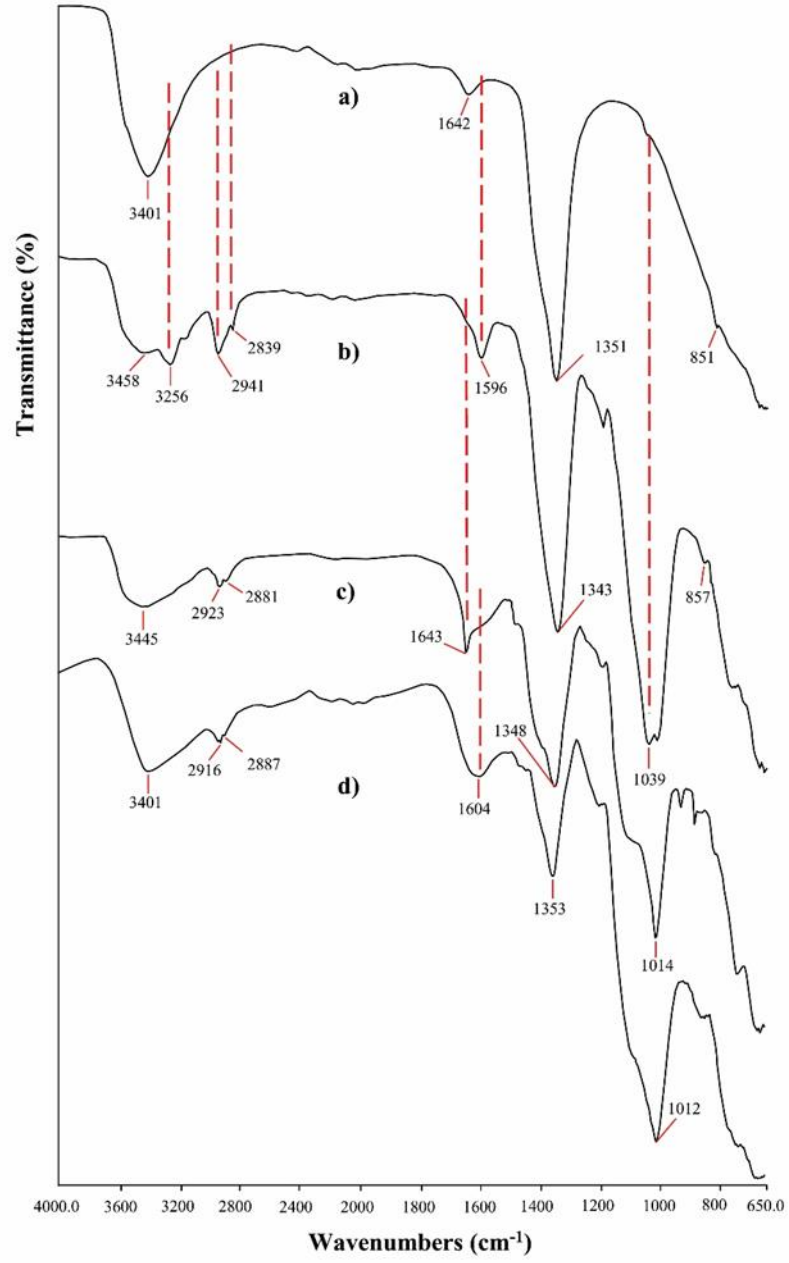


4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

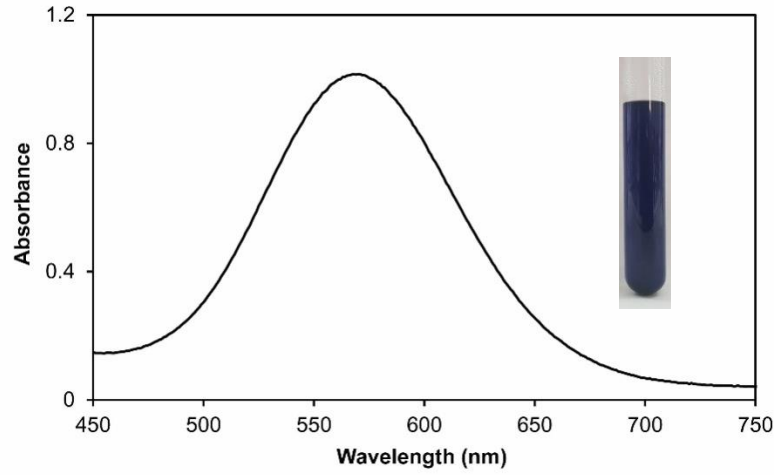
4.1 Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

4.1.1 FT-IR ve ninhidrin analizleri

ZnAl LDH, ZnAl LDH-NH₂, ZnAl LDH-Sch ve Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'nin FT-IR spektrumları Şekil 4.1'de verilmiştir. ZnAl LDH'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, LDH tabakasının O-H germe titreşimine ve lameller arası su moleküllerine atfedilen 3401 cm⁻¹'de bulunan geniş bir pik gözlemlendi (Cheng vd., 2010; Parida vd., 2010; Sahoo vd., 2018; Yarger vd., 2008). Ayrıca 1642 cm⁻¹'deki pik, ara katmanlardaki su moleküllerinin O-H titreşimlerine atfedildi (Feng vd., 2006). 1351 cm⁻¹ ve 851 cm⁻¹'deki bantlar ise, LDH'nin ara katmanındaki D_{3h} simetrikli nitrat iyonlarının gerilmesiyle açıklanabilir (Ahmed vd., 2012; Arizaga vd., 2009). ZnAl LDH'nin APTES ile fonksiyonlaştırılmasından sonra, 3256 cm⁻¹, 2941-2839 cm⁻¹, 1596 cm⁻¹ ve 1039 cm⁻¹ de yeni titreşim bantları gözlemlenmiştir. Bu bantlar sırasıyla; N-H gerilmesi, alifatik C-H gerilmesi, NH₂ deformasyon titreşimi ve Si-O gerilmeleriyle açıklanabilir (Vahedi ve Pasbakhsh, 2014). Bu pikler, APTES'in ZnAl LDH yüzeyine başarıyla bağlandığını doğrulamıştır. Aynı zamanda ZnAl LDH'nin APTES ile kimyasal modifikasyonundan sonra yüzeyindeki serbest -NH₂ gruplarının varlığını tespit etmek için ZnAl LDH ve ninhidrinin etanol içerisinde kaynatılmasıyla ninhidrin renk testi gerçekleştirilmiştir. Bu test sonunda, mor renkli ve UV-Vis spektrumunda 576 nm'de (Şekil 4.2.) güçlü bir absorban bandı veren çözeltinin elde edilmesi ZnAl LDH yüzeyinde -NH₂ gruplarının varlığını doğrulamıştır (Kankala vd., 2017; Sharma vd., 2008). ZnAl LDH-NH₂'nin furfural ile kondenzasyon reaksiyonundan sonra imin bantlarına atfedilen 1643 cm⁻¹ de yer alan yeni bir pikin gözlemlenmesi kondenzasyon reaksiyonun başarıyla gerçekleştiğini doğrulamıştır. Katalizörün FT-IR spektrumu incelendiğinde ise spektrumun desteğine benzemekle birlikte imin bantlarının 1643 cm⁻¹ den 1604 cm⁻¹ e kaydığı gözlemlenmiştir. Bu kayma paladyumun ZnAl LDH-Sch'nin imin azotları ile güçlü etkileşimi ile açıklanabilir (Çalışkan ve Baran, 2022).



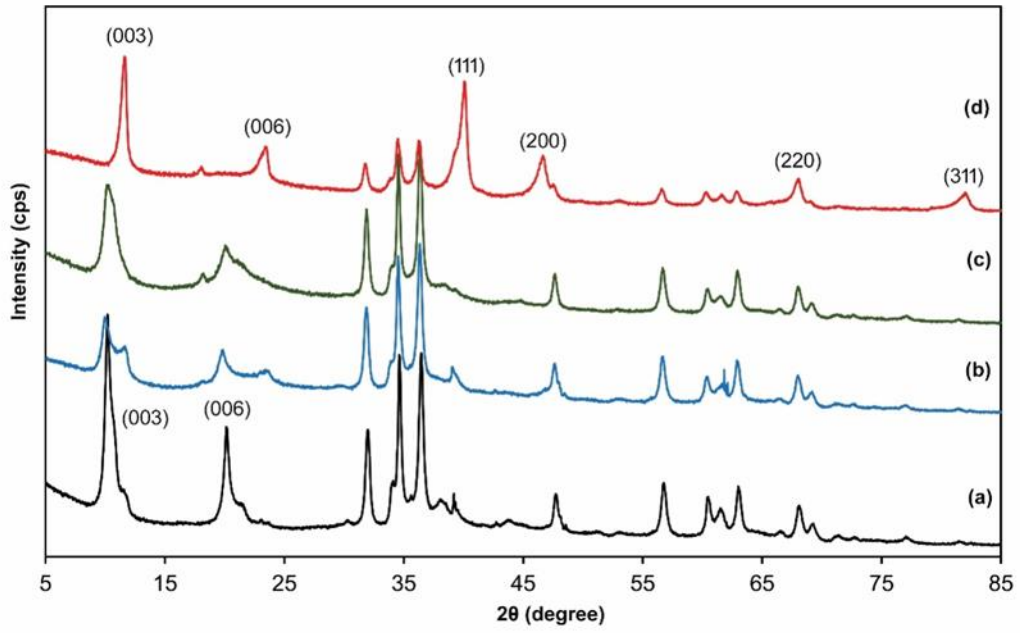
Şekil 4.1. ZnAl LDH (a), ZnAl LDH-NH₂ (b), ZnAl LDH-Sch (c) ve Pd NPs@ZnAl LDH-Sch (d) FT-IR spektrumları.



Şekil 4.2. ZnAl LDH-NH₂'nin ninhidrin ile muamelesinden sonra çözeltinin UV-Vis spektrumu.

4.1.2 XRD analizleri

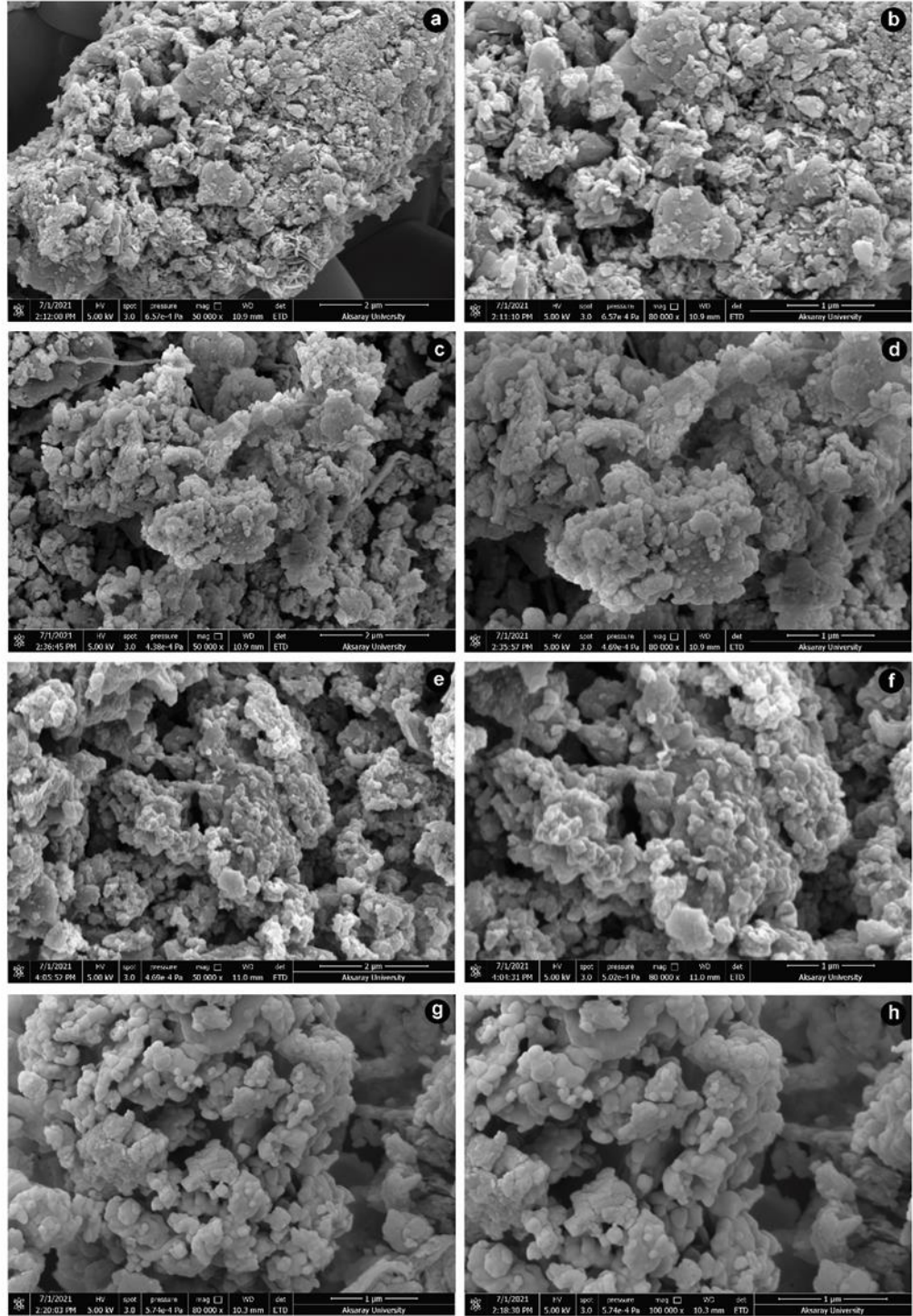
Şekil 4.3.'te, ZnAl LDH, ZnAl LDH-NH₂, ZnAl LDH-Sch ve Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'nin XRD modellerini gösterilmektedir. ZnAl LDH'nin XRD spektrumu incelendiğinde LDH'nin tipik kırınım tepeleri görünmekte ve bu sonuçlar önceki çalışmalarla uyumlu olması ZnAl LDH'nin başarıyla sentezlendiğini doğrulamıştır (Rasouli vd., 2017; Zhang vd., 2013b). ZnAl LDH'nin kimyasal modifikasyonlarından sonra, ZnAl LDH-NH₂ ve ZnAl LDH-Sch kristalinitelerini korudukları ve ZnAl LDH'nin karakteristik (003) ve (006) bazal yansımaları da spektrumlarda açıkça görülmektedir. Pd NPs@ZnAl LDH-Sch katalizörün spektrumunda ise, 40,03, 46,78, 68,10 ve 81,89°'de dört yeni kırınım tepe noktası ortaya çıkmıştır. Bu yeni pikler sırasıyla metalik paladyumun (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine atfedilmiştir (Lee vd., 2021). Ayrıca ZnAl LDH'nin karakteristik (003) ve (006) bazal yansımalarının konumları, ZnAl LDH-Sch üzerinde Pd NP'lerin stabilizasyonundan sonra 11,59° ve 23,54°'ye kaydığı gözlemlenmiştir. ZnAl LDH-Sch'nin bazal aralığı (003) Bragg yasası kullanılarak 0,87 nm olarak hesaplanırken, Pd NPs@ZnAl LDH-Sch için bu değer 0,76 nm olarak belirlenmiştir. Bu azalma, CO₃²⁻ iyonlarının Pd nanoparçacıklarının oluşumu ile LDH'nin toplam yük dengesini korumak için lameller arası boşluğa girmesiyle açıklanabilir (Miao vd., 2019; Zhang vd., 2013a).



Şekil 4.3. ZnAl LDH (a), ZnAl LDH-NH₂ (b), ZnAl LDH-Sch (c) ve Pd NPs@ZnAl LDH-Sch (d) XRD spektrumları.

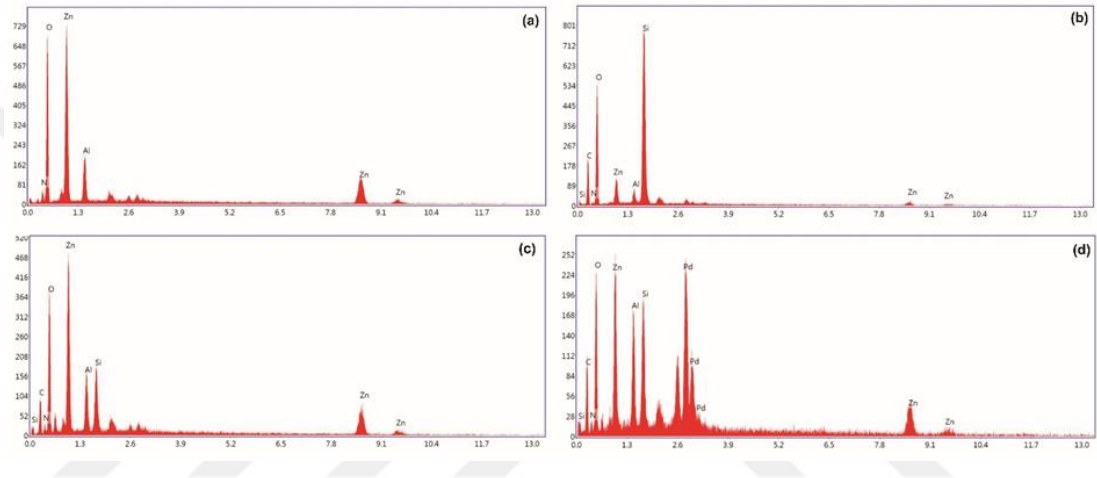
4.1.3 FE-SEM ve EDS analizleri

ZnAl LDH, ZnAl LDH-NH₂, ZnAl LDH-Sch ve Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'nin yüzey morfolojileri FE-SEM ile incelenmiş ve görüntüleri Şekil 4.4.'te gösterilmiştir. ZnAl LDH'nin SEM görüntüleri incelendiğinde LDH'nin nispeten, altıgen plaka benzeri karakteristik morfolojiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. ZnAl LDH-NH₂, ZnAl LDH-Sch'nin yüzey morfolojileri incelendiğinde ise, yüzeylerinin partiküllerle kaplı olduğu ve katmanlı yapıların oluştuğu görülmektedir. Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'nin FE-SEM görüntüleri incelendiğinde, yüzeyinin desteğinden (ZnAl LDH-Sch) daha düzenli ve küre şeklindeki parçacıklarla kaplı olduğu görülmektedir. Bu sonuç, Pd nanoparçacıklarının desteği (ZnAl LDH-Sch) üzerinde başarıyla sentezlediğini doğrulanmıştır (Çalışkan & Baran, 2022).



Şekil 4.4. ZnAl LDH (a-b), ZnAl LDH-NH₂ (c-d), ZnAl LDH-Sch (e-f) ve Pd NPs@ZnAl LDH-Sch (g-h) FE-SEM görüntüleri.

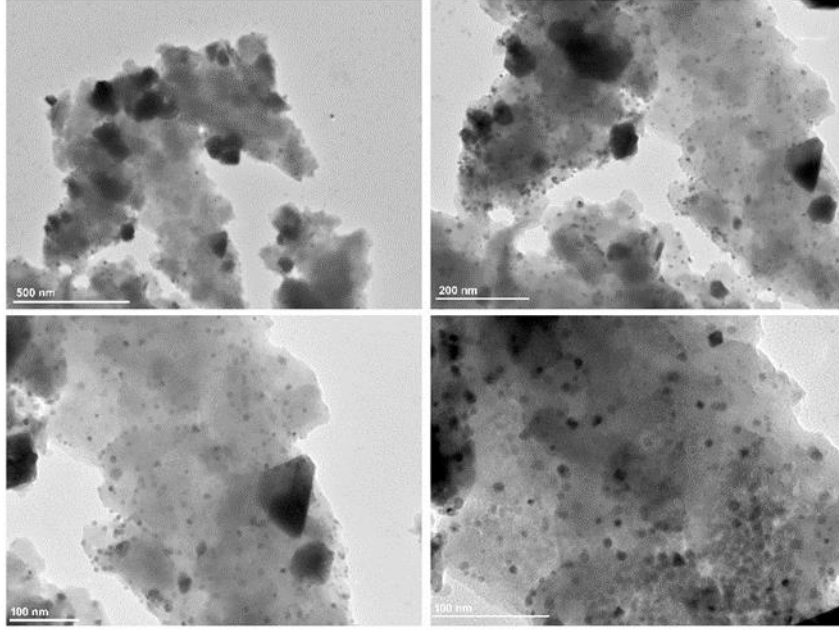
Ayrıca, sentezlenen bileşiklerin yapılarını daha fazla aydınlatmak için elementel bileşimleri EDS analizleri ile incelenmiştir (Şekil 4.5.). ZnAl LDH'nin EDS analizi, Zn, Al, O ve N dahil olmak üzere beklenen tüm elementleri göstermiştir. ZnAl LDH-NH₂'nin EDS spektrumunda Si ve C piklerinin varlığı, ZnAl LDH'nin APTES ile modifikasyonunu kanıtlamaktadır. Nanokatalizörün spektrumu incelendiğinde ise, Zn, Al, Si, C, N ve O sinyallerinin yanı sıra Pd pikleri açıkça görülmektedir, bu da ZnAl LDH-Sch üzerinde Pd NP'lerin oluşumunu doğrulamaktadır (Çalışkan ve Baran, 2022).



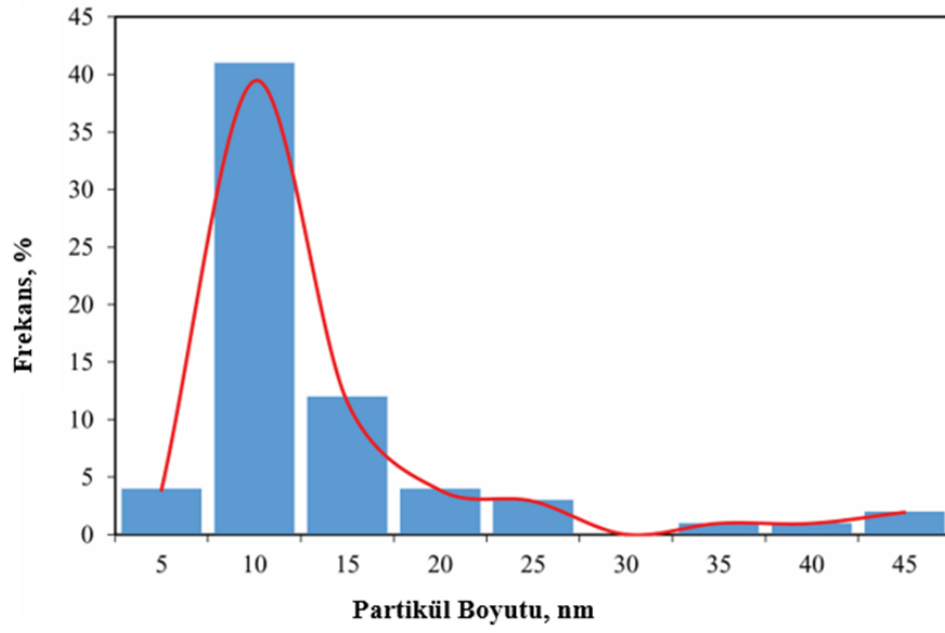
Şekil 4.5. ZnAl LDH (a), ZnAl LDH-NH₂ (b), ZnAl LDH-Sch (c) ve Pd NPs@ZnAl LDH-Sch (d)'nin EDS spektrumları.

4.1.4 TEM analizleri

Sentezlenen nanokatalizörün morfolojik yapısı hakkında daha fazla bilgi elde etmek için TEM analizi gerçekleştirilmiş ve görüntüler Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, ZnAl LDH'nin tipik altıgen morfolojileri görülmektedir. Ayrıca küresel morfolojilere sahip küçük siyah noktalar şeklinde oluşan Pd NP'lerin kümelenme olmadan homojen bir şekilde dağıldığı açıkça görülmektedir. Ek olarak küresel şekilli Pd NP'lerin ortalama parçacık boyutlarının yaklaşık 10 nm olduğu partikül dağılımı grafiğinden belirlenmiştir (Şekil 4.7.). Tüm bu sonuçlar paladyum nanopartiküllerin destek üzerinde başarılı bir şekilde sentezlediğini doğrulayan diğer bir kanıttır (Çalışkan ve Baran, 2022).



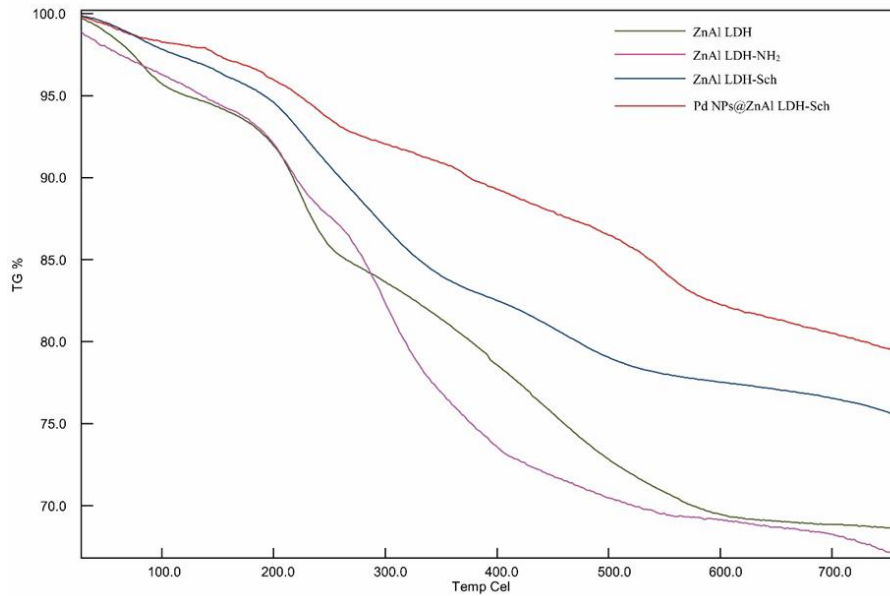
Şekil 4.6. Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'nin TEM görüntüleri.



Şekil 4.7. Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'nin parçacık boyutu dağılım grafiği.

4.1.5 TG analizleri

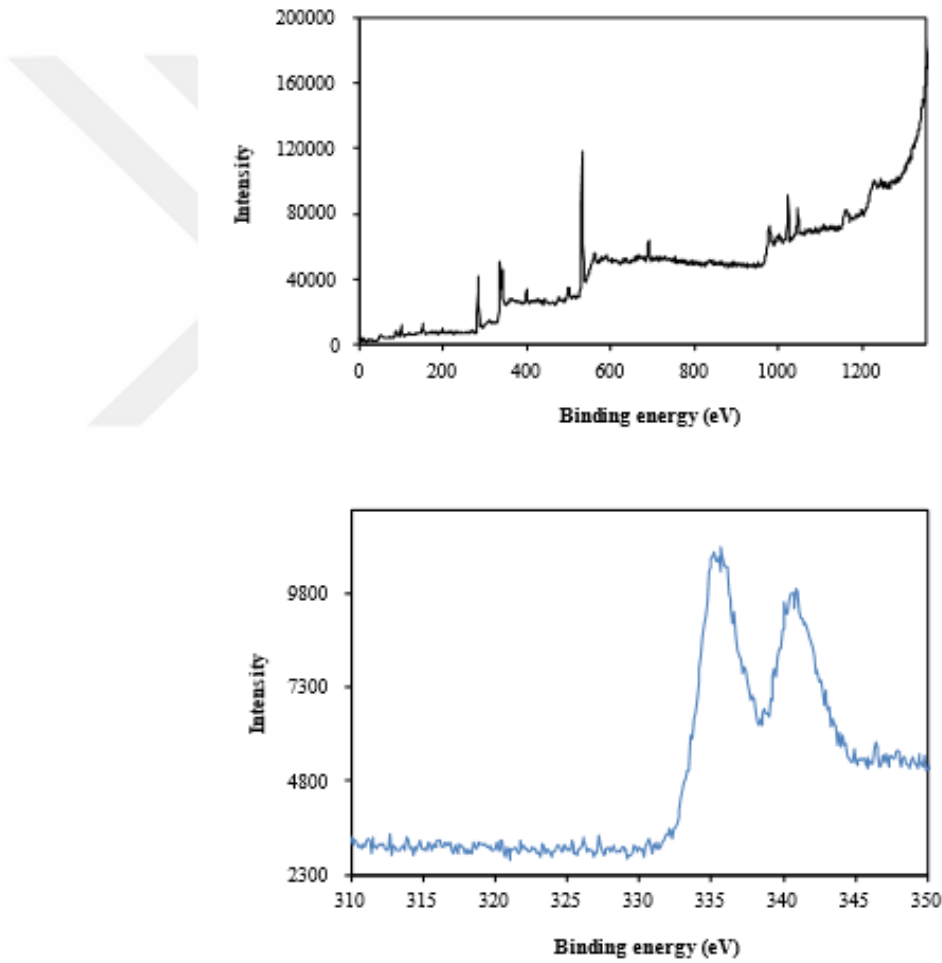
ZnAl LDH, ZnAl LDH-NH₂, ZnAl LDH-Sch ve Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'nin termal kararlılıkları TG analizleri ile incelenmiş ve spektrumları Şekil 4.8.'de verilmiştir. LDH'nin spektrumu incelendiğinde iki basamakta kütle kaybını gözlemlenmiştir. 25–300,2°C aralığındaki %16,2'lik ilk bozunma, fiziksel olarak adsorbe edilmiş ve lameller arası su moleküllerinin uzaklaştırılmasına bağlanabilir (Chhetri vd., 2018). 300,2–750°C aralığındaki %15,0'lik ikinci bozunma basamağı ise, LDH lamellerinden OH grubunun ve ara katman anyonlarından CO₂'nin salınması ile açıklanabilir (Dong vd., 2016). ZnAl LDH'nin APTES ile modifikasyonundan sonra, adsorbe olan ve ara katman su moleküllerine (25-246,8°C) karşılık gelen kütle kaybı (%11,7) ZnAl LDH-NH₂ spektrumunda azaldığı gözlenmiştir. %20,7'lik ikinci ağırlık kaybı (246,8–750°C), alkil zincirinin ve artık CO₃²⁻ iyonlarının ayrışmasıyla açıklanabilir (Chhetri vd., 2018; Chhetri vd., 2019). ZnAl LDH Sch'nin (%75,7) TG eğrisi, Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'ninkine nispeten benzer olmasına rağmen, Pd NPs@ZnAl LDH-Sch spektrumunda kalan bozulmamış madde miktarının (%79,8) daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu, ZnAl LDH-Sch yüzeyinin paladyum partikülleri ile başarılı bir şekilde kaplandığını doğrulayan metal oksit kalıntıları ile açıklanabilir (Çalışkan ve Baran, 2022).



Şekil 4.8. ZnAl LDH (yeşil), ZnAl LDH-NH₂ (mor), ZnAl LDH-Sch (mavi) ve Pd NPs@ZnAl LDH-Sch (kırmızı) TG spektrumları.

4.1.6 XPS analizleri

Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'nin daha fazla karakterizasyonu için, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9.'da Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'in genel XPS taramasını göstermektedir. Pd türlerinin oksidasyon durumuyla ilgili kesin verileri elde etmek için Pd ait pikler detaylı incelendiğinde, Pd nin Pd 3d_{5/2} ve Pd 3d_{3/2} bağlama enerjilerine atfedilen 335,7 ve 340,8 eV' de tepeler gözlenmiştir. Bu bağlama enerjileri, tüm Pd(II) iyonlarının, Pd(0)'a indirgendiğini doğrulamıştır. Elde edilen veriler önceki çalışmalar ile uyum içindedir (Çalışkan ve Baran, 2022).

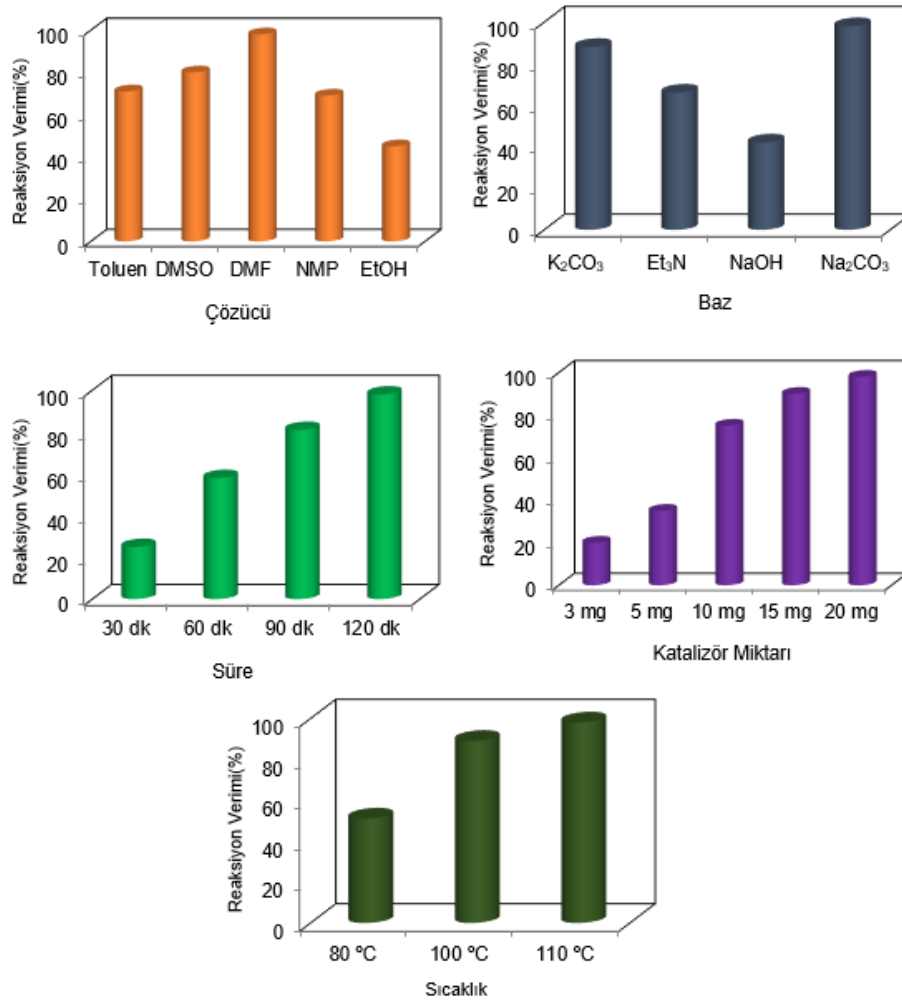


Şekil 4.9. Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'nin XPS taraması.

4.2 Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'nin Benzonitrillerin Sentezine Yönelik Katalitik Rolünün Araştırılması

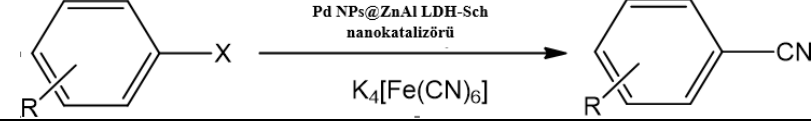
Pd NPs@ZnAl LDH-Sch yapısı çeşitli tekniklerle karakterize edildikten sonra, katalitik performansı çeşitli aril halojenürlerin siyanasyonlu benzonitrillerin sentezine karşı, siyanür ajanı olarak $K_4[Fe(CN)_6]$ kullanılarak araştırıldı. Katalitik testlere geçilmeden önce, uygun reaksiyon parametrelerinin belirlenmesi için model reaksiyon olarak 4-iyodoanisolün siyanasyon reaksiyonu seçilmiş ve ön çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.10.). Model reaksiyon K_2CO_3 , Et_3N , $NaOH$, Na_2CO_3 gibi farklı bazlar kullanılarak gerçekleştirilmiş ve en yüksek reaksiyon verimine Na_2CO_3 ile ulaşılmıştır. Siyanasyon reaksiyonunun verimi üzerine çözücünün etkisi tolüen, DMSO, DMF, NMP, etanol kullanılarak araştırılmış ve en yüksek reaksiyon verimi DMF kullanılarak elde edilmiştir. Reaksiyon verimi üzerine katalizör miktarı 3-20 mg Pd NPs@ZnAl LDH-Sch kullanılarak araştırılmış ve en iyi sonuca 20 mg katalizör ile ulaşılmıştır. Reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığının model reaksiyon üzerine etkisi de araştırılmış ve optimum reaksiyon süresi 2 saat ve sıcaklık $120^\circ C$ olarak belirlenmiştir. Optimum reaksiyon şartları belirlendikten sonra, Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörünün katalitik performansı yukarıda belirlenen şartlar altında farklı aril halojenürlerin siyanasyonuna karşı test edilmiş ve sonuçlar çizelge 4.1.'de verilmiştir. Çizelge 4.1.'de görüleceği gibi farklı aril iyodürler ve bromürler Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörü tarafından verimli bir şekilde katalizlendiği gözlemlenmiştir. Örneğin 4-iyodoanisol ve 4-bromoanisolün siyanasyon reaksiyonları Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörü tarafından sırasıyla %98 ve %96 reaksiyon verimleriyle başarıyla gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.1). 4-iyodotoluen, 3-iyodotoluen ve 2-iyodotoluenin siyanasyon reaksiyonları %96-86 reaksiyon verimleri ile gerçekleştirilmiştir. 1-bromo-3-nitrobenzenin siyanasyonu, nanokatalizör tarafından %95 reaksiyon verimi ile istenilen ürüne dönüştürülmüştür. 4-bromobenzonitril de %98 verimle istenilen ürüne başarıyla katalizlenmiştir. 1-bromonaftalin siyanasyonu %93 verimle gerçekleştirilmiştir. Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörünün katalitik olarak uygulanabilirliği ayrıca bazı aril klorür siyanasyonlarına karşı da değerlendirilmiştir. Çizelge 4.1'de görülebileceği gibi, aromatik halka üzerinde para konumunda $-OCH_3$ ve $-CN$ grupları içeren aril klorürler, nispeten düşük reaksiyon verimleri (%54 ve %61) ile istenilen benzonitrillere dönüştürülmüştür. Öte yandan model siyanasyon reaksiyon, belirlenen optimum reaksiyon koşulları altında Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörü olmadan

gerçekleştirilmiş ve reaksiyonun başarısız olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörünün siyanasyon reaksiyonlarda önemli potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca sentezlenen Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörünün katalitik performansı literatürde daha önce sentezlenen diğer katalizörlerle çeşitli siyanasyon tepkimelerinde karşılaştırılmış ve sonuçlar çizelge 4.2'de özetlenmiştir. Çizelge 4.2. incelendiğinde, sentezlenen Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörünün daha kısa reaksiyon süresi ve daha yüksek reaksiyon verimi sağlayarak literatürdeki katalizörlerden daha yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizör kullanılarak siyanasyon reaksiyonu için reaksiyon mekanizması Şekil 4.11.'de verilmiştir (Veisi, 2019). Reaksiyon, katalizör yüzeyinde aril halojenürlerin yükseltgen katılma, ardından $K_4[Fe(CN)_6]$ 'dan siyanür anyon transferi ve son olarak indirgen ayrılma aşaması ve ürün oluşumu ile reaksiyon son bulmaktadır (Çalışkan ve Baran, 2022).



Şekil 4.10. Pd NPs@ZnAl LDH-Sch katalizli 4-iyodoanisol siyanasyonu için uygun reaksiyon parametrelerinin belirlenmesi.

Çizelge 4.1. Aril halojenür siyanasyonlarında Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörünün katalitik aktivitesi

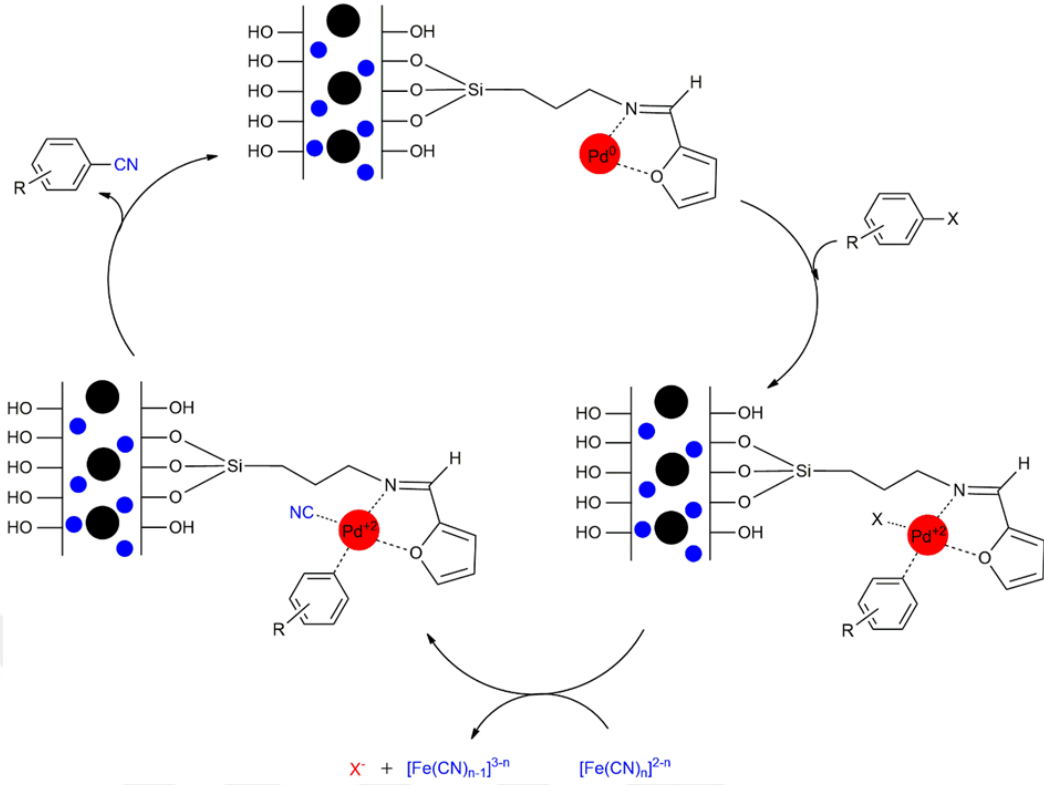
		
Numara	Aril Halojenür	Verim (%)
1	4-CH ₃ C ₆ H ₄ I	96
2	3-CH ₃ C ₆ H ₄ I	93
3	2-CH ₃ C ₆ H ₄ I	89
4	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ I	98
5	3-NO ₂ C ₆ H ₄ I	96
6	4-CH ₃ C ₆ H ₄ Br	94
7	3-CH ₃ C ₆ H ₄ Br	90
8	2-CH ₃ C ₆ H ₄ Br	87
9	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ Br	96
10	4-NO ₂ C ₆ H ₄ Br	99
11	3-NO ₂ C ₆ H ₄ Br	95
12	4-CNC ₆ H ₄ Br	98
13	C ₁₀ H ₇ Br	93
14	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ Cl	54
15	4-CNC ₆ H ₄ Cl	61
16*	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ I	Reaksiyon yok

Reaksiyon koşulu: 20 mg Pd NPs@ZnAl LDH-Sch, aril halojenür (1,0 mmol), Na₂CO₃ (1,5 mmol), K₄[Fe(CN)₆] (0,2 mmol), DMF, 120°C ve 2 saat.

*: katalizörsüz

Çizelge 4.2. Çeşitli benzonitrillerin sentezine yönelik Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörünün katalitik davranışının diğer katalizörlerle karşılaştırılması.

Aril halojenürler	Katalizör	Reaksiyon koşulları	Verim (%)	Referanslar
4-iyodotoluen	Pd/C	130°C/2sa	85	(Chen vd., 2008)
	Pd/CuONPs	120°C/15sa	89	(Nasrollahzadeh, 2016)
	Pd@CuFe ₂ O ₄	120°C/10sa	95	(Gholinejad ve Aminianfar, 2015)
	Pd NPs@ZnAl LDH-Sch	120°C/2sa	96	Mevcut çalışma
	Pd NCs/C@Fe ₃ O ₄	120°C/18sa	96	(Suresh Kumar vd., 2015)
4-bromotoluen	Fe ₃ O ₄ @PMDP/Pd	120°C/2sa	85	(Veisi vd., 2018)
	Pd NPs@ZnAl LDH-Sch	120°C/2sa	94	Mevcut çalışma
	Pd-LHMS-3	100°C/14sa	84	(Modak vd., 2012)
4-iodoanisol	Pd NPs	120°C/8sa	88	(Kandathil vd., 2018)
	Pd(TMHD) ₂	90°C/5sa	92	(Nandurkar ve Bhanage, 2008)
	Pd NPs@ZnAl LDH-Sch	120°C/2sa	98	Mevcut çalışma
	Pd/DPCB	100°C/16sa	64	(Jensen vd., 2005)
1-bromonaftalin	Pd-zeolite	130°C/10sa	87	(Sajadi vd., 2013)
	Pd NPs/CS/Co ₃ O ₄	120°C/4sa	89	(Çalışkan ve Baran, 2021)
	Pd NPs@ZnAl LDH-Sch	120°C/2sa	93	Mevcut çalışma



Şekil 4.11. Pd NPs@ZnAl LDH-Sch katalizli aril halojenür siyanasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması.

4.3 Pd NPs@ZnAl LDH-Sch Nanokatalizörünün Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırması

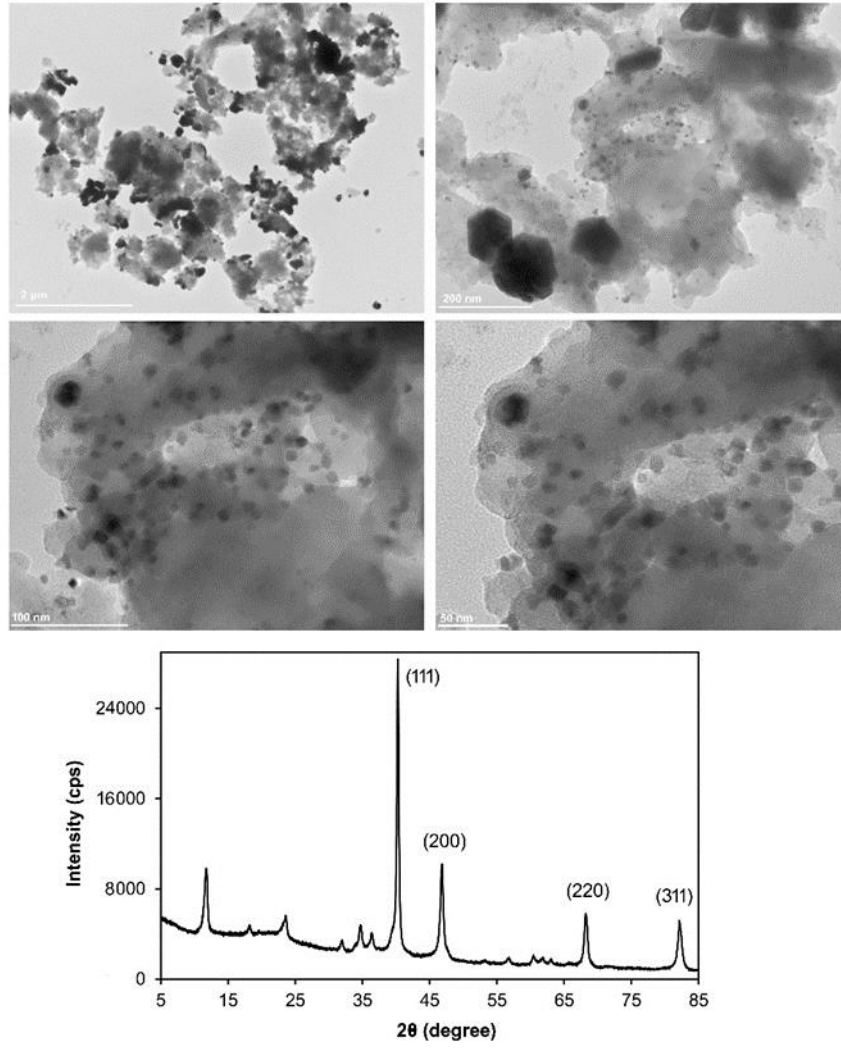
Bir katalizörün tekrar kullanılabilirliği, onu endüstriyel uygulamalar için değerli kılan en önemli özelliğidir. Bu yüzden, Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörünün tekrar kullanılabilirliği belirlenen model reaksiyon ve optimum reaksiyon şartları kullanılarak araştırılmıştır. Model siyanasyon reaksiyonu Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörü varlığında gerçekleştirildikten sonra, katalizör basit filtrasyonla reaksiyon ortamından geri kazanıldı. Daha sonra toplanan Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörü su ve etanol ile yıkandı ve sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere kurutuldu. Bu işlem, her tekrar kullanılabilirlik testinden sonra katalizörü aktif hale getirmek için tekrarlandı. Tekrar kullanılabilirlik testleri, Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörü, ardışık on bir çalıştırmadan sonra bile %90 verim sağlayarak başarıyla yeniden kullanıldığını gösterdi. Ayrıca, sentezlenen Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörünün kararlılığını test etmek için tekrar kullanılabilirlik testinden sonra, TEM ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.12.). Bu testler, taze ve kullanılan

Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörünün yüzey morfolojilerinin ve kimyasal yapısının oldukça benzer olduğunu ve katalizörün nano yapısının korunduğunu göstermektedir.

Diğer yandan, sentezlenen Pd NPs@ZnAl LDH-Sch katalizörünün tekrar kullanılabilirlik performansı literatürde bildirilen diğer katalizörlerinki ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.3.). Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'nin siyanasyon reaksiyonları için diğer katalizörlerden daha verimli ve uzun ömürlü bir katalizör olduğunu göstermektedir (Çalışkan ve Baran, 2022).

Çizelge 4.3. Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'nin tekrar kullanılabilirliğinin aril halojenür siyanasyonlarında çeşitli katalizörlerle karşılaştırılması.

Numara	Katalizör	Tekrar kullanılabilirlik	Verim (%)	Referanslar
1	Pd NPs	5	91	(Nasrollahzadeh ve Sajadi, 2016)
2	Pd/PPy	3	51	(Magdesieva vd., 2014)
3	catalyst I-Pd	5	32	(Polshettiwar vd., 2007)
4	Pd NPs@CAP	7	88	(Baran ve Nasrollahzadeh, 2020)
5	IL@SBA-15- Pd	4	72	(Karimi vd., 2014)
6	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -BAT-Pd(II)	6	85	(Nasrollahzadeh vd., 2019)
7	nickelferritenanoparticles	5	87	(Matloubi Moghaddam vd., 2014)
8	PdCl ₂ /copolymer	10	89	(Beletskaya vd., 2010)
9	Pd NPs@ZnAl LDH-Sch	11	90	Mevcut çalışma



Şekil 4.12. Tekrar kullanılabilirlik testlerinden sonra Pd NPs@ZnAl LDH-Sch'nin TEM ve XRD analizleri.

4.4 Sızdırmazlık Testi

Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörünün heterojen bir yapıya sahip olduğunu belirlemek için sızdırmazlık testi gerçekleştirilmiştir. Model siyanasyon reaksiyonu, 1 saat boyunca Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizör varlığında gerçekleştirilmiş ve reaksiyon verimi %63 olarak belirlenmiştir. 1 saatin sonunda Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörü reaksiyon ortamından filtrasyonla alındı ve reaksiyon süzüntüsünün aynı koşullar altında 1 saat daha reaksiyona girmesine izin verilmiştir. Reaksiyon sonunda, model siyanasyon reaksiyon veriminde artış olmadığı görülmüş ve bu sonuç Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörünün heterojen bir yapıya sahip olduğunu doğrulamıştır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Farmasötikler, boyalar, pigmentler, herbisitler ve doğal ürünler dahil birçok değerli ticari bileşiğin ayrılmaz bir parçası olan benzonitriller, sentetik organik kimya için çok yönlü bileşiklerdir. Ayrıca, nitril gruplarının, kolaylıkla amidler, aldehytler, benzoik asitler ve esterler gibi farklı fonksiyonel gruplara dönüştürülebilmesi, benzonitrilleri daha da önemli hale getirmiştir. Benzonitrillerin sentezi için, literatürde çok sayıda geleneksel yöntem kullanılmış olmasına rağmen, bu yöntemlerin çoğunun pahalı ve toksik reaktiflerin gerektirmesi, düşük reaksiyon verimi, sert reaksiyon koşulları ve ağır metal atıkları gibi önemli dezavantajlara sahip olduğu bilinmektedir. Bu nedenle benzonitrillerin sentezi için etkili ve basit yeni yöntemler geliştirmek en önemli araştırma konularından biri haline gelmiştir. Son zamanlarda, aril halojenürlerin, bir siyanür kaynağı varlığında metal katalizli siyanasyonu alternatif bir yöntem olarak dikkat çekmiştir. Birçok organik reaksiyonda olduğu gibi, paladyum, yüksek aktivitesi, seçiciliği ve fonksiyonel grup toleransı sayesinde aril halojenürlerin siyanasyonunda kullanılan en önemli geçiş metali katalizörlerden biridir. Literatürde, çeşitli homojen paladyum katalizörleri dahil farklı geçiş metali katalizörlerinin sentezlenerek, siyanasyon tepkimelerinde aktivitelerinin araştırılması ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalar incelendiğinde, oluşan ürünlerin ve katalizörlerin geri kazanılması ile ilgili problemlerin olduğu görülmektedir. Bu nedenle, heterojen paladyum katalizörlerinin geliştirilmesi, katalizörün yeniden kullanılabilirliği, basit ve etkin çalışma sağlaması ve dahası ekonomik avantajlarından dolayı siyanasyon reaksiyonlarında son zamanlarda büyük ilgi görmüştür. Bu nedenle, son zamanlarda, grafen oksit, demir oksit, silika ve polimerler gibi farklı malzemeler, benzonitrillerin imalatında paladyum katalizörleri için destek olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte, geliştirilen birçok katalizör sisteminde hem katalizörün aktivitesini hem de tekrar kullanılabilirliğini olumsuz yönde etkileyen metal sızıntılarının gerçekleştiği rapor edilmiştir. Tüm bu problemlerin üstesinden gelmek için, sentezi kolay, çevre dostu, ucuz, yüksek termal kararlılığa sahip ve daha da önemlisi metal sızıntı problemlerinin önüne geçmek için geçiş metalleri ile güçlü etkileşime girecek koordinasyon boşluklarına sahip katalizör destek malzemelerinin sentezlenmesi gerekmektedir.

Kullanılan katalizör destekler arasında, anyonik kil olarak da bilinen yüksek termal kararlılığa sahip, yüksek yüzey alanı ve iyon değişim kapasiteli, biyo-uyumlu, çevre dostu, ucuz, sentezi kolay olan tabakalı çift hidroksitler, en önemli destek materyallerinden biridir. Ayrıca yüzeylerindeki çok sayıda serbest -OH grupları sayesinde kolayca kimyasal modifiye edilebilmeleri, tabakalı çift hidroksitleri ideal bir katalizör destek malzemesi haline getirir.

Sonuç olarak, yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde LDH'ler kullanılarak hazırlanan katalizörlerin siyanasyon tepkimelerinde kullanılmasıyla ilgili bir boşluğun olduğu görülmüştür. Literatürdeki bu boşluğu gidermek için, bu tez çalışmasında ZnAl tabakalı çift hidroksitler birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş daha sonra yüzeylerinde serbest amin grupları sağlamak için APTES ile fonksiyonlaştırılmıştır. Ardından metallerle güçlü etkileşime girecek koordinasyon boşluğu sağlamak için aminle modifiye edilmiş ZnAl tabakalı çift hidroksitler furfural ile tepkimeye sokularak, Schiff bazı içeren ZnAl tabakalı çift hidroksitler katalizör destek maddesi olarak tasarlanmıştır. Son olarak, Pd nanopartiküllerinin geliştirilen destek üzerinde herhangi bir indirgenme ajanı kullanılmadan indirgenmesiyle yeni bir heterojen Pd nanokatalizörü sentezlenmiştir. Sentezlenen Pd nanokatalizörünün yapısı FT-IR, TG, XRD, FE-SEM, EDS, TEM ve XPS analizleri ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen nanokatalizörün katalitik performansı ucuz, kolay erişilebilir ve patlayıcı olmayan bir nitril kaynağı olan $K_4[Fe(CN)_6]$ varlığında çeşitli aril halojenürlerin siyanasyon tepkimelerinde test edilmiştir. Yapılan katalitik testler, farklı fonksiyonel gruplara sahip aril iyodür, aril bromür ve aril klorürlerin karşılık gelen benzonitrillere yüksek reaksiyon verimleri ile katalizlendiğini göstermiştir. Sentezlenen Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörün katalitik etkinliği literatürde bildirilen birçok katalizörle farklı siyanasyon reaksiyonlarında kıyaslanmış ve katalitik performansının birçok katalizörden üstün olduğu bulunmuştur. Ayrıca bir katalizörün en önemli özelliklerinden biri olan tekrar kullanılabilirliği de araştırılmıştır. Tekrar kullanılabilirlik testleri, katalizörün 11 ardışık tepkimede kullanıldığını ve tepkimeyi hala %90 verimle katalizlediğini göstermiştir. Katalizörün kararlılığını göstermek için tekrar kullanılabilirlik testlerinden sonra TEM ve XRD analizleri gerçekleştirilmiş ve bu testler katalizörün yüzey morfolojisini ve yapısını koruduğunu göstermiştir. Ayrıca Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörünün tekrar kullanılabilirliği literatürdeki diğer katalizörlerle siyanasyon reaksiyonlarında karşılaştırılmış ve birçok katalizörden daha

yüksek reaksiyon verimi vererek daha yüksek tekrar kullanılabilirliğe sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca sentezlenen Pd NPs@ZnAl LDH-Sch nanokatalizörü yüksek kararlılık, çevre dostu, düşük maliyet, kolay hazırlama ve neme, havaya karşı duyarsızlık gibi önemli avantajlara sahip olduğu bulunmuştur. Bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlar literatürdeki boşluğu gidereceği ve ayrıca ileriki çalışmalara da ışık tutacağı düşünülmüştür.



KAYNAKLAR

- Ahmed, A.A.A., Talib, Z.A., bin Hussein, M.Z. ve Zakaria, A., 2012. Zn–Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: Preparation, characterization, optical and dielectric properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 191, 271-278.
- Anbarasan, P., Schareina, T. ve Beller, M., 2011. Recent developments and perspectives in palladium-catalyzed cyanation of aryl halides: synthesis of benzonitriles. *Chemical Society Reviews*, 40, 5049-5067.
- Ay, A. N., Konuk, D., ve Zümreoğlu-Karan, B., 2011. Magnetic nanocomposites with drug-intercalated layered double hydroxide shell supported on commercial magnetite and laboratory-made magnesium ferrite core materials. *Materials Science and Engineering: C*, 31(5), 851-857.
- Ayad, M.M., Amer, W.A. ve Kotp, M.G., 2017. Magnetic polyaniline-chitosan nanocomposite decorated with palladium nanoparticles for enhanced catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Molecular Catalysis*, 439, 72-80.
- Baran, T., 2020. Pd NPs@ Fe₃O₄/chitosan/pumice hybrid beads: a highly active, magnetically retrievable, and reusable nanocatalyst for cyanation of aryl halides. *Carbohydrate Polymers*, 237, 116105.
- Baran, T., Karaoglu, K., Serbest, K., Agir, H., Sandalli, C. ve Degirmencioglu, I., 2013. Studies on synthesis, structure, and DNA cleaving of homo-dinuclear Mn(II), Cu(II), Ni(II), and Zn(II) complexes with a heterocycle-based macrocyclic Schiff base, *Monatshefte Fur Chemie*, 144, 8, 1107-1115.
- Baran, T., Nasrollahzadeh, M., 2020. Cyanation of aryl halides and Suzuki-Miyaura coupling reaction using palladium nanoparticles anchored on developed biodegradable microbeads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 148, 565-573
- Basu, D., Das, A., Stöckelhuber, K. W., Wagenknecht, U., ve Heinrich, G., 2014. Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites. *Progress in Polymer Science*, 39(3), 594-626.
- Bayda, S., Adeel, M., Tuccinardi, T., Cordani, M., ve Rizzolio, F., 2019. The history of nanoscience and nanotechnology: From chemical–physical applications to nanomedicine. *Molecules*, 25(1), 112.
- Beletskaya, I., Selivanova, A., Tyurin, V., Matveev, V. ve Khokhlov, A., 2010. Palladium nanoparticles stabilized by a copolymer of N-vinylimidazole with N-vinylcaprolactam as efficient recyclable catalyst of aromatic cyanation. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 46, 157-161.
- Cavani, F., Trifiro, F., ve Vaccari, A., 1991. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11(2), 173-301.

- Chatterjee, T., Dey, R. ve Ranu, B.C., 2014. ZnO-supported Pd nanoparticle-catalyzed ligand-and additive-free cyanation of unactivated aryl halides using $K_4[Fe(CN)_6]$. *The Journal of Organic Chemistry*, 79, 5875-5879.
- Chen, G., Weng, J., Zheng, Z., Zhu, X., Cai, Y., Cai, J. ve Wan, Y., 2008. Pd/C-Catalyzed Cyanation of Aryl Halides in Aqueous PEG. Wiley Online Library.
- Chen, Z., Zhao, B., Fu, X.-Z., Sun, R. ve Wong, C.-P., 2017. CuO nanorods supported Pd nanoparticles as high performance electrocatalysts for glucose detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 807, 220-227.
- Cheng, X., Huang, X., Wang, X. ve Sun, D., 2010. Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn–Al layered double hydroxides from excess sludge liquor. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 516-523.
- Chhetri, S., Chandra Adak, N., Samanta, P., Chandra Murmu, N. ve Kuila, T., 2018. Rheological, mechanical, and thermal properties of silane grafted layered double hydroxide/epoxy composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57, 8729-8739.
- Chhetri, S., Samanta, P., Murmu, N.C. ve Kuila, T., 2019. Anticorrosion properties of epoxy composite coating reinforced by molybdate-intercalated functionalized layered double hydroxide. *Journal of Composites Science*, 3, 11.
- Çalışkan, M. ve Baran, T., 2021. Design of nanostructured palladium catalyst supported by chitosan/ Co_3O_4 microspheres and investigation of its catalytic behavior against synthesis of benzonitriles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 182, 722-729.
- Çalışkan, M. ve Baran, T., 2022. Immobilized palladium nanoparticles on Schiff base functionalized ZnAl layered double hydroxide: A highly stable and retrievable heterogeneous nanocatalyst towards aryl halide cyanations. *Applied Clay Science*, 219, 106433.
- Dağlıoğlu, Y. ve Yılmaz Öztürk, B., 2018. Effect of concentration and exposure time of ZnO-TiO₂ nanocomposite on photosynthetic pigment contents, ROS production ability, and bioaccumulation of freshwater algae (*Desmodesmus multivariabilis*). *Caryologia*, 71(1), 13-23.
- Del Arco, M., Cebadera, E., Gutierrez, S., Martin, C., Montero, M. J., Rives, V. ve Sevilla, M. A., 2004. Mg, Al layered double hydroxides with intercalated indomethacin: synthesis, characterization, and pharmacological study. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 93(6), 1649-1658.
- Dong, A., Li, X., Wang, W., Han, S., Liu, J., Liu, J., Zhao, J., Xu, S. ve Deng, L., 2016. Layered double hydroxide modified by PEGylated hyaluronic acid as a hybrid nanocarrier for targeted drug delivery. *Transactions of Tianjin University*, 22, 237-246.

- Duan, H., Wang, D. ve Li, Y., 2015. Green chemistry for nanoparticle synthesis. *Chemical Society Reviews*, 44(16), 5778-5792.
- Fairoosa, J., Shamna, S., Neetha, M. ve Anilkumar, G., 2021. An overview of microwave assisted cyanation reactions. *Applied Organometallic Chemistry*, e6356.
- Feng, Y., Li, D., Wang, Y., Evans, D.G. ve Duan, X., 2006. Synthesis and characterization of a UV absorbent-intercalated Zn–Al layered double hydroxide. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 789-794.
- Franz, A. W., Popa, L. N. ve Müller, T. J., 2008. First synthesis and electronic properties of cyano (oligo) phenothiazines. *Tetrahedron Letters*, 49(20), 3300-3303.
- Fu, L., Li, X., Zhu, Q., Chen, S., Kang, Y. ve Guo, M., 2014. Efficient cyanation of aryl halide with $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ catalyzed by a P–O bidentate chelate palladium complex under air. *Applied Organometallic Chemistry*, 28(9), 699-701.
- Ganapathy, D., Kotha, S.S. ve Sekar, G., 2015. Stable palladium nanoparticles catalyzed synthesis of benzonitriles using $K_4[Fe(CN)_6]$. *Tetrahedron Letters*, 56, 175-178.
- García-Quintero, A. ve Palencia, M., 2021. A critical analysis of environmental sustainability metrics applied to green synthesis of nanomaterials and the assessment of environmental risks associated with the nanotechnology. *Science of The Total Environment*, 793, 148524.
- Gholinejad, M., Aminianfar, A., 2015. Palladium nanoparticles supported on magnetic copper ferrite nanoparticles: The synergistic effect of palladium and copper for cyanation of aryl halides with $K_4[Fe(CN)_6]$. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 397, 106-113.
- Gnach, A., Lipinski, T., Bednarkiewicz, A., Rybka, J. ve Capobianco, J. A., 2015. Upconverting nanoparticles: assessing the toxicity. *Chemical Society Reviews*, 44(6), 1561-1584.
- Goh, K. H., Lim, T. T. ve Dong, Z., 2008. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. *Water Research*, 42(6-7), 1343-1368.
- Grossman, O. ve Gelman, D., 2006. Novel trans-spanned palladium complexes as efficient catalysts in mild and amine-free cyanation of aryl bromides under air. *Organic Letters*, 8(6), 1189-1191.
- Guimarães, J.L., Marangoni, R., Ramos, L.P. ve Wypych, F., 2000. Covalent Grafting of Ethylene Glycol into the Zn–Al–CO₃ Layered Double Hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 227, 445-451.

- Guo, S., Li, D., Zhang, W., Pu, M., Evans, D.G. ve Duan, X., 2004. Preparation of an anionic azo pigment-pillared layered double hydroxide and the thermo-and photostability of the resulting intercalated material. *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 4597-4604.
- Hamers, R.J., 2017. Nanomaterials and global sustainability. *Accounts of chemical Research*, 50, 633-637.
- Hatsuda, M. ve Seki, M., 2005. A practical synthesis of highly functionalized aryl nitriles through cyanation of aryl bromides employing heterogeneous Pd/C: in quest of an industrially viable process. *Tetrahedron*, 61(41), 9908-9917.
- Hemmati, S., Sedrpoushan, A., Soudalizadeh, N., Khosravi, K. ve Hekmati, M., 2019. Application of biosynthesized palladium nanoparticles (Pd NPs) on Rosa canina fruit extract-modified graphene oxide as heterogeneous nanocatalyst for cyanation of aryl halides. *Applied Organometallic Chemistry*, 33(10), e5103.
- Hemmati, S., Heravi, M.M., Karmakar, B. ve Veisi, H., 2020. Green fabrication of reduced graphene oxide decorated with Ag nanoparticles (rGO/Ag NPs) nanocomposite: A reusable catalyst for the degradation of environmental pollutants in aqueous medium. *Journal of Molecular Liquids*, 319, 114302.
- Hutchison, J.E., 2016. The road to sustainable nanotechnology: Challenges, progress and opportunities. ACS Publications.
- Islam, M., Mondal, P., Tuhina, K., Roy, AS, Mondal, S. ve Hossain, D., 2010. C-C birleřtirme, aminasyon ve siyanasyon reaksiyonları için yüksek verimli geri dönüştürülebilir heterojen paladyum katalizörü. *Organometalik Kimya Dergisi*, 695 (21), 2284-2295.
- Jensen, R.S., Gajare, A.S., Toyota, K., Yoshifuji, M. ve Ozawa, F., 2005. A convenient procedure for palladium catalyzed cyanation using a unique bidentate phosphorus ligand. *Tetrahedron Letters*, 46, 8645-8647.
- Jensen, T. R., Malinsky, M. D., Haynes, C. L. ve Van Duyne, R. P., 2000. Nanosphere lithography: tunable localized surface plasmon resonance spectra of silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry, B*, 104(45), 10549-10556.
- Jiang, H., Jiang, J., Wei, H. ve Cai, C., 2013. Heterogeneous cyanation reaction of aryl halides catalyzed by a reusable palladium Schiff base complex in water. *Catalysis letters*, 143(11), 1195-1199.
- Ju, P., Wu, S., Su, Q., Li, X., Liu, Z., Li, G. ve Wu, Q., 2019. Salen-porphyrin-based conjugated microporous polymer supported Pd nanoparticles: highly efficient heterogeneous catalysts for aqueous C-C coupling reactions. *Journal of Materials Chemistry, A* 7, 2660-2666.
- Kanchana, U., Mathew, T.V. ve Anilkumar, G., 2020a. Recent advances and prospects in the nickel-catalyzed cyanation. *Journal of Organometallic Chemistry*, 920, 121337.

- Kanchana, U.S., Mathew, T.V. ve Anilkumar, G., 2020b. Recent advances and prospects in the nickel- catalyzed cyanation. *Journal of Organometallic Chemistry*, 920, 121337.
- Kandathil, V., Dateer, R.B., Sasidhar, B., Patil, S.A. ve Patil, S.A., 2018. Green synthesis of palladium nanoparticles: applications in aryl halide cyanation and Miyaura cross-coupling reaction under ligand free conditions. *Catalysis Letters*, 148, 1562-1578.
- Kankala, R.K., Tsai, P.-Y., Kuthati, Y., Wei, P.-R., Liu, C.-L. ve Lee, C.-H., 2017. Overcoming multidrug resistance through co-delivery of ROS-generating nanomachinery in cancer therapeutics. *Journal of Materials Chemistry, B* 5, 1507-1517.
- Karimi, B., Zamani, A. ve Mansouri, F., 2014. Activity enhancement in cyanation of aryl halides through confinement of ionic liquid in the nanospaces of SBA-15-supported Pd complex. *RSC Advances*, 4, 57639-57645.
- Khan, S., Naushad, M., Al-Gheethi, A. ve Iqbal, J., 2021. Engineered nanoparticles for removal of pollutants from wastewater: Current status and future prospects of nanotechnology for remediation strategies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106160.
- Kovanda, F., Koloušek, D., Cílová, Z. ve Hulínský, V., 2005. Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions. *Applied Clay Science*, 28(1-4), 101-109.
- Kumar, N., Reddy, L., Parashar, V. ve Ngila, J.C., 2017. Controlled synthesis of microsheets of ZnAl layered double hydroxides hexagonal nanoplates for efficient removal of Cr(VI) ions and anionic dye from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 1718-1731.
- Kumar, S., Nehra, M., Kedia, D., Dilbaghi, N., Tankeshwar, K. ve Kim, K.-H., 2020. Nanotechnology-based biomaterials for orthopaedic applications: Recent advances and future prospects. *Materials Science and Engineering, C* 106, 110154.
- Lee, S.J., Yu, Y., Jung, H.J., Naik, S.S., Yeon, S. ve Choi, M.Y., 2021. Efficient recovery of palladium nanoparticles from industrial wastewater and their catalytic activity toward reduction of 4-nitrophenol. *Chemosphere*, 262, 128358.
- Liu, L., Concepción, P. ve Corma, A., 2019. Modulating the catalytic behavior of non-noble metal nanoparticles by inter-particle interaction for chemoselective hydrogenation of nitroarenes into corresponding azoxy or azo compounds. *Journal of Catalysis*, 369, 312-323.
- Lu, H. W., Liu, S. H., Wang, X. L., Qian, X. F., Yin, J. ve Zhu, Z. K., 2003. Silver nanocrystals by hyperbranched polyurethane-assisted photochemical reduction of Ag⁺. *Materials Chemistry and Physics*, 81(1), 104-107.

- Ma, H., Yin, B., Wang, S., Jiao, Y., Pan, W., Huang, S. ve Meng, F., 2004. Synthesis of silver and gold nanoparticles by a novel electrochemical method. *ChemPhysChem*, 5(1), 68-75.
- Magdesieva, T.V., Nikitin, O.M., Zolotukhina, E.V. ve Vorotyntsev, M.A., 2014. Palladium nanoparticles–polypyrrole composite as an efficient catalyst for cyanation of aryl halides. *Electrochimica Acta*, 122, 289-295.
- Mallik, K., Mandal, M., Pradhan, N. ve Pal, T., 2001. Seed mediated formation of bimetallic nanoparticles by UV irradiation: a photochemical approach for the preparation of “core– shell” type structures. *Nano Letters*, 1(6), 319-322.
- Mariampillai, B., Alliot, J., Li, M. ve Lautens, M., 2007. A convergent synthesis of polysubstituted aromatic nitriles via palladium-catalyzed C–H functionalization. *Journal of the American Chemical Society*, 129(49), 15372-15379.
- Matloubi Moghaddam, F., Tavakoli, G. ve Rezvani, H.R., 2014. Highly active recyclable heterogeneous nanonickel ferrite catalyst for cyanation of aryl and heteroaryl halides. *Applied Organometallic Chemistry*, 28, 750-755.
- Mayakrishnan, G., Elayappan, V., Kim, I. S. ve Chung, I. M., 2020. Sea-island-like morphology of cuni bimetallic nanoparticles uniformly anchored on single layer graphene oxide as a highly efficient and noble-metal-free catalyst for cyanation of aryl halides. *Scientific Reports*, 10(1), 1-15.
- Miao, C., Hui, T., Liu, Y., Feng, J. ve Li, D., 2019. Pd/MgAl-LDH nanocatalyst with vacancy-rich sandwich structure: Insight into interfacial effect for selective hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 370, 107-117.
- Minhas, F. T., Arslan, G., Gubbuk, I. H., Akkoz, C., Ozturk, B. Y., Asikkutlu, B. ve Ersoz, M., 2018. Evaluation of antibacterial properties on polysulfone composite membranes using synthesized biogenic silver nanoparticles with *Ulva compressa* (L.) Kütz. and *Cladophora glomerata* (L.) Kütz. extracts. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107, 157-165.
- Mirosanloo, A., Zareyee, D. ve Khalilzadeh, M.A., 2018. Recyclable cellulose nanocrystal supported Palladium nanoparticles as an efficient heterogeneous catalyst for the solvent-free synthesis of coumarin derivatives via von Pechmann condensation. *Applied Organometallic Chemistry*, 32, e4546.
- Miyata, S. ve Kumura, T., 1973. Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. *Chemistry Letters*, 2(8), 843-848.
- Modak, A., Mondal, J. ve Bhaumik, A., 2012. Pd-grafted periodic mesoporous organosilica: an efficient heterogeneous catalyst for Hiyama and Sonogashira couplings, and cyanation reactions. *Green Chemistry*, 14, 2840-2855.
- Mohamed, R.R. ve Fekry, A., 2011. Antimicrobial and anticorrosive activity of adsorbents based on chitosan Schiff's base. *Int J Electrochem Sci*, 6, 2488-2508.

- Nadagouda, M. N. ve Varma, R. S., 2006. Green and controlled synthesis of gold and platinum nanomaterials using vitamin B₂: density-assisted self-assembly of nanospheres, wires and rods. *Green Chemistry*, 8(6), 516-518.
- Nandurkar, N.S. ve Bhanage, B.M., 2008. Palladium bis (2,2, 6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate) catalyzed Suzuki, Heck, Sonogashira, and cyanation reactions. *Tetrahedron*, 64, 3655-3660.
- Nasrollahzadeh, M., 2016. Pd/CuO nanoparticles as a highly effective catalyst for the cyanation of aryl halides under ligand-free conditions. *Tetrahedron Letters*, 57, 337-339.
- Nasrollahzadeh, M. ve Sajadi, S.M., 2016. Green synthesis of Pd nanoparticles mediated by *Euphorbia thymifolia* L. leaf extract: Catalytic activity for cyanation of aryl iodides under ligand-free conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 469, 191-195.
- Nasrollahzadeh, M., Maryami, M., Sajjadi, M. ve Mehdipour, E., 2019. Synthesis, characterization and catalytic performance of Pd (II) complex immobilized on Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles for the ligand-free cyanation of aryl halides using K₄[Fe(CN)₆]. *Applied Organometallic Chemistry*, 33, e4730.
- Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S. M., Sajjadi, M. ve Issaabadi, Z., 2019. An introduction to nanotechnology. In *Interface Science and Technology*, 28, 1-27.
- Nasrollahzadeh, M., Sajjadi, M., Dadashi, J. ve Ghafuri, H., 2020. Pd-based nanoparticles: Plant-assisted biosynthesis, characterization, mechanism, stability, catalytic and antimicrobial activities. *Advances in Colloid and Interface Science*, 276, 102103.
- Navalon, S., Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M. ve Garcia, H., 2016. Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. *Coordination Chemistry Reviews*, 312, 99-148.
- Nayak, S., Mohapatra, L. ve Parida, K., 2015. Visible light-driven novel gC₃N₄/NiFe-LDH composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity towards water oxidation and reduction reaction. *Journal of Materials Chemistry, A* 3, 18622-18635.
- Nayak, S. ve Parida, K., 2018. Dynamics of charge-transfer behavior in a plasmon-induced quasi-type-II p-n/n-n dual heterojunction in Ag@Ag₃PO₄/g-C₃N₄/NiFe LDH nanocomposites for photocatalytic Cr (VI) reduction and phenol oxidation. *ACS Omega*, 3, 7324-7343.
- Nayak, S. ve Parida, K., 2020. Superactive NiFe-LDH/graphene nanocomposites as competent catalysts for water splitting reactions. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 7, 3805-3836.

- Nayak, S. ve Parida, K., 2021. Recent Progress in LDH@ Graphene and Analogous Heterostructures for Highly Active and Stable Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting. *Chemistry–An Asian Journal*, 16, 2211-2248.
- Nayak, S. ve Parida, K.M., 2016. Nanostructured CeO₂/MgAl-LDH composite for visible light induced water reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 21166-21180.
- Nayak, S., Pradhan, A.C. ve Parida, K., 2018. Topotactic transformation of solvated MgCr-LDH nanosheets to highly efficient porous MgO/MgCr₂O₄ nanocomposite for photocatalytic H₂ evolution. *Inorganic Chemistry*, 57, 8646-8661.
- Neetha, M., Afsina, C., Aneeja, T. ve Anilkumar, G., 2020. Recent advances and prospects in the palladium-catalyzed cyanation of aryl halides. *RSC Advances*, 10, 33683-33699.
- Omidvar, A., Jaleh, B. ve Nasrollahzadeh, M., 2017. Preparation of the GO/Pd nanocomposite and its application for the degradation of organic dyes in water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 496, 44-50.
- Paredes, S. P., Valenzuela, M. A., Fetter, G. ve Flores, S. O., 2011. TiO₂/MgAl layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalysts in phenol degradation. *Journal of physics and Chemistry of Solids*, 72(8), 914-919.
- Parida, K.M., Sahoo, M. ve Singha, S., 2010. A novel approach towards solvent-free epoxidation of cyclohexene by Ti(IV)–Schiff base complex-intercalated LDH using H₂O₂ as oxidant. *Journal of Catalysis*, 276, 161-169.
- Polshettiwar, V., Hesemann, P. ve Moreau, J.J.E., 2007. Palladium containing nanostructured silica functionalized with pyridine sites: a versatile heterogeneous catalyst for Heck, Sonogashira, and cyanation reactions. *Tetrahedron*, 63, 6784-6790.
- Polte, J., Ahner, T. T., Delissen, F., Sokolov, S., Emmerling, F., Thünemann, A. F. ve Kraehnert, R., 2010. Mechanism of gold nanoparticle formation in the classical citrate synthesis method derived from coupled in situ XANES and SAXS evaluation. *Journal of the American Chemical Society*, 132(4), 1296-1301.
- Pourjavadi, A., Motamedi, A., Marvdashti, Z. ve Hosseini, S.H., 2017. Magnetic nanocomposite based on functionalized salep as a green support for immobilization of palladium nanoparticles: Reusable heterogeneous catalyst for Suzuki coupling reactions. *Catalysis Communications*, 97, 27-31.
- Rappoport, Z., 1970. Chemistry of the cyano group.
- Rasouli, N., Movahedi, M. ve Doudi, M., 2017. Synthesis and characterization of inorganic mixed metal oxide nanoparticles derived from Zn–Al layered double hydroxide and their antibacterial activity. *Surfaces and Interfaces*, 6, 110-115.

- Ren, Y., Liu, Z., Zhao, S., Tian, X., Wang, J., Yin, W. ve He, S., 2009. Ethylenediamine/Cu (OAc)₂·H₂O-catalyzed cyanation of aryl halides with K₄[Fe(CN)₆]. *Catalysis Communications*, 10(6), 768-771.
- Rosenmund, K. W. ve Struck, E., 1919. Das am Ringkohlenstoff gebundene Halogen und sein Ersatz durch andere Substituenten. I. Mitteilung: Ersatz des Halogens durch die Carboxylgruppe. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 52(8), 1749-1756.
- Sahoo, D.P., Nayak, S., Reddy, K.H., Martha, S. ve Parida, K., 2018. Fabrication of a Co (OH)₂/ZnCr LDH “p–n” heterojunction photocatalyst with enhanced separation of charge carriers for efficient visible-light-driven H₂ and O₂ evolution. *Inorganic Chemistry*, 57, 3840-3854.
- Sahoo, M., Mansingh, S., Subudhi, S., Mohapatra, P. ve Parida, K., 2019. A plasmonic AuPd bimetallic nanoalloy decorated over a GO/LDH hybrid nanocomposite via a green synthesis route for robust Suzuki coupling reactions: a paradigm shift towards a sustainable future. *Catalysis Science & Technology*, 9, 4678-4692.
- Sajadi, S.M., Maham, M. ve Mahmoud, S.A., 2013. K₄[Fe(CN)₆] as non-toxic source of cyanide for the cyanation of aryl halides using Pd-Beta zeolite as a heterogeneous catalyst. *Journal of Chemical Research*, 37, 620-622.
- Sajadi, S. M. ve Maham, M., 2014. A new oxazole ligand for the copper-catalyzed cyanation of aryl halides with K₄[Fe(CN)₆]. *Letters in Organic Chemistry*, 11, 136-140.
- Sandmeyer, T., 1884. Ueber die Ersetzung der Amidgruppe durch Chlor in den aromatischen Substanzen. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 17(2), 1633-1635.
- Saranya, S., Neetha, M., Aneja, T. ve Anilkumar, G., 2020. Recent Trends in the Iron-Catalyzed Cyanation Reactions. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 362, 4543-4551.
- Schareina, T., Zapf, A. ve Beller, M., 2004. Improving palladium-catalyzed cyanation of aryl halides: development of a state-of-the-art methodology using potassium hexacyanoferrate (II) as cyanating agent. *Journal of Organometallic Chemistry*, 689(24), 4576-4583.
- Schareina, T., Zapf, A. ve Beller, M., 2004. Potassium hexacyanoferrate (II)—a new cyanating agent for the palladium-catalyzed cyanation of aryl halides. *Chemical Communications*, (12), 1388-1389.
- Schareina, T., Zapf, A. ve Beller, M., 2005. An environmentally benign procedure for the Cu-catalyzed cyanation of aryl bromides. *Tetrahedron Letters*, 46, 2585-2588.

- Schareina, T., Jackstell, R., Schulz, T., Zapf, A., Cotte, A., Gotta, M. ve Beller, M., 2009. Increasing the Scope of Palladium-Catalyzed Cyanations of Aryl Chlorides. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 351(4), 643-648.
- Sharma, K.K., Buckley, R.P. ve Asefa, T., 2008. Optimizing Acid– Base Bifunctional Mesoporous Catalysts for the Henry Reaction: Effects of the Surface Density and Site Isolation of Functional Groups. *Langmuir*, 24, 14306-14320.
- Subudhi, S., Mansingh, S., Tripathy, S.P., Mohanty, A., Mohapatra, P., Rath, D. ve Parida, K., 2019. The fabrication of Au/Pd plasmonic alloys on UiO-66-NH₂: an efficient visible light-induced photocatalyst towards the Suzuki Miyaura coupling reaction under ambient conditions. *Catalysis Science & Technology*, 9, 6585-6597.
- Sundermeier, M., Mutyala, S., Zapf, A., Spannenberg, A. ve Beller, M., 2003. A convenient and efficient procedure for the palladium-catalyzed cyanation of aryl halides using trimethylsilylcyanide. *Journal of Organometallic Chemistry*, 684(1-2), 50-55.
- Suresh Kumar, B., Amali, A.J. ve Pitchumani, K., 2015. Fabrication of Pd nanoparticles embedded C@ Fe₃O₄ core–shell hybrid nanospheres: an efficient catalyst for cyanation in aryl Halides. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 22907-22917.
- Tang, Y., Wu, F., Fang, L., Guan, T., Hu, J. ve Zhang, S., 2019. A comparative study and optimization of corrosion resistance of ZnAl layered double hydroxides films intercalated with different anions on AZ31 Mg alloys. *Surface and Coatings Technology*, 358, 594-603.
- Tao, Q., He, H., Frost, R.L., Yuan, P. ve Zhu, J., 2009. Nanomaterials based upon silylated layered double hydroxides. *Applied Surface Science*, 255, 4334-4340.
- Tas, E., Kilic, A., Konak, N. ve Yilmaz, I., 2008. The sterically hindered salicylaldimine ligands with their copper (II) metal complexes: Synthesis, spectroscopy, electrochemical and thin-layer spectroelectrochemical features. *Polyhedron*, 27(3), 1024-1032.
- Tsuji, T., Kakita, T. ve Tsuji, M., 2003. Preparation of nano-size particles of silver with femtosecond laser ablation in water. *Applied Surface Science*, 206(1-4), 314-320.
- Vafaezadeh, M., Hashemi, M.M. ve Karbalaie-Reza, M., 2016. The possibilities of palladium-catalyzed aromatic cyanation in aqueous media. *Inorganic Chemistry Communications*, 72, 86-90.
- Vahedi, V. ve Pasbakhsh, P., 2014. Instrumented impact properties and fracture behaviour of epoxy/modified halloysite nanocomposites. *Polymer Testing*, 39, 101-114.
- Vajtai, R. (Ed.), 2013. *Springer handbook of nanomaterials*. Springer Science & Business Media.

- Van Hyning, D. L. ve Zukoski, C. F., 1998. Formation mechanisms and aggregation behavior of borohydride reduced silver particles. *Langmuir*, 14(24), 7034-7046.
- Veerakumar, P., Thanasekaran, P., Lu, K.-L., Liu, S.-B. ve Rajagopal, S., 2017. Functionalized silica matrices and palladium: A versatile heterogeneous catalyst for Suzuki, Heck, and Sonogashira reactions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 6357-6376.
- Veisi, H., Hemmati, S. ve Safarimehr, P., 2018. In situ immobilized palladium nanoparticles on surface of poly-methyldopa coated-magnetic nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PMDA}/\text{Pd}$): A magnetically recyclable nanocatalyst for cyanation of aryl halides with $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. *Journal of Catalysis*, 365, 204-212.
- Veisi, H., 2019. Efficient cyanation of aryl halides with $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ catalyzed by encapsulated palladium nanoparticles in biguanidine–chitosan matrix as core–shell recyclable heterogeneous nanocatalyst. *Polyhedron*, 159, 212-216.
- Veisi, H., Tamoradi, T., Karmakar, B., Mohammadi, P. ve Hemmati, S., 2019. In situ biogenic synthesis of Pd nanoparticles over reduced graphene oxide by using a plant extract (*Thymra spicata*) and its catalytic evaluation towards cyanation of aryl halides. *Materials Science and Engineering: C*, 104, 109919.
- Weber, S. K., Bremer, S. ve Trapp, O., 2010. Integration of reaction and separation in a micro-capillary column reactor—Palladium nanoparticle catalyzed C–C bond forming reactions. *Chemical Engineering Science*, 65(7), 2410-2416.
- Wu, K., Rong, Q., Sun, N., Hu, B., Shen, Z., Jin, L. ve Hu, X., 2021. Nickel-Catalyzed Amination of Aryl Nitriles for Accessing Diarylamines through C–CN Bond Activation. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 363(20), 4708-4713.
- Wu, M.-C., Hsiao, K.-C., Chang, Y.-H. ve Chan, S.-H., 2018. Photocatalytic hydrogen evolution of palladium nanoparticles decorated black TiO_2 calcined in argon atmosphere. *Applied Surface Science*, 430, 407-414.
- Wu, Z. C., Yang, Q., Ge, X., Ren, Y. M., Yang, R. C. ve Tao, T. X., 2017. Pd–Cu Bimetallic Catalyst on Amidoxime Fiber Realizing an Alternative and High-Efficient Cyanation of Aryl Halide. *Catalysis Letters*, 147(6), 1333-1338.
- Yang, F., Zhang, B., Dong, S., Tang, Y., Hou, L., Chen, Z., Li, Z., Yang, W., Xu, C. ve Wang, M., 2018. Silica nanosphere supported palladium nanoparticles encapsulated with graphene: High-performance electrocatalysts for methanol oxidation reaction. *Applied Surface Science*, 452, 11-18.
- Yarger, M.S., Steinmiller, E.M. ve Choi, K.-S., 2008. Electrochemical synthesis of Zn–Al layered double hydroxide (LDH) films. *Inorganic Chemistry*, 47, 5859-5865.
- Yeung, P. Y., So, C. M., Lau, C. P. ve Kwong, F. Y., 2010. A Mild and Efficient Palladium-Catalyzed Cyanation of Aryl Mesylates in Water or *t*BuOH/Water. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(47), 8918-8922.

- Yeung, P. Y., Tsang, C. P. ve Kwong, F. Y., 2011. Efficient cyanation of aryl bromides with $K_4Fe(CN)_6$ catalyzed by a palladium-indolylphosphine complex. *Tetrahedron Letters*, 52(52), 7038-7041.
- Yu, C., Ma, X. ve Song, Q., 2020. Palladium-catalyzed cyanation of aryl halides with in situ generated CN^- from $ClCF_2H$ and $NaNH_2$. *Organic Chemistry Frontiers*, 7, 2950-2954.
- Yu, H., Richey, R.N., Miller, W.D., Xu, J. ve May, S.A., 2011. Development of Pd/C-catalyzed cyanation of aryl halides. *The Journal of Organic Chemistry*, 76, 665-668.
- Zhang, Q., Xu, J., Yan, D., Li, S., Lu, J., Cao, X. ve Wang, B., 2013a. The in situ shape-controlled synthesis and structure–activity relationship of Pd nanocrystal catalysts supported on layered double hydroxide. *Catalysis Science & Technology*, 3, 2016-2024.
- Zhang, Y., Fang, H., Zhang, Y., Wen, M., Wu, D. ve Wu, Q., 2019. Active cobalt induced high catalytic performances of cobalt ferrite nanobrushes for the reduction of p-nitrophenol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 535, 499-504.
- Zhang, Y.X., Hao, X.D., Kuang, M., Zhao, H. ve Wen, Z.Q., 2013b. Preparation, characterization and dye adsorption of Au nanoparticles/ZnAl layered double oxides nanocomposites. *Applied Surface Science*, 283, 505-512.
- Zheng, S., Yu, C. ve Shen, Z., 2012. Ethyl cyanoacetate: a new cyanating agent for the palladium-catalyzed cyanation of aryl halides. *Organic Letters*, 14, 3644-3647.
- Zhou, W., Wang, X., Wang, C., Li, W. ve Chen, Z., 2020. Surface area expansion by flower-like nanoscale layered double hydroxides for high efficient stir bar sorptive extraction. *Analytica Chimica Acta*, 1116, 45-52.
- Zhou, W., Zhang, L. ve Jiao, N., 2009. Direct transformation of methyl arenes to aryl nitriles at room temperature. *Angewandte Chemie*, 121(38), 7228-7231.
- Zümreoglu-Karan, B. ve Ay, A., 2012. Layered double hydroxides—multifunctional nanomaterials. *Chemical Papers*, 66(1), 1-10.

EKLER

EK A. ^1H NMR ve ^{13}C NMR Verileri ve Spektrumları

4-Nitrobenzonitril (çizelge 4.1, satır 10)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7,82 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8,29 (d, J = 8,8 Hz, 2H); ^{13}C NMR(CDCl_3): 116,76, 118,38, 124,29, 133,47, 150,11

3-Nitrobenzonitril (çizelge 4.1, satır 5 ve 11)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7,68 (dd, J_1 = 7,6 Hz, J_2 = 8,4 Hz, H), 7,94 (d, J = 7,6 Hz, H), 8,42 (d, J = 8,4 Hz, H), 8,47 (s, H);

^{13}C NMR (CDCl_3): 114,21, 116,50, 127,23, 127,51, 130,66, 132,57, 148,32.

1,4- Disiyanobenzen (çizelge 4.1, satır 12 ve 15)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7,73 (s, 130,4H);

^{13}C NMR (CDCl_3): 116,76, 116,99, 132,80.

4-Metoksibenzonitril (çizelge 4.1, satır 4, 9 ve 15)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 3,78 (s, 3H), 6,87 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 7,51 (d, J = 8,8 Hz, 2H);

^{13}C NMR (CDCl_3): 54,53, 103,03, 113,77, 118,17, 132,96, 161,88.

4-Metilbenzonitril (çizelge 4.1, satır 1 ve 6)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 2,35 (s, 3H), 7,19 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 7,47 (d, J = 8,0 Hz, 2H);

^{13}C NMR (CDCl_3): 20,72, 108,31, 118,10, 128,82, 131,05, 142,61.

3-Metilbenzonitril (çizelge 4.1, satır 2 ve 7)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 2,29 (s, 3H), 7,25-7,34 (m, 4H);

^{13}C NMR (CDCl_3): 20,07,111,27, 117,96, 127,98, 128,22, 131,43, 132,61, 138,22.

2-Metilbenzonitril (çizelge 4.1, satır 3 ve 8)

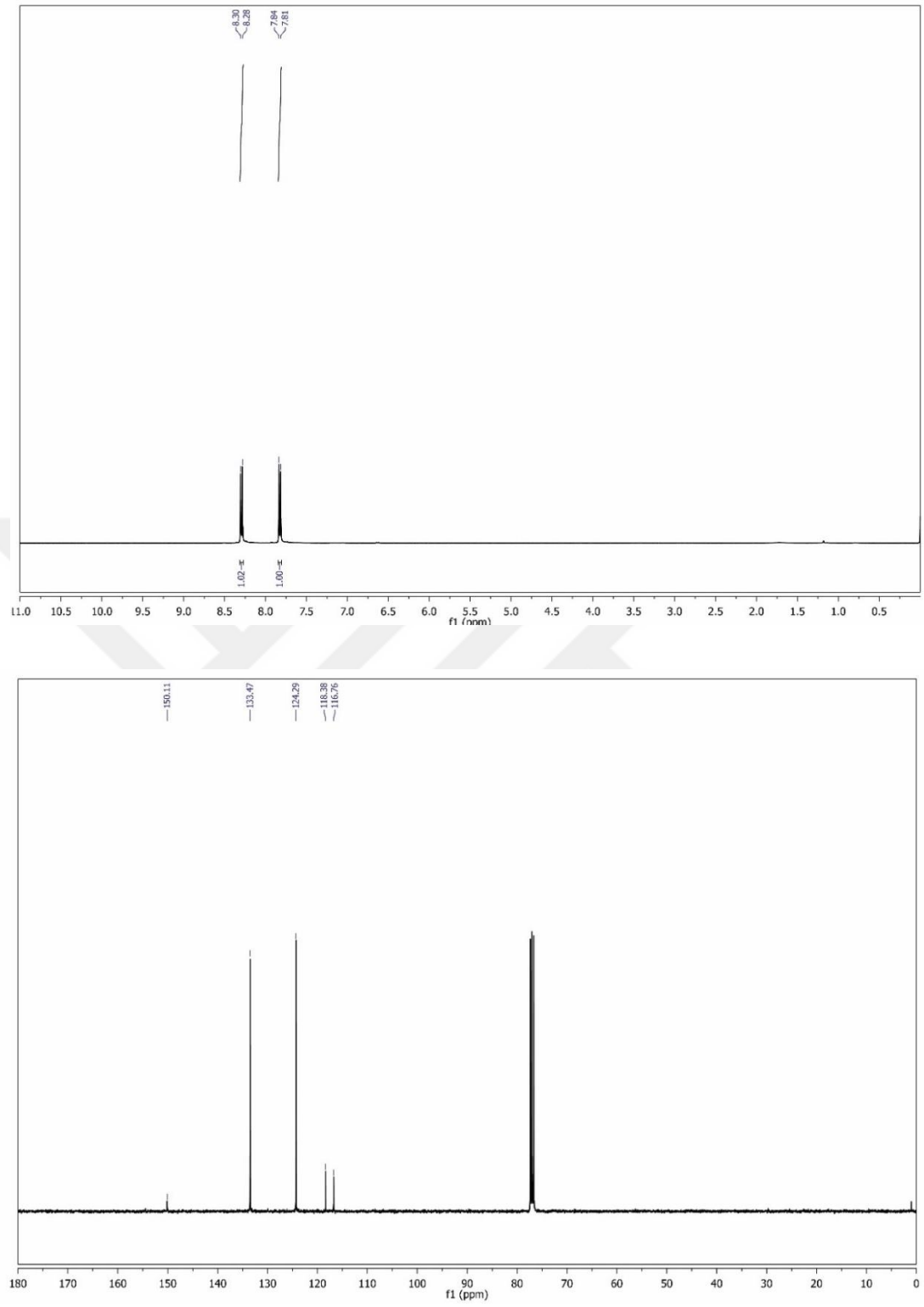
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 2,47 (s, 3H), 7,18 (t, J = 7,6 Hz, H), 7,23 (d, J = 7,6 Hz, H), 7,40 (t, J = 7,6 Hz, H), 7,51 (d, J = 7,6 Hz, H);

^{13}C NMR (CDCl_3): 19,41, 111,82, 117,07,125,20, 129,21, 131,48, 131,59, 140,91.

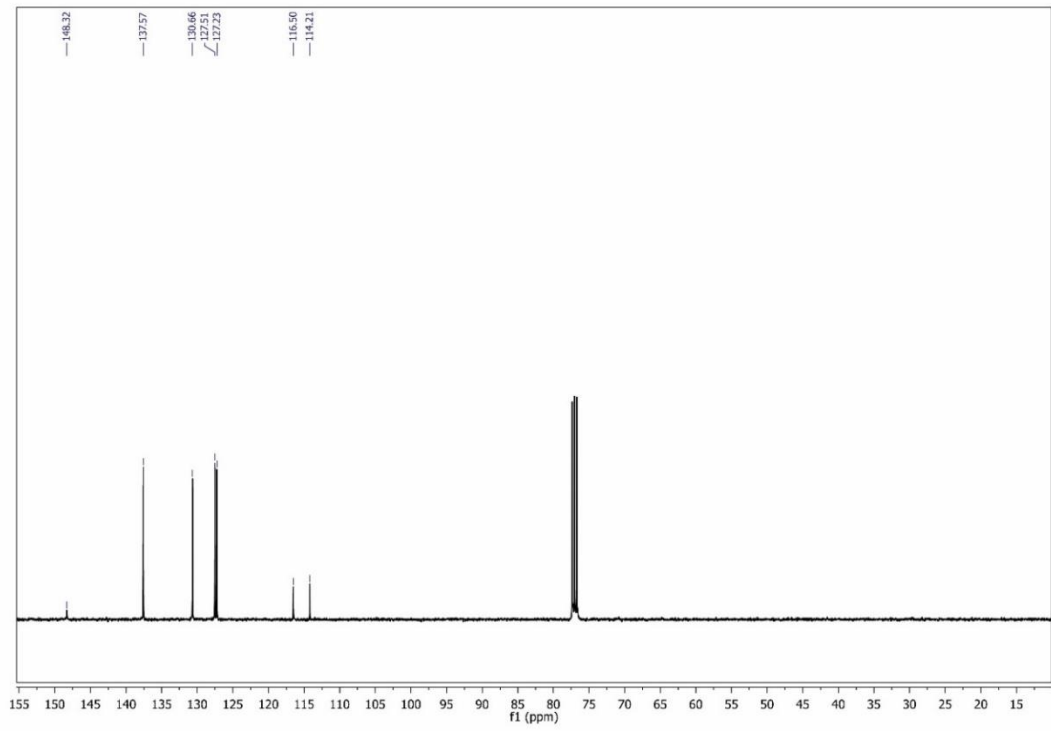
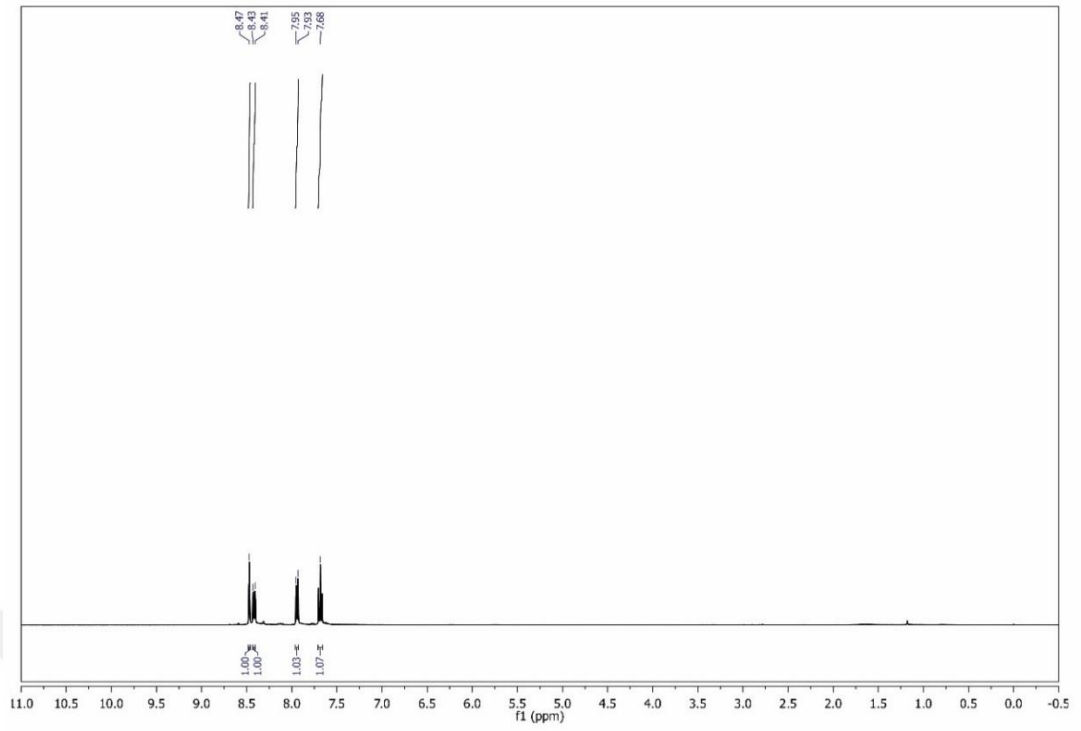
1-Naftonitril (çizelge 4.1, satır 13)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7,42 (dd, J_1 = 8 Hz, J_2 = 7,6 Hz, H), 7,52 (t, J = 8 Hz, H), 7,60 (t, J = 8 Hz, H), 7,82 (t, J = 6,8 Hz, 2H), 7,98 (d, J = 8,4 Hz, H), 8,14 (d, J = 8 Hz, H);

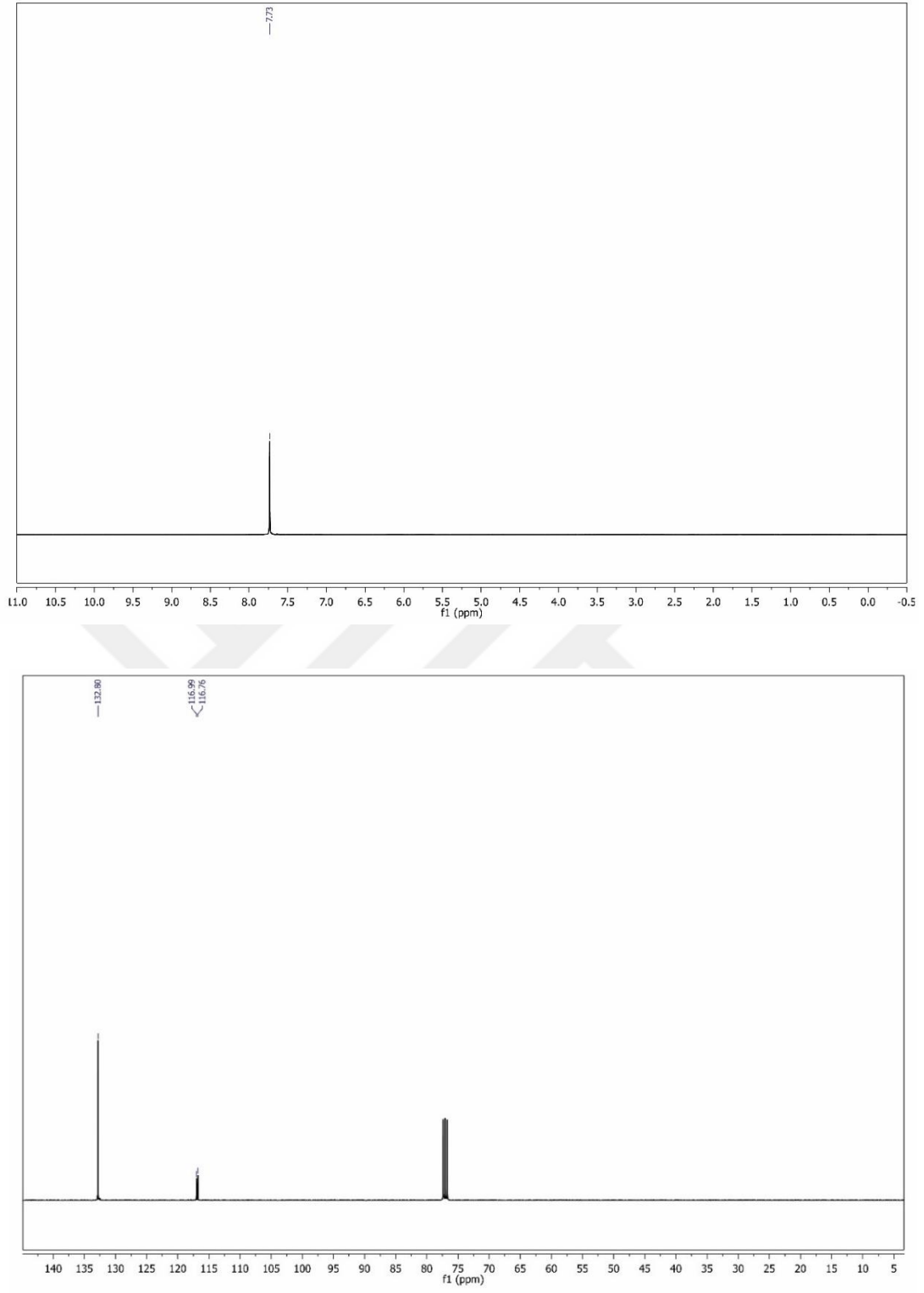
^{13}C NMR (CDCl_3): 109,23, 116,75, 123,89, 124,14, 126,52, 127,57, 127,63, 131,37, 131,58, 131,94, 132,23.



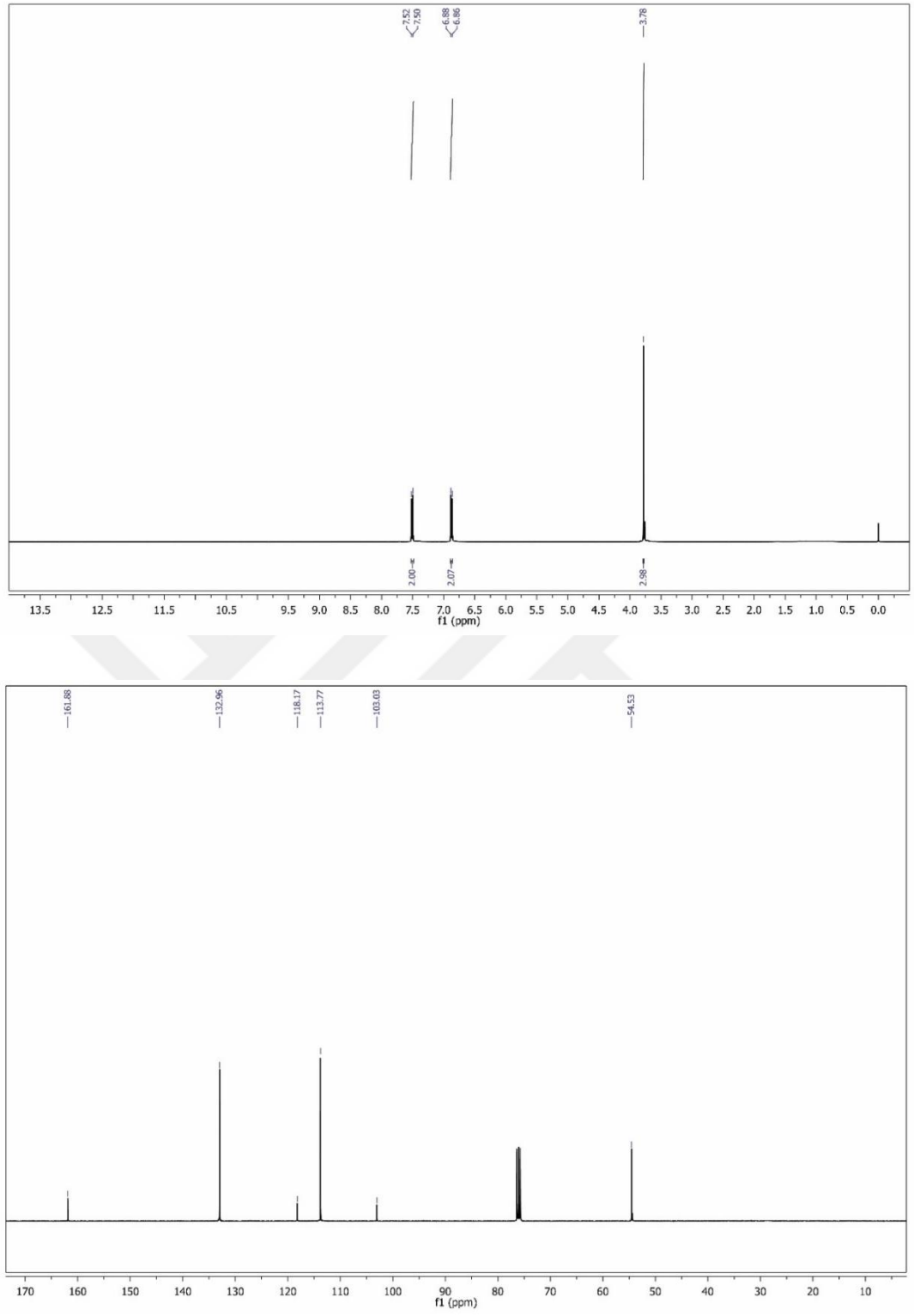
Şekil A.1. 4-Nitrobenzonitrile ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.



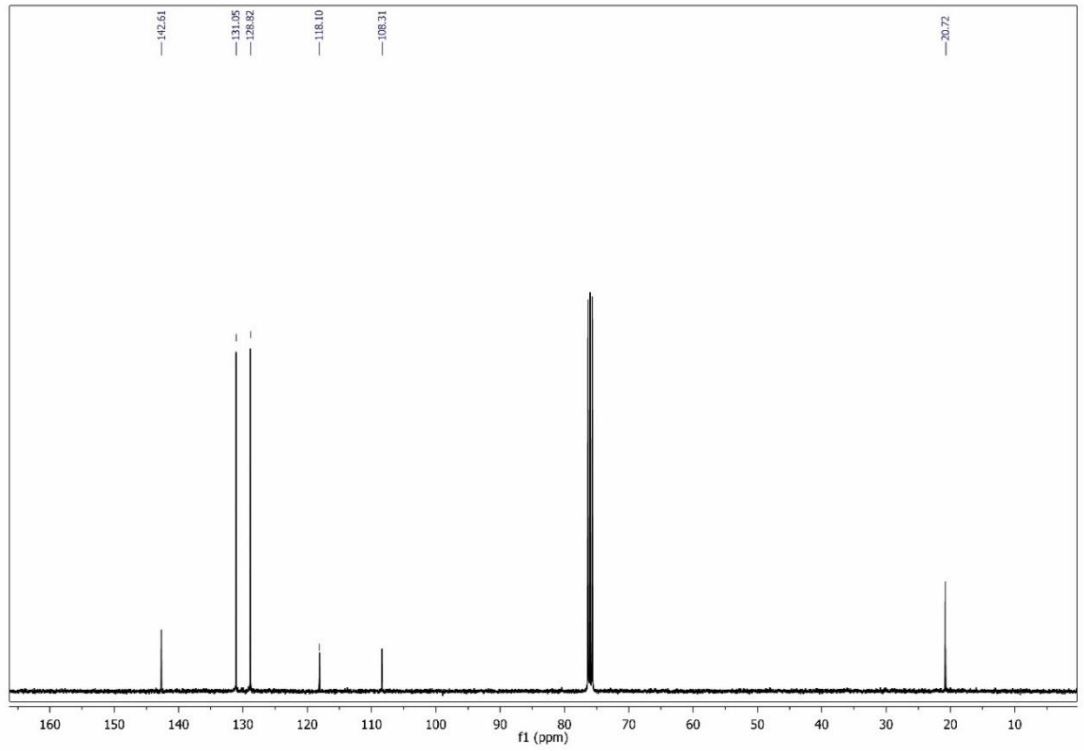
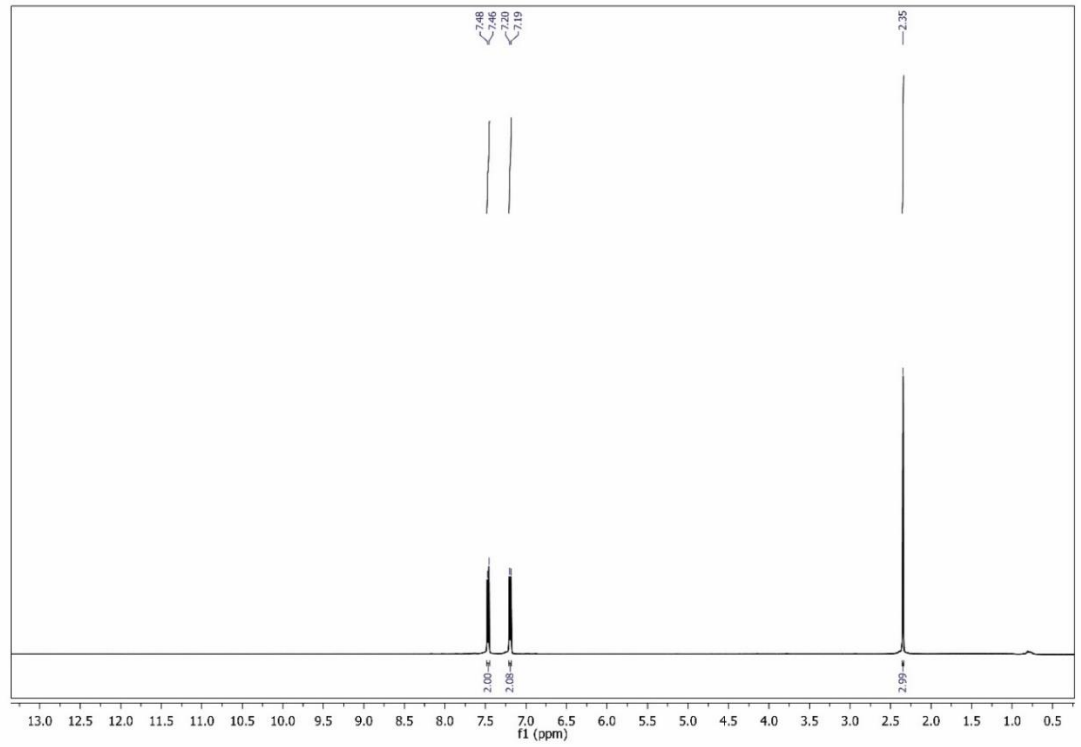
Şekil A.2. 3-Nitrobenzonitrile ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları.



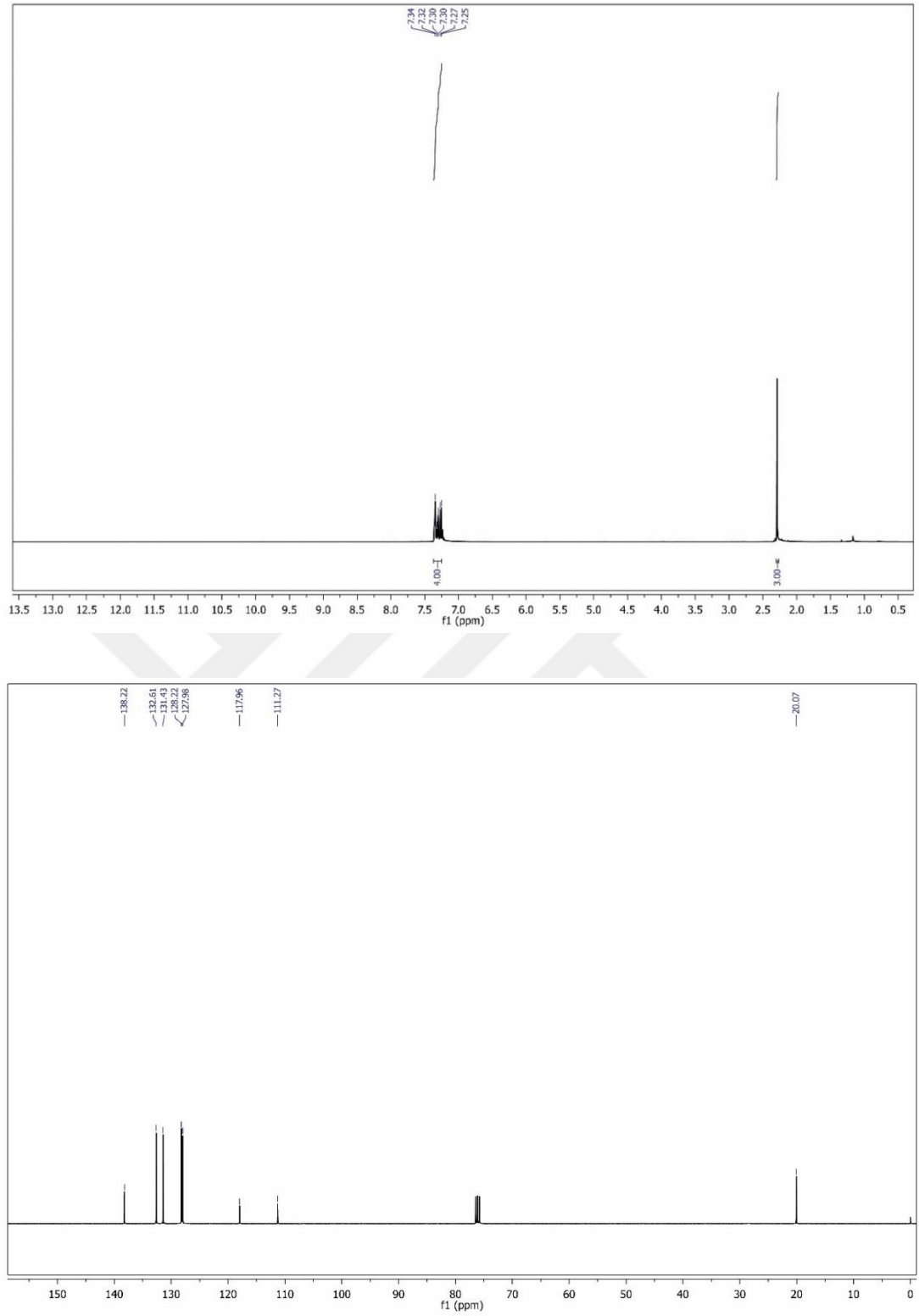
Şekil A.3. 1,4-Disiyanobenzen ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.



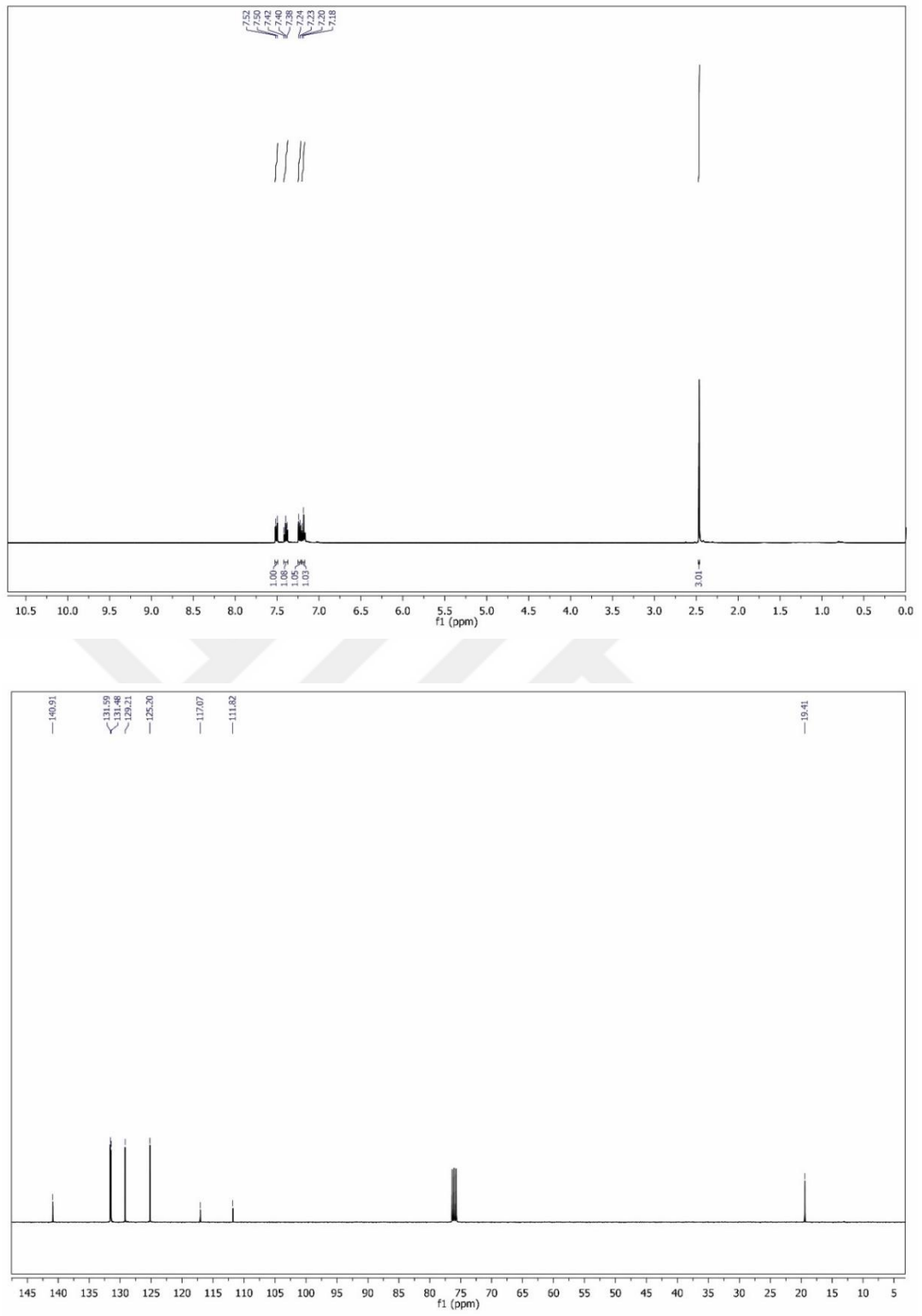
Şekil A.4. 4-Metoksibenzonitrile ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.



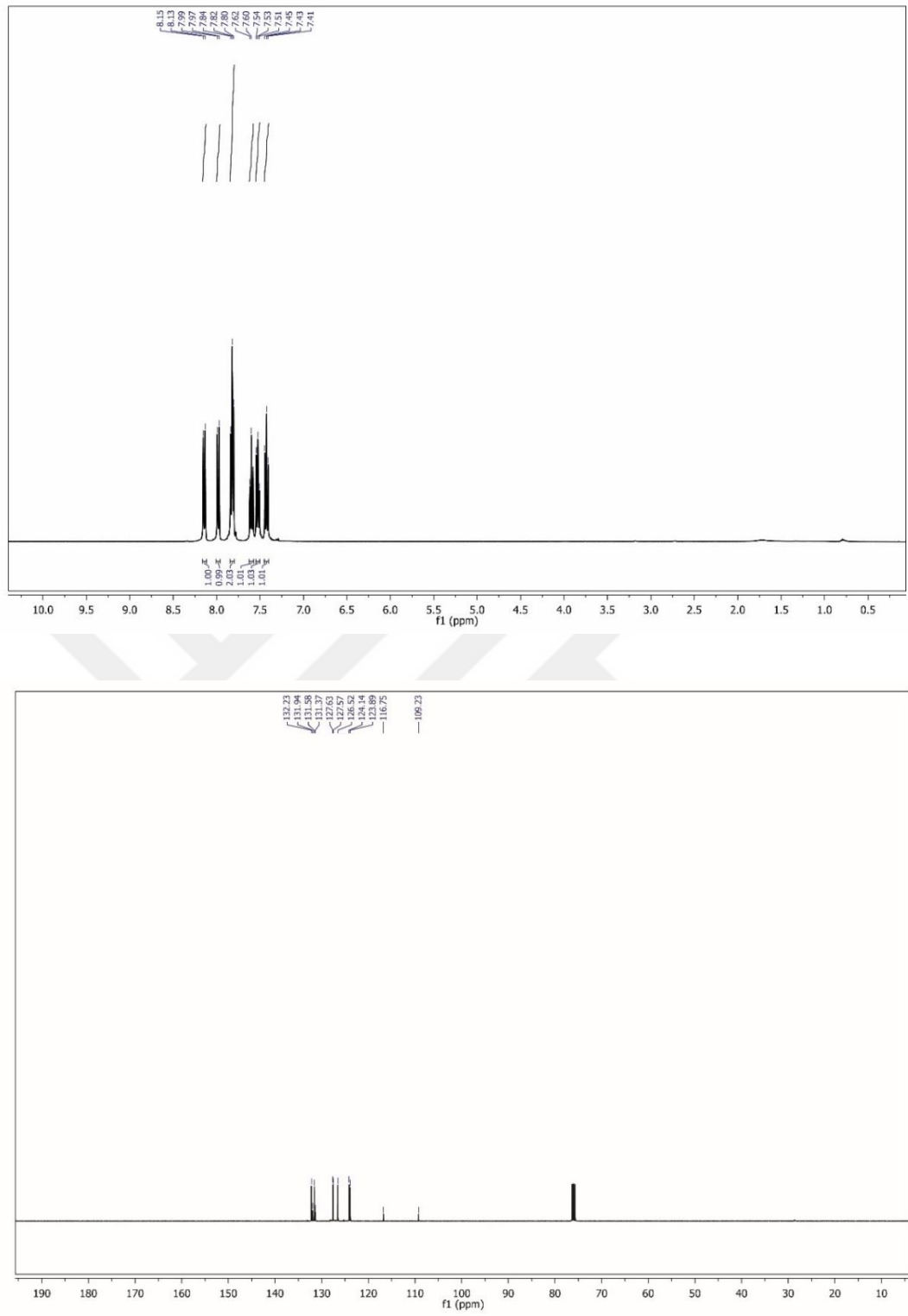
Şekil A.5. 4-Metilbenzonitrile ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları.



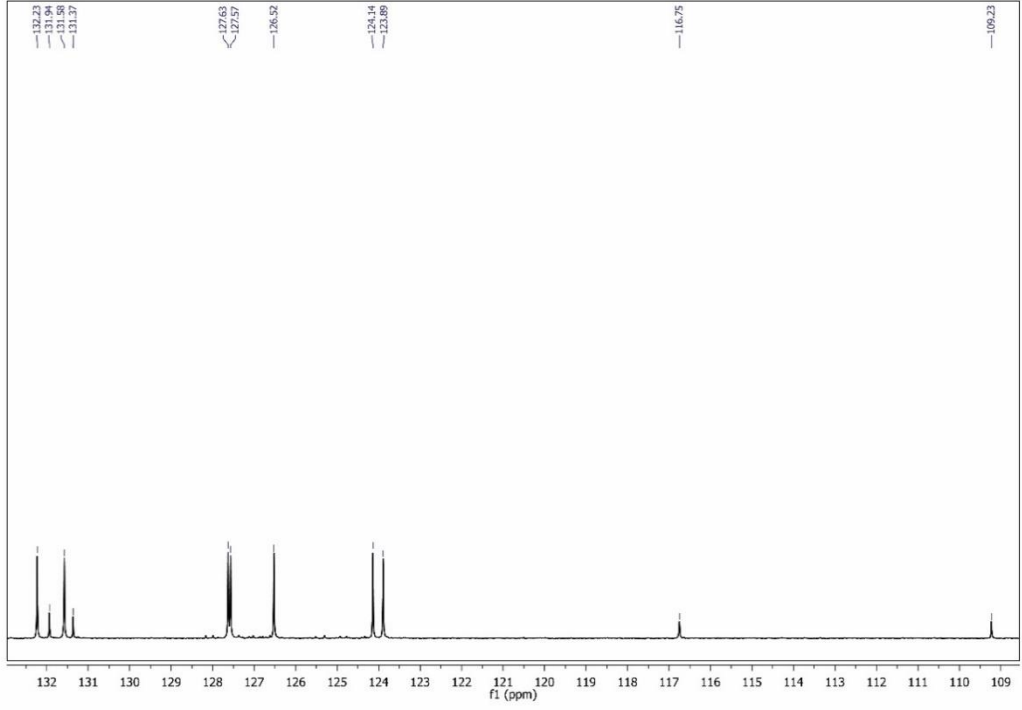
Şekil A.6. 3-Metilbenzonitrile ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.



Şekil A.7. 2-Metilbenzonitrile ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.



Şekil A.8. 1-Naftonitrile ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.



Şekil A.8 (devam). 1-Naftonitrile ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Melike ÇALIŞKAN

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : Aksaray Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2010-2020

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, 2020-2022

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLERİ

1.

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

1. Çalışkan, M. ve Baran, T., 2022. Immobilized palladium nanoparticles on Schiff base functionalized ZnAl layered double hydroxide: A highly stable and retrievable heterogeneous nanocatalyst towards aryl halide cyanations. Applied Clay Science, 219, 106433.