

**g-C₃N₄/TiO₂ DESTEKLİ Ru(0) NANOPARÇACIKLARIN
(Ru@g-C₃N₄/TiO₂) TRANSFER HİDROJENASYON
REAKSİYONLARINDAKİ FOTOKATALİTİK
ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

CİHAT YURTDAŞ

AĞUSTOS 2023

DİYARBAKIR

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**g-C₃N₄/TiO₂ DESTEKLİ Ru(0) NANOPARÇACIKLARIN
(Ru@g-C₃N₄/TiO₂) TRANSFER HİDROJENASYON
REAKSİYONLARINDAKİ FOTOKATALİTİK
ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Cihat YURTDAŞ

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

AĞUSTOS 2023

DİYARBAKIR

**g-C₃N₄/TiO₂ DESTEKLİ Ru(0) NANOPARÇACIKLARIN (Ru@g-C₃N₄/TiO₂)
TRANSFER HİDROJENASYON REAKSİYONLARINDAKİ
FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

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

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

Prof. Dr. Murat AYDEMİR
Danışman, **Kimya Bölümü, Dicle Üniversitesi**

Sınav Jürisi:

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

Prof. Dr. Murat AYDEMİR (**)
Kimya Bölümü, Dicle Üniversitesi

Prof. Dr. Feyyaz DURAP
Kimya Bölümü, Dicle Üniversitesi



Savunma Tarihi: 01 / 08 / 2023

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

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

Ailemizin eczacısı değerli ağabeyim Ferhat'a...

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

Ad, Soyad: Cihat YURTDAŞ

İmza:

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca engin bilgi ve deneyimleri ile bu çalışmanın ortaya çıkmasında büyük emeği olan ve her konuda yardımlarını esirgemeyip bana yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Murat AYDEMİR'e ve değerli bilgileri ile gece gündüz demeden yanımda olan ve desteklerini hiç esirgemeyen danışman hocam olmasa bile enaz danışmanım kadar daima yanımda olan Sayın Prof. Dr. Feyyaz DURAP'a;

Enerjisi ile destek olan kıymetli hocam sayın Prof. Dr. Akın BAYSAL'a; lisans bitirme tezimde birlikte çalıştığım, yüksek lisans öğrenimim süresince desteği ile her zaman yanımda olan Dicle Üniversitesi Öğretim Üyeleri Prof. Dr. Nermin MERİÇ'e ve Prof. Dr. Cezmi KAYAN'a; Doç. Dr. Duygu ELMA KARAKAŞ'a; GC cihazı ile ilgili bana desteğini sunan Dr. Uğur IŞIK'a; bu tezin yazımında yoğun desteğini gördüğüm Dr. Halil İbrahim ÖNAL'a;

Dicle Üniversitesi DÜBTAM'da, XRD analizlerini yapan Canan Aytuğ AVA'ya; TEM analizlerini yapan Dr. Pelin UĞURLU'ya; FT-IR analizleri Dr. Filiz KOYUNCU'ya;

Çalışmalarım süresince yardımları, enerjileri ve dostça yaklaşımları için birlikte hazırlandığımız lisansüstü yol arkadaşlarım Nafiye UĞUR'a, Fatma KIZIL'a, Abdurrahman KAYMAZ'a ve Mehmet Fatih BODAKÇI'ya;

Canım annem Hüsniye ve her türlü desteğini gördüğüm canım babam Mehmet'e; Ömrümü adadığım ve beni daima özleyen biricik oğullarım Baran ve Deniz Arda'ya; yaşamımızı birleştığımızden bugüne kadar beni her koşulda destekleyen sevgili eşim Ferah'a;

Ayrıca FBE.22.009 numaralı bu projeye destek vererek çalışmalarımın gerçekleşmesine büyük katkıda bulunan DÜBAP'a (Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
EKLER LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xiii
ÖZET.....	xv
ABSTRACT	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Nanobilim ve Nanoteknoloji	1
1.2. Nanoparçacık/Nanopartikül.....	3
1.3. Geçiş Metal Nanoparçacıkların Sentezi	4
1.3.1. Geçiş metal nanoparçacıkların kararlılığı ve kararlılığının önemi	5
1.4. Kataliz ve Katalizör.....	6
1.5. Nanaokatalizör.....	7
1.6. Fotokataliz	7
1.6.1. Yarı iletken TiO ₂ yapısı	8
1.6.2. Grafitik karbon nitrür (g-C ₃ N ₄) fotokatalizörü	10
1.7. Hidrojenasyon	12
1.7.1. Moleküler hidrojenasyon	12
1.7.2. Transfer hidrojenasyon (TH)	12
1.7.3. Transfer hidrojenasyonda hidrojen kaynakları	13
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	15
3. MATERYAL VE METOT	20
3.1. Materyaller ve Kimyasallar	20
3.1.1. Gaz Kromatografi cihazında kullanılan TH reaksiyonu için parametreler.....	20
3.2. Metot	20
3.2.1. Grafitik karbon nitrürün (g-C ₃ N ₄) hazırlaması	20
3.2.2. TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ (TCN) destek maddesinin hazırlanması.....	22
3.2.3. Kütlece farklı oranlarda (%0,1, %0,5, %1, %2, %3) Ru içeren TCN nanokatalizörünün hazırlanması	22

3.2.4. Ru/TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ (4:1) nanokompozitinin katalitik hidrojen transfer reaksiyonu	24
3.2.5. Ru/TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ (1:4:1) nanokompozitinin fotokatalitik hidrojen transfer reaksiyonu	27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
4.1. TCN (g-C ₃ N ₄ /TiO ₂) Nanokompozitinin Tanımlanması	29
4.1.1. FT-IR spektrumlarının tanımlanması.....	29
4.1.2. TEM görüntülerinin tanımlaması.....	31
4.1.3. TEM-EDX spektrumu tanımlanması	32
4.1.4. SEM görüntülerinin tanımlanması.....	33
4.1.5. SEM-EDX spektrumunun tanımlanması	34
4.2. Ru@TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ Nanokatalizörünün Tanımlanması.....	34
4.2.1. FT-IR spektrumlarının tanımlanması.....	34
4.2.2 HRTEM görüntülerinin tanımlaması.....	35
4.2.3. TEM-EDX spektrumunun tanımlanması	36
4.2.4. SEM görüntülerinin tanımlanması.....	37
4.2.5. SEM-EDX spektrumunun tanımlanması	37
4.2.6. P-XRD spektrumunun tanımlanması	38
4.2.7. XPS spektrumlarının tanımlanması	39
4.2.8. UV-Vis spektrumunun tanımlanması	40
4.2.9. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı tanımlanması.....	41
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	43
KAYNAKLAR	46
EKLER.....	51
ÖZGEÇMİŞ	53

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Farklı cisimlerin nano boyutlarda gösterimi	2
Şekil 1.2 Boyut ölçüleri karşılaştırılması	3
Şekil 1.3 Yüzeydeki atom sayısı ile tanecik büyüklüğü ilişkisinin gösterimi.....	4
Şekil 1.4 Nano üretim teknikleri	5
Şekil 1.5 Nano boyutta parçacık üretiminde kullanılan başlıca yöntemler.....	5
Şekil 1.6 Katalizörün reaksiyonun ilerleyişine etkisi.....	6
Şekil 1.7 Fotokatalitik tepkime mekanizmasının şeması.	8
Şekil 1.8 g-C ₃ N ₄ 'ün tri-s-triazin bazlı iki boyutlu yapısı (C, gri; N, mavi).....	10
Şekil 1.9 g-C ₃ N ₄ 'ün uygulama alanları.....	11
Şekil 1.10 Çift bağlı organik bileşiklerin moleküler hidrojenasyonla indirgenmesi. 12	
Şekil 1.11 Transfer hidrojenasyon ile çoklu bağların indirgenmesi	13
Şekil 1.12 İzopropanolün proton donörü olarak kullanımı reaksiyon şeması.....	14
Şekil 1.13 Formikasit-trietilamin (HCO ₂ H/Et ₃ N)'in hidrojen kaynağı olarak kullanımı reaksiyon şeması.	14
Şekil 2.1 Au/TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ (1:4:1) (A) XRD deseni, (B) UV-vis spektrumu, TEM (C) mikrofrafı ve HRTEM (D) mikrofrafı	15
Şekil 2.2 g- C ₃ N ₄ Ru/g-C ₃ N ₄ 'ün elde edilme koşulları.....	16
Şekil 2.3 Ru/g-C ₃ N ₄ 'ün farklı boyutlardaki TEM görüntüleri (A) 0.5 µm ve (B) 50 nm [52].....	16
Şekil 2.4 (A) g-C ₃ N ₄ ve (B) Ru/g-C ₃ N ₄ 'ün SEM görüntüleri.....	17
Şekil 2.5 Fotokatalitik hidrojen transfer reaksiyonun muhtemel reaksiyon mekanizması.....	17
Şekil 2.6 [Ru(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) ₃]Cl ₂ @g-C ₃ N ₄ şeması	18
Şekil 2.7 Ru komplekslerinin g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ hibrit hassaslaştırma şeması.....	18
Şekil 2.8 Ru@MTiO ₂ nanokatalizörünün oluşumu için şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.9 Levülinik asidin metanol ile esterleşmesi reaksiyon şeması.....	19
Şekil 2.10 Ru@MTiO ₂ 'nin TEM görüntüleri A (20nm) ve B (2nm) , Ru@MTiO ₂ 'nin EDX analizi.....	19
Şekil 3.1 Yüksek sıcaklıklara (3000 °C) çıkabilen kül fırını (Nobertherm)	21
Şekil 3.2 Yüksek sıcaklıkta sırlanmış porselen kroze (50 ml).....	21
Şekil 3.3 Grafitik karbonitrürün (g-C ₃ N ₄) tepkime denklemi.....	21

Şekil 3.4 Hazırlanan TCN nanokompozitinin a. Reaksiyon kabı b. Malzeme saklama kabı.....	22
Şekil 3.5 TCN nanokompozitine Ru metalinin yüklemesi aşamaları	23
Şekil 3.6 Ru/TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ (4:1) nanokompozitinin alkolden ketonlara hidrojen transfer tepkime şeması.....	25
Şekil 3.7 a. Ru@TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ Nanokompozitinin alkolden ketonlara katalitik hidrojen transferi deney düzeneği b. alkolden ketonlara katalitik hidrojen transferi için kullanılan tek boyunlu schlenk kabı.....	25
Şekil 3.8 İzopropanol ile transfer hidrojenasyon üzerine önerilen mekanizma	26
Şekil 3.9 Ru/TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ (4:1) Nanokompozitinin Fotokatalitik Hidrojen Transfer Reaksiyon Düzeneği.....	27
Şekil 3.10 Ru/TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ (4:1) nanokompozitinin fotokatalitik hidrojen transfer reaksiyon denklemi	28
Şekil 4.1 g-C ₃ N ₄ 'ün FT-IR spektrumu.....	30
Şekil 4.2 TCN Nanokompozitinin FTIR spektrumu	30
Şekil 4.3 g-C ₃ N ₄ 'ün HRTEM Görüntüsü a. 100 nm b. 50 nm c. 20 nm d. 10 nm....	31
Şekil 4.4 TiO ₂ anataz TEM görüntüsü	32
Şekil 4.5 TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ (4:1) HRTEM Görüntüsü	32
Şekil 4.6 TCN'nin TEM-EDX Spektrumu.....	33
Şekil 4.7 SEM görüntüleri a. TiO ₂ anataz [17], b. g-C ₃ N ₄ , c. TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ (4:1).....	33
Şekil 4.8 TCN'nin SEM-EDX Spektrumu.....	34
Şekil 4.9 Grafitik karbonitrit tabanlı titanyum dioksit ile desteklenmiş Ru(0) nanokatalizörünün [Ru@TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ (4:1)] FTIR spektrumu	35
Şekil 4.10 Üretilen TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ (4:1) destekli Ru@TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ nanokompozitinin HRTEM görüntüsü a.100 nm, b.20nm, c.5nm ve d.2nm ve iç parçacık kafes aralığı	35
Şekil 4. 11 Ru@TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ (4:1) nanopartikül boyut histogramı	36
Şekil 4.12 TEM-EDX Spektrumu	36
Şekil 4.13 SEM görüntüleri a) TiO ₂ anataz [17], b) g-C ₃ N ₄ , c) TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ (4:1) d) Ru@TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	37
Şekil 4.14 Ru@TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ nanokatalizörün SEM görüntüsü.....	37
Şekil 4.15 SEM-EDX Spektrumu	38
Şekil 4.16 Ru@TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ (4:1) nanokompozitinin XRD spektrumu	39

Şekil 4.17 Ru@ TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ (4:1) nanokompozitinin XPS Spektrumları a. Survey Scan Taraması b. Ru3p c. C1s d. Ti2p e. N1s f. O1s.....	40
Şekil 4.18 Ru@ TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ (1:4:1) nanokompozitinin UV-Vis spektroskopisi.....	41
Şekil 4.19 TiO ₂ -C ₃ N ₄ ve Ru@TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ 'e ait N ₂ -adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi.....	42



TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1 Titanyum dioksit (TiO_2) anataz ve rutilin özelliklerinin karşılaştırılması... 9	9
Tablo 2.1 Ru@MTiO_2 nanokatalizörünün farklı çözücülerdeki LA dönüşümü ^a 19	19
Tablo 3.1 Asetofenonun $\text{Ru/TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (1:4:1) nanokompoziti tarafından katalizlenerek izopropanol ile katalitik hidrojen transferinin GC dönüşüm oranları. 26	26
Tablo 3.2 Asetofenonun $\text{Ru/TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (1:4:1) nanokompoziti tarafından katalizlenerek izopropanol ile fotokatalitik hidrojen transferinin GC dönüşüm oranları. 28	28
Tablo 4.1 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ destek maddesi ile %2 metal yüklü $\text{Ru@TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanokatalizörünün BJH metoduna göre BET analizi sonuçları 42	42

EKLER LİSTESİ

Ek 1: Asetofenonun gaz kromatogramı	52
Ek 2: İzopropanolün gaz kromatogramı.....	52
Ek 3: 2-feniletanolün gaz kromatogramı	52



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Simge

Açıklama

m	Metre
μm	Mikrometre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
pm	Pikometre
eV	Elektron Volt
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
L	Litre
μL	Mikrolitre
mL	Mililitre
g	Gram
mg	Miligram
dak	Dakika
h	Saat
Å	Angstrom
E	eV cinsinden band aralığı değeri
h	Planck sabiti
c	Işık hızı
λ	Işığın dalga boyu

Kısaltma

Açıklama

MeOH	Metanol
EtOH	Etanol
i-PrOH	İzopropil Alkol (IPA)
TH	Transfer Hidrojenasyon
FA	Formik Asit

GC	Gaz Kromatografisi
TEA	Trietilamin
XPS	X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X Işını Toz Kırımın (X-Ray Diffraction) Yöntemi
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskonu
HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskonu
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
TCN	Titanyum Dioksit (TiO ₂) Destekli Grafitik Karbon nitrür (g-C ₃ N ₄)
BET	Brunaver-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alanı
BJH	Ölçüm Analizi Barret-Joyner-Halenda (Gözenek Çapları Analiz Metodu)
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
ICP	İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Işık Spektroskopisi
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
UV	Ultra Viyole
MB	Metilen Blue

ÖZET

g-C₃N₄/TiO₂ DESTEKLİ Ru(0) NANOPARÇACIKLARIN (Ru@g-C₃N₄/TiO₂) TRANSFER HİDROJENASYON REAKSİYONLARINDAKİ FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yurtdaş, Cihat

Yüksek Lisans, Disiplinlerarası Nanoteknoloji Bölümü

Danışman: Prof. Dr.Murat Aydemir

Ağustos 2023, 72 sayfa

Katalitik transfer hidrojenasyon, kararlı hidrojen vericisi içermesiyle moleküler hidrojenlemeye alternatif bir metottür. Proton vericisi olarak iso-PrOH'un kullanıldığı bir hidrojen transfer reaksiyonu çevre açısından zararlı madde kullanılmaması ve yüksek basınç koşulları altında çalışma sistemine sahip olmaması gibi nedenlerden dolayı oldukça avantajlıdır. Çoğunlukla Ru katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen transfer hidrojenleme reaksiyonları aromatik veya alifatik ketonları ikincil alkollere dönüştürmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ru katalizli transfer hidrojenleme reaksiyonları moleküler hidrojenasyona göre ılıman reaksiyon koşulları ve düşük toksisite gibi avantajları nedeniyle farmasötik ara ürünlerin, doğal ürünlerin, fonksiyonel materyallerin ve biyomoleküllerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada kütlece farklı yüzdelerde üretilen g-C₃N₄/TiO₂ destekli Ru(0) nanoparçacıklar (Ru@g-C₃N₄/TiO₂) ıslak emdirme ve indirgeme yöntemiyle kütlece %0.1, %0.5, %1, %2 ve %3 olarak hazırlandı. Ru@g-C₃N₄/TiO₂ nanoparçacıkların karakteristik özellikleri P-XRD, TEM, HRTEM, FT-IR, SEM-EDX, XPS, ICP, BET gibi ileri düzey analitik yöntemlerle tanımlandı. Ru@g-C₃N₄/TiO₂ nanoparçacıkların transfer hidrojenasyonundaki katalitik ve fotokatalitik etkinliği görünür ışık altında incelendi ve katalitik dönüşüm oranları gaz kromatografisi tekniği ile belirlendi. Çalışmamızda katalik ve fotokatalitik transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında ilk kez farklı yüzdelerde hazırlanan Ru@TiO₂/g-C₃N₄ nanokatalizörü kullanılmıştır. Ru@TiO₂/g-C₃N₄ nanokatalizörünün etkinliği asetofenon türevlerinin izopropil alkol ile transfer hidrojenasyon tepkimlerinde test edildi. GC cihazındaki en yüksek dönüşüm kütlece 4:1 TiO₂/g-C₃N₄ kullanılarak hazırlanan destek maddesine yüklenen Ru(0) (kütlece %2 oranı) nanokatalizörlerinden elde edildi. HRTEM ile elde edilen görüntülere göre hazırlanan Ru@TiO₂/g-C₃N₄ nanokatalizörün tanecik boyutu ortalama 2.8 nm olduğu görüldü. Sonuç olarak %2 metal yüklü hazırlanan Ru@TiO₂/g-C₃N₄ nanokatalizörünün katalitik etkinliği GC dönüşüm oranı 24 saatte % 88,57 bulundu. Bunun yanı sıra görünür ışık altında 24 saatte fotokatalitik olarak etkinliğinin çok düşük (24 saatte %20) olduğu gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Katalizör, Fotokatalizör, Nanoparçacık, Rutenyum, Grafitik Karbon Nitrit, Titanyum Tetra Oksit, Transfer Hidrojenasyon

ABSTRACT

INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC PERFORMANCE OF Ru(0) NANOPARTICLES (Ru@g-C₃N₄/TiO₂) SUPPORTED ON g-C₃N₄/TiO₂ IN TRANSFER HYDROGENATION REACTIONS

Yurtdas, Cihat

Master of Science in Department of Nanotechnology

Supervisor: Prof. Dr.Murat Aydemir

August 2023, 72 pages

Catalytic transfer hydrogenation is an alternative method to molecular hydrogenation because it contains a stable hydrogen donor. In which iso-PrOH is used as a hydrogen source, is very advantageous because it does not use environmentally harmful substances and does not require high pressure conditions. Transfer hydrogenation reactions, mostly using Ru catalysts, are widely used to convert aromatic or aliphatic ketones into secondary alcohols. Ru catalyzed transfer hydrogenation reactions are widely used in the synthesis of natural products, biomolecules, pharmaceutical intermediates, and functional materials due to their advantages such as mild reaction conditions and low toxicity compared to molecular hydrogenation. In this study, Ru(0) nanoparticles (Ru@TiO₂/g-C₃N₄) supported by TiO₂/g-C₃N₄ in different percentages by mass were prepared and identified by advanced analytical methods such as P-XRD, TEM, XPS, HR-TEM, FTIR, SEM-EDX, XPS. Photocatalytic efficiency of Ru@TiO₂/g-C₃N₄ nanoparticles in transfer hydrogenation reactions was investigated under visible light and catalytic conversion rates were found by gas chromatography method. In this study, Ru@TiO₂/g-C₃N₄ nanocatalyst prepared in different percentages was used for the first time in catalytic and photocatalytic transfer hydrogenation reactions. The acetophenone derivatives of Ru@TiO₂/g-C₃N₄ nanocatalyst were tested in hydrogen transfer reaction reactions with isopropyl alcohol. The photocatalytic efficiency of Ru@TiO₂/g-C₃N₄ nanocatalyst prepared in different percentages was tested in the transfer hydrogenation reactions of acetophenone derivatives with isopropyl alcohol, and the best yield was Ru(0) attached to the support material prepared using 4:1 TiO₂/g-C₃N₄ by mass. Were obtained from nanocatalysts. The highest conversion in the GC device was obtained from Ru(0) (2% by mass) nanocatalysts loaded on the support material prepared using 4:1 TiO₂/g-C₃N₄ by mass. It was observed that the particle size of the Ru@TiO₂/g-C₃N₄ nanocatalyst prepared according to the images obtained by HRTEM was 2.8 nm on average. As a result, the catalytic efficiency of the Ru@g-C₃N₄/TiO₂ nanocatalyst prepared with 2% metal load was found to be 85% in 15 hours. In addition, it was observed that its photocatalytic efficiency was very low (%20 in 24 hours) under visible light in 24 hours.

Keywords: Catalyst, Photocatalyst, Nanoparticle, Ruthenium, Graphitic Carbon Nitrid, Titanium tetra oksit, Transfer Hydrogenation

1. GİRİŞ

İnsanoğlu zihninde yarattığı ve ulaşmaya çabaladığı ne varsa daima kendine yakışanların en iyisini ve en can alıcı olanı bulana kadar aramış, bulmuş, ulaşmış ve kullanmıştır. Bunu sadece kendine saklamamış ve belki de doymayan egomuzu daha da tatmin edebilmek için diğer insanlarla da paylaşma ihtiyacı hissetmiştir.

İnsanoğlunun uzayı merak etmesi sonucu uzay gözlem araçlarına ulaşması, insan gücünün yetmediği durumlarda işlerini daha da kolaylaştıran basit makineleri yapmaya başlaması ve bununla birlikte sanayi devrimine geçiş yapması, insanın hem kendine hem de çevredeki canlılara duyduğu merakın sonucu olarak doğan mikroskop, teleskop, dürbün ve mercek gibi büyütme cihazları insan zihninin derinliklerinde yatan sonsuzluğun dışı vurumudur.

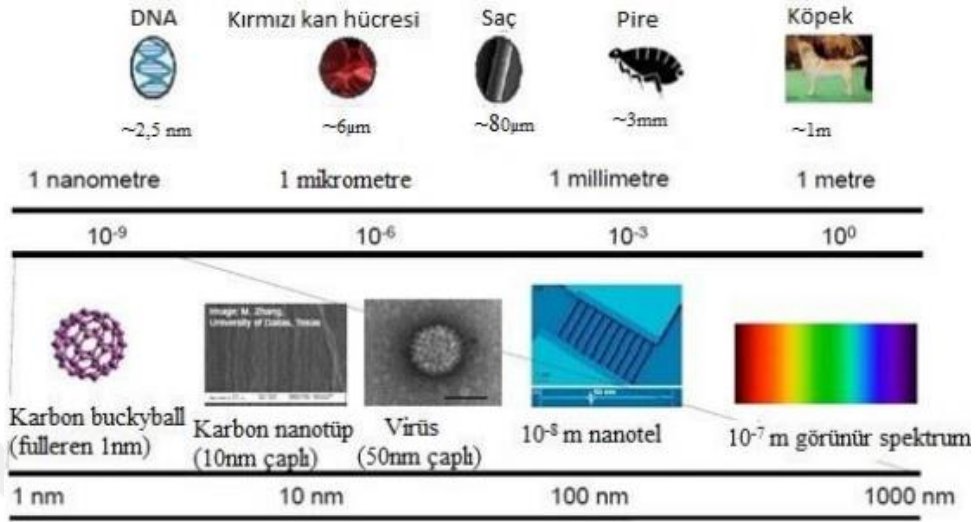
Zihnin teknoloji ile birleşmesi ve üretkenliğinin arttırılması ile günümüz teknolojisinin derinliklerinin ulaşamayacağımız kadar uzak olduğunu ama teknolojik gelişmelerin durmaksızın hızlanmasıyla ulaşılabilir olabileceğini kanıtlamıştır. Bu gelişmeler ışığında doğan nanoteknoloji hayatımızın bir parçası olmuş ve hayatımızı daha da kolaylaştıracak nanomalzemelerin üretilmesine olanak sağlamıştır.

Nanoteknoloji çok yönlü bir teknolojik şemsiye olarak da görülebilir. Çünkü nanoteknoloji temel bilimlerden diğer tüm disiplinlere çalışma alanı açan çok geniş bir yelpazeye sahiptir. Maddelere atomik, moleküler ve hatta quantum noktalar boyutunda ulaşılmasına izin verdiği için nanoteknolojinin gelişmesine olanak sağlayan bilim olarak nanokimyayı adlandırmak diğer bilimlere haksızlık olmaz.

1.1. Nanobilim ve Nanoteknoloji

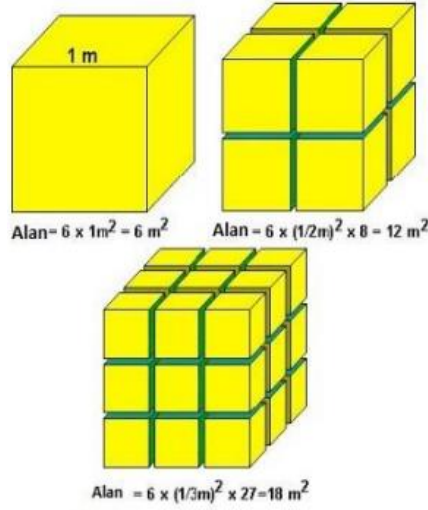
Ateşin bulunmasıyla başlayan süreç daha sonra ahşap, taş ve metallerin işlenmesiyle devam etti. İnsan gücü ile zihni arasındaki mücadele sonucu teknolojinin kaderi değiştirmiştir. Nüfus arttıkça ihtiyaçlar da hızla artmaya başladı. Suyun enerjisi ile çalışan değirmenlerden bugünün fabrikalarına, tek katlı toprak evlerden gökdelenlere, at arabalarından otomobillere geçiş teknolojiyi de geliştirdi. Bu yapıları oluşturabilmek için malzemeler geliştirildi. Farklı malzemeler bir araya getirilerek kendini oluşturan tamamen farklı özellikte malzemeler keşfedildi veya üretildi.

Mevcut malzemelerin yeni üretim teknikleriyle özellikleri geliştirilerek değiştirildi. Uluslararası Standardizasyon Örgütü (ISO), nanoölçekteki herhangi bir boyutunun 0-100 nm olan bir malzeme olarak tanımlamıştır [1].



Şekil 1.1 Farklı cisimlerin nano boyutlarda gösterimi [1]

Nanobilimin yüzey alanı / hacim oranının arttırılması ile daha geniş bir alan hedeflerine ulaşarak nanoteknolojinin gelişimine ciddi katkı sunmuştur. Bu nedenle düşük hacim büyük yüzey alanı oluşturulabilmesi daha geniş bir alana ulaşabilmeyi kolaylaştırır. Aynı hacimdeki bir cisimden yüzey alanları farklı alanlardan elde ederek nano ölçekli boyutlarda olan ve istenilen boyutta malzemeler elde edilebilir olması Şekil 1.2 incelendiğinde daha net anlaşılmaktadır. Bu nedenle daha geniş bir çalışma alanına ulaşılması hedeflenerek elde edilen nanoboyutlardaki bölgelerin alanı büyütülmüş olur ve daha fazla bir alan elde edilmiş olur [2].



Şekil 1.2 Boyut ölçüleri karşılaştırılması [2]

1.2. Nanoparçacık/Nanopartikül

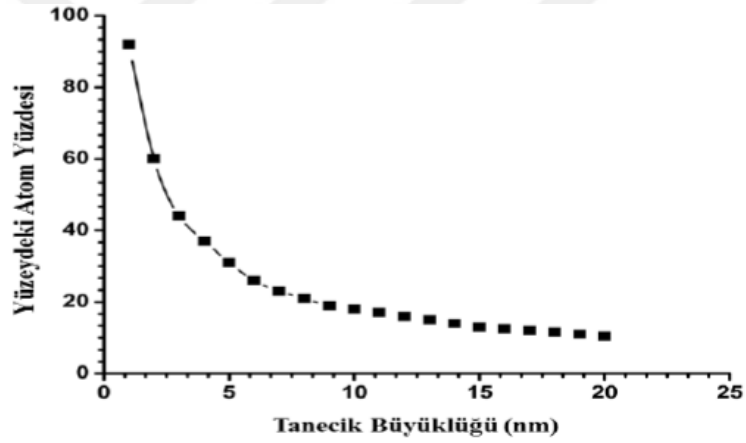
Nanoteknoloji, nanobiliminin gelişimine katkı sunarak nano ölçekli malzemelerin davranışı ve ilgili ihtiyaçların elde edilmesini ve böylece geçerli maddeler arasındaki etkileşimleri daha net açıklamalara ulaşabilmeyi içeren bir kaynaktır [3]. Nanoteknoloji, bu malzemelerin bu minimal boyutlara ulaşıldığında ortaya çıkabilecek özelliklerinden dolayı yeni ve farklı özelliklerdeki yeni yapılar, araçlar, basit ve karmaşık yapılar oluşturmak için faydalanmayı amaçlar.

Nanobilim malzemenin sentezlenmesi ve tanımlanması ile uğraşan bir bilimdir. Nanobilimin gelişebilmesi, çok disiplinli ve farklı alanların bir arada çalışmasına bağlıdır. Modern nanobilim ve nanoteknolojinin gelişiminde farklı alt disiplinlerden araştırmaların yapılması büyük katkı sağlamıştır [4]. Yapılan araştırmaların temel bilime ve potansiyel uygulamalara etkisi büyüktür. Tasarlanan nanomalzemeler iletkenler, kimyasal sensörler, biyosensörler [5], fotovoltaik cihazlar [6], kuantum noktaları, kuantum telleri [7] gibi birçok alanda kullanılmıştır. Birçok bilim nanoteknolojiyi kaynak edinmiştir.

1.3. Geçiş Metal Nanoparçacıkların Sentezi

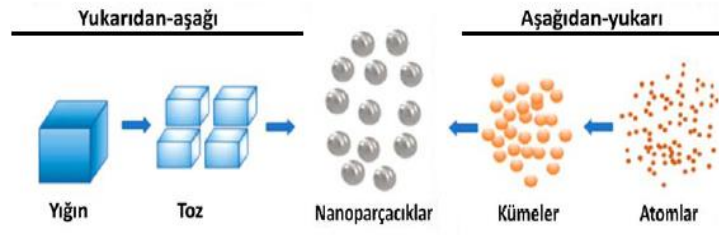
1-10 nm arasında boyutlara sahip ve çözücüsü içinde asılı halde bulunan yani kolloidal yapıya sahip olan geçiş metal taneciklerine geçiş metal nanoparçacığı adı verilir. 100 nanometreden daha küçük boyuttaki nano ölçekteki metal nanoparçacıklar son derece aktiflik ve seçicilik özellikleri bakımından kataliz tepkimelerinde büyük öneme sahiptir. Metal nanoparçacıkların yüksek yüzeye sahip olmaları sebebiyle katalitik etkinliği yüksek atomlar içerir [8].

Nano ölçekteki boyutlara ulaşıldıkça atomların farklı özellikleri keşfedilir. Maddenin parçacık büyüklüğü ile etkileşime geçen temas alanı arasında ters bir ilişki mevcuttur. Başka bir deyişle partikül büyüklüğü azaldıkça aktif yüzey alanının arttığı görülmüştür (Şekil 1.3.). Atomun küçülmesi ile hacim/yüzey alanının arttığı görünür [9].

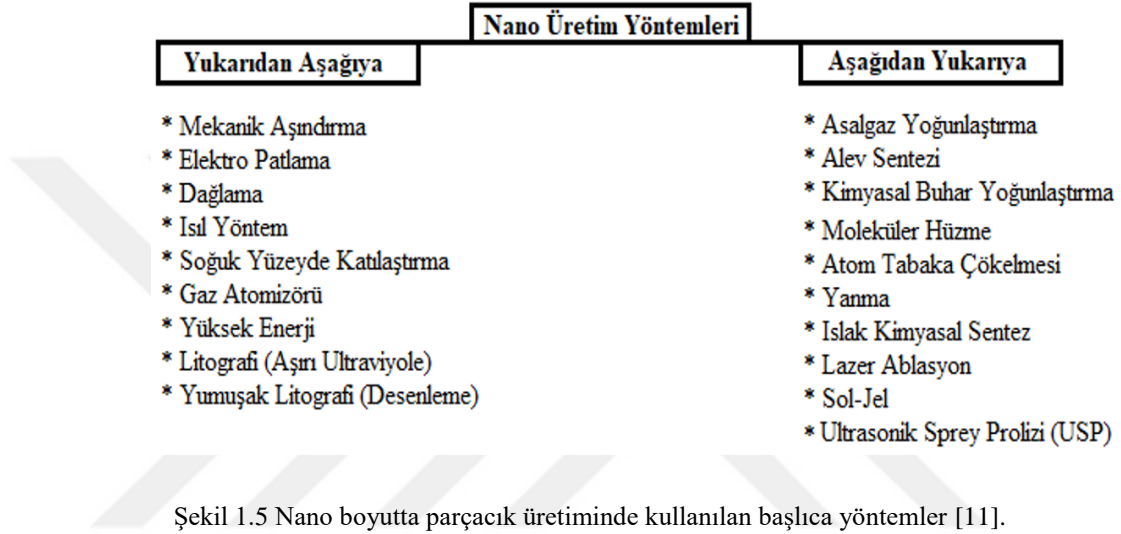


Şekil 1.3 Yüzeydeki atom sayısı ile tanecik büyüklüğü ilişkisinin gösterimi [9]

Geçiş metal nanopartiküllerin katalizör olarak aktif olarak kullanılabilmesi için geçiş metal nanopartiküllerin geniş yüzey alanına sahip olması, kararlı yapıda olmaları, aktif olmaları gibi özellikleri taşımasından dolayı kolaylıkla kullanılabilir ancak termodinamik olarak da aktif olabilmesini sağlayabilmek için ek kararlaştırıcı maddelere ihtiyaç duyulabilir. Nanoparçacıkların üretilmesi için yukarıdan aşağıya veya aşağıdan yukarıya yöntemleri olarak tanımlanan iki türlü teknik ile gerçekleştirilebilir (Şekil 1.4) (Şekil 1.5).



Şekil 1.4 Nano üretim teknikleri [11]



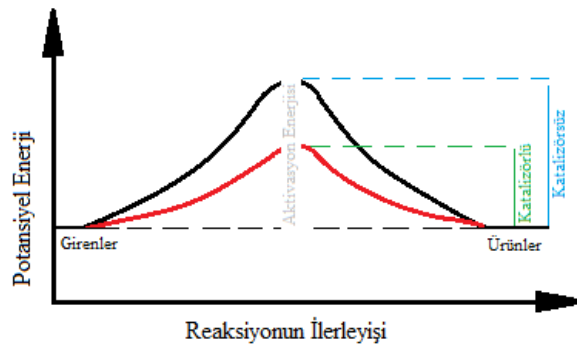
Şekil 1.5 Nano boyutta parçacık üretiminde kullanılan başlıca yöntemler [11].

1.3.1. Geçiş metal nanoparçacıkların kararlılığı ve kararlılığının önemi

Geçiş metal nanoparçacıkların elde edilmesi termodinamik olarak kararlı olmaları, istenilen nano boyutlarda üretilmesi ve aktif yüzey alanına ulaşabilmeleri mümkündür ancak topraklaşarak daha büyük boyutlara dönüşme eğilimindedir. Bu nedenle metal nanoparçacıkların külçeleşme ve topraklaşmaya karşı kararlı hale getirilmesi gerekir. Kümeleşme ve topraklaşma durumunda nanoparçacıkların bir araya gelme boyutuna bağlı olarak nanoölçekten çıkarak mikro düzeye ulaşmalarına ve böylece aktivitelerinin düşmesine neden olur. Bu durumun oluşması metal nanokatalizörün katalitik etkinliğinin yok olmasına neden olur. Metal nanoparçacıkların kararlı kılınması genellikle agresyonu engelleyen elektrostatik kararlılaştırma, sterik ve elektrosterik kararlılaştırma yöntemleriyle sağlanır [12].

1.4. Kataliz ve Katalizör

Kataliz, bir kimyasal tepkimenin gerçekleşme süresinin daha da düşürülerek gerçekleşme aşamadır. Kataliz olayında kullanılan maddelere ise katalizör adı verilir. Katalizör, bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşme olasılığının daha düşük aktivasyon enerjisiyle farklı bir yol izleyerek gerçekleşmesidir. Katalizörler henüz başlamamış kimyasal tepkimelerin aktivasyon enerjisini düşürür (Şekil 1.6). Diğer bir deyişle katalizör başlamış bir kimyasal reaksiyonun aktivasyon enerjisine müdahale ederek ederek yeniden başlatamaz. Katalizörün reaksiyonlara katkısı başlamış olan bir reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürmesiyle tepkimenin daha hızlı yürümesidir [13]. Bununla birlikte kataliz, tepkimenin termodinamik etkisine dokunmadan reaksiyonun kinetiğini ve özellikle de gerçekleşme süresini direkt olarak etkileyen bir mekanizmadır. Heterojen kataliz, homojen kataliz ve biyokataliz olarak üç alt kısma ayrılır [14].



Şekil 1.6 Katalizörün reaksiyonun ilerleyişine etkisi [17]

Katalizör ve tepkimede kullanılan reaktantların fazlarının aynı olduğu reaksiyonlar homojen katalizli reaksiyonlar, katalizör ve tepkimede kullanılan reaktantların farklı fazlarda olduğu reaksiyonlar heterojen katalizli reaksiyonlar olarak adlandırılır. Heterojen kataliz reaksiyon türleri arasında katalitik olarak aktif ve etkin, ucuz, uygulanma potansiyeli yüksek ve çevreci olarak çok önemli ve geniş uygulama alanına sahiptir. Sanayide yaygın kullanım alanına sahip olan katalizörler öncelikli olarak gıda sanayisi, tıbbi ilaç sanayisi, petrokimya, otomotiv ve havacılık sanayisi gibi birçok uygulama alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde, sanayileşme ile beraber enerji ihtiyacının artması ve çevre kirliliği gibi sorunların çoğalmasıyla heterojen kataliz bu alanlarda da önemli ölçüde kullanılmaya başlanmıştır [15].

1.5. Nanaokatalizör

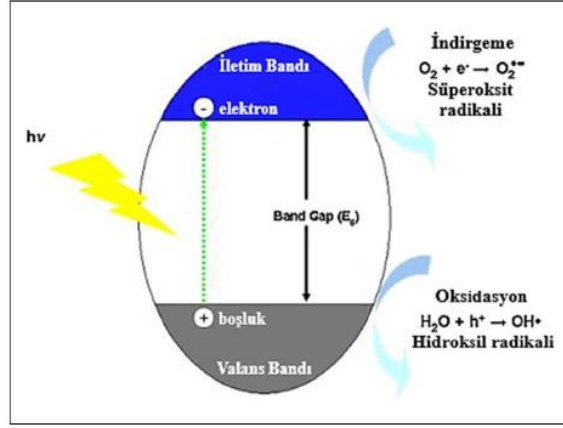
Nanobilim ve nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte nanokatalizörler, yeni nesil katalizörlerin gelişimi, oluşumu güç reaksiyon koşullarına daha verimli ve benzersiz çözümler sunar. Homojen ve heterojen katalitik reaksiyonlarda oluşan koloidal ara evre yüzeyinde ortaya çıkan aktif bir yapı olarak tanımlanmaktadır [16]. Nanokatalizör homojen ve heterojen katalizörlerden daha üstün avantajlar taşıdığından olası problemlerin üstesinden homojen/heterojen katalitik sistemlerle oluşturulan sistemlerin ötesine geçilmiştir. Yeni nesil nanokatalizörler koloidal yapı göstererek homojen/heterojen katalizörlerin sunduğu faydaları gösterebilmektedir [17].

1.6. Fotokataliz

Fotokatalitik özellikteki yarı iletken maddeler ışığı özümseyerek gözeneklerinde elektron delik çiftleri oluşturma özellikleriyle fotokatalitik malzemelerin olarak son yıllardaki kullanım alanları ve kullanım yoğunlukları geniş bir yer almaya başladı [18]. Bununla birlikte yarı iletken fotokatalitik malzemelerin kullanımı sonucu hidrojen transferi oldukça yaygınlaştı. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını açısından yarı iletken maddelerin kullanımı büyük önem arz etmektedir. Fotokataliz, fotokimyasal bir tepkimenin katı bir yüzeyde kataliz edebilmesi olarak tanımlanabilmesi tepkiminen yarı iletken bir tepkime olması ile açıklanabilir [19]. Fotokataliz tepkime mekanizması için üç temel aşama vardır: bu aşamaları; sırasıyla

1. Elektron-boşluk çiftlerinin üretimi,
2. 2. parçalanma tepkimeleri,
3. Mineral ürün oluşumudur [20].

Fotokatalik reaksiyonlarda, ışık enerjisinin bir elektronu harekete geçirmesi ışık enerjisinin yarıiletkenin bant aralığından daha büyük enerjiye sahip olmasından kaynaklanır [21].



Şekil 1.7 Fotokatalitik tepkime mekanizmasının şeması. [21]



1.6.1. Yarı iletken TiO₂ yapısı

Titanya (TiO₂) kimyasal olarak stabil (kararlı), berk (sert), çevreci, zehirli olmayan, biyolojik olarak zararsız, çoğunlukla şeffaf ve ekonomiktir. TiO₂'in sahip olduğu bu özellikler TiO₂ yüksek bir dielektrik sabiti ve fotokatalitik aktiviteye sahip olması ile ilgidir. Yapısal olarak geniş bir elektrik iletkenliğine bir malzemedir. Yarı iletken özellikte olan TiO₂ bu özellikleri barındırması çok çeşitli uygulama alanlarını kapsayan önemli bir araştırma faaliyetinin olmasına neden olmuştur [22].

Titanyanın (TiO₂) boyar pigmentler, kaplama ürünleri, naylonlar, kâğıtlar, mürekkepler, lifler, gıda maddeleri, diş temizleyiciler ve cilt bakımı kozmetik ürünler gibi alanlarda kullanılan yaygın bir kompozittir. Birçok üründe pürüzsüzlük, berraklık, dayanıklılık ve opaklık sağlamak için kullanılan bir pigmenttir. Yüksek refraktif indeks, optik uygulamalarda, mat yüzeyli kaplamalar, bant aralıklarında küçültmeler, filtreler ve optik dalga için kullanılmaktadır [23].

TiO₂'nin yüzey yapısı güneş ışığı altında oldukça aktif katalizör olarak çalışır. Örneğin, suyu kirleten ve çözünebilen organik maddeler gibi moleküller TiO₂ yüzeylerinden ayrıştırılabilir. Foto elektrokimyasal yöntem ile suyun ayrışmasını TiO₂ kompozitleri sağlamak mümkün kılınmıştır [24]. TiO₂'in yüksek kırılma indeksi nedeniyle optik uygulamalar için tercih edilen rutin ve anataz fazları bulunmaktadır [25]. TiO₂'in ışık altındaki katalitik aktivitesi ve fotovoltaj pillerin tüm uygulamaları, yüksek katalitik özellikleri, hareket enerjisi kabiliyeti nedeniyle TiO₂'nin anataz formu

tercih edilmektedir. Tityanyum dioksitin gözenekli yapıda olması yüzey morfolojisindeki yapıların yüzey hacim oranına göre sahip olduğu yüzey yapısından dolayı avantajlıdır. Titanyum dioksitin anataz ve rutilin özellikleri Tablo 1.1’de karşılaştırılmıştır [26].

Tablo 1.1 Titanyum dioksit (TiO₂) anataz ve rutilin özelliklerinin karşılaştırılması [26].

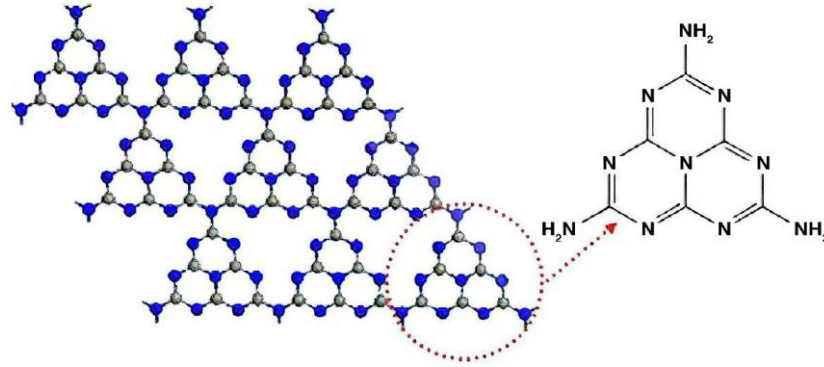
Özellik	Anataz	Rutil
Molekül Ağırlığı (g/mol)	79.88	79.88
Erime Noktası (°C)	1825	1825
Kaynama Noktası (°C)	2500-3000	2500-3000
Işık Emilimi (nm)	<390	<415
Enerji Boşluğu (eV)	3.2	3.0
Kırılma indisi	2.55	2.75
Dielektrik sabiti	31	114
Kristal yapısı	Tetragonal	Tetragonal
Kafes sabitleri (Å)	a = 3.78	a = 4.59
	c = 9.52	c = 2.96
Yoğunluk (g/cm ³)	3.79	4.13
O–Ti bağ uzunluğu (Å)	1.94 (4)	1.95 (4)
	1.97 (2)	1.98 (2)

TiO₂ kristal yapısı anataz, rutil ve brookite olmak üzere üç çeşittir. Rutil TiO₂’in en kararlı fazıdır. TiO₂ fazlarının boyuta bağlı kararlılığı vardır ve rutilin 35 nm’nin üzerindeki parçacıkları en kararlı fazıdır [27]. TiO₂’in oda sıcaklığında kararsız olan anataz fazı ise, 11 nm nin altındaki nanopartiküller için en kararlı fazıdır. Grätzel ve diğerleri, tityanın anataz formunun örnekleri için elde edilen tek fazın olduğunu keşfetmelerine rağmen, brookite'nin daha kararlı nanopartikül boyutlarının 11-35 nm aralığında olduğu keşfedilmiştir [28]. Rutil ya da anataz ile yürütülen pratik çalışmaların çoğu TiO₂’nin diğer fazlarına oranla rutil ve anataz fazlarına daha fazla

odaklanılmaktadır. Polikristal veya toz materyaller için önemli olan rutil fazı enerji açısından oldukça düşük kristal yüzeye sahiptir. Bu yüzeyler (110) ve (100)'dir. Isıl uygulamalarda en kararlı olanı (110)'dır ve bu durum en çok çalışılan yapının (110) olmasına olanak sağlamıştır [29].

1.6.2. Grafitik karbon nitrür (g-C₃N₄) fotokatalizörü

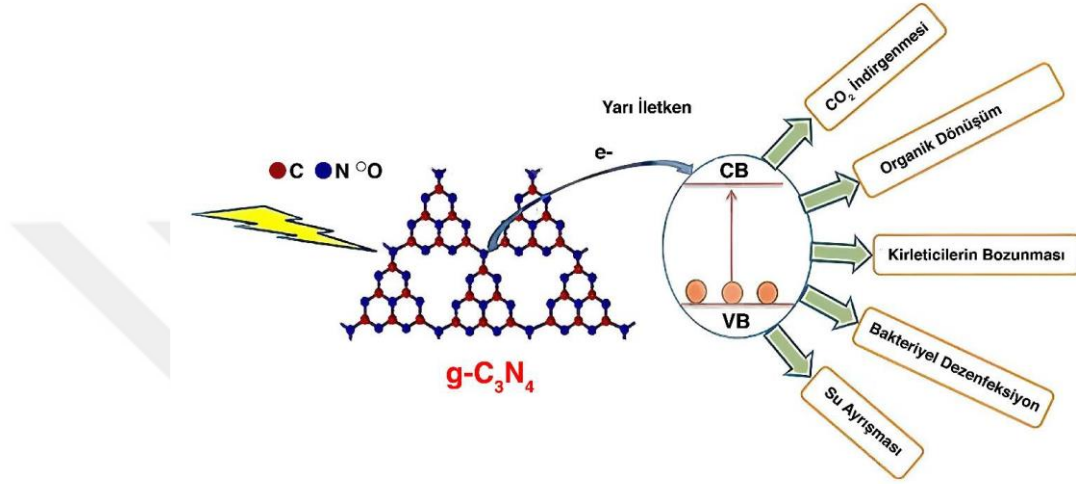
2009 yılında hidrojen üretimi keşfedilen grafitik karbon nitrür (g-C₃N₄) fotokatalizörü kimyasal kararlılığı, düşük maliyetli olması, yüksek termal ve toksik olmamasından dolayı birçok çalışmada yer almıştır [32]. g-C₃N₄, metal içermeyen bir yarı iletken olup, bant boşluğu bulunmayan grafenden farklı olarak oldukça gözenekli bir yapıya sahiptir. Büyük oranda C ve N atomlarından oluşan ve çok az miktarda da H atomu içeren g-C₃N₄, 2,7-2,8 eV'luk bir bant boşluğuna sahip olup yaklaşık 450–460 nm görünür ışıkta absorpsiyon yapmaktadır (Şekil 1.4) [33]. Ancak, foto uyarılmış yüklerin (elektronlar ve boşlukların) hızlı rekombinasyona uğraması nedeniyle, g-C₃N₄'ün değerli metaller ile yüklü olduğu zaman yüksek verimlilik sağladığı literatürde raporlanmıştır [34].



Şekil 1.8 g-C₃N₄'ün tri-s-triazin bazlı iki boyutlu yapısı (C, gri; N, mavi) [35]

Karbon nitrürün (C₃N₄) beş allotropu vardır: α -C₃N₄, β -C₃N₄, kübik-C₃N₄, psödokübik-C₃N₄ ve grafit-C₃N₄. Karbon nitrür sınıfının en kararlı allotropu ise grafitik karbon nitrürdür (g-C₃N₄) [35]. CVD, PVD, katı hal, solvotermal, iyonotermal sentez, termal yoğunlaşma ve tek aşamalı nitrasyon, g-C₃N₄'ü sentezlemek için kullanılan yöntemlerdir. Nitrojen açısından zengin olan melamin,üre, tiyöüre, siyanamid, disyanamid, triazol ve guanidin gibi azot kaynaklarına ulaşmak ucuz, hazır ve üretimi kolay kaynaklar olduğu için sıklıkla kullanılmasına neden olmuştur [36].

Son yıllarda, foto indirgenmesi gibi birçok alandaki potansiyel uygulamaları ile yarı iletken ve güneş enerjisini kullanabilmesi sebebi grafitik karbon nitrüre ($g-C_3N_4$) olan ilgiyi arttırmıştır. Fotokimyasal kararlılığı ve 2,7 eV'lik uygun bant aralığı nedeniyle, grafit karbon nitrür ($g-C_3N_4$), enerji krizini ve çevre sorunlarını çözmek için umut verici bir metal içermeyen fotokatalizör olarak kabul edilmiştir. Grafitik karbon nitrürün ($g-C_3N_4$) genel olarak uygulama alanları Şekil 1.11 de gösterilmiştir [37].



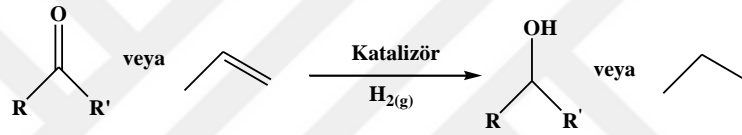
Şekil 1.9 $g-C_3N_4$ 'ün uygulama alanları [37]

Genel olarak $g-C_3N_4$ 'ün bol bulunması, toksik olmaması, maliyetinin ucuz, 2D katmanlı olması, kolay elde edilmesi ve görünür ışıkta aktif olması gibi avantajları olmasına rağmen küçük yüzey alanı/aktif alana sahip olması, görünür ışıkta yetersiz özümleme yapması, hızlı rekombinasyon oranına sahip olması, düşük taşıyıcı hareketlilik, düşük yük taşıyıcı hareketlilik, orta oksidasyon yeteneğinin olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır. $g-C_3N_4$ dezavantajlarında da bahsedildiği gibi çok sınırlı bir yüzey alanına sahiptir. Bu durum $g-C_3N_4$ 'ün farklı yarı-iletken malzemeler ile hibrit yapılarının oluşturulmasında veya üzerlerine nanoparçacık yüklenmesi ile çözülebilmektedir. Bu bağlamda mezogözenekli $g-C_3N_4$ 'ün ($mpg-C_3N_4$) hazırlanması ve oluşturulacak hibrit yapılarda kullanılması avantajlı olacaktır. Burada $g-C_3N_4$ yüzeyinde ışık ile uyarılan elektron-boşluk çiftinin rekombinasyona uğrama olasılığını azaltmak ve görünür bölgedeki ışık absorpsiyonunu arttırmak amacıyla yardımcı katalizörler kullanılmaktadır [38].

1.7. Hidrojenasyon

1.7.1. Moleküler hidrojenasyon

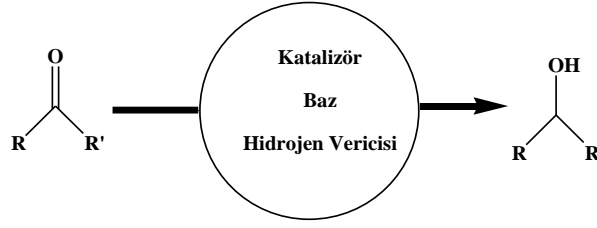
Moleküler hidrojenasyon, geçiş metali kullanılarak organik bir moleküle elde edilen bir metal katalizör kullanılarak hidrojen gazı (H_2) dahil edilmesidir [39]. Hidrojenasyon doymamış organik bileşikler (alkenler, alkinler, ketonlar ve nitriller) için önemli bir reaksiyondur [40]. Bu yöntemin ilaç ve petrokimya endüstrisinde farklı uygulamalarını görmek mümkündür. Ve genellikle yüksek basınç altında gerçekleştiği için patlama riskine karşı özel güvenlik önlemleri için ek malzeme kullanılmalıdır. Bu nedenle moleküler hidrojenasyon maliyeti ve riski yüksek bir uygulamadır [85]. Moleküler hidrojenasyon ile kozmetik, petrokimya ve ilaç endüstrisinde farklı uygulamalarını görmek mümkündür [41].



Şekil 1.10 Çift bağı organik bileşiklerin moleküler hidrojenasyonla indirgenmesi [41].

1.7.2. Transfer hidrojenasyon (TH)

Çift halkalı karbon (C) içeren doymun olmayan bileşiklerin indirgenmesi, organik kimyada sıklıkla kullanılır. En önemli laboratuvar araştırmalarında ve sanayide çok başvurulan dönüşüm reaksiyonlarından biridir [42]. Karbonil bileşiklerden alkollerin elde edilmesi, birçok başlangıç ürünü bileşiğin üretilmesi ve ticari kimyasalların endüstriyel boyutlarda elde edilmesi için oldukça önemlidir. Metal hidrür indirgenmesi, doğrudan hidrojenasyon ve transfer hidrojenasyonu, bu dönüşümü gerçekleştirmek için yoğunlukla kullanılan tekniklerdendir [43]. Geleneksel olarak bu dönüşüm, geçiş metallerinin katalizör olarak kullanılmasına dayanan ve katalitik çevirimin yüksek verimle elde edilmesi ve hidrojen transferinde yoğun olarak kullanılmasıyla daha güvenli bir hidrojen transferinin gerçekleşmesini sağlamaktadır.



Şekil 1.11 Transfer hidrojenasyon ile çoklu bağların indirgenmesi [41]

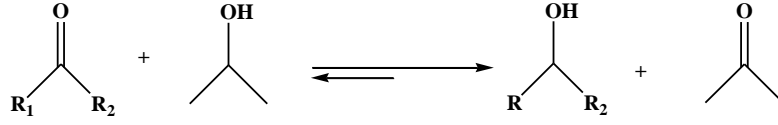
Reaksiyon koşulları: Katalizör: Metal Kompleksi, Baz: KOH, NaOH... Hidrojen donörü: Kurutulmuş izopropanol ve trietilamin (Et₃N).

Ketonlardan alkollere hidrojen transferi olarak bilinen TH reaksiyonlarının geçmişi 1925'den beri bilinmektedir. Transfer hidrojenasyon (TH) reaksiyonları avantajlı olarak klasik katalitik hidrojenasyona alternatif olan (alkollerin ketonlardan ve aldehitlerden hazırlanması için) bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır [44]. Buna bağlı olarak son yıllarda transfer hidrojenasyon metodu hidrojenasyon işlemleri için sıklıkla tercih edilme nedenleri arasında TH reaksiyonlarının, ayrıntılı deney düzenekleri (yüksek basınç reaktörü) gerektirmemesi, basınçlı ortamda tehlike arz eden H₂ gazının direk kullanımına ihtiyaç duyulmaması, TH metodunda hidrojen verici bileşiklerin depolanmalarının kolay olması, temin edilmelerinin hızlı ve maliyetlerinin ucuz olması, kullanımının kolay olması, yan ürünün geri dönüştürülebilir olması, kullanılan katalizörlerin genellikle kolay erişilebilir ve atmosfer ortamına karşı kararlı olmasıdır [45].

Ayrıca reaksiyonda kullanılan hidrojen vericiler hem de oksitlenmiş ürünleri toksik değildir ve nem ve havaya duyarlı metal hidritler, veya boranlar kullanılan indirgeme reaksiyonlarına kıyasla reaksiyon karışımlarından uzaklaştırılmaları daha kolaydır. Transfer hidrojenasyon reaksiyonunu katalizlemek için rutenyum, rodyum, iridyum ve benzeri geçiş metal katalizörleri sıklıkla kullanılmaktadır [41].

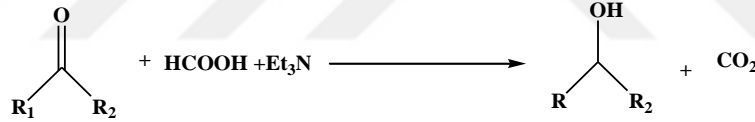
1.7.3. Transfer hidrojenasyonda hidrojen kaynakları

Moleküler hidrojenasyon, ketonların indirgenmesinde ilk keşiflerinde yoğun olarak kullanılmaktaydı, fakat bu yöntemde oluşan yüksek basınç kaplarının kullanılması sonucu yaşanabilecek patlama riskinin yüksek olmasına alternatif olarak TH reaksiyonlarında H₂ donörü olarak FA-trietilamin (HCO₂H/Et₃N) veya ^tPrOH kullanılmaktadır. [41].



Şekil 1.12 İzopropanolün proton donörü olarak kullanımı reaksiyon şeması [41].

Reaksiyon başladığında (Şekil 1.12) izopropanol asetona yükseltgenir. İzopropanolün avantajlı olmasının yanı sıra ucuz olması, kolay elde edilebilmesi ve çevreye zararsız olmasının yanı sıra çözücülerin ortam pH düzeyini değiştirmemesi yatmaktadır. Birçok metal katalizörün aktif yaşam süresi i-PrOH'ün kaynama sıcaklığında bile genellikle uzun olduğundan reaksiyonların çoğu yüksek dönüşümle gerçekleşir [46]. İzopropanol ve oluşan maddenin ikincil alkol olması tansfer hidrojenasyon reaksiyonlarının tersinir olmasını sağlamaktadır ve bu durumun oluşması da bir dezavantaj sağlamaktadır [47]. Ancak ürün olarak aseton oluşumu başladığında çözeltinin seyreltik hale getirilerek çalışılması ile bu dezavantajın üstesinden gelinbilir [46].



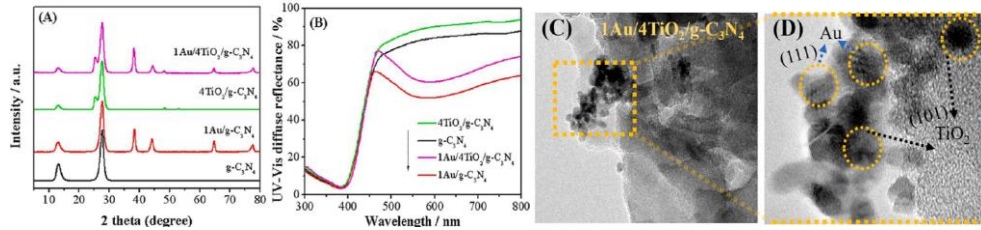
Şekil 1.13 Formikasit-trietilamin (HCO₂H/Et₃N)'in hidrojen kaynağı olarak kullanımı reaksiyon şeması [41].

Formik asit-trietilamin karışımı izopropanole göre daha uygun hidrojen kaynağıdır. Çünkü formik asit-trietilaminin açık sistemdeki dehidrojenasyonu CO₂'in açığa çıkmasından dolayı tersinir değildir (Şekil 1.13). İdeal hazırlanma oranı 5:2 olan formikasit-trietilamin azeotropik karışımı indirgeyici madde olarak sıklıkla kullanılır ve oda sıcaklığında tek faz verir. İdeal sıcaklığı 40 °C – 45 °C arasında olsa bile 20 °C – 60 °C deki birçok çözücü ile karışabilir ve böylece yüksek substrat derişimi sağlar. Bu nedenle tersinmez yüksek dönüşümler elde edilmiş olur. Formikasit-trietilamin karışımının kullanımında da bazı kısıtlamalar vardır. Formik asit, baz tarafından desteklenen TH reaksiyonunun aktivasyon süresinin adımlarından birini diskalifiye edebileceğinden bazı kompleks yapılar formik asitin varlığında hızlı bir şekilde bozunmaya uğrayarak yapıların katalitik aktivitelerini tamamen kaybetmelerine neden olur [48].

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Litaratürde Ru komplekslerinin yüksek aktivitesi veya yüksek seçicilik gibi kimyasal özelliklere sahip olması nedeniyle transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki heterojen kataliz olarak yaygın olarak kullanılmaktadır [68,69]. Ru(0) nanopartiküllerin çeşitli kimyasal reaksiyonlar [70,71] ve nanogözenekli güçlü katalitik aktivitelerinin bilinmesine rağmen [72] literatürde TiO₂ ile destekli Ru nanopartiküller için çok yakın tarihli çalışmaya az sayıda çalışma rapor edilmiştir [73]. Bu çalışmanın özgün bir çalışma olduğunu belirtmektedir.

Kholikov v.d. titanyum dioksit/grafitik karbon nitrür destekli Au/TiO₂/g-C₃N₄ nanokompozitini basit hidrotermal yöntemle hazırladılar. Au nanoparçacıkları, ışıkla üretilen yüzey plazmon rezonansı elektronlarının Au nanoparçacıklarından TiO₂/g-C₃N₄ nanokompozitine indüklenmesi yarı iletkenin fotokatalitik performansını önemli derece arttırdığını ve güneş ışığından önemli derecede H₂ evrimini etkili bir şekilde sağladığını açıkladılar [51].



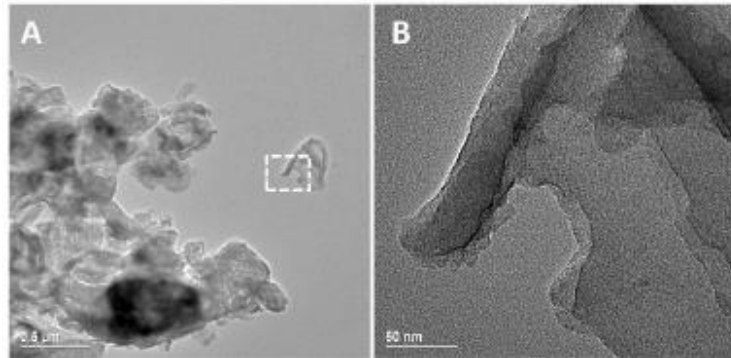
Şekil 2.1 Au/TiO₂/g-C₃N₄ (1:4:1) (A) XRD deseni, (B) UV-vis spektrumu, TEM (C) mikrografi ve HRTEM (D) mikrografi [51]

Grafitik karbon nitritin iki ana kırınım tepe noktası şekil2.1.A görünmektedir. $2\theta=27.2^\circ$ 'de güçlü tepe noktası g-C₃N₄'ün (002) düzlemindeki aromatik halkalar arası istiflenmesine karşılık gelir. $2\theta=13.0^\circ$ 'teki zayıf tepe noktası (100) düzlemindeki N-köprülü s-triazin birimleri arasındaki boşluklara atfedilir. 1Au/g-C₃N₄ numunelerinin pikleri 38.20° , 44.31° , 64.7° ve 77.70° 'te olduğu gözlemlendi. Bu pikleri Altın nanopartiküllerinin (111), (200), (220), ve (311) düzlemlerine denktir. Kütlece 4:1 oranında üretilen TiO₂/g-C₃N₄ nanokompozitinin karakteristik piki $2\theta=24.9^\circ$ 'da oluştu

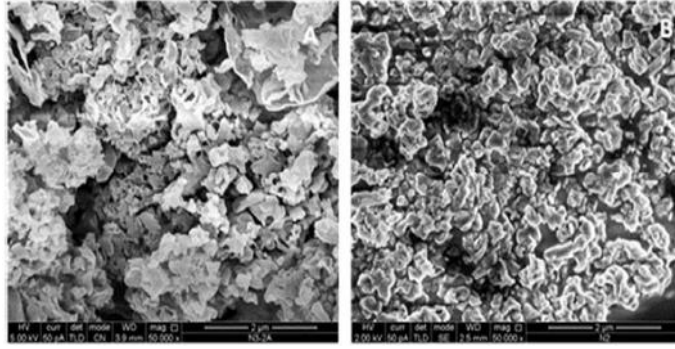
ve bu pik TiO_2 'nin hetero bağlantısının var olduğunu gösterir. TiO_2 'nin $\text{g-C}_3\text{N}_4$ eşleşmesi $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 'ün kristal yapısının üzerinde hiçbir etkisinin olmadığı görüldü [51]. Sharma ve Sasson fotoaktif grafit üzerine rutenyum dahil ederek yeni bir koloidal fotoaktif katalizör geliştirdi. Çeşitli karbonil fonksiyonel grupların etkin fotokatalitik transfer hidrojenasyonu için grafitik karbon nitrür ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) ile desteklenmiş farklı etanol (EtOH) ve metanol (MetOH) gibi alkoller kullanarak fotoaktif katalizör olan $\text{Ru-g-C}_3\text{N}_4$ elde ettiler. Sentezlenen foto katalizörün ($\text{Ru-g-C}_3\text{N}_4$) katalitik aktivitesini oda sıcaklığında izopropanol (5 ml), 4-nitrobenzaldehit (1 mmol), görünür ışık altında (9 W ev tipi LED tavan lambası) 500 rpm devirde çalışan manyetik karıştırıcıda karıştırarak oluşturulan optimize edilmiş reaksiyon koşullarında %8 rutenyum yüklü foto katalizörün ($\text{Ru/g-C}_3\text{N}_4$) kontrollü deney ile karanlık ortamda 24 saat süren reaksiyon koşullarında <%10 a karşılık gelen ürün oluşumuyla çok düşük bir sonuç elde edilmiştir. Aynı reaksiyon koşulları görünür ışık altında tekrarlandığında 6 saatte %91 verim edilmiştir [52].



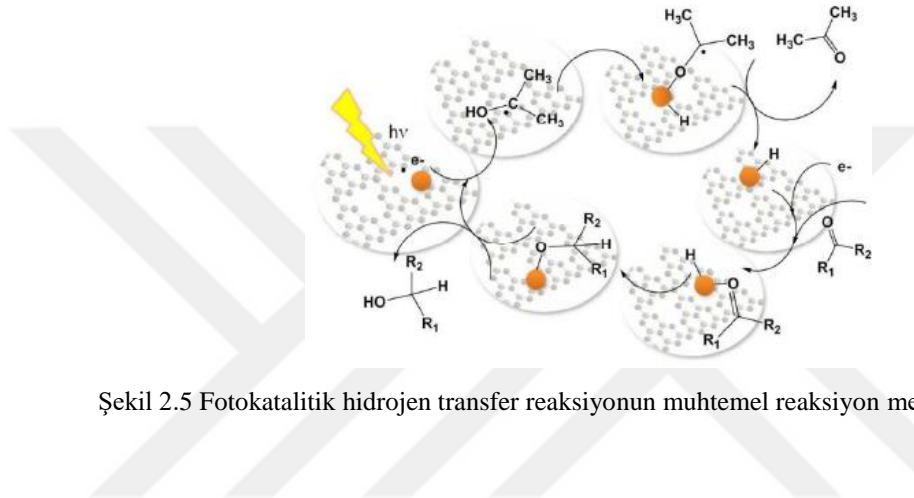
Şekil 2.2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ $\text{Ru/g-C}_3\text{N}_4$ 'ün elde edilme koşulları [52]



Şekil 2.3 $\text{Ru/g-C}_3\text{N}_4$ 'ün farklı boyutlardaki TEM görüntüleri (A) 0.5 µm ve (B) 50 nm [52]



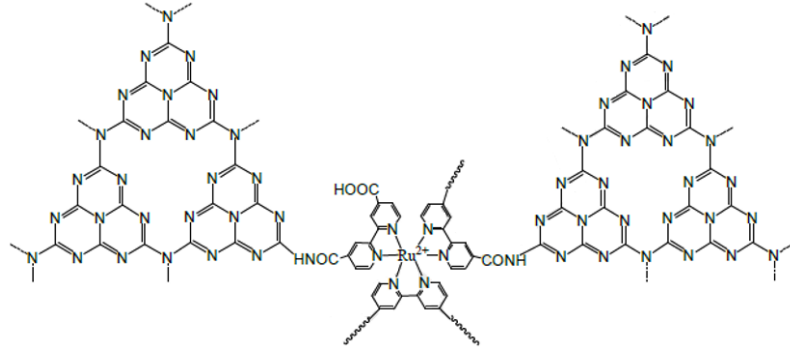
Şekil 2.4 (A) g-C₃N₄ ve (B) Ru/g-C₃N₄ 'ün SEM görüntüleri [52]



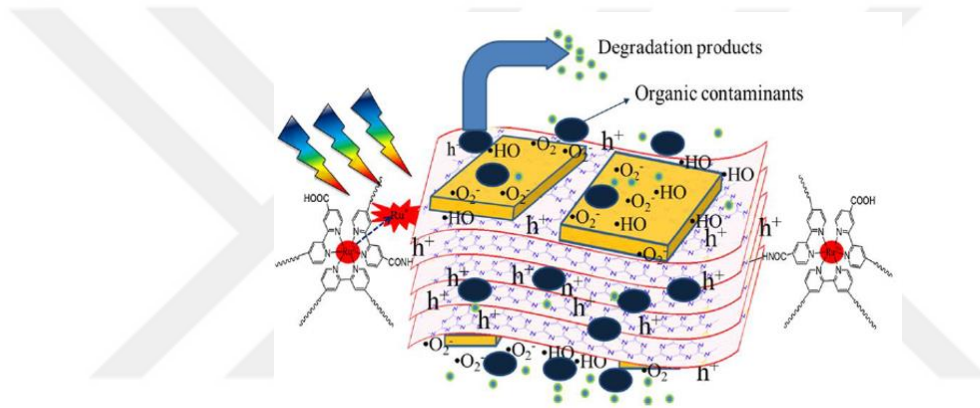
Şekil 2.5 Fotokatalitik hidrojen transfer reaksiyonunun muhtemel reaksiyon mekanizması [52]

Fotokatalitik transfer hidrojen reaksiyonu daha önce literatürde belirtilen mekanizmaya [52] göre şekil 2.5'teki gibi bir yol izlenerek yapılmıştır. Özetle üretilen koloidal Ru/g-C₃N₄ nanokatalizöründen 30 mg (ağırlıkça %6, %8 ve %10 Ru yüklenmiş) alınarak optimize edilmiş reaksiyon koşullarında izopropanolden 4-nitrobenzaldehyde hidrojen transferi gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon koşulları; oda sıcaklığında, görünür ışık saçan 9W ev tipi LED tavan lambası, 5 ml izopropanol ve 1 mmol 4-nitrobenzaldehit reaktör kabına konulduktan sonra manyetik karıştırıcıda 500 rpm hızında gerçekleşmiştir. Reaksiyonun ilerleyişini belirleyebilmek için belli aralıklarla reaktör kabında numune alınmış ve whattman kâğıdından süzülerek seyreltilmiş ve GC cihazından dönüşüm oranlarına bakılmıştır. 8 saatlik dönüşüm oranına göre %8 Ru/g-C₃N₄ yüklü nanokatalizörünün %80 verimle sonuçlandığı açıklanmıştır [52].

Jiang ve v.d. sentezledikleri Ru komplekslerinin g-C₃N₄/TiO₂ hibrit hassaslaşmasını sağlayarak görünür UV ışık ışınımı altında metilen mavisinin bozunmasını sağladılar.

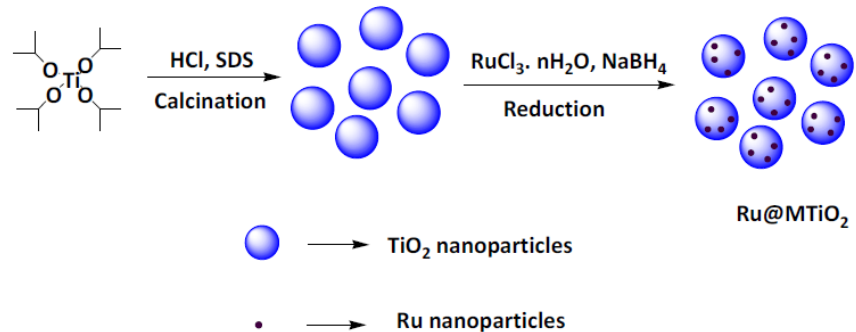


Şekil 2.6 [Ru(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)₃]Cl₂@g-C₃N₄ şeması

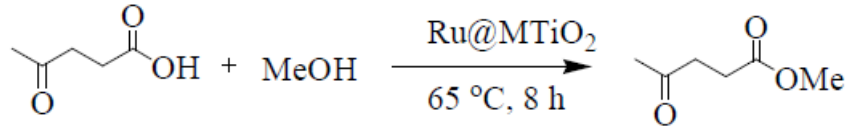


Şekil 2.7 Ru komplekslerinin g-C₃N₄/TiO₂ hibrit hassaslaştırma şeması [61]

Mandi v.d mezo gözenekli TiO₂ üzerinde desteklenen Ru(0) nanoparçacıkları ile biyokütle türevli esterleştirme için verimli iki işlevli nanokatalizör kullanılarak önemli bir dönüşüm olan levülinik asitin MeOH ile esterlenmesi ve transfer hidrojen reaksiyonlarını gerçekleştirdiler [56].

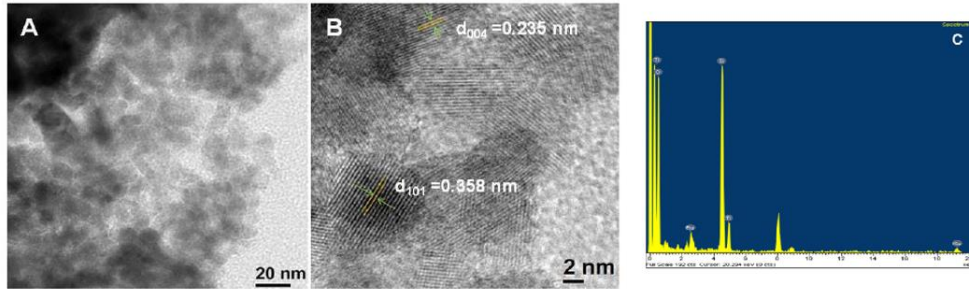


Şekil 2.8 Ru@MTiO₂ nanokatalizörünün oluşumu için şematik gösterimi. [56]



Şekil 2.9 Levülinik asidin metanol ile esterleşmesi reaksiyon şeması [56]

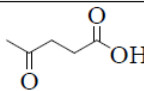
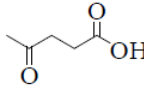
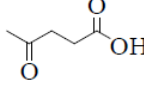
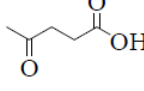
Mandi v.d. göre levülinik asidin (LA) esterleşmesi levülinat ester, petrol ve gaz endüstrisinde yakıt olarak kullanımı, biyobazlı kimyasallar üretmek ve bazı gıdaların üretiminde katkı maddesi olarak kullanımı gibi geniş çaplı bir kullanım alanına sahip olduğundan çok önemli bir kimyasal dönüşüm olarak görülmektedir.



Şekil 2.10 Ru@MTiO₂'nin TEM görüntüleri A (20nm) ve B (2nm) , Ru@MTiO₂'nin EDX analizi [56]

Ru nanoparçacıklarının varlığı EDX ile analiz edilerek kanıtlanmıştır. Oluşan Ru@MTiO₂ numunesinin parçacık boyutu ve morfolojisi TEM analizi ile yapılmıştır ve TEM analizine göre nanoparçacıklar eşit dağılım göstermiş olup partikül boyutu 6-9 nm arasında olduğu tespit edilmiştir [56].

Tablo 2.1 Ru@MTiO₂ nanokatalizörünün farklı çözücülerdeki LA dönüşümü^a

Entry	Reactants	Solvents	Conversion (%) ^b
1		Methanol	95
2		Ethanol	94
3		Iso-propanol	85
4		2-butanol	80

Reaksiyon Koşulları: ^aÇözücü:LA oranı 8:1, sıcaklık 338 °K, katalizör 40 mg, süre 8 ssat, ^bürünler ve dönüşüm oranları GC-MS ile doğrulandı. Metil ve etil levülinatların ¹H NMR ları alınarak destekleyici bilgiler elde edildi [56].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyaller ve Kimyasallar

Bu çalışmada elde edilen g-C₃N₄/TiO₂ destekli nanokompozit ile üretilen Ru(0) nanoparçacıklarının (Ru@g-C₃N₄/TiO₂) elde edilmesi için kullanılan kimyasallardan izopropanol (2-propanol) kalsiyum hidrür (CaH₂) ile kurutulduktan sonra kullanırken, diğer kimyasallar firmalardan direkt alındığı gibi kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddelerden ALDRICH firmasından rutenyum 3 klorür xhidrat (RuCl₃xH₂O) ile titanyum (IV) oksit anatase, MERCK firmasından sodyum borhidrür (NaBH₄), TEKKİM firmasından üre [CO(NH₂)₂], SIGMA-ALDRICH firmasından metanol (CH₃OH), ISOLAB firmasından izopropanol [2-propanol (C₃H₈O)] satın alınmıştır.

3.1.1. Gaz Kromatografi cihazında kullanılan TH reaksiyonu için parametreler

Ketonların transfer hidrojenasyonu için kullanılan Shimadzu GC-2010 Plus gaz kromatografi cihazında takılı Agilent H5 kapiler kolon (5% bifenil, 95% dimetilsiloksan; 30mx0.32mmx0.25 µm (iç çap kalınlığı)) kullanılarak; başlangıç süresi 2.5 dak.; son süre 18.00 dak.; enjektör port sıcaklığı 200 °C; dedektör sıcaklığı 200 °C; enjeksiyon hacmi 2.0 µl parametreleri ile yapıldı [41]. Hedef ürünlerin dönüşüm oranları GC ile belirlendi.

3.2. Metot

3.2.1. Grafitik karbon nitrürün (g-C₃N₄) hazırlaması

Üreden [CO(NH₂)₂] elde edilen grafitik karbon nitrürün (g-C₃N₄) hazırlanması literatürde yer alan protokole göre hazırlanmıştır [57]. 5 g üre hassas terazide ölçülerek 50 ml hacimdeki yüksek sıcaklıkta sırlanmış porselenden yapılmış bir potaya (Şekil 3.2.) konuldu. Pota kül fırınına konuldu ve kül fırınında 550 °C'de 2 saat bekletildi. Daha sonra pota kül fırınından çıkarılarak ortam sıcaklığında soğumaya bırakıldı (Şekil 3.1). Toz üreden sarı renkli ve oldukça hafif g-C₃N₄ elde edildi.

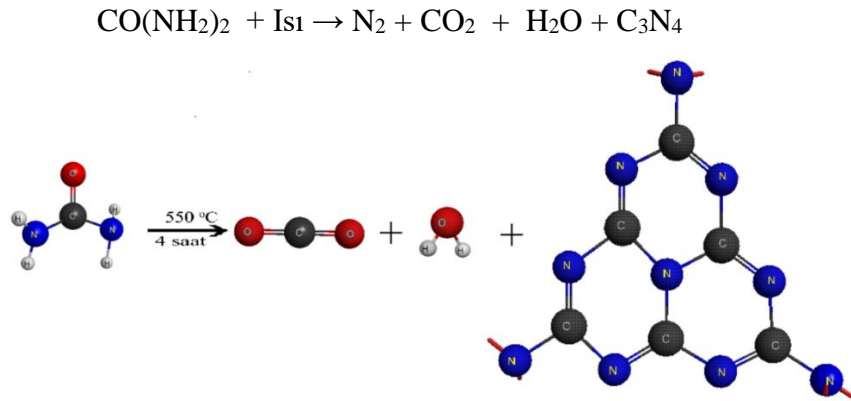


Şekil 3.1 Yüksek sıcaklıklara (3000 °C) çıkabilen kül fırını (Nabertherm)



Şekil 3.2 Yüksek sıcaklıkta sırlanmış porselen kroze (50 ml)

Üreyi hazırlanmadan önce havanda iyice döverek daha da küçük boyutlara ulaşmasını sağlaması grafitik karbon nitrürün (g-C₃N₄) elde edilme verimini artırır. Yüksek sıcaklıkta sırlanmış porselene konulan 5 g toz ürenin malzeme kaybı olmaması için porselen kroze hava almadan alüminyum folyo ile sıkıca kapatılmalıdır. Çünkü üre yüksek sıcaklıklara ulaşıldığında oluşan azot gazı (N₂), karbondioksit gazı (CO₂) ve su buharı (H₂O) molekülleri hava boşluklarından ayrılarak azot gazının ortamdan hızlıca ayrılmasına neden olacağından üre kaybı yaşanabilir. Ürenin 550 °C sıcaklıkta iken oluşan tepkime mekanizması Şekil 3.3'teki gibi gerçekleşmesi beklenir [57].



Şekil 3.3 Grafitik karbonitrürün (g-C₃N₄) tepkime denklemi [57].

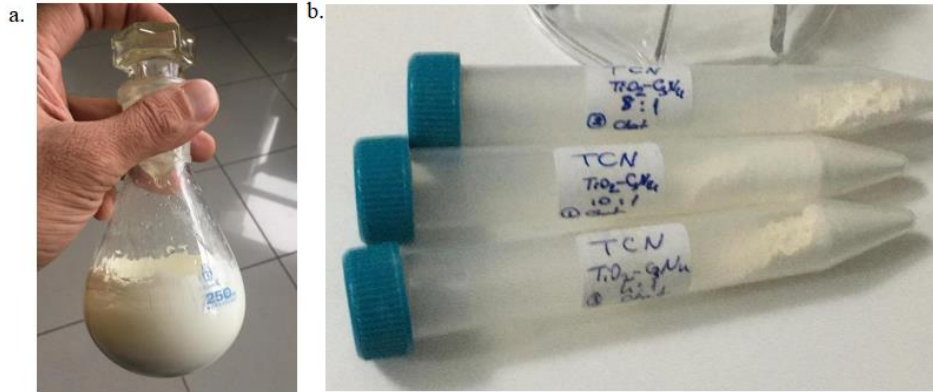
3.2.2. TiO₂/g-C₃N₄ (TCN) destek maddesinin hazırlanması

TCN'nin hazırlanması literatüre [TiO₂/g-C₃N₄] (10:1, 8:1, 4:1, 2:1 ve 1:1 oranlarında) göre bir yol izlenerek farklı oranlar elde edildi [58]. Ancak literatürdeki oranlara ek olarak 10:1 ve 1:1 oranlarından da hazırlandı.

3.2.2.1. TiO₂/g-C₃N₄ 1:1 oranında hazırlanması

0,20 g g-C₃N₄ ile 0,20 g TiO₂ cam balon içinde 20 ml metanol ve 5 ml deionize su ile manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırıldı. Daha sonra oluşan solüsyon metanol ve deionize sudan arındırılması için evaporatör (buharsızlaştırma ünitesi) ile 60 °C'de 60 rpm/dk altında arındırıldı. Elde edilen ıslak madde önce 80 °C'de etüvde kurutuldu. Ardından oluşan nanokompozit cam balondan kazınarak çıkarıldı (Şekil 3.4.a). Daha sonra kül fırınında 550 °C'de 2 saat süresince sinterlendi. Oluşan beyaz/sarı renkli madde oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı (Şekil 3.4.b) [58]. Oluşan TCN kompozitinin rengi g-C₃N₄ oranı arttıkça rengin beyazdan açık sarı tonlarına doğru koyulaştığı görüldü.

Diğer oranlar (10:1, 8:1, 4:1 ve 2:1 oranları) literatüre göre 1:1 oranına benzer şekilde hazırlanmıştır.

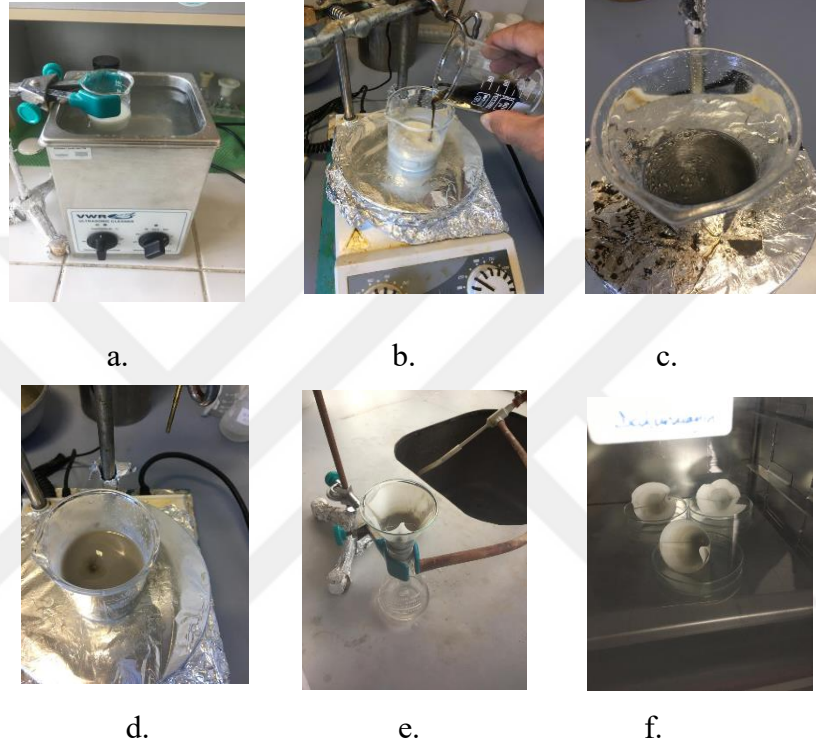


Şekil 3.4 Hazırlanan TCN nanokompozitinin a. Reaksiyon kabı b. Malzeme saklama kabı

3.2.3. Kütlece farklı oranlarda (%0,1, %0,5, %1, %2, %3) Ru içeren TCN nanokatalizörünün hazırlanması

TCN destekli Ru(0) nanokatalizörü, kütlece farklı oranlarda alınan TiO₂/g-C₃N₄ (TiO₂:g-C₃N₄ oranı 10:1, 8:1, 4:1, 2:1 ve 1:1) destek malzemesine ıslak emdirme ve indirgeme yöntemi ile tutturuldu. Her aşamada destek maddesi aynı koşullar altında

hazırlandı ve kontrol edilen değişkenimiz Ru(0) nanokatalizörü olurken, bağımsız değişkenimiz farklı oranlarda hazırlanan TCN (TiO_2 :g- C_3N_4 oranı 10:1, 8:1, 4:1, 2:1 ve 1:1) destek malzemesi olmuştur. Ru içeren TCN destek malzemesi literatür izlenerek aşağıdaki gibi hazırlanmıştır [58]. Prosedür basamakları şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5 TCN nanokompozitine Ru metalinin yüklemesi aşamaları

- TCN nanokompozitinin ultrasonik karıştırıcıda 1 h karıştırılması
- $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ metal tuzunun saf su 10 ml içinde 30 dak. karıştırıldıktan sonra manyetik karıştırıcıya alınan TCN destek maddesine eklenmesi
- NaBH_4 eklenmesi ile indirgenmenin başlaması sonucu oluşan gaz çıkışı
- İndirgenme işleminin tamamlanması sonucu gaz çıkışının durması
- $\text{Ru}/\text{TiO}_2/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ nanokatalizörünün saf su ve EtOH ile birkaç defa yıkanarak süzülmesi
- Oluşan nanokompozitin vakumlu etüvde kurumaya bırakılması

3.2.3.1. % 0,1'lik $\text{Ru}/\text{TiO}_2/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ (1:1) hazırlanması

İlk etapta 0,0007 g $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak elde edilen 1,5 mol RuCl_3 ile 150 mg TCN (TiO_2 :g- C_3N_4 oranı 1:1) kullanıldı. Hazırlanan 150 mg TCN 50 ml MeOH içinde çözüldü ve ultrasonik karıştırıcıda 1 saat karıştırıldı ve çözelti iyice dispers (dağılım)

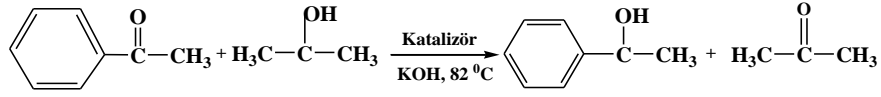
olduktan sonra aglomere (kümelenme) olmaması için manyetik karıştırıcıda dakikada 250 devirde çalışacak şekilde karıştırılmaya devam edildi. Bu esnada 1,5 mol RuCl_3 metal tuzunu 10 ml saf suda 30 dakika boyunca ultrasonik karıştırıcıda karıştırıldı ve metal tuzunun saf suda iyice çözünmesi sağlandı. Oluşan metal tuzu çözeltisini manyetik karıştırıcı karıştırılmaya devam eden TCN çözeltisinin üzerine yavaşça eklendi. Oluşan karışım 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda dakika 250 devirde karıştırıldı. 1 saatin sonunda 0,024 mol (yaklaşık 0,0009g) NaBH_4 5 ml saf suda çözüldü ve Ru metalinin indirgenmesi için manyetik karıştırıcıdaki çözelti üzerine damla damla eklendi. Bu esnada çözeltide kabarcıklar gözlemlendi. Kabarcıkların kaybolması ile (ortalama 30 dk.) çözelti manyetik karıştırıcıdan alınarak süzgeç kâğıdına alındı. Birkaç defa saf su ve etanol ile iyice yıkanarak vakumlu etüvde ortam sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Kuruyan nanokompozit süzgeç kâğıdının üzerinden spatül ile alındı. Böylece %0,1'lik $\text{Ru/TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (1:1) nanokatalizörü elde edilmiş oldu.

% 0,1'lik Ru içeren TCN ($\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ oranı 10:1, 8:1, 4:1 ve 2:1) destek maddesinin diğer oranları da bu yol izlenerek hazırlanmıştır. Kütlece farklı yüzdelerde Ru içererek hazırlanan nanokompozitler de literatürde yer alan aynı yöntem kullanılarak elde edildi [58].

3.2.4. $\text{Ru/TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (4:1) nanokatalizörünün katalitik hidrojen transfer reaksiyonu

Farklı oranlarda (%0.1, %0.5, %1, %2 ve %3 lük) sentezlenen $\text{Ru/TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (4:1) nanokatalizörünün metal miktarının 0,001 g olması için destek maddesi ile birlikte $\text{Ru/TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (4:1) nanokompozitin miktarı 0,1 g olarak kullanıldı. Ardından KOH (45 mg), keton olarak kullanılan 1 mmol asetofenon ve hidrojen vericisi olarak 10 ml izopropanol kullanıldı. Reaksiyonu başlatmak için tek boyunlu Schlenk kabına ilk olarak 10 ml izopropanol ve ardından 117 μL asetofenon ile KOH bazı eklendi. Çözelti izopropanolün kaynama sıcaklığı olan 82 $^\circ\text{C}$ 'ye ulaştığında hazırlanan $\text{Ru/TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (4:1) nanokatalizöründen 0,1 g eklenerek reaksiyon manyetik karıştırıcıda başlatıldı. Reaksiyondan oda sıcaklığında numune alınıp slika jel ve pamuk ile hazırlanan filtre kolonundan aseton ile seyreltilerek geçirildi. Ardından gaz

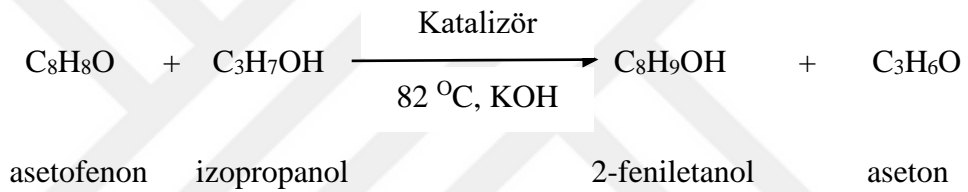
kromatografisinde dönüşüm oranlarına bakıldı. Bu işlem reaksiyonun devamlılığına göre belirli aralıklarla tekrar edildi. Alkolden ketonlara hidrojen transferi Şekil 3.6.'daki gibi gerçekleşmiştir.



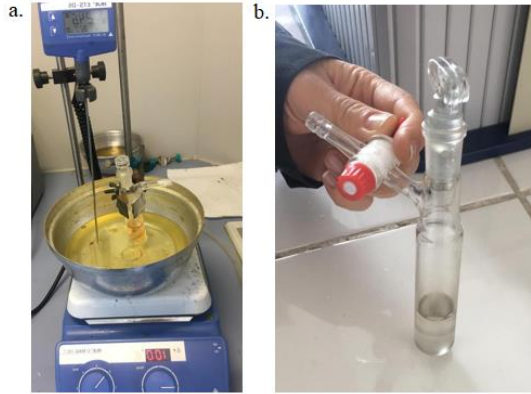
Şekil 3.6 Ru/TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) nanokompozitinin alkolden ketonlara hidrojen transfer tepkime şeması

Ru/TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) nanokatalizörünün katalitik hidrojen transfer reaksiyonu sonucunda alkolden ketonlara hidrojen transferi sonucu asetofenondan 2-feniletanol ve aseton oluşumu gözlenir.

Alkolden ketonlara tranfer hidrojenasyon reaksiyonunda kimyasal tepkime;



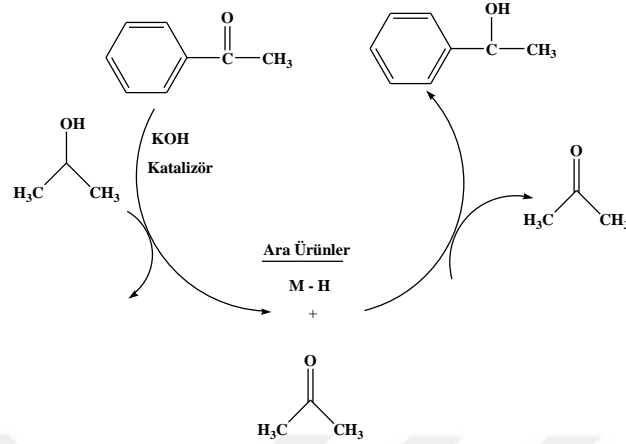
şeklinde gerçekleşmiştir.



Şekil 3.7 a. Ru@TiO₂/g-C₃N₄ Nanokompozitinin alkolden ketonlara katalitik hidrojen transferi deney düzeneği b. alkolden ketonlara katalitik hidrojen transferi için kullanılan tek boyunlu schlenk kabı.

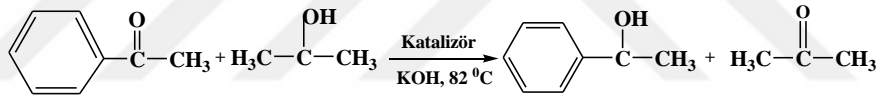
Hidrojen transfer reaksiyonlarında katalizör aktive edicisi olarak sıklıkla KOH, NaOH veya sodyum alkoksit gibi güçlü bazlar kullanılır [79]. Baz alkolden protonun (H⁺) ayrılmasını sağlayarak alkoksit oluşur ve bu alkoksit β-eliminasyonu sonucu metal hidrür oluşturmaktadır. Metal hidrürler TH reaksiyonlarında oldukça aktiftir. Metal

hidrür ara ürün oluşumu, rutenyum katalizli transfer hidrojenasyon mekanizması üzerine çalışma yapan araştırmacılar tarafından önerilmektedir [80].



Şekil 3.8 İzopropanol ile transfer hidrojenasyon üzerine önerilen mekanizma

Tablo 3.1 Asetofenonun Ru/TiO₂/g-C₃N₄ (1:4:1) nanokompoziti tarafından katalizlenerek izopropanol ile katalitik hidrojen transferinin GC dönüşüm oranları.



Sıra	Katalizör 1Ru/4TiO ₂ /1g-C ₃ N ₄	Katalizör Miktarı (mmol)	H-Kaynağı	Substrat	Zaman	Dönüşüm (%)
1	% 0,5	0,01	2-propanol	Asetofenon	10 h	< 10
2	% 0,5	0,01	2-propanol	Asetofenon	24 h	< 10
3	% 1	0,01	2-propanol	Asetofenon	10 h	16,5
4	% 1	0,01	2-propanol	Asetofenon	15 h	20,4
5	% 1	0,01	2-propanol	Asetofenon	24 h	29,6
6	% 2	0,01	2-propanol	Asetofenon	10 h	82,5
7	% 2	0,01	2-propanol	Asetofenon	15 h	85,3
8	% 2	0,01	2-propanol	Asetofenon	24 h	88,6
9	% 3	0,01	2-propanol	Asetofenon	10 h	28
10	% 3	0,01	2-propanol	Asetofenon	15 h	34,6
11	% 3	0,01	2-propanol	Asetofenon	24 h	40,7

Reaksiyon koşulları; 0,1 g destek maddesi ile birlikte Ru(0) nanokatalizörü, 82°C sıcaklık, 10 ml izopropanol, 1 mmol asetofenon ve 45 mg KOH.

Ru@TiO₂/g-C₃N₄ nanokompozitinin ketondan alkollere gerçekleşen katalitik hidrojen transferinin GC dönüşüm oranlarına göre dönüşüm oranının en yüksek olduğu katalitik reaksiyon kütlece %2 Ru metali yüklenmiş olan nanokatalizör olduğu tespit edildi (Tablo 3.1). Tablo 3.1'deki dönüşüm oranlarına göre 24 saatte % 88,6'lık bir dönüşüm gerçekleşmiştir.

3.2.5. Ru/TiO₂/g-C₃N₄ (1:4:1) nanokatalizörünün fotokatalitik hidrojen transfer reaksiyonu

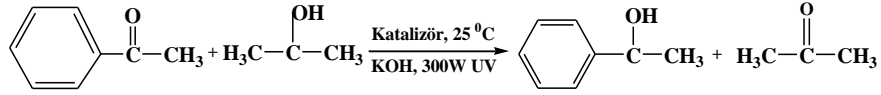
Farklı oranlarda (%0.1, %0.5, %1, %2 ve %3 lük) sentezlenen Ru/TiO₂/g-C₃N₄ (1:4:1) nanokatalizörünün metal miktarının 0,001 g olması için destek maddesi ile birlikte Ru/TiO₂/g-C₃N₄ (1:4:1) nanokatalizörünün miktarı 0,1 g olarak kullanıldı. Ardından % 5 KOH (45 mg), keton olarak kullanılan 1 mmol asetofenon ve hidrojen vericisi olarak 10 ml izopropanol kullanıldı.

Tek boyunlu schlenk kabına ilk olarak 10 ml izopropanol ve ardından 1 mmol asetofenon ile KOH bazı eklendi. Daha sonra farklı oranlarda hazırlanan Ru/TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) nanokatalizöründen destek malzemesi ile birlikte kütlece % 1 oranında eklenerek reaksiyon başlatıldı. Hazırlanan nanokatalizörlerin fotokatalitik etkinlikleri incelendi. Kütlece %2'lik olarak hazırlanan Ru/TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) nanokatalizörünün fotokatalitik transfer hidrojen reaksiyonuna göre gaz kromatografi cihazından alınan dönüşüm oranları incelendiğinde (Tablo 3.2) 24 saatteki dönüşüm oranı % 20 olarak bulunmuştur.

Reaksiyonun fotokatalitik olarak ilerleyebilmesi için ışık kaynağı olarak Osram 300 Watt Ultra-Vitalux lamba kullanıldı. Reaksiyonda kullanılan miktarlar literatürde yer alan çalışmalar [41,60] baz alınarak, oda sıcaklığında ve geri soğutma sistemiyle gerçekleştirildi (Şekil 3.9). Reaksiyondan oda sıcaklığında numune alınıp slika jel ve pamuk ile hazırlanan filtre kolonundan aseton yardımıyla seyreltilerek geçirildi. Ardından GC'de dönüşüm oranlarına bakıldı. Bu işlem reaksiyonun devamlılığına göre belirli aralıklarla tekrar edildi.



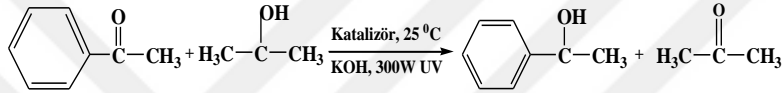
Şekil 3.9 Ru/TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) Nanokompozitinin Fotokatalitik Hidrojen Transfer Reaksiyon Düzenegi



Şekil 3.10 Ru/TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) nanokompozitinin fotokatalitik hidrojen transfer reaksiyon denklemi

Kütlece %2 Ru yüklü olarak hazırlanan Ru/TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) nanokatalizörünün fotokatalitik transfer hidrojen reaksiyonu tepkime mekanizması Şekil 3.10'daki gibidir. Diğer destek maddeleri ile yapılan fotokatalitik GC dönüşüm oranları % 10'un altında olduğu için bu değerler tablo 3.2'ye konulmamıştır.

Tablo 3.2 Asetofenonun Ru/TiO₂/g-C₃N₄ (1:4:1) nanokompoziti tarafından katalizlenerek izopropanol ile fotokatalitik hidrojen transferinin GC dönüşüm oranları.



Sıra	Katalizör 1Ru/4TiO ₂ /1g-C ₃ N ₄	Katalizör Miktarı (mmol)	H-Kaynağı	Substrat	Zaman	Dönüşüm (%)
1	% 1	0,01	2-propanol	Asetofenon	2 h	< 1
2	% 1	0,01	2-propanol	Asetofenon	5 h	< 2
3	% 1	0,01	2-propanol	Asetofenon	15 h	7
4	% 1	0,01	2-propanol	Asetofenon	24 h	9
5	% 2	0,01	2-propanol	Asetofenon	2 h	< 2
6	% 2	0,01	2-propanol	Asetofenon	5 h	5
7	% 2	0,01	2-propanol	Asetofenon	15 h	10
8	% 2	0,01	2-propanol	Asetofenon	24 h	20
9	% 3	0,01	2-propanol	Asetofenon	2 h	< 1
10	% 3	0,01	2-propanol	Asetofenon	5 h	4
11	% 3	0,01	2-propanol	Asetofenon	15 h	6
12	% 3	0,01	2-propanol	Asetofenon	24 h	12

Reaksiyon koşulları; 0,1 g destek maddesi ile birlikte Ru(0) nanokatalizörü, 300W UV görünür ışık, 25°C sıcaklık, 10 ml izopropanol, 1 mmol asetofenon ve 45 mg KOH.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

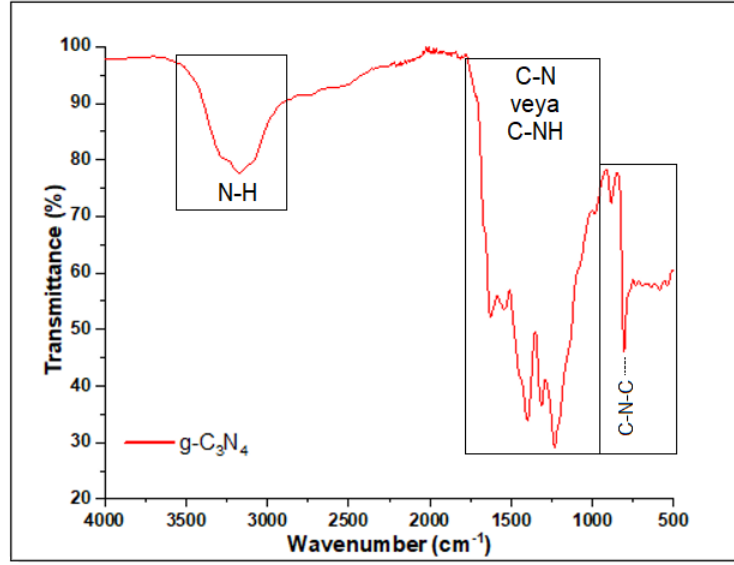
Bu çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu için kullanılan FT-IR analizleri Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü'nde; GC dönüşüm analizi Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Laboratuvarı ve XRD analizi Dicle Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DÜBTAM) Laboratuvarı'nda yapıldı. BET analizi Harran Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (HÜBTAM) Laboratuvarı'nda; UV-Vis, SEM, SEM-EDX ve XPS analizleri Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarı'nda; HR-TEM ve EDX analizleri Bayburt Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda yapıldı.

4.1.TCN (g-C₃N₄/TiO₂) Nanokompozitinin Tanımlanması

Hazırlanan grafitik karbon nitrür (g-C₃N₄) destekli titanyum dioksit (TiO₂) (TCN) tanımlanması için HR-TEM, HR-TEM EDX, TEM, UV-vis, BET, SEM, SEM-EDX, XRD ve XPS analizleri yapıldı. g-C₃N₄ ve TiO₂@C₃N₄ tanımlamasında; FT-IR analizinde destek malzemesinin yüzeyindeki fonksiyonel grupları, UV-Vis diffuse reflectance spektroskopisi kullanılarak elektronik özelliği, toz-X ışını kırınımı (P-XRD) kullanılarak kristal yapısı, Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yüzey morfolojisinin tespiti yapıldı. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu kullanılarak partikül boyutu ve iç kafes aralığı hesaplanması yapıldı. BET yüzey analizi yapılarak malzemenin gözenek çapı, gözenek hacmi ve yüzey alanı hesaplandı.

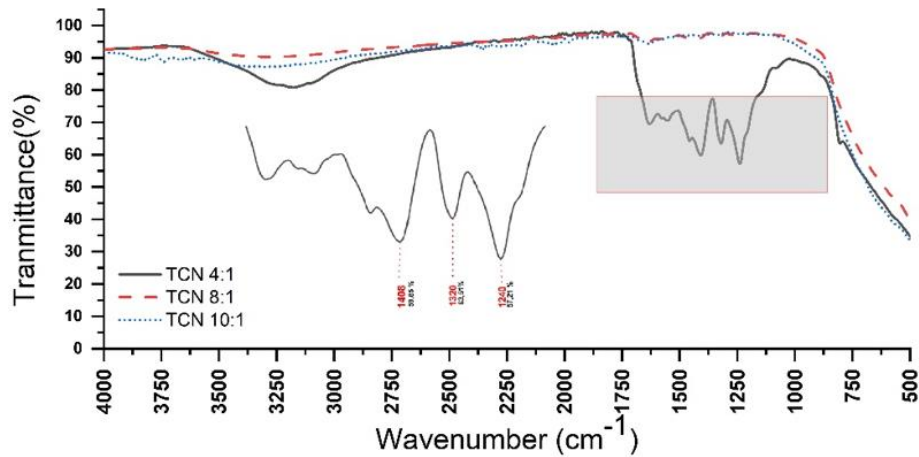
4.1.1. FT-IR spektrumlarının tanımlanması

TCN destek malzemesinin tanımlanması sırasında FT-IR analizinde destek malzemesinin yüzeyindeki fonksiyonel grupların tespiti yapıldı.



Şekil 4.1 g-C₃N₄'ün FT-IR spekturumu

Grafitik karbon nitrürün (g-C₃N₄) FT-IR görüntüsü (Şekil 4.1) için 1238, 1328 ve 1573 cm⁻¹'de gözlemlenen güçlü tepe noktaları, C-N heterosikliklerinin tipik gerilme titreşimleridir. 806 ve 2108 cm⁻¹'deki pikler triazin birimlerinin düzlem dışı bükülme titreşimleridir [73]. 1200 – 1650 cm⁻¹ bölgesinde gözlenen pikler g-C₃N₄'ün C-N ve C-NH bağlarının dönme titreşimleridir, 820 cm⁻¹ titreşimler heptazin halkalarının eğilme titreşimlerinden kaynaklandığı söylenebilir. 2900-3600 cm⁻¹ bölgesindeki geniş bant NH gurubunun germe modlarına atfedilebilir [74]. Üretilen g-C₃N₄'ün FT-IR analizi sonucu literatürde [74] yer alan analiz ile uyumlu olduğunu göstermektedir.



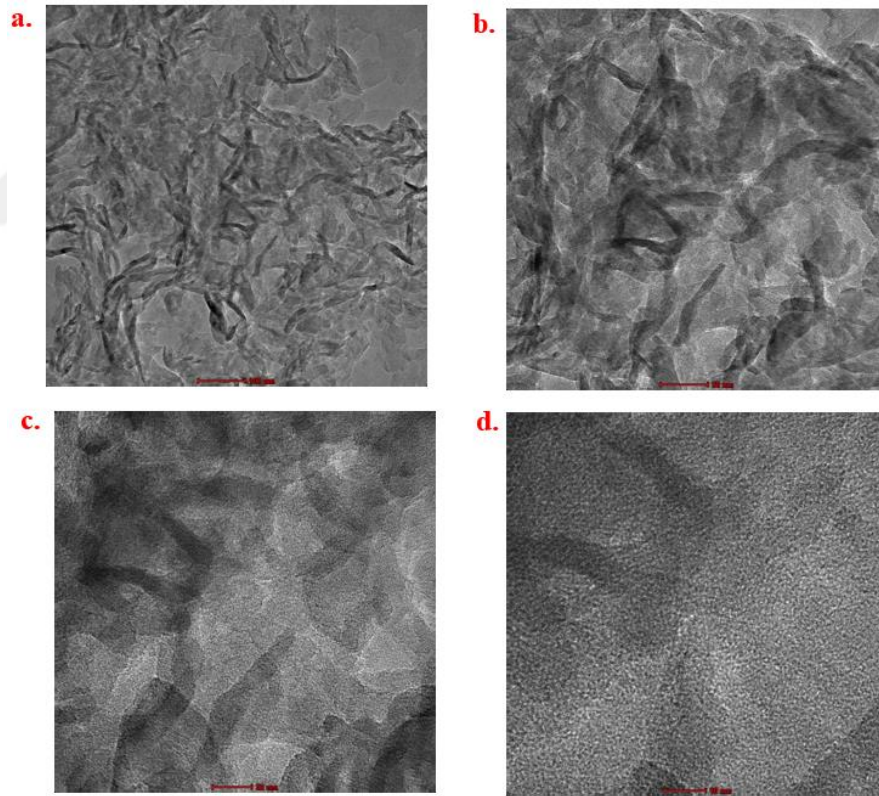
Şekil 4.2 TCN Nanokompozitinin FTIR spekturumu

TCN nanokompozitinin üretimi sırasında g-C₃N₄'ün miktarı sabit tutularak TiO₂ miktarı kütlece farklı oranlarda (4, 8 ve 10 kat) kullanılarak elde edilen nanokompozit

destek malzemesinin FT-IR spektrumu Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Bu spekturuma göre 1240, 1320 ve 1406 cm^{-1} ’deki pikler rutenyum metalinin 4:1 oranında hazırlanan $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ destek malzemesine yüklememize öncülük etmiştir. TiO_2 ’nin 500-700 cm^{-1} aralıklarındaki geniş bant Ti-O-Ti gerilme titreşimlerine karşılık gelirken, 3400 cm^{-1} ’deki zayıf bant ise N-H gerilimine karşılık geldiği söylenebilir [75].

4.1.2. TEM görüntülerinin tanımlaması

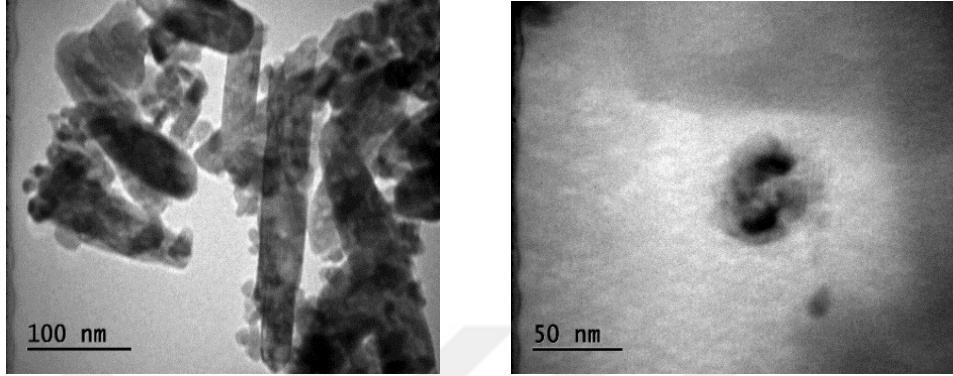
$\text{Ru@TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanokatalizörünün morfolojik yapısı TEM ile karakterize edildi. Elde edilen TEM görüntüleri incelendiğinde Şekil 4.3’de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ’ün farklı büyüklüklerde (100 nm, 50 nm, 20 nm ve 10 nm) alınan TEM görüntülerine göre grafitik karbon nitrürün katmanlı bir yapıda olduğu ve oldukça gözenekli yapıların oluştuğu görülmüştür. Üretilen bu $\text{g-C}_3\text{N}_4$ destek maddesinin TEM görüntüleri literatürde [57] belirtilen yöntem ile uyumlu olduğu görülmüştür.



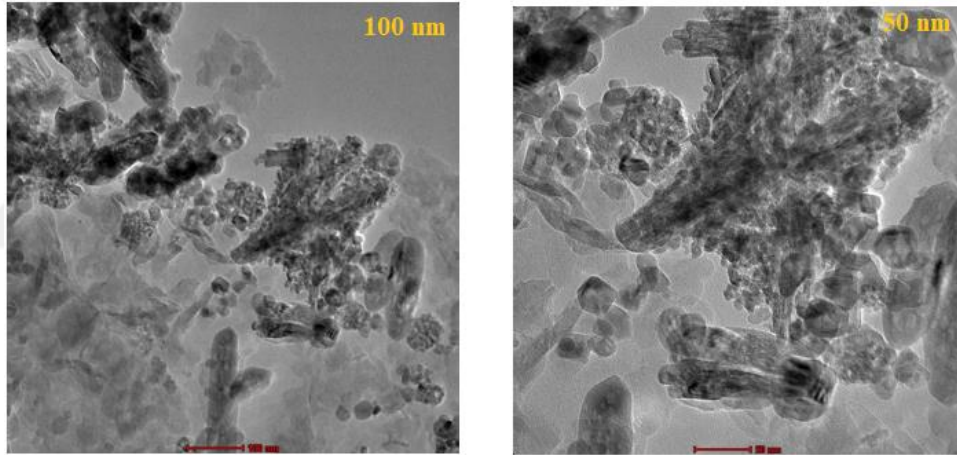
Şekil 4.3 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ’ün HRTEM Görüntüsü a. 100 nm b. 50 nm c. 20 nm d. 10 nm

Üretilen $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (4:1)’ün TEM görüntüleri (Şekil 4.5) incelendiğinde TiO_2 anataz formununun 100 nm ve 50 nm’lerdeki TEM görüntüleri (Şekil 4.4) ile uyumluluk gösterdiği tespit edilmiştir. Görüntüler karşılaştırıldığında TiO_2 anataz formununun küre

benzeri şeklinin üretilen $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ destek maddesinde de oluştuğu ve daha geniş gözeneklere sahip olduğu görülmüştür. $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanokompozitinin TEM görüntüleri ile TiO_2 anataz formunun TEM görüntülerinin uyumluluk gösterdiği görülmektedir.



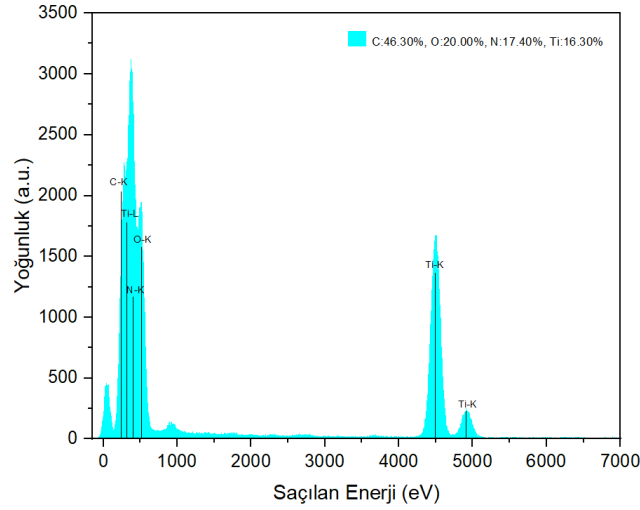
Şekil 4.4 TiO_2 anataz TEM görüntüsü



Şekil 4.5 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (4:1) HRTEM görüntüsü

4.1.3. TEM-EDX spektrumu tanımlanması

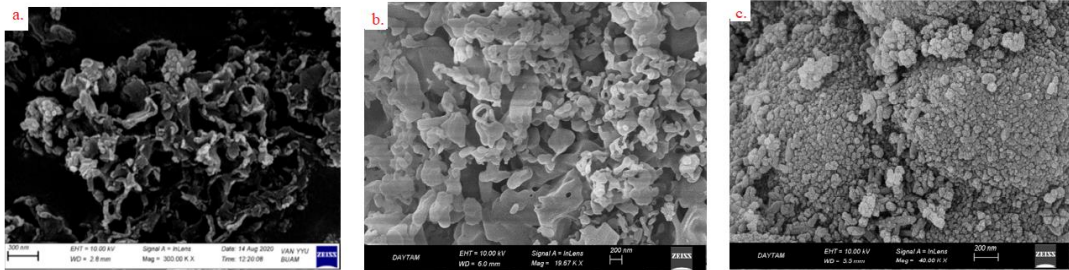
Grafitik karbon nitrit ile titanyum dioksitin üretimi ile elde edilen fotokatalitik olarak aktif TCN nanokompozitinin Şekil 4.6'daki TEM-EDX Spektrumu incelendiğinde hazırlanan nanokompozitin yapısında C, N, O ve Ti'nin var olduğu tespit edildi. Bu doğrulama ile TCN nanokompozitinin üretildiği söylenebilir.



Şekil 4.6 TCN'nin TEM-EDX Spektrumu

4.1.4. SEM görüntülerinin tanımlanması

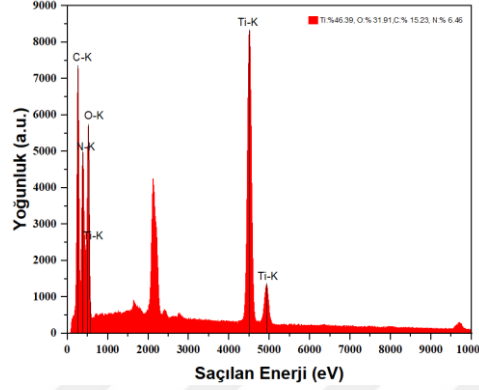
TiO₂, g-C₃N₄ ve TiO₂/g-C₃N₄ nanokompozitlerinin yapısını ve yüzey morfolojisini incelemek, elementel kompozisyonu belirlemek ve nanopartiküllerinin varlığının tayini için SEM analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.7). Şekil 4.7. b ve c'de görünen SEM görüntüleri sırasıyla bu çalışma için üretilen grafitik karbon nitrür (g-C₃N₄), grafitik karbon nitrür destekli titanyum dioksit (TiO₂/g-C₃N₄) ait iken, Şekil 4.7.a'da ise TiO₂'in anataz formunun firmadan alınmış halinin SEM görüntüleridir [17]. Şekil 4.7.b'de görüldüğü gibi g-C₃N₄, tabaka benzeri alt bloklara sahip bir nanotabaka yapı olarak gözlemlendi. Saf TiO₂ (Şekil 4.7.a) topaklanmayan ve 10 nm civarında bir parçacık boyutuna parçacıklar olarak gözlemlendi [17]. Şekil 4.7.c'de görüldüğü gibi titanyum dioksit (TiO₂) nanoparçacıklarının g-C₃N₄ yüzeyinde topaklaşmaya uğramadan dağılmıştır.



Şekil 4.7 SEM görüntüleri a. TiO₂ anataz [17], b. g-C₃N₄, c. TiO₂/g-C₃N₄ (4:1)

4.1.5. SEM-EDX spektrumunun tanımlanması

Grafitik karbon nitrit ile titanyum dioksitin üretimi ile elde edilen fotokatalitik olarak aktif TCN nanokompozitinin Şekil 4.8'deki SEM-EDX Spektrumu incelendiğinde hazırlanan nanokompozitin yüzeyinde C, N, O ve Ti'nin yapısı doğrulandı.



Şekil 4.8 TCN'nin SEM-EDX Spektrumu

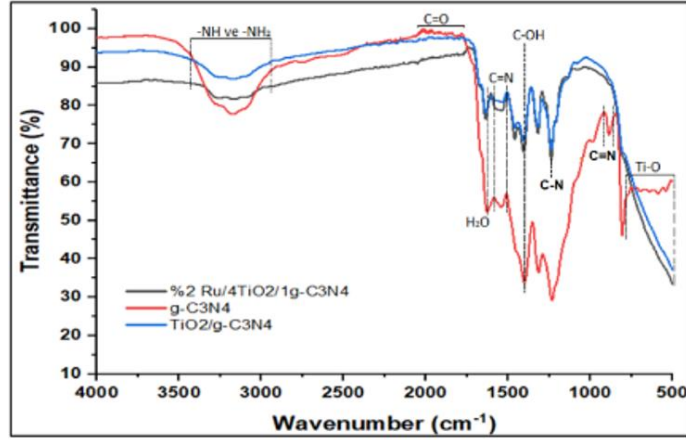
4.2. Ru@TiO₂/g-C₃N₄ Nanokatalizörünün Tanımlanması

Üretilen TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) destekli Ru@TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) nanokatalizörünün tanımlanması için HR-TEM, HR-TEM EDX, TEM, UV-vis, BET, SEM, SEM-EDX, XRD ve XPS analizleri yapıldı.

4.2.1. FT-IR spektrumlarının tanımlanması

Hazırlanan destek malzemeleri ve Ru(0) nanokatalizörünün FT-IR spektrumunda (Şekil 4.9) yaklaşık 3280 cm⁻¹ ve 3160 cm⁻¹ deki geniş pikler sırasıyla g-C₃N₄'ün terminal -NH ve -NH₂ gruplarının gerilme modlarıdır [61]. 1420 cm⁻¹ deki pik karbon ile OH bağının titreşimine atfedilir [61]. 1635 cm⁻¹ deki ve 1572 cm⁻¹ deki triazin ünitelerinin C=N gerilme titreşim moduna atfedilebilir [62]. 1700 cm⁻¹ ve 1800 cm⁻¹ bölgelerinde neredeyse hiç absorpsiyona sahip olmamasına rağmen 1721 cm⁻¹, 1748 cm⁻¹ ve 1774 cm⁻¹ bölgelerinde düşük C=O içeriği nedeniyle oluşan karbonil gruplarına atfedilir [63]. 500-750 cm⁻¹ arasındaki bölgede gözlenen titreşim bantları Ti-O arasındaki germe bantlarıdır [76]. Hidroksil (OH) grubunun titreşimi ve su (H₂O) temsil eden pik 1635 cm⁻¹'deki pik olduğuna atfedilir. Ru metali 1637 cm⁻¹ deki titreşimleri ile yapıya Ti üzerinden dahil olduğu söylenebilir [78]. Aromatik halkalardaki C-N ve C=N değerleri 1637 cm⁻¹ ve 1242 cm⁻¹ deki piklere atfedilir [78].

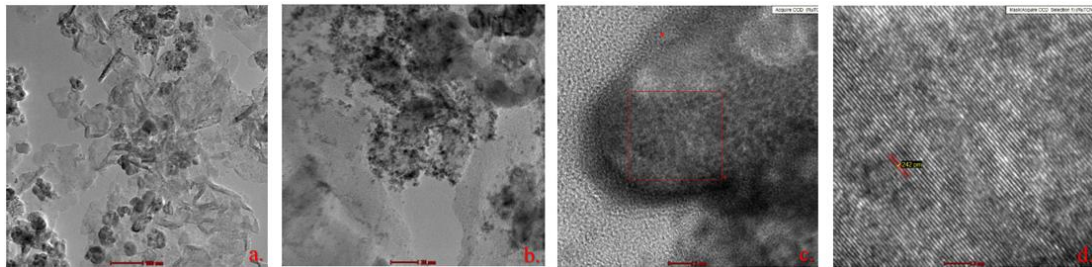
Üretilen Ru@TiO₂/g-C₃N₄ nanokatalizörünün FT-IR analiz sonuçları literatür [78] deki FT-IR analiz sonuçları ile uyumluluk göstermektedir.



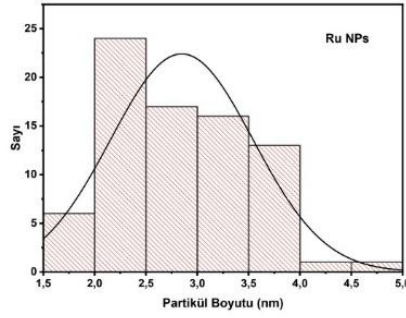
Şekil 4.9 Grafitik karbonit tabanlı titanyum dioksit ile desteklenmiş Ru(0) nanokatalizörünün [Ru@TiO₂/g-C₃N₄ (4:1)] FTIR spekturumu

4.2.2 HRTEM görüntülerinin tanımlaması

HRTEM görüntüleri incelendiğinde çözücü içinde koloidal olarak dağılan TCN destekli Ru(0) nanokatalizörünün genel olarak dağılımın sergilendiği görüldü. Yüzeyinde Ru nanopartiküllerin bulunduğu g-C₃N₄ ve TiO₂'nin katmanlı yapısı görülmektedir (şekil 4.10.a ve şekil 4.10.b). Ru nanopartiküllerin kümeleşmeye uğramadan TiO₂/g-C₃N₄'ün yüzeyine dekore edilmiştir (şekil 4.10.c). İç kafes genişliği 242pm (0,242 nm) ölçülmüştür (şekil 4.10.d). Ru(0) nanokatalizörünün boyutları 2 nm ile 4 nm arasında boyutlarda olduğu tespit edilmiştir ve image-j programı ile yapılan tanecik boyutu hesaplama tekniğine göre Ru@TiO₂/g-C₃N₄ nanoparçacıkların ortalama tanecik boyutu 2.8 nm olarak tespit edilmiştir (Şekil4.11).



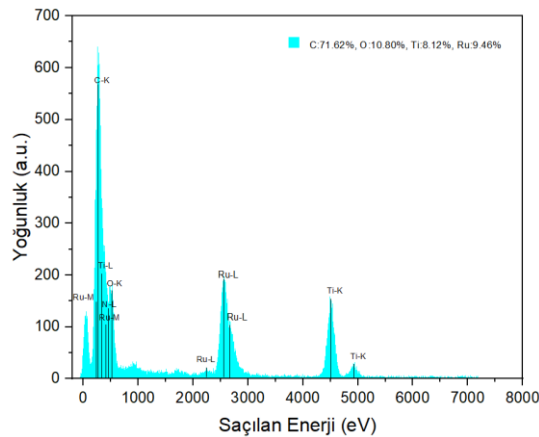
Şekil 4.10 Üretilen TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) destekli Ru@TiO₂/g-C₃N₄ nanokompozitinin HRTEM görüntüsü a.100 nm, b.20nm, c.5nm ve d.2nm ve iç parçacık kafes aralığı



Şekil 4. 11 Ru@TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) nanopartikül boyut histogramı

4.2.3. TEM-EDX spektrumunun tanımlanması

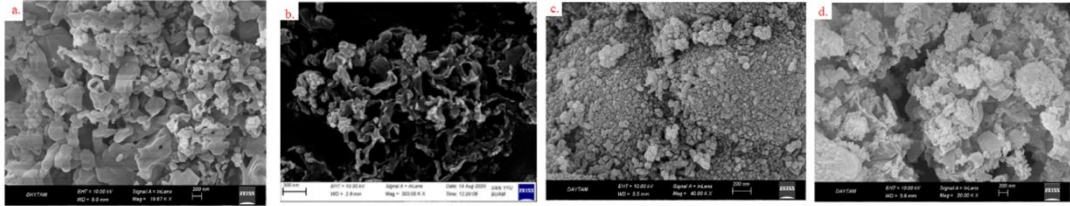
Sentezlenen Ru@TiO₂/C₃N₄ katalizörünün bileşim analizi TEM-EDX kullanılarak yapıldı. Ru@TiO₂/C₃N₄ TEM-EDX sonuçları sentezlenen örnekte C, N, Ti, O ve Ru varlığını ve metal yüklemesinin gerçekleştiğini doğrulamaktadır (Şekil 4.12). TEM-EDX analizinde çıkan Ru yüzdesi, numune boyunca tek tip bir kompozisyon olduğu varsayılarak numunenin küçük bir kısmı üzerinde gerçekleştirildi. Şekil 4.12’de görüldüğü gibi Ru, TiO₂-C₃N₄ yüzeyinde biriktirilmiştir ve yükleme sonrasında yapı bozulmamıştır. EDX analizinde çıkan Ti, O, C, N ve Ru elementleri üretilen grafitik karbon nitrür tabanlı Titanyum dioksit destekli Ru(0) nanokatalizöründe var olan elementlerdir ve TiO₂/C₃N₄ nanokompozitinin yüzeyinin rutenyum ile kaplandığını göstermektedir.



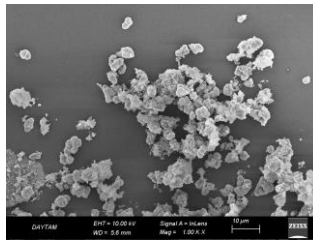
Şekil 4.12 TEM-EDX Spektrumu

4.2.4. SEM görüntülerinin tanımlanması

TiO₂-C₃N₄ destekli kütlece %2 Ru nanopartiküllerinin mikro yapısını ve yüzey yapısını incelemek, elementel kompozisyonu belirlemek ve Ru(0) nanopartiküllerinin varlığının tayini için SEM analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.13.d). Şekil 4.13.b'de görüldüğü gibi g-C₃N₄, tabaka benzeri alt bloklara sahip bir katmanlı nano tabaka yapısı olarak gözlemlendi. Saf TiO₂, topaklanmayan ve yaklaşık 10 nm civarında bir parçacık boyutuna sahip, yer yer küre benzeri hegzagonal şeklindeki parçacıklar olarak gözlemlendi (Şekil 4.13.a). Şekil 4.13.c'de görüldüğü gibi TiO₂ nanoparçacıklarının g-C₃N₄ yüzeyinde topaklaşmaya uğramadan dağılım sergilediği görüldü. Şekil 4.13.d incelendiğinde %2 Ru yüklenmiş olan Ru@TiO₂/C₃N₄ (1:4:1) nanokatalizörünün yapısında TCN destek maddesi üzerinde katmanlar ve oluklar arasında Ru(0) nanopartiküllerin homojen olarak dağıldığı görünmektedir. Şekil 4.14 incelendiğinde nanokompozitin 10 µm büyütülmesi ile görüldüğü üzere yüksek oranda homojen olarak dağılmış bir nanokompozit görüntüsü elde edilmiştir.



Şekil 4.13 SEM görüntüleri a) TiO₂ anataz [17], b) g-C₃N₄, c) TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) d) Ru@TiO₂/g-C₃N₄

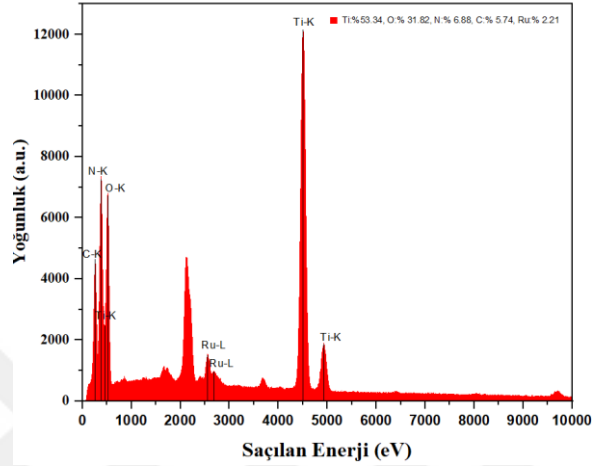


Şekil 4.14 Ru@TiO₂/g-C₃N₄ nanokatalizörün SEM görüntüsü

4.2.5. SEM-EDX spektrumunun tanımlanması

Sentezlenen Ru@TiO₂/C₃N₄ nanokatalizörünün bileşim analizi SEM-EDX kullanılarak yapıldı. Ru@TiO₂/C₃N₄ SEM-EDX sonuçları sentezlenen örnekte C, N, Ti, O ve Ru varlığını ve metal yüklemesinin gerçekleştiğini doğrulamaktadır (Şekil 4.14). SEM-EDX analizinde çıkan Ru yüzdesi, numune boyunca tek tip bir

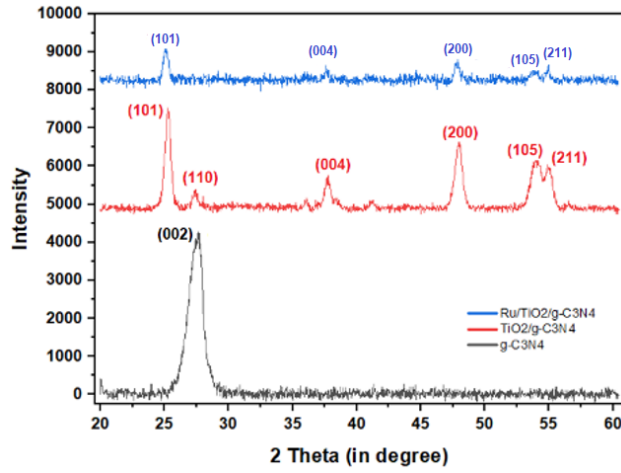
kompozisyon olduğu varsayılarak numunenin küçük bir kısmı üzerinde gerçekleştirildi. Şekil 4.14'te görüldüğü gibi Ru, TiO₂-C₃N₄ yüzeyinde biriktirilmiştir SEM-EDX analizinde çıkan Ti, O, C, N ve Ru elementleri üretilen grafitik karbon nitrit tabanlı titanyum dioksit destekli Ru(0) nanokatalizöründe var olan elementlerdir ve TiO₂/C₃N₄ nanokompozitinin yüzeyinin rutenyum ile kaplandığını göstermektedir.



Şekil 4.15 SEM-EDX Spektrumu

4.2.6. P-XRD spektrumunun tanımlanması

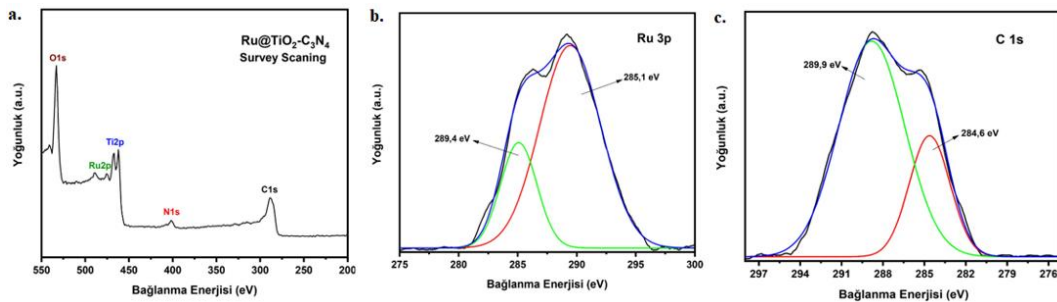
XRD spektrumu ile hazırlanan destek malzemeleri g-C₃N₄ ve TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) ile Ru@TiO₂/g-C₃N₄ nanokatalizörünün kırınım tepe noktalarından oluştuğunu kesin olarak ortaya koymaktadır. Birleşik tepe noktalarının kapsamlı incelenmesi ile grafitik karbon nitritin (g-C₃N₄) (002) düzleminde daha yüksek açı ile hafif bir tepe kayması olduğu [66] görülmektedir. Ancak Ru@TiO₂/g-C₃N₄ nanokatalizöründe tepe kayması olmadığını ortaya koymaktadır. XRD spektrumuna göre Ru(0) nanoparçacıklarının nanokompozitin üzerinde biriktiğini ve kristal boyutunun azaldığı görünmüştür [66]. g-C₃N₄'ün (002) düzlemine denk gelen belirgin 27.2°'deki pik grafitik karbon nitritteki tri-striazin birimlerinin düzlemsel iç yapısına ve aromatik grupların katmanlı yapıda olmasının atfedilir [81]. 38.4° ve 42.2°'deki tepe noktaları rutenyumun sırasıyla (100) ve (002) yüzeyleri TiO₂'nin kaplanması sırasında Ru(0) nanopartiküllerinin oluşumunu gösterir [82].

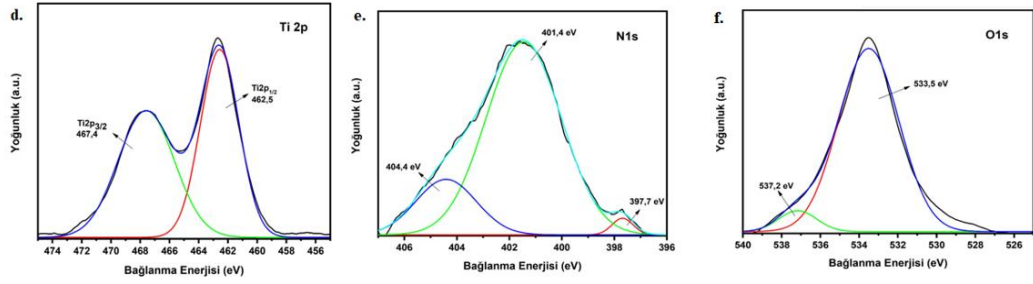


Şekil 4.16 Ru@TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) nanokompozitinin XRD spektrumu

4.2.7. XPS spektrumlarının tanımlanması

Ru@TiO₂/C₃N₄ (4:1) nanokompozitinin yüzeyindeki yapıyı tanımlayabilmek için yapılan XPS analiz sonuçlarına göre Şekil 4.17.b'deki 285,1 eV'deki tepe noktası Ru 3p'ye tanımlanabilir ve 289,4 eV'deki tepe noktası RuC'nin piridin halkasındaki nitrojen ile ilişkili olabilir [65]. Şekil 4.17.c'deki 284,6 eV bağlanma enerjisine sahip pikler şekilsiz oluşum nedeniyle C-C bağlarına ve 289,9 eV bağlanma enerjisine sahip zirve pikler iki tri-s-triazin arasındaki C-NH-C sp² hibrit C atomu olarak tanımlanır [61]. Şekil 4.17.d'deki 462,5 eV ve 467,4 eV'deki pikler Ti-O arasındaki etkileşime atanabilir [86]. Şekil 4.17.e'deki 397,7 eV, 401,4 eV ve 404,4 eV bağlanma enerjilerine sahip pikler üç tip N bağına atfedilir ve 401,4 eV'deki tepe noktası triazinde yer alan sp² hibritleşmesi ile oluşan nitrojen (C=N-C) ile ilişkilendirilir, 404,4 eV'deki tepe noktası tri-s-triazinde yer alan nitrojen merkezli atom olarak adlandırılır [64]. 397,7 eV'deki zirve noktası amino grubuna (NH) atanabilir [65]. Şekil 4.17.f'deki 533,5 eV ve 537,2 eV bağlanma enerjisine sahip pikler O1s'ler yüksek sıcaklıkta ısıtılan g-C₃N₄'ün oksidasyonuna atfedilir [61].

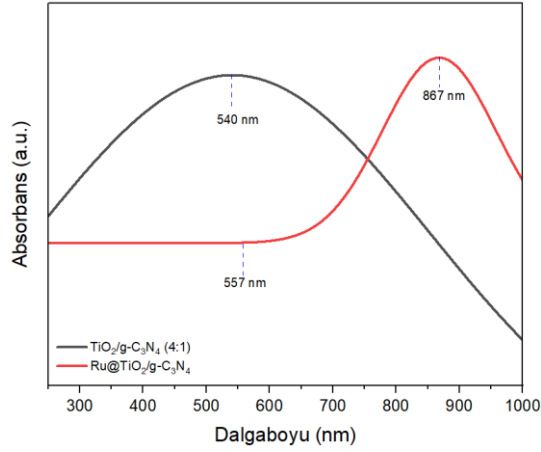




Şekil 4.17 Ru@ TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) nanokatalizörünün XPS Spektrumları a. Survey Scan Taraması b. Ru3p c. C1s d. Ti2p e. N1s f. O1s

4.2.8. UV-Vis spektrumunun tanımlanması

Üretilen Ru@TiO₂/g-C₃N₄ nanokatalizörünün optik özelliklerini incelemek için UV-Vis görünür ışık spektroskopisi incelenerek elde edilen sonuçlar Şekil 4.18’de yer almaktadır. Şekilde görüldüğü gibi TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) nanokompozitinin absorpsiyon pikinin 422 nm civarında olduğu tespit edildi [83]. TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) nanokompozitinin bant aralığı değeri denklem 4.1’e göre 2.91 eV olarak hesaplandı. Bu çalışma için üretilen TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) nanokompozitinin UV-Vis spektrum sonucu literatürde yer alan sonuçlarla uyumluluk göstermiştir [17,83]. Ayrıca TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) nanokompoziti TiO₂ ve g-C₃N₄’ün (etkileşiminden kaynaklanan) görünür bölgede belirgin bir absorpsiyon gösterdi [17]. 867 nm deki pikler Ru@TiO₂/g-C₃N₄ nanokompozitine atfedilir [61]. Görünür ışık aydınlatması altında TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) nanokompozitinde daha fazla fotojenere edilmiş yük taşıyıcılarının oluşumu g-C₃N₄’ün eklenmesiyle TiO₂’nin bant aralığının azalması sebebiyle gerçekleştiğini göstermektedir [84]. TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) nanokompozitinin absorpsiyonunun 540 nm den sonra düştüğü görülürken, Ru@TiO₂/g-C₃N₄ nanokatalizörünün 900 nm kadar ilerlendiğinde bile absorpsiyon değerinin TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) destek maddesine göre düşmediği görülmüştür. Bu belirlemelere göre hazırlanan Ru@TiO₂/g-C₃N₄ nanokatalizörünün ışık absorpsiyonlarının TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) destek maddesine geliştiği gözlemlendi.



Şekil 4.18 Ru@ TiO₂/g-C₃N₄ (1:4:1) nanokompozitinin UV-Vis spektroskopisi

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (\text{denklem 4.1})$$

Denklem 4.1’de sayısal değerleri denkleme yerleştirildiğinde h.c değeri eV cinsinden 1241,5 eV’tur.

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

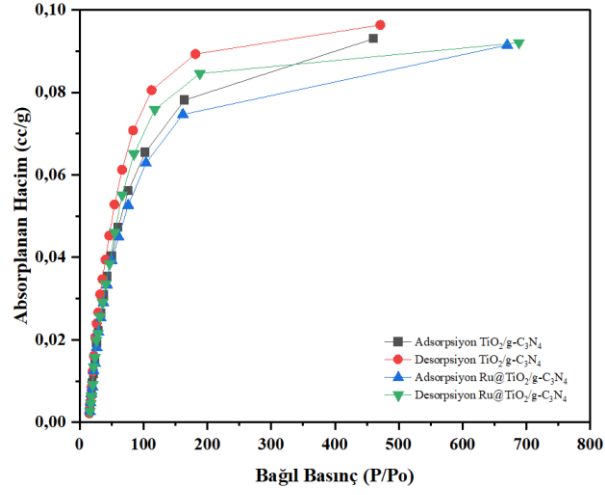
h: Planck sabiti

c: Işık hızı

λ: Işığın dalga boyu

4.2.9. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı tanımlanması

Ru@TiO₂/g-C₃N₄ malzemesinin yüzey alanını belirlemek amacıyla Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi yapıldı. Şekil 4.17’de TiO₂/g-C₃N₄ ve Ru@TiO₂/g-C₃N₄ katalizörüne ait N₂-adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri verildi. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı analizinde, TiO₂/g-C₃N₄ ve Ru@TiO₂/g-C₃N₄’ün yüzey alanları 42,13 m²/g ve 38,17 m²/g olarak belirlendi. Gözenek çapları Barret-Joyner-Halenda (BJH) gözenek yarıçapları analizinde TiO₂/g-C₃N₄’ün 18,93 nm ve Ru@TiO₂/g-C₃N₄’ün ise 16,03 nm olarak belirlendi.



Şekil 4.19 TiO₂-C₃N₄ ve Ru@TiO₂/g-C₃N₄'e ait N₂-adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi

Tablo 4.1 TiO₂/g-C₃N₄ destek maddesi ile %2 metal yüklü Ru@TiO₂/g-C₃N₄ nanokatalizörünün BJH metoduna göre BET analizi sonuçları

Materyal	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cc/g)	Gözenek Yarıçapı (nm)
TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ (4:1)	42,13	0,094	18,93
Ru@TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	38,17	0,091	16,03

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasındaki hedefimiz; $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ destek malzemeli farklı oranlarda hazırlanan Ru metalleri ile yüklü nanokatalizörlerin katalitik ve fotokatalitik etkinliklerini inceleyerek, katalitik veya fotokatalitik etkinliği en yüksek nanokatalizör/leri belirlemektir. Katalitik hidrojen transfer reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılan ve hidrojen kaynağı olan izopropanol hidrojen donörü (verici) olarak görev yapmaktadır [41]. Teorik olarak hidrojeni harekete geçiren herhangi bir bileşik hidrojen kaynağı olarak kullanılabilir [59]. Bu çalışma sıklıkla kullanılan iki hidrojen kaynaklarından biri olan izopropanol kullanılmıştır. Al-Bayatı ve arkadaşları transfer hidrojenasyon mekanizmasının verimli olabilmesi için kullanılan kimyasal madde oranlarını substrat 100 kat, katalizör 1 kat ve kullanılacak olan bazın ise 5 kat olacak şekilde oranladığında katalizör veriminin daha yüksek olacağını belirtmişlerdir [60]. Yapılan deneysel çalışmalarda alkollerden ketonlara hidrojen transferini gerçekleştirmek için bir dizi deneyler yapıldı. Elde edilen deneysel sonuçlar doğrultusunda en etkin katalizörlerin analizleri GC cihazı ile hazırlanan nanokompozitin morfolojik ve karakteristik özellikleri ise FT-IR, TEM, HRTEM, BET, P-XRD, UV-Vis, ICP, EDX, XPS ve SEM-EDX gibi analiz ve tanımlamalar ile belirlendi.

$\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ destek malzemeli nanokatalizörler laboratuvar ortamında ıslak emdirme-kimyasal indirgenme yöntemi ile hazırlandı, alkollerden ketonlara hidrojen transferi reaksiyonlarında katalitik ve fotokatalitik etkinlikleri incelendi.

Yapılan katalitik ve fotokatalitik incelemelere göre;

- $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ (4:1) destek malzemeli ağırlıkça metal yüzdesi %0,1, %0,5, %1 ve %3 Ru(0) nanokatalizörlerin katalitik ve fotokatalitik etkinliği destek malzemesine kıyasla daha düşük olarak belirlendi.
- $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ (4:1) destek malzemeli ağırlıkça metal yüzdesi %2 olan Ru@ $\text{TiO}_2\text{-C}_3\text{N}_4$ nanokatalizörünün katalitik etkinliği destek malzemesine kıyasla en yüksek olarak tespit edildi.
- FT-IR analizi ile fonksiyonel grupların tespiti yapılarak destek malzemelerinin ve katalizörlerin karakteristik piklerinin tespiti yapıldı. Elde edilen sonuçlar hazırlanan malzemelerin beklenen yapısal ve karakteristik oluşumun gerçekleştirdiğini gösterdi.

- UV–Vis diffuse reflectance spektroskopisi kullanılarak destek malzemelerinin ve katalizörlerin elektronik özelliklerini belirlendi. Bu belirlemelere göre hazırlanan malzemelerinin ışık absorpsiyonlarının geliştiğini ve absorpsiyonunu destek malzemesine göre daha uzun dalga boyunda koruduğu gözlemlendi.
- P-XRD analizi ile hem kristal yapıları tanımlandı hem de metallerin destek malzemeleri üzerindeki varlığı belirlendi. Elde edilen sonuçlar metallerin destek malzemelerine dekore edildiğini ve kristal yapının oluştuğunu gösterdi.
- HRTEM analizinde elde edilen görüntülerden, image-j nanopartikül boyut hesaplama programı kullanılarak destek malzemeleri üzerindeki Ru nanoparçacıklarının ortalama parçacık boyutları imagej programı kullanılarak 2-4 nm boyutlarındaki tanecik sıklık sayısının daha fazla olduğu ve ortalama olarak 2.8 nm tanecik boyutlarında olduğu belirlendi.
- TEM-EDX analizinde çıkan Ti, O, C, N ve Ru elementleri üretilen grafitik karbon nitrit tabanlı titanyum dioksit destekli Ru(0) [Ru@TiO₂/g-C₃N₄] nanokatalizöründe var olan elementlerdir ve TiO₂/C₃N₄ (4:1) nanokompozitinin yüzeyinin rutenyum ile kaplandığını göstermektedir.
- SEM analizi sonucunda rutenyumun TiO₂/C₃N₄ (4:1) destek malzemelerine yüklendiği gözlenmiştir. Ayrıca elde edilen katalizörlerin oluşumunda külçeleşme, topaklaşmanın olmadığı gözlemlenmiştir.
- SEM-EDX analizi sonucunda rutenyumun TiO₂/C₃N₄ (4:1) destek malzemelerinin yüzeyine de yüklendiği gözlenmiştir ve yüzeyde homojen bir dağılım sergilemiştir.
- Yapılan XPS analizi ile genel olarak oluşan rutenyumun titanyum (Ti), azot (N) ve karbon (C) ile yapıya katıldığı gözlemlenmiştir.
- Brunauer-Emmett-Teller (BET) analiz sonuçlarından elde edilen N₂-adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrileri incelendiğinde destek malzemesi ile %2 Ru(0) yüklü [Ru@TiO₂/g-C₃N₄] nanokatalizörü uyumluluk gösterdiği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte Barret-Joyner-Halenda (BJH) metodu ile tespit edilen Ru@TiO₂/g-C₃N₄ nanokatalizörünün yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek yarıçapı destek maddesine göre çok fazla küçülmediği gözlemlendi.
- Bu çalışma sonucunda elde edilen başarılı sonuçlar ile hazırlanan TiO₂/C₃N₄ (4:1) nanokompoziti ile desteklenen Ru(0) nanokatalizörünün katalitik ve fotokatalitik hidrojenasyon reaksiyonlarında katalitik olarak aktif olduğu,

fotokatalitik olarak aktif olmadığı görülmektedir. Bu nedenle koloidal olarak hazırlanan Ru(0) nanokompozitlerinin katalitik olarak kullanımı transfer hidrojenasyonda kullanımı uygun görülmüştür.

Kütlece farklı oranlarda hazırlanan TiO₂/C₃N₄ (4:1) nanokompoziti ile desteklenen Ru@TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) nanokatalizörünün GC analiz sonuçlarından da görüleceği üzere dönüşüm oranının Tablo 3.1'den de anlaşılacağı üzere % 2 oranında hazırlanan nanokatalizör olmuştur. Reaksiyon koşullarında kullanılan % 2'lik TCN destekli Ru(0) nanokatalizörünün 24 saat içindeki dönüşüm oranı % 88,6 olarak tespit edilmiştir.

Ru/TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) nanokatalizörünün hazırlanan % 0,1, % 0,5, % 1, % 2 ve % 3 oranlarında fotokatalitik etkinlikleri GC de incelenmiş ve dönüşüm oranının en yüksek olduğu fotokatalitik etkinliğin kütlece % 2 Ru yüklü Ru/TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) nanokatalizörünün olduğu ve 24 saatte %20 dönüşüm oranına sahip olduğu tespit edilmiştir. Kütlece % 0,1, % 0,5, % 1 ve % 3 oranlarının GC cihazındaki dönüşüm oranları 24 saatte bile % 9'un altında olduğundan tablolara yerleştirilmemiştir. GC cihazındaki fotokatalitik dönüşüm oranına göre farklı kütlelerde hazırlanan Ru/TiO₂/g-C₃N₄ (4:1) nanokatalizörünün fotokatalitik olarak aktif olmadığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Sudha 2018 - Sudha, P. N., Sangeetha, K., Vijayalakshmi, K., & Barhoum, A. 2018. Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market. In *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*, (pp. 341-384).
- [2] Nanoyou Project. (2016). Nano for youth is a project funded by the european commission's seventh framework programme. Retrived from <https://nanoyou.eu/>
- [3] Drexler, K. 1990. *Engines of creation*, frst ed., Anchor Press/Doubleday, Garden City,NY.
- [4] J. A. Schwarz, C. I. Contescu, K. Putyera, (Eds.), *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, (Vol.3). CRC press, 2004.
- [5] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N.C. Shah, J. Zhao, R.P. V. Duyne, *Nat Mater*,7, 442, 2008
- [6] B. R. Saunders, M. L. Turner, “Nanoparticle–polymer photovoltaic cells”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 138(1), 1-23, 2008.
- [7] P. M Petroff, A. C Gossard, R. A. Logan, W.Wiegmann, “Toward quantum well wires: Fabrication and optical properties”, *Applied Physics Letters*, 41(7), 635-638, 1982.
- [8] R. Pool, “Clusters: strange morsels of matter”, *Science*, 248(4960), 1186-1188. 1990
- [9] Özkar, S., 2009. Enhancement of catalytic activity by increasing surface area inheterogeneous catalysis. *Applied Surface Science*, 256(5), 1272-1277.
- [10] H. Lu, S.Y. Tang, G. Yun, H. Li, Y. Zhang, R. Qiao, W. Li, “Modular and Integrated Systems for Nanoparticle and Microparticle Synthesis—A Review”, *Biosensors*, 10, 165, 2020.
- [11] J. D. Aiken, R. G. Finke, “A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*,145(1-2), 1-44, 1999.
- [12] Erdemir, S., 2007. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana
- [13] U. Hanefeld, L. Lefferts, “Catalysis: An Integrated Textbook for Students”, Wiley, 2018.
- [14] G. Ertl, H. Knözinger, F. J. Weitkamp, “Handbook of Heterogeneous Catalysis”, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH& Co. KGaA, Vol. 1, 2008.
- [15] Thomas, S.J. M. 2010. The advantages of exploring the interface between heterogeneous and homogeneous catalysis. *ChemCatChem*, 2(2), 127-132.; Astruc, D. (Ed.). 2008. *Nanoparticles and catalysis*. John Wiley & Sons
- [16] Trovarelli, A., & Fornasiero, P. (Eds.). 2013. *Catalysis by ceria and related materials* (Vol. 12). World Scientific.
- [17] Halil İbrahim ÖNAL, Doktora Tezi, 2022, Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Diyarbakır.
- [18] Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D. A., (2008), “TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena”, *Surface Science Reports*, 63(12), 515–582.
- [19] Konyar M., (2011), “ ZnO/TiO₂ Kompozit Yapısının Şerit Döküm Yöntemiyle Üretilmesi Ve Fotokatalitik Verimlerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

- [20] Pelaez M., Nolan N. T., Pillai S. C., Seery M. K., Falaras P., Kontos A. G., Dunlop P.S.M., Hamilton J.W.J., Byrne J.A., O'Sheaf K., Entezari M.H., Dionysiou D.D., (2012), "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications", *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331-349.
- [21] Springer S., (2004), "Free Carriers in Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin Films", Doctor of Philosophy Thesis, Federal Institute of Technology in Lausanne.
- [22] Radecka M., Zahrzewska K., Czternastek H., Stapin'ski T., Debrus S., (1993), "The influence of thermal annealing on the structural, electrical and optical properties of TiO_{2-x} thin films", *Applied Surface Science*, 65-66(2), 227-234.
- [23] Ohko Y., Hashimoto K., Fujishima A., (1997), "Kinetics of photocatalytic reactions under extremely low-intensity UV illumination on titanium dioxide thin films", *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(43), 8057-8062.
- [24] Grätzel et al., 1991] [Tang H., 1995] [Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T., (1995), "Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results", *Chemical Reviews*, 95(3), 735-758.
- [25] Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A., (2007), "Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(14), 2664-2672.
- [26] Zhang H., Banfield J.F., (2000), "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂", *The Journal of Physical Chemistry B*, 104, 3481-3487.
- [27] Burnside S.D., Shklover V., Barbe C., Comte P, Arendse, F., Brooks K., Grätzel M., (1998), "Self-Organization of TiO₂ Nanoparticles in Thin Films", *Chemistry of Materials*, 10, 2419-2425.
- [28] Ramamoorthy M., Vanderbilt D., King-Smith R.D., (1994), "First-principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO₂ surfaces", *Physical Review B*, 49
- [29] Tang H., Prasad K., Sanjinés R., Lévy F., (1995), "TiO₂ anatase thin films as gas sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 26(1-3), 71-75.
- [30] Forro L., Chauvet O., Emin D., Zuppiroli L., Berger H., Lévy F., (1994), "High mobility n-type charge carriers in large single crystals of anatase (TiO₂)", *Journal of Applied Physics*, 75, 633.
- [31] Wang, X., Maeda, K., Thomas, A., Takanabe, K., Xin, G., Carlsson, J. M., Domen, K. ve Antonietti, M., 2009, A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, *Nature materials*, 8 (1), 76-80.
- [32] Dong, F., Zhao, Z., Xiong, T., Ni, Z., Zhang, W., Sun, Y. ve Ho, W.-K., 2013, In situ construction of g-C₃N₄/g-C₃N₄ metal-free heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis, *ACS applied materials & interfaces*, 5 (21), 11392-11401.
- [33] Cao, S. ve Yu, J., 2014, g-C₃N₄-based photocatalysts for hydrogen generation, *The journal of physical chemistry letters*, 5 (12), 2101-2107.
- [34] Ye, S., Wang, R., Wu, M.-Z. ve Yuan, Y.-P., 2015, A review on g-C₃N₄ for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction, *Applied Science*, 358, 15-27.
- [35] Gündoğmuş, P., 2020, Synthesis of g-C₃N₄/TiO₂ heterojunction composites with enhanced solar light photocatalytic activity, Middle East Technical University.
- [36] Ismael, M., 2020, A review on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) based nanocomposites: synthesis, categories, and their application in photocatalysis, *Journal of Alloys and Compounds*, 156446.
- [37] Fatma Nur Doğanay Arı, 2022, Mezogözenekli Grafitik Karbon Nitrür Temelli Fotokatalitik Hidrojen Üretimi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi

- [38] Bena, L. C. 2003. Investigations Into The Asymmetric Reduction of Ketones, Magister Scientiae, University of Port Elizabeth, Faculty of Science, 1.2.
- [39] Çetinkaya, B., Gülcemal, S., Günnaz, S., 2010. Homojen Kataliz Varlığında Gerçekleşen İndirgenme Tepkimeleri. 24. Ulusal Kimya Kongresi, 29 Haziran - 2 Temmuz 2010, Zonguldak-Türkiye, Pp: Ç7.
- [40] Meriç Nermin, 2012, Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Doktora Tezi
- [41] F. A. Carey, R. J. Sundberg, Advanced Organic Chemistry Part B: Reactions and Synthesis, Springer, New York, 5th edn, 2007, 187-192.
- [42] P. G. Andersson, I. J. Munslow, Modern reduction method, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [43] Meerwein, H., Schmidt, R. 1925. Justus Liebigs Ann. Chem., 444:221-238.
- [44] S. Gladiali, R. Taras, In Modern Reduction methods, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, 135-157.
- [45] D. Wang, D. Astruc, Chem. Rev. 2015, 115, 6621-6686
- [46] Venkatachalam, G., Ramesh, R. 2005. Ruthenium(III) Schiff base complexes of [ONNO]-type mediated transfer hydrogenation of ketones. Inorg. Chem. Commun., 8(11):1009-1013.
- [47] Gao, J.-X., Ikariya, T., Noyori R. 1996. A Ruthenium(II) Complex with a C2-Symmetric Diphosphine/Diamine Tetradentate Ligand for Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones . Organometallics, 15(4):1087-1089.
- [48] Fujii, A., Hashiguchi, S., Uematsu, N., Ikariya, T., Noyori, R. 1996. Ruthenium(II)-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones Using a Formic Acid-Triethylamine Mixture. J. Am. Chem. Soc., 118(10):2521-2522.
- [49] Malacea, R., Poli, R., Manoury, E. 2010. Asymmetric hydrosilylation, transfer hydrogenation and hydrogenation of ketones catalyzed by iridium complexes. Coord. Chem. Rev., 254(5-6):729-752.
- [50] Gürbüz N., Demir S., Özcan Ö. 2009. Karben Katalizli Transfer Hidrojenasyonu ile Keton ve İminlerin İndirgenmesi. Proje No: 107T098, Malatya, 30-31.
- [51] Kholikov B. , Hussain J., Zeng H.,2021, Inorganic Chemistry Communications 131 108787
- [52] Sharma P., Sasson Y., This journal is The Royal Society of Chemistry 20xx Green Chemistry, 2016, 00, 1-3
- [53] Catalyst for Efficient Solar-Driven Photocatalytic Hydrogen Production. Catalysts 2021, 11, 59. <https://doi.org/10.3390/catal11010059>
- [54] Gopiraman M. Kim I.S. ,Chung M. Catalysts 2020, 10, 175; doi:10.3390/catal10020175
- [55] W. Dong, J. Tang, L. Zhao, L. Deng and M. Xian, Green Chem., 2020, DOI: 10.1039/D0GC00331J.
- [56] U. Mandi, N. Salam, S. K. Kundu, A. Bhaumik and S. Islam, RSC Adv., 2016, DOI:10.1039/C6RA10233F.
- [57] F. Raziq, J. He, J. Gan, M. Humayun, M.B. Faheem, A. Iqbal, A. Hayat, S. Fazal, J. Yi, Y. Zhao, Promoting visible-light photocatalytic activities for carbon nitride based 0D/2D/2D hybrid system: Beyond the conventional 4-electron mechanism, Appl. Catal. B 270 (2020), 118870.
- [58] B. Kholikov et al., 2021, Inorganic Chemistry Communications 131 (2021) 108787

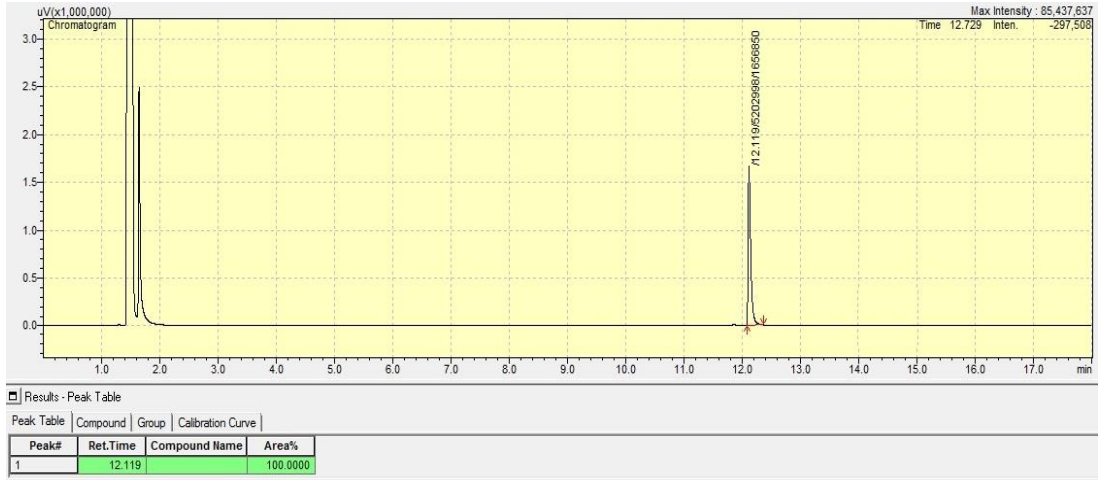
- [59] Gladiali, S., & Alberico, E. (2006). Asymmetric transfer hydrogenation: chiral ligands and applications. *Chemical Society Reviews*, 35, 226-236.
- [60] Abdhmed Al-bayati Y.W., Karakaş D.E., Meriç N., Aydemir M., Durap F., Baysal A., *Appl Organometal Chem.* 2018;32:e3919.
- [61] Guodong Jiang, Ke Geng, Ye Wu, Yinhui Han, Xiaodong Shen, High photocatalytic performance of ruthenium complexes sensitizing g-C₃N₄/TiO₂ hybrid in visible light irradiation, *Applied Catalysis B, Environmental*
- [62] S.C. Yan, Z.S. Li, Z.G. Zou, *Langmuir* 25 (2009) 10397-10401.
- [63] Y. Du, H.X. Fang, Q. Zhang, H.L. Zhang, Z. Hong, *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 153 (2016) 580-585
- [64] D.J. Martin, K. Qiu, S.A. Shevlin, A.D. Handoko, X. Chen, Z. Guo, J. Tang, *Angew. Chemie Int. Edit.* 53 (2014) 9240-9245.
- [65] J. Li, B. Shen, Z. Hong, B. Lin, B. Gao, Y. Chen, *Chem. Commun.* 48 (2012) 12017.
- [66] Albadri, A.E.A.E.; Aissa, M.A.B.; Modwi, A.; Saleh, S.M. Synthesis of Mesoporous Ru-ZnO@g-C₃N₄ Nanoparticles and Their Photocatalytic Activity for Methylene Blue Degradation. *Water* 2023, 15, 481. <https://doi.org/10.3390/w15030481>
- [67] S. Kohtani, E. Yoshioka, K. Saito, A. Kudo and H. Miyabe, *Catal. Commun.*, 2010, 11, 1049-1053.
- [68] R. Narayanan and M. El-Sayed, *Top. Catal.*, 2008, 47, 15–21; P. Puthiaraj and W.S.Ahn; *Catal. Sci. Technol.*, 2016, 6, 1701-1709; Y.Yamada, S. Shikano, T.Akita and S.Fukuzumi, *Catal. Sci. Technol*, 2015, 979-988.
- [69] X. Liu, C. G. Meng and Y. Han, *Nanoscale*, 2012, 4, 2288 – 2295; (b) M. A. Soria, C. Mateos-Pedrero, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Catal. Today*, 2011, 171, 126-131; (c) S. Anantharaj, M. Jayachandran and S. Kundu, *Chem. Sci.* 2016, DOI: 10.1039/c5sc04714e.
- [70] A. Dhakshinamoorthy and H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 5262-5284.
- [71] H. Can and O. Metin, *O Appl. Catal. B: Environ.*, 2012, 125, 304-310.
- [72] J. H. Yang, H. Piao, A. Vinu, A. A. Elzatahry, S. M. Paek and J. H. Choy, *RSC Adv.* 2015, 5, 8210-8215.
- [73] C. Shen, C. Chen, T. Wen, Z. Zhao, X. Wang, A. Xud, "Superior adsorption capacity of g-C₃N₄ for heavy metal ions from aqueous solutions", *Journal of Colloid and Interface Science* Volume 456, Pages 7-14, 15 October 2015.
- [74] Jiang Z, Zhu C, Wan W, Qian K, Xie J (2016) Constructing graphite-like carbon nitride modified hierarchical yolk–shell TiO₂ spheres for water pollution treatment and hydrogen production. *J Mater Chem A* 4:1806–1818. <https://doi.org/10.1039/C5TA09919F>
- [75] Li J, Liu Y, Li H, Chen C (2016) Fabrication of g-C₃N₄/TiO₂ composite photocatalyst with extended absorption wavelength range and enhanced photocatalytic performance. *J Photochem Photobiol A Chem* 317:151–160. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.11.008>
- [76] M. Hema, A. Yelil Arasi, P. Tamilselvi, R. Anbarasan, *Chem.Sci. Trans.* 2(1), 239–245 (2013)
- [77] M.M. Ba-Abbad, A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, K. Sopian, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7, 4871–4888 (2012)

- [78] Li, L.; Yu, Y.; Lin, S.; Chu, W.; Sun, D.; Su, Q.; Ma, S.; Du, G.; Xu, B. Single ruthenium atom supported on g-C₃N₄ as an efficient photocatalyst for nitrogen fixation in ultra-pure water. *Catal. Commun.* 2021, 153, 106294. [CrossRef]
- [79] Dong, Z.R., Li, Y.Y., Chen, J.S., Li, B.Z., Xing, Y., Gao, J.X., 2005, Highly Efficient Iridium Catalyst for Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones under Base-Free Conditions, *Organic Letters*, 7(6), 1043-1045.
- [80] Díaz-Álvarez, A.E. and Cadierno, V., 2013, Glycerol: A promising Green Solvent and Reducing Agent for Metal-Catalyzed Transfer Hydrogenation Reactions and Nanoparticles Formation, *Appl. Sci.*, 3, 55-69.
- [81] B. Ren, T. Wang, G. Qu, F. Deng, D. Liang, W. Yang, M. Liu, 2018, *Environmental Science and Pollution Research*, 25:19122–19133 <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2114-z>
- [82] Y. Zhou, Z. Xie, J. Jiang, J. Wang, X. Song, Q. He, W. Ding, Z. Wei, *Nature Catalysis*, vol 3, May 2020, 454–462, <https://doi.org/10.1038/s41929-020-0446-9>
- [83] Y. Huang, D. Li, Z. Fang, R. Chen, B. Luo, W. Shi, “Controlling carbon self-doping site of g-C₃N₄ for highly enhanced visiblelight-driven hydrogen evolution”, *Applied Catalysis B: Environmental* 254, 128–134, 2019.
- [84] R. A. Senthil, J. Theerthagiri, A. Selvi, J. Madhavan, Synthesis and characterization of low-cost g-C₃N₄/TiO₂ composite with enhanced photocatalytic performance under visible-light irradiation *Optical Materials* 64, 533-539, 2017.
- [85] Yiğit, M., Yiğit, B., Özdemir, İ., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B. 2006. Active ruthenium-(N-heterocyclic carbene) complexes for hydrogenation of ketones. *Appl. Organomet. Chem.*, 20(5):322-327.
- [86] Z. Lijie, L. Qipeng, L. Longfeng, W. Yue, This journal is © The Royal Society of Chemistry, 2017, 7, 20084–20092 DOI: 10.1039/C7RA001

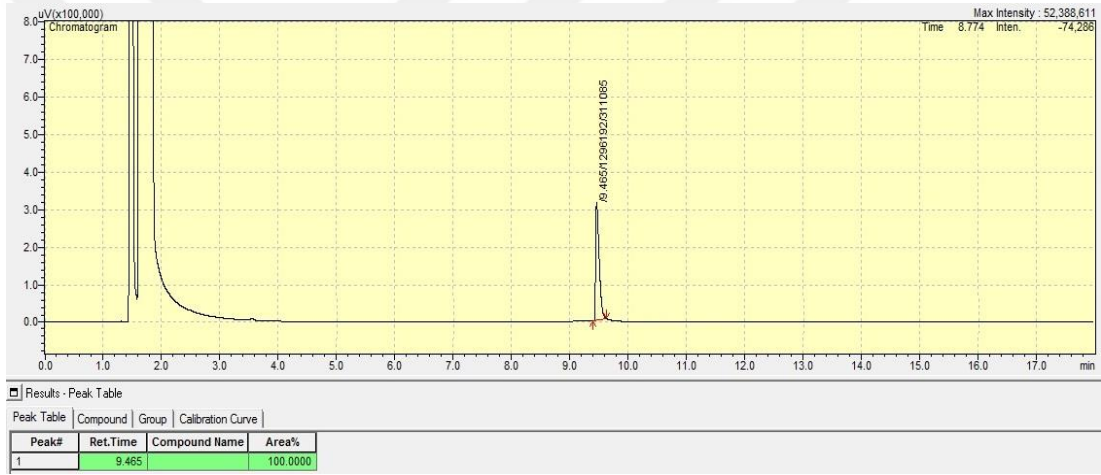


EKLER

Ek 1: Asetofenonun gaz kromatogramdaki piki 12.119 olarak tespit edilmiştir.



Ek 2: İzopropanolün gaz kromatogramdaki piki 9.465 olarak tespit edilmiştir.



Ek 3: 2-feniletanolün gaz kromatogramdaki piki 13.436 olarak tespit edilmiştir.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyad, Ad	Yurtdaş, Cihat
Web sayfası (Research Gate, Academia, vs.)	https://www.researchgate.net/profile/Cihat-Yurtdas-3

Eğitim Bilgileri

Derece	Kurum	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	2023
Lisans	Dicle üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği	2003
Lise	Atatürk Lisesi	1998

İş Deneyimi

Dönem (Yıl)	Şirket, Kurum	Görev
2021 – Devam ediyor	Diyarbakır Final Okulları	Fen Bilimleri Öğretmeni ve Akademik Eğitim Koordinatörü
2019-2021	Diyarbakır Sınav Koleji	Fen Bilimleri Öğretmeni ve Akademik Eğitim Koordinatörü
2017-2019	TED Diyarbakır Koleji	Akademik Eğitim Koordinatörü
2009 – 2017	Diyarbakır Bahçeşehir Koleji	Fen Bilimleri Öğretmeni ve Bölüm Başkanı
2007 – 2009	Özel Yeni Ortadoğu Koleji	Fen Bilimleri Öğretmeni ve Bölüm Başkanı
2007 – 2008	Esen Fen Dershanesi	Fen Bilimleri Öğretmeni ve Bölüm Başkanı
2003 - 2006	İnteraktif Öğretim Dershanesi	Fen Bilimleri Öğretmeni

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

- 123B043, Dicle Bilim Şenliği-2, Atölye Lideri, Yürürlükte, Bilim Ve Toplum Başkanlığı Programlar Müdürlüğü, Bilim ve Toplum / 4007-TÜBİTAK Bilim Şenlikleri Destekleme Programı, Projeye Katılma/Ayrılma Tarihleri: 11.04.2023 - 11.10.2023, Proje Başlangıç/Bitiş Tarihleri: 11.04.2023 - 11.10.2023.
- 122Z767, Mikrodalga Yöntemiyle Yeni Nesil Fonksiyonel Amido-Fosfinit Türevi Komplekslerin Sentezi Ve Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi, Burslu, Yürürlükte, KBAG - Kimya Biyoloji Araştırma Destek Grubu, 1002 - Hızlı Destek / Hızlı Destek - A, ARDEB, Projeye Katılma/Ayrılma Tarihleri: 02.03.2023 - 15.10.2023, Proje Başlangıç/Bitiş Tarihleri: 15.10.2022 - 15.10.2023.
- 221Z254, Yeni Nesil İyonik Sıvı Temelli Pd(II)- Ve Pt(II)-Fosfinit Bileşiklerinin Sentezlenmesi Ve Karbon-Karbon (C-C) Eşleşme Reaksiyonlarındaki Katalitik Aktivitelerinin Araştırılması, Burslu, Yürürlükte, KBAG - Kimya Biyoloji Araştırma Destek Grubu, 1002 - Hızlı Destek,

ARDEB, Projeye Katılma/Ayrılma Tarihleri: 01.03.2022 - 01.03.2023, Proje Başlangıç/Bitiş Tarihleri: 01.03.2022 - 01.03.2023.

4. FEN.22.009, DÜBAP Projesi, Proje Araştırmacısı, g-C₃N₄/TiO₂ Destekli Ru(0) Nanoparçacıkların (Ru@g-C₃N₄/TiO₂) Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonlarındaki Fotokatalitik Etkinliklerinin İncelenmesi, Projeye Katılma/Ayrılma Tarihleri: 16.06.2022 – 16.06.224, Proje Başlangıç/Bitiş Tarihleri: 16.06.2022 – 16.06.224

Özel İlgiler



DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ BENZERLİK BİLDİRİMİ FORMU

Öğrencinin Adı, Soyadı	Cihat Yurtdaş
Öğrenci No	20827007
Ana Bilim Dalı	Disiplinlerarası Nanoteknoloji Ana Bilim Dalı
Program Türü	Proje <input type="checkbox"/> Yüksek Lisans <input checked="" type="checkbox"/> Doktora <input type="checkbox"/>
Tez Danışmanı (Ünvanı, Adı, Soyadı)	Prof. Dr. Murat Aydemir
(Varsa) II. Tez Danışmanı (Ünvanı, Adı, Soyadı)	
Tez Başlığı	g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ Destekli Ru(0) Nanoparçacıkların (Ru@g-C ₃ N ₄ /TiO ₂) Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonlarındaki Fotokatalitik Etkinliklerinin İncelenmesi
RAPOR BİLGİLERİ	
Raporlama Aşaması	Tez Savunma Sınavı Sonrası
Sayfa Sayısı	72
Raporlama Tarihi	01/08/2023
Benzerlik Oranı (%)	11

Yukarıda bilgileri verilen tez çalışmamın toplam 72 sayfalık kısmına ilişkin, 01/08/2023 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından TURNITIN isimli intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 11 olarak tespit edilmiştir.

Uygulanan filtrelemeler:

- Başlangıç Bölümleri (Kabul ve Onay sayfası, Teşekkür sayfası, Özet/Abstract) hariç
Kaynaklar hariç
Alıntılar hariç/dâhil
Diğer (Açıklayınız)

Tezimin benzerlik oranı, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İntihal Raporu Uygulama Esaslarında belirtilen üst sınır benzerlik oranını aşmamaktadır. Benzerlik oranım üst sınır benzerlik oranının altında olsa dahi aksinin tespit edilmesi durumunda her türlü yasal sorumluluğu kabul ettiğimi ve hukuki sonuçlarına razı olduğumu bildirir, gereğini arz ederim.

Öğrencinin Adı, Soyadı: Cihat Yurtdaş

Tarih: 01/08/2023

İmza:

Danışman Adı, Soyadı: Prof. Dr. Murat Aydemir

İmza:

Tarih:01/08/2023

Ana Bilim Dalı Başkanı Adı, Soyadı: Prof. Dr. Bilsen Tural

İmza:

Tarih:01/08/2023
