

**SONOGASHIRA KARBON-KARBON
KENETLENME TEPKİMELERİNDE KATALİZÖR
OLARAK İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİTE
DESTEKLİ CuPd ALAŞIM NANOPARTİKÜLLERİ**

Sümevra DİYARBAKIR

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Anorganik Kimya Bilim Dalı
Doç. Dr. Önder METİN
2014**

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SONOGASHIRA KARBON-KARBON KENETLENME
TEPKİMELERİNDE KATALİZÖR OLARAK İNDİRGENMİŞ
GRAFEN OKSİTE DESTEKLİ CuPd ALAŞIM
NANOPARTİKÜLLERİ**

Sümevra DİYARBAKIR

**KİMYA ANABİLİM DALI
Anorganik Kimya Bilim Dalı**

**ERZURUM
2014**

Her hakkı saklıdır



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



TEZ ONAY FORMU

**SONOGASHIRA KARBON-KARBON KENETLEME TEPKİMELERİNDE
KATALİZÖR OLARAK İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİTE DESTEKLİ CuPd
ALAŞIM NANOPARTİKÜLLERİ**

Doç. Dr. Önder METİN danışmanlığında, Sümeyra DİYARBAKIR tarafından hazırlanan bu çalışma 26.../12/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı – Anorganik Kimya Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği/oy çokluğu (3./3) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Mutlu KUNDAKÇI

İmza :

Üye : Doç. Dr. Önder METİN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Mehmet Serdar GÜLTEKİN

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 31/12/2014 tarih ve 52/1753 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SONOGASHIRA KARBON-KARBON KENETLENME TEPKİMELERİNDE KATALİZÖR OLARAK İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİTE DESTEKLİ CuPd ALAŞIM NANOPARTİKÜLLERİ

Sümeyra DİYARBAKIR

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Anorganik Kimya Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Önder METİN

Bu çalışmada, tekdüze parçacık boyutlu CuPd alaşım nanopartikül(NP)'leri organik çözelti içerisinde surfaktant-yardımcı (assiste) yöntemi kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan CuPd alaşım NP'leri basit sıvı-faz emdirme metodu ile indirgenmiş grafen oksite (İGO) desteklendi (İGO-CuPd) ve Sonogashira karbon-karbon kenetlenme tepkimelerinde katalitik etkinlikleri incelendi. Geliştirilen reçeteye göre CuPd alaşım NP'leri; 80°C'de oleyilamin ve 1-oktadesen içerisinde bakır(II) asetilasetonat ve paladyum(II) asetilasetonat'ın morfolin boran kompleksi ile eş-zamanlı indirgenmesiyle sentezlendi. CuPd alaşım NP'lerinin, alınan TEM görüntülerinden tekdüze parçacık dağılımına ve $3,0\pm 0,3$ nm ortalama parçacık boyutuna sahip oldukları belirlendi. CuPd NP'lerinin alaşım yapısında olduğu toz X-ışınları kırınımı (PXRD) ve X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile kanıtlandı. İGO-CuPd katalizörlerinin üç alaşım kompozisyonu da Sonogashira çapraz kenetlenme reaksiyonlarında test edildi ve İGO-Cu₄₈Pd₅₂ daha kısa reaksiyon süresiyle en iyi ürün verimlerini sağladığı belirlendi. İGO-Cu₄₈Pd₅₂ katalizli Sonogashira tepkimeleri ile çok sayıda biaril kenetlenme ürünleri yüksek verimlerle elde edildi. Bu çalışma Sonogashira çapraz kenetlenme reaksiyonlarında tekdüze parçacık boyutlu CuPd alaşım NP'lerinin katalizör olarak kullanılması yönünden literatürde bir ilktir.

2014, 72 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Bakır-Paladyum nanoparçacıkları, Alaşım, İndirgenmiş grafen oksit, Heterojen katalizör, Sonogashira çapraz kenetlenme.

ABSTRACT

MS Thesis

MONODISPERSE COPPER-PALLADIUM ALLOY NANOPARTICLES ASSEMBLED ON REDUCED GRAPHENE OXIDE AS HIGHLY EFFECTIVE CATALYSTS FOR THE SONOGASHIRA CROSS-COUPPLING REACTIONS

Sümeýra DİYARBAKIR

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

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Önder METİN

Adress herein, monodisperse CuPd alloy NPs were prepared by using a typical high-temperature organic solution phase protocol comprising the co-reduction of copper(II) acetylacetonate and palladium(II) acetylacetonate by morpholine-borane complex in oleylamine and 1-octadecene solution at 80°C. The presented synthesis protocol allows us to control the composition of CuPd alloy NPs by simply tuning the initial ratio of metal precursors and the Cu-rich Cu₇₅Pd₂₅ NPs and Pd-rich Cu₃₂Pd₆₈ were synthesized besides the Cu₄₈Pd₅₂ NPs. TEM studies revealed that most of the CuPd alloy NPs are polyhedral with an average diameter of 3.0 ± 0.3 nm. The alloy structure of CuPd NPs was confirmed by the detailed powder XRD and XPS analysis. As-prepared CuPd NPs were deposited on rGO by using a liquid self-assembly method (rGO-CuPd) and used as catalysts in the Sonogashira cross-couplings of various aryl iodides or bromides and phenyl acetylene under the optimized reaction conditions. Among the three compositions of CuPd alloy NPs tested in the Sonogashira couplings, the rGO-Cu₄₈Pd₅₂ gave the best yields in shorter reaction times and it was used for the further coupling reactions. The results demonstrated that rGO-Cu₄₈Pd₅₂ were efficient catalysts for the Sonogashira reaction of various aryl halides with phenylacetylene and the coupling reactions proceeded smoothly with both electron-rich and electron-deficient aryl iodides and aryl bromides affording the desired biaryl products in high yields. This is the first example of the employment of monodisperse CuPd alloy NPs with a composition-control in the Sonogashira cross-coupling reactions.

2014, 72 Pages

Keywords: Copper-Palladium nanoparticles, Alloy, Reduced graphene oxide, Heterogeneous catalyst, Sonogashira cross-coupling.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiştir.

Bu tezin gerçekleştirilmesinde çalışmalarımın başından sonuna kadar her anında bilgi birikimiyle yanımda olan, deneyimleriyle beni yönlendiren ve bilgi birikiminden faydalanmamı sağlayan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Önder METİN'e katkılarından ve desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarımız boyunca laboratuvarını bize açarak destek olan Sayın Doç. Dr. M. Serdar GÜLTEKİN'e ve bizim orada bulunduğumuz süre boyunca sabırlı davranan organik laboratuvarı çalışma grubuna teşekkür ederim.

Beni yetiştiren Fen Fakültesi Kimya Bölümüne ve tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında bana destek olan laboratuvar arkadaşlarım Hasan CAN, Kübra GÜNGÖRMEZ, Seda ÇİFTÇİ, Melike SEVİM, Gülşah ÇELİKDAĞ ve Katip KORKMAZ'a teşekkür ederim.

Ayrıca her konuda yanımda olan arkadaşlarım Fatime GÜLLÜCE, Şeyma BASTEM, Melike ÇOBANOĞLU'na teşekkür ederim.

Beni her zaman destekleyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Sümeyra DİYARBAKIR

Aralık 2014

Beni sevgiyle yetiştiren annem ve babam,

Semra ve Temel DİYARBAKIR'a

Ve

Desteklerini esirgemeyen kardeşlerim ve abim,

şeyma, Sedat, ve Salih DİYARBAKIR'a

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1. Çapraz Kenetlenme Reaksiyonları	4
2.1.1. Pd katalizli reaksiyonların önemi	6
2.1.1.a. Heck kenetlenme tepkimesi.....	8
2.1.1.b. Negishi kenetlenme tepkimesi.....	9
2.1.1.c. Suzuki-Miyaura kenetlenme tepkimesi	10
2.1.1.ç. Stille kenetlenme tepkimesi.....	11
2.1.1.d. Sonogashira-Hagihara çapraz kenetlenme tepkimesi.....	12
2.2. Nanopartiküller.....	14
2.3. Geçiş Metal Nanopartikülleri	15
2.3.1. Geçiş metal nanopartiküllerinin sentezlenmesi	16
2.3.2. Geçiş metal tuzlarının kimyasal yöntemlerle indirgenmesi	17
2.3.3. Geçiş metal nanopartiküllerinin kararlılaştırılması	19
2.3.3.a. Sterik kararlılaştırıcı	19
2.3.3.b. Elektrostatik kararlılaştırıcı	20
2.4. Bimetalik Nanopartiküller	21
2.5. Katalizör	22
2.5.1. Katalizör çeşitleri	24
2.5.1.a. Homojen katalizörler	25
2.5.1.b. Heterojen katalizörler	25
2.5.2. Nanopartiküllerin karakterizasyonu	25
2.6. Grafen.....	26

2.6.1. Grafen yapısı	26
2.6.2. Grafen kullanım alanları.....	27
2.6.3. Grafen sentez yöntemleri.....	29
2.6.3.a. Katman ayırma yöntemi (eksfoliasyon yöntemi)	29
2.6.3.b. Epitaksiyel büyütme	29
2.6.3.c. Silisyum-karbon yöntemi	30
2.6.3.ç. Kimyasal ayrıştırma yöntemi.....	30
2.6.3.d. Kimyasal indirgenme yöntemi	30
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	31
3.1. Kimyasallar	31
3.2. Cihazlar	31
3.3. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi	32
3.3.1. Grafit oksit sentezi.....	32
3.3.2. Grafit oksitten indirgenmiş grafen oksit sentezi.....	32
3.4. CuPd Alaşım Nanopartiküllerinin Sentezi	33
3.5. CuPd Nanopartiküllerinin İndirgenmiş Grafen Oksit Üzerine Desteklenmesi ...	34
3.6. İGO-CuPd Katalizörünün Sonogashira Çapraz Kenetlenme Tepkimelerinde Kullanımı.....	35
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	36
4.1. CuPd Alaşım Nanopartiküllerinin Sentezi ve Tanımlanması.....	36
4.2. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi	38
4.3. CuPd Alaşım Nanopartiküllerinin İndirgenmiş Grafen Oksit'e Tutturulması ve Tanımlanması	39
4.4. Sonogashira Çapraz Kenetlenme Tepkime Şartlarının Optimize Edilmesi	42
4.4.1. Farklı baz denemeleri	42
4.4.2. Farklı çözücü denemeleri	45
4.4.3. Farklı sıcaklık denemeleri	48
4.4.4. Farklı katalizör miktarı denemeleri	51
4.4.5. Farklı alaşım kompozisyonları	54
4.5. İGO-Cu ₄₈ Pd ₅₂ Katalizliğinde Sonogashira Çapraz Kenetlenme Tepkimeleri.....	54
5. SONUÇLAR.....	58
KAYNAKLAR	60

EKLER.....	64
EK 1.....	64
EK 2.....	71
ÖZGEÇMİŞ	73

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

2D	İki boyutlu
C ₆₀	Fulleren
CDCl ₃	Döteryumlu kloroform
Cu(acac) ₂	Bakır (II) asetilasetonat
K ₂ CO ₃	Potasyum Karbonat
KOH	Potasyum hidroksit
Na ₂ CO ₃	Sodyum karbonat
NaOH	Sodyum Hidroksit
NO ₂	Azot dioksit
Pd(acac) ₂	Paladyum (II) asetilasetonat
SO ₂	Kükürt dioksit
SO ₃	Kükürt trioksit
V ₂ O ₅	Vanadyum pentaoksit

Kısaltmalar

DMF	N;N Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfonamid
GO	Grafit oksit
HRTEM	High Transmission Electron Microscopy (Yüksek Çözünürlüklü Geçirgenli Elektron Mikroskopy)
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi)
MB	Morfolin Boran
nm	Nanometre
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NP	Nanopartikül
NŞA	Normal Şartlar Altında
OA	Oleikasit

OAm	Oleyilamin
ODE	Oktadesen
OLED	Işık yayan organik diyot
PVP	Poli (N-vinil-2-pirolidon)
İGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
İGO-CuPd	İndirgenmiş Grafen Oksit'e Destekli Bakır-Paladyum Nanopartikülleri
TEM	Transmission Electron Microscopy (Geçirgenli Elektron Mikroskopy)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (X ışınları fotoelektron spektroskopisi)
XRD	X-ray Diffraction (X ışınları kırınımı spektroskopisi)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Discoderma Dissoluta	5
Şekil 2.2. Discoderma Dissoluta deniz süngerinden elde edilen kanser hücrelerinde etkili Discodermolit maddesinin molekül yapısı	5
Şekil 2.3. Paladyum katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonları	6
Şekil 2.4. Tunikat canlısından elde edilen <i>Diazonamid A</i> maddesinin molekül yapısı ...	7
Şekil 2.5. Heck Kenetlenme tepkimesi	8
Şekil 2.6. Heck kenetlenme tepkime mekanizması.	8
Şekil 2.7. Negishi Kenetlenme tepkimesi	9
Şekil 2.8. Negishi kenetlenme tepkime mekanizması	9
Şekil 2.9. Suzuki Miyaura kenetlenme tepkimesi	10
Şekil 2.10. Suzuki Miyaura tepkime mekanizması	10
Şekil 2.11. Stille kenetlenme tepkimesi	11
Şekil 2.12. Stille kenetlenme tepkime mekanizması	11
Şekil 2.13. Sonogashira-Hagihara çapraz kenetlenme tepkimesi	12
Şekil 2.14. Sonogashira-Hagihara çapraz kenetlenme tepkime mekanizması.	13
Şekil 2.15. Bulk molekülün farklı enerji seviyeleri	16
Şekil 2.16. Nanopartikül sentez yöntemleri	17
Şekil 2.17. Kimyasal indirgenme metodu şematik gösterim	18
Şekil 2.18. Nanoyapılar için sterik kararlılaştırma	20
Şekil 2.19. Nanopartiküllerin elektrostatik kararlılaştırılması'nın grafiksel gösterimi ..	20
Şekil 2.20. Bimetalik Nanopartiküllerin a) Alaşım formu, b) Çekirdek\Kabuk formu..	22
Şekil 2.21. Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkimelerinin Grafik Gösterimi	23
Şekil 2.22. Katalizör Çeşitleri Şematik Gösterimi	24
Şekil 2.23. Grafen'in Bal Peteği Görüntüsü	28
Şekil 2.24. Karbon'nun Farklı Formları	29
Şekil 2.25. Simgesel olarak; a) Doğal Grafit Yapısı b) Grafen Oksit Yapısı	30
Şekil 3.1. Alaşım nanopartiküllerinin sentezlendiği reaktör sistemi	34
Şekil 4.1. Oleyilamin ile kararl hale getirilen CuPd NP'lerinin a) 100nm ölçekli b) 50nm ölçekli TEM görüntüleri	36

Şekil 4.2. Bakır paladyum nanopartiküllerinin toz XRD (PXRD) deseni	37
Şekil 4.3. Bakır-paladyum nanopartiküllerinin yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) görüntüsü	38
Şekil 4.4. a) Grafen'in bal peteği görünümü b) Grafen'in oksitlenen görünümü	39
Şekil 4.5. İndirgenmiş Grafen Oksit'e ait SEM görüntüsü	39
Şekil 4.6. İndirgenmiş grafen üzerine tutturulmuş bakır-paladyum nanopartiküllerinin TEM görüntüsü	40
Şekil 4.7. (A) XPS analiz spektrumu, (B) Pd3d'nin genişletilmiş yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu, (C) Cu2p'nin genişletilmiş yüksek çözünürlüklü XPS spektrum	41
Şekil 4.8. 5 kez kullanılan İGO-CuPd katalizörünün a) Herbir kullanımındaki yüzde verimi b) 5'inci kez kullanımdan sonraki TEM görüntüsü	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Farklı baz denemeleri sonucunun genel gösterimi	45
Çizelge 4.2. Farklı çözücü denemeleri sonucunun genel gösterimi	48
Çizelge 4.3. Farklı sıcaklık denemeleri sonucunun genel gösterimi	51
Çizelge 4.4. Farklı miktarlarda kullanılan katalizör denemeleri sonucunun genel gösterimi	53
Çizelge 4.5. İyot\brom aril halojenürlerin fenil asetilen ile tepkimesinin genel gösterimleri.....	56
Çizelge 5.1. Sonogashira çapraz kenetlenme tepkimelerinde kullanılmış bazı katalizörler ve bu katalizörlerin gösterdiği katalitik etkinlikleri	59

1. GİRİŞ

Çok sayıda doğal ürünün yapısında bulunan aril alkinler, çeşitli tarımsal ilaçlar ve fonksiyonel organik moleküllerin sentezinde çok yönlü olarak kullanılabilen ara maddelerdir. Literatürde süstitüe edilmiş aril alkinlerin sentezi için birçok yöntem olmasına rağmen, terminal alkinlerin aril halojenürlerle reaksiyonunda en etkili yöntemin Sonogashira çapraz kenetlenme reaksiyonlarının olduğu görülmüştür.

Aril süstitüe edilmiş alkinler, Sonogashira kenetlenme reaksiyonlarıyla genellikle çözücü olarak aminlerin kullanıldığı bir ortamda homojen paladyum (Pd) katalizörü ve bakır yardımcı katalizörü (CuX) varlığında gerçekleştirilir. Ancak, yardımcı katalizör olarak kullanılan CuX tuzu; arzu edilen kenetlenme ürünleriyle birlikte terminal alkinlerin homo-coupling (eş-kenetlenme)'i sonucu çevre dostu olmayan yan ürünlerin de oluşması gibi çeşitli dezavantajlara neden olmaktadır. Bu nedenle, son yıllarda bakır içermeyen Sonogashira kenetlenmesi olarak adlandırılan, Sonogashira çapraz kenetlenme yöntemlerini geliştirmek için bakır katkı maddelerinin yokluğunda gerçekleştirilen Sonogashira tepkimeleri için yoğun çaba harcanmaktadır. Bakır yardımcı katalizörü içermeyen Sonogashira kenetlenme tepkimeleri genellikle fazla miktarda aminin çözücü veya baz olarak kullanılmasıyla gerçekleştirildiği için yöntemin çevresel/ekonomik olumsuz etkilerini azaltarak gerçekleştirilmesi avantajlı olacaktır.

Diğer taraftan, Pd katalizörü, diğer tüm kenetlenme reaksiyonlarında olduğu gibi Sonogashira çapraz kenetlenme reaksiyonları için de vazgeçilmezdir. Sonogashira kenetlenme reaksiyonları ile ilgili dikkatli bir literatür incelemesi yapıldığında, çeşitli ligandların varlığında birçok Pd kompleksinin homojen katalizör olarak kullanıldığı kolay bir şekilde görülebilir. Bu homojen katalizörler kayda değer aktivite göstermelerine rağmen, homojen katalizörlerin tekrar kullanılabilir olmaması, reaksiyon ürünlerinin katalizör ortamından ayrılmasında yaşanan güçlükler ve hava ortamında kararsız olması gibi çok sayıda dezavantajı bulunmaktadır.

Sürdürülebilir kimya kapsamında tekrar tekrar kullanılabilir katalizörlere gereksinim vardır. Bu nedenle homojen katalizörler ile katalizlenen tepkimeler için etkin heterojen katalizörler geliştirilmesi önemli bir konudur. Bu bağlamda, homojen ve heterojen katalizörlerin avantajlarını bir arada barındıran hibrit katalizörler olarak adlandırılan geçiş metal nanopartikül(NP)'lerinin kenetlenme reaksiyonlarında kullanılması avantajlıdır. Bu bağlamda son zamanlarda, Sonogashira kenetlenme tepkimelerinde oldukça aktif ve tekrar tekrar kullanılabilen Pd NP'lerinin olduğu gösterilmiştir. Bu Pd NP'lerinin bazıları yardımcı katalizör olarak CuX'in yokluğunda yüksek verimlilik göstermiş olsa da, çoğu amin katkı maddelerinin varlığında bile göreceli olarak düşük verimler elde edilmiştir. Demir, kobalt, nikel ve bakır gibi birinci sıra geçiş metalleri ile soy metallerinden oluşan bimetalik alaşım NP'leri, iki farklı metal arasındaki sinerjistik etkilere bağlı olarak katalitik özelliklerinde gelişme göstermektedir. Bu nedenle, Sonogashira kenetlenmelerinde yüksek verim elde etmek için, bimetalik NP katalizörünün yüzeyinde Pd ve Cu metallerinin her ikisini de içeren alaşım yapısının kullanımı yararlı olacaktır. Bu avantajının yanı sıra, CuPd alaşım NP'leri monometalik Pd NP'leri ile kıyaslandığında Pd metalinin daha az miktarda kullanılması ile düşük maliyetli katalizörlerin elde edilmesi sağlanmaktadır.

Son yıllarda, Ni/Pd çekirdek/kabuk NP'leri, Pd-Co bimetalik nanoküreler, PdCo alaşım NP'leri, Pd-Cu karışım NP'leri ve nano-Pd/PdO/Cu sistemi dahil olmak üzere çok sayıda bimetalik Pd NP'leri Sonogashira kenetlenme işlemlerinde katalizör olarak test edilmiştir. Ancak, Sonogashira kenetlenme reaksiyonlarında, mükemmel bir alaşım yapısına sahip kompozisyon kontrolünün yapılabildiği CuPd alaşım NP'lerinin kullanımına dair hiçbir örnek bulunmamaktadır.

Bizim bu çalışmamızda, ilk defa, indirgenmiş grafen oksit (İGO) üzerine desteklenen tekdüze parçacık boyutlu CuPd alaşım NP'leri, ılıman şartlar altında fenil asetilen ve çeşitli aril halojenürlerin Sonogashira kenetlenmelerinde katalizör olarak test edildi. Tekdüze parçacık boyutlu CuPd alaşım NP'leri, tarafımızdan geliştirilen, 80°C'de oleyilamin ve oktadesen çözeltisi içinde bulunan morfolin-boran kompleksi ile bakır(II) asetilasetonat ve paladyum(II) asetilasetonat'ı içeren karışımın eş zamanlı indirgenmesi

ile sentezlendi. Sentezlenen CuPd alaşım NP'leri, Sonogashira kenetlenme reaksiyonları için katalizör olarak kullanılmadan önce sıvı-faz emdirme metoduyla İGO üzerine desteklendi (İGO-CuPd). CuPd alaşım NP'lerinin kompozisyon kontrolü, sadece başlangıç metal tuzları oranının değiştirilmesiyle yapıldı. Cu₇₅Pd₂₅, Cu₄₈Pd₅₂ ve Cu₃₂Pd₆₈ kompozisyonlarında alaşım NP'leri sentezlendi. Kolloidal CuPd alaşım NP'leri ve İGO-CuPd katalizörü geçirgenli elektron mikroskobu (TEM), toz X-ışını kırınımı (PXRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve indüklenmiş çift plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) gibi analitik yöntemlerle karakterize edildi.

Sonogashira kenetlenme reaksiyonlarında test edilen üç kompozisyon (Cu₇₅Pd₂₅, Cu₄₈Pd₅₂, Cu₃₂Pd₆₈) arasında Cu₄₈Pd₅₂ NP'leri, optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında arzu edilen ürünün, hem kimyasal verimi hem de reaksiyon süresi açısından en iyi performansla sentezini gerçekleştirdi. İGO-Cu₄₈Pd₅₂ katalizörlüğünde Sonogashira kenetlenme reaksiyonları, farklı aril iyodürler veya bromürler ve fenil asetilen üzerine optimize edilmiş reaksiyon şartları altında çalışıldı ve istenilen bütün kenetlenme ürünleri %96'ya varan yüksek kimyasal verimlerle ve kısa reaksiyon sürelerinde elde edildi.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Çapraz Kenetlenme Reaksiyonları

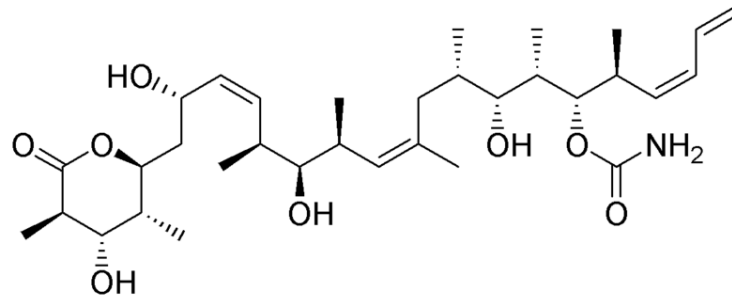
Çeşitli kanser hastalıklarının ya da ölümcül virüslerin son zamanlarda giderek artması bilim insanlarını harekete geçirmiş ve başta sağlık sektörü olmak üzere birçok alanda çalışmalara başlanılmıştır. Kanseri tedavi edebilmek için veya ölüme yol açabilecek virüslerin vücuttaki yıkıcı etkilerini durdurmak amacıyla karmaşık yapıdaki kimyasal maddelere olan ilgi her geçen gün daha da artmaktadır. Bunların haricinde, elektronik endüstrisinde enerji tasarrufu amacıyla ışık yayabilen maddeler ya da tarımsal endüstride tarım ürünlerini koruyabilecek maddeler de ilgiyle çalışılan konulardır. Tüm bu konular içerisinde geçen karmaşık yapıları kimyasal maddelerin sentezi kolay değildir. Çoğunlukla çapraz kenetlenme reaksiyonlarıyla bir araya gelen maddeler ancak etkili bir katalizör varlığında ilgili sonuç ürünlerine dönüşebilmektedirler. Çapraz kenetlenme reaksiyonlarında en çok kullanılan katalizör Pd katalizörüdür. Pd katalizli çapraz kenetlenmelere (palladium-catalyzed cross-coupling) en güzel örnek Nobel ödülü almış üç bilim insanının (Heck, Negishi ve Suzuki) çalışmaları gösterilebilir (Colacot 2011).

Bu bilim insanlarını böyle çalışmalar yapmaya yönlendiren sebep, 1980’li yıllarda yapılan bir keşif sonucu kanser hücrelerinin çoğalmasını durdurabilen bir özelliğe sahip olan *Discoderma Dissoluta* adında bir deniz süngeridir. Karayip Denizi’nde yaklaşık 30 metre derinlikte bulunan ağzı, gözü, midesi ve kemikleri olmayan bu küçük canlılar ilk bakışta çok ilkel ve sıradan gözükmelerine rağmen düşmanlarından hiç kaçamıyor olmaları bilim insanlarının merakını canlandırdı. Yapılan araştırmalar sonucu, başka canlıların onları yememe sebebinin bu süngerlerin zehirli, büyük ve karmaşık moleküller üretmesi olduğu anlaşıldı (Çelik 2010).



Şekil 2.1. Discoderma Dissoluta (Çelik 2010)

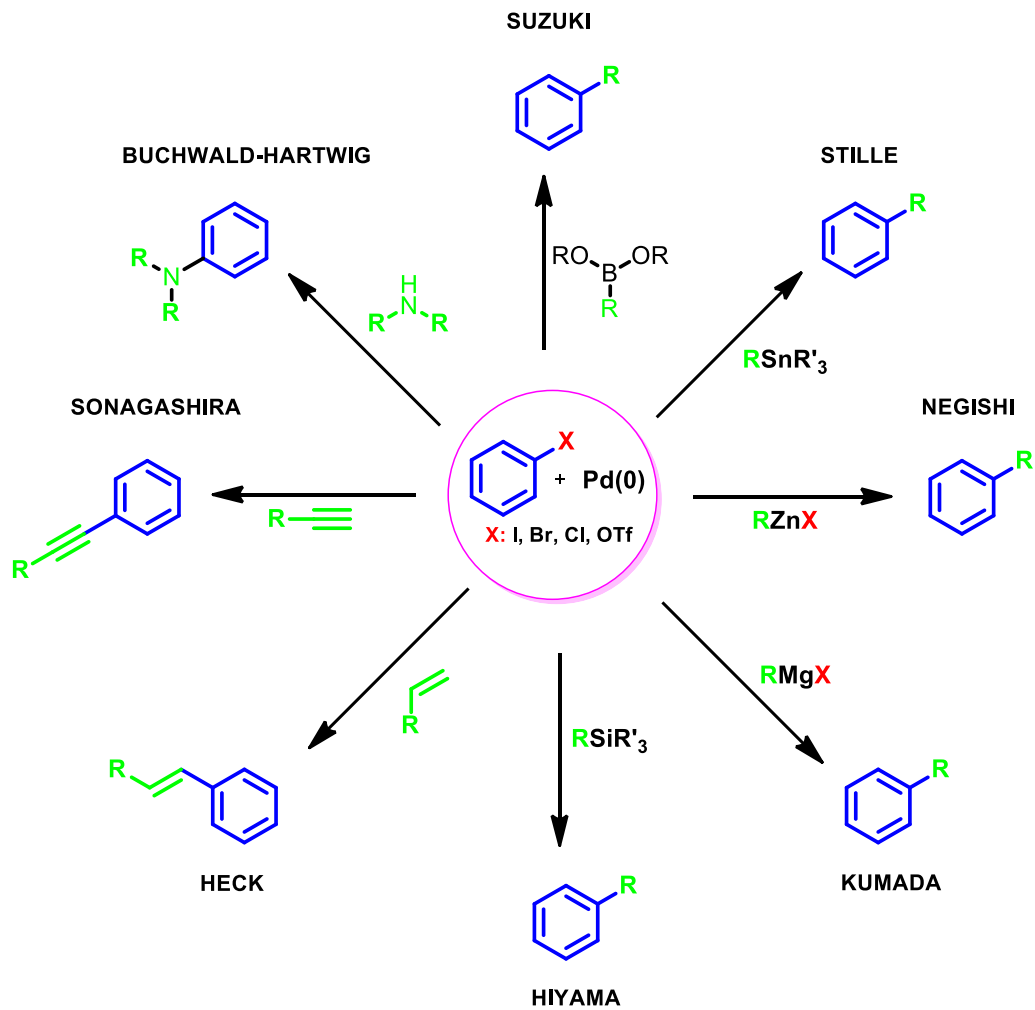
Araştırmacılar daha sonra bu zehirli maddelerin pek çoğunun tedavi edici özelliklere sahip olduğu keşfettiler. Bu maddeler antibiyotik etki gösterdikleri gibi virüs ya da iltihap önleyici işlev de sergileyebiliyordu. Kanser hücreleri üzerinde etkili olan bu maddeyi sadece deniz süngerinden elde etmeye çalışmak elbette çok zor bir iş olduğu için bu maddenin kimyasal yöntemlerle sentezlenmesine çalışıldı. İşte bu noktada, Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi ve Akira Suzuki, geliştirdikleri Pd katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonları ile istenilen kanser ilaç ürününü yapay olarak üretmeyi başardılar (Çelik 2010).



Şekil 2.2. Discoderma Dissoluta deniz süngerinden elde edilen kanser hücrelerinde etkili Discodermolit maddesinin molekül yapısı (Gunasekera *et al.* 1990)

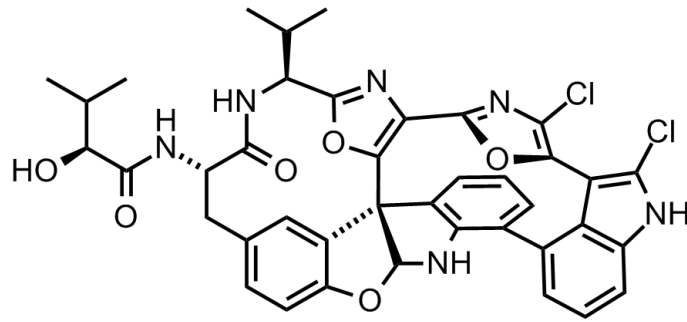
2.1.1. Pd katalizli reaksiyonların önemi

Pd katalizli çapraz kenetlenme tepkimelerinde bilim insanları Pd'yi karbon atomları için bir buluşma noktası olarak kullanmaktadırlar. Bu tepkimelerde, karbon atomları Pd'ye tutunarak birbirleri arasında bir tepkimenin başlamasına imkân verecek kadar yakın bir konum almaktadır. Pd, sürece dahil olduğu hatta süreci kolaylaştırdığı ve ayrıca kendisi kimyasal olarak sürece katılmadığı için tepkimede katalizör olarak işlev yapmaktadır. Pd katalizli çapraz kenetlenme tepkimeleri yeni ilaç arayışında çok önemli bir araç olarak görülmektedir. Günümüzde okyanuslar, bilim insanları tarafından dev bir eczane gibi kullanılmaktadır (Danishefsky 1996).



Şekil 2.3. Paladyum katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonları

Pd katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonları, *Discoderma Dissoluta* deniz süngerinden elde edilen *Diskodermolid* kanser ilaç kimyasalının yanı sıra Filipinlerdeki bir *Tunikat* (tulumlu hayvan)'tan elde edilen *Diazonamid A* adlı maddenin de kimyacılar tarafından yapay olarak sentezlenmesine yardımcı olmuştur. Yapılan deneylerde *Diazonamid A*'nın kolon kanseri hücrelerine karşı etkili olduğu kanıtlanmıştır.



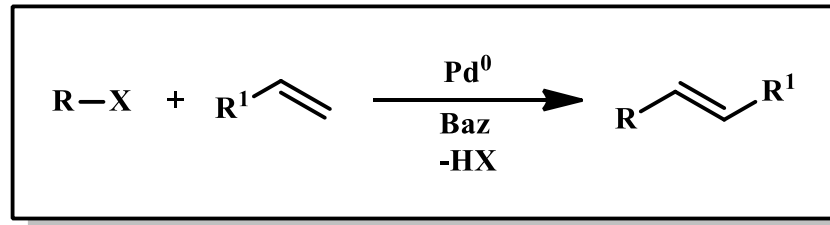
Şekil 2.4. Tunikat canlısından elde edilen *Diazonamid A* maddesinin molekül yapısı

Bir başka örnek de İtalya kıyılarında yaşayan bir süngerden elde edilen *Dragmasidin F* adlı kimyasal bileşiktir. Başlangıç düzeyinde çalışılan laboratuvar denemeleri sonucu *Dragmasidin F*'nin hem *Herpes* virüsü hem de *HIV* üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir (Çelik 2010).

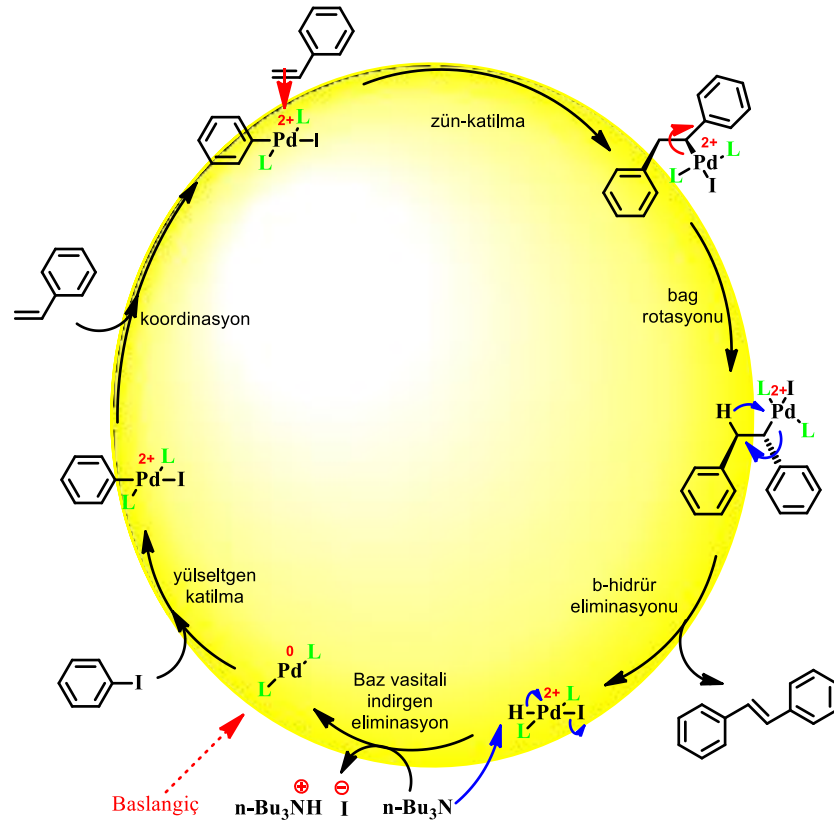
Pd katalizli çapraz kenetlenme tepkimeleri elektronik endüstrisinde de kullanılmaktadır. Bilim insanları diyotlar için daha iyi ışık kaynakları üretmede bu tepkimeden faydalanmayı amaçlamaktadırlar. Işık yayan organik diyotlar (OLED'ler), ışık yayan organik moleküllerden oluşmaktadır. Bu moleküller elektronik endüstrisinde sadece birkaç milimetrelik kalınlığa sahip aşırı ince monitörlerin üretiminde kullanılmaktadır. Bilim insanları Pd katalizli çapraz kenetlenmeyi OLED'lerdeki mavi ışığı optimize etmek için kullanmışlardır. Pd katalizörleri ile endüstriyel reaksiyonlar, kenetlenme tepkimeleri ve hidrojenasyon alanı gibi birçok kataliz tepkimelerinde kullanılmaktadır (Metin *et al.* 2012).

2.1.1.a. Heck kenetlenme tepkimesi

Heck kenetlenme tepkimeleri Richard F. Heck tarafından 1960'ların sonlarına doğru gerçekleştirilmiştir. Bir alken ve aril halojenür varlığında kimyasal tepkime oluşturularak bir baz ve Pd katalizörü ile yapılan kenetlenme tepkimesidir (Mizoroki *et al.* 1971). Heck reaksiyonu aynı zamanda, Mizoroki-Heck reaksiyonu olarak da bilinmektedir (Carmen 2010).



Şekil 2.5. Heck Kenetlenme tepkimesi

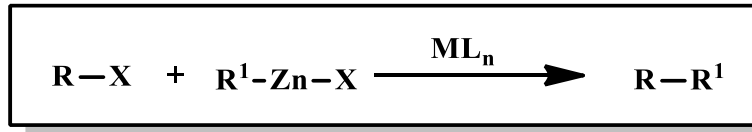


Şekil 2.6. Heck kenetlenme tepkime mekanizması (Heck 1968).

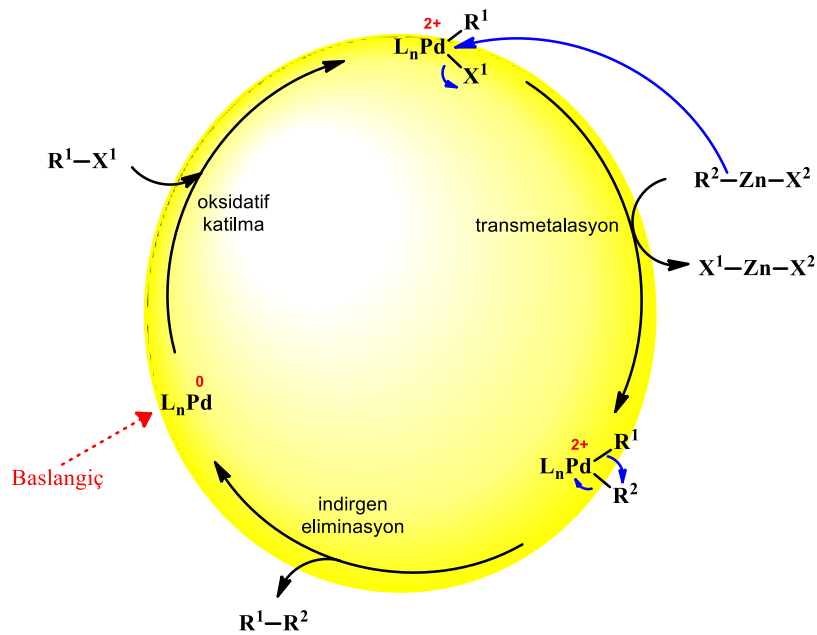
2.1.1.b. Negishi kenetlenme tepkimesi

Ei-ichi Negishi tarafından, 1977 yılında yayınlanan Negishi kenetlenme tepkimesi, iyi verimlerle içinde simetrik olmayan biariller hazırlanmasını gerçekleştirdi. Çeşitli halidler (aril, vinil, benzil ya da allil) ile organo bileşiklerin, nikel (Ni) ya da Pd-katalizli kenetlenme tepkimeleri geniş kapsama sahiptir (King *et al.* 1977).

Negishi kenetlenme tepkimelerinde organo bileşiğinin, bir organik halojenür ile Ni ya da Pd içeren bir katalizör varlığında yeni bir karbon-karbon kovalent bağı oluştururken organik kimyada bir çapraz bağlama reaksiyonu gerçekleşir. Organik halojenür olarak klor, brom, iyot içeren moleküller olabilir. Klor tepkimeleri genellikle yavaş ilerler (King *et al.* 1977).



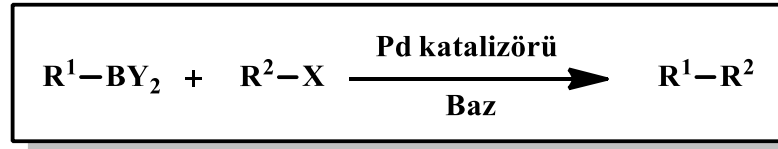
Şekil 2.7. Negishi Kenetlenme tepkimesi



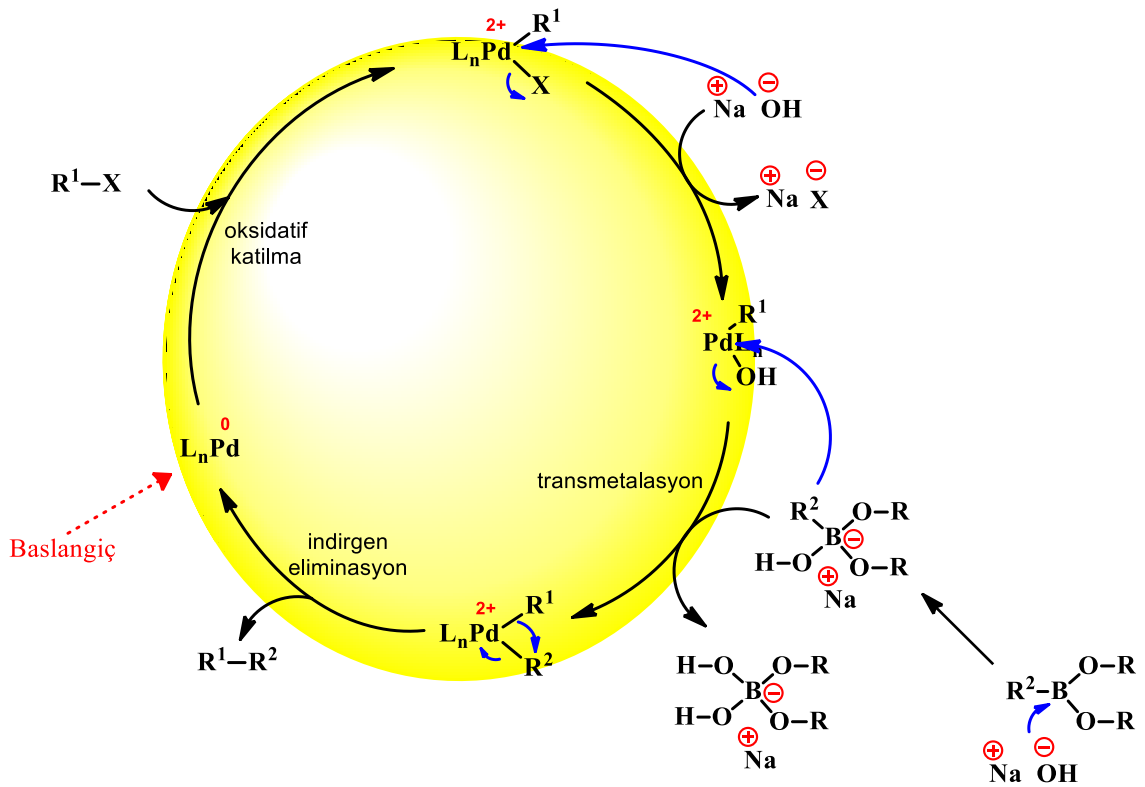
Şekil 2.8. Negishi kenetlenme tepkime mekanizması (King *et al.* 1977).

2.1.1.c. Suzuki-Miyaura kenetlenme tepkimesi

Suzuki kenetlenme tepkimesi, Akira Suzuki tarafından 1979 yılında yayınlandı (Miyaura *et al.* 1979). Yayınlarda Suzuki-Miyaura reaksiyonu veya "Suzuki kenetlenme" olarak adlandırılır. Organoboronik asit ve aril halidlerin Pd(0) katalizörü ile elde edilmiş çapraz kenetlenme reaksiyonudur. Potasyum trifloroboratlar ve organoboratlar veya boronat boronik asit yerine kullanılabilir (Miyaura *et al.* 1979). Yaygın olarak poli-olefinler, stirenler ve bifeniller sentezlenmesi için kullanılmaktadır.



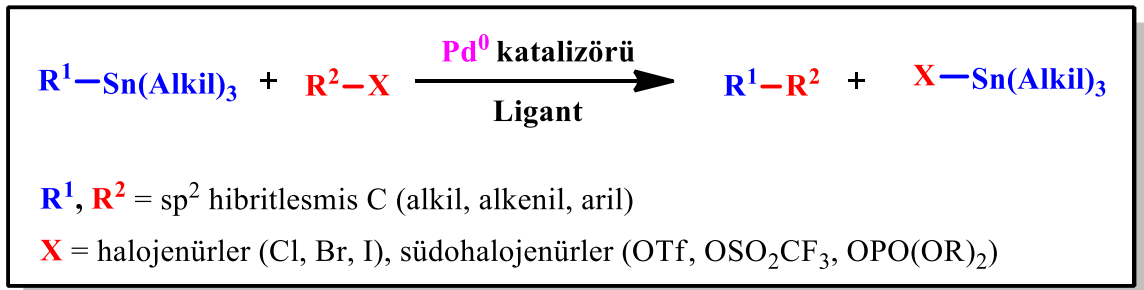
Şekil 2.9. Suzuki Miyaura kenetlenme tepkimesi



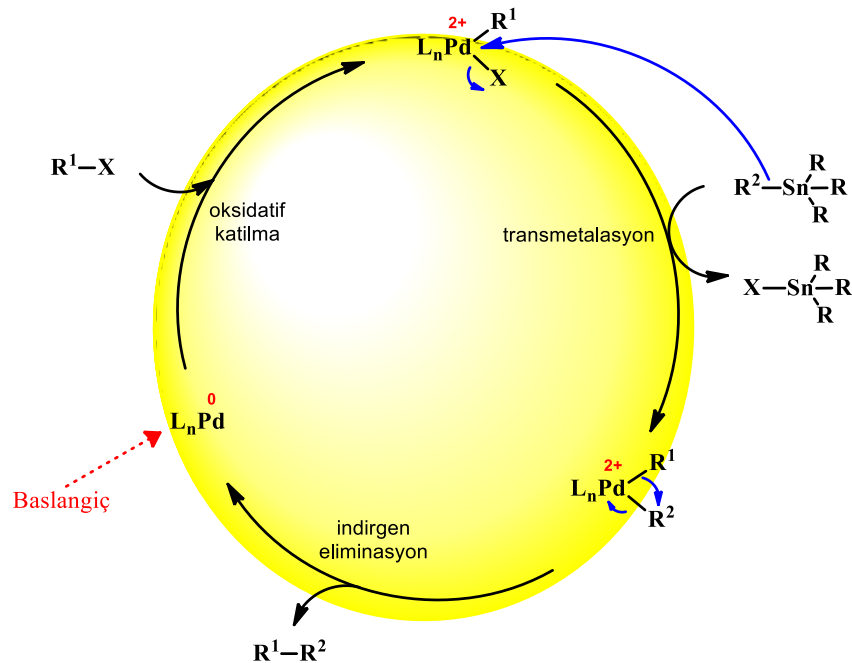
Şekil 2.10. Suzuki Miyaura tepkime mekanizması (Miyaura *et al.* 1979).

2.1.1.ç. Stille kenetlenme tepkimesi

Migita-Kosugi-Stille 1978 yılında çok basit ve geniş bir uygulama prosedürü geliştirdi. Stille reaksiyonu veya Migita-Kosugi-Stille kenetlenme reaksiyonu, Pd katalizli kenetlenme reaksiyonu olmakla birlikte organik elektrofillerin bir çeşidi olan (aynı zamanda organostannanlar olarak da bilinir), bir organo-kalay bileşiğinin bağlanmasını kapsamaktadır. Organik sentezlerde yaygın olarak kullanılan bir kimyasal reaksiyondur (Stille 1986).



Şekil 2.11. Stille kenetlenme tepkimesi (Stille 1978)

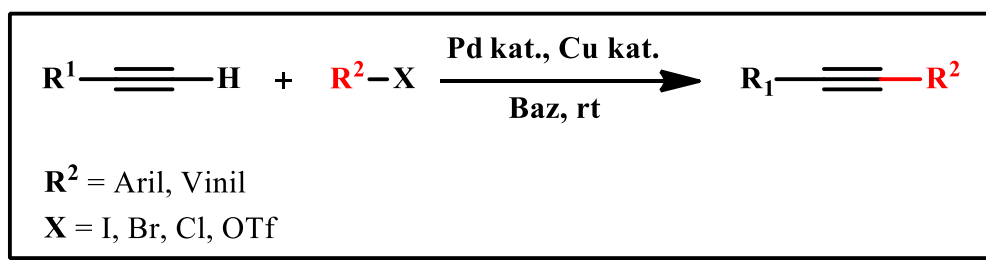


Şekil 2.12. Stille kenetlenme tepkime mekanizması (Stille 1978)

2.1.1.d. Sonogashira-Hagihara çapraz kenetlenme tepkimesi

25 Ekim 1931 doğumlu bir kimyacı olan Kenkichi Sonogashira, Osaka Üniversitesinde Japonya’da kimya profesörü olmuştur. 1975 yılında, yaptığı yayını ile organik sentez oluşturmak üzere karbon-karbon bağları ile çapraz kenetlenme tepkimeleri gerçekleştirilmiştir (Sonogashira *et al.* 1975).

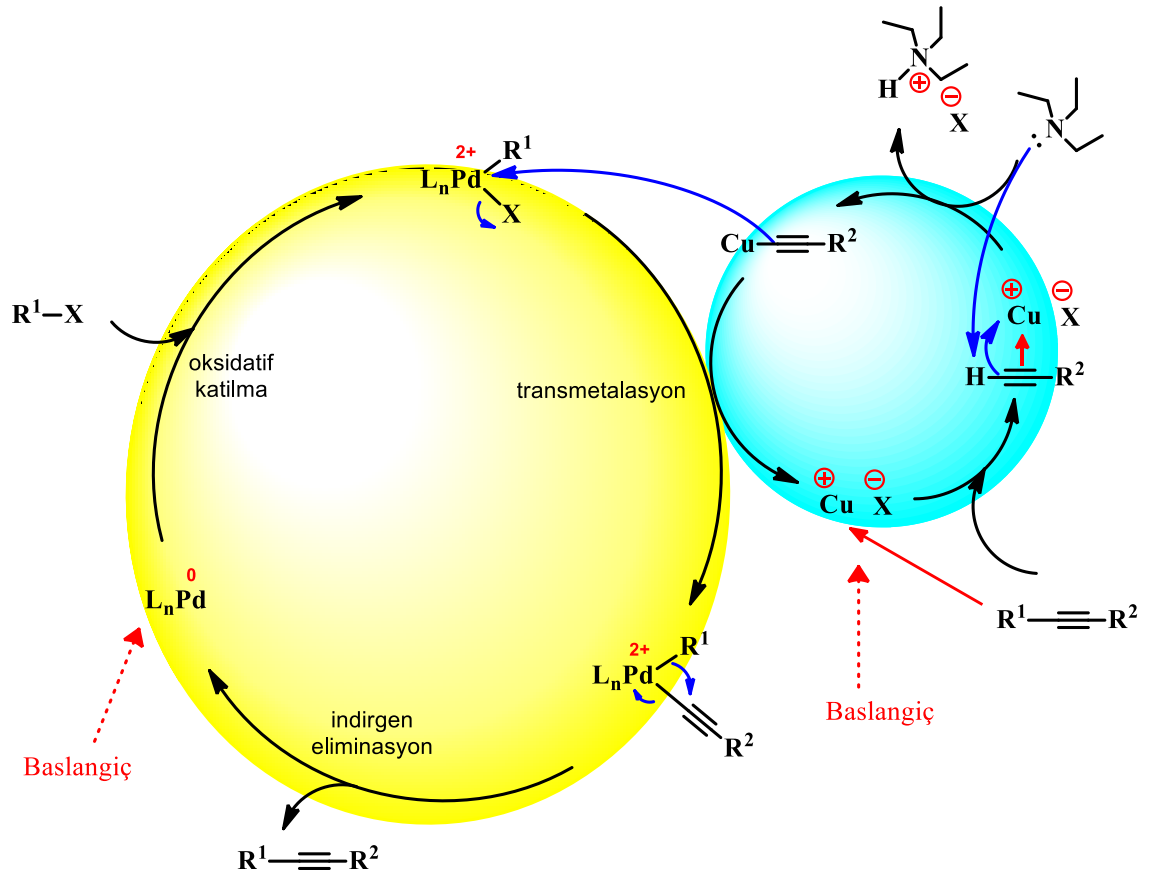
Sonogashira çapraz kenetlenme reaksiyonu ilaç, doğal ürünler, biyolojik açıdan aktif olan bir molekül ve polimerlerin sentezinde optik ve sıvı kristal malzeme ürün sentezlerinin yapılmasına olanak sağlayan bilimsel alanda hızla büyüyen bir araştırma alanıdır.



Şekil 2.13. Sonogashira-Hagihara çapraz kenetlenme tepkimesi (Sonogashira *et al.* 1975).

Sonogashira çapraz kenetlenme reaksiyonları için en yaygın olarak kullanılan katalitik yöntem: CuI ve fosfin ligantları varlığında homojen Pd katalizörleri ile gerçekleştirilenlerdir. Bu tür katalitik yöntemlerle yüksek reaksiyon verimlerinde ilgili bir ürünler elde edilmektedir. Fakat bu prosedürün dezavantajları vardır. Bakır tuzu varlığında genellikle terminal alkinler eş-kenetlenme ürünleri oluşturur. Diğer taraftan kullanılan birçok fosfin ligandı toksiktir ve hava/neme karşı duyarlıdır. Bu yüzden son yıllardaki çalışmalar bakır yardımcı katalizörü ve zehirli fosfin ligantlarını içermeyen Sonogashira kenetlenme tepkimeleri üzerine gerçekleştirilmektedir (Hajipour 2014). Homojen katalizörler yüksek aktivite göstermektedir, ancak reaksiyon karışımlarından ayrılması nispeten zor olarak gerçekleştirilmektedir (Korzec *et al.* 2014). Çevre dostu olmayan, reaksiyon karışımına dahil olduğu için reaktif kurtarmak

zordur. Bu durumdaki bir reaksiyon koşulları altında, bakır asetilidler in-situ üretimi sıklıkla oksidatif etkilere veya havaya maruz kalması üzerine ana reaksiyon ürünü ile birlikte terminal alkin homokenetlenme ürünleri (Glaser kenetlenme) üretmektedir (Siemsen *et al.* 2000). Bu yan reaksiyonun terminal alkin ile elde edilmesi zor ve pahalıdır. Bu nedenle son yıllarda bakır (Cu) yardımcı katalizörü içermeyen Sonogashira çapraz kenetlenme prosedürlerini geliştirmek için özel bir çaba sarf edilmektedir. Cu içermeyen Sonogashira çapraz kenetlenme reaksiyonları için genel olarak bir amin bazı yada solvent fazla miktarda kullanılarak yapılmaktadır (Hassan *et al.* 2002). Genelde, bu Cu içermeyen işlemler aşırı amin kullanılması içerdiğinden, çevresel ve ekonomik olarak avantajlı değildir.



Şekil 2.14. Sonogashira-Hagihara çapraz kenetlenme tepkime mekanizması (Sonogashira *et al.* 1975).

Karbon-karbon bağ oluşumları için en etkili katalitik sistemler heterojen katalizörlerle sağlanabilmektedir. Ligand içermeyen kolay kullanımlı, basit kurtarma ve geri dönüşümlü heterojen katalizör sistemleri özellikle arzu edilen sistemlerdir. Metal katalizörler çeşitli destek maddelerine (alümina, grafen, aktif karbon, silika vb.) tutturularak heterojen katalizör sistemleri gerçekleştirilmektedir (Lee *et al.* 2013). Arzu edilen sistemin, nanoboyutlu katalizörlerle gerçekleştirilmesi yapılarak, sentezin veriminin artırılmasını sağlamaktadır. Nanopartiküllerle sentezlenen, nanokatalizörler sahip oldukları geniş yüzey alanı sayesinde heterojen kataliz uygulamaları için son derece avantajlıdır. Günümüzde nanokatalizör alanında birçok çalışma yapılmaktadır (Anonim 2014).

2.2. Nanopartiküller

Boyutu 100 nanometrenin (nm) altında olan NP'ler, hacimsel yapılı malzemelerden çok daha farklı ve üstün olarak kabul edilen özellikler sergilemektedirler. NP'lerin gösterdikleri üstün özellikler sayesinde, elektrik, elektronik, biyomedikal, otomotiv ve kimya sektörleri üzerinde ve birçok endüstriyel alanda kullanıma sahip olmaktadır (Anonim 2014). Geçtiğimiz yıllarda yüksek spesifik katalitik etkinliği olan soy metal NP'ler, modern, sentetik organik kimyada yaygın olarak kullanılmaktadır. Malzeme bilimi, intermetalik bileşikler ve alaşımları üretmek için değerli metal ile diğer öğeleri karıştırma işlemi yaparak değerli metalden daha iyi yararlanılabileceğini kanıtlanmaktadır (Wu *et al.* 2011).

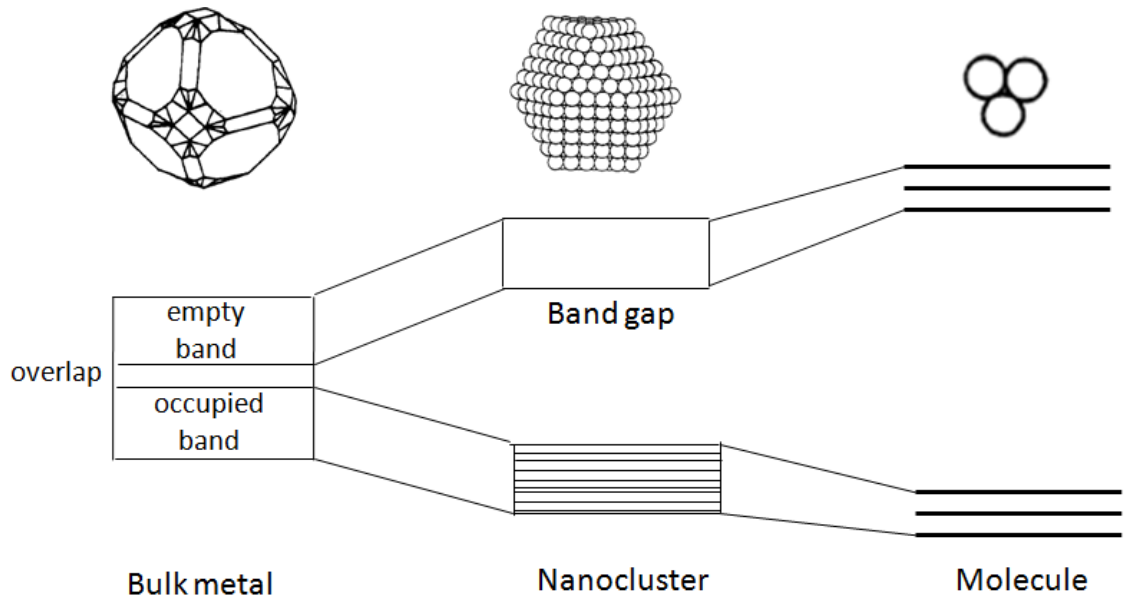
NP'ler; geniş yüzey alanına ve eşsiz kimyasal/fiziksel özelliklere sahip oldukları için gün geçtikte yeni nesil sentezlere yol açmaktadır. Kuantum noktaları (Simon *et al.* 1990), kuantum bilgisayarlar (Glanz 1995), kuantum cihazlar (Antonietti *et al.* 1997), kimyasal sensörler (Elghanian *et al.* 1997), ışık yayan diyotlar (Colvin *et al.* 1994), biyolojik için manyetik akışkanlar dahil olmak üzere birçok yüksek ölçüde aktif uygulamalara sahiptirler (Schmid *et al.* 1996). Bu yüksek teknolojik uygulamaların yanı sıra NP'ler sahip oldukları geniş yüzey alanları dolayısıyla yaygın olarak heterojen kataliz uygulamalarında kullanılmaktadırlar.

2.3. Geçiş Metal Nanopartikülleri

Boyutları 10nm'nin altında olan geçiş metal NP'leri yığın metallere göre oldukça farklı özellikler göstermektedirler. Metal NP'lerinin atomik özellikleri, boyuta ve yüzey kompozisyonuna bağlı olarak, katalitik aktivite ve seçiciliklerinde önemli bir faktörü temsil etmektedir. Kataliz reaksiyonlarında geçiş metal NP'lerinin kullanımı parçacık boyutu ve geniş yüzey alanı ile ilişkilidir, çünkü yüksek reaktivitesi ve seçiciliği ile bilim ve teknolojinin tüm alanlarında çok dikkat çekmektedir (Kılıç *et al.* 2012). Katalizör olarak kullanılacak NP'lerin sentezlenmesi tekrarlanabilir olmalıdır, bileşiminin kolayca tanımlanabilmesi ve parçacık boyutunun 10nm'den küçük olması gerekmektedir.

Yığın özelliklerine sahip metallerin parçacık boyutları nanometre ölçeğine düşürüldüğünde, değerlik ve iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi değişir. Böyle bir değişiklik pek çok farklı fiziksel ve kimyasal özellikler ile sonuçlanır. Örneğin külçe altının sarı rengi, çözelti içinde 50nm'ye düşürüldüğünde kaybolur ve renk mor maviye dönüşür. Parçacık boyutunun daha da azaltılmasıyla renk kırmızıya dönüşür (Schmid 1994). Ayrıca külçe halde katalizör olarak aktif olmayan altın'nın nanopartikülleri ile heterojen kataliz uygulamaları üzerine birçok çalışma vardır (Campbell 2004).

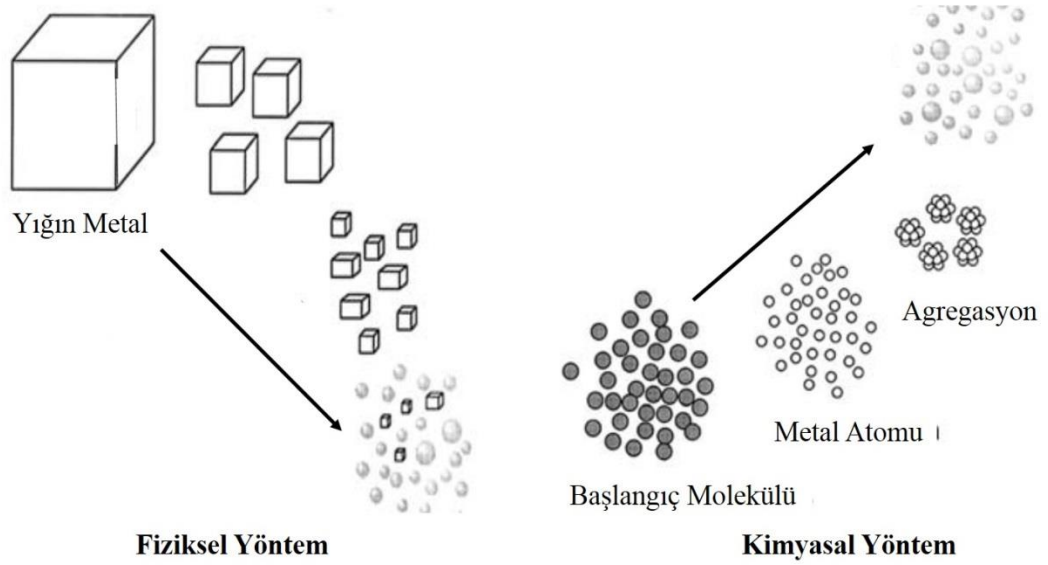
Geçiş metal nanoyapıları çözelti içerisinde sadece kinetik olarak kararlıdır. Yani termodinamik açıdan kararsızlardır. Bu nedenle, NP'lerin hazırlanması sırasında külçe metal oluşumunu engellemek için çözelti içerisinde alınması gereken önlemler bulunmaktadır (Aiken *et al.* 1996). Bu önlemler kararlılaştırma olarak adlandırılır. Çözelti içerisinde kinetik olarak kararlılaştırılmış meta NP'leri; özellikle ilgi çekici olan, heterojen kataliz için yüksek aktivite, seçicilik ve katalitik ömür açısından daha üstün verimlilik getirmektedir (Zahmakıran and Özkan 2011).



Şekil 2.15. Bulk molekülün farklı enerji seviyeleri (Schmid 2008)

2.3.1. Geçiş metal nanopartiküllerinin sentezlenmesi

Metal NP'lerin hazırlanması için iki genel yaklaşım vardır: yukarıdan aşağıya (top-down) ve aşağıdan-yukarıya (bottom-up) yaklaşımları (Şekil 2.16). "Top-down" yaklaşımında, külçe metallerin fiziksel/mekaniksel işlemlerle nano boyuta küçültülmesi işlemini içermektedir. "Bottom-up" metodunda ise NP'ler; uygun bir çözelti içerisinde başlangıç tuzlarından kimyasal yolla önce indirgenme yolu ile sıfır değerlikli atomlara ve takip eden otokatalitik büyüme/kararlılaştırma yolu ile sentezlenir (Zahmakıran and Özkan 2011).



Şekil 2.16. Nanopartikül sentez yöntemleri

Geçiş metal nanopartiküllerinin sentez yöntemleri:

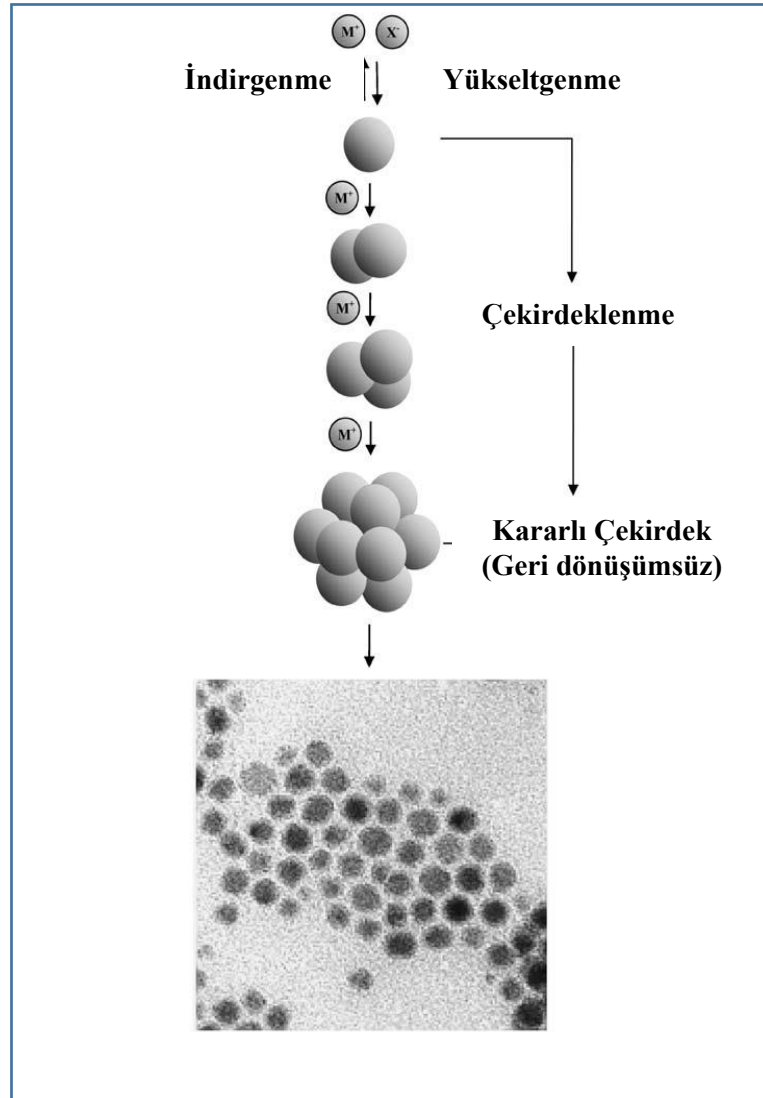
- 1- Geçiş metal tuzlarının kimyasal yöntemlerle indirgenmesi
- 2- Organometalik bileşiklerde ligand yerdeğişimi ve indirgemesiyle.
- 3- Termal, fotokimyasal, sonokimyasal yöntemlerle
- 4- Elektrokimyasal indirgeme
- 5- Metal buharı sentezi

2.3.2. Geçiş metal tuzlarının kimyasal yöntemlerle indirgenmesi

Kolloidal çözelti halinde yapılan bu yöntem en çok kullanılan yöntemdir. NP sentezi sulu sistemlerde gerçekleşiyorsa indirgeyici reaksiyon ortamında hazırlanırken, susuz sistemlerde gerçekleşen sentezlerde çözücü ve indirgeyici aynı olabilmektedir (Schmid 1994). İndirgeyici olarak moleküler hidrojen, sodyum borhidrür, hidrazin hidrat ve alkoller kullanılabilmektedir.

Düzenli parçacık dağılımına sahip geçiş metal NP'lerinin kimyasal indirgeme yoluyla sentezi için, sentez mekanizmasının temelini oluşturan çekirdeklenme (nucleation) ve

büyüme (growth) basamaklarının kontrollü olarak gerçekleşmesi gerekmektedir. Bu mekanizmada; metal iyonu uygun bir çözücü içerisinde çözünür ve uygun bir indirgeyici eklenir. İndirgeyicinin eklenmesi ile çekirdeklenme (sıfır değerlikli metal atomları) oluşmaya başlar. Termodinamik olarak kararsız olan sıfır değerlikli metal NP'leri, otokatalitik olarak bir araya gelir ve kararlı çekirdek oluşturmaya başlar. Bu aşamada çözelti içerisinde bulunan kararlılaştırıcı bu kararlı çekirdeğin etrafını sarar ve kararlılaştırarak nano boyutta kalmasını sağlar. Eğer çözücü içerisinde herhangi bir kararlılaştırıcı olmazsa metal(0) atomları bir araya gelerek külçe metal oluştururlar (Şekil 2.17).



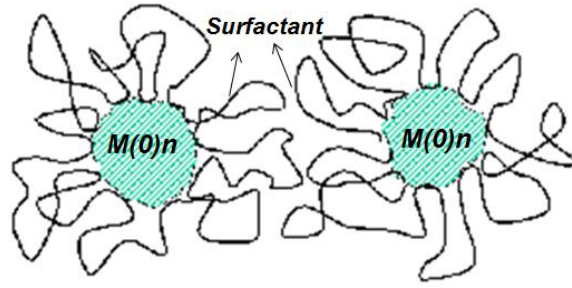
Şekil 2.17. Kimyasal indirgenme metodu şematik gösterim (Bönnemann *et al.* 2008)

2.3.3. Geçiş metal nanopartiküllerinin kararlılaştırılması

Metal NP'ler termodinamik olarak kararsızdır ve bulk (külçe) metal oluşturma eğilimindedirler. Bulk yapılar heterojen kataliz uygulamalarında kısıtlı yüzey alanları nedeniyle istenmeyen bir durumdur. Çünkü bulk yapılar makro boyuttadır ve NP'ler kadar katalitik aktivite göstermemektedir. NP'lerin bir araya gelmesiyle aynı zamanda parçacık boyutu büyür ve yüzeydeki aktif atom yüzdesi azalır, bu da katalitik aktiviteyi düşürmektedir. NP'lerin bir araya gelmesinin yani bulk yapıya dönüşmesinin nedeni; nanoparçacıkların arasındaki Van der Waals etkileşimleridir. NP'lerin arasındaki bu etkileşimi kaldırmak için kararlaştırıcılar kullanılmaktadır. NP'lerin kararlı kalabilmesi için kararlaştırıcılar kullanılmaktadır. Metal NP'leri sterik veya elektrostatik olarak kararlaştırılabilir. Uzun zincirli ligantlar, polimerler veya organik moleküller gibi sterik kararlaştırıcılar sıkıca NP yüzeyi üzerine adsorbe olur ve metal atomlarının bir araya gelmesini engeller. Örneğin, büyük organik moleküllerden poli(N-vinil-2-pirolidon), PVP, ile NP kararlılaştırması sağlandığında, molekül ile parçacıkların belirli bölgelerde daha az güçlü bağları oluşturmasıyla, NP yüzeyleri birbirleri arasında çok zayıf bağlar oluşturmaktadır. Schmid ve arkadaşları tarafından, kararlaştırıcı olarak 'organometalik ligandların' getirilmesi çok yönlü olarak gösterilmektedir (Schmid *et al.* 1991).

2.3.3.a. Sterik kararlaştırıcı

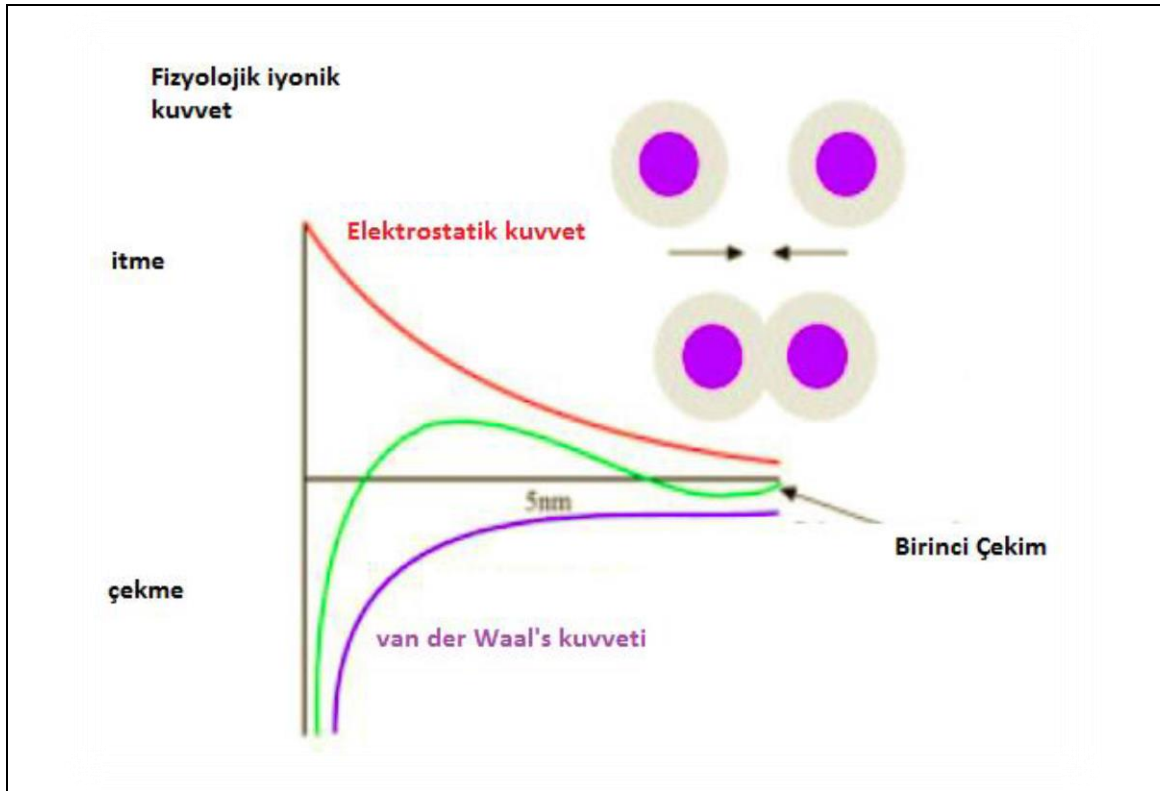
Kullanılan yöntemde metal NP'lerinin yüzeyine uzun zincirli bir ligandla veya polimer sürfaktan ile tamamen adsorblanarak koruyucu bir tabaka oluşturmaktadır. Bu sayede NP'nin etrafını saran polimer veya sürfaktan ile parçacıkların bir araya gelmesi engellenmektedir (Ott *et al.* 2006). Absorlanan polimerlerin oluşturduğu sterik tabakalar geçiş metal NP'lerinin bir araya gelerek topaklanma oluşturmalarına karşı büyük engel sunmaktadır.



Şekil 2.18. Nanoyapılar için sterik kararlılaştırma (Ott *et al.* 2006)

2.3.3.b. Elektrostatik kararlılaştırıcı

Kullanılan bu yöntemde anyon ve katyonların koloidal halde bulunan geçiş metal NP'lerinin etrafını sarmasıyla gerçekleşmektedir. Metal NP'leri coulomb itme kuvvetleri sayesinde bir araya gelmez yani elektrostatik itme ile parçacıkların kümeleşmesi engellenmektedir (Bard and Faulkner 1980).



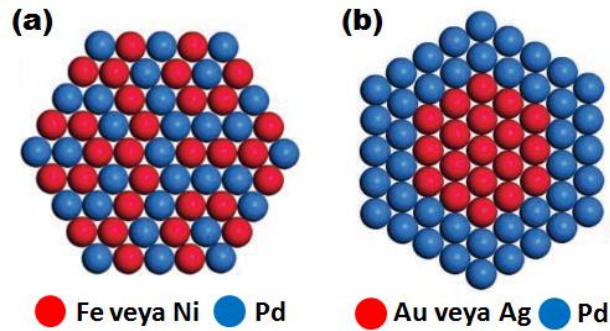
Şekil 2.19. Nanopartiküllerin elektrostatik kararlılaştırılması'nın grafiksel gösterimi (Klabunde 2001)

2.4. Bimetalik Nanopartiküller

Genel olarak, kimyasal yöntemlerle kolayca, boyut, şekil ve bileşim olarak NP'lerin, temel yapılarını kontrol ederek NP sentezlerini gerçekleştirmek oldukça avantajlı bir durum oluşturmaktadır. Tek metal içeren (monometalik) NP'lerin yanı sıra iki veya daha fazla metal içeren NP'lerin sentezlenmesi mümkündür. İki metal içeren (bimetalik) NP'lerin, monometalik NP'lere göre oldukça farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterdikleri bilinmektedir. Örneğin bimetalik NP'ler, iki metal arasında oluşan “sinerjistik” etkilerden dolayı, bir katalitik tepkimede monometalik analoglarına kıyasla daha yüksek katalitik etkinlik, seçicilik ve kararlılık gösterebilmektedir. Bimetalik NP'lerin farklı yapılarının sentezlenmesi mümkündür. Bimetalik NP yapısında iki metal arasındaki etkileşimlerden dolayı, her iki metal atomlarının elektronik yapılarında değişim olabilmektedir. Ayrıca iki metalin atomlar arası mesafesinin farklılığından dolayı yüzey atomlarında gerinim oluşmaktadır. Katalitikçe aktif yüzey metal atomlarında oluşacak olan bu gerinimler ve iki metal arasındaki elektronik etkileşimlerden dolayı bimetalik NP'ler bir tepkimede monometalik analoglarına göre daha etkin, daha seçici ve daha ekonomik katalizörlerdir. Ayrıca iki metal içeren (bimetalik) NP'lerin, monometalik NP'lere göre oldukça farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterdikleri bilinmektedir. Bimetalik geçiş metal NP'leri; monometalik analoglarına kıyasla bir tepkimede katalizör olarak daha yüksek etkinlik, kararlılık ve seçicilik gösterebilmektedir. Bunun nedeni iki metal arasında oluşan “sinerjistik” etkidir. Bimetalik NP'lerin yapıları üzerine yapılan teorik kimya çalışmaları, sinerjik etkinin “ligant” ve “gerinim” başlıkları altında iki türlü olduğunu göstermektedir (Rodriguez 1996; Kitchin *et al.* 2004).

Kimyasal yöntemlerle bimetalik NP'lerin hazırlanması genellikle iki kategoride incelenebilir: a) metal tuzlarının eş zamanlı indirgenmesi ve b) metal tuzlarının peş peşe indirgenme yaklaşımları. Bu yaklaşımlar genellikle alaşım veya çekirdek/kabuk bimetalik NP'lerin farklı boyut ve yapısını vermektedir (Wang and Li 2011).

Bimetalik NP'ler de genellikle alaşım ve çekirdek\kabuk formu olmak üzere farklı iki formda kullanılmaktadır. **Alaşım formunda**; iki metalin farklı oranlarda homojen veya heterojen birleşmesiyle, yüzeyde ve iç kabukta iki metali barındıran tamamen farklı bir yapıda ve özellikle bimetalik NP'ler oluşmaktadır. İki metalin düzenli veya rasgele biçimde birleşmesi ile oluşan yapılardır. Ancak bu yapılar arasında heterojen kataliz uygulamaları düşünüldüğünde, en uygun olanları ve en yaygın biçimde kullanılanları çekirdek-kabuk ve alaşım bimetalik NP'leridir (Tedsree *et al.* 2011; Cheng *et al.* 2012). **Çekirdek\kabuk** formunda ise; merkezde bir metal NP'si bulunurken, ikinci metal merkezde bulunan NP'sinin yüzeyine ince kabuk şeklinde kaplamaktadır.



Şekil 2.20. Bimetalik Nanopartiküllerin **a)** Alaşım formu, **b)** Çekirdek\Kabuk formu

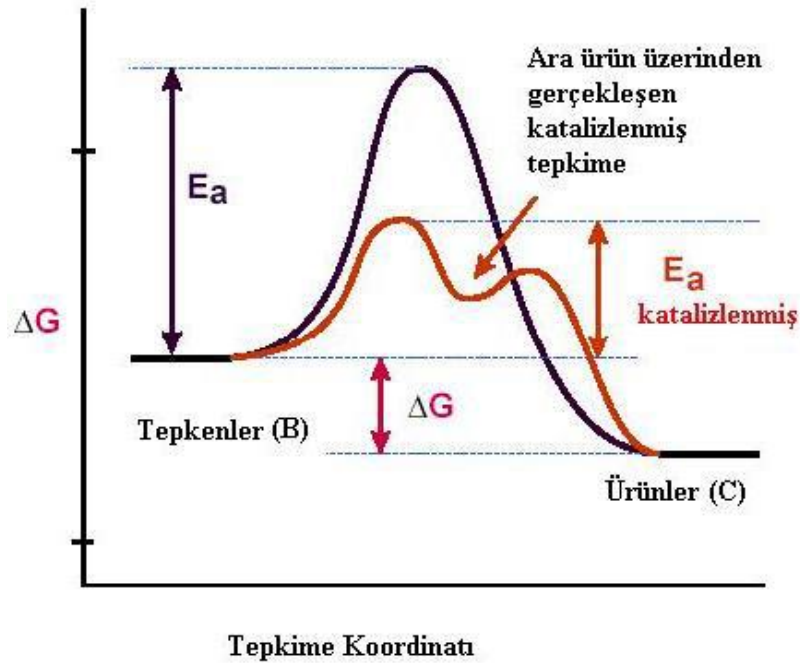
Heterojen kataliz uygulamalarında yaygın olarak alaşım ve çekirdek-kabuk bimetalik NP'leri kullanılmaktadır. Heterojen katalizörlerin sınırlı yüzey alanına sahip olmaları, kullanılan bu katalizörlerin katalitik etkinliklerinin düşük olmasına neden olmaktadır. Yüzey alanını artırmak için taneciklerin boyutu küçültülmektedir. Bu nedenle, metal NP'leri, parçacık boyutlarının küçük olması ve bu parçacık boyutunun metal atomlarının elektronik yapısı üzerindeki etkisinden dolayı, külçe metallere göre çok farklı özellik göstermektedir (Aiken *et al.* 1999; Roucoux *et al.* 2002).

2.5. Katalizör

Tüm dünyada, çevre bilincinin gelişmesiyle temiz teknolojilere yönelmeye başlandı. Bu yöneliş, endüstride atıkların en az düzeye indirilmesi çalışmalarına hız

kazandırmaktadır. Atıkların en az düzeye indirilmesi konusunda katalizör kullanımı önemli bir yer tutmaktadır. Zaten temiz teknolojiadaki amaç da kullanılan katalizörlerin etkinliğini ve seçiciliğini artırmak, ürünlerin katalizörden ekonomik biçimde ayrılmasını sağlamaktır.

En az bir metal-karbon bağı içeren bileşiklerin kimyası olarak tanımlanan organometalik kimya, organik ve inorganik kimya arasındaki sınırları kaldırması ve katalizörlerle de doğrudan ilişkili olması nedeniyle çok hızla gelişen bir bilim dalıdır. Klasik anlamda, kendisi değişime uğramadan bir tepkimeyi hızlandıran maddeye katalizör denilmektedir (Çetinkaya 2002). Katalizörler, bir tepkimeyi, aktivasyon enerjisi düşük yeni bir yoldan ilerlemesini sağlayarak hızlandırmaktadır.

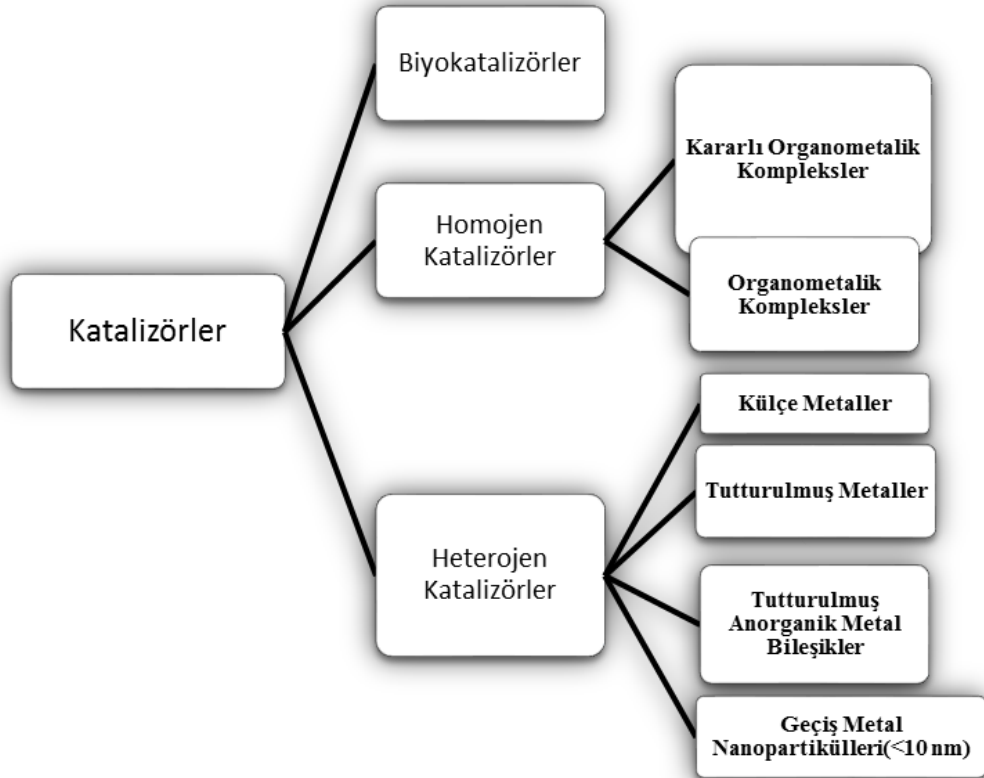


Şekil 2.21. Katalizörlü ve Katalizörsüz Tepkimelerinin Grafik Gösterimi

Bir katalizör bir reaksiyonun hızını, tepkimenin daha düşük aktivasyon enerjisine (E_a) sahip başka bir yoldan ilerlemesini sağlayarak gerçekleştirir.

2.5.1. Katalizör çeşitleri

Tepkimeye girenler, ürünler ve katalizör aynı fazda ise homojen; ayrı faz ise heterojen katalizör adını almaktadır (Şekil 2.22). Örneğin sülfürik asit üretimi için gerekli kükürt trioksit (SO_3) gazı kükürt dioksit (SO_2) gazının oksijenle yükseltgenmesiyle elde edilmektedir. Yükseltgenme sırasında katalizör olarak azot dioksit (NO_2) gazı ya da vanadyum pentaoksit (V_2O_5) kullanılmaktadır. Eğer, NO_2 kullanılmışsa homojen; V_2O_5 kullanılmışsa heterojen katalizlemeler adını almaktadır. Homojen katalizörler genellikle sıvı fazda gerçekleştirilmektedir. Örneğin enzimler, sulu fazda biyokimyasal tepkimeleri hızlandıran (106-1012 kat), seçici, homojen katalizörlerdir. Bütün katalizörlerin enzimler gibi seçici olması istenmektedir (Çetinkaya 2002).



Şekil 2.22. Katalizör Çeşitleri Şematik Gösterimi

2.5.1.a. Homojen katalizörler

Homojen katalizör sistemlerinde katalizör ile tepkenler aynı fazda bulunmaktadır. Homojen katalizörlerin hazırlanması zordur. Kararsız olabilirler. Homojen katalizörde çözgen sınırlaması bulunmaktadır. Homojen katalizörlerin ürünlerden ve çözgenlerden ayrılması zor gerçekleşmektedir.

Homojen katalizörlerin yapısal karakterizasyonları zordur. NMR, IR spektroskopisi, X ışınları ile karakterizasyon tanımlanması yapılır.

2.5.1.b. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizör sistemlerinde katalizör tepkenlerle ayrı fazda bulunmaktadır. Heterojen katalizörün hazırlanması kolaydır. Çözgen sınırlaması bulunmamaktadır. Heterojen katalizörler çok kararlı halde bulunmaktadır. Ürünlerden ve çözgenlerden rahatlıkla ayrılabilirler. Karakterizasyonu zordur. Heterojen katalizörlerde yüzey atomları kullanılmaktadır. Heterojen katalizörlerin homojen katalizörlere göre kullanımı kararlı hale getirme şekli, uygulanabilirliği kolay olması, sentezi ve tekrar kullanılabilirliği açısından daha avantajlıdır. Bu yüzden heterojen katalizörler homojen katalizörlere göre daha ekonomiktir. Heterojen katalizörler, endüstriyel uygulamalar için daha çok tercih edilmektedir (Anonim 2014).

2.5.2. Nanopartiküllerin karakterizasyonu

Metalik nanoyapıların karakterizasyonu karmaşıktır. Metal nanoyapılarda kompozisyon, hazırlama yöntemi, değişkenler, destekler, ısıtma işlemleri, çevre gibi çoğu parametrelerin dikkate alınması gerekmektedir. Tamamen anlamak için fiziko-kimyasal, metal nanoyapıların davranışları ve özellikleri gibi birçok parametre ile anlaşılmasını sağlayan teknikler gerekmektedir (Cheysaac *et al.* 1994). Karakterizasyon için en yaygın olarak kullanılan temel yöntem, transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile yüksek çözünürlüklü doğrudan görsel bilgi sağlayan transmisyon elektron mikroskobu

(HRTEM) NP'lerin boyutunu, dağılımını, yapı ve morfolojisini göstermektedir. Metal NP'lerin karakterizasyonu için diğer yaygın olarak kullanılan yöntemler aşağıdaki gibi özetlenebilir: (i) UV-görünür bölge spektroskopisi; metal ön azaltılması ve oluşumu ile stabilize edici madde mevcudiyetinde metal nanoyapılar takip edilebilir (Metin 2007, 2008, 2009) (ii) x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS); yarı-kantitatif yüzey kimyasal özelliklerinin tespiti için kullanılan bir tekniktir. Metal nanoyapılarda bir metal atomunun oksidasyon durumu çok önemli bir sorundur, heterojen kataliz içinde olan XPS ile belirlenebilir (Niemantsverdriet 2000). (iii) X-ışını difraksiyonu; örneklerin ortalama bir kristalografik yapıya problemleri ve kırılma şeklindeki bir doğru analizi, ekstraksiyon yoluyla, kristalin boyutuna ilişkin ilgili bilgileri, kristalografik kusurları yanı sıra kompozisyon ve kimyasal heterojenlik hakkında bilgi vermektedir (Wechuysen 2004). Taramalı elektron mikroskobu (SEM), kızılötesi spektroskopi (IR), element analizi (ICP), enerji dağılımlı spektroskopisi (EDS), nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR), daha az ölçüde aşağıdaki yöntemler, metal nanopartiküller karakterizasyonu için kullanılan, taramalı tünelleme mikroskobu (STM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmaktadır. Geçiş metal NP'lerinin tanımlanması için ileri analitik teknik kullanılması zorunlu olmaktadır. En sık kullanılan tanımlama teknikleri ise TEM, HRTEM, XRD, XPS, UV-VİS, NMR ve IR yöntemleridir.

2.6. Grafen

2.6.1. Grafen yapısı

Grafen, karbon atomunun bal peteği örgülü yapılarından bir tanesine verilen isimdir. Periyodik tablodaki en ilginç elementlerden biri karbon atomudur. Karbonun grafit (kurşun kalem, katı yağlayıcılar vb.) ve elmas gibi gündelik hayattan çok iyi bilinen allotroplarının yanında, nanotüp ve fullerene gibi yeni sentezlenen formları bulunmaktadır. Özellikle karbon nanotüpler ve C₆₀ (fulleren) molekülleri ilk sentezlendikleri yıllardan günümüze kadar katı hal fiziğini son derece aktif araştırma alanları arasına girmektedir. Bal peteği kristal yapısında, sp² melezleşmesi yapan;

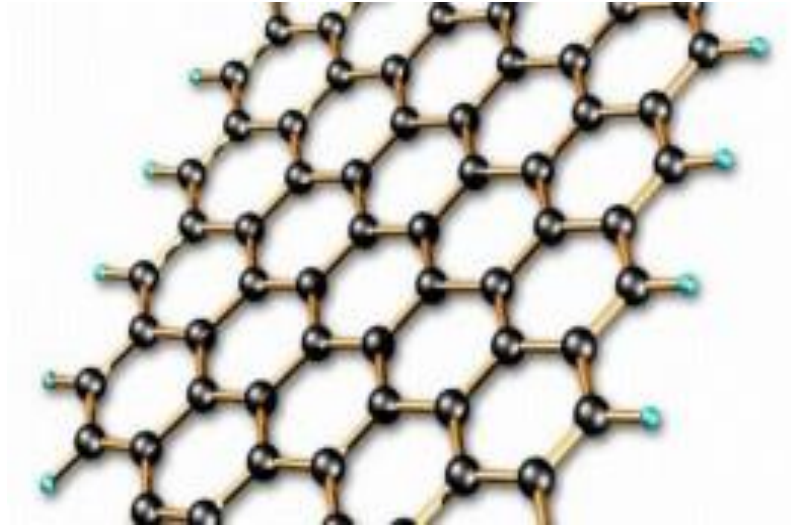
grafitin, nanotübün ve C_{60} 'ın ana yapıtaşı olan grafen ise ancak 2004 yılında sentezlenmiştir (Geim 2010).

2.6.2. Grafen kullanım alanları

Enerji kaynaklarına artan talep ile gelişmiş enerji depolama ve dönüşüm sistemlerinin geliştirilmesinde büyük çabalar harcanmaktadır. Grafen ve grafen esaslı malzemeler büyük ilgi toplamaktadır.

Kendilerine özgü özellikleri nedeniyle yüksek mekanik esneklik, geniş bir yüzey alanı, kimyasal kararlılık, üstün elektrik ve termal iletkenlik, elektrokimyasal enerji depolama sistemleri için alternatif elektrot malzemelerinde ve katalizör destek malzemesi seçeneği olarak karşımıza çıkmaktadır.

Enerji yoğunluğu ve enerji depolama aygıtlarının güç yoğunluğunu arttırmak için, özel yapısı, kompozisyonu ve morfolojisi ile gelişmiş elektrot malzemesi sentezlerinde yardımcı olabilmektedir. Son derece iletken nanoyapılı aktif materyallerin mühendislik özellikleri önemli ölçüde, uzun ömürlü elektrot malzemelerinde mükemmel enerji depolama seviyesine ulaşarak arzu edilen işlevselliği ile birlikte büyük bir potansiyel sunmaktadır (Cabana *et al.* 2010). Grafen, sp^2 hibritine sahip iki boyutlu (2D) petek kafes yapısı ile tek tabakalı karbon atomuna bağlanmış fizik kimya ve malzeme bilimi tarafından uygulama potansiyeli ile büyük ilgi çekmektedir (Geim 2007).

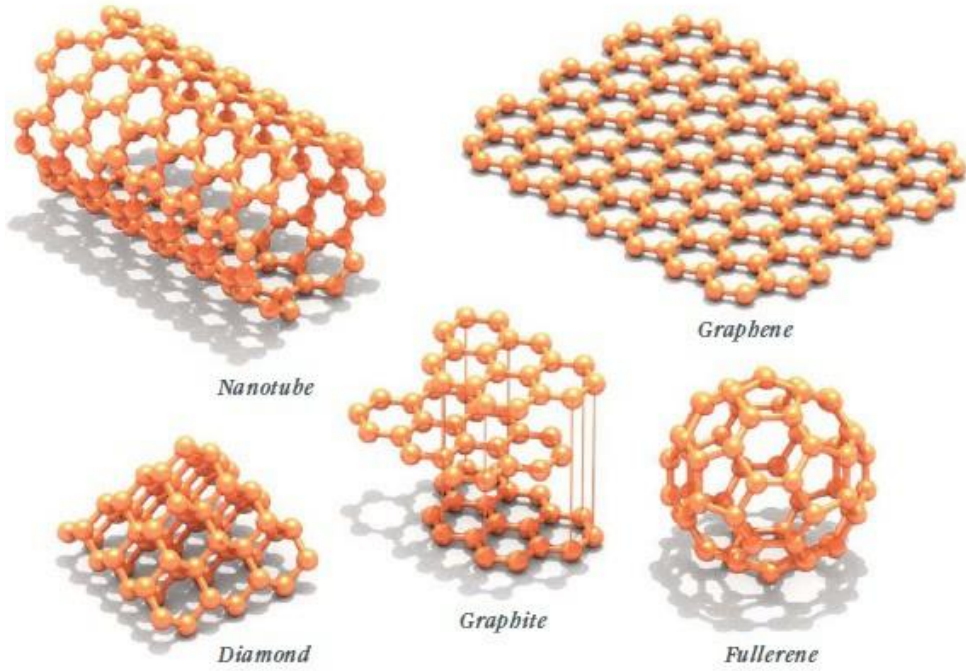


Şekil 2.23. Grafen'in Bal Peteği Görüntüsü

Grafen tabanlı sistemlerin avantajları ise: Karbon (hidrojen, helyum ve oksijen sonra) evrendeki en yaygın dördüncü unsurdur.

Aynı zamanda karbon, hayatın birçok temel yapı taşı oluşturmaktadır. Genellikle, büyük miktarda saf element biçimlerinde (örneğin, kömür, grafit ve elmas) bulunur ve sonraki uygulamalarında çok az işlem gerektirmektedir. Özellikle elektrokimyasal uygulamalarda, karbon malzemeler 100 yıldan fazla süredir sıklıkla karbon elektrotlar üzerinde kullanılmaktadır (Chua *et al.* 2014).

Gelişmiş etkinliğe sahip, yeni heterojen katalizörlerin geliştirilmesinde destek olarak kullanılan grafen büyük yüzey alanı nedeniyle istenilen mükemmel kimyasal kararlılığa ulaşılmasını sağlayabilmektedir. Son zamanlarda, Ag, Pt, Pd, Au gibi soy metal NP'ler için destek olarak grafen kullanmanın pek çok örneği bildirilmiştir. Bunlar arasında, Pd NP'leri, Suzuki-Miyaura, Heck ve Stille kenetlenme tepkimeleri gibi uygulamalar için özellikle önemlidir.



Şekil 2.24. Karbon'nun Farklı Formları

2.6.3. Grafen sentez yöntemleri

2.6.3.a. Katman ayırma yöntemi (eksfoliasyon yöntemi)

Grafit tabakası bir yüzey üzerine kaydırılarak grafen katmanlarının ayrışması sağlanmaktadır. Grafitin selobant ile katmanlarına ayrıştırılması da bu metod içerisinde değerlendirilmektedir. Grafenin ilk kez sentezlenmesi Manchester grubu tarafından bu yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 100 mikrometre büyüklükte grafen parçacıkları bu metod ile sentezlenebilmektedir (Novoselov *et al.* 2004).

2.6.3.b. Epitaksiyel büyütme

Bir alt tabaka üzerinde grafenin büyütülmesidir. Grafenin büyütüldüğü alt tabaka, grafen ile etkileşebilmektedir (Anonim 2014).

2.6.3.c. Silisyum-karbon yöntemi

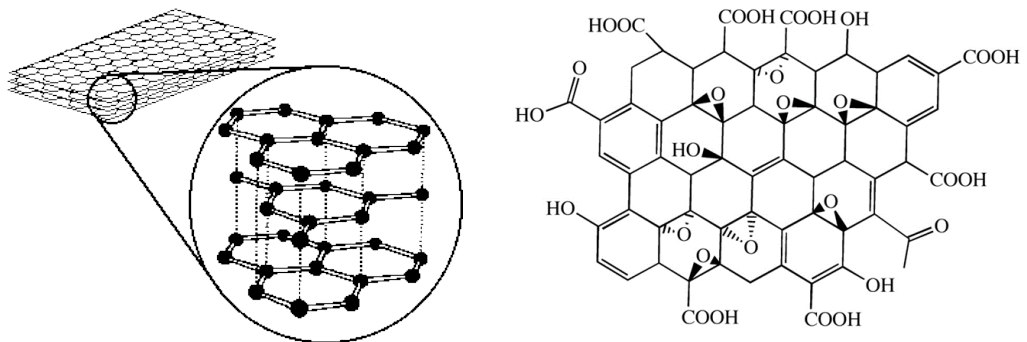
Silisyum-karbonun yaklaşık 1100 dereceye kadar ısıtılması ve silisyum atomlarının buharlaşması sonucu kalan karbon atomlarının kendi aralarında grafen oluşturması metodu olarak kullanılmaktadır. Oluşan grafen parçacıkları diğer metotlar ile karşılaştırıldığında küçük kalmaktadır (Anonim 2014).

2.6.3.ç. Kimyasal ayrıştırma yöntemi

Grafit tabakalarının arasına sitrik asit gibi kimyasalların katılması ile grafen tabakalarının ayrıştırılması sağlanabilmektedir (Anonim 2014).

2.6.3.d. Kimyasal indirgenme yöntemi

Tek katmanlı grafit oksit nano formlarının sulu kolloidlerinin ultrasonifikasyon olmadan, bir manyetik karıştırıcı ve ısıtma işlemi ile de-iyonize su içinde grafit oksit hazırlanabilmektedir. Bu bulgular, GO nano yaprak ve türevlerinin hazırlanmasında yardımcı olmaktadır (Zhang and Zhang 2010). Literatürde kimyasal metot olarak kullanılan bir yöntem olarak bilinmektedir. Fakat kimyasal yolla elde edilen grafen birden fazla grafit tabakası içerdiğinden dolayı günümüzde literatürde “İndirgenmiş Grafit Oksit” veya “Kimyasal Yolla Elde Edilmiş Grafit” olarak adlandırılabilir.



Şekil 2.25. Simgesel olarak; a) Doğal Grafit Yapısı b) Grafit Oksit Yapısı

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kimyasallar

Bakır(II) asetilasetonat ($\text{Cu}(\text{acac})_2$, %97), paladyum(II) asetilasetonat ($\text{Pd}(\text{acac})_2$, %99), morfolin-boran kompleksi (MB, %97), oleyilamin (OAm, >%70), 1-oktadesin (ODE, %90), hekzan (%97), etanol (%99), aseton (%99), potasyum permanganat (KMnO_4 , >%99), sodyum nitrat (NaNO_3 , >%99), fosfor penta oksit (P_2O_5), potasyum persülfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), grafit, dimetilformamid (DMF, >%99), potasyum hidroksit (KOH), sodyum hidroksit (NaOH), potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve dimetilsülfonamid (DMSO) Sigma-Aldrich'den alındı. Doğal grafit tabakaları (ortalama parçaçık boyutu 325 mesh) ve sonogashira çapraz kenetlenme reaksiyonlarındaki organik bileşikler Alfa Aesar'dan alınarak kullanıldı. Hidrojen peroksit (H_2O_2 , %30), nitrik asit (HNO_3), hidroklorik asit (HCl) ve sülfirik asit (H_2SO_4 , %95-98) Merck'den alındı.

3.2. Cihazlar

Geçirgenli Elektron Mikroskobu (TEM) görüntüleri FEI Tecnai G2 Spirit BiO (TWIN) (120kV) tarafından elde edilmiştir. Hekzan içerisinde çözünmüş olan CuPd ve İGO-CuPd nanopartüllerinden birer damla bakır ızgaraya eklenerek görüntüler alındı. Deiyonize su, musluk suyundan cihazla saflaştırıldı (Milli-Q System). Grafit ve grafit oksidin SEM (scanning electron microscope) ve EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) analizleri yapıldı. X-ışını kırınım deseni (XRD), oda sıcaklığında 5° 'den 90° 'ye Rigaku Miniflex difraktometresinde Cu K-alfa radyasyonu ile (30kV, 15mA, $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$) oda sıcaklığında 10° 'den 80° 'ye kadar 2θ değer üzerinden kayıt edildi. Her bir numune tam olarak çözünüp HNO_3/HCl (1/3) ve buharlaştırıldıktan sonra element analiz ölçümleri Perkin Elmer NexION indüktif olarak bağlanmış plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) üzerinde gerçekleştirilmiştir. X ışını fotoelektron mikroskop çalışmaları monokromotik Al K-alfa kaynağı ile PHI Versaprobe 5000 tarama X-ışını

fotoelektron spektrometresi (XPS) ile yapıldı. ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları, bir Bruker Avance DPX 400 MHz spektrometre üzerinde kaydedilmiştir.

3.3. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi

İlk olarak grafitin ön oksidasyonu sağlandı. Grafitin ön oksidasyonu için 20gr grafit, 10gr P_2O_5 , 10gr $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve 50ml H_2SO_4 erlen içerisinde 80°C 'de 6 saat bekletildi, soğutulduktan sonra saf su ilavesi yapıldı, süzüldü ve oda sıcaklığında bekletilerek grafitin ön oksidasyonu sağlandı. İGO, iyi bilinen iki aşama ile sentezlendi. İlk aşamada modifiye hummer's metodu kullanılarak grafit oksit sentezlendi. İkinci aşamada ise grafit oksit 6 saat DMF ile refluks edilerek indirgenmiş grafen oksit elde edildi.

3.3.1. Grafit oksit sentezi

250ml'lik erlen içerisine, 1gr grafit ve 1gr NaNO_3 tartılıp 50ml %98'lik H_2SO_4 ile manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak çözülmesini sağlandı. Çözünme sağlandıktan sonra buz banyosunda 3°C 'ye kadar soğutuldu. Sıcaklık 3°C 'ye düştükten sonra 6gr KMnO_4 yavaş yavaş ilave edildi ve yarım saat buz banyosunda karışmaya bırakıldı. Yarım saat süresi dolduktan sonra sıcaklığı yaklaşık 35°C 'ye getirildi ve 3 saat boyunca 35°C sıcaklıkta karışmaya devam etmesi sağlandı. Üç saat sonra karışımımız buz banyosundan alındı ve 50ml saf su yavaş yavaş damlalar halinde eklendi. Yarım saat daha karışma işlemine devam edildikten sonra 100ml saf su ilavesi yapıldı. Ardından %35'lik H_2O_2 'den 8ml damla damla ilave edildi. Sarı renkte bir karışım elde ettikten sonra bir süre daha karıştırılıp süzme işlemine geçildi. Vakum altında süzme işlemi gerçekleştirildikten sonra da 3 kez 50ml saf su ile süzülerek yıkandı, süzgeç kâğıdında kalan madde 80°C 'lik fırında dikkatlice kurutuldu ve bu sayede grafit oksit elde edildi.

3.3.2. Grafit oksitten indirgenmiş grafen oksit sentezi

Hazırlanan grafit oksitten 400mg tartılarak bir litrelik cam balon içerisine konuldu. Üzerine 400ml DMF ilavesi yapıldı. Çözelti içerisinde bulutsu görüntü oluşana kadar ve

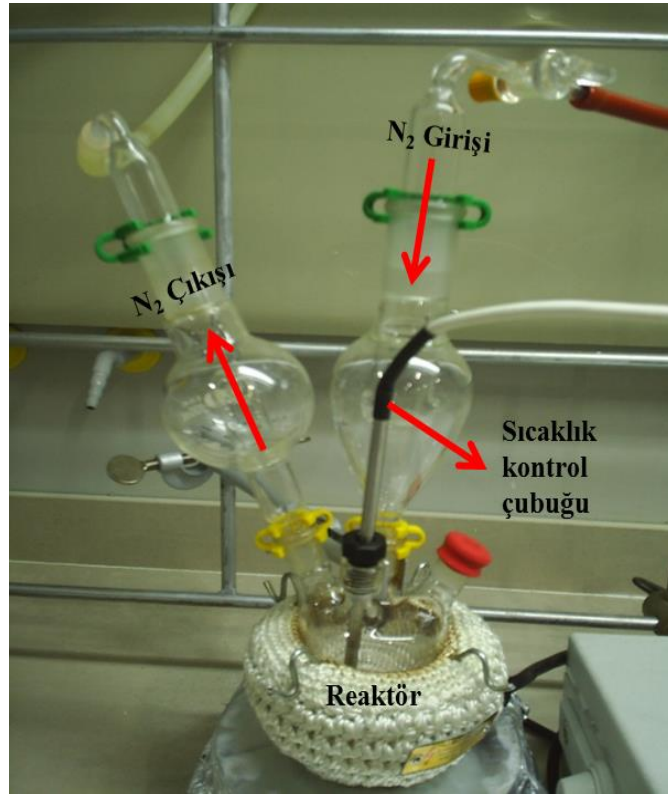
grafit oksit tamamen çözünene kadar ultrasonik banyoda sonikasyon yapıldı. Tamamen çözünme sağlanınca cam balon karıştırıcı üzerinde bulunan ısıtıcı cekete yerleştirildi ve 6 saat boyunca 150°C’de refluks düzeneğinde karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan çözelti süzgeç kâğıdında süzüldü ve etanol ile yıkandı. Süzgeç kâğıdındaki madde etanol vasıtasıyla başka bir cam balona aktarıldı ve vakum altında etanol uzaklaştırıldı.

3.4. CuPd Alaşım Nanopartiküllerinin Sentezi

CuPd alaşım NP’leri dört boyunlu özel tasarım bir cam reaktör içerisinde argon atmosferi altında sentezlendi. Kullanılan reaktör sistemine yerleştirilen ısıölçer cihazı ile çözelti sıcaklığı kontrollü bir şekilde artırılarak CuPd alaşım nanopartiküllerin sentezleri gerçekleştirildi.

Cu₄₈Pd₅₂ alaşım NP’lerinin sentezi için küçük cam vial şişe içerisine metal tuzu olarak 0,30mmol Cu(acac)₂ ve 0,30mmol Pd(acac)₂ eklendi. Üzerlerine hem kararlaştırıcı, hem de çözücümüz olan 3ml OAm ilave edilerek çözünme sağlandı. Metal tuzlarının çözünmesi esnasında hazırlanmış olan reaktör sisteminin içerisine ılıman indirgeyicimiz olan MB (1,5mmol), OAm (3ml) ve ODE (7ml) konularak reaktör sıcaklığı 80°C’ye ayarlandı. Reaktör içerisindeki karışımın sıcaklığı 80°C’ye geldiğinde cam vial şişe içerisinde önceden çözünmüş olan metal tuzlarımız Cu ve Pd enjekte edildi. Bu sayede bakır(II) ve paladyum(II) metalleri eş-zamanlı indirgenerek CuPd alaşım nanopartikülleri sentezlendi. İndirgenme esnasında çözeltinin rengi koyu kahverengiye dönüştü. Reaktör içerisindeki ısı kontrollü bir şekilde 100°C’ye ayarlanarak 1 saat boyunca bu sıcaklıkta bekletildi. Bir saatlik süre sonunda reaktör içerisindeki sıcaklık 40°C’ye düşürüldükten sonra santrifüj işlemleri yapıldı. İlk santrifüj aseton ile 9000rpm ile 12 dakika yapıldı. İkinci santrifüj ise etanol ile 9000rpm ile 12 dakika yapıldı. Sentezlenen Cu₄₈Pd₅₂ nanopartikülleri santrifüj tüpünden hekzan ilavesi ile ayrıldı ve İGO’ya desteklenmek üzere saklandı.

Aynı sistemle $\text{Cu}_{48}\text{Pd}_{52}$ NP'lerinin başka kompozisyonları da sentezlendi. Sentezlenen $\text{Cu}_{38}\text{Pd}_{62}$ ve $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$ kompozisyonları da İGO'ya desteklendi ve sonogashira çapraz kenetlenme tepkimelerinde katalizör olarak test edildi.



Şekil 3.1. Alaşım nanopartiküllerinin sentezlendiği reaktör sistemi

3.5. CuPd Nanopartiküllerinin İndirgenmiş Grafen Oksit Üzerine Desteklenmesi

Hekzan içerisinde koloidal halde hazırlanmış olan CuPd NP'lerimizden önceden tartılmış boş cam vial içerisine mikro pipet yardımıyla 500 μL alındı ve azot gazı ile hekzan uçurulduktan sonra gerekli matematiksel hesaplamalar yapılarak 10ml çözelti içerisindeki madde miktarı bulundu. Bulunan madde miktarına göre grafen, etanol ve hekzan kullanıldı. Örneğin, 40mg NP elde edildiğinde; öncelikle 80mg İGO, 40ml etanol içerisinde sonikatör yardımıyla iyice çözüldü. Çözünme olduktan sonra içerisine koloidal haldeki CuPd NP'lerimiz mikro pipet yardımıyla ilave edildi ve cam balonun kenarlarında kalan NP'ler hekzan yardımıyla çözelti içerisine aktarıldı. Toplamda 20ml

hekzan olacak şekilde ayarlandı. Sonikatör de 1 saat boyunca sonikasyon yapılarak NP'lerimiz indirgenmiş grafen oksit üzerine tutturuldu. 1 saatlik süre bittiğinde balon içerisindeki madde iki farklı santrifüj tüpüne ayrıldı ve etanol ile üzeri tamamlanarak 7500rpm'de 10 dakika santrifüj yapıldı. Santrifüj sonrasında santrifüj tüpündeki İGO üzerine desteklenmiş CuPd NP'lerimiz etanol yardımıyla balona aktarıldı. Son olarak vakum vasıtasıyla etanol uzaklaştırıldı ve İGO-CuPd katalizörleri elde edildi.

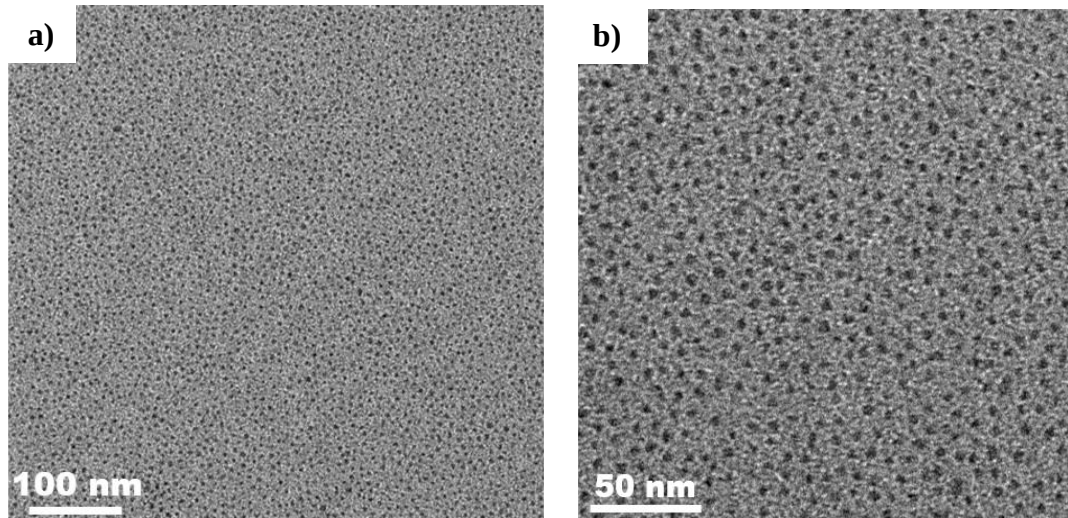
3.6. İGO-CuPd Katalizörünün Sonogashira Çapraz Kenetlenme Tepkimelerinde Kullanımı

Bütün tepkimeler 120°C'de reflux düzeneğine bağlı olan cam balon içerisinde gerçekleştirildi. Hazırladığımız İGO-CuPd katalizöründen 10mg tartılarak cam balon içerisine aktarıldı ve üzerine 5ml DMF ilave edilerek katalizörün çözelti içerisindeki dağılımı sağlandı. Çözelti üzerine 1mmol fenilasetilen, 2mmol KOH ve 1mmol aril iyodür veya bromür ilave edilerek cam balon reflux düzeneğine yerleştirildi. İyotlu gruplar için 1 saat, bromlu gruplar için de 5 saat boyunca tepkime gerçekleştirildi. Tepkime sonrasında ortamdan katalizörü uzaklaştırmak için süzme işlemi veya santrifüjle ayırma işlemi uygulandı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

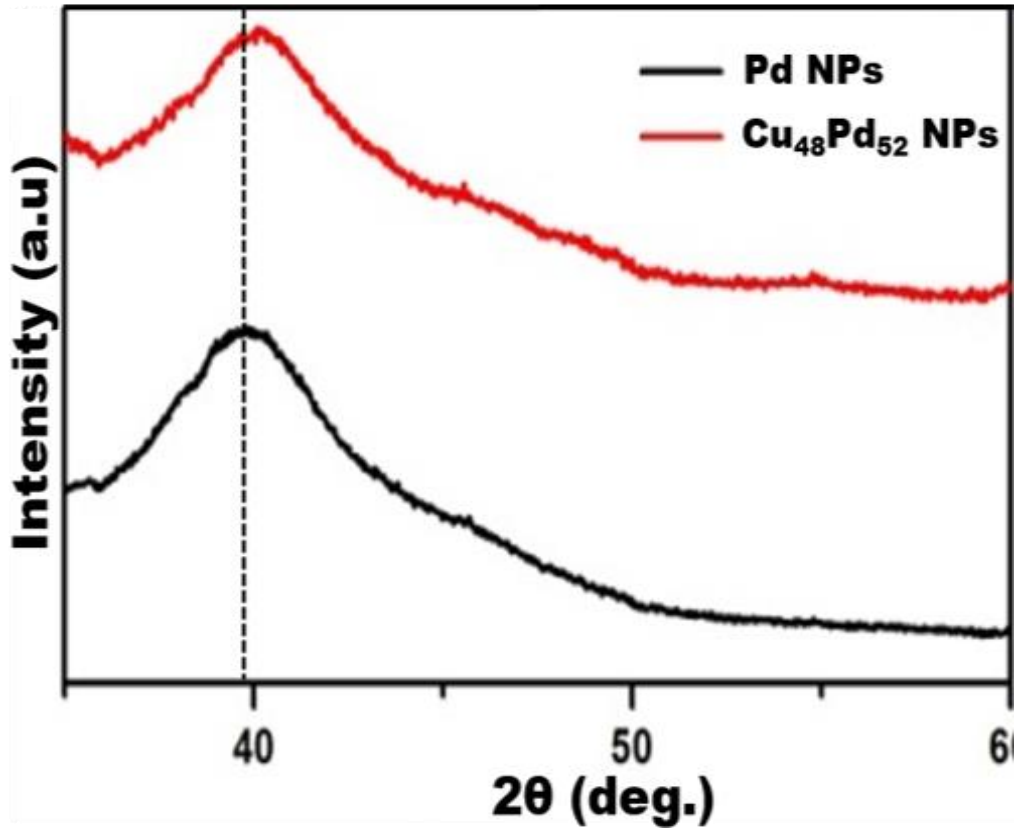
4.1. CuPd Alaşım Nanopartiküllerinin Sentezi ve Tanımlanması

CuPd alaşım NP'leri, bakır(II) asetilasetonat ve paladyum(II) asetilasetonat başlangıç tuzlarının OAm ve ODE içerisinde 80°C'de eş-zamanlı indirgenmesiyle hazırlandı. Bu yöntemde kullanılan OAm, hem metal tuzunu indirgeyici görevi görmekte hem de yüzey aktif bir madde olarak kullanılarak metal nanopartiküllerin kararlı halde kalması görevini üstlenmektedir. ODE ise çözücü olarak, hem OAm'nin hemde metal tuzunun daha iyi çözünmesi için kullanıldı. Hazırlanan CuPd NP'leri; TEM, HR-TEM, PXRD ve XPS gibi ileri analitik yöntemlerle tanımlandı.



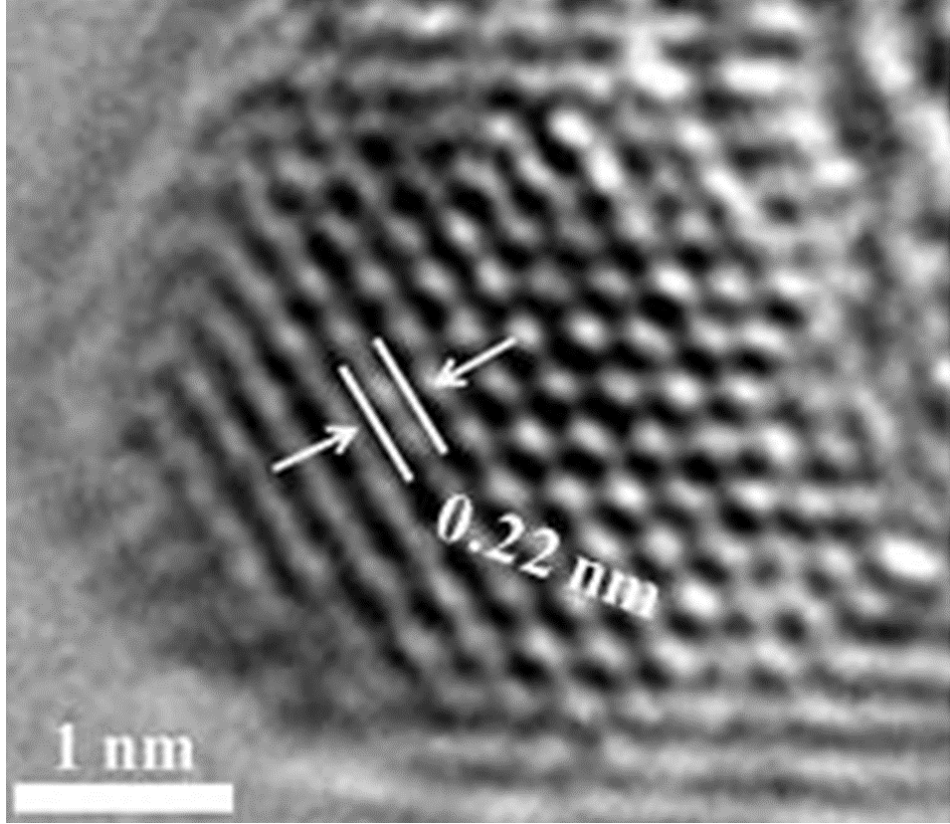
Şekil 4.1. Oleyilamin ile kararlı hale getirilen CuPd NP'lerinin a) 100nm ölçekli b) 50nm ölçekli TEM görüntüleri

CuPd NP'lerinin parçacık boyutu ve morfolojik analizi TEM görüntüleri alınarak yapıldı. CuPd NP'lerinin sentezlendikten hemen sonra hazırlanmış hekzan dağılımından alınan ve farklı büyütme ölçeklerindeki TEM görüntüleri Şekil 4.1'de verilmektedir. TEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere CuPd NP'leri homojen bir parçacık boyut dağılımına ve ortalama 3,2nm'lik bir parçacık boyutuna sahiptir.



Şekil 4.2. Bakır paladyum nanopartiküllerinin toz XRD (PXRD) deseni

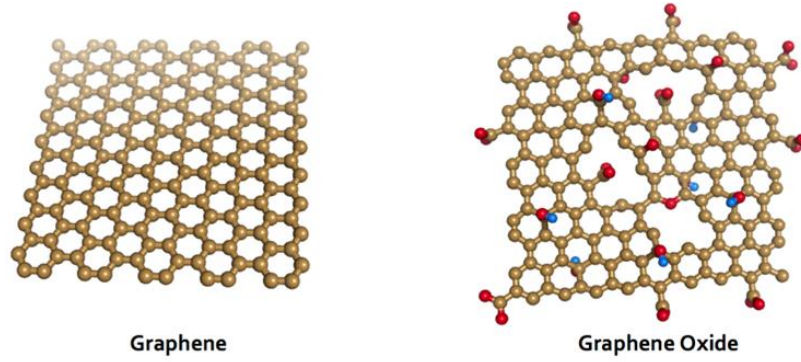
CuPd NP'lerinin kristal yapısını araştırmak için toz X-ışını kırınımı (PXRD) ve yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) analizleri yapıldı. CuPd NP'lerinin amorf cam üzerine hekzan dispersiyonunun buharlaştırılmasıyla oluşturulan kendi filmlerine ait PXRD deseni Şekil 4.2'de verilmektedir. Elde edilen XRD deseninden CuPd NP'lerinin yüzey merkezli kübik yapıda olduğu belirlendi. Ayrıca yalnız Pd NP'lerinin $2\theta=39^\circ$ 'lerde gözlenen (111) düzlemine ait pikin, CuPd NP'lerine ait XRD deseninde $2\theta=41^\circ$ 'de gözlenmesi CuPd NP'lerinin alaşım yapısında olduğunu göstermektedir. Ayrıca CuPd NP'lerinin alınan HR-TEM görüntüsünden örgü arası mesafeleri 0,220nm olarak hesaplandı (Şekil 4.3). Yalnız Pd metalinin tipik örgü arası mesafesi 0.229nm ve yalnız Cu'nun örgü arası mesafesi 0,209nm iken $\text{Cu}_{48}\text{Pd}_{52}$ NP'lerinin örgü arası mesafesinin Cu ve Pd'nin tam ortasında olması da alaşım yapısının bir kanıtıdır.



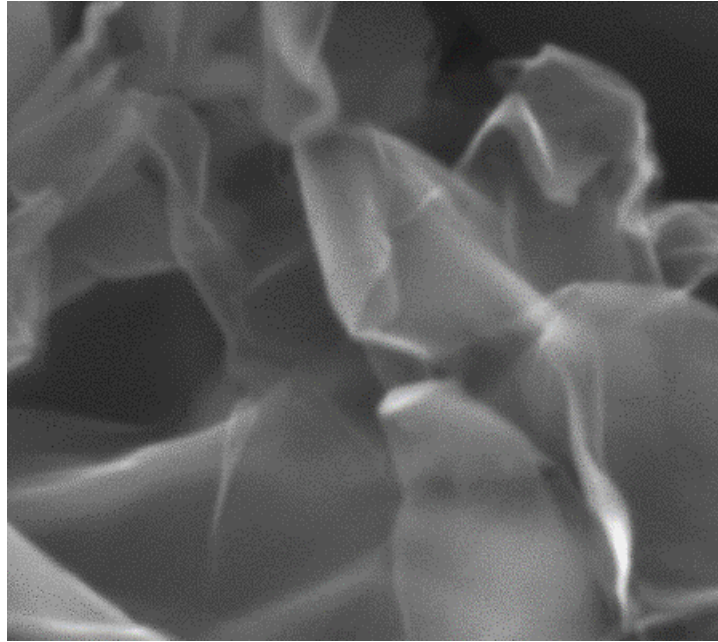
Şekil 4.3. Bakır-paladyum nanopartiküllerinin yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) görüntüsü

4.2. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi

Daha iyi kalitede ve daha ince tabakalara sahip İGO sentezlemek için öncelikle grafitin ön oksidasyonu yapıldı. Geliştirilmiş Hummer yöntemiyle ön oksidasyonu yapılan grafitten grafit oksit sentezlendikten sonra İGO sentezine geçildi. Grafit oksit DMF içerisinde 6 saat reflüks yapıldıktan sonra İGO sentezi gerçekleştirilmiş oldu. Sentezi gerçekleştirilen İGO'ya ait SEM görüntüsü Şekil 4.5'te gösterilmektedir.



Şekil 4.4 a) Grafen'in bal peteği görünümü **b)** Grafen'in oksitlenen görünümü

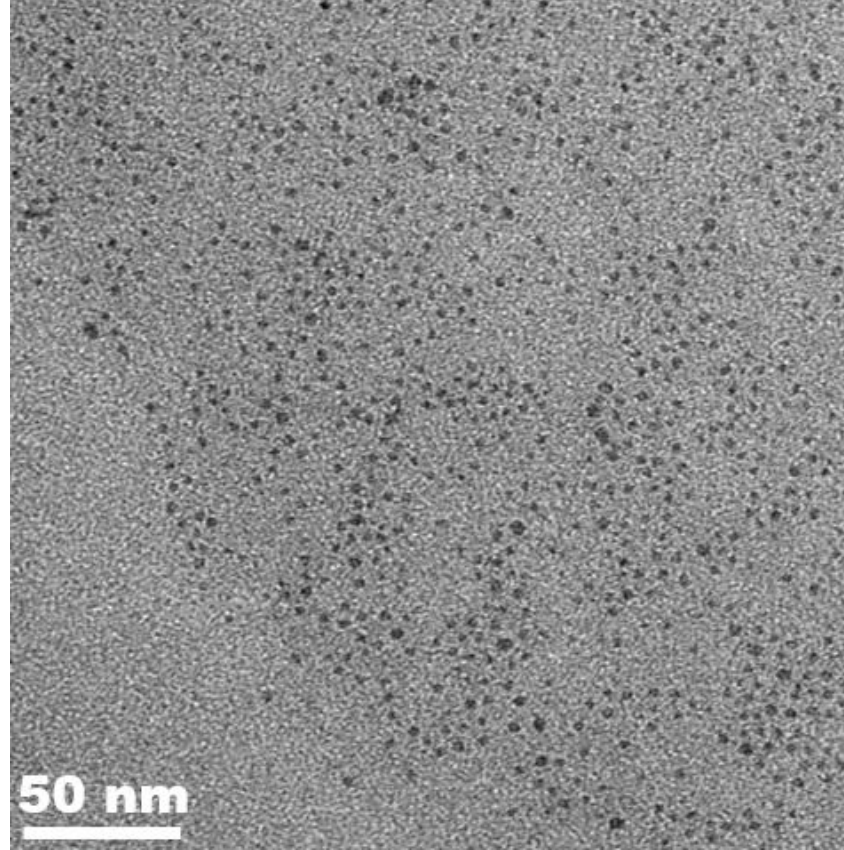


Şekil 4.5. İndirgenmiş Grafen Oksit'e ait SEM görüntüsü

4.3. CuPd Alaşım Nanopartiküllerinin İndirgenmiş Grafen Oksit'e Tutturulması ve Tanımlanması

Sentezlenen CuPd NP'lerinin tekrar kullanımının ve geri dönüşümünün sağlanabilmesi için destek maddesine ihtiyacı vardır. Geniş yüzey alanına sahip ve sp^2 melezleşmesi yapmış karbon atomlarından oluşan İGO, 2 boyutlu düzlemsel yapısı ve yapısında bulunan kusurlardan dolayı aromatik bileşikleri π - π etkileşimi ile kendi üzerine

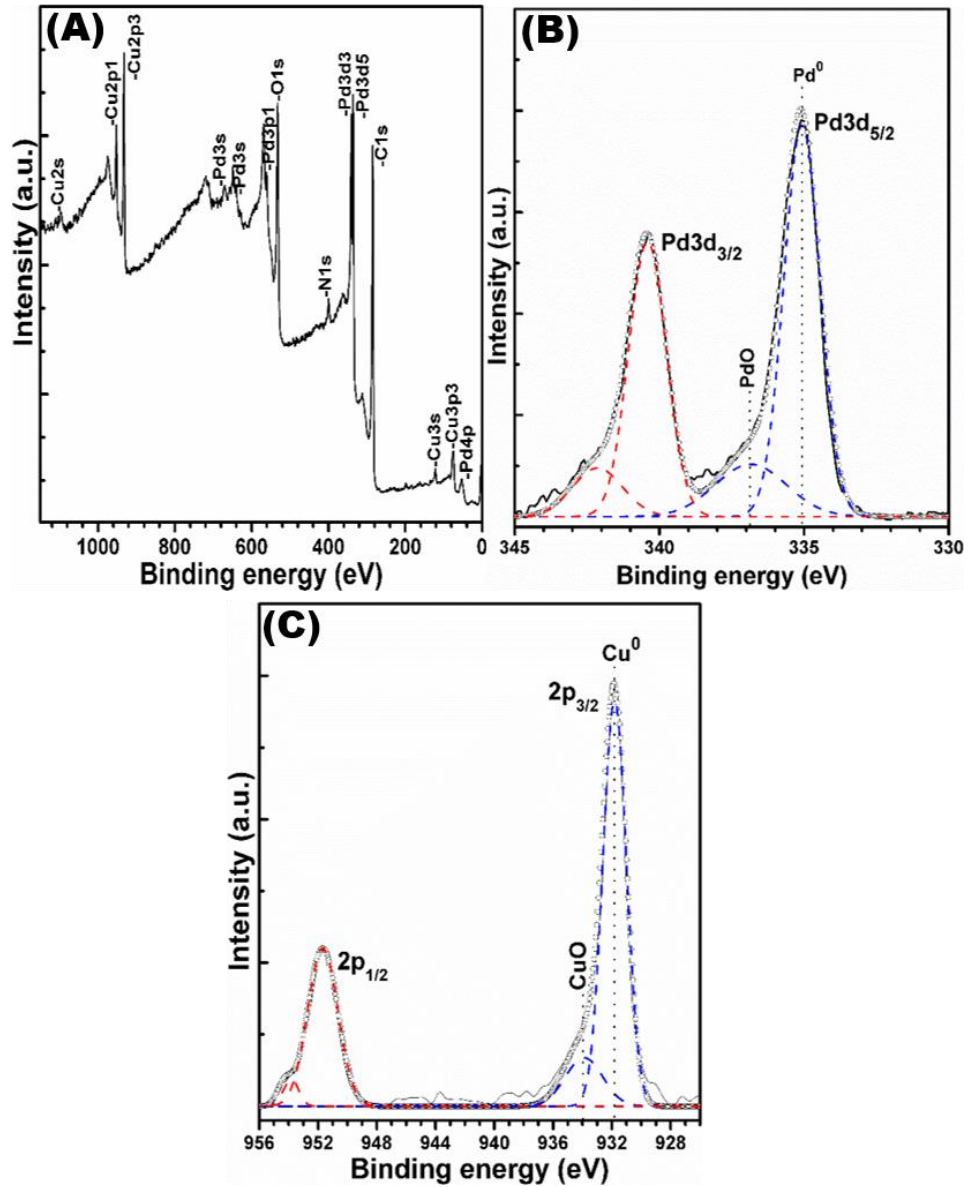
ekebilmesi gibi avantajları nedeniyle CuPd alaşım NP'leri için destek malzemesi olarak seçildi. Hazırlanan CuPd NP'leri önceden hazırlanmış İGO'ya basit sıvı faz emdirme metoduyla tutturuldu. şekil 4.6'de İGO'ya desteklenmiş Cu₄₈Pd₅₂ alaşım NP'lerine ait temsili bir TEM görüntüsü verilmektedir.



şekil 4.6. İndirgenmiş grafen üzerine tutturulmuş bakır-paladyum nanopartiküllerinin TEM görüntüsü

şekil 4.7'de hazırlanan İGO-Cu₄₈Pd₅₂ katalizöründen alınan XPS spektrumları gösterilmektedir. Alınan XPS tam tarama spekturumunda şekil 4.7a) N (azot), C (karbon), O (oksijen), Cu (bakır) ve Pd (paladyum) elementlerinin olduğu belirlendi. N, C ve O İGO yapısından gelirken, Cu ve Pd alaşım NP'lerinden gelmektedir. şekil 4.7b'de Pd3d çekirdek seviyelerinin fit edilmiş yüksek znrlkl XPS spektrumu verilmektedir. Fit edilmiş pikler üzerinde yapılan detaylı analizler sonucunda katalizör numunesinde bulunan Pd'nin %89 oranında metalik halde olduğu (335eV) ve %11 oranında PdO formunda (337eV) olduğu tespit edildi. şekil 4.7c'de Cu2p çekirdek

seviyelerinin fit edilmiş yüksek çözünürlüklü XPS spektrum analizi verilmektedir. Katalizör numunesinde bulunan Cu'nun %91 oranında sıfır değerlikte olduğu (932eV) ve %9 oranında CuOx türlerinin (934eV) bulunduğu tespit edildi. Daha da önemlisi Cu2p3/2 çekirdek seviyesine ait piklerin XPS veri tabanlarına göre daha düşük enerji seviyesine kaydığı ve bu kaymanın da Pd ile olan elektronik etkileşiminden kaynaklandığı sonucu çıkarıldı. Bu sonuçla birlikte CuPd NP'lerinin alaşım formunda olduğu XPS analizi ile de kanıtlanmış oldu.



Şekil 4.7. (A) XPS analiz spektrumu, **(B)** Pd3d'nin genişletilmiş yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu, **(C)** Cu2p'nin genişletilmiş yüksek çözünürlüklü XPS spektrum

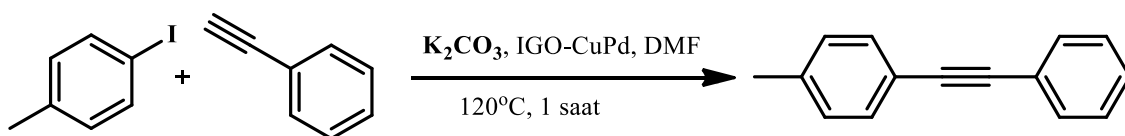
Bu tanımlardan da açıkça görülüyor ki biz Pd ve Cu'nun bir arada bulunduğu alaşım formunu iyi bir şekilde sentezleyerek çevre dostu ekonomik ve tekrar kullanılabilir, geri dönüşümlü CuPd alaşım NP'lerini sentezledik. Bu katalizörümüz ile sonogashira çapraz kenetlenme reaksiyonlarında yüksek verimler elde ettik.

4.4. Sonogashira Çapraz Kenetlenme Tepkime Şartlarının Optimize Edilmesi

Sonogashira çapraz kenetlenme reaksiyonlarımız için uygun refluxs düzeneği kuruldu. Refluxs düzeneğine uygun cam balon yerleştirildikten sonra yağ banyosunda reaksiyon yapıldı. Sonogashira çapraz kenetlenme reaksiyonlarımız için uygun olan reaksiyon ortamını sağlamak için tepkimemizin optimize şartları belirlendi. Çeşitli baz, solvent, sıcaklık, katalizör miktarı, zaman, mmol denemeleri yapılarak sonogashira çapraz kenetlenme reaksiyonları için optimizasyon şartları belirlendi.

4.4.1. Farklı baz denemeleri

İlk olarak farklı baz denemeleri yapıldı. Aril halojenür olarak iyot toluen, terminal alkin olarak fenil asetilen kullanıldı. İlk baz olarak K_2CO_3 kullanıldı. Refluxs düzeneği kuruldu ve yağ banyosunun içerisine termometre yerleştirilerek karıştırıcı cihazda sıcaklık $120^\circ C$ 'ye ayarlandı. Aynı zamanda refluxs düzeneğine uygun bir şilifli cam balon içerisine, aril halojenür olan iyot toluen (1mmol), terminal alkin olan fenil asetilen (1mmol), K_2CO_3 (2mmol), İGO-CuPd (10mg) ve DMF (5ml) konuldu. Refluxs düzeneği $120^\circ C$ 'ye gelince cam balon yerleştirildi. 1 saat deneme süresi başlatıldı.

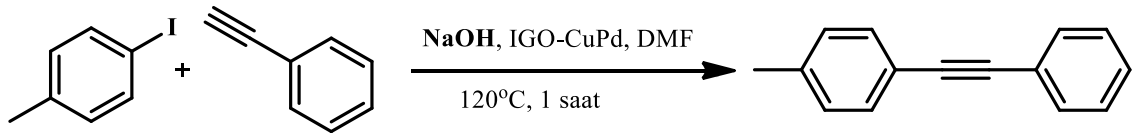


Bir saatlik süre dolunca reaksiyon soğumaya alındı. Soğuduktan sonra süzgeç kağıdı ile süzüldü. Sonrasında diklorometan ile süzgeç kağıdında kalan maddeler alındı. İçerisindeki DMF'yi uzaklaştırmak için ayırma hunisi içerisine madde alınarak ayırma

işlemi gerçekleştirildi. Ayırma işlemi için su kullanıldı ve su ile birçok kez yıkandı. Ayırma işleminden sonra madde erlene alındı. Madde içerisindeki suyu tutması için su tutucu özelliği olan Na_2SO_4 ilavesi yapıldı. Son olarak süzgeç kağıdı ile süzme işlemi yapılarak madde cam balona alınıp vakum ile çektilirdi.

Çektirme işlemi bitince CDCl_3 'ten birkaç damla ilave edildikten sonra NMR tüpüne pipet birkaç damla aktarıldı. Üzeri yeterli miktarda CDCl_3 ile tamamlandıktan sonra ^1H ve ^{13}C NMR'si alındı. NMR sonuçlarında ürün dönüşümünün çok az olduğu görüldü. Bu nedenle uygun baz belirleme denemelerine devam edildi.

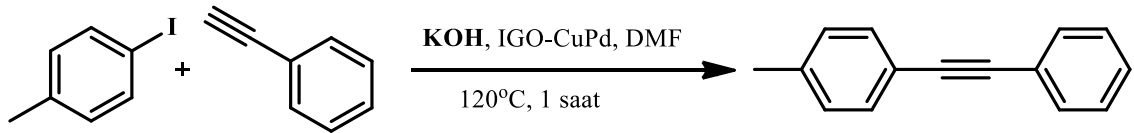
İkinci baz denemesi olarak **NaOH** denemesi yapıldı. Refluks düzeneği kuruldu ve yağ banyosunun içerisine termometre yerleştirilerek karıştırıcı cihazda sıcaklık 120°C 'ye ayarlandı. Aynı zamanda refluks düzeneğine uygun bir şilifli cam balon içerisine, aril halojenür olan iyot tolüen (1mmol), terminal alkin olan fenil asetilen (1mmol), NaOH (2mmol), İGO-CuPd (10mg) ve DMF (5ml) konuldu ve refluks düzeneği 120°C 'ye gelince cam balon yerleştirildi. 1 saat deneme süresi başlatıldı.



Bir saatlik süre dolunca reaksiyon soğumaya alındı. Soğuduktan sonra süzgeç kağıdı ile süzüldü. Sonrasında diklorometan ile süzgeç kağıdında kalan maddeler alındı. İçerisindeki DMF'yi uzaklaştırmak için ayırma hunisi içerisine madde alınarak ayırma işlemi yapıldı. Ayırma işlemi için su kullanıldı ve su ile birçok kez yıkandı. Ayırma işleminden sonra madde erlene alındı. Madde içerisindeki suyu tutması için su tutucu özelliği olan Na_2SO_4 ilavesi yapıldı. Son olarak süzgeç kağıdı ile süzme işlemi yapılarak madde cam balona alınıp vakum ile çektilirdi. Çektirme işlemi bitince CDCl_3 'ten birkaç damla ilave edildikten sonra NMR tüpüne pipet yardımıyla birkaç damla aktarıldı. Üzeri yeterli miktarda CDCl_3 ile tamamlandıktan sonra ^1H ve ^{13}C NMR'si alındı. NMR

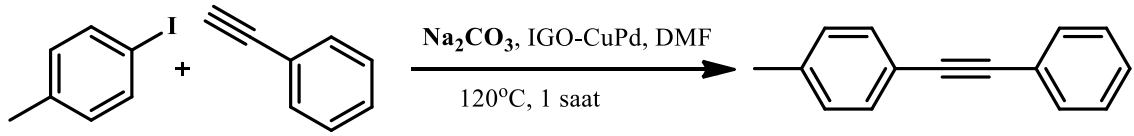
sonuçlarında ürün dönüşümümüzün çok az olduğu ve ortamda çıkış ürünleri olduğu için farklı bir baz denemesi daha yapmaya karar verildi.

Üçüncü baz denemesi olarak **KOH** denemesi yapıldı. Refluks düzeneği kuruldu ve yağ banyosunun içerisine termometre yerleştirilerek karıştırıcı cihazda sıcaklık 120°C'ye ayarlandı. Aynı zamanda refluks düzeneğine uygun bir şilifli cam balon içerisine, aril halojenür olan iyot tolüen (1mmol), terminal alkin olan fenil asetilen (1mmol), KOH (2mmol), İGO-CuPd (10mg) ve DMF (5ml) konuldu. Refluks düzeneği 120°C'ye gelince cam balon yerleştirildi. 1 saat deneme süresi başlatıldı.



Bir saatlik süre dolunca reaksiyon soğumaya alındı. Soğuduktan sonra süzgeç kağıdı ile süzüldü. Sonrasında diklorometan ile süzgeç kağıdında kalan maddeler alındı. İçerisindeki DMF'yi uzaklaştırmak için ayırma hunisi içerisine madde alınarak ayırma işlemi yapıldı. Ayırma işleminden sonra madde erlene alındı. Madde içerisindeki suyu tutması için Na₂SO₄ ilavesi yapıldı. Son olarak süzgeç kağıdı ile süzme işlemi yapılarak madde cam balona alınıp vakum ile çektilirdi. NMR sonuçlarımızdaki reaksiyon veriminin %95 olduğu olduğu belirlendi.

Dördüncü baz olarak **Na₂CO₃** denemesi yapıldı. Refluks düzeneği kuruldu ve yağ banyosunun içerisine termometre yerleştirilerek karıştırıcı cihazda sıcaklık 120°C'ye ayarlandı. Aynı zamanda refluks düzeneğine uygun bir şilifli cam balon içerisine, aril halojenür olan iyot tolüen (1mmol), terminal alkin olan fenil asetilen (1mmol), Na₂CO₃ (2mmol), İGO-CuPd (10mg) ve DMF (5ml) konuldu ve refluks düzeneği 120°C'ye gelince cam balon yerleştirildi. 1 saat deneme süresi başlatıldı.



Bir saatlik süre dolunca reaksiyon soğumaya alındı. Soğuduktan sonra süzgeç kağıdı ile süzüldü. Sonrasında diklorometan ile süzgeç kağıdında kalan maddeler alındı. Örnek içerisindeki DMF'yi uzaklaştırmak için ayırma hunisi içerisinde madde alınarak ayırma işlemi yapıldı. Ayırma işleminden sonra madde erlene alındı. Madde içerisindeki suyu tutması için Na_2SO_4 ilavesi yapıldı. Son olarak süzgeç kağıdı ile süzme işlemi yapılarak madde cam balona alınıp vakum ile çektilirdi. NMR sonuçlarında ürün dönüşümünün çok az olduğu belirlendi. Yapılan baz denemelerinde sonuç olarak en güzel ürün dönüşümü KOH ile gerçekleştiği görüldü ve Sonogashira çapraz kenetlenme reaksiyonları için en uygun olan baz'ın KOH olduğuna karar verildi.

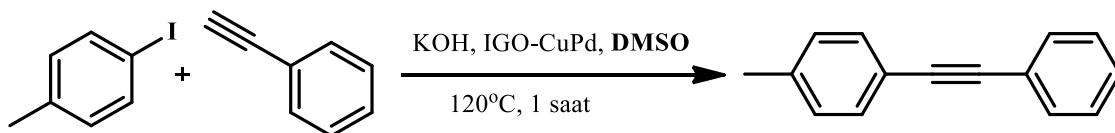
Çizelge 4.1. Farklı baz denemeleri sonucunun genel gösterimi

Baz	Çözücü	Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	Katalizör (mg)	Zaman (s)	Verim (%)
K_2CO_3	DMF	120	10	1	50
KOH	DMF	120	10	1	95
Na_2CO_3	DMF	120	10	1	30
NaOH	DMF	120	10	1	60

4.4.2. Farklı çözücü denemeleri

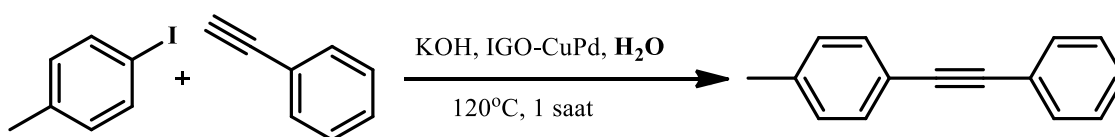
Sonogashira çapraz kenetlenme reaksiyonları için en uygun olan solvent denemelerinde dört farklı solvent kullandık. İlk solvent olarak **DMSO** kullanıldı. Deneyde iyottoluen (1mmol), fenilasetilen (1mmol), KOH (2mmol), DMSO (5ml) ve İGO-CuPd (10mg)

alınarak cam balona konuldu. Hazırlanmış olan refluks düzeneğine yerleştirilerek 120°C’de 1 saatlik deney başlatıldı.



Reaksiyon süresi tamamlanınca cam balonu soğumaya alındı. Süzme işlemi yapılırken diklorometan ile yıkama yapıldı. Ayırma hunisinde ayırma işlemi su ile yapıp DMSO’nun uzaklaştırılması sağlanınca erlene madde alındı. Üzerine Na₂SO₄ ilave edildi. Tekrar süzme işlemi yapıp su tutucu sodyum sülfatı uzaklaştırdıktan sonra vakumda cam balon çektilirdi. NMR almak için cam balona birkaç damla CDCl₃ konuldu. Pipet yardımıyla NMR tüpüne birkaç damla madde aktardıktan sonra üzerini CDCl₃ ile tamamlayıp ¹H ve ¹³C NMR’leri alındı. NMR sonucunda kullandığımız solvent ile ürün dönüşümünün %55 olduğu belirlendi. Daha iyi dönüşümler için farklı solventlerle deneyler yapıldı.

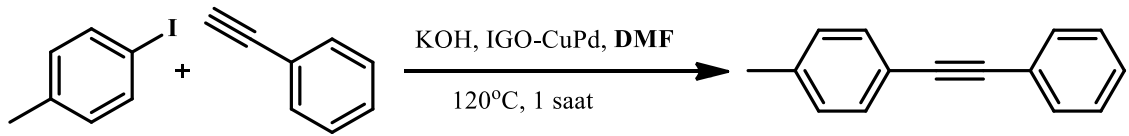
İkinci solvent olarak H₂O kullanıldı. Deneyde iyottoluen (1mmol), fenilasetilen (1mmol), KOH (2mmol), H₂O (5ml), İGO-CuPd (10mg) cam balona konuldu. Hazırlanmış olan refluks düzeneğine konularak 120°C’de 1 saatlik deney başlatıldı.



Reaksiyon süresi tamamlanınca cam balon soğumaya alındı. Süzme işlemi yapılırken diklorometan ile yıkama yapıldı. Ayırma hunisinde ayırma işlemi su ile yapıp madde erlene alındı. Üzerine Na₂SO₄ ilave edildi. Tekrar süzme işlemi yapılarak cam balon vakumda çektilirdi. NMR almak için cam balona birkaç damla CDCl₃ konuldu. Pipet yardımıyla NMR tüpüne birkaç damla madde aktardıktan sonra üzerini CDCl₃ ile tamamlayıp ¹H ve ¹³C NMR’leri alındı. NMR sonuçlarında ürün dönüşümünün %66

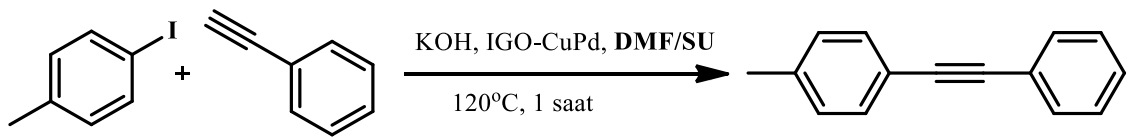
olduğu belirlendi. Bu verimi artırmak için farklı solvent deneylerinin yapılmasına karar verildi.

Üçüncü solvent olarak **DMF** kullanıldı. Deneyde iyottoluen (1mmol), fenilasetilen (1mmol), KOH (2mmol), DMF (5ml), İGO-CuPd (10mg) cam balona konuldu. Refluks düzeneğine konularak 120°C’de 1 saatlik deney başlatıldı.



Bir saatlik süresi dolunca reaksiyon soğumaya alındı. Soğuduktan sonra süzgeç kağıdı ile süzüldü. Sonrasında diklorometan ile süzgeç kağıdında kalan maddeler alındı. İçerisindeki DMF’yi uzaklaştırmak için ayırma hunisi içerisine madde alınarak ayırma işlemi yapıldı. Ayırma işleminden sonra madde erlene alındı. Madde içerisindeki suyu tutması için Na₂SO₄ ilavesi yapıldı. Son olarak süzgeç kâğıdı ile süzme işlemi yapılarak madde cam balona alınıp vakum ile çektirildi. NMR almak için cam balonuna birkaç damla CDCl₃ konuldu. Pipet yardımıyla NMR tüpüne birkaç damla madde koyulduktan sonra üzerini CDCl₃ ile tamamlayıp ¹H ve ¹³C NMR’leri alındı. NMR sonuçlarında ürün dönüşümünün %95 olduğu belirlendi.

Dördüncü solvent olarak daha ekonomik şartları sağlamak için **DMF/H₂O (3:2)** oranı yaparak deney kuruldu. Deneyde iyottoluen (1mmol), fenilasetilen (1mmol), KOH (2mmol), DMF/H₂O (3:2, 5ml), İGO-CuPd (10mg) cam balona konuldu. Hazırlanmış olan refluks düzeneğine konularak 120°C’de 1 saatlik deney başlatıldı.



Reaksiyon süresi tamamlanınca cam balonumuz soğumaya alındı. Süzme işlemi yapılırken diklorometan ile yıkama yapıldı. Ayırma hunisinde ayırma işleminden sonra Na_2SO_4 ilave edildi. Tekrar süzme işlemi yapıp su tutucu sodyum sülfatı uzaklaştırdıktan sonra vakumda cam balon çektilirildi. NMR almak için cam balona birkaç damla CDCl_3 konuldu. Pipet yardımıyla NMR tüpüne birkaç damla madde aktarıldıktan sonra üzerini CDCl_3 ile tamamlayıp ^1H ve ^{13}C NMR'leri alındı. NMR sonucunda ürün dönüşünün %75 olduğu belirlendi. Bu sayede en uygun solventin DMF olduğuna karar verildi.

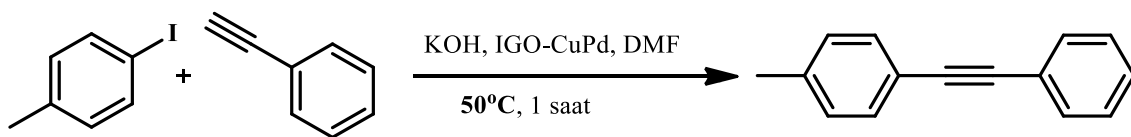
Çizelge 4.2. Farklı çözücü denemeleri sonucunun genel gösterimi

Baz	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Katalizör (mg)	Zaman (s)	Verim (%)
KOH	DMSO	120	10	1	55
KOH	DMF	120	10	1	95
KOH	Su	120	10	1	66
KOH	DMF/Su (v/v=3/2)	120	10	1	75

4.4.3. Farklı sıcaklık denemeleri

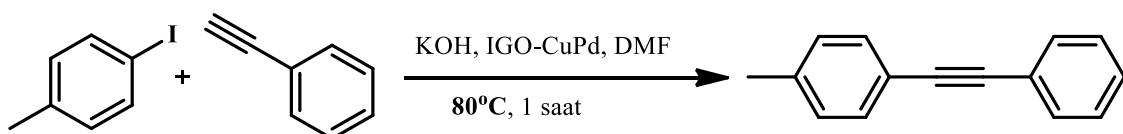
Sonogashira çapraz kenetlenme reaksiyonlarında daha düşük sıcaklıkla daha yüksek dönüşümler elde etmek için sırasıyla 50°C, 80°C, 100°C, 120°C denemeleri yapıldı.

İlk olarak en düşük sıcaklık olan 50°C de reaksiyonumuz kuruldu. Cam balon içerisine iyottoluen (1mmol), fenilasetilen (1mmol), İGO-CuPd (10mg), DMF (5ml) konuldu. Refluks düzeneği kuruldu ve yağ banyosunun içerisine termometre yerleştirildi termometre sıcaklığı 50°C'ye geldiğinde cam balon düzeneğe yerleştirildi. Reaksiyon süresi olan bir saatlik süre başlatıldı.



Bir saatlik süresi dolunca cam balon soğumaya alındı. Süzme işlemi yapıldıktan sonra süzgeç kağıdı diklorometan ile yıkanıp madde ayırma hunisine alındı. Ayırma hunisi ile ayırma işlemi yapıldıktan sonra Na_2SO_4 eklendi. Madde içerisindeki suyu tutan Na_2SO_4 süzme işlemi ile maddeden ayrıldıktan sonra cam balon vakum ile çektilirildi. Çektirme işlemi tamamlanınca balon içerisine birkaç damla CDCl_3 ilave edildi. Cam balondaki maddeden birkaç damla NMR tüpüne konuldu. Üzeri CDCl_3 ile tamamlanarak NMR için hazır hale getirildi. Bu tepkimede sıcaklık çok düşük olduğu için KOH'nin tam olarak çözünmediği gözlemlendi ve NMR sonucunda da tepkimenin gerçekleşmediği gözlemlendi.

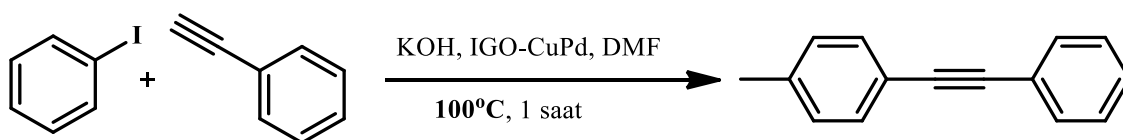
İkinci sıcaklık olarak **80°C**'de deney yapıldı. Cam balon içerisine iyottoluen (1mmol), fenilasetilen (1mmol), İGO-CuPd (10mg), DMF (5ml), KOH (2mmol) konuldu. Refluks düzeneği kuruldu ve yağ banyosunun içerisine termometre yerleştirildi. Termometre sıcaklığı 80°C'ye geldiğinde cam balon düzeneğe yerleştirildi ve bir saatlik süre başlatıldı.



Bir saatlik süre sonrasında cam balon soğumaya alındı. Süzme işlemi yapıldıktan sonra süzgeç kağıdı diklorometan ile yıkanıp ayırma hunisine madde alındı. Ayırma hunisi ile ayırma işlemi yapıldıktan sonra Na_2SO_4 eklendi. Madde içerisindeki suyu tutan Na_2SO_4 süzme işlemi ile maddeden ayrıldıktan sonra cam balon vakum ile çektilirildi. Çektirme işlemi tamamlanınca balon içerisine birkaç damla CDCl_3 ilave edildi. Cam balondan birkaç damla maddeden NMR tüpüne aktarıldı. Üzeri CDCl_3 ile tamamlanarak NMR

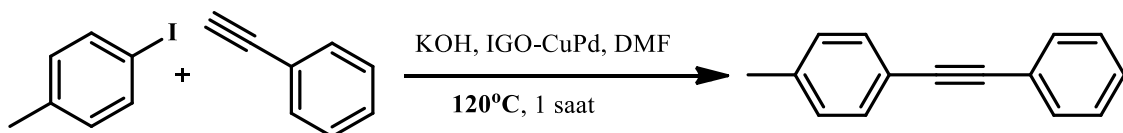
için hazır hale getirildi. NMR sonuçlarındaki ürün veriminin %40 olduğu belirlendi ve uygun sıcaklık olmadığına karar verildi.

Üçüncü sıcaklık **100°C** olarak belirlendi. Cam balon içerisine iyottoluen (1mmol), fenilasetilen (1mmol), KOH (2mmol), İGO-CuPd (10mg), DMF (5ml) konuldu. Refluks düzeneği kuruldu ve yağ banyosunun içerisine termometre yerleştirildi termometre sıcaklığı 100°C'ye geldiğinde cam balon düzeneğe yerleştirildi ve bir saatlik süre başlatıldı.



Reaksiyon süresi tamamlanınca cam balon soğumaya alındı. Süzme işlemi yapılırken diklorometan ile yıkama yapıldı. Ayırma hunisinde ayırma işlemi yapıldıktan sonra Na₂SO₄ ilave edildi. Tekrar süzme işlemi yapılarak Na₂SO₄ uzaklaştırdıktan sonra vakumda cam balon çektilirdi. NMR almak için cam balona birkaç damla CDCl₃ konuldu. Pipet yardımıyla NMR tüpüne birkaç damla madde koyulduktan sonra üzerini CDCl₃ ile tamamlayıp ¹H ve ¹³C NMR'leri alındı. NMR sonuçlarından ürün dönüşümünün %60 olduğu belirlendi.

Son olarak **120°C**'de deney yapıldı. Deneyimizde iyottoluen (1mmol), fenilasetilen (1mmol), KOH (2mmol), DMF (5ml), İGO-CuPd (10mg) cam balona konuldu. Refluks düzeneğine konularak 120°C'de 1 saatlik deney başlatıldı.



Bir saatlik süre dolunca cam balon soğumaya alındı. Süzme işlemi yapıldıktan sonra süzgeç kağıdı diklorometan ile yıkayıp ayırma hunisine madde alındı. Ayırma hunisi ile

ayırma işlemi yapıldıktan sonra Na_2SO_4 eklendi. Madde içerisindeki suyu tutan Na_2SO_4 süzme işlemi ile maddemizden ayrıldıktan sonra cam balon vakum ile çektilirdi. Çektirme işlemi tamamlanınca balon içerisine birkaç damla CDCl_3 ilave edildi. Cam balondaki maddeden birkaç damla NMR tüpüne konuldu. Üzeri CDCl_3 ile tamamlanarak NMR için hazır hale getirildi. NMR sonuçlarından ürün dönüşümü %95 olarak belirlendi ve en uygun sıcaklığın 120°C olduğuna karar verildi.

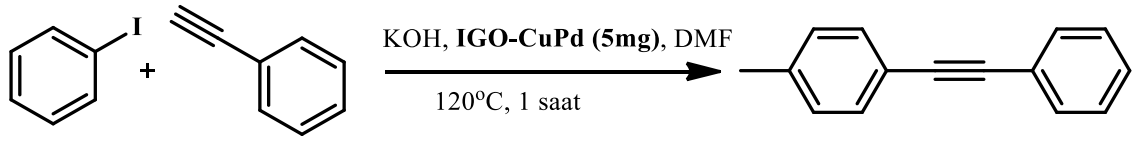
Çizelge 4.3. Farklı sıcaklık denemeleri sonucunun genel gösterimi

Baz	Çözücü	Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	Katalizör (mg)	Zaman (s)	Verim (%)
KOH	DMF	50	10	1	-
KOH	DMF	80	10	1	40
KOH	DMF	100	10	1	60
KOH	DMF	120	10	1	95

Yapılan optimizasyon şartlarında katalizör miktarı değişimleri yapılarak en uygun ve yüksek verimi elde etmek için 5mg, 10mg, 15mg denemeleri yapıldı.

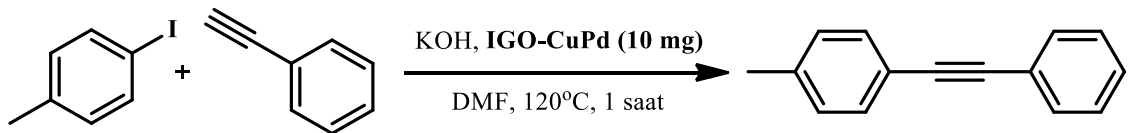
4.4.4. Farklı katalizör miktarı denemeleri

İlk olarak **5mg** katalizör miktarı denemesi yapıldı. Refluks düzeneği kuruldu ve yağ banyosunun içerisine termometre yerleştirilerek karıştırıcı cihazda sıcaklık 120°C 'ye ayarlandı. Aynı zamanda refluks düzeneğine uygun bir şilifli cam balon içerisine, aril halojenür olan iyot tolüen (1mmol), terminal alkin olan fenil asetilen (1mmol), KOH (2mmol), İGO-CuPd (5mg) ve DMF (5ml) konuldu. Refluks düzeneği 120°C 'ye gelince cam balon yerleştirildi 1 saat deneme süresi başlatıldı.



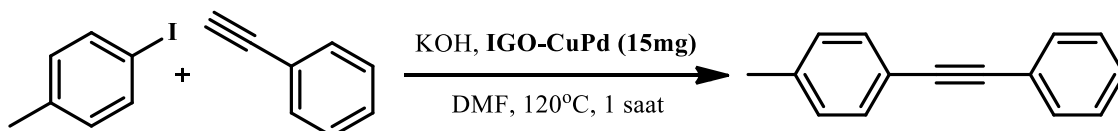
Reaksiyon süresi tamamlanınca cam balon soğumaya alındı. Süzme işlemi yapılırken diklorometan ile yıkama yapıldı. Ayırma hunisinde ayırma işlemi yapıldıktan sonra Na_2SO_4 ilave edildi. Tekrar süzme işlemi yapıp Na_2SO_4 uzaklaştırıldıktan sonra vakumda cam balon çektilirdi. Çektirme işlemi tamamlanınca balon içerisine birkaç damla CDCl_3 ilave edildi. Cam balondaki maddeden birkaç damla NMR tüpüne konuldu. Üzeri CDCl_3 ile tamamlanarak NMR için hazır hale getirildi. NMR sonuçlarında ürün dönüşümünün %50 olduğu belirlendi ve katalizör miktarını artırmaya karar verildi.

Katalizör miktarı **10mg** deneyi kuruldu. Deneyimizde iyottoluen (1mmol), fenilasetilen (1mmol), KOH (2mmol), DMF (5ml), İGO-CuPd (10mg) cam balona konuldu. Refluks düzeneğine konularak 120°C’de 1 saatlik deney başlatıldı.



Bir saatlik süre dolunca cam balon soğumaya alındı. Süzme işlemi yapıldıktan sonra süzgeç kağıdı diklorometan ile yıkanıp madde ayırma hunisine alındı. Ayırma hunisi ile ayırma işlemi yapıldıktan sonra Na_2SO_4 eklendi. Madde içerisindeki suyu tutan Na_2SO_4 süzme işlemi ile maddeden ayrıldıktan sonra cam balon vakum ile çektilirdi. Çektirme işlemi tamamlanınca balon içerisine birkaç damla CDCl_3 ilave edildi. Cam balondan birkaç damla maddeden NMR tüpüne konuldu. Üzeri CDCl_3 ile tamamlanarak NMR için hazır hale getirildi. NMR sonuçlarından ürün dönüşümü %95 olarak belirlendi ve katalizör miktarını artırıp bu dönüşümü daha fazla artırabilmek için 15mg katalizör ile reaksiyon kurmaya karar verildi.

Son olarak **15mg** katalizör deneyi yapıldı. Deneyimizde iyottoluen (1mmol), fenilasetilen (1mmol), KOH (2mmol), DMF (5ml), İGO-CuPd (15mg) cam balona konuldu. Hazırlanmış olan reflux düzeneğine konularak 120°C’de 1 saatlik deney başlatıldı.



Reaksiyon süresi tamamlanınca cam balon soğumaya alındı. Süzme işlemi yapılırken diklorometan ile yıkama yapıldı. Ayırma hunisinde ayırma işlemi su ile yapıp DMF’nin uzaklaştırılması sağlanınca erlene madde alındı. Üzerine Na₂SO₄ ilave edildi. Tekrar süzme işlemi yapıldıktan sonra vakumda cam balon çektirildi. NMR almak için cam balona birkaç damla CDCl₃ konuldu. Pipet yardımıyla NMR tüpüne birkaç damla madde koyulduktan sonra üzerini CDCl₃ ile tamamlayıp ¹H ve ¹³C NMR’leri alındı.

NMR sonuçlarında 10mg katalizör miktarı ile 15mg katalizör miktarı arasında ürün dönüşümünde bir farklılık olmadığı görüldüğünden dolayı 10mg katalizör kullanılmasına karar verildi. Bu sayede Sonogashira çapraz kenetlenme reaksiyonları için uygun reaksiyon şartları belirlenmiş oldu.

Çizelge 4.4. Farklı miktarlarda kullanılan katalizör denemeleri sonucunun genel gösterimi

Baz	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Katalizör (mg)	Zaman (s)	Verim (%)
KOH	DMF	120	5	1	50
KOH	DMF	120	10	1	95
KOH	DMF	120	15	1	95

4.4.5. Farklı alaşım kompozisyonları

(Cu₃₈Pd₆₂) paladyum metali fazlalığında ortamda fazla miktarda Pd kompleksi meydana geldi ve ürün dönüşümü azaldı. Cu metalinin fazla olduğu (Cu₇₅Pd₂₅) kompozisyonunda ise ortamda çıkış maddeleri de dahil olmak üzere birden fazla ürün gözlemlendiğinden dolayı tepkimedeki ürün dönüşümü düşük oranda meydana geldi. Bu nedenle uygun katalizör kompozisyonu olarak Cu₄₈Pd₅₂ ile Sonogashira çapraz kenetlenme reaksiyonlarına devam ettik.

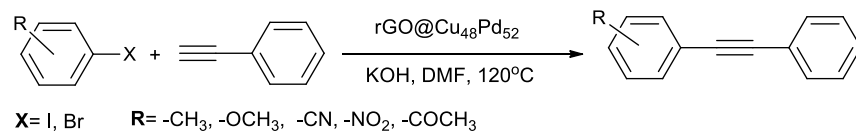
4.5. İGO-Cu₄₈Pd₅₂ Katalizliğinde Sonogashira Çapraz Kenetlenme Tepkimeleri

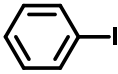
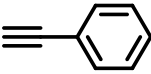
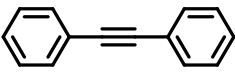
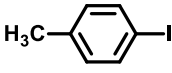
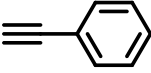
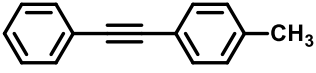
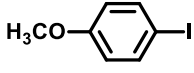
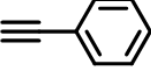
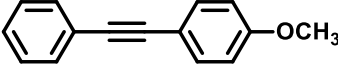
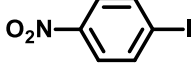
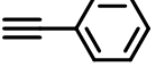
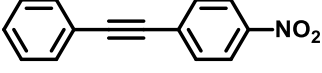
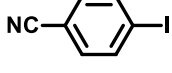
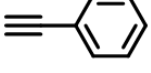
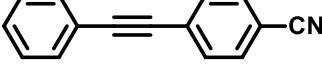
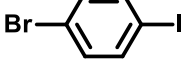
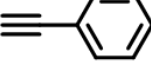
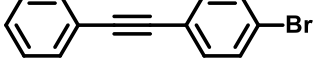
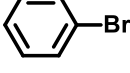
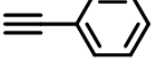
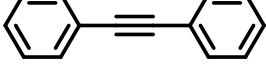
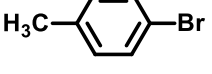
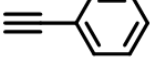
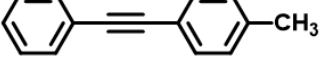
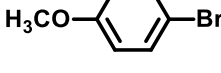
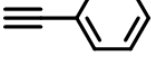
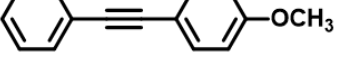
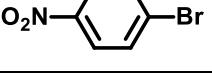
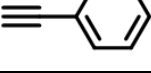
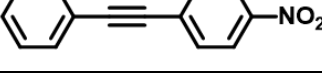
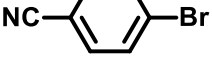
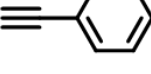
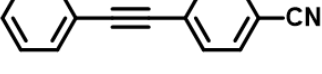
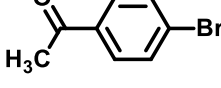
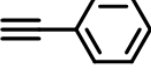
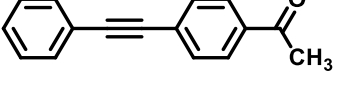
Optimize edilen tepkime koşulları altında, Sonogashira çapraz kenetlenme reaksiyonları çeşitli aril iyodür/bromürler ile fenilasetilen eşliğinde uygulandı. İGO-Cu₄₈Pd₅₂'nin Sonogashira kenetlenme tepkimeleri için en etkili katalizör olduğu gösterildi. Tüm kenetlenme reaksiyonları elektronca zengin ve elektronca fakir olan aril iyodür ve aril bromürlerle arzu edilen biaril ürünleri yüksek verimlerle elde edildi. (**Çizelge 4.5, girdiler 1-12**).

İlk olarak çeşitli aril iyodürlerin fenilasetilen ile kenetlenme tepkimeleri gerçekleştirildi. 1 saat içerisinde %90 ve üzeri yüksek verimler elde edildi (**Çizelge 4.5, girdiler 1-6**). Beklendiği gibi elektron verici grupların (-CH₃, -OCH₃) bulunduğu aril iyodürlerin halkanın elektron yoğunluğunu artırmasından dolayı elektron çekici (-NO₂, -CN) grupları taşıyan aril iyodürlere göre iyodun daha zor ayrılması gerçekleşeceğinden daha düşük verimler elde edildi (**Çizelge 4.5, girdiler 2,3**). Sonogashira çapraz kenetlenme tepkimeleri için, uygulanan aril iyodürler ile aril bromürlerle karşılaştırıldığında aril bromürlerde bulunan, brom'un ayrılması daha zor olacağından dolayı bromlu tepkimelerin gerçekleştirilmesinin daha zor olduğu bilinmektedir. İGO-Cu₄₈Pd₅₂ katalizörü Sonogashira çapraz kenetlenme tepkimelerinde ise aril bromürler ile yüksek verimler elde edildi. Elektronca zengin ve elektronca fakir aril bromürler ile fenilasetilen tepkimelerinde 5 saat içerisinde %70 oranında ve daha yüksek verimlerle Sonogashira çapraz kenetlenme tepkimeleri gerçekleştirildi (**Çizelge 4.5, girdiler 7-12**).

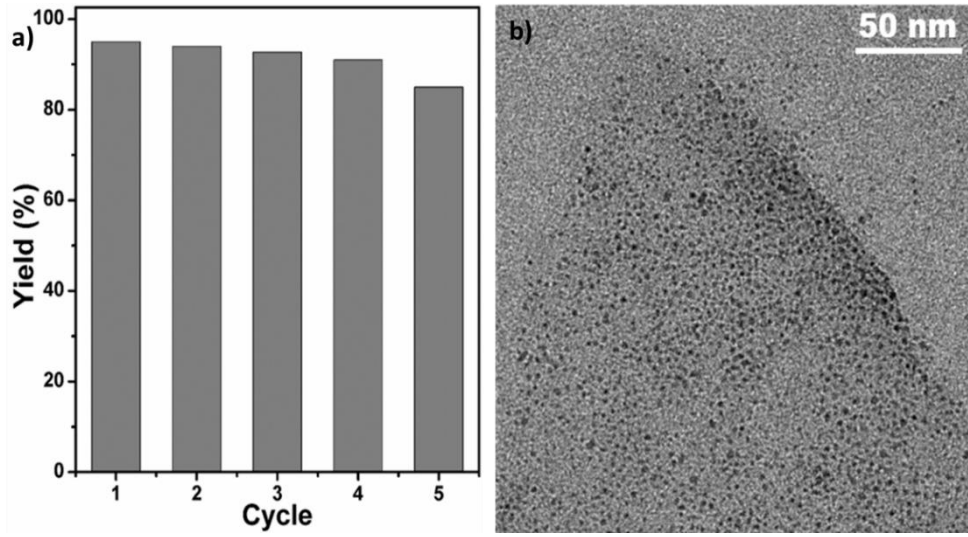
Sonogashira apraz kenetlenme tepkimelerinde elde edilen biaril ürünleri; kolon, ince tabaka ve kromototrom gibi saflaştırma teknikleri kullanılarak izole ürün verimleri elde edildi. Elde edilen izole verimlerinin NMR spektrumları **EK 1**'de gösterilmektedir. Ayrıca bu NMR spektrumlarının piklerine karşılış gelen hesaplamaların yapıldığı izelge de **EK 2**'de gösterilmiştir. Sonogashira apraz kenetlenme tepkimeleri için birkaç aril klorür ve fenilasetilen ile 24 saat tepkime kuruldu ve 24 saat içerisinde %15 oranında verimler elde edildi.

Sonogashira apraz kenetlenme tepkimeleri için $\text{Cu}_{48}\text{Pd}_{52}$ alaşım NP'leri yüksek katalitik aktivite gösterdi. Monometalik Pd NP'leri de $\text{Cu}_{48}\text{Pd}_{52}$ alaşım NP'leri sentezinin aynı reçetesi kullanarak $\text{Cu}(\text{acac})_2$ yokluğunda sentezlendi ve İGO'ye desteklendi. İGO-Pd katalizörü 1 saat içerisinde iyodotoluen ve fenil asetilenle optimum reaksiyon şartları altındaki tepkime sonucunda %25 verim elde edildi. Sonuç olarak CuPd alaşım NP'lerindeki Cu ile Pd arasındaki sinerjik etkileri nedeniyle Sonogashira apraz kenetlenme tepkimelerindeki katalitik etkinliği artırdığı kanıtlandı.

Çizelge 4.5. İyot/brom aril halojenürlerin fenil asetilen ile tepkimesinin genel gösterimi

	Aril halojenür	Fenil asetilen	Ürünler	Zaman (h)	Verim
1				1	95
2				1	92
3				1	90
4				1	96
5				1	98
6				1	85
7				5	75
8				5	72
9				5	70
10				5	90
11				5	95
12				5	90

İGO-Cu₄₈Pd₅₂ katalizörünün Sonogashira çapraz kenetlenme tepkimelerinde tekrar kullanılabilirliğini kanıtlamak için aynı katalizör ile beş farklı katalitik tepkime tekrar edildi. Kurulan beş farklı tepkimenin verimlerinde çok az miktarda bir azalma meydana geldiği gözlemlendi (Şekil 4.8a) ve böylelikle yapılmış olan katalizörün tekrar tekrar kullanılabileceği kanıtlandı. Ayrıca beş defa kullanılan katalizörün alınan TEM görüntüsünden katalizörün morfolojik yapısında büyük bir değişimin olmadığı ve herhangi bir külçe metal oluşumunun (agglomerasyon) olmadığı görüldü (Şekil 4.8b).



Şekil 4.8. 5 kez kullanılan İGO-CuPd katalizörünün **a)** Herbir kullanımındaki yüzde verimi **b)** 5'inci kez kullanımdan sonraki TEM görüntüsü

5. SONUÇLAR

Yapılan bu tez çalışması sonucunda bilimsel olarak elde edilen çıktılar aşağıda maddeler halinde verilmektedir.

- ✓ Geliştirdiğimiz iki basamaklı surfaktant-assiste yöntemi ile organik çözelti içerisinde, tek düze parçacık boyutlu (3,0nm) CuPd alaşım NP'leri başarıyla sentezlendi ve ileri analitik yöntemlerle alaşım yapısı tanımlandı.
- ✓ CuPd alaşım yapısının farklı kompozisyonları $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$, $\text{Cu}_{32}\text{Pd}_{68}$ ve $\text{Cu}_{48}\text{Pd}_{52}$ sentezlendi ve sonogashira karbon-karbon kenetlenme tepkimelerinde en yüksek etkinliği gösteren kompozisyonun $\text{Cu}_{48}\text{Pd}_{52}$ olduğu deneysel çalışmalarla kanıtlandı.
- ✓ Basit sıvı faz emdirme metoduyla $\text{Cu}_{48}\text{Pd}_{52}$ alaşım NP'leri İGO'ya desteklenerek, Sonogashira karbon-karbon kenetlenme reaksiyonları için etkinliği yüksek, kararlı ve tekrar tekrar kullanılabilir bir heterojen katalizör (İGO- $\text{Cu}_{48}\text{Pd}_{52}$) geliştirildi ve yapısı ileri analitik yöntemlerle tanımlandı.
- ✓ Bu çalışma ile literatürde ilk defa Sonogashira çapraz kenetlenme tepkimelerinde $\text{Cu}_{48}\text{Pd}_{52}$ alaşım NP'leri katalizör olarak kullanıldı.
- ✓ İndirgenmiş grafen oksit üzerine desteklenen $\text{Cu}_{48}\text{Pd}_{52}$ alaşım NP'lerinin, tekrar kullanılabilirliği ve geri dönüşümlülüğü deneysel çalışmalarla kanıtlandı.
- ✓ Sonogashira çapraz kenetlenme tepkimelerinde çeşitli aril iyodür ve aril bromürler'in fenilasetilen ile kenetlenmesi başarılı bir şekilde gerçekleştirildi ve çeşitli bifenilasetilen türevleri yüksek verimlerle sentezlendi.
- ✓ $\text{Cu}_{48}\text{Pd}_{52}$ alaşım NP'lerinde Cu ve Pd arasında oluşan sinerjik etkileri nedeniyle Sonogashira karbon-karbon kenetlenme tepkimelerinde aril iyodürler ile 1 saat

içerisinde ve aril bromürlerle 5 saat içerisinde yüksek verimler elde edildi. Literatüre göre kısa reaksiyon süreleri ve daha ılıman koşullarda Sonogashira tepkime ürünleri yüksek verimlerle elde edildi.

- ✓ Geliştirdiğimiz İGO-Cu₄₈Pd₅₂ katalizörümüzün Sonogashira ve diğer kenetlenme tepkimelerinin yanı sıra endüstriyel alanlarda ve çeşitli organik sentezlerde katalizör uygulamalarında yer alabileceğine inanıyoruz.

Çizelge 5.1. Sonogashira çapraz kenetlenme tepkimelerinde kullanılmış bazı katalizörler ve bu katalizörlerin gösterdiği katalitik etkinlikleri

Katalizör	Zaman (h)	Verim %	Kaynak
Siliakat Pd(0)	5	88	Ciriminna ve pandarus(2012)
Pd/Cu-ARF	6	85	Sengupta ve Saha(2014)
Pd-Schiff bazı@MWCNTS	1	83	Navidi ve Rezaei(2013)
Pd@Fe ₃ O ₄	24	78	Chung ve Kim(2013)
İGO-CuPd	1	95	(Bu çalışma)
SiO ₂ @Fe ₃ O ₄ -Pd	6	95	Li ve Wang(2012)
CuO ₂	24	88	Tsai ve Lin(2013)

KAYNAKLAR

- Aiken, III J.D. and Finke R.G., 1999. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *J. Mol. Catal. A: Chem*, 145, (1-44).
- Aiken, III J.D., Lin Y. Finke R.G., 1996. A Perspective on Nanocluster Catalysis: Polyoxoanion and $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ Stabilized Ir(0)~300 Nanocluster "Soluble Heterogeneous Catalysts. *J. Mol. Catal A* ,114, 29.
- Antonietti, M. and Göltner C., 1997. *Angew Chem. Int. Ed. Eng*, 36, (910).
- Bard, A.J. and Faulkner L.R., 1980. *Electrochemical Methods*. Wiley, New York.
- Bönnemann, H. and Nagabhushana K.S., 2008. *Metal Nanoclusters: Synthesis and Strategies for their Size Control*. Elsevier, (21-42)
- Cabana, J., Monconduit L., Larcher D., Palacin M. R., 2010. Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions. *Adv. Mater*, 22, E170.
- Campbell, T.C., 2004. The active site in nanoparticle gold catalysis. *Science*, 306, (234-235).
- Carmen, D., 2010. In *Names, History and Legacy*. Chemical and Engineering News, 88, (31-33).
- Chen, G., Desinan S., Rosei R., Rosei F., Ma D., 2012. Synthesis of Ni–Ru Alloy Nanoparticles and Their High Catalytic Activity in Dehydrogenation of Ammonia Borane. *Chem. Eur. J*, 18, (7925-7930).
- Cheysaac, P. and Kofman R., 1994. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 332, 109. (b) Cheysaac P. and Kofman R., 1995. *Superlattices Microstruct.*, 17, 47.
- Chua, C.K., Ambrosi A., Pumera M., 2014. *Electrochemistry of Graphene and Related Materials*. *Chem. Rev*, 114, 7150–7188.
- Colacot, J.B.T., 2011. The 2010 Nobel Prize in Chemistry: Palladium-Catalysed Cross-Coupling. *Platinum Metals Rev* 55, (2), (84–90).
- Colvin, V.L., Schlamp., Alivisatos A.P., 1994. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature*, 370, 354.
- Çelik İ., 2010. *Bilim Teknik Kasım Nobel Ödülleri*.
- Çetinkaya, Dr.B., 2002. *TÜBİTAK ÖDÜLLERİ*.
- Danishefsky, S.J., 1996. Total Synthesis of Baccatin III and Taxol. *J. Am. Chem. Soc*, 11, 2843.
- Elghanian, R., Storhoff J., Mucic R.C., Setinger R.L., Mirkin C.A., 1997. Selective Colorimetric Detection of Polynucleotides Based on the Distance-Dependent Optical Properties of Gold Nanoparticles. *Science*, 277, 1078.
- Geim A. K., Novoselov K. S., 2007. The rise of graphene. *Nat. Mater*, 6 , 183 .
- Geim, A and Novoselov K., 2010. For groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene. *The Nobel Prize in Physics* .
- Glanz, J., 1995. Computer scientists rethink their discipline's foundations .*Science*, 269, 1363.

- Gunasekera, S.P., Gunasekera M., Longley R. E., Schulte G. K., 1990. Discodermolide: a new bioactive polyhydroxylated lactone from the marine sponge *Discodermia dissoluta*. *J. Org. Chem*, 55, 4912-4915.
- Hajipour, R.A., Shirdashtzadeh Z., Azizia G., 2014. Copper- and phosphine-free Sonogashira coupling reaction catalyzed by silica-(acac)-supported palladium nanoparticles in water. *Appl. Organometal. Chem*, 28, (696–698).
- Hassan, J., Sevignon M., Gozzi C., Schulz E., Lemaire M., 2002. *Chem. Rev*, 102, (1359–1470).
- Heck, R.F., 1968. *J. Am. Chem. Soc*, 90, (5518-5526).
- Kılıç, B., Şencanlı S., Metin O., 2012. Hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane catalyzed by reduced graphene oxide supported monodisperse palladium nanoparticles: High activity and detailed reaction kinetics. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 361–362, (104–110).
- King, A.O., Okukado N., Negishi E., 1977. Highly general stereo-, regio-, and chemo-selective synthesis of terminal and internal conjugated enynes by the Pd-catalyzed reaction of alkynylzinc reagents with alkenyl halides. *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, 19, (683-684).
- Kitchin, J.R., Norskov J.K., Barteau M.A., Chen J.G., 2004. Role of strain and ligand effects in the modification of the electronic and chemical properties of bimetallic surfaces. *Phys. Rev. Lett*, 93, (156801-156805).
- Korzec, M., Bartczak P.J., Niemczyk A., Szade J., Kapkowski M., Zenderowska P., Balin K., Lelatko J., Polanski J., 2014. Bimetallic nano-Pd/PdO/Cu system as a highly effective catalyst for the Sonogashira reaction. *Journal of Catalysis*, 313, 1–8.
- Lee, H.K., Han S-W., Kwon K-Y., Park B.J., 2013. Systematic analysis of palladium-graphene nanocomposites and their catalytic applications in Sonogashira reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 403, (127–133).
- Metin, Ö. and Özkar S., 2007. Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride by using water dispersible, hydrogen phosphate-stabilized nickel(0) nanoclusters as catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 1707.
- Metin, Ö. and Özkar S., 2008. Synthesis and characterization of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-stabilized water-soluble nickel(0) nanoclusters as catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *J. Mol. Catal. A: Chem*, 295, 39.
- Metin, Ö. and Özkar S., 2009. Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia-borane and Sodium Borohydride Using Water-soluble Polymer-stabilized Cobalt(0) Nanoclusters Catalyst. *Energy & Fuels*, 23, 3517.
- Metin, Ö., Kayhan E., Özkar S., Schneider, J.J., 2012. Palladium nanoparticles supported on chemically derived graphene: An efficient and reusable catalyst for the dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, (8161-8169).
- Miyaura, N., Yamada K., Suzuki A., 1979. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. *Tetrahedron Letters*, 20, (3437–3440).
- Mizoroki, T., Mori K., Ozaki, A., 1971. Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium. *Bull. Chem. Soc. Jap*, 44, (2), 581.

- Niemantsverdriet, J.W. 2000. Spectroscopy in Catalysis: An Introduction, Wiley-VCH, Weinheim, Germany
- Novoselov, K.S., Geim A.K., Morozov S. V, Yiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., GrĭGORieva I. V., Firsov A. A., 2004. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Science*, 306, 666.
- Ott, L.S., Hornstein B.J., Finke, R.G., 2006. A test of the transition-metal nanocluster formation and stabilization ability of the most common polymeric stabilizer, poly(vinylpyrrolidone), as well as four other polymeric protectants. *Langmuir*, 22,(9357-9367).
- Rodriguez, J.A., 1996. Physical and chemical properties of bimetallic surfaces. *Surf. Sci. Rep.*,24, (223–287).
- Roucoux, A., Schulz J., Patin H., 2002. Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts?. *Chem. Rev*, 102, (3757–3778).
- Schmid, G. (Ed). 1994.Clusters and Colloids: From Theory to Applications.Wiley-VCH Publishers. Weinheim.
- Schmid, G. (Editör)., 1994. Clusters and colloids: From theory to applications, VCH publishers, New York, USA.
- Schmid, G., 2008. General Features of Metal Nanoparticles Physics and Chemistry. Elsevier B.V. All rights reserved, (1-19)
- Schmid, G., Boese R., Pfeil R., Bandermann F., Meyer S., Calis G. H. M, J. A. W. van der Velden, 1981 *Chem. Ber*, 114, 3634.
- Schmid, G., Maihack V., Lantermann F., Pechel S.1996. *J. Chem. Soc.Dalton Trans.*199. (589).
- Siemens, P., Livingston R. C., Diederich F.,2000. *Angew. Chem. Int. Ed.* 39. (2632-2657).
- Simon, U.,Schön G., Schmid G., 1990.*Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 248.(1186)
- Sonogashira, K., Tohda Y., Hagihara N., 1975. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines.*Tetrahedron Lett*, 16, (4467–4470)
- Stille, J. K., 1978. A general, selective, and facile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium. *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 3636–3638.
- Stille, J. K.,1986. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25, 508–524. Review
- Tedsree, K., Li T., Jones S., Chan C.W.A., Yu K.M.K., Bagot P.A.J., Marquis E.A., Smith G.D.W., Tsang S.C.E., 2011. Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag-Pd core-shell nanocatalyst.*Nat. Nanotech*, 6, (302-307).
- Wang, D. and Li Y., 2011. Bimetallic nanocrystals: liquid-phase synthesis and catalytic applications. *Adv. Mater*, 23, (1044-1060).
- Wechuysen, B.M., 2004. In-situ spectroscopy of Catalysts, American Scientific Publishers, CA, USA.
- Wu, Y., Wang D.,Zhao P.,Niu Z.,Peng Q. and Li Y., 2011. Monodispersed Pd-Ni Nanoparticles: Composition Control Synthesis and Catalytic Properties in the Miyaura-Suzuki Reaction. *Journal of the American Chemical Society*,50, (2046–2048).
- Zahmakıran, M. and Ozkar S., 2011. Metal nanoparticles in liquid phase catalysis; from recent advances to future goals. *Nanoscale*, 3, (3462–3481).

Zhang, T.Y. and Zhang D., 2010. Aqueous colloids of graphene oxide nanosheets by exfoliation of graphite oxide without ultrasonication. *Bull. Mater. Sci.*, 34, 25-28.

ÖZGEÇMİŞ

Sümevra DİYARBAKIR, 1991 yılında Erzurum’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini doğduğu şehirde tamamladı. 2009 yılında üniversite sınavını kazanarak Erzurum Atatürk Üniversitesi’nde eğitimine başladı. 2013 yılında aynı bölümde Anorganik Kimya Bilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı ve 2014 yılında mezun oldu.

Eğitim

- 2013 - 2014 Atatürk Üniversitesi, Kimya Bölümü (Yüksek Lisans)
- 2009 - 2013 Atatürk Üniversitesi, Kimya Bölümü (Lisans)
- 2005 - 2009 Özel Aziziye Anadolu Lisesi
- 1998 - 2005 Kültür Kurumu İlköğretim Okulu