

**HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN AMİN BİLEŞİKLERİYLE
KARARLAŞTIRILMIŞ PALADYUM (0)NANOPARTİKÜLLERİNİN
SENTEZİ, TANIMLANMASI VE KATALİTİK DİMETİLAMİN-BORANIN
DEHİDROJENLENMESİNDE KULLANILMASI**

Ebru KÖKTEPE

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sibel DUMAN

Ağustos 2014

T.C
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN AMİN BİLEŞİKLERİYLE
KARARLAŞTIRILMIŞ PALADYUM (0)
NANOPARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ, TANIMLANMASI VE
KATALİTİK DİMETİLAMİN-BORANIN
DEHİDROJENLENMESİNDE KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ebru KÖKTEPE

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
ANORGANİK KİMYA BİLİM DALI
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Sibel DUMAN**

Ağustos 2014

TC
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN AMİN BİLEŞİKLERİYLE
KARARLAŞTIRILMIŞ PALADYUM (0) NANOPARTİKÜLLERİNİN
SENTEZİ, TANIMLANMASI VE KATALİTİK DİMETİLAMİN-
BORANIN DEHİDROJENLENMESİNDE KULLANILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ebru KÖKTEPE

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA BÖLÜMÜ

Bu tez 11,08.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu
(uygun olan kalacak, diğeri silinecektir) ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr.Nurullah
SARAÇOĞLU

Jüri Başkanı

Yrd. Doç. Dr.Sibel DUMAN

Üye

Yrd. Doç. Dr.Mahmut
TOPRAK

Üye

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Doç. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmam süresince beni yönlendiren, her türlü desteği, yardımı ve anlayışı gösteren, bilgi, tecrübe ve güler yüzü ile çalışmama ışık tutan, ayrıca bana bu çalışmayı vererek kendimi geliştirmeye yönelik birkaç adım ileride olmamı sağlayan, yanında çalışmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr Sibel DUMAN'a, ders dönemi ve laboratuvar çalışmaları süresince görüş ve bilgilerinden yararlandığım Kimya Bölümünün değerli hocalarına ve birlikte çalıştığım yüksek lisans arkadaşlarıma, eğitim hayatım boyunca yardım ve desteğini esirgemeyen aileme özellikle beni bu yolda cesaretlendiren babam Mehmet KÖKTEPE'ye, manevi desteğiyle her zaman yanımda olan hayat arkadaşım Öğr. Gör. Furkan KARAHÜSEYİNOĞLU'na sonsuz teşekkür ederim.

Ebru KÖKTEPE

Bingöl 2014

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET	xi
ABSTRACT.....	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Kataliz.....	1
1.1.1. Katalizin Genel Prensipleri	1
1.1.2. Katalizde Anahtar Tanımlar	3
1.1.3. Heterojen Katalizde Parçacık Boyutunun Azalması ile Katalitik Aktivitenin Artması	4
1.2. Kolloidal Geçiş Metal Nanoparçacıkları	6
1.2.1. Geçiş Metal Nanopartiküllerin Kararlaştırılması	8
1.2.2. Geçiş Metal Nanopartiküllerinin Hazırlanması.....	11
1.2.3. Geçiş Metal (0) Nanopartiküllerin Karakterizasyonu	12
1.2.4. Geçiş metal nanopartiküllerin uygulamaları	13
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	14
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	21
3.1. Materyal.....	21
3.2. Yöntem	21

3.3. DodAm ile Kararlılaştırılmış Pd (0) Nanoparçacıklarının Reaksiyon Ortamında Eldesi ve Beraberinde DMAB'ın Dehidrojenlenmesi.....	22
3.4. Pd (0) NPs'in Katalitik Aktivitesi Üzerine Dodesilaminin Etkisi.....	23
3.5. DodAm ile Kararlılaştırılmış Pd (0) NPs Tarafından Katalizlenen DMAB'ın Katalitik Aktivitesi Üzerine Karıştırma Koşullarının Etkisi.....	23
3.6. DMAB'ın Dehidrojenlenmesindeki DodAm ile Kararlılaştırılmış Pd (0) NPs'in Katalitik Aktivitesi	23
3.7. DodAm ile Kararlılaştırılmış Pd (0) NPs ve Dehidrojenlenme Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	24
3.8. DMAB'ın Katalitik Dehidrojenlenmesindeki DodAm ile Kararlılaştırılmış Pd (0) NPs'nin Kantitatif CS ₂ Zehirlenmesi	25
3.9. Dimetilamin Boranın Dehidrojenlenmesinden Elde Edilen DodAm ile Kararlılaştırılmış Pd (0) Nanopartiküllerinin İzole Edilebilirliği ve Yeniden Kullanılabilirliği	26
4. BULGULAR.....	27
4.1. DodAm ile Kararlılaştırılmış Pd (0) NPs'in Sentezi ve Beraberinde DMAB'ın Dehidrojenlenmesinden Hidrojen Eldesi	27
4.2. Dodesilamin Derişiminin Pd (0) NPs'in Katalitik Aktivitesi Üzerine Etkisi	29
4.3. Karıştırma Koşullarının DodAm ile Kararlılaştırılmış Pd (0) NPs Tarafından Katalizlenen DMAB'ın Katalitik Aktivitesi Üzerine Etkisi	30
4.4. Dodesilamin ile Kararlılaştırılmış Pd (0) NPs Tarafından Katalizlenen DMAB'ın Dehidrojenlenmesinin Kinetik Çalışmaları.....	30
4.5. Reaksiyon Ortamında Elde Edilen DodAm ile Kararlılaştırılmış Pd (0) NPs'nin ve DMAB'ın Dehidrojenlenme Ürününün Karakterizasyonu.....	37
4.6. DodAm ile Kararlılaştırılmış Pd (0) NPs Tarafından Katalizlenen DMAB'ın Dehidrojenlenmesinin CS ₂ ile Kantitatif Zehirlenmesi	42
4.7. DMAB'ın Dehidrojenlenmesinden Elde Edilen DodAm ile Kararlılaştırılmış Pd (0) NPs'nin İzole Edilebilirliği ve Yeniden Kullanılabilirliği	43

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	45
5.1. Sonuçlar	45
5.2. Öneriler	46
KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ	60

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angstrom
ESI-MS	: Elektrosprey İyonizasyon Kütle Spektrometresi
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi
HR-TEM	: Yüksek çözünürlüklü Geçirmeli Elektron Mikroskobu
kJ	: Kilojul
kV	: Kilovolt
mA	: Miliamper
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
ppm	: Milyonda bir hacim
P-XRD	: Toz X- Işını Difraksiyonu
TEM	: Geçirmeli Elektron Mikroskobu
TOF	: Toplam Çevrim Frekansı
TON	: Toplam Çevrim Sayısı
UV	: Morötesi Işınımı
UV-VIS	: Ultraviyole ve Görünür Işık Absorbsiyon Spektroskopisi
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Difraksiyonu
λ	: Dalga boyu
σ	: Parçacık Boyutu
DMAB	: Dimetilamin boran
NPs	: Nanopartiküller
OAm	: Oleyil amin

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Katalizörlerin sınıflandırılması	1
Şekil 1.2. X+Y'nin Z'yi verdiği varsayılan bir ekzotermik kimyasal reaksiyonda bir katalizörün etkisini gösteren genel potansiyel enerji diyagramı.....	3
Şekil.1.3. Demir (0) nanokümlerinin ölçüme dayanarak demir atomlarının yüzey yüzdesindeki değişim	5
Şekil 1.4. Yüzey atomlarının yüzdesi ve full-shell kümlerdeki atomların toplam kabuk sayısı arasındaki ilişki.....	5
Şekil 1.5. Toplam atom sayısının yüzey atomlarına oranının parçacık boyutu üzerine etkisi	6
Şekil 1.6 Topaklaşmış metalin molekül yapısına geçişindeki ayrılmış elektronik enerji seviyelerinin oluşumu	7
Şekil 1.7. Geçiş metal nanopartiküllerin elektrostatik kararlılığının sistematik gösterimi.....	8
Şekil 1.8. Geçiş metal nanopartiküllerin sterik kararlılığının sistematik gösterimi	9
Şekil 1.9. Polimer kararlı metal nanopartiküllerin yapı modeli	9
Şekil 1.10. Bir polimer tarafından metal nanopartiküllerin kararlaştırılması için iki model öne sürülmüştür. a) bir polimer zinciri tarafından bir nanopartikülün kararlaştırılması b) bir polimer zinciri tarafından çok nanopartikülün kararlaştırılması.....	10
Şekil 1.11. Geçiş metal nanopartiküllerinin elektrostatik dengelenmesinin sistematik gösterimi.....	11
Şekil 1.12. Metal nanopartiküllerin karakterizasyonunda sık kullanılan metotlar	13
Şekil 2.2. Bir O-benzoil varlığında bir N-benzoilin kemoselektif ayrılmasını sağlayan boran-benzilaminin matanoliz/hidrojenolizi ile benzamidin indirgenmesi	16

Şekil 2.3. Katyonik Pd (II) kompleksleri tarafından 25°C’de amonyak boranın dehidrojenlenmesi	16
Şekil 2.4. Oda sıcaklığında OAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs tarafından katalizlenen amonyak boranın dehidrojenlenme sonrası ürünleri ve 11B-NMR spektrumu	17
Şekil 2.5. Monometalik ve bimetalik nanopartiküllerin katı hal tekniği ile sentezi ..	17
Şekil 2.6. [((PCP)-P-tBu) Pd(H ₂ O)]PF ₆ kompleksine ait X-ışınları görüntüsü.....	18
Şekil 2.7. [Pd (NHC) (PR ₃)] komplekslerinin amonyak boran varlığındaki doymamış bileşiklerinhidrojenasyonu.....	18
Şekil 2.8. PdNPs@Cu-3 (btc) (2) nanoparçacıkları tarafından katalizlenen DMAB’ın ehidrojenlenmesi	20
Şekil 2.9. Kalıcı bir mıknatis kullanılarak reaksiyon ortamından izole edilen ve amonyak boranın hidrolizi boyunca oluşturulan silika ile kaplanmış kobalt ferrit üzerinde desteklenen paladyum (0) nanoparçacıkları	20
Şekil 3.1. Katalitik tepkimelerde kullanılan düzenek	21
Şekil 4.1. 2,0 mM Pd(acac) ₂ ve 4 eşdeğer amin bileşikleri kullanılarak 200 mM DMAB’ın oda sıcaklığındaki dehidrojenlenmesinin tipik mol H ₂ / mol DMAB’a karşı zaman grafiği	27
Şekil 4.2. DodAm’siz ve DodAm’li Pd (0) NPs’nin katalizörlüğünde ve DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs’nin 1 ay sonra kullanılması sonucunda MAB’ın oda sıcaklığındaki dehidrojenlenmesi nin tipik mol H ₂ / mol DMAB’a karşı zaman grafiği (2,0 mM Pd(acac) ₂ ve 4 eşdeğer DodAm, 200 mM DMAB)	28
Şekil 4.3. (a) 25,0 ± 0,1°C’de 200 mM DMAB ve altı farklı kararlaştırıcı derişimi (1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 ve 8,0 mM) arasında gerçekleşen katalitik dehidrojenlenme tepkimesi esnasında elde edilen mol H ₂ / mol DMAB’a karşı zaman grafiği (b) Hidrojen üretim hızına karşı [DodAm]/[Pd] oranı eğrisi.	29
Şekil 4.4. 25,0 ± 0,1°C’de 200 mM DMAB ve dört farklı karıştırma hızında gerçekleşen katalitik dehidrojenlenme tepkimesi esnasında elde edilen mol H ₂ / mol DMAB’a karşı zaman grafiği	30

Şekil 4.5.	(a) $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de 200 mM DMAB ve beş farklı katalizör derişimi (1,0–3,0 mM) arasında gerçekleşen katalitik dehidrojenlenme tepkimesi esnasında elde edilen mol H_2 / mol DMAB'a karşı zaman grafiği (b) Logaritmik olarak hidrojen üretim hızına karşı paladyum derişimi eğrisi.	32
Şekil 4.6.	(a) $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de oluşturulan 2,0 mM Pd (0) NPs ile beş farklı tepken derişimi (100–300 mM) arasında gerçekleşen katalitik dehidrojenlenme tepkimesi esnasında elde edilen mol H_2 / mol DMAB'a karşı zaman grafiği (b) Logaritmik olarak hidrojen üretim hızına karşı DMAB derişimi eğrisi (8.0 mM DodAm).....	33
Şekil 4.7.	(a) Beş farklı sıcaklıkta ($20\text{-}40^{\circ}\text{C}$) DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs varlığında DMAB'ın dehidrojenlenme tepkimesi esnasında elde edilen mol H_2 /mol DMAB'a karşı zaman grafiği (b) Arrhenius grafiği (c) Eyring grafiği (200 mM DMAB; 2,0 mM Pd, 8,0 mM DodAm).	34
Şekil 4.8.	$25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ da 200 mM DMAB, 8,0 mM DodAm ve 2,0 mM Pd (0) nanokümleri ile başlayarak elde edilen zamana karşı çevrim sayısı grafiği.	37
Şekil 4.9.	Paladyum içerikli çözeltinin DMAB eklenmeden önce ve eklendikten sonra alınan UV-Vis spektrumu (200 mM DMAB; 2,0mM Pd, 8,0 mM DodAm).....	38
Şekil 4.10.	$25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de 200 mM DMAB, 8,0 mM DodAm ve 2,0 mM Pd(acac) ₂ ile başlayan dehidrojenlenme reaksiyonu sonrası oluşan DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs'in(a) TEM görüntüsü (b) Parçacık boyutu histogramı.	39
Şekil 4.11.	Oda sıcaklığında reaksiyon ortamında gerçekleşen DMAB'ın dehidrojenlenme tepkimesi esnasında oluşan DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs'in XRD görüntüsü.	39
Şekil 4.12.	Oda sıcaklığında reaksiyon ortamında gerçekleşen DMAB'ın dehidrojenlenme tepkimesi esnasında oluşan DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs'in XPS görüntüsü.	40
Şekil 4.13.	Oda sıcaklığında ve reaksiyon ortamında sentezlenen DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs tarafından katalizlenen DMAB'ın dehidrojenlenme ürünlerine ait ¹¹ B{ ¹ H}-NMR spektrumları. (200 mM DMAB; 2,0 mM Pd, 8,0 mM DodAm).....	41

- Şekil 4.14. DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs varlığında gerçekleştirilen DMAB'ın oda sıcaklığındaki katalitik dehidrojenlenme ürünlerine ait ATR-IR spektrumları (200 mM DMAB; 2,0 mM Pd, 8,0 mM DodAm). 42
- Şekil 4.15. $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs tarafından katalizlenen 200 mM dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinin (0,1-1,6 eşdeğer kat) CS₂ ile zehirlenme öncesi ve sonrası elde edilen mol H₂ / mol DMAB'a karşı zaman grafiği..... 43
- Şekil 4.16. Oda sıcaklığında 200 mM DMAB, 2,0 mM Pd(acac)₂ ve 8,0 mM DodAm ile başlayan dehidrojenlenme reaksiyonu sonrası oluşan Pd (0) nanopartiküllerinin (a) katalitik aktivitesi ve dönüşüm yüzdeleri (b) 5. kullanımdan sonra alınan TEM görüntüsü (c) Parçacık boyutu histogramı..... 44

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 4.1. Farklı katalizörler tarafından katalizlenen DMAB'ın elde edilen aktivasyon enerjileri.	35
Tablo 4.2. DMAB dehidrojenlenmesinde kullanılan farklı katalizörlerin deneysel verileri.....	36

HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN AMİN BİLEŞİKLERİYLE KARARLAŞTIRILMIŞ PALADYUM (0) NANOPARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ, TANIMLANMASI VE KATALİTİK DİMETİLAMİN- BORANIN DEHİDROJENLENMESİNDE KULLANILMASI

ÖZET

2015 için Birleşik Devletler Enerji Bakanlığı tarafından belirlenen malzeme bazlı gravimetrik hidrojen hedefinden daha yüksek olan hidrojen kapasitesi (3,5 % ağırlık) nedeniyle son zamanlarda dimetilamin-boran (DMAB, Me_2NHBH_3), en umut verici hidrojen depolama malzemelerinden biri olarak ilgi çekmektedir. Bugüne kadar, dimetilamin-boran ve ilgili bor-azot bileşikleri de hidrojen depolama için bir aday olarak birçok araştırmanın konusu olmuştur.

Bu tez kapsamında; (i) dodesilamin (DodAm)-Pd (0) nanopartiküller (NPs)'in mol oranının Pd (0) NPs katalitik aktivitesi üzerindeki etkisi, (ii) Oda sıcaklığında DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs tarafından katalizlenen DMAB'ın dehidrojenlenmesinin hız kanununu belirlemek için, tepken ve katalizörün derişimine bağlı olarak uygun karıştırma koşullarının kinetik etkisi (iii) DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs tarafından katalizlenen DMAB'ın dehidrojenlenmesi için aktivasyon parametrelerinin (E_a , ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger) belirlenmesi, (iv) Oda sıcaklığında DMAB'ın dehidrojenlenmesindeki DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'in katalitik yaşam ömrünün gösterilmesi, (v) Santrifüjlenerek reaksiyon çözeltisinden toz halinde izole edilen 2.6 ± 0.7 nm parçacık boyutuna sahip olan DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'in TEM, XRD, XPS, ^{11}B NMR, ATR-IR ve UV-Vis kullanılarak karakterizasyonu, (vi) Aktif paladyum-atom başına düşen doğru TTO ve TOF değerlerini bulmak için kantitatif karbon disülfür (CS_2) zehirlenmesi deneyleri, (vii) Oda sıcaklığında DMAB'ın dehidrojenlenmesindeki DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'in tekrar kullanılabilirliği ve izole edilebilirliği araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Paladyum Nanopartikülleri, Dodesilamin, Dehidrojenlenme, Dimetilamin Boran, Heterojen Katalizör.

USING IN THE CATALYTIC DEHYDROGENATION OF DIMETHYLAMINE-BORANE, IDENTIFICATION AND SYNTHESIS OF AMINE COMPOUNDS STABILIZED PALLADIUM (0) NANOPARTICLES FOR HYDROGEN GENERATION

ABSTRACT

Recently, dimethylamine borane (DMAB, Me_2NHBH_3) has been appealed as one of the most promising hydrogen storage materials owing to its high gravimetric capacity of hydrogen (3,5 wt%) that is higher than the material-based gravimetric target set by the US Department of Energy (DOE) for 2015. Up to now, dimethylamine borane and related boron-nitrogen compounds have also attracted much research interest as a candidate for hydrogen storage.

In the scope of this thesis, it has been investigated; (i) effect of initial dodecylamine (DodAm)-Pd (0) nanoparticles (NPs) molar ratio on the catalytic activity of palladium(0) nanoparticles, (ii) effect of extensive kinetic data under stirring conditions depending on the substrate and catalyst concentrations to define the rate law of DodAm stabilized Pd (0) NPs catalyzed dehydrogenation of DMAB at room temperature, (iii) determination of activation parameters (E_a , ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger) for DodAm stabilized Pd (0) NPs catalyzed dehydrogenation of DMAB; (iv) demonstration of the catalytic lifetime of DodAm stabilized Pd (0) NPs in the dehydrogenation of DMAB at room temperature, (v) characterization of DodAm stabilized Pd (0) NPs having an average particle size of 2.6 ± 0.7 nm was isolated as powder from the reaction solution by centrifugation and characterized by TEM, XRD, XPS, ^{11}B NMR, ATR-IR and UV-Vis. (vi) quantitative carbon disulfide (CS_2) poisoning experiments to find a corrected TTO and TOF values on a per-active-palladium-atom basis, (vii) testing the isolability and reusability of DodAm stabilized Pd (0) NPs nanocatalyst in the room-temperature dehydrogenation of DMAB.

Keywords: Palladium Nanoparticles, Dodecylamine, Dehydrogenation, Dimethylamine Borane, Heterogeneous catalysts

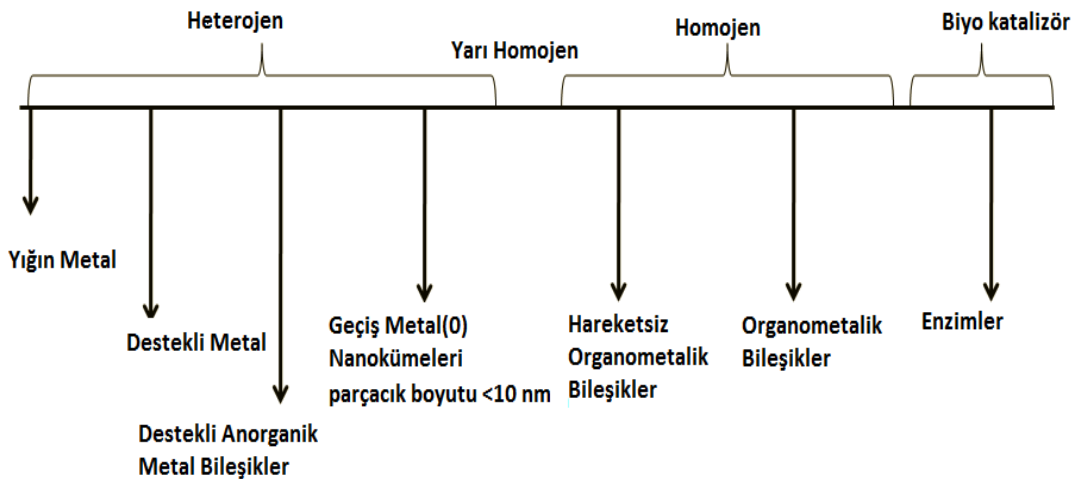
1. GİRİŞ

1.1. Kataliz

1.1.1. Katalizin Genel Prensipleri

Katalizör, reaksiyon sürecinde stokiyometrik olarak etkilenmeksizin bir reaksiyonu hızlandıran maddedir. Bir katalizör etki ettiği zaman oluşan olgu kataliz olarak adlandırılır. Bir katalizör reaksiyon sürecinden etkilenmez, her katalizör tekrarlanan pek çok çevrimde yer alabilir, bu yüzden tepken miktarına göre az miktarda katalizöre ihtiyaç duyulabilir. Lewis asitleri, organometalik kompleksler, organik veya anorganik polimerler, enzimler ve benzeri gibi çok çeşitli katalizörler vardır. Katalizörler üç ana kategoriye ayrılabilir (Şekil 1.1) (Metin 2010)

- (a) heterojen katalizörler
- (b) homojen katalizör
- (c) biyokatalizörler



Şekil 1.1. Katalizörlerin sınıflandırılması

Homojen ve heterojen katalizin sınıflandırılması katalizörün tepken ile aynı fazda olup olmadığına bağlıdır. Homojen katalizde, katalizör girenler ve ürünler ile aynı fazdadır. Pek çok homojen katalizör, bir ligand tarafından kararlaştırılmış geçiş metali atomudur.

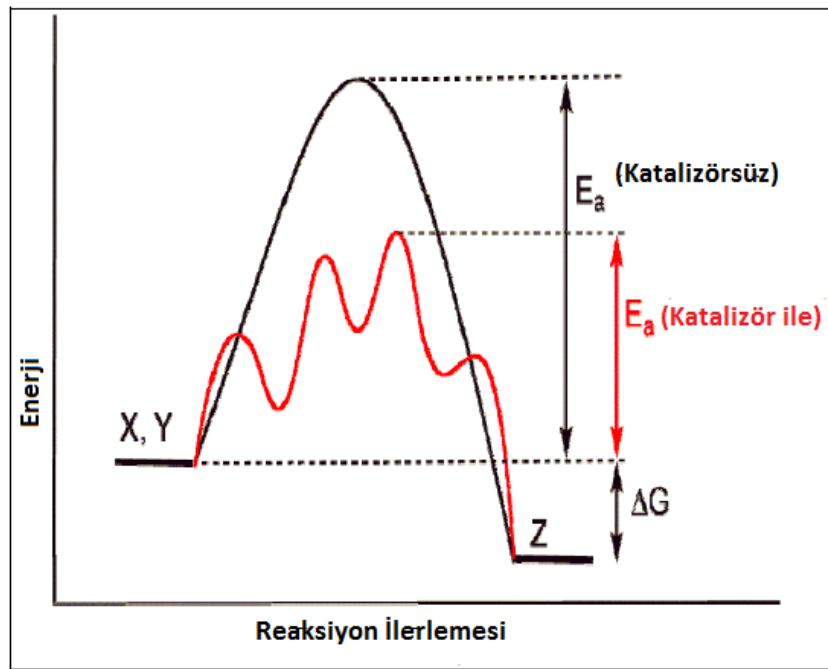
Bu ligandlar genellikle metal atomuna saldıran organik moleküllerdir. Homojen katalizörlerin özellikleri ligandların türüne göre değişim göstermektedir.

Heterojen katalizörler tepkenlerden farklı fazda etki ederler. Heterojen katalizde, reaktif katalizör yüzeyine (genellikle metal yüzey) yayılır ve kimyasal bağ kurarak adsorbe eder. Reaksiyon sonrası ürünler yüzeyden desorbe edilir ve diğer yöne yayılır. Katı heterojen katalizör için, katalitik yaşam alanının kullanılabilirliği saptanırken katalizörün yüzey alanı kritik bir öneme sahiptir. Heterojen kataliz, kimyasal ve enerji endüstrilerinin pek çok alanında oldukça önemlidir. Doğadaki katalitik işlemlerin çoğu heterojen olup tipik olarak katı bir katalizör ve gaz veya sıvı reaktifler içerirler. Bugünlerde reaksiyon ürünlerinin kolay ayrılması, tekrarlanabilirlik, kararlılık, düşük maliyet ve düşük zehirlilik gibi avantajlardan dolayı endüstriyel işlemlerin çoğunluğunda heterojen kataliz kullanılır (Gates et al. 1997). Heterojen kataliz 1918'de Fritz Haber ve Carl Bosch, 1932'de Irving Langmuir, 2007'de Gerhard Ertl ve Ziegler-Natta gibi bilim insanlarına Nobel ödülünü kazandırdı.

Biyokataliz, homojen ve heterojen kataliz arasında bir yerde oldukça özel bir duruma sahiptir. Biyokatalizör genellikle canlı hücredeki reaksiyonları katalizleyen bir enzim veya bir kompleks proteindir (Anthonsen et al. 1999) Biyokatalizörler sadece 1000 katalitik çevrimde katalizleyebilen katalizörler değil aynı zamanda çok seçici katalizörlerdir.

Katalizörler, farklı geçiş basamakları içeren bir alternatif mekanizma sağlayarak reaksiyon hızını yükseltir ve Geçiş Hali Teorisi olarak adlandırılan aktivasyon enerjisini düşürür. Geçiş Hali Teorisinde, katalizlenmiş bir reaksiyonun aktivasyon entropisi katalizlenmemiş reaksiyona göre genellikle daha düşüktür. Çünkü geçiş hali translasyon (öteleme) serbestlik kaybı nedeniyle katalizör yüzeyi üzerinde sabitlenir (Şekil 1.2). Sonuç olarak, moleküler çarpışmalar geçiş durumuna varmak için gerekli olan enerjiye sahiptirler. (Metin 2010). Bu nedenle katalizörler, kinetik bir bariyer tarafından

yavaşlayan başka bir deyişle bloke olan reaksiyonları etkinleştirebilirler. Ancak, gözlenen aktivasyon enerjisi terimi ($E_{gözlenen}$) genellikle çok basamaklı katalitik bir reaksiyonun aktivasyon enerjisi için kullanılır. Çünkü bu tür reaksiyonlarda yan ürün eldesi için birçok yol ve bu yüzden de sıcaklık tarafından etkilenen birçok hız sabiti ($k_{gözlenen}$) vardır. $E_{gözlenen}$, bu hız sabitlerinin kombinasyonudur. Katalizörler reaksiyon derecesini değiştirmezler. Tersinir reaksiyonun her iki yöndeki hızını etkilediği için katalizörler, reaksiyonun kimyasal dengesi üzerinde etkiye sahip değildirler. Eğer bir katalizör dengeyi değiştirirse, o zaman katalizör reaksiyon esnasında tükenmiştir ve o artık bir reaktiftir. Bir katalizörün aktivitesi çevrim sayısı (TON) ile katalitik verimi ise çevrim frekansı (TOF) ile açıklanabilir (Metin 2010).



Şekil 1.2. X+Y'nin Z'ye verdiği varsayılan bir ekzotermik kimyasal reaksiyonda bir katalizörün etkisini gösteren genel potansiyel enerji diyagramı. Katalizör varlığı düşük bir aktivasyon enerjisiyle farklı bir reaksiyon yolu başlatır (kırmızı renkli reaksiyon). Son ürün ve tüm termodinamikler aynıdır

1.1.2. Katalizde Anahtar Tanımlar

Bir katalizörün katalitik yaşam süresi genellikle ürünlerin mol sayısının katalizörün mol sayısına bölümüne eşit olan toplam çevrim sayısı (TTON) ile ifade edilir [Eşitlik (1)]. Bu verilen işlemde katalizörün etkisizleştirilmeden önceki toplam katalitik devir numarasını gösterir.

$$TON = \frac{\text{Ürünün molü}}{\text{katalizörün molü}} \quad (1)$$

Çevrim frekansı N bir katalizörün verimini ifade etmek için kullanılır. Q tarafından katalizlenen A'nın B'ye dönüştürülmesi için hız v Eşitlik (2) 'de verilmiştir.

$$A \xrightarrow{Q} B \quad v = \frac{d[B]}{dt} \quad (2)$$

Çevrim frekansı Eşitlik (3) te verilmiştir. $|Q|$ katalizörün molüdür.

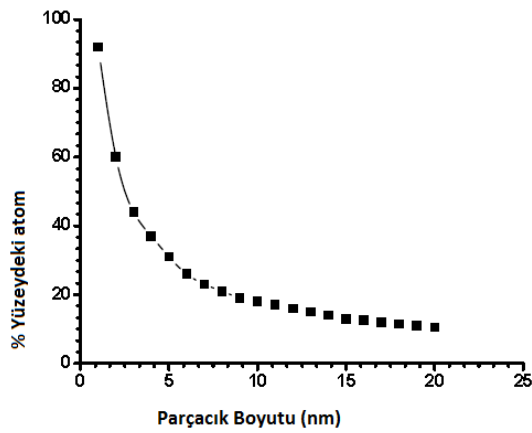
$$N = \frac{v}{|Q|} \quad (3)$$

Seçicilik; herhangi bir katalizör performansının değerlendirilmesinde bir diğer önemli parametredir. Seçici bir katalizör yan ürünlerin minimum miktarıyla istenen ürünü yüksek miktarda sağlar. Yüksek seçicilik atık azaltmak ve daha çok etkili hammadde kullanımını sağlamak için anahtar bir rol oynar.

1.1.3. Heterojen Katalizde Parçacık Boyutunun Azalması ile Katalitik Aktivitenin Artması

Malzemelerin asıl özelliklerinde büyük boyuttan küçük boyuta önemli bir değişim vardır. Bu değişim için en iyi örneklerden biri parçacık boyutunu indirgeyerek heterojen katalizörün etkisini yükseltmesidir çünkü heterojen katalizörün aktivitesi yüzey alanıyla doğrudan ilgilidir (Özkar 2009).

Geçiş metali nanoküpleri atom yüzeyinin yüksek bir yüzdesine sahiptir ve onlar yığın içinde aynı yolda düzenli olmak zorunda değildirler. Açıklayıcı bir örnek olarak Klabunde ve arkadaşları, ölçümlere dayanarak küresel demir (0) nanopartikülleri üzerinde demir atomlarının yüzeyinin yüzdesini hesaplamıştır (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Demir (0) nanokümelere ait ölçüme dayanarak demir atomlarının yüzey yüzdesindeki değişim (Klabunde et al. 1996)

Azalan parçacık boyutuyla yüzey atomlarının artan oranı metal yığınlarla karşılaştırıldığında, yığın eşlerinden daha aktif metal nanopartiküller meydana gelir. Çünkü yüzey atomları basit katalitik prosesler için aktif merkezlerdir. Yüzey metalleri arasında kenar ve köşelerde toplananlar düzlemdekilerden daha aktiftir. Bir tam düzenli dış geometriye sahip metal kümeler 'full-shell' veya 'magic number' olarak gösterilir. Çoğu nanopartikül full shell geometrilerin biri etrafında merkeze dağılır. Her metal atomu, full-shell kümelenmek amacıyla ekstra kararlılık derecesi veren en yakın komşunun maksimum kabuk sayısına sahiptir.

Full-Shell "Magic Number" Clusters					
Kabuk sayısı	1	2	3	4	5
Kümedeki atom sayısı	M ₁₃	M ₅₅	M ₁₄₇	M ₃₀₉	M ₅₆₁
Yüzey atom yüzdesi	92%	76%	63%	52%	45%

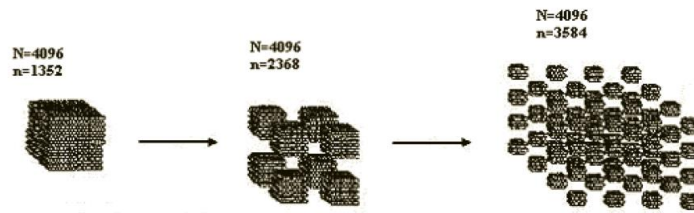
Şekil 1.4. Yüzey atomlarının yüzdesi ve full-shell kümelerdeki atomların toplam kabuk sayısı arasındaki ilişki (Schmid 1990)

1.2. Kolloidal Geçiş Metal Nanoparçacıkları

İzole edilebilen geçiş metal nanopartikülleri 1-10 nm (10-100 Å) boyutunda parçacıklardır. Bu eşsiz özellikleri (Aiken ve ark. 1996) nedeniyle son on yılda geçiş metallerine olan ilgi artmıştır ve bu parçacıklar topaklaşma ile tekil parçacıklar arasında bir kümeleşme göstermektedir (Pool 1990). Bu parçacıkların nanopartikül olarak tanımlanabilmesi için;

- Parçacık büyüklüğü 10 nm den daha küçük boyutlarda ($\sigma \leq 15\%$) olmalı,
- Sentezi tekrarlanabilir olmalı,
- İyi tanımlanabilmeli,
- İzole edilebilmeli,
- Çözülebilir olmalıdır (Feldheim ve Foss 2002).

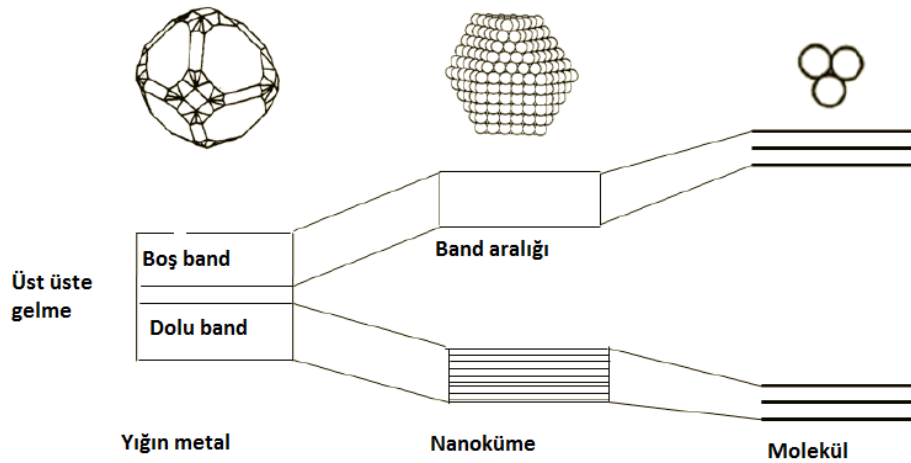
Metal nanopartiküllerini sentezlemenin asıl nedeni, tüm dökme malzemeler gibi klasik fiziğe uymayan kendilerine özgü çok ilginç bilimsel özelliklerinin olmasıdır (Schmid 1994). Bu durum, “Parçacık boyutu azaldıkça yüzey atomlarının sayısı artar” gerçeğine bağlı olarak, Şekil 1.5’te rahatlıkla görülebilir. Ayrıca kuantum boyut etkisi nedeniyle, nanopartiküllerdeki elektronlar, bir, iki ya da üç boyutlu küçük boşluklara hapsedilerek, birkaç atomun sığabileceği boşluklara yerleştirilir (Schmid ve ark. 1999). Bu bağlamda metal nanopartiküllerinin, kuantum noktaları kuantum bilgisayarları, kuantum cihazları (Antonietti ve Göltner 1997), kimyasal sensörler (Elghanian ve Storhoff 1997), ışık yayan diyotlar (Colvin ve ark. 1994), biyolojik uygulamalar için akışkan manyetik sıvılar (Sonti ve Bose 1995), optik (Vossmeier ve ark. 1997) ve son derece etkin ve selektif yeni tip katalizörler (Lewis 1986) gibi pek çok uygulama alanı bulmaktadır.



Şekil 1.5. Toplam atom sayısının yüzey atomlarına oranının parçacık boyutu üzerine etkisi (N= toplam atom sayısı; n= yüzey atomlarının sayısı)

Topaklaşma özelliği olan bir metal parçacık nanometre boyutuna indirgendiği zaman değerlik ve iletkenlik bandındaki yoğunluk durumu azalır ve enerji seviyesinde ayrılma meydana gelir (Şekil 1.6). Nanometre boyutlara indirgenme sonucu meydana gelen birçok fiziksel, elektronik ve kimyasal özelliklerdeki çarpıcı değişimler altın örneğinde açıkça gözlenmektedir. Eğer topaklaşmış altın, çözelti içerisinde 50 nm'lik bir boyuta indirilirse, sarı renk kendiliğinden kaybolur ve maviye döner, mor rengin azalması sonucunda nihayet kırmızıya döner (Schmid 1994). Ayrıca topaklaşmış altın katalitik olarak aktif değil iken nanometre boyutundaki altın nanopartiküllerin katalitik olarak aktif olduğuna dair birçok çalışma vardır.

Bununla birlikte, geçiş metali nanopartikülleri kinetik olarak karardır ve metal topaklaşırsa çözelti içinde kararlı olmaz. Bu nedenle metal topaklanmasını önlemek için özel tedbirler alınmalı ya da çözelti içerisindeki bu tür nanopartiküller hazırlık aşamasındayken çöktürülmelidir (Aiken 2002). Sonuç olarak, çözelti içindeki geçiş metal nanopartiküllerinin kararlı olması metal nanopartikülleri pratik uygulamaları yönünden oldukça önemlidir. Bu yüzden, nanopartiküllerin hazırlanması için sentetik yöntemlere başlamadan önce geçiş metali nanopartikülleri karardlaştırılması ile ilgili uygun bir yaklaşım belirlenmelidir.

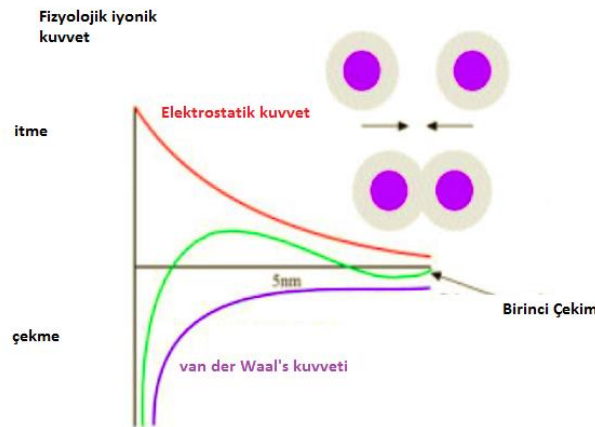


Şekil 1.6. Topaklaşmış metalin molekül yapısına geçişindeki ayrılmış elektronik enerji seviyelerinin oluşumu (Corain 2008)

1.2.1. Geçiş Metal Nanopartiküllerin Kararlaştırılması

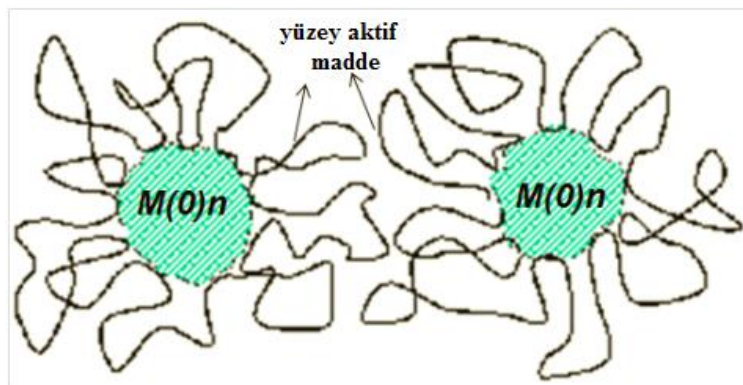
Kolloidal kararlılık literatürlerinde (Hirtzel ve Rajagopalan 1985; Hunter 1987) ve Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) teorisinde (Verwey ve Overbeek 1999) kolloidal dengeleme, elektrostatik ve sterik kararlılığın her ikisinde bulundurması açısından açıkça izah edilmiştir.

a) *Elektrostatik kararlılık*: Parçacıklar arasındaki kolombik itmede pozitif veya negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu, nanoparçacıkların doymamış yüzeyine göre şekillenir. Kolombik itme van der Waals çekimine karşı koyar ve net sonuç şekil 1.7’de sistematik olarak gösterilir. Parçacıklar arasındaki kolombik itme, parçacık mesafesiyle orantılı olarak katlanarak bozunur. Potansiyel enerji için minimum değer sabit bir durumda tanımlanır. Bu nedenle, eğer çift katlardan kaynaklanan elektrik potansiyeli yeteri kadar yüksekse elektrostatik itme toplanmayı önler (Klabunde 2001.)



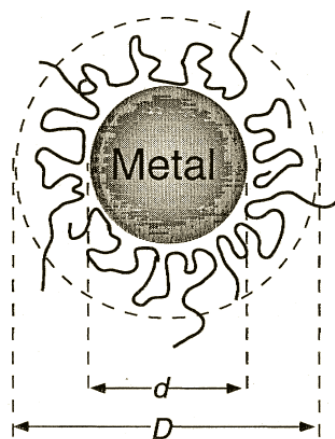
Şekil 1.7. Geçiş metal nanopartiküllerin elektrostatik kararlılığının sistematik gösterimi

b) *Sterik kararlılık*: Polimerler, yüzey aktif maddeler veya nanopartiküllerin yüzeyindeki uzun zincirli ligandlar gibi moleküllerin emilimiyle elde edilir, böylece koruyucu bir tabaka sağlanır. (Ott 2006). Bu büyük adsorbantların metal nanopartiküllerin birbirleriyle bağlantısının kapanmasını önleyen sterik bir bariyer sağladığı Şekil 1.8’de gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Geçiş metal nanopartiküllerin sterik kararlılığının sistematik gösterimi

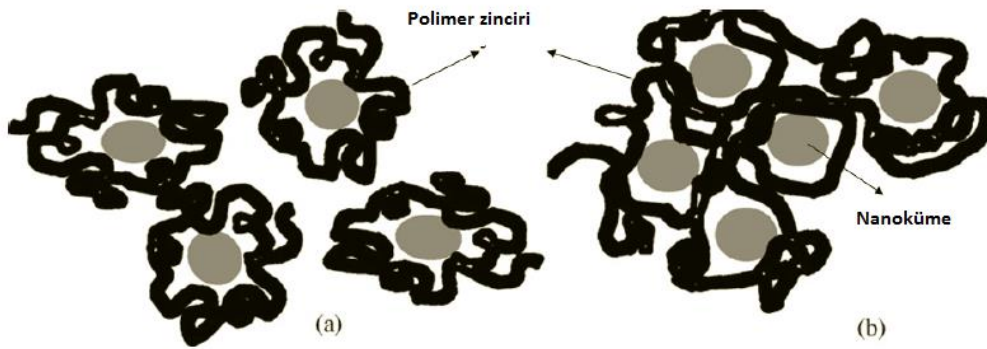
Polimerler sterik kararlılık için yaygın olarak kullanılır ve işlevlerinden dolayı koruyucu maddeler oldukları açıktır. Metal nanopartiküllerde kararlaştırılan polimerin yapısı ve metal nanopartiküllerin yüzeyi üzerine fiziksel olarak adsorblandığı düşünülen polimerlerin yeri Şekil 1.9’da örneklendirilmiştir (Hirai 1986). Adsorplanan polimerlerin ayrıntılı karakterizasyon çalışmaları, oldukça güçlü kimyasal bağ oluşturmak için koordine olabilen polimerler olduğunu göstermiştir. Polimer molekülü birden fazla yerde metal parçalara koordine olabilir.



Şekil 1.9. Polimer kararlı metal nanopartiküllerin yapı modeli

Şekil 1.10’da gösterildiği gibi bir polimer tarafından metal nanopartiküllerin kararlaştırılması için iki model önerilir: a) Bir polimer zinciri tarafından bir nanopartikülün kararlaştırılması (yaygın olarak kabul edilen) ve b) bir polimer zinciri tarafından birçok nanopartikülün kararlaştırılması. Her iki model içinde heterojen

katalitik uygulamalarda en önemli nokta katalitik olarak aktif büyük bir açık yüzeyin hala var olduğu açıkça görülmektedir. Dengeleyici olarak polimerin seçimi, kolloidal halde indirgenen metal parçacıklarının dengelenmesi polimerin yeteneğine, seçilen çözücüye ve metal kolloidal maddesinin çözünürlüğüne bağlıdır (Schmid 1994). Bu nedenle, metal nanopartiküllerin kararlaştırılması için polimerlerin geniş çeşitliliğinin araştırılması önemlidir. Kararlaştırıcı gibi polimer matrisin kullanımı, katalitik aktivite, temel denge ve çözünürlük gibi bazı özellikler nanopartiküllerin geliştirilmesine yardımcı olmaktadır (Hirai 2004).



Şekil 1.10. Bir polimer tarafından metal nanopartiküllerin kararlaştırılması için iki model öne sürülmüştür. a) bir polimer zinciri tarafından bir nanopartikülün kararlaştırılması b) bir polimer zinciri tarafından çok sayıda nanopartikülün kararlaştırılması

Polimer tarafından sterik kararlaştırma elektrostatik kararlaştırmadan daha fazla avantaja sahiptir (Sato ve Ruch 1980; Napper 1983).

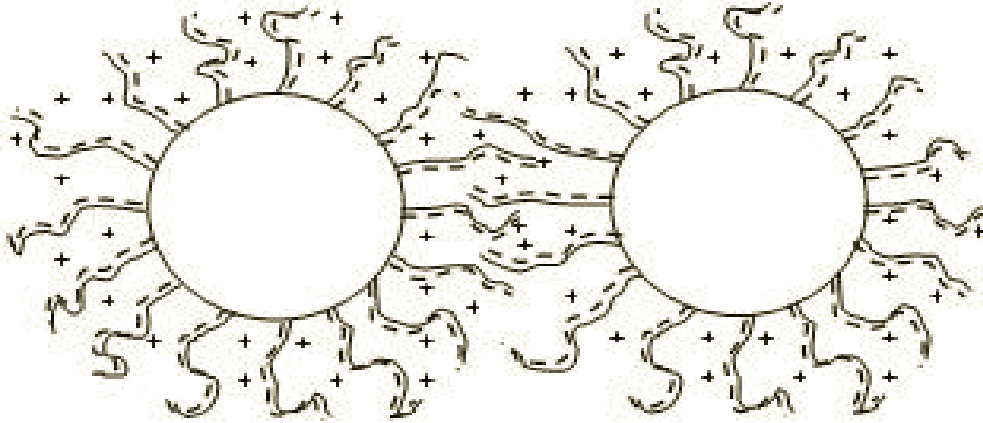
- *Elektrolit varlığına göre duyarsızlık*; örneğin, 1:1 oranında elektrolitler için ($I = z \cdot 2c$), yük denge dağılımı, elektrolitin konsantrasyonu $10^{-1}M$ limitini aştığı zaman pıhtılaşır ve kararlılık olmaz. Polimer zincirlerinin boyutu önemli değildir ve elektrolitin varlığında sterik kararlılık duyarsız kalır.

- *Hem sulu hem susuz dağılım ortamında eşit etki*; yük dengesi, susuz dağılım ortamında sulu ortamdaki daha az etkilidir. Bu ilk olarak susuz ortamın dielektrik sabitinin (<10) düşük olmasına bağlıdır. Bunun aksine sterik kararlılık sulu ve susuz ortamın her ikisinde de etkilidir.

- *Hem düşük hem yüksek katı içeriğinde eşit etki*; susuz ortamda yük dengesinde çift tabakaların kalınlığı fazla olabilir (ortamın düşük dielektrik sabitinden dolayı). Her

parçacığın çevresindeki çift tabaka arasındaki etkileşen jel formundan dolayı, sulu ortamdaki parçacıkların yük dengesinin hazırlanması oldukça zordur.

Genellikle iyonik yüzey aktif maddelerin ifade edilmesiyle kararlılığın türü sağlanır. Polar bir baş grup taşıyan bu bileşikler bir elektriksel çift tabaka oluşturabilir ve bir lipofilik yan zincir sterik itme sağlayabilir (Şekil 1.11). Elektrosterik kararlılık amonyum çifti (Bu_4N^+)/poliokzoanyon ($\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}^{-2}$)'dan oluşabilir.



Şekil 1.11. Geçiş metal nanopartiküllerinin elektrostatik dengelenmesinin sistematik gösterimi

1.2.2. Geçiş Metal Nanopartiküllerinin Hazırlanması

Geçiş metal nanopartikülleri, fiziksel yöntemlerle, kütleli metallerin mekaniksel olarak öğütülmesi ve oluşan nano boyuttaki parçacıklara koloidal koruyucuların ilave edilmesi ile elde edilir (Gaffet 1996). Ancak fiziksel yöntem ile geniş parçacık boyutlu (>10 nm), zayıf dağılımlı nanopartiküller oluşur ve bu nanopartiküller yeniden üretilmediğinden tekrarlanabilir katalitik aktivite göstermezler. Bu nedenle daha çok kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Kimyasal yöntemlerde; nanopartiküller, çekirdeklenme ve metalik atomun büyütülmesi gibi kimyasal teknikler kullanılarak hazırlanır:

- Elektrokimyasal yöntemleri kapsayan geçiş metali komplekslerinin kimyasal indirgemesi (Narayanan ve ark. 2004),
- Fotolitik ve sonokimyasal yöntemleri kapsayan termoliz,

c) Organometalik komplekslerden ligand uzaklaştırma ve ligand değiştirme (Duteil ve ark. 1993) gibi kimyasal indirgeme yöntemleri, geçiş metali tuzlarından laboratuvar koşullarında iyi tanımlanmış bir yüzey bileşimi ve boyut kontrolü ile 1-10 nm boyutuna sahip geçiş metali nanopartiküllerini sentezlemek için en uygun sentez yoludur (Tano ve ark. 1991).

1.2.3. Geçiş Metal (0) Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

Metalik nanopartiküllerin karakterizasyonu karmaşık bir iştir. Birçok görüş, metal nanopartiküllerin yapısının, birleşim, hazırlama metodu, ısıl işlemler, çevresel değişkenler gibi birçok parametreye dayandığını kabul eder. Kolloidal metal nanopartiküllerin özellikleri, büyüklüğü, yapısı ve birleşimini içerir. Metal nanopartiküllerin fizikokimyasal davranışlarını ve özelliklerini tamamen anlamak için bir çok tamamlayıcı tekniğin ilgili parametrelerini hesaplamak gerekir (Cheysaac ve ark. 1995).

Nanopartiküllerin karakterizasyonu için en çok kullanılan teknik, geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve nanopartiküllerin morfolojisini, yapısını, dağılımını ve boyutunun direkt görsel bilgisini sağlayan yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HR-TEM)'dir. Bu teknikte yüksek voltajlı elektron ışını çok ince bir numunenin içinden geçer ve numune alanları bir görüntü oluşturmak için elektron geçişine izin vermez. Bilgisayar, kameralar ve elektroniklerdeki gelişmeler sayesinde, nanopartikül boyutunda ağır atomların görüntüleri, 0.08-0.05 nm'ye kadar çözünürlüğe sahip yüksek voltajlı cihazlarla kolayca görüntülenebilir. Metal nanopartiküllerin karakterizasyonu için kullanılan diğer yöntemler aşağıdaki gibi özetlenebilir:

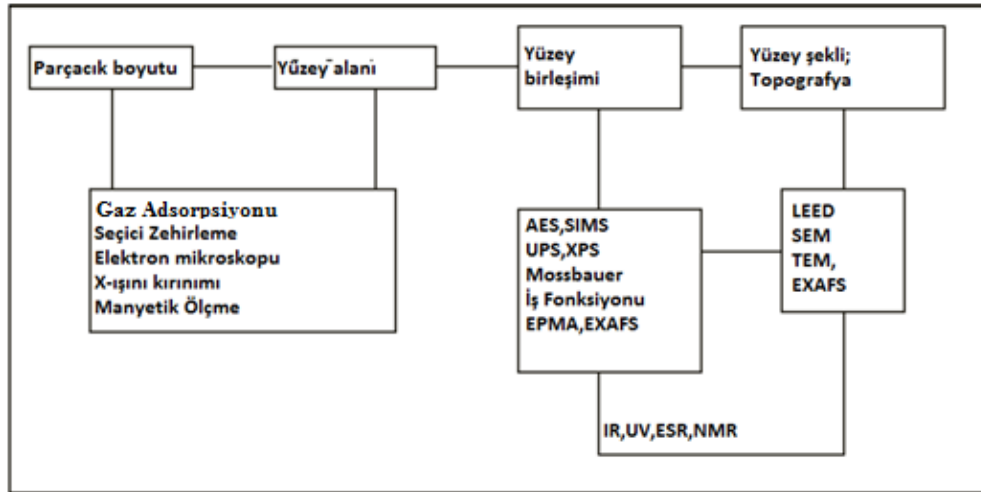
a) *UV-visible spektroskopisi*; metalin indirgenmesi ve kararlaştırıcı varlığında metal nanopartiküllerin oluşumu iyi bir şekilde takip edilebilir (Metin ve Özkar 2009). UV-visible spektroskopisi kullanılarak yapılan gözlemler nanopartiküller için yeni bir emilim özelliğinin gelişmesine ve metalin emiliminin yok olmasına dayanır.

b) *X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)*; materyallerin yüzey kimyasal özelliklerinin tanımlanması için kullanılan yarı kantitatif bir tekniktir. Heterojen katalizde

oldukça önemli bir konu olan metal nanaopartiküllerin yüzeyi üzerindeki metal atomlarının oksidasyon durumu XPS ile tanımlanabilir (Niemantsverdriet 2000).

c) *X-ışını kırınımı (XRD)*; örneğin ortalama kristalografik yapısını inceler ve kimyasal heterojenik bileşiminin yanı sıra, kristalografik kusurları, kristalize boyutlarla ilgili bilgiyi ve çizgi şeklindeki kırınımın doğru analizine izin verir (Wechuysen 2004).

Metal nanopartiküllerin karakterizasyonu için daha az ölçüde kullanılan metotlar ise; tarayıcı elektron mikroskop (SEM), kızılötesi spektroskopisi (IR), elementel analiz (ICP-OES), enerji dağılım spektroskopisi (EDS), nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR), ince yapılı X-ışını soğurma (EXAFS), taramalı tünelleme mikroskopu (STM), atomik kuvvet mikroskopu (AFM)'dir. Şekil 1.12'de nanopartiküllerin karakterizasyonunda kullanılan en yaygın metotların genel bir resmi verilmiştir (Aiken 1999).



Şekil 1.12. Metal nanopartiküllerin karakterizasyonunda sık kullanılan metotlar

1.2.4. Geçiş metal nanopartiküllerin uygulamaları

Geçiş metal nanopartiküller hem kuantum bilgisayarlar veya diğer elektronik cihazlarda ışın yayan diyotlar için, hem de nano merkezli kimyasal sensörlerin katalizdeki olası uygulaması için önemli bir paya sahiptir. Ayrıca nanopartiküllerin, optikte elektronikte veya alt üst yaklaşımıyla oluşturulmuş bir yapı bloğu gibi kullanılan manyetik cihazlarda veya hücre ayırmaları için ferrofluidler gibi olası ek uygulamaları da bulunmaktadır.

2. LİTERATÜR TARAMASI

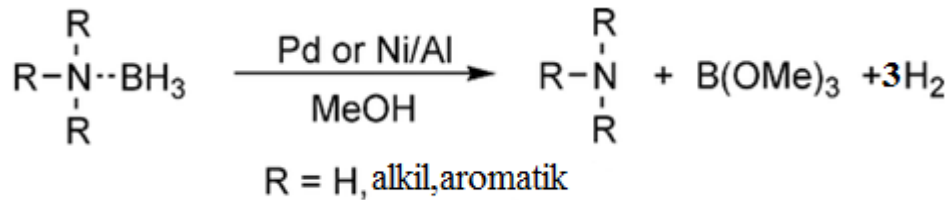
Bu çalışmada, öncül Pd(acac)₂ tuzu ve çeşitli amin bileşikleri ile başlanarak dimetilamin-boranın dehidrojenlenmesindeki en uygun aktiviteye sahip amin bileşiği ile kararlaştırılmış Pd (0) nanopartiküllerin (NPs) oda sıcaklığında toluen içerisindeki katalitik dehidrojenlenmesinin kinetiği incelenmiştir. Oluşan yeni katalizör izole edilerek TEM, XRD, XPS, ATR-IR, ¹¹B-NMR ve UV-Vis spektroskopileri kullanılarak tanımlanmıştır. Her aktif paladyum atomu başına doğrulanmış TTO ve TOF değerlerini bulmak için kantitatif CS₂ zehirlenme deneyleri yapılmıştır.

Katalizörün katalitik ömrü ise toplam çevrim sayısı ölçülerek belirlenmiş, sentezlenen katalizörün izole edilebilirliği ve yeniden kullanılabilirliği test edilmiştir. Ayrıca, farklı karıştırma hızlarına göre incelenen katalitik aktivite için en uygun karıştırma hızı belirlenmiştir. Böylece, dimetilamin-boran bileşiğinin toluen ortamındaki dehidrojenlenme tepkimesi için oda sıcaklığında ve uygun karıştırma hızında katalitik etkinlik gösteren ve 1 mol dimetilamin borandan 1 mol hidrojen gazı elde edilmesini sağlayan Pd (0) katalizörlerinin sentezinin bu yönüyle literatüre önemli katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

Yapılan literatür çalışmaları sonucu, amin-boran bileşiklerinden hidrojen gazı elde etmek için bugüne kadar termoliz, dehidrojenlenme ve hidroliz yöntemleri kullanılmıştır. Dimetilamin boranın dehidrojenlenme tepkimesinde daha çok Ni/Al alaşımı (Robertson 2011), Ni-olefin (Alcaraz 2010; Vogt 2011), Zr ve Ti (Beweries 3(12) 2011; Beweries, 40 (30), 2011, Sloan 2010), Rh (Sloan 2009; Zahmakıran 2009; Chen 2005), Ru (Zahmakıran 2010), Re (Jiang 2007), Titanocene (Luo 2007), Au, Ag, Cu, Pd, Ir ve bimetalik CuAg ve CuAu (Sanyal 2012), PdNPs@Cu-3(btc)(2) (Gülcan 2014) gibi metaller kullanılırken hidroliz tepkimesinde Ru (Çalışkan 2012) metali ile çalışılmıştır. Bu katalizörlerin çoğu *iPr*, Cp(2)M(L)(eta(2)-Me(3)SiC(2)SiMe(3), bis(5H-

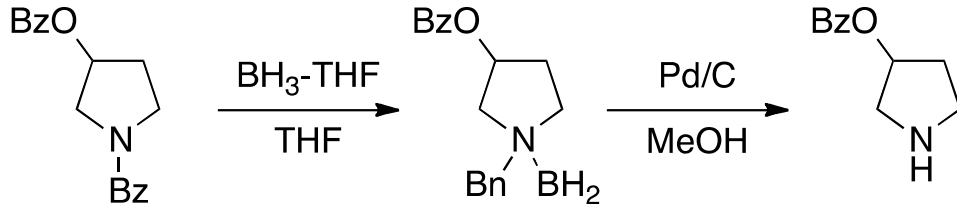
dibenzo[*a,d*]siklohepten-5-il) amin, siklopentadienil, aminopropiltrioksisilan, dimetilamonyum hekzanoat, olefin bileşikleri gibi kararlaştırıcılar kullanılarak reaksiyon ortamı dışında sentezlenip, dimetilamin-boranın dehidrojenlenme ya da hidroliz tepkimelerinde kullanılmıştır. Kullanılan bu katalizörlerin tamamı için, 1 mol dimetilamin boranın dehidrojenlenme reaksiyonlarından yine 1 mol hidrojen gazı elde edilmiştir. Çeşitli homojen veya heterojen paladyum komplekslerinin ve amin boran türevlerinin kullanıldığı farklı tepkimeler ve tepkime sonrası ürünler üzerine literatür özetleri aşağıda sunulmuştur:

Couturier ve arkadaşları (2001) yayımladıkları çalışmalarında paladyum ve raney nikelin [Raney katalizörleri saf metal tozlarının oksitleri ve hidroksit karışımlarının birleşmesinden meydana gelmektedir (Cho 2004)] amin boranın metanolizini katalizlediğini bulmuşlardır. Bu nedenle güçlü amin komplekslerinin metanol içinde Pd/C veya Raney Ni ile basit bir yolla serbest bırakılabildiği tartışılmıştır. Bu yöntem birincil, ikincil, üçüncül ve aromatik aminler için geçerlidir ve reaksiyon şartlarının yumuşaklığı değişken fonksiyonel grupların korunmasına olanak sağlamıştır.



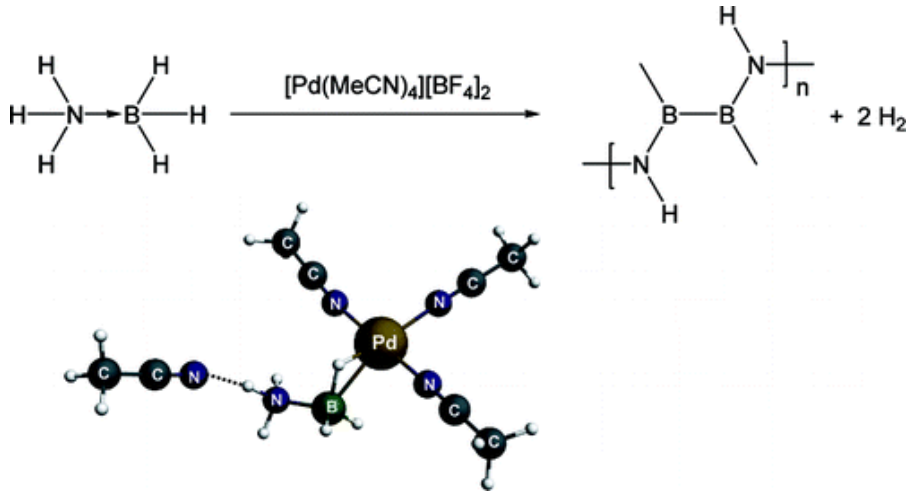
Şekil 2.1. Amin komplekslerinin metanol içinde Pd/C veya Raney Ni ile basit bir yolla serbest bırakılması

Couturier ve arkadaşları (2001) yayımladıkları çalışmalarında, çok çeşitli fonksiyonel grupların azaltılabildiği paladyum katalizörü ile amin boranların metanolizi sonucu indirgen maddeler sentezlenmiştir. Çalışmada bir O-benzoil varlığında bir N-benzoilin kemoselektif ayrılması boran-benzilamin oluşumu ve ardından metanoliz/hidrojenolizi gerçekleştiği gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Bir O-benzoil varlığında bir N-benzoilin kemoselektif ayrılmasını sağlayan boran-benzilaminin metanoliz/hidrojenolizi ile benzamidin indirgenmesi

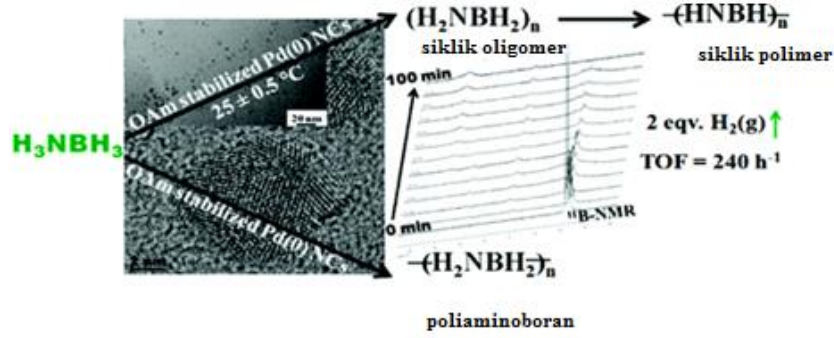
Kim ve arkadaşları (2010) yayımladıkları çalışmalarında, katyonik Pd(II) kompleksleri ile 25 °C’de 60 saniyeden daha az sürede 2 eşdeğer hidrojenin serbest bırakılmasıyla en verimli şekilde amonyak boranın dehidrojenlenmesini katalizlemişlerdir. Hidrojen atomlarının çoğunu amonyak boranın bor atomlarından elde etmişlerdir. Dehidrojenlenme reaksiyonunun ilk adımını yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları kullanılarak geliştirilmişlerdir.



Şekil 2.3. Katyonik Pd (II) kompleksleri tarafından 25°C’de amonyak boranın dehidrojenlenmesi

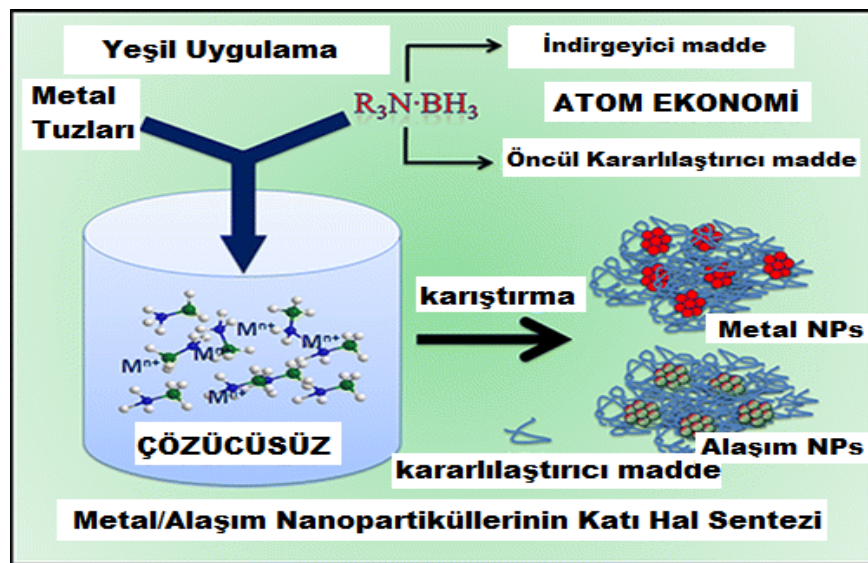
Duman ve arkadaşları (2011) yayımladıkları çalışmalarında, 3,2 nm parçacık boyutunda Pd (0) NPs’i, oda sıcaklığında THF içinde amonyak boranın (AB) dehidrojenlenmesi boyunca OAm varlığında Pd(acac)₂’ın indirgenmesiyle üretmişlerdir. OAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs TEM, HRTEM, XRD, UV-vis ve FT-IR teknikleri ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmada oda sıcaklığında düşük katalizör konsantrasyonu ile AB’den 2 eşdeğer hidrojen gazı elde edilmiştir. Birinci ve ikinci eşdeğer hidrojen üretimi

240 h⁻¹ çevrim frekansı ile 20 ve 100 dakikada elde edilmiştir. Yapılan karbondisülfür deneyleri ile OAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'in heterojen katalizör olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca bu çalışmada AB'nin katalitik dehidrojenlenmesi hız kanunlarını ve aktivasyon enerjisi tanımlamak için kinetik veriler rapor edilmiştir.



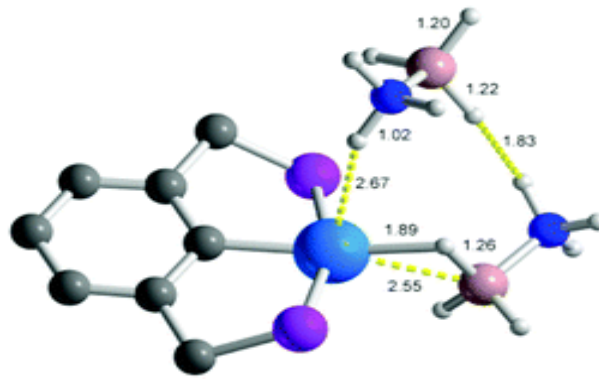
Şekil 2.4. Oda sıcaklığında OAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs tarafından katalizlenen amonyak boranın dehidrojenlenme sonrası ürünleri ve ¹¹B-NMR spektrumu

Sanyal ve arkadaşları (2012), dimetilamin boran, trietilamin boran ve amonyak boran kullanarak 10 nm'den küçük boyutlu monometalik Au, Ag, Cu, Pd, Ir ve bimetalik CuAg ve CuAu alaşım nanopartiküllerini katı faz sentezleme tekniği ile elde etmeyi başarmışlardır. En küçük ve kontrol edilebilen parçacık boyutlu nanopartikülleri amonyak boran kullanarak aydınlatmışlardır.



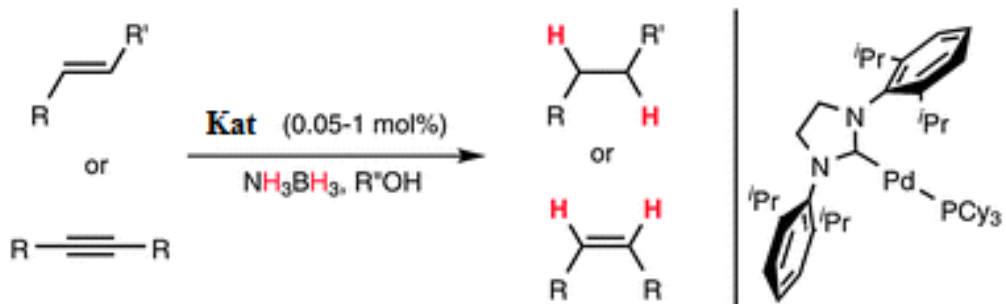
Şekil 2.5. Monometalik ve bimetalik nanopartiküllerin katı hal tekniği ile sentezi

Rossin ve arkadaşları (2013) yayımladıkları çalışmalarında, amonyak boran (NH_3BH_3 , AB) ve dimetilamin boranın (NHMe_2BH_3 , DMAB) katalitik dehidrojenasyonunda Pd-II kompleksiyle $[(\text{PCP})\text{-P-tBu Pd}(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$ [$(\text{PCP})\text{-P-tBu} = 2,6\text{-C}_6\text{H}_3((\text{CH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)\text{-Bu-t})(2)$] katalitik dehidrojenasyonunda yan ürün olarak eşdeğer amin boran başına bir eş değer H_2 elde edildiği saptanmıştır. Bu işlemler çok çekirdekli (P-31, H-1, B-11) NMR spektroskopisiyle takip edilmiş ve hidrojen üretim hızı ve göreceli hız sabitleri kinetik ölçümler ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon mekanizmasının modeli bir DFT (M06//6-31+G(d,p) yardımıyla araştırılmış ve mekanik resim hesaplamalarda yardımcı olmuştur.



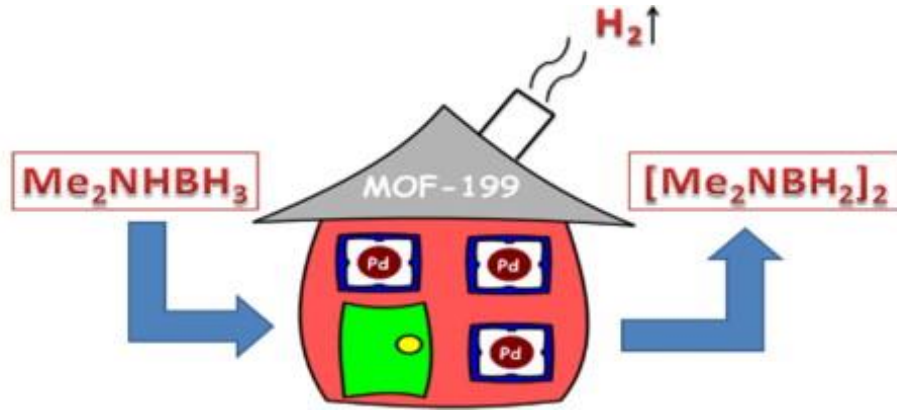
Şekil 2.6. $[(\text{PCP})\text{-P-tBu Pd}(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$ kompleksine ait X-ışınları görüntüsü

Hartmann ve arkadaşları (2013) yaptıkları çalışmada, $[\text{Pd}(\text{NHC})(\text{PR}_3)]$ komplekslerinin amonyak boranın dehidrojenasyonunda ve çok düşük katalizör yüklemelerinde doymamış bileşiklerin hidrojenasyonunda aktif katalizörler olduğu gösterilmiştir (bazı yüzeyler için % 0,005 mol)



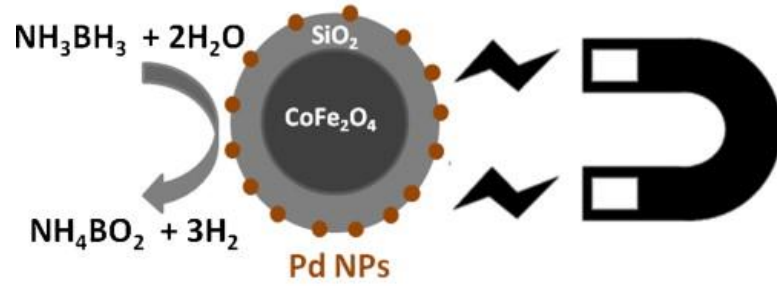
Şekil 2.7. $[\text{Pd}(\text{NHC})(\text{PR}_3)]$ komplekslerinin amonyak boran varlığındaki doymamış bileşiklerin hidrojenasyonu

Gülcan ve arkadaşları (2014) yaptıkları çalışmada (PdNPs@Cu-3(btc)(2)) yapısı Cu-3(btc)(2)'nin dış yüzeyi üzerinde desteklenen paladyum (0) nanoparçacıklarının oda sıcaklığında toluen içerisinde DMAB'ın dehidrojenlenmesi boyunca Cu-3(btc)(2) üzerine yerleştirilebilen Pd(acac)₂'in indirgenmesinden oluşturmuşlardır. Karakterize edilen bu yeni Pd (0) nanoparçacıklarının oda sıcaklığında DMAB'ın dehidrojenlenmesinde yeniden kullanılabilirlik performans üstünlüğüyle en aktif ve en uzun ömürlü nanokatalizör olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.8. PdNPs@Cu-3(btc)(2) nanoparçacıkları tarafından katalizlenen DMAB'ın dehidrojenlenmesi

Albayrak ve arkadaşları (2014), kalıcı bir mıknatıs kullanılarak reaksiyon ortamından izole edilen ve amonyak boranın hidrolizi boyunca oluşturulan silika ile kaplanmış kobalt ferrit üzerinde desteklenen paladyum(0) nanoparçacıklarını (Pd (0)/SiO₂-CoFe₂O₄), ICP-OES, XRD, TEM, TEM-EDX, XPS ve N₂ adsorpsiyon desorpsiyon tekniklerini kullanarak karakterize etmişlerdir. Pd (0)/SiO₂-CoFe₂O₄'nin manyetik olarak izole edilebilir, yüksek ölçüde aktif ve geri dönüştürülebilir bir katalizör olduğu saptanmıştır. TOF değeri 198 mol H₂ (mol Pd dk) olarak bulunmuştur. Bu çalışmada aynı zamanda, reaksiyonun aktivasyon enerjisi 52 ± 2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



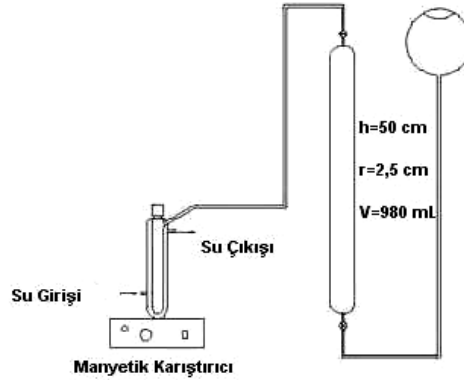
Şekil 2.9. Kalıcı bir mıknatıs kullanılarak reaksiyon ortamından izole edilen ve amonyak boranın hidrolizi boyunca oluşturulan silika ile kaplanmış kobalt ferrit üzerinde desteklenen paladyum (0) nanoparçacıkları

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Paladyum (II) asetilasetonat ($\text{Pd}(\text{acac})_2$, % 99), dimetilamin boran (Me_2NHBH_3 , DMAB, % 97), oleyilamin ($\text{CH}_3\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{NH}_2$), dodesilamin ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$, DodAm, \geq % 99), hekzilamin ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$, HexAm, \geq % 99) karbon disülfür (CS_2 , \geq % 99,9) toluen ve hekzan Sigma-Aldrich®, etil alkol ise Merck® marka kullanılmıştır. Toluen azot gazı altında 12 saat boyunca distillendi. Tüm cam malzemeler ve teflon kaplı magnetik karıştırıcı barlar distile sudan geçirildikten ve asetonla yıkandıktan sonra 110 °C de bir kaç saat etüvde kurutuldu.

3.2. Yöntem



Şekil 3.1. Katalitik tepkimelerde kullanılan düzenek

Dimetilamin boranın dehidrojenlenme reaksiyonu, azot atmosferi altında ve Şekil 3.1’de gösterilen deneysel sistemler kullanılarak çıkan hidrojen gazının ölçülmesi ile aşağıda tanımlandığı gibi yapıldı (Zahmakıran ve Özkar 2006).

Yüksek aktiviteye sahip dodesilamin (DodAm) bileşiği ile kararlılaştırılmış Pd (0) nanopartiküllerinin (NPs) katalizörlüğünde dimetilamin-boran (DMAB)'ın dehidrojenlenmesi için; saniyede 850 rpm karıştırma hızına sahip (IKA®C-MAG) magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilen 50 mL'lik ceketli reaksiyon balonu, 0,1°C hassasiyetli 10°C ile 90°C aralığında istenilen sabit sıcaklığı sağlayan (PolyScience) su sirkülatörüne ve içerisi su ile doldurulan 50 cm yüksekliğindeki ve 2,5 cm çapındaki daha önceden kalibre edilmiş cam kolona plastik hortumlarla bağlandı. Reaksiyon ortamının sıcaklığı $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de sabitlendi. Reaksiyon sonucu çıkan hidrojen gazının hacmi cam kolon içerisindeki suyun hareketi ile zamana karşı ölçüldü.

3.3. DodAm ile Kararlılaştırılmış Pd (0) Nanoparçacıklarının Reaksiyon Ortamında Eldesi ve Beraberinde DMAB'ın Dehidrojenlenmesi

Bütün reaksiyonlar standart Schlenk tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Hem DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0)NPs eldesi hem de dimetilamin boranın dehidrojenlenmesi su dolu cam kolona bağlanan ceketlenmiş reaksiyon balonu içerisinde aynı anda sağlandı. DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0)NPs, DMAB'ın dehidrojenlenmesindeki katalitik aktivitesi hidrojen üretim oranı ölçülerek belirlendi. 4 eşdeğer DodAm stok çözeltisi, 10 mL toluen içerisinde 74,14 mg DodAm ($\text{MW} = 185,35 \text{ g.mol}^{-1}$, $d = 0,806 \text{ g.mL}^{-1}$) çözülerek hazırlandı. Sonra, 2,0 mM (3,04 mg) Pd(acac)₂ alınarak ceketlenmiş reaksiyon ortamına eklendi ve 1 ml DodAm stok çözeltisi ile bir süre karıştırılarak çözüldü ve cam balon plastik tıpayla kapatıldı. Daha sonra, üzerine 200 mM (58,29 mg) dimetilamin boranın 4 mL toluen içerisindeki çözeltisi enjektörle reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de sabitlendi. DodAm-Pd karışımının molar oranları 1,0-10,0 eşdeğer arasında çeşitlendirildi. Çözelti renginin hızlı bir şekilde sarıdan siyaha dönmesiyle Pd²⁺ iyonlarının indirgendiği ve yeni Pd katalizörünün oluştuğu anlaşıldı. Hidrojen gazı çıkışı beklemeden başladı. Katalitik reaksiyon ortamında hidrojen gazı üretimi gaz çıkışının artık gözlenmediği ana kadar her dakika su dolu cam kolondan izlenerek kaydedildi. Hidrojen çıkışı bittikten sonra deney sonlandırıldı, ceketlenmiş reaksiyon balonun su dolu cam kolonla bağlantısı kesildi. Ek olarak elde edilen nanopartiküllerin topaklanmadığı ve günler sonra bile oldukça kararlı olduğu gözlemlendi.

3.4. Pd (0) NPs'in Katalitik Aktivitesi Üzerine Dodesilaminin Etkisi

DMAB'ın dehidrojenlenme reaksiyonundaki Pd (0) NPs katalitik aktivitesi üzerine DodAm derişiminin etkisini çalışmak için, katalitik aktivite testleri sıcaklık ($25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$), Pd derişimi (2,0 mM) ve DMAB konsantrasyonu (200 mM) sabit tutularak sadece Dod Am derişimleri (1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 ve 8,0 eşdeğer) ile çeşitlendirilerek gerçekleştirildi. Bütün tepkimelerde çözücü (toluen) hacmi toplam 5 mL olarak sabit tutuldu. Bütün reaksiyonlar Bölüm 3.3.'de tanımlandığı gibi yapıldı. DMAB'ın dehidrojenlenme reaksiyonundaki Pd (0) NPs'in en iyi kararlılığı ve en yüksek aktivitesi dodesilaminin metalle oranı 4 olduğu durumunda ulaşıldı. Bu nedenle [DodAm]/[Pd] oranı bütün reaksiyonlarda 4 olarak seçildi.

3.5. DodAm ile Kararlılaştırılmış Pd (0) NPs Tarafından Katalizlenen DMAB'ın Katalitik Aktivitesi Üzerine Karıştırma Koşullarının Etkisi

Karıştırma koşullarının DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs tarafından katalizlenen DMAB'ın katalitik dehidrojenlenmesine olan etkisini incelemek amacıyla oda sıcaklığında ve farklı karıştırma hızlarında (250, 650, 850 ve 1050 rpm) bir dizideney (200 mM DMAB, 2 mM Pd(acac)₂, 8 mM DodAm) yapıldı. Bütün reaksiyonlar Bölüm 3.3.'de tanımlandığı gibi yapıldı. DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs tarafından katalizlenen DMAB'ın katalitik dehidrojenlenmesindeki en yüksek aktivite ve kararlılık 850 rpm karıştırma hızı ile gözlemlendi. Bu nedenle, tüm katalitik testlerde bundan sonra karıştırma hızı 850 rpm'e ayarlandı.

3.6. DMAB'ın Dehidrojenlenmesindeki DodAm ile Kararlılaştırılmış Pd (0) NPs'in Katalitik Aktivitesi

Reaksiyon ortamında elde edilen DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs kullanılarak DMAB'ın katalitik dehidrojenlenmesinin hız yasasını belirlemek için üç farklı grupta birçok deney Bölüm 3.3'te tanımlandığı gibi yapıldı.

Reaksiyon ortamında elde edilen DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs tarafından katalizlenen DMAB'ın dehidrojenlenmesinin kinetik çalışması tepken miktarına,

katalizör miktarına ve sıcaklığa bağlı olarak çalışıldı. Bütün deneylerde [DodAm]/[Pd]=4 olarak alındı.

İlk grup deneylerde, DMAB derişimi 200 mM, reaksiyon sıcaklığı $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ olarak sabitlendi ve Pd(acac)₂ miktarı 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 ve 3,0 mM olarak çeşitlendirildi.

İkinci grup deneylerde, Pd(acac)₂ derişimi 2,0 mM, sıcaklık $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ olarak sabitlendi ve DMAB derişimi 100, 150, 200, 250 ve 300 mM olarak çeşitlendirildi.

Üçüncü grup deneylerde ise, DMAB derişimi 200 mM, Pd(acac)₂ derişimi 2,0 mM olarak sabitlenirken sıcaklıklar 20,0, 25,0, 30,0, 35,0 ve 40,0°C olarak çeşitlendirildi. Elde edilen grafiklerden aktivasyon enerjisi (E_a), standart aktivasyon entalpisi (ΔH^{\ddagger}) ve standart aktivasyon entropisi (ΔS^{\ddagger}) hesaplandı.

Katalizörün yaşam ömrü (TTO) deneyine, 1 mM Pd(acac)₂ (1,52 mg) ile 100 mM (29,15 mg) DMAB alınarak $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de başlandı. Hidrojen çıkışı cam kolondan her dakika izlendi ve tamamlandıktan sonra yeniden dimetilamin boran ilavesi yapıldı. Bu işlem hidrojen çıkışı tamamen bitene kadar tekrarlandı.

Çıkan hidrojen miktarı için her dakika reaksiyon balonuna bağlanmış ve daha önceden kalibre edilmiş cam kolondaki su seviyesi izlenerek her grup ve deney için ayrı ayrı ölçüm alındı. Ölçülen hidrojenin hacmine (mm olarak) karşı zaman verileri Microsoft Office Excel 2007 ve Origin 8,0 programlarına eklendi ve daha sonra hidrojenin ölçümü uygun birim (mL) değerlerine dönüştürüldü.

3.7. DodAm ile Kararlılaştırılmış Pd (0) NPs ve Dehidrojenlenme Ürünlerinin Karakterizasyonu

TEM deneyleri için kullanılan DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs Bölüm 3.3'de tanımlandığı gibi, hidrojen üretimiyle birlikte reaksiyon ortamında elde edildi. Oluşturulan DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs etanol ile yıkandıktan sonra bir cam pipet yardımıyla silikon oksit kaplı bakır TEM grid üzerine yerleştirildi ve çözücü uçana dek kurutuldu. Grid üzerindeki bu örnek JEM-2010F (JEOL) (200 kW) TEM cihazı ile

analiz edildi. DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs 100 ve 400 K (işlem sıcaklık aralığı) arasında büyütülerek ölçüldü. DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs tanecik büyüklükleri, bağlantısız parçacıklar sayılarak hesaplandı. Büyüklük dağılımları çap ve standart sapma olarak her biri tek tek belirlendi.

Elde edilen DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'nin XRD ölçümleri Rigaku ultima-IV cihazı ile oda sıcaklığında Cu K α radyasyonu ile (dalga boyu, $\lambda=1,54051 \text{ \AA}$, 40 kV, 55 mA) ve 2 θ aralığı 5-90° olacak şekilde yapıldı. XPS analizi yarı-küresel SPECS EA 300 spektrometresi ile monokromatik Al K α radyasyonu ile (48,1 W 200,0 μ 45.0° 187,85 eV) yapıldı. Pd(acac)₂ tuzunun ve DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs UV görünür bölge elektronik spektrumu etanol içerisinde Shimadzu-1800 spektrometresi ile kaydedildi. Me₂NHBH₃'ün dehidrojenlenme sonrası dimerik ürüne ((Me₂NBH₂)_n) dönüşümünü kontrol etmek için reaksiyon boyunca ¹¹B-NMR spektroskopisi kullanıldı. ¹¹B-NMR spektrumu Bruker Avance DPX 400 (işlem frekansı 128,15 MHz) ile kaydedildi. Me₂NHBH₃'ün ve dehidrojenlenme sonrası dimerik ürünün ((Me₂NBH₂)_n) infrared spektrumu Perkin Elmer A 100 ATR-IR spektroskopisi kullanılarak elde edildi.

3.8. DMAB'ın Katalitik Dehidrojenlenmesindeki DodAm ile Kararlaştırılmış Pd (0) NPs'nin Kantitatif CS₂ Zehirlenmesi

CS₂, metal parçacıklı katalizörlerin heterojenliğinin test edilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu zehirlenme deneyinde, 2,0 mM Pd(acac)₂, 8 mM DodAm ve 200 mM DMAB ile 25,0 \pm 0,1°C da başlatılan dehidrojenlenme reaksiyonunun % 50 dönüşümünden sonra paladyum derişiminin 0,1, 0,2, 0,4, 0,8 ve 1,6 eş değeri olacak şekilde hazırlanan CS₂ eklenerek yapıldı. Katalitik aktivite CS₂ ilavesinden önce ve sonra hidrojen çıkış miktarı izlenerek ölçüldü.

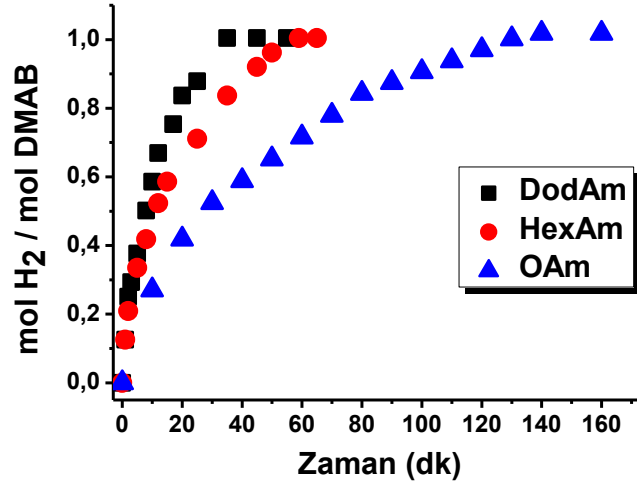
3.9. Dimetilamin Boranın Dehidrojenlenmesinden Elde Edilen DodAm ile Kararlılaştırılmış Pd (0) Nanopartiküllerinin İzole Edilebilirliği ve Yeniden Kullanılabilirliği

Bölüm 3.3’de tanımlandığı gibi 2,0 mM Pd(acac)₂’ın 1 mL DodAm stok çözeltisinde çözünmesinden sonra üzerine 200 mM DMAB’ın 4 mL toluen içerisindeki çözeltisi eklenerek gerçekleştirilen dehidrojenlenme reaksiyonu sonunda, katı haldeki partiküller yeni ve temiz bir tüpe aktarıldı; bu partiküller etanol ile 3x10 mL defa yıkandıktan sonra süzgeç kâğıdı ile süzülerek koyu kahverengi toz izole edildi. Bu izole edilen kolloid tartıldı ve üzerine dimetilamin boran eklenerek aktivitesi test edildi. Bu ilk uygulamadan sonra aynı işlem aynı koşullar altında beş kez tekrarlandı.

4. BULGULAR

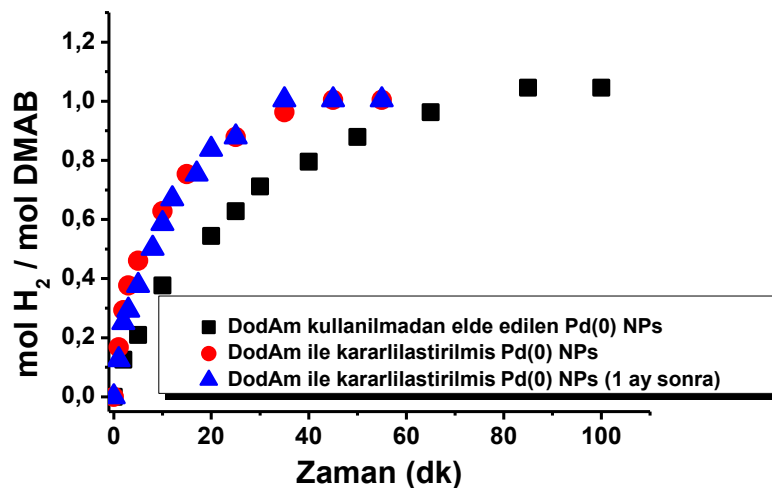
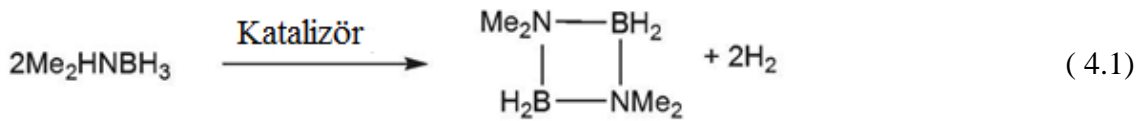
4.1. DodAm ile Kararlılaştırılmış Pd (0) NPs'in Sentezi ve Beraberinde DMAB'ın Dehidrojenlenmesinden Hidrojen Eldesi

Hidrojen eldesi için, çeşitli amin bileşikleri (OAm, DodAm ve HexAm) ile Pd(acac)₂ tuzu DMAB'ın dehidrojenlenmesinde sınıandı. Pd(acac)₂ tuzu ile birlikte kullanılan tüm amin bileşiklerinin oda sıcaklığında DMAB'ın dehidrojenlenmesinden hidrojen eldesi için aktif olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.1). DMAB'dan hidrojen çıkışı sağlayan en aktif Pd (0) NPs'nin DodAm kullanılarak elde edilen katalizör olduğu Şekil 4.1'de açıkça görülmektedir. Diğer amin bileşiklerinde olduğu gibi DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs'de de DMAB'ın dehidrojenlenme tepkimesinden hidrojen gazı çıkışının beklemeksizin hızlı bir şekilde başladığı ve reaksiyonun yaklaşık 40 dk sürdüğü gözlenmektedir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. 2,0 mM Pd(acac)₂ ve 4 eşdeğer amin bileşikleri kullanılarak 200 mM DMAB'ın oda sıcaklığındaki dehidrojenlenmesinin tipik mol H₂ / mol DMAB'a karşı zaman grafiği

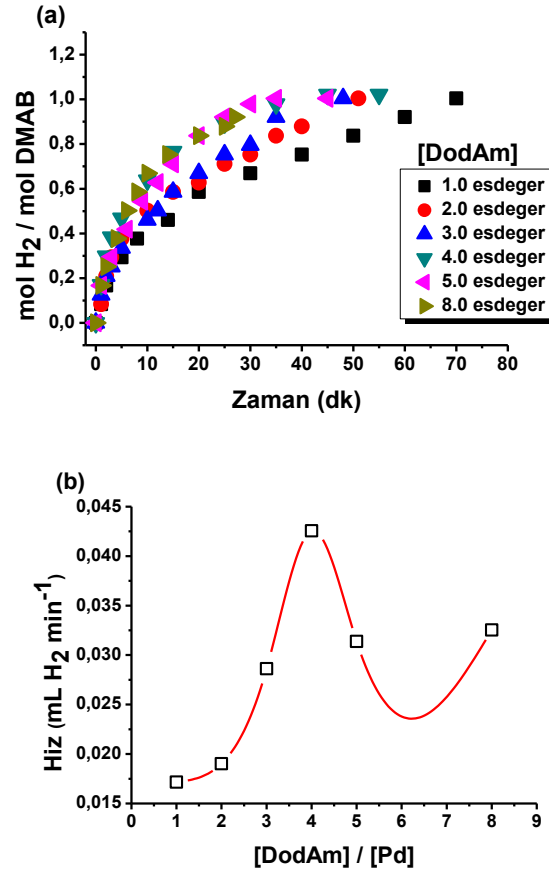
Reaksiyonda yaklaşık 40 dakikalık süre boyunca hidrojen çıkışı aralıksız devam ederken ilk dakikalardan itibaren Pd^{2+} 'nin Pd^0 'a indirgenmesinin yani yeni katalizör oluşumunun çözelti renginin sarıdan siyaha dönüşümüyle başladığı açıkça izlenmektedir. Şekil 4.2'de gözlemlendiği gibi, DodAm kullanılarak elde edilen Pd (0) NPs katalizörlüğündeki DMAB'ın dehidrojenlenmesinin aynı koşullarda DodAm kullanılmadan elde edilen Pd (0) NPs'ne oranla daha aktif ve kararlı olduğu ve daha kısa sürede gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Ayrıca, DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'nin aylar sonra bile kararlılığını ve aktivitesini koruduğu gözlenmektedir (Şekil 4.2). Gözlenen 1 eş değer hidrojen gazının tamamının neredeyse katalizör oluşumuyla birlikte yaklaşık 40 dakika içinde hızlı olarak çıktığı açıkça gözlenmektedir. Bu durum DMAB tarafından $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 'in indirgenmesi sonucu reaksiyon ortamında oluşan DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'nin DMAB'ın dehidrojenlenmesinde aktif katalizör olduğunu ve 1 mol DMAB'ın dehidrojenlenmesinden 1 mol H_2 elde edildiğini göstermektedir. Dimetilamin boranın tamamının siklik dimere dönüşümünü gösteren reaksiyon şeması aşağıdaki gibidir:



Şekil 4.2. DodAm'siz ve DodAm'li Pd (0) NPs'nin katalizörlüğünde ve DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'nin 1 ay sonra kullanılması sonucunda DMAB'ın oda sıcaklığındaki dehidrojenlenmesinin tipik mol H_2 / mol DMAB'a karşı zaman grafiği (2,0 mM $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ve 4 eşdeğer DodAm, 200 mM DMAB)

4.2. Dodesilamin Derişiminin Pd (0) NPs'in Katalitik Aktivitesi Üzerine Etkisi

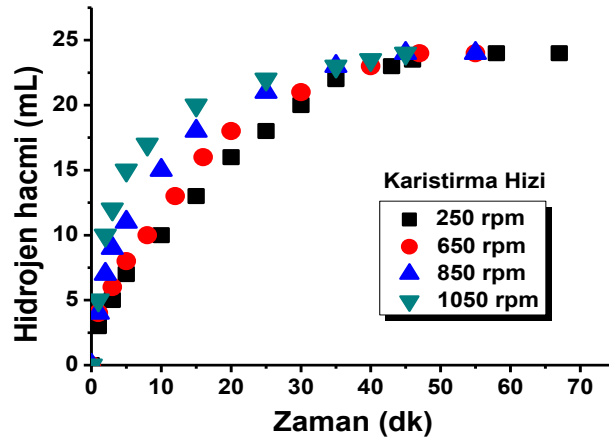
Reaksiyon ortamında elde edilen DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs tarafından katalizlenen DMAB'ın dehidrojenlenmesinin kinetik çalışmalarına başlamadan önce, kararlılaştırıcının metale oranını çeşitlendirerek bir seri deneysel çalışma yapıldı. Şekil 4.3 DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs tarafından $25 \pm 0,1$ °C'de katalizlenen DMAB'ın dehidrojenlenmesi için hidrojen üretim hızına karşı $[\text{DodAm}]/[\text{Pd}]$ oranını göstermektedir. Şekil 4.3'de $[\text{DodAm}]/[\text{Pd}]=4$ oluncaya kadar kararlılaştırıcı derişimi arttıca hidrojen üretim hızının arttığı, sonra azaldığı ve hatta sabitlendiği açıkça görülmektedir. Hem katalitik aktivite hem de nanapartikllerin kararlılaştırılması dikkate alındığında $[\text{DodAm}]/[\text{Pd}]=4$ 'n bütün kinetik çalışmalar için uygun olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.3.(a) $25,0 \pm 0,1$ °C'de 200 mM DMAB ve altı farklı kararlılaştırıcı derişimi (1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 ve 8,0 mM) arasında gerçekleşen katalitik dehidrojenleme tepkimesi esnasında elde edilen mol H₂ / mol DMAB'a karşı zaman grafiği (b) Hidrojen retim hızına karşı $[\text{DodAm}]/[\text{Pd}]$ oranı eğrisi.

4.3. Karıştırma Koşullarının DodAm ile Kararlılaştırılmış Pd (0) NPs Tarafından Katalizlenen DMAB'ın Katalitik Aktivitesi Üzerine Etkisi

Molar oranı $[DodAm]/[Pd]=4$ olan Pd (0) NPs'nin DMAB'ın dehidrojenlenmesinde oldukça aktif olduğu anlaşılmıştır. Burada gaz ve yoğunlaştırılmış faz yüzeyindeki hızlı dehidrojenlenme reaksiyonunun karıştırma hızı ile bağıntısı önemli bir konu olarak irdelenmektedir. $[DodAm]/[Pd]=4$, $[Pd]=2,0$ mM ve $[DMAB]=200$ mM olacak şekilde karıştırma hızını (rpm) çeşitlendirerek $25 \pm 0,1$ °C'de bir seri deneysel çalışma yapıldı. Şekil 4.4'de DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs tarafından $25 \pm 0,1$ °C'de katalizlenen DMAB'ın çeşitli karıştırma hızındaki dehidrojenlenmesinin zamana karşı hidrojen miktarını gösteren eğri görülmektedir. Şekil 4.4'de görüldüğü gibi karıştırma hızı arttıkça hidrojen üretim hızı artarken, reaksiyon süresi azalmaktadır. Katalitik aktivite ve nanopartiküllerin kararlılaştırılması dikkate alındığında en uygun karıştırma hızının 850 rpm olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle bütün kinetik çalışmalarda karıştırma hızı 850 rpm olarak ayarlanmıştır.



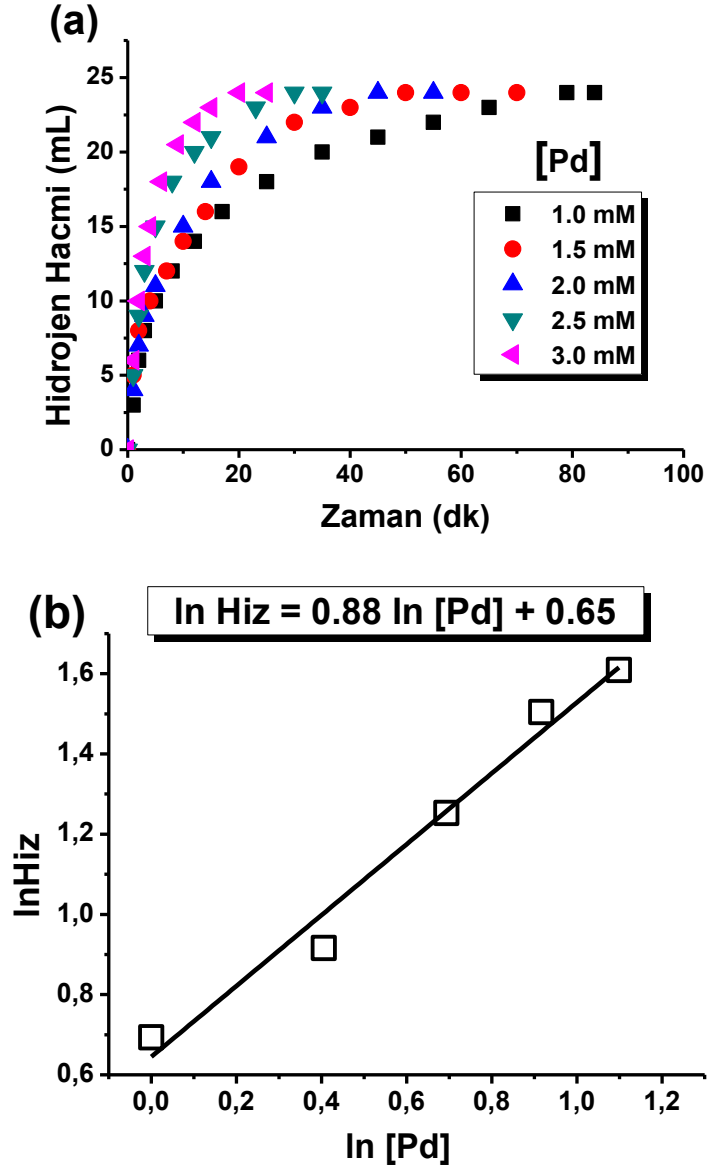
Şekil 4.4. $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de 200 mM DMAB ve dört farklı karıştırma hızında gerçekleşen katalitik dehidrojenlenme tepkimesi esnasında elde edilen mol H_2 / mol DMAB'a karşı zaman grafiği

4.4. Dodesilamin ile Kararlılaştırılmış Pd (0) NPs Tarafından Katalizlenen DMAB'ın Dehidrojenlenmesinin Kinetik Çalışmaları

Reaksiyon ortamında elde edilen DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs tarafından DMAB'ın dehidrojenlenmesinin kinetik çalışmalarını açıklamak için bir seri deney yapıldı. Bu deneyler kataliz derişimine, tepken derişimine ve reaksiyon sıcaklığına bağlı

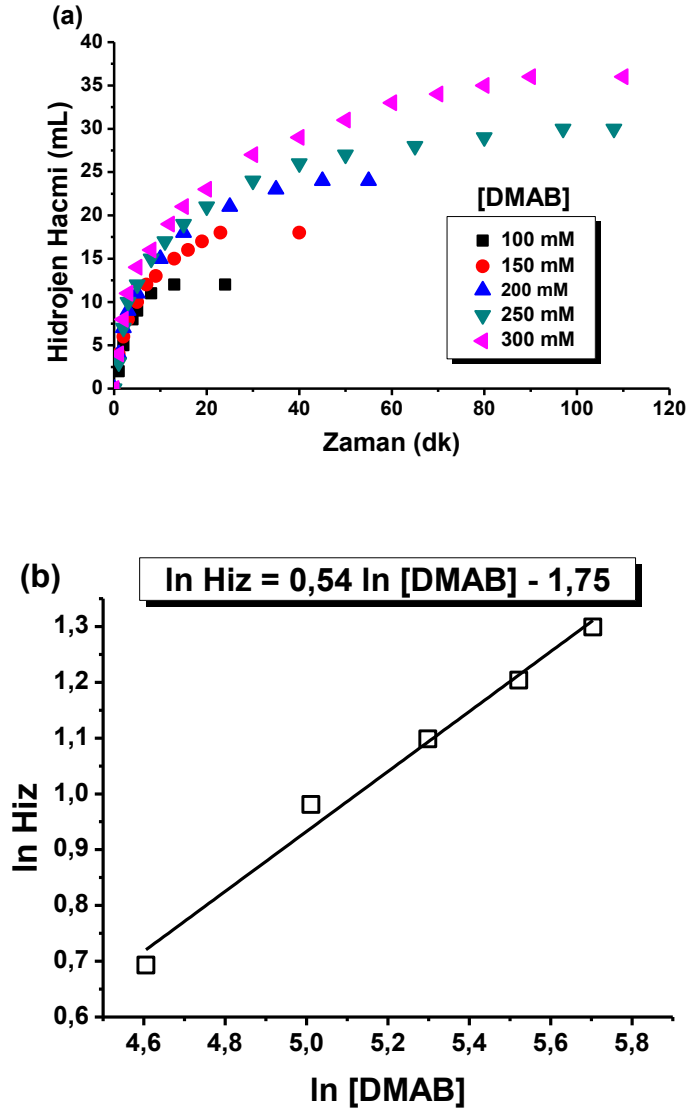
olarak Bölüm 3.3.'de tanımlandığı gibi yapıldı. Şekil 4.5a'da zamana karşı her mol DMAB'dan elde edilen mol hidrojenin grafikleri görülmektedir. Bu grafikler 200 mM DMAB'ın katalitik dehidrojenlenmesi boyunca farklı katalizör derişimi (1,0-3,0 mM) ve $[DodAm]/[Pd]=4$ ile başlanarak $25,0 \pm 0,1^{\circ}C$ elde edilmiştir. Elde edilen hidrojenin hızı farklı katalizör derişimlerinden elde edilen her grafik için lineer olarak belirlenmiştir. Beklendiği gibi katalizör derişimi arttıkça hidrojen üretim hızı da artmaktadır (Şekil 4.5a). Şekil 4.5b logaritmik paladyum derişimine karşı logaritmik hidrojen üretim hızının grafiğini göstermektedir. Eğimi $0,88 \approx 1,0$ olan bu grafik, DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs tarafından katalizlenen DMAB'ın dehidrojenlenmesinin (az bir sapmayla) katalizör derişimine birinci dereceden bağlı olduğunu göstermektedir.

Dehidrojenlenme oranı üzerine tepken derişiminin etkisi farklı DMAB derişimleri (100-300 mM) ile başlanarak yapılan bir seri deney ile çalışıldı. Burada katalizör derişimi 2,0 mM ve kararlılaştırıcı derişimi 8,0 mM olarak, reaksiyon sıcaklığı da $25,0 \pm 0,1^{\circ}C$ 'da sabit tutuldu. Şekil 4.6a tepken derişimine bağlı olarak elde edilen hidrojenin molüne karşı zaman grafiğini göstermektedir. Logaritmik hidrojen üretim hızı grafiğe geçirildiğinde eğim $0,54 \approx 0,5$ olarak bulundu (Şekil 4.6b). Bu durum DMAB'ın katalitik dehidrojenlenmesinin tepken derişimine de yarım dereceden etki ettiğini göstermektedir. DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs tarafından katalizlenen DMAB'ın dehidrojenlenmesi için hız kanunu Eşitlik 4.1'de verilmiştir:



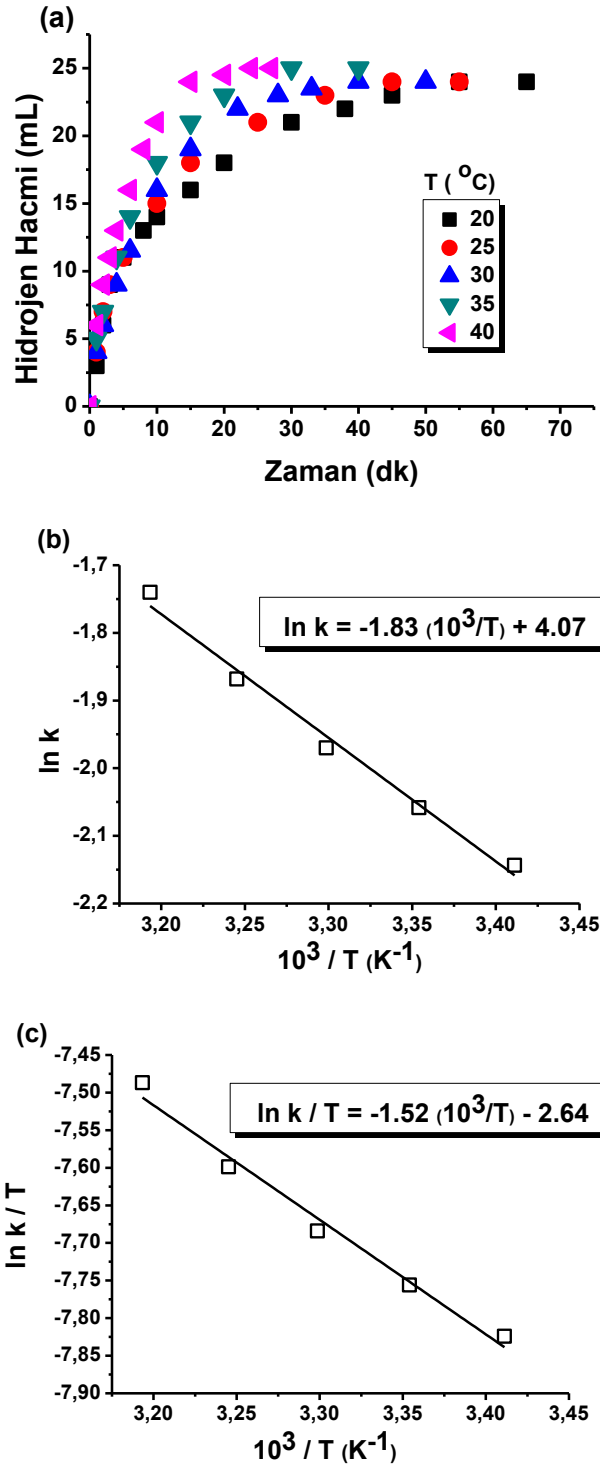
Şekil 4.5. (a) $25,0 \pm 0,1$ °C’de 200 mM DMAB ve beş farklı katalizör derişimi (1,0–3,0 mM) arasında gerçekleşen katalitik dehidrojenlenme tepkimesi esnasında elde edilen mol H_2 / mol DMAB’a karşı zaman grafiğı (b) Logaritmik olarak hidrojen üretim hızına karşı paladyum derişimi eğrisi

$$\text{Hız} = k_{\text{göz}} [\text{Pd}]^{0,88} \cdot [\text{DMAB}]^{0,54} \quad (4.1)$$



Şekil 4.6. (a) $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 'de oluşturulan 2,0 mM Pd (0) NPs ile beş farklı tepken derişimi (100–300 mM) arasında gerçekleşen katalitik dehidrojenlenme tepkimesi esnasında elde edilen mol H_2 / mol DMAB'a karşı zaman grafiği (b) Logaritmik olarak hidrojen üretim hızına karşı DMAB derişimi eğrisi (8,0 mM DodAm)

Son olarak DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs tarafından katalizlenen DMAB'ın dehidrojenlenmesi farklı reaksiyon sıcaklıklarında çalışıldı (20-40°C). Burada DMAB derişimi 200 mM, katalizör derişimi 2,0 mM ve kararlılaştırıcı derişimi de 8,0 mM olarak sabitlendi. Şekil 4.7a beş farklı sıcaklıkta DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs tarafından katalizlenen DMAB'ın dehidrojenlenmesi için zamana karşı mol H_2 / mol DMAB grafiğini göstermektedir.



Şekil 4.7. (a) Beş farklı sıcaklıkta (20-40°C) DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs varlığında DMAB'ın dehidrojenlenme tepkimesi esnasında elde edilen mol H₂/mol DMAB'a karşı zaman grafiği (b) Arrhenius grafiği (c) Eyring grafiği (200 mM DMAB; 2,0 mM Pd, 8,0 mM DodAm)

DMAB'ın katalitik dehidrojenlenmesi için gözlenen hız sabiti ($k_{göz}$) değerleri Eşitlik 4.1'de verilen hız yasası kullanılarak Şekil 4.7a'daki her grafiğin lineer kısımlarının

eğimlerinden hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda gözlenen bu hız sabitleri, aktivasyon parametrelerinin hesaplanması için kullanıldı. Arrhenius grafiği ve

$$\ln(k) = \frac{-E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(A) \quad 4.2$$

denklemini kullanarak aktivasyon enerjisi $E_a^{\text{göz}} = 15 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulundu (Şekil 4.7b). Eyring grafiği ve

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad 4.3$$

denklemini kullanarak standart aktivasyon entalpisi $\Delta H^\ddagger = 13 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve standart aktivasyon entropisi $\Delta S^\ddagger = -215 \pm 5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olarak hesaplandıktan sonra, buradan Gibbs serbest enerjisi $\Delta G = -76,10 \text{ kJ mol}^{-1}$ hesaplandı (Şekil 4.7c). Gibbs serbest enerjinin negatif bir değerde olması DodAm ve Pd(acac)₂ ile başlanan DMAB'ın katalitik dehidrojenlenmesinin geçiş basamaklarının (Pd²⁺ → Pd⁰) istemli olarak gerçekleştiğini göstermektedir (Connors, 1990; Twigg, 1994). DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs tarafından katalizlenen DMAB'ın dehidrojenlenmesinden elde edilen aktivasyon enerjisinin farklı katalizörler kullanılarak yapılan aynı reaksiyonlar için elde edilen en düşük değerlerden biri olduğu gözlenmektedir (Tablo 4.1).

Tablo 4.1. Farklı katalizörler tarafından katalizlenen DMAB'ın dehidrojenlenmesinden elde edilen aktivasyon enerjileri

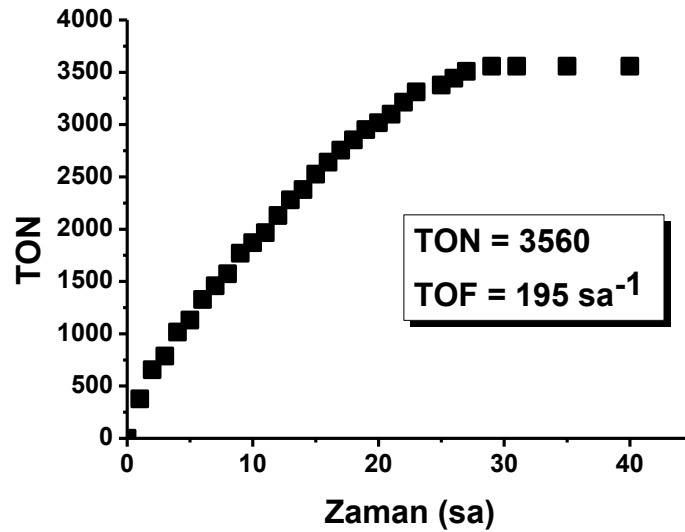
No	Katalizör	E _a (kJ mol ⁻¹)	Kaynaklar
1	Rh (0) NPs	34	Zahmakıran vd., 2009
2	Ru (0)/APTS	61,1	Zahmakıran vd., 2012
3	Ni (0) NPs	42	Demir, 2013
4	Cu (0) NPs	18	Özdemir, 2014
5	DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0)	15	Bu çalışma

Katalizörün katalitik yaşam ömrü $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 'de 1,0 mM Pd ve 4 mM DodAm üzerine 1900 mM DMAB eklenmesiyle test edildi. DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs'nin 3560 çevrim sayısına yaklaşık 40 saatte ulaştığı gözlenmiştir. Hesaplanan en yüksek TOF

değeri ise 195 sa^{-1} olarak hesaplandı (Şekil 4.8). Yapılan literatür taramalarında bulunan bu TOF değerinin benzer birçok reaksiyondan yüksek olduğu gözlenmiştir (Tablo 4.2).

Tablo 4. 2. DMAB dehidrojenlenmesinde kullanılan farklı katalizörlerin deneysel verileri

NO	Katalizör	Deney Koşulları	Eşdeğer H_2	TOF	Kaynaklar
1	$[\text{Rh}(1,5\text{-cod})(\text{m-Cl})]_2$	0,5 mol%, 25 C, 8 sa	1,00	12,4	Jaska vd 2001
2	IrCl_3	0,5mol%, 25 C, 160 sa	0,25	0,3	Jaska vd 2001
3	Cp_2Ti	2,0 mol%, 20 C, 4 sa	1,00	12,3	Clark vd 2006
4	$\text{Rh}(0)/[\text{Noct}_4]\text{Cl}$	2,0 mol%, 25 C, 6 sa	0,90	8,2	Friedrich vd 2009
5	$[\text{ReBr}_2(\text{NO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{CH}_3\text{C N})]$	1,0 mol%, 85 C, 4 sa	0,99	25	Jiang vd 2007
6	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Ti}]_2$	14 mol%, 25 C, 1 sa	1,00	420	Pun vd 2007
7	$[\text{RhCl}(\text{PHCy}_2)_3]$	1,0 mol%, 25 C, 19 sa	1,00	2,6	Sloan vd 2009
8	$\text{Rh}(0)$ NPs	1,0 mol%, 25 C, 2,5 sa	1,00	60	Zahmakıran vd 2009
9	$[\text{Ru}(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}))]$	2,0 mol%, 25 C, 28 sa	1,00	1,5	Friedrich vd 2009
10	$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	5,0 mol%, <i>hv</i> , 1 sa	0,95	19,6	Kawano vd 2009
11	$[\text{Mo}(\text{CO})_6]$	5,0 mol%, <i>hv</i> , 1 sa	0,90	18,5	Kawano vd 2009
12	$[\text{W}(\text{CO})_6]$	5,0 mol%, <i>hv</i> , 1 sa	0,84	17,4	Kawano vd 2009
13	$[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$	5,0 mol%, 25 C, 1,5 sa	0,97	13,4	Kawano vd 2009
14	$[\text{Cr}(\text{CO})_5(\eta^1\text{-BH}_3\text{NMe}_3)]$	5,0 mol%, 25 C, 1 sa	0,97	19,9	Kawano vd 2009
15	$\text{Ru}(0)/\text{APTS}$	0,02 mol%, 25 C, 2 sa	1,00	55	Zahmakıran vd 2012
16	$\text{Ni}(0)$ NPs	0,2 mol%, 25 C, 4,1 sa	2,00	21	Demir 2013
17	$\text{Cu}(0)$ NPs	0,2 mol%, 30 C, 3,3 sa	1,00	19	Özdemir 2014
18	DodAm ile kararlaştırılmış $\text{Pd}(0)$ NPs	1,0 mol%, 25 C, 0,66 sa	1,00	195	Bu çalışma



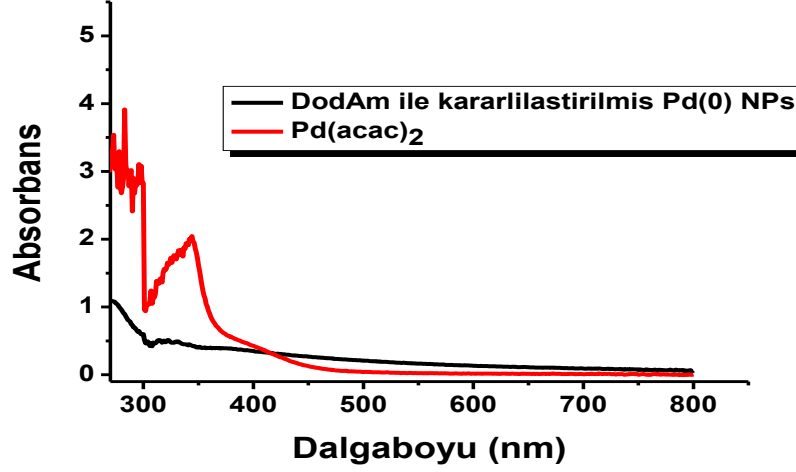
Şekil 4.8. $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ da 200 mM DMAB, 8,0 mM DodAm ve 2,0 mM Pd (0) nanokümleri ile başlayarak elde edilen zamana karşı çevrim sayısı grafiği

4.5. Reaksiyon Ortamında Elde Edilen DodAm ile Kararlılaştırılmış Pd (0) NPs'nin ve DMAB'ın Dehidrojenlenme Ürününün Karakterizasyonu

Reaksiyon ortamında elde edilen DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs'in karakterizasyonuna yönelik olarak TEM, XRD, XPS, ^{11}B -NMR, ATR-IR ve UV spektroskopileri kullanıldı.

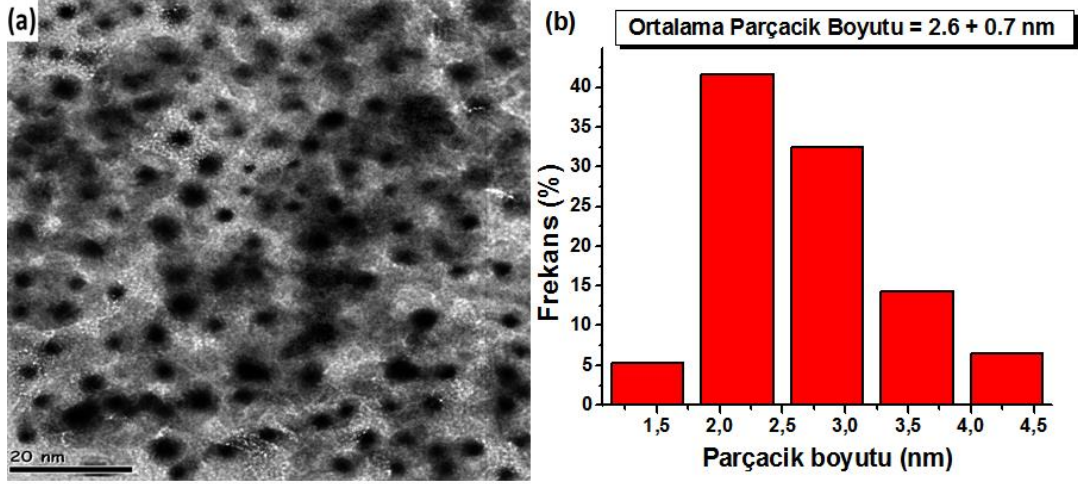
Pd(acac) $_2$ 'in indirgenmesi sonucu DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs oluşması ile DMAB'ın dehidrojenlenmesi aynı reaksiyon ortamında birlikte meydana geldi. Deneyler 2,0 mM Pd(acac) $_2$, 8,0 mM DodAm ve 200 mM DMAB ile başlanarak $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 'de yapıldı. Renk değişimi hemen sarıdan siyaha dönüştü. Rengin siyaha dönmesiyle DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs'in oluştuğu anlaşıldı. UV spektrumu ile Pd(acac) $_2$ DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs'in indirgenmesi takip edildi. Şekil 4,9, Pd(acac) $_2$ 'in DMAB ile dehidrojenlenme reaksiyonundan önce ve sonra alınan UV spektrumunu göstermektedir. Pd(acac) $_2$ 'in UV-Vis spektrumu yük transfer ve d-d geçişlerini içeren 267 ve 345 nm'deki iki absorpsiyon bandını göstermektedir. İndirgemenin sonra Pd(II) iyonlarına ait bu bandlar kaybolurken sadece DodAm ile kararlılaştırılmış Pd (0) NPs'e ait bir tane tipik Mie bozunma piki gözlemlendi (Creighton ve

Eadan 1991). DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'in oluşumu ve DMAB'ın katalitik dehidrojenlenmesi çıkan hidrojen gazının hacmi izlenerek takip edildi.



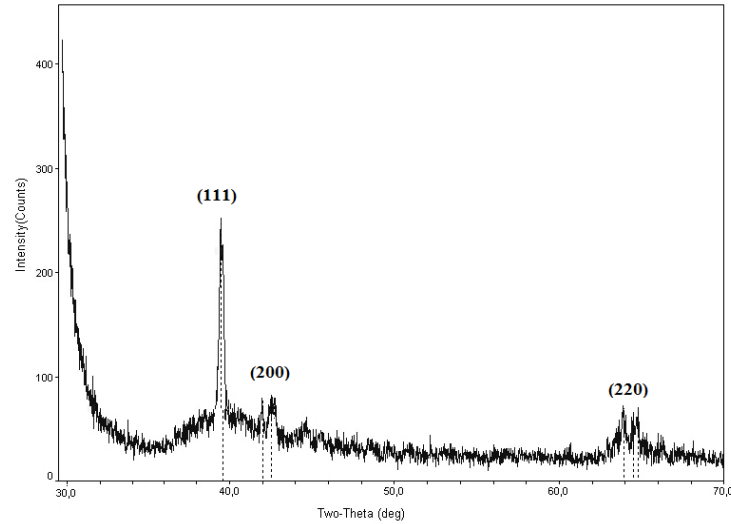
Şekil 4.9. Paladyum içerikli çözeltinin DMAB eklenmeden önce ve eklendikten sonra alınan UV-Vis spektrumu (200 mM DMAB; 2,0mM Pd, 8,0 mM DodAm)

DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'in morfolojisi ve parçacık boyutları TEM yöntemiyle çalışıldı. Şekil 4.10a, DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'in hekzan içinde homojen olarak dağıtıldıktan sonra edilen koyu kahverengi parçacıklarından alınan TEM görüntülerini göstermektedir. Reaksiyon ortamında sentezlenen DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'in $2,6 \pm 0,7$ nm parçacık boyutuna sahip olduğu TEM görüntüsünden hesaplanmıştır (Şekil 4.10b). Scherrer formülü kullanılarak, gerçekte DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'in 2.9 nm boyutunda olduğu hesaplanmıştır. Bu durum, deneysel hesaplamalar ile teorik hesaplamaların tutarlılık içinde olduğunu göstermektedir. DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'in incelenen TEM görüntülerinden birbirine temas etmeyen 154 tane tanecik sayılmıştır. Bu durum DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'in hekzan gibi farklı apolar çözücüler içinde kolaylıkla dağılabildiğini göstermektedir.



Şekil 4.10. $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 'de 200 mM DMAB, 8,0 mM DodAm ve 2,0 mM $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ile başlayan dehidrojenlenme reaksiyonu sonrası oluşan DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'in(a) TEM görüntüsü (b) Parçacık boyutu histogramı

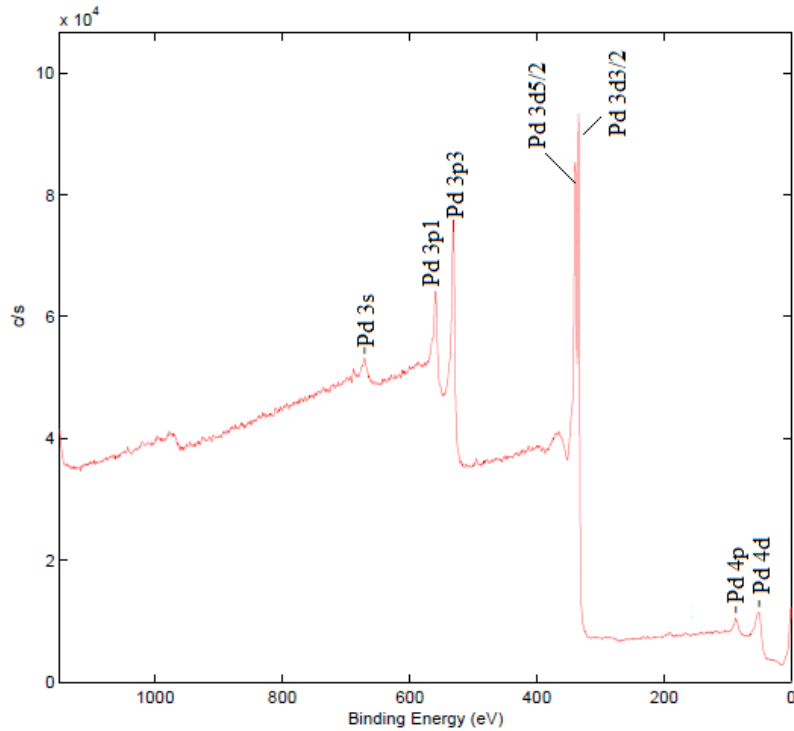
DMAB'ın dehidrojenlenmesi süresince reaksiyon ortamında üretilen $2,6 \pm 0,7$ nm boyutlu DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'inin XRD görüntüsü Şekil 4.11'de verilmiştir. $2\theta = 38,5^\circ, 42,6^\circ$ ve $65,2^\circ$ 'de merkezlenmiş sırasıyla (111), (200) ve (220) refleksiyonları paladyumun kristal yapısının yüzey merkezli kübik olduğuna işaret etmektedir (Mc Clune 1980)



Şekil 4.11. Oda sıcaklığında reaksiyon ortamında gerçekleşen DMAB'ın dehidrojenlenme tepkimesi esnasında oluşan DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'inin XRD görüntüsü

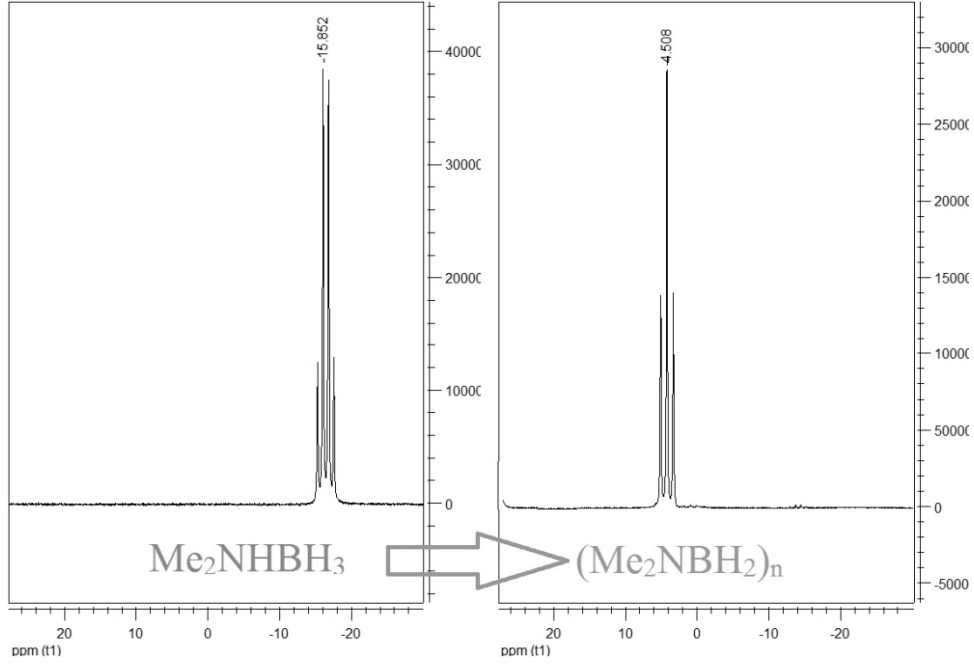
$\text{Pd}(\text{acac})_2$ tuzunun $\text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^0$ şeklinde indirgenmişliğini kontrol etmek amacıyla X-ışını fotoelektron spektromu (XPS) ile çalışıldı. Şekil 4.12'de paladyum metaline ait tüm

oksidasyon basamaklarına ait pikler gözlenmektedir. Gözlenen piklerden sırasıyla 346,02 and 348,76 eV'deki Pd_{5/2} ve Pd_{3/2}'ye ait olan bu iki pik metalik paladyumun (Pd (0)) varlığını literatürle uyumlu bir şekilde göstermektedir (Shen ve ark. 2003; Brun ve ark. 1999; Briggs ve ark. 1990; Chastain 1992).



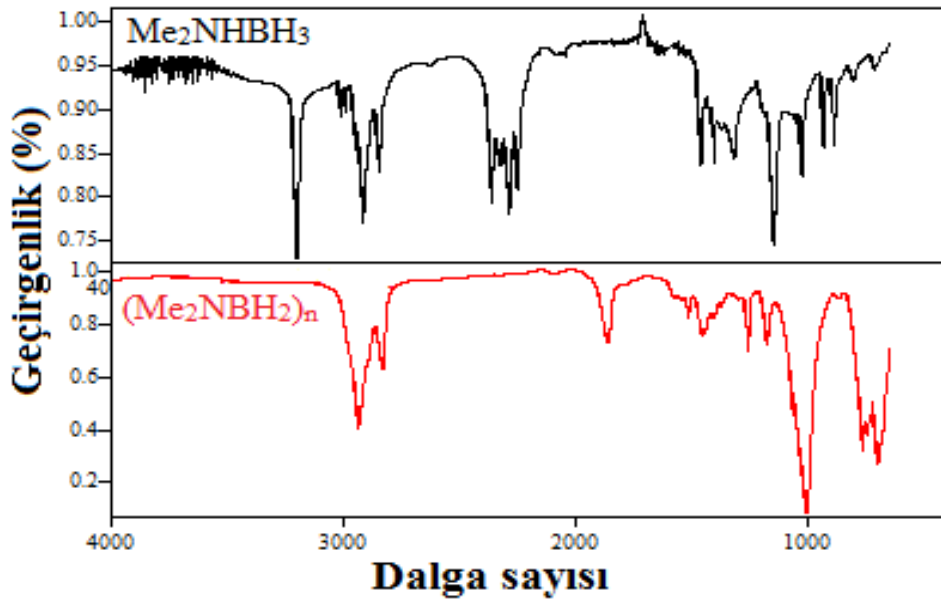
Şekil 4.12. Oda sıcaklığında reaksiyon ortamında gerçekleşen DMAB'ın dehidrojenlenme tepkimesi esnasında oluşan DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'in XPS görüntüsü

DMAB'ın katalitik dehidrojenlenme süreci ¹¹B{¹H}-NMR ve ATR-IR spektrumları alınarak izlendi. Şekil 4.13 DMAB'ın katalitik dehidrojenlenmesinin öncesi ve sonrasında alınan ¹¹B{¹H}-NMR spektrumlarını göstermektedir. Me₂NBH₃ için bora ait -15.8 ppm'de dörtlü olarak gözlenen rezonans sinyalinin, reaksiyonun sonunda 4,5 ppm'de üçlü olarak rezonans sinyali vermesi siklik dimer [Me₂NBH₂]₂'ye dönüşümün olduğunu göstermektedir (Friedrich 2009). Bu durum dimetilamin boranın dehidrojenlenme sonrasında tamamen siklik dimere dönüştüğünü ve bu dönüşüm esnasında DMAB'dan 1 eşdeğer hidrojen gazı çıktığını göstermektedir.



Şekil 4.13. Oda sıcaklığında ve reaksiyon ortamında sentezlenen DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs tarafından katalizlenen DMAB'ın dehidrojenlenme ürünlerine ait $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumları. (200 mM DMAB; 2,0 mM Pd, 8,0 mM DodAm)

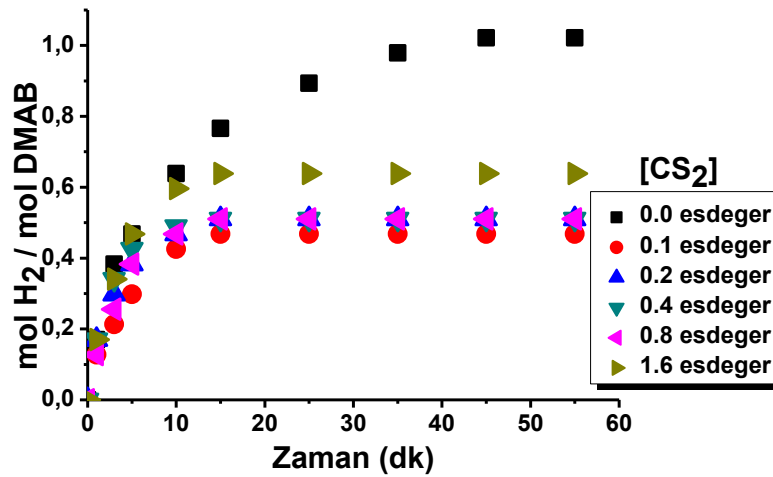
Katalitik reaksiyon öncesinde ve sonrasında alınan Şekil 4.14'deki ATR-IR spektrumu DMAB'ın siklik dimere ($[\text{Me}_2\text{NBH}_2]_2$) dönüştüğünü göstermektedir. Spektrumdaki en çarpıcı değişim reaksiyon sonunda DMAB'ın 3210 cm^{-1} deki N-H gerilme bandının kaybolmasıdır. Ve buna karşılık yan ürünlerdeki 1505 cm^{-1} deki B-N gerilme bandı yeni bir omuz şeklinde gözlenmiştir. DMAB'ın siklik dimere dönüştüğünün diğer bir kanıtı da reaksiyon sonunda DMAB'ın 1147 cm^{-1} deki N-H bükülme bandının kaybolmasıdır. Buna ek olarak başlangıçta alınan infrared spektrumunda gözlenen DMAB'ın $2371\text{--}2258\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki B-H gerilme absorpsiyon bandlarının 1963 cm^{-1} e kaydığı, dehidrojenlenme reaksiyonu sonundaki üründe açıkça değiştiği gözlenmiştir (Jaska 2003; Friedrich 2009; Zahmakiran ve Özkar 2009).



Şekil 4.14. DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs varlığında gerçekleştirilen DMAB'ın oda sıcaklığındaki katalitik dehidrojenlenme ürünlerine ait ATR-IR spektrumları (200 mM DMAB; 2,0 mM Pd, 8,0 mM DodAm)

4.6. DodAm ile Kararlaştırılmış Pd (0) NPs Tarafından Katalizlenen DMAB'ın Dehidrojenlenmesinin CS₂ ile Kantitatif Zehirlenmesi

Zehirlenme deneyleri genellikle katalitik reaksiyon süresince CS₂ eklenerek yapılır. Her mol katalizör için 1 kattan daha az miktarda CS₂ eklenmesi ile katalizörün etkinliğinin durması, katalizörün heterojen olduğunun bir delili olarak gösterilebilir. Şekil 4.15; CS₂ eklenmeden önce ve çeşitli miktarlarda CS₂ eklendikten sonra DMAB'ın katalitik dehidrojenlenmesinden elde edilen hidrojen gazının molüne karşı zaman grafiğini göstermektedir. Şekil 4.15'de her paladyum atomu için değişik oranlarda (0,1-1,6 eşdeğer kat) CS₂ eklenmesiyle reaksiyonun kısa zamanda tamamen durduğu açıkça görülmektedir. Ancak, [CS₂]/[Pd] oranı arttıkça reaksiyonun durma süresinin de arttığı ve en etkili [CS₂]/[Pd] oranının 0,1 eşdeğer olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.15). Bu durum DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'nin DMAB'ın dehidrojenlenmesinde heterojen katalizör olarak etki ettiğini göstermektedir.

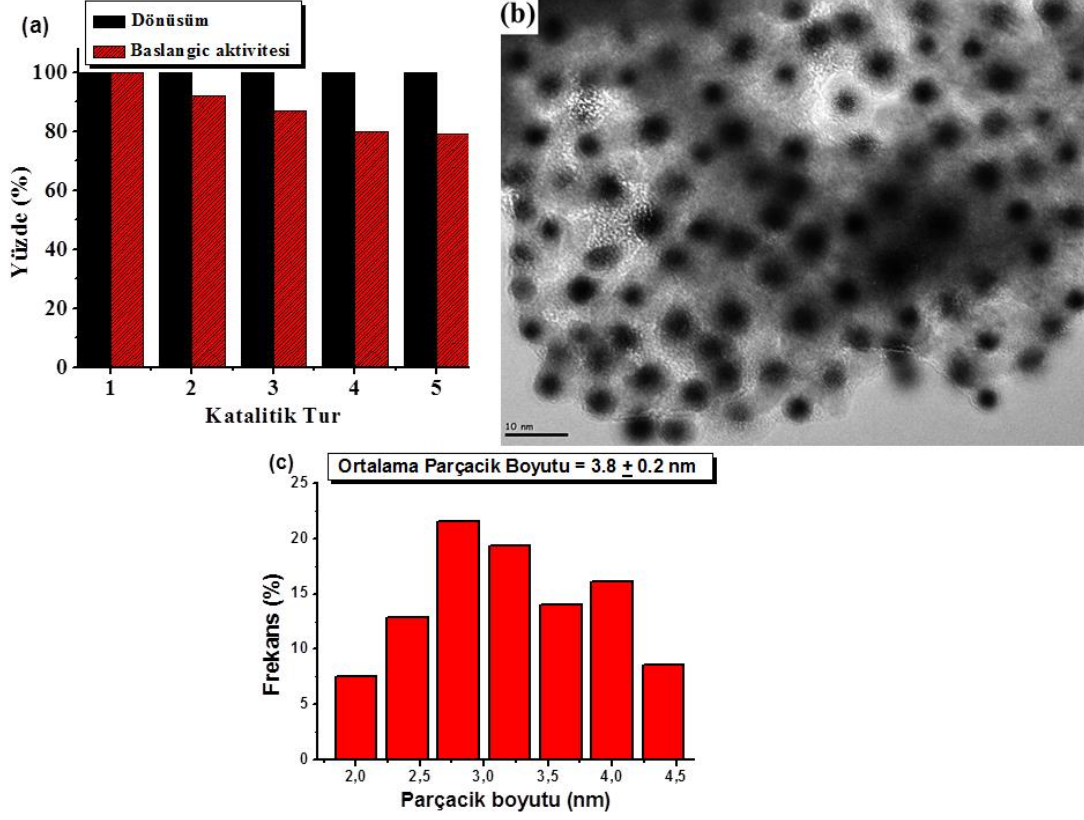


Şekil 4.15. $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'de DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs tarafından katalizlenen 200 mM dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinin (0,1-1,6 eşdeğer kat) CS_2 ile zehirlenme öncesi ve sonrası elde edilen mol H_2 / mol DMAB'a karşı zaman grafiği

4.7. DMAB'ın Dehidrojenlenmesinden Elde Edilen DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'nin İzole Edilebilirliği ve Yeniden Kullanılabilirliği

DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'nin izole edilebilirliği ve yeniden kullanılabilirliği DMAB'ın katalitik dehidrojenlenmesinde test edildi. DMAB'ın dehidrojenlenmesini ilk turda tamamlamasından sonra koyu kahverengi toz şeklinde DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs kurutularak izole edildi. İzole edilen DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs DMAB'ın dehidrojenlenmesinde aktif katalizör olarak kullanıldı. Bu işlem beş kez tekrarlandı (Şekil 4.16a). Beşinci işleminin sonunda katalizörün etkinliğinin %79 olarak devam ettiği gözlemlendi. Daha da önemlisi katalitik reaksiyonların hepsinde 1 mol DMAB'dan tam 1 mol hidrojen eksiksiz olarak elde edildi. Beşinci turun sonundaki katalitik aktivitede görülen azalma, topaklaşmanın bir sonucu olarak DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'nin boyutundaki artma nedeniyle aktif yüzey atomlarının sayısındaki azalmadan kaynaklanabilir. Gerçekten, DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'nin 5. kullanımından sonra alınan TEM görüntüsü de nanopartiküllerin ortalama büyüklüğünün $3,8 \pm 0,2$ nm olarak arttığını göstermektedir (Şekil 4.16 b-c). Her turun sonundaki katalitik aktivitede azalma gözlenmesine rağmen elde edilen sonuçlar DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs DMAB'ın

dehidrojenlenmesinde kolaylıkla izole edilebilir ve yeniden kullanılabilir olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.16. Oda sıcaklığında 200 mM DMAB, 2,0 mM Pd(acac)₂ ve 8,0 mM DodAm ile başlayan dehidrojenlenme reaksiyonu sonrası oluşan Pd (0) nanopartiküllerinin (a) katalitik aktivitesi ve dönüşüm yüzdeleri (b) 5. kullanımdan sonra alınan TEM görüntüsü (c) Parçacık boyutu histogramı

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Sonuç olarak; DMAB'ın dehidrojenlenmesinde kolay hazırlanan ve oda sıcaklığında katalitik aktiviteye sahip DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'nin oluşumu ve karakterizasyonu üzerine yapılan bu çalışmada; (i) Pd (0) nanopartikülleri, Pd(acac)₂ tuzuyla başlanarak DMAB'ın dehidrojenlenmesi boyunca çeşitli amin bileşikleri kullanılarak oluşturulduğu, (ii) Pd (0) NPs için en uygun kararlaştırıcının DodAm olduğu ve DMAB'ın dehidrojenlenmesinde izole edilen ve $2,6 \pm 0,7$ nm parçacık boyutuna sahip olan DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'nin 1 ay sonra bile aktif olduğu, (iii) katalitik aktivite artışı ve Pd (0) NPs'nin oluşumu beklemeksizin gözlemlendiği, (iv) hem katalitik aktivite hem de oluşan nanopartikülün kararlılığı dikkate alındığında $[DodAm]/[Pd]=4$ ve karıştırma hızının ise 850 rpm için en uygun olduğu, (v) DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'nin katalitik aktivitesinin katalizör derişimi, tepken derişimi ve sıcaklık arttıkça arttığı, (vi) reaksiyonun tepken derişimine bağlı olmadığı halde katalizör derişimine yaklaşık birinci dereceden katkı sağladığı, (vii) aktivasyon parametrelerinin aktivasyon enerjisi 15 ± 2 kJmol⁻¹, standart aktivasyon entalpisi 12 ± 2 kJmol⁻¹ ve standart aktivasyon entropisi -215 ± 5 JK⁻¹mol⁻¹ ve gibbs serbest enerjisi $\Delta G=-76,10$ kJ mol⁻¹ olarak hesaplandığı, (viii) hesaplanan bu kinetik verilerin, farklı katalizörlerin kullanıldığı aynı reaksiyon için en düşük değerler arasında olduğu (Tablo 1), (ix) DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'nin 3560 çevrim sayısına yaklaşık 40 saatte ulaştığı ve en yüksek TOF değerinin ise 195 sa⁻¹ olarak hesaplandığı ve bu TOF değerinin literatürdeki en yüksek değerlerden biri olduğu (x) $2,6 \pm 0,7$ nm parçacık boyutuna sahip olan DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'nin TEM, HR-TEM, TEM-EDX, P-XRD, ¹¹B-NMR, ATR-IR, UV-Vis elektron spektrumu kullanılarak karakterize edildiği, (xi) DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'nin izole edilebilir ve yeniden kullanılabilir olduğu ve bu nanopartiküllerin DMAB'ın dehidrojenlenmesinde heterojen katalizör olarak etki ettiği, (xii) DodAm ile kararlaştırılmış Pd (0) NPs'nin oda

sıcaklığında, beşinci turda bile her 1 mol DMAB'dan 1 mol hidrojen gazı sağlayarak Me_2NHBH_3 bileşiğini $[\text{Me}_2\text{NBH}_2]_2$ 'e dönüştürdüğü ve 5. turun sonunda Pd (0) nanokümelerinin parçacık boyutunun $2,6 \pm 0,7$ nm'den $3,8 \pm 0,2$ nm'ye çıkmasından dolayı da katalitik aktivitesinin % 79'e düştüğü tespit edilmiştir.

5.2. Öneriler

Günümüzde dünyadaki enerji ihtiyacının büyük bölümü fosil kaynaklardan (doğal gaz, kömür, petrol) sağlanmaktadır. Fosil yakıtların yanması sonucunda, sera gazı etkisi, hava kirliliği, küresel ısınma ve asit yağmurları gibi insan sağlığını tehdit eden birçok problem ortaya çıkmaktadır. Fosil kaynakların tükenmeye yüz tuttuğu şu günlerde yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmekten başka çare bulunmamaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları, sürekli devam eden doğal süreçlerdeki var olan enerji akışından elde edilen enerjidir.

Hidrojen gazı hem en yüksek birim enerjiye sahip olması hem de çevre dostu olması sebebiyle en önemli temiz enerji kaynaklarından birisidir. Hidrojen bünyesinde yüksek enerji bulundurmasına rağmen, birincil enerji kaynağı olarak kullanılamamaktadır. Doğada serbest halde hidrojen bulunmadığından en önemli problem hidrojen eldesinin hangi yöntemle, nasıl elde edileceğidir. Hidrojen üretimi temelde kullanılan enerjiye göre iki kısma ayrılabilir. Bunlardan birincisi fosil kaynaklardan elde edilen hidrojendir. Diğeri ise yenilenebilir enerji kaynakları ile melez (hibrit) sistemler kurularak üretilen hidrojendir. Fosil kaynakların çevreye olan zararları ve tükenebilir olması düşünüldüğünde yenilenebilir enerji kaynaklarıyla bütünleşmiş hidrojen üretim sistemlerinin geliştirilmesine önem verilmelidir.

Hidrojen depolanmasında bor bileşikleri öne çıkmaktadır. Bor türevi bileşikler (NH_3BH_3 , NaBH_4 , $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$) hidrojen üretiminde ve depolanmasında, yakıt pillerinde ve araç motorlarında yakıt için yüksek potansiyele sahiptirler. Geleceğin hidrojen depolama malzemesi olarak değerlendirilen bor bileşiklerinden hidrojen üretimi, yaygın olarak solvoliz veya dehidrojenlenme ile gerçekleştirilebilir. Uygulamadaki kolaylığı nedeniyle, bu tepkimelerde heterojen katalizörler tercih edilmektedir.

Bu çalışmada, etkinliği yüksek ve uzun ömürlü dodesil amin ile kararlaştırılmış paladyum (0) nanopartikülleri dimetilamin boran bileşiğinden hidrojen üretiminde aktif katalizör olarak kullanıldı. Paladyum iyonlarının indirgenmesi ile oluşturulan dodesil amin ile kararlaştırılmış paladyum (0) nanopartikülleri oda sıcaklığında dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde çok etkin bir katalizördür. Etkinliği yüksek, kararlı, sentezlenmesi kolay ve uzun ömürlü katalizör olarak dodesil amin ile kararlaştırılmış paladyum (0) nanopartiküllerinin dimetilamin boranın dehidrojenlenmesinde kullanılması, hidrojen depolamada ve yakıt hücre uygulamalarında, ucuz, hızlı ve güvenli hidrojen sağlanması için değerlendirilmesi gereken bir seçenektir.

KAYNAKLAR

Aiken, III J.D., Lin, Y., Finke R.G., 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 Chem.*, 114, 29-51, 1996.

Alcaraz, G. ve Sylviane S. E., Coordination and dehydrogenation of amine-boranes at metal centers, *Angew Chem. Int. Ed.*, 49(40), 7170-7179, 2010.

Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua Saleem, M., Kelly, M.T., Petillo, P.J. Binder, M., An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst, *J. Power Sources*, 85, 186-189, 2000.

Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua Saleem, M., Spencer, N.C., Kelly, M.T. ve Petillo, P.J., A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*, 25, 969-975, 2000.

Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Saleem Janjua, M., Kelly, M.T. ve Petillo, P.J., A safe, portable, hydrogen gas generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst, *J. Power Sources*, 420, 302-304, 2000.

Anthonsen, T., *Reactions Catalyzed by Enzymes In Applied Biocatalysis*, 2. Harwood Academic Publishers, UK, 1999.

Antonietti, M. Göltner, C. 1997, Superstructures of Functional Colloids: Chemistry on the Nanometer Scale, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, 910-930, 1997.

Baumann, J., Baitalow, F. ve Wolf, G., Thermal decomposition of polymeric aminoborane (H_2BNH_2), under hydrogen release, *Thermochim. Acta*, 430, 9-14, 2005.

Benedetto, S.D., Carewska, M., Cento, C., Gislon, P., Pasquali, M., Scaccia, S. ve Prosini, P.P., Effect of milling and doping on decomposition of NH_3BH_3 complex, *Thermochim. Acta*, 441, 184-190, 2006.

Beweries, T., Hansen, S., Kessler, M., Klahn, M. ve Rosenthal, U., 2011. Catalytic dehydrogenation of dimethylamine borane by group 4 metallocene alkyne complexes and homoleptic amido compounds, *Dalton Trans.*, 40, 7689-7692.

Beweries, T., Thomas, J., Klahn, M., Schulz, A., Heller, D. and Rosenthal, U., Catalytic and Kinetic Studies of the Dehydrogenation of Dimethylamine Borane with an *i*-Pr Substituted Titanocene Catalyst. *Chemcatchem*, 3(12), 1865-1868, 2011.

Bluhm, M.E., Bradley, M.G., Butterick, R., Kusari, U. ve Sneddon, L.G., Dehydrogenation of ammonia borane in ionic liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 7748, 2006.

Bönneman, H. ve Braun, G.A., Enantioselective hydrogenations on platinum colloids, *Angew Chem. Int. Ed. Eng.*, 35, 1992-1995, 1996.

Briggs D, Seah MP. Practical surface analysis. In: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. 2nd ed., vol. 1. Chichester: John Wiley & Sons, 1990.

Brun M, Berthet A, Bertolini JC. XPS, AES, and Auger parameter of Pd and PdO. *J Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* ;104:55-60, 1999.

Burg, A.B. ve Randolph, Carl L. Jr., Disproportionation reactions of the dimethylaminoboron hydrides, *J. Am. Chem. Soc.*, 21, 953, 1951.

Caliskan, S., Zahmakiran, M., Durap, F. ve Özkar, S., Hydrogen liberation from the hydrolytic dehydrogenation of dimethylamine–borane at room temperature by using a novel ruthenium nanocatalyst, *Dalton Trans.*, 41, 4976, 2012.

Campbell, T.C., The active site in nanoparticle gold catalysis, *Science*, 306, 234-235, 2004.

Chandra, M. ve Xu, Q., Dissociation and hydrolysis of ammonia-borane with solid acids and carbon dioxide: An efficient hydrogen generation system, *J. Power Sources*, 159, 855, 2006.

Chandra, M. ve Xu, Q., Room temperature hydrogen generation from aqueous ammoniaborane using noble metal nano-clusters as highly active catalysts, *J. Power Sources*, 168, 135-170, 2007.

Chastain J. Handbook of XPS. Minneapolis: Perkin-Elmer; 1992.

Chen Y., Fulton, C.Y., Linehan, J.L. ve Autrey, J.C., In Situ XAFS and NMR Study of Rhodium-Catalyzed Dehydrogenation of Dimethylamine Borane, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 3254-3270, 2005.

Chen, P., Xiong, Z., Luo, J., Lin, J. ve Tan, K.L., Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides, *Nature*, 420, 302-430, 2002.

Cheng, F., Ma, H., Li, Y. ve Chen, J., Ni_{1-x}Pt_x (x = 0-0,12) hollow spheres as catalysts for hydrogen generation from ammonia borane, *Inorg. Chem.*, 46, 788-800, 2007.

Cheysaac P, Kofman, R, Mattei, G, Merli, PG, Migliori, A, Stella, A. Superlattices Microstruct., 17, 47-49, 1995.

Cheysaac, P.; Kofman, R.; Merli, P.G.; Migliori, A.; Stella, A. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 332, 109-130, 1994.

Clark, T. J., Russell C. A. ve Manners I., Homogeneous, titanocene-catalyzed dehydrocoupling of amine-borane adducts, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 9582-9583, 2006.

Clark, T.J., Lee, K. ve Manners, I., Transition-metal-catalyzed dehydrocoupling: a convenient route to bonds between main-group elements, *Chem. Eur. J.*, 12, 8634-8645, 2006.

Colvin, V.L., Schlamp, M.C. ve Alivisatos, A.P., Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer, *Nature*. 370, 354-365, 1994.

Colvin, V.L., Schlamp, M.C., Alivisatos, A.P., Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer *Nature*, 370, 354-357), 1994.

Corain, B., Schmid, G., Toshima N. (Eds.), *Metal nanoclusters in catalysis and materials science*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2008.

Creighton, J.A.; Eadon, D.G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87, 3881-3889, 1991.

Crooks, R.M., Zhao, M., Sun, L., Chechik, V., Yeung, L.K. *Acc. Chem. Res.*, 34, 181-195, 2001.

Demir H, Bingöl Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Hidrojen Depolanmasında Dimetilamin-Boranın Dehidrojenlenmesi Katalizleyecek Nikel Nanopartiküllerinin Sentezi, Tanımlanması ve Katalitik Aktivitesinin Sınaması, 2013.

Denney, M.C., Pons, V., Hebden, T.J., Heinekey, D.M. ve Goldberg, K.I., Efficient catalysis of ammonia borane dehydrogenation, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 12048-12049, 2006.

Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) teorisinde Verwey, E.J.W., Overbeek, J.T.G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Dover Publications, Mineola, New York, 1999.

Dhas, N.A., Suslick, K.S., 2005 *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2368-2380, 2005.

Dixon, D.A. Gutowski, M.J., Thermodynamic properties of molecular borane amines and the $[\text{BH}_4^-][\text{NH}_4^+]$ salt for chemical hydrogen storage systems from AB initio electronic structure theory, *J. Phys. Chem. A*, 109(23), 5129-5135, 2005.

Douglas, T.M., Chaplin, A.B., Weller, A.S., Yang, X. ve Hall, M.B., Monomeric and oligomeric amine-borane σ -complexes of rhodium. intermediates in the catalytic dehydrogenation of amine-boranes, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 15440–15456, 2009.

Durap, F., Zahmakıran, M. ve Ozkar, S., Water soluble laurate-stabilized rhodium (0) nanoclusters catalyst with unprecedented catalytic lifetime in the hydrolytic dehydrogenation of ammonia-borane, *Appl. Catal. A: General*, 369, 53-59, 2009.

Durap, F., Zahmakıran, M. ve Özkar, S., Water soluble laurate-stabilized ruthenium (0) nanoclusters catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane: high activity and long lifetime, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (17), 7223-7230, 2009.

Duteil, A., Queau, R., Chaudret, B., Mazel, R., Roucau, C. Bradley, J.S., Preparation of organic solutions or solid films of small particles of ruthenium, palladium, and platinum from organometallic precursors in the presence of cellulose derivatives, *Chem. Mater.*, 5 (3), 341-347, 1993.

Elghanian, R. Storhoff, J. J. Mucic, R.C.; Setinger, R.L. Mirkin, C.A., Synthesis and Characterization of Nanoscale Colloidal Iridium Metal Clusters by Chemical Reduction Method using Monohydric and Dihydric Alcohols *Science*, 277, 1078, 1997.

Elghanian, R., Storhoff, J.J., Mucic, R.C., Setinger, R.L. ve Mirkin, C.A., Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles. *science*, 277, 1078-1081, 1997.

- Erdogan, H.; Metin, Ö.; Özkar, S. *Phys.Chem. Chem. Phys.*, 11, 10519-10567, 2009.
- Esumi, K., Tano, T., Torigoe, K., Meguro, K. *J. Colloid Interface Sci.*, 149, 295, 1992.
- Feldheim, D. R. ve Foss Jr C.A. (Eds.), *Metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications*, Marcel Dekker, NewYork, 2002.
- Finke, R.G. ve Özkar, S.,Molecular insights for how preferred oxoanions bind to and stabilize transition-metal nanoclusters: a tridentate, c_3 symmetry, lattice size-matching binding model, *Coord.Chem. Rev.*, 248, 135-146, 2004.
- Friedrich, A., Drees, M., Schneider, S.,Ruthenium-catalyzed dimethylamineborane dehydrogenation: stepwise metal-centered dehydrocyclization, *Chem–Eur. J*, 15,10339-10342, 2009.
- Fu, X., Wang, Y., Wu, N. ve Gui, L., Shape-selective preparation and properties of oxalate-stabilized pt colloid, *Langmuir*, 18, 4619-4624, 2002.
- Gaffet, E., Tachikart, M., El Kedim, O. ve Rahouadj, R., Nanostructural materials formation by mechanical alloying: morphologic analysis based on transmission and scanning electron microscopic observations, *Mater. Charact.*, 36, 185, 1996.
- Gaffet, E., Tachikart, M., El Kedim, O., Rahouadj, R., *Synthetic Approaches to Metallic Nanomaterials Mater. Charact.*, 36, 185-197, 1996.
- Gates, B. C., *Catalytic Chemistry*; Academic Press: New York, Thomas, J. M., Thomas, W. J., *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, New-York, 1997.), 1992.
- Glanz, J., Computer scientists rethink their discipline's foundations, *Science*, 269, 1363-1364, 1995.
- Gutowska, A., Li, L., Shin, Y., Wang, C.M., Li, X.S., Linehan, J.C., Smith, R.S., Kay, B.D., Schmid, B., Shaw, W., Gutowski, M. ve Autrey, T., Nanoscaffold mediates hydrogen release and the reactivity of ammonia borane, *Chem. Int. Ed.*, 44, 3578-3582, 2005.
- Hirai, H., Toshima N., In *Catalysis by Metal Complexes:Tailored Metal Catalyst*, Iwasawa Y (Ed.), Reidel Publishing Company, Dordirect, 1986.

Hirtzel Rajagopalan, R., Colloidal Phenomena: Advanced Topics, Noyes Publications, New Jersey, (b) Hunter, R.J., Foundations of Colloid Science, Oxford University Press, New York, Vol 1, p. 316-492, 1985.

Hostetler, M., Wingate, J., Zong, C., Evans, N. ve Murray, R., Alkanethiolate gold cluster molecules with core diameters from 1.5 to 5.2 nm: core and monolayer properties as a function of core size, *Langmuir*, 14, 17-30, 1998.

Hunter, R.J., Foundations of Colloid Science, Oxford University Press, New York, Vol 1, p. 316-492, 1987.

Jaska, C.A. ve Manners, I., Heterogeneous or homogeneous catalysis? mechanistic studies of the rhodium-catalyzed dehydrocoupling of amine-borane and phosphine-borane adducts, *J. Am. Chem. Soc.*, 126(31), 9776-9785, 2005.

Jaska, C.A., Clark, T.J., Clendenning, S.B., Grozea, D., Turak, A., Lu, Z.H. ve Manners, I., Poisoning of heterogeneous, late transition metal dehydrocoupling catalysts by boranes and other group 13 hydrides, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 5116, 2005.

Jaska, C.A., Temple, K., Lough, A.J. ve Manners, I., Transition metal-catalyzed formation of boron-nitrogen bonds: catalytic dehydrocoupling of amine-borane adducts to form aminoboranes and borazines, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 9424-9234, 2003.

Jaska, C.A., Temple, K., Lough, A.J., Manners, I., Rhodium-catalyzed formation of boron-nitrogen bonds: a mild route to cyclic aminoboranes and borazines, *Chem Commun*, 962-963, 2001.

Jaska, C.A., Temple, K., Lough, A.J. ve Manners, I., Catalytic dehydrocoupling of amine-borane adducts to form aminoboranes and borazines, *Phosphorus, sulfur and silicon*, 179, 733-736, 2004.

Jiang, Y., Berke, H., Dehydrocoupling of dimethylamine-borane catalysed by rhenium complexes and its application in olefin transfer-hydrogenations, *Chem Commun*, 3571-73, 2007.

Kawano, Y., Uruichi, M., Shimoi, M., Taki, S., Kawaguchi, T., Kakizawa, T. ve Ogino, H., Dehydrocoupling reactions of borane-secondary and -primary amine adducts catalyzed by group-6 carbonyl complexes: formation of aminoboranes and borazines, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 14946-14957, 2009.

Keaton, R.J., Blacquiere, J.M. ve Baker, R.T., Base metal catalyzed dehydrogenation of ammonia–borane for chemical hydrogen storage, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 1844-1845, 2007.

Keller, P. C., Reaction of dimethylamidotrihydroborate(1-) with diborane. synthesis of μ -dimethylaminodiborane, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 1231-1231, 1969.

Klabunde K.J. (Ed), *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-Interscience Publishers, Newyork, 2001.

Lewis, L.N. ve Lewis, N., Platinum-catalyzed hydrosilylation - colloid formation as the essential step, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 7228-7231, 1986.

Lin, Y. ve Finke, R.G., Novel polyoxoanion- and Bu_4N^+ stabilized, isolable, and redissolvable, 20-30-Å. Ir300-900 nanoclusters: The kinetically controlled synthesis, characterization, and mechanism of formation of organic solvent-soluble, reproducible size, and reproducible catalytic activity metal nanoclusters, *J. Am. Chem. Soc.*, 116(18), 8335-8353, 1994.

McClune, W.F. Powder diffraction file alphabetical index, inorganic phase, JCPDS, Swarthmore, PA, 1980.

Metin, O., Mazumder, V., Ozkar, S. and Sun, S., Monodisperse nickel nanoparticles and their catalysis in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 1468–1469, 2010.

Metin, O., Sahin, S. Ozkar, S., Water-soluble poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) stabilized ruthenium (0) and palladium (0) nanoclusters as highly active catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia–borane, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 6304, 2009.

Mohajeri, N., Raissi, A.T. ve Adebisi, O., Hydrolytic cleavage of ammonia-borane complex for hydrogen production, *J. Power Sources*, 167 (2), 482-485, 2007.

Na Y., Park S., Han S. B., Han H., Ko S. ve Chang S., Ruthenium-catalyzed heck-type olefination and suzuki coupling reactions: studies on the nature of catalytic species, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 250-258, 2004.

Napper D.H., (Ed.) *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, Academic Press, London, 1983.

Narayanan, R., El-Sayed M.A., *J. Phys. Chem. B*, 108, 5726, 2004.

Nguyen, M.T., Nguyen, V.S., Matus, M.H., Gopakumar, G. ve Dixon, D.A., Molecular mechanism for H₂ release from BH₃NH₃, including the catalytic role of the lewis acid BH₃, *J. Phys. Chem A*, 111, 679-690, 2007.

Niemantsverdriet, J.W., *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2000.

Nöth, H. ve Vahrenkamp, ¹¹B-Kernresonanzspektren von boranen mit substituenten aus der ersten Achterperiode des periodensystems, *H. Chem. Ber.* 99, 1049–1067, 1966.

Ott, L.S., Hornstein, B.J., Finke, R.G., 22, 9357. Nanocluster formation and stabilization fundamental studies: Investigating "solvent-only" stabilization en route to discovering stabilization by the traditionally weakly coordinating anion BF₄⁻ plus high dielectric constant solvents. *Inorg. Chem* 45 (20), 8382-8393, 2006.

Özdemir A, Bingöl Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi Hidrojen Depolanmasında Dimetilamin Boranın Dehidrojenlenmesini Katalizleyecek Bakır Nanopartiküllerinin Sentezi, Tanımlanması ve Katalitik Aktivitesinin Sınanması, 2014.

Pelzer, K., Phillot, K. ve Chaudret, B., Ruthenium nanoparticles in nanoporous alumina membranes: preparation, characterization and catalytic properties, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 629, 1217-1222, 2003.

Pelzer, K., Vidoni, O., Phillot, K., Chaudret, B. ve Collière, V., Organometallic synthesis of size-controlled polycrystalline ruthenium nanoparticles in the presence of alcohols, *Adv. Func. Mater.*, 13, 118-126, 2003.

Pool, R., *Clusters - Strange Morsels Of Matter Science*, 248, 1186-1188, 1990.

Pun, D., Lobkovsky, E. ve Chirik, P.J., Amineborane dehydrogenation promoted by isolable zirconium sandwich, titanium sandwich and N⁻² complexes. *Chem Commun*, 3297-3299, 2007.

Roucoux, A., Schulz, J. ve Patin, H., Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts?, *Chem Rev.*, 102, 3757, 2002.

Sato T., Ruch, R. (Eds.) *Stabilization of colloidal dispersion by polymeradsorption*, Marcel Dekker Inc., New York, 1980.

Schlapbach, L. ve Züttel, A., Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Nature*, 414, 353, 2001.

Schmid, G. (Ed), *Clusters and Colloids: From Theory to Applications*, Wiley- VCH Publishers, Weinheim, 1994.

Schmid, G., Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state, *Chem. Rev.*, 92, 1709-1727, 1992.

Schmid, G., Bäumlé, M., Geerkens, M., Heim, I., Osemann, C. ve Sawitowski, T., T. Current and future applications of nanoclusters, *Chem. Soc. Rev.*, 128, 79, 1999.

Schmid, G, Bäumlé, M, Geerkens, M, Heim, I, Osemann, C, Sawitowski, T., Nanoscopic Metal Particles – Synthetic Methods and Potential Applications *Chem. Soc. Rev.*, 128, 79, 1999.

Schmid, G., Maihack, V., Lantermann, F. ve Pechel, S., Ligand- stabilized metal clusters and colloids: properties and applications, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 199, 589, 1996.

Schmid, G., *Nanoparticles: From Theory To Application*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.

Shen C. M, Su Y. K. , Yang H. T., Yang T.Z., Gao H.J., Synthesis and characterization of n-octadecyl mercaptan-protected palladium nanoparticles. *Chem Phys Lett*; 373,39- 45, 2003.

Siblerud, R., *Our future is hydrogen, environment, and economy*, new science publications, Wellington, USA., 2001.

Simon, U., Schön, G. ve Schmid, G., *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, 248, 1186, 1990.

Sloan, ME., Clark, T.J. ve Manners, I., Homogeneous catalytic dehydrogenation/dehydrocoupling of amine-borane adducts by the Rh(I) Wilkinson's complex analogue RhCl(PHCy₂)(3) (Cy = cyclohexyl). *Inorg Chem*, 48, 2429-2435, 2009.

Sonti, S.V. ve Bose, A., Cell separation using protein-a-coated magnetic nanoclusters, *J. Colloid Int. Sci.*, 170, 575, 1995.

Stephens, F.H, Baker, R.T., Matus, M.H., Grant, D.J. ve Dixon, D.A., Acid initiation of ammonia–borane dehydrogenation for hydrogen storage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 746, 2007.

Tano, T., Esumi, K., Meguro, K., *J. Colloid Interface Sci.*, 133, 530-571, 1989.

Thomas, J.M., Thomas, W.J., *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, New-York, 1997.

Umegaki, T., Yan, J.M., Zhang, X.B., Shioyama, H., Kuriyama, N. ve Xu, Q., Boron- and nitrogen-based chemical hydrogen storage materials, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 2303, 2009.

Verwey, E.J.W., Overbeek, J.T.G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Dover Publications, Mineola, New York, 1999.

Verwey, E.J.W., Overbeek, J.T.G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Dover Publications, Mineola, New York, 1999.

Vogt, M., Bruin, B., Berke, H., Trincado, M. and Grutzmacher, H., Amino olefin nickel (I) and nickel (0) complexes as dehydrogenation catalysts for amine boranes, *Chem. Sci.*, 2, 723–727, 2011.

Vossmeier, T., Delenno, E. ve Heath, J.R., Light-directed assembly of nanoparticles, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 36, 1080, 1997.

Vossmeier, T., Delenno, E., Heath, J.R., Water soluble polymer stabilized iron(0) nanoclusters: a cost effective and magnetically recoverable catalyst in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 36, 1080-1100, 1997.

Vriessa, B.J.M., Vuurenb, D.P. ve Hoogwijk, M.M., Renewable energy sources: Their global potential for the first-half of the 21st century at a global level: An integrated approach, *Energy Policy*, 35, 2590, 2007.

Wang, J.S. ve Geanangel, R.A., ^{11}B NMR studies of the thermal decomposition of ammonia borane in solution, *Inorg. Chim. Acta*, 148, 185, 1988.

Wechuysen, B.M., *In-situ spectroscopy of Catalysts*, American Scientific Publishers, CA, USA, 2004, 1966.

Wiggins J. W., Reactions Of Amine Boranes And Related Compounds: (I) Mechanism of Dehydrogenation of Dimethylamine Borane (II) Synthesis of Trimethylamine Chloroboranes, Thesis Of Doctorate, University of Florida, December.

Wilcoxon, J.P., Martinho, T., Klavetter, E. Sylwester, A.P., Synthesis and Catalytic Properties of Metal and Semiconductor Nanoclusters *Nanophase Mater*, 260, 771, 1994.

Willner, I. ve Mandler, D., Characterization of Pd-Cyclodextrin Colloids as Catalysts in the Photosensitized Reduction of Bicarbonate to Formate, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 1330, 1989.

Wolf, G., Baumann, J., Baitalow, F. ve Hoffmann, F.P., Calorimetric process monitoring of thermal decomposition of B–N–H compounds, *Thermochim. Acta*, 343, 19, 2000.

Xu, Q. ve Chandra, M., Catalytic activities of non-noble metals for hydrogen generation from aqueous ammonia–borane at room temperature *Journal of Power Sources*, 163, 364, 2006.

Yoon, C.W. ve Sneddon, L.G., Ammonia triborane: a promising new candidate for amineborane-based chemical hydrogen storage, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 13992, 2006.

Zahmakiran, M. Ozkar, S, Dimethylammonium Hexanoate-Stabilized Rhodium (0) Nanoclusters Identified as True Heterogeneous Catalyst with the Highest Observed Activity in the Dehydrogenation of Dimethylamine Borane, *Inorg. Chem.*, 48(18), 8955, 2009.

Zahmakiran, M., Durap, F. Ozkar, S., Zeolite confined copper (0) nanoclusters as cost-effective and reusable catalyst in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 187, 2010.

Zahmakiran, M., Philippot, K., Ozkar, S.ve Chaudret, B., Size-controllable APTS stabilized ruthenium (0) nanoparticles catalyst for the dehydrogenation of dimethylamine-borane at room temperature. *Dalton Trans*, 41,590-598, 2012.

Zerta, M., Schmidt, P. R., Stiller, C. Landinger, H., Alternative World Energy Outlook (AWEO) and the role of hydrogen in a changing energy landscape, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 3021, 2008.

İnternet Kaynakları:

URL-1, www.eia.doe.gov/oiaf/aeo, Energy Information Administration, Annual Energy Outlook 2005 With Projections to 2025, US Department of Energy, February 2005.

URL-2, www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf. Basic Research Needs For the Hydrogen Economy, Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage and Use, US Department of Energy, May 13–15, 2003.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Elazığ da doğdu. İlk, orta öğrenimini Elazığ'da tamamladı. 2006 yılında Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi İngilizce Kimya Bölümünü kazandı. 2011 yılındayılında Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 2012 yılında, Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Programına kayıt yaptırdı. 2014'de Hidrojen Üretimi İçin Amin Bileşikleriyle Kararlaştırılmış Paladyum (0) Nanomoleküllerinin Sentezi, Tanımlanması ve Katalitik Dimetilamin-Boranın Dehidrojenlenmesinde Kullanılması konulu tez çalışmasını tamamlayarak Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Programından mezun oldu.