

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Fe₃O₄ KATKILI DEMİR-GALLİK ASİT METAL ORGANİK
KAFES DESTEKLİ PALADYUM KATALİZÖRÜNÜN
GELİŞTİRİLMESİ VE HECK REAKSİYONU UYGULAMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olçay SEVERGÜN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR

Aralık 2018

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Fe₃O₄ KATKILI DEMİR-GALLİK ASİT METAL ORGANİK
KAFES DESTEKLİ PALADYUM KATALİZÖRÜNÜN
GELİŞTİRİLMESİ VE HECK REAKSİYONU UYGULAMASI

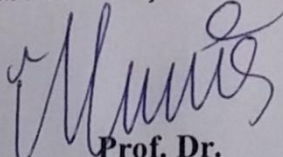
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olca SEVERGÜN

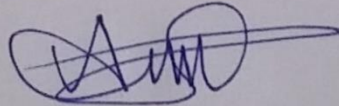
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA

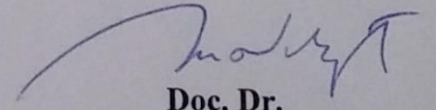
Bu tez 28.12.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Mahmut ÖZACAR
Jüri Başkanı



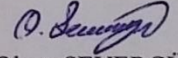
Prof. Dr.
Ali Rıza ÖZKAYA
Üye



Doç. Dr.
Mehmet NEBİOĞLU
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



Olcay SEVERGÜN

28.12.2018

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini esirgemeyen, çaresizliklerime çare bulan ve yetersiz kaldığım yerlerde bana yeten çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Ayrıca çalışmalarım boyunca yanımda olan, her türlü derdim ve sıkıntım olduğunda kendi derdiymiş gibi çözmeye çalışan, elinden gelen yardımı esirgemeyen çok değerli hocam Dr. Atheer Awad Mehde ve çok değerli eşi Dr. Wesen Adel Mehdi AL-DULAİMİ'ye teşekkürü bir borç bilir ve en derin saygı ve minnetlerimi sunarım.

Tez çalışmamda ve iş hayatımda bana yardımcı olan, hiç bilmediğim bir şehirde bana yoldaş olan, sevinçlerimi ve kederlerimi paylaştığım değerli iş arkadaşlarım Burak ÜNLÜ'ye, Serbülent TÜRK'e, Bekir ÇAKIROĞLU'na, Eren YILMAZ'a, Ertuğrul KARACA'ya ve Soner ÇAKAR'a teşekkürlerimi ve minnetlerimi sunarım.

Bu günlere gelmemde en büyük emeğe sahip olan, maddi ve manevi hiçbir şeylerini benden esirgemeyen, her ne olursa olsun arkamda durup beni destekleyen canımdan çok sevdiğim ailem; annem Hatice SEVERGÜN'e, babam Ayhan SEVERGÜN'e, ağabeyim Onur SEVERGÜN ve çok kıymetli eşi Dr. Kübra SEVERGÜN'e teşekkürlerimi, minnetlerimi, saygılarımı ve sevgilerimi sunarım.

Son olarak, hayatıma en son giren ve hayatımın sonuna kadar benimle olmasını istediğim, benden anlayışını ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, her şartta bana moral vermeye çalışan ve yüzümü güldüren, sadece iyi günde değil kötü günde de yanımda olacağını bildiğim ama bana bunu tekrar tekrar ispatlayan müstakbel eşim, nişanlım Fatma SADIK'a teşekkürlerimi ve en derin sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
METAL ORGANİK KAFES YAPILARI VE KATALİZÖR UYGULAMALARI	3
2.1. Metal Organik Kafesler Ve Genel Yapısal Özellikleri	3
2.1.1. Metal organik kafeslerin kullanım alanları	4
2.1.1.1. Ayırma	5
2.1.1.1. Gaz Depolama	5
2.1.1.3. İlaç salımı	6
2.1.1.3. Sensör	6
2.1.1.5. Kataliz	7
2.1.2. Metal organik kafeslerin sentez yöntemleri	8
2.1.2.1. Solvotermal yöntem	9
2.1.2.2. Mikrodalga destekli solvotermal sentez	9
2.1.2.3. Sonokimyasal yöntem	10
2.1.2.4. Elektrokimyasal yöntem	11

2.1.2.5. Kuru jel yöntemiyle MOF sentezi	12
2.1.2.6. Mekanokimyasal MOF sentezi	13
2.2. Kataliz	13
2.2.1. Katalizörlerin sınıflandırılması	14
2.2.1.1. Homojen katalizörler	15
2.2.1.2. Heterojen katalizörler	15
2.2.2. Metalik paladyum katalizörler	15
2.2.2.1. Paladyum katalizli yöntemlerde temel basamaklar .	17
2.2.3. Paladyum katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonları	17
2.2.3.1. Sonogashira reaksiyonu	18
2.2.3.2. Kumada reaksiyonu	19
2.2.3.3. Negishi reaksiyonu	19
2.2.3.4. Stille reaksiyonu	20
2.2.3.5. Suzuki reaksiyonu	20
2.2.4. Heck reaksiyonu	21
2.2.4.1. Heck reaksiyonunun mekanizması	22
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE YÖNTEM	25
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	25
3.2. Kullanılan Cihazlar	25
3.3. Yöntem	26
3.3.1. Demir ferrit sentez yöntemi	26
3.3.2. Demir ferritin gallik asit ile modifikasyonu	26
3.3.3. Modifiye demir ferritin üzerine MOF kaplama	27
3.3.4. Paladyum nanopartikülleri eldesi	28
3.3.5. Paladyum nanopartiküllerinin modifiye demir ferritin üzerine tutturulması	28
3.3.6. Paladyum tutturulmuş modifiye demir ferritin üzerine MOF kaplanması	29
3.3.7. Dış katman üzerine Pd tutturulması	29

3.3.8. Heck reaksiyonu	30
3.3.9. Ürün saflaştırma	30
BÖLÜM 4.	
ARAŞTIRMA BULGULARI	32
4.1 Kataliz Sisteminin Sentez Mekanizması	32
4.1.1. Demir feritin sentez mekanizması	32
4.1.2. Paladyum nanopartiküllerinin elde edilmesi	33
4.1.3. Demir ferrit üzerine kafes sisteminin kaplanması	34
4.1.4. Paladyum nanopartiküllerinin tutturulması	35
4.2. Katalizörün Karakterizasyonu	36
4.2.1 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi	36
4.2.1.1. Demir ferritin gallik asitle modifikasyonu	36
4.2.1.2. Modifiye demir ferritin üzerine MOF tabakası kaplanması	37
4.2.1.3. Paladyum nanopartiküllerininin MOF kaplı modifiye demir ferrit üzerine tutturulması	38
4.2.2. Titreşimli numune manyetometresi	39
4.2.3. UV-Vis spektroskopisi	40
4.2.4. Termogravimetri analizi	41
4.2.5. X-ışınları difraksiyonu analizi	43
4.3. Elde Edilen Katalizörün Heck Reaksiyonunda Uygulanması	44
4.4. Kataliz Sonrası Ürünün Karakterizasyonu	47
4.4.1. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi	47
4.4.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi	48
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE SONUÇ	50
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	57

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

C-C	: Karbon-Karbon
C-NMR	: Karbon nükleer manyetik rezonans
Et ₃ N	: Trietilamin
FeGA	: Demir gallik asit metal organik kafesi
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
GA	: Gallik asit
H-NMR	: Hidrojen nükleer manyetik rezonans
C-NMR	: Karbon nükleer manyetik rezonans
ICP	: İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
NPs	: Nanopartiküller
MOF	: Metal organik kafes
Pd	: Palladyum
Pd/C	: Karbona tutturulmuş Pd nanopartikülleri
TGA	: Termogravimetrik analiz
VSM	: Titreştirmeli numune manyetometresi
XRD	: X-ışınları difraktometresi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Temsili MOF yapısı	4
Şekil 2.2. MOF'ların kullanım alanları	4
Şekil 2.3. MOF sentezinde kullanılan yöntemlerin yüzdelik dağılımı.....	8
Şekil 2.4. MOF'ların solvotermal yöntemle sentezi	9
Şekil 2.5. MOF'ların mikrodalga yöntemle sentezi	10
Şekil 2.6. MOF'ların sonokimyasal yöntemle sentezi	11
Şekil 2.7. MOF'ların elektrokimyasal yöntemle sentezi	12
Şekil 2.8. MOF'ların kuru jel yöntemle sentezi	12
Şekil 2.9. MOF'ların mekanokimyasal yöntemle sentezi	13
Şekil 2.10. Katalizör türleri	14
Şekil 2.11. Paladyum kataliz döngüsü	17
Şekil 2.12. Karbon-karbon çapraz kenetleme reaksiyon türleri	18
Şekil 2.13. Heck reaksiyonunun genel mekanizması	23
Şekil 4.1. Paladyum nanopartiküllerinin eldesi.....	33
Şekil 4.2. a) Demir-gallat kompleksi, b) Demir-gallik asit (FeGA) kafes sistemi...	44
Şekil 4.3. Katalizör destek sisteminin sentez şeması	35
Şekil 4.4. Katalizör desteğine paladyum nanopartiküllerinin tutturulması	35
Şekil 4.5. Fe ₃ O ₄ , mFe ₃ O ₄ , FeGa@mFe ₃ O ₄ ve Pd@FeGA@mFe ₃ O ₄ yapılarının FTIR spektrumları	36
Şekil 4.6. Fe ₃ O ₄ ve mFe ₃ O ₄ yapılarının FTIR spektrumları.	37
Şekil 4.7. mFe ₃ O ₄ ve FeGA@mFe ₃ O ₄ yapılarının FTIR spektrumları	38
Şekil 4.8. FeGa@mFe ₃ O ₄ ve Pd@FeGa@mFe ₃ O ₄ FTIR spektrumları	39
Şekil 4.9. Fe ₃ O ₄ , mFe ₃ O ₄ , FeGA@mFe ₃ O ₄ ve Pd@FeGA@mFe ₃ O ₄ maddelerine ait titreşimli numune manyetometresi sonuçları.....	40
Şekil 4.10. PdCl ₂ ve Pd NPs'nin UV spektrumları	41
Şekil 4.11. TGA analizi sonuçları	42

Şekil 4.12. XRD Sonuçları	44
Şekil 4.13. trans-Stilbenin H-NMR spektrumu	48
Şekil 4.14. trans-Stilbenin C-NMR spektrumu	48
Şekil 4.15. trans-Stilbenin FTIR spektrumu	49

TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1. Pd@FeGA@Fe₃O₄ katalizörü ile yapılan Heck reaksiyonları verimleri . 40

Tablo 4.2. Pd/C (%10, a/a) katalizörü ile yapılan Heck reaksiyonları verimleri 41

ÖZET

Anahtar kelimeler: Manyetik, Metal organik kafes, Kataliz, Paladyum, Heck reaksiyonu,

Organik kimyada kenetleme reaksiyonları istenilen organik maddelerin sentezinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu reaksiyonlar normal şartlarda gerçekleşmediğinden reaksiyonun gerçekleştirilebilmesi için katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır. Katalizörlerin reaksiyon sonunda ortamdan ayrılması bu süreçlerde önemli bir aşamadır. Manyetik metal organik kafes sistemleri heterojen katalizde katalizör malzemesine hem destek materyali olarak kullanılıp hem de içerdiği manyetik özellikten ötürü ayırmayı kolaylaştırmaktadır. Ayrıca metal organik kafeslerin yapısındaki organik veya metal kısımlar katalizin performansına etki edebilmektedir.

Yapılan bu çalışmada organik kimyada sıklıkla kullanılan Heck reaksiyonu için alternatif bir katalizör sistemi geliştirmek amaçlanmıştır. Çalışma sırasında sentezlenen manyetik demir ferrit nanopartikülü üzerine Fe^{+3} ve gallik asit kullanılarak bir MOF tabakası inşa edilmiş ve paladyum nanopartikülleri bu yapısının içerisine hapsedilmiştir. Elde edilen katalizör sistemi hali hazırda kullanılan ticari bir katalizöre karşı Heck reaksiyonu için uygulanmış ve elde edilen ürünlerin verimleri kıyaslanmıştır.

Elde edilen sonuçlar kıyaslandığında ılımlı şartlarda gerçekleştirilen reaksiyonlar için ticari katalizörün verimi üretilen katalizör sisteminden daha yüksek çıkmıştır. Fakat katalizör sisteminin ticari katalizörden çok daha kolay ve çabuk bir şekilde minimum madde kaybı ile basit bir miknatis ile ortamdan uzaklaştırılabildiği gözlemlenmiştir. Tekrar kullanımda ilk kullanıma yakın verimler elde edildiğinden tekrar kullanılabilirlik açısından geliştirilen katalizör sisteminin avantajlı olduğu bulunmuştur.

THE DEVELOPMENT OF THE MAGNETIC METAL-ORGANIC FRAMEWORK SUPPORTED PALLADIUM CATALYST AND THE APPLICATION OF HECK REACTION

SUMMARY

Keywords: Magnetic, Metal organic framework, Catalysis, Palladium, Heck reaction

In organic chemistry, coupling reactions play an important role in the synthesis of desired organic materials. Since these reactions do not occur under normal conditions, the catalyst is needed to carry out the reaction. The separation of catalysts from the media at the end of the reaction is an important step in these processes. Magnetic metal organic frameworks are used as a support material for catalyst and they also facilitate the separation of catalyst material in heterogeneous catalysis due to their magnetic properties. In addition, organic or metal parts in the structure of metal organic framework can affect the performance of the catalysis.

In this study, it was aimed to develop an alternative catalyst system for the Heck reaction which is frequently used in organic chemistry. During the study, a MOF layer was constructed using Fe^{+3} and gallic acid on synthesized magnetic iron ferrite nanoparticles and palladium nanoparticles were trapped inside this structure. The obtained catalyst system was applied for Heck reaction against a commercially used catalyst and the yields of the obtained products have been compared.

When the results were compared, it was seen that the yield of the commercial catalyst was higher than the catalytic system we produced. However, it has been observed that our catalyst system can be extracted with minimal loss from the media by a simple magnet. Extraction of catalyst much easier and faster than the commercial catalyst. It was found that the catalyst system we developed was more advantageous in terms of reusability because it gave but similar yields for the second use.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Metal organik kafesler (MOF), inorganik ve organik birimleri güçlü kompleks bağlar ile bağlayarak yapılır. Bileşenlerin geometrisi, boyutu ve işlevselliğinin arzu edildiği şekilde üretilebilmesi hasebiyle, son on yılda 20.000'den fazla farklı MOF'un rapor edilmesine ve incelenmesine yol açmıştır. Organik birimler mimari olarak sağlam kristal MOF yapıları üreten, ditopik veya polietopik organik karboksilatlardır (ve diğer benzer negatif yüklü moleküllerdir). Bu tür MOF'ların yüzey alanı değerleri tipik olarak 1000 ila 10.000 m²/g arasında değişir, böylece zeolitler ve Karbonlar gibi geleneksel gözenekli malzemelerden daha fazla gözenekliliğe sahiptir. Günümüzde, yüksek miktarda gözenekliliğe sahip MOF'lar diğer gözenekli malzemelerden daha geniştir bir çeşitliliğe sahiptir [1]. Bu yönler MOF'ların birçok alanda uygulanabilmesine imkân tanımaktadır. Farklı amaçlar için sentezlenebilen MOF'lar adsorpsiyon, depolama, biyomedikal malzeme, sensörler, enerji üretimi ve kataliz gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır [2].

Katalizörler normalde yavaş ilerleyen bir reaksiyonun hızını artıran veya bulunduğu şartlar içerisinde gerçekleşmeyen bir reaksiyonun gerçekleşmesine aracılık eden ve reaksiyon sonucunda girdiği şekilde çıkan kimyasal malzemelerdir. Bazı durumlarda katalizörler aynı anda birden fazla ürün verebilen reaksiyonlarda seçilen bir ürünün diğer ürünlere oranla verimini artırmak ve diğer ürünlerin oluşmamasını veya az oluşmasını sağlamak üzere de kullanılabilirler [2].

Katalizörler homojen ve heterojen olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Homojen katalizörler reaksiyona giren diğer kimyasallarla aynı fazda bulunan, heterojen katalizörler ise reaksiyona giren diğer kimyasalların fazından farklı bir fazda bulunan katalizörlere denmektedir [2]. Örneğin iki sıvının reaksiyona girdiği bir tepkimede katalizör de sıvı ise homojen, katı ise heterojen katalizör olarak adlandırılır.

Günümüzde kimyasal malzeme üretim reaksiyonlarının neredeyse %80'inde üretim basamaklarından en az birinde katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır [3]. Kullanılan bu katalizörlerinde yaklaşık %70'lik bir bölümü heterojen katalizörlerden meydana gelmektedir [4]. Bu sebepten ötürü katalizörler kimya alanında çok önemli bir yere sahiptirler.

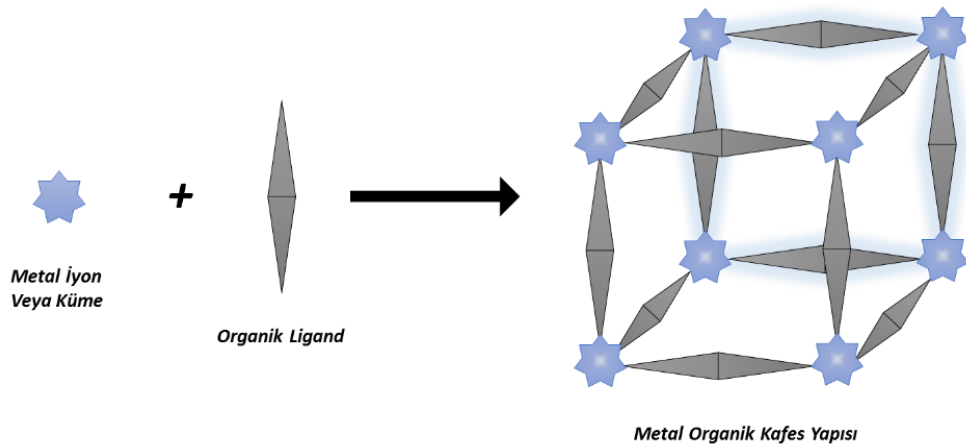
Yapılan bu tez çalışmasında amaç manyetik nanopartikül destekli, paladyum katalizörü içeren metal organik kafes yapılarını kullanılarak kimyada önemli bir yere sahip olan C-C kenetlenme reaksiyonları için alternatif bir katalizör sistemi geliştirmektedir. Uygulama için sık kullanılan C-C kenetleme reaksiyonlarından biri olan Heck reaksiyonu tercih edilmiştir. Reaksiyonun daha ılımlı şartlarda gerçekleştirebilmesine imkân tanıyan bu reaksiyon türü temel olarak aril halojenürlerle aktif alkenler arasındaki kenetlenmeden meydana gelmektedir. Heterojen katalizörler her ne kadar reaksiyon fazından farklı bir fazda ve genellikle de katı fazda bulunsalar da bazı kimyasal süreçlerde katalizörü ortamdan ayırmak ve saflaştırmak uzun ve zorlu bir hal almaktadır. Manyetik nanopartikül içeren sistemler ise basit bir mıknatıs yardımı ile ortamdan çok kısa sürede uzaklaştırılabilmekte ve aynı mantık kullanılarak çok kolay yıkanabilmektedir. Bu avantajlarından ötürü bu tez çalışması sırasında katalizörün ayrılmasını kolaylaştırmak için manyetik nanopartikül kullanılmıştır. Ayrıca manyetik nanopartiküller katalizörün içerisinde tutuklanacağı metal organik kafes sisteminin inşası için çekirdek görevi görmektedir. İç kısımda yer alan manyetik nanopartikülün üzerine MOF yapısı inşa edilip katalizi gerçekleştirecek paladyum nanopartikülleri bu kafes sistemi içerisine hapsedilmektedir.

BÖLÜM 2. METAL ORGANİK KAFES YAPILARI VE KATALİZÖR UYGULAMALARI

2.1. Metal Organik Kafesler Ve Genel Yapısal Özellikleri

Bilimde ve sanayide geniş yüzey alanına sahip gözenekli materyaller her daim büyük bir ilgi görmüştür. Kimyasal süreç teknolojilerinde, oluşan işin doğrudan malzemenin yüzey alanı ile bağlantılı olduğu durumlarda yüzey alanı arttıkça sürecin performansında da artış gözlenmektedir. Bu sebepten ötürü araştırmacılar sürekli olarak daha etkin performans gösteren büyük yüzey alanına sahip malzemeler üretmeye çalışmaktadır. Hâlihazırda sanayide kullanılan gözenekli materyaller çoğunlukla inorganik yapılardan oluşmaktadır. Bunlardan farklı türde malzemeler üretmeye yönelik çalışmalar yapılırken, 1990'lı yıllarda Omar Yaghi, metal ve organik yapıları bir arada kullanarak alternatif bir tür olan metal organik kafesleri (MOF) literatüre kazandırmıştır [5].

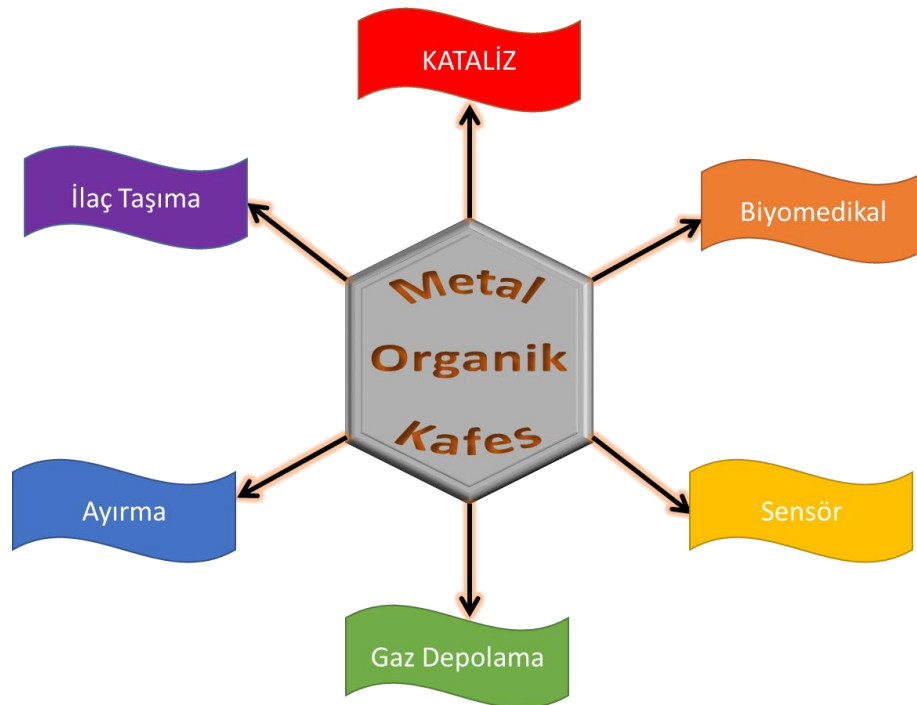
Tipik bir MOF Şekil 2.1.'de gösterildiği üzere metallere oluşan kümelerin birbirlerine organik ligandlar aracılığı ile bağlandığı bir yapıdır. Metal ile ligandın özelliklerine bağlı olarak tek, iki veya üç boyutta büyüyen bu yapılar yüksek yüzey alanına, ayarlanabilir gözenek çaplarına, değişken veya düzenli geometrik yapıya sahip olduklarından son zamanlarda ilgi çeken gözde malzemelerden birisi haline gelmiştir. Sahip oldukları özellikler sayesinde gaz ayırma ve depolama, katalizör, kontrollü ilaç salımı ve adsorpsiyon gibi birçok alanda kullanılabilir. Sentezde kullanılan metalin ve ligandın seçimine ayrıca sıcaklığa ve çözücüye de bağlı olarak istenilen şekilde ve özellikte tasarlanabilen MOF'lar elde edilebilmektedir.



Şekil 2.1. Temsili MOF yapısı

2.1.1. Metal organik kafeslerin kullanım alanları

MOF'lar sahip olduğu yüksek yüzey alanı ve ayarlanabilir gözenekleri sayesinde ve ayrıca istenildiği şekilde fonksiyonelleştirilebildikleri için birçok kullanım alanına sahiptir. MOF'lar ayırma, saflaştırma, depolama, ilaç depolama ve kontrollü salma, katalizör destek malzemesi, sensör aracı, manyetik malzeme, enerji üretimi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [2] (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. MOF'ların kullanım alanları

2.1.1.1. Ayırma

Kimyasal süreçlerde, ayırma işlemi uygulamanın en önemli ve zor basamaklarından birisini oluşturur. Sanayide kimyasal ayırma işlemleri için çok yüksek miktarlarda emek ve para harcanmaktadır. Ayırma işlemleri genel olarak ekstraksiyon, distilasyon, membran ayırma, adsorpsiyon, absorpsiyon ve kristalizasyon yöntemleri gibi belli başlı tekniklerden oluşmaktadır. Ayırma süreçleri içerisinde genellikle adsorpsiyon materyali olarak kullanılabilen MOF'lar yüksek seçicilik, enerji tasarrufu ve düşük maliyet sağlar [6].

MOF'lar, farklı ortamlardan ayrılacak veya uzaklaştırılacak maddeler ile doymamış bölgelerden koordine olarak, asit-baz etkileşimi yaparak, π -kompleksi oluşturarak, hidrojen bağı yaparak veya elektrostatik etkileşimlerle adsorpsiyon yaparak ilgili maddeleri buldukları ortamdan çekebilir. Ayrıca bünyelerinde bulundurduğu gözeneklerde hapsederek tamamen fiziksel bir ayırmaya imkan tanır [7].

2.1.1.2. Gaz depolama

Gaz adsorpsiyonunda, MOF'ların yüksek yüzey alanlarının ve tasarlanabilir gözeneklilerinin getirdiği avantajlar kullanılan etkili materyallerden birisi olmasına yol açmıştır. MOF'un yapısını oluşturan organik bağlayıcıların ve metallerin farklı şekillerde bir araya getirilmesiyle çeşitli gazlar için değişik seçiciliğe sahip MOF'lar üretilmektedir. Yapılan çalışmalarda $6000 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanının üzerindeki değerlerde sentezlenebilen MOF'lar, son yıllarda yüksek gaz depolama kapasitesi için yapılan çalışmalarında ilgi odağı olmuştur [8].

Gazların depolanması sırasında gaz moleküllerinin yapı içerisindeki dağılma, itme, çekme gibi hareketleri hasebiyle gaz molekülleri kafes örgüsü içerisindeki gözeneklere fiziksel olarak tutunmakta ve orada alıkonmaktadır. Yapılan teorik ve deneysel çalışmalarda görülmektedir ki adsorplanan gaz miktarı, adsorplayan maddenin yüzey alanı ve gözenek hacmi ile doğru orantılıdır. Dolayısıyla arzu edildiği şekilde kolayca tasarlanabilen bu parametreler MOF'lar için bu alanda bir avantaj sağlamaktadır [9].

2.1.1.3. İlaç salımı

Farmakolojide ilaç olarak üretilen ve umut vaat eden ilaçların bir kısmı biyouyumluluklarının az olması yüzünden hastalığın tedavisinde kullanılamamaktadır. Ayrıca bazı ilaç türlerinin birden fazla sisteme etki etmesi yüzünden hastalıklı bölgeye vücut içerisinde kontrollü bir şekilde iletilmesi gerekmektedir. MOF'lar kanser ilaçları gibi biyouyumluluğu düşük olan ilaçların kullanımında biyouyumlu bir kapsül, kontrollü iletilmesi gereken ilaçlarda ise manyetizma gibi dış etkiler aracılığı ile hareketi kontrol edilebilen ve ilgili bölgeye geldiğinde ilacı salabilen bir araç olarak kullanılacakları görülmüştür. MOF'ların taşıyacakları ilaca göre özel olarak sentezlenip fonksiyonelleştirilmesiyle ilacın yavaş veya hızlı bir şekilde salım yapmasına müsaade edecek şekilde uygulanmaları mümkündür [10].

Örneğin yapılan çalışmalarda görülmektedir ki, MIL-100 olarak adlandırılmış demir (III) trimesat MOF'unun daha önce kullanılmış bilinen en iyi lipozom ya da polimer sisteminden 60 kata kadar daha fazla busulfan ilacını tutabilmektedir [11].

2.1.1.4. Sensör

MOF'ların yapılarının istenildiği şekilde ayarlanabilir olması sayesinde MOF'lar sadece belirli bir konağa uygun şekilde tasarlanıp konak ile etkileşime geçtiğinde fiziksel, kimyasal, optik veya manyetik yapılarındaki değişimler nedeniyle konak molekülün algılanmasını sağlayabilir. MOF'ların konak moleküllere karşı seçiciliği, seçici H-bağlanma ve van der Waals etkileşimleri, p-p etkileşimleri ve açık metal sitelerden kaynaklanabilir. Özellikle elektrokimyasal algılama düşük maliyet, kısa süre, keskin sonuç ve kolay kullanım gibi avantajlar sunduğundan son zamanlarda üzerinde yoğunlaşılan alanlardan biri haline gelmiştir [12].

2.1.1.5. Kataliz

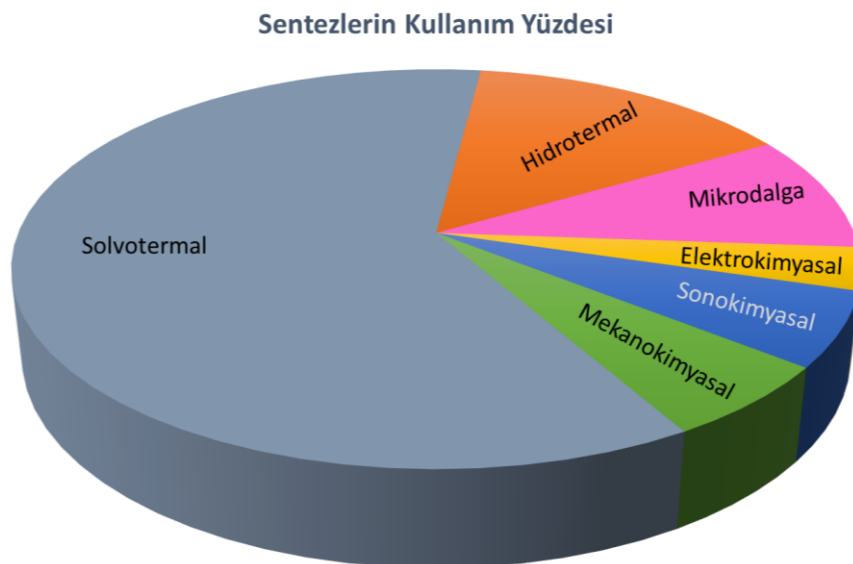
Heterojen katalizörlerin geliştirilmesine olan ilgi, son yıllarda belirgin bir artış göstermiştir. Önemli bir heterojen katalizör grubu olarak, katı katalizör sistemleri sıvı analogları üzerinde bir dizi üstünlüğe sahip oldukları için büyük ilgi görmüştür. Stokiyometrik miktarlarda sıvı sistemler yerine katı sistemler kullanılarak reaksiyonların genel atom verimi ve katalizörlerin devir sayısı (TON) arttırılmıştır. Ayrıca katı sistemler çok daha az aşındırıcıdır ve skar tedavisi sorunlarına yol açar. MOF'ların ortaya çıkışı, katı sistemlerin gelişimi için yeni fırsatlar doğurmaktadır [13].

MOF'lar katı katalizör sistemlerinde gerek katalizör destek malzemesi gerekse bizzahati katalizörün kendisi olabilirler. MOF yapı blokları organik kataliz ve fotokataliz için aktif merkezler olarak kullanılabilir. Özellikle, diğer gözenekli malzemeler ile karşılaştırıldığında, asimetric kataliz için homokiral MOF'lar, enantiyotropik ligandlar kullanılarak nispeten kolaylıkla sentezlenebilirler [14].

MOF'lar sadece inorganik ve organik bileşenlerin ilgili yararlı özelliklerini birleştirmekle kalmaz, aynı zamanda bileşenlerin basit bir karışımı için beklentileri aşan benzersiz özellikler sergiler. Geleneksel katı sistemlerin aksine, MOF'lar, hem metal düğümlere hem de organik ligandlara farklı türlerde özellikler kazandırabilir ve bu da özel karakteristiklere sahip bir dizi temel katalizörün üretilmesine yol açar. Ayrıca platin, paladyum gibi metallerin aracılığıyla transmetalik çevrimler üzerinden yürüyen katalizlerde ise MOF yapıları katalizörü bünyesindeki gözeneklerde tutup katalizörün stabilitesini artırırken, sahip olduğu fonksiyonel gruplar sayesinde seçiciliği artırarak katalizin verimini artırabilir. Bugüne kadar, çeşitli MOF türevli katı sistemler rapor edilmiştir. Temel MOF'ların yapısı, teorik olarak neredeyse sonsuz varyasyonları içeren metal merkezlerinin ve organik ligandların doğru seçimiyle ayarlanabilir [13].

2.1.2. Metal organik kafeslerin sentez yöntemleri

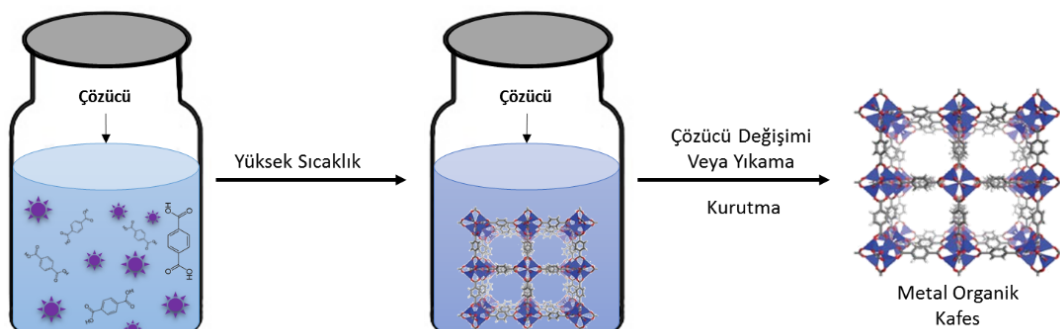
Metal organik kafes yapıları metal iyonları veya kümeleri ile çok dişli organik ligandların koordinasyonu sonucunda meydana gelen tek, iki veya üç boyutta şekillenen, yüksek yüzey alanına sahip gözenekli materyallerdir. İhtiyaca göre uygun şekilde gözenek ve yapıda sentezlenebilmesi ve ayrıca sentez öncesi veya sonrası organik grupların fonksiyonelleştirilmesi ile ekstra özellikler kazanabilmeleri sebebiyle katalizin yanı sıra ayırma, saflaştırma, depolama, algılama, ilaç iletimi ve yenilenebilir enerji gibi alanlarda kullanılan bir malzeme olan MOF'lar farklı yöntemler ile sentezlenebilmektedir. MOF'ların genel bir sentez yönteminde, belirli bir basınç, sıcaklık ve pH değerinde metal tuzlarının ve organik bağlayıcıların bir çözücü içerisinde çözündürülmesi ilkesine dayanır. Farklı türde farklı şartlarda MOF elde edebilmek için farklı sentez türleri de geliştirilmiştir. Sentez yöntemlerinin şartları değişse de temel prensip metal iyonları ile organik ligandlar arasındaki kompleksleşmenin gerçekleşmesine dayanır. Bu yöntemlere örnek olarak mikrodalga yöntem, sonokimyasal yöntem, elektrokimyasal yöntem, mekanik yöntem, mekanokimyasal yöntem ve kuru jel yöntemi verilebilir. Kullanılan yöntemlerin kullanılma sıklığı Şekil 2.3.'de gösterilmiştir [15].



Şekil 2.3. MOF sentezinde kullanılan yöntemlerin yüzdeler dağılımı [10].

2.1.2.1. Solvotermal yöntem

Solvotermal reaksiyonlar, çözücünün kaynama noktasının üstünde otojen basınç altında kapalı kaplarda gerçekleştirilir. Birçok başlangıç kimyasalı solvotermal koşullar altında oldukça beklenmedik nano ölçekli morfolojilerin oluşumunu meydana getirebilir. Bu tarz morfolojiler genellikle geleneksel yöntemlerle elde edilemez veya elde edilmesi çok uzun sürer. Çoğu durumda solvotermal reaksiyonlar için, yüksek kaynama noktalı organik çözücüler kullanılmıştır. En yaygın kullanılan organik çözücüler, dimetil formamid, dietil formamid, asetonitril, aseton, etanol, metanol vb. Farklı başlangıç materyalleri için çözünürlük sorunlarından kaçınmak için farklı solvent karışımları da kullanılmıştır. Solvotermal reaksiyonlar, reaksiyonun şartlarına bağlı olarak farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilebilir. Genellikle, düşük sıcaklık reaksiyonları için cam şişeler kullanılabilirken, 400 K'den yüksek sıcaklıklarda yapılan reaksiyonlar Teflon kaplı otoklavlar gerektirir. Hidrotermal yöntemde ise çözücü olarak doğrudan su kullanılır. Yöntemde su dışında bir çözücü kullanılacaksa yöntemin adı Solvotermal, su kullanılacaksa Hidrotermal olarak değişmektedir. Temel olarak bu iki yöntem birbirinin aynısıdır. Çok sayıda inorganik bileşik ve inorganik organik hibrit malzemenin sentezi için hidrotermal yöntem başarıyla kullanılmıştır (Şekil 2.4.) [15].

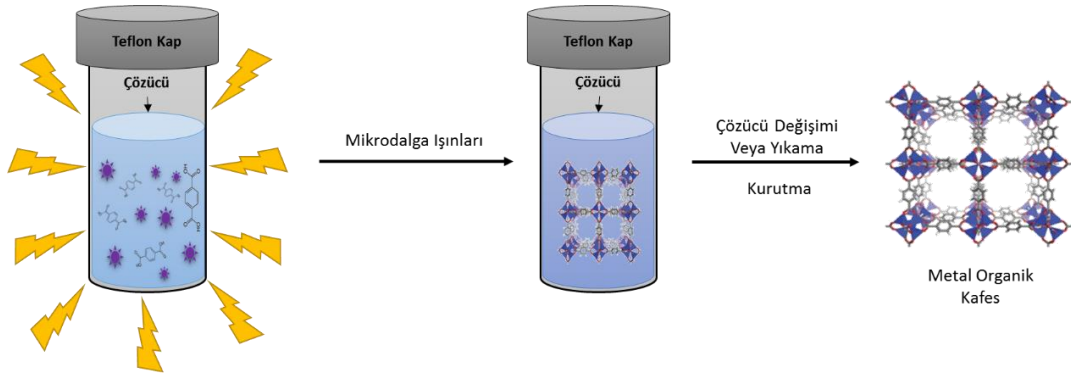


Şekil 2.4. MOF'ların solvotermal yöntemle sentezi.

2.1.2.2. Mikrodalga destekli solvotermal sentez

Mikrodalga destekli sentez, MOF'ların sentezi için çok hızlı bir yöntem sağlar. Mikrodalga destekli işlemler, nanoboyutta metal oksitlerin üretilmesi için yaygın

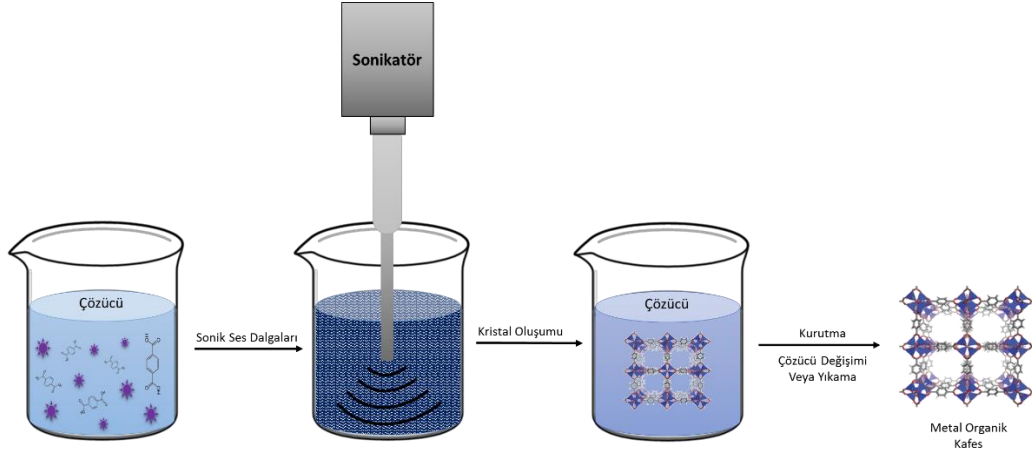
olarak kullanılmıştır [16]. Bu gibi prosesler, nanoboyutta kristaller üretmek için yaklaşık bir saatlik bir süre için mikrodalgalarla bir çözeltiyi ısıtmayı içerir. Mikrodalga destekli sentez, MOF'ların hazırlanması için "mikrodalga destekli solvothermal sentez" olarak adlandırılmıştır. Mikrodalga destekli solvothermal yöntem ile elde edilen kristallerin kalitesi, genellikle, normal solvothermal işlemlerle üretilenlerle aynıdır, ancak sentez daha hızlıdır [17].



Şekil 2.5. MOF'ların mikrodalga yöntemle sentezi.

2.1.2.3. Sonokimyasal yöntem

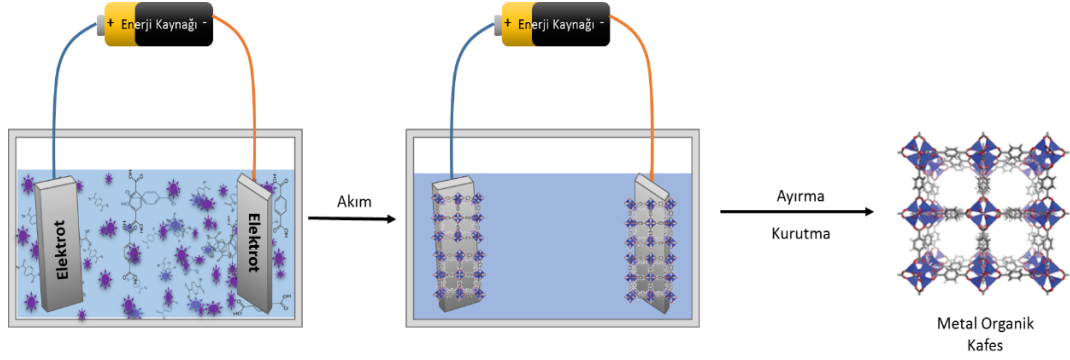
Sonokimya, yoğun ultrasonik radyasyon (20 kHz – 10MHz) uygulanması nedeniyle moleküllerin kimyasal değişime uğradığı bir sistemdir (Şekil 2.6.). Ultrasonik ses dalgaları, sıvı içinde kabarcıkların oluşumu, büyümesi ve ani çöküşünü içeren bir kavitasyon işlemine bağlı kimyasal veya fiziksel değişikliklere neden olur, bu da yüksek sıcaklık ve basınçla kısa ömürlü yerel sıcak noktalar oluşturur. Aşırı ortam şartları, kristalleşme çekirdeklerinin aniden oluşmasıyla kimyasal reaksiyonları teşvik edebilir. Sonokimyasal yöntemler homojen nükleasyon merkezleri oluşturabilir ve klasik hidrotermal yöntemlere kıyasla kristalizasyon süresinde ciddi bir azalma sağlayabilir. 1-metil-2-pirolidinonda (NMP) sonokimyasal ışınlatma kullanılarak MOF-5 sentezi 30 dakikada, 5–25 µm tanecik boyutuna sahip yapıları oluşturabilirken, solvothermal yöntem ile aynı MOF-5'in üretimi 24 saat sürmektedir ve oluşan parçacıklar sonokimyasal yöntemle oranla yaklaşık 100 kat daha büyük tanecikler halinde oluşmaktadır [18].



Şekil 2.6. MOF'ların sonokimyasal yöntemle sentezi.

2.1.2.4. Elektrokimyasal yöntem

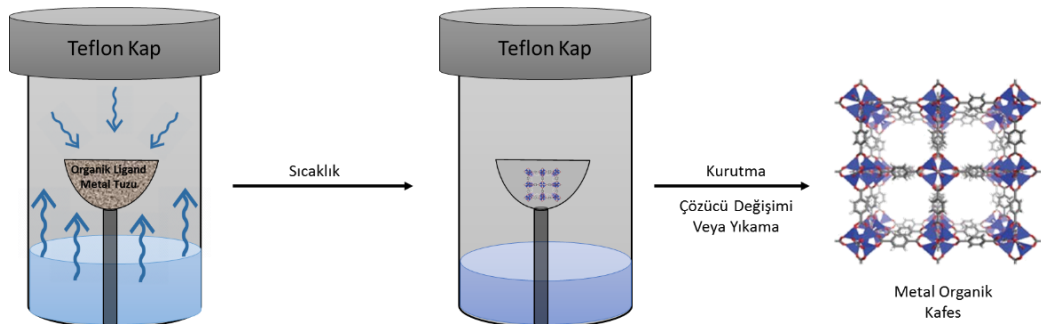
MOF'lar esas olarak difüzyon, hidrotermal ve solvotermal yöntemler ile sentezlenmektedirler. Son yıllarda, sonokimyasal mikrodalga tabanlı ve mekanosentez yöntemleri de tanıtılmıştır. Bununla birlikte, bu yöntemler karmaşık süreçlerin eksiklikleri, yüksek enerji tüketimi, gelişmiş ekipman gereksinimi, uzun reaksiyon süresi, metal tuzların kullanımı ile istenmeyen anyonların sokulması ve zor süreç regülasyonuna sahiptir. Bu nedenle, yukarıdaki dezavantajların üstesinden gelebilecek hafif, temiz bir sentez yöntemi, alanın ilerlemesi için kritik öneme sahiptir. Her ne kadar oda sıcaklığında pH ve çözücüyü değiştirerek bazı MOF'lar hızlı bir şekilde üretilebilse de, büyük miktarlarda MOF numunelerinin hızlı bir şekilde üretimi ve daha ılımlı koşullarda sentezi için yöntem arayışı devam etmektedir. Elektrokimyasal yöntemler, hafif reaksiyon koşulları, basit çalışma ve basit temizlik işlemleri gibi geleneksel yöntemlere göre çeşitli avantajlara sahiptir. Böyle bir süreç olan elektrokimyasal sentez, metal tuzları gerektirmez ve endüstriyel bir işlemde büyük bir avantaj olan MOF kristallerinin sürekli üretimini sağlar. Temel prensip, metal iyonunun anodik çözünmesiyle organik bağlayıcılar ve elektrolitleri içeren sentez karışımına sürekli şekilde salınmasına dayanır (Şekil 2.7.) [18].



Şekil 2.7. MOF'ların elektrokimyasal yöntemle sentezi.

2.1.2.5. Kuru jel yöntemiyle MOF sentezi

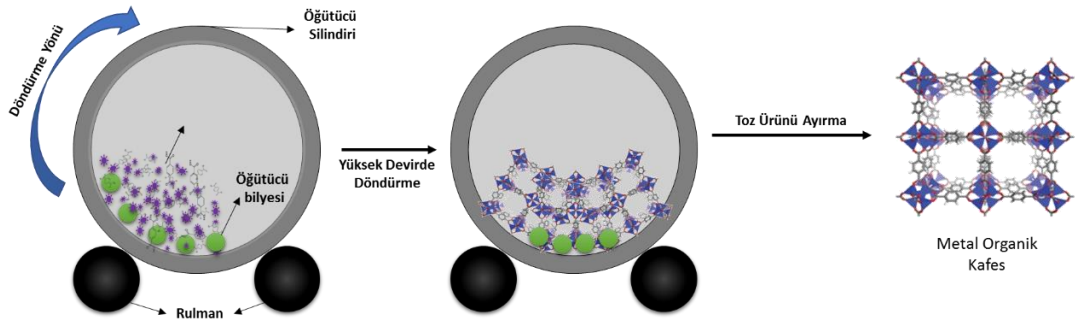
Kuru jel yöntemi (Şekil 2.8.) çoğunlukla zeolit nanopartiküllerin ve membranların sentezinde kullanılır. Yöntemde kuru olarak bulunan amorf silika jel bir platform üzerine konumlandırılır. Platformun alt kısmında su ya da uçucu bir âmin bileşiği bulunmaktadır. Platformun altında bulunan çözücü zamanla buharlaşır ve platformun üst kısmında bulunan teflon plakaya çarparak tekrar yoğunlaşır. Yoğunlaşma sonrasında sıvı hale geçen çözücü zamanla platformun üzerinde bulunan silika jelle damlar ve MOF kristallerini oluşturur. Kuru jel yöntemin sağladığı en büyük avantaj sentez yapılan sistemin hacminin çok küçük olması, sistemin diğer sistemlere nazaran daha az yer kaplamasıdır [19].



Şekil 2.8. MOF'ların kuru jel yöntemle sentezi.

2.1.2.6. Mekanokimyasal MOF sentezi

Mekanokimyasal sentez (Şekil 2.9.), MOF'lar için solventsiz bir sentez yöntemidir. Mekanokimya, mekanik kuvvet uygulayarak kimyasal bir reaksiyon gerçekleştirme işlemidir. Basit, ekonomik ve çevre dostu olan mekanokimyasal yollarla bağların oluşturulması, modern sentetik kimyada büyük ilgi görmektedir. Son zamanlarda, mekanik-kimyasal sentezler, katı bir reaksiyon karışımına az miktarda çözücünün eklendiği sıvı destekli öğütme (SDÖ) kullanılarak MOF'ların hızlı sentezi için etkili bir şekilde kullanılmıştır Frišćić ve arkadaşları, bir SDÖ prosesinde eklenen solventi değiştirerek, aynı reaksiyon karışımından tek boyutlu, iki boyutlu ve üç boyutlu koordinasyon polimerleri elde edebildiklerini göstermiştir. Bu strateji, bazı zeolitik imidazolat çerçevelerinin sentezi için uygulanmıştır [20].



Şekil 2.9. MOF'ların mekanokimyasal yöntemle sentezi.

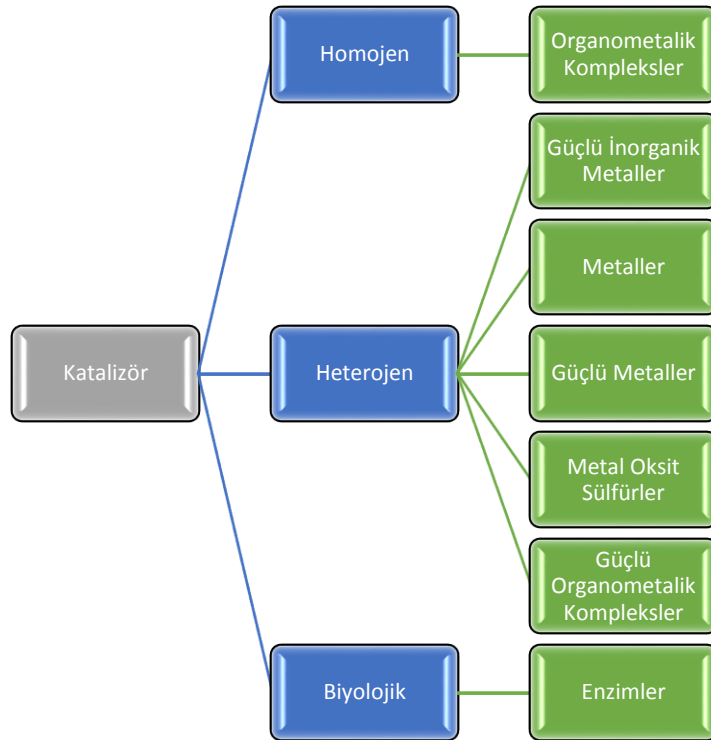
2.2. Kataliz

1835 yılında Berzelius tarafından kullanılan kataliz terimi bazı bozunma tepkimelerini açıklamak için kullanılmıştır. Her ne kadar Berzelius tarafından ilk defa kullanılsa da günümüz anlamında kullanılan katalizör terimi esasen Ostwald tarafından 1985 yılında açıklanmıştır. Katalizörler için genellikle reaksiyona girdiği gibi çıkar denilse de, katalizörün reaksiyon sırasında ortamdaki substratlarla kimyasal bir etkileşime girdiği ve reaksiyonların sonunda katalizörün ilk haline geri döndüğü katalitik bir çevrim üzerinden yürüdüğü öngörülmektedir. İdeal bir katalizör teorik olarak döngü süresinde azalmayan bir reaktif maddesidir. Her ne kadar ilk hallerine geri döndükleri söylene de katalizörler çevrim sırasında kimyasal dönüşümlere maruz kaldığından uzun

vadede etkinliklerinin azaldığı görülmektedir. Katalizörler reaksiyonun hızını artırmakla birlikte bu süreç içerisinde reaksiyonun kimyasal, bölgesel, enantiyo ve diastereo seçiciliğine de etki edebilirler. Katalizörlerin bu özelliği sayesinde aynı başlangıç ürünlerinden yola çıkarak farklı tip katalizörlerle farklı ürünler elde edilebilmektedir [21].

2.2.1. Katalizörlerin sınıflandırılması

Katalizörler türüne ve kullanılacağı yere göre katı sıvı ve gaz hallerinde olabilirler. Sanayide ve bilimsel çalışmalarda genellikle katı ve sıvı katalizörler kullanılmaktadır. Katalizörler Şekil 2.10.'da da görüldüğü üzere genel olarak homojen katalizörler ve heterojen katalizörler olarak ayrılırlar, fakat eğer istenirse biyolojik katalizörler de ayrı bir başlık altında incelenebilir. Kimya alanında katalitik uygulamalar ekseriyetle homojen ve heterojen katalizörlerle gerçekleştirilmektedir.



Şekil 2.10. Katalizör türleri.

2.2.1.1. Homojen katalizörler

Reaksiyonda ki maddelerin bulunduğu faz ile katalizörün bulunduğu faz aynı ise, bu tür katalizörler homojen katalizörler olarak adlandırılır. Reaktantların sıvı olduğu bir reaksiyonda katalizör sıvı, gaz olduğu bir reaksiyonda ise katalizör gaz olmalıdır. Homojen katalizörlerin bir avantajı tepkime içerisinde çözündüklerinden dolayı bütün katalitik yüzeyler aktif olarak kullanılır.

Homojen katalizörler ekseriyetle kompleks yapılu bileşiklerdir. Katalizi gerçekleştirecek metal atomunun etrafı ligandlar ile sarılmıştır. Kompleksi oluşturan ligandlar, kompleksin çözünürlüğünde etkin rol oynadıklarından katalizörün seçiciliğini artırabilirler. Ligandın şekli, hacmi ve elektronik yapısı farklılaştıkça bağlantı noktaları değişeceğinden farklı türde ürünler elde edilebilir [22].

2.2.1.2. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizörler çoğunlukla metallere veya metallerin oksitlerinden meydana gelirler. Bu tarz katalizörler yapıları itibari ile yüksek sıcaklığa ve basınca karşı dayanıklıdır ve bu şartlar altında kullanılabilirler. Reaksiyonun gerçekleşmesi reaksiyona girecek maddelerin katalizörün yüzeyinde adsorplanmasına bağlıdır. Bu yüzden bu tarz katalizörlerde yüksek yüzey alanının verim üzerinde büyük bir etkisi vardır. Heterojen katalizde paladyum, platin, rutenyum, altın gibi metaller sıklıkla kullanılmaktadır [23].

2.2.2. Metalik paladyum katalizörler

Karbon-karbon kenetlenme reaksiyonlarında en çok kullanılan metallere biri paladyum metalidir [24]. Paladyum metalini ilk olarak 1803 yılında Wollaston tarafından keşfedilmiştir. Bu metal önceleri değerli ziynet eşyalarının imalatında ve diğer metallere kaplanmasında kullanılmaktaydı. 1960'lı yıllardan itibaren yapılan bir takım yeni keşiflerle bu metalin farklı kullanım alanları fark edilmiş ve paladyum metaline karşı olan ilgi öncekine nazaran daha da fazlalaşmıştır. Organik kimyada

basit organik moleküllerden daha karmaşık ve büyük organik yapıların sentezinde karbon-karbon bağ oluşumuna ihtiyaç duyan reaksiyonlar çok önemlidir. Periyodik cetvelde diğer metaller arasında bu tip reaksiyonlarda en çok kullanılan paladyum metalidir [25].

Paladyum metali yapısı itibari ile (0) ve (+2) değerlik alabilmektedir ve bu yükseltgenme basamakları arasındaki enerji farklı çok az olduğundan dolayı paladyum metali tek elektron transferine müsait değildir. Bu sebepten ötürü tepkimeler sırasında iki elektron transferi kolayca ve geri dönüşümlü olarak gerçekleşebilir ve ayrıca bu özellik yan ürün oluşumunu sınırlandırır.

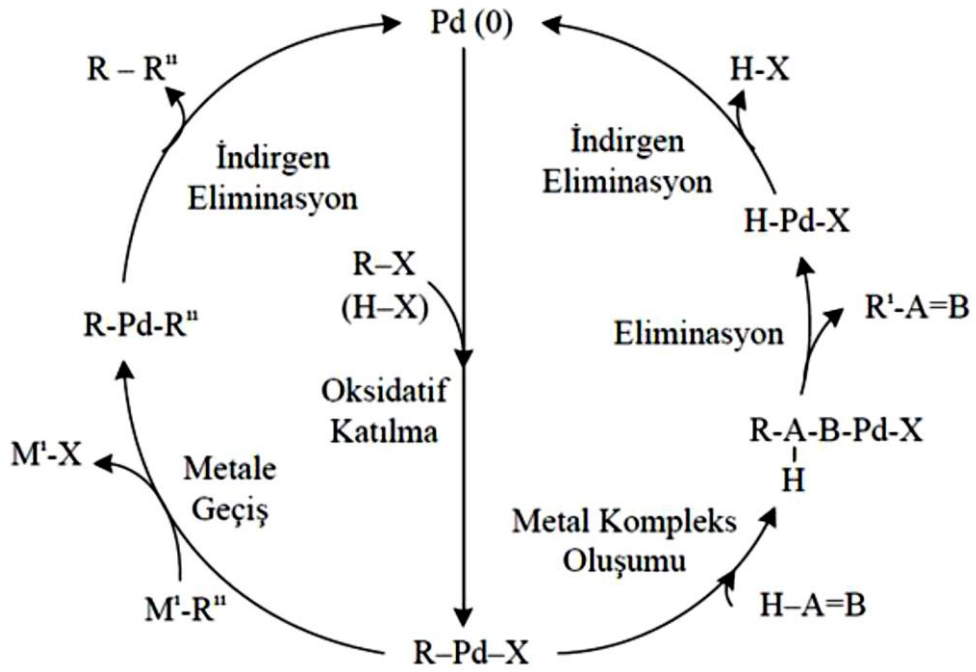
Paladyum metalinin elektronegatiflik değeri çok yüksektir ve bu sayede karbon atomu ile çok zayıf kutuplaşabilen bağlar kurabilir. Organopaladyum bileşikleri, hidroksil ve karbonil gibi fonksiyonel grupları tolere edebilir. Ek olarak paladyum katalizörü suya, alkole ve karboksilik asitlere karşı ilgili değildir. Paladyumun bu özelliğinden ötürü yüksek kompleks bileşiklerin sentezine olanak tanır. Paladyum metali ile katalizlenen tepkimelerde bu tür fonksiyonel grupların korunmasına gerek duyulmaz.

Paladyum metali, alternatif olarak kullanılabilir rutenyum, platin, iridyum gibi metallere oranla daha düşük maliyetlidir. Paladyum metalinin toksik bir etkisi olduğu bu güne kadar kayıtlara geçmemiştir. Fosfor, azot ve oksijen atomu içeren organik ligandlarla çok geniş bir yelpazede kompleksler meydana getirebilir. Paladyum metalinin bu özellikleri hasebiyle diğer geçiş metallerine nazaran daha avantajlı olduğu söylenebilir [26].

Paladyum katalizli kenetleme reaksiyonları ile alakalı çalışmalardan ötürü 2010 yılında Richard F. Heck, Akira Suzuki ve Ei-ichi Negishi Kimya alanında Nobel ödülü kazanmışlardır.

2.2.2.1. Paladyum katalizli yöntemlerde temel basamaklar

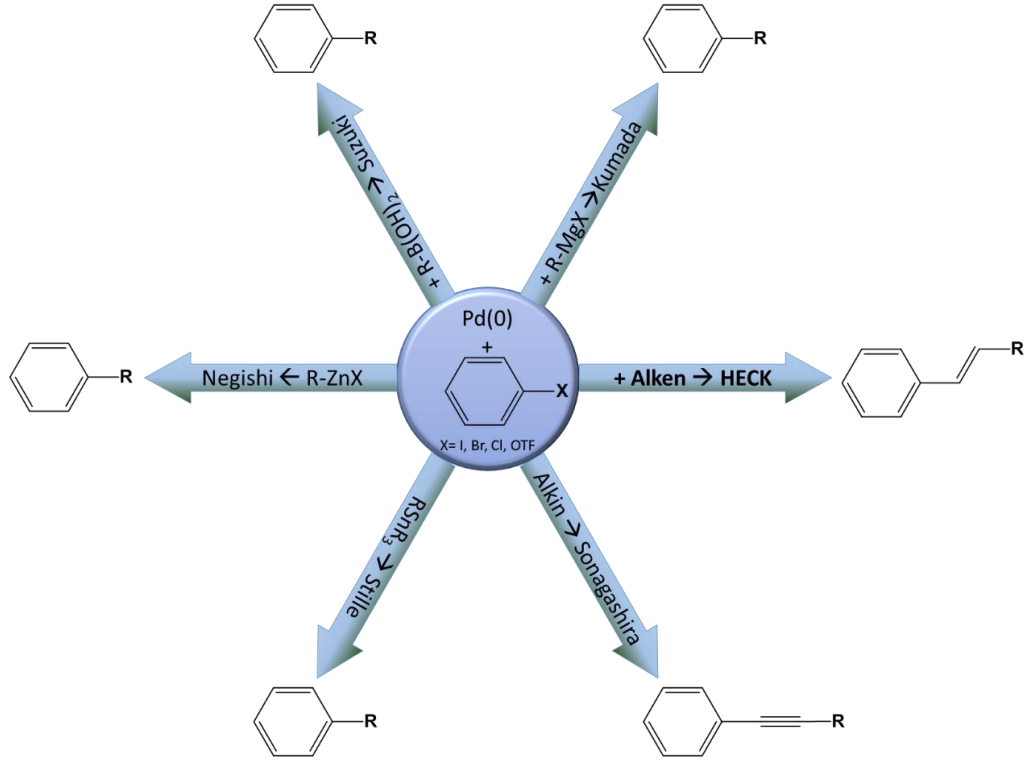
Paladyum katalizli reaksiyonlar temel olarak 3 aşama altında incelenebilir. Birinci basamak olarak organik molekülün paladyum metali tarafından aktif hale getirilmesidir. Bunun üzerine ikinci basamak olarak bir organopaladinik bir bağın oluşmasıdır. Son basamak olarak ise paladyum metalinin uygun bir dönüşüme uğrayarak yapıdan uzaklaşması olarak incelenebilir. Temel bir paladyum kataliz döngüsü Şekil 2.11.'de özetlenmiştir.



Şekil 2.11. Paladyum kataliz döngüsü [25].

2.2.3. Paladyum katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonları

Katalizör olarak paladyumun kullanıldığı belli başlı katalitik yöntemler; Heck, Negishi, Kumada, Stille, Sonogashira ve Suzuki reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlar ilerleyen bölümlerde kısaca incelenmiştir (Şekil 2.12.).

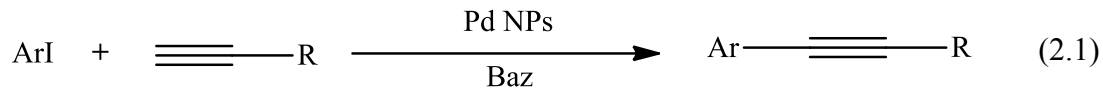


Şekil 2.12. Karbon-karbon çapraz kenetleme reaksiyon türleri.

2.2.3.1. Sonogashira reaksiyonu

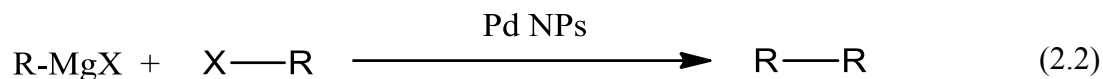
İlk olarak 1975 yılında Kenkichi Sonogashira ve arkadaşları tarafından yayımlanan makalede terminal alkinler ile aril veya vinil halojenürlerin paladyum katalizörü eşliğinde C-C eşleşme reaksiyonu gösterilmiştir. İlerleyen zamanlarda yapılan çalışmalarda reaksiyon ortamına ek olarak ilave edilen CuI tuzunun reaksiyonun hızına kayda değer bir etkisi bulunduğu belirlenmiştir [27]. Genel olarak bu reaksiyonlar suyun ve oksijenin bulunmadığı koşullarda gerçekleşirler. Fakat son zamanda yapılan çalışmalarda bu kısıtlamaların aşıldığı yeni yöntemlerde geliştirilmiştir [28].

2014 yılında Nasrollahzadeh ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada sadece paladyum nanopartikülleri kullanarak aerobik şartlar altında aril iyodür ve alkinler arasında Denklem (2.1) ile basitçe ifade edilen reaksiyonu gerçekleştirmiştir. Çalışma sırasında ek bir yardımcı katalizör kullanmamış sadece paladyum nanopatiküllerinin iyi bir sonuç verdiğini kaydetmiştir [28].



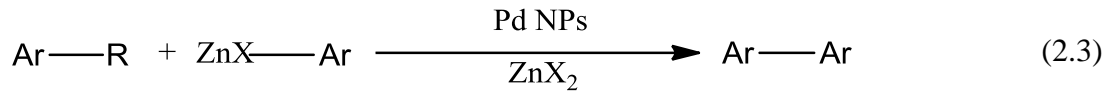
2.2.3.2. Kumada reaksiyonu

M. Kumada ve R. J. P. Corriu'nun 1972 yılında birbirlerinden bağımsız olarak yaptıkları çalışmalarda alkenil ya da aril halojenürlerin grignard reaktifi arasında gerçekleşen bir stereo seçici kenetlenme reaksiyonu tanımlamışlardır. İlgili reaksiyon Denklem (2.2) ile gösterilmiştir. Bu reaksiyon katalitik miktarda paladyum-fosfin kompleksi veya nikel varlığında gerçekleşen bir reaksiyondur. Günümüzde bu reaksiyona Kumada çapraz kenetlenme reaksiyonu denilmektedir. Reaksiyonda kullanılan reaktifler aril iyodür, aril bromür ya da aktive olmamış bir aril klorür olarak seçilirse reaksiyonun sıcaklık, çözücü gibi parametreleri değiştirilerek reaksiyon sorunsuz bir şekilde devam ettirilebilir [29]. Diğer kenetlenme reaksiyonlarından farklı olarak vinil ve aril klorürler, iyotlu ve bromlu türevlerine kıyasla Kumada çapraz kenetlenme reaksiyonunda daha yüksek aktivite gösterirler [30].



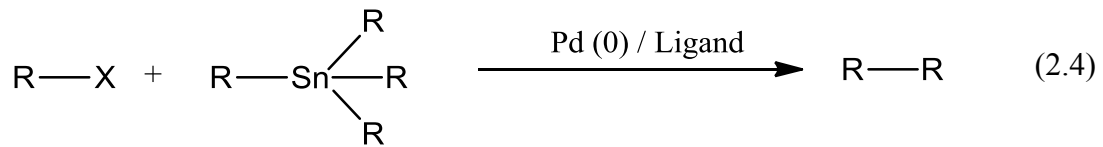
2.2.3.3. Negishi reaksiyonu

1970 yılında Negishi ve arkadaşları tarafından yayımlanan ve günümüzde Negishi C-C kenetlenme reaksiyonu olarak adlandırılan bu reaksiyon türü, organoçinko bileşikleri ile aril, allil, benzil ve vinil halojenürlerin paladyum veya nikel katalizörlüğünde kenetlenmesi ile oluşan biarillerin sentezini içermektedir. Negishi önemli avantajlarından bu reaksiyon türünün aldehitler, esterler, aminler, ketonlar ve nitro gruplar gibi fonksiyonel grupları tolere edebilmesidir. Ayrıca aril halojenürlere ek olarak florosülfonatlar ve aril triflatlar gibi farklı reaktifler kullanılabilir. Denklem (2.3) [31].



2.2.3.4. Stille reaksiyonu

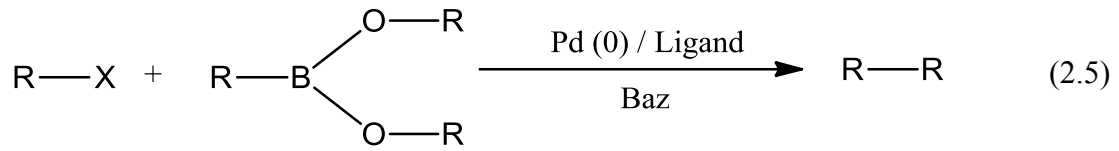
John Kenneth Stille ve David Milstein tarafından 1977 yılında yapılan çalışmada paladyum katalizörü eşliğinde organokalay bileşikleri ile halojenürlerin kenetlenme reaksiyonları incelenmiştir. Organokalay bileşikleri havaya ve neme karşı hassas olsada kolaylıkla sentezlenebilmekte ve basit bir destilasyon işlemi ile saflaştırılabilmektedir. Bunun yanı sıra kalay bileşiklerinin toksik yapıya sahip olması ve zayıf polaritesi yüzünden su içerisindeki çözünürlüğünün az olması tepkimenin dezavantajlarından. Bu sebeplerden ötürü organokalay bileşikleri kullanılan Stille reaksiyonları yerine boronik asitin kullanıldığı Suzuki eşleşme reaksiyonları daha fazla rağbet görmektedir. Bu reaksiyon Denklem (2.4) ile gösterilmiştir. Stille reaksiyonunun verimini artırmak için ilave olarak sisteme bakır veya gümüş katalizörleri eklenmektedir [31].



2.2.3.5. Suzuki reaksiyonu

Akira Suzuki 1979 yılında yaptığı çalışmada paladyum katalizörü kullanarak organoboronlar ile aril/heteroaril halojenürlerin kenetlenme reaksiyonunu gerçekleştirmiştir [32]. Denklem (2.5) ile gösterilen bu reaksiyon ile aril ve vinil halojenürlerin ayrıca triflatların, aril ve vinil boronik asitlerle veya boranat esterleri ile reaksiyonu paladyum katalizörü eşliğinde ılımlı şartlar altında gerçekleştirilebilir. Diğer organometal reaktantların yan ürünleri kıyaslandığında bor ihtiva eden yan ürünlerin ortamdaki daha kolay ayrıştırılabildiği ve çevresel olarak daha güvenli olduğu bilinmektedir. Suzuki reaksiyonu diğer kenetleme reaksiyonları ile kıyaslandığında daha fazla bileşiğin sentezinde kullanıldığı görülmektedir. Paladyum

katalizörü içeren tüm diğer kenetlenme reaksiyonları içinde yaklaşık %25'lik bir orana sahiptir. Olefin, poli-olefin, bifenil ve stiren benzeri bileşiklerin sentezinde sıklıkla uygulanmaktadır[33].

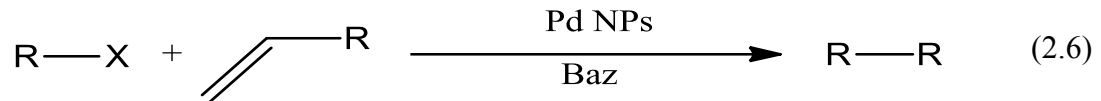


2.2.4. Heck reaksiyonu

Aslında Heck kenetleme reaksiyonu olarak bilinen bu reaksiyon ilk olarak 1971 yılında Tsutomu Mizoroki tarafından ve hemen hemen aynı döneme rastlayan 1972 yıllarında ise Richard F. Heck tarafından birbirlerinden bağımsız bir şekilde yayınlanmıştır. 2010 yılında Richard F. Heck'in bu çalışması ile Nobel ödülü alması üzerine bu reaksiyon tipinin isim babası Richard F. Heck olmuştur. Literatürde bu reaksiyonu Mizoroki-Heck kenetleme reaksiyonu olarak isimlendiren çalışmalarda mevcuttur. Genel yapısı itibari ile bu reaksiyon Denklem (2.6)'da görüldüğü üzere paladyum katalizörü eşliğinde alkenleri, aril veya alkenil halojenürler ile arillendirme ya da vinillendirme reaksiyonudur. Bu reaksiyon türü polimer kimyasında, boya üretiminde, hidrokarbonların hazırlanmasında, tarım kimyasallarının sentezinde, yeni enantiyomerlerin sentezinde ve ilaç sanayinde kendine uygulama alanı bularak yoğun bir ilgiyi üzerine çekmiştir [34].

Heck kenetlenme reaksiyonu bahsi geçen diğer kenetlenme reaksiyonlarının aksine, aril ya da vinil halojenürlerin yapısında bulunan; karboksi, amin, keton, ester, aldehit, nitro gibi grupların varlığında bile uygulanabilmektedir. Bu reaksiyon türünde kullanılan aril ve vinil halojenürlerin reaktivite sırası aril halojenürlerin bağlarının ayrışma enerjisi ile ilişkili olup, $\text{Cl} \ll \text{Br} < \text{OTf} < \text{I}$ şeklindedir. Flor içeren benzer yapılar ise diğer katalizör uygulamalarında olduğu gibi reaktivitesi düşük bir substrattır. Genel olarak klorür içeren yapılar ise diğer alternatiflerine nazaran daha ucuz ve kolay temin edilebildiğinden daha sıklıkla tercih edilmektedir. Diğer taraftan C-Cl bağının ayrışma enerjisi diğer halojenürlerle kıyaslandığında daha yüksek olduğundan kenetlenme

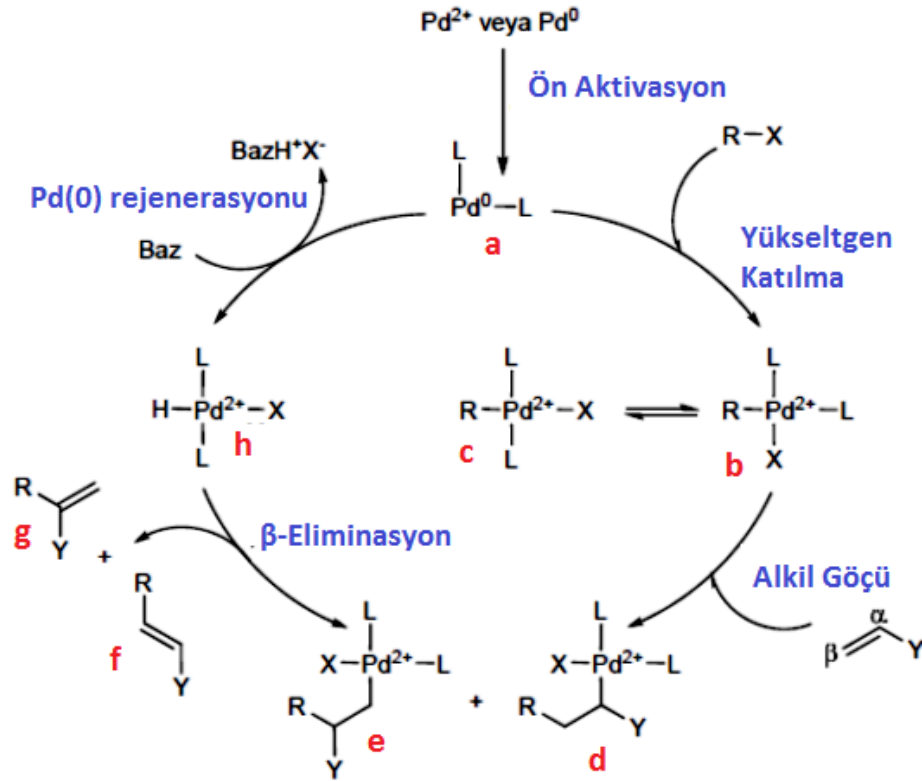
reaksiyonlarının birinci basamağının gerçekleşmesinde olumsuz etki oluşturmaktadır. Bu alanda geliştirme için yapılan çalışmaların bir kısmı aril ve vinil klorürleri daha aktif bir hale getirebilen ve daha yüksek substrat/katalizör oranına sahip farklı katalizörlerin üretimi üzerine yoğunlaşmış durumdadır [33].



Heck reaksiyonlarında farklı kaynaklardan elde edilen paladyum yapıları kullanılabilir. Metalik paladyum ve paladyum tuzlarının (PdCl_2 ve $\text{Pd}(\text{OAc})_2$) yanısıra paladyum(0) ve komplekslerinden ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) de sıklıkla faydalanılmaktadır. Ayrıca bazı çalışmalarda paladyum tuzları ile ligandları reaksiyon ortamına ayrı ayrı ilave ederek kataliz reaksiyonunun *in situ* olarak gerçekleştirilmesine sıklıkla rastlanmaktadır. Paladyum metaline alternatif olarak ucuz olması ve kolay temin edilebilir olmasından dolayı bir başka geçiş metali olan nikel de kullanılabilir, fakat bu tür çalışmaların sayısı paladyum kullanılan çalışmalara oranla çok daha azdır [35].

2.2.4.1. Heck reaksiyonunun mekanizması

Heck reaksiyonunun genel mekanizması Şekil 2.13.'te görüldüğü üzere, ilk olarak Heck tarafından önerilmiş ve hala geçerliliğini korumaktadır. Heck reaksiyonunun mekanizması aşağıda maddeler halinde gösterildiği üzere 5 ana basamak altında toplanmaktadır.



Şekil 2.13. Heck reaksiyonunun genel mekanizması.

Heck reaksiyonunun mekanizmasının birinci basamağı ön aktivasyon basamağı olup, bu basamak kararsız fakat katalitik olarak aktif olan 14 elektronu bulunan Pd^0 kompleksinin oluşmasını içermektedir. Mekanizmanın bu basamağında 14 elektronu bulunan Pd^0 kompleksi ile 18 elektronu bulunan ve 4 koordinasyonlu Pd^0 kompleksinin denge halinde olduğu kabul edilmektedir [36].

Yükseltgen katılma basamağı, Heck reaksiyonunun hızının belirlendiği basamak olduğu için çok önemlidir. Bu aşamada tetrahedral yapıdaki Pd^0 kompleksi, yükseltgenip $R-X$ bağına katılır ve Şekil 2.13.'te **b** olarak gösterilen kare düzlem yapıda $cis-R Pd^{2+} XL_2$ kompleksi oluşur. Sonrasında bu kompleks eğer yapıda tek dişli bir ligand bulunuyorsa termodinamik açıdan daha kararlı olan **c** olarak gösterilen trans izomerine dönüşür. Bu dönüşüm yapıdaki ligand çok dişliyse gerçekleşmez [37]. $R-X$ bağlarının güçlü olması hasebiyle bu basamak Heck reaksiyonu için hızın belirlendiği basamaktır. Bu yüzden aktivasyon enerjisini düşürmek amacıyla çok dişli ligandlar kullanılarak daha aktif Pd^0 kompleksleri elde edilmeye çalışılmaktadır [38].

Alkil göçü basamağı, reaksiyonun seçiciliğinin meydana geldiği basamaktır. Stereoseçicilik, regioseçicilik ve substrat seçiciliği bu basamakta meydana gelir [38]. Bu aşamada anyonik ya da nötral bir ligand olarak değerlendirilen alken Pd^{2+} ile koordinasyon bağı kurar. Bu şekilde bir π -kompleksi meydana gelir buna bağlı olarak bir syn katılması olur. Bu katılmayı müteakiben α karbonuna bir saldırı gerçekleşirse *e* yapısı, β karbonuna bir saldırı gerçekleşirse *d* yapısı oluşur. Bu iki geçiş ürünü arasında çözücü ve alken tarafından etkilenen elektron ve sterik bir denge bulunmaktadır [39].

β -Eliminasyon basamağında, stereoseçici ayrılma ile serbest alkeni elde etmek için alkil paladyum bileşiği kendi içinde düzenlenir. β -hidritin ayrılma basamağı tersiyer olmakla birlikte termodinamik açıdan trans- izomer lehinedir. Fakat β -hidritin ayrışması yavaş gerçekleştiğinden çifte bağın metale tekrar koordine olma ihtimali de bulunmaktadır [34].

Pd^0 rejenerasyonu basamağında, ortamdaki bazın aracılığı ve indirgen ayrılma yolu ile Pd^{2+} kompleksinden HX'in ayrılarak tekrar başlangıç yapısı olan $Pd^0 L_2 a$ aktif türünün oluşması gerçekleşir. Başlangıç yapısı tekrar oluşuktan sonra bu yapı yeniden çevrime katılarak reaksiyonun devamlılığını sağlar.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup Sigma ve Aldrich'den satın alınmıştır. Çözeltiler aşağıda belirtildiği gibi hazırlanmıştır;

Demir (III) klorür hegzahidrat (Sigma Aldrich), gallik asit (Sigma Aldrich), etanol (Sigma Aldrich), aseton (Sigma Aldrich), dietileter (Sigma Aldrich), potasyum karbonat (Sigma Aldrich), trietilenamin (Sigma Aldrich), stiren (Sigma Aldrich), iyodobenzen (Sigma Aldrich), bromobenzen (Sigma Aldrich), klorobenzen (Sigma Aldrich), florobenzen (Sigma Aldrich), paladyum (II) klorür (Sigma Aldrich), karbona tutturulmuş paladyum nanopartikülleri (w/w %10) (Sigma Aldrich), hegzan (Sigma Aldrich),

3.2. Kullanılan Cihazlar

UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi ölçümleri Shimadzu UV-2600 spektrofotometresi (Shimadzu, Japonya) kullanılarak yapıldı. Kristal yapılar XRD (PANalytical, Empyean, Netherlands) kullanılarak analiz edildi. FTIR spektrumları Shimadzu UATR Two cihazında (Japonya) 4000–400 cm^{-1} dalga boyu aralığında kaydedildi. TGA analizi, SII SEIKO termogravimetrik analiz cihazında (Japonya) 25 ile 800 °C arasında N_2 akışı altında, 10 °C/dak. ısıtma hızı ile gerçekleştirildi. Manyetik ölçümler, titreşim numunesi manyetometrisi (VSM LakeShore-7407, ABD) kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirildi. ^1H (300MHz), ^{13}C (75MHz) NMR spektrumları CDCl_3 çözücüsü içinde Varian Infinity Plus spektrometresi kullanılarak elde edildi.

3.3. Yöntem

Çalışma sırasında yapılan her bir sentez ve reaksiyon yöntemi aşağıda açıklandığı gibidir.

3.3.1. Demir ferrit sentez yöntemi

Fe_3O_4 manyetik nanopartikülleri bir kaç ufak modifikasyonla birlikte literatürdeki yönteme göre sentezlenmiştir [40]. 2,2241 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,008 mol) iki boyunlu bir balona konulup azot atmosferi altında, oda sıcaklığında 80 mL saf su içerisinde çözülmüştür. 3,7842 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,014 mol) oda şartlarında 80 mL saf su içerisinde çözülüp, steril bir enjektör yardımı ile iki boyunlu balonun içerisine enjekte edilmiştir. Çözelti içerisindeki demir iyonları dağılım oranı (Fe^{2+}/Fe^{3+}) 1/1,75'dir. Çözelti 80 °C'de manyetik karıştırıcı ile 1 saat boyunca şiddetli bir şekilde karıştırılmıştır. Ardından manyetik balık ortamdan uzaklaştırılıp ortama hızlı bir şekilde 20 mL $NH_3 \cdot H_2O$ ilave edilmiştir. Bu aşamada önce kırmızı renkte olan çözelti amonyak ilavesi sırasında aniden siyaha dönüşmüştür. Bu durum o an meydana gelen manyetik nanopartiküllerin renginden kaynaklanmıştır. Amonyak ilavesinden sonra karışım azot gazı altında 80 °C'de, 2 saat boyunca karıştırılmış ve ardından soğuması için oda sıcaklığında bekletilmiştir. Oluşan manyetik nanopartiküller neodyum bir mıknatıs ile ayrılıp sıvısı dekante edilmiştir. Manyetik partiküller önceden yaklaşık 50°C'ye ısıtılmış saf su ile 3 defa, oda sıcaklığında saf su ile 2 defa iyice çalkalanarak yıkanmıştır. Su ile yıkama işleminden sonra daha hızlı kuruması için bir defa saf etil alkolle yıkandıktan sonra 65 °C' de vakum altında etüvde kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrasında manyetik nanopartiküller öğütülmüş ve daha sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere kuru ortamda oda sıcaklığında saklanmıştır. Ürün Fe_3O_4 olarak kodlanmıştır.

3.3.2. Demir ferritin gallik asit ile modifikasyonu

Daha önce literatürde açıklandığı üzere 1 g Fe_3O_4 bir beher içerisine alınmış ve üzerine 35 mL saf su ilave edilmiştir [40]. Elde edilen karışım 20 dakika (%30 amp. 2 sn atım,

2 sn bekleme) ultrasonikatör yardımı ile disperse edilmiştir. Ardından karışım iki boyunlu bir balon içerisine dökülmüştür. Beherin çeperlerinde kalan partiküller 5 mL saf su ile yıkanarak reaksiyon balonuna aktarılmıştır. Toplam çözelti miktarı 40 mL'ye tamamlanmıştır. Karışım düzenli azot gazı akışı altında bir orbital çalkalayıcı yardımı ile 1 saat oda sıcaklığında 400 rpm'de çalkalanmıştır. Ardından taze hazırlanmış 1 g/40 mL gallik asit çözeltisi steril bir enjektör yardımı ile azot atmosferi bozulmadan balon içerisine enjekte edilmiş ve 2 saat daha çalkalamaya devam edilmiştir. 2 saatin ardından azot atmosferi bozularak çalkalama durdurulmuş ve bir neodyum mıknatıs yardımı ile ayrılarak manyetik partiküller ılık saf su ile 5 defa yıkanmıştır. İlk yıkamalarda kahverengi olan yıkama suyunun rengi her yıkamada biraz daha açılarak son yıkama suyunda berrak bir hal almıştır. Son ürün 65 °C' de vakum altında etüvde kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrasında gallik asit modifiyeli manyetik nanopartiküller öğütülmüş ve daha sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere kuru ortamda oda sıcaklığında saklanmıştır. Ürün $m\text{Fe}_3\text{O}_4$ olarak kodlanmıştır.

3.3.3. Modifiye demir ferritin üzerine MOF kaplama

MOF katmanı kaplama işlemi [41] için derişimi 20 mM olan 1 L gallik asit çözeltisi ve aynı şekilde derişimi 20 mM olan 1 L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi hazırlanmıştır. 20 mM, 1 L gallik asit çözeltisi hazırlamak için 3,4 g gallik asit bir balon jöjeye konulmuş üzerine 1 L'ye tamamlanana kadar saf su ilave edilmiştir. Gallik asitin daha hızlı çözünebilmesi için karışım hafifçe ısıtılarak manyetik bir balık yardımı ile karıştırılmıştır. 20 Mm, 1 L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi hazırlamak için 5,4 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nem kapmaması için hızlıca tartılmış ve bir balon jöjeye konulmuş üzerine 1 L'ye tamamlanana kadar saf su ilave edilmiştir. Çözelti manyetik bir balık yardımı ile karıştırılmıştır. Yapının üzerine bir katman MOF kaplamak için, 1 g Fe_3O_4 önce 200 mL $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi içerisine konulup orbital çalkalayıcı yardımı ile 400 rpm hızda 1 saat karıştırılmıştır. Elde edilen karışım manyetik dekantasyon ile ayrılmış ve kalan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisini uzaklaştırmak için 1 kere saf su ile yıkanmıştır. Ardından elde edilen malzemenin üzerine 200 mL gallik asit çözeltisi ilave edilmiş ve orbital çalkalayıcıda 400 rpm hızında 1 saat karıştırılmıştır. Karışım kalan gallik asit çözeltisini uzaklaştırmak için 1 kere saf su ile yıkanmıştır. Bu şekilde $m\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'in

yüzeyi bir tabaka MOF ile kaplanmıştır. Katmanı oluşturmak için oluşan çözeltiler çok seyreltik olduğundan katmanı kalınlaştırmak ve güçlendirmek için bu işlem aynen 4 defa daha tekrar edilmiş ve toplamda 5 kat kaplama işlemi yapılmıştır. Elde edilen son ürün 3 defa saf su ile yıkılmış ve daha sonra kullanılmak üzere 65 °C’de vakum altında etüvde kurutulup saklanmıştır. Ürün FeGA@mFe₃O₄ olarak kodlanmıştır.

3.3.4. Paladyum nanopartikülleri eldesi

İndirgeme işlemi daha önce literatürde uygulanan metotta birkaç değişiklik yapılarak uygulanmıştır [42]. 200 mg PdCl₂’ü 100 mL saf su içerisinde çözmek için karışım 60 °C’de ultrasonik banyo içerisinde konulmuş üzerine 3 damla 1 M HCl damlatılmış ve karışım berrak sarı bir hale gelene kadar karıştırılmıştır. Elde edilen berrak sarı çözelti daha önceden taze hazırlanan 300 mL, 10 M gallik asit çözeltisi ile karıştırılmış ve manyetik bir balık yardımı ile 60 °C’de şiddetli bir şekilde karıştırılmıştır. Gallik asit ilavesinden sonra bulanıklaşan ve kahverengine dönmüş çözelti 2 saat boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. 2 saat sonunda çözeltinin renginin siyaha dönmüştür. Bu renk değişimi oluşan koloidal Pd⁰ nanopartikülleri yüzündendir. Gallik asit aynı anda Pd²⁺ iyonlarını Pd⁰’a indirgerken oluşan metalik paladyumların etrafını sarmalayarak aglomere olmalarını önlemiştir. Elde edilen koloidal Pd nanopartikülleri oda sıcaklığına soğutulup ağzı kapalı cam bir kap içerisinde dekante edilmiştir. Daha sonraki işlemler için serin ve rutubetsiz bir ortamda saklanmıştır. Ürün Pd NPs olarak kodlanmıştır.

3.3.5. Paladyum nanopartiküllerinin modifiye demir ferritin üzerine tutturulması

Gallik asitle modifiye edilmiş Fe₃O₄’in üzerine Pd tutturmak için bir erlenin içerisinde 100 mg Pd içeren 200 mL karışım konulmuş ve 50 °C’ye ısıtılmıştır. İçerisine 1 g mFe₃O₄ konulmuş ve 1 gün boyunca orbital çalkalayıcıda 400 rpm’de karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra karışım manyetik dekantasyon ile ayrılmıştır. Elde edilen katı kısmı iyice yıkamak için üzerine 50 mL saf su ilave edilmiş ve 10 dakika boyunca orbital karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma tamamlandıktan sonra karışım manyetik dekantasyon ile ayrılmış ve tekrar 50 mL saf su ilave edilerek

yıkama işlemi tekrarlanmıştır. Yıkama 5 kere her biri 50 mL saf su ile 10'ar dakika boyunca yapılmıştır. Elde edilen ıslak katı 65 °C'de vakum altında etüvde kurutulup daha sonraki işlemler için saklanmıştır. Ürün Pd@mFe₃O₄ olarak kodlanmıştır. Normalde siyah olan mFe₃O₄'in yüzeyi bu kurutma işleminden sonra ilk haline nazaran biraz daha metalik grimsi olmuştur. Bu hafif renk değişimi Pd nanopartiküllerinin yapının üzerine tutunduğunun ilk göstergesidir.

3.3.6. Paladyum tutturulmuş modifiye demir ferritin üzerine MOF kaplanması

Pd@mFe₃O₄'in yüzeyine MOF katmanı kaplama işlemi daha önce Pd kullanılmadan yapılan mFe₃O₄'ün kaplama işlemi ile aynıdır. Bunun için 20 Mm, 1 L gallik asit çözeltisi ve 20 Mm, 1 L FeCl₃.6H₂O çözeltisi hazırlanmıştır. Yapının üzerine bir katman MOF kaplamak için, bir önceki basamakta üzerine Pd tutturulmuş mFe₃O₄ önce 200 mL FeCl₃.6H₂O çözeltisi içerisine konulup orbital çalkalayıcı yardımı ile 400 rpm hızda 1 saat karıştırılmıştır. Karışım manyetik dekantasyon ile ayrılmış ve FeCl₃.6H₂O çözeltisinin fazlasını uzaklaştırmak için 1 kere saf su ile yıkanmıştır. Ardından elde edilen malzemenin üzerine 200 mL gallik asit çözeltisi ilave edilmiş ve orbital çalkalayıcıda 400 rpm hızında 1 saat karıştırılmıştır. Karışım gallik asit çözeltisinin fazlasını uzaklaştırmak için 1 kere saf su ile yıkanmış ve böylece ilk katman MOF yüzeye kaplanmıştır. Diğer katmanları oluşturmak için bu işlem aynı şekilde 4 defa daha tekrar edilmiş ve toplamda 5 kat kaplama işlemi yapılmıştır. Elde edilen son ürün 3 defa saf su ile yıkayıp daha sonra kullanılmak üzere 65 °C'de vakum altında etüvde kurutulup saklanmıştır. Ürün FeGA@Pd@mFe₃O₄ olarak kodlanmıştır.

3.3.7. Dış katman üzerine Pd tutturulması

Bir önceki sentezde elde edilen üründe Pd NPs yapının sadece iç kısmında kaldığından ve katkılama miktarı az olduğundan oluşan MOF katmanı içerisine ve üzerine Pd NPs katkılaması yapılmıştır. Bu süreç bir önceki basamak ile aynı olup. Yapı üzerine Pd tutturmak için bir erlenin içerisine 100 mg Pd içeren 200 mL karışım konulmuş ve 50 °C'ye ısıtılmıştır. İçerisine 1 g FeGA@Pd@mFe₃O₄ konulmuş ve 1 gün boyunca orbital çalkalayıcıda 400 rpm'de karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan

sonra karışım manyetik dekantasyon ile ayrılmıştır. Elde edilen katı kısmı iyice yıkamak için üzerine 50 mL saf su ilave edilmiş ve 10 dakika boyunca orbital karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma tamamlandıktan sonra karışım manyetik dekantasyon ile ayrılmış ve tekrar 50 mL saf su ilavesiyle yıkama işlemi tekrarlanmıştır. Yıkama 5 kere her biri 50 mL saf su ile 10'ar dakika boyunca yapılmıştır. Elde edilen ıslak katı 65 °C'de vakum altında etüvde kurutulup daha sonraki işlemler için saklanmıştır. Ürün Pd@FeGA@mFe₃O₄ olarak kodlanmıştır

3.3.8. Heck reaksiyonu

Bu çalışma boyunca reaksiyonlar genel olarak hava veya azot atmosferi altında 10 mmol aril halojenürün, 10 mmol stiren ile reaksiyona girmesi üzerinedir. Reaksiyon ortamına 15 mmol baz ve karışımına bağlı olarak değişen miktarlarda çözücü konulmuştur. Deneyler sırasında organik (Et₃N) ve inorganik (K₂CO₃) olmak üzere iki farklı baz kullanılmıştır. Et₃N kullanılan reaksiyonlarda çözücü olarak 20 ml DMF, K₂CO₃ kullanılan reaksiyonlarda çözücü olarak 20 ml DMF/H₂O (2:1) kullanılmıştır. Katalizör bütün reaksiyonlar için molce %0,65 Pd NPs ihtiva edecek şekilde ilave edilmiştir. Reaksiyonlar 60 °C, 80 °C ve 100 °C'de su banyosunda denenmiş ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Reaksiyon süreleri 24 saat olarak sabit tutulmuştur.

3.3.9. Ürün saflaştırma

Reaksiyon sonucunda elde edilen stilben önce reaksiyon karışımı kullanılan katalizörün türüne göre eğer manyetik ise manyetik dekantasyonla eğer manyetik değilse süzgeç kağıdından filtre edilerek katalizörden ayrılmıştır. Elde edilen sıvı karışımı 30 mL dietil eter ile 3 defa ekstrakte edilmiş, organik faz tek bir kapta birleştirilmiş, ardından kalan çözücüyü uzaklaştırmak için eşdeğer hacimce su ile 3 kere daha ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonucunda organik fazda kalan suyu uzaklaştırmak için karışım MgSO₄ üzerinden süzölmüş ardından eter vakum altında evaporatörde uçurulmuş ve tekrar kullanılmak üzere saflaştırılıp soğuk ortamda saklanmıştır. Evaporasyon sonrası kalan katı ve sıvı organik faz birbirinden ayrılmak için yeterli miktarda sıcak hegzan ile çözülmüş ve katı olan ürün soğuk ortamda tekrar

kristallendirilmiştir. Kristaller süzgeç kağıdı ile filtre edilmiş ve tartılmak üzere temiz ve karanlık bir ortamda kurumaya bırakılmıştır. Tartıldıktan sonra elde edilen stilben analiz edilmek için nemsiz ve karanlık bir ortamda saklanmıştır Elde edilen verimler süzgeç kâğıdında kalan kristaller üzerinden hesaplanmıştır.

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

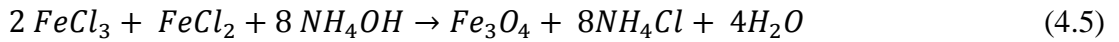
4.1. Katalizör Sisteminin Sentez Mekanizması

4.1.1. Demir ferritin sentez mekanizması

Demir ferrit sentezinde birlikte çöktürme yönteminde Fe^{+2} ve Fe^{+3} değerlikli demir tuzlarının bazik ortamda reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Genel net reaksiyon denklem (4.5) ile gösterilmiştir.

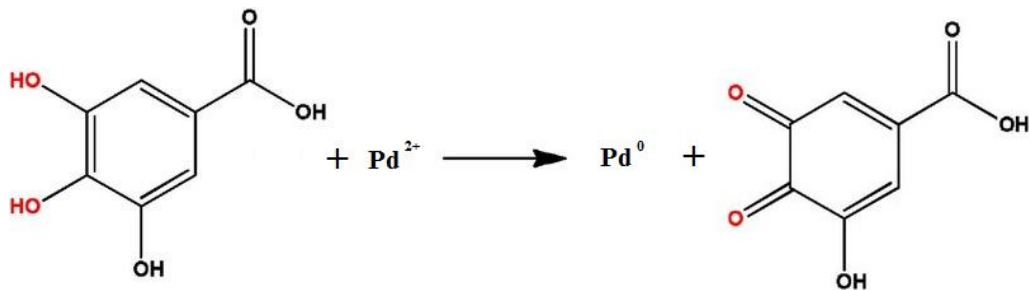


Denklemlerde görüldüğü üzere demir ferrit oluşumu sırasında Fe^{2+} ve Fe^{3+} tuzları eşzamanlı olarak hidrolize ve dehidrasyona uğramaktadır. Fe^{3+} iyonları hidroliz sırasında düşük pH değerlerinde çok hızlı bir şekilde ferrihidrit olarak çökmektedir. Reaksiyona baz ilavesi yapıldığında artan pH değerlerinde Fe^{2+} iyonlar ferrihidrit ile kompleksleşerek ara bir ürün oluşturur. Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları arasındaki yüksek elektron mobilitesi kristalizasyon sürecinde çok önemli bir rol oynamaktadır. Az bir oranda ki Fe^{2+} iyonları (≥ 10 mol%) reaksiyondaki tüm demirin spinel manyetik

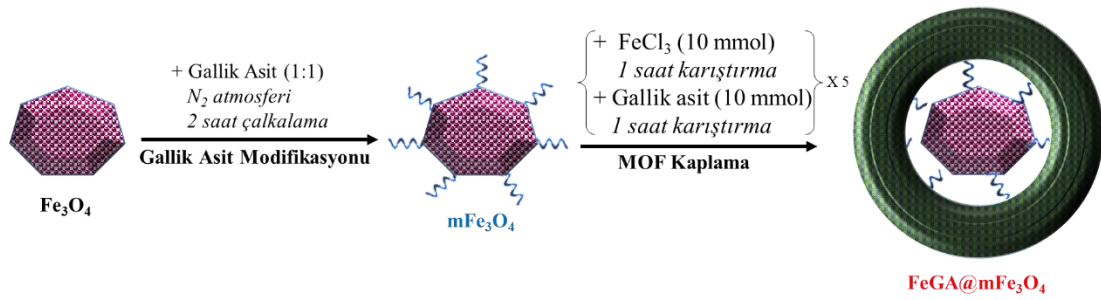
nanopartikül yapılarına kristalleşmesini sağlamak için elzemdir [43]. Birlikte çöktürme yöntemi ile diğer yöntemlere kıyasla daha fazla miktarda madde elde edilebilir, fakat bu yöntemde partikül boyutunun kontrolü sınırlıdır.

4.1.2. Paladyum nanopartiküllerinin elde edilmesi

Gallik asit yapısında karboksilik çift bağ ve aromatik halkada bulunan π -elektronları ve ayrıca tek bir hidroksil grubu çifti konjuge bir sistem oluşturur. Gallik asitin yapısı, Pd^{2+} 'nin Pd^0 'a indirgenmesine olanak sağlar. Ayrıca, bu indirgeme işlemi sırasında elektron kaybı sonrasında dehidrogallik asitin elektron konjugasyonu korunur. Literatürde önerilen mekanizmaya göre (Şekil 4.1.) gallik asit indirgeme sırasında elektron ve proton donörü olarak hizmet verir. Gallik asitin dehidrogallik asite dönüşmesi sırasında bir redoks sistemi oluştuğu öngörülmektedir. Bu redoks sisteminde gallik asitin indirgeme potansiyeli ~ 0.863 V (standart karbon elektrota göre) değerindedir. Pd^{2+} 'nin Pd^0 'a indirgenmesi için gereken indirgeme potansiyeli ~ 0.915 V (standart karbon elektrota göre) olduğundan bu gallik asit paladyumu indirgemek için yeterli bir potansiyele sahiptir. Ayrıca muhtemelen reaksiyon sırasında gallik asitten salınan elektron çiftleri oksidasyon-transmetalasyon adımlarını hızlandıran ve reaksiyon hızını artıran bir Pd^0 kompleksi oluşturmak üzere Pd^{2+} iyonunun boş yörüngelerini işgal edebilir. Ek olarak gallik asit ile indirgeme işlemi sonrasında ortamda bulunan gallik asit ve türevleri oluşan Pd^0 etrafında koruyucu bir tabaka görevi görerek aglomerasyonu engelleyip daha küçük boyutta nanopartiküller elde edilmesine yardımcı olur [42].



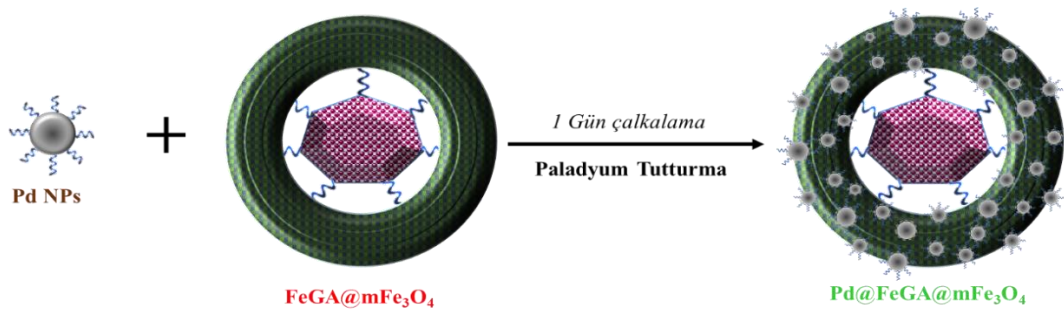
Şekil 4.1. Paladyum nanopartiküllerinin elde edilmesi



Şekil 4.3. Katalizör destek sisteminin sentez şeması

4.1.4. Paladyum nanopartiküllerinin tutturulması

Şekil 4.4. ile gösterildiği üzere daha önceki basamakta sentezlenen ve karakterize edilen Pd NPs'ler, sentezlenen MOF destek yapısı ile 1 gün boyunca şiddetli bir şekilde çalkalanmıştır. Bu sırada Pd NP'lerin gerek zayıf etkileşimlerle gerekse indirgeme sırasında aglomere olmasını engelleyen ve etrafını saran gallik asitin fonksiyonel grupları ile koordine olarak yapıya tutunması sağlanmıştır. Yapılan yoğun yıkama işlemleri sonucunda yapıya tam olarak tutunmamış veya hapsolmemiş Pd NPs'lerin ortamdaki giderilmesi ve geriye sadece katalizör desteğinde sıkıca tutunan Pd NPs'lerin kalması sağlanmıştır.

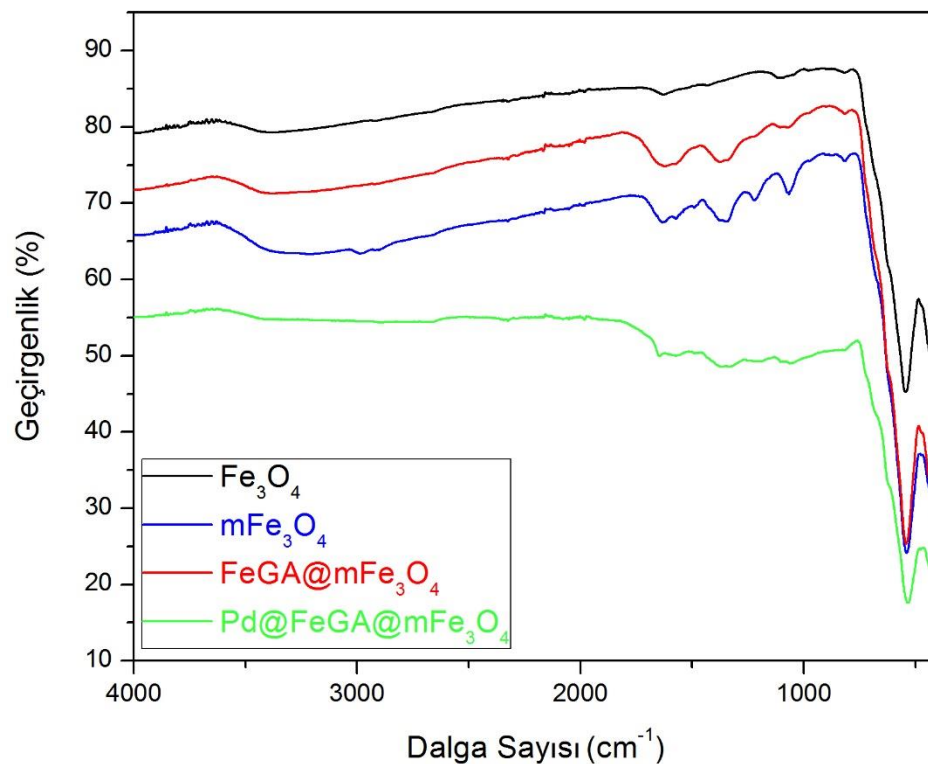


Şekil 4.4. Katalizör desteğine paladyum nanopartiküllerinin tutturulması

4.2. Katalizör Sisteminin Karakterizasyonu

4.2.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

Yapılan çalışmada sentezlenen katalizörün başlangıç malzemelerinin ve nihai ürüne kadar ki her bir basamağın Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) sonuçları Şekil 4.5.'de verilmiş ve her bir basamağın bir önceki basamak ile kıyaslaması ilerleyen bölümlerde incelenmiştir.

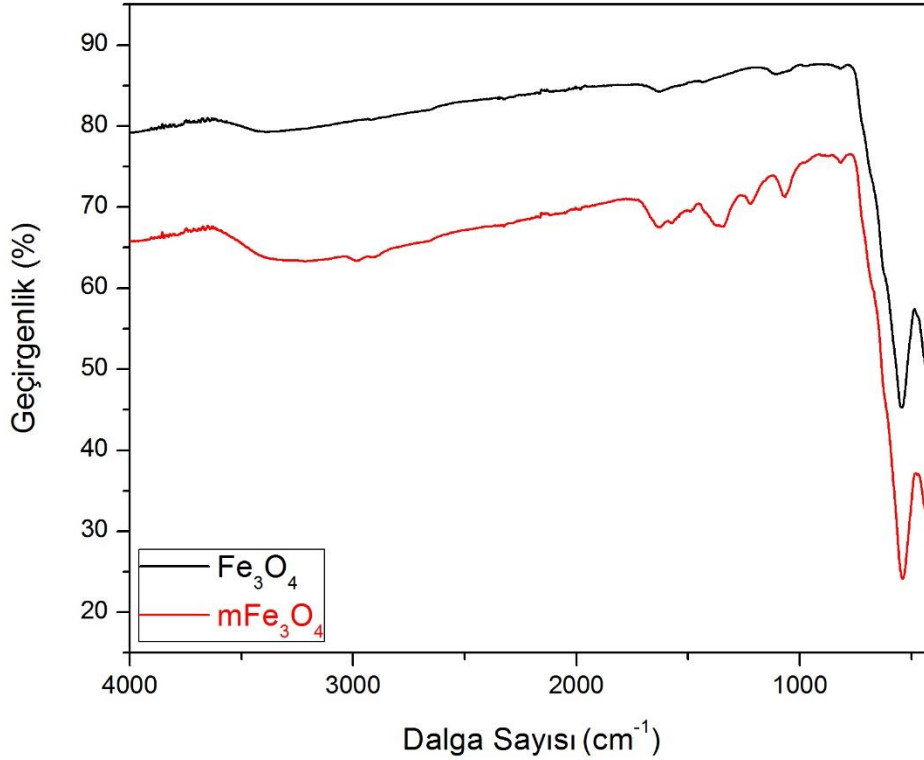


Şekil 4.5. Fe_3O_4 , mFe_3O_4 , $\text{FeGA@mFe}_3\text{O}_4$ ve $\text{Pd@FeGA@mFe}_3\text{O}_4$ yapılarının FTIR spektrumları.

4.2.1.1. Demir ferritin gallik asitle modifikasyonu

Şekil 4.6.'da sentezlenen demir ferritin ve sentez sonrası gallik asit ile modifikasyonunun FTIR spektrumları görülmektedir. Bilindiği üzere metallerin yaptıkları bağlar FTIR spektroskopisinde 1000 cm^{-1} 'in altındaki dalga sayısında pik vermektedir. İki spektrumda da 530 cm^{-1} 'de gözükten şiddetli pik, Fe_3O_4 'ün FeO titreşim pikine tekabül etmekte ve her iki yapıdaki Fe_3O_4 varlığını doğrulamaktadır.

[45]. $m\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ün spektrumunda yaklaşık olarak 1648 cm^{-1} 'de C=O gerilme, 1652 cm^{-1} 'de aromatik halkadaki C=C gerilme ve 1230 cm^{-1} 'de C-O gerilme pikleri görülmektedir [46]. Bu piklerin varlığı Fe_3O_4 'in üzerindeki gallik asit modifikasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

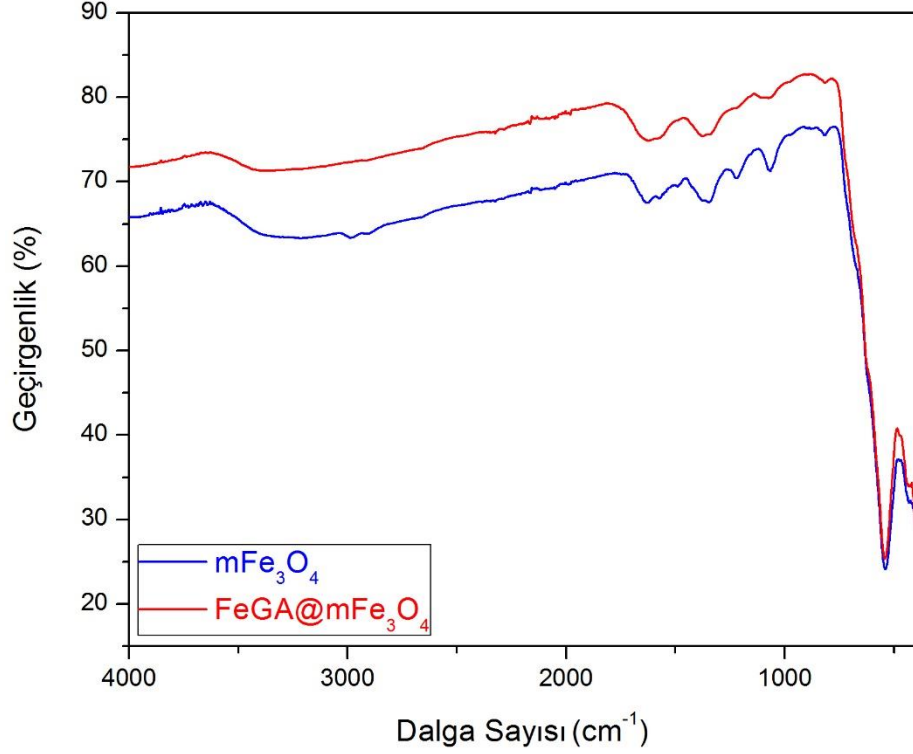


Şekil 4.6. Fe_3O_4 ve $m\text{Fe}_3\text{O}_4$ yapılarının FTIR spektrumları.

4.2.1.2. Modifiye demir ferritin üzerine MOF tabakası kaplanması

Paladyum içeren katalizör sistemini oluşturmadan önce, paladyumun tutturulacağı $m\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'in üzerine MOF tabakası sentezlenmiştir. Şekil 4.7.'deki spektrumlarda görüldüğü üzere $m\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ün 1657 cm^{-1} 'de orta şiddetteki belirgin karbonil piki yapıya 5 tabaka MOF kaplandıktan sonra daha yayvan ve geniş hale gelmiştir. İşlem sonrası pikteki bu genişleme yapı içerisindeki gallik asitin fonksiyonel grupları ile Fe^{3+} iyonlarının oluşturduğu kompleksleşmeden kaynaklanan pik kaymalarından meydana gelmektedir. Literatürdeki çalışmalara göre ligadlarla metallerin kompleksleri sonucunda ligandın kompleksleşmeye katılan fonksiyonel gruplarındaki piklerin

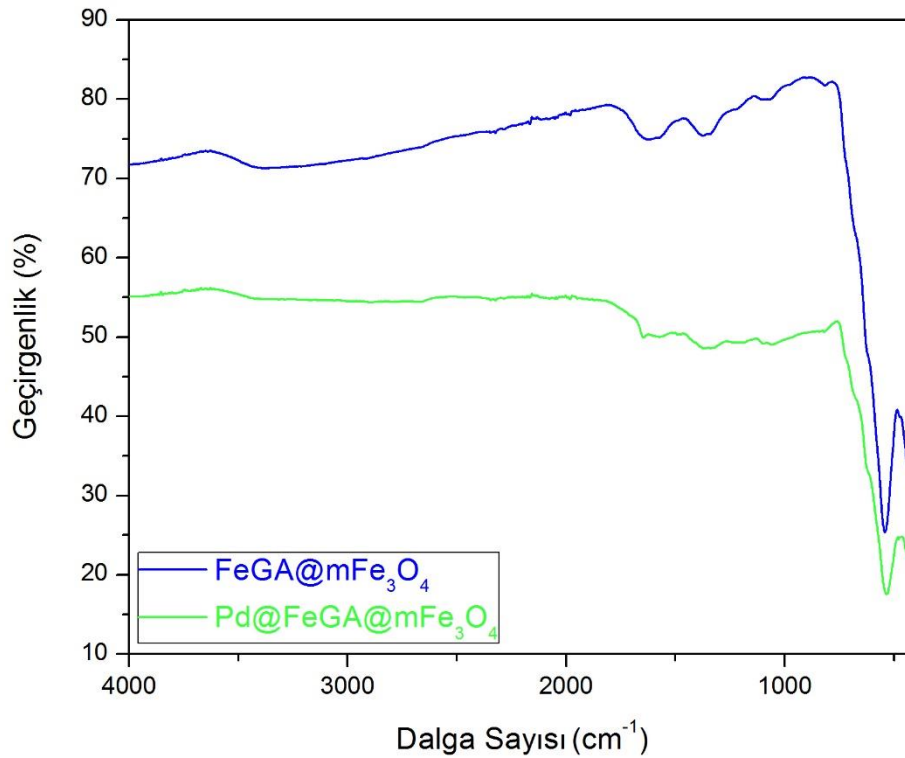
kaymaya uğradığı gözlenmiştir [47]. Piklerdeki bu değişim yapıya MOF tabakasının başarı ile kaplandığını göstermektedir.



Şekil 4.7. $m\text{Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{FeGA}@m\text{Fe}_3\text{O}_4$ yapılarının FTIR spektrumları.

4.2.1.3. Paladyum nanopartiküllerinin MOF kaplı modifiye demir ferrit üzerine tutturulması

$\text{FeGA}@m\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ün üzerine paladyum metalinin tutturulmasından sonra yapılan FTIR analizinde (Şekil 4.8.) 1651 ve 1350 cm^{-1} 'de pikler gözükmemektedir. $\text{FeGA}@m\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ün kendi yapısında da gözükmemiş bu piklerin baskılanması ve hafif değişimlere uğraması paladyumun yapıya zayıf etkileşimler ile tutunduğunu işaret etmektedir [48].

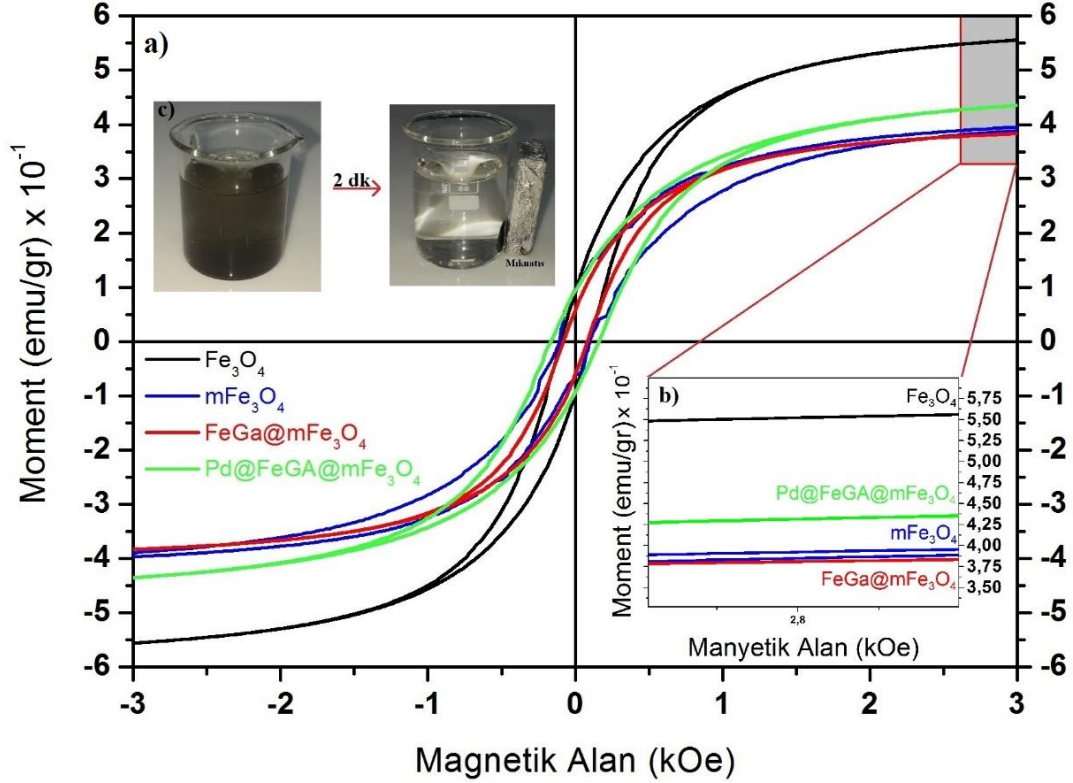


Şekil 4.8. FeGA@mFe₃O₄ ve Pd@FeGA@mFe₃O₄ yapılarının FTIR spektrumları.

4.2.2. Titreşimli numune manyetometresi

Fe₃O₄ MNP'lerinin ve üzerine inşa edilen katalizör sisteminin oda sıcaklığında titreşimli numune manyetometresi kullanılarak analizi yapılmış ve Şekil 4.9. a'da gösterilen histerezis döngüsü elde edilmiştir. Şekil 4.9.b'de daha belirgin görüldüğü üzere maddelerin manyetik doygunluk değerleri Fe₃O₄ için 55,6 emu/g, mFe₃O₄ için 39,5 emu/g, FeGA@mFe₃O₄ için 38,2 emu/g ve Pd@FeGA@mFe₃O₄ için 43,5 emu/g olarak ölçülmüştür. En yüksek manyetik doygunluğa sahip Fe₃O₄'in gallik asit modifikasyonu sonucunda manyetik doygunluğu 55,6 emu/g'dan 39,5 emu/g'a düşmüş ve bu yapının üzerine MOF tabakası kaplandıktan sonraki manyetik doygunluk değeri 38,2 emu/g'a inmiştir. Manyetik doygunluk değerlerindeki düşüşlerin sebebi, yapının çekirdek kısmında bulunan manyetik nanopartiküllerin etrafının organik tabaka ile kaplanmasından meydana gelmektedir. Yapıya Pd NPs'ler tutturulması sonucunda manyetik doygunluk değeri 38,2 emu/g'den 43,5 emu/g'a yükselmiştir. Paladyum NP'lerinin sahip olduğu manyetik özellikler sebebiyle yapıya

Pd NPs ilavesinden sonra manyetik doymuluk değeriinde bir miktar artış meydana gelmiştir [49].

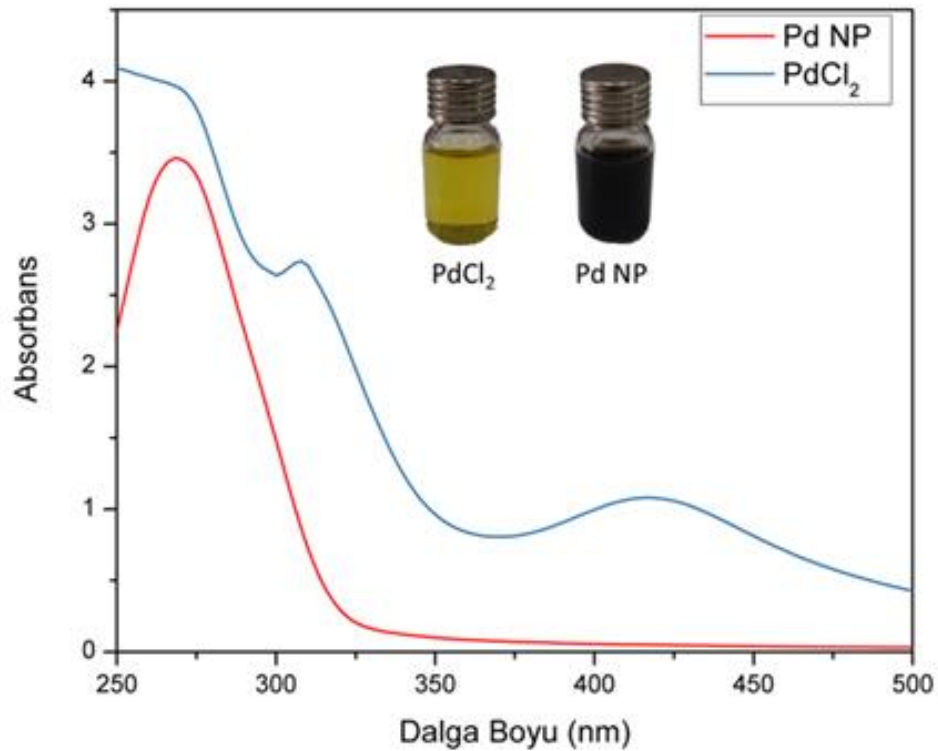


Şekil 4.9. a) Fe₃O₄, mFe₃O₄, FeGA@mFe₃O₄ ve Pd@FeGA@mFe₃O₄ maddelerine ait titreşimli numune manyetometresi sonuçları, b) Manyetizasyon değerleri ve c) Reaksiyon karışımından manyetik özelliğe sahip katalizör sisteminin mıknatts ile ayrılması

4.2.3. UV-Vis spektroskopisi

Pd²⁺ iyonlarının Pd⁰'a indirgenmesi işlemini doğrulamak için basit bir yol olan UV-görünür spektroskopi kullanılmıştır. Şekil 4.10.'da görüldüğü üzere berrak sarı renkte olan PdCl₂ çözeltisine yeterli miktarda gallik asit ilave edildikten sonra renk değiştirmeye başlamış işlem sonunda ise koyu kahverengi, siyah renge dönmüştür. UV-Vis spektrumunda Pd²⁺ varlığını gösteren 420 nm'deki pik [42], gallik asitle indirgeme sonucunda tamamen yok olmuştur. Metal nanopartiküllerin etkileşimli elektromanyetik alanların indüklediği iletken bant elektronlarının tutarlı salınımı nedeniyle UV-vis bölgesindeki fotonları absorbe ettiği iyi bilinmektedir. Ancak, Pd NP'ler, yüzey plazmonu nedeniyle belirgin pik göstermezler [50]. Bu yüzden koyu

siyah renkte görünmektedirler. Yapıdaki bu sarıdan siyaha renk değişimi paladyum iyonlarının Pd NP formuna dönüştüğünü göstermektedir [48].



Şekil 4.10. PdCl₂ ve Pd NP'lerinin UV spektrumları

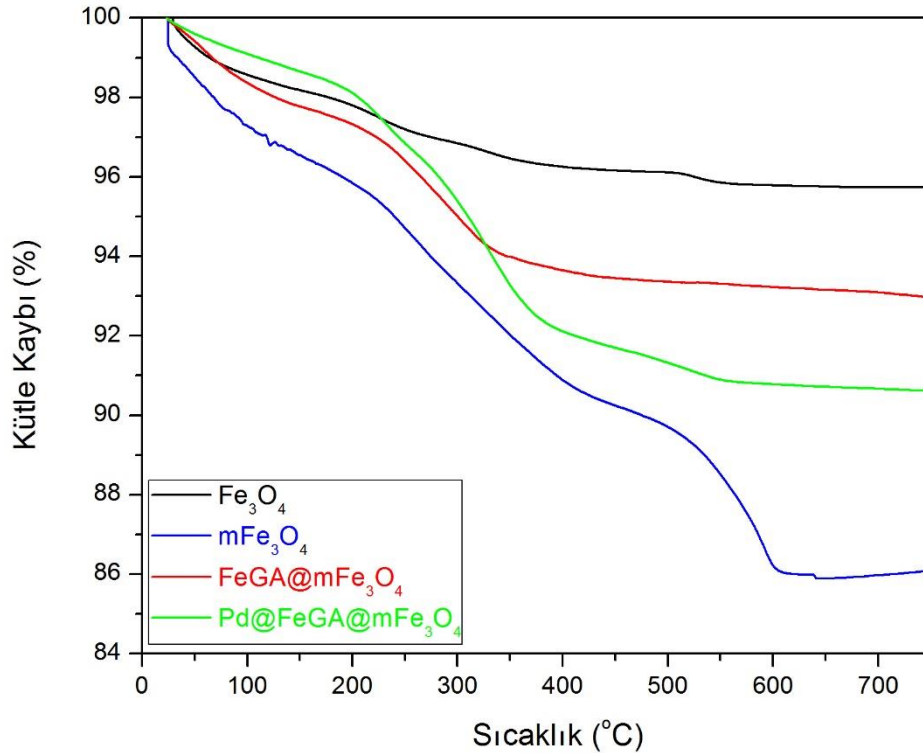
4.2.4. Termogravimetrik analizi

Yapıdaki organik bileşenlerin ve metal kısımların varlığını daha iyi aydınlatabilmek için katalizör sisteminin sentezi sırasında her bir basamaktan numuneler alınmış ve bu numuneler termogravimetrik yöntemle analiz edilmiştir. Şekil 4.11.'de görüldüğü üzere Fe₃O₄ nanopartikülleri 750 °C sıcaklığa ulaşıldığında ağırlığının %4,5'ini kaybetmiştir. Bu kayıp yapıdaki suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.

mFe₃O₄'ün analizine bakıldığında ise birden fazla basamakta madde kaybı olduğu görülmektedir. Numune 200 °C'ye kadar ağırlığının % 4,16'sını kaybetmiştir. Bu durum bir önceki numunede olduğu gibi mFe₃O₄ üzerinde adsorbe olan suyun veya solventin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 200-500 °C arasında meydana gelen % 6,14'lük madde kaybının gallik asit modifiye edilmiş demir ferrit yapısının bozunmasından dolayı oluşurken, son aşamada 500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda

meydana gelen % 2.88'lik ağırlık kaybı ise yapıda kalan karbonun uzaklaşmasından dolayı gerçekleşmektedir.

FeGA@mFe₃O₄'in sonuçları incelendiğinde benzer şekilde 200 °C'ye kadar % 2,8'lik su veya çözücü kaybı gözlenirken, 200-500 °C arasında % 4,33'lük yapının bozunmasına bağlı bir ağırlık kaybı ve 500 dereceden sonra yapıda kalan karbonun uzaklaşmasına bağlı olarak % 1,12'lik bir ağırlık kaybı gözükmektedir. Madde kayıplarından da anlaşıldığı üzere FeGA@mFe₃O₄ numunesinde suyun uzaklaşması ardından mFe₃O₄ numunesine göre daha az bir ağırlık kaybı gözlenmektedir. Bu ağırlık kaybındaki azalışın sebebi MOF tabakası yüzeye kaplandıktan sonra yapısındaki metal içeriğinin organik kısma göre daha ağır olmasından mütevellit ve metal kısmın analiz sırasında ulaşılan sıcaklıklarda herhangi bir değişmeye uğramamasından kaynaklanmaktadır. MOF kaplandıktan sonra ki yüzde madde kaybının azalması da yapı üzerinde MOF tabakasının başarı ile oluşturulduğuna dair bir işarettir.



Şekil 4.11. Fe₃O₄, mFe₃O₄, FeGA@mFe₃O₄ ve Pd@FeGA@mFe₃O₄ numunelerinin TGA analiz sonuçları

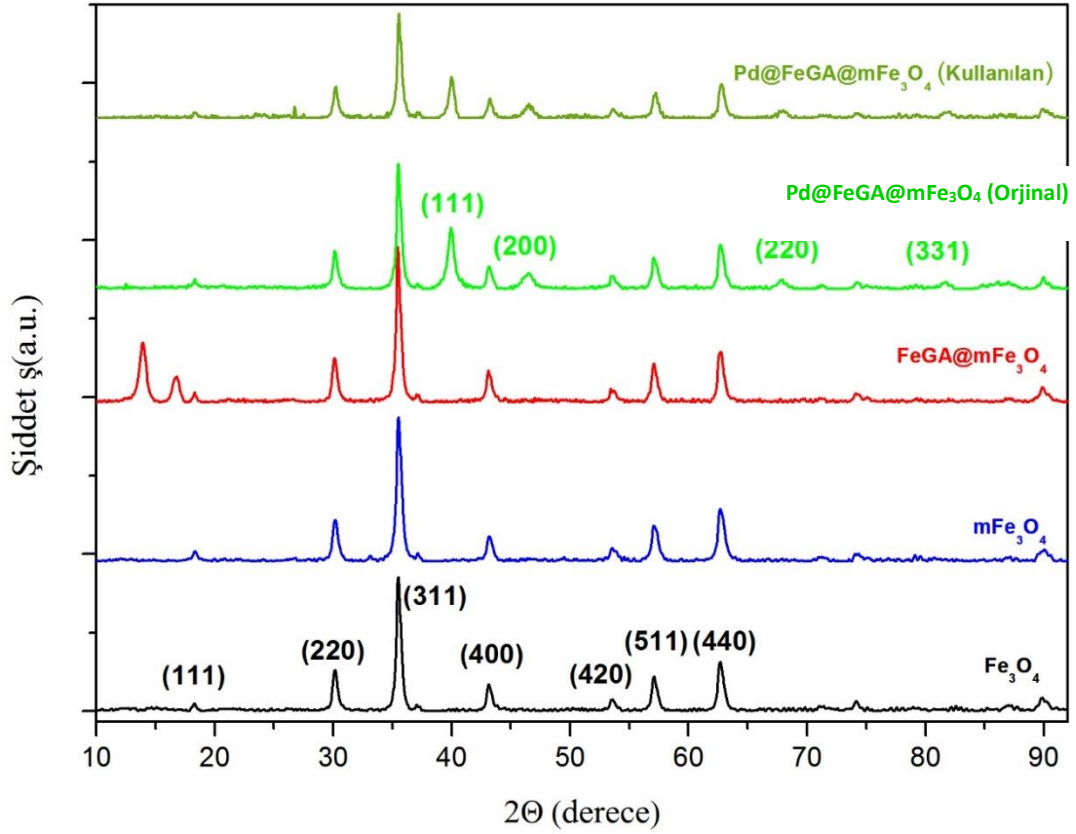
4.2.5. X-ışınları difraksiyonu analizi

Hazırlanan katalizör sisteminin her bir basamağından alınan numuner için XRD analizi yapılmış olup, Şekil 4.12.'de görüldüğü üzere sentezlenen Fe₃O₄'ün bütün pikleri (18,30°; 30,07°; 35,43°; 43,13°; 53,55°; 57,05°; ve 62,69°'de 2θ açılarında) standart Fe₃O₄'ün pikleri (JCPDS kart no-82-1533) ile örtüşmektedir [51]. XRD analizi sonucunda demir ferrit yapısının başarı ile sentezlendiği açıktır.

Bilindiği üzere organik moleküller XRD analizinde görünmemektedir. Gallik asit ile modifiye edilen demir ferritin XRD analizinde demir ferritin XRD'sinden farklı bir pik görülmemektedir. Yapının üzerine MOF tabakası kaplandığında XRD analizinde içerdiği ligand-metal kompleksinden kaynaklanan 13,97° ve 16,80°'de iki yeni pik oluşmuştur. Oluşan bu yeni pikler yapıya katman olarak kaplanmak istenen MOF tabakasındaki Fe³⁺ iyonlarından dolayı meydana gelmektedir. [52].

MOF tabakası oluşturulduktan sonra yapıya Pd NP'leri ekleme işleminden sonra FeGA@mFe₃O₄ numunesinden farklı olarak XRD sonuçlarında FeGA yapısına ait piklerin yok olduğunu fakat 4 yeni pik daha oluştuğu gözlemlenmiştir [53]. 40°; 46,48°; 67,89° ve 81.70°'de görülen bu dört yeni pik yapıya dahil olan Pd NP'lerden kaynaklanmaktadır. FeGA yapısına ait piklerin yok olmasının yapıya eklenen paladyumun hali hazırda sistemde bulunan demir ile etkileşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda demir ile paladyumun farklı kristalik sistemler oluşturabildiği görülmüştür.

Ayrıca oluşturulan katalizör Heck reaksiyonunda kullanıldıktan ve ürün elde edildikten sonra sistemden manyetik olarak ayrılıp iyice yıkanıp tekrar XRD ölçümleri alınmış ve elde edilen XRD paternin kullanılmadan önceki hali ile aynı olduğu görülmüştür. Pd NP'leri ilavesinden sonra oluşan piklerin değişmemesi katalizör sisteminin paladyumu kafes yapısı içerisinde koruyabildiğini göstermektedir [54].



Şekil 4.12. Fe_3O_4 , mFe_3O_4 , $\text{FeGa@mFe}_3\text{O}_4$ ve $\text{Pd@FeGA@mFe}_3\text{O}_4$ numunelerinin XRD paternleri

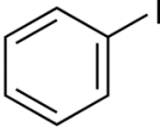
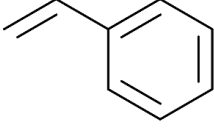
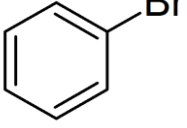
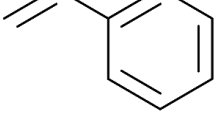
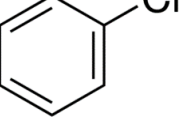
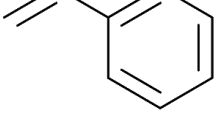
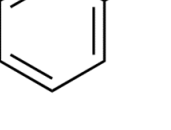
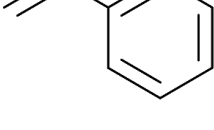
4.3. Elde Edilen Katalizör Sisteminin Heck Reaksiyonuna Uygulanması

Sentezlenen manyetik MOF içerisine tutturulmuş Pd NP katalizör sisteminin etkinliğini görmek için Tablo 4.1.'de özetlenen farklı baz ve sıcaklıklarda uygulamalar yapılmıştır.

Yapılan bütün kenetleme reaksiyonlarında kendi katalizörümüzün yanı sıra Sigma Aldrich firmasından temin edilen ve ticari bir katalizör olarak kullanılan Pd/C (%10 a/a)'de kullanılmıştır. İki katalizörün verimlerinin birbirine daha doğru kıyaslanabilmesi için Heck reaksiyonunun reaktifleri iki eşdeğer set olacak şekilde hazırlanmış, birine sentezlenen katalizör diğerine ise ticari katalizör eklenerek deneyler eş zamanlı ve aynı şartlar altında yürütülmüş ve elde edilen ürünlerin verimleri hesaplanmıştır. Ticari katalizör kullanılarak elde edilen sonuçlar Tablo 4.2.'de gösterilmiştir. 60 °C'de yapılan çalışmalarda hiç bir reaksiyon gerçekleşmemiştir. İyodobenzen ve sitiren arasında 100 °C'de ve Et_3N kullanılarak

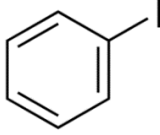
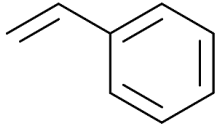
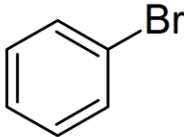
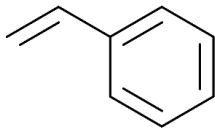
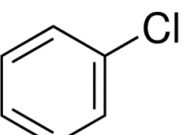
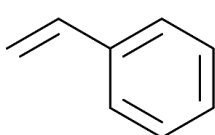
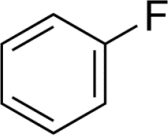
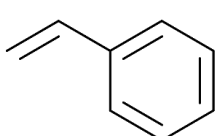
gerçekleştirilen reaksiyonda Pd@FeGA@mFe₃O₄ katalizörü manyetik dekantasyonla ayrılıp DMF ve saf su ile yıkanıp tekrardan aynı şartlarda yeni bir reaksiyonda kullanılmış ve deney sonucunda 43,8'lik verim elde edilmiştir.

Tablo 4.1. Pd@FeGA@Fe₃O₄ katalizörü ile yapılan Heck reaksiyonlarının verimleri

Aril halojenür (10 mmol)	Alken (10 mmol)	Sıcaklık	Baz (15 mmol)	% Verim
		80 °C	K ₂ CO ₃	24,8
			Et ₃ N	33,6
		100 °C	K ₂ CO ₃	49,7
			Et ₃ N	53,1
		80 °C	K ₂ CO ₃	< 5
			Et ₃ N	9,1
		100 °C	K ₂ CO ₃	12,9
			Et ₃ N	17,4
		80 °C	K ₂ CO ₃	Ürün yok
			Et ₃ N	Ürün yok
		100 °C	K ₂ CO ₃	Ürün yok
			Et ₃ N	< 5
		80 °C	K ₂ CO ₃	Ürün yok
			Et ₃ N	Ürün yok
		100 °C	K ₂ CO ₃	Ürün yok
			Et ₃ N	Ürün yok

Literatürdeki yapılan önceki çalışmalar incelendiğinde Pd/C katalizörlüğünde stiren aromatik kloritler ve iyodürlerle reaksiyona sokulduğunda ilk başlarda en uygun durumlarda yaklaşık % 50 verim elde edilmiş. 120 ° C'de saf metanolde ve basınç altında bir otoklavda % 62 verime (% 82 stiren dönüşümü) ulaştırılmıştır. Bu sistem farklı çözücüler ve sıcaklık etkisiyle daha yüksek verimlere çıkartılmıştır [55].

Tablo 4.2. Pd/C (%10, a/a) katalizörü ile yapılan Heck reaksiyonları verimleri

Aril halojenür (10 mmol)	Alken (10 mmol)	Sıcaklık	Baz (15 mmol)	% Verim
		80 °C	K ₂ CO ₃	27,6
			Et ₃ N	39,1
		100 °C	K ₂ CO ₃	61,2
			Et ₃ N	64,7
		80 °C	K ₂ CO ₃	9
			Et ₃ N	13,3
		100 °C	K ₂ CO ₃	30,5
			Et ₃ N	35,4
		80 °C	K ₂ CO ₃	Ürün yok
			Et ₃ N	Ürün yok
		100 °C	K ₂ CO ₃	< 5
			Et ₃ N	< 5
		80 °C	K ₂ CO ₃	Ürün yok
			Et ₃ N	Ürün yok
		100 °C	K ₂ CO ₃	Ürün yok
			Et ₃ N	Ürün yok

Tablo 4.1. ve Tablo 4.2. incelendiğinde sıcaklık arttıkça her koşulda reaksiyonun verimi artmaktadır. Sıcaklık bu reaksiyonlar için verime etki eden önemli bir parametredir. Ayrıca reaksiyonda organik baz ile gerçekleştirilen deneylerde inorganik baz ile elde edilene göre daha yüksek verimler elde edilmiştir. Her ne kadar Pd/C ile daha yüksek verimler elde edilmiş olsa da reaksiyon sonunda katalizörü ortamdaki ayırırken ciddi bir miktar madde kaybı yaşanmaktadır. Bu durum katalizörün tekrar kullanılmasında olumsuz bir etki yaratmaktadır. Sentezlenen katalizör sisteminde bulunan manyetik özellik katalizörün çok hızlı ve minimum verim kaybı ile geri kazanılabilmesine ve tekrar kullanılabilmesine müsaade etmektedir. Ayırmanın kolay olması ve tekrar kullanılabilmesi sentezlenen sistemin büyük bir avantajıdır.

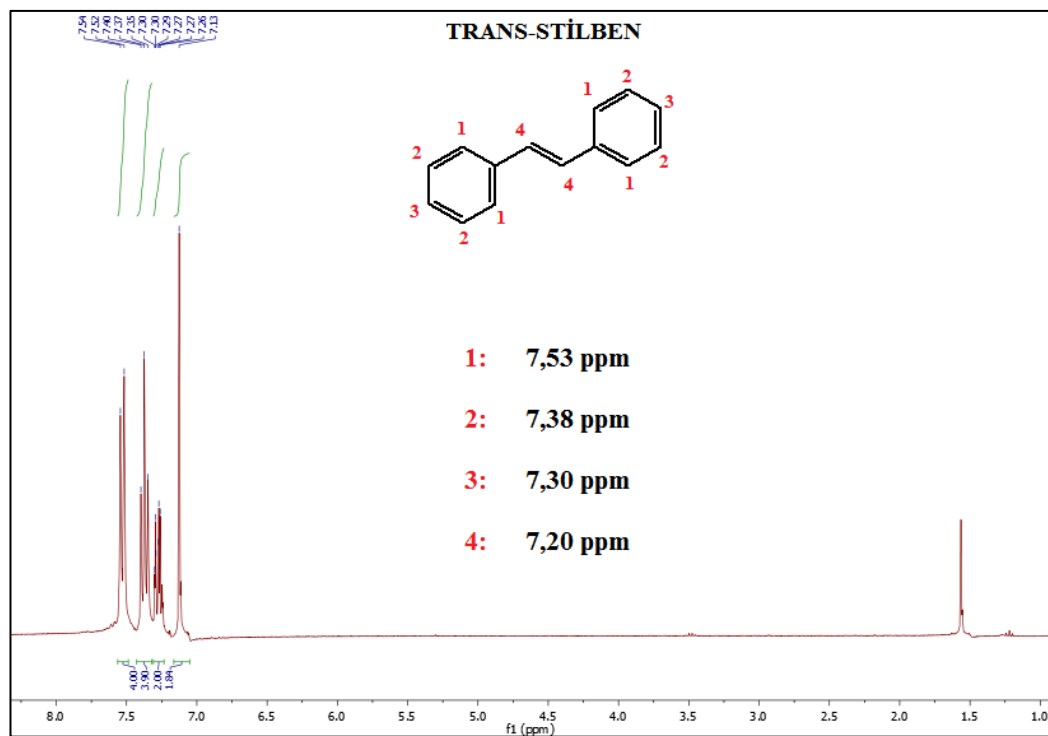
4.4. Kataliz Sonrası Ürünün Karakterizasyonu

Sentezlenen katalizörün uygulaması için aril halojenürler ile alkenler arasında gerçekleşen bir kenetleme reaksiyonu olan Heck reaksiyonu seçilmiştir. Reaksiyonda alken olarak, aril halojenürler ile kenetlendiğinde katı bir ürün olan trans-stilben oluşturan sitiren tercih edilmiştir. Reaksiyon sonucunda ekstrakte edilip tekrar kristallendirilen stilben NMR ve FTIR yöntemleri ile analiz edilmiş ve ürünün saf bir şekilde elde edilebildiği doğrulanmıştır.

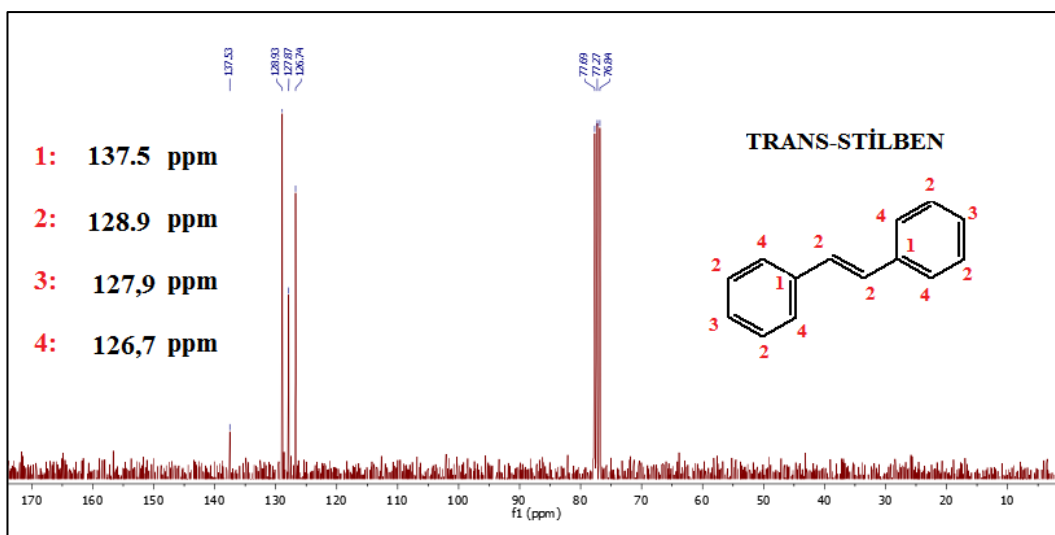
4.4.1. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi

Reaksiyon sonunda elde edilen ürünlerin H-NMR ve C-NMR analizleri yapılmıştır. İyodobenzen ile sitiren reaksiyonu sonunda elde edilen trans-stilbenin H-NMR spektrumu Şekil 4.13.'te ve C-NMR spektru Şekil 4.14.'de gösterilmektedir. Diğer başlangıç malzemelerinden elde edilen ürün spektrumları piklerdeki ihmal edilebilecek kaymalar dışında birbirleri ile tam olarak örtüşmektedir. Elde edilen spektrumlar literatürdeki veriler ile kıyaslandığında ürünün başarılı ve saf bir şekilde elde edildiği görülmüştür [56].

Elde edilen ^1H NMR(300 MHz, CDCl_3) pikleri incelendiğinde δ 7,53 (d; $J = 7,1$ Hz; 4H); 7,38 (t; $J = 7,5$ Hz; 4H); 7,30-7,25 (m; 2H); 7,13 (s; 2H) pikleri görülmektedir. 1,5 ppm bölgesinde gelen pik CDCl_3 çözücüsünden kaynaklanmaktadır. Çözücü dışında hernahe başka bir safsızlık piki görünmemektedir.



Şekil 4.13. trans-Stilbenin H-NMR spektrumu

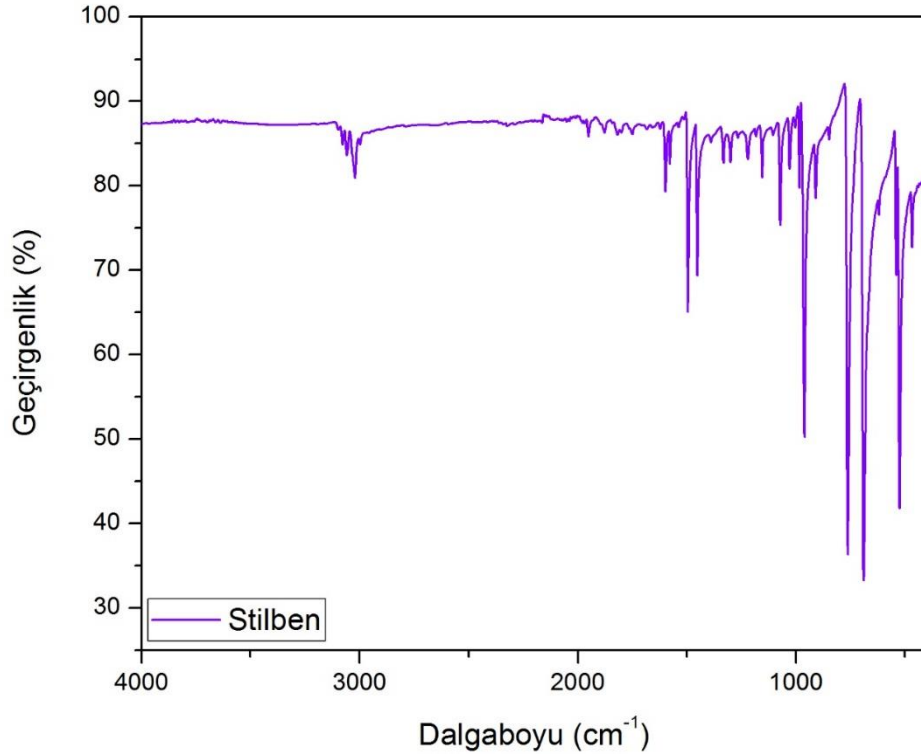


Şekil 4.14. trans-Stilbenin C-NMR spektrumu

^{13}C NMR: (75 MHz, CDCl_3) δ 137,5; 128,9; 127,9; 126,7.

4.4.2. Fourier dönüümlü kızılötesi spektroskopisi

Elde edilen ürünün spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.15.) trans-stilbende yer alan ve aromatik halkadan kaynaklanan 1450 cm^{-1} civarında bir çift C-H titreşim piki görülmektedir. Spektrumda 1000 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} arasında bulunan C=C gerilmesine ait piklerde açık bir şekilde görülmektedir. Spektrumda 1598 cm^{-1} , 1578 cm^{-1} , 1494 cm^{-1} ve 1451 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon bantları aromatik halka C-C gerilme titreşimlerinin en tipik göstergesidir. Buna ek olarak, $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen bantlar, yine karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimlerine karşı gelmektedir. Benzer çalışmalarda da aynı titreşime ait bantlar gözlenmiştir [57]. Ayrıca H-NMR ve C-NMR sonuçları ile ürünün trans-stilben olduğunun ispatlanmasına ek olarak FTIR sonuçları da bu ispatı desteklemektedir.



Şekil 4.15. trans-Stilbenin FTIR spektrumu

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

XRD sonuçları incelendiğinde sentezlenen demir ferrit MNP'lerinin başarı ile üretildiğini, bu yapı üzerine MOF katmanının kaplandığını ve bu yapı içerisinde Pd NP'lerinin tutturulduğu açıkça görülmektedir. Katalizör sistemi kullanıldıktan sonra tekrar yapılan XRD analizlerinde paladyum piklerinin halen görünür olması ve kataliz öncesi piklerle bir farklılık göstermemesi yapının stabil olduğunu göstermektedir.

Paladyum tuzu ve indirgeme sonrası paladyum NP'lerinin UV-Vis spektrumları incelendiğinde Pd²⁺'nin başarılı bir şekilde Pd⁰'a indirgendiği anlaşılmaktadır. Ayrıca paladyumun XRD sonuçlarında gözükken pikleri de bu durumu doğrulamaktadır.

Yapılan FTIR spektrumları incelendiğinde demir ferrit MNP'lerinin başarı ile gallerik asitle modifiye edildiği ve bu yapının üzerine MOF tabakası kaplandığı açıkça görülmektedir. Bu sonuçlar XRD analizleri ile de örtüşmektedir. Kenetleme reaksiyonu sonrası elde edilen ürünün FTIR spektrumları incelendiğinde piklerin literatürdeki piklerle uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Kataliz sonrası elde edilen ürünün H-NMR ve C-NMR analizleri yapıldığında çıkan sonuçların elde edilmesi istenen stilben yapısı ile birebir uyum içerisinde olduğu ve spektrumlarda NMR için kullanılan çözücü dışında safsızlıktan gelen bir pik gözlenmediği tespit edilmiştir. Bu da ürünün ekstraksiyon sonrası saf bir şekilde elde edilebildiğini göstermektedir.

Yapılan TGA analizinde ağırlık kayıplarının her işlem sonrası beklendiği şekilde organik madde ilavesinde arttığı inorganik madde ilavesinde ise azaldığı görülmektedir. Bu durumda gerçekleştirilmek istenen sentezin başarılı bir şekilde yapıldığını diğer analizler ile birlikte doğrular niteliktedir.

Elde edilen MNP'lerin ve üzerine inşa edilen MOF ve katalizöt sistemlerinin VSM sonuçları incelendiğinde en yüksek mıknatıslanma değerinin demir ferritte elde edilmiştir. Demir ferritin üzerine yapılan organik modifikasyon sonucunda mıknatıslanmanın kaydadeğer bir miktar azaldığı, MOF tabakası kaplandıktan sonra da az bir miktar azaldığı görülmüştür. Elde edilen MOF kaplı demir ferrite, manyetik özelliğe sahip olan Pd NP'lerinin ilavesi sonucunda mıknatıslanmanın bir önceki MOF kaplı yapıya göre ciddi bir miktar artış gösterdiği belirlenmiştir.

Katalizör sistemi hazırlandıktan sonra su banyosunda iki farklı sıcaklıkta, iki farklı çözücü sisteminde ve biri organik biri inorganik iki farklı baz eşliğinde Heck reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Deneyler sentezlenen katalizörün yanı sıra eşdeğer olarak hazırlanmış sistemler içerisinde, aynı şartlar altında ticari bir katalizör olan karbona tutturulmuş paladyum katalizörü ile de denenmiş ve elde edilen sonuçlar bu çalışmada hazırlanan katalizör sistemi ile kıyaslanmıştır. Ayrıca aynı deneyler katalizörsüz sistemin etkilerini incelemek için hiç katalizör kullanmadan ve paladyum içermeyen boş FeGA@mFe₃O₄ ile de denenmiş fakat deneyler sonucunda herhangi bir ürün elde edilmemiş ve reaktiflerde herhangi bir değişim gözlenmemiştir.

Ticari katalizörden elde edilen sonuçlar, sentezlenen katalizör ile kıyaslandığında hazırlanan katalizör sisteminin veriminin daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Fakat ticari katalizör sistemi reaksiyon ortamından uzaklaştırılmak istenildiğinde katalizörün yaklaşık yarısının kullanılamaz hale geldiği görülmüştür. Bu çalışmada hazırlanan katalizör sistemi ise basit bir manyetik dekantasyon ile çok hızlı bir şekilde neredeyse hiç bir kayıp olmadan reaksiyon ortamından ayrılabilmiştir. Ayrıca hazırlanan katalizör sistemi ile başlatılan deneylerde katalizör ortamdaki uzaklaştırılıp deneye devam edildiğinde saflaştırılabilecek bir miktarda ürünün oluşmadığı gözlenmiştir. Hazırlanan katalizör sistemi tekrar kullanıldığında ilk kullanıma oranla bir miktar verim kaybına uğrasına rağmen kabul edilebilir bir verim elde edilmiştir.

Katalizörün manyetik özellik göstermesinden ötürü deneyler sırasında manyetik karıştırıcı kullanılmamasına müsaade etmemektedir. Bu hazırlanan katalizörün bir dezavantajdır. Yapılan çalışmalarda karıştırma işlemi manyetik karıştırıcıya alternatif

olarak imkânlar çerçevesinde su banyolu çalkalayıcı ile gerçekleştirilmiştir. Bu durum sıcaklığın 100 °C üzerine çıkartılması hususunda ciddi bir engeldir. Bilindiği üzere bu tarz reaksiyonları yüksek verimde gerçekleştirebilmek için büyük ısı enerjilerine ihtiyaç duyulur. Reaksiyon sisteminin sıcaklığının 100 °C üzerine çıkartılmaması verimi ciddi ölçüde etkilemektedir. Sıcaklığın etkisini incelemek için yapılan 80°C'deki ve 100 °C'deki deneylerde ciddi bir verim farkı görülmektedir. Ve ayrıca daha önce optimizasyon için yapılan çalışmalarda 60 °C'de denenen hiçbir deneyde sonuç elde edilememiştir. Eğer sıcaklık 100 °C üzerine çıkılabilirse verimlerde ciddi bir artış görüleceği düşünülmektedir.

Ürünün saflaştırılması ve veriminin hesaplanması aşamasında geleneksel ekstraksiyon yöntemleri kullanılmıştır. Bu yöntemde ekstrakte edilen çözücü içerisinde ve kullanılan cam malzemelerin çeperinde önemli miktarlarda ürün kalmaktadır. Her ne kadar negatif etkiler giderilmeye çalışılsada, ürünün ortamdaki ekstraksiyonu sırasında bir miktar ürün kayıpları olmuştur. İlerleyen çalışmalarda verimler gaz kromatografisi gibi yöntemlerle ölçülebilirse daha yüksek ve çok daha kesin sonuçlar elde edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, “The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks,” *Science (80-.)*, vol. 341, no. 6149, p. 1230444, Aug. 2013.
- [2] R. Ricco, L. Malfatti, M. Takahashi, A. J. Hill, and P. Falcaro, “Applications of magnetic metal–organic framework composites,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 42, pp. 13033–13045, 2013.
- [3] P. Howard, G. Morris, and G. Sunley, *Introduction: Catalysis in the Chemical Industry*. 2008.
- [4] W. A. Herrmann, *Catalytic Chemistry. Von B. C. Gates. Wiley, Chichester, 1992. XXI, 458 S., Broschur 14.95 £. — ISBN 0-471-55914-8*, vol. 106, no. 3. John Wiley & Sons, Ltd, 1992.
- [5] W. G. Klemperer, T. A. Marquart, and O. M. Yaghi, “Shape-Selective Binding of Nitriles to the Inorganic Cavitand,” *Nature*, vol. 352, no. 6331. p. 115, 1991.
- [6] J. Li, J. Sculley, and H. Zhou, “2-33 Metal À Organic Frameworks for Separations,” *Chem. Rev.*, vol. 112, pp. 869–932, 2012.
- [7] E. N. Altunta, “Bor İçeren Metal - Organik Kafes Yapıların Sentezi , Karakterizasyonu Ve Uygulamaları,” 2016.
- [8] O. K. Farha *et al.*, “De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities,” *Nat. Chem.*, vol. 2, no. 11, pp. 944–948, 2010.
- [9] T. Düren, Y. S. Bae, and R. Q. Snurr, “Using molecular simulation to characterise metal-organic frameworks for adsorption applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 5, pp. 1237–1247, 2009.
- [10] M. X. Wu and Y. W. Yang, “Metal–Organic Framework (MOF)-Based Drug/Cargo Delivery and Cancer Therapy,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 23, pp. 1–20, 2017.
- [11] A. C. McKinlay *et al.*, “BioMOFs: Metal-organic frameworks for biological and medical applications,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 36, pp. 6260–6266, 2010.

- [12] M. Sohail, M. Altaf, N. Baig, R. Jamil, M. Sher, and A. Fazal, "A new water stable zinc metal organic framework as an electrode material for hydrazine sensing," *New J. Chem.*, vol. 42, no. 15, pp. 12486–12491, 2018.
- [13] L. Zhu, X. Q. Liu, H. L. Jiang, and L. B. Sun, "Metal-Organic Frameworks for Heterogeneous Basic Catalysis," *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 12, pp. 8129–8176, 2017.
- [14] Y. B. Huang, J. Liang, X. S. Wang, and R. Cao, "Multifunctional metal-organic framework catalysts: Synergistic catalysis and tandem reactions," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 1, pp. 126–157, 2017.
- [15] C. Dey, T. Kundu, B. P. Biswal, A. Mallick, and R. Banerjee, "Crystalline metal-Organic frameworks (MOFs): Synthesis, structure and function," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, vol. 70, no. 1, pp. 3–10, 2014.
- [16] A. Lagashettya, V. Havanorb, S. Basavarajab, S. D. Balajib, and A. Venkataramanb, "Microwave-assisted route for synthesis of nanosized metal sulphides," *Chalcogenide Lett.*, vol. 7, no. 5, pp. 335–340, 2010.
- [17] W. Liang and D. M. D'Alessandro, "Microwave-assisted solvothermal synthesis of zirconium oxide based metal-organic frameworks," *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 35, p. 3706, 2013.
- [18] W. J. Son, J. Kim, J. Kim, and W. S. Ahn, "Sonochemical synthesis of MOF-5," *Chem. Commun.*, no. 47, pp. 6336–6338, 2008.
- [19] Y. R. Lee, J. Kim, and W. S. Ahn, "Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 30, no. 9, pp. 1667–1680, 2013.
- [20] I. Halasz *et al.*, "In situ and real-time monitoring of mechanochemical milling reactions using synchrotron X-ray diffraction," *Nat. Protoc.*, vol. 8, no. 9, pp. 1718–1729, 2013.
- [21] J. C. Chadwick, R. Duchateau, Z. Freixa, and P. W. N. M. Van Leeuwen, "Industrial Catalysis: A Practical Approach, 3rd Edition," pp. 2–5, 2015.
- [22] P. W. N. M. van Leeuwen and J. C. Chadwick, "Homogeneous Catalysts: Activity – Stability – Deactivation," pp. 1–16, 2011.
- [23] B. Cornils and W. A. Herrmann, "Concepts in homogeneous catalysis: The industrial view," *J. Catal.*, vol. 216, no. 1–2, pp. 23–31, 2003.
- [24] C. S. Bryan, "Synthesis of Aromatic Heterocycles and Carbocycles Through Tandem Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of gem -dihaloolefins by," p. 6, 2010.

- [25] S. İnce, “Yeni Sekonderamin-Benzoiltiyöre Ligand Türevlerinin Sentezi: Pd Katalizli Suzuki Eşleşme Reaksiyonlarında Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi,” 2016.
- [26] Y. Uozumi, H. Danjo, and T. Hayashi, “Cross-coupling of aryl halides and allyl acetates with arylboron reagents in water using an amphiphilic resin-supported palladium catalyst,” *J. Org. Chem.*, vol. 64, no. 9, pp. 3384–3388, 1999.
- [27] K. Sonogashira, Y. Tohda, and N. Hagihara, “A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 16, no. 50, pp. 4467–4470, Jan. 1975.
- [28] E. A. Filatova, A. V. Gulevskaya, A. F. Pozharskii, and V. A. Ozeryanskii, “Synthesis and some properties of alkynyl derivatives of 1,3-dialkylperimidones. An example of the 1,2-palladium migration in the Sonogashira reaction,” *Tetrahedron*, vol. 72, no. 12, pp. 1547–1557, Mar. 2016.
- [29] W. Dai, J. Xiao, G. Jin, J. Wu, and S. Cao, “Palladium- and Nickel-Catalyzed Kumada Cross-Coupling Reactions of gem-Difluoroalkenes and Monofluoroalkenes with Grignard Reagents,” *J. Org. Chem.*, vol. 79, no. 21, pp. 10537–10546, Nov. 2014.
- [30] K. Tamao *et al.*, “Nickel-Phosphine Complex-Catalyzed Grignard Coupling. I. Cross-Coupling of Alkyl, Aryl, and Alkenyl Grignard Reagents with Aryl and Alkenyl Halides: General Scope and Limitations,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 49, no. 7, pp. 1958–1969, Jul. 1976.
- [31] J. M. Hammann, D. Haas, and P. Knochel, “Cobalt-Catalyzed Negishi Cross-Coupling Reactions of (Hetero)Arylzinc Reagents with Primary and Secondary Alkyl Bromides and Iodides,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 54, no. 15, pp. 4478–4481, Feb. 2015.
- [32] N. Miyaura, K. Yamada, and A. Suzuki, “A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 20, no. 36, pp. 3437–3440, Jan. 1979.
- [33] M. K. Yılmaz, “İminofosfin Paladyum(II) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Heck Ve Suzuki Eşleşme Reaksiyonlarında Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi,” 2014.
- [34] R. F. Heck, “Palladium-Catalyzed Vinylation of Organic Halides,” *Organic Reactions*. 15-Jul-1982.
- [35] P. Shukla, A. Sharma, B. Pallavi, and C. H. Cheng, “Nickel-catalyzed reductive Heck type coupling of saturated alkyl halides with acrylates and oxabenzonorbornadiene,” *Tetrahedron*, vol. 71, no. 15, pp. 2260–2266, Apr. 2015.

- [36] J.-F. Fauvarque, F. Pflüger, and M. Troupel, "Kinetics of oxidative addition of zerovalent palladium to aromatic iodides," *J. Organomet. Chem.*, vol. 208, no. 3, pp. 419–427, Mar. 1981.
- [37] J. K. Stille and K. S. Y. Lau, "Mechanisms of oxidative addition of organic halides to Group 8 transition-metal complexes," *Acc. Chem. Res.*, vol. 10, no. 12, pp. 434–442, Dec. 1977.
- [38] W. Cabri and I. Candiani, "Recent Developments and New Perspectives in the Heck Reaction," *Acc. Chem. Res.*, vol. 28, no. 1, pp. 2–7, Jan. 1995.
- [39] E. G. Samsel and J. R. Norton, "Mechanism of acetylene and olefin insertion into palladium-carbon σ bonds," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 106, no. 19, pp. 5505–5512, Sep. 1984.
- [40] K. Atacan, B. Çakiroğlu, and M. Özacar, "Improvement of the stability and activity of immobilized trypsin on modified Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for hydrolysis of bovine serum albumin and its application in the bovine milk," *Food Chem.*, vol. 212, pp. 460–468, 2016.
- [41] R. Ma, P. Yang, Y. Ma, and F. Bian, "Facile Synthesis of Magnetic Hierarchical Core–Shell Structured Fe₃O₄@PDA-Pd@MOF Nanocomposites: Highly Integrated Multifunctional Catalysts," *ChemCatChem*, vol. 10, no. 6, pp. 1446–1454, 2018.
- [42] M. Mondal, T. Begum, P. K. Gogoi, and U. Bora, "Gallic Acid Derived Palladium(0) Nanoparticles: An In Situ Formed 'Green and Recyclable' Catalyst for Suzuki-Miyaura Coupling in Water," *ChemistrySelect*, vol. 1, no. 15, pp. 4645–4651, 2016.
- [43] S. Rajput, C. U. Pittman, and D. Mohan, "Magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb²⁺) and chromium (Cr⁶⁺) removal from water," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 468, pp. 334–346, 2016.
- [44] A. Ponce *et al.*, "Elucidation of the Fe(III) Gallate Structure in Historical Iron Gall Ink," *Anal. Chem.*, vol. 88, no. 10, pp. 5152–5158, 2016.
- [45] M. Ma, Y. Zhang, W. Yu, H. Shen, H. Zhang, and N. Gu, "Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 212, no. 2–3, pp. 219–226, Jan. 2003.
- [46] P. L. Lam *et al.*, "Development of formaldehyde-free agar/gelatin microcapsules containing berberine HCl and gallic acid and their topical and oral applications," *Soft Matter*, vol. 8, no. 18, pp. 5027–5037, 2012.
- [47] M. S. Masoud, S. S. Hagagg, A. E. Ali, and N. M. Nasr, "Synthesis and spectroscopic characterization of gallic acid and some of its azo complexes," *J. Mol. Struct.*, vol. 1014, pp. 17–25, 2012.

- [48] A. Viswadevarayalu, P. V. Ramana, J. Sumalatha, and S. A. Reddy, "Biocompatible Synthesis of Palladium Nanoparticles and Their Impact on Fungal Species," vol. 2, no. 1, pp. 169–172, 2016.
- [49] M. S. Seehra, J. D. Rall, J. C. Liu, and C. B. Roberts, "Core-shell model for the magnetic properties of Pd nanoparticles," *Mater. Lett.*, vol. 68, pp. 347–349, Feb. 2012.
- [50] J. Athilakshmi and D. K. Chand, "Synthesis of azamacrocyclic stabilized palladium nanoparticles: Controlled size and one-dimensional growth," *J. Chem. Sci.*, vol. 123, no. 6, pp. 875–881, 2011.
- [51] J. C. Maciel *et al.*, "Magnetic nanoparticles coated with polyaniline to stabilize immobilized trypsin," *Hyperfine Interact.*, vol. 237, no. 1, p. 3, 2016.
- [52] H. Niu, Y. Zheng, S. Wang, S. He, and Y. Cai, "Stable hierarchical microspheres of 1D Fe-gallic acid MOFs for fast and efficient Cr(VI) elimination by a combination of reduction, metal substitution and coprecipitation," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 32, pp. 16600–16604, 2017.
- [53] Y. Sekiguchi, Y. Hayashi, and H. Takizawa, "Synthesis of Palladium Nanoparticles and Palladium/Spherical Carbon Composite Particles in the Solid-Liquid System of Palladium Oxide-Alcohol by Microwave Irradiation," *Mater. Trans.*, vol. 52, no. 5, pp. 1048–1052, 2011.
- [54] Z. Celinski, B. Heinrich, J. F. Cochran, W. B. Muir, A. S. Arrott, and J. Kirschner, "Growth and magnetic studies of lattice expanded Pd in ultrathin Fe(001)/Pd(001)/Fe(001) structures," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, no. 9, pp. 1156–1159, Aug. 1990.
- [55] L. Yin and J. Liebscher, "Carbon-carbon coupling reactions catalyzed by heterogeneous palladium catalysts," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 1, pp. 133–173, 2007.
- [56] R. Rotta, Á. Cunha Neto, D. P. de Lima, A. Beatriz, and G. V. J. da Silva, "Configuration of stilbene derivatives by ¹H NMR and theoretical calculation of chemical shifts," *J. Mol. Struct.*, vol. 975, no. 1–3, pp. 59–62, 2010.
- [57] B. P. Kar, N. Ramanathan, K. Sundararajan, and K. S. Viswanathan, "Matrix isolation FTIR studies of non-planar trans-stilbene," *J. Mol. Struct.*, vol. 994, no. 1–3, pp. 364–370, May 2011.

ÖZGEÇMİŞ

Olca SEVERGÜN, 05.11.1991 yılında Bursa'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Bursa'da tamamladı. 2009 yılında Bursa Hasan Ali Yücel Lisesi'nden mezun oldu. 2009 yılında Ordu Üniversitesi, Fatsa Meslek Yüksekokulu'nda başladığı Deniz Ulaştırma Ve İşletme bölümünü 2011 yılında Yalova Üniversitesinde tamamladı. 2011 Yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümü'nü 2015 yılında, 2013 yılında başladığı Çift anadal Kimya Mühendisliği Bölümü'nü 2016 Yılında bitirdi. 2016 Yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi'nde Kimya Bölümü'nde yüksek lisansa başladı. 2016 Yılında Sakarya Üniversitesi'nde Biyomedikal, Manyetik ve Yarıiletken Malzemeler Uygulama ve Araştırma Merkezinde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı akabinde yüksek lisans eğimine Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nde devam etti. Halen Sakarya Üniversitesi Biyomedikal, Manyetik ve Yarıiletken Malzemeler Uygulama ve Araştırma Merkezinde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.