

**MANYETİK POLİOKSOMETALAT-TABAKALI ÇİFT
HİDROKSİT NANO-KOMPOZİTİNİN HAZIRLANMASI VE
KATALİTİK AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ**

**PREPARATION AND CATALYTIC ACTIVITY OF
MAGNETIC POLYOXOMETALATE-LAYERED DOUBLE
HYDROXIDE NANO-COMPOSITE**

SÜLEYMAN GÖKÇE OZAN

DOÇ. DR. AHMET NEDİM AY
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2015

SÜLEYMAN GÖKÇE OZAN' ın hazırladığı "Manyetik Polioksometalat-Tabakalı Çift Hidroksit Nano-Kompozitinin Hazırlanması ve Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'** nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Birgül KARAN
Başkan

Doç. Dr. Ahmet Nedim AY
Danışman

Prof. Dr. Nurcan KARACAN
Üye

Prof. Dr. Abidin TEMEL
Üye

Prof. Dr. Bülent DÜZ
Üye

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

14/07/2015

SÜLEYMAN GÖKÇE OZAN

ÖZET

MANYETİK POLİOKSOMETALAT-TABAKALI ÇİFT HİDROKSİT NANO-KOMPOZİTİNİN HAZIRLANMASI VE KATALİTİK AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ

Süleyman Gökçe OZAN

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ahmet Nedim AY

Temmuz 2015, 62 sayfa

Yüksek lisans tezi olarak hazırlanan bu çalışmada manyetik çekirdek üzerine kaplı meta-tungstat tutuklanmış tabakalı çift hidroksitler ile nano-boyutta hibrit katalizör hazırlandı. İlk olarak $M(II)M(III)-NO_3$ TÇH'leri birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlendi, iyon değişimi ile tabakaların arasına meta-tungstat iyonu tutuklandı ve hidrotermal yöntem ile bu TÇH'ler magnezyum ferrit manyetik çekirdeği üzerine kaplandı. Sentezlenen materyallerin kimyasal bileşimleri element analizi ile incelendi. Yapının karakterizasyonunda toz XRD, FTIR, VSM, TGA, BET ve Zeta Potansiyel ölçümlerinden yararlanıldı. Yapıların morfolojik analizi için SEM, TEM fotoğrafları ve SAED deseninden yararlanıldı.

Bu katalizörlerin katalitik aktivitesi siklookten epoksidasyonu reaksiyonunda incelendi. Dönüşüm miktarları GC-MS cihazı kullanılarak tayin edildi. Ayrıca reaksiyon süresi, katalizör miktarı ve sıcaklığın katalitik aktiviteye etkisi incelendi.

Anahtar Kelimeler: Tabakalı Çift Hidroksit, Polioksometalat, Manyetik Çekirdek, Epoksidasyon, Siklookten

ABSTRACT

PREPARATION AND CATALYTIC ACTIVITY OF MAGNETIC POLYOXOMETALATE-LAYERED DOUBLE HYDROXIDE NANO- COMPOSITE

Süleyman Gökçe OZAN

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. Ahmet Nedim AY

July 2015, 62 sayfa

In this study, presented as a MSc thesis, magnetic core meta-tungstate intercalated layered double hydroxide shell, hybrid nano composite catalyst was prepared. Firstly M(II)M(III)-NO₃ LDHs were synthesized with coprecipitation method and then meta-tungstate anions, were incorporated into LDH layers by ion exchange, finally LDH shells were supported on to magnesium ferrite magnetic cores. Chemical compositions of the products were determined by elemental analysis. Structural characterizations of the products were investigated by PXRD, FTIR, VSM, TGA, BET and Zeta Potential measurements. Morphological analysis were performed with the help of the SEM, TEM microscopical techniques and SAED patterns. Catalytic activity of these materials were examined for epoxidation of cyclooctene reaction. Conversion values were determined with GC-MS. Reaction time, amount of catalyst used and temperature effect were also investigated.

Keywords: Layered Double Hydroxide, Polyoxometalate, Magnetic Core, Epoxidation, Cyclooctene

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgi birikimiyle, deneyimleriyle ve değerli fikirleriyle beni yalnız bırakmayan ve her adımda desteğini benden esirgemeyen tez danışmanım, değerli hocam Doç. Dr. Ahmet Nedim AY' a en içten sevgi ve saygılarımla teşekkür ediyorum.

Sayın hocam Prof. Dr. Birgül KARAN' a çalışmalarım boyunca değerli fikirleri ve gösterdiği yakın ilgisi, manevi desteği için teşekkür ediyorum.

Tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen; XRD ölçümleri için Gülay KILIÇ' a, SEM ölçümleri için Doç. Dr. Evren ÇUBUKÇU ve Mehmet ÖZCAN' a, VSM ölçümleri için Prof. Dr. Şadan ÖZCAN ve Dr. Burak KAYNAR' a, GC – MS ölçümleri için Doç. Dr. Ömür ÇELİKBIÇAK' a ve ICP – MS ölçümleri için Kemal MULLAOĞLU' na teşekkür ederim.

Öneri ve yardımları için; Arş. Gör. Okan İÇTEN, Arş. Gör. Demet BAYKAN ve Arş. Gör. Gökhan ELMACI' ya ve Hande AKAR' a destekleri için teşekkür ediyorum.

Lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca yanımda olan benden desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşlarım; Kemal MULLAOĞLU, Funda YILDIRIM, Ufuk SAÇAK ve Selin UYAR' a teşekkür ediyorum.

Tez süreci boyunca her zaman yanımda olan, her ihtiyaç duyduğumda yardımını esirgemeyen ve maddi manevi hep yanımda olan çok sevgili Beyza HAZNEDAR' a en içten sevgilerimle teşekkür ediyorum.

Ve son olarak hayatım boyunca her zaman bana destek olan, sevgilerini ilgilerini esirgemeyen canım annem Mukaddes OZAN ve sevgili babam İhsan OZAN' a sonsuz sevgilerimi sunuyorum ve teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
TABLolar DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Tabakalı Çift Hidroksitler	2
2.1.1. Sentez Yöntemleri.....	5
2.1.1.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi	5
2.1.1.2. Anyon Değişimi Yöntemi.....	5
2.1.1.3. Yeniden Yapılandırma Yöntemi	6
2.1.1.4. Üre Hidroliz Yöntemi.....	6
2.1.1.5. İndüklenmiş Hidroliz Yöntemi.....	6
2.1.1.6. Sol-Gel Yöntemi.....	7
2.1.2. Tabakalı Çift Hidroksitlerin Uygulamaları	7
2.1.2.1. Katalizör Alanındaki Uygulamaları	7
2.1.2.1.1. Katalizör	8
2.1.2.1.1.1. Organik.....	8
2.1.2.1.1.2. Çevresel	8
2.1.2.1.1.3. Doğalgaz Dönüşümü	9
2.1.2.1.1.4. Sütunlu TÇH	9

2.1.2.1.2. Katalizör Destek	9
2.1.2.2. Çevresel Uygulamaları	10
2.1.2.3. TÇH – Polimer Nanokompozitleri.....	11
2.1.2.4. TÇH' lerin Biyomedikal Uygulamaları	11
2.2. Manyetik Çekirdek / TÇH Kabuk Hibrit Nanokompozitleri	11
2.3. Polioksometalatlar	12
2.4 Çalışmanın Amacı	16
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	17
3.1. Nitrat-Mg/Al TÇH (Mg/Al-NO ₃ ⁻) Sentezi.....	17
3.2. Nitrat-Zn/Al TÇH (Zn/Al-NO ₃ ⁻) Sentezi	17
3.3. Manyetik Çekirdek (MgFe ₂ O ₄) Sentezi.....	18
3.4. MgAl- H ₂ W ₁₂ O ₄₀	18
3.5. ZnAl- H ₂ W ₁₂ O ₄₀	18
3.6. MF@ZnAl-H ₂ W ₁₂ O ₄₀	18
3.7. Kataliz Deneyleri	19
3.7.1 GC-MS Analizleri	19
3.8. Karakterizasyon Çalışmaları	19
3.8.1. ICP-MS Analizleri.....	19
3.8.2. Isıl Analizler	19
3.8.3. FT-IR Analizleri.....	19
3.8.4. PXRD Analizleri	19
3.8.5. Yüzey Alanı Ölçümleri	19
3.8.6. Zeta Potansiyel ölçümleri.....	19
3.9. Morfolojik Analizler	20
3.9.1. SEM Analizleri	20
3.9.2. TEM Analizleri.....	20

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	21
4.1. MA-NO ₃	21
4.2. ZA-NO ₃	23
4.3. MF	24
4.4. MA-W	26
4.5. ZA-W	28
4.6. MF5@ZA-W	30
4.7. MF3@ZA-W	33
4.9. MF5@ZA-W K.....	36
4.10. Termal Analizler	38
4.11. Morfolojik Özellikler	39
4.11.1. MF	39
4.11.2. MF5@ZA-W.....	40
4.11.3. MF5@ZA-W K	41
4.12. Elemental Analiz.....	42
4.13. Yüzey Alanı Ölçümleri	42
4.14. Zeta Potansiyel Ölçümleri	43
4.15. Katalitik Çalışmalar.....	43
5. SONUÇLAR	48
KAYNAKLAR.....	50
EKLER	60
ÖZGEÇMİŞ	62

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Hidrotalsit mineralinin yapısı.....	2
Şekil 2.2. TÇH' lerin yapısı [5].	4
Şekil 2.3. TÇH' lerde iyon değişimi.....	6
Şekil 2.4. Manyetik ilaç taşınımının şematik gösterimi [86].....	12
Şekil 2.5. Mo-Mavi (Mo_{154}) (solda) ve Mo-Kahverengi (Mo_{132}) (sağda) moleküllerinin polihedral gösterimi [96].	14
Şekil 2.6. POM kümelerinin oluşumu. POM kümelerinin a) köşe paylaşımli b) kenar paylaşımli ve c) yüzey paylaşımli birleşimleri [96].	14
Şekil 2.7. Sık kullanılan POM yapılarının gösterimi. Sarı renkli (MO_6) oktahedralar POM' ı oluşturan ana metal merkezleridir, yeşil renkli oktahedralar ise merkezi heteroatomlardır ve koyu yeşil oktahedralar ise lacunary yapılardaki heteroatomlardır [96].	15
Şekil 4.1. MA- NO_3 örneğinin toz XRD deseni.....	21
Şekil 4.2. MA- NO_3 örneğinin FTIR spektrumu.	22
Şekil 4.3. Nitrat iyonlarının tabakalar arasına eğik yerleşimi.	23
Şekil 4.4. ZA- NO_3 örneğinin toz XRD deseni.....	23
Şekil 4.5. ZA- NO_3 örneğinin toz XRD deseni.....	24
Şekil 4.6. MF örneğinin toz XRD deseni.	25
Şekil 4.7. MF örneğinin FTIR spektrumu.	25
Şekil 4.8. MF örneğinin oda sıcaklığı histerisis eğrisi.	26
Şekil 4.9. MA-W örneğinin toz XRD deseni.....	27
Şekil 4.10. Meta-tungstat iyonu.	27
Şekil 4.11. MA-W örneğinin FTIR spektrumu.	28
Şekil 4.12. ZA-W örneğinin toz XRD kırılma deseni.	29
Şekil 4.13. ZA-W örneğinin FTIR spektrumu.	30
Şekil 4.14. <i>i.</i> MF5@ZA-W ve <i>ii.</i> MF örneklerine ait toz XRD desenleri.	31

Şekil 4.15. MF5@ZA-W örneğinin FTIR spektrumu.	32
Şekil 4.16. MF5@ZA-W örneğinin oda sıcaklığı histerisis eğrisi.	33
Şekil 4.17. <i>i.</i> MF3@ZA-W ve <i>ii.</i> MF örneklerine ait toz XRD desenleri.	34
Şekil 4.18. MF3@ZA-W örneğinin FTIR spektrumu.	35
Şekil 4.19. MF3@ZA-W örneğinin oda sıcaklığı histerisis eğrisi.	36
Şekil 4.20. MF5@ZA-W K örneğine ait toz X-ışını kırınım deseni.	37
Şekil 4.21. MF5@ZA-W K örneğinin FTIR spektrumu.	38
Şekil 4.22. ZA-W, MF5@ZA-W ve meta-tungstatın TGA eğrileri.	39
Şekil 4.23. MF örneğinin a) SEM ve b) TEM görüntüsü.	40
Şekil 4.24. MF5@ZA-W örneğinin TEM görüntüleri.	40
Şekil 4.25. MF5@ZA-W örneğinin a) SAED deseni (kırmızı oklar; TÇH, beyaz oklar; MF), b) grafiksel gösterimi.	41
Şekil 4.26. MF5@ZA-W K örneğinin a) SEM ve b), c), d) TEM görüntüleri.	42
Şekil 4.27. Katalizör miktarı optimizasyonu. Deney koşulları; 1 mmol siklookten, 2 mmol H ₂ O ₂ ve 1 mL etanol, 24 saat, 60°C.	45
Şekil 4.28. Reaksiyon sıcaklığı optimizasyonu. Deney koşulları; 20 mg katalizör, 1 mmol siklookten, 2 mmol H ₂ O ₂ ve 1 mL etanol, 24 saat.	46
Şekil 4.29. Katalizör zaman taraması. Deney koşulları; 20 mg katalizör, 1 mmol siklookten, 2 mmol H ₂ O ₂ ve 1 mL etanol, 60°C.	46

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Bazı katyonların yarıçapları, Å [1].....	3
Tablo 2.2. TÇH sentezinde beraber kullanılabilen katyonların listesi aşağıda verilmiştir [2].	3
Tablo 4.1. Başlangıç materyalleri ve sentezlenen katalizörlerin katalitik aktiviteleri.	44
Tablo 4.2. Rejenerasyon dönüşüm miktarları.	47

SİMGELER VE KISALTMALAR

PXRD	Toz X-Işını Difraktometresi
FT-IR	Fourier Dönüşüm – İnfrared Spektrometresi
VSM	Titreşimli Örnek Manyetometresi
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
BET	BET Yüzey Alanı Analizi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
SAED	Seçilmiş Alan Elektron Mikroskobu
GC-MS	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
DDS	Deiyonize/Dekarbonize Su
LDH	Layered Double Hydroxide
TÇH	Tabakalı Çift Hidroksit
POM	Polioksometalat
MA-NO ₃	Nitratlı MgAl TÇH
ZA-NO ₃	Nitratlı ZnAl TÇH
MF	Magnezyum Ferrit Manyetik Çekirdeği
MA-W	Meta-tungstat Tutuklanmış MgAl TÇH
ZA-W	Meta-tungstat Tutuklanmış ZnAl TÇH
MF5@ZA-W	Manyetik Çekirdek Üzerine Kaplanmış ZA-W (MF/TÇH=0,20)
MF3@ZA-W	Manyetik Çekirdek Üzerine Kaplanmış ZA-W (MF/TÇH=0,33)
MF5@ZA-W K	Kalsine edilmiş MF5@ZA-W

1. GİRİŞ

Anyonik killer olarak da bilinen tabakalı çift hidroksitler (TÇH) iyon değiştirici malzeme, adsorban, katalizör, katalizör destek malzemesi ve karışık metal oksit sentezlenmesinde ön ürün olarak kullanılırlar.

Poliokso metalat (POM) bileşikleri, ön geçiş metallerin (M= V, Nb, Ta, Mo, W) oksijen ile oluşturduğu küme bileşikleridir. Bu yapılar asit ve oksidasyon katalizörü olarak davranırlar ayrıca Lewis asidi veya bazı özelliği taşırlar.

Tabakaları arasında anyonik veya nötr bir çok malzemeye ev sahipliği yapabilen TÇH' lere meta-tungstat tutuklanmasıyla heterojen epoksidasyon katalizörleri elde edilebilir. Bu TÇH-POM hibritlerinin bir manyetik çekirdek üzerine kaplanarak karmaşık matris ortamından kolayca ayrılması sağlanır. Ayrılan bu hibrit katalizör tekrar tekrar kullanılabilen bir malzeme özelliği taşıır.

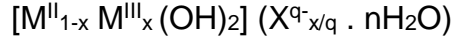
Epoksitler günümüz kimya endüstrisinde en çok polimer hammaddesi olarak kullanılırlar ve buna ek olarak ilaç, tatlandırıcı, zirai ilaç, epoksi reçine, plastikleştirici gibi materyallerin üretiminde kullanılır. Sikloktan oksit ise özellikle ilaç, zirai ilaç ve polyester hammaddesi olarak kullanılır. Epoksidasyon reaksiyonlarının neredeyse tamamı alken çift bağının oksijenlenmesi ile gerçekteşir. Son zamanlarda daha çevreci ve doğa dostu bir epoksidasyon işlemi geliştirmek için oksidatif reaktif olarak hidrojen peroksit kullanımı öne çıkmıştır. Hidrojen peroksit iyi bir oksijen donörü olmak dışında hem yüksek miktarda oksijen iğerir hem de toksik olmayan bir yan ürüne (H₂O) sahiptir.

Verimli bir epoksidasyon katalizörünün mekanizması Lewis asit merkezlerinde peroksitin aktivasyonu üzerinden yürür. Epoksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılan Lewis asitleri d⁰ metalleri olan; Ti^{IV}, Mo^{VI} ve W^{VI} metalleridir ve bu metaller yıllardır başarıyla kullanılmaktadırlar.

2. GENEL BİLGİLER

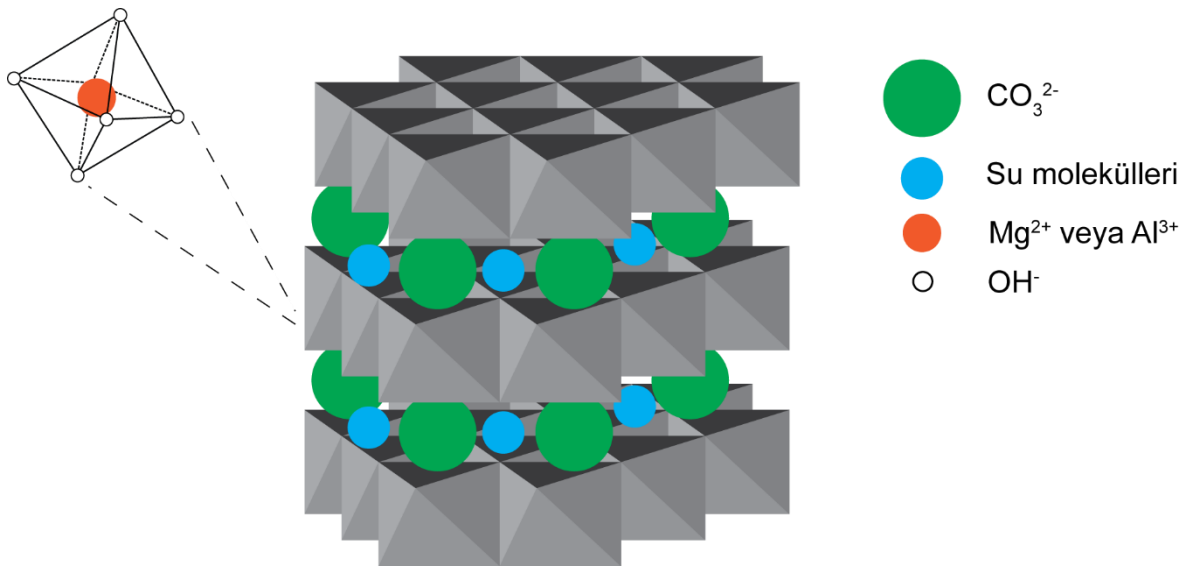
2.1. Tabakalı Çift Hidroksitler

Tabakalı çift hidroksitler (TÇH) aynı zamanda anyonik killer ve hidrotalsit benzeri materyaller olarak da isimlendirilirler. TÇH' ler ihtiyaca ve kullanım alanına göre birçok şekilde tasarlanabilir. Değiştirilebilen özellikleri, farklı kompozisyonları, yüzey yük yoğunluğu, tabakalar arası iyonların değişimi sayesinde çok çeşitli kimyasal ve fiziksel özelliğe sahip esnek materyallerdir. Genel formülleri:



şeklinde ifade edilir. $M^{II}_{1-x} M^{III}_x (OH)_2$ tabakaları, $X^{q-x/q} \cdot nH_2O$ tabakalar arası bölgeyi ve x ise M(III) katyonunun toplam metal miktarına molar oranını, $\sum M^{3+} / \sum_i M_i$ ifade eder. TÇH' leri literatürde ifade ederken $M^{II}M^{III}-X$ veya $M^{II}_R M^{III}-X$ kısaltmaları kullanılır. ($R = M^{II}/M^{III} = (1-x)/x$)

TÇH' lerin yapıları doğal bir materyal olan hidrotalsite benzerler. Hidrotalsit, doğal bir mineral olan brunit' in $(Mg(OH)_2)$ oksijen atomu tarafından oluşturulan tabakalarındaki oktahedral boşluklarda bulunan Mg^{2+} iyonlarının kısmi olarak Al^{3+} iyonu ile yer değiştirmesi ile pozitif yüklü tabakalardan oluşur. Pozitif yüklenen tabakaların elektronötralitesinin sağlanabilmesi için için tabakalar arasına CO_3^{2-} iyonları tutuklanmıştır. Hidrotalsitin yapısı: $Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2 \cdot 5H_2O$ şeklinde gösterilir (Şekil 2.1) [1].



Şekil 2.1. Hidrotalsit mineralinin yapısı.

TÇH' ler de brusit tabakasını oluşturacak M(II) ve M(III) katyonlarının iyonik yarıçaplarının hidrotalsiti oluşturan Mg^{2+} ve Al^{3+} ya yakın olmaları gerekir. TÇH sentezinde kullanılacak katyonların çapları Tablo 2.1 ile sentezde kullanılacak katyonlar Tablo 2.2' de görülmektedir.

Tablo 2.1. Bazı katyonların yarıçapları, Å [1].

M(II)	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
	0,30	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
M(III)	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Tl	In
	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

Tablo 2.2. TÇH sentezinde beraber kullanılabilen katyonların listesi aşağıda verilmiştir [2].

M^{II} / M^{III}	Al^{3+}	Ga^{3+}	Sc^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}	Co^{3+}
Mg^{2+}							
Ca^{2+}							
Mn^{2+}							
Fe^{2+}							
Co^{2+}							
Ni^{2+}							
Cu^{2+}							
Zn^{2+}							

TÇH' lerin tabakaları arasında kalan bölgeye çok çeşitli ve farklı anyonlar yerleştirilebilirler. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir

Halojenler: F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, vb.

Metal içermeyen anyonlar: CO₃²⁻, BO₃³⁻, NO₃⁻, vb.

Oksometalat anyonları: H₂W₁₂O₄₀⁶⁻, W₁₀O₃₂⁴⁻, PW₁₂O₄₀³⁻, VO₄³⁻, V₁₀O₂₈⁶⁻, Mo₇O₂₄⁶⁻, CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻, MnO₄⁻, vb.

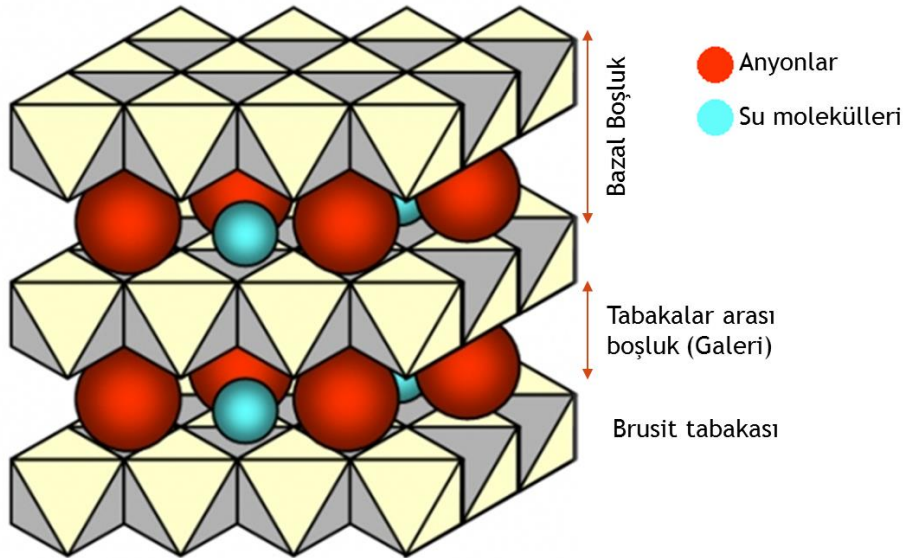
Geçiş metallerinin anyonik kompleksleri: Fe(CN)₆²⁻, Eu(tris-dipikolinat)³⁻, anyonik metal porfirinler, vb.

Organik anyonlar: R-A^{q-}: A^{q-} = -COO⁻, -PO₃⁻, SO₃⁻, -PO₄²⁻, SO₄²⁻, vb.

Anyonik biyomoleküller: Enzim, protein, amino asit, DNA, TPA, vb.

Anyonik polimerler: Poli(stiren sulfonat), poli(metil metakrilat), vb.

Bazı nötr moleküller de tabakaların arasına yerleştirilebilir [3], [4]



Şekil 2.2. TÇH' lerin yapısı [5].

TÇH' ler bu geniş spektrumdaki bileşimlerinden dolayı esnek ve ihtiyaca uygun biçimde ucuz ve kolayca sentezlenebilen malzemelerdir, bu özelliklerinden dolayı son yıllarda oldukça fazla ilgi çeken konulardan biri olmuştur.

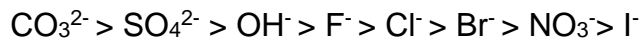
2.1.1. Sentez Yöntemleri

2.1.1.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi

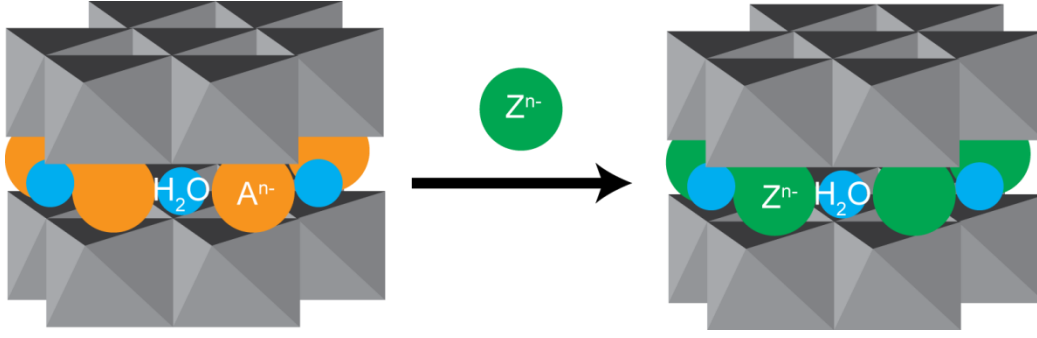
Birlikte çöktürme yöntemi TÇH sentez yöntemleri arasında bilinen en yaygın yöntemdir. Bu yöntemde; M(II) ve M(III) tuzlarına baz çözültisi eklenmesiyle ilk olarak M(III) katyonlarının hidroksit ve susuz hidroksitleri oluşur, baz çözültisinin daha fazlasının eklenmesiyle bu yapıların TÇH şeklinde çökmesi gözlenir [6]. Birlikte çöktürme yöntemi sabit veya değişken pH' ta yapılabilir. Sabit pH' ta birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen TÇH' ler yüksek homojeniteye, yüksek kristaliniteye, düşük parçacık büyüklüğüne, yüksek özgül yüzey alanına ve yüksek ortalama gözenek çapına sahiptir [7]. Sabit pH' ta birlikte çöktürme yönteminde; ortama M(II) ve M(III) tuzlarının çözültisi, baz çözültisi ile eş zamanlı eklenerek pH' ın sabit kalması sağlanır. Bu yöntem ile yüksek iyon afinitesine sahip olan oksoanyonlar (fosforlar, oksometalatlar v.b.) yarışmalı reaksiyon verdiği için daha basit anyonlar içeren NO_3^- , Cl^- veya CO_3^{2-} TÇH yapıları sentezlenir [8]. Bu basit anyonları içeren TÇH' ler iyon değiştirme ve yeniden yapılandırma ve/veya yöntemleriyle daha kompleks yapılar için ön ürünü oluşturur.

2.1.1.2. Anyon Değişimi Yöntemi

TÇH' lerin diğer kationlarla ortak özelliklerinden olan yüksek iyon değişim kapasiteleri sayesinde birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen kationların tabakaları arasında, anyon değişimi yöntemi ile istenen veya diğer yöntemler ile yerleştirilmesi zor olan anyonlar yerleştirilebilir. Termodinamik açıdan bakıldığında iyon değişiminin ana sebebi; pozitif yüklü kation tabakaları ile negatif yüklü anyonların elektrostatik etkileşimi ve az da olsa hidrasyon serbest enerjisidir [9]. TÇH' lerin anyon değiştirme ilgisini etkileyen parametreler; iyon yarıçapı ve yük yoğunluğudur. İyon yarıçapı azaldığında denge sabiti artar ve yük yoğunluğu fazla olan moleküllerin iyon değiştirme reaksiyonları daha istemlidir. Çeşitli anyonların denge sabitleri hesaplanarak bulunan TÇH' lerin anyon değiştirme ilgisi sırası aşağıdaki gibidir [10];



TÇH' lerin CO_3^{2-} anyonuna gösterdiği aşırı ilgi sebebiyle, TÇH sentezinde CO_2 uzaklaştırılmış su kullanımı çok önemlidir. Kolay iyon değişimine imkân tanıdığından dolayı reaksiyonda kullanılmak üzere sentezlenen TÇH' ler genellikle Cl^- ve NO_3^- anyonu barındırırlar.



Şekil 2.3. TÇH' lerde iyon değişimi.

2.1.1.3. Yeniden Yapılandırma Yöntemi

400–800°C sıcaklıklarda kalsine edilen TÇH' ler tabakalar arası uçucu anyonlarını ve su moleküllerini kaybederek M(II)/M(III) spinel karışık metal oksitlere dönüşürler [11]. Bu karışık metal oksitler, anyon çözeltisi ile hidrasyona tabi tutulduklarında TÇH formunu geri kazanırlar. Bu yöntemle sentezlenmiş olan CO_3^{2-} gibi uçucu anyonlar içeren TÇH' lere yeniden yapılandırma yöntemi ile tabakalar arasına girmesi zor olan oksometalatlara ve büyük organik anyon yapılarına benzer moleküller yerleştirilebilir [12], [13]. Kalsine edilen kilin yapısını tekrar kazanması kalsine edildiği sıcaklığa ve hidrasyon süresine bağlıdır [14].

2.1.1.4. Üre Hidroliz Yöntemi

Standart birlikte çöktürme yönteminde, çöktürme ajanının (OH^-) aşırı doygunluk noktasına hızla ulaşılır ve deney boyunca sürdürülür. Bu sebepten dolayı kristallerin çekirdeklenmesi ve çekirdek büyümesi eş zamanlı olarak gerçekleşir bu da geniş parçacık boyutu dağılımına sebep olur [15], [16].

Üre hidroliz yönteminde ise baz geciktirici kullanılarak kristal çekirdeğinin oluşumu ve çekirdek büyüme basamakları birbirinden ayrılır. Üre hidrolizi iki basamakta gerçekleşir: (i) hız belirleyici basamak; amonyum siyanatın (NH_4CNO) oluşumu, (ii) siyanatın hızlı hidrolizi ile amonyum ve karbonata dönüşümü.

Bu yöntemle yüksek kristalineteye sahip, büyük boyutlu, altıgen şekilli parçacıklar sentezlenebilir [15]–[17]. Reaksiyon sıcaklığı ve reaktant madde konsantrasyonu oluşan parçacık boyutunu doğrudan kontrol eder [16]–[18].

2.1.1.5. İndüklenmiş Hidroliz Yöntemi

ZnO , NiO ve CuO gibi oksitler, AlCl_3 veya CrCl_3 gibi M(III) tuzları içeren asidik çözeltilere eklendiklerinde, oksitlerin hızla çözünüp TÇH' lerin çökmesi gözlemlenir [19].

İndüklenmiş hidroliz yöntemi sadece iki ve üç değerlikli katyonlar arasında gerçekleşmez ayrıca iki-iki değerlikli, iki-dört değerlikli ve üç-üç değerlikli katyonlar arasında da gözlemlenebilir [20].

2.1.1.6. Sol-Gel Yöntemi

Sol-gel yönteminde iki ya da daha çok bileşenli farklı kompozisyonlarda TÇH' ler sentezlenebilir. M(II) alkoksitleri alkol/asit karışımı içerisinde çözülüp üzerlerine aseton içerisinde çözülen M(III) asetilasetonatları eklenir, pH sulu amonyak çözeltisi ile 10' a ayarlanarak 80°C de jel oluşumu gözlenene kadar geri soğutucuda tutulur [21]. Bu sentez yönteminde kullanılacak çözücünün polarlığı, reaktifliği ve miktarı, hidroliz reaksiyonlarının kontrolü açısından kullanılan su miktarı, ayrıca kullanılacak metal alkoksitlerin reaktiviteleri ve sentezin gerçekleştirildiği pH dikkat edilmesi gereken parametrelerdir [22], [23]. Bu metot kullanılarak sentezlenen TÇH' ler yüksek saflıkta olup birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenemeyen M(II)/M(III) bileşimlerine sahip olabilirler [21]. Birlikte çöktürme yöntemine göre avantajları; yüksek kalsinasyon sıcaklıkları, dar gözenek boyutu dağılımı, farklı yapısal ve morfolojik özellikleri ve yüksek özgül yüzey alanına sahip (10-25%) olmalarıdır [22], [24], [25].

2.1.2. Tabakalı Çift Hidroksitlerin Uygulamaları

2.1.2.1. Katalizör Alanındaki Uygulamaları

Katalizörler modern kimya endüstrisindeki en önemli kullanım alanına sahip olan materyallerdir, heterojen ve homojen sistemler olarak ayrılan katalizör sistemlerinde katı katalizörler heterojen katalizör sistemlerinin temelini oluşturur. TÇH' lerin değiştirilebilir bileşimleri, iyon değiştirme ve yeniden yapılandırma gibi özelliklere sahip olmaları, farklı sentez yöntemleri kullanılarak morfolojisinin değiştirilebilir olması bu materyalleri seçkin birer katalizör veya katalizör destek malzemesi yapar.

Brüsit tabakaları oluşturabilen Mn(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Cr(III) ve V(II) gibi metaller birer katalitik merkez olabilirler. Sütunlu killerde tabakalar arasında bulunan ferro- ve ferrisiyanatlar, metal porfirinler, ftalosiyanatlar, izo- ve heteropoliokso metalar katalitik merkez davranışı gösterirler. Bunların dışında Ti, Zr, Sn ve Ce gibi elementler TÇH sentezinde birlikte çöktürme ile yapıya entegre edilerek çok fonksiyonlu katalizörler elde edilmektedir.

TÇH' ler katalizör ve katalizör destek malzemesi olarak kullanımı tabakalı yapıda olabilecekleri gibi ısıtılma tabi tutularak karışık metal oksitleri veya spinel yapılarda da olabilir. Isıtılma tabi tutulan TÇH' ler de yüksek özgül yüzey alanı (100–300 m²/g), yapıyı oluşturan elementlerin homojen dağılımı, yüzeye desteklenmiş küçük metal kümeleri oluşturabilme imkânı ve hafıza etkisi özelliğinden dolayı kısmen tabakalı yapıya dönüşebilme yetenekleri katalizör alanına ilgi çekici yaklaşımlar getirir [26].

2.1.2.1.1. Katalizör

2.1.2.1.1.1. Organik

TÇH' ler birçok katalitik reaksiyonda katalizör olarak kullanılır; Mg/Al TÇH ile stiren epoksidasyonu [27], Ni/Al TÇH ile Knoevenagel kondenzasyonu [28], Co/Al/Ni TÇH üzerinde fenol hidroksilasyonu [29], metanolun sıvı faz karbonilasyonu ile metil asetata dönüşümü için kalay ile muamele edilmiş Ni/Al TÇH kullanımıyla gerçekleşir [30].

TÇH' lerin termal olarak bozunmasıyla elde edilen karışık metal oksitler ile katalizörler alanında birçok çalışma yapılmıştır. Bu katalizörler, endüstriyel anlamda çok çeşitli baz katalizli reaksiyonlarda kullanılmaktadır [31], [32]. Mg/Al TÇH' lerin termal olarak bozulmasıyla elde edilen katalizörler aldol [33], Claisen-Schmidt [34], Knoevenagel kondenzasyonlarında [35], [36], Meerwein-Ponndorf-Verley indirgenme reaksiyonlarında [37], [38], aldehytlerin Henry reaksiyonlarında [39], izomerizasyon reaksiyonlarında [40], [41], propilen oksit polimerizasyon reaksiyonlarında [42] etkili birer katalizör olarak kullanılırlar.

2.1.2.1.1.2. Çevresel

Kalsine edilmiş TÇH' ler petrol rafinelerinde akışkan yataklı katalitik parçalama sonucu oluşan SO_x ve NO_x salınımını azaltıcı potansiyel materyal amacı ile incelenmiştir. Akışkanlaştırılmış katalitik kriting bacalarına yerleştirilen CeO₂/MgAlO₄.MgO katalizörü, SO₂' nin SO₃' e oksitlenmesinde %60 aktivite, ve ayrıca SO₃' ün adsorpsiyonunu ve daha sonra da %90 oranında desorpsiyonunu gerçekleştirir [43]. Corma vd. CeO₂/MgAlO₄.MgO katalizörünün optimizasyonunu sağlamak ve rejenerasyon değerlerinin iyileştirilmesi için katalizöre %5 oranında Cu eklemiştir [44].

Su içerisinde bulunan nitratların katalitik olarak indirgenmesi için Pd içeren Cu/Mg/Al TÇH' si, kalsine edilip H₂ gazı ile aktifleştirildikten sonra, su örneklerinde %85-90 düzeyinde nitrat iyonlarının katalitik olarak indirgenmesini gerçekleştirir [45].

2.1.2.1.1.3. Doğalgaz Dönüşümü

Gelecekte termik santral ve araç yakıtı olarak hidrojen kullanımının ön plana çıkması beklenmektedir bu yüzden hidrojen üretimi için verimli katalizör geliştirilmesi ağırlık kazanan çalışmalardandır.

Sentez gazının, metanın kısmi katalitik oksidasyonu ile elde edilmesinde Ni/Al, Ni/Mg/Al veya Ni/Ca/Al içeren TÇH' ler den yararlanılmaktadır [46]–[51].

Vaccari vd. tarafından son yıllarda yayınlanan bir çalışmada CPO reaksiyonu için geliştirilen aktif ve kararlı katalizörler, Rh ve Ru nano parçacıklarının MgO yapısı ile kuvvetli etkileşmesiyle ya da spinel yapı oluşturacak şekilde TÇH yapısının ısıl bozunması ile elde edilmiştir [52], [53].

Ni/Al ve Rh/Mg/Al katalizörleri öncü TÇH' lerden sentezlenerek metan reforming ile sentez gazı eldesinde kullanılmak üzere araştırılmıştır; bu çalışmaların sonucunda %88-98 arası metan dönüşümü gözlenmiştir [54], [55].

2.1.2.1.1.4. Sütunlu TÇH

TÇH tabakalarının arasına katalitik olarak aktif metal bazlı komplekslerin tutuklanması ile katalizör alanında ilgi çekici alternatif bir yol üretilmiştir. Tabakaların arasına kararlı ve büyük hacimli anyonlar (polioksometalat) yerleştirilmiş yapılar, son yıllarda mikro gözenekli materyaller alanında çok çeşitli malzemelerin sentezlenmesine imkân tanımıştır [56]. TÇH ve polioksometalat içeren hibrit yapılar izopropanolün asetona oksitlenmesinde, tiyoeter ve tiyofenin oksitlenmesinde [57] ve benzaldehitin benzoik asite oksitlenme [58] reaksiyonları gibi birçok reaksiyonda kullanılmışlardır.

2.1.2.1.2. Katalizör Destek

TÇH' ler hem tabakalı formunda hem de kalsine edilerek karışık metal oksit formunda etkili birer endüstriyel katalizör destek malzemesi olarak kullanılmışlardır [59]–[66].

Farklı metal katyonları (Mg, Zn, Ni, Cr, Co, Mg, Al) ve CO₃²⁻ kullanılarak sentezlenen TÇH' ler 200–500°C de kalsine edildikten sonra kısmen veya tamamen Cl⁻ anyon ile

yeniden yapılandırılarak Ziegler-Natta katalizörüne destek malzemesi olarak 1971' de kullanılmaya başlandı [67].

Bazı geçiş metal oksitlerinin kalsine edilmiş Mg/Al-TÇH üzerine desteklenmesi ile NO' in NH₃ ile seçimli katalitik indirgenmesi reaksiyonunda kullanılmıştır [68]

2.1.2.2. Çevresel Uygulamaları

Yaşadığımız çevredeki toprağı ve suyu endüstriyel, tarımsal ve kentsel atıklarla kirletiyoruz. Bunu azaltmanın ana iki yolu vardır; birincisi kullanılan kimyasal madde miktarının azaltılması, ikincisi ise doğada kirlilik yaratan kimyasal maddelerin adsorbanlar ile uzaklaştırılmasıdır. Toprakta bulunan Pb, Hg, Cd, Co, Cu, CrO_x, PO_x, AsO₄³⁻, NO_x gibi iyonik; aromatik karboksilatlar, boyar maddeler, zirai ilaçlar ve yüzey aktif materyallerin uzaklaştırılması için genellikle aktifleşmiş karbon kullanılır. Ayrıca biyoyumlu inorganik iyon değıştirici materyaller tabakaları üzerindeki pozitif ve negatif merkezler sayesinde iyi bir adsorban olarak kullanılabilir. TÇH' lerin öne çıkan özellikleri ise bol miktarda bulunması, doğa dostu ve ucuz olmalarıdır [69].

Mg/Al TÇH' lerin zararlı atık uzaklaştırmasında öne çıkan özellikleri;

- (i) çevreci olması [70],
- (ii) adsorpsiyon mekanizmasının hem tabakaların içerisine iyon değışimi ile hem de tabakaların yüzeyinde gerçekleşmesi,
- (iii) 300-500°C ısıtılma tabi tutulup karışık metal oksite dönüştürülmüş TÇH' lere tutuklanması istenen iyonların bulunduğu çözelti eklenirse; TÇH' lerin, anyonları tabakaların arasında hapsederek yeniden oluşması sağlanır.

TÇH' ler kontamine sulardan birçok oksianyonu uzaklaştırabileceğı [5] gibi hava kirliliğine yol açan SO_x, NO_x ve H₂S uzaklaştırılmasında da kalsine edilerek TÇH' ler kullanılmıştır [71], [72]. Ayrıca Mg/Al-TÇH' leri CO₂ adsorpsiyon çalışmalarında 22cm³/g adsorpsiyon kapasitesi göstermektedir [73].

Toprakta veya suda bulunan atıkların azaltılması için bir diğere yol ise gübrelerin ve tarım ilaçlarının kontrollü salınımla gerçekleştirilir. Zn/Al, Mg/Al ve Mg/Fe TÇH' leri kullanılarak zirai ilaçların kontrollü salınımı yapılabileceğı gösterilmiştir [74], [75]. Ayrıca aşırı miktarda kullanımı ile çevre kirliliğine yol açan nitratlı gübreler yerine kontrollü salınım imkanı sağlayan TÇH-NO₃⁻ yapıları önerilmiştir [76].

2.1.2.3. TÇH – Polimer Nanokompozitleri

TÇH' lerin polimer endüstrisindeki en önemli uygulaması; poli(vinil klorür) gibi klor içeren polimerlerle birleşerek, sıcaklık ve UV radyasyon altında otokatalitik deklorinasyon reaksiyonu engellemektir. PVC içerisinde kullanılan TÇH' ler oluşan HCl gazı ile reaksiyona girerek metal klorürleri oluşturarak PVC' nin daha fazla bozunmasını engeller. Aynı zamanda çeşitli polimer malzemeler ile oluşturulan TÇH kompozitleri yüksek sıcaklıklarda metal oksitler oluşturarak ısı absorplayıcı özellikleriyle ısı altında ortama su vererek polimerlerin ısıl dayanımını arttırmaları [77].

TÇH-polimer nanokompozitleri, polimerlerin mekanik dayanımını arttırmada [78], proton iletkenliği olan polimerlerin iletkenliğini iyileştirmede [79] ve polimer kaplamaların korozyon etkenlere karşı dayanımını arttırmakta kullanılırlar [80].

2.1.2.4. TÇH' lerin Biyomedikal Uygulamaları

TÇH' ler biyomedikal alanda ana olarak iki şekilde kullanılmaktadırlar. Tescilli antiasit ve antipepsin ilaçları olan TALCID™ ve ALTACITE™ içerisinde kullanılan TÇH' ler daha sonra ilaç taşınım uygulamaları alanında kendine yer edinmişlerdir. Tabakalar arasına yerleştirilen farmasötik aktif bileşikler TÇH' lerin biyoyumluluğu, değişken kimyasal bileşimi, anyonik karakterdeki ilaçların tabakalar arasına yerleştirilebilmesi ve alkali yapıda olmalarından dolayı kontrollü ilaç taşınımı alanında birçok uygulamaya sahiptir.

TÇH tabakaları arası ilaçların taşınabileceği bir mikrokap görevi görmektedir ve ilacın bütünlüğünü koruyarak onu oksijen ve ışık gibi dış etkilere korumaktadır. TÇH' ler içinde taşınan ilaçlardan bazıları: fenbufen [81], indometazin [82], diclofenac [83], 5-flourouracil [84], naproxen [83] ve ibuprofen [85].

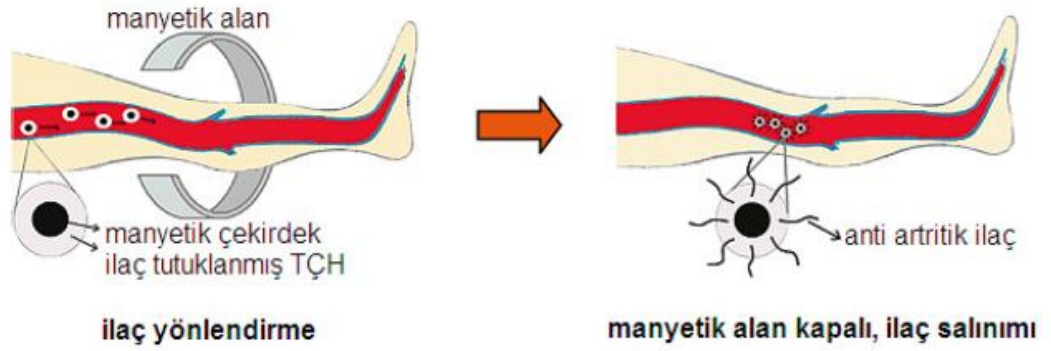
2.2. Manyetik Çekirdek / TÇH Kabuk Hibrit Nanokompozitleri

Manyetik çekirdek üzerine kaplanmış işlevsel mikro kabuk yapıları kendine has morfolojileri ve özellikleri sayesinde manyetik ilaç taşınımı, manyetik rezonans görüntüleme, ayırma ve sensor uygulamalarında son zamanlarda ilgi çeken konulardan biri olmuştur.

Yüzeyi TÇH ile kaplanan manyetik mikro veya nano parçacıklar manyetik alan içerisinde yönlendirilebilmeleri, biyoyumlulukları ve çok farklı kompozitlere sahip olabilmeleri sayesinde kendilerine çeşitli kullanım alanları bulmaktadırlar

(Şekil 2.4). Bu hibrit nanokompozitlerin sentezi için birlikte çöktürme, tabaka tabaka oluşturma ve eş zamanlı büyütme yöntemleri uygulanabilir [86]–[89].

İlaç taşınımı uygulamalarında yapılan çalışmalarda; $Fe_3O_4@DFUR-LDH$ (DFUR: doxifluridine) [90], $MgFe_2O_4@5\text{-aminosalisik asit-LDH}$ [91], $MgFe_2O_4@5\text{-ibuprofen-LDH}$ [88] ve $MgFe_2O_4@5\text{-diclofenac-LDH}$ [92] yapının başarıyla çalıştığını göstermiştir. Hedeflenen dokuya manyetik taşıma ile götürülen ilaç molekülü TÇH yapısının kontrollü salınım özelliği yardımıyla dokuya etki etmesi amaçlanmıştır.



Şekil 2.4. Manyetik ilaç taşınımının şematik gösterimi [86].

Histidin aminoasitinin $Fe_3O_4@SiO_2@NiAl-LDH$ [93] manyetik nanokompozitinin üzerine tutuklanması ve ortamdaki uzaklaştırılması çalışmıştır. Bu yöntem aynı zamanda atık sulardan zararlı organik (boyar maddeler, yağlar, vb.) ve inorganik (ağır metal anyonların) kirleticilerin uzaklaştırılmasında da kullanılabilir.

Katalizör olarak da kullanılabilen bu hibrit nanokompozitler katalizörün ortamdaki kolayca ayrılması avantajını getirirler. $Fe_3O_4@SiO_2/W_7O_{24}^{6-}-LDH$ katalizörü ile heksaklorosikloheksan molekülünü fotodegradasyonu [94] ve $Fe_3O_4@MgAl-LDH/Au$ katalizörü ile 1-feniletanol' ün katalitik oksidasyonu [95] örnek gösterilebilecek çalışmalardandır.

2.3. Polioksometalatlar

Polioksometalat (POM) bileşikler basitçe metal ve oksijen atomlarının oluşturduğu küme bileşikler şeklinde tanımlanabilir. İlk olarak 1826' da Berzelius tarafından amonyum molibdatın, $(NH_4)_2MoO_4$, fazla miktarda fosforik asit ile reaksiyonundan sonra açık sarı kristaller oluşturması ile gözlenmiştir, bu bileşiklerin yapısının tam

olarak anlaşılması 1933 yılında Keggin tarafından toz X ışını kırınımı desenleri ile 12-fosfotungstik asitin yapı tayini ile gerçekleştirilmiştir [96], [97] .

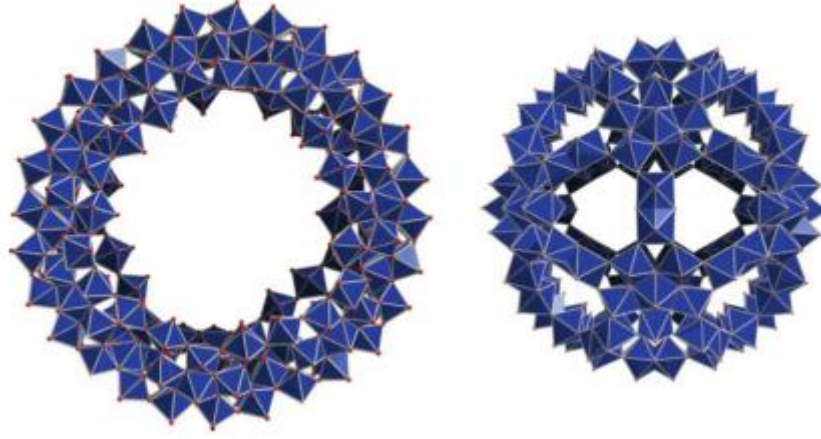
POM' lar oksijen ile en büyük yükseltgenme basamağındaki ön geçiş metallerinin (M= V, Nb, Ta, Mo, W) birleşimi ile oluşurlar. Bu yapılar aynı zamanda heteroatomlar (X= P, As, Si, Ge) da içerebilirler. Tek bir POM küme bileşiğinde bulunan metal atom sayıları en az 6 ($Mo_6O_{19}^{2-}$) olabileceği gibi, bugüne kadar sentezlenen en büyük küme bileşiğinde 368 ($H_xMo_{368}O_{1032}(H_2O)_{240}(SO_4)^{48-}$) tane metal atomu vardır.

POM bileşiklerini yapıları açısından üç ana grupta inceleyebiliriz. Bunlar: heteropolianyonlar, izopolianyonlar ile Mo-mavi ve Mo-kahverengidir.

Heteropolianyonlar: SO_4^{2-} veya PO_4^{3-} gibi hetero anyonları merkezlerinde bulduran metal oksit küme bileşikleridir. Bu grup bileşikler POM' lar arasında kataliz uygulamaları alanında en çok kullanılan bileşiklerdir. Diğer polioksanyonlara göre daha sağlam yapıda olan bu bileşikler lacunary yapıların sentezinde temel oluşturmuştur. Lacunary yapılar heteroatomun dış kabuk POM yapısında yer alması ile olur (Şekil 2.7 a, g, h, i, j).

İzopolianyonlar: Hetero atom ya da anyon içermeyen bu metal oksit küme bileşikleri daha kararsız yapılardır. Fakat yüksek yüzey yükleri ve güçlü bazik oksijen yüzeyleri dolayısıyla büyük yapılar için iyi birer yapıtaşı olurlar (Şekil 2.7 b, c, d, e, f).

Mo-mavi ve Mo-kahverengi indirgenmiş POM kümeleri: İndirgenmiş Mo oktahedralarının çok miktarda birleşmesi ile oluşan bu küme bileşiklerinin iki üyesi mevcuttur. Bunlar: Halka yapısında olan Mo_{154} (Mo-mavi) ve küre şeklinde olan Mo_{132} (Mo-kahverengi) küme bileşikleridir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Mo-Mavi (Mo_{154}) (solda) ve Mo-Kahverengi (Mo_{132}) (sağda) moleküllerinin polihedral gösterimi [96].

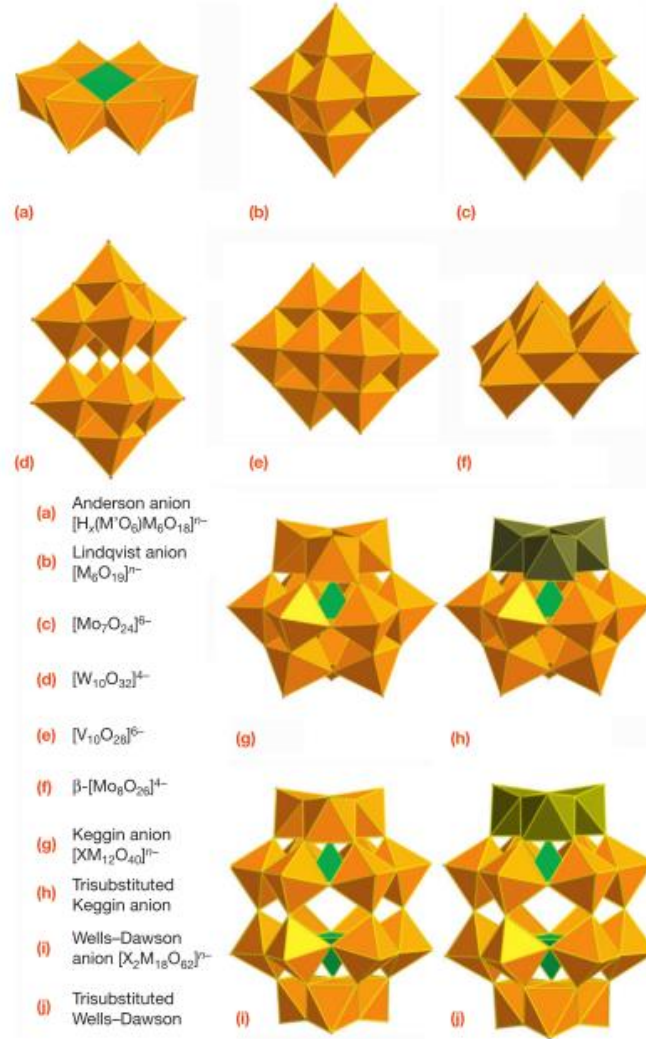
Sentezlenmesi gayet basit olan POM küme bileşikleri tek kap yöntemi ile sentezlenebilir. Asidik bir ortamda tetrahedral vanadyum, molibden ve tungsten oksit anyonlarının koordinasyon küreleri genişleyerek oktahedralara dönüşür. Daha sonra çözeltinin indirgenmesiyle bu oktahedralar kendi içlerinde köşe paylaşımlı, kenar paylaşımlı veya az rastlanan yüzey paylaşımlı şekilde birleşerek POM kümelerini oluştururlar (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. POM kümelerinin oluşumu. POM kümelerinin a) köşe paylaşımlı b) kenar paylaşımlı ve c) yüzey paylaşımlı birleşimleri [96].

POM' lar sulu ortamda iyi çözünen bileşiklerdir. Sulu çözeltilerinde kuvvetli asit gibi davranan bu bileşikler, kataliz reaksiyonlarında mineral asitlerinin (H_2SO_4 , H_3PO_4) yerine kullanılmaktadırlar. Bazı POM bileşikleri lüminesans özelliklere sahipken, eşlenmemiş elektron içeren ferromanyetik geçiş metalleri içeren POM' lar ise olağandışı manyetik özelliklere sahiptir. Bu farklı manyetik özelliklere sahip POM yapıları nano boyutlu flash belleklerin geliştirilmesi için umut vadeder [98]. Klor içermeyen kâğıt hamuru ağartılması [99] ve su dekontaminasyonu [100] POM' ların

yeşil kimya alanındaki uygulamalarından birkaçıdır. Anti-tümör, anti-bakteriyel ve anti-virüs uygulamaları da bulunan POM' lar ilaç ve biyolojik uygulamalarda potansiyel vadeden bileşiklerdir [101].



Şekil 2.7. Sık kullanılan POM yapılarının gösterimi. Sarı renkli (MO_6) oktahedralar POM' ı oluşturan ana metal merkezleridir, yeşil renkli oktahedralar ise merkezi heteroatomlardır ve koyu yeşil oktahedralar ise lacunary yapılarıdaki heteroatomlardır [96].

2.4 Çalışmanın Amacı

TÇH' ler tabakalarının ve yük denkliliği sağlayan tabakalar arası anyonlarının çok farklı şekillerde bir araya getirilip sentezlenebilmelerinden ve çok farklı alanlardaki kullanımlarından dolayı günümüzde çok fazla araştırmaya konu olmaktadır. POM bileşiklerinin TÇH bazal boşluklarına ya da tabaka üstüne yerleştirilmesi ile yeni türde bileşikler oluşturulur.

POM bileşiklerini TÇH tabakaları arasına yerleştirdiğimizde; hem ısı dayanımında bir artış gözlemlenir hem de POM bileşikleri üzerinde bulunan redoks ve asit kataliz merkezleri, bazik olan TÇH tabakaları arasında bazı oksidasyon reaksiyonlarında iyi birer katalizör özelliği gösterir.

Yapılan bu çalışmada, POM-TÇH hibrit katalizörünü manyetik çekirdek etrafına kabuk olacak şekilde kullanırsak; matriks ortamından manyetik alan yardımıyla kolayca ayırabileceğimiz iyi bir oksidasyon katalizörü sentezi amaçlanmıştır. Elde edeceğimiz bu katalizörün kullanımı için yapılan çalışmalar ise;

- Mg/Al ve Zn/Al TÇH yapılarının içerisine metatungstat iyonunun, anyon değiştirme yöntemi ile yerleştirilmesi, farklı manyetik çekirdek ($MgFe_2O_4$) ve kil birleşim oranları ile çeşitli manyetik çekirdek TÇH-POM kabuk yapılarında materyaller sentezlemek,
- Sentezlenen katalizörlerin alken epoksidasyonu reaksiyonu üzerinde katalitik aktivitesinin incelenmek, katalizör miktarı, sıcaklık ve deney süresi parametrelerinin optimizasyonu yapmak,
- Manyetik çekirdeğin katalitik aktivite üzerindeki etkisinin araştırmak ve manyetik çekirdek yardımıyla katalizörün geri kazanımı ve tekrar kullanılabilirliğini araştırmak,

şeklinde sıralanabilir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Alüminyum nitrat nonahidrat, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Panreac; magnezyum nitrat hekzahidrat, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Panreac; çinko nitrat hekzahidrat, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; demir(III)nitrat nonahidrat, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma; sodyum karbonat, Na_2CO_3 , Merck; sodyum hidroksit, NaOH , Merck; amonyum metatungstate, $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$, Fluka; etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Merck; cis-siklookten, C_8H_{14} , Aldrich; hidrojen peroksit %30, H_2O_2 , Merck alındığı gibi kullanıldı. Yapılan deneyler dekarbonize/deiyonize su (DDS) kullanılarak yapıldı.

3.1. Nitrat-Mg/Al TÇH ($\text{Mg}/\text{Al}-\text{NO}_3^-$) Sentezi

TÇH' ler birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlendi. Mg/Al mol oranları 2 olacak şekilde 100 mL DDS içerisinde 20,5 g magnezyum nitrat (8 mmol) ve 15,0g alüminyum nitrat (4 mmol) tuzları çözülerek metal çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti 2 M' lik NaOH çözeltisi ile üç boyunlu bir balona azot atmosferi altında pH 10' da sabit tutulacak şekilde eşzamanlı olarak damla damla eklendi. Metal çözeltisi bittiğinde oluşan beyaz süspansiyon içerisinde azot geçirilerek, 90°C de 4 saat karıştırıldı ve daha sonra 3 gün boyunca kristallerin büyümesi için oda sıcaklığında yaşlandırıldı. Daha sonra bu süspansiyon 10 mL DDS ile 5 kez yıkanarak istenmeyen iyonlar uzaklaştırıldı ve 200 mL DDS ile tamamlanarak MA- NO_3 kodu verilerek azot atmosferi altında saklandı.

3.2. Nitrat-Zn/Al TÇH ($\text{Zn}/\text{Al}-\text{NO}_3^-$) Sentezi

Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen Zn/Al- NO_3^- -TÇH' yi hazırlamak için; Zn/Al mol oranları 2 olacak şekilde 100 mL DDS içerisinde 24 g çinko nitrat (8 mmol) ve 15 g alüminyum nitrat (4 mmol) tuzları çözülerek metal çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti 2 M' lik NaOH çözeltisi ile üç boyunlu bir balona azot atmosferi altında pH 9,5' da sabit tutulacak şekilde eşzamanlı olarak damla damla eklendi. Metal çözeltisi bittiğinde oluşan beyaz süspansiyon içerisinde azot geçirilerek, 90°C' de 4 saat karıştırıldı ve daha sonra 3 gün boyunca kristallerin büyümesi için oda sıcaklığında yaşlandırıldı. Daha sonra bu süspansiyon DDS ile yıkanarak istenmeyen iyonlar uzaklaştırıldı ve 200 mL DDS ile tamamlanarak ve ZA- NO_3 kodu verilerek azot atmosferi altında saklandı.

3.3. Manyetik Çekirdek (MgFe₂O₄) Sentezi

Magnezyum ferrit manyetik çekirdeğinin sentezlenmesi için ilk önce Mg/Fe-CO₃ TÇH' si sentezlenerek 900°C' de kalsine edildi. Mg/Fe-CO₃ TÇH' sinin sentezlenmesi için Mg/Fe mol oranları 0.5 olacak şekilde 0,04 mol magnezyum nitrat ile 0,02 mol demir (III) nitrat tuzları 100 mL DDS içerisinde çözüldü ve 0.38 mol NaOH ile 0.32 mol Na₂CO₃ bileşikleri 220 mL DDS içerisinde çözüldü. Bu çözeltiler üç boyunlu balona pH 9' da sabit kalacak şekilde eş zamanlı olarak damla damla eklendi. Oluşan süspansiyon 100°C' de 6 saat azot atmosferi altında karıştırıldı ve daha sonra yaşlandırıldı. DDS ile yıkanarak iyonları uzaklaştırılan süspansiyon vakum altında kurutularak agat havanda öğütüldü. Daha sonra öğütülen bu örnek 900°C' de 2 saat kalsine edilerek MgFe₂O₄ manyetik çekirdeği elde edildi ve MF kodu verildi.

3.4. MgAl- H₂W₁₂O₄₀

25mL içerisinde 1.0584 g MgAl-NO₃ kili içeren süspansiyon üzerine damla damla 20mL içerisinde çözülmüş 2,8413 g H₂W₁₂O₄₀ iyonu içeren çözelti eklendi. Azot atmosferi altında 60°C' de 90 dakika karıştırıldı. Daha sonra dinlendirilen ve DDS ile yıkanan örnek vakum altında kurutuldu. Agat havanda öğütülen bu ürün MA-W kodu verilerek saklandı.

3.5. ZnAl- H₂W₁₂O₄₀

Hazırlanan ZnAl-NO₃ süspansiyonundan içerisinde 0,8057 g kil içeren olan 25 mL alındı. Üzerine damla damla 1,6522 g H₂W₁₂O₄₀ içeren 20 mL çözelti eklendi. Azot atmosferi altında 60°C' de 90 dakika karıştırıldı. Daha sonra dinlendirilen ve DDS ile yıkanan örnek vakum altında kurutuldu. Agat havanda öğütülen bu ürün ZA-W kodu verilerek saklandı.

3.6. MF@ZnAl-H₂W₁₂O₄₀

Hazırlanan ZnAl-NO₃ süspansiyonundan içerisinde 0,8057 g kil içeren 25 mL alındı. Kil miktarının %20 veya %33' ü kadar alınan MF manyetik çekirdeğinin 25 mL DDS içerisinde süspansiyonu hazırlandı. Daha sonra MF çözeltisi hızlı bir şekilde içerisinden azot geçirilen kilin üzerine eklendi ve geri soğutucu altında 90°C' de 120 dakika bekletildi. Üzerine damla damla 1,6522 g H₂W₁₂O₄₀ içeren 20 mL çözelti eklendi. Azot atmosferi altında 60°C' de 90 dakika karıştırıldı. Alınan örneklerin sanrifüjlenerek suyu uzaklaştırıldı ve vakum altında kurumaya bırakıldı. %20 ve %33 oranında MF içeren örnekler sırasıyla MF5@ZAW ve MF3@ZAW olarak kodlandı.

Daha sonra sentezlenen MF5@ZAW örneğinden bir miktar alınarak 700°C yaklaşık 3 saat boyunca kalsine edildi. Bu örnek MF5@ZAW-K şeklinde kodlandı.

3.7. Kataliz Deneyleri

Meta-tungstat bileşiği ile sentezlediğimiz hibrit materyalin katalitik aktivitesi, asit ile katalizlenen siklookten epoksidasyonu reaksiyonu üzerinde incelendi. Yaptığımız ön denemelerde çözücü olarak 1 mL etanol ve oksidatif reaktif olarak 2 mmol H₂O₂, 1 mmol siklookten kullanıldı.

3.7.1 GC-MS Analizleri

GC-MS analizleri Agilent Technologies 6890N Gas Chromatography ve Agilent Technologies 5973 Inert Mass Selective Detector' den oluşan sistemde ölçüldü.

3.8. Karakterizasyon Çalışmaları

3.8.1. ICP-MS Analizleri

Magnezyum, alüminyum, çinko, demir ve tungsten ölçümleri CETAC ASX 520 otomatik örnekleyici ve Thermo FISCHER ICP-MS, XSERIES 2 İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresinden oluşan sistemde alınmıştır. Alınan ölçümlerdeki parametreler; plazma gücü 1400W ve plazma argon akış hızı 13 L/dk' dır.

3.8.2. Isıl Analizler

Termogravimetrik analizler (TGA), Shimadzu DTG-60H cihazı ile 10°C/dk ısıtma hızında 900°C' ye kadar 100 mL/dk azot akışı altında gerçekleştirildi.

3.8.3. FT-IR Analizleri

FT-IR spektrumları Perkin-Elmer SpectrumOne cihazında, 400-4000 cm⁻¹ aralığında, KBr disk yöntemi ile alındı.

3.8.4. PXRD Analizleri

Toz X-ışını kırınım desenleri, Rigaku D/MAX-2200 difraktometresinde Cu K-alpha 1 ışınması ($\lambda=1.54056\text{\AA}$) kullanılarak $2\Theta= 2-70^\circ$ arasında kaydedildi.

3.8.5. Yüzey Alanı Ölçümleri

Tek noktalı yüzey alanı ölçümleri, Quantachrome AutoSorb-6B cihazında, ön ısıtma ve degas işlemi 80°C' de 4 saat boyunca uygulanarak yapılmıştır.

3.8.6. Zeta Potansiyel Ölçümleri

Zeta potansiyel ölçümleri, MALVERN Nano ZS90 cihazı ile yapıldı.

3.9. Morfolojik Analizler

3.9.1. SEM Analizleri

SEM analizleri, Carl Zeiss EVO 50 EP cihazında altın kaplama yapılarak alındı.

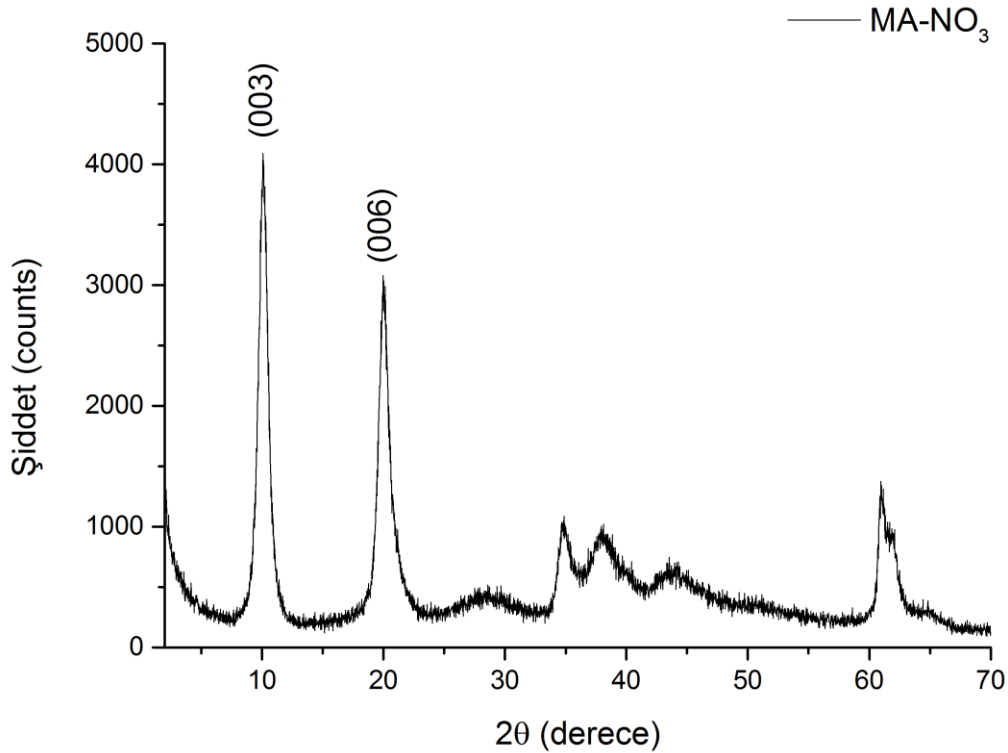
3.9.2. TEM Analizleri

TEM analizleri, FEI Tecnai G2 F30 cihazı ile yapıldı.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. MA-NO₃

Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan MA-NO₃ örneğinin öğütüldükten sonra alınan toz XRD deseni Şekil 4.1' de verilmiştir. TÇH' ler genellikle toz XRD deseninde keskin karakteristik (003) ve (006) yansımalarını veririler [1]. Şekil 4.1' de verilen XRD deseninde TÇH' nin kristalinitesinin yüksek olduğu görülür ve Bragg eşitliği kullanılarak hesaplanan yansımaların bazal genişlik değerleri; $d_{003} = 8,8 \text{ \AA}$ ve $d_{006} = 4,4 \text{ \AA}$ olarak bulunur. d_{003} yansıması TÇH' ler de bazal genişliği ifade eder ve bir metal hidroksit tabaka ile buna komşu tabakalar arası galerinin toplam genişliğine eşittir. Bazal genişliği $8,8 \text{ \AA}$ olan TÇH' den, metal hidroksit tabaka kalınlığı olan $4,8 \text{ \AA}$ çıkarıldığında galeri genişliği 4 \AA olarak hesaplanır [102]. Galeride bulunan NO₃⁻ iyonunun Van der Waals boyutu $4,62 \text{ \AA}$ olduğundan galerilerin arasına NO₃⁻ iyonunun eğik pozisyonda yerleştiği anlaşılmaktadır (Şekil 4.3).



Şekil 4.1. MA-NO₃ örneğinin toz XRD deseni.

FTIR spektroskopisi TÇH' lerin karakterizasyonu için yeterli bir teknik olmasa da çoğunlukla galeride bulunan anyonların karakterizasyonu için kullanılan bir analiz yöntemidir.

Şekil 4.2' de MA-NO₃ örneğinin FTIR spektrumu görülmektedir ve bu spektrumda TÇH galerilerinde tutuklanmış NO₃⁻ iyonlarına ait 1383 cm⁻¹ piki gözlenmektedir;

3400 – 3600 cm⁻¹ : v(O-H) gerilmesini

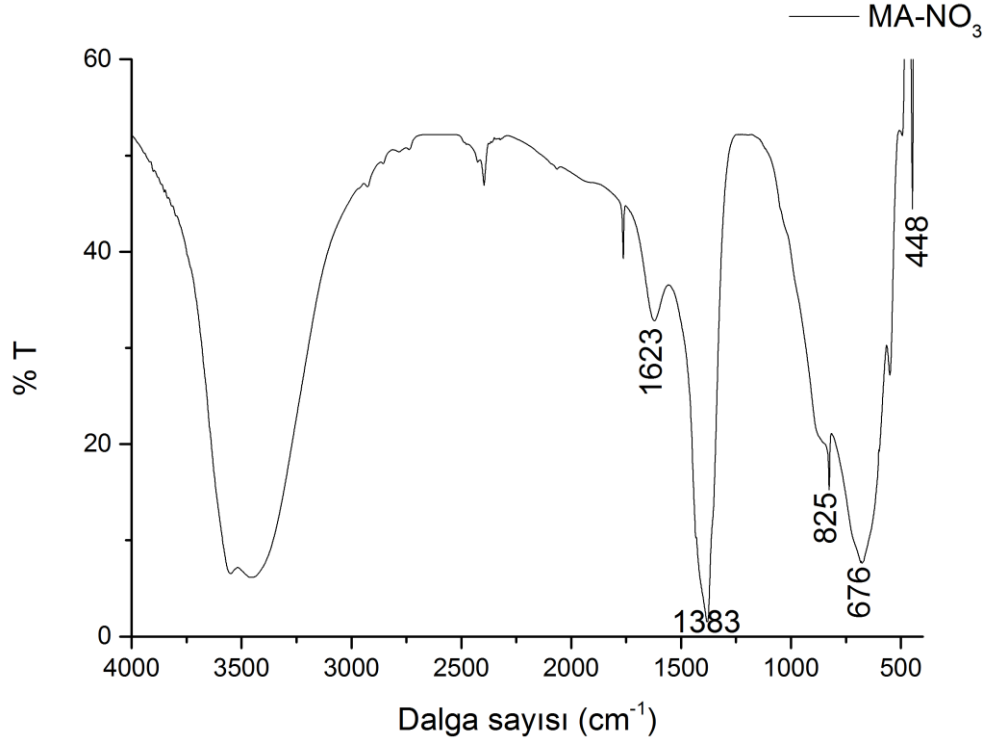
1623 cm⁻¹: tabakalar arası bulunan ve/veya yüzeye adsorplanan su moleküllerinin bükülme bandını

1383 cm⁻¹: NO₃⁻ iyonlarının anti-simetrik gerilmesini

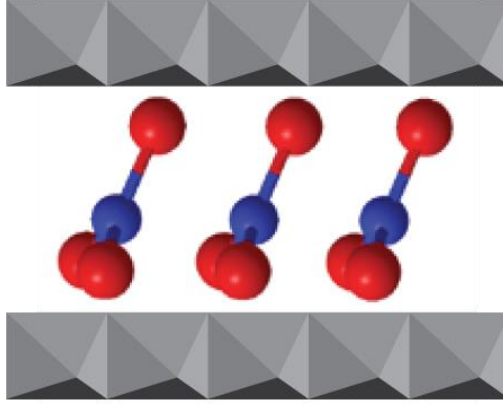
825 cm⁻¹: NO₃⁻ iyonlarının düzlem dışı gerilmesini

676 cm⁻¹: v(Mg-O-H) bükülme bandını

448 cm⁻¹: v(Al-O) titreşimlerini göstermektedir.



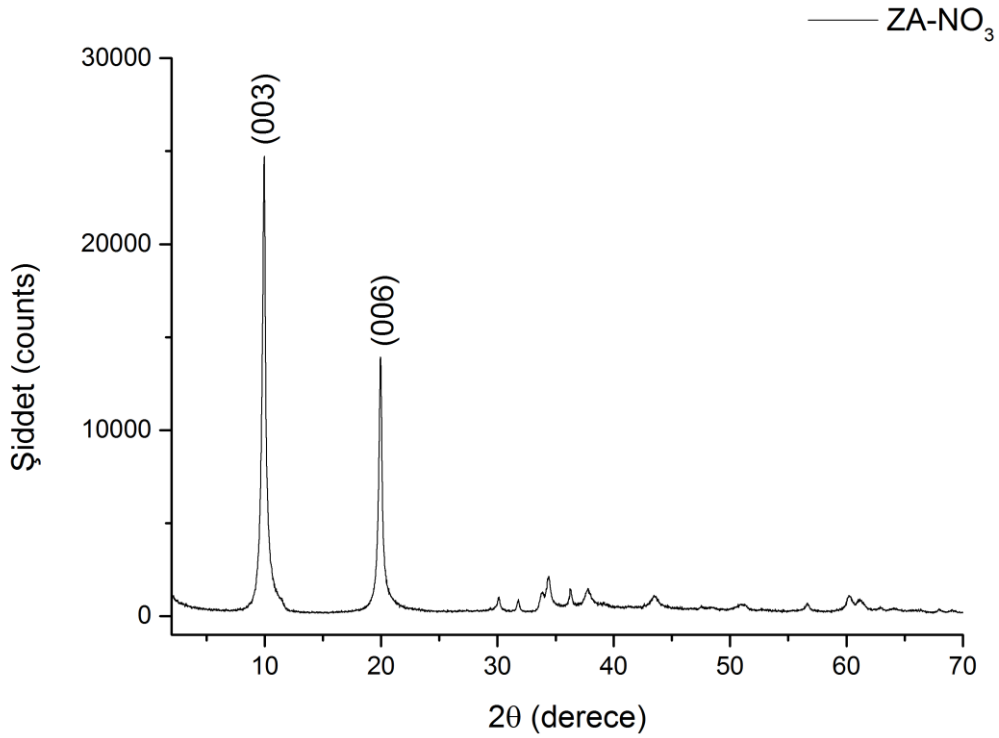
Şekil 4.2. MA-NO₃ örneğinin FTIR spektrumu.



Şekil 4.3. Nitrat iyonlarının tabakalar arasına eğik yerleşimi.

4.2. ZA-NO₃

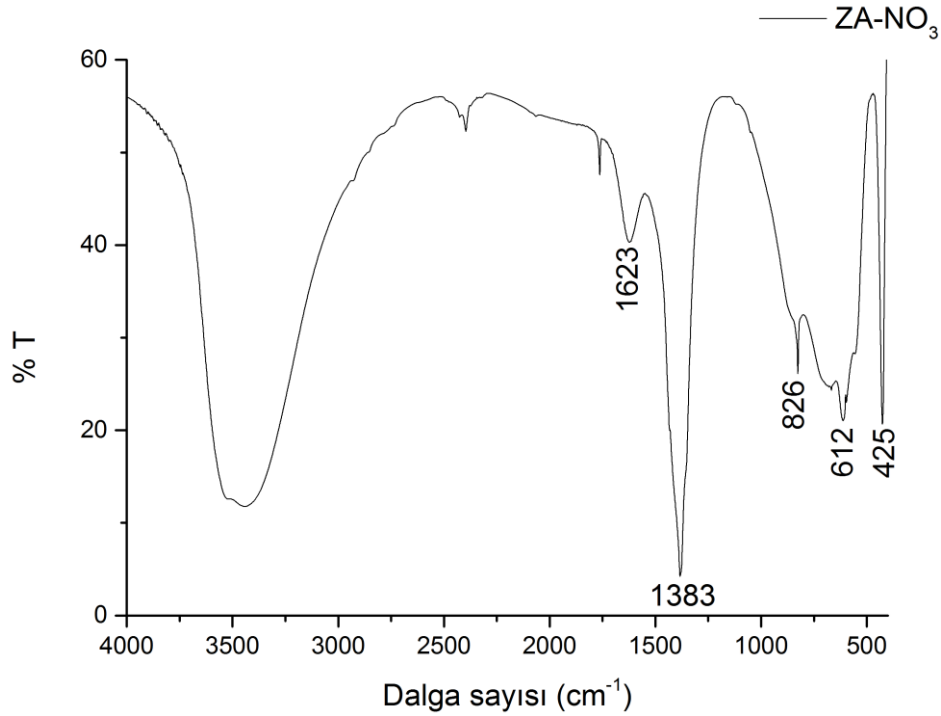
ZA-NO₃ örneğinin toz XRD deseninden (Şekil 4.4) materyalin yüksek saflıkta ve yüksek kristaliniteye olduğu görülür. Karakteristik TÇH yansımaları $d_{003} = 8,9 \text{ \AA}$ ve $d_{006} = 4,4 \text{ \AA}$ şeklindedir ve $4,1 \text{ \AA}$ ' luk galeri boşluğuna NO₃⁻ iyonlarının eğik yerleşmektedir.



Şekil 4.4. ZA-NO₃ örneğinin toz XRD deseni.

Şekil 4.5' de ZA-NO₃ örneğinin FTIR spektrumu görülmektedir ve bu spektrumda;

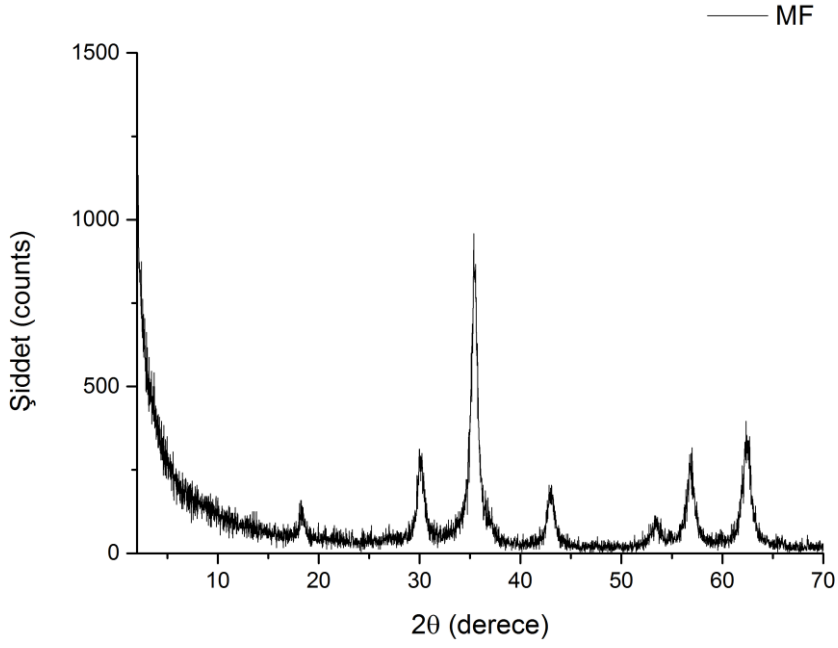
- 3400 – 3600 cm⁻¹: v(O-H) gerilmesini
1623 cm⁻¹: tabakalar arası bulunan ve/veya yüzeye adsorplanan su moleküllerinin bükülme bandını
1383 cm⁻¹: NO₃⁻ iyonlarının anti-simetrik gerilmesini
826 cm⁻¹: NO₃⁻ iyonlarının düzlem dışı gerilmesini
612 cm⁻¹: v(Zn-O-H) bükülme bandını
425 cm⁻¹: v(Al-O) titreşimini göstermektedir



Şekil 4.5. ZA-NO₃ örneğinin toz XRD deseni.

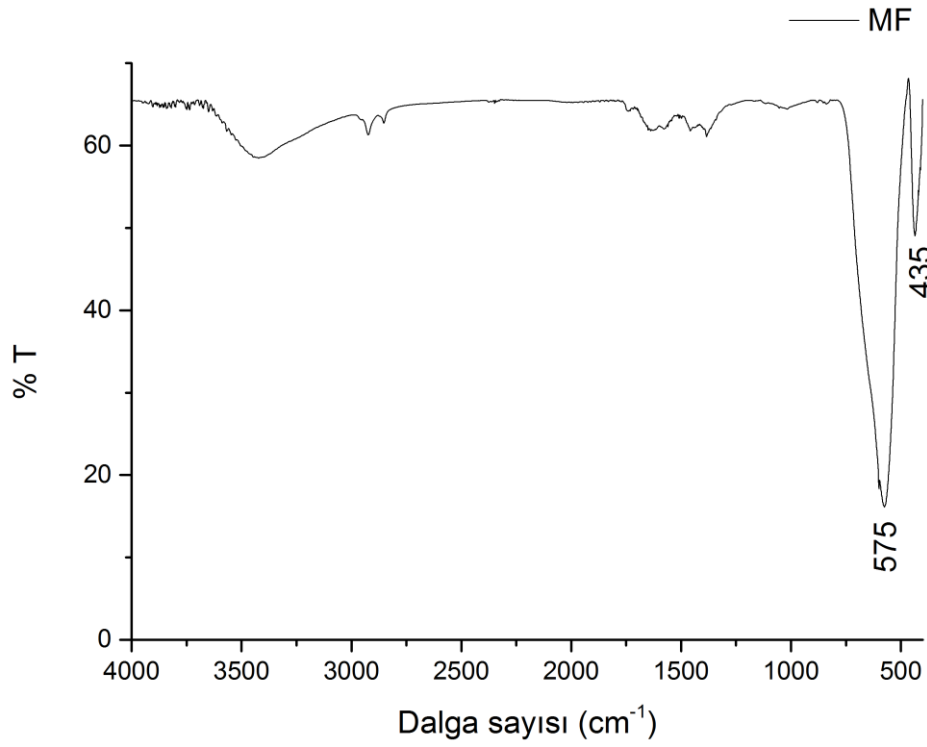
4.3. MF

Çekirdek malzemesi olarak kullanılan MgFe₂O₄ manyetik çekirdeğinin toz XRD deseni (Şekil 4.6) incelendiğinde materyalin yüksek kristaliniteye sahip olduğu ve magnezyum ferritin 17-465 numaralı JCPDS kartındaki klasik tüm pik değerleri ile: 18,3° (111), 30,2° (220), 35,5° (311), 36,9° (222), 43,1° (400), 53,5° (422), 57,0° (511) ve 62,6° (440) örneğe ait yansımaların birebir örtüştüğü gözlenmektedir.



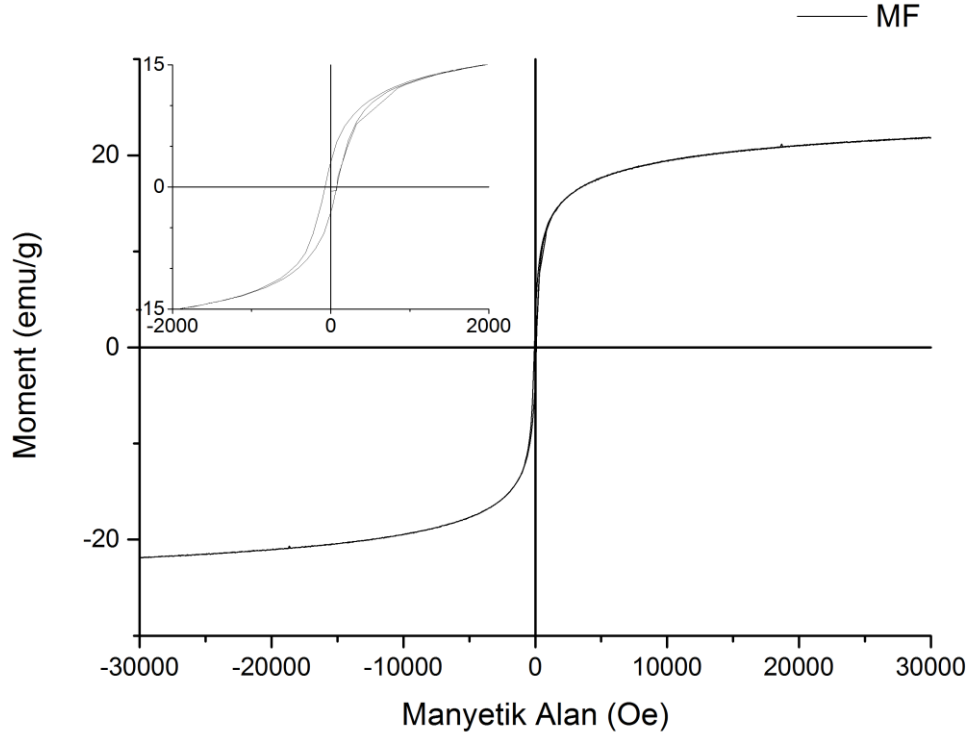
Şekil 4.6. MF örneğinin toz XRD deseni.

Şekil 4.7' de MF örneğinin FTIR spektrumu görülmektedir ve bu spektrumda 575 ve 435 cm^{-1} bulunan geniş bantlar Fe-O gerilmelerini göstermektedir.



Şekil 4.7. MF örneğinin FTIR spektrumu.

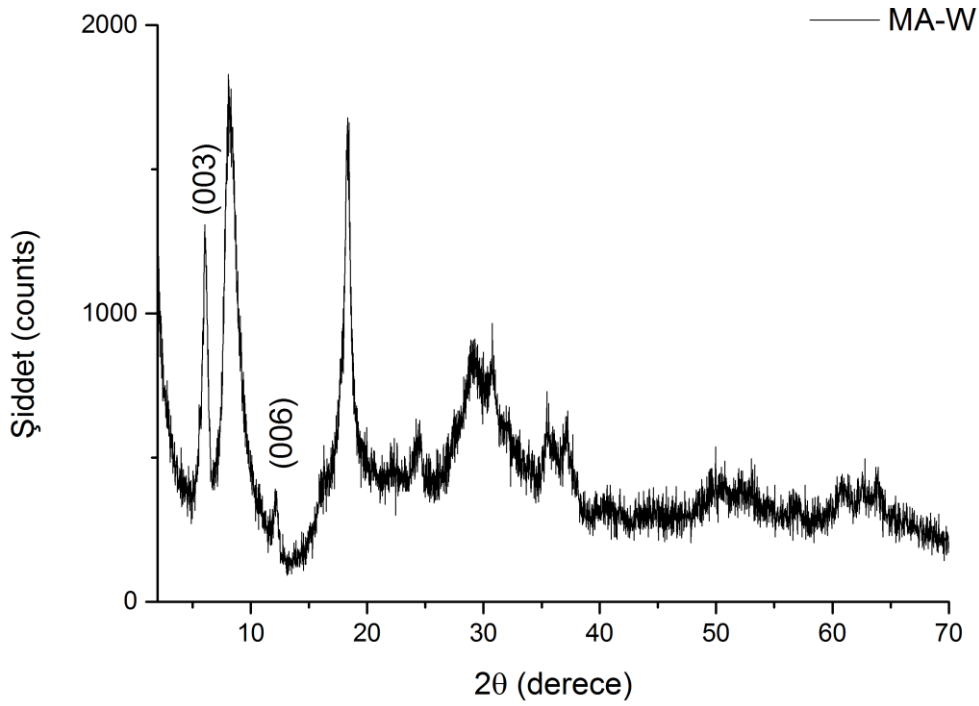
MF manyetik çekirdeğinin manyetik davranışını incelediğimizde; doyum manyetizasyonunun 21,9 emu/g, koersivitesinin 84,2 Oe olduğunu görürüz bu da materyalimizin yumuşak ferromanyetik davranışa sahip olduğunu gösterir (Şekil 4.8).



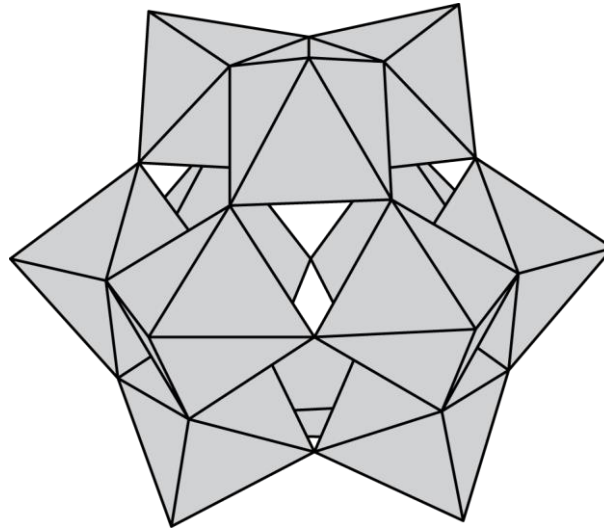
Şekil 4.8. MF örneğinin oda sıcaklığı histerisis eğrisi.

4.4. MA-W

MA-W örneğinin Şekil 4.9' de verilen toz XRD kırılma deseninden başarıyla sentezlendiği görülmektedir, desenden $d_{003} = 14,3 \text{ \AA}$ $d_{006} = 7,2 \text{ \AA}$ $d_{009} = 4,8 \text{ \AA}$ yansımalarına karşılık gelen bazal genişlik değerleri hesaplanmıştır. Bazal yükseklik olan $14,3 \text{ \AA}$ ' dan $4,8 \text{ \AA}$ ' luk tabaka yüksekliği çıkarıldığında galeri boyutu $9,6 \text{ \AA}$ olarak hesaplanır. $9,6 \text{ \AA}$ daha önce yapılan çalışmalarla paralellik göstermektedir [102] ve $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ (Şekil 4.10) iyonunun tabakalar arasına hapsedildiği anlaşılmaktadır. Polioksometalat iyonları iyon değişimi ile hemen hemen tüm nitrat iyonlarını tabakalar arasından atmıştır, fakat FTIR spektrumunda gözlemlediğimiz düşük şiddetteki NO_3^{2-} iyonuna ait pikler iyon değişiminden sonra az miktarda NO_3^{2-} iyonlarının yapıda kaldığını göstermektedir.



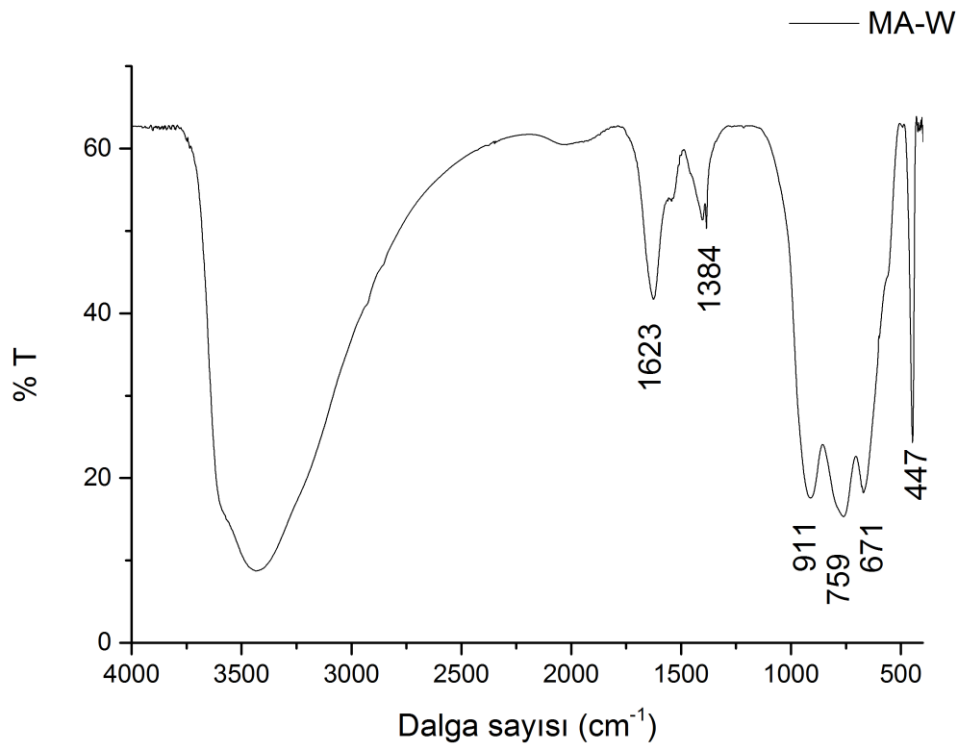
Şekil 4.9. MA-W örneğinin toz XRD deseni.



Şekil 4.10. Meta-tungstat iyonu.

Şekil 4.11' de MA-W örneğinin FTIR spektrumu görülmektedir ve bu spektrumda; $3400 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ ' de $\nu(\text{O-H})$ gerilmelerine ait bantlar, 1623 cm^{-1} ' de ise tabakalar arası boşluklarda bulunan ve/veya yüzeye adsorplanan su moleküllerinin bükülme bandı görülmektedir. Şekil 4.2' de görülen MA- NO_3 örneğinin FTIR spektrumu ile

karşılaştırıldığında meta-tungstat anyonlarının nitrat iyonları ile değişimi sonucunda yapıya girmesiyle 904 cm^{-1} de köşe paylaşımlı $K_{as}(W-O-W)$ ve 767 cm^{-1} de kenar paylaşımlı $K_{as}(W-O-W)$ gerilmelerine ait yeni bantlar görülmektedir. İyon değişimi ile nitrat iyonları yapıdan tamamen uzaklaşmadığından, geriye kalan az miktardaki nitrat iyonlarına ait anti-simetrik gerilme bandı 1384 cm^{-1} de düşük şiddette ortaya çıkmıştır. 671 cm^{-1} ve 447 cm^{-1} de sırası ile tabakalara ait bulunan $\nu(Mg-O-H)$ bükülme bandı ve $\nu(Al-O)$ titreşimi görülmektedir.

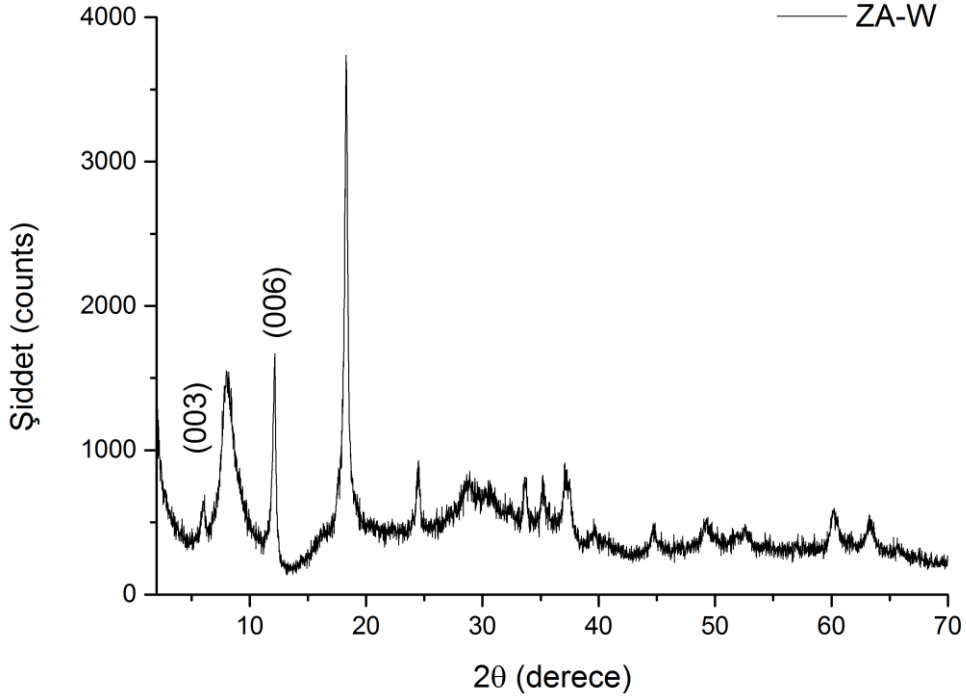


Şekil 4.11. MA-W örneğinin FTIR spektrumu.

4.5. ZA-W

ZA-W örneğinin Şekil 4.12' de verilen toz XRD kırılma deseninde $d_{003} = 14,8\text{ Å}$ $d_{006} = 7,3\text{ Å}$ $d_{009} = 4,8\text{ Å}$ yansımalarına karşılık gelen d değerleri hesaplanmıştır. Merkezi 11 Å ' da olan yayvan yansımayla ise daha önce yapılan çalışmalarda sıkça karşılaşılmıştır ve bu yansıma Zn^{2+} ile POM' ın oluşturduğu tuzlardan kaynaklanmaktadır [102]. Bazal yükseklik olan $14,8\text{ Å}$ dan $4,8\text{ Å}$ ' luk tabaka yüksekliği çıkarıldığında galeri boyutu 10 Å olarak hesaplanır. 10 Å , Van der Waals boyutu $10,2\text{ Å} \times 10,2\text{ Å}$ olan $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ iyonun tabakalar arasına yerleştiğini

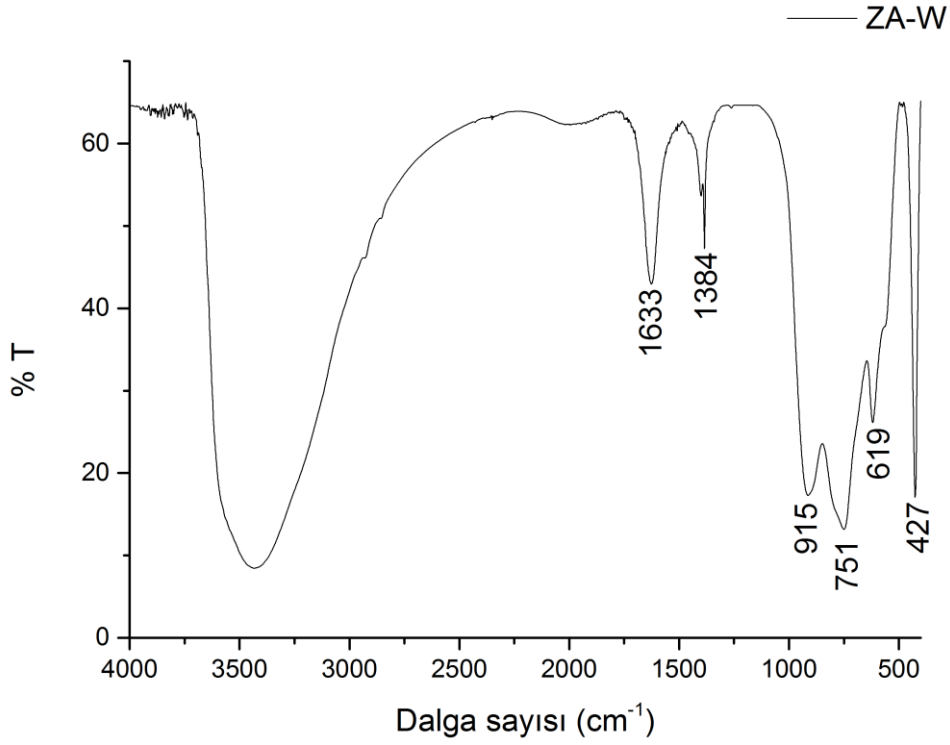
gösterir. FTIR spektrumunda gözlemlediğimiz NO_3^- iyonuna ait pikler NO_3^- varlığını gösterir fakat X-ışını deseninde TÇH- NO_3^- varlığına rastlanmamıştır bu da yapıda eser miktarda nitrat iyonunun bulunduğunu gösterir.



Şekil 4.12. ZA-W örneğinin toz XRD kırılma deseni.

Şekil 4.13' de ZA-W örneğinin FTIR spektrumu görülmektedir ve bu spektrumda;

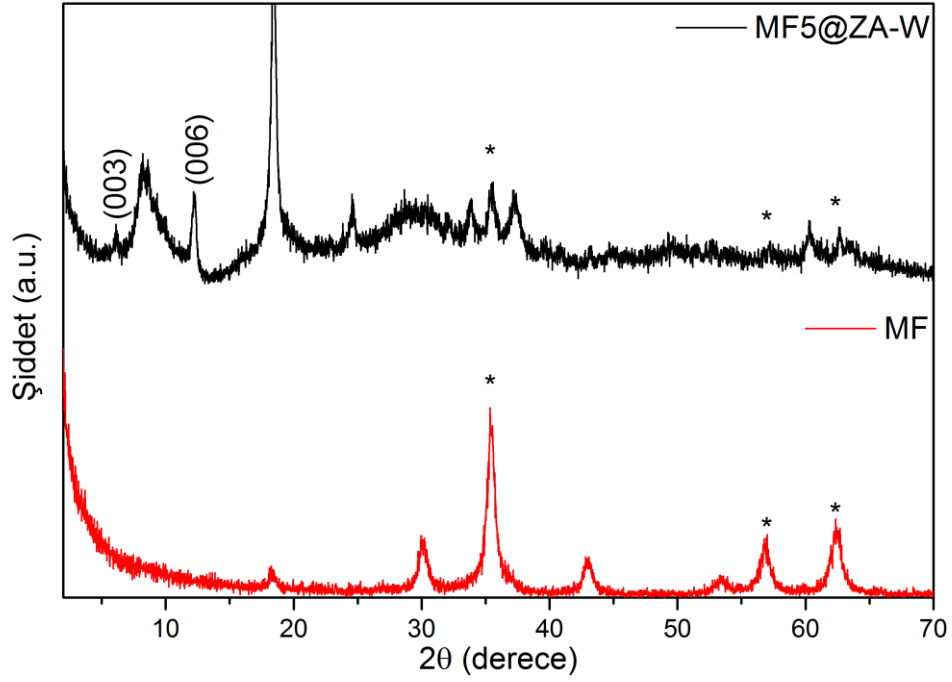
- | | |
|--------------------------------|--|
| 3400 – 3600 cm^{-1} : | $\nu(\text{O-H})$ gerilmesini |
| 1623 cm^{-1} : | tabakalar arası bulunan ve/veya yüzeye adsorplanan su moleküllerinin bükülme bandını |
| 1384 cm^{-1} : | NO_3^- iyonlarının anti-simetrik gerilmesini |
| 911 cm^{-1} : | Köşe paylaşımlı $K_{\text{as}}(\text{W-O-W})$ gerilmesini |
| 752 cm^{-1} : | Kenar paylaşımlı $K_{\text{as}}(\text{W-O-W})$ gerilmesini |
| 618 cm^{-1} : | $\nu(\text{Zn-O-H})$ bükülme bandını |
| 425 cm^{-1} : | $\nu(\text{Al-O})$ titreşimini göstermektedir. |



Şekil 4.13. ZA-W örneğinin FTIR spektrumu.

4.6. MF5@ZA-W

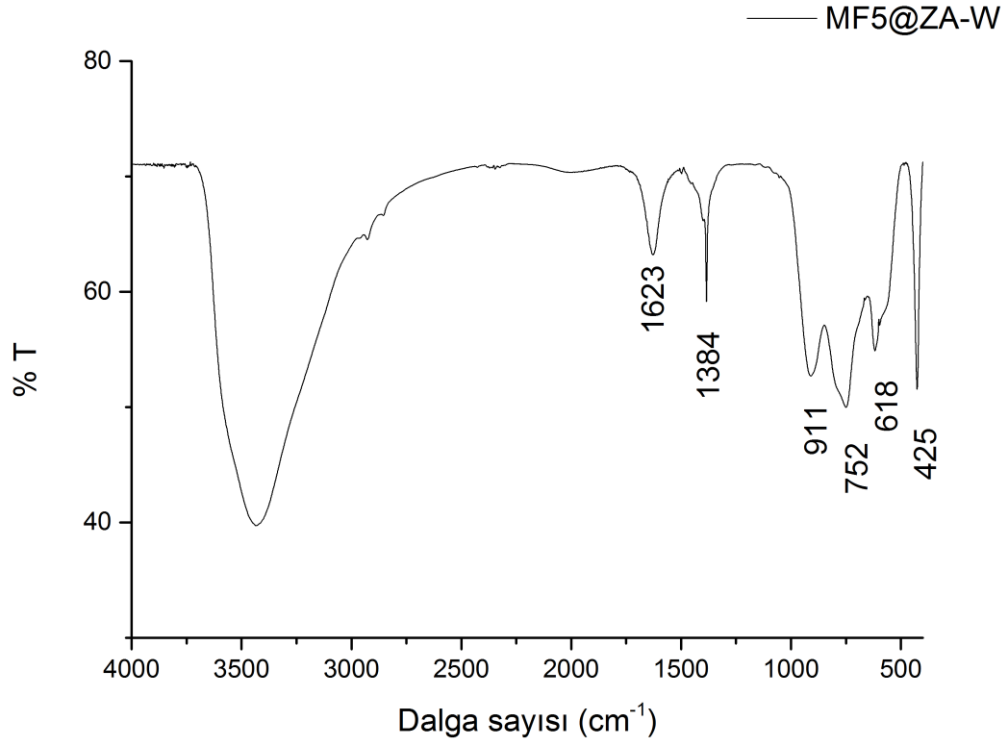
MF5@ZA-W örneğinin Şekil 4.14' te verilen toz XRD kırılma deseninde $d_{003} = 14,5$ Å, $d_{006} = 7,3$ Å $d_{009} = 4,8$ Å yansımalarına karşılık gelen d değerleri hesaplanmıştır. POM' ın Mg tuzuna ait 9-11 Å arası bölgede yayvan bir yansıma gözlenmiştir. 9,7 Å' luk galeri boşluğu $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ iyonunun tabakalar arasına yerleştiğini gösterir. FTIR spektrumundan gözlemlediğimiz hem nitrat hem de $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ iyonu pikleri iyon değişimi işleminin başarıyla gerçekleştiğini fakat bir miktar nitrat iyonunun kaldığını gösterir. MF manyetik çekirdeğine ait olan en şiddetli $35,5^\circ$ (311) ve $62,6^\circ$ (440) yansımaları da yapının içerisinde manyetik çekirdek bulunduğunu gösterir.



Şekil 4.14. *i.* MF5@ZA-W ve *ii.* MF örneklerine ait toz XRD desenleri.

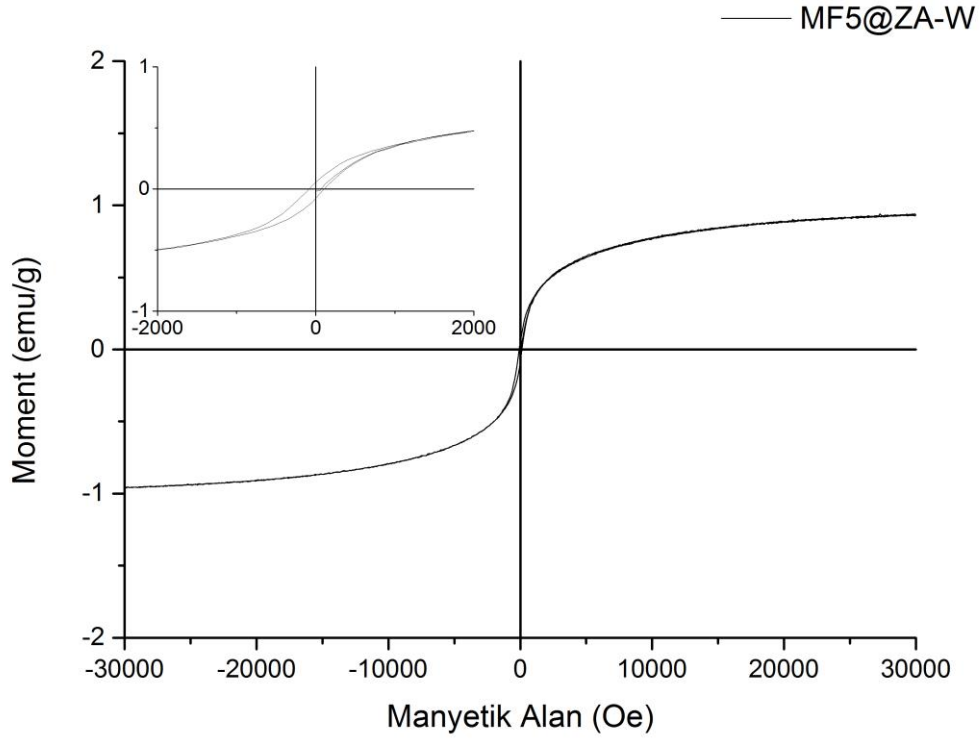
Şekil 4.15' de MF5@ZA-W örneğine ait spektrumu görülmektedir ve bu spektrumda;

3400 – 3600 cm^{-1} :	$\nu(\text{O-H})$ gerilmesini
1623 cm^{-1} :	tabakalar arası bulunan ve/veya yüzeye adsorplanan su moleküllerinin bükülme bandını
1384 cm^{-1} :	NO_3^- iyonlarının anti-simetrik gerilmesini
911 cm^{-1} :	Köşe paylaşımılı $K_{\text{as}}(\text{W-O-W})$ gerilmesini
752 cm^{-1} :	Kenar paylaşımılı $K_{\text{as}}(\text{W-O-W})$ gerilmesini
618 cm^{-1} :	$\nu(\text{Zn-O-H})$ bükülme bandını
425 cm^{-1} :	$\nu(\text{Al-O})$ titreşimini göstermektedir.



Şekil 4.15. MF5@ZA-W örneğinin FTIR spektrumu.

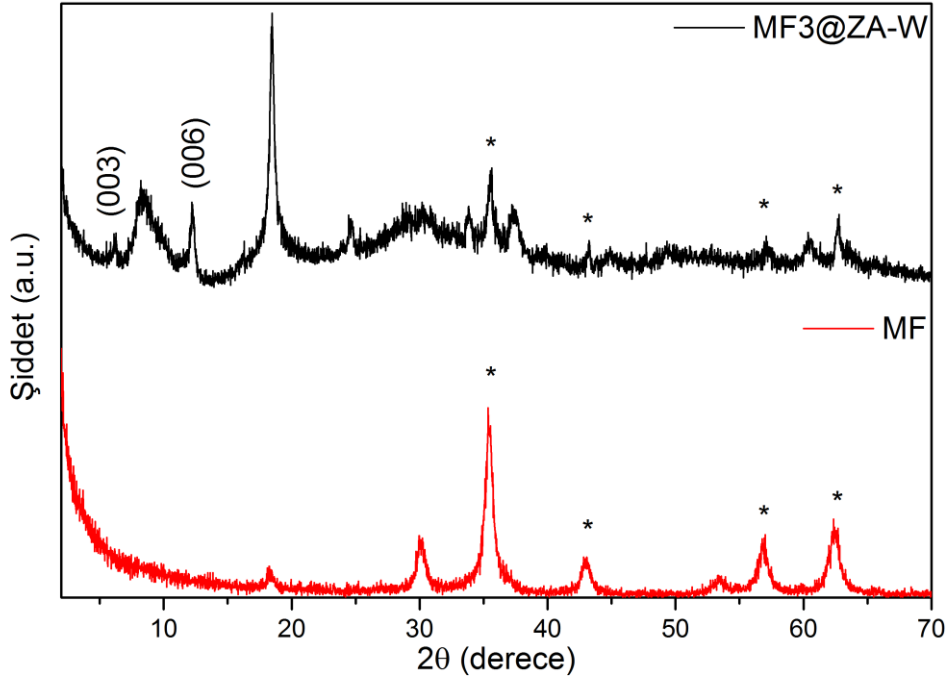
MF5@ZA-W manyetik davranışını incelediğimizde; doyum manyetizasyonunun 0,9 emu/g, koersivitesinin 109,5 Oe olduğunu görürüz bu da materyalimizin yumuşak ferromanyetik davranışı sergilediğini gösterir (Şekil 4.16). Doyum manyetizasyonun MF manyetik çekirdeğine göre az olmasının sebebi; MF' nin doyum manyetizasyonunun çekirdek üzerinde kaplı olan diyamanyetik kabuğun, manyetizasyonu düşürmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.16. MF5@ZA-W örneğinin oda sıcaklığı histerisis eğrisi.

4.7. MF3@ZA-W

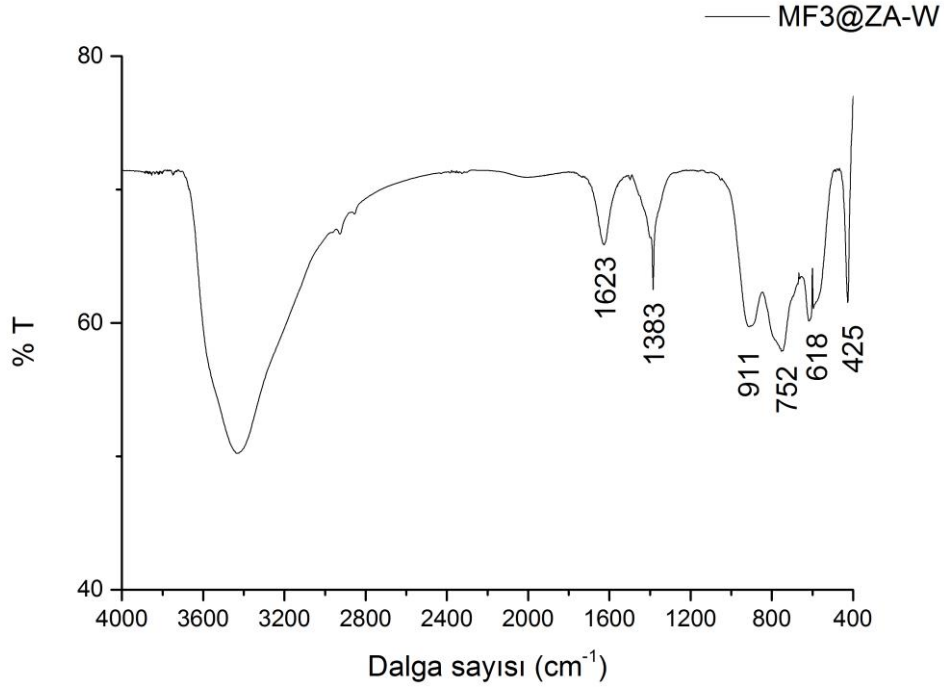
MF5@ZA-W örneğinin toz XRD deseninde gözlenen yansımalar Şekil 4.17' de MF3@ZA-W örneğinin toz X-ışını kırınım deseninde de görülmektedir. Aralarındaki tek fark, MF manyetik çekirdeğinin malzeme içindeki kütle oranının daha yüksek olmasından dolayı çekirdeğe ait olan $35,5^\circ$ (311) ve $62,6^\circ$ (440) yansımalarının şiddetinin MF5@ZA-W örneğinden daha yüksek olmasıdır.



Şekil 4.17. *i.* MF3@ZA-W ve *ii.* MF örneklerine ait toz XRD desenleri.

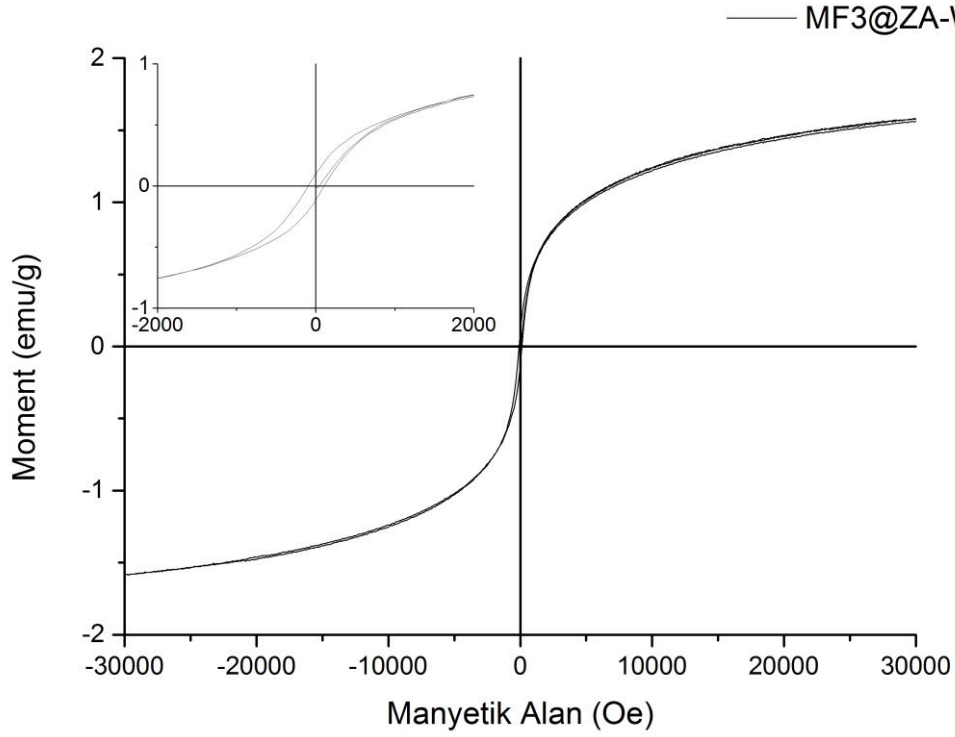
Şekil 4.18' de MF3@ZA-W örneğinin FTIR spektrumu görülmektedir ve bu spektrumda;

3400 – 3600 cm ⁻¹ :	$\nu(\text{O-H})$ gerilmesi
1623 cm ⁻¹ :	tabakalar arası bulunan ve/veya yüzeye adsorplanan su moleküllerinin bükülme bandı
1384 cm ⁻¹ :	NO ₃ ⁻ iyonlarının anti-simetrik gerilmesi
911 cm ⁻¹ :	Köşe paylaşımlı K _{as} (W-O-W) gerilmesi
752 cm ⁻¹ :	Kenar paylaşımlı K _{as} (W-O-W) gerilmesi
618 cm ⁻¹ :	$\nu(\text{Zn-O-H})$ bükülme bandı
425 cm ⁻¹ :	$\nu(\text{Al-O})$ titreşimleri görülmektedir.



Şekil 4.18. MF3@ZA-W örneğinin FTIR spektrumu.

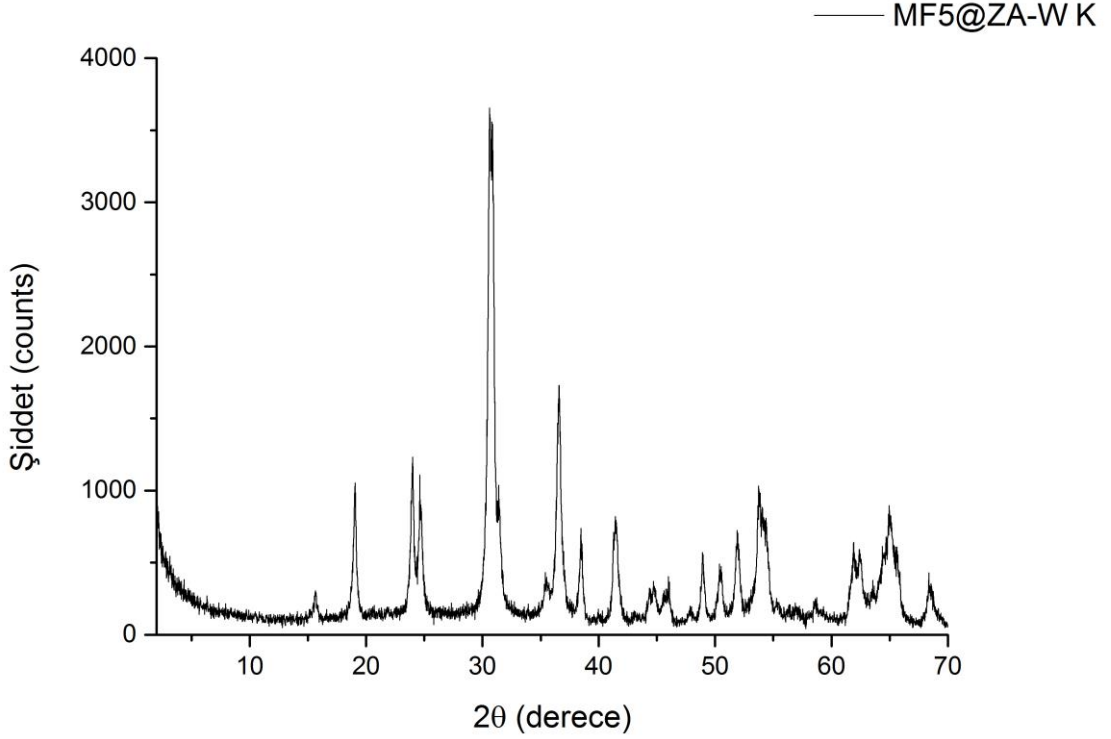
TÇH' nin manyetik çekirdeğe oranının 1/3 olduğu MF3@ZA-W örneğinde doygunluk manyetizasyonu 1,57 emu/g ve koersivitesi 94,86 Oe' dir (Şekil 4.19). Materyal yumuşak ferromanyetik olup kullandığımız çekirdeğin TÇH' ye göre fazla olması sebebi ile daha yüksek bir doygunluk manyetizasyon değerine sahiptir.



Şekil 4.19. MF3@ZA-W örneğinin oda sıcaklığı histerisis eğrisi.

4.9. MF5@ZA-W K

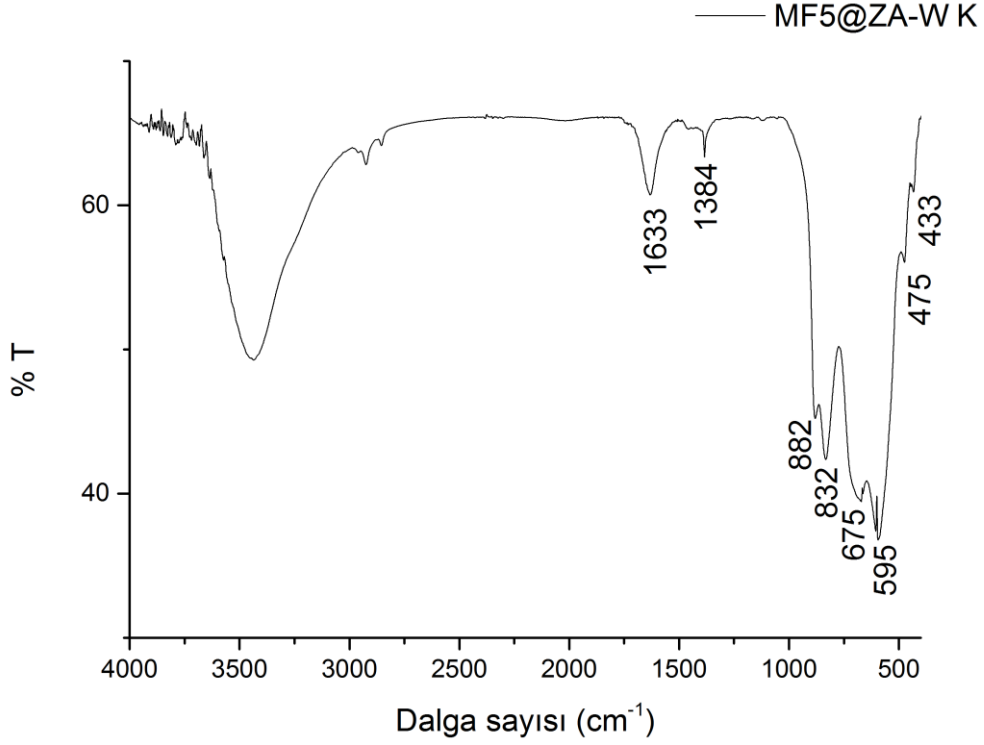
Şekil 4.20' da görülen MF5@ZA-W K örneğine ait olan toz X-ışını kırınım deseninde bulunan ana kristal faz ZnWO₄ sentetik sanmartinite (JCPDS 15-0774) ile uyuşmaktadır. Ayrıca MF manyetik çekirdeğine ait olan 35,5° (311) ve 62,6° (440) yansımaları görülmektedir.



Şekil 4.20. MF5@ZA-W K örneğine ait toz X-ışını kırınım deseni.

Şekil 4.21' de MF5@ZA-W K örneğinin FTIR spektrumu görülmektedir ve bu spektrumda;

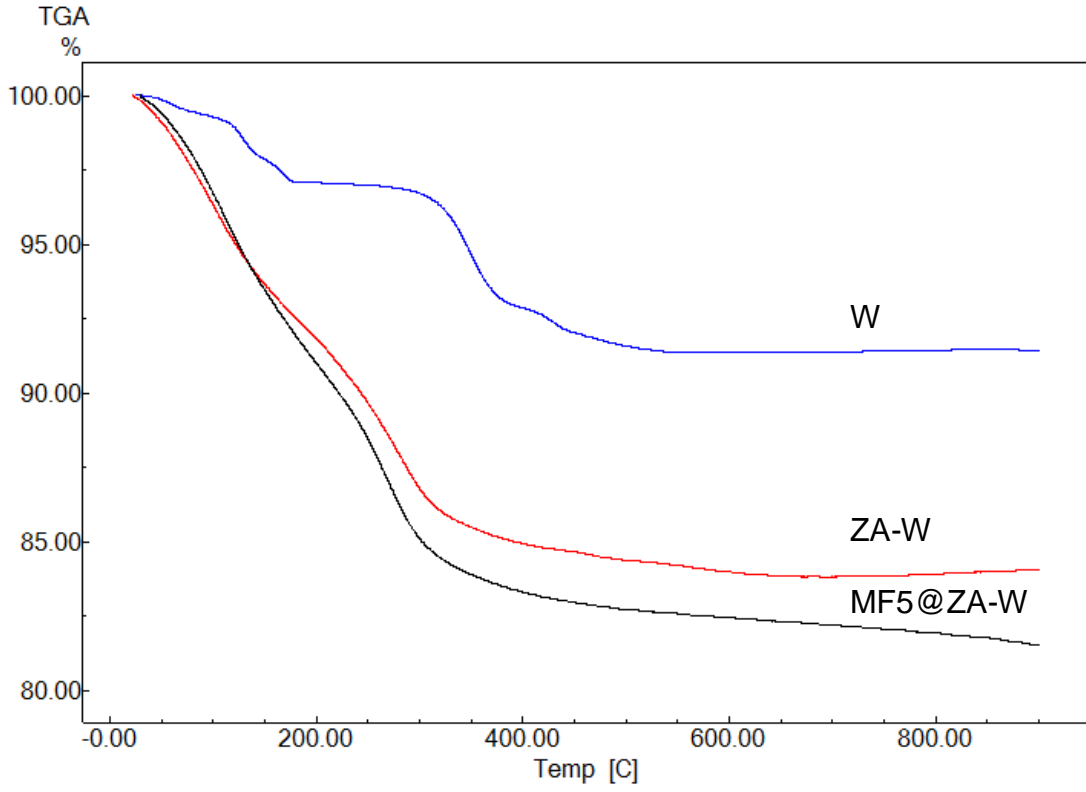
3400 – 3600 cm^{-1} :	$\nu(\text{O-H})$ gerilmesi
1633 cm^{-1} :	Yüzeğe adsorplanan su moleküllerinin bükülme bandı
1384 cm^{-1} :	NO_3^- iyonlarının anti-simetrik gerilmesi
882 cm^{-1} :	$\nu_s(\text{Zn-O-W})$
832 cm^{-1} :	$\nu_{as}(\text{Zn-O-W})$
675 cm^{-1} :	$\nu_s(\text{W-O})$
595 cm^{-1} :	$\nu_{as}(\text{W-O})$
475 cm^{-1} :	$\nu_s(\text{Zn-O})$
433 cm^{-1} :	$\nu_{as}(\text{Zn-O})$ titreşimleri gösterilmektedir.



Şekil 4.21. MF5@ZA-W K örneğinin FTIR spektrumu.

4.10. Termal Analizler

Şekil 4.22' de verilen TGA analizlerinde 150°C' ye kadar olan kütle kaybı (W %2,54; ZA-W %6,26; MF5@ZA-W %6,54) yüzeye adsorplanmış ve/veya tabakalar arası suyun yapıdan ayrılışını gösterir. 150-300°C arasında kalan bölgede ise TÇH yapılarının bozunarak yapıda bulunan hidroksillerin uzaklaşması ve yapının karışık metal oksitlere dönüşmesi gözlenir. TÇH' ler için sıcaklık 700°C' nin üzerine çıktığı zaman yapıda geri dönülemez bir bozunma olur ve spinel metal oksit yapısı oluşur.

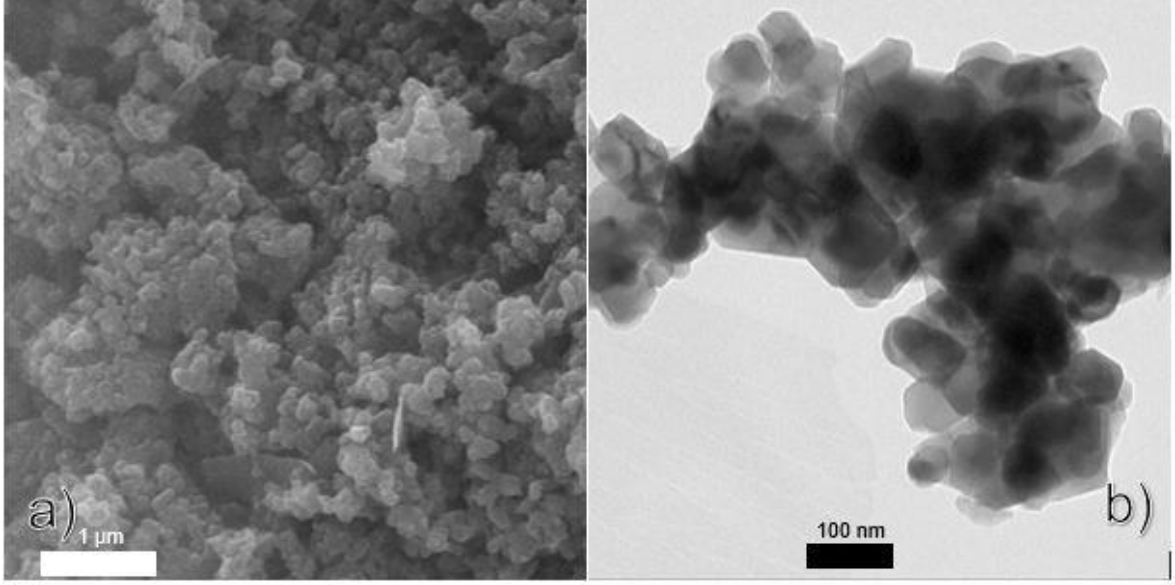


Şekil 4.22. ZA-W, MF5@ZA-W ve meta-tungstatın TGA eğrileri.

4.11. Morfolojik Özellikler

4.11.1. MF

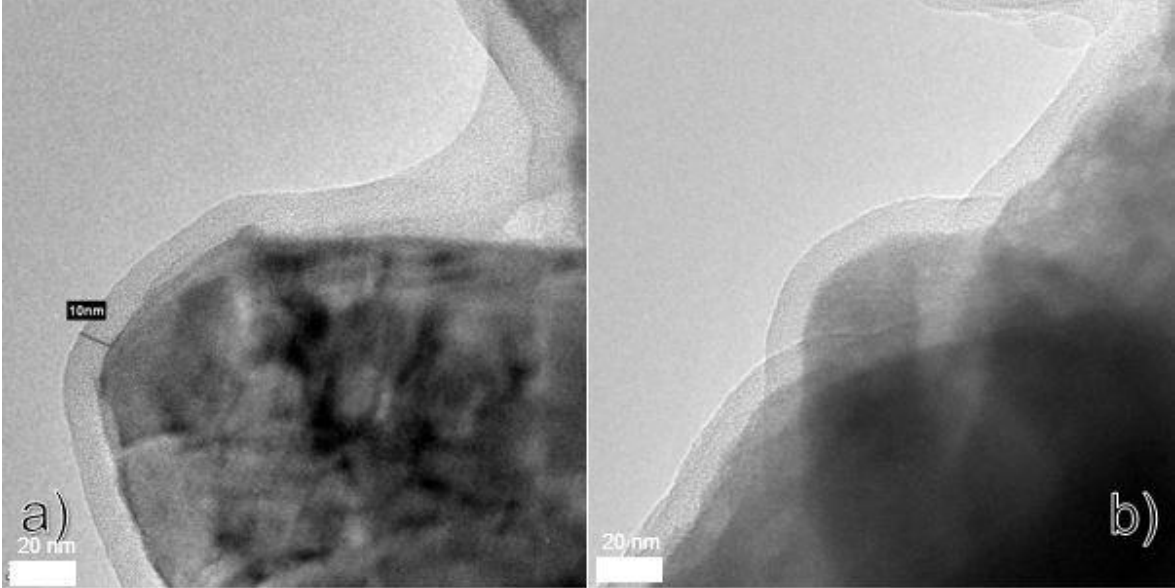
Sentezlenen MF manyetik çekirdeğinin SEM ve TEM görüntüleri Şekil 4.23' de gösterilmektedir. SEM görüntüsü incelediğinde MF manyetik çekirdeğinin homojen bir boyut dağılımına sahip tek tip kristalin parçacıklar olduğu görüldü. TEM görüntüsü incelediğinde bu parçacıkların boyutlarının 50-100 nm arasında olduğu gözlemlendi.



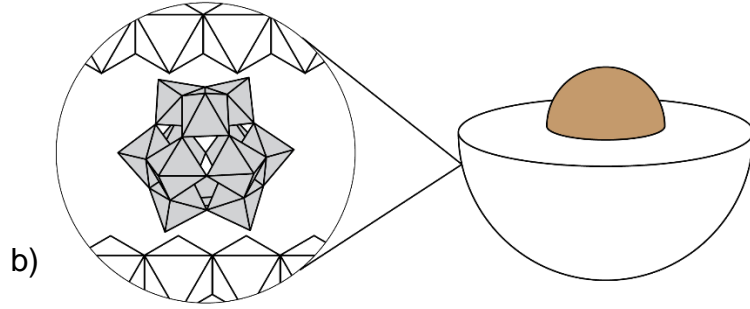
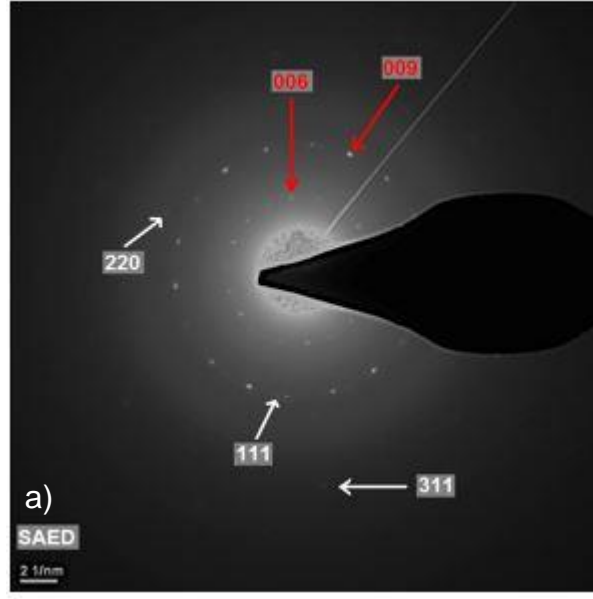
Şekil 4.23. MF örneğinin a) SEM ve b) TEM görüntüsü.

4.11.2. MF5@ZA-W

Sentezlenen MF5@ZA-W nano kompozitinin TEM görüntüleri Şekil 4.24’ de verilmiştir. TEM görüntüleri incelendiğinde ise MF manyetik çekirdeğinin etrafının homojen bir şekilde 10 nm kalınlığında tungsten içeren TÇH yapısı ile kaplandığı gözlenmektedir. Şekil 4.25’ de görülen SAED deseninde MF ve TÇH’ e ait yansımaların spotları kompozit malzemede her iki fazın bulunduğunu gösterir.



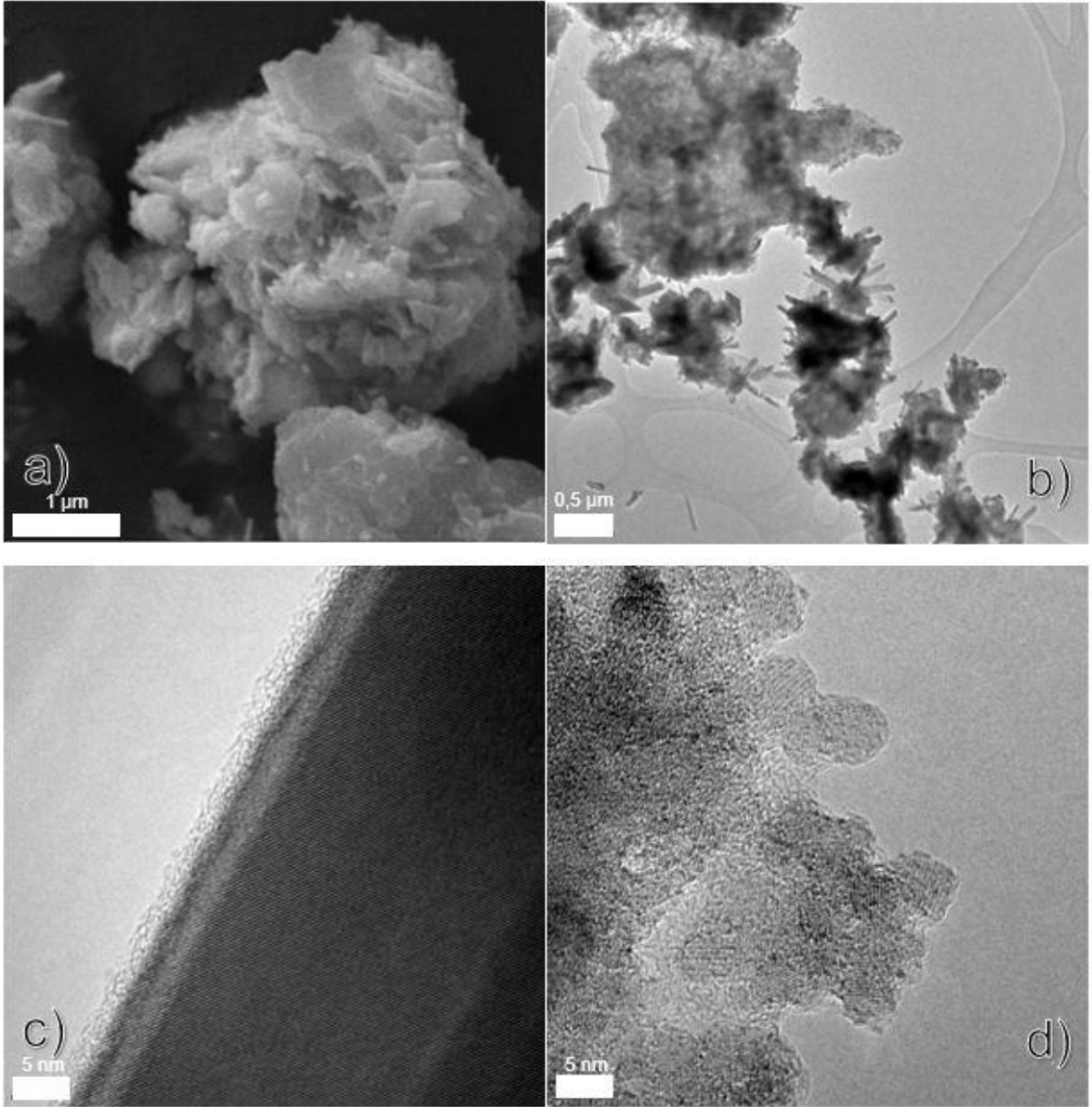
Şekil 4.24. MF5@ZA-W örneğinin TEM görüntüleri.



Şekil 4.25. MF5@ZA-W örneğinin a) SAED deseni (kırmızı oklar; TÇH, beyaz oklar; MF), b) grafiksel gösterimi.

4.11.3. MF5@ZA-W K

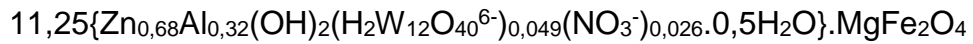
MF5@ZA-W K örneğine ait SEM ve TEM görüntüleri Şekil 4.26' te gösterilmektedir. 700°C' de kalsine edilen bu örneğin Şekil 4.26 a ve b görüntülerine bakıldığında hem çubuk morfolojisine sahip hem de bozunmuş tabakalara ait karışık metal oksit yapıları gözlenmektedir. Çubuk morfolojisindeki yapılar $ZnWO_4$ kristalleridir ve örneğin toz x-ışını kırınım deseni bu bilgiyi doğrulamaktadır. Şekil 4.26 c ve d görüntülerinde farklı iki morfolojinin TEM görüntüleri verilmiştir; tek kristal olan çubuk morfolojisi ve çoklu kristal yüzeylerine sahip olan karışık metal oksitler.



Şekil 4.26. MF5@ZA-W K örneğinin a) SEM ve b), c), d) TEM görüntüleri.

4.12. Elemental Analiz

ICP-MS cihazında yapılan analizler sonucunda MF5@ZA-W katalizörünün kimyasal formülü;



şeklinde hesaplanmıştır.

4.13. Yüzey Alanı Ölçümleri

Tek noktalı yüzey alanı ölçümleri, 4 saatlik 80°C' de ön ısıtma ve degas işlemi uygulanarak yapılmıştır. ZA-NO₃ örneği 4,25 m²/g, ZA-W örneği 20,29 m²/g ve MF5@ZA-W örneği 10,74 m²/g yüzey alanlarına sahiptir. ZA-W örneğindeki yüzey

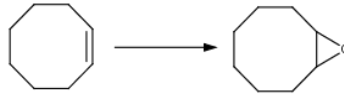
alanı artış tabakalar arasına tutuklanan büyük meta-tungstat anyonundan kaynaklanmaktadır. MF5@ZA-W örneğindeki yüzey alanındaki azalma ise kilin yüzeyinin bir kısmını çekirdek üzerine kaplanmasına bağlanabilir.

4.14. Zeta Potansiyel Ölçümleri

Zeta Potansiyel ölçümleri sonucunda ZA-NO₃ örneği +36,3 mV, ZA-W örneği -34,9 mV ve MF5@ZA-W örneği -47,8 mV yüzey yük yoğunluklarına sahiptir. ZA-NO₃ örneğinin pozitif yüklü olmasının sebebi kil tabakalarının pozitif yüke sahip olmasıdır. ZA-W ve MF5@ZA-W örneğinin negatif yüzey yük yoğunluğu tabakalar üzerine tutunan meta-tungstata bağlanabilir.

4.15. Katalitik Çalışmalar

Siklookten' in epoksidasyonu (1) reaksiyonunda katalitik aktivitenin araştırılması için yapılan ön denemelerde 20 mg katalizör, 1 mmol siklookten, 2 mmol H₂O₂ ve 1 mL etanol kullanıldı.



(1)

Reaktifler 10 mL hacminde ağzı kapaklı bir kaba alınarak 24 saat boyunca 60°C' de manyetik balık yardımıyla karıştırıldı. İlk olarak başlangıç materyalleri olan amonyum meta-tungstat (W), MA-NO₃, ZA-NO₃, MF ve sentezlenen MA-W, ZA-W, MF5@ZA-W, MF3@ZA-W, MF5@ZA-W K katalizörlerinin yüzde dönüşüm miktarları Tablo 4.1' de verilmiştir.

Tablo 4.1. Başlangıç materyalleri ve sentezlenen katalizörlerin katalitik aktiviteleri.

Başlangıç materyalleri	% Dönüşüm
W	76
MF	8
ZA-NO ₃	13
MA-NO ₃	0 [102]
Sentezlenen Katalizörler	% Dönüşüm
ZA-W	57
MA-W	50
MF3@ZA-W	12
MF5@ZA-W	52
MF5@ZA-W K	19

Tablo 4.1' yi incelediğimizde katalitik aktivitesi olan W dışında diğer katalizör materyalinde kayda değer bir aktivite gözlenmedi. ZA-W ve MA-W katalizörlerinin aktiviteleri karşılaştırıldığında ise ZA-W katalizörünün iyi bir yüzde dönüşüm değerine sahip olması sebebiyle bundan sonraki katalitik çalışmalar için ZnAl-W TÇH tabanlı katalizörler kullanıldı.

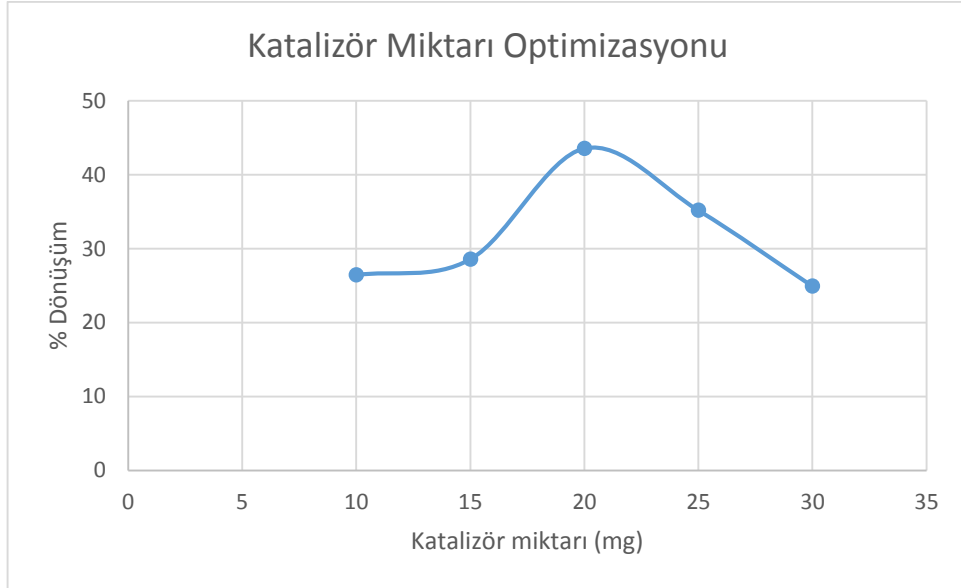
Farklı manyetik çekirdek, kil oranları ile sentezlenen katalizörler olan MF5@ZA-W ve MF3@ZA-W katalitik aktivitesine baktığımızda tungstat tutuklanmış kil miktarı fazla olan katalizör (MF5@ZA-W) daha yüksek yüzde dönüşüm değerlerine ulaştı.

700°C' de kalsine edilerek MF5@ZA-W örneğinden elde edilen MF5@ZA-W K katalizörü PXRD ve mikroskopik yöntemlerle tayin edilen ZnWO₄ kristalleri ve karışık metal oksitlerinden oluşur. Bu katalizör %19' luk bir dönüşüm oranı vermiştir.

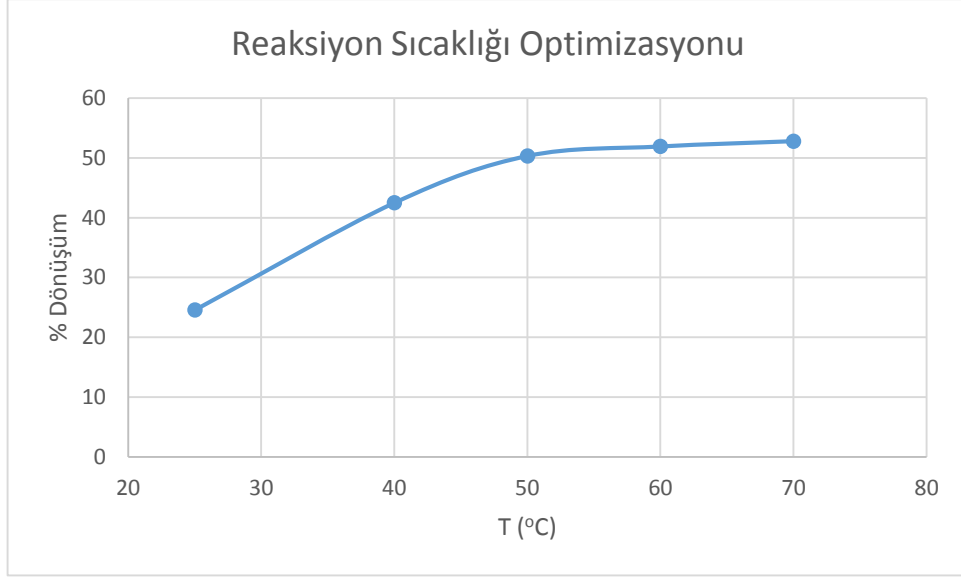
Katalizör optimizasyon çalışmalarımıza MF5@ZA-W katalizörü ile devam ettik. Bu çalışmalar; optimum katalizör miktarı tayini, optimum sıcaklık tayini, yüzde dönüşüme zamanın etkisi ve katalizörün tekrar kullanılabilirliğidir.

Optimum katalizör miktarını tayin etmek için yapılan deneylerde kullanılan MF5@ZA-W katalizörü 10 mg ila 30 mg arasında farklı miktarlarda kullanılarak yapıldı. En iyi yüzde dönüşüm miktarı 20 mg katalizör kullanılarak elde edildi (Şekil 4.27).

En uygun reaksiyon sıcaklığının belirlenmesi için oda sıcaklığı ile 70°C arasında yapılan katalitik deneylerde, sıcaklığın 50°C' den sonra etkisinin azaldığı gözlemlendi (Şekil 4.28). Ağızı kapalı bir sistemde çalışıldığı ve basıncı arttırmamak için kullanılan çözücünün (etanol KN: 78.37°C) kaynama noktasının altına bir değer olan 60°C seçildi.



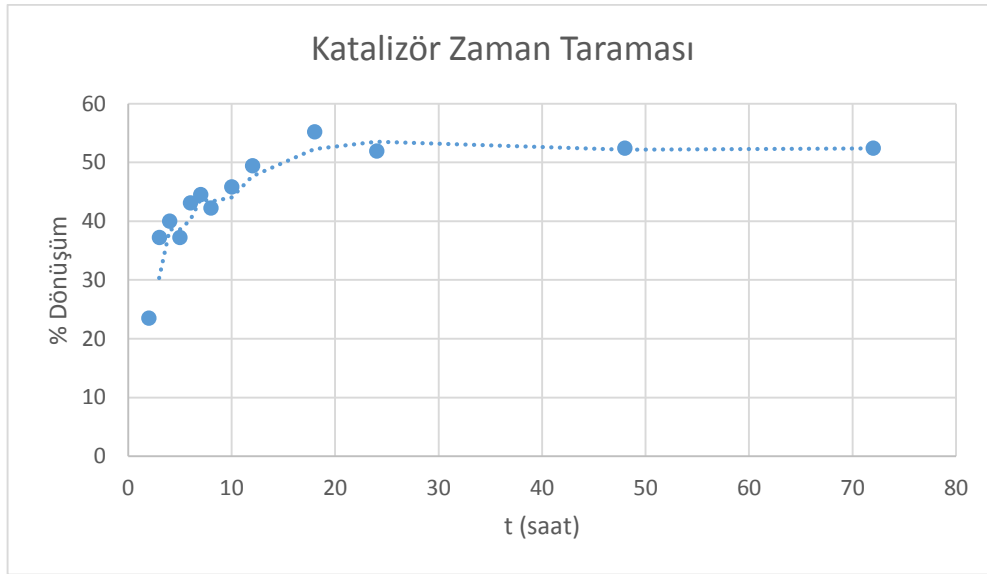
Şekil 4.27. Katalizör miktarı optimizasyonu. Deney koşulları; 1 mmol siklookten, 2 mmol H₂O₂ ve 1 mL etanol, 24 saat, 60°C.



Şekil 4.28. Reaksiyon sıcaklığı optimizasyonu. Deney koşulları; 20 mg katalizör, 1 mmol siklookten, 2 mmol H₂O₂ ve 1 mL etanol, 24 saat.

Zaman taraması Şekil 4.29’ da gösterilmektedir 72 saate kadar yapılan süre taramasında 18 saatten sonra yüzde dönüşümün değişmediği gözlemlendi.

Yapılan rejenerasyon çalışmaları için seçilen koşullar olan 20 mg MF5@ZA-W katalizörünü 60°C’ de 24 saat boyunca reaksiyona tabi tuttuk. Mıknatıs ile ayrılan katalizör 3 mL etanol ile yıkanarak tekrar reaksiyona sokuldu. Rejenerasyon deneylerinin sonucu Tablo 4.2’ te verilmiştir. MF5@ZA-W katalizörü etanol ile hızlıca yıkanarak katalitik aktivitesini fazla kaybetmeden tekrar tekrar kullanıldı.



Şekil 4.29. Katalizör zaman taraması. Deney koşulları; 20 mg katalizör, 1 mmol siklookten, 2 mmol H₂O₂ ve 1 mL etanol, 60°C.

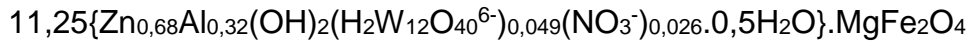
Tablo 4.2. Rejenerasyon dönüşüm miktarları.

Tekrar Sayısı	0	1	2	3	4
% Dönüşüm	52	48	51	45	45

5. SONUÇLAR

- Sunulan bu çalışmada magnezyum ferrit – polioksometalat tutuklanmış tabakalı çift hidroksit kompoziti hazırlanmıştır. Birlikte çöktürme ile hazırlanan nitrat tutuklanmış tabakalı çift hidroksitlerin tabakaları arası boşluklara iyon değişimi yöntemiyle polioksometalat iyonları tutuklanmıştır. Sentezlenen magnezyum ferrit çekirdeklerin üzeri polioksometalat tutuklanmış tabakalı çift hidroksitlerle kaplanmıştır. Toz XRD ve FTIR analizleri ile sentezlenen nano malzemenin hem çekirdek magnezyum ferritin hem de kabuktaki tabakalı çift hidroksite ait özelliklere sahip olduğu bulunmuştur.

- Kimyasal analizler ile yapı bileşenleri belirlenmiştir, katalizör olarak kullanılan malzemenin kimyasal formülü:



şeklinde bulunmuştur.

- TEM analizine göre magnezyum ferrit çekirdeğinin üzeri 10 nm kalınlığında POM-TÇH tabakası ile kaplandığı gözlenmiştir. SAED deseninde magnezyum ferrit ve tabakalı çift hidroksite ait yansımaların spotları kompozit malzemede her iki fazın bulunduğunu gösterir.
- Yapılan ısı analizlerinden tabakalı çift hidroksitteki suyun 300°C'ye kadar ortamdan uzaklaştığı ve kabuğun 0,5 mol su içerdiği hesaplanmıştır.
- BET analizlerinden sentezlenen manyetik nanokompozitin yüzeyinin tabakalı çift hidroksit ile kaplandığı anlaşılmıştır. POM-TÇH' li kilin yüzey alanının 20.29 m²/g değerinden çekirdek üzerine kaplanması ile 10,74 m²/g düşmesi kaplama sonucunda yüzey alanının azaldığını göstermektedir.
- Zeta potansiyel ölçümlerinden de polioksometalat iyonlarının sadece tabakalar arasına değil tabakalar üzerine de tutunduğu anlaşılmıştır.

- Yapılan manyetik ölçümlerden diyamanyetik TÇH ile kaplanarak sentezlenen nanokompozitin çekirdeğinde bulunan magnezyum ferritin yumuşak ferromanyetik davranışının doygunluk manyetizasyon değeri 21,9 emu/g değerinden 0,9 emu/g değerine azalsa da yumuşak ferromanyetik özelliğini devam ettirdiği görülmüştür. Yumuşak ferromanyetik özelliğe sahip olması nedeni ile elde edilen nano kompozitin kataliz reaksiyonlarında topaklaşmadan katalitik aktivitesini sürdürmesi sağlanmış, manyetik alan yardımı ile katalitik reaksiyon sonucunda da ortamdan tamamen uzaklaştırılmasına imkan sağlanmıştır.
- Yapılan katalitik çalışmalardan elde edilen ürünün %52 dönüşüm ile literatürdeki benzer bir çalışmada tabakalı çift hidroksit ile gerçekleştirilen %17' lik dönüşüm sonucundan çok daha iyi çalıştığı görülmüştür.
- Ürün maksimum aktiviteye 50°C' nin üzerinde ulaşmaktadır. Kataliz reaksiyonunda çözücü olarak etanol kullanıldığı için reaksiyonlar 60°C' da gerçekleştirilmiştir. 24 saat ve kütlece %1.8 kompozit miktarıyla maksimum dönüşüm değerine ulaşılmıştır.
- Sentezlenen katalizörün tekrar kullanımında da aktivitesinin %52 dönüşüm değerinden sadece %45 değerine düştüğü bulunmuştur. Bu da katalizörümüzün tekrar kullanımında üzerindeki kabuğu bırakmadan yapısını koruduğunu ve katalizörün zehirlenmesinin düşük olduğunu gösterir.
- Sonuç olarak istenen ürünler başarıyla sentezlenmiş, elde edilen manyetik nanokompozitin siklooktenin epoksidasyonunda kullanılabilirliği başarıyla gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] F. Cavani, F. Trifirò, and A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications.," *Catal. Today*, vol. 11, no. 2, pp. 173–301, 1991.
- [2] C. Forano, U. Costantino, V. Prévot, and C. T. Gueho, *Handbook of Clay Science*, vol. 5. Elsevier, 2013.
- [3] W. Y. Tseng, J. T. Lin, C. Y. Mou, S. F. Cheng, S. B. Liu, P. P. Chu, and H. W. Liu, "Incorporation of C-60 in layered double hydroxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 18, pp. 4411–4418, 1996.
- [4] L. F. S. Da Silva, G. J. F. Demets, C. Taviot-Guého, F. Leroux, and J. B. Valim, "Unusual incorporation of neutral and low water-soluble guest molecules into layered double hydroxides: The case of cucurbit[6 and 7]uril inclusion Hosts," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 6, pp. 1350–1352, 2011.
- [5] K.-H. Goh, T.-T. Lim, and Z. Dong, "Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review.," *Water Res.*, vol. 42, no. 6–7, pp. 1343–68, Mar. 2008.
- [6] J. W. Boclair and P. S. Braterman, "Layered double hydroxide stability. 1. Relative stabilities of layered double hydroxides and their simple counterparts.," *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 17, pp. 298–302, 1999.
- [7] E. L. Crepaldi, P. C. Pavan, and J. B. Valim, "Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides," *J. Brazilian Chem. Soc.*, vol. 11, no. 1, pp. 64–70, 2000.
- [8] C. Forano, T. Hibino, F. Leroux, and C. Taviot-Guého, *Handbook of Clay Science*, vol. 1. Elsevier, 2006.
- [9] Y. Israëlî, C. Taviot-Guého, J.-P. Besse, J.-P. Morel, and N. Morel-Desrosiers, "Thermodynamics of anion exchange on a chloride-intercalated zinc–aluminum layered double hydroxide: a microcalorimetric study," *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, pp. 791–796, 2000.
- [10] S. Miyata, "Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds," *Clays Clay Miner.*, vol. 31, no. 4, pp. 305–311, Aug. 1983.
- [11] S. Miyata, "Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition," *Clays Clay Miner.*, vol. 28, no. 1, pp. 50–56, 1980.
- [12] F. Kooli, V. Rives, and M. a. Ulibarri, "Vanadate-Pillared Hydrotalcite Containing Transition Metal Cations," *Mater. Sci. Forum*, vol. 152–153, pp. 375–378, 1994.

- [13] L. Latterini, F. Elisei, G. G. Aloisi, U. Costantino, and M. Nocchetti, "Space-resolved fluorescence properties of phenolphthalein-hydrotalcite nanocomposites," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, pp. 2792–2798, 2002.
- [14] J. Rocha, M. del Arco, V. Rives, and M. a. Ulibarri, "Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and ²⁷Al MAS NMR study," *J. Mater. Chem.*, vol. 9, pp. 2499–2503, 1999.
- [15] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, and R. Vivani, "New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds – Characterisation and Properties of the Obtained Materials," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 1998, no. 10, pp. 1439–1446, 1998.
- [16] M. Adachi-Pagano, C. Forano, and J.-P. Besse, "Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction?control of size and morphology," *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 8, p. 1988, 2003.
- [17] M. Ogawa and H. Kaiho, "Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles," *Langmuir*, vol. 18, no. 11, pp. 4240–4242, 2002.
- [18] J. M. Oh, S. H. Hwang, and J. H. Choy, "The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles," *Solid State Ionics*, vol. 151, no. 1–4, pp. 285–291, 2002.
- [19] A. de Roy, C. Forano, K. Malki, and J.-P. Besse, "Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry," in *Expanded Clays and Other Microporous Solids SE - 7*, M. Occelli and H. Robson, Eds. Springer US, 1992, pp. 108–169.
- [20] R. M. Taylor, "The Rapid Formation of Crystalline Double Hydroxy Salts and Other Compounds by Controlled Hydrolysis," *Clay Miner.*, vol. 19, no. 4, pp. 591–603, Sep. 1984.
- [21] T. Lopez, P. Bosch, E. Ramos, R. Gomez, O. Novaro, D. Acosta, and F. Figueras, "Synthesis and characterization of sol-gel hydrotalcites. Structure and texture," *Langmuir*, vol. 12, pp. 189–192, 1996.
- [22] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, and D. Tichit, "Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 39, no. 1–2, pp. 229–247, Sep. 2000.
- [23] J. Prince, A. Montoya, G. Ferrat, and J. S. Valente, "Proposed general sol - Gel method to prepare multimetallic layered double hydroxides: Synthesis, characterization, and envisaged application," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 4, pp. 5826–5835, 2009.
- [24] J. S. Valente, J. Prince, A. M. Maubert, L. Lartundo-Rojas, P. Del Angel, G. Ferrat, J. G. Hernandez, and E. Lopez-Salinas, "Physicochemical study of nanocapsular layered double hydroxides evolution," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 5547–5555, 2009.

- [25] J. S. Valente, M. S. Cantú, J. G. H. Cortez, R. Montiel, X. Bokhimi, and E. López-Salinas, "Preparation and characterization of sol-gel MgAl hydrotalcites with nanocapsular morphology," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 642–651, 2007.
- [26] U. Costantino, F. Leroux, M. Nocchetti, and C. Mousty, "Chapter 6 – LDH in Physical, Chemical, Biochemical, and Life Sciences," *Dev. Clay Sci.*, vol. 5, no. li, pp. 765–791, 2013.
- [27] I. Kirm, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, and J. Sueiras, "Epoxidation of styrene with hydrogen peroxide using hydrotalcites as heterogeneous catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 272, no. 1–2, pp. 175–185, 2004.
- [28] U. Costantino, M. Curini, F. Montanari, M. Nocchetti, and O. Rosati, "Hydrotalcite-like compounds as catalysts in liquid phase organic synthesis I. Knoevenagel condensation promoted by $[\text{Ni}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.135}$," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 195, no. 1–2, pp. 245–252, 2003.
- [29] V. Rives, O. Prieto, A. Dubey, and S. Kannan, "Synergistic effect in the hydroxylation of phenol over CoNiAl ternary hydrotalcites," *J. Catal.*, vol. 220, no. 1, pp. 161–171, 2003.
- [30] M. P. Kapoor and Y. Matsumura, "Liquid-phase methanol carbonylation catalyzed over tin promoted nickel-aluminium layered double hydroxide," in *Catalysis Today*, 2004, vol. 93–95, pp. 287–291.
- [31] K. Tanabe, "Industrial application of solid acid–base catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 181, no. 2, pp. 399–434, 1999.
- [32] E. Dumitriu, V. Hulea, C. Chelaru, C. Catrinescu, D. Tichit, and R. Durand, "Influence of the acid–base properties of solid catalysts derived from hydrotalcite-like compounds on the condensation of formaldehyde and acetaldehyde," *Applied Catalysis A: General*, vol. 178, no. 2, pp. 145–157, 1999.
- [33] C. N. Pérez, C. a. Pérez, C. a. Henriques, and J. L. F. Monteiro, "Hydrotalcites as precursors for Mg,Al-mixed oxides used as catalysts on the aldol condensation of citral with acetone," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 272, no. 1–2, pp. 229–240, Sep. 2004.
- [34] M. J. Climent, a Corma, S. Iborra, and J. Primo, "Base Catalysis for Fine Chemicals Production - Claisen-Schmidt Condensation on Zeolites and Hydrotalcites for the Production of Chalcones and Flavanones of Pharmaceutical Interest," *J. Catal.*, vol. 151, no. 1, pp. 60–66, Jan. 1995.
- [35] M. J. Climent, a Corma, R. Guil-Lopez, S. Iborra, and J. Primo, "Solid catalysts for the production of fine chemicals: the use of ALPON and hydrotalcite base catalysts for the synthesis of arylsulfones," *Catal. Letters*, vol. 59, no. 1, pp. 33–38, 1999.

- [36] A. Corma, "Determination of base properties of hydrotalcites: Condensation of benzaldehyde with ethyl acetoacetate," *J. Catal.*, vol. 134, no. 1, pp. 58–65, Mar. 1992.
- [37] P. S. Kumbhar, J. Sanchez-Valente, J. Lopez, and F. Figueras, "Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of carbonyl compounds catalysed by Mg–Al hydrotalcite," *Chemical Communications*, no. 5. pp. 535–536, 1998.
- [38] M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, and F. Urbano, "Reduction of α,β -unsaturated aldehydes with basic MgO/M 2O₃ catalysts (M=Al, Ga, In)," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 249, no. 1, pp. 1–9, 2003.
- [39] V. J. Bulbule, V. H. Deshpande, S. Velu, A. Sudalai, S. Sivasankar, and V. T. Sathe, "Heterogeneous Henry reaction of aldehydes: Diastereoselective synthesis of nitroalcohol derivatives over Mg–Al hydrotalcites," *Tetrahedron*, vol. 55, no. 30, pp. 9325–9332, Jul. 1999.
- [40] C. T. Fishel and R. J. Davis, "Characterization of Mg–Al Mixed Oxides by Temperature-Programmed Reaction of 2-Propanol," *Langmuir*, vol. 10, no. 1, pp. 159–165, 1994.
- [41] C. T. Fishel and R. J. Davis, "Use of catalytic reactions to probe Mg–Al mixed oxide surfaces," *Catal. Letters*, vol. 25, no. 1–2, pp. 87–95, 1994.
- [42] D. Laycock, "Stereospecific polymerization of propylene oxide on thermally activated synthetic hydrotalcite," *J. Catal.*, vol. 130, no. 2, pp. 354–358, Aug. 1991.
- [43] J. S. Yoo, A. a. Bhattacharyya, and C. a. Radlowski, "De-SO_x catalyst: an XRD study of magnesium aluminate spinel and its solid solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 30, no. 7, pp. 1444–1448, 1991.
- [44] A. Corma, A. E. Palomares, and F. Rey, "Optimization of SO_x additives of FCC catalysts based on MgO–Al₂O₃ mixed oxides produced from hydrotalcites," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 4, no. 1, pp. 29–43, Jul. 1994.
- [45] A. E. Palomares, J. G. Prato, F. Rey, and A. Corma, "Using the 'memory effect' of hydrotalcites for improving the catalytic reduction of nitrates in water," *J. Catal.*, vol. 221, no. 1, pp. 62–66, Jan. 2004.
- [46] A. Bhattacharyya, W. D. Chang, M. S. Kleefisch, and C. A. Udovich, "Method for preparing synthesis gas using nickel catalysts," U.S. Pat. 5,653,774, 1997.
- [47] A. Bhattacharyya, W. D. Chang, M. S. Kleefisch, and C. A. Udovich, "Catalyst prepared from nickel-containing hydrotalcite-like precursor compound," U.S. Pat. 5,767,238, 1998.

- [48] A. Bhattacharyya, W. D. Chang, M. S. Kleefisch, and C. A. Udovich, "Method for preparing synthesis gas using nickel catalysts," U.S. Pat. 5,591,238, 1997.
- [49] K. Takehira, "Autothermal reforming of CH₄ over supported Ni catalysts prepared from Mg–Al hydrotalcite-like anionic clay," *J. Catal.*, vol. 221, no. 1, pp. 43–54, Jan. 2004.
- [50] K. Lee and W. Lee, "Partial Oxidation of Methane to Syngas over Calcined Ni–Mg/Al Layered Double Hydroxides," *Catal. Letters*, vol. 83, no. 1–2, pp. 65–70, 2002.
- [51] H. Morioka, Y. Shimizu, M. Sukenobu, K. Ito, E. Tanabe, T. Shishido, and K. Takehira, "Partial oxidation of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts prepared from Ni–Ca/Al-layered double hydroxide," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 215, no. 1–2, pp. 11–19, Jul. 2001.
- [52] F. Basile, G. Fornasari, M. Gazzano, A. Kiennemann, and A. Vaccari, "Preparation and characterisation of a stable Rh catalyst for the partial oxidation of methane," *J. Catal.*, vol. 217, no. 2, pp. 245–252, Jul. 2003.
- [53] F. Basile, G. Fornasari, V. Rosetti, F. Trifirò, and A. Vaccari, "Effect of the Mg/Al ratio of the hydrotalcite-type precursor on the dispersion and activity of Rh and Ru catalysts for the partial oxidation of methane," *Catal. Today*, vol. 91–92, pp. 293–297, Jul. 2004.
- [54] A. Bhattacharyya, V. W. Chang, and D. J. Schumacher, "CO₂ reforming of methane to syngas," *Appl. Clay Sci.*, vol. 13, no. 5–6, pp. 317–328, Nov. 1998.
- [55] F. Basile, G. Fornasari, E. Poluzzi, and A. Vaccari, "Catalytic partial oxidation and CO₂-reforming on Rh- and Ni-based catalysts obtained from hydrotalcite-type precursors," *Appl. Clay Sci.*, vol. 13, no. 5–6, pp. 329–345, Nov. 1998.
- [56] V. Rives and M. Angeles Ulibarri, "Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 181, no. 1, pp. 61–120, Jan. 1999.
- [57] A.-L. Maciuca, C.-E. Ciocan, E. Dumitriu, F. Fajula, and V. Hulea, "V-, Mo- and W-containing layered double hydroxides as effective catalysts for mild oxidation of thioethers and thiophenes with H₂O₂," *Catal. Today*, vol. 138, no. 1–2, pp. 33–37, Oct. 2008.
- [58] X. Wei, Y. Fu, L. Xu, F. Li, B. Bi, and X. Liu, "Tungstocobaltate-pillared layered double hydroxides: Preparation, characterization, magnetic and catalytic properties," *J. Solid State Chem.*, vol. 181, no. 6, pp. 1292–1297, Jun. 2008.

- [59] Y. Z. Chen, C. M. Hwang, and C. W. Liaw, "One-step synthesis of methyl isobutyl ketone from acetone with calcined Mg/Al hydrotalcite-supported palladium or nickel catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 169, no. 2, pp. 207–214, May 1998.
- [60] R. J. Davis and E. G. Derouane, "A non-porous supported-platinum catalyst for aromatization of n-hexane," *Nature*, vol. 349, no. 6307, pp. 313–315, Jan. 1991.
- [61] S. Narayanan and K. Krishna, "Hydrotalcite-supported palladium catalysts: Part I: Preparation, characterization of hydrotalcites and palladium on uncalcined hydrotalcites for CO chemisorption and phenol hydrogenation," *Appl. Catal., A*, vol. 174, no. 1–2, pp. 221–229, 1998.
- [62] S. Narayanan and K. Krishna, "Structure activity relationship in Pd/hydrotalcite: effect of calcination of hydrotalcite on palladium dispersion and phenol hydrogenation," *Catal. Today*, vol. 49, no. 1–3, pp. 57–63, Feb. 1999.
- [63] T. H. Bennur, a. Ramani, R. Bal, B. M. Chanda, and S. Sivasanker, "Palladium(II) containing hydrotalcite as an efficient heterogeneous catalyst for Heck reaction," *Catal. Commun.*, vol. 3, no. 10, pp. 493–496, 2002.
- [64] B. M. Choudary, M. Lakshmi Kantam, N. Mahender Reddy, and N. M. Gupta, "Layered-double-hydroxide-supported Pd(TPPTS)₂Cl₂: A new heterogeneous catalyst for Heck arylation of olefins," *Catal. Letters*, vol. 82, no. 1–2, pp. 79–83, 2002.
- [65] J. Bussi, A. López, F. Peña, P. Timbal, D. Paz, D. Lorenzo, and E. Dellacasa, "Liquid phase oxidation of limonene catalyzed by palladium supported on hydrotalcites," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 253, no. 1, pp. 177–189, 2003.
- [66] N. Das, D. Tichit, R. Durand, P. Graffin, and B. Coq, "Influence of the metal function in the 'one-pot' synthesis of 4-methyl-2-pentanone (methyl isobutyl ketone) from acetone over palladium supported on Mg(Al)O mixed oxides catalysts," *Catal. Letters*, vol. 71, no. 3–4, pp. 181–185, 2001.
- [67] H. Müller-Tamm, H. Frielingsdorf, G. Schweier, and L. Reuter, "German Pat. 2,163,851 to BASF AG," 1971.
- [68] J. Pasel, P. Käßner, B. Montanari, M. Gazzano, a. Vaccari, W. Makowski, T. Lojewski, R. Dziembaj, and H. Papp, "Transition metal oxides supported on active carbons as low temperature catalysts for the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 18, no. 3–4, pp. 199–213, 1998.
- [69] G. P. Gillman, "Charged clays: An environmental solution," *Appl. Clay Sci.*, vol. 53, no. 3, pp. 361–365, Sep. 2011.

- [70] J. M. Oh, T. T. Biswick, and J.-H. Choy, "Layered nanomaterials for green materials," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 17, p. 2553, 2009.
- [71] M. Cantú, E. López-Salinas, J. S. Valente, and R. Montiel, "SO_x removal by calcined MgAlFe hydrotalcite-like materials: Effect of the chemical composition and the cerium incorporation method," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 24, pp. 9715–9720, 2005.
- [72] G. Centi and S. Perathoner, "Performances of SO_x traps derived from Cu/Al hydrotalcite for the protection of NO_x traps from the deactivation by sulphur," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 70, no. 1–4, pp. 172–178, 2007.
- [73] U. Sharma, B. Tyagi, and R. Jasra, "Synthesis and Characterization of Mg–Al–CO₃ Layered Double Hydroxide for CO₂ Adsorption," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, pp. 9588–9595, 2008.
- [74] J. Cornejo, R. Celis, I. Pavlovic, and M. a. Ulibarri, "Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides: a review," *Clay Miner.*, vol. 43, no. 2, pp. 155–175, Jun. 2008.
- [75] F. Bruna, R. Celis, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, and M. a. Ulibarri, "Layered double hydroxides as adsorbents and carriers of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid (MCPA): Systems Mg–Al, Mg–Fe and Mg–Al–Fe," *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 2–3, pp. 1476–1481, 2009.
- [76] G. P. Gillman, M. a. Noble, and M. D. Raven, "Anion substitution of nitrate-saturated layered double hydroxide of Mg and Al," *Appl. Clay Sci.*, vol. 38, no. 3–4, pp. 179–186, 2008.
- [77] S. Elbasuney, "Surface engineering of layered double hydroxide (LDH) nanoparticles for polymer flame retardancy," *Powder Technol.*, vol. 277, pp. 63–73, Jun. 2015.
- [78] M. Du, W. Ye, W. Lv, H. Fu, and Q. Zheng, "Fabrication of high-performance poly (vinyl alcohol)/ MgAl-layered double hydroxide nanocomposites," *Eur. Polym. J.*, vol. 61, pp. 300–308, 2014.
- [79] W. Angran, B. a O. Yongzhong, and W. Zhixue, "Synthesis and Characterization of Proton-conducting Polymer Electrolytes Based on Acrylonitrile-Styrene Sulfonic Acid Copolymer / Layered Double Hydroxides Nanocomposites *," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 16, no. 6, pp. 938–943, 2008.
- [80] J. Hu, M. Gan, L. Ma, Z. Li, J. Yan, and J. Zhang, "Synthesis and anticorrosive properties of polymer – clay nanocomposites via chemical grafting of polyaniline onto Zn–Al layered double hydroxides," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 240, pp. 55–62, 2014.
- [81] M. Del Arco, E. Cebadera, S. Gutiérrez, C. Martín, M. J. Montero, V. Rives, J. Rocha, and M. a. Sevilla, "Mg,Al layered double hydroxides with

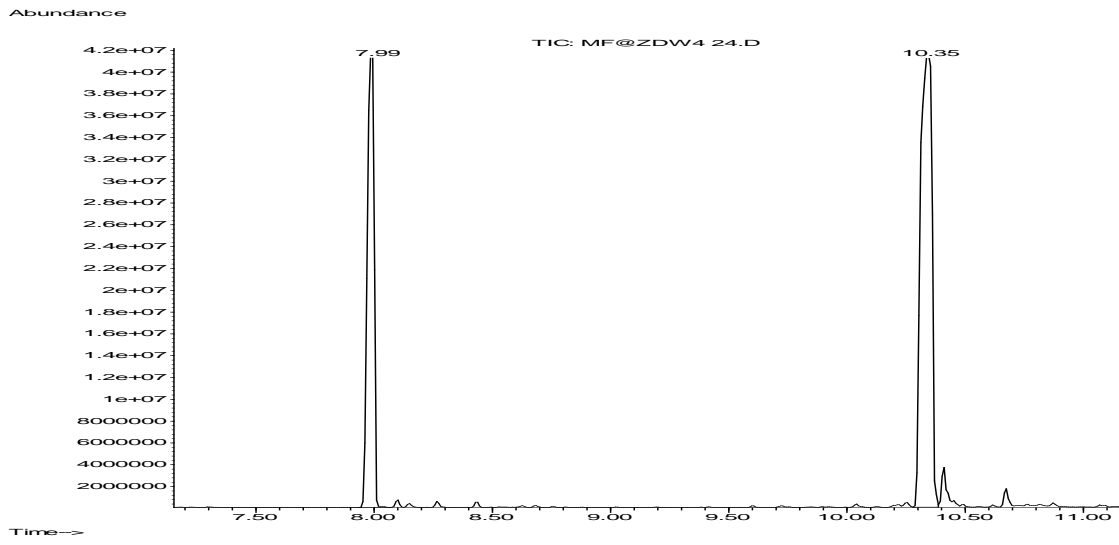
- intercalated indomethacin: Synthesis, characterization, and pharmacological study," *J. Pharm. Sci.*, vol. 93, no. 6, pp. 1649–1658, Jun. 2004.
- [82] M. Del Arco, E. Cebadera, S. Gutiérrez, C. Martín, M. J. Montero, V. Rives, J. Rocha, and M. a. Sevilla, "Mg,Al layered double hydroxides with intercalated indomethacin: Synthesis, characterization, and pharmacological study," *J. Pharm. Sci.*, vol. 93, no. 6, pp. 1649–1658, 2004.
- [83] A. I. Khan, L. Lei, A. J. Norquist, and D. O'Hare, "Intercalation and controlled release of pharmaceutically active compounds from a layered double hydroxide.," *Chem. Commun. (Camb)*., no. 22, pp. 2342–2343, 2001.
- [84] G. Tuncelli, "Demir Oksit Nanoparçacıkları Üzerine Desteklenmiş Tabakalı Çift Hidroksitlere Anti- Kanser İlaç Tutuklanması ve Tanecik Şekline Bağlı Salınım Davranışları," Hacettepe Univ., 2012.
- [85] V. Ambroggi, G. Fardella, G. Grandolini, and L. Perioli, "Intercalation compounds of hydrotalcite-like anionic clays with antiinflammatory agents — I. Intercalation and in vitro release of ibuprofen," *Int. J. Pharm.*, vol. 220, no. 1–2, pp. 23–32, Jun. 2001.
- [86] A. N. Ay, B. Zümreoglu-Karan, A. Temel, and V. Rives, "Bioinorganic Magnetic Core–Shell Nanocomposites Carrying Antiarthritic Agents: Intercalation of Ibuprofen and Glucuronic Acid into Mg–Al–Layered Double Hydroxides Supported on Magnesium Ferrite," *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 18, pp. 8871–8877, Sep. 2009.
- [87] H. Zhang, D. Pan, K. Zou, J. He, and X. Duan, "A novel core-shell structured magnetic organic-inorganic nanohybrid involving drug-intercalated layered double hydroxides coated on a magnesium ferrite core for magnetically controlled drug release," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 19, p. 3069, 2009.
- [88] H. Zhang, D. Pan, and X. Duan, "Synthesis, Characterization, and Magnetically Controlled Release Behavior of Novel Core - Shell Structural Magnetic Ibuprofen-Intercalated LDH Nanohybrids," *J. Phys. Chem. C*, pp. 12140–12148, 2009.
- [89] D. Pan, H. Zhang, T. Fan, J. Chen, and X. Duan, "Nearly monodispersed core-shell structural Fe₃O₄@DFUR-LDH submicro particles for magnetically controlled drug delivery and release.," *Chem. Commun. (Camb)*., vol. 47, pp. 908–910, 2011.
- [90] D. Pan, H. Zhang, T. Fan, J. Chen, and X. Duan, "Nearly monodispersed core-shell structural Fe₃O₄@DFUR-LDH submicro particles for magnetically controlled drug delivery and release.," *Chem. Commun. (Camb)*., vol. 47, no. 3, pp. 908–910, 2011.
- [91] H. Zhang, K. Zou, H. Sun, and X. Duan, "A magnetic organic–inorganic composite: Synthesis and characterization of magnetic 5-aminosalicylic acid

- intercalated layered double hydroxides,” *J. Solid State Chem.*, vol. 178, no. 11, pp. 3485–3493, Nov. 2005.
- [92] H. Zhang, D. Pan, K. Zou, J. He, and X. Duan, “A novel core-shell structured magnetic organic-inorganic nanohybrid involving drug-intercalated layered double hydroxides coated on a magnesium ferrite core for magnetically controlled drug release,” *J. Mater. Chem.*, vol. 19, p. 3069, 2009.
- [93] M. Shao, F. Ning, J. Zhao, M. Wei, D. G. Evans, and X. Duan, “Preparation of Fe₃O₄@SiO₂@Layered Double Hydroxide Core–Shell Microspheres for Magnetic Separation of Proteins,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 2, pp. 1071–1077, Jan. 2012.
- [94] L. Li, Y. Feng, Y. Li, W. Zhao, and J. Shi, “Fe₃O₄ core/layered double hydroxide shell nanocomposite: Versatile magnetic matrix for anionic functional materials,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, pp. 5888–5892, 2009.
- [95] F. Mi, X. Chen, Y. Ma, S. Yin, F. Yuan, and H. Zhang, “Facile synthesis of hierarchical core–shell Fe₃O₄@MgAl–LDH@Au as magnetically recyclable catalysts for catalytic oxidation of alcohols,” *Chem. Commun.*, vol. 47, p. 12804, 2011.
- [96] M. Hutin, M. H. Rosnes, D. Long, and L. Cronin, “2 . 10 Polyoxometalates : Synthesis and Structure – From Building Blocks to Emergent Materials,” 2013.
- [97] J. F. Keggin, “Structure of the Molecule of 12-Phosphotungstic Acid,” *Nature*, vol. 131, pp. 908–909, 1933.
- [98] C. Busche, L. Vilà-Nadal, J. Yan, H. N. Miras, D.-L. Long, V. P. Georgiev, A. Asenov, R. H. Pedersen, N. Gadegaard, M. M. Mirza, D. J. Paul, J. M. Poblet, and L. Cronin, “Design and fabrication of memory devices based on nanoscale polyoxometalate clusters,” *Nature*, vol. 515, no. 7528, pp. 545–549, 2014.
- [99] I. A. Weinstock, J. L. Minor, and R. H. Atalla, “Non-Chlorine Bleaching of Wood Pulps Mediated by Heteropolyoxometalates,” in *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation*, D. R. Barton, A. Martell, and D. Sawyer, Eds. Springer US, 1993, pp. 487–487.
- [100] A. Mylonas, A. Hiskia, and E. Papaconstantinou, “Contribution to water purification using polyoxometalates. Aromatic derivatives, chloroacetic acids,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 114, no. 1–3, pp. 191–200, Dec. 1996.
- [101] T. Yamase, “Anti-tumor, -viral, and -bacterial activities of polyoxometalates for realizing an inorganic drug,” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 45, p. 4773, 2005.

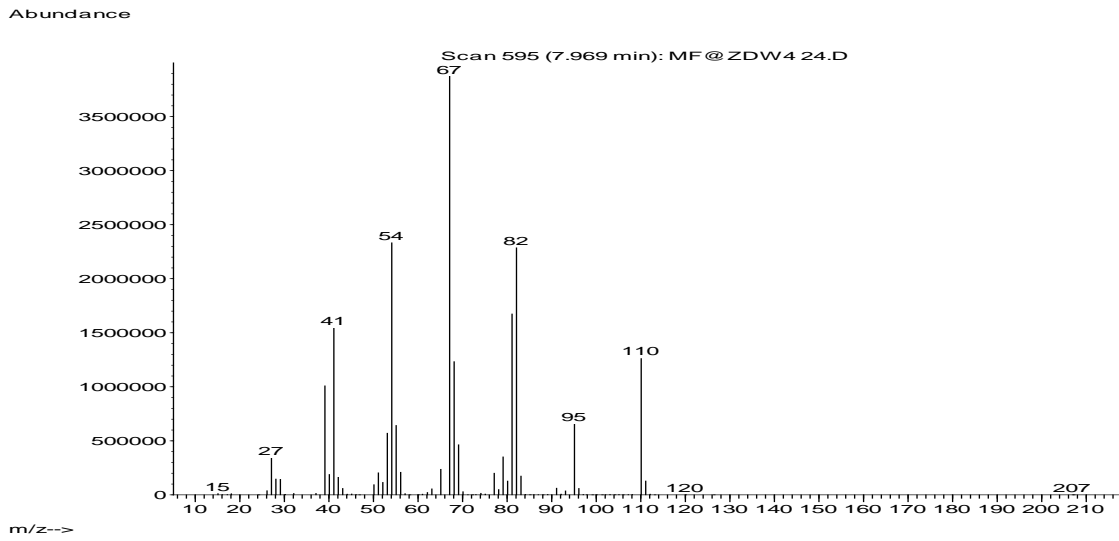
- [102] D. Carriazo, S. Lima, C. Martín, M. Pillinger, A. A. Valente, and V. Rives, "Metatungstate and tungstoniobate-containing LDHs: Preparation, characterisation and activity in epoxidation of cyclooctene," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 68, pp. 1872–1880, 2007.

EKLER

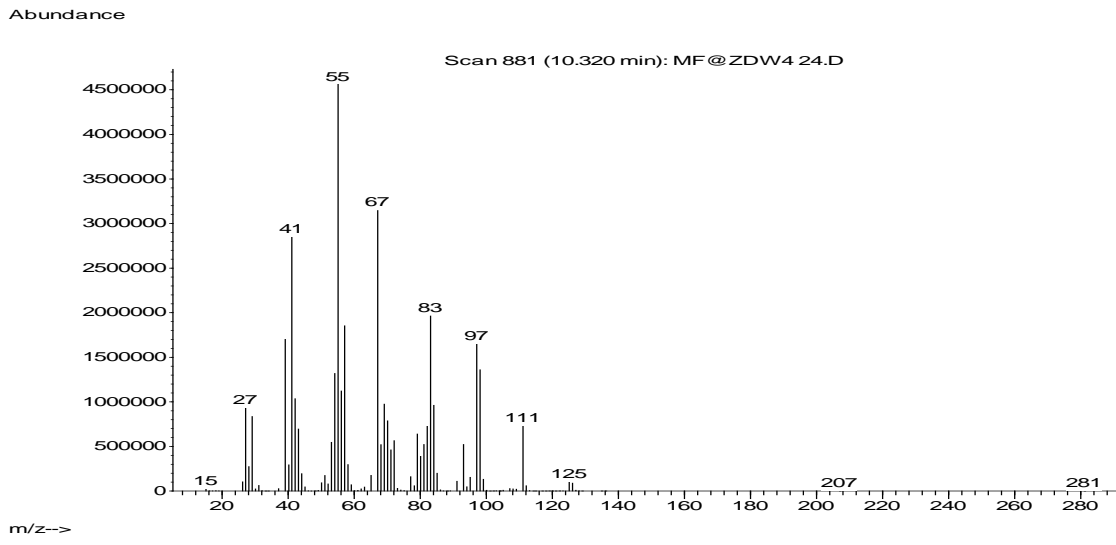
Ek 1. Katalitik reaksiyon sonucunda elde edilen GC spektrumu.



Ek 2. 7,96 dakikada çıkan siklooktenin MS spektrumu.



Ek 3. 10,32 dakika da çıkan siklooktenoksitin MS spektrumu.



ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Süleyman Gökçe OZAN

Doğum Yeri : Ankara

Medeni Hali : Bekar

Doğum Tarihi : 1988

E-posta : suleyman.ozan@gmail.com

Eğitim Bilgileri

Lise : 2006, Hacı Ömer Tarman Anadolu Lisesi, Ankara, TÜRKİYE.

Lisans : 2011, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara, TÜRKİYE.

Yüksek Lisans : 2015, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, TÜRKİYE.

Yabancı Dil : İngilizce.

İş Deneyimi : -

Deneyim Alanları : -

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi : -

Tezden Üretilmiş Yayınlar : -

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar :

- 1st International Symposium on Nanoparticles-Nanomaterials and Applications

2014 Caparica / PORTUGAL