

Atf İçin: Tayfur, M. ve Rüzgar, A. (2025). MIL-53(Al) Destekli Rutenyum Nanokümlerinin Geliştirilmesi, Karakterizasyonu ve Nitrofenol Türevlerinin İndirgenmesinde Katalitik Performanslarının Araştırılması. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(4), 1454-1471.

To Cite: Tayfur, M. & Rüzgar, A. (2025). Development, Characterization, and Catalytic Performance of MIL-53(Al)-Supported Ruthenium Nanoclusters in the Reduction of Nitrophenol Derivatives. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(4), 1454-1471.

MIL-53(Al) Destekli Rutenyum Nanokümlerinin Geliştirilmesi, Karakterizasyonu ve Nitrofenol Türevlerinin İndirgenmesinde Katalitik Performanslarının Araştırılması

Mervenur TAYFUR¹, Adem RÜZGAR^{1*}

Öne Çıkanlar:

- Nitrofenol indirgenmesinde katalitik aktivite anlamlı derecede artırıldı
- MIL-53(Al) desteği Ru nanoparçacıklarının agregasyonunu etkili biçimde engelledi
- Yüksek katalitik kararlılık ve mükemmel yeniden kullanılabilirlik gösterildi

Anahtar Kelimeler:

- Nitrofenol
- MIL-53(Al)
- Katalizör
- Ru

ÖZET:

Nitrofenoller, toksik ve biyobirikim potansiyeli yüksek kirleticiler olup çevresel açıdan ciddi tehdit oluşturmaktadır. Bu bileşiklerin daha az zararlı amin türevlerine indirgenmesi, çevre sağlığı ve sürdürülebilir kimya uygulamaları için büyük önem taşır. Bu çalışmada, Ru/MIL-53(Al) nanokatalizörünün 2-nitrofenol (2-NP) ve 4-nitrofenol (4-NP) indirgenmesindeki etkinliği araştırılmıştır. Kinetik analizler sonucunda 4-NP için dönüşüm frekansı (TOF) 56.19 1/dk, 2-NP için ise 24.21 1/dk olarak bulunmuş; böylece 4-NP indirgenmesinin kinetik açıdan daha avantajlı olduğu belirlenmiştir. Termodinamik değerlendirmeler, reaksiyon hızlarının sıcaklık artışıyla yükseldiğini ve sürecin aktivasyon kontrollü ilerlediğini göstermiştir. MIL-53(Al) desteği, Ru nanoparçacıklarının agregasyonunu engelleyerek katalizörün kararlılığını artırmıştır. Yeniden kullanılabilirlik testleri, beş döngü sonunda 2-NP için %89.6, 4-NP için ise %85.9 oranında aktivitenin korunduğunu göstermiştir. Sonuçlar, Ru@MIL-53(Al) nanokatalizörünün nitrofenollerin indirgenmesinde yüksek verimli, kararlı ve çevre dostu bir katalitik sistem sunduğunu ortaya koymaktadır.

Development, Characterization, and Catalytic Performance of MIL-53(Al)-Supported Ruthenium Nanoclusters in the Reduction of Nitrophenol Derivatives

Highlights:

- Catalytic activity for nitrophenol reduction was significantly enhanced
- MIL-53(Al) support effectively prevented Ru nanoparticle aggregation
- High catalytic stability and excellent reusability were demonstrated

Keywords:

- Nitrophenol
- MIL53-(Al)
- Catalyst
- Ru

ABSTRACT:

Nitrophenols are pollutants with high toxicity and bioaccumulation potential, posing a serious threat to the environment. Reducing these compounds to less harmful amine derivatives is of great importance for environmental protection and sustainable chemical applications. In this study, the catalytic performance of the Ru/MIL-53(Al) nanocatalyst in the reduction of 2-nitrophenol (2-NP) and 4-nitrophenol (4-NP) was investigated. Kinetic analyses revealed turnover frequency (TOF) values of 56.19 1/min for 4-NP and 24.21 1/min for 2-NP, indicating that the reduction of 4-NP is kinetically more favorable. Thermodynamic evaluations showed that the reaction rates increased with temperature and proceeded via an activation-controlled pathway. The MIL-53(Al) support prevented the aggregation of Ru nanoparticles, thereby enhancing the structural stability of the catalyst. Reusability tests demonstrated that the catalyst retained 89.6% of its initial activity for 2-NP and 85.9% for 4-NP even after five consecutive cycles. These findings highlight that the Ru@MIL-53(Al) nanocatalyst offers a highly efficient, stable, and environmentally friendly catalytic system for the reduction of nitrophenols.

¹ Mervenur TAYFUR (Orcid ID: 0009-0002-9685-5929), Adem RÜZGAR (Orcid ID: 0000-0001-6922-043X), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Muradiye Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Bölümü, Van, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Adem RÜZGAR, e-mail: aruzgar@yyu.edu.tr

GİRİŞ

Endüstriyel faaliyetlerin artışına bağlı olarak çevreye salınan toksik organik bileşiklerin sayısı ve çeşitliliği giderek artmakta, bu durum özellikle temiz su kaynakları üzerinde ciddi tehditler oluşturmaktadır. Bu zararlı bileşikler arasında yer alan nitrofenoller; pestisit, boya, plastik, ilaç ve patlayıcı üretimi gibi pek çok endüstriyel süreçte yaygın olarak kullanılan heterohalkalı aromatik bileşiklerdir. Genellikle üretim sonrası atık olarak doğrudan çevreye aktarılan bu bileşikler biyobirikim potansiyelleri nedeniyle hem akuatik ekosistemlere, hem de toprak mikrobiyotasına kalıcı ve zararlı etkiler verebilmektedir. Bununla birlikte nitrofenol ve türevleri karaciğer, böbrek ve merkezi sinir sistemi üzerinde toksik etkiler oluşturarak insan sağlığı açısından da ciddi bir risk teşkil etmektedirler. Nitrofenollerin ayrıca potansiyel kanserojen ve mutajen özelliklere sahip oldukları da çeşitli çalışmalarla ortaya konmuştur. Bu bağlamda, nitrofenollerin sulu ortamlardan etkili biçimde uzaklaştırılması ya da toksisiteyi azaltılmış türevlerine dönüştürülmesi, günümüzde çevre kimyası/yeşil kimya alanlarının öncelikli araştırma konularından biri haline gelmiştir (Cardoso Juarez ve ark., 2024; Dinari ve ark., 2024; Rüzgar, 2025).

Nitrofenollerin giderimi amacıyla geliştirilen başlıca arıtım yöntemleri arasında; biyolojik parçalanma, adsorpsiyon, fotokatalitik bozunma, elektrokimyasal oksidasyon ve kimyasal indirgeme gibi yöntemler yer almaktadır (Haleem ve ark., 2023; Rüzgar ve ark., 2023; Qin ve ark., 2025). Ancak bu yöntemlerin çoğu, düşük verimlilik, uzun işlem süreleri, yüksek enerji/maliyet gereksinimi veya ikincil atık üretimi gibi dezavantajlar barındırmaktadır. Bu bağlamda, kimyasal indirgeme yöntemleri, hem ürün selektivitesinin kontrol edilebilir olması hem de amin türevlerinin doğrudan elde edilebilmesi nedeniyle öne çıkan alternatifler arasında yer almaktadır. Özellikle sodyum borhidrür (NaBH_4) gibi güçlü indirgen maddelerin kullanıldığı sistemlerde, nitrofenoller hızlı ve verimli bir şekilde aminofenollere dönüştürülebilmektedir (Roy ve ark., 2021; Maleki ve ark., 2022). Elde edilen aminofenol türevleri, özellikle p-aminofenol, boya, ilaç, fotoğraf kimyasalları ve polimer üretiminde önemli bir ara madde olarak kullanılmakta ve bu durum, söz konusu indirgeme reaksiyonlarını hem çevresel hem de ekonomik açıdan değerli kılmaktadır (Chandio ve ark., 2023).

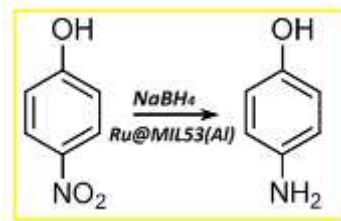
Bununla birlikte, sodyum borhidrürün tek başına kullanımıyla gerçekleştirilen indirgeme reaksiyonları genellikle oldukça yavaş ilerlemekte, bu da yüksek aktivasyon enerjisi ve reaktantlar arasındaki zayıf etkileşim ile ilişkilendirilmektedir. Bu nedenle, reaksiyon hızını artırmak ve süreçleri daha uygulanabilir hale getirmek amacıyla heterojen katalizör sistemleri geliştirilmiştir (Din ve ark., 2020; Sedghi ve ark., 2016). Heterojen katalizörler, reaksiyon kinetiğini hızlandırmanın yanı sıra, kolay geri kazanım ve yeniden kullanım olanakları sunarak sürdürülebilir süreçlerin tasarlanmasına katkı sağlamaktadır. Katalitik sistemlerde yaygın olarak kullanılan metaller arasında bakır (Mahmoud ve ark., 2020), rutenyum (Veerakumar ve ark., 2023), rodyum (Yan ve ark., 2021), paladyum (Kalekar ve ark., 2016), platin (Qi ve ark., 2019), altın (Ghorbani-Vaghei ve ark., 2021) ve gümüş (Sudhakar ve ark., 2018) yer almaktadır. Bu metaller yüksek yüzey aktiviteleri ve indirgeme kabiliyetleri ile öne çıkmaktadırlar. Özellikle rutenyum, hem yüksek katalitik etkinliği hem de maliyet/fayda dengesi açısından oldukça avantajlı bir metal olarak değerlendirilmekte ve birçok çalışmaya konu olmaktadır.

Ancak metal nanoparçacıkların zamanla agregasyon (topaklaşma) eğilimi göstermesi, katalitik aktivitenin azalmasına neden olabilmektedir. Bu sorunun önüne geçebilmek için, metal parçacıkların uygun destek materyalleri üzerine dağılması sağlanmakta ve böylece aktif yüzey alanları korunmaktadır. Bu amaçla geliştirilen ve özellikleri test edilen destek materyalleri arasında karbon nanotüpler (Al-Kahtani ve ark., 2018), zeolitler (Liu ve ark., 2023), metal oksitler (Yadav ve ark., 2025), silika türevleri (Subhan ve ark., 2021) ve metal-organik iskelet yapıları (MOF'lar) (Safira ve ark., 2024) yer almaktadır.

MOF yapılar, organik ligandlar ile metal iyonlarının koordinatif bağları sayesinde oluşturulan, yüksek yüzey alanına ve düzenli gözenek sistemine sahip kristal yapılar olup, katalitik uygulamalarda yüksek potansiyel sunmaktadır.

MIL-53(Al), Al^{3+} iyonları ile benzendikarboksilik asit (BDC) ligandlarının koordinasyonu ile oluşan, üç boyutlu kristal yapıya sahip ve geniş bir iç gözenek hacmi sunan bir metal-organik iskelet (MOF) türüdür. Genellikle ortorombik kristal sisteminde kristalleşen bu yapı, “breathing effect” olarak bilinen ve gözenek boyutlarının konuk moleküllerin varlığına veya sıcaklık değişimlerine bağlı olarak esneyip daralmasına olanak tanıyan benzersiz bir esnekliğe sahiptir. Bu esnek davranış, farklı boyutlardaki moleküllerin kolayca difüze olabildiğini ve aktif bölgelerle etkileşim kurabilmesini sağlar. MIL-53(Al), tipik olarak hidrotermal veya solvotermal yöntemlerle sentezlenir ve 330–480 m²/g aralığında spesifik yüzey alanı ile 0,7–0,85 nm civarında gözenek açıklığı sunar. Termal ve kimyasal kararlılığı oldukça yüksek olan MIL-53(Al), 450 °C’ye kadar yapısal bütünlüğünü koruyabilmekte ve asidik veya bazik ortamlarda nispeten dayanıklılık göstermektedir. Oksijen içeren yüzey fonksiyonel grupları (–OH, –COOH), metal iyonları ile güçlü koordinatif bağlar oluşturarak metal nanoparçacıkların homojen şekilde dağılımına katkı sağlar. Bu durum, nanoparçacıkların aglomerasyonunu engelleyerek uzun süreli katalitik stabiliteyi korumaya yardımcı olur. Ayrıca, gözenek kanallarının düzenli yapısı, kütle transfer dirençlerini azaltarak reaksiyon kinetiğini hızlandırır. Bu özellikler, MIL-53(Al)’ü özellikle hidrojen üretimi, CO₂ dönüşümü, kirleticilerin giderimi, gaz depolama, sensör teknolojileri ve çeşitli organik dönüşüm reaksiyonlarında metal nanoparçacıkların desteklenmesi için ideal bir platform haline getirmektedir. (Salionov ve ark., 2022; Salahshoori ve ark., 2023; Feng ve ark., 2023; Ahadi ve ark., 2022).

Bu çalışmada, temiz su kaynakları ve bu su kaynaklarından direk yada dolaylı olarak etkilenen bütün canlılar için tehdit oluşturan toksik bileşikler olan nitrofenollerin aminofenollere indirgenmesinde kullanılabilecek, yüksek katalitik aktiviteye ve uzun süreli stabiliteye sahip bir katalizörün geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda öncelikle MIL-53(Al) destek malzemesi sentezlenmiş, ardından bu destek üzerinde rutenyum nanopartikülleri yüklenerek Ru⁰@MIL-53(Al) nanokatalizörü, kontrollü ve verimli bir yöntemle hazırlanmıştır. Elde edilen katalizörün etkinliği, sıcaklık, derişim ve katalizör miktarı gibi parametreler göz önünde bulundurularak nitrofenol türevlerinin katalitik hidrojenasyon reaksiyonlarında test edilmiştir.



Şekil 1. 4-Nitrofenolün 4-aminofenole katalitik hidrojenasyonu

Nanokatalizörün yapısal ve morfolojik özelliklerini ortaya koymak için ICP-OES, P-XRD, SEM, FTIR ve UV-vis spektroskopisi gibi çok yönlü karakterizasyon tekniklerinden yararlanılmıştır. İndirgeme ajanı olarak, yüksek seçiciliği, etkinliği ve çevre dostu özellikleri ile bilinen NaBH₄ tercih edilmiştir. Literatürde yaygın olarak karşılaşılan metal nanopartiküllerinin aglomerasyonu, buna bağlı katalizör ömrünün kısılması ve katalitik performansın düşmesi gibi olumsuzluklar, MIL-53(Al) destek malzemesinin geniş yüzey alanı ve üstün fizikokimyasal özellikleri sayesinde önemli ölçüde azaltılmıştır.

Elde edilen deneysel sonuçlar, Ru⁰@MIL-53(Al) nanokatalizörünün nitrofenollerin aminofenollere indirgenmesinde son derece yüksek katalitik performans sergilediğini göstermiştir. Yeniden kullanılabilirlik testleri sonucunda, katalizörün beşinci kullanım döngüsünün sonunda dahi başlangıç aktivitesinin 2-nitrofenol için %89,6'sını 4-nitrofenol için %85,9'unu koruduğu belirlenmiştir. Bu bulgular, geliştirilen Ru⁰@MIL-53(Al) katalizörünün hem yüksek etkinlik hem de üstün dayanıklılık sunduğunu ortaya koymaktadır.

MATERYAL VE METOT

Alüminyum nitrat nonahidrat (Al(NO₃)₃·9H₂O, ≥98%), metanol (CH₃OH, ≥99.8%), N,N-dimetilformamid (DMF, C₃H₇NO, ≥99.8%), etanol (C₂H₅OH, ≥99.8%), aseton (CH₃COCH₃, ≥99.5%), rutenyum(III) klorür hidrat (RuCl₃·3H₂O, metal bazında ≥99%), tereftalik asit (C₈H₆O₄, ≥98%), 2-nitrofenol (C₆H₅NO₃, ≥99%) ve 4-nitrofenol (C₆H₅NO₃, ≥99%) Sigma-Aldrich® firmasından temin edilmiştir. Tüm kimyasallar herhangi bir ek saflaştırma işlemi uygulanmadan doğrudan kullanılmıştır. Sentez ve katalitik hidrojenasyon deneylerinde çözücü olarak kullanılan metanol, etanol, aseton ve DMF yüksek saflıkta (analitik/HPLC dereceli) olup, reaksiyon ortamında safsızlık kaynaklı etkilerin en aza indirilmesi amaçlanmıştır. Sentez, hidrojenasyon ve tüm temizleme işlemlerinde kullanılan saf su, Human RO 180 marka ters osmoz (RO) su arıtma sistemi ile elde edilmiştir. Ayrıca, tüm kontrol deneylerinde kullanılan cam ekipmanlar ve laboratuvar gereçleri, kullanımdan önce kromik asit çözeltisi, saf su ve aseton ile dikkatlice yıkanmış, etüvde kurutulduktan sonra deneylerde kullanılmıştır.

MIL-53(Al) Destek malzemesinin sentezi ve MIL-53(Al) Destekli Ru⁺³@MIL-53(Al) Ön Katalizörünün Hazırlanması

Nanokatalizör sentezinde destek malzemesi olarak kullanılacak olan MIL-53(Al) hidrotermal yöntemle sentezlendi. Sentezde, alüminyum kaynağı olarak alüminyum nitrat nonahidrat (Al(NO₃)₃·9H₂O) ve organik ligand olarak tereftalik asit kullanıldı. Belirli oranlarda tartılan bu reaktifler, deiyonize su içerisinde manyetik karıştırıcı ile homojen bir çözelti elde edilinceye kadar karıştırıldı. Elde edilen çözelti, teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava aktarıldıktan sonra 220 °C'de 24 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon süresi sonunda otoklav oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakıldı. Oluşan beyaz renkli katı ürün süzülerek ayrıldı ve sırasıyla deiyonize su, etanol ve dimetilformamid (DMF) ile yıkanarak safsızlıklardan arındırıldı. Yıkama işlemini takiben elde edilen ürün, vakum altında 100 °C'de kurutuldu. Gözeneklerin açılması ve yapı içerisindeki istenmeyen moleküllerin uzaklaştırılması amacıyla kurutulmuş ürün, vakum altında 150 °C'de 8 saat süreyle aktivasyona tabi tutuldu. Bu yöntemle sentezlenen MIL-53(Al), literatürde bildirilen karakteristik özellikleri taşıyan kristalin bir yapı olarak elde edildi (Ahadi ve ark., 2022). MIL-53(Al) destekli Ru⁺³@MIL-53 ön katalizörü geleneksel emdirme-indirgenme yöntemi ile sentezlendi. Ru metalinin tuzunun (RuCl₃·3H₂O) sulu çözeltisi ile MIL-53(Al) yüksek hızda yaklaşık 2 saat karıştırılarak metalin katı desteğe tutturulması sağlandı. Böylece hazırlanmış olan ön katalizör (Ru⁺³@MIL-53(Al)) dekantasyon-filtrasyon yöntemiyle izole edildikten sonra vakum altında 100 °C'de 4 saat tutularak kullanıma hazır hale getirildi.

Ru⁺³@MIL-53(Al) Ön Katalizörünün Nitrofenollerin İndirgenme Tepkimesindeki Katalitik Performansının İncelenmesi

Yapılan çalışmada, Ru⁺³ iyonları ile modifiye edilmiş MIL-53(Al) destekli katalizörün, 2-nitrofenol ve 4-nitrofenolün indirgenme tepkimesindeki katalitik performansı incelendi. Deneysel uygulamalar kapsamında, nitrofenol türevlerinin (2-nitrofenol ve 4-nitrofenol) belirli derişimlerdeki sulu çözeltileri hazırlandı ve çözelti hacmi, reaksiyon koşullarının sabit tutulmasını sağlamak üzere dikkatlice

ayarlandı. Elde edilen çözeltiler, oda sıcaklığına önceden ayarlanmış ceketli bir Schlenk reaktörüne alındı. Ardından, önceden tartılmış ve belirli miktarda hazırlanmış olan $\text{Ru}^{+3}@\text{MIL-53}$ ön katalizörü reaksiyon ortamına ilave edildi. Karışım, sistemin termal dengeye ulaşabilmesi amacıyla 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı.

Tepkime başlatılmadan önce uygun derişimde hazırlanmış sulu sodyum borhidrür (NaBH_4) çözeltisi indirgeyici ajan olarak tepkime ortamına ilave edildi. Bu noktadan itibaren, karışım 700 rpm hızında karıştırılarak tepkime başlatıldı. Katalitik indirgenme tepkimesi süresince, belirli zaman aralıklarında reaktörden alınan örnekler önceden belirlenen oranlarda seyreltildi. Seyreltilmiş numuneler, UV-vis spektrofotometrik analiz için Shimadzu UV-3600 model spektrofotometrede ölçüldü. Nitrofenol türevlerinin dönüşüm yüzdeleri, reaksiyon sırasında kaydedilen absorpsiyon spektrumlarından hesaplandı. Hesaplamalarda, 2-nitrofenol ve 4-nitrofenolün karakteristik absorpsiyon dalga boylarındaki (λ_{max}) değişimleri esas alındı. Elde edilen spektral veriler, önceden hazırlanan standart çözeltiler ile oluşturulan kalibrasyon eğrileri yardımıyla değerlendirildi.

$\text{Ru}^{+3}@\text{MIL-53(Al)}$ Ön Katalizörünün Nitrofenollerin İndirgenme Tepkimesindeki Tekrar Kullanılabilirlik Performansının İncelenmesi

Katalizörün sürdürülebilirliğini ve ekonomik uygulanabilirliğini değerlendirmek amacıyla, $\text{Ru}^{+3}@\text{MIL-53(Al)}$ ön katalizörünün tekrar kullanılabilirlik performansı incelendi. İlk katalitik döngünün tamamlanmasının ardından, reaksiyon ortamında bulunan katalizör, Whatman filtre kâğıdı kullanılarak emme filtrasyonu yöntemiyle izole edildi. İzole edilen katı faz, reaksiyon kalıntılarından ve adsorplanmış substrat ürünlerinden arındırmak amacıyla etanol-su karışımı (v/v, 1:1) ile birkaç kez yıkandı. Yıkanan katalizör, 60 °C’de vakum etüvünde kurutuldu.

Kuruma işleminin ardından katalizör dikkatlice tartıldı ve eşdeğer miktardaki yeni substratlarla bir sonraki döngü tepkimesi başlatıldı. Bu işlem beş döngü boyunca tekrarlanarak katalizörün yapısal bütünlüğü ve katalitik aktivitesi üzerindeki değişimler değerlendirildi. Her döngü sonrası elde edilen veriler, dönüşüm yüzdeleri ve reaksiyon süreleri ile karşılaştırılarak katalizörün yeniden kullanılabilirliğine ilişkin performans parametreleri ortaya kondu.

$\text{Ru}^{+3}@\text{MIL-53(Al)}$ Ön Katalizörünün Nitrofenollerin İndirgenme Tepkimesindeki Aktivasyon Parametrelerinin Belirlenmesi

$\text{Ru}^{+3}@\text{MIL-53(Al)}$ ön katalizörünün nitrofenollerin indirgenme reaksiyonundaki aktivasyon parametreleri, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kinetik çalışmalar yardımıyla belirlendi. Bu kapsamda, 2-nitrofenol ve 4-nitrofenolün indirgenmesine yönelik katalitik tepkimeler sırasıyla 20, 25, 30 ve 35 °C sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Her sıcaklıkta, indirgenme tepkimesi aynı koşullarda (katalizör miktarı, substrat derişimi, NaBH_4 miktarı ve karıştırma hızı) yürütüldü. Farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik veriler kullanılarak reaksiyon hız sabitleri hesaplandı.

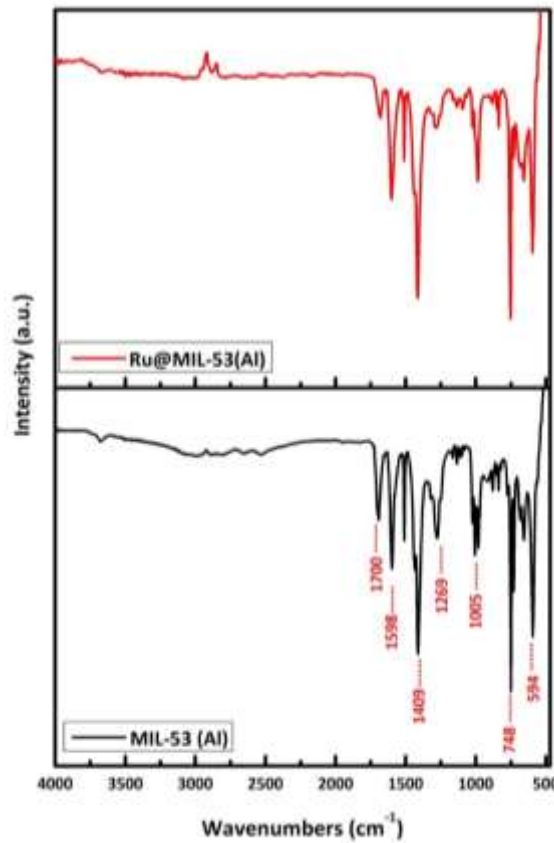
Elde edilen hız sabitleri, Arrhenius denkleminde göre $\ln(k)-1/T$ grafiğine uygulanarak reaksiyonun aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplandı. Ayrıca, Eyring–Polanyi eşitliği kullanılarak aktivasyon entalpisi ($\Delta H^\ddagger$) ve aktivasyon entropisi ($\Delta S^\ddagger$) gibi termodinamik parametreler de belirlendi. Bu parametreler, katalizörün reaksiyon mekanizmasına etkisi ve geçiş durumunun termodinamik özellikleri hakkında bilgi sağladı.

BULGULAR VE TARTIŞMA

$\text{Ru}@\text{MIL-53(Al)}$ katalizörünün yapısal ve morfolojik özellikleri, PXRD, FT-IR, FE-SEM, SEM Elemental Mapping ve ICP-OES gibi çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Öncelikli olarak, MIL-53(Al) desteği üzerinde rutenyum dağılımını ve miktarını

belirlemek amacıyla ICP-OES analizi gerçekleştirilmiş; elde edilen sonuçlar, katalizördeki Ru içeriğinin ağırlıkça $1,68 \pm 0,1$ olduğunu göstermiştir. Bu değerin, sentez aşamasında hedeflenen teorik metal yükleme oranı olan $2,0$ 'ye oldukça yakın olduğu görülmüştür.

Şekil 1'de saf MIL-53(Al) ile Ru yüklenmiş Ru@MIL-53(Al) nanokatalizörüne ait FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Saf MIL-53(Al) spektrumunda $3600-3200$ $1/\text{cm}$ aralığında gözlenen geniş bant, yapıdaki $-\text{OH}$ gruplarına ve sentez sırasında gözeneklerde tutulan su moleküllerine atfedilmektedir. $1700-1500$ $1/\text{cm}$ aralığında belirgin şekilde ortaya çıkan bantlar, karboksilat gruplarının asimetrik ve simetrik $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimlerini temsil etmektedir ve bu titreşimler tipik olarak tereftalik asit türevli linkerlerin varlığını doğrulamaktadır. $1400-1000$ $1/\text{cm}$ aralığında görülen yoğun titreşimler $\text{C}-\text{C}$ iskelet titreşimleri ve $\text{C}-\text{O}$ gerilme bantları ile ilişkilendirilmiştir. $800-600$ $1/\text{cm}$ bölgesindeki karakteristik pikler ise $\text{Al}-\text{O}-\text{C}$ koordinasyon bağlarının ve metal-oksijen titreşimlerinin göstergesi olup, MIL-53(Al)'ün tipik yapısal iskeletini işaret etmektedir.

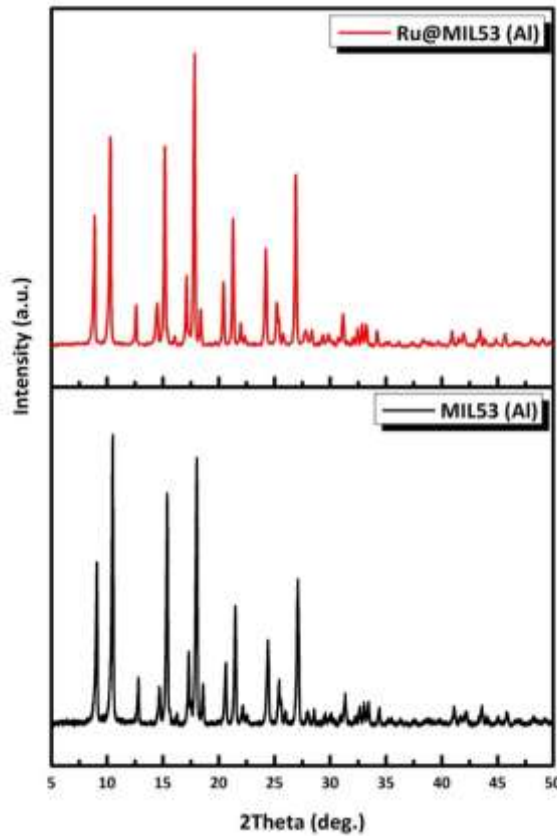


Şekil 2. MIL-53(Al) destek materyalinin ve Ru@MIL-53(Al) nanokatalizörünün FTIR analizi

Ru yüklenmesi sonrasında elde edilen Ru@MIL-53(Al) spektrumunda ise bazı karakteristik bantlarda kaymalar ve şiddet farklılıkları gözlenmektedir. Özellikle karboksilat gruplarına ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinde hafif kaymalar meydana gelmesi, Ru türlerinin organik linkerlerin oksijen atomları ile koordinatif etkileşim içerisine girdiğini göstermektedir. Bununla birlikte $3600-3200$ $1/\text{cm}$ bölgesinde bant yoğunluğunun azalması, metal yüklenmesi sonrasında gözeneklerdeki serbest $-\text{OH}$ gruplarının ve adsorbe su moleküllerinin kısmen giderildiğini veya Ru ile etkileşime geçtiğini işaret etmektedir. Ayrıca $600-500$ $1/\text{cm}$ civarında yeni veya şiddetlenmiş titreşimlerin ortaya çıkması, $\text{Ru}-\text{O}$ veya $\text{Ru}-\text{Al}$ etkileşimlerinin FTIR spektrumuna yansması şeklinde değerlendirilebilir (Han ve Chakraborty, 2023; Salazar ve ark., 2015; Embrechts ve ark., 2020).

Elde edilen bu bulgular, Ru nanoparçacıklarının MIL-53(Al) iskeleti içerisinde başarıyla immobilize edildiğini ve metal–destek etkileşimlerinin özellikle karboksilat grupları üzerinden gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

X-ışını kırınımı (XRD) analizi, hem saf destek malzemesinin hem de Ru yüklü katalizörün kristal yapısını ve faz bileşimini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Bu analiz, metal yüklemesinin MIL-53(Al)’ün temel kristal yapısını koruyup korumadığını ortaya koymanın yanı sıra, olası yeni faz oluşumlarının da tespit edilmesine imkân sağlamıştır. Şekil 2’de hem saf MIL-53(Al) desteğine hem de Ru yüklü Ru@MIL-53(Al) katalizörüne ait X-ışını kırınım (XRD) desenleri sunulmaktadır. Saf MIL-53(Al) örneğinde gözlenen keskin ve yüksek şiddetli pikler, malzemenin yüksek kristallik derecesine sahip olduğunu göstermektedir. Bu pikler, literatürde rapor edilen MIL-53(Al) kristal yapısına ait karakteristik kırınım açılarıyla ($2\theta \approx 9.2^\circ, 12.7^\circ, 17.9^\circ, 18.8^\circ, 22.1^\circ, 26.3^\circ, 28.5^\circ$) uyumludur. Ru yüklemesi sonrası elde edilen Ru@MIL-53(Al) deseninde, MIL-53’ün karakteristik piklerinin konum ve şiddetlerinde önemli bir değişim gözlenmemektedir. Bu durum, Ru yükleme işleminin MIL-53(Al)’ün ana kristal yapısını koruduğunu ve çerçevede yapısal bozulmaya yol açmadığını ortaya koymaktadır. (Karami ve ark., 2023; Cevallos-Mendoza ve ark., 2024; Do ve ark., 2011; Yang ve ark., 2016).

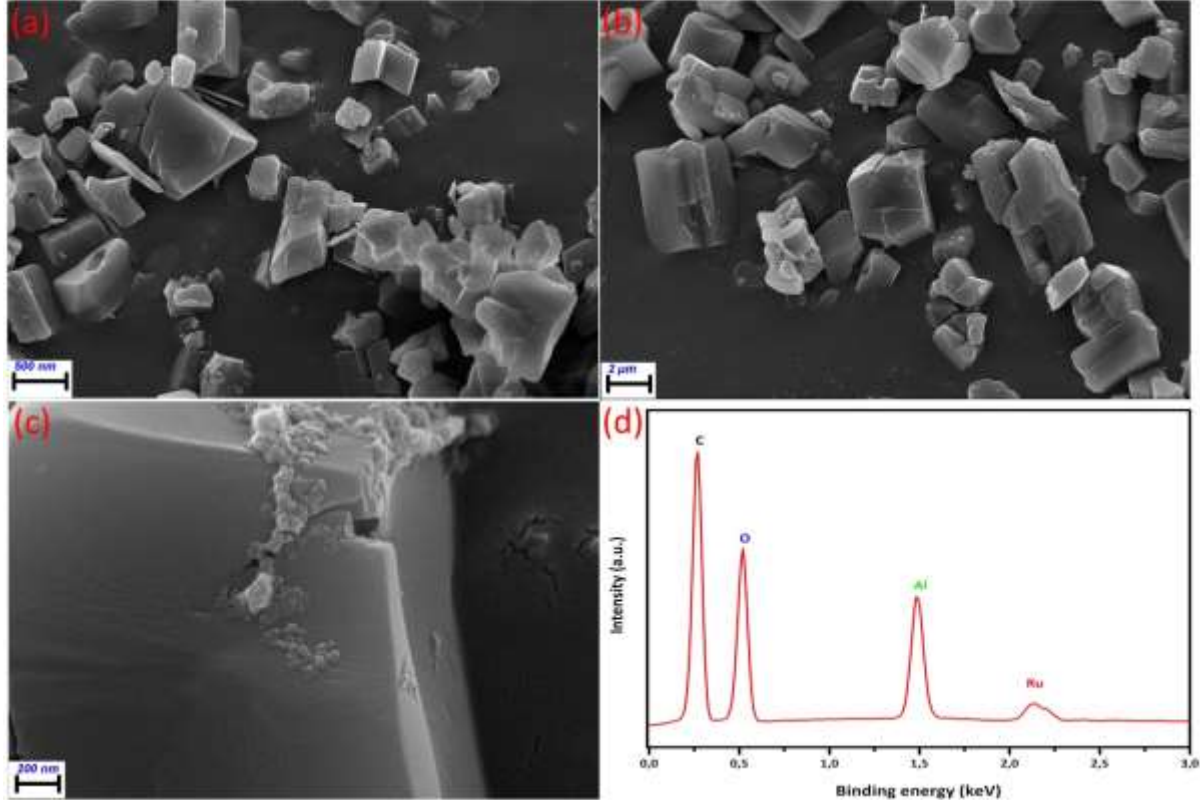


Şekil 3. MIL-53(Al) ve Ru@MIL-53(Al) örneklerinin P-XRD desenleri

Ru/MIL-53(Al) katalizörünün morfolojik ve elementel özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ve Elemental Mapping teknikleri ile ayrıntılı olarak incelenmiştir. SEM mikrografları, MIL-53(Al) destek yapısına özgü çubuk benzeri kristal morfolojinin Ru yüklemesi sonrasında da korunduğunu, yalnızca yüzey topografyasında hafif pürüzlülük meydana geldiğini göstermektedir. Bu durum, Ru nanopartiküllerinin gözenekli yapı üzerine başarılı bir şekilde immobilize edildiğini göstermektedir.

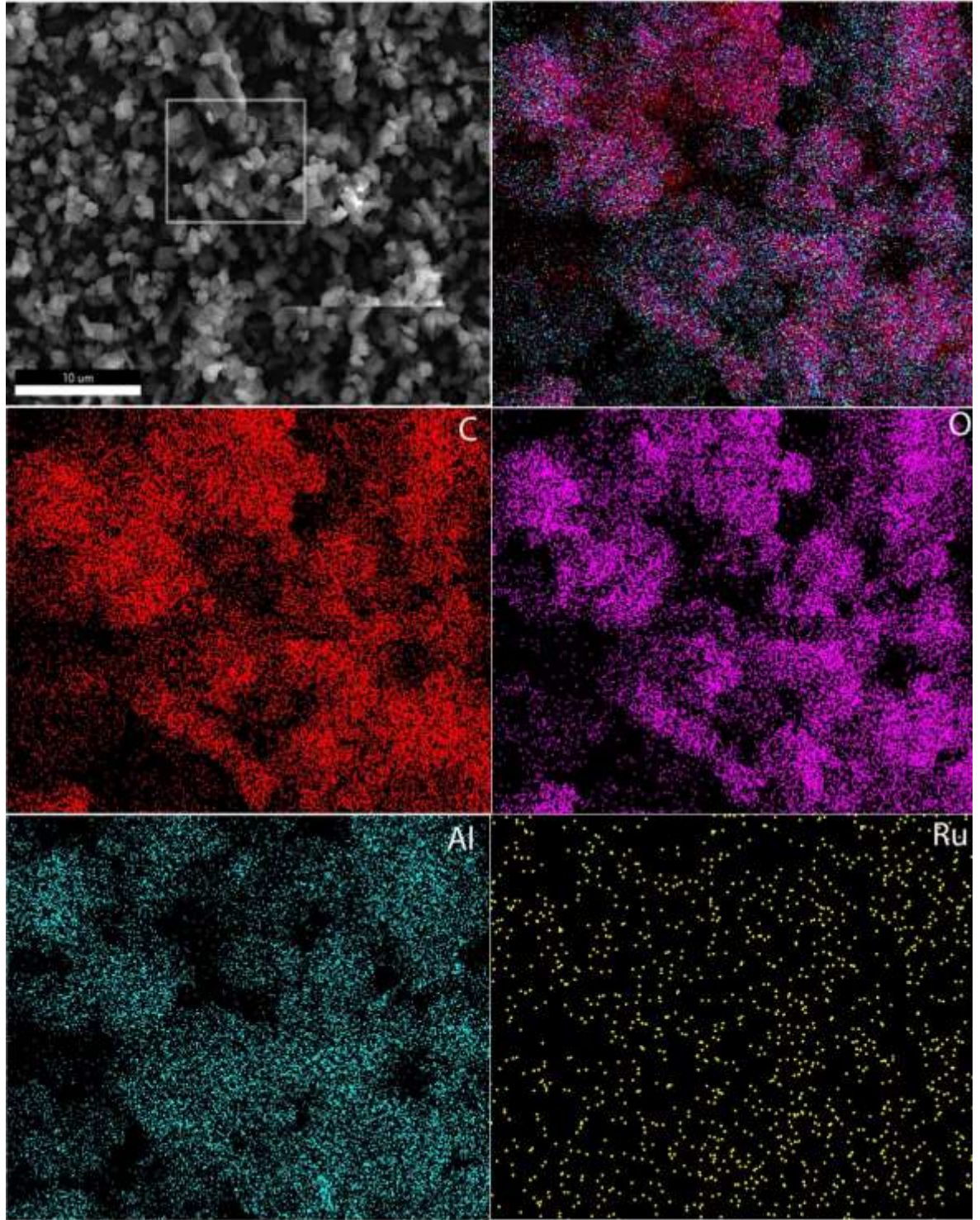
EDS spektrum analizi, katalizör bileşiminde Al, O ve C elementlerinin MIL-53(Al) matrisinden, Ru elementinin ise yüklenen aktif metal fazdan kaynaklandığını doğrulamıştır. Spektrumda Ru'ya ait karakteristik piklerin açıkça gözlenmesi, metal yüklemesinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini teyit etmektedir.

Bu sonuçlar Ru nanopartiküllerinin kümelenme eğilimi göstermediğini, yüksek metal dağılım verimliliğinin sağlandığını ve sentez yönteminin etkinliğini göstermektedir. Elde edilen bulgular, katalizörün yapısal bütünlüğünü koruduğunu ve aktif metalin destek üzerinde yüksek oranda ve homojen şekilde yerleştiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4. Ru@MIL-53(Al) nanoparçacıklarına ait farklı nanometrelerde alınmış SEM görüntüleri ve SEM-EDX analizi

Ru/MIL-53(Al) nanokatalizörünün yapısal ve morfolojik özelliklerinin karakterizasyon teknikleriyle ayrıntılı olarak incelenmesinin ardından, katalitik performansının belirlenmesi amacıyla nitrofenol türevlerinin (2-nitrofenol ve 4-nitrofenol) hidrojenasyon reaksiyonları model sistemler olarak seçilmiştir. Bu çalışmada, 2-nitrofenol için 414 nm ve 4-nitrofenol için 399 nm dalga boyunda gözlenen karakteristik absorpsiyon pikleri reaksiyon sürecinin izlenmesinde temel göstergeler olarak kullanılmıştır. Reaksiyon kinetiği üzerine konsantrasyon, sıcaklık ve katalizör miktarı gibi deneysel parametrelerin etkisi sistematik olarak araştırılmış ve elde edilen veriler hem kinetik hem de mekanistik açıdan değerlendirilmiştir.

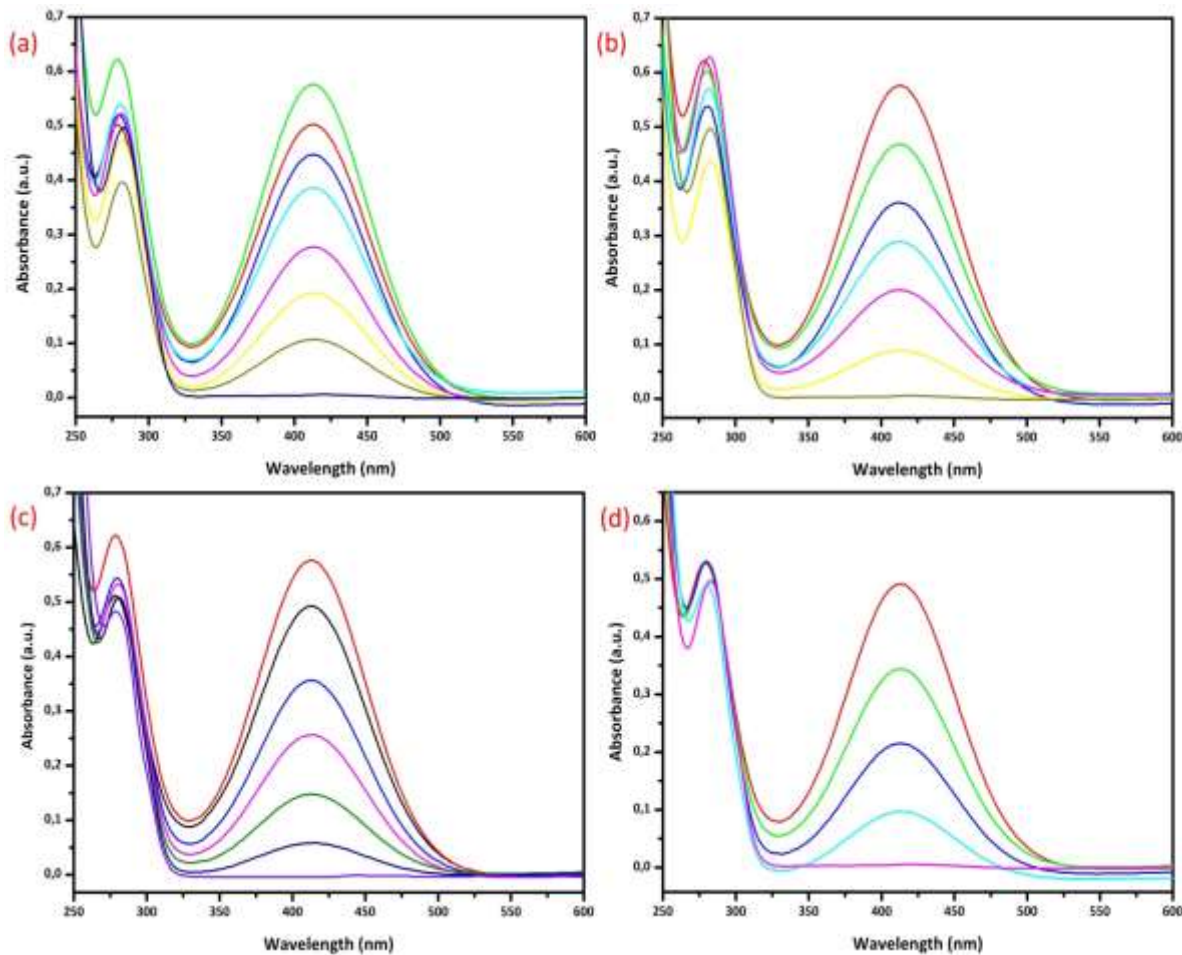


Şekil 5. Ru@MIL-53(Al) nanokatalizörünün SEM görüntüsü ve yüzeyindeki Al, O, C ve Ru elementlerinin EDS haritaları

Katalizörün etkinliğini ortaya koymak için gerçekleştirilen kontrol deneylerinin ilk aşamasında, katalizör eklenmeden sadece NaBH_4 indirgeme ajanı kullanılarak indirgenme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, oda sıcaklığında 2-nitrofenolün indirgenme süresinin yaklaşık 240 dakika, 4-nitrofenolün indirgenme süresinin ise yaklaşık 230 dakika olduğunu ortaya koymuştur. Bu süreler, katalizörsüz sistemde hem NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonunun hem de nitro grubunun amin grubuna dönüşüm sürecinin çok yavaş gerçekleştiğini göstermektedir. Böyle bir durum, zaman ve enerji verimliliği açısından son derece elverişsizdir ve katalizör kullanımının zorunluluğunu ortaya koymaktadır.

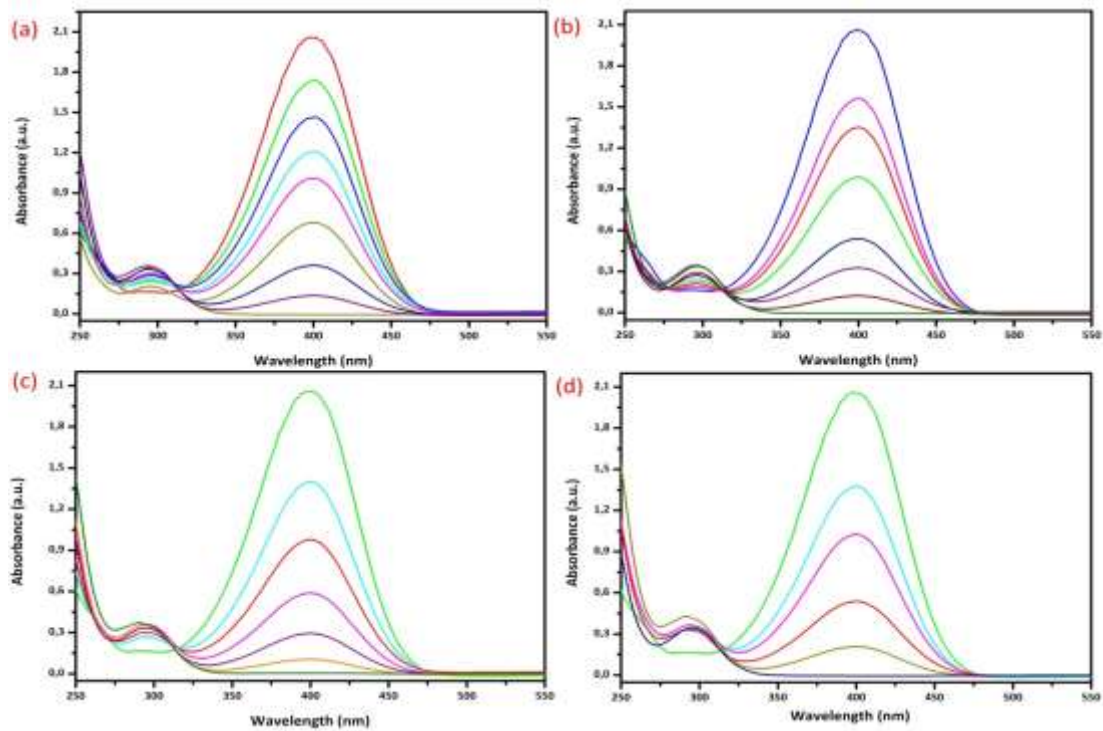
Kontrol deneylerinin ikinci aşamasında, Ru metalinin katalitik aktiviteye katkısını net bir şekilde ortaya koyabilmek amacıyla metal yüklemesi yapılmamış MIL-53(Al) destek malzemesi NaBH_4 varlığında kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, destek malzemesi ve NaBH_4 ile gerçekleştirilen indirgeme sürecinin, yalnızca NaBH_4 kullanılarak gerçekleştirilen indirgeme sürecine oldukça yakın koşullarda gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu bulgu, indirgeme reaksiyonunda katalitik aktivitenin esasen Ru metalinden kaynaklandığını ve MIL-53(Al) destek yapısının tek başına indirgeme üzerinde anlamlı bir etkiye sahip olmadığını açıkça ortaya koymaktadır.

Son aşamada ise Ru@MIL-53(Al) nanokatalizörü NaBH_4 ile birlikte kullanılarak indirgeme reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve reaksiyon süreci karakteristik absorpsiyon bantlarındaki kaymalar ve yoğunluk değişimleri üzerinden takip edilmiştir. Sonuçlar, nanokatalizör varlığında reaksiyon süresinin çok ciddi bir oranda kısaldığını göstermiştir. 5 mg Ru@MIL-53(Al) nanokatalizörü kullanıldığında, 2-nitrofenolün 20 °C’de 420 saniyede, 25 °C’de 240 saniyede, 30 °C’de 120 saniyede ve 35 °C’de yalnızca 90 saniyede indirgendigi belirlenmiştir (Şekil 6).



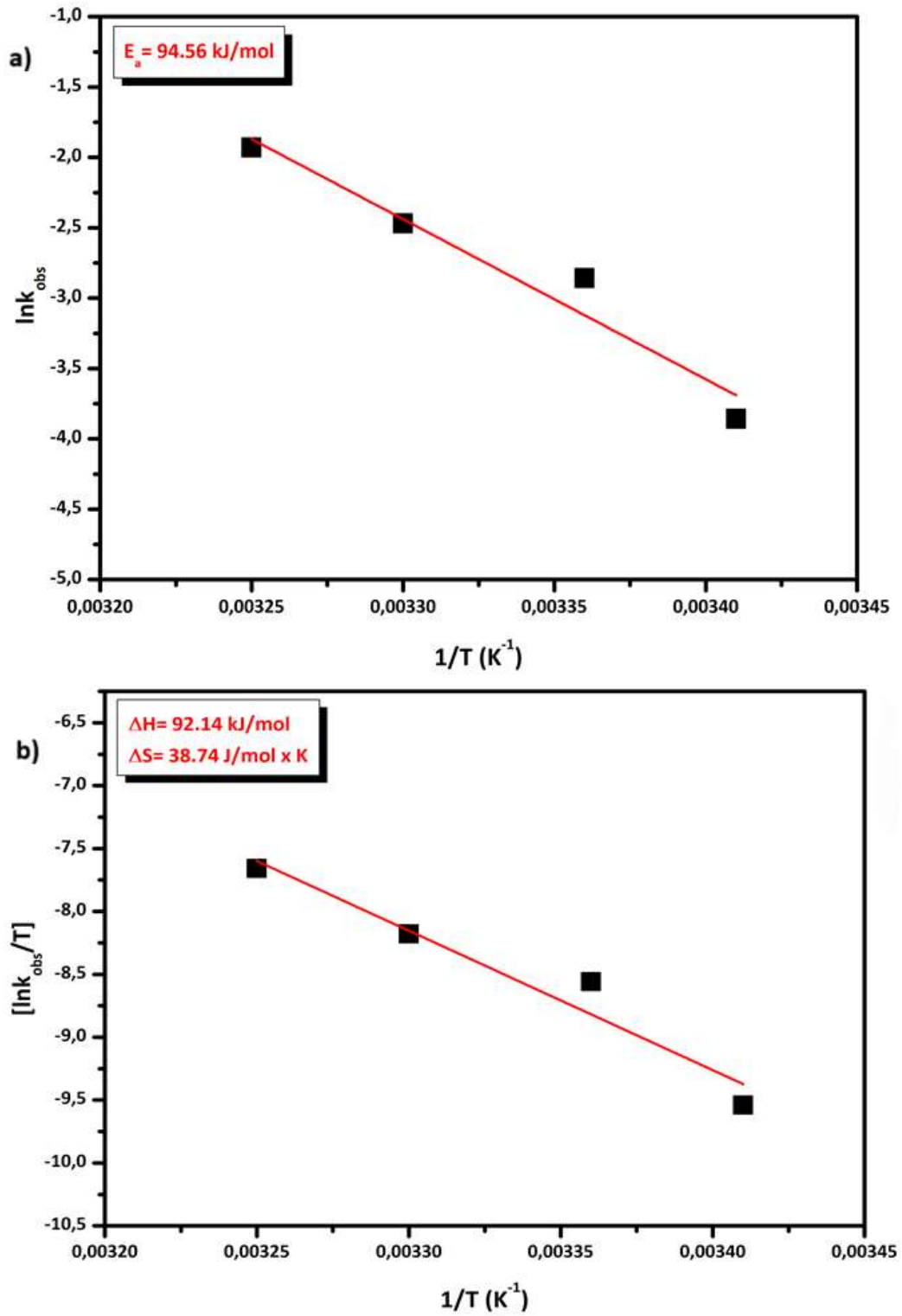
Şekil 6. Farklı sıcaklıklarda, sulu 0,2 mmol NaBH_4 çözeltisinde Ru@MIL-53(Al) katalizörü ile gerçekleştirilen 2-nitrofenolün indirgeme reaksiyonuna ait UV-Vis spektrumu

Benzer şekilde 5 mg Ru@MIL-53(Al) nanokatalizörü kullanıldığında, 4-nitrofenolün indirgenmesi 20 °C’de 260 saniye, 25 °C’de 150 saniye, 30 °C’de 90 saniye ve 35 °C’de yalnızca 65 saniye sürmüştür (Şekil 7).

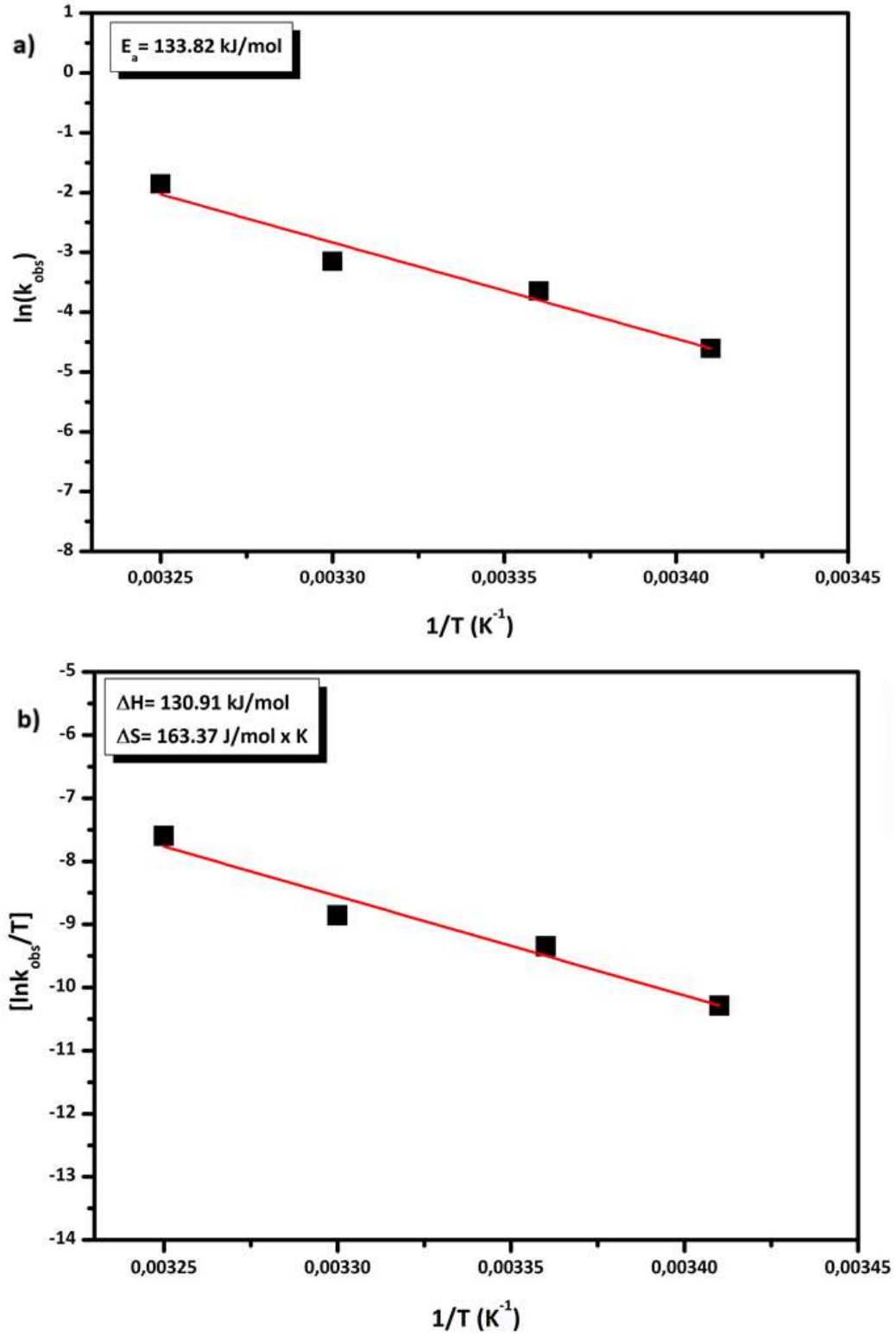


Şekil 7. Farklı sıcaklıklarda, sulu 0,2 mmol NaBH₄ çözeltisinde Ru@MIL-53(Al) katalizörü ile gerçekleştirilen 4-nitrofenolün indirgenme reaksiyonuna ait UV-Vis spektrumu

2-nitrofenol ve 4-nitrofenolün Ru@MIL-53(Al) nanokatalizörü varlığında gerçekleşen katalitik hidrojenasyon reaksiyonunun kinetik ve termodinamik özelliklerini değerlendirmek amacıyla kontrol deneyleri gerçekleştirilmiş ve her bir sıcaklıkta reaksiyon kinetiği ayrıntılı olarak analiz edilmiştir. Reaksiyon süreci, absorbans değişimlerinin izlenmesiyle takip edilmiş ve hız sabitleri (kobs) hesaplanmıştır. Elde edilen kinetik verilerden yararlanılarak, sıcaklıkla ilişkili hız değişimlerini modellemek için Arrhenius ve Eyring-Polanyi grafikleri oluşturulmuştur. Bu grafiklerin eğimlerinden reaksiyonun aktivasyon enerjisi (E_a), aktivasyon entalpisi ($\Delta H^\ddagger$) ve aktivasyon entropisi ($\Delta S^\ddagger$) gibi temel kinetik ve termodinamik parametreler belirlenmiştir. Hesaplamalar sonucunda, 2-nitrofenol için aktivasyon enerjisi 133.82 kJ/mol, aktivasyon entalpisi 130.91 kJ/mol ve aktivasyon entropisi 163.37 J/molxK; 4-nitrofenol için ise aktivasyon enerjisi 94.56 kJ/mol, aktivasyon entalpisi 92.14 kJ/mol ve aktivasyon entropisi 38.74 J/molxK olarak bulunmuştur. Bu analizler, hidrojenasyon reaksiyonunun mekanizmasını ve enerji profilini anlamada önemli bir bakış açısı sağlamaktadır. Arrhenius değerlendirmesi, sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hızında belirgin bir yükseliş olduğunu ortaya koymuştur. Kobs değerlerindeki bu artış, reaksiyonun sıcaklığa duyarlı olduğunu ve sıcaklığın, aktivasyon enerjisinin aşılması için gerekli termal enerjiyi sağlayarak reaksiyonu hızlandırıcı bir rol üstlendiğini göstermektedir.



Şekil 8. Ru@MIL-53(Al) ile katalizlenen 4-nitrofenolün indirgenme tepkimesine ilişkin (a) Arrhenius, (b) Eyring-Polanyi eğrileri



Şekil 9. Ru@MIL-53(Al) ile katalizlenen 2-nitrofenolün indirgenme tepkimesine ilişkin (a) Arrhenius, (b) Eyring-Polanyi eğrileri

Kontrol deneylerinden elde edilen verilerin yorumlanması/değerlendirilmesi sonucu elde edilen dönüşüm frekansı (TOF) değerleri, Ru@MIL-53(Al) nanokatalizörünün yüksek katalitik etkinliğini ortaya koymaktadır. Yapılan hesaplamalar sonucunda, TOF değerleri 4-nitrofenolün indirgenmesi için 56.19 1/min, 2-nitrofenolün indirgenmesi için ise 24.21 1/min olarak bulunmuştur. Bu değerler

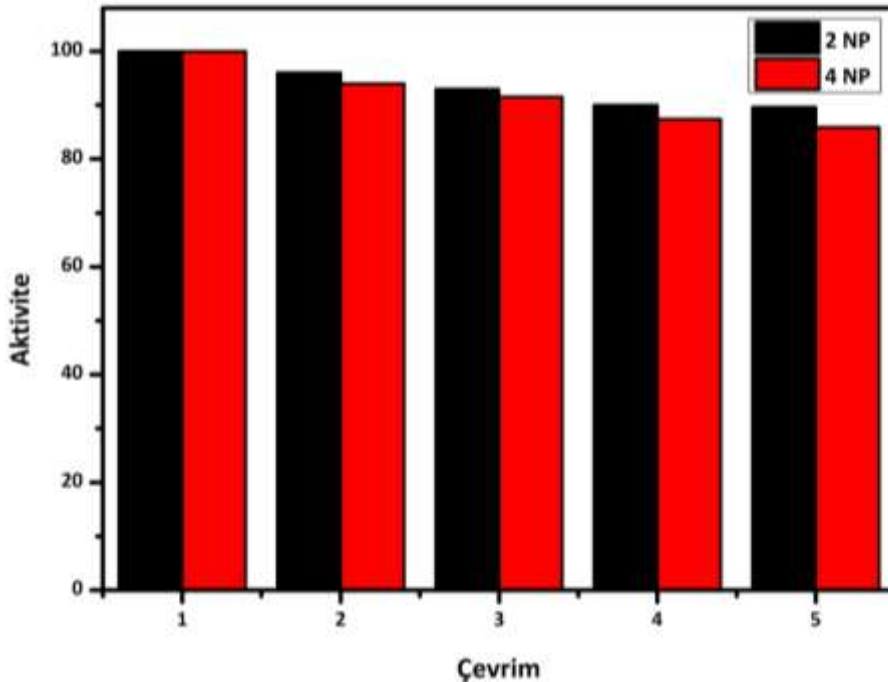
Ru@MIL-53(Al) katalizörünün nitrofenollerin indirgenme tepkimelerinde oldukça güçlü bir katalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 1. 4-Nitrofenolün indirgenmesinde kullanılan bazı katalizörler

Katalizör	TOF	Referans
Pd ⁰ @nano-HAp	82.4 1/dk	Rüzgar ve ark., 2023
NCT@Pd	29.5 1/dk	Duan ve ark., 2017
Pd/GNS-NH ₂	65.9 1/dk	Soğukömeroğulları ve ark., 2019
Pd/MIL68(Al)	43.42 1/dk	Rüzgar, 2025
Pd@3D-TiO ₂	6.7 1/dk	Yanping ve ark., 2024
Pd@3D-TiO ₂ -NH ₂	8.8 1/dk	Yanping ve ark., 2024
PdCo/COFs	44.2 1/dk	Liu ve ark., 2024
Pd/WO ₃	109.4 1/dk	Rüzgar ve ark., 2025
Ru@CoNC-67-M	1.602 1/dk	Li ve ark., 2023
Ru@MIL-53(Al)	56.19 1/dk	Bu çalışma

Çalışmanın son aşamasında, Ru@MIL-53(Al) katalizörünün katalitik dayanıklılığını ve yapısal kararlılığını değerlendirmek amacıyla sistematik geri dönüştürülebilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, her bir indirgeme reaksiyonunun tamamlanmasının ardından katalizör, çözelti ortamından filtrasyon yoluyla dikkatlice ayrılmış, etanol-su karışımı ile yıkanarak yüzeyde olası adsorplanmış türlerden arındırılmış ve ardından 60 °C’de vakum altında kurutularak yeniden kullanım için hazırlanmıştır. Böylelikle, katalizörün birden fazla döngüde aynı koşullar altında tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir.

Katalitik döngüler arasında aktivitenin korunma düzeyi, UV-vis spektroskopisi yardımıyla hassas bir şekilde izlenmiş ve katalizörün reaksiyon ortamında etkinliğini sürdürebildiği doğrulanmıştır. Bu yöntem, katalizörün substrat-ürün geçişlerinde etkin transferini sağlamanın yanı sıra katalitik sürecin sürdürülebilirliğini de ortaya koymuştur. Yapılan analizler, Ru@MIL-53(Al) katalizörünün tekrarlanan reaksiyonlarda önemli bir aktivite kaybı yaşamadığını açıkça göstermiştir. Nitekim beş ardışık kullanım döngüsünün sonunda katalizör, başlangıç aktivitesinin 2-nitrofenol için %89.6’sını, 4-nitrofenol için ise %85.9’unu muhafaza etmiştir.



Şekil 10. Ru@MIL-53(Al) nanokatalizörünün beş çevrim boyunca gösterdiği katalitik aktivite

Bu bulgular, Ru@MIL-53(Al) nanokatalizörünün yalnızca yüksek katalitik etkinliğe sahip olmakla kalmadığını, aynı zamanda uzun vadeli uygulamalar açısından da dikkate değer bir yapısal kararlılık sergilediğini ortaya koymaktadır. Tekrar kullanılabilirliğin katalizör performansını belirleyen en kritik parametrelerden biri olduğu göz önünde bulundurulduğunda, elde edilen sonuçlar Ru@MIL-53(Al)'ün nitroaromatik bileşiklerin indirgenmesinde hem etkin hem de sürdürülebilir bir katalizör olarak değerlendirilebileceğini güçlü biçimde desteklemektedir.

SONUÇ

Bu çalışma kapsamında sentezlenen Ru@MIL-53(Al) nanokatalizörünün hem 2-nitrofenol hem de 4-nitrofenolün indirgenmesinde son derece etkin bir katalitik performans sergilediği ortaya konmuştur. Yapılan kinetik incelemeler sonucunda, 4-nitrofenol indirgenmesi için hesaplanan dönüşüm frekansı (TOF) değerinin 56.19 1/dk, 2-nitrofenol indirgenmesi için ise 24.21 1/dk olduğu belirlenmiş, böylece 4-nitrofenolün indirgenme hızının daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu durum, 4-nitrofenolün katalitik indirgenmesinin kinetik açıdan daha avantajlı olduğunu göstermektedir.

Elde edilen kinetik ve termodinamik parametreler, reaksiyon hızlarının sıcaklık artışı ile belirgin şekilde yükseldiğini ve sürecin aktivasyon kontrollü bir mekanizma ile ilerlediğini ortaya koymuştur. Hesaplanan aktivasyon enerjisi ve geçiş durumu parametreleri, Ru@MIL-53(Al) nanokatalizörünün her iki substrat için de etkili bir katalitik ortam sağladığını doğrulamaktadır.

Katalizörün yüksek performansının en önemli nedenlerinden biri, MIL-53(Al) destek malzemesinin Ru nanoparçacıklarının agregasyonunu engelleyerek aktif bölgelerin korunmasını sağlamasıdır. Bu özellik, nanokatalizörün yapısal bütünlüğünü koruyarak uzun vadeli katalitik etkinliğini artırmıştır.

Ayrıca, yapılan yeniden kullanılabilirlik deneyleri Ru@MIL-53(Al) nanokatalizörünün yüksek kararlılığını açıkça ortaya koymuştur. Beş döngü sonunda katalizör, başlangıç aktivitesinin 2-nitrofenol için %89.6'sını, 4-nitrofenol için ise %85.9'unu korumayı başarmıştır. Bu sonuç, katalizörün tekrar kullanılabilirlik açısından da oldukça avantajlı olduğunu göstermektedir.

Genel olarak, bu çalışma Ru@MIL-53(Al) nanokatalizörünün nitrofenollerin indirgenmesinde yalnızca yüksek katalitik aktivite sergilemediğini, aynı zamanda kararlılık ve sürdürülebilirlik açısından da güçlü bir potansiyele sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bu bulgular, söz konusu nanokatalizörün çevre dostu indirgeme süreçlerinde ve ileri uygulamalarda etkili bir aday olduğunu göstermektedir.

TEŞEKKÜR

2209-A- Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı kapsamındaki projemize (Proje No:1919B012473648) maddi desteği için Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Ahadi, N., Askari, S., Fouladitajar, A., & Akbari, I. (2022). Facile synthesis of hierarchically structured MIL-53 (Al) with superior properties using an environmentally-friendly ultrasonic method for separating lead ions from aqueous solutions. *Scientific Reports*, 12(1), 2649.

- Al-Kahtani, A. A., Almuqati, T., Alhokbany, N., Ahamad, T., Naushad, M., & Alshehri, S. M. (2018). A clean approach for the reduction of hazardous 4-nitrophenol using gold nanoparticles decorated multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Cleaner Production*, 191, 429–435.
- Cardoso Juarez, A. O., Ocampo Lopez, E. I., Kesarla, M. K., & Bogireddy, N. K. R. (2024). Advances in 4-nitrophenol detection and reduction methods and mechanisms: An updated review. *ACS Omega*, 9(31), 33335–33350.
- Cevallos-Mendoza, J. E., Cedeño-Muñoz, J. S., Navia-Mendoza, J. M., Figueira, F., Amorim, C. G., Rodríguez-Díaz, J. M., & Montenegro, M. C. (2024). Development of hybrid MIL-53 (Al)@CBS for ternary adsorption of tetracyclines antibiotics in water: Physical interpretation of the adsorption mechanism. *Bioresource Technology*, 396, 130453.
- Chandio, A. A., Memon, S., Memon, A. A., Balouch, A., Memon, R., Thebo, K. H., ... Otho, A. A. (2023). Eco-friendly conversion of p-nitrophenol into p-aminophenol using calix[4]arene derived CuO nanoparticles: An excellent catalytic agent. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 43(6), 4843–4855.
- Din, M. I., Khalid, R., Hussain, Z., Hussain, T., Mujahid, A., Najeeb, J., & Izhar, F. (2020). Nanocatalytic assemblies for catalytic reduction of nitrophenols: A critical review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 50(4), 322–338.
- Dinari, M., Golshadi, Z., Asadi, P., Norton, A. E., Reid, K. R., & Karimi, B. (2024). Recent progress on covalent organic frameworks supporting metal nanoparticles as promising materials for nitrophenol reduction. *Nanomaterials*, 14(17), 1458.
- Do, X. D., Hoang, V. T., & Kaliaguine, S. (2011). MIL-53 (Al) mesostructured metal-organic frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials*, 141(1–3), 135–139.
- Duan, X., Xiao, M., Liang, S., Zhang, Z., Zeng, Y., Xi, J., & Wang, S. (2017). Ultrafine palladium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon microtubes as a high-performance organocatalyst. *Carbon*, 119, 326–331.
- Embrechts, H., Kriesten, M., Ermer, M., Peukert, W., Hartmann, M., & Distaso, M. (2020). In situ Raman and FTIR spectroscopic study on the formation of the isomers MIL-68 (Al) and MIL-53 (Al). *RSC Advances*, 10(13), 7336–7348.
- Feng, K., Hao, Z., Zhao, W., Wang, T., Liu, X., Zhai, N., & Wang, W. (2023). Convert waste to MOF: Nitro-MIL-53 (Al) synthesized from waste acid leachate for highly efficient capture of p-nitrophenol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 110239.
- Ghorbani-Vaghei, R., Veisi, H., Aliani, M. H., Mohammadi, P., & Karmakar, B. (2021). Alginate modified magnetic nanoparticles to immobilization of gold nanoparticles as an efficient magnetic nanocatalyst for reduction of 4-nitrophenol in water. *Journal of Molecular Liquids*, 327, 114868.
- Haleem, A., Shafiq, A., Chen, S. Q., & Nazar, M. (2023). A comprehensive review on adsorption, photocatalytic and chemical degradation of dyes and nitro-compounds over different kinds of porous and composite materials. *Molecules*, 28(3), 1081.
- Han, B., & Chakraborty, A. (2023). Functionalization, protonation and ligand extension on MIL-53 (Al) MOFs to boost water adsorption and thermal energy storage for heat transformations. *Chemical Engineering Journal*, 472, 145137.
- Kalekar, A. M., Sharma, K. K. K., Luwang, M. N., & Sharma, G. K. (2016). Catalytic activity of bare and porous palladium nanostructures in the reduction of 4-nitrophenol. *RSC Advances*, 6(14), 11911–11920.

- Karami, A., Shomal, R., Sabouni, R., Murtaza, S. Z., & Ghommam, M. (2023). Photocatalytic degradation of diclofenac using hybrid MIL-53 (Al)@TiO₂ and MIL-53 (Al)@ZnO catalysts. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 101(5), 2660–2676.
- Li, Y., Hu, Z., Sheng, M., Gan, C., Hu, H., Sun, B., & Jiang, H. (2023). ZIF-67 template-assisted porous carbon based Ru–Co synergistic effect for efficient NH₃BH₃ hydrolysis and 4-nitrophenol reduction: Effect of morphology and pore structure adjustment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(94), 36795–36809.
- Liu, S., Guo, Y., Yi, S., Yan, S., Ouyang, C., Deng, F., ... Li, Q. (2023). Facile synthesis of pure silicon zeolite-confined silver nanoparticles and their catalytic activity for the reduction of 4-nitrophenol and methylene blue. *Separation and Purification Technology*, 307, 122727.
- Liu, Q., Deng, X., Zhu, L., Huang, P., Wang, W., Li, L., Yang, Z., Zhang, H., Xu, J., & Ye, H. (2024). Bimetallic Pd–Co and Pd–Ni nanoparticles supported on covalent organic frameworks as catalysts for the hydrogenation of 4-nitrophenol. *ACS Applied Nano Materials*, 7(11), 13147–13155.
- Mahmoud, M. E., Amira, M. F., Abouelanwar, M. E., & Seleim, S. M. (2020). Catalytic reduction of nitrophenols by a novel assembled nanocatalyst based on zerovalent copper-nanopolyaniline-nanozirconium silicate. *Journal of Molecular Liquids*, 299, 112192.
- Maleki, M. H., Rezaie, M., & Dinari, M. (2022). Facile synthesis of green and efficient magnetic nanocomposites of carrageenan/copper for the reduction of nitrophenol derivatives. *International Journal of Biological Macromolecules*, 220, 954–963.
- Qi, B., Wu, C., Liu, Y., Liu, J., & Zhang, H. (2019). Self-assembled magnetic Pt nanocomposites for the catalytic reduction of nitrophenol. *ACS Applied Nano Materials*, 2(7), 4377–4385.
- Qin, H., Zhu, J., Li, Q., Ran, X., Cai, M., Wang, H., & Mao, S. (2025). Sustainable treatment of nitrophenol wastewater through combined electrochemical redox and biological processes. *Chemical Engineering Journal*, 512, 162602.
- Roy, D., Neogi, S., & De, S. (2021). Highly efficient reduction of p-nitrophenol by sodium borohydride over binary ZIF-67/g-C₃N₄ heterojunction catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106677.
- Rüzgar, A. (2025). Synthesis and characterisation of Pd/MIL-68 (Al) nanoparticles for high performance catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Research on Chemical Intermediates*, 1–25.
- Rüzgar, A., Karataş, Y., & Gülcan, M. (2023). Synthesis and characterization of Pd⁰ nanoparticles supported over hydroxyapatite nanospheres for potential application as a promising catalyst for nitrophenol reduction. *Heliyon*, 9(11).
- Rüzgar, A., Karataş, Y., Yurderi, M., Şener, L., Gülcan, M., & Zahmakiran, M. (2025). Synthesis, characterization, and determination of the catalytic roles of tungsten(VI) oxide-supported Pd⁰ nanoparticles in the reduction of nitroaromatic pollutants. *Materials Chemistry and Physics*, 131368.
- Safira, A. R., Alluhayb, A. H., Aadil, M., Alkaseem, M., Fattah-alhosseini, A., & Kaseem, M. (2024). Enhanced photocatalytic reduction of p-nitrophenol by polyvinylpyrrolidone-modified MOF/porous MgO composite heterostructures. *Composites Part B: Engineering*, 284, 111710.
- Salazar, J. M., Weber, G., Simon, J. M., Bezverkhy, I., & Bellat, J. P. (2015). Characterization of adsorbed water in MIL-53 (Al) by FTIR spectroscopy and ab-initio calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 142(12).

- Salahshoori, I., Jorabchi, M. N., Ghasemi, S., Ranjbarzadeh-Dibazar, A., Vahedi, M., & Khonakdar, H. A. (2023). MIL-53 (Al) nanostructure for non-steroidal anti-inflammatory drug adsorption in wastewater treatment: Molecular simulation and experimental insights. *Process Safety and Environmental Protection*, 175, 473–494.
- Salionov, D., Semivrazhskaya, O. O., Casati, N. P., Ranocchiari, M., Bjelić, S., Verel, R., ... Sushkevich, V. L. (2022). Unraveling the molecular mechanism of MIL-53 (Al) crystallization. *Nature Communications*, 13(1), 3762.
- Sedghi, R., Heravi, M. M., Asadi, S., Nazari, N., & Nabid, M. R. (2016). Recently used nanocatalysts in reduction of nitroarenes. *Current Organic Chemistry*, 20(6), 696–734.
- Soğukömeroğulları, H. G., Karataş, Y., Celebi, M., Gülcan, M., Sönmez, M., & Zahmakiran, M. (2019). Palladium nanoparticles decorated on amine functionalized graphene nanosheets as excellent nanocatalyst for the hydrogenation of nitrophenols to aminophenol counterparts. *Journal of Hazardous Materials*, 369, 96–107.
- Subhan, F., Aslam, S., Yan, Z., Yaseen, M., Marwat, A., & Ahmad, A. (2021). Catalytic reduction of nitrophenol and MB wastewater using homogeneous Pt NPs confined in hierarchically porous silica. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105567.
- Sudhakar, P., & Soni, H. (2018). Catalytic reduction of nitrophenols using silver nanoparticles-supported activated carbon derived from agro-waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 28–36.
- Veerakumar, P., Sangili, A., Chen, S. M., & Karuppusamy, N. (2023). Sustainable synthesis of ruthenium–palladium-based nanonet assembly for efficient reduction of 4-nitrophenol and nitrofurantoin. *ACS Applied Nano Materials*, 6(21), 19740–19755.
- Yadav, G., Yadav, N., & Ahmaruzzaman, M. (2025). Photoreduction of nitrophenol using metal oxide-based nanocomposites: A green and efficient approach for aqueous environmental remediation. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 105(8), 1779–1800.
- Yan, Q., Wang, X. Y., Feng, J. J., Mei, L. P., & Wang, A. J. (2021). Simple fabrication of bimetallic platinum-rhodium alloyed nano-multipods: A highly effective and recyclable catalyst for reduction of 4-nitrophenol and rhodamine B. *Journal of Colloid and Interface Science*, 582, 701–710.
- Yang, K., Zhou, L., Yu, G., Xiong, X., Ye, M., Li, Y., ... Xia, Q. (2016). Ru nanoparticles supported on MIL-53 (Cr, Al) as efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(15), 6300–6309.
- Yanping, D., Tian, X., Zhao, H., & Luo, J. (2024). Anchoring of Pd nanoparticles over amines grafted 3D TiO₂ catalyst for the improved selective hydrogenation of 4-nitrophenol. *Solid State Sciences*, 149, 107474.