



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

**ÇEVRE DOSTU HETEROJEN KATALİZÖRLE ARİL  
HALOJENÜRLERİN İNDİRGEYİCİ DEHALOJENASYONU VE  
AZİDO BİLEŞİKLERİNİN HİDROJENASYONU**

**BELGÜZAR YASEMİN KARA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN  
PROF. DR. HALİL İBRAHİM UĞRAŞ**

**DÜZCE, 2017**

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

**ÇEVRE DOSTU HETEROJEN KATALİZÖRLE ARİL HALOJENÜRLERİN**  
**İNDİRGEYİCİ DEHALOJENASYONU VE AZİDO BİLEŞİKLERİNİN**  
**HİDROJENASYONU**

Belgüzar Yasemin KARA tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ  
Düzce Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ  
Düzce Üniversitesi

Doç. Dr. Ümit ERGÜN  
Düzce Üniversitesi

Doç. Dr. Muhammet YILDIRIM  
Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih: 29/06/2017

## BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

29 Haziran 2017

Belgüzar Yasemin KARA





*Sevgili Aileme*

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tez çalışmam boyunca bilgisini ve deneyimini, teknik donanımını ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, yanında çalışmaktan onur duyduğum bu tezin ortaya çıkmasında en büyük pay sahibi olan Doç. Dr. Benan KILBAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin gerçekleştirilmesinde tavsiye, görüş ve yardımlarıyla yanımda olan, deneyimleriyle beni yönlendiren, bilgi birikiminden faydalanmamı sağlayan Yard. Doç. Dr. Haydar GÖKSU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca değerli katkılarını esirgemeyen Doç. Dr. Fatih ŞEN'e de teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda kullandığım RhPt@GO katalizörünün sentez ve karakterizasyonunu yapan Betül ŞEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca gerek laboratuvar çalışmaları, gerekse diğer çalışmalarda bu tezin oluşturulmasına yardımcı olan 'Supramoleküler Laboratuvar' ekibine teşekkürlerimi sunarım.

Lisans eğitimim boyunca tanıdığım ve iyi ki tanışmışım dediğim arkadaşım Sevim Geçici'ye teşekkür ederim.

Beni büyük fedakârlıklar ile bugüne getiren, desteklerini benden hiç esirgemeyen annem Aynur ve babam Mustafa KARA başta olmak üzere kardeşim Berk KARA'ya teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi BAP-2014.05.03.243 numaralı ve Düzce Üniversitesi BAP-2015.26.04.371 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

**29 Haziran 2017**

**Belgüzar Yasemin KARA**

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ŞEKİL LİSTESİ .....	VII
ÇİZELGE LİSTESİ .....	VIII
KISALTMALAR.....	IX
ÖZET .....	X
ABSTRACT .....	XI
EXTENDED ABSTRACT .....	XII
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. AMİNER .....</b>	<b>1</b>
1.1.1. Alifatik Aminler .....	1
1.1.2. Aromatik Aminler.....	2
<b>1.2. AMİNERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ .....</b>	<b>2</b>
<b>1.3. AROMATİK AMİNERİN KULLANIM ALANLARI .....</b>	<b>2</b>
<b>1.4. HETEROJEN KATALİZÖRLER KULLANILARAK AZİDO     BİLEŞİKLERİNİN AMİNERE İNDİRGENMESİ .....</b>	<b>2</b>
<b>1.5. HİDROJENASYON .....</b>	<b>4</b>
1.5.1. Moleküler Hidrojenasyon .....	4
1.5.2. Transfer Hidrojenasyon.....	5
1.5.2.1. <i>Transfer Hidrojenasyonunda Heterojen Katalizör Varlığında Kullanılan             Hidrojen Kaynakları .....</i>	<i>6</i>
1.5.2.2. <i>NaBH<sub>4</sub>'ün Genel Özellikleri .....</i>	<i>7</i>
<b>1.6. HALOJENLİ BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....</b>	<b>8</b>
<b>1.7. DEHALOJENASYON.....</b>	<b>9</b>
<b>1.8. KATALİZ .....</b>	<b>11</b>
1.8.1. Homojen Kataliz .....	13
1.8.2. Heterojen Kataliz.....	13
<b>1.9. HOMOJEN ve HETEROJEN KATALİZÖR SİSTEMLERİNİN     KARŞILAŞTIRILMASI .....</b>	<b>15</b>
<b>1.10. MONOMETALİK ve BİMETALİK GEÇİŞ NANOARTEKÜLLERİ .....</b>	<b>16</b>
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>18</b>

2.1. RhPt@GO KATALİZÖRÜ İLE AZİDOLARIN İNDİRGENMESİ.....	19
2.1.1. RhPt@GO NPs'nin Sentezi.....	19
2.1.2. PhPt@GO Katalizörünün Yeniden Kullanılabilirlik Testi .....	20
2.1.3. Reaksiyon Çözücüsünün Metal İçeriği .....	20
2.2. Pd/AIO(OH) KATALİZÖRÜ İLE AZİDOLARIN İNDİRGENMESİ.....	21
2.2.1. Pd/AIO(OH) Katalizörünün Yeniden Kullanılabilirlik Testi .....	22
2.2.2. Reaksiyon Çözücüsünün Metal İçeriği .....	22
2.3. Pd/AIO(OH) KATALİZÖRÜ İLE DEHALOJENASYON REAKSİYONLARI .....	22
2.3.1. Pd/AIO(OH) Katalizörünün Yeniden Kullanılabilirlik Testi .....	23
2.3.2. Reaksiyon Çözücüsünün Metal İçeriği .....	24
3. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	25
3.1. RhPt@GO KATALİZÖRÜ İLE AZİTLERİN İNDİRGENMESİ .....	25
3.1.1. 4-kloro azidobenzen'in Hidrojenasyonu için Optimizasyon Koşulları .....	25
3.1.2. Çeşitli Aromatik Azido Bileşiklerinin Katalitik İndirgemesi için Genel Prosedür .....	26
3.1.3. RhPt@GO Katalizörünün SEM Görüntüleri ve EDX Grafikleri.....	29
3.1.4. RhPt@GO Katalizörünün XRD Dataları.....	31
3.1.5. RhPt@GO Katalizörünün TEM Sonuçları.....	32
3.1.6. RhPt@GO Katalizörünün XPS Sonuçları .....	33
3.1.7. GO'un FT-IR Sonucu.....	34
3.1.8. GO'un UV-Vis Sonucu .....	35
3.1.9. GO'un XPS Sonucu .....	35
3.2. PdAIO(OH) KATALİZÖRÜ İLE AZİTLERİN İNDİRGENMESİ .....	36
3.2.1. 4-kloro azidobenzen'in Hidrojenasyonu için Optimizasyon Koşulları .....	37
3.2.2. Çeşitli Aromatik Azido Bileşiklerinin Katalitik İndirgemesi için Genel Prosedür.....	39
3.2.3. PdAIO(OH) Katalizörünün SEM Görüntüleri ve EDX Grafikleri.....	42
3.2.4. PdAIO(OH) Katalizörünün XRD Dataları.....	44
3.3. PdAIO(OH) KATALİZÖRÜ İLE DEHALOJENASYON REAKSİYONLARI .....	45

3.3.1. 2-bromopiridin'in Dehalojenasyonu için Optimizasyon Koşulları.....	47
3.3.2. Çeşitli Aril Holejenürün Dehalojenasyonu için Genel Prosedür.....	49
3.3.3. PdAlO(OH) Katalizörünün SEM Görüntüleri ve EDX Grafikleri.....	52
3.2.4. PdAlO(OH) Katalizörünün XRD Dataları.....	54
<b>4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>55</b>
<b>5. KAYNAKLAR.....</b>	<b>56</b>
<b>6. EKLER.....</b>	<b>61</b>
6.1. EK 1: AMİN ÜRÜNLERİNİN <sup>1</sup> H NMR SPEKTRUMLARI.....	61
6.2. EK 2: AMİN ÜRÜNLERİNİN <sup>1</sup> H NMR SPEKTRUMLARI.....	68
6.3. EK 3: DEHALOJENASYON ÜRÜNLERİNİN <sup>1</sup> H NMR SPEKTRUMLARI .....	75
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>81</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Doymamış organik bileşiklerin moleküler hidrojenasyonla indirgenmesi.....	5
Şekil 1.2. Çoklu bağların transfer hidrojenasyonla indirgenmesi, katalizör: metal kompleksi; baz: $K_2CO_3$ , NaOH, KOH, tBuOK, hidrojen vericisi: 2-propanol, $HCO_2H/NEt_3$ .....	5
Şekil 1.3. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel .....	11
Şekil 1.4. Katalizörlerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi .....	12
Şekil 1.5. Basit katalitik dönüşüm şeması .....	14
Şekil 1.6. Tanecik büyüklüğü ile yüzeydeki atom yüzdesi arasındaki ilişkiyi gösteren grafik.....	16
Şekil 3.1. Sterik etki gösterimi.....	28
Şekil 3.2. RhPt@GO NPs'ye ait reaksiyon öncesi SEM görüntüsü.....	29
Şekil 3.3. RhPt@GO NPs'ye ait reaksiyon öncesi EDX grafiği .....	30
Şekil 3.4. RhPt@GO NPs'nin beş kez kullanımından sonra SEM görüntüsü.....	30
Şekil 3.5. RhPt@GO NPs'nin beş kez kullanımından sonra EDX grafiği .....	31
Şekil 3.6. Hazırlanan katalizörlerin XRD kırınım desenleri.....	32
Şekil 3.7. RhPt@GO katalizörünün (a) TEM görüntüsü, (b) HR-TEM görüntüsü, (c) HRTEM'de gösterilen PtRh@GO NPs'lerin EELS elementel renk haritası, (d) parçacık boyutu grafiği, (E) Pt/Rh@GO NPs'lerinin Pt ve Rh elementleri için HRTEM'de gösterilen EELS çizgi profili görüntülenmiştir .....	33
Şekil 3.8. Pt/Rh@GO'nun (a) Rh 3d bölgesi ve (b) Pt 4f bölgesi XPS spektrumu.....	34
Şekil 3.9. GO'un FT-IR görüntüsü .....	34
Şekil 3.10. GO'un UV-Vis görüntüsü .....	35
Şekil 3.11. GO'un a) C1s b) O1s XPS spektrumu.....	35
Şekil 3.12. PdAlO(OH)'a ait reaksiyon öncesi SEM görüntüsü.....	42
Şekil 3.13. PdAlO(OH)'a ait reaksiyon öncesi EDX grafiği .....	43
Şekil 3.14. PdAlO(OH)'ın beş kez kullanımından sonra SEM görüntüsü .....	43
Şekil 3.15. PdAlO(OH)'ın beş kez kullanımından sonra EDX grafiği.....	44
Şekil 3.16. Hazırlanan katalizörün XRD kırınım deseni .....	45
Şekil 3.17. PdAlO(OH)'a ait reaksiyon öncesi SEM görüntüsü.....	52
Şekil 3.18. PdAlO(OH)'a ait reaksiyon öncesi EDX grafiği .....	52
Şekil 3.19. PdAlO(OH)'ın beş kez kullanımından sonra SEM görüntüsü .....	53
Şekil 3.20. PdAlO(OH)'ın beş kez kullanımından sonra EDX grafiği.....	53
Şekil 3.21. Hazırlanan katalizörün XRD kırınım deseni .....	54

## ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1.1. Sodyum borhidrürün fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	7
Çizelge 1.2. Homojen ve heterojen katalizörün karşılaştırılması .....	15
Çizelge 3.1. 4-kloroazidobenzen'in hidrojenasyonu için optimizasyon koşulları.....	26
Çizelge 3.2. Çeşitli aromatik azido bileşiklerinin RhPt@GO NPs ile indirgenmesi.....	27
Çizelge 3.3. RhPt@GO NPs katalizörünün yeniden kullanılabilirlik testi .....	29
Çizelge 3.4. 1-azido-2-klorobenzen'in 2-kloroanilin'e indirgenmesi için piyasada bulunan farklı katalizörlerin kullanılması .....	36
Çizelge 3.5. 4-kloro azidobenzen'in hidrojenasyonu için optimizasyon koşulları.....	38
Çizelge 3.6. NaOH ortamında bazı azido bileşiklerinin indirgenmesi .....	39
Çizelge 3.7. Çeşitli aromatik azido bileşiklerinin Pd/AlO(OH) NPs ile indirgenmesi.....	40
Çizelge 3.8. Pd/AlO(OH) NPs katalizörünün yeniden kullanılabilirlik testi.....	42
Çizelge 3.9. Bromobenzen'in dehalojenasyonu ile ilgili son yayınlanmış çalışmalarla karşılaştırılması.....	46
Çizelge 3.10. 2-bromopiridin'in dehalojenasyonu için optimizasyon koşulları .....	48
Çizelge 3.11. Çeşitli aromatik halojenürlerin Pd/AlO(OH) NPs ile dehalojenasyonu.....	49
Çizelge 3.12. Pd/AlO(OH) NPs katalizörünün yeniden kullanılabilirlik testi.....	.51

## KISALTMALAR

AB	Amonyak boran
ACN	Asetonitril
CDCl <sub>3</sub>	Dötero kloroform
CD <sub>3</sub> OD	Dötero su
DMAB	Dimetilamin boran
DMF	Dimetilformamid
EDOT	3,4-etilenendioksitiyofen
EtOH	Etanol
GO	Grafen oksit
HCl	Hidroklorik asit
HClO <sub>4</sub>	Perklorik asit
HNO <sub>3</sub>	Nitrik asit
H <sub>2</sub> O	Su
HRTEM	Yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu
ICP-OES	İndüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi
KOH	Potasyum hidroksit
LiClO <sub>4</sub>	Lityum perklorat
MeOH	Metanol
MgH <sub>2</sub>	Magnezyum hidrür
NaBH <sub>4</sub>	Sodyum borhidrür
NaOH	Sodyum hidroksit
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Sodyum sülfid
N-Cbz	Benziloksikarbonil
NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	Hidrazin
NH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>	Amonyak boran
NMR	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
NPs	Nanoparçacık
Pd(OAc)	Palladyum asetat
Ph <sub>2</sub> S	Difenil sülfon
PPh <sub>3</sub>	Trifenilfosfin
PtCl <sub>4</sub>	Platin(IV)klorür
RhCl <sub>2</sub>	Rodyum(II)klorür
rGO	İndirgenmiş grafen oksit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEM	Transmisyon elektron mikroskobu
THF	Tetrahidrofur
TMDS	Tetrametildisiloksan
TLC	İnce tabaka kromatografisi
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışınları kırınımı
2-PrOH	2-propanol

## ÖZET

### ÇEVRE DOSTU HETEROJEN KATALİZÖRLE ARİL HALOJENÜRİN İNDİRGEYİCİ DEHALOJENASYONU VE AZİDO BİLEŞİKLERİNİN HİDROJENASYONU

Belgüzar Yasemin KARA  
Düzce Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi  
Danışman: Prof. Dr. Halil İbrahim UGRAŞ  
Haziran 2017, 80 sayfa

Organik kimyanın önemli bileşiklerinden birisi’de halojenli ve azido aromatik bileşiklerdir. Ancak, önemli derecede çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Çevrenin korunması için sürekli artan endişe ile bilim insanları son zamanlarda halojenli bileşiklerin indirgeyici dehalojenasyonu ve azido bileşiklerinin hidrojenasyonu için yeni yöntemler geliştirerek özel heterojen katalizörler geliştirdiler. Çalışmamda, çeşitli azido gruplarının katalitik hidrojenasyonu ile halojenli bileşiklerin dehalojenasyonu için yeni dizayn edilmiş grafen oksit destekli bimetalik Rh-Pt nanopartikülleri (RhPt@GO NPS) ve ticari olarak temin edilebilen alüminyum oksihidroksit destekli paladyum (Pd/AlO(OH)) nano-tanecikleri mevcudiyetinde NaBH<sub>4</sub> ile oda sıcaklığında, çözücü içinde düşük hacimde kısa bir reaksiyon süresi ile tam dönüşümü gerçekleştirilerek katalitik etkinlik için çeşitli süstitüentlerin karşılaştırılması da yapılmıştır. Çalışmalarında (Pd/AlO(OH)) ve (RhPt@GO NPs) heterojen katalizörlerini tercih etmemizin nedeni; farklı çevresel koşullarda daha kararlı olmasının yanı sıra daha kolay ulaşılabilir, ekonomik, geri kazanılabilir ve yeniden kullanılabilir katalizör ve hidrojen kaynağı ile çevre dostu bir metot olarak değerlendirilebilir.

**Anahtar sözcükler:** Dehalojenasyon, Heterojen katalizör, Hidrojenasyon, NaBH<sub>4</sub>

## ABSTRACT

### REDUCTIVE DEHALOGENATION OF ARYL HALIDES AND HYDROGENATION OF AZIDO GROUPS BY ECO-FRIENDLY HETEROGENOUS CATALYST

Belgüzar Yasemin KARA

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Halil İbrahim UGRAŞ

June 2017, 80 pages

Some of the important compounds of organic chemistry are halogenated and azido aromatic compounds. But, they cause environmental pollution at significant levels. With ever increasing concern for the protection of the environment, scientists have recently developed special heterogeneous catalysts by developing new methods for the reductive dehalogenation of halogenated compounds and the hydrogenation of azide compounds. In my study, the reductive dehalogenation of halogen compounds with catalytic hydrogenation of various azido groups were performed as complete conversion in the presence of newly designed graphene oxide supported bimetallic Rh-Pt nanoparticles (RhPt@GO NPs) and commercially available aluminum oxyhydroxide supported palladium nanoparticles (Pd/AlO(OH)) with NaBH<sub>4</sub> at room temperature, in short reaction time, low volume of solvents. And, the comparison of various substituents for catalytic activity was also performed. The reason for the selection of heterogeneous catalysts (Pd/AlO(OH)) and (RhPt@GO NPs) in this study, can be regarded as the method to be environmentally friendly with more stable, and accessible, economical, recoverable and reusable catalyst and hydrogen source, as well as being more stable in different environmental conditions.

**Keywords:** Dehalogenation, Heterogenous catalyst, Hydrogenation, NaBH<sub>4</sub>

## **EXTENDED ABSTRACT**

### **REDUCTIVE DEHALOGENATION OF ARYL HALIDES AND HYDROGENATION OF AZIDO GROUPS BY ECO-FRIENDLY HETEROGENOUS CATALYST**

Belgüzar Yasemin KARA

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Halil İbrahim UGRAŞ

June 2017, 80 pages

#### **1. INTRODUCTION**

Aniline derivatives are important synthetic molecules due to their reactive amino functionalities. They are extensively utilized as chemical intermediates in the synthesis of drug molecules, antioxidants and dye-sensitized solar cells (DSSCs). Various synthetic approaches have been employed for aniline production, with the reduction process of the azide groups being the easiest and most convenient method among them [1].

Halogenated organic compounds have been recognized as biocidal and reagent/intermediate in organic synthesis. However, they are known to be serious pollutants due to their environmental impact in the chemical industry. The toxicity effects of halogenated compounds have led scientists to carry out the removal of the halogens by cleaving the carbon-halogen bond. Recently, instead of free hydrogen gas, preference has been shown to hydrogen sources such as amino borane, dimethyl amino borane and sodium borohydride due to their ability to be used under mild conditions and their high hydrogen density. Among these,  $\text{NaBH}_4$  is quite stable, cheap, eco-friendly and water-soluble. It also produces hydrogen gas in the presence of catalyst/water [2].

Recently, using heterogeneous catalysts, hydrogenation and dehalogenation of aryl halides processes with many advantages such as recovery, reusability and stability have been developed.

## 2. MATERIAL AND METHODS

Azido arenes involving various functional groups were realized using RhPt@GO NPs in an aqueous medium with sodium borohydride as the hydrogen source.

Dehalogenated products were reacted in a mixture of H<sub>2</sub>O/MeOH (v/v= 1/1) under ultrasonic conditions at room temperature with sodium borohydride.

Azido arenes involving various functional groups were reacted by using commercially available aluminium oxyhydroxide-supported palladium (Pd/AlO(OH)) nanoparticles (0.5 wt%Pd) in H<sub>2</sub>O/MeOH (v/v= 1/0.5) with sodium borohydride as the hydrogen source.

## 3. RESULTS AND DISCUSSIONS:

The catalyst (Rh-Pt@GO NPs) showed excellent activity and afforded the primary amines at room temperature within 3-60 min in the presence of sodium borohydride in yield over %99.

The results with (Pd/AlO(OH)) demonstrated that the halogen substituted azido arenes were selectively converted to corresponding aniline compounds without dehalogenation. In general, all of the reactions were completed within 10-30 minute at room temperature with yields over %99.

All aryl halides were successfully converted to halogen-free compounds within 1.5–4 hour with yields over %95.

The aromatic rings bearing electron donating groups shorter times than the aromatic rings bearing electron withdrawing groups.

The electronic effect of heteroatoms such as nitrogen and sulfur enabled the dehalogenation of heteroaromatic halides to be completed more quickly.

## 4. CONCLUSION AND OUTLOOK

Herein, the use of highly efficient and monodisperse bimetallic RhPt@GO NPs have exhibited a simple, new, eco friendly and facile method for the reduction of azides to primary amines for the first time.

Consequently, for the first time, a novel, practical and environmentally friendly process was developed for the conversion of azido arenes to aniline derivatives with the aid of Pd/AlO(OH) nanoparticles.

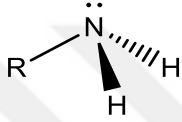
Also, the one-pot catalytic method is presented as a new process for the reductive dehalogenation of halogenated compounds. This method is quite simple, highly efficient and ecofriendly and it has an exceptional recovery rate.



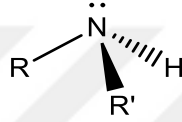
# 1. GİRİŞ

## 1.1. AMİNLER

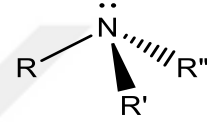
Alkoller ve eterlerin, suyun organik türevleri olarak düşünüldükleri gibi aminlerde amonyağın organik türevleri olarak düşünülebilirler. Aminler birincil, ikincil veya üçüncül olarak sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırma, azot atomuna bağlı alkil gruplarının sayısına göre yapılır.



**Birincil amin**  
(primer amin)

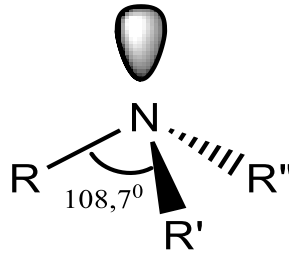


**İkincil amin**  
(sekonder amin)



**Üçüncül amin**  
(tersiyer amin)

Aminler, üçgen piramit şekilleriyle amonyağa benzemektedirler. Trimetilamin C-N-C bağ açıları, metanın H-C-H bağ açılarına çok yakın bir değer olan  $108,7^\circ$  dir. Bu nedenle aminlerin azot atomunun genellikle  $sp^3$  melezi olduğu kabul edilebilir. Bunu sonucu olarak, ortaklaşmamış elektron çifti bir  $sp^3$  orbitalinde bulunur ve oldukça geniş bir yer kaplamaktadır.



Aminin bu şekli, azota bağlı atomların yerleri dikkate alınarak, üçgen piramit diye adlandırılmaktadır. Bununla birlikte ortaklaşmamış elektron çifti sanki bir grupmuş gibi düşünülerek aminin geometrisi bir düzgün dört yüzlü olarak kabul edilebilir [3].

### 1.1.1. Alifatik Aminler

Amonyaktaki 3H atomundan biri organik bir grup ile yer değiştirirse birincil amin, ikincil aminlerde azota iki organik grup ve bir H bağlıdır. Üçüncül aminlerde ise 3H'nin

yerine organik gruplar bulunur. Bu terimler yerine sırasıyla primer amin, sekonder amin ve tersiyer amin olarak adlandırılabilir [4].

### **1.1.2. Aromatik Aminler**

N atomu bir aromatik halkaya bağlıdır. Bir amin grubu, elektron verici özelliğinden dolayı bağlı olduğu aromatik halkanın reaktivitesini kuvvetle artırır [4]. Aromatik yapıdaki aminlere elektron verici gruplar bağlandığında ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$  vb.) bazikliği artarken, elektron çekici gruplar bağlandığında ise ( $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_2$  vb.) bazikliği azaltarak, aromatik aminlerin bazikliğini etkilemektedirler [5].

## **1.2. AMİNLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ**

Aminler orta polarlıkta bileşiklerdir. Kaynama noktaları benzer molekül kütleli alkanlardan yüksek, alkollerden ise düşüktür. Birincil ve ikincil aminlerin molekülleri birbiriyle veya suyla güçlü hidrojen bağları oluşturabilirler. Üçüncül aminlerin molekülleri birbiriyle hidrojen bağları yapmazlar, ama su yada diğer hidroksilli çözücülerin molekülleri ile hidrojen bağları yapabilmektedirler. Bu nedenle, üçüncül aminler benzer molekül kütleli birincil ve ikincil aminlerden daha düşük sıcaklıklarda kaynarlar. Küçük molekül kütleli bütün aminler suda iyi çözünmektedir [3].

## **1.3. AROMATİK AMİNLERİN KULLANIM ALANLARI**

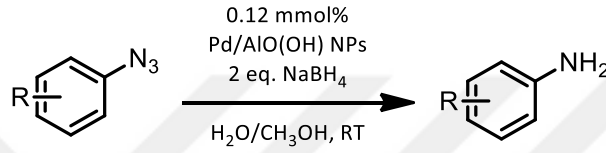
Kimya sektöründe, aromatik aminlerin üretiminde önemli olan çevreye zararlı etkileri azaltmak, hammadde ve enerjiyi artırabilmektir. Geleneksel yöntemler yerine katalitik uygulamalar son dönemler'de ilgi artmıştır [6]. Aromatik aminler, birçok ilaç, polimer, boya ve doğal ürünlerin sentezinde ara ürün olarak kullanılan önemli bir bileşik sınıfıdır. Örnek olarak tatlandırıcılarda, içeceklerde ve çeşitli gıda ürünlerinde, oyuncak, plastik, kâğıt, deri, kozmetik, tekstil gibi birçok sanayi ürününde; anilin, feniletilamin, metilanilin gibi aromatik aminler ve aromatik amin kökenli boyalar kullanılır [7].

## **1.4. HETEROJEN KATALİZÖRLER KULLANILARAK AZİDO BİLEŞİKLERİNİN AMİNLERE İNDİRGENMESİ**

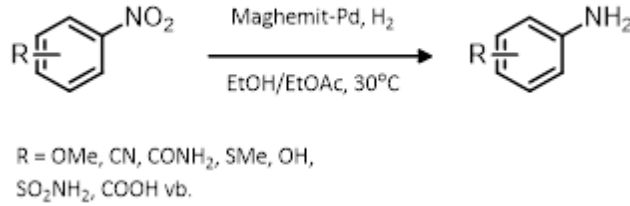
Azido bileşikleri için eskiden yaygın olarak kullanılan sentezlerde, yüksek sıcaklık, daha uzun reaksiyon süresi, zayıf seçicilik ve sıkıcı çalışma prosedürleri gibi zorlayıcı

koşulları bulunmaktaydı. Geçtiğimiz on yıllar boyunca azido gruplarının indirgeme işlemi için heterojen katalizörlerin kullanımı üzerine bilimsel ve toplumsal ilgi artmıştır. Bunun nedeni, ulaşılabilir, tekrar kullanılabilir, geri dönüştürülebilir ve reaksiyon ortamından kolayca uzaklaştırılabilir olmalarıdır [8]-[9].

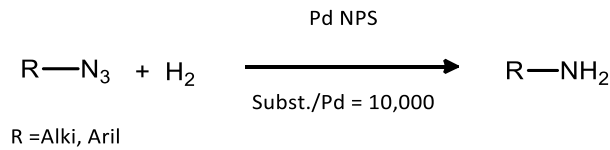
B. Kılbaş ve ekibi, çeşitli fonksiyonel grupları içeren azido arenleri, hidrojen kaynağı olarak sodyum borhidrür, heterojen katalizör olarak piyasada bulunan alüminyum oksid hidroksit destekli paladyum (Pd/AlO(OH)) nanopartikülleri ile yeşil yöntem geliştirmek için çözücü olarak metanol/su varlığında reaksiyonların tamamı oda sıcaklığında 10-30 dakika içinde %99'un üzerinde verimle anilin türevlerine başarıyla indirgemıştır [1].



M. B. Gawande ve ekibi, basit bir birlikte-çöktürme yöntemi ile hazırlanan maghemit destekli ultra ince Pd (1-3 nm) nanopartiküller, nitroarenler, azidolar ve alkenlerin katalitik hidrojenasyonunda uygulayarak çeşitli indirgenme işlemleri gerçekleştirmişlerdir [10].



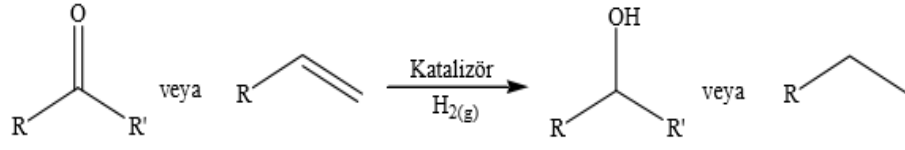
T. Ohkuma ve arkadaşlarının çalışmalarında, alkin türevleri ile stabilize edilmiş paladyum nanopartiküllerini kullanarak, 1 atm H<sub>2</sub> gazı altında aynı zamanda Subst./Pd= 10.000'lik molar oranı ile düzgün bir şekilde reaksiyon ilerlemiştir. Geniş bir aromatik ve alifatik azido aralığı, katalizörün oldukça küçük bir miktarı ile mükemmel verimlerle ilgili aminlere indirgenmiştir [11].



H. Sajiki ve arkadaşları, Pd/fibroin (Fib), çözücü madde olarak MeOH kullanılarak



Bu yöntem genellikle basınç altında gerçekleştirilir. İlaç ve petrokimya endüstrisinde çok değişik uygulamaları bulunmaktadır [18].



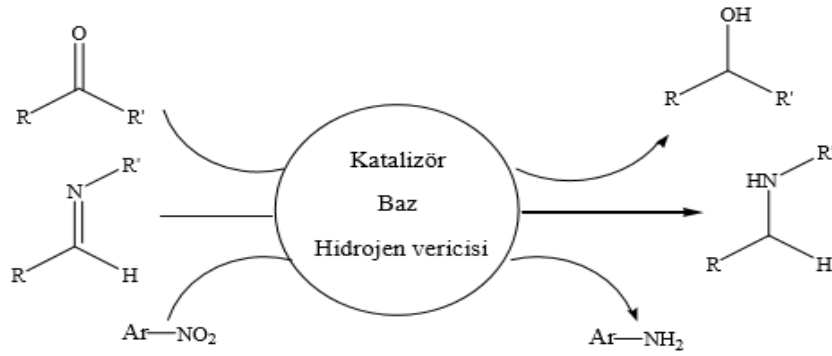
Şekil 1.1. Doymamış organik bileşiklerin moleküler hidrojenasyonla indirgenmesi [18].

Bu yöntem genellikle yüksek basınçta gerektirmesi nedeniyle ortaya çıkacak patlama riskinden dolayı özel geliştirilmiş malzemeler gerektirmesi nedeniyle maliyetli ve son derece riskli özel sistemlerdir [19].

### 1.5.2. Transfer Hidrojenasyon

Katalizör varlığında bir hidrojen sağlayıcısı yardımıyla çoklu bağların indirgenmesi hidrojen transfer reaksiyonu veya transfer hidrojenasyon olarak adlandırılır. Bu işlem, katalizör yardımıyla bir hidrojen sağlayıcısından hidrojen ayrılması ve ayrılan bu hidrojenin substratın doymamış fonksiyonel grubuna ilavesi şeklinde ilerlemektedir [20]-[21].

Bu reaksiyonlarda paladyum, platin ve nikel gibi geçiş metalleri ve bunların kompleksleri sıklıkla kullanılır [22].

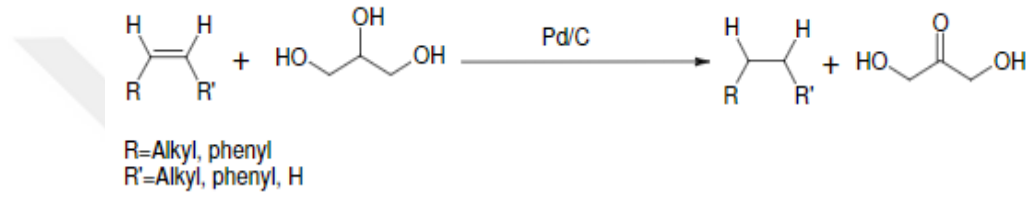


Şekil 1.2. Çoklu bağların transfer hidrojenasyonla indirgenmesi, Katalizör: metal kompleksi; Baz: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, KOH, tBuOK, Hidrojen vericisi: 2-propanol, HCO<sub>2</sub>H/NEt<sub>3</sub> [22].

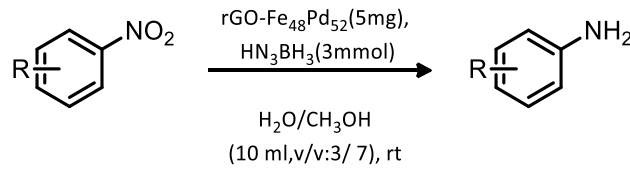
### 1.5.2.1. *Transfer Hidrojenasyonunda Heterojen Katalizör Varlığında Kullanılan Hidrojen Kaynakları*

Hidrojenasyon yöntemi için literatürde son zamanlarda, gliserol, izopropil alkol ve hidrazin gibi sıvı hidrojen kaynakları ve sodyum borhidrür, dimetil aminoboran, magnezyum hidrür ve amonyak boran gibi katı hidrojen kaynakları hidrojenasyon işlemi için sıkça kullanılır. Yüksek sıcaklık olmadan hidrojen molekülleri üretebildikleri için katı hidrojen kaynaklarına ayrı bir öncelik verilmektedir [1].

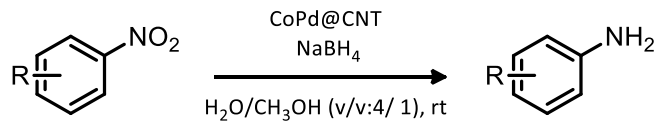
Wolfson ve ekibi, hidrojen kaynağı olarak gliserol ve heterojen katalizör olarak Pd/C kullanarak olefinlerin hidrojenasyonunu başarı ile gerçekleştirmişlerdir [23].



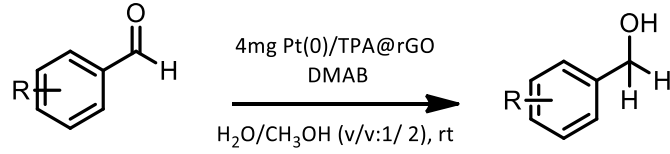
Ö. Metin ve arkadaşları, rGO-FePd katalizörünü, oda sıcaklığında sulu metanol çözeltilerinde hidrojen kaynağı olarak amonyak boran (AB) kullanılarak 10-20 dakika içinde nitroarenlerin anilinlere dönüştürülmesinde en yüksek verimi gösterdi [24].



Göksu ve arkadaşları, sulu ortamda hidrojen kaynağı olarak NaBH<sub>4</sub> ile heterojen katalizör olarak üstün monodispers CNT destekli CoPd (CoPd@CNT) nanopartikülleri kullanılarak, nitro bileşiklerin primer aminlere seçici indirgenmesi yüksek verim elde edilmiştir [25].



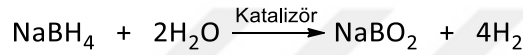
F. Şen ve arkadaşları, indirgenmiş grafen oksit destekli platin (Pt@rGO) heterojen katalizör varlığında, çevre dostu hidrojen kaynağı dimetilamin boran (DMAB) çözücü içinde (su/metanol 1.5 ml) çeşitli aromatik aldehit bileşiklerinin alkollere indirgenmesi kısa zamanda ve yüksek verimde gerçekleşmiştir [26].



Hidrojenasyon sürecinde transfer hidrojenasyon yöntemi diğer yöntemlere kıyasla daha elverişli ve güvenilir bir yöntemdir. Çünkü bu yöntem hidrojen üretiminin reaksiyon ortamında kolaylıkla kontrol edilebilir olmasını sağlamaktadır [27]-[28].

#### 1.5.2.2. Sodyum Borhidrürün Genel Özellikleri

$\text{NaBH}_4$  oldukça kararlı, ucuz, çevre dostu ve suda çözünebilir bir maddedir. Ayrıca, katalizör/su varlığında hidrojen gazı üretir [2].



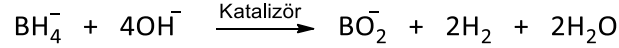
$\text{NaBH}_4$ , en dengeli alkali metal borhidrürlerden olup nemli havada yavaş bir reaksiyon verirken kuru havada ise kararlı bir yapı göstermektedir. Su ile reaksiyonu sonucunda yapısındaki hidrojen serbest kalmaktadır [29].  $\text{NaBH}_4$ 'ün bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 1.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 1.1. Sodyum borhidrürün fiziksel ve kimyasal özellikleri [30].

Formülü	$\text{NaBH}_4$
Molekül ağırlığı	37,84 g/mol
Teorik $\text{H}_2$ içeriği	10,8 (kütlece %)
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik
Erime sıcaklığı	400 °C
Bozunma sıcaklığı	315 °C
Oluşum entalpisi	-188,6kJ/mol
Oluşum gibbs enerjisi	-123,9 kJ/mol
Entropi	101,3 kJ/mol.K

Yapılan çalışmalar,  $\text{NaBH}_4$ 'ün yüksek  $\text{H}_2$  içeriğinden dolayı hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur.  $\text{NaBH}_4$  kütlece %10,8  $\text{H}_2$  içermekte olup bu değer, hidrojen depolayıcı birçok bileşikten çok daha yüksektir [31]-[36]. Hidroliz reaksiyonu ancak katalizör kullanılarak hızlandırılabilir.  $\text{H}_2$  üretim hızını artırmak için birçok katalizör üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Yan ürünün

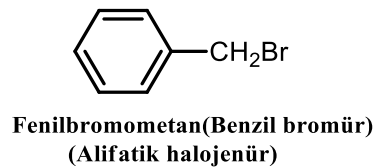
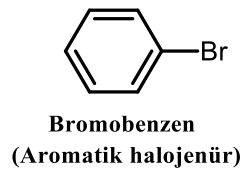
yeniden  $\text{NaBH}_4$  üretiminde kullanımı ile depolama sisteminin enerji döngüsü oluşturulmuştur [37]-[38].  $\text{NaBH}_4$ 'ün sudaki alkali çözeltisi  $\text{NaOH}$  veya  $\text{KOH}$  ile hazırlanmaktadır [39]. Bu temel maddeler ani hidrojen salınımını engelleyerek güvenlik ve kalite sorunlarını önlemiş olur. Aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaOH}$  ile etkileşime girdiğinde, kontrollü bir hidrojen salınımı oluşur. Böylece reaksiyon süresi uzar, ancak risk minimuma indirilir [1].



Aşırı  $\text{NaOH}$  kullanımı hidrojen verimini düşürmektedir [40]. Sodyum borhidrürün çözünürlüğü için en çok kullanılan çözücü sudur. Susuz ortamda ise hidroksil ya da amin grubu içeren polar bileşiklerde çözünebilmektedir. Glikol eterli çözücülerdeki çözünürlüğü, diğer çözücülerden farklı olarak sıcaklıkla azalır. Sodyum borhidrürün çözünmediği durumlarda, kullanılan organik çözücüye eser miktarda su ya da düşük molekül ağırlıklı alkoller ilave edilebilir [41].

## 1.6. HALOJENLİ ORGANİK BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Karbon atomuna bağlı bir veya daha fazla halojen atomu bulunduran organik bileşiklere halojenli organik bileşikler adı verilir. Halojenli organik bileşikler, alifatik ve aromatik halojenli bileşikler olmak üzere iki gruba ayrılır [42]. Yapılarında tek halojen atomu içeren halojenoalkanlar,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$  genel formülüyle veya kısaca “R—X” olarak ifade edilirler. Aromatik hidrokarbonların halojen süstitüe türevlerine “aril halojenürler” denmektedir. Kısaca “Ar—X” olarak ifade edilen aril halojenürlerde, halojen atomlarının doğrudan aromatik halkaya bağlı olmaları gerekir. Örneğin; bromobenzenin, aromatik bir halojenür bileşiği olmasına karşın, fenilbromometan, alifatik halojenür bileşiğidir [43].

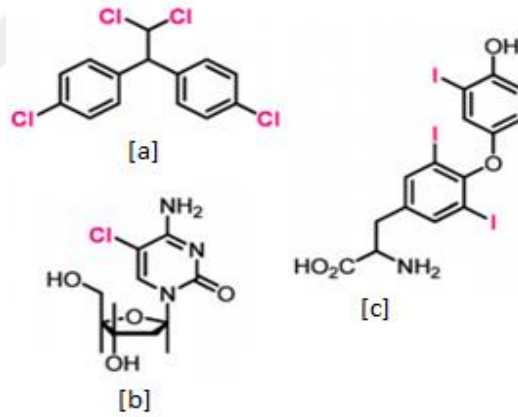


Flor, klor, brom ve iyot içeren halojenürlerin reaktiviteleri birbirinden farklıdır. Florlu halojenürlerin reaktivitesi diğer halojenürlere göre çok düşüktür. Bu durum atom çapı ve karbon-halojen bağının gücü ile alakalıdır [44]. Çeşitli halojenli alifatik ve aromatik

bileşikler, geçtiğimiz yüzyıllarda üretilmiş ve çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmıştır. Bu uygulamalardan bazıları; kimyasal sentezler, farmasötik maddeler, plastikleştiriciler, çözücüler, yağ giderme ajanları, biyositler, hidrolik ve ısı transfer akışkanlar, alev geciktiriciler ve ara ürünlerdir. Aynı zamanda organohalojenler endüstriyel işlemlerin yan ürünüdür. Bunların geniş üretimleri ve kullanımları çevre kirlenmesine neden olmaktadır [45]. Sağlık açısından ele alındığında halojen içeren organik bileşikler başta kanser olmak üzere, bazı genetik hastalıklara; karaciğer, böbrek ve dolaşım sistemlerinde tahribata sebep olmaktadır. Pek çok zararı bulunan halojenli organik bileşiklerin giderilmesi oldukça önem kazanmıştır [46].

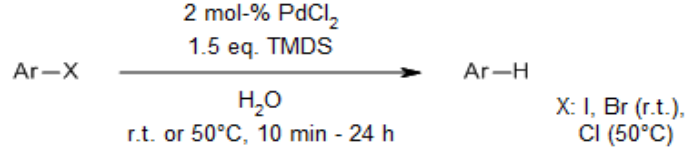
### 1.7. DEHALOJENASYON

Halojenli aromatik bileşikler doğal ve sentetik organik bileşikler için çok önemlidir. Bununla birlikte, önemli çevre kirliliğine neden olurlar. Örneğin klorobenzen türevi [a], pirimidin türevi [b] ve tiroksin [c] aşağıda gösterildiği gibi toksik madde olarak bilinirler.

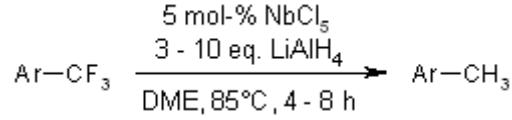


Günümüzde; bilimsel, sağlık ve çevre toplulukları, insan sağlığını ciddi biçimde tehdit eden bu kirliliğin çözümünde çalışmaktadır. Son zamanlarda bilim adamları, halojenli bileşiklerin dehalojenasyonu için yeni yöntemler ve yeni heterojen katalizörler üretti [47].

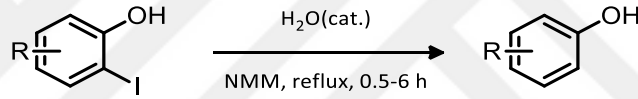
B. H. Lipshutz ve ekibi, suda tetrametildisiloksan (TMDS) varlığında  $PdCl_2$ 'den oluşturulmuş nanopartiküller kullanılarak aril halojenürlerin ılımlı ve çevre açısından ilgiçekici dehalojenasyonunu geliştirdi [48].



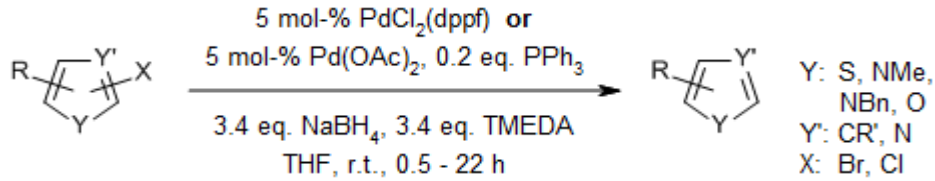
T. Akiyama ve ekibi, trifluorometil arenler, %5 mol niyobyum(V)klorür varlığında iyi verimlerde toluen türevleri vermek üzere lityum alüminyum hidrür ile indirgenmiştir. Bis(triflorometil)arenin ise kademeli olarak kısmen indirgenmesi gözlemlendi [49].



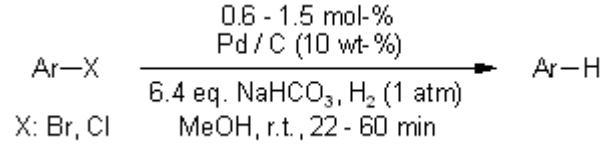
J.-W. Chern ve ekibi, sudaki ortamda piridin, trietilamin ve N-metilmorfolin ürevlerini içeren orto-iyodohidroksile edilmiş arenler için kullanışlı, hızlı ve indirgeyici bir dehalojenasyonu rapor edilmiştir [50].



G. Chelucci ve ekibi, THF’de hidrür kaynağı olarak NaBH<sub>4</sub>-TMEDA ve katalitik olarak PdCl<sub>2</sub> (dppf) veya Pd(OAc)<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub> kullanılarak bir veya iki heteroatomlu bromo (kloro)-heteropentalenlerin hidrodhalojenasyonu için etkili bir sistemdir [51].

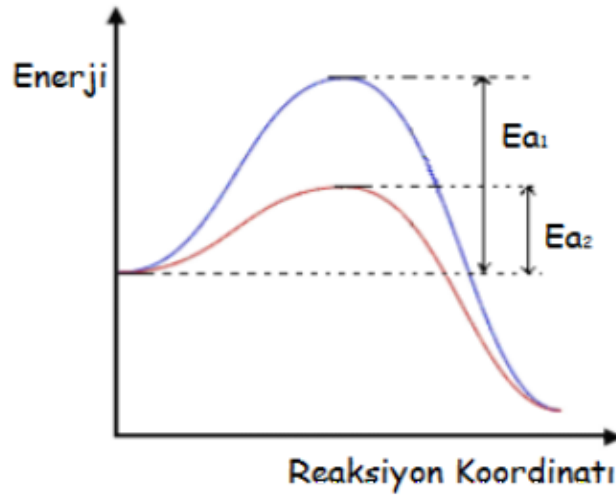


L. S. Jimenez ve ekibi, halo gruplarını katalitik hidrojenasyon ile uzaklaştırmışlardır. Sonuç olarak bakıldığında; bromo ve kloro süstitüentleri, aromatik halkalar üzerinde mükemmel bloke edici gruplar olarak görev yaptığını, bromürler, nitro, kloro, siyano, keto veya karboksilik asit gruplarının varlığında seçici olarak indirgenmediğini ve beklendiği gibi bromürleri klorürlerden daha hızlı reaksiyon verdiğini göstermişlerdir [52].



## 1.8. KATALİZ

Termodinamik olarak istemli olan bir kimyasal tepkimenin hızlandırılması işlemine kataliz, kataliz işleminde kullanılan maddelere ise katalizör adı verilmektedir. Katalizörler, kimyasal tepkimelerin aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir başka mekanizma üzerinden yürümesini sağlayarak tepkimenin daha kısa sürede gerçekleşmesine neden olur (Şekil 1.3) [53].



$E_{a1}$ : Katalizlenmemiş reaksiyonun aktivasyon enerjisi  
 $E_{a2}$ : Katalizlenmiş reaksiyonun aktivasyon enerjisi

Şekil 1.3. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi [53].

1835 yılında Thiluck Bob bazı kimyasalların reaksiyonların hızlarını arttırdığını ileri sürdü. İlk olarak katalizör kavramı yine aynı yıl İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından kullanılmıştır [53].

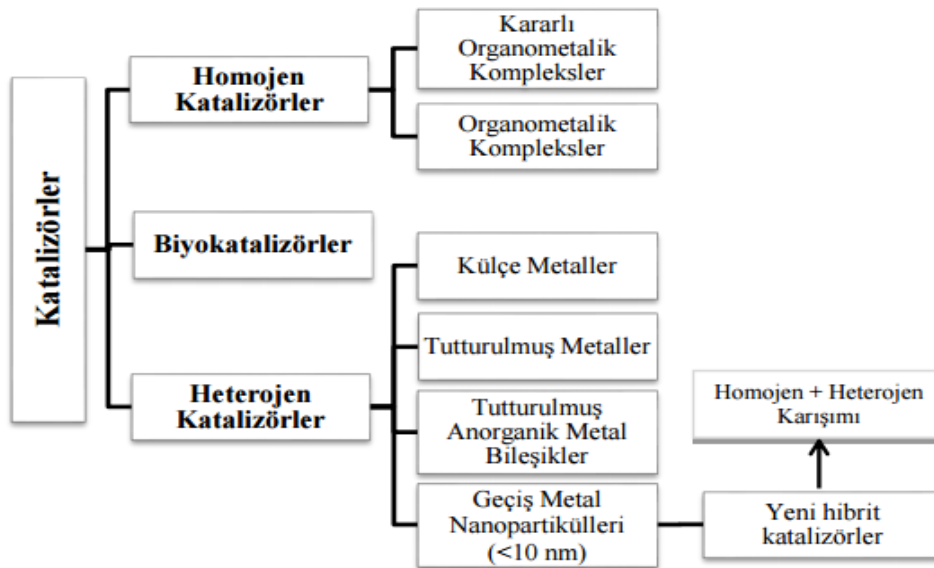
Bir katalizör kendi miktarının binlerce kat fazla ağırlığındaki maddelerin reaksiyonlarında oldukça yüksek katalitik etki gösterebilmektedir. Tersinir bir reaksiyonda katalizör dengeye etki etmez, ancak reaksiyonun kısa zamanda dengeye gelmesini sağlar. Bir başka deyişle tepkimenin başlaması için gerekli olan aktivasyon

enerjisini düşürerek reaksiyonun daha kısa zamanda gerçekleşmesini sağlar. Katalizör dengeye gelmiş bir tepkimede, tepkimeye giren maddelerin bağıl konsantrasyonlarını değiştirmez. Katalizörlü veya katalizörsüz bir reaksiyonun serbest enerji değişimi sabittir. Her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez. Bir tepkime için en uygun katalizör ancak deneysel yoldan bulunabilir. Katalizörler, aynı maddelerden yola çıkıldığında, termodinamik olarak yürümesi olası olan iki tepkimeden yalnızca birini katalizleyebilmektedir. Katalizörlerin olası tepkimelerden yalnızca birini katalizlemesi olgusuna katalizör seçiciliği, bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne ise katalizör aktifliği denir [53].

Katalizörlerin belli bir ömrü vardır. Birkaç dakika içinde veya 10 yıl sonra da kullanılabilir. Katalizörün ömrü bir prosesin ekonomisi için önemli bir kriterdir. Reaksiyon sırasında meydana gelen koklaşma, bozunmalar ve reaksiyon sırasında çıkan bazı gazlar katalizörün zehirlenmesine sebep olur. Bu da katalizörün aktivitesini olumsuz olarak etkilemektedir. İfade edilen kriterler endüstriyel bir proseste önem sırasına göre sıralanacak olursa: Seçicilik > Kararlılık > Aktivite şeklinde yazılabilir [54].

Reaksiyon hızını arttıran katalizörlere pozitif katalizörler, reaksiyon hızını azaltan katalizörlere ise negatif katalizörler denir [55].

Katalizörler 3 ana grupta sınıflandırılmaktadır. Bunlar homojen, heterojen ve biyokatalizörlerdir [56].



Şekil 1.4. Katalizörlerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi [56].

### **1.8.1. Homojen Kataliz**

Homojen kataliz sisteminde kullanılan katalizörler moleküler yapıdadırlar. Reaktantlar katalizöre koordine olup çeşitli basamaklardan geçerek katalizörden ayrılır ve ürüne dönüşürler. Homojen katalizlemede katalizörlere bağlanan ligandların modifikasyonu ile seçicilik özellikleri arttırılabilir veya istenilen farklı özellikler kazandırılabilir. Bu amaçla çok sayıda ligand sentezlenmiştir [53].

Homojen kataliz reaksiyonlarında, reaktant ve katalizörün her ikisinde aynı fazda bulunur. Homojen katalizleme, daha uygun reaksiyon ortamlarında gerçekleşmesi ve seçiciliğin yüksek olması gibi avantajlarının yanında, pahalı katalizörlerin geri kazanım zorluğu gibi dezavantajı da vardır. Homojen katalizörlerin çoğu termal olarak hassas maddelerdir. Genellikle 150 °C'nin üzerinde bozunurlar. Ürünleri katalizörden ayırmak için uygulanan indirgenmiş basınçta distilasyon işlemi pahalı katalizörlerin bozunmasına neden olduğu için ayırma problemine çözüm olamamaktadır. Kromatografi ve ekstraksiyon gibi ayırma metodlarında katalizörün geri kazanımı yerine kaybına neden olduğu için tercih edilmez. Ürünlerin reaktantlardan ayrılma güçlüğü ve genellikle toksik etkiye sahip organik çözücülerin kullanılması, homojen katalizin diğer dezavantajlarından [53].

Homojen katalizörler, her ne kadar yaygın bir kullanım alanına sahip olsalar da çevre tahribatı, korozyon ve katalizör kaybı gibi dezavantajlarından ve yukarıda genişçe belirtilen nedenlerden dolayı yerini heterojen katalizörler almaya başlamıştır [57].

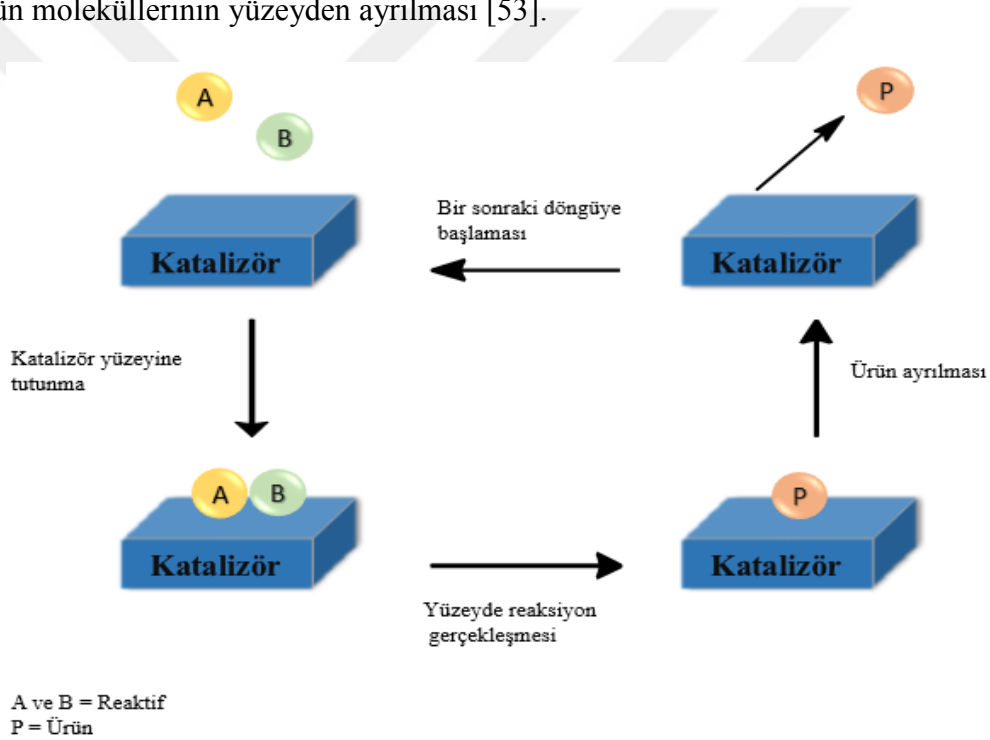
### **1.8.2. Heterojen Kataliz**

Heterojen katalizleme, reaktör konfigürasyonundaki ve katalizörün geri kazanımındaki kolaylıktan dolayı sanayide kimyasal madde sentezlenmesinde kullanılan ve tercih edilen yöntemlerden biridir. Heterojen kataliz sisteminde, reaktant veya substratlar katalizörün yüzeyine geçici olarak adsorbe olur. Heterojen katalizlemede katalizör reaktantlardan farklı bir fazda bulunur ve bu sayede reaksiyon sonunda kolaylıkla ayrılabilir. Ancak reaksiyon koşullarının oldukça zor olması (yüksek sıcaklık ve basınç gibi) ve katalizörün seçiciliğinin düşük olması önemli dezavantajlarından [57]. Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metal oksitleri ve asitlerdir. Metal katalizör olarak Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Ru, Cr, Mn, W, Ag ve Cu metalleri kullanılabilir. Metalik katalizörlerin çoğunun d orbitalleri kısmen boş olduğundan dolayı tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla adsorplayabilmektedirler. En çok kullanılan metal oksit katalizörleri Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , asit katalizörleri ise  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bileşikleridir [53].

Katalizörlerin çalışma mekanizması günümüzde tam olarak bilinmemekle birlikte katalizörlerin çalışması genel ve basit olarak Şekil 1.7’de görüldüğü gibi şu basamaklardan yürüdüğü ileri sürülmektedir [53]:

- Reaktiflerin katalizörün yüzeyindeki aktif bölgelere tutunması,
- Katalizör yüzeyi ile reaktif moleküllerin arasında birçok küçük etkileşimler meydana gelerek reaktiflerin daha aktif hale gelmesi
- Reaksiyonun gerçekleşmesi
- Ürün moleküllerinin yüzeyden ayrılması [53].



Şekil 1.5. Basit katalitik dönüşüm şeması [58].

İyi bir katalizörün, reaktifleri kendi yüzeyine reaksiyonun gerçekleşebileceği kadar kuvvetli, ancak ürünlerin yüzeyden ayrılabilmesi kadar zayıf bağlayabilmesi gerekir. Örneğin gümüş yüzeyindeki reaktif molekülleri yeterince kuvvetli tutamaz. Tungsten ise bu durumun tam tersi şeklinde davranarak reaktif molekülleri aşırı kuvvetli bir şekilde yüzeyinde tutar ve ürün moleküllerin yüzeyden ayrılması güçleşmektedir. Bu iki durum nedeniyle bu iki metal iyi birer katalizör değildir. Platin ve Nikel metalleri ise

yüzeylerinde reaktif moleküllerinin reaksiyonu gerçekleştirebileceği kadar kuvvetli, ürünleri de yüzeyden ayrılabilmesi kadar zayıf tutarlar [59].

## 1.9. HOMOJEN VE HETEROJEN KATALİZÖR SİSTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Her bir bireysel atomu katalitik etkiye sahip olduğu için homojen katalizörler, teorik olarak heterojen katalizörlere göre daha yüksek derecede dağılıma sahiptirler çünkü heterojen katalizörlerde sadece yüzey atomları aktiftir. Bu durum birim kütledeki homojen katalizörlerin heterojen katalizörlerden daha yüksek aktiviteye sahip olmalarına neden olur. Homojen katalizörlerin kullanıldığı tepkimelerdeki molekül hareketliliğinin yüksek olması, katalizör ile reaktant moleküllerinin çarpışma sayısını arttırmaktadır. Böylece reaktantlar aktif merkezlere her yönden yaklaşabilir ve aktif merkezlerde gerçekleşen bir tepkime komşu merkezleri etkisiz hale getirmez. Böylelikle daha düşük homojen katalizör derişimleriyle daha basit tepkime koşullarında çalışmak mümkün olur [60].

Çizelge 1.2. Homojen ve heterojen katalizörlerin birbirine göre farklılıkları [60].

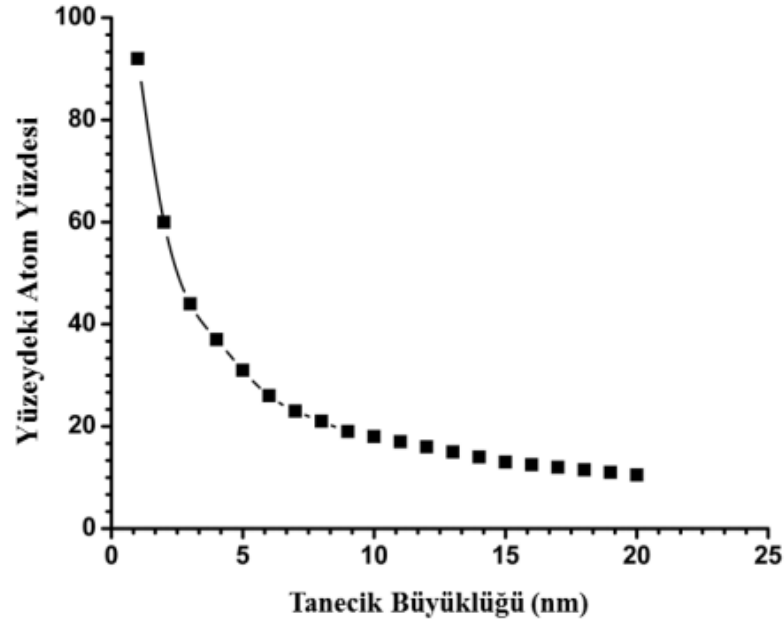
	Homojen Katalizör	Heterojen Katalizör
<b>VERİMLİLİK</b>		
<b>Aktif merkezler</b>	Bütün atomlar	Yalnızca yüzey atomları
<b>Derişim</b>	Düşük	Yüksek
<b>Seçicilik</b>	Yüksek	Daha düşük
<b>Difüzyon problemleri</b>	Pratik olarak yok	Var (kütle-transfer kontrollü tepkimeler)
<b>Tepkime koşulları</b>	50-200 °C	Genellikle > 250 °C
<b>Uygulanabilme</b>	Sınırlı	Geniş
<b>Aktivite kaybı</b>	Ürünler ile tersinmez tepkimeler (grup oluşumu); zehirlenme	Metal kristallerin sinterlenmesi; zehirlenme
<b>KATALİZÖR ÖZELLİKLERİ</b>		
<b>Yapı/Stokiyometri</b>	Tanımlı	Tanımlı değil
<b>Modifikasyon olanakları</b>	Yüksek	Düşük
<b>Termal karahlık</b>	Düşük	Yüksek

Devamı.

<b>KATALİZÖR AYRIMI</b>	Bazı hallerde zahmetli (kimyasal bozunma, distilasyon, ekstraksiyon)	Sabit-yatak olması durumunda: gereksiz süspansiyon olması durumunda: filtreleme ile
<b>KATALİZÖR GERİ DÖNÜŞÜMÜ</b>	Mümkün	Gereksiz (sabit-yatak) ya da kolay (süspansiyon)
<b>KATALİZÖR KAYBININ MALİYETİ</b>	Yüksek	Düşük, değerli metal katalizörlerinde yüksek

### 1.10. MONOMETALİK VE BİMETALİK GEÇİŞ METAL NANOPARTEKÜLLERİ

Geçiş metal NP'lerin boyutları 1 ile 10 nm arasında değişen malzemelerdir. Örneğin; metal NP'ler, külçe metallerin etkinlik göstermediği katalitik tepkimelerde yüksek etkinlik ve seçicilik gösterebilirler [61]. Tepkimelerde gösterdikleri yüksek katalitik etkinliğinin nedeni ise parçacık boyutlarının küçülmesi ve bununla birlikte yüzeylerinde bulunan katalitikçe etkin atom sayısının artmasıdır [62].



Şekil 1.6. Tanecik büyüklüğü ile yüzeydeki atom yüzdesi arasındaki ilişkiyi gösteren grafik [63].

Şekil 1.6’da gösterildiği gibi tanecik boyutu küçüldükçe yüzeydeki etkin atom yüzdesi artmaktadır. Özellikle 5nm’den daha küçük boyuta sahip geçiş metal NP’lerinde yüzeydeki katalitikçe etkin atom yüzdesi çok belirgin bir şekilde artığı göstermektedir [64].

Monometalik geçiş metal NP’lerin, ileri özelliklerini daha da geliştirmek amacıyla bimetalik geçiş metal NP’lerin sentezi yapılması fikri ortaya çıkmıştır. Bimetalik NP’ler, literatürde katalizör alanında geniş bir uygulamaya alanına sahiptirler. Ayrıca pahalı, soy metallerin miktarlarının azaltılması ile monometalıklere göre daha ekonomik katalizör sentezleri gerçekleştirilebilmektedir [65]. İkinci bir metalin varlığı ile yüzeyin elektronik özellikleri değiştirerek bimetalik NP’lerin kimyasal reaktivitesi artırabilir [66].

Örneğin bimetalik nanopartiküller, iki metal arasında oluşan “sinerjistik” etkiden dolayı, bir katalitik tepkimede monometalik nanoparteküllere kıyasla daha yüksek katalitik etkinlik, seçicilik ve kararlılık gösterebilirler [67].

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

Reaksiyonların sentezinde kullanılan kimyasallar:

Pd/AlO(OH) Katalizörü, Çeşitli halojenli aromatik bileşikler, Çeşitli azido bileşikleri, Platin(IV)klorür (PtCl<sub>4</sub>), Rodyum(II)klorür (RhCl<sub>2</sub>), Amonyak boran (AB), Sodyum bor hidrür (NaBH<sub>4</sub>), Süperhidrit, Grafit oksit, Sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Hidroklorik asit (HCl), Nitrik asit (HNO<sub>3</sub>), Asetonitril (ACN), N, N-Dimetilformamid (DMF), Lityum perklorat (LiClO<sub>4</sub>), 3,4-etilenendioksitiyofen (EDOT): Sigma-Aldrich'den.

Tetrahidrofuran (THF %99.5), metanol (%99.5), etanol (%99.9), 2-propanol ve Perklorik asit (HClO<sub>4</sub>): Merck'den temin edilmiştir.

Yapıların aydınlatılmasında kullanılan cihazlar:

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM); JEOL SEM5800,

X-Işınları Kırınımı (XRD); Panalytical Empyrean difraktometre, Ultima + theta-theta yüksek çözünürlüklü ganyometre,

Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM); JEOL 200 kV,

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS); Specs spektrometre, X-Işını kaynağı olarak Mg (1253.6 eV, 10 mA) K $\alpha$  çizgileri,

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR); Jeol ECS 400 MHz,

Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS); Agilent 5975C Inert MSD ile Triple-axis dedektör,

İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma (ICP); Leeman Lab,

Ultraviyole ve görünür bölge absorpsiyon (UV-Vis); Perkin Elmer Lambda 750,

Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR); Perkin Elmer Spectrum 2.

## 2.1. RhPt@GO KATALİZÖRÜ İLE AZİDOLARIN İNDİRGENMESİ

### 2.1.1. RhPt@GO NPs'nin Sentezi

İlk olarak başlangıç malzemesi olan PtCl<sub>4</sub> ve RhCl<sub>2</sub> metal tuzlarından 0,25 mmol alınarak kuvvetli karıştırma altında etilen glikol çözeltisinde (30 ml) çözünmesi sağlanır. Daha sonra, çözeltinin pH değeri 12'ye ulaşana kadar damla damla NaOH-EG çözeltisi eklenir. Bir sonraki adım, 60 saniye ardışık ısıtma süresi için beher bir mikrodalga fırının (1200 W) merkezine yerleştirildi. Bu ortamda EG, PtCl<sub>4</sub> ve RhCl<sub>2</sub>'yi indirgemek için indirgeyici ajan görevi görür. Son olarak, ürün süzülür ve aseton ve saf su ile birkaç kez yıkandı. Metal nanopartiküller aglomerasyona karşı stabilize etmek için, MW'daki sentezde başlangıç malzemeleri için bir stabilize ajanı olarak OA (oleilamin) varlığında gerçekleştirilir. Hazırlanan NP'ler ultrasonik uç sonikatörü kullanılarak GO ile 1:1 oranında karıştırıldı. Son olarak, katı RhPt@GO NP'ler, oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu.

Anilin (2):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ 7.14-6.94 (m, 2H), 6.79-6.56 (m, 3H).

2-kloroanilin (4):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.44 – 7.26 (m, 1H), 7.19 – 7.07 (m, 1H), 6.88 – 6.69 (m, 2H), 4.05 (s, 2H).

4-kloroanilin (6):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ 7.13 –6.93 (m, 2H), 6.77-6.58 (m, 2H).

2-bromoanilin (8):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.55 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1H), 7.22 (td, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1H), 6.80 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1H), 6.74 (td, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1H), 4.16 (s, 2H).

4-bromoanilin (10):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ 7.21-7.02 (m, 2H), 6.71-6.44 (m, 2H).

4-iyodoanilin (12):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ 7.31-7.28 (m, 2H), 6.52-6.48 (m, 2H).

2-aminotoluen (14):

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  7.11-6.92 (m, 2H), 6.80-6.63 (m, 2 H), 3.85 (s, 2H), 2.05 (s, 3H).

3-aminotoluen (16):

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  7.30-7.09 (m, 1H), 6.81-6.73 (m, 2H), 6.67 (m, 1H), 2.30 (s, 3H).

4-aminotoluen (18):

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.00 (t,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 6.63 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 2.26 (s, 3H).

2-metoksianilin (20):

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  6.85-6.77 (m, 2H), 6.77-6.68 (m, 2H), 3.85 (s, 3H).

3-metoksianilin (22):

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  7.43-6.66 (m, 1H), 6.25 (m, 3H), 3.69 (s, 3H).

4-metoksianilin (24):

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  6.69 (m, 4H), 3.67 (s, 3H).

2-(triflorometil)anilin (26):

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  7.35 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.31-7.25 (m, 1H), 6.87 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 6.70 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H).

4-(triflorometil)anilin (28):

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  7.31 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 6.75 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H).

### 2.1.2. PhPt@GO Katalizörünün Yeniden Kullanılabilirlik Testi

Sodyum borhidür kullanarak hidrojenasyon reaksiyonları için genel prosedüre göre elde edilen katalizörün yeniden kullanılabilirlik performansını görebilmek için 4-kloroazidobenzen ve azidobenzen bileşiklerinde beşer kez tekrarlandı.

### 2.1.3. Reaksiyon Çözücüsünün Metal İçeriği

Katalitik reaksiyon çözücüsüne ICP-MS cihazı ile yapılan analiz ile çözelti içerisindeki rodyum ve platin içerikleri sırasıyla yaklaşık olarak 0.2 ppm ve 0.7 ppm bulunmuştur.

Katalizörün yeniden kullanımını sonrasında çözücü içerisinde bulunan rodyum ve platin değerleri tolare edilebilir.

## 2.2. Pd/AIO(OH) KATALİZÖRÜ İLE AZİDOLARIN İNDİRGENMESİ

Anilin (30):

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  7.14-6.94 (m, 2H), 6.79-6.56 (m, 3H).

2-kloroanilin (32):

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.44 – 7.26 (m, 1H), 7.19 – 7.07 (m, 1H), 6.88 – 6.69 (m, 2H), 4.05 (s, 2H).

4-kloroanilin (34):

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  7.13 –6.93 (m, 2H), 6.77-6.58 (m, 2H).

2-bromoanilin (36):

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.55 (dd,  $J = 8.0, 1.4$  Hz, 1H), 7.22 (td,  $J = 8.0, 1.4$  Hz, 1H), 6.80 (dd,  $J = 8.0, 1.4$  Hz, 1H), 6.74 (td,  $J = 8.0, 1.5$  Hz, 1H), 4.16 (s, 2H).

4-bromoanilin (38):

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  7.21-7.02 (m, 2H), 6.71-6.44 (m, 2H).

4-iyodoanilin (40):

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  7.31-7.28 (m, 2H), 6.52-6.48 (m, 2H).

2-aminotoluen (42):

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  7.11-6.92 (m, 2H), 6.80-6.63 (m, 2 H), 3.85 (s, 2H), 2.05 (s, 3H).

3-aminotoluen (44):

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  7.30-7.09 (m, 1H), 6.81-6.73 (m, 2H), 6.67 (m, 1H), 2.30 (s, 3H).

4-aminotoluen (46):

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.00 (t,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 6.63 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 2.26 (s, 3H).

2-metoksianilin (48):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$  6.85-6.77 (m, 2H), 6.77-6.68 (m, 2H), 3.85 (s, 3H).

3-metoksianilin (50):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  7.43-6.66 (m, 1H), 6.25 (m, 3H), 3.69 (s, 3H).

4-metoksianilin (52):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  6.69 (m, 4H), 3.67 (s, 3H).

2-(trifluorometil)anilin (54):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  7.35 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.31-7.25 (m, 1H), 6.87 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.70 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H).

4-(trifluorometil)anilin (56):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  7.31 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 6.75 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H).

### 2.2.1. Pd/AIO(OH) Katalizörünün Yeniden Kullanılabilirlik Testi

Sodyum borhidür kullanarak hidrojenasyon reaksiyonları için genel prosedüre göre elde edilen katalizörün yeniden kullanılabilirlik performansını görebilmek için azidobenzen ve 4-kloroazidobenzen bileşiklerinde beşer kez tekrarlandı.

### 2.2.2. Reaksiyon Çözücüsünün Metal İçeriği

Katalitik reaksiyon çözücüsüne ICP-MS cihazı ile yapılan analiz ile çözelti içerisindeki paladyum içeriği yaklaşık olarak 0.02 ppm bulunmuştur. Katalizörün yeniden kullanımı sonrasında çözücü içerisinde bulunan paladyum değeri tolere edilebilir.

## 2.3. Pd/AIO(OH) KATALİZÖRÜ İLE DEHALOJENASYON REAKSİYONLARI

Benzen (58):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  7.31 (s, 6H).

Benzilalkol (62):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.35 (m, 5H), 4.72 (s, 2H), 2.1 (bs, 1H).

Toluen (66):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  7.10 (m, 5H), 2.28 (s, 3H).

Anisol (68):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  7.24 (dd,  $J = 8.6, 7.5$  Hz, 2H), 6.87 (m, 3H), 3.74 (s, 3H).

Piridin (70):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  8.51 (d,  $J = 4.0$  Hz, 2H), 7.85 (t, 1H), 7.43 (dd,  $J = 5.9, 1.6$  Hz, 2H).

Piridin-2-ylmetanol (73):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  8.49 (s, 1H), 8.43 (m, 1H), 7.84 (m, 1H), 7.43 (m, 1H), 4.65 (s, 2H).

4-aminopiridin (75):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  7.99 (d,  $J = 4.0$  Hz, 2H), 6.70 (m, 4H).

3-metilpirazol (77):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  7.43 (s, 1H), 6.04 (s, 1H), 2.26 (bs, 3H).

1-metilpirazol (79):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  7.58 (d,  $J = 4.0$  Hz, 1H), 7.42 (d,  $J = 4.0$  Hz, 1H), 6.24 (t, 1H), 3.87 (s, 3H).

2-metilimidazol (81):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  6.89 (s, 2H), 2.36 (s, 3H).

Tiyofen (83):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  7.39 (bs, 2H), 7.09 (bs, 2H).

1-(tiyofen-2-yl)etanol (86):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  7.39 (m, 1H), 6.97 (m, 2H), 5.06 (q,  $J = 6.4, 1.1$  Hz, 1H), 1.51 (d,  $J = 6.4$  Hz, 3H).

### 2.3.1. Pd/AIO(OH) Katalizörünün Yeniden Kullanılabilirlik Testi

Sodyum borhidür kullanarak dehalojenasyon reaksiyonları için genel prosedüre göre elde edilen katalizörün yeniden kullanılabilirlik performansını görebilmek için 2-bromopiridin ve 4-iyodotoluen bileşiklerinde beşer kez tekrarlandı.

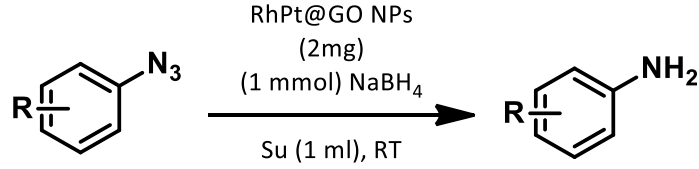
### **2.3.2. Reaksiyon Çözücüsünün Metal İçeriği**

Katalitik reaksiyon çözücüsüne ICP-MS cihazı ile yapılan analiz ile çözelti içerisindeki paladyum içeriği yaklaşık olarak 0.03 ppm bulunmuştur. Katalizörün yeniden kullanımı sonrasında çözücü içerisinde bulunan paladyum değeri tolere edilebilir.

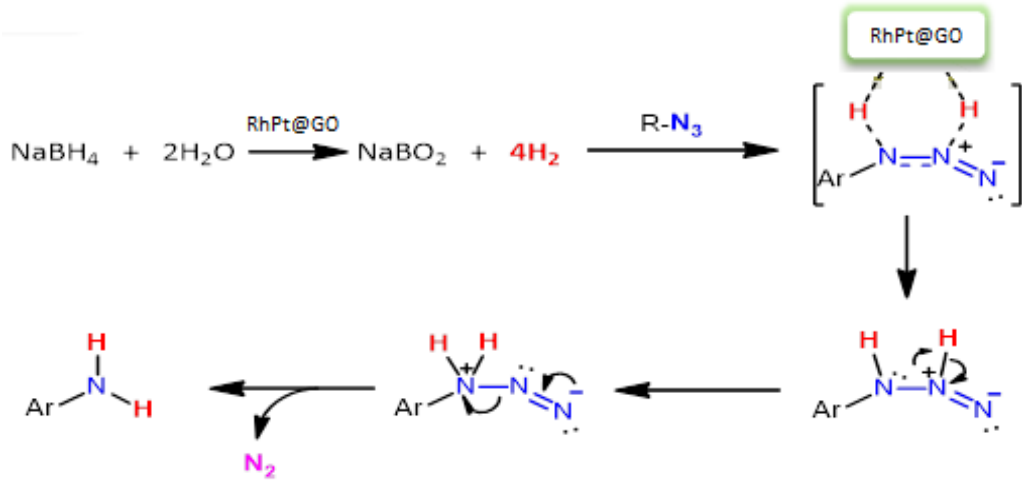


### 3. BÖLÜM 3

#### 3.1. RhPt@GO KATALİZÖRÜ İLE AZİDOLARIN İNDİRGENMESİ



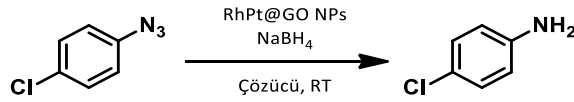
Reaksiyon mekanizması aşağıda gösterildiği gibi katalizör varlığında sodyum borhidrürün su ile reaksiyonundan oluşan serbest hidrojen gazı, katalizör yüzeyine adsorplanarak hidrojen atomu olarak ayrılır. Katalizör yüzeyinde serbest hareket eden hidrojen atomları katalizör yüzeyine adsorplanmış azido'ya transferiyle azido molekülü katalizör yüzeyinden ayrılır. Protonların yeniden düzenlenmesiyle azot gazı serbest kalır ve anilin türevleri elde edilir.



##### 3.1.1. 4-kloro azidobenzen'in Hidrojenasyonu için Optimizasyon Koşulları

İndirgeme işlemi oda sıcaklığında, 4-kloroazidobenzen (0.25mmol), katalizör, hidrojen kaynağı, çözücü sistemi miktarı ve zaman aralığı ile optimize edilmeye çalışılarak kesin amin oluşumunun sağlanması amaçlandı. Sonuç olarak, 1-azido-4-klorobenzen (0.25mmol), katalizör (2.0 mg), hidrojen kaynağı (0.25 mmol) ve su (1.0 ml) ile azidlerin aminlere dönüştürülmesi için en uygun metot bulunmuştur (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. 4-kloro azidobenzen'in hidrojenasyonu için optimizasyon koşulları.



Giriş	Çözücü	Katalizör (mg)	NaBH <sub>4</sub> (mmol)	Zaman (min)	GC Verim %
1	EtOH	4	3	90	15
2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4	3	300	Reaksiyon yok
3	MeOH	4	3	40	95
4	MeOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	4	3	10	>99
5	H <sub>2</sub> O	4	3	6	>99
6	H <sub>2</sub> O	2	3	6	>99
7	H <sub>2</sub> O	1	3	50	>99
8	H <sub>2</sub> O	2	2	7	>99
<b>9</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>8</b>	<b>&gt;99</b>
10	H <sub>2</sub> O	-	1	360	Eser miktarda

### 3.1.2. Çeşitli Aromatik Azido Bileşiklerinin Katalitik İndirgemesi için Genel

#### Prosedür

10 ml'lik bir reaksiyon tüpüne, RhPt@GO NPs katalizör (2 mg) ve H<sub>2</sub>O (1 ml) karışımına oda sıcaklığında aromatik azido bileşiği (0.25 mmol) ilave edildi. Karışım 1 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına NaBH<sub>4</sub> (0.25 mmol) ilave edilerek reaksiyon tüpü kapatıldı. Reaksiyon manyetik karıştırıcıda şiddetle karıştırılarak devam ettirildi. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile takip edildi. Reaksiyonların çoğu 3-60 dakika arasında tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra, katalizör 6000 rpm'de santrifüj yapılarak ayrıldı ve üç kez etanol ve su ile yıkandı. Ardından katalizör bundan başka kullanımlar için oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Oluşan ürün flaş kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. İndirgenmiş bileşiklerin verimleri, oluşan ürünlere bağlı olarak CD<sub>3</sub>OD ya da CDCl<sub>3</sub> çözümleri kullanılarak <sup>1</sup>H NMR ile tespit edildi.

Çizelge 3.2. Çeşitli aromatik azido bileşiklerinin RhPt@GO NPs ile indirgenmesi.

$\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-N}_3 \xrightarrow[\text{Su (1 ml), RT}]{\text{RhPt@GO NPs (2mg), (0.25 mmol) NaBH}_4} \text{R-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$							
Giriş	Sübsrat	Ürün	GC Verim (%)	Giriş	Sübsrat	Ürün	GC Verim (%)
1			>99	8			>99
2			>99	9			>99
3			>99	10			>99
4			>99	11			>99
5			>99	12			>99
6			>99	13			>99
7			>99	14			>99

Çalışmanın birinci bölümünde, katalizörün etkinliğini anlamak için yapılan testin ardından, azido bileşiklerinin tüm dizisi oda sıcaklığında, 3-60dk içinde, mükemmel verimler ile aminlere indirgendi.

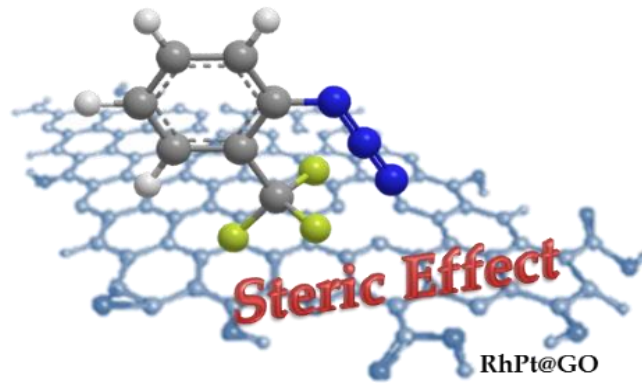
Azidobenzen (1), 1-azido-2-klorobenzen (3), 1-azido-4-klorobenzen (5), 1-azido-2-bromobenzen (7) ve 1-azido-4-bromobenzen (9) 8 dakika içinde %99'dan daha yüksek

verimle anilin (2), 2-kloroanilin (4), 4-kloroanilin (6), 2-bromoanilin (8) ve 4-bromoanilin (10) ile başarılı bir şekilde indirgenmiştir (Giriş 1-5, Çizelge 3.2 sırasıyla). Şaşırtıcı bir şekilde 1-azido-4-iyodobenzen (11), 1 saat sonra 4-iyodoanilin (12) dönüştürülebildi (Giriş 6, Çizelge 3.2). Olası nedeni, iyodun dehalojenasyonu ve azido grubunun indirgenmesi arasındaki yarışmalı reaksiyondandır. Literatürde bildirildiği gibi, C-I bağ kuvveti güçlü değildir ve heterojen katalizör varlığında dehalojenlenmiş ürün elde etmek üzere kolayca kırılabilir. 1-azido-4-iyodobenzenin (11), dehalojenasyonu için, fazla amonyak boran ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) ve  $\text{RuPd@GO}$  NPs varlığında 1.5 saat sonra metanol içerisinde gerçekleştirildi. Aynı reaksiyon, fazla miktarda hidrojen kaynağı (1 mmol  $\text{NaBH}_4$ ) ile 4 saat sürdü.

o-, m-, p-azidotoluen bileşikler (13, 15, 17), elektron verici metil gruplarından dolayı halojenli aromatik azido bileşiklerine göre daha hızlı indirgenmiştir. İlgili bileşikler, yüksek reaksiyon verimliliği ve kantitatif verimle anilin türevlerine (14, 16, 18) dönüştürüldü (Giriş 7-9, Çizelge 3.2).

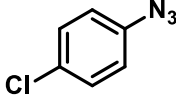
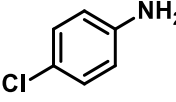
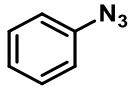
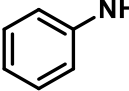
o-, m-, p-azidoanisol bileşiklerinin indirgenmesi için benzer sonuçlar gözlemlendi (19, 21, 23). Metoksi grubunun daha iyi elektron verici özelliği nedeniyle; o-, m-, p-azido toluen bileşiklerine kıyasla (13, 15, 17) daha kısa sürede yüksek verimle primer aminlere kolayca indirgenmiştir (Giriş 10-12, Çizelge 3.2).

1-azido-2-(triflorometil)benzen (25) ve 1-azido-4-(triflorometil)benzen (27), %99'un üzerinde verimle 2-(triflorometil)anilin (26) ve 4-(triflorometil)anilin (28) indirgenmiştir (Giriş 13, 14, Çizelge 3.2). Ancak, indirgenme sürecinin tamamlanması beklenenden uzun sürdü. Bunun nedeni sadece elektron çekici etkisi değil aynı zamanda triflorometil grubunun sterik engelinde kaynaklanır.



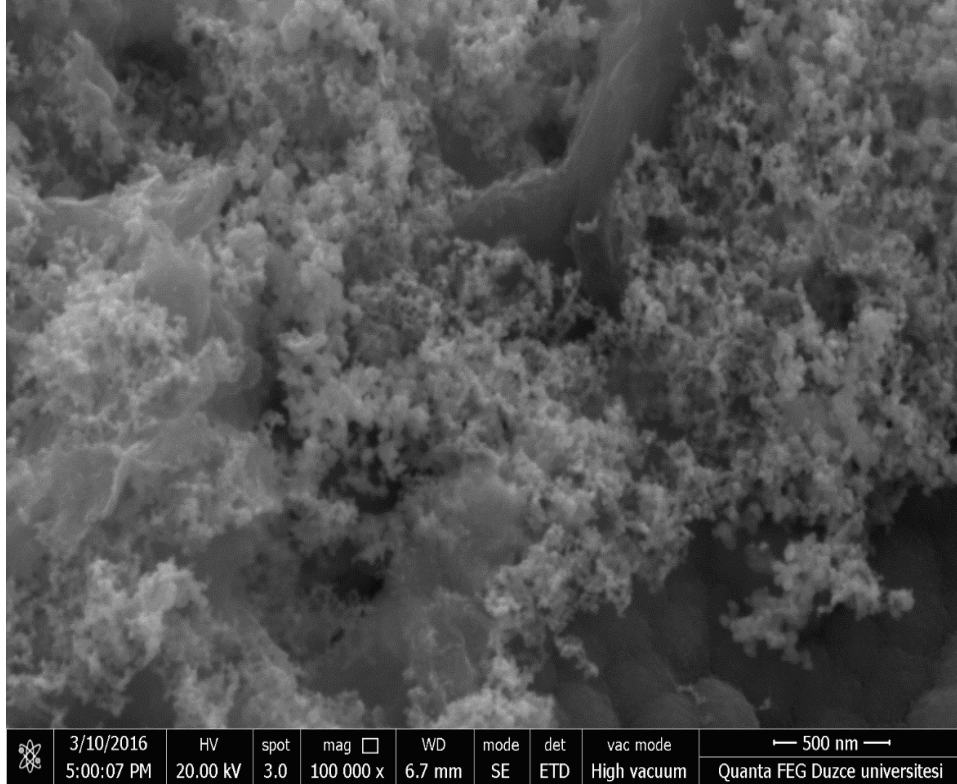
Şekil 3.1. Sterik etki gösterimi.

Çizelge 3.3. RhPt@GO NPs katalizörünün yeniden kullanılabilirlik testi.

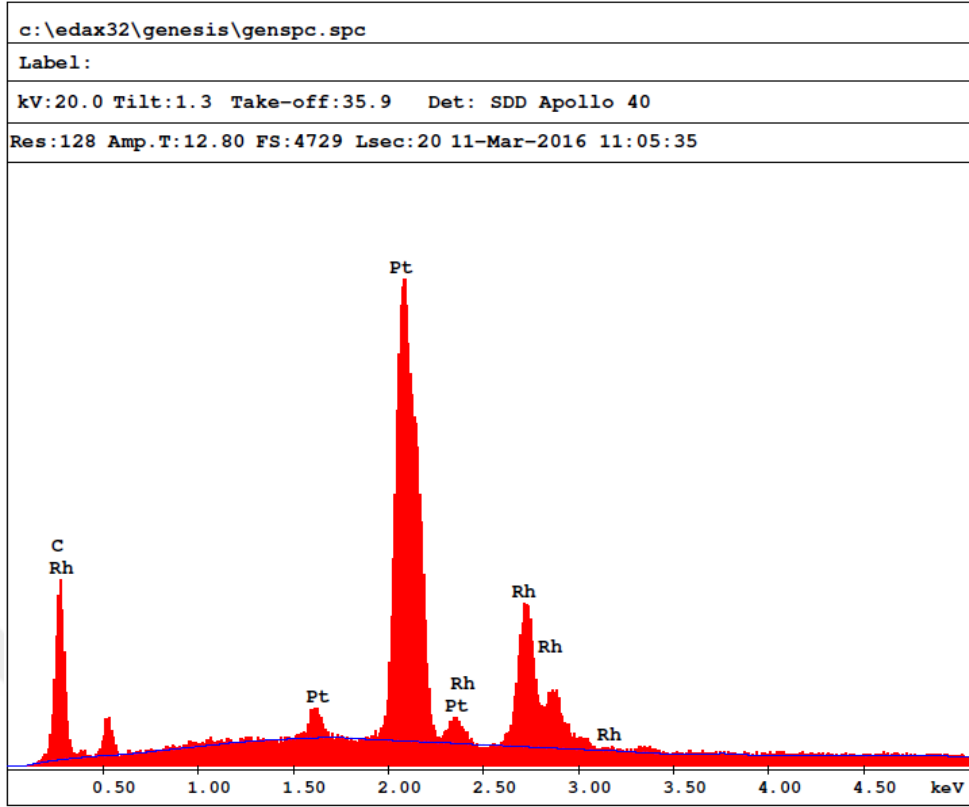
Giriş	Süstrat	Ürün	1.deneme		5.deneme	
			GC Verim %	Zaman (dk)	GC Verim %	Zaman (dk)
1			>99	8	97	13
2			>99	8	98	12

4-kloroazidobenzen ve azidobenzen bileşikleri için RhPt@GO NPs'nin etkinliği incelenmiştir. Nano boyutta olan katalizörün 5. deneme reaksiyonlarında'da yüksek etkinlik göstermiştir (Çizelge 3.3).

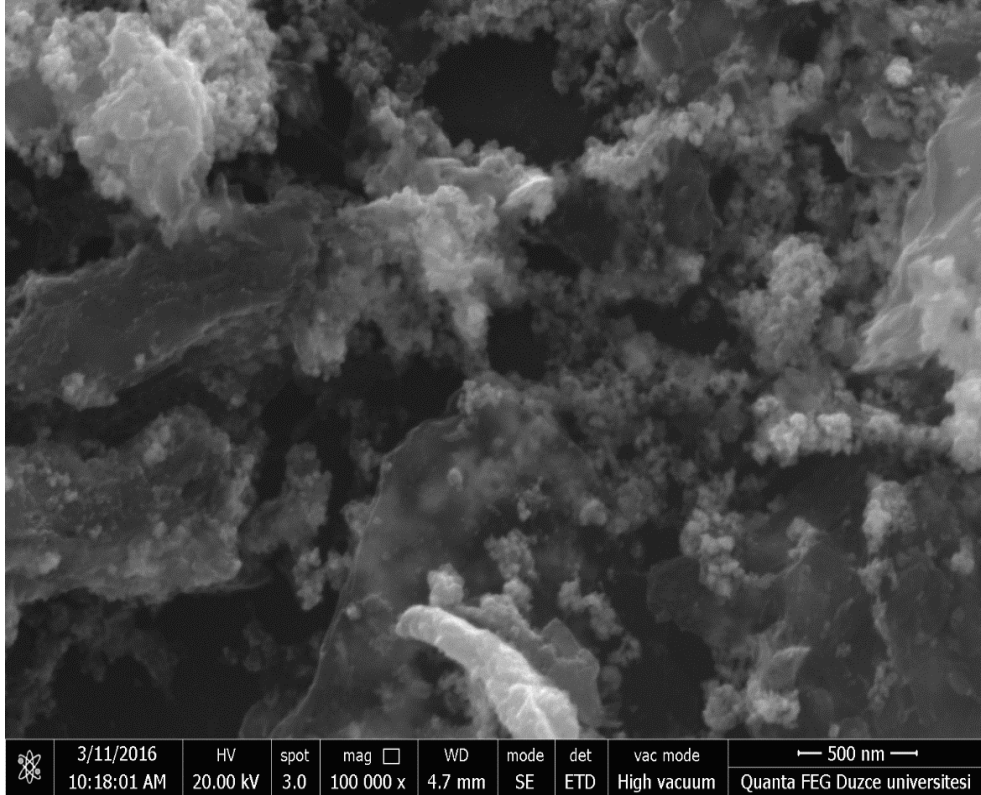
### 3.1.3. RhPt@GO Katalizörünün SEM Görüntüleri ve EDX Grafikleri



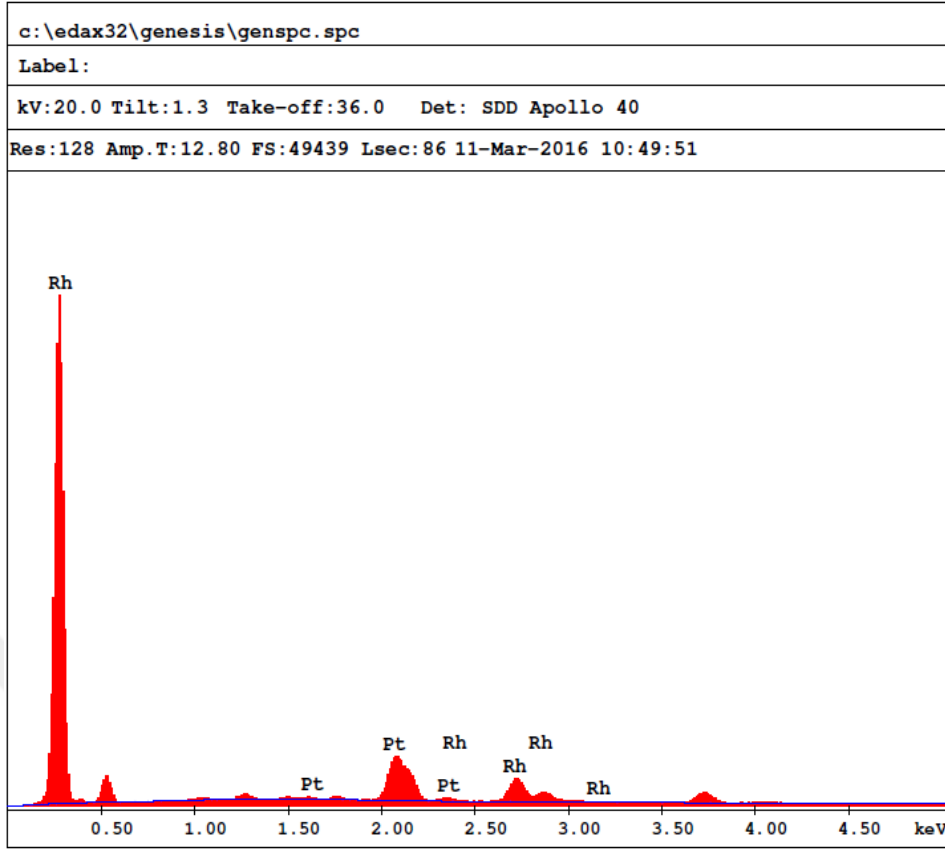
Şekil 3.2. RhPt@GO NPs'ye ait reaksiyon öncesi SEM görüntüsü.



Şekil 3.3. RhPt@GO NPs'ye ait reaksiyon öncesi EDX grafiği.



Şekil 3.4. RhPt@GO NPs'nin beş kez kullanımından sonra SEM görüntüsü.



Şekil 3.5. RhPt@GO NPs'nin beş kez kullanımından sonra EDX grafiği.

Katalizör beşkez kullanıldıktan sonra Şekil 3.4'de görüldüğü gibi, katalizör yüzeyinde aglomerasyon tespit edildi.

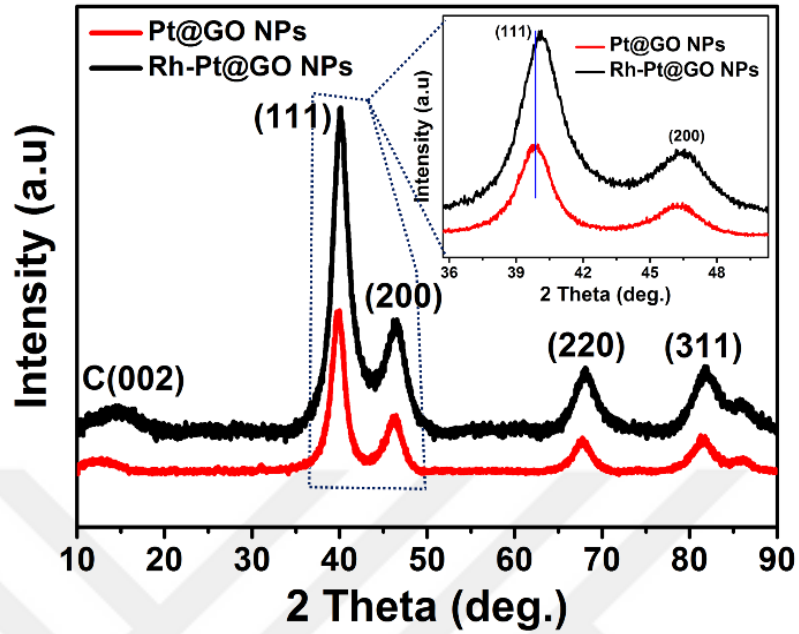
Rodyum ve platin Şekil 3.3 ve Şekil 3.5'de görüldüğü gibi katalizörün element bileşenleridir.

### 3.1.4. RhPt@GO Katalizörünün XRD Dataları

Sentezlenen RhPt@GO bimetalik nanoparçacıkların sonuçları monometalik Pt@GO ile karşılaştırarak XRD ile karakterize edildi. Monometalik Pt@GO ve Pt/Rh@GO bimetalik NP'lerin XRD desenleri Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Monometalik Pt nanopartiküller için, yüz merkezli kübik (fcc) kristal yapının karakteristik olan (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerinde belirlenen dört kırınım piki mevcuttur.

Monometal Pt@GO nanoparçacıklar ve RhPt@GO bimetalik nanoparçacıklar için dört tepe noktası açıkça görülmektedir, ancak (222) düzlemi için tepe noktası belli değildir. Monometal Pt@GO nano parçacıkları ve bimetalik Pt/Rh@GO bimetalik nanoparçacıkları için Pt ve Rh'in alaşım oluşumunu tepe noktalarındaki değişimlerle

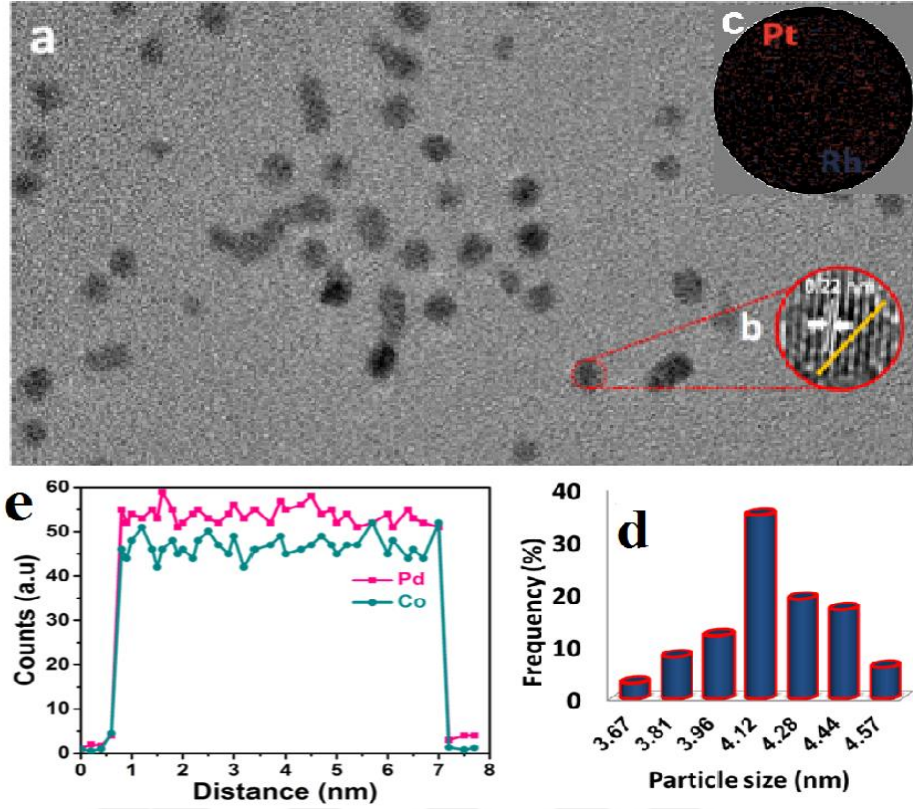
gözlemlenmiştir. Scherrer denklemi yardımıyla, Pt/Rh@GO'nun ortalama kristalit boyutu 3.64 nm olarak hesaplandı.



Şekil 3.6. Hazırlanan katalizörlerin XRD kırınım desenleri.

### 3.1.5. RhPt@GO Katalizörünün TEM Sonuçları

Hazırlanan nanoparçacıkların görüntüsü ve parçacık boyut dağılımları Şekil 3.7a, Şekil 3.7b'de gösterildiği gibi olup parçacık boyutu dağılımının Gauss olduğu ve parçacık boyutu yaklaşık olarak  $4.12 \pm 0.45$  nm bulunup Şekil 3.7d'de gösterilmektedir. İndirgenmiş grafen oksit üzerinde katalizör parçacıklarının eşit dağılımı Şekil 3.7a gösterilmektedir. Aynı zamanda Şekil 3.7b'deki HRTEM sonuçları parçacıkların çoğunun küresel bir şekilde olduğunu ve katalizörde hiçbir aglomerasyonun olmadığını göstermektedir. Şekil 3.7c'de ayrıca RhPt@GO için yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu ile elde edilen temsili atomik kafes saçaklar görüntüleri gösterilmektedir. Bu saçakların bir sonucu olarak, hazırlanan katalizör üzerinde Pt (111) düzlem aralığının da 0.22 nm olarak gözlemlendi ve bu değer normal Pt (111) aralığında 0.22 nm değeri ile aynıdır. Şekil 3.7c ve Şekil 3.7e, Pt/Rh@GO'nun platin ve rodyum elementleri için HRTEM'de gösterilen EELS elementel renk haritası ve çizgi profilini gösterir. Rh ve Pt'den hazırlanan materyallerde, nanoadsorbant alaşım oluşumunu göstermektedir.



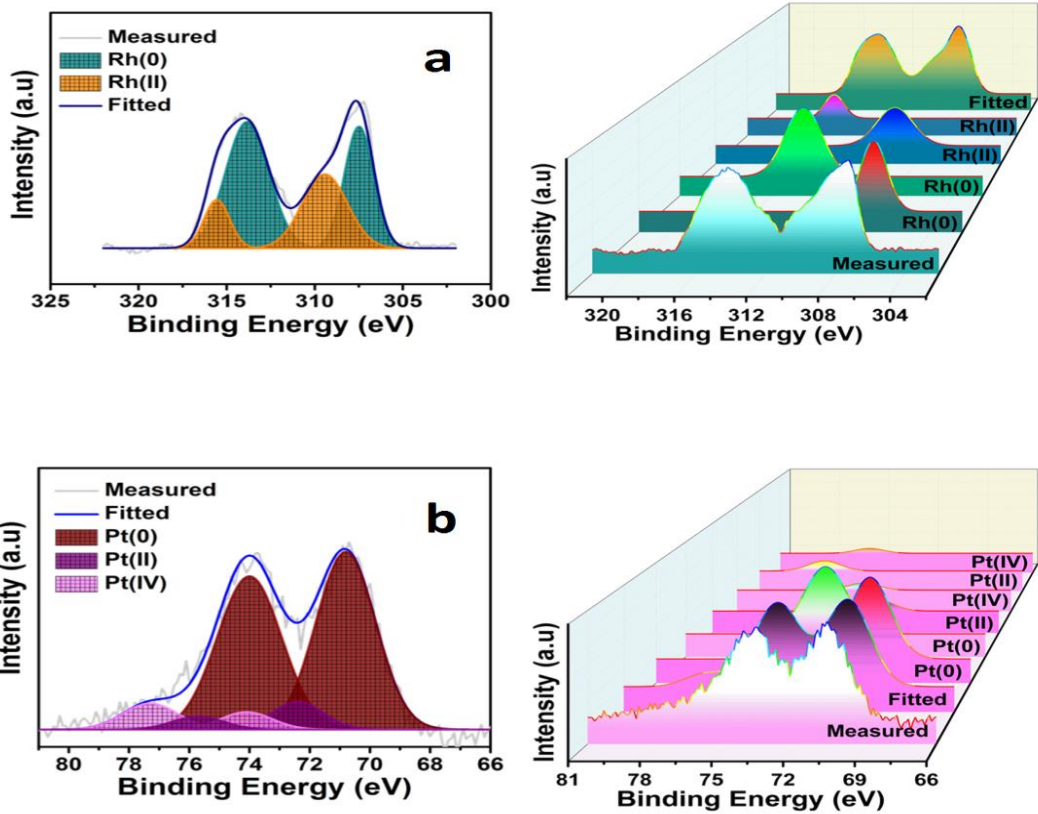
Şekil 3.7. RhPt@GO katalizörünün (a) TEM görüntüsü, (b) HR-TEM görüntüsü, (c) HRTEM’de gösterilen PtRh@GO NPs lerin EELS elementel renk haritası, (d) parçacık boyutu grafiği, (E) Pt/Rh@GO NPs’lerinin Pt ve Rh elementleri için HRTEM’de gösterilen EELS çizgi profili görüntülenmesi.

### 3.1.6. RhPt@GO Katalizörünün XPS Sonuçları

Rh-Pt nanokatalizörlerinin yüzey bileşimleri ve kimyasal oksidasyon durumunu belirlemek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) cihazı kullanıldı. Bu sayede, Gaussian-Lorentzian ve Shirley’s metodu ile, Rh 3d ve Pt 4f spektrum bölgeleri kullanılarak, Rh ve Pt’in integrasyon miktarları ve yükseltgenme basamakları tespit edildi. XPS spektrumunda, C 1s pik referansı ile bağlanma enerjisi ( $0.3 \text{ eV} \pm$ )  $284.6 \text{ eV}$ ’de belirlendi. Şekil 3.8a ve Şekil 3.8b’de görüldüğü gibi, Rh/Pt@GO bimetalik nanopartiküller için, Pt 4f spektrumunda,  $70.1 \text{ eV}$ ’de (Pt 4f<sub>5/2</sub>) yüksek enerji bandında,  $74.3 \text{ eV}$ ’de (Pt 4f<sub>7/2</sub>) düşük enerji bandında ve Rh 3d spektrumunda ise,  $313.4 \text{ eV}$ ’de (Rh 3d<sub>3/2</sub>) yüksek enerji bandında,  $307.1 \text{ eV}$ ’de (Rh 3d<sub>5/2</sub>) düşük enerji bandında oluşan ve metalik Pt ve Rh’ın varlığını gösteren bir dublet pik oluşumu gösterildi.

$309.5 \text{ eV}$ ’deki sinyal Rh(IV)’den kaynaklandığı,  $72.6 \text{ eV}$ ’deki sinyal Pt(II)’den kaynaklandığı ve  $74.2 \text{ eV}$ ’deki sinyal Pt(IV)’den kaynaklandığı düşünüldü ve bu

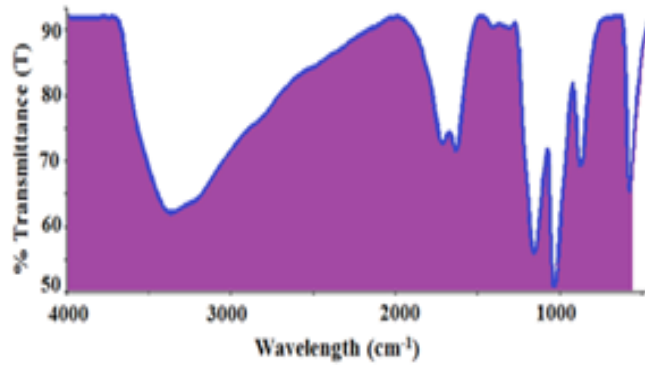
sinyallerin Şekil 3.8a ve Şekil 3.8b'yi hazırlama işlemi sırasında çevresel oksijenin kimyasal absorpsiyonundan veya yüzey oksidasyonundan kaynaklanabilir.



Şekil 3.8. Pt/Rh@GO'nun (a) Rh 3d bölgesi ve (b) Pt 4f bölgesi XPS spektrumu.

### 3.1.7. GO'un FT-IR Sonucu

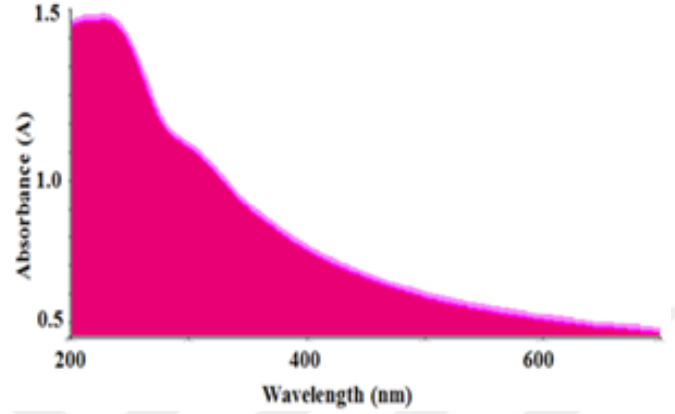
Grafen oksidin FT-IR spektrumu Şekil 3.9 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki geniş bir absorpsiyon bandının -OH gerilimine karşılık geldiğini gösterir. Karboksilik asidin, karbonil grupları C=O'nun 1632  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki ve C-OH alkolün 1155-1032  $\text{cm}^{-1}$  civarında gerilme titreşimi GO'nun oluşumunu göstermektedir.



Şekil 3.9. GO'un FT-IR görüntüsü.

### 3.1.8. GO'un UV-Vis Sonucu

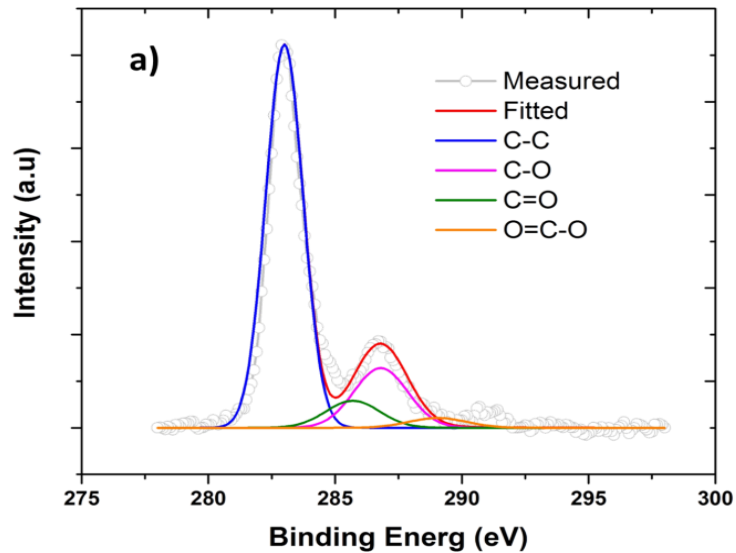
Grafen oksitin UV-Vis spektrumu, Şekil 3.10'da gösterildiği gibi GO oluşumunu gösterir. ~ 235 nm'de ve ~ 300 nm'de pikin tepe noktası sırasıyla, aromatik C-C bağlarının  $\pi-\pi^*$  geçişi ve aromatik C-C bağlarının  $n-\pi^*$  geçişlerine bağlı olabilir.

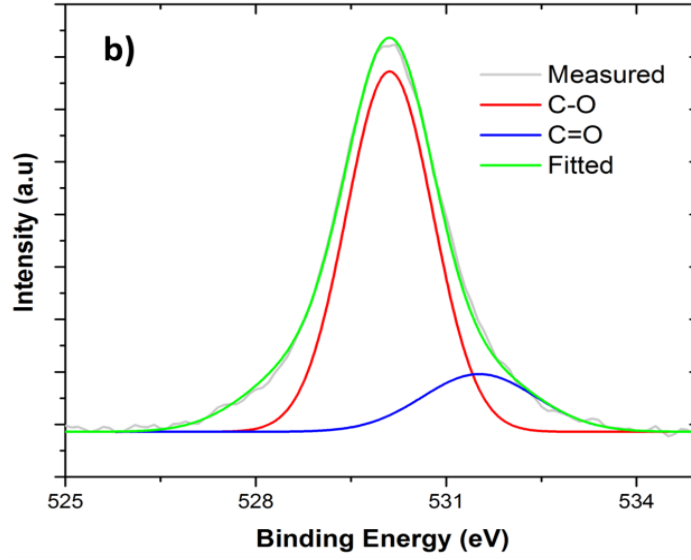


Şekil 3.10. GO'un UV-Vis görüntüsü.

### 3.1.9. GO'un XPS Sonucu

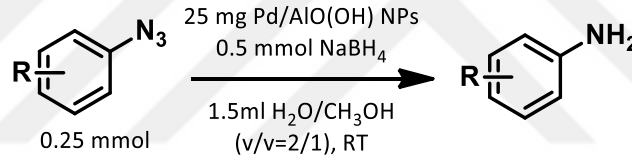
Şekil 3.11a grafen oksidin C-1s için XPS spektrumunu göstermektedir. Bu aralıkta, 283.8 eV'deki tepe noktasında, grafen oksidin  $sp^2$  hibritleşmiş karbonları belirledi. Diğer tepe noktaları, 286.2 eV'de C-O, 285.6 eV'de C=O ve 288.8 eV'de O-C=O bağlarına aittir. Buna ek olarak doymamış bağların  $p-p^*$  geçişlerinin uyarılması, 288.8 eV'deki yükselen pikler gösterir. Ayrıca, Şekil 3.11.b'de, GO'nun O1s spektrumu, C=O (karbonil ve karboksil, 531.6 eV) ve C-O (epoksi ve hidroksil, 530.4 eV) yapılarına uyan iki pik eğrisi gözlemlenmiştir.





Şekil 3.11. GO'un a) C1s b) O1s XPS spekturumu.

### 3.2. PdAlO(OH) KATALİZÖRÜ İLE AZİDOLARIN İNDİRGENMESİ



Aromatik azidoların indirgenmesi için Çizelge 3.4'de görüldüğü gibi piyasada bulunan farklı Paladyum tabanlı katalizörler karşılaştırılmıştır.

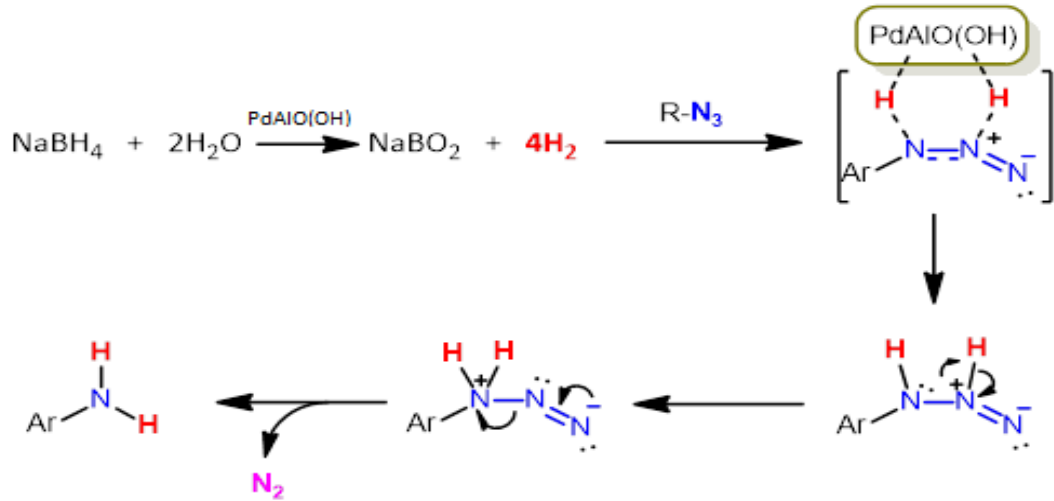
Çizelge 3.4. 1-azido-2-klorobenzen'in 2-kloroanilin'e indirgenmesi için piyasada bulunan farklı katalizörlerin kullanılması.

Giriş	Katalizör	Katalizör miktarı, (mg)	Zaman (dk)	GC Verim (%)		TON mol <sub>2</sub> chloroanilin/ mol <sub>metal</sub> (s)/saat	TOF mol <sub>2</sub> chloroanilin/ mol <sub>metal</sub> (s)/saat
				2-kloroanilin	Anilin		
1	PdCl <sub>2</sub>	1.77	60	45	55	11.2	11.2
2	Pd(OAc) <sub>2</sub>	2.24	60	78	22	19.5	19.5
3	Pd/C	10.6	60	82	18	20.5	20.5
4	PdAlO(OH)	25	15	>99	-	212.0	848.0

Aynı reaksiyon koşulları altında sodyum borohidür kullanılarak PdCl<sub>2</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub>, Pd/C ve PdAlO(OH) NP'lerin mevcudiyetinde 2-kloroanilin verecek şekilde bir 1-azido-2-klorobenzen bir transfer hidrojenasyon reaksiyonuna tabi tutuldu.

TON/TOF değerleri ile umut verici sonuçları, PdAlO(OH) NPs'nin, anilin oluşumu için yüksek verim ve kısa zaman gibi belirgin avantajlara sahip olduğunu göstermiştir. Öte yandan, PdCl<sub>2</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub> ve Pd/C destekli katalizörleri indirgeme reaksiyonları seçici değildir, yani klor grubu yalnızca PdAlO(OH) kullanıldığında fonksiyonellğini korumuştur.

Reaksiyon mekanizması aşağıda gösterildiği gibi katalizör varlığında sodyum borhidürün su ile reaksiyonundan oluşan serbest hidrojen gazı, katalizör yüzeyine adsorplanarak hidrojen atomu olarak ayrılır. Katalizör yüzeyinde serbest hareket eden hidrojen atomları katalizör yüzeyine adsorplanmış azidoya transferiyle azido molekülü katalizör yüzeyinden ayrılır. Protonların yeniden düzenlenmesiyle azot gazı serbest kalır ve anilin türevleri elde edilir.

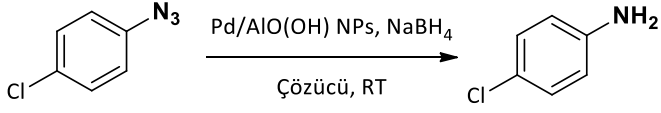


### 3.2.1. 4-kloro azidobenzen'in Hidrojenasyonu için Optimizasyon Koşulları

İndirgeme işlemi oda sıcaklığında, 4-kloroazidobenzen (0.25mmol), katalizör, hidrojen kaynağı, çözücü sistemi miktarı ve zaman aralığı ile optimize edilmeye çalışılarak kesin amin oluşumunun sağlanması amaçlandı. Sonuç olarak, 4-kloroazidobenzen (0.25 mmol), katalizör (25 mg), hidrojen kaynağı (0.5 mmol) ve 1.5 ml su/metanol (v/v: 2:1) ile azidlerin aminlere dönüştürülmesi için en uygun metod bulunmuştur (Çizelge 3.5). Çizelge 3.5'de görüldüğü gibi hızlı bir indirgeme reaksiyonu sağlamıştır. Reaksiyon kısa sürede tamamlansa dahi, suda hızlı hidroliz ve kontrolsüz hidrojen gazı serbest

bırakılması nedeniyle güvenlik ve kalite sorunlarına neden olabilir. Bu sorundan kaçınmak için, bazik reaksiyon koşulları denendi (Çizelge 3.6).

Çizelge 3.5. 4-kloro azidobenzen'in hidrojenasyonu için optimizasyon koşulları.

					
Giriş	Çözücü	Katalizör (mg)	NaBH <sub>4</sub> (mmol)	Zaman (dk)	GC Verim (%)
1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	0.5	120	Reaksiyon yok
2	IPA	25	0.5	120	Eser miktarda
3	CH <sub>3</sub> CN	25	0.5	120	Reaksiyon yok
4	EtOH	25	0.5	120	Eser miktarda
5	MeOH	25	0.5	45	63
6	H <sub>2</sub> O	25	0.5	45	68
7	H <sub>2</sub> O	40	0.75	60	75
8	H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH (1:1)	25	0.5	20	95
<b>9</b>	<b>H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH (2:1)</b>	<b>25</b>	<b>0.5</b>	<b>15</b>	<b>&gt;99</b>
10	H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH (2:1)	25	0.25	45	65
11	H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH (1:2)	25	0.5	25	92
12	H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH (2:1)	-	0.5	120	Reaksiyon yok
13	H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH (2:1)	10	0.5	30	65
14	H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH (2:1)	15	0.5	30	72
15	H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH (2:1)	20	0.5	30	87

Çizelge 3.6. NaOH ortamında bazı azido bileşiklerinin indirgenmesi.

Giriş	Süstrat	Ürün	GC Verim (%)	Zaman (dk)
1	 33	 34	96	35
2	 45	 46	97	28

Çizelge 3.6'da beklendiği gibi, 1-azido-4-klorobenzen (33) ve 1-azido-4-metilbenzen (45), ağırlıkça %20 sodyum hidroksit çözeltisi varlığında yüksek bir verimle, karşılık gelen anilin türevlerine dönüştürüldü. Sodyum borhidürün su ile olan reaksiyonuna göre süresinin uzamasının nedeni reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli hidrojen basıncını kısa sürede sağlayamadığından dolayıdır. Diğer yandan, indirgeme işleminin bir yan ürünü olan metaborat tuzu ( $\text{NaBO}_2$ ) flaş kolon kromatografisiyle reaksiyon karışımından kolayca ayrılır.

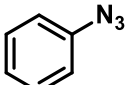
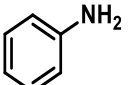
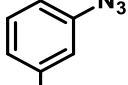
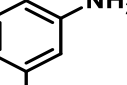
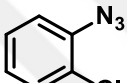
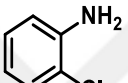
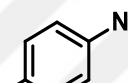
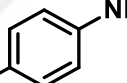
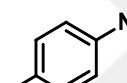
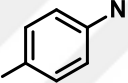
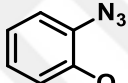
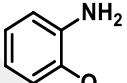
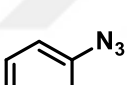
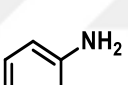
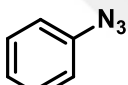
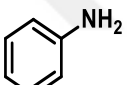
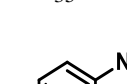
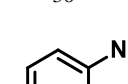
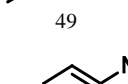
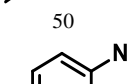
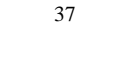
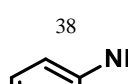
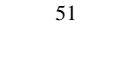

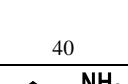
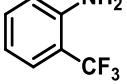

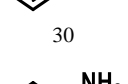


### 3.2.2. Çeşitli Aromatik Azido bileşiklerinin Katalitik İndirgemesi için Genel

#### Prosedür

10 ml'lik bir reaksiyon tüpüne, 25 mg Pd/AlO(OH) NPs katalizörü ve 1.5 ml su/metanol (v/v: 1:2) karışımına oda sıcaklığında 0.25 mmol aromatik azido bileşiği ilave edildi. Karışım manyetik karıştırıcıda 1 dakika karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına 0.5 mmol  $\text{NaBH}_4$  ilave edilerek reaksiyon tüpü kapatıldı. Reaksiyon manyetik karıştırıcıda şiddetle karıştırılarak devam ettirildi. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile takip edildi. Reaksiyonların çoğu 10-30 dakika arasında tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra, katalizör 6500 rpm'de santrifüj yapılarak ayrıldı ve beş kez etanol ve su ile yıkandı. Ardından katalizör bundan başka kullanımlar için oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Oluşan ürün flaş kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. İndirgenmiş

bileşiklerin verimleri, oluşan ürünlere bağlı olarak CD<sub>3</sub>OD ya da CDCl<sub>3</sub> çözücülerini kullanılarak <sup>1</sup>H NMR ile tespit edildi.

Çizelge 3.7. Çeşitli aromatik azido bileşiklerinin Pd/AIO(OH) NPs ile indirgenmesi.

$  \begin{array}{c}  \text{R} \\    \\  \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3 \xrightarrow[0.25 \text{ mmol}]{\substack{25 \text{ mg Pd/AIO(OH) NPs} \\ 0.5 \text{ mmol NaBH}_4 \\ 1.5 \text{ ml H}_2\text{O/CH}_3\text{OH} \\ (v/v=2/1), \text{ RT}}} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2  \end{array}  $							
Giriş	Süstrat	Ürün	GC Verim (%)	Giriş	Süstrat	Ürün	GC Verim (%)
1			>99	8			>99
2			>99	9			>99
3			>99	10			>99
4			>99	11			>99
5			>99	12			>99
6			70	13			>99
			30				>99
7			>99	14			>99

Çalışmanın ikinci bölümünde, katalizörün etkinliğini anlamak için yapılan testin ardından, azit bileşiklerinin tüm dizisi oda sıcaklığında, 10-30dk içinde, mükemmel verimler ile aminlere başarıyla indirgendir.

Azidobenzen (29), 15 dakika içinde yüksek verimle aniline (30) indirgenmiştir (Giriş 1, Çizelge 2.5). Klor ve brom süstitüentli azido arenleri (31, 33, 35, 37) kısa sürede yüksek verimle birbirine benzeyen halo anilin türevlerine (32, 34, 36, 38) seçici olarak dönüştürüldü (Giriş 2-5, Çizelge 3.7).

Bununla birlikte, 1-azido-4-iyodobenzen (39)'in hidrojenasyonu, 30 dakika sonra 4-iyodoaniline (40) hem de aniline (30) dönüştü (Giriş 6, Çizelge 3.7). Bunun nedeni, iyodun dehalojenasyonu ve azido grubunun indirgenmesi arasındaki yarışmalı reaksiyondandır. Literatürde bildirildiği gibi, C-I bağ kuvveti güçlü değildir ve heterojen katalizör varlığında dehalojenlenmiş ürün elde etmek üzere kolayca kırılabilir.

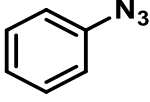
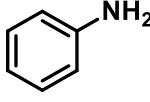
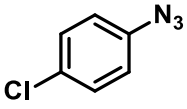
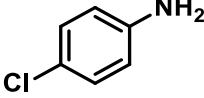
GC analizleri, hem iyot hem de azido gruplarının indirgenmesi ile oluşan diğer yan ürünün oluştuğunu doğrulamıştır.

o-, m-, p-azidotoluen bileşikleri (41, 43, 45), elektron verici metil gruplarından dolayı halojenli aromatik azido bileşiklerine göre daha hızlı indirgendir. İlgili bileşikler, yüksek reaksiyon verimliliği ve kantitatif verimle anilin türevlerine (42, 44, 46) dönüştürüldü (Giriş 7-9, Çizelge 3.7).

o-, m-, p-azidoanisol bileşiklerinin indirgenmesi için benzer sonuçlar gözlemlendi (47, 49, 51). Metoksi grubunun daha iyi elektron verici özelliği nedeniyle; o-, m-, p-azido toluen bileşiklerine kıyasla (41, 43, 45) daha kısa sürede yüksek verimle primer aminlere kolayca indirgenmiştir (Giriş 10-12, Çizelge 3.7). m-azidoanisol bileşiğinin (21) reaktivitesi diğer izomerlerine göre oldukça yavaştır.

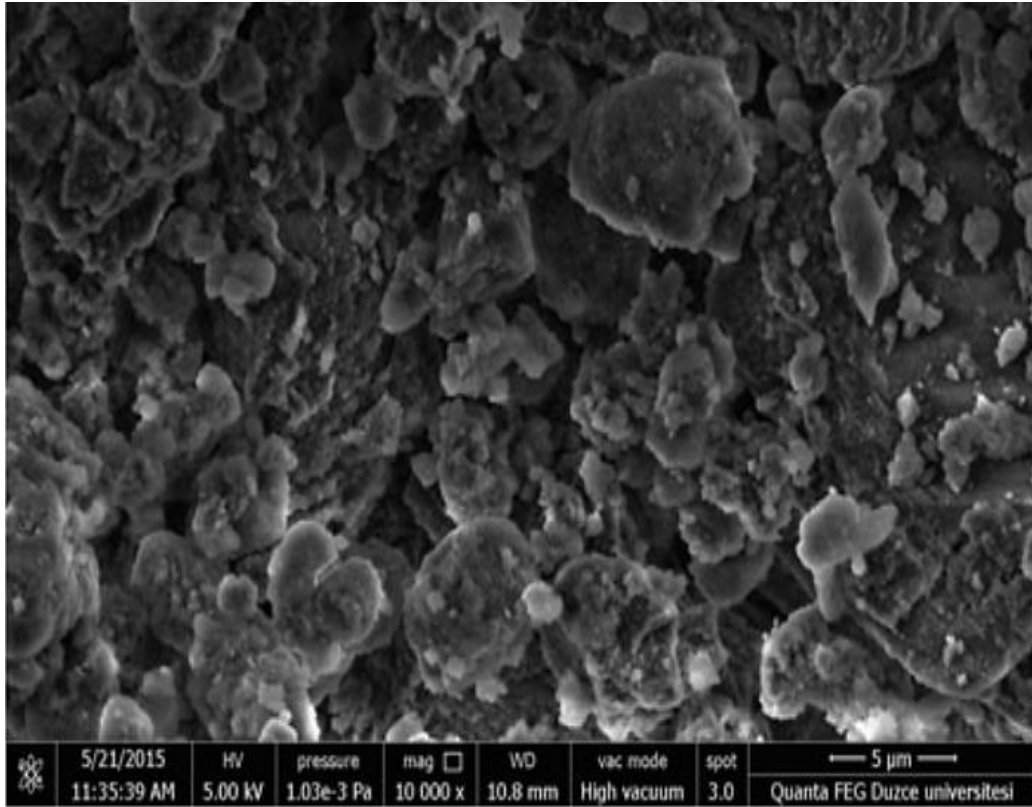
Ayrıca, 1-azido-2-(triflorometil)benzen (53) ve 1-azido-4-(triflorometil)benzen (55), %99'un üzerinde verimle 2-(triflorometil)anilin (54) ve 4-(triflorometil)anilin (56) indirgenmiştir (Giriş 13, 14, Çizelge 3.7). Ancak, indirgenme sürecinin tamamlanması beklenenden uzun sürmüştür. Bunun nedeni sadece elektron çekici etkisi değil aynı zamanda triflorometil grubunun sterik engelinden de kaynaklanır.

Çizelge 3.8. PdAlO(OH) NPs katalizörünün yeniden kullanılabilirlik testi.

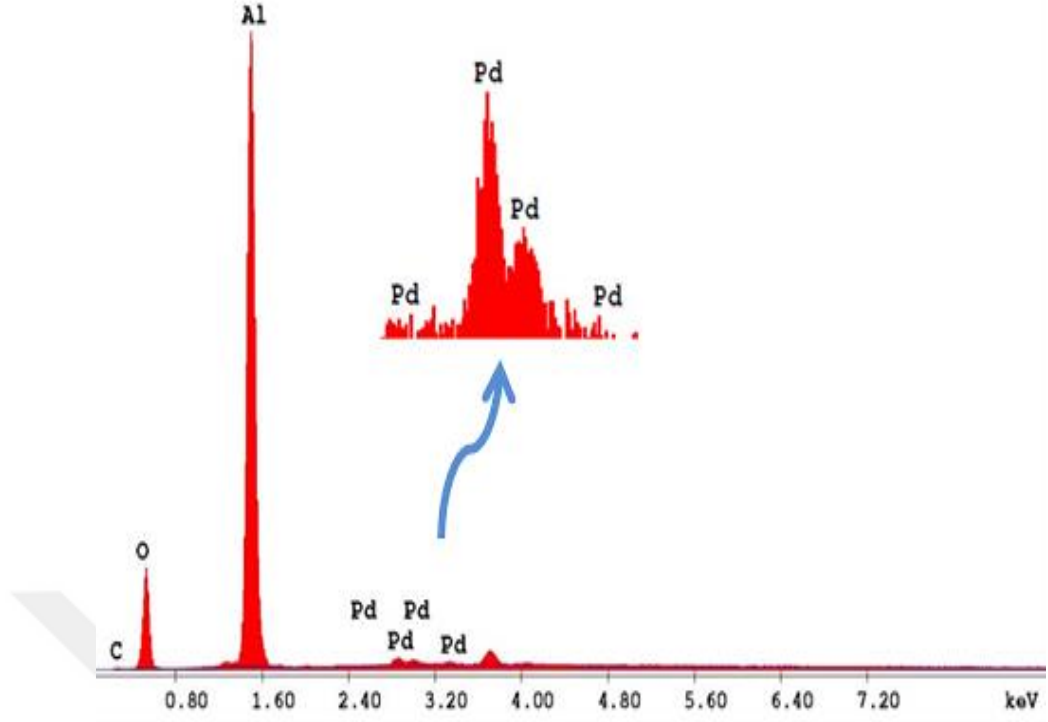
Giriş	Süstrat	Ürün	1.deneme		2.deneme	
			GC Verim %	Zaman (dk)	GC Verim %	Zaman (dk)
1			>99	15	96	21
2			>99	15	95	18

Azidobenzen ve 4-kloroazidobenzen bileşikleri için PdAlO(OH)'ın etkinliği incelenmiştir. Nano boyutta olan katalizörün 5. deneme reaksiyonlarında'da yüksek etkinlik göstermiştir (Çizelge 3.8).

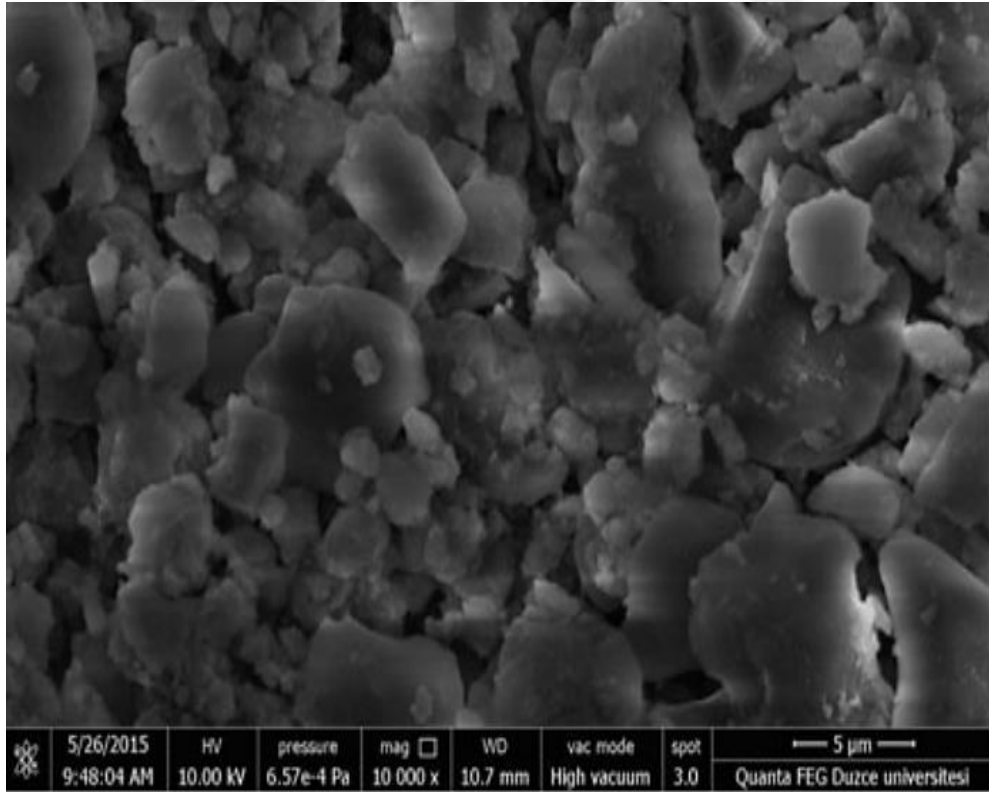
### 3.2.3. PdAlO(OH) Katalizörünün SEM Görüntüleri ve EDX Grafikleri



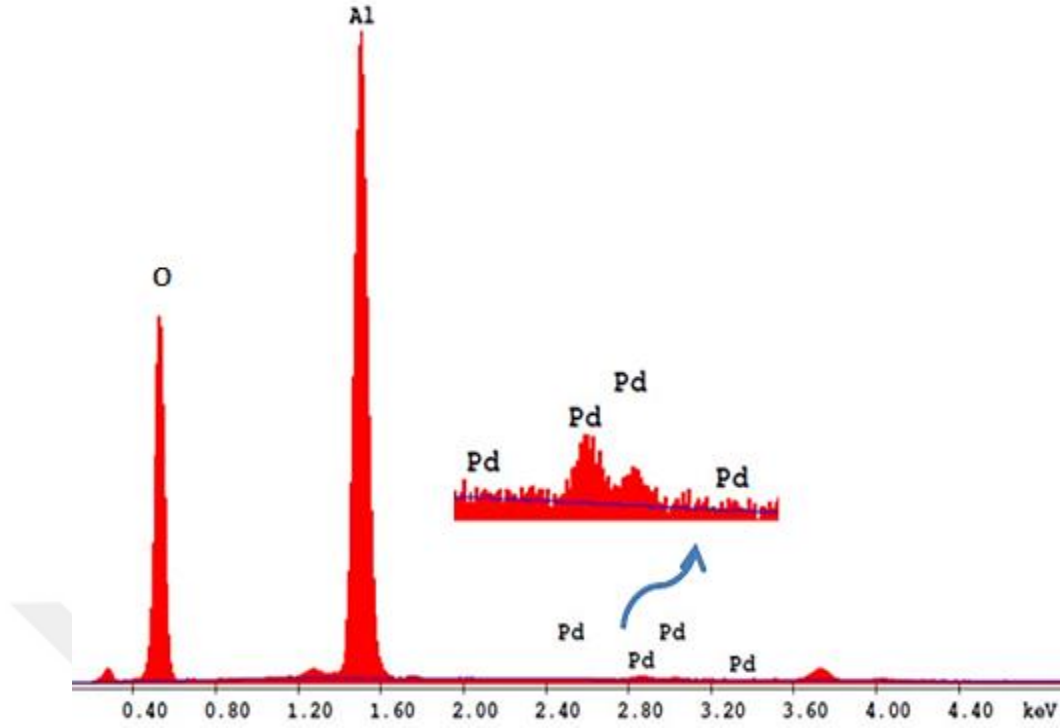
Şekil 3.12. PdAlO(OH)'a ait reaksiyon öncesi SEM görüntüsü.



Şekil 3.13. PdAlO(OH)'a ait reaksiyon öncesi EDX grafiği.



Şekil 3.14. PdAlO(OH)'ın beş kez kullanımından sonra SEM görüntüsü.



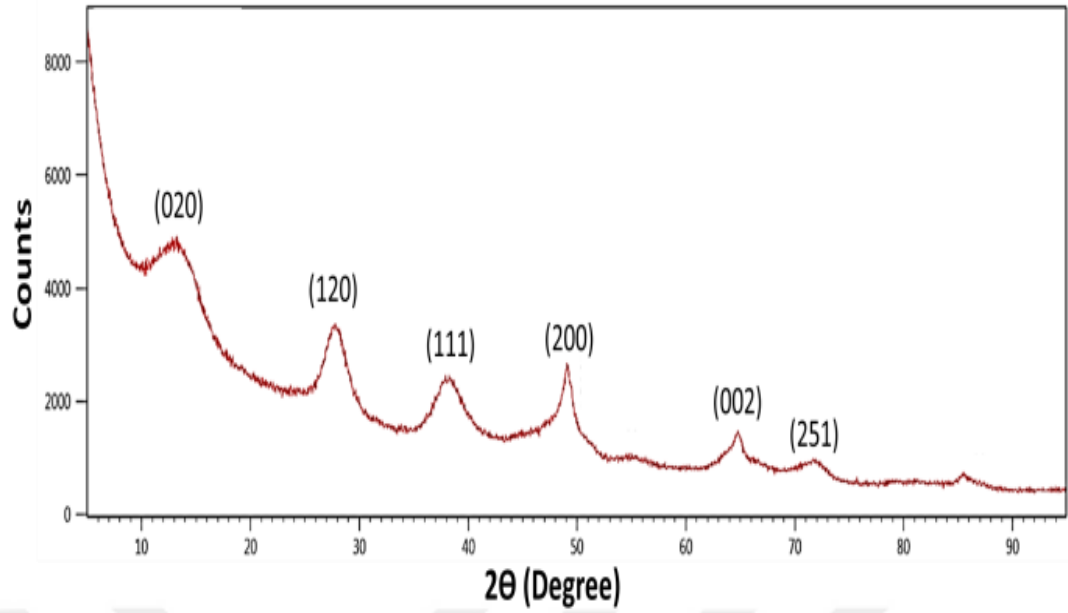
Şekil 3.15. PdAlO(OH)'ın beş kez kullanımından sonra EDX grafiği.

SEM görüntüleri katalizörün nanokristalin bir Boehmit yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Her iki SEM görüntü de düzensiz olarak yayılmıştır. Katalizör beş kez kullanıldıktan sonra Şekil 3.14'de görüldüğü gibi, katalizör yüzeyinde aglomerasyon tespit edildi.

Oksijen, alüminyum ve paladyum Şekil 3.13 ve Şekil 3.15'de görüldüğü gibi katalizörün element bileşenleridir. Karbonun fazlalığı muhtemelen havadan kaynaklanır.

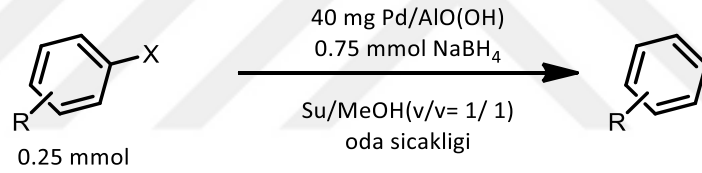
#### 3.2.4. PdAlO(OH) Katalizörünün XRD Dataları

Monometalik Pd nanopartiküller için, yüz merkezli kübik (fcc) kristal yapının kırınım piki daha öce yayınlanmış eserlerle uyduğu ve bu sonuç AlO(OH) yüzeyine iyi bir şekilde yerleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.16. Hazırlanan katalizörün XRD kırınım deseni.

### 3.3. PdAlO(OH) KATALİZÖRÜ İLE DEHALOJENASYON REAKSİYONLARI



PdAlO(OH) NPs katalitik etkinliği: aril halojenür dehalojenasyonu ile ilgili daha önce yayınlanmış eserlerle karşılaştırıldığında nispeten diğerlerine göre verimin daha yüksek olduğu Çizelge 3.9’da gösterilmektedir.

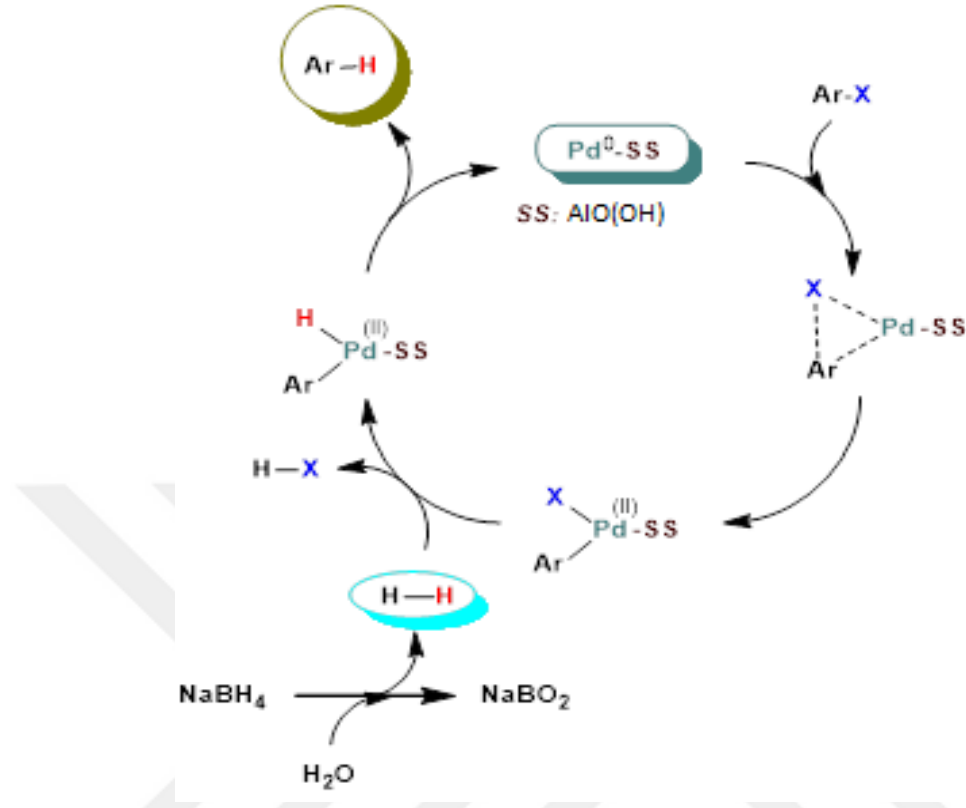
Çizelge 3.9. Bromobenzenin dehalojenasyonu ile ilgili son yayınlanmış çalışmalarla karşılaştırılması.

Katalizör	Reaksiyon Şartları	Sıc. °C	Zaman (sa.)	GC Verim, %
Pd(OAc) <sub>2</sub>	Bromobenzen (4.9 mmol), katalizör (0.018 mmol), [NEt <sub>3</sub> H][OOCH] (5 mmol)	90	2	18
Pd-C	Bromobenzen (4.9 mmol), katalizör (0.013 mmol, 5 wt %), [NEt <sub>3</sub> H][OOCH] (5 mmol)	90	2	30
Kolloidal-Pd	Bromobenzen (3.4x10 <sup>-3</sup> mol), katalizör (3.4x10 <sup>-5</sup> mol), HEA 16Cl (3.4x10 <sup>-4</sup> mol), Su (10 ml)	20	10.3	100
In(0)	Bromobenzen (0.3 mmol), katalizör (0.39 mmol), [bmim]Cl (0.6 mmol)	95	14	70
PdCl <sub>2</sub> /IL-OPPh <sub>2</sub>	Bromobenzen (1 mmol), PdCl <sub>2</sub> (0.05 mmol), IL-OPPh <sub>2</sub> (0.5 mmol), NH <sub>4</sub> OCOH (3 mmol), Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.5 mmol), Et <sub>3</sub> SiH (1.5 mmol)	80	1	100
Zn	Brombenzen (1 mmol), katalizör (4 mmol), Suyun içinde NH <sub>4</sub> Cl (4 ml), THF (2 ml)	25	5	93
PdAlO(OH) (bu çalışma)	Bromobenzen (0.25 mmol), katalizör (0.16 mmol %, 0.5 wt% metal içeriği), NaBH <sub>4</sub> (0.75 mmol), H <sub>2</sub> O/MeOH (1/1)	25	3	>95

Çizelge 3.9’da bromobenzenden benzen sentezi, bir hidrojen kaynağı olarak format tuzları kullanılarak, Pd-C mevcudiyetinde 90 °C’de 2 saat içinde sadece %30 dönüşümle elde edildi. 4 saat içinde, (1 mmol) 4-bromotoluen THF içerisinde, Zn/NH<sub>4</sub>Cl fazla bir miktarı varlığında %94 verimle tolüene dönüştürüldü. Literatürde, Pd/C, Pd(OAc)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>, Pd(acac)<sub>2</sub> gibi diğer ticari olarak temin edilebilen katalizörler de dehalojenasyon reaksiyonları için test edilmiştir ve su içinde, katalitik etkinliği düşük olduğu gözlenmiştir. Bunların aksine, Pd/AlO(OH) NPs su içinde çok iyi çalışır.

Bromobenzenin dehalojenasyonu hakkında literatür incelemesinde sonuç olarak kullandığımız sistemin düşük sıcaklık, çevre dostu çözücü kullanımı, katalizör ve düşük

seviyede çözücü miktarı, kısa sürede reaksiyonun tamamlanması ve yüksek verim elde edilmesi yönünden de daha fazla avantaja sahiptir.

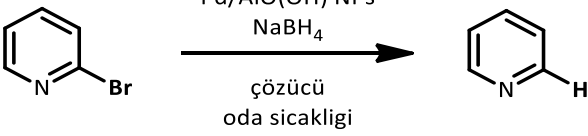


Reaksiyon mekanizması yukarıda gösterildiği katalizör yüzeyine aril halojenürün adsorpsiyonu ile Pd(0)'ın aril grubu ile halojen atomları arasına yerleşmesiyle Pd(II)'e yükseltgenir. Katalizör varlığında sodyum borhidrürün su ile reaksiyonundan oluşan serbest hidrojen gazı, katalizör yüzeyine adsorplanarak hidrojen atomu olarak ayrılır. Katalizör yüzeyinde serbest hareket eden hidrojen atomları, halojen grubu ile yerdeğiştirerek Pd(II), Pd(0)'a indirgenir ve halojensiz bileşik katalizör yüzeyinden ayrılır.

### 3.3.1. 2-bromopiridin'in Dehalojenasyonu için Optimizasyon Koşulları

İndirgeme işlemi oda sıcaklığında, 2-bromopiridin (0.25mmol), katalizör, hidrojen kaynağı, çözücü sistemi miktarı ve zaman aralığı değiştirilerek optimize edilmeye çalışıldı. Sonuç olarak, 2-bromopiridin (0.25mmol), katalizör (40 mg), hidrojen kaynağı (0.75 mmol) ve 1.0 ml su/metanol (v/v: 1:1) ile aril halojenürün dehalojenasyonu için en uygun metot bulunmuştur (Çizelge 3.10).

Çizelge 3.10. 2-bromopiridin'in dehalojenasyonu için optimizasyon koşulları.

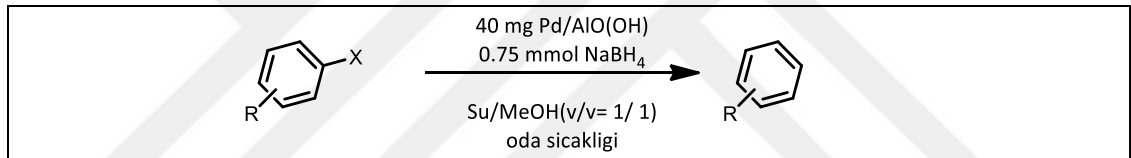
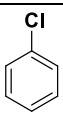

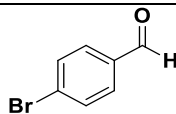
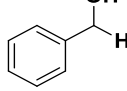
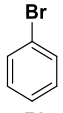

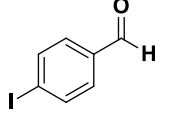
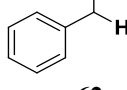
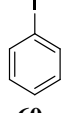

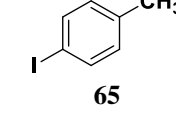
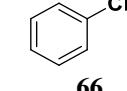
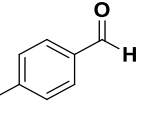
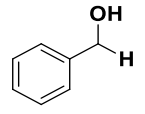
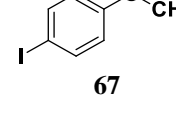
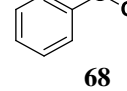
					
Giriş	Çözücü	Katalizör (mg)	NaBH <sub>4</sub> (mmol)	Zaman (h)	Verim (%)
1	IPA	30	1.25	2	50
2	IPA/H <sub>2</sub> O (1:1)	30	1.25	2	70
3	H <sub>2</sub> O	30	0.75	4	95
4	MeOH	30	0.75	4	90
5	H <sub>2</sub> O/MeOH (2:3)	20	0.75	2	60
6	H <sub>2</sub> O/MeOH (2:3)	20	1.25	2	80
7	H <sub>2</sub> O/MeOH (1:4)	20	0.75	2	50
8	H <sub>2</sub> O/MeOH (1:4)	20	1.25	2	70
9	H <sub>2</sub> O/MeOH (1:2)	20	0.75	3	60
10	H <sub>2</sub> O/MeOH (1:1)	20	0.75	2	70
11	H <sub>2</sub> O/MeOH (1:1)	20	1	3	95
12	H <sub>2</sub> O/MeOH (1:1)	30	0.75	3	90
<b>13</b>	<b>H<sub>2</sub>O/MeOH (1:1)</b>	<b>40</b>	<b>0.75</b>	<b>1.5</b>	<b>&gt;95</b>
14	H <sub>2</sub> O/MeOH (1:1)	-	0.75	5	Reaksiyon yok
15 <sup>c</sup>	H <sub>2</sub> O/MeOH (1:1)	40	0.75	4	>95

Dehalojenasyon reaksiyonu katalizör olmadan gerçekleşmedi (Giriş 14, Çizelge 3.10). 2-bromopiridin dehalojenasyonu, ultrasonik koşullarda reaksiyon, 1.5 saat içinde tamamlanırken (Giriş 13, Çizelge 3.10), oda sıcaklığında (ultrasonik koşullar olmadan) yaklaşık 4 saat içinde gerçekleştirilmiştir (Giriş 15<sup>c</sup>, Çizelge 3.10).

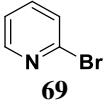
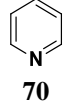
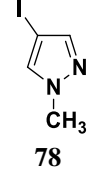
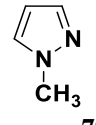
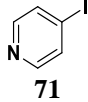
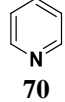
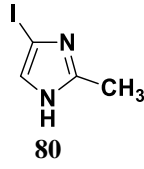
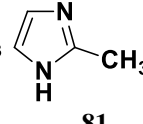
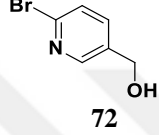
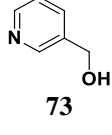
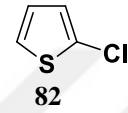
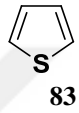
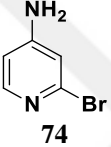
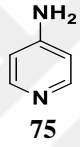
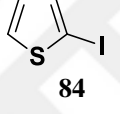
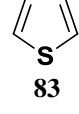
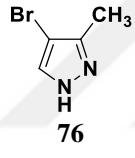
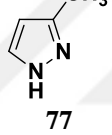
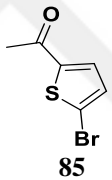
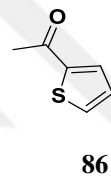
### 3.3.2. Çeşitli Aril Holejenürün Dehalejasyonu için Genel Prosedür

10 ml'lik bir reaksiyon tüpüne, 40 mg Pd/AlO(OH) NPs katalizörü ve 1.0 ml su/metanol (v/v: 1:1) karışımına oda sıcaklığında 0.25 mmol aromatik halojenli bileşik ilave edildi. Karışım 1 dakika karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına 0.75 mmol NaBH<sub>4</sub> ilave edilerek reaksiyon tüpü kapatıldı. Reaksiyon ultrasonik koşullarda devam ettirildi. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile takip edildi. Reaksiyonların çoğu 1.5-4 saat arasında tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra, katalizör 6000 rpm'de santrifüj yapılarak ayrıldı ve üç kez etanol ve su ile yıkandı. Ardından katalizör bundan başka kullanımlar için oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Oluşan ürün flaş kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Halojensiz bileşiklerin verimleri, oluşan ürünlere bağlı olarak CD<sub>3</sub>OD ya da CDCl<sub>3</sub> çözücüleri kullanılarak <sup>1</sup>H NMR ile tespit edildi.

Çizelge 3.11. Çeşitli aromatik halojenürlerin Pd/AlO(OH) NPs ile dehalojenasyonu.

							
Giriş	Süstrat	Ürün	GC Verim (%)	Giriş	Süstrat	Ürün	GC Verim (%)
1	 57	 58	>95	5 <sup>b</sup>	 63	 62	>95
2	 59	 58	>95	6 <sup>b</sup>	 64	 62	>95
3	 60	 58	>95	7	 65	 66	>95
4 <sup>b</sup>	 61	 62	>95	8	 67	 68	>95

Devamı.

Giriş	Süstrat	Ürün	GC Verim (%)	Giriş	Süstrat	Ürün	GC Verim (%)
9			>95	14			>95
10			>95	15			>95
11 <sup>b</sup>			>95	16			>95
12			>95	17			>95
13			>95	18			>95

Çalışmanın üçüncü bölümünde, katalizörün etkinliğini anlamak için yapılan testin ardından, aril ve heteroaril halojenürlerin tüm dizisi ultrasonik koşullar altında, PdAlO(OH)/NaBH<sub>4</sub> varlığında oda sıcaklığında, 1.5-4 saat içinde, başarılı bir şekilde yüksek verimler ile halojensiz bileşiklere indirildi. (b) ile gösterilenlerde 1.25 mmol NaBH<sub>4</sub> kullanılmıştır.

Kloro-, bromo- ve iyodobenzen (57, 59, 60) yüksek verimlerle hepsi benzene indirildi (Giriş 1-3, Çizelge 3.11). Dehalejenasyon kolay ayrılabilir sırası I > Br > Cl > F kabul edilmektedir. Bu nedeni, bağ kuvveti zayıf olmasından kaynaklanır.

Sonuç olarak, daha kısa sürede iyodobenzen indirgenmiştir (Giriş 3, Çizelge 2.5).

Aldehit grupları içeren aril halojenürler indirgeme ajanının (1.25 mmol NaBH<sub>4</sub>) aşırı miktarda (Giriş 4-6, Çizelge 3.11) kullanılarak halojen içermeyen alkollerine indirgenmiştir. 3 saat içinde, 4-iyodotoluen (65), 4-iyodoanisol (67) ve (6-bromopiridin-

3-il)metanol (72) kolay bir şekilde yüksek verimlerle (Giriş 7, 8, 11, Çizelge 3.11) karşılık gelen halojen içermeyen (66, 68, 73) bileşiklere dönüştürülmüştür.

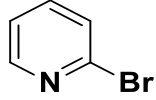
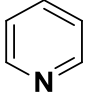
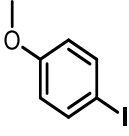
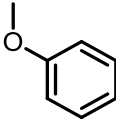
Azot ve kükürt gibi heteroatomların elektronik etkisi sayesinde heteroaromatik halojenürin dehalojenasyonunun daha çabuk tamamlanması sağladı.

Bu nedenle, karşılık gelen aril halojenürler (hetero atom olan örneğin piridin) kolaylıkla oda sıcaklığında 1.5 saat (Giriş 9, 10, 14-17, Çizelge 3.11) içinde yüksek verimlerle indirgendi.

4-amino-2-bromopiridin (74), halkaya bağlı amin grubunun elektron vermesiyle 3 saat içinde %95'in üzerinde verimle 4-aminopiridin (75) ile dönüştürüldü (Giriş 12, Çizelge 3.11).

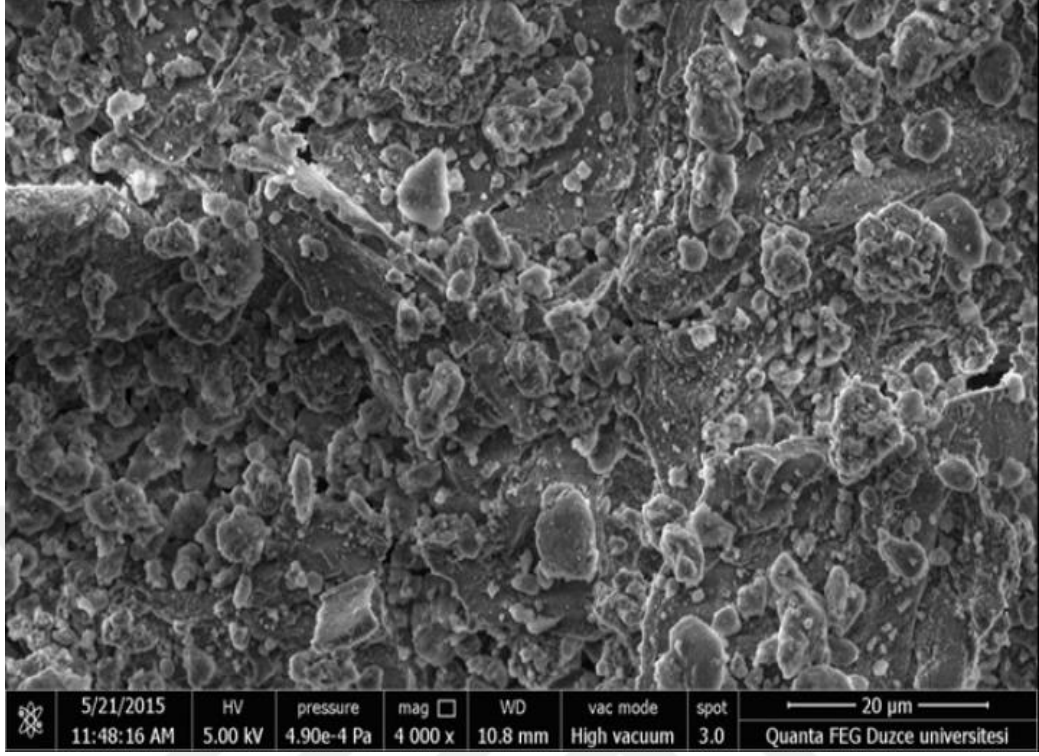
1-(5-bromotiyofen-2-il)etanolün dehalojenasyon işlemi karbonil ve halojen gruplarının rekabetçi indirgeme işlemi nedeniyle, diğer halojenlenmiş heteroaromatiklere göre daha yavaş reaksiyon (2.5 saat) gerçekleşir (Giriş 18, Çizelge 3.11).

Çizelge 3.12. Pd/AIO(OH) NPs katalizörünün yeniden kullanılabilirlik testi.

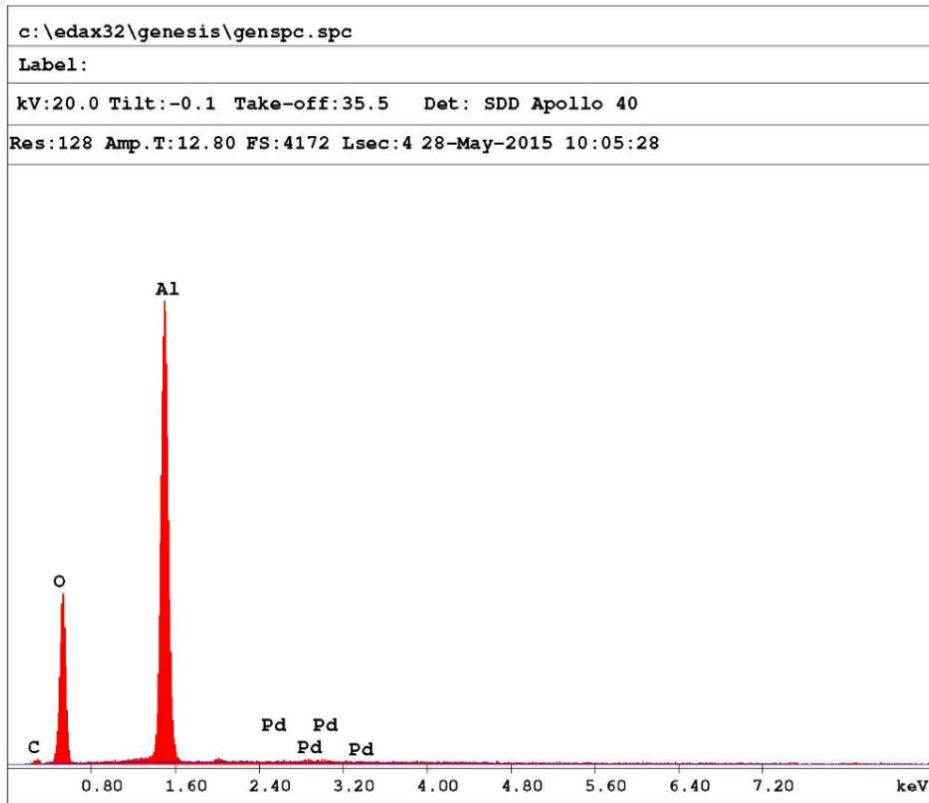
Giriş	Süstrat	Ürün	Verim (%) 1. deneme	Verim (%) 5. deneme
1			>95	90
2			>95	87

2-bromopiridin ve 4-iyodoanisol bileşikleri için Pd/AIO(OH) NPs'nin etkinliği incelenmiştir. Nano boyutta olan Pd/AIO(OH) NPs katalizörü 5. deneme reaksiyonlarında'da yüksek etkinlik göstermiştir (Çizelge 3.12).

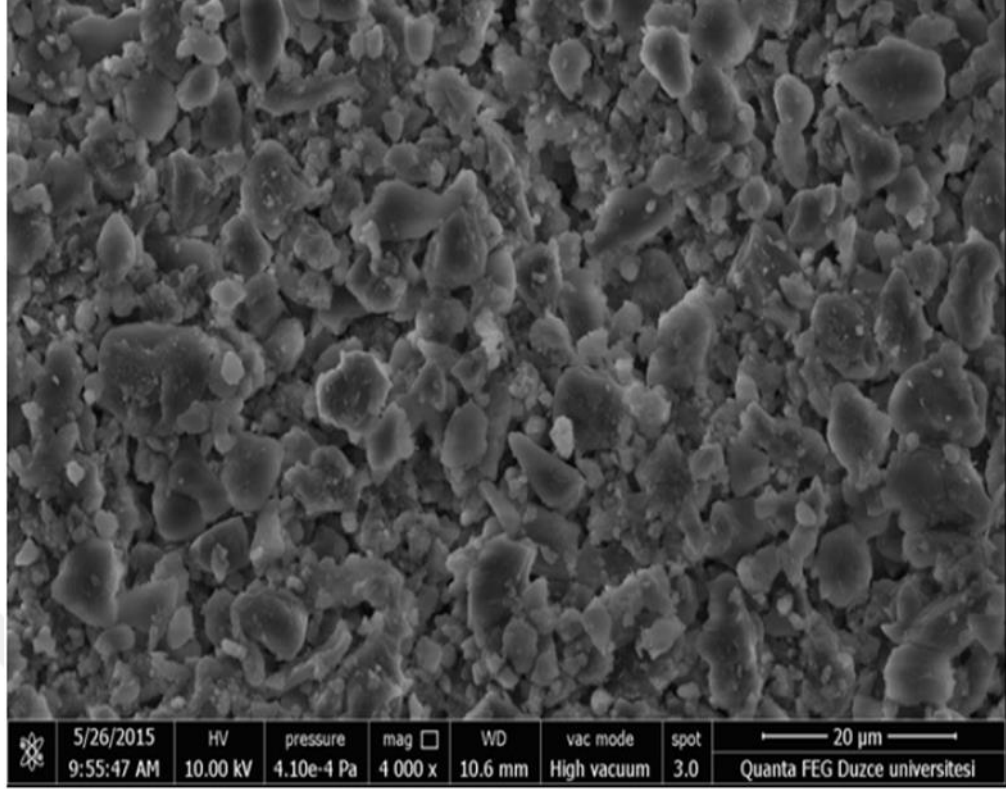
### 3.3.3. PdAlO(OH) Katalizörünün SEM Görüntüleri ve EDX Grafikleri



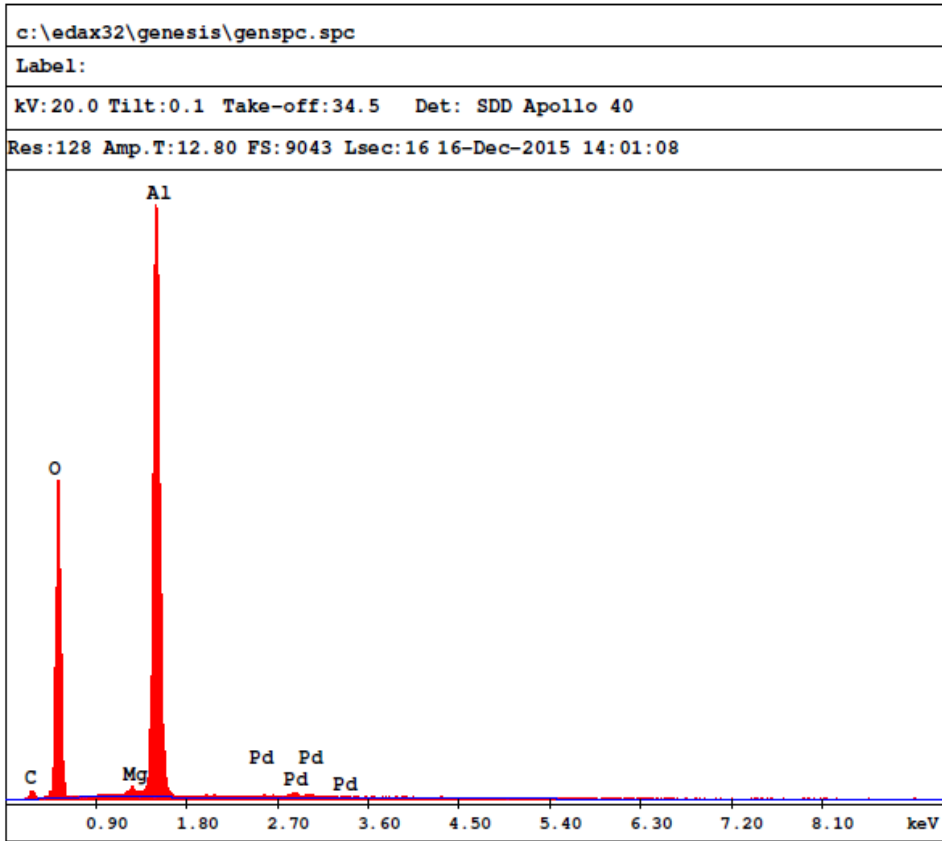
Şekil 3.17. PdAlO(OH)'a ait reaksiyon öncesi SEM görüntüsü.



Şekil 3.18. PdAlO(OH)'a ait reaksiyon öncesi EDX grafiği.



Şekil 3.19. PdAlO(OH)'ın beş kez kullanımından sonra SEM görüntüsü.



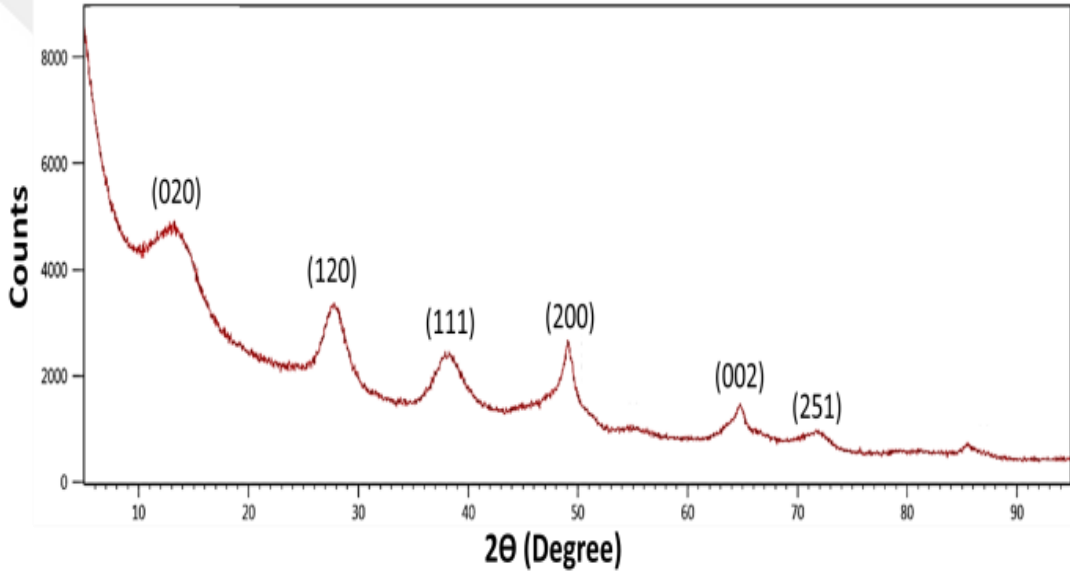
Şekil 3.20. PdAlO(OH)'ın beş kez kullanımından sonra EDX grafiği.

SEM görüntüleri katalizörün nanokristalin bir Boehmit yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Her iki SEM görüntüsünde düzensiz olarak yayılmıştır. Katalizör beşkez kullanıldıktan sonra Şekil 3.19’da görüldüğü gibi, katalizör yüzeyinde aglomerasyon tespit edildi.

Şekil 3.18 ve Şekil 3.20’de görüldüğü gibi karbon, alüminyum ve paladyum katalizörün element bileşenleridir. Karbonun fazlalığı muhtemelen havadan kaynaklanır.

### 3.3.4. PdAlO(OH) Katalizörünün XRD Dataları

Monometalik Pd nanopartiküller için, yüz merkezli kübik (fcc) kristal yapının kırınım piki daha öce yayınlanmış eserlerle uyduğu ve bu sonuç AlO(OH) yüzeyine iyi bir şekilde yerleştiğini göstermektedir



Şekil 3.21. Hazırlanan katalizörün XRD kırınım deseni.

## 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmamızın birinci bölümünde, büyük ölçüde tek dağılımlı RhPt@GO NP lerin varlığında aril azidlerin indirgenmesi için bir falkon tüpte, pratik olarak çevre dostu ve geri kazanılabilir sentetik süreç tarif edilmiştir. Bu katalitik sistem, büyük olasılıkla düşük partikül boyutu, yüksek kimyasal yüzey alanı ( $67,58 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ve katalitik sistemin %0 metal içerikleri nedeniyle ilgili aril azidlerin indirgenmesi için literatürdeki diğer sistemlere kıyasla en iyi katalitik performansı sergiledi. Ayrıca, bu tekrar kullanılabilir katalizör, (a) soy metal, ekonomik katalizör olarak kullanılması, (b) yeşil çözücüler içinde gerçekleştirilmesi nedeniyle verimli ve çevre açısından zararsız, (c) herhangi bir özel hidrojenasyon sistemine ihtiyaç duyulmamasından dolayı güvenli. Bu nedenle heterojen katalizörlerin uygulanması ve aril azidlerin indirgenmesi alanlarında literatüre yeni bir bakış açısı kazandıracaktır.

Çalışmamızın ikinci bölümünde, ilk kez çeşitli azido arenlerinin anilinlere indirgenmesi heterojen bir katalizör olarak Pd/AIO(OH) nanopartikül kullanılarak %99'un üzerinde verimle gerçekleştirildi. Sodyum borhidrür, oda sıcaklığında sulu bir ortamda hidrojen kaynağı olarak kullanıldı. Pd/AIO(OH) nanopartiküller, ürün veriminde önemli bir kayıp olmaksızın mükemmel yeniden kullanılabilirlik performansı sergiledi. Yeniden kullanılabilirlik performansı sıkıcı çalışma prosedürlerinden kaçınıldı ve pratik, verimli ve çevre dostu bir süreç ortaya koydu.

Çalışmamızın üçüncü bölümünde ise, mevcut katalitik yöntem, alüminyum oksihidroksit yüzeyi üzerinde oldukça etkili paladyum nano partikülleri, yüksek dönüşüm oranına sahip ılımlı koşullar altında 1,5-4 saat içinde, sodyum borhidrürün hidrolizi ile, çeşitli aril holejenürlerin dehidrojasyonu sağladı. Ayrıca, Pd/AIO(OH) NPs, en fazla beş kez yeniden kullanıldığı zaman bile kararlı kalmıştır. Bu yeni sürecin, pek çok avantajı vardır: (a) güvenli bir hidrojen kaynağı, (b) çevre dostu bir çözücü sistemi ve (c) sanayide geniş çaplı uygulama alanı bulunur.

Yeniden kullanılabilir özelliğine sahip olan bu katalizörler; pratik, çevre dostu, kolay çalışma ve yüksek verim gibi avantajlar sunmaktadır.

## 5. KAYNAKLAR

- [1] B. Y. Kara, B. Kılbaş, H. Göksu, "Selectivity and activity in catalytic hydrogenation of azido groups over Pd nanoparticles on aluminum oxy-hydroxide," *New Journal of Chemistry*, vol. 40, no. 11, pp. 9550-9555, 2016.
- [2] B. Y. Kara, M. Yazıcı, B. Kılbaş, H. Göksu, "A practical and highly efficient reductive dehalogenation of aryl halides using heterogeneous Pd/AlO(OH) nanoparticles and sodium borohydride," *Tetrahedron*, vol. 72, no. 39, pp. 5898-5902, 2016.
- [3] G. Solomons, C. Fryhle, *Organik Kimya*, 7. baskı, İstanbul, Türkiye: Literatür Yayıncılık, 2002, böl. 2, ss. 63-64.
- [4] Y. Yıldırım, *Organik Kimya-Yaşamın Kalbi*, 2. baskı, Ankara, Türkiye: Bilim Yayıncılık, 2011, böl. 6.
- [5] Z. A. Açılı, "Saç boyası örneklerindeki aromatik aminlerin iyon çifti ekstraksiyonu ve GC-FID/GC-MS metoduyla belirlenmesi," Yüksek lisans tezi, Kimya Bölümü, Bülen Ecevit Üniversitesi, Zonguldak, Türkiye, 2006.
- [6] R. S. Downing, P. J. Kunkeler and H. van Bekkum, "Catalytic synthesis of aromatic amines," *Catalysis Today*, vol. 37, no. 2, pp. 121-136, 1997.
- [7] H. U. Blaser, U. Siegrist, H. Steiner and M. Studer, "For a recent overview on the synthetic aspects of the catalytic reduction of nitroarenes," *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2001, pp. 387- 389.
- [8] S. Pagoti, S. Surana, A. Chauhan, B. Parasar and J. Dash, "Reduction of organic azides to amines using reusable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in aqueous medium," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 3, pp. 584-588, 2013.
- [9] A. Biswas, S. Paul and A. Banerjee, "Carbon nanodots, Ru nanodots and hybrid nanodots: preparation and catalytic properties," *J. Mater. Chem. A.*, vol. 3, no. 29, pp. 15074-15081, 2015.
- [10] A. K. Rathi, M. B. Gawande, V. Ranc, J. Pechousek, M. Petr, K. Cepe, R. S. Varma and R. Zboril, "Continuous flow hydrogenation of nitroarenes, azides and alkenes using maghemite-Pd nanocomposites," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 1, pp. 152-160, 2015.
- [11] N. Arai, N. Onodera and T. Ohkuma, "Efficient chemoselective hydrogenation of organic azides catalyzed by palladium nanoparticles with alkyne-derived homogeneous supports," *Tetrahedron Letters.*, vol. 57, no. 37, pp. 4183-4186, 2016.
- [12] H. Sajiki, T. Ikawa, H. Yamada, K. Tsubouchi and K. Hirota, "Preparation of silk fibroin-supported Pd(0) catalyst for chemoselective hydrogenation: reduction of palladium(II) acetate by methanol on the protein," *Tetrahedron Letters.*, vol. 44, no. 1, pp. 171-174, 2003.

- [13] H. Sajiki, "Selective inhibition of benzyl ether hydrogenolysis with Pd/C due to the presence of ammonia, pyridine or ammonium acetate," *Tetrahedron Lett.*, vol. 36, no. 20, pp. 3465-3468, 1995.
- [14] A. Mori, T. Mizusaki, Y. Miyakawa, E. Ohashi, T. Haga, T. Maegawa, Y. Monguchi and H. Sajiki, "Chemoselective hydrogenation method catalyzed by Pd/C using diphenylsulfide as a reasonable catalyst poison," *Tetrahedron*, vol. 62, no. 51, pp. 11925-11932, 2006.
- [15] H. Ünver, "Perfloro süstitüe tiyofen ligandlarının rodyum ve paladyum komplekslerinin sentezi ve süperkritik karbondioksit ortamında bazı olefinlerin hidrojenasyon tepkimelerine katalitik etkilerinin incelenmesi," Yüksek lisans tezi, Kimya Bölümü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, 2011.
- [16] L. C. Bena, "Investigations into the asymmetric reduction of ketones," M.S. thesis, Chemistry Department, University of Port Elizabeth, Port Elizabeth, South Africa, 2003.
- [17] B. Çetinkaya, S. Gülcemal ve S. Günnaz, "Homojen kataliz varlığında gerçekleşen indirgenme tepkimeleri," *24. Ulusal Kimya Kongresi*, Zonguldak, Türkiye, 2010.
- [18] Wikipedia. (2017, 3 Mart). *Hidrojenasyon*. [Online]. Erişim: [wikipedia.org/wiki/hidrojenasyon](http://wikipedia.org/wiki/hidrojenasyon).
- [19] M. Yiğit, B. Yiğit, I. Özdemir, E. Çetinkaya and B. Çetinkaya, "Active ruthenium (N-heterocyclic carbene) complexes for hydrogenation of ketones," *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 20, no. 5, pp. 322-327, 2006.
- [20] S. Gladiali and E. Alberico, "Asymmetric transfer hydrogenation: chiral ligands and applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, no. 3, pp. 226-236, 2006.
- [21] I. Özdemir, S. Yaşar and B. Çetinkaya, "Ruthenium(II) N-heterocyclic carbene complexes in the transfer hydrogenation of ketones," *Trans. Met. Chem.*, vol. 30, no. 7, pp. 831-835, 2005.
- [22] R. J. Fessenden, J. S. Fessenden, M. W. Logue, *Organik Kimya*, 1. baskı, Ankara, Türkiye: Güneş Kitabevi, 2001.
- [23] D. Tavor, S. Popov, C. Dlugy and A. Wolfson, "Catalytic transfer-hydrogenations of olefins in glycerol," *Org. Commun*, vol. 3, no. 4, pp. 70-75, 2010.
- [24] Ö. Metin, A. Mendoza-Garcia, D. Dalmızrak, M. S. Gültekin and S. Sun, "FePd alloy nanoparticles assembled on reduced graphene oxide as a catalyst for selective transfer hydrogenation of nitroarenes to anilines using ammonia borane as a hydrogen source," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 15, pp. 6137-6143, 2016.
- [25] H. Göksu, B. Çelik, Y. Yıldız, F. Sen and B. Kılbas, "Superior monodisperse CNT-supported CoPd (CoPd@CNT) nanoparticles for selective reduction of nitro compounds to primary amines with NaBH<sub>4</sub> in aqueous medium," *ChemistrySelect*, vol. 1, no.10, pp. 2366-2372, 2016.
- [26] H. Göksu, Y. Yıldız, B. Çelik, M. Yazıcı, B. Kılbas and F. Sen, "Eco-friendly hydrogenation of aromatic aldehyde compounds by tandem dehydrogenation of dimethylamine-borane in the presence of a reduced graphene oxide furnished platinum nanocatalyst," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 7, pp. 2318-2324, 2016.
- [27] J.-E. Backvall, "Transition metal hydrides as active intermediates in hydrogen

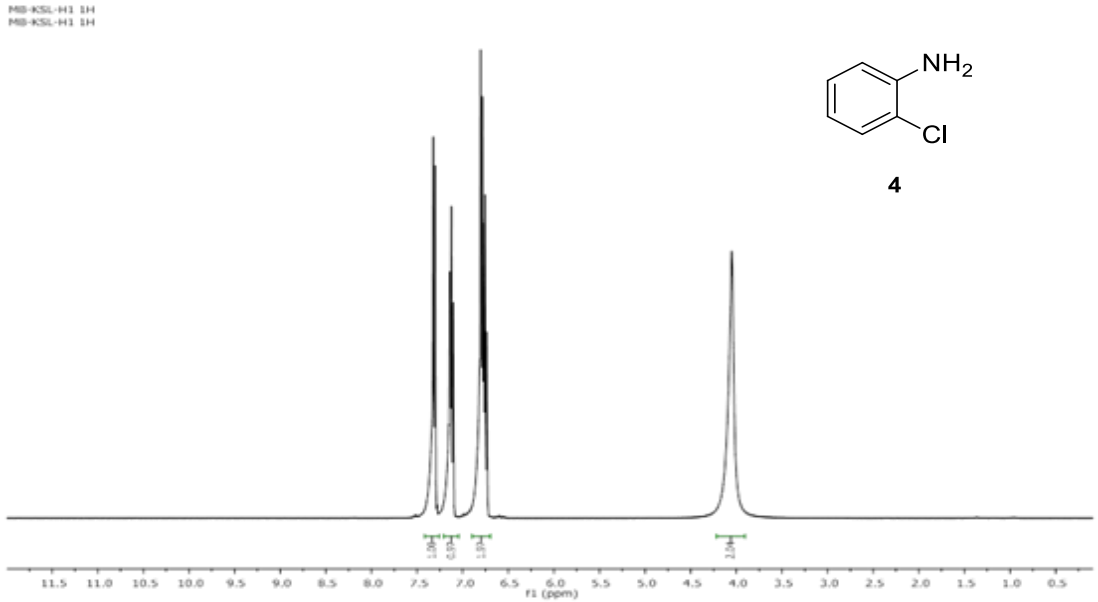
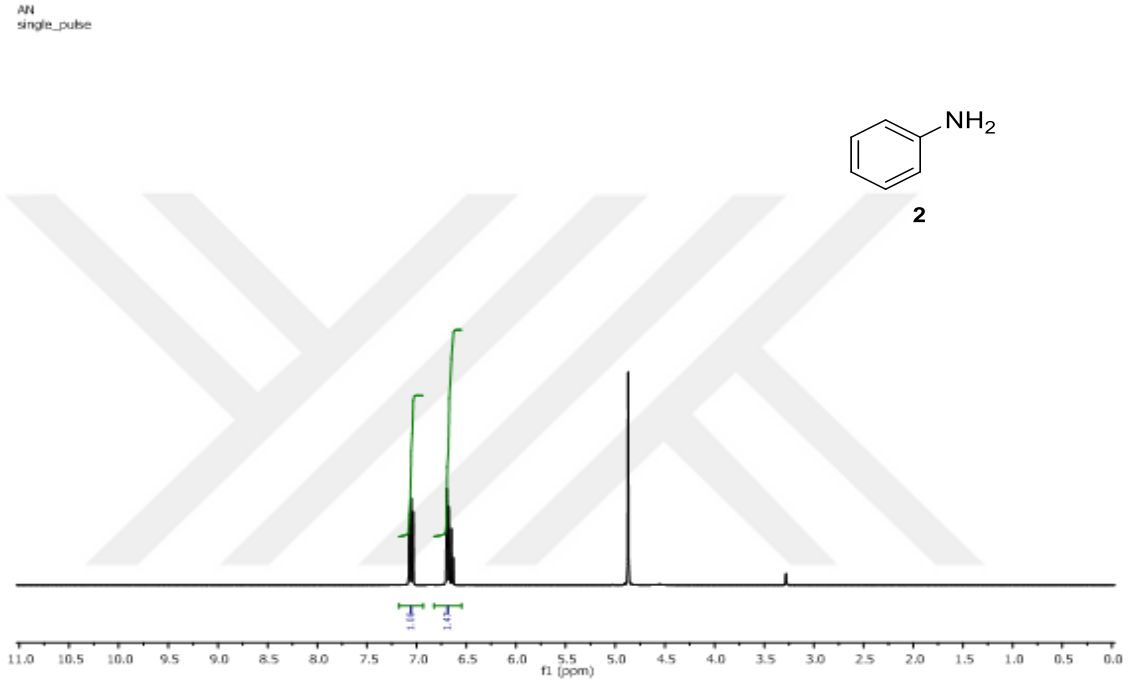
- transfer reactions,” *J. Organomet. Chem.*, vol. 652, no. 1-2, pp. 105-111, 2002.
- [28] G. Szöllösi and M. Bartók, “Catalytic transfer hydrogenation of 2-butanone on MgO. New active surface sites generated by treatment with chloroform,” *Catal. Lett.*, vol. 59, no. 1-2, pp. 179-185, 1999.
- [29] H. I. Schlesinger and H. C. Brown, “Methods of preparing alkali metal borohydrides,” U.S. Patent 2534533A, August 19, 1950.
- [30] M. S. U. Bilici, “Sodyum borhidrür üretim yöntemleri,” *II. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eskişehir, 2004.
- [31] S. C. Amendola, S. L. Sharp-Goldman, M. S. Janjua, N. C. Spencer, M. T. Kelly, P. J. Petillo and M. Binder, “A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 25, no. 10, pp. 969-975, 2000.
- [32] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, H. R. Hoekstra and L. R. Rapp, “Reactions of diborane with alkali metal hydrides and their addition compounds. New synthesis of borohydrides. Sodium and potassium borohydrides,” *Journal of American Chemical Society*, vol. 75, pp. 199–204, 1953.
- [33] A. Levy, J. B. Brown and C. J. Lynos, “Catalyzed hydrolysis of sodium borohydride,” *A Practical Controlled Sources of Hydrogen*, vol. 52, pp. 211–214, 1960.
- [34] C. M. Kaufman and B. Sen, “Hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate: effects of acids and transition metals and their salts,” *Journal of Chemical Society, Dalton Trans*, vol. 0, no. 2, pp. 307–313, 1985.
- [35] R. Aiello, J. H. Sharp and M. A. Matthews, “Production of hydrogen from chemical hydrides via hydrolysis with steam,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 24, no. 12, pp. 1123–1130, 1999.
- [36] J-H. Kim, H. Lee, S-C. Han, H-S. Kim and M-S. Song, J-Y. Lee, “Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: Development of catalyst with high performance,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 29, no. 3, pp. 263–267, 2004.
- [37] Ç. Çakanyıldırım and M. Gürü, “Hydrogen cycle with sodium borohydride,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 17, pp. 4634–4639, 2008.
- [38] P. Sharke, “Better storage through chemistry,” *Mechanical Engineering Magazine*, vol. 124, no. 2, pp. 40, 2002.
- [39] Ç. Çakanyıldırım and M. Gürü, “Production of NaBH<sub>4</sub> and hydrogen release with catalyst,” *Renewable Energy*, vol. 34, no. 11, pp. 2362–2365, 2009.
- [40] J. C. Ingersoll, N. Mani, J. C. Thenmozhiyal and A. Muthaiah, “Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel–cobalt–boride catalyst,” *Journal of Power Sources*, vol. 173, no. 1, pp. 450–457, 2007.
- [41] A. Kantürk, “Borakstan sodyum borhidrür üretimi ve üretimi etkileyen parametrelerin incelenmesi,” Yüksek lisans tezi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2006.
- [42] Z. Çetin, “Halobutadienler ve tiyollerden yeni tiyollerin sentezi,” Yüksek lisans tezi, Kimya Bölümü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2011.

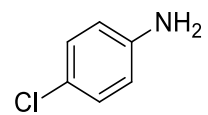
- [43] Açıköğretim Sistemi. (2017, 3 Mart). *Organik Kimya*. [Online]. Erişim: <http://w2.anadolu.edu.tr/aos/kitap/ioltp/2280/unite16.pdf>.
- [44] H. P. A. Groll and G. Hearne, “Halogenation of hydrocarbons substitution of chlorine and bromine into straight-chain olefins,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 31, no. 12, pp. 1530-1537, 1939.
- [45] G. Zanolli, A. Negroni, M. M. Häggblom and F. Fava, “Microbial dehalogenation of organohalides in marine and estuarine environments,” *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 33, pp. 287–295, 2015.
- [46] G. Akçin, “Metal oksit ve polimer destekli nanokatalizörlerin sentezi ve analitik uygulaması,” Yüksek lisans tezi, Kimya Bölümü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2011.
- [47] H. Göksu, Y. Yıldız, B. Çelik, M. Yazıcı, “B. Kılbas and F. Sen, “Highly efficient and monodisperse graphene oxide furnished Ru/Pd nanoparticles for the dehalogenation of aryl halides via ammonia borane,” *ChemistrySelect*, vol. 1, no. 5, pp. 953 – 958, 2016.
- [48] A. Bhattacharjya, P. Klumphu and B. H. Lipshutz, “Ligand-free, palladium-catalyzed dihydrogen generation from TMDs: Dehalogenation of aryl halides on water,” *Org. Lett.*, vol. 17, no. 5, pp. 1122-1125, 2015.
- [49] K. Fuchibe, Y. Ohshima, K. Mitomi and T. Akiyama, “Low-valent niobium-catalyzed reduction of  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotoluenes,” *Org. Lett.*, vol. 9, no. 8, pp. 1497-1499, 2007.
- [50] R. S. Talekar, G. S. Chen, S.-Y. Lai and J.-W. Chern, “Nonreductive deiodination of *ortho*-iodo-hydroxylated arenes using tertiary amines,” *J. Org. Chem.*, vol. 70, no. 21, pp. 8590-8593, 2005.
- [51] G. Chelucci, S. Baldino and A. Ruiu, “Room-temperature hydrodehalogenation of halogenated heteropentalenes with one or two heteroatoms,” *J. Org. Chem.*, vol. 77, no. 21, pp. 9921-9925, 2012.
- [52] A. Ramanathan and L. S. Jimenez, “Reductive dehalogenation of aryl bromides and chlorides and their use as aryl blocking groups,” *Synthesis*, no. 2, pp. 217-220, 2010.
- [53] G. Avşar, “Orijinal nitelikte florlanmış fosfin ve rodyum(I) komplekslerinin sentezi ve süperkritik karbon dioksit ortamında hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanımı,” Doktora tezi, Kimya Bölümü, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye, 2008.
- [54] T. Pehlivan, “Metanın oksit-CO<sub>2</sub> reformlanması reaksiyonu için CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> destekli Ni katalizörlerinin yüzeyde çöktürme yöntemi ile hazırlanması,” Yüksek lisans tezi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2015.
- [55] R. A. Keogh, R. Srinivasan and B. H. Davis, “Pt-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub> catalysts: The impact of water on their activity for hydrocarbon conversion,” *Journal of Catalysis*, vol. 151, no. 2, pp. 292-299, 1995.
- [56] H. Can, “Tekdüze parçacık boyutlu rutenyum nanopartikülleri: Yeni bir yöntemle sentezi, tanımlanması ve amonyak boranın dehidrojenlenmesinde katalitik etkinliği,” Yüksek lisans tezi, Kimya Bölümü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye, 2013.

- [57] J. M. Thomas, "Turning point in catalysis," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 33, no. 9, pp. 913-937, 1994.
- [58] T. Ayvalı, "One-Pot Synthesis and characterization of colloiddally robust rhodium(0) nanoparticles catalyst: Exceptional activity in the dehydrogenation of ammonia boran efor chemical hydrogen storage," M. S. thesis, Chemistry Department, Middle East Technical University, Ankara, Turkey, 2011.
- [59] F. Y. Şişman, "Süperkritik CO<sub>2</sub> ortamında çözünebilen katalizör sentezi ve kimyasal tepkimelere uygulanması," Doktora tezi, Kimya Bölümü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, 2007.
- [60] J. Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, 2nd ed., Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2006, pp. 525.
- [61] G. Schmid, *Clusters and Colloids: From Theory to Applications*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 1994, pp. 573.
- [62] J. D. Aiken III and R. G. Finke, "A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 145, no. 1-2, pp. 1-44, 1999.
- [63] K. J. Klabunde, J. Stark, O. Koper, C. Mohs, D. G. Park, S. Decker, Y. Jiang, I. Lagadic and D. Zhang, "Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 30, pp. 12142-12153, 1996.
- [64] K. Güngörmez, "Amonyak boran'ın dehidrojenlenmesi için oldukça aktif ve ekonomik bir katalizör olarak indirgenmiş grafen oksite desteklenmiş Cu<sub>3</sub>Pd alaşım nanopartikülleri," Yüksek lisans tezi, Kimya Bölümü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye, 2015.
- [65] R. Lanza, M. Bersani, L. Conte, A. Martucci, P. Canu, M. Guglielmi, G. Mattei, V. Bello, M. Centazzo and R. Rosei, "Effect of crystalline phase and composition on the catalytic properties of PdSn bimetallic nanoparticles in the PROX reaction," *J. Phys. Chem.*, vol. 118, no. 44, pp. 25392-25402, 2014.
- [66] J. Xu and D. Bhattacharyya, "Membrane-based bimetallic nanoparticles for environmental remediation: Synthesis and reactive properties," *Environmental Progress*, vol. 24, no. 4, pp. 358-366, 2005.
- [67] F. Tao, M. E. Grass, Y. Zhang, D. R. Butcher, F. Aksoy, S. Aloni, V. Altoe, S. Alayoglu, J. R. Renzas, C. K. Tsung, Z. Zhu, Z. Liu, M. Salmeron and G. A. Somorjai, "Evolution of structure and chemistry of bimetallic nanoparticle catalysts under reaction conditions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 25, pp. 8697-8703, 2010.

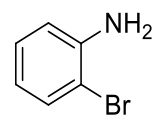
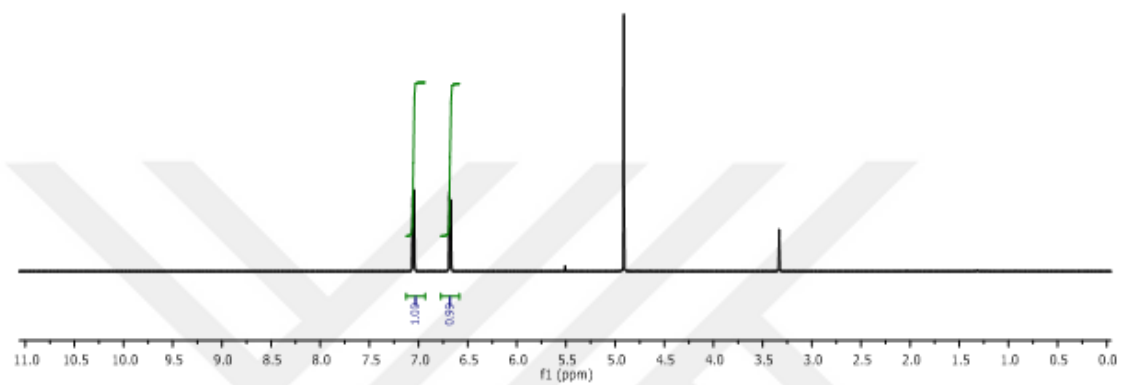
## 6. EKLER

### 6.1. EK 1: AMİN ÜRÜNLERİNİN <sup>1</sup>H NMR SPEKTRUMLARI

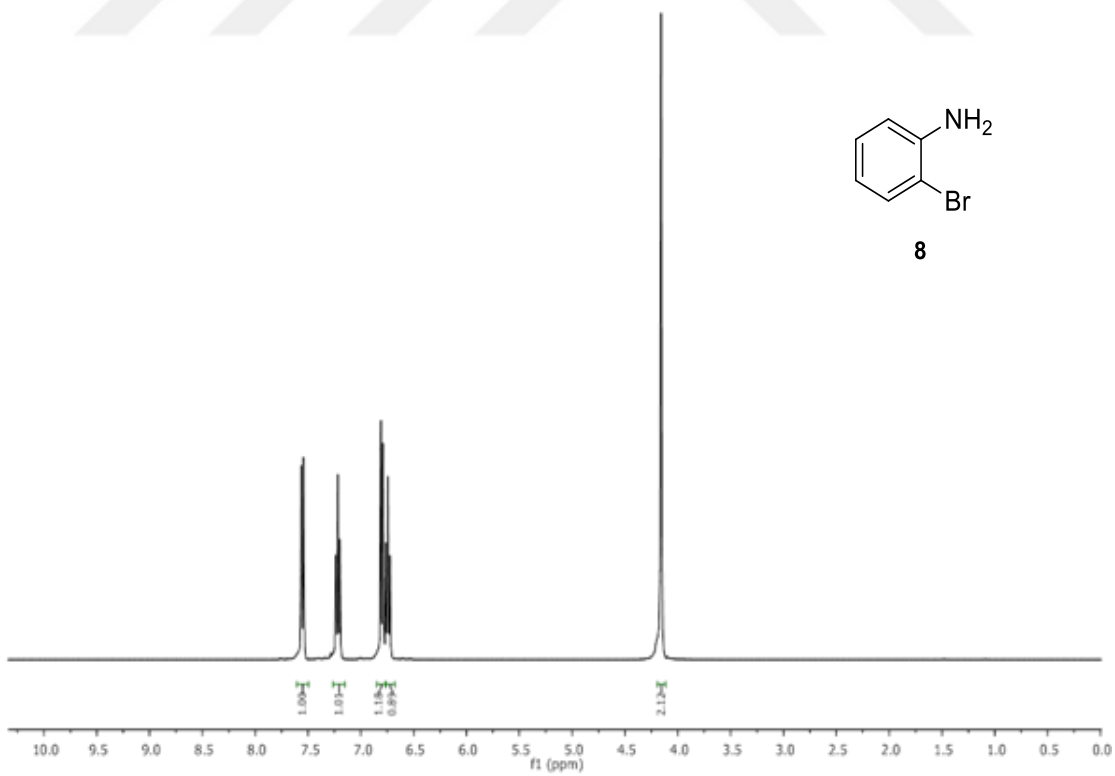




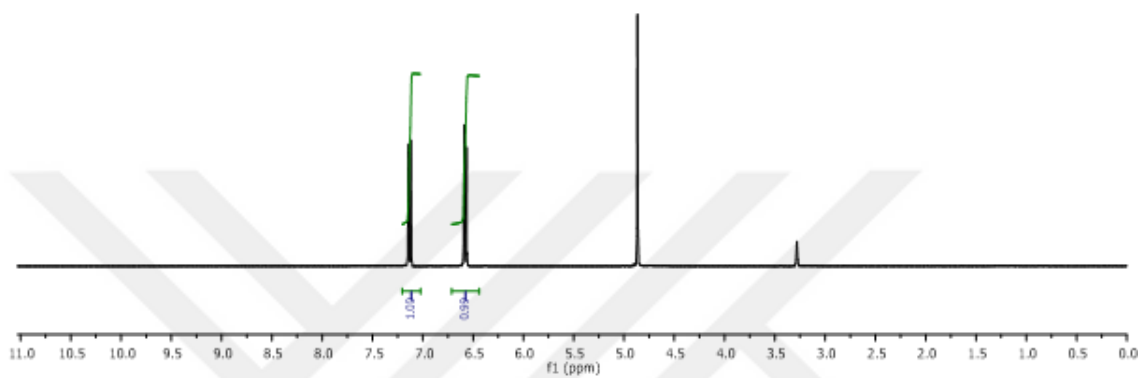
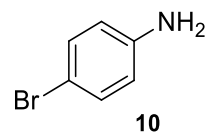
6



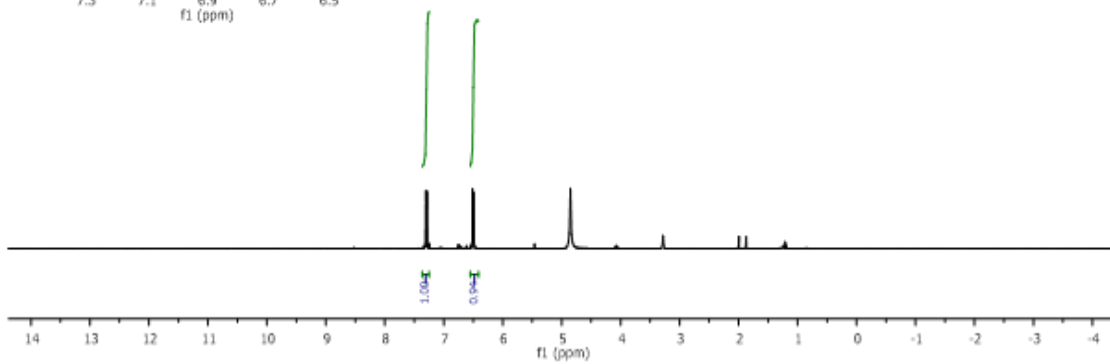
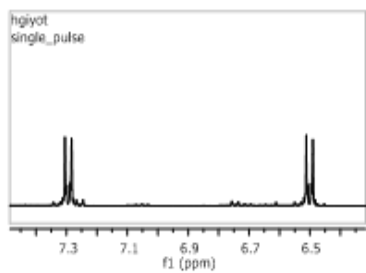
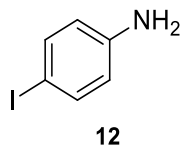
8



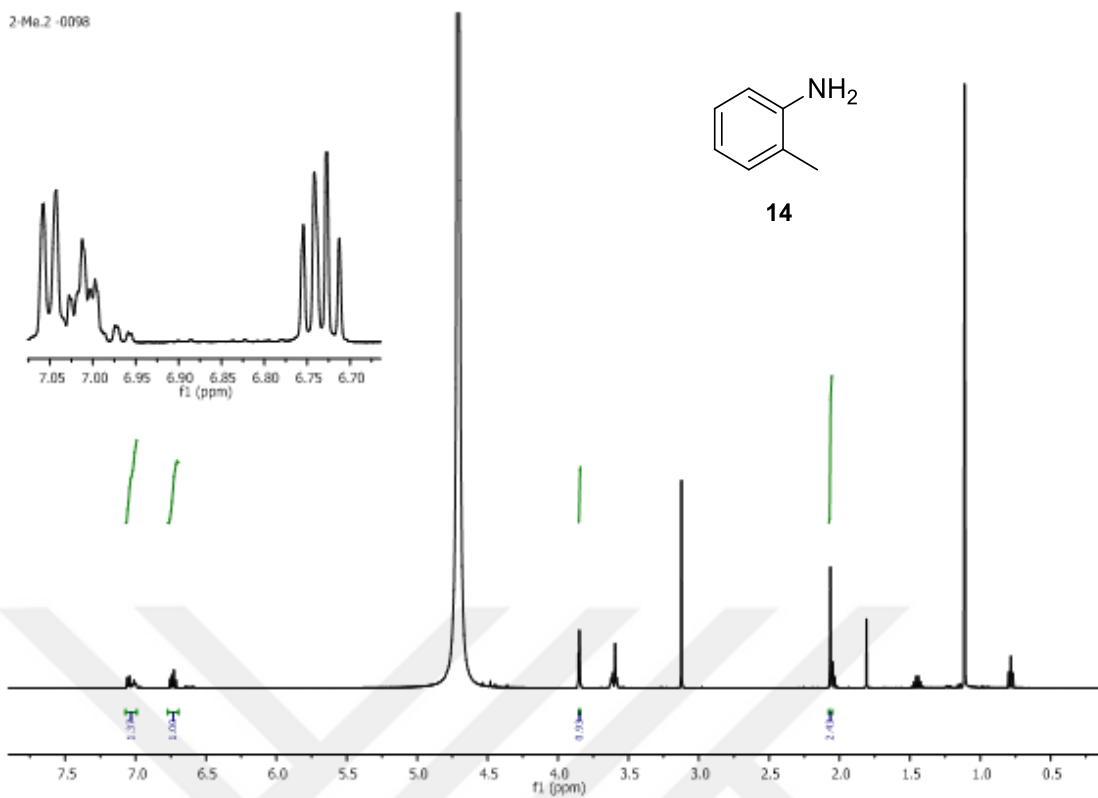
4Br  
single\_pulse



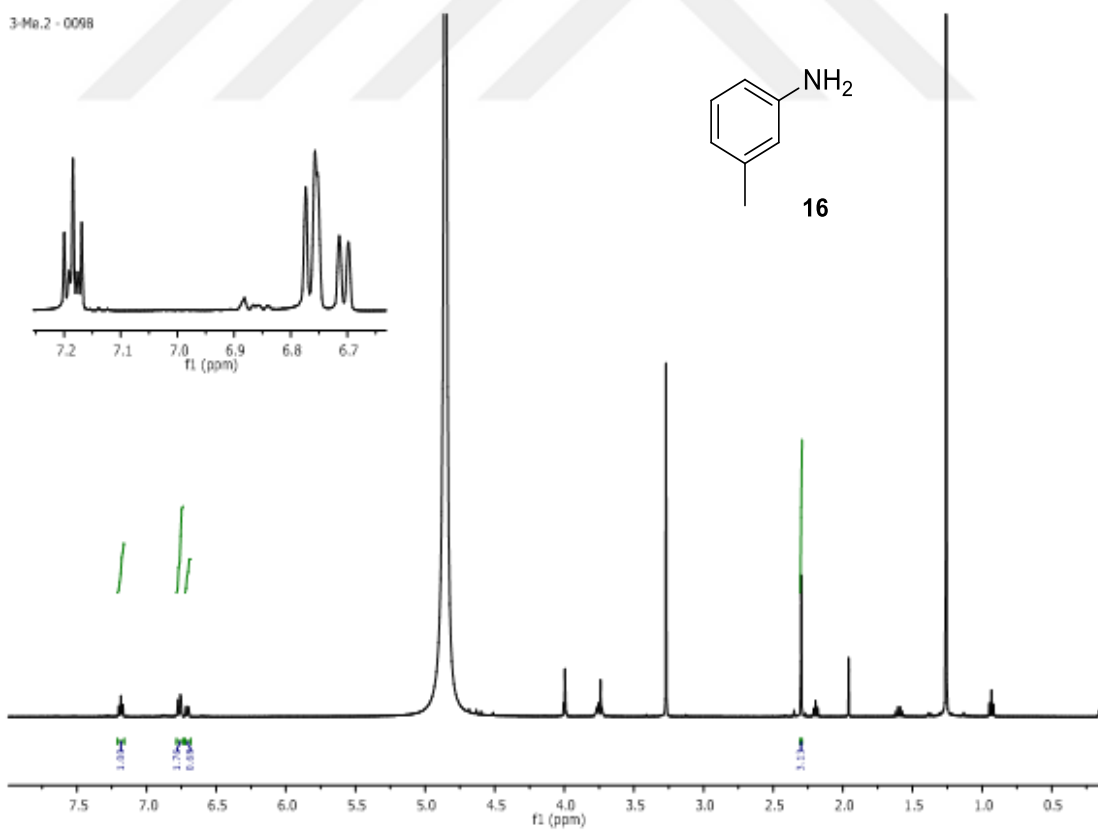
hgiyot  
single\_pulse

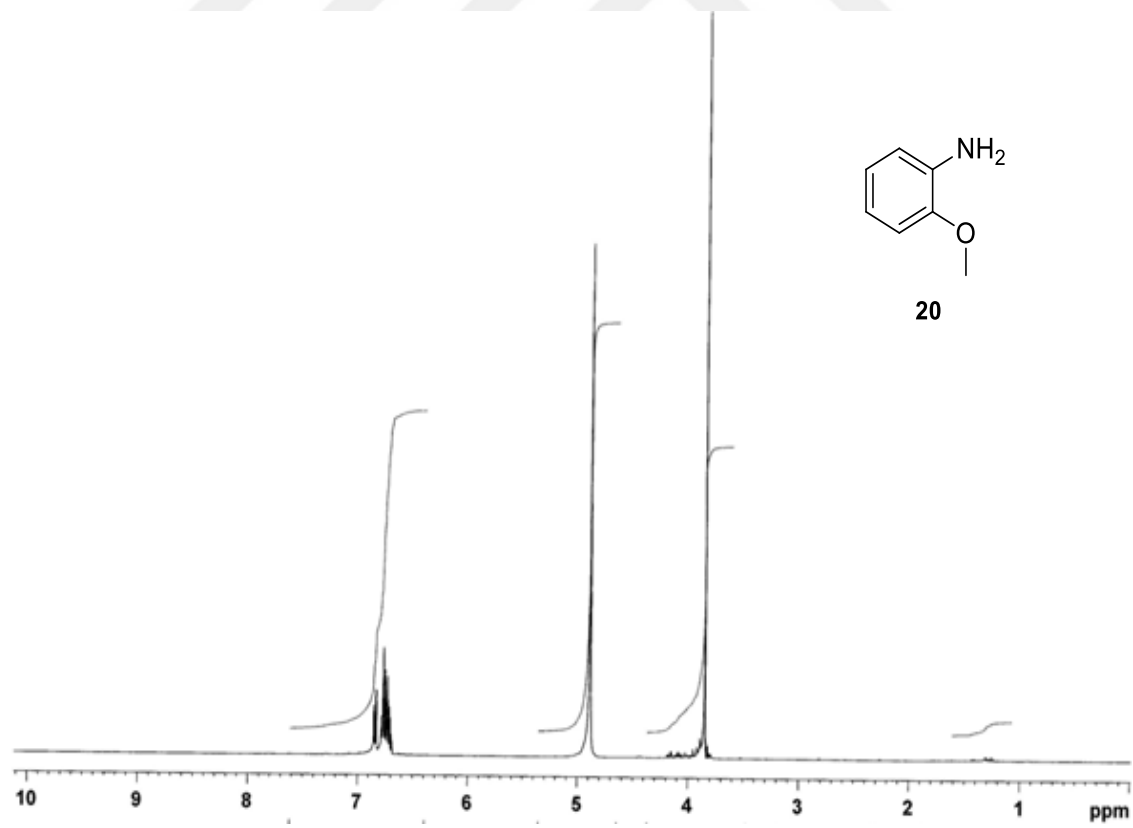
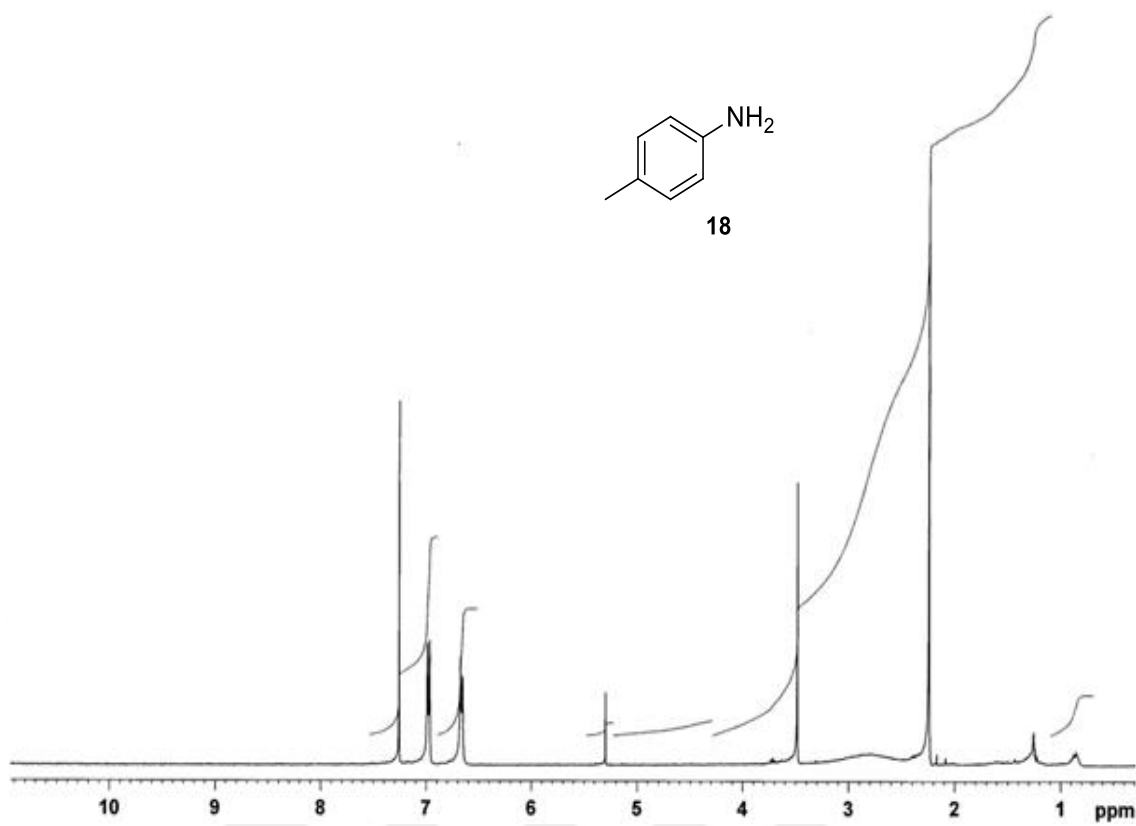


2-Ma.2 -0098

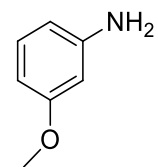
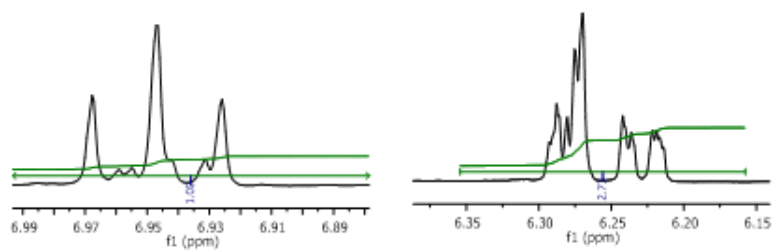


3-Ma.2 -0098

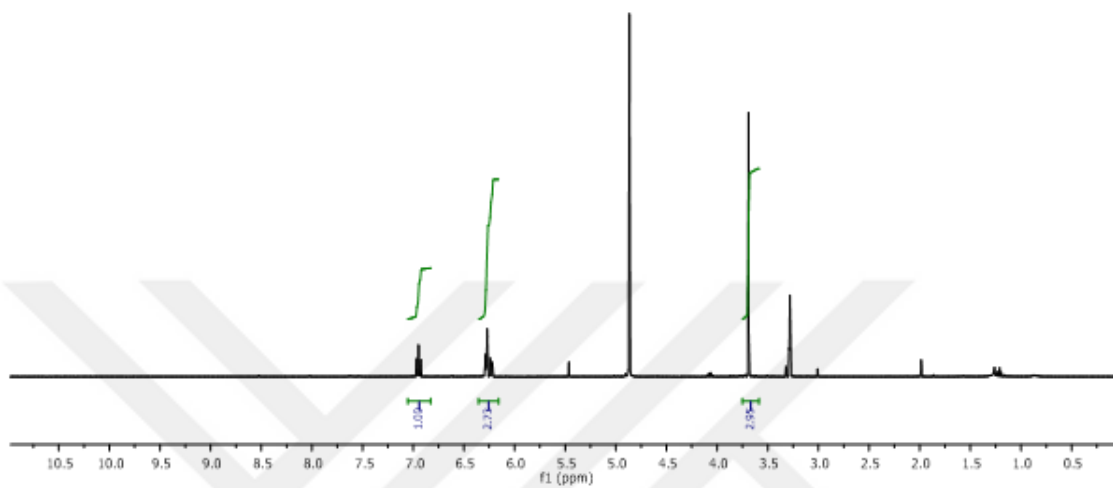




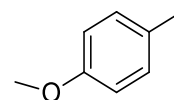
3AN  
single\_pulse



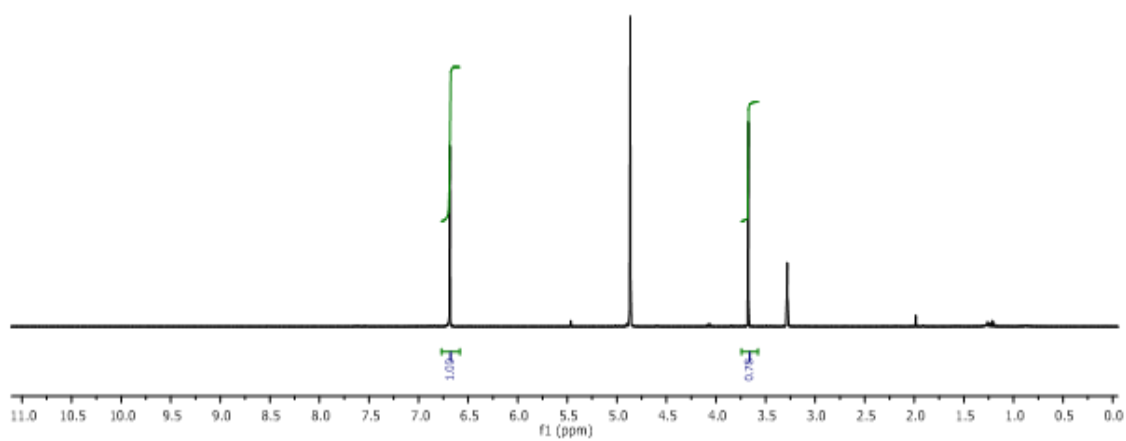
22



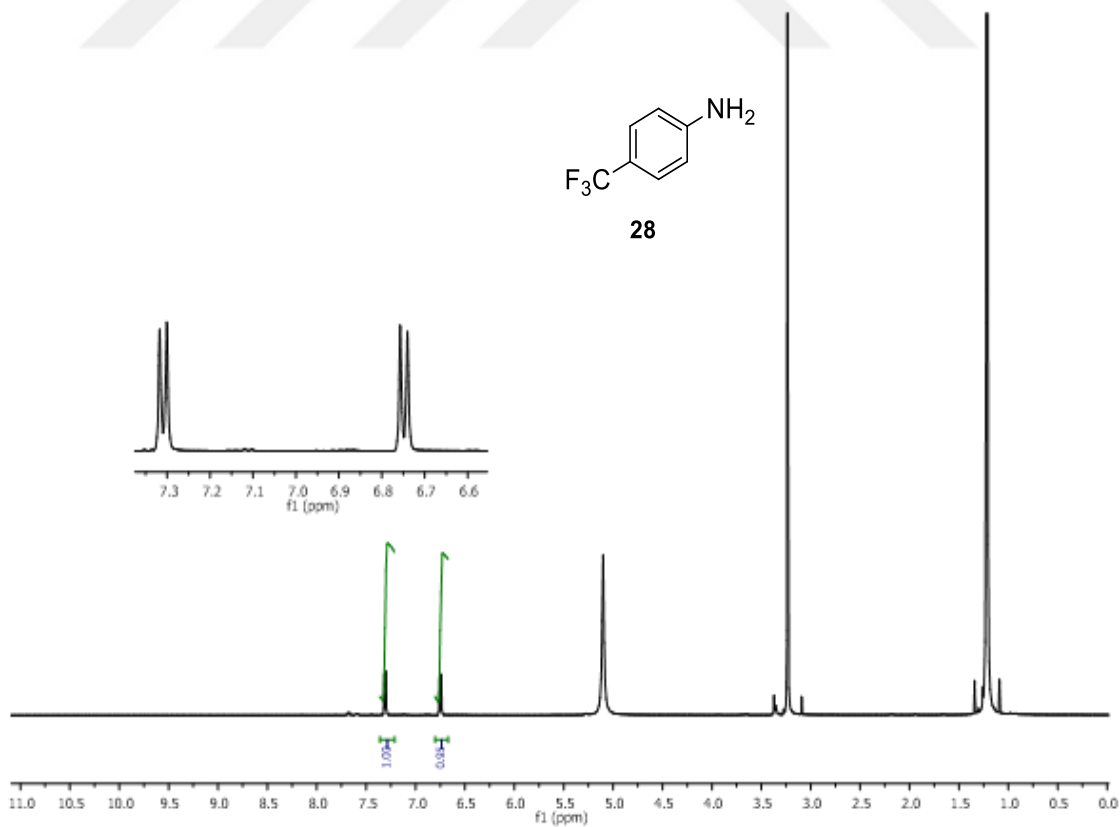
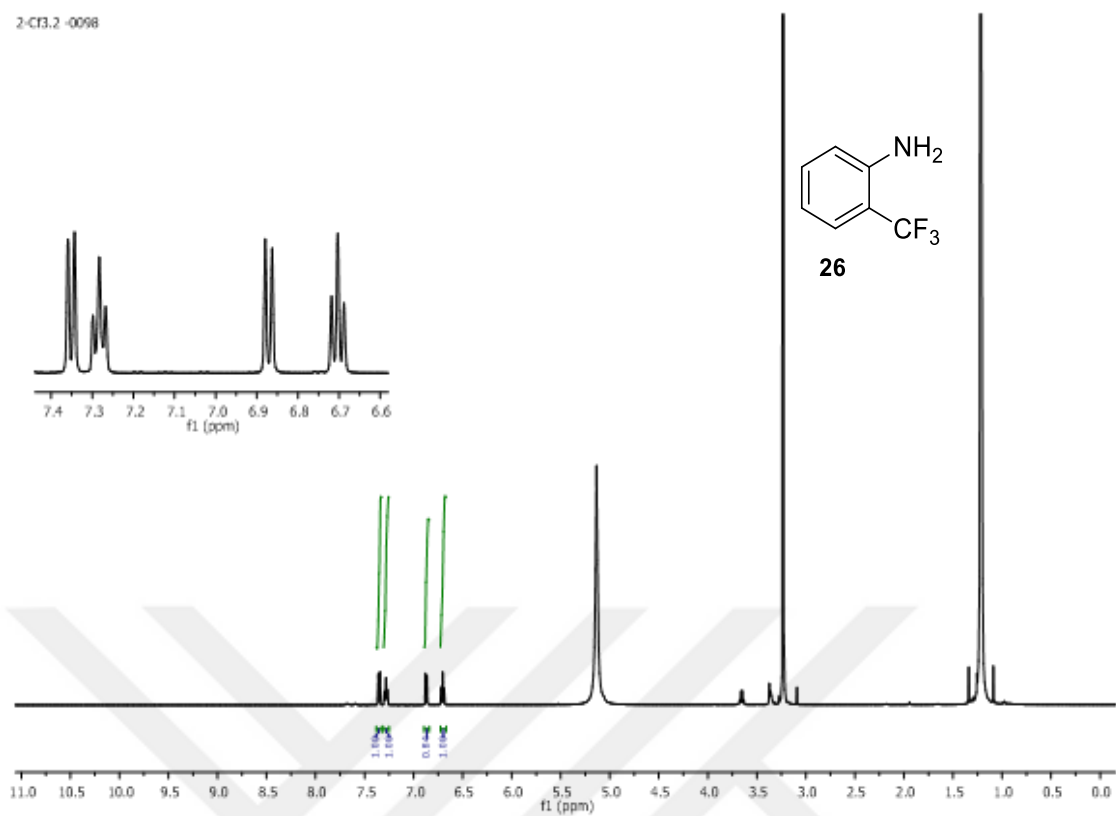
4an  
single\_pulse



24

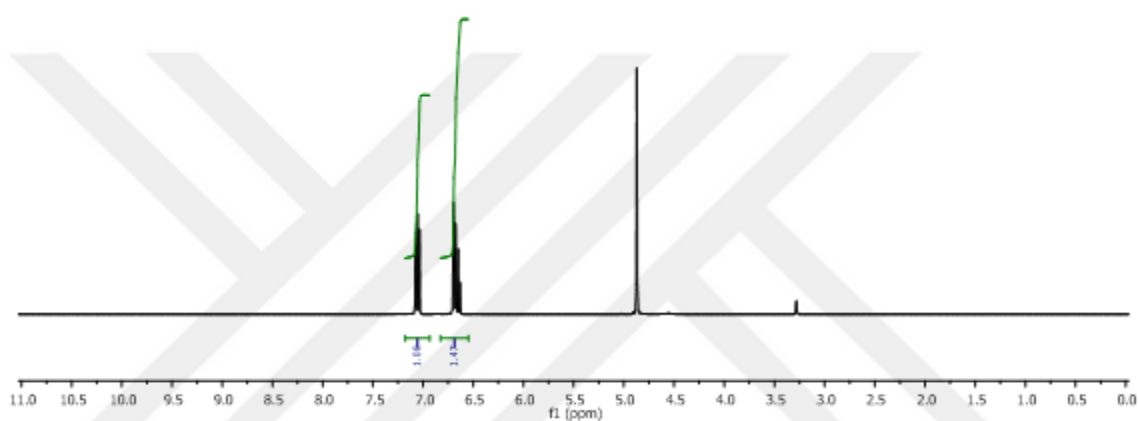
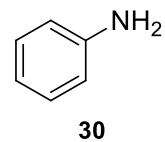


2-CT3.2 -0098

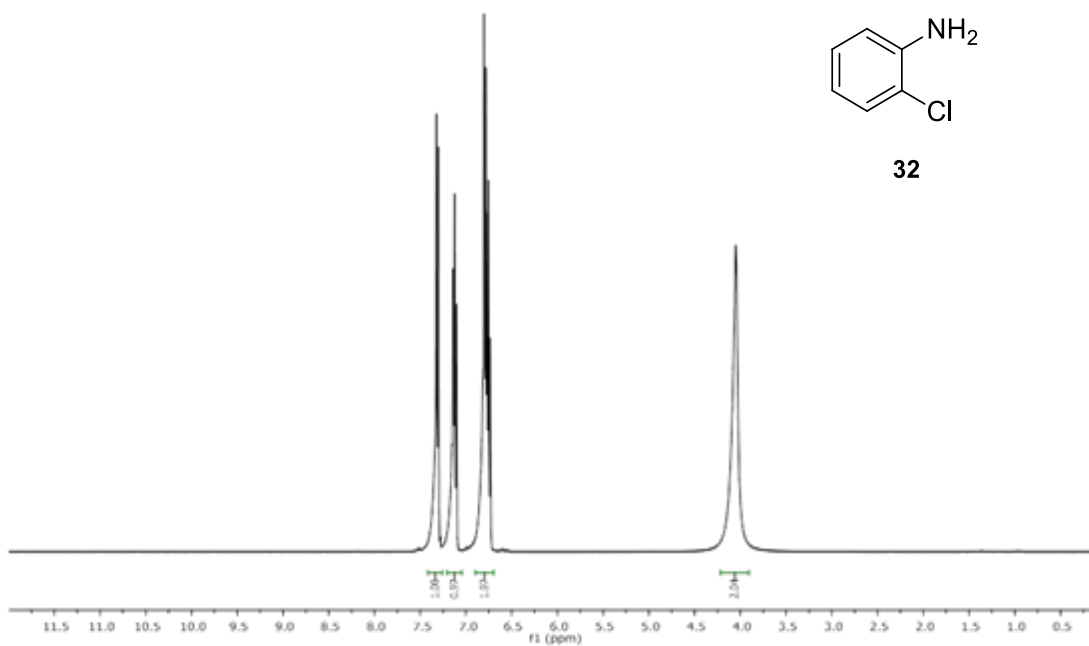
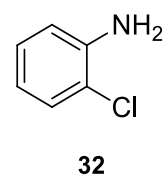


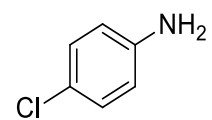
## 6.2. EK 2: AMİN ÜRÜNLERİNİN $^1\text{H}$ NMR SPEKTRUMLARI

AN  
single\_cube

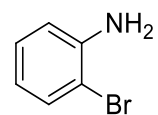
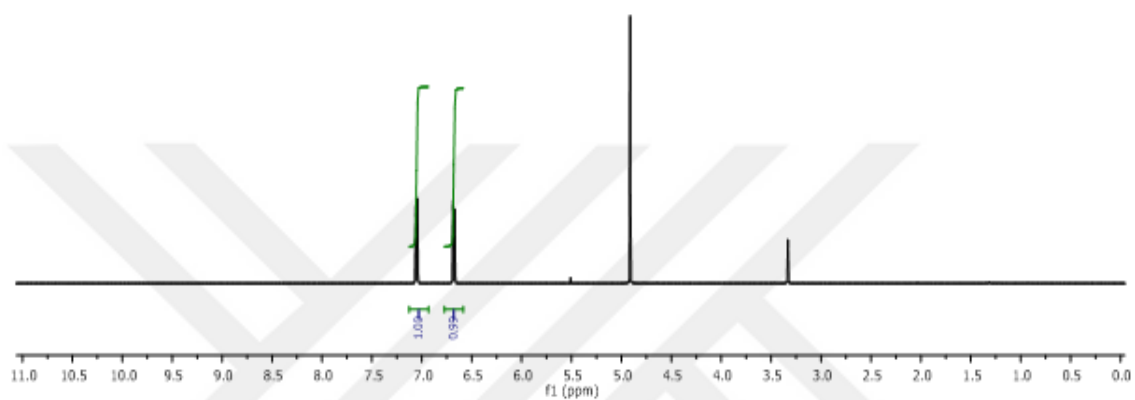


MB-KSL-H1 1H  
MB-KSL-H1 1H

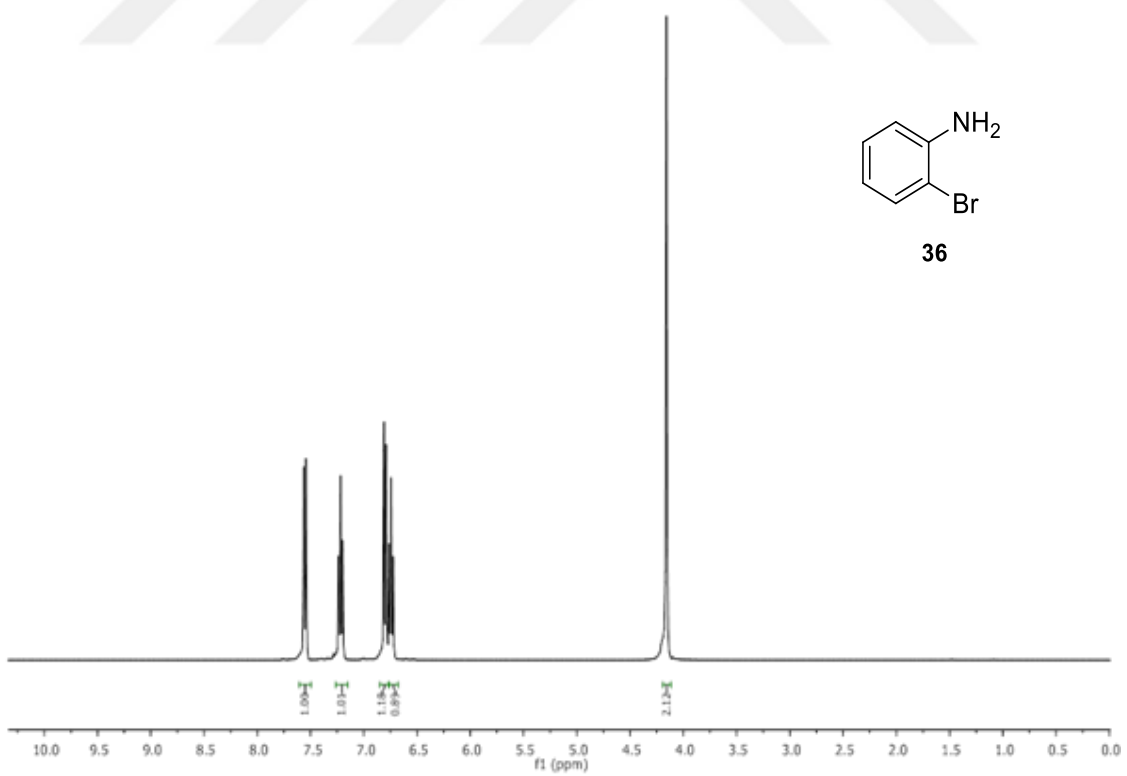




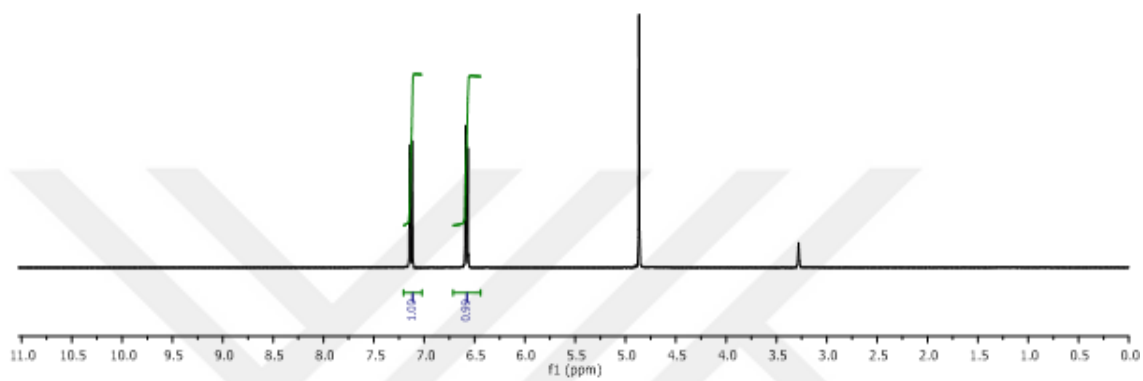
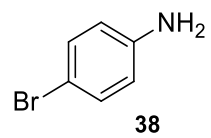
34



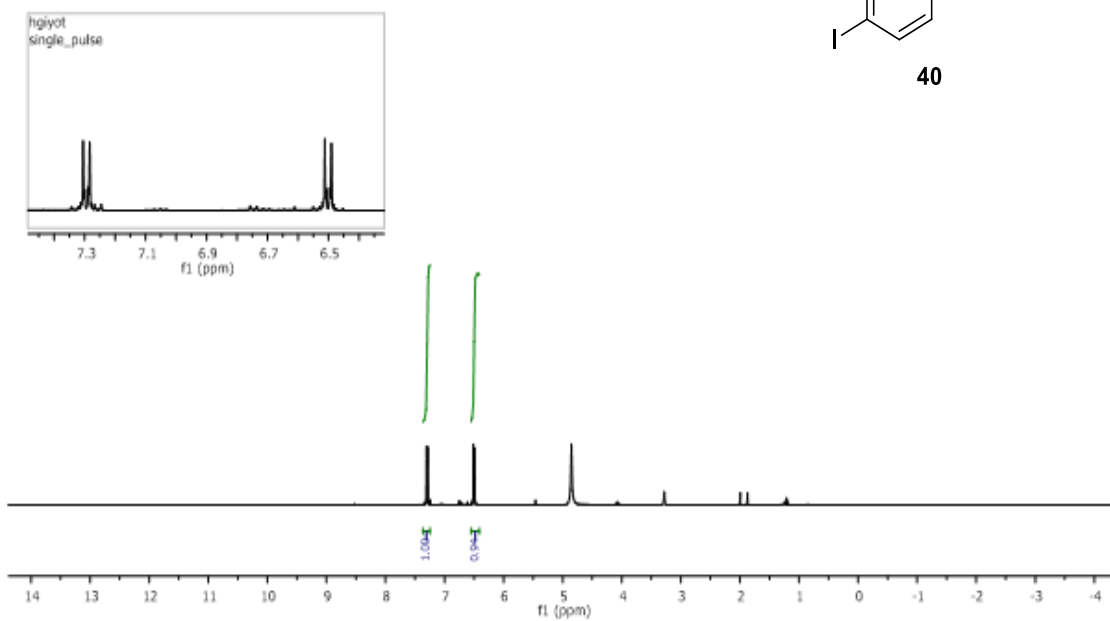
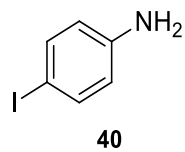
36



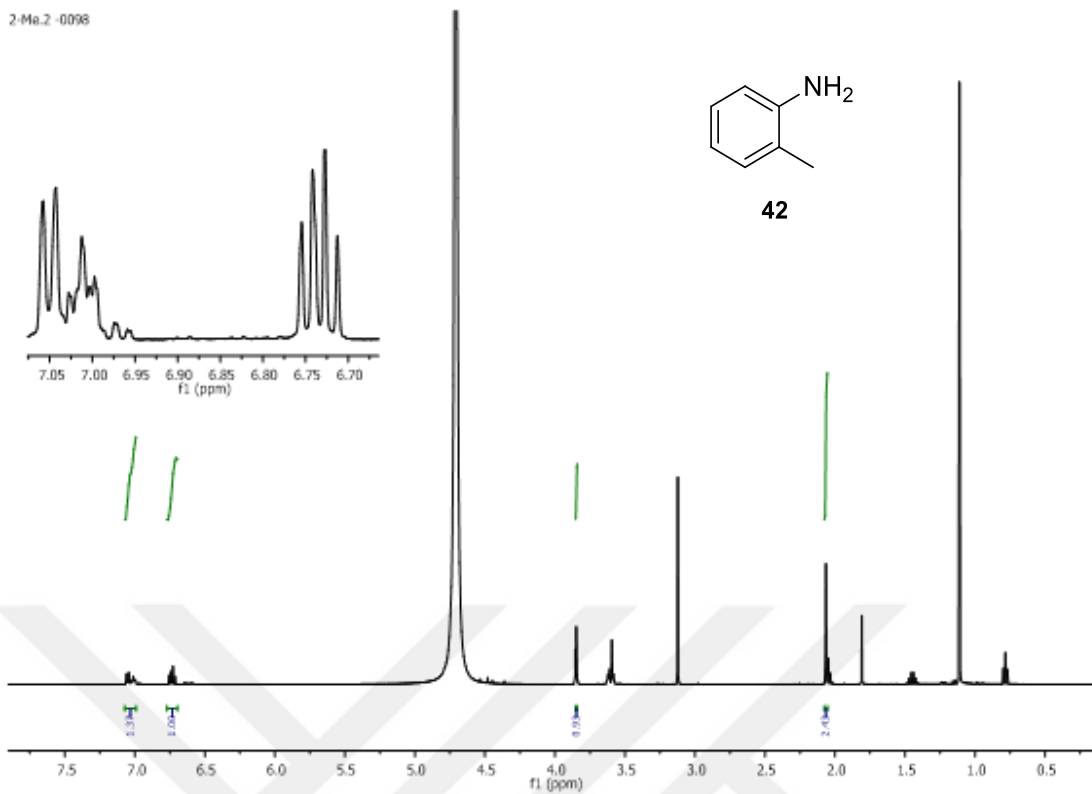
4Br  
single\_pulse



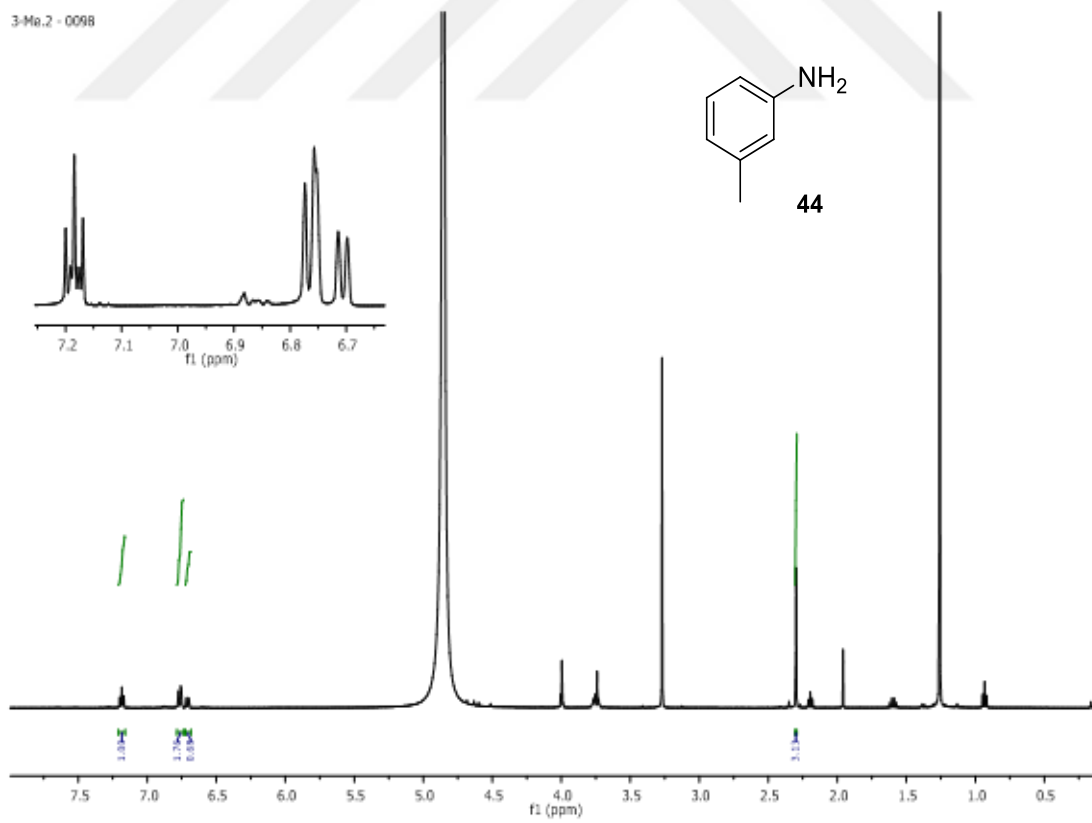
hgiyot  
single\_pulse

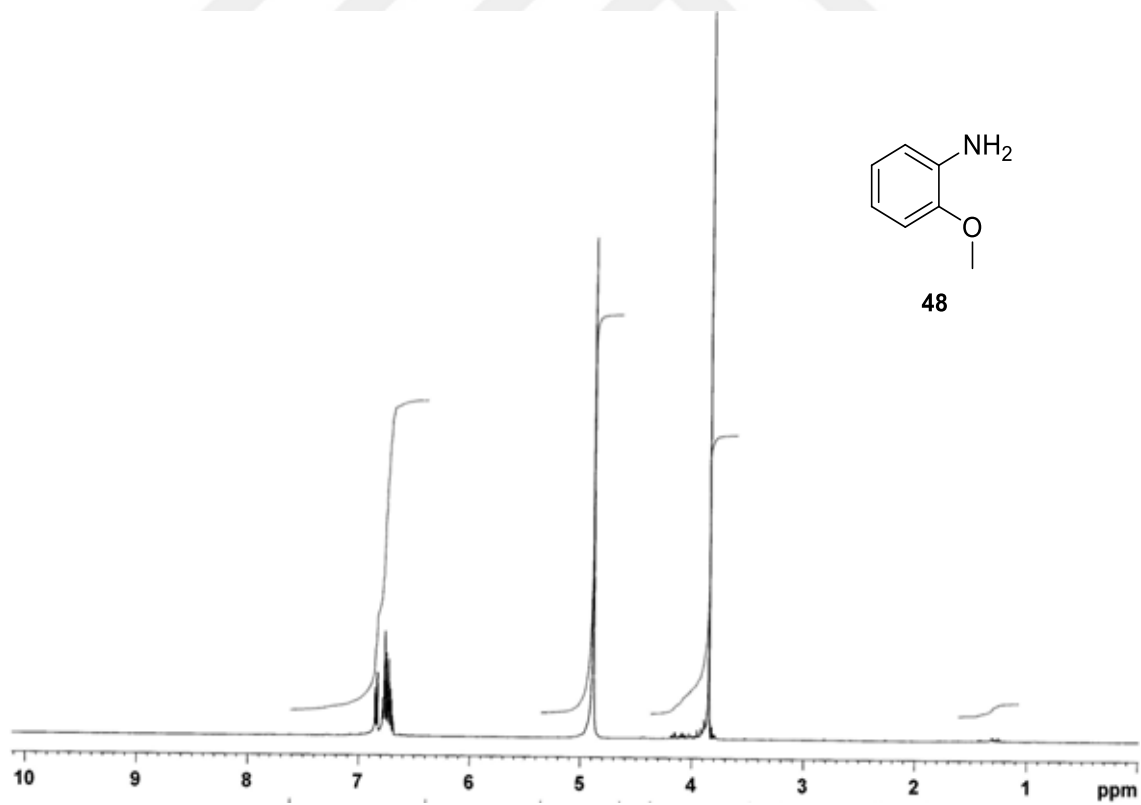
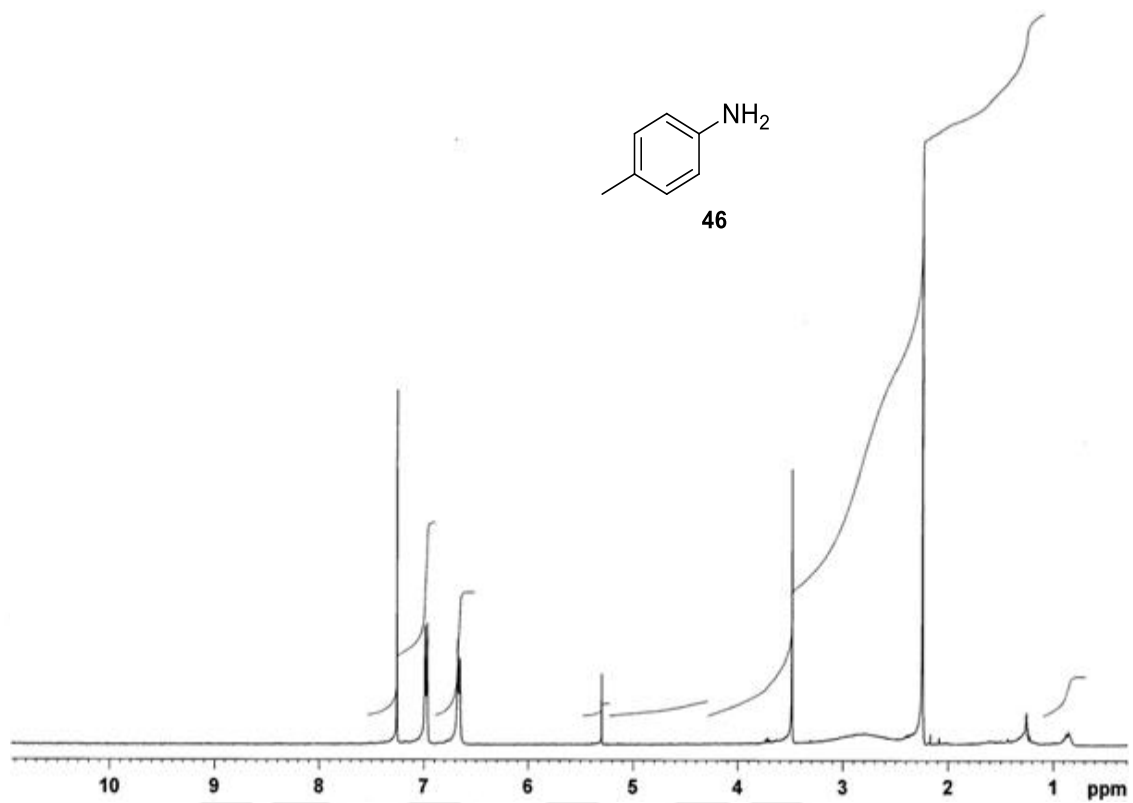


2-Me.2 - 0098

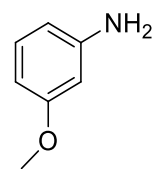
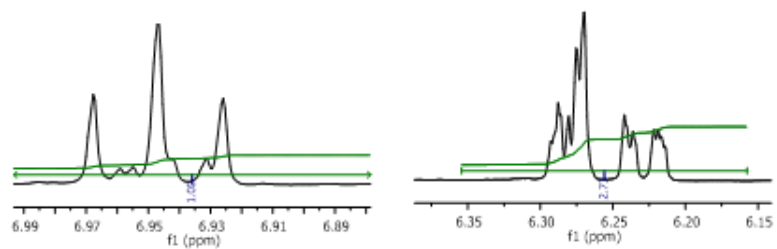


3-Me.2 - 0098

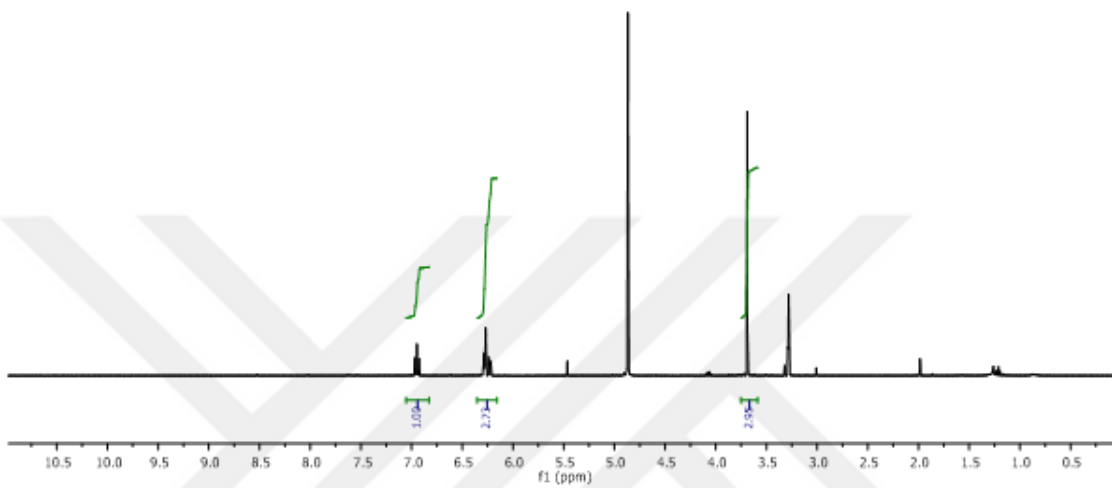




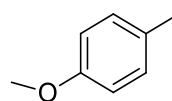
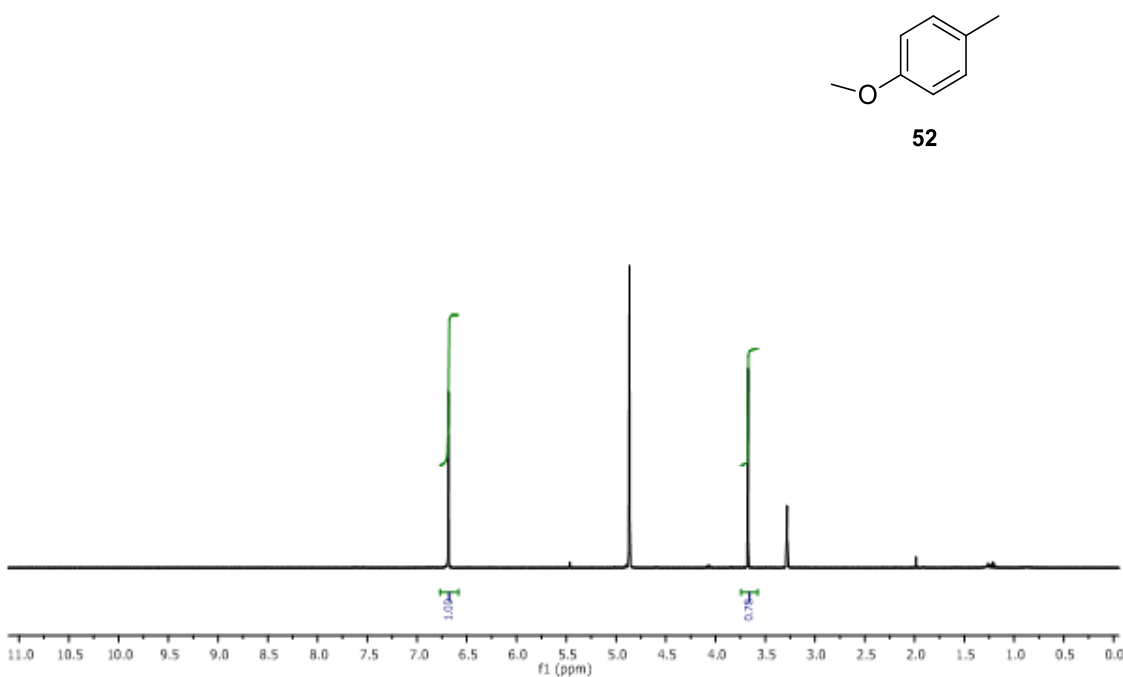
3AN  
single\_pulse



50

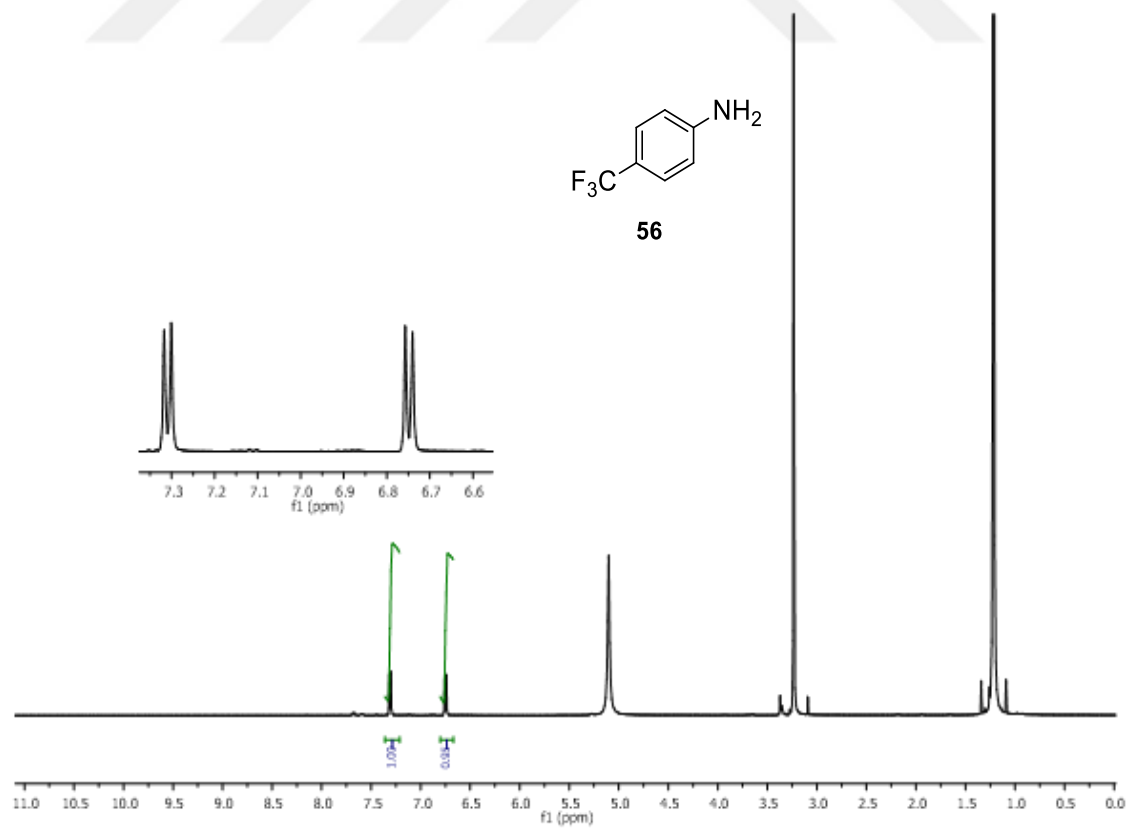
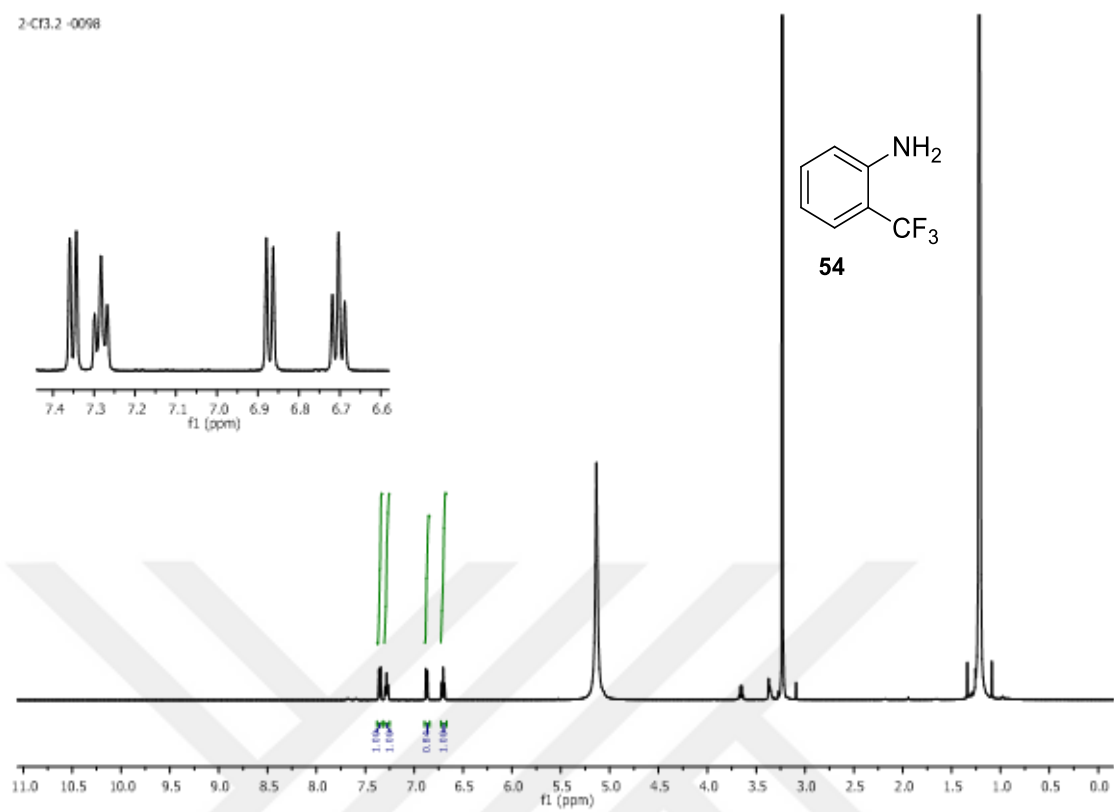


4an  
single\_pulse

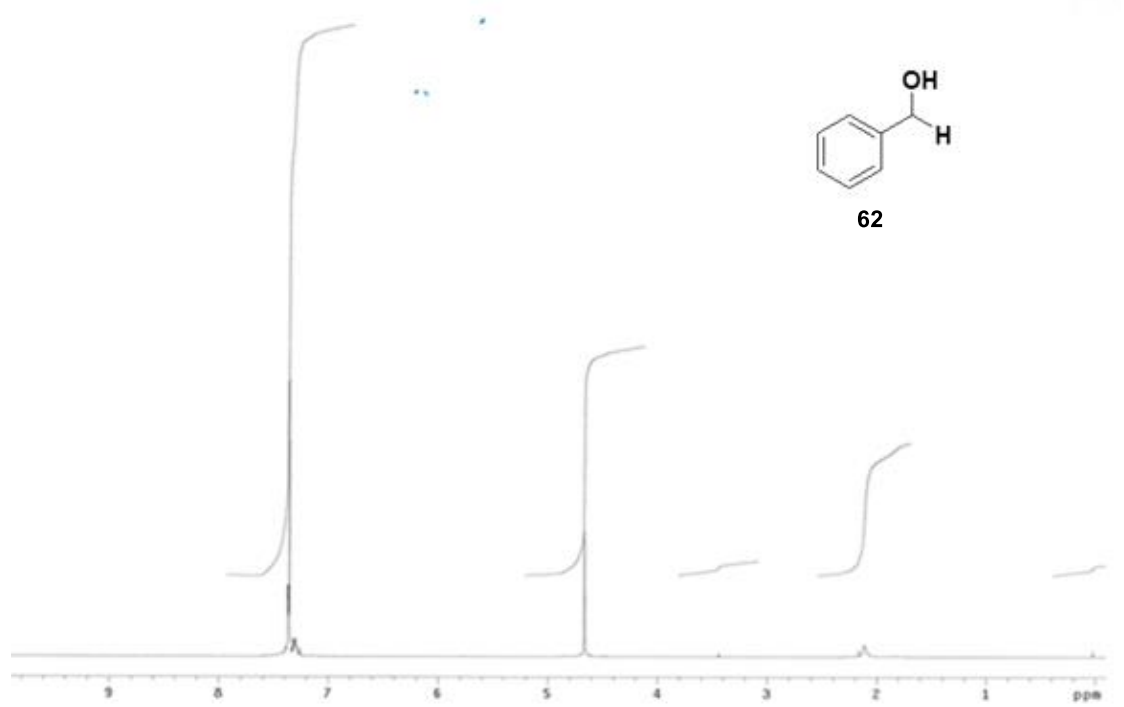
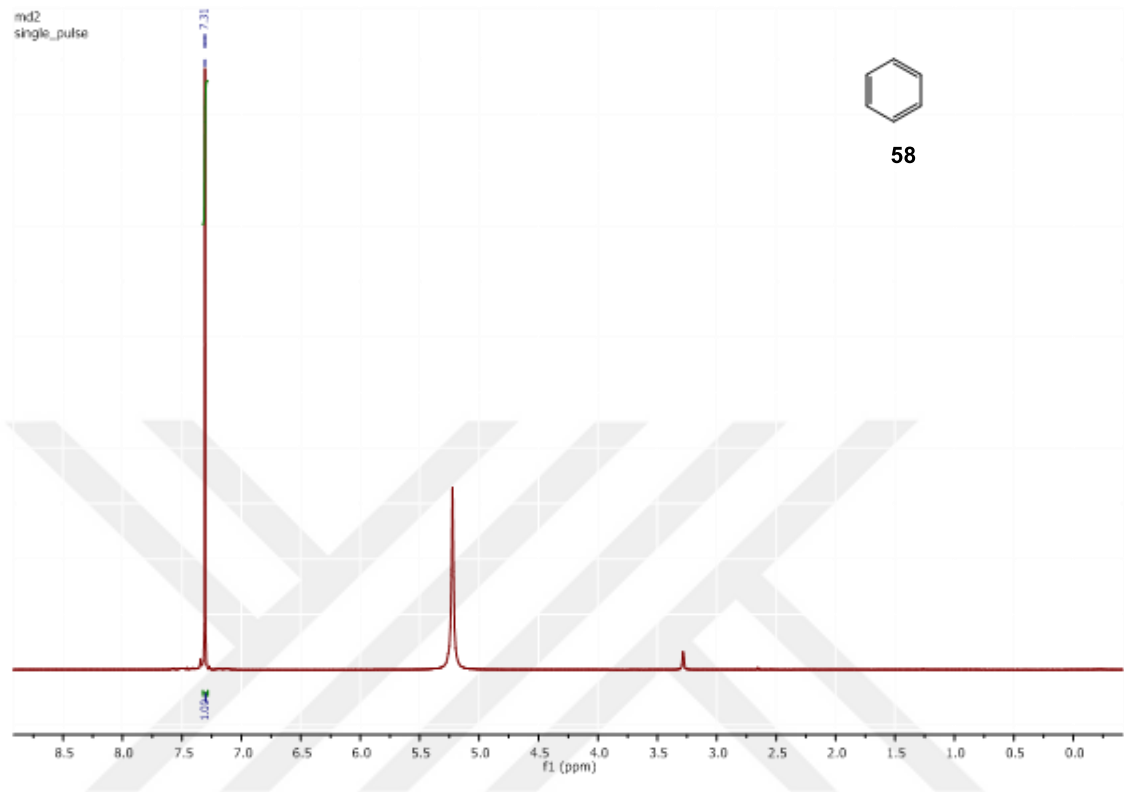


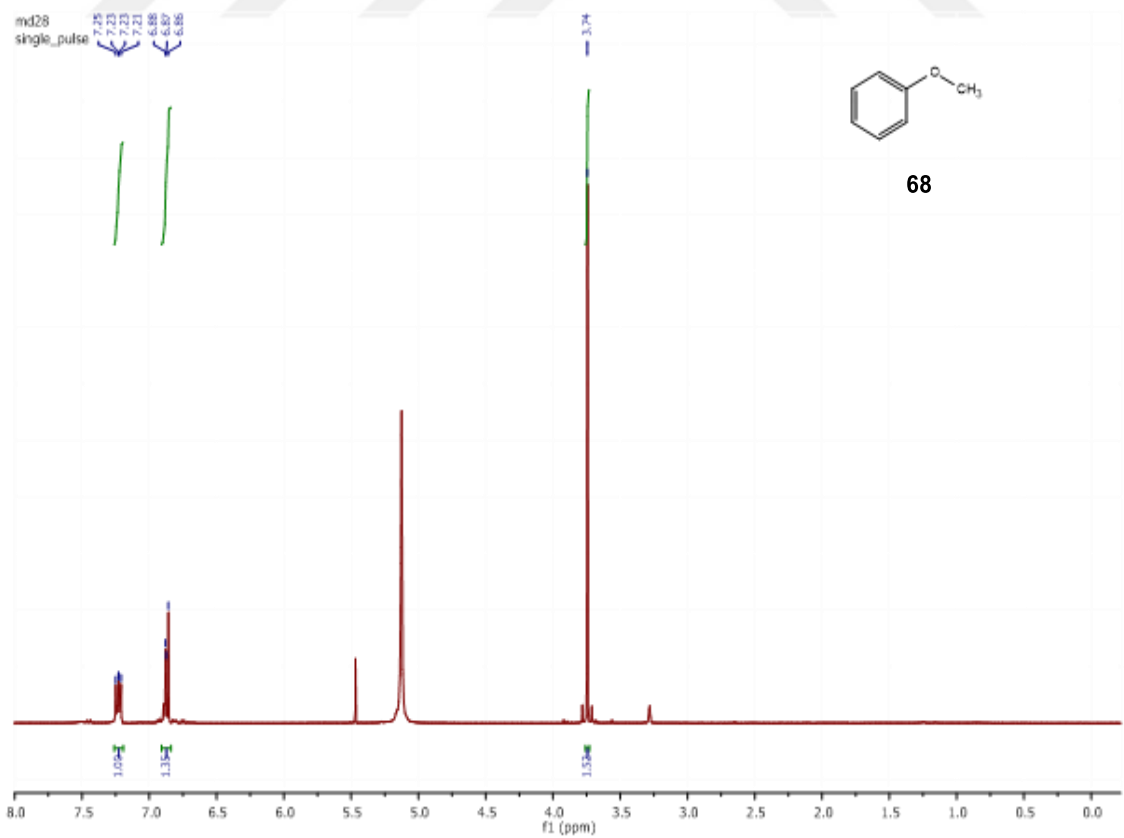
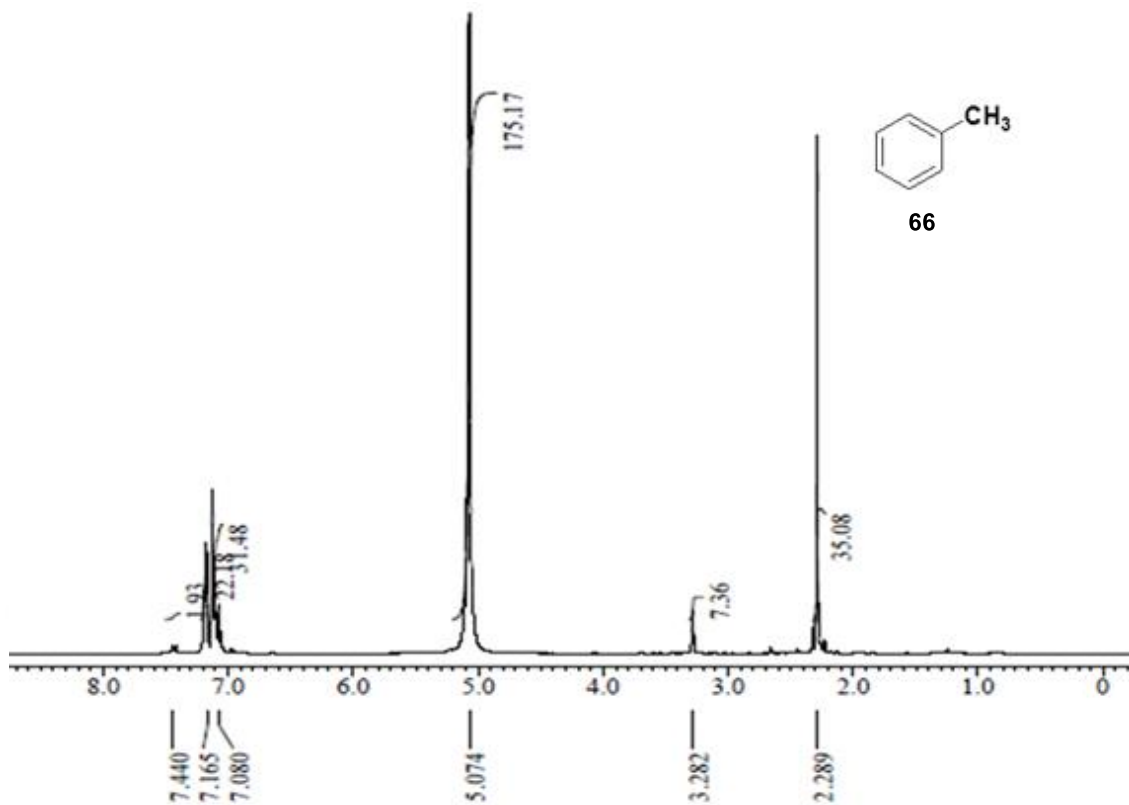
52

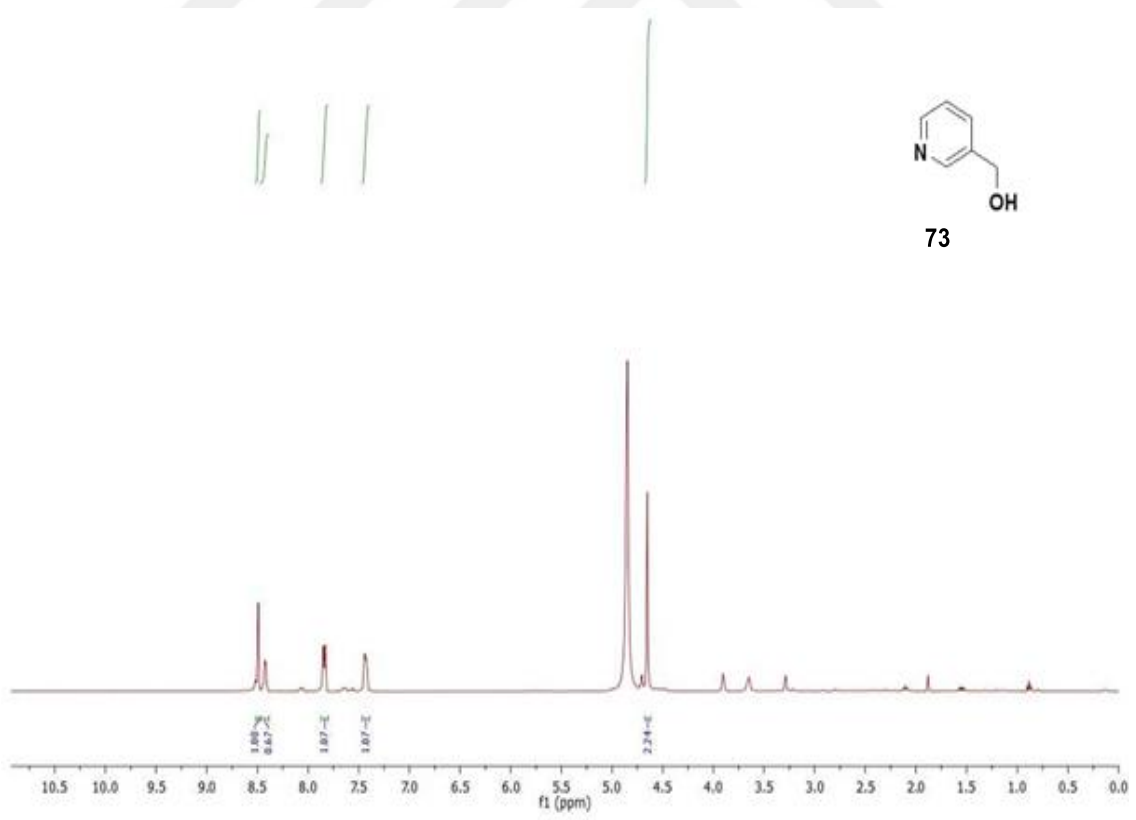
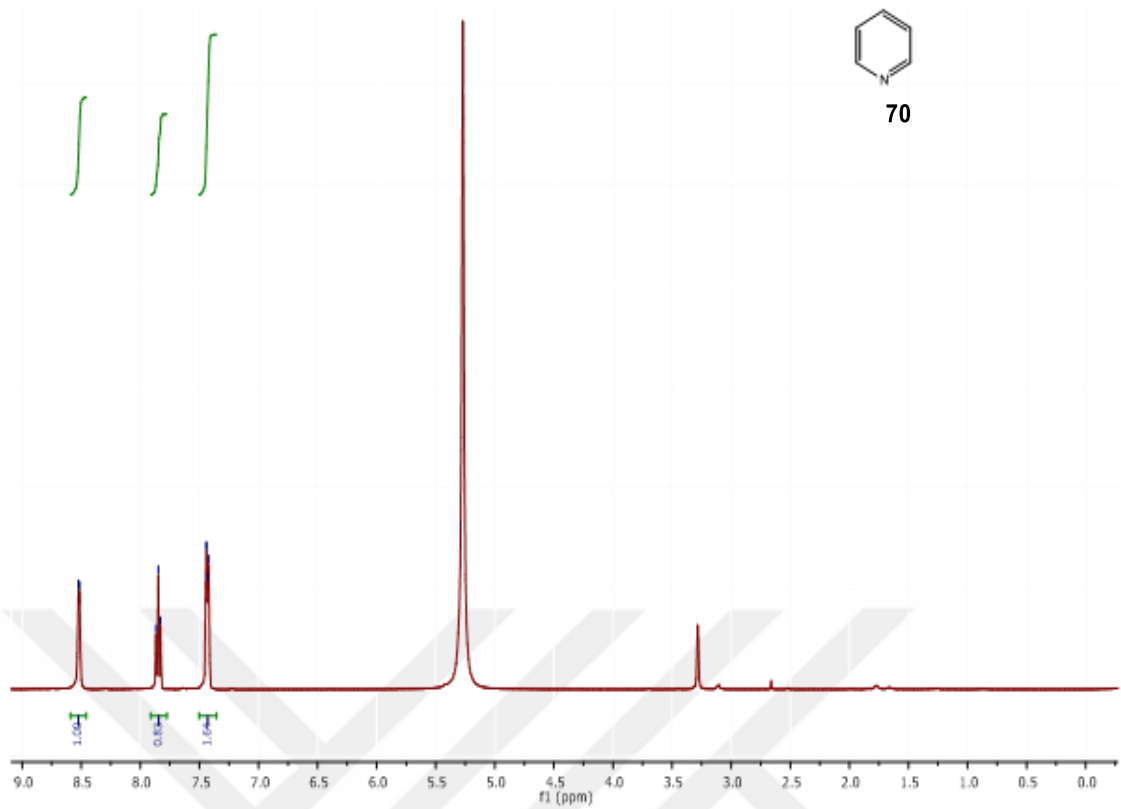
2-CP3.2-0098

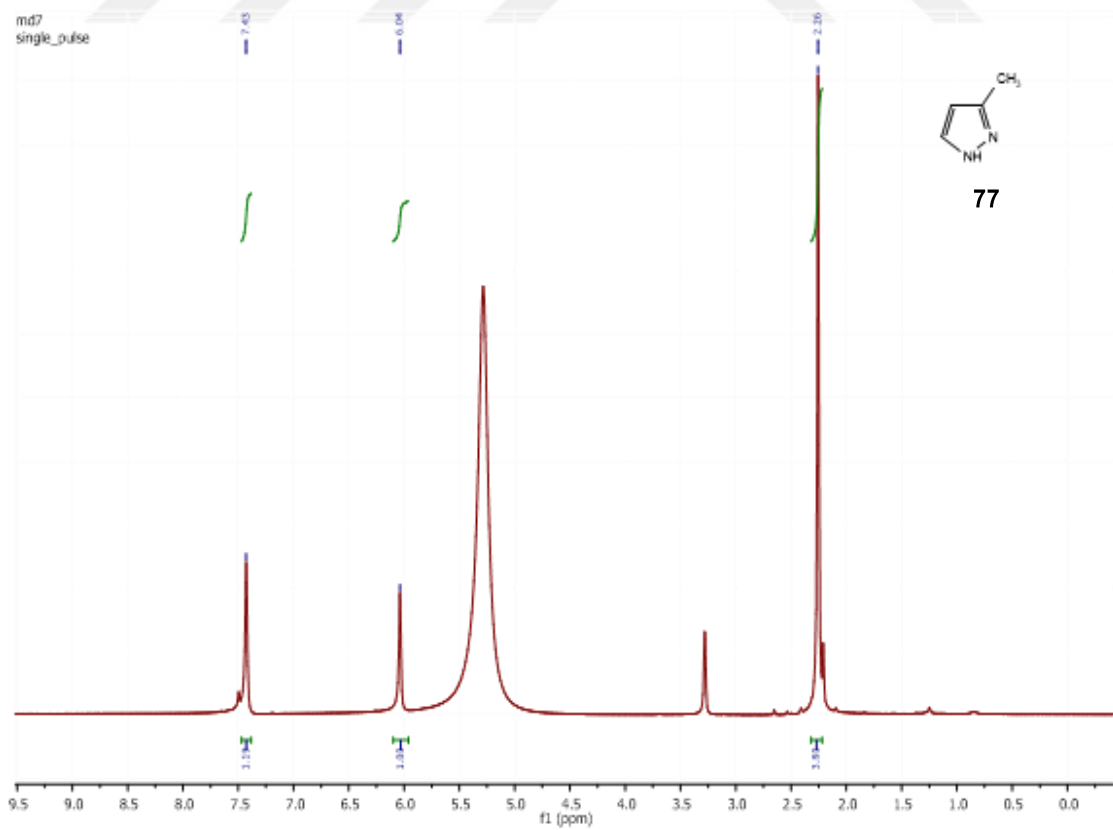
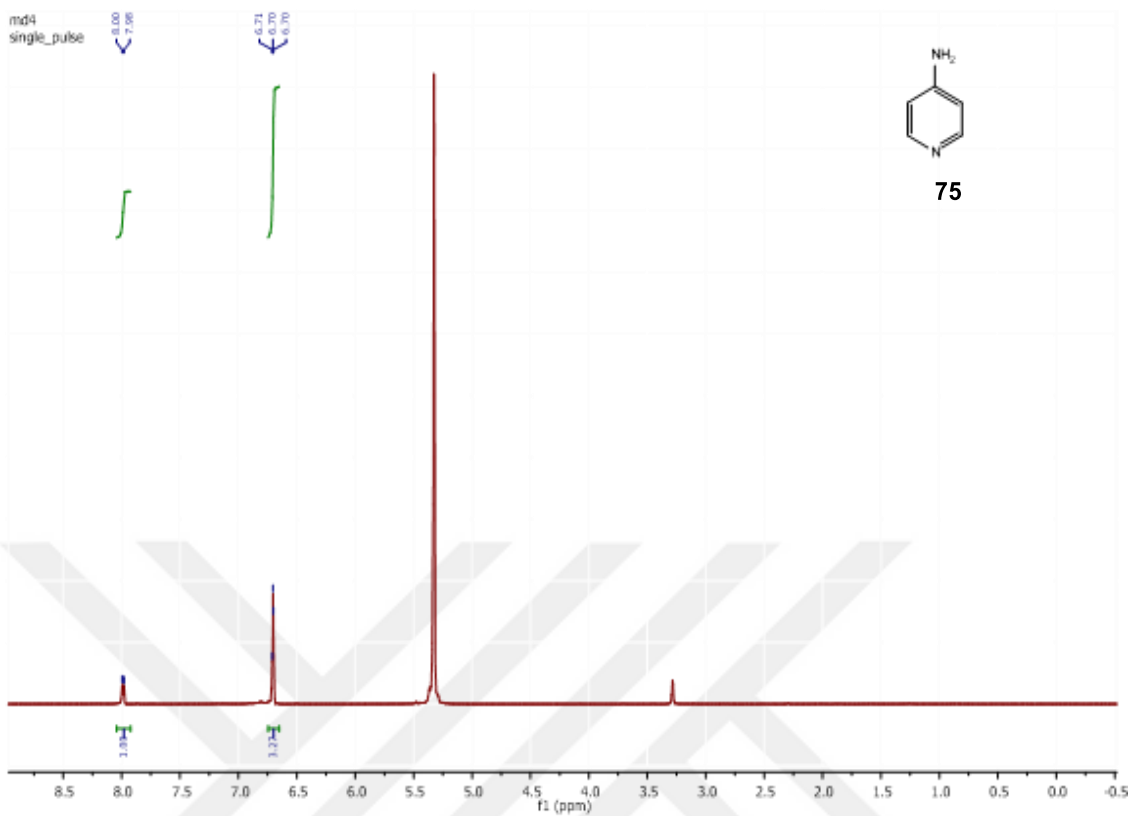


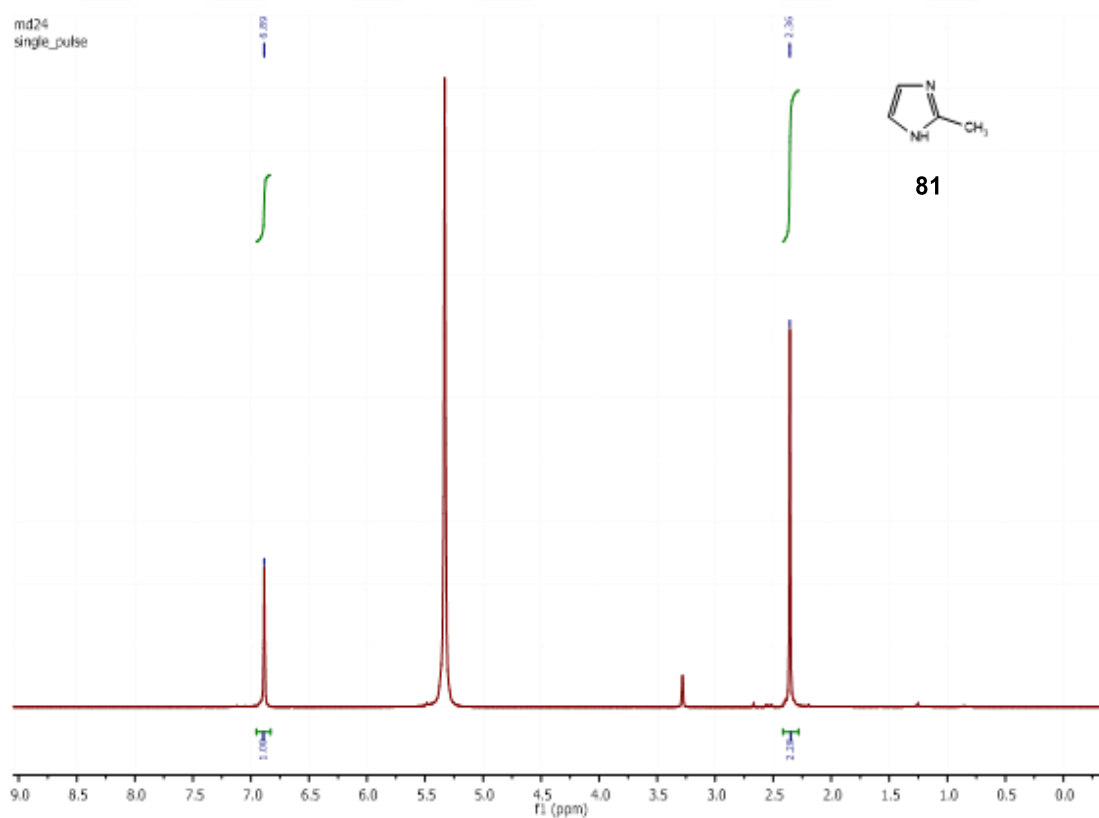
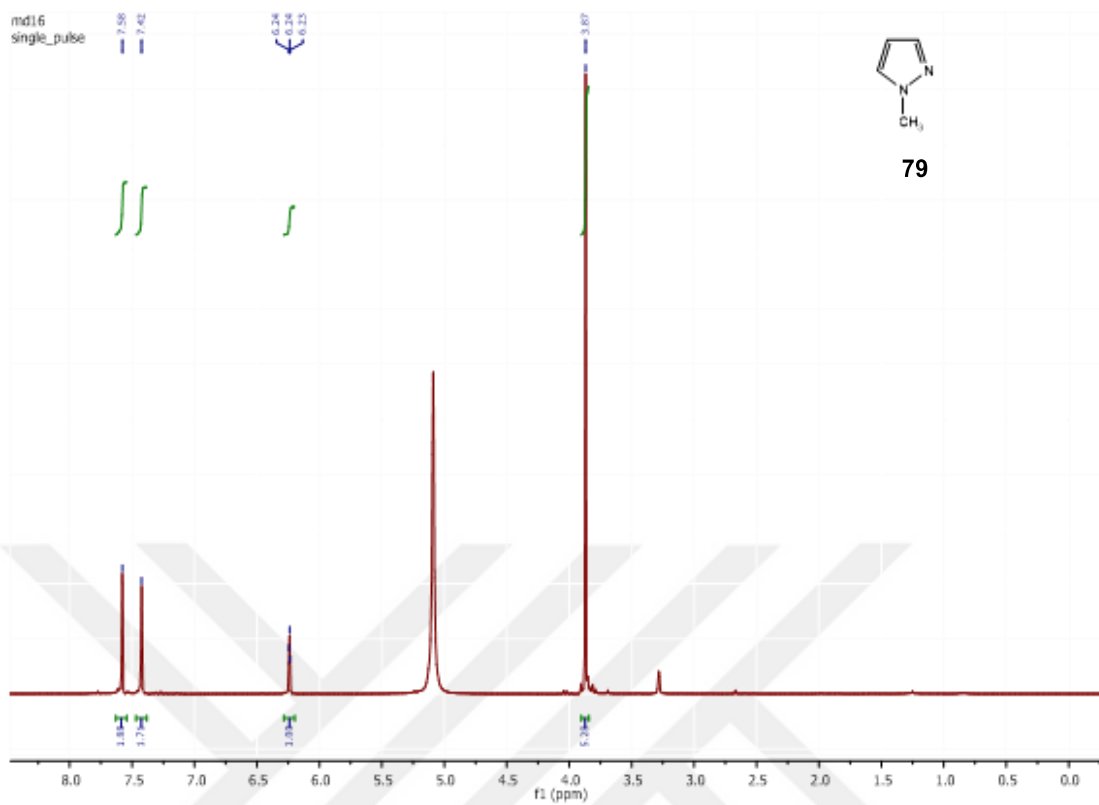
### 6.3. EK 3: DEHALOJENASYON ÜRÜNLERİNİN $^1\text{H}$ NMR SPEKTRUMLARI

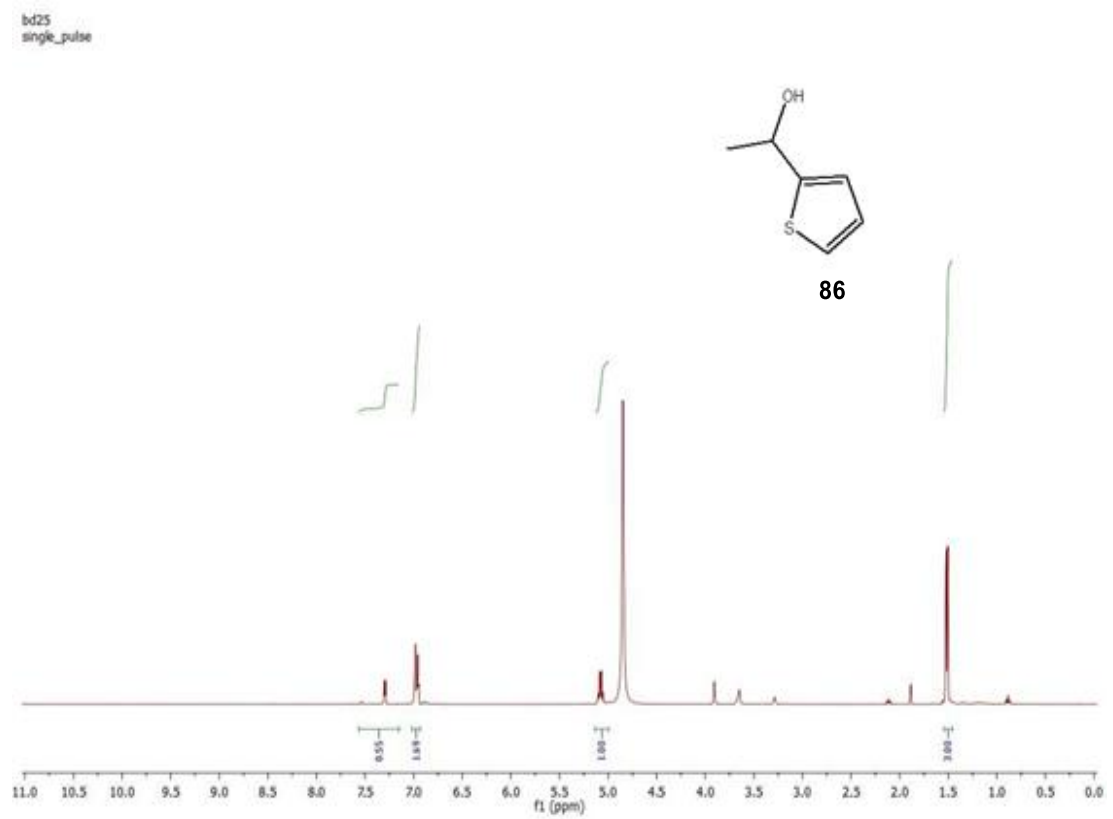
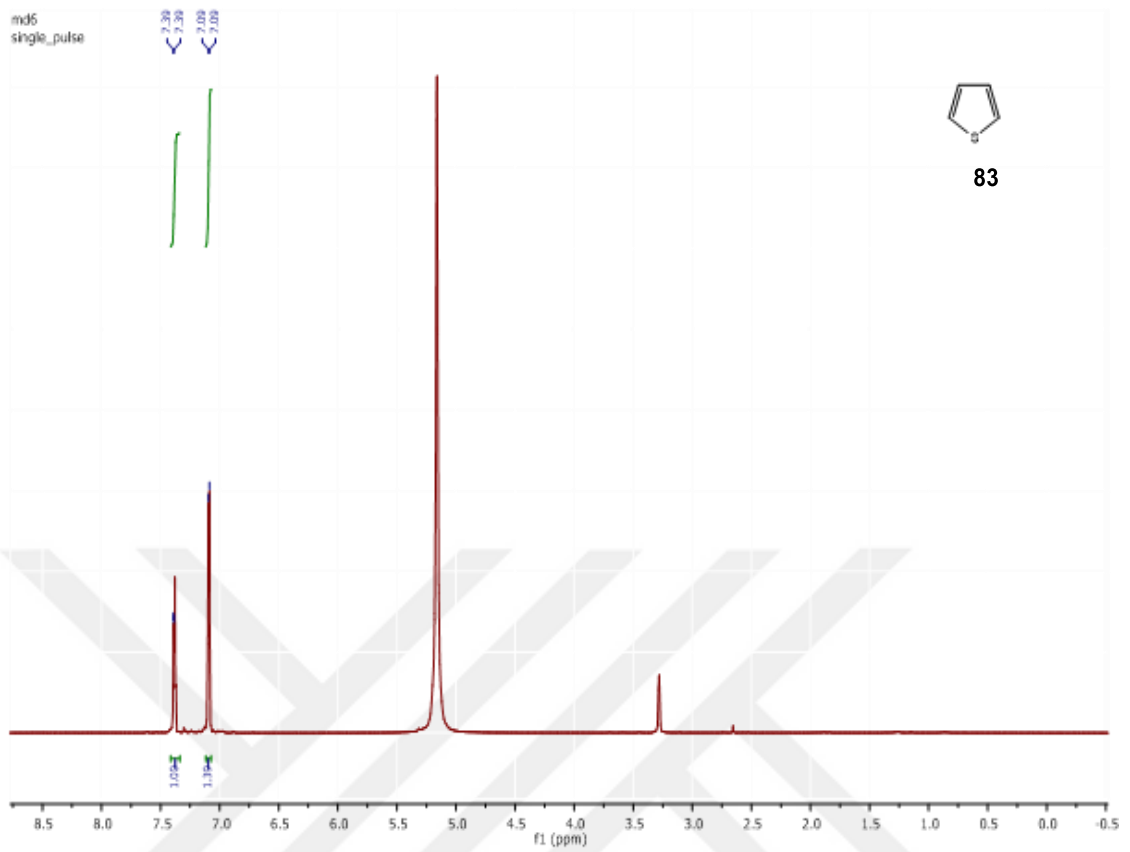












# ÖZGEÇMİŞ

## KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Belgüzar Yasemin KARA  
Doğum Tarihi ve Yeri : 12.01.1992 –Bakırköy/İstanbul  
Yabancı Dili : İngilizce  
E-posta : belguzaryaseminkara@gmail.com

## ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Düzce Üniversitesi	2017
Lisans	Kimya	Düzce Üniversitesi	2015
Lise	Fen Bilimleri	Cahit Zarfif Oglu Lisesi	2010

## İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
07.2014-08.2014	DÜBİT	Stajyer Öğrenci

## Kongre ve Seminerler

<b>KONGRE ADI</b>	<b>KONGRE TARİHİ</b>	<b>KONU</b>
8. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi	16-18 Mayıs 2017	Çevre Dostu Heterojen Katalizörle Aril Halojenürlerin İndirgeyici Dehalojenasyonu

<b>SEMİNER ADI</b>	<b>SEMİNER TARİHİ</b>	<b>KONU</b>
YÜKSEK LİSANS SEMİNERİ	31 MAYIS 2017	Çevre Dostu Heterojen Katalizörlerle Aril Halojenürlerin İndirgeyici Dehalojenasyonu ve Azitli Bileşiklerin Hidrojenasyonu

## Yayınlar

- [1] B. Y. Kara, B. Kılbaş, H. Göksu, "Selectivity and activity in catalytic hydrogenation of azido groups over Pd nanoparticles on aluminum oxy-hydroxide," *New Journal of Chemistry*, vol. 40, no. 11, pp. 9550-9555, 2016.
- [2] B. Y. Kara, M. Yazıcı, B. Kılbaş, H. Göksu, "A practical and highly efficient reductive dehalogenation of aryl halides using heterogeneous Pd/AlO(OH) nanoparticles and sodium borohydride," *Tetrahedron*, vol. 72, no. 39, pp. 5898–5902, 2016.