

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ TEK DAĞILIMLI HETEROJEN PALADYUM  
NANOPARÇACIKLARIN ÇEŞİTLİ TEPKİMELERDEKİ  
KATALİTİK ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Fatma DİLER**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**  
**Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA**  
**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ZENGİN**

**Mayıs 2019**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TEK DAĞILIMLI HETEROJEN PALADYUM  
NANOPARÇACIKLARIN ÇEŞİTLİ TEPKİMELERDEKİ  
KATALİTİK ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatma DİLER

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA

Bu tez 29.05.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mustafa  
ZENGİN

Jüri Başkanı

Prof. Dr. Mustafa  
KÜÇÜKİSLAMOĞLU

Üye

Doç. Dr. Fatih SÖNMEZ

Üye

## **BEYAN**

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

Fatma DİLER

29.05.2019

## TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitim hayatım boyunca kıymetli bilgi birikiminden ve deneyimlerinden istifade ettiğim, tezin planlanmasından yazımına kadar her aşamada yardımını esirgemeyen, çalışmaya teşvik ederek beni yetiştiren değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ZENGİN'e ve çalışmalarda beni yönlendiren, her aşamasında hiçbir yardımını esirgemeyen hocam Sayın Doç. Dr. Hayriye GENÇ BİLGİÇLİ'ye derin minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda kullandığım katalizörü geliştiren Dumlupınar Üniversitesi'nden Sayın Doç. Dr. Fatih ŞEN ve ekibine teşekkür ederim. Gerek derslerde gerekse laboratuardaki çalışmalarda yardım ve desteklerini benden esirgemeyen çok kıymetli hocalarım Sayın Prof. Dr. Mustafa ARSLAN'a, Sayın Prof. Dr. Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU'na, Sayın Doç. Dr. Fatih SÖNMEZ'e;

Çalışmalarımnda manevi desteklerini esirgemeyen Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı'ndaki çalışma arkadaşlarım Elmas Begüm ÇAKMAK, Tuğçe GÜR, Cenan ATEŞ ve bölümdeki diğer arkadaşlarıma;

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2018-02-07-016);

Hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, sabır ve anlayış gösteren, değerli annem, babam ve kardeşlerime;

Teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	v
TABLolar LİSTESİ .....	vi
ÖZET .....	vii
SUMMARY .....	viii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1 Katalizör .....	3
2.1.1. Geçiş metalleri ve paladyumun katalizör olarak kullanımı.....	3
2.1.2. Paladyum .....	4
2.1.3. Heterojen nanoparçacıklı katalizör .....	6
2.2. Hidrojenasyon .....	8
2.2.1. Olefinlerin hidrojenasyonu .....	9
2.2.2. Alkinlerin hidrojenasyonu .....	10
2.2.3. Nitrillerin hidrojenasyonu .....	11
2.3. Kenetlenme Reaksiyonları .....	13
2.3.1. Kumada reaksiyonu .....	14
2.3.2. Sonogashira reaksiyonu .....	15
2.3.3. Stille reaksiyonu .....	15
2.3.4. Negishi reaksiyonu .....	16

2.3.5. Heck-Mizoroki reaksiyonu .....	16
2.3.6. Suzuki-Miyaura reaksiyonu .....	18
<b>BÖLÜM 3.</b>	
<b>MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>20</b>
3.1. Materyal .....	20
3.2. Yöntem .....	20
3.2.1. Kullanılan cihaz ve kimyasallar .....	20
3.2.2. Hidrojenasyon deneyleri .....	20
3.2.2.1. Doymamış bileşiklerin hidrojenasyonu .....	20
3.2.3. Kenetlenme deneyleri .....	21
3.2.3.1. Heck reaksiyonu .....	21
3.2.3.2. Suzuki reaksiyonu .....	21
<b>BÖLÜM 4.</b>	
<b>ARAŞTIRMA BULGULARI .....</b>	<b>23</b>
4.1. Kullanılan katalizör hakkında bilgi .....	23
4.2. Hidrojenasyon .....	25
4.2.1. Hidrojenasyon deneyi optimizasyonu ve kapsamı .....	26
4.2.2. Tekrar kullanılabilirlik .....	29
4.3. Kenetlenme reaksiyonları .....	30
4.3.1. Heck reaksiyonu .....	30
4.3.2. Suzuki reaksiyonu .....	31
<b>BÖLÜM 5.</b>	
<b>TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>31</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>33</b>
<b>EKLER .....</b>	<b>40</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>54</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

DMF	: N,N- dimetilformamid
DKM	: Diklormetan
EtOH	: Etanol
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	: Potasyum karbonat
MeOH	: Metanol
mg	: miligram
mL	: mililitre
mmol	: milimol
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PdNP	: Paladyum nanoparçacık
Pd/GO	: Grafenoksit destekli paladyum
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
THF	: Tetrahidrofur
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
XPS	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
°C	: Santigrat derece

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	(a) Grafen, (b) bir kaç tabaka grafen, (c) grafit, (d) yükseltgenmiş grafen oksit, (e) grafen oksit.....	8
Şekil 2.2	Olefinlerin hidrojenasyonu.....	9
Şekil 2.3.	Alkinlerin yarı hidrojenasyonu.....	10
Şekil 2.4.	Nitrillerin hidrojenasyonu.....	12
Şekil 2.5.	Paladyum katalizli kenetlenme reaksiyonları.....	14
Şekil 2.6.	Kumada reaksiyonu genel denklemi.....	15
Şekil 2.7.	Sonagashira genel reaksiyon denklemi.....	15
Şekil 2.8.	Stille reaksiyonu genel denklemi.....	16
Şekil 2.9.	Negishi reaksiyonu genel denklemi.....	16
Şekil 2.10.	Heck-Mizoroki reaksiyonu genel denklemi.....	17
Şekil 2.11.	Suzuki reaksiyonu genel denklemi.....	18
Şekil 3.1.	Hidrojenasyon deneyleri genel denklemi.....	21
Şekil 3.2.	Heck reaksiyonu için uygulanan denklem.....	21
Şekil 3.3.	Suzuki reaksiyonu için uygulanan denklem.....	22
Şekil 4.1	(a) Hazırlanan katalizörün TEM görüntüsü, (b) Parçacık boyutu histogramı, (c) Elektronenerji kaybı spektrumu çizgi profili.....	24
Şekil 4.2.	Hazırlanan katalizörün XRD deseni.....	24
Şekil 4.3.	Hazırlanan katalizörün XPS spektrumları, (a) Pd 3p bölgesi, (b) 3 boyutlu gösterimi.....	25
Şekil 4.4.	GO ve Pd@GO'nın Raman spektrumları.....	25
Şekil 4.5.	Hidrojenasyon reaksiyon koşulları.....	26



## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Paladyumun oksidasyon durumuna göre geometrileri.....	5
Tablo 2.2.	Alkinlerin hidrojenasyonunda <i>cis</i> -alken seçiciliği sırası.....	11
Tablo 4.1	Katalizörün uygun çalışma koşullarının belirlenmesi için kullanılan çözücüler.....	26
Tablo 4.2.	Uygun katalizör miktarı için yapılan deneyler.....	27
Tablo 4.3.	Yeni Pd/GO kullanılarak çeşitli doymamış bağlara yapılan katalitik hidrojenasyon, süreleri ve dönüşümleri.....	28
Tablo 4.4.	Tekrar kullanılabilirlik grafiđi.....	30

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Heterojen katalizör, paladyum nanoparçacık, hidrojenasyon, Heck reaksiyonu, Suzuki reaksiyonu.

Katalizörlerin gerek endüstride gerekse araştırma laboratuvarlarında tercih edilmesi için katalizörün yüksek aktivite göstermesi, reaksiyon ortamından kolay uzaklaştırılabilmesi, tekrarlı kullanılabilmesi ve ucuz olması gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda nanoparçacıklı heterojen katalizörler üzerine olan çalışmalar hız kazanmıştır.

H<sub>2</sub> ve Pd katalizörleri ile heterojen hidrojenasyon organik sentezde en eski ve hala en önemli Pd-katalizli proseslerden biridir. Çok çeşitli endüstrilerde kıymetli bir dönüşüm olarak değerini korumaktadır. 1960'lardan itibaren kenetlenme reaksiyonları, organik sentezde çok büyük öneme sahiptir. Bu süreçte gerçekleştirilen Kumada, Stille, Sonagashira, Heck, Suzuki, Negishi kenetlenme reaksiyonları önemli bir yere sahiptir. Bu reaksiyonların her birinin çeşitli alanlardaki kullanımı gün geçtikçe artmaktadır.

Bu çalışmada yeni tek dağılımlı heterojen paladyum nanoparçacıkların çeşitli reaksiyonlardaki katalitik etkinliği incelenmiştir. İlk olarak katalizörün hidrojenasyon reaksiyonu için optimize edilmiştir. Çeşitli çoklu bağlı moleküller üzerine hidrojenasyon uygulanmıştır. Ayrıca tekrarlı kullanımı için gerekli deneyler yapılmıştır. Heck ve Suzuki kenetlenme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

# **INVESTIGATION OF THE EFFECTIVENESS OF THE NEW SINGLE-DISTRIBUTED HETEROGENEOUS PALADIUM NANOPARTICLES IN THE VARIOUS REACTIONS**

## **SUMMARY**

Keywords: Heterogeneous catalyst, palladium nanoparticle, hydrogenation, Heck reaction, Suzuki reaction.

In order to be preferred both in the industry and in research laboratories, the catalyst should have properties such as high activity being cheap, easy to remove from the reaction medium, and reusable. In accordance with this purpose, studies on nanoparticle heterogeneous catalyst have been accelerated in recent years.

Heterogeneous hydrogenation with H<sub>2</sub> and Pd catalysts is one of the oldest and still most important Pd-catalyzed processes in organic synthesis. It maintains its value as a valuable transformation in a wide variety of industries. On the other hand, since the 1960s, coupling reactions are of great importance for organic synthesis. In the meantime the developed reactions named the Kumada, Stille, Sonagashira, Heck, Suzuki, Negishi coupling reactions have an important place. The use of each of these reactions in various areas is increasing day by day.

In this study, the catalytic activity of new monodisperse heterogeneous palladium nanoparticles in various reactions were investigated. Firstly, optimised reaction conditions for the hydrogenation reaction with the catalyst were determined. Hydrogenation was carried out various multicomponent molecules. In addition, necessary experiments were conducted for repeated use. Heck and Suzuki coupling reactions have been tested.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Çevreye zarar vermeyen ve verimli sentetik yöntemlerin geliştirilmesi, kimyadaki güncel araştırmaların ana hedefi olmaya devam etmektedir. Farklı katalitik reaksiyonlar arasında, hali hazırda mevcut hammaddelerin daha işlevsel hale getirilmiş ürünlere dönüştürülmesi özel bir öneme sahiptir. Kataliz ve organometalik kimya bu hedeflere ulaşmak ve gelecekte "daha yeşil" bir kimyaya katkıda bulunmak için kilit tekniklerdir.

20. yüzyılın başından itibaren ilgi çekmeye başlayan geçiş metalleri, yukarıda bahsedilen amaçlar için önem kazanmaya devam etmektedir. Hem araştırma laboratuvarlarında hem de endüstriyel süreçlerde yapılan işlemlerin çoğunda hidrojenasyon ve kenetlenme reaksiyonları sıkça kullanılmaktadır. Bu işlemlerden elde edilen yüksek verim ve seçicilik oldukça büyük önem taşımaktadır. Geçiş metallerinin katalizör olarak kullanımı, beklenen aktiviteyi göstermektedir. Bunlar arasında paladyum ise istenilen yetenekleri sağlamaktadır. Katalizörler aynı zamanda nanoteknolojinin gelişen alanında önemli bir rol oynamaktadır. Yeni elektronik, optik veya mekanik özelliklere sahip, yeni nesil ustaca tasarlanmış organik materyallerin geliştirilmesinde hayati öneme sahiptir.

Hidrojenasyon, organik bir moleküle hidrojen eklenmesi işlemi olup, katalitik hidrojenasyon ise işlemin bir katalizör varlığında gerçekleştirilmesidir. Katalitik hidrojenleme reaksiyonları, ilaç, zirai kimyasal, parfüm ve gıda endüstrileri gibi dallarda en çok başvurulan sentetik dönüşümler arasındadır.

Kenetlenme reaksiyonları, kimyadaki önemli süreçlerdendir, çünkü karmaşık biyoaktif moleküllerin sentezinde anahtar basamaklardır.

Bu tez çalışmasında, yeni geliştirilen nanoparçacıklı heterojen paladyum katalizörün hidrojensasyon reaksiyonlarındaki aktivitesi ve tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir. Katalizörün kenetlenme reaksiyonlarından Heck ve Suzuki reaksiyonları üzerindeki etkisi incelenmiştir.

## **BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI**

### **2.1. Katalizör**

Sentetik organik kimya “yeşil kimya” ilkelerinin geliştirilmesinde önemli bir rol oynamıştır. Geçmiş yıllarda endüstriyel dallarla ilgili birçok sentetik dönüşüm, yeşil kimya ve/veya “yeşil mühendislik” ilkelerini izleyerek daha çevre dostu hale getirilmiş, Yeşil Kimya'nın 12 Prensipleri arasındaki kataliz (dokuzuncu prensip), sentetik organik kimyacılar için kilit önem taşımıştır [1].

Homojen katalizörlerin genellikle yüksek aktiviteye sahiptirler, fakat reaksiyon ortamından uzaklaştırılmaları zordur. Bu nedenle heterojen katalizörler tercih edilmektedir [2]. Heterojen katalizörler; kimyasal, gıda, ilaç, otomobil ve petrokimya endüstrilerinde sayısız uygulamaya sahiptir ve tüm hidrojenasyon işlemlerinin %90'ında heterojen katalizörlerin kullanıldığı tahmin edilmektedir. Heterojen katalizör ayrıca yakıt hücreleri, yeşil kimya, nanoteknoloji ve biyo-arıtım/biyoteknoloji gibi yeni ortaya çıkan alanlarda uygulama bulmaktadır [3,4].

#### **2.1.1. Geçiş metalleri ve paladyumun katalizör olarak kullanımı**

Geçiş metalleri bu yüzyılın başından beri organik kimyacılar için paha biçilmez reaktifler olmuşlardır [5]. En önemlisi, yirminci yüzyılın başında tanıtılan Grignard reaktifleri organik sentezlerde yaygın olarak kullanılmıştır. Geçiş metallerinin katalizör olarak uygulamaları ise çok daha sonra başlamıştır. Katalitik etkinlikleri kısmen doldurulmuş orbitallerinden kaynaklanmaktadır [2,3,6].

Geçiş metal bileşiklerinin özellikle homojen katalizörler olarak uygulanmasına, 1930'lardan 1950'lere kadar mekanizmaları anlaşılmadan geliştirilen aşağıdaki üç endüstriyel işlem ile başlamıştır:

- Aldehitleri, karboksilik asitleri, esterleri ve alkolleri üretmek için metal karboniller, tipik olarak  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ve  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ile katalizlenen alkenlerin ve alkinlerin karbonilasyonu
- Titanyumklorür ve organosilanlardan hazırlanan Ziegler-Natta katalizörleri ile polietilen ve polipropilen üretimi
- $\text{PdCl}_2$  ve  $\text{CuCl}_2$  katalizör olarak kullanılarak Wacker işlemi ile etilenden asetaldehit üretimi

Bu ticari işlemler, geçiş metali kompleksleri tarafından katalize edilen diğer sentetik reaksiyonların gelişmesine önayak olmuştur [7].

Şimdiye kadar organik sentezlerde birçok geçiş metali kullanılmıştır, ancak paladyumun reaksiyonları hızlandırmada veya katalize etmede üstün olduğu, özellikle de diğer geçiş metallerinin her zaman kolay yapamadığı kenetlenme reaksiyonunun üstesinden kolaylıkla geldiği yaygın olarak kabul edilmiştir [8,9,10].

### 2.1.2. Paladyum

1803' de Londra'daki William Hyde Wollaston tarafından keşfedilen ve izole edilen paladyuma, bir yıl öncesinde keşfedilen asteroit Pallas'ın adı verilmiştir. Paladyum, bir  $d^{10}$  elemanı olarak, periyodik tablonun 8. grubunda bulunan dokuz elementten biridir. Modern paladyum kimyası, 1959 yılında,  $\text{PdCl}_2$  ve  $\text{CuCl}_2$  ile katalize edilen etilenin aerobik oksidasyonu ile asetaldehit üretimi için yapılan endüstriyel işlemin- Wacker işleminin- buluşu ile başlamıştır. Paladyum/ $\text{H}_2$  ile benzofenon ve ilgili karbonil bileşiklerinin indirgenmesi Saytzeff tarafından bildirilmiştir. Bununla birlikte, 1912'de Paal, Amberger ve Wieland olmak üzere çeşitli kimyagerler

tarafından paladyumun alkenler ve alkinlerin katalitik indirgemesinde kullanımı bildirilmiştir. Daha sonralarda anlaşılmıştır ki, organopaladyumlar bu reaksiyonlarda ara madde, yani katalizör işlevini yerine getirmektedir [11,12].

Organopaladyum bileşiklerinin geometrisi paladyumun oksidasyon durumuna bağlıdır. Organopaladyum bileşiklerinde, geçiş metali 0, +2, +4 oksidasyon durumuna sahip olabilir. Oksidasyon durumlarına bağlı olarak olası paladyum geometrileri Tablo 2.1.'de gösterilmektedir. Paladyum, 0 ve +2 oksidasyon basamaklarını güçlü bir şekilde desteklemektedir. Bu yönü organopalladyum bileşiklerinin seçiciliğini ve istenmeyen yan ürünlerden kaçınılmasını sağlamaktadır [12,13].

Tablo 2.1. Paladyumun oksidasyon durumuna göre geometrileri.

Oksidasyon Basamağı	Elektronik Konfigürasyon	Geometri
0	$d^{10}$	Tetrahedral
+2	$d^8$	Kare Düzlem

Hem yüksek d-elektron sayıları hem de düşük oksidasyon durumlarının yanı sıra, organik sentezde yaygın olarak karşılaşılan atomlar arasındaki orta büyüklük paladyumu yumuşak hale getirir. Paladyum, nikelden büyük platinden küçük yapıdadır. Boyut faktörü reaksiyonlarda oluşan bileşiklerinin ılımlı şekilde kararlılığı, reaktivitesi ve seçiciliği üzerinde önemli bir etkidir [14]. Değerlik kabuğu boş orbitalleri, biri en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) olarak işlev görecektir Lewis asidik veya elektrofilik halleri sağlarken, biri en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) olarak işlev görecektir Lewis bazik veya nükleofilik bölgeleri sağlar. Bu nedenle, paladyumun nispeten düşük aktivasyon enerjisinin çeşitli eşzamanlı reaksiyonlarına neden kolaylıkla katılabildiği anlaşılabilir. Paladyumun elektronegativitesi ise karbon atomuna yakın olduğundan reaksiyonlarda polar olmayan bağı sayesinde karbonil bileşiği içeren organolityum ve Grignard reaktiflerine karşı çok reaktif olan polar gruplara karşı düşük reaktivite göstermektedir [10,15].



Katalitik reaksiyonların ara ürünlerindeki Pd-C bağlarının en karakteristik özelliği, nükleofillerle reaksiyonlarıdır. Paladyum (0), nükleofillerden iki elektron kabul edilerek üretilir. Paladyumun aksine, magnezyum, alüminyum, çinko gibi bazı diğer metal-karbon bağları elektrofiller tarafından saldırıya uğrar ve metaller M (II)' ye oksitlenir. Bu nedenle, bu metallerin katalitik bir miktarı ile reaksiyon gerçekleştirilemez. Oysa katalitik reaksiyon, aktif bir paladyum (0) katalizörünün yenilenmesi ile mümkündür. Bu bakımdan, paladyum çok benzersizdir. Organopaladyum türleri, karbonil ve hidroksil grupları (alkenler, aklınler, iyodür ve  $sp^2$  karbonlarına bağlı bromürler hariç) gibi birçok fonksiyonel grubun, oldukça karmaşık moleküllerin sentezinde kullanılmalarına izin verir. Dolayısıyla, paladyum katalizli reaksiyonlarda bu fonksiyonel grupların herhangi bir grupta korunmasına ihtiyacı yoktur. Ayrıca suya, alkollere ve karboksilik asitlere duyarlı değildirler. Paladyum, rodyum, platin ve iridyum gibi diğer metallerle kıyasla daha ucuzdur ve toksisitesi şu ana kadar sorun yaratmamıştır [16,17].

Paladyumun katalizde en etkili metallerden biri olduğu göz önüne alındığında, paladyum bazlı malzemelerin incelenmesinin son derece önemli ve değerli olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, paladyum, hidrojenasyon, oksidasyon, karbon-karbon bağ oluşumu ve yakıt hücrelerinde elektrokimyasal reaksiyonlar dahil olmak üzere çok çeşitli katalitik uygulamalarda yoğun şekilde çalışılmıştır. Bununla birlikte, paladyum uygulamalarının katalizin ötesine geçtiğine dikkat edilmelidir. Örneğin, paladyumun hidrojeni adsorbe etme eğilimi aynı zamanda paladyum nanoparçacıklarının hidrojen depolanmasında ve algılama uygulamalarında kullanılmasına neden olmuştur [13,16,18].

### **2.1.3. Heterojen nanoparçacıklı katalizörler**

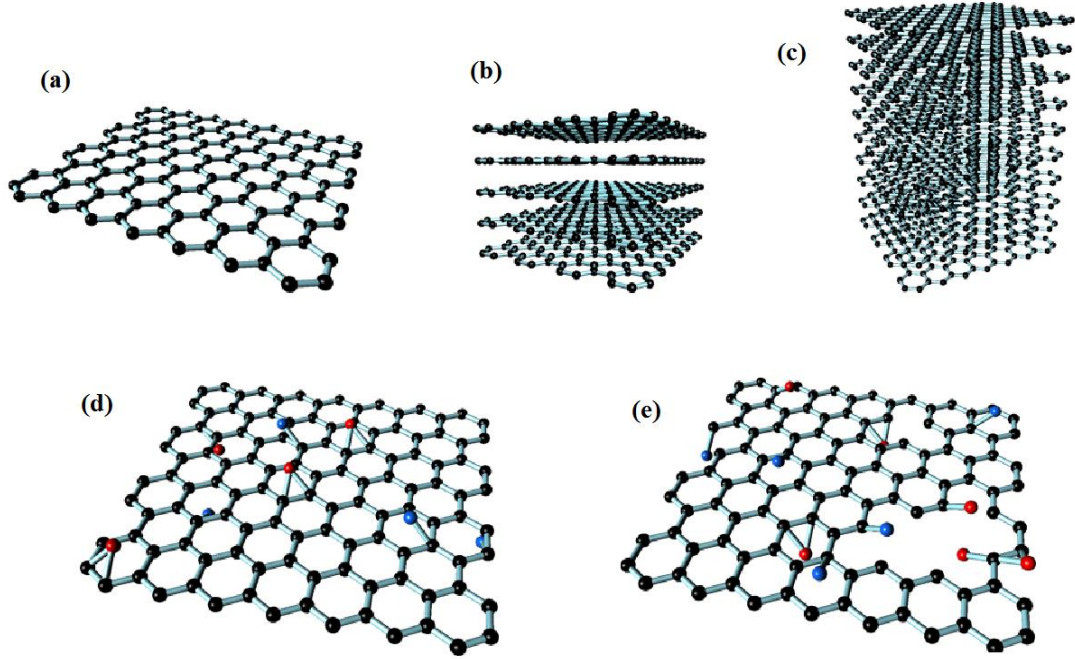
Son on yılda, “nanokimya” ya olan ilgi artmıştır. Nanoteknoloji, farklı boyut, yapı ve kompozisyon malzemelerinin oluşturulmasına olanak tanıyarak modern bilimin ana buluşlarından birini temsil etmiştir. Bu tür nano boyutlu malzemeler (1-100 nm boyutundaki alan) atomik ve dökme malzemeler arasında bir köprü olarak görülmüş ve çeşitli benzersiz kimyasal, fiziksel ve elektronik özellikler sergilediği

gösterilmiştir [19]. Bu özelliklerin incelenmesi kimya, fizik, biyoloji, tıp ve malzeme bilimlerinde giderek daha önemli bir alan haline gelmiştir. Bununla birlikte, nanomalzemelerin güvenilir şekilde hazırlanmaları, kullanımları için gereklidir ve bu, aktif bir araştırma alanı olmaya devam etmiştir. Metal nanoparçacıklar, kimyasal olarak sentezlenebilecekleri ve değiştirilebilecekleri için özellikle ilginç nano ölçekli sistemler olmuşlardır [18,20].

Genel olarak nanomalzemelerin yüzey alanının reaksiyon hızı üzerinde doğrudan etkisi olduğu kabul edilmiştir. Birçok araştırmacı nanomalzemelerin katalitik davranışını yüzey alanı bazında makul bir şekilde açıklamıştır. Bu etkisinden dolayı, nanokatalizörler; geçiş metali nanoparçacıkları, homojen (yüksek aktivite ve seçicilik) ve heterojen (kolay ayırma ve geri dönüşüm) sistemlerin özelliklerini sunarak her iki dünya arasındaki boşluğu güzel bir şekilde kapatmıştır [21]. Ek olarak, bu tür parçacıklar, yüzeyi koruyacak stabilizatörler eklenmediğinde dökme malzemeye topaklanma eğilimindedirler. Bu nedenle, polimerler, silika, zeolitler, karbon, grafen ve karbon nanotüpler (KNT) gibi çeşitli fonksiyonel ve işlevsiz desteklerde immobilizasyonla nanoparçacıkları stabilize etmek için birçok girişimde bulunulmuştur [22]. Bu aynı zamanda, desteklenen katalizörlerin, desteklenmeyen katalizörlerden ziyade katalizör zehirlerine karşı genellikle daha dirençli olduğu gözlemleri ile aynı doğrultudadır [19].

Karbon esaslı nanomalzemeler, 1985 yılında fullerenin, 1991'de KNT'lerin ve ardından 2004'te grafenin keşfedilmesinden bu yana bilimsel sahnenin odak noktalarından biri olmuştur. Grafen, bal peteği kristal kafesi şeklinde sıkıca düzenlenerek trigonal olarak bağlanmış  $sp^2$  karbon atomlarına sahip, tek atom kalınlığında, iki boyutlu, bir düzlemsel tabakadan oluşmuştur (kalınlığı 0.35-1.6nm). KNT'lere kıyasla ikiye katlanan geniş yüzey alanı grafeni iyi bir ilaç taşıyıcı aday haline getirmiştir. Ayrıca, elektronik, mekanik, optik, termal ve katalitik sistemler için iyi bilinmektedirler. Elektronik cihazlar, nanoelektronik, kompozitler, elektron mikroskobu substrat malzemeleri ve katalizör gibi çeşitli uygulamalarda yeni nanomalzemelerin geliştirilmesinde kullanılmışlardır [15,23,24].

Grafen oksit (GO) (Şekil 2.1.(e)), bozulmamış grafeninkine (Şekil 2.1.(a)) benzer bir yapıya sahiptir, ancak epoksi (-O-), hidroksil (-OH) ve karboksilik asit (-COOH) grupları gibi çeşitli kimyasal olarak reaktif gruplar içerir [24,25].



Şekil 2.1. (a) Grafen, (b) birkaç tabaka grafen, (c) grafit, (d) yükseltgenmiş grafen oksit, (e) grafen oksit [24].

## 2.2. Hidrojenasyon

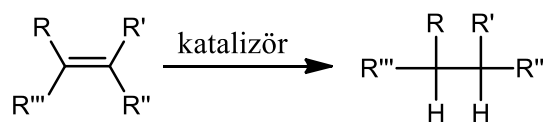
Hidrojen ve diğer atomlar arasında bağ oluşturmak, bir fonksiyonel grubu diğerine dönüştürmek için birincil yöntemdir. Bu, bir  $\pi$ -bağına hidrojen ilave edildiğinde tipik olarak hidrojenasyon olarak adlandırılır, ancak bir  $\sigma$ -bağına hidrojen eklendiğinde hidrojenoliz denir. Katalitik hidrojenasyon, katalizör varlığında organik bir moleküle hidrojen eklenmesini belirtir [17]. Organik bileşiklerin, tipik olarak uygun bir değerli metal katalizör varlığında gerçekleştirilen, moleküler hidrojen kullanılarak hidrojenlenmesi, sadece araştırma laboratuvarlarında değil ayrıca kimya ve farmasötik endüstrilerinde de büyük önem taşımaktadır [26]. En yaygın heterojen organik reaksiyonlardan biri, karbon-karbon çoklu bağlarının hidrojenlenmesidir. O kadar yaygındır ki, spesifik hidrojenasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmek için bir dizi özel

katalizör geliştirilmiştir. Paladyum, rodyum, nikel, platin bu tip hidrojenasyonlarda en çok kullanılan geçiş metalleri olmuşlardır [27].

Heterojen katalitik hidrojenlemeler, ilaç, zirai kimyasallar, aromalar, parfümler ve besin takviyeleri üretiminde geniş endüstriyel uygulamada önemli reaksiyonlardır. Bu nedenle, günümüzde kimyasal üretmek için kullanılan reaksiyonların %10-20'si arasında bir kademesinde katalitik hidrojenasyonların olması şaşırtıcı değildir. Tepkimeler genellikle oldukça seçicidir. Dolayısıyla kullanılan katalizörün seçicilik özelliği göstermesi de oldukça önemlidir [28,29].

### 2.2.1. Olefinlerin hidrojenasyonu

Olefinler, çok fazla sterik engeli olmadığı sürece çeşitli katalizörler üzerinde çok kolay bir şekilde hidrojenlenir. Her ne kadar 1897'de Sabatier ve Senderens'in keşfettiği etanı vermek üzere etilenin indirgenmiş nikel oksit üzerinde hidrojenle reaksiyonu, buhar fazında yüksek bir sıcaklıkta yapılmış olsa da, çok sayıda alken daha sonra sıvı fazda, çoğunlukla ılımlı ortam koşullarında platin, paladyum ve Raney nikeli gibi aktif nikel katalizörleri kullanarak başarılı bir şekilde hidrojenlenmiştir (Şekil 2.2). Bu alanda önemli bir hedef seçiciliktir [29].



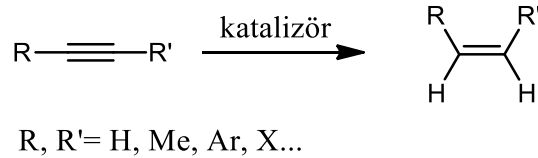
Şekil 2.2. Olefinlerin hidrojenasyonu

Olefin hidrojenasyonu ile bağlantılı çoğu problem, yarseçimli veya stereoseçici bir yönünü içerir. Genellikle, indirgeme işlemi katalizörden, katalizör desteğinden, katalizörün yüzey alanından, reaksiyon değişkenlerinden ve katalizör yüzeyindeki hidrojen mevcudiyetinden büyük ölçüde etkilenir. Hidrojenasyon kolaylığı mono-, 1,1-di-, 1,2-di-, tri- ve tetra-süstitüe edilmiş alken sırasını takip eder. Elbette, çift bağdaki engellilik seviyesi, katalitik yüzeyde nasıl adsorbe olduğunu ve bu nedenle

de hidrojen ilavesi akışını etkiler. Düzlem bölgelerinin enantioselektif hidrojenasyonlarda yer almasına rağmen (enantiyomerik modların daha aktif bölgeleri zehirlenmesi muhtemeldir), hidrojenasyon için en aktif bölge veya alanlar kesinlikle kenarları ve/veya köşeleri gibi görünmektedir, çünkü bazı dikkat çekici şekilde engellenmiş alkenler hidrojenlenebilir. Örneğin, klasik çalışmalarında, Balandin ve Klabunovskii ve arkadaşları, aktif alanların boyutlarını belirlemek için (multiplet olarak adlandırdıkları) sterik olarak engellenmiş alkenler kullanmışlar ve çalışma sonuçlarıyla bugün bir kenar veya köşe diyebileceğimiz bir alanda hidrojenasyonun daha kolay gerçekleştiğini saptamışlar [28,30].

### 2.2.2. Alkinlerin hidrojenasyonu

Alkinlerin hidrojenlenmesi, ilk olarak polimer endüstrisindeki alkin besleme stoklarından alkin izlerinin uzaklaştırılması için önem taşımaktadır. İkinci olarak ise *cis*-alkenlerin sentezlenmesi için önemlidir. Bu işlemlerin her ikisi de, alkinin iki  $\pi$  bağından sadece birinin hidrojenlenmesini içerir ki buna yarı hidrojenasyon denilmektedir (Şekil 2.3.) [13,27].



Şekil 2.3. Alkinlerin yarı hidrojenasyonu

Alkinlerin yarı-hidrojenasyonları genellikle zehirli paladyum katalizörleri üzerinde gerçekleştirilir, ancak başka katalizörler de kullanılabilir. Zehirlenmemiş paladyum bazen yüksek stereoselektivite vermez. Bu amaçla en çok bahsedilen paladyum katalizörlerinden biri Lindlar katalizörüdür. Bu katalizör, *cis*-alkene yarı hidrojenasyon için yüksek seçicilik sağlar. Her ne kadar Lindlar'ın katalizörü, spesifik bir yöntemle, paladyumun asetat ve kinolin ile zehirlenmiş Pd/CaCO<sub>3</sub> ile hazırlanmış olmasına rağmen, alkinlerin yarı-hidrojenasyonu için kullanılan diğer kısmen zehirli paladyum katalizörleri de “Lindlar katalizörü” olarak adlandırılmıştır.

Örneğin, kinolinli ve piridinli Pd/BaSO<sub>4</sub> ve kinolin içermeyen Pd/CaCO<sub>3</sub> katalizörler de "Lindlar katalizörü" ne ait sayılmaktadır. Aslında, Aldrich, kurşun ile zehirlenmiş, ancak kinolin içermeyen, %5 Pd/CaCO<sub>3</sub>' ü "Lindlar katalizörü" olarak nitelendirerek, bu hatalı terminolojinin yayılımını başlatmıştır. Bu terim sentetik literatürde o kadar kabul edilmiştir ki, bazen bir alkinin seçici yarı-hidrojenasyonu fikrini belirtmek için sadece "Lindlar katalizörü" veya "Lindlar koşulları" kullanılmaktadır. Görünüşe göre, hemen hemen her türlü kısmen zehirlenmiş paladyum katalizörü seçicilik sağlamaktadır. Tabii ki, bu tür kısmen zehirlenmiş paladyum katalizörlerinin hepsi Lindlar katalizörü değildir. Bu gibi seçici paladyum katalizörlerini oluşturmak için kullanılan diğer zehirler (modifiye ediciler) metaller olabilir: çinko, kadmiyum, zirkonyum, rutenyum, altın, bakır, demir, cıva, gümüş, kurşun, antimon ve kalay; veya çözücüler (organik değiştiriciler): piridin, kinolin, piperidin, anilin, dietilamin, diğer aminler, klorobenzen ve kükürt bileşikleridir. Hidroksitler ayrıca paladyumun yarı hidrojenasyon seçiciliğini arttırmak için kullanılmıştır. Genel olarak, %91–98 seviyesinde *cis*-alken seçiciliği, Tablo 2.2.'de gösterildiği gibi paladyum>rodyum>platin>rutenyum~iridyum sırasını takip etmektedir [27,31].

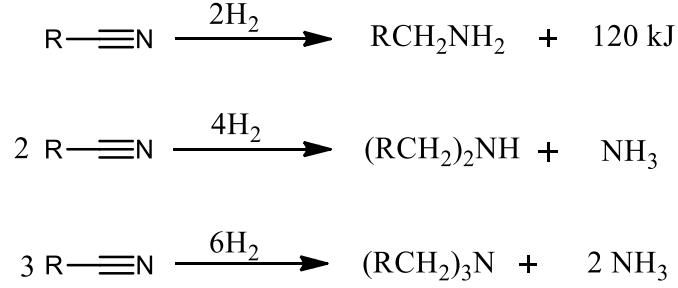
Tablo 2.2. Alkinlerin hidrojenasyonunda *cis*-alken seçiciliği sırası.

katalizör	ene-seçicilik	<i>cis</i> -stereo seçicilik
Pd/C	0,998	0,978
Rh/C	0,810	0,956
Pt/C	0,900	0,925
Ru/C	0,860	0,917
Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,600	0,915

### 2.2.3. Nitrillerin hidrojenasyonu

Nitrillerin hidrojenlenmesi, çeşitli aminlerin endüstriyel olarak hazırlanmasında önemli bir yöntemdir. Genellikle sıvı fazda, çeşitli metalik katalizörlerin mevcudiyetinde yüksek hidrojen basıncı altında gerçekleştirilir. İlgili asit, ikincil veya üçüncül aminlere yol açan yağ asitlerinin nitrillerinin hidrojenlenmesi ve adiponitrilin heksametilendiamine hidrojenlenmesi, bu tür en önemli reaksiyonlara

örnektir. Nitrillerin birincil aminlere hidrojenlenmesine, genellikle ikincil aminlerin ve hatta üçüncül aminlerin oluşumu eşlik eder (Şekil 2.4.) [28,31].



Şekil 2.4. Nitrillerin hidrojenasyonu

İlgili aminlere dönüşümde seçicilik, substratın yapısına, katalizörün doğasına ve miktarına, bazik ve asidik katkı maddelerine, reaksiyon ortamına ve diğer reaksiyon koşullarına bağlıdır. Bu faktörler arasında, katalizörün doğası seçiciliği belirlemek için en önemli olanı gibi görünmektedir [31].

Çeşitli metalik katalizörler arasında, nikel ve kobalt katalizörleri, nitrillerin birincil aminlere hidrojenlenmesi için çok daha yaygın şekilde kullanılmaktadır. Genel olarak, kobalt katalizörlerinin birincil aminlerin oluşumunda nikelden daha seçici olduğu kabul edilmektedir, çünkü nikel katalizörleri genellikle kobalt katalizörlerinden daha aktif olmaktadır [32].

İkincil aminin oluşumu, reaksiyon sıcaklığı arttıkça artar, ancak hidrojen basıncının etkisi karmaşıktır ve katalizörlerin yapısına veya nitrillerin yapısına bağlı olabilir. Raney nikel ile ikincil amin oluşumunu en aza indirmek için, hidrojenasyonun, halojen içermeyen bir nitril ve nispeten yüksek bir katalizör oranı kullanarak birkaç saat içinde reaksiyonun tamamlanması için yeterince yüksek sıcaklıkta ve basınçta gerçekleştirilmesi tavsiye edilmiştir. İkincil ve üçüncül amin oluşumu, amonyak varlığında nitrillerin hidrojenlenmesiyle etkili bir şekilde bastırılabilir. Sterik olarak engellenmiş nitriller ile, birincil aminler, engellenmemiş olanlara göre daha yüksek verimlerde oluşturulabilmektedir [27,34].

### 2.3. Kenetlenme Reaksiyonları

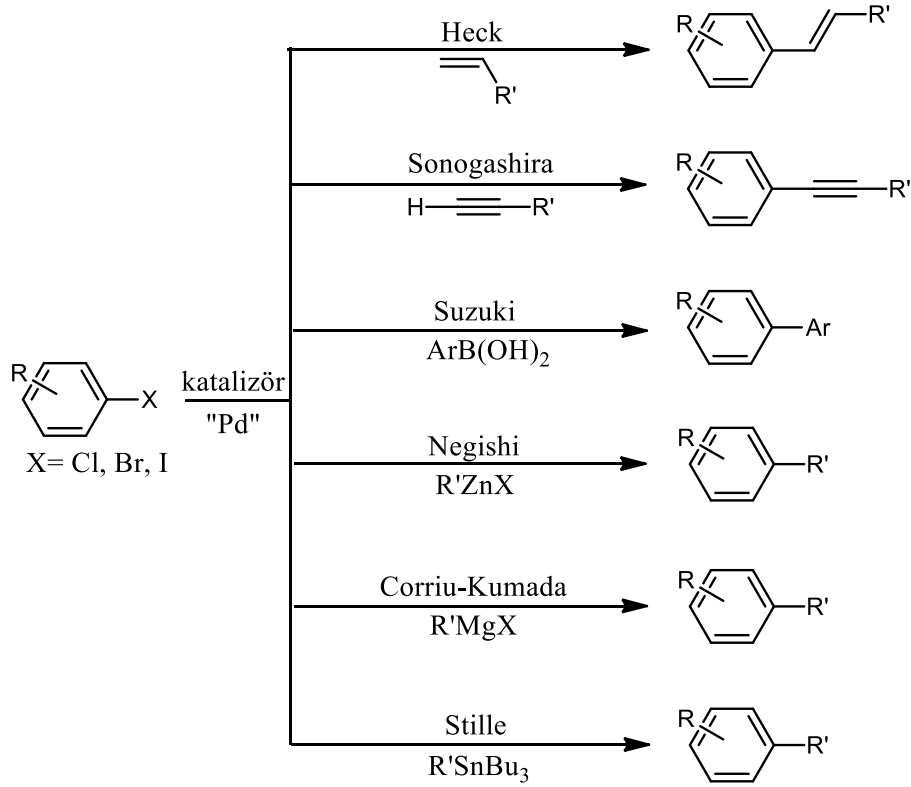
Kolbe'nin 1845'teki tarihi asetik asit sentezindeki bir karbon-karbon bağının ilk laboratuvar yapımından bu yana, karbon-karbon bağ oluşturuvcu reaksiyonlar kimyasal sentezin şekillenmesinde oldukça belirleyici ve önemli bir rol oynamıştır. Aldol ve Grignard tipi reaksiyonlar, Diels-Alder ve ilgili perisiklik süreçler ve Wittig ile ilgili bu tür reaksiyonlar gittikçe daha karmaşık karbon yapıları oluşturma yeteneğini geliştiren ve bu sayede sayısız organik bileşiğin sentezini mümkün kılan işlemlerin birkaç örneğidir [35,36].

20. yüzyılın son çeyreğinde, kenetlenme reaksiyonları için yeni bir paradigma sentetik organik kimyacıların karmaşık moleküler yapıları bir araya getirme kabiliyetlerini önemli ölçüde arttırmış ve sentez hakkındaki düşünce biçimini değiştiren bir oluşum ortaya çıkarmıştır. Geçiş metali katalizine dayanarak, bu yeni edinilen, işlevsel ve hassas substratlar arasındaki karbon-karbon bağlarını kurma yeteneği, özellikle total sentezde, tıbbi ve süreç kimyasında, ayrıca biyokimya ve nanoteknolojide yeni fırsatlar sağlamıştır. Bu işlemler arasında öne çıkan, paladyum katalizli karbon-karbon bağı oluşturan reaksiyonlardır [35,36,37].

Paladyum katalizli kenetlenme reaksiyonları son derece güçlü sentetik araçlar arasındadır ve kapsamı her geçen yıl artmaya devam etmektedir. Genel olarak kabul edilmiş Heck-Mizoroki, Kumada, Negishi, Sonogashira-Hagihara, Stille ve Suzuki-Miyaura reaksiyonları en sık kullanılanlar arasındadır (Şekil 2.5.) [37,38,39,40]. Karbon-karbon kenetlenme reaksiyonlarında, özellikle Suzuki ve Heck reaksiyonları, modern organik kimyada oldukça büyük bilimsel ve teknolojik ilgi kazanmıştır. Bu reaksiyonlar çok sayıda doğal ürün, ilaç, biyolojik olarak aktif bileşikler, tarım kimyasalları ve birçok gelişmiş organik yapı bloğunun sentezinde kilit rol oynamaktadır [41].

Heck, Negishi ve Suzuki kenetlenmelerinin öneminin evrensel olarak tanınmasıyla, 2010 yılında Ei-ichi Negishi ve Akira Suzuki ile birlikte Richard Heck Nobel Ödülü'nü kazanmışlardır [42,43].



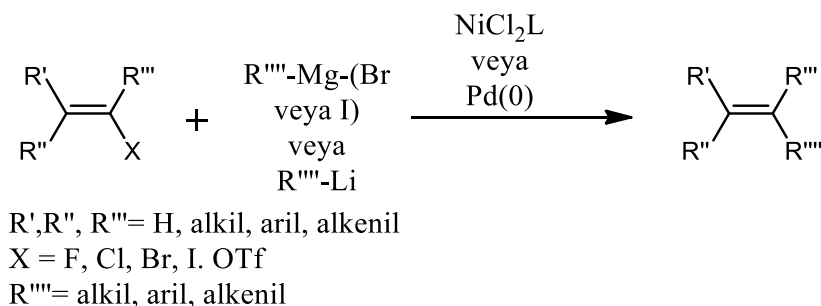


Şekil 2.5. En çok bilinen paladyum katalizli kenetlenme reaksiyonlarına örnekler

Paladyum katalizli çapraz bağların çoğunluğunun benzer bir mekanizmayı paylaştığı düşünülmektedir [38]. Reaksiyonlar için önerilen mekanizma, genel olarak ilk adımda bir paladyum (II) türünün oluşturulması için paladyum (0) katalitik türlerine halojenürün ilk oksidatif eklenmesi ile ürün oluşumudur. İkinci adımda ise aktif paladyum (0) katalizörünün yenilenmesi için ürünün bu türden uzaklaştırılmasının indirgeyici eliminasyonu ile palladyum ve organometalik reaktifin transmetalizasyonunu içerir [38,41,44].

### 2.3.1. Kumada reaksiyonu

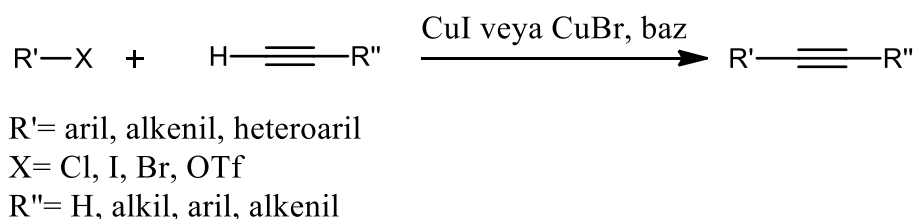
1972'de Kumada ve Corriu bağımsız olarak, katalitik miktarda bir nikel-fosfin kompleksi varlığında aril veya alkenilhalojenürler ve Grignard reaktifleri arasındaki stereoselektif çapraz bağlanma reaksiyonunu keşfetmişlerdir. Nikel katalizi sadece Grignard reaktifleri için işe yaradığı ve çok yönlü organolityum reaktiflerinde çalışmamıştır (Şekil 2.6.) [45,46,47].



Şekil 2.6. Kumada reaksiyonu genel denklemi

### 2.3.2. Sonogashira reaksiyonu

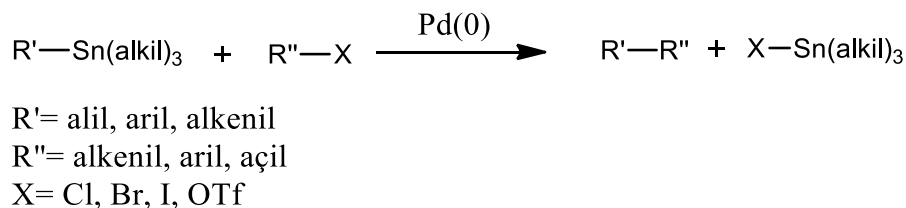
1975 yılında, Sonogashira ve arkadaşları, simetrik olarak alternatif olan alkinlerin, katalitik miktarlarda paladyum(II)bis(trifenilfosfin)diklorür ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ) ve bakır iyodür ( $\text{CuI}$ ) varlığında, asetilen gazı ile aril iyodürler veya vinil bromürlerle, reaksiyona sokulması suretiyle hazırlanabileceğini bildirmişlerdir. Aynı yıl boyunca Heck ve Cassar bağımsız olarak, benzer Pd katalizli işlemleri açıklamışlardır (Şekil 2.7.). Ancak bakır ko-katalizini kullanmamışlar ve ileri sürdükleri reaksiyon koşulları serttir [47-49].



Şekil 2.7. Sonogashira genel reaksiyon denklemi

### 2.3.3. Stille reaksiyonu

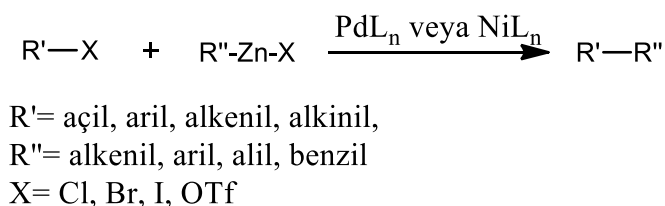
1978'de Stille, Kosugi'lerden çok daha hafif koşullar altında ketonların sentezi için organokalay bileşiklerini kullanmış ve kayda değer oranda reaksiyon verimlerini iyileştirmiştir. Yeni bir karbon-karbon sigma bağı oluşturmak için bir organokalay ve bir organik elektrophil arasındaki paladyum (0) katalizli kenetlenme reaksiyonu Stille kenetlenmesi olarak bilinir (Şekil 2.8.) [47,50,51].



Şekil 2.8. Stille reaksiyonu genel denklemi

### 2.3.4. Negishi reaksiyonu

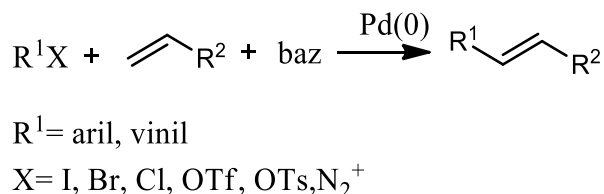
1976'da, Negishi ve arkadaşları, organoalüminyumların alkenil veya arilhalojenürlerle ilk stereospesifik nikel katalizli alkenil-alkenil ve alkenil-aril kenetlenmesini rapor etmişlerdir. Organoçinkoların ve aril, alkenil veya alkinilhalojenürlerin paladyum- veya nikel katalizli stereoselektif çapraz bağlanması Negishi çapraz bağlanması olarak bilinir (Şekil 2.9.) [13,47,51,52].



Şekil 2.9. Negishi reaksiyonu genel denklemi

### 2.3.5. Heck-Mizoroki reaksiyonu

Heck reaksiyonu, genel olarak alken birleşme ortağındaki bir hidrojen atomunun yer değişmesinden ortaya çıkan ürünleri elde etmek için alkenlerle triflatlar (Şekil 2.10.) veya alkenil-aril ( $sp^2$ ) halojenürlerin paladyum katalizli kenetlenmesi olarak tanımlanır [35,54].



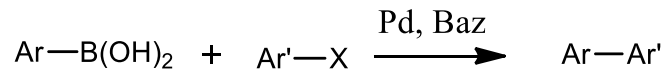
Şekil 2.10. Heck-Mizoroki reaksiyonu genel denklemi

1970'lerde Heck ve Mizoroki birbirinden bağımsız olarak aril ve alkenilhalojenürler ile alkenlerin ilk paladyum katalizli kenetlenme reaksiyonlarını tasarladı ve gerçekleştirdiler. Daha sonraki çalışmalarda Richard Heck ve grubu bu yeni katalitik dönüşümün oldukça geniş kapsamını ve yararlılığını kanıtlamışlardır [55]. Bununla birlikte, bu güçlü karbon-karbon bağ oluşturma sürecinden istifade etmenin asıl dürtüsü veya enerjisi ancak 1980'lerin ikinci yarısında başlamış ve organik sentezde vazgeçilemez bir yöntem olan Heck reaksiyonu hakkında etkileyici sayıda yayın yapılmıştır [13]. Palladyum katalizini içeren birçok kenetlenme reaksiyonunda, Heck-Mizoroki reaksiyonu hem akademik hem de endüstriyel laboratuvarlarda en yaygın kullanılan dönüşümlerden biri olarak kabul edilmektedir [56,57].

Heck reaksiyonu, alkenil, aril, alil, benzil, metil, alkoksikarbonilmetil, alkinil, bazı alkil, ve silil parçalarını çeşitli alkenlere bağlamak için kullanılabilir [13]. Özellikle bazı arilaldehidlerin hazırlanmasının zor olduğu durumlarda büyük sentetik değeri vardır [57]. Reaksiyonunun uygulamaları, çok çeşitli hidrokarbonların, yeni polimerlerin ve boyaların hazırlanmasından, doğal ürünlerin enantiyoselektif sentezi için gelişmiş stratejilere kadar uzanmaktadır. Ayrılan grubun doğası, reaksiyon hızını büyük ölçüde etkiler: aril iyodürler, bromürlerden daha hızlı reaksiyona girer ve aril klorürlerin, reaksiyon hızını arttırmak için özel katalizörler veya ligandlar ve yüksek sıcaklıklar kullanılmadığı sürece reaktivitesi iyi değildir [13,58]. Bu alandaki çalışmalarda elde edilen en büyük başarılarından biri, Heck reaksiyonlarını katı bazların varlığının büyük ölçüde hızlandırmasıdır [58].

### 2.3.6. Suzuki-Miyaura reaksiyonu

1979'da, Miyaura ve Suzuki, bir baz ve bir paladyum katalizörü varlığında, 1-alkenilboronik esterler ile 1-iyodo veya 1-bromo alkenlerin doğrudan çapraz bağlanma reaksiyonunu rapor ettiler (Şekil 2.11.) [47,59]. Son zamanlarda daha yaygın olarak "Suzuki kenetlenme reaksiyonu" olarak bilinen Suzuki-Miyaura reaksiyonu aril, vinil, alkil halojenürün organoboron reaktifleri gibi farklı reaktifler ile çeşitli organik kısımların birleştirilmesinde karbon-karbon bağlarının yapımı için en etkili yöntemlerden biri olarak kullanılmıştır [44,60,61].



X=halojen, OTf

Şekil 2.11. Suzuki reaksiyonu genel denklemi.

Organoboron bileşikleri ve organik elektrofilleri kullanan karbon-karbon kenetlenme reaksiyonları son zamanlarda yeni organik bileşiklerin yapımı için güçlü araçlar olarak kabul edilmişlerdir. Bu tür reaksiyonlar arasında, selektif olarak yüksek verimlerde simetrik ve simetrik olmayan birimler sağlamak için aromatik boronik asitler veya esterler ve aromatik elektrofiller arasındaki aromatik-aromatik (veya heteroaromatik) bağlamalar en çok kullanılmıştır. Biaril birimlerinin, farmasötik, herbisit ve doğal ürün bileşenleri gibi birçok bileşiğin yanı sıra, polimerlerin, moleküler teller ve sıvı kristallerin iletkenliği gibi mühendislik malzemelerinin bileşenleri olarak büyük ilgi görmüştür [43,62]. Böylelikle, bu yöntem organik sentezde oldukça yaygın bir kullanım alanına sahip olmuştur.

Suzuki çapraz bağlamanın, çeşitli fonksiyonel grupları tolere edebilen nispeten hafif reaksiyon koşulları nedeniyle farmasötik ara maddelerin ve ince kimyasalların birleştirici sentezleri için mükemmel bir prosedür olduğu kanıtlanmıştır [60]. Bir baz varlığında, halojenürler veya triflatlar içeren çeşitli organik elektrofiller ile farklı organoboron bileşik türleri arasındaki paladyum katalizli kenetlenme reaksiyonu, karbon-karbon bağlarının oluşumu için güçlü ve genel bir metodoloji sağlar.(sp<sup>2</sup>)

Karbon-Bor bileşikleri (örneğin aril ve 1-alkenilboron türevleri) ve ( $sp^3$ ) Karbon-Bor bileşikleri (alkilboron bileşikleri), seçici olarak yüksek verimlerde birleştirilmiş ürünler vermek için organik elektrofillerle kolayca çapraz bağlanırlar [43].

Boronik asit ve onun boronik ester türevleri yaygın olarak kullanılan bor bileşiklerindedir. Bu bileşikler, havanın mevcudiyetinden büyük ölçüde etkilenmez, toksik değildir, reaksiyonları hem sulu hem de heterojen koşullar altında kolay gerçekleştirir ve ticari olarak temin edilebilirler [43,47,60,61]. Alkinlerin ve alkenlerin hidroborasyonu, alkil ve alkenilboranların hazırlanma yöntemi olarak belirlenmiştir. Arilboranlar, arilboronik asitler ve onların esterleri (boronatlar) arillityum veya Grignard reaktifleri ile hazırlanmaktadır [61].

Paladyum bugüne kadar katalize edilmiş Suzuki kenetlenmesi için en çok çalışılan metaldir ve paladyumun hem sıfır değerli hem de iki değerli bileşikleri reaksiyon için katalizör olarak kullanılabilir [63,64].

## **BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM**

### **3.1. Materyal**

Dumlupınar Üniversitesi'nde çalışılan yeni tek dağılımlı heterojen nanoparçacıklı grafenoksit destekli paladyum (Pd/GO) katalizörü, hidrojenasyon ve kenetlenme reaksiyonlarında kullanılmıştır.

### **3.2. Yöntem**

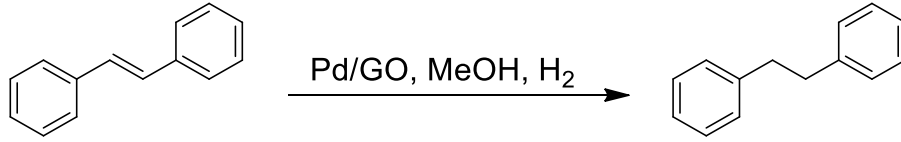
#### **3.2.1. Kullanılan cihaz ve kimyasallar**

Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar yellowline MSH basic marka karıştırıcılar, Heidolph MR Hei-Standard ısıtma cihazı, BUCHI Rotavapor R-114 marka döner buharlaştırıcı cihazı, OHAUS Analytical marka hassas terazi, NÜVE NF 200 santrifüj cihazı, VARIAN marka Infinity Plus model 300 MHz'lik NMR cihazı, CAMAG marka TLC cihazı ve plakaları için Fluka marka plakalar kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan çözücü ve kimyasallar Fluka, Merck ve Sigma firmalarından temin edilmiştir.

#### **3.2.2. Hidrojenasyon deneyleri**

##### **3.2.2.1. Doymamış bileşiklerin hidrojenasyonu**

Çeşitli moleküller üzerine hidrojenasyon için, substrat (1 mmol), 10 mL MeOH içerisinde, 7 mg Pd/GO, H<sub>2</sub> atmosferinde, 1 atm'de ve oda sıcaklığında karıştırıldı (Şekil 3.1.). Katalizör santrifüjlenerek uzaklaştırıldı ve madde vakumda konsantre edildi. Dönüşüm oranı <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrometresi ile belirlendi.

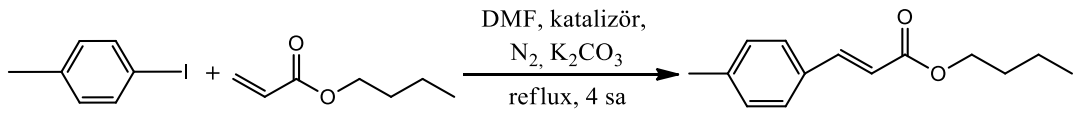


Şekil 3.1. Hidrojenasyon deneyleri genel denklemi

### 3.2.3. Kenetlenme deneyleri

#### 3.2.3.1. Heck reaksiyonu

Heck reaksiyonu için, 4-iyodotoluen (0,218 g, 1 mmol), bütüla akrilat (0,128g, 1 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,179 g, 1,4 mmol), Pd/GO (10 mg), DMF (10 mL) içerisinde, Ar atmosferde ve 80 °C'de, 4 saat reflux düzeneği kuruldu (Şekil 3.2.). Reaksiyon sonucunda oda sıcaklığına soğutulan karışım santrifüj edildi. Sıvı kısım etilasetat (EtOAc) ile çözüldü. 1 M hidroklorik asit (2x10 mL) ile ve sonra su (2x10 mL) ile yıkandı. Organik faz MgSO<sub>4</sub> üzerinde kurutulurak indirgenmiş basınç altında konsantre edildi. Ürün küçük bir silika jel pedinden (30:70, EtOAc:Hegzan) süzüldü ve ürün <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR ile analiz edildi.



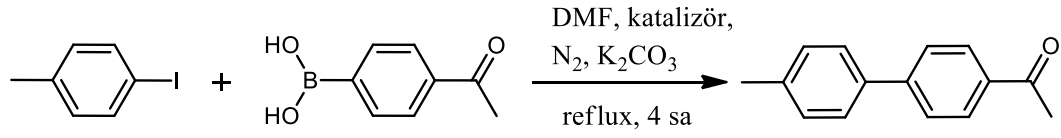
Şekil 3.2. Heck reaksiyonu için uygulanan denklem

#### 3.2.3.2. Suzuki reaksiyonu

Suzuki reaksiyonu için, 4-iyodotoluen (0,218 g, 1 mmol), 4-asetilfenilboronikasit (0,164 g, 1 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,179 g, 1,4 mmol), Pd/GO (10 mg), DMF (10 mL) içerisinde, N<sub>2</sub> atmosferde ve 110 °C'de reflux edildi (Şekil 3.3.). Reaksiyon sonucunda oda sıcaklığına soğutulan karışım santrifüj edildi. Madde etilasetat (EtOAc) ile çözüldü. 1 M hidroklorik asit (2x10 mL) ile ve sonra su (2x10 mL) ile yıkandı. Organik faz MgSO<sub>4</sub> üzerinde kurutulurak indirgenmiş basınç altında



konsantre edildi ve ürün, soluk sarı bir kristal verecek şekilde yeniden kristalleştirme yoluyla temizlendi.  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrometresi ile analiz edildi.



Şekil 3.3. Suzuki reaksiyonu için uygulanan denklem

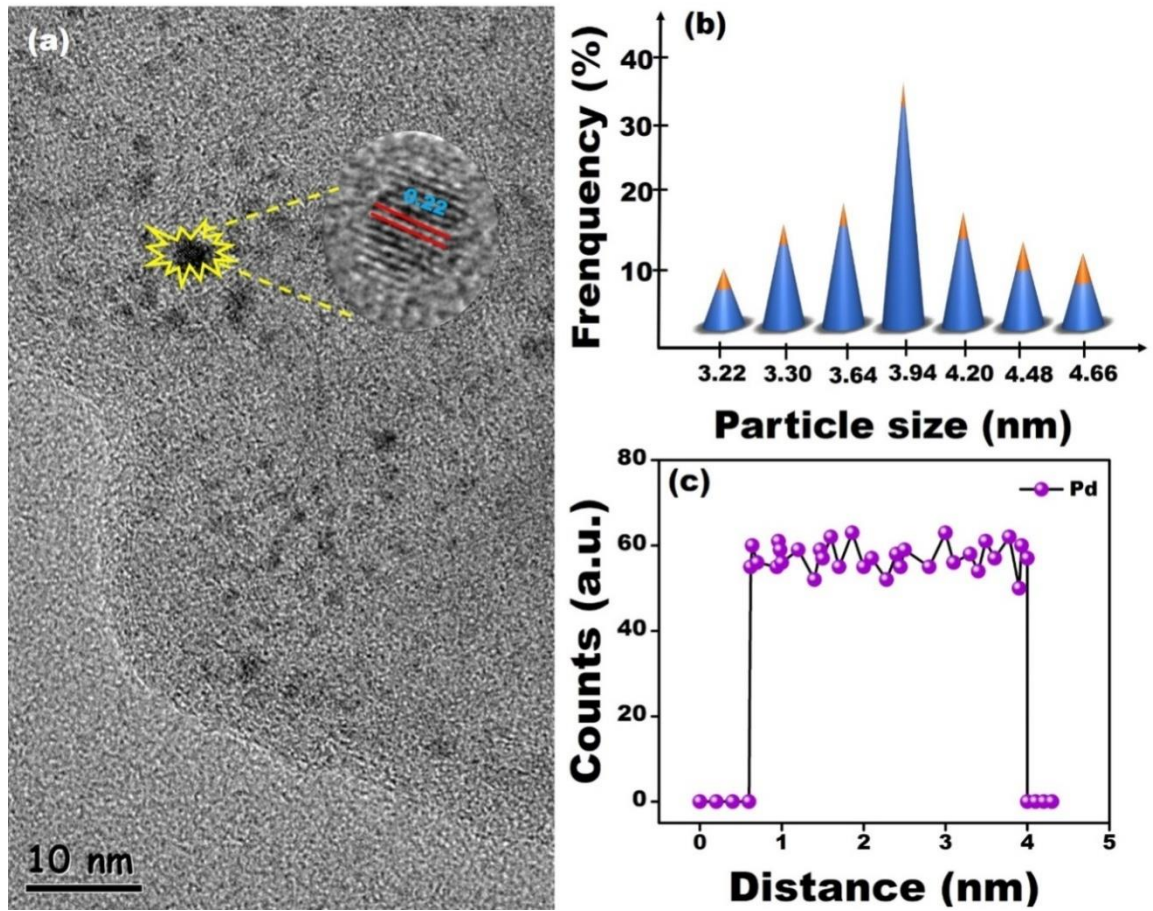
## BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1. Kullanılan katalizör hakkında bilgi

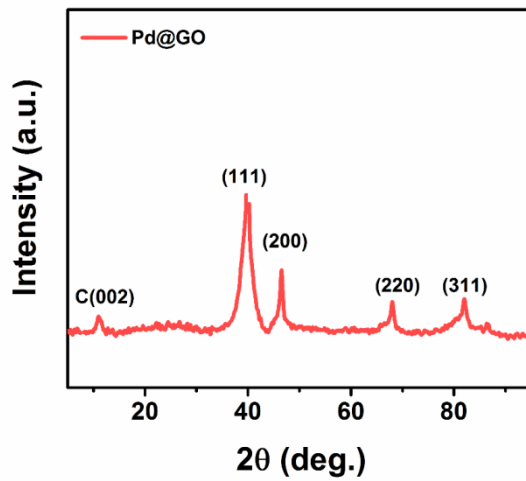
Tez çalışması kapsamında, Pd/GO sentezlenmiş olup Şekil 4.1.'de görüldüğü gibi Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) analizi ile parçacık boyutunun yaklaşık 3.94 nm olduğu görülmüştür. Elektronenerji kaybı spektroskopisi sonuçları, hazırlanan nanoparçacıkların içeriğinde paladyum varlığını ispatlaması açısından oldukça önemlidir. Ayrıca, X-ışını kırınımı çalışmaları yapılmış ve hazırlanan nanokatalizörün yüzey merkezli kübik yapıya sahip olduğu ve Kristal parçacık boyutunun TEM'de elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür (Şekil 4.2.).

Hazırlanan nanokatalizörün kimyasal bileşimleri hakkında bilgi elde etmek ve element analizi için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır. Veriler, katalizörlerde çoğunlukla paladyumun metalik halde bulunduğu, fakat az miktarda 2+ yükseltgenme basamağına da rastlandığı görülmüştür. (Şekil 4.3.).

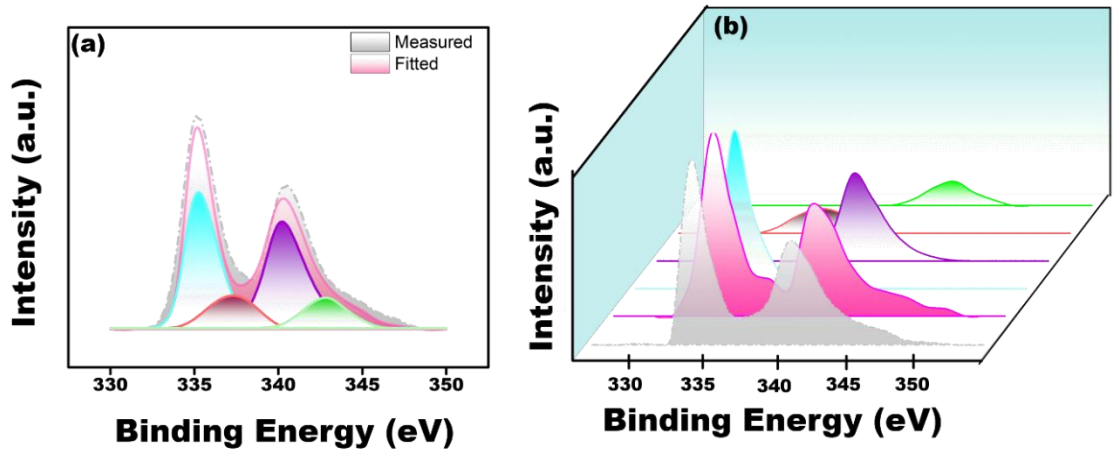
Son olarak belirtilen nanokatalizör için, Raman spektrumu ölçümleri yapılmış ve 1350 ve 1600  $\text{cm}^{-1}$  aralığında iki ayrı sinyal görülmüştür ki bunlar D ve G bandlarına karşılık gelmektedir. Şekil 4.4.'ten de görülebileceği gibi D/G oranındaki değişme destek malzemesi olan grafen oksitin katalizörle birlikte olduğunu açıkça göstermektedir.



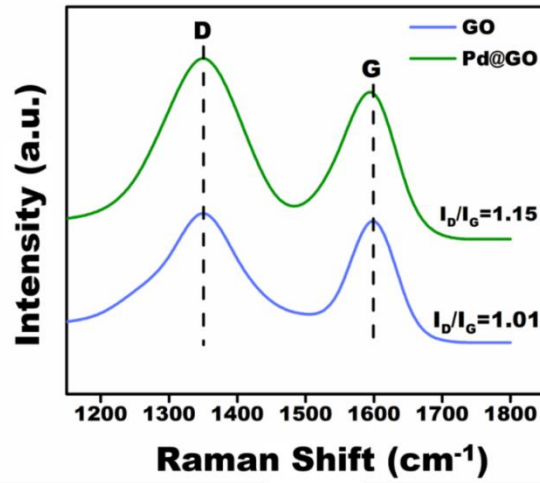
Şekil 4.1. (a) Hazırlanan katalizörün TEM görüntüsü, (b) Parçacık boyutu histogramı, (c) Elektronenerji kaybı spektrumu çizgi profili



Şekil 4.2. Hazırlanan katalizörün XRD deseni



Şekil 4.3. Hazırlanan katalizörün XPS spektrumları, (a) Pd 3p bölgesi, (b) 3 boyutlu gösterimi



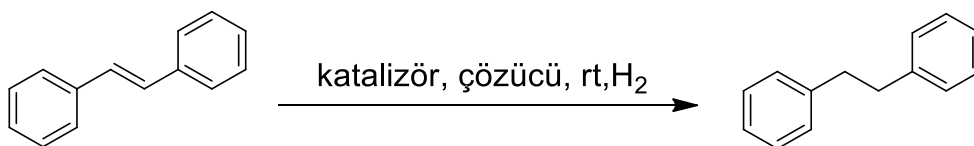
Şekil 4.4. GO ve Pd@GO'nun Raman spektrumları

## 4.2. Hidrojenasyon

Dumlupınar Üniversitesi'nden Sayın Doç. Dr. Fatih Şen ve ekibi tarafından hazırlanan Pd/GO katalizörü ile çeşitli çözücüler ve katalizör miktarı için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Karakterizasyon deneylerinden sonra farklı moleküller üzerine katalizörün seçicilik ve dönüşüm etkinlikleri incelenmiştir.

#### 4.2.1. Hidrojenasyon deneyi optimizasyonu ve kapsamı

İlk olarak katalizörün en iyi çalıştığı koşulların belirlenmesi için çözücü ve katalizör miktarı üzerine deneyler yapılmıştır. Temel substrat olarak *trans*-stilben alınmış ve ideal çözücü *trans*-stilben için THF, EtOH, MeOH ve aseton gibi farklı çözücüler ile yapılan reaksiyonlar izlenerek belirlenmiştir. Reaksiyon ise *trans*-stilben (1 mmol), 10 mL çözücü içerisinde çözülerek, 7 mg Pd/GO, H<sub>2</sub> atmosferi ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.5.). Reaksiyon TLC analizi ile takip edilmiştir. Dönüşüm en hızlı şekilde MeOH ve aseton ile 60 dakika içinde tamamlanırken EtOH ve THF için tam dönüşüm sırasıyla 75 dakika ve 90 dakika içinde sağlamıştır. Asetonun toksisitesinden dolayı, ileri reaksiyonlar için ideal çözücü olarak MeOH kullanılmıştır (Tablo 4.1.).



Şekil 4.5. Hidrojenasyon reaksiyon koşulları

Tablo 4.1. Katalizörün uygun çalışma koşullarının belirlenmesi için kullanılan çözücüler. <sup>a</sup>

Deney	Çözücü (10 ml)	Süre (dk)	Dönüşüm (%)
1	THF	15	11
2	THF	30	54
3	THF	60	78
<b>4</b>	<b>THF</b>	<b>90</b>	<b>&gt;99</b>
5	EtOH	15	13
6	EtOH	30	27
7	EtOH	60	95
<b>8</b>	<b>EtOH</b>	<b>75</b>	<b>&gt;99</b>
9	MeOH	15	31
10	MeOH	30	94
<b>11</b>	<b>MeOH</b>	<b>60</b>	<b>&gt;99</b>
12	Aseton	15	47
13	Aseton	30	92
<b>14</b>	<b>Aseton</b>	<b>60</b>	<b>&gt;99</b>

a: reaksiyon koşulları: 1 mmol *trans*-stilben, 10 ml çözücü, 7 mg Pd/GO katalizörü ve 1 atm H<sub>2</sub>, oda koşullarında.

İdeal katalizör miktarını belirlemek için 7 mg, 15 mg ve 20 mg'lık çeşitli deneyler de yapılmıştır. 1 saat boyunca 7 mg, 40 dakika boyunca 15 mg ve 30 dakika boyunca 20 mg ile tam bir dönüşüm sağlanmıştır. Dönüşüm oranı, katalizör miktarı arttıkça artarken, daha fazla ekonomik koşul sağlamak için ileriki deneylerde 7 mg katalizör kullanılmıştır (Tablo 4.2.).

Tablo 3.2. Uygun katalizör miktarı için yapılan deneyler.<sup>a</sup>

Çalışma	Katalizör Miktarı (mg)	MeOH (mL)	Süre (dk)	Dönüşüm (%)
<b>1</b>	<b>7</b>	<b>10</b>	<b>60</b>	<b>&gt;99</b>
<b>2</b>	7	40	90	>99
<b>3</b>	15	10	40	>99
<b>4</b>	20	10	30	>99

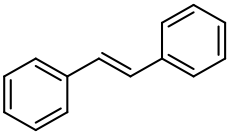
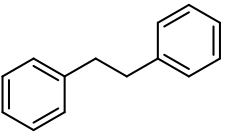
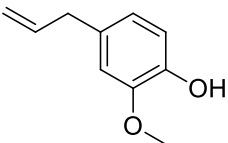
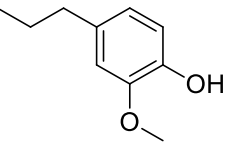
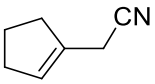
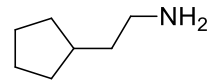
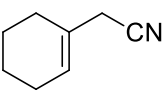
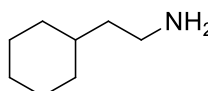
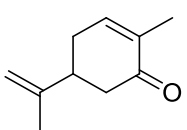
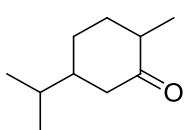
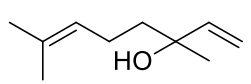
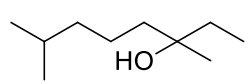
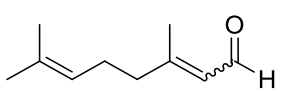
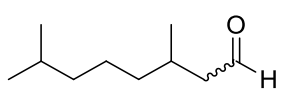
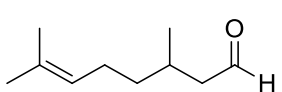
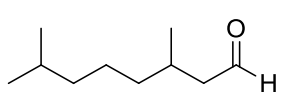
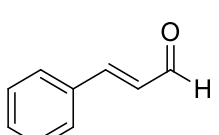
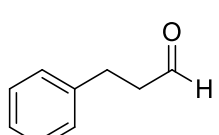
a: reaksiyon koşulları: 1 mmol trans-stilben, farklı miktarlarda Pd/GO, 10 mL MeOH, 1 atm H<sub>2</sub>, oda sıcaklığında.

Sonuç olarak, optimum durum 1 mmol substrat için 1 saat içinde, 7 mg katalizör ile MeOH olarak belirlenmiştir. Uygun miktarda çözücü, 10 mL ve 40 mL MeOH ile yapılan reaksiyonlarla tanımlanmıştır. 40 mL MeOH kullanıldığında, dönüşüm 90 dakika içinde tamamlanırken 10 mL MeOH kullanıldığında, dönüşüm 60 dakika içinde tamamlanmıştır (Tablo 4.2.). İleri reaksiyonlarda çözücü miktarı 10 mL olarak kullanılmıştır.

Bu katalitik yöntemin kapsamı, çeşitli doymamış bileşiklerin hidrojenasyon reaksiyonlarında bu katalizörün mevcudiyeti ile incelenmiştir. Zincir veya siklik, izole veya konjuge alken, alkin, nitril veya karbonil grupları gibi değişik substitüentler içeren 11 farklı bileşik ile test edilmiştir (Tablo 4.3.).

Tablo 4.3.'te gösterilen moleküller üzerinde alken, alkin ve nitril grupları indirgenirken, aldehit içeren karbonil grupları indirgenmemiştir. Pd/C ile katalize edilen hidrojenasyon reaksiyonlarında da benzer seçicilik gözlenmektedir [13,30,34,65,66]. Beklenen şekilde seçicilik gösteren katalizör, dönüşümleri kısa sürede gerçekleştirmiştir.

Tablo 4.3. Yeni Pd/GO kullanılarak çeşitli doymamış bağlara yapılan katalitik hidrojenasyon, süreleri ve dönüşümleri.<sup>a,b</sup>

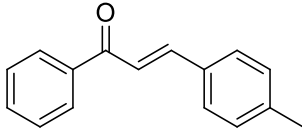
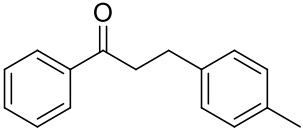
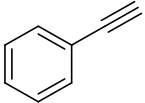
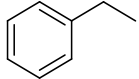
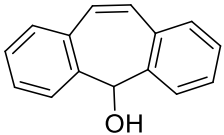
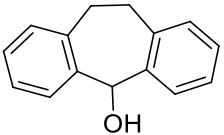
Çalışma	Madde	Ürün	Süre (dk) <sup>c</sup>	Dönüşüm (%)
1			60	>99
2			60	>99
3			90	>99
4			90	>99
5			60	>99
6			90	>99
7			120	>99
8			120	>99
9			120	>99

a: reaksiyon koşulları: 1 mmol substrat, 20 mL MeOH, 7mg Pd/GO katalizör, 1 atm H<sub>2</sub> basıncı altında oda sıcaklığında karıştırıldı.

b: <sup>1</sup>H NMR spektroskopisi ile belirlenen dönüşüm oranları.

c: reaksiyon sürelerine TLC analizi ile belirlendi.

Tablo 4.3. (Devamı)

Çalışma	Madde	Ürün	Süre (dk) <sup>c</sup>	Dönüşüm (%)
10			180	>99
11			180	>99
12			240	>99

a: reaksiyon koşulları: 1 mmol substrat, 20 mL MeOH, 7mg Pd/GO katalizör, 1 atm H<sub>2</sub> basıncı altında oda sıcaklığında karıştırıldı.

b: <sup>1</sup>H NMR spektroskopisi ile belirlenen dönüşüm oranları.

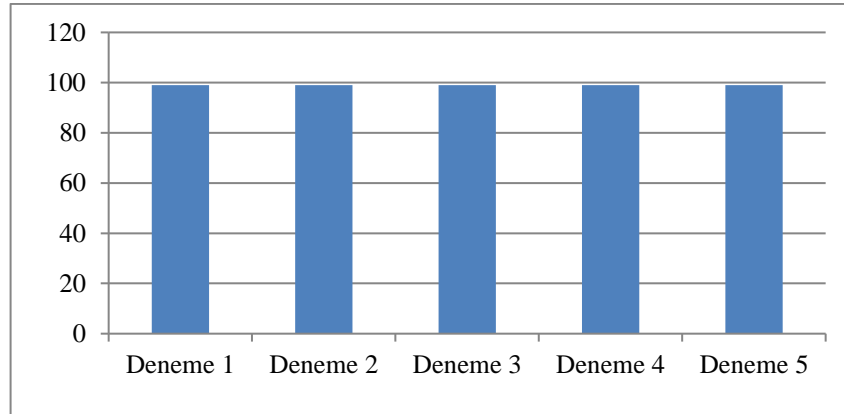
c: reaksiyon sürelerine TLC analizi ile belirlendi.

#### 4.2.2. Tekrar kullanılabilirlik

Hidrojenasyon reaksiyonları sonucunda santrifüjlenerek ortamdan alınan Pd/GO'ya EtOH (3x5 mL), aseton ve su ile yıkama işlemi yapılarak havada kurutulmuştur. Temizlenen katalizöre belirlenen koşullarda hidrojenasyon reaksiyonu uygulanmıştır. Katalizörün, verimlilik kaybı olmadan art arda en az beş deney kullanılabildiği kanıtlanmıştır. Tablo 4.4.'ten de görüldüğü gibi, yapılan tekrar kullanılabilirlik deneylerinin her birinde beklenen dönüşümler sağlanmıştır.



Tablo 4.4. Tekrar kullanılabilirlik grafiđi.



### 4.3. Kenetlenme Reaksiyonları

Yeni tek dağılımlı heterojen nanoparçacık Pd/GO katalizörünün Pd/C'nin kullanıldığı birçok reaksiyonda kullanılabileceği görülmüştür. Bu açıdan, katalizör olarak Pd/C ile yapılabilen Heck ve Suzuki-Miyaura reaksiyonları, yeni Pd/GO varlığında başarılı bir şekilde test edilmiştir.

#### 4.3.1. Heck reaksiyonu

Heck reaksiyonunda, 4-iyodotoluen ile butilakrilat arasında kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir [35,67,68]. Çözücü olarak DMF, baz olarak  $K_2CO_3$  kullanılmıştır [69,70,71].  $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR spektroskopisi ile analiz edilen soluk sarı viskoz ürün, %95,9 verimle 4 saatlik reaksiyon sonucunda elde edilmiştir.

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_H$ : 7.66 (d, 1H,  $J=16,0$  Hz), 7.42 (d, 2H,  $J=8,0$  Hz), 7.19 (d, 2H,  $J=8,0$  Hz), 6.40 (d, 1H,  $J=16,0$  Hz), 4.20 (t, 2H,  $J=6,7$ ), 2.37 (s, 3H), 1.69 (td, 2H,  $J=6,7$  Hz,  $J=15,0$  Hz), 1.44 (qd, 2H,  $J=7,3$  Hz,  $J=14,6$  Hz), 0.96 (t, 3H,  $J=7,3$  Hz).

$^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_C$ : 167.5, 144.7, 140.8, 131.9, 129.8, 128.2, 117.3, 64.5, 31.0, 21.7, 19.4, 14.0.

### 4.3.2. Suzuki reaksiyonu

Suzuki reaksiyonunda, 4-iyodotoluen ile 4-asetilfenilboronik asit arasında reaksiyon gerçekleştirilmiştir [35,44,72,73]. Çözücü olarak DMF, baz olarak  $K_2CO_3$  kullanılmıştır [71,73,74]. Madde  $^1H$  ve  $^{13}C$  ile analiz edilmiş, sarı katı ürün, 6 saatte %96,8 verimle elde edilmiştir.

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_H$ : 8.02 (d, 2H, J=8,2 Hz), 7.67 (d, 2H, J=8,2 Hz), 7.53 (d, 2H, J=8,1 Hz), 7.28 (d, 2H, J=7,9 Hz), 2.63 (s, 3H), 2.41 (s, 3H).

$^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_C$ : 198.0, 145.9, 138.4, 137.1, 135.7, 129.9, 129.1, 127.3, 127.1, 26.9, 21.4.

## BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yeni Pd/GO katalizörün katalitik hidrojenasyonda heterojen bir katalizör olarak kullanılabilirliği ve kenetlenme reaksiyonlarındaki etkinliği incelenmiştir.

Hidrojenasyon reaksiyonları sonucunda alken, alkin ve nitril grupları indirgenirken, aldehit içeren karbonil grupları indirgenmemiştir. Bu seçicilik, Pd/C katalizli reaksiyonların gösterdiği şekilde olduğundan hem endüstriyel olarak hem de araştırma laboratuvarlarındaki kullanımı için önem taşımaktadır.

Hidrojenasyon katalizörlerinin geliştirilmesinde ılımlı koşullar sağlamanın yanı sıra, etkili ve tekrar kullanılabilir olması bir diğer dikkat çeken özelliktir. Katalizörün tekrarlı kullanımlarda aktivite kaybetmeden reaksiyonları tamamlaması ekonomik olarak yararlılığının kanıtıdır.

Hidrojenasyonda yüksek paladyum katalizör maliyeti, yüksek basınç ve yüksek sıcaklıklarda yanıcı hidrojen gazı kullanma zorunluluğu ciddi bir dezavantajdır. Bu nedenle, reaksiyonda kullanılan sıcaklığın etkisi büyüktür. Yeni Pd/GO'nun oda sıcaklığında yüksek etkinlik göstermesi ve nano boyutta olması bu noktada reaksiyonun hem ekonomisi hem de kolaylığı anlamında büyük önem taşımaktadır. Sonuçlar, yeni geliştirilen katalitik yöntemin, endüstride hidrojenleme için en yaygın kullanılan katalizör olan Pd/C'na alternatif olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Yeni Pd/GO katalizörü ayrıca, Suzuki-Miyaura ve Heck tipi kenetlenme reaksiyonlarında yüksek verim sağladığından etkin bir katalizör olduğunu kanıtlamaktadır. Paladyum tarafından katalize edilen diğer kenetlenme reaksiyonları, Stille, Kumada, Negishi ve Hiyama reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonların PdNP'ler veya paladyum kompleksleri tarafından katalize edilemeyeceğine inanmak için hiçbir

neden yoktur. Buradan hareketle yeni Pd/GO katalizörün bu kenetlenme reaksiyonlarını da katalizleyeceği öngörülmektedir.

Sonuç olarak, yeni Pd/GO, düşük katalitik yükleme ile oda sıcaklığında aktivite etkinliği, etkinliğini kaybetmeden tekrarlı kullanım olanağı ile klasik paladyum katalizörlere çevre dostu bir alternatif olarak sunulmuştur.

## KAYNAKLAR

- [1] Palladium-Catalyzed Carbonylation Reactions of Aryl Halides and Related Compounds. Anne Brennführer, Helfried Neumann, Matthias Beller. 2009, *Angewandte Chemie International Edition*, s. 48(23): 4114-4133.
- [2] Gerhard Ertl, Helmuth Knözinger, Ferdi Schüth, Jens Weitkamp. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim, Germany : Second, Completely Revised and Enlarged Edition, 2008. 978-3-527-31241-2.
- [3] Calvin H. Bartholomew, Robert J. Farrauto. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. s.l. : Second Edition, 2008. 13 978-0-471-45713-8.
- [4] Busca, Guido. *Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour*. s.l. : Elsevier, 2014. 978-0-444-59524-9.
- [5] Palladium in organic synthesis: fundamental transformations and domino processes. Giovanni Poli, Giuliano Giambastiani, Andreas Heumann. 33, s.l. : In *Tetrahedron Symposia-in-Print*, 2000, Cilt 56. 0040-4020.
- [6] Santen, Rutger van. *Catalysis in perspective: Historic review*. [yazan] M., Renken, A., van Santen, R., Beller, M., Renken, A., Van Santen, R. Beller. *Catalysis: From Principles to Applications*. s.l. : 1st ed., 2012.
- [7] *A brief history of catalysis*. Bård Lindström, Lars J. Pettersson. 4, s.l. : Cattech Springer, 2003, Cilt 7.
- [8] *The history of catalysis. From the beginning to Nobel Prizes*. Wisniak, Jaime. 1, s.l. : Educación química, 2010, Cilt 21. 0187-893-X
- [9] *Whither Goest Thou, Catalysis*. Augustine, Robert L. 12, s.l. : *Catalysis Letters*, 2016, Cilt 146. 2393-2416.
- [10] Tsuji, Jiro. *Palladium reagents and catalysts*. s.l. : Wiley & Sons, 1995.
- [11] *Transition metal reagents and catalysts: innovations in organic synthesis*. s.l. : John Wiley & Sons, 2002.

- [12] Ei-ichi Negishi, Armin de Meijere. Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis. s.l. : Wiley-Interscience, 2002.
- [13] Maitlis, Peter. Metal Complexes: The Organic Chemistry of Palladium. s.l. : Elsevier, 2012.
- [14] William P. Griffith, Stephen D. Robinson. Pd palladium: palladium compounds. s.l. : Springer Science & Business Media, 2013.
- [15] Schmal, Martin. Heterogeneous catalysis and its industrial applications. Switzerland. s.l. : Springer, 2016. 978-3-319-09249-2.
- [16] The preparation of palladium nanoparticles. Cookson, James. 2, s.l. : Johnson Matthey, 2012, Cilt 56.
- [17] Gerard V. Smith, Ferenc Notheisz. Heterogeneous catalysis in organic chemistry. s.l. : Academic Press, 1999.
- [18] Development of the Applications of Palladium on Charcoal in Organic Synthesis. Xiang Liua, Didier Astruc. 18, s.l. : Advanced Synthesis & Catalysis, 2018, Cilt 360.
- [19] Daniel L. Fedlheim, Colby A. Foss. Metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications. s.l. : CRC press, 2001. 0-8247-0604-8.
- [20] Redox synthesis and high catalytic efficiency of transition-metal nanoparticle–graphene oxide nanocomposites. Changlong Wang, Roberto Ciganda, Luis Yate, Jimena Tuninetti, Victoria Shalabaeva, Lionel Salmon, Sergio Moya, Jaime Ruiza Didier Astruc. 41, s.l. : Journal of Materials Chemistry A, 2017, Cilt 5.
- [21] Ashik, U. P. M. Nanomaterials as Catalysts. [yazan] Anchu Viswan, Shinji Kudo, Jun-ichiro Hayashi U.P.M. Ashik. In Applications of Nanomaterials. s.l. : Woodhead Publishing, 2018.
- [22] Palladium Nanoparticles Supported on Magnetic Carbon-Coated Cobalt Nanobeads: Highly Active and Recyclable Catalysts for Alkene Hydrogenation. Quirin M. Kainz, Roland Linhardt, Robert N. Grass, Gianvito Vilé, Javier Pérez-Ramírez, Wendelin J. Stark, Oliver Reiser. 14, s.l. : Advanced Functional Materials, 2014, Cilt 24.
- [23] Chintamani Nagesa Ramachandra Rao, Ajay K. Sood (ed). Graphene: synthesis, properties, and phenomena. s.l. : John Wiley & Sons, 2013. 978-3-527-33258-8.
- [24] Ray, Sekhar Chandra. Applications of graphene and graphene-oxide based nanomaterials. s.l. : William Andrew, 2015. 978-0-323-37521-4.

- [25] Assessing biocompatibility of graphene oxide-based nanocarriers: a review. Siaw Fui Kiew, et al. 217-228, s.l. : Journal of Controlled Release, 2016, Cilt 226.
- [26] Synthesis and catalytic application of Pd nanoparticles in graphite oxide. Á. Mastalir, Z. Király, A. Patzko, I. Dékány & P. L'Argentiere. 12, s.l. : Carbon, 2008, Cilt 46.
- [27] NISHIMURA, Shigeo. Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation dor organic synthesis. New York : AWiley-Interscience Publication, 2001.
- [28] Rylander, Paul N. Hydrogenation methods. s.l. : Academic Press, 1990. 0-12-605365-0.
- [29] Heterogeneous catalytic hydrogenation. Nerozzi, Fabrizio. 4, s.l. : Platinum Metals Review, 2012, Cilt 56.
- [30] Mihaly Bartok, Arpad Molnar. s.l. : PATAI's Chemistry of Functional Groups, John Wiley & Sons, 2009.
- [31] Hydrogenation in the Vitamins and Fine Chemicals Industry –An Overview. Werner Bonrath, Jonathan Medlock, Jan Schütz, Bettina Wüstenberg, Thomas Netscher. s.l. : In Hydrogenation. InTech, 2012.
- [32] The reductive amination of aldehydes and ketones and the hydrogenation of nitriles: mechanistic aspects and selectivity control. Silvia Gomez, Peters A. Joop, Thomas Maschmeyer. 10, s.l. : Advanced Synthesis & Catalysis , 2002, Cilt 344.
- [33] Homogeneous and heterogeneous hydrogenation of nitriles in a liquid phase: chemical, mechanistic, and catalytic aspects. Claude De Bellefon, Pierre Fouilloux. 3, s.l. : Catalysis Reviews, 1994, Cilt 36.
- [34] Recent advances in transition metal-catalyzed hydrogenation of nitriles. Dattatraya B. Bagal, Bhanage M. Bhalchandra. 5, s.l. : Advanced Synthesis & Catalysis, 2015, Cilt 357.
- [35] Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in total synthesis. Nicolaou, K. C., Paul G. Bulger, David Sarlah. 29, s.l. : Angewandte Chemie International Edition, 2005, Cilt 44.
- [36] Oxime Palladacycles: Stable and Efficient Catalysts for Carbon– Carbon Coupling Reactions. Diego A. Alonso, Carmen Nájera, Ma Carmen Pacheco. 13, s.l. : Organic letters, 2000, Cilt 2.

- [37] Palladium nanoparticles as efficient green homogeneous and heterogeneous carbon– carbon coupling precatalysts: A unifying view. Astruc, Didier. 6, s.l. : Inorganic Chemistry, 2007, Cilt 46.
- [38] The Heck–Mizoroki cross-coupling reaction: a mechanistic perspective. Jonathan P. Knowles, Andrew Whiting. 1, s.l. : Organic & biomolecular chemistry, 2007, Cilt 5.
- [39] Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. Richard F. Heck, J. P. Nolley. 14, s.l. : The Journal of Organic Chemistry, 1972, Cilt 37.
- [40] Development of Pd–Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp<sup>2</sup>-carbon halides. Sonogashira, Kenkichi. 1-2, s.l. : Journal of organometallic chemistry, 2002, Cilt 653.
- [41] Catalytic performance studies of new Pd and Pt schiff base complexes covalently immobilized on magnetite nanoparticles as the environmentally friendly and magnetically recoverable nanocatalyst in C–C cross coupling reactions. G. Rezaei, A. Naghipour, A. Fakhri. 2, s.l. : Catalysis Letters, 2018, Cilt 148.
- [42] Cross-Coupling Reactions Of Organoboranes: An Easy Way To Construct C-C Bonds (Nobel Lecture). Suzuki, Akira. 30, s.l. : Angewandte Chemie International Edition, 2011, Cilt 50
- [43] Suzuki cross coupling reaction-a review. S. S. Gujral, S. Khatri, P. Riyal, V. Gahlot. 4, s.l. : Indo Global Journal of Pharmaceutical Sciences, 2012, Cilt 2.
- [44] Efficient cross-coupling of aryl chlorides with aryl Grignard reagents (Kumada reaction) mediated by a palladium/imidazolium chloride system. Jimkun Huang, Steven P. Nolan. 42, s.l. : Journal of the American Chemical Society, 1999, Cilt 121.
- [45] Nickel and palladium complex catalyzed cross-coupling reactions of organometallic reagents with organic halides. Kumada, Makoto. 3, s.l. : Pure and Applied Chemistry, 1980, Cilt 52.
- [46] Laszlo Kurti, Barbara Czakó. Strategic applications of named reactions in organic synthesis. s.l. : Elsevier, 2005. 0-12-429785-4 .
- [47] Recent advances in Sonogashira reactions. Rafael Chinchilla, Nájera Carmen. 10, s.l. : Chemical Society Reviews, 2011, Cilt 40.
- [48] Palladium-based catalytic systems for the synthesis of conjugated enynes by Sonogashira reactions and related alkynylation. Henri Doucet, Jean Cyrille Hiesro. 6, s.l. : Angewandte Chemie International Edition, 2007, Cilt 46.



- [49] Pd/P (t-Bu) 3: a mild and general catalyst for Stille reactions of aryl chlorides and aryl bromides. Adam F. Littke, Schwarz Lothar, C. Fu Gregory. 22, s.l. : Journal of the American Chemical Society , 2002, Cilt 124.
- [50] A practical heterogeneous catalyst for the Suzuki, Sonogashira, and Stille coupling reactions of unreactive aryl chlorides. Myung-Jong Jin, Dong-Hwan Lee. 6, s.l. : Angewandte Chemie, 2010, Cilt 122.
- [51] An extremely active catalyst for the Negishi cross-coupling reaction. Jacqueline E. Milne, Stephen L. Buchwald. 40, s.l. : Journal of the American Chemical Society, 2004, Cilt 126.
- [52] Cross-couplings of unactivated secondary alkyl halides: room-temperature nickel-catalyzed Negishi reactions of alkyl bromides and iodides. Jianrong Zhou, Gregory C. Fu. 48, s.l. : Journal of the American Chemical Society, 2003, Cilt 125.
- [53] Palladium nanoscale catalysts in ionic liquids: coupling and hydrogenation reactions. Martin H. G. Precht, Scholten D. Jackson, Jairton Dupont. s.l. : Ionic Liquids: Applications and Perspectives. IntechOpen, 2011.
- [54] Non-conventional methodologies for transition-metal catalysed carbon–carbon coupling: A critical overview. Part 1: The Heck reaction. Francisco Alonso, Irina P. Beletskaya, Miguel Yus. 50, s.l. : Tetrahedron, 2005, Cilt 61.
- [55] Recent advances in the Heck-Matsuda reaction in heterocyclic chemistry. François-Xavier Felpin, Luma Nassar-Hardy, François Le Callonnec, Eric Fouquet. 67, s.l. : Tetrahedron, 2011, Cilt 16.
- [56] Heterogeneous Heck reaction catalyzed by Pd/C in ionic liquid. Hisahiro Hagiwara, Yumiko Shimizu, Takashi Hoshi, Toshio Suzuki, Masayoshi Ando, Keisuke Ohkubo, Chiaki Yokoyama. 26, s.l. : Tetrahedron Letters, 2001, Cilt 42.
- [57] Carbon– carbon coupling reactions catalyzed by heterogeneous palladium catalysts. Lunxiang Yin, Jürgen Liebscher. 1, s.l. : Chemical Reviews, 2007, Cilt 107.
- [58] Cross-coupling reaction of organoboron compounds via base-assisted transmetalation to palladium (II) complexes. Miyaura, Norio. 1-2, s.l. : Journal of organometallic chemistry, 2002, Cilt 653.
- [59] Suzuki-Miyaura Cross-Coupling With Quasi-Heterogeneous. David A. Conlon, Brenda Pipik, Simone Ferdinand, Carl R. LeBlond, John R., Bill Izzo, Paul Collins, Guo-Jie Ho, J. Michael Williams, Yao-Jun, Yongkui Sun. 8, s.l. : Advanced Synthesis & Catalysis, 2003, Cilt 345.

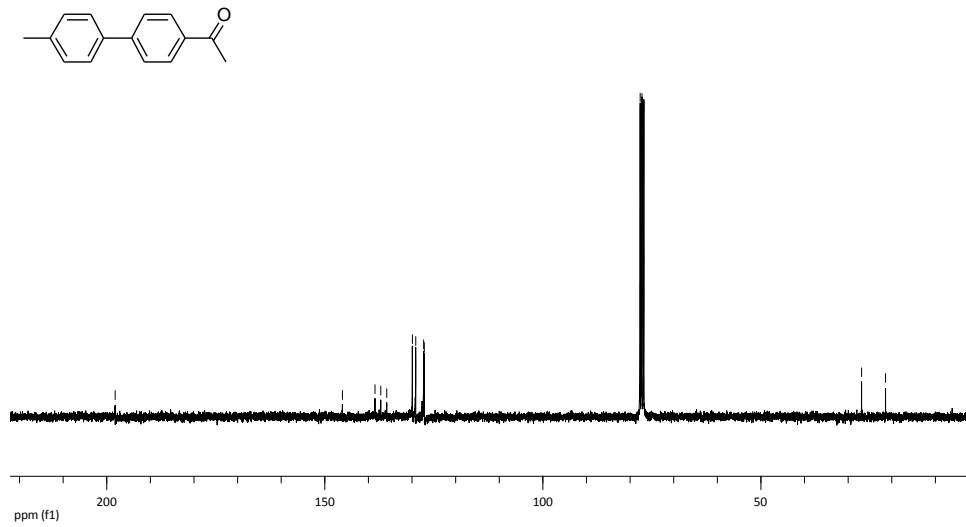
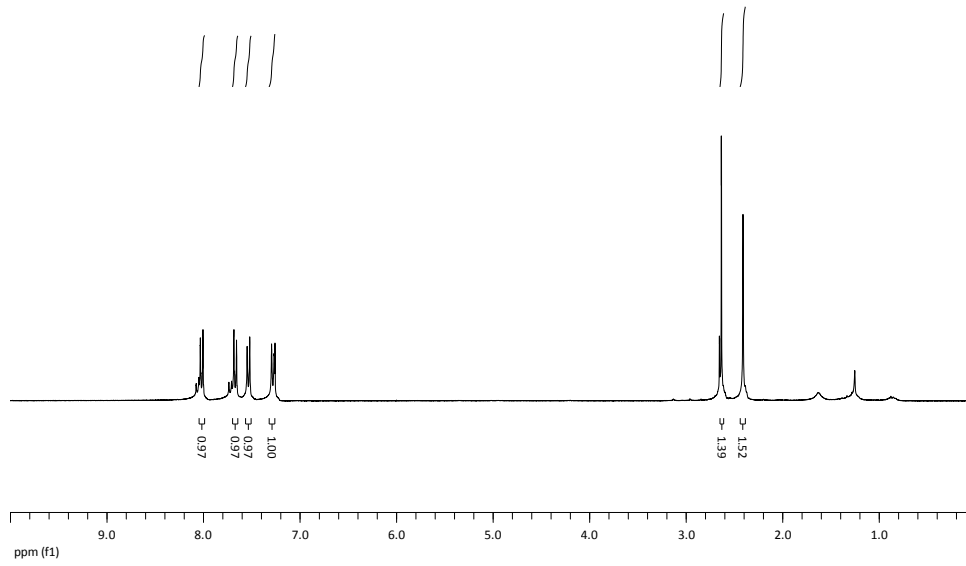
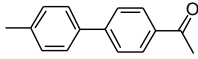
- [60] Tsuji, Jiro. Palladium reagents and catalysts: new perspectives for the 21st century. s.l. : John Wiley & Sons, 2006.
- [61] Fabrication of hollow palladium spheres and their successful application to the recyclable heterogeneous catalyst for Suzuki coupling reactions. Sang-Wook Kim, Minsuk Kim, Wha Young Lee, Taeghwan Hyeon. 26, s.l. : Journal of the American Chemical Society, 2002, Cilt 124.
- [62] Liane M. Rossi, Natalia J. S. Costa, Jones Limberger, Adriano L. Monteiro. Nanocatalysts for the Suzuki Coupling Reactions. s.l. : Nanocatalysis Synthesis and Applications, 2013.
- [63] Anny Jutand, Guillaume Lefevre. Transition Metal Catalyzed Carbon-Carbon Cross Coupling. s.l. : Arene Chemistry: Reaction Mechanisms and Methods for Aromatic Compounds, 2015.
- [64] On the role of promoters in hydrogenations on metals;  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated aldehydes and ketones. Ponc, V. 48, s.l. : Applied Catalysis A: General, 1997, Cilt 27.
- [65] Selective heterogeneous catalytic hydrogenation of nitriles to primary amines in liquid phase: Part I. Hydrogenation of benzonitrile over palladium. László Hegedűs, Tibor Máthé. 2, s.l. : Applied Catalysis A: General, 2005, Cilt 296.
- [66] Palladium-catalyzed vinylation of organic halides. Heck, Richard F. 27, s.l. : Organic Reactions, 2004.
- [67] Anionic Pd (0) and Pd (II) intermediates in palladium-catalyzed Heck and cross-coupling reactions. Christian Amatore, Anny Jutand. 5, s.l. : Accounts of chemical research, 2000, Cilt 33.
- [68] Highly stereospecific palladium-catalysed vinylation of vinylic halides under solid-liquid phase transfer conditions. Jeffery, Tuyêt. 22, s.l. : Tetrahedron letters, 1985, Cilt 26.
- [69] Microwave-assisted synthesis of palladium nanoparticles supported on graphene: A highly active and recyclable catalyst for carbon-carbon cross-coupling reactions. Ali R. Siamaki, Abd El Rahman S. Khder, Victor Abdelsayed, M. Samy El-Shall, B. Frank Gupton. 1, s.l. : Journal of catalysis, 2011, Cilt 279.
- [70] Magnetically thiamine palladium complex nanocomposites as an effective recyclable catalyst for facile sonochemical cross coupling reaction. Hossein Naeimi, Fatemeh Kiani. 3, s.l. : Applied Organometallic Chemistry, 2019, Cilt 33. e4742.
- [71] Metal and Semiconductor Nanoparticles Supported on Graphene for Applications in Heterogeneous Catalysis. el-Shall, M. Samy. Virginia : In PHYSICS,

CHEMISTRY AND APPLICATIONS OF NANOSTRUCTURES:  
PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL CONFERENCE NANOMEETING–  
2015 , 2015.

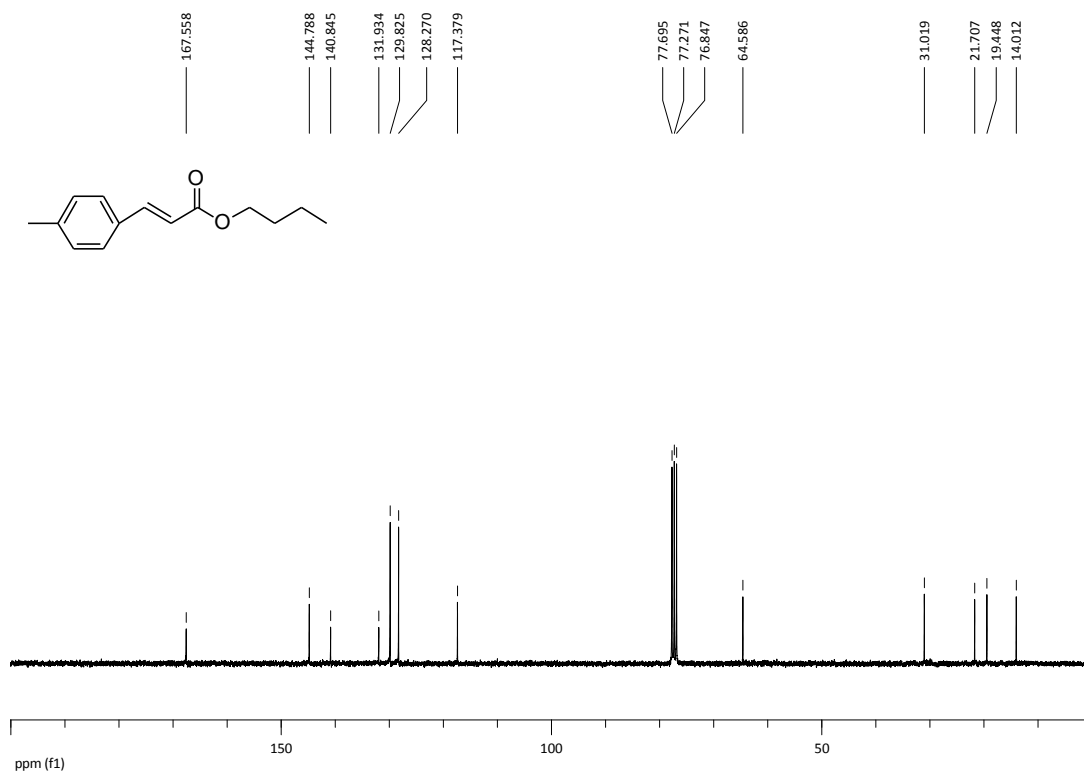
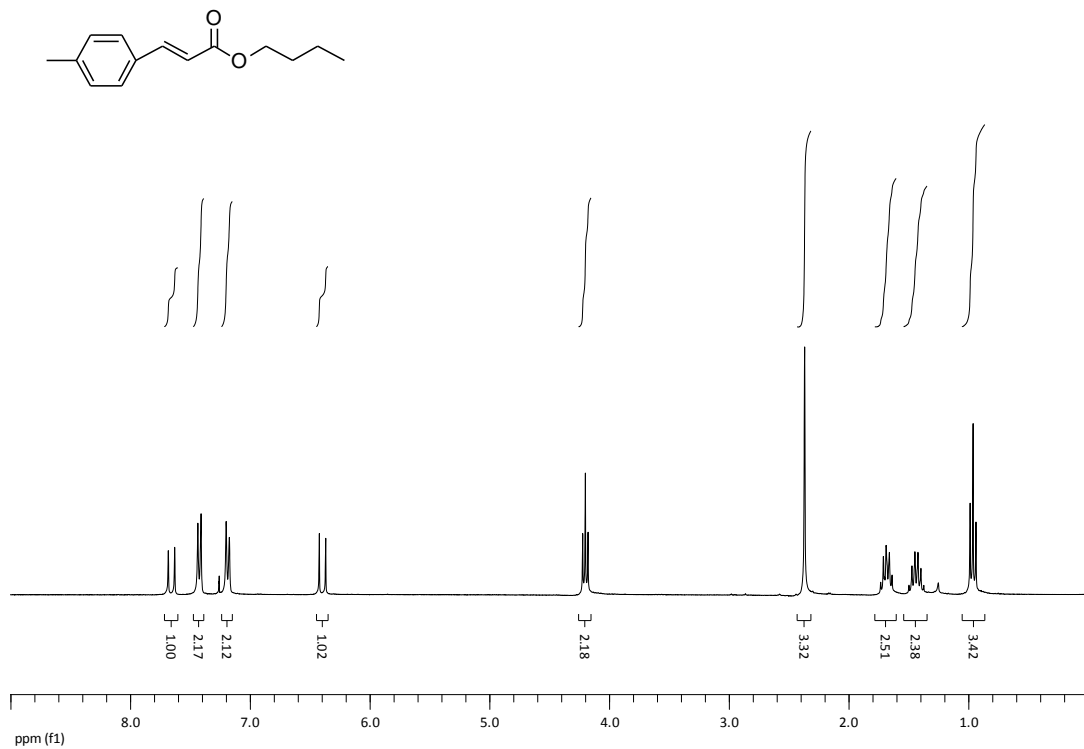
- [72] Pd nanoparticles for C–C coupling reactions. Angelica Balanta, Cyril Godard, Carmen Claver. 10, s.l. : Chemical Society Reviews, 2011, Cilt 40.
- [73] Anchoring of palladium onto surface of porous metal–organic framework through post-synthesis modification and studies on Suzuki and Stille coupling reactions under heterogeneous condition. Debraj Saha, Rupam Sen, Tanmoy Maity, Subratanath Koner. 9, s.l. : Langmuir, 2013, Cilt 29.
- [74] Pd/C: an old catalyst for new applications–its use for the Suzuki–Miyaura reaction. François-Xavier Felpin, Tahar Ayad, Soumya Mitra. 12, s.l. : European journal of organic chemistry, 2006, Cilt 2006.

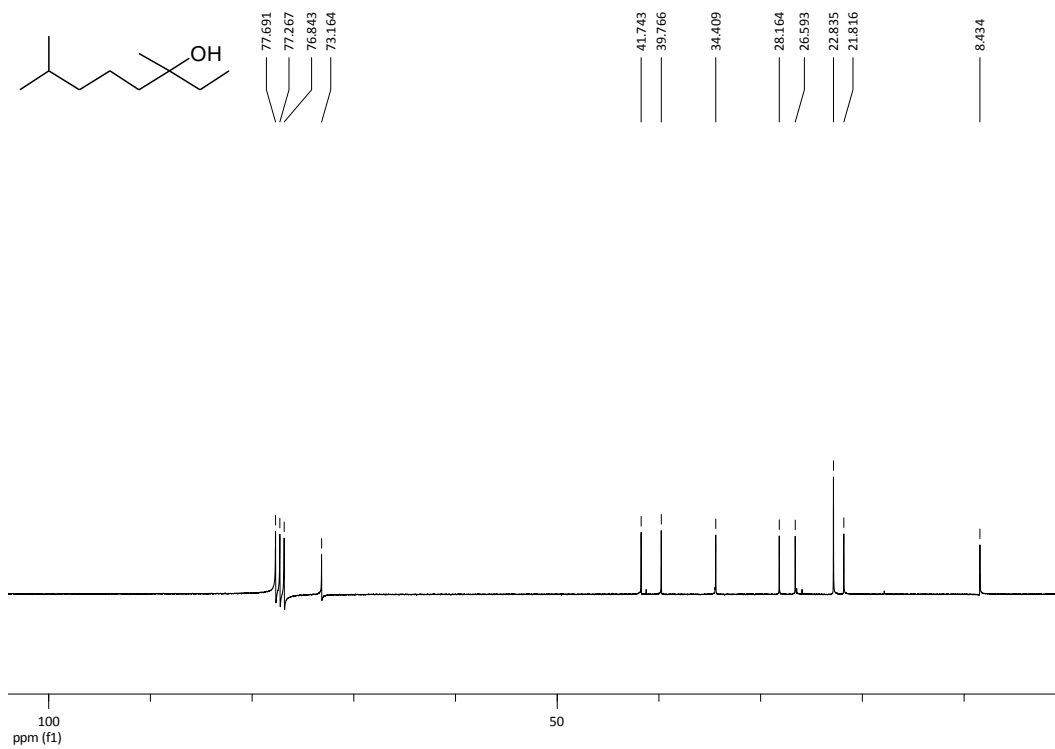
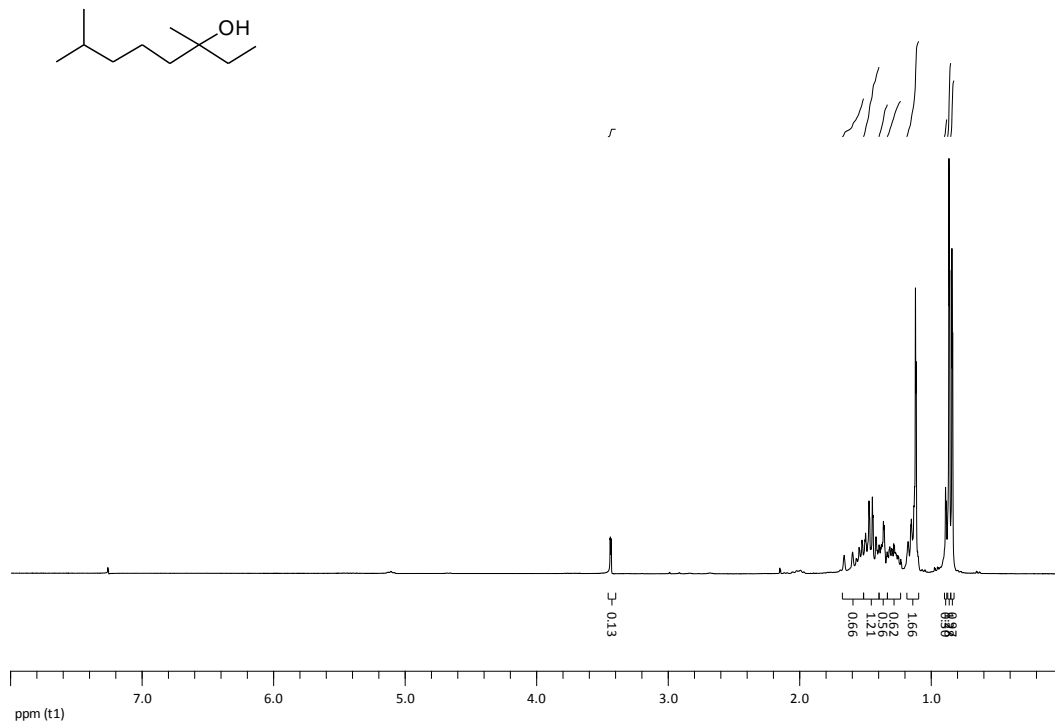
# EKLER

## EK 1: 4-asetil-4'-metilbifenil (Suzuki Reaksiyonu) $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları

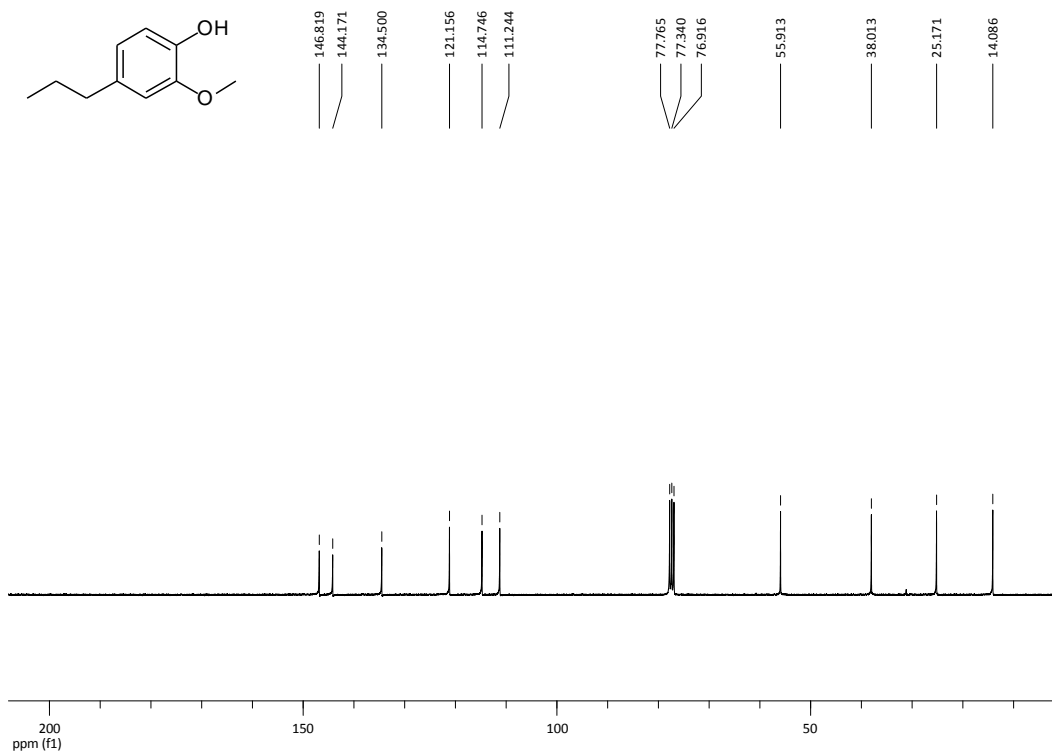
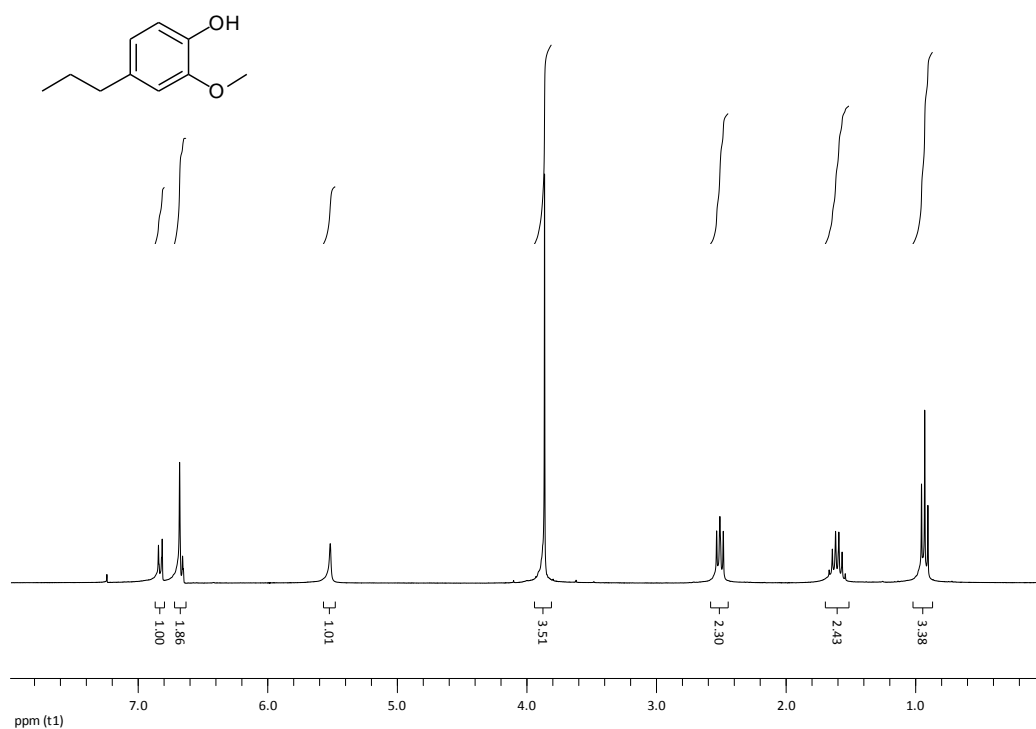


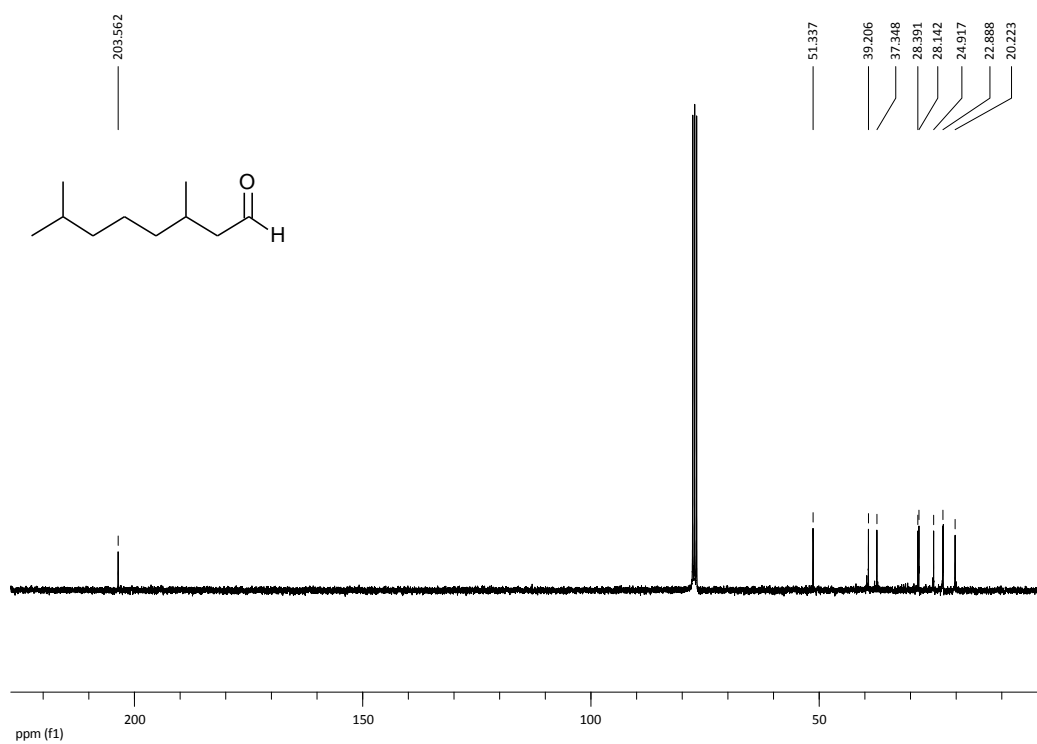
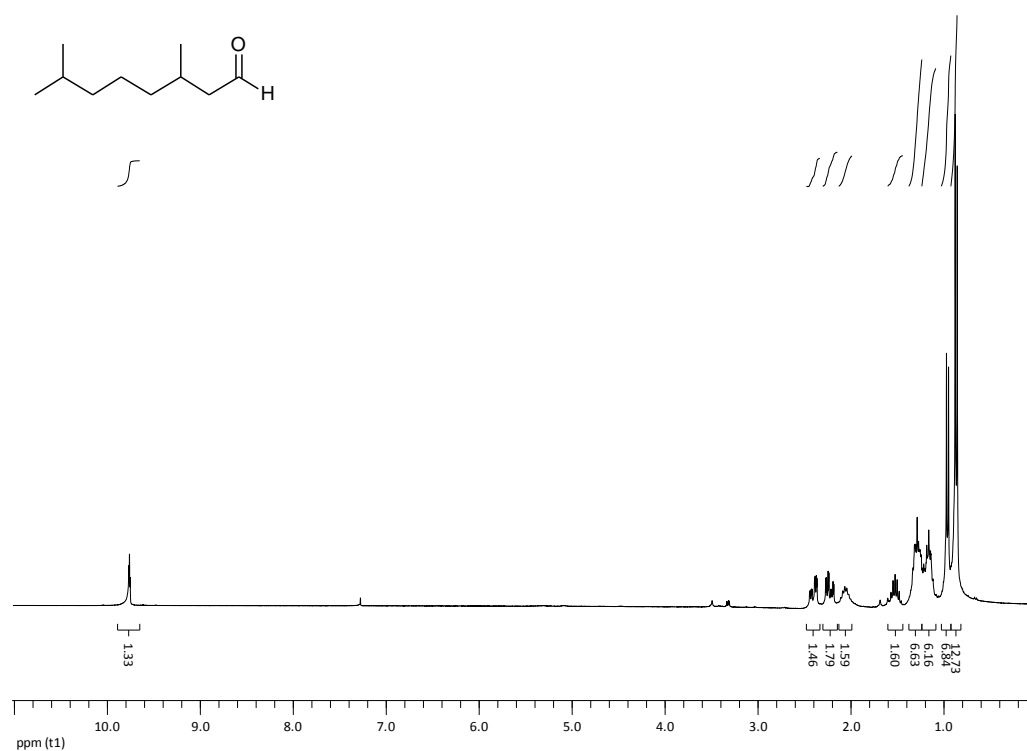
**EK 2:** 4-Metilsinnamik asid bütül ester (Heck Reaksiyonu)  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları.



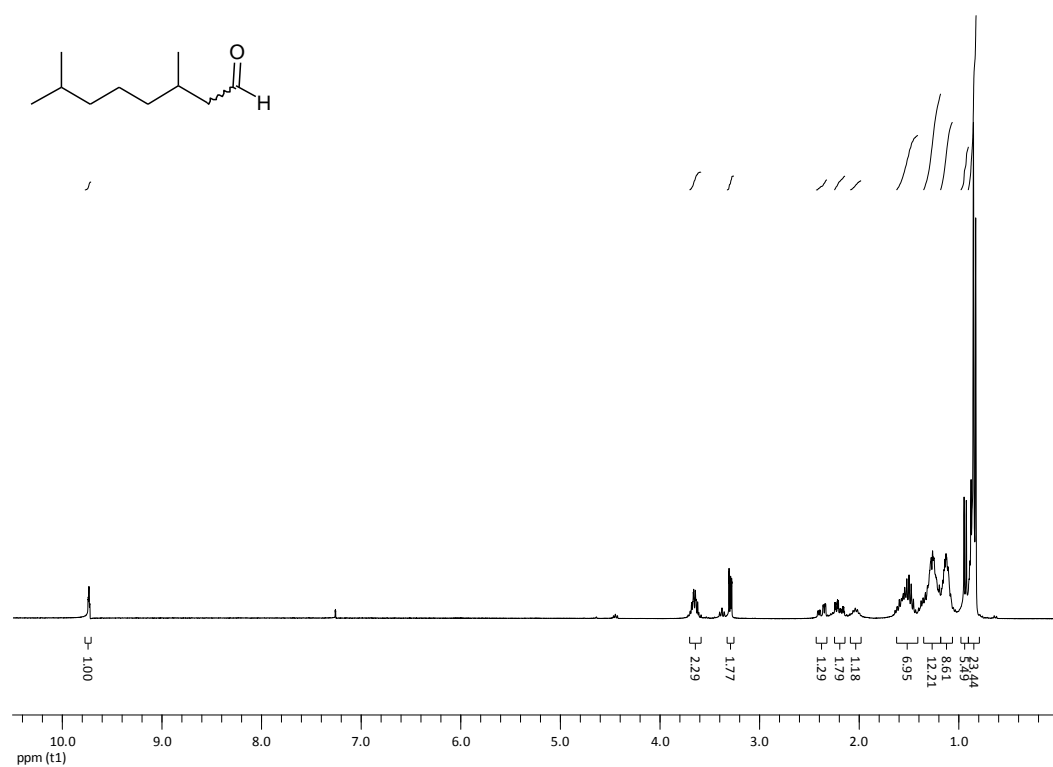
**EK 3:** 2,6-Dimetil-6-oktanol (linalol)  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları.

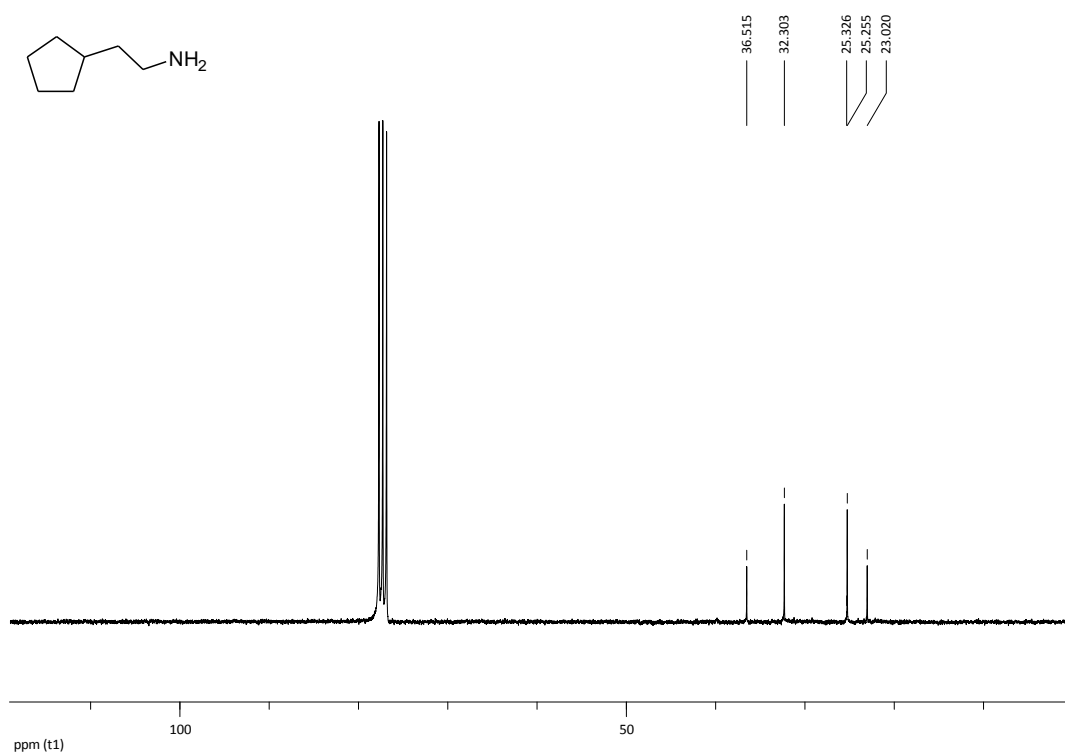
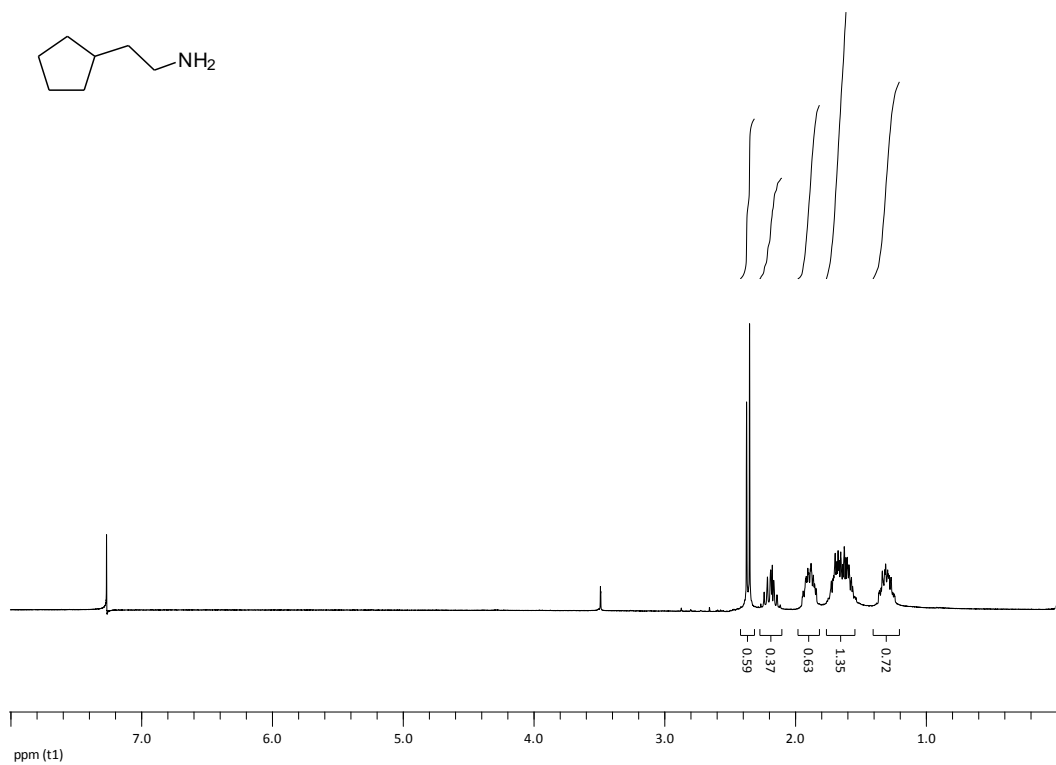
**EK 4:** 2-metoksi-4-propilfenol (eugenol)  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spekturumları.

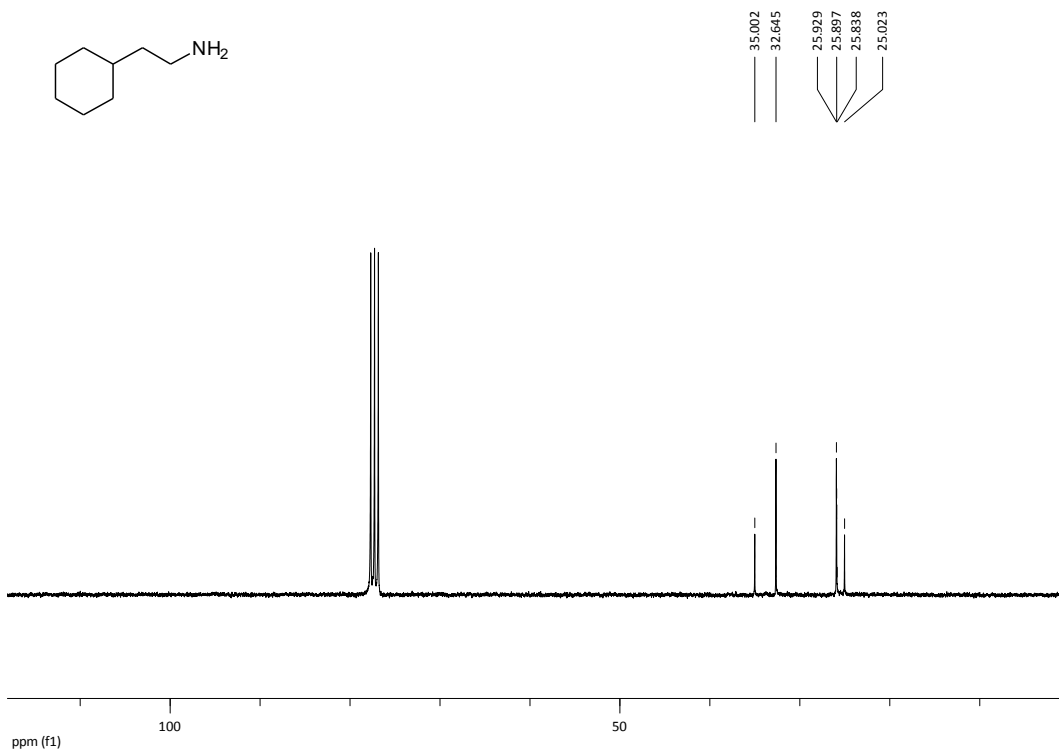
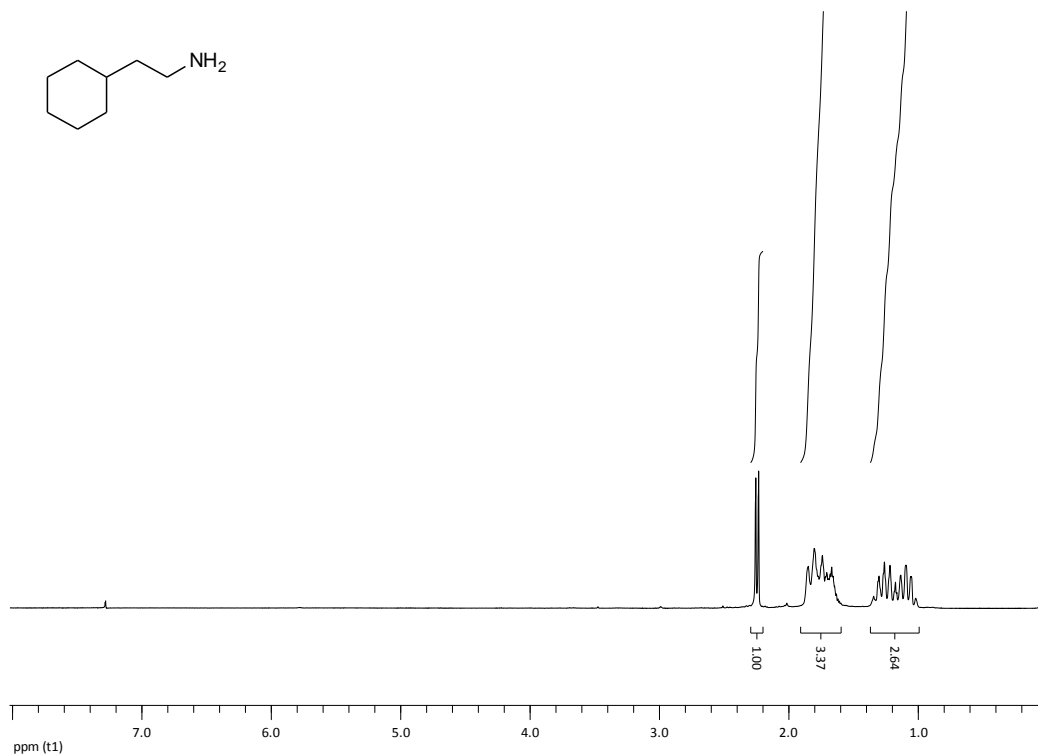


**EK 5:** 3,7-dimetiloktanal (sitronellal)  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları.

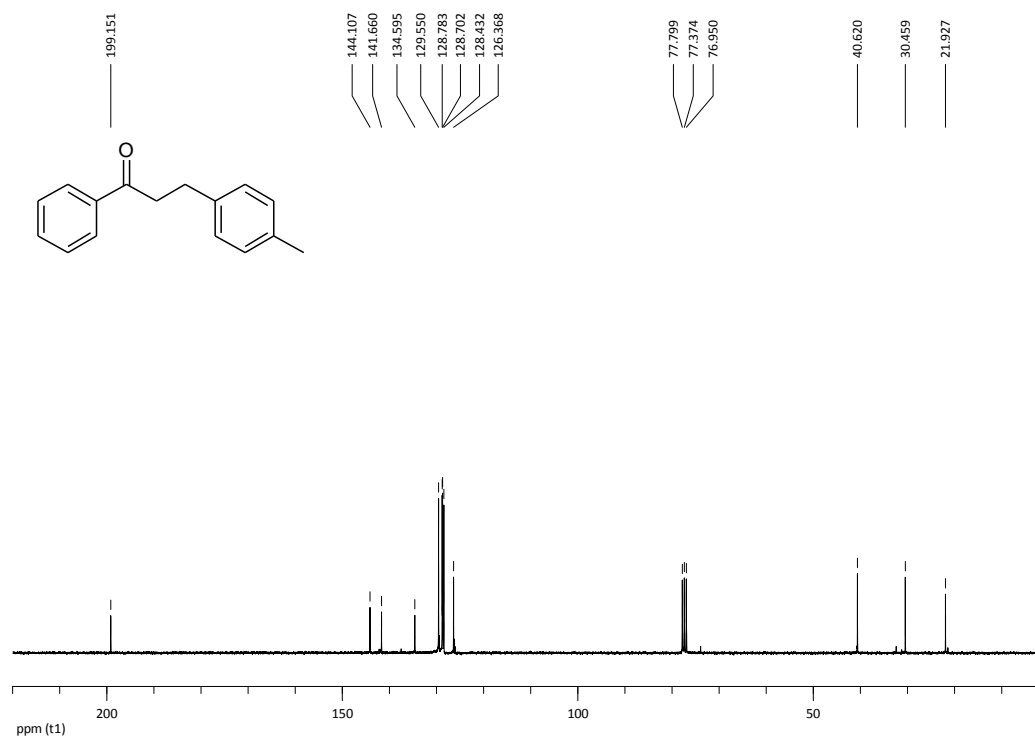
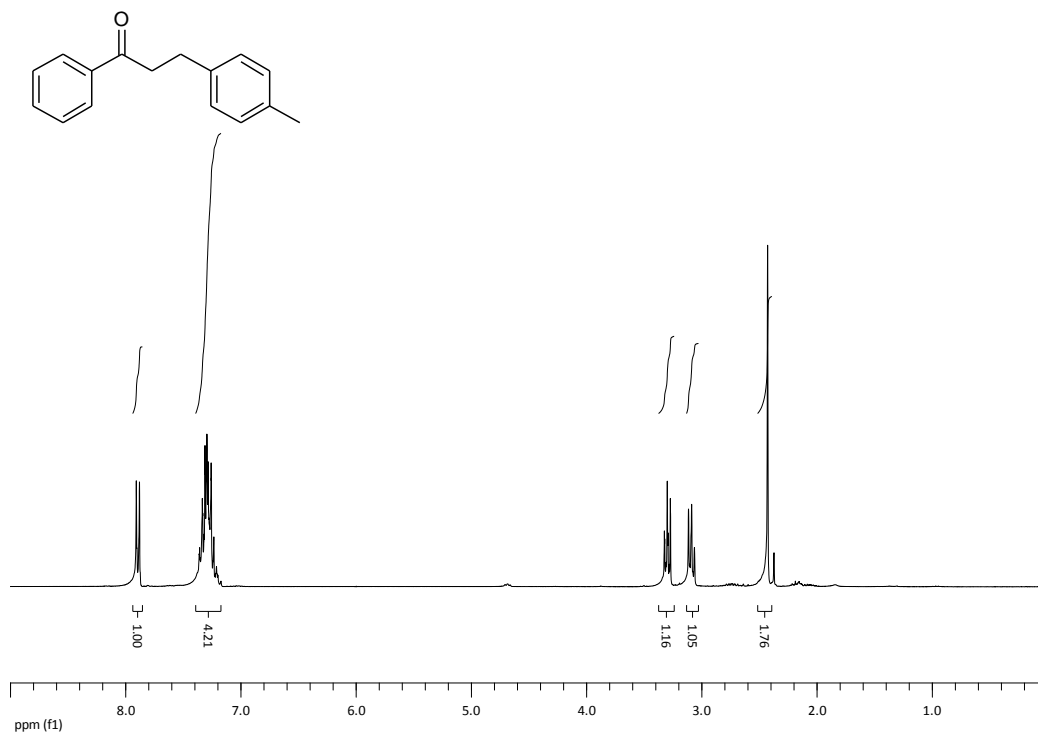


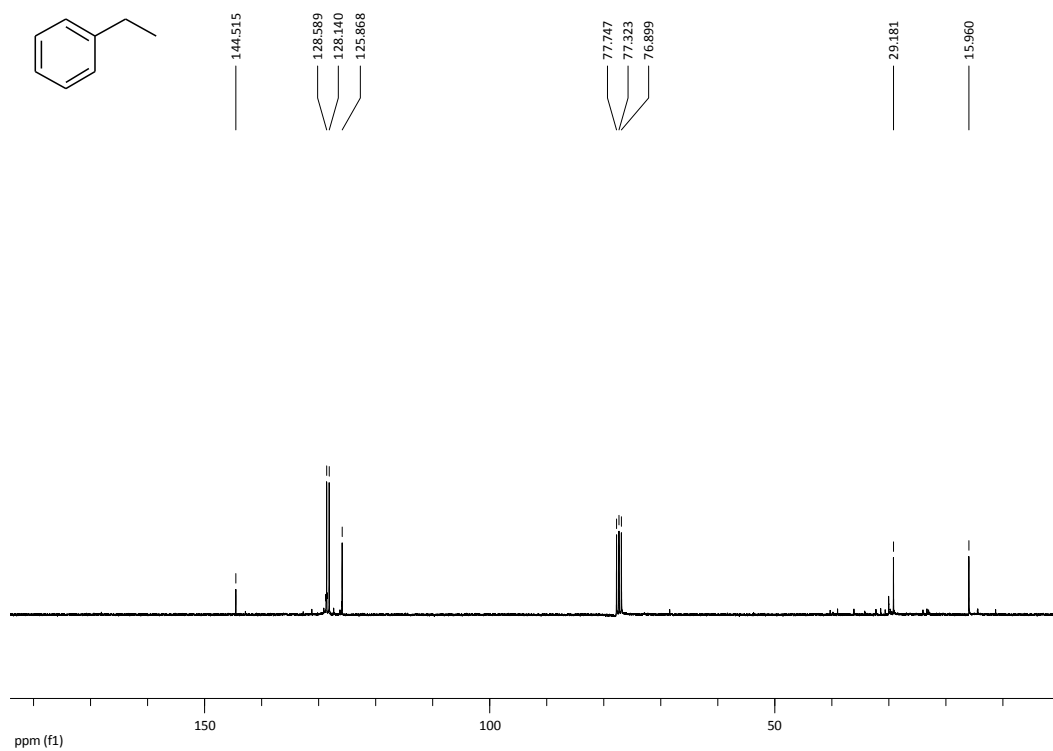
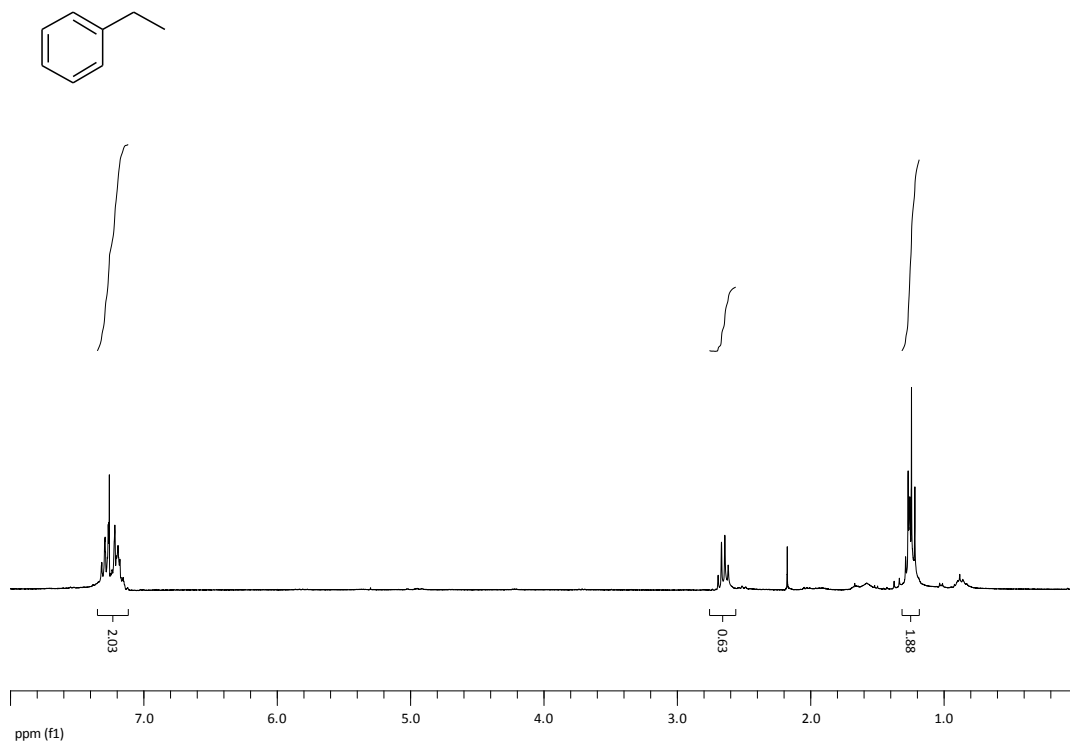
**EK 6:** 3,7-dimetiloktanal (sital)  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları.

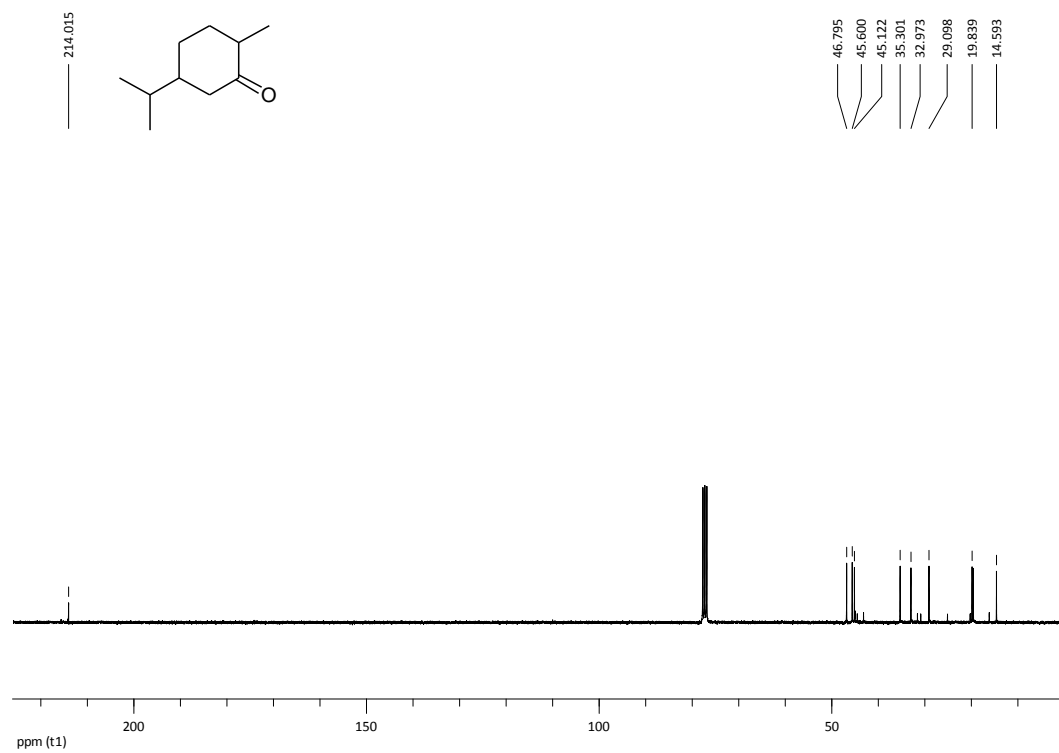
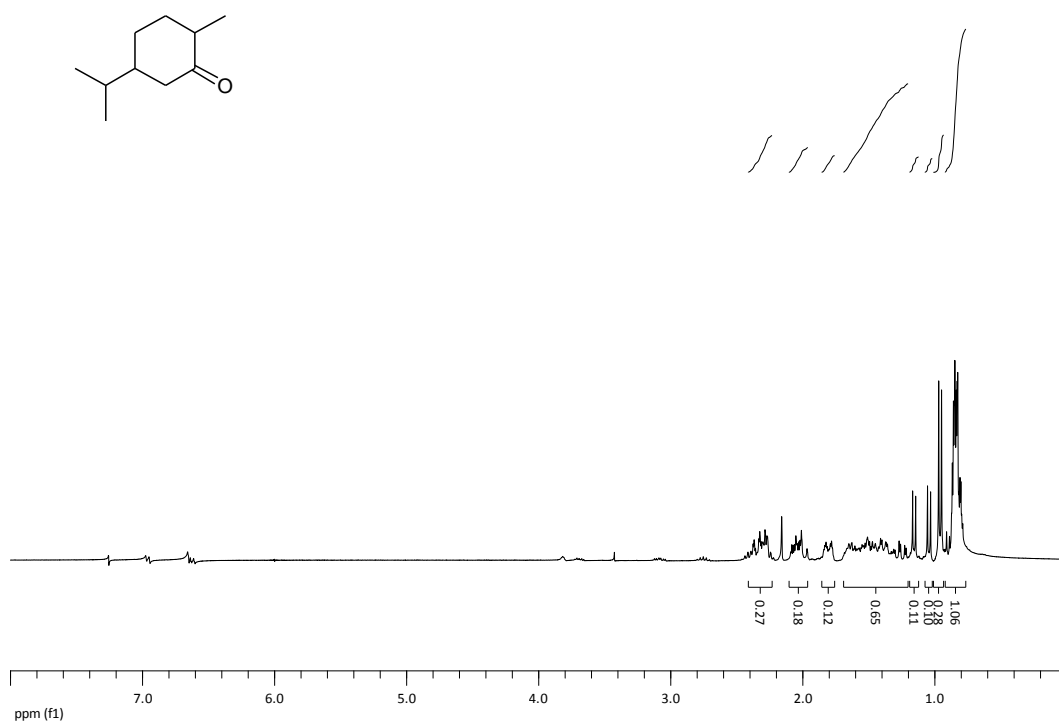
**EK 7:** 1-siklopentanetanamin (1-siklopentenasetonitril)  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spekturumları.

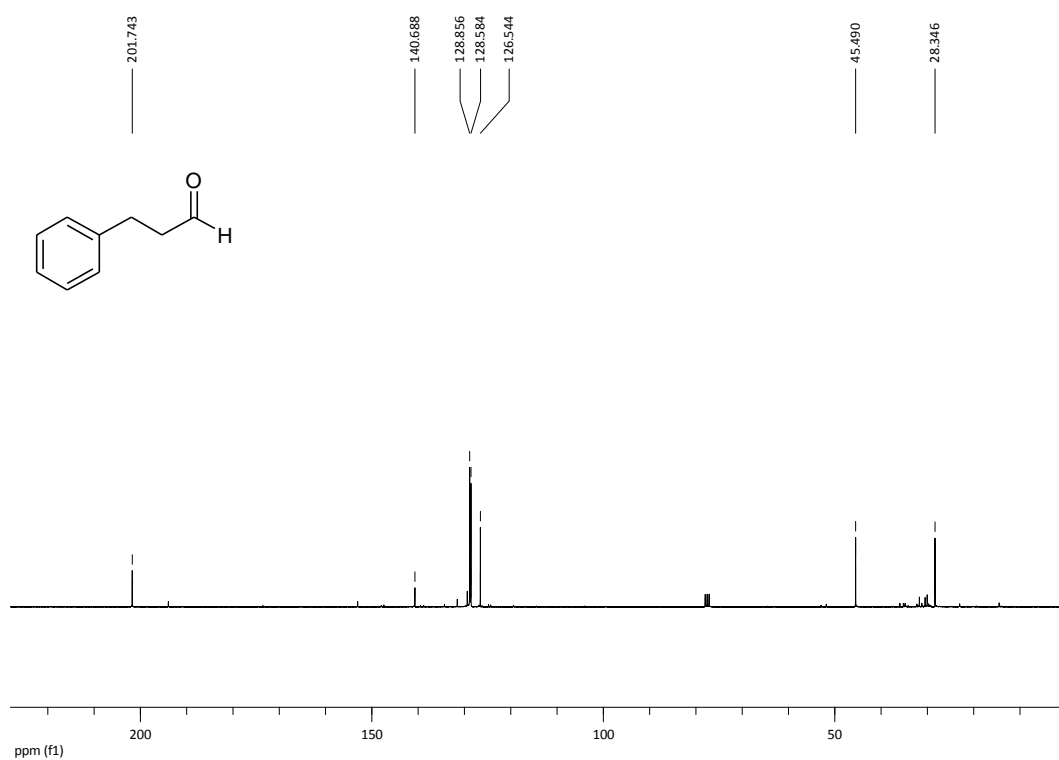
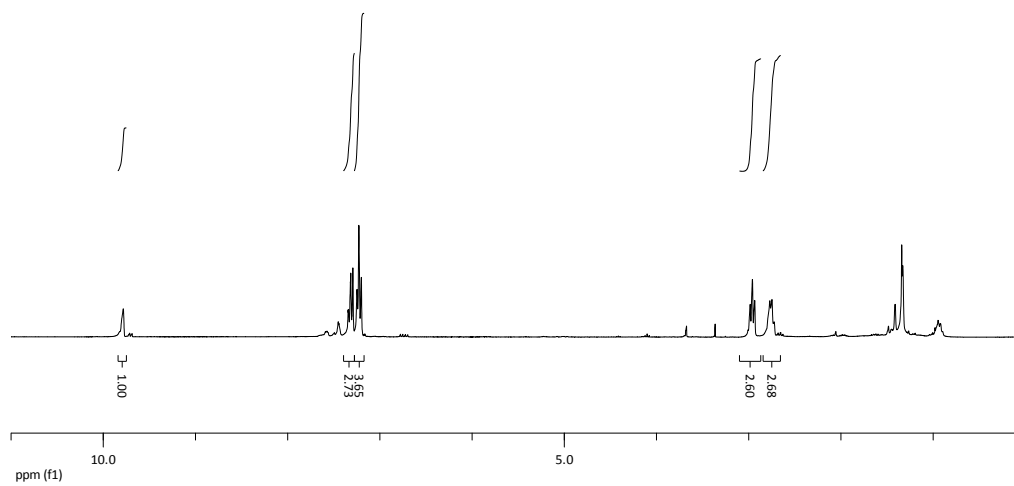
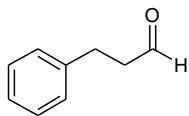
**EK 8:** 1-siklohegzanetanamin (1-siklohegzilasetonitril)  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spekturumları.

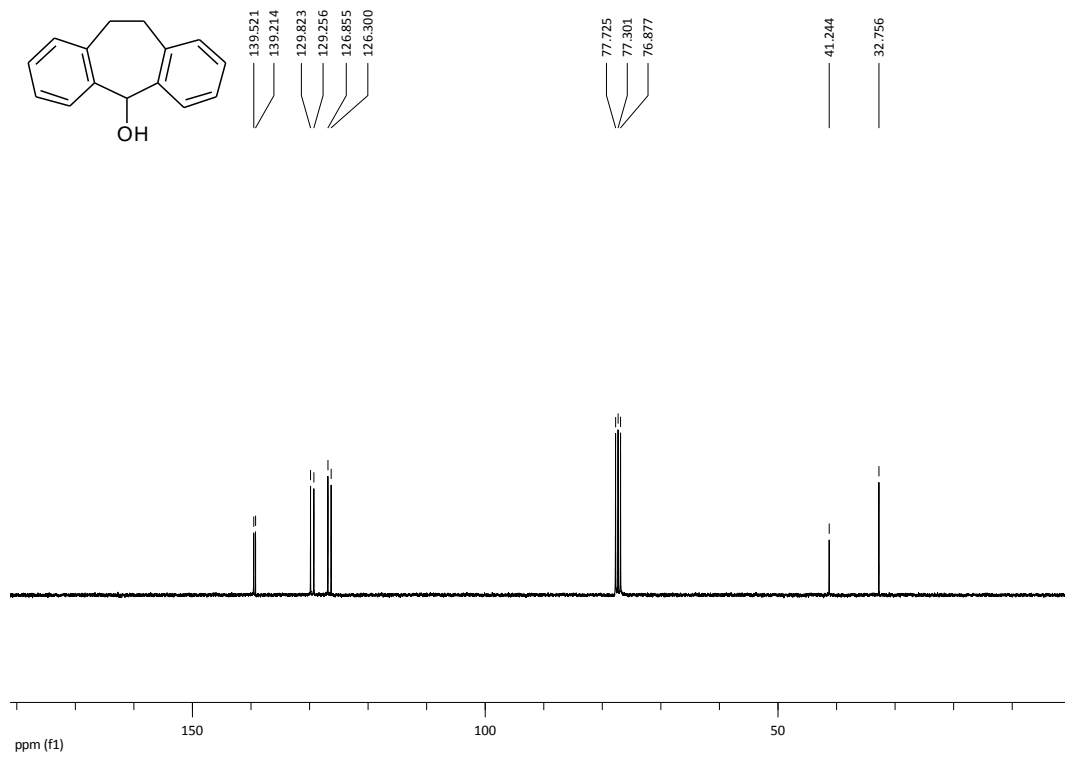
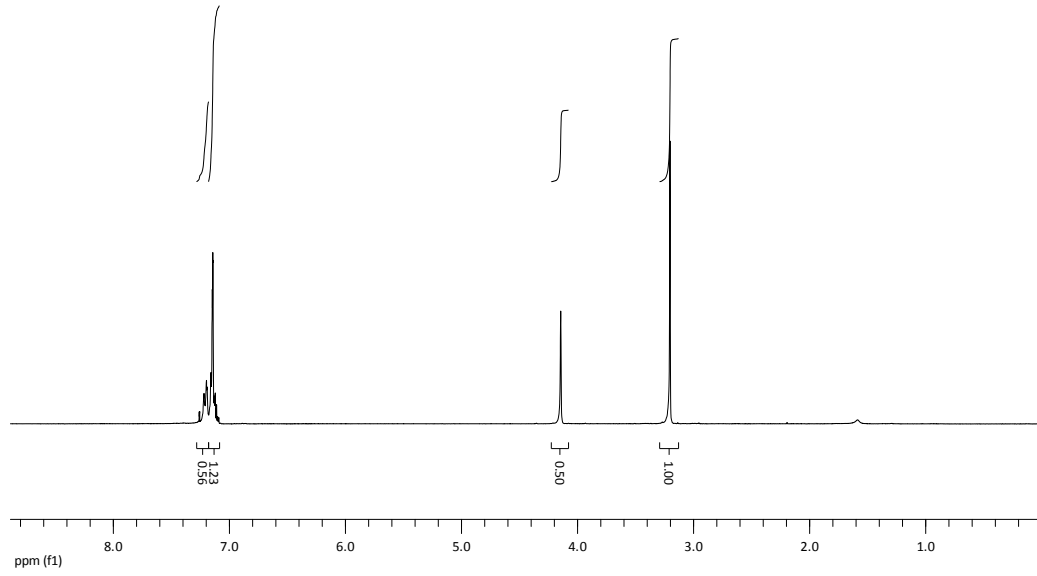
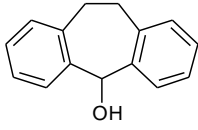
**EK 9:** 1-fenil-3-(p-tolil)propan-1-on (4-metil şalkon)  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spekturumları.



**EK 10:** Etil benzen (fenilasetilen)  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları.

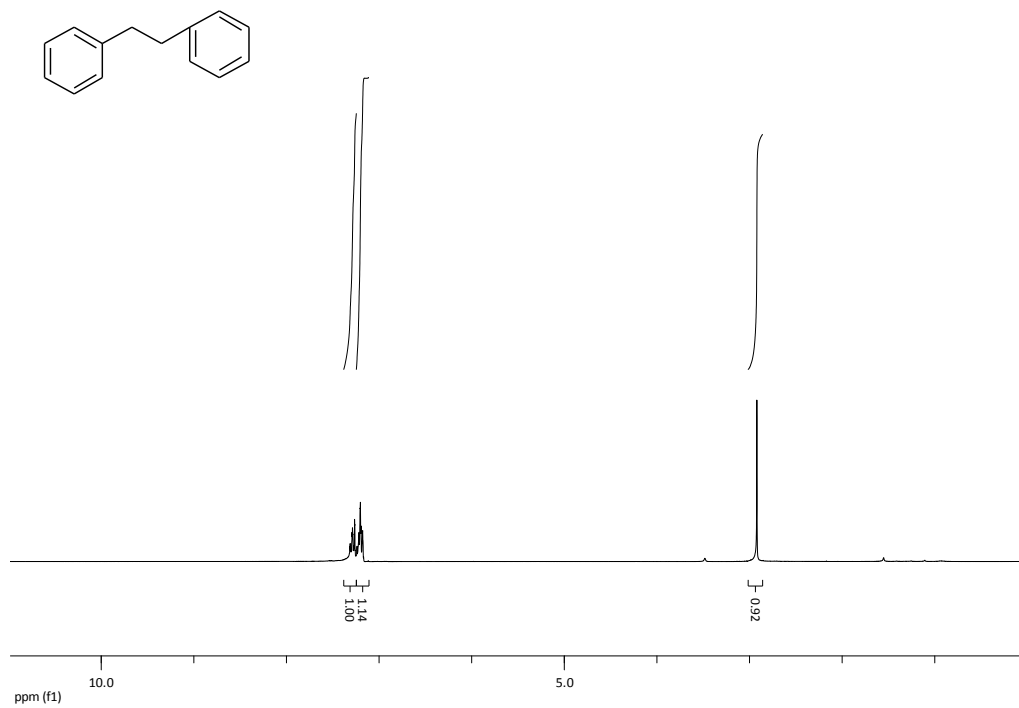
**EK 11:** 5-isopropil-2-metilsiklohegzanon (karvon)  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları.

**EK 12:** 3-fenilpropanal (sinamaldehyt)  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları.

**EK 13:** Dibenzosuberanol  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları



**EK 14:** 1,2-difeniletan (*trans*-stilben)  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları.



## **ÖZGEÇMİŞ**

Fatma Diler, 1991 yılında Sakarya'da doğdu. İlköğrenimini Sakarya'da tamamladı. Liseyi Açık Öğretim Lisesi'nde tamamladı. 2011 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Bölümü'nü kazandı ve 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'ne yatay geçiş yaparak 2016 yılında lisans eğitimini bitirdi. Aynı yıl yüksek lisans eğitimine Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı'nda başladı.