

65201

**BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİN  
İNDİRGENME TEPKİMELERİ**



**Dilara ÖZBAKIR  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
1996**

**E.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİN  
İNDİRGENME TEPKİMELERİ**



**Dilara ÖZBAKIR  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Prof.Dr.Refik ÖZKAN**

## FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ' NE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Kimya Anabilim Dalı' nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan Prof. Dr. Refik ÖZKAN

Üye Prof.Dr. Cemal KAYA

Üye Yrd. Doç. Hülya YEKELER

Üye.....

Üye.....

*Refik ÖZKAN*  
*Cemal KAYA*  
*Hülya YEKELER*

ONAY

Yukardaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

24.12/1996



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. Necati ÇELİK

**Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05. 01. 1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30. 12. 1993 tarihinde C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce hazırlanan ve yayınlanan "Yüksek Lisans ve Doktora tez yazım Kılavuzu" adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
1. GİRİŞ	1
1.1 Kuramsal Bilgiler	1
1.1.1 Elektron Transferini İzleyen Proton Katılması	1
1.1.2 Hidrit İyonu Katılması	5
1.1.3 Hidrojen Atomlarının Katılması	9
1.1.4 Katalitik Transfer Hidrojenasyon	13
1.1.4.1 Homojen Katalitik Transfer Hidrojenasyon	13
1.1.4.2 Heterojen Katalitik Transfer Hidrojenasyon	15
1.1.4.3 Heterojen Katalitik Transfer Hidrojenasyon Mekanizması	20
1.2 Çalışmanın Amacı	28
2. MATERYAL VE METOD	29
2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	29
2.2 Deneylerin yapılışı	30
2.3 Tepkimeler	32
2.4 Analizler	34
3. BULGULAR	35
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	65
5. KAYNAKLAR	68
6. ÖZGEÇMİŞ	71

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Bazı Organik Bileşiklerinin İndirgenme Tepkimeleri

Dilara ÖZBAKIR  
Cumhuriyet Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Refik ÖZKAN

Bu çalışmada, alken, nitro ve keton bileşiklerinin değişik reaksiyon koşullarında, Raney nikeli ile katalitik- transfer indirgenme reaksiyonları incelenmiştir.

Bu reaksiyonlarda, farklı hidrojen vericilerin kullanılması ile, oluşan ürün verimlerinin farklılaştığı, hatta indirgenmenin olabirliğini etkilediği gözlenmiştir. Örneklerin gaz kromatogramlarından belirlenen ürünleri, 1-feniletanol, etilbenzen ve anilindir.

Hidrojen verici olarak, hidrazin hidrat, 2- propanol ve amonyum format, çözücü olarak etilalkol kullanılmıştır. Kullanılan substratlar ise stiren, nitrobenzen, p-nitroanilin ve p-nitrobenzoikasit ve asetofenondur. Deneyler çözücünün kaynama noktası civarında yapılmıştır. Hidrojen verici olarak hidrazin kullanılan tepkimelerde, hidrazinin bozunmasından oluşan amonyak gazı çıkışının ısıtma ile oldukça hızlanması nedeniyle, 1 saat kadar tepkime ısıtılmaksızın karıştırılmış ve daha sonra ısıtma işlemine geçilmiştir.

Sonuç olarak; Raney nikeli katalizörünün, kullanılan hidrojen vericiler ile, nitrobileşiklerini yüksek verimlerle indirgediği saptanmıştır. Fakat, Raney nikeli katalizörünün transfer indirgenme yönteminde, palladyum katalizöre göre daha az etkin ve oluşan ürün verimlerinin daha düşük olduğu, bunun yanında hidrojen verici maddelerin bu indirgenme yöntemi üzerinde önemli rol oynadığı görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELER: İndirgenme ,  
Katalitik transfer hidrojenasyon

**SUMMARY**

M.Sc. Thesis

The Reduction Reactions Of Some Organic Compounds

Dilara ÖZBAKIR

University of Cumhuriyet

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Refik ÖZKAN

In this study, we examined catalytic transfer of the reduction reactions by using Raney nickel on alkenes, nitro compounds and ketones under various conditions.

In these reactions, we observed that using of various hydrogen donors causes the different kind of efficiency in yields and also may affect the probability of the reduction. The yields obtained from gas chromatography of samples were aniline, ethylbenzene and 1-phenylethanol.

Hydrazine hydrate, 2-propanol and ammonium formate were used as a hydrogen donor and ethylalcohol was used as a solvent. The used substratlar are styrene, nitrobenzene, p-nitroaniline, p-nitrobenzoicacids and acetophenone. The experiments were performed around the boiling point of the solvent. In the reaction which uses hydrazine as a hydrogen donor that product of the decomposing of hydrazine was quite fast with heating therefore, the suspension initially stirred without heating for a hour and then we passed the heating process.

In conclusion, we observed that higher efficiency when nitro compounds are reduced by using Raney nickel and hydrogen donors. But Raney nickel catalyst that is less effect than the palladium catalyst under the method of transfer reaction and that is low in the yield efficiencies were observed. Nevertheless, the molecules which give a hydrogen donor getting important role in the presence of the above reduction method of reaction was noticed.

**Key Words:** Reduction, Catalitic Transfer Hydrogenation

### TEŞEKKÜR

Tez konusunun seçiminden sonuçlandırılmasına kadar her konuda bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım danışman hocam Prof. Dr. Sayın Refik ÖZKAN ' a,

Tez çalışmalarım boyunca bana verdiği manevi destek yanında, tezimi yazan ablam Arş. Gör. Rana AMCA ' ya,

Ayrıca bilgi ve becerilerinden yararlandığım hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil.1.Deney 2.2.1.a. 'ya ait gaz kromatogramı	35
Şekil.2.Deney 2.2.1.b. 'ye ait gaz kromatogramı	36
Şekil.3.Deney 2.2.2.a. 'ya ait gaz kromatogramı	37
Şekil.4.Deney 2.2.2.b. 'ye ait gaz kromatogramı	38
Şekil.5.Deney 2.2.3.a. 'ya ait gaz kromatogramı	39
Şekil.6.Deney 2.2.3.b. 'ye ait gaz kromatogramı	40
Şekil.7.Deney 2.2.4.a. 'ya ait gaz kromatogramı	41
Şekil.8.Deney 2.2.4.b. 'ye ait gaz kromatogramı	42
Şekil.9.Deney 2.2.5.a. 'ya ait gaz kromatogramı	43
Şekil.10.Deney 2.2.5.b. 'ye ait gaz kromatogramı	44
Şekil.11.Deney 2.2.6.a. 'ya ait gaz kromatogramı	45
Şekil.12.Deney 2.2.6.b. 'ye ait gaz kromatogramı	46
Şekil.13.Deney 2.2.7.a. 'ya ait gaz kromatogramı	47
Şekil.14.Deney 2.2.7.b. 'ye ait gaz kromatogramı	48
Şekil.15.Deney 2.2.8.a. 'ya ait gaz kromatogramı	49
Şekil.16.Deney 2.2.9.a. 'ya ait gaz kromatogramı	50
Şekil.17.Deney 2.2.9.b. 'ye ait gaz kromatogramı	51
Şekil.18. %10 Stiren, %5 Nitrobenzen, %10 Etilbenzen içeren kloroform çözeltilisine ait gaz kromatogramı	52
Şekil.19. %10 anilin içeren kloroform çözeltilisine ait gaz kromatogramı	53
Şekil.20. %10 Asetofenon, %10 1-Feniletanol içeren kloroform çözeltilisine ait gaz kromatogramı	54
Şekil.21. Saf stiren için gaz kromatogramı	55
Şekil.22. Saf etilbenzen için gaz kromatogramı	56
Şekil.23. Saf nitrobenzen için gaz kromatogramı	57
Şekil.24. Saf anilin için gaz kromatogramı	58
Şekil.25. Saf asetofenon için gaz kromatogramı	59
Şekil.26. Saf 1-feniletanol için gaz kromatogramı	60
Şekil.1.Deney 2.2.8.b. 'de elde edilen maddeye ait IR spektrumu	61

## ÇİZELGELER DİZİNİ

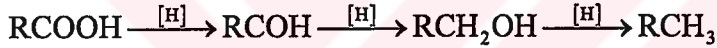
Tablo.1. Yapılan deneylerde elde edilen ürünlerin yüzde verimleri	62
Tablo.2. Herbir örnek için başlangıç ve ürünlerin yüzde pik alan değerleri ve alıkonma zamanları	63-64



## 1. GİRİŞ

### 1.1. KURAMSAL BİLGİLER

Genel olarak indirgenme bir atoma elektron eklenmesi ve yükseltgenme basamağındaki azalma olarak tanımlanabilir. Bir organik molekülün indirgenmesi demek; onun hidrojen içeriğinin artması, oksijen içeriğinin azalması veya ondan elektronegatif bir atomun ayrılması demektir. Tersini yükseltgenme için doğrudur. İndirgenme reaksiyonlarına örnek olarak , bir karboksilli asitin hidrokarbona dönüşüm tepkimeleri verilebilir.



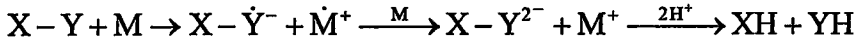
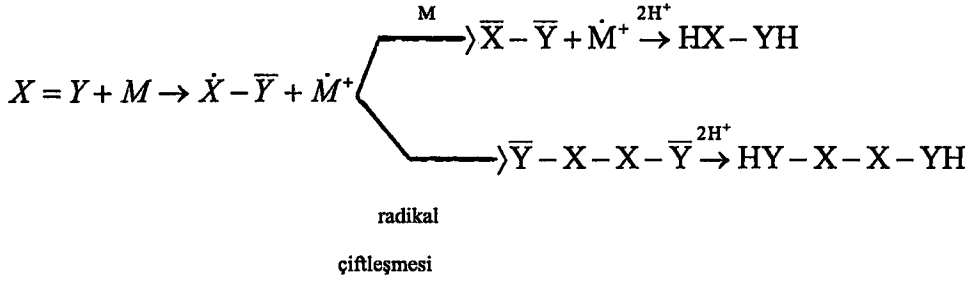
[H] sembolü organik bileşiklerin indirgenildiğini açıklamada kullanılmıştır. İndirgen bileşikler belirtilmek istendiği zaman bu sembol kullanılır. Hidrojen, elektronegativiteye göre, periyodik tabloda orta pozisyonda yer alır. Bununla birlikte transferini içeren reaksiyonlarda, hidrojen, şartlar ve reaktiflere bağlı olarak proton atom veya hidrit şeklinde açığa çıkabilir. Organik moleküllere, hidrojen katılması şu üç başlık altında özetlenebilir.

- A. Elektron transferini izleyen proton katılması
- B. Hidrit iyonu katılması
- C. Hidrojen atomunun katılması

#### 1.1.1 Elektron Transferini İzleyen Proton Katılması

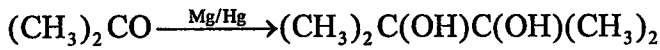
Hidrojenlenmenin bu tipi, anodik indirgenme ile elektroliz üzerinden veya bir metal ya da metalik tuz gibi uygun bir substrattan elektron transferi üzerinden gerçekleştirilebilir.

Organik fonksiyonel grupların metallerle(Augustine ve Arnold,1968) veya metal tuzlarıyla(Ho, 1979) indirgenmesi, tek ve çift bağlı organik türler  $X=Y$ ,  $X-Y$  ve bir metal ya da metalik tuz M olmak üzere, genel olarak aşağıdaki gibi gösterilir:

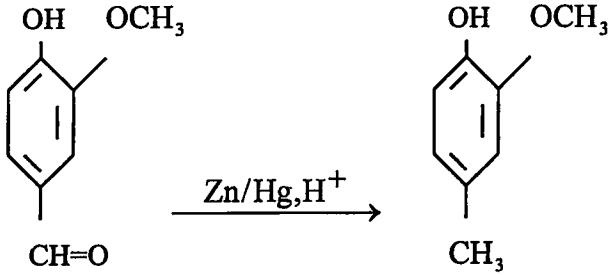


Çözücü, gerekli protonları sağlayabilir veya reaksiyon süresince hidrojen vericiler eklenebilir. Yaygın proton vericiler, su, asitler, alkaliler, alkoller, aminler ve sıvı amonyak içerirler ve en sık kullanılan metaller, Li, Na (veya Na/Hg), K, Mg, Ca, Zn, (veya Zn/Cu, Zn/Hg), Al (veya Al/Mg), Sn, Fe ve Ni ' dir. İki veya daha çok valans durumuna sahip olan metaller, elektron vermeye uygun tuzlara sahip olabilir. Elektron sağlayan anyonlar içeren, metal tuzları kullanılmıştır. Örneğin, metabisülfid ile kinonların, hidrokionlara indirgenmesi, kinonlara metabisülfid anyonundan elektron transferi ile olur.

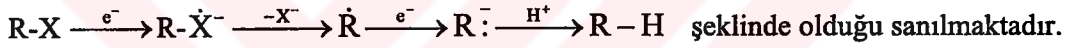
Metaller ve tuzları en eski indirgenme reaktifleridir. Örneğin, aromatik nitro grupları asidik çözeltide Zn, Fe veya Sn (Mahood ve diğ. , 1969) ile aminlere(Kamm ve diğ., 1948), bazık çözeltide hidroksil aminlere, azo, azoksi (Bigelow ve diğ.,1955, 1969) ve hidrazo bileşiklerine (Vogel, 1958) indirgenebilir.Esterlerin etil alkol içinde sodyum ile (Na / C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) alkanlara indirgenmesi Bouvealt-Blanc indirgenmesi (Adkins ve Gillespie, 1955) olarak bilinir. Ketonlar, pinakollere Mg/Hg (Adams ve Adams , 1948) metal alaşımı ile dönüşür. Örneğin;



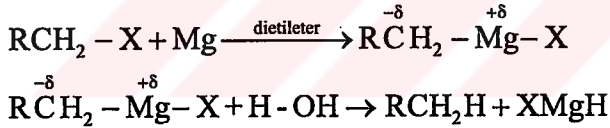
Oluşan, radikal araürünün çiftleşmesi sonucu pinakoller elde edilir. Bununla birlikte, ketonlar Zn/Hg (Martin, 1969; Wiley, 1974) ile asidik ortamda hidrokarbonlara indirgenirler ki bu reaksiyon Clemensen indirgenmesi olarak bilinir. Reaksiyon mekanizmasının detayları bilinmemekle birlikte,metal yüzeyinde karbon-çinko bağlarının oluştuğu sanılmaktadır. Örnek olarak;



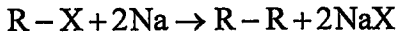
Alkil kloridler, bromürler ve iyodürler, Mg (Grignard reaksiyonu) (Gilman ve Robinson, 1969), Zn veya Na (Wurtz reaksiyonu) (Asinger ve diğ., 1970) kullanarak alkanlara dehalojenlenirler. Alkinler, Zn/Cu (Clarke ve Crombie, 1957; Sondergam ve Akam, 1972) çifti ile cis-alkenlere veya etanol içinde sodyum ile trans-alkenlere indirgenebilirler. (Campbell ve Campbell, 1942). Mekanizmanın genel olarak:



Grignard reaksiyonu ile;

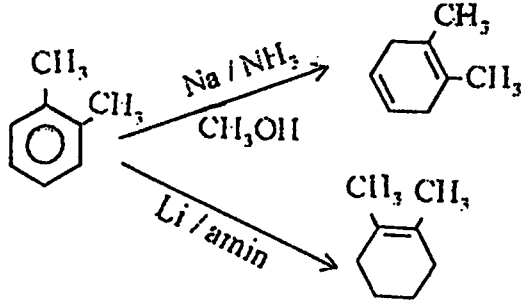


Wurtz reaksiyonu ile;



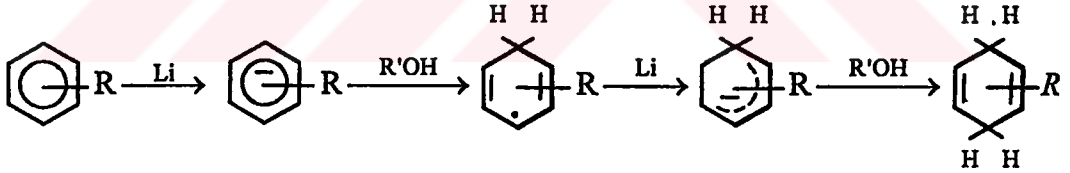
Çözünür metal sistemleri oldukça kullanışlıdır. Sıvı amonyak ve diğer aminler içinde çözülmüş metaller, yaygın olarak kullanılmıştır (Birch indirgenmesi) (Kaiser, 1972; Rabideau ve Huser, 1980).

Aromatik hidrokarbonlar Na, Ca, veya K kullanımı ile kısmi olarak hidrojenlenebilir. Daha çok sıvı amonyak içinde sodyum veya daha düşük molekül ağırlığına sahip aminler içinde lityum kullanılmıştır (Benkeser ve diğ., 1955). Her ne kadar alkinler, aromatik bileşikler, heteroaromatikler, eterler, ketonlar, esterler, asitler ve amidler tümüyle indirgenebilse de proton verici seçimi, çözücü seçimi, substrat ile alkali metal oranı, metalin kullanım tipi gibi faktörlerin seçimi ile seçicilik kullanılabilir. Örneğin, ulaşılmış olan seçiciliğin bir tipi aşağıda gösterilmiştir;



Bu tip elektron transferinin tersi (organik bileşikten bir metal kationuna elektron transferi), fotoğrafın temelini oluşturur.

Çözünür metal sistemleri aromatik halkaların kısmi indirgenmesi için en yaygın metoddur. Sıvı amonyak veya bir alkol içinde Li veya Na indirgenme ortamında alkilbenzenin indirgenmesi, elektron transferi ile başlar, sonra radikal anyon çözücü ile protonlanır.



Dehidrosistemdeki izole çift bağları indirgemek konjuge halka sistemini indirgemekten daha zor olduğu için, indirgenme dehidro basamağında durur.

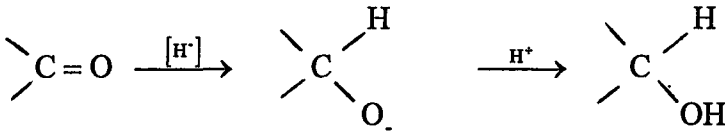
Metaller ve tuzlarının kullanımında en büyük dezavantaj pahalı oluşlarıdır. İndirgenme için gereken elektronları sağlamak için metaller ve tuzlarının büyük miktarları istenir. Bundan başka metal tuzlarının sulu çözeltilerinden ürünlerin ayrılması zahmetli olabilir. Bu dezavantajlar, elektrokimyasal sistemler kullanılması ile engellenebilir. Böylece elektronlar, organik substratlara inert elektrotlardan doğrudan doğruya katılabilir veya bir indirgenme reaktifi çözeltide sürekli olarak yeniden üretilir (Popp ve Schultz, 1962 ; Rifi ve diğ., 1975).

Hidrit katılmasını izleyen proton katılması, alternatif bir indirgenme metodudur. Bu metod " iyonik indirgenme " olarak adlandırılır. Trifloroasetikasit (proton verici) ve

trietilsilan (hidrit verici), tiyofenlerin, perhidrotiyofenlere(Kursanov ve diğ., 1975) indirgenmesinde yaygın olarak kullanılmıştır.

### 1.1.2. Hidrit İyonunun Katılması

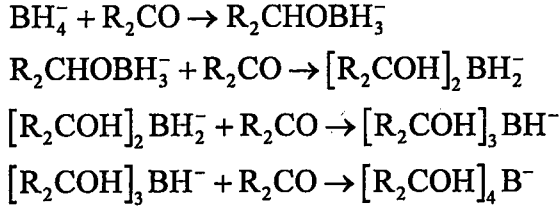
Tipik bir hidrit indirgenmesine, bir karbonil grubunun, alkole tamamıyla indirgenmesi tepkimesi örnek olarak verilebilir.



Hidrit iyonu, lityum aliminyum hidrit gibi hidrit reaktiflerinden sağlanabilir. Hidrit reaktifleri, periyodik tablonun 11, 12 ve 13. grubunda yer alan elementlerden türetilmiştir (özellikle 1 ve 2. sıradakiler). Periyodik tablonun bu bölgesinde elementler hidrojenen daha az elektronegatifdir ve hidrojen bu moleküllerden substrat molekülüne hidrit ( $\text{H}^-$ ) şeklinde transfer olur. Bor ve aliminyum en kolay elde edilen ve en kararlı hidritleri oluşturur. Aliminyum hidrit ( $\text{AlH}_3$ ) ve bor hidrit ( $\text{BH}_3$  veya  $\text{B}_2\text{H}_6$ ) sırasıyla lityum aliminyum hidrit ve sodyum bor hidrit formunda kolaylıkla elde edilebilir. İndirgenme reaktifi olarak, son zamanlarda grup 14 silanları ve stannanlara ilginin artmasına rağmen hidrit indirgenmesi bu iki bileşik ve türevleri ile anılır. (Hause ve diğ., 1965; Green ve Lowry, 1967; Four ve Guibe, 1982; Kuivila, 1970)

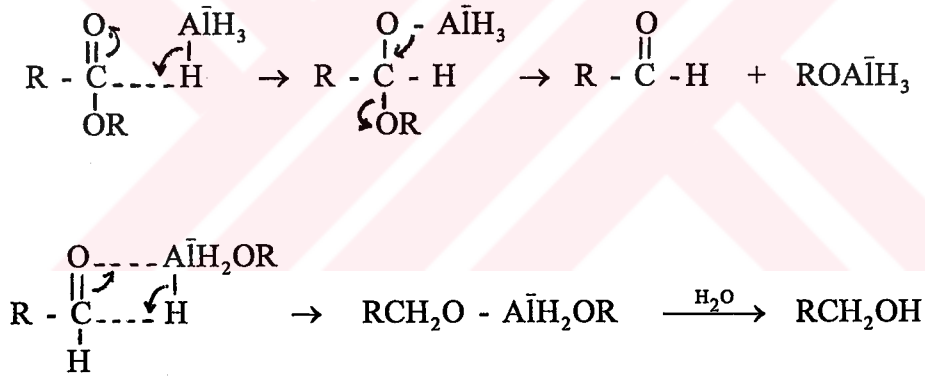
Lityum aliminyum hidrit, en güçlü hidrit transfer reaktiflerinden biridir. Bu nedenle seçici değildir. Ketonları, asitleri, esterleri, nitrilleri ve amidleri oldukça hızlı olarak indirgeyebilir. Sodyum bor hidrit daha az reaktiftir. Bu nedenle daha seçicidir. Sadece aldehit ve ketonları hızlı olarak indirger. Sodyum bor hidrit ile indirgeme sulu veya alkolik çözelti içinde yapılır. Lityum aliminyum hidrit reaktifi aprotik çözücüler içinde, genellikle eter veya tetrahidrofur kullanılır.

III. grup kompleks hidritlerin tümünün indirgenme mekanizmasının tamamıyla aynı olduğuna inanılır. Mekanizma, hidritin karbonil bileşiğine nükleofilik transferini içerir. Karbonil bileşiğinin bir metal katyonuyla koordinasyonu sonucu aktif hale geldiği sanılmaktadır. Sodyum bor hidrit ile bir karbonil bileşiğinin indirgenme mekanizması şöyledir:

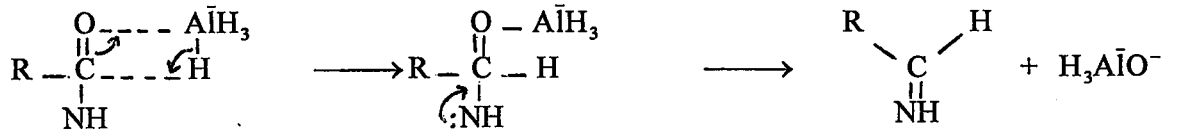


Sulu veya alkolik çözelti içinde araürün alkoksiboran solvatize olur alkol serbest kalır. Lityum alüminyum hidritin indirgeme mekanizması buna benzerdir. Ürün (alkol) oluşan alüminyum alkoksitin hidrolizi ile ayrılır.

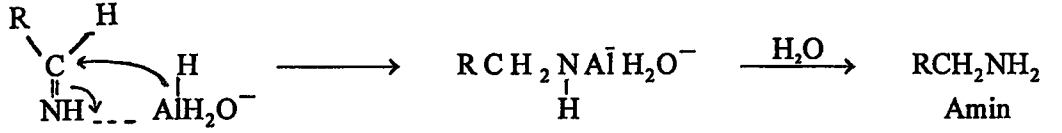
Karboksilli asitlerin lityum alüminyum hidrit ile hidrit indirgenmesi hidrit transferine katılmada eliminasyon basamağı içerir. Örneğin, esterler, lityum alüminyum hidrit ile alkollere indirgenirler. Mekanizması şöyledir;



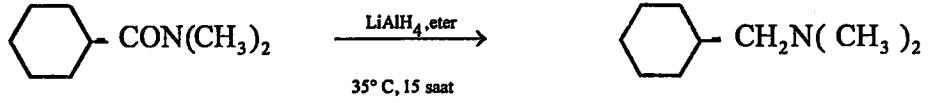
Azot grubu, indirgenmenin geçiş aşamasında oksijene göre daha zor ayrılan grup olması nedeniyle, amidler, aminlere indirgenirler. primer ve sekonder amidler, güçlü baz lityum alüminyum hidrit ile hızlı olarak indirgenirler.







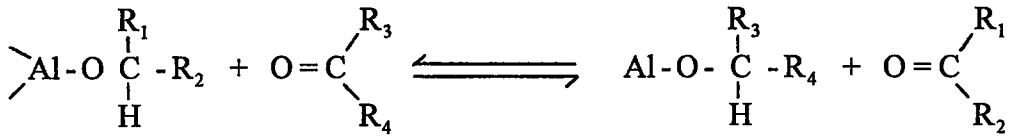
Amidlerin indirgenmesi, aminlerin sentezi için önemli bir metod teşkil eder.



$\text{AlH}_4^-$  veya  $\text{BH}_4^-$  'deki hidrojen atomlarının, alkoksi, (Malek ve Cerny, 1972) alkil, (Winderfelt, 1975) siyano (Lane, 1975) veya sülfid (Lalancette ve diğ., 1972) ile yerdeğiştirmesi onların aktifliklerini azaltabilir veya artırabilir. Bu özellik hidrit reaktiflerinin kullanılabilirliğini artırır ve indirgemede doymamış fonksiyonel grupların seçiciliğini sağlar (Walker, 1976). Bununla birlikte bu reaktiflerle çift bağların ayrılması kolay değildir, fakat bazı durumlarda bu mümkün olabilir (Konjüge çift bağları yavaş indirgerken, izole çift bağı indirgemez). Lityum tetrahidroalüminat ile halojenlerin yerdeğiştirmesi de (çıkarılması) mümkündür. Örneğin, iyodürler, tri-n-butilstananlar ( $\text{Bu}_3\text{SnH}$ ) kullanımı ile benzer alkanlara indirgenebilirler (serbest radikalik mekanizma ile).

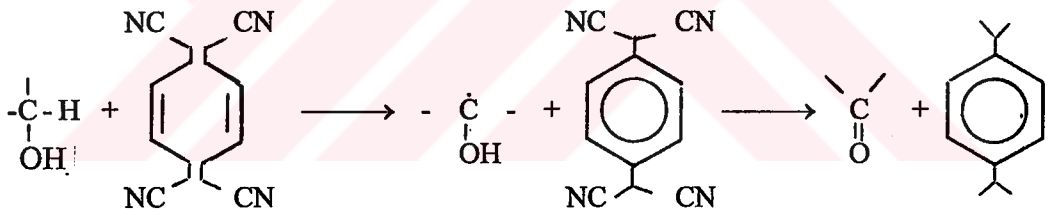
Hidrit vericilerin soy metal katalizörleri ile kullanımı, katalitik transfer indirgenme tekniğine de uygundur. Bu reaksiyonların bazılarının mekanizması anlaşılamamıştır, fakat bu reaksiyonlar, pratik değere sahiptirler. Toluene içinde karbon üzerinde palladyum (Pd/C) ile sodyumtetrahidroborat, polidoymamış yağ asit esterlerini, monoenoatlara indirgenmesinde kullanılmıştır. (Nishiguchi ve diğ., 1979)

Bazı iyi bilinen organik indirgemeler vardır ki, bunlar doğrudan hidrit verici olmadıkları halde hidrit türleri gibi hidrojen transferi yapan moleküller üzerinden yürür. Alüminyum alkolatlar kullanılarak ketonlar ile aşağıdaki gibi bir denge yazılabilir.

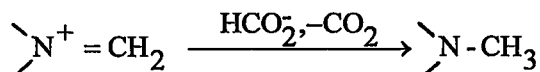
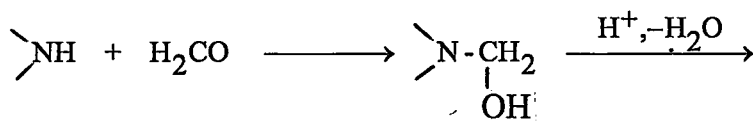


Eğer reaksiyon şartları gereği gibi düzenlenirse, denge sağa veya sola kayabilir ve indirgenme veya yükseltgenme reaktif ve substratlara bağlı olarak sağlanır. (Meerwein Ponderff-Verley indirgemesi / Oppunover oksidasyonu) (Wild ve Wiley, 1944; Djerassi ve Wiley, 1951)

Benzer olarak alkoller, tetrasiyanoquinodimetan gibi iyi hidrojen alıcılara (acceptor)  $\alpha$ -hidrojen atomu (hidrit olarak) verirler. (Ohki ve diğ., 1979; Iwasawa ve Ogasawa, 1974)



Formik asit ve formatlar, formaldehit /amonyumformat kullanarak aminlerin metillenmesi gibi reaksiyonlarda hidrit verici olarak kullanılır (Leuckart indirgemesi) (Moore ve Wiley, 1949; Emerson ve Wiley, 1948)

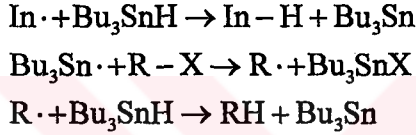


### 1.1.3. Hidrojen Atomlarının Katılması

Atomik hidrojen, kuvvetli indirgeme reaktifidir. Fakat kolaylıkla inaktif moleküler hidrojene dimerize olur. Bir alıcı (acceptor) substrata(A), bir verici molekülden (HD) hidrojen atomu transferi olabilir. Bu hidrojen-atom transfer indirgemelerinin bir çoğu radikalik mekanizma üzerinden yürür.

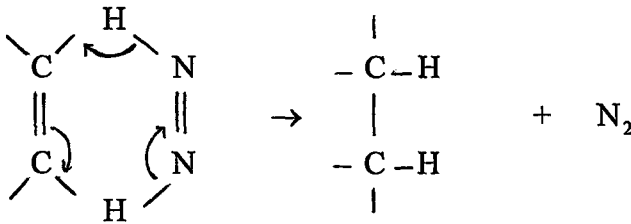


Bu tip indirgeme reaktifine tri-n-butilkalayhidrit verilebilir. Alkil halojenürler bu reaktif ile alkanlara indirgenirler.



Tri-n-butilkalay hidrit, polihalojenlenmiş bileşiklere karşı önemli seçicilik gösterir.

Hidrojen transfer indirgemelerinin bazılarında, iki hidrojen atomu apolar geçiş durumu üzerinden eşzamanlı olarak transfer edildiği açıktır. Diimidle, alkenlerin, alkinlerin ve azo bileşiklerinin indirgemesi altı üyeli geçiş durumu üzerinden ilerler. Hidrojenin cis-katılması ürünü oluşur.



Diimid, simetrik olmayan ( polar ) doymamış bağları (-N=O,C=O,-C≡N) ve çift bağların hidrojenolizinde etkisizdir.Parafinlerden hidrojen transferi ile nitro arenlerin anilinlere yüksek sıcaklıkta indirgenmesi(380--570° C), diimid gibi bir indirgenme yoluyla olduğu sanılmaktadır.(Din ve diğ., 1978)

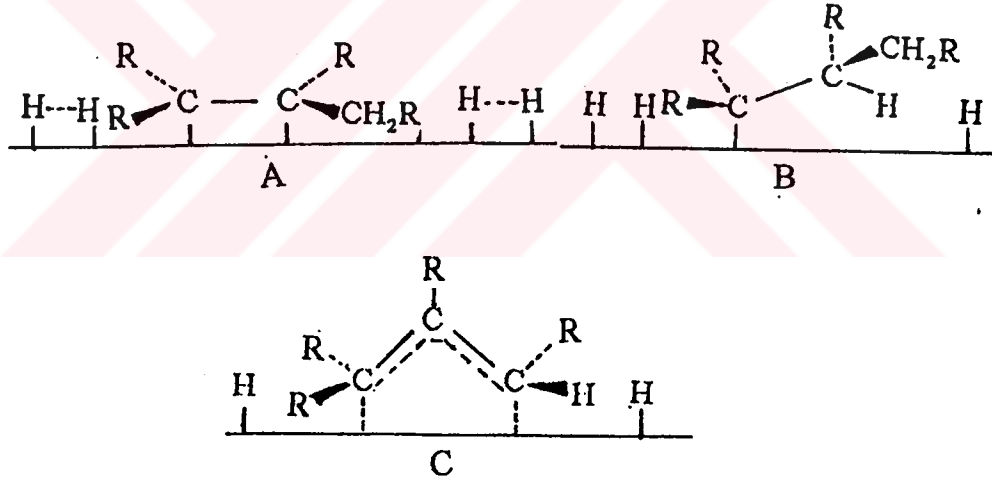
Çift bağlara hidrojen katılması, genel olarak katalizör eşliğinde hidrojenlenmedir.Çok sterik engelli alkenler hariç bu reaksiyon daima hızlı bir şekilde ilerler. En yaygın katalizörler, geçiş metallerin çeşitli formlarıdır. Özellikle platin,

palladyum, rutenyum, radyum ve nikel. Metallerin herbiri, ince olarak dağılmış katı veya karbon ve alüminyum gibi inert dayanak üzerine adsorblanmıştır. Genel olarak;

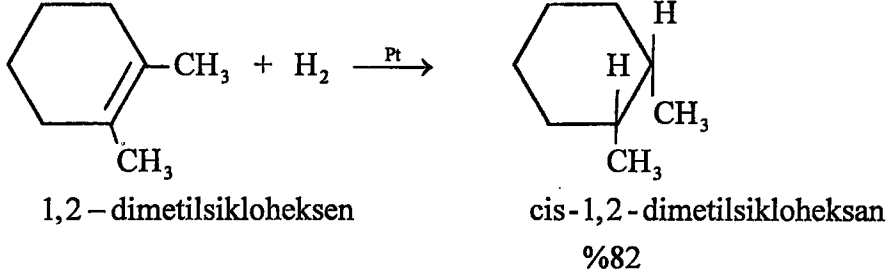


şeklinde gösterilir.

Alkenlerin katalitik hidrojenlenme mekanizmasının türü biraz belirsiz kalmıştır. Hidrojen bilindiği üzere metal yüzey üzerine adsoblanır. Sonuç olarak, yüzey metal hidritleri oluşur. Alkenler ise metal yüzey üzerine adsorblanırlar. Hidrojenlenme süresince oluşan prosede en az üç tür geçiş durumu mümkündür. A'da gösterildiği gibi hidrojen alken bağının her iki karbon atomuna birden saldırır.

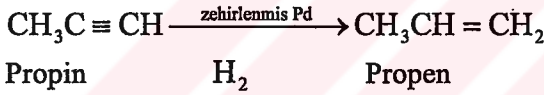


Alkenlerin pi elektronları, metal yüzeyine bağlanma için kullanılır (pi elektronları, metalin boş orbitalleri ile etkileşmektedir). Bu ara hal doymuş ürün vermek üzere hidrojen ile tepkime verir. " C " de alken, bir hidrojen vererek allil radikali oluşturur. Bu şekilde sigma orbitalinden çok pi orbitali içerir. Örnek olarak, 1,2-dimetilsikloheksenin, platin katalizör ile cis-1,2-dimetilsikloheksana indirgenme tepkimesi verilebilir.



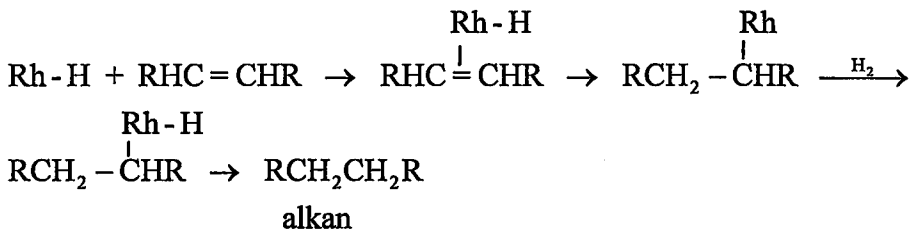
Katı katalizör kullanıldığında, iki hidrojen atomunun da çift bağın aynı yanından syn olarak katıldığı görülmüştür. Genellikle cis-ürün baskın ürün olarak gözlenir. Çünkü hidrojenin pi bağının bir yanından yaklaşması her iki tarafından da yaklaşmasından daha kolaydır.

Zehirlenmiş katalizör (kısmen etkinliği azaltılmış) alkinlerin, alkan yerine alkenlere indirgenmesi için kullanılır. Kinolin ile muamele edilmiş palladyum tipik zehirlenmiş katalizördür.

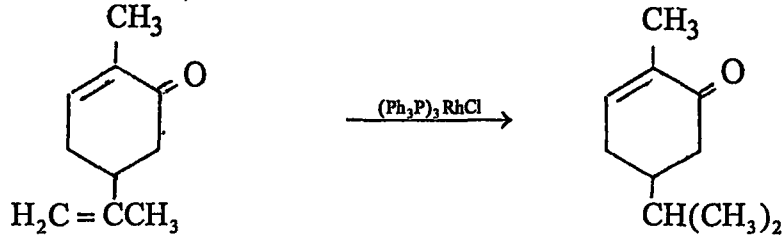


Burada katalizörün görevi, yüzeyinde hem H<sub>2</sub>'nin hem de alkenin bağlarını gevşetmek ve tepkimenin meydana gelmesini sağlamaktır.

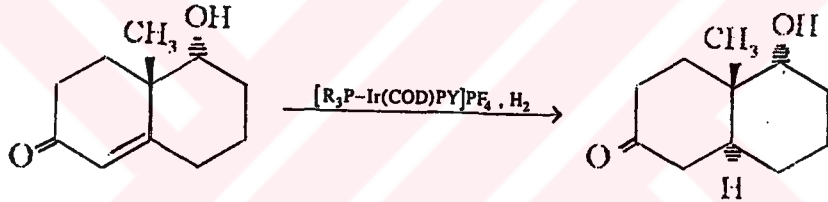
Katı geçiş metalleri yanında çözünür geçiş metal kompleksleri de aktif hidrojenleme katalizörüdür. En yaygın olarak kullanılanı Wilkinson katalizörü olarak bilinen tris(trifenilfosfin) klororodyumdur ((Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhCl). Homojen katalizörlerle hidrojenlenme önce pi kompleksinin oluşumu daha sonra rodyumdan karbona hidrojen transferi ile olduğu sanılmaktadır.



Fosfin ligandları, hem merkezi metalin reaktivliğini ayarlar, hem de çözünür kompleks oluşmasına yardım eder. Homojen katalizörlerin bir avantajı, farklı fonksiyonel gruplar arasında seçiciliğin çok yüksek oluşudur.



Homojen katalizörler ile indirgenmenin stereokimyası, reaktanttaki fonksiyonel gruplar ile kontrol edilir. Homojen iridyum katalizörü, sadece hidroksil grubu ile değil, amid, ester ve eter sübstitüentler ile de etkilendiği görülmüştür.



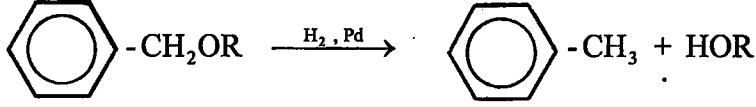
Hidrojen verilmesi, fonksiyonel grupla aynı taraftan gerçekleşir. Tahminen, stereoseçicilik, fonksiyonel grup ile iridyumun koordinasyonunun bir sonucudur. Katalizör içinde siklooktadien (COD) ligantı reaktantın düzenlenmesi üzerine serbest bırakılır.

Seçici hidrojenleme katalizörlerinin bir diğer önemli sentetik uygulaması da alkinlerin Z-alkenlere kısmi indirgenmesidir. Dönüşme, heterojen ve homojen şartlar altında uygulanabilir.

Heterojen katalizörler arasında en başarılı olanlardan biri Lindlar katalizörüdür.(etkisi azaltılmış Pd/CaCO<sub>3</sub> katalizörüdür) Sodyumborhidrür ile nikel tuzunun indirgenmesiyle hazırlanan nikelborit katalizörü de kullanışlıdır. Homojen rodyum katalizörünün de iyi seçicilik gösterdiği bilinmektedir.

Diğer birçok fonksiyonel grupta katalitik hidrojenasyon şartları altında reaktiftir. Örneğin, nitro bileşiklerinin aminlere indirgenmesi genellikle çok hızlı olarak ilerler. Ketonlar, aldehitler ve esterler tümüyle alkollere indirgenebilirler. Amidler ve nitriller aminlere indirgenebilirler. Amidlerin hidrojenasyonu için çok sert şartlar gerektiğinden sentezde nadir olarak kullanılır. Fakat nitrillerin indirgenmesi kolaydır. Fonksiyonel gruplar katalitik hidrojenleme şartları altında hidrojen ile yerdeğiştirebilir ve tamamıyla uzaklaştırılabilir. Bu hidrojenoliz olarak tanımlanır. Örneğin, organik halojen sübstitüentler

genellikle geçiş metal katalizörleri kullanarak hidrojenasyon ile ayrılırlar. Hidrojenoliz reaksiyonlarının en kullanışlı sınıfı allilik ve benzilik konumlardaki fonksiyonel grupların ayrılmasını içerir. Örnek;



Hem homojen hem de heterojen katalitik hidrojenleme organik kimyada oldukça bilinen reaksiyonlardır. Alken ve alkinleri, alkanlara indirgemek için yaygın olarak kullanılır. Fakat soy metallerin pahalı oluşu, hidrojenasyonun zorluğu, özellikle hidrojenasyon düzeneği elde etme zorluğu bu yöntemin dezavantajlarıdır. Katalitik hidrojenasyona, alternatif bir yöntem katalitik transfer hidrojenlenmedir (CTH).

#### 1.1.4. Katalitik Transfer Hidrojenasyon (CTH)

Bu yöntemle organik bileşimin indirgenmesi, katalizör varlığında, hidrojen verici madde yardımıyla gerçekleştirilir. Katalitik transfer hidrojenasyon şu ifade ile genelleştirilebilir:

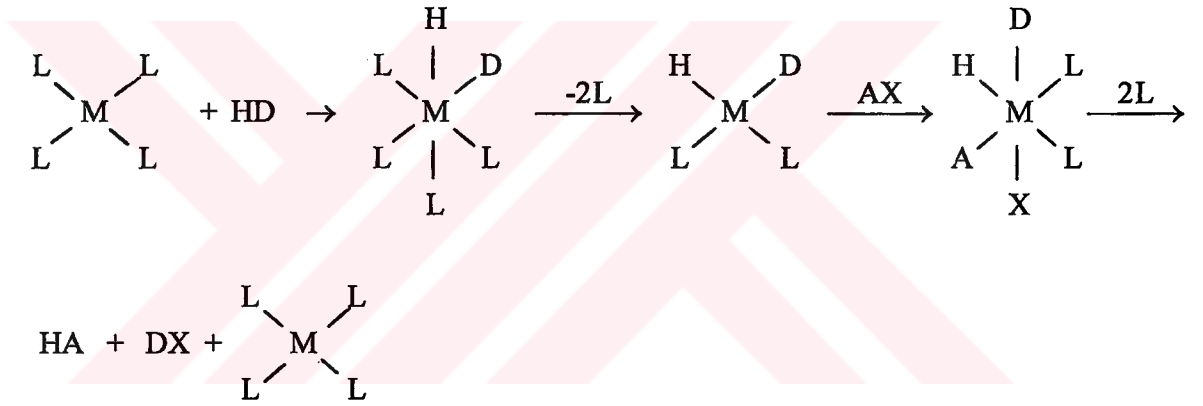


Bu yöntem, Breiger ve Nestrick (1974) tarafından çok ilgi uyandıran çalışmalarının yayınıni takiben önem kazanmıştır. Katalitik transfer hidrojenasyon, kimyasal hidrit transfer reaktifleri ve klasik katalitik hidrojenasyona iyi bir alternatiftir. Metod, özenilmiş bir düzenek gerektirmediğinden çok uygundur. Reaksiyonlar sıradan uygun cam malzemelerde yürür. Transfer hidrojenasyonlar, uygun katalizör ve hidrojen verici seçimiyle indirgemelerde seçicilik sağlar. Katalitik transfer hidrojenasyon, kullanılan katalizörlere göre homojen ve heterojen katalitik transfer hidrojenasyon adını alır.

##### 1.1.4.1. Homojen katalitik transfer hidrojenasyon

Bu yöntemde, Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Fe, Ni, ve Co (geçiş elementleri) 'ın kompleksleri ve tuzları, organik substratlara, moleküler hidrojen den veya hidrojen vericilerden, hidrojen transferi için katalizör olarak kullanılır. Genellikle en aktif katalizörler, Rh, Ru, Pd'un kompleksleri ve tuzlarıdır. Fakat zahmetli çalışmalardan sonra, daha az pahalı metaller arasından katalizörler bulunmuştur ve bu yolda birçok başarı elde edilmiştir. Buna kompleks molibden bileşimi, MoH<sub>4</sub>(DPE)<sub>2</sub>, örnek verilebilir. (Tatsumi ve diğ., 1977)

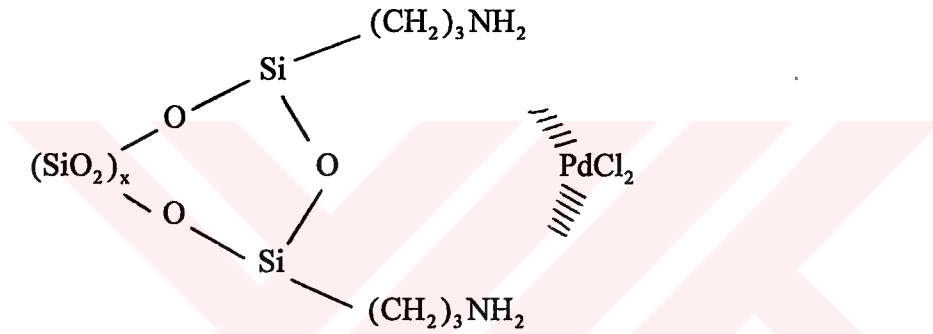
Geçiş metal kompleks ve tuzlarının katalitik aktifliği , kimyasal bağların kuvveti ve valans durumunun dengesinin bir sonucudur. (Chapman ve Hall, 1981) Eğer, hidrojen verici ve geçiş elementi arasında bir reaksiyon oluşmuyorsa, bir katalitik aktiflikten söz edilemez. Hidrojen kaynağı geçiş metali ile uyumlu olmalı ve bağlanma eğer substrata hidrojen transferi gerçekleşiyorsa olabilmelidir. Katalitik aktiviteyi hidrojenlenme ürünleri de engelleyebilir. Katalitik aktivite, herbir indirgenmiş substratın , desorpsiyonu ve substratın metale bağlanması ile ilgili enerjilerin dengesine bağlıdır. HD hidrojen verici, ve AX indirgenebilen organik substrat olmak üzere, yöntem aşağıdaki mekanizma ile gösterilir.



Katalizörün aktifliği, merkezi metal üzerindeki serbest koordinasyon mevkinin bulunmasına veya bir ligand kaybı ile boş bir mevki oluşma olasılığına bağlıdır. Bununla birlikte, metal kompleksinin koordinasyon sayısı, olabilen maksimum değerden daha az olalıdır. Hidrojen transfer reaksiyonlarının hızları, hidrojen alan, hidrojen veren ve çözücünün koordinatif gücüne, ayrıca katalizör doğasına bağlıdır. Bazı bileşikler merkezi metal atomuna kuvvetle bağlanırlar ve onu aktive ederler. Bu olay katalizör zehirlenmesi olarak tanımlanır. Sülfür bileşikleri, bazı fosfinler (Nishiguchi ve diğ., 1976), karbon monoksit, oksijen, hidrojen halojenürler (Sasson ve Blum, 1975), ve bazı çözücüler katalizör zehiri olarak etkirler. Bazan katalizör, substratın polimerleşmesine neden olabilir ve oluşan polimerlerle bloke olduğundan inaktif hale gelir. Ligand seçiminin genişliği nedeniyle, homojen katalizörlerin çeşitliliği de geniş ölçüde artar. Fakat katalitik aktivite faktörlerin hassas dengesinin bir sonucudur ve yapıdaki küçük değişmeler, aktivitede büyük değişimlere neden olabilir.



Homojen katalizörler kullanılarak yapılan Katalitik transfer hidrojenasyonda uygulanan sıcaklık nadiren düşüktür ve genellikle 100–200° C civarında yüksek sıcaklıklar gerekir.Homojen katalizörlerin kullanılmasında bir diğer problem, reaksiyon ürünlerinden geri alınmalarının zorluğudur.Bir polimere, homojen katalizörün atağı ile çözünmez homojen katalizörler hazırlanmış ve moleküler hidrojenli hidrojenleme için kullanılmıştır. Örnek olarak, PdCl<sub>2</sub>, amino grup ligandları üzerinden silisyuma atak yapmıştır ve doymamış esterlerin doymuş esterlere indirgenmesinde aktif olmuştur.



Ne yazık ki, bu katalizörlerin bir çoğunun kararsız olduğu ve reaksiyon ortamında kompleksleşmiş metal kaybı görülür veya kompleks tuz metalik hale indirgenir.

Kiral ligandların kullanılmasıyla kiral katalizörler yapılabilir, böylece stereoseçicilik, büyük oranda sağlanabilir.(Caplar ve diğ., 1981; Ojima ve Suzuki, 1980) Gözlenen en yüksek verim %20 civarında olduğu görülmüştür.(Ohkubo ve diğ., 1976;1978;1979)

#### 1.1.4.2.Heterojen katalitik transfer hidrojenasyon

Heterojen katalitik transfer indirgenme için en aktif katalizörler, palladyum metaline dayalıdır. Katalizörler, yığın halinde saf metal olarak, çeşitli taşıyıcılar üzerine dağılmış (Pd / BaSO<sub>4</sub>, Pd / CaCO<sub>3</sub>, Pd / C ), poröz (süngerimsi, gözenekli) olarak veya skeletal tipi olabilir. Daha az aktif katalizörler, ( Ni, Rh, Ru, Pt, Ir, Os ve Co) raneý nikeli gibi skeletal metaller olarak, karbon üzerine desteklenmiş olarak ve yığın halinde saf metaller olarak türetilmiştir.(Anderson,1975) Hidrojen verici olarak 2-metilhidrokinon kullanarak, 2-metilbuta-1,3-dienin transfer hidrojenasyonu için rölatif katalitik aktivite çalışmalarında azalan aktivite Pd > Rh > Ni > Pt şeklinde bulunmuştur.Bir çok metal alaşımlarının, hidrojenasyon dehidrojenasyona karşı ve endüstriyel uygulamalarda

hidrojenolize karşı, katalitik aktivitesi araştırılmış, fakat Pd-Ru ve Ni-Cu gibi birkaç istisna ile bu alaşımlar çok az ilgi yaratmıştır. Bununla birlikte, katalizör karışımlarının synerjistik etkileri belirtilmiş ve katalizörlerin alaşım değil, sadece fiziksel olarak karışmış olmalarına gerek olduğu gösterilmiştir.(Rylander ve diğ., 1961) Bazı durumlarda, saf metaller (black), desteklenmiş olanlardan daha aktif olduğu ispatlanmıştır. Örneğin, hidrojen verici olarak indolin kullanarak, metillinolatın hidrojenlenmesinde, katalitik aktivite  $Pd\ black > Pd/C > Pd > Pd/asbestos > Pt\ black > Raney\ Ni > Pt / asbestos$  sırasında olduğu bulunmuştur. Aktivitenin benzer sırası, hidrojen verici olarak sikloheksadien kullanılarak peptidlerin benzil koruyucu grupları ve benziloksikarbonilin hidrojenolizinde de bulunmuştur. Örneğin, saf metal formundaki Ru, Rh, Pd ve Pt, benzhidrolün dehidrojenasyonunda etkisizken, bu metallerin tümü karbon üzerine desteklendiğinde dehidrojenasyonda etkili olduğu görülmüştür.(Blumm, 1977; Blumm ve diğ., 1979)

Kömür üzerine desteklenmiş ticari olarak elde edilebilen katalizörler, onların iyi aktivitelelerinden sorumlu olan klorid iyonlarının küçük miktarlarını içerdiği bulunmuştur. Serbest metal oksit kloridlerin hidrojenasyonu ile hazırlanan katalizörler inaktiftir. Benzer sonuçlar hidrojen verici olarak indolin kullanılarak, sikloheptenin transfer indirgenmesinde gözlenmiştir. Klorid iyonları zerreciklerinin bu synerjistik etkisi, hidrojen verici olarak formikasit kullanılarak, Pd/C ile 1,3-dinitrobenzenin, 1,3-diaminobenzene normal olarak şiddetli olan indirgenmesi, klorid iyonlarının katılması ile (örneğin HCl gibi ) neredeyse ani olarak durduğunun gözlenmesi, açıkça tezattır.(Entwistle ve diğ., 1977)

Aktivitenin benzer sırası, hidrojen verici olarak sikloheksadien kullanarak, peptidlerin benzil koruyucu grupları ve benziloksikarbonilin hidrojenolizinde de bulunmuştur;  $Pd\ black > \%10\ Pd/C > \%5\ Pd/C > \%10\ Pd/BaSO_4 > \%5\ Pd/BaSO_4$ .(Felix ve diğ., 1978) Diğer durumlarda, aktivitenin bu sırası bozulmuştur. Örneğin, saf metaller Ru, Rh, Pd, Pt, benzhidrolün dehidrojenlenmesi için etkisizken, bu metallerin tümü, karbon üzerine desteklendiğinde, dehidrojenlenmede etkili oldukları görülmüştür.

Saf metal (black) veya desteklenmiş formdaki metallerin katalitik aktivitelelerinde gözlenen değişimlerin birçoğu, hazırlamada farklı metodlar izlenmesine bağlıdır. Saf metal formda hazırlanmış metaller, katalitik aktivitelelerini azaltmaya ve toplanmaya (toplaşmak, yığılmak) meyillidir. Toplaşma, substratın hareketi ile veya substratın katalizör yüzeyinde polimerleşmesinden meydana gelebilir.(Weir ve diğ., 1980)

Metallerin destek yüzeyi üzerine çöktürülmesi, genellikle avantajlıdır. Çünkü, desteklenmiş metaller ile genellikle daha üniform hacimde partiküller veya atom demetleri elde edilir ve verilen metal ağırlığı için büyük bir aktif yüzey alanı sağlanır.

Katalizörlerin yeniden üretilebilirliği çok önemlidir. Klorid iyonları için yukarıda bahsedildiği gibi, bazı bileşiklerin küçük miktarları bile zehirlenme etkisi yapabilir ve bir katalizörün özelliklerini değiştirebilir. Metal yüzey aktivitesindeki bu değişimler, yüzey atomlarındaki elektronların orbital enerjilerindeki değişim nedeniyle veya bazı adsorpsiyon mevkilerinin fiziksel blokesi nedeniyle analitik ve kinetik teknikler ile katalizörlerin doğası ve yüzeyleri araştırılmıştır. Bu teknikler, yüzey alanları, tanecik hacmi, gözenek yapısı ölçümlerini ve spektroskopinin değişik formlarını içerir. (Tamura, 1978; Thomas ve diğ., 1980) Katalizör aktivitesindeki değişimler için sonuçlar ne olursa olsun, tekrarlanabilir aktiviteli katalizörler elde etmek için, katalizörlerin hazırlanmasında dikkatli kontrol büyük öneme sahiptir. (Satterfield, 1980) Heterojen katalizörlerin hazırlanmasında göz önünde bulundurulması gereken önemli faktörler şunlardır:

- a) Metale indirgenmiş olan metal tuzunun tipi
- b) Kullanılan indirgenme reaktifinin çeşidi
- c) Hazırlanmış katalizörlerin yıkanması için benimsenmiş yöntemler
- d) Herbir destek materyalinin saflık ve fiziksel formu

Örneğin, Raney nikel, alüminyum ile alaşımından ayrılmış nikel oluşması ile elde edilir (Adkins ve Bilika, 1948). Bu sodyumborhidür ile çözünür nikel tuzunun indirgenmesi ile hazırlanmış nikel katalizöründen farklıdır (Holah ve diğ., 1979; Gollois ve diğ., 1980).

Benzer aktiviteli katalizörlerin ticari hazırlanması, özellikle heterojen kataliz için büyük bir problemdir. En uygun hacim ve şekildeki partiküller ve kristalitlerden oluşan katalitik metal maksimum aktivitesi, sıcaklığa ve metal tuzunun indirgenmesi sırasındaki karıştırma hızına bağlıdır (Pullman, 1979; Wells, 1974). Bir katalizörün aktivitesi, özellikle destek üzerine çöktürülmüş metallerin aktivitesi, S, P, N, Hg ve diğer elementler ve onların bileşiklerinin zerrecikleri ile tamamen azaltılmış olabilir (Poulson ve diğ., 1978; Jhonstone ve Wilby, 1981). Oksijenlenmiş bileşikler bile katalizi engelleyebilir. Örneğin, benzaldehitin palladyum üzerinde sikloheksenin disproporsiyonlaşmasını engellediği bilinmektedir (Braude ve diğ., 1954). Tüm S, P ve N bileşikleri katalitik aktiviteyi engellemez. Bazı sülfür içeren bileşikler katalitik transfer metodları ile indirgenemedikleri halde, genellikle sülfür içeren substratların, katalitik indirgenmesinden kaçınılır. Özellikle divalent sülfür, çok bilinen bir katalizör zehiridir (Bartholomew ve diğ., 1982). Fakat sülfoksitler ve sülfonlar (sırasıyla, tetra ve heksavalent) için bir zehirlenme gözlemlenirse de azdır. Sert ve yumuşak asit/baz prensibinde (Ho, 1975; 1977) en aktif katalizörleri oluşturan geçiş metalleri yumuşak asitlerdir ve onların karakteristik zehirleri yumuşak bazlardır (divalent sülfür). Heterojen katalizör yüzeyi, sınır zehirleri ile kuvvetli olarak örtülür ve substrat, hidrojen verici molekülleri ile tepkiyemez. Basit bir anlatımla, bir heterojen katalizörü reaktif yapmak genellikle imkansızdır. Bu zehirlenme etkisine,

indirgenme ürünleri bile neden olabilir(self-inhibition). Örneğin 4-siyanofenolün, 1-feniltetraozil eterlerinin katalitik transfer indirgenmesinde (hidrojen verici olarak hidrazin ve Pd/C katalizörü kullanarak), siyanobenzen oluşması reaksiyon hızının azalmasına neden olur. Yani ürün oluşumu oranında reaksiyon hızı azalır (Entwistle ve diğ., 1982) Siyanobenzenin en sonunda yüksek verimle elde edilmesine karşın, benzer reaksiyon şartları altında bu yöntem için normal olarak beklenen zamandan uzun tutulması zorunludur.

Çözücüler heterojen katalizde, zehirler gibi genellikle dikkate alınmazlar ve yine de metal yüzeyine güçlü olarak bağlanabilir ve metalin katalitik aktivitesini engelliyebilirler. Heterojen katalitik transfer indirgenmesi için olabilen çözücü sistemleri göz önünde tutulduğunda, çözücünün katalizör yüzeyindeki merkezler için etkili olarak yarışabileceğini anlamak önemlidir. Böylece, substrat ve hidrojen verici molekülleri, katalitik merkezlere ulaşamaz.

Diğer taraftan çözücü, katalitik aktiviteyi artırabilir. Örneğin suyun, platin üzerinde  $D_2O$  ve  $C_6H_6$  arasında C/H değişimi sağladığı bilinir. Fenollerin 1-feniltetraozil eterlerinin katalitik transfer hidrojenolizinde, susuz formikasit,  $110^\circ C$  'de bile etkisizken, iki fazlı benzen / su / formikasit sistemi,  $80^\circ C$  'de daha yüksek aktifliktedir. (Hightower ve Kemball, 1965)

Çözücüler bilhassa, katalizöre tersinir olarak bağlandıkları , metal katalizör ve birbirleri arasında kimyasal bağlar oluşturdukları için alışılmış zehirlere benzemezler. Bu dinamik durumda, hidrojen verici molekülleri ve substrat için, katalizör yüzeyine ulaşmada sınırlı şansı vardır. Sıcaklıktaki artış, çözücü moleküllerinin bu dinamik düzenini zayıflatır, hidrojen verici ve substratın termal içeriğini artırır. Böylece her bir çözücü için, sistemin sıcaklığının artması, katalizör aktivitesi üzerine çözücünün engelleme etkisini azaltır(Ayyanger ve diğ.,1981). Katalizörlerin, kasti zehirlenmesi, seçicilik istendiğinde avantajlı olarak kullanılabilir. Alkin grupları içeren yağ asitlerinin transfer indirgenmesinde, katalizörlerin yüksek aktivitesi, cis-ürünler yerine trans-alken ürünleri ve tamamen doymuş yağasitlerinin oluşumuna yolaçar (Tagawa ve diğ., 1978). Benzer olarak, hidrojen verici olarak sodyum fosfinat veya amonyum format ve Pd/C kullanarak basit alkinlerin indirgenmesinde cis-alkenler oluşur fakat, alkanlara aşırı indirgenme de olur. Pd/C üzerine civa metalinin çöktürülmesi ile, alkinlerin, cis alkenlere indirgenmesi için seçici bir katalizör elde edilir. Alkanlar ve trans alkenler önemli miktarda oluşmaz (Jhonstone ve Wilby, 1981).

#### Hidrojen vericiler;

Heterojen katalitik transfer hidrojenlenme için en iyi hidrojen vericilerin bazıları, sikloheksen, 1,4-sikloheksadien, hidrazin, formikasit ve formatlar, fosfinikasit ve

fosfinatlar, fosforözasit ve fosfitler, sodyumborhidrür gibi basit moleküllerdir. Genellikle bu vericiler, soy metal katalizörler ile kullanılır. Fakat bazen, bakır ve nikel gibi diğer metaller ile daha yüksek sıcaklıklarda kullanılır. Soy metaller (Pd, Pt, Rh gibi) ile bu hidrojen vericiler, 100<sup>0</sup> C'yi nadiren aşan reaksiyon sıcaklıklarında yumuşak şartlar altında substrata hidrojen verirler. Hidrojen vericiler, hidrojen verdikten sonra diğer reaksiyon ürünlerinden kolaylıkla ayrılırlar. Örneğin formikasit, kullanılan katalizöre bağlı olarak CO veya CO<sub>2</sub> verebilir. Benzer şekilde hidrazin azot ve hidrojenle birlikte amonyak vermek üzere ayrışır. Fakat fosfinikasit (hipofosforözasit), bozunmaya uğramaktan çok hidrojenlerini verdiğinde su ile fosforözasite yükseltgenir.

Formikasit ve hidrazinin reaksiyon tarzı, katalizör tipi, basınç ve sıcaklık şartlarına bağlıdır (Ying ve Madix, 1977; Joyner, 1982). Hidrazinin bozunmasının farklı yolları, bu hidrojen verici ile indirgenebilen fonksiyonel grup tipleri ile belirlenir. Palladyum gibi metaller üzerinde hidrazinin bozunması, daha çok hidrojen ve azot vermeye meyillidir. Böylece palladyum ile hidrazinin kullanılmasıyla, nitro gruplarının indirgenmesi ve C-O bağlarının hidrojenolizi mümkün olmuştur (Anwer ve diğ., 1978; Entwistle ve diğ., 1980; Miyata ve diğ., 1978). Oysa yükseltgenmiş reaktiflerle bozunmaları, ilk olarak diimid vermeye meyillidir. Hidrazinin, diimid üzerinden bozunması, diimidin alkin ve alkenlerdeki simetrik çift bağlara hidrojen katması ile karakterize edilir (Furst ve diğ., 1965; Pasto, 1978). Katalizörler ile borhidrürlerin bozunma yolları pek anlaşılammıştır.

Hidrojen vericilerin birçoğu, herhangi bir alıcı bulunmasa da, heterojen katalizörlerle bozunabilirler. Soy metal katalizörler üzerinde, formikasitin , hidrojen ve karbondioksit vermek üzere bozunduğu bilinmektedir. ( $\text{HCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$ ) (Ozaki ve Kodansha, 1977). Hidrazinin bozunması da buna benzerdir (Pasto, 1979). Bu hidrojenasyonda, hidrojenin moleküler hidrojen şeklinde yayılmasından çok, bir alıcıya transfer edilmesi termodinamik bakımdan daha yeğlenen bir durumdur (Entwistle, 1979).

Bununla birlikte, heterojen katalizörlerin aktif merkezleri üzerinde hidrojen vericilerin bozunması ve basit adsorbsiyonu, reaksiyon ürünlerden, alıcılardan ve çözücünden bu merkezler için yarışmaya karşı dengelenmelidir. Katalizör üzerindeki aktif merkezlere herbirinin yarışmalı bağlanma güçlerinin artması ve hidrojen vericinin, substratın adsorbsiyonunu önleyecek kadar başarılı olarak bağlanması, substratı indirgmeden hidrojenin serbest kalmasına yolaçabilir. Buna karşı, hidrojen oluşumunun durması katalizör yüzeyine indirgenme ürünlerinin bağlanmasıyla veya çözücü ve substratın vericiden daha başarılı bağlanması nedeniyle olabilir (Johnstone ve Wilby, 1981).

Heterojen katalitik hidrojenasyon, sıvı fazda ayrıntılı olarak çok basit sistemler hariç iyi anlaşılammıştır. Bunun için, gözlenen reaksiyonların mekanistik açıklamalarındaki teşebbüsler zorunlu olarak biraz deneme niteliğindedir.

#### Sıcaklığın etkisi;

Sıcaklıktaki artış , genellikle indirgenme hızının artmasına yol açar. Kullanılan hidrojen vericiler genellikle uçucu ürünler (gaz halinde) verir (formaldehitten, CO<sub>2</sub>,hidrazinden, N<sub>2</sub> gibi). Bu uçucuların reaksiyon sisteminden ayrılması bir denge haline ulaşılmasını engeller. Diğer vericiler için (indolin, perhidroaromatikler,terpenler), denge hali, reaksiyon ürünlerinin(aromatik bileşiklerin) oluşması yönünde değişir. Tüm pratik amaçlar için, sıcaklıktaki artış basit olarak indirgenme hızını artırır.Bununla birlikte,diğer faktörler ve optimum şartlar belirlenmelidir. Sıcaklıktaki artış, substratın aşırı indirgenmesine, izomerizasyona veya bozunmasına, birçok yan reaksiyon oluşmasına neden olabilir. Ayrıca, birçok hidrojen verici için, reaksiyon sıcaklığının artması, hidrojen alıcının (substrat) indirgenme hızında eşdeğer bir artış gözlenmeksizin, vericinin bozunma hızını artırabilir.

#### Çözücü Etkisi ;

Çözücü, hidrojen verici ve hidrojen alıcının, katalizöre bağlanmasında yarışmacı olabilir. Çözücü ve katalizör arasındaki bağlanma, hidrojen verici ve alıcının bağlanmasından daha güçlü ise, transfer indirgenme engellenir ve tamamen durur. Çözücünün sadece indirgenme hızına etkisi yoktur. Aynı zamanda alternatif indirgenme yolları mevcut olduğu durumlarda, indirgenme ürünlerinin dağılımını belirlemede önemli rol oynamaktadır. Örneğin, Pd/Nylon-66 katalizörü üzerinde izoprenin hidrojenlenmesi, n-heptan içinde sadece 2-metil-2-buten verirken, asetikasit içinde, %30 2-metil-2 buten , %30 2-metil-1- buten ve %16 3-metil-1-butan içeren bir karışım verir (MacDonald ve Winterbottom, 1979).

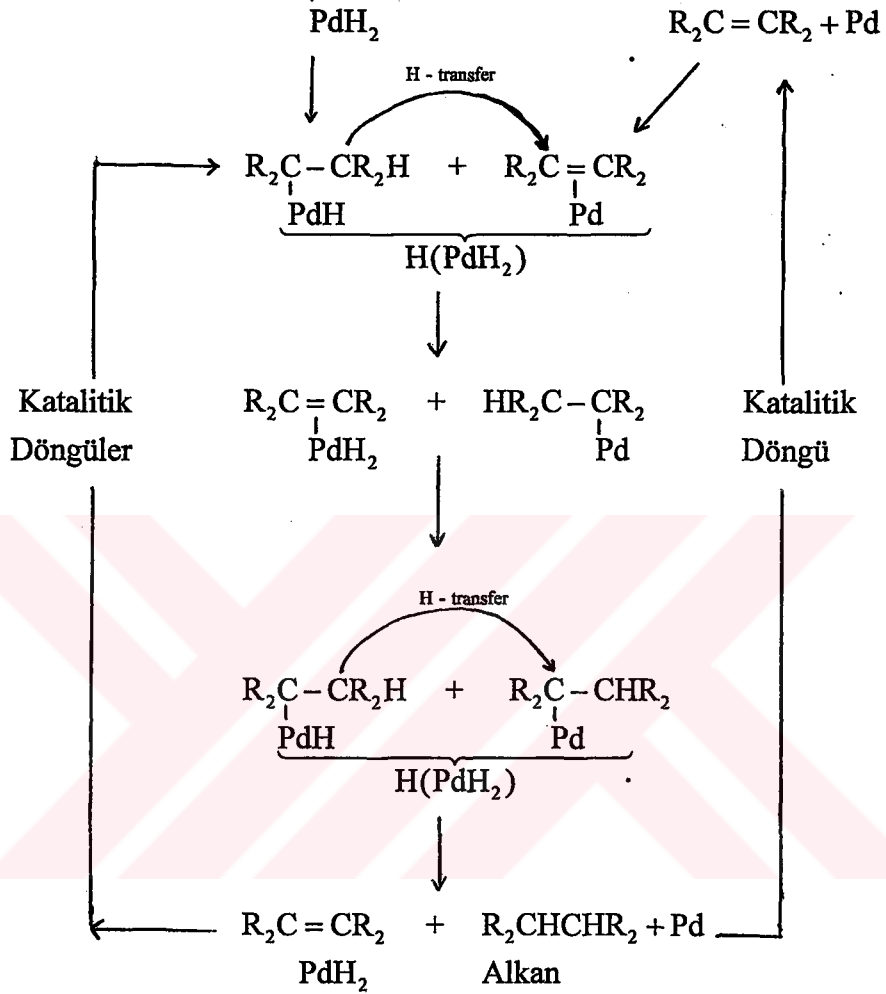
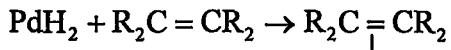
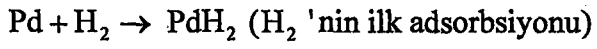
Siklohepten,indolin ve Pd/C ile, toluen, anisol, etanol, dietileter ve tetrahidrofuran içinde 90°C' de indirgenebilir.Ancak bu reaksiyon, asetikasit, dimetilsülfoksit, piridin, klorobenzen, benzonitril veya nitrobenzen içinde olmaz (Parshall, 1980).

#### 1.1.4.3.Heterojen katalitik transfer indirgenme mekanizması

Heterojen Katalitik Transfer İndirgenmenin, doğrudan doğruya mekanistik tartışmasında , kinetik, termodinamik ve stereokimyasal veri kıtlığından dolayı, ciddi bir sınırlama ile karşılaşılır. Veri kıtlığı engeli yetmezmiş gibi, bir de katalizör yüzeyine substratın bağlanmasının ve yüzeyin topografisinin anlaşılmasının zorluğu ile yüzyüze gelinmiştir. Bu durumda, detaylı bilgi elde edilmesi için, reaksiyonların mekanistik detaylarının araştırılmasında uygun bir yol vermek zorunludur. Uygun mekaniksel sonuçlar elde etmek için, garantili bir prosedür yoktur. Bununla birlikte, karşılaştırmalı sonuçları

önemsememek, olası mekanizmalar için ipucu olabilecek belirli bir alanı gözardı etmektir. Uygun deneyler ile daha çok detay incelenebilir.

Moleküler hidrojen ile indirgenmenin heterojen katalizi, metal yüzeylerinin tekrar elde edilmesinde ve hazırlanmasındaki zorluklar nedeniyle mekanistik olarak açıklamak zor olabilir (Robertson, 1970). Hidrojenin, iyonik ve kovalent hidritler şeklinde ve hiç bir bağ oluşturmaksızın metaller içinde de çözünebileceği açıktır. Etkili katalizör formundaki bir kaç metal ile hidrojen, hidrit olarak daha kararsız şekilde ortaya çıkar. Dolayısıyla hidrojenasyon, bir hidrit iyonunun substrata transferi üzerinden olmaz. Kristalitler formunda çöktürülmüş metal katalizörlerde, köşe ve kenar atomları, kristalitlerin yüzeyi üzerindeki atomlardan daha doymamış valanslara sahiptir. Moleküler hidrojenin ilk adsorpsiyonu, metal hidrit veya atomik hidrojen veren bu kenar veya köşelerde meydana geldiği görülmüştür. Bu hidrojen atomları, metal salkımlarının içine veya yüzeyine göçebilir. Substratın adsorpsiyonunun da benzer yolla olduğu sanılmaktadır. Fakat substrata hidrojenin transferinin gerçek mekanizması basit değildir. Transferin bitişik merkezlerden veya tek bir atom merkezinde olup olmadığı genellikle açık değildir. Metaller üzerinde, alkenlerin katalitik hidrojenlenmesi üzerine birçok araştırma yapılmış ve sonuçta, alkene metalden hidrojen transferinin değil, adsorplanmış türler arasında hidrojen transferinin olduğu sonucuna varılmıştır (Thomson ve Webb, 1976). Alkenlerin adsorpsiyonu, komşu adsorplanmış türlere doğrudan doğruya hidrojen transferi edebilen, bir araürün verdiği sanılmaktadır. Hidrojen sadece prosesin devamı için gereklidir.

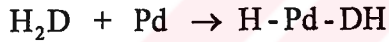




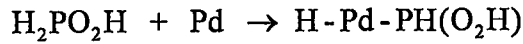
Hidrojen alıcının, metal üzerine adsorbe olması şarttır. Çünkü hidrojenin doğrudan transferi olmayabilir.

Palladyum katalizör, moleküler indirgemede (katalitik indirgeme) olduğu gibi transfer indirgemede de etkilidir. Fakat, moleküler hidrojen ile etkili olan diğer birçok metaller, transfer indirgenmede çok zayıf katalizördürler veya tümüyle katalitik özellik göstermezler. Bu incelemeler, palladyumun, hidrojen alıcı ve vericilerin her ikisine de bağlanabildiği, buna karşın diğer metallerin, hidrojen verici ve alıcılar ile, indirgenme için gerekli olan eşzamanlı bağlanmasının etkili olmadığı fikrini uyandırır. Fakat daha sonra, hidrojenin, hidrojen vericiden substrata doğrudan transferinin de olabileceği sonucuna varılmıştır. Palladyum, hidrojen alıcı ve verici aktivasyonu ve etkili bağlanma için en iyi metal olarak görülmektedir (Tsuji, 1975).

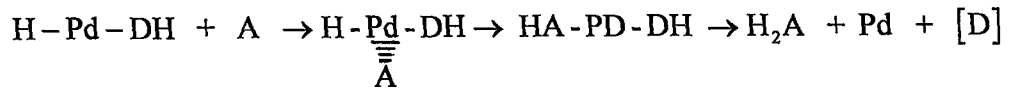
Bir palladyum katalizöründen oluşan kristalitler üzerindeki birçok yüzey atomu, özellikle köşe ve kenar bölgeleri valansı yeterince doyurulmamıştır (komşu atomlarına bağlanmalarındaki valansları). Böylece komşu palladyum atomlarının bağ kırılması ile, palladyum oksidatif katma reaksiyonuna maruz kalabilir. İndirgenme prosesinde ilk adım, aşağıda gösterildiği gibi hidrojen verici (H<sub>2</sub>D)'nin oksidatif katılmasıdır.



Bu transfer indirgenmelerin bir çoğunda, hidrojen verici, bir molekül başına iki hidrojen sağlayabilir. Oksidatif katılmadan sonra, bunlardan biri ve vericinin kalan diğer kısmı palladyuma doğrudan bağlanır. Böyle bir vericiye fosfinik asit örnek verilebilir.

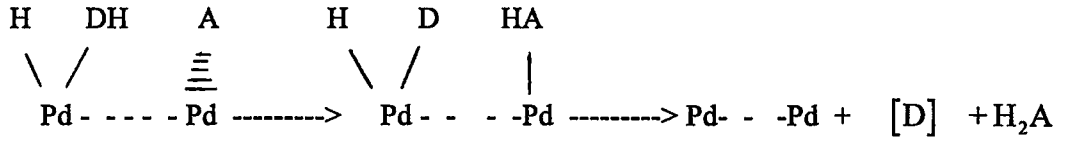


Sonraki adım, substrat A'nın düzenlenmesini gerektirir.

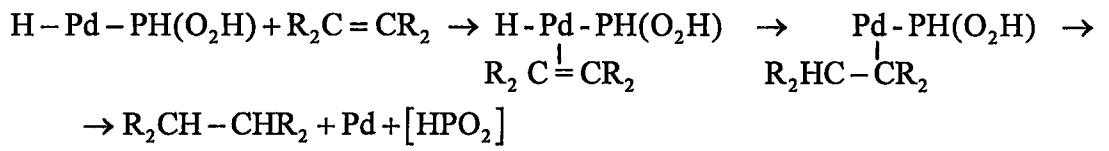


HA' ya ikinci hidrojen atomu transferi, dehidrojenlenmiş verici [D] ve ürün H<sub>2</sub>A'yi oluşturur.

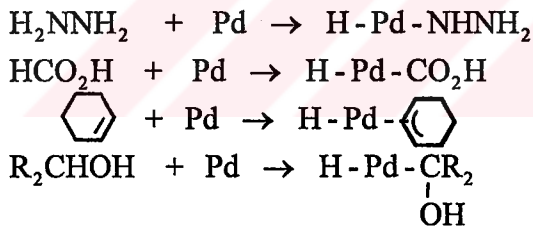
Verici ve alıcının oksidatif katılması, bitişik metal atomları üzerinden de olabilir.



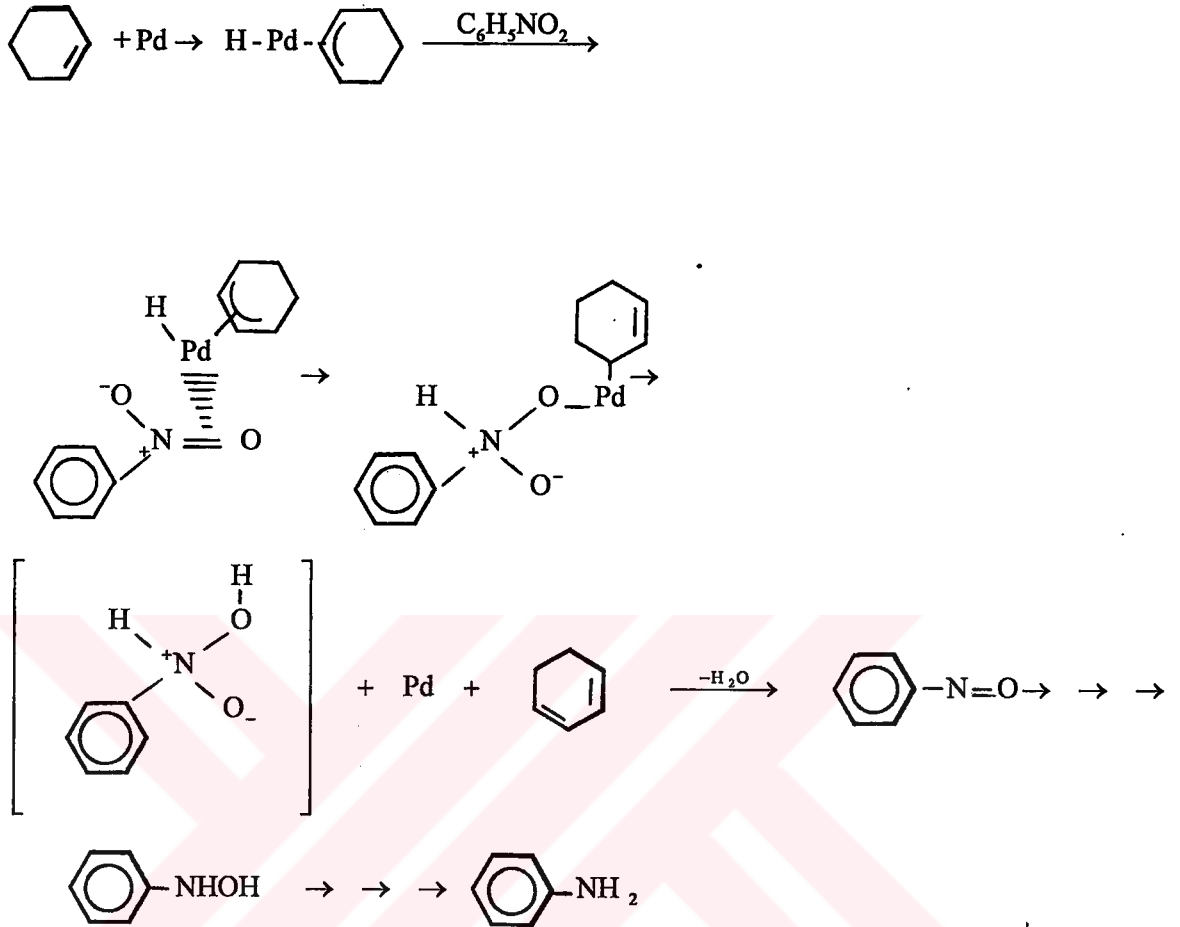
Hidrojen verici olarak fosfinikisit kullanılarak, alkenlerin alkanlara indirgenmesi aşağıda gösterilmiştir.



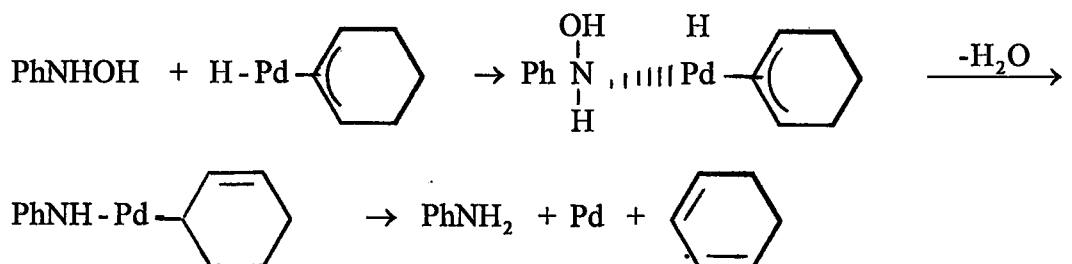
Dehidrojenlenmiş verici ( $\text{HPO}_2$ ), palladyumdan ayrılmadan önce veya hemen sonra, su ile etkileşerek fosforözasi ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) verir. İlk oksidatif katılma adımı, tipik bazı hidrojen vericiler için aşağıda gösterilmiştir.



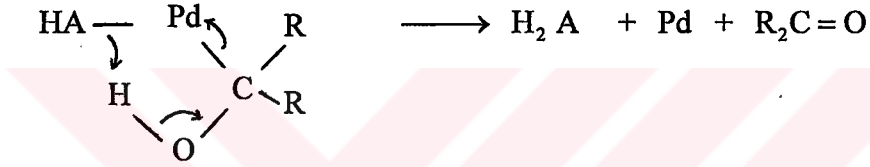
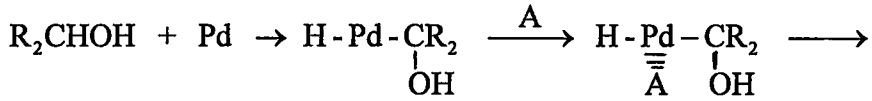
Bu genel mekanizmanın ışığı altında, sikloheksen ile nitrobenzenin indirgenmesinin ilk adımı aşağıda gösterilmiştir.



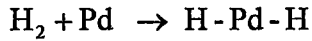
Nitrozobenzenin , fenilhidroksilamine indirgenmesi, benzer bir mekanizma izlediği sanılmaktadır. Fakat, hidroksilaminin, amine indirgenmesi N-O bağının heterolitik bölünmesini gerektirir.



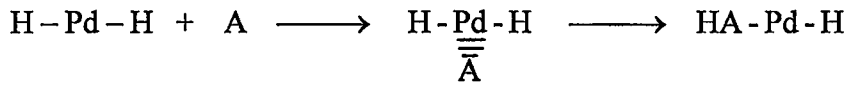
Heterojen katalitik sistemler üzerine diğer incelemeler bu genellemeler ile uyum sağlamaktadır.. Tüm hidrojen vericiler için, substrata ikinci bir hidrojenin katılması, beş üyeli bir geçiş hali üzerinden yürür. Bir alıcı (A)' ya bir alkolden ( $R_2COH$ ), hidrojen transferi aşağıdaki gibi olur.



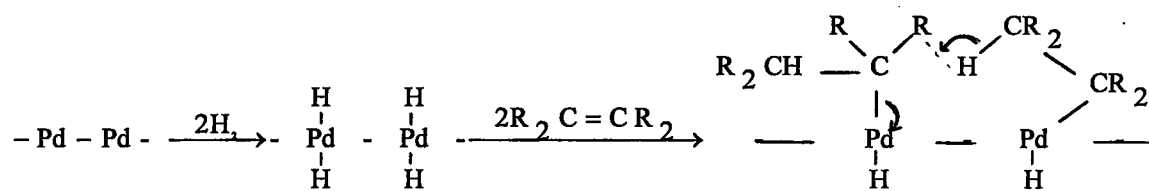
Moleküler hidrojen ile bir alkenin katalitik indirgenmesinde, hidrojenin alkenin atak yaptığı palladyumdan değil, alkene komşu bir palladyum merkezinden verildiği önerilmiştir. Moleküler hidrojen ile, palladyumun oksidatif katılması, palladyumhidrit verir.



Bir alıcı, bu türler ile bağlanırsa, ikinci bir araya girme (insertion) aşaması olabilir.



Fakat bir komşu palladyum atomundan bile, bir beş üyeli geçiş hali üzerinden ikinci bir hidrojen transfer etmek imkansızdır. Bununla birlikte, ikinci bir alken molekülü, komşu palladyum merkezine bağlanırsa, hidrojen transferi, altı üyeli geçiş hali üzerinden meydana gelebilir. (Johnstone ve diğ., 1985)



## 1.2. ÇALIŞMANIN AMACI

Katalitik hidrojenasyon, organik kimyada, gerek laboratuvar gerekse endüstriyel ölçekte olarak yaygın bir şekilde kullanılan bir indirgenme yöntemidir. Örneğin, sıvı yağların katılaştırılması bu yöntemin endüstriyel bir uygulamasıdır. Laboratuvarda bu yöntemin uygulanması birçok zorluklar içerir. Basınçlı ortamda çalışılması ve pahalı katalizörler kullanılması bu zorlukların başında gelir. 1970' li yıllarda kullanılmaya başlanan katalitik transfer hidrojenasyon ile normal atmosfer basıncı altında çalışılması ve daha ucuz katalizörler kullanılması mümkün olmuştur. Bu yöntem, tepkime ortamında hidrojen oluşturulması ve bir katalizör ile indirgenecek bileşiğe hidrojen transferini içerir.

Heterojen katalizörler kullanılan, heterojen katalitik transfer hidrojenasyon yönteminde katalizör, çözücü, sıcaklık ve hidrojen verici madde değişimi, reaksiyon şartlarındaki olası değişimlerdir. Hidrojen verici değişimi ile indirgenme tepkimeleri yeni bir boyut kazanmıştır. Çünkü hidrojen verici seçimi, katalizör yüzeyi üzerine kompotitif adsorpsiyonları nedeniyle, hidrojenasyonu büyük ölçüde etkileyebilir. Böylece, hidrojenasyonun özgülüğü ve hızı hidrojen verici seçimi ile kontrol edilebilir.

Bu yöntemde katalizör olarak genellikle, oldukça aktif olan palladyum ve türevleri kullanılmıştır. Bu katalizör ile, hidrojenasyon tepkimelerinde oldukça yüksek verim elde edilmiştir.

Bu çalışmada amaç, daha az aktif ve ucuz olan Raney nikel katalizörü ile hidrojen verici maddeler ve tepkime sürelerinin değiştirilmesi ile doymamış bağ içeren stiren, çeşitli nitro bileşikleri ve keton yapısına sahip asetofenonun indirgenmesinin bu yöntemle olabirliğini araştırmaktır.

## 2. MATERYAL VE METOD

### 2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Raney nikeli	: Aldrich
Stiren	: Sigma
4-Nitrobenzoikasit	: Sentezlendi
4-Nitroanilin	: Merck
Etilbenzen	: Merck
Nitrobenzen	: Merck
Anilin	: Merck
Asetofenon	: Merck
1-Feniletanol	: Merck
Etanol	: Tekel
2-Propanol	: Merck
Hidrazinhidrat	: Aldrich
Amonyumformat	: Sigma
Eter	: Merck
Kloroform	: Birpa

## 2.2. Deneylerin Yapılışı

2.2.1.a. Mağnetik karıştırıcı üzerinde, su banyosu içine 100mL' lik dibi yuvarlak balon yerleştirildi. Balon içinde 0.0096 mol stiren, 50 mL etanol içinde çözüldü. Bu çözeltiye yaklaşık 0.5 g Raney nikeli ile birlikte 1.67 mol amonyumformat katıldı. Balona geri soğutucu takılarak karışım 3 saat süreyle ısıtıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı, vakumda süzülerek katalizör uzaklaştırıldı. Çözücü etanol ise basit damıtma ile uzaklaştırıldı. Artık, eterle çekilerek, eterli çözelti sodyum sülfat ile kurutuldu.

2.2.1.b. Deney, ısıtma süresi 6 saate çıkarılarak 2.2.1.a. 'daki gibi yapıldı.

2.2.2.a. 0.0096 mol stiren, hidrojen verici olarak 14 mL 5 g hidrazin hidrat, 50 mL etanol ve 0.5 g Raney nikeli kullanılarak reaksiyon karışımı 1 saat ısıtılmaksızın karıştırıldı. Daha sonra 2 saat ısıtma işlemi yapıldıktan sonra, diğer aşamalar 2.2.1.a.'daki gibi çalışıldı.

2.2.2.b. Isıtma süresi 5 saate çıkarılarak, 2.2.2.a.'daki gibi çalışıldı.

2.2.3.a. 0.0096 mol stiren, 50 mL 2-propanol ve 0.5g Raney nikeli kullanarak 2.2.1.a 'daki gibi çalışıldı.

2.2.3.b. Isıtma süresi 6 saate çıkarılarak 2.2.3.a. 'daki gibi çalışıldı.

2.2.4.a. 0.0097 mol nitrobenzen, 1.67 mol amonyum format, 50 mL etanol ve 0.5 g Raney nikeli kullanarak 2.2.1.a. 'daki gibi çalışıldı.

2.2.4.b. Isıtma süresi 6 saate çıkarılarak 2.2.4.a. 'daki gibi çalışıldı.

2.2.5.a. 0.0097 mol nitrobenzen, 14 mL (5g) hidrazin hidrat , 0.5 g Raney nikeli ve 50 mL etanol kullanarak 2.2.2.a. 'daki gibi çalışıldı.

2.2.5.b. 0.0097 mol nitrobenzen, 14 mL (5g) hidrazin hidrat , 0.5 g Raney nikeli ve 50 mL etanol kullanarak 2.2.2.b. 'deki gibi çalışıldı.

2.2.6.a. 0.0097 mol nitrobenzen, 50 mL 2-propanol ve 0.5 g Raney nikeli kullanarak, 2.2.1.a. 'daki gibi çalışıldı.

2.2.6.b. 0.0097 mol nitrobenzen, 50 mL 2-propanol ve 0.5 g Raney nikeli kullanarak, 2.2.1.b. 'deki gibi çalışıldı.

2.2.7.a. 0.0086 mol asetofenon, 1.67 mol (5g) amonyum format, 50 mL etanol ve 0.5g Raney nikeli kullanılarak 2.2.1.a. 'daki gibi çalışıldı.

2.2.7.b. 0.0086 mol asetofenon, 1.67 mol (5g) amonyum format, 50 mL etanol ve 0.5g Raney nikeli kullanılarak 2.2.1.b. 'deki gibi çalışıldı.

2.2.8.a. 0.0086 mol asetofenon, 14 mL (5g) hidrazin hidrat, 50 mL etanol ve 0.5g Raney nikeli kullanılarak 2.2.2.a. 'daki gibi çalışıldı.

2.2.8.b. Isıtma süresi 5 saate çıkarılarak 2.2.8.a. 'daki gibi çalışıldı.

2.2.9.a. 0.0086 mol asetofenon, 14 mL (5g) hidrazin hidrat, 50 mL etanol ve 0.5g Raney nikeli kullanılarak, 2.2.2.a. 'daki gibi çalışıldı.



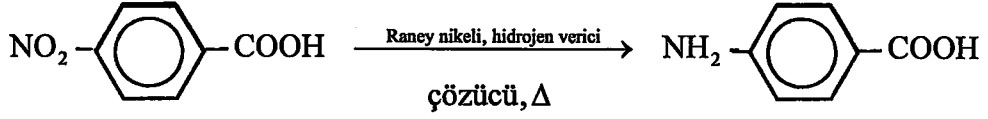
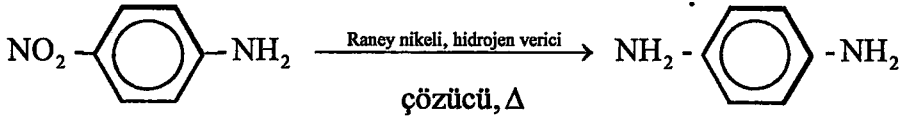
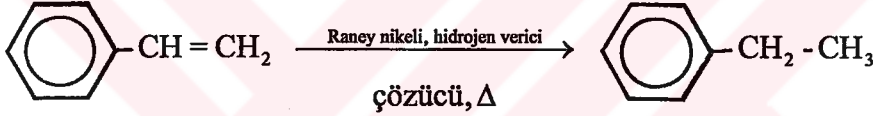
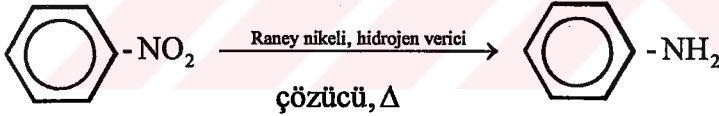
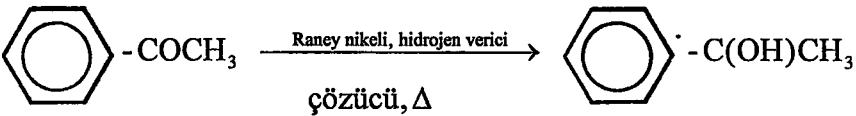
2.2.9.b. Isıtma süresi 5 saate çıkarılarak 2.2.9.a. 'daki gibi çalışıldı.

2.2.10.a. 0.0086 mol asetofenon, 50 mL 2-propanol, 0.5 Raney nikeli kullanılarak 2.2.3.a. 'daki gibi çalışıldı.

2.2.10.b. Isıtma süresi 6 saate çıkarılarak 2.2.10.a. 'daki gibi çalışıldı.



## 2.3. Tepkimeler

p-nitrobenzoikasit(en:242<sup>0</sup>C)p-aminobenzoikasit(en:189<sup>0</sup>C)p-nitroanilin(en:149<sup>0</sup>C)1,4-diaminobenzen(en:140<sup>0</sup>C)stiren(kn:145<sup>0</sup>C)etilbenzen(kn:136<sup>0</sup>C)nitrobenzen(kn:210<sup>0</sup>C)anilin(kn:183<sup>0</sup>C)

asetofenon

1-feniletanol

Hidrojen verici olarak amonyumformat kullanıldığında, tepkime süresince, amonyumformatın bozunmasından oluşan karbondioksit ve amonyak gazının çıktığı saptandı.

Yine, hidrojen verici olarak hidrazinhidrat kullanıldığında tepkime süresince, amonyak gazının çıktığı (turnusol kağıdını maviye çevirmesi ve HCl 'li bagetin çıkan gaza tutulmasıyla amonyumklorür dumanları oluşmasından anlaşılması) saptandı.

Hidrojen verici olarak 2-propanolün kullanıldığı tepkimelerin dışında tüm reaksiyonlar etanol içinde gerçekleştirildi. 2-propanol, kullanıldığı tepkimelerde hem çözücü hem de hidrojen verici olarak alındı.



## 2.4. ANALİZLER

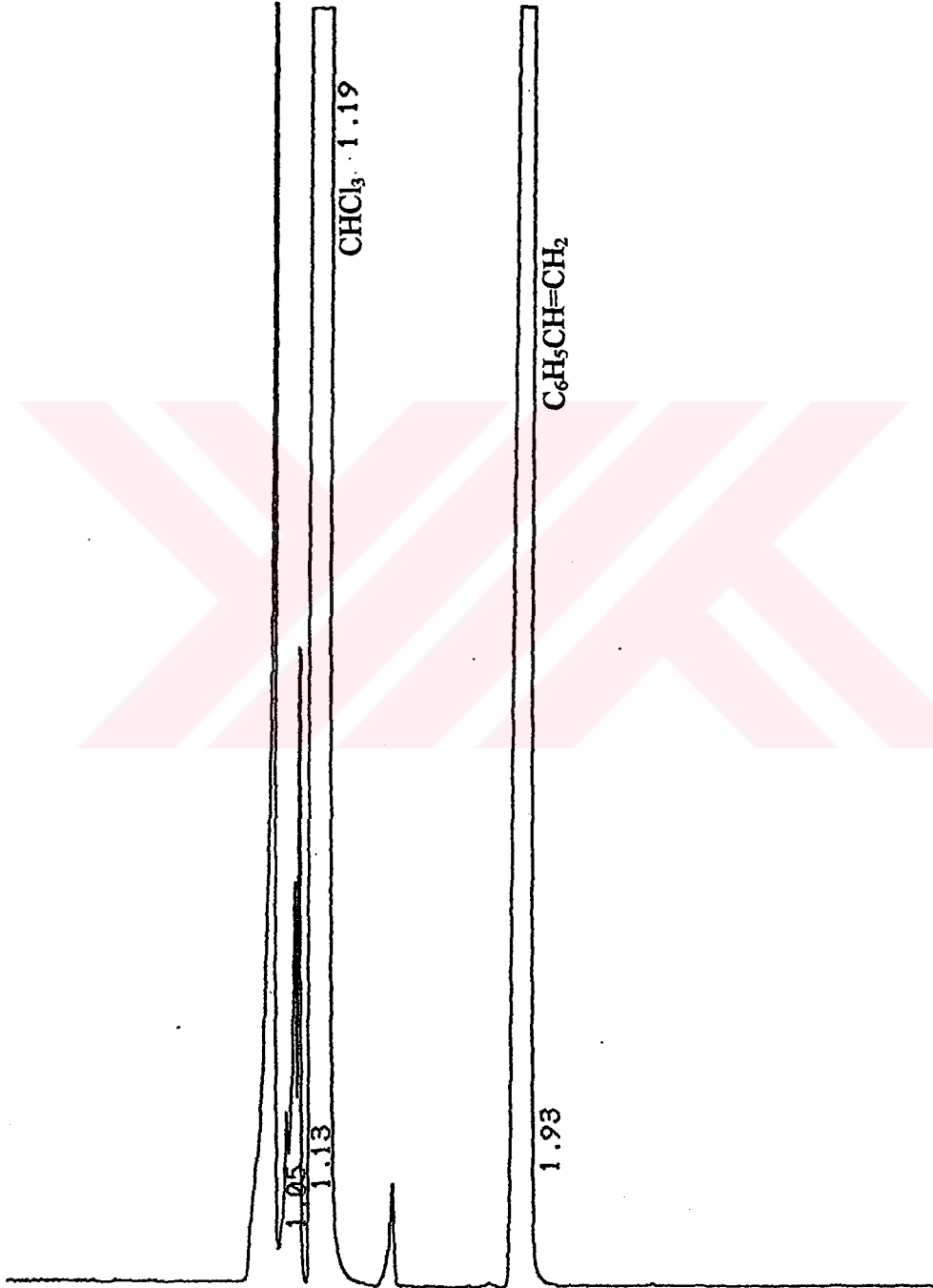
Gaz kromatogramları Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Organik Kimya Laboratuvarında ; her bir örnek için aşağıda belirtilen alet koşullarında alınmıştır.

Dedektör : FID  
Kolon : DBWAX Kapiler kolon  
Aletin Modeli : Unicam 610 series G.C.

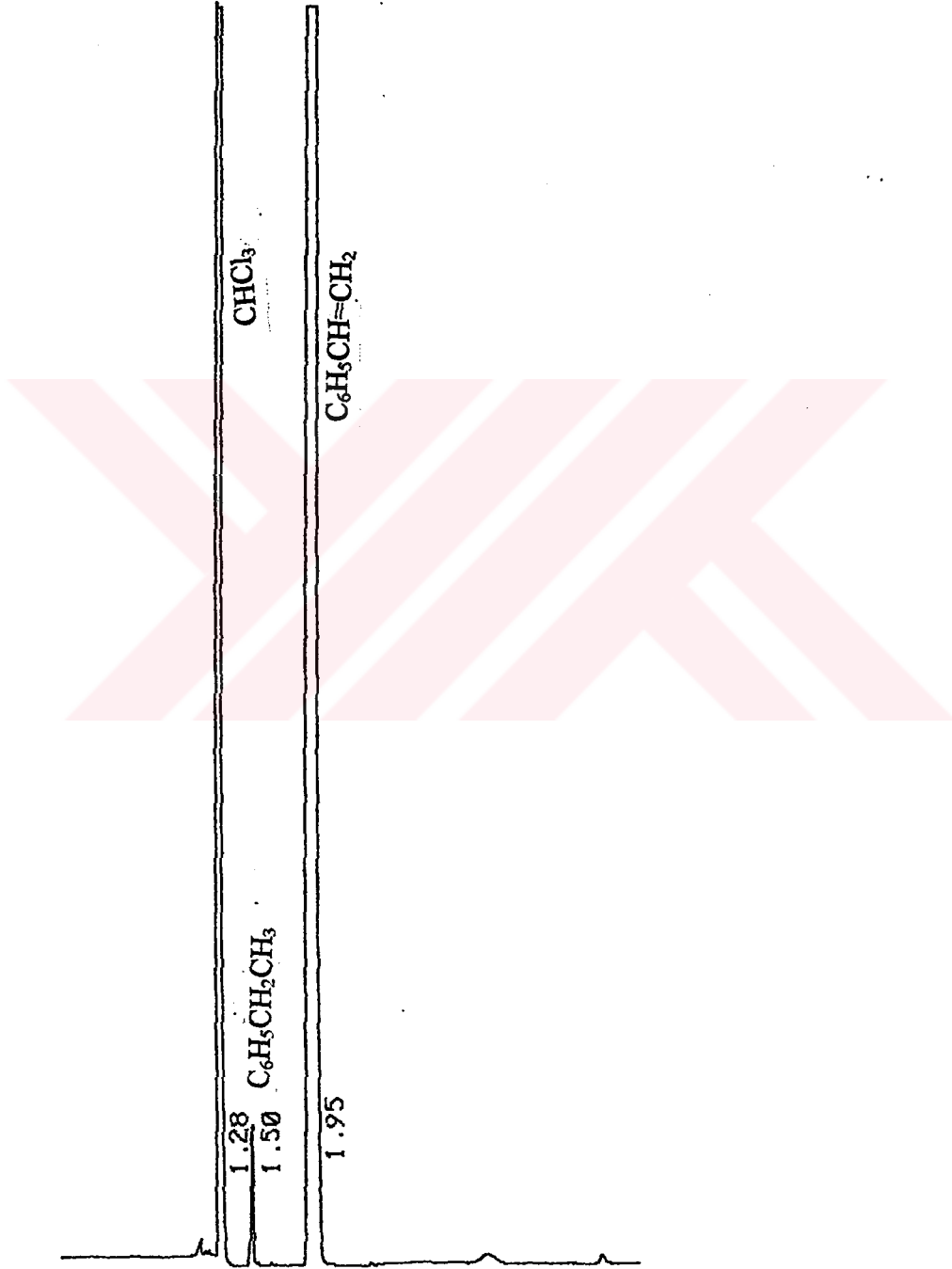
### Çalışma Şartları

Dedektör sıcaklığı ( ° C )	: 300
Enjeksiyon sıcaklığı ( ° C )	: 200
Başlama sıcaklığı ( ° C )	: 70
Son sıcaklığı ( ° C )	: 200
Artış ( ° C/dk )	: 6
Taşıyıcı gazın akış hızı ( mL/dak )	: 2
Split	: 1:80
Örnek miktarı ( µL )	: 1

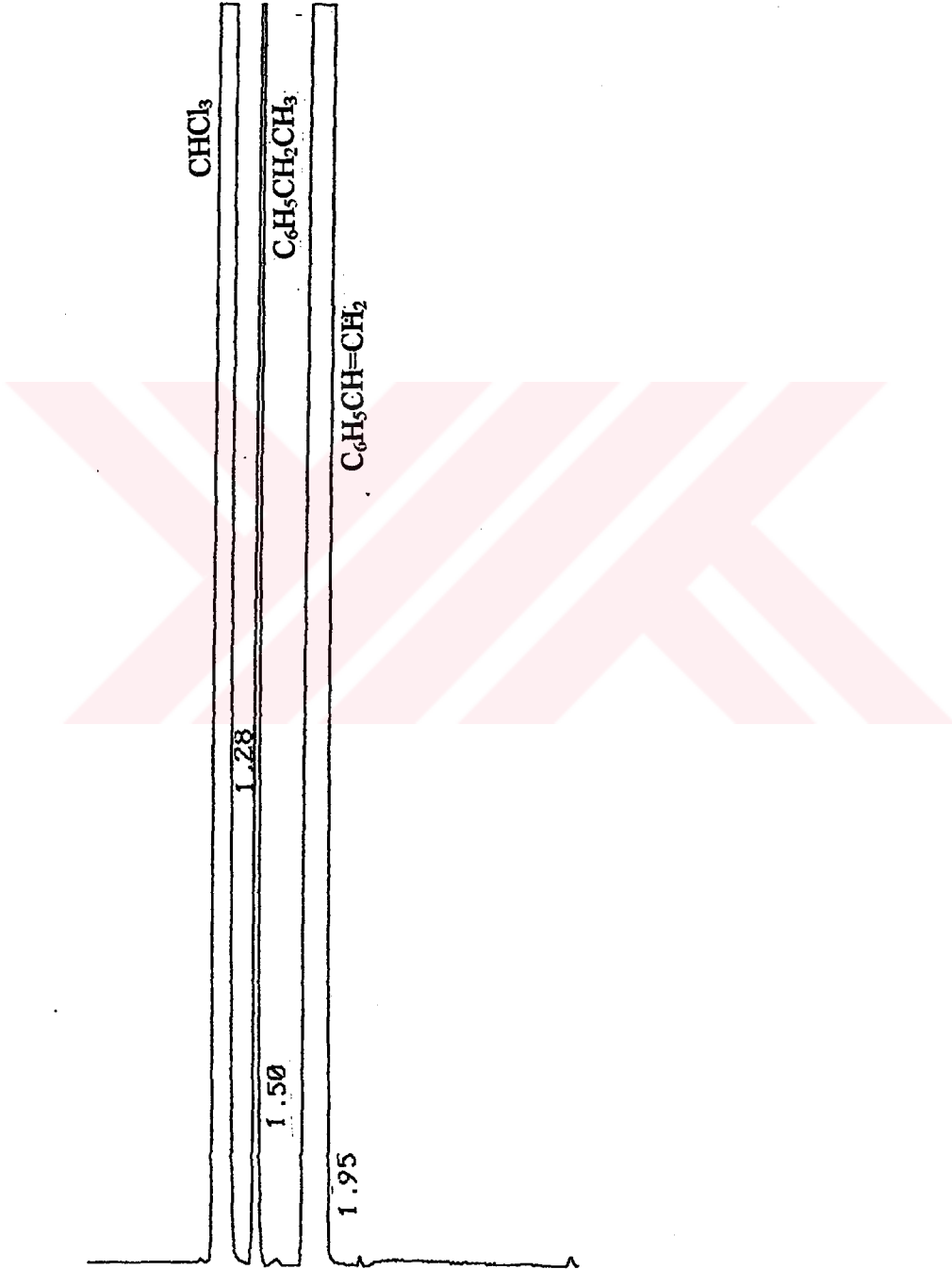
## 3. BULGULAR



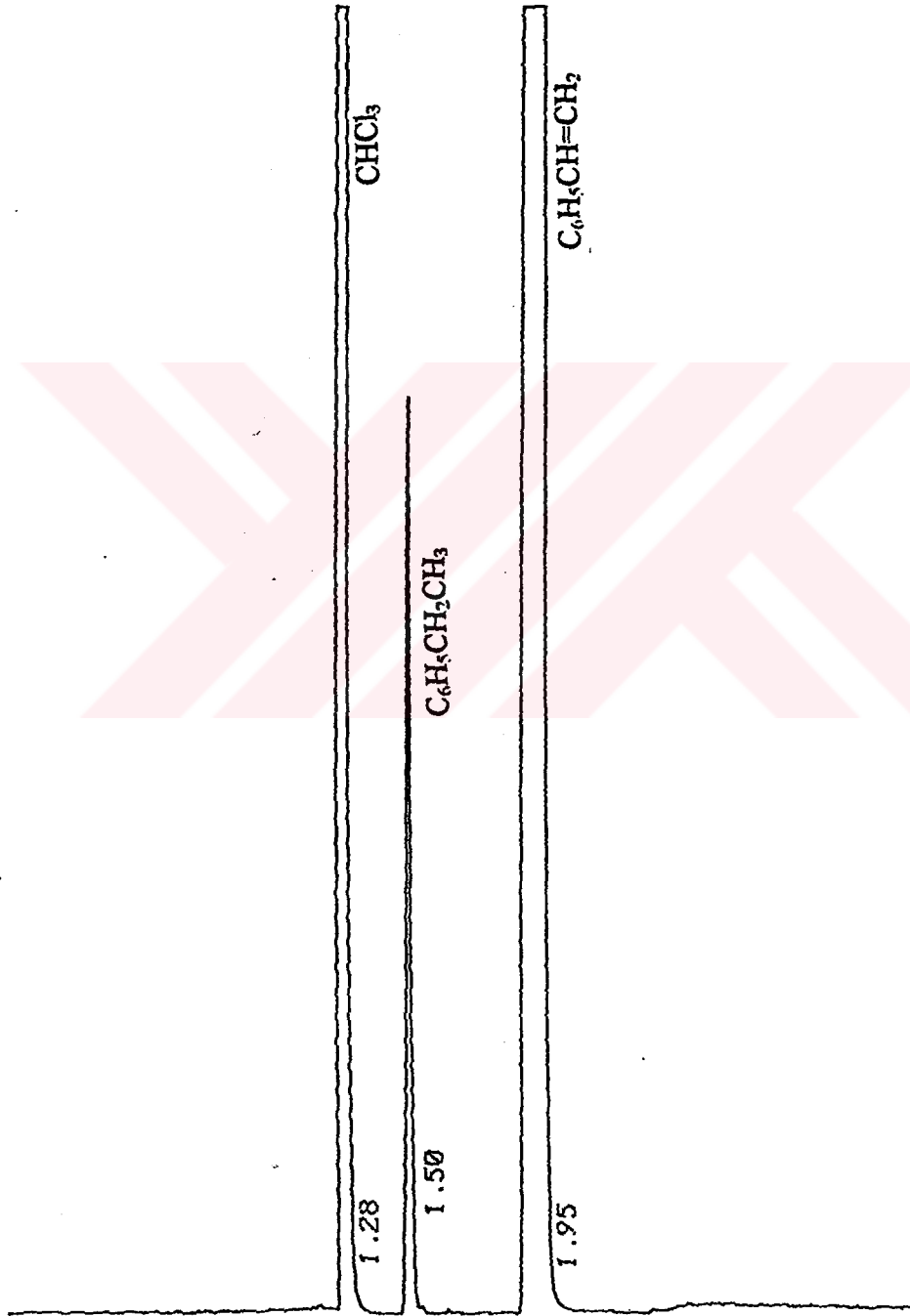
Şekil-1. Deney 2.2.1.a. ' da stirenin amonyum format ile (3 saatlik ısıtma ile) indirgenmesi tepkimesine ait gaz kromatogramı



Şekil-2. Deney 2.2.1.b. ' de stirenin amonyum format ile (6 saatlik ısıtma ile) indirgenme tepkimesine ait gaz kromatogramı

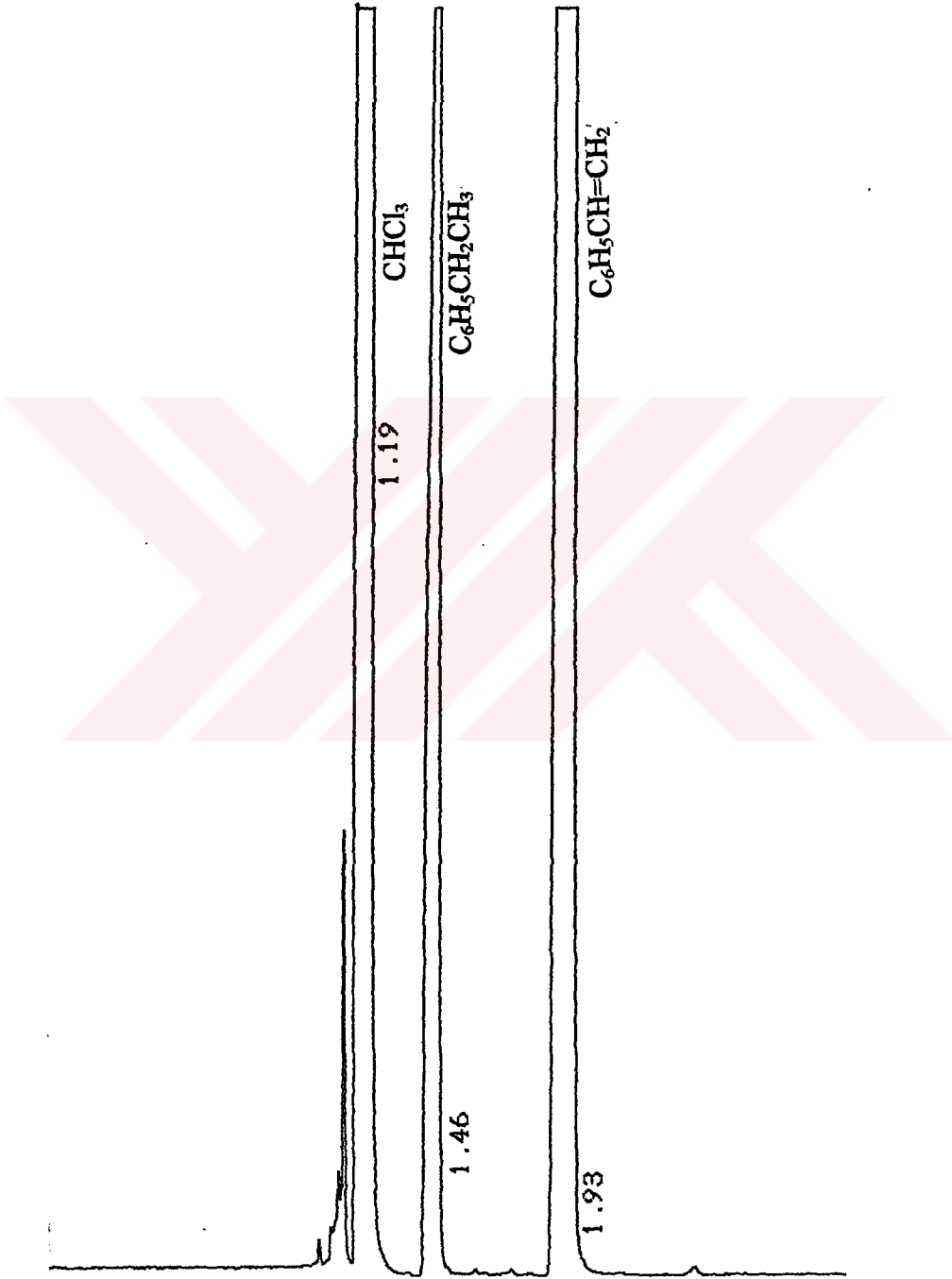


Şekil-3. Deney 2.2.2.a.' da stirenin hidrazin ile (3 saatlik ısıtma ile) indirgenme tepkimesine ait gaz kromatogramı

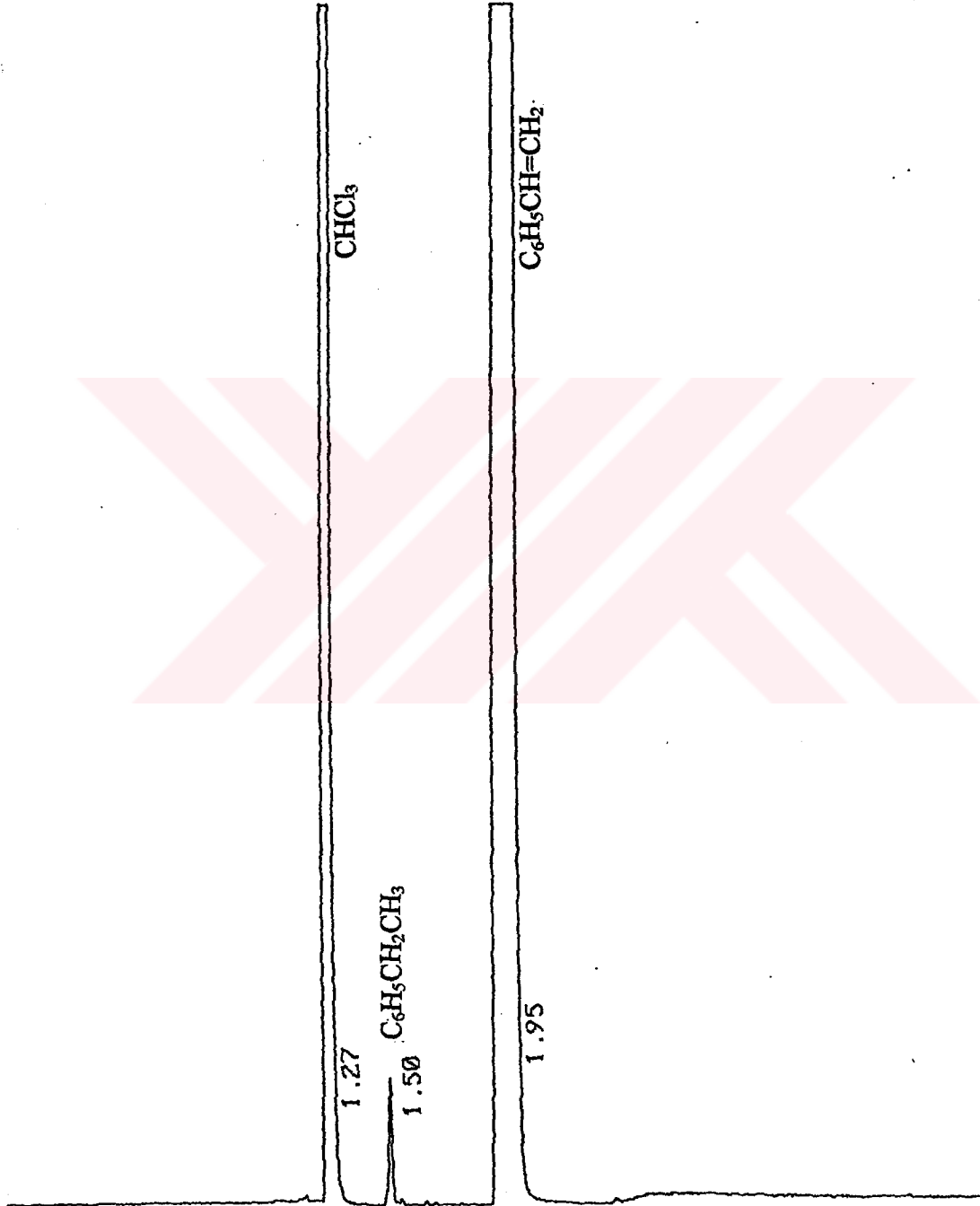


Şekil-4. Deney 2.2.2.b.' de stirenin hidrazin ile (6 saatlik ısıtma ile) indirgenme tepkimesine ait gaz kromatogramı

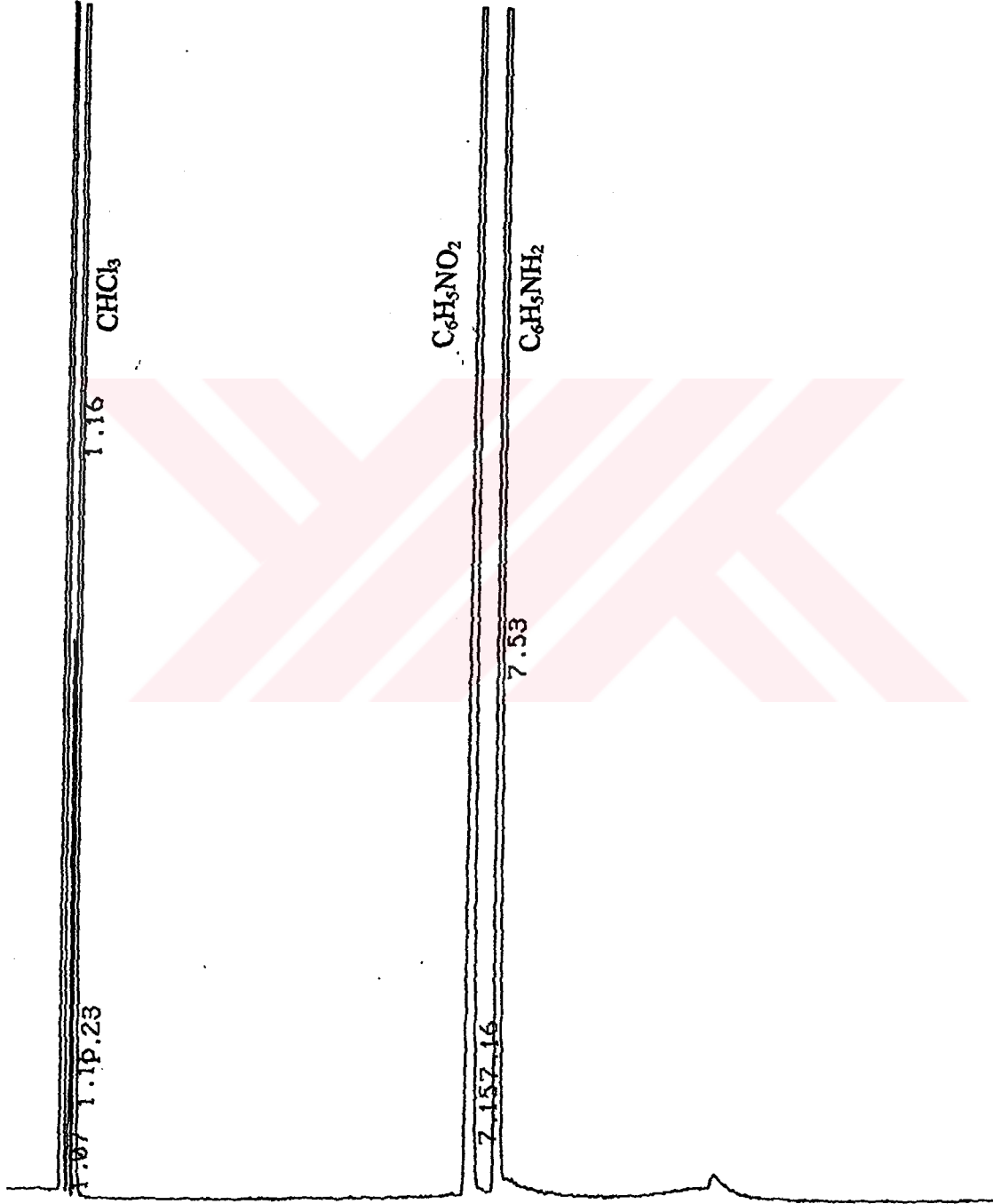




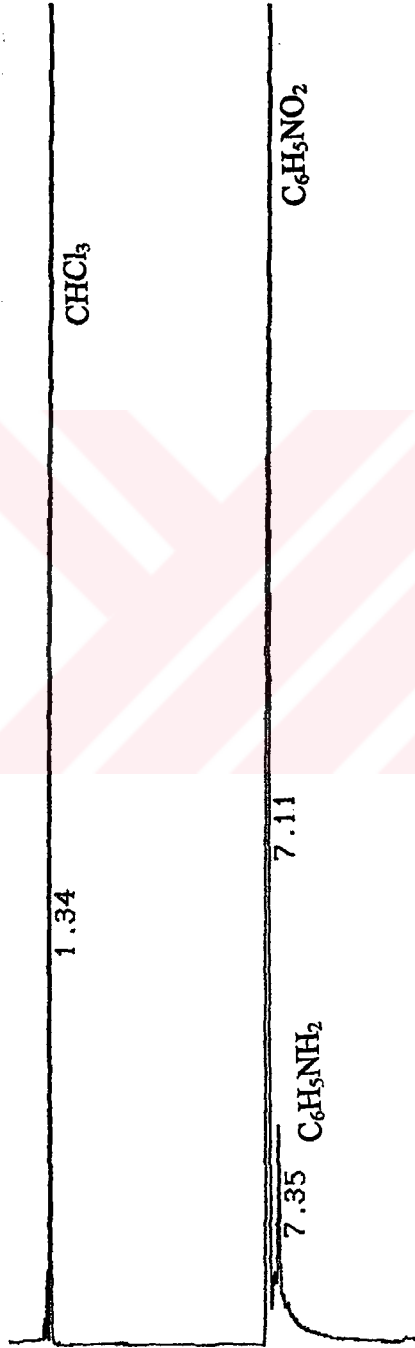
Şekil-5. Deney 2.2.3.a.'da stirenin 2-propanol ile (3 saatlik ısıtma ile) indirgenme tepkimesine ait gaz kromatogramı



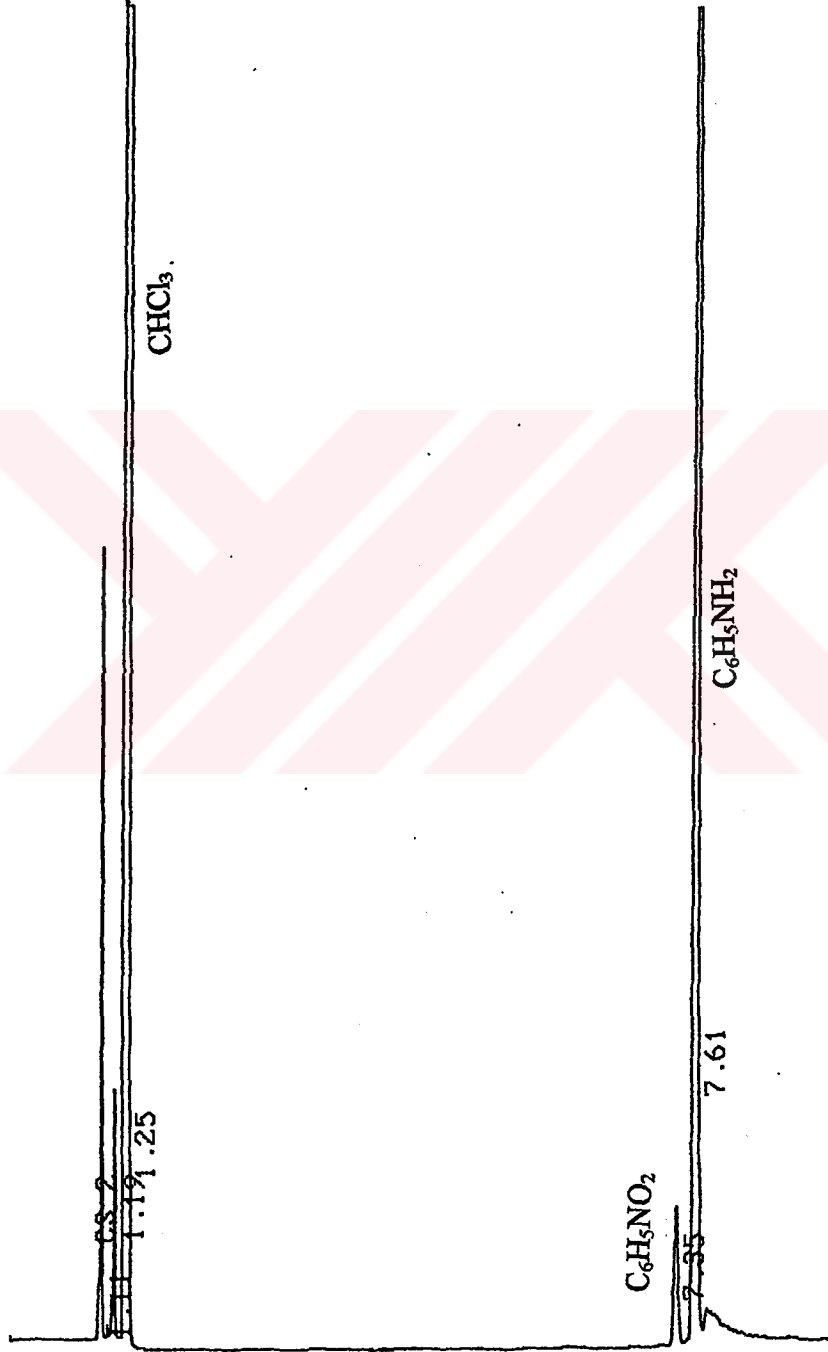
Şekil-6. Deney 2.2.3.b. ' de stirenin 2-propanol ile (6 saatlik ısıtma ile) indirgenmesi tepkimesine ait gaz kromatogramı



Şekil-7. Deney 2.2.4.a. ' da nitrobenzenin amonyum format ile (3 saatlik ısıtma ile) indirgenmesi tepkimesine ait gaz kromatogramı



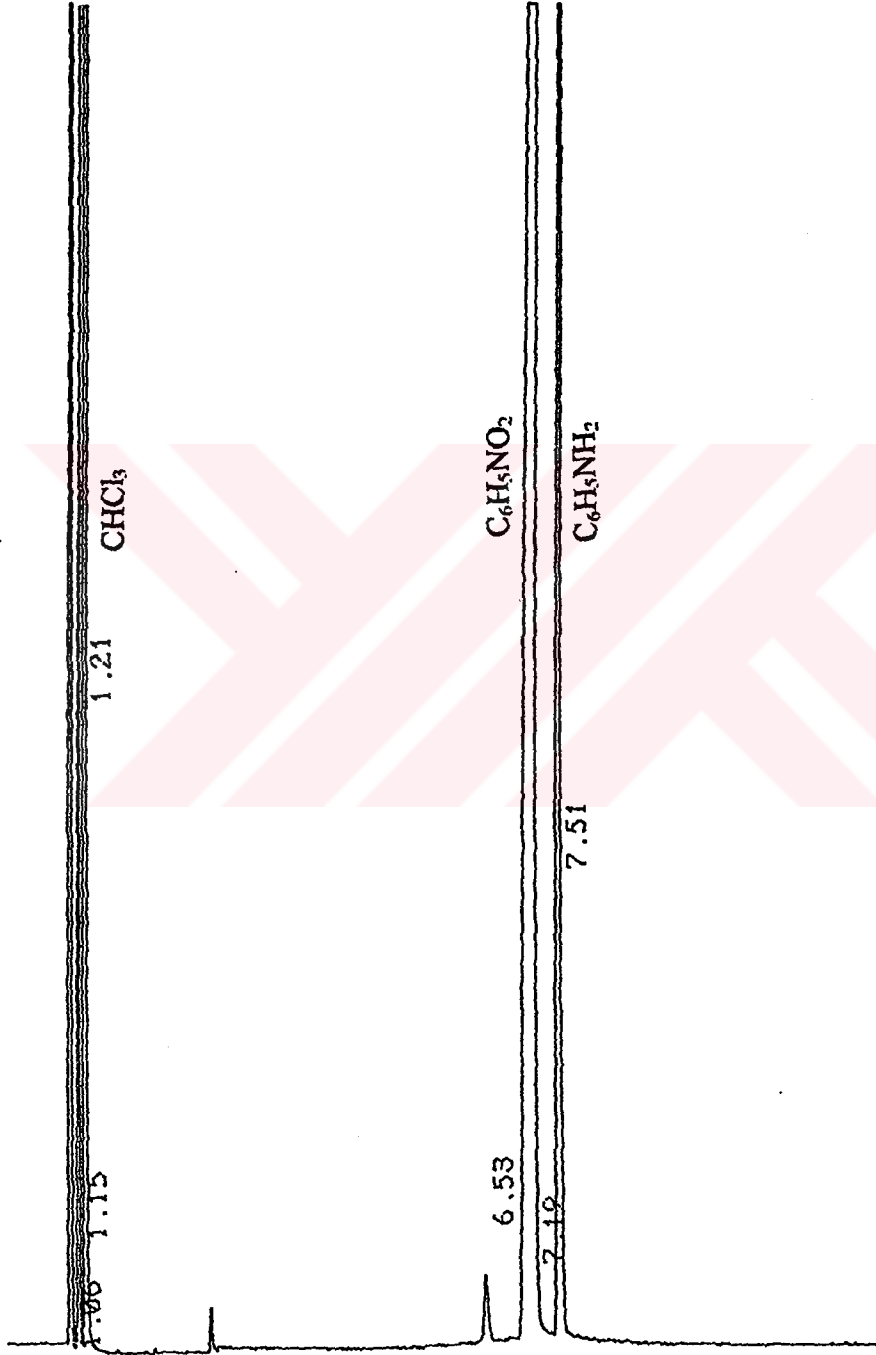
Şekil-8. Deney 2.2.4.b. ' de nitrobenzenin amonyum format ile (6 saatlik ısıtma ile) indirgenmesi tepkimesine ait gaz kromatogramı



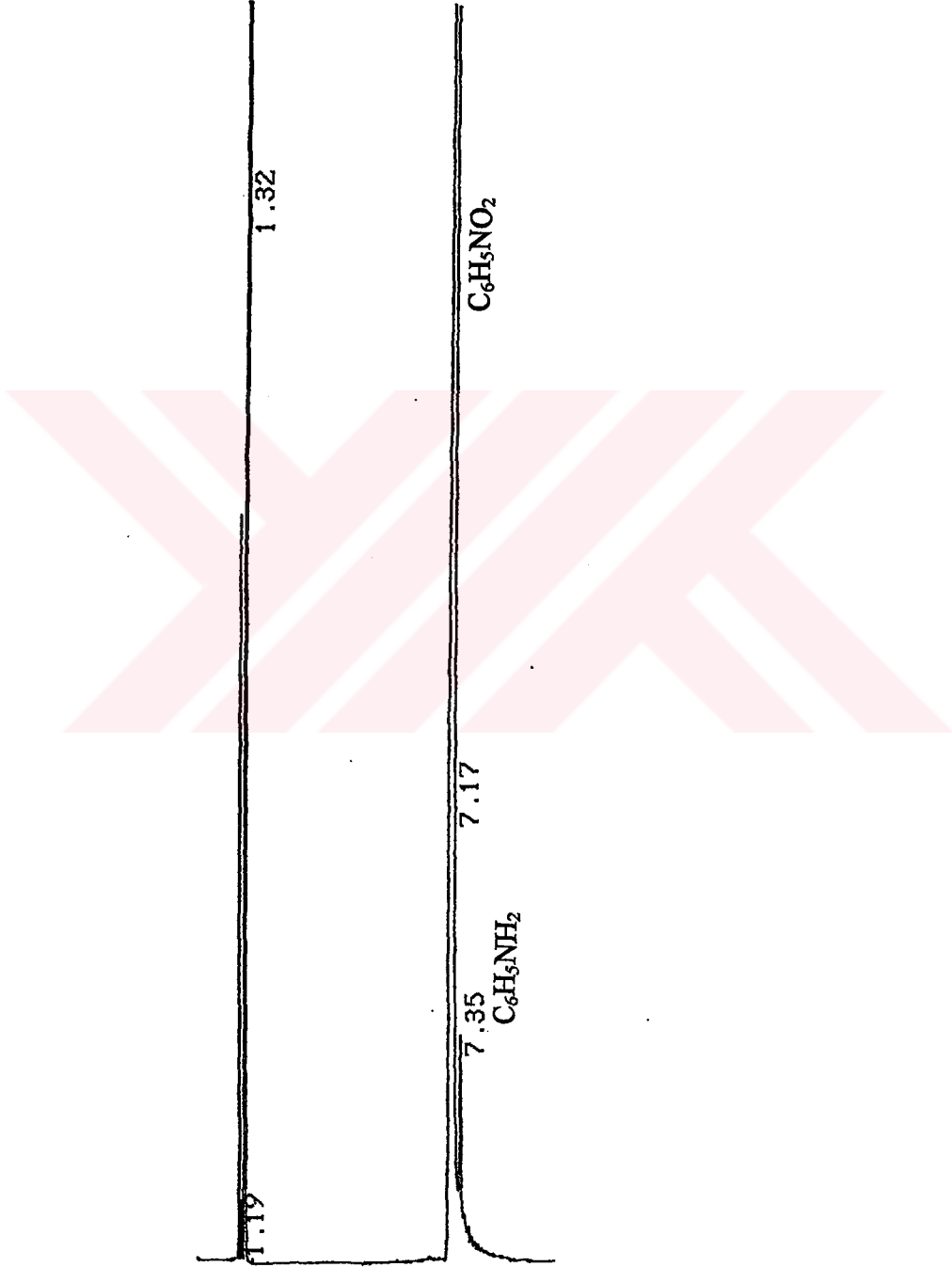
Şekil-9. Deney 2.2.5.a. ' da nitrobenzenin hidrazin ile (3 saatlik ısıtma ile) indirgenmesi tepkimesine ait gaz kromatogramı



Şekil-10. Deney 2.2.5.b. ' de nitrobenzenin hidrazin ile (6 saatlik ısıtma ile) indirgenmesi tepkimesine ait gaz kromatogramı

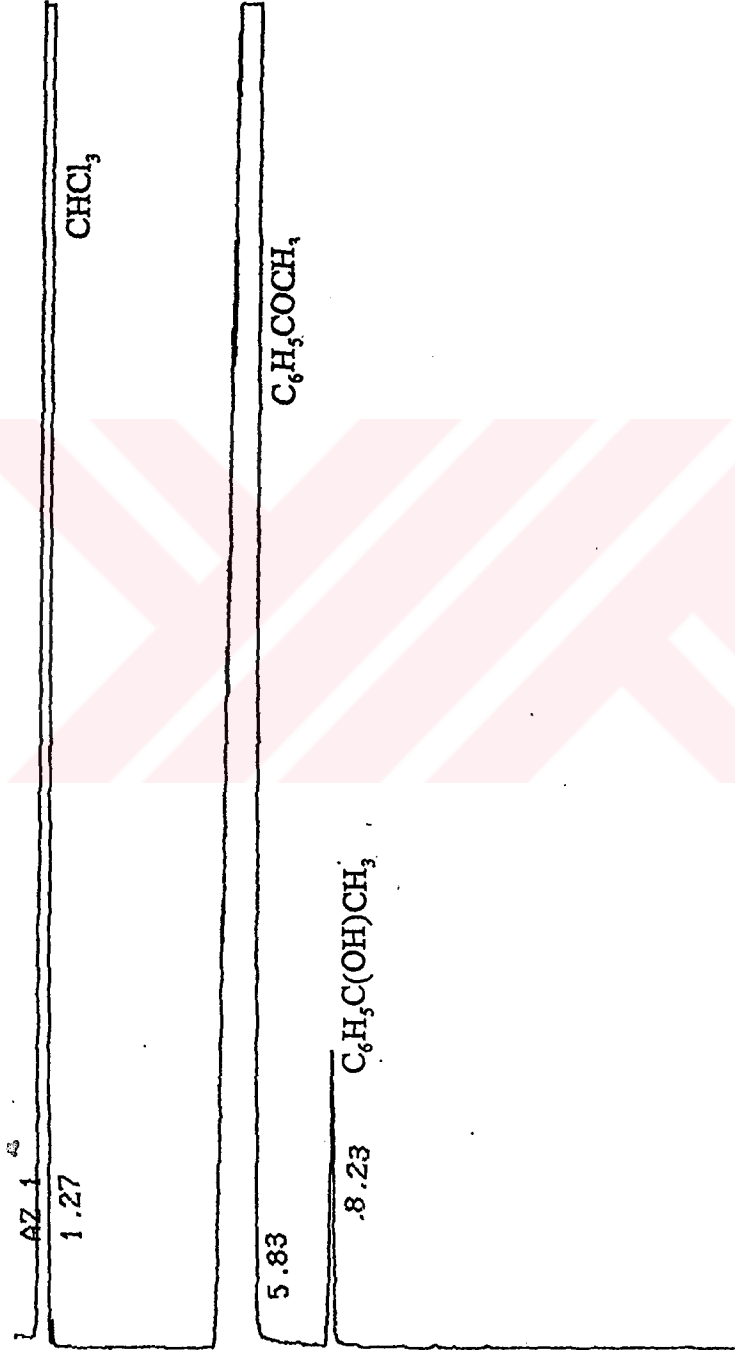


Şekil-11. Deney 2.2.6.a.' da nitrobenzenin 2-propanol ile (3 saatlik ısıtma ile) indirgenmesi tepkimesine ait gaz kromatogramı

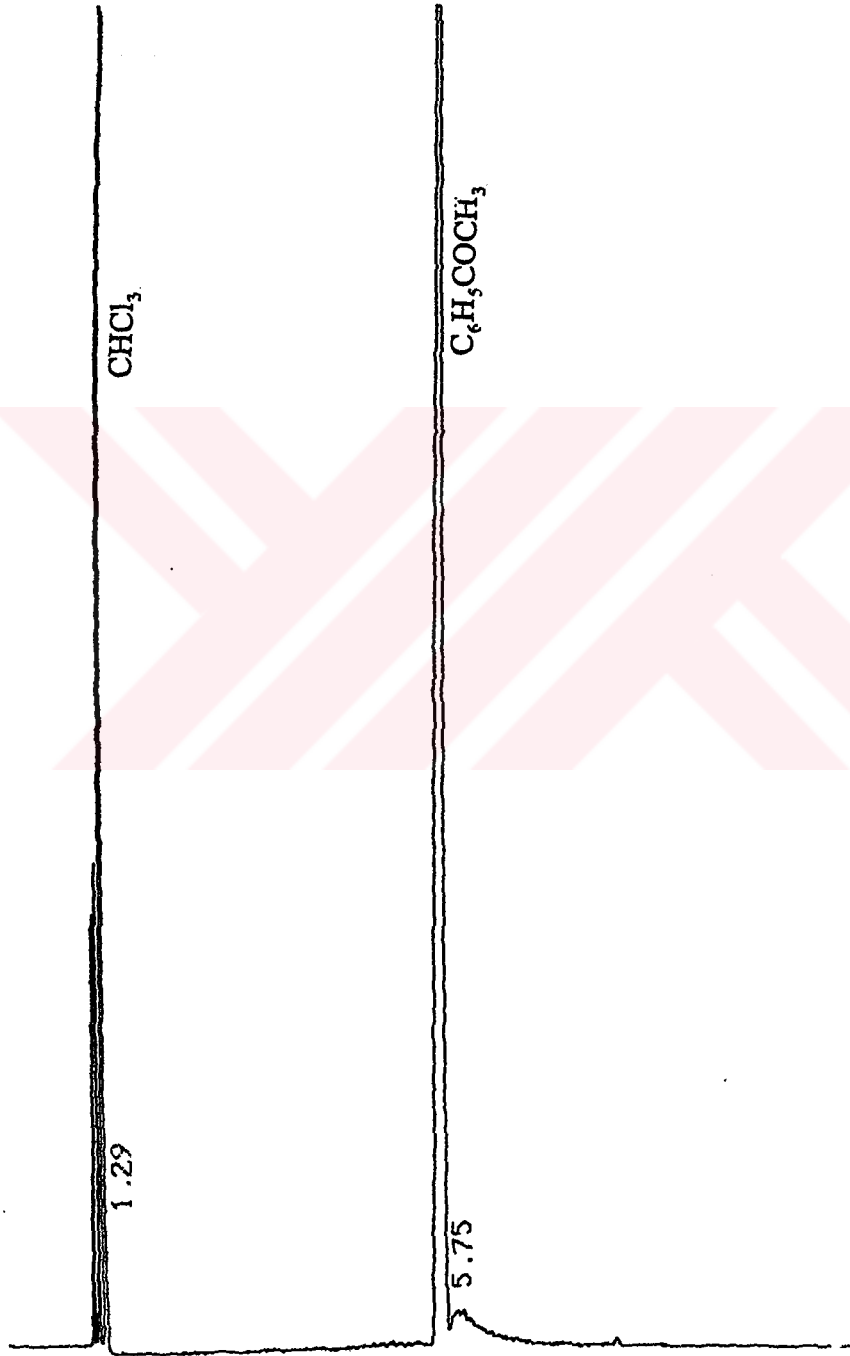


Şekil.12. Deney 2.2.6.b.'de nitrobenzenin 2-propanol ile (6 saatlik ısıtma ile) indirgenmesi tepkimesine ait gaz kromatogramı

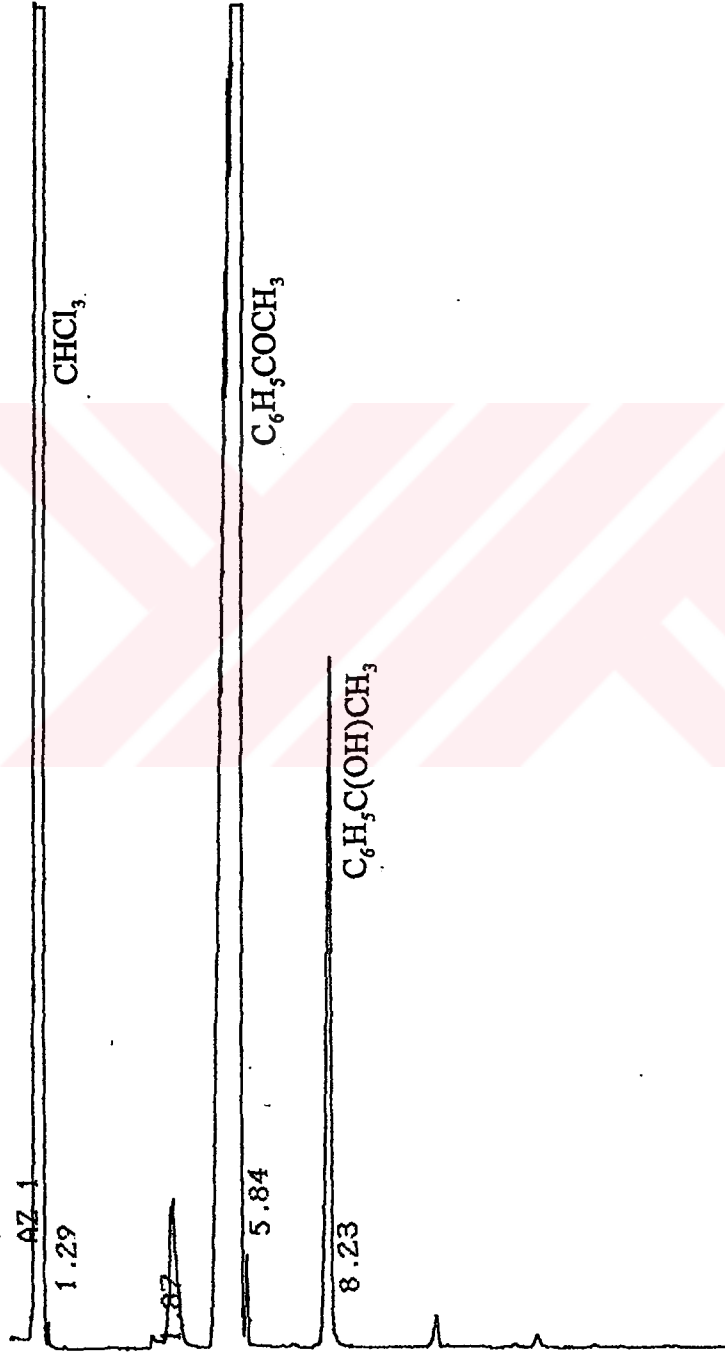




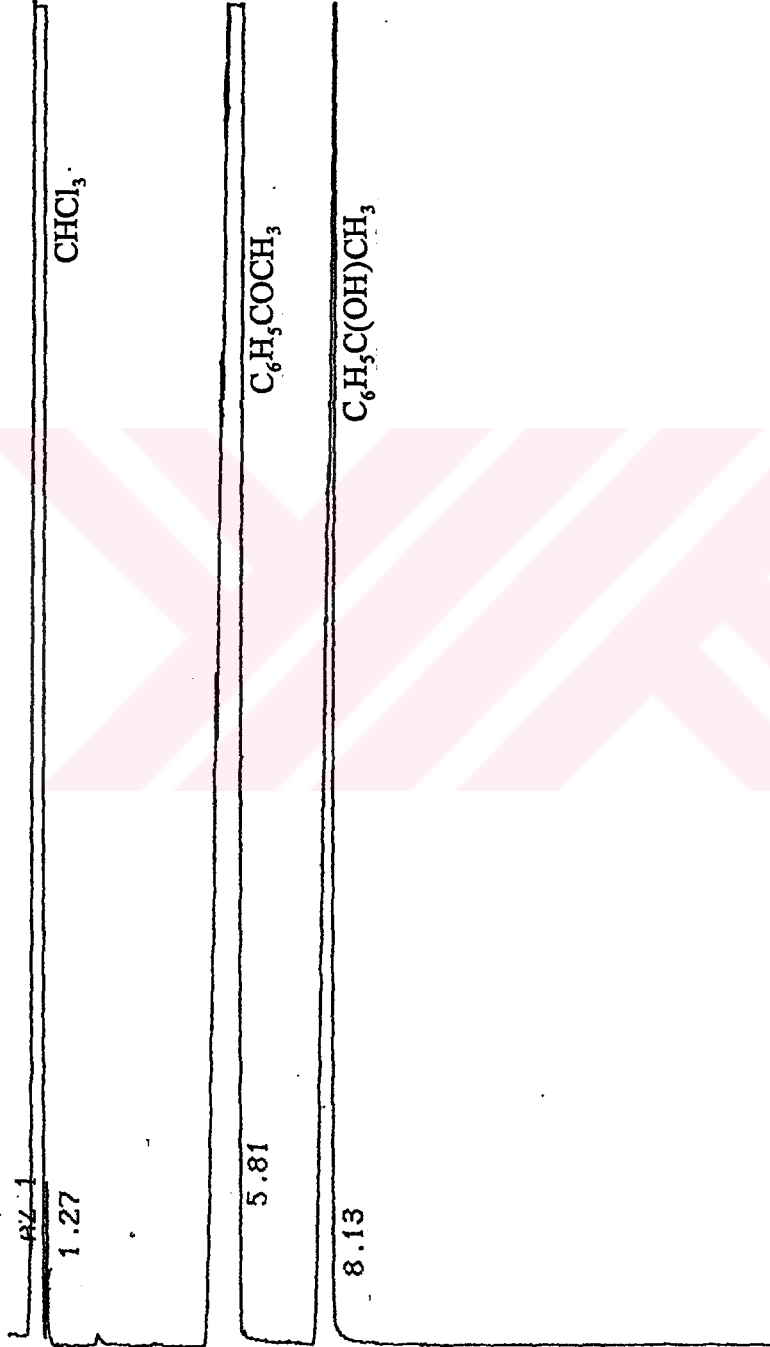
Şekil.13. Deney 2.2.7.a.'da asetofenonun amonyum format ile (3 saatlik ısıtma ile) indirgenmesi tepkimesine ait gaz kromatogramı



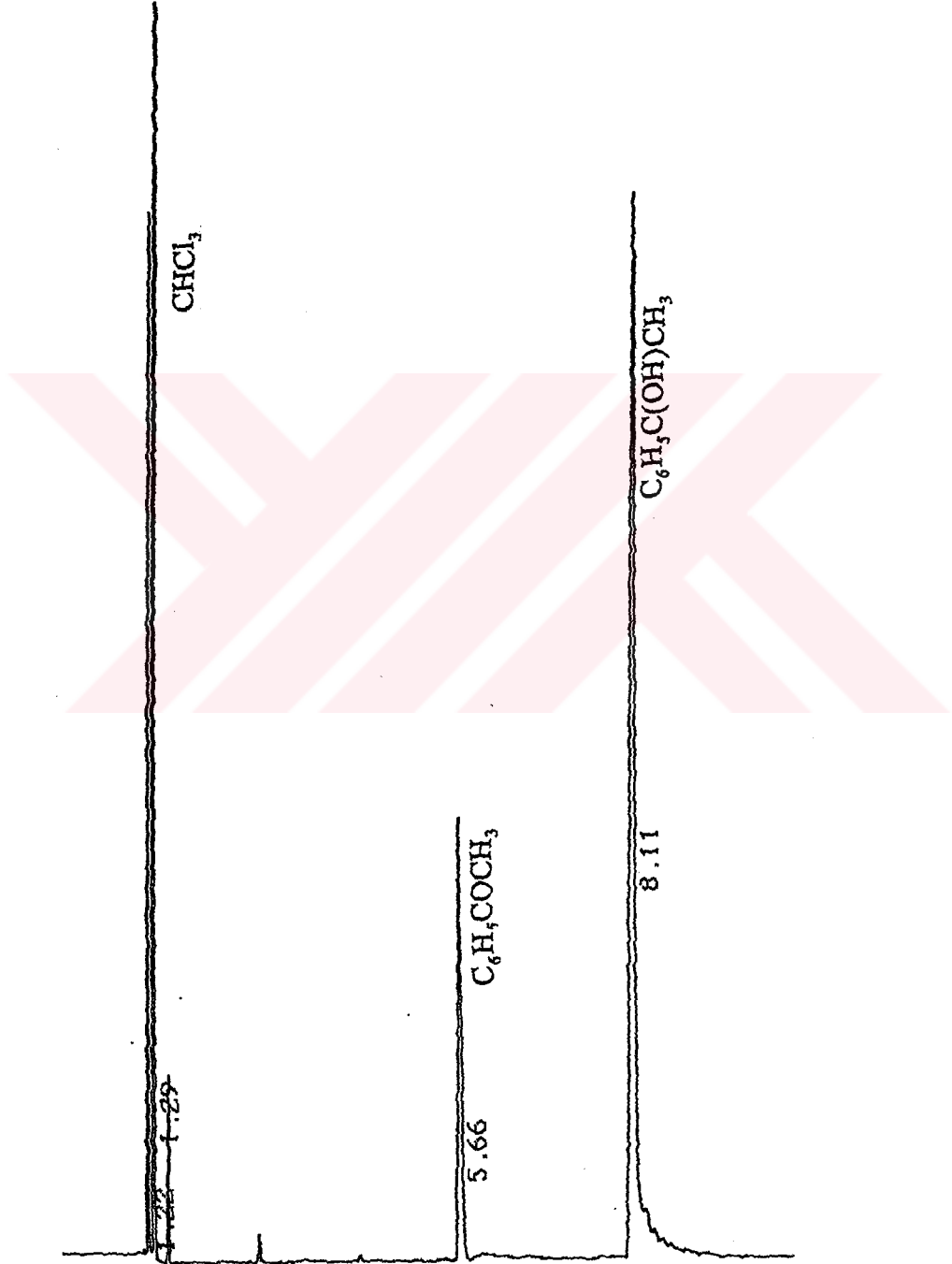
Şekil.14. Deney 2.2.7.b.'de asetofenonun amonyum format ile (6 saatlik ısıtma ile) indirgenmesi tepkimesine ait gaz kromatogramı



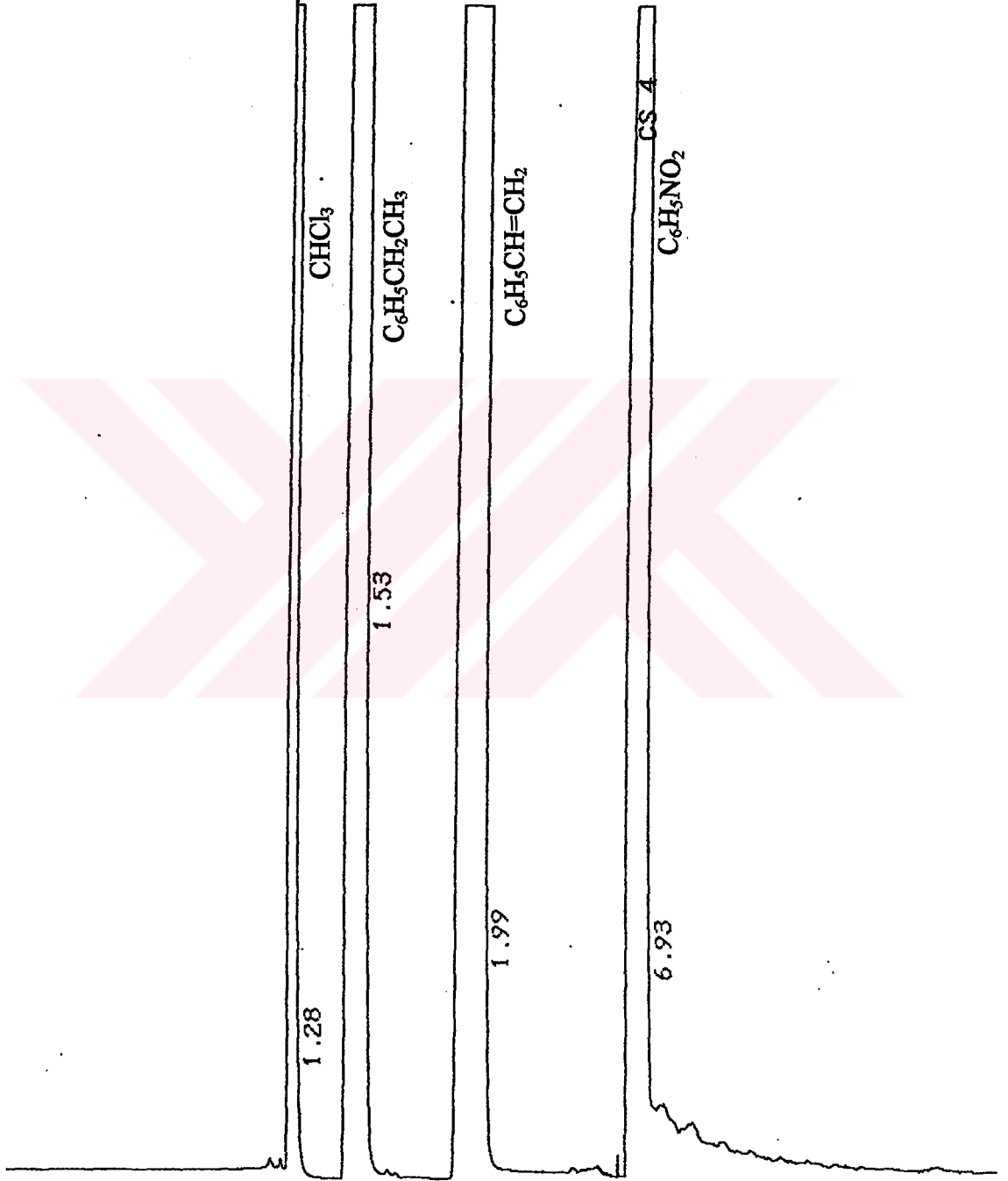
Şekil.15. Deney 2.2.8.a.'da asetofenonun hidrazin ile (3 saatlik ısıtma ile) indirgenmesi tepkimesine ait gaz kromatogramı



Şekil.16. Deney 2.2.9.a.'da asetofenonun 2-propanol ile (3 saatlik ısıtma ile) indirgenmesi tepkimesine ait gaz kromatogramı



Şekil.17. Deney 2.2.9.b.'de asetofenonun 2-propanol ile (6 saatlik ısıtma ile) indirgenmesi tepkimesine ait gaz kromatogramı

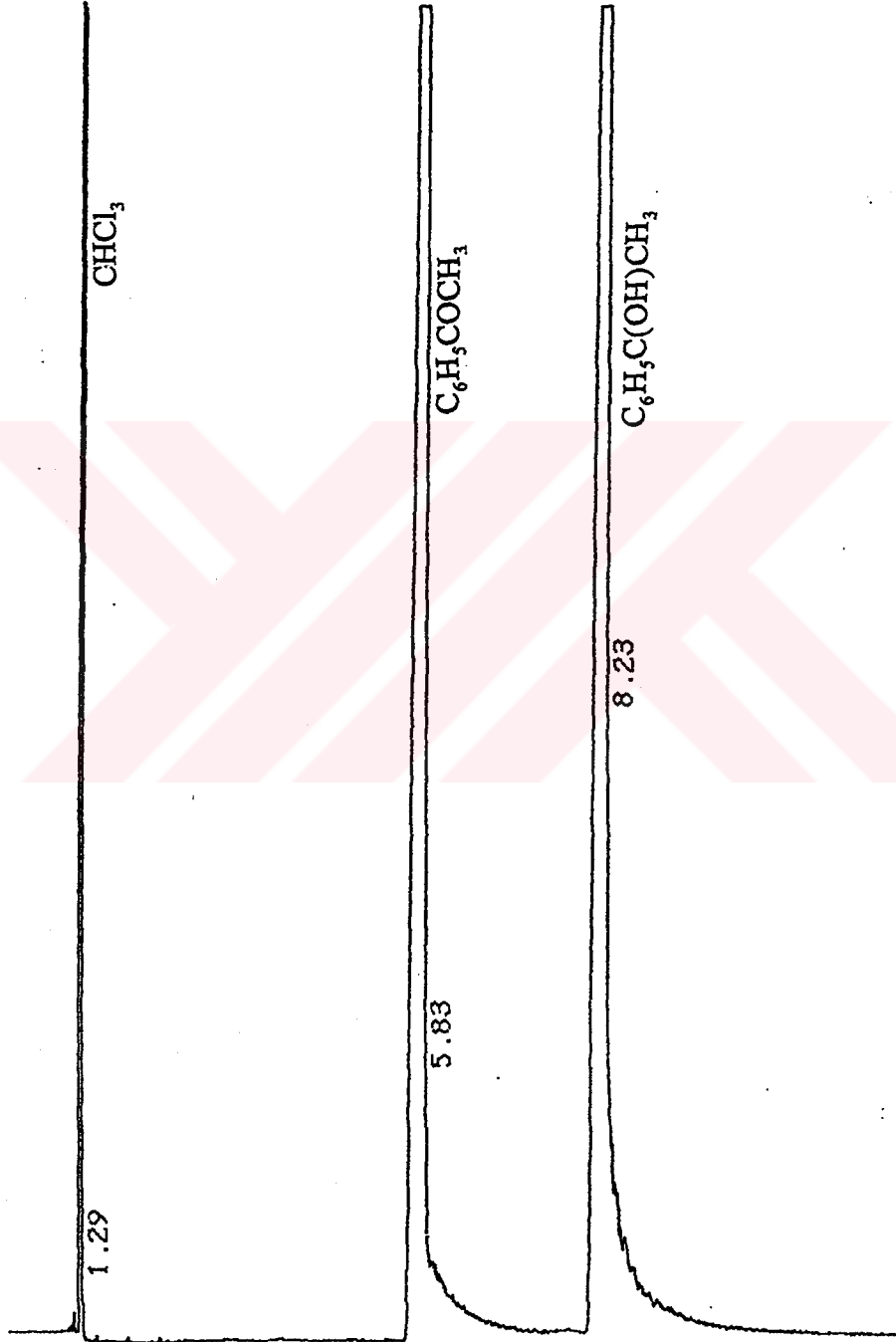


Şekil.18. %10 stiren, %5 nitrobenzen, %10 etilbenzen içeren kloroform çözeltisine ait gaz kromatogramı



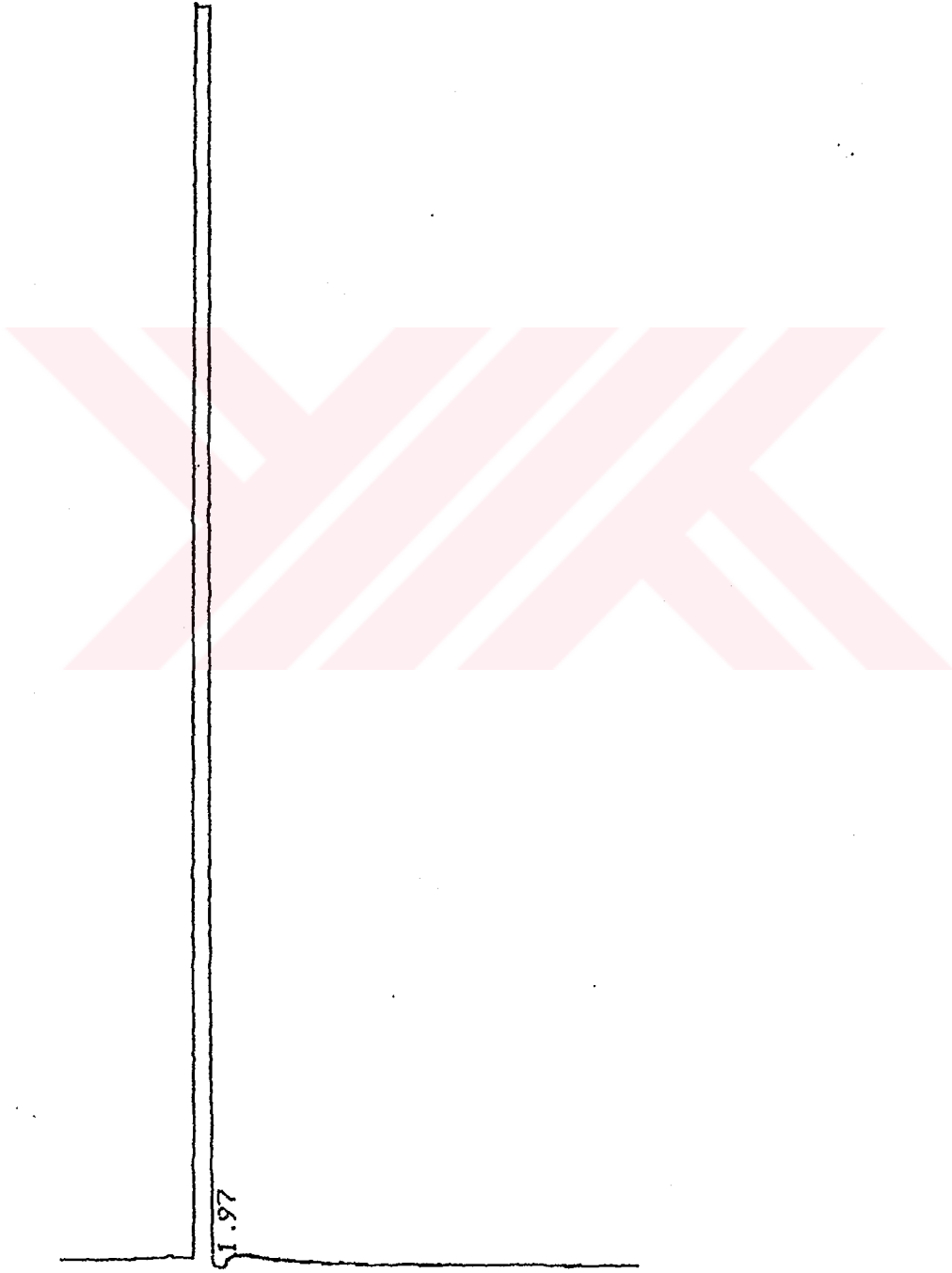
TEKÖĞRETİM ENSTİTÜSÜ  
DOĞUMANTASYON MERKEZİ

Şekil.19. %10 anilin içeren kloroform çözeltisine ait gaz kromatogramı



Şekil.20. %10 asetofenon, %10 1-feniletanol içeren kloroform çözeltisine ait gaz kromatogramı

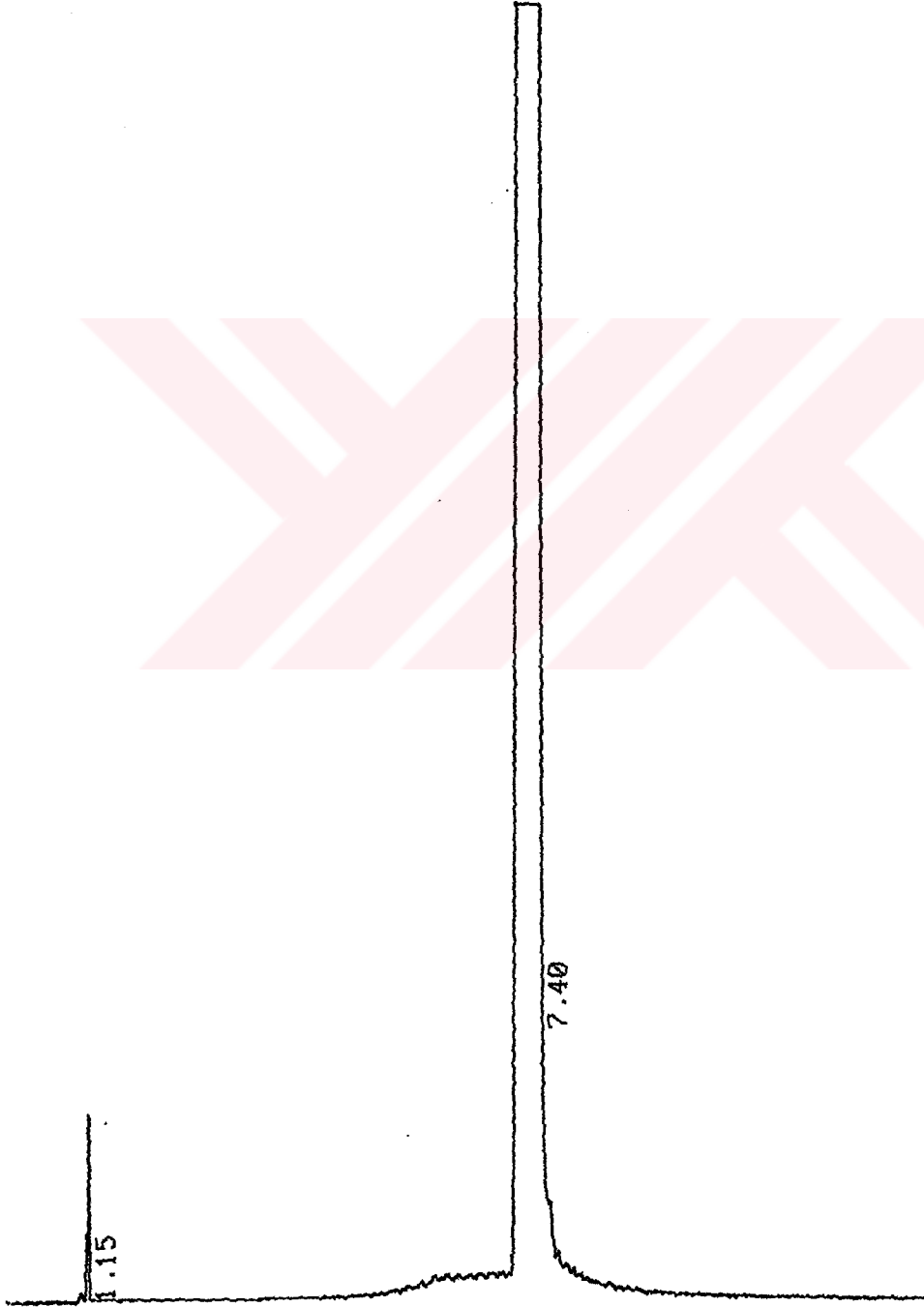




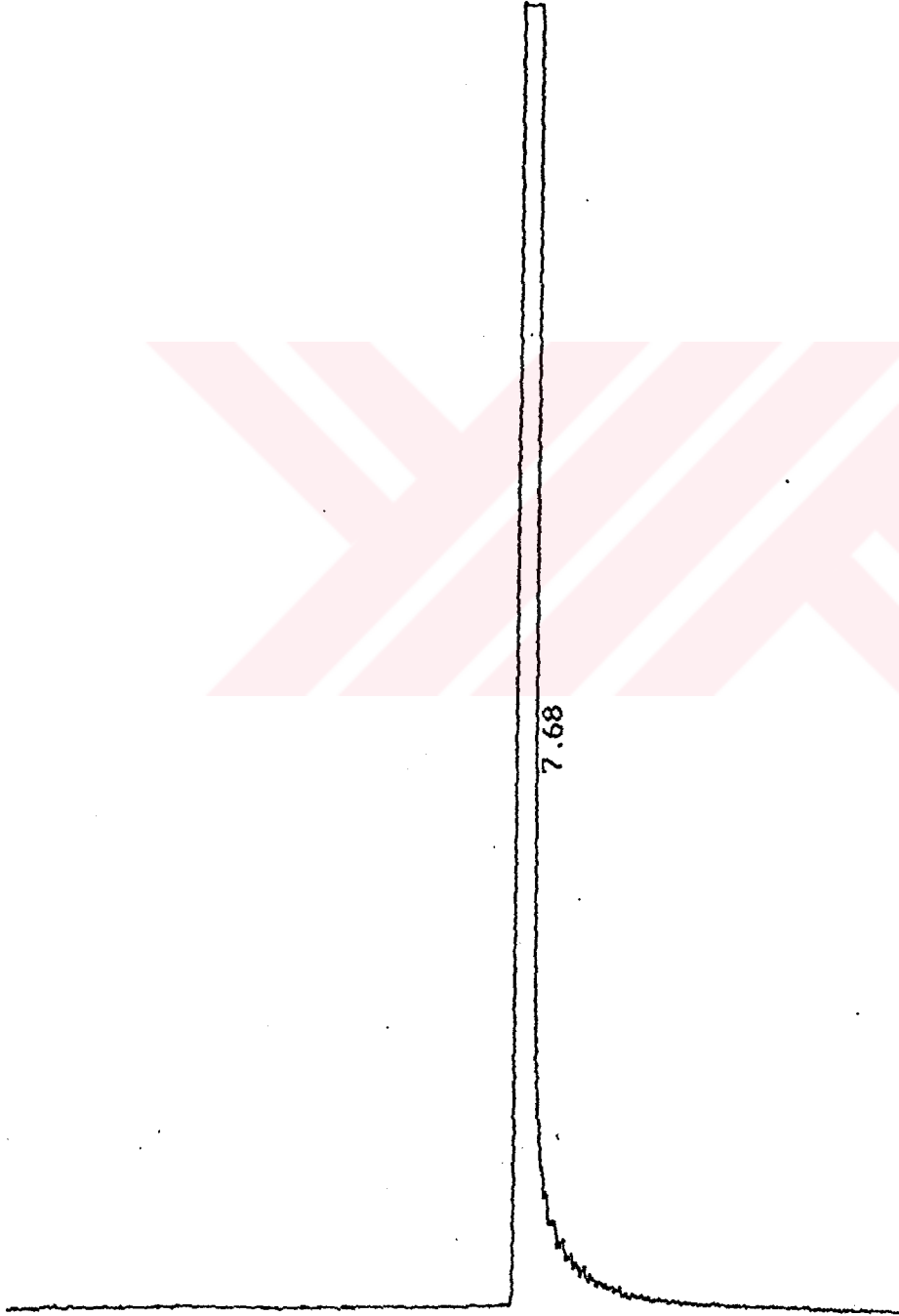
Şekil.21. Saf stiren için gaz kromatogramı



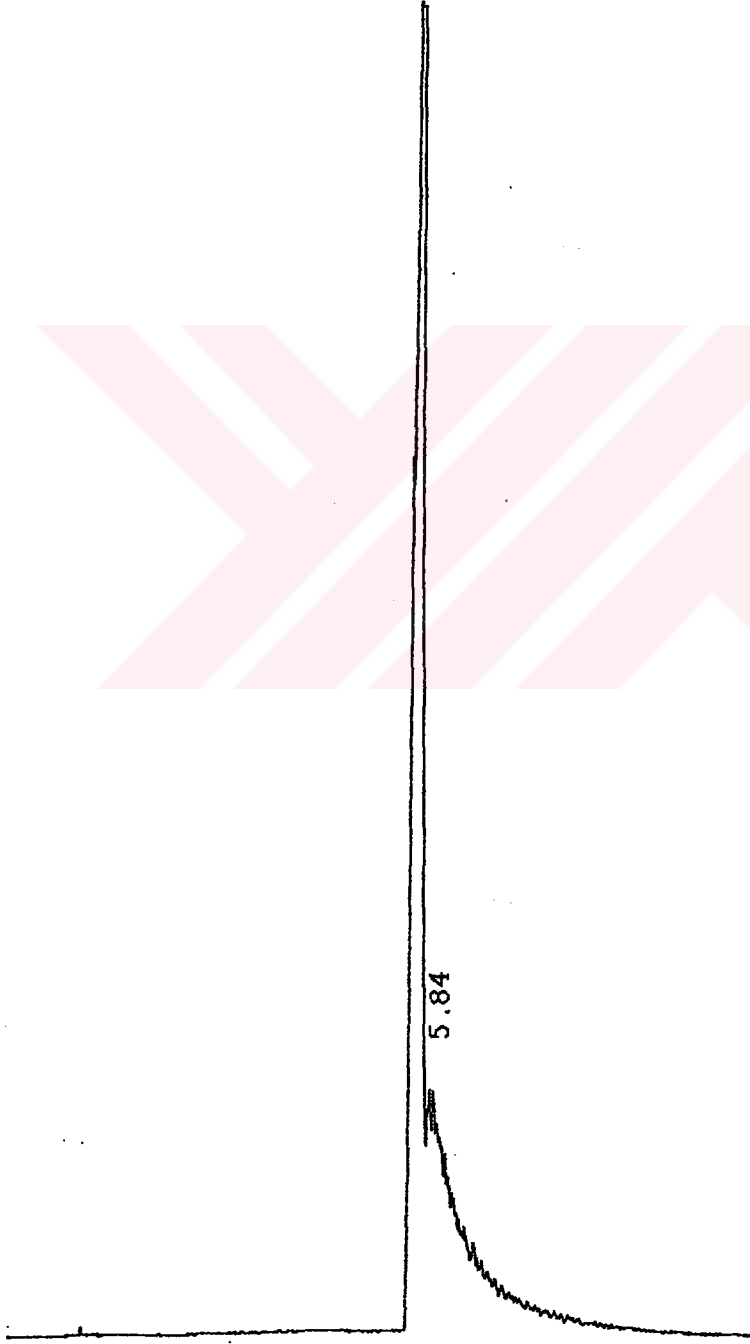
Şekil.22. Saf etilbenzen için gaz kromatogramı



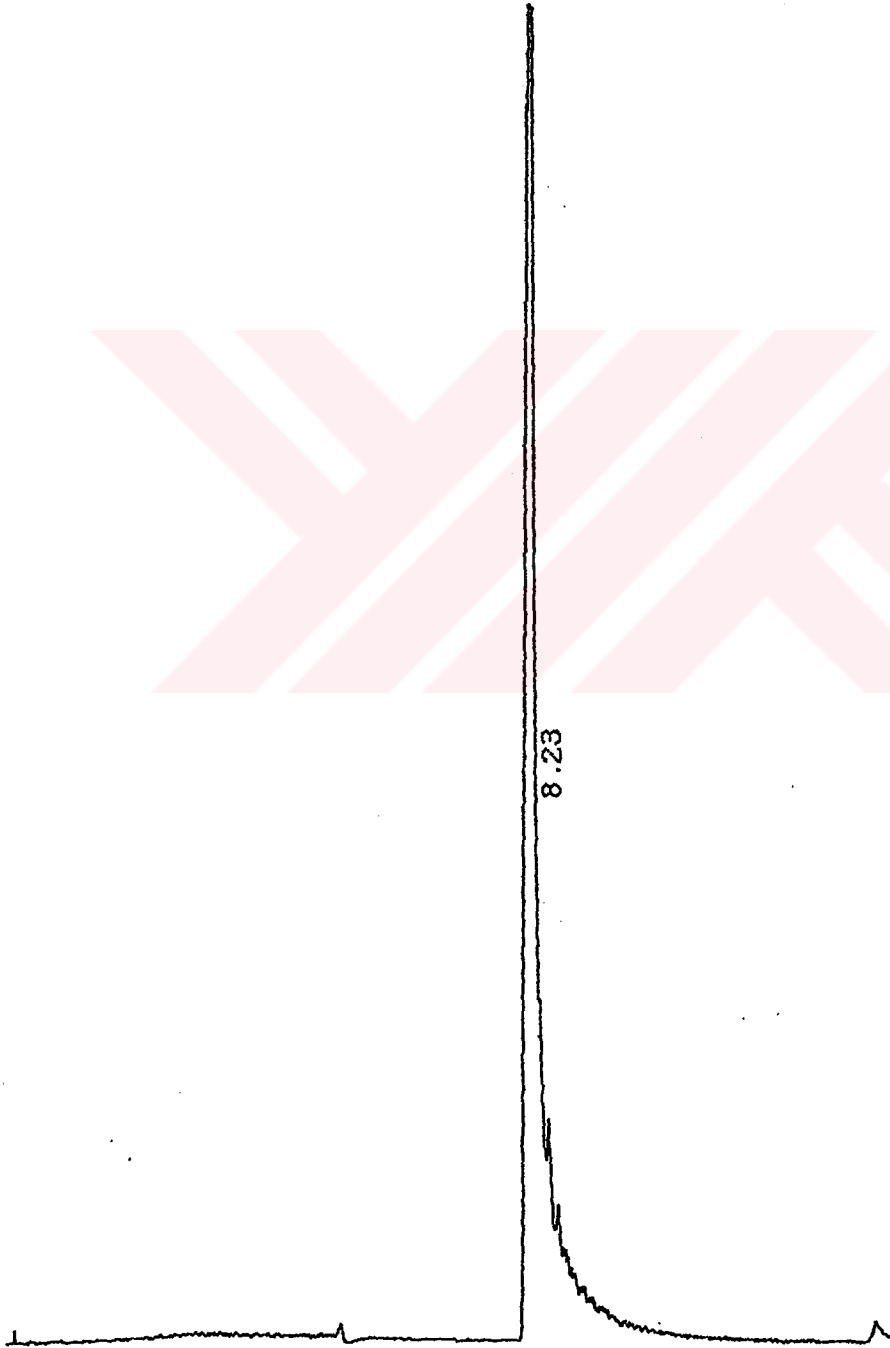
Şekil.23. Saf nitrobenzen için gaz kromatogramı



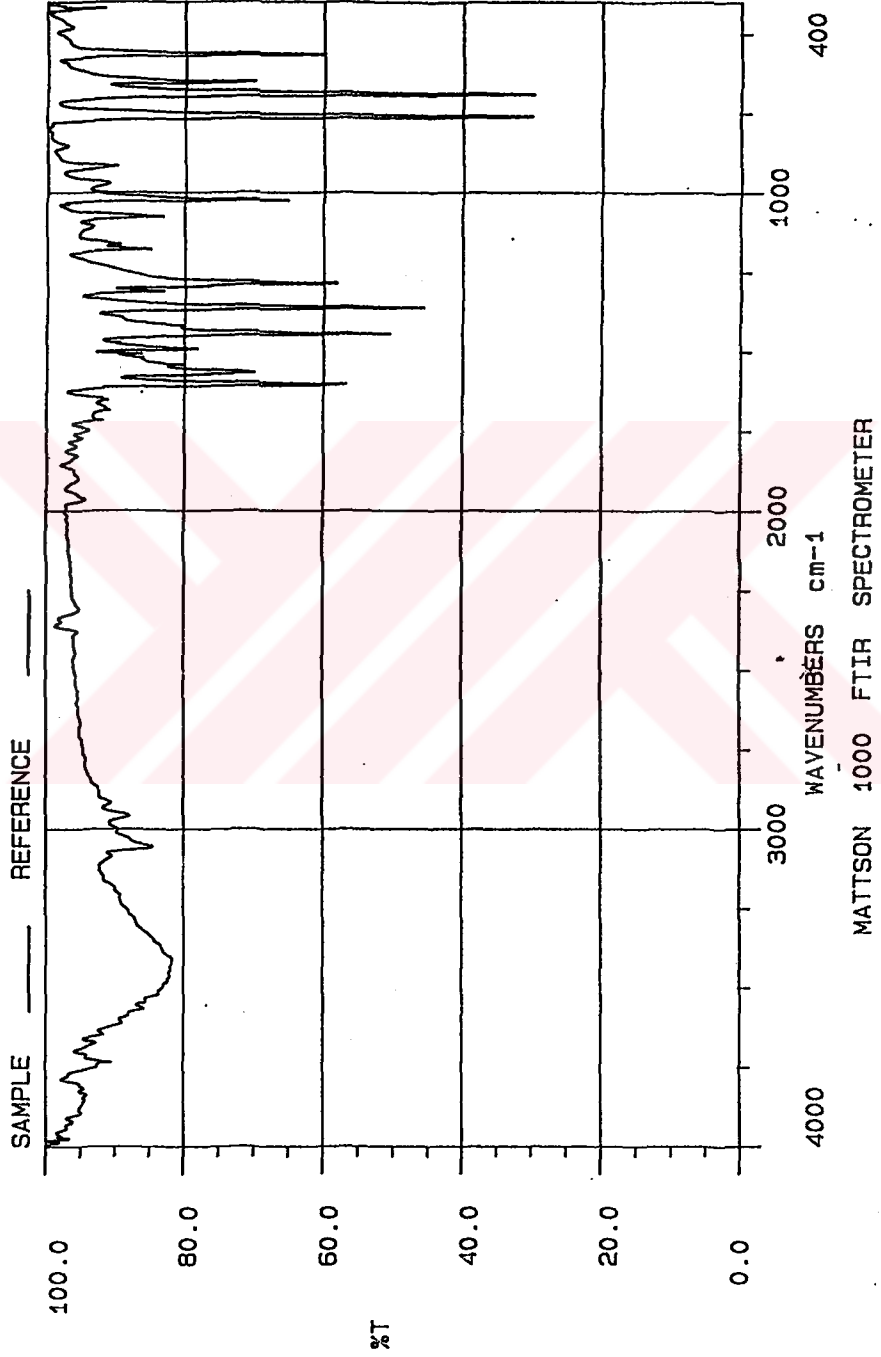
Şekil.24. Saf anilin için gaz kromatogramı



Şekil.25. Saf asetofenon için gaz kromatogramı



Şekil.26. Saf 1-feniletanol için gaz kromatogramı



Şekil.27. Deneý 2.2.8.b.'de asetofenonun hidrazin ile 6 saat ısıtma sonucu elde edilen maddeye ait IR spektrumu





yüzdeleri hesaplanırken bu karışımdan yararlanılmıştır. Bu gaz kromatogramlarından faydalanarak, her bir madde için düzeltme faktörleri bulunmuştur (Standart olarak kloroform kullanılmıştır). Bulunan bu faktörler yardımıyla her bir örnek çözeltideki (0.2 mL/ 1 mL kloroform) ürün miktarı saptanmıştır. Hesaplanan verimler yüzde olarak herbir örnek için tablo-1 'de verilmiştir.

Şekil-1 'de verilen gaz kromatogramında stirenin ve Şekil-14 'de asetofenonun hiç indirgenmediği görülmektedir.

Gaz kromatogramlarından elde edilen yüzde pik alanları aşağıda verilmiştir.

Şekil no	Maddeler	Alınma zamanı	Yüzde pik alanı
1	Stiren	1.92	12.686
2	Stiren	1.95	64.964
	Etilbenzen	1.50	0.521
3	Stiren	1.94	53.334
	Etilbenzen	1.50	3.199
4	Stiren	1.95	65.89
	Etilbenzen	1.50	1.856
5	Stiren	1.93	28.416
	Etilbenzen	1.46	5.853
6	Stiren	1.95	68.441
	Etilbenzen	1.50	0.235
7	Nitrobenzen	7.15	9.476
	Anilin	7.53	19.388
8	Nitrobenzen	7.11	18.662
	Anilin	7.35	1.24
9	Nitrobenzen	7.35	1.318
	Anilin	7.61	20.016
10	Anilin	7.13	62.516
11	Nitrobenzen	7.19	19.916
	Anilin	7.51	5.978
12	Nitrobenzen	7.17	26.987
	Anilin	7.35	0.664
13	Asetofenon	5.83	71.832
	1-feniletanol	8.13	1.742
14	Asetofenon	5.75	37.134

15	Asetofenon	5.83	58.618
	1-feniletanol	8.13	6.354
16	Asetofenon	5.83	54.408
	1-feniletanol	8.13	16.531
17	Asetofenon	5.66	7.404
	1-feniletanol	8.11	22.768
18	Etilbenzen	1.53	35.425
	Stiren	1.99	43.658
	Nitrobenzen	6.93	8.207
19	Anilin	7.47	21.634
20	Asetofenon	5.83	35.253
	1-feniletanol	8.13	34.135

Tablo-2 Her bir örnek için başlangıç ve ürünlerin yüzde pik alan değerleri ve alıkonma zamanları

Asetofenonun, hidrojen verici olarak hidrazin kullanılarak 6 saat ısıtma ile gerçekleştirilen deney sonucunda, erime noktası 124-130 °C olan sarı renkli parlak kristaller elde edildi. Oluşan bu maddenin alınan IR spektrumu Şekil.27 ' de verilmiştir. Spektrumda, 3400-3500  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki titreşimlerin nemin yol açtığı titreşimler olabileceği saptanmıştır. 3055  $\text{cm}^{-1}$  ' deki pikin aromatik halkaya ait olduğu , 1605  $\text{cm}^{-1}$  ' deki pikin -N=N- bağ esneme titreşimlerine, 1444 ve 1360  $\text{cm}^{-1}$  pikleri ise -CH<sub>2</sub> , -CH<sub>3</sub> pikleri olduğu ve 1286  $\text{cm}^{-1}$  piki ise C-N bağ titreşimlerine ait olduğu sanılmaktadır.

#### 4- TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, Raney nikel katalizörü ile doymamış bileşiklerin ve çeşitli nitro bileşiklerinin transfer indirgenme tepkimeleri , üç farklı hidrojen verici ile incelenmiş ve bu koşullarda indirgenmenin olabilirliği araştırılmıştır.

İndirgenme sonucunda elde edilen, 4- aminobenzoikası ve 1, 4- diaminobenzenin nitel analizi, erime noktalarından, nicel analizi ise gravimetrik yöntem kullanılarak saptanmıştır. Diğer ürünlerin, nitel ve nicel analizinde, gaz kromatografisinden yararlanılmıştır. Oluşması beklenen ürünlerin saf haldeki bileşiklerinin ayrı ayrı kromatogramları alınarak, örneklerin nitel analizinde bunların alıkonma sürelerinden yararlanılmıştır. Ürünlerin yüzde pik alanları alete bağlı integratörle hesaplanmıştır ve bu alanlar örneklerin nicel analizinde kullanılmıştır.

Katalitik transfer hidrojenasyon yönteminde, hidrazin, 2- propanol ve amonyum format en yaygın olarak kullanılan hidrojen vericiler arasındadır. Fakat bu hidrojen vericiler, etkin metal katalizörleri (Pd, Pt ve Rh gibi) ile düşük sıcaklıklarda yumuşak şartlar altında substrata hidrojen verirken, daha az aktif katalizör olan Raney nikeli ile daha yüksek sıcaklıklarda kullanılırlar.

Bu hidrojen vericiler, hidrojen verdikten sonra, diğer reaksiyon ürünlerinden kolaylıkla ayrılabilmesi bakımından avantajlıdır.

Olefinik bağların indirgenmesi, katalizör olarak palladyum ve türevleri kullanılarak, düşük sıcaklık ve kısa reaksiyon sürelerinde oldukça yüksek verimler elde edildiği bilinmektedir (Brieger ve diğ., 1974; Hartner, 1980).

Stiren ile hidrojen verici olarak amonyumformat kullanılarak 3 saat ısıtma ile yapılan deney sonunda stirenin indirgenmediği, alınan gaz kromatogramından (Şekil.1) anlaşılmıştır. Tepkime süresi 3 saatten 6 saate çıkarıldığında stirenin %1'inin etilbenzene dönüştüğü saptanmıştır (Şekil.2).

Stiren ile hidrojen verici olarak hidrazin kullanılarak 3 saat ısıtma ile yapılan deney sonucunda (2.2.2.a.) tepkimenin verimi % 6.88 iken, tepkime süresi 6 saate çıkarıldığında verim % 3.35 'e düşmüştür.

Stiren ile, hem hidrojen verici hem de çözücü olarak kullanılan 2-propanol tepkimesinde, tepkime süresi 3 saat iken verim %20, tepkime süresi 6 saate çıkarıldığında ise verim % 0.4 'e kadar düşmüştür.

Bu sonuçlara göre, stirenin Raney nikeli katalizörü ile transfer hidrojenasyonunun (Brieger ve diğ.,1974; Hartner, 1980) literatürlerine göre oldukça düşük verimli olduğu görülmüştür.

Özellikle aromatik nitro gruplarının transfer hidrojenasyonunda çeşitli katalizörler ile hidrojen verici olarak hidrazin yaygın bir şekilde kullanılmış (Furst ve diğ. 1965; Pasto 1979) ve indirgenmenin yüksek verimli olduğu görülmüştür.

Nitrobenzenin, hidrojen verici olarak hidrazin ile indirgenmesi tepkimesinin tepkime süresi 3 saat iken % 95 verim ile, tepkime süresi 6 saate çıkarıldığında verimin %100 olduğu görülmüştür. 4-nitrobenzoikasitin hidrazin ile indirgenme tepkimesi, tepkime süresi 3 saat iken verim %51.22, tepkime süresi 6 saate çıkarıldığında %54.00 olduğu görülmüştür. İncelenen diğer nitro bileşiği 4-nitroanilin hidrojen verici olarak hidrazin kullanılarak, indirgenmediği görülmüştür. Tepkime sonunda oluşan kırmızı-kahverengi sıvı maddenin dimerleşme sonucu oluştuğu sanılmaktadır.

Hidrojen verici olarak amonyumformat kullanıldığında, nitrobenzenin 3 saat ısıtma sonucunda % 67.39 verimle indirgendiği, tepkime süresi 6 saate çıkarıldığında verimin % 20.49 'a düştüğü saptanmıştır. 4-nitroanilin 3 saat ısıtma sonucu % 10.26 verimle indirgenirken, 6 saat ısıtma sonucu verim % 31.95 'e yükselmiştir. Yine amonyumformat ile 4-nitrobenzoikasitin 3 saat süre ile ısıtma sonunda % 26.23 verimle, 6 saat ısıtma sonucu % 30.47 verimle indirgendiği saptanmıştır.

Hidrojen verici olarak 2-propanol kullanılarak nitrobenzen 3 saat ısıtma ile % 23.26 verimle indirgenirken, tepkime süresi 6 saate çıkarıldığında verim % 9.27 'ye düşmüştür. 4-nitroanilin ise 3 saat ısıtma sonucu % 10 verimle, 6 saat sonunda ise % 30.67 verimle indirgendiği saptanmıştır.

4-nitrobenzoikasıit 2-propanol ile eser miktarda indirgenmiştir. Bu yüzden indirgenen miktar tam tespit edilememiştir.

Sonuç olarak, Raney nikeli katalizörü ve hidrojen vericiler ile nitrobileşiklerin yüksek verimler ile indirgendiği görülmüştür. 4-nitrobenzoikasitin 2-propanol ile eser miktarda indirgenmesinin sebebi, diğer nitrobileşiklerinden farklı olarak bu bileşiğin asidik ortam oluşturması neden olmuş olabilir.

Keton yapısına sahip asetofenonun hidrojen verici olarak 2-propanol kullanılması ile 3 saatlik tepkime süresi sonunda % 24.64 verim ile indirgenirken tepkime süresi 6 saate çıkarıldığında verim % 75.70 'e çıktığı saptanmıştır. Bu sonuç (Andrews ve Pillani; 1978) literatüründeki sonuçlarla uyum göstermektedir.

Hidrojen verici olarak, amonyumformat kullanıldığında 3 saat ısıtma sonucu indirgenmenin % 2.55 verimle olduğu, 6 saat ısıtma sonucu Şekil.14'deki gaz kromatogramından görüldüğü üzere indirgenmenin olmadığı oluşan ürünün de bozunduğu sonucuna varılmıştır.

Asetofenonun, hidrojen verici 2-propanol ile yüksek verimle, amonyumformat ve hidrazin ile çok düşük verimle indirgendiği görülmüştür. Amonyumformat ve hidrazin

proton vermek için bozunurken, 2-propanol hidrojen verdikten sonra ketona dönüşür (Asetofenon 1-feniletanole indirgenirken 2-propanol asetona yükseltgenir). Asetofenon ile 2-propanol tepkimesinin yüksek verimli oluşu karşılıklı yükseltgenme-indirgenme olmasına bağlanabilir.

Asetofenonun, hidrojen verici olarak hidrazin kullanıldığında 3 saat ısıtma süresi sonunda % 10.45 verimle indirgenirken 6 saat ısıtma süresi sonunda erime noktası 124-130°C olan parlak sarı kristaller elde edilmiştir. Oluşan bu katının IR spektrumu Şekil.27 dedir. IR spektrumunun değerlendirilmesi sonucu, oluşan bu maddenin hidrazon yapısına sahip ( $C_6H_5C(CH_3)=N-NH_2$ ) olduğu veya hidrazonun indirgenmesi ile oluşan hidrazin türevi ( $C_6H_5CH(CH_3)NH-NH_2$ ) olduğu sanılmaktadır.

Tepkime süresinin 6 saate çıkarılması ile ürün veriminin düşmesi, bu tepkimeler için optimum sürenin aşıldığı fikrini uyandırırken, buna bağlı olarak bozunmanın veya polimerleşmenin olduğunu göstermektedir.

## 5. KAYNAKLAR

1. Adams, R.; Adams, E. W. *Organic Synthesis* 1948, pp 459-462
2. Adkins, h.; Bilika, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1948, 70, 695.
3. Adkins, H.; Gillespie, R. H. *Organic Synthesis* 1955; Collect. Vol. 3, pp 671-673
4. Anderson, J. R. "Structure of metallic Catalysts"; Academic Press: New York, 1975
5. Anwer, M. K.; Khan, S. A.; Sivanandaiah, K. M. *Synthesis* 1978, 751
6. Asinger, F.; Vogel, H. H. In "Methoden der Organischen Chemie"; Muller, E., Ed.; Georg Thieme: Stuttgart, West Germany, 1970; Vol. V/1a, p 347.
7. Augustine, R. L. "Reduction Techniques and Applications in Organic Synthesis"; Arnold: London, 1968
8. Ayyanger, N. R.; Lugade, A. G.; Nikrad, P. V.; Sharma, V. K. *Synthesis* 1981, 640.
9. Bartholomew, C. H.; Agraval, P. K.; Katzer, J. R. *Adv. Catal.* 1982, 31, 136.
10. Benkeser, R. A.; Schroll, G.; Sauve, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 3378.
11. Bigelov, H. E.; Robinson, D. B. In "Organic Synthesis"; Horning, E. C., Ed.; Chapman and Hall: London, 1955; Collect. Vol. 3, pp 103-104.
12. Bigelow, H. E.; Palmer, A. In "Organic Synthesis"; Blatt, A. H., Ed.; Wiley: New York, 1969; Collect. Vol. 2, pp 57-59.
13. Blum, J. J. *Mol. Catal.* 1977, 3, 33.
14. Blum, J.; Pri-Bar, I.; Bunhman, O. *Jerusalem Symp. Quantum Chem. Biochem.* 1979, 12, 265.
15. Blum, J.; Pri-Bar, I.; Buchman, O. *Jerusalem Symp. Quantum Chem. Biochem.* 1979, 12, 265.
16. Bond, G. C. "Catalysis by Metals"; Academic Press: London, 1964; pp 412-436
17. Braude, E. A.; Linstead, R. P.; Wooldridge, K. R. H. *J. Chem. Soc.* 1954, 3856.
18. Campbell, K. N.; Campbell, B. K. *Chem. Rev.* 1942, 31, 77.
19. Caplar, V.; Comisso, G.; Sunjic, V. *Synthesis* 1981, 85.
20. Chapman and Hall: London, 1981; pp 1-35
21. Clarke, A. J.; Crombia, L. *Chem. Ind. (London)* 1957, 143.
22. Djerassi, C. "Organic Reactions"; Wiley: New York, 1951; Vol. 6, pp 207-272.
23. Din, L. B.; Linley, J. M.; Meth-Cohn, O. *Synthesis* 1978, 23.
24. Emerson, W. S. "Organic Reactions"; Wiley: New York, 1948; Vol. 4, pp 174-255.
25. Entwistle, I. D.; Jackson, A. E.; Jhonstone, R. A. W.; Telford, R. P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1977, 443.

26. Entwistle, I. D.; Hussey, B. J.; Johnstone, R. A. W. *Tetrahedron* 1982, 38, 3375.
27. Entwistle, I. D. *Tetrahedron Lett.* 1979, 555.
28. Entwistle, I. D.; Hussey, B. J.; Johnstone, R. A. W. *Tetrahedron Lett.* 1980, 4747.
29. Felix, A. M.; Heimer, E. P.; Lambros, T. J.; Tzougraki, C.; Meienhofer, J. *J. Org. Chem.* 1978, 43, 4194.
30. Four, P.; Guibe, F. *Tetrahedron Lett.* 1982, 1825.
31. Gallois, P.; Brunet, J. J.; Canbere, P. *J. Org. Chem.* 1980, 45, 1946
32. Gilman, H.; Robinson, J. *Organic Synthesis*, 1969, pp 47-48.
33. Green, F. D.; Lowry, N. N. *J. Org. Chem.* 1967, 32, 882.
34. Hightower, J. W.; Kemball, C. *J. Catal.* 1965, 4, 363.
35. Ho, T.-L. *Synthesis* 1979, 1.
36. Holah, D. G.; Hoodless, J. M.; Hughes, A. N.; Sedor, L. J. *J. Catal.* 1979, 60, 148.
37. Iwasawa, I.; Ogasawa, S. *Chem. Lett.* 1974, 845.
38. Johnstone, R. A. W.; Wilby, A. H. *Tetrahedron* 1981, 37, 3667.
39. Johnstone, R. A. W.; Wilby, A. H.; Entwistle, I. D. *Chem. Rev.* 1985, 85, 129.
40. Joyner, R. W. *Catalysis (London)* 1982, 5, 19-29.
41. Kaiser, E. M. *Synthesis* 1972, 391.
42. Kursanov, D. N.; Parnes, Z. N.; Bolestova, G. I.; Belenkii, L. I. *Tetrahedron* 1975, 31, 311.
43. Lalancette, J. M.; Freche, A.; Brindle, J. R.; Laliberte, M. *Synthesis* 1972, 526.
44. MacDonald, R. P.; Winterbottom, J. M. *J. Catal.* 1979, 57, 195.
45. Mahood, S. A.; Schaffner, P. V. In "Organic Synthesis"; Blatt, A. H. Ed.; Wiley: New York, 1969; Collect. Vol. 2, pp 160-163.
46. Malek, J.; Cerny, M. *Synthesis* 1972, 217.
47. Miyata, T.; Ishino, Y.; Hirashima, T. *Synthesis* 1978, 834.
48. Moore, M. L. "Organic Reaction"; Wiley: New York, 1949; Vol. 5, pp 301-330.
49. Nishiguchi, T.; Tagawa, T.; Fukuzumi, K. *J. Jpn. Oil Chem. Soc.* 1979, 28, 174.
50. Nishiguchi, T.; Imai, H.; Hirase, Y.; Fukuzumi, K. *J. Catal.* 1976, 41, 249.
51. Ohki, A.; Nishiguchi, T.; Fukuzumi, K. *J. Org. Chem.* 1979, 44, 766.
52. Ohkubo, K.; Terada, J.; Yoshinaga, K. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1979, 15, 421.
53. Ohkubo, K.; Aoji, T.; Hirata, K.; Yoshinaga, K. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1976, 12, 837.
54. Ohkubo, K.; Sugahara, K.; Terada, I.; Yoshinaga, K. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1978, 14, 297.
55. Ojima, I.; Suzuki, T. *Tetrahedron Lett.* 1980, 21, 1239.
- Ozaki, A. "Isotopic Studies of Heterogeneous Catalysis"; Kodansha: Tokyo, 1977; pp 89, 140, 186.

56. Parshall, G. W. "Homogeneous Catalysis. The Applications and Chemistry of Catalysis By Soluble Transition Metal Complexes"; Wiley-Interscience: New York, 1980.
57. Poulson, D. R.; Gilliam, L. S.; Terry, V. O.; Farr, S. M.; Parker, E. J.; Tang, F. Y. N.; Ullman, R.; Ribar, G. J. *Org. Chem.* 1978, 43, 1783.
58. Popp, F. D.; Schultz, H. P. *Chem. Rev.* 1962, 62, 19.
59. Pullman, B., Ed.; Reidel: In "Catalysis in Chemistry and Biochemistry. Theory and Experiment" , New York, 1979; pp 217-226.
60. Rabideau, P. W.; Huser, D. L. *Tetrahedron Lett.* 1980, 21, 1401.
61. Rifi, M. R. In "Technique of Electroorganic Synthesis"; Weinberg, N. L., Ed.; Wiley-Interscience: New York, 1975; Vol. 2, pp 85-267.
62. Robertson, A. J. B. "Catalysis of Gas Reactions by Metals"; Loges Press: London, 1970; pp 84-88.
63. Rylander, P. N.; Cohn, G. *Actes Congr. Int. Catal.* , 2nd, 1960 1961, 977.
64. Sasson, Y.; Blum, J. J. *Org. Chem.* 1975, 40, 1887.
65. Satterfield, C. N. "Heterogeneous Catalysis in Practice"; McGraw-Hill: New York, 1980.
66. Sondereg, B. L.; Akam, T. M. *Tetrahedron Lett.* 1980, 21, 1069.
67. Tagawa, T.; Nishiguchi, T.; Fukuzumi, K. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1978, 55, 332.
68. Tatsumi, T.; Kizawa, K.; Tominaga, H. *Chem. Lett.* 1977, 191.
69. Tsuji, J. "Organic Synthesis by Means of Transition Metal Complexes"; Springer-Verlag: West Berlin, 1975; pp 8-14.
70. Walker, E. R. *H. Q. Rev. , Chem. Soc.* 1976, 23.
71. Weir, J. R. ; Patel, B. A.; Heck, F. R. *J. Org. Chem.* 1980, 45, 4926.
72. Wells, P. B. *Proc. Symp. Electrocatal.* 1974, 1.
73. Wilds, A. L. "Organic Reactions"; Wiley: New York, 1944; Vol. 2, p 178.
74. Winderfeldt, E. *Synthesis* 1975, 617.
75. Vedejs, E. "Organic Reactions"; Wiley: New York, 1974; Vol. 22 pp 401-463.
76. Ying, D. H. S.; Madix, R. J. *Prepr.-Can. Symp. Catal.*, 5th 1977, 317.



## 6. ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında Sivas'ta doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sivas ' ta tamamladıktan sonra 1989 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı. 1993 yılında başarıyla mezun olduğu bölüme aynı yıl Araştırma Görevlisi olarak girdi ve yüksek lisansa başladı. Halen aynı bölümde Araştırma Görevlisi olarak görevine devam etmektedir.