



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

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ DİZAYN EDİLEN ÇEVRE DOSTU HETEROJEN
KATALİZÖRLE AROMATİK ALDEHİT BİLEŞİKLERİNİN
ALKOLLERE İNDİRGENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MELİKE YAZICI

ARALIK 2015

DÜZCE

KABUL VE ONAY BELGESİ

Melike YAZICI tarafından hazırlanan ‘Yeni Dizayn Edilen Çevre Dostu Heterojen Katalizörle Aromatik Aldehit Bileşiklerinin Alkollere İndirgenmesi’ isimli lisansüstü tez çalışması, Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 14.12.2015 tarih ve 1079 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı
Doç. Dr. Benan KILBAŞ
Düzce Üniversitesi

Tez Eş Danışmanı
Doç. Dr. Fatih Şen
Dumlupınar Üniversitesi

Üye
Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ
Düzce Üniversitesi

Üye
Doç. Dr. Muharrem KAYA
Dumlupınar Üniversitesi

Üye
Yrd. Doç. Dr. Ersin ORHAN
Düzce Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih: 29.12.2015

ONAY

Bu tez ile Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Melike YAZICI’nın Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesini almasını onamıştır.

Prof. Dr. Haldun MÜDERRİSOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BEYAN

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

21 Aralık 2015

Melike YAZICI



Sevgili Aileme

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tez çalışmam boyunca maddi ve manevi her konuda desteğini, fikirlerini, deneyimlerini esirgmeden paylaşan ve çabalarıyla bize sunduğu tüm laboratuvar imkânları ile hem yetişmemde hem de bu tezin ortaya çıkmasında en büyük pay sahibi olan danışmanım Doç. Dr. Benan KILBAŞ 'a teşekkürlerimi sunarım.

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

Çalışmalarım boyunca tüm deneyimlerini esirgmeden paylaşan, deneyleri yaparken en büyük yardımcım ve çalışma azmiyle beni motive eden Hocam Yard. Doç. Dr. Haydar GÖKSU' ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda kullandığım katalizörlerin sentezinde yardımlarını esirgemeyen Betül Çelik 'e teşekkürlerimi sunarım.

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

Büyük bir sabır, özveri ve inançla desteklerini esirgemeyen ikinci aileme teşekkür ederim. Sizinle geçirdiğim her an benim için değerli kalacak.

Ve en sona bıraktığım ancak en büyük teşekkürü hak eden maddi ve manevi fedakarlıkları ile bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan, akademik çalışmalarım ve tez çalışmam süresince her konuda destek olan annem, babam ve kardeşime teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi BAP-2014.05.03.275 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

29 Aralık 2015

Melike YAZICI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|---|-----|
| TEŞEKKÜR..... | i |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | v |
| ÇİZELGE LİSTESİ..... | vi |
| SİMGELER VE KISALTMALAR..... | vii |
| ÖZET | 1 |
| ABSTRACT | 2 |
| EXTENDED ABSTRACT | 3 |
| 1. GİRİŞ..... | 6 |
| 1.1. ALKOLLERİN ÖNEMİ | 6 |
| 1.2. ALKOLLERİN ENDÜSTRİDE ELDE EDİLİŞİ | 6 |
| 1.3. KARBONİL BİLEŞİKLERİNİN İNDİRGENMESİYLE ALKOLLERİN ELDESİ..... | 6 |
| 1.4. HALOJENLİ AROMATİK BİLEŞİKLER..... | 8 |
| 1.5. DEHALOJENLEME YÖNTEMLERİ | 8 |
| 1.6. KATALİZ..... | 10 |
| 1.6.1. Homojen Kataliz | 11 |
| 1.6.2. Heterojen Kataliz..... | 12 |
| 1.6.3. Homojen ve Heterojen Katalizör Sistemlerinin Karşılaştırılması | 13 |
| 1.6.4. Pt Tabanlı Katalizörler | 15 |
| 1.6.5. Bimetalik Katalizörler | 15 |
| 1.7.HİDROJEN KAYNAKLARI..... | 16 |
| 2. MATERYAL VE YÖNTEM..... | 18 |

| | |
|--|-----------|
| 2.1. Pt(0)/TPA@rGO KATALİZÖRÜ İLE ALDEHİTLERİN İNDİRGENMESİ | 18 |
| | 18 |
| 2.1.1. Pt(0)/TPA@rGO NPs ‘nın Sentezi | 18 |
| 2.1.2. Benzaldehit ‘in Hidrojenasyonu için Optimizasyon Koşulları..... | 19 |
| 2.1.3. Dimetil Amino Boranın Dehidrojenasyonu İle Aromatik Aldehitlerin Katalitik İndirgenmesi İçin Genel Prosedür | 20 |
| 2.1.4. Pt(0)/TPA@rGO NPs Katalizörünün Yeniden Kullanılabilirlik Testi.. | 24 |
| 2.1.5. Reaksiyon Çözücüsünün Metal İçeriği | 24 |
| 2.2. RuPd@GO KATALİZÖRÜ İLE DEHALOJENASYON REAKSİYONLARI | 24 |
| | 24 |
| 2.2.1. RuPd@GO Sentezi | 24 |
| 2.2.2. 4-iyodo benzen ‘in Dehalojenasyonu için Optimizasyon Koşulları..... | 24 |
| 2.2.3. Amonyak Boran Kullanarak Dehalojenasyon Reaksiyonları İçin Genel Prosedür..... | 25 |
| 2.2.4. RuPd@GO Katalizörünün Yeniden Kullanılabilirlik Testi | 28 |
| 2.2.5. Reaksiyon Çözücüsünün Metal İçeriği | 28 |
| 3. BULGULAR VE TARTIŞMA | 29 |
| 3.1. Pt(0)/TPA@rGO KATALİZÖRÜ İLE ALDEHİTLERİN İNDİRGENMESİ | 29 |
| | 29 |
| 3.1.1. Pt(0)/TPA@rGO Katalizörünün SEM Görüntüleri ve EDX Grafikleri33 | |
| 3.1.2. Pt(0)/TPA@rGO Katalizörünün XRD Dataları | 34 |
| 3.1.3. Pt(0)/TPA@rGO Katalizörünün TEM Sonuçları | 35 |
| 3.1.4. Pt(0)/TPA@rGO Katalizörünün XPS Sonuçları..... | 36 |
| 3.2. RuPd@GO KATALİZÖRÜ İLE DEHALOJENASYON REAKSİYONLARI | 37 |
| | 37 |
| 3.2.1. RuPd@GO Katalizörünün SEM Görüntüleri ve EDX Grafikleri..... | 38 |
| 3.2.2. RuPd@GO Katalizörünün XRD Dataları..... | 40 |
| 3.2.3. RuPd@GO Katalizörünün XPS Sonuçları..... | 41 |
| 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER | 43 |
| 5. KAYNAKLAR | 45 |
| EK-1: ALKOL ÜRÜNLERİNİN ¹H NMR SPEKTRUMLARI | 52 |

| | |
|---|-----------|
| EK-2: DEHALOJENASYON ÜRÜNLERİNİN ¹H NMR SPEKTRUMLARI..... | 61 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 67 |



ŞEKİL LİSTESİ

| | <u>Sayfa No</u> |
|---|------------------------|
| Şekil 1.1. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi | 10 |
| Şekil 1.2. Basit katalitik dönüşüm şeması | 13 |
| Şekil 3.1. Pt(0)/TPA@rGO NPs 'ye ait reaksiyon öncesi SEM görüntüsü | 33 |
| Şekil 3.2. Pt(0)/TPA@rGO NPs 'ye ait reaksiyon öncesi EDX grafiği | 33 |
| Şekil 3.3. Pt(0)/TPA@rGO NPs 'nin beş kez kullanımından sonra SEM görüntüsü | 34 |
| Şekil 3.4. Pt(0)/TPA@rGO NPs 'nin beş kez kullanımından sonra EDX grafiği | 34 |
| Şekil 3.5. Pt(0)/TPA@rGO NPs 'ye ait XRD deseni | 35 |
| Şekil 3.6. Pt(0)/TPA@rGO NPs 'nin TEM görüntüsü ve parçacık boyutu dağılım grafiği | 36 |
| Şekil 3.7. Pt(0)/TPA@rGO NPs 'ye ait Pt 4f XPS spektrumu | 36 |
| Şekil 3.8. RuPd@GO NPs 'ye ait reaksiyon öncesi SEM görüntüsü | 38 |
| Şekil 3.9. RuPd@GO NPs 'ye ait reaksiyon öncesi EDX grafiği | 39 |
| Şekil 3.10. RuPd@GO NPs 'nin beş kez kullanımından sonra SEM görüntüsü | 39 |
| Şekil 3.11. RuPd@GO NPs 'nin beş kez kullanımından sonra EDX grafiği | 40 |
| Şekil 3.12. Hazırlanan katalizörlerin XRD kırınım desenleri | 41 |
| Şekil 3.13. Hazırlanan nanokatalizörlerin Pd(a) ve Ru(b) 3d XPS spektumları | 42 |

ÇİZELGE LİSTESİ

| | <u>Sayfa No</u> |
|--|------------------------|
| Çizelge 1.1. Homojen ve Heterojen Katalizörün Kıyaslanması | 14 |
| Çizelge 2.1. Benzaldehit 'in Hidrojenasyonu için Optimizasyon Koşulları | 19 |
| Çizelge 2.2. Bazı Aldehit Bileşiklerinin Alkollere İndirgenmesi için Katalizör Testi | 20 |
| Çizelge 2.3. Çeşitli Aldehit Bileşiklerinin Pt(0)/TPA@rGO NPs ile İndirgenmesi | 21 |
| Çizelge 2.4. 4-iyodo benzen 'in Dehalojenasyonu için Optimizasyon Koşulları | 25 |
| Çizelge 2.5. Çeşitli Arilhalojenür Bileşiklerinin RuPd@GO NPs ile Dehalojenasyonu | 26 |
| Çizelge 3.1. Benzaldehit Hidrojenasyonu Hakkında Yayınlanmış Eserler | 30 |
| Çizelge 3.2. Pt(0)/TPA@rGO Katalizörünün Yeniden Kullanılabilirlik Testi | 32 |
| Çizelge 3.3. RuPd@GO Katalizörünün Yeniden Kullanılabilirlik Testi | 38 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

| | |
|---------------------------------|--|
| AB | Amonyak boran |
| DMAB | Dimetilamin boran |
| GO | Grafen oksit |
| HRTEM | Yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu |
| ICP-OES | İndüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi |
| KHSO ₄ | Potasyum bisülfat |
| KF | Potasyum florür |
| LiAlH ₄ | Lityum alüminyum hidrür |
| MeOH | Metanol |
| MgH ₂ | Magnezyum hidrür |
| NaBH ₄ | Sodyum borhidrür |
| Na ₂ SO ₃ | Sodyum sülfid |
| NaOH | Sodyum hidroksit |
| NPs | Nanoparçacık |
| NH ₃ NH ₃ | Amonyak boran |
| rGO | İndirgenmiş grafen oksit |
| Pd(OAc) | Palladyum asetat |
| PMHS | Polimetil hidrosiloksan |
| SEM | Taramalı elektron mikroskobu |
| TEM | Transmisyon elektron mikroskobu |
| THF | Tetrahidrofur |
| TLC | İnce tabaka kromatografisi |
| TPA | Tripentilamin |
| NMR | Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi |
| XPS | X-ışını fotoelektron spektroskopisi |
| XRD | X-ışınları kırınımı |
| 2-PrOH | 2-propanol |

ÖZET

YENİ DİZAYN EDİLEN ÇEVRE DOSTU HETEROJEN KATALİZÖRLE AROMATİK ALDEHİT BİLEŞİKLERİNİN ALKOLLERE İNDİRGENMESİ

Melike YAZICI
Düzce Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Doç. Dr. Benan KILBAŞ
Aralık 2015, 79 sayfa

Alkoller kimyanın yanı sıra günlük yaşantımızda da son derece sıklıkla kullandığımız maddelerdir. Bu nedenle son zamanlarda, alkol üretimi için çevre dostu yöntemlere başvuran bilim insanları; çevre dostu olan çözücüler, yeniden kullanılabilir ve geri dönüştürülebilir heterojen katalizörler kullanarak alkolleri oluşturmaya çalışmışlardır. Bu yöntemlerin en önemlilerinden birisi aldehitlerin alkollere indirgenmesinde kullanılan hidrojen transferi yöntemidir. Bu yöntem sayesinde hidrojen üretimi reaksiyon sırasında kolaylıkla kontrol edilebilmektedir.

Bu çalışmada, ilk kez tarafımızca sentezlenen indirgenmiş grafen oksit destekli platin (Pt@rGO) heterojen katalizör varlığında çeşitli aromatik aldehit bileşiklerinin transfer hidrojenasyonu için yeni bir yöntem kullanıldı. Çevre dostu hidrojen kaynağı Dimetil Amino Boran (DMAB) indirgenme reaksiyonlarında kolaylıkla ve çok az miktarda çözücü içinde (su/metanol 1.5 mL) kullanıldı. İşlemler yüksek verimle ve kısa zamanda çevre dostu çözücü sistemi içinde heterojen katalizör varlığında gerçekleştirildi.

Organik kimya için bir diğer önemli bileşikler halojenli aromatik bileşikler olup doğal ya da sentetik organik bileşikler için çok önemlidir. Ancak; önemli derecede çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Çevrenin korunması için sürekli artan endişe ile bilim insanları son zamanlarda halojenli bileşiklerin dehalojenasyonu için yeni yöntemler geliştirerek özel heterojen katalizörler geliştirdiler.

Çalışmanın diğer bölümünde, çeşitli aril halojenürlerin katalitik dehalojenasyonu, ultrasonik koşullarda $H_{2(g)}$ kullanmaksızın grafen oksit destekli bimetalik heterojen katalizör (RuPd@GO) varlığında başarıyla gerçekleştirildi. Burada, RuPd@GO NPs varlığında haloaromatik / haloheteroaromatik bileşiklerin dehalojenasyonu, oda sıcaklığında, metanol içinde (1 mL), amonyak boran (AB) kullanılarak, 2 saat içinde gerçekleştirildi. Katalitik etkinlik için çeşitli sübstitüentlerin karşılaştırılması da incelendi. Bu işlem ekonomik ve etkili bir yöntemdir ve yeniden kullanılabilir katalizör ve hidrojen kaynağı ile çevre dostu bir metod olarak değerlendirilebilir.

Anahtar sözcükler: Hidrojenasyon, Dehalojenasyon, Heterojen Katalizör, DMAB, AB

ABSTRACT

REDUCTION OF AROMATIC ALDEHYDES INTO ALCOHOLS BY NOVEL DESIGNED ECO-FRIENDLY HETEROGENOUS CATALYSTS

Melike YAZICI

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Doç. Dr. Benan KILBAS

December 2015, 79 pages

We utilize frequently the alcohols in our daily lives as well as chemistry. Therefore, scientists have resorted to ecofriendly methods using non-toxic solvents, reusable and recoverable catalysts for synthesis of alcohols. In this study, transfer hydrogenation method was used in the reduction to primary alcohols of aldehydes. Thanks to this method, hydrogen generation was easily controlled during the reaction.

In our study, we have described a new method for the transfer hydrogenation of various aromatic aldehyde compounds with Pt(0)/TPA@rGO NPs introduced by our group for the first time. Dimethylamine borane (DMAB) as eco-friendly hydrogen source contributed to reduction reaction in a mild condition and in a very small amount of solvent (1.5 ml of water/methanol). The processes were achieved in the presence of Pt(0)/TPA@rGO NPs in eco-friendly solvent system with one of the highest yield and shortest time.

Another important materials of Organic Chemistry is halogenated organic compounds which are very important for natural or synthetic organic compounds. However, they can cause serious environmental pollution. For this purpose, recently, scientists developed novel methods and catalysts for dehalogenation of halogenated compounds due to the increasing concerns of environmental pollution.

In present work, we have reported that catalytic hydrodehalogenation of various arylhalides was successfully accomplished in the presence of RuPd@GO NPs without using H₂ gas under ultrasonic conditions. Herein, dehydrogenation of ammonia borane (AB) in methanol (1 ml) followed by dehalogenation of haloaromatics /haloheteroaromatics in the presence of RuPd@GO NPs were carried out at room temperature within mostly 2 h. The comparison of substrates about catalytic activity were also examined. This process is economic and efficient and it can be assessed as an eco-friendly method with both reusable catalyst, hydrogen source.

Keywords: Hydrogenation, Dehalogenation, Heterogenous Catalyst, DMAB, AB

EXTENDED ABSTRACT

REDUCTION OF AROMATIC ALDEHYDES INTO ALCOHOLS BY NOVEL DESIGNED ECO-FRIENDLY HETEROGENOUS CATALYSTS

Melike YAZICI
Duzce University
Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry
Master of Science Thesis
Supervisor: Doç. Dr. Benan KILBAS
December 2015, 79 pages

1. INTRODUCTION:

Reduction with simple and cheap methods of aldehyde compounds to alcohols is very important for organic intermediates, drugs, polymers and antioxidants. Recently chemists have focused on eco-friendly methods for alcohol production. For this reason, they have generated alcohols with novel reusable and recyclable heterogenous catalysts in green solvents like water. In literature, the reduction of carbonyl compounds is mainly achieved by using hydrides, molecular hydrogen and transfer hydrogenation.

Nowadays, among the hydrogenation process, transfer hydrogenation is more convenient and reliable method because hydrogen production can be easily controlled in reaction medium. More recently, NaBH_4 , LiAlH_4 , MgH_2 and NH_3BH_3 have been extensively used as hydrogen sources. Alternatively, dimethylamine-borane (DMAB) can be a hydrogen source, even it is not frequently used in literature.

Halogenated aromatic compounds are very important for natural or synthetic organic compounds. However, they cause significant environmental pollution. Recently scientists have generated new methods and private heterogenous catalysts for dehalogenation of halogenated compounds.

There are certain parameters that affect the dehalogenation reactions such as the carbon-halogen bond strength depending on the type of halogen, hybridization of the carbon atom and diverse functional groups in the molecular structure. In addition, the convenience of dehalogenation is aligned with I > Br > Cl and tertiary > secondary > primary halides.

2. MATERIAL AND METHODS:

Herein we describe a new method for the transfer hydrogenation of various aromatic aldehyde compounds with Pt(0)/TPA@rGO NPs introduced by our group for the first time. The eco-friendly hydrogen source DMAB contributed to reduction reaction in a mild condition and in a very small amount of solvent (1.5 ml of water/methanol). The processes were achieved in the presence of Pt(0)/TPA@rGO NPs in eco-friendly solvent system with one of the highest yield and shortest time.

In present work, we have reported that catalytic hydrodehalogenation of various arylhalides was successfully accomplished in the presence of RuPd@GO NPs without using H₂ gas pressure under ultrasonic conditions. Herein, dehydrogenation of ammonia borane in methanol (1 ml) followed by dehalogenation of haloaromatics/haloheteroaromatics in the presence of RuPd@GO NPs were carried out at room temperature within mostly 2 h. The comparison of substrates about catalytic activity were also examined. This process is economic and efficient and it can be assessed as an eco-friendly method with both reusable catalyst, hydrogen source.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS:

The results obtained from Pt(0)/TPA@rGO NPs catalyzed tandem reactions. All series of aldehyde compounds were successfully reduced to the respective primary alcohols with the excellent yields in 1.0-25 min at room temperature. Both electron donating groups such as methyl, hydroxy and methoxysubstituents and electron withdrawing groups such as nitro and halogen substituents attached to the aromatic aldehyde ring gave corresponding benzylalcohols with one of the highest yields in a shortest time.

Conversion of electronically rich aromatic aldehydes into alcohols would be expected in a very short time.

4. CONCLUSION AND OUTLOOK:

In conclusion, we have described an easy, effective and practical synthetic method for the reduction of aldehyde compounds in the presence of highly stable, exceptional reusable, isolable, bottleable, long-lived and highly efficient monodisperse Pt(0)/TPA@rGO NPs as the catalyst. The reaction was carried out in an eco-friendly solvent mixture in which water is the main component. Corresponding alcohols were exclusively obtained by the reaction of Pt(0)/TPA@rGO NPs as reusable catalyst with dimethylamine-borane (DMAB) as hydrogen source in a one of the shortest time with excellent yields at room temperature. This nano sized heterogeneous catalyst showed excellent catalytic activity for both dehydrogenation of DMAB and transfer of hydrogen gas to alcohols in mild condition most likely due to high monodispersity, low crystalline particle size, high chemical surface area and high % Pt (0) contents of the prepared Pt(0)/TPA@rGO NPs. This reusable catalyst offers advantages like practical, eco-friendly, simple work-up and one of the highest yield. Furthermore, the given methodology is efficient and environmentally benign. This method, which enabled the alcohol derivatives to be prepared in excellent yields and shortest reaction times, would be a rather attractive synthetic method in near future.

1. GİRİŞ

1.1. ALKOLLERİN ÖNEMİ

Kimyada önemli bir yere sahip olan alkoller günlük yaşantımızda da oldukça sık karşımıza çıkmaktadır. Endüstride çözücü ve motor yakıtlarının bir bileşeni olarak geniş çapta kullanılır [1]. Özellikle kozmetik, temizlik ve ecza sektörlerinde dezenfektan olarak kullanılmasıyla önemli bir yere sahiptir. Aynı zamanda boya endüstrisinde ve kumaş dokumasında da alkoller kullanılmaktadır [2].

1.2. ALKOLLERİN ENDÜSTRİDE ELDE EDİLiŞİ

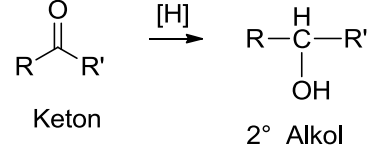
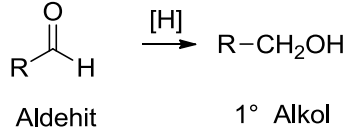
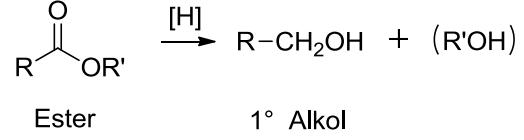
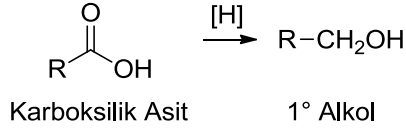
1. Odunun kuru distilasyonundan asetik asit, aseton vb. bileşiklerin yanı sıra, metanol da elde edilebilir. Metanol çok zehirlidir, çok az bir miktarda içilmesi bile körlüğe, hatta ölüme sebep olur. Günümüzde sanayide kullanılan metanolün çoğunluğu, petrokimya tesislerinde doğal gazdan elde edilir [3].

2. Etanol, propanol, 2-metilpropanol gibi bazı alkoller karbonhidrat içeren bileşiklerin veya endüstri artıklarının fermantasyonu ile elde edilebilir [3].

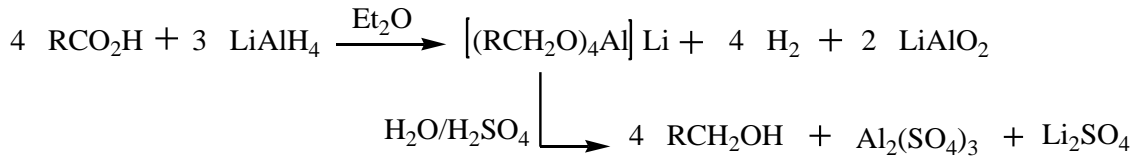
Metanol, etanol ve izopropil alkol, organik sentezlerde kolay temin edilebilen malzemelerdir [3].

1.3. KARBONİL BİLEŞİKLERİNİN İNDİRGENMESİYLE ALKOLLERİN ELDESİ

Birincil ve ikincil alkoller, karbonil grubu içeren bileşiklerin indirgenmesiyle elde edilirler.

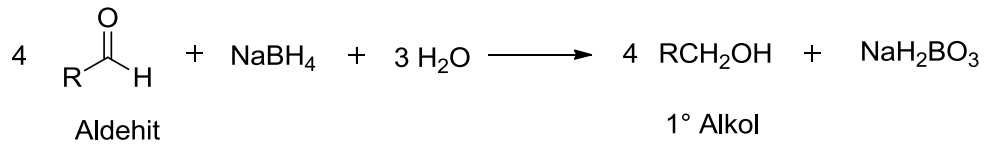


Karbonil grubu içeren bileşiklerin içerisinde en zor karboksilik asitler indirgenir. Ancak güçlü bir indirgen olan lityum alüminyum hidrür (LiAlH_4) kullanılarak karboksilik asitlerin indirgenmesi başarılabilir. LiAlH_4 , karboksilik asitleri çok yüksek verimlerle birincil alkollere indirger.



Sodyum borhidrür (NaBH_4), lityum alüminyum hidrürden daha zayıf bir indirgendir. Lityum alüminyum hidrür asitleri, esterleri, aldehitleri ve ketonları indirger; fakat sodyum borhidrür yalnızca aldehit ve ketonları indirger.

Aldehit ve ketonlar da hidrojen ya da bir hidrojen kaynağı ve bir metal katalizör yardımıyla veya alkol içerisinde sodyum ya da lityum alüminyum hidrürle alkollere indirgenebilirler [4].



Son yıllarda bilim insanları alkolleri elde etmek için çevre dostu yöntemlere başvurmuşlardır. Bu nedenle, su gibi çevre dostu çözücüler kullanarak yeniden kullanılabilir, geri dönüştürülebilir heterojen katalizörler ile alkolleri oluşturdular.

Literatürde karbonil bileşiklerinin indirgenmesi, hidrürlerin, moleküler hidrojenin ve hidrojenasyon transferinin kullanılmasıyla elde edilir [5-7].

1.4. HALOJENLİ AROMATİK BİLEŞİKLER

Çeşitli halojenli alifatik ve aromatik bileşikler, geçtiğimiz yüzyıllarda üretilmiş ve çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmıştır. Bu uygulamalardan bazıları; kimyasal sentezler, çözücüler, yağ giderme ajanları, biyositler, farmasötik maddeler, plastikleştiriciler, hidrolik ve ısı transfer akışkanlar, alev geciktiriciler ve ara ürünlerdir. Aynı zamanda organohalojenler endüstriyel işlemlerin yan ürünleridir. Bunların geniş üretimleri ve kullanımları çevre kirlenmesine neden olmuştur [8].

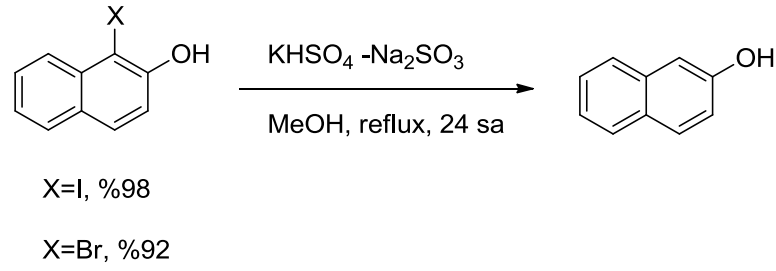
Olumsuz sağlık ve çevresel etkileri bazında en önemli organik kökenli kirleticiler arasında yer alırlar. Halojenli bileşikler başlıca pestisid, plastik, çözücü, iletken, kağıt, vb. üretimi ve kullanımı gibi endüstriyel ve tarımsal etkinliklerin yanı sıra su arıtımında kullanılan dezenfeksiyon amaçlı klorlama işlemi sonucu oluşur ve yoğun olarak alıcı ortamlara ulaşır [9]. Sağlık açısından ele alındığında halojen içeren organik bileşikler başta kanser olmak üzere, bazı genetik hastalıklara; karaciğer, böbrek ve dolaşım sistemlerinde tahribata neden olmaktadır. Pek çok zararı bulunan halojenli organik bileşiklerin giderilmesi oldukça önem kazanmaktadır [10].

Biyolojik olarak kolayca parçalanamayan halojenli organik bileşiklerin içerdikleri halojen gruplarının mikroorganizmalar üzerinde toksik etkilerinin olduğu bilinmektedir. Bunun en önemli nedeni, doğadaki mikroorganizmaların bu sentetik halojenli bileşikleri biyolojik olarak parçalamaları için, gereken enzimleri sentezleyememeleridir.

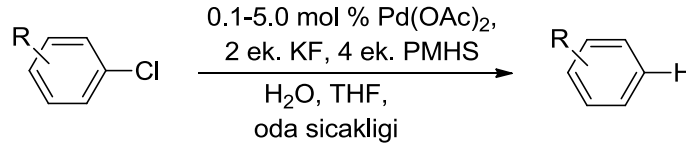
1.5. DEHALOJENLEME YÖNTEMLERİ

Son yıllarda aromatik halkaya bağlı halojenler, sentetik organik kimyada koruma grupları ya da bloke edici potansiyel olarak kullanılmaktadır. Aromatik halojenürler metal katalizli transfer hidrojenasyon yöntemi ile kolaylıkla indirgenir [11-13].

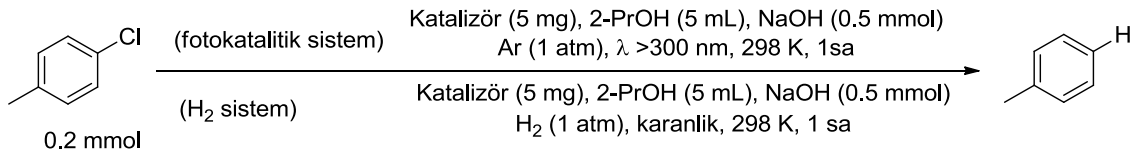
Ramachandraiah ve ekibi, sülfid-bisülfat ortamı kullanarak 1-bromo-2-naftol ve 1-kloro-2-naftol maddelerinden 2-naftol elde edilmiştir [14].



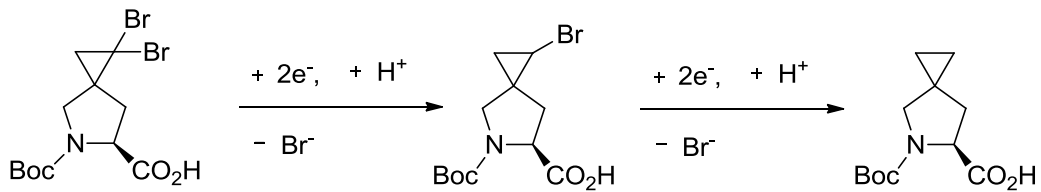
Maleczka ve ekibi, çeşitli klor bağlı aren bileşiklerinin 4 ek. PMHS (polimetilhidrosiloksan), 2 ek. potasyum florür çözeltisi ve 5mol % Pd(OAc)₂ 'nın kullanılması ile dehalojenasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir [15].



Shiraishi ve ekibi, *p*- klorotoluen 'nin dehalojenasyonu için fotokatalitik ve H₂ sistemini çeşitli Pd-Pt nanokatalizörleri kullanarak incelemişlerdir [16].

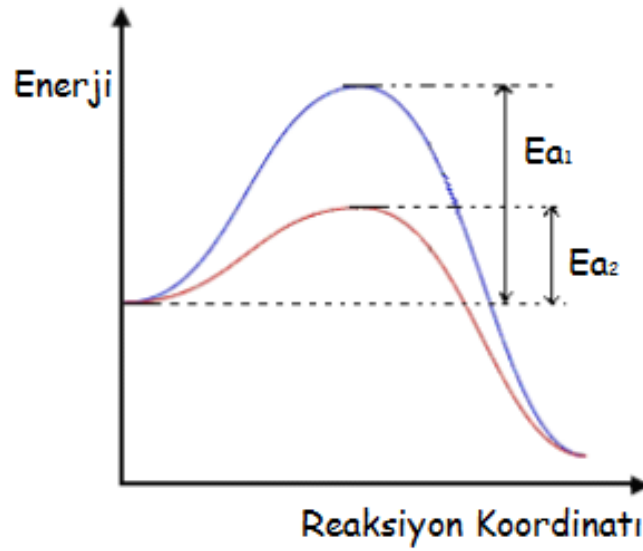


Gütz ve ekibi, elektrokimyasal yöntemlerle dehalojenasyon ürünleri oluşturmuşlardır [17].



1.6. KATALİZ

Termodinamik olarak istemli olan bir kimyasal tepkimenin hızlandırılması işlemine kataliz denir. Kataliz işleminde kullanılan maddelere katalizör adı verilmektedir. Katalizörler kimyasal tepkimelerin aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir başka mekanizma üzerinden yürütmesine yol açarak tepkimenin daha kısa sürede gerçekleşmesini sağlar (Şekil 1.1) [18].



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

Şekil 1.1. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi [18].

Bir katalizör kendi miktarının binlerce kat fazla ağırlığındaki maddelerin reaksiyonlarında oldukça yüksek katalitik etki gösterebilir. Tersinir bir reaksiyonda katalizör dengeye etki etmez, ancak reaksiyonun kısa zamanda dengeye gelmesini sağlar. Bir başka deyişle tepkimenin başlaması için gerekli olan aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonun daha kısa zamanda gerçekleşmesini sağlar. Katalizör dengeye gelmiş bir tepkimede, tepkimeye giren maddelerin bağıl konsantrasyonlarını değiştirmez. Katalizörlü veya katalizörsüz bir reaksiyonun serbest enerji değişimi sabittir [18].

Her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez. Bir tepkime için en uygun katalizör ancak denel yoldan bulunur. Katalizörler, aynı maddelerden yola çıkıldığında, termodinamik olarak yürümesi olası olan iki tepkimeden yalnızca birini katalizleyebilmektedir. Katalizörlerin olası tepkimelerden yalnızca birini katalizlemesi olgusuna katalizör seçiciliği, bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne ise katalizör aktifliği denir [18].

1.6.1. Homojen Kataliz

Homojen kataliz sisteminde kullanılan katalizörler moleküler yapıdadırlar. Reaktantlar katalizöre koordine olup çeşitli basamaklardan geçerek katalizörden ayrılır ve ürüne dönüşürler. Homojen katalizlemede katalizörlere bağlanan ligandların modifikasyonu ile seçicilik özellikleri arttırılabilir veya istenilen farklı özellikler kazandırılabilir. Bu amaçla çok sayıda ligand sentezlenmiştir [18].

Homojen kataliz reaksiyonlarında, reaktant ve katalizörün her ikisinde aynı fazda bulunur. Homojen katalizleme, daha uygun reaksiyon ortamlarında gerçekleşmesi ve seçiciliğin yüksek olması gibi avantajlarının yanında, pahalı katalizörlerin geri kazanım zorluğu vardır. Homojen katalizörlerin çoğu termal olarak hassas maddelerdir. Genellikle 150 °C 'nin üzerinde bozunurlar. Ürünleri katalizörden ayırmak için uygulanan indirgenmiş basınçta distilasyon işlemi pahalı katalizörlerin bozunmasına neden olduğu için ayırma problemine çözüm olamamaktadır. Kromatografi ve ekstraksiyon gibi ayırma metodlarında katalizörün geri kazanımı yerine kaybına neden olduğu için tercih edilmemektedir. Ürünlerin reaktantlardan ayrılma güçlüğü ve genellikle toksik etkiye sahip organik çözücülerin kullanılması, homojen katalizin diğer dezavantajlarından [18].

Homojen katalizörler aşağıdaki nedenlerden dolayı bazı durumlarda heterojen katalizörlere göre tercih edilirler [19].

1. Kimyasal ve geometrik olarak anlaşılması çok daha zor katalitik yerler vardır, bu da belirli ürüne daha iyi seçimlilik sağlar.

2. Katalizörler genel olarak çözültide olduğundan dolayı reaktiflere ulaşım daha

kolaydır, bu da daha iyi aktivite sağlar, daha ılımlı reaksiyon koşulları kullanılır.

3. Katalizörlerin çözeltide olmasının diğer bir avantajı, oldukça ekzotermik veya endotermik reaksiyonlar için ısı transferinin problem olmamasıdır.

4. Mekanizmalar çok daha iyi anlaşılır.

Homojen katalizörler, her ne kadar yaygın bir kullanım alanına sahip olsalar da çevre tahribatı, korozyon ve katalizör kaybı gibi dezavantajlarından ve yukarıda genişçe belirtilen sebeplerden dolayı yerini heterojen katalizörler almaya başlamıştır [20].

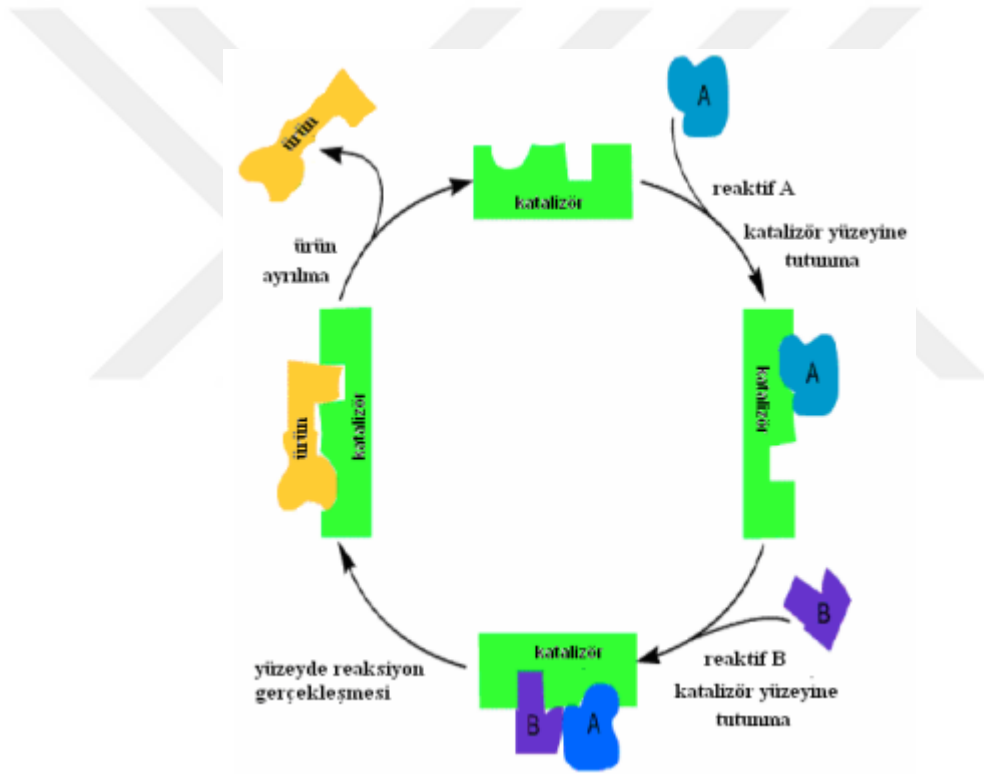
Katalizör çalışmaları özellikle çevrenin korunması, çevreyle düşman reaktantlardan kaçınılması, atık yan ürünü minimuma indirmek için daha yüksek seçiciliklerde katalizörlerin hazırlanması, pahalı katalizör ayrılması ve geri kazanılması metotlarından uzaklaşılması gibi politikalar üzerine yoğunlaşmıştır [21].

1.6.2. Heterojen Kataliz

Heterojen katalizleme, reaktör konfigürasyonundaki ve katalizörün geri kazanımındaki kolaylıktan dolayı sanayide kimyasal madde sentezlenmesinde kullanılan ve tercih edilen yöntemlerden bir tanesidir. Heterojen kataliz sisteminde, reaktant veya substratlar katalizörün yüzeyine geçici olarak adsorbe olmaktadır. Heterojen katalizlemede katalizör reaktantlardan farklı bir fazda bulunur ve bu sayede reaksiyon sonunda kolaylıkla ayrılabilir. Ancak reaksiyon koşullarının oldukça zor olması (yüksek sıcaklık ve basınç gibi) ve katalizörün seçiciliğinin düşük olması önemli dezavantajlarındandır. Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metal oksitleri ve asitlerdir. Metal katalizör olarak Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Ru, Cr, Mn, W, Ag ve Cu metalleri kullanılmaktadır. Metalik katalizörlerin çoğunun d orbitalleri kısmen boş olduğundan tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla adsorplayabilmektedirler. En çok kullanılan metal oksit katalizörleri Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , ZnO, NiO ve Fe_2O_3 , asit katalizörleri ise H_3PO_4 ve H_2SO_4 bileşikleridir [18].

Katalizörlerin çalışması genel ve basit olarak şu basamaklardan yürüdüğü ileri sürülmektedir (Şekil 1.2) [18]:

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



Şekil 1.2. Basit katalitik dönüşüm şeması [18].

1.6.3. Homojen ve Heterojen Katalizör Sistemlerinin Karşılaştırılması

Heterojen katalizlenmiş birçok tepkime, uygun bir katı yüzeyinde gerçekleştirilerek katalizlenebilir. Bu tür tepkimelerde ara ürünler katalizör yüzeyinde oluşurlar ve katalizör, tepken ve ürünlerden farklı bir fazdadır. Heterojen katalizin mekanizması tam

olarak bilinmemekle birlikte, katıda ki yüzey atomlarının d orbitalleri ve d elektronlarının önemli işlevlerinin olduğu sanılmaktadır. Heterojen katalizin en önemli yanı gaz yada çözelti fazında bulunan tepkenlerin katalizör yüzeyine tutunmalarıdır [18].

Çizelge 1.1. Homojen ve Heterojen Katalizörün Kıyaslanması.

| Özellik | Homojen Katalizör | Heterojen Katalizör |
|------------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| Aktivite | Yüksek | Değişken |
| Seçicilik | Yüksek | Değişken |
| Reaksiyon koşulları | Yumuşak | Zor |
| Katalizör ömrü | Kısa | Uzun |
| Kararlılık | Kararsız olabilir | Çok kararlı |
| Katalizörün geri kazanımı | Güç ve pahalı | Kolay |
| Kullanılan atomlar | Bütün atomlar | Sadece yüzey atomları |
| Hazırlanması | Zor | Kolay |
| Çözücü sınırlaması | Yok | Var |
| Faz durumu (reaktant ve katalizör) | Aynı fazdadır | Farklı fazdadır |

Heterojen katalizörler, sıvı faz organik sentez reaksiyonlarında özellikle filtrasyon işlemi sonrasında temiz reaksiyon ürünlü çözelti elde edilmesi, korozyonun önlenmesi ve katalizörün geri kazanılması gibi çok sayıda avantaj sunarlar. Bundan dolayı, etkili heterojen katalizörlerin geliştirilmesi ilgi uyandırıcıdır [19].

Heterojen katalizin en önemli avantajı; katalizörün genel olarak katı olmasından dolayı çözüldükten kolaylıkla ayrılabilmesi ve yeniden kullanılabilmesidir (Çizelge 1.1).

1.6.4. Pt Tabanlı Katalizörler

Transfer hidrojenasyon tepkimelerinde, çeşitli katalizör sistemleri etkili indirgeme için kullanılır [5,21-25]. Pt bazlı nanoparçacıklar (NPs) çoğunlukla, alkol oksidasyonu, dehidrojenasyon, hidrojen depolama, pil ve sensörlerde katalizör olarak kullanılır [26-41]. Bu nanomaddeler diğer indirgenme reaksiyonları için iyi heterojen katalizörler olarak bilinmektedir [42,43].

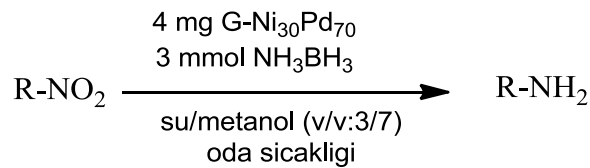
Çünkü aktif geçiş metali içeren katalizörler hidrojenasyon reaksiyonlarında önemli bir rol oynar. Metalin tipine bağlı olarak katalizörün geniş yüzey alanı, daha etkili bir şekilde indirgenme reaksiyonları oluşumunu sağlamaktadır. Yüzey alanını arttırmak için parçacık boyutunun küçültülmesi kullanılan bir yoldur [44-46].

Literatürde, klor ya da brom içeren nitro bileşiklerinin indirgenmesi ticari Pt/C katalizörü kullanılarak gerçekleştirilir [47].

1.6.5. Bimetalik Katalizörler

Dehalojenasyon reaksiyonları için literatüre bakıldığında heterojen katalizörlerin avantajlarından dolayı heterojen katalizör içeren sistemler kullanılmıştır. Örneğin, Pd/C [47], Pd(OAc)₂/PPh₃ [48], paladyum/imidazol tuzu [49], iyonik sıvı (IL)/indiyum(0) [50], indiyum(III) klorit [51], nikel kompleksleri [52], nikel(0)/imidazol klorit [53], Fe(acac)₃ [54] gibi heterojen/homojen katalizör sistemleri kullanılarak çeşitli aril halojenürlerin dehalojenasyonları yapılmıştır.

Literatürde, bimetalik NiPd katalizörünü kullanarak alifatik ve aromatik nitro gruplarını nitrillere indirgemişlerdir [55].



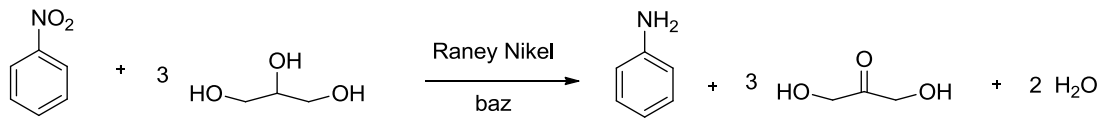
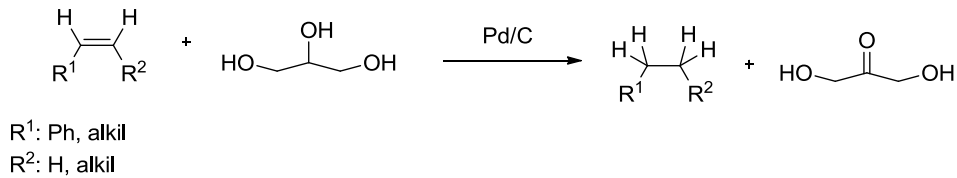
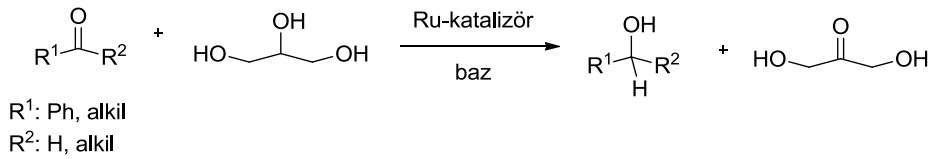
Bununla birlikte, dehalojenasyon reaksiyonlarında nadir olarak heterojen katalizörlerin kullanımı, yeni heterojen nanokatalitik sistemlerin tasarım çalışmalarını arttırmıştır.

Son zamanlarda, bimetalik katalizörler dehalojenasyon reaksiyonlarında kullanılmak için tasarlanmıştır [56]. Bimetalik katalizörlerin, elektronik yapıların çeşitliliği, yeni katalitik birimler içermesi, yeni metallerin varlığında gösterdiği sinerjistik etki gibi avantajları vardır.

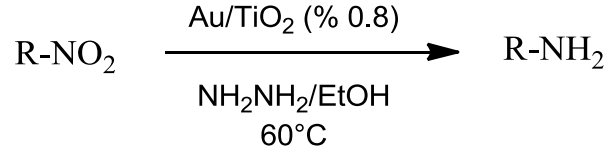
1.7.HİDROJEN KAYNAKLARI

Alkoller, aromatik ya da alifatik aldehit ve ketonlar kullanılarak yüksek hidrojen basıncı ve yüksek sıcaklıklarda metal katalizörler varlığında hidrojenasyon ile oluşturulabilirler [57-59]. Çevreyi korumak adına daha iyi koşullar oluşturmak için, örneğin etanol [60], izopropanol [61] ve gliserol [62,63] gibi alkoller ve alternatif hidrojen kaynakları olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte alkol ile başlatılan hidrojenasyon reaksiyonları yavaş ve düşük reaksiyon seçiciliğine sahiptir.

Wolfson ve ekibi hidrojenasyon reaksiyonlarında gliserol kullanmıştır [62].



Gkizis ve ekibi hidrojen kaynağı olarak hidrazin hidrat kullanmıştır ve nitro bileşiklerini nitrillere indirgemıştır [64].



Yang ve ekibi Pt@G_n-NACl_s katalizörü kullanarak halojenasyon ve dehalojenasyon reaksiyonlarını başarıyla gerçekleştirmişlerdir [65].

Hidrojenasyon sürecinde transfer hidrojenasyon yöntemi diğer yöntemlere göre daha elverişli ve güvenilir bir yöntemdir. Çünkü bu yöntem hidrojen üretiminin reaksiyon ortamında kolaylıkla kontrol edilebilir olmasını sağlar [66,67].

Hidrojenasyon yöntemi için literatürde son zamanlarda, sodyum borhidrür (NaBH₄) [68], lityum alüminyum hidrür (LiAlH₄) [69] ve magnezyum hidrür (MgH₂) [70], amonyak boran (NH₃BH₃) [71-73] sıklıkla hidrojen kaynağı olarak kullanılmıştır. Alternatif olarak, literatürde yaygın olarak kullanılmamasına rağmen dimetil amino boran (DMAB) da hidrojen kaynağı olarak kullanılabilir [23].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Reaksiyonların sentezinde kullanılan kimyasallar:

Çeşitli aldehit bileşikleri: Sigma-Aldrich

Çeşitli halojenli aromatik bileşikler: Tokyo Chemical Industry 'den temin edilmiştir.

Yapıların aydınlatılmasında kullanılan cihazlar aşağıda verilmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM); FEI Quanta FEG 250

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

Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM); JEOL 200 kV

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

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR); Bruker Avance DPX 400 MHz

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

2.1. Pt(0)/TPA@rGO KATALİZÖRÜ İLE ALDEHİTLERİN İNDİRGENMESİ

2.1.1. Pt(0)/TPA@rGO NPs 'nın Sentezi

İlk olarak başlangıç malzemesi olan (PtCl₄) metal tuzundan 0,25 mmol alındı ve uygun çözücü içerisinde çözünmesi sağlandı. Tamamen çözünen PtCl₄ üzerine 0,25 mmol triptilamin (TPA) ligandı ve son olarak indirgen madde olan DMAB eklenerek kahverengi-siyah bir renk gözlenmesi Pt nanoparçacıkların oluşumunu gösterdi. Katalizör destek malzemesi olarak grafitten, modifiye Hummers metodu ile, grafen oksit sonra da hidrazin yardımıyla rGO sentezlendi ve 1:1 olacak şekilde sentezlenen katalizörle homojen karıştırıldı.

2.1.2. Benzaldehit 'in Hidrojenasyonu için Optimizasyon Koşulları

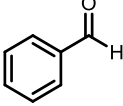
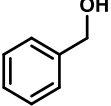
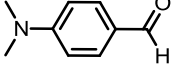
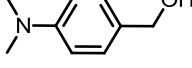
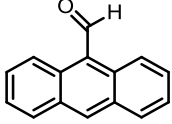
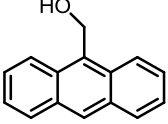
Benzaldehit (1 mmol) 'in başlangıç maddesi, Pt(0)/TPA@rGO NPs 'nin katalizör ve DMAB 'in hidrojen kaynağı olarak kullanılmasıyla; çözücü, katalizör ve DMAB miktarları değiştirilerek en uygun metod bulunmuştur (Çizelge 2.1).

En uygun metodun geliştirilmesiyle birlikte aldehit türevlerinin alkollere indirgenmesinde katalizörün etkinliği için benzaldehit, 4-(dimetilamino) benzaldehit, 9-antrasenkarboksaldehit bileşiklerinde katalizörlü ve katalizörsüz denemeler yapıldı (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.1. Benzaldehit 'in Hidrojenasyonu için Optimizasyon Koşulları.

| Giriş | Çözücü | Katalizör (mg) | DMAB (mmol) | Time (dk) | Verim (%) |
|-------|------------------------------------|----------------|-------------|-----------|---------------|
| 1 | MeOH | 2 | 0.5 | 40 | 50 |
| 2 | MeOH | 2 | 1 | 40 | 60 |
| 3 | MeOH | 2 | 2 | 40 | 70 |
| 4 | H ₂ O/MeOH (0.3:0.5) | 4 | 1 | 35 | 70 |
| 5 | H ₂ O/MeOH (0.5:0.5) | 4 | 1 | 35 | 75 |
| 6 | H ₂ O/MeOH (1:1.5) | 4 | 2 | 30 | 90 |
| 7 | H ₂ O/MeOH (1:1.5) | 4 | 3 | 25 | >95 |
| 8 | H₂O/MeOH (1:1.5) | 4 | 4 | 15 | >99 |

Çizelge 2.2. Bazı Aldehit Bileşiklerinin Alkollere İndirgenmesi için Katalizör Testi.

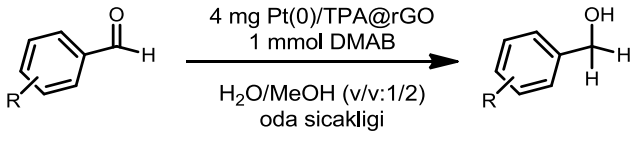
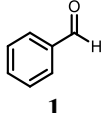
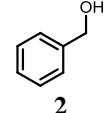
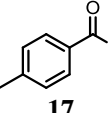
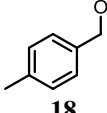
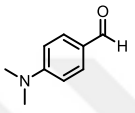
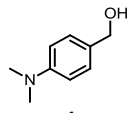
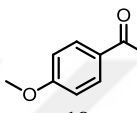
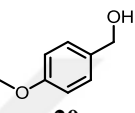
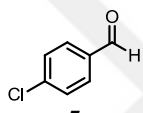
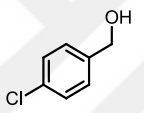
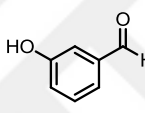
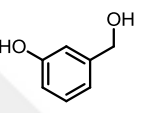
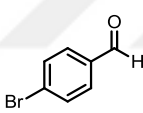
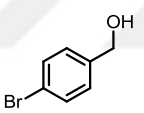
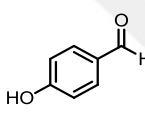
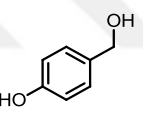
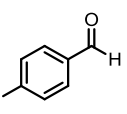
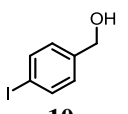
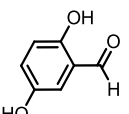
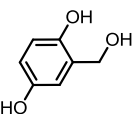
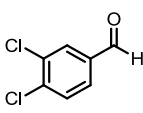
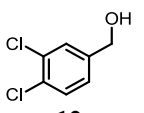
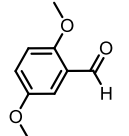
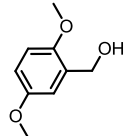
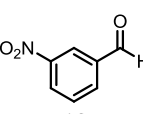
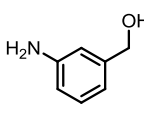
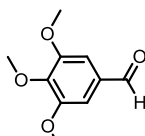
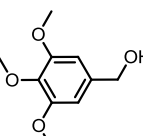
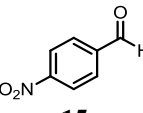
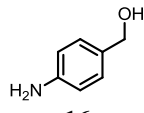
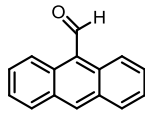
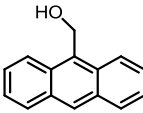
| Giriş | Sübatrat | Ürün | Katalizörlü | | Katalizörsüz | |
|-------|---|---|-------------|-----------|--------------|-----------|
| | | | Süre (dk) | Verim (%) | Süre (dk) | Verim (%) |
| 1 |  |  | 15 | >95 | 60 | 92 |
| 2 |  |  | 25 | >95 | 180 | 55 |
| 3 |  |  | 25 | >95 | 180 | 40 |

Reaksiyon şartları: Aldehit (0.25 mmol), katalizör (4 mg), DMAB (1 mmol), MeOH:H₂O (v/v: 1/0.5).

2.1.3. Dimetil Amino Boranın Dehidrojenasyonu İle Aromatik Aldehitlerin Katalitik İndirgenmesi İçin Genel Prosedür

Pt(0)/TPA@rGO NPs (4 mg), 1.5 mL su/metanol (v/v:1:2) içinde aldehit bileşiği (0.25 mmol) içeren çözeltiye ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 5 dakika karıştırıldı. Daha sonra DMAB (1 mmol) eklendi ve reaksiyon tüpü kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında kuvvetli karıştırma ile devam ettirildi. Katalitik reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile takip edildi. Reaksiyonlar 1.0-25 dakika arasında tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra, katalizör 4500 rpm de santrifüj yapılarak ayrıldı ve üç kez su ve metanol ile yıkandı. Daha sonra katalizör bundan başka kullanımlar için oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Son olarak, oluşan alkol ürünü silika jel (50.0 g) ile hazırlanan kolon kromatografisi ve hekzan/etilasetat (70:30) yürütücü fazı kullanılarak saflaştırıldı. Çözücünün uzaklaştırılmasından sonra, alkol ürünü yüksek verimle (% 95) elde edildi. İndirgenmiş bileşiklerin verimleri ayrılmış alkol ürününe bağlı olarak CD₃OD ya da CDCl₃ çözücüleri kullanılarak ¹H NMR ile tespit edildi.

Çizelge 2.3. Çeşitli Aldehit Bileşiklerinin Pt(0)/TPA@rGO NPs ile İndirgenmesi.

|  | | | | | | | | | |
|--|---|---|-----------|-----------|-------|--|---|-----------|----|
| Giriş | Sübatrat | Ürün | Verim (%) | Süre (dk) | Giriş | Sübatrat | Verim (%) | Süre (dk) | |
| 1 |  |  | >95 | 15 | 9 |  |  | >95 | 5 |
| 2 |  |  | >95 | 25 | 10 |  |  | >95 | 3 |
| 3 |  |  | >95 | 3 | 11 |  |  | >95 | 1 |
| 4 |  |  | >95 | 2 | 12 |  |  | >95 | 1 |
| 5 |  |  | >95 | 3 | 13 |  |  | >95 | 3 |
| 6 |  |  | >95 | 2 | 14 |  |  | >95 | 5 |
| 7 |  |  | >95 | 20 | 15 |  |  | >95 | 15 |
| 8 |  |  | >95 | 25 | 16 |  |  | >95 | 25 |

Benzil alkohol (2):

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 7.42-7.29 (m, 5H), 4.72 (s, 2H), 2.1 (bs, 1H).

4-dimetilamino benzil alkohol (4):

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 7.18 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.72 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 4.85 (bs, 1H), 4.47 (s, 2H), 2.87 (s, 6H).

4-kloro benzil alkohol (6):

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.31 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.26 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 4.62 (s, 2H), 2.11 (bs, 1H).

4-bromo benzil alkohol (8):

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 7.37 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 4.68 (s, 2H).

4-iyodo benzil alkohol (10):

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.65 (d, 2H, $J = 8.2\text{Hz}$), 7.06 (d, 2H, $J = 8.0\text{Hz}$), 4.58 (s, 2H), 2.04 (bs, 1H).

3,4-dikloro benzil alkohol (12):

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.39-7.44 (m, 2H), 7.16 (dd, $J = 8.3, 2.0$ Hz, 1H), 4.63 (s, 2H), 2.22 (bs, 1H).

3-amino benzil alkohol (14):

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.14 (m, 1H), 6.72 (m, 2H), 6.61 (m, 1H), 4.60 (s, 2H), 3.65 (bs, 2H), 1.60 (bs, 1H).

4-amino benzil alkohol (16):

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.18 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.09 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 4.51 (s, 2H), 3.10 (bs, 3H).

4-metil benzil alkohol (18):

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.24 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.16 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 4.60 (s, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.15 (bs, 1H).

4-metoksi benzil alkohol (20):

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.25 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.86 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 4.56 (s, 2H), 3.78 (s, 3H), 2.20 (bs, 1H).

3-hidroksi benzil alkohol (22):

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 7.12 (m, 1H), 6.80 (m, 2H), 6.68 (m, 1H), 4.87 (bs, 2H), 4.52 (s, 2H).

4-hidroksi benzil alkohol (24):

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 7.16 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.72 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 4.45 (s, 2H).

2,5-dihidroksi benzil alkohol (26):

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 6.49 (s, 1H), 6.45 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H), 6.32 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H), 6.32 (d, 1H, $J = 2.8$ Hz), 4.58 (s, 2H).

2,5-dimetoksi benzil alkohol (28):

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 6.87 (m, 1H), 6.78 (m, 2H), 4.63 (s, 2H), 3.80 (s, 3H), 3.75 (s, 3H).

3,4,5-trimetoksi benzil alkohol (30):

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 6.49 (s, 2H), 4.51 (s, 2H), 3.75 (s, 9H), 2.93 (bs, 1H).

9-antrasen metanol (32):

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 8.46-8.38 (m, 3H), 7.99-8.01 (m, 2H), 7.42-7.54 (m, 4H), 5.56 (s, 2H).

2.1.4. Pt(0)/TPA@rGO NPs Katalizörünün Yeniden Kullanılabilirlik Testi

2.1.3. Dimetil amino boranın dehidrojenasyonu ile aromatik aldehytlerin katalitik indirgenmesi için genel prosedüre göre elde edilen katalizörün yeniden kullanılabilirlik performansını görebilmek için 4-iyodo benzaldehit ve 4-metoksi benzaldehit bileşiklerinde beşer kez tekrarlandı.

2.1.5. Reaksiyon Çözücüsünün Metal İçeriği

Katalitik reaksiyon çözücüsüne ICP-MS cihazı ile yapılan analiz ile çözelti içerisindeki platin içeriği yaklaşık olarak 0.4 ppm bulunmuştur. Katalizörün yeniden kullanımı sonrasında çözücü içerisinde bulunan platin değeri tolere edilebilir.

2.2. RuPd@GO KATALİZÖRÜ İLE DEHALOJENASYON REAKSİYONLARI

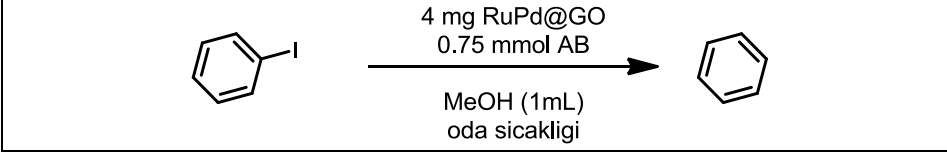
2.2.1. RuPd@GO Sentezi

Ru/Pd nanoparçacıklarının hazırlanması ultrasonik çift solvent indirgeme metoduna göre yapıldı. İlk olarak başlangıç malzemesi olan metal tuzundan 0,25 mmol alındı ve uygun çözücü içerisinde çözünmesi sağlandı. Tamamen çözünen PdCl₂ ve RuCl₃ üzerine 0,25 mmol indirgen madde olan DMAB eklenerek kahverengi-siyah bir renk gözlenmesi RuPd nanopartikül oluşumunu gösterdi.

2.2.2. 4-iyodo benzen 'in Dehalojenasyonu için Optimizasyon Koşulları

4-iyodo benzen (0.25 mmol) 'in başlangıç maddesi, RuPd@GO 'in katalizör ve amonyak boranın hidrojen kaynağı olarak kullanılmasıyla; katalizör ve amonyak boran miktarları değiştirilerek en uygun metod bulunmuştur (Çizelge 2.4).

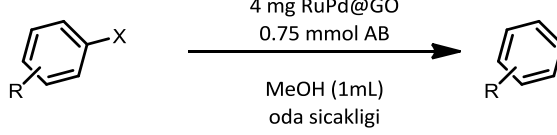
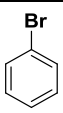

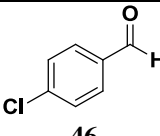
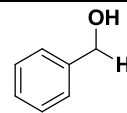
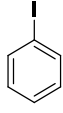

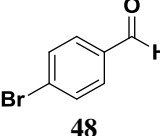
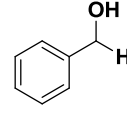
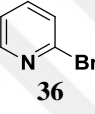
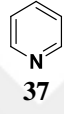
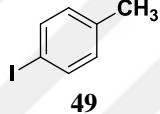
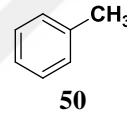
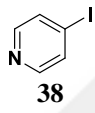
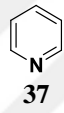
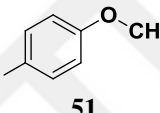
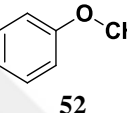
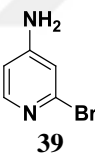
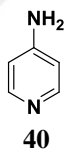
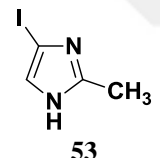
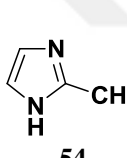
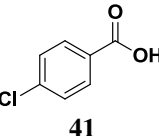
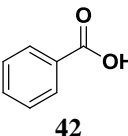
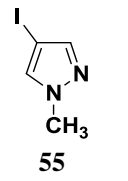
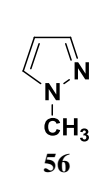
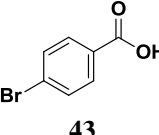
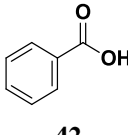
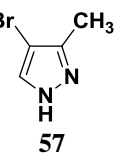
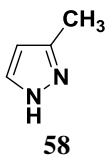
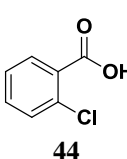
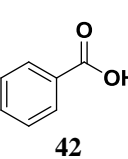
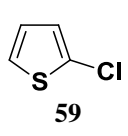
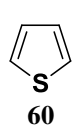
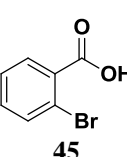
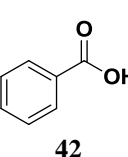
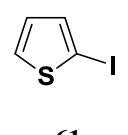
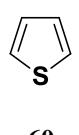
Çizelge 2.4. 4-iyodo benzen 'in Dehalojenasyonu için Optimizasyon Koşulları.

|  | | | | |
|--|----------------|-----------|-----------|-----------|
| Giriş | Katalizör (mg) | AB (mmol) | Time (sa) | Verim (%) |
| 1 | - | 0.75 | 2 | - |
| 2 | 2 | 0.25 | 2 | 50 |
| 3 | 2 | 0.50 | 2 | 60 |
| 4 | 2 | 0.75 | 2 | 70 |
| 5 | 4 | 0.25 | 2 | 70 |
| 6 | 4 | 0.50 | 2 | 75 |
| 7 | 4 | 0.75 | 2 | >90 |

2.2.3. Amonyak Boran Kullanarak Dehalojenasyon Reaksiyonları İçin Genel Prosedür

Halojenli bileşik (0.25 mmol), RuPd@GO katalizörü (4 mg) ve metanol (1 mL) oda sıcaklığında 10 mL 'lik ağzı kapalı bir reaksiyon tüpü içinde karıştırıldı. Daha sonra, AB (0.75 mmol) reaksiyon karışımına ilave edildi ve reaksiyon tüpü kapatıldı. Reaksiyon ultrasonik koşullarda karıştırma ile devam ettirildi. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile takip edildi. Reaksiyonlar 2 saat süre içinde tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra, katalizör 6000 rpm de santrifüj yapılarak ayrıldı ve üç kez su ve etanol ile yıkandı. Daha sonra katalizör bundan başka kullanımlar için oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Oluşan ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Ürünlerin verimleri ¹H NMR ile tespit edildi.

Çizelge 2.5. Çeşitli Arilhalojenür Bileşiklerinin RuPd@GO NPs ile Dehalojenasyonu.

|  | | | | | | | |
|--|---|---|--------------|-------|--|---|--------------|
| Giriş | Süstrat | Ürün | GC Verim (%) | Giriş | Süstrat | Ürün | GC Verim (%) |
| 1 |  33 |  34 | >99 | 10 |  46 |  47 | >99 |
| 2 |  35 |  34 | >99 | 11 |  48 |  47 | >99 |
| 3 |  36 |  37 | >99 | 12 |  49 |  50 | >99 |
| 4 |  38 |  37 | >99 | 13 |  51 |  52 | >99 |
| 5 |  39 |  40 | >99 | 14 |  53 |  54 | >99 |
| 6 |  41 |  42 | >99 | 15 |  55 |  56 | >99 |
| 7 |  43 |  42 | >99 | 16 |  57 |  58 | >99 |
| 8 |  44 |  42 | >99 | 17 |  59 |  60 | >99 |
| 9 |  45 |  42 | >99 | 18 |  61 |  60 | >99 |

Benzen (34):

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 7.31 (s, 6H).

Piridin (37):

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 8.51 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H), 7.85 (t, 1H), 7.43 (dd, $J = 5.9$, 1.6 Hz, 2H).

4-amino piridin (40):

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 7.99 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H), 6.70 (m, 4H).

Benzoik asit (42):

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 7.89 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H), 7.34-7.40 (m, 3H).

Benzil alkohol (47):

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.35 (m, 5H), 4.72 (s, 2H), 2.1 (bs, 1H).

Toluen (50):

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 7.10 (m, 5H), 2.28 (s, 3H).

Anisol (52):

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 7.24 (dd, $J = 8.6$, 7.5 Hz, 2H), 6.87 (m, 3H), 3.74 (s, 3H).

2-metil imidazol (54):

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 6.89 (s, 2H), 2.36 (s, 3H).

1-metil pirazol (56):

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 7.58 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 7.42 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 6.24 (t, 1H), 3.87 (s, 3H).

3-metil pirazol (58):

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 7.43 (s, 1H), 6.04 (s, 1H), 2.26 (bs, 3H).

Tiyofen (60):

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 7.39 (bs, 2H), 7.09 (bs, 2H).

2.2.4. RuPd@GO Katalizörünün Yeniden Kullanılabilirlik Testi

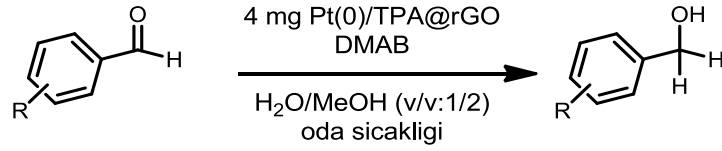
2.2.3. Amonyak boran kullanarak dehalojenasyon reaksiyonları için genel prosedüre göre elde edilen katalizörün yeniden kullanılabilirlik performansını görebilmek için 4-iyodo benzen, 4-bromo benzen ve 2-bromo piridin bileşiklerinde beşer kez tekrarlandı.

2.2.5. Reaksiyon Çözücüsünün Metal İçeriği

Katalitik reaksiyon çözücüsüne ICP-MS cihazı ile yapılan analiz ile çözelti içerisindeki rutenyum ve paladyum içerikleri sırasıyla yaklaşık olarak 0.05 ppm ve 0.5 ppm bulunmuştur. Katalizörün yeniden kullanımı sonrasında çözücü içerisinde bulunan rutenyum ve palladyum değerleri tolere edilebilir.

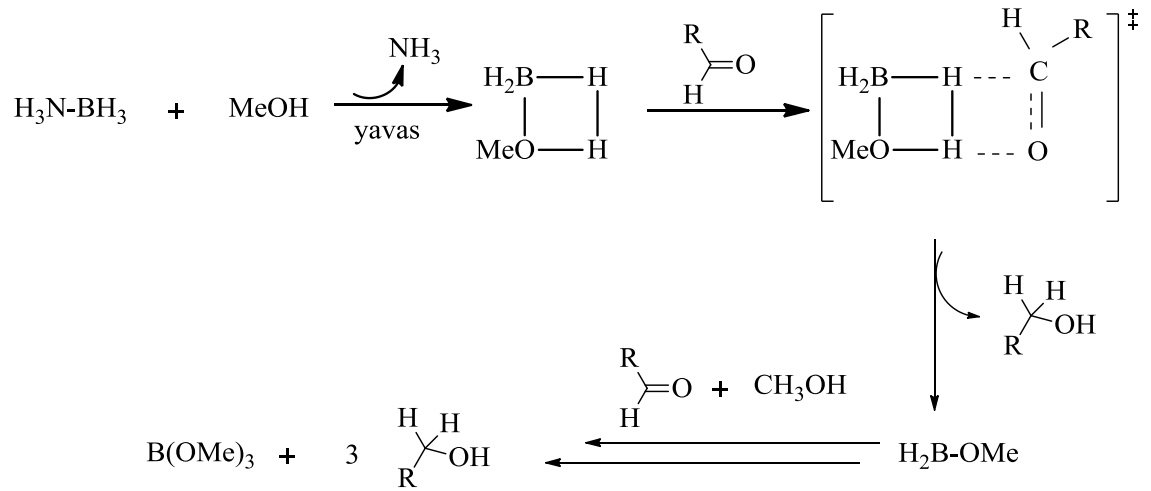
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Pt(0)/TPA@rGO KATALİZÖRÜ İLE ALDEHİTLERİN İNDİRGENMESİ

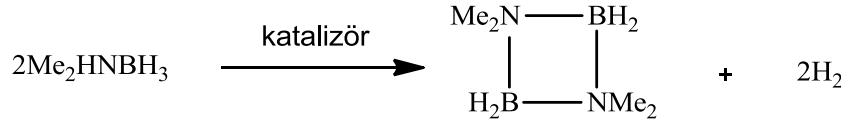


Çalışmanın birinci bölümünde kullanılan dimetil amino boran, toksik etki göstermez, yanıcı değildir, kolayca erişilebilir, oldukça kararlıdır, ucuz, çevre dostu ve suda çözünür. Tüm bu özelliklerinin yanı sıra yüksek hacim/kütle hidrojen yoğunluğuna sahiptir (% 3.5).

Amonyak boranın metanol ile mekanizması aşağıdaki gibidir. Mekanizma hidrür üzerinden yürür [74].



DMAB, katalizör ile kullanıldığında ise reaksiyon transfer hidrojenasyon yöntemiyle gerçekleşir.



2mol DMAB başına 2 mol Hidrojen gazı, oda sıcaklığında katalizör ve su varlığında dehidrojenasyon aracılığı ile kolayca oluşturulabilir [21,71].

Aromatik aldehitlerin indirgenmesi için yeni işlemler Çizelge 3.1 'de görüldüğü gibi son yayınlanan eserlerle karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.1. Benzaldehit Hidrojenasyonu Hakkında Yayınlanmış Eserler.

| Katalizör | Reaksiyon Şartları | Süre | Verim (%) | Ref. |
|--|--|--------------|---------------|------------|
| RuCl ₂ (mtpms) ₂ ^a | Süstrat (1 mmol), katalizör (5.0x10 ⁻⁶ mol), HCOONa (6 mmol), su (4 mL), 2-propanol (3.5 mL), 30 °C | 1 sa | 82 | 75 |
| Ru/AlO(OH) | Süstrat (2 mmol), katalizör (100 mg), su (30 mmol), DMF (5 mL), 100 °C, N ₂ ortamı | 2 sa | >99 | 76 |
| Pd/Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ | Süstrat (0.25 mL), katalizör (0.025 g), H ₂ (8 bar), dietileter (10 mL), 120 °C | 5 sa | 91 | 77 |
| G-NiPd | Süstrat (1 mmol), katalizör (4 mg), NH ₃ BH ₃ (3 mmol), H ₂ O/MeOH (10 mL), RT | 10 dk | 99 | 71 |
| Fe(BF ₄) ₂ .6H ₂ O/PP ₃ | Süstrat (0.5 mmol), katalizör (0.4 mol%), HCOOH (1.1 mmol), THF (1 mL), 60 °C | 2 sa | 96 | 78 |
| Fe-kompleksi | Süstrat (1 mmol), katalizör (3 mol%), Na ₂ CO ₃ (3 mmol), DMSO/H ₂ O (1:1), paraformaldehit (10 mmol), 120 °C | 24 sa | 77 | 79 |
| [ReOBr ₂ (hmpbta)(PPh ₃)] ^b | Süstrat (1 mmol), katalizör (5 mol%), PhSiH ₃ (2 mmol), TBAF (1 mmol), reflux | 15 dk | 88 | 80 |
| Pt(0)/TPA@rGO NPs | Süstrat (0.25 mmol), katalizör (4 mg), DMAB (4 mmol), H₂O/MeOH (1:2, 1.5 mL), RT | 15 dk | >95 | *** |

^aSodyum 3-difenilfosfinbenzenesülfonat, ^b2-(2-hidroksi-5-metilfenil)benzotriazol

*** Kullandığım sistem

Benzaldehitin hidrojenasyonu hakkında literatür incelemesi yapıldığında kullandığımız sistemin en düşük sıcaklık, çevre dostu çözücü kullanımı, katalizör ve çözücü miktarının en düşük seviyede olma özellikleriyle daha fazla avantaja sahiptir (Çizelge 3.1).

Aynı zamanda kullandığımız sistem, literatür ile kıyaslandığında, en kısa sürede reaksiyonun tamamlanması ve yüksek verim elde edilmesi yönünden de daha fazla avantaja sahiptir.

Benzaldehit, 4-(dimetilamino) benzaldehit, 9-antrasenkarboksaldehit bileşikleri için yapılan katalizörlü ve katalizörsüz denemelerin sonucunda Pt(0)/TPA@rGO NPs 'nin etkinliği sürenin kısılması ve verimin artması ile tespit edildi (Çizelge 2.2).

Çalışmanın birinci bölümünde, katalizörün etkinliğini anlamak için yapılan testin ardından, aldehit bileşiklerinin tüm dizisi oda sıcaklığında, 1-25 dk içinde, mükemmel verimler ile primer alkollere indirgendi.

Aromatik aldehit halkasına bağlı her iki elektron verici gruplar, örneğin; metil, hidroksi ve metoksi sübstitüentleri ve elektron çekici gruplar, örneğin; nitro, halojen sübstitüentleri kısa süre içinde yüksek verimlerde benzil alkol türevlerini verdi.

Elektronik olarak zengin aromatik aldehit bileşiklerinin alkollere çok kısa bir sürede dönüştürülmesi beklenir (Çizelge 2.3, Giriş 8,12). Şaşırtıcı bir şekilde, elektronik olarak zengin polisübstitüent içeren bileşiklerin (örneğin; 3,4,5-trimetoksi benzaldehit (29)) indirgenme işlemi, monosübstitüent içeren bileşiklere göre (örneğin; 4-metoksi benzaldehit (19)) katalizörün yüzey yapısına bağlı olarak oldukça uzun bir sürede gerçekleşti (Çizelge 2.3, Giriş 10,15).

Benzaldehit (1), % 95 verimle 15 dakika sürede benzilalkole (2) indirgendi (Çizelge 2.3, Giriş 1). 4-(dimetilamino) benzaldehit (3), % 95 verimle 25 dakika sürede 4-(dimetilamino) benzil alkole indirgendi (Çizelge 2.3, Giriş 2).

4-kloro, 4-bromo ve 4-iyodo benzaldehyitler (5,7,9) benzil alkoller ile ilgili ürünlerin (6,8,10) kantitatif verimleri içinde yüksek reaksiyon verimi ile indirgendi (Çizelge 2.3, Giriş 3,5).

3,4-diklorobenzaldehyit (11), 3,4-diklorofenil metanol (12) 'e 2 dakika sürede indirgendi (Çizelge 2.3, Giriş 6).

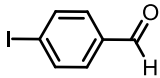
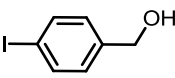
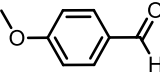
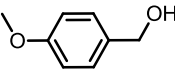
Meta- ve para- nitro benzaldehyitlerinin (13,15), nitro ve aldehit gruplarının her ikisi de sırasıyla 20 ve 25 dakika sürede ilgili amin ve alkollere (14,16) kantitatif olarak indirgendi (Çizelge 2.3, Giriş 7,8).

Para konumunda metil, metoksi ve hidroksi grupları içeren aldehitlerin kolaylıkla primer alkollere indirgendiği gözlemlendi (Çizelge 2.3, Giriş 9,10,12).

Pt(0)/TPA@rGO NPs aynı zamanda, 3-hidroksi benzaldehyit (21), 2,5-dihidroksi benzaldehyit (25), 2,5-dimetoksi benzaldehyit (27) ve 3,4,5-trimetoksi benzaldehyit (29) bileşiklerinin DMAB ile tandem hidrolizi için aktiftir. Bu bileşikler, 1.0-15 dakika sürede % 95 verimle ilgili alkol ürünlerine (22,26,28,30) indirgendi (Çizelge 2.3, Giriş 11,13,14,15).

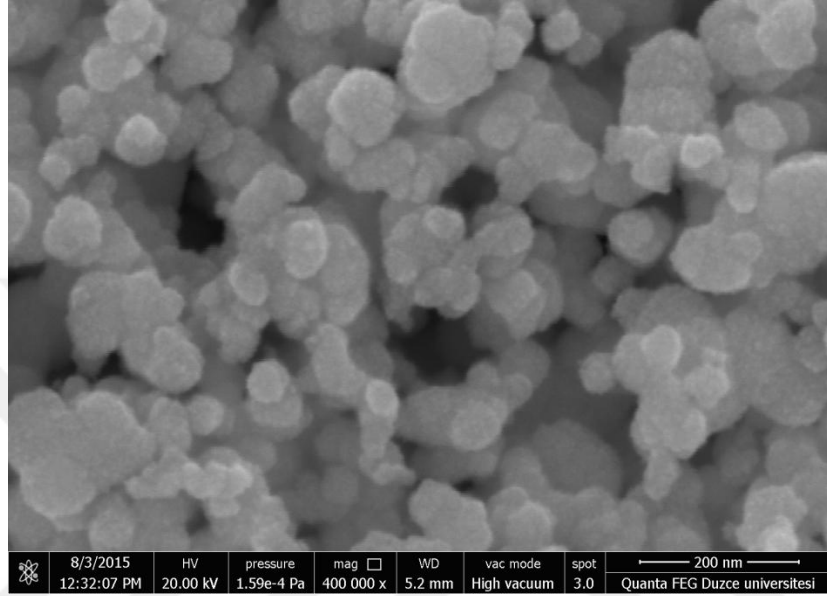
9-antrasenkarboksaldehit (31), 25 dakika sürede iyi bir verimle 9-antrasenmetanol (32) 'e indirgendi (Çizelge 2.3, Giriş 16).

Çizelge 3.2. Pt(0)/TPA@rGO NPs Katalizörünün Yeniden Kullanılabilirlik Testi.

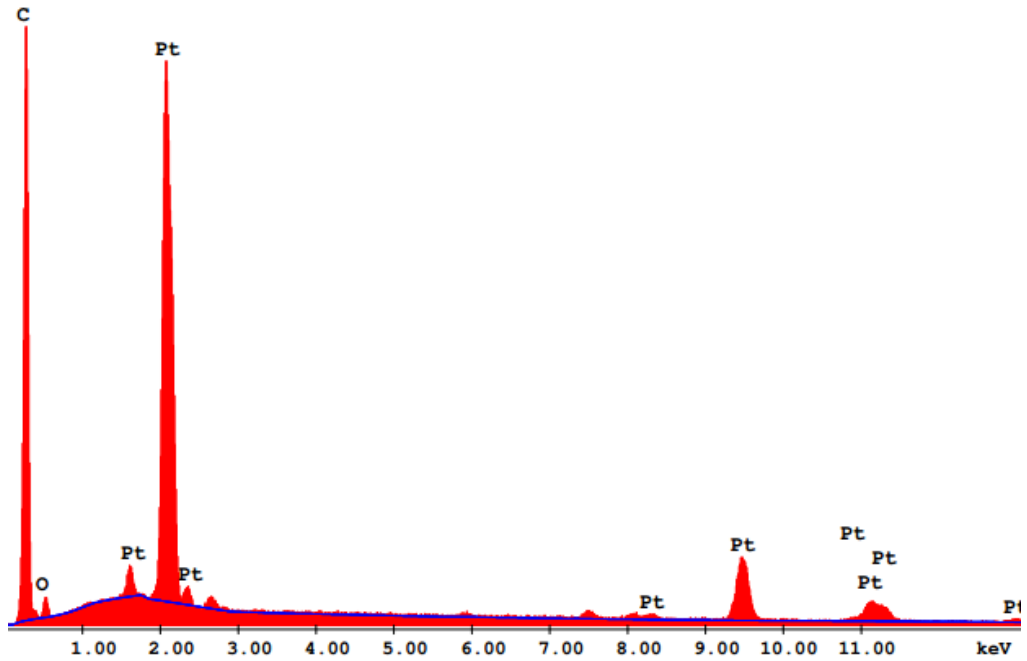
| Giriş | Sübrat | Ürün | Verim (%) 1. deneme | Verim (%) 5. deneme |
|-------|---|---|------------------------|------------------------|
| 1 |  |  | >95 | 94 |
| 2 |  |  | >95 | 93 |

4-iyodo benzil alkol ve 4-metoksi benzil alkol bileşikleri için Pt(0)/TPA@rGO NPs 'nın etkinliği incelenmiştir. Nano boyutta olan Pt(0)/TPA@rGO katalizörü 5. deneme reaksiyonlarında da yüksek etkinlik göstermiştir (Çizelge 3.2).

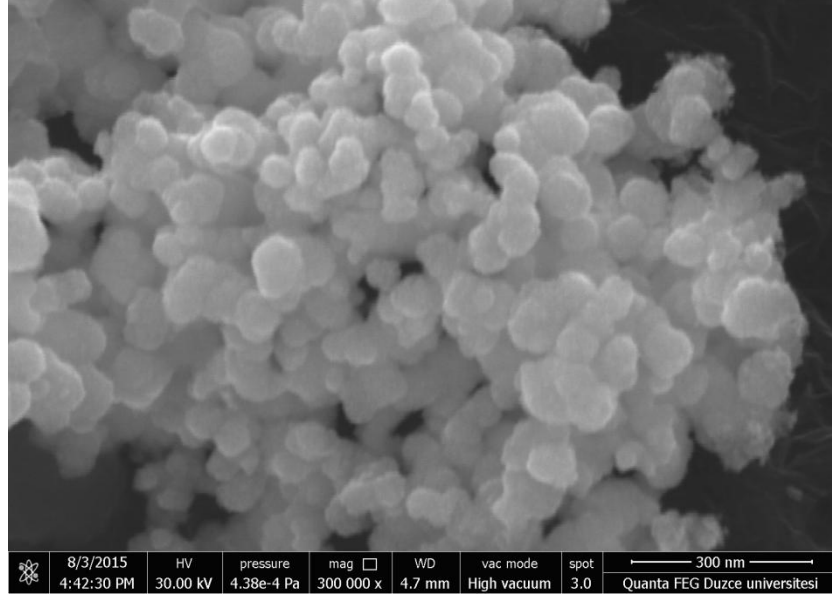
3.1.1. Pt(0)/TPA@rGO Katalizörünün SEM Görüntüleri ve EDX Grafikleri



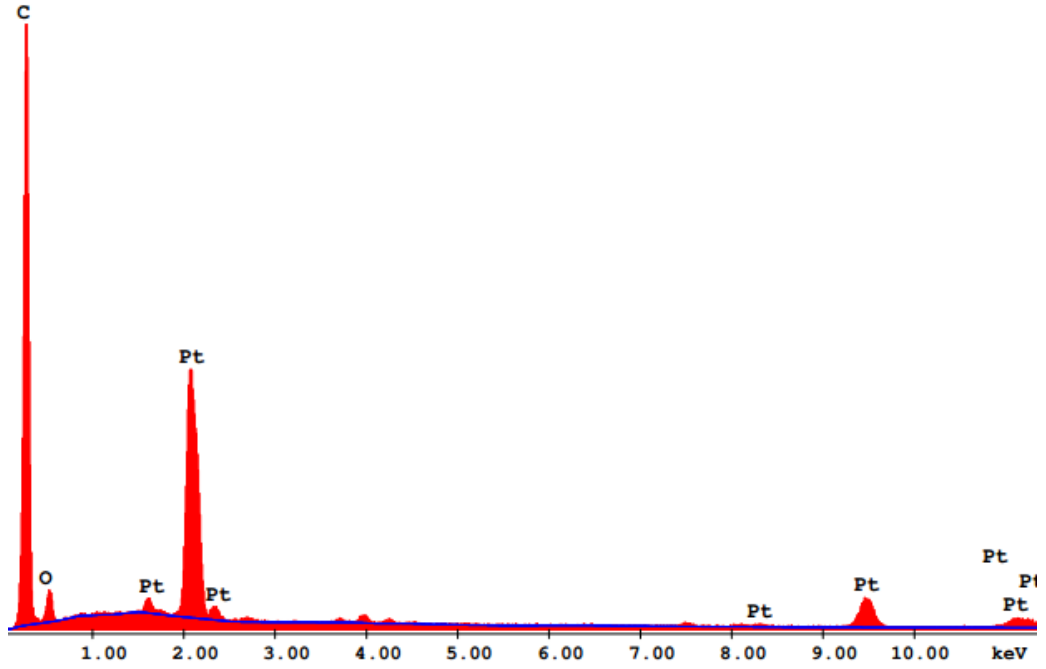
Şekil 3.1. Pt(0)/TPA@rGO NPs 'ye ait reaksiyon öncesi SEM görüntüsü.



Şekil 3.2. Pt(0)/TPA@rGO NPs 'ye ait reaksiyon öncesi EDX grafiği.



Şekil 3.3. Pt(0)/TPA@rGO NPs ‘nin beş kez kullanımından sonra SEM görüntüsü.



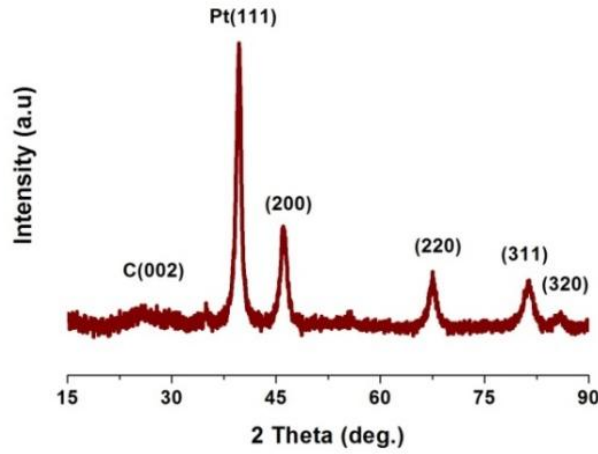
Şekil 3.4. Pt(0)/TPA@rGO NPs ‘nin beş kez kullanımından sonra EDX grafiği.

3.1.2. Pt(0)/TPA@rGO Katalizörünün XRD Dataları

Şekil 3.5 'te gösterildiği gibi XRD verileri Pt(0)/TPA@rGO, standart Pt (111), (200), (220), (311) ve (320) düzlemlerine bağlı olarak kırınım pikleri sırasıyla $2\theta = 39.90$, 46.29 , 67.70 , 81.40 ve 85.92 değerleri ile yüzey merkezli kübik bir yapıya sahiptir.

Hazırlanan katalizörün Pt (220) kırılma piki ve kafes parametre değerleri yardımıyla metal parçacıklarının ortalama kristalit boyutları hesaplandı. Aşağıdaki denklem kullanılarak katalizörünün örgü parametresi 3,908 Å olarak bulundu ve bu değer literatürdeki saf Pt(3,923) Å gözlemlenen değer ile iyi bir uyum içinde olduğu belirtildi.

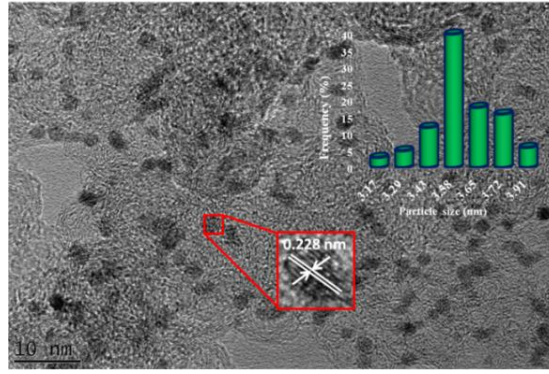
$$\sin \theta = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a} \quad (\text{kübik yapı için})$$



Şekil 3.5. Pt(0)/TPA@rGO NPs 'ye ait XRD deseni.

3.1.3. Pt(0)/TPA@rGO Katalizörünün TEM Sonuçları

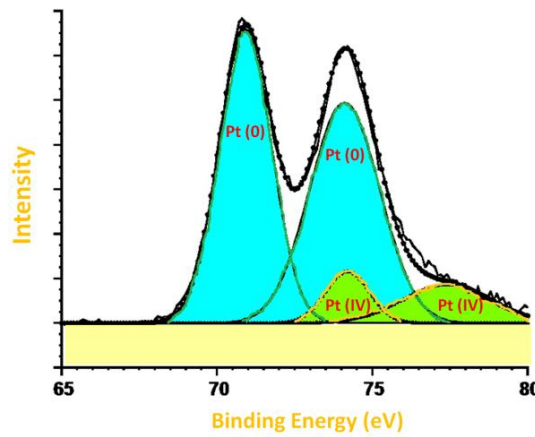
Hazırlanan nanoparçacıkların görüntüsü ve parçacık boyut dağılımları Şekil 3.6 'da gösterildiği gibi olup parçacık boyutu yaklaşık olarak 3.58 ± 0.41 nm olarak bulundu. İndirgenmiş grafen oksit üzerinde katalizör parçacıklarının eşit dağılımı gözlemlendi. Aynı zamanda HRTEM sonuçları, parçacıkların çoğunun küresel bir şekilde olduğunu ve katalizörde hiçbir aglomerasyonun olmadığını göstermektedir. Şekil 3.6 'da ayrıca Pt(0)/TPA için yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu ile elde edilen temsili atomik kafes saçaklar görüntüleri gösterilmektedir. Bu saçakların bir sonucu olarak, hazırlanan katalizör üzerinde Pt (111) düzlem aralığının da 0.228 nm olarak gözlemlendi ve bu değer normal Pt (111) aralığında 0.227 nm değerine çok yakındır.



Şekil 3.6. Pt(0)/TPA@rGO katalizörünün TEM görüntüsü ve parçacık boyut dağılımı grafiği.

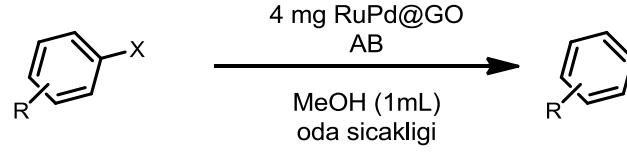
3.1.4. Pt(0)/TPA@rGO Katalizörünün XPS Sonuçları

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) cihazı ile Pt nanokatalizörün yüzey bileşimleri ve kimyasal oksidasyon durumu belirlendi. Bu amaçla, Pt 4f spektrum bölgeleri kullanılarak, Gaussian-Lorentzian ve Shirley's metodu ile Pt' nin yükseltgenme basamakları ve integrasyon miktarları tespit edildi. XPS spektrumunda, C 1s pik referansı ile bağlanma enerjisi ($0.3 \text{ eV} \pm$) 284.6 eV 'de belirlendi. Şekil 3.7 'de Pt 4f fotoelektron spektrumunda hazırlanan katalizörün dublet pik oluşumu gösterildi. Bu spektrumlarda metalik platin sinyali 71.1 ve 74.4 eV da alındı ve 74.3 ve 77.6eV' daki diğer iki sinyalin ise az miktarda Pt (IV) den kaynaklandığı düşünüldü. Pt (IV) 'e ait olan piklerin PtO₂ ve/veya Pt(OH)₄ ile ilgili olduğu tespit edildi. Hazırlanan katalizörün Pt (0) ve Pt (IV) için yüzde oranları XPS 'deki alanların integrasyonu 6.24 olarak hesaplandı.



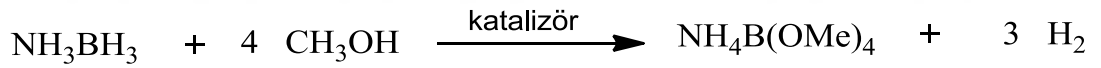
Şekil 3.7. Pt(0)/TPA@rGO NPs 'ye ait Pt 4f XPS spektrumu.

3.2. RuPd@GO KATALİZÖRÜ İLE DEHALOJENASYON REAKSİYONLARI



Çalışmanın ikinci bölümünde kullanılan, AB, düşük molekül ağırlığına sahiptir (30.9 gmol^{-1}) ve en yüksek hidrojen içeriğine sahiptir (% 19.6 ağırlık) [81-83]. Amonyak boran oda sıcaklığında katı, B ve N atomlarının farklı elektronegatifliklerinden dolayı güçlü moleküllerarası etkileşimlere sahip ve yüksek polarlıkta bir moleküldür. Amonyak boran, çevresel açıdan zararsız yani çevre dostu, oda sıcaklığında çalışabilen, kolay bulunabilir, ortam sıcaklıklarında kararlıdır ve toksik özellik göstermez.

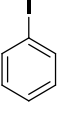

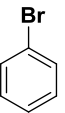

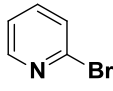

AB, hidrojen transferi ve depolaması için termal olarak yeterince kararlıdır. Aynı zamanda havada ve sulu çözeltiler içinde de kararlıdır. Katalizörler ya da protik çözücüler içinde olmadan hidrojen çıkışı göstermez.



Amonyak boran metanolizi sadece uygun katalizör varlığında gerçekleşir. Metanol ve katalizör varlığında 1 mol AB 'a karşın 3 mol $\text{H}_{2(g)}$ oluşmaktadır.

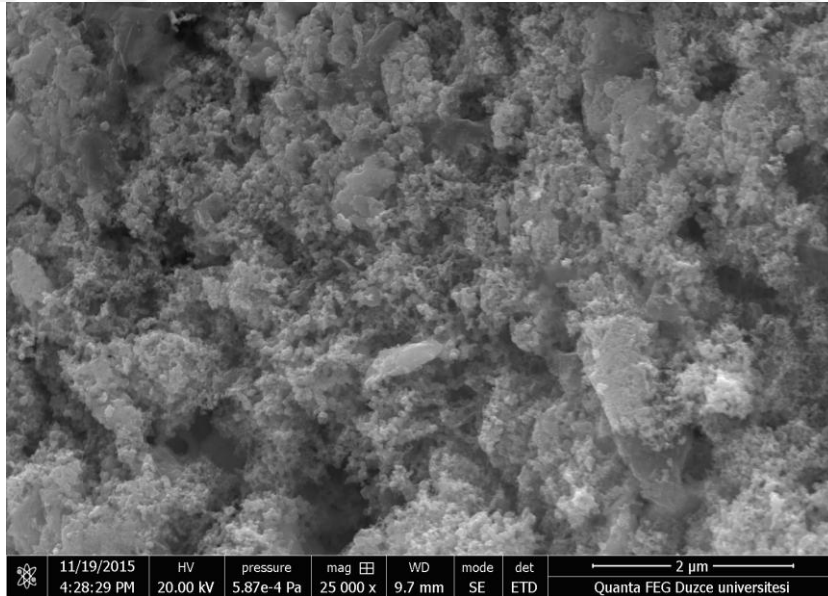
Katalizör kullanılmadan yapılan denemede amonyak boranın yalnız başına dehalojenasyon reaksiyonunu gerçekleştiremediği görüldü (Çizelge 2.4).

Çizelge 3.3. RuPd@GO Katalizörünün Yeniden Kullanılabilirlik Testi.

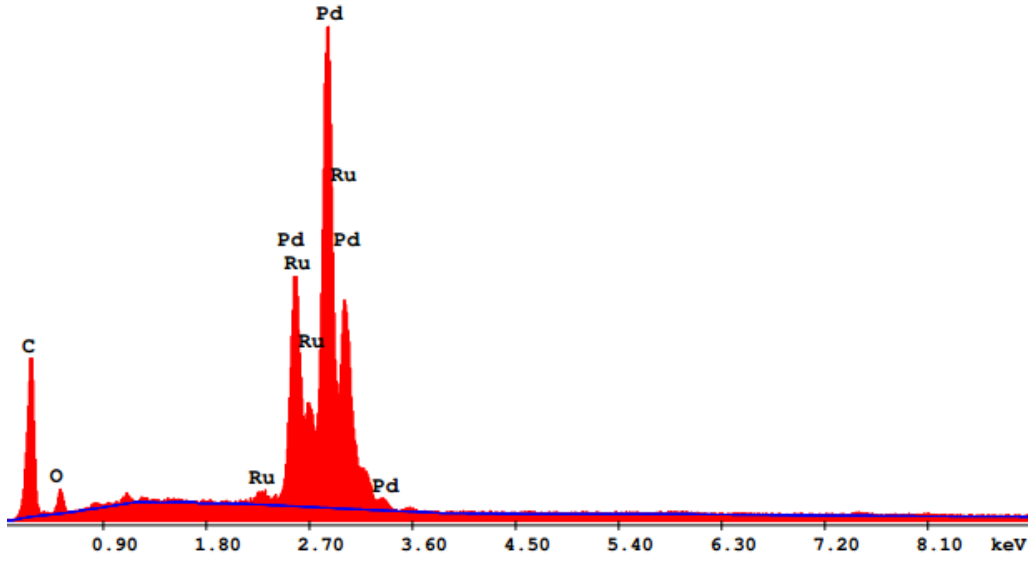
| Giriş | Sübatrat | Ürün | Verim (%) 1. deneme | Verim (%) 5. deneme |
|-------|---|---|------------------------|------------------------|
| 1 |  |  | >99 | 99 |
| 2 |  |  | >99 | 98 |
| 3 |  |  | >99 | 98 |

4-iyodo benzen, 2-bromo benzen ve 2-bromo piridin bileşikleri için RuPd@GO NPs 'nin etkinliği incelenmiştir. Nano boyutta olan RuPd@GO NPs katalizörü 5. deneme reaksiyonlarında da yüksek etkinlik göstermiştir (Çizelge 3.3).

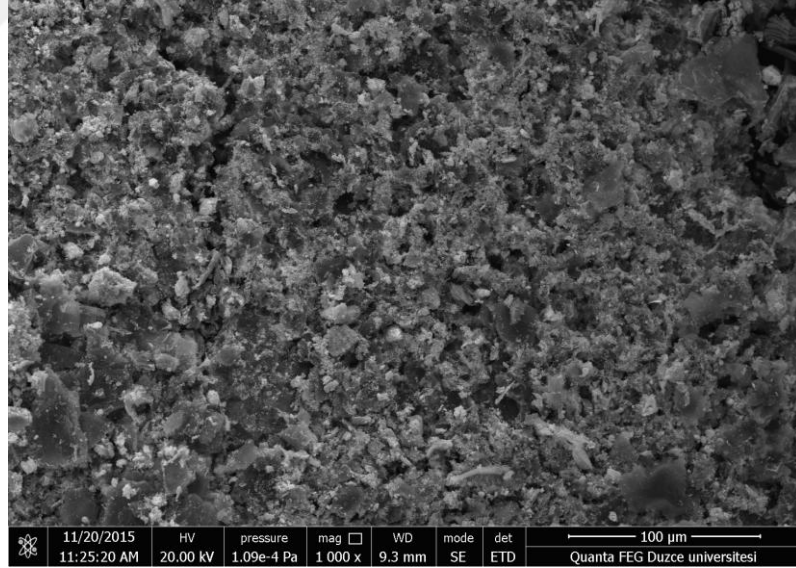
3.2.1. RuPd@GO Katalizörünün SEM Görüntüleri ve EDX Grafikleri



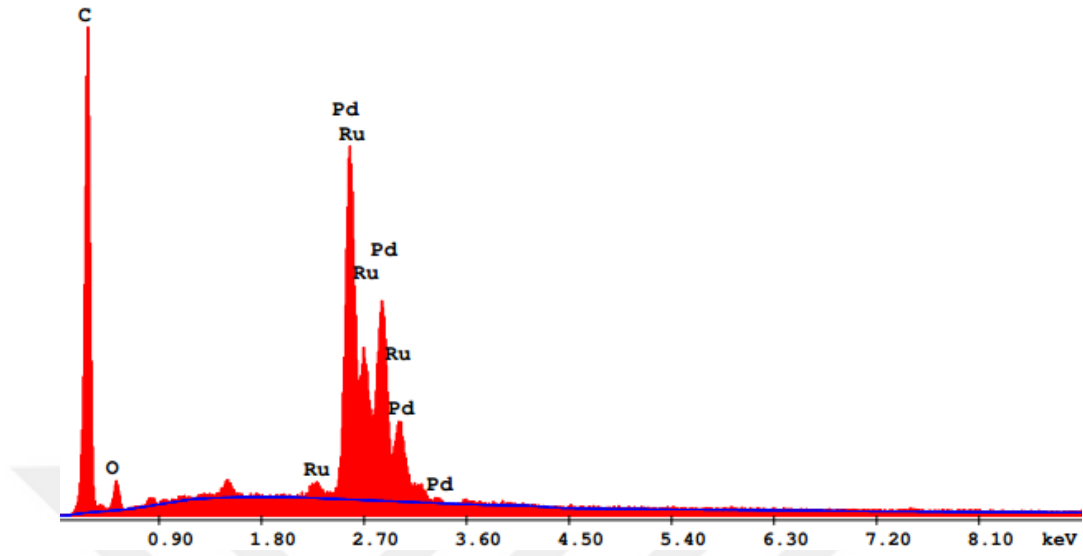
Şekil 3.8. RuPd@GO NPs 'ye ait reaksiyon öncesi SEM görüntüsü.



Şekil 3.9. RuPd@GO NPs 'ye ait reaksiyon öncesi EDX grafiği.



Şekil 3.10. RuPd@GO NPs 'nin beş kez kullanımından sonra SEM görüntüsü.

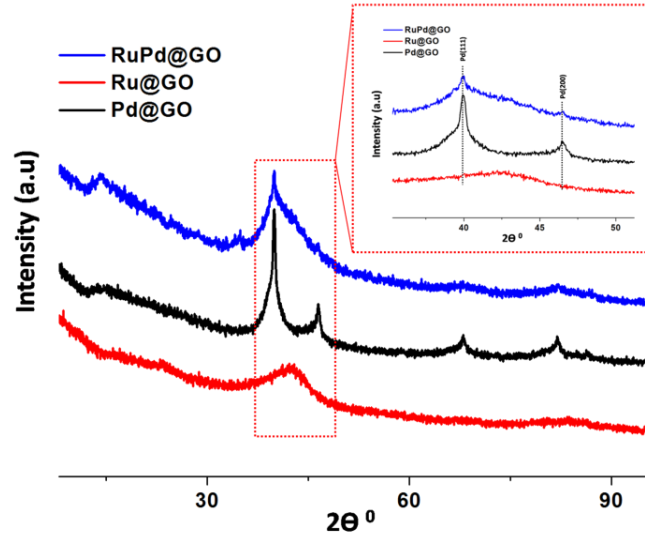


Şekil 3.11. RuPd@GO NPs 'nin beş kez kullanımından sonra EDX grafiği.

3.2.2. RuPd@GO Katalizörünün XRD Dataları

Ru/Pd@GO'in kırılma pikleri XRD verileri doğrultusunda Şekil 13 'de gösterilmektedir. Ru (101), piklerine karşılık olarak yaklaşık kırınım pikleri amorf yapıdadır. Pd (111), (200), (220), (311) ve (320) piklerine karşılık olarak yaklaşık kırınım pikleri ise; $2\theta = 39.98, 46.44, 68.01, 82.01, 82.28$ olarak hesaplandı.

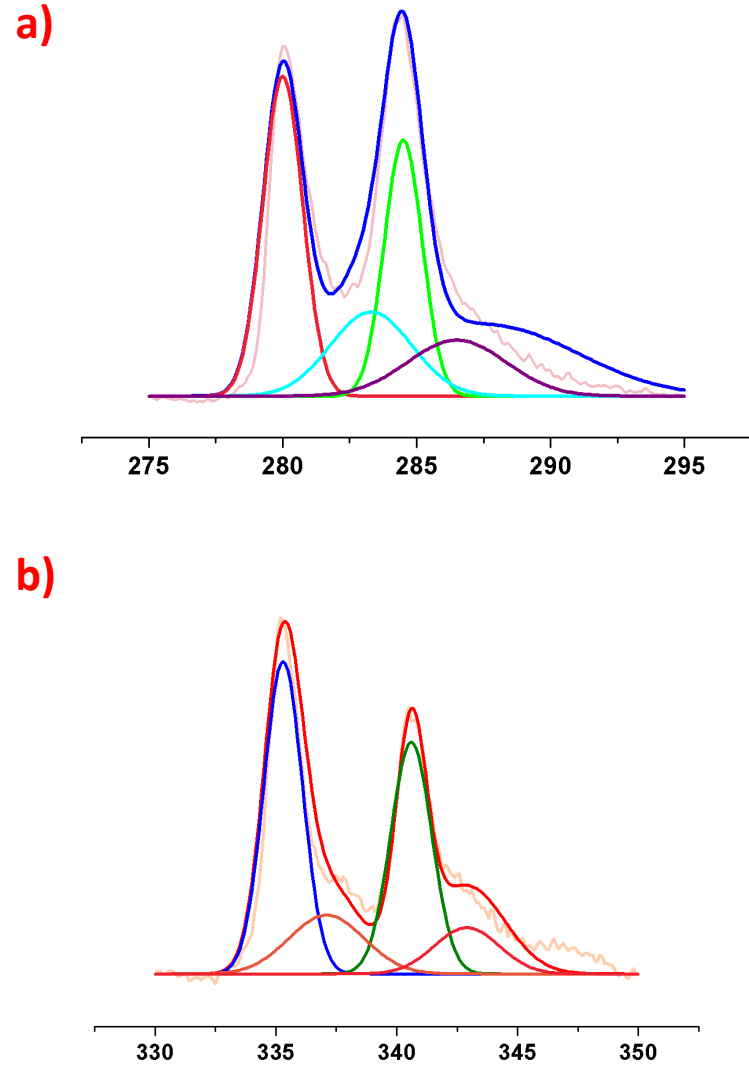
$$\sin \theta = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a} \quad (\text{kübik yapı için})$$



Şekil 3.12. Hazırlanan katalizörlerin XRD kırınım desenleri.

3.2.3. RuPd@GO Katalizörünün XPS Sonuçları

Ru-Pd nanokatalizörlerinin yüzey bileşimleri ve kimyasal oksidasyon durumunu belirlemek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) cihazı kullanıldı. Bu sayede, Gaussian-Lorentzian ve Shirley's metodu ile, Pd ve Ru 3d spektrum bölgeleri kullanılarak, Pd ve Ru'un integrasyon miktarları ve yükseltgenme basamakları tespit edildi. XPS spektrumunda, C 1s pik referansı ile bağlanma enerjisi ($0.3 \text{ eV} \pm$) 284.6 eV ' de belirlenerek Ru ve Pd 3d fotoelektron spektrumunda hazırlanan katalizörün dublet pik oluşumu Şekil 3.13 'te gösterildi. Metalik rutenyum ve palladyum sinyalleri bu spektrumlarda sırası ile $284.4, 280.0 \text{ eV}$ ve $340.6, 335.3 \text{ eV}$ da alındı. Hazırlanan katalizörün XPS alanlarının integrasyonu ile Ru (0) , Ru (III) ve Pd(0), Pd(II) için yüzde oranları hesaplandı.



Şekil 3.13. Hazırlanan nanokatalizörlerin Pd(a) ve Ru(b) 3d XPS spektrumları.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmanın birinci bölümünde, oldukça kararlı aldehit bileşiklerinin indirgenmesi için kolayca tasarlanan, pratik ve etkili sentez yönteminde; yeniden kullanılabilir, izole edilebilir, şişelenebilir, uzun ömürlü, yüksek verimli ve parçacık boyutu hemen hemen her yerde aynı olan Pt(0)/TPA@rGO NPs katalizör olarak kullanıldı.

Reaksiyon ana bileşenin su olduğu çevre dostu bir çözücü içinde gerçekleştirildi. İlgili alkoller, özel olarak seçilen yeniden kullanılabilir Pt(0)/TPA@rGO NPs 'nin katalizör ve kısa zamanda en iyi sonuçlar veren dimetilamino boranın hidrojen kaynağı olarak kullanılmasıyla, oda sıcaklığında, yüksek verimler ile elde edildi.

Bu nano boyuttaki heterojen katalizör, Pt(0)/TPA@rGO NPs, yüksek % Pt(0) içeriği ve kimyasal yüzey alanı, kristalli küçük parçacık boyutu, tek dağılımlı olma özellikleri sayesinde en olası reaksiyon koşullarında; hem alkollerin oluşumu için hidrojen gazı transferi hem de DMAB 'ın dehidrojenasyonu için mükemmel katalitik etki gösterdi.

Yeniden kullanılabilirme özelliğine sahip olan bu katalizör; pratik, çevre dostu, kolay çalışma ve yüksek verim gibi avantajlar sunuyor. Ayrıca kullanılan yöntem oldukça verimli ve çevreye zararsızdır.

Çalışmanın ikinci bölümünde, çeşitli aril halojenürlerin dehalojenasyonu için yüksek verimler elde ettiğimiz sentez yönteminde; geri kazanılabilir ve yeniden kullanılabilir RuPd@GO NPs katalizör olarak kullanıldı.

Çeşitli aril halojenürler, özel olarak seçilen yeniden kullanılabilir RuPd@GO NPs 'nin katalizör ve kısa zamanda en iyi sonuçlar veren çevre dostu hidrojen kaynağı olan amonyak boranın kullanılmasıyla, ultrasonik koşullarda yüksek verimler ile elde edildi.

Yeniden kullanılabilme özelliğine sahip olan bimetalik katalizör beş kez kullanılmasına rağmen, aktivitesinde bir kayıp gözlenmemiştir. Aynı zamanda yüksek verimler elde edilen, sanayide kullanılmaya uygun ve çevre dostu bir katalizördür.



5. KAYNAKLAR

- [1] <https://tr.wikipedia.org/wiki/Alkol> (Erişim Tarihi: 9 Aralık 2015).
- [2] <http://www.webhatti.net/forum/konu/alkolun-kullanim-alanlari-etil-alkol-kullanim-alanlari.831122/> (Erişim Tarihi: 9 Aralık 2015).
- [3] Aytemir, M., Hücre Bilimleri I, *Ders Notları*, Ankara, (2008).
- [4] *Organik Kimya* Graham SOLOMONS, Craig Fryhle- Çeviri Editörü: Gürol OKAY, Yılmaz YILDIRIR
- [5] Le Page, M. D., James, R. B., *Chem. Commun.*, 17 (2000) 1647-1648.
- [6] Kannapu, H. P. R., Mullen, C. A., Elkasabi, Y., Boateng, A. A., *Fuel Process. Technol.*, 137 (2015) 220-228.
- [7] Böge, M., Heck, J., *J. Mol. Catal. A Chem.*, 408 (2015) 107-122.
- [8] Zanaroli, G., Negroni, A., Haggblom, M. M., Fava, F., Microbial dehalogenation of organohalides in marine and estuarine environments, *Current Opinion in Biotechnology*, 33 (2015) 287–295.
- [9] Demirer, G. N., Halojenli organik maddelerin ardışık biyolojik (anaerobik /aerobik) sistemlerle giderimi, *YDABÇAG-633*, (1998).
- [10] Akçin, G., Metal oksit ve polimer destekli nanokatalizörlerin sentezi ve analitik uygulaması, *2010-01-02-YL01*, (2011).
- [11] Choi, H. Y., Chi, D. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 9202–9203.
- [12] Effenberger, F., *Angew. Chem.*, 41 (2002) 1699– 1700.
- [13] Cortese, N. A., Heck, R. F., *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 3491– 3494.
- [14] Adimurthy, S., Ramachandriah, G., Reductive dehalogenation of halophenols in sulfite–bisulfate medium, *Tetrahedron Letters*, 45 (2004) 5251–5252.
- [15] Rahaim, R. J., Jr. and Robert E., Maleczka, Jr., Room temperature dehalogenation of chloroarenes by polymethylhydrosiloxane (PMHS) under palladium catalysis, *Tetrahedron Letters*, 43 (2002) 8823–8826.

- [16] Shiraishi, Y., Takeda, Y., Sugano, Y., Ichikawa, S., Tanaka, S., Hirai, T., Highly efficient photocatalytic dehalogenation of organic halides on TiO₂ loaded with bimetallic Pd–Pt alloy nanoparticles, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 7863–7865.
- [17] Gütz, C., Banziger, M., Bucher, C., Galvao, T. R., Waldvogel, S. R., Development and scale-up of the electrochemical dehalogenation for the synthesis of a key intermediate for NS5A inhibitors, *Org. Process Res. Dev.*, 19 (2015) 1428–1433.
- [18] Avşar, G., Orijinal nitelikte florlanmış fosfin ve rodyum(I) komplekslerinin sentezi ve süperkritik karbon dioksit ortamında hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanımı, *Doktora Tezi*, Çukurova Üniversitesi, (2008).
- [19] Uysal, B., Bor alkoksitlerin homojen ve heterojen katalizör olarak aldehit ve ketonların indirgenmesi üzerine etkileri ve indirgenme reaksiyon kinetiğinin incelenmesi, *Doktora Tezi*, Akdeniz Üniversitesi, (2012).
- [20] Thomas, J.M., Turning point in catalysis, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 33 (1994) 913-937.
- [21] Roth, J. F., Future catalysis for the production of chemicals, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 113 (1998) 925-934.
- [22] Hagen, J., *Industrial Catalysis*, (1999).
- [23] Nixon, T. D., Whittlesey, M. K., Williams, J. M. J., *Tetrahedron Lett.*, 52 (2011) 6652-6654.
- [24] Harraz, F. A., El-hout, S. E., Killa, H. H., İbrahim, L. A., *J. Catal.*, 286 (2012) 184-192.
- [25] Liu, X., Chen, C., Xiu, Y., Chen, A., Guo, L., Zhang, R., Chen, J., Hou, Z., *Cat. Commun.*, 67 (2015) 90-94.
- [26] Şen, F., Gökağaç, G., Different sized platinum nanoparticles supported on carbon: an XPS study on these methanol oxidation catalysts, *J. Phys. Chem. C.*, 111 (2007) 1467.
- [27] Pamuk, H., Aday, B., Şen, F., Kaya, M., Pt NPs@GO as highly efficient and reusable catalyst for one-pot synthesis of acridinedione derivatives, *RSC Adv.*, 5 (2015) 49295.

- [28] Şen, F., Gökağaç, G., Improving catalytic efficiency in the methanol oxidation reaction by inserting Ru in face-centered cubic Pt nanoparticles prepared by a new surfactant, tert-octanethiol, *Energy & Fuels*, 22 (2008) 1858–1864.
- [29] Öztürk, Z., Sen, F., Sen, S., Gokagac, G., *J. Mater. Sci.*, 47 (2012) 8134–8144.
- [30] Sen, F., Ertan, S., Sen, S., Gokagac, G., platinum nanocatalysts prepared with different surfactants for C1 to C3 alcohol oxidations and their surface morphologies by AFM, *J. Nanopart. Res.*, 14 (2012) 922-26.
- [31] Sen, F., Sen, S., Gökağaç, G., efficiency enhancement in the methanol/ethanol oxidation reactions on Pt nanoparticles prepared by a new surfactant, 1,1-dimethyl heptanethiol and surface morphology by AFM, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 1676.
- [32] Goksu, H., Yıldız, Y., Çelik, B., Yazici, M., Kilbas, B., Sen, F., Eco-friendly hydrogenation of aromatic aldehyde compounds by tandem dehydrogenation of dimethylamine-borane in the presence of reduced graphene oxide furnished platinum nanocatalyst, *Catal. Sci. Technol.*, DOI: 10.1039/C5CY01462J, (2016).
- [33] Erken, E., Pamuk, H., Karatepe, Ö., Başkaya, G., Sert, H., Kalfa, O. M., Sen, F., New Pt(0) nanoparticles as highly active and reusable catalysts in the C1–C3 alcohol oxidation and the room temperature dehydrocoupling of dimethylamine-borane (DMAB), *J. Cluster Sci.*, DOI:10.1007/s10876-015-0892-8, (2016).
- [34] Sen, F., Gökağaç, G., Pt nanoparticles synthesized with new surfactans: improvement in C1-C3 alcohol oxidation catalytic activity, *J. Appl. Electrochem.*, 44 (2014) 199.
- [35] Çelik, B., Erken, E., Eriş, S., Yıldız, Y., Şahin, B., Pamuk, H., Sen, F., Highly monodisperse Pt(0)@AC NPs as highly efficient and reusable catalysts: the effect of the surfactant on their catalytic activities in room temperature dehydrocoupling of DMAB *Catal. Sci. Technol.*, DOI: 10.1039/c5cy01371b, (2015).
- [36] Sen, F., Sen, S., Gokagac, G., High performance Pt nanoparticles prepared by new surfactants for C1 to C3 alcohol oxidation reactions, *J. Nanopart. Res.*, 15 (2013) 1979.

- [37] Sen, S., Sen, F., Gökağaç, G., Preparation and characterization of nano-sized Pt–Ru/C catalysts and their superior catalytic activities for methanol and ethanol oxidation *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 6784.
- [38] Erken, E., Esirden, İ., Kaya, M., Sen, F., A rapid and novel method for the synthesis of 5-substituted 1h-tetrazole catalyzed by exceptional reusable monodisperse Pt NPs@AC under the microwave irradiation, *RSC Adv.*, DOI: 10.1039/C5RA11426H, (2016).
- [39] Erken, E., Esirden, İ., Kaya, M., Sen, F., Monodisperse Pt NPs@rGO as highly efficient and reusable heterogeneous catalyst for the synthesis of 5-substituted 1h-tetrazole derivatives, *Catal. Sci. Technol.*, 5 (2015) 4452.
- [40] Sen, F., Karataş, Y., Gülcan, M., Zahmakiran, M., Amylamine stabilized Platinum(0) nanoparticles: active and reusable nanocatalyst in the room temperature dehydrogenation of dimethylamine- borane, *RSC Adv.*, 4 (2014) 1526-1531.
- [41] Aday, B., Yıldız, Y., Ulus, R., Eriş, S., Kaya, M., Sen, F., One-Pot, efficient and green synthesis of acridinedione derivatives using highly monodisperse platinum nanoparticles supported with reduced graphene oxide, *New J. Chem.*, DOI: 10.1039/C5NJ02098K (2016).
- [42] Lara, P., Philippot, K., *Catal. Sci. Technol.*, 4 (2014) 2445-2465.
- [43] Nie, R., Wang, J., Wang, L., Qin, Y., Chen, P., Hou, Z., *Carbon*, 50 (2012) 586-596.
- [44] Roucoux, A., Schulz, J., Patin, H., *Chem. Rev.*, 102 (2002) 3757-3778.
- [45] Harrad, M. A., Boualy, M., Firdoussi, L. E., Mehdi, A., Santi, C., Giovagnoli, S., Nocchetti, N., Ali, M. A., *Catal. Commun.*, 32 (2013) 92-100.
- [46] Toshima, N., Yonezawa, T., *New J. Chem.* 22 (1998) 1179-1201.
- [47] Quinn, J. F., Bryant, C. E., Golden, K. C., Gregg, B. T., *Tetrahedron Lett.*, 51 (2010) 786-789.
- [48] Chen, J., Zhang, Y., Yang, L., Zhang, X., Liu, J., Li, L., Zhang, H., *Tetrahedron*, 63 (2007) 4266-4270.
- [49] Viciu, M. S., Grasa, G. A., Nolan, S. P., *Organometallics*, 20 (2001) 3607-3612.

- [50] Cañete, Á. F., Salas, C. O., Zacconi, F. C., *Molecules*, 18 (2013) 398-407.
- [51] Inoue, K., Sawada, A., Shibata, I., Baba, A., *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 906-907.
- [52] Stiles, M., *J. Org. Chem.*, 59 (1994) 5381-5385.
- [53] Desmarets, C., Kuhl, S., Schneider, R., Fort, Y., *Organometallics*, 21 (2002) 1554-1559.
- [54] Czaplik, W. M., Grupe, S., Mayer, M., Jacobi von Wangelin, A., *Chem. Commun.*, 46 (2010) 6350-6352.
- [55] Goksu, H., Ho, S. F., Metin, O., Korkmaz, K., Garcia, A. M., Gultekin, M. S., Sun, S., Tandem dehydrogenation of ammonia borane and hydrogenation of nitro/nitrile compounds catalyzed by graphene-supported NiPd alloy nanoparticles, *ACS Catal.*, 4 (2014) 1777-1782.
- [56] Atienza, M. A., Esteruelas, M. A., Fernandez, M., Herrero, J., Olivan, M., Dehalogenation of polychloroarenes with sodium formate in propan-2-ol catalyzed by RhCl(PPh₃)₃, *New J. Chem.*, 25 (2001) 775-776.
- [57] Blaser, H. U., Siegrist, U., Steiner, H., Studer, M., For a recent overview on the synthetic aspects of the catalytic reduction of nitroarenes, *In Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2001) 389.
- [58] Blaser, H. U., Steiner, H., Studer, M., *Chem. Cat. Chem.*, 1 (2009) 210-221.
- [59] (a) Gladiali, S., Mestroni, G., For reviews on transfer hydrogenation, *In Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2004) 145. (b) Gladiali, S., Alberico, E. *Chem. Soc. Rev.*, 35 (2006) 226-236. (c) Samec, J. S. M., Backvall, J. E., Andersson, P. G., Brandt, P., *Chem. Soc. Rev.*, 35 (2006) 237-248.
- [60] Chandrappa, S., Vinaya, K., Ramakrishnappa, T., Rangappa, K. S., *Synlett*, 20 (2010) 3019-3022.
- [61] Mohapatra, S. K., Sonavane, S. U., Jayaram, R. V., Selvam, P., *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 8527-8529.
- [62] Wolfson, A., Dlugy, C., Shotland, Y., Tavor, D., *Tetrahedron Lett.*, 50 (2009) 5951-5953.
- [63] Gawande, M. B., Rathi, A. K., Branco, P. S., Nogueira, I. D., Velhinho, A.,

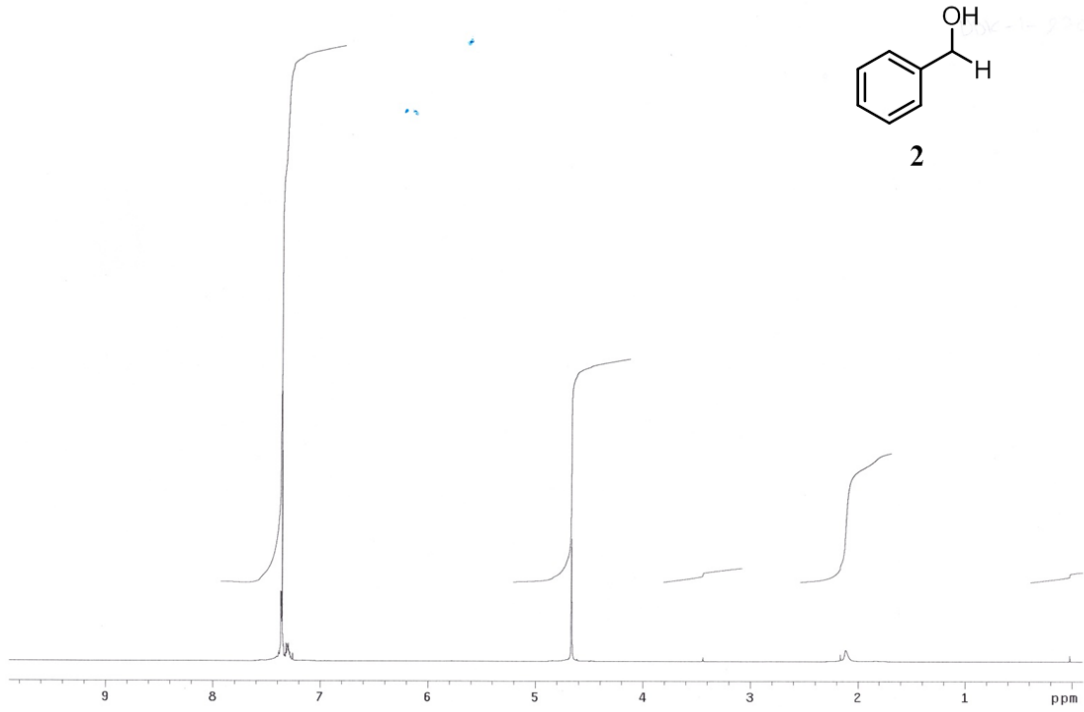
- Shrikhande, J. J., Indulkar, U. U., Jayaram, R. V., Ghumman, C. A. A., Bundaleski, N., Teodoro, O. M. N. D., *Chem. Eur. J.*, 18 (2012) 12628–12632.
- [64] Gkizis, P. L., Stratakis, M., Lykakis, I. N., Catalytic activation of hydrazine hydrate by gold nanoparticles: Chemoselective reduction of nitro compounds into amines, *Catalysis Communications*, 36 (2013) 48–51.
- [65] Yang, P., Zhang, W., Du, Y., Wang, X., Hydrogenation of nitrobenzenes catalyzed by platinum nanoparticle core-polyaryl ether trisacetic acid ammonium chloride dendrimer shell nanocomposite, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 260 (2006) 4–10.
- [66] Backvall, J. E., *J. Organomet. Chem.* 652 (2002) 105-111.
- [67] Szollosi, G., Bartok, M., *Catal. Lett.*, 59 (1999) 179-185.
- [68] Goksu, H., *New J. Chem.*, DOI: 10.1039/c5nj01492a, (2015).
- [69] Li, Z., Zhai, F., Wan, Q., Liu, Z., Shan, J., Li, P., Volinsky, A. A., Qu, X., *RSC Adv.*, 4 (2014) 18989-18997.
- [70] Liu, H., Wang, X., Liu, Y., Dong, Z., Cao, G., Li, S., Yan, M., *J. Mater. Chem. A.*, 1 (2013) 12527-12535.
- [71] Goksu, H., Can, H., Sendil, K., Gultekin, M. S., Metin, O., *Appl. Catal. A*, 488 (2014) 176-182.
- [72] Demirci, U. B., Miele, P., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 6872-6885.
- [73] Sen, F., Gökağaç, G., *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 1467.
- [74] Yang, X., Fox, T., Berke, H., *Tetrahedron*, 67 (2011) 7121-7127
- [75] Szatmari, I., Papp, G., Joo, F., Katho, A., *Catal. Today*, 247 (2015) 14-19.
- [76] Gao, Y., Jaenicke, S., Chuah, G. K., *Appl. Catal. A: Gen.*, 484 (2014) 51-58.
- [77] Proto, A., Cucciniello, R., Genga, A., Capacchione, C., *Catal. Commun.*, 68 (2015) 41-45.
- [78] Wienhöfer, G., Westerhaus, F. A., Junge, K., Beller, M., *J. Organomet. Chem.*, 744 (2013) 156-159.
- [79] Natte, K., Li, W., Zhou, S., Neumann, H., Wu, X. F., *Tetrahedron Lett.*, 56 (2015) 1118-1121.

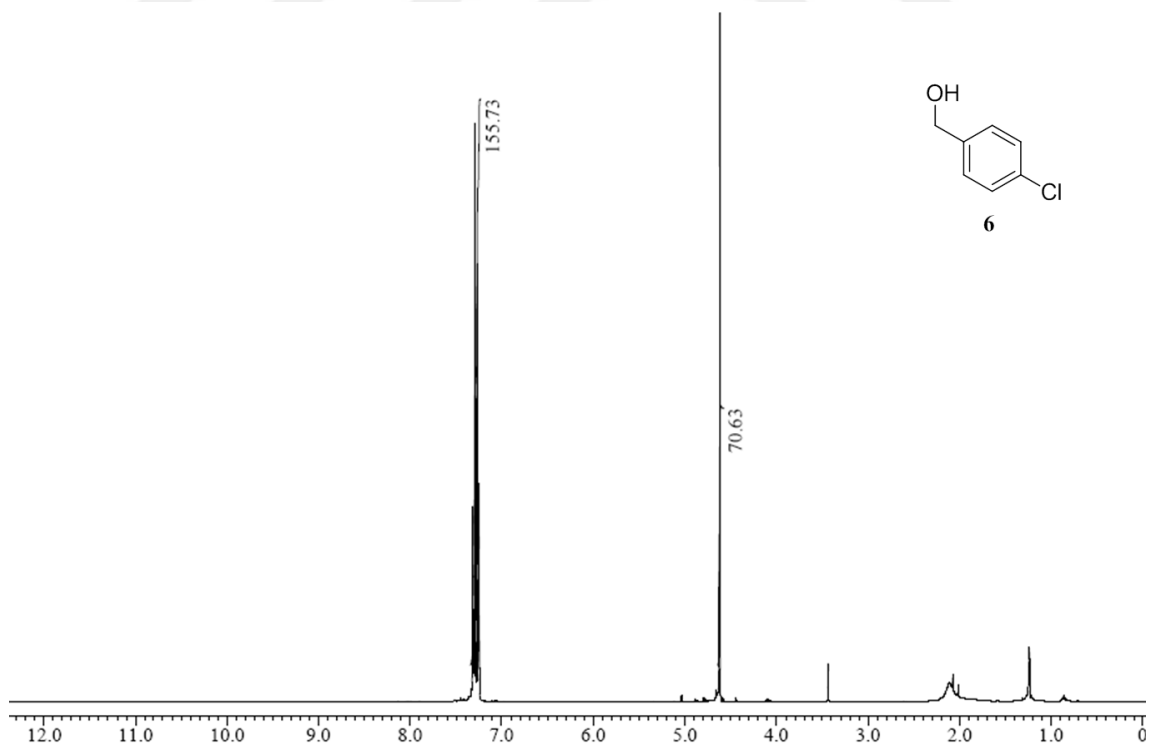
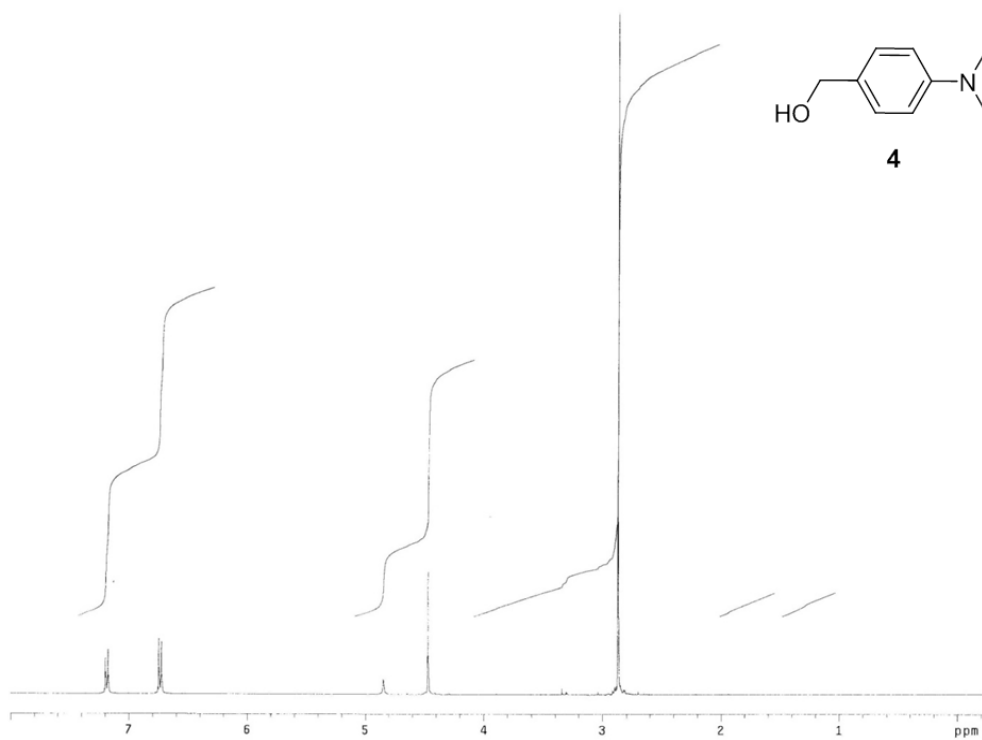
- [80] Bernardo, J. R., Florindo, P. R., Wolff, M., Machura, B. Fernandes, A. C., *Tetrahedron Lett.*, 56 (2015) 414-418.
- [81] Çalışkan, S., Zeolit içerisine hapsedilmiş Rodyum(0) nanokümelerinin hazırlanması ve tanımlanması: amonyak-boranın metanoliz tepkimesinden hidrojen üretimi için heterojen katalizör, *Yüksek Lisans Tezi*, (2010).
- [82] Marder T., *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (2007) 8116.
- [83] Basic Research Needs Catalysis for Energy, Report from the US Department of Energy, Basic Energy Sciences Workshop Report, August 6-8, Office of Sciences, U.S. Department of Energy, (2007). www.sc.doe.gov/bes/reports/list.html (Erişim Tarihi 24 Mart 2010).

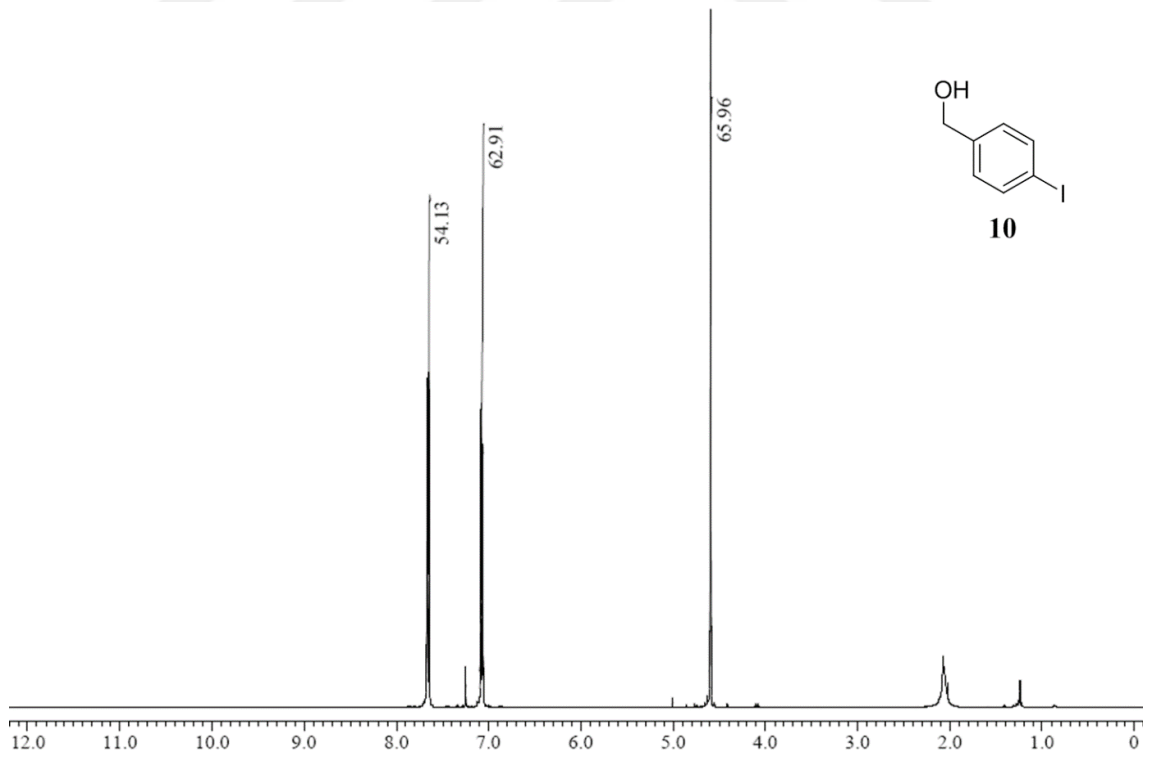
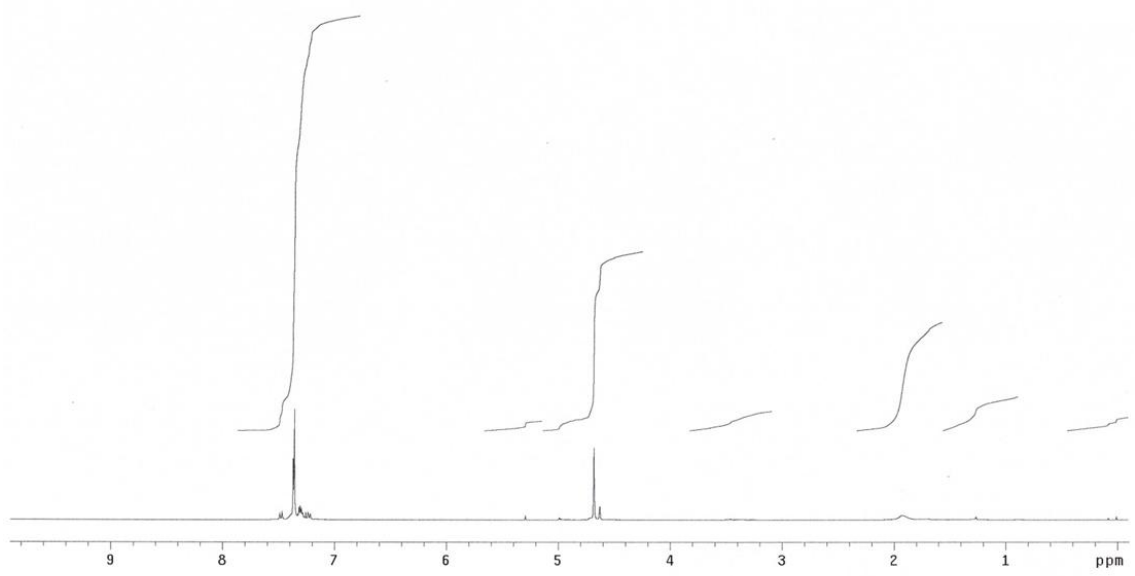
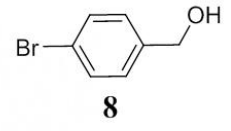


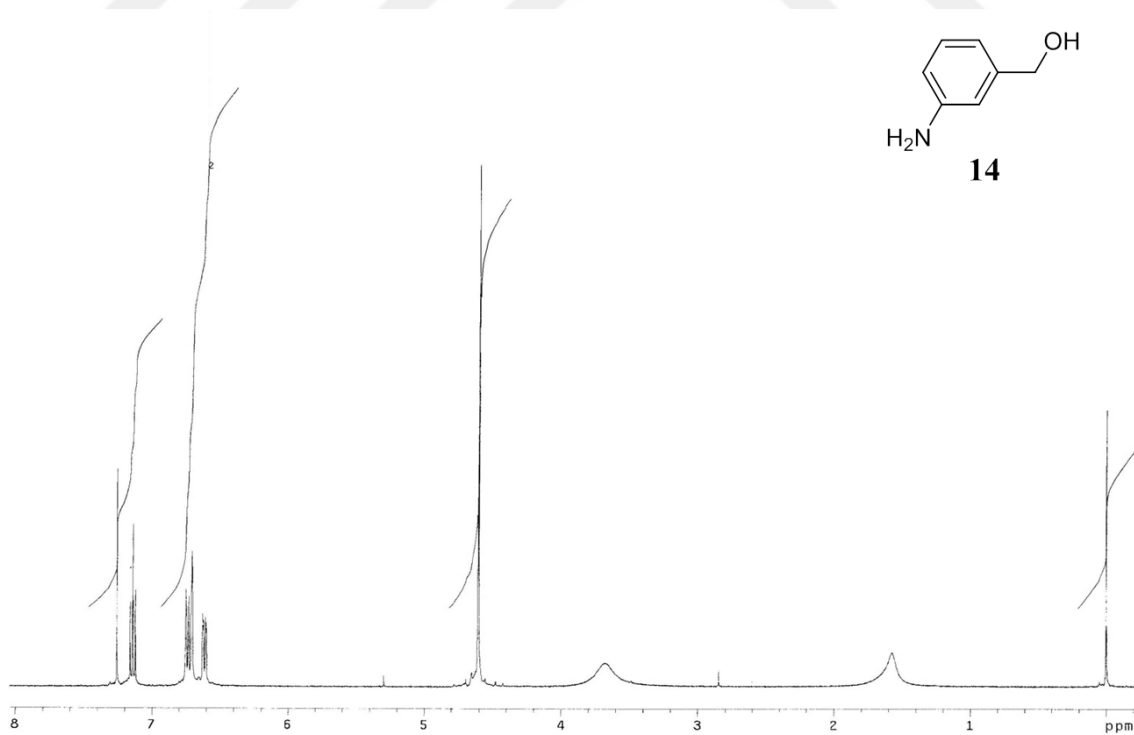
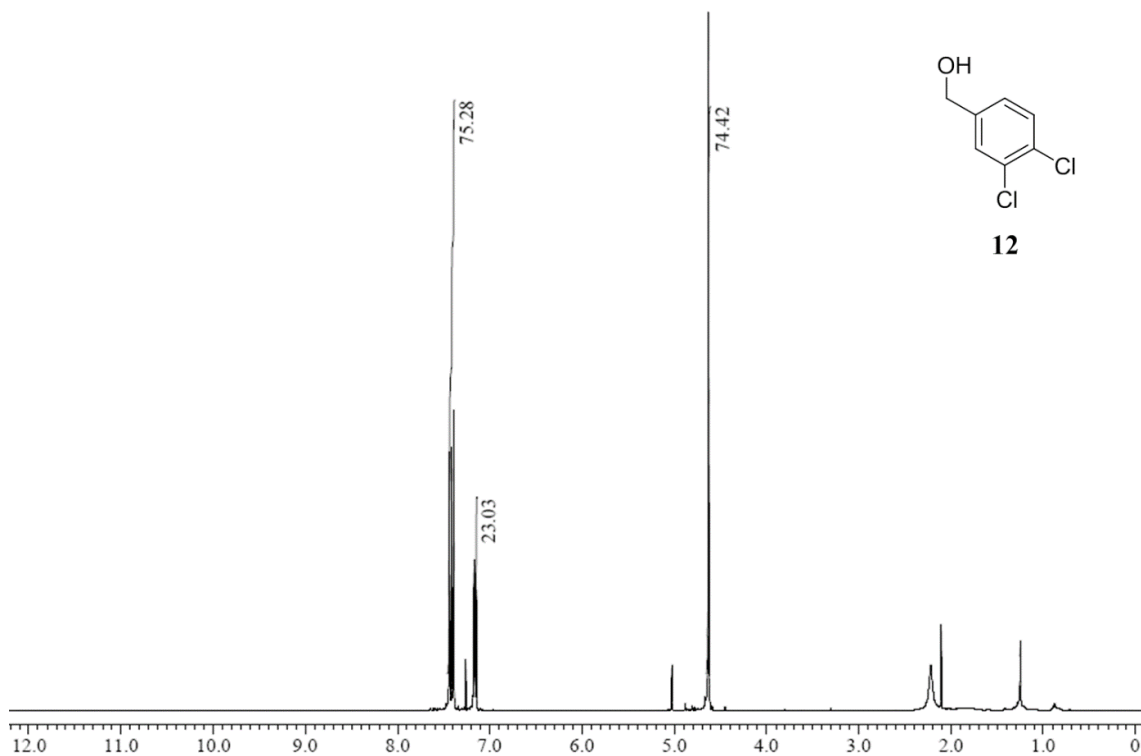
6. EKLER

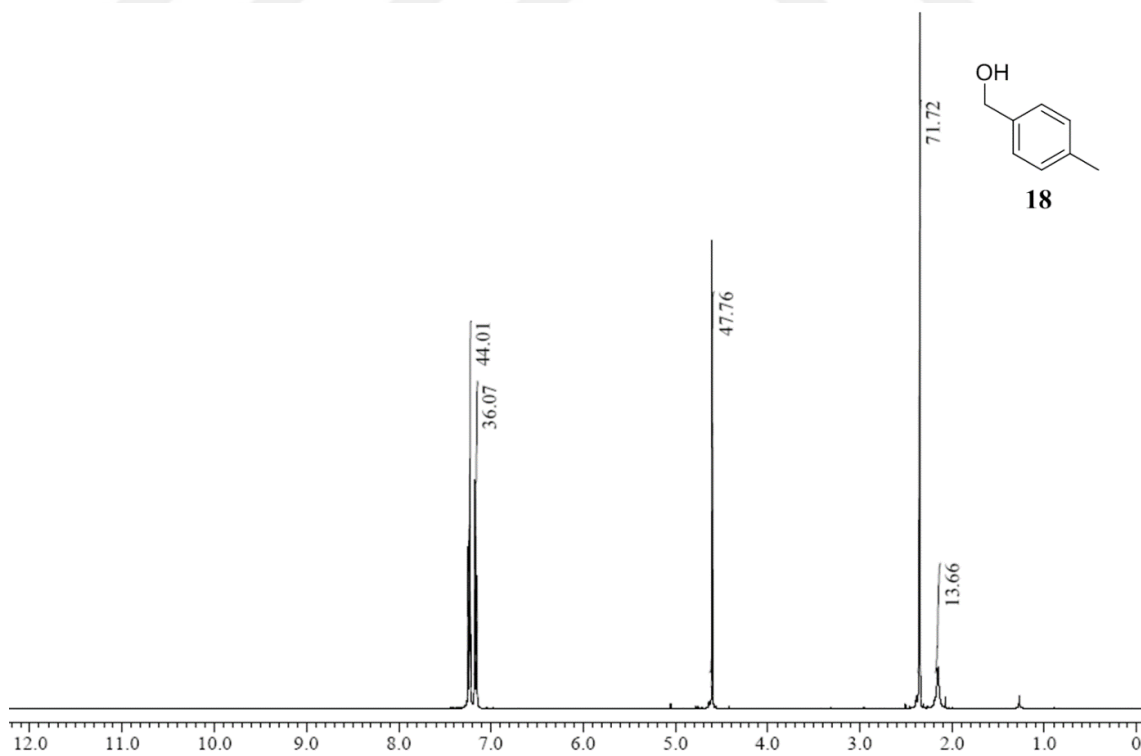
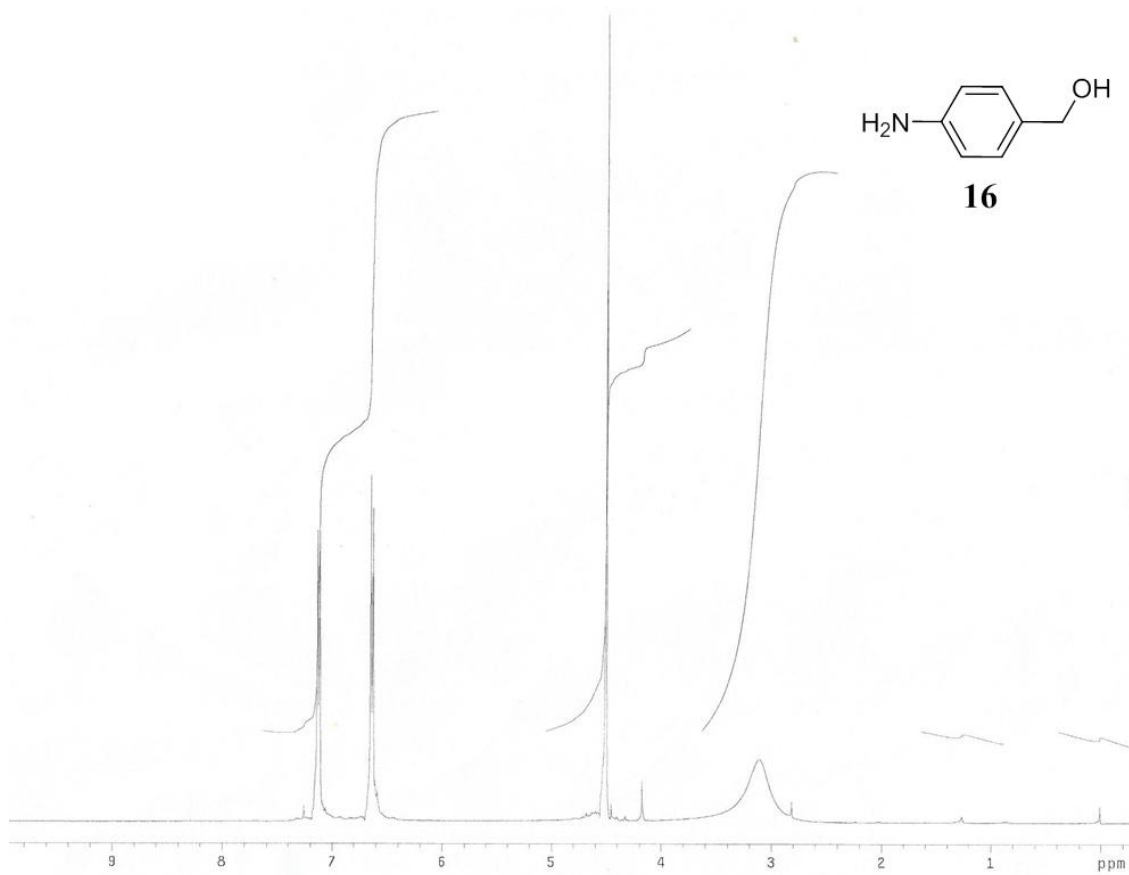
EK-1: ALKOL ÜRÜNLERİNİN ¹H NMR SPEKTRUMLARI

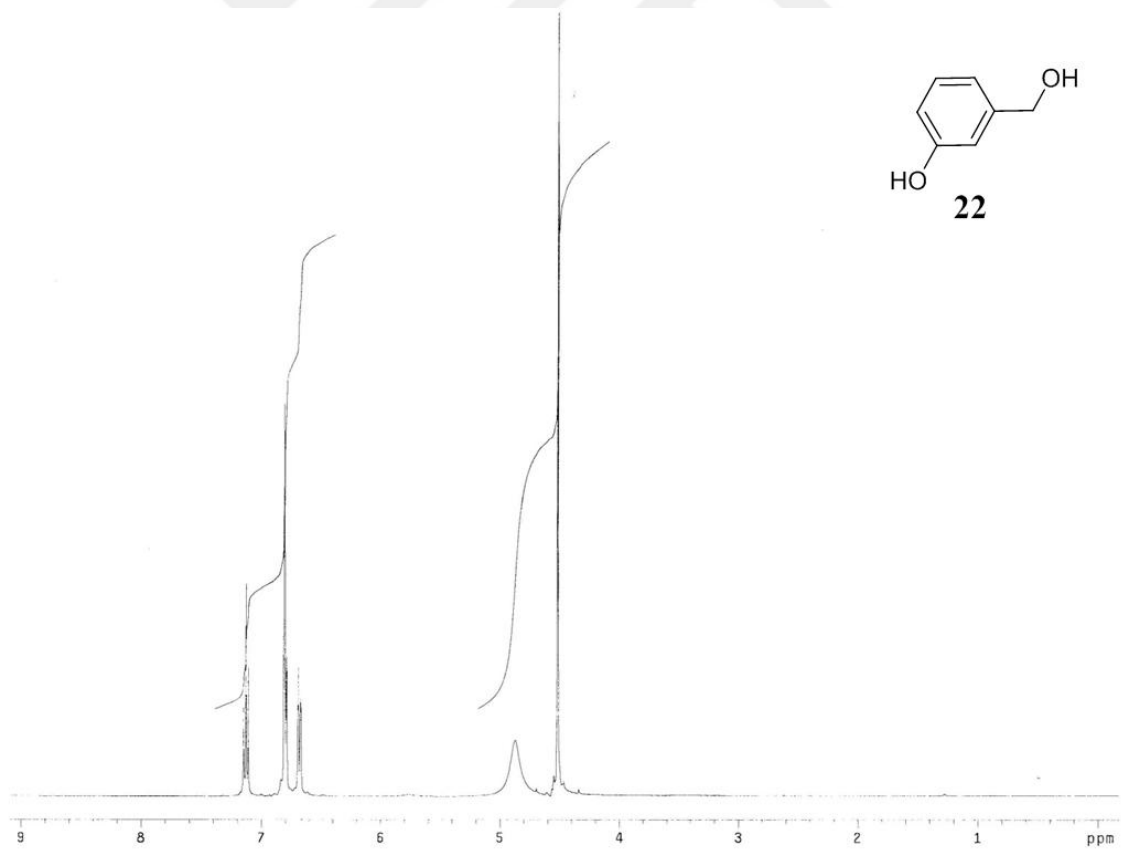
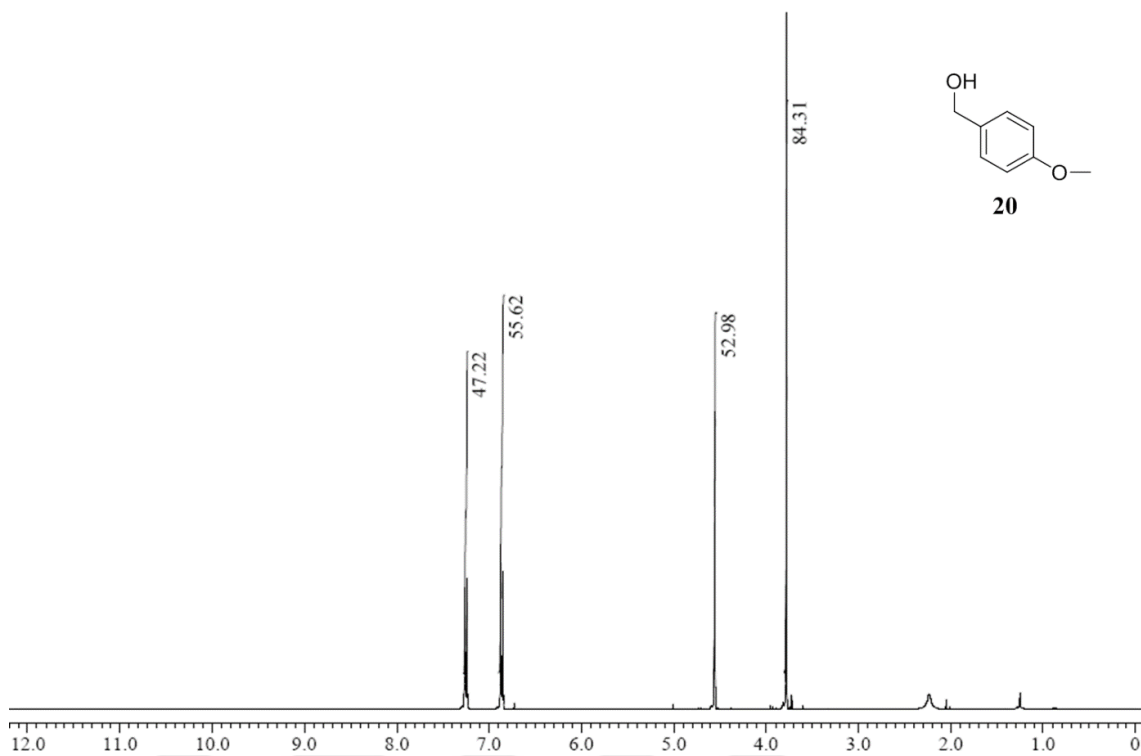


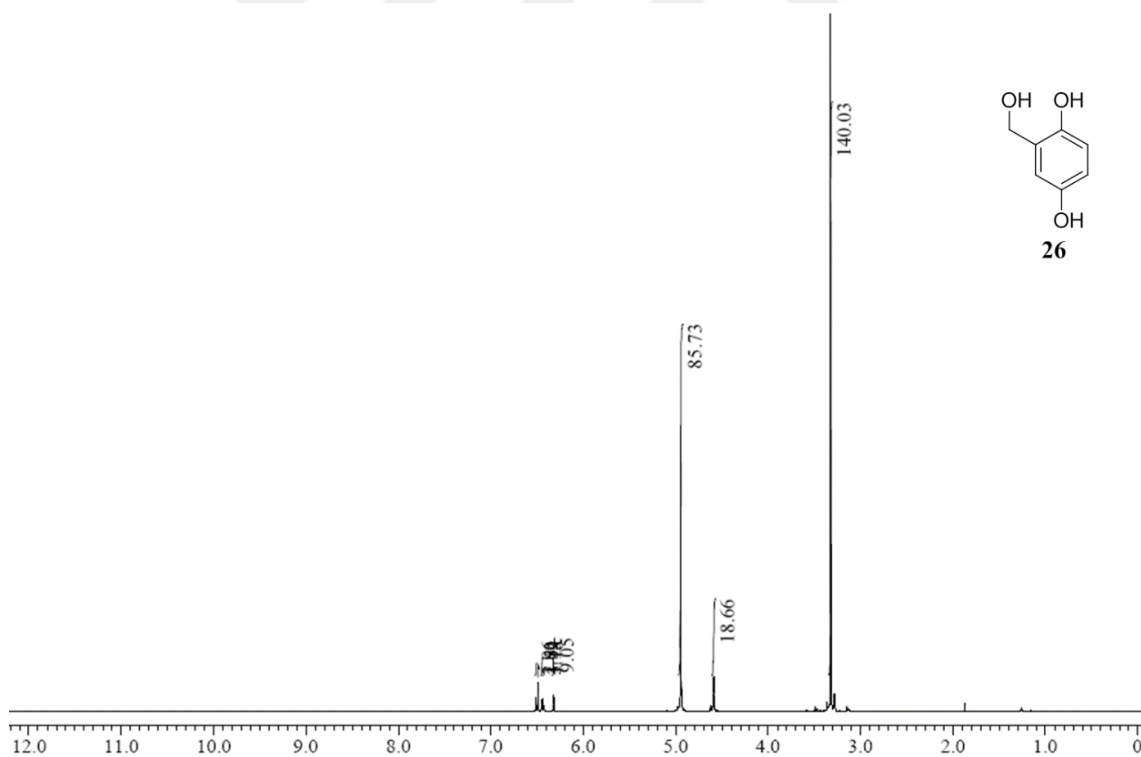
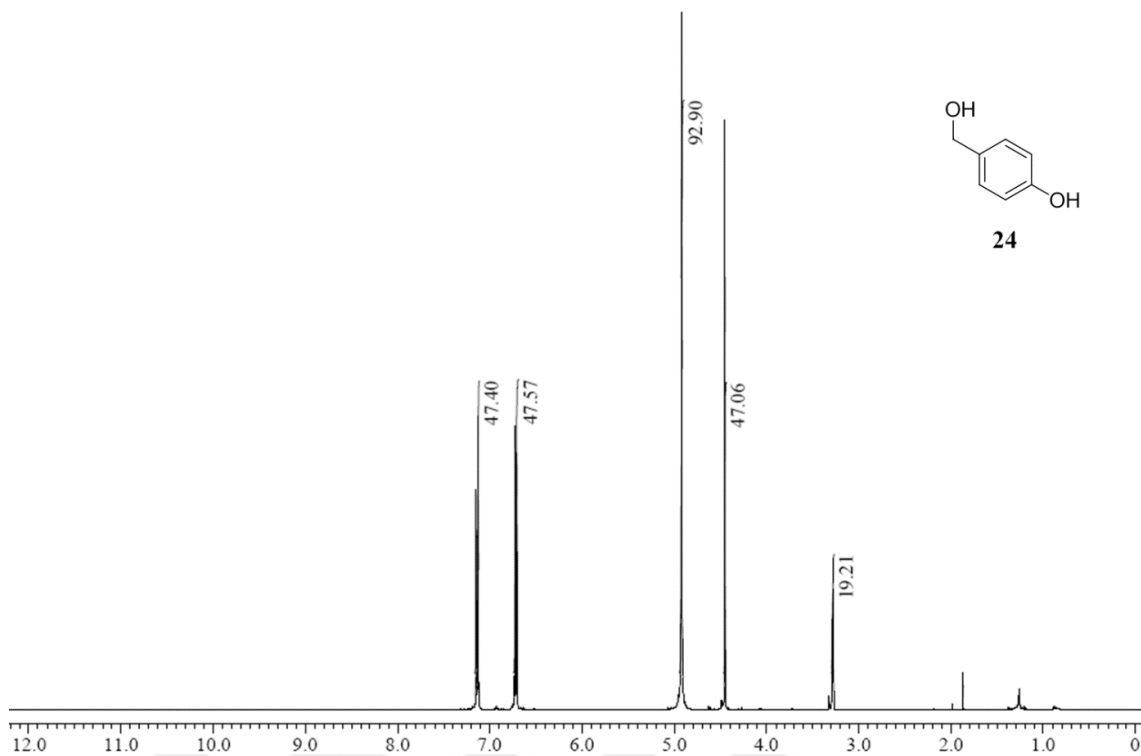


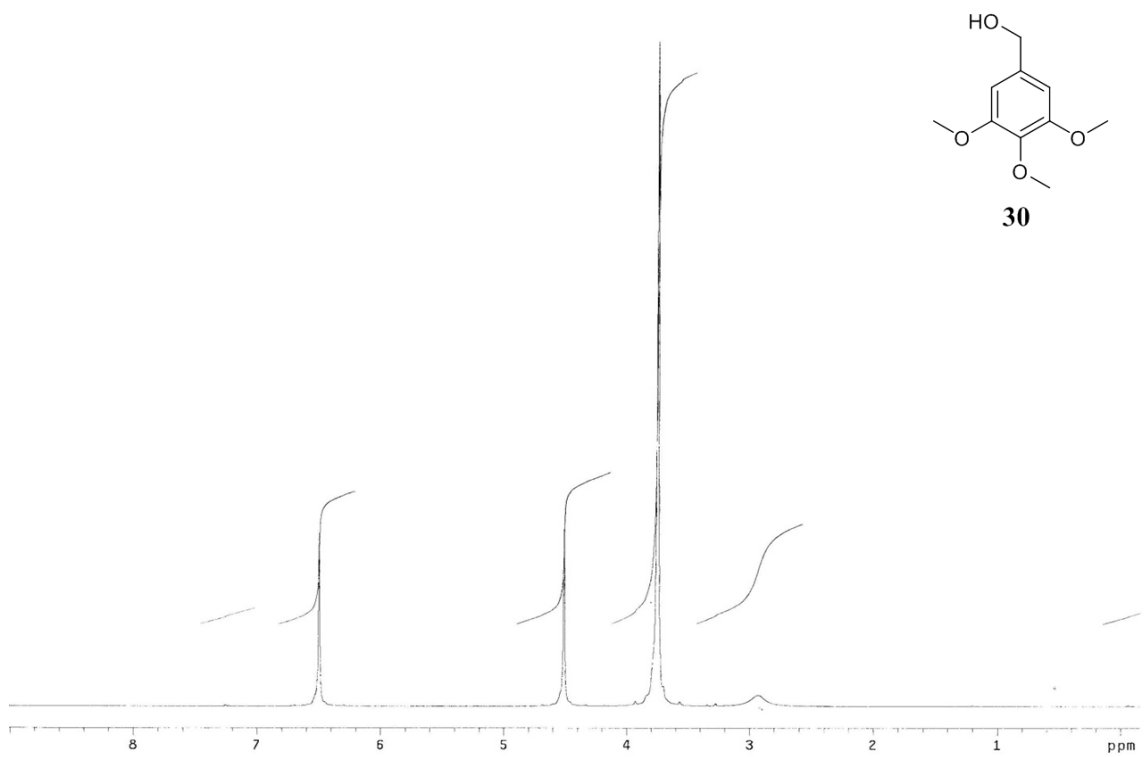
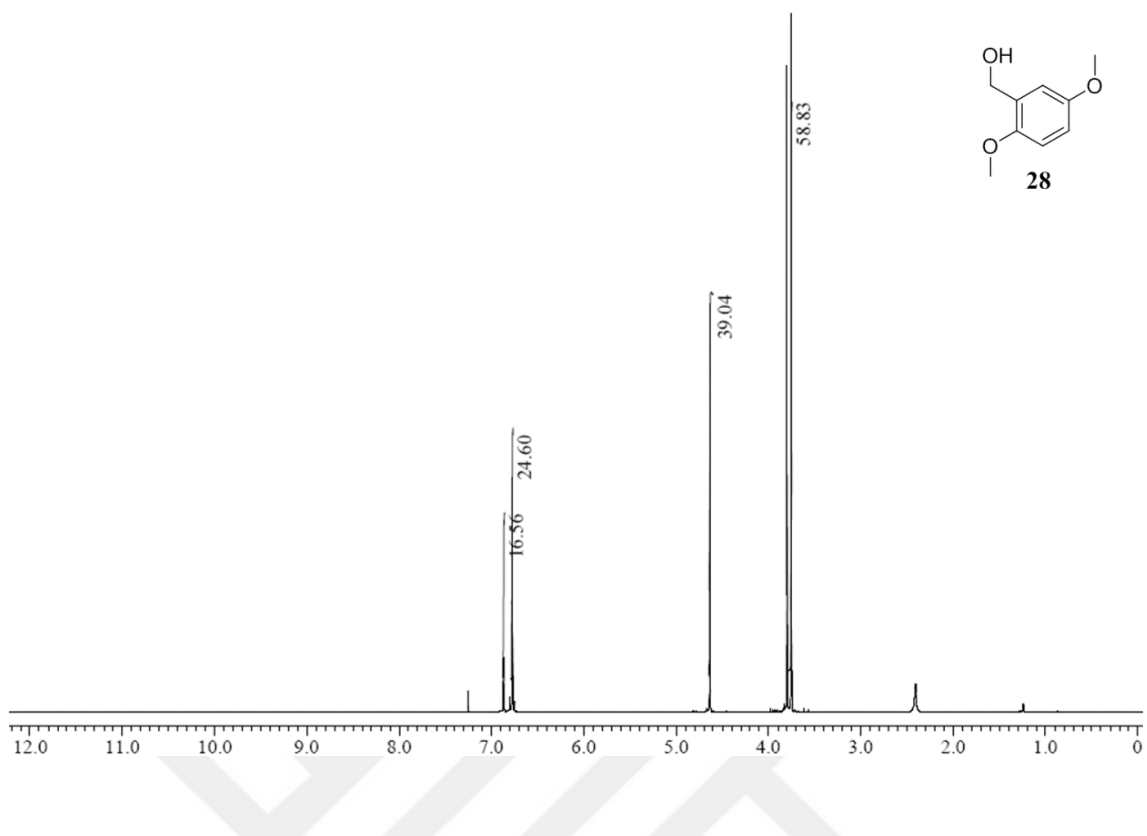


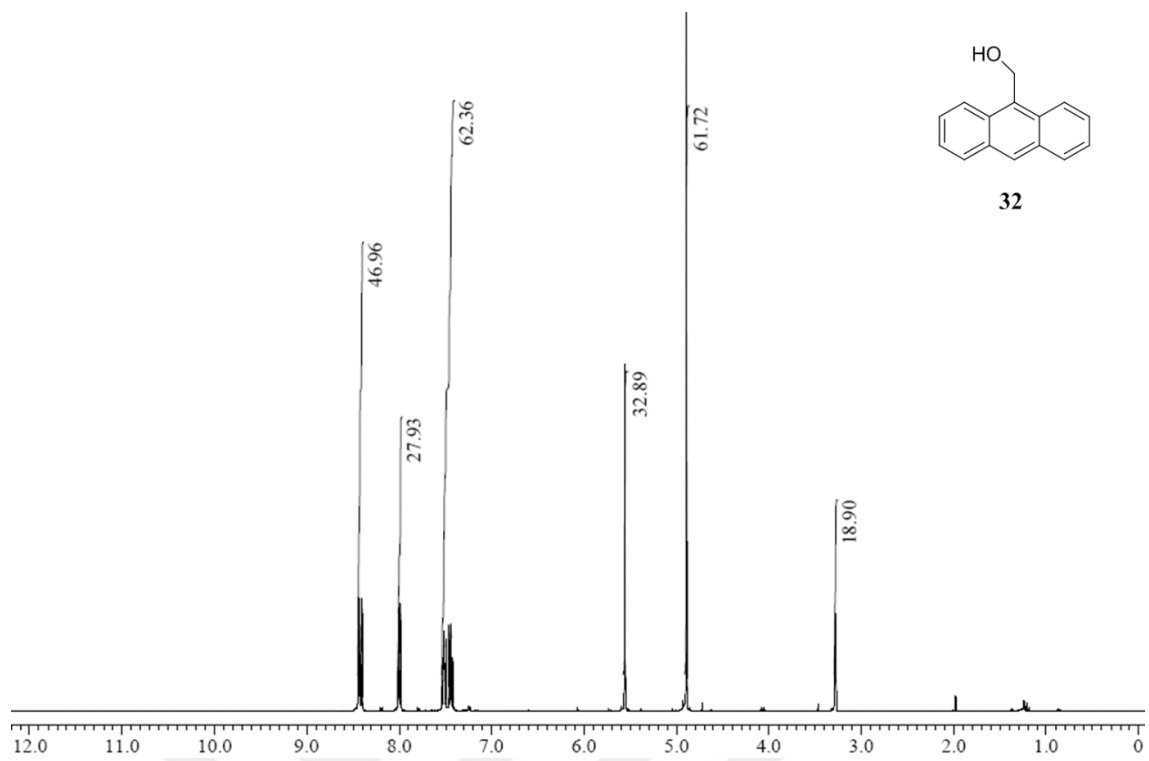




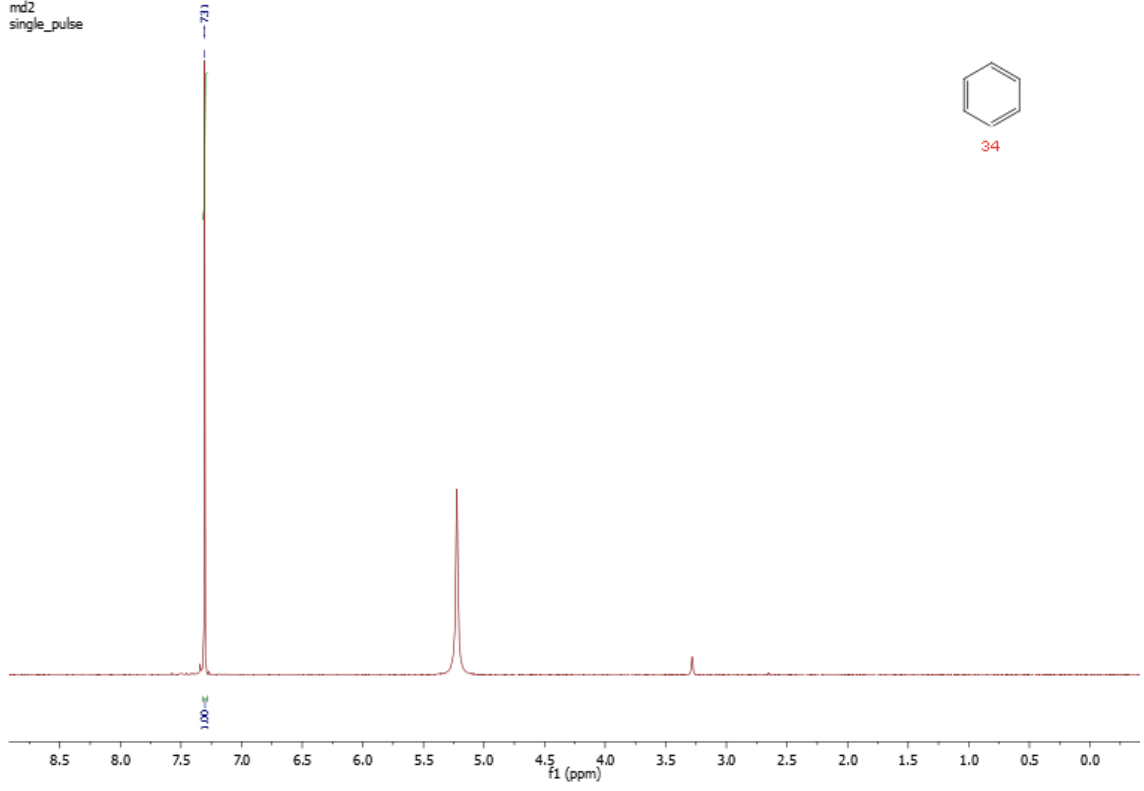


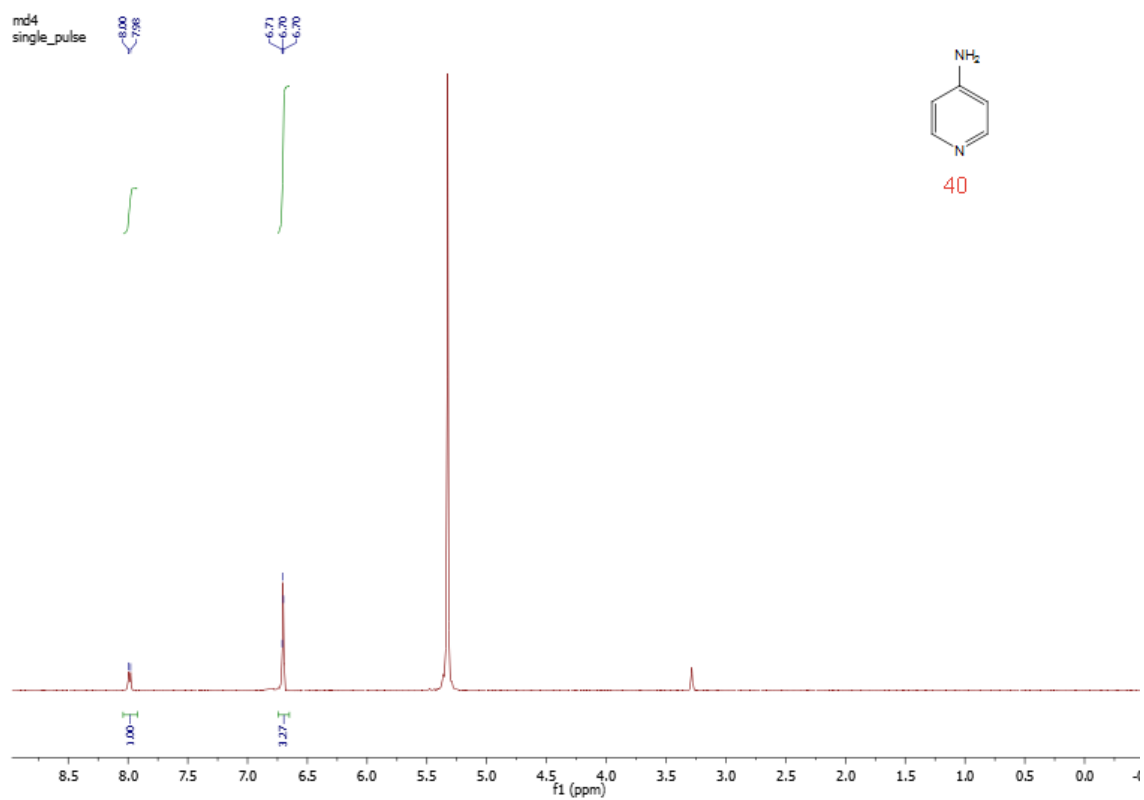
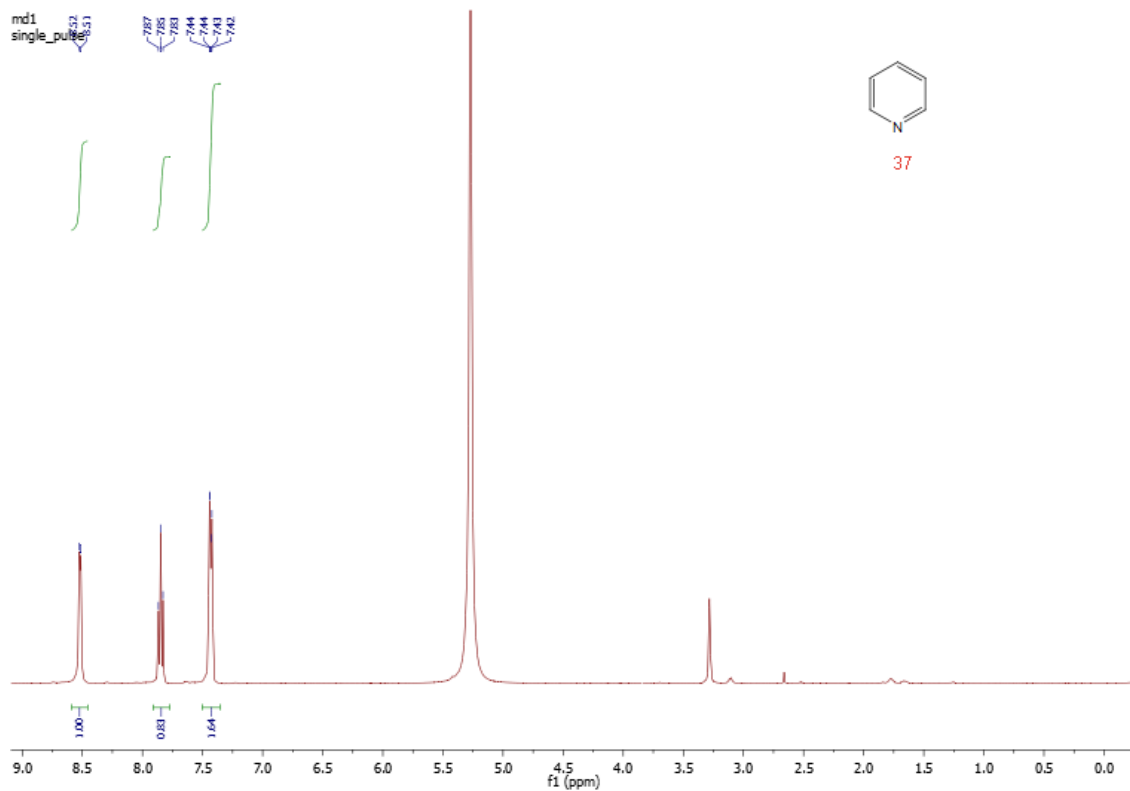


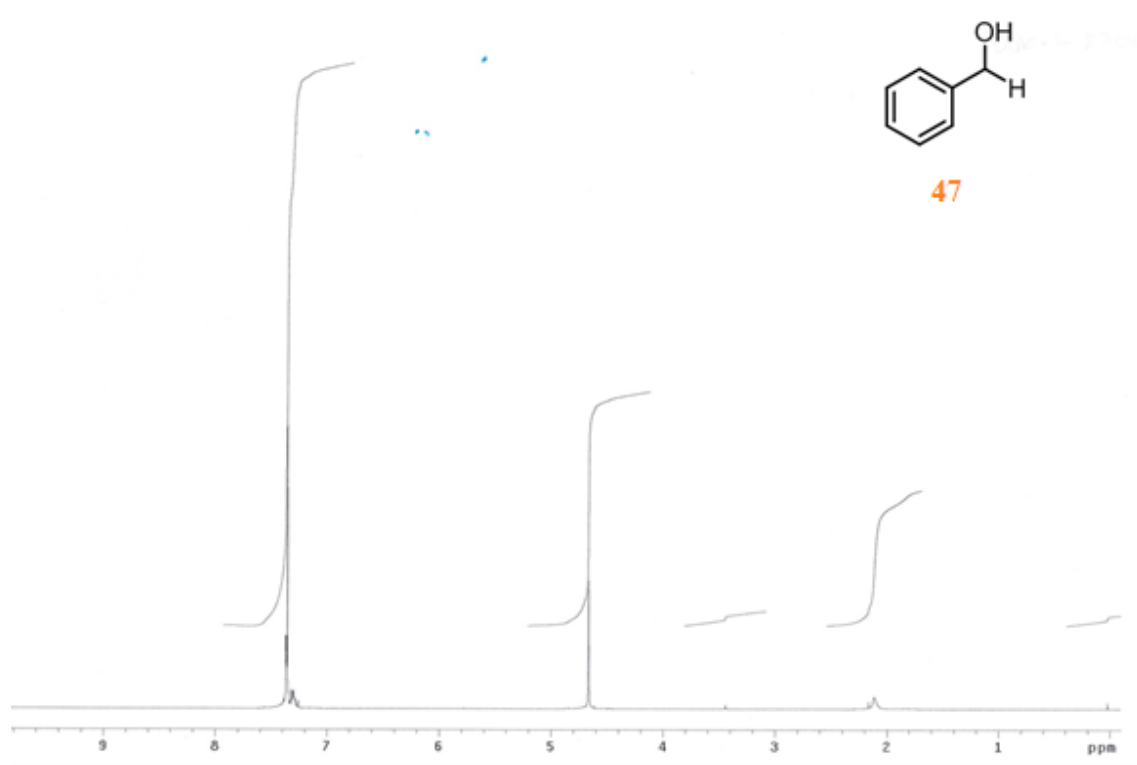
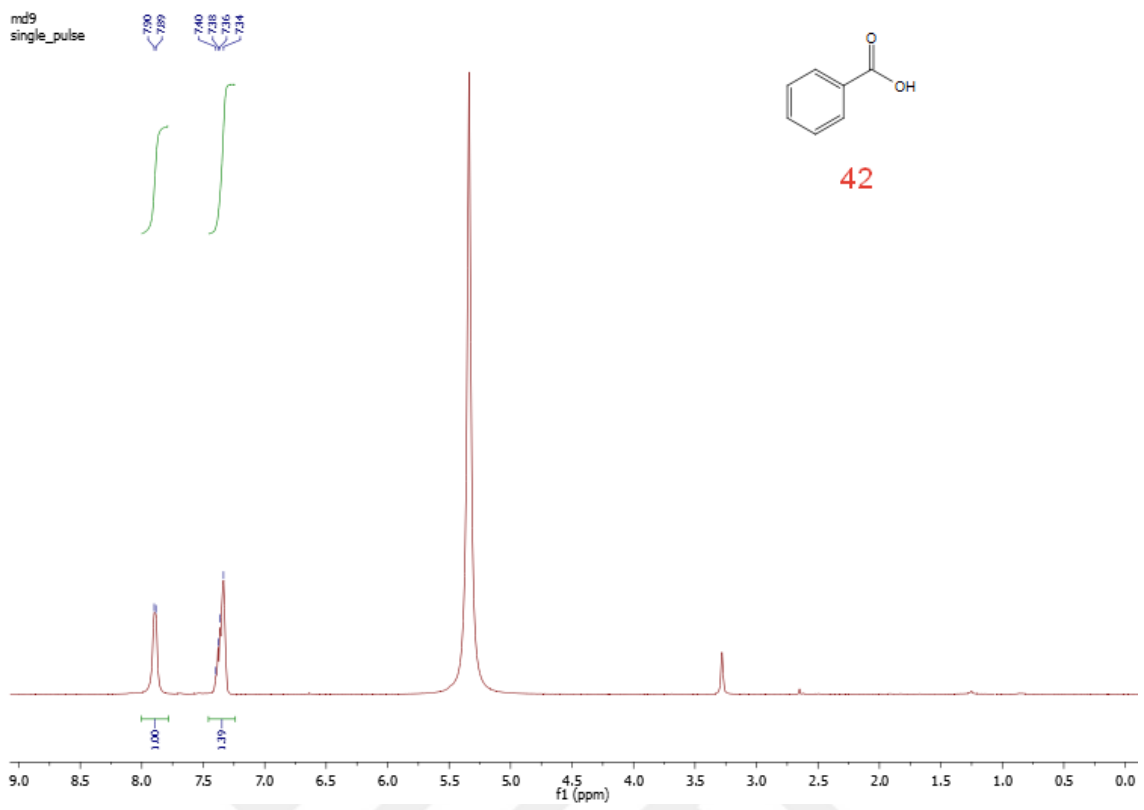


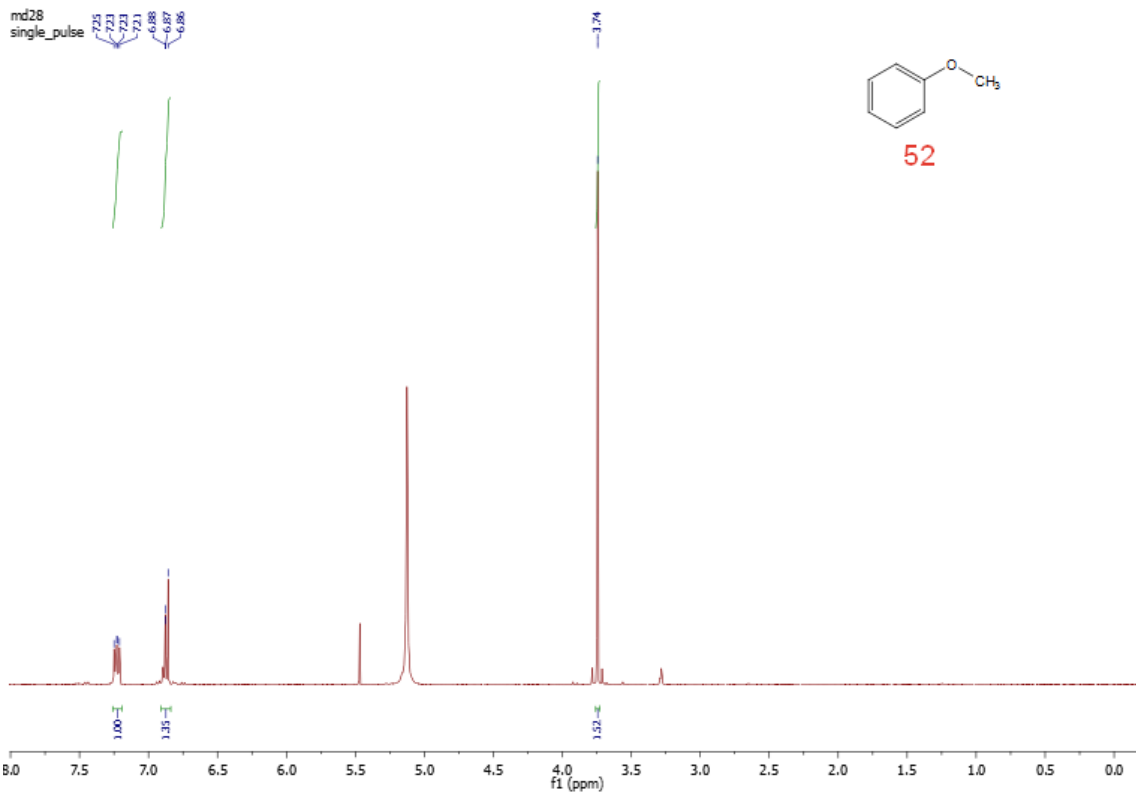
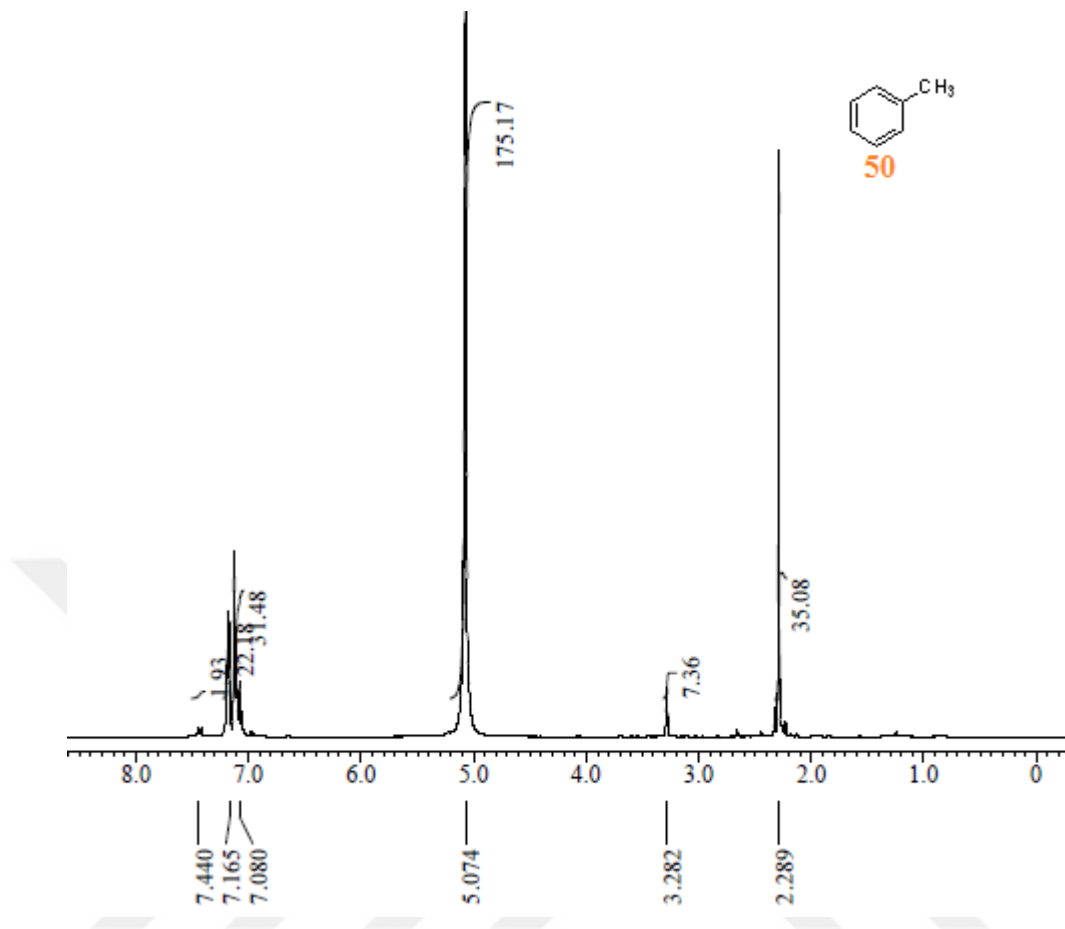


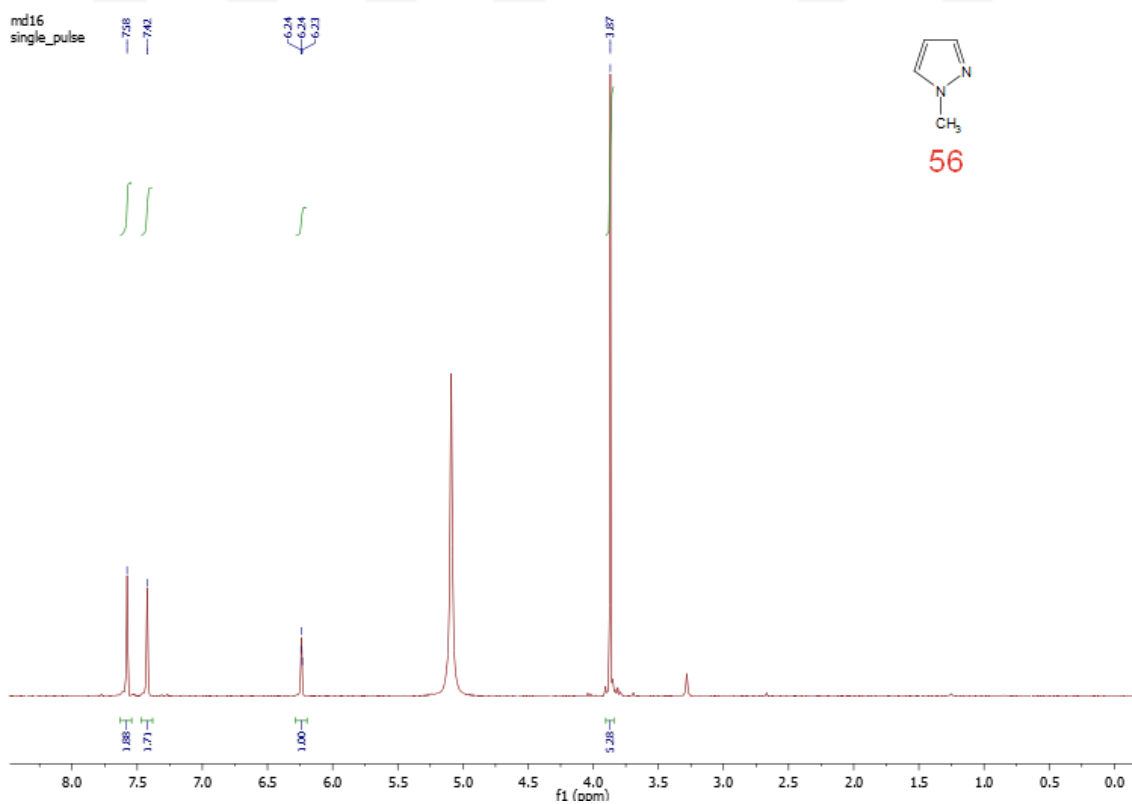
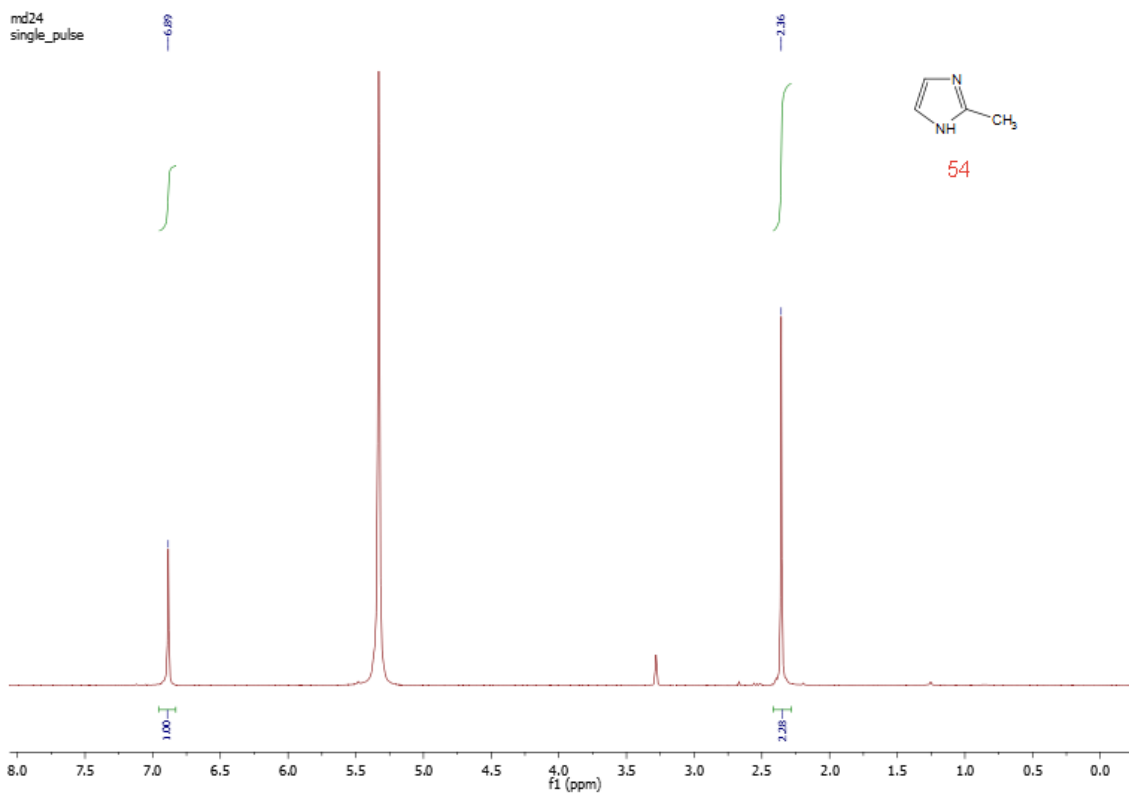
EK-2: DEHALOJENASYON ÜRÜNLERİNİN ¹H NMR SPEKTRUMLARI

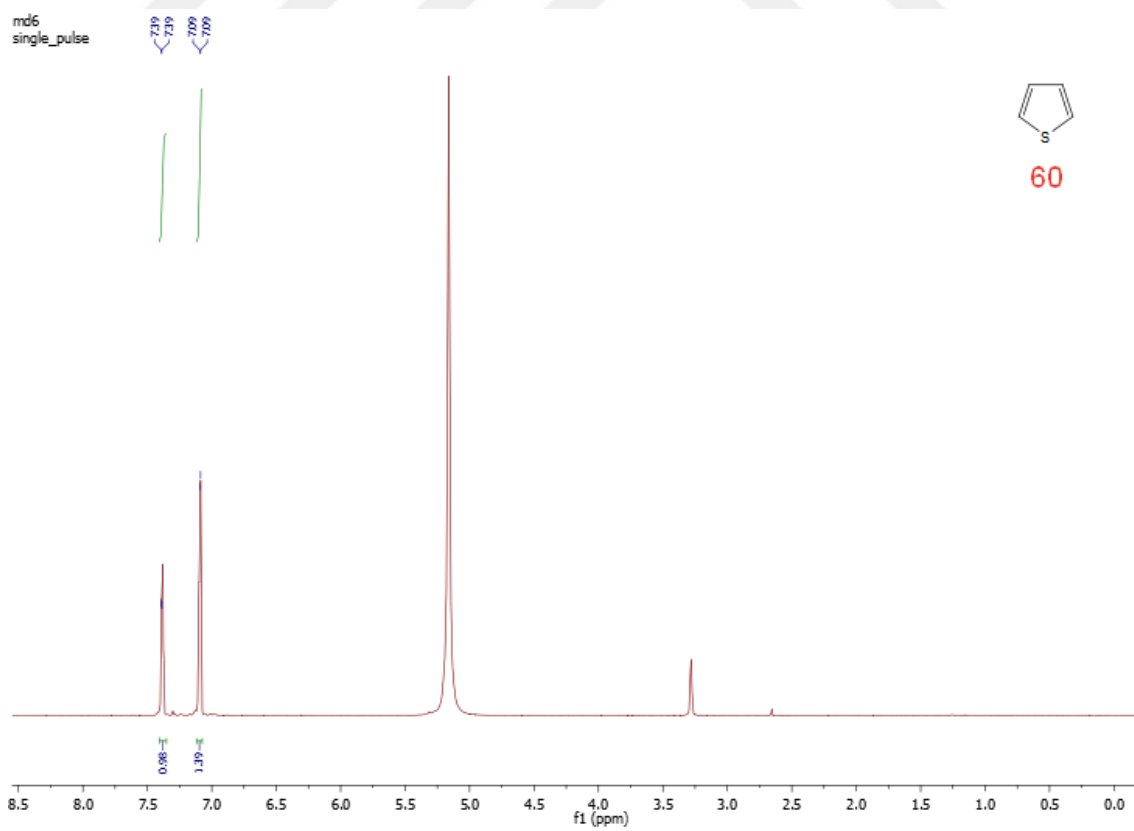
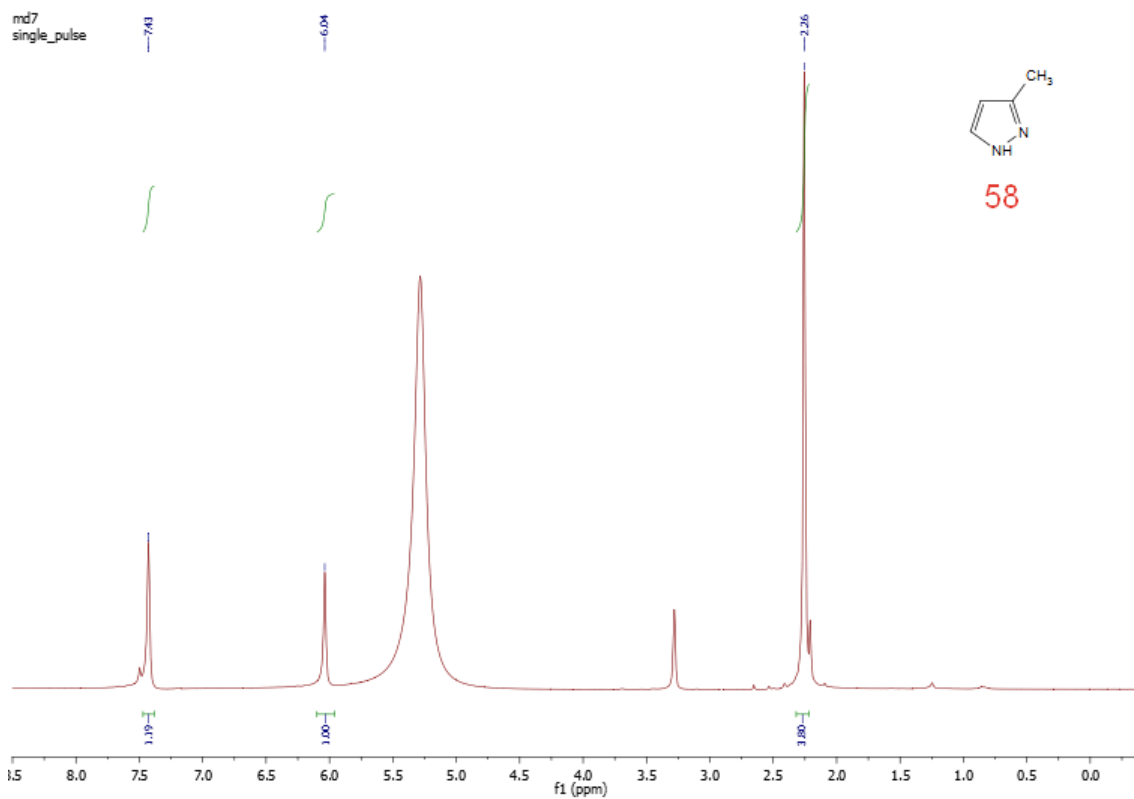












ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : YAZICI, MELİKE
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : BAKIRKÖY / 13.03.1991
Telefon : 0 (534) 857 86 53
E-posta : melike.yazici.91@gmail.com

Eğitim

| Derece | Eğitim Birimi | Mezuniyet tarihi |
|---------------|---|-------------------------|
| Yüksek Lisans | Düzce Üniversitesi - Organik Kimya | 2015 |
| Lisans | Düzce Üniversitesi - Kimya | 2013 |
| Lise | Barbaros Lisesi – Matematik/Fen Bilimleri | 2009 |

İş Deneyimi

| Yıl | Yer | Görev |
|-----------------|--------------------|-----------------------|
| 05.2012-07.2012 | Tüm Ekip İlaç A.Ş. | Stajyer Öğrenci |
| 09.2013-12.2014 | DÜBİT | Kısmi Zamanlı Öğrenci |

Kongre ve Seminerler

| KONGRE ADI | KONGRE TARİHİ | KONU |
|---|----------------------|--|
| 2. Ulusal Organik Kimya Kongresi | 24-26 Eylül 2014 | Moleküler Aren Rutenyum Komplekslerinden Koordinasyon Kafesli Yapıların Dizaynı |
| Trans Mediterranean Colloquium on Heterocyclic Chemistry TRAMECH VIII | 11-15 Kasım 2015 | Eco-Friendly Reduction Of Aromatic Aldehydes With DMAB In The Present Of Pt(0)/TPA@rGO |
| Anatolian Conference on Synthetic Organic Chemistry | 16-19 Mart 2015 | Self Organization of Coordination Cages from (arene)Ru Complexes |

| SEMİNER ADI | SEMİNER TARİHİ | KONU |
|------------------------|-----------------------|--|
| YÜKSEK LİSANS SEMİNERİ | 29 MAYIS 2014 | Dikarboksilat Köprülü Rutenyum Tabanlı Yarı-Sandviç Yapı Bloklarından Koordinasyon Kafesli Yapıların Sentezi |

Projeler

| PROJE NO | PROJE ADI | PROJE SÜRESİ |
|-------------------------|---|---------------------|
| 2014.05.03.275 (BAP) | Yeni Dizayn Edilen Çevre Dostu Heterojen Katalizörlerle Aromatik Aldehit Bileşiklerinin Alkollere İndirgenmesi | 1 Yıl |
| 2015.05.03.333 (BAP) | Yeni Metal Nanokatalizörlerin Dizaynı Alkol Yakıt Pilleri ve Hidrojen Enerjisi Uygulamalarında Kullanılması | 1 Yıl |
| 114Z088 (TÜBİTAK) | Lantanit Şelatlı Altın Nanoparçacıklar Kullanarak Dipikolinik Asidin Orantılı Floresans Yöntemiyle Belirlenmesi | 16 Ay |

Yayımlar

1. "Eco-friendly hydrogenation of aromatic aldehyde compounds by tandem dehydrogenation of dimethylamine-borane in the presence of reduced graphene oxide furnished platinum nanocatalyst ASAP", Haydar Goksu, Yunus Yıldız, Betül Çelik, **Melike Yazıcı**, Benan Kilbas, Fatih Sen, *Catalysis Science & Technology*, DOI: 10.1039/c5cy01462j (2016).

2. "Graphene Oxide Supported Ru/Pd Nanoparticles for Efficiency Dehalogenation of Arylhalides via Ammonia Borane" Haydar Goksu, **Melike Yazıcı**, Benan Kilbas, Fatih Sen, Gönderildi.