



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

KİMYA ANABİLİM DALI

**KİTOSAN/MgAl KATMANLI ÇİFT HİDROKSİT İÇEREN
MİKROKAPSÜLLER ÜZERİNDE DESTEKLENMİŞ NANO
ÖLÇEKLİ PALADYUM KATALİZÖRÜN SENTEZİ VE
MİZOROKİ-HECK REAKSİYONLARINDAKİ
UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Huri Dilruba BİLGİN

DANIŞMAN

Doç. Dr. Talat BARAN

AKSARAY, 2023

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 212305403 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi **Huri Dilruba BİLGİN** tarafından hazırlanan “**KİTOSAN/MgAl KATMANLI ÇİFT HİDROKSİT İÇEREN MİKROKAPSÜLLER ÜZERİNDE DESTEKLENMİŞ NANO ÖLÇEKLİ PALADYUM KATALİZÖRÜN SENTEZİ VE MİZOROKİ-HECK REAKSİYONLARINDAKİ UYGULAMALARI**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Talat Baran

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye: Prof. Dr. Ayfer Menteş

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye: Doç. Dr. Erkan Yılmaz

Erciyes Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 19 / 06 / 2023

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Doç. Dr. Mehmet Ali HİNİS

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu, çalışmamda kullandığım verilerin orijinallliğini ve her türlü intihalden uzak olduğunu beyan ederim.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Huri Dilruba BİLGİN

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmamın konu belirleme aşamasında, araştırılmasında ve tez adımlarının sorunsuz ilerlemesinde desteğini esirgemeyen, zaman zaman kırılan cesaretimi sabrıyla ve hoşgörüsüyle yeniden kazandıran, başarılı çalışmaları ve kararlılığıyla rol modelim olan danışman hocam Doç. Dr. Talat BARAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her adımında yardımcı ve destek olan, vaktini ayıran canım arkadaşım Melike ÇALIŞKAN'a içtenlikle teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince manevi desteklerini her an yanımda hissettiğim, hayattaki en büyük şansım olan aileme ve sabrını benden esirgemeyen biricik eşim Serkan BİLGİN'e teşekkür ederim.

Huri Dilruba BİLGİN
AKSARAY, 2023

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
1. GİRİŞ	1
1.1 Kenetlenme Reaksiyonları	1
1.2 Heck Reaksiyonları	1
1.3 Metal Nanoparçacıklar	4
1.4 Kitosan.....	5
1.5 Tabakalı Çift Hidroksitler	7
1.6 Sentez Yöntemleri	8
1.6.1 İyon değişim yöntemi	8
1.6.2 Birlikte çöktürme yöntemi	9
1.6.3 Hidrotermal yöntem.....	9
2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	10
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	17
3.1 Kullanılan Malzemeler	17
3.2 Kullanılan Cihazlar.....	18
3.2.1 Fourier dönüşümü kızılötesi spektrofotometre (FT-IR)	18
3.2.2 X-ışını kırınımı (XRD)	18
3.2.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDS spektrumları	18
3.2.4 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	18
3.2.5 Nükleer manyetik rezonans spektrofotometre (¹ H NMR, ¹³ C NMR)	19
3.3 MgAl TÇH Sentezi.....	19
3.4 Kitosan-MgAl TÇH Mikro Kapsüllerin Sentezi	19
3.5 Pd Nanoparçacıklarının Kitosan-MgAl TÇH Mikro Kapsüller Üzerinde Üretimi.....	19
3.6 Pd-Kitosan-MgAl TÇH Katalizli Heck Reaksiyonları İçin Genel Sentez Prosedürü.....	20
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	21
4.1 Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu	21
4.1.1 FT-IR analizleri	21
4.1.2 XRD analizleri	22
4.1.3 FE-SEM ve EDS analizleri	23
4.1.4 TEM analizleri	24
4.2 Farklı Aril Halojenürlerin Stiren ile Heck Reaksiyonunda Pd-Kitosan-MgAl TÇH'in Katalitik Rolünün Araştırılması	26
4.3 Pd-Kitosan-MgAl TÇH Nanokatalizörünün Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması	31
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	33
KAYNAKLAR	36
EKLER.....	44
EK A. ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Verileri ve Spektrumları	44
ÖZGEÇMİŞ.....	55

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİTOSAN/MgAl KATMANLI ÇİFT HİDROKSİT İÇEREN MİKROKAPSÜLLER ÜZERİNDE DESTEKLENMİŞ NANO ÖLÇEKLİ PALADYUM KATALİZÖRÜN SENTEZİ VE MİZOROKİ-HECK REAKSİYONLARINDAKİ UYGULAMALARI

Huri Dilruba BİLGİN

**Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Talat BARAN

ÖZET

Bu çalışmada, kitosan-MgAl tabakalı çift hidroksit içeren mikro kapsüller (kitosan-MgAl TÇH) üzerinde paladyum nanopartiküllerin biriktirilmesi ile sürdürülebilir, yeşil, oldukça etkili ve kolayca geri kazanılabilir özelliklere sahip heterojen katalizör sistemi geliştirilmiştir (Pd-kitosan-MgAl TÇH). Geliştirilen Pd-kitosan-MgAl TÇH nanokatalizörünün yapısı, FT-IR, FE-SEM, EDS, TEM ve XRD teknikleri ile aydınlatılmıştır. TEM analizleri Pd-kitosan-MgAl TÇH katalizörünün ortalama partikül boyutunun 6 nm olduğunu göstermiştir. Sentezlenen Pd-kitosan-MgAl TÇH nanokatalizörünün katalitik aktivitesi çapraz bağlama reaksiyonlarında heterojen katalizör olarak araştırılmıştır. Katalitik testler, Pd-kitosan-MgAl TÇH nanokatalizörünün, çeşitli aril halojenürler ile stiren arasındaki Mizoroki-Heck tepkimelerini %90-98 reaksiyon verimleri ile etkili bir şekilde katalizlediği göstermiştir. Ayrıca, heterojen doğası nedeniyle, Pd-kitosan-MgAl TÇH nanokatalizörü basit filtrasyonla reaksiyon ortamından geri kazanılmış ve performansında ve yüzey morfolojisinde önemli bir değişiklik olmaksızın birbirini takip eden 5 çalışmada yeniden kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Tabakalı Çift Hidroksitler, Kitosan, Paladyum, Mizoroki-Heck.

Haziran, 2023; 55 sayfa

M.Sc. THESIS

SYNTHESIS OF NANOSCALE PALLADIUM CATALYST SUPPORTED ON MICROCAPSULES CONTAINING CHITOSAN/MgAl LAYERED DOUBLE HYDROXIDE AND ITS APPLICATIONS IN MIZOROKI-HECK REACTIONS

Huri Dilruba BİLGEN

**Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Talat BARAN

ABSTRACT

In this study, a sustainable, green, highly effective, and easily recoverable heterogeneous catalyst system (Pd-chitosan-MgAl TCH) was developed by depositing palladium nanoparticles onto microcapsules containing chitosan-MgAl layered double hydroxides (chitosan-MgAl LDHs). The structure of the developed Pd-chitosan-MgAl TCH nanocatalyst was illuminated using FT-IR, FE-SEM, EDS, TEM, and XRD techniques. TEM analysis showed that the average particle size of the Pd-chitosan-MgAl TCH catalyst was 6 nm. The catalytic activity of the synthesized Pd-chitosan-MgAl TCH nanocatalyst was investigated as a heterogeneous catalyst in the Mizoroki-Heck cross-coupling reaction. Catalytic tests showed that the Pd-chitosan-MgAl TCH nanocatalyst effectively catalyzed the Mizoroki-Heck reactions between various aryl halides and styrene with reaction yields of 90-98%. Moreover, due to its heterogeneous nature, the Pd-chitosan-MgAl TCH nanocatalyst was successfully recovered from the reaction medium by simple filtration and reused in successive 5 runs with no significant change in its performance and surface morphology.

Keywords: Layered Double Hydroxides, Chitosan, Palladium, Mizoroki-Heck.

June, 2023; 55 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Heck reaksiyonunun genel gösterimi	2
Şekil 1.2. Heck reaksiyonu katalitik çevrimi	4
Şekil 1.3. Kitosanın kimyasal yapısı	6
Şekil 1.4. TÇH'lerin genel kimyasal yapısı	8
Şekil 2.1. Nikel(II) kompleks sentezi	10
Şekil 2.2. NAP-Mg-Pd(0) katalizörü tarafından katalize edilen farklı heteroaril bromürlerin Heck reaksiyonu	10
Şekil 2.3. Pd(C ₆ H ₄ CH=N-Pol)(PhCN)Cl kompleksinin sentez şeması	11
Şekil 2.4. Heterojen Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -TCT-PVA-Pd(0) NP'lerin hazırlanması için genel sentez şeması	12
Şekil 2.5. GO-Fe ₃ O ₄ -Cellulose-Pd katalizörü	12
Şekil 2.6. Pd(II)-AMP-Cell@Al ₂ O ₃ 'nın sentez şeması	13
Şekil 2.7. Pd/MOP-I'nın sentez şeması	14
Şekil 2.8. CL-salen-Pd(II) sentez şeması	14
Şekil 2.9. XH'nın yapısı	15
Şekil 2.10. PNP-SSS katalizörünün hazırlanması	16
Şekil 3.1. Pd-kitosan-MgAl TÇH nanokatalizörün üretim şeması	20
Şekil 4.1. Kitosan-MgAl TÇH (a) ve Pd-kitosan-MgAl TÇH mikro kapsüllerin (b) FT-IR spektrumları	22
Şekil 4.2. Kitosan-MgAl TÇH (a) ve Pd-kitosan-MgAl TÇH mikro kapsüllerin (b) XRD spektrumları	23
Şekil 4.3. MgAl TÇH (a-c), kitosan-MgAl TÇH (d-f) ve Pd-kitosan-MgAl TÇH mikro kapsüllerinin (g-ı) FE-SEM görüntüleri	24
Şekil 4.4. Pd-kitosan-MgAl TÇH mikro kapsüllerin EDS spektrumu	24
Şekil 4.5. Pd-kitosan-MgAl TÇH nanokatalizörünün TEM görüntüleri	25
Şekil 4.6. Pd NP'lerin parçacık boyutu dağılımı	26
Şekil 4.7. Pd-kitosan-MgAl TÇH katalizli 1-bromo-4-nitrobenzenin stiren ile Heck reaksiyonu için uygun parametrelerin belirlenmesi	28
Şekil 4.8. Tekrar kullanılan Pd-kitosan-MgAl TÇH'in analizleri EDS(a), FE-SEM(b) ve TEM (c ve d) analizleri	32
Şekil A.1. (E)-1-metil-4-stirilbenzen'e ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	46
Şekil A.2. (E)-1-metil-3-stirilbenzen'e ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	47
Şekil A.3. (E)-1-metoksi-4-stirilbenzen'e ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	48
Şekil A.4. (E)-1-nitro-4-stirilbenzen'e ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	49
Şekil A.5. (E)-1-nitro-3-stirilbenzen'e ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	50
Şekil A.6. (E)-1,2-difeniletan'e ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	51
Şekil A.7. (E)-4-Stirilbenzonitril'e ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	52
Şekil A.8. (E)-1-stirilnaftalin'e ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	53
Şekil A.9. (E)-1-stirilnaftalin'e ait ¹³ C-NMR spektrumunun genişletilmiş kısmı	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Pd-kitosan-MgAl TÇH tarafından katalize edilen farklı aril halojenürlerin stiren arasındaki Heck reaksiyonu	29
Çizelge 4.2. 4-bromoanisol ve stirenin Heck reaksiyonu için Pd-kitosan-MgAl TÇH'nin nanokatalizörünün katalitik davranışının diğer katalizörlerle karşılaştırılması.....	30



SİMGELER VE KISALTMALAR

Ar-X	Aril Halojenür
CDCl₃	Döterokloroform
CS	Kitosan
Cs₂CO₃	Sezyum Karbonat
DMF	Dimetil Formamit
DMSO	Dimetil Sülfoksit
EDS	Enerji Dağılımı Spektrometresi
EtOH	Etanol
Et₃N	Trietilamin
FE-SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometre
g	Gram
K₂CO₃	Potasyum Karbonat
TÇH	Tabakalı Çift Hidroksit
MNP	Metal Nano Partiküller
NaOH	Sodyum Hidroksit
Na₂CO₃	Sodyum Karbonat
NP	Nano Partikül
PdCl₂	Paladyum(II) Klorür
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı
¹³C NMR	Karbon Çekirdek Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹H NMR	Hidrojen Çekirdek Manyetik Rezonans Spektroskopisi
cm⁻¹	Dalga Sayısı
mg	Miligram
mL	Mililitre
mmol	Milimol
nm	Nanometre
β	Beta
σ	Sigma
°	Derece
°C	Santigrat Derece
%	Yüzde
π	Pi

1. GİRİŞ

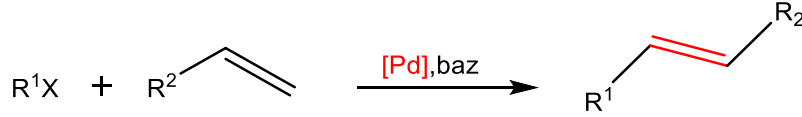
1.1. Kenetlenme Reaksiyonları

Kenetlenme reaksiyonları; iki ya da daha çok organik bileşiğin metal katalizli eşleşmesi olarak tanımlanmaktadır (Bates, 2000). Karbon-karbon bağı oluşum reaksiyonlarının, doğal ürünlerin, aktif bileşiklerin ve yüksek performanslı malzemelerin sentezi dahil olmak üzere çeşitli alanlarda, özellikle ilaç ve kimya endüstrilerinde yaygın olarak kullanılması nedeniyle, evrensel olarak kullanılan bir reaksiyon haline gelmiştir. Periyodik cetveldeki birçok geçiş metali arasında, yalnızca Cu, Pd, Ni, Ag, Fe gibi metaller kenetlenme reaksiyonlarında kullanılmıştır. Kullanılan geçiş metalleri arasında, paladyum metalinin; yan reaksiyonları en aza indirmesi, yükseltgen basamağının 0 ve +2 değerlikte olması, iyi kararlılık ve katalitik performans göstermesinden dolayı, diğer metallere göre daha avantajlı hale gelmiştir. Ayrıca paladyum komplekslerinin hava ve neme karşı duyarsız olmaları ve toksik olmamaları diğer avantajları olarak rapor edilmiştir (Bryan, 2010). Bu özelliklerinden dolayı, paladyum katalizli kenetlenme reaksiyonlarına olan ilgi her geçen gün artmakta ve oldukça güçlü sentetik araçlar olarak kabul edilmektedir. Bu araçlar arasında, yaygın olarak kabul edilen karbon karbon eşleme reaksiyonları olan Kumada, Negishi, Heck-Mizoroki, Sonogashira-Hagihara, Stille ve Suzuki-Miyaura en çok kullanılanlar arasında bulunmaktadır (Astruc, 2007; Knowles ve Whiting, 2007; Heck ve Nolley, 1972; Sonogashira, 2002).

1.2 Heck Reaksiyonları

Bilinen karbon-karbon kenetlenme reaksiyonları arasında, Heck reaksiyonları, olefinler ve aril halojenürler arasında Csp^2-Csp^2 bağları oluşturmak için kullanılan en önemli metodolojilerden biridir. Birbirinden bağımsız olarak çalışan Mizoroki ve Heck, paladyum katalizörü varlığında alkenil ya da aril halojenürler ile alkenlerin kenetlenme reaksiyonu olarak 1970'li yıllarda ilk kez tanımlanmışlardır ve modern organik kimyada epey büyük teknolojik ve bilimsel alâka kazanmıştır (Rezaei vd., 2018).

Heck, Negishi ve Suzuki C-C çapraz kenetleme reaksiyonları üzerine yaptığı çalışmalardan dolayı 2010 yılında Nobel ödülü almıştır (Suzuki, 2011; Gujral vd., 2012).

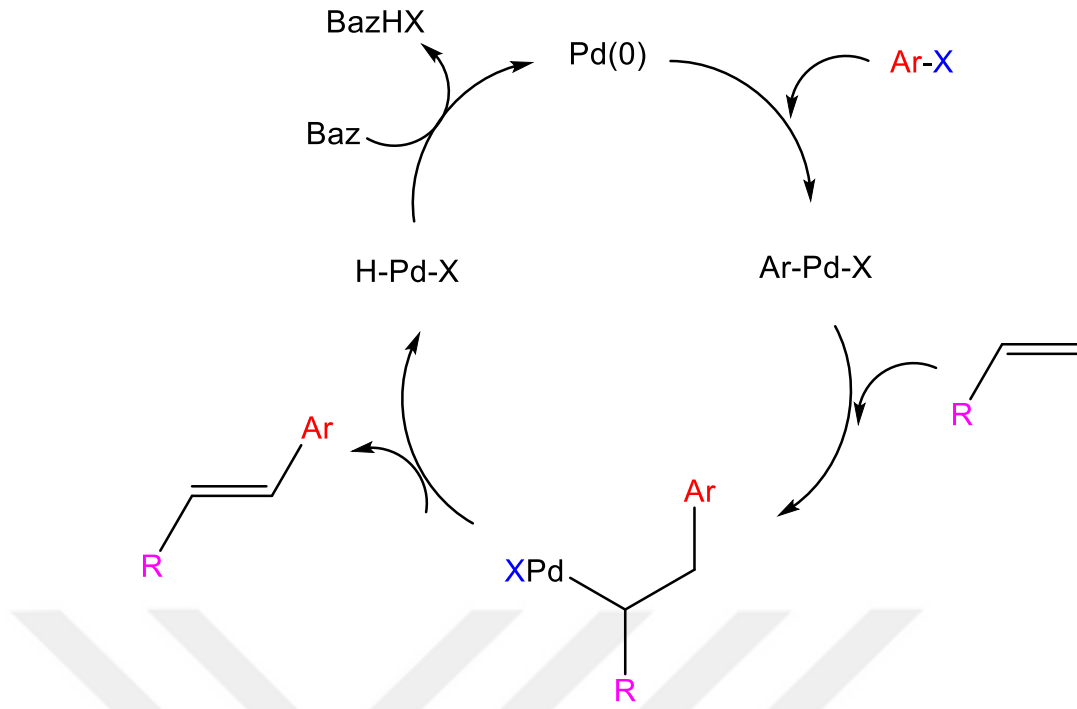


Şekil 1.1. Heck reaksiyonunun genel gösterimi

Heck eşleşme metodunun ürün oluşumu ve reaksiyon hızı; reaksiyon sırasında kullanılan baz, çözücü, ligand ve substratın türü gibi faktörlerden önemli derecede etkilenmektedir. Tercih edilen bazın başlıca görevi kabul görülen mekanizmaya göre; paladyum(II) komplekslerini tekrar oluşturmak ve aktif paladyum(0) nitelikteki ligandlara dönüştürmektir (Brown ve Hii, 1996; Amatore ve Jutand, 2000; Beletskaya ve Cheprakov, 2000). Heck reaksiyonlarında genel olarak K_2CO_3 , Et_3N , Na_2CO_3 , K_3PO_4 , $NaOH$ ve Cs_2CO_3 bazları kullanılmaktadır (Brase ve Meijere, 1998; Olofsson vd., 2000). Ayrıca Heck reaksiyonlarında çözücü olarak sıklıkla toluen, asetonitril, dimetilsülfoksit, tetrahidrofuran, dimetilformamid, 1,4-dioksan, N-metilpirolidon gibi aprotik çözücüler ve tercih edilmektedir. Yine de tercih edilecek olunan baz ve çözücü, kullanılan katalizörün cinsine göre değişiklik gösterdiğinden dolayı reaksiyondan önce test edilerek uygun olan çözücünün ve bazın belirlenmesi gerekmektedir. Heck reaksiyonunda kullanılmakta olan aril veya vinil halojenürler gözden geçirildiğinde reaktivitenin $Cl < Br < I$ sıralaması ile karşılaşılmaktadır ve bu husus C-X bağ ayrışma enerjileri ile uyumlu olmaktadır. Bütün C-C eşleşme metotlarında görüldüğü gibi halojenürler içinde aril veya vinil klorürlerin düşük fiyatlı olmaları ve kolay elde edilebiliyor olmaları bakımından daha çok tercih edilmektedir. Yalnız diğer halojenürlere nazaran C-Cl bağının bağ ayrışma enerjisinin yüksekliği Heck metodu için ilk kademede olan yükseltgen katılma basamağının gerçekleşmesini güçleştirmektedir. Bu sebepten dolayı Heck C-C eşleşme reaksiyonları için vinil ya da klorürleri etkin hale getirebilecek aktif katalizörlerin bulunmasına gereksinim duyulmaktadır (Fitton ve Rick, 1971).

Metal katalizörler, Heck eşleşmesinde önemli bir rol oynarlar. Geleneksel olarak, homojen paladyum-fosfin sistemleri, karbon-karbon eşleşmesi için en yaygın kullanılan ve verimli katalizör olarak kabul edilmiştir (Alisha vd., 2022). Ancak, kullanılan paladyum-fosfin sistemlerinin çoğu pahalıdır, hava ve neme karşı duyarlıdır. Bununla birlikte, reaksiyonlarda tehlikeli organik çözücülerin kullanımı, zahmetli çalışma, katalizör ve katalizör-ürün ayırımıdaki zorluklar gibi birçok dezavantajdan muzdariptirler (Chinchilla ve Nájera, 2007). Ayrıca, mevcut yöntemlerin çoğu homojen katalizör sistemlerine odaklanmıştır. Homojen katalizörler, endüstriyel uygulamada ayırma ve geri dönüşümdeki zorlukları, kısmen düşük katalitik verimleri, metal türlerinin yüksek sızdırmasından dolayı pek fazla tercih edilmezler ve ayrıca reaksiyonlar, oluşan ürününün kontaminasyonu ile sonuçlanabilir. Bu nedenle, heterojen koşullar altında ligandsız Heck birleştirme reaksiyonu için daha yeni, verimli ve uygun tekniklerin geliştirilmesine çok ihtiyaç vardır (Nasrollahzadeh vd., 2015a).

Heck reaksiyonları için kabul gören mekanizmaya ise, katalitik döngü 4 basamakta gerçekleştiğini göstermektedir. Oksidatif katılma basamağı, katalitik döngünün en önemli adımıdır. Bunun nedeni, Pd (0) katalizörünü aktive edebilen elektron veren grupların varlığıdır. Bu basamakta, Pd(0) kompleksi yükseltgenerek vinil, aril veya alkenil halojenürlere katılmakta ve Pd²⁺ ye dönüşmektedir. Yükseltgen katılma olarak adlandırılan bu basamakta; yükseltgenerek aril, vinil veya alkenil halojenürlere, Pd(0) kompleksi katıldığında kare düzlem yapıda cis-R Pd²⁺ XL₂ kompleksi oluşmaktadır. Bir sonraki basamakta ise aril-paladyum, olefinle π -kompleksi oluşturmaktadır. Ardından visinal karbon atomlarından birisi σ - bağı ile paladyuma koordine olmakta ve β -eliminasyon ile paladyum hidrür kompleksi oluşmaktadır. Metalden ürün ayrılmakta ve indirgen ayrılma basamağında ise paladyum hidrür kompleksinden; baz, hidrojen halojenürü kopararak Pd(0)'ı oluşturmakta ve katalitik çevrim bu şekilde devam etmektedir. Bununla birlikte, bu "geleneksel" mekanizma hâlâ tartışılmaktadır ve "gerçek" mekanizma, reaksiyon sırasında kullanılan ligand, baz ve çözücüye bağlı görünmektedir (Crisp, 1998).



Şekil 1.2 Heck Reaksiyonu Katalitik Çevrimi

1.3 Metal Nanoparçacıklar

Kimya, biyoloji ve malzeme bilimi ile disiplinlerarası bir teknoloji olan nanoteknoloji, son zamanlarda elektronik, biyoanalitik ve biyoteknoloji gibi çeşitli alanlarda kullanımı nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Nasrollahzadeh vd., 2015b). Nanoteknolojinin gelişimiyle paralel olarak, çeşitli metal nanoparçacıklarının yapımı, benzersiz özellikleri ve mühendislik, tarım, tıp ve biyomedikal alanlarında potansiyel kullanımları nedeniyle daha hacimli malzemelere göre büyük önem taşımaktadır (Rajan vd., 2015; Nasrollahzadeh vd., 2014; Nasrollahzadeh vd., 2018). Tüm bu uygulama alanlarının yanı sıra, metalik nanoparçacıklar farklı katalitik sistemlerde katalizör olarak kullanılmak için iyi bir adaydır (Baran, 2019). Metalik nanoparçacıkların katalitik performansı genellikle destek malzemelerine bağlıdır. Uygun destek malzemeleri yüzeylerinde metalik nanoparçacıkların üretimi, maliyeti azaltmak, reaksiyon ortamında istenen ürünün kolayca ayrılmasını sağlamak ve katalitik sistemlerde ardışık geri dönüşümler için katalitik aktivitelerini korumak gibi bazı avantajlar sağlayabilir. Bu nedenle, nanoparçacıkların sentezinde destek malzeme seçimi büyük önem taşır.

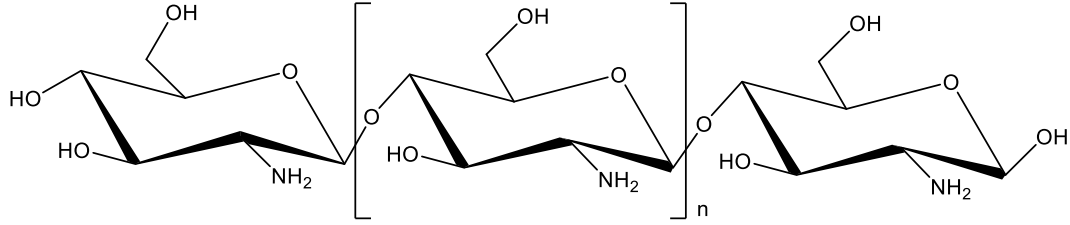
KHeterojen metal katalizörler, sıklıkla uygun katı malzemeler üzerinde metal nanopartiküllerin stabilizasyonu yoluyla üretilir ve heterojen metal katalizörü üretmek için zeolit, kil, silika, metal oksit ve grafen gibi birçok farklı türde malzeme kullanılmıştır (Dohendou vd., 2021; Okumura vd., 2005; Lei vd., 2022).

Bununla birlikte, sürdürülebilir yeşil kimya açısından heterojen metal katalizörleri üretmek için düşük maliyetli, zararsız ve ekolojik olarak iyi huylu yapıya sahip destek malzemelerinin geliştirilmesine olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Bu bağlamda, kullanılan destekler arasında, termal olarak kararlı, çevre dostu ve biyolojik olarak parçalanabilir doğal biyopolimerler veya bunların kompozitleri, sentetik muadillerine kıyasla metalik nanoparçacıklar için üstün destek malzemesidir (Khazaei vd., 2013a). Bu nedenle, son yıllarda araştırmacılar farklı metalik nanoparçacıkların doğal biyopolimerler üzerinde immobilizasyonu için yoğun çaba göstermişlerdir (Khazaei vd., 2013b; Khazaei vd., 2015). Metalik nanoparçacıklar arasında paladyum, sahip olduğu yüksek katalitik performansı nedeniyle, seçici oksidasyon, hidrojenasyon, çapraz eşleştirme reaksiyonları ve nitroarenlerin indirgenmesi gibi çeşitli katalitik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Wang vd., 2015; Karakhanov vd., 2017; Maryami vd., 2017).

1.4 Kitosan

Polisakkaritler, yaşayan organizmalar tarafından doğal olarak üretilen ve monosakkaridlerin ($C_n(H_2O)_n$) tekrarlayan birimlerini içeren sürdürülebilir ve çevre dostu organik biyopolimerlerdir (Ahmad vd., 2015; Olivera vd., 2016; Nasrollahzadeh vd., 2021). Bu açıdan, kitin, kitosan, selüloz, nişasta, pektin, aljinat, guar sakızı, xanthan sakızı, sürdürülebilir ve çevre dostu organik biyopolimerlerin önemli örnekleridir. Bu biyopolimerler arasında, kitosan, balık endüstrisinin bir yan ürünü olup, kitinin deasetilasyonu ile elde edilen ve doğada en bol bulunan biyopolimerlerden biridir. (Dohendou vd., 2021). Kitosan'ın ana monomerik birimi N-glukozamin maddesidir (Marzaioli vd., 2012). Kitosan'ın biyolojik uyumluluk, toksisite olmama, biyolojik olarak parçalanabilirlik, yüksek hidrofiliklik ve geçiş metallerine karşı güçlü çekim gibi çeşitli avantajları vardır (Huai ve Xian, 2004). Bu özellikleri onu mükemmel bir katalizör desteği yapar.

Kitosan'ın metal içeren heterojen katalizörlerin hazırlanmasındaki en önemli avantajlarından biri de modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş formlarda geçiş metal iyonlarını adsorblayabilmesidir (Pan ve Ganguly, 2019). Bu nedenle, kitosan, katalizörlerin sentezinde destek olarak işlev görebilir.



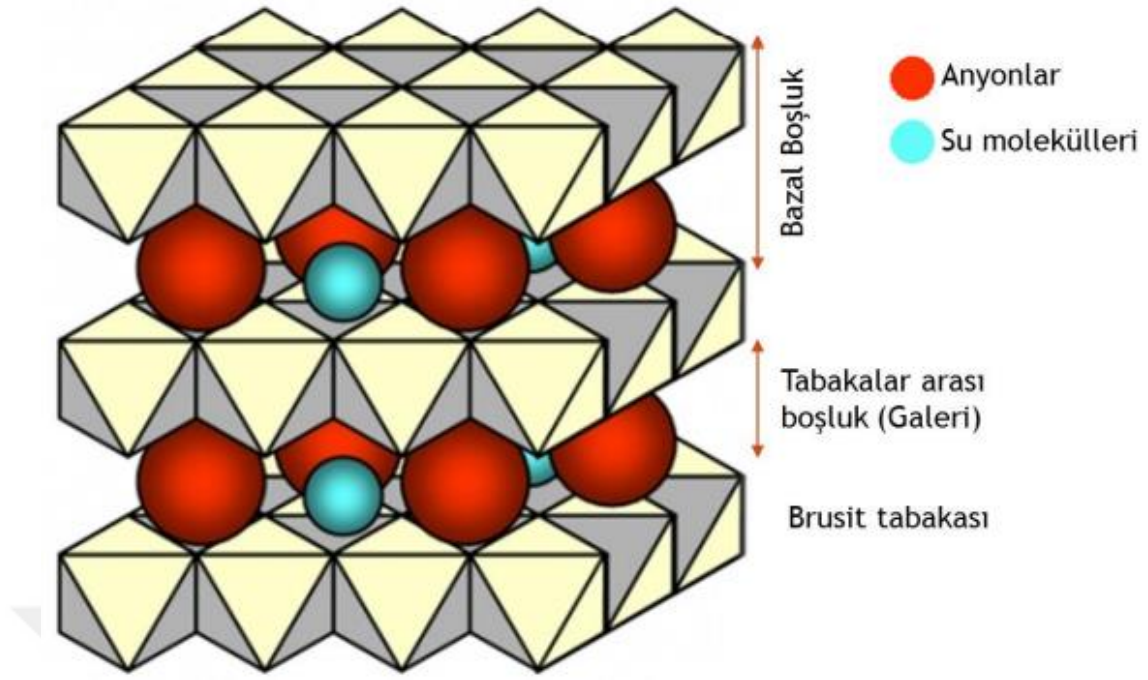
Şekil 1.3. Kitosanın kimyasal yapısı (Singh vd., 2017)

Ayrıca, kitosan omurgasında birçok serbest -NH₂ ve -OH fonksiyonel grubu içerdiğinden, hidrojel mikro küre, kompozit ve jel gibi farklı formlara kolayca dönüştürülebilir (Zheng vd., 2020). Bu formlar arasında, çapraz bağlama ajanlarıyla reaksiyona sokularak elde edilen hidrojel mikro küreler, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, kimyasal stabilite ve farklı moleküllerin adsorpsiyonu veya salınımı için yeteneği sağlar (Karimi vd., 2018; Moreno vd., 2020). Kitosan hidrojel mikro küreler, kitosan çözeltisinin alkali bir sulu çözeltisine (alkol-su) basitçe elde edilirler. Elde edilen bu küresel mikro küreler, basit bir filtrasyonla toplanır ve nötraliteye ulaşana kadar su ile durulanır. Ancak, bu haliyle elde edilen mikro küreler stabil değildirler. Kurutulduklarında ya da asidik bir ortama konulduklarında çözünürler ya da şekillerini kaybederler. Bu nedenler, kitosan zincirlerinin amino grubu veya halkadaki hidroksil grupları aracılığıyla çapraz bağlanması, kitosan mikro küreleri hem stabil hem de düşük pH'lerde çözünmez hale getirir. Kitosan hidrojel mikro küreler, epiklorohidrin veya glutaraldehit gibi çapraz bağlayıcılarla çoğunlukla stabil hale getirilir. Glutaraldehit veya glioksal, kitosan için etkili bir bifonksiyonel çapraz bağlayıcı ajanlar olarak kabul edilirler. Bu aldehitler amino grupları ile kolayca reaksiyona girebilecek yüksek kimyasal işlevselliğine sahip birer aldehittirler. Glutaraldehit veya glioksal molekülleri sahip oldukları her iki uçtaki karbonil grupları vasıtasıyla, kitosanın polimerik zincirlerinin -NH₂ işlevselliği ile kararlı imin bağları (-C = NH) oluşturarak reaksiyona girerler ve oldukça kararlı kitosan mikro küreleri kolayca elde edilmiş olunur (Sargin, 2019). Elde edilen mikro küreler katalizör sistemleri için hem heterojen yapıları ve hem de yüksek stabiliteleri nedeniyle iyi bir destek maddesi

olarak kullanılabilirler. Daha da önemlisi, katalizör destek malzemesi olarak kullanılmak üzere, kitosan birçok farklı organik-inorganik malzemelerle kompozit hale getirilip, kitosan bazlı hidrojel mikro küreleri oluşturula bilinir.

1.5 Tabakalı Çift Hidroksitler (TÇH)

TÇH'ler genel formülü $[M^{+2}_{(1-x)} M^{+3}_x(OH)_2]^{+x} \cdot (A^{-m})_{x/m} \cdot nH_2O$ olan anyonik killer olarak bilinirler. M^{+2} ve M^{+3} sırasıyla 2 ve 3 değerlikli metal katyonlarıdır. X değeri ise $M^{+3}/(M^{+2}+M^{+3})$ molar oranına eşittir ve $0,2 < x < 0,33$ aralığında değerler almaktadır (Yang vd., 2006). A iç tabaka bölgesindeki m çeşitli organik veya anorganik anyondur. (Seron ve Delorme, 2008). TÇH'lerin yük yoğunluğu ve anyon değiştirme kapasiteleri, M^{+2}/M^{+3} oranı ile kontrol edilmektedir. Katmanlardaki ve katmanlar arası anyonlardaki bileşimsel çeşitlilik, TÇH'lerin türlü malzemelerde uygulamaları için kullanılmasına fırsat sunan oldukça önemli bir çeşitliliğe yol açmaktadır (Li ve Duan, 2006). Bunlara ek olarak, TÇH 'ler, geniş bir yüzey alanı, düşük maliyetli, çok iyi bir adsorpsiyon valansı, katmanlı bir yapı ve yüksek anyon değişim kabiliyeti gibi olağanüstü özelliklere sahiptir (Guo vd., 2015). Bu özelliklerinden dolayı, TÇH 'ler süperkapasitörler (Xuan vd., 2019), elektrokimyasal sensörler (Zhan vd., 2016), çevresel kirleticiler için adsorbentler ve fotokatalizörler (Dinari vd., 2016) olarak çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Aynı zamanda asit-baz proseslerinde, temel kimyasalların üretiminde ve redoks proseslerinde katalizör olarak kullanılmaktadır (Centi ve Perathoner, 2008). Daha da önemlisi, TÇH'ler katmanlı yapısı ve yüksek kararlılığı nedeniyle metal katalizör için mükemmel katalizör destek maddeleri olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. (Wang vd., 2018). Ayrıca, kolayca sentezlenebilir olmaları ve sahip oldukları -OH grupları sayesinde kolayca kimyasal olarak modifiye edilebilirler ya da organik/inorganik malzemeler ile çeşitli kompozit yapılar oluşturabilirler. Sahip oldukları bu üstün fiziksel/kimyasal özelliklerinden dolayı iyi bir katalizör destek malzemesi adaydırlar.



Şekil 1.4. TÇH'lerin genel kimyasal yapısı (Goh vd., 2008).

1.6 Sentez Yöntemleri

TÇH'lerin laboratuvarında sentezleri kolay ve ucuzdur (Trifiro vd., 1996). İyon değişimi, hidrotermal yöntem, birlikte çöktürme ve yerinde büyüme sentezi gibi yöntemler ile kolayca sentezlenmektedirler. Literatürde, en çok tercih edilen sentez yöntemlerinden bazıları aşağıda tanımlanmıştır.

1.6.1 İyon değişim yöntemi

İyon değişimi, TÇH 'yi sentezlemek için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Bu yöntem, pozitif yüklü TÇH lamelleri arasına çeşitli türde anyonların interkalasyonu için kullanışlıdır. Bu yöntem, metal katyonları ve anyonların bazik çözeltilerde kararsız olduğu durumlarda, yani birlikte çöktürme yöntemi uygulanamadığında kullanışlıdır (Goh vd., 2008). Genellikle, bu yöntemde, klorür iyonu ya da nitrat destekli TÇH'ler kullanılmaktadır (Rives vd., 2014). Genel olarak, TÇH'lerin anyonlara karşı ilgileri, iyonik çapın azalması ve yük yoğunluklarının artması ile artmaktadır. TÇH'lerin anyon seçiciliği şu sıralamada gerçekleşmektedir; $\text{CO}_3^{-2} > \text{HPO}_4^{-2} > \text{SO}_4^{-2} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ (Miyata, 1983).

Ayrıca, TÇH'lerin karbonat iyonuna karşı anyon değiştirme ilgisinin fazla olmasından dolayı, karbonat iyonu tabakalar arasına kolayca girmektedir. Buna bağlı olarak,

tabaklar arasında bulunan diğ er iyonlarla kolayca yer değıştirebilmektedirler (Ay vd., 2011).

1.6.2 Birlikte     t rme yöntemi

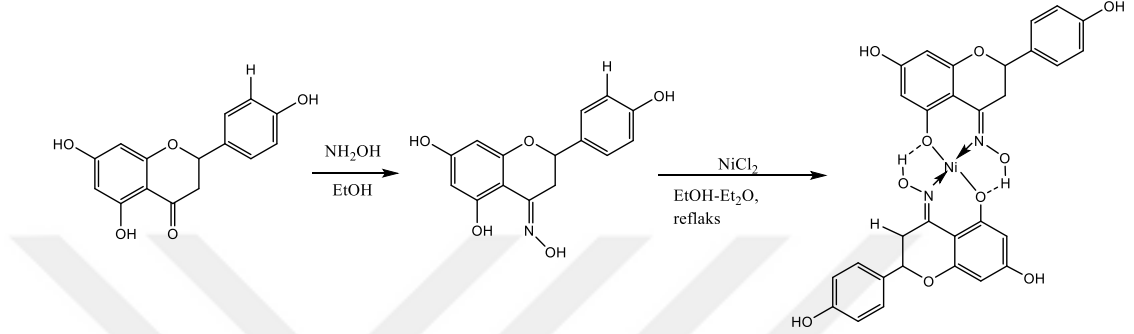
Birlikte    eltme yöntemi, T  H'lerin sentezi için en basit, en popüler ve genel yöntemlerden biri olarak kabul edilir. Bu yöntemde, burada M^{2+} ve M^{3+} tuzlarının sulu    eltileri   nc  olarak kullanılır ve pH değıeri 8-10 arasında bir alkali    elti kullanılarak     t r l r (Ng'etich ve Martincigh, 2021). Daha sonra yıkama ve ardından kurutma işlemi yapılarak T  H'ler sentezlenmektedir. Bu metodun en önemli avantajlarında biri, reaksiyon parametrelerinin (pH, sıcaklık, metalik tuzların konsantrasyonu, anyon türü, alkali    eltisinin konsantrasyonu, vb.) kolayca kontrol edilebilir olmasıdır (Olfs vd., 2009).

1.6.3 Hidrotermal yöntem

Hidrotermal yöntem, T  H'lerin sentezi için kullanılan basit ve  evre dostu diğ er bir yöntemdir. Bu teknik, hidroksit katmanlarında katyonların daha düzgün dağılımına ve daha düzenli kristalit şekillerinin büyümesine yol açan yüksek sıcaklıkta bir hidrotermal işlemi içerir. Genel olarak, ortam sıcaklığında ve basıncında ısıtılan sızdırmaz sulu bir    eltide kimyasal reaksiyonlara ve maddelerin çözünürlüğündeki değıışikliklere dayalı olarak nanokristalleri b y tmek ve sonuç olarak T  H'nin kristalliğ ini ve diğ er özelliklerini geliştirmek için hidrotermal yöntem sıklıkla kullanılır. Yaşlandırma sıcaklığ ını ve reaksiyon süresini kontrol ederek, nano tabakalar, nano elyaflar ve nano kaydırmalar dahil olmak üzere farklı morfolojiler ve nano yapılar elde edilebilir (Li vd., 2017).

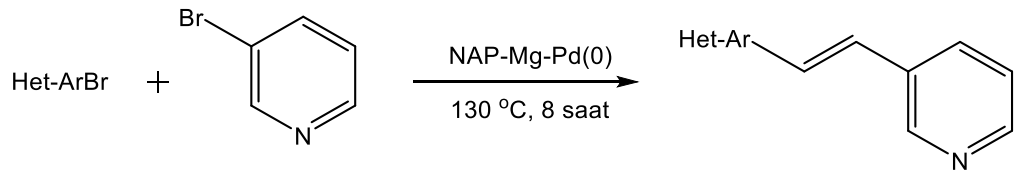
2.LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Song vd. 2017 yılında, yeni bir nikel(II) naringenin-oksim kompleksi tasarlamışlardır ve kompleksin aktivitesini 80 °C de etanol içerisinde Na_2CO_3 bazı varlığında farklı aril halojenür ve farklı alkenler ile kenetlenme reaksiyonunda gerçekleştirmişlerdir. 7-16 saat aralığındaki reaksiyon sürelerinde %70'den , %96 'a varan verimleri rapor etmişlerdir.



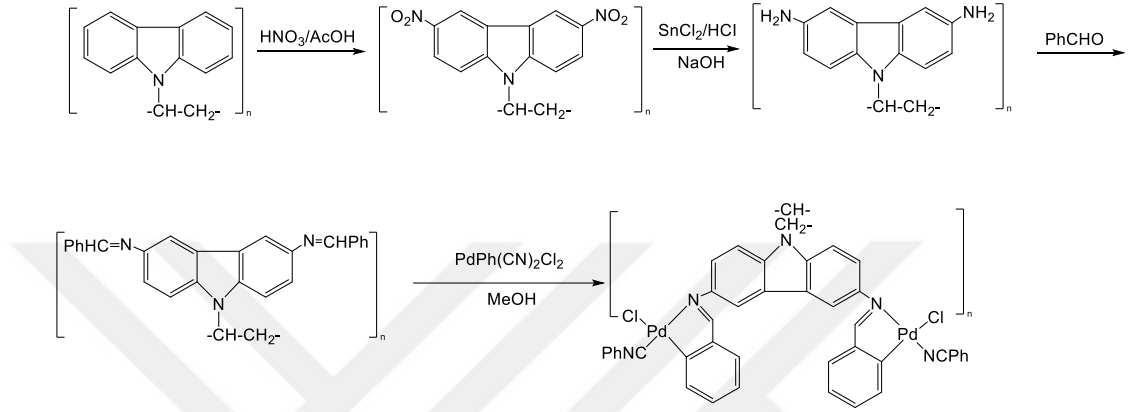
Şekil 2.1. Nikel(II) kompleks sentezi (Song vd., 2017).

Kantam vd. 2013 yılında, nanokristalin magnezyum oksitle üzerinde paladyum(0) stabilize edilmesi (NAP-Mg-Pd(0)) ile yeni bir katalizör sistemi tasarlamışlar ve katalitik performansını farklı heteroaril bromürler ile stiren arasındaki Heck tepkimelerinde araştırmışlardır. Sentezlenen NAP-Mg-Pd(0) katalizörü 130 °C'de 8 saat reaksiyon süresi altında %60-90 reaksiyon verimleri ile çeşitli Heck ürünleri elde etmeyi başarmışlardır. Ayrıca, NAP-Mg-Pd(0) katalizörünün 4 kez yeniden kullanıldığını bulmuşlardır.



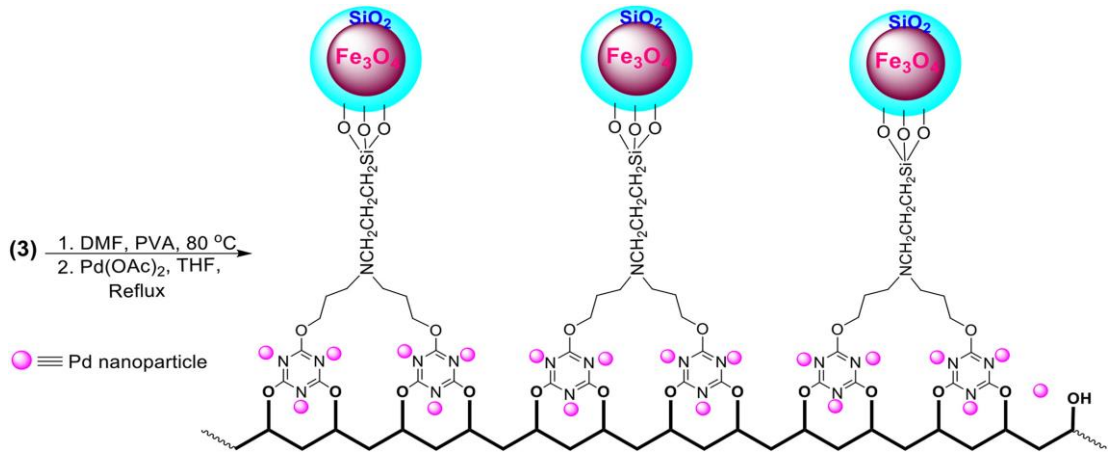
Şekil 2.2. NAP-Mg-Pd(0) katalizörü tarafından katalize edilen farklı heteroaril bromürlerin Heck reaksiyonu (Kantam vd., 2013).

Islam vd. 2010 yılında, katalizör olarak yeni fosfin içermeyen poli(N-vinil karbazol) bazlı paladyum(II) kompleksi ($[Pd(C_6H_4CH=N-Pol)(PhCN)Cl]$) dizayn etmişler ve katalitik rolünü çeşitli aril halojenürlerin terminal alkenlerle Heck reaksiyonunda araştırmışlardır. Yapılan çalışmalar sonunda, $[Pd(C_6H_4CH=N-Pol)(PhCN)Cl]$ kompleksinin Heck reaksiyonlarını 5-10 saat arasında değişen reaksiyon süreleri ve %76-100 reaksiyon verimleri ile katalize ettiğini bildirmişlerdir.



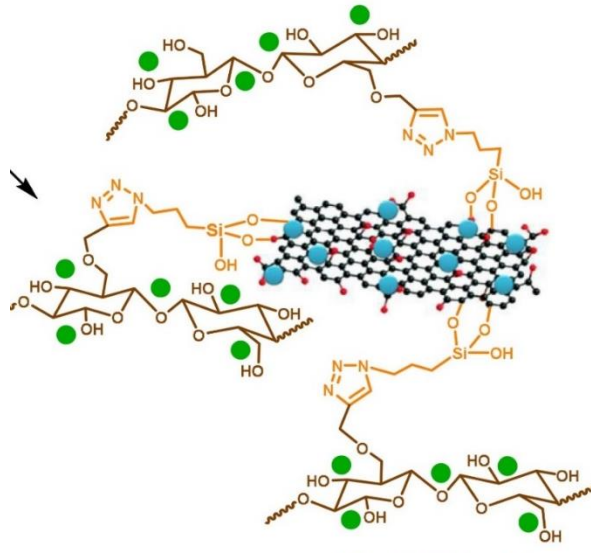
Şekil 2.3. $Pd(C_6H_4CH=N-Pol)(PhCN)Cl$ kompleksinin sentez şeması (Islam vd., 2010a).

Sardarian vd. 2019 yılında, paladyumun polivinil alkolle işlevselleştirilmiş $Fe_3O_4@SiO_2$ nanosferlerin koordine edilmesiyle yeni bir heterojen organometalik katalizör sentezlemişler ($Fe_3O_4@SiO_2-TCT-PVA-Pd(0)$) ve yapısını XRD, XPS, FT-IR, TG gibi farklı tekniklerle aydınlatmışlardır. Geliştirilen $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-PVA-Pd(0)$ aktivitesi n-butil akrilat/stiren ile farklı aril halojenürlerin Heck reaksiyonlarında test etmişler ve 2 ile 24 saat arasında değişen reaksiyon süreleri altında %95'e varan reaksiyon verimleri elde etmişlerdir.



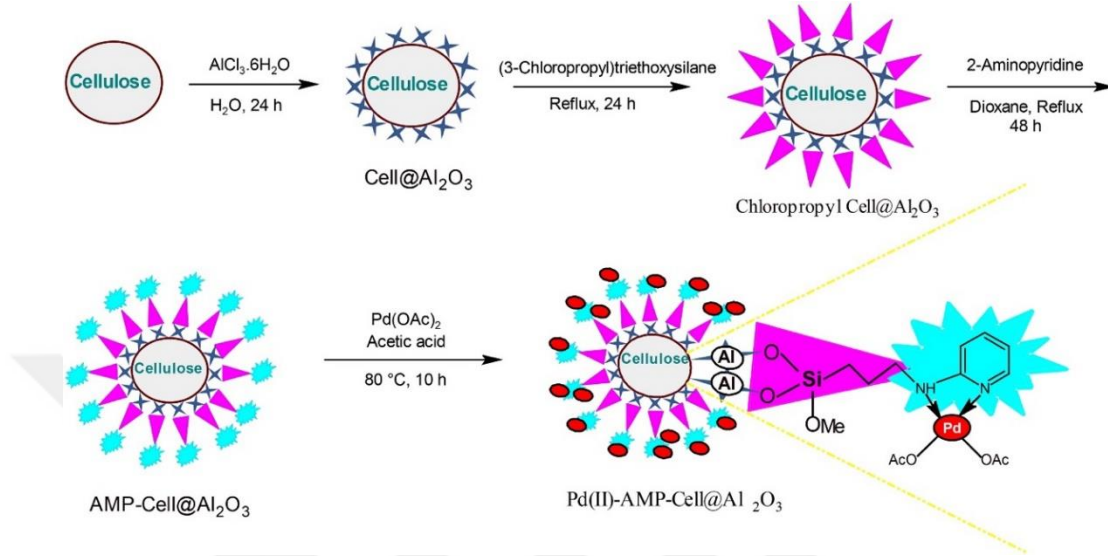
Şekil 2.4. Heterojen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-PVA-Pd(0)}$ NP'lerin hazırlanması için genel sentez şeması (Sardarian vd., 2019).

Niakan vd. 2021 yılında, selüloz ile modifiye edilmiş manyetit-grafen oksit nanokompozitini, klik reaksiyonu ile hazırlamış ve indirgeyici ajan kullanılmadan paladyum (Pd) nanoparçacıklarını üzerinde immobilizasyonu başarmışlardır ($\text{GO-Fe}_3\text{O}_4\text{-Cellulose-Pd}$). Sentezlenen destek materyalinin Pd nanoparçacıklarının düzgün dağılımını ve katalizöre manyetik ayırma kolaylığı sağladığını rapor etmişlerdir. Yapılan, katalitik aktivite çalışmaları, $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4\text{-Cellulose-Pd}$ katalizörünün çeşitli aril halojenürler ile alkenler arasındaki Heck tepkimesinde yüksek aktivite gösterdiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca katalizörün 8 kez kullanıldığını bildirmişlerdir.



Şekil 2.5. $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4\text{-Cellulose-Pd}$ katalizörü (Niakan vd., 2021).

Mhaldar vd., (2020) 2-aminopiridin'in kloropropil ile modifiye edilmiş selüloz-alümina üzerinde kovalent aşılması yoluyla Pd(II)-AMP-Cell@Al₂O₃ katalizörünü sentezlemişler ve katalitik aktivitesini Heck reaksiyonlarında araştırmışlar ve sentezledikleri katalizörün 5 kez kullanılabileceğini göstermişlerdir.



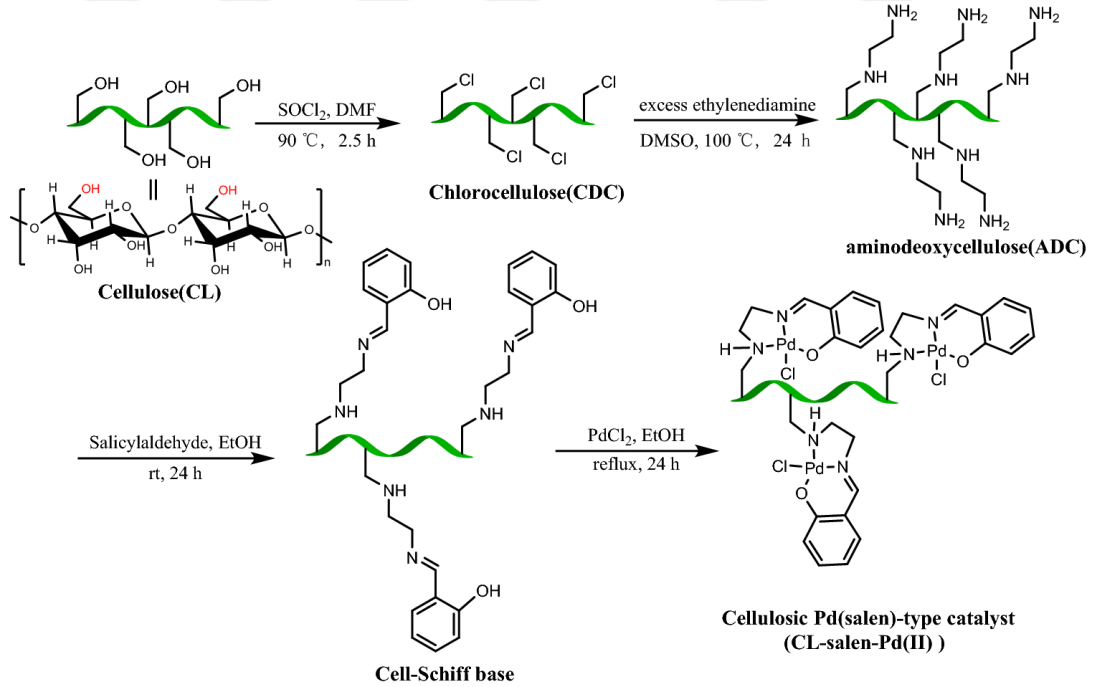
Şekil 2.6. Pd(II)-AMP-Cell@Al₂O₃'nın sentez şeması (Mhaldar vd., 2020).

Ding vd., (2019) mezo-makro gözenekli yapıya sahip organik polimer destekli paladyum nano-katalizörünü iyon değişimi yaklaşımı kullanılarak geliştirmişlerdir (Pd/MOP-I). Katalitik davranışı çeşitli aril halojenürlerin stirenle olan Heck tepkimelerinde araştırmışlardır. 6 saat ile 24 saat arasındaki reaksiyon süreleri ile % 0-90 değişen reaksiyon verimleri ile Heck reaksiyonlarının katalizlendiğini göstermişlerdir.



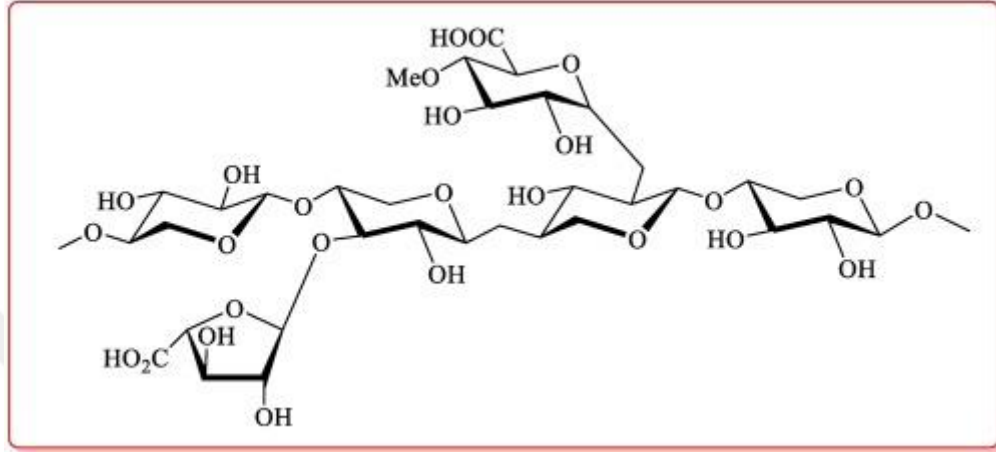
Şekil 2.7. Pd/MOP-I'nin sentez şeması (Ding vd., 2019).

Sun vd. 2020 yılında, geri dönüştürülebilir selüloz destekli Pd(salen) katalizörünü sentezlemişler (CL-salen-Pd(II)) ve yapısını FT-IR, SEM, TEM, XPS, ICP-AES ve TG analizleri kullanarak aydınlatmışlardır. CL-salen-Pd(II) katalizörünün çeşitli Heck ürünlerini %99'a varan reaksiyon verimleri ile başarıyla ürettiğini bildirmişlerdir.



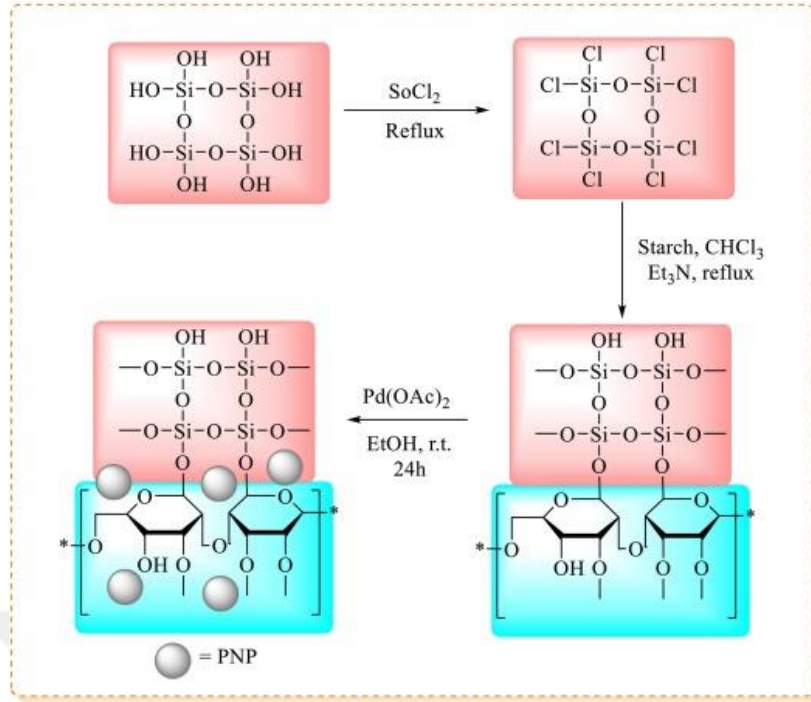
Şekil 2.8. CL-salen-Pd(II) sentez şeması (Sun vd., 2020).

Chen vd. 2014, yılında paladyum nanoparçacıkları (Pd NP'ler), destek olarak ksilan tipi hemiselüloz (XH) kullanılarak başarıyla hazırlamışlar ve katalizörün morfolojisi, bileşimi ve termal kararlılığı TEM, XPS, XRD, FT-IR ve TGA analizleri ile incelenmişlerdir. Sentezlenen katalizörün Heck reaksiyonlarında yüksek aktive gösterdiğini ve 6 kez tekrar kullanılabileceğini rapor etmişlerdir.



Şekil 2.9. XH'nın yapısı (Chen vd., 2014).

Khalafi-Nezhad ve Panahi 2011 yılında, Heck reaksiyonları için Pd nanoparçacıklarının, silika-nişasta substratı (PNP-SSS) üzerinde immobilizasyonu ile yeni bir katalizör sistemi tasarlamışlardır. Yapılan katalitik çalışmalar 1.5 ile 12 saat reaksiyon süreleri ile %55-95 arasında değişen reaksiyon verimleri ile Heck ürünlerini ürettiğini göstermiştir. Ayrıca, katalizörün geri dönüştürülebilirlik testleri, katalitik aktivitesinde önemli bir azalma olmaksızın reaksiyonda altı defa kadar kullanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 2.10. PNP-SSS katalizörünün hazırlanması (Khalafi-Nezhad ve Panahi, 2011).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Kullanılan Malzemeler

Magnezyum nitrat hegzahidrat $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$

Alüminyum nitrat nano hidrat $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$

Sodyum hidroksit (NaOH)

Kitosan

Stiren

Glioksal

Paladyum klorür (PdCl_2)

Potasyum karbonat (K_2CO_3)

Sodyum karbonat (Na_2CO_3)

Sezyum karbonat (Cs_2CO_3)

Trietilenamin (Et_3N)

Potasyum hidroksit (KOH)

Aril halojenürler

Toluen

Etanol (Et-OH)

Diklorometan (CH_2Cl_2)

Dimetilsülfoksit (DMSO)

Dimetilformamid (DMF)

1-Brom-4-Nitrobenzen

4-iyodoanisol

4- iyodotoluen

1-bromo-3-nitrobenzen

Bromobenzen

1-bromonaftalin

4-bromoanisol

Kullanılan tüm kimyasal malzemeler Sigma Aldrich Chemical Co.'dan satın alındı

3.1 Kullanılan Cihazlar

3.2.1 Fourier dönüşümü kızılötesi spektrofotometre (FT-IR)

Kitosan-MgAl TÇH ve Pd-kitosan-MgAl TÇH mikro kapsüllerin ATR-FT-IR spektrumları hidrojel kapsüller Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrofotometre ile kaydedildi.

3.2.2 X-ışını kırınımı (XRD)

Kitosan-MgAl TÇH ve Pd-kitosan-MgAl TÇH mikro kapsüllerin XRD diyagramları Rigaku akıllı laboratuvar sistemi tarafından elde edildi.

3.2.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDS spektrumları

MgAl TÇH, kitosan-MgAl TÇH ve Pd-kitosan-MgAl TÇH mikro kapsüllerin FE-SEM-EDS görüntüleri QUANTA-FEG 250 ESEM-EDAX-Metek kullanılarak kaydedildi.

3.2.4 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Pd-kitosan-MgAl TÇH mikro kapsüllerin TEM görüntüleri Zeiss Sigma 300 ile alındı.

3.2.5 Nükleer manyetik rezonans spektrofotometre (^1H NMR, ^{13}C NMR)

Heck ürünlerinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR analizleri, Bruker Avance III 400 MHz spektrometre tarafından çözücü olarak CDCl_3 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3 MgAl TÇH Sentezi

MgAl TÇH sentezi birlikte çökeltme yöntemiyle gerçekleştirildi. 0,03 mol $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0,01 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 'nın oda sıcaklığında 50 mL su içerisinde çözünmesi sağlandı. Daha sonra, 0,1 mol NaOH (50 mL) çözeltisi reaksiyon ortamında damla damla damlatıldı ve pH değeri 10'a ayarlandı. Elde edilen karışım 80 °C'de 12 saat ısıtıldı. Son olarak elde edilen MgAl TÇH'ler süzüldü, bol suyla durulandı ve 80 °C'de kurutuldu.

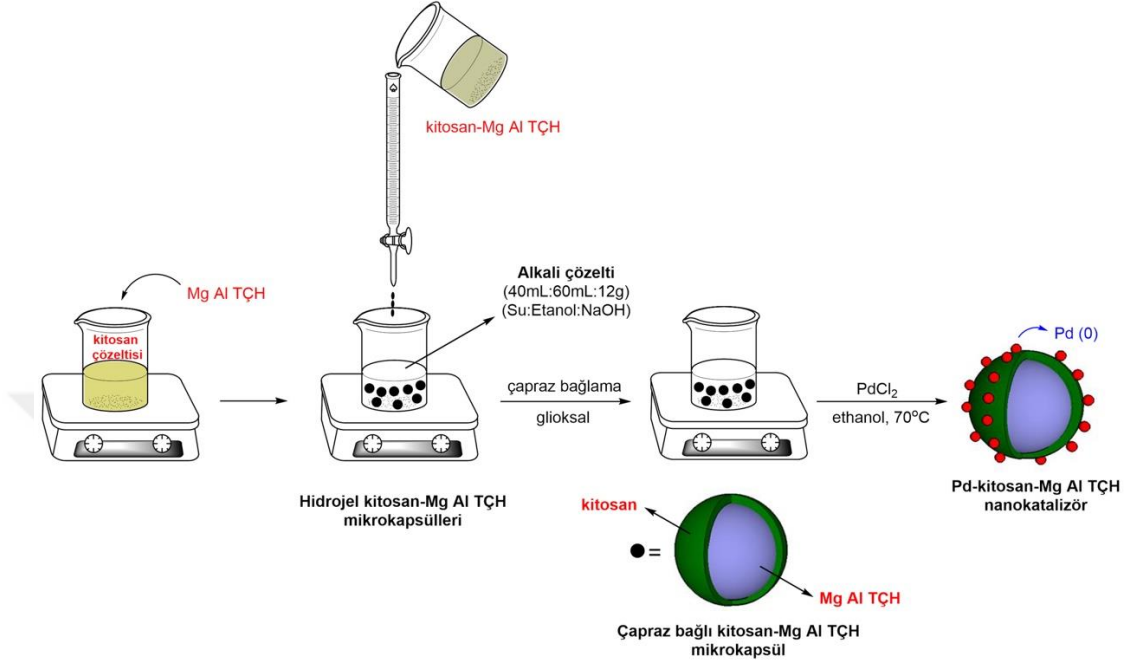
3.4 Kitosan-MgAl TÇH Mikro Kapsüllerin Sentezi

2 g kitosanın 100 mL asetik asit çözeltisi (hacimce %2 asit) içerisinde oda sıcaklığında çözülmesi sağlandı. Daha sonra, hazırlanan 2 g MgAl TÇH reaksiyon karışımına ilave edildi ve homojen bir karışım elde etmek için oda sıcaklığında 1 saat süreyle karıştırıldı. Elde edilen karışım, su (40 mL), etanol (60 mL) ve NaOH (12 g) içeren bazik çözeltiye damlatılarak kitosan-MgAl TÇH hidrojel kapsülleri elde edildi. Daha sonra, elde edilen kitosan-MgAl TÇH hidrojel kapsülleri filtrasyon ile toplandı ve saf su ile yıkandıktan sonra, 5 mL glioksal ve 50 mL etanol içeren çözücü içerisinde 6 saat 70 °C'de ısıtılarak çapraz bağlanma işlemi gerçekleştirildi. Son olarak çapraz bağlı kitosan-MgAl TÇH mikro kapsülleri basit süzme yoluyla toplandı, su ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu.

3.5 Pd Nanoparçacıklarının Kitosan-MgAl TÇH Mikro Kapsüller Üzerinde Üretimi (Pd-Kitosan-MgAl TÇH)

Herhangi bir toksik indirgenme ajanı kullanılmadan Pd NP' lerin üretimi gerçekleştirilmiştir. 1,5 g hazırlanan kitosan-MgAl TÇH mikrokapsülleri ve 0,2 g PdCl_2 40 mL etanol içerisine alınıp, 70 °C'de 3 saat reflaks edilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca, reaksiyon çözeltisinin renginin siyaha döndüğü gözlenmiştir.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra, Pd-kitosan-MgAl TÇH mikro kapsüllerin basit filtrasyon ile kolayca reaksiyon ortamında toplanmış ve sırası ile su, etanol ile yıkandıktan sonra 70 °C'de kurutulmuştur.



Şekil 3.1. Pd-kitosan-MgAl TÇH nanokatalizörün üretim şeması

3.6 Pd-Kitosan-MgAl TÇH Katalizli Heck Reaksiyonları İçin Genel Sentez Prosedürü

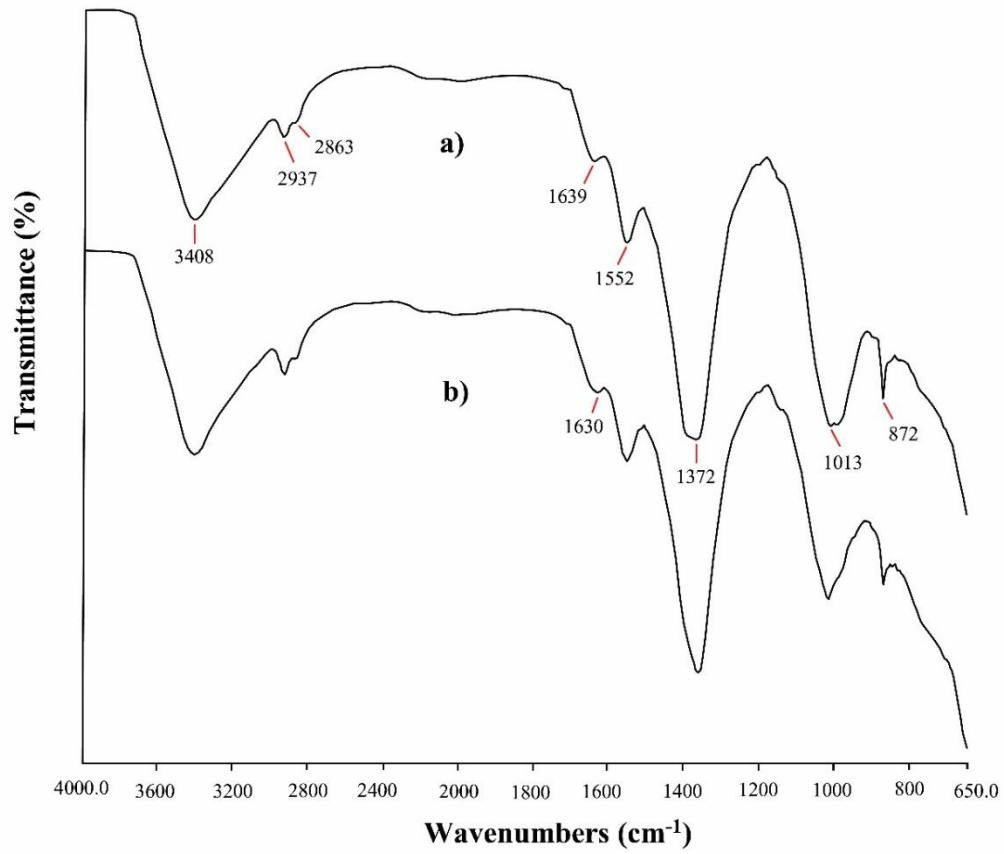
1,0 mmol aril halojenür, 1,5 mmol stiren, 40 mg Pd-kitosan-MgAl TÇH nanokatalizörü, 2,0 mmol Na_2CO_3 ve 3 mL DMF bir Schlenk tüpüne aktarıldı ve elde edilen çözelti 120 °C'de karıştırıldı. Reaksiyon ilerleyişi TLC ile takip edildi. Heck reaksiyonu sonunda, Pd-kitosan-MgAl TÇH nanokatalizörü reaksiyon ortamından basit filtrasyon ile geri kazanıldı ve reaksiyon karışım CH_2Cl_2 :su ile ekstrakte edildi. Heck reaksiyon ürünlerini içeren organik faz evaporatör ile buharlaştırıldı ve elde edilen ürünler kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Son olarak elde edilen Heck ürünleri ^1H NMR ve ^{13}C NMR ile karakterize edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

4.1.1 FT-IR analizleri

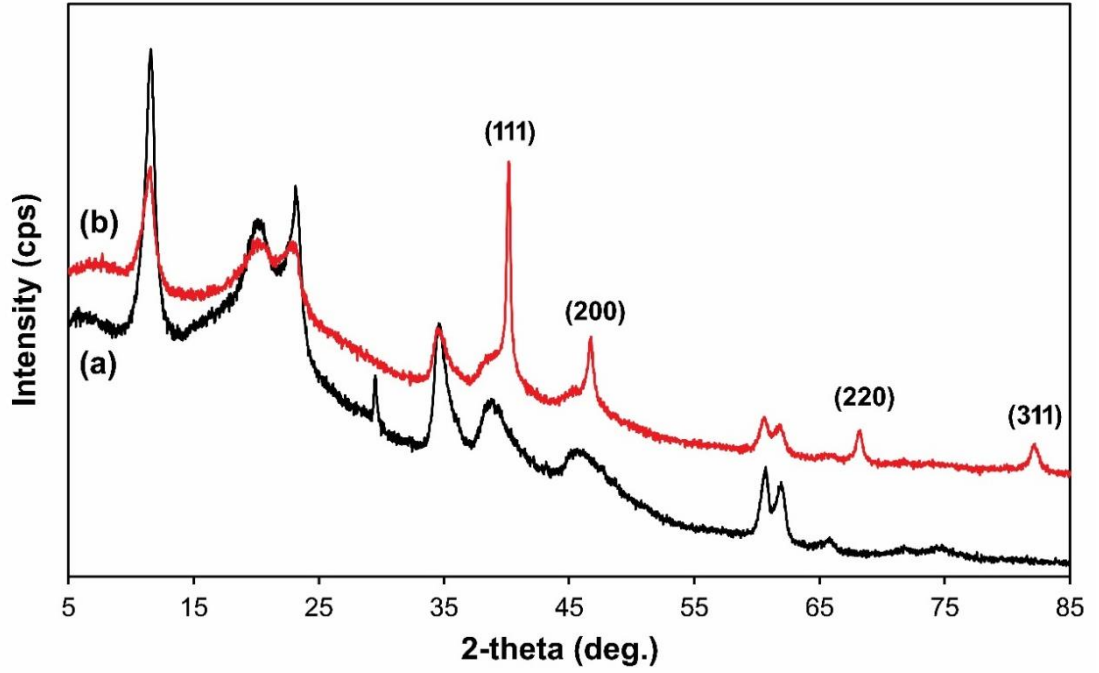
Kitosan-MgAl TÇH ve Pd-kitosan-MgAl TÇH mikro kapsüllerin FT-IR spektrumları Şekil 4.1’de verilmiştir. Kitosan-MgAl TÇH spektrumu incelendiğinde, 3408 cm^{-1} , $2937\text{-}2863\text{ cm}^{-1}$, 1552 cm^{-1} ve 1013 cm^{-1} ’de keskin pikler gözlenmiş ve bu pikler kitosanın N–H–O–H, C–H, amid II ve C–O–C germe titreşimlerine atfedilmiştir (Ospina vd., 2015; Kamel vd., 2017). Ayrıca, 1372 cm^{-1} ve 872 cm^{-1} ’de gözlenen keskin pikler ise MgAl TÇH karbonatının esneme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Shan vd., 2015). Daha da önemlisi, imin bantlarına atfedilen ve 1639 cm^{-1} yeni bir pikin gözlemlenmesi, kitosan ve MgAl TÇH arasında gerçekleştirilen kondenzasyon reaksiyonunun başarıyla gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Pd-kitosan-MgAl TÇH’nin FT-IR spektrumu incelendiğinde ise, spektrumun desteğine (Kitosan-MgAl TÇH) benzemekle birlikte imin bantlarının 1639 cm^{-1} ’den 1630 cm^{-1} ’e kaydığı gözlemlenmektedir. Bu kayma, paladyum iyonlarının kitosan-MgAl TÇH ’nin imin azotları ile güçlü etkileşimi ile açıklanabilir.



Şekil 4.1. Kitosan-MgAl TÇH (a) ve Pd-kitosan-MgAl TÇH mikro kapsüllerin (b) FT-IR spektrumları.

4.1.2 XRD analizleri

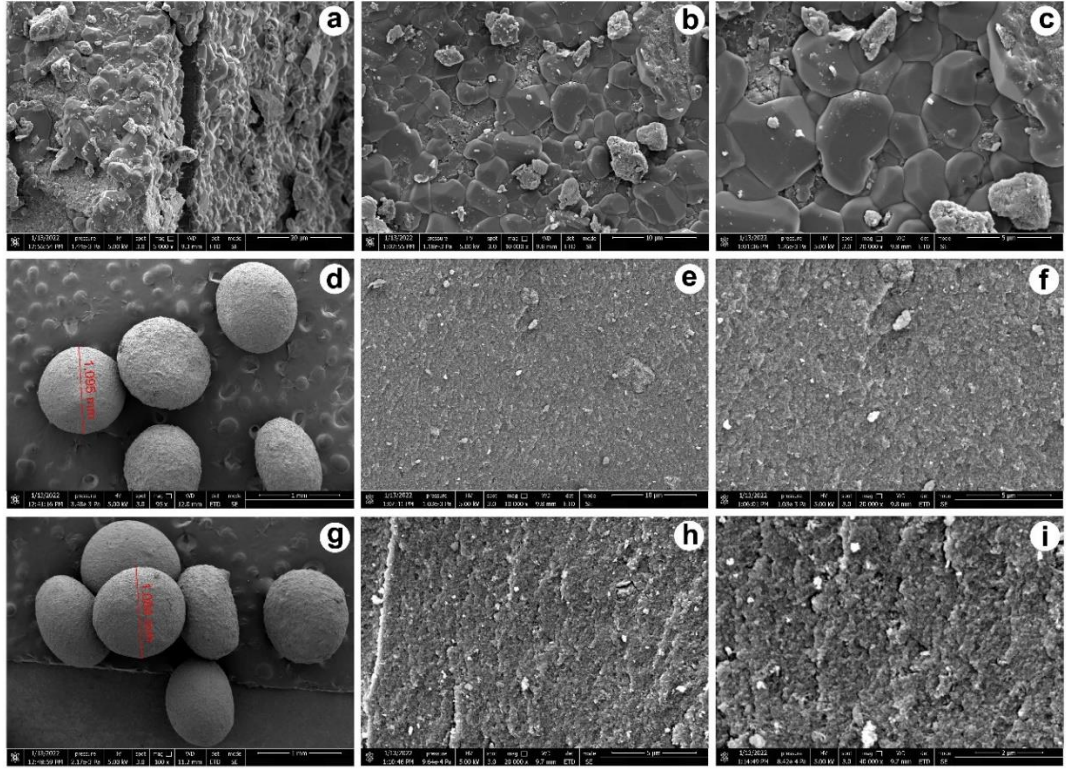
Şekil 4.2, kitosan-MgAl TÇH ve Pd-kitosan-MgAl TÇH mikro kapsüllerin XRD modellerini göstermektedir. Kitosan-MgAl TÇH spektrumu, 11.57° , 23.15° , 34.57° , 39.35° , 46.15° , 60.70° ve 62.01° de 7 kırınım tepe noktası ortaya çıkmıştır. Bu pikler kitosan-MgAl TÇH 'nin (003), (006), (009), (015), (018), (110) ve (113) düzlemlerine atfedilmektedir (Deng vd., 2015; Pourfaraj vd., 2017). Ayrıca, 28.11° 'de ki zayıf pik, Al ve hidroksit iyonları arasındaki yan reaksiyondan kaynaklanan $AlOOH$ ile açıklanabilir (Pourfaraj vd., 2017; Rao vd., 2005). Ek olarak, kitosana ait karakteristik kırınım tepesi yaklaşık 20° 'de gözlenmiştir. Pd-kitosan-MgAl TÇH katalizörünün XRD diyagramı incelendiğinde ise, MgAl TÇH ve kitosanın karakteristik piklerin hepsi spektrumda gözlenmiştir. Ayrıca, 40.19° , 46.75° , 68.31° , ve 82.23° de olmak üzere dört kırınım tepesi gözlenmiştir. Bu pikler, paladyumun (111), (200), (220), ve (311) kristal düzlemlerine atfedilmektedir (Panchal vd., 2016). Bu pikler, kitosan-MgAl TÇH mikro kapsüller üzerinde Pd NP'lerin başarıyla üretimini doğrulamıştır.



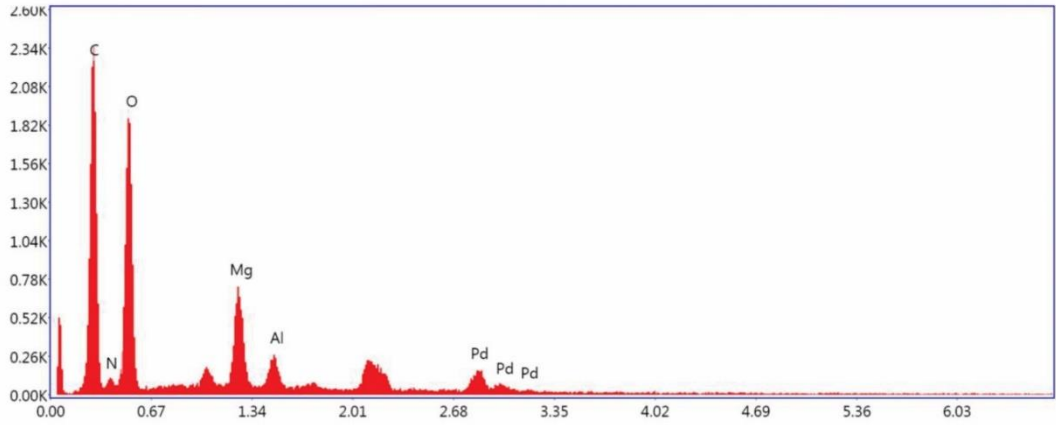
Şekil 4.2. Kitosan-MgAl TÇH (a) ve Pd-kitosan-MgAl TÇH mikro kapsüllerin (b) XRD spektrumları.

4.1.3 FE-SEM ve EDS analizleri

MgAl TÇH, kitosan-MgAl TÇH ve Pd-kitosan-MgAl TÇH mikro kapsüllerin yüzey morfolojileri FE-SEM ile incelenmiş ve karşılık gelen görüntüler Şekil 4.3'te gösterilmiştir. MgAl TÇH'nin FE-SEM görüntüleri, altıgen benzeri morfolojiye sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 4.3 a-c). Kitosan-MgAl TÇH (Şekil 4.3 d) ve Pd-kitosan-MgAl TÇH 'nin (Şekil 4.3 g) düşük büyütme FE-SEM görüntüleri, küresel ve mikro yapıları olduklarını doğrulamıştır (Güzel vd., 2022). Yüksek büyütmelerde, kitosan-MgAl TÇH'nin yüzeyi incelendiğinde (Şekil 4.3e ve f), neredeyse düz bir yüzeye sahip olduğu gözlenmiştir. Pd-kitosan-MgAl TÇH yüzeyi incelendiğinde ise, Pd NP'lerin birikmesiyle birlikte yüzeyinin kısmen katmanlı bir yapıya dönüştüğü bulunmuştur (Şekil 4.3 h ve i). Ayrıca, Pd-kitosan-MgAl TÇH'nin yapısı EDS analizi ile de karakterize edilmiştir. EDS spektrumu incelendiğinde, C, N, O, Mg, Al ve Pd elementleri açık bir şekilde spektrumda gözlenmiş ve bu sonuçlar, Pd NP'lerin kitosan-MgAl TÇH'ler üzerinde başarıyla sentezlendiğini doğrulamıştır (Güzel vd., 2022) (Şekil 4.4).



Şekil 4.3. MgAl TÇH (a-c), kitosan-MgAl TÇH (d-f) ve Pd-kitosan-MgAl TÇH mikro kapsüllerin (g-i) FE–SEM görüntüleri.

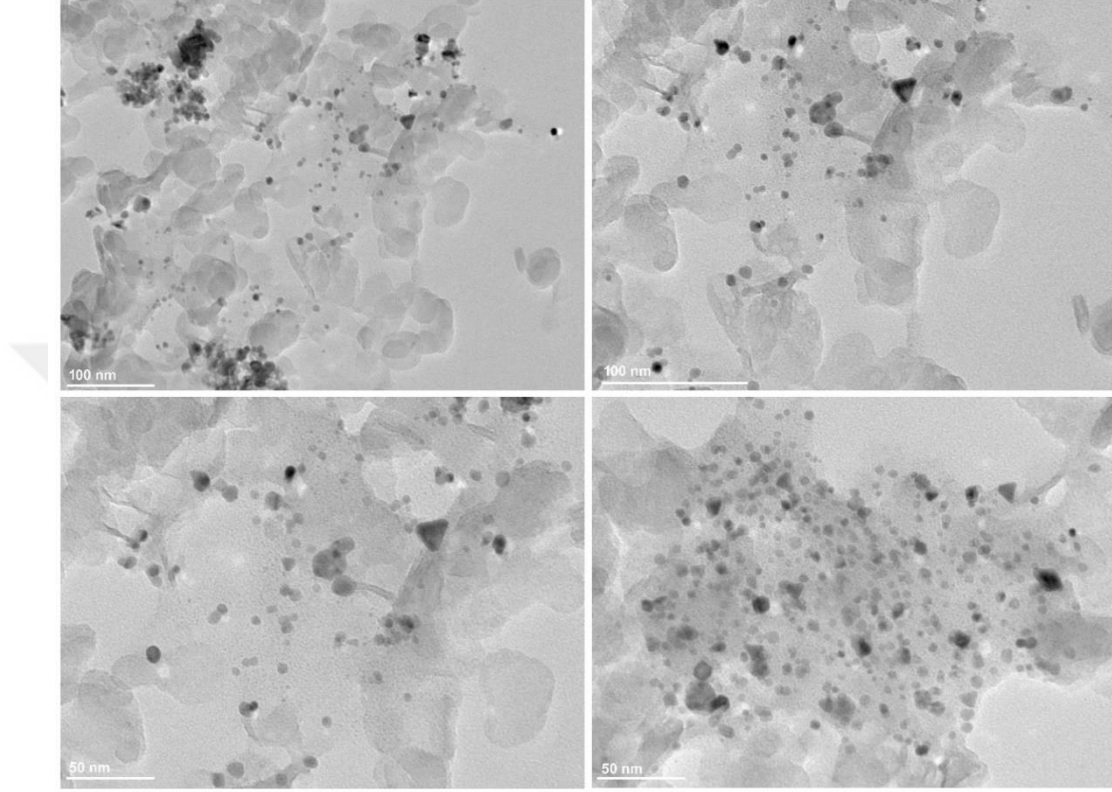


Şekil 4.4. Pd-kitosan-MgAl TÇH mikro kapsüllerin EDS spektrumu.

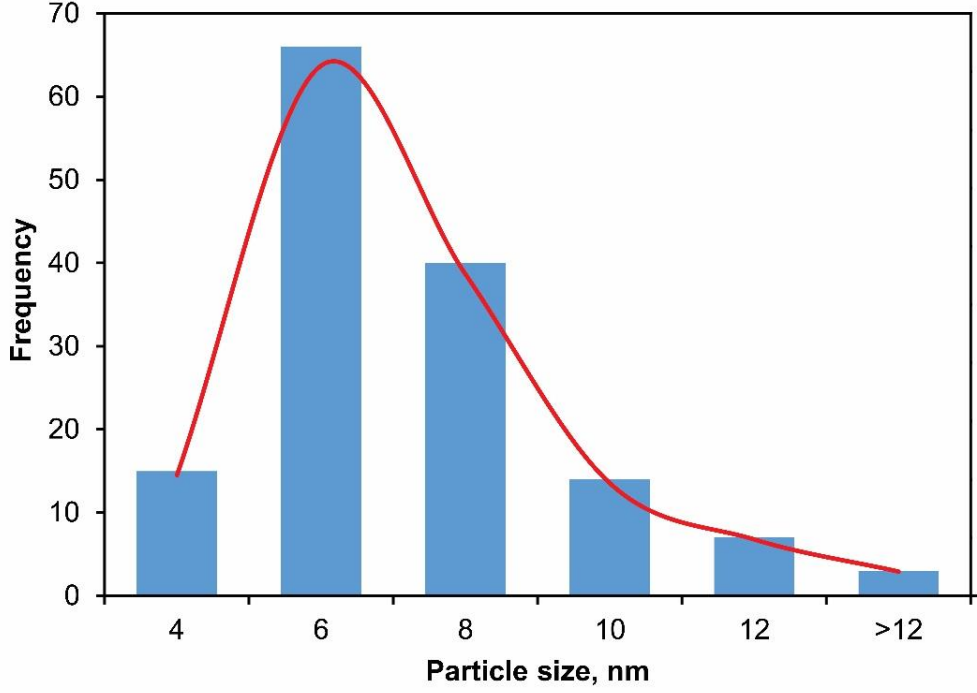
4.1.4 TEM analizleri

Hazırlanan Pd-kitosan-MgAl TÇH nanokatalizörünün, yüzey morfolojisi, şekli ve boyutu hakkında daha ayrıntılı bilgilere ulaşmak için TEM analiz yapılmış ve karşılık gelen mikrogramlar Şekil 4.5'te gösterilmiştir. TEM görüntülerinden, altıgen yapılı MgAl TÇH oluşumu açıkça görülmektedir.

Ayrıca, Pd NP'lerin siyah noktalar olarak görüldüğü ve destek yüzeyi üzerinde küresel ve homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür (Güzel vd., 2022). Bunun yanında, üretilen Pd NP'lerin parçacık büyüklüğü, gerçekleştirilen parçacık boyutu dağılımı grafiğinden 6 nm civarında olduğu bulunmuştur (Şekil 4.6).



Şekil 4.5. Pd-kitosan-MgAl TÇH nanokatalizörünün TEM görüntüleri



Şekil 4.6. Pd NP'lerin parçacık boyutu dağılımı

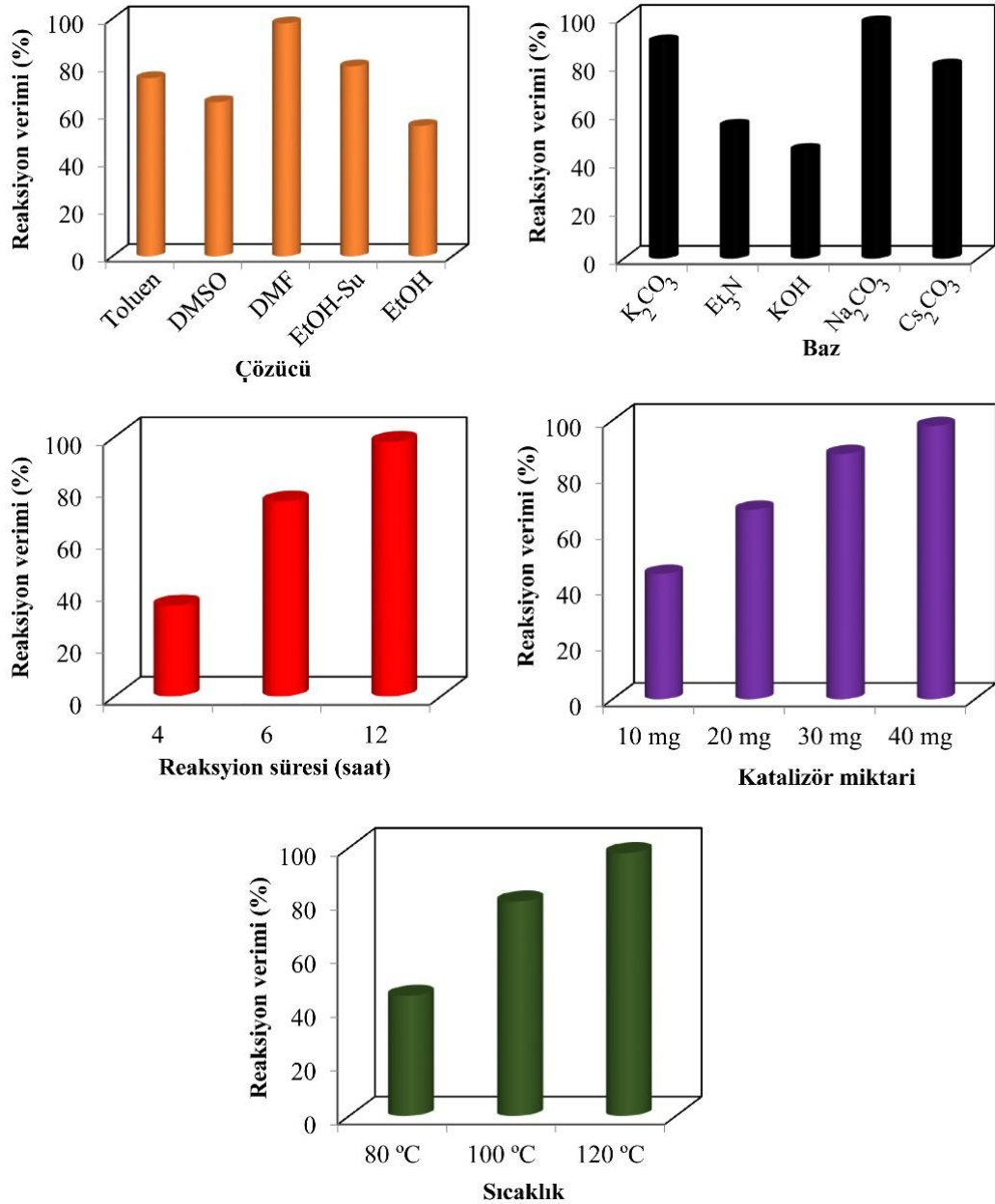
4.2. Farklı Aril Halojenürlerin Stiren ile Heck reaksiyonunda Pd-kitosan-MgAl TÇH'in Katalitik Rolünün Araştırılması

Pd-kitosan-MgAl TÇH nanokatalizörünün yapısı aydınlatıldıktan sonra, katalitik potansiyeli farklı sübstitüe gruplara sahip aril halojenürlerin stiren ile Heck reaksiyonunda değerlendirildi. Katalitik aktivite testlerine geçmeden önce, Heck reaksiyonlarının yüksek reaksiyon verimlerle gerçekleşebilmesi için, uygun reaksiyon parametrelerinin (katalizör miktarı, baz, çözücü, reaksiyon süresi vb.) belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için, 1-bromo-4-nitrobenzenin stiren ile Heck reaksiyonu model reaksiyon seçilmiş ve ön denemeler gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.7). Katalizör miktarının Heck reaksiyon verimi üzerine etkisini araştırmak için, model reaksiyon üzerinde farklı miktarlarda katalizör kullanılmış ve reaksiyon verimleri not edilmiştir. Şekil 4.7'den de görüleceği gibi en yüksek verime 40 mg katalizör (10 mg: %45; 20 mg: %68; 30 mg: %88; 40mg: %98) ile ulaşılmış ve en uygun katalizör miktarı olarak seçilmiştir. Model reaksiyon farklı çözücüler kullanılarak gerçekleştirilmiş ve DMF'nin diğer çözücülerden daha iyi bir performansa sahip olduğu bulunmuştur (Toluen: %75; EtOH: %55; EtOH-su: % 80; DMSO: %65; DMF: %98). Çapraz kenetlenme reaksiyonlarında baz en önemli reaksiyon parametrelerinden biridir.

Bu nedenle, K_2CO_3 , Et_3N , Cs_2CO_3 , Na_2CO_3 ve KOH gibi farklı bazlar kullanılarak model reaksiyon gerçekleştirilmiş ve en yüksek reaksiyon verimine Na_2CO_3 ile ulaşılmıştır (K_2CO_3 (%90), Et_3N (55%), Cs_2CO_3 (%80), Na_2CO_3 (98%) KOH (%45)). Model reaksiyon farklı reaksiyon süreleri ve reaksiyon sıcaklıkları altında gerçekleştirilmiş ve en yüksek reaksiyon verimine 120 °C'de, 12 saatte ulaşılmıştır. Yapılan ön çalışmalar sonucunda, optimum reaksiyon parametreleri; Pd-kitosan-MgAl TÇH miktarı olarak 40 mg, çözücü olarak DMF, baz olarak Na_2CO_3 , reaksiyon süresi olarak 12 saat ve reaksiyon sıcaklığı olarak 120 °C belirlenmiştir. Ayrıca, model reaksiyon belirlenen reaksiyon parametreleri altında Pd-kitosan-MgAl TÇH nanokatalizörü olmadan gerçekleştirilmiş ve reaksiyonun ilerlemediği gözlenmiştir. Bu sonuç, Pd-kitosan-MgAl TÇH 'nin Heck reaksiyonlarında önemli bir katalitik role sahip olduğunu göstermiştir. Optimum reaksiyon parametreleri belirlendikten sonra, Pd-kitosan-MgAl TÇH nanokatalizörünün katalitik gücü, elektron çeken veya veren gruplar içeren farklı aril iyodürler ve bromürlerin stiren ile Heck reaksiyonlarında araştırılmış ve sonuçlar Çizelge 4.1 de özetlenmiştir.

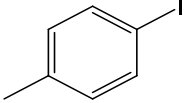
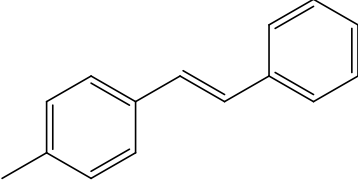
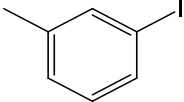
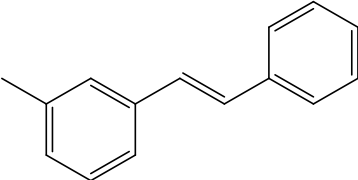
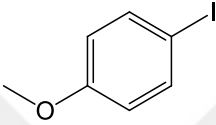
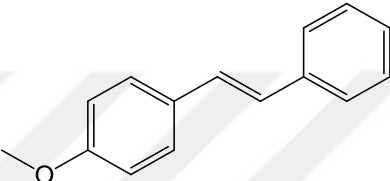
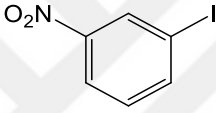
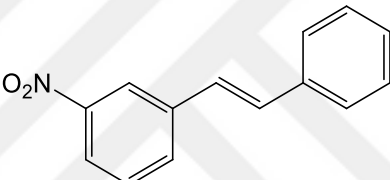
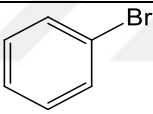
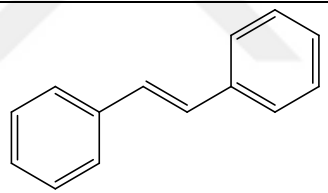
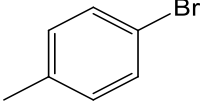
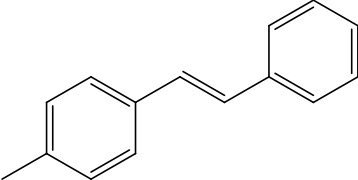
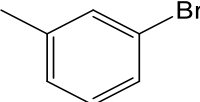
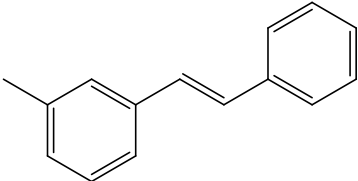
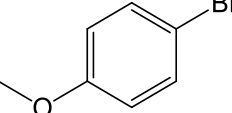
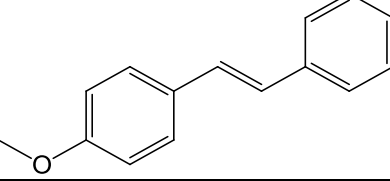
Çizelge 4.1'den de görülebileceği gibi, para veya meta konumunda elektron çeken veya veren gruplar taşıyan aril iyodürlerin Heck reaksiyonları yüksek reaksiyon verimleri ile sorunsuz bir şekilde Pd-kitosan-MgAl TÇH ile katalizlenmiştir. Örneğin, 4-iyodoanisol ve 4-iyodotoluen'in Heck reaksiyonları Pd-kitosan-MgAl TÇH nanokatalizörü varlığında, sırasıyla %96 ve %93 reaksiyon verimleri ile gerçekleşmiştir. 1-iyodo-3-nitrobenzen ve 4-iyodotoluen, %93 ve %91 reaksiyon verimleri ile istenilen Heck ürünlerine dönüştürülmüştür. Aril iyodürlerin yanı sıra, farklı sübstitüe gruplara sahip aril bromürlerin stiren ile Heck reaksiyonları da sorunsuz bir şekilde Pd-kitosan-MgAl TÇH nanokatalizörü varlığında gerçekleşmiştir. Örneğin 4-bromoanisol'ün Heck reaksiyonu, %95 reaksiyon verimiyle gerçekleştirilmiştir. Pd-kitosan-MgAl TÇH katalizörü, 1-bromo-3-nitrobenzeni %93 reaksiyon verimi verecek şekilde stiren ile etkili bir şekilde reaksiyona sokmuştur. Substrat olarak bromobenzen ve 1-bromonaftalin kullanıldığında, karşılık gelen Heck ürünleri sırasıyla %94 ve %91 reaksiyon verimleri ile elde edilmiştir. 1-bromo-4-nitrobenzen ve 4-brombenzonitril' in Heck reaksiyonları %98 ve %96 verimleri ile sorunsuz bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Pd-kitosan-MgAl TÇH 'nin yüksek substrat toleransına sahip olduğunu göstermektedir.

Diğer yandan, Pd-kitosan-MgAl TÇH'nin katalitik performansını vurgulamak için, 4-bromoanisol ve stiren arasındaki Heck reaksiyonundaki aktivitesini literatürde bildirilen farklı katalizörlerin aktiviteleriyle karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.2.'de görüldüğü gibi, Pd-kitosan-MgAl TÇH katalizörü, diğer katalizörlere göre, daha kısa reaksiyon süresi ve daha yüksek reaksiyon verimi sağlamıştır.



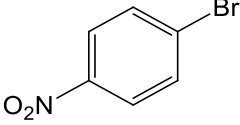
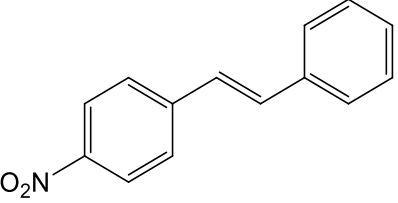
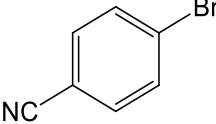
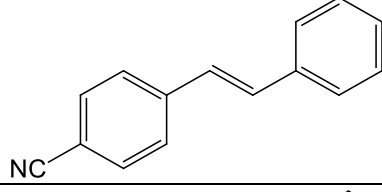
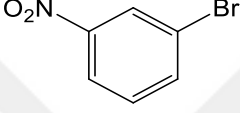
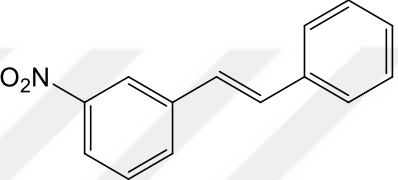
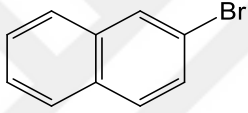
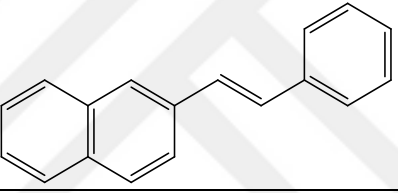
Şekil 4.7. Pd-kitosan-MgAl TÇH katalizli 1-bromo-4-nitrobenzenin stiren ile Heck reaksiyonu için uygun parametrelerin belirlenmesi

Çizelge 4.1. Pd-kitosan-MgAl TÇH tarafından katalize edilen farklı aril halojenürlerin stiren arasındaki Heck reaksiyonu.

Numara	Aril halojenür	Ürün	Verim (%)
1			93
2			91
3			96
4			95
5			94
6			92
7			90
8			95

Reaksiyon Şartları: Aril halojenür (1,0 mmol), stiren (1,5 mmol), 40 mg of Pd-kitosan-MgAl TÇH nanokatalizörü, Na₂CO₃ (2,0 mmol), DMF (3 mL), 120 °C ve 12 h.

Çizelge 4.1(devam). Pd-kitosan-MgAl TÇH tarafından katalize edilen farklı aril halojenürlerin stiren arasındaki Heck reaksiyonu.

Numara	Aril halojenür	Ürün	Verim (%)
9			98
10			96
11			93
12			91

Reaksiyon Şartları: Aril halojenür (1,0 mmol), stiren (1,5 mmol), 40 mg of Pd-kitosan-MgAl TÇH nanokatalizörü, Na₂CO₃ (2,0 mmol), DMF (3 mL), 120 °C ve 12 h.

Çizelge 4.2. 4-bromoanisol ve stirenin Heck reaksiyonu için Pd-kitosan-MgAl TÇH'nin nanokatalizörünün katalitik davranışının diğer katalizörlerle karşılaştırılması.

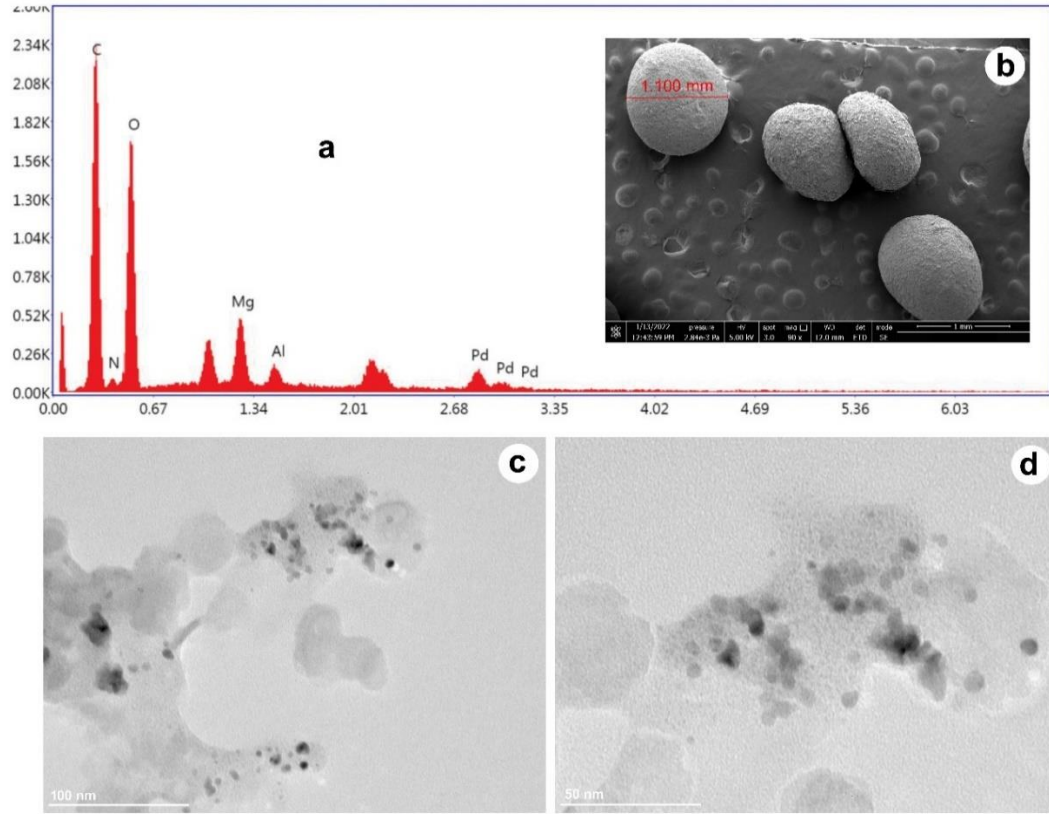
No	Katalizör	Reaksiyon Süresi (saat)	Verim (%)	Referans
1	tedicyp–palladium complex	24	82	(Feuerstein vd., 2002)
2	PS[(C ₆ H ₄ CH=N P)Pd(OAc)] ₂	12	82	(Islam vd., 2011)
3	Fe ₃ O ₄ @OA–Pd	12	74	(Rafiee vd., 2016)
4	complex 5a	15	90	(Kantam vd., 2013)
5	(PdCl ₂ -bpy) ₁₀	24	78	(Gao vd., 2011)
6	CuI	22	74	(Wang vd.,2013)
7	Pd nanocatalyst	12	80	(Banazadeh vd., 2015)
8	PS-tsu-Pd(II) complex (3)	15	83	(Keesara vd., 2014)
9	Pd/NF300	24	53	(Gao vd., 2011)
10	polymer-anchored Pd(II) catalyst	16	69	(Islam vd., 2010b)

Çizelge 4.2(devam). 4-bromoanisol ve stirenin Heck reaksiyonu için Pd-Kitosan-MgAl TÇH'nin nanokatalizörünün katalitik davranışının diğer katalizörlerle karşılaştırılması.

No	Katalizör	Reaksiyon Süresi (saat)	Verim (%)	Referans
11	nickel(II) complex	12.5	78	(Song vd.,2017)
12	HA@Pd-Fe ₃ O ₄	24	51	(Chinchole vd., 2019)
13	Pd-kitosan-MgAl TÇH	12	95	Mevcut çalışma

4.3.Pd-kitosan-MgAl TÇH Nanokatalizörünün Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırması

Katalizörlerin yeniden kullanılabilirliği/geri kazanılabilirliği, endüstriyel ve ekonomik değer açısından test edilmesi gerekmektedir. Bundan dolayı, belirlenen optimum koşullar altında ve model reaksiyonu kullanarak Pd-kitosan-MgAl TÇH'nin yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır. İlk döngüden sonra basit filtrasyon ile ayrılan katalizör, su ve etanol ile iyice durulanmış ve daha sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere kurutulmuştur. Tekrar kullanılabilirlik testleri, Pd-kitosan-MgAl TÇH nanokatalizörünün, ardışık beş çalışmadan sonra bile %85 verim sağlayarak başarıyla yeniden kullanıldığını göstermiştir. Pd-kitosan-MgAl TÇH'nin kararlılığını doğrulamak için, beş ardışık çalışmadan sonra FE-SEM/EDS ve TEM analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.8.). Bu analizler, Pd-kitosan-MgAl TÇH'nin nano yapısının 5 ardışık çalışmadan sonra değişmeden kaldığını ve iyi bir kimyasal kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir (Güzel vd., 2022).



Şekil 4.8. Tekrar kullanılan Pd-kitosan-MgAl TÇH'in analizleri EDS(a) , FE-SEM(b) ve TEM (c ve d) analizleri.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Geçiş metal katalizli Suzuki–Miyaura, Heck, Sonogashira, Stille, Negishi ve Hiyama reaksiyonları, C-C bağlarının kolay ve verimli üretimi için kullanılan en önemli sentez metodolojilerinden biridir. Ayrıca, çeşitli doğal ürünlerin, fonksiyonel malzemelerin, farmasötiklerin ve zirai kimyasalların sentezlenmesinde yaygın kullanılmaktadırlar. Bu kenetlenme reaksiyonları arasında, Heck reaksiyonları yüksek seçicilikleri, yüksek toleransları ve kullanılan substratların ticari olarak bulunabilirliği nedeniyle en güçlü eşleşme reaksiyonlarından. Birçok organik reaksiyonda olduğu gibi, yüksek aktivitesi, fonksiyonel grup toleransı ve seçiciliğinden dolayı paladyum, Heck reaksiyonlarında da kullanılan önemli geçiş metali katalizörlerdendir. Geleneksel olarak, Heck reaksiyonları çeşitli homojen Pd tuzları (paladyum klorür, paladyum asetat) veya fosfin ligandları içeren Pd kompleksleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, kullanılan çoğu fosfin ligandları yüksek maliyetli, toksik, hava ve neme karşı duyarlıdır. Bu nedenle bu tarz katalizörlerin büyük ölçekli endüstriyel uygulamalarda kullanımları sınırlıdır. Heck reaksiyonlarında homojen katalizörlerin kullanılmasıyla ilgili bir diğer sorun ise, katalizörlerin reaksiyon ortamından verimli bir şekilde, geri kazanılamamasıdır. Bütün bu problemler hem katalizörün aktivitesini hem de tekrar kullanılabilirliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu sorunların üstesinden gelmek için, fosfin içermeyen paladyum katalizörlerinin hazırlanmasına veya kullanılmasına izin veren Heck reaksiyon protokollerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bunun yanı sıra, geri kazanım ve geri dönüştürülebilirlik ile bağlantılı sorunları çözmek için ise heterojen katalizörlerin hazırlanması oldukça arzu edilmektedir. Bu nedenle metal türlerinin katı bir destek üzerinde heterojen katalizörler olarak stabilizasyonu çok önemli bir strateji olarak kabul edilebilir. Bu bağlamda, araştırmacılar son zamanlarda heterojen katalizörleri sentezlemek için polimerler, zeolitler, silika, metal oksitler ve karbon nanotüpler gibi çok sayıda inorganik/organik destek kullanmışlardır. Kullanılan bu destek materyallerinden birçoğunun sentezinin zor, pahalı ve metal sızıntısı gibi problemlerin olduğu rapor edilmiştir. Tüm bu sorunların üstesinden gelmek için, fosfin ligantları içermeyen, sentezi basit, çevre dostu, ekonomik, verimli ve sürdürülebilir heterojen katalizör sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir.

Kullanılan katalizör destekleri arasında, polisakkaritler, biyobozunur, uygun maliyetli, çevre dostu ve biyoyumlu olması nedeniyle destek malzemesi olarak en önemli adaylardan biridir. Polisakkaritler arasında, kitosan, heterojen katalizörlerin hazırlanması için onu ideal bir destek yapan toksik olmama, bolluk ve yüksek hidrofiliklik gibi dikkate değer avantajlara sahiptir. Ek olarak, kitosan omurgasında serbest $-NH_2$ ve $-OH$ fonksiyonel grupları aracılığıyla, kolayca hidrojel mikro küre, kompozit ve jel gibi farklı formlara dönüştürülebilir. Bu formlardan, kitosan ile bir çapraz bağlayıcı ajanın reaksiyonu sonunda elde edilen hidrojel mikro küre formu yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek kimyasal kararlılık ve farklı molekülleri adsorbe etme veya salma yeteneği sağlamaktadır. Daha da önemlisi, bu form, katalizör sistemleri için reaksiyon ortamından kolay ve yüksek verimli ayrılma kabiliyeti sağlar. Bu nedenle, ideal bir destek malzemesi hazırlamak için, farklı organik-inorganik malzemeler kullanılarak kitosan bazlı mikro küreler hazırlanıla bilinir. Bu malzemeler arasında anyonik kil olarak bilinen katmanlı çift hidroksitler, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, düşük sitotoksisite ve geniş spesifik yüzey alanı gibi mükemmel özelliklerinden dolayı son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Bu özellikleri nedeniyle katalizör destekleri, iyon değiştirici malzemeler, soğurucular ve fonksiyonel malzemeler olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar.

Heck reaksiyonlarda yaşanan sorunları üstesinden gelmek için, bu tez çalışmasında çapraz bağlı kitosan ve MgAl TÇH içeren mikro kapsüller destek materyali olarak ilk kez sentezlenmiş ve daha sonra Pd nanopartiküller, hazırlanan destek üzerinde herhangi bir indirgeyici toksik ajan kullanılmadan başarıyla üretilmiştir. Hazırlanan Pd-kitosan-MgAl TÇH katalizörün yapısal ve morfolojik karakterizasyonu FT-IR, FE-SEM, EDS, XRD ve TEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları Pd-kitosan-MgAl TÇH katalizörün parçacık boyutunun 6 nm olduğu bulunmuştur. Pd-kitosan-MgAl TÇH katalizörün yapısının başarıyla aydınlatılmasından sonra, katalitik performansı stiren ile farklı fonksiyonel gruplara sahip çeşitli aril iyodürler ve bromürlerin arasındaki Heck reaksiyonlarında heterojen katalizör olarak değerlendirilmiştir. Gerçekleştirilen katalitik çalışmalar, farklı fonksiyonel gruplara sahip aril iyodürler ve aril bromürleri yüksek reaksiyon verimleri ile karşılık gelen Heck ürünlerine yüksek reaksiyon verimleri ile dönüştürüldüğünü göstermiştir.

Ayrıca, katalizör sistemimizin literatürde bildirilen diğer katalizöre göre üstünlüğünü göstermek için, 4-bromoanisol ve stiren arasındaki Heck reaksiyonundaki katalitik aktivitesi, reaksiyon süresi ve reaksiyon sonunda elde edilen reaksiyon verimi açısından karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırma sonucunda, katalizör sistemimizin, birçok katalizörden üstün olduğu bulunmuştur. Dahası, bir katalizörün en önemli özelliği olan tekrar kullanılabilirliği de araştırılmıştır. Sentezlenen Pd-kitosan-MgAl TÇH katalizörün heterojen ve mikro küre yapısı nedeniyle, Pd-kitosan-MgAl TÇH Heck reaksiyon veriminde önemli bir düşüş olmadan 5 ardışık tepkimede başarıyla kullanılmıştır.

Sentezlenen katalizörümüzün yüksek katalitik performans ve yüksek tekrar kullanılabilirlik özelliklerinin yanı sıra, basit sentez prosedürü, hava ve neme karşı dayanıklılığı, reaksiyonlarda kolay çalışma imkânı sağlaması ve yüksek kararlılığı diğer avantajlarıdır. Bu özellikler sayesinde, Pd-kitosan-MgAl TÇH nanokatalizörün diğer katalitik uygulamada geniş kullanım alanı bulabileceği ve bu tez çalışmasından elde edilen sonuçların bu alanda yapılacak diğer çalışmalara da ışık tutacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahmad, M., Ahmed, S., Swami, B.L. ve Ikram, S., 2015. Adsorption of heavy metal ions: role of chitosan and cellulose for water treatment. *Langmuir*, 79, 109-155.
- Alisha, M., Philip, R.M. ve Anilkumar, G., 2022. An overview of rhodium-catalysed heck type reactions. *Journal of Organometallic Chemistry*, 959, 122207.
- Amatore, C. ve Jutand, A., 2000. Anionic Pd (0) and Pd (II) intermediates in palladium-catalyzed Heck and cross-coupling reactions. *Accounts of Chemical Research*, 33,5, 314-321.
- Astruc, D., 2007. Palladium nanoparticles as efficient green homogeneous and heterogeneous carbon– carbon coupling precatalysts: A unifying view. *Inorganic Chemistry*, 46,6, 1884-1894.
- Ay, A.N., Zümreoglu-Karan, B., Temel, A. ve Mafra, L., 2011. Layered double hydroxides with interlayer borate anions: A critical evaluation of synthesis methodology and pH-independent orientations in nano-galleries. *Applied clay science*, 51,3, 308-316.
- Banazadeh, A., Pirisedigh, A., Aryanasab, F., Salimi, H. ve Shafiei-Haghighi, S., 2015. Novel synthesis and characterization of Fe₃O₄@ silica–palladium nanocatalyst: A highly active and reusable heterogeneous catalyst for Heck cross-coupling reactions. *Inorganica Chimica Acta*, 429, 132-137.
- Baran, T., 2019. Biosynthesis of highly retrievable magnetic palladium nanoparticles stabilized on bio-composite for production of various biaryl compounds and catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Catalysis Letters*, 149, 1721-1729.
- Bates, R., 2000. *Organic Synthesis using Transition Metals*. Wiley-Blackwell & Postgraduate Chemistry Series.
- Beletskaya, I.P. ve Cheprakov, A.V., 2000. The Heck reaction as a sharpening stone of palladium catalysis. *Chemical Reviews*, 100,8, 3009-3066.
- Brase, S. ve De Meijere, A., 1998. Palladium-Catalyzed Coupling of Organyl Halides to Alkenes-the Heck Reaction. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 98-166.
- Brown, J.M. ve Hii, K.K., 1996. Characterization of Reactive Intermediates in Palladium-Catalyzed Arylation of Methyl Acrylate (Heck Reaction). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 35,6, 657-659.
- Bryan, C.S., 2010. Synthesis of aromatic heterocycles and carbocycles through tandem palladium-catalyzed cross-coupling reactions of gem-diablo olefins, graduate.
- Centi, G. ve Perathoner, S., 2008. Catalysis by layered materials: A review. *Microporous and mesoporous materials*, 107,1-2, 3-15.

- Chen, W., Zhong, L.X., Peng, X.W., Wang, K., Chen, Z.F. ve Sun, R.C., 2014. Xylan-type hemicellulose supported palladium nanoparticles: a highly efficient and reusable catalyst for the carbon-carbon coupling reactions. *Catalysis Science ve Technology*, 4,5, 1426-1435.
- Chinchilla, R. ve Nájera, C., 2007. The Sonogashira reaction: a booming methodology in synthetic organic chemistry. *Chemical reviews*, 107,3, 874-922.
- Chinchole, A.N., Dubey, A.V. ve Kumar, A.V., 2019. Bioinspired palladium nanoparticles supported on soil-derived humic acid coated iron-oxide nanoparticles as catalyst for C-C cross-coupling and reduction reactions. *Catalysis Letters*, 149, 1224-1236.
- Crisp, G.T., 1998. Variations on a theme—recent developments on the mechanism of the Heck reaction and their implications for synthesis. *Chemical Society Reviews*, 27,6, 427-436.
- Deng, L., Shi, Z. ve Peng, X., 2015. Adsorption of Cr (VI) onto a magnetic CoFe₂O₄/MgAl-LDH composite and mechanism study. *Rsc Advances*, 5,61, 49791-49801.
- Dinari, M., Momeni, M.M. ve Ghayeb, Y., 2016. Photodegradation of organic dye by ZnCrLa-layered double hydroxide as visible-light photocatalysts. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 9861-9869.
- Ding, S., Qu, B., Li, Y., Sun, L., Wu, S., Zeng, R. ve Zhang, N., 2019. Meso-macroporous organic polymer-supported homogeneously dispersed small Pd nanoparticles obtained by a simple ion-exchange approach for the Heck reaction. *New Journal of Chemistry*, 43,37, 14674-14677.
- Dohendou, M., Pakzad, K., Nezafat, Z., Nasrollahzadeh, M. ve Dekamin, M.G., 2021. Progresses in chitin, chitosan, starch, cellulose, pectin, alginate, gelatin and gum based (nano) catalysts for the Heck coupling reactions: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 192, 771-819.
- Feuerstein, M., Doucet, H. ve Santelli, M., 2002. A new efficient tetraphosphine/palladium catalyst for the Heck reaction of aryl halides with styrene or vinyl ether derivatives. *Tetrahedron letters*, 43,12, 2191-2194.
- Fitton, P. ve Rick, E.A., 1971. The addition of aryl halides to tetrakis (triphenylphosphine) palladium (0). *Journal of Organometallic Chemistry*, 28,2, 287-291.
- Gao, S., Png, Y., Cao, M., Liu, T.F. ve Cao, R., 2011. The fabrication of palladium-pyridyl complex multilayers and their application as a catalyst for the Heck reaction. *Journal of Materials Chemistry*, 21,41, 16467-16472.

- Gao, Z., Feng, Y., Cui, F., Hua, Z., Zhou, J., Zhu, Y. ve Shi, J., 2011. Pd-loaded superparamagnetic mesoporous NiFe_2O_4 as a highly active and magnetically separable catalyst for Suzuki and Heck reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 336,1-2, 51-57.
- Goh, K.H., Lim, T.T. ve Dong, Z., 2008. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. *Water research*, 42,6-7, 1343-1368.
- Gujral, S.S., Khatri, S., Riyal, P. ve Gahlot, V., 2012. Suzuki cross coupling reaction- a review. *Indo Glob. J. Pharm. Sci*, 2, 351-367.
- Guo, Y., Liu, X., Wang, X., Iqbal, A., Yang, C., Liu, W. ve Qin, W., 2015. Carbon dot/NiAl-layered double hydroxide hybrid material: facile synthesis, intrinsic peroxidase-like catalytic activity and its application. *RSC advances*, 5,116, 95495-95503.
- Güzel, H.D., Çalışkan, M. ve Baran, T., 2022. Supported Pd nanoparticles on micro structured chitosan-MgAl layered double hydroxide hydrogel beads as a sustainable, effective, and recyclable nanocatalyst for Heck cross-coupling reactions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 167, 110777.
- Heck, R.F. ve Nolley Jr, J.P., 1972. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. *The Journal of organic chemistry*, 37,14, 2320-2322.
- Huai-min, G. ve Xian-su, C., 2004. Study of cobalt (II)-chitosan coordination polymer and its catalytic activity and selectivity for vinyl monomer polymerization. *Polymers for Advanced Technologies*, 15,1-2, 89-92.
- Islam, M., Mondal, P., Roy, A.S. ve Tuhina, K., 2010a. Use of a recyclable poly (N-vinyl carbazole) palladium (II) complex catalyst: Heck cross-coupling reaction under phosphine-free and aerobic conditions. *Transition Metal Chemistry*, 35, 491-499.
- Islam, M., Mondal, P., Tuhina, K., Roy, A.S., Mondal, S. ve Hossain, D., 2010b. A reusable polymer-anchored palladium (II) schiff base complex catalyst for the suzuki cross-coupling, heck and cyanation reactions. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 20, 264-277.
- Islam, M., Mondal, P., Tuhina, K. ve Roy, A.S., 2011. Heterogeneously catalyzed phosphine-free heck cross-coupling reaction of aryl halides with reusable palladium (II) schiff base complex. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22, 319-326.
- Kamel, N.A., Abd El-messieh, S.L. ve Saleh, N.M., 2017. Chitosan/banana peel powder nanocomposites for wound dressing application: Preparation and characterization. *Materials Science and Engineering: C*, 72, 543-550.

- Kantam, M.L., Annapurna, M., Likhar, P.R., Srinivas, P., Mirzadeh, N. ve Bhargava, S.K., 2013. Palladium complexes containing multidentate phenoxy-pyridyl-amidate ligands: Highly efficient catalyst for Heck coupling of deactivated aryl halides. *Journal of Organometallic Chemistry*, 723, 129-136.
- Kantam, M.L., Redddy, P.V., Srinivas, P., Venugopal, A., Bhargava, S. ve Nishina, Y., 2013. Nanocrystalline magnesium oxide-stabilized palladium (0): the Heck reaction of heteroaryl bromides in the absence of additional ligands and base. *Catalysis Science ve Technology*, 3,10, 2550-2554.
- Karakhanov, E.A., Maximov, A.L., Zakharyan, E.M., Zolotukhina, A.V. ve Ivanov, A.O., 2017. Palladium nanoparticles on dendrimer-containing supports as catalysts for hydrogenation of unsaturated hydrocarbons. *Molecular Catalysis*, 440, 107-119.
- Karimi, M.H., Mahdavinia, G.R., Massoumi, B., Baghban, A. ve Saraei, M., 2018. Ionically crosslinked magnetic chitosan/ κ -carrageenan bioadsorbents for removal of anionic eriochrome black-T. *International journal of biological macromolecules*, 113, 361-375.
- Keesara, S., Parvathaneni, S., Dussa, G. ve Mandapati, M.R., 2014. Polystyrene supported thiopseudourea Pd (II) complex: applications for Sonogashira, Suzuki-Miyaura, Heck, Hiyama and Larock heteroannulation reactions. *Journal of Organometallic Chemistry*, 765, 31-38.
- Khalafi-Nezhad, A. ve Panahi, F., 2011. Immobilized palladium nanoparticles on a silica-starch substrate (PNP-SSS): as an efficient heterogeneous catalyst for Heck and copper-free Sonogashira reactions in water. *Green Chemistry*, 13(9), 2408-2415.
- Khazaei, A., Rahmati, S., Hekmatian, Z. ve Saeednia, S., 2013a. A green approach for the synthesis of palladium nanoparticles supported on pectin: Application as a catalyst for solvent-free Mizoroki-Heck reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 372, 160-166.
- Khazaei, A., Rahmati, S. ve Saednia, S., 2013b. An efficient ligand-and copper-free Sonogashira reaction catalyzed by palladium nanoparticles supported on pectin. *Catalysis Communications*, 37, 9-13.
- Khazaei, A., Khazaei, M. ve Rahmati, S., 2015. A green method for the synthesis of gelatin/pectin stabilized palladium nano-particles as efficient heterogeneous catalyst for solvent-free Mizoroki-Heck reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 398, 241-247.
- Knowles, J.P. ve Whiting, A., 2007. The Heck-Mizoroki cross-coupling reaction: a mechanistic perspective. *Organic ve Biomolecular Chemistry*, 5,1, 31-44.
- Lei, Z., Yang, J., Weiwei, X., Hao, S., Zhang, L., Qiang, S. ve Shuangyan, S., 2022. Application and removal mechanism of ZnO/bentonite desulfurizer in the dry desulfurization. *Applied Physics A*, 128,2, 146.

- Li, F. ve Duan, X., 2006. Applications of layered double hydroxides. Layered double hydroxides, 193-223.
- Li, H., Li, J., Xu, C., Yang, P., Ng, D. H., Song, P. ve Zuo, M., 2017. Hierarchically porous MoS₂/CoAl-LDH/HCF with synergistic adsorption-photocatalytic performance under visible light irradiation. Journal of Alloys and Compounds, 698, 852-862.
- Maryami, M., Nasrollahzadeh, M. ve Sajadi, S.M., 2017. Green synthesis of the Pd/perlite nanocomposite using Euphorbia neriifolia L. leaf extract and evaluation of its catalytic activity. Separation and Purification Technology, 184, 298-307.
- Marzaioli, A.M., Bedini, E., Lanzetta, R., Perino, V., Parrilli, M. ve De Castro, C., 2012. Preparation and NMR characterization of glucosamine oligomers bearing an azide function using chitosan. Carbohydrate polymers, 90,2, 847-852.
- Mesa Ospina, N., Ospina Alvarez, S.P., Escobar Sierra, D.M., Rojas Vahos, D.F., Zapata Ocampo, P.A. ve Ossa Orozco, C.P., 2015. Isolation of chitosan from Ganoderma lucidum mushroom for biomedical applications. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 26, 1-9.
- Mhaldar, P., Vibhute, S., Rashinkar, G. ve Pore, D., 2020. Highly effective cellulose supported 2-aminopyridine palladium complex (Pd (II)-AMP-Cell@ Al₂O₃) for Suzuki-Miyaura and Mizoroki-Heck cross-coupling. Reactive and Functional Polymers, 152, 104586.
- Miyata, S., 1983. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. Clays and Clay minerals, 31, 305-311.
- Moreno-Sader, K., Meramo-Hurtado, S.I. ve González-Delgado, A.D., 2020. Environmental sustainability analysis of chitosan microbeads production for pharmaceutical applications via computer-aided simulation, WAR and TRACI assessments. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 15, 100212.
- Nasrollahzadeh, M., Babaei, F., Sajadi, S.M. ve Ehsani, A., 2014. Green synthesis, optical properties and catalytic activity of silver nanoparticles in the synthesis of N-monosubstituted ureas in water. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 132, 423-429.
- Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S.M., Rostami-Vartooni, A. ve Azarian, A., 2015a. Palladium nanoparticles supported on copper oxide as an efficient and recyclable catalyst for carbon (sp²)-carbon (sp²) cross-coupling reaction. Materials Research Bulletin, 68, 150-154.
- Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S.M., Babaei, F. ve Maham, M., 2015b. Euphorbia helioscopia Linn as a green source for synthesis of silver nanoparticles and their optical and catalytic properties. Journal of colloid and interface science, 450, 374-380.

- Nasrollahzadeh, M., Issaabadi, Z., Tohidi, M.M. ve Mohammad Sajadi, S., 2018. Recent progress in application of graphene supported metal nanoparticles in C–C and C–X coupling reactions. *The Chemical Record*, 18,2, 165-229.
- Nasrollahzadeh, M., Sajjadi, M., Iravani, S. ve Varma, R.S., 2021. Starch, cellulose, pectin, gum, alginate, chitin and chitosan derived (nano) materials for sustainable water treatment: A review. *Carbohydrate polymers*, 251, 116986.
- Ng'etich, W.K. ve Martincigh, B.S., 2021. A critical review on layered double hydroxides: Their synthesis and application in sunscreen formulations. *Applied Clay Science*, 208, 106095.
- Niakan, M., Masteri-Farahani, M., Shekaari, H. ve Karimi, S., 2021. Pd supported on clicked cellulose-modified magnetite-graphene oxide nanocomposite for CC coupling reactions in deep eutectic solvent. *Carbohydrate Polymers*, 251, 117109.
- Okumura, K., Nota, K., Yoshida, K. ve Niwa, M., 2005. Catalytic performance and elution of Pd in the Heck reaction over zeolite-supported Pd cluster catalyst. *Journal of Catalysis*, 231,1, 245-253.
- Olfs, H.W., Torres-Dorante, L.O., Eckelt, R. ve Kosslick, H., 2009. Comparison of different synthesis routes for Mg–Al layered double hydroxides (LDH): Characterization of the structural phases and anion exchange properties. *Applied clay science*, 43,3-4, 459-464.
- Olivera, S., Muralidhara, H.B., Venkatesh, K., Guna, V.K., Gopalakrishna, K. ve Kumar, Y., 2016. Potential applications of cellulose and chitosan nanoparticles/composites in wastewater treatment: A review. *Carbohydrate polymers*, 153, 600-618.
- Olofsson, K., Larhed, M. ve Hallberg, A., 2000. Highly regioselective palladium-catalyzed beta-arylation of N, N-dialkylallyl amines. *J Org Chem*, 65, 7235.
- Pan, D. ve Ganguly, J., 2019. Assessment of chitosan based catalyst and their mode of action. *Current Organocatalysis*, 6,2, 106-138.
- Panchal, U., Modi, K., Panchal, M., Mehta, V. ve Jain, V.K., 2016. Catalytic activity of recyclable resorcinarene-protected antibacterial Pd nanoparticles in CC coupling reactions. *Chinese Journal of Catalysis*, 37,2, 250-257.
- Pourfaraj, R., Fatemi, S.J., Kazemi, S.Y. ve Biparva, P., 2017. Synthesis of hexagonal mesoporous MgAl LDH nanoplatelets adsorbent for the effective adsorption of Brilliant Yellow. *Journal of colloid and interface science*, 508, 65-74.
- Rafiee, E. ve Kahrizi, M., 2016. Mechanistic investigation of Heck reaction catalyzed by new catalytic system composed of Fe₃O₄@ OA–Pd and ionic liquids as co-catalyst. *Journal of Molecular Liquids*, 218, 625-631.

- Rajan, A., Vilas, V. ve Philip, D., 2015. Studies on catalytic, antioxidant, antibacterial and anticancer activities of biogenic gold nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 212, 331-339.
- Rao, M.M., Reddy, B.R., Jayalakshmi, M., Jaya, V.S. ve Sridhar, B., 2005. Hydrothermal synthesis of Mg–Al hydrotalcites by urea hydrolysis. *Materials Research Bulletin*, 40,2, 347-359.
- Rezaei, G., Naghipour, A. ve Fakhri, A., 2018. Catalytic performance studies of new Pd and Pt Schiff base complexes covalently immobilized on magnetite nanoparticles as the environmentally friendly and magnetically recoverable nanocatalyst in C–C cross coupling reactions. *Catalysis Letters*, 148, 732-744.
- Rives, V., Del Arco, M. ve Martin, C., 2014. Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review. *Applied clay science*, 88, 239-269.
- Sardarian, A.R., Eslahi, H. ve Esmaeilpour, M., 2019. Green, cost-effective and efficient procedure for Heck and Sonogashira coupling reactions using palladium nanoparticles supported on functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ by polyvinyl alcohol as a highly active, durable and reusable catalyst. *Applied Organometallic Chemistry*, 33,7, 4856.
- Sargin, I., 2019. Efficiency of Ag (0)@ chitosan gel beads in catalytic reduction of nitroaromatic compounds by sodium borohydride. *International journal of biological macromolecules*, 137, 576-582.
- Seron, A. ve Delorme, F., 2008. Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: A valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69,5-6, 1088-1090.
- Shan, R.R., Yan, L.G., Yang, Y.M., Yang, K., Yu, S.J., Yu, H.Q. ve Du, B., 2015. Highly efficient removal of three red dyes by adsorption onto Mg–Al-layered double hydroxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 561-568.
- Singh, R., Shitiz, K. ve Singh, A., 2017. Chitin and chitosan: biopolymers for wound management. *International wound journal*, 14,6, 1276-1289.
- Song, J. Y., Liu, Y., Zhao, H. Y., Han, H. T., Li, Z. F., Guo, W. H. ve Sun, Z. Z., 2017. Efficient nickel (ii) naringenin-oxime complex catalyzed Mizoroki–Heck cross-coupling reaction in the presence of hydrazine hydrate. *New Journal of Chemistry*, 41,20, 12288-12292.
- Sonogashira, K., 2002. Development of Pd–Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp²-carbon halides. *Journal of organometallic chemistry*, 653,1-2, 46-49.
- Sun, P., Yang, J., Chen, C., Xie, K. ve Peng, J., 2020. Synthesis of a cellulosic Pd (salen)-type catalytic complex as a green and recyclable catalyst for cross-coupling reactions. *Catalysis Letters*, 150, 2900-2910.

- Suzuki, A., 2011. Cross-coupling reactions of organoboranes: an easy way to construct C- C bonds (Nobel Lecture). *Angewandte chemie international edition*, 50,30, 6722-6737.
- Trifiro, F., 1996. Hydrotalcite-like anionic clays (layered double hydroxides). *Comprehensive supramolecular chemistry*, 7, 251-290.
- Wang, H., Wang, C., Yan, H., Yi, H. ve Lu, J., 2015. Precisely-controlled synthesis of Au@Pd core-shell bimetallic catalyst via atomic layer deposition for selective oxidation of benzyl alcohol. *Journal of catalysis*, 324, 59-68.
- Wang, Y., Yang, Q., Yang, L., Shi, J. ve Zhang, M., 2013. CuI/TBAB as a novel efficient catalytic system for Heck reaction in water. *RSC advances*, 3,44, 21251-21255.
- Wang, Y., Yan, D., El Hankari, S., Zou, Y. ve Wang, S., 2018. Recent progress on layered double hydroxides and their derivatives for electrocatalytic water splitting. *Advanced Science*, 5,8, 1800064.
- Xuan, X., Qian, M., Han, L., Wan, L., Li, Y., Lu, T. ve Gong, S., 2019. In-situ growth of hollow NiCo layered double hydroxide on carbon substrate for flexible supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 321, 134710.
- Yang, L., Dadwhal, M., Shahrivari, Z., Ostwal, M., Liu, P. K., Sahimi, M. ve Tsotsis, T.T., 2006. Adsorption of arsenic on layered double hydroxides: effect of the particle size. *Industrial ve engineering chemistry research*, 45,13, 4742-4751.
- Zhan, T., Song, Y., Li, X. ve Hou, W., 2016. Electrochemical sensor for bisphenol A based on ionic liquid functionalized Zn-Al layered double hydroxide modified electrode. *Materials Science and Engineering: C*, 64, 354-361.
- Zheng, X., Zhao, J., Xu, M. ve Zeng, M., 2020. Preparation of porous chitosan/reduced graphene oxide microspheres supported Pd nanoparticles catalysts for Heck coupling reactions. *Carbohydrate polymers*, 230, 115583.

EKLER

EK A. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Verileri ve Spektrumları

(E)-1-metil-4-stirilbenzen (Çizelge 4.1, satır 1, 6)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 7.50 (d, 2H), 7.41 (d, 2H), 7.34 (t, 2H), 7.26 – 7.22 (m, H), 7.16 (d, 2H), 7.09 (d, H), 7.05 (d, H), 2.35 (s, 3H). ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃) 137.54, 134.62, 129.42, 128.68, 128.67, 127.77, 127.42, 126.46, 126.43, 21.26.

(E)-1-metil-3-stirilbenzen (Çizelge 4.1, satır 2, 7)

¹H-NMR (400 MHz, , CDCl₃, δ ppm): 7.43 (d, 2H), 7.30-7.23 (m, 4H), 7.17 (t, 2H), 7.01-6.97 (m, 3H), 2.30 (s, 3H). ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): 138.25, 137.51, 137.34, 128.88, 128.70, 128.61, 128.55, 128.49, 127.57, 127.26, 126.53, 123.76, 21.46.

(E)-1-metoksi-4-stirilbenzen (Çizelge 4.1, satır 3, 8)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 7.49 – 7.44 (m, 4H), 7.34 (t, 2H), 7.24 – 7.20 (m, H), 7.06 (d, H), 6.96 (d, H), 6.89 (d, 2H), 3.81 (s, 3H). ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃) 159.38, 137.72, 130.23, 128.67, 128.28, 127.75, 127.4 126.69, 126.29, 114.20, 55.35.

(E)-1-nitro-4-stirilbenzen (Çizelge 4.1, satır 9)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8.19 (d, 2H), 7.60 (d, 2H), 7.54 (d, 2H), 7.41-7.31 (m, 3H), 7.25 (d, H), 7.12 (d, H). ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): 146.81, 143.88, 136.23, 133.35, 128.93, 128.88, 127.07, 126.89, 126.31, 124.16

(E)-1-nitro-3-stirilbenzen (Çizelge 4.1, satır 4, 11)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8.37 (s, H), 8.10 (d, H), 7.79 (d, H), 7.55-7.50 (m, 3H), 7.40 (t, 2H), 7.32 (t, H), 7.24 (d, H), 7.13 (d, H). ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): 148.79, 139.21, 136.32, 132.24, 131.81, 129.57, 128.88, 128.55, 126.87, 126.13, 122.02, 120.91.

(E)-1,2-difeniletan (Çizelge 4.1, satır 5)

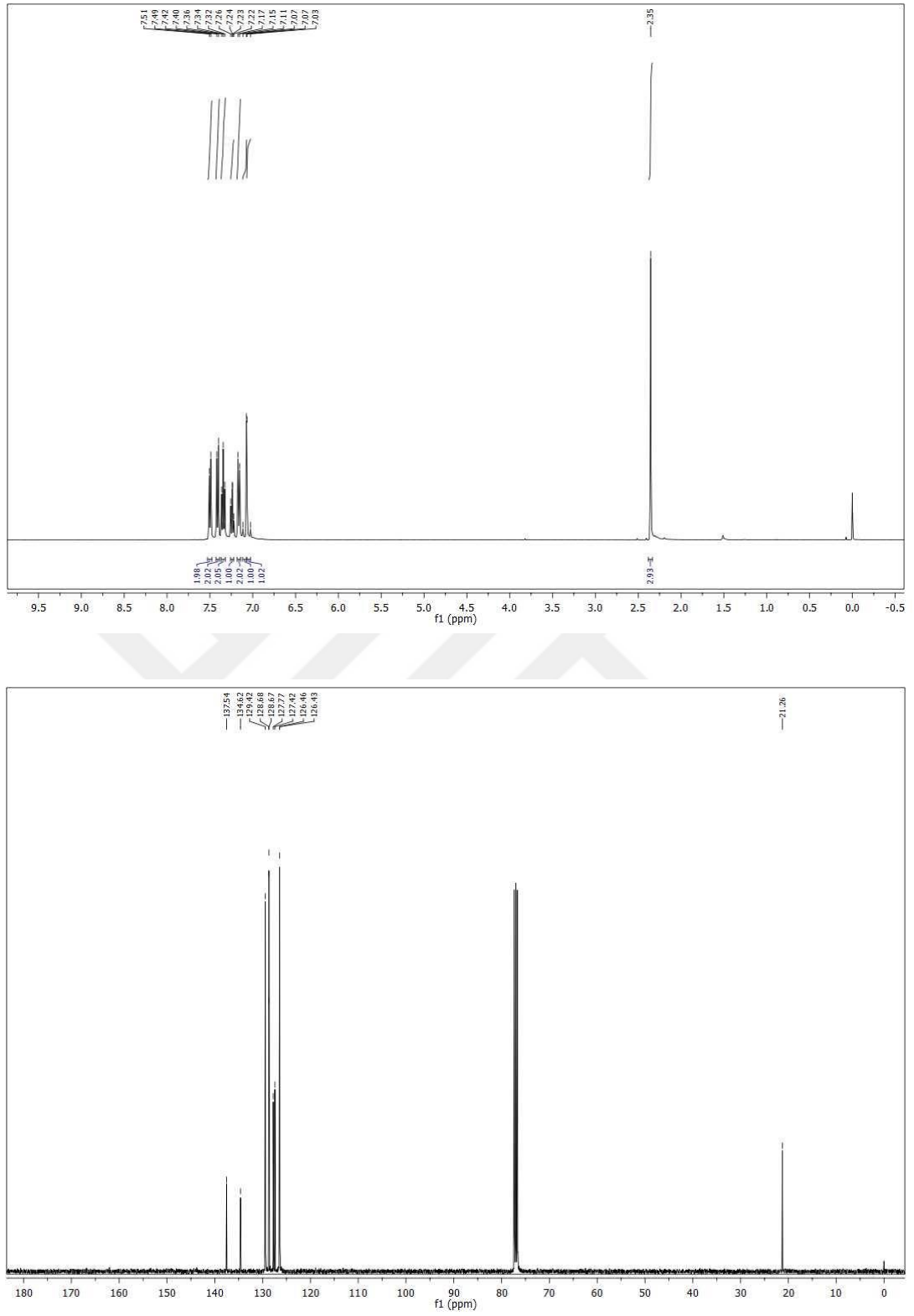
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 7.52 (d, 4H), 7.36 (t, 4H), 7.28 – 7.24 (m, 2H), 7.11 (s, 2H). ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃) ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃) 137.39, 128.75, 128.70, 127.63, 126.54.

(E)-4-Stirilbenzonitril (Çizelge 4.1, satır 10)

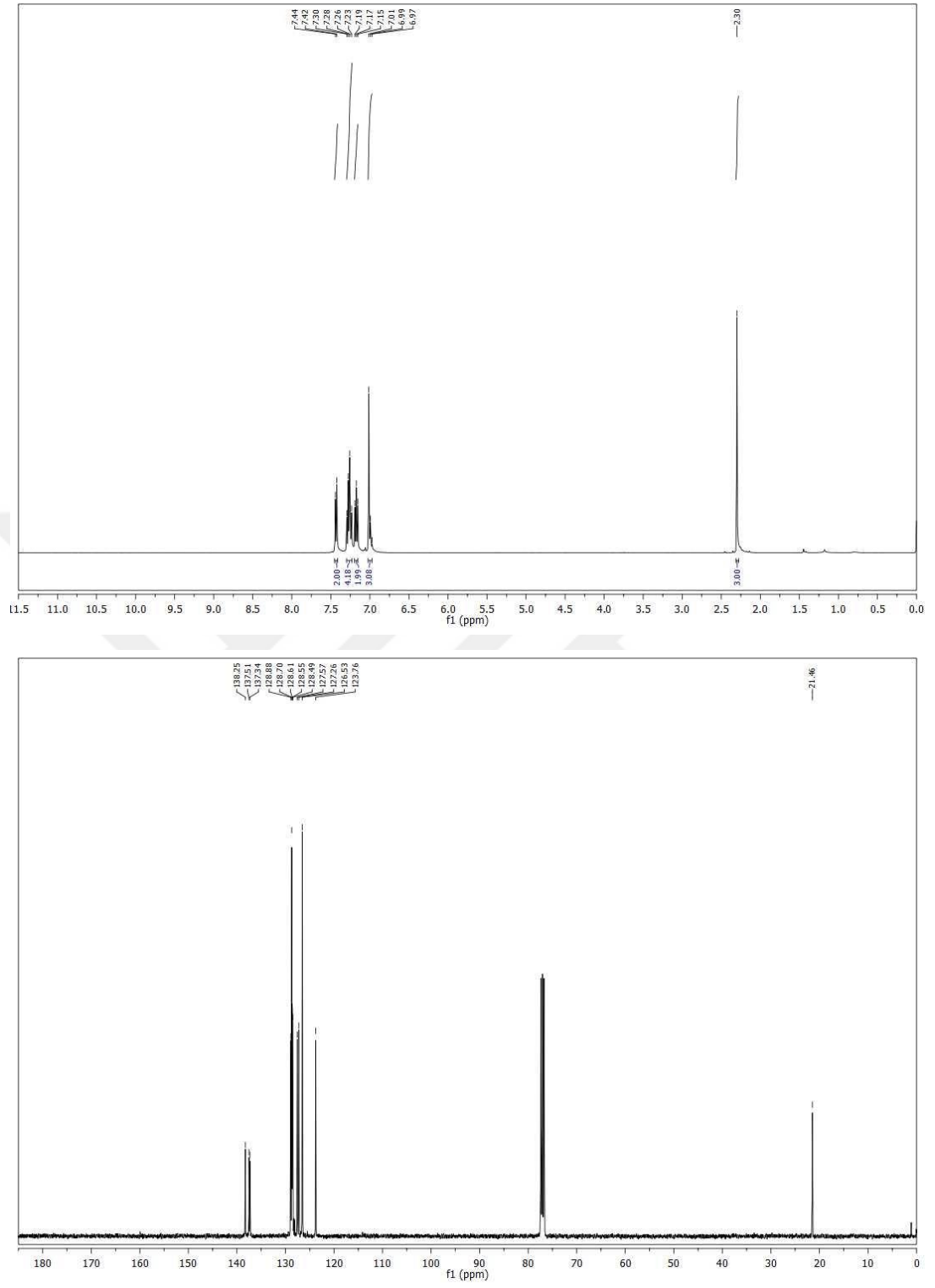
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 7.64-7.57 (q, 4H), 7.53 (d, 2H), 7.39 (t, 2H), 7.34-7.30 (m, H), 7.21 (d, H), 7.08 (d, H). ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): 141.88, 136.34, 132.50, 132.46, 128.88, 128.66, 126.94, 126.89, 126.77, 119.01, 110.66.

(E)-1-stirilnaftalin Çizelge 4.1, satır 12)

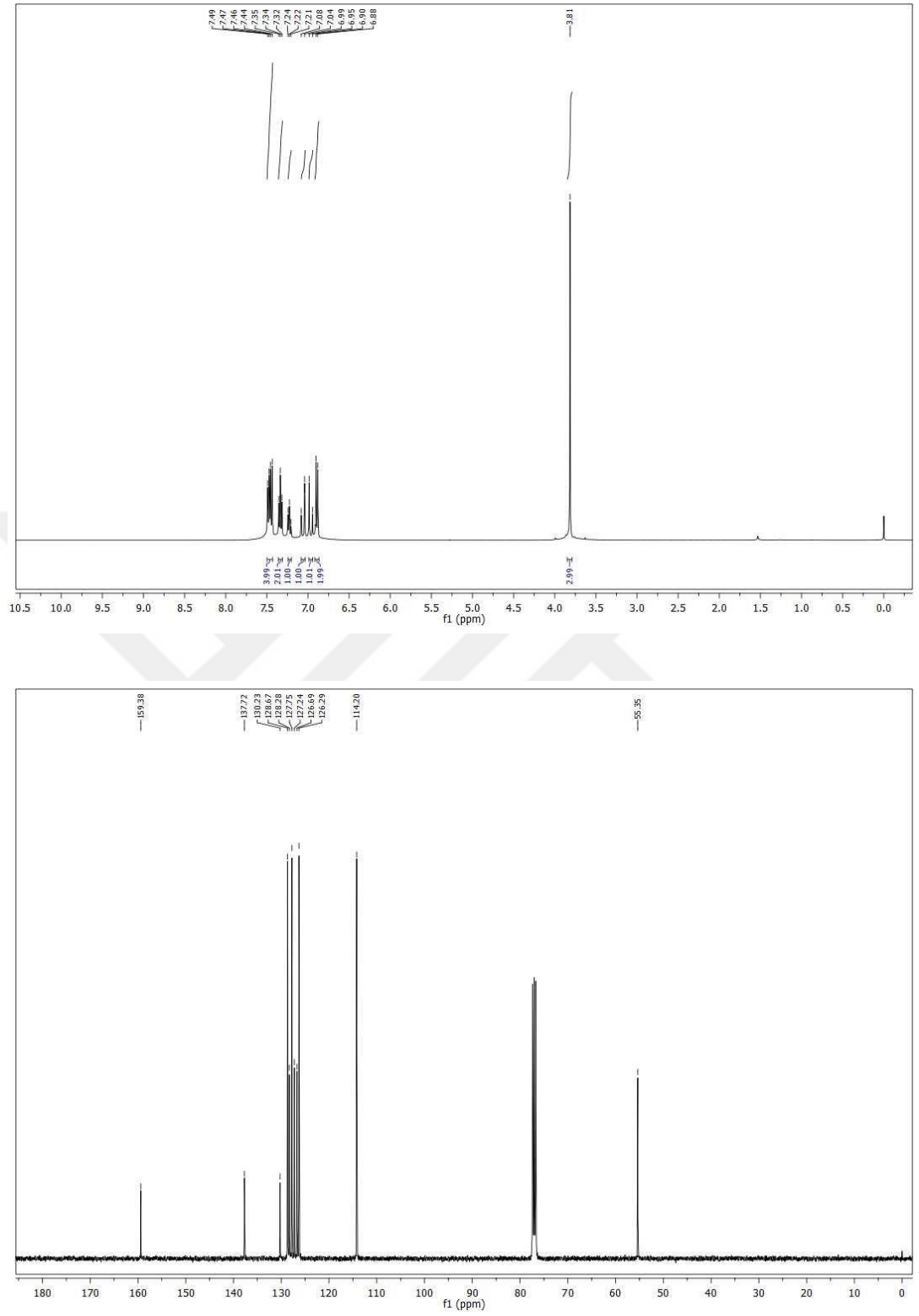
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8.20 (d, H), 7.88-7.83 (m, 2H), 7.77 (d, H), 7.70 (d, H), 7.58 (d, 2H), 7.53-7.44 (m, 3H), 7.38 (t, 2H), 7.29-7.26 (m, H), 7.12 (d, H). ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): 137.74, 135.13, 133.85, 131.88, 131.53, 128.83, 128.71, 128.12, 127.86, 126.79, 126.17, 125.93, 125.91, 125.78, 123.88, 123.73.



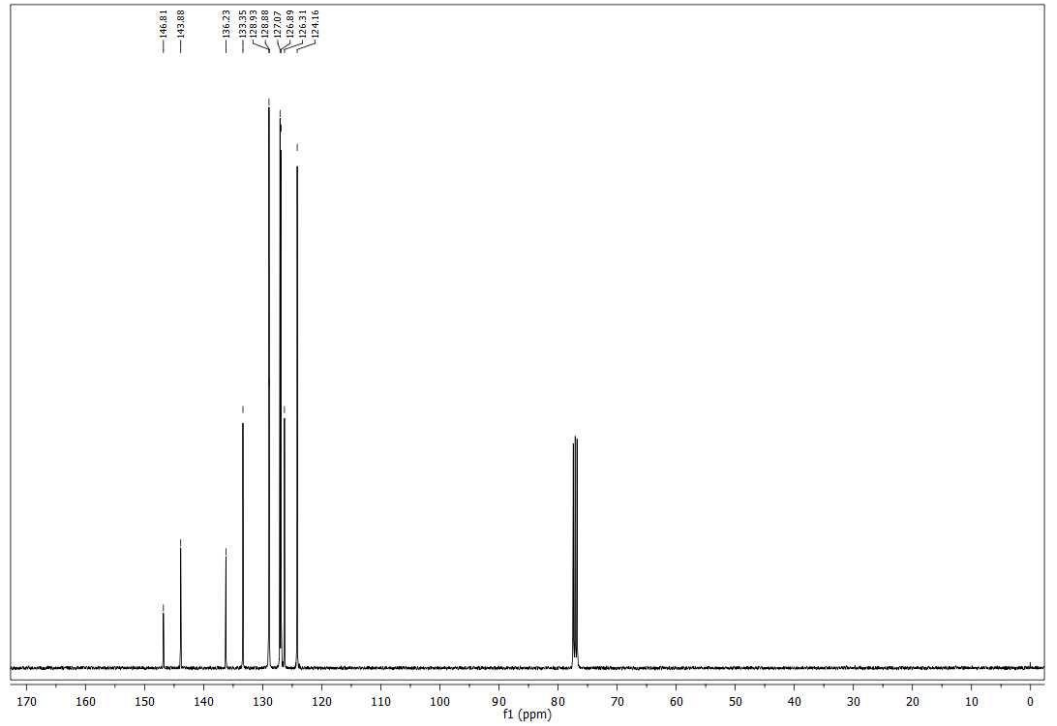
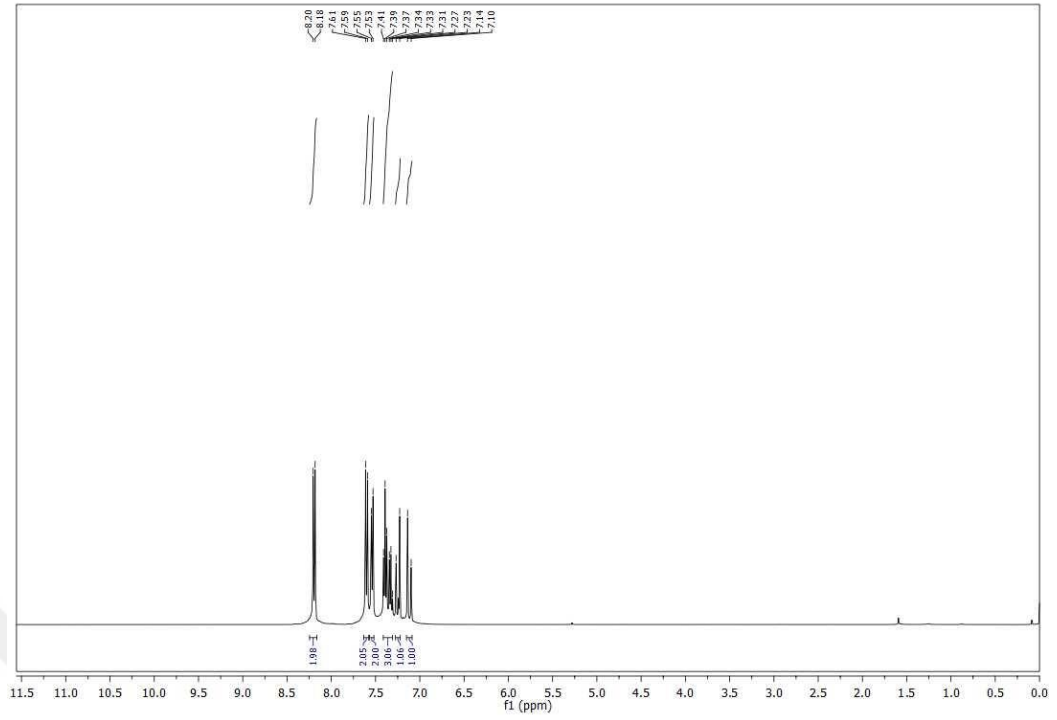
Şekil A.1. (E)-1-metil-4-stirilbenzen'e ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları



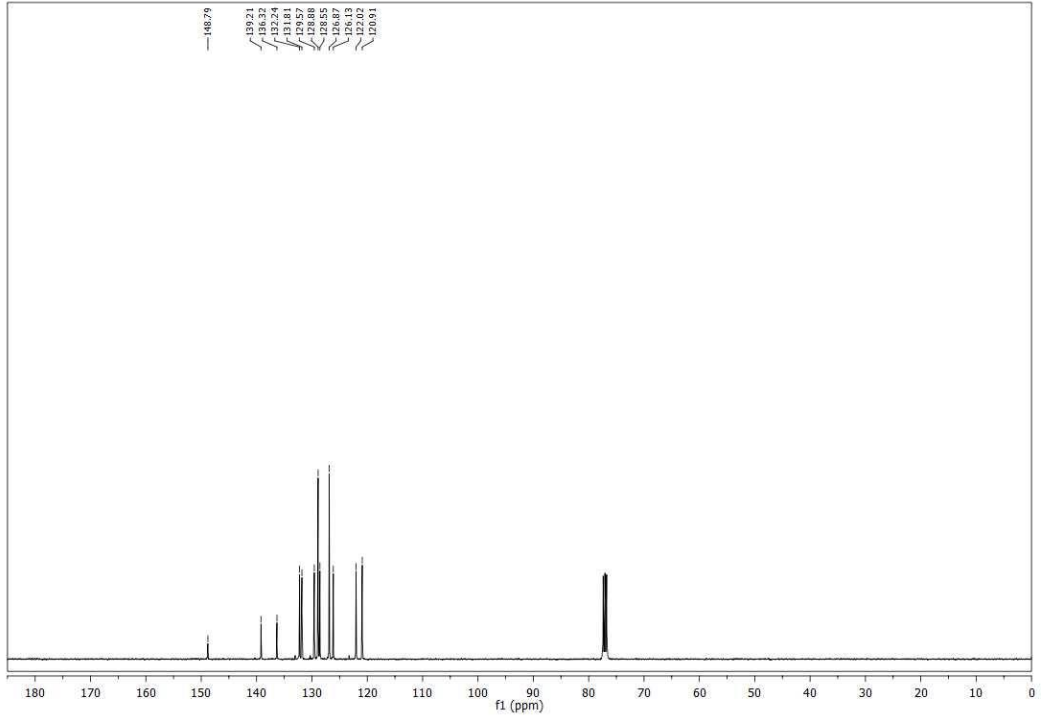
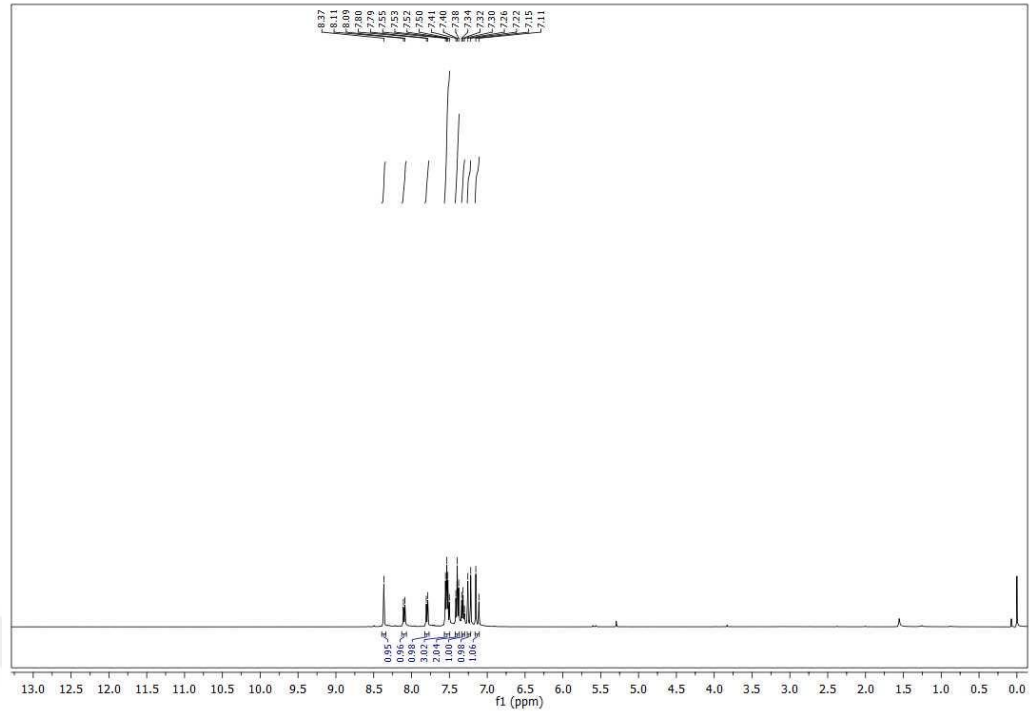
Şekil A.2. (E)-1-metil-3-stirilbenzen'e ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları



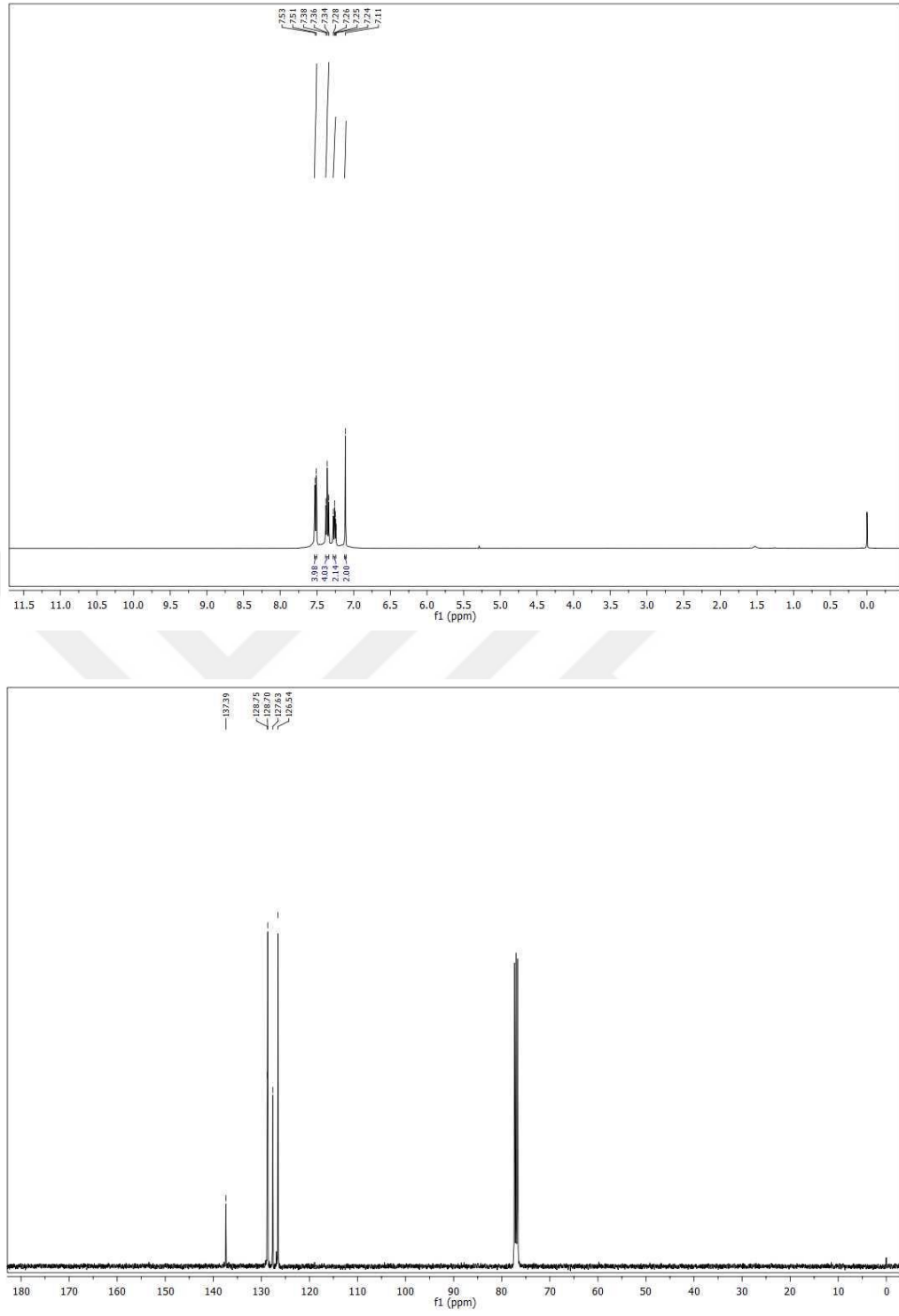
Şekil A.3. (E)-1-metoksi-4-stirilbenzen'e ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları



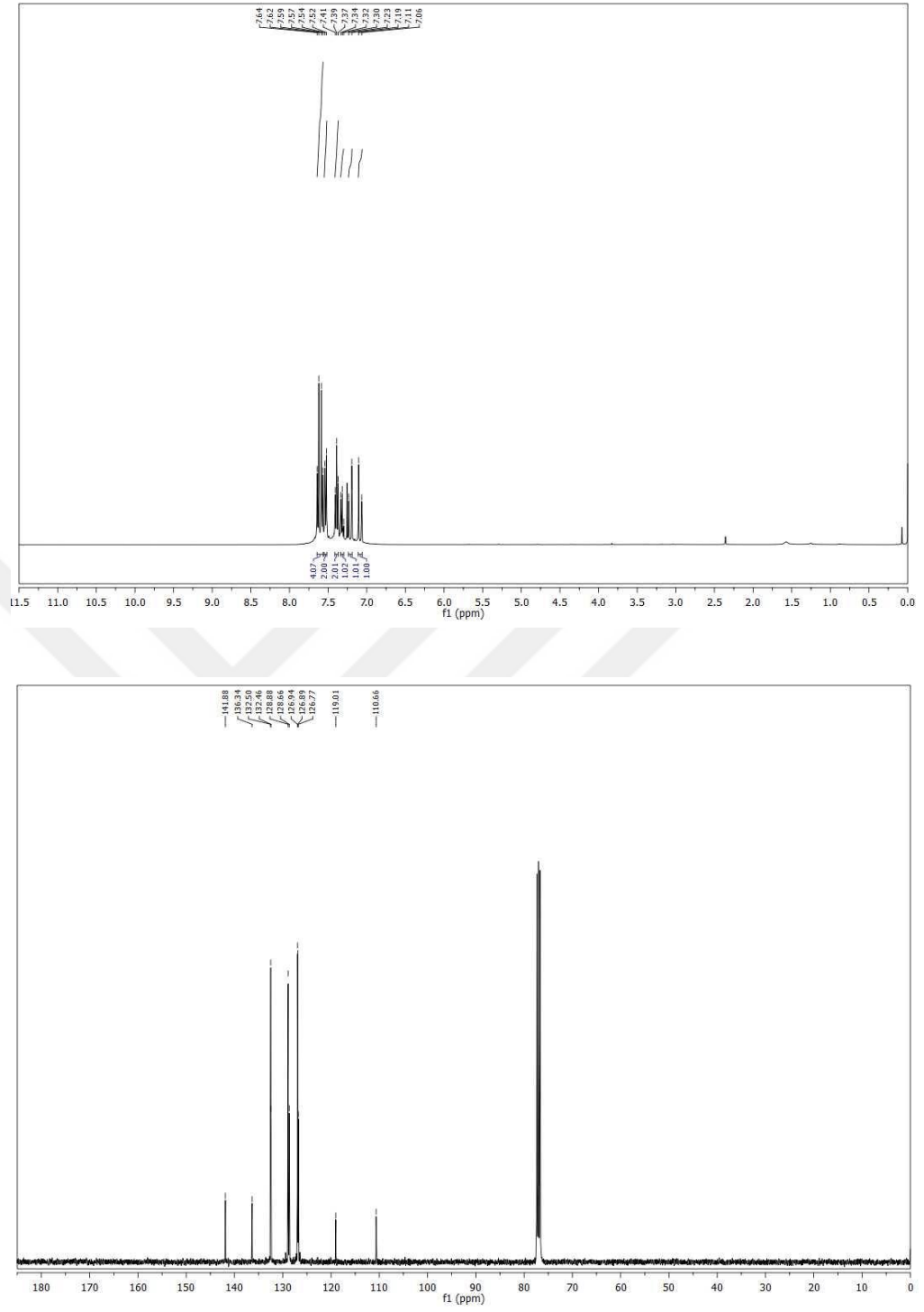
Şekil A.4. (E)-1-nitro-4-stirilbenzen'e ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları



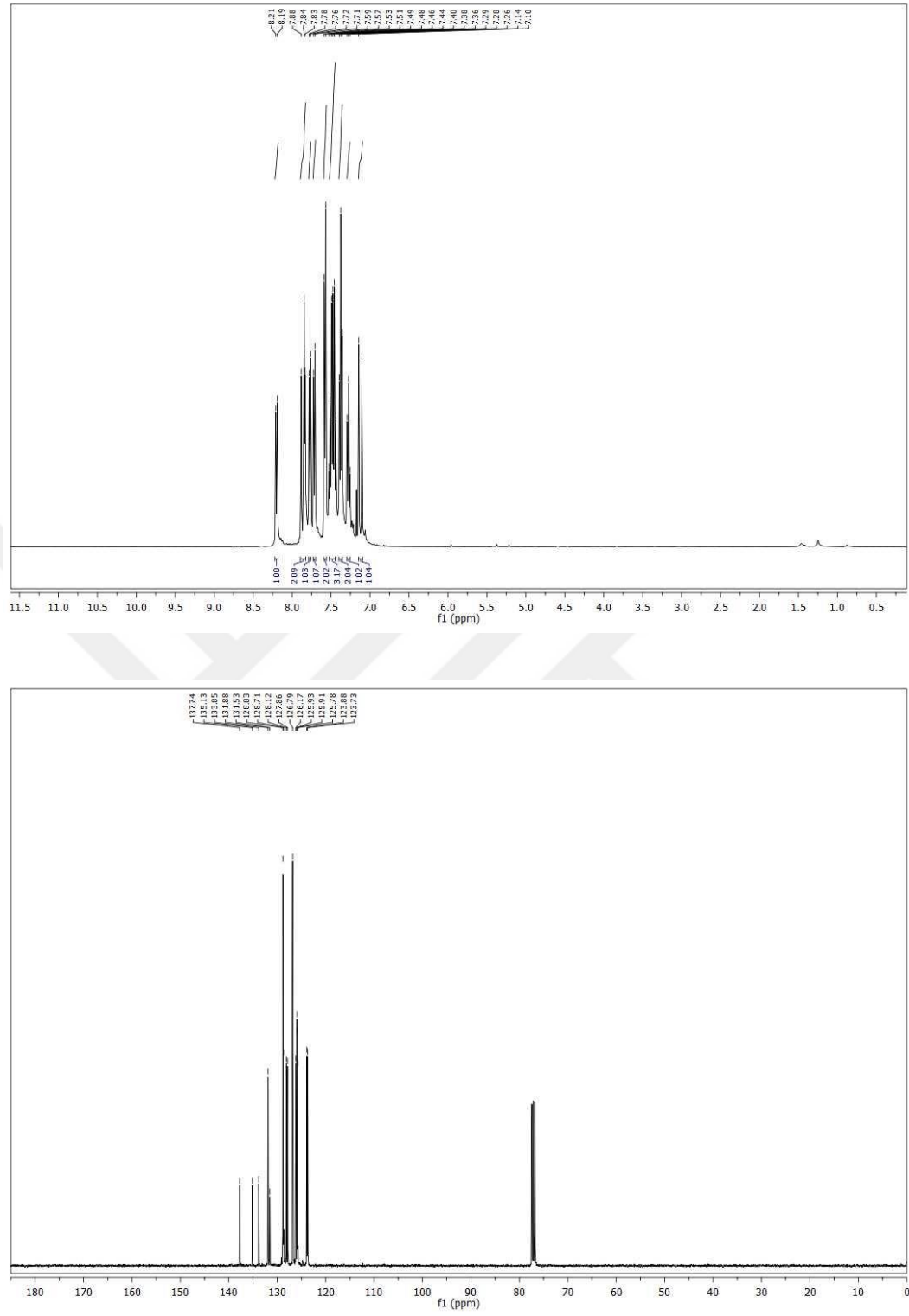
Şekil A.5. (E)-1-nitro-3-stirilbenzen'e ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları



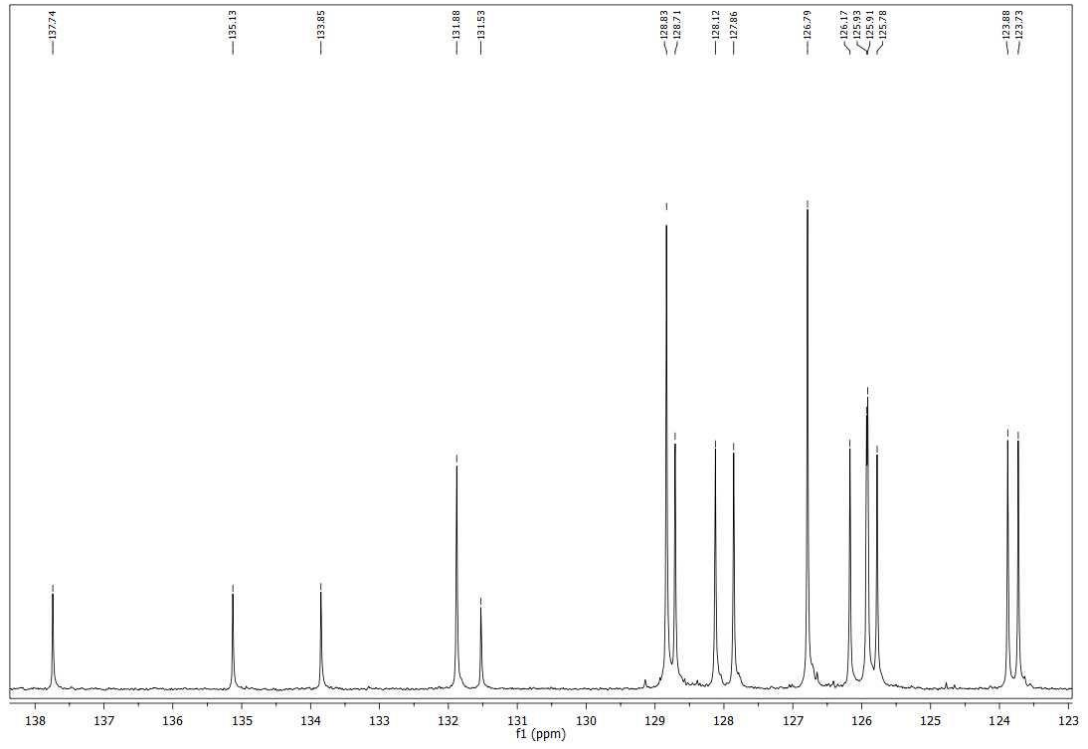
Şekil A.6. (E)-1,2-difeniletlen'e ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları



Şekil A.7. (E)-4-Stirilbenzonitril'e ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları



Şekil A.8. (E)-1-stirilnaftalin'e ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları



Şekil A.9. (E)-1-stirilnaftalin'e ait ^{13}C -NMR spektrumunun genişletilmiş kısmı

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Huri Dilruba BİLGİN

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : Aksaray Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2011-2017

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, 2021-2023

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

1. Güzel, H.D., Çalışkan, M. ve Baran, T., 2022. Supported Pd nanoparticles on micro structured chitosan-MgAl layered double hydroxide hydrogel beads as a sustainable, effective, and recyclable nanocatalyst for Heck cross-coupling reactions, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 167, 110777.