T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ORTAMDA NİTROALKAN VE NİTROARENLERİN HİDROJENASYONUNDA HOMOJEN KATALİZÖR OLARAK BINAP.$PDCl_2$'ÜN KULLANILMASI

NURSEFA ZENGİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. HAYDAR GÖKSU

DÜZCE, 2020

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ORTAMDA NİTROALKAN VE NİTROARENLERİN HİDROJENASYONUNDA HOMOJEN KATALİZÖR OLARAK BINAP.PDCl_2'ÜN KULLANILMASI

Nursefa ZENGİN tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Haydar GÖKSU

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Haydar GÖKSU
Düzce Üniversitesi _____

Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ
Düzce Üniversitesi _____

Doç. Dr. Fatih ŞEN
Kütahya Dumlupınar Üniversitesi _____

Tez Savunma Tarihi: 04/06/2020

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.

04 Haziran 2020

Nursefa ZENGİN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimimde ve bu tezin hazırlanmasında gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Doç. Dr. Haydar GÖKSU'ya en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Analiz ve sentez konusunda desteklerini esirgemeyen sayın Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ ve sayın Doç. Dr. Fatih ŞEN'e teşekkür ederim.

Çalışmamın her safhasında önemli desteği olan sevgili eşim Sayın Muhammet Kağan GÜNEY'e çok teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme ve çalışma arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi BAP 2019.26.04.979 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

04 Haziran 2020 **Nursefa ZENGİN**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ŞEKİL LİSTESİ vii

ÇİZELGE LİSTESİ x

KISALTMALAR xi

SİMGELER xii

ÖZET xiii

ABSTRACT xiv

1. GİRİŞ 1

1.1. AMİNLERİN GENEL YAPISI 1
1.2. AMİNLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ 2
1.3. AMİNLERİN KULLANIM ALANLARI VE ÖNEMİ 2
1.4. HİDROJEN KAYNAKLARI 4
1.4.1. Katı Hidrojen Kaynakları 4
1.4.2. Sıvı Hidrojen Kaynakları 5
1.4.3. Gaz Hidrojen Kaynakları 6
1.5. HİDROJEN KAYNAKLARININ KARŞILAŞTIRILMASI 6
1.6. KATALİZÖRLER 7
1.6.1. Homojen Katalizörler 7
1.6.2. Heterojen Katalizörler 9
1.6.3. Homojen ve Heterojen Katalizörlerin Karşılaştırılması 10
1.7. HİDROJENASYON 11
1.7.1. Aldehitin Alkole Hidronejasyonu 11
1.7.2. Ketonun Alkole Hidrojenasyonu 12
1.7.3. Azitlerin Aminlere Hidrojenasyonu 12
1.7.4. Nitrilin Amitlere Hidrojenasyonu 13
1.7.5. Olefinlerin Hidrojenasyonu 13
1.7.6. Karbonmonoksit Hidrojenasyonu 13
1.7.7. Nitro Bileşiklerin İndirgenmesi 14

2. MATERYAL VE YÖNTEM 17

2.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER 17
2.2. KULLANILAN CİHAZ VE ALETLER 17
2.3. BINAP.$PdCl_2$ ETKİSİNDE PRİMER AMİNLERİN SENTEZİ 18
2.3.1. 6-nitro-2,3-dihidro-benzo[*b*][1,4]dioksin (3)'den 2,3-dihidro-benzo[*b*][1,4]dioksin-6-amin (4) Sentezi 18
2.3.2. 2-nitro-9H-floren-9-on (5)'dan 2-amino-9H-floren-9-on (6) Sentezi 20
2.3.3. 3-nitro-9*H*-floren (7)'den 9*H*-floren-3-amin (8)'in Sentezi 22
2.3.4. 5-nitroindolin-2,3-dion (9)'den 5-amino indolin-2,3-dion (10) Sentezi 24
2.3.5. 9-nitroantrasen (11) antrasen-9-amin (12) Sentezi 26
2.3.6. 1-nitronaftalin (13)'den naftalin-1-amin (14) Sentezi 28
2.3.7. 2-kloro-5-nitropiridin (15)'den 6-kloropiridin-3-amin (16) Sentezi 30
2.3.8. Nitrobenzen (17)'den anilin (18) Sentezi 32

2.3.9. 1,3-dinitrobenzen (19)'den benzen-1,3-diamin (20) Sentezi 34
2.3.10. 1-metil-4-nitrobenzen (21)'den p-toluidin (22) Sentezi 36
2.3.11. 1-nitro-2-propilbenzen (23)'den 2-propilanilin (24) Sentezi 38
2.3.12. 1,3-dimetil-2-nitrobenzen (25)'den 2,6-dimetilanilin (26) Sentezi 40
2.3.13. 3-nitrofenol (27)'den 3-aminofenol (28) Sentezi 42
2.3.14. 4-nitrofenol (29)'den 4-aminofenol (30) Sentezi 44
2.3.15. 2-nitroanilin (31)'den benzen-1,2-diamin (32) Sentezi 46
2.3.16. 3-nitroanilin(33)'den benzen-1,3-diamin (20) Sentezi 48
2.3.17. 4-nitroanilin (34)'den benzen-1,4-diamin (35) Sentezi 49
2.3.18. 2-kloro-4-nitroanilin (36)'den 2-klorobenzen-1,4-diamin (37) Sentezi . 51
2.3.19. 1-metoksi-2,4-dinitrobenzen (38)'den 4-metoksibenzen-1,3-diamin (39) Sentezi 53
2.3.20. 1-metoksi-2-nitrobenzen (40)'den 2-metoksianilin (41) Sentezi 55
2.3.21. 1-(3-nitrofenil)etanon (42)'dan 1-(3-aminofenil)etanol (43) Sentezi 57
2.3.22. 3-nitrobenzaldehit (44)'den (3-aminofenil)metanol (45) Sentezi 59
2.3.23. 2,4-dinitroanilin (46)'den 4-nitrobenzene-1,2-diamin (47) Sentezi 61
2.3.24. 2-nitrobenzonitril (48)'den 2-aminobenzonitril (49) Sentezi 63
2.3.25. 4-nitrobenzonitril (50)'den 4-aminobenzonitril (51) Sentezi 65
2.3.26. 4-nitroftalonitrile (52)'den 4-aminoftalonitrile (53) Sentezi 67
2.3.27. Benzonitril (54)'den fenilmetanamin (55) Sentezi 69
2.3.28. 1-bromo-4-nitrobenzen (56)'den 4-bromoanilin (57) Sentezi 71
2.3.29. 1-iyodo-2-nitrobenzen (58)'den 2-iyodoanilin (59) Sentezi 73
2.3.30. 1-bromo-2-nitrobenzen (60)'den 2-bromoanilin (61) Sentezi 75
2.3.31. Nitrometan (62)'dan metilamin (63) Sentezi 77
2.3.32. Nitroetan (64) 'dan etilamin (65) Sentezi 79
2.4. PdCu@MWCNT NANOPARTİKÜLLERİNİN SENTEZ PROSEDÜRÜ 81
2.5. PdCu@MWCNT NANOPARTİKÜLLERİ ETKİSİNDE NİTROAREN BİLEŞİKLERİNİN İNDİRGENMESİ İÇİN GENEL PROSEDÜR 82

3. BULGULAR VE TARTIŞMA 83

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 90

5. KAYNAKLAR 92

ÖZGEÇMİŞ 98

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Aminlerdeki azot atomunun bağ açıları. 2
Şekil 1.2. Aminlerin yapısı. 2
Şekil 1.3. Amino-ikameli benzenler, naftalenler ve heterosikliklerin yapısı. 3
Şekil 1.4. Rifamisin yapısı. 3
Şekil 1.5. 4-nitrofenol'nin indirgenmesi. 5
Şekil 1.6. Aril nitro bileşiklerinin indirgenmesi. 5
Şekil 1.7. Dialkoksimetan eterlerin sentezi. 6
Şekil 1.8. Nitrobenzenin indirgenmesi için geliştirilen yöntem. 8
Şekil 1.9. Nitro bileşiklerinin homojen katalizör eşliğinde ve ısı altında indirgenmesi. 8
Şekil 1.10. Olefinlerin hidrojenasyonunda kullanılan katalizörler. 9
Şekil 1.11. Aldehitlerin alkollere hidrojenasyonu. 12
Şekil 1.12. Ketonun alkolere hidrojenasyonu. 12
Şekil 1.13. Aril Azitlerin aminlere hidrojenasyonu. 12
Şekil 1.14. Nitril bileşiğinin hidrojenasyonu. 13
Şekil 1.15. Olefinlerin hidrojenasyonu. 13
Şekil 1.16. Karbonmonoksit hidrojenasyonu. 14
Şekil 1.17. Nitro bileşiklerin indirgenmesi. 14
Şekil 2.1. 6-nitro-2,3-dihidro-benzo[b][1,4]dioksin **(3)**'den 2,3-dihidro-benzo[b][1,4]dioksin-6-amin **(4)** sentezi. 18
Şekil 2.2. 2,3-dihidro-benzo[b][1,4]dioksin-6-amin **(4)**'ün a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 19
Şekil 2.3. 2-nitro-9H-floren-9-on **(5)**'dan 2-amino-9H-floren-9-on **(6)** sentezi. 20
Şekil 2.4. 2-amino-9H-floren-9-on **(6)**'nın a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 21
Şekil 2.5. 3-nitro-9H-floren **(7)**'den 9H-floren-3-amin **(8)**'in sentezi. 22
Şekil 2.6. 9H-floren-3-amin **(8)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 23
Şekil 2.7. 5-nitroindolin-2,3-dion **(9)**'den 5-amino indolin-2,3-dion **(10)** sentezi. 24
Şekil 2.8. 5-amino indolin-2,3-dion **(10)**'un a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 25
Şekil 2.9. 9-nitroantrasen **(11)** antrasen-9-amin **(12)** sentezi. 26
Şekil 2.10. Antrasen-9-amin **(12)**'nin a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 27
Şekil 2.11. 1-nitronaftalin **(13)**'den naftalin-1-amin **(14)** sentezi. 28
Şekil 2.12. Naftalin-1-amin **(14)**'ün a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 29
Şekil 2.13. 2-kloro-5-nitropiridin **(15)**'den 6-kloropiridin-3-amin **(16)** sentezi. 30
Şekil 2.14. 6-kloropiridin-3-amin **(16)**'nın a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 31
Şekil 2.15. Nitrobenzen **(17)**'den anilin **(18)** sentezi. 32
Şekil 2.16. Anilin **(18)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 33
Şekil 2.17. 1,3-dinitrobenzen **(19)**'den benzen-1,3-diamin **(20)** sentezi. 34
Şekil 2.18. Benzen-1,3-diamin **(20)**'nin a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100

MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 35
Şekil 2.19. 1-metil-4-nitrobenzen **(21)**'den p-toluidin **(22)** sentezi. 36
Şekil 2.20. p-toluidin **(22)**'nin a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 37
Şekil 2.21. 1-nitro-2-propilbenzen **(23)**'den 2-propilanilin **(24)** sentezi. 38
Şekil 2.22. 2-propilanilin **(24)**'ün a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 39
Şekil 2.23. 1,3-dimetil-2-nitrobenzen **(25)**'den 2,6-dimetilanilin **(26)** sentezi. 40
Şekil 2.24. 2,6-dimetilanilin **(26)**'nın a) ^{1}H NMR (400 MHz), b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları ve c) IR spektrumu. 41
Şekil 2.25. 3-nitrofenol **(27)**'den 3-aminofenol **(28)** sentezi. 42
Şekil 2.26. 3-aminofenol **(28)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 43
Şekil 2.27. 4-nitrofenol **(29)**'den 4-aminofenol **(30)** sentezi. 44
Şekil 2.28. 4-aminofenol **(30)**'un a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 45
Şekil 2.29. 2-nitroanilin **(31)**'den benzen-1,2-diamin **(32)** sentezi. 46
Şekil 2.30. Benzen-1,2-diamin **(32)**'nin a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 47
Şekil 2.31. 3-nitroanilin **(33)**'den benzen-1,3-diamin **(20)** sentezi. 48
Şekil 2.32. 4-nitroanilin **(34)**'den benzen-1,4-diamin **(35)** sentezi. 49
Şekil 2.33. Benzen-1,4-diamin **(35)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 50
Şekil 2.34. 2-kloro-4-nitroanilin **(36)**'den 2-klorobenzen-1,4-diamin **(37)** sentezi. 51
Şekil 2.35. 2-klorobenzen-1,4-diamin **(37)**'nin a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 52
Şekil 2.36. 1-metoksi-2,4-dinitrobenzen **(38)**'den 4-metoksibenzen-1,3-diamin **(39)** sentezi. 53
Şekil 2.37. 4-metoksibenzen-1,3-diamin **(39)**'un a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 54
Şekil 2.38. 1-metoksi-2-nitrobenzen **(40)**'den 2-metoksianilin **(41)** sentezi. 55
Şekil 2.39. 2-metoksianilin **(41)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 56
Şekil 2.40. 1-(3-nitrofenil)etanon **(42)**'dan 1-(3-aminofenil)etanol **(43)** sentezi. 57
Şekil 2.41. 1-(3-aminofenil)etanol **(43)**'ün a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 58
Şekil 2.42. 3-nitrobenzaldehit **(44)**'den (3-aminofenil)metanol **(45)** sentezi 59
Şekil 2.43. (3-aminofenil)metanol **(45)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 60
Şekil 2.44. 2,4-dinitroanilin **(46)**'den 4-nitrobenzene-1,2-diamine **(47)** sentezi. 61
Şekil 2.45. 4-nitrobenzene-1,2-diamine **(47)**'nin a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 62
Şekil 2.46. 2-nitrobenzonitril **(48)**'den 2-aminobenzonitril **(49)** sentezi. 63
Şekil 2.47. 2-aminobenzonitril **(49)**'un a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 64
Şekil 2.48. 4-nitrobenzonitril **(50)**'den 4-aminobenzonitril **(51)** sentezi. 65
Şekil 2.49. 4-aminobenzonitril **(51)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 66
Şekil 2.50. 4-nitroftalonitrile **(52)**'den 4-aminoftalonitrile **(53)** sentezi. 67
Şekil 2.51. 4-aminoftalonitrile **(53)**'ün a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100

MHz) spektrumları c) IR spektrumu. 68
Şekil 2.52. Benzonitril **(54)**'den fenilmetanamin **(55)** sentezi..... 69
Şekil 2.53. Fenilmetanamin **(55)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu..... 70
Şekil 2.54. 1-bromo-4-nitrobenzen **(56)**'den 4-bromoanilin **(57)** sentezi. 71
Şekil 2.55. 4-bromoanilin **(57)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu..... 72
Şekil 2.56. 1-iyodo-2-nitrobenzen **(58)**'den 2-iyodoanilin **(59)** sentezi 73
Şekil 2.57. 4-bromoanilin **(57)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu..... 74
Şekil 2.58. 1-bromo-2-nitrobenzen **(60)**'den 2-bromoanilin **(61)** sentezi. 75
Şekil 2.59. 2-bromoanilin **(61)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu..... 76
Şekil 2.60. Nitrometan **(62)**'dan metilamin **(63)** sentezi. 77
Şekil 2.61. Metilamin **(63)**'ün a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu..... 78
Şekil 2.62. Nitroetan **(64)** 'dan etilamin **(65)** sentezi. 79
Şekil 2.63. Etilamin **(65)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu..... 80
Şekil 2.64. PdCu MWCNT nanopartikülünün XRD spektrumu. 81
Şekil 2.65. a) PdCu MWCNT'nin TEM görüntüleri, b) PdCu alaşımı parçacık boyutu dağılımı..... 81
Şekil 3.1. 2-nitro-9H-fluoren-9-on 'da **(5)** konjugasyon bölgesi. 84
Şekil 3.2. Nitroarenlerin hidrojenasyonu için önerilen mekanizma. 87

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması. 11
Çizelge 1.2. Nitro bileşiklerin indirgenmesinde kullanılan katalizörler. 15
Çizelge 3.1. 1-metil-4-nitrobenzenin **(21)** p-toluidin'e **(22)** indirgenmesi için optimizasyon deneyleri[a]. 84
Çizelge 3.2. (BINAP) $PdCl_2$ **(1)** etkisinde çeşitli nitroaren bileşiklerinin primer amin türevlerine indirgenmesi[a]..... 85
Çizelge 3.3. (BINAP) $PdCl_2$'nin **(1)** yeniden kullanılabilirlik testi[a]. 87
Çizelge 3.4. PdCu@MWCNT etkisinde çeşitli nitroaren bileşiklerinin primer amin türevlerine indirgenmesi[a]..... 89

KISALTMALAR

atm	Atmosfer basıncı
BINAP.$PdCl_2$	2,2'-Bis(difenilfosfin)-1,1'-binaftil]palladyum(II) klorür
CO	Karbonmonoksit
$CDCl_3$	Dötero kloroform
CD_3OD	Dötero metanol
d	Dublet
dd	Dubletin dubleti
ddd	Dubletin dubletinin dubleti
dk	Dakika
dt	Dubletin tripleti
DMSO	Dimetilsülfoksit
D_2O	Döteryum oksit
EDS	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
EtOH	Etanol
FESEM	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopi
g	Gram
H	Hidrojen
h/h	Hacim/hacim
Hz	Hertz
H_2O	Su
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma – kütle spektrometre cihazı
IR	Infrared spektroskopisi
L	Ligand
m	Multiplet
MeOH	Metanol
mg	Miligram
MHz	Megahertz
mmol	Milimol
mL	Mililitre
$NaBH_4$	Sodyumborhidrür
NMR	Nükleer manyetik rezonans
od.s	Oda sıcaklığı
ppm	Milyonda bir kısım
Ph	Fenil grubu
R	Alkil grubu
sa	Saat
sn	Saniye
t	Triplet
İTK	İnce tabaka kromatografisi
THF	Tetrahidrofuran
q	Kuartet
XRD	X ışını kırınımı

SİMGELER

^{o}C	Santigrat derece
cm^{-1}	Karakteristik soğurma
δ	Kimyasal kayma
%	Yüzde işareti

ÖZET

SULU ORTAMDA NİTROALKAN VE NİTROARENLERİN HİDROJENASYONUNDA HOMOJEN KATALİZÖR OLARAK BINAP.PDCl$_2$'ÜN KULLANILMASI

Nursefa ZENGİN
Düzce Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Doç. Dr. Haydar GÖKSU
Haziran 2020, 97 sayfa

Amino bileşikler; boyalar, polimerler, böcek ilaçları, antioksidanlar, ilaçlar ve zirai kimyasallar gibi değerli organik moleküllerin sentezinde kullanılan hammadde olarak büyük öneme sahiptir. Son zamanlarda, sentetik organik kimyacılar, yapı ve biyolojik aktivite arasındaki ilişkiyi incelemek için doğal olarak oluşan ve doğal olmayan primer aminlerin sentezine odaklanmışlardır. Klasik hidrojenasyon metotları, yüksek basınç ve sıcaklıklarda moleküler hidrojen kullanımı ve özel ekipman gereksinimleri nedeni ile çeşitli dezavantajlara sahiptir. Bu çalışmada geliştirilen yöntem ve hidrojenasyon reaksiyonları için kullanılacak olan homojen katalizör literatüre ilk kez kazandırılacak olup, daha kısa sürede ve yüksek verimlerde ürünlerin elde edilmesi ile endüstriyel öneme sahip bir yöntemin de geliştirilmesi mümkün olmuştur. Bu yüksek verimli ürünlerin katkı maddesi olan primer aminler; sulu ortamda alifatik ve aromatik nitro bileşiklerinin, hidrojen kaynağı olarak sodyum borhidrür ($NaBH_4$) ve homojen katalizör olarak 2,2'-Bis(difenilfosfin)-1,1'-binaftil]palladyum(II) klorür (BINAP.PdCl$_2$) kullanılarak anilin türevlerine dönüştürülmesiyle edilmiştir. Çalışmada, reaksiyonlar ultrasonik şartlarda gerçekleştirildiği için daha düşük ısılarda hatta oda sıcaklığında ve kısa sürede primer amin türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda elde edilen primer aminlerin IR, ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ile kanıtlanması sağlanmıştır. Dahası, sentezlenen PdCu@MWCNT nanopartikülleriyle de indirgenme reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Anahtar sözcükler: Hidrojenasyon, Primer amin, Homojen katalizör, Nitroaren, Ultrasonik koşullar.

ABSTRACT

THE USE OF BINAP.PDCl$_2$ AS A HOMOGENOUS CATALYST IN THE HYDROGENATION OF NITROALKAN AND NITROARENES IN AQUEOUS MEDIUM

Nursefa ZENGİN
Duzce University
Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry
Master's Thesis
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Haydar GÖKSU
June 2020, 97 pages

Amino compounds are of great importance as raw materials used in the synthesis of valuable organic molecules such as dyes, polymers, pesticides, antioxidants, drugs and agrochemicals. Amino compounds are an integral part of many important natural products due to their enzyme inhibitors and antibiotic effects. Recently, synthetic organic chemists have focused on the synthesis of naturally occurring and unnatural primary amines to study the relationship between structure and biological activity. Classical hydrogenation methods have various disadvantages due to the use of molecular hydrogen at high pressures and temperatures and special equipment requirements. The method developed in this study and the homogeneous catalyst to be used for hydrogenation reactions will be introduced to the literature for the first time, and it has been possible to develop an industrially important method by obtaining products in a shorter time and at higher yields. Primary amines, which are additives of these highly productive products, aliphatic and aromatic nitro compounds in aqueous medium, sodium borohydride ($NaBH_4$) as hydrogen source and 2,2'-Bis (diphenylphosphine) -1,1'-binaftil] palladium (II) as homogeneous catalyst) was converted to aniline derivatives using chloride (BINAP.PdCl$_2$). In the study, since the reactions were carried out under ultrasonic conditions, the synthesis of primary amine derivatives was carried out at lower temperatures, even at room temperature and in a short time. The primary amines obtained in the studies have been proven with IR, ^{1}H and ^{13}C NMR spectra. Moreover, reduction reactions were performed with the synthesized PdCu@MWCNT nanoparticles and the results were compared.

Keywords: Hydrogenation, Primary amine, Homogeneous catalyst, Nitroaren, Ultrasonic conditions.

1. GİRİŞ

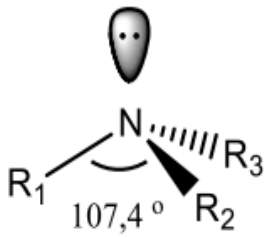
Homojen katalizörler sınıfında olan değişik molekül yapısına sahip ligandlar laboratuvar şartlarında büyük zahmetlerle sentezlenmektedir. Ancak birçok basamaktan oluşan ligandların laboratuvar şartlarındaki sentezi, hem reaksiyon kademelerinin hem de sentez sürelerinin uzunluğundan dolayı tercih edilen bir süreç olmaktan çıkmış durumdadır. Bu süreçte kaybolan zamanın yanında aşırı miktarda harcanan kimyasal madde ve çözücü israfı da önemli bir sorundur. Ancak çalışmanın temel amacında olduğu gibi sulu ortamda primer amin sentezinde kullanılmak istenen ve homojen katalizör rolünde olan 2,2'-Bis(difenilfosfin)-1,1'-binaftil]palladyum(II) klorür (BINAP.$PdCl_2$) ticari olarak kolaylıkla temin edilebilmiştir. Bu çalışmada kullanılan katalizör ve uygulanacak yöntem açısından çalışma konumuz son derece özgündür. Daha kısa sürede, düşük maliyette ve yüksek verimlerde ürünlerin elde edilmesi ile endüstriyel öneme sahip bir yöntemin de geliştirilmesi sağlanmıştır.

Daha önceki açıklamalarda bahsedildiği gibi homojen katalizörlerle ılımlı şartlarda reaksiyonların sürdürülmesi zordur. Bu çalışmanın öncelikli hedefi olan reaksiyon sürelerinin düşürülmesinin yanısıra hidrojen kaynağı olarak kullanacağımız sodyum borhidrür ve oluşturulan ultrasonik koşullar sayesinde oda sıcaklığında reaksiyonların sürdürülmesi gerçekleştirilebilmiştir. Hem katalizörün bu alanda kullanımı hem de homojen katalizörle ılımlı şartlarda nitroarenlerin indirgenmesi çalışma konumuzun özgünlüğünü ortaya koymaktadır.

1.1. AMİNLERİN GENEL YAPISI

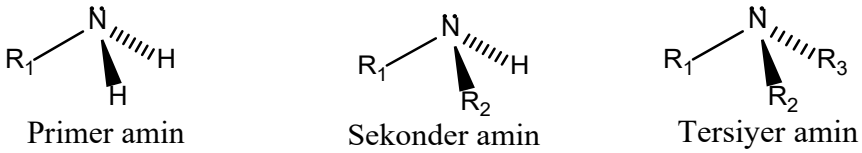
Amonyağın organik türevleri olan aminler, bazik ve nükleofilik özellik gösterir. Aminlerde fonksiyonel grup amino grubudur(-NH_2) [1].

Aminlerdeki azot atomu sp^3 hibritleşmesi yapar ve bozuk tetrahedral konumundadır. C-N-C bağ açısı 107,4^o ’dir [2]. C-N bağının uzunluğu ise 1,47 A^o ’dur (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Aminlerdeki azot atomunun bağ açıları.

Aminler, amonyak molekülünde hidrojen atomlarının yerine alkil gruplarının bağlanmasıyla oluşan bileşiklerdir. Amonyağa bir tane alkil grubu bağlanırsa primer amin, iki tane alkil grubu bağlanırsa sekonder amin, üç tane alkil grubu bağlanırsa tersiyer amin elde edilir [3].



Şekil 1.2. Aminlerin yapısı.

1.2. AMİNLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

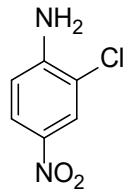
Aminler kısmen polar yapıda olup, küçük moleküllü yapıya sahiptir. Çoğu amin bileşiği suda iyi çözünmektedir. Aminler, benzer molekül yapısına sahip alkenlerden yüksek, alkollerden düşük kaynama noktasına sahiptirler. Primer ve sekonder aminler hem kendi içinde hem de su ile hidrojen bağı oluştururken, tersiyer aminler yalnızca su ile hidrojen bağı oluşturmaktadırlar. Sonuç olarak tersiyer aminlerin, primer ve sekonder aminlere kıyasla kaynama noktası daha düşüktür.

1.3. AMİNLERİN KULLANIM ALANLARI VE ÖNEMİ

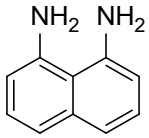
Aminler (amonyağın organik türevleri) doğada bol miktarda bulunmaktadır. Amino bileşikler; boyalar, polimerler, pestisitler, antioksidanlar, ilaçlar ve agrokimyasallar gibi değerli organik moleküllerin sentezine aracılık ettikleri için çok önemlidir [4].

Aminler, çoğunlukla petro kimyasalların imalatında katkı maddesi olarak ve azo boyalarda kullanılan önemli endüstriyel kimyasaldandır. Azo boyaları, tüm sentetik

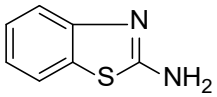
boyaların yaklaşık üçte ikisini içerir. Bu da onları ticarette yaygın olarak kullanılan çeşitli organik boya sınıfına dahil eder [5]. Sentetik ve doğal tekstil elyafları, plastik, deri, saç, kağıt, mum, petrol, bazı gıda, ilaç ve kozmetik ürünlerini renklendirmek için kullanılırlar [6]. Yapısal olarak, konjuge bir sistem içine yerleştirilmiş bir veya daha fazla –N = N– grubu içerirler. Jenerik yapının önerdiği gibi, azo boyalarının temel öncüleri aromatik aminlerdir. Azo boyar maddelerin oluşumunda kullanılan aromatik aminler birincil (–NHR), ikincil ($–NR_2$) veya üçüncül ($–NR_3$) amino gruplarının bir aromatik veya heterosiklik halkaya bağlandığı , (4n +2) π elektron sistemidir. Şekil 1.3'te, amino grubu içeren benzenler, naftalenler ve heterosiklik bileşikler görülmektedir [7].



2-klor-4-nitroanilin



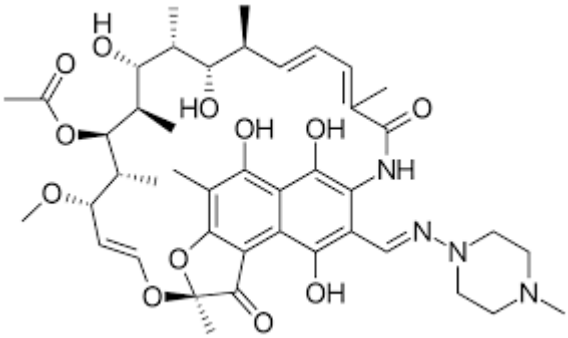
1,8-naftalindiamin



2-aminobenzotiazol

Şekil 1.3. Amino-ikameli benzenler, naftalenler ve heterosikliklerin yapısı.

Aminlerin bir diğer kullanım alanı olan sağlık sektöründe de, özellikle de ilaç kimyasında, kullanımına değinmekte fayda vardır. Rifamisin isimli ilaç ve amin kullanımı arasındaki ilişki bu kullanıma örnek olarak gösterilebilir (Şekil 1.4). Rifamisin ansamisin sınıfına aittir [8]. Tüberküloz, cüzzam ve diğer çeşitli mikrobakteriyel enfeksiyonlara karşı terapötiklerde antibiyotik olarak önemli bir rol oynar [9]. Piyasada bulunan rifamisinlerde mikrobiyal direnç çalışılmış, yeni terapötik stratejiler geliştirilmiş ve yeni rifamisin türevlerini sentezleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bakteri üremesini engelleyen rifamisin türevi antibiyotiklerin araştırılması ile ilgili bir çalışmada, primer amin içeren türevlerin organik çözücülerde izomerleşmesi, suda ise hidrolizi gözlenmiştir [10].



Şekil 1.4. Rifamisin yapısı.

1.4. HİDROJEN KAYNAKLARI

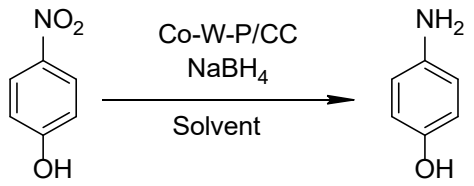
Hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılan hidrojen kaynağı oldukça önemlidir. Hidrojen kaynağının özel yöntemler gerektirmeden kullanılması, yöntemin uygulanabilirliğini arttırmaktadır. Genel olarak, organik bileşiklerin indirgenmesinde, hidrojen kaynağı olarak metal hidritler (MxHy), çözücüler (etanol, gliserol, izopropanol, vb.) veya moleküler hidrojen (H_2) kullanılır [11],[12].

1.4.1. Katı Hidrojen Kaynakları

Mg metali, mineral asit olan HCl ile yüksek hidrojen çıkarma kapasitesine sahip en iyi bilinen ucuz hidrojen tetikleyicisidir. Literatürdeki bir çalışmada ağırlıkça % 8 Nb_2O_5 , % 2 Ni nano katalitik bir karışım ile katkılı nanokristalin MgH_2 tozları hazırlanmıştır. Sentezlenmiş nano kompozit tozlar, uzun çevrim ömrü (400 saat) ile düşük sıcaklık ve üstün hidrojenasyon/dehidrojenasyon kinetiğine (2.6 dakika / 3 dakika) sahiptir. Tozlar, soğuk presleme tekniği kullanılarak yeşil kompaktlara birleştirilmiştir. Kompaktlar, entegre Ti-tankı/ticari proton değişim membranı (PEM) yakıt hücresi sistemi kullanılarak bir cep telefonu cihazının pilini şarj etmek için gereken katı hal hidrojen kaynağı olarak kullanılmıştır [13].

Katalizörler (Nb_2O_5 ve grafit) ve bağlayıcı maddesi (alüminyum tozu) ile karıştırılmıştır. Bilyalı öğütülmüş MgH_2 tozlarından yapılan peletlerin hidrojenasyon özellikleri ve mekanik stabilitesi araştırılmıştır. X-ışını kırınımı ve gaz-katı reaksiyonu ile yapısal karakterizasyon 50'den fazla hidrojen absorpisyon/desorpsiyon (a/d) döngüsüne kadar numuneler üzerinde Siegen cihazıyla kinetik ve termodinamik testler yapılmıştır [14].

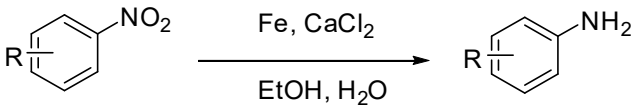
Katı hidrojen kaynaklarından birisi de $NaBH_4$ dür ve hidrojen eldesi için literatürde bazı katalizörler sentezlenmiştir. Literatürde kobalt–tungsten–bor-fosfor/karbon kumaş (Co-W-P/CC) katalizörü elektrodepozisyon ile sentezlenmiş ve bu katalizörlerin sodyum borhidrür ($NaBH_4$) çözeltisinin hidrolizindeki katalitik aktiviteleri araştırılmıştır. Farklı P içeriğine sahip olarak hazırlanan Co-W-P/CC katalizörünün hidrojenle üretilen katalitik özellikleri ve stabilitesi $NaBH_4$ çözeltisinde araştırılmıştır. Co-W-P/CC katalizörlerinin $NaBH_4$ ile olan farklı sıcaklıklardaki reaksiyonları çok düşük aktivasyon enerjisi gösterdiği görülmüştür. Co-W-P/CC katalizörleri, 4-nitrofenol'ün indirgenmesinde yüksek katalitik performans sergilemiştir (Şekil 1.5) [15].



Şekil 1.5. 4-nitrofenol'nin indirgenmesi.

1.4.2. Sıvı Hidrojen Kaynakları

Sıvı hidrojen kaynağı olarak bilinen etanolün kullanımı ile nitroarenlerin indirgenmesi için yeni, etkili bir $Fe/CaCl_2$ (demir/kalsiyum klorür) sistemi ortaya koyulmuştur. Başka prosedürler kullanılarak daha yüksek verimlerle nitroarenlerin indirgenmesi sağlanırken, sulu etanolde demir tozu ve kalsiyum klorür kullanımı çok daha kolay bir işlem sağlamaktadır. Düşük sıcaklıkta kısa reaksiyon süreleri ile gerçekleştirilen bu prosedür, aril nitro bileşiklerinin indirgenmesinde avantajlı bir yöntem olarak kullanılmaktadır (Şekil 1.6) [11].



Şekil 1.6. Aril nitro bileşiklerinin indirgenmesi.

Gliserol, katalitik transfer hidrojenasyon-dehidrojenasyon reaksiyonlarında çevre dostu bir çözücü ve hidrojen sağlayıcı olarak başarıyla kullanılmaktadır. Gliserol, ılıman reaksiyon koşulları altında çeşitli doymamış organik bileşiklere hidrojen sağlar ve bir çözücü olarak reaksiyon ortamının homojenizasyonundan da sorumludur [16].

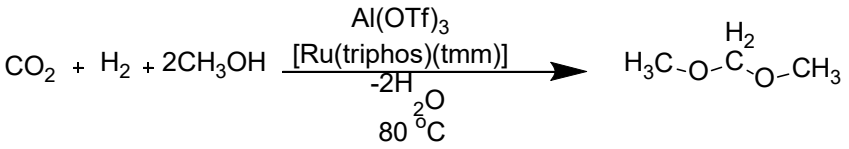
Sıvı hidrojen kaynaklarından birisi de 2-propanoldür ve hidrojen eldesi için literatürde bazı katalizörler sentezlenmiştir. 2-propanol ısıl şartlarda dehidrojenasyona uğramaktadır [17]. Literatürde yüksek spesifik yüzey alanına sahip $LaFeO_3$ nanopartikülleri, $La[Fe(CN)_6].5H_20$ kompleksinin termal ayrışması yoluyla kolayca sentezlenmiştir. Bu nanopartiküllerin katalitik aktiviteleri, mikrodalga ışınlaması altında ve 2-propanol etkisinde nitroaren bileşiklerinin primer aminlere indirgenmesinde test edilmiştir. Geleneksel ısıtma yöntemi ile karşılaştırıldığında mikrodalga altında reaksiyon çok daha hızlı olmaktadır. Ayrıca, aktivitesinde gözle görülür bir kayıp olmadan katalizörün yeniden kullanılabilmesi mümkündür [18]. Yüksek derecede yanıcı hidrojen gazı yerine 2-propanol gibi güvenli, temiz ve stabil hidrojen sağlayıcı kullanılmıştır [19].

1.4.3. Gaz Hidrojen Kaynakları

Gaz hidrojen kaynağı olarak bilinen hidrojen sülfürü (H_2S), jeotermal enerji santralleri tarafından yüksek miktarda yayılmaktadır. H_2S yayılması çevre ve insan vücudu üzerinde olumsuz etkilere neden olur. Hidrojen sülfür ve cıva emisyonun azaltılması için donatılmış jeotermal enerji santraline, proton değişim membran elektrolizörü eklenerek, hidrojen sülfürden hidrojen üretimi gerçekleştiren yeni bir model oluşturulmuştur. İndirgenmiş hidrojen sülfür ile birlikte saf hidrojen elde edilir [20].

Oksimetilen dimetil eterler birçok araştırmanın ilgisini çekmektedir, ancak kimya endüstrisindeki uygulamalarında bir takım zorluklar nedeniyle henüz pratik değildir. Bu konuda dikkat çeken bir çalışma, heterojen Ru katalizörleri üzerinde ve metanol gibi bir çözücü içerisinde CO_2 hidrojenasyonundan MeOH üretimi ele alınmış ve değerlendirilmiştir [21].

Literatürde metanol, karbon dioksit ve moleküler hidrojenin reaksiyonu ile dimetoksimetan (DMM) sentezlenmektedir. Lewis asidi $Al(OTf)_3$ ile kombinasyon halinde olan homojen katalizörün [Ru (triphos) (tmm)] kullanılması, çeşitli dialkoksimetan eterlerin sentezi için çok yönlü bir katalitik sistemdir (Şekil 1.7). Bu yeni katalitik reaksiyon, karbondioksit ve hidrojenin dimetoksimetana dönüştürülmesi için ilk sentetik örneği sağlamaktadır [22].



Şekil 1.7. Dialkoksimetan eterlerin sentezi.

1.5. HİDROJEN KAYNAKLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

Hidrojen katı, sıvı veya gaz halde depolanmaktadır. Hidrojen kaynağının depolanması ve taşınması, maliyet açısından önemlidir. Genellikle tercih edilen hidrojen kaynağı katı hidrojen kaynağıdır. Hem taşınması hem de etkinliği açısından avantaj sağlar.

Metal hidridler, katı hidrojen depolaması için kullanılır. Metal hidrit depolama sistemleri, hidrojenin depolanması için en güvenli sistemlerdir. Moleküler hidrojen metal hidrid içinde katı halde depolanarak, gerektiğinde tekrar kullanılabilir haldedir. Bu özelliğin yanı sıra, metal hidridler, sıvı hidrojenden çok daha basit konteynerlerde saklanabilir.

Metal hidrit taşıma maliyeti gaz ve sıvı hidrojen arasındadır. İlk yatırım maliyeti çok yüksek olmasına rağmen, moleküler hidrojene kıyasla çok daha yüksek hidrojen taşıma kapasitesine sahip olduğu için metal hidrit tercih edilebilir.

Buharlaşma kayıpları sıvı hidrojenin üretimi ve depolanmasındaki temel problemdir. Sıvılaştırma biriminden nihai kullanıma kadar olan toplam kayıplar % 30-70 arasındadır. Sıvı hidrojenin depolandığı tank ne kadar büyük olursa, kayıplar o kadar az olmaktadır. Bununla birlikte, büyük miktarda gaz ve uzun süreli depolama için sıvı hidrojeni depolamanın en ekonomik yöntemidir.

Hidrojen çoğunlukla gaz olarak depolanır. Ancak düşük yoğunluklu olduğu için çok yer kaplar. Bunun için basınçlı tanklarda ve tüplerde sıkıştırılmış olarak depolanır. Sıkıştırılmış gaz halindeki hidrojenin depolanmasındaki temel problem, depolama basıncına bağlı olan düşük depolama yoğunluğudur. Yüksek basınçlı depolama, yüksek yatırım ve işletme maliyetleri gerektirir. Az miktarda gaz halindeki hidrojen basınçlı tanklarda depolanması çok kolay ve uygun maliyetli olabilir, ancak depolanacak hidrojen miktarı arttıkça maliyetler de artmaktadır. Bu nedenle, bu yöntem büyük miktarlarda moleküler hidrojenin depolanması için ekonomik değildir [23],[24].

1.6. KATALİZÖRLER

Katalizörler, dahil oldukları reaksiyonun fazı ile ilişkilerine bağlı olarak homojen ve heterojen olmak üzere iki kategoriye ayrılır.

1.6.1. Homojen Katalizörler

Homojen katalizörler moleküler yapıdadırlar. Bu katalizörler, genellikle organometalik kompleksler, hem etkinlik hem de seçicilik açısından yüksek verimliliğe sahiptir ve ılıman reaksiyon koşulları altında aktiftirler. Homojen katalizörler reaktanlarla aynı fazda işlev görür, ancak genellikle heterojen katalizörde yer alan mekanik prensipler uygulanabilir. Tipik olarak homojen katalizörler, substratlar ile bir çözücü içerisinde çözündürülür. Bununla birlikte, katalizörün ürünlerden ayrılmasında genellikle başarısız olunur. Bu nedenle, heterojen katalizörlerin genellikle homojen katalizörlere göre ekonomik açıdan avantajlı oldukları düşünülmektedir [25],[26].

Literatürdeki bir çalışmada, hidrojenasyon reaksiyonlarında aktivitesi yüksek dikloro(p-simen)rutenyum(II) dimer ($[Ru(p\text{-simen})Cl_2]_2$) homojen bir katalizördür. Bu katalizör

laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir. Ancak ticari olarak satılan türevlerine de rastlamak mümkündür. Sentezlenen katalizör aril azidlerin primer aminlere indirgenmesinde kullanılmıştır. Reaksiyon verimi ve süresi bakımından da avantajlıdır [27].

Literatürdeki bir başka çalışmada, pridin ligandı kullanılarak elde edilen palladyum kompleksleri nitroarenlerin indirgenmesi için kullanılmıştır. Ancak bu çalışmada kullanılan katalizörden çok hidrojen kaynağı dikkat çekmektedir. İndirgeyici olarak CO/H_2O karışımı kullanılmıştır (Şekil 1.8). Geliştirilen bu yöntemle nitro grubunun etkili indirgenmesi sağlanmıştır [28].

Şekil 1.8. Nitrobenzenin indirgenmesi için geliştirilen yöntem.

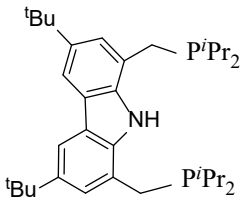
Literatürde Ru(II)(η^6-p-cymene) komlekslerine ait bir seri katalizör sentezlenmiştir. Bu kompleksler farklı UV, IR, NMR gibi analiz yöntemler ile karakterize edilmiştir. Büyük emek ve zahmetlerle elde edilen bu katalizörler nitro bileşiklerinin aminlere indirgenmesi için kullanılmışlardır. Ayrıca hidrojen kaynağı olarak 2-propanol kullanılmıştır. Kullanılan hidrojen kaynağından hidrojen eldesi için bir baz ve maalesef ısı gerekmektedir (Şekil 1.9). Bu durum hem enerji tasarrufu hem de ekstra kimyasal kullanımı anlamında dezavantajdır. Ayrıca reaksiyon süreleri de göz önünde bulundurulduğunda 24 saatte biten reaksiyonlar olduğu görülmektedir [29].

$$R\text{-}NO_2 \xrightarrow[\text{2-propanol, KOH}]{\text{[Ru] Katalizörü}} RNH_2$$

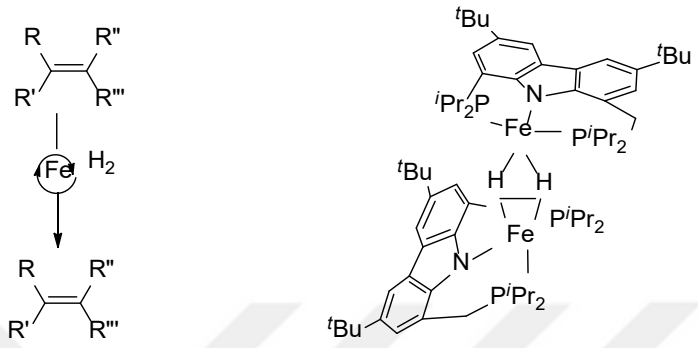
$$82\ ^{o}C$$

Şekil 1.9. Nitro bileşiklerinin homojen katalizör eşliğinde ve ısı altında indirgenmesi.

Literatürde, karbazol bazlı lityumlanmış kıskaç ligandının, (PNP)Li, demir(II) ile koordinasyon kimyası üzerine bir araştırma yapılmıştır. (PNP)FeCl kompleksi, demir(II) alkil komplekslerine, (PNP)FeR, dönüştürülmüştür. Daha sonra $KHBEt_3$ yardımı ile alkil kompleksine hidrojen katılması sağlanmış ve dimer yapısındaki hidrojenasyon katalizörü, $[(PNP)Fe(\mu\text{-}H)]_2$, elde edilmiştir. Bu kompleksin çeşitli olefinlerin hidrojenasyonu için etkili bir katalizör olduğu görülmektedir (Şekil 1.10) [30].



(PNP)H



Şekil 1.10. Olefinlerin hidrojenasyonunda kullanılan katalizörler.

1.6.2. Heterojen Katalizörler

Heterojen katalizörler genellikle katı halde bulunurlar. Bu katalizörler gaz veya sıvı ile temas halindedir. Heterojen katalizörler, yüksek dağılım dereceleri nedeniyle yüzeye daha etkili bir tutunma özelliğine sahiptir. Yüzeye tutunma özelliklerinin daha aktif olması sebebiyle kullanımda daha çok talep edilmektedir. Heterojen katalizörler, santrifüjleme, süzme veya işlem sırasında kendi kendine ayrılma gibi yöntemlerle uzaklaşabilmektedir [31],[32].

Literatürde bir çalışmada, stabilize edici ve indirgeyici bir ajan olarak *Gardenia taitensis* yaprak ekstresi ve bentonit kullanılarak Pd/bentonit nanokompozit sentezlenmesi için çevre dostu bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem, basit çalışma, yüksek verim ve toksik kimyasalların ortadan kaldırılmasını sağlamaktadır. Moleküllerin canlı organizma içerisinde sentezlenmesi yani biyosentezlenme yolu ile nanokompozit, FT-IR, TEM, FESEM, EDS ve XRD ile karakterize edilmiştir. Kararlılık çalışmaları, biyosentezlenmiş Pd nanopartiküllerinin 2 haftadan fazla dayanıklılığa sahip olduğunu göstermiştir. Hazırlanan nano katalizörün katalitik aktivitesi, 4-nitrofenol (4-NP) ve 2,4-dinitrofenilhidrazin (2,4-DNPH) gibi nitro bileşiklerin indirgenmesi için test edilip değerlendirilirmiştir. Hazırlanan katalizör, katalitik aktivitesinde kayda değer bir kayıp olmadan en az 5 kez yeniden kullanılmaktadır [33].

Literatürde başka bir çalışmada nitroarenlerin seçici olarak indirgenmesini katalize edebilen yeni bir nano yapılandırılmış platin katalizörleri serisi geliştirilmiştir. Nanoyapılı platin (0) ile fiziksel katkılı organosilikadan yapılmış malzemeler kararlı ve etkili olduğu gözlenmiştir. Reaksiyonlar genel olarak yüksek verimle devam etmekte ve çoğu zaman tamamlanmakta, katalizörler daha sonraki reaksiyon çalışmalarında tekrar kullanılabilmektedir. Silikat Platinyum Hidrojel isimli geliştirilen heterojen katalizörler, sentetik organik kimya için yeni bir katı katalizörler sınıfı oluşturmaktadır [34].

Literatürde bir çalışmada, Cu bazlı nanoparçacıklar (Cu NP), karbon ve grafitik karbon nitrür (g-C_3N_4) tabakası karışımı olan manyetik bir çekirdek içeren yeni ve yeşil heterojen bir katalizör tasarlanmıştır. Tasarlanan kompozit katalizör, nitro aromatik bileşiklerin indirgeme reaksiyonunu kolaylaştırmaktadır. Katalizörün verimliliği, manyetik olarak geri dönüştürülebilir katalizör tasarlama ve uygulama, sulu çözeltide indirgenme ve kısa reaksiyon süreleri dahil olmak üzere hafif reaksiyon koşulları çalışmanın en önemli unsurlarıdır. Nitro bileşiklerinin indirgenmesine yönelik diğer ilgili katalizörlerle karşılaştırıldığında, tasarlanan katalizörün aktivitesi mükemmel olduğu gözlenmiştir [35].

1.6.3. Homojen ve Heterojen Katalizörlerin Karşılaştırılması

Bir katalizör, çözünmeyen bir katı yani heterojen bir katalizörse, santrifüj veya filtrasyon ile kolayca ayrılabilir. Buna karşılık, reaksiyon ortamında çözünmüş homojen bir katalizörse, bu daha fazla problem oluşturur ve homojen katalizörlerin başlıca avantajlarından yüksek aktiviteler ve seçicilikler gibi özellikleri ortadan kalkar (Çizelge 1.1). Homojen katalizin ciddi bir eksikliği, katalizörün reaksiyon ürünlerinden zor ayrılması ve katalizörün aktif bir biçimde kantitatif olarak geri kazanılmamasıdır. Reaksiyon ürünlerinin katalizörden damıtılmasıyla ayrılması genellikle katalizör fazında kalan ve sonunda deaktive olan ağır sonuçlara yol açmaktadır. İlaçların üretiminde, ürünün bozunmasını önlemek için katalizörün kantitatif ayrılması önem arz etmektedir. Sonuç olarak, metalleri organik veya inorganik desteklere bağlayarak heterojenleştirmek için birçok girişimde bulunulmuştur. Bu yaklaşımlar, genel anlamda; metalin süzülmesi, zayıf katalizör üretkenlikleri, tekrar üretilemez faaliyetler, seçicilikler ve desteğin bozulması gibi çeşitli nedenlerle ticari seviyede uygulanamamaktadır [36].

Çizelge 1.1. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması.

Homojen Katalizör	**Heterojen Katalizör**
Reaksiyon ortamı ile aynı fazda	Genellikle farklı katı fazda
Genellikle ayrılması zor	Kolayca ayrılır
Pahalı / geri dönüşümü zor	Kolayca yenilenir ve geri dönüştürülür
Genellikle çok yüksek oranlar, Difüzyon kontrollü değil	Oranlar genellikle homojen kadar hızlı değildir, Difüzyon sınırlı olabilir
Genellikle zehirlere karşı dayanıklıdır	Zehirlere oldukça duyarlıdır
Yüksek seçicilik	Değişken seçicilik
Bütün atomlar	Sadece yüzey atomları
Genellikle ılıman koşullarda gerçekleşir	Sadece yüzey atomları
Bazen kararsız olabilir	Çok kararlı

Organik kimyada bilindik pek çok reaksiyonda homojen ve heterojen katalizörler kullanılmaktadır. Örneğin literatürde würtz tepkimesi [37], witting tepkimesi [38], benzilidenmalononitril (BMN) sentezi [39] ve özellikle de hidrojenasyon reaksiyonları için [40],[41] homojen/heterojen katalizörler kullanılmıştır.

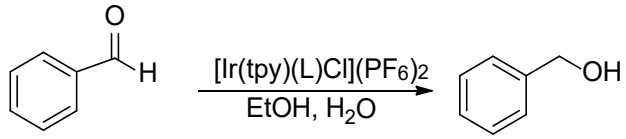
1.7. HİDROJENASYON

Hidrojenasyon, doymamış yapıdaki bir molekülün hidrojenle doyurulması reaksiyonlarıdır. Bir diğer ifade ile indirgenme reaksiyonlarıdır. Hidrojenasyon reaksiyonları; petrokimya endüstrilerinde (örneğin Benzin üretiminde), ilaç endüstrilerinde (örneğin ilaç işlemede) ve gıda endüstrilerinde (örneğin sıvı yağlardan yenilebilir yağların üretiminde) sıklıkla karşımıza çıkmaktadır. Hidrojenasyon reaksiyonunu düşük sıcaklıklarda gerçekleştirmek için katalizörler gereklidir. Aksi takdirde reaksiyonun aktivasyon enerjisi yüksektir [42],[43].

1.7.1. Aldehitin Alkole Hidronejasyonu

Literatürde, hidrojen kaynağı olarak HCOOR (R = H, Na) kullanılarak karbonil bileşiklerinin iridyum katalizli transfer hidrojenasyonu (TH) sağlanmıştır. Bununla birlikte, mevcut yüksek verimli iridyum katalizörleri dar bir pH'da çalıştığından dolayı çok geniş bir pH aralığında çalışan yeni bir katalizör geliştirilmiştir. Geliştirilen yüksek verimli polipirid iridyum(III) ($[Ir(tpy)(L)Cl](PF_6)_2$ {L=Phen,Me_2phen, Me_4phen}). katalizörleri ile mikrodalga (MW) destekli ısıtma kullanılarak, aldehitlerin sulu etanol

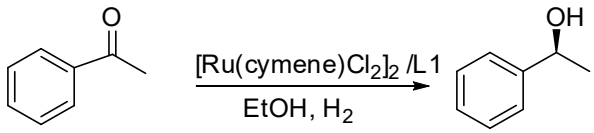
içinde kemoselektif indirgenmesi ile alkol elde edilmiştir (Şekil 1.11) [44].



Şekil 1.11. Aldehitlerin alkollere hidrojenasyonu.

1.7.2. Ketonun Alkole Hidrojenasyonu

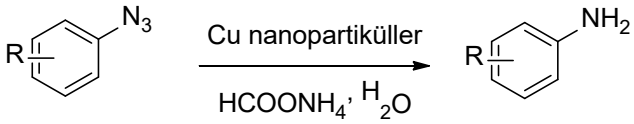
Literatürde başka bir çalışmada, $[Ru(cymeneCl_2]_2$ ve L1(Ru-[(S,S)-Phos-Biox])'den hazırlanan katalizörler ile oda sıcaklığında ve hidrojen gazı eşliğinde aril ketonların asimetrik indirgenmesi ile kiral benzilik alkol türevlerine tam dönüşümü sağlanmıştır (Şekil 1.12) [45].



Şekil 1.12. Ketonun alkolere hidrojenasyonu.

1.7.3. Azitlerin Aminlere Hidrojenasyonu

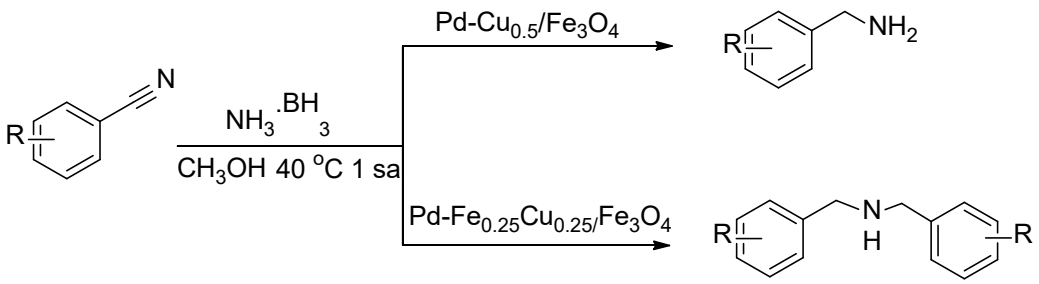
Literatürde, aril azitlerin aminlere indirgenmesi için bakır (Cu) nanoparçacık yüzeylerinde şimdiye kadar keşfedilmemiş adsorbe edilmiş hidrojeni kullanarak hidrojenasyon için yeni bir prosedür geliştirilmiştir (Şekil 1.13). Bakır nanoparçacıkları üzerindeki yüzey hidrojeni aktif indirgeyici tür olarak kabul edilmektedir. İşlevsel olarak basit, mükemmel kemoselektiflik, yüksek verim; reaksiyon ortamı olarak su kullanımı, katalizörün maliyet etkinliği ve çok çeşitli fonksiyonel gruplarla uyumluluk bu prosedürü daha cazip kılmaktadır. Cu nanopartikülleri, hidrojenasyon için potansiyel bir katalizör yüzeyi olarak gözlenmiştir [46].



Şekil 1.13. Aril Azitlerin aminlere hidrojenasyonu.

1.7.4. Nitrilin Amitlere Hidrojenasyonu

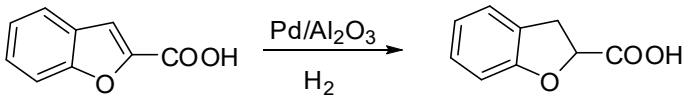
Literatürde, nitril bileşiklerinin transfer hidrojenasyonu için çok bileşenli bir metalik nanokatalizör sistemi geliştirilmiştir (Şekil 1.14). Katalitik yeteneklerini incelemek için genellikle paladyum ile hidrojenasyonda kullanılan birkaç geçiş metali eklenmiştir. Deneysel sonuçlardan, bakır ile alaşımlanan, daha aktif metal (Fe, Co, Ni) seçildiğinde ikincil aminlerin seçici olarak elde edildiği kolayca gözlemlenebilir. Paladyum (Pd) ve bakır (Cu), nitril dönüşümüne katkıda bulunur ve ürün dağılımı büyük ölçüde demirden (Fe) bakıra (Cu) alaşımlanmaya bağlıdır. Sonuç olarak, çeşitli nitriller, hidrojen sağlayıcı olarak NH_3BH_3 uygulayarak yüksek kontrol edilebilir seçiciliğe sahip birincil ve ikincil aminleri üretmiştir. Yüksek verimlilik, kontrol edilebilir seçicilik, uyumluluk ve ılıman reaksiyon koşulları ile birlikte geri dönüştürülebilirlik, bu sistemi nitrillerin hidrojenasyonları için umut verici bir yöntem haline getirmiştir [47].



Şekil 1.14. Nitril bileşiğinin hidrojenasyonu.

1.7.5. Olefinlerin Hidrojenasyonu

Literatürde, furan ve benzofuran karboksilik asitlerin Pd/Al_2O_3 etkisinde hidrojenasyonu çalışılmıştır (Şekil 1.15) [48].



Şekil 1.15. Olefinlerin hidrojenasyonu.

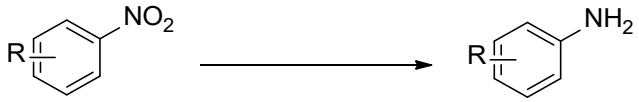
1.7.6. Karbonmonoksit Hidrojenasyonu

Literatürde, bir mikro kanal reaktöründe CO hidrojenasyonu için rodyum mangan/slika ($Rh-Mn/Si0_2$) katalizörünün çalışmasında basınç ve sıcaklığın etkileri ile ilgili araştırma yapılmıştır (Şekil 1.16) [49].

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{Rh\text{-}Mn/SiO_2} CH_3OH$$

Şekil 1.16. Karbonmonoksit hidrojenasyonu.

1.7.7. Nitro Bileşiklerin İndirgenmesi



Şekil 1.17. Nitro bileşiklerin indirgenmesi.

Literatürde nitro bileşiklerinin primer aminlere indirgenmesi için CoPd@CNT [50], Pd/AlO(OH) [51], SAC [52], G-PdCu [53], Ag-MPTA-1 [54], G-NiPd [40], SiO_2-Pd [55], MoS_2 [56], Fe_3O_4@C@Pt [57], Rh/C [58], GO-Pt [59], Pt/PICP [60], Pt/CNT [61] ve AuNPs[62] gibi heterojen katalizörlerinin yanısıra Se/NaOAc [63], $RuCl_2(PPh_3)_3$ [64], $Ru(acac)_3$ [65], $Ru_3(CO)_9(PEO\text{-}DPPSA)_3$ [66], Fe^{II}/Na_2EDTA [67] ve ($Ru_3(CO)_{12}$) [68] gibi homojen katalizörler de kullanılmıştır (Çizelge 1.2).

Nitro bileşiklerinin indirgenmesi için kullanılan homojen katalizörler genel olarak reaksiyonun süresi, verimi ve ısıl şartları bakımından dezavantajlıdır. Bununla birlikte homojen katalizörlerin en büyük dezavantajı, heterojen katalizörlerin aksine reaksiyon ortamından kolayca ayrılamamasıdır. Ayrıca, homojen katalizörlerle daha ılımlı koşullarda reaksiyonların gerçekleştirilmesi için daima farklı yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Dezavantajlarının yanı sıra; homojen katalizörlerin tekrar kullanılması ve metal içeriğinin kompleks içinde tutulması ve stabilite açısından oldukça önemli olup; bu durum homojen katalizörlerin en büyük avantajı olarak değerlendirilir.

Çizelge 1.2. Nitro bileşiklerin indirgenmesinde kullanılan katalizörler.

	Katalizör	Reaksiyon Koşulları	Zaman	Verim (%)	Kaynak
HETEROJEN KATALİZÖRLER	CoPd@CNT	Substrat (1 mmol), katalizör (4 mg), $NaBH_4$ (3mmol), H_2O/MeOH(1 mL), 25°C	3 dk	>99	[50]
	Pd/AlO(OH)	Substrat (1 mmol), katalizör(25 mg), $NaBH_4$ (3 mmol), H_2O/MeOH (1 mL), 25°C	1.15 dk	>99	[51]
	SAC[a]	Substrat (1 mmol), katalizör (300 mg), $NaBH_4$ (4 mmol), EtOH/H_2O (20 mL), 5°C	4 sa	87	[52]
	G-PdCu	Substrat (1 mmol), katalizör (6 mg,% 2 mol Pd), $NaBH_4$ (2 mmol), EtOH/H_2O (3 mL), 50 °C	1.5 sa	81	[53]
	Ag-MPTA-1[b]	Substrat (0.2 mmol), katalizör (0.05 g), NaOH (0.5 mmol), iPrOH (20 mL), 80 °C, N_2 atmosfer	8 sa	98	[54]
	G-NiPd	Substrat (1 mmol), katalizör (4 mg), NH_3BH_3 (3 mmol), H_2O/MeOH (10 mL), 25 °C	5 sa	>99	[40]
	SiO_2-Pd	Substrat (17.5 mmol), catalyst (5 µmol), H_2 (1 atm), H_2O (5 mL), 30 °C	12.5 sa	100	[55]
	MoS_2	Substrat (1 mmol), katalizör (%0.1 mmol, 16 mg), $N_2H_4.H_2O$ (3 mmol), 60°C	6 sa	>99	[56]
	Fe_3O_4@C@Pt	Substrat (0.25 mmol), katalizör (10 mg), H_2 (1 atm), EtOH (5 mL), 25°C	1 sa	>99	[57]
	Rh/C	Substrat (1 mmol), katalizör (% 0.1 mol) ,$N_2H_4.H_2O$ (2 mmol), 60 °C	1 sa	96	[58]
	GO-Pt	Substrat (48.9 mmol), katalizör, H_2 (1 MPa), EtOH (30 mL), 40 °C	2 sa	98	[59]
	Pt/PICP[c]	Substrat (1 mmol), katalizör (%0.5 mol), H_2 (1 MPa), THF (2 mL), 25°C	3 sa	99	[60]

Çizelge 1.2. (devam). Nitro bileşiklerin indirgenmesinde kullanılan katalizörler.

HETEROJEN KATALİZÖRLER	Pt/CNT	Substrat (0.5 mmol), katalizör(%1 mol), H_2 (1 atm), EtOH (4 mL), 25 ºC	1 sa	99	[61]
	AuNPs	Substrat (1.5 mL suda 0.20 mM çözelti), katalizör (0.5mM), $NaBH_4$ (1 mL su içinde 15 mM çözelti), 25 ºC	2 sa	99	[62]
HOMOJEN KATALİZÖRLER	Se/NaOAc	Substrat (10 mmol), katalizör (0.4 mmol selenyum, 5mmol NaOAc), DMF(40 mL), H_2O (8 mL), 96 ºC	4 sa	100	[63]
	$RuCl_2(PPh_3)_3$	Substrat (0.25M), katalizör (2.5nM), 80 atm H_2, 135 ºC	2 sa		[64]
	$Ru(acac)_3$	Substrat (245 mmol), katalizör (2.79 mmol), H_2 (100 atm): CO(100 atm), 160 ºC	15 sa	66.3	[65]
	$Ru_3(CO)_9$(PEO-DPPSA)$_3$	Substrat (4.0 MPa), katalizör (0.01mmol), Toluen/ H_2O (4 mL), 140 ºC	10 sa	97.3	[66]
	Fe^{II}/Na_2EDTA	Substrat (96 mmol), katalizör (0.072 mmol), Toluen (50mL) H_2O (50mL), 150 ºC	5 sa	96	[67]
	$(Ru_3(CO)_{12})$	Substrat (10 mmol), katalizör (0.0039mmol), metil format, H_2O (55.6 mmol), 160ºC	10 sa	96	[68]
	BINAP.PdCl$_2$	Substrat (0.25 mmol), katalizör (2 mg, % 1.0 mmol) $NaBH_4$ (0.75mmol), H_2O/MeOH (2 mL), 25ºC	15 dk	99	Bu Çalışma

[a]Hurda otomobil katalizörü.
[b]Mezo gözenekli poli-trialilamin.
[c]Gözenekli iyonik polimer.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Deneysel çalışmada kullanılan kimyasallar; BINAP.$PdCl_2$, $NaBH_4$, çözücüler ve indirgeme reaksiyonlarında test edilen tüm nitroaren bileşikleri Sigma-Aldrich ve Merck firmalarından % 95 saflıkta madde satın alındı. Tüm reaktifler saflaştırılmadan kullanıldı.

2.2. KULLANILAN CİHAZ VE ALETLER

Elektronik Terazi: KERN ALJ 310-4N, tartım kapasitesi 310 g, hassasiyet 0.0001 g, standart sapma ≤ 0.1 mg.

Ultrasonik Banyo: ISO LAB Laborgerate GmbH**,** Standart seri, banyo hacmi 3,0 L, AC / DC giriş 80 V AC

Manyetik Karıştırıcı: Heidolp MR Hei-Standart, 230V 50H.

Analitilik TLC: Sigma Aldrich (SiO_2, Merck 60 F_{254}) kaplanmış alüminyum plakalar.

Santrifüj Cihazı: Elektro-mag M815M

Evaporatör: Heidolph standart, 20 °C - 210 °C, 1300 W

Kolon: ISO LAB

NMR Spektrometresi: Jeol ECS 400 MHz

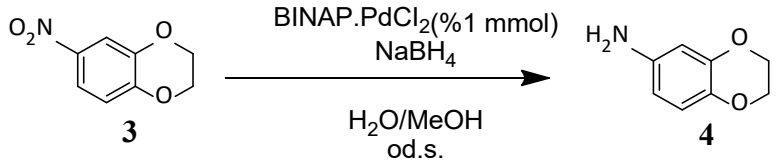
FT-Infrared Spektrofotometresi: Agilent Technologies Cary 630 FTIR

TEM: JEOL JEM 2100F HRTEM

XRD: Rigaku Ultima-IV

2.3. BINAP.PdCl$_2$ ETKİSİNDE PRİMER AMİNLERİN SENTEZİ

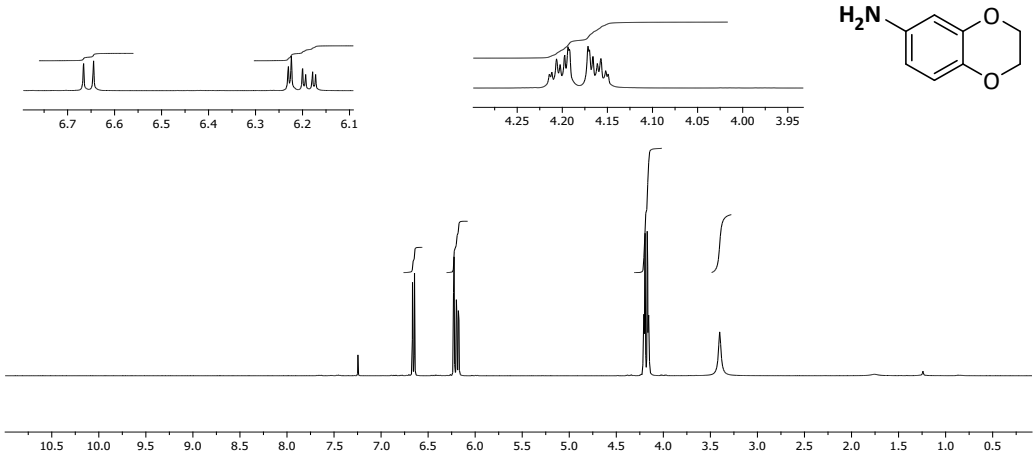
2.3.1. 6-nitro-2,3-dihidro-benzo[*b*][1,4]dioksin (3)'den 2,3-dihidro-benzo[*b*][1,4]dioksin-6-amin (4) Sentezi



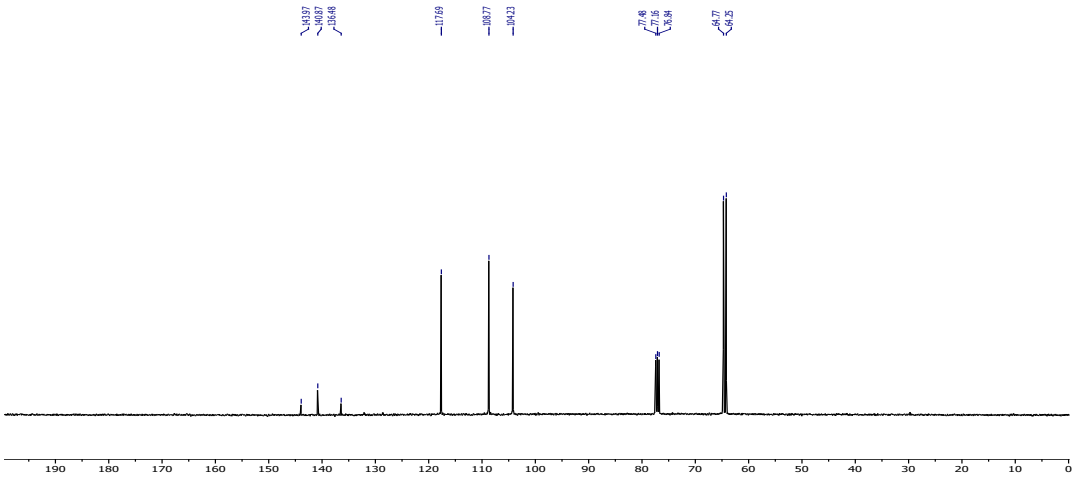
Şekil 2.1. 6-nitro-2,3-dihidro-benzo[b][1,4]dioksin **(3)**'den 2,3-dihidro-benzo[b][1,4]dioksin-6-amin **(4)** sentezi.

6-nitro-2,3-dihidro-benzo[*b*][1,4]dioksin **(3)** (0.25 mmol, 0.045 g, 181.15 g/mol) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.PdCl$_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma NaBH$_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile sağlandı. Reaksiyon 15 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. 2,3-dihidro-benzo[*b*][1,4]dioksin-6-amin **(4)** CDCl$_3$ ile ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 95'in üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

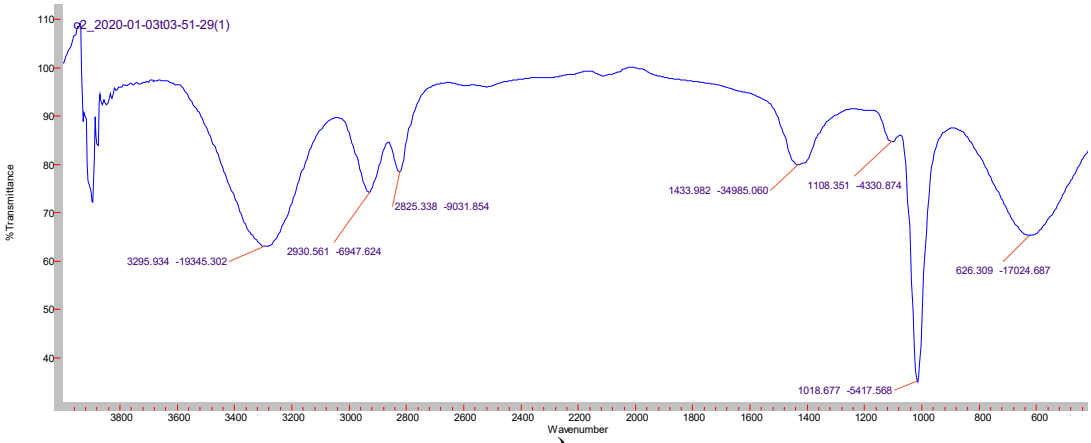
2,3-dihydrobenzo[b][1,4]dioxin-6-amine (4): ^{1}H NMR (400MHz, CDCl$_3$): δ 6.65 (t, J = 6.6 Hz, 1H), 6.23 (dd, J = 4.1, 1.5 Hz, 1H), 6.21-6.15 (m, 1H), 4.24-1.10 (m, 4H), 3.40 (bs, 2H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl$_3$) δ 143.9, 140.9, 136.5, 117.7, 108.8, 104.2, 64.8, 64.2. IR (cm^{-1}): 3295.9, 2930.5, 2825.3, 1433.9, 1108.3, 1018.6.



a)



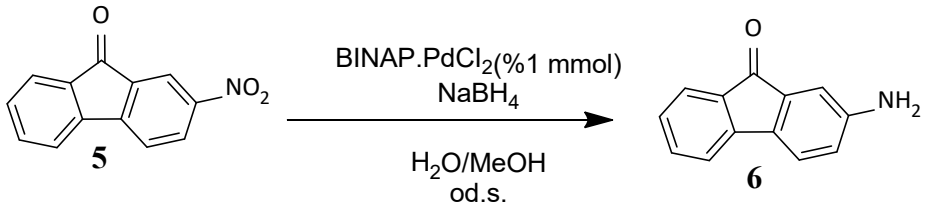
b)



c)

Şekil 2.2. 2,3-dihidro-benzo[b][1,4]dioksin-6-amin **(4)**'ün a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

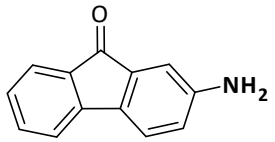
2.3.2. 2-nitro-9H-floren-9-on (5)'dan 2-amino-9H-floren-9-on (6) Sentezi

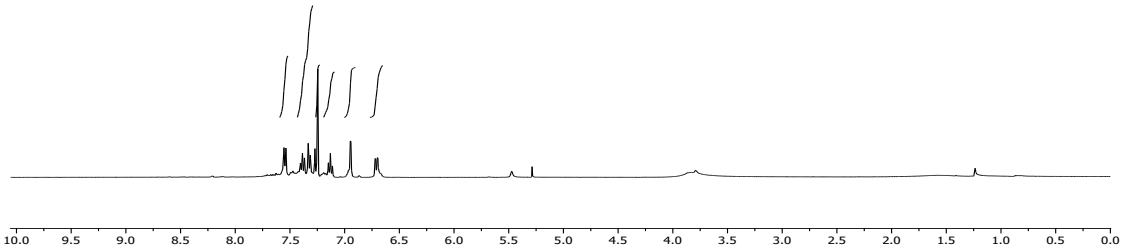


Şekil 2.3. 2-nitro-9H-floren-9-on **(5)**'dan 2-amino-9H-floren-9-on **(6)** sentezi.

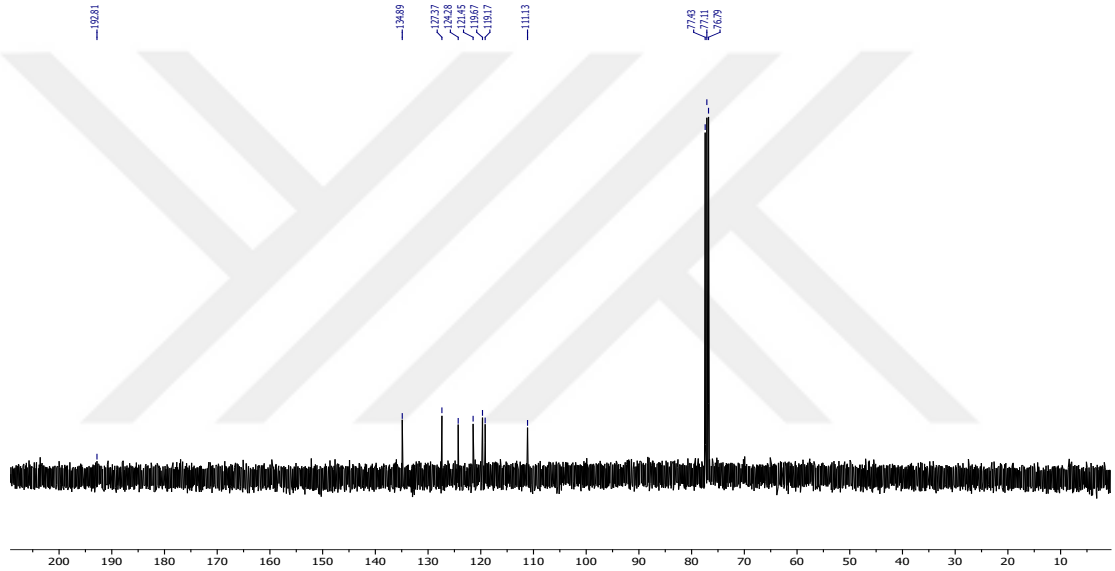
2-nitro-9*H*-floren-9-on **(5)** (0.25 mmol, 0.056 g, 225.20 g/mol) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen $BINAP.PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 20 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. 2-amino-9*H*-floren-9-on **(6)** $CDCl_3$ ile ^1H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 97'nin üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

2-amino-9H-floren-9-on (6): ^1H NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ 7.54 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.42-7.36 (m, 1H), 7.35-7.30 (m, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.13 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 6.95 (t, J = 4.0 Hz, 1H), 6.70 (dt, J = 12.0, 6.0 Hz, 1H). ^{13}C NMR (100MHz, $CDCl_3$) δ 192.8, 134.9, 127.4, 124.3, 121.4, 119.7, 119.2, 111.1. IR (cm^{-1}) : 3287.2, 2931.9, 2825.6, 1435.7, 1098.8, 1018.6.

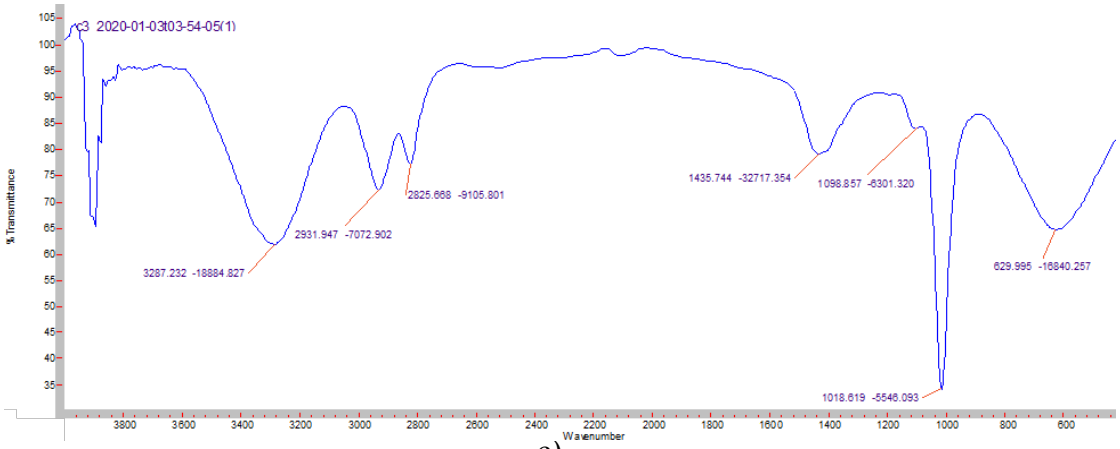




a)



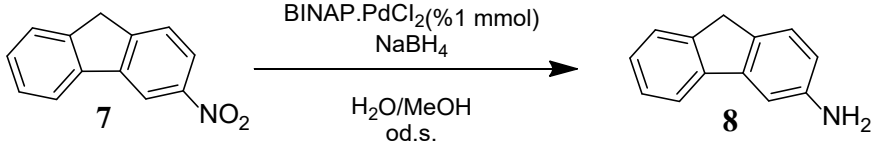
b)



c)

Şekil 2.4. 2-amino-9H-floren-9-on **(6)**'nın a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

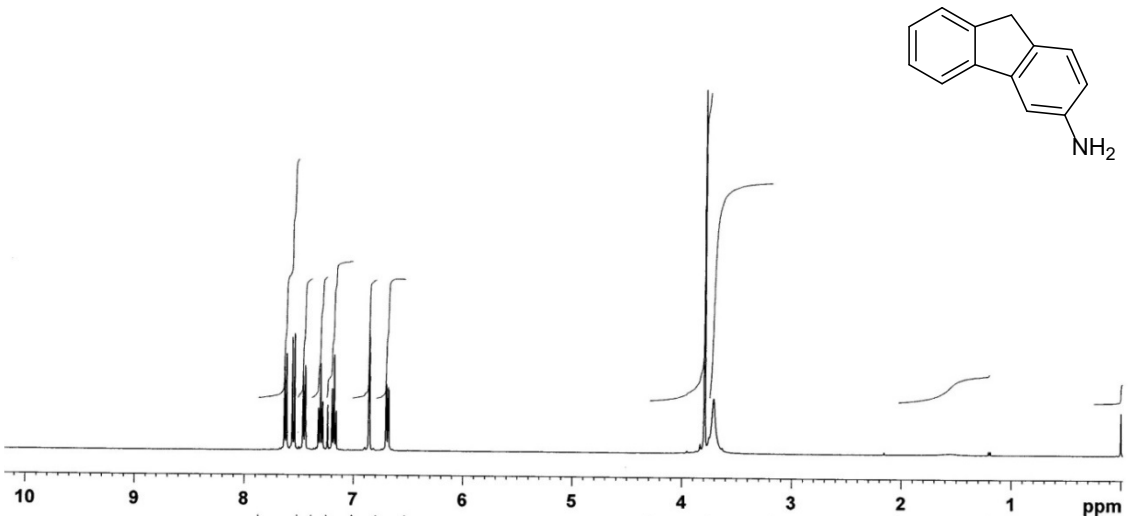
2.3.3. 3-nitro-9*H*-floren (7)'den 9*H*-floren-3-amin (8)'in Sentezi



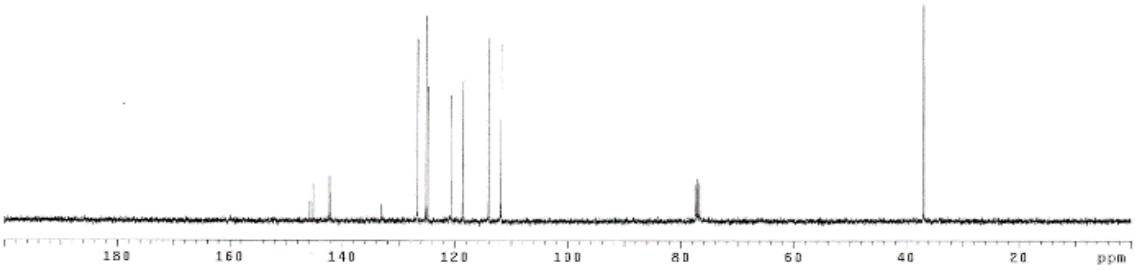
Şekil 2.5. 3-nitro-9H-floren **(7)**'den 9H-floren-3-amin **(8)**'in sentezi.

3-nitro-9*H*-floren **(7)** (0.25 mmol, 0.053 g, 211.22 g/mol) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 15 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. 9*H*-floren-3-amin **(8)**'in $CDCl_3$ ile ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 97'nin üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

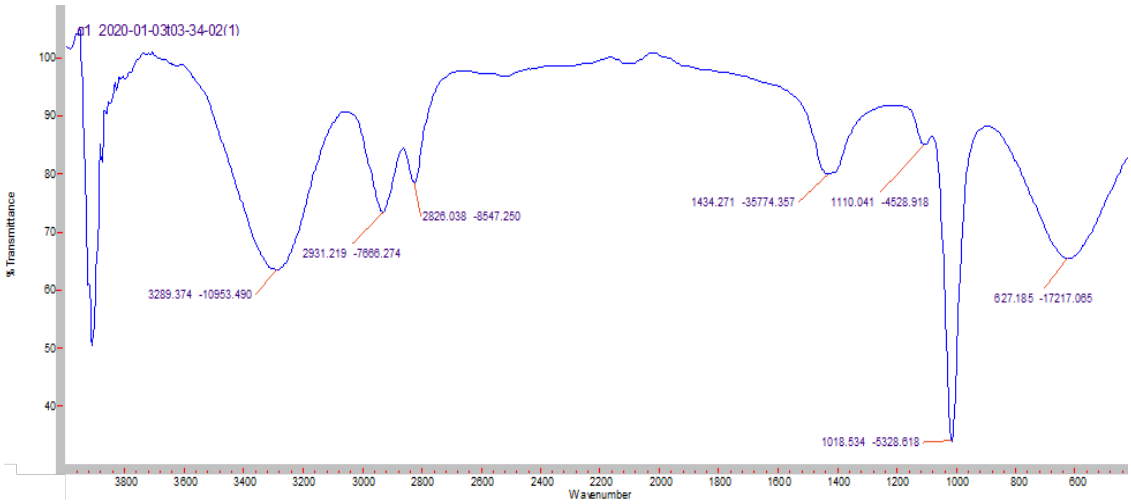
9*H*-floren-3-amin (8): ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.64 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.57 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.47 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.32 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.21 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 6.89 (s, 1H), 6.69 (dd, J = 8.1, 2.2 Hz, 1H), 3.71 (s, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 145.7, 145.1, 142.3, 142.1, 132.9, 126.6, 125.1, 124.7, 120.6, 118.6, 113.9, 11.8, 36.8. IR (cm^{-1}) : 3289.3,2931.2,2826.0,1434.2,1110.0,1018.5.



a)



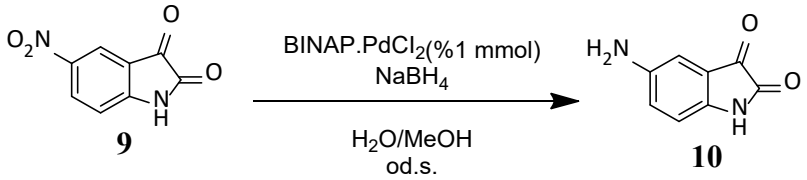
b)



c)

Şekil 2.6. 9H-floren-3-amin **(8)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

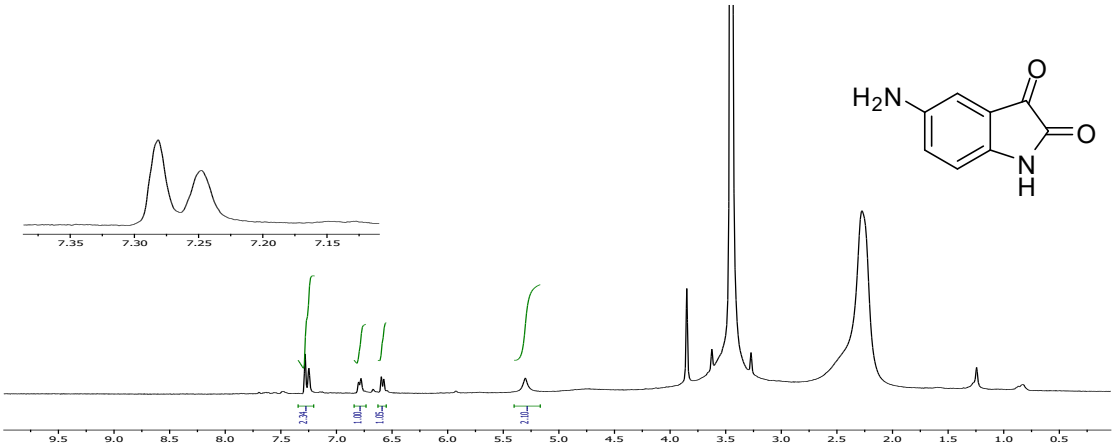
2.3.4. 5-nitroindolin-2,3-dion (9)'den 5-amino indolin-2,3-dion (10) Sentezi



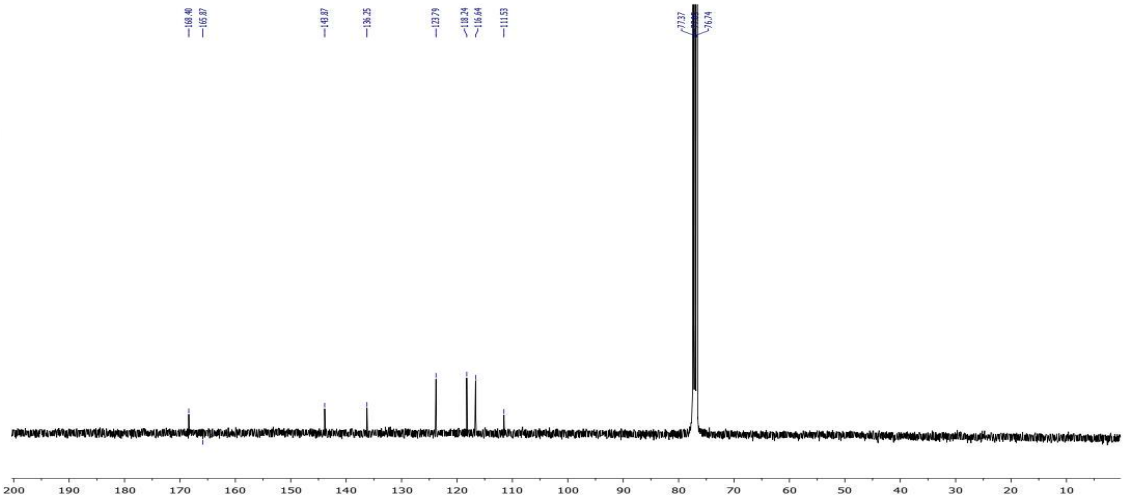
Şekil 2.7. 5-nitroindolin-2,3-dion **(9)**'den 5-amino indolin-2,3-dion **(10)** sentezi.

5-nitroindolin-2,3-dion **(9)** (0.25 mmol, 0.048 g, 192.13 g/mol) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 10 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. 5-amino indolin-2,3-dion **(10)**'nun CD_3OD ile ^1H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 96'nın üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

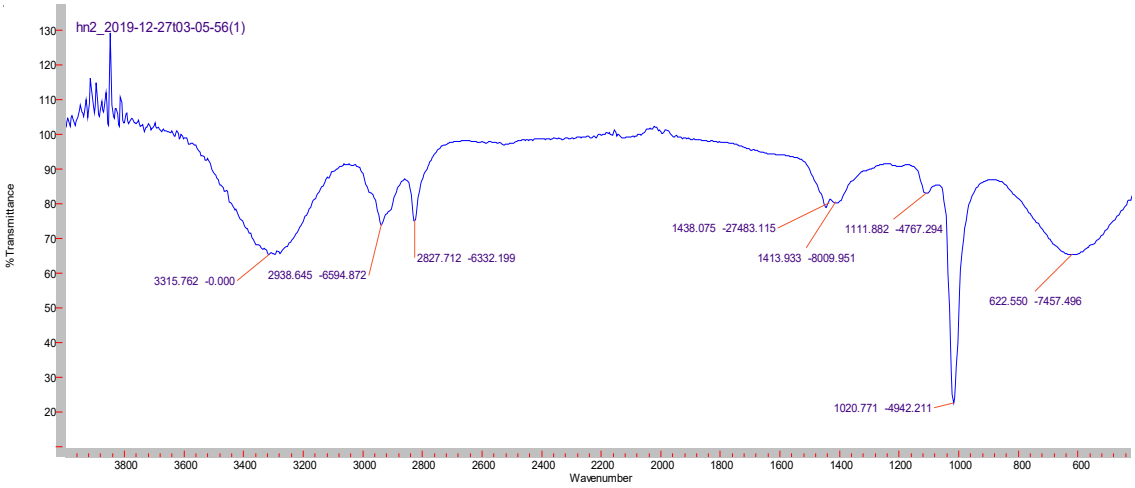
5-amino indolin-2,3-dion(10): ^1H NMR (400MHz, CD_3OD): δ 7.28 (s, 1H), 7.25 (s, 1H), 6.79 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 6.59 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.30 (s, 2H). ^{13}C NMR (100MHz, CD_3OD) δ 168.4, 165.9, 143.9, 136.2, 123.8, 118.2, 116.6, 111.5. IR (cm^{-1}) : 3315.7, 2938.6, 2827.7, 1438.0, 1413.9, 1111.8, 1020.7.



a)



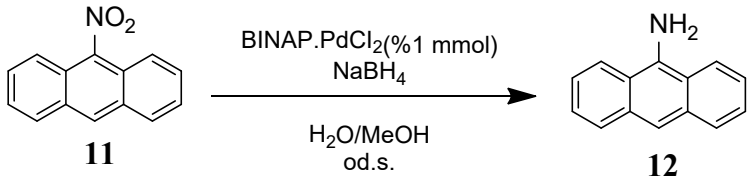
b)



c)

Şekil 2.8. 5-amino indolin-2,3-dion **(10)**'un a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

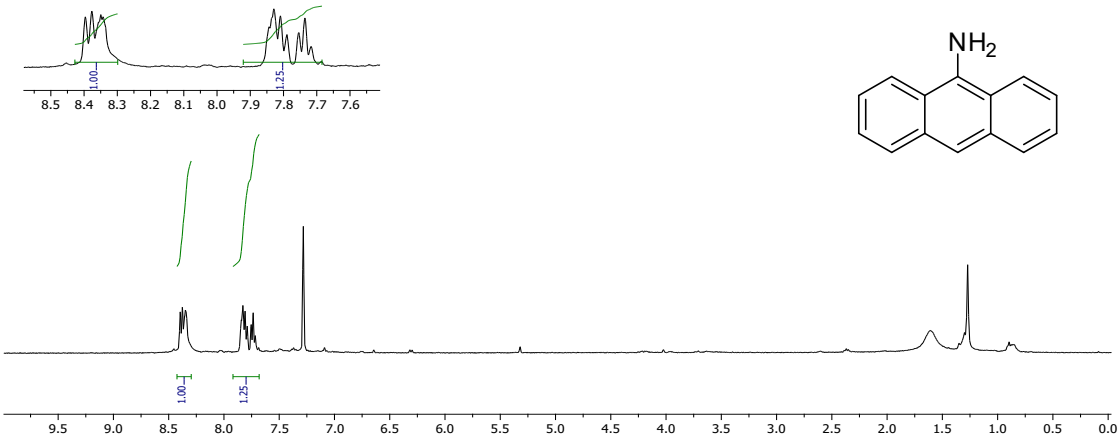
2.3.5. 9-nitroantrasen (11) antrasen-9-amin (12) Sentezi



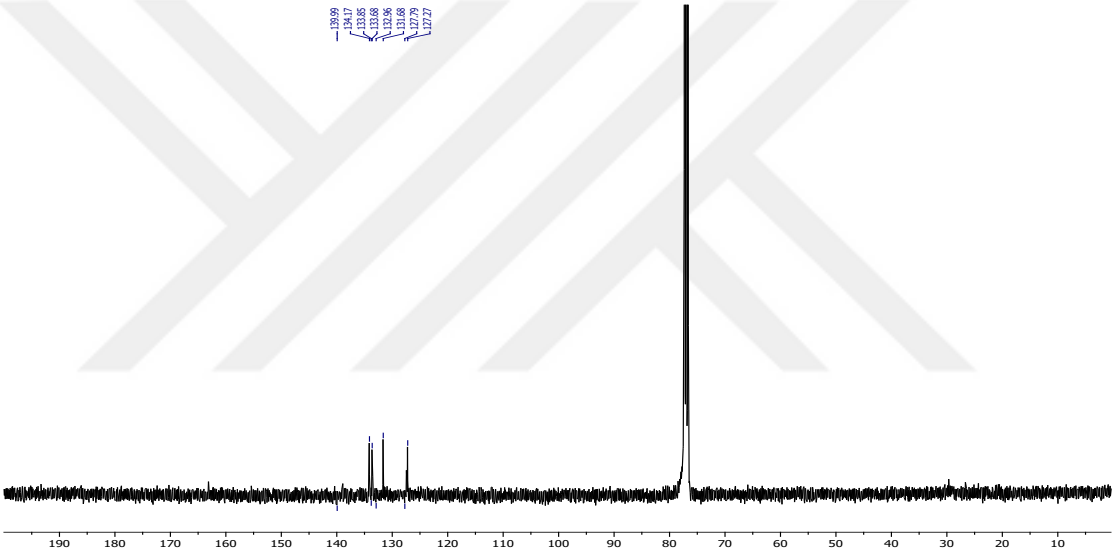
Şekil 2.9. 9-nitroantrasen **(11)** antrasen-9-amin **(12)** sentezi.

9-nitroantrasen **(11)** (0.25 mmol, 0.055 g, 223.23 g/mol) 2 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 15 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. antrasen-9-amin **(12)**'in $CDCl_3$ ile ^{1}H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 96'nın üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

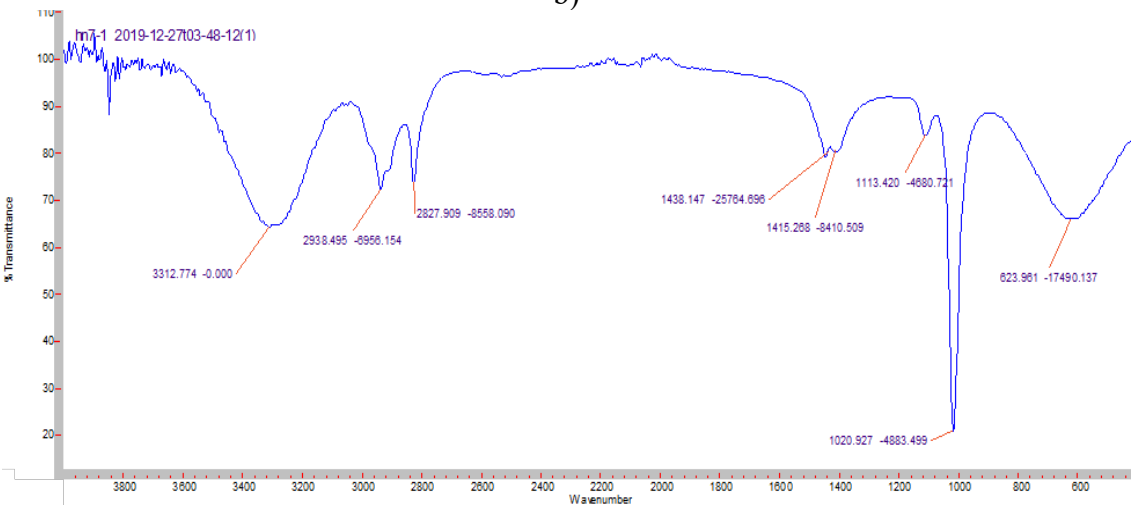
Antrasen-9-amin (12): ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ 8.42-8.35 (m, 4H), 7.87-7.77 (m, 3H), 7.77-7.71 (m, 2H). ^{13}C NMR (100MHz, $CDCl_3$) δ 139.9, 134.2, 133.8, 133.7, 132.9, 131.7, 127.8, 127.3. IR (cm^{-1}) : 3312.7, 2938.4, 2827.9, 1438.1, 1415.2, 1113.4, 1020.9.



a)



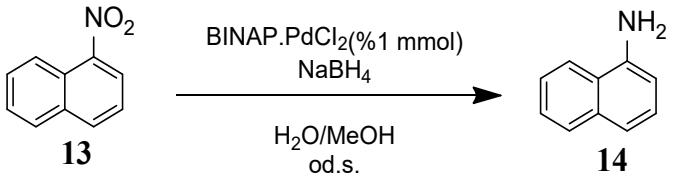
b)



c)

Şekil 2.10. Antrasen-9-amin **(12)**'nin a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

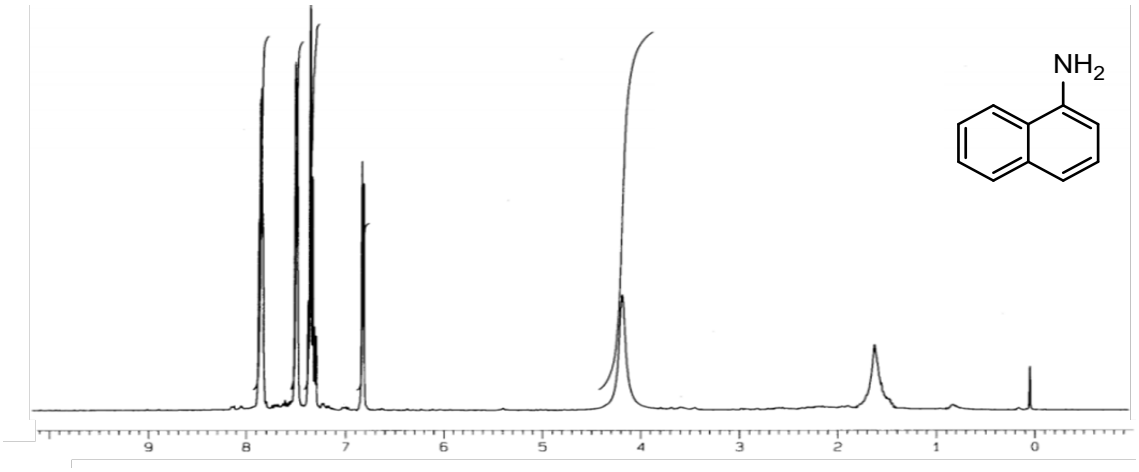
2.3.6. 1-nitronaftalin (13)'den naftalin-1-amin (14) Sentezi



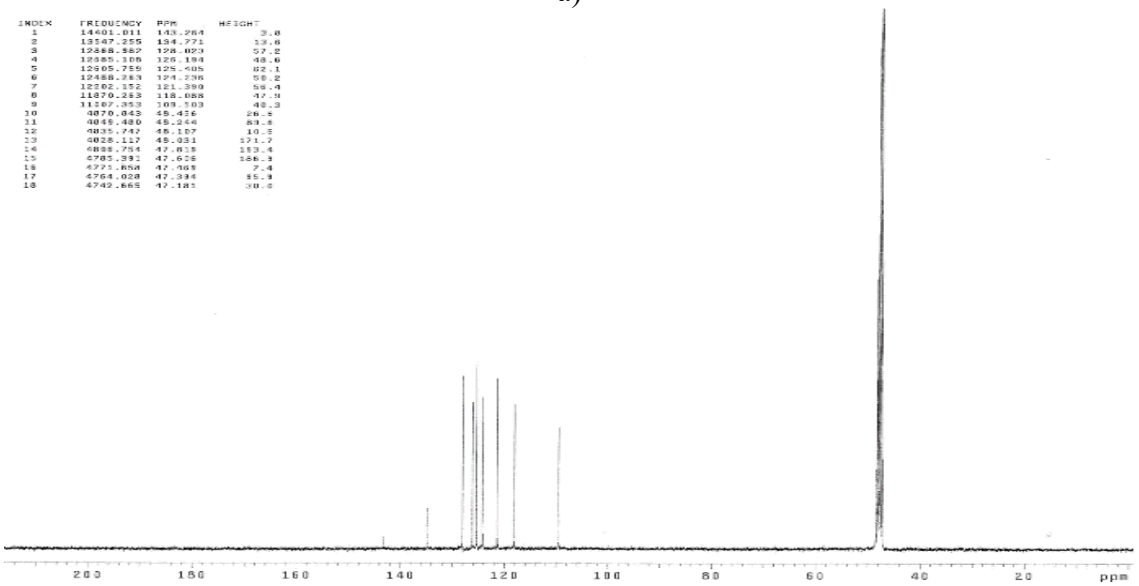
Şekil 2.11. 1-nitronaftalin **(13)**'den naftalin-1-amin **(14)** sentezi.

1-nitronaftalin **(13)** (0.25 mmol, 0.043 g, 173.17 g/mol) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 15 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi naftalin-1-amin **(14)**'in $CDCl_3$ ile ^{1}H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 96'nın üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

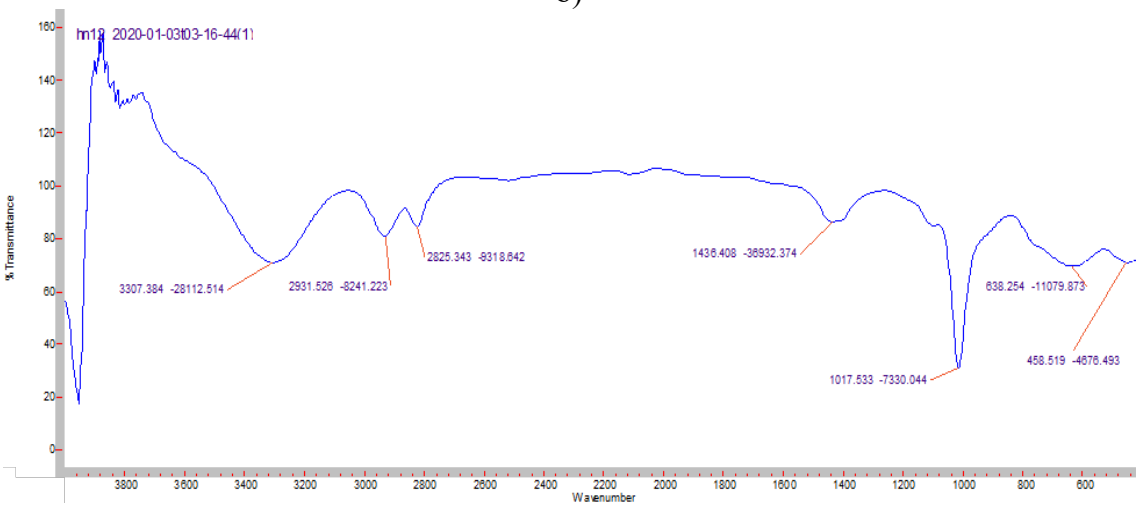
Naftalin-1-amin (14): ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ 7.80 (dd, J = 8.8, 5.6 Hz, 2H), 7.45 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.30 (t, J = 8.8 Hz, 2H), 6.77 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 4.13 (s, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 145.7, 145.1, 142.3, 142.1, 132.9, 126.6, 125.1, 124.7, 120.6, 118.6, 113.9, 11.8, 36.8. IR (cm^{-1}) : 3307.3,2931.5,2825.3,1436.4,1017.5.



a)



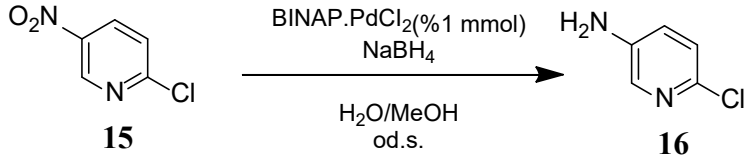
b)



c)

Şekil 2.12. Naftalin-1-amin **(14)**'ün a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

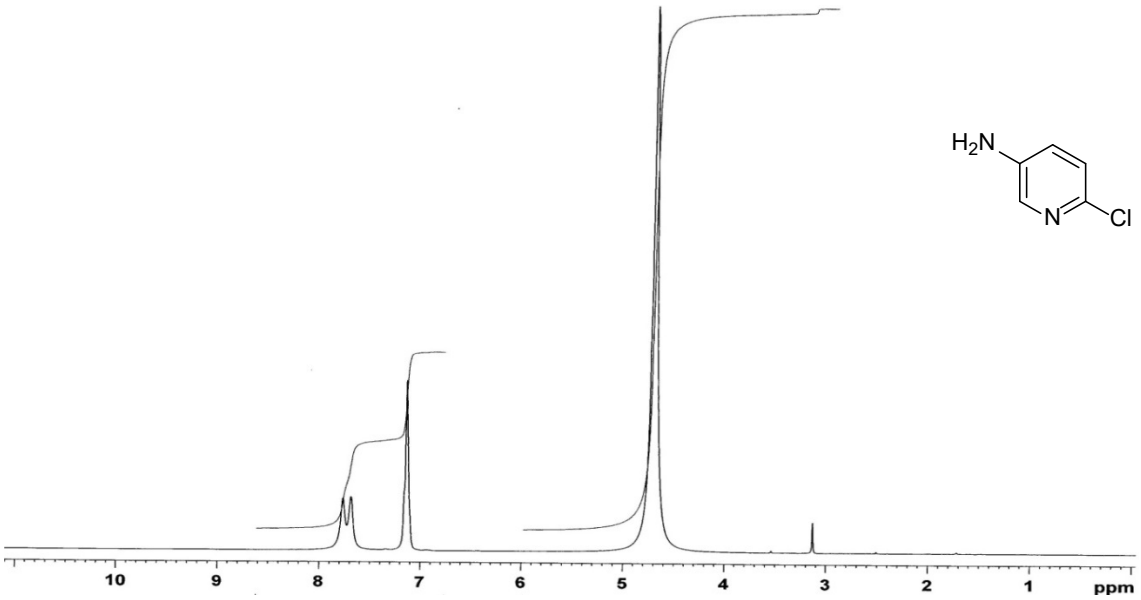
2.3.7. 2-kloro-5-nitropiridin (15)'den 6-kloropiridin-3-amin (16) Sentezi



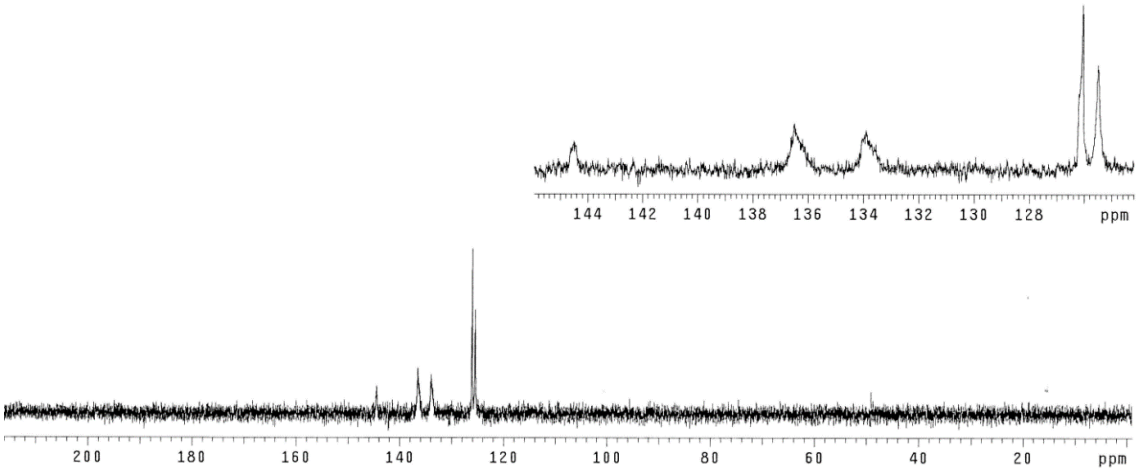
Şekil 2.13. 2-kloro-5-nitropiridin **(15)**'den 6-kloropiridin-3-amin **(16)** sentezi.

2-kloro-5-nitropiridin **(15)** (0.25 mmol, 0.039 g, 158.54 g/mol) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 15 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi 6-kloropiridin-3-amin **(16)**'in D_2O ile ^{1}H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 96'nın üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

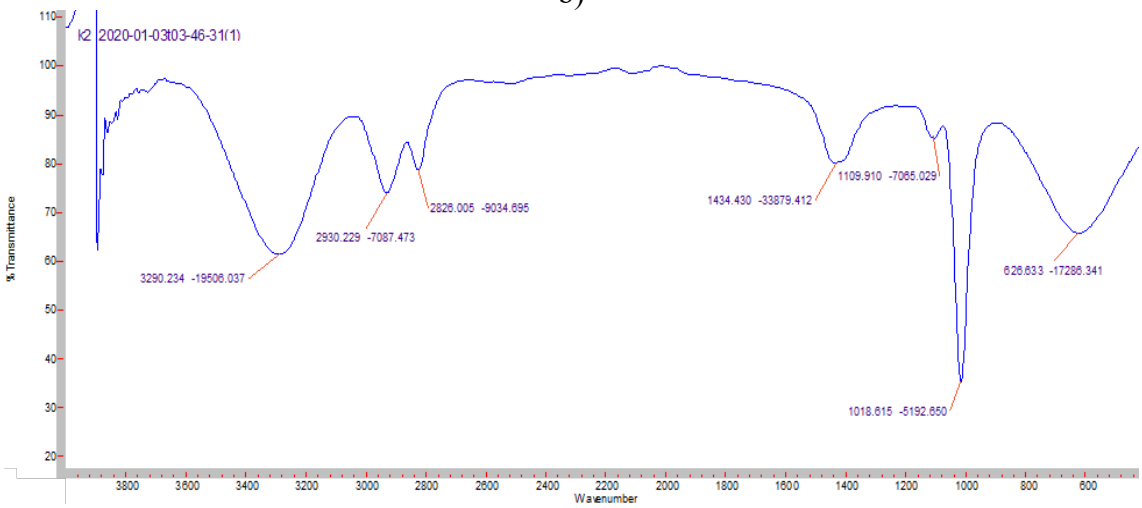
6-kloropiridin-3-amin (16): ^{1}H NMR (400 MHz, D_2O): δ 7.73 (m, 1H), 7.15 (m, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, D_2O) δ 144.5, 136.5, 133.9, 126.0, 125.5. IR (cm^{-1}) : 3290.2, 2930.2, 2826.0, 1434.4, 1109.9, 1018.6.



a)



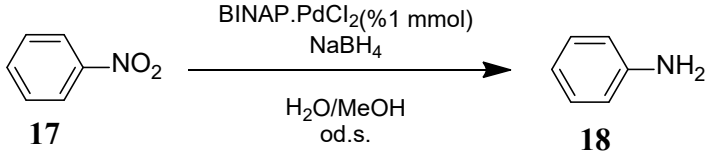
b)



c)

Şekil 2.14. 6-kloropiridin-3-amin **(16)**'nın a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

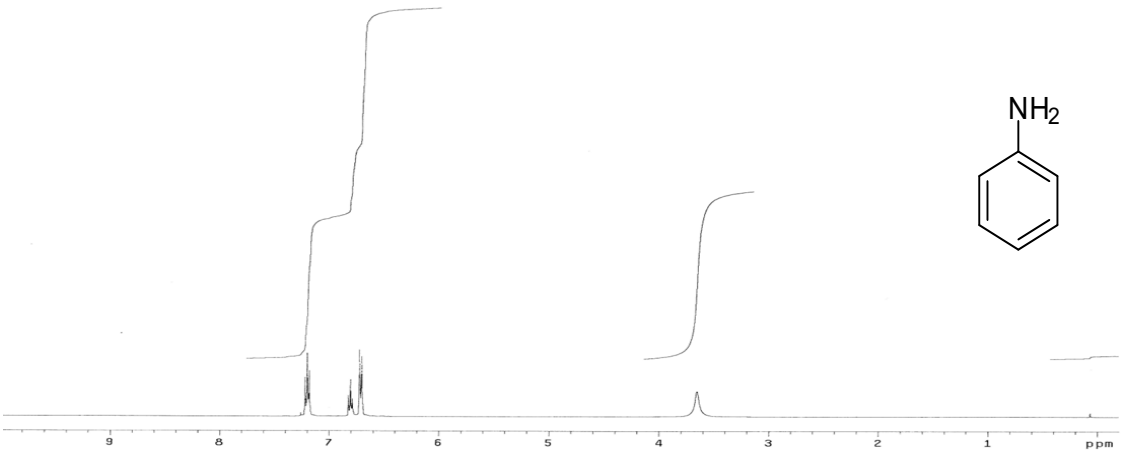
2.3.8. Nitrobenzen (17)'den anilin (18) Sentezi



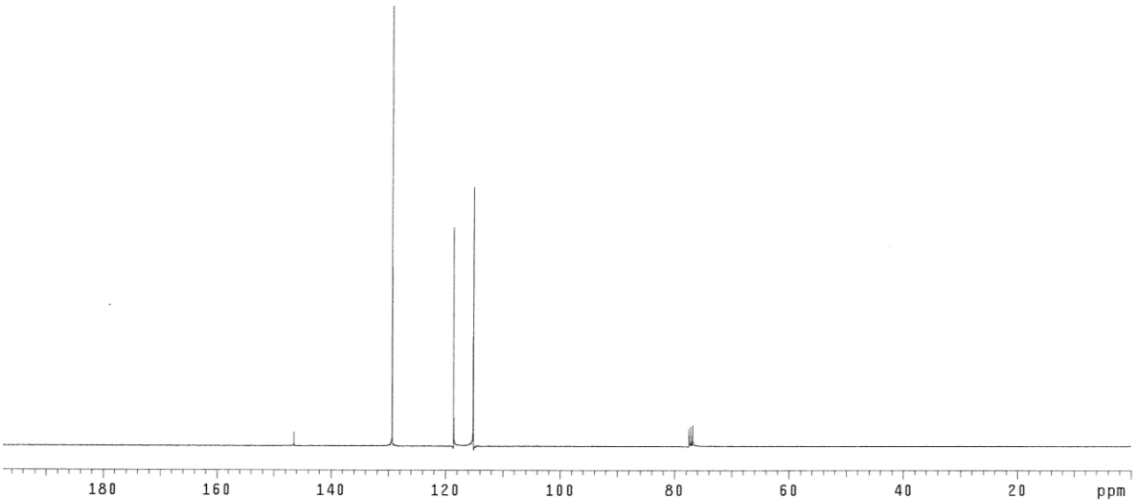
Şekil 2.15. Nitrobenzen **(17)**'den anilin **(18)** sentezi.

Nitrobenzen **(17)** (0.25 mmol, 0.030 g, 123.11 g/mol) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 20 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. Anilin **(18)**'in $CDCl_3$ ile ^{1}H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 97'nin üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

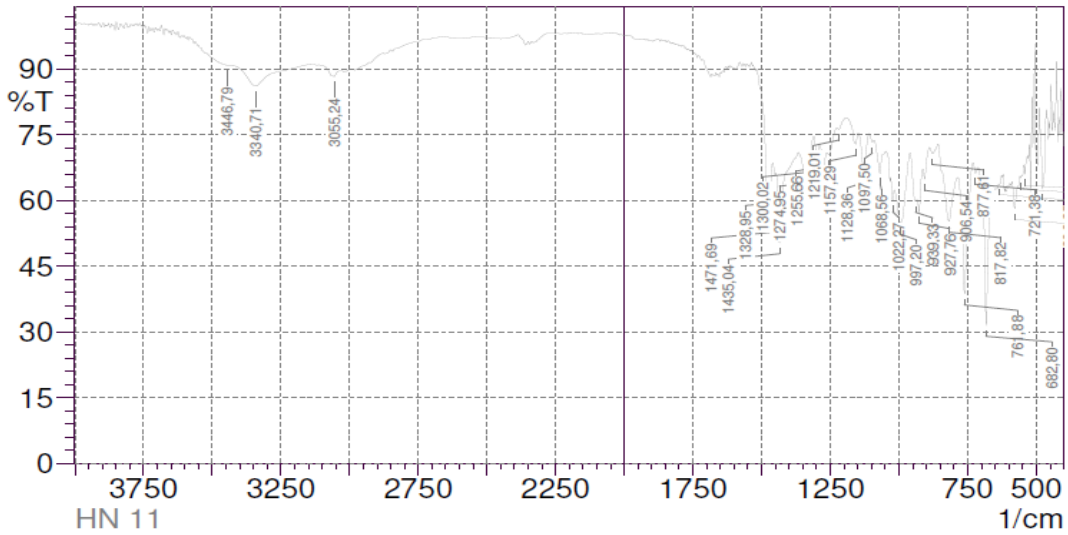
Anilin (18): ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.20 (t, J = 9.0 Hz, 2H), 6.80 (t, J = 9.0 Hz, 1H), 6.72 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 3.64 (s, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 146.3, 129.3,118.5,115.1.IR(cm^{-1}):3446.7, 1471.6, 1255.6, 1219.0,1128.3.



a)



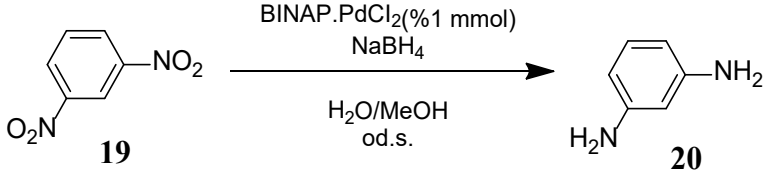
b)



c)

Şekil 2.16. Anilin **(18)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

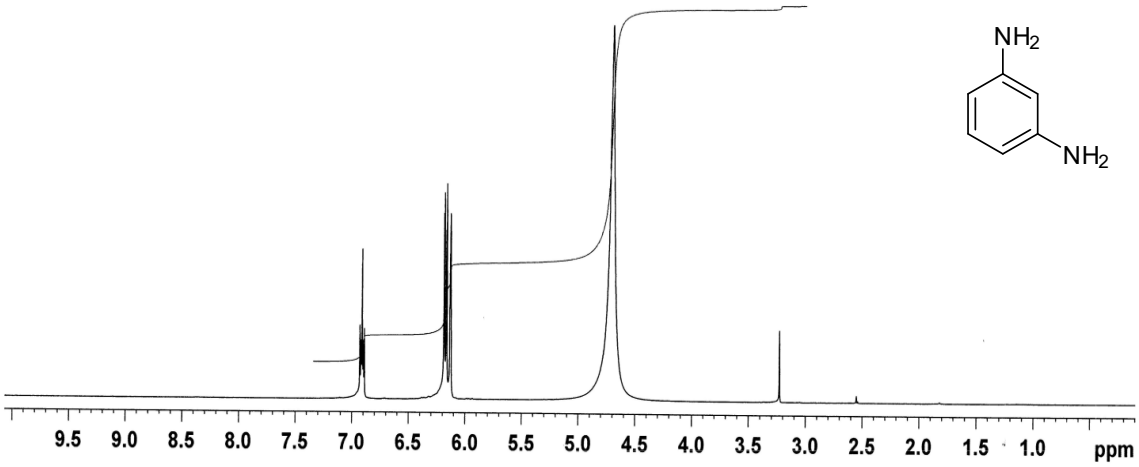
2.3.9. 1,3-dinitrobenzen (19)'den benzen-1,3-diamin (20) Sentezi



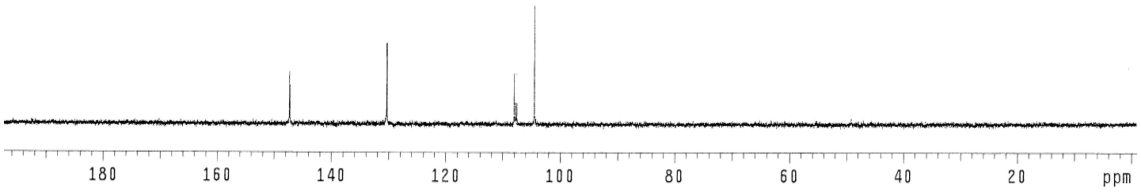
Şekil 2.17. 1,3-dinitrobenzen **(19)**'den benzen-1,3-diamin **(20)** sentezi.

1,3-dinitrobenzen **(19)** (0.25 mmol, 0.042 g, 168.11 g/mol) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 10 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. Benzen-1,3-diamin **(20)**'in D_2O ile ^{1}H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 97'nin üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

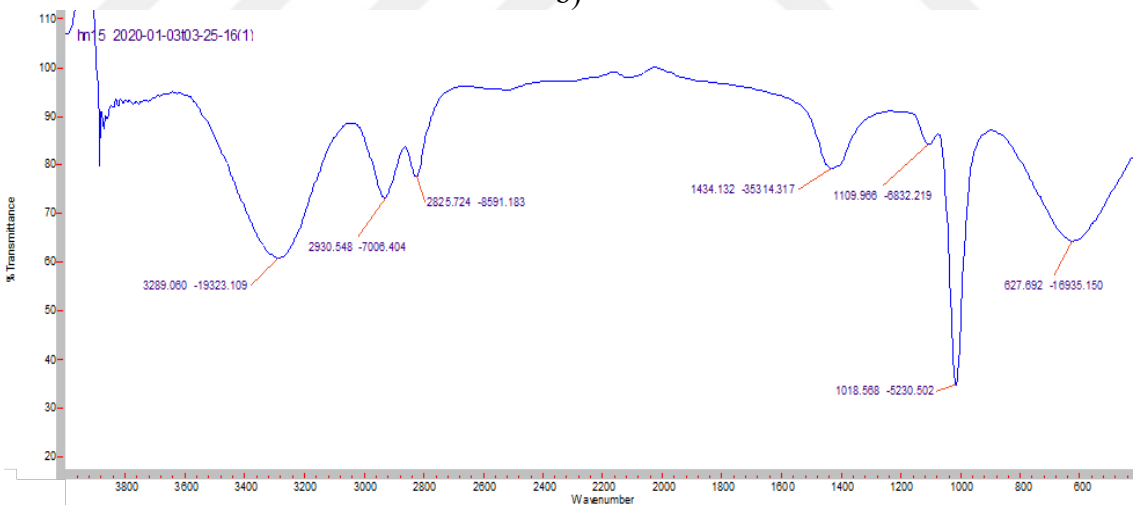
Benzen-1,3-diamin (20): ^{1}H NMR (400 MHz, D_2O) δ 6.91 (m, 1H), 6.17 (dd, J = 7.9, 2.0 Hz, 2H), 6.13 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, D_2O) δ 147.2, 130.4, 130.3, 104.4. IR (cm^{-1}) : 3289.0,2930.5,2825.7,1434.1,1109.9,1018.5.



a)



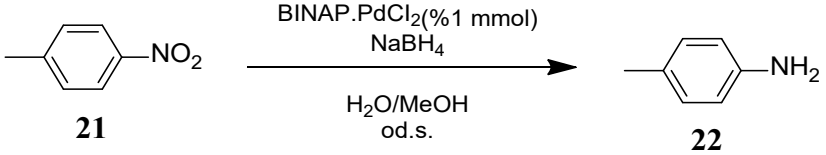
b)



c)

Şekil 2.18. Benzen-1,3-diamin **(20)**'nin a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

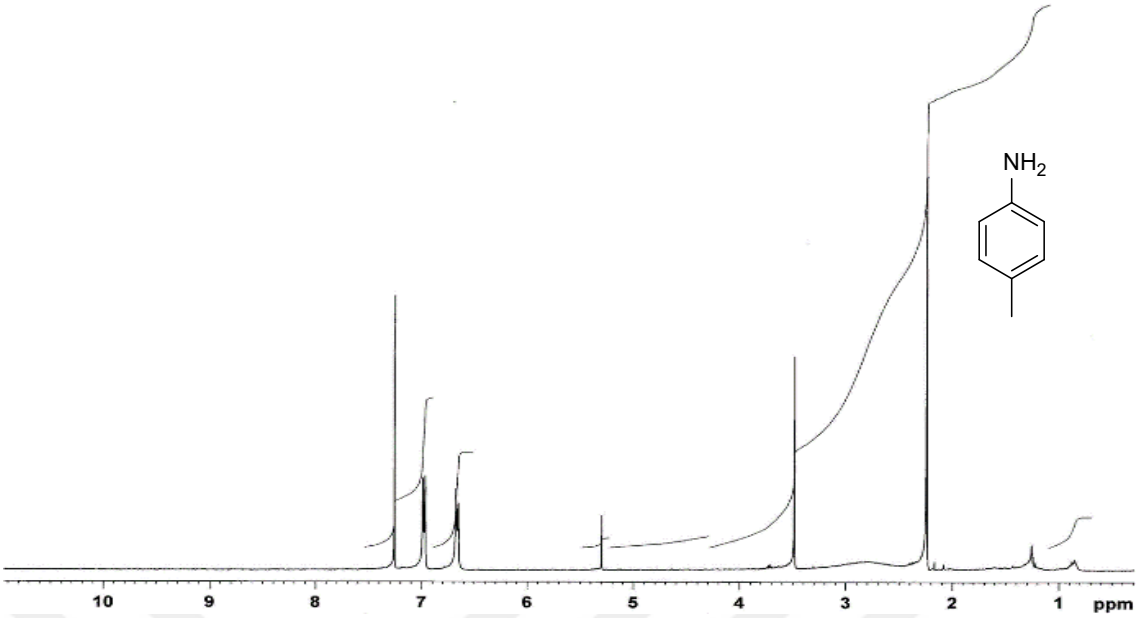
2.3.10. 1-metil-4-nitrobenzen (21)'den p-toluidin (22) Sentezi



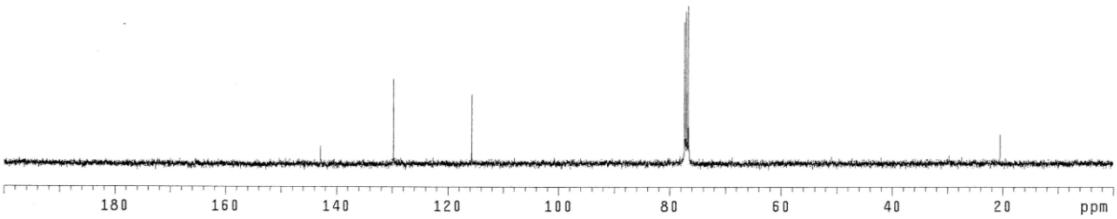
Şekil 2.19. 1-metil-4-nitrobenzen **(21)**'den p-toluidin **(22)** sentezi.

1-metil-4-nitrobenzen **(21)** (0.25 mmol, 0.034 g, 137.14 g/mol) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 15 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. p-toluidin **(22)**'in $CDCl_3$ ile ^{1}H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 97'nin üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

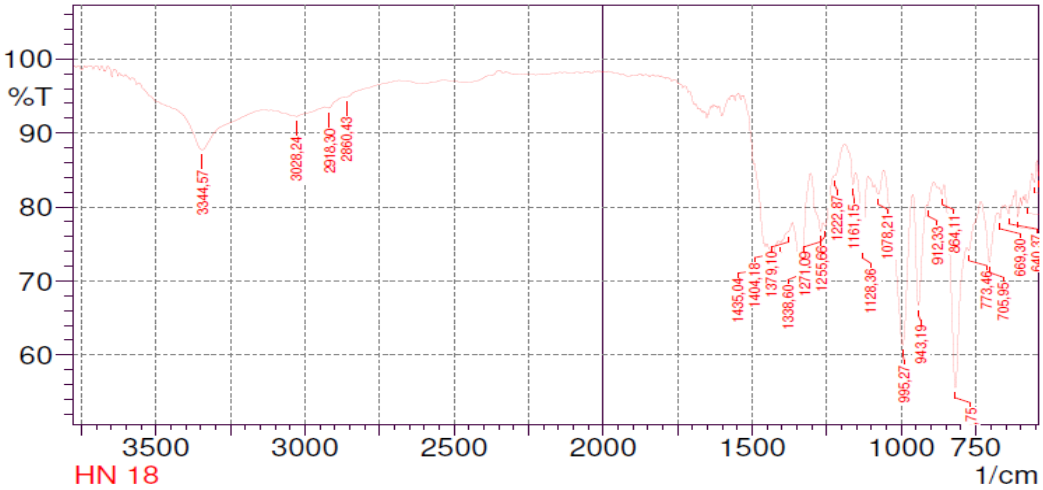
p-toluidin (22): ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.00 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 6.63 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 2.26 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 142.9, 129.7, 127.8, 115.7, 20.4. IR(cm^{-1}) : 3444.5, 2918.3, 1435.0, 1255.6,1128.3.



a)



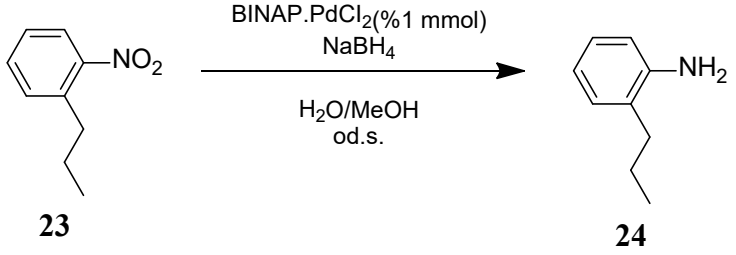
b)



c)

Şekil 2.20. p-toluidin **(22)**'nin a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

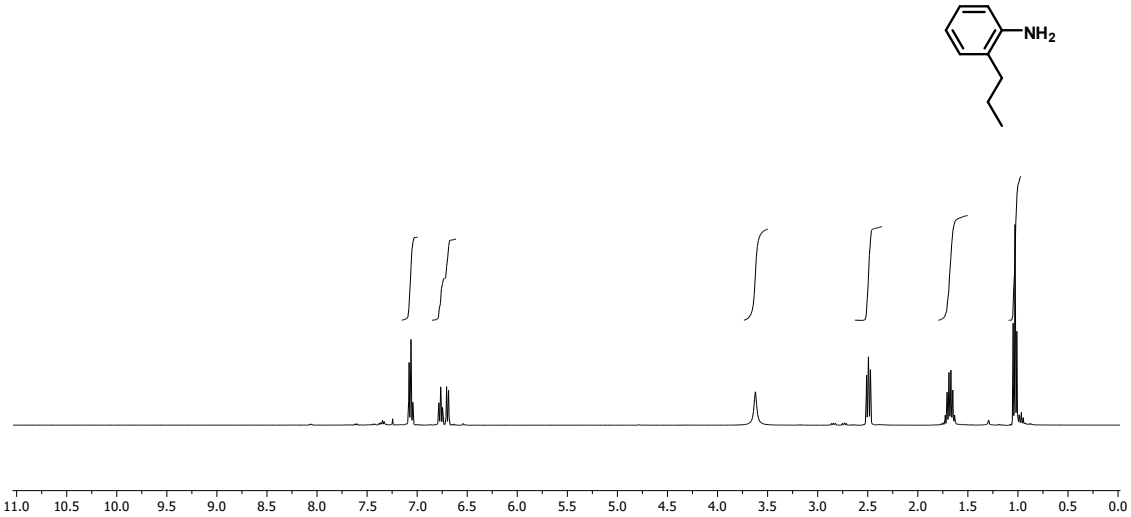
2.3.11. 1-nitro-2-propilbenzen (23)'den 2-propilanilin (24) Sentezi



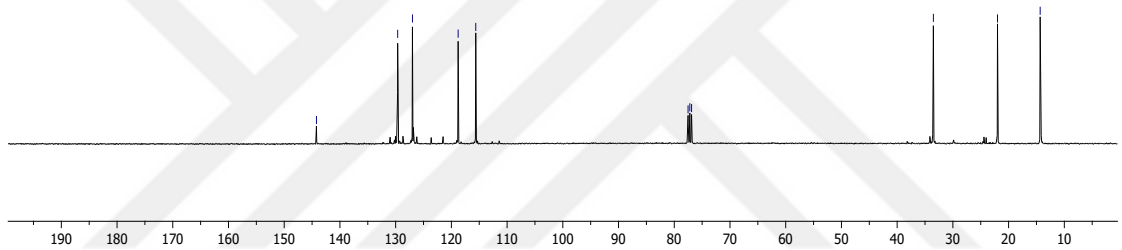
Şekil 2.21. 1-nitro-2-propilbenzen **(23)**'den 2-propilanilin **(24)** sentezi.

1-nitro-2-propilbenzen **(23)** (0.25 mmol, 0.041 g, 165.19 g/mol) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 20 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. 2-propilanilin **(24)**'in $CDCl_3$ ile ^{1}H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 96'nın üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

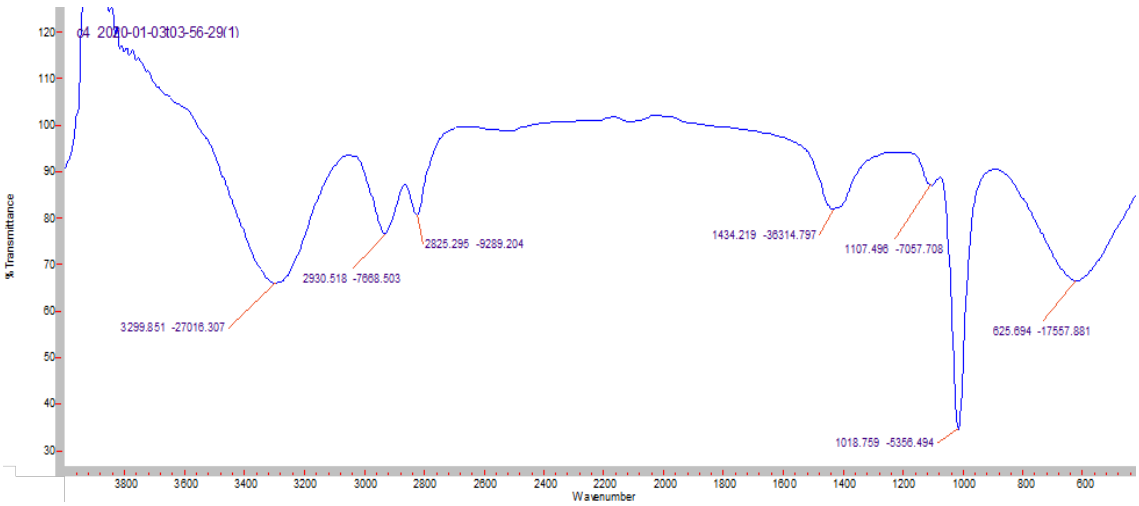
2-propilanilin (24): ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ 7.14-6.96 (m, 2H), 6.77 (td, J = 7.3, 5.0 Hz, 1H), 6.70 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 2.62-2.38 (m, 2H), 1.78-1.55 (m, 2H), 1.12-0.91 (m, 3H). ^{13}C NMR (100MHz, $CDCl_3$) δ 144.2, 129.6, 126.9, 118.8, 115.6, 33.5, 21.9, 14.3. IR (cm^{-1}) : 3299.8, 2930.5, 2825.2, 1434.2, 1107.4, 1018.7.



a)



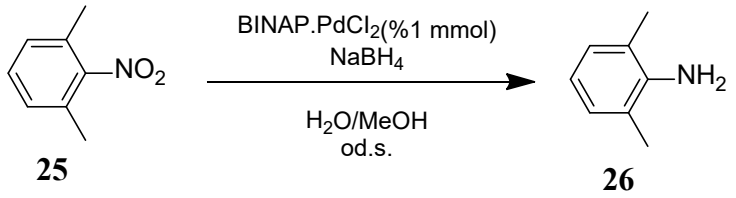
b)



c)

Şekil 2.22. 2-propilanilin **(24)**'ün a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

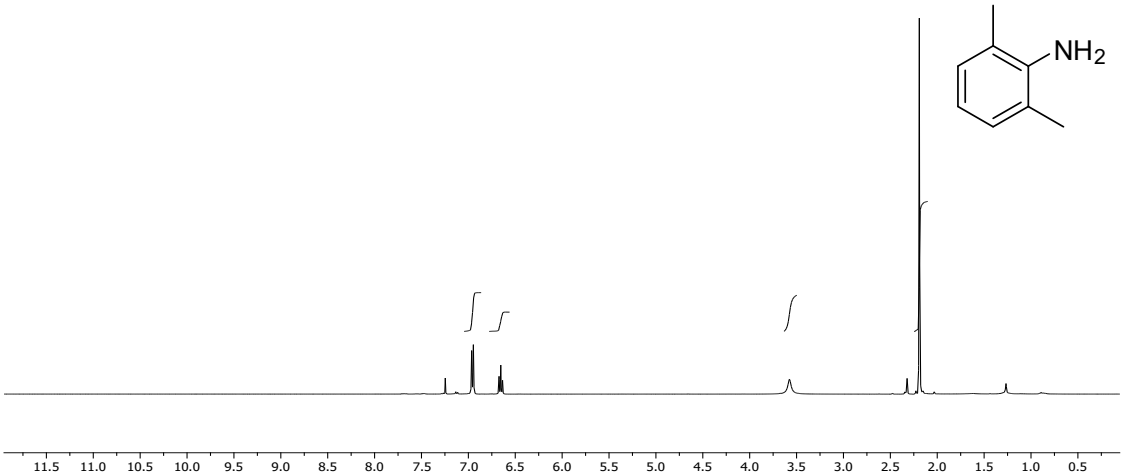
2.3.12. 1,3-dimetil-2-nitrobenzen (25)'den 2,6-dimetilanilin (26) Sentezi



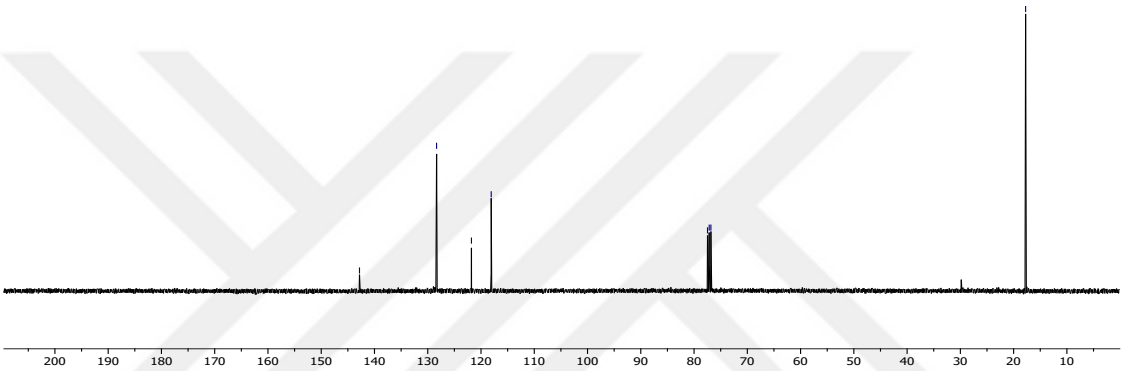
Şekil 2.23. 1,3-dimetil-2-nitrobenzen **(25)**'den 2,6-dimetilanilin **(26)** sentezi.

1,3-dimetil-2-nitrobenzen **(25)** (0.25 mmol, 0.037 g, 151.16 g/mol,) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 20 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. 2,6-dimetilanilin **(26)**'in $CDCl_3$ ile ^{1}H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 96'nın üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

2,6-dimetilanilin (26): ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ 6.96 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 6.65 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 2.19 (s, 6H). ^{13}C NMR (100MHz, $CDCl_3$) δ 142.8, 128.3, 121.8, 118.1, 17.7. IR (cm^{-1}) : 3296.7,2930.7,2825.6, 1433.5,1109.8,1018.6.



a)

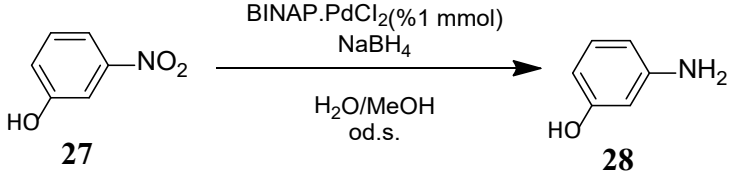


c)

c)

Şekil 2.24. 2,6-dimetilanilin **(26)**'nın a) ^{1}H NMR (400 MHz), b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları ve c) IR spektrumu.

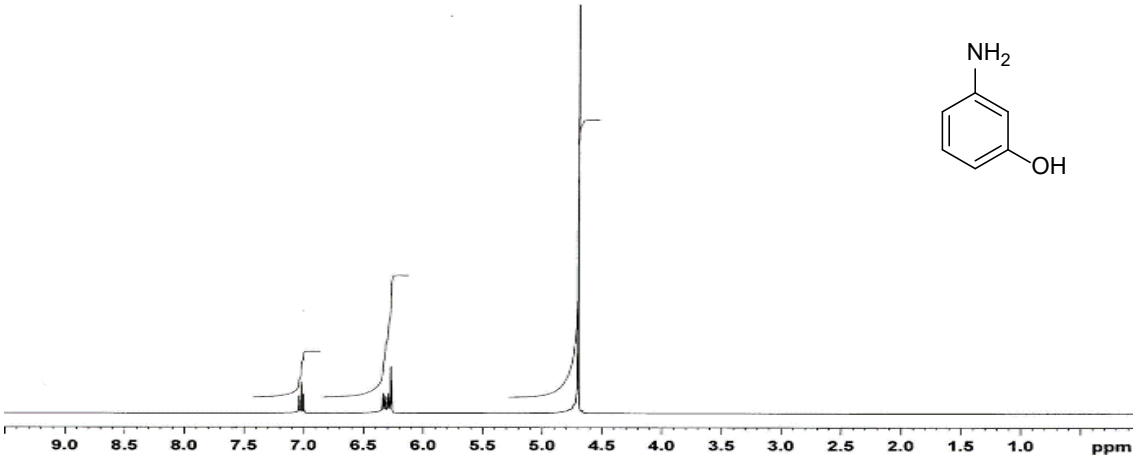
2.3.13. 3-nitrofenol (27)'den 3-aminofenol (28) Sentezi



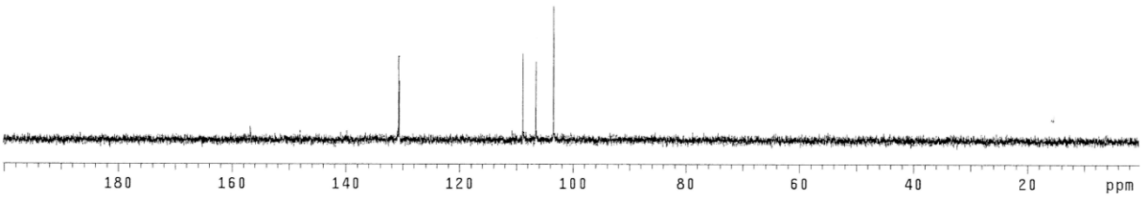
Şekil 2.25. 3-nitrofenol **(27)**'den 3-aminofenol **(28)** sentezi.

3-nitrofenol **(27)** (0.25 mmol, 0.034 g, 139.11 g/mol,) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 10 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. 3-aminofenol **(28)**'in D_2O ile ^{1}H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 98'nin üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

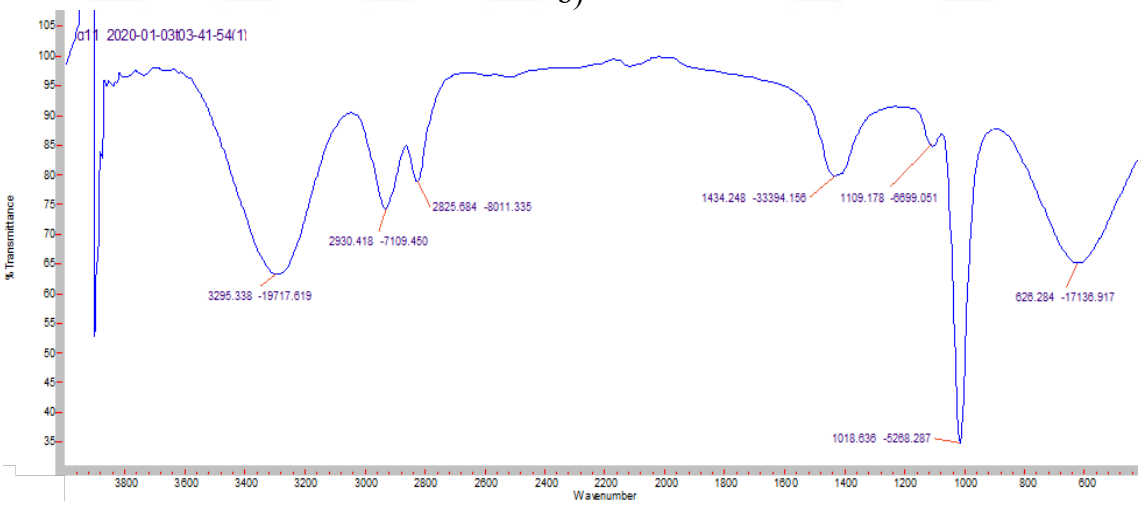
3-aminofenol (28): ^{1}H NMR (400 MHz, D_2O): δ 7.04 (m, 1H), 6.31 (m, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, D_2O) δ 130.8, 130.7, 130.6, 108.8, 106.6, 103.5. IR (cm^{-1}) : 3295.3, 2930.4, 2825.6, 1434.2, 1109.1, 1018.6.



a)



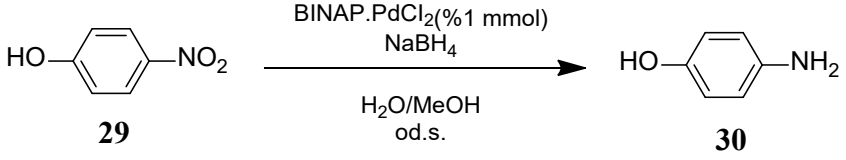
b)



c)

Şekil 2.26. 3-aminofenol **(28)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

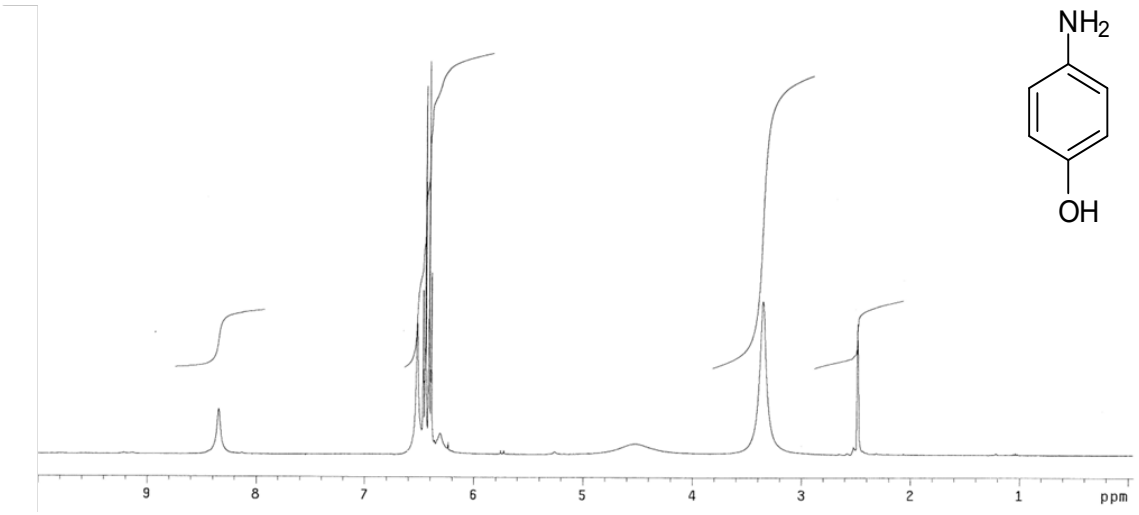
2.3.14. 4-nitrofenol (29)'den 4-aminofenol (30) Sentezi



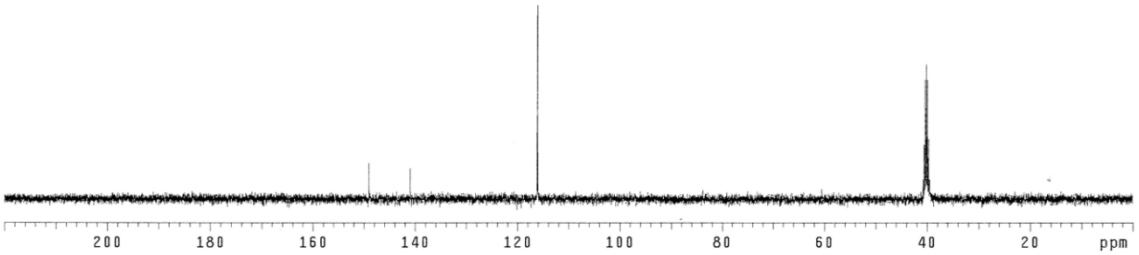
Şekil 2.27. 4-nitrofenol **(29)**'den 4-aminofenol **(30)** sentezi.

4-nitrofenol **(29)** (0.25 mmol, 0.034 g, 139.11 g/mol,) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 10 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. 4-aminofenol **(30)**'in DMSO ile ^{1}H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 98'in üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

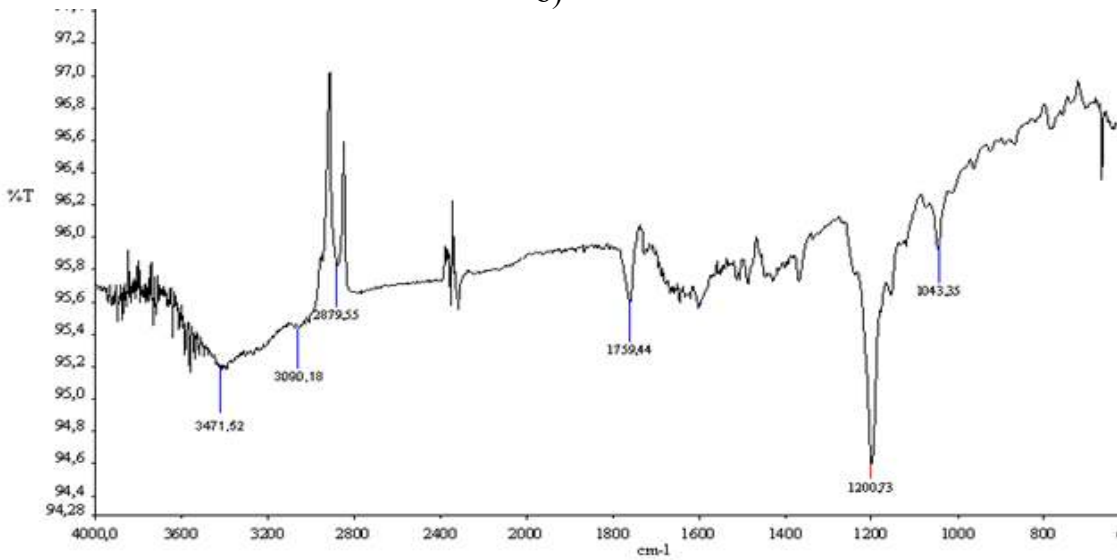
4-aminofenol (30): ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO): δ 8.34 (s, 1H), 6.46 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.39 (d, J = 8.7 Hz, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO) δ 149.1, 140.9, 116.2, 116.1. IR (cm^{-1}) : 3471.5, 3090.1, 1759.4, 1200.7.



a)

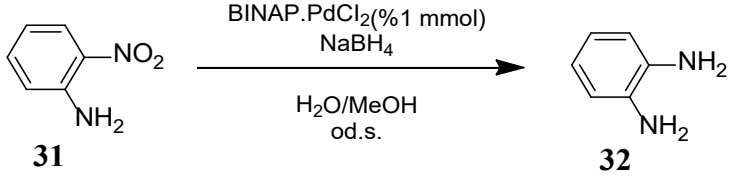


b)



Şekil 2.28. 4-aminofenol **(30)**'un a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

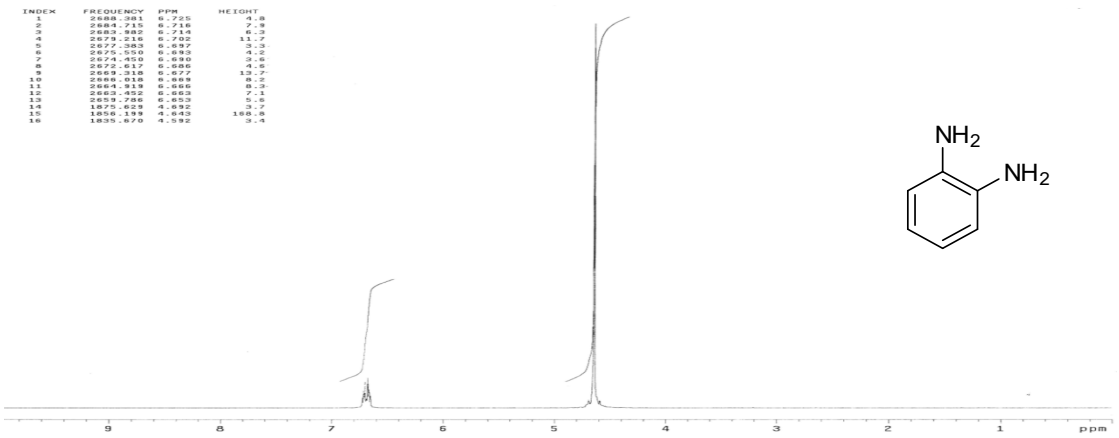
2.3.15. 2-nitroanilin (31)'den benzen-1,2-diamin (32) Sentezi



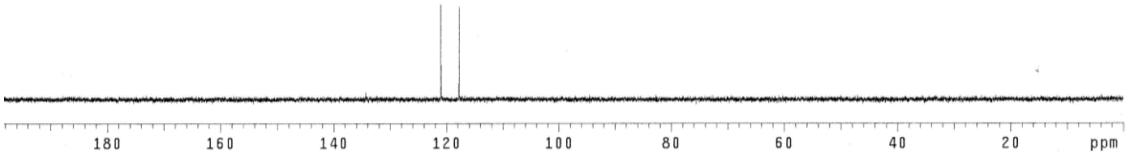
Şekil 2.29. 2-nitroanilin **(31)**'den benzen-1,2-diamin **(32)** sentezi.

2-nitroanilin **(31)** (0.25 mmol, 0.034 g, 138.12 g/mol,) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 30 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. Benzen-1,2-diamin **(32)**'in D_2O ile ^{1}H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 97'nin üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

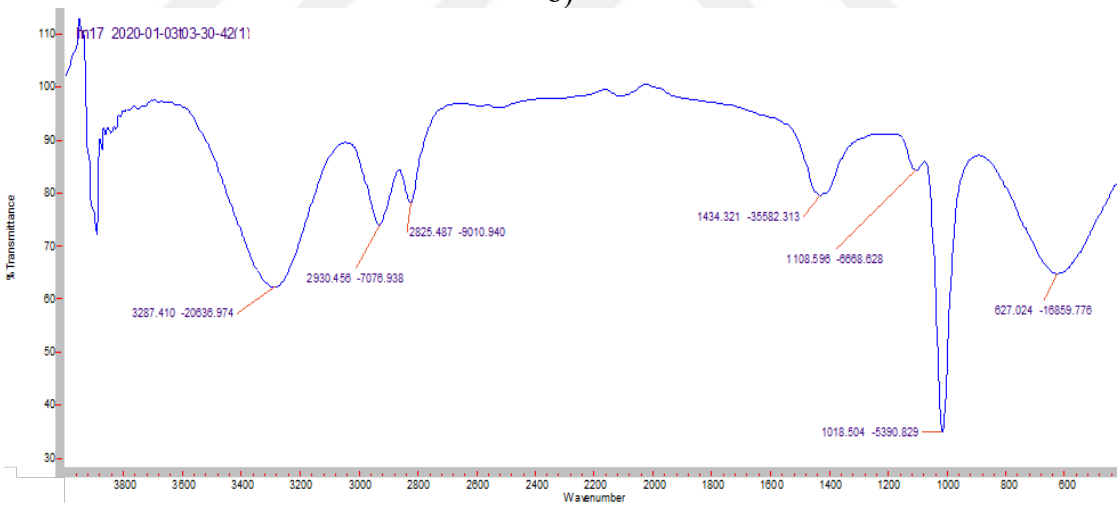
Benzen-1,2-diamin (32): ^{1}H NMR (400 MHz, D_2O) δ 6.72-6.65 (m, 4H). ^{13}C NMR (100 MHz, D_2O) δ 134.2, 120.9, 117.8. IR (cm^{-1}): 3287.4,2930.4,2825.4, 1434.3,1108.5,1018.5.



a)



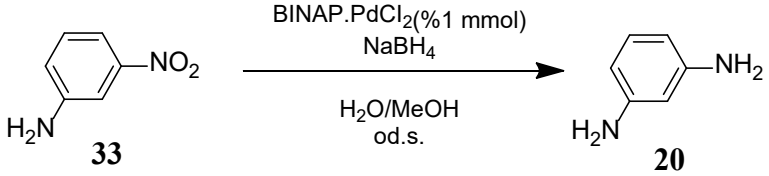
b)



c)

Şekil 2.30. Benzen-1,2-diamin **(32)**'nin a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

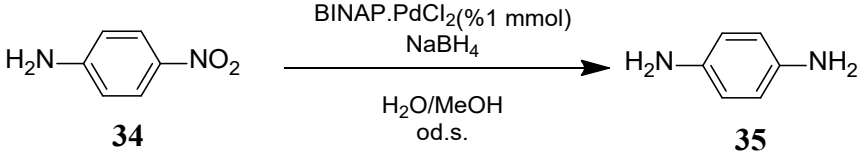
2.3.16. 3-nitroanilin(33)'den benzen-1,3-diamin (20) Sentezi



Şekil 2.31. 3-nitroanilin **(33)**'den benzen-1,3-diamin **(20)** sentezi.

3-nitroanilin **(33)** (0.25 mmol, 0.034 g, 138.12 g/mol,) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 15 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. Benzen-1,3-diamin **(20)**'in D_2O ile ^1H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 97'nin üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi (Şekil 2.9.).

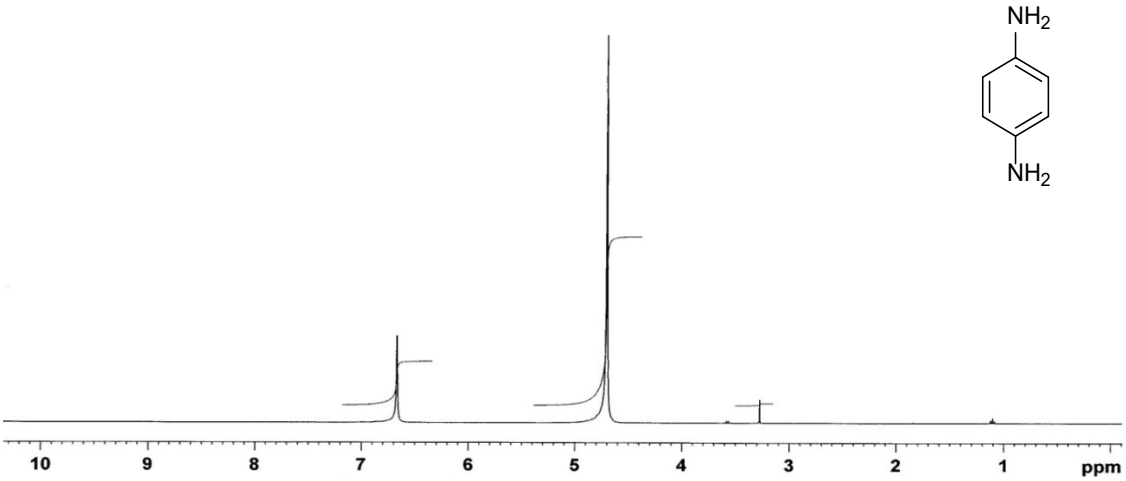
2.3.17. 4-nitroanilin (34)'den benzen-1,4-diamin (35) Sentezi



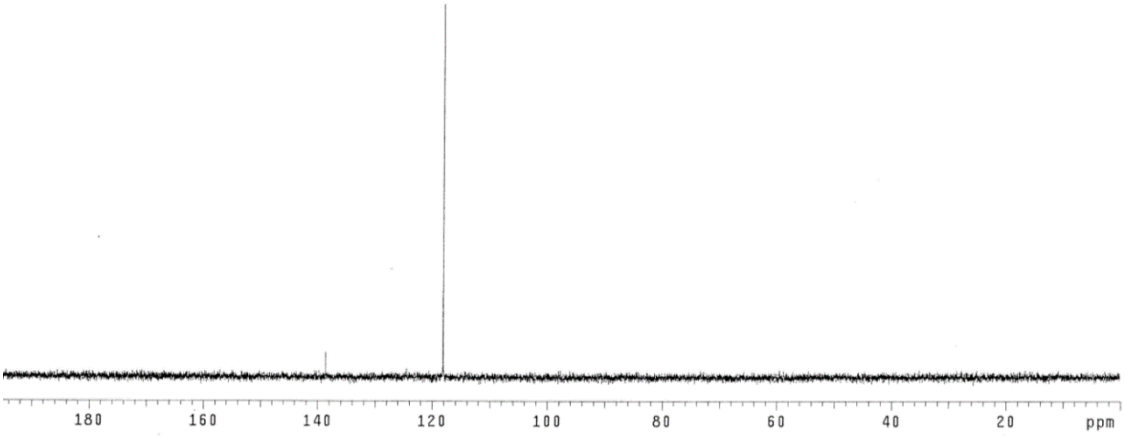
Şekil 2.32. 4-nitroanilin **(34)**'den benzen-1,4-diamin **(35)** sentezi.

4-nitroanilin **(34)** (0.25 mmol, 0.034 g, 138.12 g/mol,) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 30 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. Benzen-1,4-diamin **(35)**'in D_2O ile ^1H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 98'in üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

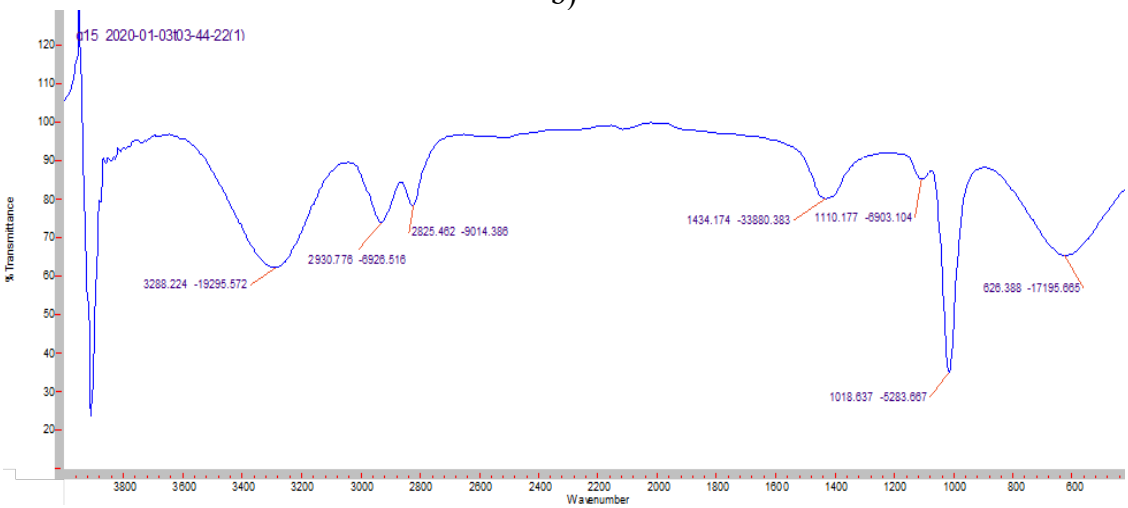
Benzen-1,4-diamin (35): ^1H NMR (400 MHz, D_2O): δ 6.68 (s, 4H). ^{13}C NMR (100 MHz, D_2O) δ 138.6, 118.1. IR (cm^{-1}) : 3288.2,2930.7,2825.4, 1434.1,1110.1,1018.6.



a)



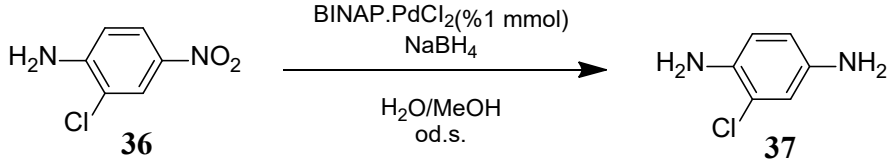
b)



c)

Şekil 2.33. Benzen-1,4-diamin **(35)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

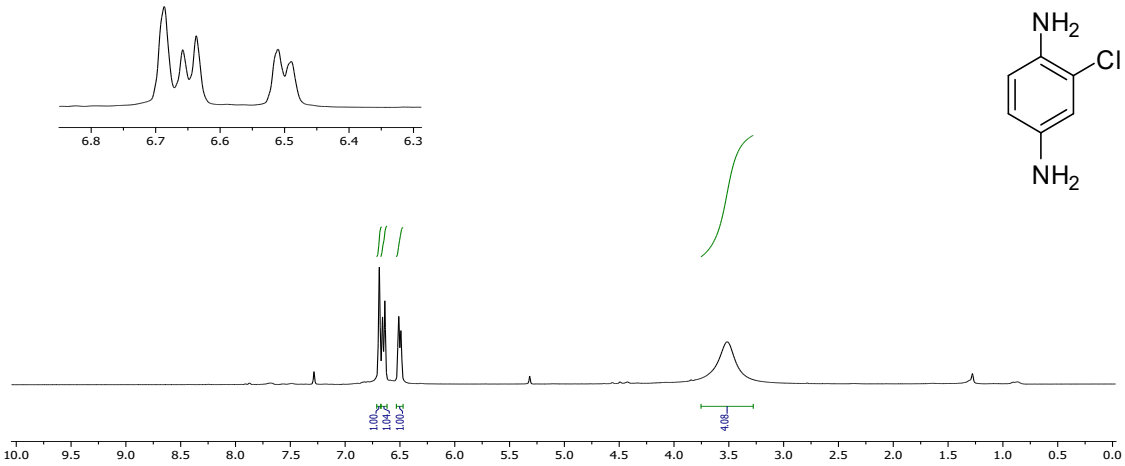
2.3.18. 2-kloro-4-nitroanilin (36)'den 2-klorobenzen-1,4-diamin (37) Sentezi



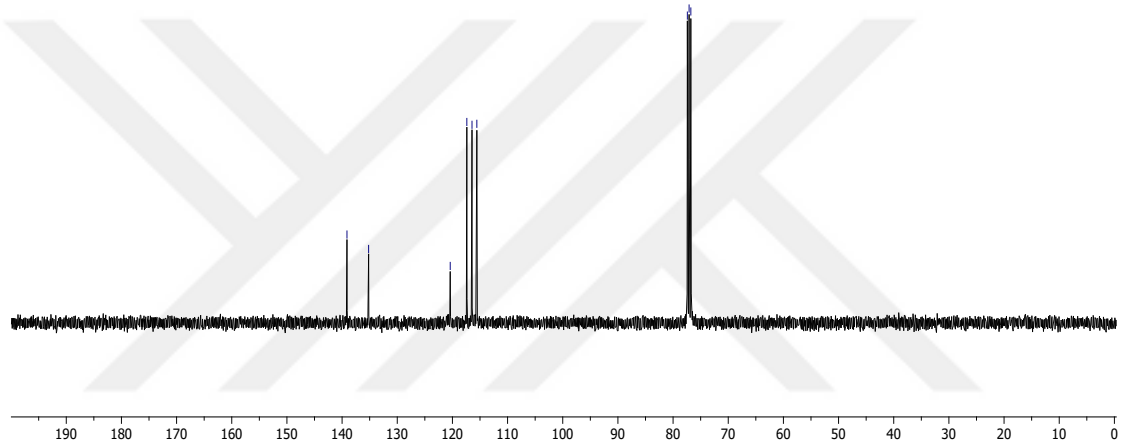
Şekil 2.34. 2-kloro-4-nitroanilin **(36)**'den 2-klorobenzen-1,4-diamin **(37)** sentezi.

2-kloro-4-nitroanilin **(36)** (0.25 mmol, 0.043 g, 172.57 g/mol,) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 20 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. 2-klorobenzen-1,4-diamin **(37)**'in $CDCl_3$ ile ^{1}H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 97'nin üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

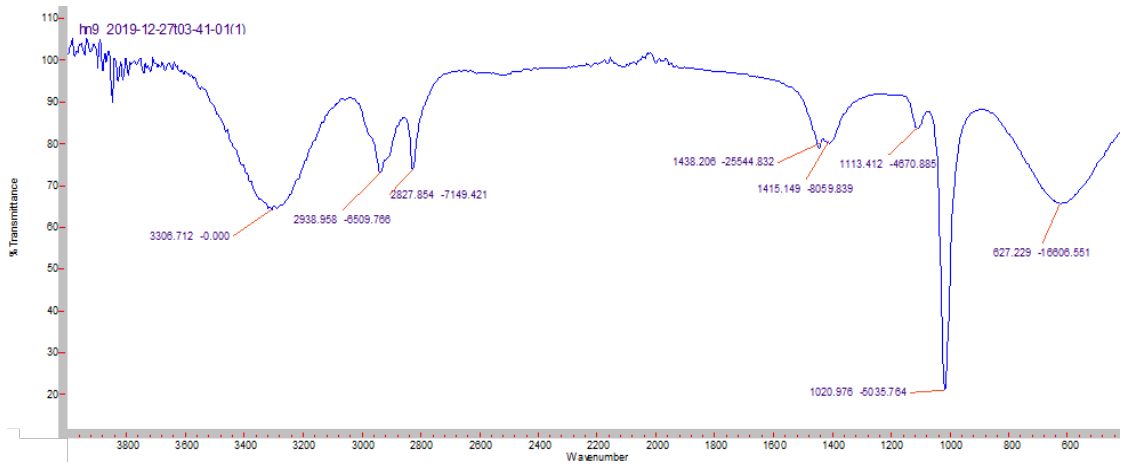
2-klorobenzen-1,4-diamin (37): ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ 6.69 (s, 1H), 6.65 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 6.50 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 3.51 (s, 4H). ^{13}C NMR (100MHz, $CDCl_3$) δ 139.1, 135.2, 120.4, 117.4, 116.4, 115.6. IR (cm^{-1}) :3306.7, 2938.9, 2827.8, 1438.2, 1415.1, 1113.4, 1020.9.



a)



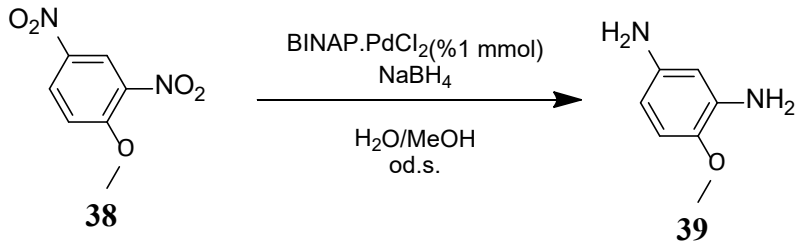
b)



c)

Şekil 2.35. 2-klorobenzen-1,4-diamin **(37)**'nin a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

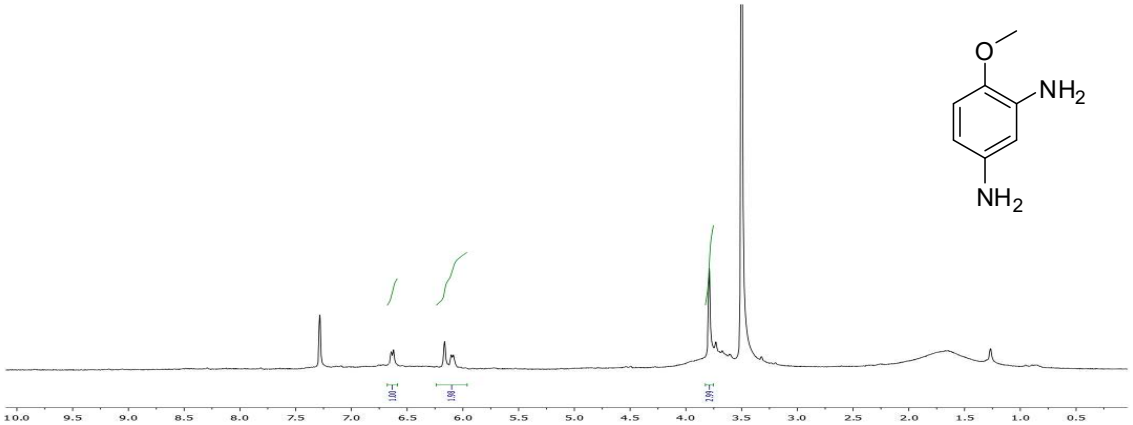
2.3.19. 1-metoksi-2,4-dinitrobenzen (38)'den 4-metoksibenzen-1,3-diamin (39) Sentezi



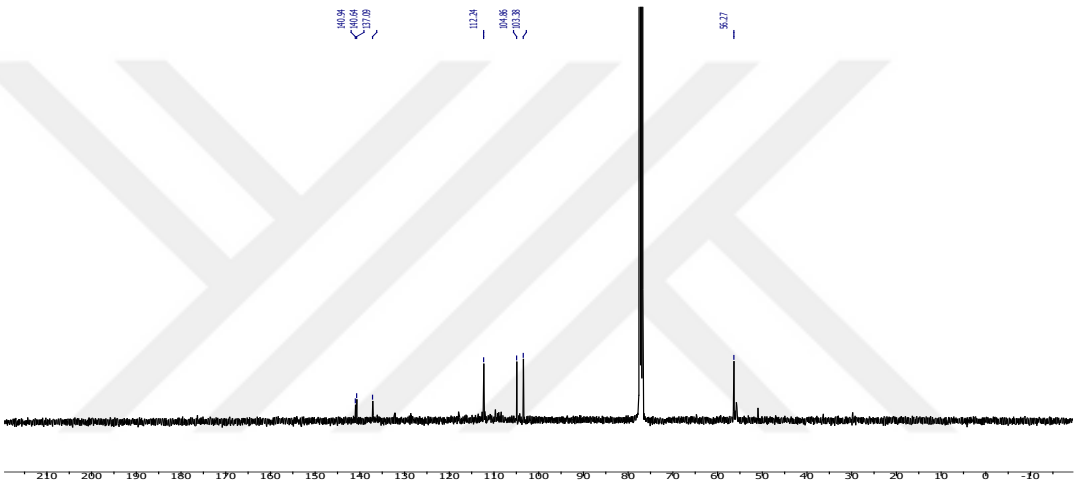
Şekil 2.36. 1-metoksi-2,4-dinitrobenzen **(38)**'den 4-metoksibenzen-1,3-diamin **(39)** sentezi.

1-metoksi-2,4-dinitrobenzen **(38)** (0.25 mmol, 0.049 g, 193.13 g/mol,) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 15 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. 4-metoksibenzen-1,3-diamin **(39)**'in CD_3OD ile ^{1}H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 97'nin üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

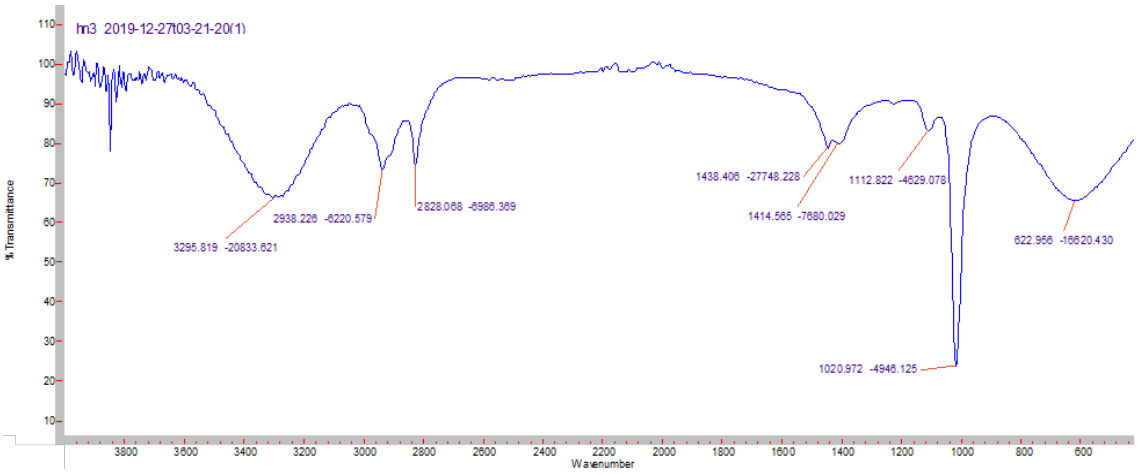
4-metoksibenzen-1,3-diamin (39): ^{1}H NMR (400MHz, CD_3OD): δ 6.63 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 6.16 (s, 1H), 6.10 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 3.76 (s, 3H). ^{13}C NMR (100MHz, CD_3OD) δ 140.9, 140.6, 137.1, 112.2, 104.9, 103.4, 56.3. IR (cm^{-1}) : 3295.8, 2938.2, 2828.0, 1438.4, 1414.5, 1112.8, 1020.9.



a)



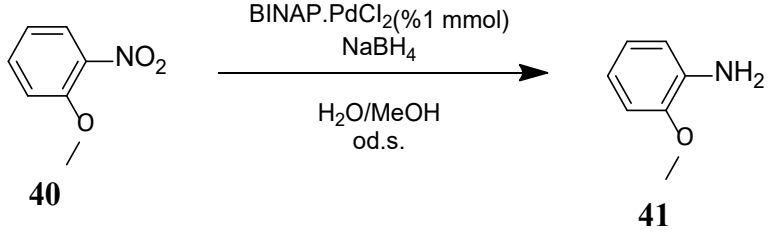
b)



c)

Şekil 2.37. 4-metoksibenzen-1,3-diamin **(39)**'un a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

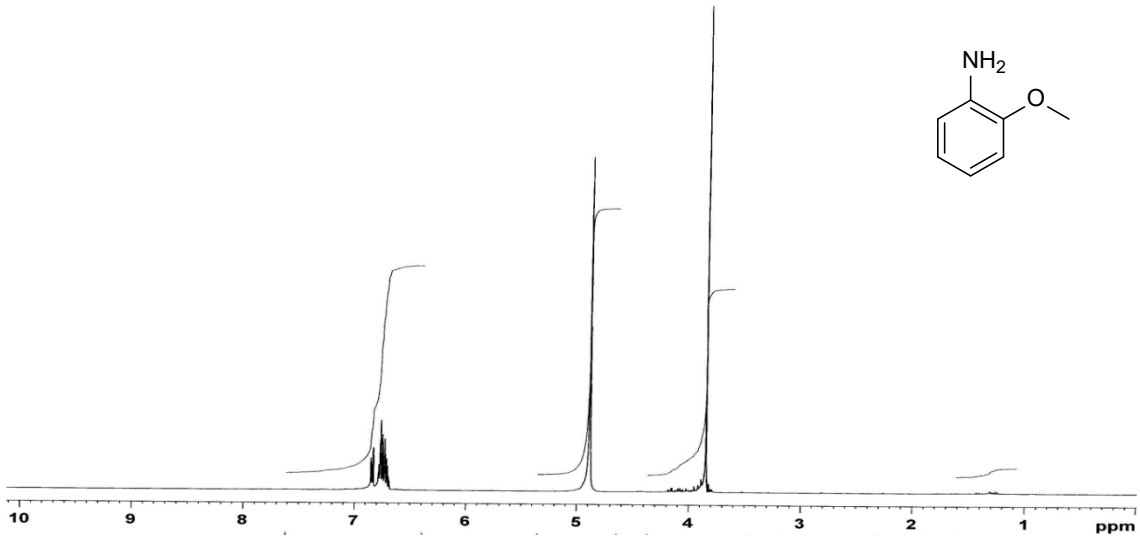
2.3.20. 1-metoksi-2-nitrobenzen (40)'den 2-metoksianilin (41) Sentezi



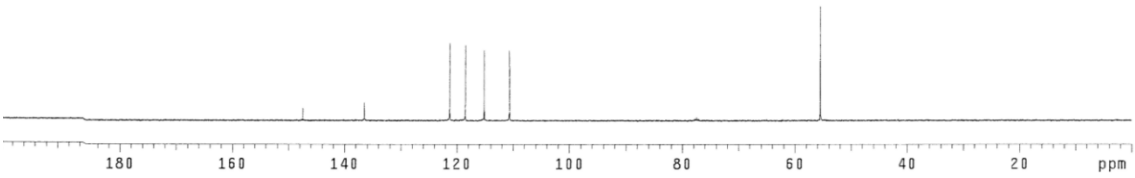
Şekil 2.38. 1-metoksi-2-nitrobenzen **(40)**'den 2-metoksianilin **(41)** sentezi.

1-metoksi-2-nitrobenzen **(40)** (0.25 mmol, 0.038 g, 153.14 g/mol,) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 15 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. 2-metoksianilin **(41)**'in D_2O ile ^1H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 97'nin üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

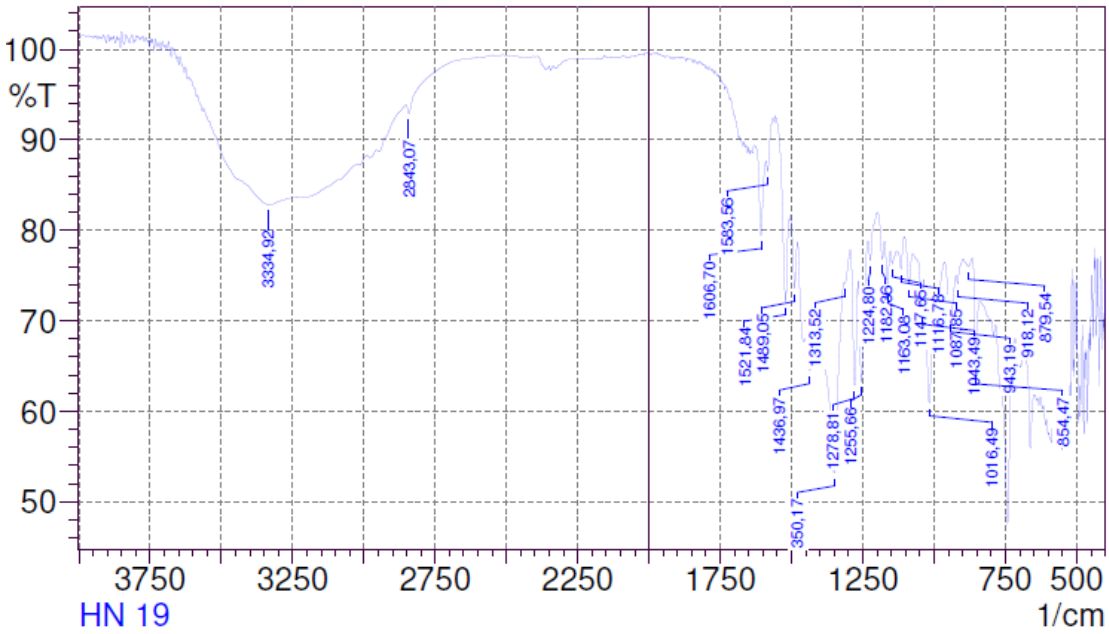
2-metoksianilin (41): ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 6.85-6.77 (m, 2H), 6.77-6.68 (m, 2H), 3.85 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, D_2O) δ 147.4, 136.4, 121.2, 118.4, 115.1, 110.6, 55.5. IR (cm^{-1}) : 3334.9, 2843.0, 1489.0,1278.8, 1016.4



a)



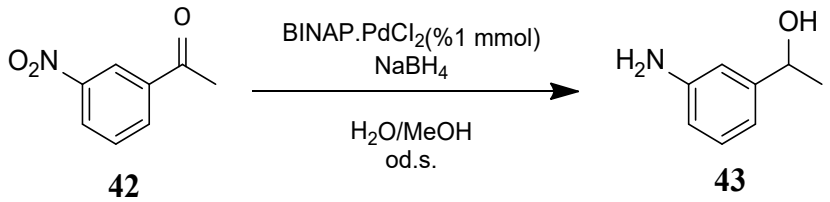
b)



c)

Şekil 2.39. 2-metoksianilin **(41)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

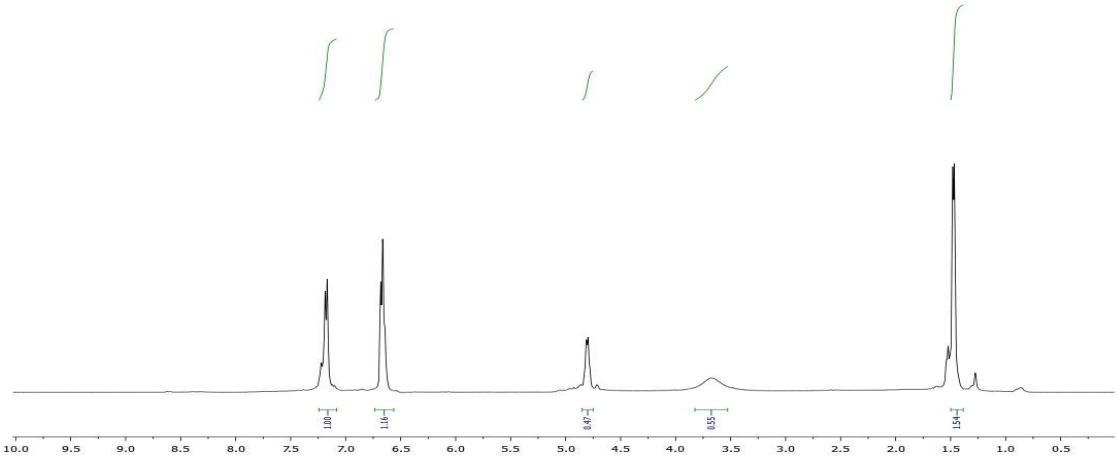
2.3.21. 1-(3-nitrofenil)etanon (42)'dan 1-(3-aminofenil)etanol (43) Sentezi



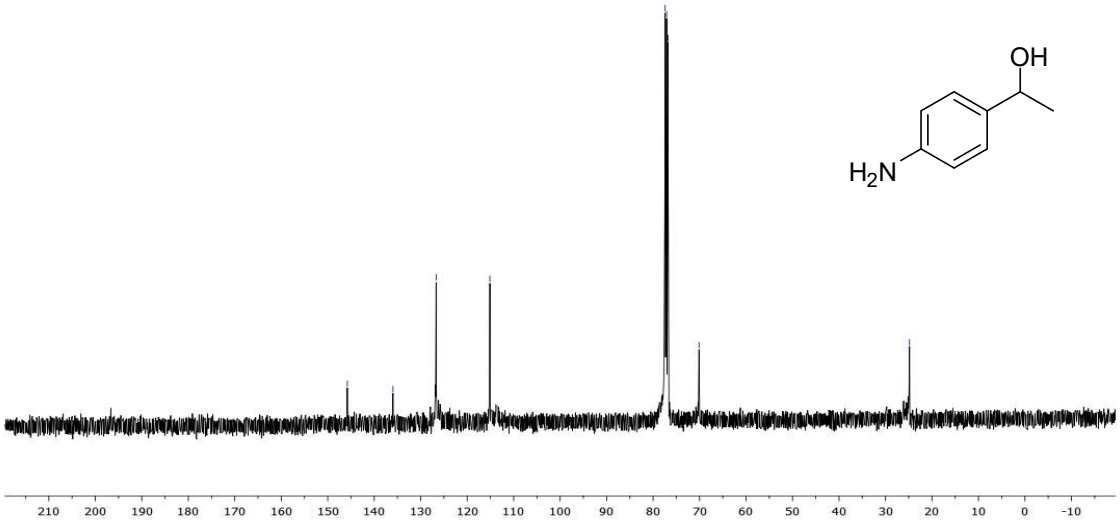
Şekil 2.40. 1-(3-nitrofenil)etanon **(42)**'dan 1-(3-aminofenil)etanol **(43)** sentezi.

1-(3-nitrofenil)etanon **(42)** (0.25 mmol, 0.041 g, 166.15 g/mol,) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 15 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. 1-(3-aminofenil)etanol **(43)**'in $CDCl_3$ ile ^{1}H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 98'in üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

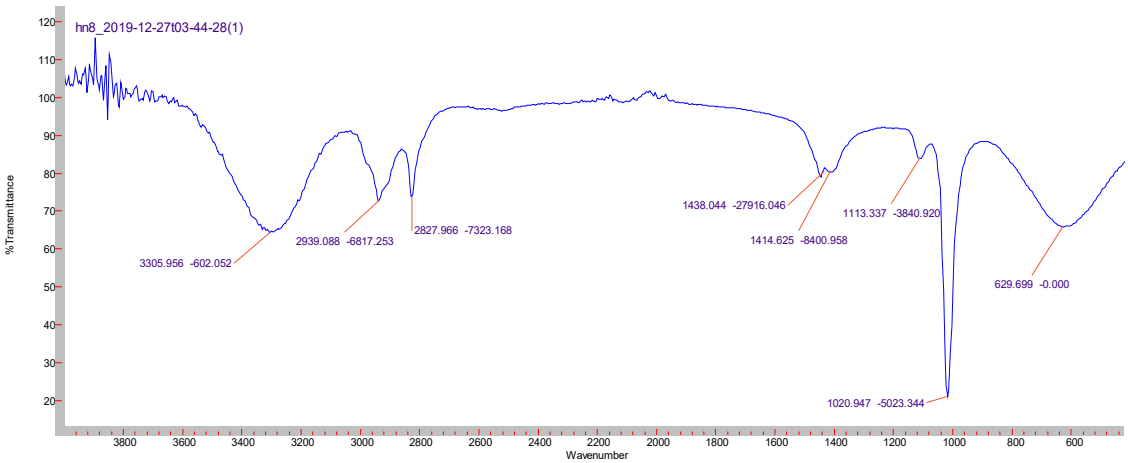
1-(3-aminofenil)etanol (43): ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ 7.18 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 6.67 (d, J = 6.7 Hz, 2H), 4.82 (t, J = 13.1 Hz, 1H), 3.58 (bs, 1H), 1.47 (d, J = 5.5 Hz, 3H). ^{13}C NMR (100MHz, $CDCl_3$) δ 145.8, 135.9, 126.7, 115.1, 70.1, 24.8. IR (cm^{-1}) : 3305.9, 2939.0, 2827.9, 1438.0, 1414.6, 1113.3, 1020.9.



a)



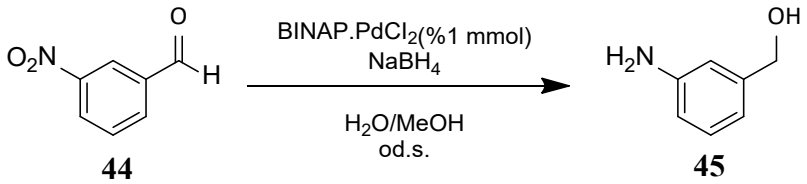
b)



c)

Şekil 2.41. 1-(3-aminofenil)etanol **(43)**'ün a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

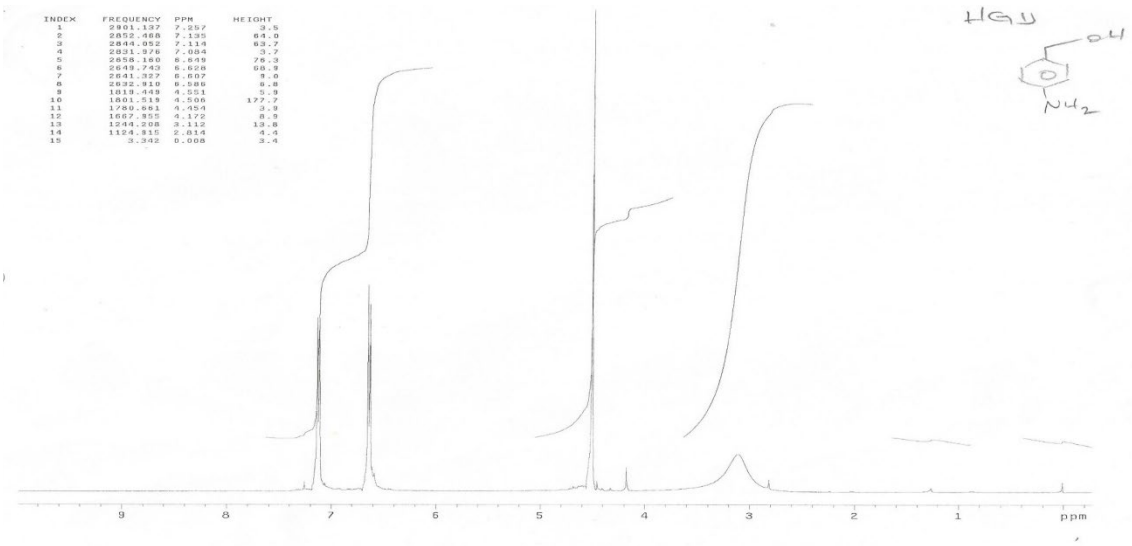
2.3.22. 3-nitrobenzaldehit (44)'den (3-aminofenil)metanol (45) Sentezi



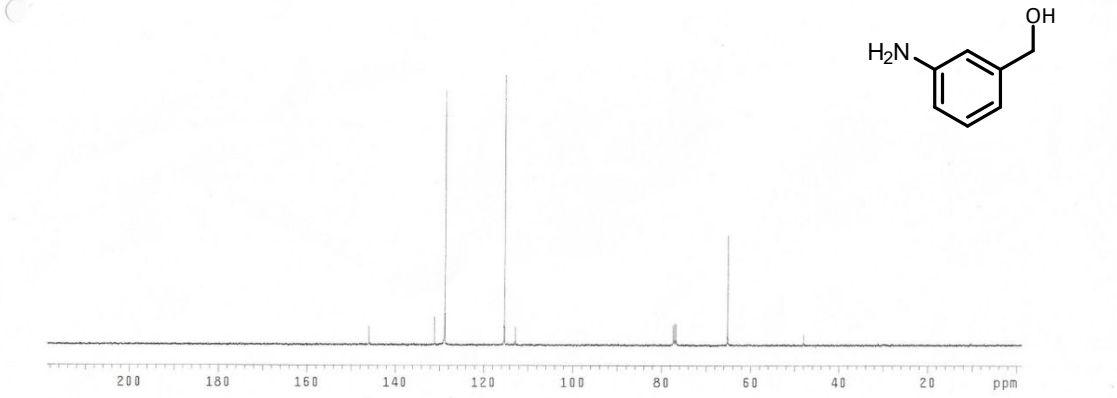
Şekil 2.42. 3-nitrobenzaldehit **(44)**'den (3-aminofenil)metanol **(45)** sentezi

3-nitrobenzaldehit **(44)** (0.25 mmol, 0.037 g, 151.12 g/mol,) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 15 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. (3-aminofenil)metanol **(45)**'in $CDCl_3$ ile ^{1}H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 98'in üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

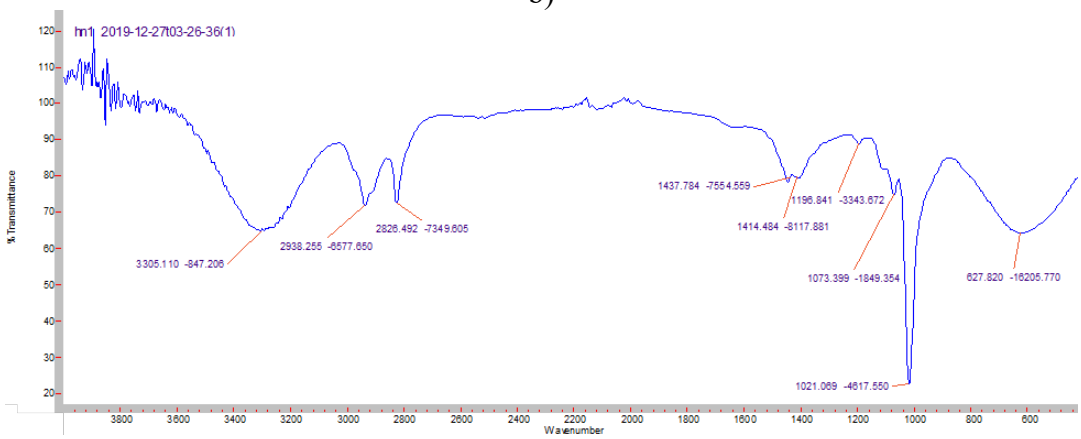
(3-aminofenil)metanol (45): ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.18 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.09 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 4.51 (s, 2H). ^{13}C NMR (100MHz, $CDCl_3$) δ 145.9, 131.1, 128.7, 115.3, 65.1. IR (cm^{-1}) : 3305.1, 2938.2, 2826.4, 1437.7, 1414.4, 1196.8, 1073.3, 1021.0.



a)



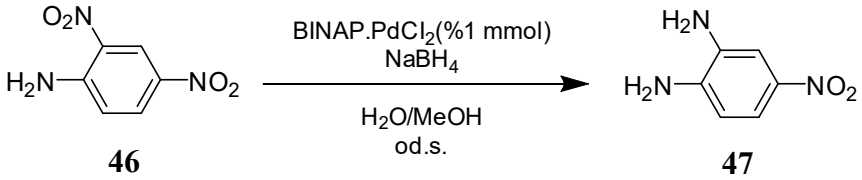
b)



c)

Şekil 2.43. (3-aminofenil)metanol **(45)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

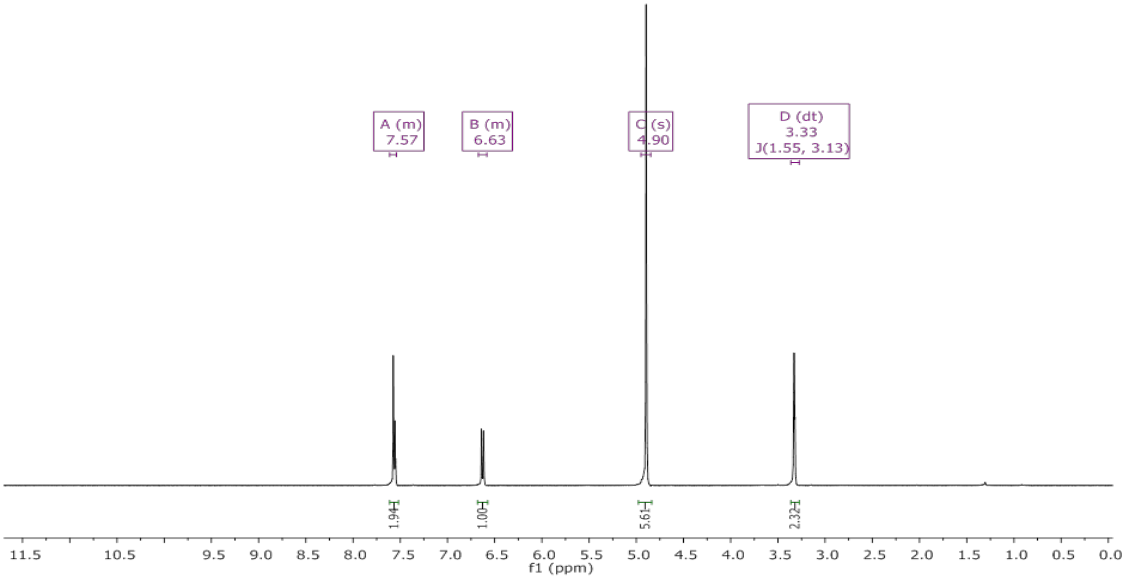
2.3.23. 2,4-dinitroanilin (46)'den 4-nitrobenzene-1,2-diamin (47) Sentezi



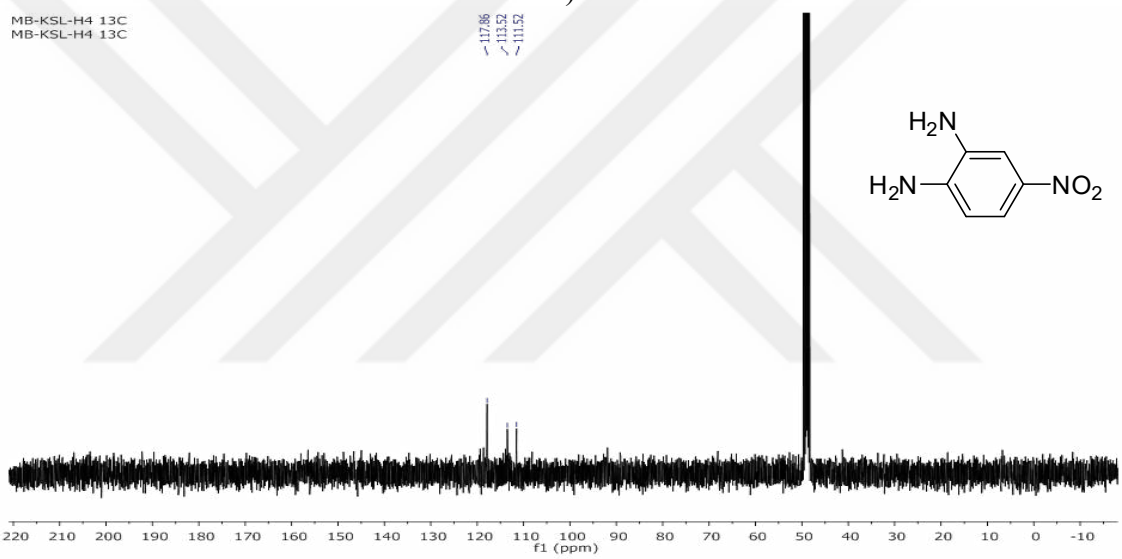
Şekil 2.44. 2,4-dinitroanilin **(46)**'den 4-nitrobenzene-1,2-diamine **(47)** sentezi.

2,4-dinitroanilin **(46)** (0.25 mmol, 0.045 g, 183.12 g/mol,) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 15 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. 4-nitrobenzene-1,2-diamine **(47)**'nin CD_3OD ile ^1H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 94'ün üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

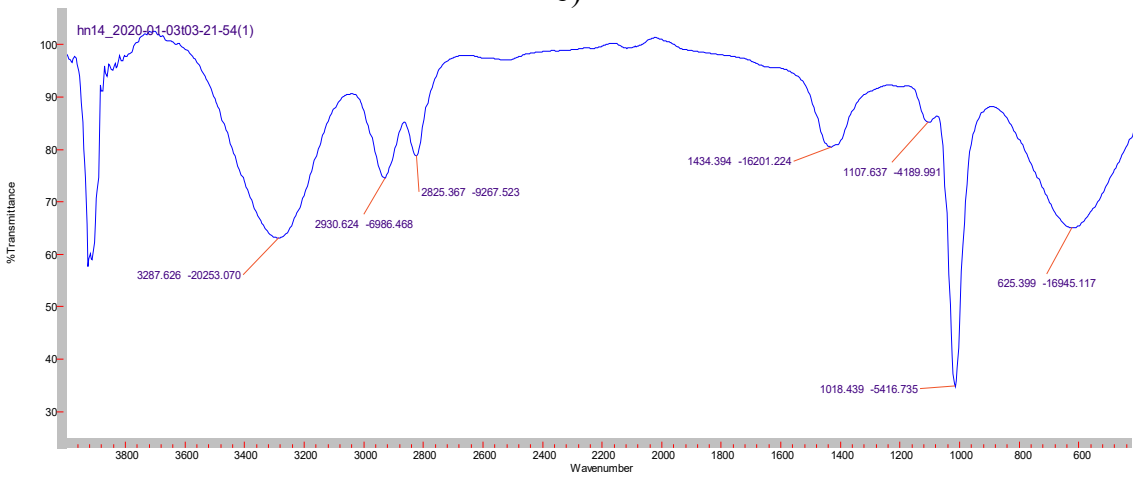
4-nitrobenzene-1,2-diamine (47): ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ 7.57 (m, 2H), 6.63 (m, 1H), 4.90 (s, 4H). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ 142.3, 138.6, 137.1, 117.9, 113.5, 111.5. IR (cm^{-1}) : 3287.6,2930.6,2825.3, 1434.3,1107.6, 1018.4.



a)



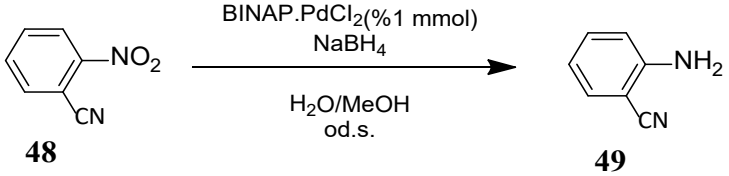
b)



c)

Şekil 2.45. 4-nitrobenzene-1,2-diamine **(47)**'nin a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

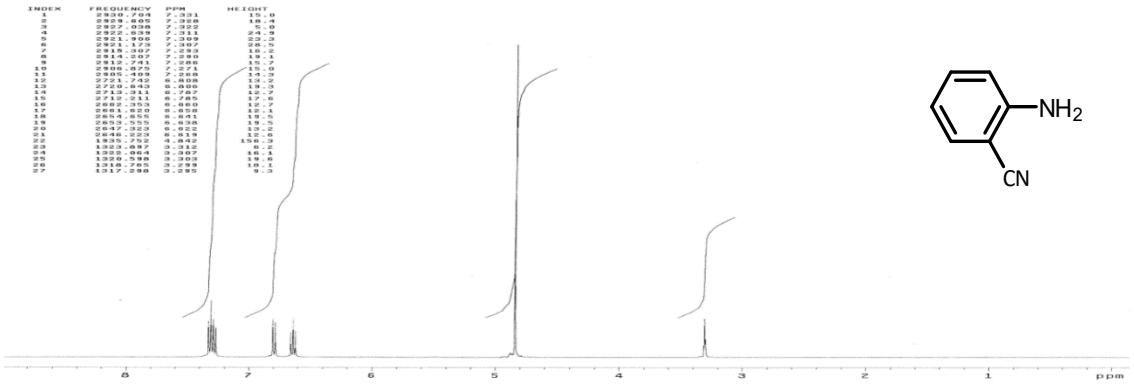
2.3.24. 2-nitrobenzonitril (48)'den 2-aminobenzonitril (49) Sentezi



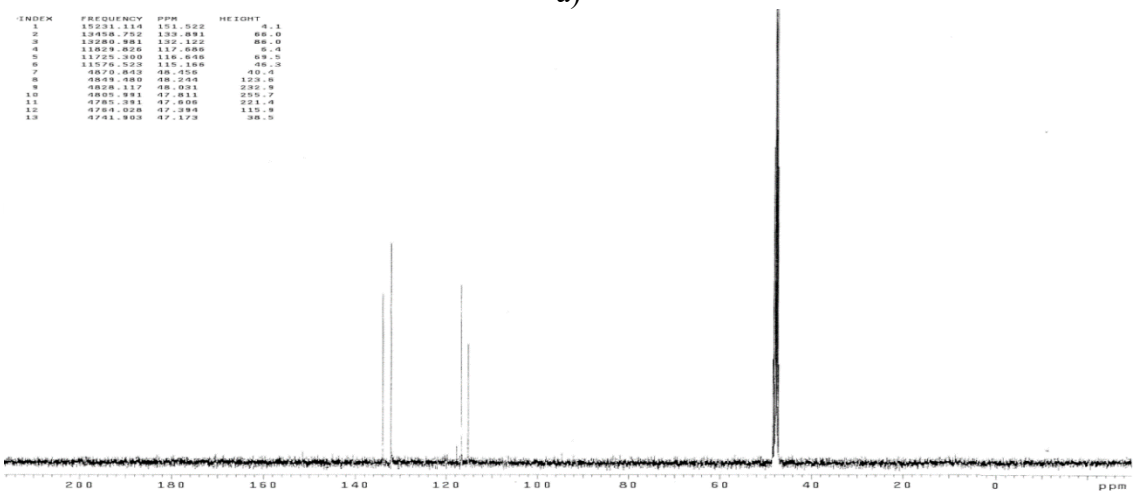
Şekil 2.46. 2-nitrobenzonitril **(48)**'den 2-aminobenzonitril **(49)** sentezi.

2-nitrobenzonitril **(48)** (0.25 mmol, 0.037 g, 148.12 g/mol,) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 15 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. 2-aminobenzonitril **(49)**'in CD_3OD ile ^1H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 98'in üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

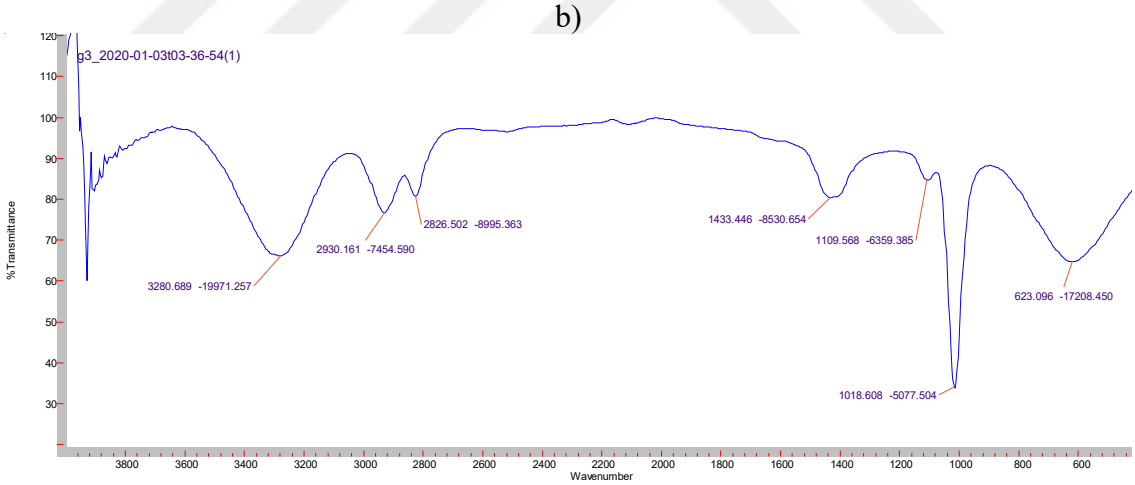
2-aminobenzonitril (49): ^1H NMR (400MHz, CD_3OD) δ 7.33–7.26 (m, 2H), 6.70 (m, 2H), 3.31 (bs, 2H). ^{13}C NMR (100MHz, CD_3OD) δ 151.5, 133.9, 132.1, 117.7, 116.4, 115.2. IR (cm^{-1}) : 3280.6,2930.1,2826.5, 1433.4,1109.5, 1018.6.



a)



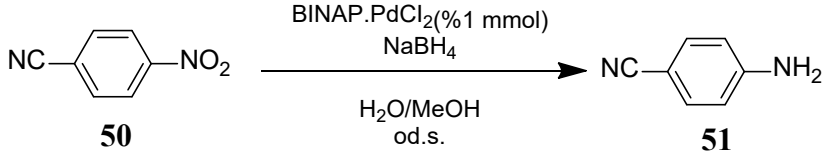
b)



c)

Şekil 2.47. 2-aminobenzonitril **(49)**'un a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

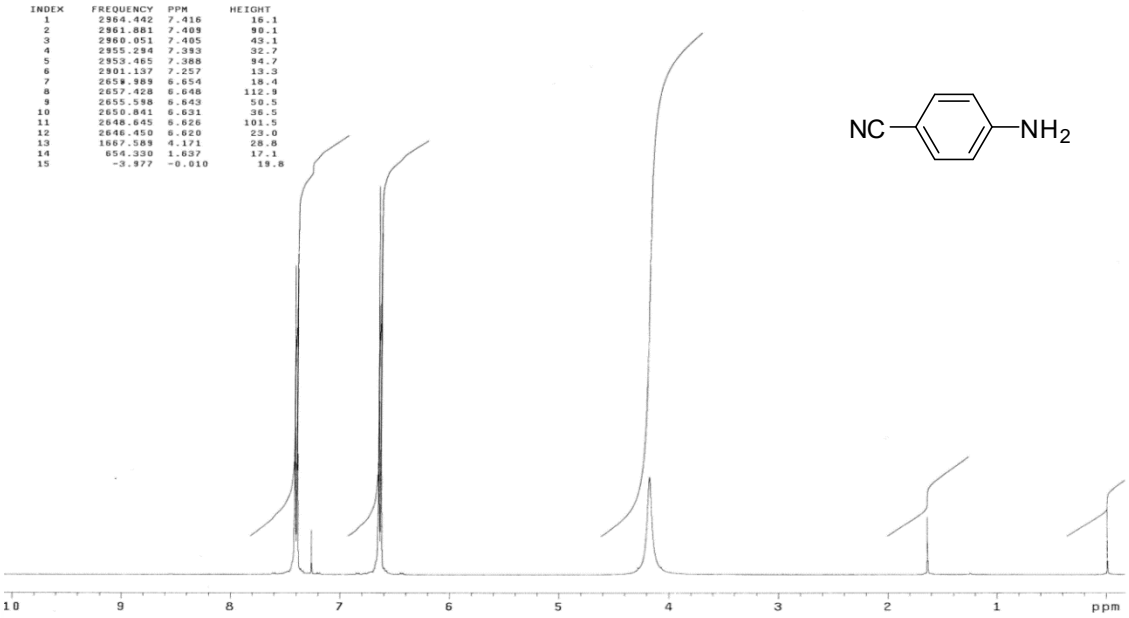
2.3.25. 4-nitrobenzonitril (50)'den 4-aminobenzonitril (51) Sentezi



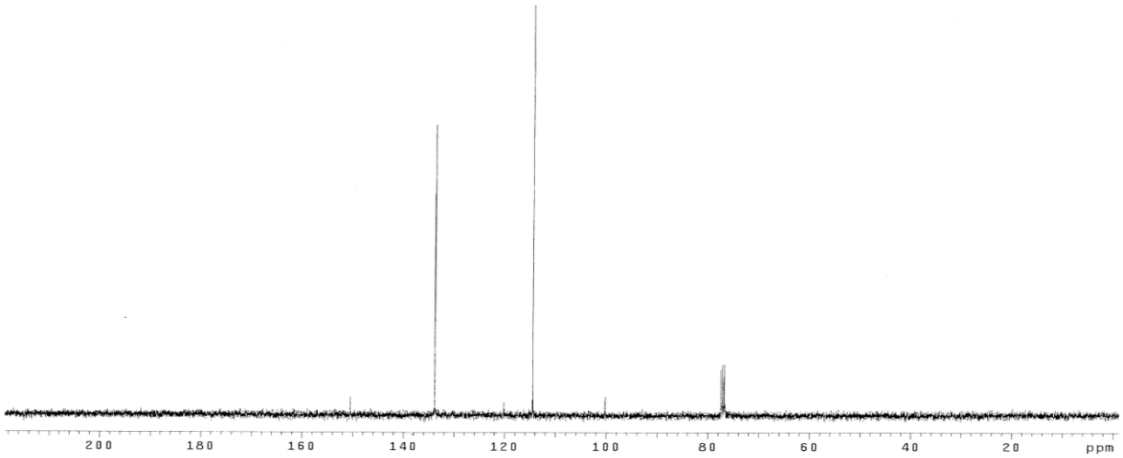
Şekil 2.48. 4-nitrobenzonitril **(50)**'den 4-aminobenzonitril **(51)** sentezi.

4-nitrobenzonitril **(50)** (0.25 mmol, 0.037 g, 148.12 g/mol) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 15 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. 4-aminobenzonitril **(51)**'in $CDCl_3$ ile ^{1}H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 99'un üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

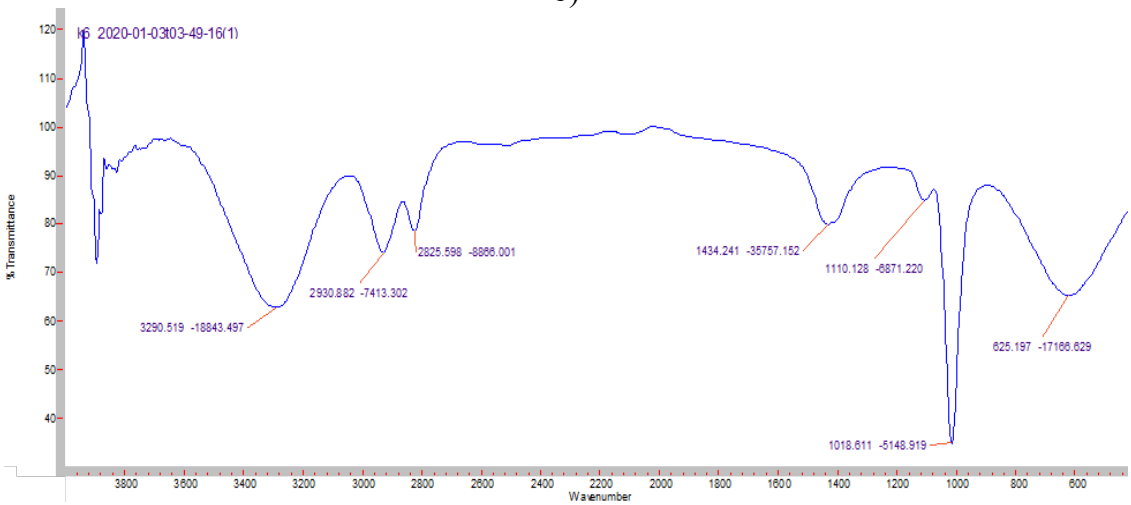
4-aminobenzonitril (51): ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.39 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.63 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 4.17 (bs, 2H). ^{13}C NMR (100MHz, $CDCl_3$) δ 150.4, 133.8, 120.1, 114.4, 100.1. IR (cm^{-1}) : 3290.5, 2930.8, 2825.5, 1434.2, 1110.1, 1018.6.



a)



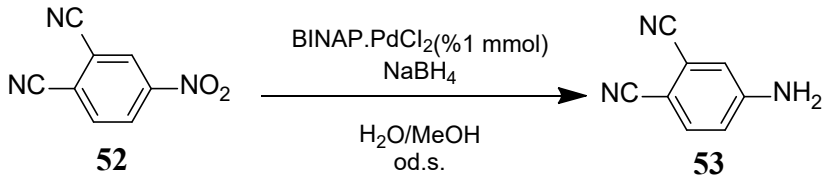
b)



c)

Şekil 2.49. 4-aminobenzonitril **(51)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

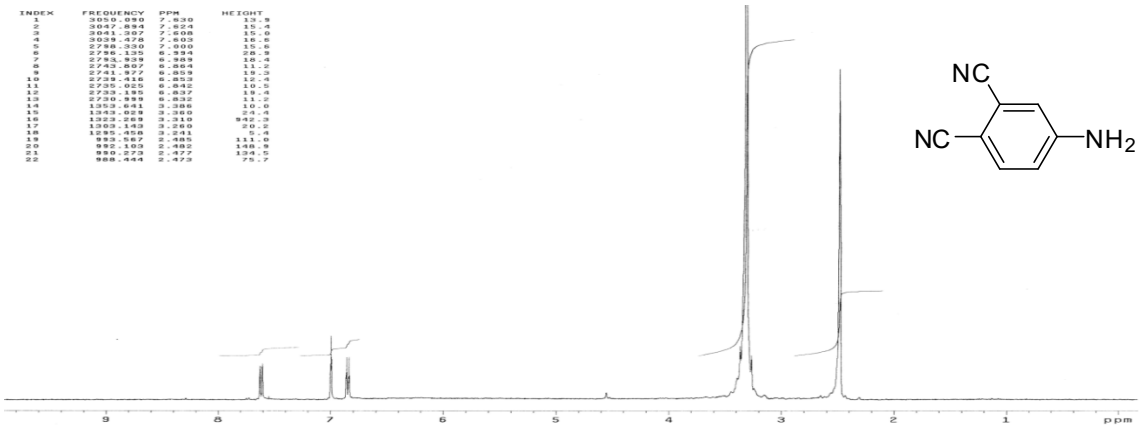
2.3.26. 4-nitroftalonitrile (52)'den 4-aminoftalonitrile (53) Sentezi



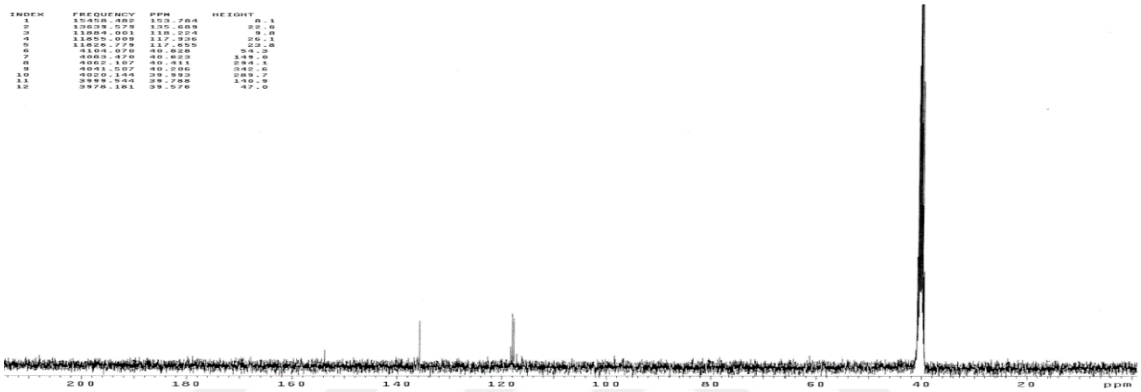
Şekil 2.50. 4-nitroftalonitrile **(52)**'den 4-aminoftalonitrile **(53)** sentezi.

4-nitroftalonitrile **(52)** (0.25 mmol, 0.043 g, 173.13 g/mol,) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 10 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. 4-aminoftalonitrile **(53)**'in DMSO ile ^{1}H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 99'un üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

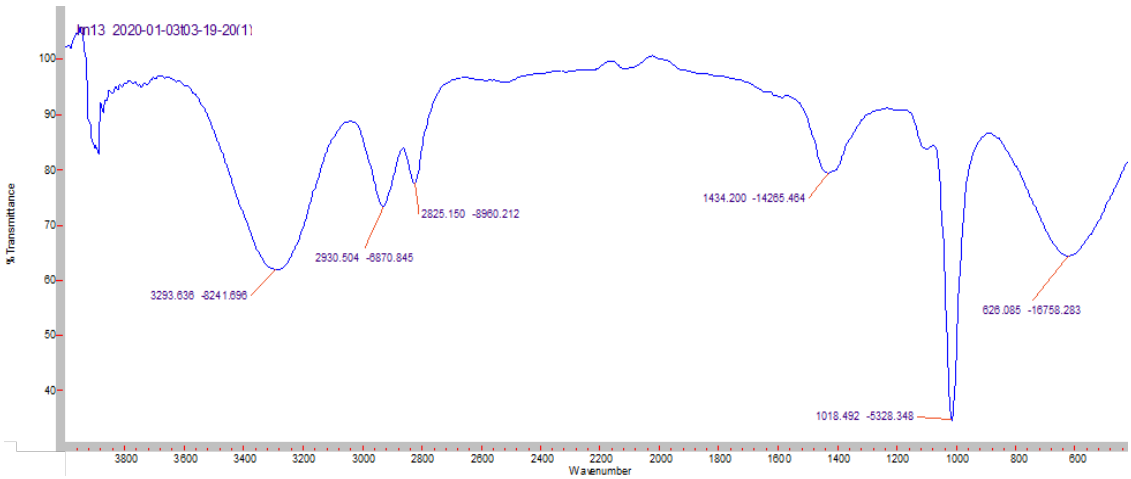
4-aminoftalonitrile (53): ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.61 (m, 1H), 6.99 (m, 1H), 6.85 (m, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO) δ 153.8, 135.7, 118.2, 117.9, 117.6. IR (cm^{-1}) : 3293.6, 2930.5, 2825.1, 1434.2, 1018.4.



a)



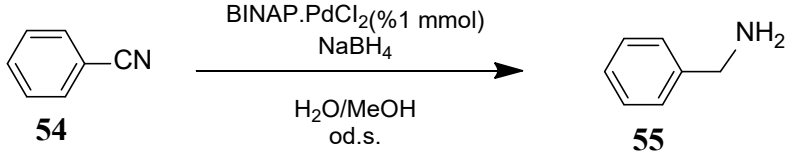
b)



c)

Şekil 2.51. 4-aminoftalonitrile **(53)**'ün a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

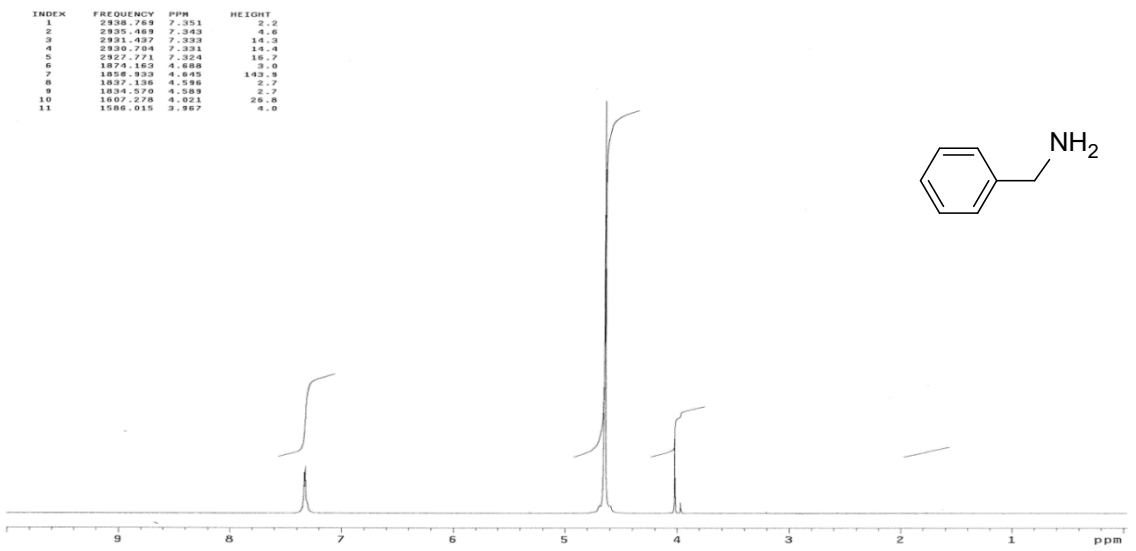
2.3.27. Benzonitril (54)'den fenilmetanamin (55) Sentezi



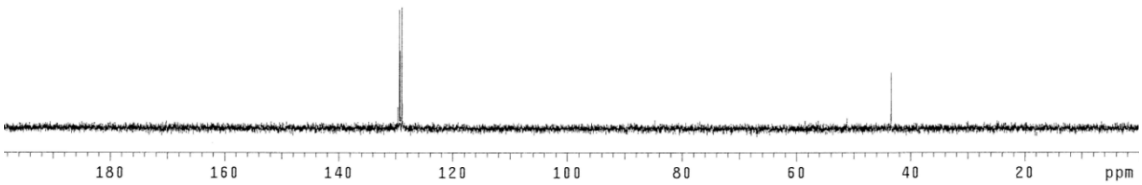
Şekil 2.52. Benzonitril **(54)**'den fenilmetanamin **(55)** sentezi.

Benzonitril **(54)** (0.25 mmol, 0.025 g, 103.12 g/mol) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 15 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. Fenilmetanamin **(55)**'in D_2O ile ^{1}H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 20 verimle elde edildiği tespit edildi.

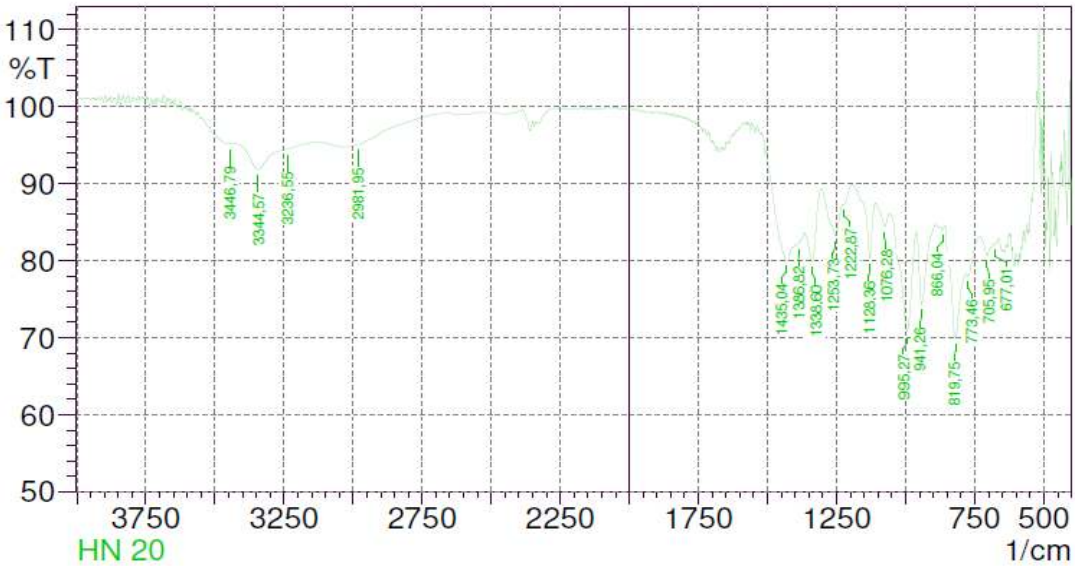
Fenilmetanamin (55): ^{1}H NMR (400MHz, D_2O) δ 7.35−7.32 (m, 5H), 3.97 (s, 2H). ^{13}C NMR (100MHz, D_2O) δ 143.5, 129.3, 129.2, 128.5, 43.4. IR (cm^{-1}) : 3446.7, 2981.9, 1435.0, 1253.7, 1076.2.



a)



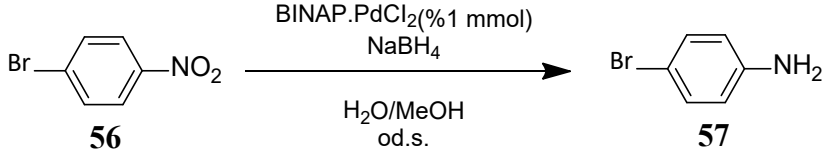
b)



c)

Şekil 2.53. Fenilmetanamin **(55)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

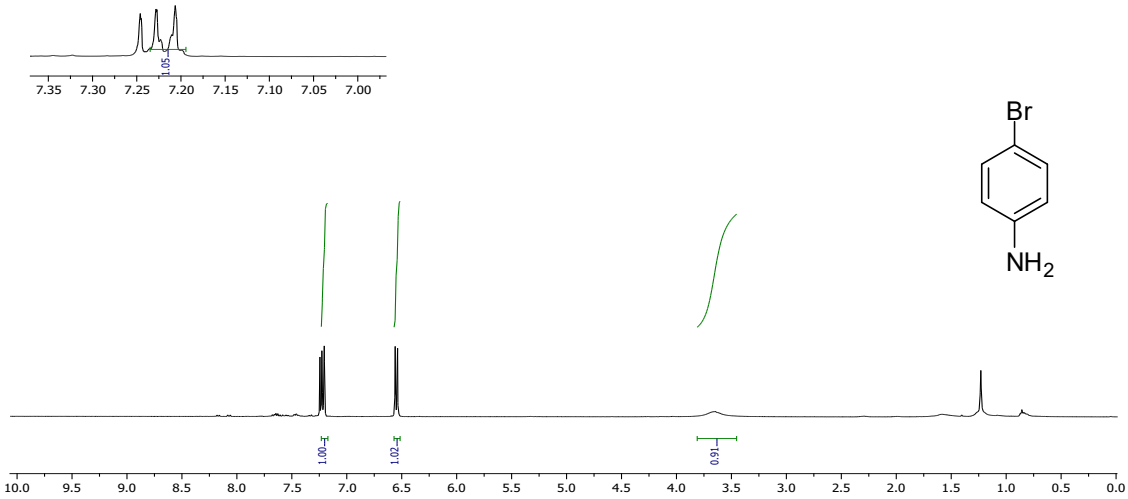
2.3.28. 1-bromo-4-nitrobenzen (56)'den 4-bromoanilin (57) Sentezi



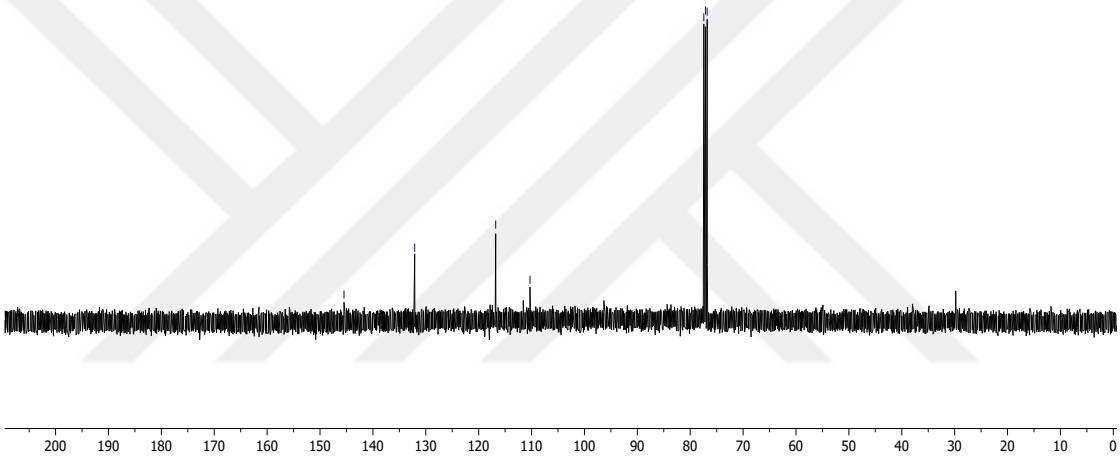
Şekil 2.54. 1-bromo-4-nitrobenzen **(56)**'den 4-bromoanilin **(57)** sentezi.

1-bromo-4-nitrobenzen **(56)** (0.25 mmol, 0.050 g, 202.01 g/mol,) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 15 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. 4-bromoanilin **(57)**'in $CDCl_3$ ile ^{1}H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 99'un üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

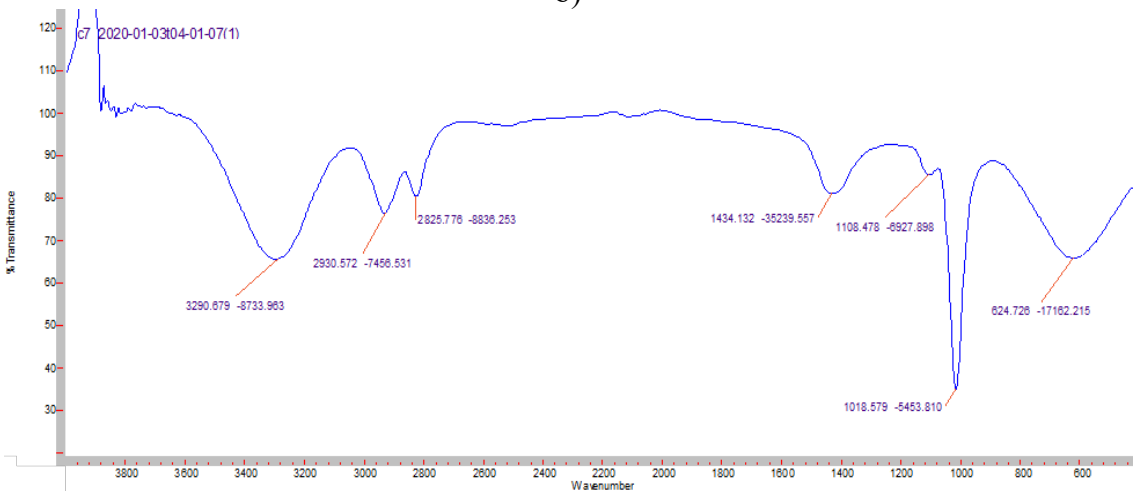
4-bromoanilin (57): ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.24-7.19 (m, 2H), 6.59-6.50 (m, 2H), 3.66 (bs, 2H). ^{13}C NMR (100MHz, $CDCl_3$) δ 145.5, 132.1, 116.8, 110.3. IR (cm^{-1}): 3290.6, 2930.5, 2825.7, 1434.1, 1108.4, 1018.5.



a)



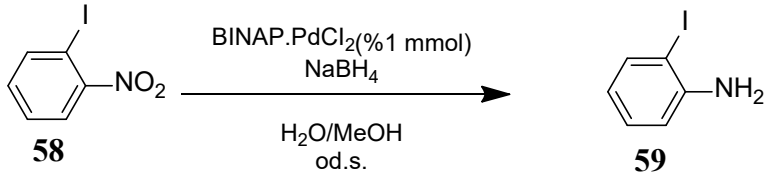
b)



c)

Şekil 2.55. 4-bromoanilin **(57)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

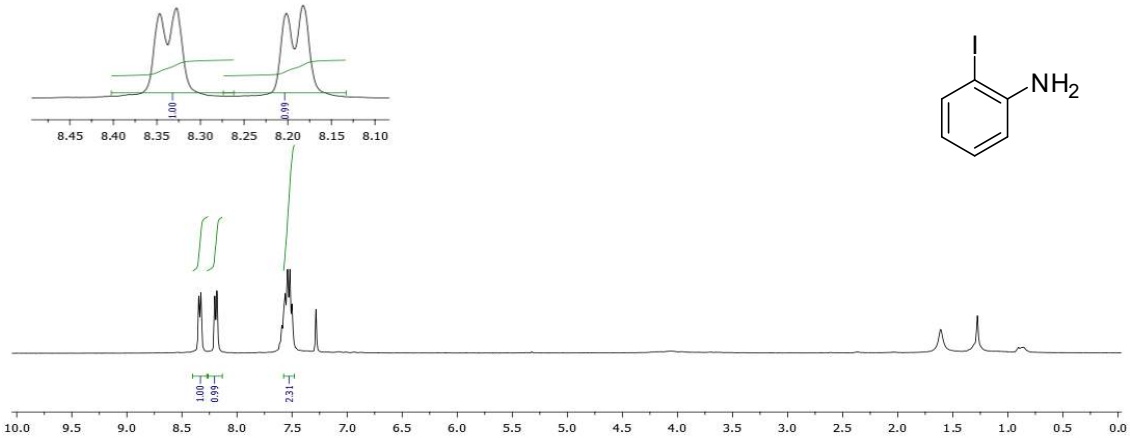
2.3.29. 1-iyodo-2-nitrobenzen (58)'den 2-iyodoanilin (59) Sentezi



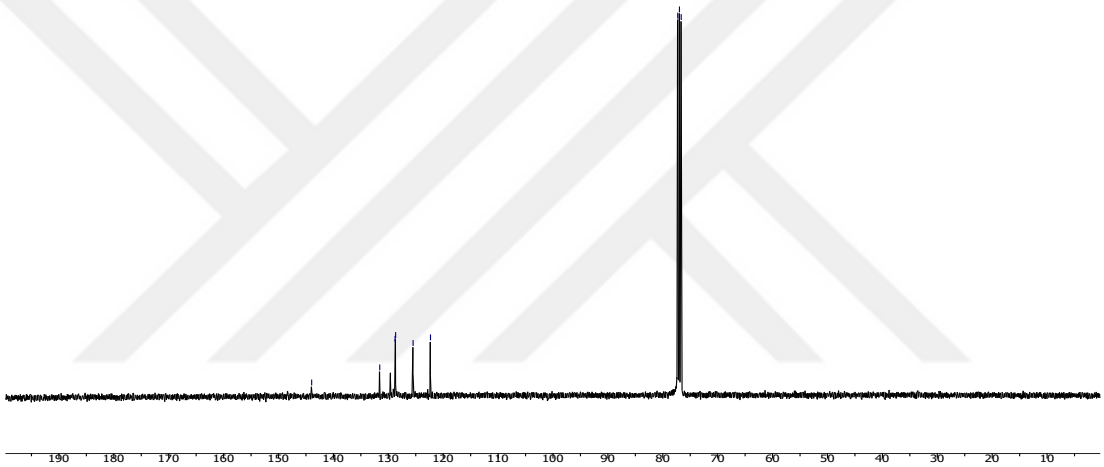
Şekil 2.56. 1-iyodo-2-nitrobenzen **(58)**'den 2-iyodoanilin **(59)** sentezi

1-iyodo-2-nitrobenzen **(58)** (0.25 mmol, 0.050 g, 202.01 g/mol,) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.PdCl) **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 20 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. 2-iyodoanilin **(59)**'in $CDCl_3$ ile ^1H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 98'in üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

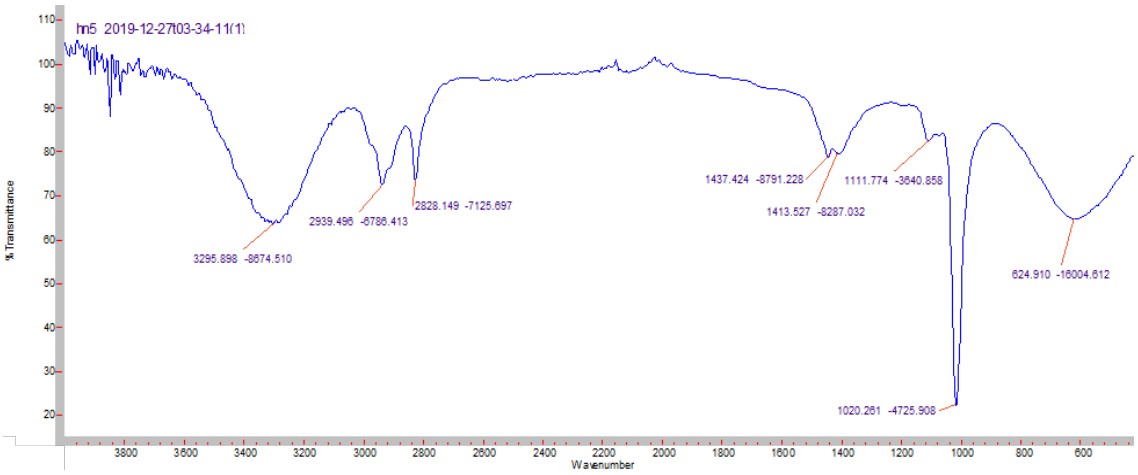
2-iyodoanilin (59): ^1H NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ 8.34 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 8.19 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.58-7.48 (m, 2H). ^{13}C NMR (100MHz, $CDCl_3$) δ 144.0, 131.6, 128.8, 128.7, 125,5, 122.4. IR (cm^{-1}) : 3295.8,2939.4,2828.1,1437.4,1413.5,1111.7,1020.2.



a)



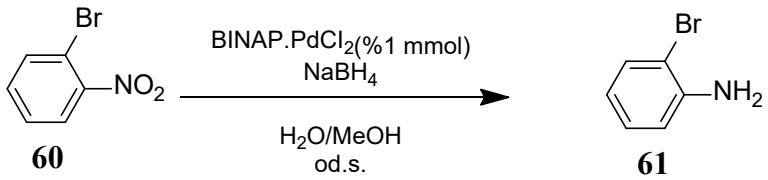
b)



c)

Şekil 2.57. 4-bromoanilin **(57)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

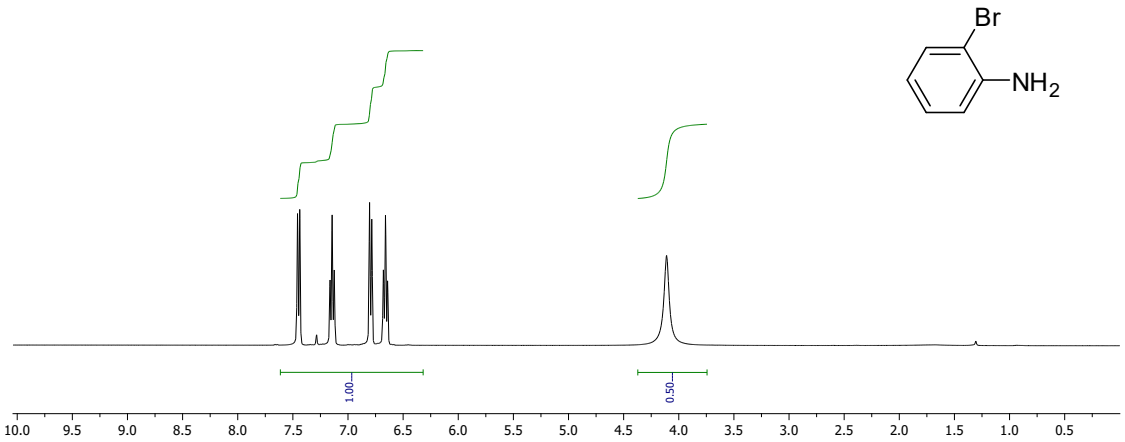
2.3.30. 1-bromo-2-nitrobenzen (60)'den 2-bromoanilin (61) Sentezi



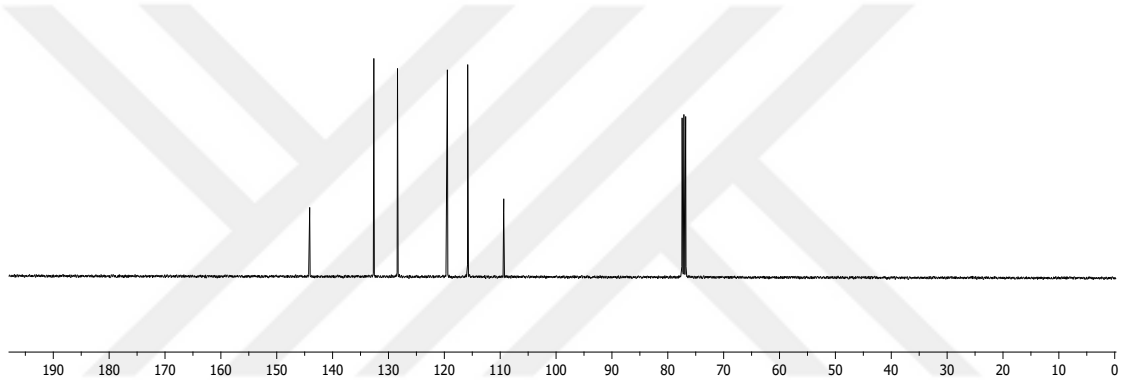
Şekil 2.58. 1-bromo-2-nitrobenzen **(60)**'den 2-bromoanilin **(61)** sentezi.

1-bromo-4-nitrobenzen **(60)** (0.25 mmol, 0.050 g, 202.01 g/mol,) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 20 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. 4-bromoanilin **(61)**'in $CDCl_3$ ile ^{1}H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 99'un üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

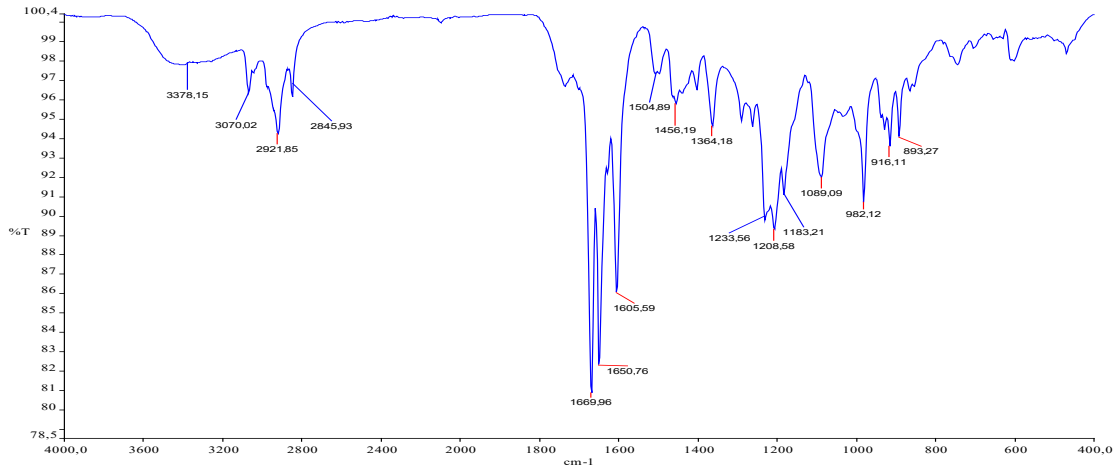
2-bromoanilin (61): ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ 7.45 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.14 (m, 1H), 6.79 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 6.66 (m, 1H), 4.11 (bs, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.3, 132.6, 128.4, 113.4, 115.8, 109.4. IR (cm^{-1}) : 3295.8, 2939.4, 2828.1, 1437.4, 1413.5, 1111.7, 1020.2.



a)



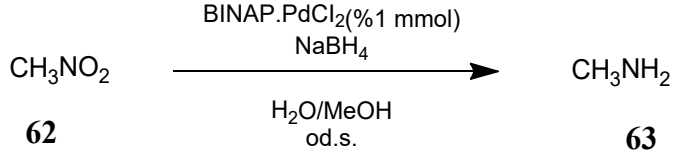
b)



c)

Şekil 2.59. 2-bromoanilin **(61)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

2.3.31. Nitrometan (62)'dan metilamin (63) Sentezi

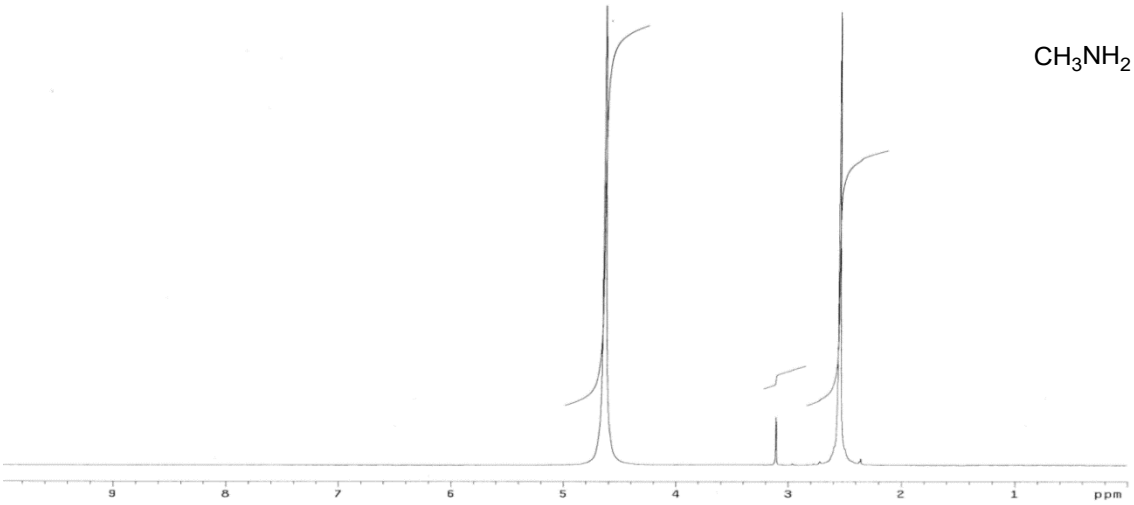


Şekil 2.60. Nitrometan **(62)**'dan metilamin **(63)** sentezi.

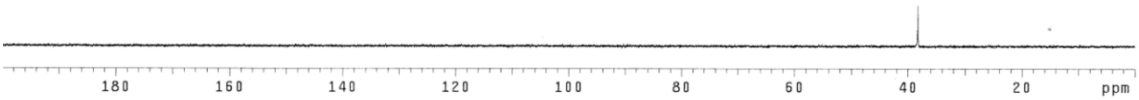
Nitrometan **(62)** (0.25 mmol, 0.015 g, 61.04 g/mol) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 15 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. metilamin **(63)**'in D_2O ile ^1H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 99'un üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

Metilamin (63): ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 2.55 (s, 3H). ^{13}C NMR (100MHz, D_2O) δ 38.2. IR (cm^{-1}) : 3234.2,1221.8, 1127.1.

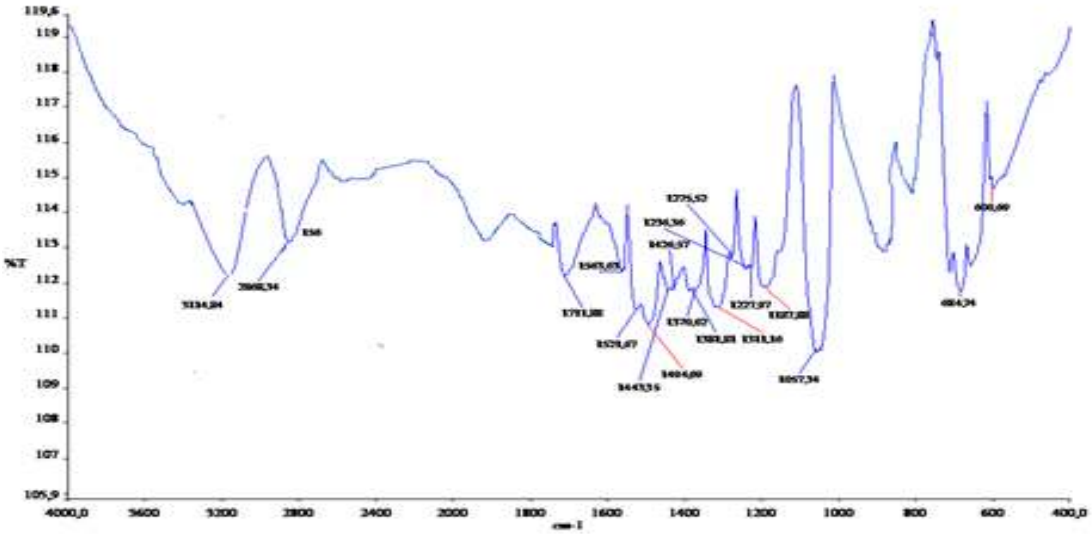
.



a)



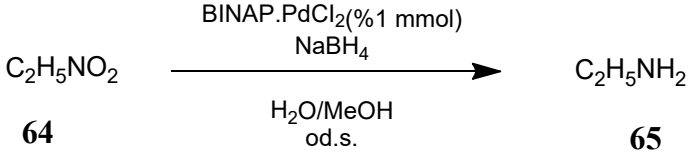
b)



c)

Şekil 2.61. Metilamin **(63)**'ün a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

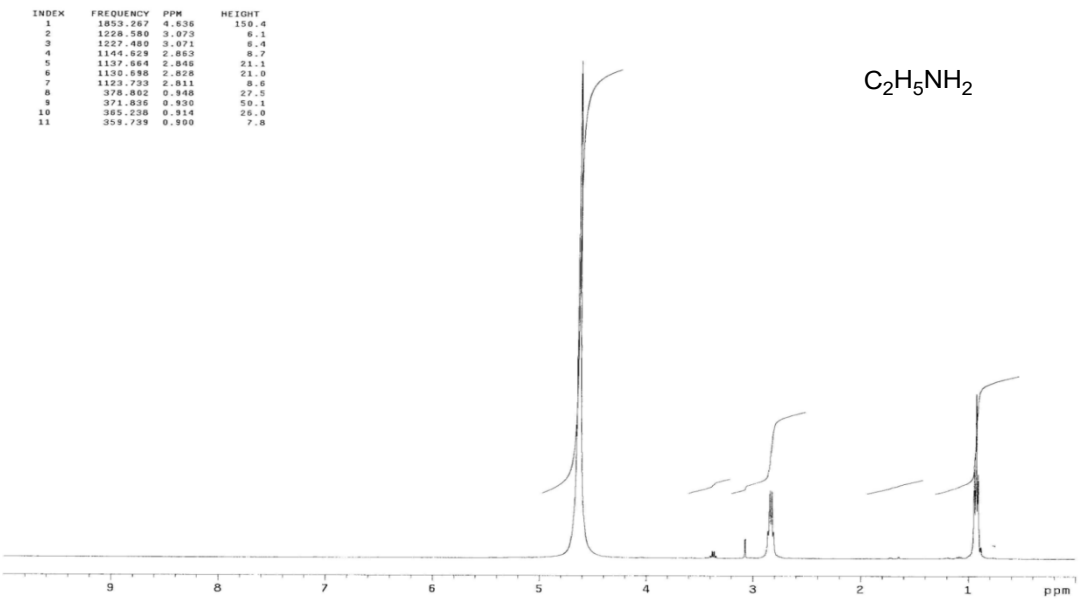
2.3.32. Nitroetan (64) ‘dan etilamin (65) Sentezi



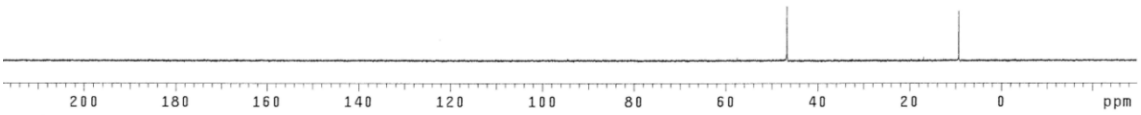
Şekil 2.62. Nitroetan **(64)** ‘dan etilamin **(65)** sentezi.

Nitroetan **(64)** (0.25 mmol, 0.018 g, 75.07 g/mol) 1.5 mL metanolde ultrasonik banyoda çözüldükten sonra üzerine 0.5 mL su karışımında çözünen BINAP.$PdCl_2$ **(1)** (0.01 mmol, 2 mg, 800.0 g/mol) ilave edildi. Son olarak karışıma $NaBH_4$ **(2)** (0.75 mmol, 0.028 g, 37.83 g/mol) ilave edildi ve reaksiyon kabı hava almayacak şekilde kapatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında ve ultrasonik şartlar altında devam ettirildi. Reaksiyon takibi İTK ile sağlandı. Reaksiyon 15 dakika sonra tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra evaporatör yardımı ile çözücü uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografisi ile etilasetat/heksan (h/h=1/5) çözücü karışımından elüe edilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan katalizör, daha sonra tekrar kullanılması için uygun şartlarda muhafaza edildi. etilamin **(65)**’in D_2O ile ^1H NMR,^{13}C NMR ve IR spektrumu alındı ve % 99’un üzerinde verimle elde edildiği tespit edildi.

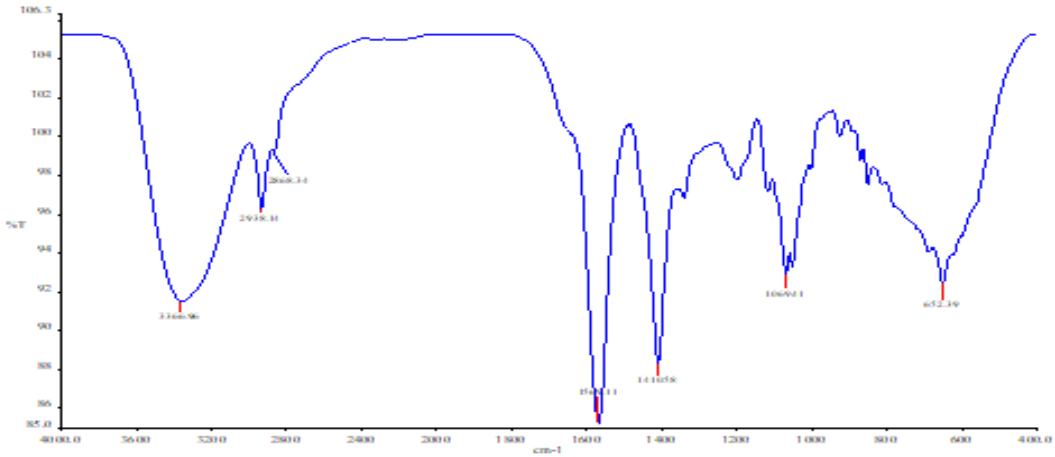
Etilamin (65): ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 2.84 (q, J = 6.9 Hz, 2H), 0.92 (t, J = 6.9 Hz, 3H). ^{13}C NMR (100MHz, D_2O) δ 46.6, 9.2. IR (cm^{-1}) : 3366.9, 1410.5, 1069.1.



a)



b)

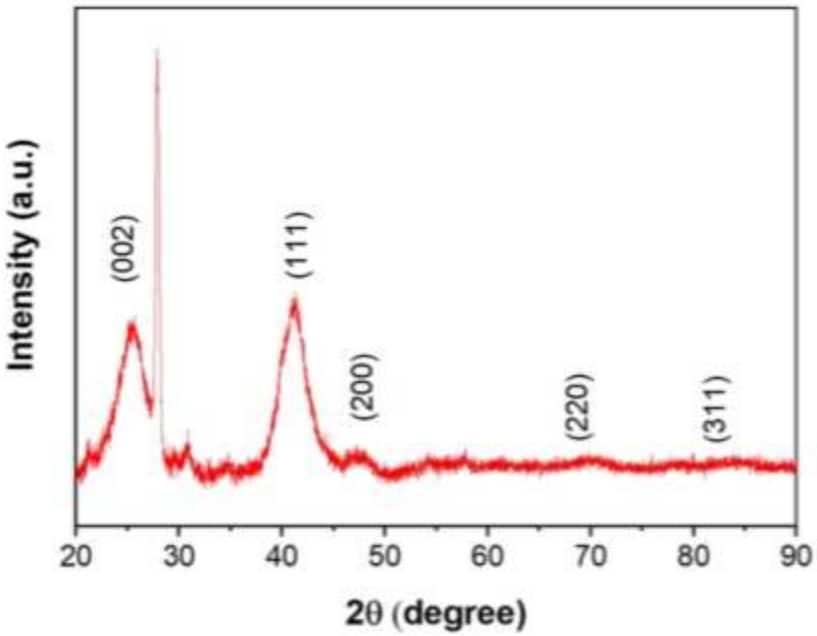


c)

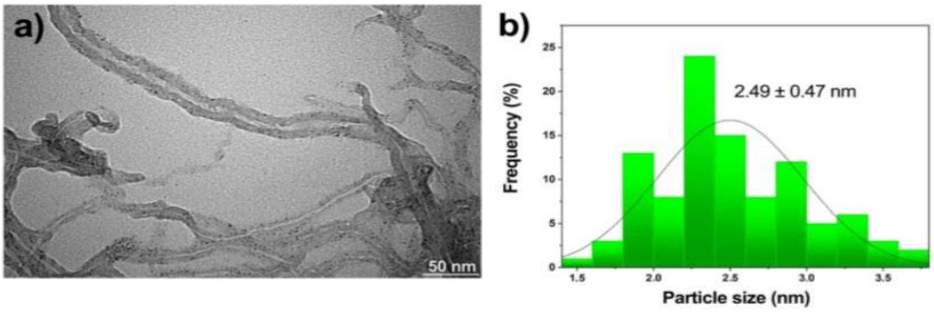
Şekil 2.63. Etilamin **(65)**'in a) ^{1}H NMR (400 MHz) b) ^{13}C NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

2.4. PdCu@MWCNT NANOPARTİKÜLLERİNİN SENTEZ PROSEDÜRÜ

PdCu@MWCNT katalizörü ultrasonik indirgeme yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu amaçla, 0.25 mmol $PdCl_2$, 0.25 mmol Cu_2O ve 100 mg MWCNT, etanol içinde dağıtıldı ve 1 saat boyunca ultrasonik bir banyoda tutuldu. Daha sonra nihai karışım, Schlenk tüpüne aktarıldı ve bir saat karıştırıldı. Bu aşamada, etkisiz atmosferi korumak için N_2 gazı temizlendi. İndirgeme işlemi, Dimetilamin boran (DMAB) ilavesiyle sonlandırıldı. Katalizörün XRD ve TEM analizi alınmıştır.



Şekil 2.64. PdCu MWCNT nanopartikülünün XRD spektrumu.



Şekil 2.65. a) PdCu MWCNT'nin TEM görüntüleri, b) PdCu alaşımı parçacık boyutu dağılımı.

2.5. PdCu@MWCNT NANOPARTİKÜLLERİ ETKİSİNDE NİTROAREN BİLEŞİKLERİNİN İNDİRGENMESİ İÇİN GENEL PROSEDÜR

2 mg PdCu MWCNT, 0.25 mmol nitroaren türevleri ve 1 ml su: metanol karışımı (7:3) ve sodyum borohidrür bir reaksiyon kabına yerleştirildi ve oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyonun seyrini izlemek için TLC analizi yapıldı. Reaksiyonların tamamlanmasından sonra, ürünlerin verimleri, ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR analizi ile belirlendi.

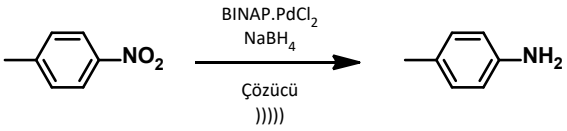
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

(BINAP)$PdCl_2$'nin **(1)** katalitik aktivitesi, ultrasonik koşullar altında bir hidrojen kaynağı olarak $NaBH_4$ **(2)** varlığında 1-metil-4-nitrobenzenin **(21)** p-toluidine **(22)** hidrojenasyonu için incelenmiştir (Çizelge 3.1.). İlk olarak, MeOH, EtOH, H_2O ve CH_2Cl_2 gibi farklı çözücüler test edildi. En etkili çözücü sisteminin su/metanol karışımı olduğu tespit edilmiştir. Su/metanol karışımının substrat ve ürün ile uyumluluğu da dikkat çekiciydi. H_2O/MeOH karışımı varlığında 25 mg katalizör **(1)** ile 3 mmol $NaBH_4$ **(2)** eklenmesi reaksiyon veriminde ciddi bir artış gösterdi (Çizelge 3.1., giriş 4). Sonunda, 0.25 mmol substrat **(21)**, 2.0 mg katalizör (1) (% 0.1 mmol) ve 0.75 mmol $NaBH_4$ **(2)** ve 2 mL su/metanol (v/v=1/4) karışımı nitroarenlerin primer aminlere dönüştürülmesi için yeterliydi (Çizelge 3.1., giriş 11). Bununla birlikte, katalizör **(1)** yokluğunda *p*-toluidin **(22)** oluşumu gözlenmedi (Çizelge 3.1., giriş 12). Ultrasonik kullanılmadan yapılan indirgeme reaksiyonlarında etkinlik azalmaktadır (Çizelge 3.1., giriş 13). Suda çözünebilen nitroarenler sadece su içerisinde yüksek verimlerle ilgili primer aminlere indirgenmektedir. Bununla birlikte, bazı substratlarda çözünürlük problemleri yöntemin standardizasyonunu bozmaktadır. Bu nedenle su ile birlikte metanol gibi polar bir çözücünün seçimi doğru bir seçim olmuştur.

Çizelge 3.2. (BINAP) $PdCl_2$ **(1)** katalizli indirgeme reaksiyonlarından elde edilen sonuçları özetlemektedir. Test edilen nitroaren bileşikleri serilerin tümü, ultrasonik koşullar altında 15 dakika içinde mükemmel verim ile ilgili primer amin türevlerine indirgendi. (BINAP) $PdCl_2$ **(1)**, $NaBH_4$'ün **(2)** hidrolizini katalizleme de de aktifti. 6-nitro-2,3-dihidrobenzo [b] [1,4] dioksin **(3)**, 3-nitro-9H-fluoren **(7)**, 5-nitroindolin-2,3-dion **(9)**, 9-nitroantrasen **(11)**, 1-nitronaftalen **(13)** ve 2-kloro-5-nitropiridin **(15)**, 15 dakika içinde verim %99'dan yüksek olacak şekilde ilgili amin türevlerine **(4, 8, 10, 12, 14, 16)** dönüştürüldü (Çizelge 3.2, girişler 1, 3-7).

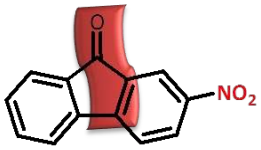
2-nitro-9H-fluoren-9-on **(5)**, ultrasonik koşullar altında 2-amino-9H-fluoren-9-on **(6)** 'e dönüştürüldü (Çizelge 3.2, giriş 2). Bununla birlikte, karbonil grubu konjugasyon nedeniyle indirgenmemiştir (Şekil 3.1).

Çizelge 3.1. 1-metil-4-nitrobenzenin **(21)** p-toluidin'e **(22)** indirgenmesi için optimizasyon deneyleri[a].



Giriş	Çözücü	Katalizör (*mmol %*)	$NaBH_4$ (*ekv.*)	Süre (*dk*)	Verim[b] (%)
1	MeOH	12.5	3	60	70
2	EtOH	12.5	3	60	18
3	CH_2Cl_2	12.5	3	60	Trace
4	MeOH/H_2O (1:1)	12.5	3	60	75
5	MeOH/H_2O (1:2)	12.5	3	30	64
6	MeOH/H_2O (2:1)	12.5	3	60	90
7	MeOH/H_2O (4:1)	12.5	3	15	>97
8	MeOH/H_2O (4:1)	7.5	3	15	>97
9	MeOH/H_2O (4:1)	7.5	2	15	60
10	MeOH/H_2O (4:1)	2.5	3	15	>97
11	**MeOH/H_2O (4:1)**	**1**	**3**	**15**	**>97**
12	MeOH/H_2O (4:1)	-	3	60	Trace
13	MeOH/H_2O (4:1)	1	3	15	66[c]

[a] Reaksiyon Koşulları: 0.25 mmol substrat, (BINAP) $PdCl_2$ **(1)** katalizörü, ultrasonik koşullar.
[b] NMR analizi ile belirlendi.
[c] Ultrasonik olmadan.



Şekil 3.1. 2-nitro-9H-fluoren-9-on 'da **(5)** konjugasyon bölgesi.

Anilin **(17)** % 99'dan daha yüksek verim ile elde edildi (Çizelge 3.2, giriş 8). Farklı pozisyonlarda hidroksil (-OH), metoksi (-OCH_3), alkil (-R) ve amino (-NH_2) gibi elektron verici grupları içeren nitroaren türevleri de 15 dakika içinde yüksek verimlerde primer amin türevlerine indirgendi (Çizelge 3.2, girişler 9-22).

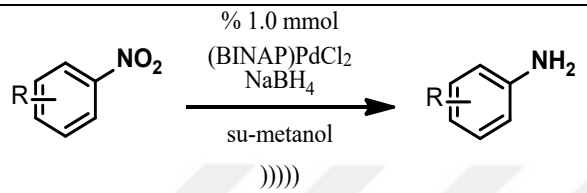
Şaşırtıcı bir şekilde, 2,4-dinitroanilinin **(46)** indirgenmesi 4-nitrobenzen-1,2-diamine **(47)** indirgenmiştir (Çizelge 3.2, giriş 23).

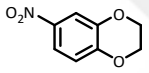
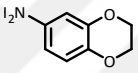
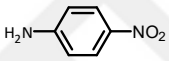
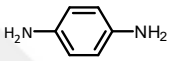
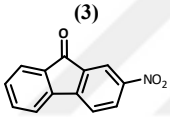
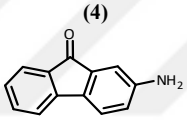
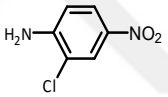
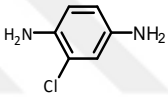
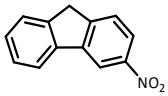
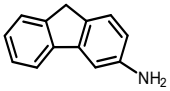
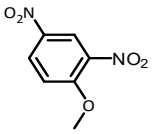
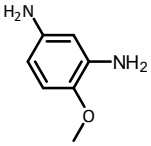
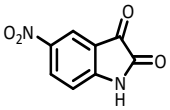
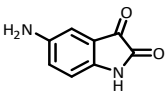
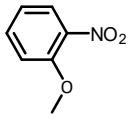
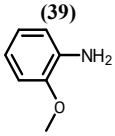
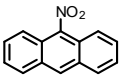
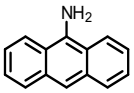
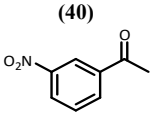
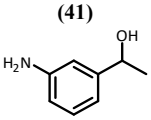
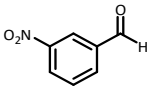
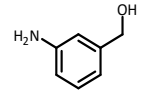
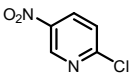
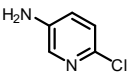
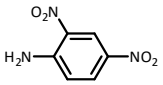
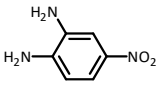
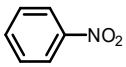
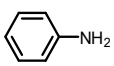
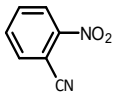
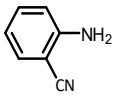
2-nitrobenzonitril **(48)**, 4-nitrobenzonitril **(50)** ve 4-nitroftalonitril **(52)** isteğe bağlı olarak karşılık gelen primer aminlere indirgenmiştir (Çizelge 3.2, giriş 24-26). Katalizör, nitro gruplarını seçici olarak indirgendi. Şaşırtıcı bir şekilde, benzonitril **(54)** aynı koşullar altında düşük verimlerde indirgenmiştir. Çünkü katalizör nitro gruplarını seçici olarak

indirger (Çizelge 3.2, giriş 27). 1-bromo-4-nitrobenzen **(56)**, yüksek verimle 4-bromoaniline **(57)** dönüştürüldü (Çizelge 3.2, giriş 28).

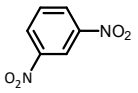
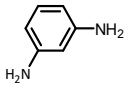
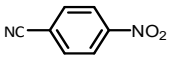
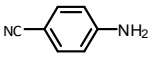
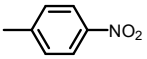
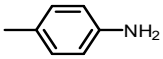
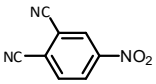
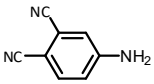
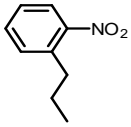
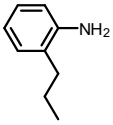
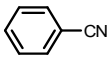
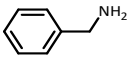
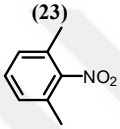
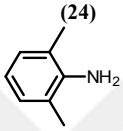
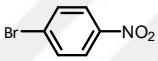
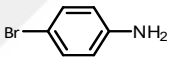
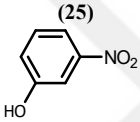
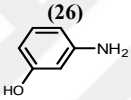
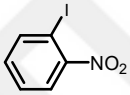
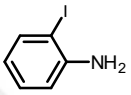
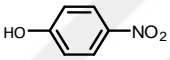
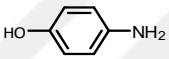
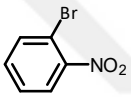
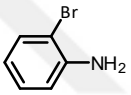
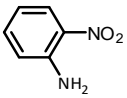
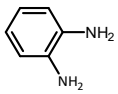
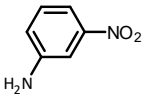
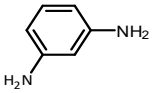
1-iyodo-2-nitrobenzen **(58)**, yüksek verimle 2-iyodoaniline **(59)** dönüştürüldü (Çizelge 5.2, giriş 29). 1-bromo-2-nitrobenzen **(60),** 15 dakika içinde yüksek verimle 2-bromoaniline **(61)** indirgendi (Çizelge 3.2, giriş 30).

Çizelge 3.2. (BINAP) $PdCl_2$ **(1)** etkisinde çeşitli nitroaren bileşiklerinin primer amin türevlerine indirgenmesi[a].



Giriş	Substrat	Ürün	Süre (dk)	Verim[b] (%)	Giriş	Substrat	Ürün	Süre (dk)	Verim[b] (%)
1	 (3)	 (4)	15	>95	17	 (34)	 (35)	30	>98
2	 (5)	 (6)	20	>97	18	 (36)	 (37)	20	>97
3	 (7)	 (8)	15	>97	19	 (38)	 (39)	15	>97
4	 (9)	 (10)	10	>96	20	 (40)	 (41)	15	>97
5	 (11)	 (12)	15	>96	21	 (42)	 (43)	15	>98
6	(13)	(14)	15	>96	22	 (44)	 (45)	15	>98
7	 (15)	 (16)	15	>96	23	 (46)	 (47)	15	>94
8	 (17)	 (18)	20	>97	24	 (48)	 (49)	15	>98

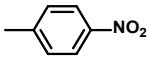
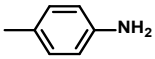
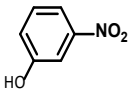
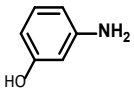
Çizelge 3.2. (devam) (BINAP) $PdCl_2$ **(1)** etkisinde çeşitli nitroaren bileşiklerinin primer amin türevlerine indirgenmesi[a].

9	 **(19)**	 **(20)**	10	>97	**25**	 **(50)**	 **(51)**	15	>99
10	 **(21)**	 **(22)**	15	>97	**26**	 **(52)**	 **(53)**	10	>99
11	 **(23)**	 **(24)**	20	>96	**27**	 **(54)**	 **(55)**	15	20
12	 **(25)**	 **(26)**	20	>96	**28**	 **(56)**	 **(57)**	15	>99
13	 **(27)**	 **(28)**	10	>98	**29**	 **(58)**	 **(59)**	25	>98
14	 **(29)**	 **(30)**	10	>98	**30**	 **(60)**	 **(61)**	20	>99
15	 **(31)**	 **(32)**	30	>97	**31**	CH_3NO_2 **(62)**	CH_3NH_2 **(63)**	15	>97
16	 **(33)**	 **(20)**	15	>97	**32**	$C_2H_5NO_2$ **(64)**	$C_2H_5NH_2$ **(65)**	15	>97

[a] Reaksiyon Koşulları: ultrasonik koşullar altında 0.25 mmol substrat, 0.75 mmol $NaBH_4$ **(2)** , % 0.1 mmol (BINAP) $PdCl_2$ **(1)** katalizörü, 2 mL su / metanol (h/h = 1/4).
[b] NMR analizi ile tanımlandı.

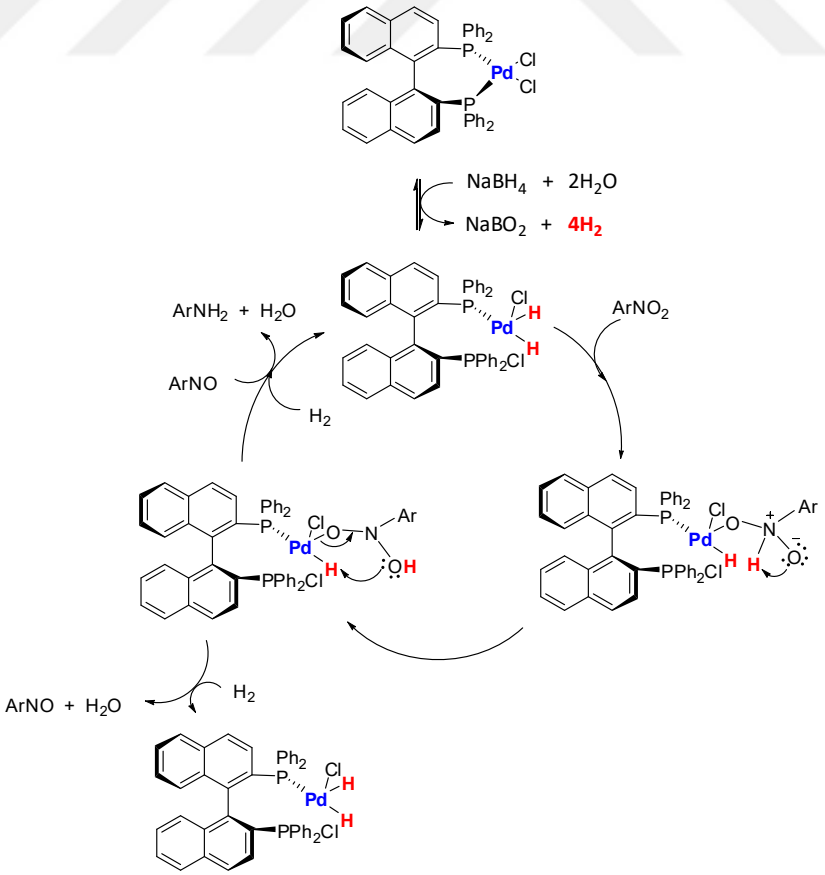
Katalitik reaksiyon çözeltileri üzerinde gerçekleştirilen ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma – Kütle Spektrometre cihazı) analizleri, ihmal edilebilir miktarda paladyum tespit edildiğini (% 0.1) gösterdi. Tespit edilen bu değer tekrar kullanım sonrası için tolere edilebilir düzeydedir. Bu bağlamda, katalizör, nitroarenlerin primer aminlere indirgenmesinde ciddi bir verim kaybı olmaksızın tekrar tekrar kullanılabilmektedir (Çizelge 3.3.).

Çizelge 3.3. (BINAP) $PdCl_2$'nin **(1)** yeniden kullanılabilirlik testi[a].

Giriş	Substrat	Ürün	1'inci kullanım		3'üncü kullanım	
			Verim[b] (%)	Süre (dk)	Verim[b] (%)	Süre (dk)
1			>97	15	>92	15
2			>98	10	>93	10

[a] Reaksiyon Koşulları: Ultrasonik koşullar altında 0.25 mmol substrat, 0.75 mmol $NaBH_4$ **(2)** ,% 0. 1 mmol (BINAP) $PdCl_2$ **(1)** katalizörü, 2 mL su / metanol (h/h = 1/4).
[b] NMR verimi.

Şekil 3.2'de, sodyum borhidrürün **(2)** dehidrojenasyonu ile kompleks yapıdaki paladyuma aktarılan hidrojen atomlarının, nitroarenlerin indirgenmesinde etkili olduğu görülmektedir. İndirgeme aşamasında oluşturulan nitroso araürünü arilaminlere dönüştürülür ve yeni bir hidrojenasyon işlemi için hidrojenlenmiş kompleks yapı yeniden oluşturulmaktadır. Bu oluşum sadece katalizörün katalitik kullanımını sağlamakla kalmaz, aynı zamanda izolasyondan sonra tekrar kullanılmasına da yardımcı olur [69],[70].



Şekil 3.2. Nitroarenlerin hidrojenasyonu için önerilen mekanizma.

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi'nde bulunan çalışma ekibimizin sentezlemiş olduğu PdCu@MWCNT nanopratikülleri ile bazı nitroaren bileşiklerinin hidrojenasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.4'te görülmektedir ki nitroaren bileşiklerinin etkin hidrojenasyonu için çözücü oranları ve katalizör miktarı değiştirilmiştir. Proses çevre dostu bir proses olmasının yanında oldukça pratik ve ekonomik bir yöntemdir. Dahası reaksiyonlar 10 dk içerisinde tamamlanmakta ve yüksek seçimlilikle primer amin türevleri elde edilmiştir. Ayrıca indirgenme prosedüründe ultrasonik şartlar da kullanılmamıştır.

Heterojen katalizörün homojen katalizöre göre bir başka avantajı da heterojen katalizörün basit bir santrifüj işlemi ile reaksiyon ortamından ayrılmasıdır.

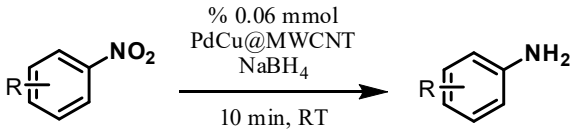
Heterojen katalizörle yapılan bu çalışmadaki amaç tezimizin temel kapsamında kullanılan ve homojen katalizör olan BINAP.$PdCl_2$ ile reaksiyon şartlarını karşılaştırmaktır.

Heterojen katalizör ekibimiz tarafından sentezlenmektedir. Ancak sentez süreci ve ekonomik durumlar göz önünde bulundurulduğunda ticari olarak temin edilen homojen katalizörün avantajlı olduğu söylenebilir. Ama reaksiyon süresi açısından düşünüldüğünde heterojen katalizörün daha avantajlı olduğu söylenebilir.

Sentezlenen PdCu@MWCNT katalizörünün XRD analizi, Şekil 2.32'de gösterilmiştir. XRD analizinde, katalizörün yüzey merkezli kübik (fcc) kristal kafes yapısında olduğu ve spektrumun iyi ayrılmış tepelerden oluştuğu gözlenmiştir. 41.1°, 47.6°, 69.6° ve 83.3° 'de 20 derecede tespit edilen kırınım zirveleri, sırasıyla (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık gelir.

Şekil 2.33.a, PdCu@MWCNT nanopartikülünün TEM görüntüsünü gösterir. TEM görüntüsü, nanoparçacıklar arasında hiçbir topaklaşma olmadığı ve çoğunun küresel olarak oluştuğunu ortaya koymaktadır. Katalizörün parçacık büyüklüğünü tahmin etmek için yaklaşık 300 parçacık dikkate alınmış ve Şekil 2.33.b'deki parçacık büyüklüğü histogramında gösterildiği gibi 2.49 ± 0.47 nm olduğu bulunmuştur.

Çizelge 3.4. PdCu@MWCNT etkisinde çeşitli nitroaren bileşiklerinin primer amin türevlerine indirgenmesi[a].



Giriş	Substrat	Ürün	Verim[b] (%)	Giriş	Substrat	Ürün	Verim[b] (%)
1	(3)	(4)	>99	9	(27)	(28)	>99
2	(5)	(6)	>99	10	(31)	(32)	>99
3	(7)	(8)	>99	11	(34)	(35)	>99
4	(13)	(14)	>99	12	(40)	(41)	>99
5	(15)	(16)	>99	13	(48)	(49)	>99
6	(21)	(22)	>99	14	(50)	(51)	>99
7	(23)	(24)	>99	15	(56)	(57)	>99
8	(25)	(26)	>99				

[a] Reaksiyon Koşulları: 0.25 mmol substrat, 0.75 mmol $NaBH_4$ **(2)** , 2 mg PdCu@MWCNT katalizörü, 1 mL su / metanol (h/h = 7/3).
[b] NMR analizi ile tanımlandı.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; BINAP.$PdCl_2$ kullanılarak alifatik ve aromatik nitro bileşikleri ile hidrojenasyon reaksiyonları incelenmiştir. Çalışmada çıkış materyali olarak alifatik ve aromatik nitro bileşikleri kullanılarak ultrasonik şartlarda ve gerekirse farklı çözücülerdeki etkinlikleri karşılaştırılarak hidrojenasyon reaksiyonları primer amin türevleri sentezlenmiştir. Bilindiği üzere, hidrojenin yakın gelecekte ana enerji kaynağı olacağı tahmin edilmekte olup son zamanlarda çeşitli sanayi alanlarında yoğun olarak kullanılmaya başlanmıştır. Böylece, çalışma, enerji stoklarımızı ve çevremizi korumak ve yaşam kalitemizi arttırmak için teknolojiyi doğru yönde kullanmak gerekliliğine de katkıda bulunmaktadır.

Çalışmada, reaksiyonlar ultrasonik şartlarda gerçekleştirildiği için daha düşük ısılarda hatta oda sıcaklığında ve kısa sürede primer amin türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Hem çıkış materyallerinin sudaki çözünürlüğü hem de ultrasonik şartlar göz önünde bulundurularak reaksiyonlarda su gibi çevre dostu bir çözücü kullanılmıştır. Ultrason aracılı reaksiyonlar, organik reaksiyonlarda giderek daha popüler ve yaygın olarak kullanılan metodolojiler haline gelmiştir. Çoğu kimyacının ilgisinin ultrasonik şartlara yönelmesi doğal olacaktır çünkü bu, kimyasal reaktivitenin modifikasyonu için normalde kullanılandan, yani ısı, ışık ve basınçtan farklı olan bir enerji kaynağı ve reaksiyon ortamı sağlar. Yüksek yoğunluklu ultrason olarak da bilinen güç ultrasonu, düşük frekanslı (20–100 kHz) ve yüksek ses yoğunluğuna (10-1000 W/cm^2) sahip ses dalgalarını ifade eder. Güç ultrasonu, etkilerini kavitasyon kabarcıklarıyla üretir. Bu kabarcıklar, sıkıştırma döngüsünde çöken mikro kabarcıkları oluşturmak için, sıvı yapı parçalandığında dalganın nadir fraksiyon döngüsü sırasında üretilir. Bu kabarcıkların çöküşünde yüzlerce atmosfer basıncının ve binlerce derecelik sıcaklığın oluştuğu hesaplanmıştır. Sonuç olarak, geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında bu yöntemin avantajları, reaksiyonlar için; ılıman reaksiyon koşulları, kısa reaksiyon süreleri, ürünlerin kolay izolasyonu, yüksek verimler ve basit işlemler sağlaması olarak sıralanabilir.

Sonuç olarak, reaksiyonlar ultrasonik şartlarda gerçekleştirildiğinden; daha düşük sıcaklıkta, kısa sürede ve yüksek verimde primer amin türevlerinin sentezi gerçekleştirilebilmiştir. Hem çıkış materyallerinin sudaki çözünürlüğü hem de ultrasonik

şartlar göz önünde bulundurularak, reaksiyonlarda su gibi çevre dostu bir çözücü kullanılmıştır. Bununla birlikte, reaksiyon için oluşturulan şartlar ile çalışmada kullanılan katalizörin ticari olarak kolay ve uygun maliyetlerde temin edilebilmesi, reaksiyonun düşük maliyetlerde gerçekleştirilebilmesine de olanak sağlamaktadır. Geliştirilen bu yöntem, literatürde bir ilk olarak eklenecektir ve daha sonraki ilgili çalışmalara öncülük etmesi beklenmektedir.

Dahası ekibimiz tarafından sentezlenen PdCu@MWCNT nanopartikülleriyle de indirgenme reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Her iki prosedürün birbirine göre avantajları vardır. Reaksiyon süreleri karşılaştırıldığında heterojen katalizörün; maliyet açısından karşılaştırma yapıldığında ise homojen katalizörün daha avantajlı olduğu görülmektedir.

5. KAYNAKLAR

[1] R. J. Fessenden, J. S. Fessenden ve M.W. Louge, *Organik Kimya*, Ankara, Türkiye: Güneş Kitabevi, 2001.

[2] S. A. S. Graham Solomons ve Craig Fryhle, *Organik Kimya*, 11. Basım. İstanbul, Türkiye: Literatür Yayıncılık, 2016.

[3] J. Daintith, *Oxford Dictionary of Chemistry*, 6. baskı, London, UK: Oxford University Press, 2008.

[4] A. F. Trasarti, N. M. Bertero, C. R. Apesteguía ve A. J. Marchi, "Liquid-phase hydrogenation of acetophenone over silica-supported Ni, Co and Cu catalysts: Influence of metal and solvent," *Applied Catalysis A: General*, c. 475, ss. 282–291, 2014.

[5] H. S. Freeman ve G. N. Mock, "Dye Application, Manufacture of Dye Intermediates and Dyes," *Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*, Boston, USA: Springer, 2007, ss. 499-590.

[6] Anonim, "German ban of use of certain azo compounds in some consumer goods," *ETAD information notice no. 6. Text Chem Col 28*, 1996, ss. 11–13.

[7] H. S. Freeman, "Aromatic amines: use in azo dye chemistry," *Front. Biosci*, sayı 3, ss. 145–164, 2013.

[8] S. Rasapallı, G. Jarugumilli ve G. R. Yarrapothu, "Synthesis of the naphthoquinone core of divergolides (C–D) and model studies for elaboration of the ansabridge," *Tetrahedron Lett*, c. 54, sayı 21, ss. 2615-2618, 2013.

[9] H. G. Floss ve T. W. Yu, "Rifamycin - Mode of action, resistance, and biosynthesis," *Chemical Reviews*, c. 105, sayı 2, ss. 621–632, 2005.

[10] K. Bujnowski, L. Synoradzki, T. Zevaco ve E. Dinjus, "Rifamycin antibiotics - New compounds and synthetic methods. Part 3: Study of the reaction of 3-formylrifamycin SV with primary amines and ketones," *Tetrahedron*, c. 68, sayı 29, ss. 5925–5934, 2012.

[11] S. Chandrappa, K. Vinaya, T. Ramakrishnappa ve K. S. Rangappa, "An efficient method for aryl nitro reduction and cleavage of azo compounds using iron powder/calcium chloride," *Synlett*, c. 14, sayı 20, ss. 3019–3022, 2010.

[12] M. D. Le Page ve B. R. James, "Nickel bromide as a hydrogen transfer catalyst," *Chemical Communications*, sayı 17, ss. 1647–1648, 2000.

[13] M. S. El-Eskandarany, E. Al-Nasrallah, M. Banyan ve F. Al-Ajmi, "Bulk nanocomposite MgH_2/10 wt%(8 Nb_2O_5/2 Ni) solid-hydrogen storage system for fuel cell applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, c. 43, sayı 52, ss. 23382–23396, 2018.

[14] A. Khandelwal, F. Agresti, G. Capurso ve S. L. Russo "Pellets of MgH_2-based composites as practical material for solid state hydrogen storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, c. 35, sayı 8, ss. 3565–3571, 2010.

[15] Y. Wei, X. Huang, J. Wang, H. Yu, X. Zhao ve D. Cheng, "Synthesis of bifunctional non-noble monolithic catalyst Co-W-P/carbon cloth for sodium borohydride hydrolysis and reduction of 4-nitrophenol," *International Journal of Hydrogen Energy*, c. 42, sayı 41, ss. 25860–25868, 2017.

[16] A. Wolfson, C. Dlugy, Y. Shotland ve D. Tavor, "Glycerol as solvent and hydrogen donor in transfer hydrogenation-dehydrogenation reactions," *Tetrahedron Lett.*, c. 50, sayı 43, ss. 5951–5953, 2009.

[17] Y. Saito, H. Kameyama ve K. Yoshida, "Catalyst-assisted chemical heat pump with reaction couple of acetone hydrogenation/2–propanol dehydrogenation for upgrading low-level thermal energy: Proposal and evaluation," *International Journal of Energy Research*, c. 11, sayı 4, ss. 549–558, 1987.

[18] S. Farhadi ve F. Siadatnasab, "Perovskite-type $LaFeO_3$ nanoparticles prepared by thermal decomposition of the $La[Fe(CN)_6]\cdot 5H_2O$ complex: A new reusable catalyst for rapid and efficient reduction of aromatic nitro compounds to arylamines with propan-2-ol under microwave irradiation," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, c. 339, sayı 1–2, ss. 108–116, 2011.

[19] R. A. W. Johnstone, A. H. Wilby ve I. D. Entwistle, "Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation and Its Relation to Other Methods for Reduction of Organic Compounds," *Chemical Reviews*, c. 85, sayı 2, ss. 129–170, 1985.

[20] A. Karapekmez ve I. Dincer, "Modelling of hydrogen production from hydrogen sulfide in geothermal power plants," *International Journal of Hydrogen Energy*, c. 43, sayı 23, ss. 10569–10579, 2018.

[21] W. Ahmad, F. L. Chan, A. Hoadley, H. Wang ve A. Tanksale, "Synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OMEn) via methanol mediated COx hydrogenation over Ru/BEA catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, c. 269, s. 118765, 2020.

[22] K. Thenert, K. Beydoun, J. Wiesenthal, W. Leitner ve J. Klankermayer, "Ruthenium-Catalyzed Synthesis of Dialkoxymethane Ethers Utilizing Carbon Dioxide and Molecular Hydrogen," *Angewandte Chemie*, c. 55, sayı 40, ss. 12266–12269, 2016.

[23] T. Çimen, "Sıvı Hidrojen Tanklarının Isıl Analizi ve Optimal Tasarımı," Yüksek lisans tezi, Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı, Enerji Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2006.

[24] Z. Yumurtaci, N. Bekiroğlu ve E. Akaryıldız, "Hidrojen Enerjisi Kullanımında Genel Kriterler," *Tesisat Mühendisliği Dergisi*, sayı 72, 2002.

[25] M. C. Román-Martínez ve S. M. De Le Cea, "Heterogenization of Homogeneous Catalysts on Carbon Materials," *New and Future Developments in Catalysis*, ss. 55–78, 2013.

[26] N. Pinault ve D. W. Bruce, "Homogeneous catalysts based on water-soluble phosphines," *Coordination Chemistry Reviews*, c. 241, sayı 1–2, ss. 1–25, 2003.

[27] W. Du, G. Chen, R. Nie, Y. Li ve Z. Hou, "Highly dispersed Pt in MIL-101: An efficient catalyst for the hydrogenation of nitroarenes," *Catalysis Communications*, c. 41, ss. 56-59, 2013.

[28] A. Krogul-Sobczak, J. Cedrowski, P. Kasperska ve G. Litwinienko, “Reduction of nitrobenzene to aniline by Co/H_2O in the presence of palladium nanoparticles,” *Catalysts*, c. 9, sayı 5, 2019.

[29] P. N. Sathishkumar, N. Raveendran, N. S. P. Bhuvanesh ve R. Karvembu, “Chemoselective transfer hydrogenation of nitroarenes, ketones and aldehydes using acylthiourea based Ru(II)(p-cymene) complexes as precatalysts,” *Journal of Organometallic Chemistry*, c. 876, ss. 57–65, 2018.

[30] J. C. Ott, C. K. Blasius, H. Wadepohl ve L. H. Gade, “Synthesis, Characterization, and Reactivity of a High-Spin Iron(II) Hydrido Complex Supported by a PNP Pincer Ligand and Its Application as a Homogenous Catalyst for the Hydrogenation of Alkenes,” *Inorganic Chemistry*, c. 57, sayı 6, ss. 3183–3191, 2018.

[31] M. Balajii ve N. Subramaniapillai, “Biochar-derived heterogeneous catalysts for biodiesel production,” *Environmental Chemistry Letters*, c. 17, sayı 4, ss. 1447–1469, 2019.

[32] A. Corma, H. García ve F. X. Llabrés i Xamena, “Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis”, *Chemical Reviews*, c. 110, sayı 8, ss. 4606–4655, 2010.

[33] M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, M. Maham ve I. Kohsari, “Biosynthesis, characterization and catalytic activity of the Pd/bentonite nanocomposite for base- and ligand-free oxidative hydroxylation of phenylboronic acid and reduction of chromium (VI) and nitro compounds,” *Microporous Mesoporous Materials*, c. 271, ss. 128–137, 2018.

[34] V. Pandarus, R. Ciriminna, F. Béland ve M. Pagliaro, “A new class of heterogeneous platinum catalysts for the chemoselective hydrogenation of nitroarenes,” *Advanced Synthesis & Catalysis*, c. 353, sayı 8, ss. 1306–1316, 2011.

[35] A. Bagherzade, F. Nemati, H. T. Nahzomi ve A. Elhampour, “Experimental and quantum chemical study on nano-copper immobilized on magnetic graphitic carbon nitride core shell particles; a reusable heterogeneous catalyst toward reduction of nitro arenes,” *Journal of Molecular Structure*, c. 1185, ss. 38–49, 2019.

[36] R. A. Sheldon, “Green solvents for sustainable organic synthesis: State of the art”, *Green Chemistry.*, c. 7, sayı 5, ss. 267–278, 2005.

[37] D. Vandenburg ve G. J. Price, “Ultrasound promoted Wurtz coupling of alkyl bromides and dibromides”, *Ultrasonic Sonochemistry*, c. 19, sayı 1, ss. 5–8, 2012.

[38] L. Li, J. C. Stimac ve L. M. Geary, “Synthesis of olefins via a Wittig reaction mediated by triphenylarsine”, *Tetrahedron Letters*, c. 58, sayı 14, ss. 1379–1381, 2017.

[39] H. Göksu ve E. Gültekin, “Pd nanoparticles Incarcerated in Aluminium Oxy-Hydroxide: An Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalyst for Selective Knoevenagel Condensation,” *ChemistrySelect*, c. 2, sayı 1, ss. 458–463, 2017.

[40] H. Göksu, S. F. Ho, Ö. Metin, K. Korkmaz ve A. M. Garcia, “Tandem Dehydrogenation of Ammonia Borane and Hydrogenation of Nitro/Nitrile Compounds Catalyzed by Graphene-Supported NiPd Alloy Nanoparticles,” *ACS Catalysis*, c. 4, sayı 6, ss. 1777–1782, 2014.

[41] H. Goksu, H. Sert, B. Kilbas ve F. Sen, "Recent Advances in the Reduction of Nitro Compounds by Heterogenous Catalysts," *Curreny Organic Chemistry*, c. 21, sayı 9, ss. 794–820, 2017.

[42] K. H. Lim, A. B. Mohammad, I. V. Yudanov ve K. M. Neyman, "Mechanism of selective hydrogenation of α, β-unsaturated aldehydes on silver catalysts: A density functional study," *The Journal of Physical Chemistry C*, c. 113, sayı 30, ss. 13231–13240, 2009.

[43] P. Rylander, *Catalytic Hydrogenation Over Platinum Metals,* New York, USA: Academic Press, 2012.

[44] M. Pandrala, A. Resendez ve S. V. Malhotra, "Polypyridyl iridium(III) based catalysts for highly chemoselective hydrogenation of aldehydes," *Journal of Catalysis*, c. 378, ss. 283–288, 2019.

[45] S. M. Lu, Q. Gao, J. Li, Y. Liu ve C. Li, "A robust Ru-PNNP catalyst system for the asymmetric hydrogenation of α,β-unsaturated ketones to allylic alcohol," *Tetrahedron Letters*, c. 54, sayı 51, ss. 7013–7016, 2013.

[46] S. Ahammed, A. Saha ve B. C. Ranu, "Hydrogenation of azides over copper nanoparticle surface using ammonium formate in water," *The Journal of Organic Chemistry*, c. 76, sayı 17, ss. 7235–7239, 2011.

[47] L. Liu, Y.Liu, Y. Ai ve J. Li, "Pd-CuFe Catalyst for Transfer Hydrogenation of Nitriles: Controllable Selectivity to Primary Amines and Secondary Amines," *iScience*, c. 8, ss. 61–73, 2018.

[48] M. Maris, W. R. Huck, T. Mallat ve A. Baiker, "Palladium-catalyzed asymmetric hydrogenation of furan carboxylic acids," *Journal of Catalysis*, c. 219, sayı 1, ss. 52–58, 2003.

[49] J. Hu, Y. Wang, C. Cao, D. C. Elliott, D. J. Stevens ve J. F. White, "Conversion of biomass-derived syngas to alcohols and C_2 oxygenates using supported Rh catalysts in a microchannel reactor," *Catalysis Today*, c. 120, sayı 1, ss. 90–95, 2007.

[50] H. Göksu, B. Çelik, Y. Yıldız, F. Şen ve B. Kılbaş, "Superior Monodisperse CNT-Supported CoPd (CoPd@CNT) Nanoparticles for Selective Reduction of Nitro Compounds to Primary Amines with NaBH4 in Aqueous Medium," *ChemistrySelect*, c. 1, sayı 10, ss. 2366–2372, 2016.

[51] H. Göksu, "Recyclable aluminium oxy-hydroxide supported Pd nanoparticles for selective hydrogenation of nitro compounds via sodium borohydride hydrolysis," *New Journal of Chemistry*, c. 39, sayı 11, ss. 8498–8504, 2015.

[52] H. Genc, "Efficient reductions of various nitroarenes with scrap automobile catalyst and $NaBH_4$," *Catalysis Communications*, c. 67, ss. 64–67, 2015.

[53] Y. S. Feng, J. J. Ma, Y. M. Kang ve H. J. Xu, "PdCu nanoparticles supported on graphene: An efficient and recyclable catalyst for reduction of nitroarenes," *Tetrahedron*, c. 70, sayı 36, ss. 6100–6105, 2014.

[54] N. Salam, N. Salama, B. Banerjeec ve A. S. Roya, "Silver nanoparticles embedded over mesoporous organic polymer as highly efficient and reusable nanocatalyst for the reduction of nitroarenes and aerobic oxidative esterification of alcohols," *Applied Catalysis A: General*, c. 477, ss. 184–194, 2014.

[55] J. Li, X. Y. Shi, Y. Y. Bi, J. F. Wei ve Z. G. Chen, "Pd nanoparticles in ionic liquid brush: A highly active and reusable heterogeneous catalytic assembly for solvent-free or on-water hydrogenation of nitroarene under mild conditions," *ACS Catalysis*, c. 1, sayı 6, ss. 657–664, 2011.

[56] L. Huang, L. Huang, P. Luo, M. Xiong ve R. Chen, "Selective reduction of nitroarenes with molybdenum disulfide," *Chinese Journal of Chemistry*, c. 31, sayı 8, ss. 987–991, 2013.

[57] M. Xie, F. Zhang, Y. Long ve J. Ma, "Pt nanoparticles supported on carbon coated magnetic microparticles: An efficient recyclable catalyst for hydrogenation of aromatic nitro-compounds," *RSC Advances*, c. 3, sayı 26, ss. 10329–10334, 2013.

[58] P. Luo, P. Luo, K. Xu, R. Zhang ve L. Huang, "Highly efficient and selective reduction of nitroarenes with hydrazine over supported rhodium nanoparticles," *Catalysis Science & Technology*, c. 2, sayı 2, ss. 301–304, 2012.

[59] R. Nie, J. Wang, L. Wang, Y. Qin, P. Chen ve Z. Hou, "Platinum supported on reduced graphene oxide as a catalyst for hydrogenation of nitroarenes," *Carbon*, c. 50, sayı 2, ss. 586–596, 2012.

[60] K. Xu, Y. Zhang, X. Chen, L. Huang, R. Zhang ve J. Huang, "Convenient and selective hydrogenation of nitro aromatics with a platinum nanocatalyst under ambient pressure," *Advanced Synthesis & Catalysis*, c. 353, sayı 8, ss. 1260–1264, 2011.

[61] P. Lara ve K. Philippot, "The hydrogenation of nitroarenes mediated by platinum nanoparticles: An overview," *Catalysis Science & Technology*, c. 4, sayı 8, ss. 2445–2465, 2014.

[62] P. Veerakumar, M. Velayudham, K. L. Lu ve S. Rajagopal, "Polyelectrolyte encapsulated gold nanoparticles as efficient active catalyst for reduction of nitro compounds by kinetic method," *Applied Catalysis A: General*, c. 439–440, ss. 197–205, 2012.

[63] X. Z. Liu ve S. W. Lu, "Selective formation of nitroanilines by selenium-catalyzed monoreduction of dinitrobenzenes with CO/H_2O," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, c. 300, sayı 1–2, ss. 36–40, 2009.

[64] J. F. Knifton, "Homogeneous Catalyzed Reduction of Nitro Compounds. IV. Selective and Sequential Hydrogenation of Nitroaromatics," *The Journal of Organic Chemistry*, c. 41, sayı 7, ss. 1200–1206, 1976.

[65] F. L'Eplattenier, P. Matthys ve F. Calderazzo, "The Homogeneous Ruthenium-Catalyzed Reduction of Nitrobenzene," *Inorganic Chemistry*, c. 9, sayı 2, ss. 342–345, 1970.

[66] J. Jiang, J. Mei, Y. Wang, F. Wen ve Z. Jin, "Thermoregulated phase-transfer ligands and catalysis: XV CO selective reduction of nitroarenes catalyzed by $Ru_3(CO)_9$(PEO-DPPSA)$_3$ in two-phasic system," *Applied Catalysis A: General*, c. 224, sayı 1–2, ss. 21–25, 2002.

[67] R. M. Deshpande, A. N. Mahajan, M. M. Diwakar, P. S. Ozarde ve R. V Chaudhari, "Chemoselective hydrogenation of substituted nitroaromatics using novel water-soluble iron complex catalysts," *The Journal of organic chemistry*, c. 69, sayı 14, ss. 4835–4838, 2004.

[68] A. B. Taleb ve G. Jenner, “Synthesis of aminoarenes in homogeneously catalyzed nitroarene - methyl formate reactions,” *Journal of Molecular Catalysis*, c. 91, sayı 2, ss. 149–153, 1994.

[69] T. Mondal, T. Banerjee ve D. Sen, “Reduction of Nitrobenzene by Dichloro-bis(phenylisocyano)-palladium(II) as Homogeneous Catalyst,” *Indian Journal of Chemistry*, c. 19, sayı 9, ss. 846–848, 1980.

[70] M. A. Esteruelas ve L. A. Oro, “Dihydrogen complexes as homogeneous reduction catalysts,” *Chemical Reviews*, c. 98, sayı 2, ss. 577–588, 1998.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Nursefa ZENGİN

Doğum Tarihi ve Yeri : 1994 / DÜZCE

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : nursefazenginn@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Düzce Üniversitesi	2020
Lisans	Fen bilgisi Öğretmenliği	Kastamonu Üniversitesi	2017
Lise	Fen bilimleri	Kaynaşlı Lisesi	2012

YAYINLAR

- H. Göksu, **N. Zengin**, H Burhan, K Cellat, F Şen, A Novel Hydrogenation of Nitroarene Compounds with Multi Wall Carbon Nanotube Supported Palladium/Copper Nanoparticles (PdCu@ MWCNT NPs) in Aqueous Medium, Scientific Reports, 2020, 10 (1), 1-8
- H. Goksu, **N. Zengin**, A Karaosman, F Sen, Highly active and reusable Pd/AlO (OH) nanoparticles for the Suzuki cross-coupling reaction, Current Organocatalysis, 2018, 5 (1), 34-41.

KİTAP BÖLÜMLERİ

- H. Göksu, **N. Zengin**, F. Şen, Metal Organic Frameworks Based Materials for Renewable Energy Applications, Metal-Organic Framework Composites: Volume II 58, 19.
- Haydar Göksu, **Nursefa Zengin**, Hilal Acıdereli, Ayşenur Aygün, Kemal Cellat, Fatih Şen, Ionic liquids for the Sustainable Development of Chemistry, Nanotechnology based Industrial Applications of Ionic liquids, Springer (In Press).

PROJELER

- Egzama İçin Bitkisel Krem ve Gıda Takviyesi" KOSGEB, Araştırma-Geliştirme, İnovasyon Ve Endüstriyel Uygulama Destek Programı, (Proje Danışmanı: Haydar GÖKSU, Bursiyer: Nursefa ZENGİN) (10.12.2018-10.03.2020).
- "Geri Kazanılabilir Pd/AlO(OH) Nanopartikülleri Etkisinde İmidazol ve Arilhalojenürlerden N-Arilimidazol Türevlerinin Sentezi" Düzce Üniversitesi Araştırma Fon Saymanlığı (Proje Yöneticisi: Haydar GÖKSU, Araştırmacı: Nursefa ZENGİN) (21.06.2019-21.06.2020), (Proje No: 2019.26.04.979) (Araştırma Projesi)
- Sulu Ortamda Nitroalkan ve Nitroarenlerin Hidrojenasyonunda Homojen Katalizör Olarak BINAP.$PdCl_2$'ün Kullanılması, Düzce Üniversitesi Araştırma Fon Saymanlığı (Proje Yöneticisi: Haydar GÖKSU, Araştırmacı: Nursefa ZENGİN) (21.10.2019-21.10.2020), (Proje No: 2019.26.04.1019) (Tez Projesi).