

**SÜPERKRİTİK CO₂ ORTAMINDA ÇÖZÜNEBİLEN
KATALİZÖR SENTEZİ VE
KİMYASAL TEPKİMELERE
UYGULANMASI**

Filiz YILMAZ ŞİŞMAN
Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Haziran 2007

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu
Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje no: 031036**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Filiz Yılmaz Şişman'ın "**Süperkritik CO₂ Ortamında Çözünebilen Katalizör Sentezi ve Kimyasal Tepkimelere Uygulanması**" başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 21.05.2007 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı):	Yard. Doç. Dr. İBRAHİM KANI
Üye	: Prof. Dr. HAMZA YILMAZ
Üye	: Prof. Dr. HAYRETTİN TÜRK
Üye	: Yard. Doç. Dr. HAKAN DAL
Üye	: Yard. Doç. Dr. NEZİHE AZCAN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET**Doktora Tezi****SÜPERKRİTİK CO₂ ORTAMINDA ÇÖZÜNEBİLEN
KATALİZÖR SENTEZİ VE KİMYASAL TEPKİMELERE
UYGULANMASI****Filiz YILMAZ ŞİŞMAN****Anadolu Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Kimya Anabilim Dalı****Danışman: Yard. Doç. Dr. İbrahim KANI****2007, 124 sayfa**

Bu tez çalışmasında, geleneksel organik çözücülere alternatif bir reaksiyon ortamı olan skCO₂'de çözünebilen üç farklı katalizör sentezlenmiştir. Perflorlualkil grupları (- (CH₂)_n(CF₂)₇CF₃, n=1,3) ile modifiye edilerek sentezlenmiş piridin ve fosfitoksit ligandları kullanılarak Rh(I) ve Pd(II) kompleksleri elde edilmiştir. Katalizörlerin hem skCO₂ hem de organik çözücü ortamlarında olefinlerin homojen hidrojenasyonunda etkinliği stiren, 1-okten, sikloheksen ve *t*-2-okten kullanılarak incelenmiştir. Perflorlualkillenmiş piridin-Pd(II) (pfpypd-Pd(II)) kompleksi ile skCO₂ ortamda yapılan kinetik çalışmalarda stirenin hidrojenasyonu incelenmiş, reaksiyon hızının substrat ve katalizör derişimine birinci dereceden ve hidrojenin kısmi basıncına sıfırıncı dereceden bağlı olduğu saptanmıştır. Entalpi, entropi ve reaksiyon serbest enerjisi gibi termodinamik parametreler bilinen termodinamik eşitliklerden hesaplanmıştır. Aynı deneysel koşullar altında elde edilen sonuçlardan, test edilen olefinlerin hidrojenasyon tepkimelerinde pfpypd-Pd(II) katalizörünün perflorlualkillenmiş fosfitoksit-Rh(I) (pff-Rh(I)) ve perflorlualkillenmiş piridin-Rh(I) (pfpypd-Rh(I)) katalizörlerinden daha etkin olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Süperkritik CO₂, Perflorlu Piridin, Perflorlu Fosfitoksit, Rodyum, Paladyum, Hidrojenasyon

ABSTRACT**Ph. D. Thesis****SYNTHESIS OF SUPERCRITICAL CO₂ SOLUBLE CATALYSTS AND THEIR
USE IN SOME CHEMICAL REACTIONS****Filiz YILMAZ ŞİŞMAN****Anadolu University****Graduate School of Sciences****Chemistry Program****Supervisor: Assist. Prof. Dr. İbrahim KANI****2007, 124 pages**

In this study, three catalysts which are soluble in scCO₂ as an alternative reaction medium of conventional solvents have been synthesized. The synthesized pyridine and phosphiteoxide ligands with perfluoroalkyl groups $-(\text{CH}_2)_n(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$, $n=1,3$) were used to obtain the Rh(I) and Pd(II) complex catalysts. The activity of the catalysts has been studied for hydrogenation of styrene, 1-octene, *t*-2-octene and cyclohexene both in scCO₂ and organic solvents. Kinetic studies were also carried out on the hydrogenation of styrene catalyzed by perfluoroalkylated pyridine-Pd(II) (pfpy-Pd(II)) complex in scCO₂. From the kinetic investigations, it was found that the rate of hydrogenation showed a first order dependence with respect to the concentrations of the catalyst and the substrate and zero order in the partial pressure of dihydrogen. Thermodynamic parameters such as enthalpy, entropy and free energy of the reaction were calculated from the known thermodynamic equations. The experimental results showed that pfpy-Pd(II) is more active catalyst toward hydrogenation of olefins than perfluoroalkylated phosphiteoxide-Rh(I) (pff-Rh(I)) and perfluoroalkylated pyridine-Rh(I) (pfpy-Rh(I)) under similar experimental conditions.

Keywords: Supercritical CO₂, Perfluoro Pyridine, Perfluoro Phosphiteoxide, Rhodium, Palladium, Hydrogenation

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanması ve yürütülmesi esnasında ilgi ve anlayış gösteren, değerli bilgi ve yardımlarıyla bana yön veren danışmanım Sayın Yard.Doç.Dr. İbrahim KANI'ye,

Tez İzleme Komitemde yer alan ve tez süresince değerli yardımları ve önerileri için Sayın Prof.Dr. Hamza YILMAZ ve Yard.Doç.Dr. Hakan DAL'a,

Nezaket göstererek tez savunma jürimde yer alan Sayın Prof.Dr. Hayrettin TÜRK ve Sayın Yard.Doç.Dr. Nezihe AZCAN'a,

Çalışmalarım boyunca bölümümüz imkanlarından yararlanmamı sağlayan ve manevi desteğiyle her zaman yanımda hissettiğim Bölüm Başkanımız Sayın Prof.Dr. Lale ZOR'a,

Bu çalışmanın yapılabilmesi için proje desteği sağlayan üniversitemiz Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'na, NMR spektrumlarının alınması konusunda gösterdikleri kolaylık ve anlayıştan dolayı BİBAM Müdürlüğü'ne, fakültemiz olanaklarından yararlanmamı sağlayan Fen Fakültesi Dekanlığı'na,

Tez çalışmam süresince gösterdikleri sabır, hoşgörü ve yardımlarından dolayı bölümümdeki tüm arkadaşlarıma,

Manevi destekleri ile beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan canım aileme, Hayatımın her aşamasında sevgi, emek ve desteğiyle yanımda olan eşime,

Bu yoğun ve yorucu süreçte hayatıma bir lütuf olarak giren, gülümsemesiyle dünyamı, varlığıyla ruhumu aydınlatan canım oğlum KEREM'ime....

Yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Filiz YILMAZ ŞİŞMAN

Haziran 2007

1.4.1.6. Nanoparçacıklar ve uygulamaları	53
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	55
2.1. Materyal	55
2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve reaktifler	55
2.1.2. Kullanılan cihazlar	56
2.2. Yöntem.....	56
2.2.1. $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}]^+ \text{I}^-$ (1) bileşiğinin sentezi	56
2.2.2. 4-benziloksibenzaldehit (2) bileşiğinin sentezi.....	57
2.2.3. $\text{PhCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-4-CH=CHCH}_2\text{R}_{f8}$ (3) bileşiğinin sentezi.....	58
2.2.4. $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-4-(CH}_2\text{)}_3\text{R}_{f8}$ (4) bileşiğinin sentezi	58
2.2.5. $\text{O=P-[O-C}_6\text{H}_4\text{-4-(CH}_2\text{)}_3\text{R}_{f8}\text{]}_3$ (pff) ligandının sentezi	59
2.2.6. $[\text{RhCl(O=P-[O-C}_6\text{H}_4\text{-4-(CH}_2\text{)}_3\text{R}_{f8}\text{]}_3)]$ (pff-Rh(I)) katalizörünün sentezi.....	59
2.2.7. $o\text{-COOCH}_2\text{-(CF}_2\text{)}_7\text{CF}_3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (pfpy) ligandının sentezi	60
2.2.8. $[\text{Pd}(o\text{-COOCH}_2\text{-(CF}_2\text{)}_7\text{CF}_3\text{-NC}_5\text{H}_4\text{)}_2(\text{OAc})_2]$ (pfpy-Pd(II)) katalizörünün sentezi.....	61
2.2.9. $[\text{RhCl}(o\text{-COOCH}_2\text{-(CF}_2\text{)}_7\text{CF}_3\text{-NC}_5\text{H}_4\text{)}_3]$ (pfpy-Rh(I)) katalizörünün sentezi.....	62
2.2.10. skCO ₂ ortamında kalitatif çözünürlük testlerinin yapılışı.....	62
2.2.10.1. pff ligandının çözünürlük testi	63
2.2.10.2. pff-Rh(I) katalizörünün çözünürlük testi	63
2.2.10.3. pfpy ligandının çözünürlük testi	63
2.2.10.4. pfpy-Pd(II) katalizörünün çözünürlük testi.....	64
2.2.10.5. pfpy-Rh(I) katalizörünün çözünürlük testi.....	64
2.2.11. skCO ₂ ortamında hidrojenasyon tepkimesinin yapılışı	64
2.2.12. Organik çözücü ortamında hidrojenasyon tepkimesinin yapılışı.....	66
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	67
3.1. Karakterizasyon	67
3.1.1. $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}]^+ \text{I}^-$ (1) bileşiğinin karakterizasyonu.....	69

3.1.2.	4-Benziloksibenzaldehit (2) bileşiğinin karakterizasyonu	69
3.1.3.	PhCH ₂ OC ₆ H ₄ -4-CH=CHCH ₂ R _{f8} (3) bileşiğinin karakterizasyonu	70
3.1.4.	HOC ₆ H ₄ -4-(CH ₂) ₃ R _{f8} (4) bileşiğinin karakterizasyonu	71
3.1.5.	O=P-[O-C ₆ H ₄ -4-(CH ₂) ₃ R _{f8}] ₃ (pff) ligandının karakterizasyonu	73
3.1.6.	[RhCl(O=P-[O-C ₆ H ₄ -4(CH ₂) ₃ R _{f8}] ₃)] (pff-Rh(I)) katalizörünün karakterizasyonu	75
3.1.7.	<i>o</i> -COOCH ₂ -(CF ₂) ₇ CF ₃ -NC ₅ H ₄ (pfpy) ligandının karakterizasyonu	76
3.1.8.	[Pd(<i>o</i> -COOCH ₂ -(CF ₂) ₇ CF ₃ -NC ₅ H ₄) ₂ (OAc) ₂] (pfpy-Pd(II)) katalizörünün karakterizasyonu	78
3.1.9.	[RhCl(<i>o</i> -COOCH ₂ -(CF ₂) ₇ CF ₃ -NC ₅ H ₄) ₃] (pfpy-Rh(I)) katalizörünün karakterizasyonu	79
3.2.	pff-Rh(I) Katalizörü ile Yapılan Çalışmalar	80
3.2.1.	pff-Rh(I) katalizörü ile stiren hidrojenasyonu	80
3.2.2.	pff-Rh(I) katalizörü ile 1-okten hidrojenasyonu	84
3.3.	pfpy-Pd(II) Katalizörü ile Yapılan Çalışmalar	88
3.3.1.	pff-Pd(II) katalizörü ile stiren hidrojenasyonu ve reaksiyon kinetiği	88
3.3.2.	pff-Pd(II) katalizörü ile 1-okten hidrojenasyonu	98
3.3.3.	pff-Pd(II) katalizörü ile farklı olefinlerin hidrojenasyonu	101
3.4.	pff-Rh(I) Katalizörü ile Yapılan Çalışmalar	103
3.4.1.	pff-Rh(I) katalizörü ile stiren hidrojenasyonu	103
3.4.2.	pff-Rh(I) katalizörü ile farklı olefinlerin hidrojenasyonu	109
4.	SONUÇ	112
	KAYNAKLAR	114
	EKLER	125

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

1.1. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi	3
1.2. Akrilaldehit hidrojenasyonunda kimyasal (chemo) seçicilik	4
1.3. Stiren hidroformilasyonunda bölgesel (regio) seçicilik.....	4
1.4. Enantiyo seçicilik	5
1.5. Diastereo seçicilik.....	5
1.6. Sulu iki fazlı sistem	10
1.7. Sulu iki fazlı sistemlerde çözünebilen ligandlar.....	11
1.8. Florlu iki fazlı sistem.....	12
1.9. Üç fazlı reaksiyon sistemi.....	14
1.10. İyonik sıvıların katyonik parçaları.....	14
1.11. Süperkritik akışkanların faz diyagramı.....	15
1.12. İki fazlı sistemden homojen tek fazlı (süperkritik) sisteme geçiş	16
1.13. Süperkritik karbondioksitin avantajları	17
1.14. Vaska kompleksinin hidrojenlenmesi.....	22
1.15. Hidrojenasyon reaksiyonlarının ana mekanizması	23
1.16. Hidrit mekanizması ile gerçekleşen izomerizasyon döngüsü	24
1.17. Allil mekanizması ile gerçekleşen izomerizasyon döngüsü	25
1.18. Farklı tip olefin hidrojenasyonunda Wilkinson katalizörünün reaktivite sıralaması	26
1.19. Wilkinson katalizörü ile alken hidrojenasyon döngüsü.....	27
1.20. Crabtree katalizörü	28
1.21. Yüzey aktif maddelerin genel yapısı	30
1.22. skCO ₂ 'de çözünebilen yüzey aktif maddeler.....	30
1.23. Perflorlu alkil grupları içeren ligand türleri.....	32
1.24. Metal-fosfor bağı oluşumunun MO ile gösterilişi a) σ b) π etkileşimi	34
1.25. Perflorlu alkil süstitüe fosfor(III) ligandları	35
1.26. Hope ve ark. fosfin sentez yöntemi	36
1.27. Knochel ve ark. fosfin sentez yöntemi	37
1.28. Leitner ve ark. fosfin sentez yöntemi	37

1.29. van Koten fosfin sentez yöntemi	38
1.30. Hope ve ark. fosfit sentez yöntemi	38
1.31. Mathivet ve ark. fosfit sentez yöntemi	39
1.32. Gladysz ve ark. tarafından sentezlenen fosfit bileşikleri	39
1.33. a) Perflorlualkillenmiş fosforamidit ligandı	
b) Perflorlualkillenmiş tris-fosfit ligandı	41
1.34. 1,2-bis[bis(pentaflorofenilfosfin)etan ligandı.....	42
1.35. Perflorlualkillenmiş BINAP ligandı	42
1.36. Perflorlu fosfinodihidrooksazol ligandı.....	43
1.37. Ru(O ₂ CMe) ₂ (tolBINAP) katalizörü	43
1.38. Perflorlu azot ligandları	45
1.39. Perflorlualkillenmiş makrosiklik yapılar	46
1.40. Perflorlu alkillenmiş piridin türevi ligand sentezi	47
1.41. Perflorlu bipiridin türevi ligand sentezi.....	47
1.42. Sübstitüe sikloheksanollerin oksidasyonu	48
1.43. Fache ve Piva perflorlu pirolin türevi ligand sentezi.....	48
1.44. Pozzi ve ark. perflorlu azomakrosiklik ligand sentezi.....	49
1.45. Perflorlu ligand içeren paladyum(II) katalizörü	50
1.46. Alkenlerin Wacker Oksidasyon reaksiyonu	50
1.47. Dallanmış perflorlu grup içeren karboksilik asit türevi ligand sentezi.....	50
1.48. skCO ₂ 'de çözünen polimerik yapılar.....	51
1.49. Polimerik nötral rodyum katalizörü.....	52
1.50. Dendrimer yapısı	52
1.51. Nanoparçacıkların yapısı	53
1.52. Paladyum(0) destekli nanokatalizör sentezi	54
2.1. Çözünürlük testleri için kullanılan sistem	63
2.2. Yüksek basınç reaktör sistemi	65
3.1. pff-Rh(I) katalizörü oluşumuna ait olasılıklar	75
3.2. Stiren hidrojenasyon reaksiyonu	80
3.3. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklık değişiminin etkisi (Kat.:pff-Rh(I)).....	81
3.4. Stiren hidrojenasyonuna hidrojen gazı basıncının etkisi (Kat.:pff-Rh(I))....	82
3.5. Stiren hidrojenasyonuna çözücü etkisi (Kat.:pff-Rh(I)).....	84

3.6. 1-okten hidrojenasyon reaksiyonu.....	84
3.7. 1-okten hidrojenasyonu (Kat.:pff-Rh(I))	85
3.8. Aseton ortamında 1-okten hidrojenasyonu (Kat.:pff-Rh(I)).....	86
3.9. Stiren derişimine bağlı hız değişimi (Kat.:pfpy-Pd(II))	90
3.10. Stiren hidrojenasyonunda katalizör derişimine bağlı hız değişimi (Kat.:pfpy-Pd(II))	91
3.11. Stiren hidrojenasyonunda hidrojen basıncına bağlı hız değişimi (Kat.:pfpy-Pd(II))	92
3.12. Stiren hidrojenasyonunda sıcaklığa bağlı hız değişimi (Kat.:pfpy-Pd(II))...	93
3.13. Toplam basıncın stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II)).....	95
3.14. skCO ₂ ve organik çözücü ortamında stiren hidrojenasyonunun karşılaştırılması (Kat.:pfpy-Pd(II)).....	96
3.15. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (Kat.:pfpy-Pd(II))	97
3.16. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II), ürünler: n-oktan, 2-okten, 3-okten)	99
3.17. n-oktan seçiciliğine sıcaklık etkisi (Kat.:pfpy-Pd)	100
3.18. skCO ₂ ortamında olefin hidrojenasyonunun karşılaştırması (Kat.:pfpy-Pd(II))	101
3.19. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (Kat.:pfpy-Rh(I))	104
3.20. Stiren hidrojenasyonuna katalizör derişiminin etkisi (Kat.:pfpy-Rh(I))	105
3.21. Stiren hidrojenasyonuna hidrojen basıncının etkisi (Kat.:pfpy-Rh(I)).....	106
3.22. Stiren hidrojenasyonuna substrat derişiminin etkisi (Kat.:pfpy-Rh(I)).....	107
3.23. Stiren hidrojenasyonuna çözücü etkisi (Kat.:pfpy-Rh(I))	109
3.24. Farklı olefinlerin hidrojenasyonu (Kat.:pfpy-Rh(I))	110

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Bazı homojen katalitik tepkimeler.....	7
1.2. Homojen ve heterojen katalizin kıyaslanması	8
1.3. Florokarbon ve hidrokarbon çözücülerin dağılım katsayıları.....	13
1.4. Gaz, sıvı akışkan ve sıvıların fiziksel özelliklerinin karşılaştırması.....	16
1.5. Bazı süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri	17
1.6. Süperkritik karbondioksit ortamında yapılan tepkimeler	19
3.1. Sentezlenen maddeler	67
3.2. (1) bileşiğine ait yapı tayini verileri	69
3.3. (2) bileşiğine ait yapı tayini verileri	70
3.4. (3) bileşiğine ait yapı tayini verileri	70
3.5. (4) bileşiğine ait yapı tayini verileri	71
3.6. pff ligandına ait yapı tayini verileri	73
3.7. pff-Rh(I) katalizörüne ait yapı tayini verileri	76
3.8. pfpfy ligandına ait yapı tayini verileri	77
3.9. pfpfy-Pd(II) katalizörüne ait yapı tayini verileri.....	78
3.10. pfpfy-Rh(I) katalizörüne ait yapı tayini verileri.....	79
3.11. Stiren hidrojenasyonunda sıcaklık değişiminin etkisine ait veriler (Kat.:pff-Rh(I))	81
3.12. Stiren hidrojenasyonuna hidrojen gazı basıncının etkisine ait veriler (Kat.:pff-Rh(I))	82
3.13. Organik çözücü ortamında stiren hidrojenasyonuna ait veriler ³ (Kat.:pff-Rh(I))	83
3.14. pff-Rh(I) katalizörü ile yapılan hidrojenasyon reaksiyonları	87
3.15. pfpfy-Pd(II) katalizörü ile stiren hidrojenasyonuna ait veriler	88
3.16. Stiren hidrojenasyonuna toplam basıncın etkisine ait veriler (Kat.:pfpfy-Pd(II))	94
3.17. Stiren hidrojenasyonunda çözücü etkisine ait veriler (Kat.:pfpfy-Pd(II))	96
3.18. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisine ait veriler (Kat.:pfpfy-Pd(II))	98

3.19. pfpv-Pd(II) katalizörü ile yapılan hidrojenasyon reaksiyonlarına ait veriler.....	102
3.20. Stiren hidrojenasyonunda sıcaklığın etkisine ait veriler (Kat.:pfpv-Rh(I))	103
3.21. Stiren hidrojenasyonunda katalizör derişiminin etkisine ait veriler (Kat.:pfpv-Rh(I))	105
3.22. Stiren hidrojenasyonunda hidrojen basıncının etkisine ait veriler (Kat.:pfpv-Rh(I))	106
3.23. Stiren hidrojenasyonunda substrat derişiminin etkisine ait veriler (Kat.:pfpv-Rh(I))	107
3.24. Stiren hidrojenasyonunda çözücü etkisine ait veriler (Kat.:pfpv-Rh(I))	108
3.25. pfpv-Rh(I) katalizörü ile yapılan hidrojenasyon reaksiyonlarına ait veriler.....	111
4.1. Sentezlenen katalizörlerin etkinliklerinin karşılaştırılması	113

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

TON	: Çevrim sayısı
TOF	: Çevrim frekansı
sk	: Süperkritik
M	: Metal
L	: Ligand
BARF	: tetrakis(3,5-bis(triklorometil))fenil borat
Perflor	: Uzun zincir flor
MO	: Molekül orbital
COD	: 1,5-siklooktadien
Pff	: Perflorlu fosfit oksit
Pfpy	: Perflorlu piridin
GC	: Gaz Kromatografisi
İTK	: İnce Tabaka Kromatografisi
Subst.	: Substrat
Kat.	: Katalizör
E_a	: Aktivasyon enerjisi
ΔH	: Entalpi değişimi
ΔS	: Entropi değişimi
ΔG	: Gibbs serbest enerji değişimi

1. GİRİŞ

En az bir metal-karbon bağı içeren bileşiklerin kimyası olarak tanımlanan organometalik kimya, yirminci yüzyılın ikinci yarısında disiplinlerarası yeni bir bilim dalı olarak ortaya çıkmış ve yüzyılın sonuna doğru çok hızlı bir gelişme göstermiştir. Bileşiği oluşturan organik kısım, küçük moleküllerden karmaşık moleküllere kadar geniş bir aralıkta değişebilmektedir. Bugün kesin olarak bilinmemekle birlikte, organik bileşiklerin sayısı milyonlar mertebesindedir.

Organometalik kimya yeni bir alan olmasına karşın, ilk organometalik bileşik iki yüzyıl kadar önce sentezlenmiştir. 1760 yılında arsenat tuzlarından görünmeyen mürekkep geliştirmeye çalışan Fransız Kimyacı L.C. Cadet, son derece kötü kokulu bir sıvı elde etmiş ve daha sonra bu sıvının $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ formülündeki dikakodil (eski Yunanca'da kötü kokulu anlamında) bileşiği olduğu anlaşılmıştır. Bu maddede, arsenik ile karbon atomu değerlik elektronlarını ortaklaşa kullanarak σ bağı yapmaktadır. Benzer şekilde, metal-karbon σ bağı içeren çok sayıda alkil metal bileşiği 19. yüzyılın ikinci yarısında sentezlenmiştir. Bunlar arasında Alman Kimyacı E. Frankland tarafından 1849 yılında sentezlenen $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bileşiği, tarihsel sıralamada ikinci konumda bulunur. İlerleyen yıllarda diğer metallerin de benzer bileşikleri sentezlenmiş ve bir yandan bu bileşiklerin yapıları aydınlatılmaya çalışılırken, diğer yandan da bunların kullanılması üzerinde yoğun arayışlara gidilmiştir. Özellikle organik bileşiklerin sentezinde alkil metaller geniş ölçüde kullanım alanı bulmuştur. Bugün dahi yaygın şekilde kullanılanlara örnek olarak, Grignard bileşikleri (alkil magnezyum halojenürler, R-Mg-X) verilebilir.

Organometalik kimya, 1970'lerin sonuna kadar hemen hemen yalnızca temel araştırmaların yapıldığı bir alan iken her geçen yıl bilimsel makale sayısının hızla arttığı bir alan haline gelmiştir. Çalışmalarda yeni organometalik bileşikler sentezlenmiş ve bunların yapıları NMR (çekirdek manyetik rezonans) spektroskopisi ve X-ışınları kırınımı gibi yeni yöntemlerle aydınlatılmaya çalışılmıştır. 1970'lerin sonlarına doğru, organometalik bileşiklerin gerek organik sentezlerde ve gerekse olefinlerin hidrojenlenme, izomerleşme, polimerleşme gibi tepkimelerinde homojen katalizör olarak kullanılması yönündeki çalışmalar büyük

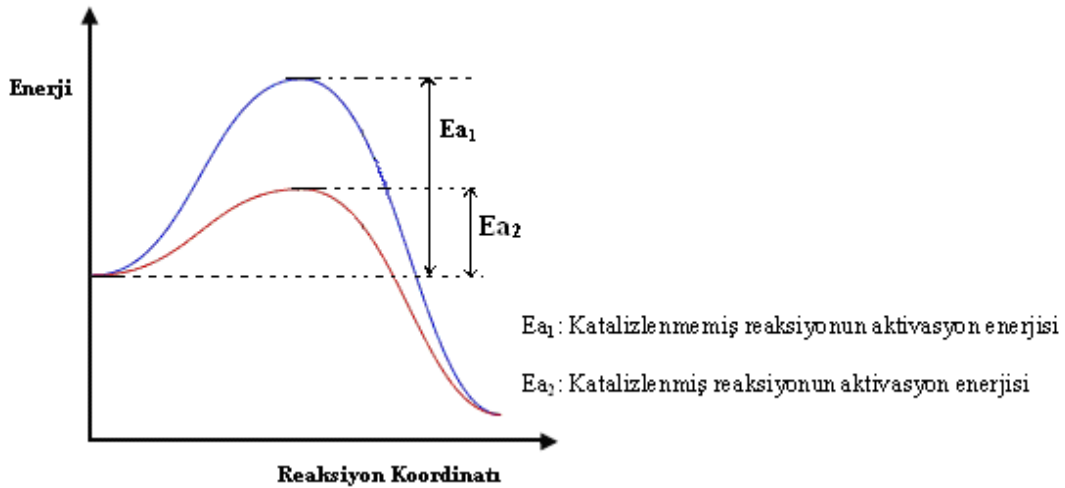
bir ivme kazanmış ve geliştirilen bazı katalizörler endüstriyel ölçekte kullanılmaya başlamıştır. Özellikle olefinlerin hidrojenlenmesi (margarin ve petrokimya sanayii gibi), izomerleşmesi, karbonillenmesi, hidroformillenmesi, hidrosilillenmesi ve hidroboranlanması gibi tepkimelerinde organometalik kompleksler homojen katalizör olarak endüstriyel ölçekte kullanılmaktadır. Sanayide büyük önemi olan silikon bileşiklerinin üretiminde de katalitik hidrosililleme tepkimelerinden yararlanılmaktadır.

Organometalik bileşiklerin biyolojik sistemlerdeki tepkimelerde de katalizör olarak etkin olduğunun anlaşılmasıyla organometalik kimya yeni bir boyut daha kazanmıştır. Bugün birçok enzimin etkinliğinin geçiş metal atomları üzerinden yürüdüğü bilinmektedir. Bir yandan biyolojik sistemlerdeki katalitik olayların anlaşılması için çok geniş kapsamlı araştırmalar yürütülürken, diğer yandan da bu tür katalitik tepkimeleri model olarak kullanarak endüstriyel çapta üretimin yapılabilirliği üzerinde çalışmalar sürmektedir.

Organometalik kimya bugün iki alanda geniş uygulama alanı bulmaktadır. Bunlardan biri, organometalik bileşiklerin homojen katalizör olarak kullanılmasıdır ki, bu hem endüstriyel hem de biyo-organometalik kimyayı kapsamaktadır. İkincisi ise, ileri malzemelerin geliştirilmesidir. Uygulama çalışmalarına hız verilmesi organometalik kimyadaki temel araştırmaları azaltmamış, tam tersine, sonuçların uygulamaya geçirilebilir olması temel araştırmaları daha da arttırmıştır [1].

Kataliz

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



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

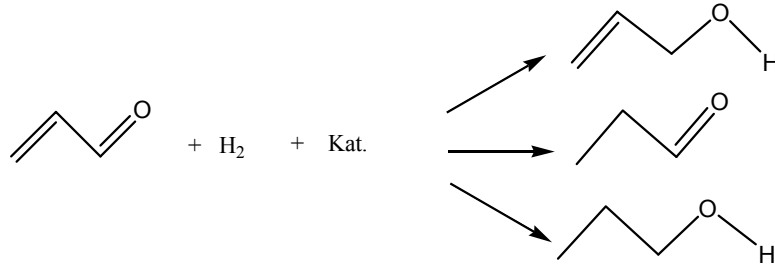
Her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez. Bir tepkime için en uygun katalizör ancak deneysel yoldan bulunur. Katalizörler, aynı maddelerden yola çıkıldığında, termodinamik olarak yürümesi olası olan iki tepkimeden yalnızca birini katalizleyebilmektedir. Katalizörlerin olası tepkimelerden yalnızca birini katalizlemesi olgusuna katalizör seçiciliği, bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne ise katalizör aktifliği denir. Bir katalizörün aktifliği ve seçiciliği deneysel yoldan belirlenmektedir. Moleküler düzeyde bakıldığında katalitik çevrim süresince katalizörler çeşitli ara formlarda bulunabilirler. Bu çevrim aşamalarını aktif bir katalizör defalarca geçebilmektedir. Bu durumda katalizör değişmeden kalabilmektedir. Bir katalizörün verimliliğini anlatabilmek için genellikle çevrim sayısı (TON) ve çevrim frekansı (TOF) tanımları kullanılır. TON bir katalizörün ürün moleküllerine dönüştürdüğü substrat moleküllerinin toplam sayısını, TOF ise birim zamandaki çevrim sayısını ifade eder [2].

$$\text{TON} = \text{Oluşan ürünün mol sayısı} / \text{Katalizörün mol sayısı}$$

$$\text{TOF} = \text{Oluşan ürünün mol sayısı} / (\text{Katalizörün mol sayısı} \times \text{Zaman})$$

Kimyasal reaksiyonlardaki seçicilik türleri genel olarak dört sınıfa ayrılır.

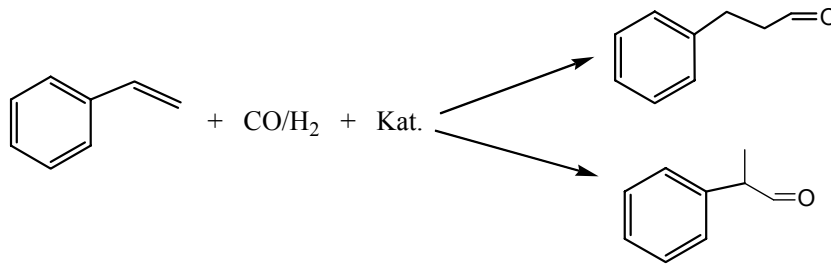
(a) **Kimyasal (chemo) seçicilik**: Kimyasal olarak iki farklı fonksiyonel grup içeren yapılarda görülen seçicilik türüdür.



Şekil 1.2. Akrilaldehit hidrojenasyonunda kimyasal (chemo) seçicilik

Akrilaldehitin hidrojenasyonunda alken veya aldehit veya her iki fonksiyonel grubun hidrojenasyonu kimyasal seçicilik olarak ifade edilmektedir (Şekil 1.2).

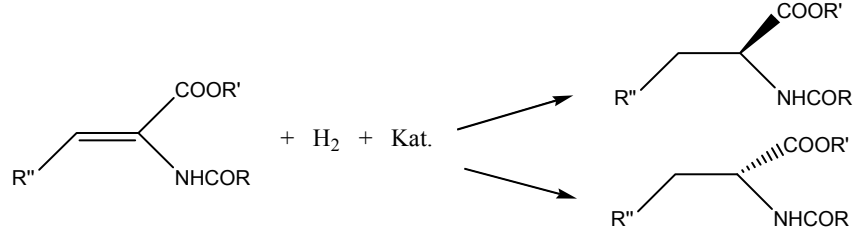
(b) **Bölgesel (regio) seçicilik**: Stirenin hidroformilasyon reaksiyonunda uç karbon atomuna veya içteki internal karbon atomuna formil grubunun katılmasıyla doğrusal ya da dallanmış reaksiyon ürünleri elde edilmektedir (Şekil 1.3). Bu seçicilik türü regio seçicilik olarak ifade edilmektedir.



Şekil 1.3. Stiren hidroformilasyonunda bölgesel (regio) seçicilik

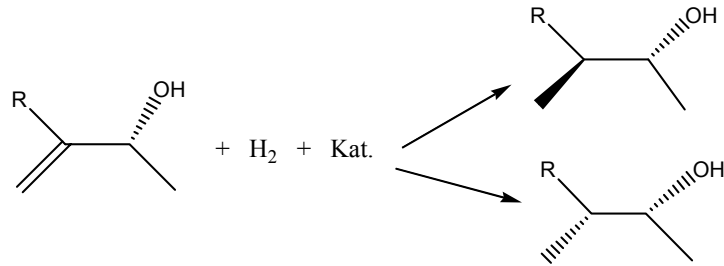
(c) **Enantiyo seçicilik**: Enantiyomerler üst üste çakıştırılmayan ve biri diğerinin ayna görüntüsü olan moleküllerdir. Kiral moleküller enantiyomerlik

gösterir. Kiral olmayan bir substratın hidrojenasyon reaksiyonu sonucunda enantiyomer ürünler elde edilebilmektedir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Enantiyo seçicilik

(d) **Diastereo seçicilik:** Diastereo izomerler ayna görüntüleri aynı olmayan (enantiyomer olmayan) stereoizomerler olarak tanımlanır. Bir katalizör varlığında stereojenik merkez içeren bir substrata H₂'nin katılmasıyla iki diastereomer elde edilebilir (Şekil 1.5). Bu tür reaksiyon seçiciliği diastereo seçicilik olarak ifade edilir.



Şekil 1.5. Diastereo seçicilik

Geçiş metallerinin çoğu ve bazı iyonların yanında, moleküller ve iyonik yapıdaki bazı kimyasal bileşiklerde katalizör olarak kullanılmaktadır. Örneğin, nişastanın şekere dönüşümü H⁺ iyonları, hidrojen peroksidin parçalanması Fe⁺³ iyonları, kükürt dioksitin yükseltgenmesi NO₂ molekülleri, etil alkolün termal parçalanması ise Al₂O₃ ile katalizlenmektedir. Bu katalizörlerden H⁺, Fe⁺³ ve NO₂ tepkime sistemi ile aynı faz içinde buldukları halde Al₂O₃ tepkime sisteminde ikinci bir faz olarak yer almaktadır. Tepkime karışımı ile aynı faz içinde bulunan bir katalizöre homojen katalizör ve uygulanan işleme homojen kataliz, tepkime

karışımında ikinci faz olarak bulunan bir katalizöre ise heterojen katalizör ve yapılan işleme heterojen kataliz denir.

1.1.1. Heterojen kataliz

Heterojen katalizleme, reaktör konfigürasyonundaki ve katalizörün geri kazanımındaki kolaylıktan dolayı sanayide kimyasal madde sentezlenmesinde kullanılan ve tercih edilen yöntemlerden bir tanesidir. Heterojen kataliz sisteminde, reaktant veya substratlar katalizörün yüzeyine geçici olarak adsorbe olmaktadır. Heterojen katalizlemede katalizör reaktantlardan farklı bir fazda bulunur ve bu sayede reaksiyon sonunda kolaylıkla ayrılabilir. Ancak reaksiyon koşullarının oldukça zor olması (yüksek sıcaklık ve basınç gibi) ve katalizörün seçiciliğinin düşük olması önemli dezavantajlarındandır.

Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metal oksitleri ve asitlerdir. Metal katalizör olarak Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag ve Cu metalleri kullanılmaktadır. Metalik katalizörlerin çoğunun d orbitalleri kısmen boş olduğundan tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla adsorplayabilmektedirler. En çok kullanılan metal oksit katalizörleri Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , ZnO, NiO ve Fe_2O_3 , asit katalizörleri ise H_3PO_4 ve H_2SO_4 bileşikleridir.

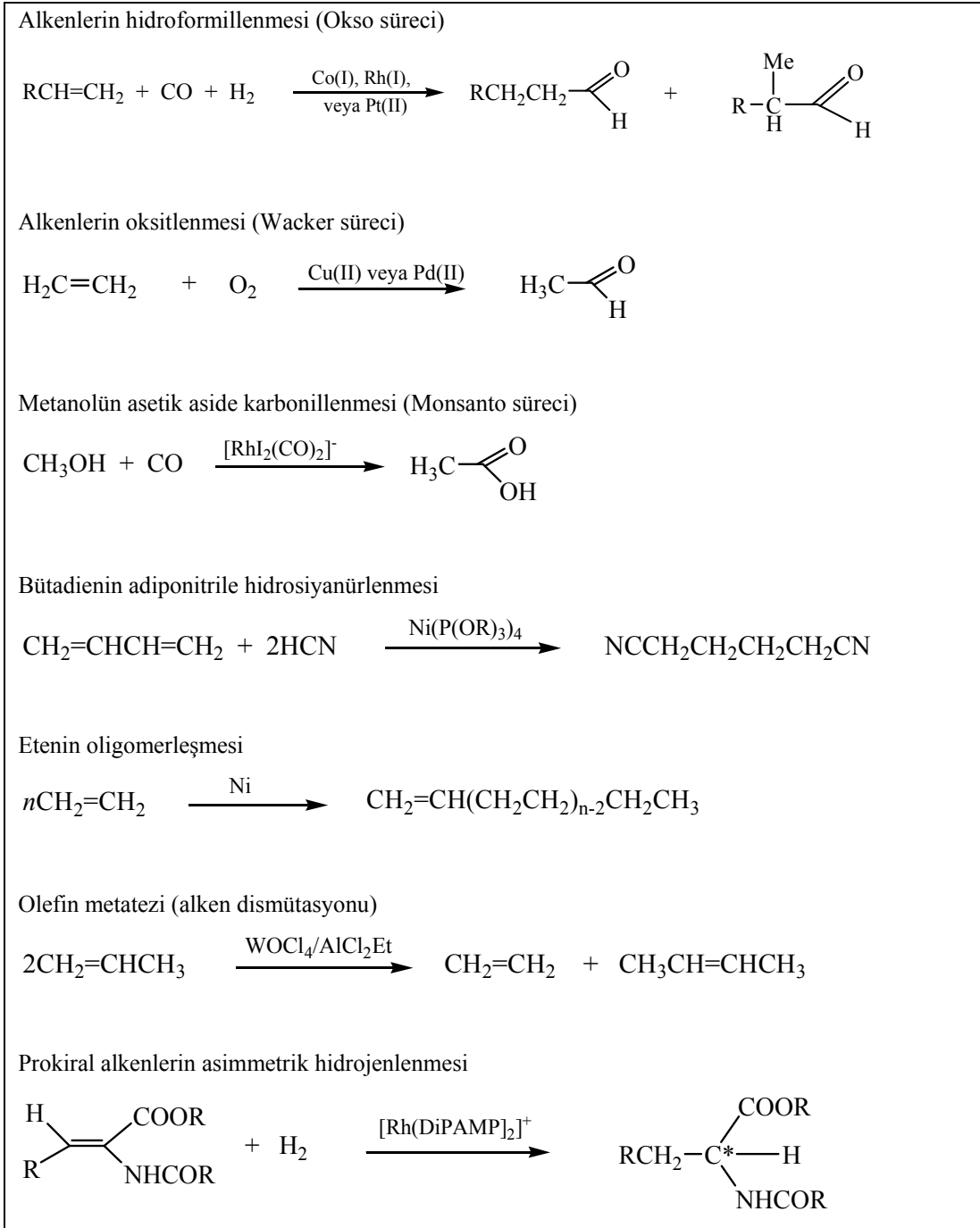
Sanayide kullanılan heterojen katalitik tepkimelere örnek olarak; Haber prosesi, sülfürik asit üretimi sırasında kükürt dioksitin kükürt trioksite yükseltgenmesi (Pt yada V_2O_5), molar kütlesi oldukça yüksek olan hidrokarbonların kraking adı verilen işlem ile benzine dönüşümü (SiO_2/Al_2O_3), karbonmonoksit ile hidrojenen metanol oluşumu (ZnO) verilebilir.

1.1.2. Homojen kataliz

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

Çizelge 1.1’de günümüzde yaygın olarak kullanılan bazı önemli homojen katalitik tepkimeler verilmiştir [3].

Çizelge 1.1. Bazı homojen katalitik tepkimeler



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

Homojen katalizlemede katalizör aktivitesinin ve seçiciliğin yüksek olması nedeniyle atık problemi azalmakta ve ürünlerin saflaştırılması kısmen daha kolay olmaktadır. Çizelge 1.2'de homojen ve heterojen katalizin kıyaslanması verilmiştir.

Çizelge 1.2. Homojen ve heterojen katalizin kıyaslanması

Özellik	Homojen Kataliz	Heterojen Kataliz
Aktivite	Yüksek	Değişken
Seçicilik	Yüksek	Değişken
Reaksiyon koşulları	Yumuşak	Zor
Katalizörün ömrü	Değişken, kolayca zehirlenir	Uzun
Kararlılık	Kararsız olabilir	Çok kararlı
Katalizörün geri kazanımı	Güç ve pahalı	Kolay
Kullanılan atomlar	Bütün atomlar	Sadece yüzey atomları
Hazırlanması	Zor	Kolay
Çözücü sınırlaması	Yok	Var

1.2. Alternatif Reaksiyon Sistemleri

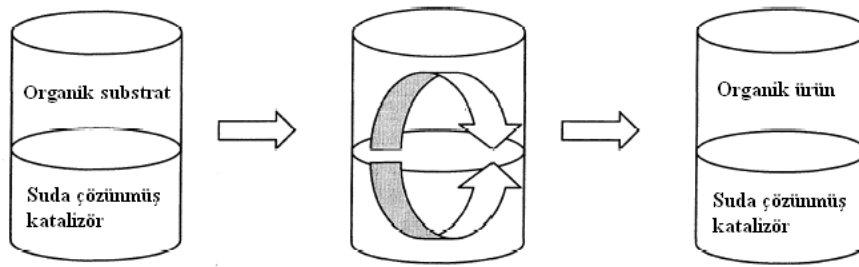
Son yıllarda çevreye ve insan sağlığına zarar vermeyen çözücülerin kullanımı ve geliştirilmesi modern kimyanın önemli çalışma alanlarından biri haline gelmiştir. Reaksiyonlarda kullanılan çözücüler genellikle toksik etkiye sahiptir ve çevre-insan sağlığı açısından kullanımı belirli kurallara tabidir. Bunun yanında hassas kimyasalların sentezinde (özellikle ilaç ve kozmetik kimyasında) bu toksik çözücülerin reaksiyon ürünlerinden tamamen ayrılması oldukça zahmetli işlemler gerektirir ve bu bazen imkansız hale gelmektedir. Diğer yandan katalizör olarak kullanılan toksik etkiye sahip ağır metallerin (Rh, Ru, Pd, Pt, Co v.b.) ürünlerdeki kontaminasyonu önemli ve çözülmesi gereken problemlerdendir. Bu nedenle endüstride kullanılan toksik organik çözücülerin yerini alabilecek çevre dostu, zararsız çözücülerin kullanımı ve pahalı katalizörlerin geri kazanım problemlerini çözmek için alternatif reaksiyon sistemleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu reaksiyon sistemleri; iki veya daha çok fazlı sistemler, iyonik sıvılar ve süperkritik (sk) akışkanlardır.

1.2.1 İki fazlı sistemler

Bu sistemlerde katalizör çözücü fazında reaktantlar ise diğer fazda çözünmektedir, iki faz birbiri ile karışmamaktadır. Bu sistemler katalizörün geri kazanımı ve yeniden kullanımı için oldukça uygundur. Fakat reaksiyon hızı, reaktantların fazlar içinde ve arasındaki kütle transferi ile sınırlanmaktadır. İki fazlı reaksiyon sistemleri sulu iki fazlı ve florlu iki fazlı sistemler olarak iki grupta incelenebilir.

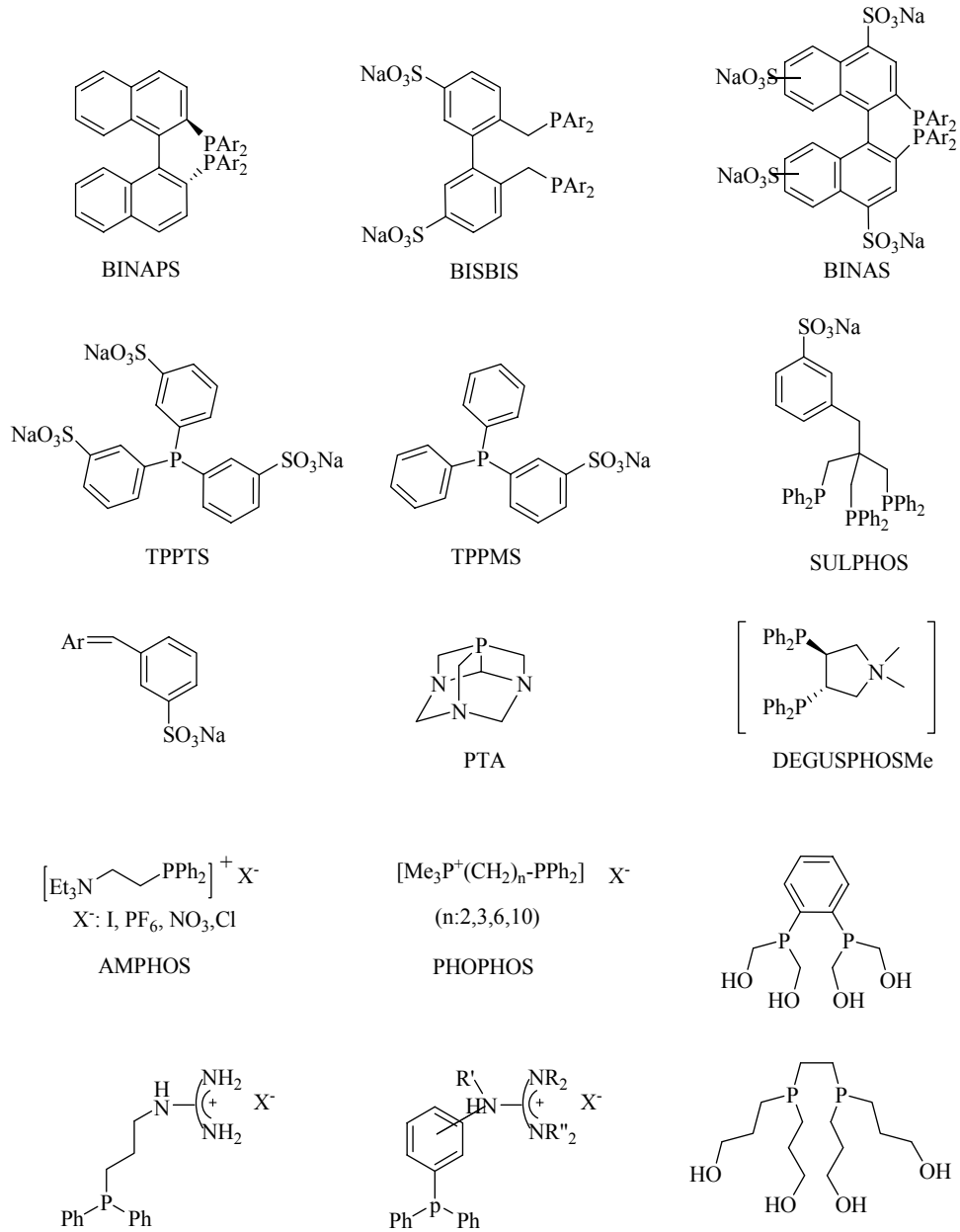
1.2.1.1. Sulu iki fazlı sistemler

Bu sistemlerde suda çözünen katalizörün bulunduğu sulu faz ile reaktantların bulunduğu organik faz etkileşim halindedir. Reaksiyon su fazında veya su-organik ara yüzeyinde meydana gelir (Şekil 1.6). Reaksiyon bitiminde ürünlerin bulunduğu organik faz su fazından kolaylıkla ayrılır.



Şekil 1.6. Sulu iki fazlı sistem

Sulu iki fazlı sistemler suda çözünebilir bir katalizör kullanmayı gerektirir. Katalizörün sudaki çözünürlüğü, çözünmeyi sağlayacak uygun ligandların metale bağlanması ile gerçekleştirilir. Sulu ortamda organometalik katalizde fosfin türevi ligandlar önemli rol oynar (Şekil 1.7). Bazı nötral fosfinler su molekülleriyle hidrojen bağı oluşturarak suda çözünebilmektedir. Bu ligandlar genellikle yapılarında N ve O atomları içerirler. 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantan (PTA), tris(hidroksimetil)fosfin, $P(CH_2OH)_3$, ve polieter zincirleri içeren bazı fosfinler bunlara örnek verilebilir. Fakat çoğunlukla suda çözünmeyen tersiyer fosfinler yapılarına sülfonat, sülfat, fosfanat, karboksilat, fenolat, quaterner amonyum gibi iyonik veya polar süstitüentlerin modifiye edilmesiyle sulu iki fazlı sistemde çözünür ligand olarak kullanılmaktadırlar. Sülfolanmış fosfinler apolar organik çözücülerin çoğunda çözünmezler. Endüstriyel ve akademik çalışmalarda sulu katalizde kullanılan en önemli ligandlar sülfolanmış tek dişli fosfinler (trifenilfosfin monosülfonat (TPPMS) [4], trifenilfosfin trisülfonat (TPPTS) [5]) ve sülfolanmış iki dişli tersiyer fosfinlerdir (2,2'-bis(diarilfosfino)-1,1'-dinaftalin (BINAPS) [6], 2,2-bis((difenilfosfino)metil)-1,1-difenil sülfonat (BISBIS) [7], 2,2'-bis(diarilfosfino)-1,1'-dinaftalin sülfonat (BINAS) [8]). Şekil 1.7'de sulu iki fazlı sistemde kullanılan ligandlara örnekler verilmiştir.



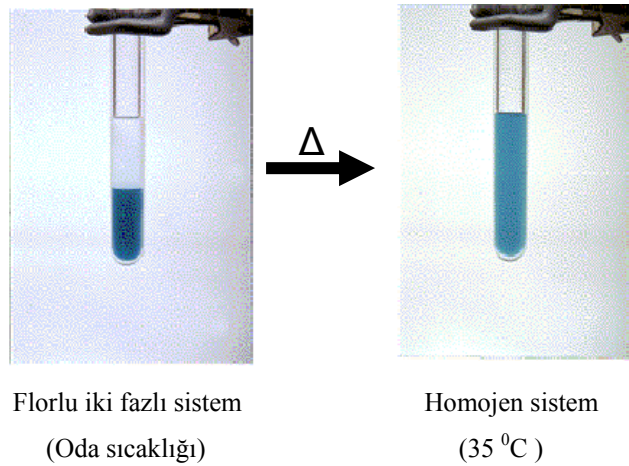
Şekil 1.7. Sulu iki fazlı sistemlerde çözünebilen ligandlar

1.2.1.2. Florlu iki fazlı sistemler

Florlu iki fazlı sistemler ilk olarak 1994'de Horvath ve Rabai öncülüğünde geliştirilmiştir [9]. Bu sistemlerde kullanılan yüksek yoğunluğa sahip florlu karbon çözücülerinin hidrokarbon çözücülerine karışabilirliği çok düşüktür.

Yapılarında perflorlu (uzun flor zinciri) alkil grupları içeren katalizörler florokarbon çözücülerinde yüksek çözünürlüğe sahiptir.

Florlu iki fazlı sistemlerde katalizör florlu çözücüde, reaktantlar hidrokarbon fazında çözünmektedirler. Florlu iki fazlı sistemlerin bir avantajı, bazı kombinasyonlarda sıcaklığın artırılması ile sistem tek fazlı duruma geçilebilmekte ve soğutulunca tekrar iki fazlı hale dönebilmektedir (Şekil 1.8) [10].



Şekil 1.8. Florlu iki fazlı sistem

Reaksiyon iki faz arasında kütle transferi (termodinamik faz dengesi) ile kontrol edilebilmektedir. Reaksiyon sonunda fazlar birbirinden ayrılmakta ve katalizör bir fazda, ürünler diğer fazda toplanmaktadır. İki fazlı sistemlerde de toksik organik çözücüler kullanılmakta ve organik çözücünün diğer fazdaki dağılım fonksiyonu asla sıfır olmamaktadır. Bu yöntemle katalizörün geri kazanımı problemi çözülmesine rağmen, ürünlerin organik çözücüden uzaklaştırılması problemi hala devam etmektedir.

Florlu iki fazlı sistemlerde kullanılan bazı florlu çözücüler ve bunların flor içermeyen benzerlerinin polariteleri Çizelge 1.3'de verilmiştir [10].

Çizelge 1.3. Florokarbon ve hidrokarbon çözücülerin dağılma katsayıları

Çözücü	P _s	Çözücü	P _s
CF ₃ C ₆ F ₁₁	0.46	CH ₃ C ₆ H ₁₁	3.34
C ₈ F ₁₆	0.58	C ₈ H ₁₆	3.31
C ₆ F ₁₄	0.00	C ₆ H ₁₄	2.56
C ₈ F ₁₈	0.55	C ₈ H ₁₈	2.86
C ₁₀ F ₁₈	0.99	C ₁₀ H ₁₈	4.07
(C ₄ F ₉) ₃ N	0.68	(C ₄ H ₉) ₃ N	3.93
C ₆ F ₆	4.53	C ₆ H ₆	6.95
CF ₃ C ₆ H ₅	7.03	CH ₃ C ₆ H ₅	6.58
CF ₃ CO ₂ CH ₂ CF ₃	7.74	CH ₃ CO ₂ CH ₂ CH ₃	6.96
CF ₃ (CF ₂) ₂ CH ₂ OH	9.76	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH	7.62
(CF ₃) ₂ CHOH	11.08	(CH ₃) ₂ CHOH	7.85

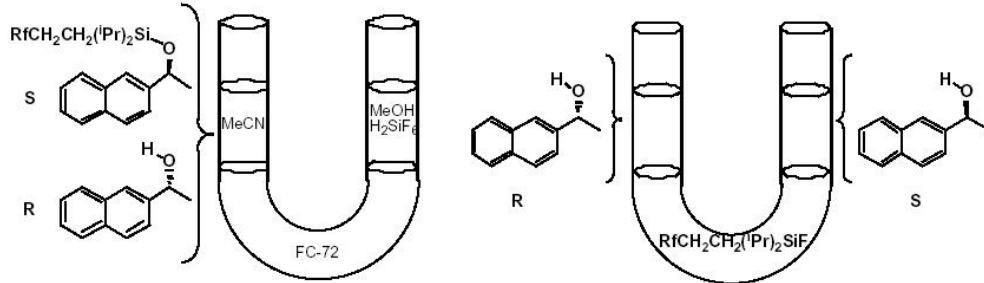
P_s: Dağılma katsayısı

1.2.2. Üç fazlı sistemler

Florlu bir faz ile birbirinden ayrılmış iki organik fazdan oluşan sistemler üç fazlı sistemler olarak adlandırılırlar. Florlu faz iki organik çözücü arasında bir bariyer görevi görür. İki faz arasındaki madde transferi sadece florlu fazdan geçebilen moleküller için mümkündür. Florlu üç fazlı reaksiyonlar özellikle florlu zincirlerin reaktanttan uzaklaştırılması için kullanışlıdır. Florlu iki fazlı sistemlerde olduğu gibi kullanılan florlu çözücülerin miktarı azdır.

Üç fazlı sistemler, genellikle florlu zincirleri molekülün yapısından uzaklaştırmak için kullanılır Çünkü bazı reaksiyonlar zincirlenmiş ürünleri zincirlenmemiş safsızlıklardan ayırma ile meydana gelmektedir. Bu tip reaksiyonlar bir U-tüpte gerçekleştirilir (Şekil 3.9). Substrat organik fazlardan birine eklenir. Ürün ise diğer organik fazda oluşur. Şekil 3.9'da görüldüğü gibi enantiyomer bir molekül florlu faz vasıtasıyla soldaki organik fazdan sağdaki

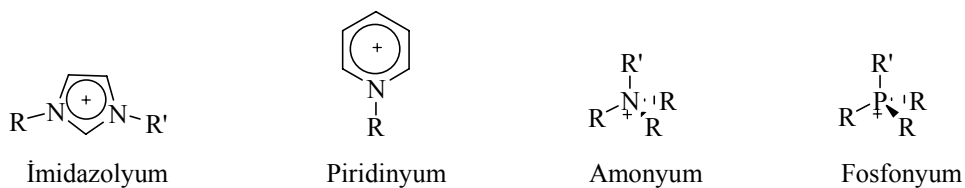
organik faza geçmektedir. Florlu fazdan geçen molekül, yapısındaki flor zincirlerini bu fazda bırakarak diğer faza geçmektedir [11].



Şekil 1.9. Üç fazlı reaksiyon sistemi

1.2.3. İyonik sıvılar

İyonik sıvılar, oda sıcaklığı veya reaksiyon sıcaklığında sıvı halde bulunan tuzlardır. Oldukça düşük buhar basıncına sahiptirler ve 200 °C'nin üzerinde termal olarak kararlıdır. Bunlar iyonik katalizörleri çözme gücüne sahiptirler. İyonik sıvıların yaygın olan anyonik parçaları $[PF_6]^-$, $[BF_4]^-$, $[NO_3]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[AlCl_4]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[Cl]^-$ ve $[Br]^-$ anyonlarıdır. Şekil 3.10'da iyonik sıvıların yaygın olan katyonları gösterilmiştir.



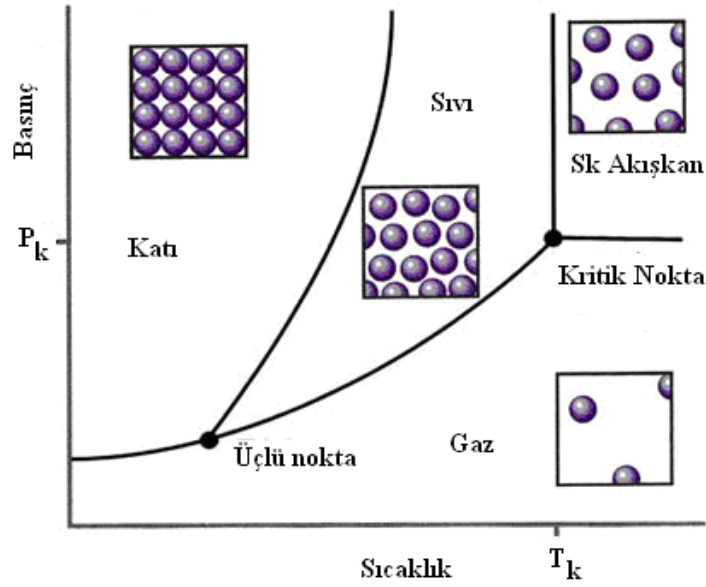
Şekil 1.10. İyonik sıvıların katyonik parçaları

$[EtNH_3][NO_3]$ (12 °C'de sıvı halde bulunur) 1914'de ilk kez rapor edilmiştir [12]. 1940'da Hurley ve Weir kloroalüminat anyonu içeren iyonik sıvıları elektrokimya çalışmalarında kullanmışlardır [13]. 1970 yıllarında Wilkens ve ark. elektrokimyasal uygulamalarda kullanılmak üzere 1,3-dialkilimidazolyum

tuzlarını geliştirmişlerdir [14,15]. Fakat iyonik sıvıların sentetik kimyada kullanımını son bir kaç yıldır yaygın hale gelmiştir.

1.2.4. Süperkritik akışkanlar

Süperkritik (sk) akışkanlar ilk olarak 17. yy'da keşfedilmiştir. Fakat bu akışkanların çözücü özellikleri üzerine yapılan akademik çalışmalar son 25 yılda yaygın hale gelmiştir. Süperkritik akışkan fiziksel hal olarak ne tam olarak sıvı ne de gaz özelliğe sahiptir, iki fazın karışımı gibidir. Faz diyagramında sıvı buhar eğrisinin sonunda yer alır ve gazın kritik sıcaklık (T_k) ve basınç (P_k) değerlerine sahip olduğu noktadan itibaren gözlenir (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Süperkritik akışkanların faz diyagramı

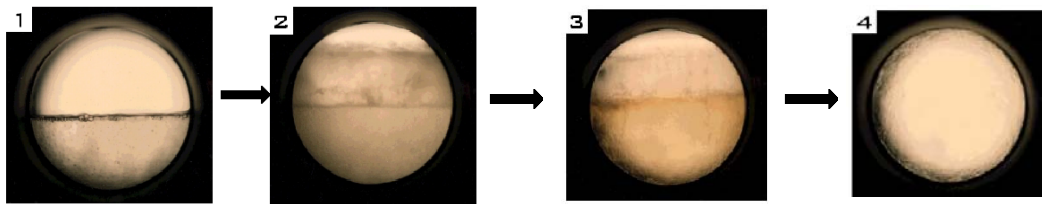
Sk akışkanların fiziksel özelliklerinin bir çoğu gazlar ile sıvılar arasında yer alır. Gaz, sıvı ve sk akışkanların fiziksel özelliklerinin kıyaslaması Çizelge 1.4'de verilmiştir.

Çizelge 1.4. Gaz, süperkritik akışkan ve sıvıların fiziksel özelliklerinin karşılaştırması

Özellikler	Gaz	Süperkritik akışkan	Sıvı
Yoğunluk (g/ml)	10^{-3}	0,3	1
Viskozite (Pas)	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
Difüzyon (cm^2/s)	0,1	10^{-3}	5×10^{-6}

Çizelge 1.4’de görüldüğü gibi süperkritik akışkanlar kütle transfer özellikleri ile gaz hale, yoğunluk ve viskozite özellikleri ile sıvı hale daha yakındırlar [16].

Oda sıcaklığında sıvı halde buharı ile dengede bulunan bir sistem kritik basınç ve sıcaklığına getirildiğinde iki fazlı sistemden homojen tek fazlı sisteme geçmektedirler (Şekil 1.12).



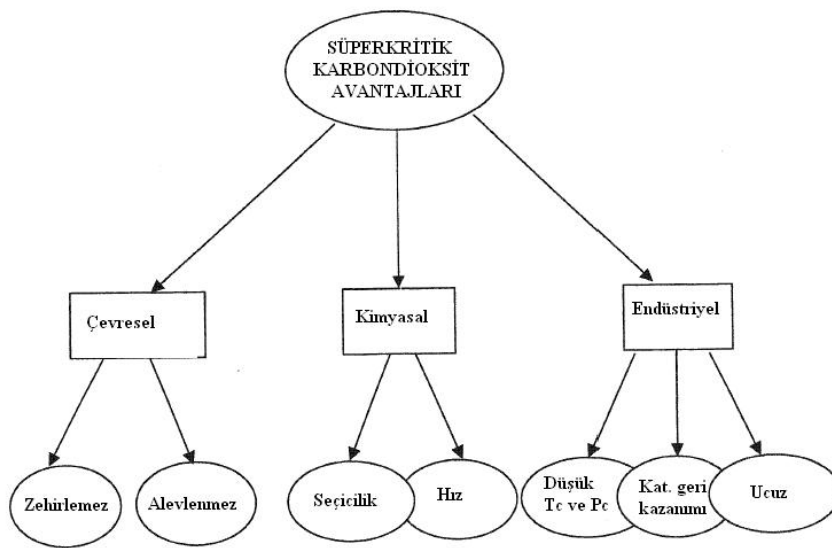
Şekil 1.12. İki fazlı sistemden homojen tek fazlı (süperkritik) sisteme geçiş

Süperkritik akışkanların reaksiyon ortamı olarak önemli avantajları vardır. Yoğunluk, dielektrik sabiti, viskozite ve geçirgenlik gibi fiziko-kimyasal özellikleri sıcaklık ve basıncın değişimi ile ayarlanabilmektedir. Kütle transferi oldukça hızlıdır. Gaz reaktantlarla oldukça iyi karışabilir ve ürünlerden kolaylıkla uzaklaştırılabilirler. Bazı süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri Çizelge 1.5’de verilmiştir.

Çizelge 1.5. Bazı süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri

Süperkritik akışkan	Kritik sıcaklık, °C	Kritik basınç, atm	Dipol moment, D
Karbondiyoksit	31.3	72.9	0
Azotmonoksit	36.5	72.5	0.51
Amonyak	132.5	112.5	1.65
Propan	96.8	43.1	0
Ksenon	16.6	58.4	0
Metanol	240.1	82.0	1.70
Freon	111.8	40.7	0.17
Su	374.4	224.1	1.80

Süperkritik karbondiyoksit ($skCO_2$) doğal bir çözücü olması, üretiminin kolay olması, ucuz olması, alevlenme özelliğinin olmaması, kanser veya diğer sağlık problemlerine neden olmaması, inert bir gaz olması ve düşük kritik basınç (72,8 atm) ve sıcaklık (31,1 °C) değerlerine sahip olması avantajlarından dolayı hem kimyasal hem de endüstriyel uygulamalarda tercih edilen bir akışkandır. Şekil 1.13'de $skCO_2$ 'in çevresel, kimyasal ve endüstriyel avantajları şematize edilmiştir.



Şekil 1.13. Süperkritik karbondiyoksitin avantajları

Süperkritik akışkanların endüstriyel uygulamalarına bakıldığında özellikle $skCO_2$ 'in, ekstraksiyon işlemlerinde kullanımı çok eskiye dayanmasına rağmen (1970'den beri kafeinsiz kahve ve çay üretimi gibi), kimyasal madde sentezinde reaksiyon ortamı olarak kullanımı son 10 yılda araştırma konusu olmuştur. Endüstrideki çeşitli, büyük çaplı uygulamalarına örnek olarak 1997'de Ford Motor Şirketi oto tamponu kaplama işleminde çözücü olarak CH_2Cl_2 yerine $skCO_2$ kullanmaya başlamıştır. Polimer sentezi teknolojisinde DuPont 275 milyon dolar harcayarak $skCO_2$ ortamında teflon ve diğer florlu polimerlerin üretimine başlamıştır.


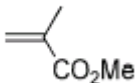
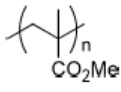
İdeal bir homojen katalizlemede reaksiyon hızı yüksek olmalıdır. Bilindiği gibi gaz fazında gerçekleşen tepkimelerin sıvı ortamlarda olduğu gibi kütle transferi ve reaktantların çözünme problemi olmadığından, sıvı faz tepkimelerine göre reaksiyon hızı oldukça yüksek olmaktadır. Organik çözücü ortamında yapılan homojen katalizlemenin önemli eksikliklerinden bir tanesi reaktantların gaz olması durumunda bunun çözünürlüğünün ve/veya difüzyonunun çok düşük olmasıdır. Örneğin hidrojenasyonda H_2 'nin organik fazdaki difüzyonu oldukça düşüktür. Bu durum reaksiyon hızını olumsuz yönde etkilemektedir. Süperkritik akışkan yoğunluk bakımından sıvı özelliğe daha yakın (bu da çözünürlüğü gaz ortamlara göre daha da artırmakta) ve geçirgenlik bakımından gaz özelliğine yakın olduğu için yine homojen katalizlemenin önemli bir problemi olan difüzyon problemini ortadan kaldırarak reaktantların birbirine karışım oranını arttırmakta, dolayısıyla reaksiyon hızını ve verimliliğini önemli ölçüde etkilemektedir. Reaksiyon bir reaktörde (batch veya akım halinde) gerçekleşmekte ve $skCO_2$ çözücü olarak kullanılabilir. Reaksiyon sonunda karbondioksitin kontrollü genişletilmesi ve uygun filtrasyon sistemlerinin yardımıyla çözücü ürünlerden ve katalizörden ayrılmış olarak elde edilebilmektedir.

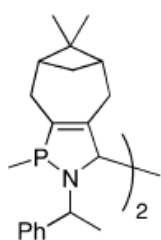
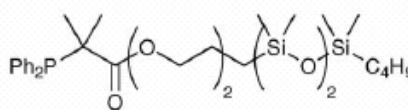
$skCO_2$ 'in homojen katalizleme reaksiyonlarında yoğun kullanımı 1995 yılından itibaren başlamıştır. Çizelge 1.6'da süperkritik karbondioksit ortamında yapılan çeşitli tepkime türleri verilmiştir.

Çizelge 1.6. Süperkritik karbondioksit ortamında yapılan tepkimeler

Reaksiyon	Substrat	Ürün	Katalizör	Kyn.
Hidrojenasyon			Ru(OAc) ₂ (H ₈ BINAP)	[17]
Hidroformilasyon			[Rh(cod)(EtDuPHOS)] ⁺ BARF ⁻	[18]
Hidrovinilasyon			[NiCl(allyl)] ₂ L ¹	[19]
Karbonilasyon			[PMe(C ₂ H ₄ R _f) ₃]I	[20]
Oksidasyon	Sikloheksen		FeCl(tpfp)	[21]
Diels-Alder			Sc(O ₃ SC ₈ F ₁₇) ₃	[22]
Aldol			Sc(OTf) ₃	[23]
Alkilasyon			CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ H	[24]
Eşleşme	2PhI	Ph-Ph	Pd(O ₂ CF ₃) ₂ /P(2-furil) ₃	[25]
Epoksidasyon			Mo(CO) ₆	[26]
Esterifikasyon	RCO ₂ H/R'OH	RCO ₂ R'	CF ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H	[27]

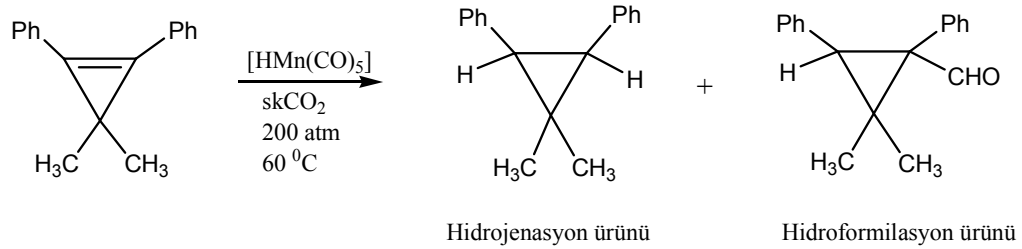
Çizelge 1.6. (Devam) Süperkritik karbondioksit ortamında yapılan tepkimeler

Reaksiyon	Substrat	Ürün	Katalizör	Kyn.
Heck	PhI/Stiren		$\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	[28]
Polimerizasyon			$\text{Co}(\text{tpfpp})$	[29]
Sonogashira	PhI/PhC≡CH	PhC≡CPh	$\text{PdCl}_2(\text{PPh}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13})_2)_2, \text{CuI}$	[30]
Stille	ArI/PhSnBu ₃	Ar-Ph	$\text{PdCl}_2(\text{L}^2)_2$	[31]
Suzuki	PhI/PhB(OH) ₂	Ph-Ph	$\text{PdCl}_2(\text{PPh}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13})_2)_2$	[30]

L¹L²

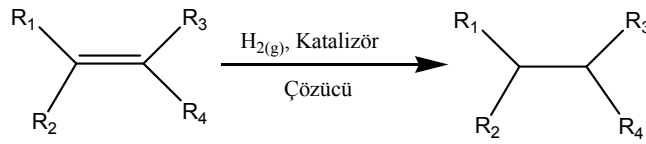
Süperkritik akışkan ortamında organik substratların homojen katalizinin ilk örneği skH₂O'da çözünen NaOH, Na₄SiO₄ veya KBO₂ gibi katalizörlerle kömür ekstraktlarının homojen hidrojenasyonudur [32]. skCO₂ ortamında yapılan ilk çalışma ise radikalik mekanizmayla MnH(CO)₅ ile 3,3-dimetil-1,2-

difenilsiklopropenin hidrojenasyonudur. Çalışmada radikalik mekanizma ile hem hidrojenasyon hem de hidroformilasyon ürünleri elde edilmiştir [33].



1.3. Hidrojenasyon

Doymamış organik bileşiklerin hidrojenasyon reaksiyonları sentetik organik kimyada önemli temel reaksiyonlardandır. Alkenlerin hidrojenasyonu bir katalizör varlığında iki H atomunun çift bağa katılarak indirgenmesi ile gerçekleşir.



Alkan oluşturmak üzere bir alkene hidrojen katılması termodinamik yönden istemlidir. Örneğin etenin etana hidrojenasyonu için $\Delta G = -101 \text{ kJmol}^{-1}$ 'dir. Fakat normal koşullarda ve katalizör yokluğunda bu tepkimenin hızı ihmal edilebilecek düzeydedir [34].

Hidrojenasyon tepkimesinde katalitik çevrim sırasında gerçekleşen temel basamaklar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

i. Ligandın M'den ayrılması \leftrightarrow M ile birleşmesi (18 e⁻ kuralı): Ara ürünlerden ürünlere geçiş aşamasında metalin değerlik elektron sayısı 18 e⁻'dan 16 e⁻'a değişmektedir.

ii. M merkezinin indirgenmesi \leftrightarrow yükseltgenmesi

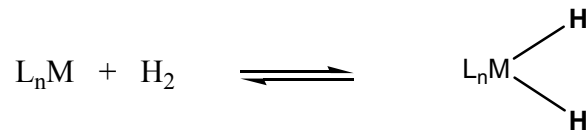
iii. Yükseltgen katılma \leftrightarrow İndirgen ayrılma

iv. İnsertion (araya girme) \leftrightarrow Eliminasyon

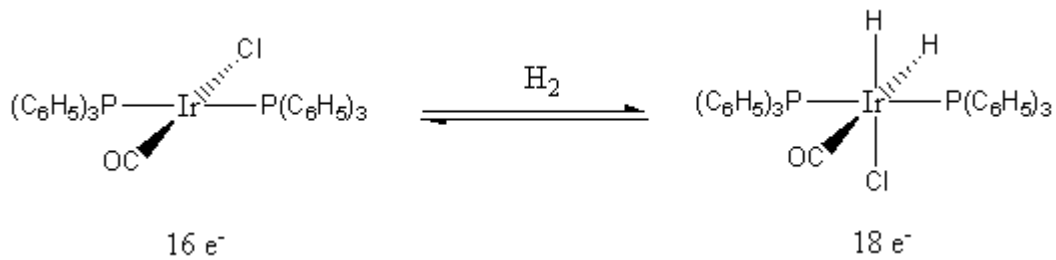
v. Koordine liganda saldırı

Geçiş metal katalizörlerinin hidrojenasyon reaksiyonları genel olarak üç farklı yoldan gerçekleşmektedir. Bunlar yükseltgen katılma, hidrojenoliz ve heterolitik kırılmadır.

Yükseltgen katılma: Yükseltgen katılma koordinasyon boşluğu olan ve oldukça düşük yükseltgenme basamağına sahip bir metal kompleksine H₂'in katılmasıyla gerçekleşir.



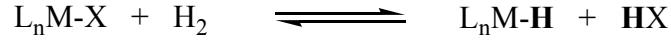
Yükseltgen katılmaya örnek olarak Vaska kompleksinin, *trans*-[IrCl(CO)(P(C₆H₅)₃)₂], H₂ ile reaksiyonu verilebilir. Bu reaksiyonda, iridyum metalinin oksidasyon sayısı Ir(I)'den Ir(III)'e değişir. Sonuçta Ir⁺³ metal iyonuna bir Cl⁻ ve iki H⁻ ligandı bağlanmış ürün oluşur. Şekil 1.14'de görüldüğü gibi başlangıçta metal kompleksi 16 değerlik elektronuna ve 4 koordinasyon sayısına sahiptir. Hidrojenin katılmasından sonra kompleks 18 değerlik elektronuna ve 6 koordinasyon sayısına ulaşır [3].



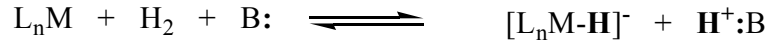
Şekil 1.14. Vaska kompleksinin hidrojenlenmesi

Hidrojenoliz: Hidrojenoliz C-H ve H-X bağı oluşturmak üzere bir M-X (X=O, S, N) bağının H₂ ile kırılması olarak tanımlanmaktadır. Yükseltgen katılmaya benzer olarak bu mekanizmada da metal merkezinin boş bir orbitale sahip olması gerekmektedir. Hidrojenoliz sırasında metalin yükseltgenme

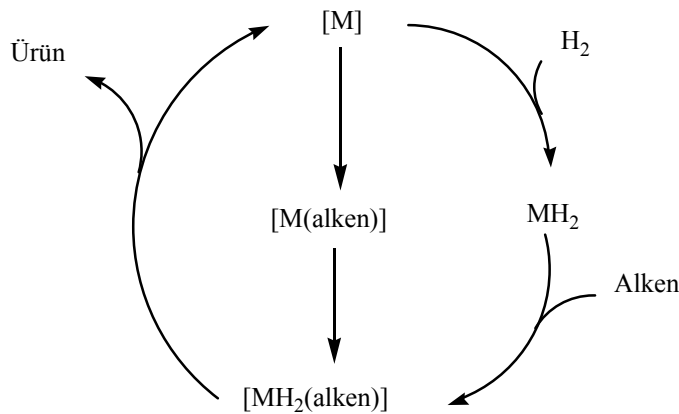
durumunda bir değişiklik olmamaktadır. Hidrojenolizde kullanılan metaller genellikle lantanitler ve aktinitlerdir.



Heterolitik kırılma: Heterolitik kırılma birçok yönden hidrojenolize benzemesine rağmen bu mekanizmada hidrojen, metale bağlı olan ligandla doğrudan etkileşmez. Hidrojen ortama ilave edilen bir baz aracılığıyla metale transfer edilmektedir. Heterolitik kırılma mekanizması Ru^{+2} metalinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

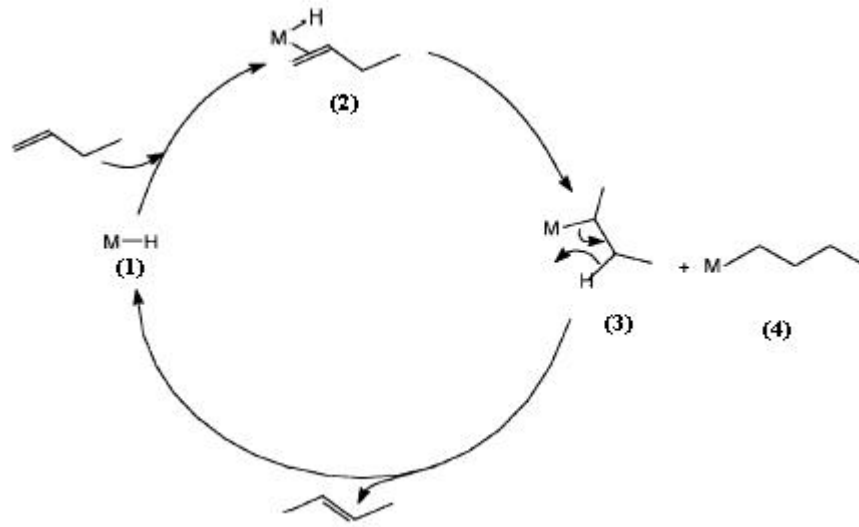


Hidrojenasyon reaksiyonlarının ana mekanizmaları üzerine iki temel yaklaşım vardır. Şekil 1.15’de görüldüğü gibi birinci olasılıkta, ilk aşamada alken bileşigi metale koordine olmakta ve bunu H_2 molekülünün katılması takip etmektedir. İkinci yaklaşımda ise (daha genel) H_2 molekülü metalle etkileşmekte ve bunu alkenin koordine olması izlemektedir. Her iki yaklaşımda da $[MH_2(\text{alken})]$ geçiş maddesi oluşmakta ve metalin doymuş bileşikten ayrılmasıyla tepkime tamamlanmaktadır [35].



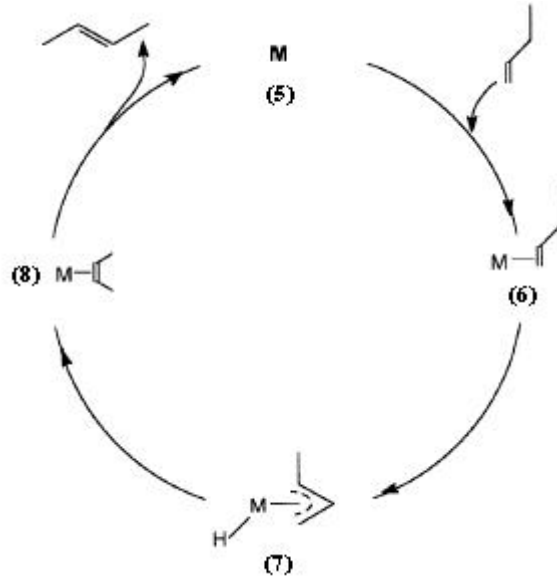
Şekil 1.15. Hidrojenasyon reaksiyonlarının ana mekanizması

Homojen hidrojenasyon reaksiyonunda alken bileşiğinin izomerizasyonu olasılığı vardır. Alkenin M-H bağına katılması Markovnikov veya anti-Markovnikov katılması ile olabilmektedir. Şekil 1.16'da Markovnikov katılmasını içeren alken izomerizasyonu görülmektedir. Döngü hidrid mekanizması üzerinden yürümektedir. Bu döngüde metal-hidrid bileşiğinin (1) M-H bağına 1-bütenin katılması Markovnikov doğrultusunda gerçekleşmekte ve 3 bileşiği oluşmaktadır. 4 bileşiği bir anti-Markovnikov ürünüdür. İzomerizasyon ürünü olan 2-büten bileşiği, Markovnikov ürününün β -hidrid eliminasyonu sonucu oluşmaktadır.



Şekil 1.16. Hidrid mekanizması ile gerçekleşen izomerizasyon döngüsü

İkinci tip mekanizma allil mekanizması olarak isimlendirilir. Bu mekanizmada metal atomuna 2-bütenin katılması ilk basamakta gerçekleşir (Şekil 1.17). Sonraki basamakta metal ile olefin arasında hidrojen değişimi olmakta ve döngü izomerik yapının (2-büten) oluşumuyla sonlanmaktadır.



Şekil 1.17. Allil mekanizması ile gerçekleşen izomerizasyon döngüsü

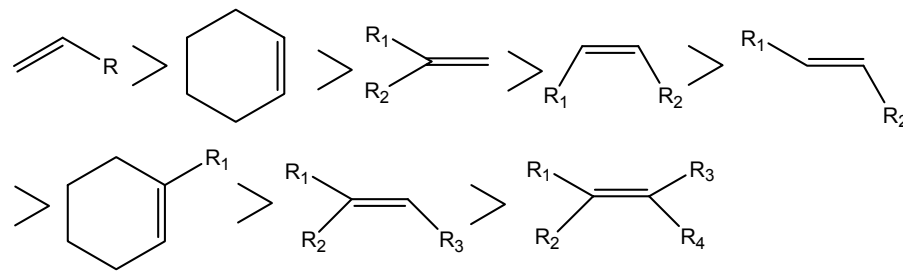
İki mekanizma arasındaki temel fark metal iyonunun yükseltgenme durumundaki değişimdir. Allil mekanizmasında metal iyonunun yükü +2 den -2 ye değişmektedir. Hidrid mekanizmasında ise metal tüm çevrim boyunca aynı yükseltgenme basamağında bulunmaktadır [36].

Hidrojenasyon tepkimelerinde kullanılan katalizörler homojen veya heterojen olabilir. 1953 yılından önce hidrojenasyon reaksiyonlarının büyük çoğunluğu heterojen koşullarda yapılmıştır [37]. Homojen katalitik hidrojenasyon ilk olarak 1938’de keşfedilmiştir [38,39]. Meerwin-Ponndorf-Verley’un bir ketonu alüminyum alkoksit varlığında alkole indirgedikleri hidrojen transfer reaksiyonu daha eskilere (1925) dayanmaktadır [40]. Buna bir istisna Calvin’in 1938’de bildirdiği bakır(I) asetatla quinolin çözeltisinde benzoqinonun quinhidrona indirgenmesi [41] ve aynı yıllarda Roelen tarafından kobalt karbonil kompleksleriyle olefinlerin hidrojenasyon ve hidroformilasyon reaksiyonlarıdır [42].

Bu alandaki çalışmalar modern homojen kataliz çalışmalarını başlatan ve Wilkinson katalizörü olarak bilinen [RhCl(PPh)₃]’ün keşfine kadar fazla ilerleme göstermemiştir [43,44].

Wilkinson ve ark. tarafından 1965'de keşfedilen $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)]$ kompleksi olefinlerin homojen hidrojenasyonu alanına yeni bir bakış açısı getirmiştir. Rodyum kompleksi $0\text{ }^\circ\text{C}$ ve 1 atm hidrojen basıncında alken ve alkinleri hidrojenleyebilen bir katalizördür [45]. Katalizörün aynı zamanda çift bağ yakınında yönlendirici gruplar içeren olefinlerin hidroformilasyonunda regio- ve stereo-seçici olduğu rapor edilmiştir [46,47].

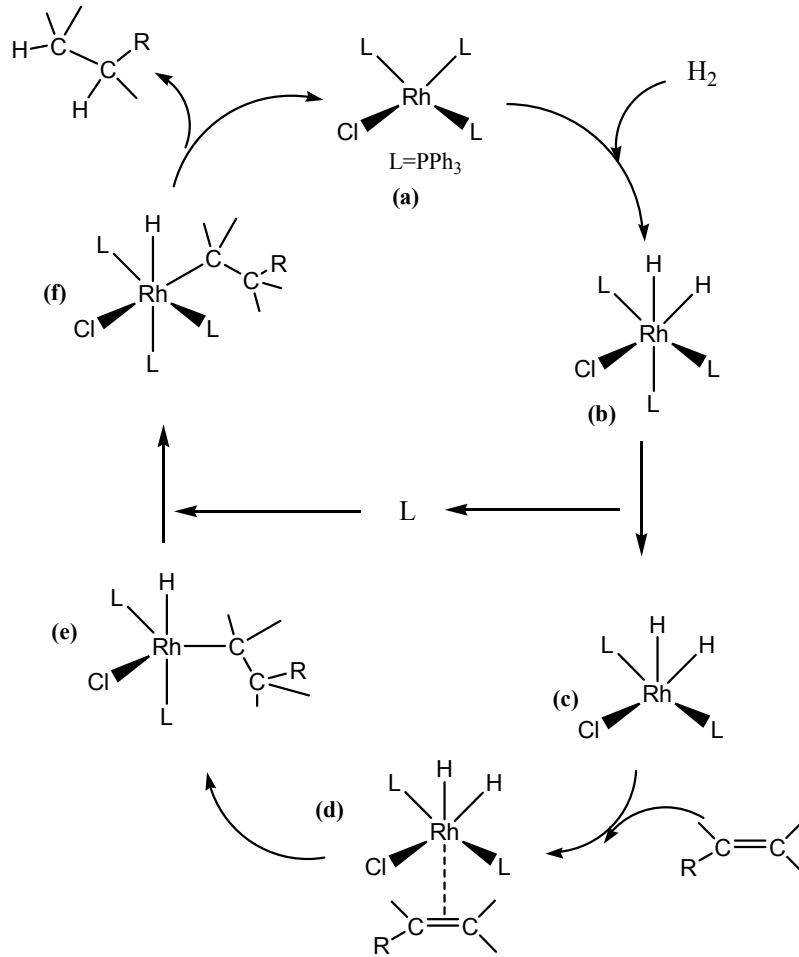
Wilkinson katalizörü aren, karboksilik asit, ester, amit, nitril, eter, klor, hidroksil ve nitro gibi çeşitli fonksiyonel gruplar içeren olefinleri indirgeyebilmektedir. Fakat aldehit ve keton molekülleri içeren bazı bileşikler için uygun bir katalizör olmadığı tespit edilmiştir. Farklı tipteki olefinlerin Wilkinson katalizörü ile hidrojenasyonunda katalizörün reaktivite sıralaması Şekil 1.18'de verilmiştir.



Şekil 1.18. Farklı tip olefin hidrojenasyonunda Wilkinson katalizörünün reaktivite sıralaması

Wilkinson katalizörünün dezavantajı reaksiyon hızının kullanılan çözücüye çok bağımlı olmasıdır. Genelde kullanılan çözücüler metanol, etanol, aseton tetrahidrofuran veya benzendir. Klorlu çözücüler tercih edilmez, çünkü H/Cl değişimi olabilmektedir. Wilkinson katalizörü aktif halde iken hidrojene oldukça reaktif olduğu için popüler bir katalizördür. Fakat aktif form oluşturmak için fosfinlerden birinin ayrılması gerekir ve bu çok verimli değildir. Dolayısıyla katalizörün çoğu reaksiyon süresince kararlı inaktif halde kalmakta ve bu durum reaksiyon mekanizmasının tayininde problem yaratmaktadır. Çünkü diğer reaktiflere göre aktif tür her zaman düşük konsantrasyonda kalmaktadır. Bu reaksiyonun spektroskopik tekniklerle tayinini engeller. Dolayısıyla mekanizmanın büyük çoğunluğu kinetik deneylerle saptanmaktadır.

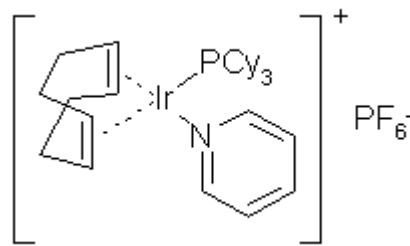
Wilkinson katalizörü ile hidrojenasyonda egemen çevrim, 18 elektronlu dihidrido kompleksini (b) oluşturan 16 elektronlu komplekse, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, H_2 'nin yükseltgen katılmasını kapsar. Fosfin ligandlarının (b)'den ayrılması koordinasyon boşluğu içeren (c) kompleksinin oluşumuyla sonuçlanır ki bundan alken kompleksi (d) ortaya çıkar. (d)'de rodyum üzerindeki hidrojenin koordine alkene aktarılması geçiş halindeki 16 elektronlu alkil kompleksini, (e), verir ve bu, f kompleksini oluşturmak üzere, bir fosfin ligandını üzerine alır ve hidrojenin karbona göçü alkanın indirgen eliminasyonu ile çevrimi yeniden başlatmaya yarayan (a) oluşumuyla sonuçlanır (Şekil 1.19) [3].



Şekil 1.19. Wilkinson katalizörü ile alken hidrojenasyon döngüsü

Osborn ve ark., 1976'da Wilkinson tipi komplekslerden daha etkin olan $[\text{Rh}(\text{dien})\text{L}_n]^+\text{A}^-$ tipi katyonik kompleksleri rapor etmişlerdir [48]. Bu komplekslerin aktiviteleri içerdikleri koordine çözücülere (etanol, aseton veya THF) bağlıdır. Komplekslerde halojenlerin bulunmaması katalitik olarak inaktif kararlı köprülü türlerin oluşmasını da engellemektedir. Bu katyonik Rh kompleksleri ile yapılan, olefinlerin homojen hidrojenasyonunda reaksiyon hızı primer ve sekonder alkoller için iyi sonuçlar vermiştir. Fakat tersiyer veya quaterner yapıdaki daha karmaşık olefinlerin hidrojenasyonunda başarısızdırlar.

1977'de Crabtree çeşitli çözücü sistemleri (koordine olabilen ve/veya olamayan) kullanarak olefin hidrojenasyonunda çok daha reaktif bir katalizör sentezlemiştir [49].



Şekil 1.20. Crabtree katalizörü

Crabtree katalizörü olarak bilinen bu Ir kompleksi (Şekil 1.20) homojen hidrojenasyon katalizörlerinin en aktif olanlarından biri olarak bilinmektedir [50]. Bu katyonik iridyum kompleksi hidrojene oldukça duyarlıdır ve bir çok olefini hidrojenleyebilmektedir. Özellikle sterik engelli olefinlerin hidrojenasyonunda yüksek reaksiyon hızı sağlamaktadır. Osborn'un çalıştığı Rh(I) kompleksinden farklılığı kullanılan çözücüdür. Bu sistem koordine olmayan polar bir çözücü, örneğin diklorometan, kullanmayı gerektirir. Katalizör, esterler ve halojenlere toleranslıdır. Ancak amin, keton, karboksilik asit, alkol ve diğer polar çözücüler bu katalizörün aktifliğini engellemektedir.

1.4. skCO₂'de Çözünebilen Ligand Türleri ve Uygulamaları

skCO₂ homojen katalizde reaksiyon ortamı olarak oldukça çekici özelliklere sahip olmasına karşın aril sübstitüe ligandlar içeren polar komplekslerin, yüklü komplekslerin ve apolar komplekslerin skCO₂ ortamında çözünürlükleri katalizör olarak kullanılmaları için yeterli değildir. Kantitatif testler sonucunda fosfin, porfirin, taç eter, asetilasetonat, ditiyokarbamat, siklopentadienil ve karbonil gibi ligandlar içeren metal komplekslerinin skCO₂'de çözünürlüğünün çok düşük olduğu bulunmuştur. Örneğin diklorobis(trifenilfosfin)nikel(II) kompleksinin skCO₂'deki çözünürlüğü yalnızca 0,01 mM (T=328 K, P=300 atm, ρ=0,83 g/mL) olarak bulunmuştur. Benzer şekilde skCO₂'de RhCl(PPh₃)₃ (Wilkinson katalizörü) çözünürlüğü (T= 318 K, P=300 atm, ρ=0,88 g/mL) 0,02 mM olarak tespit edilmiştir [51].

Bu nedenle geçiş metal komplekslerinin skCO₂ ortamında çözünürlüğünü arttırmak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Uygulanan bu yöntemler genel olarak dört sınıfa ayrılmıştır.

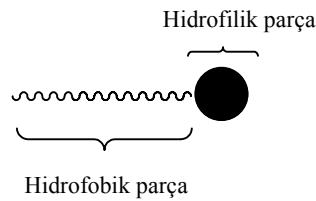
(a) *Aril grupları içeren ligandların alkil veya alkoksi gruplarıyla yerdeğiştirilmesi yöntemi:*

Aril grupları içeren polar, iyonik ve hatta apolar kompleksler skCO₂'de çözünmemektedir. Bu nedenle aril grupları, alkil grupları ile yerdeğiştirilmektedir. PMe₃ ve PEt₃ gibi düşük molekül ağırlığına sahip alkil fosfinler skCO₂'de çözünebilmekte ve hidroformilasyonda aktif katalizörler olarak kullanılmaktadır [52]. Fakat literatürde bu tür ligandlarla yapılan çalışmalar kısıtlıdır. Cole-Hamilton ve ark. PEt₃ gibi trialkilfosfin ligandlarının skCO₂'de çözünen, kolay temin edilen ve ucuz ligandlar olduğunu ve bunların rodyum komplekslerinin 1-hekzen hidroformilasyonunda (rodyum katalizli) etkin olduğunu rapor etmişlerdir [53,54].

(b) İkincil çözücü (metanol, aseton v.b.) veya yüzey aktif madde (surfaktant) katılması yöntemi:

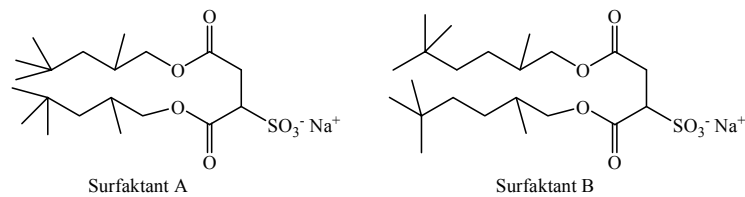
skCO₂'de katalizörlerin çözünürlüğünü arttırmak için ortama ikincil çözücüler ilave edilir. Polar çözücülerin eklenmesi ile polar bileşiklerin skCO₂'deki çözünürlükleri artar. Örneğin skCO₂'de çözünmesi güç olan geçiş metal komplekslerinin çözünürlüğü %5-10 metanol ilavesi ile arttırılabilmektedir [17,23].

Misel oluşturan yüzey aktif maddelerin ve hidrofilik bileşiklerin kullanılması da skCO₂'de katalizörlerin çözünürlüklerini arttırmaktadır [55]. Yüzey aktif maddeler farklı karakterde iki parça içeren moleküllerdir. Bir parçaları hidrofilik, diğeri ise hidrofobiktir (Şekil 1.21).



Şekil 1.21. Yüzey aktif maddelerin genel yapısı

Yüzey aktif maddelerin hidrofilik ve hidrofobik grupları çeşitlidir. Hidrokarbon, florokarbon ve silikon zincirleri yaygın olan hidrofobik gruplardır. skCO₂'deki çözünürlüğü arttırmak için kullanılan yüzey aktif maddeler, polar hidrofilik baş ve siloksan veya florlanmış gruplar gibi CO₂-seven zincirler içerirler. Sodyum bis-2-etil-1-hekzil sülfosüksinatdan (AOT) türeyen yüzey aktif maddelere (Şekil 1.22) dallanmış zincirlerin eklenmesiyle skCO₂'deki çözünürlükleri arttırılmaktadır.



Şekil 1.22. skCO₂'de çözünebilir yüzey aktif maddeler

Yüzey aktif maddeler sulu iki fazlı katalizde alkenlerin hidrojenasyon ve hidroformilasyon reaksiyonlarında uzun yıllardır kullanılan maddelerdir. Farklı yüzey aktif maddelerin ortama ilave edilmesiyle doymamış aminoasit türevlerinin Rh(I) katalizli hidrojenasyonu bu çalışmalara örnek olarak verilebilir [56-58].

(c) Karşıt iyon ilavesi yöntemi:

Geçiş metal komplekslerine BARF (tetrakis(3,5-bis(triflorometil))fenil borat) veya CF_3SO_3^- gibi karşıt iyonların eklenmesiyle skCO_2 'deki çözünürlükleri arttırılmaktadır. skCO_2 'de BARF karşıt iyonu içeren katyonik rodyum komplekslerinin çözünürlüğü 350 atm basınçta ve 313 K sıcaklıkta 0,03 mM olarak belirtilmiştir [51]. Burk ve ark. BARF ve CF_3SO_3^- karşıt iyonlarını içeren katyonik rodyum komplekslerini α -enamitlerin asimetric hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. Çalışmada karşıt iyon içeren katalizörün skCO_2 'de çözündüğü ve geleneksel organik çözücülerde elde edilen sonuçlara benzer enantiyo-seçicilik olduğu bildirilmiştir [59].

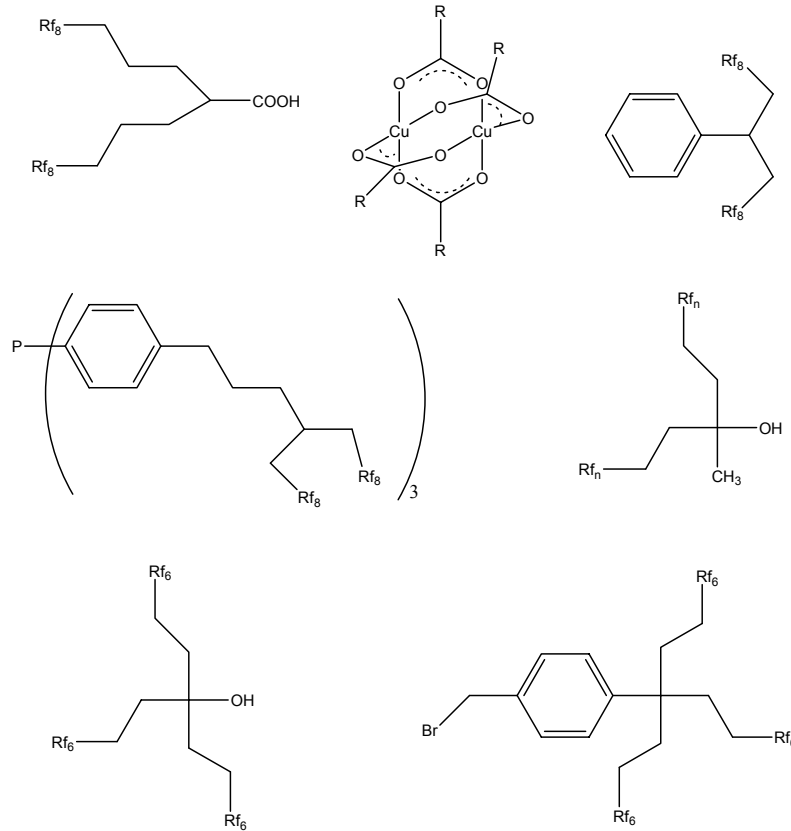
(d) Ligandların perflorlu zincirlerle modifiye edilmesi yöntemi:

CO_2 -seven perflorlu alkil, floroeter gibi perflorlu grupların, $[(\text{CH}_2)_x(\text{CF}_2)_y\text{CF}_3]$, ligandlara eklenmesi ile metal komplekslerinin skCO_2 'deki çözünürlükleri arttırılır. skCO_2 'de en iyi çözünürlüğün bu tür ligandlar varlığında gerçekleştiği tespit edilmiştir. 1991'de Laintz ve ark. $\text{Cu}(\text{hfacac})_2$ 'nin (hfacac= hekzaflorluasetilasetonat), $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 'den 200 kez daha çözünür olduğunu tespit etmiştir [60]. Daha sonraki yıllarda Jessop ve ark., aril halkalarına tutturulmuş florueter ve silikon gruplarının süperkritik ortamda çözünürlüğü arttırdığını göstermiştir [61].

Süperkritik ortamda yapılan çeşitli kataliz reaksiyonlarında bu yöntemler kullanılarak sentezlenen geçiş metal komplekslerinin çözünürlükleri arttırılmakta ve katalizör olarak etkin hale getirilmektedir.

1.4.1. Perflorlualkil ligandları ve uygulamaları

Perflorlu yapılar $(CH_2)_mRf_n$ olarak formülü ile ifade edilir. Rf_n segmentlerinin en az altı karbon (Rf_6) içermesi gerekir. Metilen gruplarının sayısı değiştirildiğinde aktif merkezin Lewis asitliği veya bazlığı ayarlanabilir. CH_2 gruplarının sayısının fazla olması bileşiğin flor içermeyen türlerine benzer özellikler taşımasını sağlar. CH_2 gruplarını az olması ise Lewis bazlığının azalmasını (veya Lewis asitliğinin artmasını) sağlar. Perflorlu alkil gruplarından aktif merkezi izole etmek için araya metil grupları dışında fenil veya heteroatomlar da bağlanabilmektedir. Literatürde yer alan bazı perflorlu alkil grupları içeren bileşiklere örnekler Şekil 1.23’de verilmiştir [10].



Şekil 1.23. Perflorlu alkil grupları içeren ligand türleri

Flor tüm elementler arasında en elektronegatif olan atomdur. Yüksek iyonizasyon potansiyeli ve düşük polarizebiliteye sahiptir [62,63]. Flor atomu

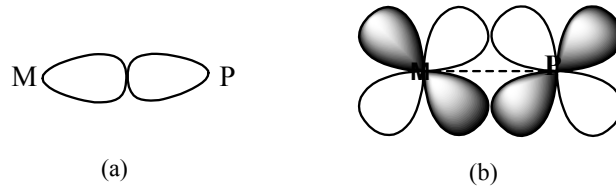
hidrojen atomundan daha büyüktür (van der Waals yarıçapı $F=1,47 \text{ \AA}$, $H=1,20 \text{ \AA}$) [64]. Orbitallerinin üstüste çakışması nedeniyle C-F bağı organik kimyadaki en kararlı tek bağıdır (C-H bağı= 425 kJmol^{-1} , C-F bağı= 485 kJmol^{-1}). Bu nedenle florlu karbon atomları termal ve kimyasal olarak oldukça karardır. Ayrıca flor atomlarının elektron yoğunluğu flor zincirlerinin reaktiflerden korunmasını sağlar [65]. Florlu karbonlar aynı zamanda biyolojik olarak inerttir.

Flor atomunun düşük polarizabilitesi, flor zincirleri ve florokarbon sıvıları arasında zayıf van der Waals etkileşimlerine neden olur [63,65,66]. Florokarbonlarının birçok özelliklerinden (düşük yüzey gerilimi, düşük dielektrik sabiti, yüksek buhar basıncı ve yüksek gaz çözünürlüğü) bu zayıf molekül içi etkileşimler sorumludur [65]. Florokarbonlar kimyasal olarak inert, yüksek termal kararlılıkta, düşük toksisiteye sahip yapılarıdır. Kuvvetli C-F bağları florokarbonların doğal bozunmalara karşı dirençli olmalarına neden olur. Bazı florokarbonların atmosferik ömrünün 2000 yılın üzerinde olduğu tahmin edilmektedir.

1.4.1.1. P-donör atomu içeren perflorlualkil ligandları ve uygulamaları

Fosfin ligandları PR_3 , fosfitler ise $P(OR)_3$ (R= alkil, aril, H, halide v.b.), genel formülüyle gösterilirler. Bunlar fosfor atomları üzerindeki ortaklaşmamış elektron çiftlerini geçiş metallerine verebilen nötral yapıda ligandlardır.

Trialkilfosfin ligandlarında fosfor atomu, metal-ligand bağ eksenine göre π simetrisinde d orbitallerine sahiptir. Yüksek enerjili ve boş olan bu d orbitalleri ile metalin uygun simetrideki d orbitalleri arasında π etkileşimi olabilir. Fosforun π simetrisindeki d orbitalleri, boş olması ve yüksek enerjili olmaları bakımından karbonmonoksitin bağına karşı π^* molekül orbitallerine benzemektedir. Metal-fosfor bağlanması Şekil 1.24'de verilen basit MO gösterilişi ile açıklanabilmektedir .

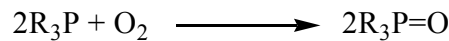


Şekil 1.24. Metal-fosfor bağı oluşumunun MO ile gösterilişi a) σ b) π etkileşimi

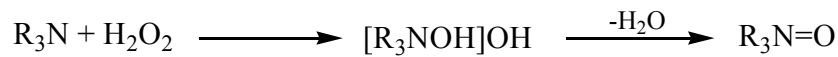
Şekil 1.24’de görüldüğü gibi, fosforun dolu sp^3 hibrit orbitali ile metalin uygun simetrideki boş orbitali arasında σ etkileşimi olmaktadır. Bu etkileşimde fosfordan metale elektron aktarılmaktadır. Fosforun metal-ligand bağı eksenine göre π simetrisindeki boş d orbitalleri ile metalin uygun simetrideki dolu d orbitalleri arasında π etkileşimi ile elektronlar metalden liganda akar. Bu geri bağlanma sayesinde metal-ligand bağı kuvvetlenmektedir.

Alkil fosfinler σ -donör özellikleri nedeniyle kuvvetli bazik karakterdedirler. Organofosfitler ise kuvvetli π - akseptördür ve elektron zengini geçiş metalleriyle kararlı kompleksler oluştururlar. Fosfitlerin özellikle düşük değerlikli metallere kuvvetli bağlanma yapması π -geri bağlanması ile açıklanabilir.

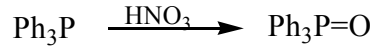
Fosfin oksitler fosfor ile oksijen arasında çift bağı oluşması nedeniyle, amin oksitlerden daha kararlı bileşiklerdir. Bu nedenle fosfinler havada fosfin oksitlere dönüştükleri halde aminler dönüşmezler.



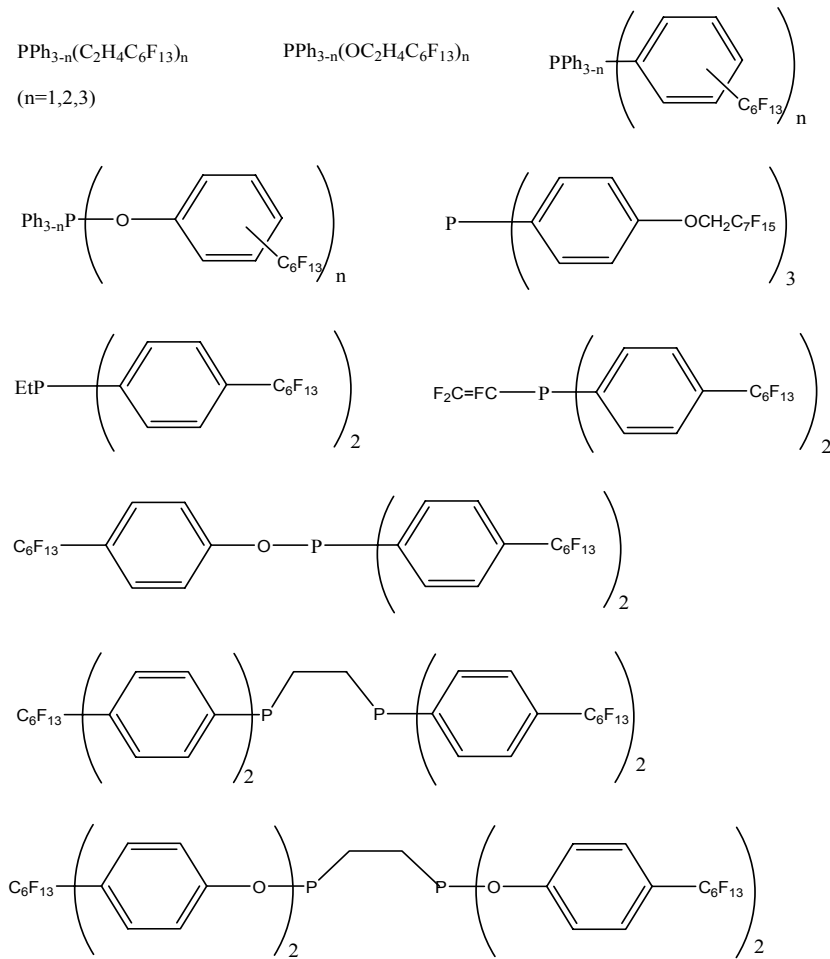
Aminlerin, amin oksitlere dönüşebilmesi için hidrojen peroksit gibi bir yükseltgene gerek vardır.



Triarilfosfinler, trialkilfosfinlerden daha kararlı bileşiklerdir. Bunun nedeni, fosfor üzerindeki elektron yoğunluğunun π etkileşimiyle aromatik halkalara yayılmasıdır [34]. Örneğin trifenilfosfini, fosfin oksit haline dönüştürmek için bir yükseltgene gerek vardır.



Perflorlu alkil ve perflorlu aril türevi yapıların fosfor atomu vericisi ile ligand olarak kullanımı ve uygun metallere bağlanarak, polimerizasyon, hidrojenasyon, hidroformilasyon, oksidasyon ve hidroborasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanımı oldukça yaygındır. Kuvvetli elektronegatif özelliğinden dolayı florlu ligand sistemlerinde önemli nokta fosfor atomunun donör/akseptör özelliğini etkilememesi için florlu grup ile fosfor arasına izolatör görevi yapabilecek aril ve/veya alkil gruplarının bağlanmasının gerekliliğidir. Aksi durumda fosforun metale bağlanması ve katalizör olarak etkinliği gerçekleşmemekte veya çok zayıf olmaktadır. Homojen katalizlemede en yaygın kullanılan perflorlu fosfin ve fosfit ligandları Şekil 1.25’de verilmiştir.

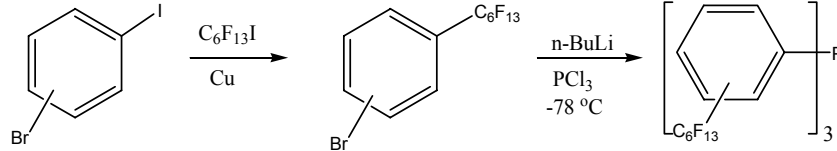


Şekil 1.25. Perflorlu alkil süstitüe fosfor(III) ligandları

Florlu grupların organik moleküllere bağlanmasında kullanılan genel yöntem, perflorlu iyodürlerin halojenürlü fenollere radikalik katılma reaksiyonları ile yapılmaktadır. Reaksiyon genelde, ısıtma, ışık, Ni, Cu, Mg, Ti ve Zn gibi metaller yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Florlu iki fazlı ve $scCO_2$ 'de kullanmak üzere perflorlualkil ve perflorluaril fosfinlerin sentezi üzerine Hope ve ark. [67], Monflier ve ark. [68], Horvath ve ark. [69], Leitner ve ark. [70], van Koten ve ark. [71], Betzeimer ve Knochel [72] ve Gladys's'nin [73] çalışmaları mevcuttur. Perflorlualkillenmiş fosfin ve fosfit sentezinde genel olarak iki yöntem kullanılmaktadır.

I.Yöntem: Perflorlualkillenmiş fosfin ve fosfitlerin sentezinde en sık kullanılan yöntem alkil/aril bromür veya iyodür türü başlangıç maddelerinin perflorlualkil iyodürlerle nükleofilik süstitüsyonudur. Bu konuda yapılan çalışmalarda aynı yöntem esas alınarak çeşitli modifikasyonlar uygulanmaktadır.

Perflorlualkillenmiş arilfosfinlerin sentezinde Hope ve ark. Şekil 1.26'da gösterilen yöntemi uygulamışlardır [67].



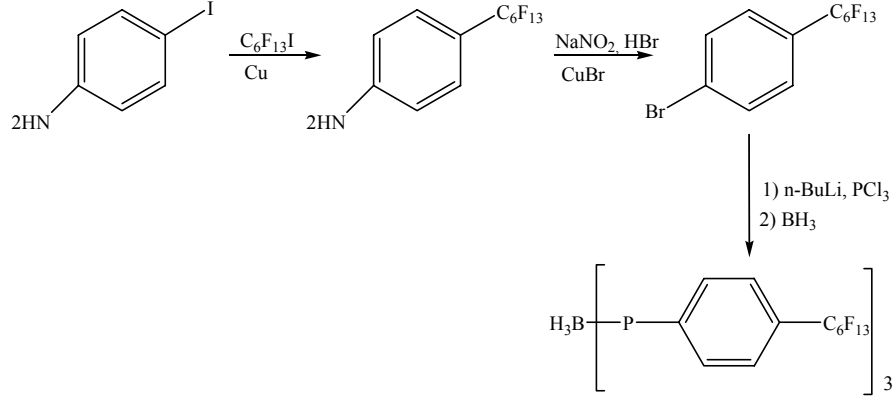
Şekil 1.26. Hope ve ark. fosfin sentez yöntemi

Yöntemde ilk basamak perflorlualkil iyodür bileşiğinin aromatik halkaya nükleofilik süstitüsyonunu içermektedir. Bu basamak bakır metali katalizinde gerçekleşmektedir. Elde edilen perflorluaril bromür bileşiğine n-bütül lityum varlığında PCl_3 eklenerek fosfin bileşiği sentezlenmiştir.

Hope ve ark., sentezledikleri bu tris(4-heptadekafloorooktilfenil)fosfin ligandını florlu iki fazlı sistemde paladyum katalizli Stille ve Suzuki eşleşme reaksiyonlarında başarıyla kullanmışlardır. Aynı zamanda 1,2-bis(diklorofosfino)etan veya dietilfosforamiddiklorür gibi fosfor-klorür

reaktifleriyle PCl_3 'ün yerdeğiştirmesiyle perflorlualkillenmiş aril fosfinlerin hazırlanmasında bu yöntemin uygun olduğunu belirtmişlerdir.

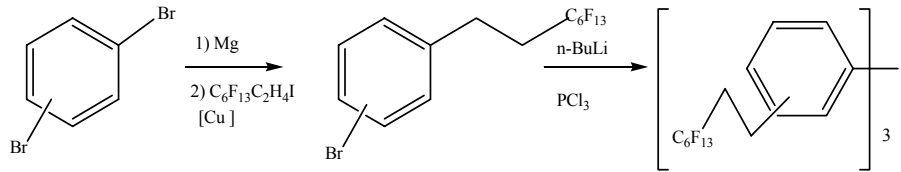
Knochel ve ark., perflorlualkillenmiş trifenilfosfinlerin sentezinde Şekil 1.27'de verilen yöntemi kullanmışlardır [72].



Şekil 1.27. Knochel ve ark. fosfin sentez yöntemi

Sentezde ilk basamakda bakır metali katalizi ile perflorlualkil iyodür bileşiğinin anilin halkasına nükleofilik sübtitüsyonu gerçekteşmektedir. İkinci basamakta bileşiğ NaNO₂/HBr ile amin ucundan önce diazonyum tuzuna dönüştürölmekte, daha sonra ise CuBr ile yapıya halojen katılmaktadır.

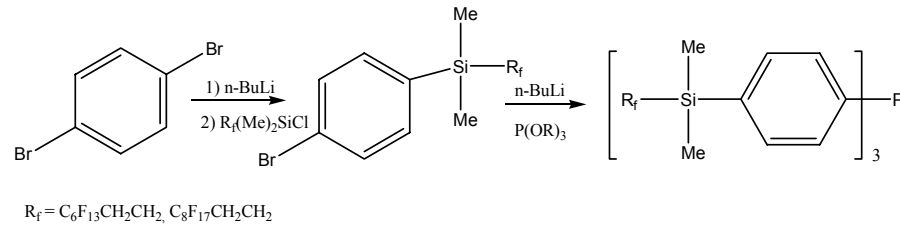
Etilen bağlı perflorlualkillenmiş arilfosfinlerin sentezinde Leitner ve ark. uyguladıkları yöntem Şekil 1.28'de verilmiştir [70].



Şekil 1.28. Leitner ve ark. fosfin sentez yöntemi

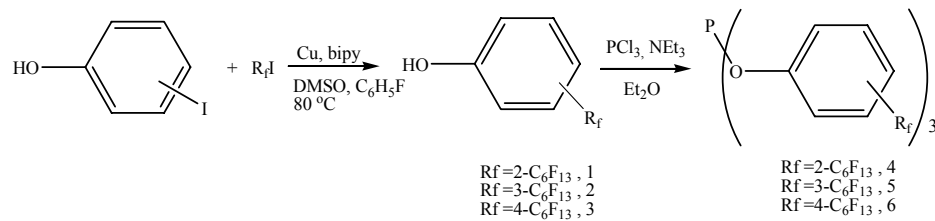
Bu reaksiyonda ilk basamakta Grignard bileşiği oluşturularak bunun perflorlualkil iyodür ile nükleofilik katılma reaksiyonu gerçekteşmektedir. Sonuç ürün fosfin bileşiği ise n-bütül lityum varlığında PCl₃ reaktifi ile elde edilmektedir.

Perfluoralkillenmiş arilfosfinlerin sentezinde van Koten'in uyguladığı yöntem Şekil 1.29'da verilmiştir [71].



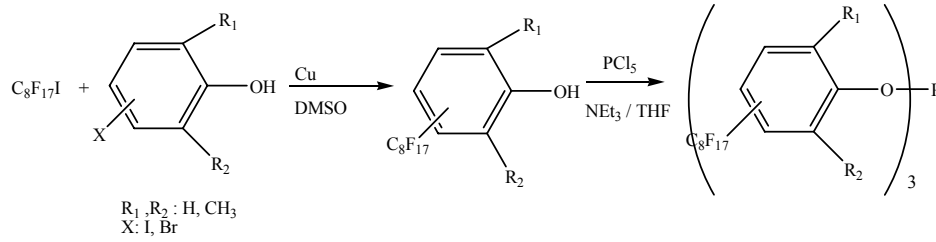
Şekil 1.29. van Koten fosfin sentez yöntemi

Fosfin bileşiklerinin dezavantajı sentezinin hassas olması ve oksijene fazla duyarlı olmalarıdır. Fosfinlerin yerine oksijene duyarlılığı daha az olan fosfitlerin, $P(OPh)_3$, kullanımı üzerine de çalışmalar vardır. Hope ve ark. bir seri orto, meta ve para-süstitüe triarilfosfit (Şekil 1.30) sentezleyerek bu ligandların metal komplekslerinin spektroskopik özelliklerini ve yapılarını araştırmışlardır [74].



Şekil 1.30. Hope ve ark. fosfit sentez yöntemi

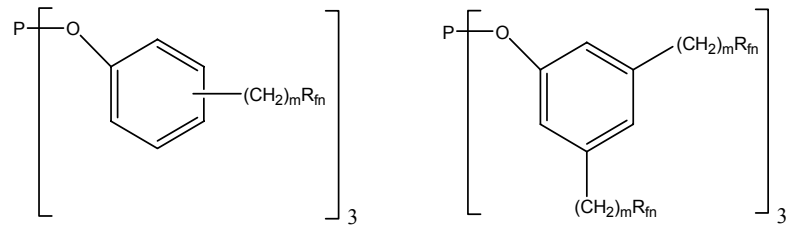
Mathivet ve Monflier'in grubu tris(perfluoroalkilfenil)fosfit ligandları sentezleyerek bu bileşiklerin kararlılık ve çözünürlüklerini rapor etmişlerdir (Şekil 1.31) [75].



Şekil 1.31. Mathivet ve ark. fosfit sentez yöntemi

II. yöntem: Fosfin ve fosfit ligandlarının sentezinde kullanılan diğer bir yöntem ise benzaldehit, fitalaldehit v.b. bileşiklerin S_N2 mekanizmasıyla sentezlenen florlu fosfonyum tuzlarıyla, $[Ph_3PCH_2CH_2R_{fn}]^+I^-$ ($n=6,8,10$), Wittig reaksiyonu sonucu elde edilmesidir.

Florlu fosfonyum tuzlarının sentezi reaksiyonda ilk aşamadır [76]. Sentezlenen bu tuzun uygun aldehitlerle reaksiyona sokulmasıyla bir veya iki perflorlu uzantıya sahip aromatik ligandların fosfin ve fosfit türevleri sentezlenebilmektedir. Gladysz ve ark. tarafından bu yöntemle sentezlenen ligandlar Şekil 1.32’de verilmiştir [77].

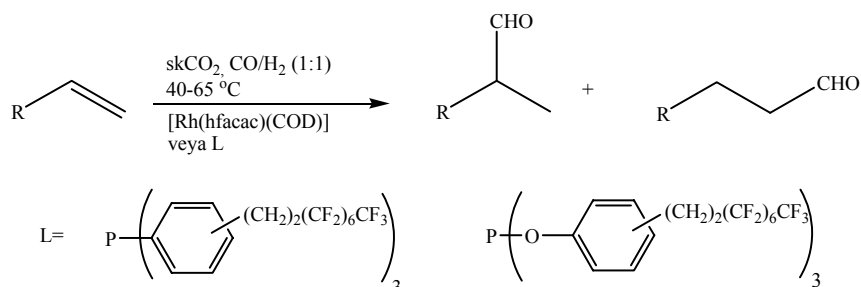


Şekil 1.32. Gladysz ve ark. tarafından sentezlenen fosfit bileşikler

Yukarıda sözü edilen yöntemlerle sentezlenen ligandlar uygun metallere (Rh, Co v.b.) bağlanarak organometalik katalizörler elde edilmektedir. $[Rh(CO)_2(\mu-Cl)]_2$ ve $[Rh(COD)(\mu-Cl)]_2$ (COD=1,5-siklooktadien) gibi öncü katalizörlerin ligandlarla klasik yer değiştirme tepkimesiyle Wilkinson tipi, $[RhL_3Cl]$, nötral katalizörlerin sentezi yapılabilmektedir.

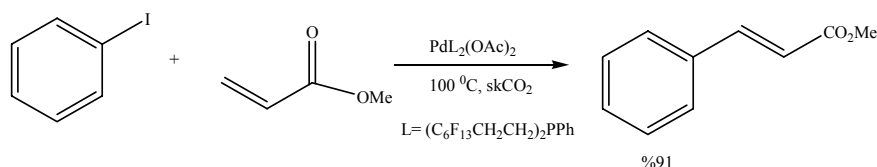
Fosfin ve fosfit ligandları organometalik kimyada homojen hidrojenasyon uygulamalarında oldukça yaygın kullanıma sahiptir. Leitner ve ark.

$-(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$ gruplarını fosfin ve fosfit ligandlarına bağlayarak $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{hfacac})]$ öncü katalizörü ile 1-oktenin hidroformilasyon tepkimelerinde kullanmışlardır [78].



Çalışmada skCO_2 'de reaksiyon hızı ve seçiciliğin klasik katalizörlere ve organik çözücülere göre daha fazla olduğu bildirilmiştir.

Carrol ve Holmes, skCO_2 'de perflorlu fosfin paladyum(II) kompleksinin karbon-karbon bağ oluşumunda (Heck, Suzuki and Sonogashari tepkimelerinde) katalizör olarak etkin olduğunu rapor etmişlerdir [30].



Tumas ve ark., BARF (veya CF_3SO_3^-) karşıt iyonu ile Et-DuPHOS ligandı içeren kationik rodyum komplekslerini kullanarak α -enamidlerin asimetrik hidrojenasyonlarını çalışmışlar ve yüksek enantiyo seçicilik gözlendiğini rapor etmişlerdir [59].

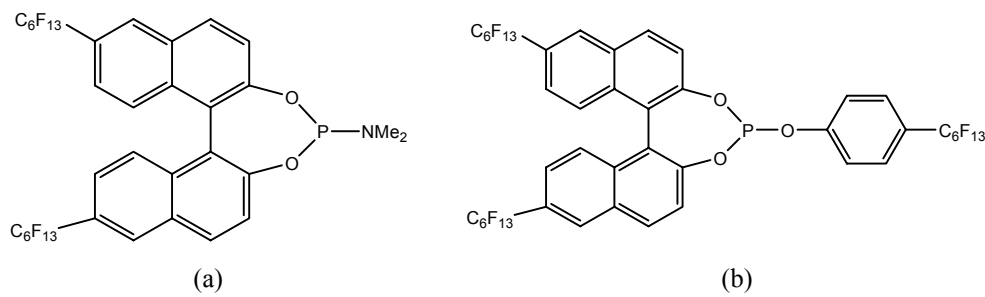
Palo ve Erkey, triflorometil süstitüe edilmiş aril fosfinlerle rodyum katalizörünün, *trans*- $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3)_2$, skCO_2 'de klasik metal-trifenil fosfin katalizörlerinden iki kat daha fazla çözündüğünü tespit etmiş ve 1-okten hidroformilasyonunda hiç izomerizasyon ve hidrojenasyon ürünü elde etmeden başarıyla kullanmışlardır [79].

Xiao ve ark., difosfin ligandlarının skCO_2 'de çözünürlük sıralamasının $\text{H}_8\text{-BINAP} > \text{TolBINAP} \approx \text{BINAP}$ şeklinde sıralandığını ve skCO_2 'de kiral $\text{H}_8\text{-}$

BINAP-Ru(II) katalizörünün etkinliğini incelemişlerdir. H₈-BINAP-Ru(II) kompleksinin tıglik asitin 2-metilbütanoik asite asimetric hidrojenasyonunda (P_{H2}=30 bar) skCO₂ ortamında %81, metanolde %82 seçicilik sağladığını bildirmişlerdir. Çalışmada ortama (sk), ikincil çözücü olarak florlu alkol ilave edildiğinde seçiciliğin %89'a çıkarıldığı bildirilmiştir [17].

Zhao ve ark., sinmaldehitin (CAL) hidrojenasyonunda %53 sinmalalkol oluşumunu (T=50 °C, 16 mPa skCO₂) rapor etmişlerdir [80].

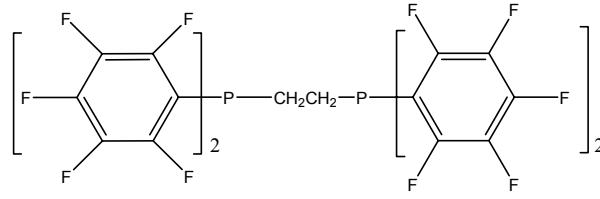
Hope ve ark., kiral perflorlualkillenmiş tek dişli fosfor(III) ligandlar (Şekil 1.33) içeren Rh komplekslerinin dimetil-2-metilensuksinatın asimetric hidrojenasyonundaki etkinliklerini incelemişlerdir.



Şekil 1.33. a) Perflorlualkillenmiş fosforamidit ligandı b) Perflorlualkillenmiş tris-fosfit ligandı

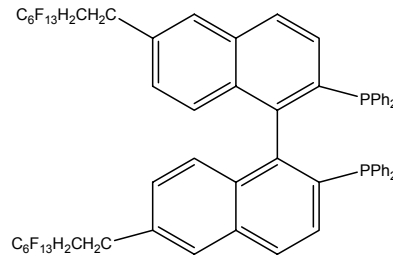
Çalışmada skCO₂'de BARF karşıt iyonuna sahip tris-fosfit türevi ligandlarda enantiyo seçiciliğin %65, hekzan ortamında fosforamidit ligandlarında ise %92 olarak olduğu bildirilmiştir [81].

Arai ve ark., Ph₂PC₆F₅, PhP(C₆F₅)₂, P(C₆F₅)₃ ve iki dişli fosfin (C₆F₅)₂P(CH₂)₂(C₆F₅)₂ ligandları içeren Ru komplekslerinin skCO₂ ve organik çözücülerde homojen sinmaldehit (CAL) hidrojenasyonunda etkinliklerini incelemişlerdir. Organik çözücülere göre skCO₂'deki hidrojenasyonun daha etkin ve hızlı olduğunu bildirmişlerdir. Çalışmada 10 mPa skCO₂'de florlu fosfin-Ru kompleksleri ile trifenilfosfin-Ru kompleksleri kıyaslanmış ve florlu fosfinlerin CAL hidrojenasyonunda daha etkin oldukları rapor edilmiştir. Florlu fosfinlerden 1,2-bis[bis(pentaflorofenilfosfin)etan ligandının (Şekil 1.34) aktivitesinin en yüksek olduğu belirtilmiştir [82]. Grup aynı ligandları paladyum metali ile Heck-Coupling tepkimelerinde başarıyla kullanmıştır.



Şekil 1.34. 1,2-bis[bis(pentafluorofenilfosfin)etan ligandı

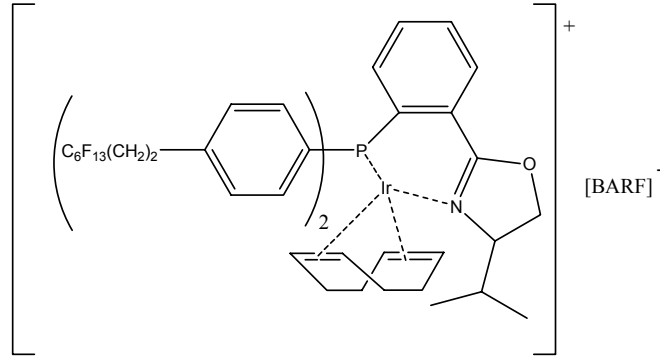
Hu ve ark., perflorualkillenmiş BINAP ligandının (Şekil 1.35) Ru kompleksinin dimetilitakonatin hidrojenasyonunda katalizör olarak etkinliğini incelemişlerdir.



Şekil 1.35. Perflorualkillenmiş BINAP ligandı

Çalışmada metanol ortamında katalizörün oldukça etkin olduğu, fakat skCO_2 'de aktivite ve seçiciliğin düşük olduğunu rapor edilmiştir. Metanolde 22 °C'de 15 dakikada %100 dönüşüm ve %96 seçicilik olmasına karşın, skCO_2 'de 80 °C'de 3 saatte %19 dönüşüm ve %56 seçicilik olduğu belirtilmiştir [83].

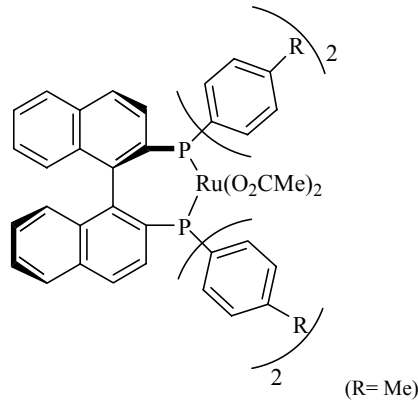
Kaintz ve ark., perflorlufosfinodihidrooksazol ligandının katyonik iridyum(I) kompleksinin (Şekil 1.36) *N*-(1-feniletidene)anilinin hidrojenasyonunda etkinliğini test etmişlerdir.



Şekil 1.36. Perflorlu fosfinodihidrooksazol ligandı

Çalışmada PF_6 ve BPh_4 anyonlarını içeren iridyum komplekslerinin skCO_2 'de enantiyo seçiciliklerinin diklorometan çözücüsündekinden daha düşük olduğu belirtilmiştir. Fakat skCO_2 'de tetrakis[3,5-bis(triflorometil)fenil]borat (BARF) anyonu içeren iridyum komplekslerinin %90'dan fazla enantiyo seçici olduğu bildirilmiştir [33]

Jessop ve ark., farklı çözücü sistemlerinde $\text{Ru}(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{tolBINAP})$ katalizörü (Şekil 1.37) ile atropik asitin hidrojenasyonunu incelemiştir.



Şekil 1.37. $\text{Ru}(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{tolBINAP})$ katalizörü

Çalışmada skCO_2 'e ikincil çözücü olarak metanol ilave edildiğinde %88 enantiyoseçicilik elde edilmiştir ($40\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=100\text{ bar}$, $P_1=300\text{ bar}$). Metanol ortamında $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de %94, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de %97 olduğu rapor edilmiştir [84].

Dong ve Erkey, Ru -BINAP ve $(\text{Ru}-[p\text{-OCF}_3\text{-BINAP}])$ komplekslerini sentezlemiş ve metanolde tiglik asit hidrojenasyonunda katalizör olarak

kullanmışlardır. Düşük hidrojen basıncında her iki katalizörün seçiciliğinin aynı olduğunu, fakat yüksek hidrojen basıncında (Ru-[*p*-OCF₃]-BINAP]) katalizörünün aktivitesinin daha düşük, enantiyoseçiciliğinin ise daha yüksek olduğunu ve skCO₂'e ikincil çözücü (metanol) eklendiğinde enantiyoseçiciliğin arttığını belirtmişlerdir. Geleneksel Ru-BINAP katalizörüne göre (Ru-[*p*-OCF₃]-BINAP]) katalizörünün reaksiyon hız sabitinin düşük olmasının -OCF₃ gruplarının elektron çekici karakterinden kaynaklandığını bildirmişlerdir [85].

Berthod ve ark., yeni (R,S)-4,4' ve 5,5'-perflorlualkil BINAP ligandlarını sentezlemiş ve bunların Ru komplekslerinin homojen hidrojenasyon tepkimelerinde etkinliğini araştırmışlardır. Çalışmada skCO₂'de metil-2-asetamidoakrilatın hidrojenasyonu örnek reaksiyon olarak alınmıştır. skCO₂'de metil-2-asetamidoakrilatın hidrojenasyonunda dönüşüm gözlenmemiştir (P_{H2}=20 Bar, T=50 °C, P_T=200 Bar, 5 saat). Bunun nedeni sentezlenen perflorlu BINAP'ın skCO₂ de tamamen çözünmemesidir. Bu nedenle reaksiyon ortamına ikinci çözücü olarak 1,1,1,3,3,3-hekzafloro-2-propanol ve triflorotoluen ilave edilmiş ve BINAP ve perflorlu-BINAP'ın ortamda çözündüğünü gözlenmiştir. Çözücü ilavesinden sonra dönüşümün %100 ve seçiciliğin %65-75 olduğu belirtilmiştir [86].

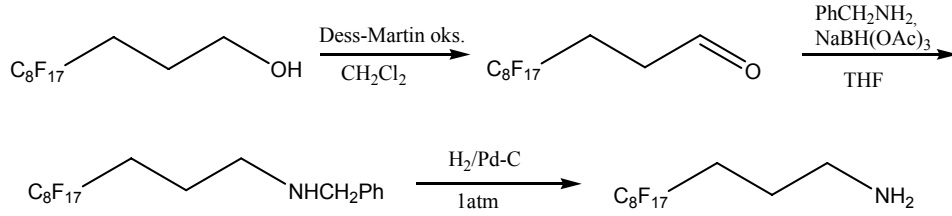
1.4.1.2. N-donör atomu içeren perflorlualkil ligandları ve uygulamaları

Azot donör atomuna sahip aminler ve piridin gibi ligandlar koordinasyon kimyası ve katalizde kullanılan en eski ligandlardır. Bakır-piridin kompleksleri fosfinlerden daha önce hidrojenasyon katalizörü olarak kullanılmıştır [87]. sp³ hibritleşmiş azot atomu içeren aminlerin ligand karakteri fosfinlere benzemektedir. Fosfinlerle kıyaslandığında bunlar sert σ-donördür ve yüksek değerlikli metallere (Pd ve Pt) kararlı kompleksler oluşturabilirler.

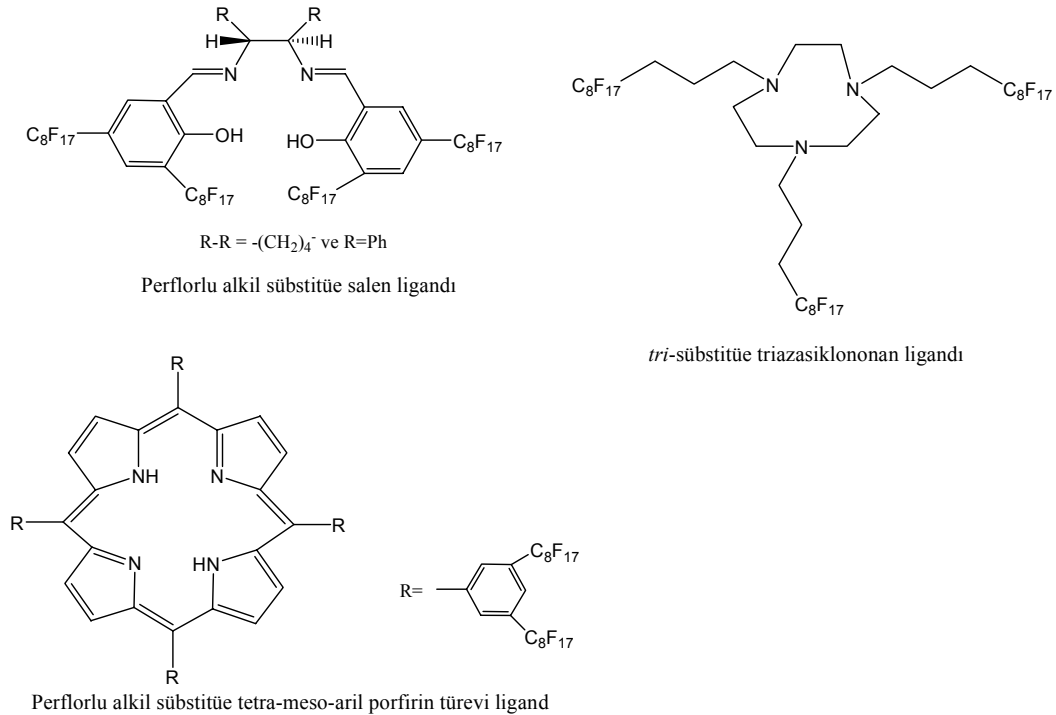
Azot donör atomlu ligandlar, özellikle piridin ve imidazol ligandları, fosfinlerden daha karardır. Fosfinlerin aksine piridin türevleri oksitlenmeye ve bozunmaya dayanıklıdır.

Yapısında N- donör atomu içeren piridin, etilen diamin, quinolin gibi maddelerle modifiye Pd kompleksleri hidrojenasyon tepkimelerinde kullanılan

Gladysz ve ark., perflorlu azot ligandları sentezinde, perflorlu alkollerin aldehitlere yükseltgenip uygun aminlere bağlanması (aldol kondenzasyonu) yöntemini kullanmışlardır [91].



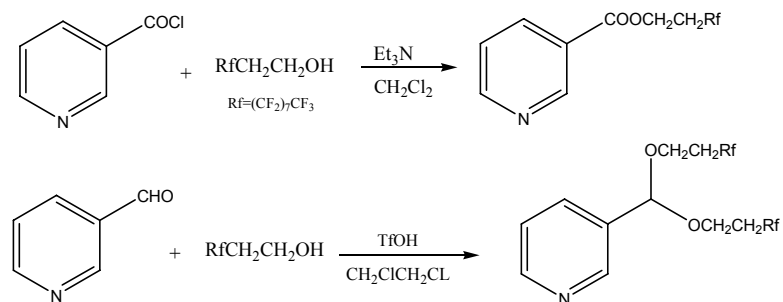
Literatürde çeşitli yöntemlerle sentezlenen makrosiklik yapıda perflorlu alkil süstitüe tetra-meso-aril porfirin türevi, tri-süstitüe perflorlutriazasiklononan ve perflorlualkil süstitüe salen türü ligandların (Şekil 1.39) metal komplekslerinin floru iki fazlı sistemlerde çeşitli alkenlerin epoksidasyon reaksiyonlarında kullanımına da yer verilmiştir [92].



Şekil 1.39. Perflorlualkillenmiş makrosiklik yapılar

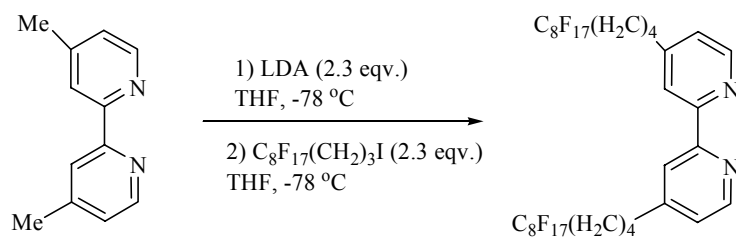
Bu tez çalışmasında sentezlenen **pfpy** ligandının sentez yönteminde literatürde ilk olarak Takahiro ve ark. tarafından önerilen yöntem kullanılmıştır

[93]. Grup perflorlu alkilenmiş piridin türevi bu ligandların Pd(II) komplekslerini kullanarak florlu iki fazlı sistemde çeşitli alkollerin oksidasyonundaki etkinliklerini incelemiştir. Bu çalışmada kullanılan ligandların sentezine ait deneysel yöntem Şekil 1.40'da verilmiştir.

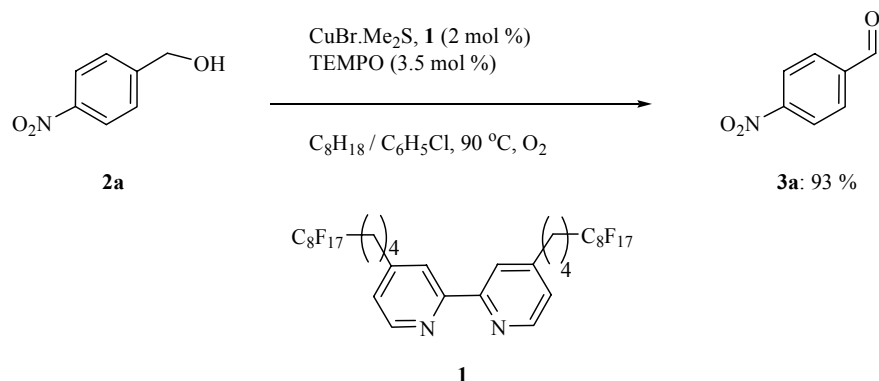


Şekil 1.40. Perflorlu alkilenmiş piridin türevi ligand sentezi

Knochel ve ark., florlu iki fazlı sistemde kullanılmak üzere perflorlu bipiridin türevi ligandlar sentezleyerek bunların primer, sekonder, allilik ve benzilik alkollerin bakır(I) katalizli oksidasyonunda etkinliğini incelemiştir (Şekil 1.41). Çalışmada süstitüe sikloheksanollerin oksidasyonunda (Şekil 1.42) yüksek kimyasal seçicilik olduğu rapor edilmiştir [94].

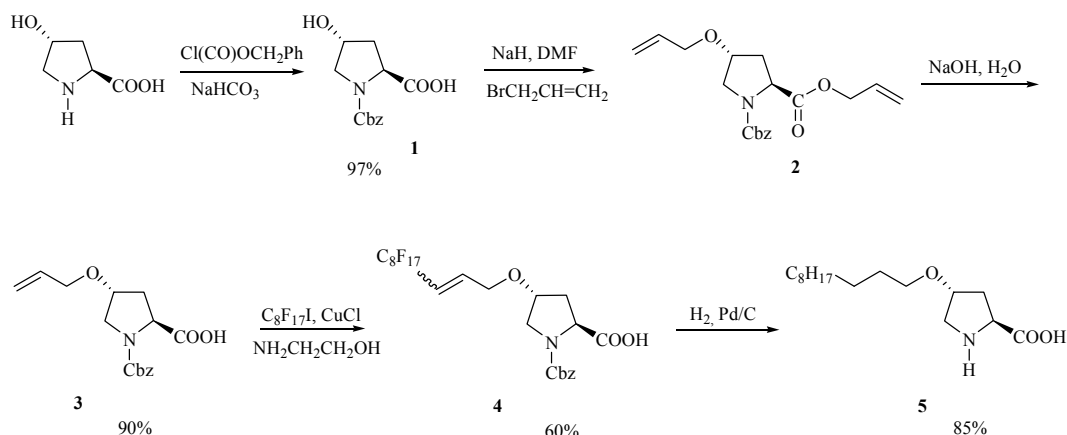


Şekil 1.41. Perflorlu bipiridin türevi ligand sentezi



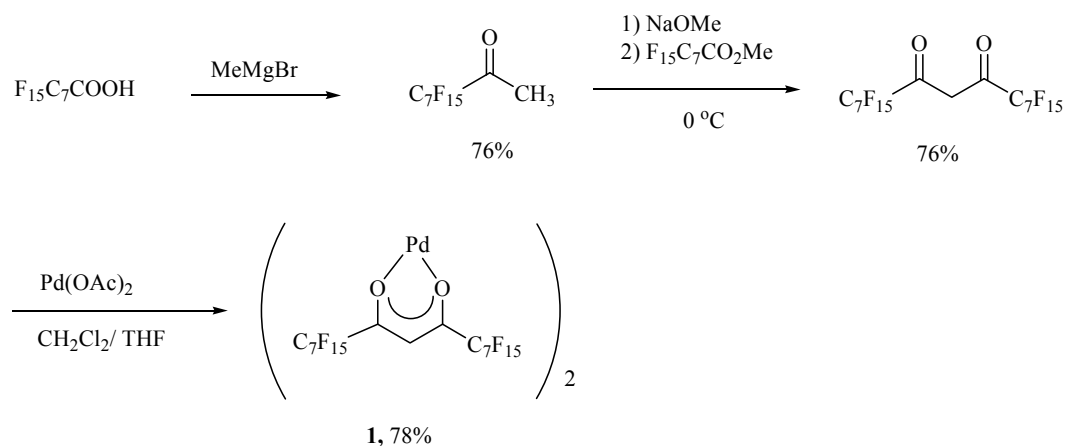
Şekil 1.42. Sübtitüe sikloheksanollerin oksidasyonu

Literatürde ilk perflorlu pirolin türevi ligand Fache ve Piva tarafından *trans*-hidroksi-L-pirolin başlangıç maddesinden çıkılarak sentezlenmiş (Şekil 1.43) ve Cu(I) katalizli aldolizasyon reaksiyonunda etkin katalizör olarak kullanmışlardır [95].

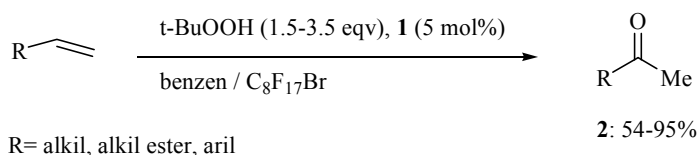


Şekil 1.43. Fache ve Piva perflorlu pirolin türevi ligand sentezi

Hidrokarbon bileşiklerinin oksidasyonunda azamakrosiklik bileşiklerin geçiş metal kompleksleri, katalizör olarak kullanılmaktadır. Pozzi ve ark., florokarbon çözücülerinde çözünebilir florlu azomakrosiklik ligandların (Şekil 1.44) bakır komplekslerini florlu iki fazlı sistemlerde oksidasyon katalizörü olarak kullanmışlardır [96].

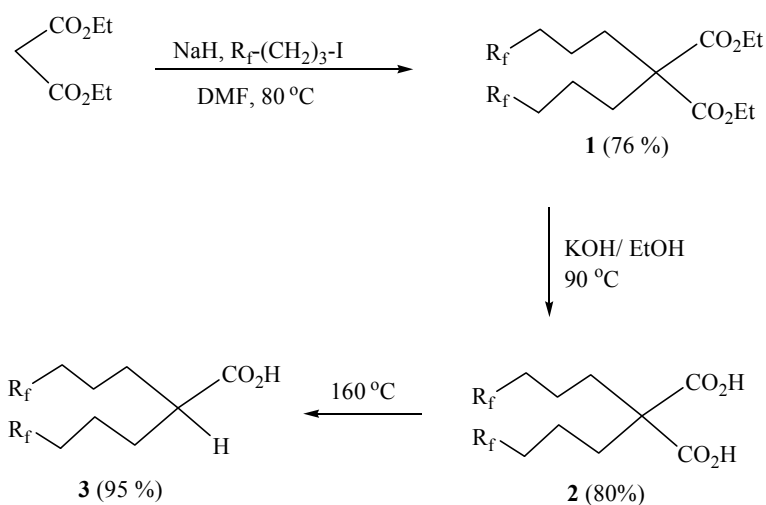


Şekil 1.45. Perflorlu ligand içeren paladyum(II) katalizörü



Şekil 1.46. Alkenlerin Wacker Oksidasyon reaksiyonu

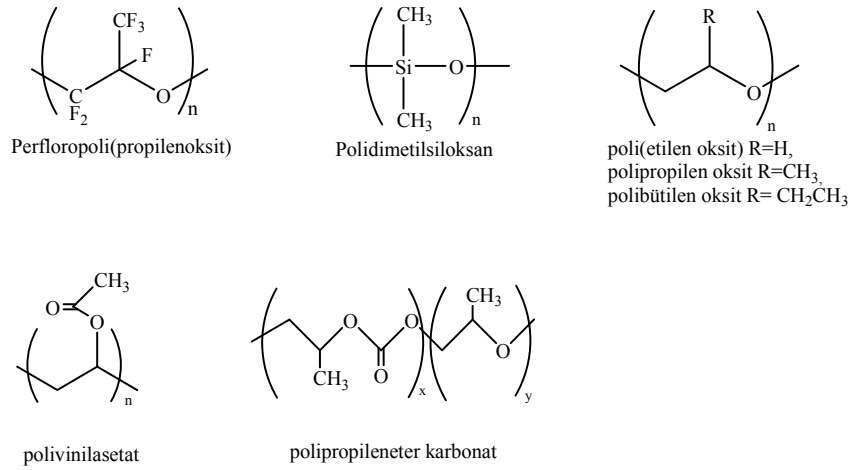
Bu konuda bir diğer çalışma Loiseau ve ark. tarafından florlu çözücülerde çözünen ve yapısında dallanmış iki perflorlu grup içeren karboksilik asit ligandının sentezidir [98]. Grup ligandın Mn(II) ve Co(II) komplekslerini iki fazlı florlu sistemlerde öncü katalizör olarak kullanmıştır. Bu ligandın sentezine ait reaksiyon yöntemi Şekil 1.47’de verilmiştir.



Şekil 1.47. Dallanmış perflorlu grup içeren karboksilik asit türevi ligand sentezi

1.4.1.4. Polimerik katalizörler ve uygulamaları

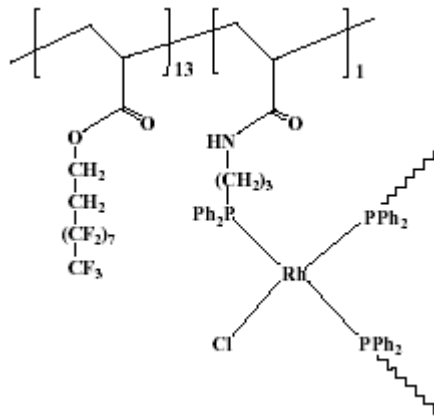
Genellikle büyük moleküler ve polimerlerin $skCO_2$ 'deki çözünürlükleri sınırlıdır. $skCO_2$ 'de çözünme için polimerik madde ile CO_2 arasında etkileşimin yeterince kuvvetli olması gerekmektedir. Florlu polimerler, polieter karbonat ve polidimetilsiloksan $skCO_2$ 'de yüksek çözünürlüğe sahip yapılardır (Şekil 1.48).



Şekil 1.48. $skCO_2$ 'de çözünen polimerik yapılar

Süperkritik karbondioksitte çözünen polimer destekli katalizörlerin kullanımı oldukça nadirdir. Xiao ve ark. rodyum metali içeren perflorlu polimerik fosfinleri $skCO_2$ 'de arilatların hidroformilasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. Çalışmada etil arilatın hidroformilasyonunda yüksek dönüşüm ve seçicilik olduğu, fakat 1-deken, hekzen, stiren ve vinil asetatın hidroformilasyonu için bu katalizörün aktif olmadığı bildirilmiştir [99].

Kani ve ark., farklı flor ve fosfin oranlarına sahip perflorluakrilat dallanmaları bulunan polimerik Wilkonson tipi nötral rodyum kompleksini sentezlemiş (Şekil 1.49) ve $skCO_2$ 'de 1-okten ve siklohekzen hidrojenasyonunda, stiren ve 1-oktenin hidroformilasyonunda etkin katalizör olduğunu bildirmişlerdir [100].



Şekil 1.49. Polimerik nötral rodyum katalizörü

1.4.1.5. Dendrimerler ve uygulamaları

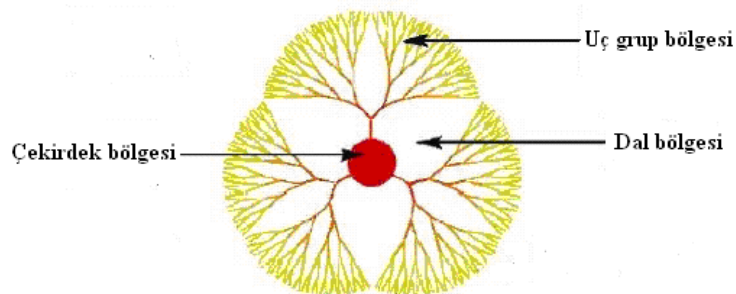
Dendrimerler, küçük moleküllerden başlayarak yinelenen reaksiyonlarla oluşturulan, üç boyutlu, oldukça düzenli yapıda olan oligomerik veya polimerik bileşiklerdir. Kısaca bir çeşit dallı makro moleküllerdir (Şekil 1.50).

Dendrimerlerde üç temel yapısal kısım bulunmaktadır.

Merkez yapı (çekirdek) bölgesi: Atom veya bir molekül olabilir.

Dal bölgesi: Dairesel bir şekilde çekirdeğe bağlı kolları kapsayan bölgedir.

Uç-grup (yüzey) bölgesi: Fonksiyonel gruplar veya modifikasyon gruplarını içeren bölgedir [101].



Şekil 1.50. Dendrimer yapısı

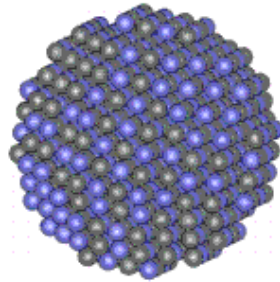
Dendrimerler, katalizde uygulamaları olan yüksek simetriye sahip makro moleküllerdir. Bir dendrimerin oldukça düzenli yapısı onun mükemmel bir küresel

şekle sahip olmasına neden olur. Dallanmış yapıda ve tekrarlayan parçalara sahip bir molekül oldukları için metalin bağlanabileceği bir çok bölgeye sahiptirler. Dendrimerin iç bölgeleri katalizde kullanıldığında reaksiyon için boyut seçici bir elek gibi davranabilmektedir.

Dendrimerlerin organik ve florlu çözücülerde ve $skCO_2$ 'de çözünebilmeleri modifiye edilmeleri ile sağlanabilmektedir. Crooks ve ark., Pd (0) nanoparçacıklara kapsüle edilmiş florlu dendrimerleri hidrojenasyon reaksiyonunda [102], Yeung ve ark. ise Heck reaksiyonlarında başarıyla kullanmışlardır [103].

1.4.1.6. Nanoparçacıklar ve uygulamaları

Nanoparçacıklar, onlarca atom ya da molekülden meydana gelen gruplardır. Çok çeşitli boyutlarda ve şekillerde olabilirler. Metalik nanoparçacıklar çapları 1 ve 100 nm arasında olan yapılardır. Nanoparçacıklar yığılmalarını engelleyen koruyucu kabukla çevrelenmiştir. Koruyucu kabuk yapıya hem elektrostatik hemde sterik stabilizasyon sağlamaktadır (Şekil 1.51).



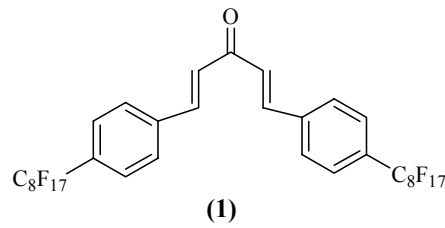
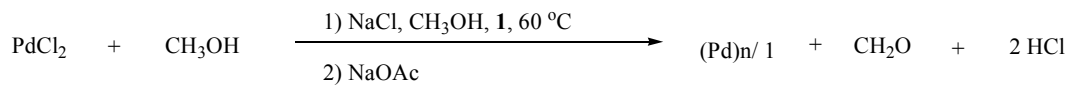
Şekil 1.51. Nanoparçacıkların yapısı

Şekil 1.51'de görüldüğü gibi moleküllerden ya da kristallerden farklı olarak, bir gruplaşma oluşturmuş atom grupları nanoparçacıkların temelini oluşturmaktadır. Nanoparçacıkların yüzeyi bunların katalitik özelliklerinde önemli bir rol oynar. Nanoparçacıklar büyük ve spesifik bir yüzeye sahip oldukları için kimyasal dönüşümlerde katalizör olarak kullanılabilirler.

Nanoparçacıkların süperkritik akışkanlarda ilk uygulaması 1995 yılında Watkins ve McCarthy tarafından yapılmıştır. Çalışmada $skCO_2$ ortamında platin

nanoparçacıklara tutturulmuş Pt/PTFE (Politetrafloroetilen) ve Pt/PMP (poli-4-metil-1-penten) gibi polimerler kullanılmıştır [104].

Literatürde yer alan bir diğer çalışma ise perflorlu ligandlar içeren Pd(0) destekli nanokatalizörlerin sentezidir (Şekil 1.52). Çalışmada perflorlu ligandların nanoparçacıklar için oldukça iyi bir koruyucu kabuk görevi gördüğü bildirilmiştir [105].



Şekil 1.52. Paladyum(0) destekli nanokatalizör sentezi

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve reaktifler

Sentezlemede kullanılan ve ticari olarak alınan reaktifler hiçbir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Trifenilfosfin (Aldrich), 4-hidroksibenzaldehit (Merck), benzil bromür (Aldrich), 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadekaflo-10-iyododekan ($\text{Rf}_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$, Aldrich), paladyum/karbon (Fluka), trietilamin (Merck), fosfor triklorür (Riedel-de-Haen), kloro(1,5-siklooktadien)rodyum(I) dimer (Aldrich), nikotinic asit (Aldrich), tiyonil klorür (Aldrich), heptadekaflo-10-iyododekan (Aldrich), paladyum asetat (Aldrich), benzotriyol (Alfa-Aesar), stiren (Aldrich), 1-okten (Aldrich), *t*-2-okten (Aldrich), sikloheksan (Aldrich) satın alınarak kullanılmıştır.

Sentezlerde kullanılan çözücüler çeşitli saflaştırma ve kurutma yöntemlerine tabi tutulduktan sonra kullanılmıştır.

Dimetil formamid: DMF içerisindeki suyu uzaklaştırmak amacıyla önce aktif nötr alümina ile 24 saat karıştırılmış, daha sonra benzen eklenerek 75 °C'de azeotropik distilasyon yapılmıştır. Son olarak aktive edilmiş 4 Å tipi moleküler sieve içerisinde N_2 ortamında saklanmıştır.

Diklorometan: Diklorometan, öncelikle hacminin yarısı kadar su ile ekstrakte edilmiştir. Daha sonra 400 °C'de kurutulmuş CaCl_2 içerisinde 24 saat karıştırılmış ve distilasyon yapılarak 4 Å tipi moleküler sieve içerisinde saklanmıştır.

Dietil eter: 1 L dietil etere FeSO_4 (10 gr), H_2SO_4 (der., 1 mL), H_2O (18 mL) karışımı ilave edilerek karıştırılmış ardından MgSO_4 üzerinden 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra metalik sodyum parçalarıyla 24 saat muamele edilmiş ve 4 Å tipi moleküler sieve içerisinde saklanmıştır.

Aseton: Aseton MgSO_4 üzerinden kurutulmuştur. Daha sonra distilasyon yapılarak saflaştırılmış ve 4 Å tipi moleküler sieve içerisinde saklanmıştır.

2.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen maddelerin elementel analizleri için Vario EL III Elementel Analiz cihazı kullanılmıştır. FT-IR spektrumları Jasco FT/IR-300E cihazı ile alınmıştır. Katalizörlerin Far-IR spektrumları Bruker IFS 66v/s cihazı ile Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü tarafından alınmıştır. Sentezlenen maddelerin ^1H , ^{13}C , ^{19}F ve ^{31}P NMR spektrumları (sıvı numuneler) Bruker 500 MHz Ultrashield FT-NMR Spektrometre, **pff** ligandının katı ^{31}P -NMR spektrumu ise Bruker 300 MHz Ultrashield CPMAS-NMR Spektrometre ile Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi tarafından alınmıştır. Katalizörlerin termogravimetrik analizi için SETERAM-Labsys cihazı kullanılmıştır. Katalitik hidrojenasyon sonucu elde edilen ürünler Thermo Finnigan Trace GC (PermaBond SE-54-DF-0.25, 25 m x 0.32mm i.d. kolon) kullanılarak FID dedektörde tayin edilmiştir.

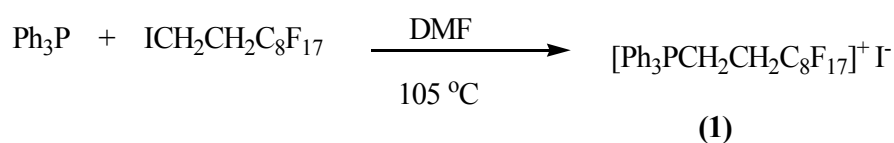
Sentezlenen katalizörlerin kalitatif çözünürlük testleri 25 mL'lik safır pencereci yüksek basınç reaktörü (Tharr Inc. Instruments, USA) kullanılarak yapılmıştır.

Süperkritik karbondioksit ortamında yapılan katalizleme reaksiyonları için Parr 4593 model 100 mL'lik paslanmaz çelik yüksek basınç reaktörü kullanılmıştır. Çözücü ortamında yapılan katalizleme reaksiyonları için Parr 5100 model Miniclave cam yüksek basınç reaktörü kullanılmıştır.

Karbondioksit gazı ISCO-260D model pompa kullanılarak reaktör sistemlerine basılmıştır. Hidrojen gazı ise 50 mL'lik çelik gaz büret yardımıyla ortama verilmiştir.

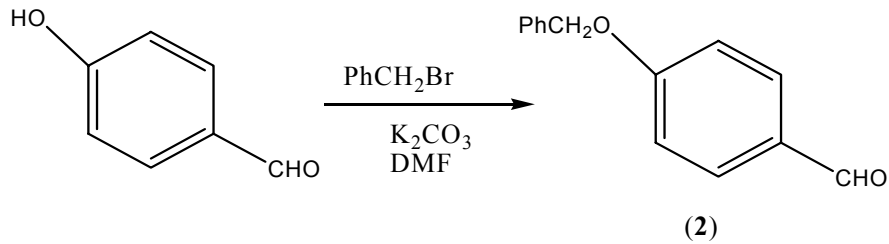
2.2. Yöntem

2.2.1. $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}]^+ \text{I}^-$ (1) bileşiminin sentezi



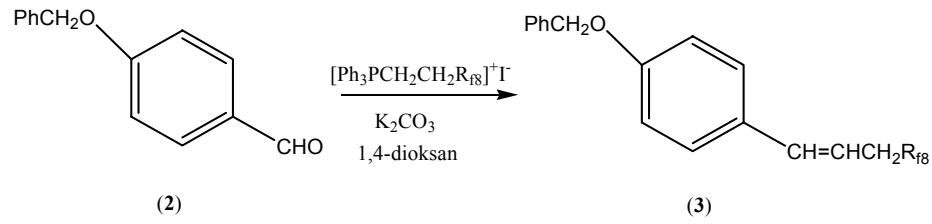
100 mL'lik Schlenk kabına DMF (5 mL) konularak çözücü içerisinde 5 dakika boyunca N₂ gazı geçirilmiştir. Ph₃P (0.600 g, 2.287 mmol) ve R₁₈CH₂CH₂I (R_f= C₈F₁₇) (1.190 g, 2.073 mmol) çözücüye eklenerek reaksiyon ortamının vakumla havası alınmış ve azot gazı verilmiştir. Bu işlem 3 kez tekrarlanarak en sonunda reaksiyon kabı azot ile doldurulup karışım 24 saat 105 °C'de geri soğutucu altında reflaks edilmiştir. Reaksiyon sonunda çözelti soğutularak çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Balonda kalan viskoz, sarı renkli sıvı üzerine eter ilave edilerek beyaz-sarı renkteki madde çöktürülmüştür. Eter ile çöktürme işlemi birkaç kez tekrarlanmış ve çökelekler süzülerek ayrılmıştır. Toplanan katı madde asetonda çözülerek kolon kromatografisi ile (aseton:hekzan=10:1) saflaştırılmış ve beyaz renkteki katının erime noktası bulunmuştur (1.225 g, 1.468 mmol, %71, e.n.: 176-179 °C).

2.2.2. 4-benziloksibenzaldehit (2) bileşiğinin sentezi



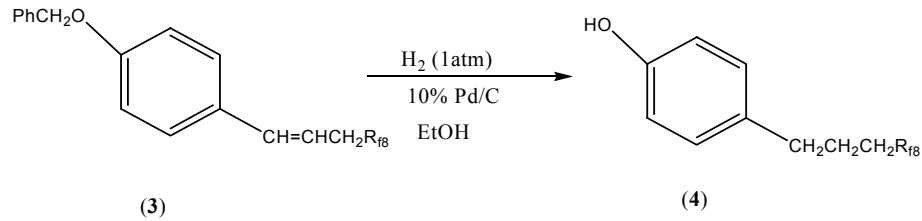
100 mL'lik Schlenk kabına 4-hidroksibenzaldehit (5.0 g, 0.041 mol), K₂CO₃ (7.35 g, 0.053 mol) ve DMF (55 mL) konulup reaksiyon sıcaklığı 62 °C'ye sabitlenerek 4 saat süresince N₂ ortamında geri soğutucu altında karıştırılmıştır. 4 saatin sonunda çözeltiliye benzil bromür (5 mL) eklenerek bir gün süresince karışmaya bırakılmıştır. Reaksiyon sonunda çözelti soğutularak süzölmüş ve etil asetat eklenmiştir. Karışım doygun NH₄Cl (3 x 20 mL), H₂O (3 x 20 mL) ve doygun NaCl (3 x 20 mL) ile yıkanmış ve su fazı ile organik faz ayrılarak MgSO₄ ile kurutulmuştur. Çözücüler vakum altında uzaklaştırılarak oluşan beyaz renkteki kristaller kurutulmuştur (5.766 g, %66; e.n.: 73-74 °C).

2.2.3. PhCH₂O-C₆H₄-4-CH=CHCH₂R_{f8} (3) bileşiminin sentezi



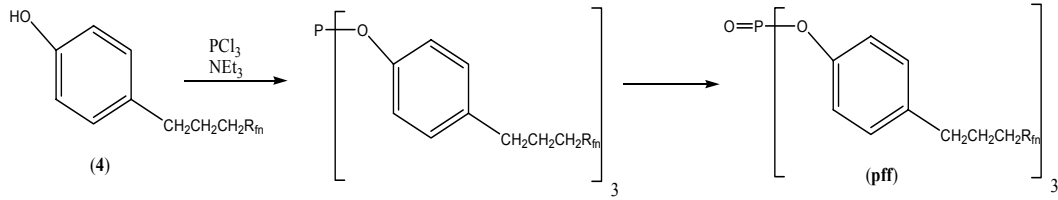
100 mL'lik bir Schlenk kabına **2** (0.148 g, 0.697 mmol), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}]^+\text{I}^-$ (**1**) (0.700 g, 0.838 mmol), K_2CO_3 (0.240 g, 1.730 mmol) ve 1,4-dioksan (10 mL) konularak 95 °C'da N_2 ortamında 12 saat reflaks edilmiştir. Reaksiyon sonunda çözücü vakum altında uzaklaştırılarak balonda kalan sıvı üzerine 20 mL CH_2Cl_2 ve 10 mL H_2O eklenmiştir. Organik faz üç kez H_2O ile yıkanarak MgSO_4 ile kurutulmuştur. Organik faz kolon kromatografisi yöntemi ile (hekzan: CH_2Cl_2 =1:10) saflaştırılmıştır. Beyaz renkli katı vakumda kurularak erime noktası saptanmıştır (0.230 g, %51, e.n.: 50.5-52 °C).

2.2.4. HO-C₆H₄-4-(CH₂)₃R_{f8} (4) bileşiminin sentezi



Schlenk kabına **3** (0.228 g, 0.3490 mmol), 10% Pd/C (0.042 g, 0.0395 mmol) ve etanol (4 mL) konularak 1 atm H_2 gazı basıncında oda sıcaklığında reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon GC cihazı kullanılarak takip edilmiş ve reaktantın tükendiği elde edilen kromatogramda tespit edildiğinde reaksiyon durdurulmuştur. Reaksiyon sonunda çözelti Celite'dan süzülerek Pd/C katalizörü ortamdan uzaklaştırılmış ve döner-buharlaştırıcı yardımıyla çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Daha sonra İTK yöntemiyle ürün saflaştırılmıştır. Ürün etanol ile muamele edilerek silikajelden ayrılmış ve kurularak erime noktası saptanmıştır (0.113 g, %50, e.n.: 89-90 °C).

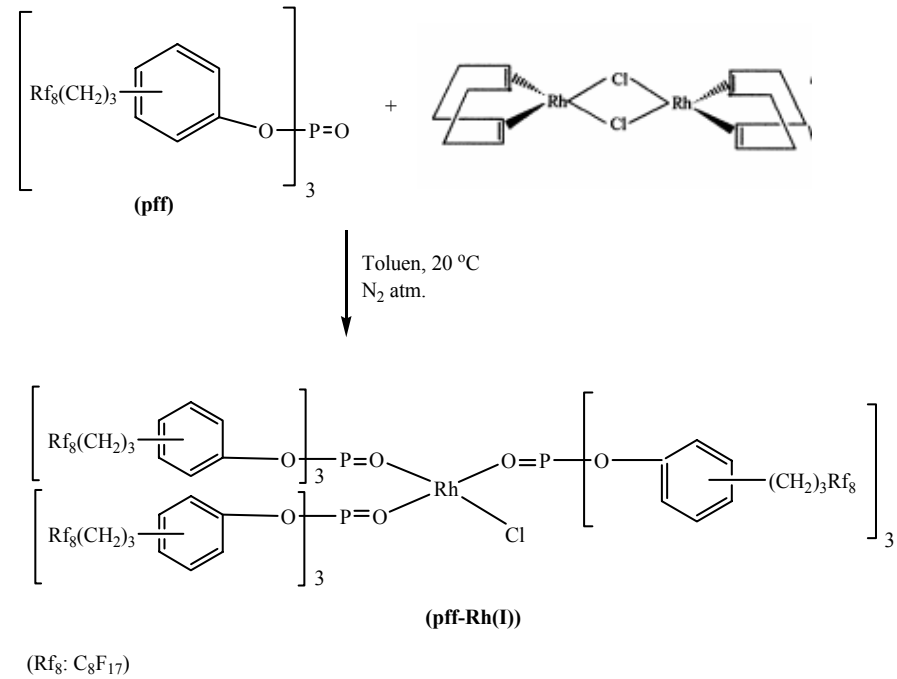
2.2.5. O=P-[O-C₆H₄-4-(CH₂)₃R_{f8}]₃ (pff) ligandının sentezi



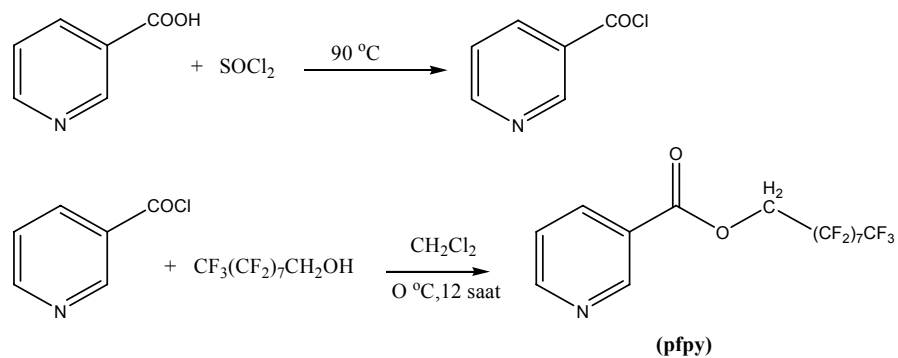
Schlenk kabına toluen (3 mL) konularak içerisinde N₂ gazı geçirilmiştir. Daha sonra 4 (0.100 g, 0.180 mmol) bileşiği çözücüye ilave edilmiştir. Vakum-N₂ uygulaması ile inert bir reaksiyon ortamı yaratılarak karışımın üzerine NEt₃ (0.028 mL, 0.200 mmol) eklenmiştir. Çözeltinin üzerine şırınga ile damla damla PCl₃ (0.005 mL, 0.057 mmol) eklenerek reaksiyon karışımı, 20 °C'da 2 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda çözelti, içindeki beyaz renkli NEt₃.HCl tuzunu ayırmak için süzülmüştür. Çözücü vakum altında uzaklaştırılmış ve beyaz renkteki ürün kurutulularak erime noktası saptanmıştır (0.075 g, 0.042 mmol, %74, e.n.: 64-65 °C).

2.2.6. [RhCl(O=P-[O-C₆H₄-4-(CH₂)₃R_{f8}]₃)] (pff-Rh(I)) katalizörünün sentezi

Schlenk kabına toluen (3 mL) konularak içerisinde N₂ gazı geçirilmiştir. Daha sonra pff (0.040 g, 2.26x10⁻² mmol) çözücüye ilave edilmiştir. Schlenk'in üzeri septum ile kapatılarak 3 kez vakum-N₂ uygulaması yapılarak inert bir reaksiyon ortamı yaratılmıştır. Karışımın üzerine şırıngayla damla damla, toluende çözülmüş [Rh(COD)Cl]₂ (0.0018 g, 3.77x10⁻³ mmol) eklenerek N₂ ortamında 20 °C'da 4 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda çözücü vakum uygulanarak uzaklaştırılmış ve açık sarı renkteki ürün kurutulularak erime noktası saptanmıştır (0.015 g, 2.7x10⁻³ mmol, %78, e.n.: 75-78 °C).



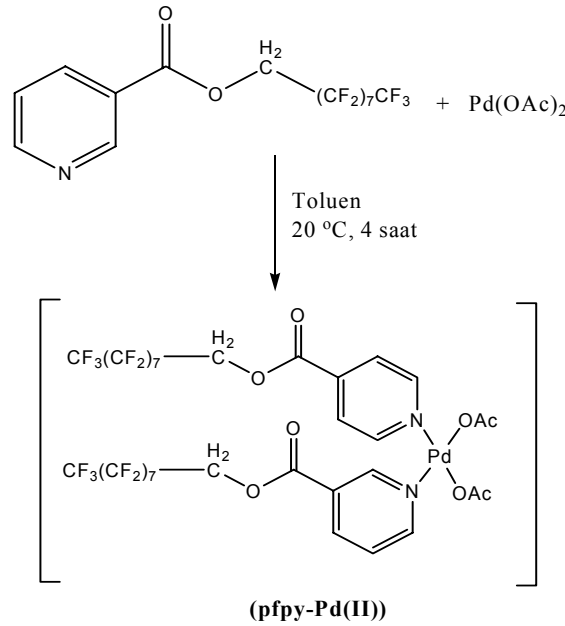
2.2.7. *o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄ (pfpy) ligandının sentezi



Schlenk kabına nikotinic asit (1.23 g, 9.99 mmol) ve tanyonil klorür (5 mL, 68.50 mmol) konularak 90 °C'da 6 saat reflaks edilmiştir. Reaksiyon bitiminde tanyonil klorür fazlası vakumda uzaklaştırılmış ve sarı-beyaz renkli katı (0.8 g, 5.65 mmol) diklorometanda (10 mL) çözülerek üzerine 0 °C'da NEt₃ (1 mL) ve heptadekaforonanol (1.27 g, 2.82 mmol) ilave edilmiştir. Bir süre 0 °C'da karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında 15 saat karışmaya bırakılmıştır. Reaksiyon süresinin sonunda çözücü vakum yardımıyla uzaklaştırılmış ve elde edilen katı madde hekzan/etil asetat (6:1) karışımı ile kolon kromatografisi yardımıyla

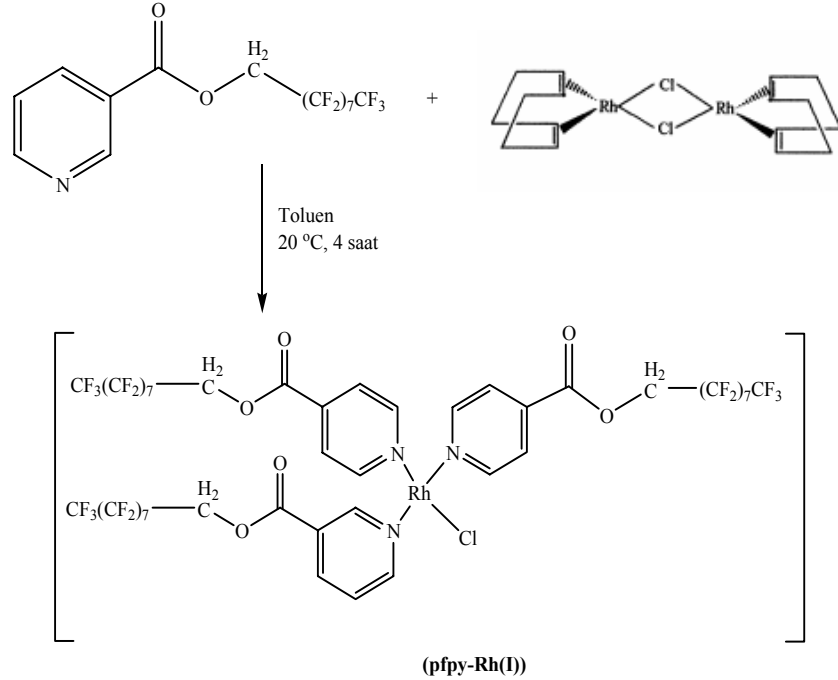
saflaştırılmıştır. Beyaz renkteki ürün kurutulmuş erime noktası saptanmıştır (1.19 g, 2.14 mmol, %76, e.n.: 48-50 °C)

2.2.8. $[\text{Pd}(o\text{-COOCH}_2\text{-(CF}_2)_7\text{CF}_3\text{-NC}_5\text{H}_4)_2(\text{OAc})_2]$ (pfpy-Pd(II)) katalizörünün sentezi



Schlenk kabına toluen (10 mL) konularak, içerisinde N_2 gazı geçirilen çözücüye, **pfpy** (0.200 g, 0.36 mmol) ligandı ilave edilmiş ve Schlenk'in üzeri septum ile kapatılıp üç kez vakum- N_2 uygulaması yapılarak inert bir reaksiyon ortamı yaratılmıştır. Karışımın üzerine şırıngayla damla damla, toluende çözülmüş $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.020 g, 0.09 mmol) eklenerek N_2 ortamında 20 °C'da 4 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda çözücü uzaklaştırılarak sarı renkli katı kurutulmuş ve erime noktası tespit edilmiştir (0.098 g, 4.21×10^{-2} mmol, %81, e.n.: 133-135°C).

**2.2.9. [RhCl(*o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄)₃] (pfpy-Rh(I))
katalizörünün sentezi**

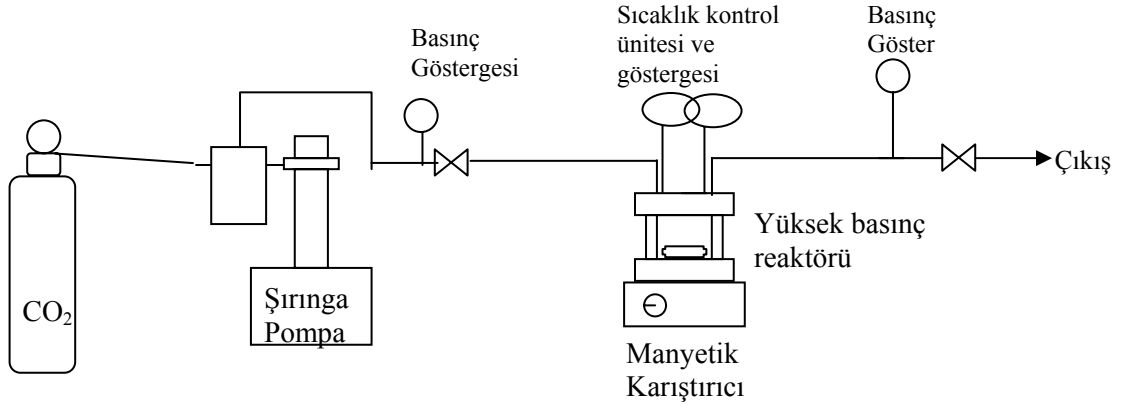


Schlenk kabında, içinden N₂ geçirilen 10 mL toluen içine **pfpy** (0.200 g, 0.36 mmol) ligandı eklenerek Schlenk'in üzeri septum ile kapatılmıştır. N₂ atmosferinde karışımın üzerine şırıngayla damla damla, toluende çözülmüş [Rh(COD)Cl]₂ (0.0029 g, 0.06 mmol) eklenerek 20 °C'da 4 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda çözücü vakum uygulanarak uzaklaştırılmıştır. Elde edilen sarı renkli ürün kurutulmuş ve erime noktası tespit edilmiştir (0.185 g, 0.1 mmol, %85, e.n.: 65-68°C).

2.2.10. skCO₂ ortamında kalitatif çözünürlük testlerinin yapılışı

Deneye başlamadan önce 25 mL'lik hacme sahip yüksek basınç reaktörü CO₂ gazı ile iki kez doldurulup boşaltılarak ortamdaki hava uzaklaştırılmıştır. Daha sonra sistemin üst kısmında bulunan boşluktan katalizör reaktöre konulmuş ve sistem sıkıca kapatılarak hangi sıcaklık ve basınçta test yapılmak isteniyorsa sistem o değerlere getirilmiştir. Sistem dengeye gelene kadar beklenmiş ve

reaktördeki safir pencereler sayesinde katalizörün çözünüp çözünmediği gözle takip edilmiştir.



Şekil 2.1. Çözünürlük testleri için kullanılan sistem

2.2.10.1. pff ligandının çözünürlük testi

Reaktöre **pff** (2.6 mg) ligandı konularak 40 °C sıcaklık ve 1400 psia CO₂ basıncında, ligandın tamamının çözündüğü ve tek faz oluştuğu gözlenmiştir. Sıcaklık ve basınç artırılarak değişiklik olup olmadığı takip edilmiştir. 100 °C sıcaklığa ve 2500 psia basınca kadar herhangi bir değişim olmadığı görülmüştür.

2.2.10.2. pff-Rh(I) katalizörünün çözünürlük testi

Reaktöre **pff-Rh(I)** (2 mg) katalizörü konularak 40 °C sıcaklık ve 1350 psia CO₂ basıncında, katalizörün tamamının çözündüğü ve tek faz oluştuğu gözlenmiştir. Sıcaklık ve basıncın artırılmasının, 70 °C sıcaklığa ve 2500 psia basınca kadar, metalin bağlanmasıyla ligandın çözünürlüğünde olumsuz yönde bir değişim olmadığı görülmüştür.

2.2.10.3. pfp ligandının çözünürlük testi

Reaktöre **pfp** (3 mg) ligandı konularak 40 °C sıcaklık ve 1400 psia CO₂ basıncında ligandın tamamının çözündüğü ve tek faz oluştuğu gözlenmiştir.

Sıcaklık ve basınç değerleri değiştirilmiş ve 70 °C, 2500 psia basınca kadar herhangi bir değişim olmadığı görülmüştür.

2.2.10.4. pfp_y-Pd(II) katalizörünün çözünürlük testi

Reaktöre **pfp_y-Pd(II)** (3.0 mg) katalizörü konularak 40 °C sıcaklık ve 1350 psia CO₂ basıncında katalizörün tamamının çözündüğü ve tek faz oluştuğu gözlenmiştir. Sıcaklık ve basınç artırılarak değişiklik olup olmadığı takip edilmiştir. 110 °C sıcaklığa ve 2500 psia basınca kadar çıkıldığında metalin bağlanmasıyla ligandın çözünürlüğünde olumsuz yönde bir değişim olmadığı görülmüştür.

2.2.10.5. pfp_y-Rh(I) katalizörünün çözünürlük testi

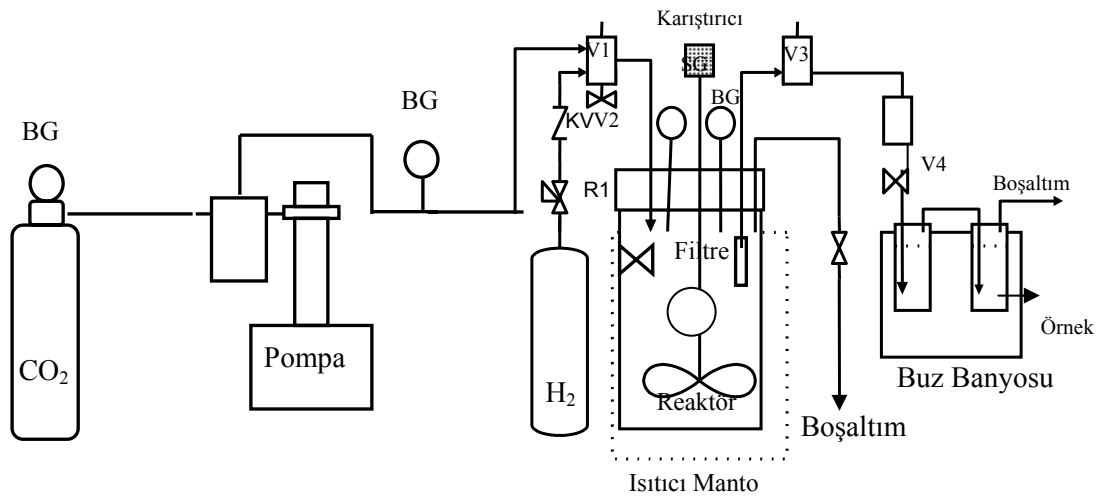
Reaktöre **pfp_y-Rh(I)** (3.2 mg) katalizörü konularak 40 °C sıcaklık ve 1350 psia CO₂ basıncında katalizörün tamamının çözündüğü ve tek faz oluştuğu gözlenmiştir. Sıcaklık ve basınç artırılarak değişiklik olup olmadığı takip edilmiştir. 70 °C sıcaklığa ve 2500 psia basınca kadar çıkıldığında metalin bağlanmasıyla ligandın çözünürlüğünde olumsuz yönde bir değişim olmadığı görülmüştür.

2.2.11. skCO₂ ortamında hidrojenasyon tepkimesinin yapılışı

Katalizleme reaksiyonları için çalışma düzeneği Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Katalizleme tepkimesinden önce temizlenen reaktör CO₂ ile iki kez doldurulup boşaltılarak ortamdaki hava uzaklaştırılmış, sadece substrat varlığında, katalizör ilave etmeden, çalışılan reaksiyon koşullarında kör denemeler yapılarak reaktörün temizliğinden emin olunmuştur.

Kör denemelerde olumlu sonuç alındıktan sonra reaktör temizlenip aynı aşamalar tekrarlanmıştır. Reaktörün içindeki havayı uzaklaştırmak için birkaç kez CO₂ ile doldurulup boşaltılmış ve daha sonra reaktöre katalizör ve substrat konulup kapatılmıştır. Oda sıcaklığında reaksiyon için gerekli H₂ gazı ortama

gönderilmiştir. Çalışılacak toplam basınç değerine CO₂ gazı reaktöre pompalanarak ulaşılmış ve reaksiyon için istenen sıcaklık değerine kadar ısıtma işlemi yapılmıştır. Bu nokta başlangıç noktası olarak kabul edilerek ilk numune alınmış ve GC’de analizi yapılmıştır. Örnek alma işlemi 1/8" kalınlığında ve 2.5 cm uzunluğunda her iki tarafında valfler bulunan özel aparat ile yapılmıştır. V₄ valfi kapalı iken reaktöre bağlı V₃ valfi reaksiyon sırasında açılarak gazın örnek toplama haznesine girmesi sağlanmış ve V₃ valfi tekrar kapatılmıştır. İki valf arasına toplanan gaz V₄ valfi açılarak buz banyosuna oturtulmuş hekzan çözeltilisinden geçirilerek, gazın çözünmesi sağlanmış ve bu çözelti GC’de analiz edilmiştir. Numune alma sırasında toplam basınç değişimi basınç göstergesinde bir değişikliğe neden olmayacak kadar düşük olmaktadır. Reaksiyon sırasında numune alma sistemi ile çeşitli zaman aralıklarında sistemden örnekler alınarak gaz kromatografisinde analizleri yapıp zamana bağlı ürün dağılımının profili çıkarılmıştır. GC analizinden toplam dönüşüm oranı hesaplanarak elde edilen veriler grafiğe geçirilmiştir.



R1:Basınç Düşürücü, KV1:Kontrol Valfi, V1-V4: Valfler, BG: Basınç Göstergesi, SG: Sıcaklık Göstergesi

Şekil 2.2. Yüksek basınç reaktör sistemi

2.2.12. Organik çözücü ortamında hidrojenasyon tepkimesinin yapılışı

Organik çözücü ortamında yapılan hidrojenasyon tepkimeleri için Şekil 2.2'de gösterilen yüksek basınç reaktör sistemi kullanılmıştır.

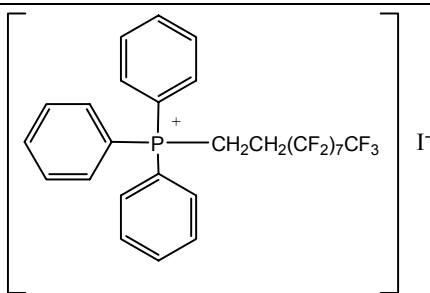
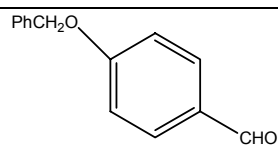
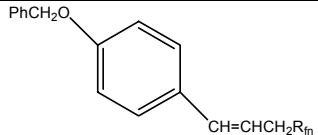
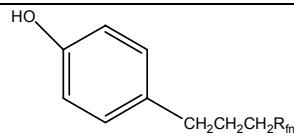
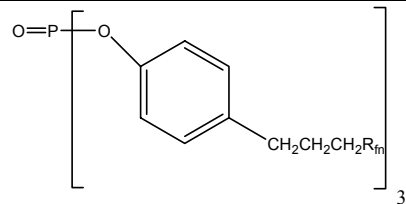
Sistemde başlangıçta kör denemeler yapılmıştır. Kör denemelerde olumlu sonuç alındıktan sonra reaktör temizlenip aynı aşamalar tekrarlanmıştır. Süperkritik ortamdan farklı olarak substrat ve katalizör organik çözücü içerisinde çözüldükten sonra reaktöre konulmuş ve reaktör kapatılmıştır. Oda sıcaklığında reaksiyon için gerekli H₂ gazı ortama gönderilmiş ve sistem reaksiyon için gerekli sıcaklık değerine getirilmiştir. Numune alma sırasında reaktör içindeki H₂ gazı basıncının değişmemesi için her numune alımından sonra reaktöre tekrar H₂ gazı gönderilmiştir. Reaksiyon sırasında çeşitli zaman aralıklarında sistemden numuneler alınarak seyreltme işlemi yapılarak analizleri gaz kromatografisinde yapıp zamana bağlı ürün dağılımının profili çıkarılmıştır. GC analizinden toplam dönüşüm oranı hesaplanarak elde edilen veriler grafiğe geçirilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

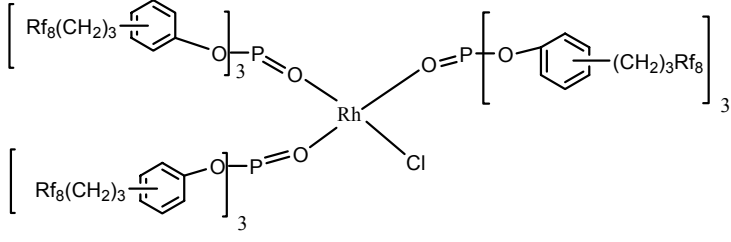
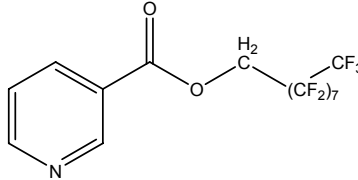
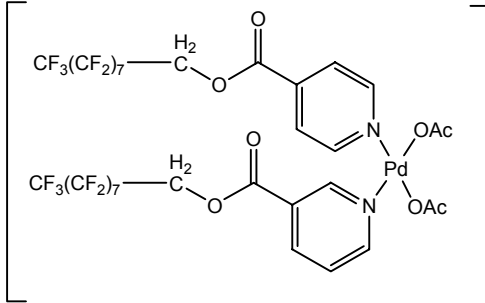
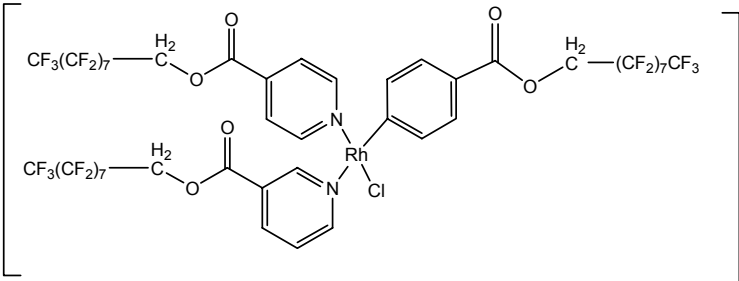
3.1. Karakterizasyon

Bu tez çalışmasında sentezlenen bileşikler (çıkış maddeleri, ligandlar ve katalizörler) Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Sentezlenen maddeler

Madde kodu	Yapı
1	
2	
3	
4	
pff	

Çizelge 3.1. (Devam) Sentezlenen maddeler

Madde kodu	Yapı
pff-Rh(I)	
pfpv	
pfpv-Pd(II)	
pfpv-Rh(I)	

3.1.1. $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}]^+ \text{I}^-$ (1) bileşiğinin karakterizasyonu

Sentezlenen tuzun erime noktasının literatürde verilen değeri ile (178 °C) uyumlu olduğu gözlenmiştir. Maddenin saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra alınan FT-IR spektrumu başlangıç maddeleri olan trifenilfosfin ve heptadekafloro-10-iyododekan'ın IR spektrumları ile kıyaslanarak bağlanmanın gerçekleşip gerçekleşmediği araştırılmıştır. IR spektrumunda 1120 cm^{-1} 'de C-F gerilme titreşimi ve 1437 cm^{-1} 'de P-Aril gerilme titreşimi bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Elementel analiz sonuçlarının da teorik sonuçlara ± 0.4 hata sınırları içerisinde uyumlu olduğu bulunmuştur. Çizelge 3.2'de maddenin yapı tayinine ait veriler sunulmuştur.

Çizelge 3.2. (1) bileşiğine ait yapı tayini verileri

<p>Elementel analiz: $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{F}_{17}\text{PI}$; Hesaplanan (%): C= 40.21, H= 2.29 Bulunan (%): C= 40.63, H= 2.76</p>
<p>FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1589,1482 (C=C aril), 1437 (P-Aril), 1120 (C-F alkil)</p>

3.1.2. 4-Benziloksibenzaldehit (2) bileşiğinin karakterizasyonu

Yapısında aldehit grubu içeren bu bileşiğin FT-IR spektrumunda gözlenen 2744 cm^{-1} (C-H gerilmesi, H-C=O), 1687 cm^{-1} (C=O, Ar-CHO), 1573-1452 cm^{-1} (C=C aril) pikleri ve başlangıç maddesi 4-hidroksibenzaldehit bileşiğinin 3400 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan O-H pikinin reaksiyondan sonra gözlenmemesi sentezlenen maddenin yapısını doğrulamaktadır. Elementel analiz sonuçları da hesaplanan sonuçlarla $\pm 0.2-0.5$ arasında hata sınırları içerisinde dir. Çizelge 3.3'de maddenin yapı tayinine ait veriler sunulmuştur.

Çizelge 3.3. (2) bileşiğine ait yapı tayini verileri

<p>Elementel analiz: C₁₄H₁₂O₂; Hesaplanan (%): C= 79.22, H= 5.70 Bulunan (%): C= 78.18, H= 5.60</p>
<p>FT-IR ((KBr, cm⁻¹): 2744 (C-H gerilmesi, H-C=O), 1687 (C=O, Ar-CHO), 1573-1452 (C=Caril)</p>

3.1.3. PhCH₂O-C₆H₄-4-CH=CHCH₂R₈ (3) bileşiğinin karakterizasyonu

Sentez, (2) bileşiğine aldehit fonksiyonel grubu üzerinden Wittig reaksiyonu ile perflorlu fosfonyum tuzunun (1) bağlanması ile gerçekleştirilmiştir. Maddenin FT-IR spektrumunda (2) bileşiğinin spektrumunda gözlenen 2744 cm⁻¹ (C-H gerilmesi, H-C=O), 1687 cm⁻¹ (C=O, Ar-CHO) piklerinin gözlenmemesi elde edilen maddenin yapısını doğrulamaktadır. Çizelge 3.4'de maddenin yapı tayinine ait veriler sunulmuştur.

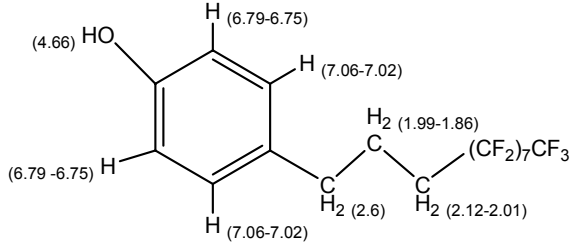
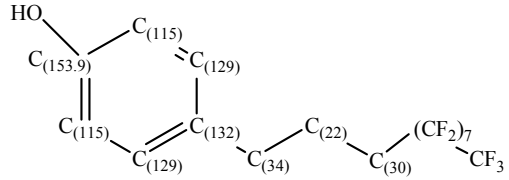
Çizelge 3.4. (3) bileşiğine ait yapı tayini verileri

<p>Elementel analiz: C₂₄H₁₅F₁₇O; Hesaplanan (%): C= 44.88, H= 2.35 Bulunan (%): C= 46.73, H= 2.90</p>
<p>FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3038 (C_{sp2}-H), 2938 (C_{sp3}-H), 1610-1459 (Ar_{C=C}), 1206-1151 (C-F), 1017 (C-O), 741-700 (<i>cis</i>,CH=CH)</p>

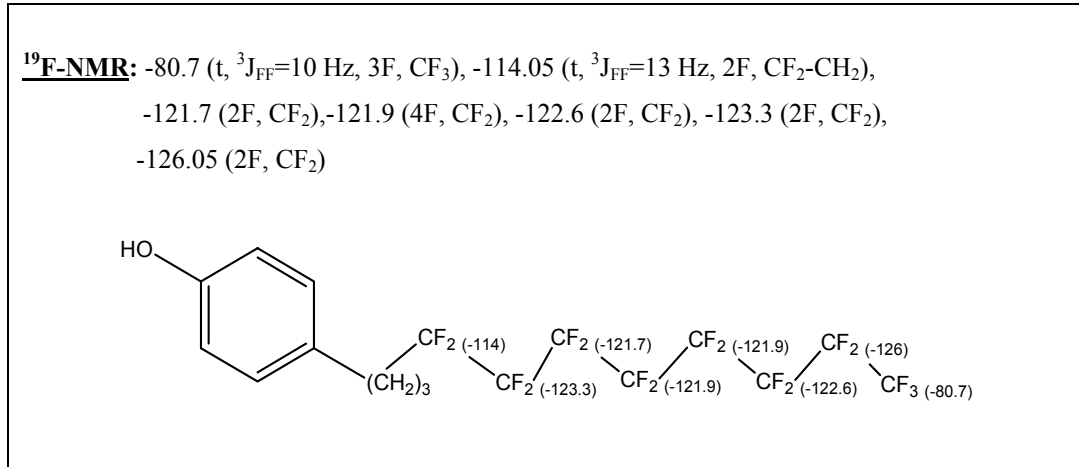
3.1.4. $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-4-(CH}_2\text{)}_3\text{R}_{\text{f8}}$ (4) bileşiminin karakterizasyonu

Bu basamakta $\text{PhCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-4-CH=CHCH}_2\text{R}_{\text{f8}}$ (3) maddesinin yapısında bulunan çift bağ katalitik olarak indirgenmiştir. Çizelge 3.5’de maddenin yapı tayinine ait veriler sunulmuştur.

Çizelge 3.5. (4) bileşimine ait yapı tayini verileri

<p>Elementel analiz: $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{F}_{17}\text{O}$; Hesaplanan (%): C= 36.84, H= 2.00 Bulunan (%): C= 37.79, H= 2.70</p>
<p>FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3405(O-H yayvan), 2951 ($\text{Csp}^3\text{-H}$), 1205-1149 (C-F)</p>
<p>$^1\text{H-NMR}$: 7.06-7.02 (m, 2H-C_6H_4), 6.79-6.75 (m, 2H-C_6H_4), 4.66 (s;OH), 2.6 (t, $^3\text{J}_{\text{HH}}= 7.6$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 2.12-2.01, 1.99-1.86 (2m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$)</p> 
<p>$^{13}\text{C-NMR}$: 153.93 (s, OC_{ipso}), 132.87 (s, CC_{ipso}), 129.51, 115.39 (2s, diğer C_{aril}), 34.14 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 30.22 (t, $^2\text{J}_{\text{CF}}=22$ Hz, CH_2CF_2), 22.07 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$).</p> 

Çizelge 3.5. (Devam) (4) bileşiğine ait yapı tayini verileri



Halka yapısındaki çift bağların yüksek sıcaklıkta indirgenerek sübstitüe sikloheksanol, HOC₆H₁₁(CH₂)₃R_{F8}, bileşiğine dönüşmesini engellemek için indirgeme reaksiyonu oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Hidrojenasyon işlemi sırasında (3) bileşiğinin yapısındaki benzil koruyucu grubunun ayrılması ve C=C bağının indirgenmesi aynı zamanda gerçekleşmektedir. Hidrojenasyon reaksiyonu, GC cihazı kullanılarak takip edilmiş ve %88 ürün oluşumu ve %12 yan ürün oluşumu (toluen) gözlenmiştir. Reaksiyon bitiminde sentezlenen (4) bileşiği İTK yöntemiyle yan ürünlerden izole edilmiştir.

Maddenin FT-IR spektrumunda, 3405 cm⁻¹'de gözlenen yayvan pik, OH grubunun varlığını göstermektedir. 1205-1149 cm⁻¹'de keskin pikler C-F bağlarına aittir. (3) bileşiğine ait CH=CH piklerinin (741-700 cm⁻¹) olmaması çift bağın indirgendiği göstermektedir.

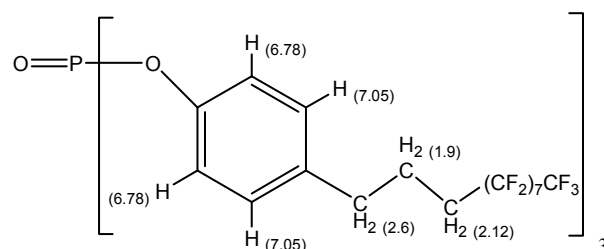
Bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda, δ 4.66'da O-H protonlarına ait geniş bir pik görülmüştür. Flor zincirlerine bağlı olan CH₂ protonları flor atomları ve komşu CH₂ protonlarının etkisiyle yarılmaya uğramaktadır. Spektrumda δ 2.12-2.01'de çoklu pik bu protonlara ait olarak görülmektedir (Çizelge 3.5). Kimyasal kayma değerinin aşağı alana kayması ise üç bağ ötesindeki elektron çekici flor atomlarının etkisiyle, bu protonların elektron yoğunluğunun azalmasından kaynaklanmaktadır. δ 1.99-1.86'da gözlenen çoklu pikler ise Ar-CH₂-CH₂-CH₂-CF₂- yapısında bulunan CH₂ protonlarına aittir.

^{19}F -NMR spektrumunda CF_3 grubuna ait flor kaymaları δ -80.7'de diğer CF_2 gruplarına ait pikler ise literatürde verilen değerlere uygun olarak δ -114 ile δ -126 aralığında gözlenmektedir [78].

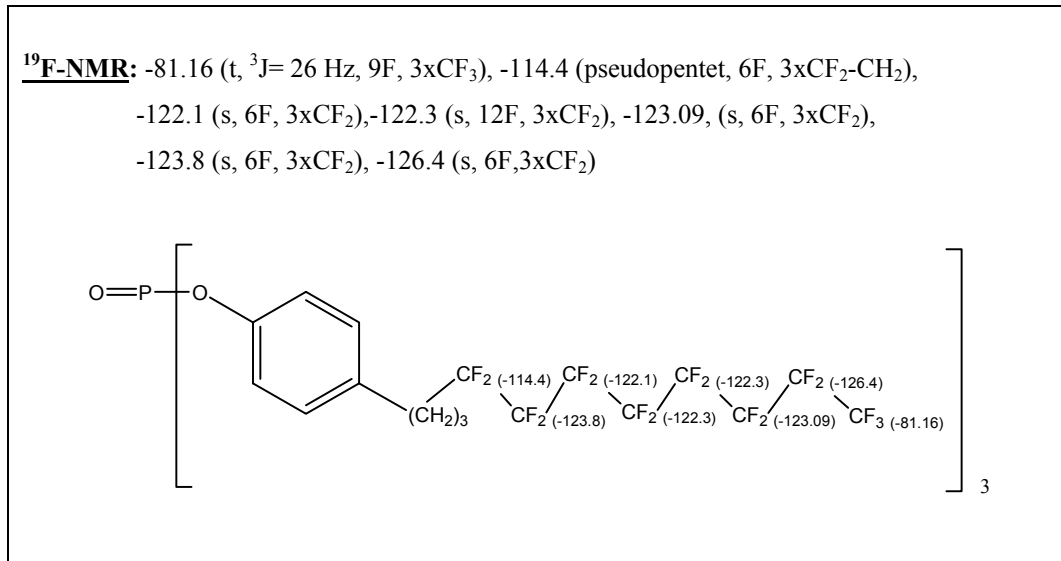
3.1.5. $\text{O}=\text{P}[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-4-(\text{CH}_2)_3\text{R}_{\text{f8}}]_3$ (pff) ligandının karakterizasyonu

Bu basamakta fosfit oksit bileşiği (pff) sentezlenmiştir. Çizelge 3.6'da maddenin yapı tayinine ait veriler sunulmuştur.

Çizelge 3.6. pff ligandına ait yapı tayini verileri

<p>Elementel analiz: $\text{C}_{51}\text{H}_{30}\text{F}_{51}\text{O}_4\text{P}$; Hesaplanan (%): C= 35.89, H= 1.77 Bulunan (%): C= 35.82, H= 1.81</p>
<p>FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2960 ($\text{Csp}^3\text{-H}$), 1202-1148 (C-F), 1113 ($\text{O}=\text{P}-\text{O}-\text{Ar}$)</p>
<p>$^1\text{H-NMR}$: 7.05 (m, 6H, $3\times\text{C}_6\text{H}_4$), 6.78 (m, 6H, $3\times\text{C}_6\text{H}_4$), 2.63 (t, $^3\text{J}=7.5$ Hz, $3\times\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 2.12 (m, $3\times\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$)</p> 
<p>$^{31}\text{P-NMR}$ (δ): 28.77 ($\text{O}=\text{P}-\text{O}-$)</p>

Çizelge 3.6. (Devam) pff ligandına ait yapı tayini verileri



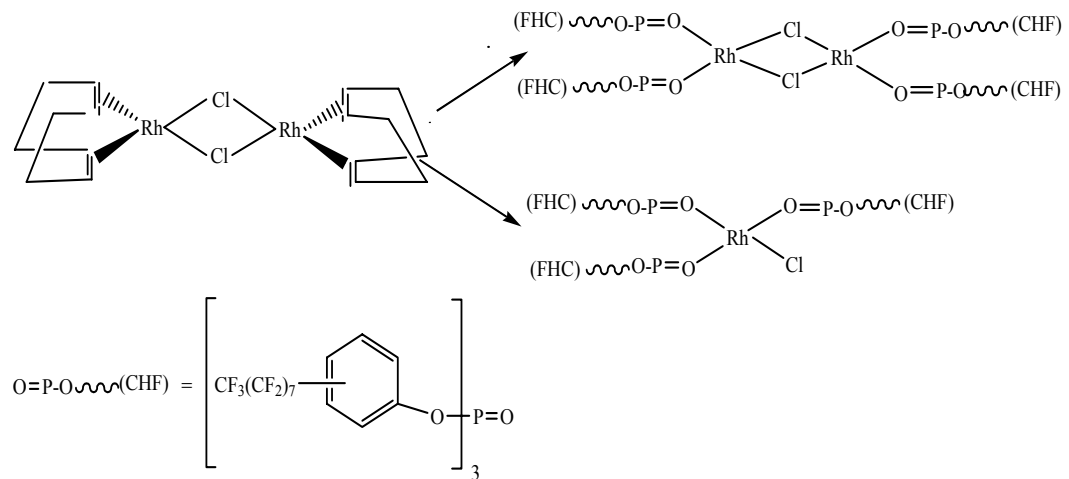
Sentezlenen fosfit bileşiği çıkış maddesi olan **(4)** bileşiğinden farklı olarak fosfor atomu içermektedir. Bu nedenle karakterizasyonda ³¹P-NMR yapının tanımlanmasında önemli rol oynamaktadır. Literatürde bu yöntemle sentezlenen fosfit bileşiğinin ³¹P-NMR spektrumunda δ 128.5 ppm’de singlet pik gözleendiği rapor edilmesine rağmen [78], sentezlediğimiz bileşiğin bu bölgede fosfor sinyaline rastlanmamıştır. Literatürde oksitlenmiş fosfit (O=P-O-Ar) bileşiklerine ait piklerin δ 30 ppm civarında olduğu belirtilmektedir [106]. Bu nedenle başlangıçta sentezlemeyi düşündüğümüz fosfit bileşiği, oksijene oldukça duyarlı olduğundan fosfit oksit bileşiğine dönüşmüştür. Sentezlediğimiz bileşiğin ³¹P-NMR spektrumunda δ 28.77 ppm değerinde gözlenen fosfor piki de bunu kanıtlamaktadır. Ayrıca FT-IR spektrumunda da 1113 cm⁻¹’de O=P-O-Ar gerilmesine ait bandlar gözlenmiştir.

Bileşiğin ¹⁹F-NMR spektrumundan perflorlu gruplara ait pikler tanımlanmıştır. Spektrumda -81.16’da CF₃ grubunun üç bağ ötedeki CF₂ etkisi ile üçe yarıldığı ve ³J değerinin 26 Hz olduğu gözlenmiştir. Ayrıca -CH₂CF₂CF₂- yapısındaki flor atomlarının üç bağ ötedeki spin kuantum sayısı 1/2 olan hidrojen

ve flor atomları ile spin-spin etkileşiminden dolayı pseudopentet yarıma gösterdiği gözlenmektedir.

3.1.6. $[\text{RhCl}(\text{O}=\text{P}[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-4(\text{CH}_2)_3\text{R}_{18}]_3)]$ (pff-Rh(I)) katalizörünün karakterizasyonu

Bu basamakta bir önceki basamakta elde edilen fosfit oksit bileşiğine (pff), Rh(I) metali bağlanmıştır. Metal kaynağı olarak $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2\text{Cl}_2]$ bileşiği kullanılmıştır. Ligandın metale bağlanmasında çeşitli olasılıklar mevcuttur (Şekil 3.1). Bunlardan biri dimerin yapısında bulunan (COD) grubundan ikisinin ayrılması ve yerine fosfit oksit ligandlarının bağlanması olasılığıdır. Diğerisi ise dimerin klor köprülerinden kırılarak iki eşit parçaya, $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]$, ayrılması ve ligandların COD yerine bağlanarak Wilkonson tipi bir katalizör oluşturması olasılığıdır. Yaptığımız reaksiyon, sitokiyometrik olarak ikinci olasılığı düşünerek gerçekleştirilmiştir. Çünkü bu durumda daha kararlı bir kompleks oluşmakta ve metale bağlanmış florlu ligandın miktarı daha fazla olduğu için çözünürlüğün daha da artması beklenmektedir.



Şekil 3.1. pff-Rh(I) katalizörü oluşumuna ait olasılıklar

Katalizörün karakterizasyonunda Far-IR spektrumu bilgilerinden yararlanılmıştır. 403.7 cm^{-1} 'de metal - fosfit oksit (Rh(I)-O=P-O-) bağına ait

titreşim bandları gözlenmektedir. Ayrıca 293.8 cm^{-1} 'de, kompleks yapısındaki Rh(I)-Cl bağına ait titreşim bandları gözlenmiştir. Çalışmada elde edilen katalizör üzerinde çeşitli saflaştırma yöntemleri (İTK, kolon kromatografisi) denenmiştir. Fakat bu yöntemler sonucunda madde kaybı olmuş ve saflaştırma problemi yaşanmıştır. Bu nedenle katalizörün Far-IR spektrumunda, sentezlemede kullanılan metal kaynağı, $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2\text{Cl}_2]$, yapısındaki Rh(I)-COD bağına ve Rh(I)-Cl bağına ait pikler de (383.8 cm^{-1} ve 259.3 cm^{-1}) gözlenmektedir. FT-IR spektrumunda fosfit oksit ligandına ait 1113 cm^{-1} 'de gözlenen O=P- bandlarının frekansında, kompleks oluşumundan sonra kayma olduğu gözlenmiştir. Çizelge 3.7'de maddenin yapı tayinine ait veriler sunulmuştur.

Çizelge 3.7. pff-Rh(I) katalizörüne ait yapı tayini verileri

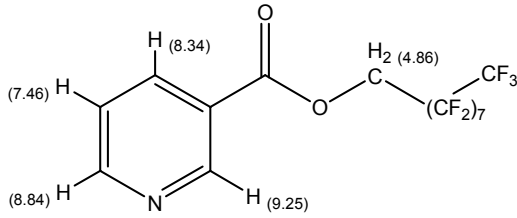
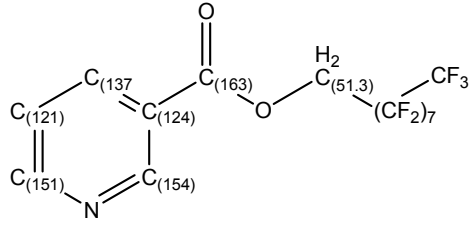
<p>Elementel analiz: $\text{C}_{153}\text{H}_{90}\text{F}_{153}\text{O}_{12}\text{P}_3\text{RhCl}$; Hesaplanan (%): C= 34.95, H= 1.73 Bulunan (%): C= 35.03, H= 1.77</p>
<p>FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2960 (Csp³-H), 1202-1148 (C-F), 1115 (O=P-O-Ar)</p>
<p>Far-IR (CsI, cm^{-1}): 403.7 (Rh-O=P-O-), 293.8 (Rh-Cl)</p>

3.1.7. *o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄ (pfpf) ligandının karakterizasyonu

pfpf ligandının sentezinde ilk basamakta nikotinic asitin, halojenürlü türevine dönüştürülmesi işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemde tiyonil klorür ile nikotinic asitin tepkimesinden yararlanılmıştır. İkinci aşamada klorlanmış nikotinic asite perflorlu alkol bağlanarak (nükleofilik yerdeğiştirme) skCO₂'de çözünebilen ligand sentezlenmiştir. Ligandın FT-IR spektrumunda 1738 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi ve $1203-1147 \text{ cm}^{-1}$ 'de spesifik C-F gerilmeleri bağlanmanın

gerçekleştiğini göstermiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda δ 9,25-7,46 ppm'de aromatik H atomlarına ait pikler görülmektedir. Ayrıca δ 4,86 ppm'de gözlenen üçlü pik ($\text{O-CH}_2\text{-CF}_2$) flor atomlarının etkisi ile üçe yarılmış H atomunun varlığını göstermektedir. Çizelge 3.8'de maddenin yapı tayinine ait veriler sunulmuştur.

Çizelge 3.8. pfpf ligandına ait yapı tayini verileri

<p>Elementel analiz: $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{F}_{17}\text{O}_2\text{N}$; Hesaplanan (%): C= 32.43, H= 1.09, N= 2.52 Bulunan (%): C= 31.38, H= 1.03, N= 2.69</p>
<p>FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1738 (C=O), 1600 (C=N), 1203-1147 (C-F)</p>
<p>$^1\text{H-NMR}$: 9.25 (d, $J_4= 1.58$, 1H), 8.84 (dd, 1H), 8.34 (dt, 1H), 7.46 (dd, 1H), 4.86 (t, 1H)</p> 
<p>$^{13}\text{C-NMR}$: 163 (s, C=O), 154-121 (5s x C_{Ar}), 130-125 ($\text{C}_n\text{-F}_m$), 51.3 ($\text{O=C-CH}_2\text{-(CF)}_n$)</p> 
<p>$^{19}\text{F-NMR}$: -80,9 (s, 3F, CF_3), -119 (s, 2F, $\text{CF}_2\text{-CH}_2$), -121,9 (s, 2F, CF_2), -122,3 (s, 2F, CF_2), -122,8 (s, 2F, CF_2), -123,1 (s, 2F, CF_2), -123,6 (s, 2F, CF_2), -126,2 (s, 2F, CF_2)</p>

3.1.8. [Pd(*o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄)₂(OAc)₂] (pfpy-Pd(II)) katalizörünün karakterizasyonu

Bu basamakta perflorlualkil grupları bağlanmış piridin ligandı, Pd(II) metaline bağlanmıştır. Metal kaynağı olarak Pd(OAc)₂ kullanılmıştır. Reaksiyonda sitokiyometrik olarak metal: ligand oranı 1:2 alınmıştır.

Ligandın FT-IR spektrumunda piridin halkasına ait absorpsiyon bandları 1600-1370 cm⁻¹'de görülmektedir. Kompleks oluşumunda sonra piridin halkasındaki C=N (1600 cm⁻¹) bağına ait gerilme frekansında gözlenen 36 cm⁻¹ kayma piridin halkasındaki azot atomunun koordinasyona girdiğini desteklemektedir. 1203-1150 cm⁻¹'de ise C-F titreşim bandları gözlenmiştir. Maddenin Far-IR spektrumunda Pd(II)-py bağına ait titreşim bandı 294 cm⁻¹'de görülmektedir. Ayrıca 124.06 cm⁻¹'de Pd(II)-OAc bağına ait titreşim bandları da gözlenmektedir.

Katalizörün ¹H-NMR spektumunda liganda (pfpy) ait protonlar ve asetat protonları (δ 1.8 ppm, s) gözlenmektedir. Katalizörün TGA analizinde 130 °C'ye kadar kararlı olduğu ve bu sıcaklığın üzerinde bozunmaya başladığı tespit edilmiştir. Çizelge 3.9'da maddenin yapı tayinine ait veriler sunulmuştur.

Çizelge 3.9. pfpy-Pd(II) katalizörüne ait yapı tayini verileri

<p>Elementel analiz: C₃₄H₁₈F₃₄O₈N₂Pd; Hesaplanan (%): C=30.59, H=1.36, N=2.10</p> <p>Bulunan (%): C=30.83, H=1.49, N=2.2</p>
<p>FT-IR (KBr, cm⁻¹): 1751 (C=O), 1636 (C=N_{py}), 1203-1147 (C-F)</p>
<p>Far-IR (CsI, cm⁻¹): 294 (Pd-py), 124.06 (Pd-O(CO)CH₃)</p>
<p>¹H-NMR: 9.25 (d, 2H), 8.8 (dd, 2H), 8.4 (dt, 2H), 7.5(dd,2H), 4.8 (t, 4H), 1.8 (s, 6H)</p>

3.1.9. [RhCl(*o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄)₃] (pfp_y-Rh(I))

katalizörünün karakterizasyonu

Lewis asit-baz tepkimesi sonucu, **pfp_y** ligandı ile [Rh₂(COD)₂Cl₂] dimeri 1:3 mol oranında tepkimeye sokularak **pfp_y-Rh(I)** katalizörü sentezlenmiştir.

Ligandın FT-IR spektrumunda perflorlualkillenmiş piridin halkasına ait absorpsiyon bandları 1600-1370 cm⁻¹'de görülmektedir. Kompleks oluşumunda sonra piridin halkasındaki C=N (1600 cm⁻¹) gerilme bandlarının frekansında 34 cm⁻¹ kayma, metal ile ligand arasında piridin halkasında bulunan azot donör atomu üzerinden koordinasyonun gerçekleştiğini desteklemektedir. 1203 ve 1149 cm⁻¹'de karakteristik C-F titreşim bandları gözlenmektedir. Bileşiğin Far-IR spektrumunda Rh(I)-py bağına ait titreşim bandı 223.08 cm⁻¹'de, Rh(I)-Cl bağına ait pikler ise 293.86 cm⁻¹'de görülmektedir. Kompleksin TGA analizinde 120 °C'ye kadar kararlı olduğu ve 420 °C'da %92'lik kütle kaybı gözlenmiştir. Bu miktardaki kütle kaybı üç adet **pfp_y** ligandının (555.1 g/mol) yapıdan ayrıldığını göstermektedir. Çizelge 3.10'da bileşiğin yapı tayini sonuçları verilmiştir.

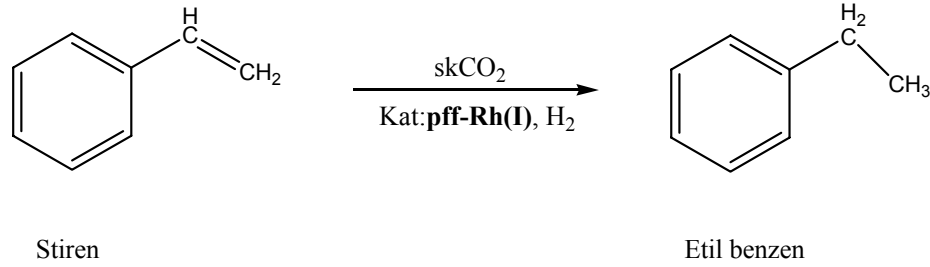
Çizelge 3.10. pfp_y-Rh(I) katalizörüne ait yapı tayini verileri

<p>Elementel analiz: C₄₉H₂₄F₅₁O₁₀N₃ClRh; Hesaplanan(%): C=30.62, H=1.26, N=2.19</p> <p>Bulunan (%): C=30.97, H=1.22, N=2.30</p>
<p>FT-IR (KBr, cm⁻¹): 1751 (C=O), 1634 (C=N_{py}), 1203-1149 (C-F)</p>
<p>Far-IR (CsI, cm⁻¹): 223.08 (Rh-py), 293.86 (Rh-Cl)</p>

3.2. pff-Rh(I) Katalizörü İle Yapılan Çalışmalar

3.2.1. pff-Rh(I) katalizörü ile stiren hidrojenasyonu

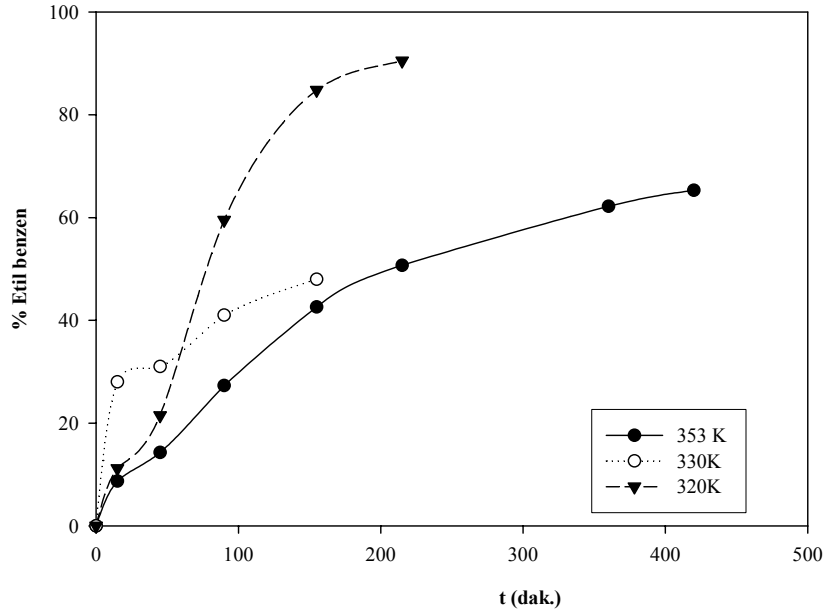
pff-Rh(I) katalizörü ile $skCO_2$ ortamında stiren hidrojenasyon reaksiyonunda stiren molekülünün halka dışında bulunan vinilik çift bağın indirgendiği ve tek ürün etil benzen oluşumu tespit edilmiştir (Şekil 3.2). Halka yapısındaki çift bağların indirgenmesiyle oluşabilecek olan ikinci bir yan ürün etil sikloheksan oluşumu gözlenmemiştir.



Şekil 3.2. Stiren hidrojenasyon reaksiyonu

Çalışmada, stiren hidrojenasyon reaksiyonuna sıcaklık, hidrojen gazı basıncı ve organik çözücülerin etkisi incelenmiştir.

Sıcaklık Etkisi: Stirenin hidrojenasyonu üzerine sıcaklığın etkisini incelemek için üç farklı sıcaklıkta, 320, 330 ve 353 K, çalışılmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklık değişiminin etkisi (Kat.:pff-Rh(I))
[Reaksiyon koşulları: $P_1=102$ bar, subst./kat.=300]

Çizelge 3.11. Stiren hidrojenasyonunda sıcaklık değişiminin etkisine ait veriler (Kat.:pff-Rh(I))

Subst./Kat.	P_{H_2} (Bar)	T (K)	t (dak.)	Etil benzen	TON ^a	TOF (saat ⁻¹) ^b
300	8.0	320	155	84.8	258	99
300	5.6	330	155	48.2	144	56
300	4.2	353	155	42.6	130	50

^aTON= Oluşan ürünün mol sayısı/ Katalizörün mol sayısı

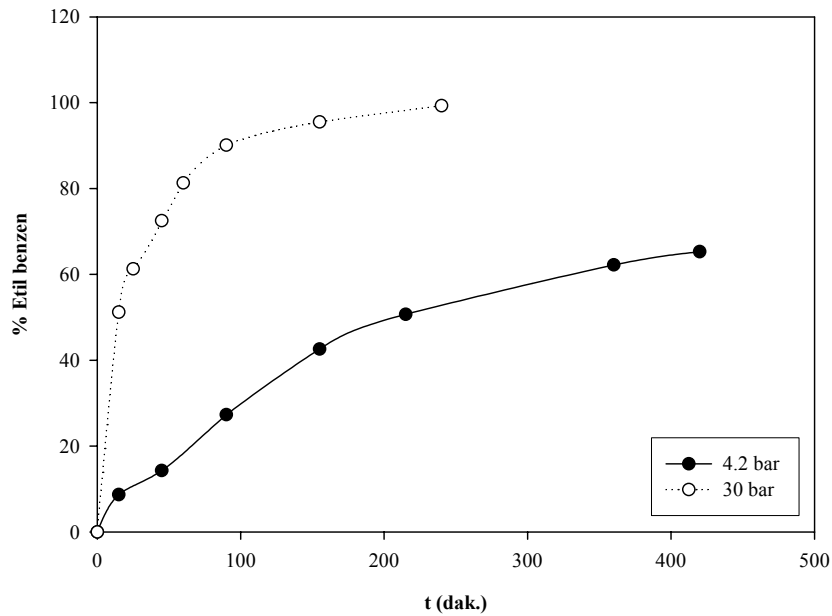
^bTOF= Oluşan ürünün mol sayısı/ (Katalizörün mol sayısı x Zaman)

Çizelge 3.11’de görüldüğü gibi beklenenin aksine sıcaklık artışı reaksiyon hızını olumsuz yönde etkilemiştir. Bu durum sıcaklık değişiminin CO_2 yoğunluğunda yaptığı değişimle açıklanabilir. Yoğunluk değişimi (320 K, $d_{CO_2}=0.448$ g/ml; 330 K, $d_{CO_2}=0.3102$ g/ml; 353 K, $d_{CO_2}=0.228$ g/ml) katalizörün çözünürlük problemine neden olabilmektedir. Bu nedenle sıcaklık artışı ile katalizörün aktifliğinde azalma olduğu düşünülmektedir.

Hidrojen Gazı Basıncının Etkisi: H₂ gazı basıncının katalizleme üzerine etkisi incelemek için 353 K sıcaklıkta ve 102 bar toplam basınçta 4.2 bar ile 30 bar hidrojen basıncında çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalara ait veriler Çizelge 3.12 ve Şekil 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.12. Stiren hidrojenasyonuna hidrojen gazı basıncının etkisine ait veriler (Kat.:pff-Rh(I))

Subst./Kat.	P _{H2} (Bar)	T (K)	t (dak.)	Etil benzen (%)	TON	TOF (saat ⁻¹)
300	4.2	353	155	42.6	130	50
300	30	353	155	95.5	285	110



Şekil 3.4. Stiren hidrojenasyonuna hidrojen gazı basıncının etkisi (Kat.:pff-Rh(I))

[Reaksiyon koşulları: T= 353 K, P_T= 102 bar, subst./kat.= 300]

Şekil 3.4’de görüldüğü gibi 155 dakikada 30 bar H₂ basıncında %95.5 etil benzen oluşumu, 4.2 bar da ise %42.6 etil benzen oluşumu tespit edilmiştir. H₂ gazı basıncının artışının katalizlemeyi olumlu yönde etkilediği gözlenmiştir.

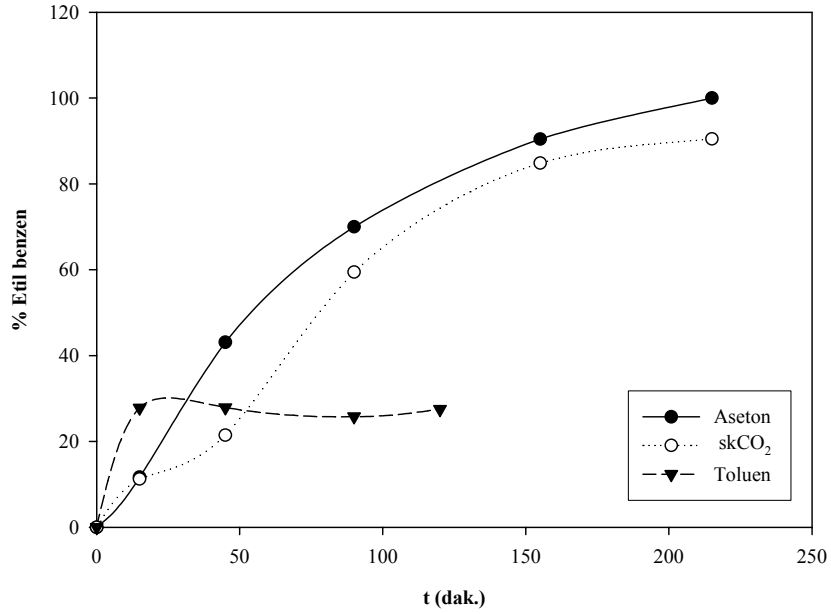
Çözücü Etkisi: Stiren hidrojenasyonuna çözücü etkisini incelemek için toluen, aseton ve hekzan çözücüleri kullanılmıştır. Çizelge 3.13’de aseton, toluen ve hekzan ortamında stiren hidrojenasyonuna ait deney sonuçları verilmiştir.

Çizelge 3.13. Organik çözücü ortamında stiren hidrojenasyonuna ait veriler (Kat.:pff-Rh(I))

Çözücü	P _{H₂} (Bar)	T (K)	t (dak.)	Etil benzen (%)	TON	TOF (saat ⁻¹)
Aseton	8	320	215	99.9	304	85
Toluen	8	320	120	27.5	84	42
Hekzan	8	320	360	0.2	0.6	0.1
Hekzan	8	353	240	96.5	294	73

Organik çözücü ortamında yapılan hidrojenasyon tepkimelerinde aynı şartlar altında aseton ortamındaki katalizlemenin toluendekine kıyasla daha kısa zamanda ve yaklaşık %100 etil benzen oluşumuyla sonuçlandığı görülmektedir. Hekzan ortamında 320 K’de katalizleme gerçekleşmediği için sıcaklık 353 K’e çıkarılmış ve bu sıcaklıkta dönüşüm olduğu gözlenmiştir. Toluende gerçekleştirilen tepkimede toplam dönüşüm %30 civarındadır ve ilk 20 dakikadan sonra dönüşüm sabit kalmaktadır. Bu durum belli bir süre sonra katalizörün aktifliğini yitirdiğini göstermektedir. Diğer çözücülerde ise dönüşümün %100 civarında olduğu ve katalizörün aktifliğini yitirmediği gözlenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda aynı şartlar altında aseton, toluen ve skCO₂ ortamında stirenin hidrojenasyon tepkimeleri karşılaştırılmıştır. Şekil 3.5’de görüldüğü gibi katalizörün katalizleme hızı aseton ortamında biraz daha fazla bulunmuştur.

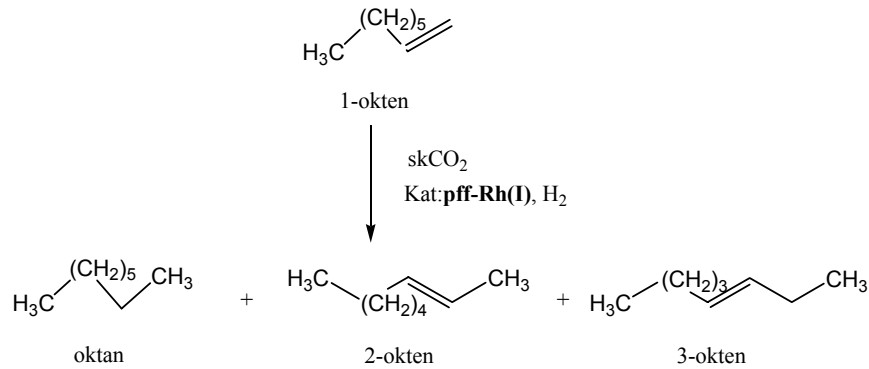


Şekil 3.5. Stiren hidrojenasyonuna çözücü etkisi (Kat.:pff-Rh(I))

[Reaksiyon koşulları: T=320 K, P_{H₂}=8 bar, subst./kat.= 300, skCO₂'de P_T= 1500 psia]

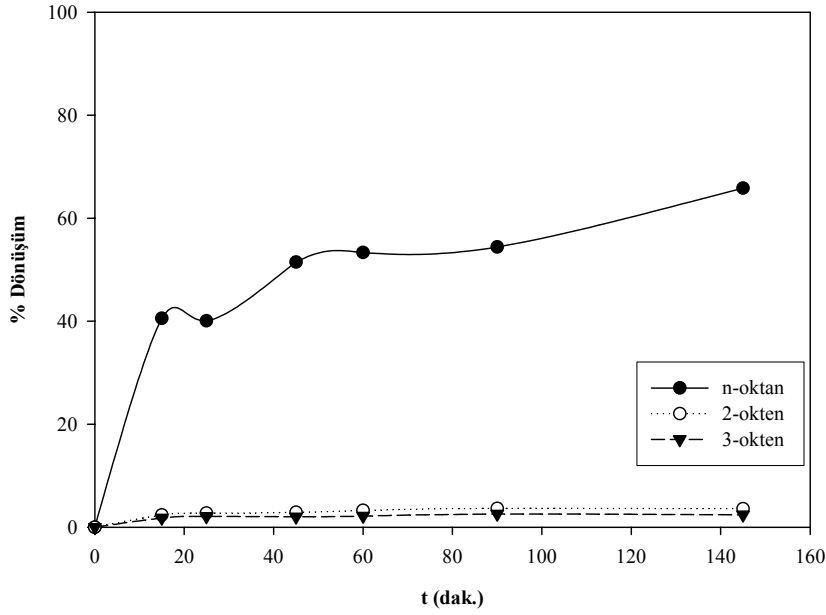
3.2.2. pff-Rh(I) katalizörü ile 1-okten hidrojenasyonu

pff-Rh(I) katalizörü varlığında 1-oktenin hidrojenasyon reaksiyonunda 1-oktenin yapısındaki çift bağın indirgenerek n-oktan ve yan ürün olarak oktenin çeşitli izomerlerinin oluştuğu tespit edilmiştir. 1-okten hidrojenasyonu 353 K sıcaklıkta skCO₂ ve aseton ortamında test edilmiştir.



Şekil 3.6. 1-okten hidrojenasyon reaksiyonu

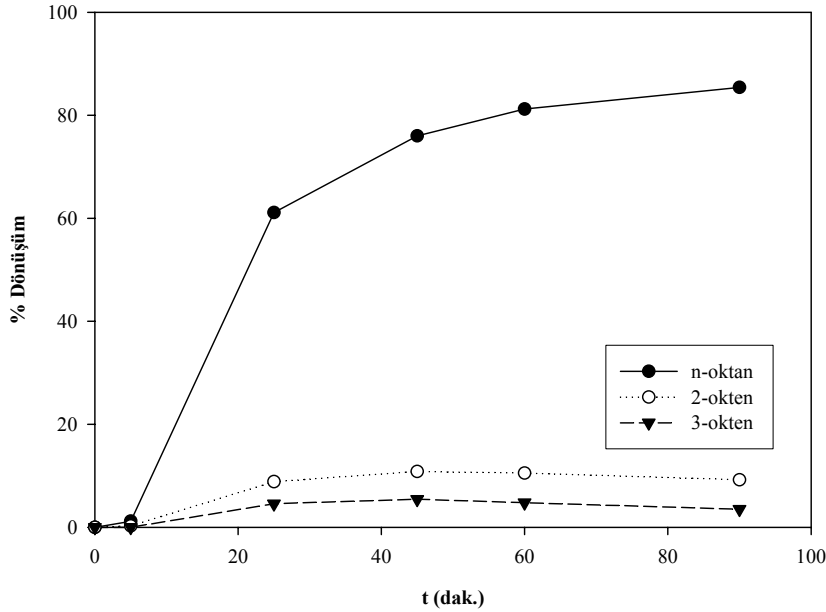
1-oktenin 353 K sıcaklıkta, 30 bar H_2 basıncında $skCO_2$ ortamında yapılan hidrojenasyon reaksiyonunda 145 dakikada %66 n-oktan oluşumu tespit edilmiştir (Şekil 3.7). Yapılan GC analizlerinde, reaksiyonda 1-oktenin izomerlerinde oluştuğu ve oranlarının düşük değerlerde (2-okten= %3.6, 3-okten= %2.4) olduğu saptanmıştır.



Şekil 3.7. 1-okten hidrojenasyonu (Kat.:pff-Rh(I))

[Reaksiyon koşulları: T= 353 K, P_{H_2} =30 bar, P_1 =102 bar, subst./kat.= 300]

1-oktenin organik çözücü ortamında hidrojenasyon reaksiyonu için aseton kullanılmıştır. 353 K ve 6 bar H_2 basıncında hidrojenasyon reaksiyonunda 90 dakika sonunda ana ürün olarak n-oktan (%85), yan ürün olarak da 2-okten (%9.2) ve 3-okten (%3.5) oluşumu tespit edilmiştir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Aseton ortamında 1-okten hidrojenasyonu (Kat.:pff-Rh(I))
[Reaksiyon koşulları: T= 353 K, P_{H2}=6 bar, subst./kat= 300]

Şekil 3.7 ve 3.8 incelendiğinde aseton ortamında gerçekleşen reaksiyonda katalizörün aktif hale gelmesi için belirli bir süre (inkübasyon süresi) geçmesi gerekmektedir. 25 dakikalık inkübasyon zamanından sonra katalizörün aktifliği oldukça artmaktadır. skCO₂'de gerçekleşen reaksiyonda ise böyle bir durum gözlenmemektedir. Reaksiyon başlangıcından itibaren katalizörün aktifliğinin iyi olduğu Şekil 3.7'de görülmektedir. Fakat aseton ortamında daha kısa sürede daha yüksek yüzde ile n-oktan oluşumu tespit edilmiştir. Ayrıca çalışmada aseton ortamında izomerizasyon ürünlerinin oluşum yüzdelerinin 2-okten için %6 ve 3-okten için %1 daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmalarda 1-oktenin aseton ortamında, skCO₂ ortamından daha kolay şartlarda indirgendiği gözlenmiştir. skCO₂ ortamında yüksek hidrojen basıncında (30 bar) ve yüksek sıcaklıkta (353 K) hidrojenasyon gerçekleşmektedir.

pff-Rh(I) katalizörü ile yapılan tüm hidrojenasyon tepkimeleri ve sonuçları Çizelge 3.14'de verilmiştir.

Çizelge 3.14. pff-Rh(I) katalizörü ile yapılan hidrojenasyon reaksiyonları

Substrat	Reaksiyon ortamı ^a	T (K)	P _{H₂} (Bar)	t (dak.)	Dönüşüm (%)	TON	Ürün
Stiren	skCO ₂	320	8	155	84.8	258	Etil benzen
	skCO ₂	330	5.6	155	48.2	144	Etil benzen
	skCO ₂	353	4.2	155	42.6	130	Etil benzen
	skCO ₂	353	30	240	95.5	285	Etil benzen
	Aseton	320	8	215	99.9	304	Etil benzen
	Toluen	320	8	120	27.5	84	Etil benzen
	Hekzan	320	8	360	0.2	0.6	Etil benzen
	Hekzan	353	8	240	96.5	294	Etil benzen
1-okten	skCO ₂	353	30	145	65.8	219	n-oktan ve izomerler
	Aseton	353	6	60	85.4	299	n-oktan ve izomerler

^aReaksiyon koşulları: P_T=102 bar, subst./kat.= 300

Çalışmalar sonucunda **pff-Rh(I)** katalizörünü süperkritik karbondioksit ortamında stiren ve 1-okten hidrojenasyonunda aktif olduğu tespit edilmiştir. Farklı çözücü ortamlarında yapılan stiren hidrojenasyonunda katalizörün skCO₂ ortamında toluen ve hekzan ortamlarına göre (aynı deney şartlarında) daha aktif olduğu gözlenmiştir (skCO₂ TON=258 , toluen TON=84, hekzan TON=0.6).

3.3. pfpy-Pd(II) Katalizörü İle Yapılan Çalışmalar

3.3.1. pfpy-Pd(II) katalizörü ile stiren hidrojenasyonu ve reaksiyon kinetiği

Sentezlenen **pfpy-Pd(II)** katalizörünün hidrojenasyon reaksiyonunda etkinliği stiren tepkimesi örnek seçilerek test edilmiştir. Stiren hidrojenasyon kinetiği scCO_2 ortamında çalışılmıştır. Bu amaçla reaksiyon hızına katalizör, stiren derişiminin ve H_2 basıncının etkisi incelenmiştir. Aktivasyon parametrelerinin hesaplanması için üç farklı sıcaklıkta çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sırasında stiren, katalizör ve H_2 basıncının mol kesirleri sabit tutulmuştur. Çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 3.15’de verilmiştir.

Çizelge 3.15. pfpy-Pd(II) katalizörü ile stiren hidrojenasyonuna ait veriler

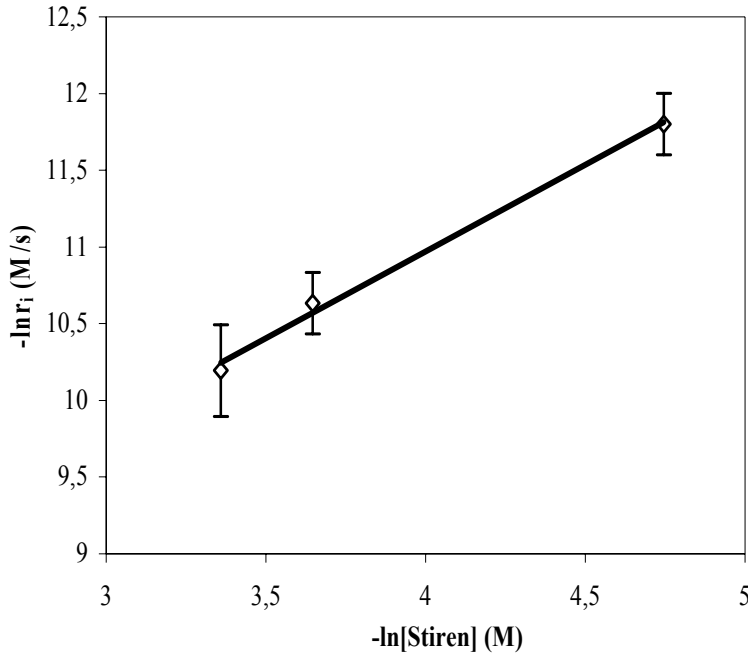
Deney no	Pd ($\times 10^{-5}\text{M}$)	Stiren (M)	P_{H_2} (Bar)	T (K)	r_i ($\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$)
1	3.75	8.70×10^{-3}	6	353	0.75×10^{-5}
2	3.75	26.1×10^{-3}	6	353	2.41×10^{-5}
3	3.75	34.8×10^{-3}	6	353	3.74×10^{-5}
4	2.62	8.70×10^{-3}	6	353	8.69×10^{-5}
5	1.57	8.70×10^{-3}	6	353	6.63×10^{-6}
6	1.12	8.70×10^{-3}	6	353	3.68×10^{-6}
7	3.75	8.70×10^{-3}	6	353	7.48×10^{-6}
8	3.75	8.70×10^{-3}	10.5	353	7.95×10^{-6}
9	3.75	8.70×10^{-3}	20	353	8.94×10^{-6}

Çizelge 3.15. (Devam) pfpv-Pd(II) katalizörü ile stiren hidrojenasyonuna ait veriler

Deney no	Pd ($\times 10^{-5}M$)	Stiren (M)	P_{H_2} (Bar)	T (K)	r_i ($M.s^{-1}$)
10	3.75	8.70×10^{-3}	30	353	9.29×10^{-6}
11	6.89	1.61×10^{-3}	11	320	8.61×10^{-6}
12	4.87	1.14×10^{-3}	7.7	330	9.30×10^{-6}
13	3.97	9.74×10^{-3}	6.7	340	9.20×10^{-6}

Stiren Derişiminin Etkisi: Çalışmada stiren derişiminin etkisini incelemek için 353 K, 6 bar H_2 ve 102 bar toplam CO_2 basıncı altında deneyler yapılmıştır. Stiren derişimi $8.70-34.8 \times 10^{-3}M$ aralığında çalışılmış ve diğer parametreler sabit tutulmuştur. Sıcaklık, hidrojen basıncı ve paladyum derişimi sabit tutulduğunda (Çizelge 3.15, deney no:1-3) stiren derişiminin artması ile reaksiyon hızı arttırmıştır.

Elde edilen deneysel verilerden $\ln[\text{stiren}]$ değerlerine karşı $\log r_i$ grafiği (Şekil 3.9) çizildiğinde bir doğru elde edilmiştir.



Şekil 3.9. Stiren derişimine bağlı hız değişimi (Kat.:pfpy-Pd(II))

[Reaksiyon koşulları: T= 353 K, P_{H₂}=6 bar, P_T= 102 bar]

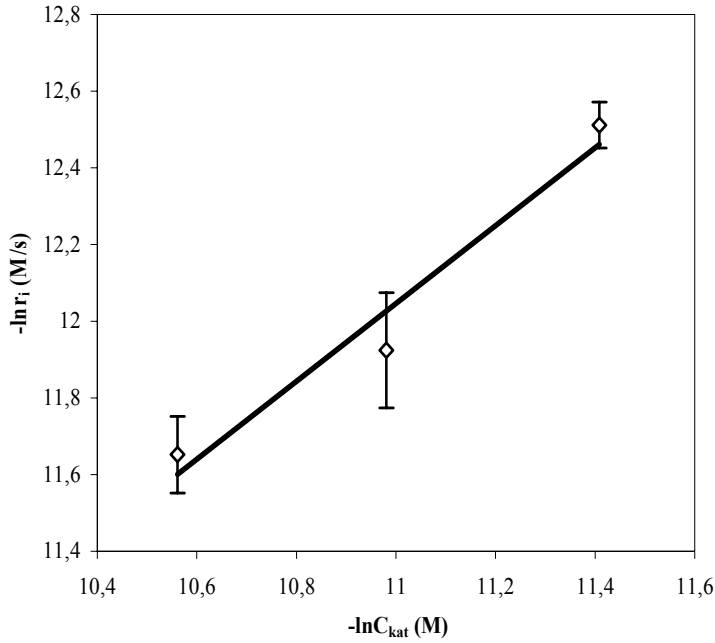
Şekil 3.9'da elde edilen doğru denklemi;

$$-ln r_i = -1.1314 ln[stiren] + 6.4444 \quad (R^2 = 0.995) \quad (3.1)$$

olarak bulunmuştur. Şekil 3.9'da çizilen grafikten elde edilen denklem (3.1)'e göre **pfpy-Pd(II)** katalizörü varlığında stiren hidrojenasyonunun reaksiyon hızı, stiren derişimine birinci dereceden bağlı olduğu tespit edilmiştir.

Katalizör Derişiminin Etkisi: Stiren hidrojenasyon hızına katalizör derişiminin etkisini incelemek için 353 K, 6 bar H₂ ve 102 bar toplam basınçta çalışılmıştır. Subst./kat. oranı 232, 554 ve 776 olarak alınmıştır. Yapılan deneyler sonucunda subst./ kat. oranı düştükçe reaksiyon hızının arttığı bulunmuştur (Çizelge 3.15, deney no: 4-6). Her bir subst./kat. oranında stirenin tek tip hidrojenasyon ürünü (etil benzen) olduğu tespit edilmiştir.

Deneysel verilerden -ln[Pd] a karşı -ln r_i grafiği (Şekil 3.10) çizildiğinde elde edilen doğrunun denklemi (3.2)'de verilmiştir.



Şekil 3.10. Stiren hidrojenasyonunda katalizör derişimine bağlı hız değişimi (Kat.:pfpy-Pd(II))
[Reaksiyon koşulları: T= 353 K, P_{H2}=6 bar, P_T= 102 bar]

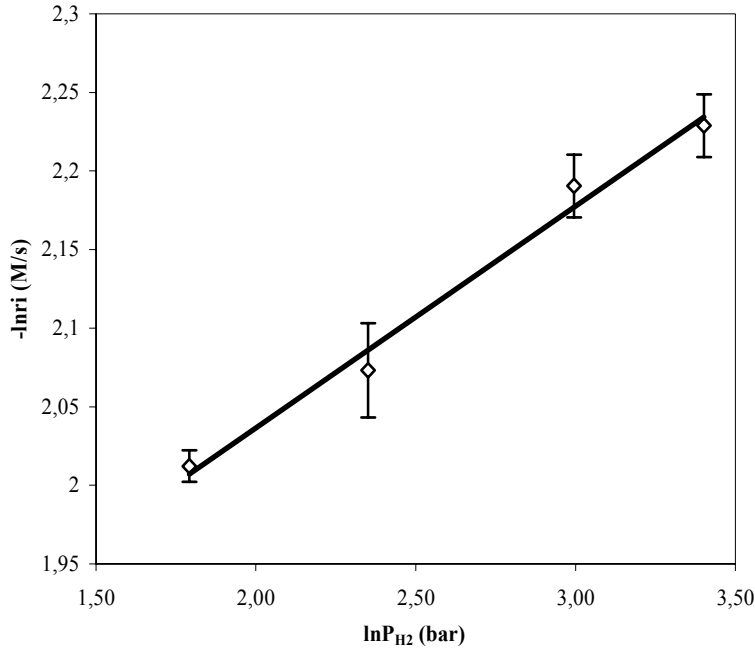
Şekil 3.10 doğru denklemi:

$$-\ln r_i = 1.0153 \ln[Pd] + 0.8779 \quad (R^2 = 0.960) \quad (3.2)$$

olarak bulunmuştur. **pfpy-Pd(II)** katalizörü varlığında stiren hidrojenasyonunun reaksiyon hızı, Şekil 3.10'daki doğrunun eğiminden katalizör derişimine birinci dereceden bağlı olduğu tespit edilmiştir.

Hidrojen Gazı Basıncının Etkisi: Stiren hidrojenasyonuna hidrojen basıncının etkisini incelemek için 6-30 bar basınç aralığında çalışmalar yapılmıştır. Çalışmada diğer etkenler sabit tutulmuştur. Sonuçlar Çizelge 3.15 deney no 7-10'da verilmiştir.

Deneysel verilerden $\ln P_{H_2}$ 'ye karşı çizilen $-\ln r_i$ grafiği Şekil 3.11'de verilmiştir. Grafikten elde edilen doğrunun denklemi (3.3)'de verilmiştir.



Şekil 3.11. Stiren hidrojenasyonunda hidrojen basıncına bağlı hız değişimi (Kat.:pfpy-Pd(II))

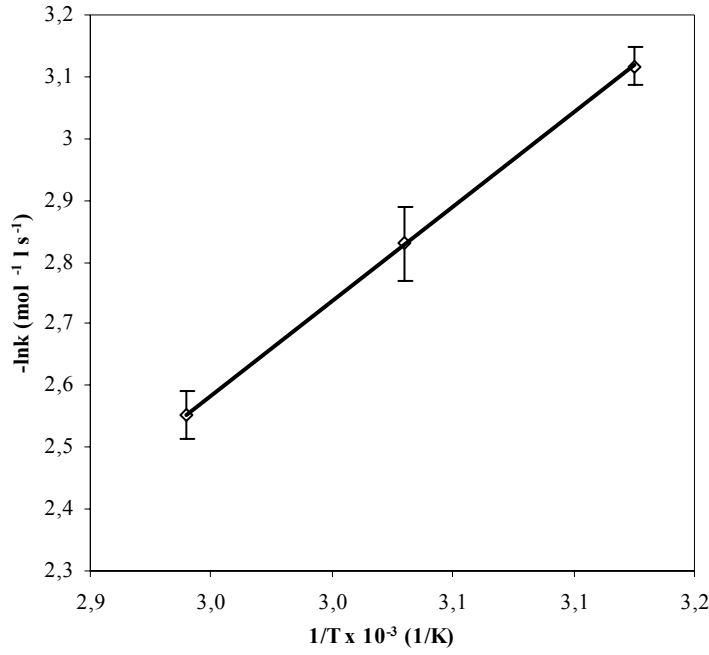
[Reaksiyon koşulları: T= 353 K, $P_T= 102$ bar, subst./kat= 232]

$$-\ln r_i = 0.1412 \ln H_2 + 1.7541 \quad (R^2 = 0.987) \quad (3.3)$$

olarak bulunmuştur. Hidrojen basıncındaki artışa rağmen reaksiyon hızı çok yavaş artmaktadır. Hidrojen basıncının artırılması ile süperkritik akışkanın yoğunluğunda ve diğer fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişimler bu duruma sebep olabilmektedir.

Sıcaklık Etkisi: Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisini incelemek için 320-340 K aralığında, sabit toplam basınç altında (102 bar) ve substrat, hidrojen ve katalizörün mol kesri sabit tutularak çalışılmıştır. Subst./ kat. oranı 232 ve stiren, hidrojen ve CO_2 mol kesirleri sırasıyla 0.0017, 0.0491 ve 0.9490 olarak alınmıştır (Çizelge 3.15, deney no: 11-13).

Deneysel verilerden Arrhenius eşitliğine göre $1/T$ 'ye karşı $-\ln k_{kat}$ grafiği (Şekil 3.12) çizilmiş ve grafikten elde edilen doğrunun denklemi (3.4)'de verilmiştir.



Şekil 3.12. Stiren hidrojenasyonunda sıcaklığa bağlı hız değişimi (Kat.:pfpy-Pd(II))

[Reaksiyon koşulları: P_r= 102 bar, subst./kat= 232]

$$-\ln k_{kat} = 3050.7/T - 6.4156 \quad (R^2 = 0.996) \quad (3.4)$$

olarak bulunmuştur. Şekil 3.12 grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi, $E_a = 25.3$ kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

$$k_{kat} = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (3.5)$$

$$\Delta H = E_a - RT, \quad (3.6)$$

$$\Delta S = R \ln(hA/e^2 K_B T) \quad (3.7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.8)$$

Eşitlik (3.6-8) kullanılarak entalpi (ΔH), entropi (ΔS), ve serbest enerji (ΔG) değerleri hesaplanmıştır. $\Delta H^\ddagger = 20 \text{ kJmol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -209 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $\Delta G^\ddagger = 87 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Literatürde organik çözücü ortamında yapılan alken hidrojenasyon reaksiyonlarında (rutenyum, nikel ve paladyum katalizli) bu değerlere yakın değerler elde edildiği rapor edilmiştir [27-30].

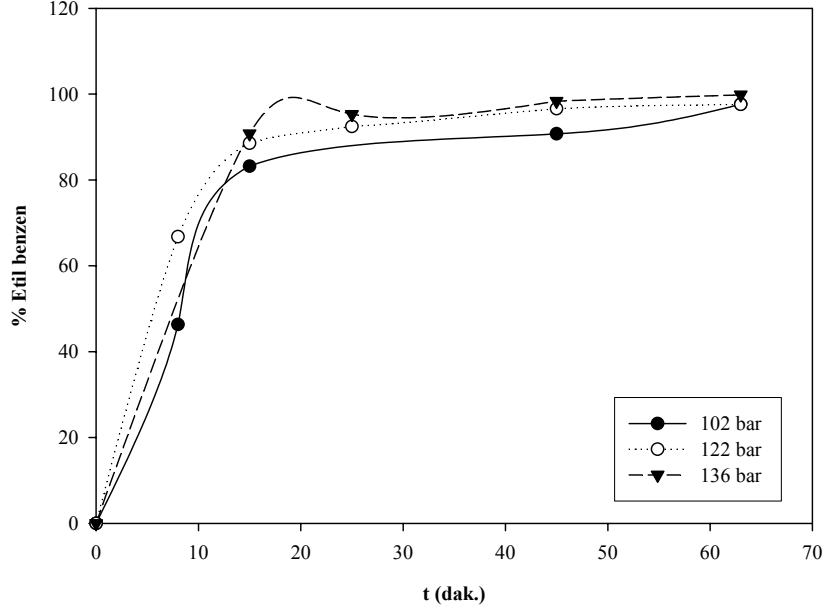
Deneysel verilerden **pfpy-Pd(II)** katalizörü ile stiren hidrojenasyon reaksiyon hızının katalizör ve stiren derişimine göre birinci dereceden olduğu ve hidrojenin kısmi basıncından bağımsız olduğu bulunmuştur. Eşitlik (3.9)'da deneysel hız denklemi verilmiştir.

$$\text{Hız} = k_{kat} \cdot [Pd]^a [Stiren]^b [H_2]^c \quad (a=1, b=1 \text{ ve } c=0.14) \quad (3.9)$$

Toplam Basıncın Etkisi: Çalışmada sistemin toplam basıncının stiren hidrojenasyon tepkimesine etkisi incelenmiştir. Çizelge 3.16'da yapılan deneylere ait veriler ve toplam dönüşümün zamana karşı çizilen grafiği Şekil 3.13'de verilmiştir.

Çizelge 3.16. Stiren hidrojenasyonuna toplam basıncın etkisine ait veriler (Kat.:pfpy-Pd(II))

P_T (Bar)	t (dak.)	Stiren (%)	Etil benzen (%)	TON
102	63	2.38	97.62	304
122	63	2.40	97.60	414
136	63	0.18	99.82	420



Şekil 3.13. Toplam basıncın stiren hidrojenasyonuna etkisi (Kat.:pfpy-Pd)

[Reaksiyon koşulları: T=353 K; subst./kat.=232; H₂ mol kesri=0.0491]

Şekil 3.13'de görüldüğü gibi, CO₂ basıncının değişiminin reaksiyonun toplam dönüşümüne etkisi olmadığı tespit edilmiştir.

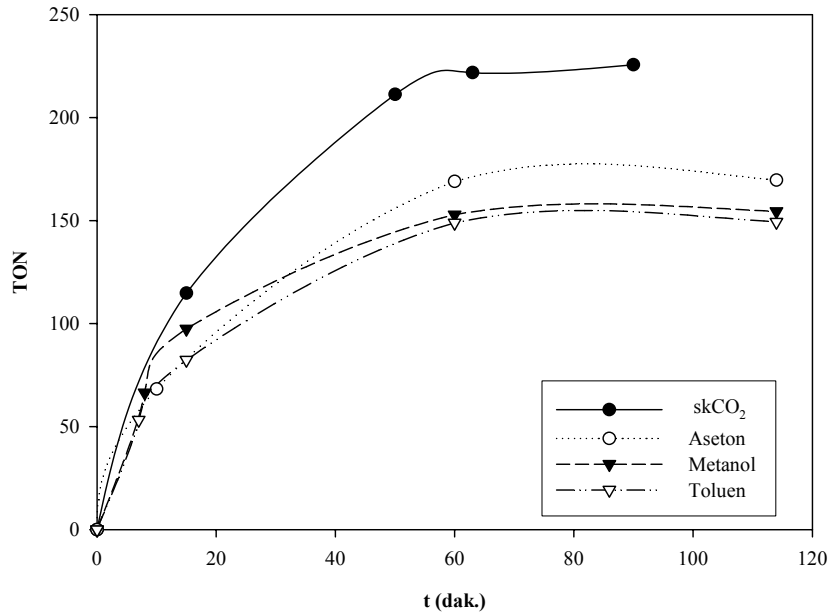
Çözücü Etkisi: Stiren hidrojenasyonuna çözücü etkisini incelemek için farklı polariteye sahip toluen, aseton ve metanol çözücüleri kullanılmıştır. Çizelge 3.17'de görüldüğü gibi aseton ortamında yapılan katalizlemede, ürün oluşum yüzdesi diğer çözücülerden daha fazla bulunmuştur. Bu durum çözücü polaritesindeki artışa paraleldir. Fakat ürün oluşum yüzdelerinin oldukça yakın olduğu saptanmıştır. Bu nedenle çözücü polaritesinin katalitik aktiviteye çok belirgin bir etkisi olmadığı söylenebilir.

skCO₂ ortamında katalizlemenin homojen olarak gerçekleştiği, pencerele reaktörden gözlenerek tespit edilmiştir. Katalizör, stiren ve ürünler skCO₂'de tamamen çözünür durumdadır. Organik çözücü ortamında Pd(II)'nin indirgenerek Pd(0)'a dönüştüğü tepkime sırasında yapılan gözlemlerden belirlenmiştir.

Çizelge 3.17. Stiren hidrojenasyonunda çözücü etkisine ait veriler (Kat.:pfpy-Pd(II))

Çözücü	t (dak.)	Stiren (%)	Etil benzen (%)	TON
Aseton	114	0.1	99.9	170
Metanol	114	9.1	90.9	154
Toluen	114	12.1	87.9	149

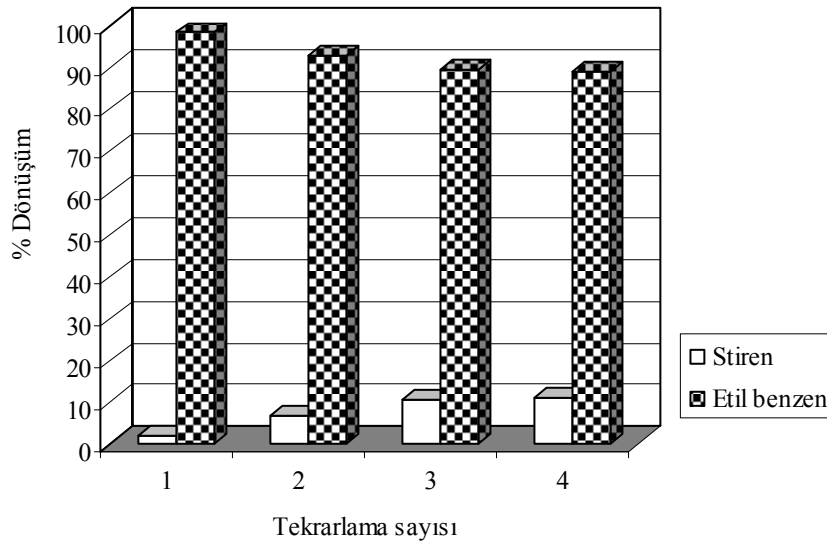
Şekil 3.14'de skCO₂ ortamında ve organik çözücü ortamında yapılan hidrojenasyon tepkimeleri karşılaştırılmıştır. Hidrojen gazının skCO₂ ile difüzyon probleminin olmaması reaksiyon hızının organik çözücülerden daha yüksek olmasına neden olmaktadır.



Şekil 3.14. skCO₂ ve organik çözücü ortamında stiren hidrojenasyonunun karşılaştırılması (Kat.:pfpy-Pd(II))

[Reaksiyon koşulları: P_{H₂}=6 bar; T=320 K; subst./kat.=232]

Katalizörün geri kazanımı: Bu çalışmada stiren hidrojenasyon tepkimesinde katalizörün geri kazanımı ve yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır. Geri kazanım denemelerinde öncelikle reaktörün içindeki basınç boşaltılarak katalizör reaktör içinde kalmış ve reaktörden CO₂ geçirilerek ortamda substratın kalmadığı GC ile tespit edildikten sonra katalizör yeniden kullanılmıştır. Deney düzeneğinde herhangi bir filtrasyon sistemi kullanılmaksızın 330 K, 102 bar toplam basınçta dört çevrim boyunca katalizörün etkinliğindeki değişme takip edilmiştir.



Şekil 3.15. Stiren hidrojenasyonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği (Kat.:pfp_y-Pd(II))

Şekil 3.15’de görüldüğü gibi stiren hidrojenasyonunda toplam dönüşüm birinci çevrimde %98.5, dördüncü çevrimde ise katalizör aktivitesinde %10’luk azalma ile %89.2 olmaktadır. Sonuç olarak sentezlenen katalizörün geri kazanılarak en az dört çevrim boyunca hidrojenasyon tepkimesinde yeniden kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir.

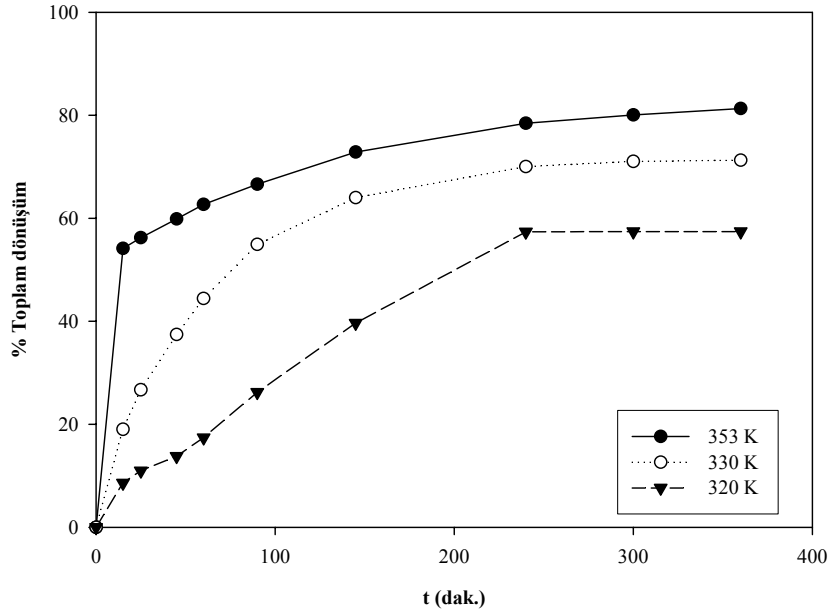
3.3.2. pfpy-Pd(II) katalizörü ile 1-okten hidrojenasyonu

pfpy-Pd(II) katalizörü varlığında 1-oktenin hidrojenasyon reaksiyonunda yapıdaki çift bağı indirgenerek oktan ve yan ürün olarak oktenin çeşitli izomerlerinin oluştuğu tespit edilmiştir. Sıcaklığın 1-okten hidrojenasyon hızına etkisini incelemek için 320, 330 ve 353 K değerlerinde çalışmalar yapılmıştır (Çizelge 3.18).

Çizelge 3.18. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisine ait veriler (Kat.:pfpy-Pd(II))

T (K)	t (dak.)	1-okten (%)	Dönüşüm (%)	TON
320	360	42.6	57.4	131
330	360	28.9	71.1	165
353	360	18.7	81.3	340

Tüm denemeler 102 bar toplam basınçta gerçekleştirilmiştir. H₂ mol kesri 4.8×10^{-2} ve 1-okten mol kesri 9.42×10^{-4} olarak sabit tutulmuştur. Sıcaklık artışı beklenildiği gibi reaksiyon hızını olumlu yönde etkilemekte, ancak 4 saat sonra tüm sıcaklıklarda dönüşüm azalmaktadır (Şekil 3.16). 240 dakikadan sonra 320 K'de dönüşüm %57, 330 K'de %70-71 ve 353 K'de %78-81 değerlerinde sabit kalmaktadır.

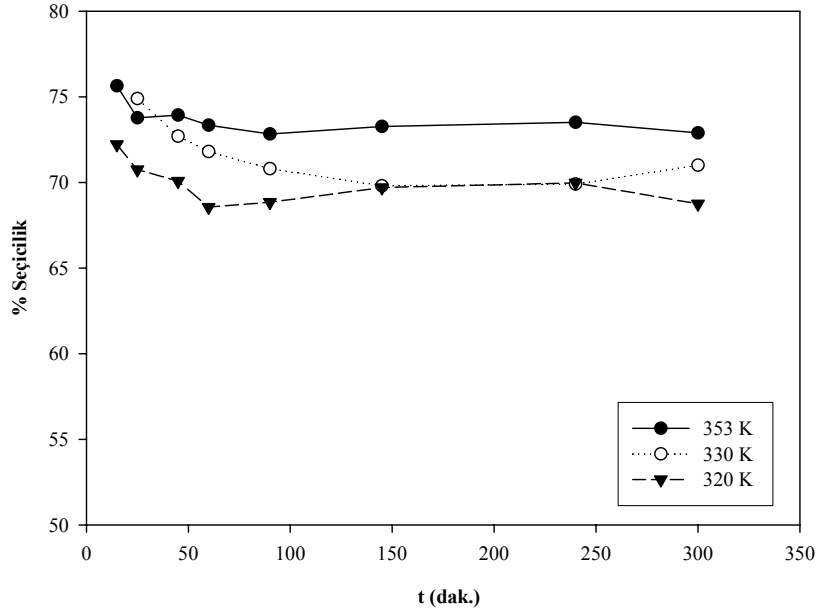


Şekil 3.16. 1-okten hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (Kat.:pfp-y-Pd(II), ürünler: n-oktan, 2-okten, 3-okten)

[Reaksiyon koşulları: $P_T=102$ bar; $X_{H_2}=0.048$; $X_{CO_2}=0.949$; $X_{1-okten}=9.42 \times 10^{-4}$ subst./kat.=232]

En yüksek dönüşüm oranı 320, 330 ve 353 K'de sırasıyla %57, %71 ve %81 olarak bulunmuştur.

Hidrojenasyon tepkimesinde n-oktanın seçiciliği incelendiğinde, n-oktanın başlangıç seçiciliği 330 ve 353 K'de %75, 320 K'de ise %72 olduğu görülmektedir (Şekil 3.17). 2.5 saat sonra n-oktan seçiciliği 353 K'de %72'de sabit kalmakta, fakat 330 K'de %71'e düşmektedir. 320 K'de ise bir süre sabit kalmakta ve reaksiyon sonunda seçicilik %68 olmaktadır.



Şekil 3.17. n-oktan seçiciliğine sıcaklık etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II))

[Reaksiyon koşulları: $P_T=102$ bar; $X_{H_2}=0.048$; $X_{CO_2}=0.949$; $X_{1-okten}=9.42 \times 10^{-4}$
subst./kat.=232]

Arrhenius eşitliği kullanılarak hız verilerinden aktivasyon parametreleri hesaplanmıştır.

$$E_a = 19 \text{ kJmol}^{-1},$$

$$\Delta H^\ddagger = 13 \text{ kJmol}^{-1},$$

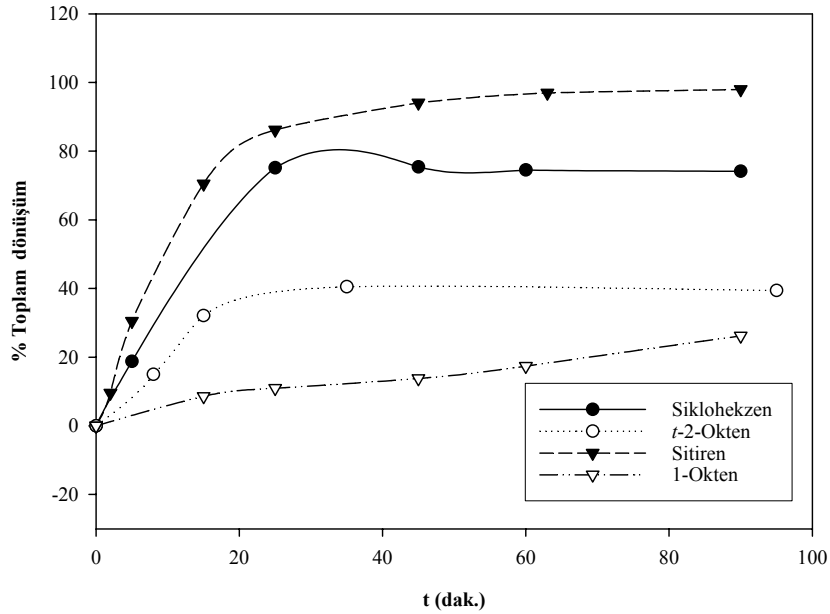
$$\Delta S^\ddagger = -250 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1},$$

$$\Delta G^\ddagger = 93 \text{ kJmol}^{-1} \text{ olarak bulunmuştur}$$

Literatürde 1,3-bis(di(*o*-metoksifenil)fosfonil)propan ligandının Ni kompleksinin, $[Ni(o\text{-MeO-dppp})(OAc)_2]$, diklorometan/metanol karışımında 1-oktenin homojen hidrojenasyonunda $\Delta H^\ddagger = 36 \text{ kJmol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -171 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ olduğu rapor edilmiştir [106]. Bu çalışma ile kıyaslandığında paladyum katalizörünün nikel katalizörü ile benzer davranış gösterdiği sonucuna varılabilmektedir.

3.3.3. pff-Pd(II) katalizörü ile farklı olefinlerin hidrojenasyonu

pfpy-Pd(II) katalizörünün süperkritik karbondioksit ortamında farklı kimyasal çevrelere sahip C=C bağının indirgemesinde etkinliğini test etmek için substrat olarak stiren ve 1-oktene ek olarak sikloheksen ve *t*-2-okten kullanılmıştır (Şekil 3.18)



Şekil 3.18. skCO₂ ortamında olefin hidrojenasyonunun karşılaştırması (Kat.:pfpy-Pd(II))

[Reaksiyon koşulları: P_{H₂}= 11 bar, T= 320 K, subst./kat.=232]

Çalışmada stirenin hidrojenasyon hızı diğer olefinlerden fazla bulunmuştur. 320 K sıcaklıkta 1-okten ve *t*-2-oktenin hidrojenasyon ürünleri *n*-oktan ve izomerlerinin karışımıdır. 1-okten hidrojenasyonu hızı en düşük olan tepkimedir.

Farklı substratlar için yapılan tüm çalışmalar Çizelge 3.19'da verilmiştir.

Çizelge 3.19. **pfpy-Pd(II)** katalizörü ile yapılan hidrojenasyon reaksiyonlarına ait veriler

Substrat	Reaksiyon ortamı ^a	T (K)	P _{H₂} (Bar)	t (dak.)	Dönüşüm (%)	TON	Ana Ürün
Stiren	skCO ₂	320	11	63	95.9	221	Etil benzen
	skCO ₂	330	7.7	63	96.7	226	Etil benzen
	skCO ₂	340	6.7	63	99.3	244	Etil benzen
	skCO ₂	353	6	63	99.6	304	Etil benzen
	Toluen	320	6	114	87.9	149	Etil benzen
	Aseton	320	6	114	99.9	170	Etil benzen
	Metanol	320	6	114	90.9	154	Etil benzen
1-okten	skCO ₂	320	11	360	57.4	131	n-oktan
	skCO ₂	330	7.8	360	71.0	165	n-oktan
	skCO ₂	353	6	360	81.3	340	n-oktan
Siklohekzen	skCO ₂	320	11	60	74.5	166	Siklohekzan
	Aseton	320	11	90	100.0	223	Siklohekzan
	Kloroform	320	11	90	21.0	44	Siklohekzan
<i>t</i> -2-okten	skCO ₂	353	11	95	39.4	120	n-oktan

^aReaksiyon koşulları: P₁=102 bar, subst./kat= 232

Benzer reaksiyon koşullarında **pfpy-Pd(II)** katalizörü varlığında stiren hidrojenasyon tepkimesinde skCO₂'in organik çözücülerden daha iyi reaksiyon ortamı olduğu tespit edilmiştir. Katalizörün stiren ve 1-okten hidrojenasyonunda etkinliğinin *t*-2-okten ve siklohekzene kıyasla daha fazla olduğu bulunmuştur.

Siklohekzen gibi aromatik C=C bağı içeren moleküllerin Pd katalizörleriyle hidrojenasyonlarının zor ve yavaş olduğu rapor edilmesine karşın [107,108], **pfpy-Pd(II)** kompleksi siklohekzenin siklohekzana dönüşmesinde oldukça aktiftir (TON=166).

3.4. pfpy-Rh(I) Katalizörü ile Yapılan Çalışmalar

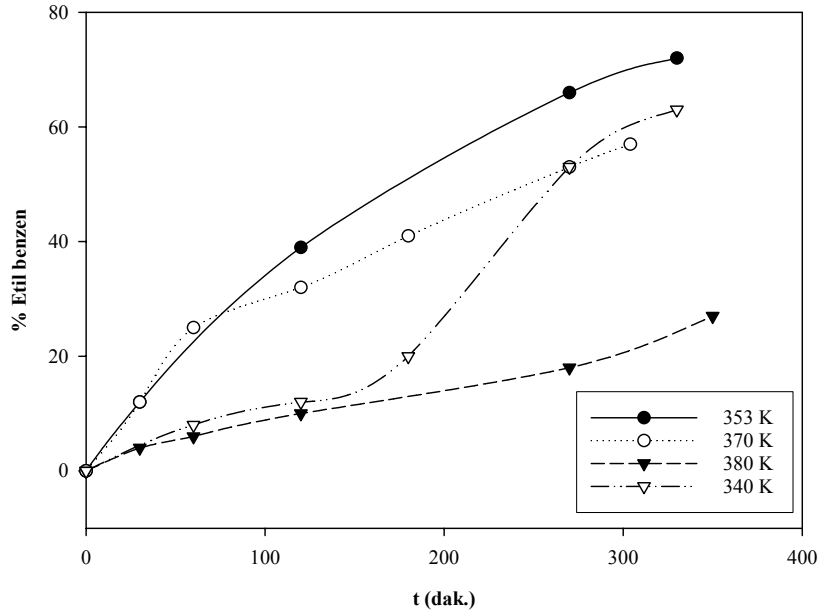
3.4.1. pff-Rh(I) katalizörü ile stiren hidrojenasyonu

Çalışmada **pfpy-Rh(I)** katalizörü kullanılarak stiren hidrojenasyonu üzerine sıcaklık, hidrojen basıncı, çözücü etkisi, substrat ve katalizör derişimi gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.

Sıcaklık Etkisi: Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisini incelemek için 340-380 K aralığında, sabit toplam basınç altında (102 bar) ve substrat, hidrojen ve katalizörün mol kesri sabit tutularak çalışılmıştır. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.20’de verilmiştir. Stiren, hidrojen ve CO₂’in mol kesirleri sırasıyla 0.0017, 0.0491 ve 0.949 olarak sabit tutulmuştur.

Çizelge 3.20. Stiren hidrojenasyonunda sıcaklığın etkisine ait veriler (Kat.:pfpy-Rh(I))

T (K)	t (dak.)	Stiren (%)	Etil Benzen (%)	TON	TOF (saat ⁻¹)
340	270	47	53	123	27
353	270	28	72	165	30
370	270	47	53	123	27
380	270	82	18	42	9



Şekil 3.19. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi (Kat.:pfpy-Rh(I))

[Reaksiyon koşulları: $P_T=102$ bar; $X_{H_2}=0.0491$; $X_{CO_2}=0.949$; $X_{stiren}=1.7 \times 10^{-3}$ subst./kat.=232]

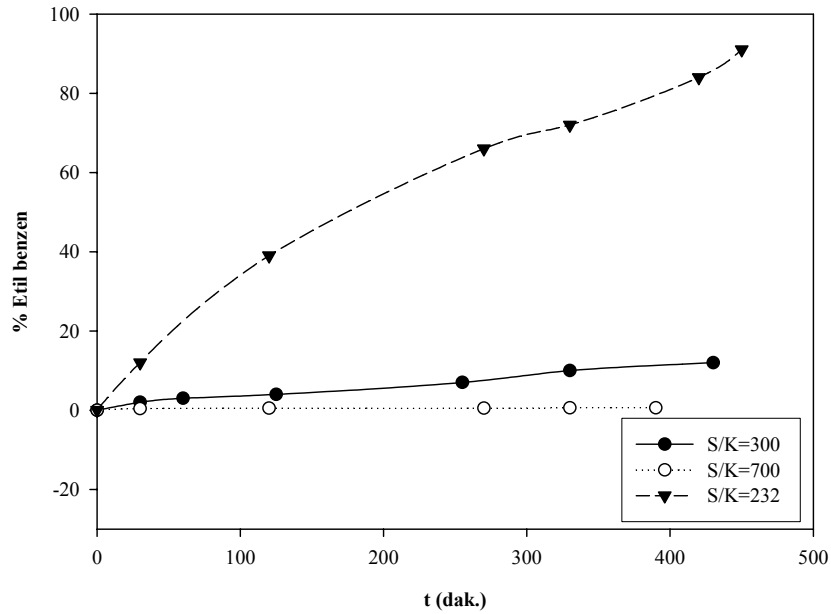
Şekil 3.19'da görüldüğü gibi 353 K sıcaklıkta en fazla dönüşüm olduğu gözlemlenmiştir. Bu sıcaklık değerinin üzerine çıkıldığında (370 ve 380 K) ise dönüşümün azaldığı gözlemlenmiştir. 340 K'de yapılan tepkimede ise toplam dönüşümün 353 K'de yapılanaya göre daha az olduğu saptanmıştır.

Elde edilen sonuçlar ışığında **pfpy-Rh(I)** katalizörünün etkinliğinin en fazla olduğu sıcaklığın 353 K olduğu saptanmıştır.

Katalizör Derişiminin Etkisi: Stiren hidrojenasyon hızına katalizör derişiminin etkisini incelemek için farklı subst./kat. oranlarında denemeler yapılmıştır. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.21'de verilmiştir. Çalışmalar sırasında stiren derişimi, sıcaklık, H_2 ve CO_2 basıncı gibi parametreler sabit tutulmuştur. Deneyler sonucunda yüksek katalizör derişiminde (subst./kat.= 232) toplam dönüşümün en fazla olduğu bulunmuştur (Şekil 3.20).

Çizelge 3.21. Stiren hidrojenasyonunda katalizör derişiminin etkisine ait veriler (Kat.:pfpy-Rh(I))

Subst./Kat.	t (dak.)	Stiren (%)	Etil Benzen (%)	TON	TOF (saat ⁻¹)
232	330	28.0	72.0	165	30
300	330	90.0	10.0	30	6
700	330	99.4	0.6	4	1

**Şekil 3.20.** Stiren hidrojenasyonuna katalizör derişiminin etkisi (Kat.:pfpy-Rh(I))

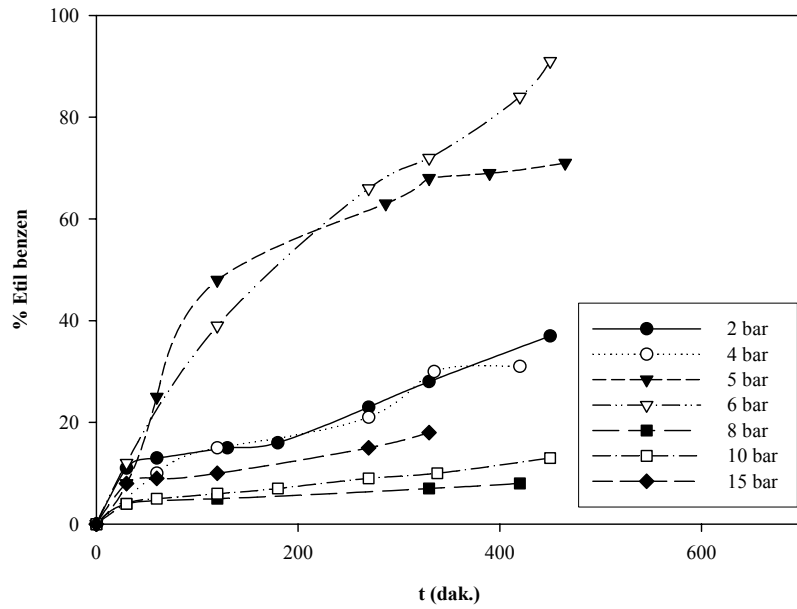
[Reaksiyon koşulları: katalizör:9, T=353 K, P_{H₂}= 6 bar, P_T= 102 bar, subst./kat.= 232]

Hidrojen Gazı Basıncının Etkisi: Stiren hidrojenasyonuna hidrojen basıncının etkisini incelemek için 2-15 bar basınç aralığında çalışılarak diğer değişkenler sabit tutulmuştur. Deney sonuçları Çizelge 3.22'de verilmiştir. Çalışmada en fazla dönüşümün 6 bar H₂ basıncında olduğu saptanmıştır (Şekil 3.21). Çalışılan koşullar altında dönüşüm sıralaması 6 bara kadar 2 bar \approx 4 bar < 5 bar < 6 bar olarak bulunmuştur. 6 bar basıncın üzerine çıkıldığında reaksiyon hızı

hızlı bir şekilde azalmakta ve 8-15 bar aralığında hidrojen gazı basıncı reaksiyon hızında belirgin bir değişime sebep olmamaktadır.

Çizelge 3.22. Stiren hidrojenasyonunda hidrojen basıncının etkisine ait veriler (Kat.:pfpv-Rh(I))

P_{H_2} (Bar)	t (dak.)	Stiren (%)	Etil Benzen (%)	TON	TOF (saat ⁻¹)
2	330	72	28	64	12
4	330	70	30	69	12
5	330	32	68	156	28
6	330	28	72	165	30
8	330	93	7	16	3
10	330	90	10	23	4
15	330	82	18	41	8



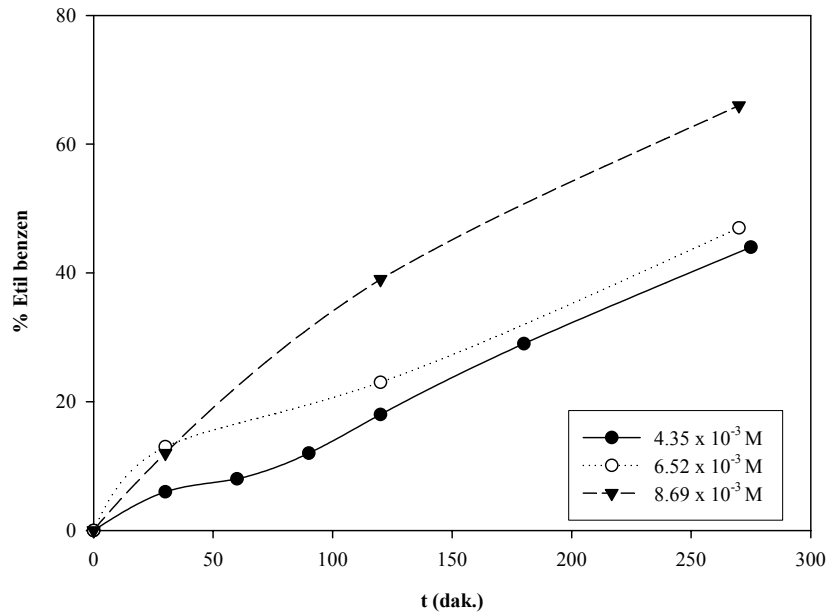
Şekil 3.21. Stiren hidrojenasyonuna hidrojen basıncının etkisi (Kat.:pfpv-Rh(I))

[Reaksiyon koşulları: T= 353 K, P_T = 102 bar, subst./kat.= 232]

Substrat Derişiminin Etkisi: Stiren hidrojenasyon hızına substrat derişiminin etkisini incelemek için 353 K, 6 bar H₂ ve 102 bar toplam CO₂ basıncı altında çalışılmıştır. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.23’de verilmiştir. Deneyleler 4.35 - 8.69x10⁻³ M derişim aralığında yapılmıştır.

Çizelge 3.23. Stiren hidrojenasyonunda substrat derişiminin etkisine ait veriler (Kat.:pfpv-Rh(I))

[Stiren]	t (dak.)	Stiren (%)	Etil Benzen (%)	TON	TOF (saat ⁻¹)
4.35 x 10 ⁻³	330	50	50	57	10
6.52 x 10 ⁻³	330	51	49	84	15
8.69 x 10 ⁻³	330	28	72	165	30



Şekil 3.22. Stiren hidrojenasyonuna substrat derişiminin etkisi (Kat.:pfpv-Rh(I))

[Reaksiyon koşulları: T=353 K, P_{H₂}= 6 bar, P_T= 102 bar]

Şekil 3.22’de görüldüğü gibi stiren derişiminin artmasına paralel olarak toplam dönüşümün arttığı bulunmuştur

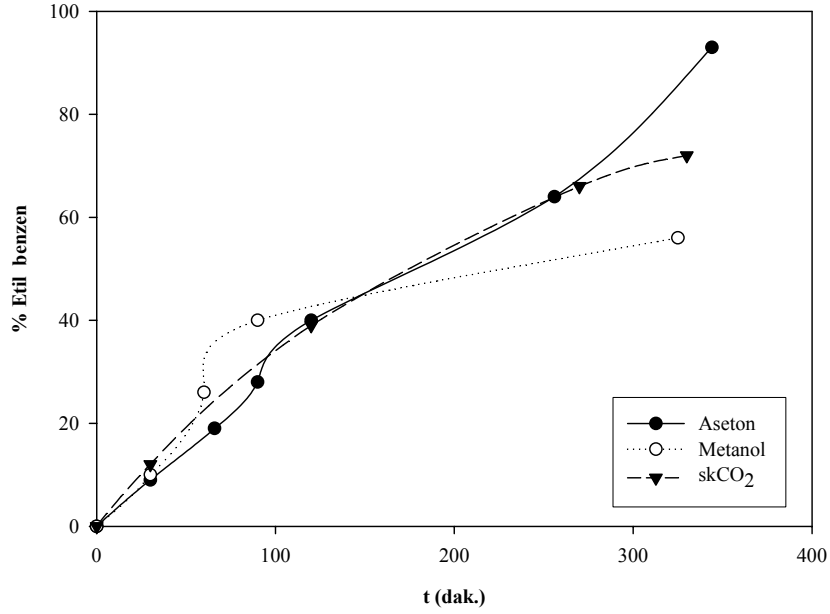
Çözücü Etkisi: Stiren hidrojenasyonuna çözücü etkisini incelemek için organik çözücü olarak aseton ve metanol kullanılmıştır. Reaksiyonlar 320 K sıcaklıkta ve 8 bar H₂ basıncında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaya ait veriler Çizelge 3.24’de verilmiştir. Bu veriler ışığında aseton ortamında yapılan hidrojenasyon tepkimesinde polaritesi yüksek çözücüde benzer koşullar altında toplam dönüşüm oranı %56 civarında kalmakta, buna karşın düşük polariteye sahip asetonda ise toplam dönüşüm oranı aynı tepkime zamanında %93’e ulaşmaktadır. Polar çözücü moleküllerinin metale koordinasyon kabiliyetinin yüksek olması katalizörün aktivitesini olumsuz yönde etkilemektedir.

Çizelge 3.24. Stiren hidrojenasyonunda çözücü etkisine ait veriler (Kat.:pfpv-Rh(I))

Çözücü ^a	t (dak.)	Stiren (%)	Etil Benzen (%)	TON	TOF (saat ⁻¹)
Aseton	344	7	93	730	127
Metanol	325	44	56	440	81

^a[Reaksiyon koşulları: T= 320 K, P_{H₂}= 8 bar, subst./kat= 790]

Şekil 3.23’de skCO₂ ortamında ve organik çözücü ortamında yapılan hidrojenasyon tepkimeleri karşılaştırılmıştır.

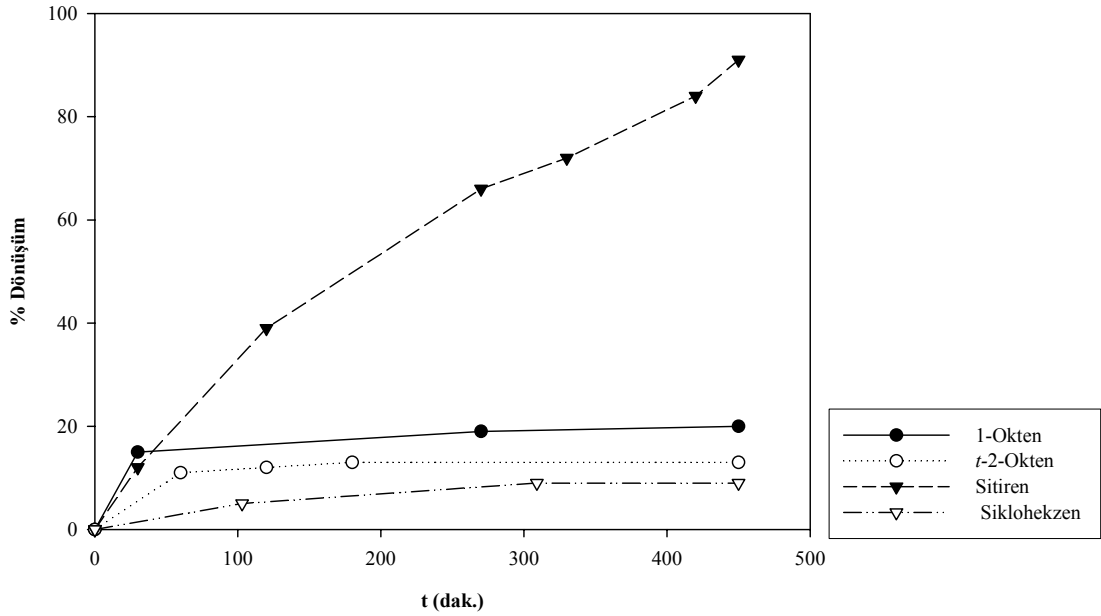


Şekil 3.23. Stiren hidrojenasyonuna çözücü etkisi (Kat.:pfpv-Rh(I))

Şekil 3.23’de görüldüğü gibi aseton ve skCO₂ ortamında yapılan denemelerde metanol ortamına göre daha fazla ürün dönüşümü gözlenmiştir.

3.4.2. pfpv-Rh(I) katalizörü ile farklı olefinlerin hidrojenasyonu

pfpv-Rh(I) katalizörünün farklı kimyasal çevrelere sahip C=C bağının indirgemesinde etkinliğini test etmek için stirene ilave olarak 1-okten, sikloheksen, *t*-2-okten kullanılmıştır (Şekil 3.24).



Şekil 3.24. Farklı olefinlerin hidrojenasyonu (Kat.:pfpy-Rh(I))

[Reaksiyon koşulları: T=353 K, P_{H₂}=6 bar, P_T=102 bar]

Pfpy-Rh(I) katalizörünün en etkin olduğu reaksiyon stiren hidrojenasyonudur. 1-okten, siklohekzen ve *t*-2-okten hidrojenasyonunda katalizörün aktifliğinin düşük olduğu tespit edilmiştir. Hızı en düşük olan tepkime siklohekzen hidrojenasyonudur.

pfpy-Rh(I) katalizörü varlığında yapılan hidrojenasyon reaksiyonlarının tamamı Çizelge 3.25’de sunulmuştur.

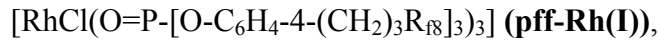
Çizelge 3.25. pfpv-Rh(I) katalizörü ile yapılan hidrojenasyon reaksiyonlarına ait veriler

Substrat	Reaksiyon ortamı ^a	T (K)	P _{H₂} (Bar)	t (dak.)	Dönüşüm (%)	TON	Ürün
Stiren	skCO ₂ ^a	340	6.7	270	53	123	Etil benzen
		353	2	330	28	64	Etil benzen
		353	4	330	30	69	Etil benzen
		353	5	330	68	156	Etil benzen
		353	6	330	72	165	Etil benzen
		353	8	330	7	16	Etil benzen
		353	10	330	10	23	Etil benzen
		353	15	330	18	41	Etil benzen
		370	5	270	53	123	Etil benzen
	380	4.8	270	18	42	Etil benzen	
	Aseton ^b	320	8	344	93	730	Etil benzen
	Metanol ^b	320	8	325	56	440	Etil benzen
1-okten	skCO ₂	353	6	420	20	82	n-oktan ve izomerler
Sikloheksen	skCO ₂	353	11	309	9	21	Sikloheksan
<i>t</i> -2-okten	skCO ₂	353	6	180	13	55	n-oktan

^a subst./kat.:232, ^b subst./kat.:790

4. SONUÇ

Bu çalışma üç aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada reaksiyon ortamı olarak kullanılacak süperkritik karbondioksit ortamında çözünmeyi sağlayan perflorlualkil grupları, $R_{f8}CH_2CH_2I$ ($R_f = C_8F_{17}$) ve $HOCH_2-(CF_2)_7CF_3$, bulunan fosfor donörlü $O=P-[O-C_6H_4-4-(CH_2)_3R_{f8}]_3$ ve azot donörlü $o-COOCH_2-(CF_2)_7CF_3-NC_5H_4$ ligandların sentezleri ve karakterizasyonu yapılmıştır. İkinci aşamada, sentezlenen ligandlar donör atomları üzerinden katalizör görevi yapacak metallere (Rh ve Pd) bağlanarak aşağıda belirtilen üç farklı kompleks sentezi gerçekleştirilmiştir.



Sentezlenen ligandların ve katalizörlerin $skCO_2$ ortamında çözünürlükleri, test edilmiş ve istenilen seviyede çözünürlüğün sağlandığı gözlenmiştir.

Üçüncü aşamada, sentezlenen katalizörlerin $skCO_2$ ve organik çözücü ortamlarında olefinlerin hidrojenasyonuna olan etkinliği test edilmiştir. Katalitik çalışmalarda **pfpy** ligandının Rh(I) ve Pd(II) komplekslerinin stiren, 1-okten, *t*-2-okten ve siklohekzen hidrojenasyonunda etkin olduğu bulunmuştur. Farklı kimyasal çevrelere sahip bu olefinlerin hidrojenasyonunda **pfpy-Pd(II)** katalizörünün **pfpy-Rh(I)** katalizöründen daha aktif olduğu tespit edilmiştir. **pfpy-Rh(I)** katalizörünün stiren hidrojenasyonuna olan etkisinin organik çözücülerde $skCO_2$ ortamdaki daha yüksek olduğu, **pfpy-Pd(II)** katalizörünün ise $skCO_2$ ortamda organik çözücülere göre daha aktif olduğu gözlenmiştir.

pff-Rh(I) katalizörü ile yapılan stiren ve 1-okten hidrojenasyonlarının hem $skCO_2$ hemde organik çözücülerde katalitik düzeyde gerçekleştiği bulunmuştur.

Süperkritik karbondioksit ortamında yapılan stiren hidrojenasyonunda katalizörlerin aktiflikleri kıyaslandığında **pfpy-Pd(II)** katalizörünün aktifliğinin **pff-Rh(I)** ve **pfpy-Rh(I)** katalizörlerinden daha iyi olduğu saptanmıştır. 1-okten hidrojenasyonunda ise **pff-Rh(I)** katalizörünün **pfpy-Pd(II)** ve **pfpy-Rh(I)** katalizörlerinden daha aktif olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Sentezlenen katalizörlerin etkinliklerinin karşılaştırılması

Substrat ^a	Katalizör	T (K)	t (dak.)	P _{H₂} (Bar)	Dönüşüm (%)	TON	Ürün
Stiren	pfpv-Pd(II)	353	63	6	99.6	304	Etil benzen
	pff-Rh(I)	353	155	4.2	42.6	130	Etil benzen
	pfpv-Rh(I)	353	330	6	72	165	Etil benzen
1-okten	pff-Rh(I)	353	145	30	65.8	219	n-oktan ve izomerler
	pfpv-Pd(II)	353	360	6	81.3	340	n-oktan ve izomerler
	pfpv-Rh(I)	353	420	6	20	82	n-oktan ve izomerler

^aReaksiyon ortamı: skCO₂

KAYNAKLAR

- [1] Miessler, G.L. ve Tarr, D.A., *İnorganik Kimya* (Çeviri Editörü: Karacan N. ve Gürkan, P.), Palme Yayıncılık, Ankara, 2002.
- [2] Van Leeuwen, P., *Homogeneous Catalysis*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2004.
- [3] Shriver, D.F. ve Atkins, P.W., *Anorganik Kimya* (Çeviri Editörü: Özkar, S.), Bilim Yayıncılık, Ankara, 1999.
- [4] Ahrland, S., Chatt, J., Davies, N.R. ve Williams, A.A., "The relative affinities of co-ordinating atoms for silver ion. Part II. Nitrogen, phosphorus, and arsenic", *J. Chem. Soc.*, 276-288, 1958.
- [5] Kuntz, E.G., "Homogeneous catalysis in water", *Chemtech.*, **17**, 570-575, 1987.
- [6] Wan, K.T. ve Davis, M.E., "Asymmetric synthesis of naproxen by supported aqueous phase catalysis", *J. Catal.*, **148**, 1-8, 1994.
- [7] Kohlpaintner, C.W., Herrmann, W.A., Konkol, W. ve Bahrmann, H., "Water-soluble metal complexes and catalysts Part 6. A new, efficient water-soluble catalyst for two-phase hydroformylation of olefins", *J. Mol. Cat.*, **73**, 191-201, 1992.
- [8] Herrmann, W.A., Albanese, G.P., Manetsberger, R.B., Lappe, P. ve Bahrmann, H., "New process for the sulfonation of phosphane ligands for catalysts", *Angew. Chem., Chem. Int. Ed.*, **34**, 811-813, 1995.
- [9] Horvath, I.T. ve Rabai, J., "Facile catalyst separation without water: fluororous biphasic hydroformylation of olefins", *J. Science*, **266**, 72-75, 1994.
- [10] Gladysz, J.A., Curran, D.P. ve Horvath, I.T., *Handbook of Fluorous Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany, 2004.
- [11] Luo, Z., Swaleh, S.M., Theil, F. ve Curran, D.P., "Resolution of 1-(2-naphthyl)ethanol by a combination of an enzyme-catalyzed kinetic resolution with a fluororous triphasic separative reaction", *Org. Lett.*, **4**, 2585, 2002.
- [12] Walden, P., Bull. Acad. Imper.Sci. (St Petersburg), 1800, 1914.

- [13] Hurley, F.H. ve Weir, T.P., “Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts”, *Electrochem. Soc.*, **98**, 203-206, 1951.
- [14] Robinson, J. ve Osteryoung, A., “An electrochemical and spectroscopic study of some aromatic hydrocarbons in the room temperature molten salt system aluminum chloride-n-butylpyridinium chloride”, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 323-327, 1979.
- [15] Wilkens, J.S., Levisky, J.A., Wilson, R.A. ve Hussey, C.L., “Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis”, *Inorg. Chem.*, **21**, 1263-1264, 1982.
- [16] Kemmere, M.F. ve Meyer, T., *Supercritical Carbon Dioxide: in Polymer Reaction Engineering*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany, 2005.
- [17] Xiao, J., Nefkens, S.C.A., Jessop, P.G., Ikariya, T. ve Noyori, R., “Asymmetric hydrogenation of alpha, beta-unsaturated carboxylic acids in supercritical carbon dioxide”, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 2813–2816, 1996.
- [18] Lin, B. ve Akgerman, A., “Styrene hydroformylation in supercritical carbon dioxide: Rate and selectivity control”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1113–1118, 2001.
- [19] Wegner, A. ve Leitner, W., “Nickel-catalysed enantioselective hydrovinylation of styrenes in liquid or supercritical carbon dioxide”, *Chem. Commun.*, 1583–1584, 1999.
- [20] He, L.N., Yasuda, H. ve Sakakura, T., “New procedure for recycling homogeneous catalyst: Propylene carbonate synthesis under supercritical CO₂ conditions”, *Green Chem.*, **5**, 92–94, 2003.
- [21] Birnbaum, E.R., Le Lacheur, R.M., Horton, A.C. ve Tumas, W., “Metalloporphyrin-catalyzed homogeneous oxidation in supercritical carbon dioxide”, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **139**, 11–24, 1999.
- [22] Matsuo, J., Tsuchiya, T., Odashima, K. ve Kobayashi, S., “Lewis acid catalysis in supercritical carbon dioxide. Use of scandium tris(heptadecafluorooctanesulfonate) as a Lewis acid catalyst in Diels–Alder and aza Diels–Alder reactions”, *Chem. Lett.*, 178–179, 2000.

- [23] Komoto, I. ve Kobayashi, S., “Lewis acid catalysis in a supercritical carbon dioxide (scCO₂)-poly(ethylene glycol) derivatives (PEGs) system: remarkable effect of PEGs as additives on reactivity of Ln(OTf)₃-catalyzed Mannich and aldol reactions in scCO₂”, *Chem. Commun.*, 1842–1843, 2001.
- [24] Harmer, M.A. ve Hutchenson, K.W., “Super acid catalysis in supercritical fluid reaction media for the formation of linear alkyl benzenes”, *Chem. Commun.*, 18–19, 2002.
- [25] Shezad, N., Clifford, A.A. ve Rayner, C.T., “Pd-catalysed coupling reactions in supercritical carbon dioxide and under solventless conditions”, *Green Chem.*, **4**, 64–67, 2002.
- [26] Kreher, U., Schebesta, S. ve Walther, D., “Organometallics of transition metals in supercritical carbon dioxide: Solubilities, reactions, catalysis”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 602–612, 1998.
- [27] Vieville, C., Mouloungui, Z. ve Gaset, A., “Esterification of oleic acid by methanol catalyzed by *p*-toluenesulfonic acid and resins in scCO₂”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2065–2068, 1993.
- [28] Fujita, S., Yuzawa, K., Bhanage, B.M., Ikushima, Y. ve Arai, M., “Palladium catalyzed Heck coupling reactions using different fluorinated phosphine ligands in compressed, carbon dioxide and conventional organic solvents”, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **180**, 35–42, 2002.
- [29] Mang, S.A., Dokolas, P. ve Holmes, A.B., “Controlled polymerization of methyl methacrylate with porphinatocobalt(II) catalysts in supercritical carbon dioxide”, *Org. Lett.*, **1**, 125–127, 1999.
- [30] Carroll, M.A. ve Holmes, A.B., “Palladium-catalysed carbon–carbon bond formation in supercritical carbon dioxide”, *Chem. Commun.*, 1395–1396, 1998.
- [31] Saffarzadeh-Matin, S., Chuck, C.J., Kerton, F.M. ve Rayner, C.M., “Poly(dimethylsiloxane)-derived phosphine and phosphinite ligands: Synthesis, characterization, solubility in supercritical carbon dioxide, and sequestration on silica”, *Organometallics*, **23**, 5176–5181, 2004.

- [32] Coenen, H., Hagen, R. ve Kriegel, E., "Supercritical extraction and simultaneous catalytic hydrogenation of coal", *Fried. Krupp Gesellschaft*, U.S. Patent, **4**, 485, 003, 1984.
- [33] Kaintz, S., Brinkmann, A., Leitner, W. ve Pfaltz, A., "Iridium-catalyzed enantioselective hydrogenation of imines in supercritical carbon dioxide", *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 6421-6429, 1999.
- [34] Tunalı, N.K. ve Özkar, S., *Anorganik Kimya*, Gazi Kitapevi, Ankara, 2005.
- [35] Meyer, T.B. ve Mc Cleverty, J.A., *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, **9**, 2003.
- [36] Bhaduri, S. ve Mukesh, D., *Homojen Catalysis Book, Mechanisms and Industrial Applications*, John Wiley and Sons. Inc., New York, 2000.
- [37] Eisenberg, R., "Para Hydrogen Induced Polarization: A New Spin on Reactions with H₂", *Acc. Chem. Res.*, **24**, 110, 1991.
- [38] Calvin, M. ve Polanyi, M., "Homogeneous catalytic hydrogenation", *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1181-1191, 1938.
- [39] Calvin, M., "Homogeneous catalytic hydrogenation", *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2230-2234, 1939.
- [40] Meerwein, H. ve Schmidt, R., "Ein neues Verfahren zur Reduktion von Aldehyden und Ketonen", *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **444**, 221-238, 1925.
- [41] Duckett, S.B. ve Blazina, D., "The study of inorganic systems by NMR spectroscopy in conjunction with parahydrogen-induced polarisation", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2901-2912, 2003.
- [42] Bowers, C.R. ve Weitekamp, D.P., "Parahydrogen and Synthesis Allow Dramatically Enhanced Nuclear Alignment", *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5541, 1987.
- [43] Young, J.F., Osborn, J.A., Jardine, F.H. ve Wilkinson, G.J., "Hydride intermediates in homogeneous hydrogenation reactions of olefins and acetylenes using rhodium catalysts", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 131-132, 1965.
- [44] Osborn, J.A., Jardine, F.H., Young, J.F. ve Wilkinson, G.J., "The preparation and properties of tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and some reactions there of including catalytic homogeneous

- hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives”, *J. Chem. Soc. A.*, 1711-1732, 1966.
- [45] Eisenschmidt T.C., Kirss, R.U., Deutsch, P.A. ve Hommeltoft, S.I., “Para Hydrogen Induced Polarization in Hydrogenation Reactions”, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 8089-8091, 1987.
- [46] Tolman, C.A., Meakin, P.Z., Lindner, D.I. ve Jesson, J.P., “Triarylphosphine, hydride and ethylene complexes of rhodium(I) chloride”, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2762-2774, 1974.
- [47] James, B.R., “Hydrogenation reactions”, *Adv. Organomet. Chem.* **17**, 319-405, 1979.
- [48] Schrock, R.R. ve Osborn, J.A., “Catalytic hydrogenation using cationic rhodium complexes. I. Evolution of the catalytic system and the hydrogenation of olefins”, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2134-2143, 1976.
- [49] Crabtree, R.H., Felkin, H. ve Morris, G.E., “Cationic iridium diolefin complexes as alkene hydrogenation catalysts and the isolation of some related hydrido complexes”, *J. Organomet. Chem.*, **141**, 205-215, 1977.
- [50] Crabtree, R.H., “Iridium compounds in catalysis”, *Acc. Chem. Rev.*, **12**, 331-337, 1979.
- [51] Palo, D.R. ve Erkey, C., “Solubility of dichlorobis(triphenylphosphine) nickel(II) in supercritical carbon dioxide”, *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 47-48, 1998.
- [52] Jessop, P.G., Hsiao, Y., Ikariya, T. ve Noyori, R., “Homogeneous catalysis in supercritical fluids: Hydrogenation of supercritical carbon dioxide to formic acid”, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 344-355, 1996.
- [53] Bach, I. ve Cole-Hamilton, D.J. “Hydroformylation of hex-1-en in supercritical carbon dioxide catalysed by rhodium trialkylphosphine complexes”, *Chem. Commun.*, **14**, 1463-1464, 1998.
- [54] Sellin, M.F., Bach, I., Webster, J.M., Montilla, F., Rosa, V. ve Cole-Hamilton, D.J., “Hydroformylation of alkenes in supercritical carbon dioxide catalysed by rhodium trialkylphosphine complexes”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **24**, 4569-4576, 2002.

- [55] Komoto, I. ve Kobayashi, S., “Lewis acid catalysis in supercritical carbon dioxide use of poly(ethylene glycol) derivatives and perfluoroalkylbenzenes as surfactant molecules which enable efficient catalysis in scCO₂”, *J. Org. Chem.*, **69**, 680-688, 2004.
- [56] Oehme, G., Grassert, I., Ziegler, S., Meisel, R. ve Furhmann, H., “Catalytic asymmetric hydrogenation in micellar media with amphiphilic and non-amphiphilic ligands”, *Cat. Today*, **42**, 459-470, 1998.
- [57] Robert, F., Oehme, G., Grassert, I. ve Sinou, D., “Influence of amphiphile concentration on the enantioselectivity in the rhodium-catalyzed reduction of unsaturated substrates in water”, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **156**, 127-132, 2000.
- [58] Flach, H.N., Grassert, I. ve Oehme, G., “Polymeric surfactant systems in the asymmetric hydrogenation of amino acid precursors with a rhodium complex”, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 3289-3301, 1994.
- [59] Burk, M.J., Feng, S., Gross, M. ve Tumas, W., “Asymmetric catalytic hydrogenation reactions in supercritical carbon dioxide”, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 8277-8278, 1995.
- [60] Laintz, K.E., Wai, C.M., Yonker, C.R. ve Smith, R.D., “Solubility of fluorinated metal diethyldithiocarbamates in supercritical carbon dioxide”, *J. Supercrit. Fluids*, **4**, 194-198, 1991.
- [61] Jessop, P.G., Ikaraya, T. ve Noyori, R., “Homogeneous catalysis in supercritical fluids”, *Chem. Rev.*, **99**, 475-493, 1999.
- [62] Smart, B.E., *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*, Pelnum Press, New York, 57, 1994.
- [63] Riess, J.G., “Fluorous micro- and nanophases with a biomedical perspective”, *Tetrahedron*, **58**, 4113-4131, 2002.
- [64] Tiddy, G.J.T., *Modern Trends of Colloids Science in Chemistry and Biology* (Ed: Eicke, H. F.), Birkhäuser Verlag Publishers, Basel, 148, 1985.

- [65] Buscall, R., "An effective hard-sphere model of the non-Newtonian viscosity of stable colloidal dispersions: Comparison with further data for sterically stabilised latices and with data for microgel particles", *Colloids Surf.*, **84**, 33-42, 1994.
- [66] Reed, T.M., *Fluorine Chemistry Vol 5* (Ed: Simmons, J. H.), Academic Press, New York, 133, 1964.
- [67] Anna, M., Osuna, B., Chen, W., Hope, E.G., Kemmitt, D.W., Paige, D.R., Stuart, A.M., Xiao, J. ve Xu, L., "Effects of the ponytails of arylphosphines on the hydroformylation of higher olefins in supercritical CO₂", *J. Chem Soc. Dalton Trans.*, **22**, 4052-4054, 2000.
- [68] Mathivet, T., Monflier, E., Castanet, Y., Morteux, A. ve Couturier, J.L., "Hydroformylation of higher olefins by rhodium/tris-((1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl)phenyl)phosphites complexes in a fluorocarbon/hydrocarbon biphasic medium: Effects of fluorinated groups on the activity and stability of the catalytic system", *Tetrahedron*, **58**, 3877-3888, 2002.
- [69] Horvath, I.T., Kiss, G., Cook, R.A., Bond, J.E., Stevens, P.A. ve Rabai, J., "Molecular engineering in homogeneous catalysis: One-phase catalysis coupled with biphasic catalyst separation. The fluorous-soluble HRh(CO){P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃}₃ hydroformylation system", *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3133-3143, 1998.
- [70] Kaintz, S., Koch, D., Baumann, W. ve Leitner, W., "Perfluoroalkyl-substituted arylphosphanes as ligands for homogeneous catalysis in supercritical carbon dioxide", *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, **36**, 1628-1630, 1997.
- [71] Richter, B., Wolf, E., van Koten, G. ve Deelman, B.J., "Synthesis and properties of a novel family of fluorous triphenylphosphine derivatives", *J. Org. Chem.*, **65**, 3885-3893, 2000,
- [72] Betzeimer, B. ve Knochel, P., "Palladium-catalyzed cross-coupling of organozinc bromides with aryl iodides in perfluorinated solvents", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 2623-2624, 1997.

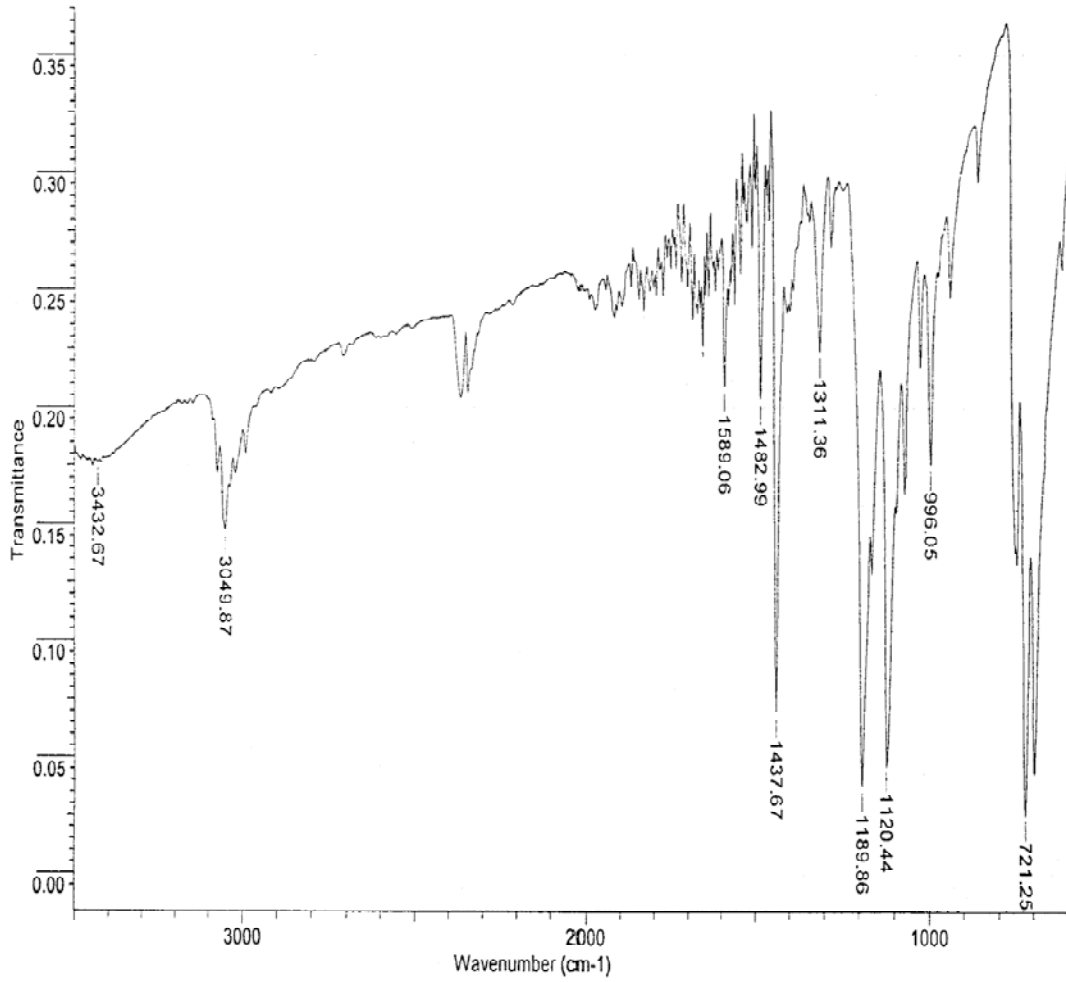
- [73] Soos, T., Bennet, B.L., Rutherford, D., Barthel-Rosa, L.P. ve Gladysz, J.A., "Synthesis, reactivity and metal complexes of fluororous triarylphosphines of the formula $P(p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3(\text{CF}_2)_{n-1}\text{CF}_3)_3$ ($n = 6, 8, 10$)", *Organometallics*, **20**, 3079-3086, 2001.
- [74] Adams, D.J., Hope, E.G. ve Stuart, A.M., "Synthesis and coordination chemistry of perfluoroalkyl-derivatised triarylphosphites", *Tetrahedron*, **58**, 3827-3834, 2002.
- [75] Mathivet, T. ve Monflier, E., "Unexpected synthesis of a new highly fluorocarbon soluble phosphite for biphasic catalysis", *Tetrahedron Letters*, **40**, 3885-3888, 1999.
- [76] Rocaboy, C., Rutherford, D., Bennett, B.L. ve Gladysz, J.A., "Strategy and design in fluororous phase immobilization: A systematic study of the effect of "Pony Tails" $(\text{CH}_2)_3(\text{CF}_2)_{n-1}\text{CF}_3$ upon the partition coefficients of benzenoid compounds", *J. Phys. Org. Chem.*, 596-603, 2000.
- [77] Stang, L.S., Meier, R., Rocaboy, C. ve Gladysz, J.A., "Convenient syntheses of fluororous phenols of the formula $\text{HOC}_6\text{H}_5\text{-}_n((\text{CH}_2)_3(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3)_n$ ($n = 1,2$) and the corresponding triarylphosphites", *J. Fluorine Chem.*, **119**, 141-149, 2003.
- [78] Koch, D. ve Leitner, W., "Rhodium-catalyzed hydroformylation in supercritical carbon dioxide", *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 13398-13404, 1998.
- [79] Palo, D. R. ve Erkey, C., "Homogeneous catalytic hydroformylation of 1-octene in supercritical carbon dioxide using a novel rhodium catalyst with fluorinated arylphosphine ligands", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 4203-4206, 1998.
- [80] Zhao, F., Fujita, S.I., Sun, J., Ikushima, Y. ve Arai, M., "Carbon dioxide expanded liquid substrate phase: An effective medium for selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol", *Chem. Commun.*, 2326-2327, 2004.
- [81] Adams, D.J., Chen, W., Hope, E.G., Lange, S., Stuart, A.M., West, A. ve Xiao, J., "Asymmetric hydrogenation with perfluoroalkylated monodentate phosphorus(III) ligands in supercritical CO_2 and CH_2Cl_2 ", *Green Chem.*, **5**, 118-122, 2003.

- [82] Zhao, F., Ikushima, Y., Chatterjee, M., Sato, O. ve Arai, M., “Hydrogenation of an alpha,beta-unsaturated aldehyde catalyzed with ruthenium complexes with different fluorinated phosphine compounds in supercritical carbon dioxide and conventional organic solvents”, *J. Supercrit. Fluids*, **27**, 65–72, 2003.
- [83] Hu, Y., Birdsall, D.J., Stuart, A.M., Hope, E.G. ve Xiao, J., “Ruthenium catalyzed asymmetric hydrogenation with fluoroalkylated BINAP ligands in supercritical CO₂”, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **219**, 57–60, 2004.
- [84] Jessop, P.G., Stanley, R., Brown, R.A., Eckert, C.A., Liotta, C.L., Ngo, T.T. ve Pollet, P., “Comparing neoteric solvents for asymmetric hydrogenation: Supercritical fluids, ionic liquids, and expanded ionic liquids”, *Green Chem.*, **5**, 123–128, 2003.
- [85] Dong, X. ve Erkey, C., “Enantioselective hydrogenation of tiglic acid in methanol and in dense carbon dioxide catalyzed by a ruthenium–BINAP complex substituted with OCF₃ groups”, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **211**, 73–81, 2004.
- [86] Berthod, M., Mignani, G. ve Lemaire, M., “New perfluoroalkylated BINAP usable as a ligand in homogeneous and supercritical carbon dioxide asymmetric hydrogenation”, *Tetrahedron Asym.*, **15**, 1121–1126, 2004.
- [87] Cramer, R.D., Jenner, E.L., Lindsey, R.V. ve Stolberg, U.G., “Homogeneous hydrogenations with platinum-tin chloride complexes”, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1691–1692, 1963.
- [88] White, M.C., Doyle, A.G. ve Jacobsen, E.N., “A synthetically useful, self-assembling MMO mimic system for catalytic alkene epoxidation with aqueous H₂O₂”, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7194–7195, 2001.
- [89] Wincent, J.M., Rabion, A., Yachandra, V.K. ve Fish, R.H., “Fluorous biphasic catalysis: complexation of 1,4,7-[C₈F₁₇(CH₂)₃]₃-1,4,7-triazacyclononane with [M(C₈F₁₇(CH₂)₂CO₂)₂] (M = Mn, Co) to Provide perfluoroheptane-soluble catalysts for alkane and alkene functionalization in the presence of *t*-BuOOH and O₂”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2346–2349, 1997.

- [90] Wincent, J.M., Rabion, A., Yachandra, V.K. ve Fish, R.H., "Fluorous biphasic catalysis. 2. Synthesis of fluoro ponytailed amine ligands along with fluoro ponytailed carboxylate synthons, $[M(C_8F_{17}(CH_2)_2CO_2)_2]$ ($M = Mn^{2+}$ or Co^{2+}): Demonstration of a perfluoroheptane soluble precatalyst for alkane and alkene functionalization in the presence of tert-butyl hydroperoxide and oxygen gas", *Can. J. Chem.*, **79**, 888-895, 2001.
- [91] Rocaboy, C., Bauer, W. ve Gladysz, J.A., "Convenient syntheses of a family of easily recoverable fluorous primary, second, and tertiary aliphatic amines $NH_{3-x}((CH_2)_m(CF_2)_7CF_3)_x$ ($m = 3-5$; $x = 1-3$); Fine tuning of basicities and fluorous phase affinities", *Eur. J. Org. Chem.*, **14**, 2621-2628, 2000.
- [92] Dobbs, A.P. ve Kimberley, M.R., "Fluorous phase chemistry: A new industrial technology", *Journal of Fluorine Chemistry*, **118**, 3-17, 2002.
- [93] Takahiro, N., Maeda, Y., Kakiuchi, N. ve Uemura, S., "Palladium(II)-catalysed oxidation of alcohols under an oxygen atmosphere in a fluorous biphasic system (FBS)", *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 4301-4305, 2000.
- [94] Ragagnin, G., Betzemeier, B., Quici, S. ve Knochel, P., "Copper-catalysed aerobic oxidation of alcohols using fluorous biphasic catalysis", *Tetrahedron*, **58**, 3985-3991, 2002.
- [95] Fache, F. ve Piva, O., "Synthesis and applications of the first polyfluorous proline derivative", *Tetrahedron Asymmetry*, **14**, 139-143, 2003.
- [96] Pozzi, G., Cavazzini, M. ve Quici, S., "Metal complexes of a tetraazacyclotetradecane bearing highly fluorinated tails", *Tetrahedron Letters*, **38**, 7605-7608, 1997.
- [97] Betzemeier, B., Lhermitte, F. ve Knochel, P., "Wacker oxidation of alkenes using a fluorous biphasic system. A mild preparation of polyfunctional ketones", *Tetrahedron Letters*, **39**, 6667-6670, 1998.
- [98] Loiseau, J., Fouquet, E., Fish, R.H., Vincent, J.M. ve Verlhac, J., "A new carboxylic acid with branched ponytails for the solubilization of Mn(II) and Co(II) ions in perfluorocarbons", *Journal of Fluorine Chemistry*, **108**, 195-197, 2001.

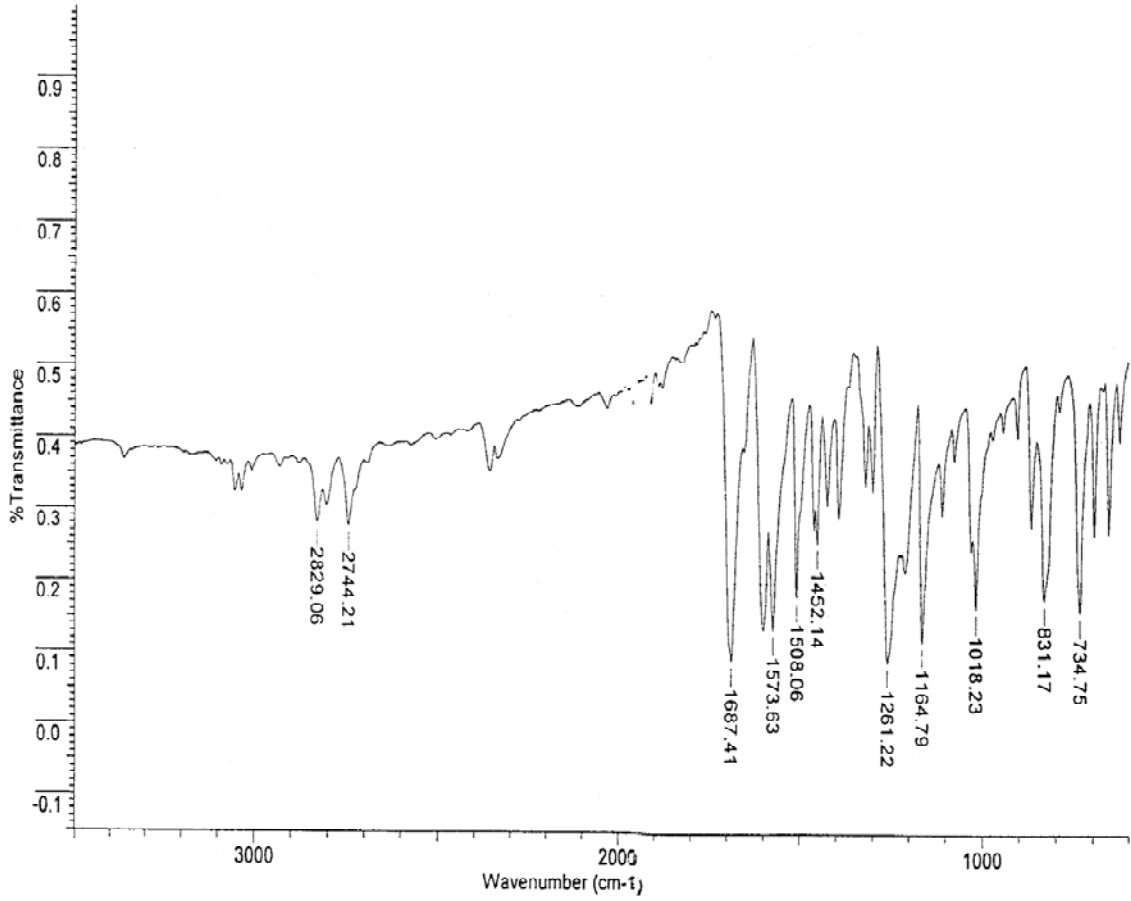
- [99] Hu, Y., Chen, W., Osuna, A.M.B., Iggo, J. ve Xiao, J., “Fast and unprecedented chemoselective hydroformylation of acrylates with a fluoropolymer ligand in supercritical CO₂”, *Chem. Commun.*, 788, 2002.
- [100] Castillo, Z.K., Flores, R., Kani, I., Fackler, J.P. ve Akgerman, A., “Evaluation of polymer-supported rhodium catalysts in 1-octene hydroformylation in supercritical carbon dioxide”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 3893-3899, 2003.
- [101] Türk, H., Seminer Notları, “Dendrimerler: Sentezi, Yapıları ve Potansiyel Uygulama Alanları”, 2001.
- [102] Chechik, V. ve Crooks, R.M., “Dendrimer-encapsulated Pd nanoparticles as fluorous phase-soluble catalysts”, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1243-1244, 2000.
- [103] Yeung, L.K. ve Crooks, R.M., “Heck heterocoupling within a dendritic nanoreactor”, *Nano Lett.*, **1**, 14-17, 2000.
- [104] Watkins, J.J. ve McCarthy, T.J., “Polymer/metal nanocomposite synthesis in supercritical CO₂”, *Chem. Mater.*, **7**, 1991, 1995.
- [105] Tristany, M., Courmarcel, J. ve Dieudonne, P., “Palladium nanoparticles entrapped in heavily fluorinated compounds”, *Chem. Mater.*, **18**, 716-722, 2006.
- [106] Angulo, I.M. ve Bouwman, E., “Kinetics of the hydrogenation of 1-octene catalyzed by [Ni(o-MeO-dppp)(OAc)₂]”, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **175**, 65-72, 2001.
- [107] Van Laren, M.W., “Selective homogeneous palladium(0)-catalyzed hydrogenation of alkynes to (Z)-alkenes”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **38**, 3715-3717, 1999.
- [108] Siggelkow, B., Meder, M.B., Galka, C.H. ve Gade, L.H., “Synthesis, structures and catalytic properties of bis(2-pyridylimino)-isoindolatopalladium complexes”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **17**, 3424-3435, 2004.

Ek-1 $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}]^+ \text{I}^-$ (1) Bileşğine Ait FT-IR Spektrumu

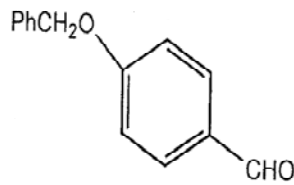


No	cm-1	T	FWHH	Asym	Intensity
1	721.25	0.025	-	-	VS
2	996.05	0.176	-	-	M
3	1120.44	0.047	-	-	VS
4	1189.86	0.038	-	-	VS
5	1311.36	0.224	236.32	0.08	M
6	1437.67	0.070	-	-	S
7	1482.99	0.204	-	-	M
8	1589.06	0.209	-	-	M
9	3049.87	0.148	-	-	S
10	3432.67	0.177	-	-	M

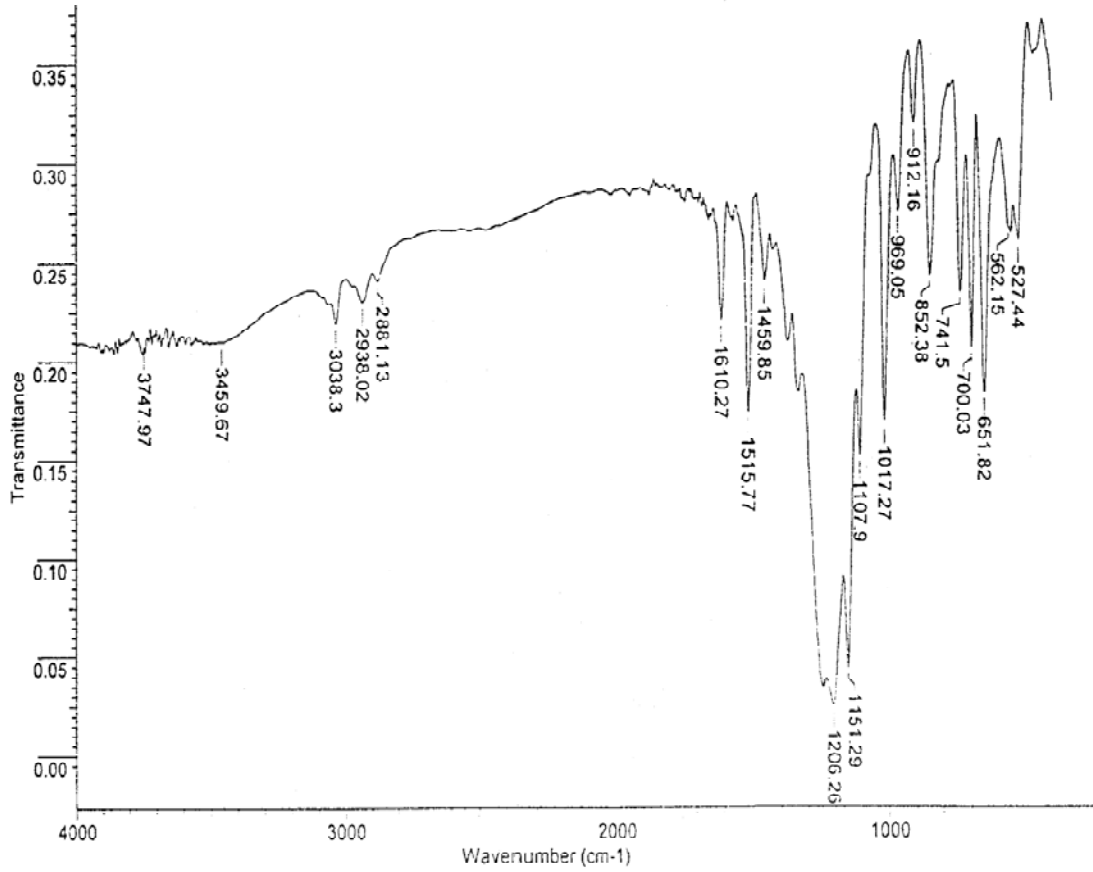
Ek-2 4-benziloksibenzaldehit (2) Bileşğine Ait FT-IR Spektrumu



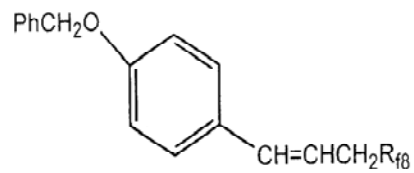
No	cm-1	%T	Intensity
1	734.75	0.161	VS
2	831.17	0.178	VS
3	1018.23	0.165	VS
4	1164.79	0.118	VS
5	1261.22	0.089	VS
6	1452.14	0.256	VS
7	1508.06	0.181	VS
8	1573.63	0.135	VS
9	1687.41	0.092	VS
10	2744.21	0.277	VS
11	2829.06	0.282	VS



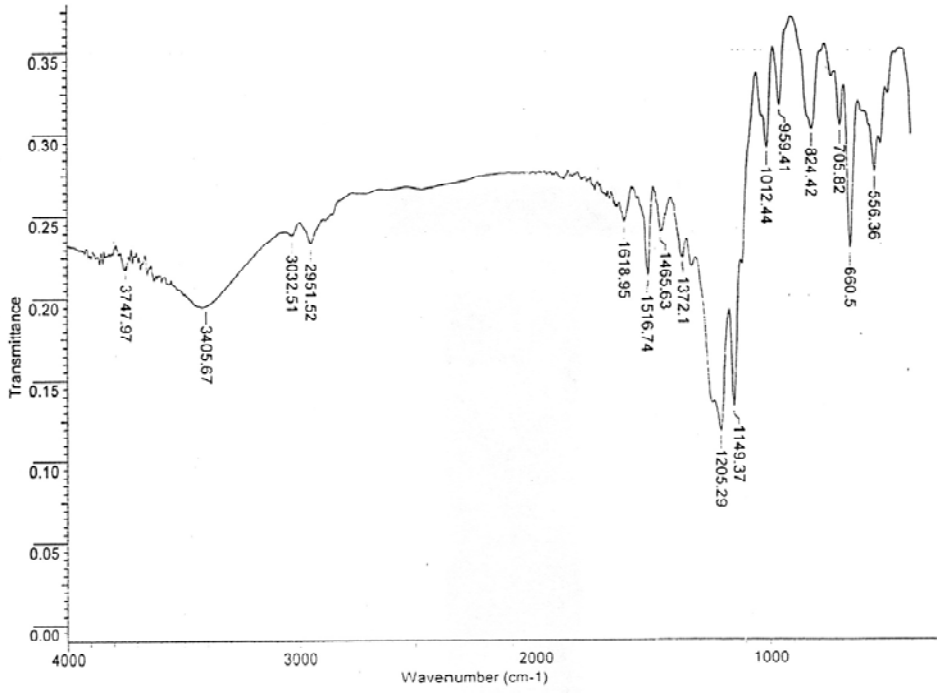
Ek-3 PhCH₂OC₆H₄-4-CH=CHCH₂R_{f8} (3) Bileşğine Ait FT-IR Spektrumu



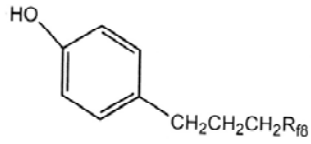
No	cm-1	T	Intensity	No	cm-1	T	Intensity
1	527.44	0.261	M	11	1151.29	0.044	VS
2	562.15	0.267	M	12	1206.26	0.026	VS
3	651.82	0.184	M	13	1459.85	0.240	M
4	700.03	0.207	M	14	1515.77	0.174	M
5	741.50	0.235	M	15	1610.27	0.221	M
6	852.38	0.243	M	16	2881.13	0.241	M
7	912.16	0.320	W	17	2938.02	0.230	M
8	969.05	0.275	W	18	3038.30	0.219	M
9	1017.27	0.169	M	19	3459.67	0.210	M
10	1107.90	0.152	S	20	3747.97	0.208	M



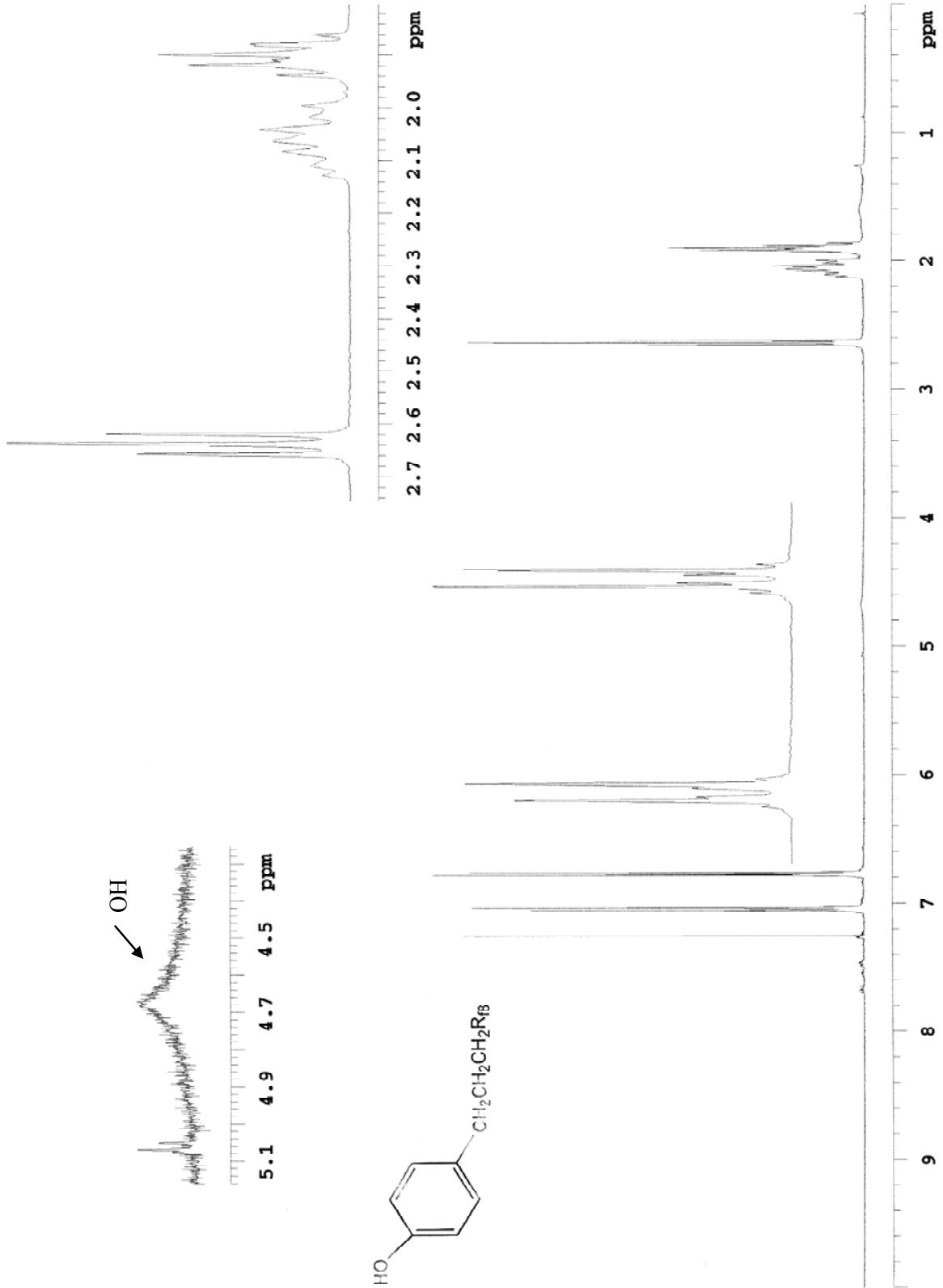
Ek-4 HOC₆H₄-4-(CH₂)₃Rf₈ (4) Bileşğine Ait FT-IR Spektrumu



No	cm-1	T	Intensity
1	556.36	0.276	M
2	660.50	0.230	M
3	705.82	0.305	W
4	824.42	0.303	W
5	959.41	0.317	W
6	1012.44	0.292	M
7	1149.37	0.133	VS
8	1205.29	0.118	VS
9	1372.10	0.225	M
10	1465.63	0.240	M
11	1516.74	0.214	S
12	1618.95	0.247	M
13	2951.52	0.233	M
14	3032.51	0.239	M
15	3405.67	0.196	S
16	3747.97	0.221	M



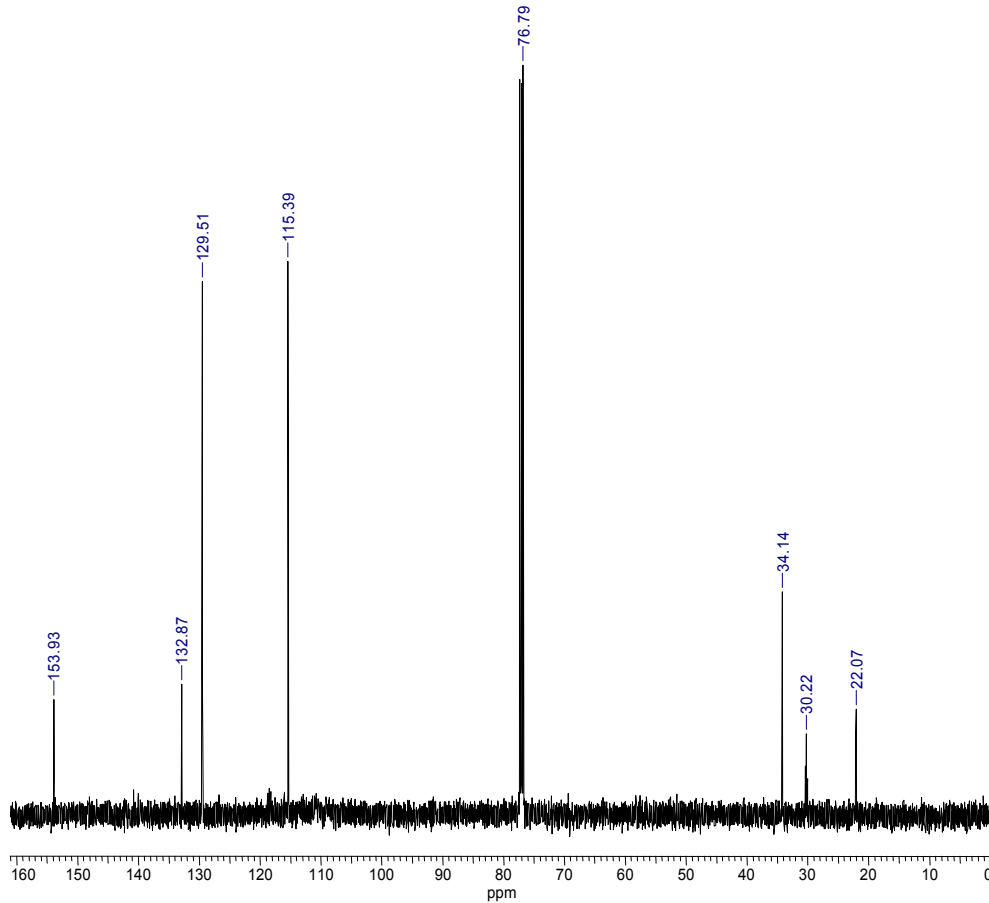
Ek-5 HO-C₆H₄-4-(CH₂)₃Rf₈ (4) Bileşiğine Ait ¹H-NMR Spektrumu



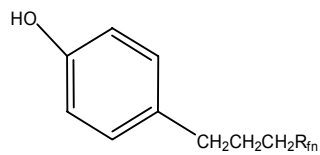
Ek-6 HOC₆H₄-4-(CH₂)₃R_f (4) Bileşğine Ait ¹³C-NMR Spektrumu

13 Mar 2007

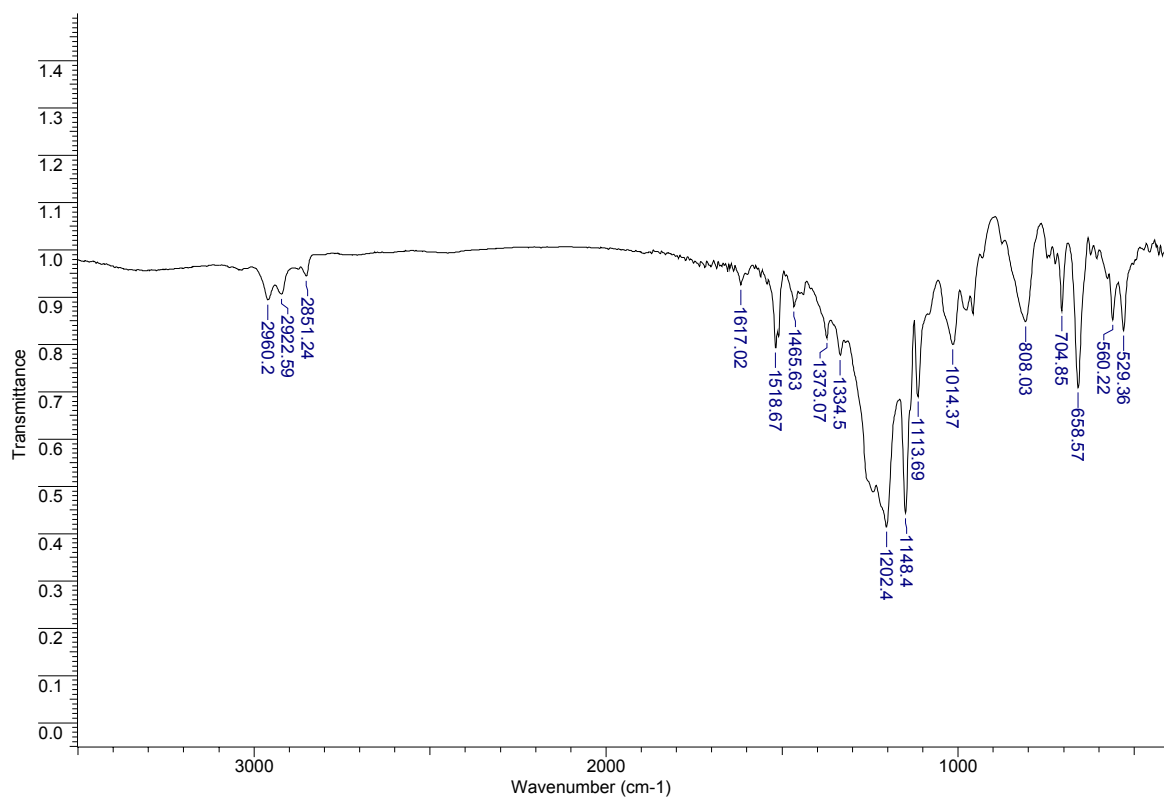
Acquisition Time (sec)	1.1010	Comment	4a 13C-NMR	Date	11 Nov 2005 15:42:36
Date Stamp	11 Nov 2005 15:42:36				
File Name	C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\FILIZ YILMAZ\DESKTOP\BIBAM NMR\4AC.DX				
Frequency (MHz)	125.77	Nucleus	13C	Number of Transients	250
Origin	UXNMR, Bruker Analytische Messtechnik GmbH			Original Points Count	32768
Owner	root	Points Count	32768	Solvent	CHLOROFORM-D
Sweep Width (Hz)	29761.90	Temperature (degree C)	18.800		



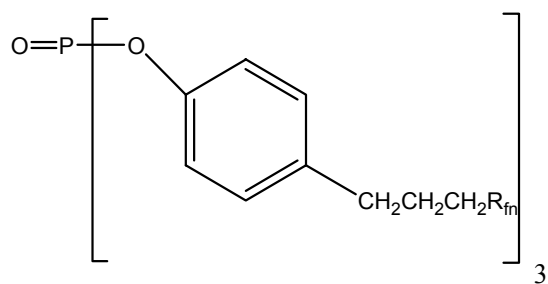
No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	22.07	2775.3	0.1555
2	30.22	3800.8	0.1235
3	34.14	4294.0	0.3093
4	76.79	9657.4	1.0000
5	115.39	14513.2	0.7427
6	129.51	16288.0	0.7166
7	132.87	16711.2	0.1881
8	153.93	19359.8	0.1682



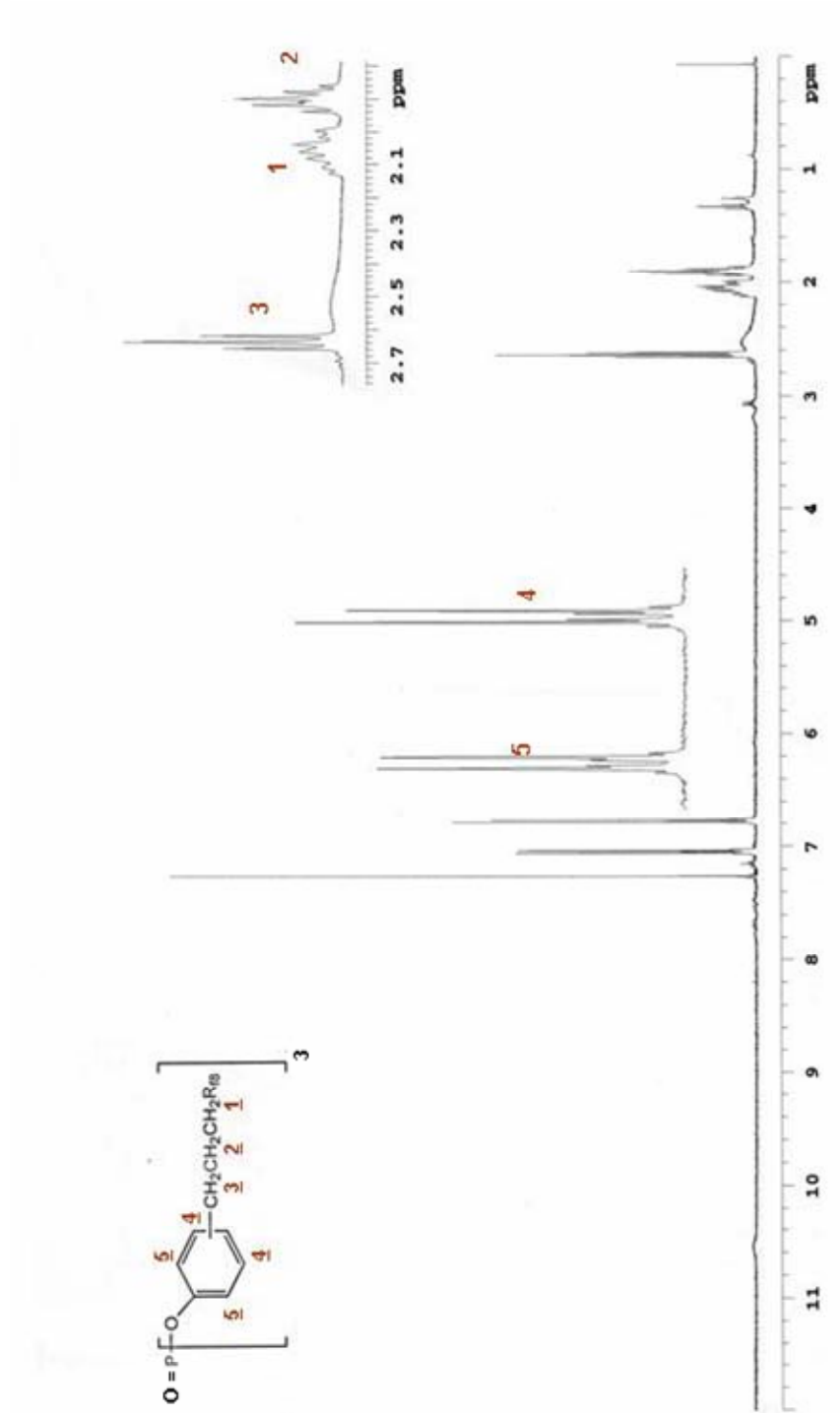
Ek-8 O=P-[O-C₆H₄-4-(CH₂)₃R_{f8}]₃ (pff) Ligandna Ait FT-IR Spektrumu



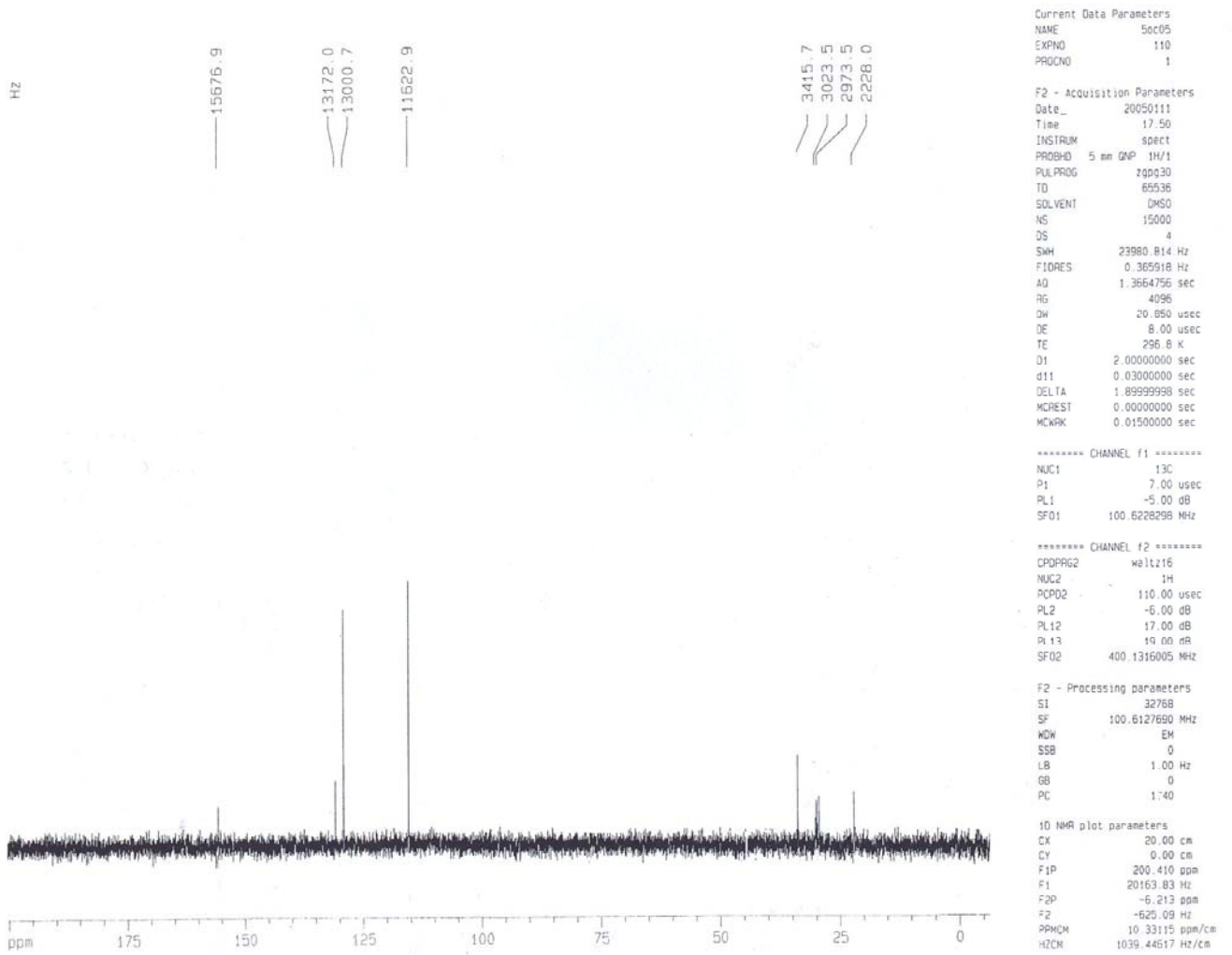
No	cm-1	T	Intensity
1	529.36	0.829	S
2	560.22	0.851	S
3	658.57	0.709	S
4	704.85	0.870	S
5	808.03	0.848	S
6	1014.37	0.800	S
7	1113.69	0.689	S
8	1148.40	0.443	VS
9	1202.40	0.414	VS
10	1334.50	0.778	S
11	1373.07	0.814	S
12	1465.63	0.879	S
13	1518.67	0.793	S
14	1617.02	0.926	S
15	2851.24	0.944	S
16	2922.59	0.907	S
17	2960.20	0.894	S



Ek-9 O=P-[O-C₆H₄-4-(CH₂)₃Rf₈]₃ (pff) Ligandna Ait ¹H-NMR Spektrumu



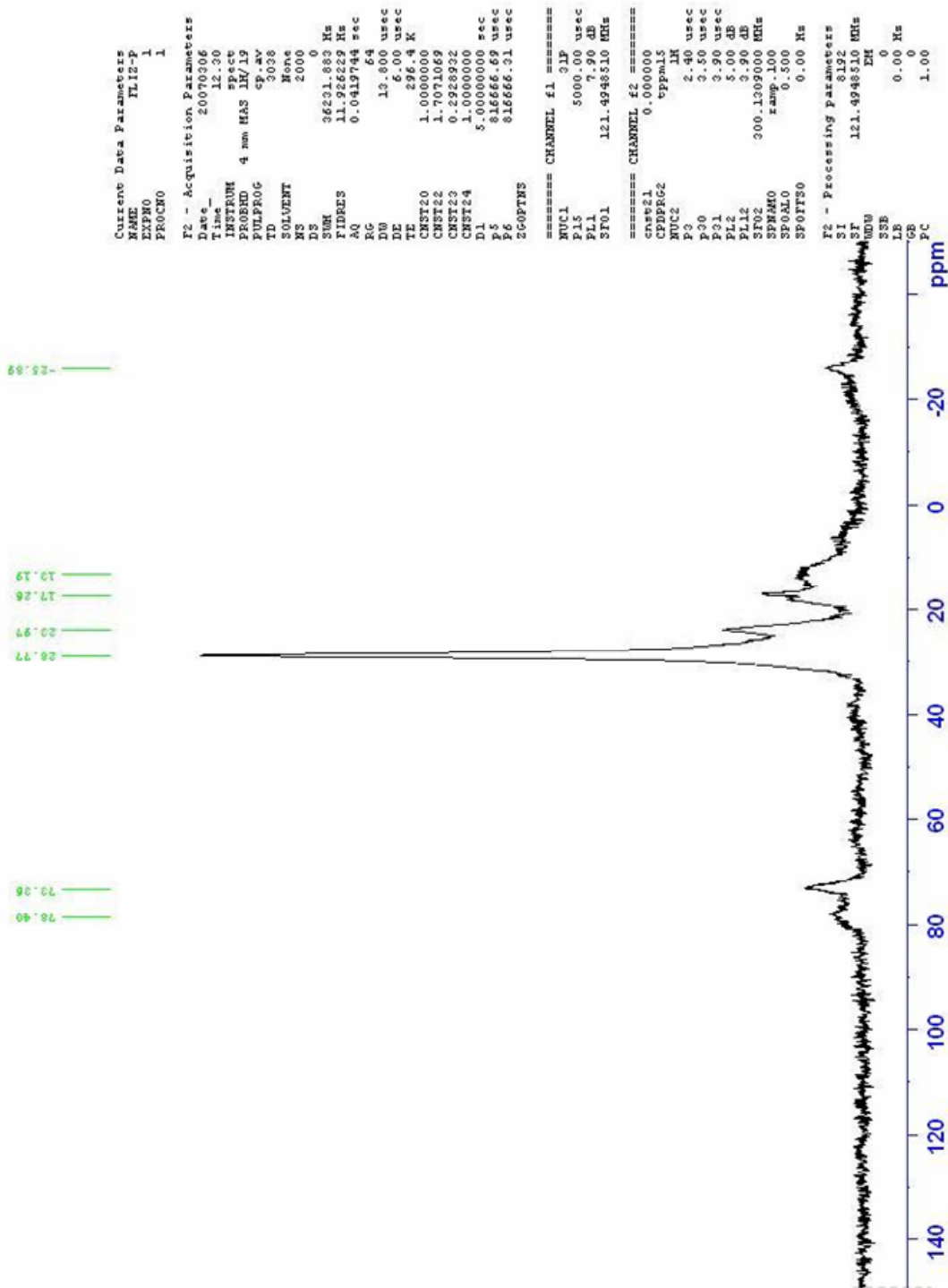
Ek-10 O=P-[O-C₆H₄-4-(CH₂)₃Rf₈]₃ (pff) Ligandına Ait ¹³C-NMR Spektrumu



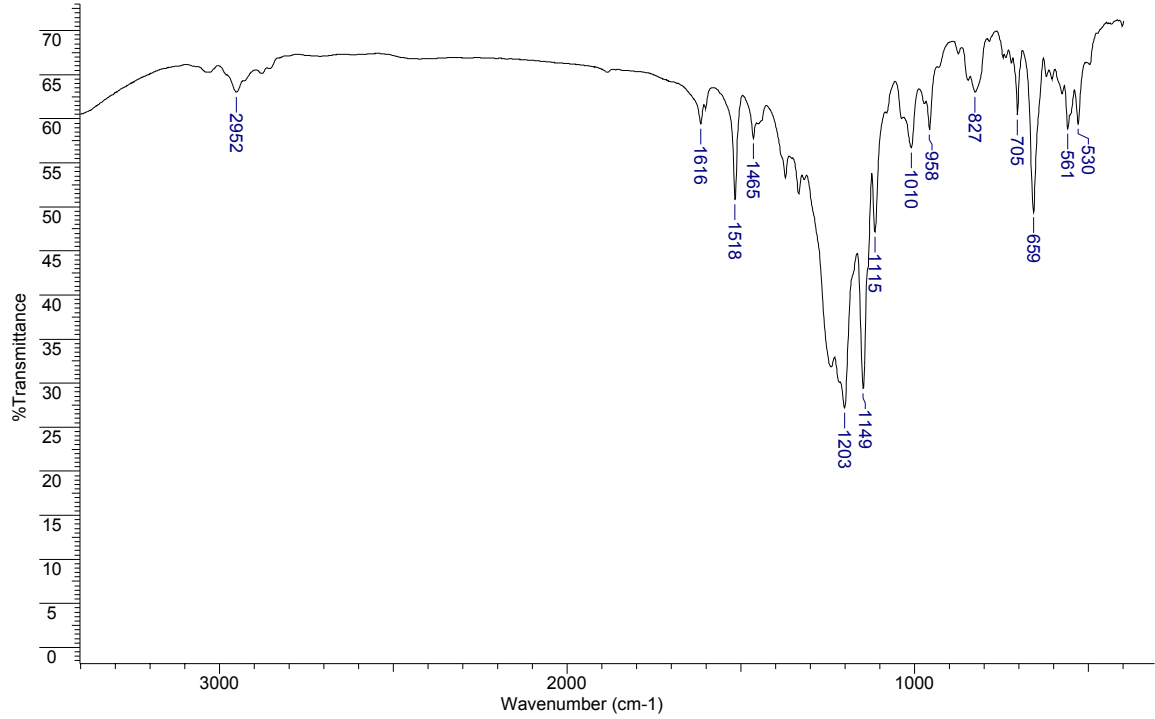
Ek-11 O=P-[O-C₆H₄-4-(CH₂)₃Rf₈]₃ (pff) Ligandina Ait ¹⁹F-NMR Spektrumu



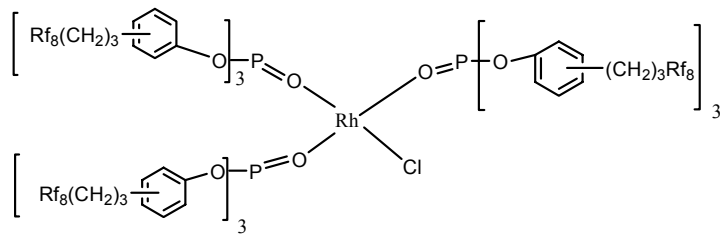
Ek-12 O=P-[O-C₆H₄-4-(CH₂)₃Rf₃]₃ (pff) Bileşiğine Ait ³¹P-NMR Spektrumu



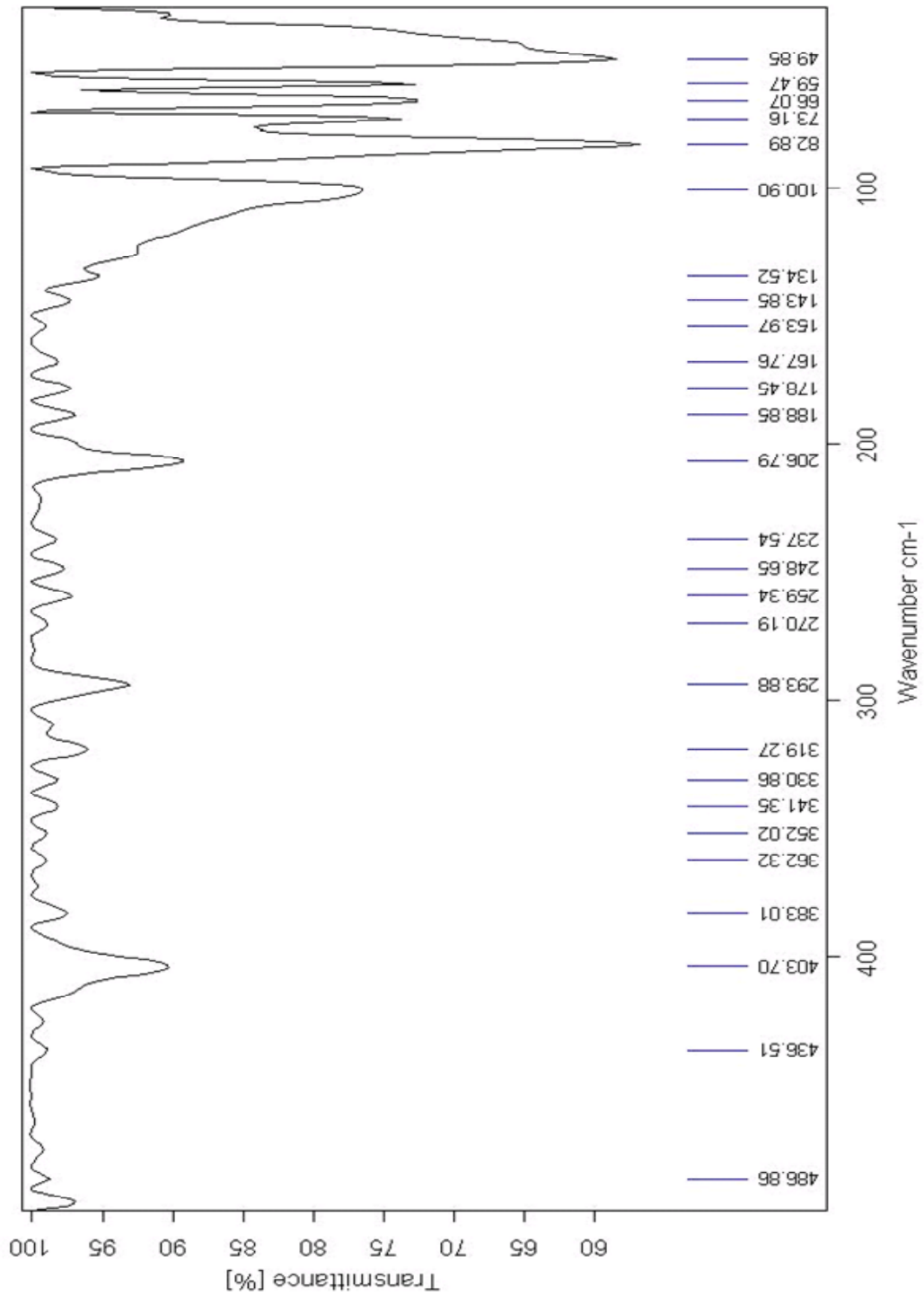
Ek-13 [RhCl(O=P-[O-C₆H₄-4-(CH₂)₃Rf₈]₃)₃] (pff-Rh) Bileşğine Ait FT-IR Spektrumu



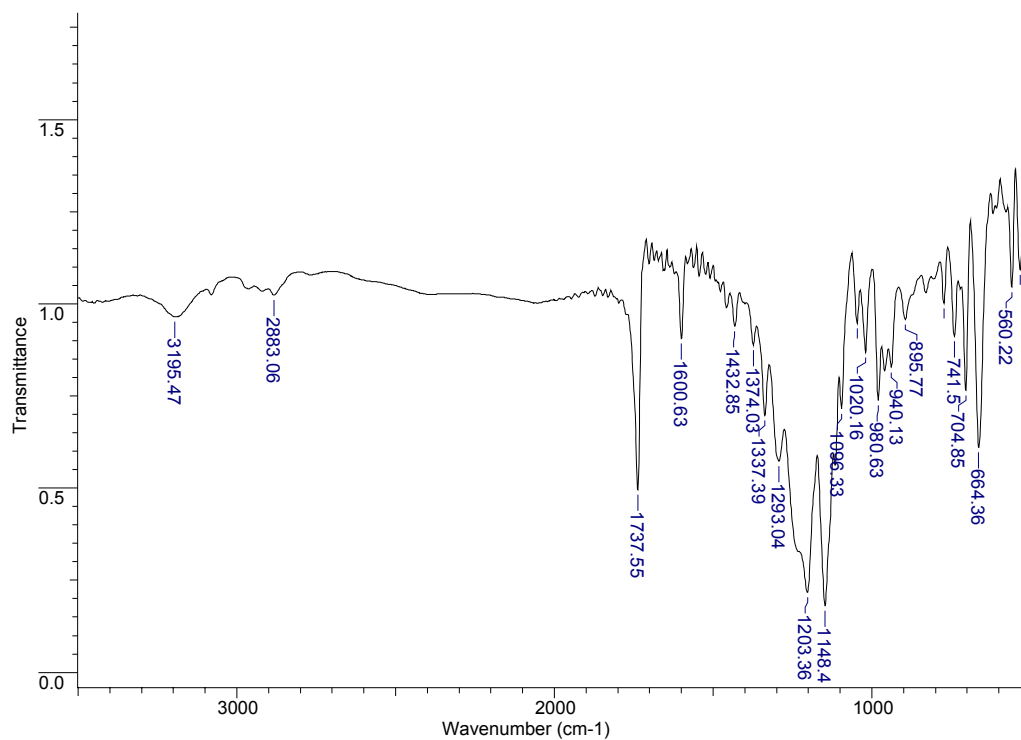
No	cm-1	%T	Intensity
1	530.00	59.399	W
2	561.00	58.863	W
3	659.00	49.354	M
4	705.00	60.425	W
5	827.00	63.046	W
6	958.00	58.713	W
7	1010.00	56.697	M
8	1115.00	47.188	M
9	1149.00	29.390	VS
10	1203.00	27.183	VS
11	1465.00	57.739	M
12	1518.00	50.830	M
13	1616.00	59.386	W
14	2952.00	63.031	W



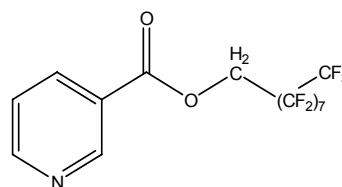
Ek-14 O=P-[O-C₆H₄-4-(CH₂)₃Rf₈]₃ (pff-Rh) Katalizörüne Ait Far-IR Spektrumu



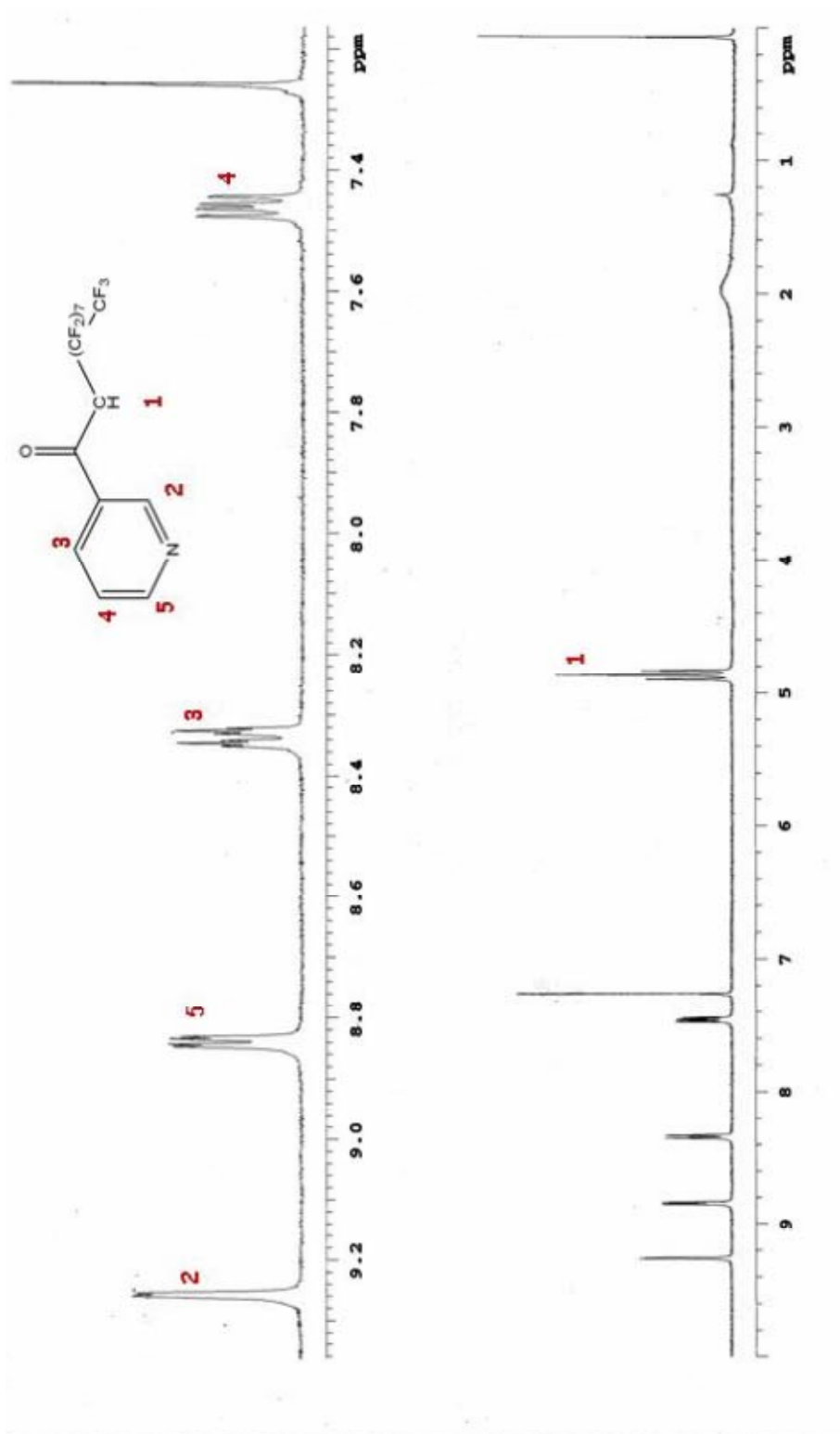
Ek-15 *o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄ (pfpy) Ligandına Ait FT-IR Spektrumu



No	cm-1	T	Intensity	No	cm-1	T	Intensity
1	534.19	1.092	M	12	1096.33	0.715	S
2	560.22	1.045	M	13	1148.40	0.181	VS
3	664.36	0.610	S	14	1203.36	0.216	VS
4	704.85	0.765	S	15	1293.04	0.572	S
5	741.50	0.911	M	16	1337.39	0.697	S
6	774.28	1.001	M	17	1374.03	0.887	M
7	895.77	0.957	M	18	1432.85	0.939	M
8	940.13	0.828	M	19	1600.63	0.905	M
9	980.63	0.737	S	20	1737.55	0.495	S
10	1020.16	0.868	M	21	2883.06	1.023	M
11	1047.16	0.947	M	22	3195.47	0.964	M

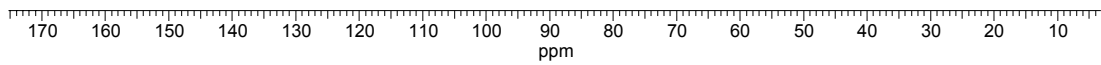
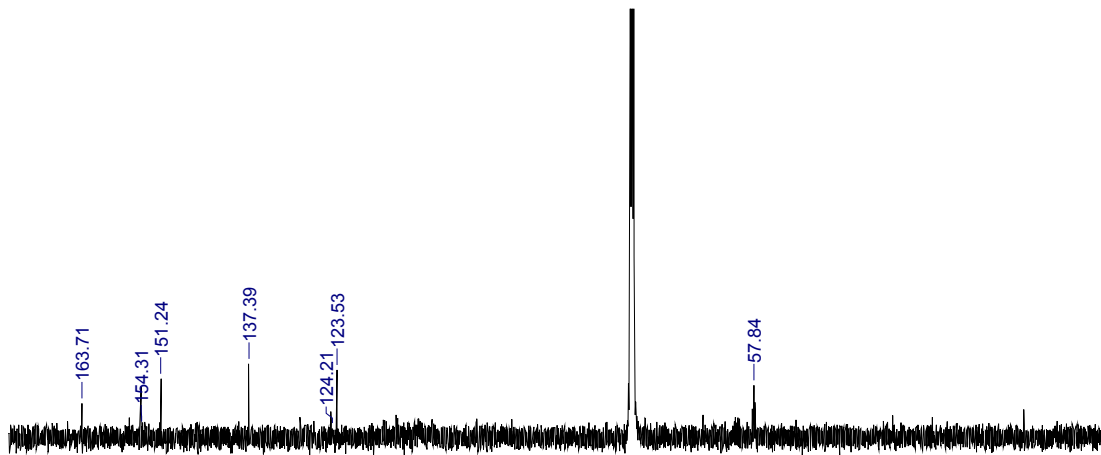


Ek-16 *o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄ (pfpy) Ligandina Ait ¹H-NMR Spektrumu

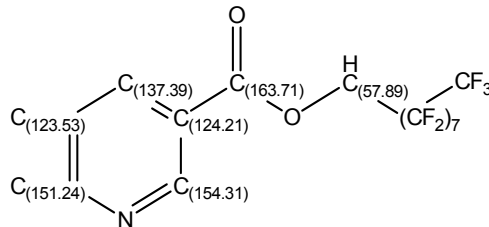


Ek-17 *o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄ (pfpf) Ligandına Ait ¹³C-NMR Spektrumu

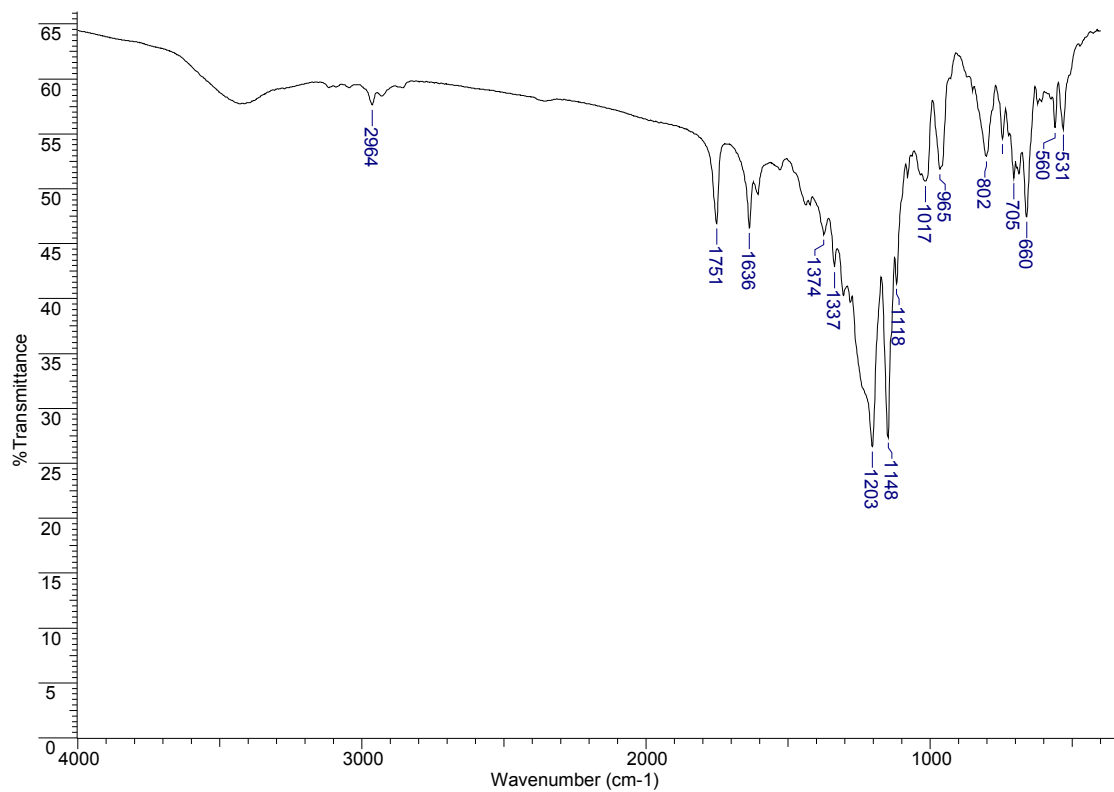
Acquisition Time (sec)	1.1010	Comment	Nic-Rf 13C-NMR	Date	15 Nov 2006 03:46:37
Date Stamp	15 Nov 2006 03:46:37				
File Name	C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\FILIZ YILMAZ\DESKTOP\BIBAM NMR\7C.DX				
Frequency (MHz)	125.77	Nucleus	13C	Number of Transients	2048
Origin	UXNMR, Bruker Analytische Messtechnik GmbH				
Owner	root	Points Count	32768	Solvent	CHLOROFORM-D
Sweep Width (Hz)	29761.90	Temperature (degree C)	25.700		



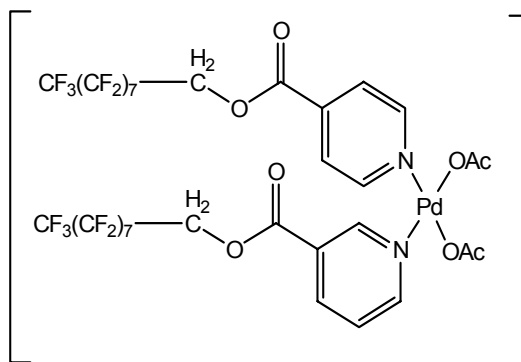
No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	57.84	7274.1	0.0052
2	123.53	15536.8	0.0067
3	124.21	15622.2	0.0009
4	137.39	17279.8	0.0074
5	151.24	19021.9	0.0059
6	154.31	19407.0	0.0011
7	163.71	20589.6	0.0034



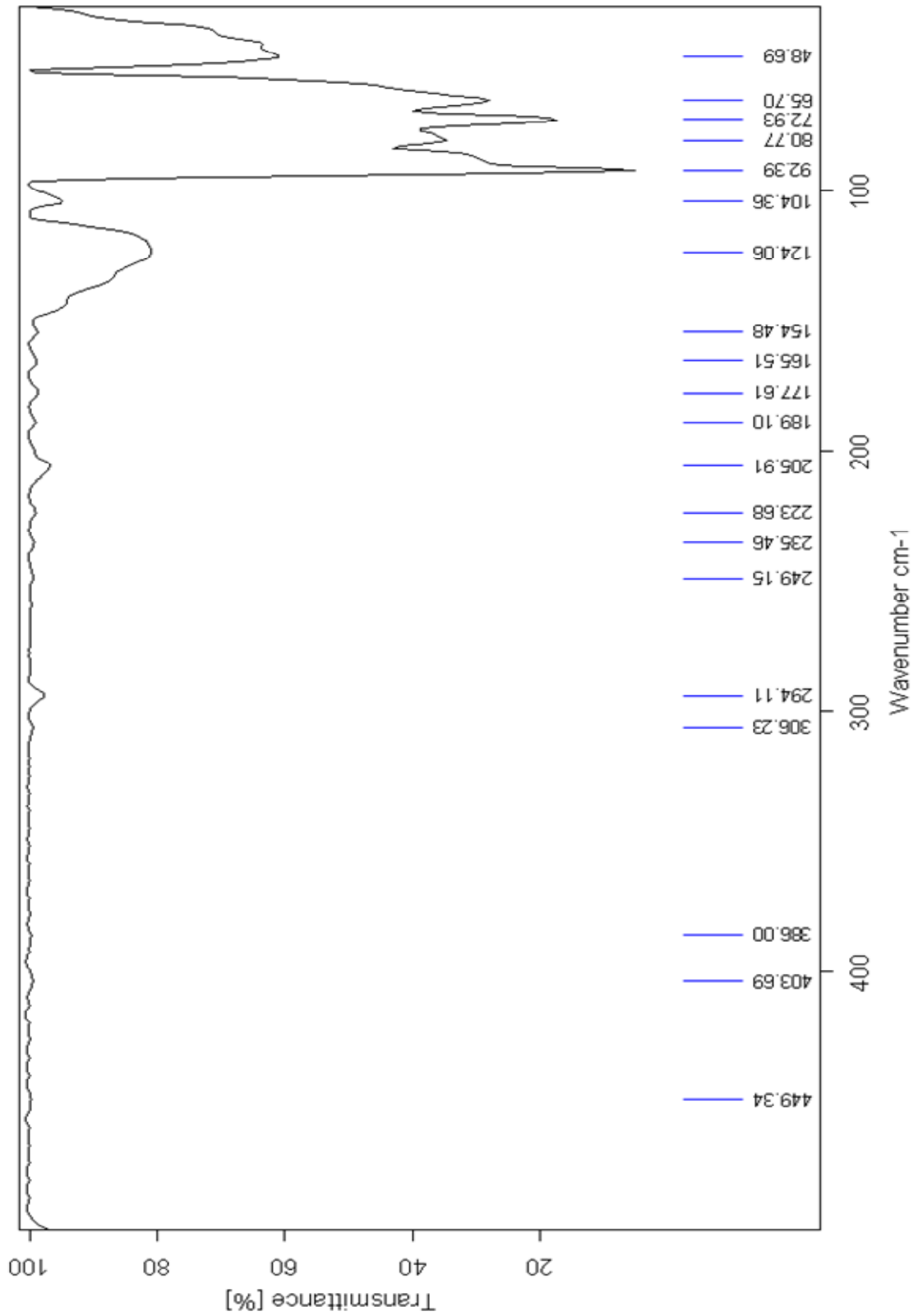
**Ek-18 [Pd(*o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄)₂(OAc)₂] (pfpy-Pd) Katalizörüne
Ait FT-IR Spektrumu**



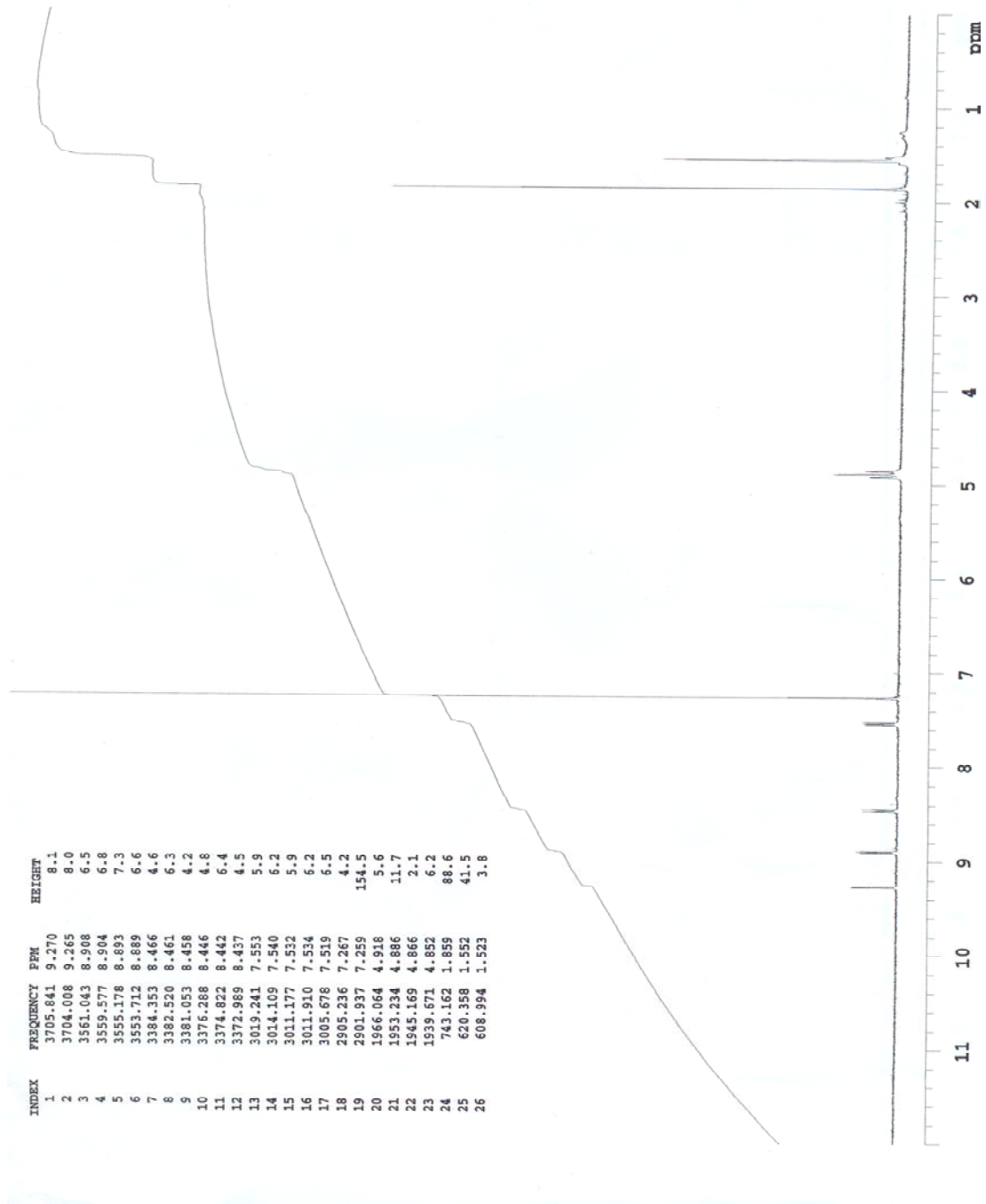
No	cm-1	%T	Intensity
1	531.00	55.375	W
2	560.00	55.555	W
3	660.00	47.456	M
4	705.00	50.958	M
5	746.00	54.523	W
6	802.00	52.944	M
7	965.00	51.798	M
8	1017.00	50.693	M
9	1118.00	41.332	S
10	1148.00	27.342	VS
11	1203.00	26.513	VS
12	1337.00	42.880	M
13	1374.00	45.804	M
14	1636.00	46.438	M
15	1751.00	46.855	M
16	2964.00	57.644	W



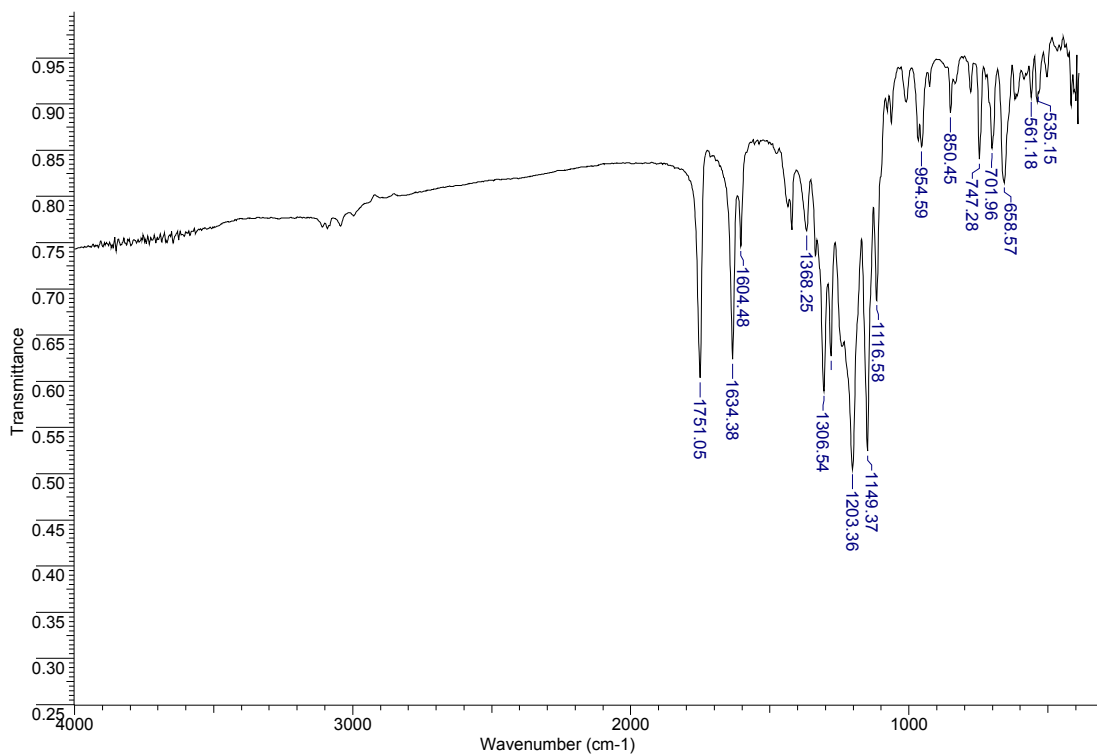
Ek-19 [Pd(*o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄)₂(OAc)₂] (pfpy-Pd) Katalizörüne Ait Far-IR Spektrumu



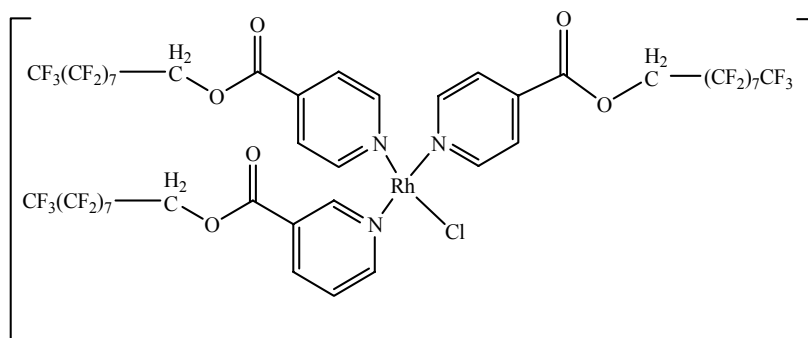
Ek-20 [Pd(*o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄)₂(OAc)₂] (pfpy-Pd) Katalizörüne Ait ¹H-NMR Spektrumu



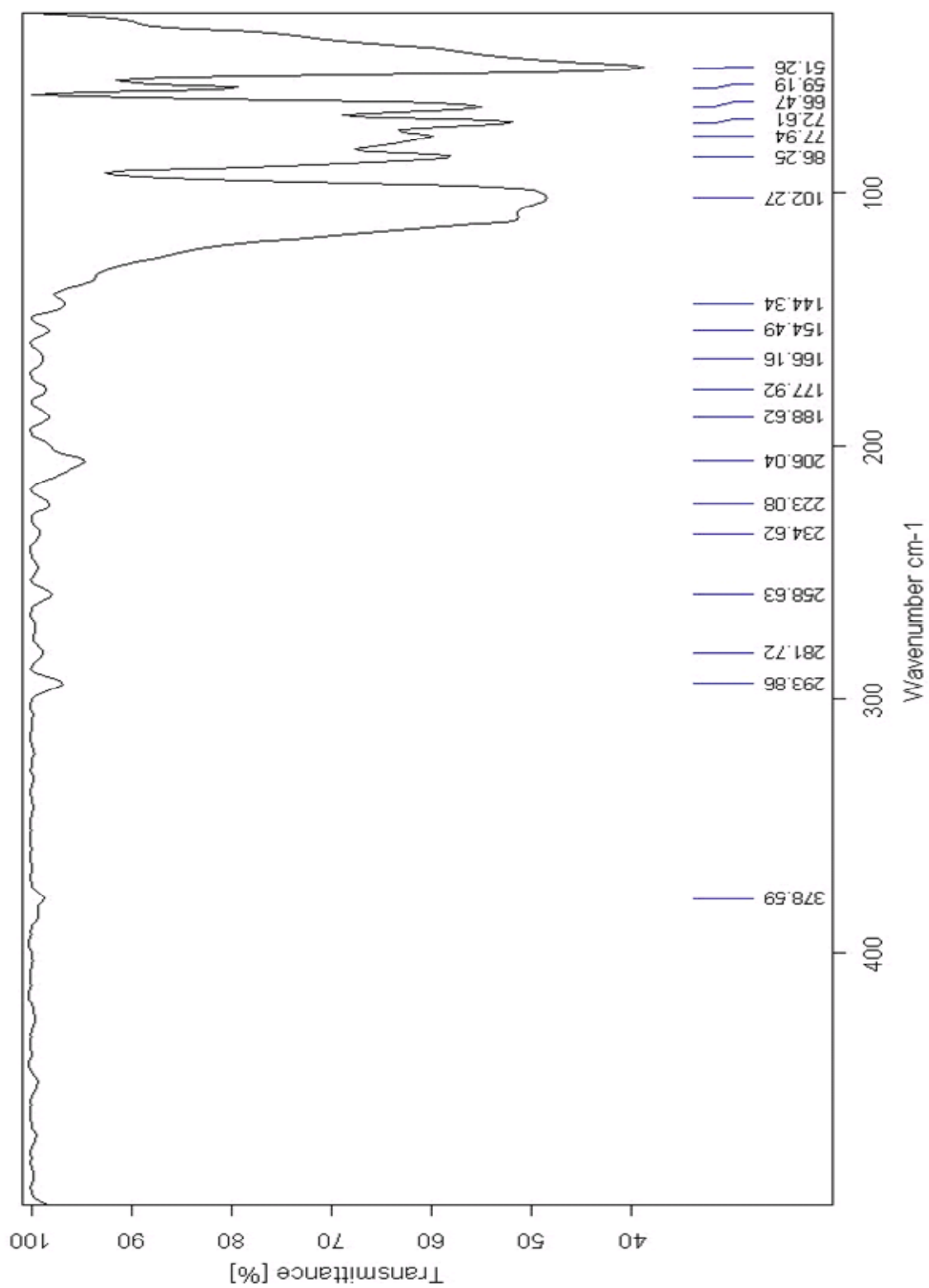
Ek-21 [RhCl(0-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄)₃] (pfpy-Rh) Katalizörüne Ait FT-IR Spektrumu



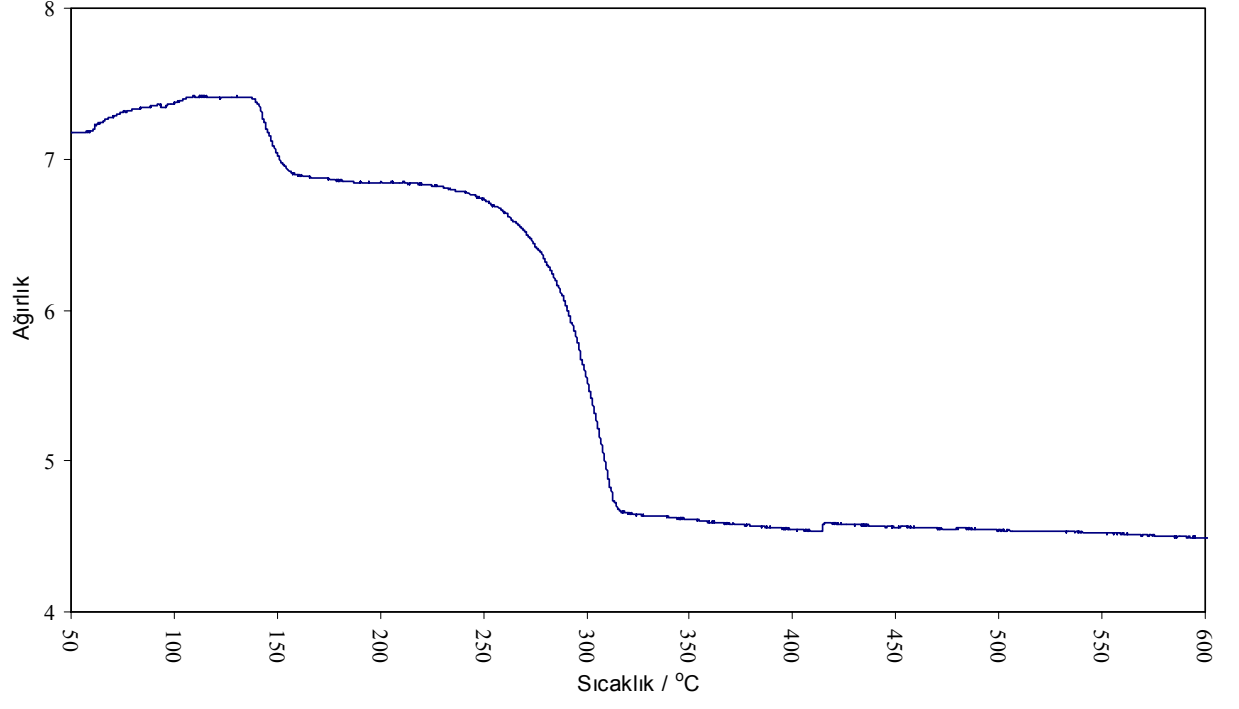
No	cm-1	T	Intensity
1	535.15	0.913	W
2	561.18	0.907	W
3	658.57	0.815	M
4	701.96	0.852	W
5	747.28	0.840	W
6	850.45	0.891	W
7	954.59	0.854	W
8	1116.58	0.687	S
9	1149.37	0.525	VS
10	1203.36	0.504	VS
11	1280.50	0.627	S
12	1306.54	0.589	S
13	1368.25	0.763	M
14	1604.48	0.746	M
15	1634.38	0.624	S
16	1751.05	0.604	S



Ek-22 [RhCl(*o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄)₃] (pfpv-Rh) Katalizörüne Ait Far-IR Spektrumu



Ek-23 [Pd(*o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄)₂(OAc)₂] (pfpy-Pd) Katalizörüne TGA Grafiği



Ek-24 [RhCl(*o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄)₃] (pfpy-Rh) Katalizörüne Ait TGA Grafiği

