

**FLORLU PİRİDİN TÜREVLİ PALADYUM
KOMPLEKSİNİN SENTEZİ VE OKSİDASYON
TEPKİMELERİNE KATALİTİK
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

Sibel SAĞLAM
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Kasım 2007

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Sibel Sağlam'ın "Florlu Piridin Türevli Paladyum Kompleksinin Sentezi ve Oksidasyon Tepkimelerine Katalitik Etkisinin Araştırılması" başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 30.10.2007 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı		İmza
Üye (Tez Danışmanı): Doç. Dr. İBRAHİM KANI	
Üye	: Yard. Doç. Dr. HÜSEYİN BERBER
Üye	: Yard. Doç. Dr. OKAN ZAFER YEŞİLEL

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

Enstitü Müdürü

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****FLORLU PİRİDİN TÜREVLİ PALADYUM KOMPLEKSİNİN
SENTEZİ VE OKSİDASYON TEPKİMELERİNE
KATALİTİK ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI****Sibel SAĞLAM****Anadolu Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Kimya Anabilim Dalı****Danışman: Doç. Dr. İbrahim KANI****2007, 56 sayfa**

Bu tez çalışmasında, florlu piridin türevli paladyum kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen perflorualkillenmiş piridin-Pd(II) (pfpd-Pd(II)) kompleksinin organik çözücülerde ve geleneksel çözücülere alternatif çözücü ortamı olan skCO₂'de alkol oksidasyonundaki etkinliği incelenmiştir. Örnek tepkime olarak benzil alkolün oksidasyonu seçilmiştir. Benzil alkolün oksidasyonunda O₂ ve *t*-BuOOH oksidant olarak kullanılmıştır ve *t*-BuOOH'in daha etkili olduğu görülmüştür. Sentezlenen pfpd-Pd(II)'in organik çözücülerdeki oksidasyon tepkimelerinde skCO₂'dekinden daha yüksek dönüşüm ve seçicilik elde edilmiştir. SkCO₂ ortamındaki oksidasyon sonucu benzaldehit, benzoik asit oluşumuyla sonlanırken, organik çözücüde ise yalnızca benzaldehit oluşumu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alkol Oksidasyonu, Paladyum, Perfloro Piridin, Süperkritik CO₂

ABSTRACT**Master of Science Thesis****SYNTHESIS OF FLOROUS PYRIDINE DERIVATIVE OF
PALLADIUM COMPLEX AND THE STUDY OF CATALYTICAL
EFFECT IN OXIDATION REACTION****Sibel SAĞLAM****Anadolu University****Graduate School of Sciences****Chemistry Program****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. İbrahim KANI****2007, 56 pages**

In this study, fluorine pyridine derivative palladium complex has been synthesized. The synthesized perfluorinated alkylated pyridine palladium (II) (pfpy-Pd(II)) complex's activity on alcohol oxidation in organic solvent and in scCO₂, which is an alternative solvent media for conventional solvents, is examined. As a model reaction, the oxidation of benzyl alcohol is selected. In oxidation reaction of benzyl alcohol, O₂ and *t*-BuOOH are used as oxidants and it's experienced that *t*-BuOOH is more effective.

The oxidation reaction of synthesized pfpy-Pd(II) in organic solvent has higher conversion and selectivity than oxidation in scCO₂. It's observed that the oxidation of benzyl alcohol in scCO₂ results in benzaldehyde and benzoic acid whereas the oxidation of benzyl alcohol in organic solvent results in only benzaldehyde.

Keywords: Alcohol oxidation, Palladium, Perfluoro Pyridine, Supercritical CO₂

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 süresince değerli yardımları, önerileri ve manevi desteği için SayınYard.Doç.Dr Filiz YILMAZ ŞİŞMAN'a ve Yard.Doç.Dr. Halil BERBER'e,

Nezaket göstererek tez savunma jürimde yeralan Sayın Yard.Doç.Dr. Hüseyin BERBER ve Sayın Yard.Doç.Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e,

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 kimya bölümündeki tüm hocalarıma,

Manevi destekleri ile beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan arkadaşlarıma,

Hayatımın her aşamasında sevgileriyle, emekleriyle, destekleriyle yanımda olan canım aileme,

Yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Sibel SAĞLAM

Kasım 2007

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Kataliz ve Katalizör	2
1.1.1. Heterojen kataliz	4
1.1.2. Homojen kataliz	4
1.2. Alternatif Reaksiyon Sistemleri	6
1.2.1. İki fazlı sistemler	6
a) Sulu iki fazlı sistemler	6
b) Florlu iki fazlı sistemler	8
1.2.2. İyonik sıvılar	9
1.2.3. Süperkritik akışkanlar	9
1.3. Oksidasyon	14
1.3.1. Alkollerin oksidasyonu	15
2. MATERYAL VE YÖNTEM	21
2.1. Materyal	21
2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve reaktifler	21
2.1.2. Kullanılan cihazlar	21
2.2. Yöntem	22
2.2.1. <i>o</i> -COOCH ₂ -(CF ₂) ₇ CF ₃ -NC ₅ H ₄ (pfp _y) ligandının sentezi	22
2.2.2. [Pd(<i>o</i> -COOCH ₂ -(CF ₂) ₇ CF ₃ -NC ₅ H ₄) ₂ (OAc) ₂] (pfp _y -Pd(II)) katalizörünün sentezi.....	23
2.2.3. skCO ₂ ortamında kalitatif çözünürlük testlerinin yapılışı.....	23

a) pfpv ligandının çözünürlük testi	24
b) pfpv-Pd(II) katalizörünün çözünürlük testi	25
2.2.4. skCO ₂ ortamında oksidasyon tepkimesinin yapılışı	25
2.2.5. Organik çözücü ortamında oksidasyon tepkimesinin yapılışı	27
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	28
3.1. Karakterizasyon	28
3.1.1. <i>o</i> -COOCH ₂ -(CF ₂) ₇ CF ₃ -NC ₅ H ₄ (pfpv) ligandının karakterizasyonu	28
3.1.2. [Pd(<i>o</i> -COOCH ₂ -(CF ₂) ₇ CF ₃ -NC ₅ H ₄) ₂ (OAc) ₂] (pfpv-Pd(II)) katalizörünün karakterizasyonu	30
3.2 pfpv-Pd(II) Katalizörü ile Yapılan Çalışmalar.....	31
3.2.1. pff-Pd(II) katalizörü ile skCO ₂ ortamında benzil alkol oksidasyonu.....	31
3.2.1. pff-Pd(II) katalizörü ile organik çözücüde benzil alkol oksidasyonu ve kinetiği.....	34
4. SONUÇ.....	51
KAYNAKLAR	53

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

1.1.	Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi	3
1.2.	Sulu iki fazlı sistemlerde çözünebilen ligandlar	7
1.3.	Florlu iki fazlı sistem	8
1.4.	İyonik sıvıların katyonik parçaları	9
1.5.	Süperkritik akışkanların faz diyagramı	10
1.6.	İki fazlı sistemden homojen tek fazlı (süperkritik) sisteme geçiş.....	11
1.7.	10 alkollerin oksidasyonu	15
1.8.	20 alkollerin oksidasyonu	15
1.9.	Alkol oksidasyonunda kullanılan Pd katalizörleri	17
1.10.	Pd(0) ve Pd(II) katalizli prosesin mekanizma farkı	18
1.11.	Tsuji ve Sigman'ın Pd katalizli sistemleri	19
1.12.	SkCO ₂ ortamında Jenzer ve ark.'nın oksidasyon çalışmaları	19
2.1.	Çözünürlük testleri için kullanılan sistem.....	24
2.2.	Yüksek basınç reaktör sistemi.....	26
3.1.	Benzil alkol oksidasyonunda oluşabilecek ürünler	31
3.2.	Benzil alkol oksidasyonuna substrat miktarının etkisi (Kat.:pfpyPd(II))Sub./kat.:108	35
3.3.	Benzil alkol oksidasyonuna substrat miktarının etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II)) Sub./kat.:216.....	35
3.4.	Benzil alkol oksidasyonuna substrat miktarının etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II)) Sub./kat.:432.....	36
3.5.	Benzil alkol oksidasyonuna substrat miktarının etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II)) Sub./kat.:648.....	36
3.6.	Benzil alkol oksidasyonuna substrat miktarının etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II)) Sub./kat.:864.....	37
3.7.	Benzil alkol oksidasyonuna substrat miktarının etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II)) Sub./kat.:1512.....	37

3.8.	Benzil alkol oksidasyonuna substrat miktarının etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II))	38
3.9.	Benzil alkol oksidasyonuna katalizör derişiminin etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II)) Sub./kat.:430.....	39
3.10.	Benzil alkol oksidasyonuna katalizör derişiminin etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II)) Sub./kat.:215.....	40
3.11.	Benzil alkol oksidasyonuna katalizör derişiminin etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II)) Sub./kat.:143.....	40
3.12.	Benzil alkol oksidasyonuna katalizör derişiminin etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II)) Sub./kat.:108.....	41
3.13.	Benzil alkol oksidasyonuna katalizör derişiminin etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II))	41
3.14.	Benzil alkol oksidasyonuna sıcaklık değişiminin etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II)) T:353 K, Sub./kat.:215	43
3.15.	Benzil alkol oksidasyonuna sıcaklık değişiminin etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II)) T:363 K, Sub./kat.:215	43
3.16.	Benzil alkol oksidasyonuna sıcaklık değişiminin etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II)) T:373 K, Sub./kat.:215	44
3.17.	Benzil alkol oksidasyonuna sıcaklık değişiminin etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II)) T:383 K, Sub./kat.:215	44
3.18.	Benzil alkol oksidasyonuna sıcaklık değişiminin etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II))	45
3.19.	Benzil alkol oksidasyonunda sıcaklığa bağlı hız değişimi (Kat.:pfpy-Pd(II))	46
3.20.	Benzil alkol oksidasyonuna oksidant miktarının etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II)) T:373 K, Sub./kat.:215, $n_{f-BuOOH}:5,44 \times 10^{-4}$ mol	47
3.21.	Benzil alkol oksidasyonuna oksidant miktarının etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II))T:373 K, Sub./kat.:215, $n_{f-BuOOH}:2,72 \times 10^{-3}$ mol	47
3.22.	Benzil alkol oksidasyonuna oksidant miktarının etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II))T:373 K, Sub./kat.:215, $n_{f-BuOOH}:5,44 \times 10^{-3}$ mol	48
3.23.	Benzil alkol oksidasyonuna oksidant miktarının etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II)) T:373 K, Sub./kat.:215, $n_{f-BuOOH}:1,08 \times 10^{-2}$ mol	48

3.24. Benzil alkol oksidasyonuna oksidant miktarının etkisi (Kat.:pfpy-Pd(II))	49
---	----

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Homojen ve heterojen katalizin kıyaslanması	5
1.2. Gaz, sk akışkan ve sıvıların fiziksel özelliklerinin karşılaştırması.....	10
1.3. Bazı süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri	11
1.4. SkCO ₂ 'nin avantajları.....	13
1.5. SkCO ₂ ortamında yapılan tepkimelerin bazıları	14
3.1. Çalışmada sentezlenen ligand ve katalizör	28
3.2. pfpy ligandına ait yapı tayini verileri	29
3.3. pfpy-Pd(II) katalizörüne ait yapı tayini verileri.....	30
3.4. pfpy-Pd(II) katalizörünü ile skCO ₂ ortamında benzil alkolün oksidasyonuna ait veriler	32
3.5. Benzil alkol oksidasyonuna substrat miktarının etkisine ait veriler	39
3.6. Benzil alkol oksidasyonuna katalizör miktarının etkisine ait veriler	42
3.7. Benzil alkol oksidasyonuna sıcaklık etkisine ait veriler.....	45
3.8. Benzil alkol oksidasyonuna oksidant etkisine ait veriler.....	49
3.9. Benzil alkolün farklı çözücülerde yapılan oksidasyon reaksiyonları	50

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

TON	: Çevrim sayısı
TOF	: Çevrim frekansı
sk	: Süperkritik
M	: Metal
L	: Ligand
Perflor	: Uzun zincir flor
MO	: Molekül orbital
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

Anorganik kimya, periyotlar çizelgesindeki yüzü aşkın elementin özellik ve davranışlarını inceleyen bir bilim dalıdır. Elementlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki çeşitlilik nedeniyle, kapsamı çok geniş alana yayılmış bulunmaktadır. Organometalik kimya, organik ve anorganik kimya dallarını bir araya getiren önemli bir disiplindir. Yirminci yüzyılın ikinci yarısında disiplinlerarası yeni bir bilim dalı olarak ortaya çıkan ve yüzyılın sonuna doğru çok hızlı bir gelişme gösteren organometalik kimya; en az bir karbon metal bağı içeren bileşiklerin kimyası olarak tanımlanmaktadır. Bileşiği oluşturan organik kısım, basit ve küçük moleküllerden, büyük ve karmaşık moleküllere kadar geniş bir değişim aralığına sahip bulunmaktadır.

Organometalik kimya gelişmekte yeni bir bilim dalı olmasına rağmen ilk organometalik bileşiğin sentezlenmesi iki yüzyıl kadar önceye dayanmaktadır. Fransız Kimyacı L.C. Cadet, 1760 yılında arsenat tuzlarından görünmeyen mürekkep geliştirmeye çalışırken 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 maddedeki σ bağı arsenik ile karbon atomunun değerlik elektronlarını ortaklaşa kullanmasıyla oluşmaktadır. Ondokuzuncu yüzyılın ikinci yarısında metal-karbon σ bağı içeren çok sayıda alkil metal bileşiği de benzer şekilde sentezlenmiştir. Daha sonraki yıllarda organometalik bileşikler sentezlenirken ve yapıları aydınlatılırken diğer yandan da bunların kullanım alanlarına yönelik araştırmalar başlamıştır. Özellikle organik bileşiklerin sentezinde alkil metaller geniş kullanım alanı bulmuştur. Bugün ise bunlara örnek olarak, Grignard bileşikleri (alkil magnezyum halojenürler, R-Mg-X) verilmektedir.

1970'lerin sonuna kadar yalnızca temel araştırmaların yapıldığı bir alan olan organometalik kimya, her geçen yıl yapılan çalışmaların ve buna bağlı olarak makale sayılarının hızla arttığı bir alan haline gelmiştir. NMR (çekirdek manyetik rezonans) spektroskopisi ve X-ışınları kırınımı gibi yeni tekniklerin geliştirilmesi sentezlenen yeni organometalik bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasını kolaylaştırarak bu alandaki çalışmalara hız kazandırmıştır. 1970'lerin sonuna

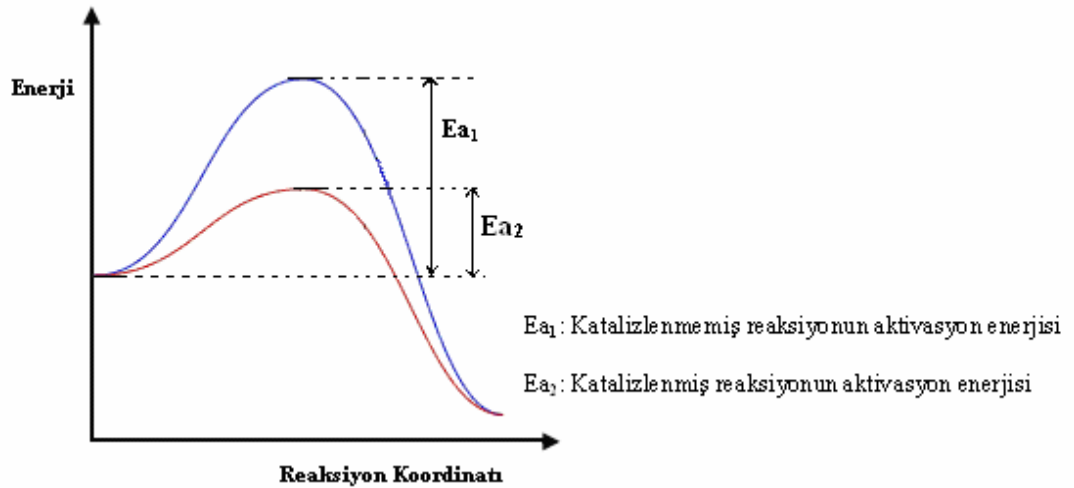
doğru organometalik bileşikler kullanılarak çok değişik özelliklere sahip yeni malzemeler sentezlenmeye başlanmıştır. Bugün yeni malzemelerin geliştirilmesinde ve işlenmesinde organometalik kimya çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Organometalik bileşiklerin gerek organik sentezlerde gerekse olefinlerin ve alkollerin hidrojenlenme, oksitlenme, izomerleşme, polimerleşme gibi tepkimelerinde homojen ve heterojen katalizör olarak kullanılması yönündeki çalışmalar oldukça geniş yer tutmaktadır. Geliştirilen bazı katalizörler endüstriyel olarak kullanım imkanı bulmuştur.

Biyolojik sistemlerdeki tepkimelerde organometalik bileşiklerin katalizör olarak etkin olduğunun anlaşılmasıyla organometalik kimya yeni bir boyut kazanmıştır. Bugün birçok enzimin etkinliğinin geçiş metal atomları üzerinden yürüdüğü bilinmektedir. Biyolojik sistemlerdeki katalitik olayların anlaşılmasına dair araştırmalar yapılırken bir yandan da bu tür katalitik tepkimeleri model olarak kullanıp endüstriyel çapta üretimin yapılabilirliği üzerindeki çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir [1].

1.1. Kataliz ve Katalizör

Bir kimyasal tepkimenin normalden daha hızlı şekilde gerçekleştirilmesi işlemine kataliz denilmektedir. Bu işlemde kullanılan maddelere katalizör denilmektedir. Katalizörler reaksiyon tarafından harcanmayan, aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonun daha kısa sürede dengeye ulaşmasını sağlayan ve reaksiyonda dengenin konumunu değiştirmeyen maddeler olarak ifade edilmektedirler. Şekil 1.1.'de bir kimyasal tepkimenin katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumdaki potansiyel enerji değişimi gösterilmektedir.



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

Katalizörler genelde reaktiflerden daha az miktarlarda kullanılmaktadırlar. Kimyasal dönüşümlerin hızlı gerçekleşmesini sağlayarak endüstriyel üretimlerde enerji tasarrufu sağlayarak maliyeti önemli derecede azaltılmaktadırlar [2]. Enzimler ise canlı organizmaların katalizörleridir ve endüstriyel süreçlerde kullanılan katalizörlerden daha kompleks yapılara sahip, çok daha fazla etkin ve seçicidirler [3].

Her katalizör her tepkimeyi katalizleyememektedir. Katalizör, termodinamik olarak yürümesi olası iki tepkimeden yalnızca birini katalizleyebilmektedir. Bu olguya katalizörün seçiciliği denilmektedir. Ayrıca bir katalizörün bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne katalizörün aktifliği denilmektedir. Katalizörün uygunluğu, aktifliği ve seçiciliği en iyi deneysel yollarla bulunabilmektedir.

Katalizörler, kimyasal reaksiyonlardan değişmeden çıkabildikleri için defalarca kullanılabilirler. Yani katalitik döngü oluşturabilmektedirler. Katalizörlerin katalitik aktivitesini belirtmek için katalitik döngü sayısı (TON) ve katalitik döngü frekansı (TOF) denilen iki terim kullanılmaktadır. Bunlardan katalitik döngü sayısı (TON); katalizörün her bir molünün oluşturduğu ürün veya ürünlerin mol sayısı olarak, katalitik döngü frekansı (TOF) ise; birim zamanda katalizörün her bir molünün oluşturduğu ürün veya ürünlerin mol sayısı olarak tanımlanmaktadır [2].

TON = Oluşan ürünün mol sayısı/ Katalizörün mol sayısı

TOF = Oluşan ürünün mol sayısı/ (Katalizörün mol sayısı x Zaman)

Geçiş metallerinin çoğu ve bazı iyonların yanısıra moleküller ve iyonik yapıdaki bazı kimyasal bileşiklerde katalizör olarak kullanılmaktadır. Ayrıca reaksiyon ortamlarında katalizörler homojen veya heterojen olarak kullanılabilirler.

1.1.1 Heterojen kataliz

Tepkime karışımı ile aynı fazda bulunmayan ikinci bir faz olarak bulunan katalizöre, heterojen katalizör; uygulanan işleme ise heterojen kataliz denilmektedir. Heterojen katalizörler reaksiyon ortamından kolay ayrılabilme avantajına sahip olmalarına rağmen zorlayıcı reaksiyon şartları (yüksek sıcaklık ve basınç) gerektirmektedirler. Heterojen katalizörler ayrıca düşük seçicilik ve aktifliğe sahiptirler. Fakat ayırma kolaylığı ve akışkan sistemlerde pratik kullanımlarından dolayı endüstriyel reaksiyonlarda yaygın olarak tercih edilmektedirler.

Heterojen katalizörler, kısmen reaktiflerin katalizleme için aktif bölgelerine ulaşmalarından, difüzyon güçlüklerinden ve kısmende yalnızca belirli bir katalitik bölgenin veya yüzeyin katalizlemesinde kullanıldıklarından daha düşük aktivite göstermektedirler.

Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metal oksitleri ve asitleridir. Kullanılan metal katalizörlere; Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Ru, ve Cu, metal oksitlere Al_2O_3 , Cr_2O_3 , asit katalizörlere ise H_3PO_4 ve H_2SO_4 örnek olarak verilebilmektedir [4].

1.1.2 Homojen kataliz

Tepkime karışımı ile aynı fazda bulunan katalizöre homojen katalizör ve uygulanan işleme homojen kataliz denilmektedir. Homojen katalizörler genellikle heterojen katalizörlere göre daha yüksek seçicilik ve aktivite göstermektedirler.

Homojen katalizlemede genellikle moleküler yapıda katalizörler kullanılmaktadır. Kimyasal reaksiyonlar gerçekleşirken reaktifler öncelikle bu homojen katalizörlere koordine olarak çeşitli reaksiyon basamaklarından geçmekte daha sonra katalizörden ayrılmakta ve son olarak ürüne dönüşmektedirler. Bunun sonucu olarak homojen katalizörlerin seçiciliği bağlanan ligandlarda yapılan bazı modifikasyonlarla artırılabilir. Yine aynı şekilde homojen katalizörlere istenilen bazı özellikler kazandırılabilir. Modern sentetik kimyada homojen sistemlerde geçiş metallerinin koordinasyon bileşikleri yüksek etkili ve seçici katalizörler olarak kullanılmaktadır [5]. Bu amaçla çok sayıda ligand sentezlenmiştir.

Homojen katalizlemede ürünlerin saflaştırılma problemi vardır. Ayrıca pahalı katalizörlerin geri kazanımı oldukça zordur. Çünkü homojen katalizörler ısıya duyarlıdır ve yaklaşık 150 °C'nin üzerinde bozunmaktadır. Bunların ürünlerden ayrılması için kullanılacak distilasyon düzeneğinde indirgenmiş basınç kullanılmaktadır ve bu katalizörlerin yapısının bozulmasına sebep olmakta ve ayırma problemi oluşturmaktadır. Kromatografi ve ekstraksiyon işlemlerinde de katalizör kaybı olduğundan çok tercih edilmemektedirler. Çizelge 1.1'de homojen ve heterojen katalizin kıyaslaması verilmektedir.

Çizelge 1.1. 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

Kimyasal reaksiyonlarda kullanılan çözücüler genellikle yüksek toksisiteye sahiptirler ve çevre-insan sağlığına zarar vermektedirler. Bu nedenle özellikle endüstrinin belirli alanlarında (kozmetik, gıda ve ilaç kimyası gibi) kullanılan toksik çözücülerin ve katalizör sentezinde kullanılan toksik ağır metallerin (Pb, Cu, Ru, Co, gibi) ürünlerdeki kontaminasyonunu azaltmak ve pahalı katalizörlerin geri kazanımını sağlamak için 1990'ların başında modern kimyada çevre dostu olabilecek alternatif reaksiyon sistemleri ile ilgili çalışmalar büyük hız kazanmıştır. Çevre dostu kimya, reaktifleri, çözücülerini, reaksiyon koşullarını, katalizörleri ve güvenli kimyasalların kullanımını kapsamaktadır [6]. Bu alternatif reaksiyon sistemleri iki fazlı sistemler, iyonik sıvılar ve süperkritik akışkanlar olmak üzere üç ana başlıkta toplanmaktadır.

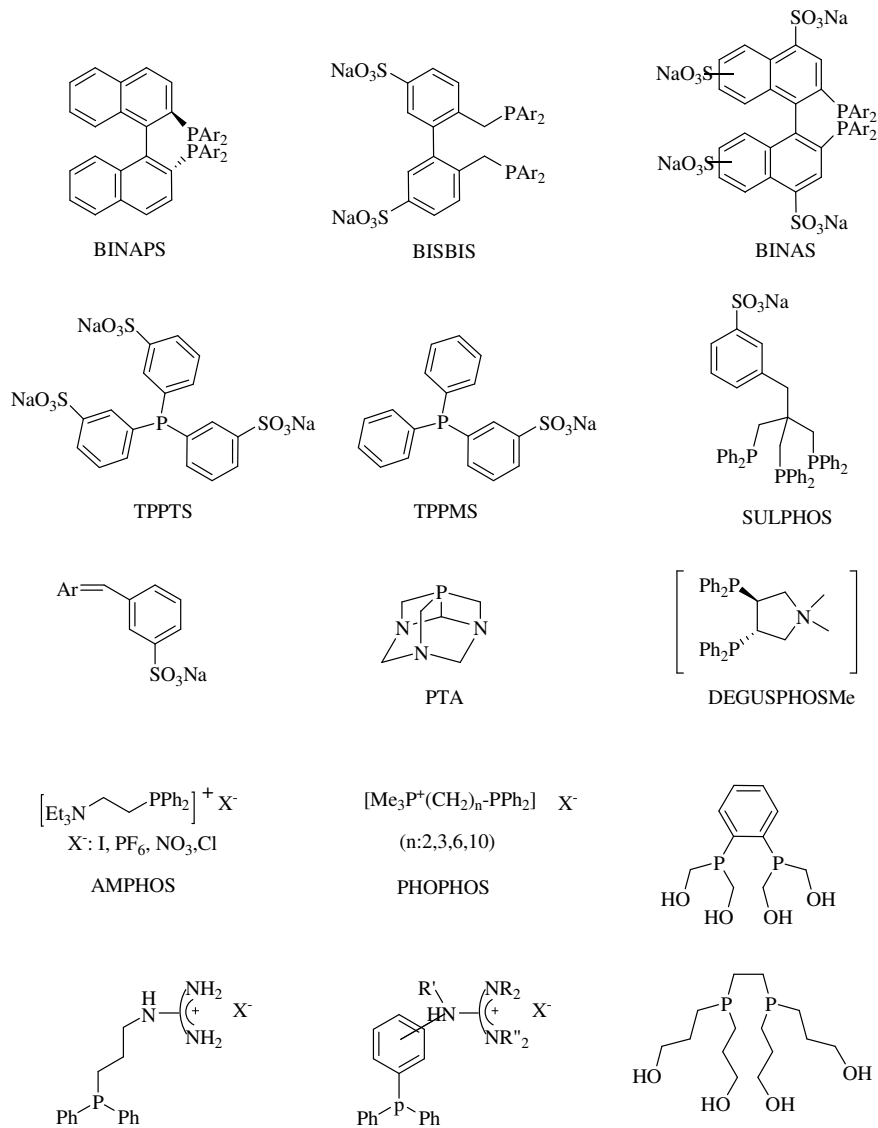
1.2.1 İki fazlı sistemler

Bu sistemlerde katalizör çözücü fazında reaktifler ise organik fazda çözünmektedir. Bu iki faz birbiri içinde karışmamaktadır ve katalizörün geri kazanımı, tekrar kullanımını açısından büyük avantaj sağlamaktadır. Fakat bu sistemlerde kütle transferi problemi bulunmaktadır. İki fazlı sistemler sulu iki fazlı ve florlu iki fazlı olmak üzere iki grupta incelenebilmektedir.

a) Sulu iki fazlı sistemler

Bu sistemlerde öncelikle kullanılan katalizörün suda çözünebilmesi gerekmektedir. Çünkü katalizör sulu fazda, reaktifler ise organik fazda bulunmaktadırlar. Reaksiyon sulu fazda yada su-organik faz ara yüzeyinde gerçekleşmektedir bu yüzden reaksiyon sonunda ayırma işlemi kolaydır. Katalizör sulu fazda, reaktifler organik fazda yer almaktadır ve bu iki faz birbiri ile etkileşim halinde bulunmaktadırlar. Reaksiyon su fazında veya su-organik ara yüzeyinde meydana gelmektedir. Reaksiyon sona erdiğinde içinde katalizörün ve ürünün bulunduğu sulu faz organik fazdan kolaylıkla ayrılmaktadır.

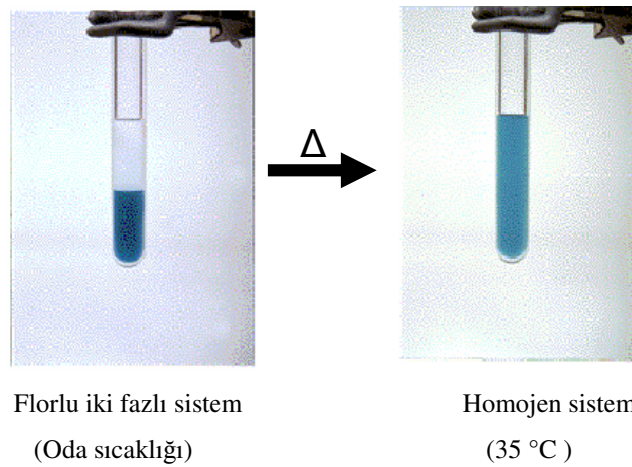
Sulu iki fazlı sistemlerde kullanılan katalizörler suda çözünmeyi sağlayacak uygun ligandların metale bağlanması ile oluşturulabilmektedir. Fosfin türevi ligandlar büyük önem taşımaktadırlar. Bu sistemlerde kullanılan en önemli ligandlar sülfolanmış tek dişli fosfinler (trifenilfosfin monosülfonat (TPPMS) [7], trifenilfosfin trisülfonat (TPPTS) [8]) ve sülfolanmış iki dişli tersiyer fosfinlerdir (2,2'-bis(diarilfosfino)-1,1'-dinaftalin (BINAPS) [9], 2,2bis((difenilfosfino)metil)-1,1-difenil sülfonat (BISBIS) [10], 2,2'-bis(diarilfosfino)-1,1'-dinaftalin sülfonat (BINAS) [11]). Şekil 1.2’de sulu ikili fazlı sistemde kullanılan ligandlara örnekler verilmektedir.



Şekil 1.2. Sulu iki fazlı sistemlerde çözünebilen ligandlar

b) Florlu iki fazlı sistemler

Florlu iki fazlı sistemlerle ilgili ilk çalışmalar 1994’de Horvath ve Rabai tarafından yapılmıştır [12]. Bu sistemlerde katalizör yüksek yoğunluklu florlu çözücüde, diğer reaktantlar ise hidrokarbon fazında bulunmaktadır. Florlu iki fazlı sistemler ısıtıldıklarında tek fazlı sisteme geçebilmekte ve soğutulduklarında tekrar iki fazlı sisteme geri dönmektedirler (Şekil 1.3)

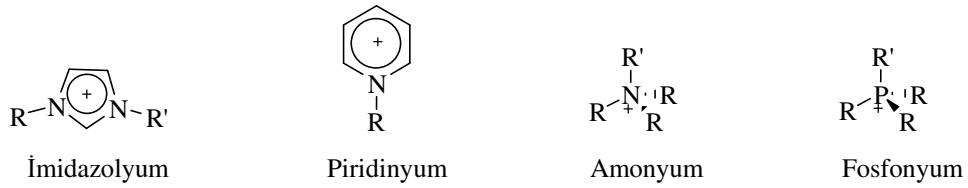


Şekil 1.3. Florlu iki fazlı sistem

Bu sistemlerde florlu alkil veya aril grupları ile modifiye edilmiş metal katalizörler florlu çözücülerde, reaktifler organik fazda çözünür. Reaksiyon sonunda fazlar ayrılmakta, katalizör bir fazda ve ürün diğer fazda toplanmaktadır. Böylelikle katalizörün üründen ayrılması florlu fazın dekantasyonu ile sağlanabilmektedir [13]. Bu sistemlerde de toksik organik çözücüler kullanılmaktadır ve organik çözücünün diğer fazdaki dağılımı asla sıfır olmamaktadır. Bu yöntemle katalizörün geri kazanımı problemi çözülmesine rağmen, ürünlerin organik çözücülerden uzaklaştırılması problemi devam etmektedir. Toksik etkiye sahip organik çözücülerin kullanımı ve ürünlerin bu çözücülerden uzaklaştırılması problemi hala devam etmektedir.

1.2.2. 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 kararlılık göstermektedirler. Ayrıca 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 1.4'de iyonik sıvıların yaygın olan katyonları gösterilmiştir.



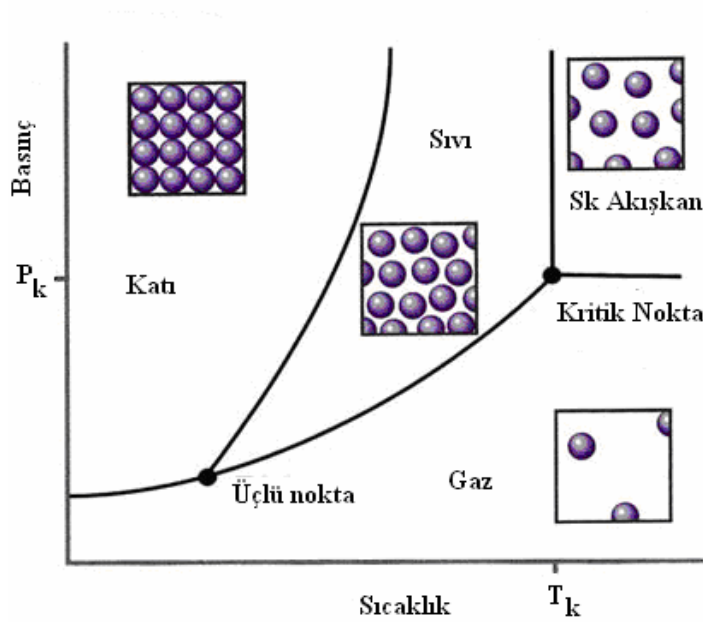
Şekil 1.4. İyonik sıvıların katyonik parçaları

Seddon ve ark. yaptıkları çalışmada benzil alkolün 1 atm O_2 basıncı altında, 80 °C'de, katalizör olarak paladyum (II) etanoat $Pd(O_2CMe)_2$ ve iyonik sıvı olarak 1-bütül-2,3-dimetilimidazolyum tetrafloroborat ($[C_4dmim][BF_4]$) kullanarak oksidasyonunu gerçekleştirmişlerdir. 48 saatlik reaksiyon sonunda % 90 dönüşümle benzaldehit elde etmişlerdir, benzoik asit oluşumu ise gözlenmemiştir [14]. Buda iyonik sıvıların benzoik asit oluşumunu deaktive edebildiğini ve seçicilik sağladığını göstermektedir.

1.2.3. Süperkritik akışkanlar

17. yüzyılda keşfedilen süperkritik akışkanların geleneksel çözücülere alternatif olarak kullanılması son 10 yılda yaygınlaşmıştır. Bir süperkritik akışkan sıvı buhar eğrisinin sonunda yer almaktadır ve gazın kritik sıcaklık ve basınç değerlerine sahip olduğu noktada gözlenmektedir (Şekil 1.5). Kritik nokta çözücü özelliklerinde en etkili değişimlerin gözlendiği noktadır. Bir süperkritik akışkan kritik basınçtan öteye sıkıştırılmış ve kritik sıcaklığın üstüne kadar ısıtılmış bir madde olarak da tanımlanmaktadır. Ayrıca saf bir maddenin kritik noktası,

gaz/sıvı ayırım çizgisinin bittiği, ilgili kritik yoğunluk (d_k), kritik sıcaklık (T_k) ve kritik basınç (P_k) ile belirtildiği nokta olarak tanımlanmaktadır [5].



Şekil 1.5. Süperkritik akışkanların faz diyagramı

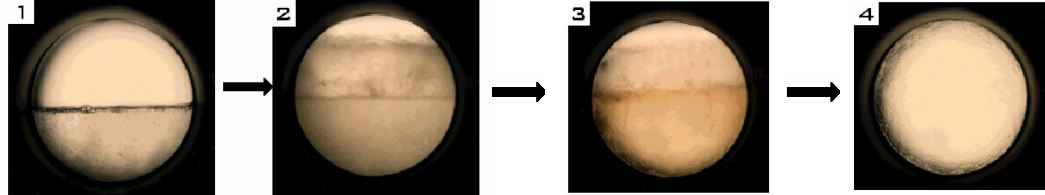
Süperkritik akışkan fiziksel olarak ne tam olarak sıvı ne de gaz özelliklerine sahiptir, iki fazın karışımı gibidir. Gaz, sıvı ve süperkritik akışkanların fiziksel özelliklerinin kıyaslaması Çizelge 1.2’de verilmektedir [15].

Çizelge1.2. Gaz,süperkritik akışkan ve sıvıların fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması

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}

Süperkritik akışkanlar yoğunluk bakımından sıvı gibi davranmaktadırlar, fakat gaz benzeri geçiş özelliklerine sahiptirler. Bu ara özellikler, gerçekte süperkritik akışkanların çözücü güçlerinin sıcaklık ve basınçtaki ufak değişimlerle ayarlanabilir olduğunu göstermektedir. Bu durum süperkritik akışkanların

ekstraksiyon ve reaksiyon ortamı olarak kullanımlarında önemli avantaj sağlamaktadır. Oda sıcaklığında sıvı halde buharı ile dengede bulunan bir sistem kritik basınç ve sıcaklığına getirildiğinde iki fazlı sistemden homojen tek fazlı sisteme geçmektedirler (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. İki fazlı sistemden homojen tek fazlı (süperkritik) sisteme geçiş

Reaksiyon ortamı olarak kullanıldıklarında süperkritik akışkanlar önemli avantajlara sahip olmaktadır. Yoğunluk, dielektrik sabiti, viskozite ve geçirgenlik gibi fiziko-kimyasal özellikleri sıcaklık ve basıncın değişimi ile ayarlanabilmektedir. Kütle transferi oldukça hızlı gerçekleşmektedir. Gaz reaktantlarla oldukça iyi karışabilmekte ve ürünlerden kolaylıkla uzaklaştırılabilmektedirler. Bazı süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri Çizelge 1.3’de verilmektedir [15].

Çizelge 1.3. Bazı süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri

Bileşik	Kritik Sıcaklık/ (K)	Kritik Basınç/(atm)	Kritik Yoğunluk/(mol/mL)
Aseton	508,1	47,0	0,00478
Etan	305,4	48,8	0,0101
Karbondioksit	304,2	72,9	0,0164
n-Pentan	469,6	33,7	0,00329
Propilen	365,0	46,2	0,00552
Su	647,3	220,5	0,01786

Süperkritik akışkanlar reaksiyon ortamı olarak kullanıldıklarında çözücü özelliklerinde yapılan ayarlamalarla seçicilik ve reaksiyon veriminin artırılması sağlanabilmektedir. Birçok bileşiğin çözünürlüğü süperkritik koşullarda

değişmektedir. Örneğin, naftalinin çözünürlüğü, basıncın 12.0 MPa 'dan 25.0 MPa 'a artırıldığında 10 kat artmaktadır. Süperkritik suda, tuzlar dielektrik sabitlerinin düşmesi sonucu daha az çözünürken, organik bileşikler sıvı fazdan daha çok çözünmektedirler. Hidrojen, azot, oksijen gibi gazlar sıvı organik çözücülerde iyi çözünmemelerine rağmen süperkritik akışkanlarda daha yüksek konsantrasyonlarda çözünmektedirler [16].

Süperkritik akışkanlarla çalışmanın bazı zorlukları da bulunmaktadır. Bunların hepsi sıkıştırılmış gazlardır ve çok miktarda enerji gerektirmektedirler. Bu nedenle herhangi bir ekipman hatası, çalışılan çevreye, kişilere aniden bunların salınması çok büyük potansiyel hasar riski taşımaktadır. Daha da ötesi bunlar analistlere zarar verebilmektedirler ve risk oluşturmaktadırlar. Birçok diğer maddeler asetilen, eten, perfloroetilen, hekzan gibi yüksek sıcaklıklarda patlamaya sebep olabilmektedir. Oksijenin veya daha az etkili bir oksitleme ajanının (nitrik oksit) gibi süperkritik koşullarda organik bileşiğin belirli miktarda karışması patlamaya sebep olmaktadır [16].

1879'da süperkritik akışkanların katı ve sıvı materyalleri çözebildiği keşfedilmiştir fakat endüstriyel proseslerde süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SFE) için çözücü olarak süperkritik karbondioksit ($skCO_2$) kullanımının geliştirilmesinden önce bir yüzyıl daha geçmiştir [5].

Süperkritik karbondioksit ($skCO_2$) 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 edilmekte ve kullanılmaktadır. Çizelge 1.4'de $skCO_2$ 'in çevresel, sağlık-güvenlik, proses ve kimyasal avantajları özetlenmektedir.

Çizelge 1.4. Süperkritik karbondioksitin avantajları

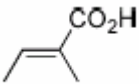
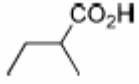


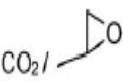
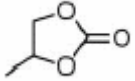
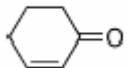
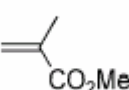
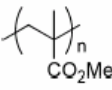
SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİTİN AVANTAJLARI			
ÇEVRESEL	SAĞLIK-GÜVENLİK	PROSES	KİMYASAL
Toksik değildir	Kanserojenik değildir	Ayarlanabilir fiziksel parametreler	Faz eliminasyonlarını önler
Ozon tabakasına zarar vermez	Alev almaz	Düşük viskozite	Seçiciliği artırır
	Zehirlemez	Düşük T_k ve P_k değerleri	Reaksiyon hızını artırır
		Düşük Fiyat	Verimi artırır

$skCO_2$ '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. Gaz fazında gerçekleşen tepkimelerde kütle transferi ve reaktiflerin çözünme problemi olmadığından, sıvı faz tepkimelerine göre çok daha hızlı gerçekleşmektedirler. Reaktiflerin gaz olduğu organik ortamlardaki homojen katalizlemede, hidrokarbon çözücülerde çözünürlüğün ve difüzyonun çok düşük olması büyük eksiklikler ve reaksiyon hızını olumsuz etkilemektedir. Süperkritik akışkanlar yoğunluk bakımından sıvı, geçirgenlik bakımından da gaz özelliği gösterdiklerinden homojen katalizlemede önemli bir sorun teşkil eden difüzyon problemini ortadan kaldırmakta ve bu sayede reaksiyon hızının ve veriminin artmasında da önemli bir rol oynamaktadırlar. Reaksiyon bir reaktörde gerçekleştirilmekte ve $skCO_2$ çözücü olarak kullanılmaktadır. Ayrıca reaksiyon sonunda kontrollü uzaklaştırma ve uygun filtrasyon sistemleri kullanılarak ürün saf halde elde edilebilmektedir.

SkCO₂'in homojen katalizleme reaksiyonlarında yoğun olarak kullanımı 1995 yılından itibaren başlamıştır. Sıvı veya skCO₂ ortamında homojen katalizleme ile farklı metal katalizörler kullanılarak çok sayıda reaksiyon yapılabilmektedir. Polimerleşme [17], hidrojenasyon (indirgenme) [18], yükseltgenme (oksidasyon) [19], karbonilleme [20], hidroformilasyon [21], C-C eşleşme tepkimeleri [22, 23], skCO₂'nin reaksiyon ortamı olarak kullanıldığı reaksiyon türlerinden bazılarıdır. Bu tepkimeler homojen ve heterojen olarak çalışılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları çizelge 1.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.5. Süperkritik karbondioksit ortamında yapılan tepkimelerin bazıları

Reaksiyon	Substrat	Ürün	Katalizör	Kyn.
Hidrojenasyon			Ru(OAc) ₂ (H ₈ BINAP)	[18]
Hidroformilasyon			[Rh(cod)(EtDuPHOS)] ⁺ BARF ⁻	[21]
Karbonilleme			[PMe(C ₂ H ₄ R _f) ₃]I	[20]
Oksidasyon	Sikloheksen		FeCl(tpfpp)	[19]
Polimerleşme			Co(tpfpp)	[17]

1.3. Oksidasyon

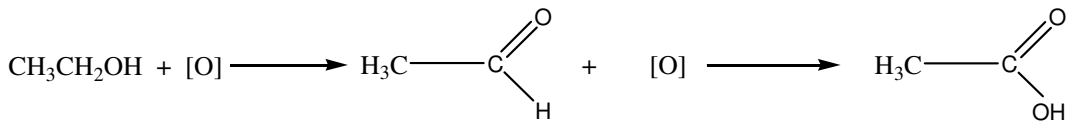
Oksidasyon en genel ifade ile bir atom veya molekülün bir veya daha fazla elektron kaybetmesi olarak tanımlanmaktadır. Başka bir ifadeyle, bir organik molekülün oksijen miktarının artması (yükseltgenme) olarak tanımlanmaktadır.

Oksidasyon tepkimelerinde kendisi yükseltgenen madde indirgen, indirgenen madde ise yükseltgen olarak adlandırılmaktadır.

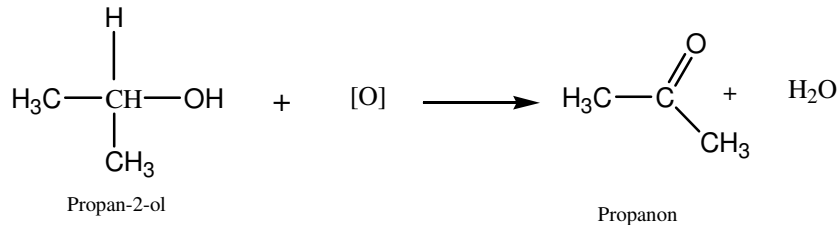
Oksidasyon prosesi kimyasal organik sentezlerde ve endüstride büyük önem taşımaktadır. 19. yüzyılın ortalarından bu yana yapılan araştırmalarda metallerin ve organik bileşiklerin oksidasyonu üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar arasında özellikle alkollerin oksidasyonu endüstriyel öneme sahiptir.

1.3.1. Alkollerin oksidasyonu

Organik sentez reaksiyonlarında alkollerin hidroksil gruplarının, oksidasyon ile ilgili karbonil bileşiklerine dönüşmesi büyük önem taşımaktadır. Alkollerin yükseltgenme reaksiyonları, hidroksi grubunun bağlı olduğu karbon üzerindeki hidrojenlerin (yani OH grubuna göreli α -hidrojenleri) sayısında azalma gerektiren reaksiyonlardır. Alkollerin yükseltgenmeleri sonunda elde edilen ürünler α -hidrojenlerinin sayısına bağlıdır. Buna göre iki adet α -hidrojeni içeren birincil alkoller bu hidrojenlerden sadece birini yitirerek, aldehitlere veya ikisini birden yitirerek karboksilik asitlere yükseltgenmektedirler. İkincil alkoller, tek α hidrojenlerini yitirerek ketonlara yükseltgenmektedirler (Şekil 1.7,1.8).



Şekil 1.7. 1° alkollerin oksidasyonu



Şekil 1.8. 2° alkollerin oksidasyonu

Üçüncül alkoller ise α -hidrojene sahip olmayan yapılar olduklarından yükseltgenmeye karşı dayanıklıdırlar. Fakat asidik bir yükseltgen kullanıldığında üçüncül alkoller dehidre olarak alkene dönüşmekte ve bu durumda alkenin yükseltgenmesi gerçekleşmektedir.

Alkollerin yükseltgenmesinde çeşitli oksitleme ajanları kullanılmaktadır. Bunlar arasında en fazla tercih edilenler krom (IV) oksit (CrO_3), potasyum dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), kromik asit (H_2CrO_4), piridinyum klorokromat (PCC)'tır.

Fosfor, azot, kükürt ve oksijen donör atomlu ligandların geçiş metali merkezlerine bağlanmasıyla elde edilen metal kompleksleri potansiyel katalizör olarak kullanılmaktadır. Bunlardan fosfinler (PR_3) ve fosfitler (P(OR)_3) homojen katalizlemede yaygın olarak kullanılmaktadır [24]. Fosfin kompleksleri oksijene ve neme karşı son derece duyarlı olduklarından sentezlenmeleri sırasında mutlak inert bir ortam ve çok fazla dikkat gerektirmektedirler. Bu komplekslerin diğer bir dezavantajı ise P-C bağının yüksek sıcaklıkta kolayca koparak fosfor atomunun oksitlenmesine sebep olmasıdır. Bunun sonucu olarak ortama ligandın fazlasının ilave edilmesi gerekmektedir ve bu da fosfin komplekslerinin kullanım alanlarını sınırlamaktadır.

Azot, kükürt ve oksijen donörlü ligandlar ise neme ve oksijene karşı daha kararlıdırlar ve kolay sentezlenebilmektedirler. Tek donör atomu üzerinden bağlanmış komplekslerin katalitik tepkimelerinde kararlılıklarından dolayı problemler yaşanmaktadır. Bu nedenle komplekslerin birden fazla donör atom üzerinden bağlanmaları üzerine çalışmalar artmıştır [25-31].

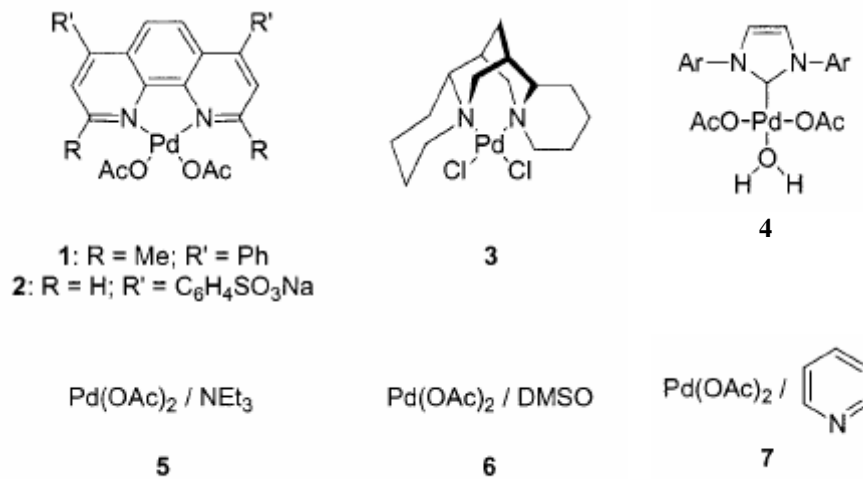
Oksidasyon reaksiyonlarında geçiş metal kompleksleri katalizör olarak kullanılmaktadır. Altın, bakır, demir, kobalt, osminyum ve paladyum bu metallerin başlıcalarıdır.

Oksidant kaynağı olarak genellikle O_2 , H_2O_2 , TBHP (tersiyer bütül hidroperoksit) kullanılmaktadır.

O_2 , ucuz ve kolay bulunabilen bir oksidant kaynağı olduğundan scCO_2 ortamında ve organik çözücülerin bulunduğu sistemlerde oksidant olarak kullanımı yaygındır. Co, Fe, Pd, Rh gibi geçiş metal kompleksleri ile oksidasyon tepkimeleri yapılabilmektedir. Metal katalizörler kimyasal reaksiyonlarda verimlilik, etkinlik ve seçicilik göstermektedirler. Bu metallerden Pd'un

1950'lerden beri aerobik oksidasyon reaksiyonlarını katalizlediği bilinmesine rağmen bu konuda yapılan çalışmalar son 12 yılda artış göstermiştir. 1997'de Schwartz ve Blackburn, paladyum katalizli aerobik alkol oksidasyonunda Pd(OAc)'ın NaOAc ile beraber kullanıldığını ilk kez rapor etmişlerdir. 1990'ların sonunda Vemura, Larock ve Sheldon oksidatif kinetik etkinliğe sahip Pd katalizli alkol oksidasyonunu gerçekleştirmişlerdir [32].

Paladyumun aerobik oksidasyonunda kullanılan etkin ligandlar çift dişli, kuvvetli tek dişli ve zayıf tek dişli ligandlar olarak üç gruba ayrılmaktadır (Şekil 1.9). Bu ligandlardan çift dişli ligandlar fenantrolin ve (-)-sparteine içermektedirler. (-)-sparteine ikincil alkollerin kinetik kararlılıkları için kiral etki sağlayan çift dişli azot ligandır. Kuvvetli tek dişli ligandların tek örneği ise N-heterosiklik karbenlerdir (NHC). NHC ligandları paladyumdan ayrılmadıklarından normal reaksiyon koşulları altında indirgenmemektedirler. Çift dişli ligandlara benzer olarak metalin üzerinde sabit elektronik ve sterik çevre oluşturmaktadırlar. Zayıf ligandlar ise bunların aksine koordinasyon bölgesinden açılarak ayrılmaktadırlar. Bunlara örnek olarak ise trietilamin, piridin ve çözücü molekülleri verilmektedir [33].

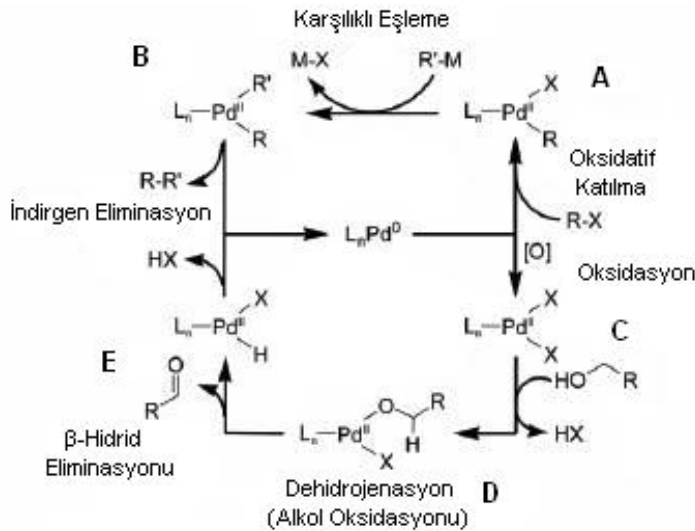


Şekil.1.9. Alkol oksidasyonunda kullanılan Pd katalizörleri

Pd(0) katalizli döngü genellikle organik elektrofilin (organik halojenür) oksidatif katılmasıyla başlayarak, Pd(II) (A) ara kompleksini oluşturarak

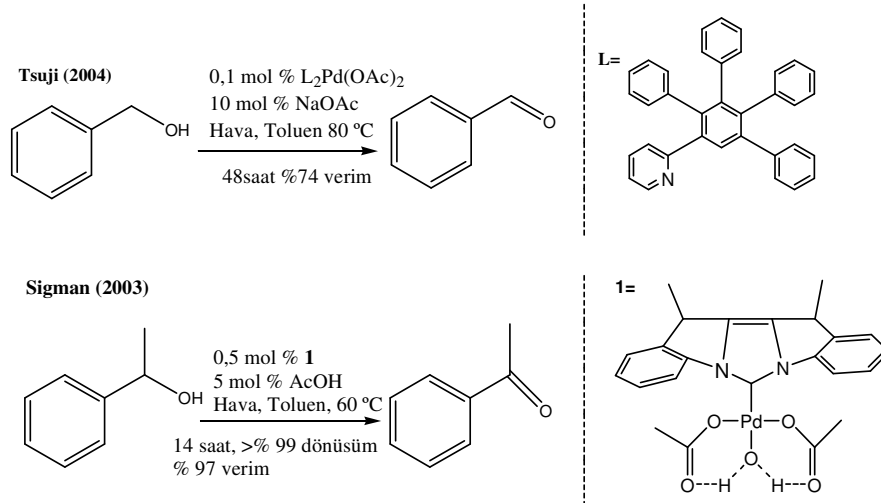
transmetallation (Suzuki ve Stille eşleşmesi gibi), taşımali araya girme (Heck eşleşmesi gibi) veya β -hidrid eliminasyonu (Heck eşleşmesi) ile karşılıklı eşleme (Cross-Coupling) basamağı gerçekleşir. Döngü ara kompleksten (B) indirgen ayrılmayla ürünün oluşumu ve Pd(0) katalizörünün tekrar oluşmasıyla sonlanır.

Pd(II) katalizli oksidasyon nükleofilik katılma için substratın Lewis asidiyle aktivasyonu ile başlar ve arkasından genellikle alkol oksidasyonu veya dehidrojenasyon olarak adlandırılan β -hidrid eliminasyonu gerçekleşir. Dehidrojenasyon substratın doğrudan komplekse bağlanmasından sonrada gerçekleşebilmektedir. Burada önemli olan nokta döngünün tamamlanması için Pd(II)'yi tekrar oluşturmasıdır. Pd(0)'ın Pd(II)'ye yükseltgemesi için genellikle oksidant olarak Cu(II) tuzları, benzokinon, etkili ve yaygın olarak ise moleküler oksijen kullanılmaktadır. Bu şekilde katalitik döngü tamamlanmaktadır [34] (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. Pd(0) ve Pd(II) katalizli prosesin mekanizma farkı

Alkollerin oksidasyonunda ise Pd(II) katalizli sistemler kullanılmaktadır. Sigman, Tsuji ve arkadaşları düşük katalizör miktarı ve uygun atmosfer basıncında Pd-katalizli alkol oksidasyonlarını incelemişlerdir (Şekil 1.11). Çalışmada farklı ligandların kullanılmasının reaksiyon seçiciliği üzerine etki ettiği ve hacimli ligandların Pd siyahı oluşumuna engel olduğu rapor edilmiştir [34].

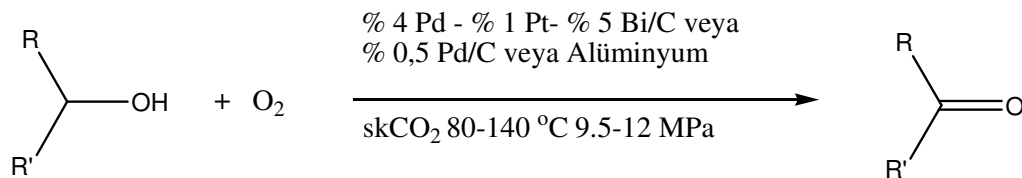


Şekil.1.11. Tsuji ve Sigman'ın Pd-katalizli sistemleri

Pd ve diğer geçiş metalleriyle yapılan alkol oksidasyon çalışmalarına bakıldığında bu reaksiyonların organik çözücülerde, florlu iki fazlı sistemlerde ve süperkritik akışkanlarda gerçekleştirildiği görülmektedir.

Nishimura ve ark. bazik ortamda moleküler oksijen varlığında $Pd(OAc)_2$ katalizli benzil alkolün oksidasyonunu incelemiştir. Piridin varlığında 80 C°'de 2 saat sonunda %86 benzaldehit seçiciliğiyle ürün elde etmişlerdir [35].

Jenzer ve ark., $skCO_2$ ortamında, 80-140 °C sıcaklık aralığında katalizör olarak Pd, Pt, Bi/C karışımını, oksidant olarak O_2 kullanarak, oktan-2-ol, 1-fenil etanol, oktan-1-ol, benzil alkol, p-anisil alkol ve sinamil alkolün oksidasyonunu çalışmışlardır. Reaksiyon sonunda benzil alkol oksidasyonunda %65 verim ve %78 benzaldehit seçiciliği elde edilmiştir [36] (Şekil 1.12).



Şekil.1.12. $skCO_2$ ortamında Jenzer ve ark'ın oksidasyon çalışmaları

Jenzer ve ark. $skCO_2$ 'de Pd/Alumina katalizör sistemini kullanarak benzil alkolün moleküler oksijen ile oksidasyonunu çalışmışlardır. 3 saatin sonunda %90

seçicilikle benzaldehit oluştuğu bildirilmiştir. Reaksiyona devam edildiğinde ileri oksidasyonla ve sonrasında gelen esterleşme ile benzoik asit ve benzil benzoat yan ürünlerinin oluştuğunu belirtmişlerdir [37].

Nishumira ve arkadaşları benzil alkolün toluendeki oksidasyonu, 80 °C'de, atmosfer basıncı altında, katalizör olarak Pd(OAc) varlığında çeşitli piridin türevlerinin varlığında, iki saat süren reaksiyonu incelemişlerdir. Piridinle gerçekleştirilen reaksiyonda en iyi sonuca ulaşmışlardır; % 100 benzaldehit dönüşümü ve yüksek reaksiyon hızını rapor etmişlerdir [38].

Iwasawa ve arkadaşları Pd-katalizli homojen sistemlerde en sık karşılaşılan problem olan Pd-siyahı oluşumuna yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bunun için iki kritik noktayı vurgulamışlardır. İlki gerekli kısmi oksijen basıncı (1 atm moleküler oksijen), ikincisi düşük substrat/katalizör oranı (S/K:20 veya daha az) olarak bildirilmiştir. Yapılan çalışmada benzil alkolün, piridin varlığındaki oksidasyonlarında Pd-siyahı oluşumu gözlenmiştir. Fakat 2,3,4,5-tetrafenilfenil sübstitüe ve bunun daha yüksek dentritik biriminde 3-pozisyonunda ligandlarıyla yapılan oksidasyonunda Pd-siyahı oluşumu gözlenmemiştir. Substrat/katalizör (S/K):1000'dir ve %78 verim elde etmişlerdir [39].

Hou ve ark. iki fazlı alkollerin aerobik oksidasyonu için polietilen glikol matriksinde (PEG) paladyum nano partiküllerini katalizör olarak kullanan yeni bir sistem geliştirmişlerdir. Bu sistemde skCO₂ hem substrat hem de ürün fazı olarak kullanılmıştır. Bu sistemle yapılan çalışmada benzil alkolün oksidasyonu sonucunda %83,1 dönüşüm ve %99,8 benzaldehit seçiciliği elde edilmiştir. PEG bu reaksiyonda katalizörün çökmesini ve deaktivasyonunu engellediği rapor edilmiştir [40].

Steinhoff ve Stahl, benzil alkolün toluende, 1 atm O₂ basıncında, 80 °C'de, Pd(OAc)₂ ve piridinden oluşan katalizör sistemindeki oksidasyonu çeşitli parametreleri değiştirerek incelemişlerdir. Sonuç olarak reaksiyon hızının oksijen basıncının değişiminden bağımsız olduğu (yalnızca düşük basınçta), katalizör ve alkol miktarıyla doğru orantılı olarak arttığı rapor edilmiştir [41].

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, trietilamin (Merck), nikotinic asit (Aldrich), tiyonil klorür (Aldrich), heptadekafloronoanol (Aldrich), paladyum asetat (Aldrich), benzil alkol (Aldrich) satın alınarak kullanılmıştır.

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

Diklorometan: Diklorometan, öncelikle hacminin yarısı kadar su ile ekstrakte edilmiştir. Daha sonra 400 °C’de kurutulmuş CaCl₂ içerisinde 24 saat karıştırılmış ve distilasyon yapılarak 4 Å tipi moleküler sieve içerisinde saklanmıştır.

Dietil eter: 1 L dietil etere FeSO₄ (10 g), H₂SO₄ (der., 1 mL), H₂O (18 mL) karışımı ilave edilerek karıştırılmış ardından MgSO₄ üzerinden 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra metalik sodyum parçalarıyla 24 saat muamele edilmiş ve 4 Å tipi moleküler sieve içerisinde saklanmıştır.

Aseton: Aseton MgSO₄ üzerinden kurutulmuştur. Daha sonra distilasyon yapılarak saflaştırılmış ve 4 Å tipi moleküler sieve içerisinde saklanmıştır.

Toluen: CaCl₂’de 1 gece bekletilmiştir. Daha sonra metalik sodyum ile muamele edilmiş 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. FTIR spektrumları Jasco FT/IR-300E cihazı ile alınmıştır. ¹H, ¹³C, ¹⁹F ve ³¹P NMR spektrumları Bruker500 MHz Ultrashield FT-NMR Spektrometre ile Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi tarafından alınmıştır. Katalizörün termogravimetrik analizi için

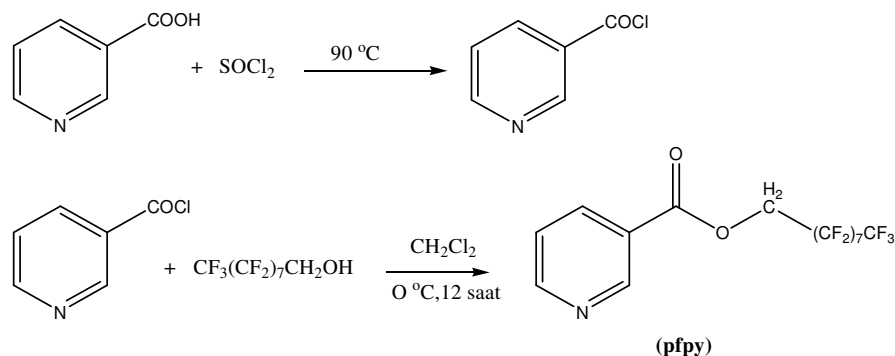
SETERAM-Labsys markalı TGA cihazı kullanılmıştır. Katalitik oksidasyon sonucu elde edilen ürünler Thermo Finnigan Trace GC (30 m uzunluğunda 0,32mm ID ve 0,25 mm film kalınlığına sahip Carbowax 20 M kapiler kolon) kullanılarak FID dedektörde tayin edilmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin kalitatif çözünürlük testleri pencere sistemi olan 25 mL'lik Tharr marka (5000 psi'a dayanıklı) safir pencereli yüksek basınç reaktörü kullanılarak yapılmıştır.

Süperkritik karbondioksit ortamında yapılan katalizleme reaksiyonları için Parr 4590 model 100 mL'lik SS paslanmaz çelik yüksek basınç reaktörü kullanılmıştır. Parr marka 4843 model sıcaklık kontrolörü kullanılmıştır. Çözücü ortamında yapılan katalizleme reaksiyonları için Parr marka 15 bar basınca dayanıklı cam yüksek basınç reaktörü kullanılmıştır.

2.2. Yöntem

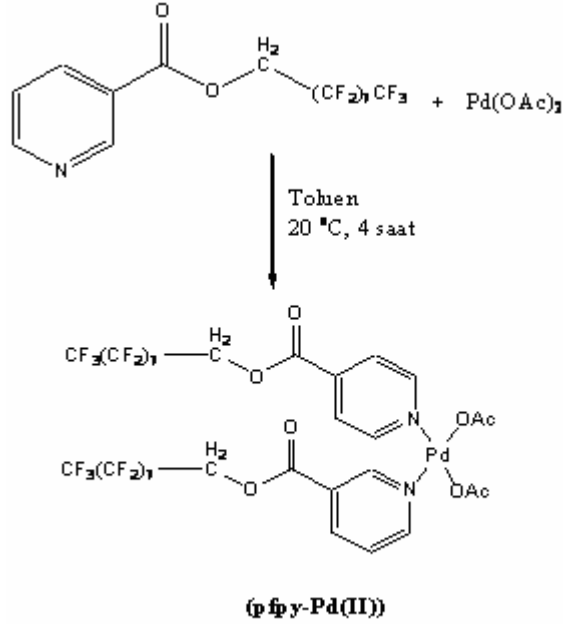
2.2.1. *o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄ ligandının sentezi



Schlenk kabına nikotinic asit (1,23 g, 9,99 mmol) ve tiyonil klorür (5 mL, 68,50 mmol) konularak 90 °C'da 6 saat reflaks edilmiştir. Reaksiyon bitiminde tiyonil klorürür 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 heptadekafloronanol (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 kurutularak erime noktası saptanmıştır (1,19 g, 2,14 mmol, %76, e.n.: 48-50 °C)

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

katalizörünün sentezi

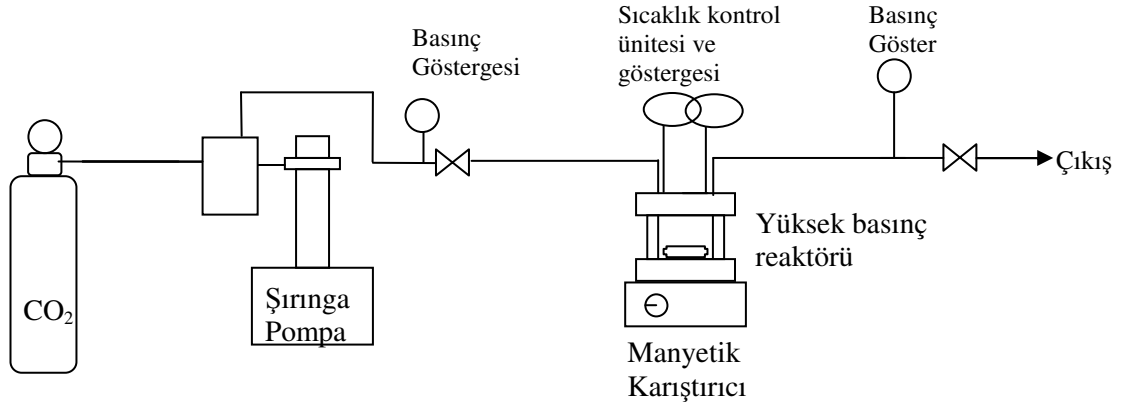


Schlenk kabına toluen (10 mL) konularak, içerisinde N₂ gazı geçirilen çözücüye, **pfpy** (0,200 g, 0,36 mmol) ligandı ilave edilmiş ve Schlenk'in üzeri septum ile kapatılıp üç kez vakum-N₂ uygulaması yapılarak inert bir reaksiyon ortamı yaratılmıştır. Karışımın üzerine şırıngayla damla damla, toluende çözülmüş Pd(OAc)₂ (0,020 g, 0,09 mmol) eklenerek N₂ ortamında 20 °C'da 4 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda çözücü uzaklaştırılmasıyla elde edilen sarı renkli katı kurutulmuş ve erime noktası tespit edilmiştir (0,098 g, 4,21x10⁻² mmol, %81, e.n.: 133-135°C).

2.2.3. 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, testin yapılacağı sıcaklık ve basınca 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

a) $o\text{-COOCH}_2\text{-(CF}_2\text{)}_7\text{CF}_3\text{-NC}_5\text{H}_4$ ligandının çözünürlük testi

Reaktöre **pfpy** (3 mg) ligandı konularak 40 °C sıcaklık ve 1400 psia CO₂ basıncında ligandın tamamının çözüldüğü ve tek faz oluştuğu gözlenmiştir. Sıcaklık ve basınç değerleri değiştirilmiş ve 70 °C, 2500 psia basınca kadar herhangi bir değişim olmadığı görülmüştür.

b) [Pd(*o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄)₂(OAc)₂] katalizörünün çözünürlük testi

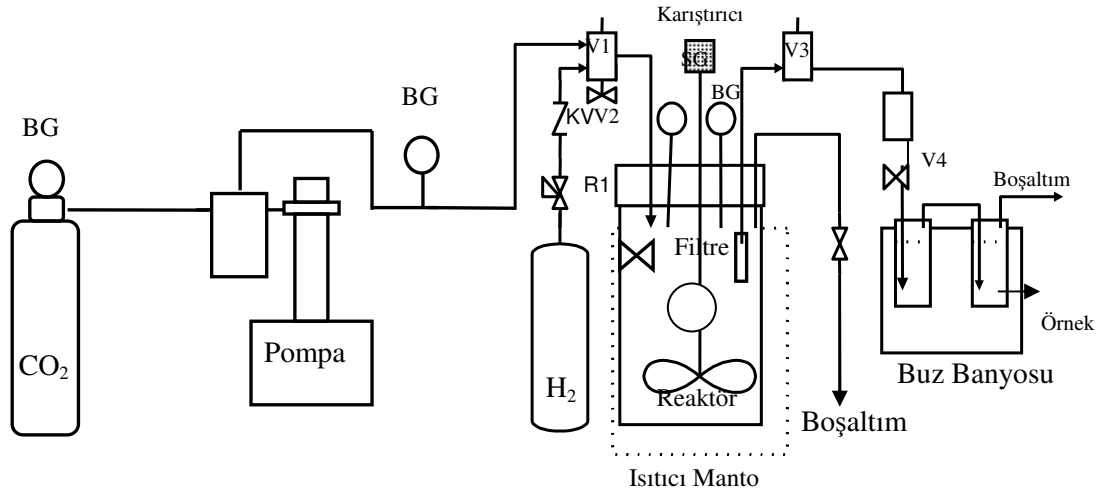
Reaktöre **pfpy-Pd(II)** (3,0 mg) katalizörü konularak 40 °C sıcaklık ve 1500 psia CO₂ basıncında katalizörün tamamının çözündüğü ve tek faz oluştuğu gözlenmiştir. Sıcaklık ve basınç artırılarak değişiklik olup olmadığı takip edilmiştir. 110 °C sıcaklığa ve 2500 psia basınca kadar çıkıldığında metalin bağlanmasıyla ligandın çözünürlüğünde olumsuz yönde bir değişim olmadığı görülmüştür.

2.2.4. skCO₂ ortamında oksidasyon 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 konularak kapatılmıştır. Oda sıcaklığında reaksiyon için gerekli O₂ 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 aseton çözeltisinden 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

2.2.5. Organik çözücü ortamında oksidasyon tepkimesinin yapılışı

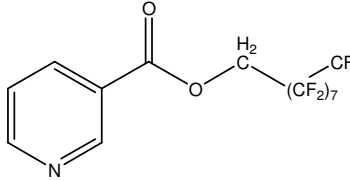
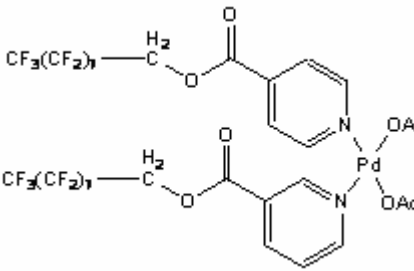
Organik çözücüde yapılan oksidasyon çalışması için öncelikle bir Schlenk kabına belirlenen miktarda substrat (benzil alkol), hesaplanan miktarda katalizör (pfpy-Pd(II)), çözücü olarak 10 mL toluen ve oksidant olarak gerekli miktarda *t*-BuOOH konularak reaksiyon sıcaklığına kadar sistem ısıtılmıştır. Reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığında içerisine çözücü olarak aseton konulmuş cam tüpe pipetle bir miktar numune alınarak bu nokta reaksiyonun başlangıç zamanı olarak kabul edilmiştir. Reaksiyon ilerlerken reaksiyon ortamından çeşitli zaman aralıklarında alınan numuneler gaz kromatografisinde analiz edilmiş ve ürünün zamana bağlı dağılım profili çıkarılmıştır. GC analizinden toplam dönüşüm oranı hesaplanarak elde edilen veriler grafiğe geçirilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında sentezlenen perflorlu piridin ligandı ve bu ligandın Pd (II) kompleksinin (**pfpy-Pd(II)**) karakterizasyonu yapılarak $skCO_2$ ve organik çözücü ortamlarında çeşitli alkollerin oksidasyonuna etkinliği incelenmiştir. Sentezlenen ligand ve katalizör Çizelge 3.1’de verilmiştir.

pfpy-Pd(II) katalizörünün $skCO_2$ ve organik çözücü ortamlarında farklı sıcaklık, basınç ve farklı substrat/katalizör oranlarında alkol oksidasyonu üzerine etkinliği test etmek için benzil alkol kullanılmıştır. Farklı sıcaklık, basınç substrat/katalizör ve oksidant oranlarının reaksiyon hızına etkileri çalışılmıştır.

Çizelge 3.1. Çalışmada sentezlenen ligand ve katalizör

pfpy	
pfpy-Pd(II)	

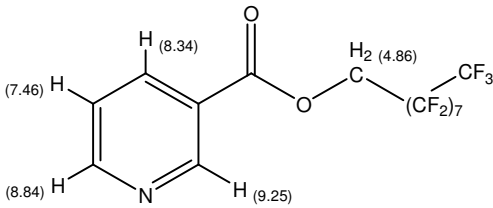
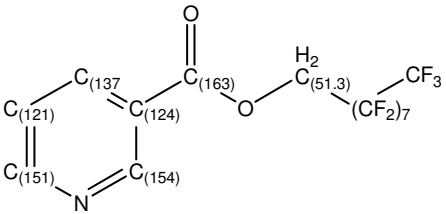
3.1. Karakterizasyon

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

pfpy 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) $skCO_2$ ’de

çözünebilen ligand sentezlenmiştir. Ligandın FT-IR spektrumunda 1738 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi ve $1203\text{-}1147\text{ cm}^{-1}$ 'de spesifik C-F gerilmeleri bağlanmanın gerçekleştiğini göstermiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta\ 9,25\text{-}7,46\text{ ppm}$ 'de aromatik H atomlarına ait pikler görülmektedir. Ayrıca $\delta\ 4,86\text{ ppm}$ 'de gözlenen üçlü pik ($\text{O-CH}_2\text{-CF}_2$) flor atomlarının etkisi ile üçe yarılmış H atomunun varlığını göstermektedir. Çizelge 3.2'de maddenin yapı tayinine ait veriler sunulmuştur.

Çizelge 3.2. 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= 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 ($\text{C}_{\text{n-F}_m}$), 51,3 ($\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-(\text{CF})_n$)</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>

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

Bu basamakta perflorlu alkil 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 ligansta olduğu gibi 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 3.3'de maddenin yapı tayinine ait veriler sunulmuştur.

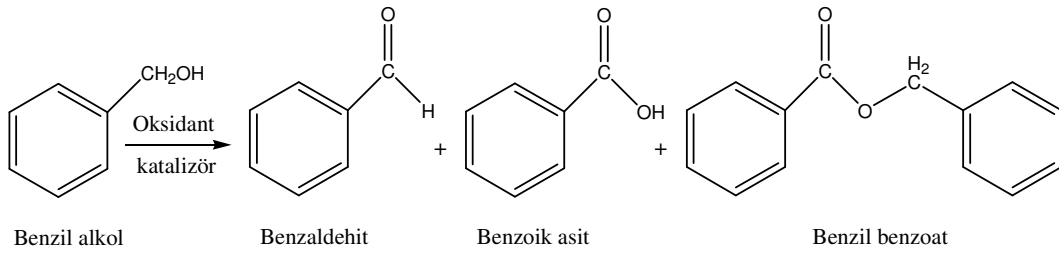
Çizelge 3.3. pfpy-Pd(II) katalizörüne ait yapı tayini verileri

<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>

3.2. pfpy-Pd(II) Katalizörü ile Yapılan Çalışmalar

3.2.1. skCO₂ ortamında benzil alkol oksidasyonu

Pfpy-Pd(II) katalizörünün alkol oksidasyonunda etkinliğini test etmek için benzil alkolün oksidasyon tepkimesi örnek seçilmiştir. Benzil alkolün oksidasyonunda oluşabilecek ürünler; benzaldehit, benzoikasit ve benzil benzoattır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Benzil alkol oksidasyonunda oluşabilecek ürünler

SkCO₂ ortamında yapılan benzil alkol oksidasyonunda oksidant kaynağı olarak *t*-BuOOH ve oksijen gazı kullanılmıştır. Çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 3.4’te verilmiştir.

Çizelge 3.4. pfp_y-Pd(II) katalizörü ile skCO₂ ortamında benzil alkolün oksidasyonuna ait veriler

Oksidant	Oksidant (molx10 ⁻³)	T (K)	t (dak.)	Katalizör (molx10 ⁻⁶)	P _t (psia)	Benzol %	Benzaldehit %	Benzoik asit /%	Bilinmeyen %	Toplam Dönüşüm	TON	Aldehit Seçiciliği %	Benzoik asit Seçiciliği %
<i>t</i> -BuOOH	2,7	333	120	Yok	1500	90	4,2	Yok	5,8	10		42	
<i>t</i> -BuOOH	2,7	333	120	2,1	1500	32	43	25	Yok	68	313	63,2	36,7
O ₂	2 bar	353	60	Yok	1500	95,6	4,4	Yok	Yok	4,4		100	
<i>t</i> -BuOOH	5,4	353	60	Yok	1500	79	21	Yok	Yok	21		100	
<i>t</i> -BuOOH	5,4	353	60	2,1	1500	28,4	41,6	30	Yok	71,6	330	58	42
O ₂	2 bar	353	120	Yok	1500	91,3	8,7	Yok	Yok	8,7		100	
<i>t</i> -BuOOH	5,4	353	120	Yok	1500	56	33	Yok	11	44		75	
<i>t</i> -BuOOH	5,4	353	120	2,1	1500	33	41	24	2	67	308	61	36
<i>t</i> -BuOOH	2,7	353	120	Yok	1500	89	8,8	Yok	2,2	11		72	
<i>t</i> -BuOOH	2,7	353	120	2,1	1500	64	35	Yok	1,0	36	166	97,2	
<i>t</i> -BuOOH	1,4	353	120	Yok	1500	89,8	10,2	Yok	Yok	10,2		100	
<i>t</i> -BuOOH	1,4	353	120	2,1	1500	74	26	Yok	Yok	26	120	100	
<i>t</i> -BuOOH	2,7	373	120	Yok	1500	84	16	Yok	Yok	16		100	
<i>t</i> -BuOOH	2,7	373	120	2,1	1500	41,2	40,8	Yok	Yok	58,8	271	69	30,6

Çalışmada 353 K'de $5,4 \times 10^{-3}$ mol oksidant kullanarak 60 dakika ve 120 dakikalık reaksiyonlar yapılmıştır. Bu reaksiyonların bitiminde GC ile belirlenen ürün dağılım profiline göre 60 dakikalık reaksiyonda % 71,6 toplam dönüşüm , % 58 benzaldehit seçiciliği , 120 dakikalık reaksiyonda ise % 67 toplam dönüşüm, % 72 benzaldehit seçiciliği elde edilmiştir. Dönüşüm azalmasına rağmen seçiciliğin yüksek olduğu 120 dakika, reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir.

Benzil alkolün $skCO_2$ ortamında gerçekleştirilen oksidasyon tepkimelerinde öncelikle paslanmaz çelik reaktörün literatürde bahsedildiği gibi oksidasyonda aktif olup olmadığını anlamak için katalizör kullanmadan oksidant olarak O_2 ve daha sonra da *t*-BuOOH kullanılmıştır (Çizelge 3.4). *T*-BuOOH ile gerçekleşen reaksiyonlarda dönüşümün daha fazla olduğu gözlenmiştir. Fakat O_2 kullanılan tepkimelerde ise benzaldehit seçiciliğinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Katalizör kullanılmadan yapılan kör denemelerde reaksiyon sonunda dönüşüm gözlemlendiği için paslanmaz çelik reaktörün $skCO_2$ 'deki benzil alkol oksidasyonunda aktif olduğu görülmüştür.

Çalışmalarda benzil alkol oksidasyonuna sıcaklık, oksidant derişimi ve reaksiyon zamanının etkisi incelenmiştir. Sıcaklık etkisini incelemek için üç farklı sıcaklıkta (333 K, 353 K ve 373 K) denemeler yapılmıştır. Bu denemelerde *t*-BuOOH'in mol oranı sabit tutulmuştur ($2,7 \times 10^{-3}$ mol). 120 dakikalık reaksiyon sonunda 333 K sıcaklıkta % 68,8 toplam dönüşüm ve % 62,5 benzaldehit seçiciliği elde edilmiştir. 353 K sıcaklıkta % 36 toplam dönüşüm ve % 97,2 benzaldehit seçiciliği, 373 K'de ise % 58,8 toplam dönüşüm ve % 69 benzaldehit seçiciliği elde edilmiştir (Çizelge 3.4). Oluşan ürünler benzaldehit ve benzoik asittir. Aynı zamanda az miktarda bilinmeyen ürün elde edilmiştir. Bu çalışmalar sonucu en yüksek seçiciliğin 353 K'de olduğu bulunmuştur.

Oksidant miktarlarının oksidasyona etkisini incelemek için 353 K sıcaklıkta $1,4 \times 10^{-3}$ mol- $5,4 \times 10^{-3}$ mol (*t*-BuOOH) arasında değişen oksidant miktarlarında çalışılmıştır. Reaksiyon sonucunda elde edilen sonuçlara göre oksidant miktarının azalmasıyla dönüşüm miktarı % 67'den % 26'ya düşmüş; benzaldehit seçiciliği % 100'e ulaşmıştır.

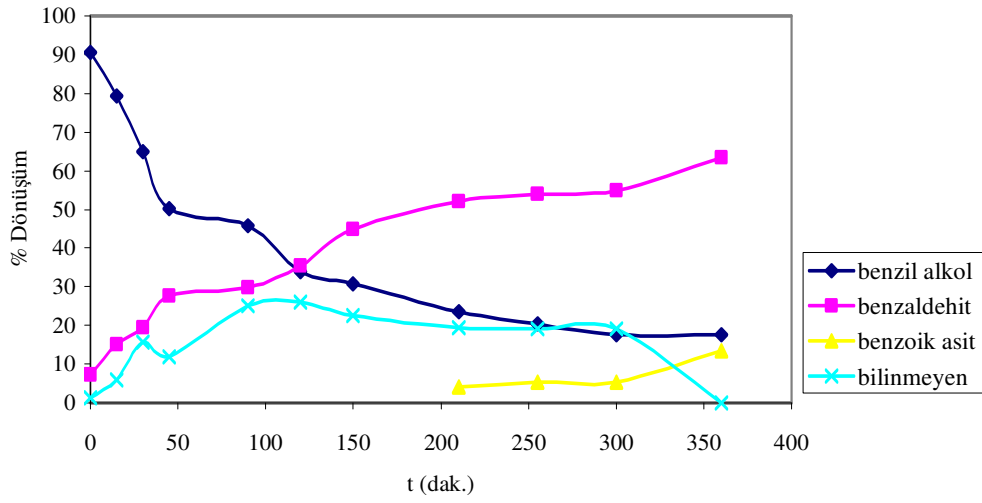
Yapılan çalışmalar sonucunda benzil alkolün scCO_2 ortamında oksidasyonunda 60 dakika reaksiyon süresinde 353 K sıcaklık ve $5,4 \times 10^{-3}$ mol *t*-BuOOH varlığında en yüksek dönüşüm (%71,6), fakat daha düşük benzaldehit seçiciliği elde edilmiştir. Reaksiyon seçiciliğinin yüksek olduğu (% 100) 120 dakikalık reaksiyonda oksidant miktarı daha az kullanılmıştır.

Benzoik asit oluşumu için ise sistemde pfp_y-Pd(II) katalizörünün bulunması gerektiği ve kullanılan oksidant miktarının (*t*-BuOOH) $1,4 \times 10^{-3}$ molden fazla olması gerektiği saptanmıştır. Benzer olarak benzoik asit dönüşümündeki artışın oksidant miktarındaki artışla gerçekleştiği bulunmuştur.

3.2.2. Organik çözücüde benzil alkol oksidasyonu ve reaksiyon kinetiği

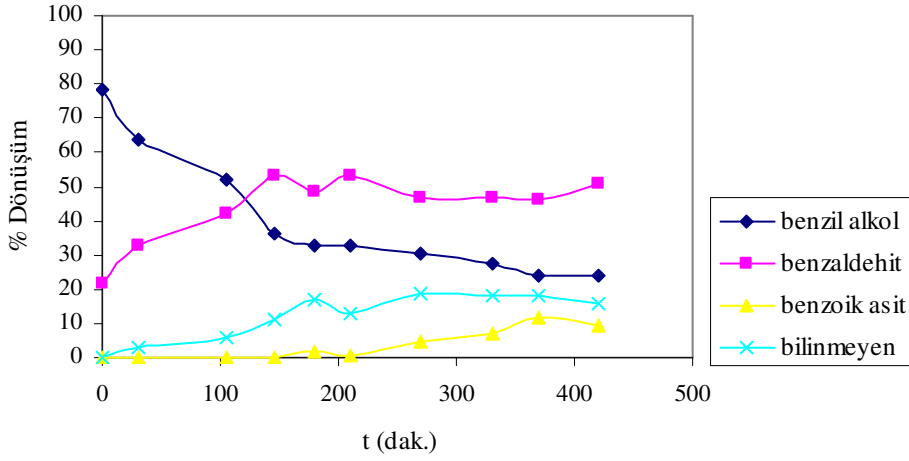
Pfp_y-Pd(II) katalizörünün farklı organik çözücü ortamında yapılan tepkimelerde benzol oksidasyon reaksiyonunda etkinliği araştırılmıştır. Katalizörün ve benzol derişiminin, O₂ basıncının, sıcaklığın, toplam basıncın reaksiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir

Benzil Alkol Derişiminin Etkisi: Çalışmada benzol derişiminin etkisini incelemek için 353 K'de, toluende (0,0938 mol), katalizör ($4,5 \times 10^{-6}$ mol) ve *t*-BuOOH'in ($5,44 \times 10^{-3}$ mol) derişimleri sabit tutularak, $4,83 \times 10^{-4}$ mol- $6,76 \times 10^{-3}$ mol arasında benzil alkol derişiminde çalışılmıştır. Sıcaklık, toluen, katalizör ve tersiyer bütül hidrojen peroksit derişimleri sabit tutulduğunda elde edilen sonuçlar Şekil 3.2 -3.7'de verilmiştir.



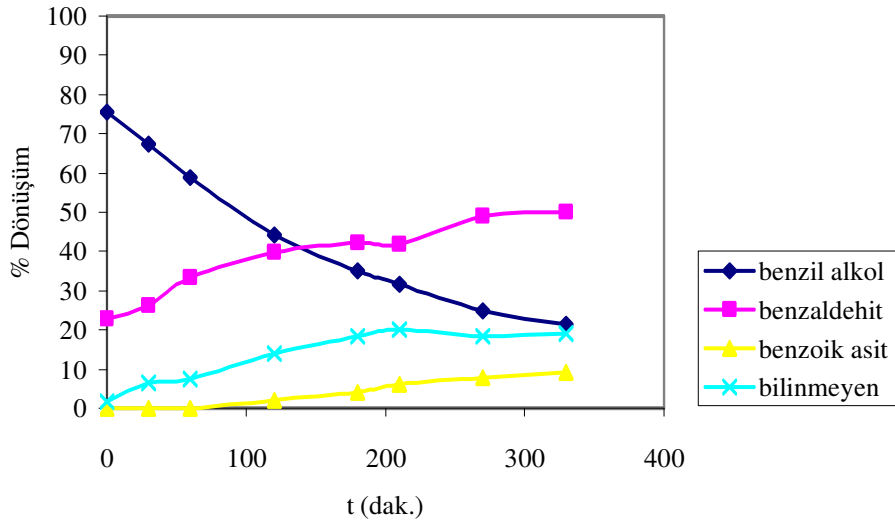
Şekil 3.2. Benzol oksidasyonuna substrat miktarının etkisi (Kat:pfpy-Pd(II))

[Reaksiyon koşulları: s/k:108, T=373 K, n_{toluen}=0,0938 mol,
n_{t-BuOOH}=5,44×10⁻³ mol, n_{katalizör}=4,5×10⁻⁶ mol]



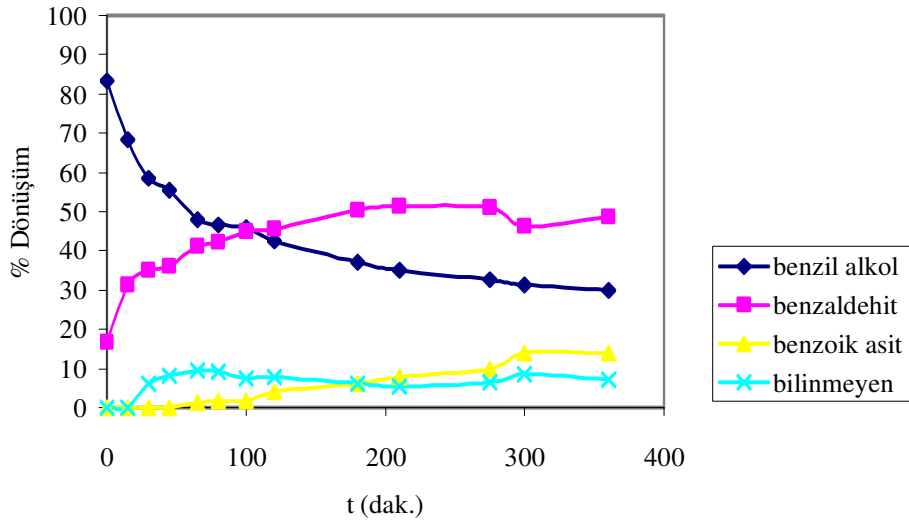
Şekil 3.3. Benzol oksidasyonuna substrat miktarının etkisi (Kat:pfpy-Pd(II))

[Reaksiyon koşulları: s/k:216, T=373 K, n_{toluen}=0,0938 mol,
n_{t-BuOOH}=5,44×10⁻³ mol, n_{katalizör}=4,5×10⁻⁶ mol]



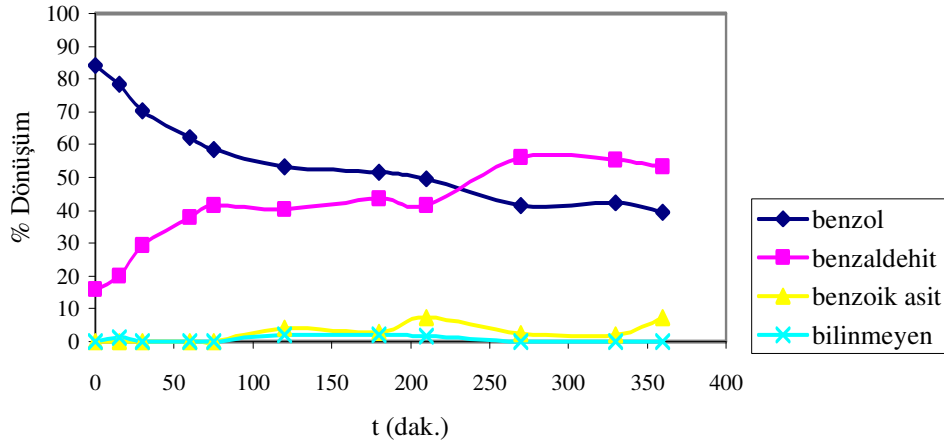
Şekil 3.4. Benzol oksidasyonuna substrat miktarının etkisi (Kat:pfpypd(II))

[Reaksiyon koşulları:s/k:432, T=373 K, $n_{\text{toluen}}=0,0938$ mol,
 $n_{\text{t-BuOOH}}=5,44 \times 10^{-3}$ mol, $n_{\text{katalizör}}=4,5 \times 10^{-6}$ mol]



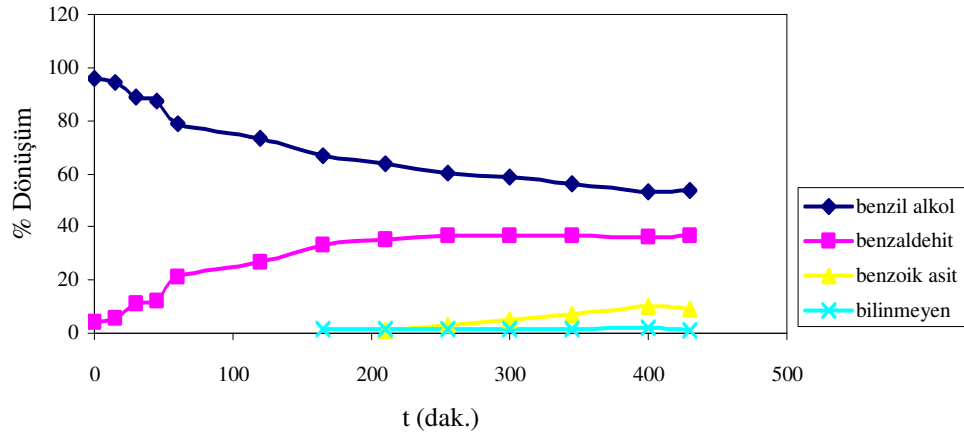
Şekil 3.5. Benzol oksidasyonuna substrat miktarının etkisi (Kat:pfpypd(II))

[Reaksiyon koşulları:s/k:648, T=373 K, $n_{\text{toluen}}=0,0938$ mol,
 $n_{\text{t-BuOOH}}=5,44 \times 10^{-3}$ mol, $n_{\text{katalizör}}=4,5 \times 10^{-6}$ mol]



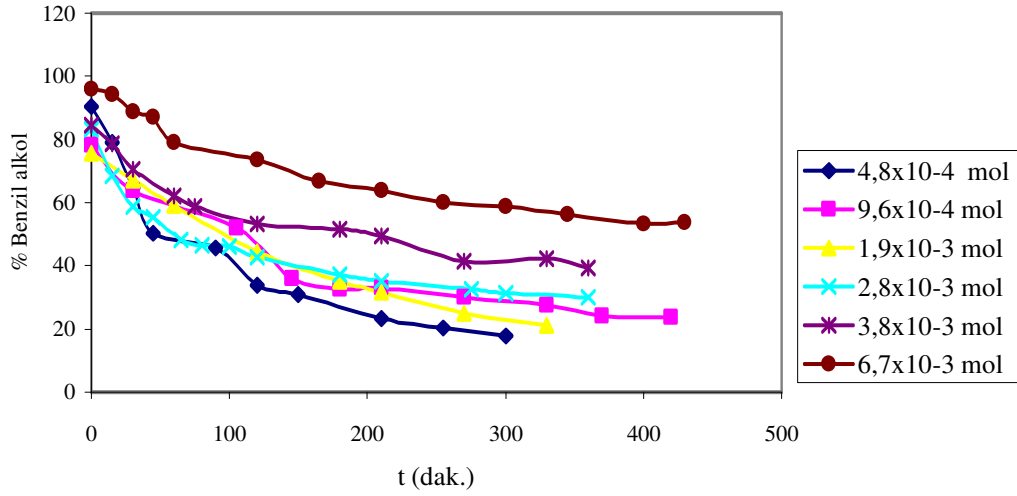
Şekil 3.6. Benzol oksidasyonuna substrat miktarının etkisi (Kat:pfpy-Pd(II))

[Reaksiyon koşulları: s/k:864, T=373 K, $n_{\text{toluen}}=0,0938$ mol,
 $n_{\text{t-BuOOH}}=5,44 \times 10^{-3}$ mol, $n_{\text{katalizör}}=4,5 \times 10^{-6}$ mol]



Şekil 3.7. Benzol oksidasyonuna substrat miktarının etkisi (Kat:pfpy-Pd(II))

[Reaksiyon koşulları: s/k:1512, T=373 K, $n_{\text{toluen}}=0,0938$ mol,
 $n_{\text{t-BuOOH}}=5,44 \times 10^{-3}$ mol, $n_{\text{katalizör}}=4,5 \times 10^{-6}$ mol]



Şekil 3.8. Benzol oksidasyonuna substrat miktarının etkisi (Kat:pfpypd(II))

[Reaksiyon koşulları: T=373 K, n_{toluen}=0,0938 mol,

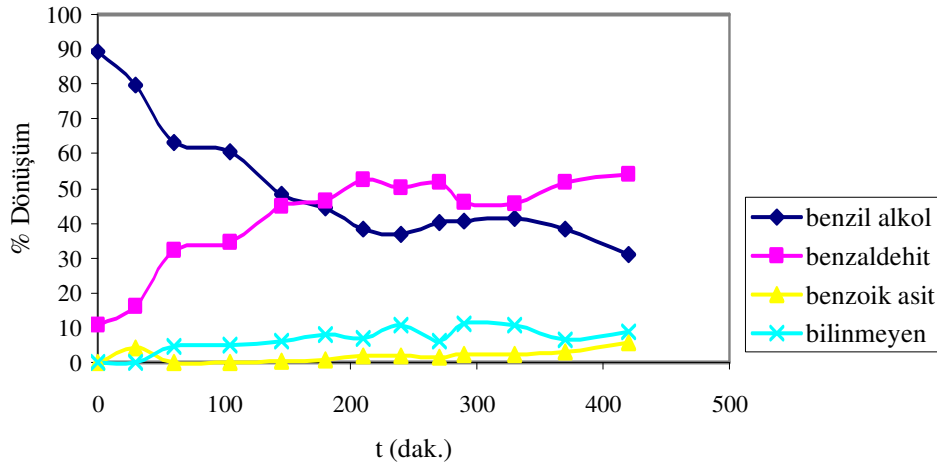
n_{t-BuOOH}=5,44x10⁻³ mol, n_{katalizör}=4,5x10⁻⁶ mol]

Elde edilen deneysel verilerden en yüksek dönüşümün 4,83x10⁻⁴ mol benzil alkol kullanıldığında olduğu görülmüştür. 4,83x10⁻⁴ mol benzil alkol kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda 210.dakikada toplam ürün dönüşümü % 76 iken, 6,76x10⁻³ mol benzil alkol kullanıldığında 210.dakika sonunda yalnızca %37 toplam dönüşüm elde edilmiştir. Benzil alkol miktarının artması reaksiyon sonunda benzaldehitin seçici olarak oluşmasında değişiklik meydana getirmemiştir. 6,76x10⁻³ mol benzil alkol kullanıldığında 210.dakikada % 95 benzaldehit seçiciliği gözlenmiştir. Sonuç olarak benzil alkol miktarı arttıkça reaksiyondaki toplam dönüşüm azalmaktadır.

Çizelge 3.5. Benzol oksidasyonuna substrat miktarının etkisine ait veriler.((Kat:pfpy-Pd(II))

Benzol (mol)	t (dak.)	Benzol (%)	Benzaldehit (%)	Benzoik asit (%)	Bilinmeyen ürün (%)	Toplam dönüşüm (%)	TON	TOF
$4,83 \times 10^{-4}$	210	24	52	4	20	76	82,1	24
$9,66 \times 10^{-4}$	210	33	53	1	13	67	145	41,3
$1,93 \times 10^{-3}$	210	32	42	6	20	68	294	84
$2,89 \times 10^{-3}$	210	35	51	8	6	35	227	65
$3,86 \times 10^{-3}$	210	50	42	7	1	50	432	123,4
$6,76 \times 10^{-3}$	210	63	35	1	1	37	559	160

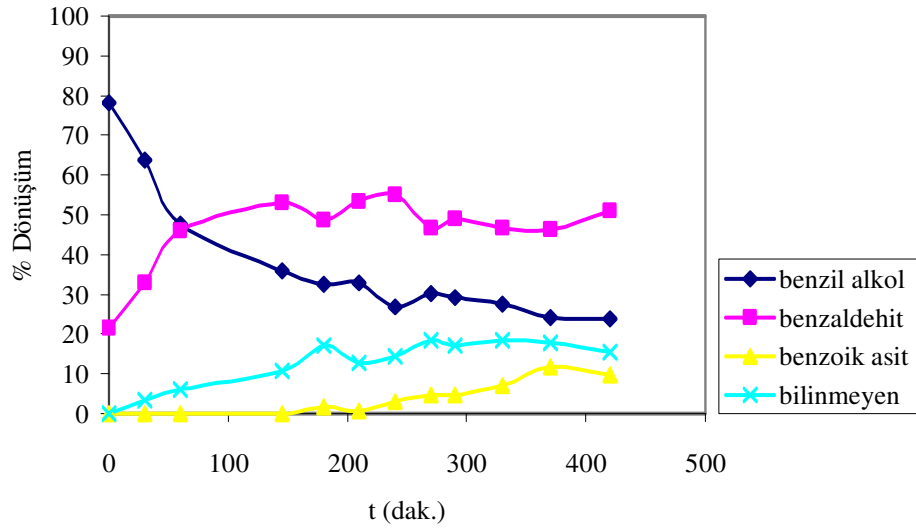
Katalizör Derişiminin Etkisi: Benzil alkol oksidasyonuna katalizör derişiminin etkisini incelemek için benzil alkol derişimi, sıcaklık, çözücü ve *t*-BuOOH değerleri sabit tutularak çalışılmıştır. Substrat/ katalizör: s/k:(430, 215, 143 ve 108) oranlarında çalışılmıştır. Yapılan deneylerde elde edilen zamana bağlı ürün dağılım grafikleri Şekil 3.9-3.13 arasında verilmiştir.



Şekil 3.9. Benzol oksidasyonuna katalizör derişiminin etkisi (Kat:pfpy-Pd(II))

[Reaksiyon koşulları: s/k:430, T=373 K, $n_{\text{toluen}}=0,0938$ mol,

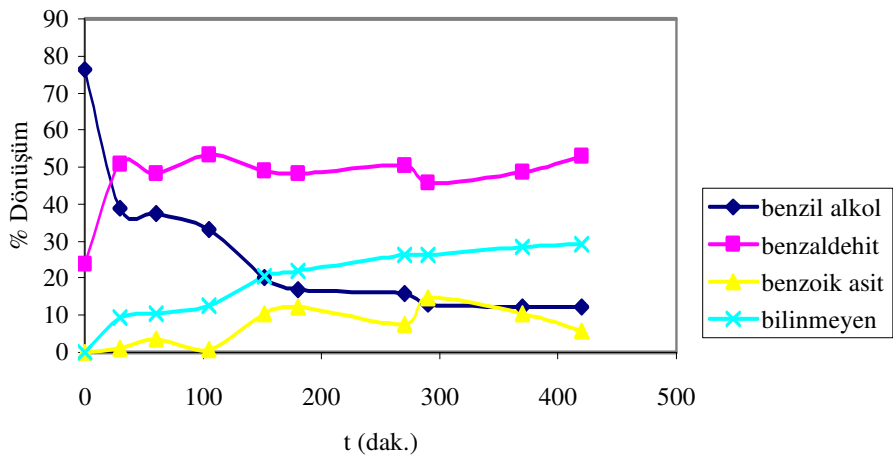
$n_{t\text{-BuOOH}}=5,44 \times 10^{-3}$ mol, $n_{\text{benzol}}=9,66 \times 10^{-6}$ mol]



Şekil 3.10. Benzol oksidasyonuna katalizör derişiminin etkisi (Kat:pfpv-Pd(II))

[Reaksiyon koşulları: s/k:215, T=373 K, $n_{\text{toluen}}=0,0938$ mol,

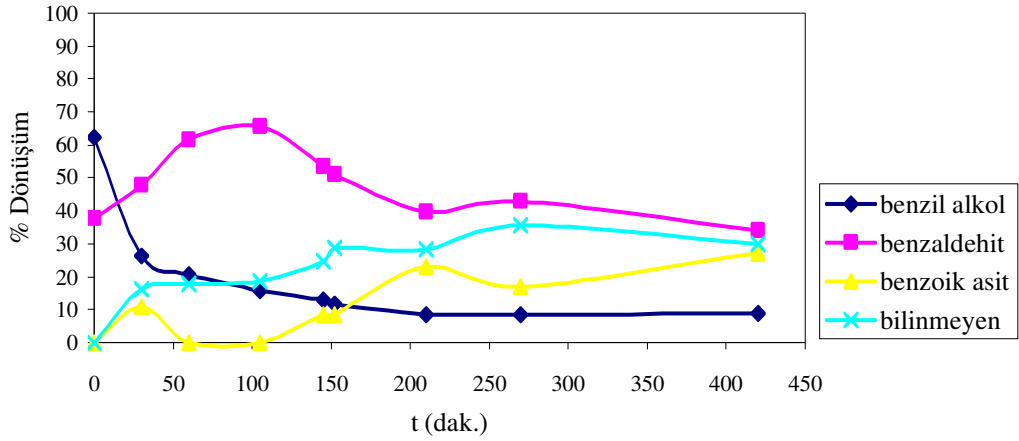
$n_{t\text{-BuOOH}}=5,44 \times 10^{-3}$ mol, $n_{\text{benzol}}=9,66 \times 10^{-6}$ mol]



Şekil 3.11. Benzol oksidasyonuna katalizör derişiminin etkisi (Kat:pfpv-Pd(II))

[Reaksiyon koşulları: s/k:143, T=373 K, $n_{\text{toluen}}=0,0938$ mol,

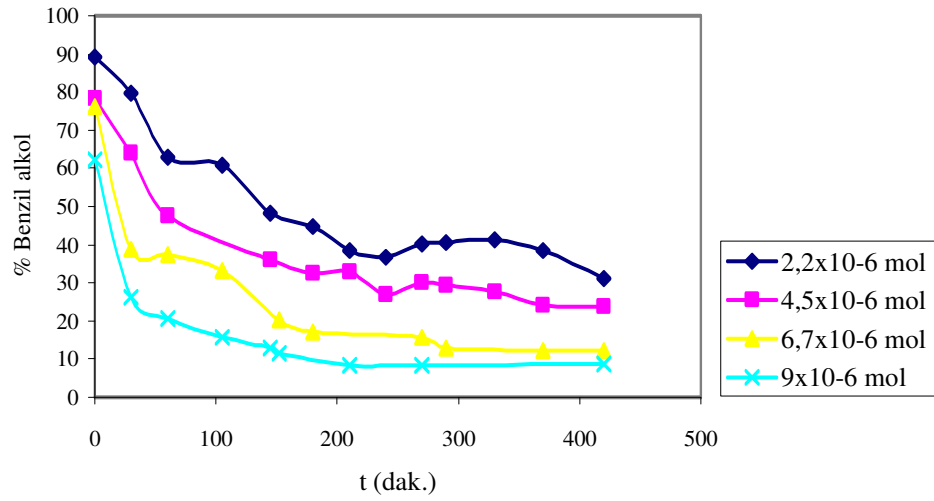
$n_{t\text{-BuOOH}}=5,44 \times 10^{-3}$ mol, $n_{\text{benzol}}=9,66 \times 10^{-6}$ mol]



Şekil 3.12. Benzol oksidasyonuna katalizör derişiminin etkisi (Kat:pfpypd(II))

[Reaksiyon koşulları: s/k:108, T=373 K, $n_{\text{toluen}}=0,0938$ mol,

$n_{t\text{-BuOOH}}=5,44 \times 10^{-3}$ mol, $n_{\text{benzol}}=9,66 \times 10^{-6}$ mol]



Şekil 3.13. Benzol oksidasyonuna katalizör derişiminin etkisi ((Kat:pfpypd(II))

[Reaksiyon koşulları: T=373 K, $n_{\text{toluen}}=0,0938$ mol,

$n_{t\text{-BuOOH}}=5,44 \times 10^{-3}$ mol, $n_{\text{benzol}}=9,66 \times 10^{-6}$ mol]

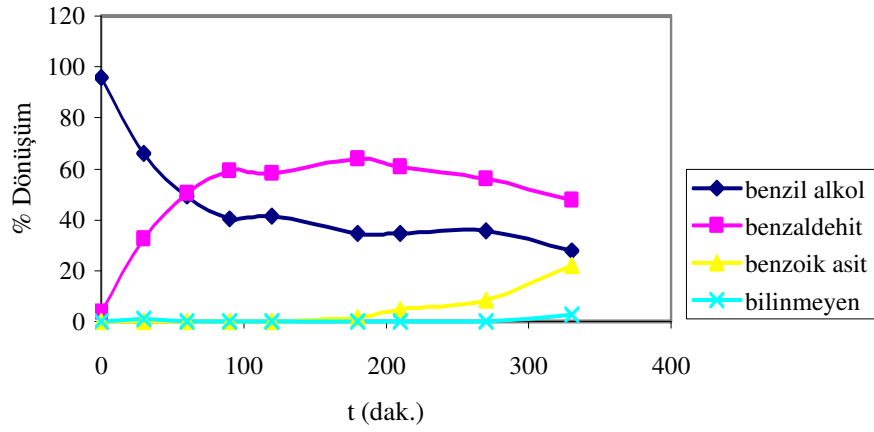
Benzol oksidasyonuna katalizör derişiminin etkisi ile ilgili yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Benzol oksidasyonuna katalizör miktarının etkisine ait veriler ((Kat:pfpy-Pd(II))

Katalizör (molx10 ⁻⁶)	t (dak)	Benzol (%)	Benzaldehit (%)	Benzoik asit (%)	Bilinmeyen ürün (%)	Toplam dönüşüm (%)	TON	TOF
2,25	180	44	47	1	8	56	241	80
4,50	180	33	48	2	17	67	144	48
6,74	180	18	48	12	22	82	117,3	39
9,0	180	11	48	7	34	89	96,1	32

Çizelge 3.6’da görüldüğü gibi katalizör derişimi arttığında toplam dönüşüm artmaktadır. $2,25 \times 10^{-6}$ mol kullanıldığında 180.dakikada dönüşüm % 56 iken $9,0 \times 10^{-6}$ mol katalizör kullanıldığında toplam dönüşüm % 89 olarak bulunmuştur. Çalışan katalizör miktarı aralığında 180. dakika incelendiğinde benzaldehit dönüşümünün % 48 olarak kaldığı gözlenmiştir.

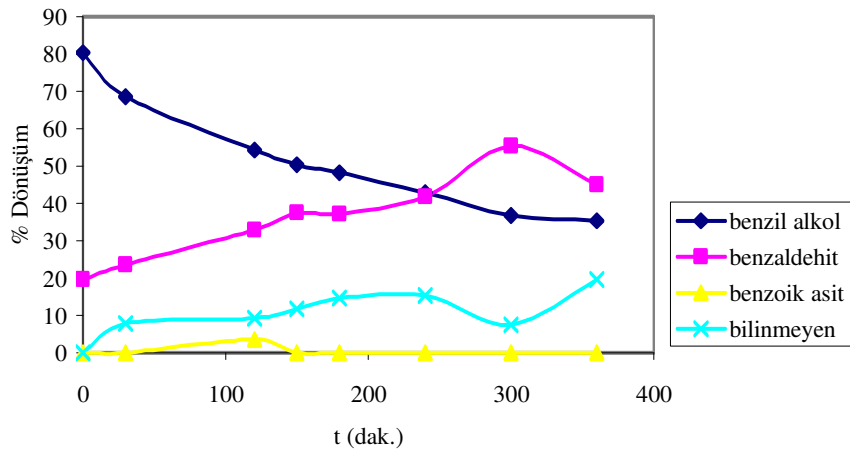
Sıcaklık Etkisi: Benzil alkol oksidasyonuna sıcaklığın etkisini incelemek için 353-383 K aralığında, atmosferik basınç altında ve substrat, toluen, tersiyer bütül hidrojen peroksit ve katalizörün mol kesri sabit tutularak çalışılmıştır. Substrat/katalizör oranı 215 olan bu reaksiyonlara ait zamana bağlı ürün değişimini gösteren grafikler Şekil 3.14-3.17 ‘de verilmiştir.



Şekil 3.14. Benzol oksidasyonuna sıcaklık değişiminin etkisi (Kat:pfpy-Pd(II))

[Reaksiyon koşulları: T=353 K, s/k:215, $n_{\text{toluen}}=0,0938$ mol,

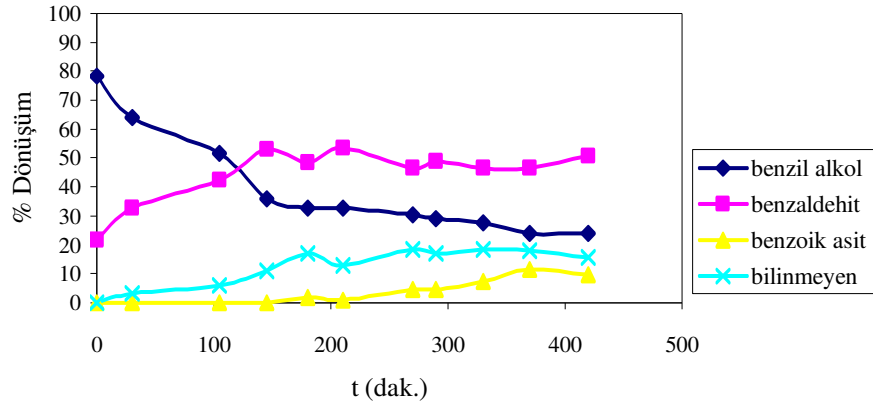
$n_{t\text{-BuOOH}}=5,44 \times 10^{-3}$ mol, $n_{\text{benzol}}=9,66 \times 10^{-4}$ mol]



Şekil 3.15. Benzol oksidasyonuna sıcaklık değişiminin etkisi (Kat:pfpy-Pd(II))

[Reaksiyon koşulları: T=363 K, s/k:215, $n_{\text{toluen}}=0,0938$ mol,

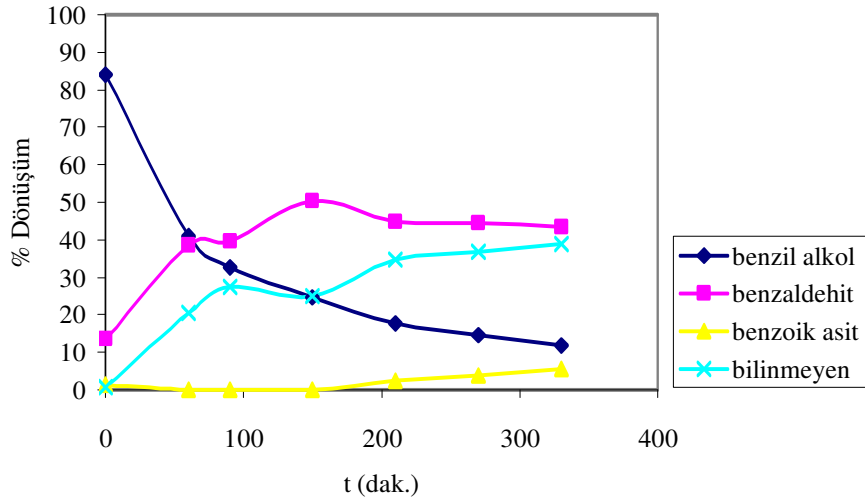
$n_{t\text{-BuOOH}}=5,44 \times 10^{-3}$ mol, $n_{\text{benzol}}=9,66 \times 10^{-4}$ mol]



Şekil 3.16. Benzol oksidasyonuna sıcaklık değişiminin etkisi (Kat:pfpv-Pd(II))

[Reaksiyon koşulları: T=373 K, s/k:215, $n_{\text{toluen}}=0,0938$ mol,

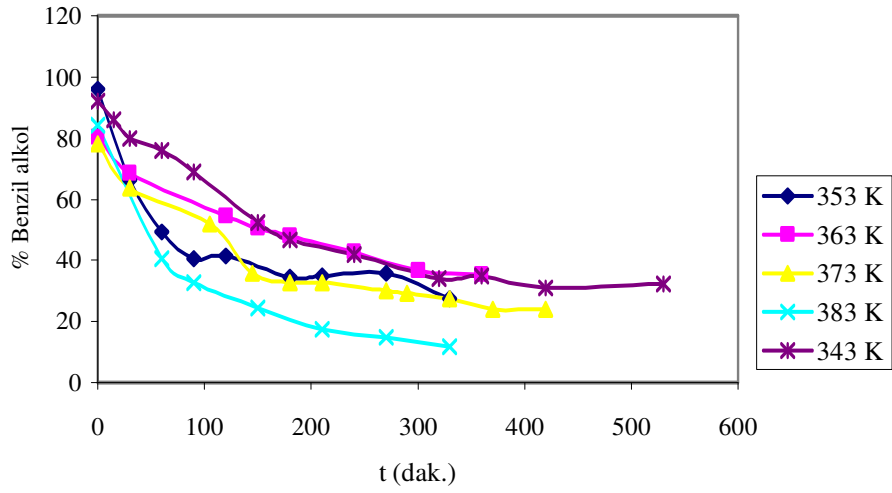
$n_{t\text{-BuOOH}}=5,44 \times 10^{-3}$ mol, $n_{\text{benzol}}=9,66 \times 10^{-4}$ mol]



Şekil 3.17. Benzol oksidasyonuna sıcaklık değişiminin etkisi (Kat:pfpv-Pd(II))

[Reaksiyon koşulları: T=383 K, s/k:215, $n_{\text{toluen}}=0,0938$ mol,

$n_{t\text{-BuOOH}}=5,44 \times 10^{-3}$ mol, $n_{\text{benzol}}=9,66 \times 10^{-4}$ mol]



Şekil 3.18. Benzol oksidasyonuna sıcaklık değişiminin etkisi (Kat:pfpy-Pd(II))

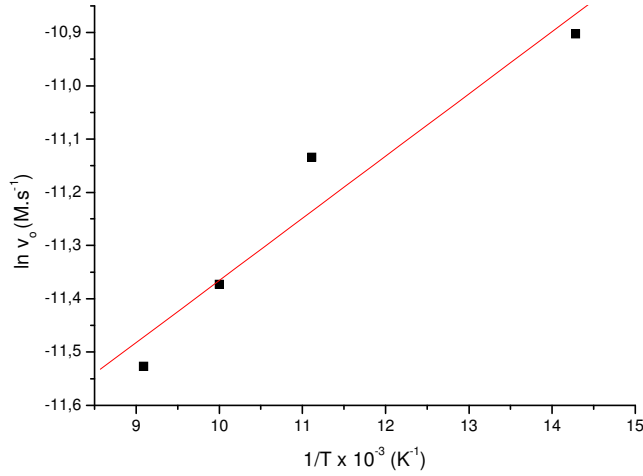
[Reaksiyon koşulları: s/k:215, $n_{\text{toluen}}=0,0938$ mol,

$n_{t\text{-BuOOH}}=5,44 \times 10^{-3}$ mol, $n_{\text{benzol}}=9,66 \times 10^{-4}$ mol]

Çizelge 3.7. Benzol oksidasyonuna sıcaklık etkisine ait veriler

Sıcaklık (K)	t (dak)	Benzol (%)	Benzaldehit (%)	Benzoik asit (%)	Bilinmeyen ürün (%)	Toplam dönüşüm (%)	TON	TOF
353	330	28	48	22	2	72	155	28
363	330	32	37	3	28	68	146	27
373	330	27	27	7	18	73	157	29
383	330	12	12	6	39	88	189	34

Elde edilen deneysel verilerden $1/T$ 'ye karşı $\ln k_{\text{kat}}$ grafiği (Şekil 3.19) çizilmiştir. Grafikten elde edilen doğrunun denklemi (3.1)'de verilmiştir.



Şekil 3.19. Benzil alkol oksidasyonunda sıcaklığa bağlı hız değişimi. (katalizör:pfpy-Pd(II))

[Çözücü:0,0938 mol toluen, $5,44 \times 10^{-3}$ mol t-BuOOH , S/K:215]

$-\ln k_{kat} - 1/T$ grafiğinden (Şekil 3.19) elde edilen doğru denklemi:

$$-\ln k_{kat} = 0,11673/T - 12,53274 \quad (R^2 = 0,996) \quad (3.1)$$

olarak bulunmuştur.

$$k_{kat} = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (3.2)$$

Eşitlik (3.5) kullanılarak (Arrhenius eşitliği) aktivasyon enerjisi, $E_a = 970 \times 10^{-6} \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

$$\Delta H = E_a - RT, \quad (3.3)$$

$$\Delta S = R \ln(hA/e^2 K_B T) \quad (3.4)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.5)$$

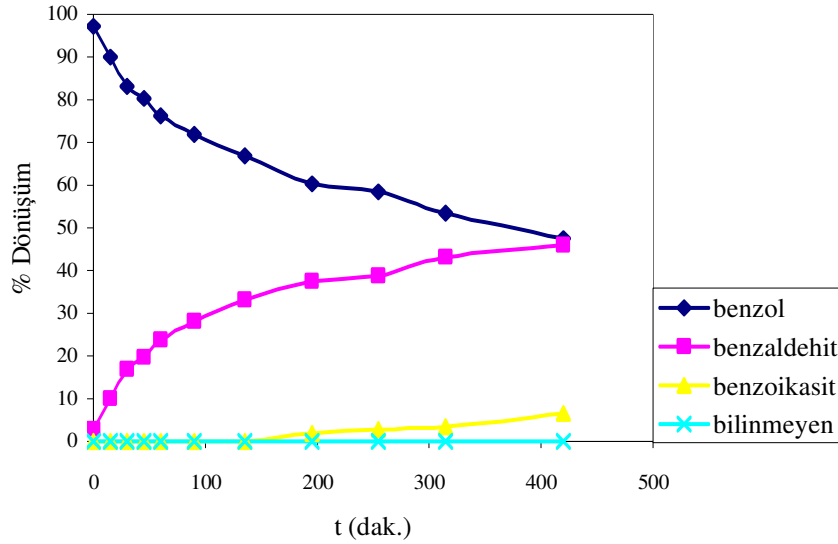
Şekil 3.19 da verilen grafiğin eğiminden, entalpi (ΔH), entropi (ΔS), ve serbest enerji (ΔG) değerleri eşitlik (3.3-3.5) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\Delta H^\ddagger = -3,1 \text{ kJ mol}^{-1};$$

$$\Delta S^\ddagger = -159,2 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1};$$

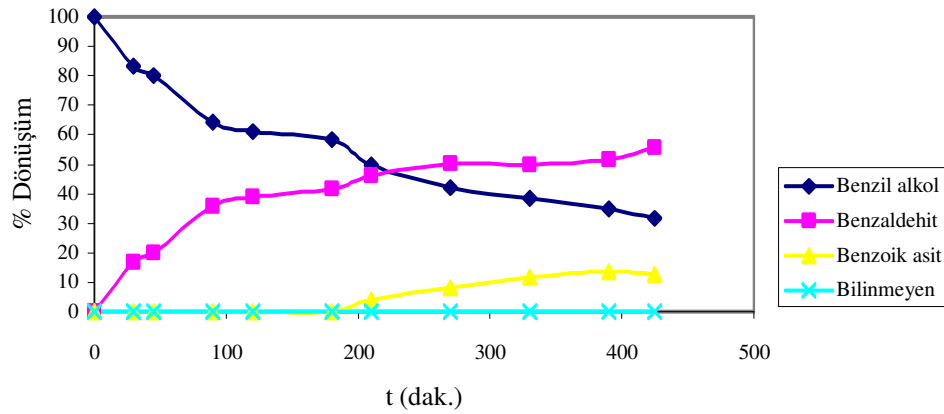
$$\Delta G^\ddagger = 56,3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ olarak bulunmuştur.}$$

Oksidant Etkisi: Benzil alkolün oksidasyonunda oksidant etkisini incelemek için $5,44 \times 10^{-4}$, $2,72 \times 10^{-3}$, $5,44 \times 10^{-3}$ ve $1,08 \times 10^{-2}$ mol *t*-BuOOH kullanılmıştır. Reaksiyon sonrası elde edilen sonuçlara ait grafikler Şekil 3.20-3.23 arasında gösterilmiştir.



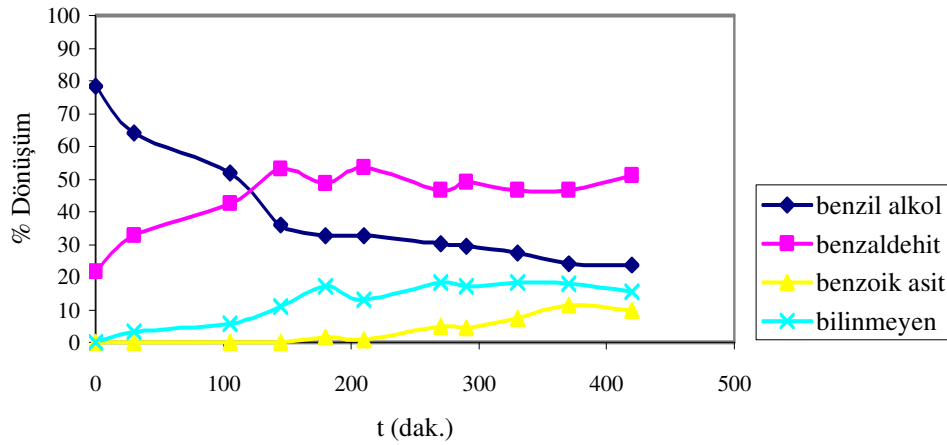
Şekil 3.20. Benzol oksidasyonuna oksidant miktarının etkisi (Kat:pfpy-Pd(II))

[Reaksiyon koşulları: $n_{t\text{-BuOOH}} = 5,44 \times 10^{-4}$ mol, $T = 373$ K, $s/k: 215$,
 $n_{\text{toluen}} = 0,0938$ mol, $n_{\text{benzol}} = 9,66 \times 10^{-4}$ mol]



Şekil 3.21. Benzol oksidasyonuna oksidant miktarının etkisi (Kat:pfpy-Pd(II))

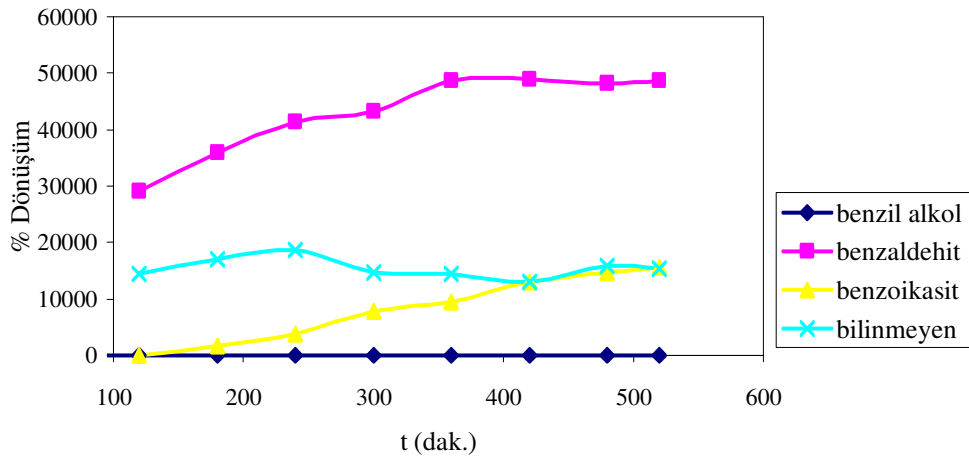
[Reaksiyon koşulları: $n_{t\text{-BuOOH}} = 2,72 \times 10^{-3}$ mol, $T = 373$ K, $s/k: 215$,
 $n_{\text{toluen}} = 0,0938$ mol, $n_{\text{benzol}} = 9,66 \times 10^{-4}$ mol]



Şekil 3.22. Benzol oksidasyonuna oksidant miktarının etkisi (Kat:pfpy-Pd(II))

[Reaksiyon koşulları: $n_{t\text{-BuOOH}} = 5,44 \times 10^{-3}$ mol, $T = 373$ K, s/k:215,

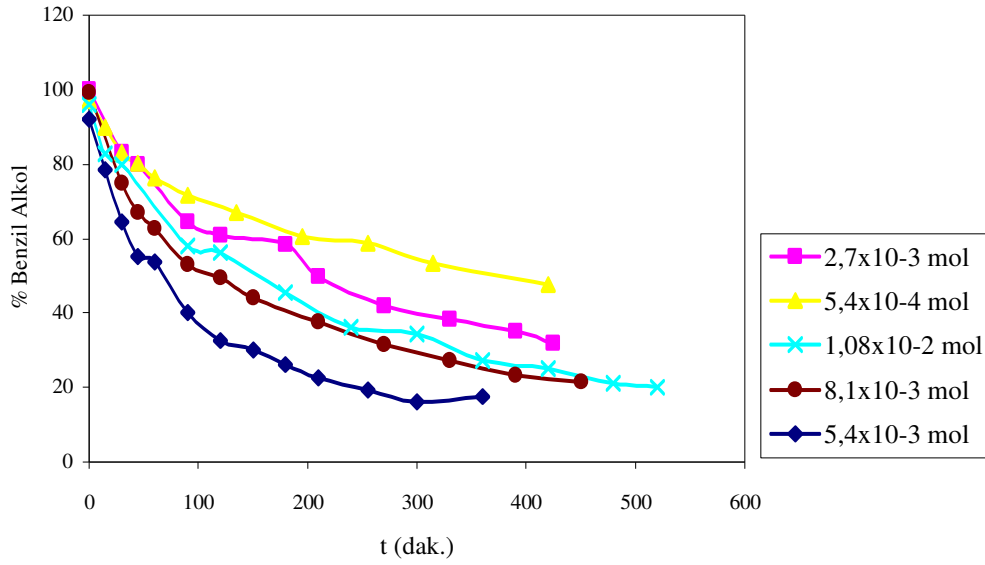
$n_{\text{toluen}} = 0,0938$ mol, $n_{\text{benzol}} = 9,66 \times 10^{-4}$ mol]



Şekil 3.23. Benzol oksidasyonuna oksidant miktarının etkisi (Kat:pfpy-Pd(II))

[Reaksiyon koşulları: $n_{t\text{-BuOOH}} = 1,08 \times 10^{-2}$ mol, $T = 373$ K, s/k:215,

$n_{\text{toluen}} = 0,0938$ mol, $n_{\text{benzol}} = 9,66 \times 10^{-4}$ mol]



Şekil 3.24. Benzol oksidasyonuna oksidant miktarının etkisi (Kat:pfpy-Pd(II))

[Reaksiyon koşulları: T=373 K, s/k:215,

$n_{\text{toluen}}=0,0938 \text{ mol}$, $n_{\text{benzol}}=9,66 \times 10^{-4} \text{ mol}$]

Çizelge 3.8. Benzol oksidasyonuna oksidant etkisine ait veriler

Oksidant (mol)	t (dak.)	Benzol (%)	Benzaldehit %	Benzoik asit (%)	Bilinmeyen ürün (%)	Toplam dönüşüm (%)	TON	TOF
$5,44 \times 10^{-4}$	180	60	38	2	-	40	86	29
$2,72 \times 10^{-3}$	180	58	42	-	-	42	90	30
$5,44 \times 10^{-3}$	180	33	54	-	13	67	144	48
$1,08 \times 10^{-2}$	180	46	36	2	16	54	116	39

Çizelge 3.8’de benzol oksidasyonuna oksidant miktarının etkisine ait sonuçlar verilmiştir. Buna göre toplam reaksiyon boyunca en fazla dönüşümün $8,16 \times 10^{-3} \text{ mol } t\text{-BuOOH}$ kullanıldığında olduğu gözlenmiştir. $5,44 \times 10^{-3} \text{ mol } t\text{-BuOOH}$ kullanıldığında dönüşüm % 67 olarak bulunmuştur. Oksidant miktarı arttıkça ürünlerin dönüşümünde artmıştır; fakat oksidant miktarı $1,08 \times 10^{-2}$

olduğunda dönüşüm azalmıştır. Yani oksidant miktarı belli bir noktaya kadar arttıkça reaksiyonu olumlu yönde etkilemiştir. Ayrıca artan *t*-BuOOH miktarı ile TON ve TOF de artmıştır. TON değerleri 86-144 arasında, TOF değerleri 29-48 arasında elde edilmiştir (Çizelge 3.8).

Çözücü Etkisi: Benzil alkolün organik çözücünde oksidasyonunu incelemek için öncelikle farklı katalizör derişimlerinde ($1,65 \times 10^{-6}$ mol- $3,9 \times 10^{-6}$ mol) benzolün metanolde, asetonda, toluende ve asetonitrilde oksidasyonları çalışılmıştır. Ayrıca oksidant kaynağı olarak hidrojenperoksit (H_2O_2) ve *t*-BuOOH denenmiştir ve *t*-BuOOH ile yapılan çalışmalarda aldehit seçiciliğinin daha yüksek, reaksiyon için gereken zamanın daha kısa olduğu görülmüştür. Sonuç olarak çözücü ortamı olarak toluen ve oksidant olarak *t*-BuOOH kullanılarak 323, 353, 383 K sıcaklıklarında, $1,65 \times 10^{-6}$ - $2,4 \times 10^{-6}$ mol katalizörle, s/k:586-403 arasında değişen oranlarda tepkimeler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar % 100 benzaldehit seçiciliğiyle, %9-%63 arasında ürün oluşumuyla gerçekleşmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda toluen ortamında 353 K sıcaklıkta ($n_{kat}=2,1 \times 10^{-6}$, $n_{t-BuOOH}=5,44 \times 10^{-3}$) en iyi benzol oksidasyonunun gerçekleştiği saptanmıştır. Ayrıca reaksiyonlarda yan ürün oluşumu çok azdır. 53-165 arasında TON değerleri elde edilmiştir (Çizelge 3.9).

Çizelge 3.9. Benzil alkolün farklı çözücünde yapılan oksidasyon reaksiyonları

Çözücü	Oksidant (molx10 ⁻³)	T (K)	t (saat)	Katalizör (molx10 ⁻⁶)	Benzol (%)	Benzaldehit (%)	Benzoik asit (%)	Bilinmeyen (%)	Toplam dönüşüm (%)	TON
Metanol	5,44	323	6	3,6	83,8	6,7	-	9,5	16,2	43
Asetonitril	5,44	323	46	1,65	94	6	-	-	6	35
Asetonitril	2,72	343	27	3,9	46	50	-	4	54	134
Toluen	5,44	323	46	1,65	91	9	-	-	9	53
Toluen	5,44	353	6	2,1	37	63	-	-	63	290
Toluen	5,44	383	6	2,4	59	38	-	3	41	165
Aseton	5,44	323	27	3,9	96	4	-	-	4	20

4. SONUÇ

Bu çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada kullanılacak azot donörlü *o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄) ligandın sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. İkinci aşamada, sentezlenen ligand donör atomları üzerinden katalizör görevi yapacak metalle (Pd) bağlanarak aşağıda belirtilen kompleks sentezi gerçekleştirilmiştir.



Sentezlenen ligandın ve katalizörlerin skCO₂ ortamında çözünürlükleri, test edilmiş ve istenilen seviyede çözünürlüğün sağlandığı gözlenmiştir.

İkinci aşamada, sentezlenen katalizörlerin skCO₂ ve organik çözücü ortamlarında alkollerin oksidasyonuna olan etkinliği test edilmiştir. Bu alkollerin içinden benzil alkolün oksidasyonu örnek olarak seçilmiştir. Katalitik çalışmalarda **pfpy** ligandının Pd(II) komplekslerinin benzil alkol oksidasyonunda etkin olduğu bulunmuştur. Benzil alkolün skCO₂'de oksidasyonunu incelerken aynı zamanda literatürde belirtildiği gibi paslanmaz çelik reaktöründe oksidasyon tepkimelerinde aktif olduğu tespit edilmiştir. SkCO₂'de yapılan çalışmalarda oksidant olarak O₂ ve *t*-BuOOH kullanılmıştır. *t*-BuOOH'in kullanıldığı reaksiyonlar dönüşümün daha yüksek olduğu ve reaksiyon süresinin daha kısa olduğu gözlenmiştir. Benzil alkolün skCO₂'de oksidasyonu benzaldehit, benzoik asit ve bilinmeyen bir ürünle son bulduğu gözlenmiştir. Yalnız benzoik asit ve bilinmeyen ürünün oluşabilmesi için mutlaka **pfpy-Pd(II)** katalizörünün ve *t*-BuOOH'in 1,36x10⁻³ molden fazlasının kullanılması gerektiği tespit edilmiştir.

Benzil alkolün skCO₂ ortamındaki oksidasyonunda en yüksek dönüşümler 353 K'de s/k:460 oranında gerçekleştirilen 60 dakikalık reaksiyon sonunda %71,6 toplam dönüşüm bulunmuştur ancak 120 dakikalık reaksiyon sonunda s/k:460 olduğunda ise %26 toplam dönüşüm fakat %100 benzaldehit seçiciliği elde edilmiştir. Literatürde ise benzer olarak benzil alkolün skCO₂'de Pd/Alumina katalizör sistemiyle oksidasyonunda 180 dakikanın sonunda %90 benzaldehit seçiciliği elde edildiği bulunmuştur.

Benzil alkolün farklı polaritelere sahip organik çözücülerdeki oksidasyon tepkimelerindeki aktifliği test edilmiştir. Metanol, aseton, toluen ve asetonitril

kullanılmıştır. Oksidant olarak ise H_2O_2 ve $t\text{-BuOOH}$ kullanılmıştır. En iyi sonuçlar 353 K'de $5,44 \times 10^{-3}$ mol $t\text{-BuOOH}$ ve $2,1 \times 10^{-6}$ mol katalizör kullanıldığında %100 benzaldehit seçiciliğiyle, %63 toplam dönüşümle elde edilmiştir. Bu nedenle daha sonra çalışmalara toluende ve $t\text{-BuOOH}$ kullanılarak devam edilmiştir.

Benzil alkolün toluendeki oksidasyonuna, benzil alkol derişiminin, katalizör derişiminin, oksidant miktarının ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Öncelikle benzil alkol derişiminin etkisini incelemek için s/k:108-1512 aralığında çalışılmıştır. $4,83 \times 10^{-4}$ mol benzil alkol kullanıldığında 210.dakikada % 76 toplam dönüşüm elde edilmiştir. Oluşan ürünler benzaldehit, benzok asit ve bilinmeyen ürün olarak tespit edilmiştir. Benzil alkol miktarındaki artışın benzaldehit seçiciliğini etkilemediği görülmüştür fakat toplam dönüşüm benzil alkol arttıkça azalmıştır.

Benzil alkolün toluendeki oksidasyonuna katalizör derişiminin etkisini incelemek için s/k:108-430 aralığında çalışılmıştır. $2,247 \times 10^{-6}$ mol katalizör kullanıldığında % 56 toplam dönüşüm elde edilirken $8,989 \times 10^{-6}$ mol katalizör kullanıldığında toplam dönüşüm % 89'a çıkmıştır. Fakat 180.dakikadan sonra reaksiyonda değişiklik olmamıştır ve benzaldehit dönüşümü % 48 olarak kalmıştır.

Sıcaklığın etkisini belirlemek için 353-383 K aralığında çalışılmıştır. Substrat, katalizör ve oksidant miktarları sabit tutulmuştur (s/k:215). Bu reaksiyonların sonucunda elde edilen verilerle $1/T$ 'ye karşı $\ln k_{\text{kat}}$ grafiği çizilmiştir. Bu grafik kullanılarak E_a , ΔH , ΔS ve ΔG değerleri hesaplanmıştır.

Son olarak benzil alkolün toluendeki oksidasyonuna oksidant miktarının etkisi incelenmiştir. En fazla dönüşümün $8,16 \times 10^{-3}$ mol $t\text{-BuOOH}$ kullanıldığında olduğu tespit edilmiştir. Oksidant miktarı $1,08 \times 10^{-2}$ mol olana kadar oksidant miktarı arttıkça ürün dönüşümüde artmıştır. Fakat bu noktadan sonra azaldığı gözlenmiştir.

Sonuç olarak ise sentezlenen **pfpy-Pd(II)** katalizörünün benzil alkol oksidasyonunda hem toluende hem de $skCO_2$ 'de aktif olduğu gözlenmiştir. Her iki ortamdaki benzil alkolün oksidasyon reaksiyonları sonunda ana ürün olarak benzaldehit oluştuğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

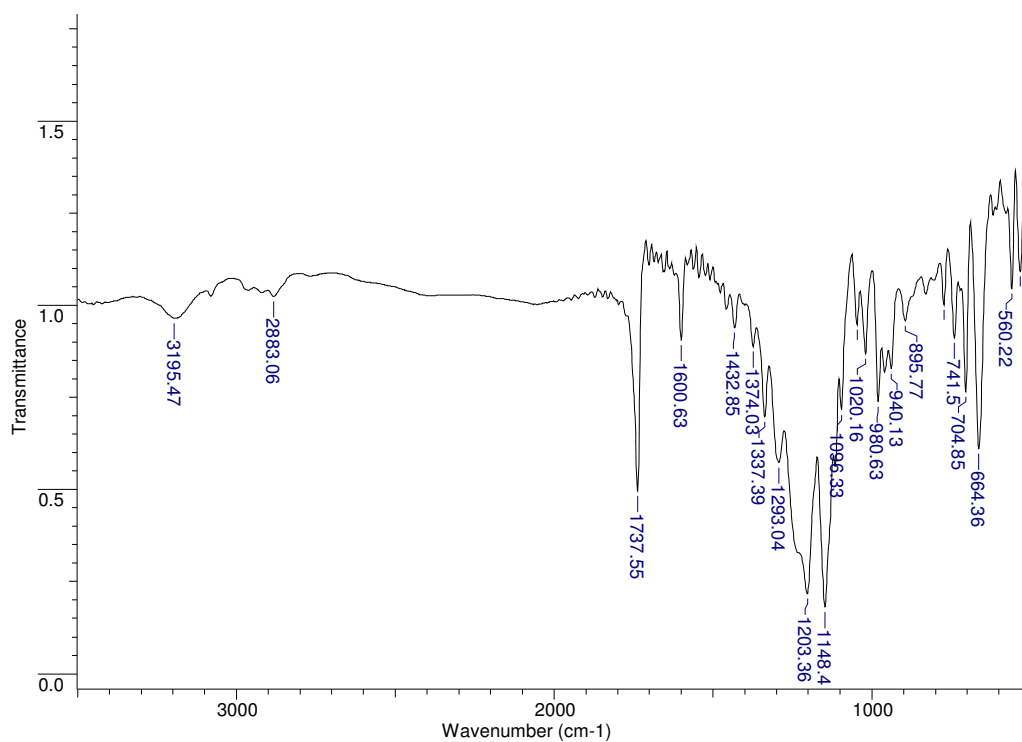
- [1] Miessler, G.L. ve Tarr, D.A., *İnorganik Kimya* (Çeviri Editörü: Karacan N. ve Gürkan, P.), Palme Yayıncılık, Ankara, 2002.
- [2] Van Leeuwen, P., *Homogeneous Catalysis*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2004.
- [3] Wilson, K.ve Walker, J., (Ed.).*Principles and Techniques of Biochemistry and Molecular Biology*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [4] Şişman, F., *Süperkritik karbondioksit ortamında çözünebilir katalizör sentezi ve kimyasal tepkimelere uygulanması*, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.
- [5] Leitner, W., Homogeneous catalysts for application in supercritical carbon dioxide as a 'green' solvent, *Chemistry* **3**, 595-600, 2000.
- [6] Jiang, H.F., Transition metal catalyzed organic reactions in supercritical carbon dioxide, *Current organic chemistry*, **9**, 289-297, 2005.
- [7] 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.
- [8] Kuntz, E.G., "Homogeneous catalysis in water", *Chemtech.*, **17**, 570-575, 1987.
- [9] Wan, K.T. ve Davis, M.E., "Asymmetric synthesis of naproxen by supported aqueous phase catalysis", *J. Catal.*, **148**, 1-8, 1994.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] Horvath, I.T. ve Rabai, J., "Facile catalyst separation without water: fluorinated biphasic hydroformylation of olefins", *J. Science*, **266**, 72-75, 1994.

- [13] Betzemeier, B., Cavazzini, M., Quici, S., Knochel, P., Copper-catalyzed aerobic oxidation of alcohols under fluoruous biphasic conditions, *Tetrahedron Letters*, **41**, 43343-4346, 2000.
- [14] Seddon, R.K., Stark, A., Selective catalytic oxidation of benzyl alcohol and alkylbenzenes in ionic liquids, *Green chemistry*, **4**, 119-123, 2002.
- [15] Reaves, J.T., *Chemical reactivity in subcritical and supercritical fluid solvents*, Degree of Doctor of Philosophy, Auburn, Alabama, 1999
- [16] Compestrini, S. ve Tonellato, U., "Selective catalytic oxidations in supercritical carbon dioxide," *Current Organic Chemistry*, **9**, 31-47, 2005.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] Carroll, M.A. ve Holmes, A.B., "Palladium-catalysed carbon–carbon bond formation in supercritical carbon dioxide", *Chem. Commun.*, 1395–1396, 1998.
- [23] 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.

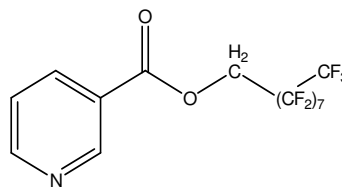
- [24] Cornils, B., Hermann, W. A., Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds, Ed. VCH Weinheim, 1996.
- [25] Yang, R., Lachicotte, J. ve Eisenberg, R., "Unsymmetrical 1,4-diazobutadiene complexes of platinum(II)", *Organometallics*, **16**, 5234-5243, 1997.
- [26] Singleton, J.T., "The uses of pincer complexes in organic synthesis", *Tetrahedron*, **59**, 1837-1857, 2003.
- [27] H. Geissler, in: M. Beller, C. Bolm (Eds.), Transition Metals for Organic Synthesis, vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [28] Herrmann, W. A., Weskamp, T. & Böhm, V. P. W., "Metal complexes of stable carbenes", *Adv. Organometallic Chemistry*, **48**, 1-69, 2001.
- [29] Ed. B. Cornils/W. A. Herrmann, VCH, Weinheim, Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds, **2**, 575-601, 1996.
- [30] Rocabay, C., Gladysz, J.A., *Organic Letters*, **4**, 1993, 2002.
- [31] D. P. Curran, K. Fischer, and G. Moura-Letts, "A soluble fluorine palladium complex that promotes heck reactions and can be recovered and reused", *Synlett.*, **8**, 1379, 2004.
- [32] Schultz, M.J. ve Sigman M.S., "Recent advantages in homogeneous transition metal-catalyzed aerobic alcohol oxidations," *Tetrahedron*, **62**, 8227-8241, 2006.
- [33] Steinhoff, B.A., *Mechanistic study of palladium-catalyzed aerobic alcohol oxidation*, Degree of Doctor of Philosophy, University of Wisconsin, Madison, 2005.
- [34] Matthew S.S. ve Schultz M.J., "The renaissance of palladium (II)-catalyzed oxidation chemistry", *Emerging Area*, 2004
- [35] Nishimura, T., Onoue, T., Ohe, K. Ve Uemura S., "Pd(OAc)₂-catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones by molecular oxygen", *Tetrahedron Letters*, **39**, 6011-6014, 1998.
- [36] Jenzer, G., Sueur, D., Tamas, M. Ve Baiker, A., "Partial oxidation of alcohols in supercritical carbon dioxide", *Chem. Commun.*, 2247-2248, 2000.

- [37] Jenzer, G., Mallat, T. Ve Baiker, A., "Continuous oxidation of benzyl alcohol in "supercritical" carbon dioxide" *Catalysis Letters*, **73** (1), 2001.
- [38] Nishimura, T., Onoue, T., Ohe, K., Uemura, S., Palladium (II)-catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones by molecular oxygen, *J. Org. Chem.*, **64**, 6750-6755, 1999.
- [39] Iwasawa, T., Tokunaga, M., Obora, Y., Tsuji, Y., Homogeneous palladium catalyst suppressing Pd black formation in air oxidation of alcohols, *J. Am. Chem. Soc.*, *126*, 6554-6555, 2004.
- [40] Hou, Z., Theyssen, N., Brinkmann, A., Leitner, W., Biphasic aerobic oxidation of alcohols catalyzed by poly (ethylene glycol)-stabilized palladium nanoparticles in supercritical carbon dioxide, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 1346-1349, 2005.
- [41] Steinhoff, A.B., Stahl, S.S., Ligand-modulated palladium oxidation catalysis: mechanistic insights into aerobic alcohol oxidation with the Pd (OAc)₂/Pyridine catalyst system, *Organic letters*, **4**, 4179-4181, 2002.

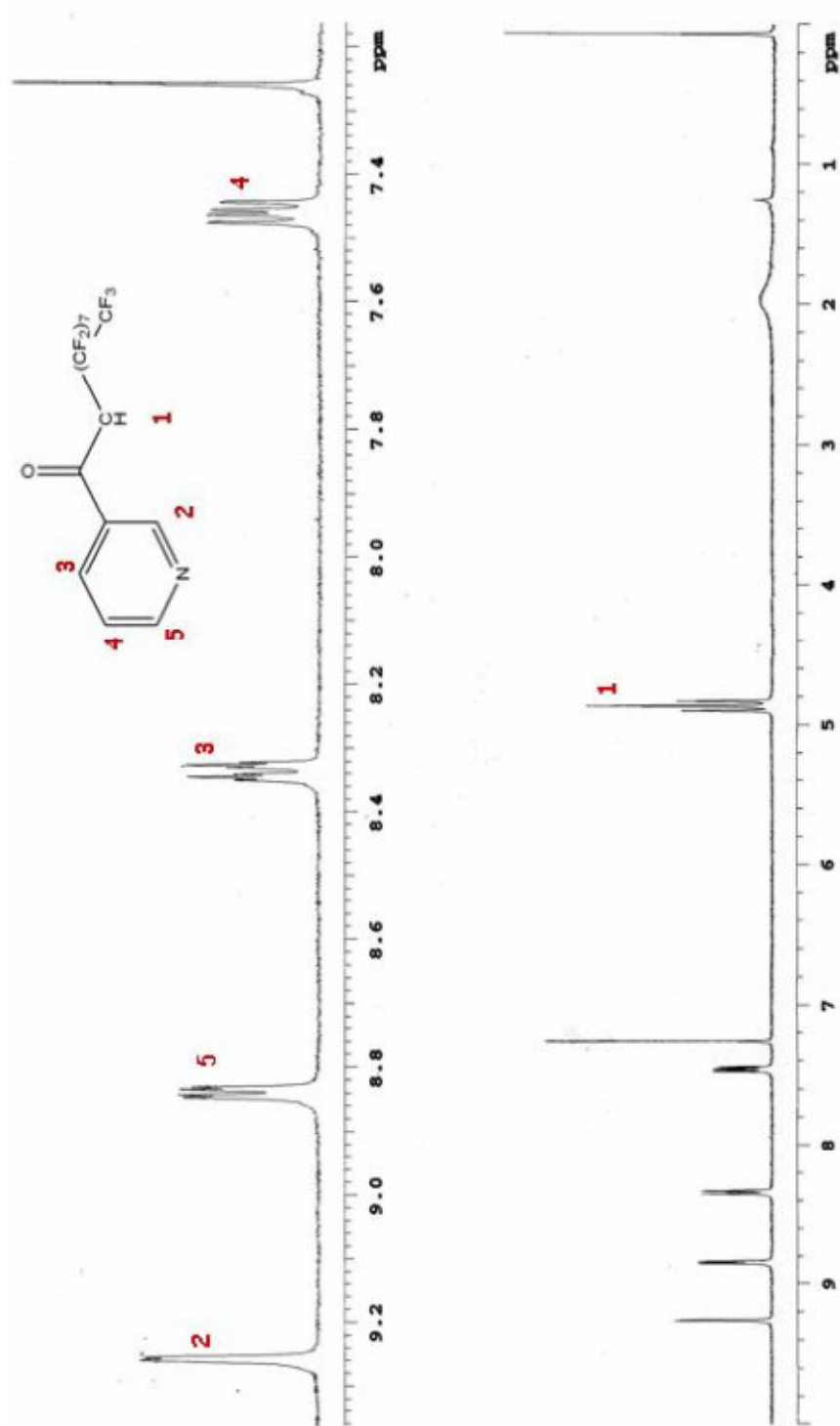
Ek-1 *o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄ (pfpf) Ligandna ait FT-IR Spektrumu



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

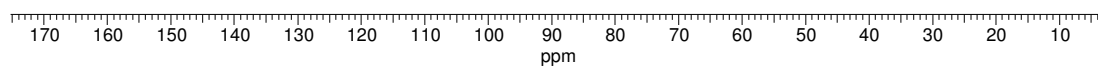
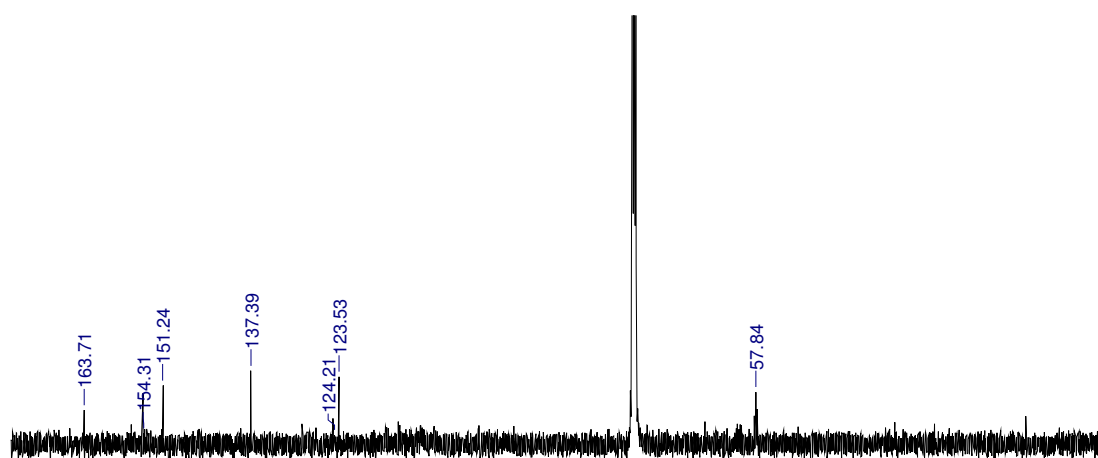


Ek-2 *o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄ (pfpy) Ligandina ait ¹H-NMR Spektrumu

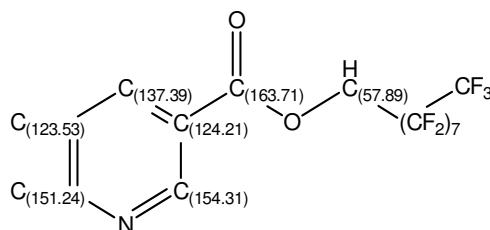


Ek-3 *o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄ (pfpy) Ligandına ait ¹³C-NMR Spektrumu

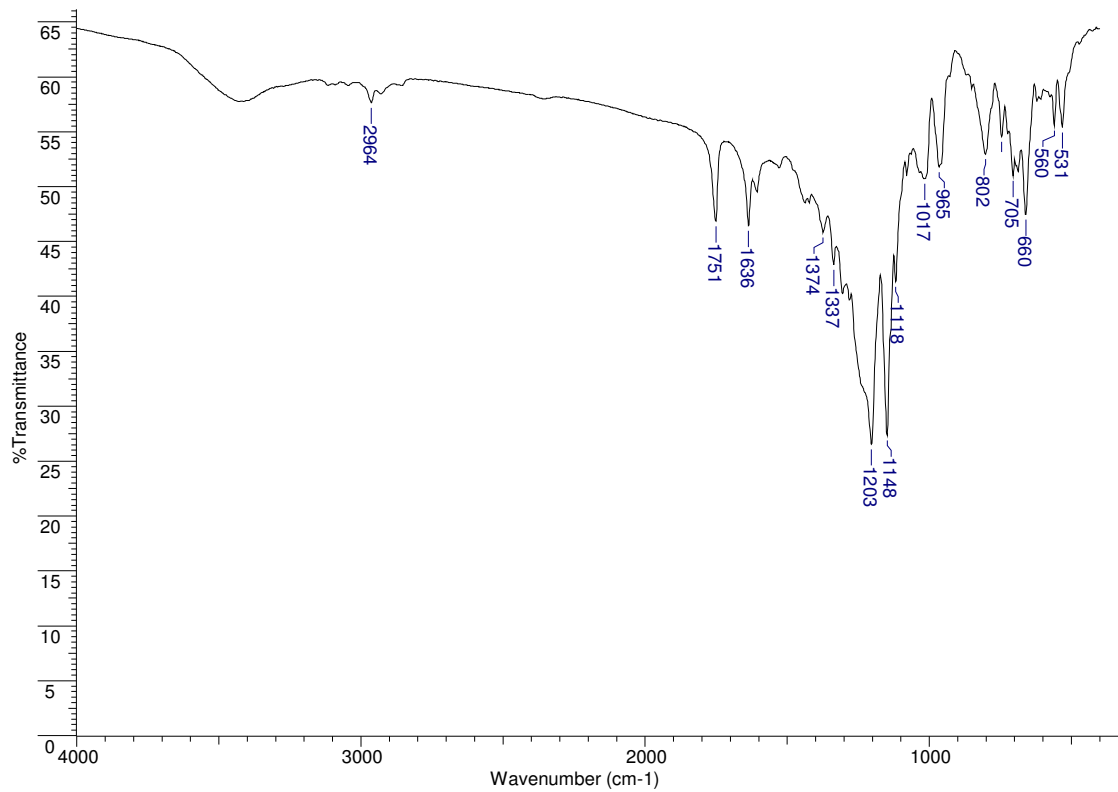
Acquisition Time (sec)	1.1010	Comment	Nic-Rf ¹³ C-NMR	Date	15 Nov 2006 03:46:37
Date Stamp	15 Nov 2006 03:46:37				
File Name	C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\FILIZ YILMAZ\DESKTOP\BIBAM NMR\7C.DX				
Frequency (MHz)	125.77	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	2048
Origin	UXNMR, Bruker Analytische Messtechnik GmbH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



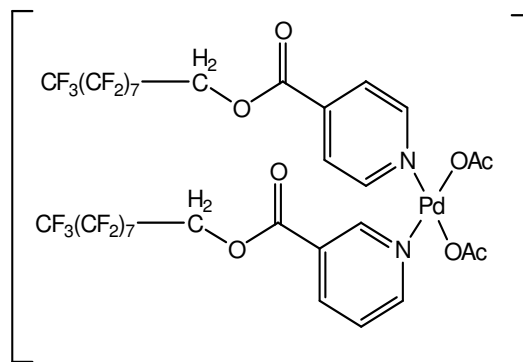
No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	57.84	7274.1	0.0052
2	123.53	15536.8	0.0067
3	124.21	15622.2	0.0009
4	137.39	17279.8	0.0074
5	151.24	19021.9	0.0059
6	154.31	19407.0	0.0011
7	163.71	20589.6	0.0034



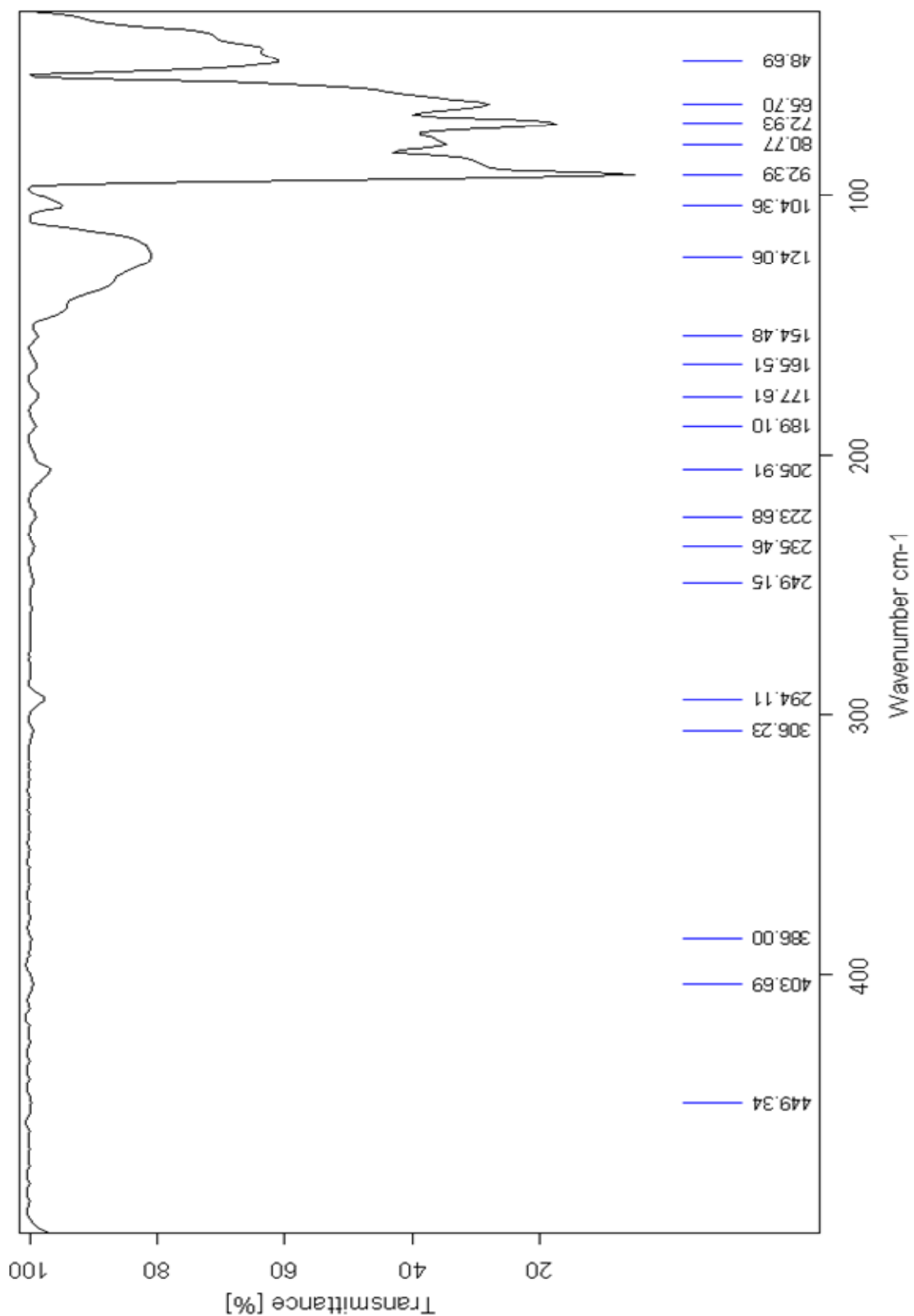
Ek-4 [Pd(*o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄)₂(OAc)₂] (pfpy-Pd) Katalizörüne Ait FT-IR Spektrumu



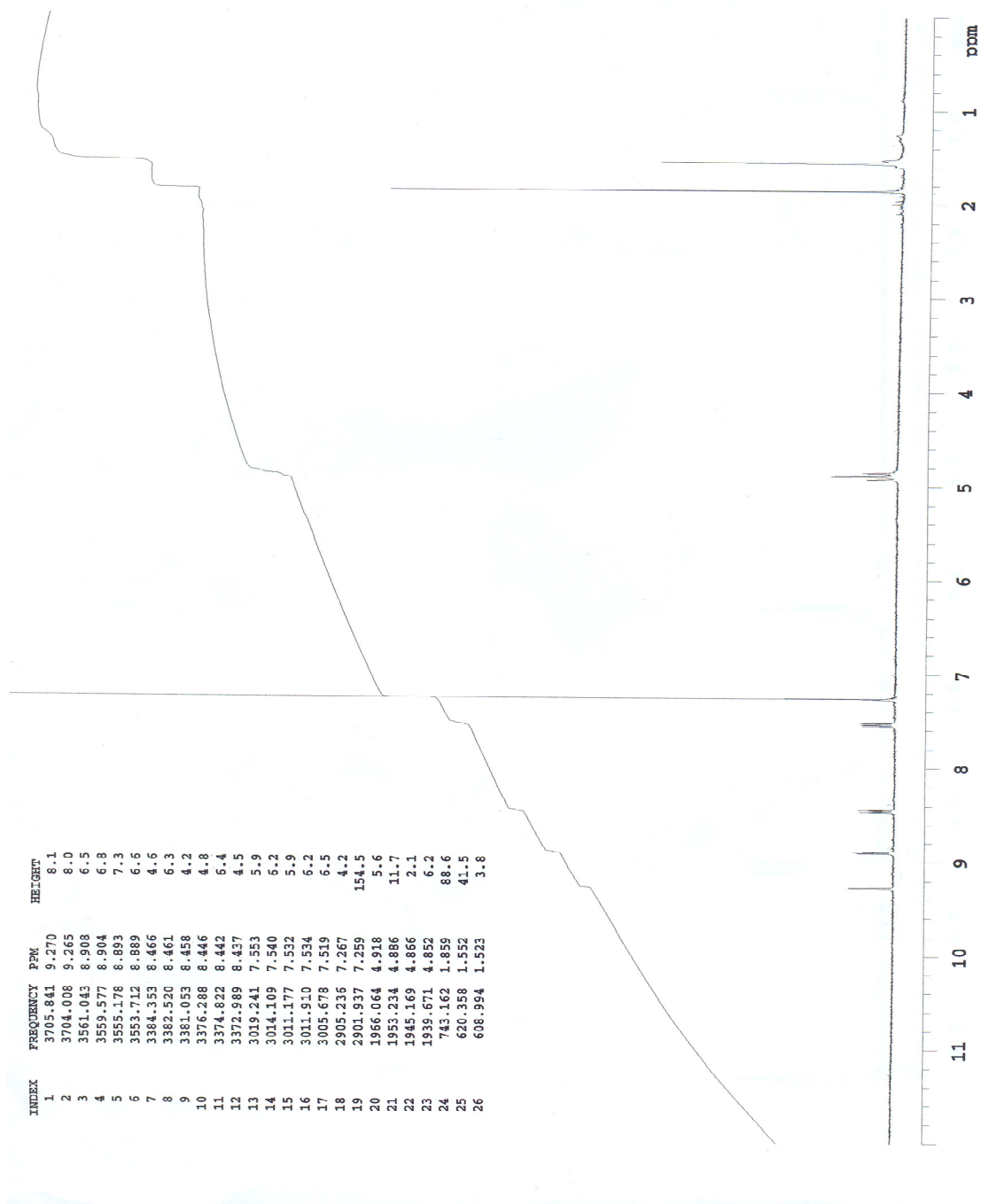
No	cm-1	%T	Intensity
1	531.00	55.375	W
2	560.00	55.555	W
3	660.00	47.456	M
4	705.00	50.958	M
5	746.00	54.523	W
6	802.00	52.944	M
7	965.00	51.798	M
8	1017.00	50.693	M
9	1118.00	41.332	S
10	1148.00	27.342	VS
11	1203.00	26.513	VS
12	1337.00	42.880	M
13	1374.00	45.804	M
14	1636.00	46.438	M
15	1751.00	46.855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



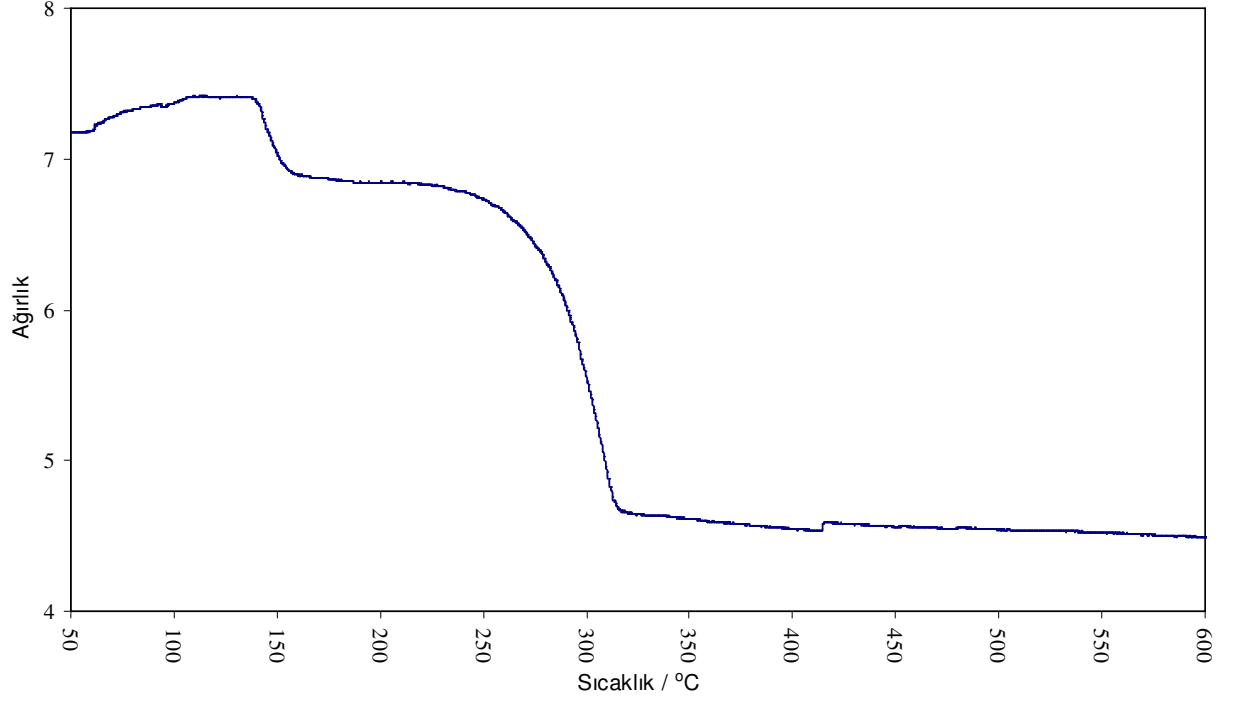
Ek-5 [Pd(*o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄)₂(OAc)₂] (pfp_y-Pd) Katalizörüne ait Far-IR Spektrumu



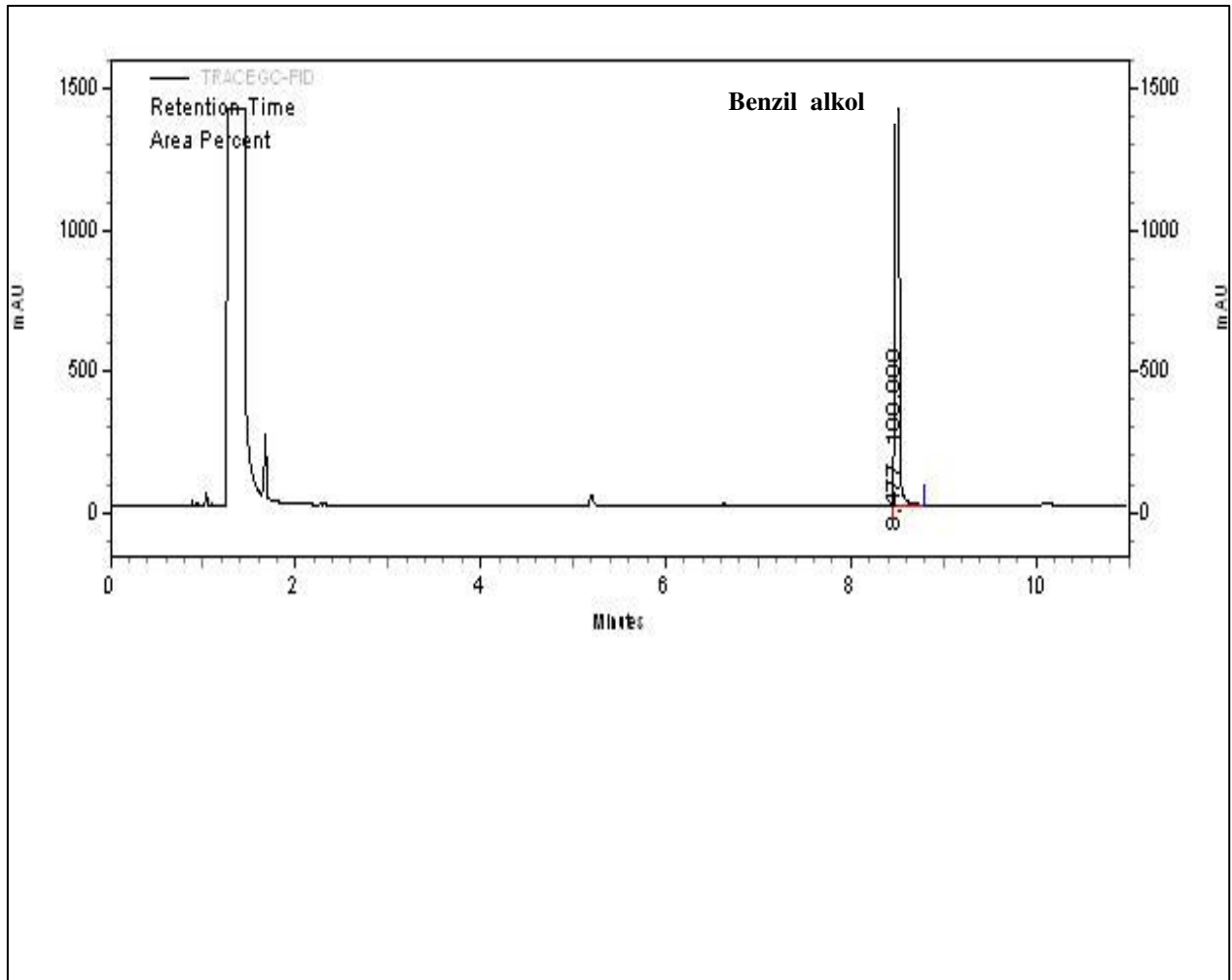
Ek-6 [Pd(*o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₅H₄)₂(OAc)₂] (pfpy-Pd) Katalizörüne ait ¹H-NMR Spektrumu



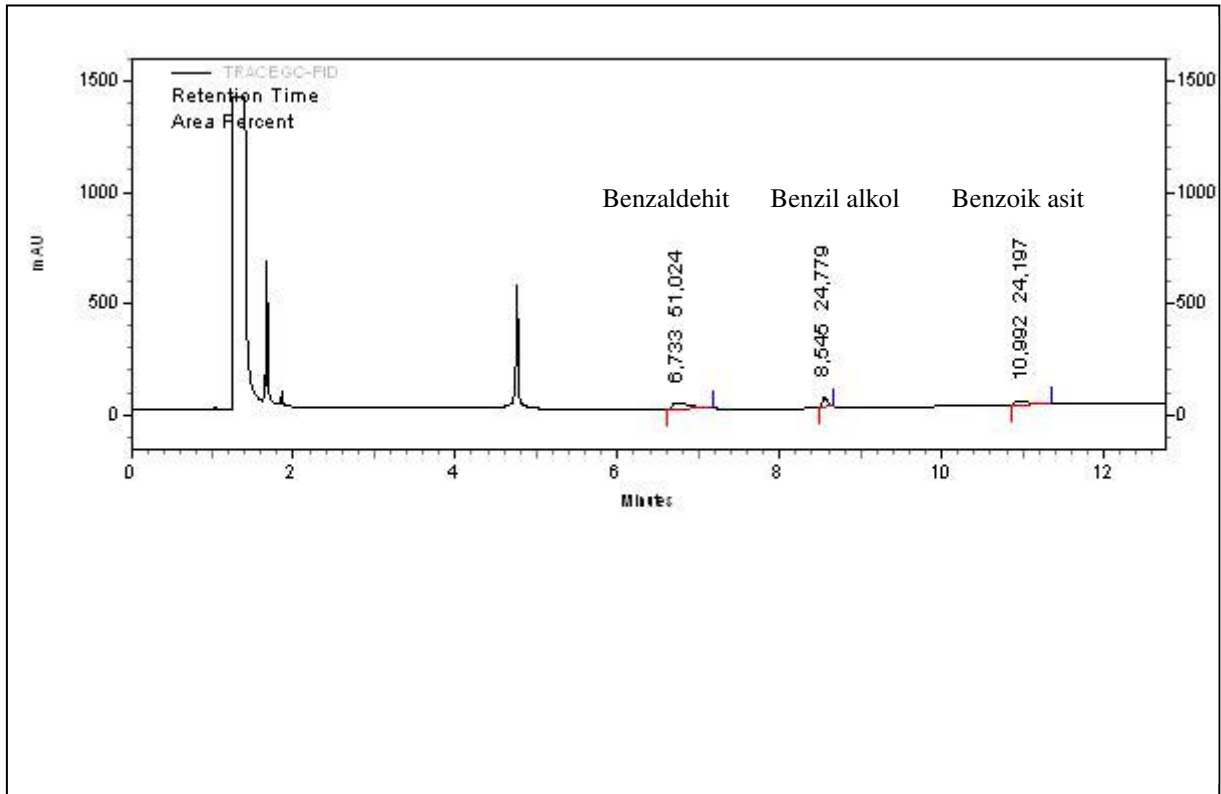
Ek-7 [Pd(*o*-COOCH₂-(CF₂)₇CF₃-NC₃H₄)₂(OAc)₂] (pfpv-Pd) Katalizörüne ait TGA Grafiği



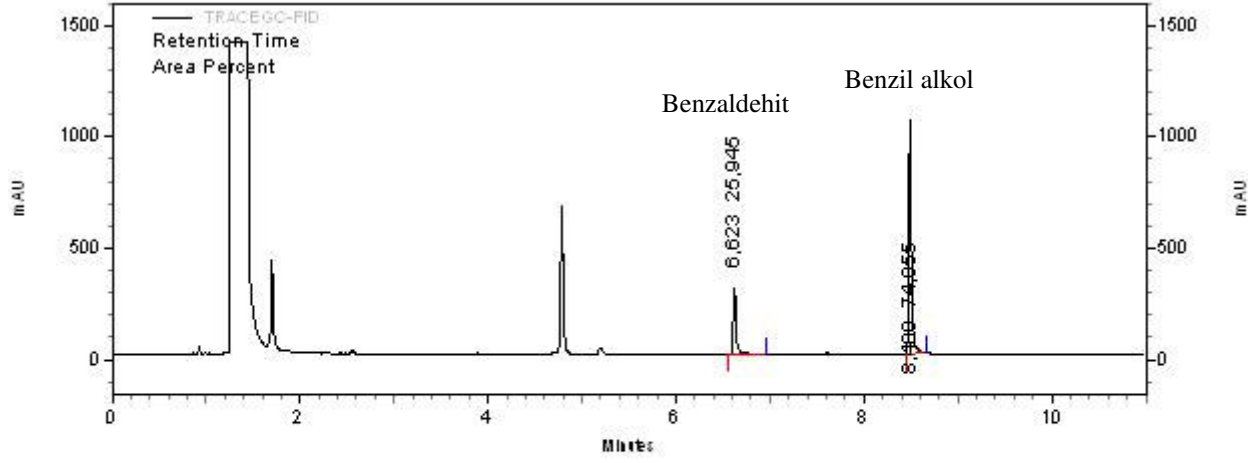
Ek-8. Benzil alkolün asetonda gaz kromatografisi spektrumu



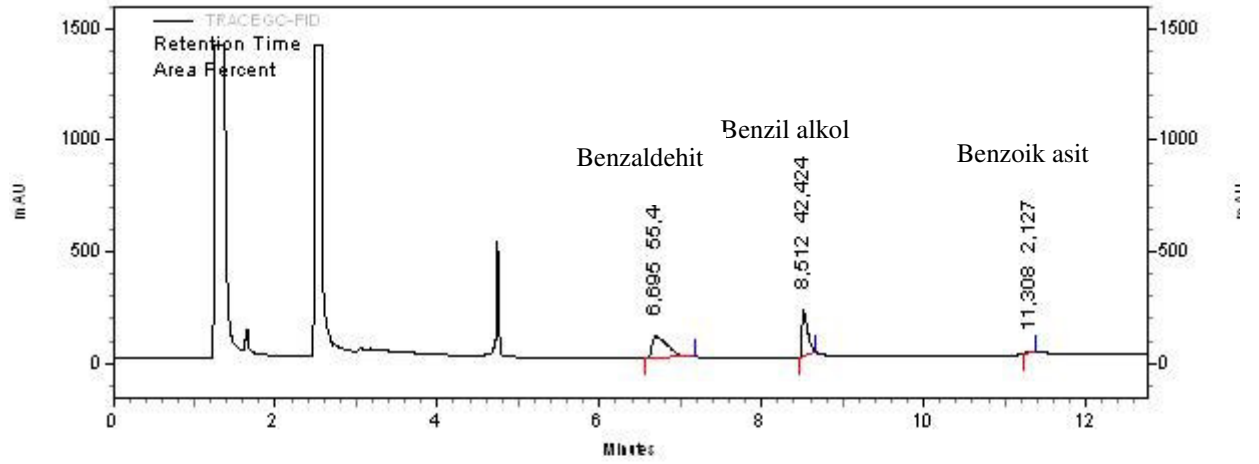
Ek-9. Benzil alkolün skCO₂'deki oksidasyonuna ait GC-spektrumu



Ek-10. Benzil alkolün skCO2'deki oksidasyonuna ait GC spektrumu



Ek-11. Benzil alkolün toluendeki oksidasyonuna ait GC spektrumu



Ek-12. Benzil alkolün toluendeki oksidasyonuna ait GC spektrumu

