

**FLORLU ALKİL GRUPLARI BAĞLANMIŞ PİROL
TÜREVLİ RODYUM VE PALADYUM
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
HİDROJENASYON TEPKİMELERİNE KARŞI
KATALİTİK ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

Mehmet KURTÇA
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Ocak 2012

**Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
(TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir. Proje no:107T693**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Mehmet Kurtça'nın "Florlu Alkil Grupları Bağlanmış Pirel Türevli Rodyum ve Paladyum Komplekslerinin Sentezi ve Hidrojenasyon Tepkimelerine Karşı Katalitik Etkisinin Araştırılması" başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 27.12.2011 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. FİLİZ YILMAZ
Üye : Yard. Doç. Dr. LEVENT HOŞGÜN

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**FLORLU ALKİL GRUPLARI BAĞLANMIŞ PİROL TÜREVLİ RODYUM
VE PALADYUM KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE HİDROJENASYON
TEPKİMELERİNE KARŞI KATALİTİK ETKİSİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Mehmet KURTÇA

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. İbrahim KANI

2012, 111 sayfa

Bu tez çalışmasında florlu alkil grupları $[(CH_2)_n(CF_2)_7CF, n=1,2]$ bağlanmış pirol türevli üç dişli ligandlar (Heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyot, (L_1), heptadekafloronil-pirol-2-karboksilat, (L_2)) ve bunların Rh(I) ve Pd(II) metalleri ile reaksiyonu sonucu $skCO_2$ 'de çözünebilen dört farklı katalizör sentezlenmiş ve FT-IR ve NMR ile yapıları aydınlatılmıştır. Sentezlenen komplekslerin farklı kimyasal çevreye sahip olefinlerin hidrojenasyon reaksiyonlarında katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Hidrojenasyon çalışmalarında substrat olarak stiren, 1-okten, siklohekzen ve sinnamaldehit seçilerek sabit sıcaklık ve H_2 basıncında aktivite çalışmaları yapılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin dört farklı substratın hidrojenasyonunda da etkin olduğu tespit edilmiştir. $skCO_2$ ortamda ve diğer organik çözücülerde yapılan çalışmalar sonucunda $skCO_2$ 'te organik çözücülere alternatif bir reaksiyon ortamı olarak olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Süperkritik Karbondioksit, Hidrojenasyon, Çok dişli ligand, Yeşil Kimya, Paladyum, Rodyum.

ABSTRACT**Master of Science Thesis****SYNTHESIS OF FLUORO ALKYL SUBSTITUTED PYRROLE BASED
RHODIUM AND PALLADIUM COMPLEXES AND INVESTIGATION OF
THEIR CATALYTIC ACTIVITIES ON HYDROGENATION
REACTIONS****Mehmet KURTÇA****Anadolu University****Graduate School of Science****Chemistry Program****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. İbrahim KANI****2012, 111 pages**

In this study, perfluoroalkyl groups $[(\text{CH}_2)_n(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3 \text{ n}=1,2]$ substituted pyrrole based tridentate ligands (Heptadecafluorodecyl-pyrrole-2-carbothioat, (L_1), heptadecafluorononyl-pyrrole-2-carboxylate, (L_2)) and their four different Rh(I) and Pd(II) complexes which are soluble in scCO_2 have been synthesized and characterized by FT-IR and NMR spectroscopy. The activity of catalysts have been studied on hydrogenation reaction of olefins have different chemical environment. In hydrogenation reactions, styren, 1-octen, cyclohexene and cinnamaldehyde have been used as substrat and studied with constant temperature and H_2 pressure. The experiments which proceed in scCO_2 and organic solvents, to showed that the scCO_2 can be an alternative media of organic solvents. The experimental results also showed that synthesized catalysts active on hydrogenation four different substrats.

Keywords: Supercritical Carbondioxide, Hydrogenation, Multidentate Ligands, Green Chemistry, Palladium, Rhodium.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının deneysel çalışmaları ve yazımı aşamasında, desteğini, ilgisini, fikirlerini, deneyimlerini esirgemeyen, bilgi ve birikimleriyle her zaman yanımda olan ve daima bana yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. İbrahim KANI'ye ve laboratuvar çalışmalarım sırasında her zaman bana yardımcı olan Sayın Yard. Doç. Dr. Filiz YILMAZ'a,

Fen Fakültesi Kimya Bölümü olanaklarından yararlanmamı sağlayan hertürlü maddi ve manevi desteği benden esirgemeyen Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Rıdvan SAY'a,

NMR analizlerini gerçekleştiren Sayın Doç Dr. Deniz HÜR ve Doç Dr. Hakan DAL'a, Far-IR analizlerini gerçekleştiren Fizik Bölümü Öğretim Elemanı Sayın Yard. Doç. Dr. Türkan AYDIN'a,

Yüksek lisans eğitimim boyunca maddi ve manevi her türlü desteğini gördüğüm ve her sıkıştığım da yanına koştüğüm hocam ve arkadaşım Arş. Gör. Hakan ÜNVER'e,

Yüksek lisans ve lisans eğitimim boyunca tanıdığım ve iyi ki tanıdığım dediğim, heranımda yanımda olan ve isimlerini buraya sığdıramayacağım tüm arkadaşlarıma ve tez yazım süresince her türlü sabrı gösteren, gerektiğinde yardımlarını esirgemeyen ev arkadaşlarıma,

Ve beni dünyaya getiren, bugünlere gelmemi sağlayan, hiçbir zaman maddi ve manevi desteklerini üzerimden çekmeyen, her zaman aldığım kararlara destek olan değerli Ailem'e.

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

Mehmet KURTÇA

Ocak,2012

İÇİNDEKİLER

	<u>sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
EKLER DİZİNİ	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Katalizör ve Kataliz.....	3
1.1.1. Heterojen kataliz.....	9
1.1.2. Homojen kataliz.....	10
1.2. Yeşil Kimya ve Yeşil Çözücü.....	14
1.3. Alternatif Reaksiyon Sistemleri.....	15
1.3.1. İki fazlı sistemler.....	16
1.3.2. İyonik sıvılar.....	18
1.3.3. Süperkritik akışkanlar.....	18
1.3.3.1. Süperkritik akışkanların kullanım alanları.....	20
1.3.3.2. Süperkritik akışkan olarak karbondioksit.....	22
1.4. Hidrojenasyon.....	25
1.4.1. Alkenlerin hidrojenasyonu.....	28
1.5. Ligandlar.....	31
1.5.1. Sert-yumuşak asit ve baz kavramı.....	32
1.5.2. Tek dişli ligandlar.....	33
1.5.3. Çok dişli ligadlar.....	33
1.6. Konuyla İlgili Yapılan Çalışmalar.....	38
1.6.1. Azot donörlü çok dişli ligandların metal kompleksleriyle yapılan çalışmalar.....	38

1.6.2.	Oksijen donörlü çok dişli ligandların metal kompleksleriyle yapılan çalışmalar.....	41
1.6.3.	Kükürt donörlü çok dişli ligandların metal kompleksleriyle yapılan çalışmalar.....	44
2.	MATERYAL VE YÖNTEM	47
2.1.	Materyal.....	47
2.1.1.	Kullanılan kimyasal maddeler ve reaktifler.....	47
2.1.2.	Kullanılan cihazlar.....	48
2.2.	Yöntem.....	50
2.2.1.	Ligand sentezi.....	50
2.2.1.1.	Heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoat, 1, ligandının sentezi.....	50
2.2.1.2.	Heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilat, 2, ligandının sentezi.....	51
2.2.2.	Komplekslerin sentezi.....	52
2.2.2.1.	Asetato-bis(heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoato) paladyum(II), (1a) kompleksinin sentezi.....	52
2.2.2.2.	Kloro-tris(heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoato) rodyum(I), (1b) kompleksinin sentezi.....	53
2.2.2.3.	Asetato-bis(heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilato) paladyum(II), (2a) kompleksinin sentezi.....	53
2.2.2.4.	Siklooktadieno-bis(heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilato) rodyum(I) , (2b) kompleksinin sentezi.....	54
2.2.3.	skCO ₂ ortamında çözünürlük testleri.....	55
2.2.4.	Katalitik deneyler.....	56
2.2.4.1.	skCO ₂ ortamında hidrojenasyon tepkimeleri.....	56
2.2.4.2.	Organik çözücü ortamında hidrojenasyon tepkimeleri.....	57
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	58
3.1.	Sentezlenen Maddelerin Karakterizasyonu.....	58
3.1.1.	Heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoat, 1,	

ligandının karakterizasyonu.....	59
3.1.2. Heptadekaflorononil pirol-2-karboksilat, 2, ligandının karakterizasyonu.....	61
3.1.3. Asetato-bis(heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoato) paladyum(II), (1a) kompleksinin karakterizasyonu.....	62
3.1.4. Kloro-tris(heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoato) rodyum(I), (1b) kompleksinin karakterizasyonu.....	63
3.1.5. Asetato-bis(heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilato) paladyum(II), (2a) kompleksinin karakterizasyonu.....	64
3.1.6. Siklooktadieno-bis(heptadekaflorononil-pirol-2- karboksilato) rodyum(I) , (2b) kompleksinin karakterizasyonu.....	65
3.2. Katalitik Çalışmalar.....	66
3.2.1. 1a katalizörü ile yapılan katalitik çalışmalar.....	67
3.2.2. 1b katalizörü ile yapılan katalitik çalışmalar.....	69
3.2.3. 2a katalizörü ile yapılan katalitik çalışmalar.....	71
3.2.4. 2b katalizörü ile yapılan katalitik çalışmalar.....	73
4. SONUÇ	76
KAYNAKLAR	84

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Katalizörlü ve katalizörsüz tepkimelere ait potansiyel enerji diyagramı.....	4
1.2. Kimyasal katalizörlerin kullanım alanları	6
1.3. Katalizörlerin sınıflandırılması.....	8
1.4. Homojen geçiş metalli katalitik endüstriyel reaksiyonlar.....	11
1.5. Sulu iki fazlı sistem.....	17
1.6. Florlu iki fazlı sistem.....	18
1.7. Süperkritik akışkanlar faz diyagramı.....	19
1.8. İki fazlı sistemden homojen tek fazlı (süperkritik) sisteme geçiş.....	20
1.9. Hidrojenasyon reaksiyonuna ait genel reaksiyon denklemi.....	25
1.10. Hidrojenasyon reaksiyon mekanizması.....	27
1.11. Bazı alken hidrojenasyon reaksiyonları.....	29
1.12. Wilkinson katalizörü ile alken hidrojenasyon döngüsü.....	30
1.13. Bazı ambident ligantlar ve merkez atoma bağlanma şekilleri.....	31
1.14. Amino asit glisin ligandının metal iyonuna bağlanma durumları.....	33
1.15. 1,2-diaminoetan ligandının Ni(II) metali ile kompleks oluşumu.....	34
1.16. Hem yapısı.....	34
1.17. EDTA ⁴⁻ ve [Cu(EDTA)] ²⁻ iyonlarının yapısı.....	35
1.18. Bazı çok dişli ligant örnekleri.....	36
1.19. Çok dişli ligandların metallerle yaptığı etkileşim.....	37
1.20. Perflorlu alkillenmiş piridin ligandı.....	38
1.21. Pd(II) bis (karben) kompleksinin sentezi.....	39
1.22. Piro 2-karboksaldehit içeren dört dişli ligandların genel yapısı.....	39
1.23. N-piridin-2-il-N'-piridin-2-ilmetilen-hidrazin ve N,N-dimetil-N'-piridin-2-ilmetilen-etan, 1,2-diamin ligandları.....	40
1.24. PNO donör atom içeren üç dişli hidrazonik çeşitli ligandların paladyum(II) kompleksinin genel yapısı.....	41
1.25. PNO donör atomlu ligandın ve Pd(PNO)Y kompleksinin genel yapısı.....	42
1.26. Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonları.....	43

1.27. Perflorobis(diketonato)-Pd(II) katalizörü.....	43
1.28. Wacker oksidasyonuna ait genel reaksiyon şeması.....	43
1.29. Ferrosenil sülfid ve selenyum içeren hetero iki dişli ligandların komplekslerinin genel yapısı.....	44
1.30. N,O,S ve N,O,P türü schiff bazı ligandları.....	45
1.31. Silika destekli [Pd(L ² -H)Cl] kompleksi.....	45
1.32. Aromatik halojenirler ve bütül akrilatın Heck Coupling reaksiyonu.....	45
1.33. L ₁ ve L ₂ ligandlarının ve bunların Pd(II) komplekslerinin sentezi.....	46
2.1. Heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoat, (1) , ligantının sentezi.....	51
2.2. Heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilat, (2) , ligantının sentezi.....	52
2.3. Asetato-bis(heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoato)paladyum(II), (1a) , kompleksinin sentezi.....	52
2.4. Kloro-tris(heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoato)rodyum(I), (1b) , kompleksinin sentezi.....	53
2.5. Asetato-bis(heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilato)paladyum(II), (2a) , kompleksinin sentezi.....	54
2.6. Kloro-siklooktadieno-bis(heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilato) rodyum(I), (2b) , kompleksinin sentezi.....	54
2.7. Çözünürlük testleri için kullanılan yüksek basınç reaktör sistemi.....	55
2.8. Yüksek basınç reaktör sistemi.....	56
2.9. Organik çözücü ortamında katalitik tepkimelerin yapıldığı cam reaktör.....	57
3.1. Stiren hidrojenasyon reaksiyonu.....	66
3.2. Siklohekzen hidrojenasyon reaksiyonu.....	66
3.3. 1-okten hidrojenasyon reaksiyonu.....	67
3.4. Sinnamaldehit hidrojenasyon reaksiyonu.....	67
3.5. skCO ₂ ortamında farklı tür olefinlerin hidrojenasyonuna 1a katalizörünün etkisine ait eğri.....	69
3.6. skCO ₂ ortamında farklı tür olefinlerin hidrojenasyonuna 1b katalizörünün etkisine ait eğri.....	71
3.7. skCO ₂ ortamında farklı tür olefinlerin hidrojenasyonuna 2a katalizörünün etkisine ait eğri.....	73

3.8. skCO ₂ ortamında farklı tür olefinlerin hidrojenasyonuna 2b katalizörünün etkisine ait eğri.....	75
4.1. Stiren hidrojenasyonunda komplekslerin farklı çözücülerdeki katalitik çalışma sonuçları.....	79
4.2. Siklohekzen hidrojenasyonunda komplekslerin farklı çözücülerdeki katalitik çalışma sonuçları.....	79
4.3. 1-okten hidrojenasyonunda komplekslerin farklı çözücülerdeki katalitik çalışma sonuçları.....	80
4.4. Sinamaldehit hidrojenasyonunda komplekslerin skCO ₂ ortamında katalitik çalışma sonuçları.....	80
4.5. 1a katalizörünün farklı substratların hidrojenasyonundaki katalitik çalışma sonuçları.....	82
4.6. 1b katalizörünün farklı substratların hidrojenasyonundaki katalitik çalışma sonuçları.....	82
4.7. 2a katalizörünün farklı substratların hidrojenasyonundaki katalitik çalışma sonuçları.....	83
4.8. 2b katalizörünün farklı substratların hidrojenasyonundaki katalitik çalışma sonuçları.....	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1 Bazı homojen katalitik tepkimeler.....	12
1.2. Homojen ve heterojen katalizin kıyaslanması.....	14
1.3. Gaz, süperkritik akışkan ve sıvıların fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması.....	19
1.4. Süperkritik karbondioksit ortamında yapılan tepkimelerin bazıları.....	23
1.5. Süperkritik karbondioksitin avantajları.....	24
2.1. Stiren hidrojenasyonu analizleri için kullanılan GC sıcaklık programı.....	48
2.2. 1-okten hidrojenasyonu analizleri için kullanılan GC sıcaklık programı.....	48
2.3. Sımmaldehyt hidrojenasyonu analizleri için kullanılan GC sıcaklık programı.....	49
2.4. Siklohekzen hidrojenasyonu analizleri için kullanılan GC sıcaklık programı.....	49
3.1. Sentezlenen ligant ve kompleks bileşikler.....	58
3.2. L ₁ ligandına ait karakterizasyon verileri.....	60
3.3. L ₂ ligandına ait karakterizasyon verileri.....	61
3.4. 1a kompleksine ait Far IR ve FT-IR verileri.....	62
3.5. 1b kompleksine ait FT-IR ve Far-IR verileri.....	63
3.6. 2a kompleksine ait FT-IR ve Far-IR verileri.....	64
3.7. 2b kompleksine ait FT-IR ve Far-IR verileri.....	65
3.8. 1a katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları.....	68
3.9. 1b katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları.....	70
3.10. 2a katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları.....	72
3.11. 2b katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları.....	74

EKLER DİZİNİ

Ek-1. Heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoat (L ₁) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	91
Ek-2. Heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoat (L ₁) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.....	92
Ek-3. Heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoat (L ₁) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu.....	93
Ek-4. Heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilat,(L ₂) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	94
Ek-5. Heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilat,(L ₂) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.....	95
Ek-6. Heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilat,(L ₂) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu.....	96
Ek-7. Asetato-bis(heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoato) paladyum(II), (1a) kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	97
Ek-8. Asetato-bis(heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoato) paladyum(II), (1a) kompleksine ait Far-IR spektrumu.....	98
Ek-9. Asetato-bis(heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoato) paladyum(II), (1a) kompleksine kütle spektrumu.....	99
Ek-10. Kloro-tris(heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoato) rodyum(I), (1b) kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	100
Ek-11. Kloro-tris(heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoato) rodyum(I), (1b) kompleksine ait Far-IR spektrumu.....	101
Ek-12. Kloro-tris(heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoato) rodyum(I), (1b) kompleksine ait kütle spektrumu.....	102
Ek-13. Asetato-bis(heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilato) paladyum(II), (2a) kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	103
Ek-14. Asetato-bis(heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilato) paladyum(II), (2a) kompleksine ait Far-IR spektrumu.....	104
Ek-15. Asetato-bis(heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilato) paladyum(II), (2a) kompleksine ait kütle spektrumu.....	105

Ek-16. Siklooktadieno-bis(heptadekaflorononil-pirol-2- karboksilato) rodyum(I) , (2b) kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	106
Ek-17. Siklooktadieno-bis(heptadekaflorononil-pirol-2- karboksilato) rodyum(I) , (2b) kompleksine ait Far-IR spektrumu.....	107
Ek-18. Siklooktadieno-bis(heptadekaflorononil-pirol-2- karboksilato) rodyum(I) , (2b) kompleksine ait kütle spektrumu.....	108
Ek-19. Stiren hidrojenasyonuna ait GC kromatogramı.....	109
Ek-20. Siklohekzen hidrojenasyonuna iat GC kromatogramı.....	110
Ek-21. 1-okten hidrojenasyonuna ait GC kromatogramı.....	111

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

sk	: Süperkritik
skCO ₂	: Süperkritik karbondioksit
Subs.	: Substrat
Kat.	: Katalizör
T _k	: Kritik sıcaklık
P _k	: Kritik basınç
GC	: Gaz kromatografisi
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektrometre
Far-IR	: Uzak Bölge Infrared Spektrometre
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans Spektrometre
ΔG	: Gibbs serbest enerji
TON	: Çevrim sayısı
TOF	: Çevrim frekansı
FID	: Alev iyonlaştırıcı dedektör

1. GİRİŞ

Yirminci yüzyılın ikinci yarısında organik ve anorganik dallarının bir araya gelmesiyle ortaya çıkan organometalik kimya, en az bir karbon-metal bağı içeren bileşiklerin kimyası olarak tanımlanmaktadır. Organometalik bileşiklerdeki organik kısım, basit moleküllerden çok daha karmaşık ve büyük moleküllere kadar geniş bir değişim aralığına sahiptir. Günümüzde organik bileşiklerin sayısının milyonlar mertebesinde olduğu tahmin edilmektedir. Metalin değiştirilebileceği de dikkate alınır, olası organometalik bileşiklerin sayısını tahmin etmek zordur [1].

Yeni bir bilim dalı olarak binen organometalik kimyada büyük gelişmeler 20. yüzyılın üçüncü çeyreğinde Amerika, İngiltere ve Almanya'da gerçekleşmiştir. Ancak; bu bilim dalının asıl doğuşu 1760 yılında Fransa'da olmuştur. İlk organometalik bileşiği 1760 yılında Fransız kimyacı L.C. Codet, arsenat tuzlarından görünmeyen mürekkep geliştirmeye çalışırken sentezlemiştir. Codet çalışmalarının sonunda kötü kokulu bir sıvı elde etmiş ve daha sonra bu sıvının $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ formülündeki eski Yunanca' da kötü kokulu anlamına gelen dikokodil isimli bileşik olduğu anlaşılmıştır. Bu bileşikte, arsenik ve karbon atomları değerlik elektronlarını ortaklaşa kullanarak σ bağı oluşturmuşlardır. 1850'lerin ortalarında Alman kimyacı E. Franklin'in sentezlediği $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ve $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ gibi metal-alkil kompleksler, tarihsel açıdan organometalik kimyanın ikinci sırasında yer alır. Daha sonraki yıllarda benzer organometalik bileşikler sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Ayrıca sentezlenen bu bileşiklerin kullanım alanları konusunda araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Özellikle organik bileşiklerin sentezinde, günümüzde yaygın olarak kullanılan Grignard bileşikleri (alkil magnezyum halojenürler, R-Mg-X) gibi alkil metaller geniş ölçüde kullanım alanı bulmuştur [2].

Organometalik kimya, 1970'lerin sonuna kadar temel araştırmaların yapıldığı bir alan iken gün geçtikçe çalışmaların arttığı bir alan haline gelmiştir. NMR (nükleer manyetik rezonans) spektroskopisi ve X-ışınları kırınımı gibi yeni yöntemlerin ortaya çıkmasıyla birlikte, sentezlenen yeni organometalik bileşiklerin yapılarının aydınlatılması kolaylaşmış ve bu alanda daha hızlı ilerleme

kaydedilmiştir. 1970'lerin sonlarına doğru organometalik bileşikler çok değişik özelliklere sahip yeni malzemeler sentezlenmesinde kullanılmaya başlanmıştır. Gerek organik sentezlerde gerekse olefinlerin ve alkollerin hidrojenlenme, oksitlenme, izomerleşme, polimerleşme gibi tepkimelerinde homojen ve heterojen katalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

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. Bir yandan biyolojik sistemlerdeki katalitik olayların anlaşılması için çok geniş kapsamlı araştırmalar yürütülürken, diğer yandan da bu tür katalitik tepkimeleri model olarak kullanarak endüstriyel çapta üretimin yapılabilirliği üzerinde çalışmalar sürmektedir.

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

Günümüzde endüstride hidrojenasyon tepkimeleri oldukça sık kullanılan yöntemlerdendir. Bu tepkimeleri düşük sıcaklıkta, kısa sürede ve yüksek verimle gerçekleştirebilmek için katalizörler kullanılır. Organometalik bileşikler de bu tepkimelerde katalizör olarak kullanılan bileşiklerin başında gelmektedir. Ayrıca endüstride yapılan çalışmanın çevreye zarar vermemesi de büyük önem taşımaktadır. Bunun için çeşitli yöntemler geliştirilmektedir. Bunlardan biri alternatif çevre dostu çözücü seçimidir.

Bu çalışmanın temel amacı endüstride sıkça kullanılan hidrojenasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanılacak kompleks bileşikler sentezlemektir. Bunun yanında bir diğer amaç ise çalışmaların çevreye zarar vermeyen $skCO_2$ içerisinde gerçekleşmesini sağlamak ve bu bağlamda $skCO_2$ ' de çözünen kompleksler sentezlemektir. Bu amaç doğrultusunda ilk önce $skCO_2$ ortamında çözünebilecek ligandlar sentezlenmiştir. Bunun için azot donör atomu içeren pirol halkası seçilmiş ve $skCO_2$ ' de çözünebileceği için iki farklı florlu alkil

grubuyla modifiye edilmiştir. Böylece birden fazla donör atom içeren iki farklı ligand elde edilmiştir. Metal olarak hidrojenasyon tepkimelerinde aktif olan Pd(II) ve Rh(I) metalleri seçilmiş ve sentezlenen ligandlar bu metallere bağlanarak $skCO_2$ ortamında çözünebilen, olefinlerin hidrojenasyonunda aktif dört farklı katalizör sentezlenmiştir.

1.1. Katalizör ve Kataliz

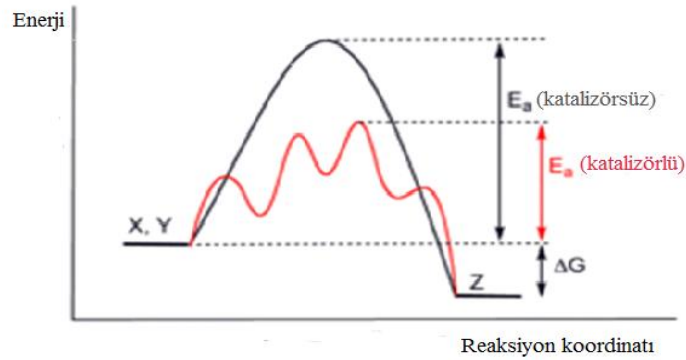
Organometalik bileşiklerin önemi, onların birçok organik ve anorganik maddelerin sentezinde katalizör olarak kullanılabilmesinden ileri gelir. Bugün sanayide birçok anorganik veya organik madde, homojen katalitik tepkimeyle sentezlenmektedir. Para-ksilenden paraftalik asitin sentezinde mangan bileşiklerinin homojen katalizör olarak kullanılmasını örnek olarak verebiliriz [3].

Katalizör ilk olarak yaklaşık 150 yıl kadar önce İsveçli kimyacı Jans Jakob Berzelious tarafından kullanılmıştır. Berzelious “maya” denilen belirli türlerin küçük miktarlarıyla etkileşen maddelerdeki değişimi fark ederek katalizlemeyi keşfetmiştir. Katalizörün reaksiyona giren maddelerin bağlarını çözecek şekilde tesir ettiğini ve böylece reaksiyonun hızlı bir şekilde meydana gelmesine yardım ettiğini kabul etmiştir. Daha sonra 1895 yılında Ostwald, bizim bugün de kullandığımız tanımı ortaya atmıştır: Katalizör, herhangi bir değişikliğe uğramadan bir kimyasal reaksiyonun hızını değiştiren maddedir. Bu tanıma göre Ostwald, bir katalizörün aynı zamanda reaksiyon hızını yavaşlatabileceğini de öne sürmüştür [4].

Gerçekleşmesi termodinamik olarak mümkün olan bir kimyasal tepkimenin genel olarak hızlandırılması işlemine kataliz, bu işlemde kullanılan maddelere de katalizör adı verilir [5].

Katalizör, bir kimyasal tepkimeye katılıp tepkimenin hızını değiştirdiği halde, kendisi tepkime sonunda değişmeden kalan madde olarak tanımlanır. Katalizör, termodinamik olarak kendiliğinden yürümeyen bir tepkimeyi yürür hale getirmez. İstemli olarak gerçekleşen bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek onun daha hızlı yürümesini sağlar.

Katalizörler kimyasal tepkimeleri bir başka yoldan yürüterek hızlandırır. Katalizle, tepkimenin izlediği yol değiştiğinden katalizlenmiş bir tepkimenin mekanizması katalizlenmemiş tepkimenin mekanizmasından farklı olur. Katalizlenmiş tepkimelerde izlenen yolun aktivasyon enerjisi, katalizlenmemiş tepkimelerde izlenen yolun aktivasyon enerjisine göre küçük olduğundan tepkime daha hızlı gerçekleşir (Şekil 1.1) [6].



Şekil 1.1. Katalizörlü ve katalizörsüz tepkimelere ait potansiyel enerji diyagramı

Katalizör ile tepkimeye giren maddeler arasındaki etkileşim incelenirse, tepkimenin aktivasyon enerjisinin katalizör kullanımıyla nasıl düştüğü anlaşılabilir. Deneysel gözlemler sonucunda, katalitik tepkimelerde tepkimeye giren maddelerin katalizör olarak kullanılan bileşikteki metale koordine olduğu bulunmuştur. Tepkimeye giren maddelerle metal arasındaki bu bağlar incelendiğinde ligant olarak bağlanan maddedeki bağların nasıl etkilendiği rahatlıkla görülmektedir [7].

Katalizörlü yolda çok sayıda basamak bulunur, bu ara basamaklarda tepkimeye giren maddeler ile katalizör arasında çeşitli şekillerde etkileşimler gerçekleşir. Katalizörün substrata (tepkimeye giren madde) bağlanma gücü orta kuvvette olmalıdır. Eğer substrata çok güçlü bağlanırsa oluşan ara ürün kararlı olur ve substratın yapısını değiştirir. Katalizörle substrat arasındaki etkileşim zayıf olduğunda ise katalitik aktivite gösteremez [8].

Katalitik reaksiyonun hangi mekanizma üzerinden gerçekleştiğinin tespiti, günümüzde bu alanda en çok araştırılan konuların başında gelmektedir. Bu konuda önerilen mekanizmalar genel olarak 5 sınıfta toplanmaktadır.

i. Ligant koordinasyonu ve ayrılması: Koordinasyon boşluğu olan komplekslerde gözlemlenen bir mekanizma çeşididir. 16 elektronlu kompleksler koordinasyon bakımından doymamıştır ve bu sayede substratı kolaylıkla bağlayarak ürünlere dönüşmesini sağlarlar.

ii. Araya katılma ve eliminasyon: Araya katılma koordinasyon bileşiğindeki doymamış ligantlara alkil ya da hidrür ligantlarının göçü sonucu oluşan bir mekanizma türüdür. Eliminasyon ise araya katılma olayının tam tersidir. Bu mekanizmalar düşük koordinasyon sayısına sahip merkez atomu içeren bileşiklerde gözlenir. Eliminasyonda merkez atom en yakın komşu karbon atomundaki hidrojeni kendisine bağlar. β -hidrojen eliminasyonu en sık rastlanan eliminasyon türlerinden biridir.

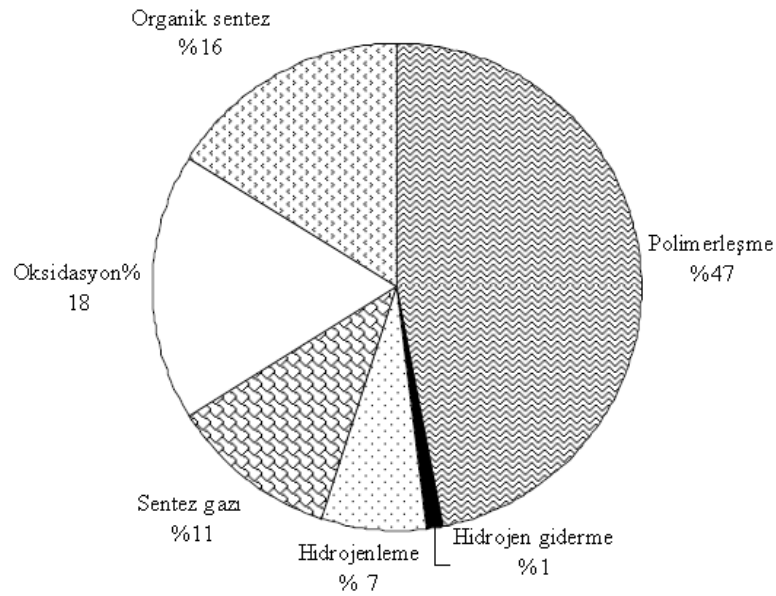
iii. Koordine ligantlara nükleofilik saldırı: Karbonil (CO) ve alken gibi ligandlar yükseltgenme basamağı pozitif olan merkez atoma koordine olduğunda nükleofilik saldırılara karşı etkin hale gelirler. Saldıran nükleofil çift bağın kırılmasına neden olur ve merkez atomun yükseltgenme basamağı azalır.

iv. Yükseltgenme ve indirgenme: Bu mekanizma elektron transferi ile organik bileşiklerin yükseltgenmesi ve katalizör yapısındaki metal merkezinin indirgenmesi üzerine dayanır. Elektron transferi tek elektron (Mn^{3+}/Mn^{2+}) veya bazı durumlarda iki elektron (Pd^{2+}/Pd) transferi şeklinde olabilmektedir.

v. Yükseltgen katılma ve indirgen ayrılma: RX şeklinde bir molekül bir komplekse katıldığı sırada R-X bağı kopar ve R^+ (Alkil) ve X^- (F^- , Cl^- vb.) iyonlarının her biri merkez atoma koordine olur. Genellikle yükseltgen katılmayı takip eden basamağın ardından indirgen ayrılma gerçekleşir [9].

Katalizör endüstriyel araştırmalarda, proses seçiminde, tesis tasarımında ve tesis işletiminde önemli bir faktördür. Kimya sanayinin başarısı önemli derecede katalizör teknolojisine dayanır [10].

Şekil 1.2.' de kimyasal katalizörlerin kullanım alanlarının yüzde değerleri şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.2. Kimyasal katalizörlerin kullanım alanları [11].

Üretimde verimlilik ve tasarruf açısından, katalizörler kimya sanayinin vazgeçilmez endüstriyel maddeleri olarak yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Katalizörler hammaddenin korunması ve safsızlıkların azaltılmasıyla yüksek seçicilik ve yüksek verimlilik elde edilmesini sağlarlar. Kimyasal reaksiyonların hammadde ve enerji gereksinimlerini azaltırlar [10].

Her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez. Bir katalizörün bir tepkime için uygun olup olmadığı ancak deneysel yollarla bulunabilir. Katalizörler, aynı maddeden yola çıkıldığında, termodinamik olarak yürümesi mümkün iki tepkimeden yalnızca birini katalizleyebilmektedirler. Ayrıca katalizörün tepkimeyi hızlandırma ölçüsü de katalizör seçimi için önemli bir unsurdur [4]. Bir tepkime için uygun katalizör seçiminde, katalizörün aktivite, seçicilik, kararlılık gibi özelliklerine bakılarak karar verilir.

(a) **Aktivite:** Bir katalizörün bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne katalizörün aktivitesi denilmektedir [4]. Başka bir deyişle katalizör aktivitesi, tepkime ürün miktarının reaksiyonda kullanılan katalizör miktarına oranı olarak da düşünülebilir [12].

Katalizörler, moleküler düzeyde bakıldığı zaman kimyasal reaksiyonlardaki katalitik döngü sürecinde çeşitli ara formlarda bulunabilirler. Aktif bir katalizör bu döngü aşamalarını defalarca geçebilir ve kimyasal reaksiyondan değişmeden çıkabilir. Katalizörlerin katalitik aktivitesini belirtmek için katalitik döngü sayısı (TON) ve katalitik döngü frekansı (TOF) denilen iki terim kullanılmaktadır. Bunlardan TON; katalizörün bir molünün oluşturduğu ürün veya ürünlerin toplam mol sayısı, TOF ise ; birim zamanda katalizörün bir molünün oluşturduğu ürün veya ürünün mol sayısı olarak tanımlanmaktadır.

TON= Oluşan ürünün mol sayısı/ Katalizörün mol sayısı

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

Bu bilgilere göre, bir katalizörün bir molünün birim zamanda dönüştürdüğü ürünün mol sayısı ne kadar fazlaysa, o katalizör kullanıldığı kimyasal tepkime için o kadar aktif demektir [4].

(b) Seçicilik: Bir kimyasal tepkime süresince substratın ne kadarının asıl ürüne, ne kadarının yan ürüne dönüştüğü kütle oranlarına bakılarak kolaylıkla belirlenebilir. Reaksiyon seçiciliği, bir kimyasal tepkimede substrattan elde edilen toplam ürün miktarındaki asıl ürün oranı olarak tanımlanabilir. Bir katalizör için seçicilik bir kimyasal tepkime için aranan ürünü çok yüksek, yan ürünleri ise en düşük düzeyde vermesidir. Genellikle bir kimyasal tepkimede dönüşüm çok düşükse, ancak o zaman % 100' e yakın bir seçicilik elde edilebilir. Bu yüzden kimyasal reaksiyonlarda yüksek seçicilik için daha çok % 100'den düşük dönüşümler tercih edilir. Bu tür reaksiyonlarda substratın dönüşmeyen kısmı aynen kalır. Böylece substratın istenmeyen bir ürüne dönüşmesi ve substrat kaybı önlenmiş olur.

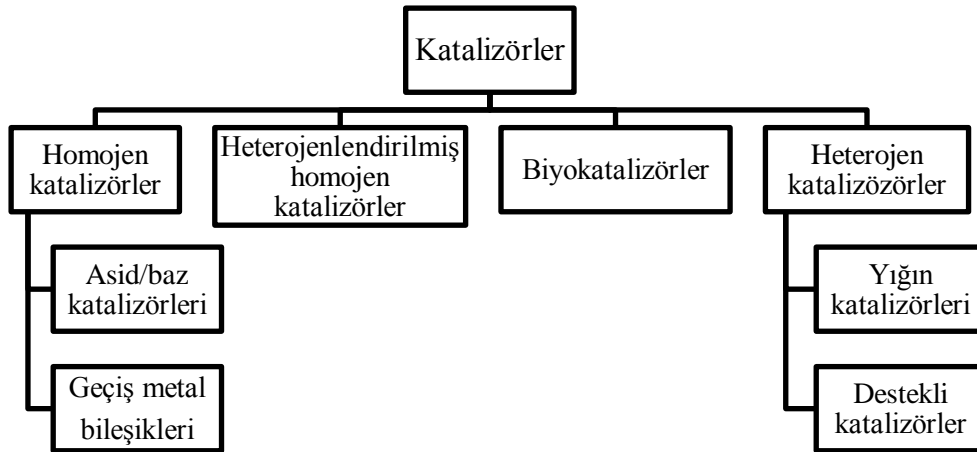
(c) Kararlılık: Katalizörlerin, değiştirilmeye ihtiyaç duyulmadan önce, kullanım süreleri boyunca aktivitelerini ve seçiciliklerini kaybetmeleri normaldir. Fakat kimyasal reaksiyonlarda, işlemlerin belirli bölümleri, katalizörlerin

zamanından önce zarar görmesine ve değiştirilmesine neden olabilir. Bu olay şu durumlarda ortaya çıkabilir:

- Katalizör fazla ısıtıldığında ve yüzey alanı azaldığında,
- Yüksek çalışma sıcaklığında, uçucu bileşen kaybolduğunda,
- Substrat içerisindeki safsızlıklar katalizörü etkisiz hale getirdiğinde,
- Katalizör fazla ısıtıldığında ve aktif bölgeler birleştiğinde.

Katalizörün seçiciliği ve aktivitesi yukarıda sayılan nedenlerden dolayı azalmakta ve ömrü kısalmaktadır. Katalizörün seçiciliğinde ve aktifliğindeki kayıplar da katalizörün kararlılığını etkiler. Katalizör üzerinde bazı değiştirme işlemleri yapılarak katalizörü daha kararlı hale getirmek ve etkisiz hale gelmesini önlemek mümkündür [12].

Katalizörler gaz, sıvı veya katı halde olabilirler. Çoğu endüstriyel katalizör sıvı veya katı haldedir [11]. Geçiş metallerinin çoğu ve bazı iyonların yanında, moleküller ve iyonik yapıdaki bazı kimyasal bileşikler de katalizör olarak kullanılmaktadır. Örneğin, nişastanın şekere dönüşümü H^+ iyonları, hidrojen peroksitin parçalanması Fe^{+3} iyonları, kükürt dioksitin yükseltgenmesi NO_2 molekülleri, etil alkolün termal parçalanması ise Al_2O_3 ile katalizlenmektedir [9]. Aşağıda katalizörlerin genel bir sınıflandırılması şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.3. Katalizörlerin sınıflandırılması [11].

Katalizörlerden bazıları (H^+ , Fe^{+3} , NO_2) tepkime sistemi ile aynı faz içerisinde buldukları halde bazıları (Al_2O_3) ise tepkime sisteminde ikinci bir faz

olarak yer almaktadırlar. Tepkime karışımı ile aynı faz içinde bulunan bir katalizöre homojen katalizör ve uygulanan işleme homojen kataliz, tepkime karışımında ikinci faz olarak bulunan bir katalizöre ise heterojen katalizör ve yapılan işleme heterojen kataliz adı verilir [9].

1.1.1. Heterojen kataliz

Heterojen katalizör, yüzeyinde katalitik olarak aktif uçlar bulunan katı maddelerdir. Tepkimeye giren maddelerle yalnızca yüzeyde temas ederler [13].

Heterojen katalizlenmiş birçok tepkime, uygun bir katı yüzeyinde gerçekleştirilerek katalizlenebilir. Bu tür tepkimelerde ara ürünler katalizör yüzeyinde oluşurlar ve katalizör, tepken ve ürünlerden farklı bir fazdadır. Bu sayede katalizör reaksiyon sonunda kolaylıkla ayrılabilir. Heterojen katalizörün en önemli özelliği geri kazanımlı olmasıdır. Bu sayede birçok kez tekrar kullanılabilir. Ancak reaksiyon koşullarının oldukça zor olması (yüksek sıcaklık ve basınç gibi) ve katalizörün seçiciliğinin düşük olması önemli dezavantajlarındandır.

Heterojen katalizin mekanizması tam olarak çözülebilmemiş değildir. Ancak, katıdaki yüzey atomlarının d orbitalleri ve d elektronlarının önemli işlevlerinin olduğu sanılmaktadır. Heterojen katalizin en önemli yanı gaz ya da çözelti fazında bulunan tepkenlerin katalizör yüzeyine tutunmalarıdır. Ancak yüzeydeki atomların hepsi katalizör görevi göremezler. Bu görevi yapan bölgelere etkin bölge adı verilir. Temelde heterojen kataliz; tepkenlerin adsorplanıp yüzeye yayılması, etkin bölgede tepkime ve adsorplanmış ürünlerin oluşarak katalizör yüzeyinden uzaklaşması basamaklarından oluşur [14].

Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metal oksitleri ve asitlerdir. Metal katalizör olarak Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag ve Cu metalleri kullanılmaktadır. Metalik katalizörlerin çoğu d orbitalleri kısmen boş olduğundan tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla adsorplayabilmektedirler. En çok kullanılan metal oksit katalizörleri Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , ZnO , NiO ve Fe_2O_3 , asit katalizörleri ise H_3PO_4 ve H_2SO_4 bileşikleridir [15].

Katalizör hazırlama şamasında en çok kullanılan destek maddesi oksitli

yapıda olanlardır. Destek maddesinin katalitik tepkimelerde üstlendiği roller şu şekilde özetlenebilir:

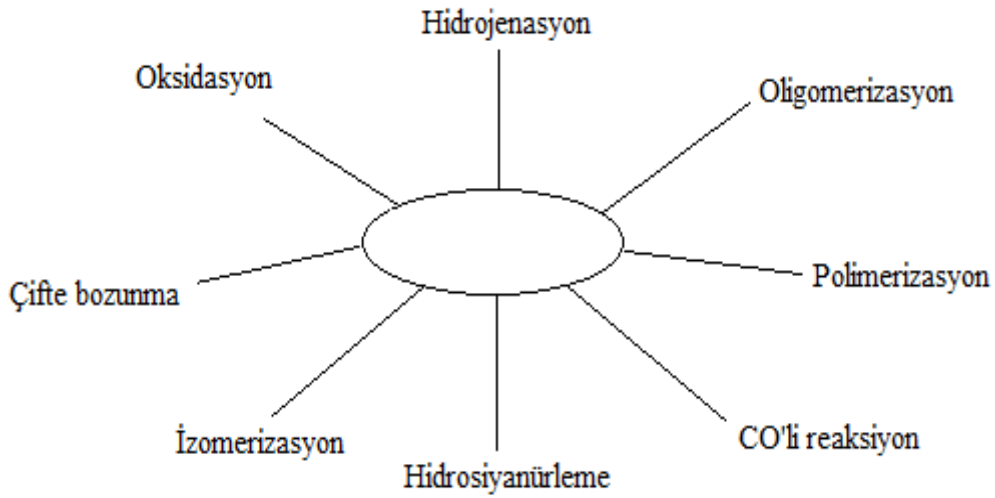
- (i) Desteklenen aktif fazın yüksek dağılım göstermesini sağlar.
- (ii) Destek maddesinin şekli, özellikle çok düşük gözenek çapları tepkenlerin katalizöre ve ürünlerin katalizörden difüzyonuna neden olur.
- (iii) Birçok endüstride üretimde kullanılan katalizörlerin destek maddesi 250 °C' den yüksek sıcaklıklarda ve hatta 750 °C' ye kadar çıkabilen sıcaklıklarda kullanıldığından dolayı seçilen destek maddeler sıcaklığa dayanıklı olmalıdır. (Al₂O₃, Si-Al karma oksitler...)
- (iv) Destek maddesi belirlenen tepkimede kullanılacak olan katalizörün etkinliğini artırmaktadır [16].

Heterojen katalizleme, reaktör konfigürasyonundaki ve katalizörün geri kazanımındaki kolaylıktan dolayı sanayide kimyasal madde sentezlenmesinde kullanılan ve tercih edilen bir yöntemdir. Sanayide kullanılan heterojen katalitik tepkimelere örnek olarak, Haber prosesi, sülfürik asit üretimi sırasında kükürt dioksitin kükürt trioksite yükseltgenmesi (Pt ya da V₂O₅), molar kütlesi oldukça yüksek olan hidrokarbonların kriting adı verilen işlem ile benzine dönüşümü (SiO₂/Al₂O₃), karbonmonoksit ile hidrojenden metanol oluşumu (ZnO) verilebilir.

1.1.2. Homojen kataliz

Çok eski bir katalitik işlem olan sülfürik asit eldesi ilk homojen katalitik işlem olarak kabul edilir. Bu işlemde kükürt dioksit azot oksitler yardımıyla trioksite yükseltgenir. NO ise hava tarafından NO₂' ye yükseltgenir. NO/ NO₂ bu işlemde katalizör görevi görür. Homojen katalizör, endüstride ilk olarak 1920'lerde asetilenin asetaldehite dönüştürülmesi işleminde kullanılmıştır. Burada katalizör olarak civa sülfat kullanılmıştır. Bu işlem Wacker yöntemi olarak bilinen işlemin öncüsü olmuştur. Wacker yönteminde etilen yükseltgenme yardımıyla asetaldehite dönüşür. Daha sonraki yıllarda kobalt, nikel, molibden, rodyum gibi geçiş metallerinin kompleksleri çeşitli organik reaksiyonlarda homojen katalizör olarak kullanılmıştır [4].

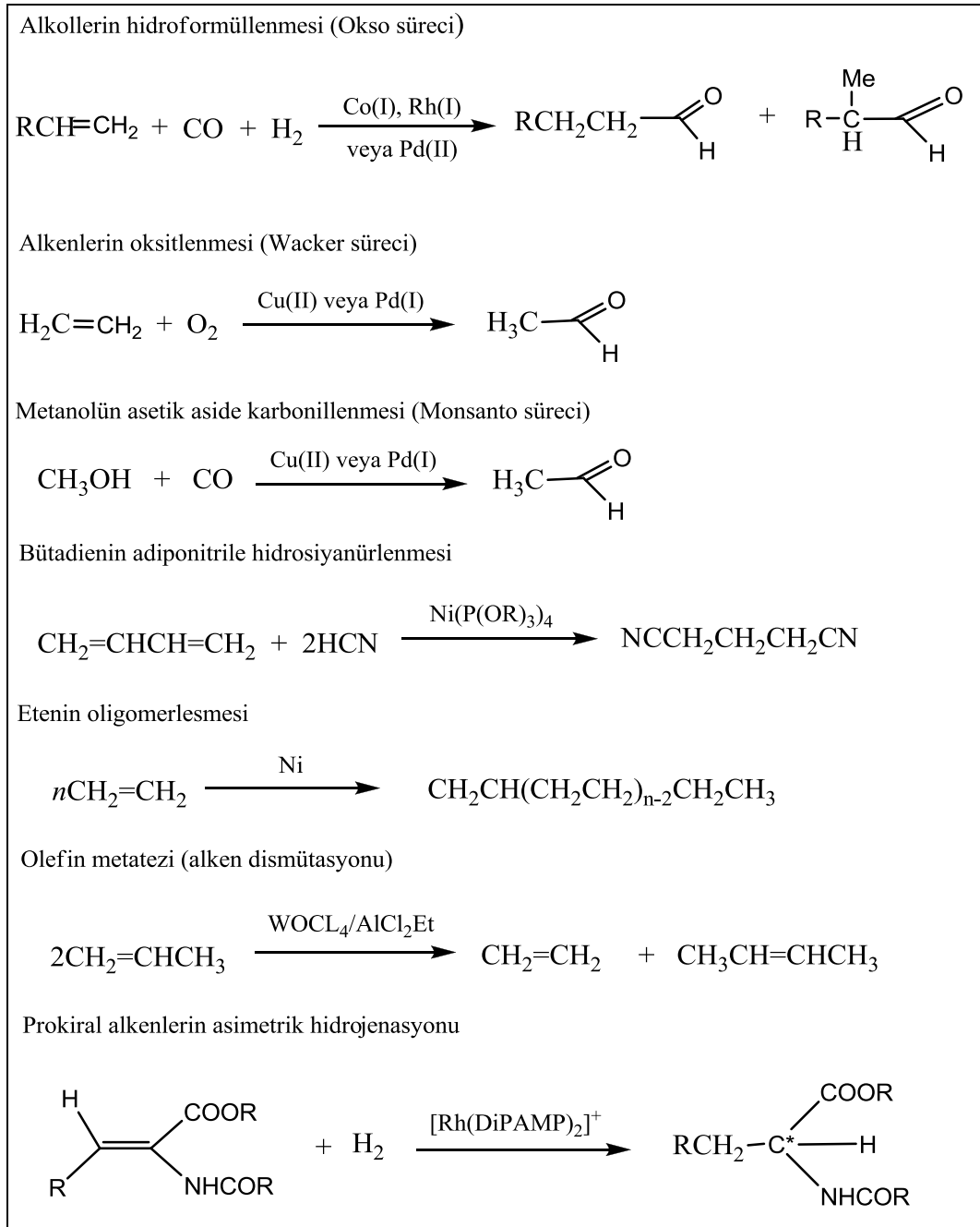
Homojen kataliz sisteminde, kullanılan katalizörler moleküler yapıdadırlar. Ayrıca reaksiyon ortamında substrat ve ürünlerle aynı fazda homojen bir şekilde dağılırlar. Reaktantlar katalizöre koordine olup çeşitli basamaklardan geçerek katalizörden ayrılır ve ürüne dönüşürler. Geçiş metal komplekslerinden oluşan homojen katalizörler, endüstride birçok organik reaksiyonda kullanılmaktadır [9,17]. Şekil 1.4’ de homojen geçiş metal katalitik reaksiyonlarının kimya endüstrisinde kullanıldığı alanlar gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Homojen geçiş metalli katalitik endüstriyel reaksiyonlar [11].

Çizelge 1.1’ de günümüzde yaygın olarak kullanılan bazı önemli homojen katalitik tepkimeler verilmiştir [15].

Çizelge 1.1. Bazı homojen katalitik tepkimeler



Heterojen katalizörler genellikle metaller ve metal oksitlerdir. Kimyasal reaksiyonlardaki seçicilikleri düşüktür. Homojen katalizörler ise metal merkeze bir dizi ligant bağlanmış kompleks şeklindedirler. Ligantlar metal komplekse çözünürlük ve kararlılık katarlar. Kullanılan ligantlar sayesinde katalizörün kimyasal reaksiyonlardaki seçiciliği artabilir. Katalizörde bağlı olan ligandın

şekline, büyüklüğüne ve elektriksel özelliklerine bağlı olarak katalizörün kimyasal reaksiyonlardaki seçiciliği değişir. Homojen katalizde katalizör, substrat ve ürünlerle aynı fazda bulunduğu ve kolayca çözündüğü için heterojen katalize göre bu kataliz işlemi daha uygun koşullarda gerçekleşebilir. Ayrıca homojen katalizlemede katalizör aktivitesinin ve seçiciliğinin yüksek olması nedeniyle atık problemler azalmakta ve ürünlerin saflaştırılması kısmen daha kolay olmaktadır [18].

Homojen katalizörlerin aktif bölgeleri, parçalı moleküllerden yani metal ve buna bağlı ligantlardan oluşmuş olması yapılarının aydınlatılmasında ve reaksiyon kinetiğinin takibinde spektroskopik olarak çözümlenmesi için kolaylık sağlar. Ayrıca reaksiyon mekanizması nispeten standart teknikler kullanılarak da belirlenebilir [17].

Homojen katalizörlerin çoğu termal olarak hassas maddelerdir. Genellikle 150 °C' nin üzerinde bozunurlar. Bu yüzden yüksek sıcaklık gerektiren tepkimeler için uygun değildirler. Homojen katalizörün seçicilik avantajı olmasına rağmen, endüstriyel katalitik proseslerde genellikle heterojen katalizör tercih edilir. Homojen katalizörün, substrat, ürün ve çözünmüş gazların bulunduğu reaksiyon ortamında çözünmesi, onun ortamdaki ayrılmasını zorlaştırır. Ürünleri katalizörden ayırmak için uygulanan indirgenmiş basınçta distilasyon işlemi pahalı katalizörlerin bozunmasına neden olduğu için ayırma problemine çözüm olmamaktadır. Kromatografi ve ekstraksiyon gibi ayırma metodları da katalizörün geri kazanımı yerine kaybına neden olduğu için tercih edilmemektedir. Ürünlerin reaktörden ayırma güçlüğü ve genellikle toksik etkiye sahip organik çözücülerin kullanılması, homojen katalizin diğer bir dezavantajıdır [15,19].

Heterojen ve homojen katalizin özelliklerine bakıldığında ikisinin de birbirine karşı avantajları ve dezavantajları vardır. Bu nedenle bu ikisi arasındaki tercih kullanım alanına göre değişim göstermektedir. Çizelge 1.2' de homojen ve heterojen katalizin kıyaslaması verilmiştir [11,15].

Çizelge 1.2. Homojen ve heterojen katalizin kıyaslanması

Özellikler	Homojen Kataliz	Heterojen Kataliz
Aktivite	Yüksek	Değişken
Seçicilik	Yüksek	Değişken
Konsantrasyon	Düşük	Yüksek
Reaksiyon koşulları	Yumuşak(50-200 °C)	Zor(genellikle > 250 °C)
Kullanılabilirlik	Sınırlı	Geniş
Katalizörün geri kazanımı	Güç ve pahalı	Kolay
Kararlılık	Kararsız olabilir	Çok kararlı
Kullanılan atomlar	Bütün atomlar	Sadece yüzey atomları
Hazırlanması	Zor	Kolay
Çözücü sınırlaması	Yok	Var
Katalizör özellikleri		
Yapı/stokiyometri	Belirli	Belirlenmemiş
Modifikasyon olanakları	Yüksek	Düşük
Isıl kararlılık	Düşük	Yüksek

1.2. Yeşil Kimya ve Yeşil Çözücü

Çevre sorunları, günümüzde teknolojinin ve sanayinin hızla gelişmesi sonucu insanların karşılaştığı en önemli sorunlardan biridir. Dünya nüfusunun giderek artmasıyla birlikte insanlar doğal üretim yerine sentetik üretim yöntemleri kullanmaya başlamışlardır. Bunun sonucunda, giderek artan endüstri sahalarıyla birlikte atık su miktarının artması, yer altı sularının kirlenmesi sonucu içilebilir su kaynaklarında azalma, baca gazlarından salınan atık gazlar sonucu atmosferin ve ozon tabakasının tahribatı, atmosferdeki sera gazları miktarındaki artış sonucu meydana gelen küresel ısınma, asit yağmurları, radyoaktif atıklar ve serpintiler, fosil yakıtların tüketilmesi gibi çevresel problemler ortaya çıkmıştır.

Tüm bu küresel sorunlar mevcut olan proseslerin ve kimyasalların iyileştirilmesi ve bunların yerine daha çevreci, daha ekonomik ve daha verimli teknolojilerin gerekliliğini doğurmuştur. 90'lı yılların başında Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Örgütü (EPA) tarafından kimyanın atık önleme ve çevreye daha duyarlı prosesler ve kimyasallar dizayn etme yönü olarak tanımlanan *Yeşil Kimya* kavramı ortaya çıkmıştır. Günümüzde hızla yaygınlaşarak kimya ile ilgili her alanda öncü teknolojilere neden olan yeşil kimyanın 12 prensibinden 8'i aşağıda verilmiştir:

- Atığı dönüştürmek yerine oluşumundan kaçınmak,
- Atom verimi yüksek kimyasal prosesler oluşturmak,
- Daha az zararlı ve zehirli kimyasallar dizayn etmek,
- Daha güvenilir kimyasallar dizayn etmek,
- Zararsız çözücüler kullanmak ve ya ürünleri azaltmak,
- Enerjiyi verimli kullanan kimyasal prosesler geliştirmek,
- Yenilenebilir hammadde ve kaynaklar kullanmak,
- Stokiyometrik reaksiyonlar yerine katalitik reaksiyonlar kullanmak

[20,21]

Yeşil kimya kapsamında, reaksiyon ortamı olarak kullanılacak çözücü seçimi de büyük önem taşır. Burada temel amaç ya çevreye zarar vermeyecek bir çözücü ortamı geliştirmek ya da çözücü kullanmaksızın aynı reaksiyonları gerçekleştirebilmektir. Teknolojinin ilerlemesi ve yapılan çalışmaların niteliğinin artmasıyla bugün artık insanlığın hizmetine girmiş alternatif çevre dostu çözücü sistemleri mevcuttur. Bu çözücü sistemlerinin başında süperkritik akışkanlar gelir. Süperkritik akışkanlar, hem sıvı hem de gaz fazının özelliklerini taşımasından ve yüksek çözme güçlerinden dolayı iyi bir reaksiyon ortamı olarak kabul edilirler. Ayrıca reaksiyon ortamından kolayca uzaklaştırılabileceğinden ve buna bağlı olarak atık problemi olmadığından dolayı çevre dostu çözücü sistemleridir.

1.3. Alternatif Reaksiyon Sistemleri

Kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için genellikle çözücü kullanılır. Bu sayede reaksiyona girecek maddeler çok rahat bir şekilde birbirleriyle

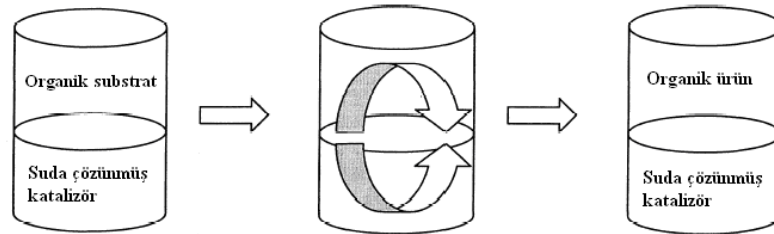
çarpışabilirler. Aynı zamanda istenilen bir sıcaklıkta çalışabilmek için de çözücü kullanmak önemlidir. Çözücü seçiminde maddeler ile reaksiyon vermeme, zehirli olmama, ve ucuz olmama gibi bazı özellikler ön plandadır. Bu beklenen özelliklerden dolayı her sıvı çözücü olarak kullanılamaz. Yine de kullanılan çözücüler, büyük miktarda kullanılmalarından ve uçucu olmalarından dolayı zehirli maddeler listesinde yer alırlar. Günümüzde teknolojinin hızlı gelişmesi çok büyük çevre kirliliklerine yol açmıştır. Hem sanayi hem de akademik çevreler, çevreyi daha az kirleten yöntemleri bulmaya yönelmişlerdir. Bir yöntemde kullanılan hammadde, katalizör, çözücü ve oluşan yan ürünler hep çevre kirleticisidir. Bunların yerine çevreye daha az zarar veren daha çevre dostu ürünlerle değiştirmek Yeşil Kimya'nın konusu olmuştur. Olaya çözücü bazında bakıldığında tonlarca çözücünün bir işlemde kullanıldığını görebilmekteyiz. Çözücülerin uçucu olmalarının yanında zehirli olmaları onların kullanılmalarının ne kadar sakıncalı olduğunu göstermektedir. 1990' ların başında modern kimyada çevre dostu olabilecek alternatif reaksiyon sistemleri ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Çevre dostu kimya, reaktifleri, çözücüleri, reaksiyon koşullarını, katalizörleri ve güvenli kimyasalların kullanımını kapsamaktadır. Bu alternatif reaksiyon sistemleri iki fazlı sistemler, iyonik sıvılar ve süperkritik akışkanlar olmak üzere üç ana başlık altında toplanmaktadır [22,23].

1.3.1. İki fazlı sistemler

İki fazlı sistemler, birbiri içinde karışmayan iki farklı çözücünden oluşan sistemler olarak tanımlanır. Bu sistemlerde bir ara yüzey oluşur ve katalizör bir fazda reaktantlar ise diğer fazda çözünür. Kimyasal reaksiyon birbirleri ile karışmayan çözücülerin temas yüzeylerinden meydana gelir ve daha sonra katalizör kendi fazında, ürün ise çözündüğü fazda kalır. Bu sayede fazlardan bir ayırma basamağına gerek kalmadan katalizör geri kazanılabilmektedir. Bu sistemin dezavantajı kütle transferinin zor olması nedeniyle reaksiyon hızının düşük olmasıdır.

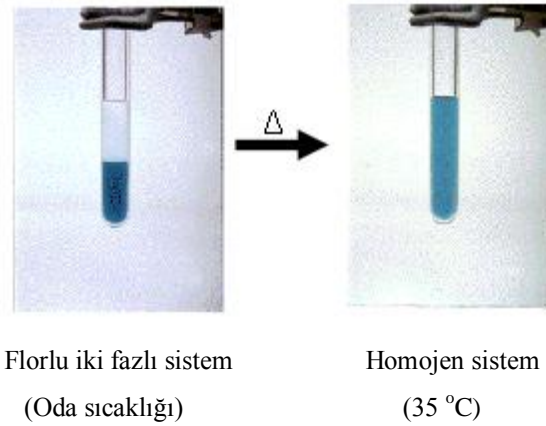
İki fazlı sistemler sulu iki fazlı ve florlu iki fazlı sistemler olarak ikiye ayrılmaktadır. Sulu iki fazlı sistemlerde katalizör sulu fazda reaktantlar ise

organik fazda çözünmektedirler. Reaksiyon bittiğinde su fazı ile organik faz kolayca birbirinden ayrılır (Şekil 1.5). Sulu iki fazlı sistemler suda çözünebilir bir katalizör kullanmayı gerektirir. Katalizörün sudaki çözünürlüğü, çözünmeyi sağlayacak uygun ligantların metale bağlanması ile gerçekleştirilir. Sulu ortamda organometalik katalizde fosfin türevi ligantlar önemli rol oynar. Bazı nötral fosfinler su molekülleri ile hidrojen bağı oluşturarak suda çözünebilirler. Bu ligantlar genellikle yapılarında N ve O atomları içerirler.



Şekil 1.5. Sulu iki fazlı sistem

Yüksek yoğunluklu florlu karbon çözücülerini ile hidrokarbon çözücülerini ise florlu iki fazlı sistemleri oluştururlar. Bu sistemlere kullanılan yüksek yoğunluğa sahip florlu karbon çözücülerinin hidrokarbon çözücülerini ile karışabilirliği çok düşüktür. Yapılarında florlu alkil grupları içeren katalizörler, florokarbon çözücülerinde yüksek çözünürlüğe sahip oldukları için bu sistemde kullanılırlar. Katalizör florlu çözücüde reaktantlar ise hidrokarbon çözücüde çözünür. Reaksiyon sonunda fazlar birbirinden ayrılarak ürün elde edilir. Florlu iki fazlı sistemlerin bir avantajı, bazı kombinasyonlarda sıcaklığın artırılması ile sistem tek fazlı duruma geçebilmekte ve katalizleme homojen katalizleme olarak çalışmakta ve reaksiyon sonunda sistem tekrar iki fazlı hale dönebilmektedir (Şekil 1.6.) [15,24].



Şekil 1.6. Florlu iki fazlı sistem

1.3.2. İyonik sıvılar

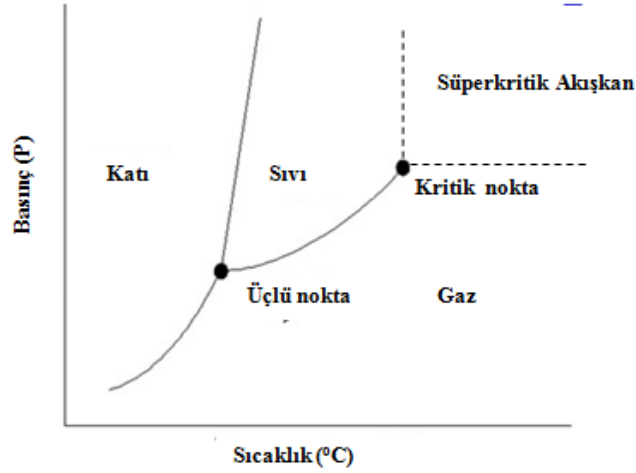
İyonik sıvılar, oda sıcaklığı veya reaksiyon sıcaklığında sıvı halde bulunan ve akışkanlara yakın özellikler gösteren tuzlardır. Oldukça düşük buhar basınçlarına sahiptirler ve 200 °C'nin üzerinde termal olarak kararlıdır. Bunlar iyonik katalizörleri çözme gücüne sahiptirler. İyonik sıvılar, göreceli olarak büyük organik katyonların, organik veya inorganik anyonlar ile zayıfça bağlanmalarından meydana gelen tuzlardır. Bu tuzları oluşturan organik katyonlar, genelde 1-alkil-3-alkilimidazoliyum veya 1-alkilpiridinyum, anyonlar ise hekzaflorofosfat $[PF_6]^-$, tetrafloroborat $[BF_4]^-$, kloroaluminat $[AlCl_4]^-$, klorür $[Cl]^-$, bromür $[Br]^-$ gibi anorganik veya bis(triflorometilsülfonil)imid $[Tf_2N]^-$, asetat $[CH_3COO]^-$, trifloroasetat $[CF_3COO]^-$ gibi organik anyonlardır [25].

İyonik sıvılar, geniş çalışma sıcaklığı (-50 °C - + 300 °C), düşük buhar basıncı (10^{-6} torr), ayarlanabilir fizikokimyasal ve elektrokimyasal özellikler, yüksek çözme gücü, alev almama, ucuz sentez maliyeti gibi özellikleri nedeniyle reaksiyon ortamı olarak tercih edilirler [26].

1.3.3. Süperkritik akışkanlar

Süperkritik hal bir bileşik, karışım ya da elementin kritik sıcaklığının (T_k) ve kritik basıncın (P_k) üstünde bulunduğu, ancak maddeyi katı hale geçirecek kadar yüksek basınç altında olmadığı haldir. Süperkritik akışkanlar fiziksel hal

olarak ne tam olarak sıvı ne de gaz özelliğine sahiptir, iki fazın karışımı gibidir [25]. Şekil 1.7’ de verilen faz diyagramında görüldüğü gibi süperkritik hal sıvı faz ile gaz fazını birbirinden ayıran eğrinin sonunda o maddeye ait kritik sıcaklık ve kritik basınç noktalarının kesiştiği noktadan (kritik nokta) itibaren başlar [15].



Şekil 1.7. Süperkritik akışkanlar faz diyagramı

Süperkritik akışkanların fiziksel özelliklerinin bir çoğu gazlar ile sıvılar arasında yer alır. Gaz, sıvı ve süperkritik akışkanların fiziksel özelliklerinin kıyaslaması Çizelge 1,3’de verilmiştir.

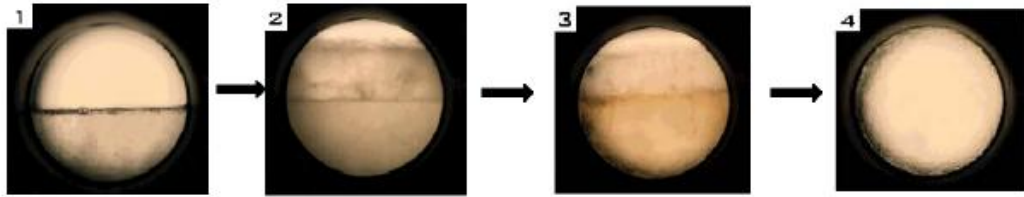
Çizelge 1.3. Gaz, süperkritik akışkan ve sıvıların fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması

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}

Çizelge 1.3’ de görüldüğü gibi süperkritik akışkanlar kütle transfer özellikleri ile gaz hale, yoğunluk ve viskozite özellikleri ile sıvı hale daha yakındırlar [28].

Oda sıcaklığında sıvı halde buharı ile dengede bulunan bir sistem kritik basınç ve sıcaklığa getirildiğinde iki fazlı sistemden homojen tek fazlı sisteme

geçmektedir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. İki fazlı sistemden homojen tek fazlı (süperkritik) sisteme geçiş

Süperkritik akışkanların reaksiyon ortamı olarak sıvı ve gazlara kıyasla önemli avantajları vardır. T ve P değerlerinin değiştirilmesiyle, özellikle, süperkritik noktaya yakın alanlarda CO₂'in fiziksel özellikleri (yoğunluk, dielektrik sabiti gibi) değiştirilebilmektedir. Bu parametreler de çözünürlük ve çözücünün polaritesini değiştirdiğinden tepkimelerde etkili olmaktadır. Bazı süperkritik akışkanların sahip olduğu oldukça düşük kritik sıcaklık ve basınç değerleri, oldukça hızlı kütle transferi, ürünlerden ve katalizörden kolayca ayrılma gibi özellikler süperkritik akışkanlarına avantajları olarak görülebilir. Bunların dışında yoğunluk, dielektrik sabiti, viskozite ve geçirgenlik gibi fizikokimyasal özellikleri sıcaklık ve basıncın değişimi ile ayarlanabilmektedir [27].

Süperkritik akışkanlarla çalışmanın bazı zorlukları da bulunmaktadır. Bunların hepsi sıkıştırılmış gazlardır ve çok miktarda enerjiye sahiptirler. Bu nedenle herhangi bir ekipman hatası, çalışılan çevreye, kişilere aniden bunların salınması çok büyük potansiyel hasar riski taşımaktadır. Daha da ötesi bunlar analistlere zarar verebilmektedir ve risk oluşturmaktadır. Asetilen, eten, perfloroetilen, hekzan gibi birçok diğer maddeler yüksek sıcaklıklarda patlamaya sebep olabilmektedir. Oksijenin veya daha az etkili bir oksitleme ajanının (nitrik oksit) gibi süperkritik koşullarda organik bileşiğin belirli miktarda karışması patlamaya neden olmaktadır [29].

1.3.3.1. Süperkritik akışkanların kullanım alanları

Süperkritik akışkanların varlığı yer kabuğu oluşurken yüksek sıcaklık ve

basınç sayesinde süperkritik su (skH₂O) ortamının oluşmasıyla başlamıştır. 1822’ de Baron Charles Cagniard De La Tour yaptığı çalışmalar sırasında kritik suyun, camın yapısını çözdüğünü gözlemlemiştir [26]. Süperkritik halin keşfedilmesi yüz yıl öncesine dayanmasına rağmen, bu konuda 1970’lere kadar endüstriyel anlamda bir gelişme yaşanmamıştır. 1970’ lerde ise kafeinsiz kahve ve çay üretiminde ekstraksiyon işlemlerinde kullanılma başlanmıştır. Fakat 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 CH₂Cl₂ yerine süperkritik karbondioksit (skCO₂) kullanmaya başlamıştır. Polimer sentezi teknolojisinde DuPont 275 milyon dolar harcayarak skCO₂ ortamında teflon ve diğer florlu polimerlerin üretimine başlamıştır [15].

Süperkritik akışkanlar ile ilgili teknikler ve yöntemler, ana hatlarıyla aşağıda verilmiştir [30].

- 1- Partikül dizayn, mikronizasyon ve yeniden kristallendirme
- 2- Süperkritik akışkanlar içinde sentez
- 3- Hidrojenasyon ve hidroformülasyon
- 4- Süperkritik akışkan ekstraksiyonu
- 5- Süperkritik akışkan fraksiyonu
- 6- Süperkritik akışkan kromatografisi

Üzerinde çalışma yapılan araştırma konuları ise;

- 1- Farmakoloji ve ilaçlar [31].
- 2- Polimerler ve polimer katkı maddeleri [32-34].
- 3- Tekstil boyaları [33-34].
- 4- Doğal ürünler (yağ, tütün, kahve, süt vb.) ve gıdalar [35].
- 5- Yüzey aktif maddeler ve temizlik maddeleri [36].
- 6- Aerojeller, köpükler ve kozmetik ürünleri [37].
- 7- Yağlar, lipitler, enzimler ve çeşitli katalizörler [38].

Süperkritik akışkanlarla ilgili konularda çalışma ve araştırma yapan ülkeler ise; Almanya, ABD, İtalya, İngiltere, Norveç, İsveç, Belçika, Hollanda, Çin ve Türkiye’dir [30].

Karbondioksit, su, metan, etan, propan, benzen, etilen, metanol, etanol, aseton, asetik asit gibi birçok organik madde sanayide süperkritik akışkan olarak kullanılmaktadır.

1.3.3.2. Süperkritik akışkan olarak karbondioksit

Süperkritik karbondioksitin kritik basınç değeri (P_c) 73,8 atm olup, kritik sıcaklık değeri (T_c) ise 31,3 °C'dir. Bu sıcaklık ve basınç değerleri kritik noktaya (C_p) aittir. Bu noktadan itibaren karbondioksit ne sıvıdır ne de gazdır. Karbondioksitin üçlü noktada (T_p) katı, sıvı ve gaz karışımı denge halinde bulunur. Üçlü nokta ile kritik nokta arasında kalan bölgede madde sıvı, buhar basıncı hattının altında kalan kısmında ise katıdır [39,40].

Süperkritik akışkan olarak karbondioksitin gerek kolay ve ucuz temin edilmesi bakımından gerekse uygulamadaki kritik koşullara uygunluğu ve pratikliği bakımından, bu alanda yapılan çalışmaların bir çoğunun karbondioksit gazı üzerinde yoğunlaşmasını sağlamıştır.

$skCO_2$ 'in kritik şartlarının düşük olmasının yanında , sıvılar gibi çözme, gazlar gibi difüzyon özelliğine sahip olması; yanıcı –patlayıcı-toksik olmaması, sıcaklık ve basınçta yapılan değişikliklerde çözme gücünde büyük değişiklikler göstermesi, üretiminin kolay olması, ucuz olması gibi özelliklerinden dolayı hem kimyada hem de endüstride ileride oldukça fazla kullanım alanı bulacak çözücü olarak görülmektedir [41].

Çizelge 1.4' de süperkritik karbondioksitin avantajları verilmiştir.

Çizelge 1.4. Süperkritik karbondioksitin avantajları

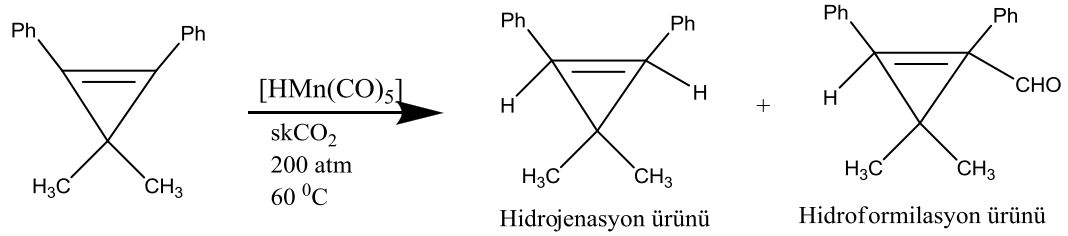
SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİTİN AVANTAJLARI			
ÇEVRESEL	SAĞLIK-GÜVENLİK	PROSES	KİMYASAL
Toksik değildir	Kanserojenik değildir	Ayarlanabilir fiziksel parametreler	faz eliminasyonlarını önler
Ozon tabakasına zarar verir	Alev almaz	Düşük vizkozite	Seçiciliği artırır
	zehirlemez	Düşük T_k ve P_k değerleri	Reaksiyon hızını artırır
		Düşük fiyat	Verimi artırır

skCO₂'nin avantajlarının yanı sıra, skCO₂'i elde edebilmek için kurulan yüksek basınç sisteminin ilk yatırım maliyetinin oldukça yüksek olması bir dezavantajdır. skCO₂ akışkan sisteminin kullanılacağı bir proses kurulmak istendiğinde, ilk kurulum aşamasında pek de ekonomik olduğu söylenemez. Diğer bir dezavantajı da, yüksek basınç sistemleri konusunda proste çalışanların deneyimli ve eğitimli olması gerekirken, yeterli düzeydeki eleman sayısının azlığıdır. Çalışma alanı bakımından yeni bir alan olması nedeniyle, bu konuda eğitim görmüş ve deneyim sahibi kişiler bulmak oldukça güçtür [41].

Süperkritik karbondioksitin en büyük dezavantajı mevcut katalizörlerin organik çözücü kullanımına göre sentezlenmiş olmasıdır. Bu nedenle çeşitli tepkimelerde kullanılan katalizörler, skCO₂' de çok az çözünmektedirler. Literatürde bu problemlerin aşılmasıyla ilgili olarak, süstitüe flor içeren organik bileşiklerin skCO₂' de çözünürlüklerinin, içermeyenlere nazaran daha fazla olduğunu bildiren birçok makaleye rastlamak mümkündür [42,43].

skCO₂'in homojen katalizleme reaksiyonlarında yoğun kullanımı 1995 yılından itibaren başlamıştır. Süperkritik akışkan ortamında organik substratların homojen katalizinin ilk örneği skH₂O' da çözünen NaOH, Na₄SiO₄ veya KBO₂ gibi katalizörlerle kömür ekstraktının homojen hidrojenasyonu [43]. skCO₂ ortamında yapılan ilk çalışma ise radikal mekanizmayla MnH(CO)₅ ile 3,3-

dimetil-1,2-difenilsiklopropenin hidrojenasyonu. Çalışmada radikal mekanizma ile hem hidrojenasyon hem de hidroformilasyon ürünleri elde edilmiştir [45].



Endüstride ve akademik çalışmalarda çalışılan birçok reaksiyon süperkritik karbondioksit ortamında yapılabilmektedir (Çizelge 1.5).

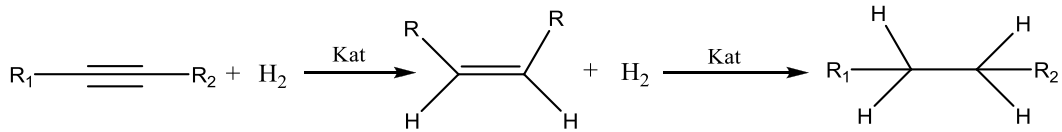
Çizelge 1.5. Süperkritik karbondioksit ortamında yapılan tepkimelerin bazıları

Reaksiyon	Substrat	Ürün	Katalizör	Kyn.
Hidrojenasyon			Ru(OAc) ₂ (H ₈ BINAP)	[46]
hidroformilasyon			[Rh(cod)(EtDuPHOS)] ⁺ BARF ⁻	[47]
Karbonilleme	CO /		[PMe(C ₂ H ₄ R _f) ₃]I	[48]
Oksidasyon	siklohekzen		FeCl(tpfpp)	[49]
Polimerleşme			Co(tpfpp)	[50]

1.4. Hidrojenasyon

Hidrojenasyon, homojen metal kompleks katalizin en yoğun çalışıldığı alanlardan bir tanesidir. Bu reaksiyona bu kadar fazla ilgi gösterilmesinin farklı nedenleri vardır. Her şeyden önce, ilaç, aroma, koku, vb maddelerin yapımında kullanılan birçok molekül hidrojenasyon yoluyla sentezlenir [51-53]

Doymamış organik bileşiklerin hidrojenasyon reaksiyonları sentetik organik kimyada önemli temel reaksiyonlardandır. Doymamış bir kimyasal bağa katalizör varlığında hidrojen atomu katılmasına *hidrojenlendirme* veya *hidrojenasyon* adı verilir. Hidrojenasyon organik bileşikleri doyurmak, indirgemek ve fonksiyonel gruplar üzerinden yeni bileşikler elde etmek için kullanılan bir reaksiyon türüdür (Şekil 1.3). Hidrojen atomu bağlandığı atomun oksidasyon seviyesini düşürdüğü için hidrojenasyon terimi yerine indirgeme de kullanılabilir.



Şekil 1.9. Hidrojenasyon reaksiyonuna ait genel reaksiyon denklemi [54].

İlk hidrojenasyon tepkimesi, 1823 yılında platinyum katalizörü varlığında, daha sonra ticarileştirilmiş bir cihaz olan Döbereiner lambasında oksijene hidrojen katılmasıyla yapılmıştır. Fransız kimyacı Paul Sabatier hidrojenasyon işleminin babası olarak görülmektedir. 1897 yılında, sabun ürünleri imali üzerine çalışan Amerikalı kimyacı James Boyce'un çalışmalarını geliştirmiş, günümüzde Sabatier yöntemi olarak bilinen gaz halindeki hidrokarbon moleküllerine nikel katalizörü kullanarak hidrojen ekleme işlemini gerçekleştirmiştir. Sabatier bu çalışmasıyla 1912 Nobel Kimya ödülünü almıştır. Wilhelm Norman 1902'de Almanya'da 1903 yılında İngiltere'de, şuan endüstride dünya çapında kullanılan sıvı yağların hidrojenasyonu işlemi için patent almıştır. Ticari öneme sahip Haber- Bosch yöntemi, ilk olarak 1905 yılında azotun hidrojenlenmesi olarak tanımlanmıştır. 1922 yılında bulunan Fischer- Tropsch

işleminde kömürden kolayca elde edilen karbon monoksit hidrojenasyonla sıvı yakıtlara dönüştürülmüştür.

1922 yılında Voorthees ve Adams, 1 atmosferden daha yüksek basınçlar altında yapılabilecek hidrojenasyon işlemi için bir alet geliştirmişlerdir. Parr reaktörü olarak bilinen yüksek basınçta ve sıcaklıkta hidrojenasyon işlemi yapılabilen bu reaktör 1926 yılında Voorthees ve Adams tarafından ticarileştirilmiştir. 1924 yılında Murray Raney margarin yapımı ve nitrillerin amine dönüştürülmesi gibi hidrojenasyon reaksiyonlarında hala geniş ölçüde kullanılan toz nikel katalizörü geliştirmiştir. 1938 yılında Otto Roelen, alkenlere hidrojen ve karbon monoksit katılmasıyla aldehiti oluşturan oxo yöntemini tanımlamıştır. Bu yöntemden sonra C- C bağı üzerine çalışmalar giderek artmıştır. 1960'lara gelindiğinde hidrojenasyon reaksiyonları için homojen katalizör geliştirilmeye başlanmıştır. Bunların başında Wilkinson katalizörü gelmektedir [55].

Organik bileşiklerin hidrojenasyon reaksiyonları istemli olmasına rağmen gerçekleşmesi oldukça zordur. Reaksiyon şartlarının zorlanması gerekir. Ancak, uygun bir katalizör varlığında, hidrojenasyon reaksiyonları kolaylıkla gerçekleştirilebilirler [24].

Hidrojenasyon reaksiyonunda katalitik döngü sırasında gerçekleşen temel basamaklar genel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir:

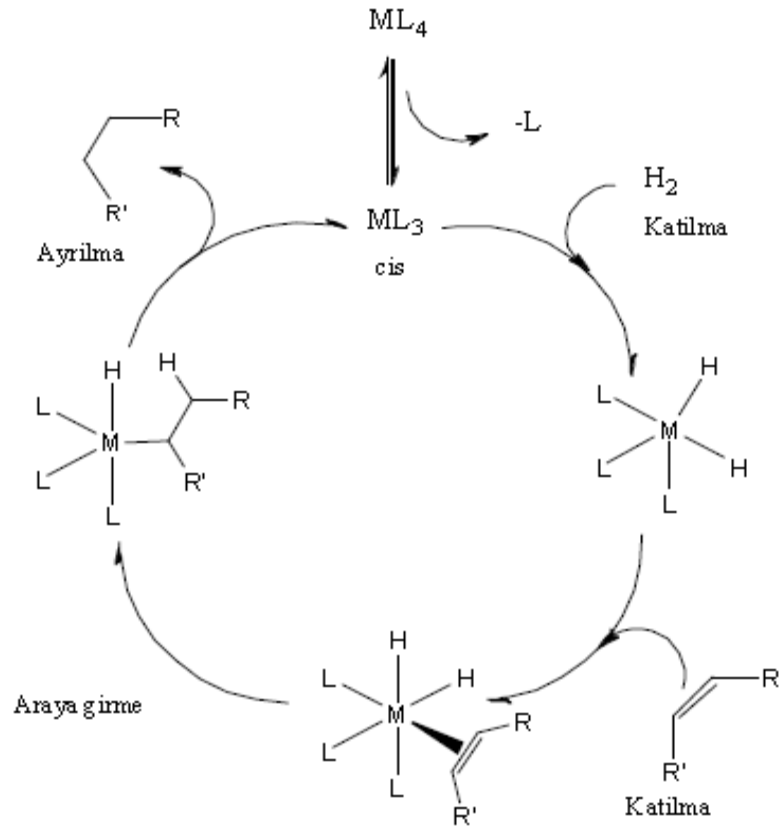
i. Ligandın M'den ayrılması \leftrightarrow M ile birleşme (18 e⁻ kuralı): Ara ürünlerden ürünlere geçiş aşamasında metalin değerlik elektron sayısı 18 e⁻ dan 16 e⁻ a değişmektedir.

ii. M merkezinin indirgenmesi \leftrightarrow yükseltgenmesi

iii. Yükseltgen katılma \leftrightarrow İndirgen ayrılma

iv. Araya girme \leftrightarrow Eliminasyon

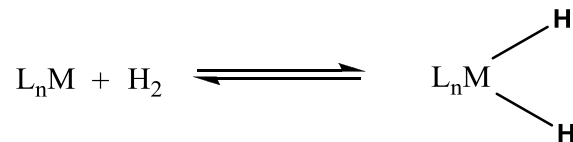
v. Koordine ligant saldırı



Şekil 1.10. Hidrojenasyon reaksiyon mekanizması

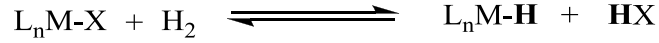
Geçiş metal katalizörlerinin hidrojenasyon reaksiyonları genel olarak üç farklı yoldan gerçekleşmektedir. Bunlar yükseltgen katılma, hidrojenoliz ve heterolitik katılma.

Yükseltgen katılma: Yükseltgen katılma koordinasyon boşluğu olan ve oldukça düşük yükseltgenme basamağına sahip bir metal kompleksine H_2 'in katılmasıyla gerçekleşir.

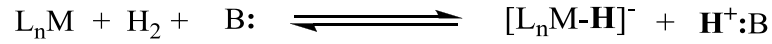


Hidrojenoliz: Hidrojenoliz C-H ve H-X bağı oluşturmak üzere bir M-X (X= O, S, N) bağının H_2 ile kırılması olarak tanımlanmaktadır. Yükseltgen

katılma benzer olarak bu mekanizmada da metal merkezinin boş bir orbitale sahip olması gerekmektedir. Hidrojenoliz sırasında metalin yükseltgenme durumunda bir değişiklik olmamaktadır. Hidrojenolizde kullanılan metaller genellikle lantanitler ve aktinitlerdir.



Heterolitik kırılma: Heterolitik kırılma birçok yönden hidrojenolize benzemesine rağmen bu mekanizmada hidrojen, metale bağlı olan ligantla doğrudan etkileşmez. Hidrojen ortama ilave edilen bir baz aracılığıyla metale transfer edilmektedir. Heterolitik kırılma Ru^{+2} metalinde yaygın olarak kullanılmaktadır [15].

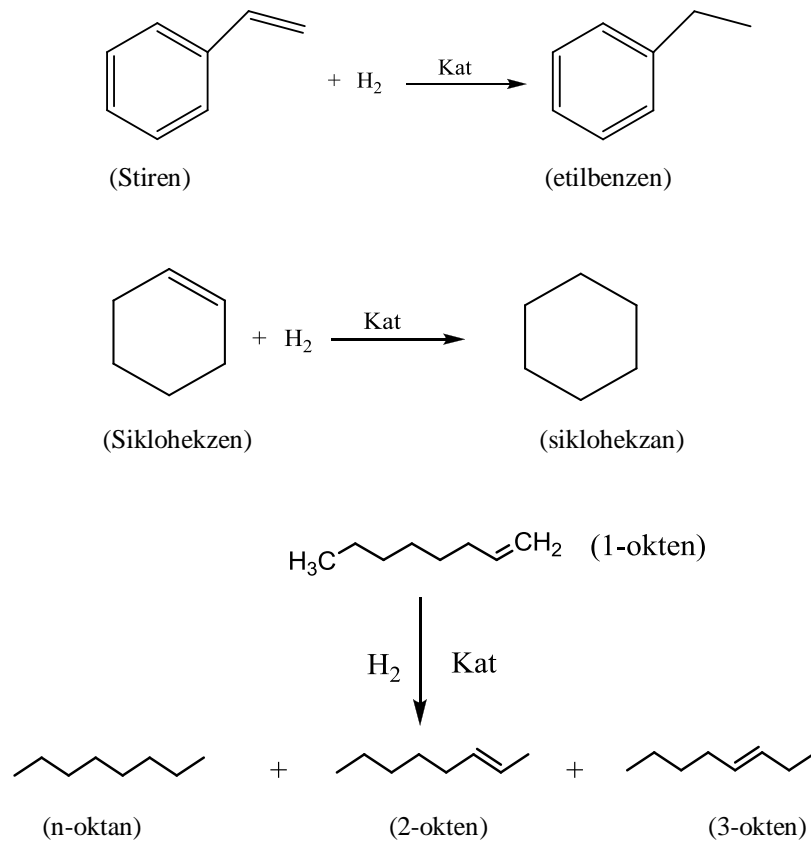


Hidrojenasyon için gaz fazında hidrojen kullanılabildiği gibi, LiH, NaBH₄ vb. maddeler de hidrojenasyon kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu maddelerin kullanıldığı hidrojenlendirme reaksiyonlarına *transfer hidrojenasyon* adı verilir. Hidrojenasyon sonucunda aklenler alkanlara, aklinler alkenlere, aldehitler birincil alkollere, ketonlar ise ikincil alkollere dönüştürülmektedir. Alken hidrojenasyon reaksiyonları endüstriyel alanda sık kullanılan reaksiyonlardan biridir [55]. Bu reaksiyonlarda platin, paladyum ve nikel gibi geçiş metalleri ve bunların kompleksleri sıklıkla kullanılmaktadır [57].

1.4.1. Alkenlerin hidrojenasyonu

Alken oluşturmak üzere bir alkene hidrojen katılması termodinamik yönden istemlidir. Örneğin etenin etana hidrojenasyonu için $\Delta G = -101 \text{ kJ/mol}^{-1}$ 'dir. Fakat normal koşullarda ve katalizör yokluğunda bu tepkimenin hızı ihmal edilecek düzeydedir. Endüstride margarin üretiminde, petrokimya ve ilaç gibi birçok alanda uygulanan alkenlerin hidrojenasyonunda kullanılan birçok verimli homojen ve heterojen katalizör vardır. bazı alkenlerin hidrojenasyon

reaksiyonları Şekil 1.10' da verilmiştir.

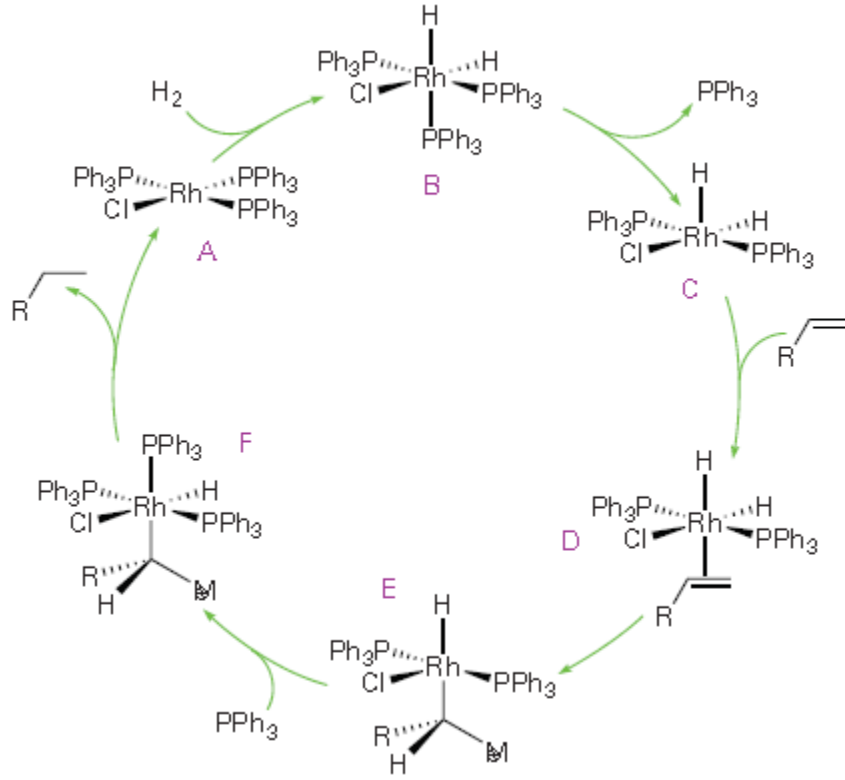


Şekil 1.11. Bazı alken hidrojenasyon reaksiyonları

Wilkinson ve ark. tarafından 1965' de keşfedilen [RhCl(PPh₃)₃] kompleksi alkenlerin homojen hidrojenasyonu alanına yeni bir bakış açısı getirmiştir. Rodyum kompleksi 0 °C ve 1 atm hidrojenasyon basıncında alken ve alkinleri hidrojenleyebilen bir katalizördür.

Wilkinson katalizörünün dezavantajı reaksiyon hızının kullanılan çözücüye çok bağımlı olmasıdır. Genelde kullanılan çözücüler metanol, etanol, aseton, tetrahidrofuran veya benzendir. Klorlu çözümler tercih edilmez, çünkü H/Cl değişimi olabilmektedir. Wilkinson katalizörü aktif halde iken hidrojene oldukça reaktif olduğu için popüler bir katalizördür. Fakat aktif form oluşturmak için fosfinlerden birinin ayrılması gerekir ve bu çok verimli değildir. Dolayısıyla katalizörün çoğu reaksiyon süresince kararlı inaktif halde kalmakta ve bu durum reaksiyon mekanizmasının tayininde problem yaratmaktadır. Çünkü diğer

reaktiflere göre aktif tür her zaman düşük konsantrasyonda kalmalıdır. Bu reaksiyonun spektroskopik tekniklerle tayinini engeller. Dolayısıyla mekanizmanın büyük çoğunluğu kinetik deneylerle saptanmaktadır.

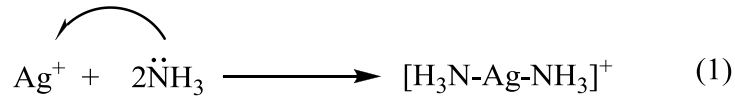


Şekil 1.12. Wilkinson katalizörü ile alken hidrojenasyon döngüsü

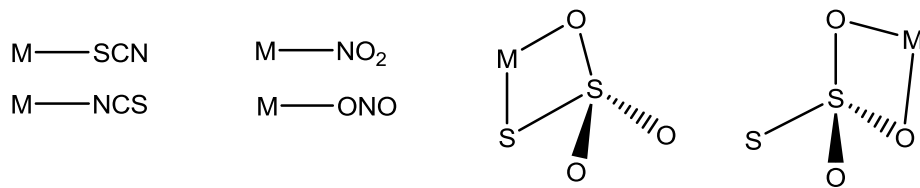
Şekil 1.11’de Wilkinson katalizörü ile alkenlerin hidrojenasyon döngüsü gösterilmiştir. Bu döngüde ilkönce 16 elektronlu komplekse, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, H_2 ’nin yükseltgen katılmasıyla 18 elektronlu dihidrido kompleksi (B) oluşur. Fosfin ligantlarının (B)’ den ayrılması koordinasyon boşluğu içeren (C) kompleksinin oluşumuyla sonuçlanır ve bundan alken kompleksi (D) ortaya çıkar. (D)’ de rodyum üzerindeki hidrojenin koordine alkene aktarılması geçiş halindeki 16 elektronlu alkil kompleksini, (E), verir ve bu, (F) kompleksini oluşturmak üzere, bir fosfin ligandını üzerine alır ve hidrojenin karbona göçü alkanın indirgen eliminasyonu ile çevrimi yeniden başlatmaya yarayan (A) kompleksinin oluşumuyla sonuçlanır [9].

1.5. Ligantlar

Ligant, bir komplekste merkez metal atomuna bir elektron çifti vererek koordine-kovalent bağ oluşturan atom ya da atom grubudur. Koordine-kovalent bağ oluşumunda, bağın iki elektronunu da ligant verir (1). Normal kovalent bağın oluşumunda ise bağlanan atomların ikisi de birer elektron verirler (2).



Bir ligantın elektron çifti veren atomuna *verici (donör)* atom denir. Yukarıdaki (1) denkleminde NH_3 ligandının verici atomu azottur. Ligantın elektron çifti ile oluşan koordine-kovalent bağ bir σ -bağdır. Kimi ligandlar σ -bağına ilaveten π -bağ oluşur. Ligantlar birkaç şekilde sınıflandırılır. Bu sınıflandırmalar, gerek ligantları gerekse kompleksleri incelemeyi daha anlaşılır kılması açısından önemlidir. Ligantlar yüklerine göre negatif, nötr, pozitif olmak üzere üçe ayrılır. Kimi ligantlar birden fazla verici atomu olduğu halde bazen birini (veya bir bölümünü) bazen de diğerini (ya da diğer bölümünü) kullanır. Böyle ligantlara *ambident ligant* denir. Ambident ligantlara CN^- , SCN^- , NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ve $(\text{NH})_2\text{CO}$ örnek verilebilir. SCN^- , NO_2^- ve $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ligantları iki şekilde merkez metal atoma bağlanabilir. SCN^- ligantı kükürt atomundan veya azot atomundan, NO_2^- ligantı azot atomundan veya oksijen atomundan, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ligantı ise kükürt ve oksijen atomundan veya iki oksijen atomundan merkez metal atomuna bağlanabilir (Şekil 1.12) [58].



Şekil 1.13. Bazı ambident ligantlar ve merkez atoma bağlanma şekilleri

1.5.1. Sert-yumuşak asit ve baz kavramı

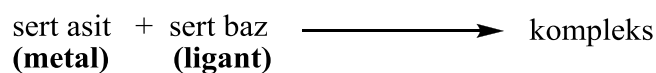
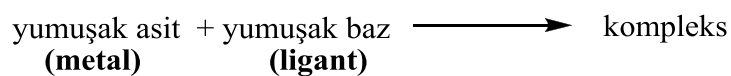
Lewis asit-baz tanımına göre elektron çifti alan maddeler asit, elektron çifti veren maddeler bazdır. Bu tanımdan yola çıkarak bir koordinasyon bileşiğinde, merkez metal atomuna elektron çifti vererek bağ yapan liganda baz, liganttan elektron çifti alan metal atomuna da asit denebilir.

Metal iyonları, belirli ligantlarla verdikleri komplekslerin kararlılığına bağlı olarak iki gruba ayrılabilir:

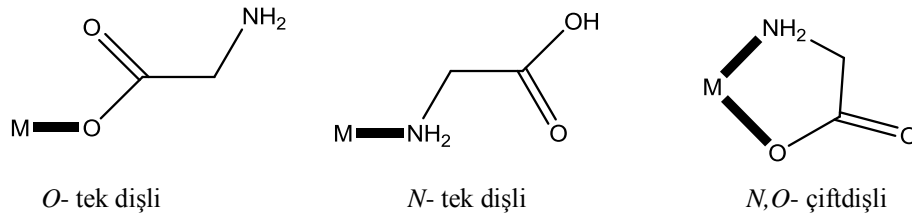
(1) **A tipi metaller**, I. ve II. grubun küçük iyonlarını ve özellikle büyük yükseltgenme basamağına sahip, periyodik cetvelin sol tarafında yer alan geçiş metalleri içerir. Bu iyonlar amonyak, aminler, su, ketonlar ve alkoller gibi elektron çifti veren azot ve oksijen atomu taşıyan moleküllerle ve F^- , Cl^- gibi iyonlarla çok kararlı kompleksler verir.

(2) **B tipi metaller**, periyodik cetvelin sağ tarafında yer alan geçiş metalleri ve karbonil kompleksleri gibi düşük yükseltgenme basamaklı geçiş metal komplekslerini kapsar. Bunlar, I^- , SCN^- , CN^- gibi ligantlarla çok kararlı kompleksler oluştururlar.

Bu basit sınıflandırma, komplekslerin bağlanma kararlılığını tahmin etmek için kullanılır. Pearson, 1963 yılında bu kavramı asit- baz etkileşimlerine uyarlamıştır. A tipi metaller küçüktür, elektron bulutları kolaylıkla polarize edemez ve pozitif yük yoğunluğu (q^+/r) büyüktür, yani serttir. Bu metaller, elektrostatik etkileşimle, küçük boyutlu, negatif yükleri düşük ve kolay polarize edilemeyen ligantları tercih eder. Pearson bu metalleri *sert asitler* ve bunlara bağlı ligantları da *sert bazlar* olarak adlandırmıştır. Benzer biçimde, B tipi metaller ve ligantlar, yarıçapları daha büyük ve daha kolay polarizlenebileceğinden, sırasıyla *yumuşak asitler* ve *yumuşak bazlar* olarak adlandırılır. Yumuşak asitlerin pozitif yükleri küçük, yumuşak bazların negatif yükleri büyüktür. Sert asitler sert bazlarla, yumuşak asitler yumuşak bazlarla reaksiyona girmeyi tercih ederler [59].



Ligantlar, verici atom sayısına göre de sınıflandırılabilirler. Burada ligandın dış sayısı denen bir kavram ortaya çıkar. Dış sayısı, ligandın aynı merkez metal atomu ile bağ yapan verici atom sayısıdır. Dış sayısı ile potansiyel verici grup sayısı aynı şey değildir. Örneğin amino asit glisin; metale sadece karboksilat grubundan bağlanabilir, sadece amin grubundan bağlanabilir veya her iki yerden de bağlanabilir (Şekil 1.13). İlk iki yapıda ligant tek dişli ligant olarak davranırken, diğer yapıda çift dişli ligant olarak davranır [60].



Şekil 1.14. Amino asit glisin ligandının metal iyonuna bağlanma durumları

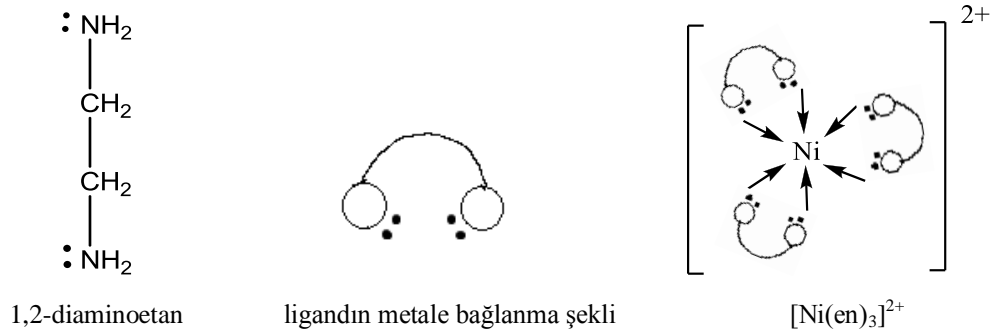
1.5.2. Tek dişli ligantlar

Merkez metal atomu ile bağ yapan bir tane verici atom içeren ligantlardır. CN^- , SCN^- ve NO_2 gibi ambident ligantlar iki verici atom içermelerine karşın, metalle bir atom üzerinden bağlandıkları için tek dişli ligantlar grubuna dahil edilir. Tek dişli ligantlar negatif, nötr ya da pozitif yüklü olabilirler. Tüm tek atomlu ligantlar tek dişlidir. OH^- , NH_2 , CO , NO^+ ve C_5H_5N gibi çok atomlu ligantlar tek dişlidir.

1.5.3. Çok dişli ligantlar

İki veya daha fazla verici atomla merkez metal atoma bağlanan ligantlardır. Bunlar kendi aralarında dış sayısına göre; iki dişli, üç dişli, dört dişli şeklinde gruplandırılır.

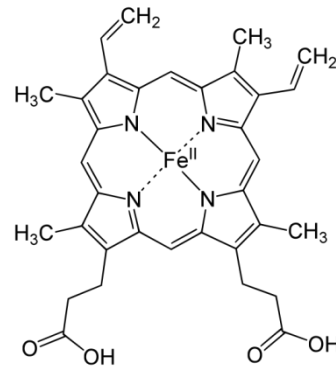
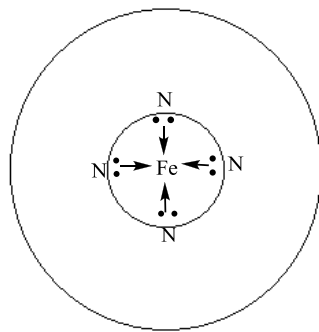
(a) **İki dişli ligantlar:** Merkez metal atoma iki verici atom ile bağlanan ligantlardır. İki dişli ligantlar bir kulaklık olarak düşünülürse, kulaklığın iki yanında da birer çift elektron bulunur ve ligant bu elektronları metale vererek metale bağlanır (Şekil 1.14).



Şekil 1.15. 1,2-diaminoetan ligandının Ni(II) metali ile kompleks oluşumu

Bu komplekste nikel metalinin koordinasyon sayısı 6'dır. Komplekste 3 ligant bulunmasına rağmen nikel 6 koordine bağ yapmıştır. Bu durumda koordinasyon sayısının, ligand sayısına göre değil de bağ sayısına göre hesaplandığı görülür.

(b) Dört dişli ligantlar: metal atomuna 4 verici atom üzerinden bağlanan ligantlardır. Bu ligandın en güzel örneği hemoglobin yapısındaki *hem* adı verilen komplike moleküldedir (Şekil 1.15). Bu kompleksteki ligant merkezinde elektron çifti bulunan 4 azot atomu içeren, karbon ve hidrojenlerden oluşan içi boş bir halkadır. Fe(II) metal iyonuna bağlanarak hem yapısını oluşturur.

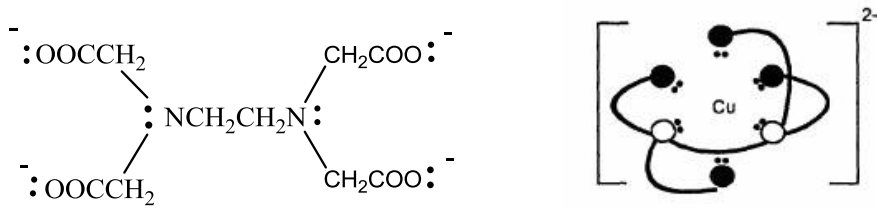


Şekil 1.16. Hem yapısı

Azotlar üzerindeki elektronları demir metaline vererek 4 adet koordine bağ yapar. Demir metalinin koordinasyon sayısı 6'dır. Bu yüzden hem yapısında 2 adet koordinasyon boşluğu vardır. Biri molekülün üst kısmında diğeri alt kısmında bulunur. Globin denen protein yapısındaki azotlardan birinin elektron çiftini kullanarak bu koordinasyon boşlulardan birine bağlanır. Diğer boşluğa da

su molekülü bağlanır. Gerektiği zaman ise O_2 molekülüyle yer değiştirir. Böylece O_2 molekülü hemo yapısına bağlanarak taşınmış olur.

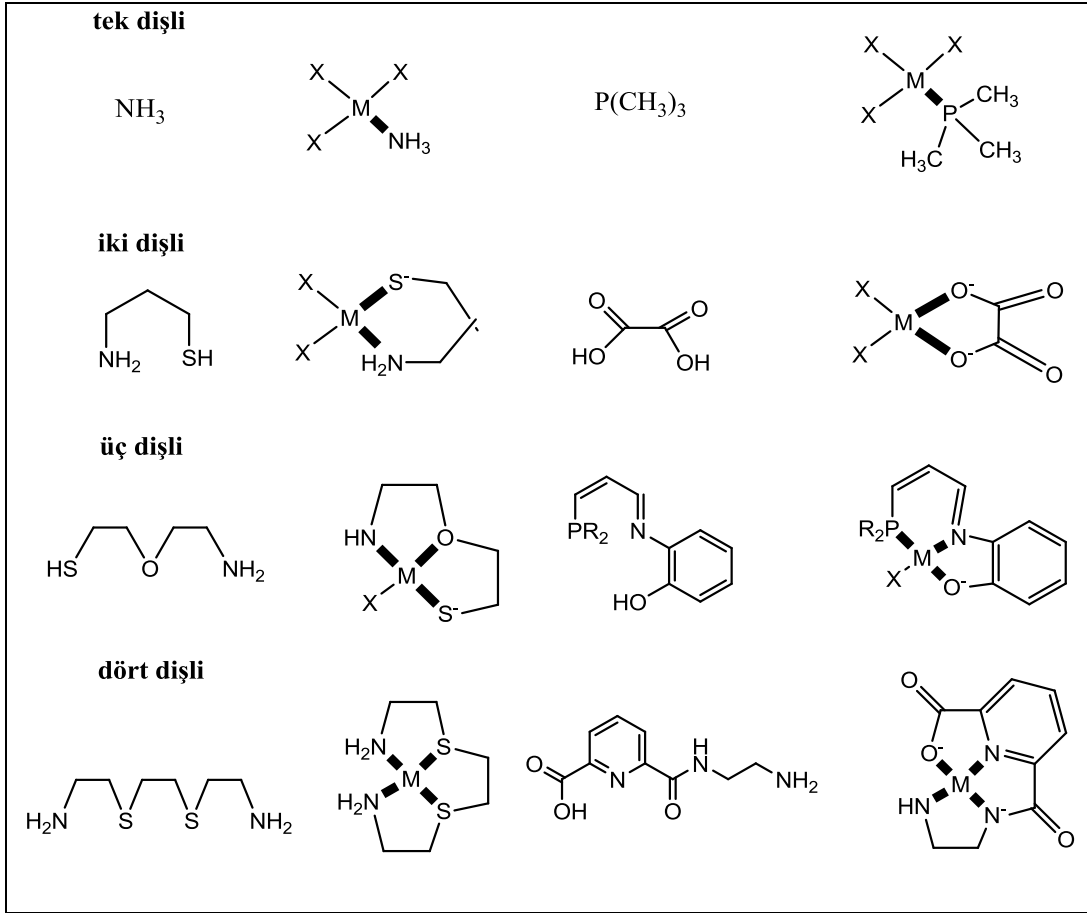
(c) Altı dişli ligantlar: Merkez metal atomuyla bağ oluşturan 6 verici atomu bulunan ligandlardır. Bu ligandlara en iyi örnek EDTA (etilen diamin tetraasetik asit) molekülüdür. EDTA, $EDTA^{4-}$ negatif iyon halinde kullanılır. EDTA ligandı 4 oksijen atomu ve ortadaki iki azot atomu üzerindeki elektron çiftlerini vererek bakır metal iyonu ile 6 koordine bağ yapar ve $[Cu(EDTA)]^{2-}$ kompleks iyonunu oluşturur (Şekil 1.16) [61].



Şekil 1.17. $EDTA^{4-}$ ve $[Cu(EDTA)]^{2-}$ iyonlarının yapısı

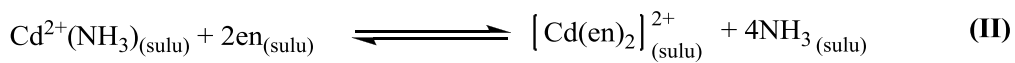
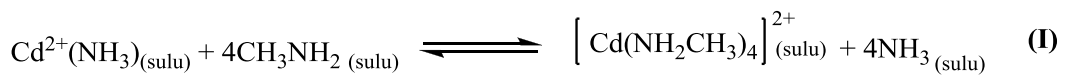
Bir ligandın üzerindeki tüm potansiyel verici gruplar kompleks yapmak için metale bağlanmayabilir. Bu, ligandın şekline ve yapısına bağlıdır. Örneğin; $^-OOC-CH_2-NH-CH_2-COO^-$ ligandı bir amin ve iki karboksilat olmak üzere üç verici gruba sahiptir. Ligant bu üç noktadan da bağ yapabilir. Fakat metalle bağ yapmak için bazen bir bazen iki bazen de verici grubu kullanır.

Genel olarak bir moleküldeki metal atoma bağlanan verici atom sayısı ne kadar fazla olursa kompleksin yapısı o kadar güçlenir. Çünkü metale bağlı çok dişli ligandı metalden ayırmak için bütün bağların kırılması gerekir. Oysa tek dişli ligant metale bir atom üzerinden bağlandığından tek dişli ligandı metalden ayırmak daha kolaydır [60].



Şekil 1.18. Bazı çok dişli ligant örnekleri

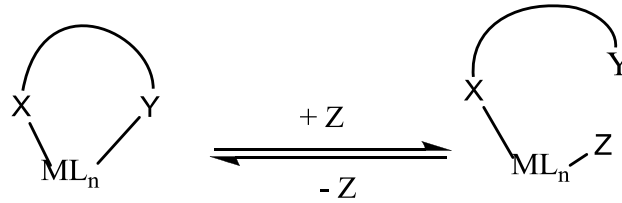
Çok dişli ligantlar; ilaç, kataliz, kimyasal analiz ve jeoloji gibi birçok alanda önemli rol oynarlar. Bu ligandlar elektron çiftlerini farklı bölgelerden aynı metal atomuna vererek kompleks oluştururlar. Çok dişli ligandları en önemli özelliği yumuşak veya sert karaktere sahip çeşitli metallerle bağ yapabilmesidir. Çünkü çok dişli ligantların birden fazla donör atomu vardır ve bu atomların bir kısmı yumuşak bir kısmı ise serttir. Metalin karakterine göre farklı uçlardan metale bağlanabilirler. Ayrıca çok dişli ligandlar yapılarından dolayı tek dişli ligandlara göre daha kararlı kompleksler oluştururlar [61]



Birinci tepkimede 4 mol tek dişli ligand, Cd(II) metaline bağlanırken

yapıdan 4 mol NH_3 molekülü çıkmış, ikinci tepkimede ise 2 mol iki dişli ligand Cd(II) metale bağlanırken yapıdan 4 mol NH_3 molekülü ayrılmıştır. İki dişli “en” ligandı metale iki atom üzerinden bağlandığından dolayı, 2 tane “en” ligandı, Cd metalinin 4 olan koordinasyon sayısını tamamlaması için yeterlidir. Çok dişli ligandların bu özelliği onların yaptıkları komplekslerin katalitik aktivitesinin yüksek olmasını sağlar [62].

Çok dişli ligantların farklı elektronik özelliklere sahip birden fazla donör atomundan metale bağlanması, bu ligantların üzerine çalışılmasının bir diğer nedenidir. Bu ligandlar X ve Y gibi iki farklı grup tarafından metale bağlanırlar. Burada X hareketsiz gruptur ve kararlı bir komplekste, eğer metal yumuşak ise X yumuşak baz, metal sert ise X oksijen veya florin gibi sert bazdır. Y ise metalden kolayca ayrılabilen bir gruptur. Metale başka bir yapı bağlanmak istediğinde Y kolayca metalden ayrılır ve metali yükseltger. Böylece Y'nin koptuğu yerden başka bir yapı metale bağlanır. Metale bağlanan bu yapı tekrar metalden uzaklaştığında ise Y grubu yine metale kolayca bağlanır (Şekil 1.18) [63].



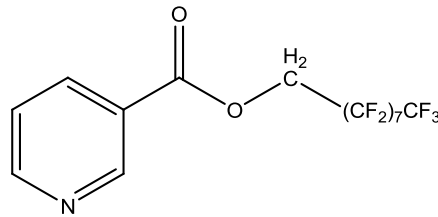
Şekil 1.19. Çok dişli ligantların metallerle yaptığı etkileşim

Çok dişli ligantların geçiş metalleri ile yaptıkları koordinasyon bileşikleri ligandın metalle birden fazla koordine bağ yapma özelliğinden dolayı kararlı ve güçlü bileşiklerdir. Bu sayede sanayide ve akademik çalışmalarda birçok uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu uygulamaların önde gelenlerinden bir tanesi katalizdir. Çeşitli yöntemlerle sentezlenen bu kompleksler birçok organik reaksiyonda katalizör olarak kullanılmaktadır. Literatürde çok dişli ligantlar (N, O, S gibi donör atomlara sahip) ve bu ligantların çeşitli geçiş metalleri (Rh, Pd, Ir, Ru vb.) ile yaptıkları kompleksler incelendiğinde katalitik çalışmalarda sıklıkla kullanıldığı görülmektedir.

1.6. Konuyla İlgili Yapılan Çalışmalar

1.6.1. Azot donörlü çok dişli ligantların metal kompleksleriyle yapılan çalışmalar

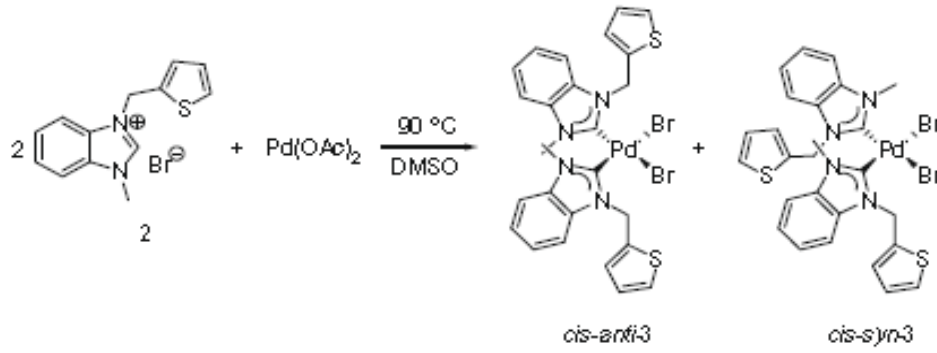
Kani ve Şişman tarafından süperkritik ortamda çözünebilir perflorlu grup içeren (Şekil 1.19) ve bu bileşiğin paladyum(II) kompleksi sentezlenmiştir. Katalizörün süperkritik karbondioksit ve organik çözücü ortamlarında stiren, 1-okten, *t*-2-okten ve sikloheksen hidrojenasyonunda etkinliğinin incelendiği çalışmada skCO₂ ortamında 11 bar H₂ basıncı altında 47 °C'de 1 saatte %99 etil benzen dönüşümü tespit edilmiştir. Çalışmada katalizörün diğer substratlara kıyasla stiren hidrojenasyonunda daha etkin olduğu belirtilmiştir.



Şekil 1.20. Perflorlu alkilenmiş piridin ligandı

Sıcaklık, subst./kat. oranı ve hidrojen basıncı gibi parametrelerin katalitik tepkimeye etkinliklerinin incelendiği çalışmada organik çözücü (toluen, aseton ve metanol) ortamında da denemeler yapılmış ve skCO₂'in geleneksel organik çözücülerden daha etkin bir reaksiyon ortamı olduğu rapor edilmiştir [64].

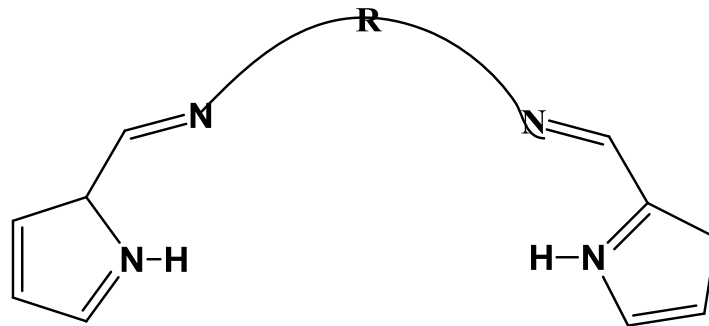
Han Vinh Huynh ve ark. 2-tiyofen metanolün PBr₃ ile bromlanmasıyla oluşan 2-brommetiltiyofen ile N-metilbenzimidazolün reaksiyonu sonucu yeni tiyofen benzimidazolium tuzunu sentezlemişlerdir. Daha sonra bu tuzu Pd(OAc)₂ metal tuzuyla reaksiyona sokarak bis(karben) Pd(II) kompleksini elde etmişlerdir (Şekil 1.20). Spektroskopik yöntemlerle kompleksin karakterizasyonunu yapmışlar cis-anti ve cis-sin yapılarının oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Çalışmanın son aşamasında bu kompleksin, aril bromidlerin Suzuki-Miyaura Coupling (eşleme) reaksiyonlarında katalitik aktivitelerini incelemişlerdir.



Şekil 1.21. Pd(II) bis(karben) kompleksinin sentezi

Yapılan çalışmada sentezlenen kompleksin Suzuki-Mayura coupling reaksiyonunda katalitik aktivitesinin oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. 4-bromo benzaldehit ve 4-bromo asetofenon ile yapılan çalışmada oda sıcaklığında 8 saatte sırasıyla %99 ve %85 dönüşüm elde edildiği rapor edilmiştir. Sıcaklık ve süre artırılarak (21 saat, 85 °C) 4-bromoanisol ve 4-bromo toluen substratlarında çalışmalar yapılmış ve bu çalışmada %97'nin üzerinde dönüşüm gözlemlendiği bildirilmiştir. Daha zorlu olan anil kloridlerde (4-klorobenzaldehit ve 4-kloroasetofenon) düşük dönüşümler elde edildiği çalışmada belirtilmiştir (%9 ve %14) [65].

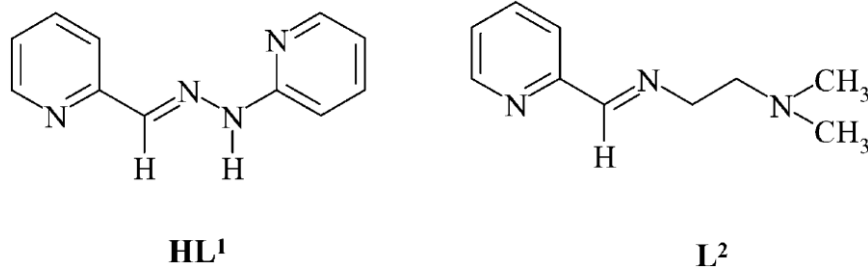
Alessa Bacchi ve arkadaşları çeşitli daiminler ve pirol 2-karboksaldehit içeren dört dişli ligandlarla (Şekil 1.21) paladyum(II) ve nikel(II) kompleksleri sentezlemişler ve X-ışınları kırınımı yöntemiyle bu komplekslerin karakterizasyonunu yapmışlardır. Daha sonra bu komplekslerin fenilasetilenin homojen hidrojenasyonundaki katalitik aktivitesini incelemişlerdir.



Şekil 1.22. Pirol 2-karboksaldehit içeren dört dişli ligandların genel yapısı

4 farklı ligand (R-C₆H₅: **H₂L1**; R-(CH₂)₂: **H₂L2** ; R-(CH₂)₃: **H₂L3**; R-trans-C₆H₁₀: **H₂L4**) ve iki farklı metalle (Pd(II) ve Ni(II)) yapılan komplekslerin oda sıcaklığında fenilasetilenin hidrojenasyon tepkimesindeki katalitik aktivitelerine bakıldığında Pd(II) komplekslerinin Ni(II) komplekslerine göre daha hızlı olduğu bildirilmiştir. 5 saat sonunda PdL₃ kompleksi metanol çözücüsünde % 47 dönüşüm sağlarken, NiL₃ kompleksinin %32 dönüşüm sağladığı, DMF çözücüsünde PdL₃ kompleksinin %86 dönüşüm gerçekleştiren NiL₃ kompleksinin aynı çözücüde %15 dönüşüm sağladığı rapor edilmiştir. Ayrıca çalışmanın sonunda PdL₂'nin kararsız olduğu ve aktivite göstermediği, Pd(II) komplekslerinin DMF çözücüsünde daha iyi çalıştığı bildirilmiştir [66].

Mirco Costa ve ark. N-piridin-2-il-N'-piridin-2-iletillen-hidrazin ve N,N-dimetil-N'-piridin-2-iletillen-etan,1,2-diamin gibi azot ligandları (Şekil 1.22) ile yapılan Pd(II) komplekslerinin bir serisini sentezlemiş ve bu komplekslerin düşük koşullarda (P_{H₂}= 1 atm, T= 40 °C) alken ve alkinlerin hidrojenasyonundaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Pd(L1)Cl ve Pd(L1)(OAc) komplekslerinin stiren ve fenilasetilenin homojen hidrojenasyonunda iyi bir katalitik aktivite gösterdiği, Pd₃(L1)₂Cl₄ kompleksinin çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle heterojen katalizör olarak kullanıldığı belirtilmiştir.



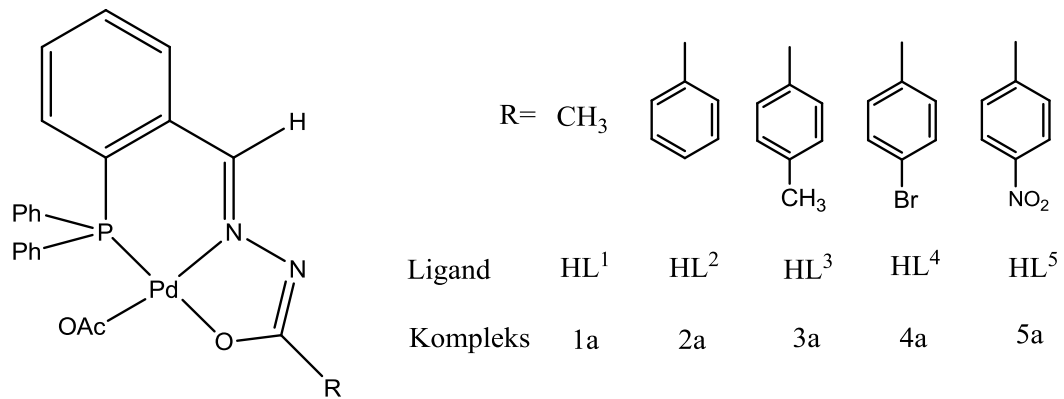
Şekil 1.23. N-piridin-2-il-N'-piridin-2-iletillen-hidrazin ve N,N-dimetil-N'-piridin-2-iletillen-etan,1,2-diamin ligandları

1 atm H₂ basıncı altında ve 40 °C'de yapılan çalışmalarda Pd(L2)Cl₂ ve Pd(L2)Cl₂(OTf) komplekslerinin stiren ve fenilasetilenin hidrojenasyonunda aktivite göstermediği, Pd(L1)Cl ve Pd(L1)(OAc) komplekslerinin katalitik aktivitesinin ise karşı iyona bağlı olduğu rapor edilmiştir. Asetat grubunun klordan daha iyi bir çıkıcı grup olması sonucu asetat kompleksinin Pd(L1)Cl

kompleksine göre daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği (6 saat sonunda %100 stiren dönüşümü) belirtilmiştir. Ayrıca $Pd_3(L1)Cl_4$ kompleksinin heterojen katalizör olarak kullanıldığı ve fenilasetilen hidrojenasyonunda % 45 stiren seçiciliği sağladığı bildirilmiştir [67].

1.6.2. Oksijen donörlü çok dişli ligantların metal kompleksleriyle yapılan çalışmalar

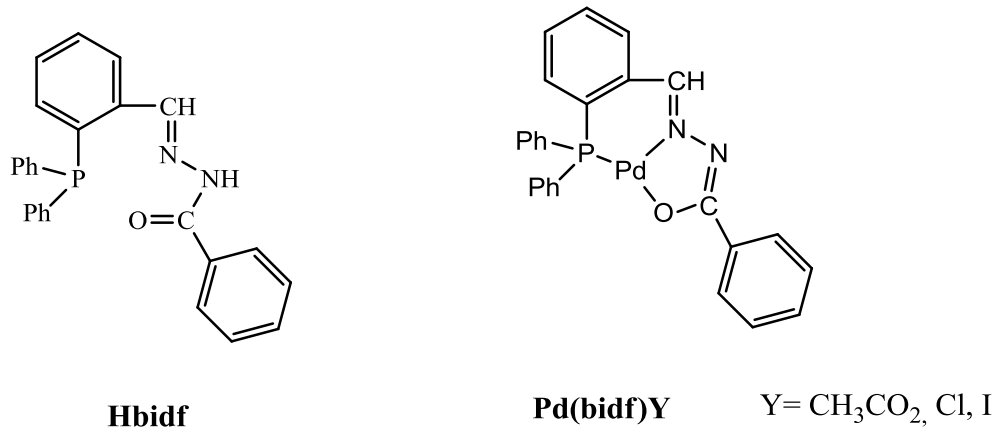
Paolo Pelagetti ve ark. PNO donor atom içeren üç dişli hidrazonik çeşitli ligandlar sentezlemiş ve daha sonra bu ligandların Pd(II) komplekslerini hazırlamışlardır (Şekil 1.23). Düşük koşullar altında bu komplekslerin stiren ve diğer C-C doymamış bağ içeren grupların hidrojenasyonundaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Ligandların bazlığına bağlı olarak farklı katalitik aktiviteler gözlemlendiği rapor edilmiş, ayrıca 1a kompleksi ile metanolde stiren hidrojenasyonunun kinetik çalışması yapılmıştır.



Şekil 1.24. PNO donor atom içeren üç dişli hidrazonik çeşitli ligandların paladyum(II) kompleksinin genel yapısı

Yapılan çalışmalar sonucunda R= CH₃ olan 1a kompleksinin stiren hidrojenasyonunda 1,5 saatte % 100 dönüşüm sağladığı ancak R= p-NO₂-C₆H₄ olan 5a kompleksinin 24 saatte ancak % 79 dönüşüm sağlayabildiği bildirilmiştir. Bu sonuçlara göre kompleksin hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktivitesinin ligandın bazlığına bağlı olduğu ve yüksek bazlığa sahip olan komplekslerin katalitik aktivitesinin daha iyi olduğu rapor edilmiştir [68].

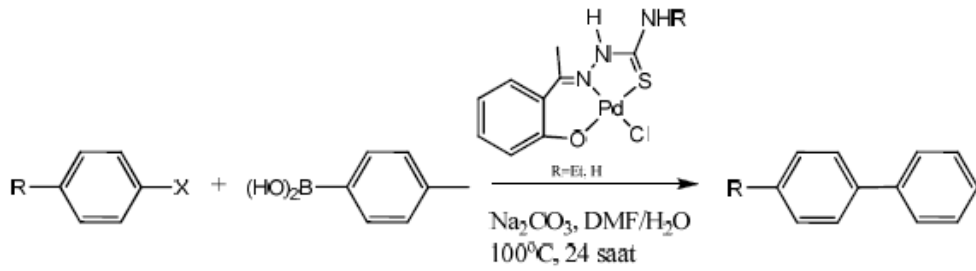
Alessa Bacchi ve ark. Pd(PNO)Y (PNO= 2-(difenilfosfino)benzaldehit pikolinhidrazon, nikotinhidrazon, izonikotinhidrazon, Y= CH₃, CO₂, Cl, I) ve Pd(PNS)Y (PNS= 2-(difenilfosfino)benzaldehit tiosemikarbazon, Y= CH₃CO₂, Cl, I) tipi Pd(II) komplekslerini (Şekil 1.24) sentezlemişler ve karakterizasyonunu yapmışlardır. Daha sonra bu komplekslerin ikili ve üçlü bağ içeren yapıların homojen hidrojenasyonundaki katalitik aktivitesini incelemişlerdir.



Şekil 1.25. PNO donör atomlu ligandın ve Pd(PNO)Y kompleksinin genel yapısı

25 °C ve atmosferik H₂ basıncında farklı zamanlarda yapılan stiren ve fenilasetilen hidrojenasyon reaksiyonlarının sonucunda Y= CH₃CO₂ ligandı kullanılan komplekslerin daha aktif olduğu, Y= Cl ve Y= I kullanılan komplekslerin aktivite göstermediği belirtilmiştir. Ayrıca Pd(PNO)Y tipi komplekslerin Pd(PNS)Y tipi komplekslere göre daha aktif olduğu rapor edilmiştir [69].

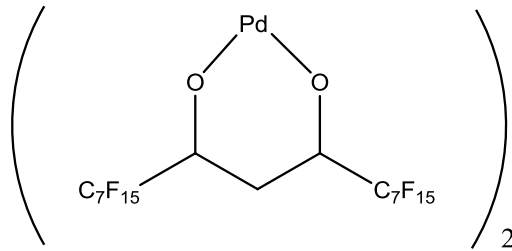
Kostas ve ark. Salisilaldehit tiyosemikarbazon türevi paladyum kompleksinin aril halojenler ile fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarındaki (Şekil 1.25) etkinliklerini incelemişlerdir.



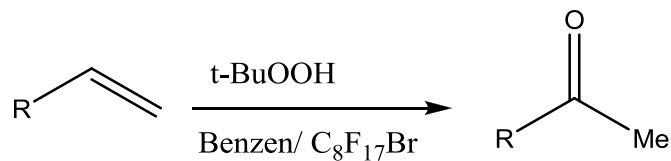
Şekil 1.26. Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonları

Çalışmada elde edilen dönüşüm oranlarının % 15-88 arasında değiştiği, bunun yanında sentezlenen katalizörlerin havaya ve neme oldukça duyarlı olan fosfin komplekslerine bir alternatif olarak oldukça etkin oldukları belirtilmiştir [70].

Betzemeier ve ark. Perflorobis(diketonato)-Pd(II) katalizörünün (Şekil 1.26) florlu iki fazlı sistemde Wacker oksidasyonundaki etkinliğini incelemişlerdir (Şekil 1.27).



Şekil 1.27. Perflorobis(diketonato)-Pd(II) katalizörü



R= alkil, alkil esterleri, aril

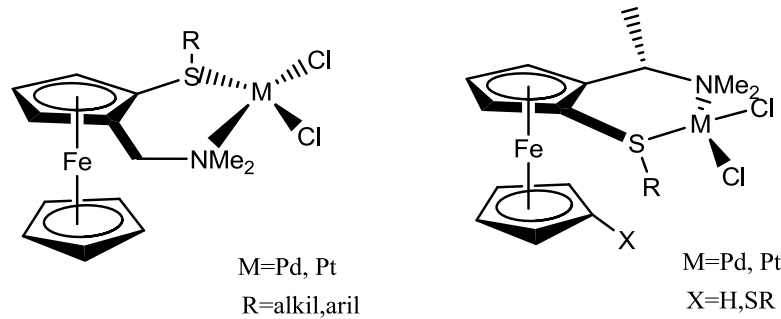
Şekil 1.28. Wacker oksidasyonuna ait genel reaksiyon şeması

Çalışmada florlu iki fazlı sistem olarak benzen/ bromoperflorooktan ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$), oksidant olarak *t*-BuOOH kullanılmıştır. 56°C ' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda stiren türevi alkenler için % 76-95 verime ulaşılırken, alifatik alkenlerin daha uzun sürede ve daha düşük verimle (%54-82) oksidasyona

uğradıkları rapor edilmiştir [71].

1.6.3. Kükürt donörlü çok dişli ligantların metal kompleksleriyle yapılan çalışmalar

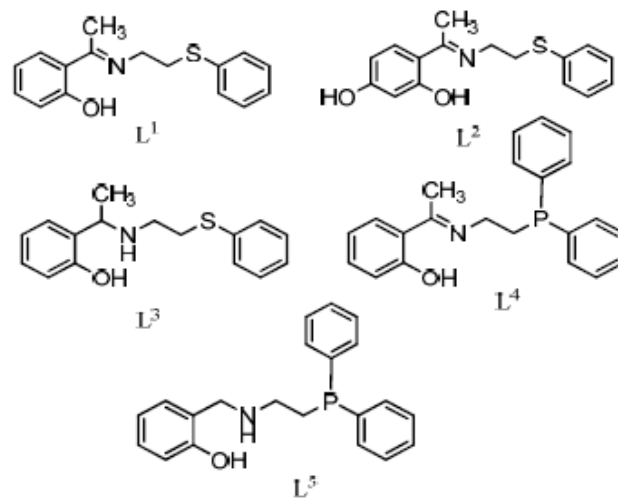
Michael Okoroafor ve ark. ferrosenil sülfid ve selenyum içeren hetero iki dişli ligandların Paladyum ve platin komplekslerini (Şekil 1.28) sentezlemişler ve karakterizasyonunu yapmışlardır. Daha sonra bu komplekslerin oda sıcaklığında siklooktadien ve sikloheksadienin homojen hidrojenasyonundaki katalitik aktifliğini incelemişlerdir.



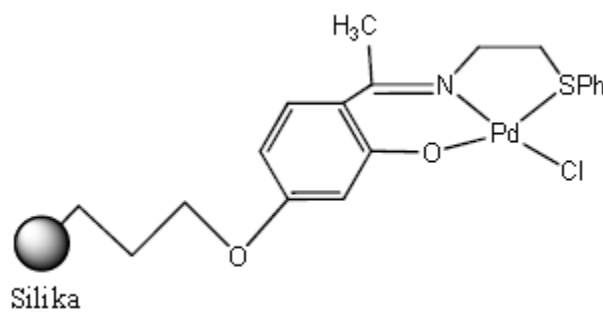
Şekil 1.29. Ferrosenil sülfid ve selenyum içeren hetero iki dişli ligandların komplekslerinin genel yapısı

Yapılan çalışmalarda oda sıcaklığında ve 61 psi H₂ basıncı altında siklooktadienin hidrojenasyonu tepkimelerinde komplekslerin yüksek siklookten seçiciliği (%94) gösterdiği ve aktivitelerinin yüksek olduğu (TOF=691) rapor edilmiştir. Ayrıca komplekslerin sikloheksadien hidrojenasyonunda daha iyi aktivite gösterdiği (TOF=1005), fakat buna rağmen seçiciliğinin düşük olduğu (%62) bildirilmiştir [72].

Kumar ve ark. bazı N,O,S ve N,O,P türü schiff bazı ligandlar (Şekil 1.29) ile bunların Pd(II) ve Ni(II) komplekslerini sentezleyerek karakterizasyonunu yapmışlardır. Sentezlenen komplekslerden [Pd(L²-H)Cl] kompleksini silika üzerine tutturarak elde ettikleri katalizörün (Şekil 1.30) bazı aril bromürler ile benzenboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura reaksiyonunda katalitik etkinliğini incelemişlerdir. Dört farklı substrat üzerinde etkinliği denenen katalizörün genel olarak % 75-90 aralığında substrat dönüşümüne neden olduğu belirtilmiştir [73].

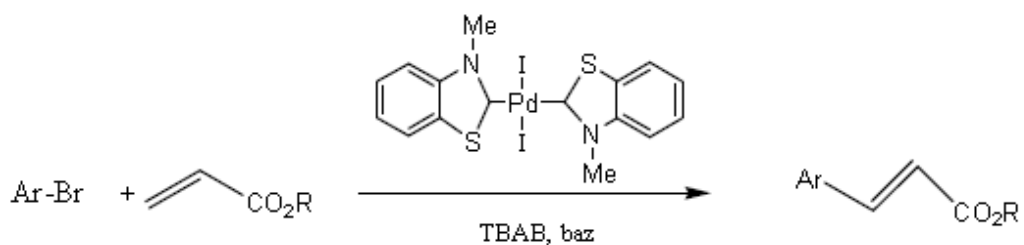


Şekil 1.30. N,O,S ve N,O,P türü schiff bazı ligandları



Şekil 1.31. Silika destekli $[Pd(L^2-H)Cl]$ kompleksi

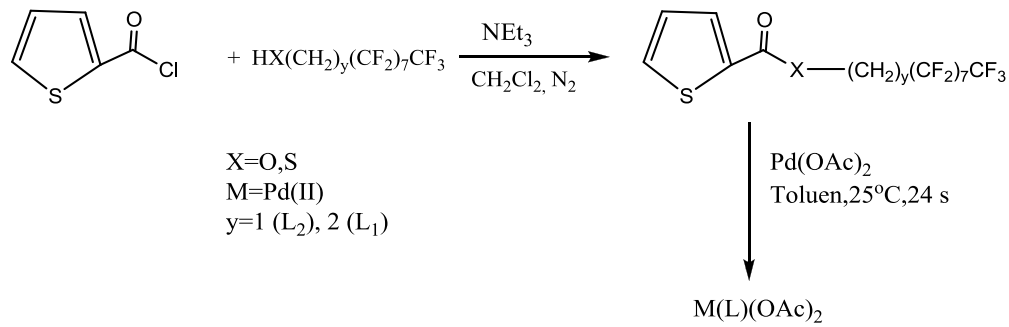
Calo ve ark. benzotriazol karben ligandları içeren Pd katalizörü sentezleyerek, iyonik sıvı ortamında aromatik halojenürler ile bütül akrilatın Heck Coupling reaksiyonu (Şekil 1.31) üzerine etkinliğini incelemişlerdir.



Şekil 1.32. Aromatik halojenürler ve bütül akrilatın Heck Coupling reaksiyonu

Yapılan çalışmalarda 130 °C'de baz olarak NaOAc kullanıldığında 4 saatte %94 dönüşüm elde edilirken, Na₂CO₃ kullanıldığında 10 dakika gibi kısa bir sürede % 94 bütül sinamat oluşumu rapor edilmiştir. Elde edilen yüksek dönüşüm oranlarının kararlı paladyum nanopartiküllerinin oluşumunda ve kompleksteki karben ligandının varlığından kaynaklandığı belirtilmiştir [74].

Yılmaz ve ark. heptadekaflorodkil-tiyofen-2-karboksilat (L₁=SOSR_{f1}, R_{f1}= (CH₂)₂(CF₂)₇CF₃) ve heptadekaflorononil tiyofen-2-karboksilat (L₂=SOOR_{f2}, R_{f2}=CH₂ (CF₂)₇CF₃) üç dişli lgandları ve bunların Pd(II) komplekslerini sentezlemiş (Şekil 1.32) ve bu komplekslerin, olefinlerin homojen hidrojenasyonundaki katalitik aktivitesini incelemişlerdir. skCO₂ ortamında ve organik çözücülerde yapılan reaksiyonlarda komplekslerin katalitik aktivitesinin, stiren hidrojenasyonunda sıcaklık ve H₂ basıncına karşı nasıl değiştiğini incelemişlerdir.



Şekil 1.33. L₁ ve L₂ ligandlarının ve bunların Pd(II) komplekslerinin sentezi

Yapılan çalışmalarda perfloroalkil grupları bağlanmış üç donör atoma (SOO veya SOS) sahip tiyofen ligandlarının paladyum(II) kompleksleri stiren ve 1-oktenin homojen hidrojenasyonunda oldukça iyi katalitik aktivite gösterdikleri, fakat skCO₂ ve organik çözücü ortamlarında yapılan siklohekzen hidrojenasyonunda düşük aktivite gösterdikleri rapor edilmiştir. Kataliz sonuçlarına göre katalitik aktivitenin, liganddaki çıkıcı gruba bağlı olduğu, çıkıcı grup ne kadar kolay ayrılırsa substrat dönüşümünün de o derece hızlı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca H₂ basıncının ve sıcaklığın artırılmasının stiren hidrojenasyonunda komplekslerin katalitik aktivitesini artırdığı ve skCO₂'in olefinlerin hidrojenasyonunda organik çözücülere göre daha iyi bir reaksiyon ortamı olduğu bildirilmiştir [75].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve reaktifler

Sentezlerde kullanılan ve ticari olarak alınan kimyasallar hiçbir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Pirol-2-karboksilik asit (Aldrich), heptadekafloro-1-dekantiyol (Aldrich), heptadekafloro-1-nonanol (Aldrich), paladyum asetat (Aldrich), paladyum asetilasetonat (Aldrich), kloro(1,5-siklooktadien)rodyum(I) dimer (Aldrich), benzotriazol (Aldrich), trietilamin (Merck), sodyum hidrür (Merck), tiyonil klorür (Fluka), magnezyum sülfat (Aldrich), stiren (Fluka), 1-okten (Merck), *t*-2-okten (Aldrich), siklohekzen (Fluka), sinnamaldehit (Aldrich) satın alınarak kullanılmıştır.

Sentezlerde kullanılan çözücüler saflaştırma ve kurutma işlemleri yapıldıktan sonra kullanılmıştır.

Diklorometan: Hacminin yarısı kadar su ile ekstrakte edildikten sonra 400 °C'de kurutulmuş CaCl₂ içerisinde 24 saat karıştırılmış ve distilasyon işlemine tabi tutulduktan sonra 4 Å tipi moleküler sieve içerisinde saklanmıştır.

Dietil eter: 1 L dietil etere FeSO₄ (10 gr), 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: MgSO₄ üzerinden kurutulmuştur. Daha sonra distilasyon yapılarak saflaştırılmış ve 4 Å tipi moleküler sieve içerisinde saklanmıştır.

Toluen: Sodyum teli çekilerek 24 saat karıştırılmış ve damıtıldıktan sonra 4 Å tipi moleküler sieve içerisinde saklanmıştır.

Tetrahidrofur: Benzofenon ve sodyum metali üzerinden saflaştırılmıştır. Hekzan, etil alkol ve metil alkol doğrudan kullanılmıştır.

2.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen maddelerin elementel analizleri Vario EL III Elementel Analiz cihazı ile FT-IR spektrumları Jasco FT/IR-300E cihazı ile alınmıştır. Katalizörlerin Far-IR spektrumları Bruker IFS 66v/s cihazı ile Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü tarafından alınmıştır. Sentezlenen maddelerin ^1H , ^{13}C NMR spektrumları (sıvı numuneler) Bruker500 MHz Ultrashield FT-NMR Spektrometre ile Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi tarafından alınmıştır. Katalitik hidrojenasyon sonucu elde edilen ürünler Thermo Finnigan Trace GC (Permabond SE-54-DF-0.25, 25 m x 0.32mm i.d. kolon) kullanılarak FID dedektörde tayin edilmiştir. GC analizlerinde kullanılan sıcaklık programları çizelge 2.1, 2.2, 2.3 ve 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Stiren hidrojenasyonu analizleri için kullanılan GC sıcaklık programı

Enjeksiyon ünite sıcaklığı :	200 °C
Dedektör ünite sıcaklığı :	250 °C
Sıcaklık programı	
	60 °C $\xrightarrow{1 \text{ dk}}$ 60 °C $\xrightarrow{20 \text{ °C/dk}}$ 120 °C $\xrightarrow{1 \text{ dk}}$ 120 °C $\xrightarrow{40 \text{ °C/dk}}$ 280 °C $\xrightarrow{1 \text{ dk}}$ 280 °C
Taşıyıcı gaz	: Helyum
Taşıyıcı gaz akış hızı	: 30 ml/dk
Örnek hacmi	: 1 µl
Split oranı	: 1/20

Çizelge 2.2. 1-okten hidrojenasyonu analizleri için kullanılan GC sıcaklık programı

Enjeksiyon ünite sıcaklığı :	200 °C
Dedektör ünite sıcaklığı :	250 °C
Sıcaklık programı	
	40 °C $\xrightarrow{0.5 \text{ dk}}$ 40 °C $\xrightarrow{1 \text{ °C/dk}}$ 44 °C $\xrightarrow{60 \text{ °C/dk}}$ 200 °C $\xrightarrow{1 \text{ dk}}$ 200 °C
Taşıyıcı gaz	: Helyum
Taşıyıcı gaz akış hızı	: 30 ml/dk
Örnek hacmi	: 1 µl
Split oranı	: 1/20

Çizelge 2.3. Siklohekzen hidrojenasyonu analizleri için kullanılan GC sıcaklık programı

Enjeksiyon ünite sıcaklığı	: 200 °C
Dedektör ünite sıcaklığı	: 250 °C
Sıcaklık programı	
60 °C	$\xrightarrow{1 \text{ dk}}$ 60 °C $\xrightarrow{40 \text{ °C/dk}}$ 150 °C $\xrightarrow{1 \text{ dk}}$ 150 °C $\xrightarrow{20 \text{ °C/dk}}$ 200 °C $\xrightarrow{1 \text{ dk}}$
200 °C	$\xrightarrow{10 \text{ °C/dk}}$ 220 °C $\xrightarrow{1 \text{ dk}}$ 220 °C
Taşıyıcı gaz	: Helyum
Taşıyıcı gaz akış hızı	: 20 ml/dk
Örnek hacmi	: 1 µl
Split oranı	: 1/7

Çizelge 2.4. Sinnamealdehit hidrojenasyonu analizleri için kullanılan GC sıcaklık programı

Enjeksiyon ünite sıcaklığı	: 200 °C
Dedektör ünite sıcaklığı	: 250 °C
Sıcaklık programı	
40 °C	$\xrightarrow{1.5 \text{ dk}}$ 40 °C $\xrightarrow{30 \text{ °C/dk}}$ 100 °C $\xrightarrow{20 \text{ °C/dk}}$ 120 °C $\xrightarrow{1 \text{ dk}}$ 120 °C
Taşıyıcı gaz	: Helyum
Taşıyıcı gaz akış hızı	: 30 ml/dk
Örnek hacmi	: 1 µl
Split oranı	: 1/7

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

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

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

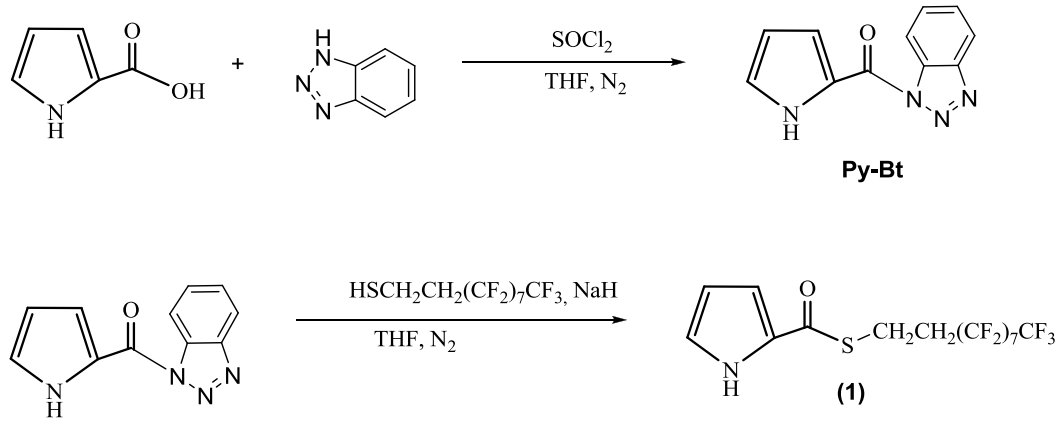
2.2. Yöntem

2.2.1. Ligant sentezi

Bu tez kapsamında sentezlenen ligantlar süperkritik ortamda çözünürlüğün sağlanması için uzun zincirli florlu gruplarla modifiye edilmiş pirol türevi organik bileşiklerdir. İki farklı perflorlu grubun ($-S(CH_2)_2R_{f8}$ ve $-O(CH_2)_2R_{f8}$) pirol-2-karboksilik asit ile nükeleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu ligantların sentezi gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.1 ve 2.2’de tepkimeleri gösterilmiştir.

2.2.1.1. Heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoat, (1), ligandının sentezi

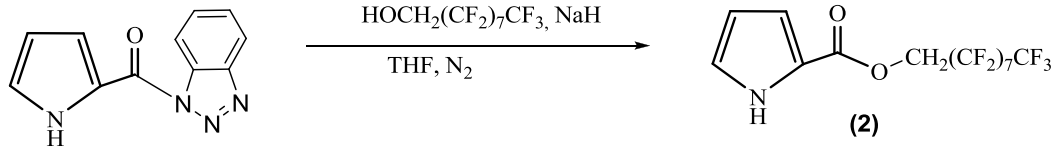
Benzotriazolün (Bt-H) (3,2 gr, 27,0.mmol) 10 mL CH_2Cl_2 ’deki çözeltisine $SOCl_2$ (0,72 mL, 9,9 mmol) ilave edilerek 25 °C’de 10 dakika karıştırılmıştır. Karışıma CH_2Cl_2 ’de çözülmüş pirol-2-karboksilik asit (0,5 gr, 9,0 mmol) damla damla ilave edilmiş ve 1 gün süresince oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Çözelti süzölmüş ve süzöntü 6 N HCl (3x20 mL) ve ardından saf su ile (2x 10mL) yıkanmıştır. Organik faz susuz $MgSO_4$ ile kurutulmuştur.. Çözücü vakumda uzaklaştırılmış ve krem-yeşil renkli benzotriazol-1-yl-(1H-pirol-2-yl)-metanon (**Py-Bt**) bileşiği elde edilmiştir (1,38 gr, 6,5 mmol, e.n.: 178-182 °C). 20 mL THF içindeki heptadekaflorodekan-1-tiyol (0,35 mL, 1,1 mmol), çözeltisine katı NaH (0,043 gr, 1,1 mmol) eklenmiş ve 25 °C’de 10 dakika karıştırılmıştır. Karışımın üzerine önceki basamakta sentezlenen Py-Bt bileşiğinin (0,23 gr, 1,1 mmol) THF’deki çözeltisi damla damla ilave edilmiş ve 2 gün oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Çözücü vakumda uzaklaştırılmış ve kalıntı etilasetat içinde çözülmüştür. 2 N NaOH (3x20 mL) ve ardından saf su (2x 10mL) ile yıkanmıştır. Organik faz $MgSO_4$ ile kurutulmuş ve kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmıştır (hekzan/etilasetat (5:1)). Çözücü vakumda uzaklaştırılarak ligand beyaz renkli katı olarak elde edilmiştir. % 89 verimle 0,6 gr ürün elde edilmiştir (e.n: 88-90 °C). Şekil 2.1’de ligandın sentezi verilmiştir.



Şekil 2.1. Heptadekafluorodekil-pirol-2-karboksilat, (1), ligantının sentezi

2.2.1.2. Heptadekaflorononill-pirol-2-karboksilat, (2), ligantının sentezi

20 mL THF içindeki heptadekafluorodekan-1-nonanol (0,35 mL, 1,1 mmol), çözeltilisine katı NaH (0,043 gr, 1,1 mmol) eklenmiş ve 25 °C'de 10 dakika karıştırılmıştır. Karışımın üzerine bir önceki basamakta sentezlenen Py-Bt bileşiğinin (0,23 gr, 1,1 mmol) THF'deki çözeltisi damla damla ilave edilmiş ve 2 gün karıştırılmıştır. Çözücü vakumda uzaklaştırılmış ve kalıntı etilasetat içine alınmıştır. 2 N NaOH (3x20 mL) ve ardından saf su (2x 10mL) ile yıkanmıştır. Organik faz MgSO₄ ile kurutulmuş ve saflaştırılmıştır (hekzan/aseton (5:1)). Çözücü vakumda uzaklaştırılarak ligand krem renkli katı olarak elde edilmiştir. % 65 verimle 0,39 gr ürün elde edilmiştir (e.n: 71-74 °C). Ligandın sentezi Şekil 2.2'de verilmiştir.



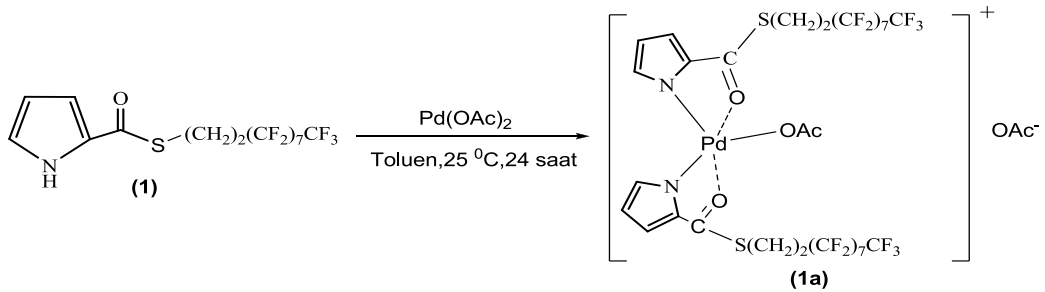
Şekil 2.2. Heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilat, (2), ligantının sentezi

2.2.2. Komplekslerin sentezi

Hazırlanan florlu pirol ligantları Pd(II) ve Rh(I) metal iyonlarıyla tepkimeye sokularak, katalizör olarak kullanılmak üzere dört yeni kompleks bileşik sentezlenmiştir. Metallerin ligandlarla sentezi Şekil 2.3 ve 2.4' de gösterilmiştir.

2.2.2.1. Asetato-bis(heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoato) paladyum(II), (1a), kompleksinin sentezi

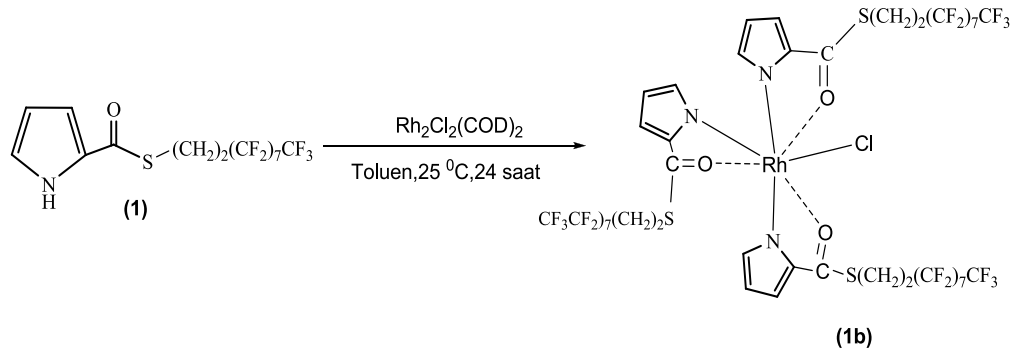
1 ligandının (0,25 g, 0,44 mmol) toluen içerisindeki çözeltisine, azot atmosferinde ve oda sıcaklığında toluende çözülmüş paladyum asetat (0,066 g, 0,29 mmol) çözeltisi damla damla ilave edilerek 1 gece karıştırılmaya bırakılmıştır. Reaksiyon sonunda çözücü döner buharlaştırıcıda vakum altında uzaklaştırılmış ve krem rengi katı kurutularak erime noktası ve reaksiyon verimi hesaplanmıştır (e.n: 89 °C ,0,202 g, verim: 64 %).



Şekil 2.3. Asetato-bis(heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoato) paladyum(II), (1a), kompleksinin sentezi

2.2.2.2. Kloro-tris(heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoato) rodyum(I), (1b), kompleksinin sentezi

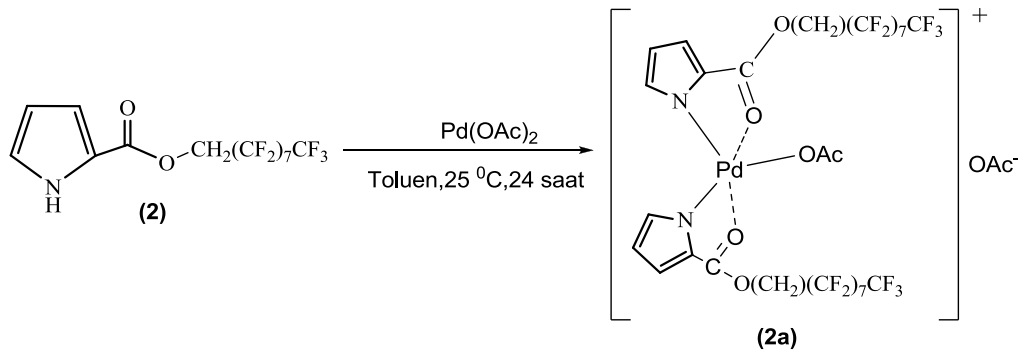
1b kompleksinin sentezinde **1a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılmıştır. Sentezde 0,24 gr (0,42 mmol) **1** ligandı ile 0,054 g (0,11 mmol, 1 eşdeğer) $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{COD})_2]$ metal kaynağı kullanılmıştır. Reaksiyon sonunda çözücü vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen açık sarı renkli katı kurutulmuş, erime noktası ve reaksiyon verimi belirlenmiştir (e.n: 88 °C, 0,261 g, verim: 100 %).



Şekil 2.4. Kloro-tris(heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoato) rodyum(I), (**1b**), kompleksinin sentezi

2.2.2.3. Asetato-bis(heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilato) paladyum(II), (2a), kompleksinin sentezi

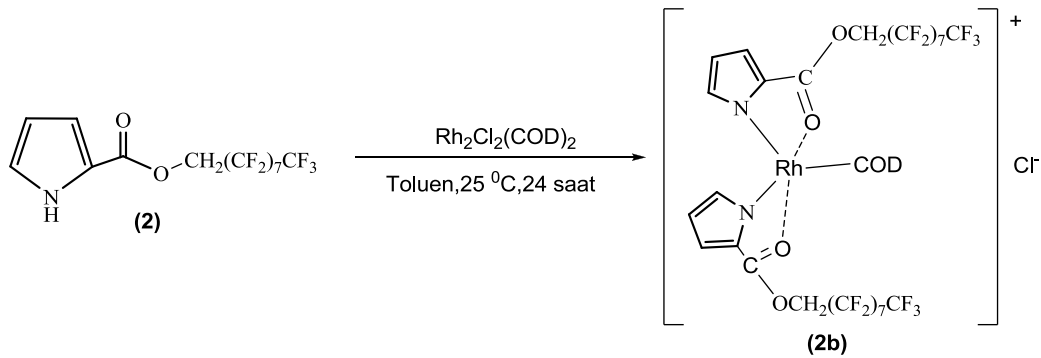
1a bileşiğinin sentez yöntemi ile gerçekleştirilen reaksiyonda 0,2 g (0,54 mmol) **2** ligantı ve 0,056 g (0,25 mmol) paladyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyon sonunda çözücü vakum altında uzaklaştırılmış ve yeşil-sarı renkli bileşik elde edilmiştir. Bileşiğin erime noktası belirlenmiş ve reaksiyon verimi hesaplanmıştır. (e.n:75 °C, 0,202 g, verim : 81 %).



Şekil 2.5. Asetato-bis(heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilato) paladyum(II), **(2a)**, kompleksinin sentezi

2.2.2.4. Siklooktadieno-bis(heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilato) rodyum(I), **(2b)**, kompleksinin sentezi

1a bileşiğinin sentez yöntemi ile gerçekleştirilen reaksiyonda 0,143 g (0,26 mmol) **2** ligantı ve 0,033 g (0,067 mmol) $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{COD})_2]$ metal kaynağı kullanılmıştır. Reaksiyon sonunda çözücü vakum altında uzaklaştırılmış ve sarı renkli katı bileşik elde edilmiştir. Bileşiğin erime noktası belirlenmiş ve reaksiyon verimi hesaplanmıştır (e.n: 76 °C, 0,169 g, verim: 100 %).



Şekil 2.6. Kloro-siklooktadieno-bis(heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilato) rodyum(I), **(2b)**, kompleksinin sentezi

2.2.3. SkCO₂ ortamında çözünlük testleri

Katalizörlerin nitel olarak çözünlüklerinin belirlenmesinde Şekil 2.7’de fotoğrafı bulunan 25 mL’lik safir pencereli yüksek basınç reaktörü kullanılmıştır. Testlere başlamadan önce reaktör temizlenerek kurutulmuştur. Daha sonra içerisine çözünlüğü test edilecek maddeden belirli bir miktar (~8-15 mg) konularak sistem kapatılmıştır. Oda sıcaklığında reaktör birkaç defa CO₂ gazı ile doldurulup boşaltılarak sistemdeki hava uzaklaştırılmıştır. Yine oda sıcaklığında reaktöre CO₂ doldurulmuş ve daha sonra sistem 40 °C’ye ısıtılarak yaklaşık 1500 psi CO₂ gazı reaktöre verilerek süperkritik şartlara ulaşılmıştır. Karıştırma işlemi manyetik balıkla yapılmıştır. Bu işlem sırasında safir pencereler sayesinde reaktör içindeki ortamın hangi fazda olduğu ve katalizörün çözünüp çözünmediği gözle takip edilmiştir.



Şekil 2.7. Çözünlük testleri için kullanılan yüksek basınç reaktör sistemi

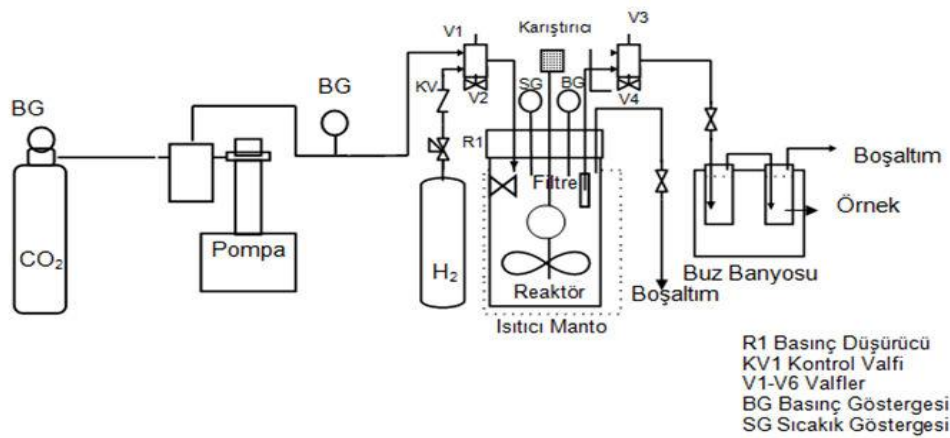
Katalizörlerin (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**) çözünlük denemelerinde, 40 °C sıcaklık ve 1500 psi CO₂ basıncında katalizörlerin tamamen çözüldüğü ve tek faz oluşturduğu gözlenmiştir. Son olarak sk CO₂ koşullarında (1500 psi CO₂, 10 bar H₂, 80 °C) ortama indirgeyici H₂ gazı ilave edilmiş ve H₂ gazının katalizörlerin çözünlükleri üzerine olumsuz bir etkisi olmadığı gözlenmiştir.

2.2.4. Katalitik deneyler

2.2.4.1. SkCO₂ ortamında hidrojenasyon tepkimeleri

Katalitik tepkimelerin yapıldığı 100 mL'lik paslanmaz çelik yüksek basınçlı reaktör sisteminin çalışma düzeneği Şekil 2.8'de gösterilmiştir. Bu yüksek basınç reaktörü her katalitik deneme öncesi temizlenerek katalizörsüz ortamda kör denemeler yapılmış ve substratta herhangi bir dönüşüm olup olmadığı kontrol edilmiştir. Reaktör temizliğinden emin olunduktan sonra katalizörlü ortamda hidrojenasyon tepkimelerine başlanmıştır.

Hidrojenasyon tepkimelerinde hesaplanan miktarlarda katalizör ve substrat reaktöre konularak sistem kapatılmıştır. Sisteme birkaç kez karbondioksit gazı doldurulup boşaltılarak sistemin içerisindeki hava uzaklaştırılmış ve reaksiyon için gereken miktarda H₂ gazı (10 bar) oda sıcaklığında reaktöre gönderilmiştir. Reaktör tepkime sıcaklığına ulaştığında CO₂ gazı şırınga pompa ile basılmış ve süperkritik ortam sağlanmıştır. Daha sonra karıştırma işlemine başlanmıştır. Sistem sıcaklık ve basınç olarak dengeye ulaştığı andan itibaren belirli zaman aralıklarında numuneler alınmıştır. Sisteme bağlı örnek alma aparatından çıkan gaz numuneler, substratın ve ürünlerin çözündüğü bir çözücüye (hekzan, aseton vb.) alınarak GC ve GC-MS'de analiz edilmiş ve ürün dağılımları ve dönüşüm oranları tespit edilmiştir.



Şekil 2.8. Yüksek basınç reaktör sistemi

2.2.4.2. Organik çözücü ortamında hidrojenasyon tepkimeleri

Organik çözücü ortamında yapılan hidrojenasyon tepkimeleri için Şekil 2.9’ da fotoğrafı verilen 160 mL hacimli cam reaktör sistemi kullanılmıştır.



Şekil 2.9. Organik çözücü ortamında katalitik tepkimelerin yapıldığı cam reaktör

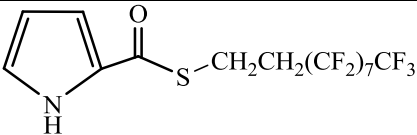
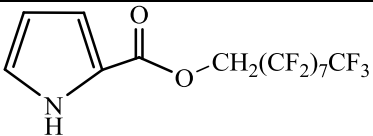
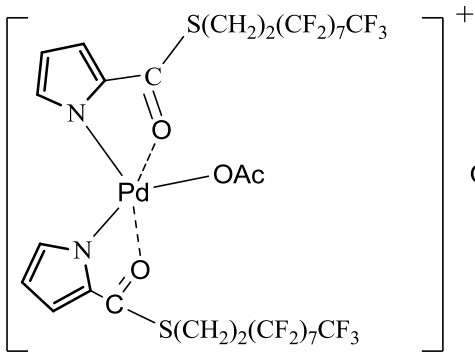
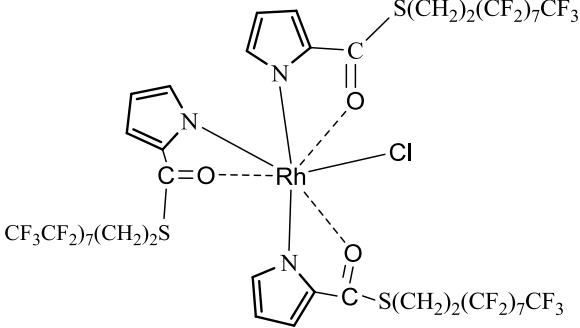
Cam reaktör temizlendikten sonra kör denemeler yapılarak reaktörün temiz olup olmadığı kontrol edilmiştir. Kör denemeler sonucunda katalizörsüz ortamda dönüşüm olmadığı gözlenmiş ve daha sonra organik çözücü ortamında katalitik deneyler yapılmıştır. Yaklaşık 100 mL organik çözücüye (hesaplanan miktarlarda) substrat ve katalizör eklenerek reaktör kapatılmış ve hidrojen gazı sisteme gönderilmiştir. Sistem tepkime sıcaklığına ulaştıktan sonra karıştırma işlemine başlanmış ve süperkritik ortamla kıyaslama yapabilmek için toplam reaksiyon süresi sabit tutulmuştur. Reaksiyon bitiminde reaktör içinden alınan numune seyreltilerek GC’de analizi yapılmış ve substrat-ürün dönüşüm oranları belirlenmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

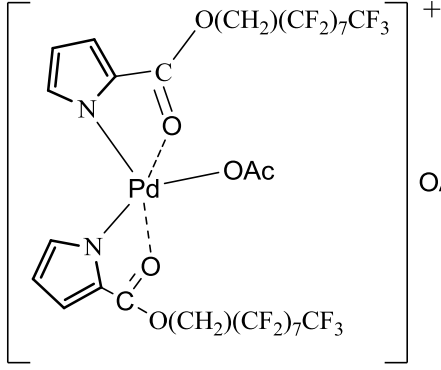
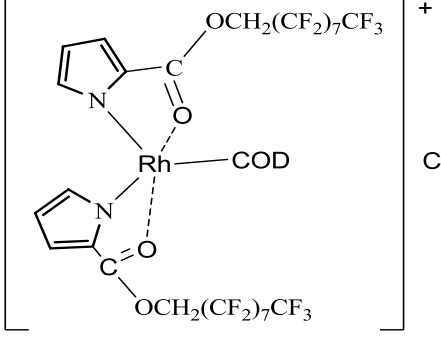
3.1. Sentezlenen Maddelerin Karakterizasyon

Tez çalışması kapsamında sentezlenen bileşikler Çizelge 3.1' de verilmiştir. Ligantların karakterizasyonunda FT-IR, ^1H , ^{13}C NMR analiz yöntemleri, kompleks bileşikler için ise FT-IR, Far-IR ve kütle spektrumu analiz yöntemleri kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Sentezlenen ligant ve kompleks bileşikler

Madde kodu	Açık formülü	Kapalı formülü
L ₁		C ₁₅ H ₈ F ₁₇ OSN
L ₂		C ₁₄ H ₆ F ₁₇ O ₂ N
1a		C ₃₂ H ₁₇ F ₃₄ O ₄ S ₂ N ₂ Pd
1b		C ₄₅ H ₂₁ ClO ₃ S ₃ F ₅₁ N ₃ Rh

Çizelge 3.1. (Devam) Sentezlenen ligant ve kompleks bileşikler

2a		$C_{30}H_{13}F_{34}O_6N_2Pd$
2b		$C_{38}H_{25}O_4F_{34}N_3Rh$

3.1.1. Heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyot, (1), ligandının karakterizasyonu

L_1 ligandına ait FT-IR spektrumu Ek 1’de verilmiştir. Spektrumda 1614 cm^{-1} ’de C=O-S (tiyoester) bandları ve $1204\text{-}1147\text{ cm}^{-1}$ ’de C-F bağına ait keskin gerilme bandları gözlenmiştir. Bu bandların varlığı pirol-2-karbotiyot ile heptadekafloro-1-dekantiyol bileşiği arasında bağlanmanın olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca 3325 cm^{-1} ’de gözlene keskin pik pirol halkasındaki N-H gerilmesinden ileri gelmektedir. Bunların dışında 1514 cm^{-1} ’de C=C halka içi gerilmeleri, $2962\text{-}2924\text{ cm}^{-1}$ ’de C-H gerilme pikleri gözlenmiştir.

Liganda ait ^1H NMR spektrumu Ek 2’de verilmiştir. Spektrumda δ 2,53’de gözlenen çoklu pik flor zincirlerine bağlı olan CH_2 protonlarına aittir. δ 3,26 ppm’de gözlenen triplet pik ise komşu CH_2 grubunun etkisi ile yarılmaya uğrayan metilen pikleridir. Perflorlu alkil zincirinde iki farklı proton (-S- CH_2 - CH_2 - R_{18}) bulunmaktadır. Bu protonlardan $-\text{CF}_2$ grubuna komşu karbon üzerindeki

proton ($\text{CH}_2\text{-R}_{18}$) flor atomunun elektron çekmesinden dolayı δ 2,53'de rezonansa gelir ve komşuluk etkisinden dolayı çoklu pik verir. δ 3,26'de gözlenen pik ise komşusundaki protonun etkisiyle üçe yarılmış olan diğer CH_2 protonlarına aittir.

Liganda ait ^{13}C NMR spektrumu Ek 3'de verilmiştir. Spektrumda 180,56 ppm'de karbonil karbonuna ($\text{C}_{(1)}=\text{O}$) ait pik gözlenmiştir. Florlu alkil zincirinde $-\text{CF}_2$ grubuna komşu karbon atomu (C_7) 32,26 ppm'de CF_2 grubunun etkisiyle triplet pik olarak gözlenmiştir. Gözlenen bu pikler yapıyı doğrulamaktadır (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2. L_1 ligandına ait karakterizasyon verileri

<p>FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3325, 1614, 1541, 1387, 1204-1147(v-CF), 862, 756, 709, 651.</p>
<p>$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3, δ ppm): 9,70 (s, NH), 7,07 (d, 2H), 6,31 (q, 1H), 3,36 (t, 2H), 2,53 (multiplet., 2H).</p> <div style="text-align: center;"> </div>
<p>$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3, δ ppm): 180,56(s, $\text{C}_{(1)}=\text{O}$), 129,67 (s, $\text{C}_{(2)}$), 124,37(s, $\text{C}_{(3)}$), 115,81(s, $\text{C}_{(4)}$), 111,00 (s, $\text{C}_{(5)}$), 32,26 (s, $\text{C}_{(7)}$), 19,30 (s, $\text{C}_{(6)}$)</p> <div style="text-align: center;"> </div>

3.1.2. Heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilat, (2), ligandının karakterizasyonu

L_2 ligandının FT-IR spektrumu Ek-4' de verilmiştir. Bu spektrumda 1701 cm^{-1} 'de CO grubuna ait gerilme bandı ve $1201-1157\text{ cm}^{-1}$ 'de C-F bağına ait keskin gerilme bandları gözlenmiştir. Bu bandların varlığı pirol-2-karboksilat bileşiği ile heptadekafloro-1-nonanol bileşiği arasında bağlanmanın olduğunu kanıtlamaktadır. 3342 cm^{-1} ' de gözlenen keskin pik pirol halkasındaki N-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca 1440 cm^{-1} 'de halka içi C=C ve 2926 cm^{-1} 'de C-H gerilme pikleri gözlenmiştir.

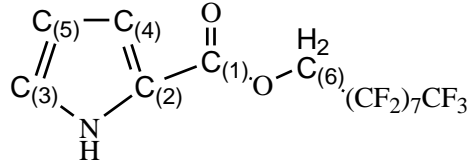
Liganda ait ^1H NMR spektrumu Ek 5'te verilmiştir. Ek 5'te verilen bu spektrumda flor zincirlerine bağlı olan CH_2 protonları komşu flor atomları etkisiyle yarılmaya uğramaktadır. Spektrumda δ 4,80 ppm'de gözlenen triplet pik bu protonlara aittir. Kimyasal kayma değerinin aşağı alana kayması ise elektron çekici flor atomlarının etkisiyle bu protonların elektron yoğunluğunun azalmasından kaynaklanmaktadır.

Liganda ait ^{13}C NMR spektrumu Ek 6'da verilmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda $159,03\text{ ppm}$ 'de gözlenen karbonil karbonu ($\text{C}_{(1)}=\text{O}$), $59,09\text{ ppm}$ 'de CF_2 grubuna komşu olan CH_2 karbonuna ait pikler bileşiğin yapısının beklenildiği gibi olduğunun kanıtıdır (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3. L_2 ligandına ait karakterizasyon verileri

<p>FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3342, 1701, 1554, 1440, 1201-1157(ν_{CF}), 980- 958, 765-749, 654, 604.</p>
<p>$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3, δ ppm): 9,25 (s, NH) 7,06 (t, 2H), 6,34 (q, 1H), 4,80 (t, 2H).</p>

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 159,03(s, C_{(1)=O}), 124,36 (s, C₍₂₎), 120,78 (s, C₍₃₎), 117,26(s, C₍₄₎), 111,08 (s, C₍₅₎), 59,09 (s, C₍₆₎).



3.1.3. Asetato-bis(heptadekafloredekil-pirol-2-karbotiyoato) paladyum(II) (1a), kompleksinin karakterizasyonu

1a kompleksine ait FT-IR ve Far-IR spektrumları Ek 7-8'de verilmiştir. Kompleksin FT-IR spektrumunda **L₁** ligandına ait spesifik pikler $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ lik kaymalarla beklenildiği değerlerde gözlenmiştir. Kompleks bileşiklerde metal ligand bağlanmaları 600 cm^{-1} ve daha düşük frekanslarda gözlenmektedir. Bu yüzden Far-IR bölgesinde metal-ligand bağlanmaları hakkında yorum yapmak daha elverişlidir. Bu bağlamda Ek 8'deki Far-IR spektrumu incelendiğinde 465 cm^{-1} 'de gözlenen pikin Pd metali ile **L₁** ligandının azot donör atomu arasındaki koordinasyon bağına ait olduğu anlaşılmaktadır. Literatür incelemesi sonucunda da Pd metali ile azot atomu arasındaki koordinasyon bağına titreşim frekansının 528 cm^{-1} ile 436 cm^{-1} arasında olduğu bulunmuştur. Ayrıca metal kaynağı olan Pd(OAc)₂ bileşiğinin Pd-O bağına ait 473 cm^{-1} ile 458 cm^{-1} değerleri arasında geldiği bilinen titreşim frekansının metal ligand bağlanması sonucunda 443 cm^{-1} değerine düştüğü gözlenmiştir.

Çizelge 3.4. 1a kompleksine ait Far IR ve FT-IR verileri

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3325, 1614, 1385, 1201-1148(ν_{CF}), 992, 862, 755, 652,
Far IR (CsBr, cm^{-1}): 465, 443

1a kompleksine ait kütle spektrumu Ek 9'da verilmiştir. Kompleksin kütle spektrumunda 632,9, 993,8 ve 1297,8 bölgelerinde şiddetli pikler gözlenmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda 1a kompleksinin molekül ağırlığı 1312,02 gr/mol olarak bulunmuştur. Yaklaşık % 1-1,5 hata ile birlikte kütle spektrumundaki 1297,8 değeri ile hesaplanan teorik kütlenin uyumlu olduğu görülmüştür. Bu da bize ligandın metale bağlandığını göstermektedir. Kompleksin kütle hesabına bakıldığında yapının 2 adet L_1 ligandı, bir adet Pd metali ve bir adet asetat molekülünden oluştuğu anlaşılmaktadır (Çizelge 3.1, **1a**).

3.1.4. Kloro-tris(heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoato) rod-yum(I), (**1b**), kompleksinin karakterizasyonu

1b kompleksinin kütle FT-IR ve Far-IR spektrumları Ek 10-11'de verilmiştir. Kompleksin FT-IR spektrumu incelendiğinde L_1 ligandına ait spesifik piklerin çok küçük kaymalarla birlikte beklenildiği değerlerde ortaya çıktığı gözlenmiştir. Kompleksin Ek 11'deki Far IR spektrumuna bakıldığında metal kaynağı olan $[RhCl(C_8H_{12})]_2$ dimerinde gözlenen $\nu(Rh-Cl)$ 274, 254, $\nu(Rh-C_8H_{12})$ 382 cm^{-1} titreşim frekanslarında kaymalar olduğu gözlenmiştir. Rh(I)-ligand bağlanmasına ait herhangi bir pik gözlenmezken $[RhCl(C_8H_{12})]_2$ dimerindeki Rh-Cl bağına ait frekansın 274 cm^{-1} 'den 315 cm^{-1} değerine yükselmesi ligandın metale bağlandığının bir kanıtıdır. Ligandın metale bağlanması sonucu liganttan metale elektron aktarımı metal üzerindeki elektron yoğunluğunun artmasına neden olur. Elektronegatifliği yüksek olan Cl atomu metalden daha çok elektron çekeceğinden Rh-Cl bağ kuvvetinin artması ve frekansının yükselmesine neden olur.

Çizelge 3.5. 1b kompleksine ait FT-IR ve Far-IR verileri

<p>FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3325, 1614, 1385, 1202-1148(ν_{CF}), 992, 882, 755, 651, Far IR (CsBr, cm^{-1}): 315</p>

1b kompleksine ait kütle spektrumu Ek 12’de verilmiştir. Kompleksin kütle spektrumunda 1471,15, 1857,19 ve 2764,2 bölgelerinde şiddetli pikler gözlenmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda 1b kompleksinin molekül ağırlığı 1858,24 gr/mol olarak bulunmuştur. ± 1 gr’lık hatayla kütle spektrumundaki 1857,19 değeri ile hesaplanan teorik kütle uyumlu olduğu görülmüştür. Bu da bize ligandın metale bağlandığını göstermektedir. Kompleksin kütle hesabına bakıldığında yapıda 3 adet L_1 ligandı, bir adet Rh metali ve bir adet klor atomu bulunduğu görülmüştür (Çizelge 3.1, **1b**).

3.1.5. Asetato-bis(heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilato) paladyum(II), (**2a**), kompleksinin karakterizasyonu

2a kompleksine ait FT-IR ve Far-IR spektrumları Ek 13-14’te verilmiştir. **2a** kompleksinin FT-IR spektrumunda L_2 ligandına ait spesifik pikler çok ufak kaymalarla beklenildiği değerlerde gözlenmiştir. Ek 14’te verilmiş olan kompleksin Far-IR spektrumunda 465 cm^{-1} ’de gözlenen pik $528\text{-}436\text{ cm}^{-1}$ değerleri arasında gözlenen Pd-N koordinasyon bağına ait titreşim frekansına ait piktir. Spektrumda görülen bu pik L_2 ligandın Pd metaline azot atomu üzerinden bağlandığının bir kanıtıdır. Ayrıca metal kaynağı olan $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ bileşiğinin Pd-O bağına ait 473 cm^{-1} ile 458 cm^{-1} değerleri arasında geldiği bilinen titreşim frekansının metal ligand bağlanması sonucunda 440 cm^{-1} değerine düştüğü gözlenmiştir.

Çizelge 3.6. 2a kompleksine ait FT-IR ve Far-IR verileri

<p>FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3341, 1700, 1552, 1384, 1200-1157(ν_{CF}), 980, 784, 654, Far IR (CsBr, cm^{-1}): 465, 440</p>
--

2a kompleksine ait kütle spektrumu Ek 15’te verilmiştir. Kompleksin kütle spektrumunda 684,78, 989,85 ve 1261,74 bölgelerinde şiddetli pikler gözlenmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda **2a** kompleksinin molekül ağırlığı 1251,86 gr/mol olarak bulunmuştur. Yaklaşık % 1-1,5 hata ile birlikte kütle spektrumundaki 1261,74 değeri ile hesaplanan teorik kütle uyumlu

olduğu görülmüştür. Bu da bize ligandın metale bağlandığını göstermektedir. Kompleksin kütle hesabına bakıldığında yapının 2 adet L₂ ligandı, bir adet Pd metali ve bir asetat molekülünden oluştuğu anlaşılmaktadır (izelge 3.1, 2a)

3.1.6. Siklooktadieno-bis(heptadekafloirononil-pirol-2-karboksilato) rodyum(I), (2b), kompleksinin karakterizasyonu

2b kompleksine ait FT-IR ve Far-IR spektrumu Ek 16-17'de verilmiştir. Kompleksin FT-IR spektrumuna bakıldığında L₂ ligandındaki spesifik pikler ufak kaymalarla birlikte beklenildiği değerlerde gözlenmiştir. Kompleksin Far-IR spektrumunda gözlenen 439 cm⁻¹'de gözlenen pik 456 cm⁻¹ ile 429 cm⁻¹ değerleri arasında gözlenen Rh-N koordinasyon bağına ait titreşim frekansı pikidir. Spektrumda gözlenen bu pik ligandın metale azot üzerinden bağlandığını kanıtlamaktadır. Ayrıca yine kompleksin Far-IR spektrumuna bakıldığında metal kaynağı olan [RhCl(C₈H₁₂)]₂ dimerinde gözlenen $\nu(\text{Rh-Cl})$ 274, 254, $\nu(\text{Rh-C}_8\text{H}_{12})$ 382, 247 cm⁻¹ titreşim frekanslarındaki kaymalar da ligandın metale bağlandığını göstermektedir.

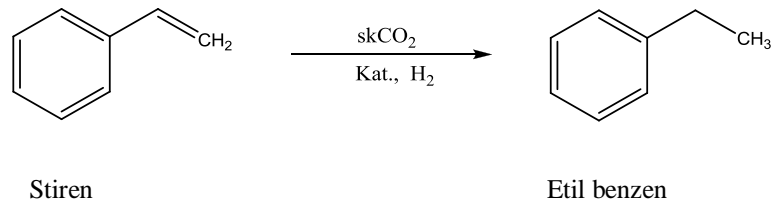
Çizelge 3.7. 2b kompleksine ait FT-IR ve Far-IR verileri

<p>FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3341, 1700, 1554, 1418, 1384, 1201-1157($\nu_{\text{-CF}}$), 980, 749, 654,</p> <p>Far IR (CsBr, cm⁻¹): 439,65</p>

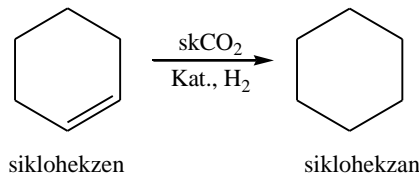
2b kompleksine ait kütle spektrumu Ek 18’te verilmiştir. Kompleksin kütle spektrumunda 577,8, 803,83, 989,82, 1286,7 ve 1532,67 bölgelerinde şiddetli pikler gözlenmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda 2b kompleksinin molekül ağırlığı 1297,45 gr/mol olarak bulunmuştur. Yaklaşık % 1-1,5 hata ile birlikte kütle spektrumundaki 1286,7 değeri ile hesaplanan teorik kütle uyumlu olduğu görülmüştür.. Kompleksin kütle hesabına bakıldığında, yapının 2 adet L_2 ligandı, bir adet Rh metali ve bir siklooktadien molekülünden oluştuğu anlaşılmaktadır (Çizelge 3.1, **2b**).

3.2. Katalitik Çalışmalar

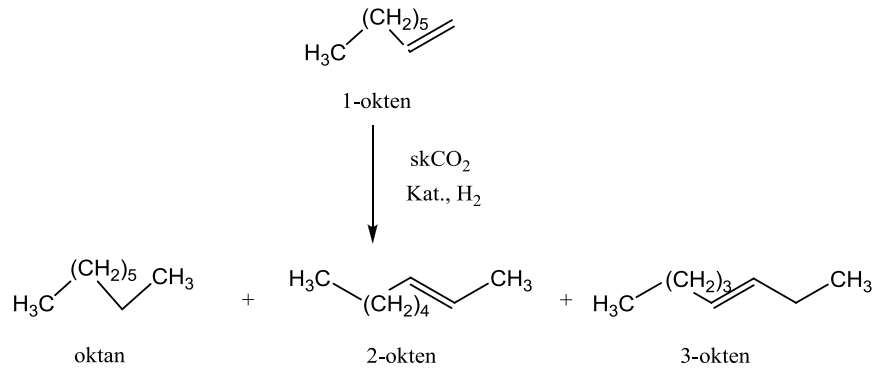
Sentezlenen komplekslerin hidrojenasyon tepkimelerindeki katalitik aktivitelerini incelemek için 1-okten (alifatik olefin), stiren (aromatik olefin), siklohekzen (halkalı olefin) ve sinamaldehit bileşikleri substrat olarak seçilmiştir. Böylece farklı kimyasal çevrelere sahip C=C çift bağın indirgenmesindeki etkinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca katalizörlerin hem $skCO_2$ ortamında hem de farklı polaritelere sahip çözücülerdeki (metanol, hekzan, toluen) aktiviteleri incelenmiştir. Substratların hidrojenlenmesine ait reaksiyonlar Şekil 3.1-3.4’de verilmiştir.



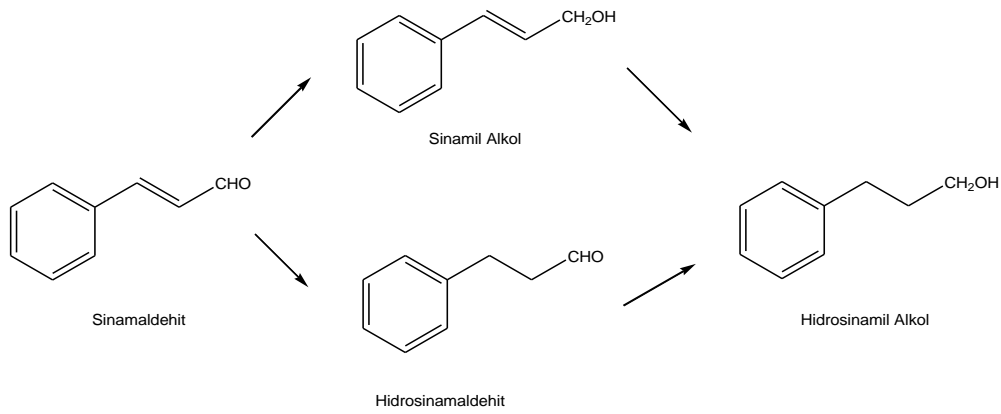
Şekil 3.1. Stiren hidrojenasyon reaksiyonu



Şekil 3.2. Siklohekzen hidrojenasyon reaksiyonu



Şekil 3.3. 1-okten hidrojenasyon reaksiyonu



Şekil 3.4. Sinamaldehyt hidrojenasyon reaksiyonu

3.2.1. 1a katalizörü ile yapılan katalitik çalışmalar

1a katalizörü ile skCO_2 ve organik çözücü ortamlarında stiren, 1-okten, sikloheksen ve sinamaldehyt hidrojenasyonlarına ait deney sonuçları Çizelge 3.7’te verilmiştir.

Çizelge 3.8. 1a katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları

D.no	Substrat	Çözücü	T (°C)	H ₂ (Bar)	t (saat)	Toplam dönüş. (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)	Ürünler (% dönüş.)							
1	Stiren	skCO ₂	80	10	3	52,3	572	191	Etil benzene							
					4	88,7	422	105								
					5	100	475	79								
2		Hekzan	80	10	3	12,5	59	20	Etil benzene							
3		Metanol	80	10	3	69,2	326	109	Etil benzene							
4	Siklohekzen	skCO ₂	80	10	6	0	0	0	Siklohekzan							
5									Toluen	80	10	3	1	4	1	Siklohekzan
6									Metanol	80	10	3	2,4	12	4	Siklohekzan
7	1-okten	skCO ₂	52	15	6	19	135	22	n-oktan(8,8)							
2-okten(4,7)																
3-okten(4,6)																
8	Toluen	skCO ₂	80	10	3	18,3	87	29	n-oktan(9,2)							
2-okten(6,3)																
3-okten(2,7)																
9	Metanol	skCO ₂	80	10	3	30,1	139	46	n-oktan(6,1)							
2-okten(16,4)																
3-okten(7,6)																
10	sinnamaldehit	skCO ₂	80	10	6	94,4	307	51	Hidrosinnamaldehit(80,7) 3-fenil-1-propanol(11,9) Sinemilalkol(1,86)							

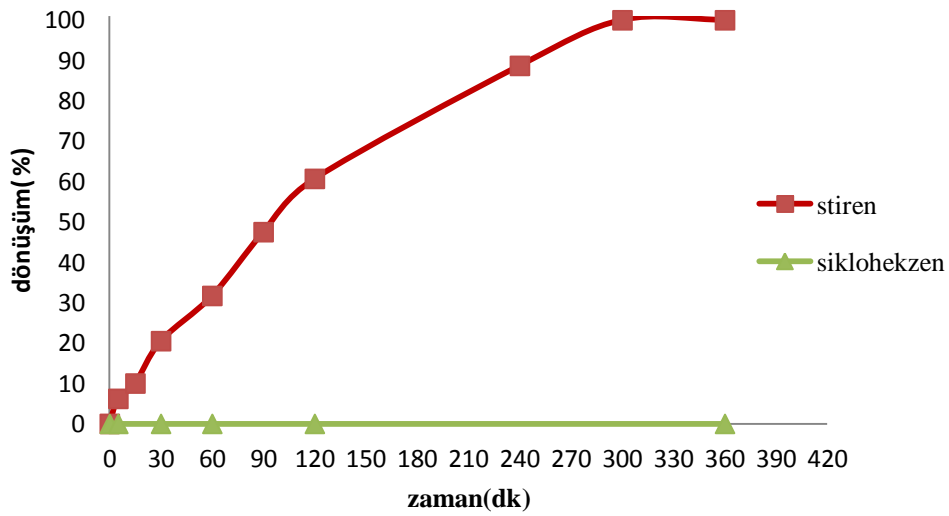
Reaksiyon koşulları: P_T=102 bar, subst./kat= 200

TON= mol ürün / mol katalizör, TOF= mol ürün / (mol katalizörxsaat)

1a katalizörü ile yapılan hidrojenasyon çalışmalarında skCO₂ ve diğer organik çözücülerde sıcaklık, basınç, subs./kat. oranı gibi parametreler sabit tutularak aynı zaman diliminde substrat dönüşümleri incelenmiştir. Dönüşüm oranlarına bakıldığında siklohekzen için skCO₂'de bir aktiflik gözlenmezken, toluen ve metanoldeki aktiflik de yok denecek kadar düşük olarak tespit edilmiştir. 1-okten hidrojenasyonunda, apolar özelliğe sahip skCO₂'de %19 ve toluende %18,3 dönüşüm gözlenirken, polar çözücü metanolde ise dönüşümün % 30,1 seviyelerinde kaldığı görülmüştür. Ayrıca 1-oktenin hidrojenasyonunda skCO₂ ve toluende substratın büyük oranda n-oktana, metanolde ise t-2 oktene dönüştüğü tespit edilmiştir. Stiren için yapılan çalışmada ise 5 saatlik tepkime sonucu %100'lük dönüşüm oranına ulaşılmasına rağmen TOF değeri 3. Saat sonunda 191 değerine ulaşmıştır. Sinnamaldehitin hidrojenasyon çalışması yalnızca skCO₂ ortamında yapılmış ve % 94,4 gibi büyük bir dönüşüm tespit

edilmiştir. Sınnamaldehit hidrojenasyonundaki seçiciliğe bakıldığında ise substratın büyük oranda (% 80,7) hidrosınnamaldehit ürününe dönüştüğü gözlenmiştir.

skCO₂ ortamında substratların zamana bağlı dönüşüm oranları incelendiğinde katalizörün stiren hidrojenasyonunda daha etkin olduğu görülmektedir. Buna karşın katalizör siklohekzen hidrojenasyonunda aktiflik göstermemiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. skCO₂ ortamında farklı tür olefinlerin hidrojenasyonuna 1a katalizörünün etkisine ait eğri

3.2.2. 1b katalizörü ile yapılan katalitik çalışmalar

1b katalizörü ile yapılan hidrojenasyon tepkimelerinde skCO₂'deki aktiflikler karşılaştırıldığında en iyi sonuçlar stiren için elde edilmiş ve sonuçlar Çizelge 3.9'da verilmiştir. TOF değerleri stiren (%82,3 dön.), 1-okten (%2,8 dön.), siklohekzen (%1,5 dön.) ve sınnamaldehit (%8,3) için sırasıyla 55; 2; 0,5 ve 5 olarak hesaplanmıştır. Polar organik çözücünde her üç olefin içinde daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Siklohekzen için aktivitenin çok düşük olmasına karşın, 1-okten için toluende % 26,1, metanolde %70,6 dönüşüm tespit edilmiştir. Stiren hidrojenasyonunda skCO₂'de 3 saat sonunda % 82,3, metanolde %45,1 ve

hekzanda ise % 9,3 dönüşüm değerlerine ulaşılmıştır. Bu sonuçlar da katalizörün skCO₂' de stiren hidrojenasyonunda organik çözücülere göre daha aktif olduğunu göstermektedir. katalizörün 1-okten hidrojenasyonundaki seçiciliğine bakıldığında, seçiciliğin çözücü ortamına göre değiştiği görülmektedir. Sinnamadehit hidrojenasyonu için skCO₂ ortamında aktivitenin düşük olduğu (TOF=5), buna karşın seçiciliğin (% 92 hidrosinnemaldehit seçiciliği) iyi olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 3.9. 1b katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları

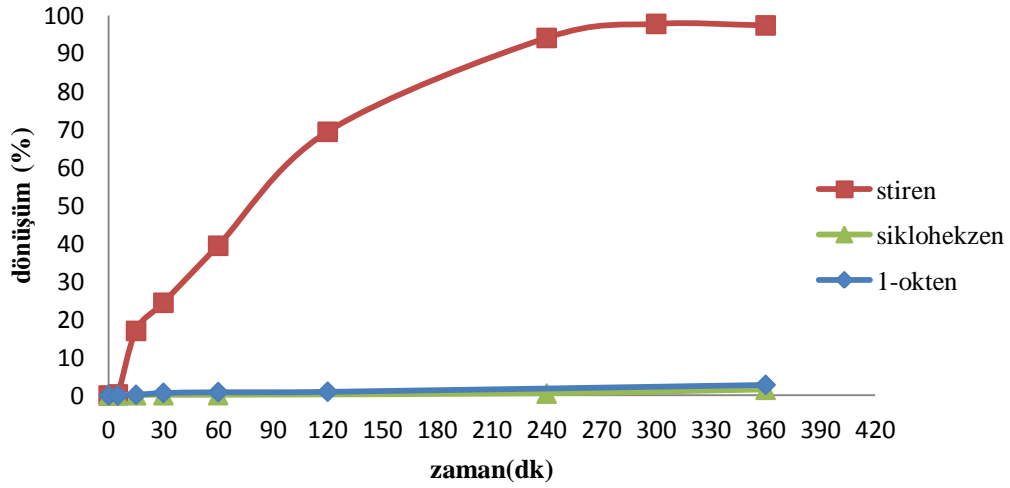
D. no	Substrat	Çözücü	T (°C)	H ₂ (Bar)	t (saat)	Toplam dönüş. (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)	Ürünler (% dönüş.)							
1	Stiren	skCO ₂	80	10	3	82,3	164	55	Etil benzen							
					4	94,1	188	47								
					5	97,8	161	27								
2		Metanol	80	10	3	45,1	176	59	Etil benzen							
										3	9,3	35	12			
3		Hekzan	80	10	3	9,3	35	12	Etil benzen							
4	Siklohekzen	skCO ₂	80	10	6	1,5	3	0.5	Siklohekzan							
5		Toluen	80	10	3	0,8	4	1	Siklohekzan							
6		Metanol	80	10	3	7	33	11	Siklohekzan							
7	1-okten	skCO ₂	52	15	6	2,8	11	2	n-oktan(1,87)							
8									Toluen	80	10	3	26,1	106	35	2-okten(0,52)
																3-okten(0,33)
9	Metanol	52	15	3	70,6	280	94	94	n-oktan(7,6)							
									2-okten(11,5)							
									3-okten(8)							
10	Sinmaldehit	skCO ₂	80	10	6	8,3	32	5	n-oktan(24,9)							
									2-okten(30,1)							
									3-okten(15,6)							
									Hidrosin.(7,6)							
									3-fenil-1-propanol(0,7)							

Reaksiyon koşulları: P_T=102 bar, subst./kat= 200

TON= mol ürün / mol katalizör, TOF= mol ürün / (mol katalizörxsaat)

skCO₂ ortamında substratların hidrojenasyon reaksiyonlarındaki dönüşümleri zamana bağlı olarak incelenmiş ve elde edilen değerlerle grafik oluşturulmuştur (Şekil 3.6). Grafik incelendiğinde katalizörün stiren

hidrojenasyonundaki aktivitesinin yüksek olduğu gözlenirken, siklohekzen ve 1-okten hidrojenasyonlarında aktivitenin düşük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.6. skCO₂ ortamında farklı tür olefinlerin hidrojenasyonuna 1b katalizörünün etkisine ait eğri

3.2.3. 2a katalizörü ile yapılan katalitik çalışmalar

2a katalizörüne ait çalışma sonuçları Çizelge 3.10' da sunulmuştur. Yapılan çalışmalarda yine sıcaklık, basınç, subs./kat. oranı gibi parametreler sabit tutulmuş ve katalizörün farklı çözücü ortamlarında ve farklı substratların hidrojenasyon tepkimelerindeki aktiviteleri incelenmiştir. Çalışma sonuçları incelendiğinde **2a** katalizörünün skCO₂ koşullarında tüm substratların hidrojenasyonunda oldukça aktif olduğu gözlenmiştir. Stiren hidrojenasyonunda ilk 15 dakika içinde % 90'lık dönüşüm ve 1739 TOF değeri ile sentezlenen en aktif katalizörden birisidir. Yine stiren hidrojenasyonunda katalizörün organik çözücü ortamlarında da aktifliğinin yüksek olduğu gözlenmiştir. İndirgenmesi zor olan siklohekzende 3. saat sonunda %78,1 dönüşüm tespit edilmiş ve 6.saat sonunda % 100 dönüşüm gerçekleşmiştir. 1-okten hidrojenasyonunda skCO₂, toluen ve metanolde 3. saat sonunda % 90'lara varan dönüşüm ve sırasıyla 132, 146 ve 127 TOF değerleri ile iyi sonuçlar elde edilmiştir. 1-oktenin ürün dönüşüm oranlarına bakıldığı zaman skCO₂ ve organik çözücü ortamlarının hepsinde n-oktanın dönüşüm oranının diğer ürünlere göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Sinnamaldehytin skCO₂ ortamında hidrojenasyonu incelendiğinde, 6 saat sonunda sinnamaldehytin tamamının ürüne dönüştüğü gözlenmiş ve substrat/katalizör oranı artırılarak diğer parametreler değiştirilmeden deney tekrarlanmıştır. 5 katına çıkartılan substrat/katalizör oranı sonucunda 6. saatin sonunda % 87,1 dönüşüm gözlenmiş, ilk deneyde 56 olan TOF değerinin 242'ye ulaştığı tespit edilmiştir. Ayrıca sinnamaldehytin hidrojenasyon ürünlerinin dönüşüm oranlarına bakıldığında hidrosinnamaldehytin (%72,4) oranının diğer ürünlere göre daha fazla olduğu elde edilen sonuçlar arasındadır.

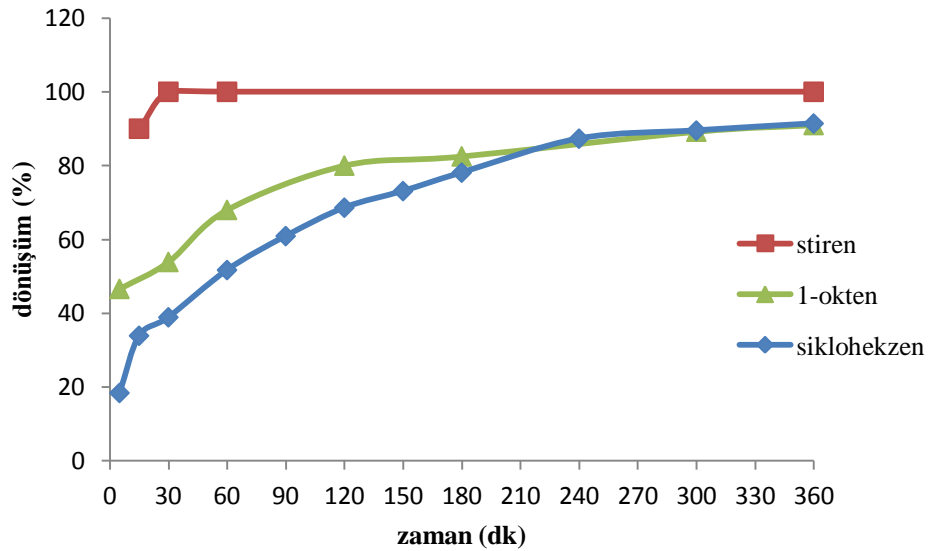
Çizelge 3.10. 2a katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları

D.no	Substrat	Çözücü	T (°C)	H ₂ (Bar)	t (saat)	Toplam dönüş. (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)	Ürünler (% dönüş.)
1	Stiren	skCO ₂	80	10	0,25 30	90 100	435 483	1739 966	Etil benzen
2		Metanol	80	10	3	100	487	162	Etil benzen
3		Hekzan	80	10	3	24,6	119	40	Etil benzen
4	Siklohekzen	skCO ₂	80	10	3 6	78,1 100	377 483	126 81	Siklohekzan
5		Metanol	80	10	3	39,4	191	64	Siklohekzan
6		Toluen	80	10	3	12,5	61	20	Siklohekzan
7	1-okten	skCO ₂	50	10	3 6	82,5 93,1	396 447	132 75	n-oktan(50,1) 2-okten(28,6) 3-okten(14,3)
8		Toluen	80	10	3	90	439	146	n-oktan(42,2) 2-okten(31,4) 3-okten(16,19)
9		Metanol	80	10	3	79,1	382	127	n-oktan(35,3) 2-okten(30,9) 3-okten(12,9)
10	Sinomaldehit	skCO ₂	80	10	6	100	333	56	Hidrosin(86,3) 3-fenil-1-propanol(13,7)
11	(subs/kat=1000)	skCO ₂	80	10	6	87,1	1450	242	Hdrosin (72,4) 3-fenil-1-propanol(12,8) Sinnamilalk.(1,9)

Reaksiyon koşulları: P_T=102 bar, subst./kat= 200

TON= mol ürün / mol katalizör, TOF= mol ürün / (mol katalizörxsaat)

skCO₂ ortamında katalizörün farklı substratların hidrojenasyonundaki aktivitesi Şekil 3.7’de zamana bağlı olarak verilmiştir. Grafiğe bakıldığında katalizörün üç substratta da oldukça aktif olduğu açık bir şekilde görülebilmektedir. Stirenin tümünün 30. dakikadan sonra ürünlere dönüştüğü, 1-okten ve siklohekzenin 4. saate kadar hızlı bir şekilde ürünlere dönüştüğü, 4. saatten sonra dönüşümün yavaşladığı yine grafikten görülmektedir.



Şekil 3.7. skCO₂ ortamında farklı tür olefinlerin hidrojenasyonuna 2a katalizörünün etkisine ait eğri

3.2.4. 2b katalizörü ile yapılan katalitik çalışmalar

2b katalizörüne ait çalışma sonuçları Çizelge 3.11’de verilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda diğer katalizörlerin aksine en düşük aktivite stiren hidrojenasyonu için elde edilmiştir. Buna karşın zor hidrojenasyona uğrayan siklohekzen için üç çözücü içinde, skCO₂ (%88,5 dön. TOF=121), metanol (%100 dön., TOF=136) ve toluende (%92,8 dön., TOF=127) oldukça iyi dönüşüm ve TOF değerleri elde edilmiştir. Çalışmalarda **2b** katalizörünün 1-okten için en aktif ve n-oktan seçiciliği en yüksek katalizör olduğu tespit edilmiştir. skCO₂’de ilk 15 dak. içinde %91,8 dönüşüm ve 1482 TOF değeri ve %100 n-oktan seçiciliği ile en yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Metanol ve toluende %98’lik dönüşüm (133

TOF) değerine ulaşılmıştır. Metanolde %99,5, toluende ise % 90 n-oktan seçiciliği göstermiştir. Ayrıca izomerizasyon ürünleri oldukça düşüktür. Sımmaldehyit hidrojenasyonunda da yine **2b** katalizörünün oldukça aktif olduğu gözlenmiş, skCO₂ ortamında 30. dakika sonunda %45 dönüşüm ve 237 TOF değeri elde edilmiştir. 6. saat sonunda ise sımmaldehyitin %97,6'sının dönüştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca katalizörün sımmaldehyit hidrojenasyonundaki seçiciliğine bakıldığında sımmaldehyitin hidrosımmaldehyit ürününe dönüşüm oranının diğer ürünlere göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 3.11. 2b katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları

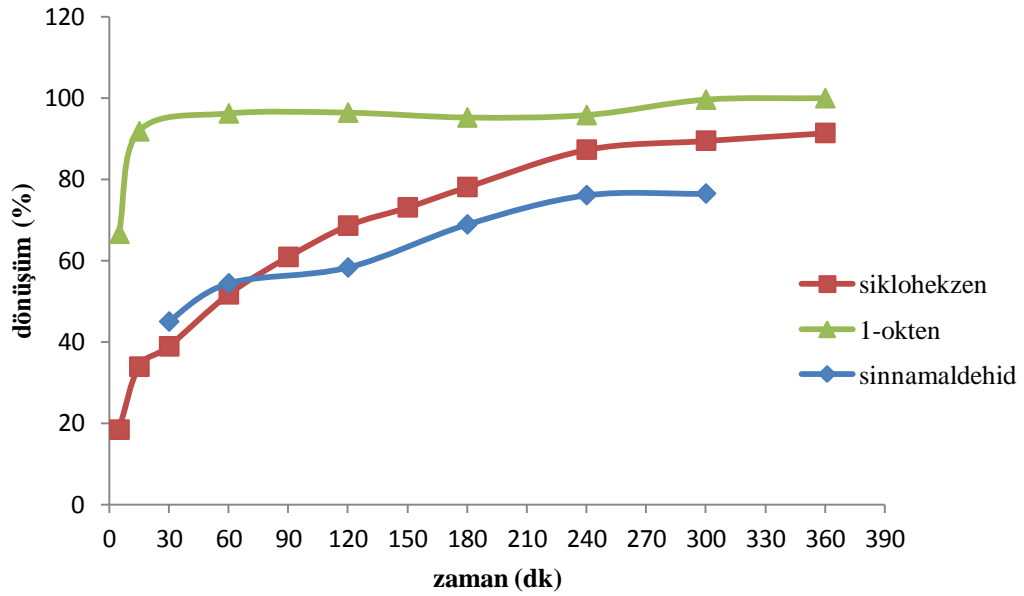
D. no	Substrat	Çözücü	T (°C)	H ₂ (Bar)	t (saat)	Toplam dönüş. (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)	Ürünler (% dönüş.)
1	Stiren	skCO ₂	80	10	3	25,9	112	38	Etil benzen
					4	30	119	30	
					5	30	119	24	
2		Metanol	80	10	3	93,9	383	128	Etil benzen
3		Hekzan	80	10	3	100	406	135	Etil benzen
4	Siklohekzen	skCO ₂	80	10	3	88,5	364	121	Siklohekzan
					6	93,3	382	64	
					3	100	409	136	
5		Metanol	80	10	3	100	409	136	Siklohekzan
6		Toluen	80	10	3	92,8	380	127	Siklohekzan
7	1-okten	skCO ₂	80	10	0,25	91,8	370,7	1482	n-oktan(99,8)
					0,5	99,8	403	806	
8		Toluen	80	10	3	98,6	399	133	n-oktan(88,8) 2-okten(6,8) 3-okten(3)
9		Metanol	80	10	3	98,5	399	133	n-oktan(98) 2-okten(0,31) 3-okten(0,2)
10	Sinamaldehyit	Sk CO ₂	80	10	0,5	45	118	237	Hidrosin(80,7) 3-fenil-1-propanol(15,1) Sinemilalkol (1,8)
					3	68,9	181	60	
					6	97,6	257	43	

Reaksiyon koşulları: P_T=102 bar, subst./kat= 200

TON= mol ürün / mol katalizör, TOF= mol ürün / (mol katalizörxsaat)

skCO₂ ortamında farklı substratların zamanla dönüşüm oranları Şekil

3.8'de verilmiştir. Grafiğe bakıldığında 1-oktenin ilk 15 dakikada dönüşümünü büyük oranda tamamladığı 15.dakikadan sonra dönüşümün yavaşladığı görülmektedir. Sınnamaldehit ve siklohekzenin dönüşümünün de 4. saatten sonra yavaşladığı yine grafikten görülmektedir.



Şekil 3.8. skCO₂ ortamında farklı tür olefinlerin hidrojenasyonuna 1b katalizörünün etkisine ait eğri

4. SONUÇ

Bu tez çalışması genel olarak dört aşamadan oluşmuştur. İlk aşamada hidrojenasyon tepkimelerinde katalizör olarak görev alacak komplekslerde kullanılacak, süperkritik karbondioksit ortamında çözünen, florlu alkil gruplarıyla modifiye edilmiş çok dişli iki farklı pirol ligandı (L_1 ve L_2) sentezlenmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır. İkinci aşamada sentezlenen ligantlar susuz ortamda Rh(I) ve Pd(II) metalleri ile kompleksleştirilerek dört farklı kompleks (1a, 1b, 2a, 2b) elde edilmiş ve bu komplekslerin karakterizasyonu yapılmıştır. Üçüncü aşamada komplekslerin skCO₂ ortamında çözünürlükleri test edilmiş ve sentezlenen katalizörlerin çözüldüğü gözlenmiştir. Çalışmanın son aşaması sentezlenen katalizörlerin skCO₂ ortamında ve farklı organik çözücülerde doymamış çifli bağ içeren organik bileşiklerin hidrojenasyon tepkimelerindeki etkinliklerinin incelenmesine yönelik deneysel çalışmaları içermektedir. Bu aşamada farklı kimyasal yapıya sahip stiren, 1-okten, siklohekzen ve sinamaldehyt bileşikleri substrat olarak kullanılmış ve farklı çözücü ortamlarında sıcaklık, H₂ basıncı gibi parametreler sabit tutularak sentezlenen her bir katalizörün etkinliği incelenmiştir.

Üç farklı çözücü ortamında ve dört farklı substrat ile yapılan hidrojenasyon reaksiyonları sonucunda sentezlenen dört kompleksin katalitik aktivitesi incelenmiş ve şu sonuçlara varılmıştır:

1a katalizörünün **stiren** hidrojenasyonundaki aktivitesi incelendiğinde, katalizörün aynı sıcaklık ve H₂ basıncında, skCO₂ ortamında diğer organik çözücülere (metanol, hekzan) göre daha etkin olduğu (TOF=191) gözlenmiştir. Organik çözücülerdeki aktivitesine bakıldığında ise metanoldeki aktivitesinin (TOF=109) hekzana (TOF=20) göre daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Katalizörün **1-okten** hidrojenasyonunun da ise yine aynı koşullarda metanol çözücü ortamında daha etkin (TOF=46) olduğu, skCO₂ ortamında aktivitesinin organik çözücülere göre düşük (TOF=22) olduğu gözlenmiştir. Genel olarak bakıldığında ise **1-okten** hidrojenasyonunda katalizörün sentezlenen diğer katalizörlere göre aktivitesinin düşük olduğu gözlemlenen sonuçlar arasındadır. Yine katalizörün **siklohekzen** hidrojenasyonundaki aktivitesi sentezlenen diğer katalizörlerin aktivitesine göre

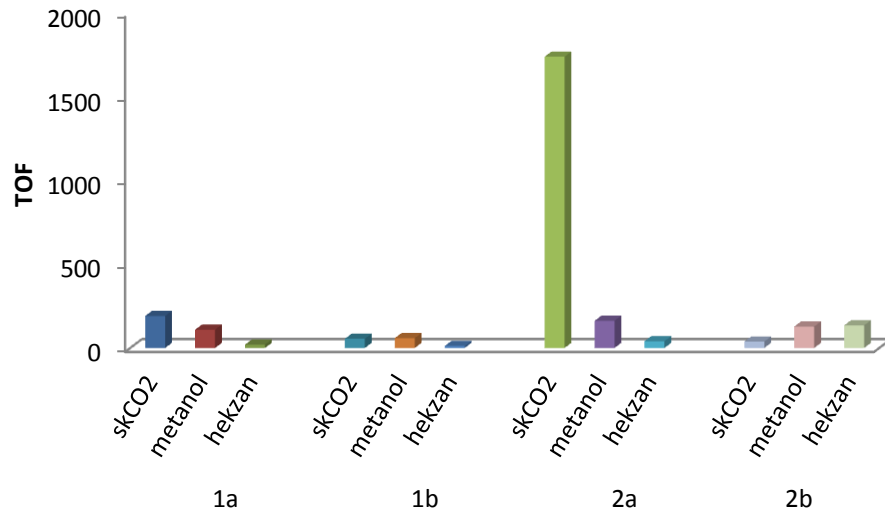
çok düşük olduğu ve substrat dönüşümünün yok denecek kadar az olduğu (TOF=0) tespit edilmiştir. **Sinnamaldehit** hidrojenasyonu sadece skCO₂ ortamında yapılmış ve bu reaksiyonda 1a katalizörünün diğer sentezlenen katalizörlere göre aktivitesinin ve seçiciliğinin oldukça iyi olduğu (TOF=51) gözlenmiştir.

1b katalizörü **stiren** hidrojenasyonunda aynı koşullarda (sabit sıcaklık, H₂ basıncı ve substrat/katalizör oranı) skCO₂ ortamındaki aktivitesi (TOF=55) heksandaki aktivitesine (TOF=12) göre oldukça fazladır. Organik çözücü ortamları kendi aralarında kıyaslandığında ise, katalizörün metanolde hegzana göre daha aktif olduğu sonucuna ulaşılmıştır. **1 okten** hidrojenasyonunda ise stiren hidrojenasyonunun aksine katalizörün organik çözücülerde daha etkin olduğu tespit edilmiştir. Buna göre katalizörün çözücü ortamlarındaki aktivitesi sıralandığında metanol (TOF=94) > toluen (TOF=35)> skCO₂ (TOF=2) şeklinde azaldığı görülebilir. Yine katalizörün **siklohekzen** hidrojenasyonundaki aktivitesinin yok denecek kadar az olduğu tespit edilen sonuçlar arasındadır. Katalizörün **sinnamaldehit** hidrojenasyonundaki aktivitesine bakıldığında, diğer sentezlenen katalizörlere göre oldukça düşük bir substrat dönüşüm oranı (% 8,3) gözlenmiştir.

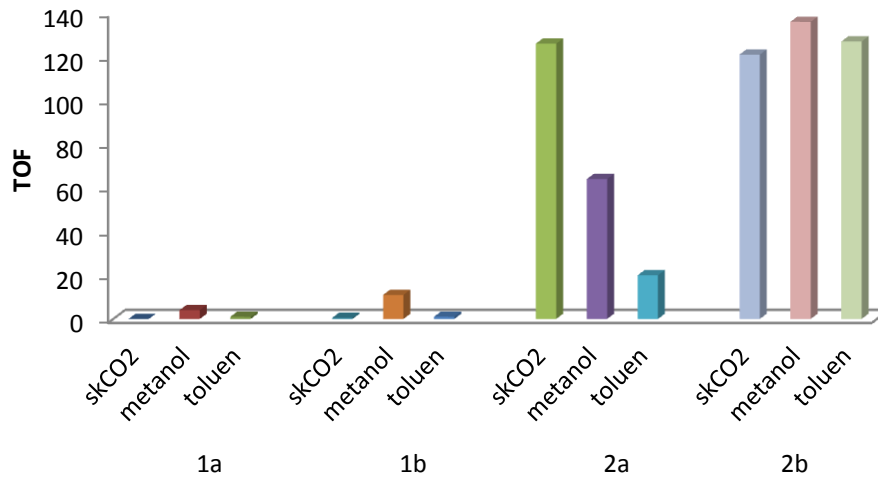
2a katalizörü, **stiren** hidrojenasyonunda, sentezlenen diğer katalizörlere göre skCO₂ ortamında en aktif katalizör olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında 2a katalizörünün kullanıldığı stiren hidrojenasyonu reaksiyonunda 15 dakika sonunda %90 dönüşüm oranına ulaşıldığı ve TOF değerinin ise 1739 gibi oldukça yüksek bir rakam olduğu görülmüştür. Yine katalizörün diğer çözücü ortamlarındaki aktivitesine bakıldığında, metanolde de etkinliğinin oldukça iyi olduğu (3 saatte % 100 dönüşüm) gözlenirken, heksan çözücüsünde aynı şartlarda yüksek bir aktivite görülememiştir. Halkalı yapıdaki çifte bağların hidrojenasyonu oldukça güç olmasına rağmen, **siklohekzen** hidrojenasyonunda **2a** katalizörü oldukça aktiftir. Bu reaksiyonda, skCO₂ ortamında 3 saatin sonunda %78,1 dönüşüm oranı elde edilmiş ve TOF değeri 126 olarak bulunmuştur. Bu TOF değeri sentezlenen diğer katalizörlere göre siklohekzen hidrojenasyonundaki en yüksek TOF değeri olarak tespit edilmiştir.

Yine katalizörün siklohekzen hidrojenasyonunda organik çözümlerdeki aktivitesinin skCO_2 ortamındaki aktivitesine göre düşük olduğu gözlenmiştir. **1-okten** hidrojenasyonunda da katalizörün aktivitesinin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca farklı çözümlerdeki TOF değerleri karşılaştırıldığında (toluen 146, skCO_2 132, metanol 127) en iyi aktivite toluende elde edilmiştir. Katalizörün **sinnamaldehit** hidrojenasyonunda da 242 TOF değeri ile sentezlenen diğer katalizörler arasında en yüksek aktiviteye sahiptir.

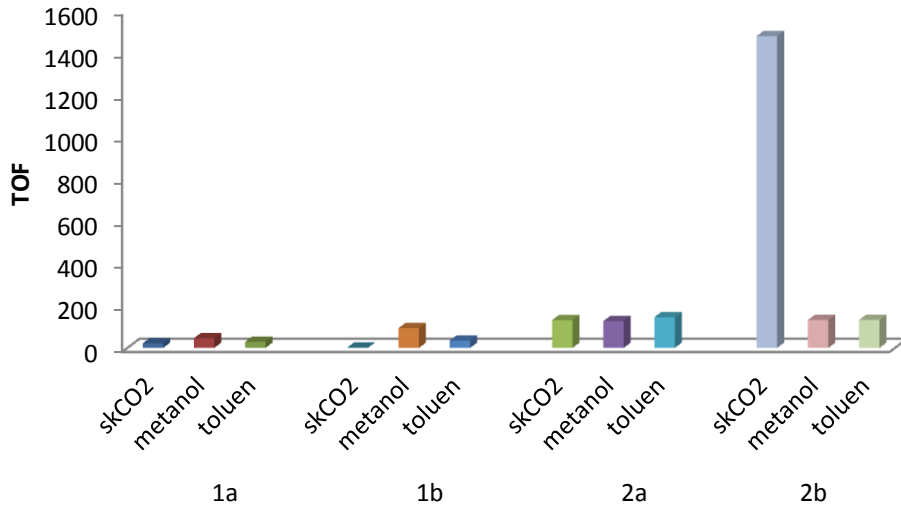
2b katalizörünün **stiren** hidrojenasyonunda, diğer katalizörlerin aksine organik çözümlerde daha aktif olduğu tespit edilmiştir. Hekzan çözümlünde en yüksek aktivite gözlenirken (TOF=135), skCO_2 ortamında en düşük aktivite (TOF=38) gözlenmiştir. Katalizörün **1-okten** hidrojenasyonundaki aktivitesine bakıldığında, skCO_2 ortamında 1482 TOF değeri ile sentezlenen katalizörlerin en aktifi olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Yine katalizörün diğer organik çözümlerdeki aktivitesinin oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir (metanolde TOF=133, hekzanda TOF=133). **Siklohekzen** hidrojenasyonunda katalizörün metanol çözümlünde diğer ortamlara göre en yüksek aktivite (TOF=136) gösterdiği tespit edilmiş , ayrıca diğer sentezlenen katalizörlerle kıyaslandığında aktivitesinin yüksek olduğu görülmüştür. Sadece skCO_2 ortamında gerçekleştirilen **sinnamaldehit** hidrojenasyonunda da yine katalizörün yüksek aktivite (%97,6) gösterdiği tespit edilmiştir.



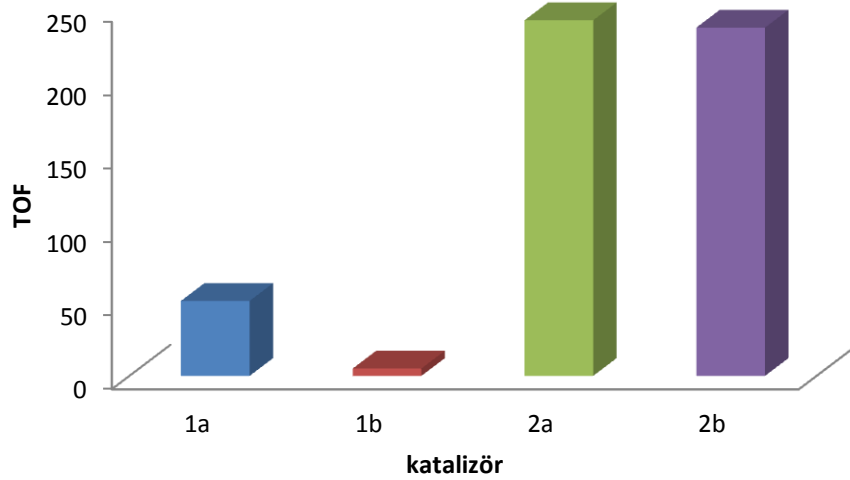
Şekil 4.1. Stiren hidrojenasyonunda komplekslerin farklı çözücülerdeki katalitik çalışma sonuçları



Şekil 4.2. Siklohekzen hidrojenasyonunda komplekslerin farklı çözücülerdeki katalitik çalışma sonuçları



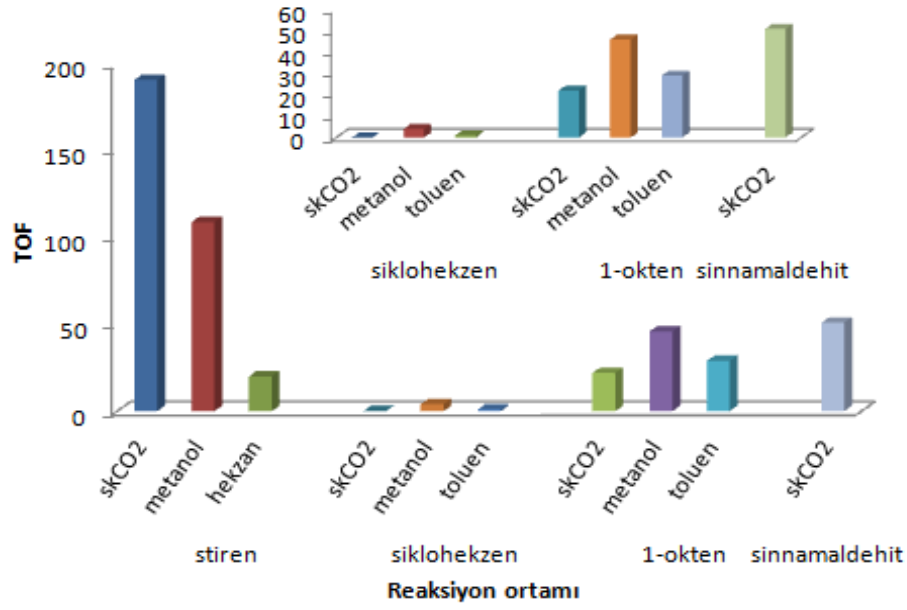
Şekil 4.3. 1-okten hidrojenasyonunda komplekslerin farklı çözücülerdeki katalitik çalışma sonuçları



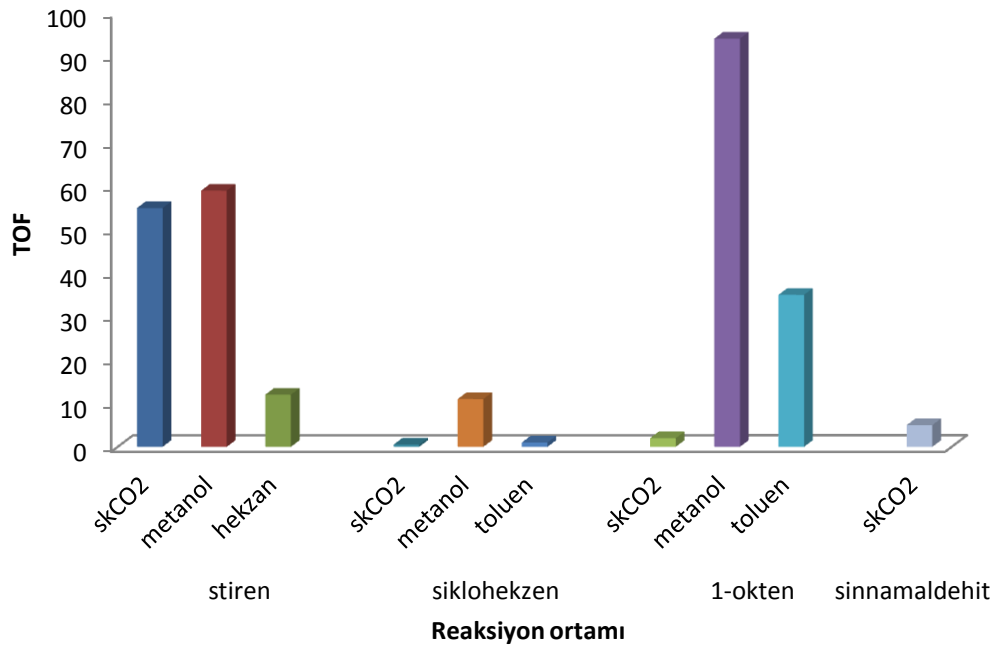
Şekil 4.4. Sinnamaldehit hidrojenasyonunda komplekslerin skCO₂ ortamında katalitik çalışma sonuçları

Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te aktivitesi çalışılan stiren, 1-okten ve sikloheksenin farklı çözücü ortamlarında **1a**, **1b**, **2a**, **2b** katalizörleri için TOF değerleri kıyaslaması verilmiştir. Sonuç olarak **stiren** hidrojenasyon tepkimeleri (Şekil 4.1) incelendiğinde, Pd(II) metal komplekslerinin (**1a,2a**) Rh(I) metal komplekslerine (**1b,2b**) göre daha aktif olduğu görülmektedir. Sikloheksan

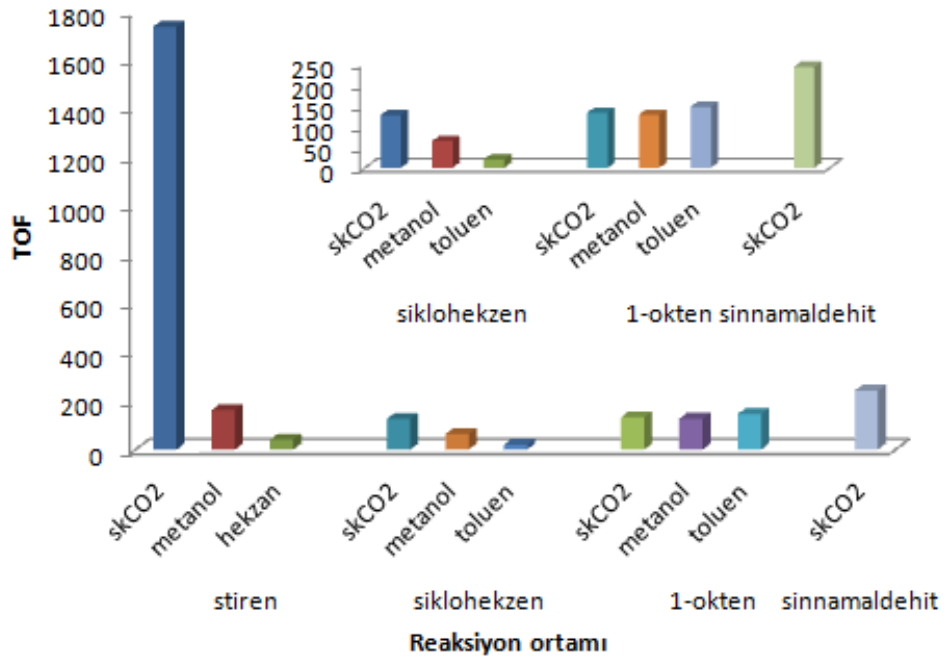
hidrojenasyonu (Şekil 4.2) ve 1-okten hidrojenasyonu (Şekil 4.3.) tepkimeleri incelendiğinde ise genel olarak Rh(I) komplekslerinin daha aktif olduğu sonucuna varılmıştır. Yine sinnamaldehit hidrojenasyonuna (Şekil 4.4) bakıldığında Pd(II) komplekslerinin daha aktif olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre aynı ligandlara sahip komplekslerin farklı aktivite göstermesi, homojen hidrojenasyonda katalizleme tepkimesinde metalin önemini göstermektedir. **L₁** ve **L₂** ligandlarındaki N ve O atomları sert atomlardır. Pd metali ise Rh metaline göre daha yumuşak bir metaldir. Bu sert yumuşak etkileşimden dolayı Pd(II) komplekslerindeki ligandlar daha kolay metalden ayrılabilen ve bu sayede katalitik hidrojenasyon döngüsünde kompleksin daha iyi çalıştığı düşünülmektedir. Oysa sert atom olan N ve O atomları ile sert metal olan Rh metalinin etkileşimi daha güçlü olduğu ve ligandların Rh metalinden ayrılmasının daha güç olduğu düşünülmektedir. Ayrıca genel olarak tüm substratların hidrojenasyon tepkimeleri incelendiğinde **L₂** ligandı bulunan komplekslerin (**2a,2b**) diğer komplekslere göre aktivitelerinin tüm çözücülerde daha iyi olduğu bulunan sonuçlar arasındadır (Şekil 4.5- 4.8). Üç dişli ligand olan **L₁** ve **L₂** ligandlarının farkı **L₁** ligandında N,O,S donör atomları bulunurken, **L₂** ligandında N,O,O donör atomu bulunmasıdır. Oksijen atomunun kükürt atomuna göre daha elektronegatif olması **L₂** ligandının daha iyi bir çıkıcı grup olmasını sağlar, bu da **L₂** ligandlı komplekslerin katalitik aktivitesini arttırabilir. Bunun yanında komplekslerin farklı çözücülerdeki katalitik aktivitesi incelendiğinde, apolar bir çözücü olan skCO₂ de yapılan hidrojenasyon tepkimelerinde genel olarak katalizörlerin diğer organik çözücülere göre daha iyi aktivite gösterdiği gözlenmiştir. Katalizörlerin organik çözücülerdeki aktiviteleri kıyaslandığında ise polar bir çözücü olan metanoldeki aktivitelerin, apolar çözücü olan toluen ve hekzana göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre sentezlenen kompleksler için skCO₂ iyi bir alternatif reaksiyon ortamıdır.



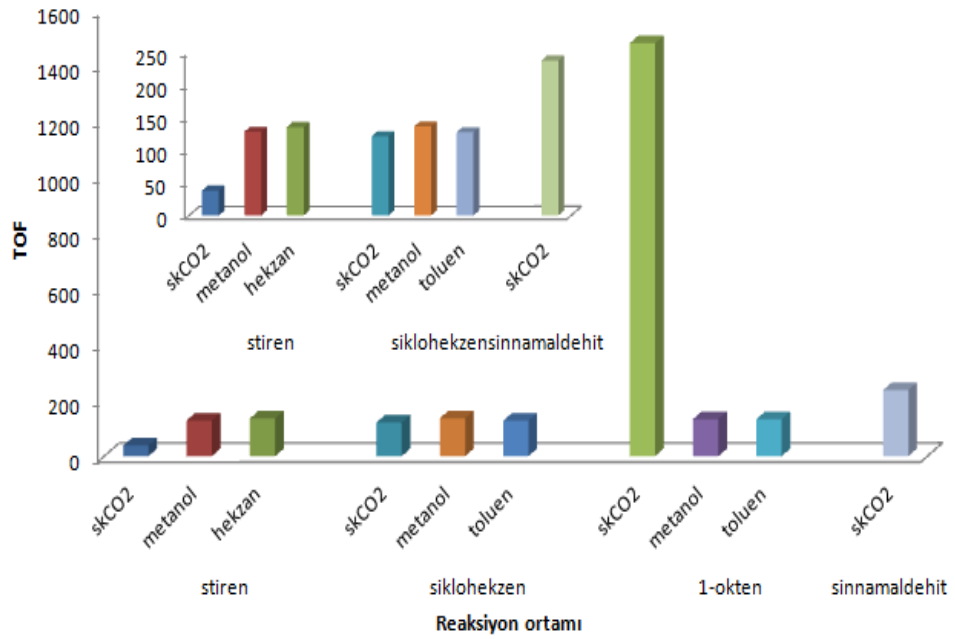
Şekil 4.5. 1a katalizörünün farklı substratların hidrojenasyonundaki katalitik çalışma sonuçları



Şekil 4.6. 1b katalizörünün farklı substratların hidrojenasyonundaki katalitik çalışma sonuçları



Şekil 4.7. 2a katalizörünün farklı substratların hidrojenasyonundaki katalitik aktivite sonuçları



Şekil 4.8. 2b katalizörünün farklı substratların hidrojenasyonundaki katalitik çalışma sonuçları

KAYNAKLAR

- [1] Miessler, G.L. ve Tarr, D.A., *İnorganik Kimya* (Çeviri Editörü: Karacan, N. ve Gürkan, P.), Palme Yayıncılık, Ankara, 2002.
- [2] Astruc, D., *Organometallic Chemistry and Catalysis*, Springer, Fransa, 2007.
- [3] Tunalı, N., Özkar, S., *Anorganik Kimya*, Gazi Yayınevi, 1999.
- [4] Van Leeuwen, P., *Homogeneous Catalysis*, Kluwer Academic Publisher, 2004.
- [5] Fogler, H.S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice Hall. New Jersey, 1992.
- [6] Erdik, E., *Temel Üniversite Kimyası*, Cilt I., Gazi Büro Yayınları, Ankara, 1993.
- [7] Özkar, S., Tunalı, N.K., *Anorganik Kimya*, Gazi Üniversitesi Yayını, 1993.
- [8] Crabtree, R.H., *The Organometallic Chemistry of The Transition Metals*, New York: J. Wiley, 2001.
- [9] Shriver, D.F., Atkins, P.W., *Anorganik Kimya* (Çeviri Editörü: Özkan, S.), Bilim Yayıncılık, Ankara, 1999.
- [10] Gürel, Z., *Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışları*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2001.
- [11] Hagen, J., *Industrial Catalysis*, Wiley- VCH, Weinheim, 1999.
- [12] Lloyd, L., *Handbook of Industrial Catalysts, Fundamental and Applied Catalysis*, Springer, LLC, 2011.
- [13] Miessler, G.L., Tarr, D.A., *İnorganik Kimya* (Çeviri Editörü: Karacan, N. ve Gürkan, P.), Palme Yayıncılık, Ankara, 2002.
- [14] Petrucci, R.H., Harwood, W.S., *Genel Kimya II.*, Palme Yayıncılık, Ankara, 1995.
- [15] Şişman, F., *Süperkritik Karbondioksit Ortamında Çözülebilir Katalizör Sentezi ve Kimyasal Tepkimelere Uygulanması*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.
- [16] Delman, B., *Preparation of Heterogeneous Catalysis*, J. Therm. Anal. And Calorimetry, 90, 49-65, 2007.

- [17] Spessord, G.O., Miessler, G.L. *Organometallic Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 1997.
- [18] Cornils, B., Hermann, W.A., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, 1996.
- [19] Cole-Hamilton, David J., "Homogeneous Catalysis-New Approaches to Catalysis Separation, Recovery and Recycling", *Science*, **299**,1702, 2003.
- [20] Centi, G., Perathoner, S., "Catalysis and Sustainable (Green) Chemistry", *Catalysis Today*, **77**, 287-297,2003.
- [21] Sanghi, R., Srivastava, M.M., *Green Chemistry: Environment friendly Alternatives*, New Delhi: Narosa Pub. House, 2003.
- [22] Zhao, D., Liao, Y., Zhang, Z., "Toxicity of Ionic Liquids", *Clean*,**35(1)**, 42-48, 2007.
- [23] Jiang, H.F., "Transition Metal Catalyzed Organic Reaction in Supercritical Carbon dioxide", *Current Organic Chemistry*, **9**, 289-297, 2005.
- [24] Ünver, H., *Perfloro sübsttüe tiyofen ligandlarının rodyum ve paladyum komplekslerinin sentezi ve süperkritik karbondioksit ortamında bazı olefinlerin hidrojensasyon tepkimelerine katalitik etkinliğinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- [25] Berthod, A., Ruiz-Angel MJ., Corda-Broch S., "Ionic Liquids in Separation Techniques", *Journal of Chromatography A.*, **1184**, 6-18, 2008.
- [26] Songi, R., Sriveostavo, M.M., *Green Chemistry: Environment Friendly Alternatives*, New Delhi: Narosa Pub, House, 2003.
- [27] Jesop, P.G., Leitner, W., *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
- [28] Kommere, M.F., Meyer, T., *Supercritical Carbondioxide: in Polymer Reaction Engineering*, Wiley-VCH Verlag & Co-Germany, 2005.
- [29] Compestrini, S. ve Tonelloto, U., "Selective Catalytic Oxidation in Supercritical Carbondioxide", *Current Organic Chemistry*,**9**,31-47,2005.
- [30] Perrut M. ve Reverchan,E., *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, I.S.A.S.F.*, Antibes/ Juan-Les-Pins, France, Vol I-II, 2000.
- [31] Reverchan E., Perrut M., "Partical Design Using Supercritical Fluids: Review and Examples", *Proceeding of the 7th Meeting on Supercritical*

- Fluids*, Antibes/ Juan-Les-Pins, France, 1: 3-20, 2000.
- [32] Liu, J., Liu, Z. ve Hun, B., “Controlling the Molecular Weight and Molecular Weight Distribution Using Compressed CO₂ Antisolvent”, *Proceeding of the 7th Meeting on Supercritical Fluids*, Antibes/ Juan- Les- Pin, France, 1: 311-320, 2000.
- [33] Bach, E., Cleve, E. ve Schollmeyer, E., “Treatment of Textiles in Supercritical CO₂ New Result”, *Proceeding of the 7th Meeting on Supercritical Fluids*, Antibes/ Juan-Les-Pins, France, 1: 281-290, 2000.
- [34] Shim, J.J., Kim, C.H., Lee, K.H., Park, J.Y., Lee, G.S. ve Sung, J., “Dye Sorption of Polymeric Textile in the Presence of Supercritical Carbon Dioxide”, *Proceeding of the 7th Meeting on Supercritical Fluids*, Antibes/ Juan-Les-Pins, France, 1: 281-290, 2000.
- [35] King, W.J., Dunford, M.T. ve Taylor, S.L., “Critical Fluid Options for the Extraction and Enrichment of Nutroceuticals”, *Proceeding of the 7th Meeting on Supercritical Fluids*, Antibes/ Juan-Les-Pins, France, 2: 537-547, 2000.
- [36] Dahmen, N., Schön, J. ve Dinjus, E., “Precision Cleaning Using Compressed Carbon Dioxide”, *Proceedings of the 7th Meeting Supercritical Fluids*, Antibes/ Juan-Les-Pins, France, 1: 369-347, 2000.
- [37] Placio, F., Desvergne, J.P. ve Cansell, F., “Organic Physical Aerogel Elaboration Using Supercritical Fluids”, *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids*, Antibes/ Juan-Les-Pins, France, 1: 211, 214, 2000.
- [38] Güzel B., Akgerman, A. ve Fackler, Jr J.P., “Synthesis and Characterization of the Rh Based Hydroformulation Catalyst { [(COD) Rh(bis(2R,3R)-2,5-diethyl phosphoro benzene)] BARF }”, *Proceeding of The 7th Meeting on Supercritical Fluids*, Antibes/Juan,Les,Pins, France, 1:495-500, 2000.
- [39] Sears, F.W., Zemansky, M.W. ve Young, H.D., *Coolege Physics*, Addison-Wesley Publishing Company, 7th Edition, U.S.A., 1991.
- [40] Sous, W., Kruttel, D. Ve Schollmeyer, E., “Dyeing of Textiles in Supercritical Carbon Dioxide”, *Textile Research Journal*, New Jersey, **63(3)**: 135-142, 1993.
- [41] Avşar, G., *Orijinal Nitelikte Florlanmış Fosfin ve Rodyum Komplekslerinin Sentezi ve Süperkritik Karbondioksit Ortamında Hidrojenasyon*

Reaksiyonlarında Kullanımı, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2008.

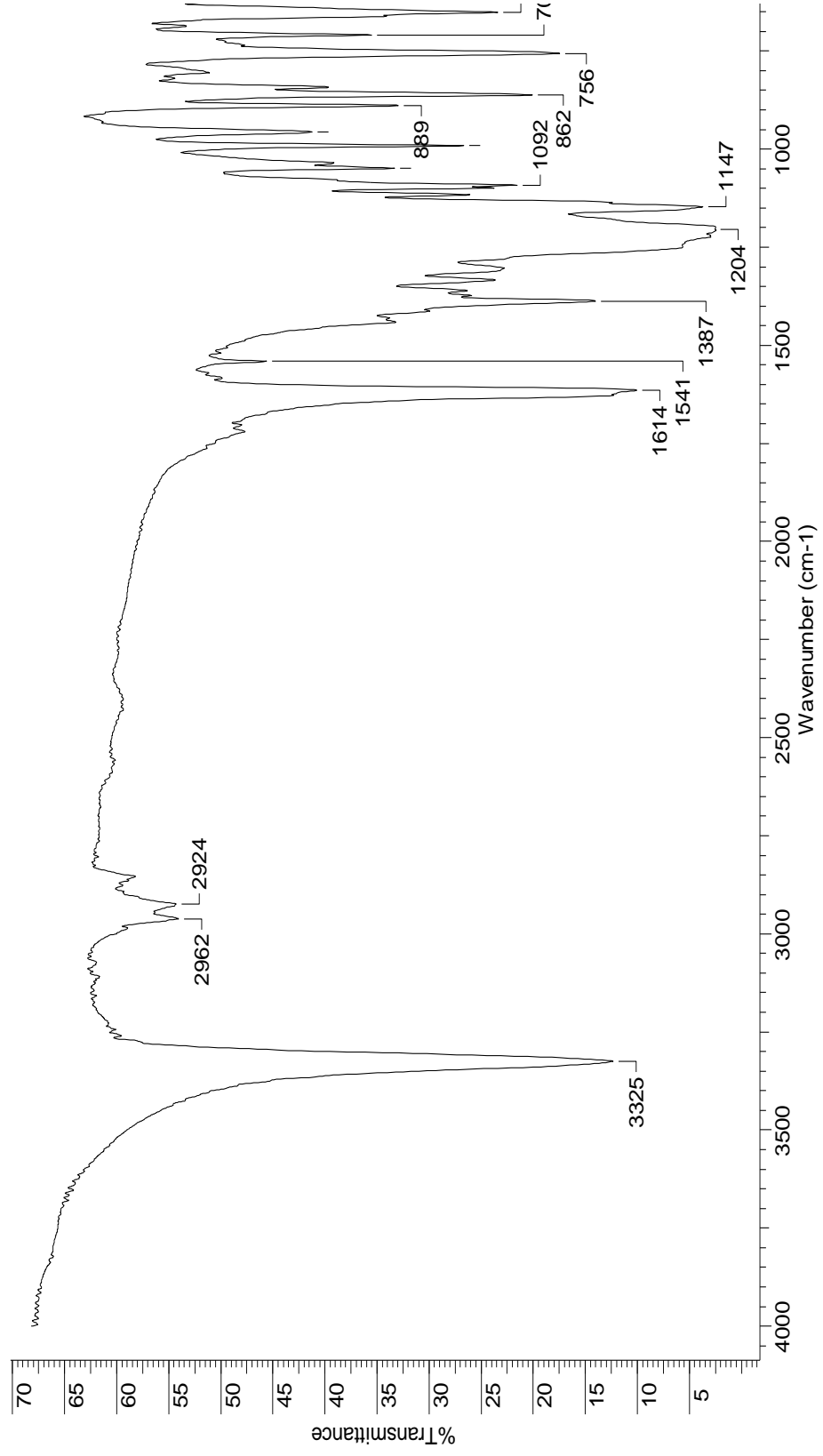
- [42] Carroll, M.A., Early T.R., Gordon, R.S., Holmes, A.B. ve Shute, R.E., “Synthesis in Supercritical Carbondioxide”, *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids*, Antibes/ Juan-Les-Pins, France, 1: 463-464, 2000.
- [43] Wagner, K-D., Dahmen M. ve Dinjus, E., “Solubility of Triphenylphosphine, Tris(p-fluorophenyl)phosphine, Tris(pentafluorophenyl)phosphine and Tris(p-trifluoromethylpenyl)phosphine in Liquid and Supercritical Carbon Dioxide”, *J. Chem. Eng. Data*, **45**, 672-677, 2000.
- [44] Coenen, H., Haegen, R. ve Kriegel E., “Supercritical Extraction and Simultaneous Catalytic Hydrogenation of Coal, Fried Krupp Gesellschaft”, *U.S. Patent*, **4**, 485, 003, 1984.
- [45] Kaintz, S., Brinkmann, A., Leitner, W. ve Pfoltz, A., “Iridyum Catalyzed Enantioselective Hydrogenation of Imines in Supercritical Carbon Dioxide”, *Journal of the American Chemical Society*, **121**, 6421-6424, 1999.
- [46] Xiao, J., Nefkens, S.C.A., Jessop, P.G., Ikariya, T. ve Noyari, R., “Asymmetric Hydrogenation of Alpha, Beta- Unsaturated Carboxylic Acids in Supercritical Carbon Dioxide”, *Tetrahedron Letters*, **37**, 2813-2816, 1996.
- [47] Vieville, C., Moulaingui, Z. ve Gaset, A., “Esterification of Oleic Acid by Methanol Catalysed by p-toluenesulfonic Acid and Resins in scCO₂”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2065-2068, 1993.
- [48] Kreher, U., Schebesta, S. ve Walter, D., “Organometallics of Transition Metal in Supercritical Carbon Dioxide: Soluabilities, Reactions, Catalysis”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 602-612, 1998.
- [49] Bimbaum, E.R., Le Lacheur, R.M., Horton, A.C. ve Tumas, W., “Metalloporphyrine-catalyzed Homogeneous Oxidation in Supercritical Carbondioxide”, *J. Mol. Ca.tal. A: Chem.*, **139**, 11-25, 1999.
- [50] 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.

- [51] Choloner, P.A, Esteruclas, M.A., Joo, F. Ve Oca, L.A., *Homogeneous Hydrogenation*, Kluwer, Dortcht, 1994.
- [52] Cornils, B., Herrmann W.A., eds., *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [53] James, B.R., *Homogeneous Hydrogenation*, Wiley , New York, 1973.
- [54] Heaton, B., *Mecanisms in Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, 2005.
- [55] Mgoi, M-Y., Kong, J-R., Krishe M.J., “Perspective: Hydrogen Mediated C-C Bond Formation: A Broad New Consept in Catalytic C-C Coupling”, *J. Org. Chem.*, **72**, 1063-1072, 2007.
- [56] Smith, G.Y., Motheisz, F., *Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry*, 1999.
- [57] Fessender, R.J., Fessender, J.S., Logue, M.W., *Organik Kimya*, Güneş Kitabevi, Ankara, 2001.
- [58] Kaya, C., *İnorganik Kimya II.*, Palme Yayıncılık, Ankara, 2008.
- [59] Ölmez, H., Yılmaz, V., *Anorganik Kimya*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 2004.
- [60] Lawrance, G.A., *Introduction to Coordination Chemistry*, University Of Newcastle, Callaghan, MSW Australia, 2010.
- [61] Clayton,W.R., Shore S.G., “Triphenylphosphinecopper(I) Chloride”, *Cyrs. Struct. Commun*, **2(4)**, 605-608, 1973.
- [62] Bowmaker, G.A., Hanna, J.V., Hart, R.D., Healy, P.C., White, A.H., “Structural anda Spectroscopic Studies on the Dimeric Complexes of Tris(2-methylphenyl)phosphine with Copper(I) Halides”,*Aust. J. Chem.*, **47**, 25-45, 1994
- [63] Chestnut, D.J., “Kusnetzow, A., Zubita, J., Solid State Coordination Chemistry of the Copper Cyanide-Organoamine System: Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of $\{[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{CN})]_2\text{Cu}_5(\text{CN})_7\} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ”, *J. Chem. Soc.*, **24**, 4081-4084, 1998.
- [64] Kani, İ., Şişman, F., “Synthesis and Catalytic Activity of Perfluoro Alkylated Pyridine Palladium (II) Complex Toward Olefin Hydrogenation on ScCO_2 and Conventional Organic Solvent”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **259**, 142-149, 2006.

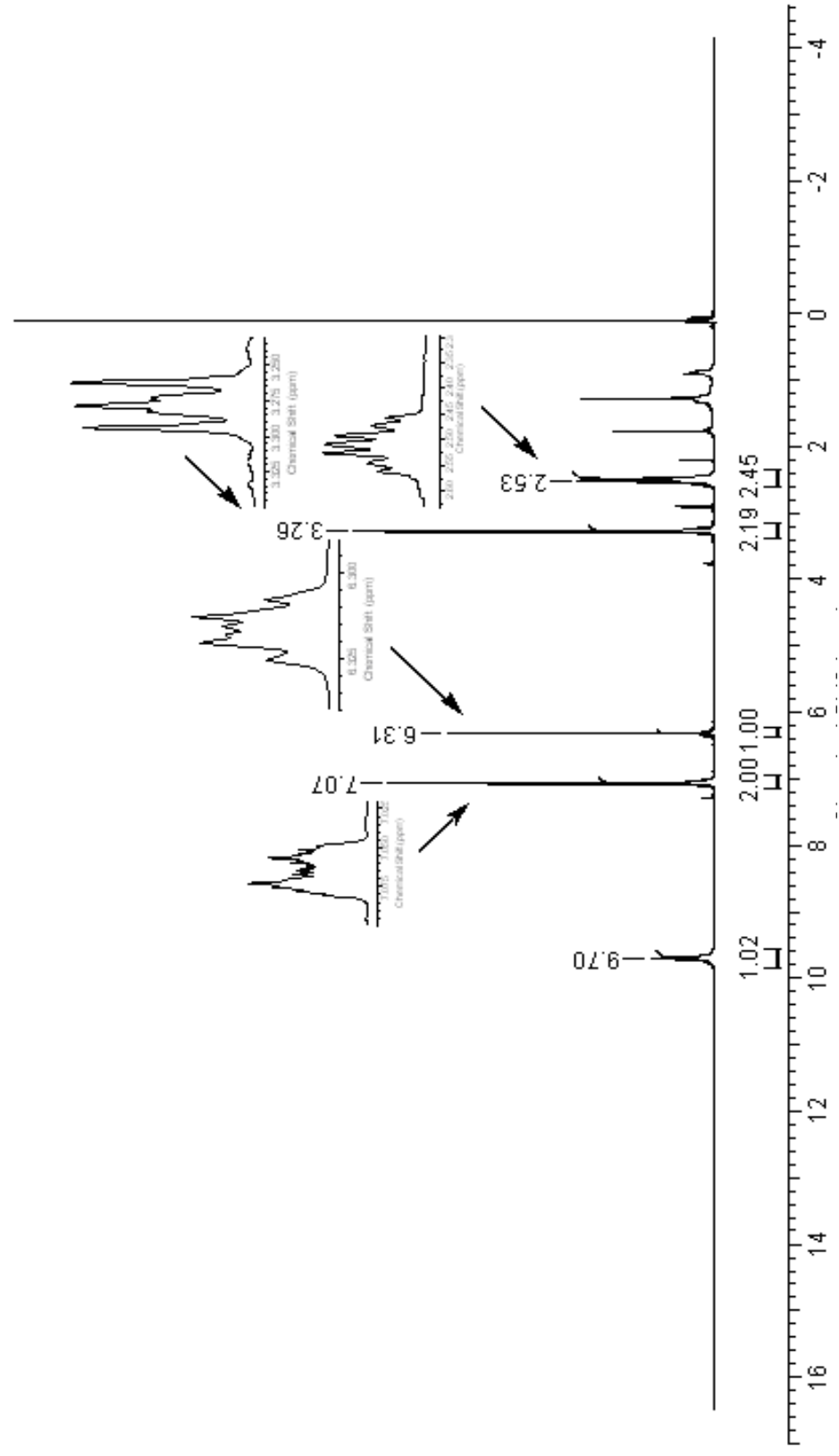
- [65] Huynh, H.V., Chew, Y.X., "Synthesis, Structural Characterization and Catalytic Activity of A Palladium(II) Complex Bearing A New Ditopic Thiophene-N-Heterocyclic Carbene Ligand", *Inorganic Chimica Acta*, **363**, 1979-1983, 2010.
- [66] Bacchi, A., Carcelli, M., Ianelli S., Pelegatti, P., Pelizzi G., Rogolino D., "Syntheses, Characterization and X-ray Structure of Palladium(II) and Nickel(II) Complexes of Tetradentate Pyrrole Containing Ligand", *Inorganic Chimica Acta*, **342**, 229-235, 2003.
- [67] Costa M., Pelegatti P., Pelizzi C., Rogolino D., "Catalytic Activity of Palladium Complexes with Tridentate Nitrogen Ligands in the Hydrogenation of Alkenes and Alkynes", *Journal of Molecular Catalysis*, **178**, 21-26, 2002.
- [68] Pelagatti, P., Bacchi, A., Carcelli, M., Costa, M., Fochi, A., Ghidini, P., Leporati Enrico Leporati, Masi, M., Pelizzi, C., Pelizzi, G., "Palladium(II) Complexes Containing a P,N Chelating Ligand Part III. Influence of the Basicity of Tridentate Hydrozonic Ligands on the Hydrogenation Activity of Unsaturated C-C Bonds", *Journal of Organometallic Chemistry*, **585**, 94-105, 1999.
- [69] Bacchi, A., Carcelli, M., Costa M., Leporati, A., Leporati E., Pelagatti P., Pelizzi, C., Pelizzi, G., "Palladium(II) Complexes Containing a P,N Chelating Ligand Part II. Synthesis and Characterisation of Complexes with Different Hydrazonic Ligands Catalytic Activity in the Hydrogenation of Double and Triple C-C Bonds", *Journal of Organometallic Chemistry*, **535**, 107-120, 1997.
- [70] Kostas, I.D., Andreadaki, F.J., Kovala, D., Prentjas, C., Demertrisz, M.A., "Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction of Aryl Bromides and Chlorides with Phenylboronic Acid Under Aerobic Conditions Catalyzed by Palladium Complexes with Thiosemicarbazone Ligands", *Tetrahedron Letters*, **46**, 1967-1970, 2005.
- [71] Betzemier, B., Lhermitte, F., Knochel, P., "Wacker Oxidation of Alkenes Using A Fluorous Biphasic System. A Mild Preparation of Polyfunctional Ketones", *Tetrahedron Letters*, **39**, 6667-6670, 1998.

- [72] Okoroafor, M.O., Shen, L-H., Honeychuch, R.V., Brubaker, C.H., “New Ferrocenyl Sulfides and Selenides: Preparation and Application as Efficient Selective Hydrogenation Catalysts”, *Organometallics*, **7**, 1297-1302, 1988.
- [73] Kumar, P.R., Upreti, S., Singh, A.K., “Schiff Based Functionalized with PPh₂ and SPh Groups and Their Ni(II) and Pd(II) Complexes for Suzuki-Miyaura Coupling”, *Polyhedron*, **27**, 1610-1622, 2008.
- [74] Calo, V., Nacci, A., Lopez, L., Mannarini, N., “Heck Reaction in Ionic Liquids Catalyzed by Pd-benzothiazole Carbene Complex”, *Tetrahedron Letters*, **40**, 8973-8976, 2000.
- [75] Yılmaz, F., Mutlu, A., Ünver, H., Kurtça, M., Kani, İ., “Hydrogenation of Olefins Catalyzed by Pd(II) Complexes Containing A Perfluoroalkylated S,O- Chelating Ligand in Supercritical CO₂ and Organic Solvents”, *Journal of Supercritical Fluids*, **54**, 202-209, 2010.

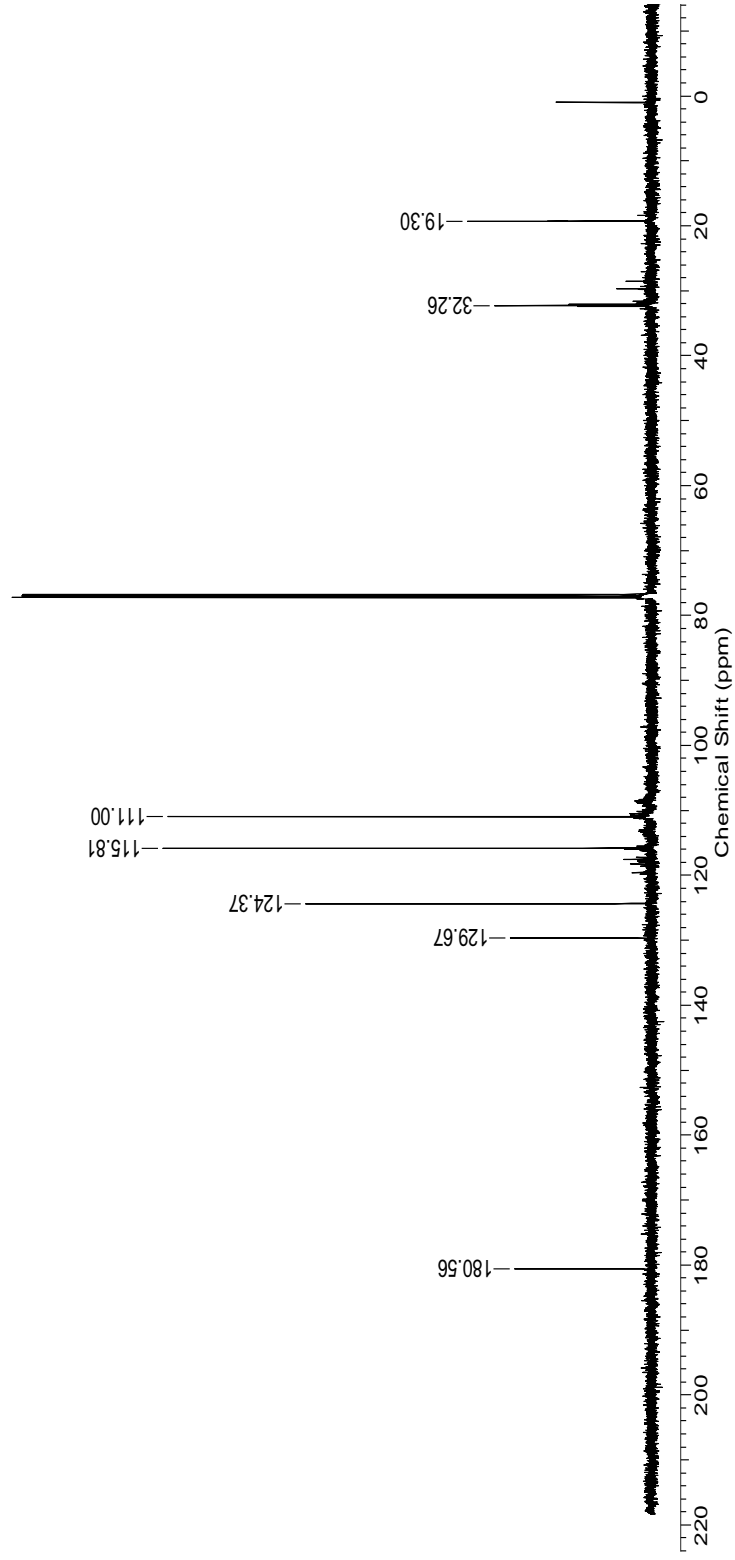
Ek 1. Heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyot (L1) bileşğine ait FT-IR spektrumu



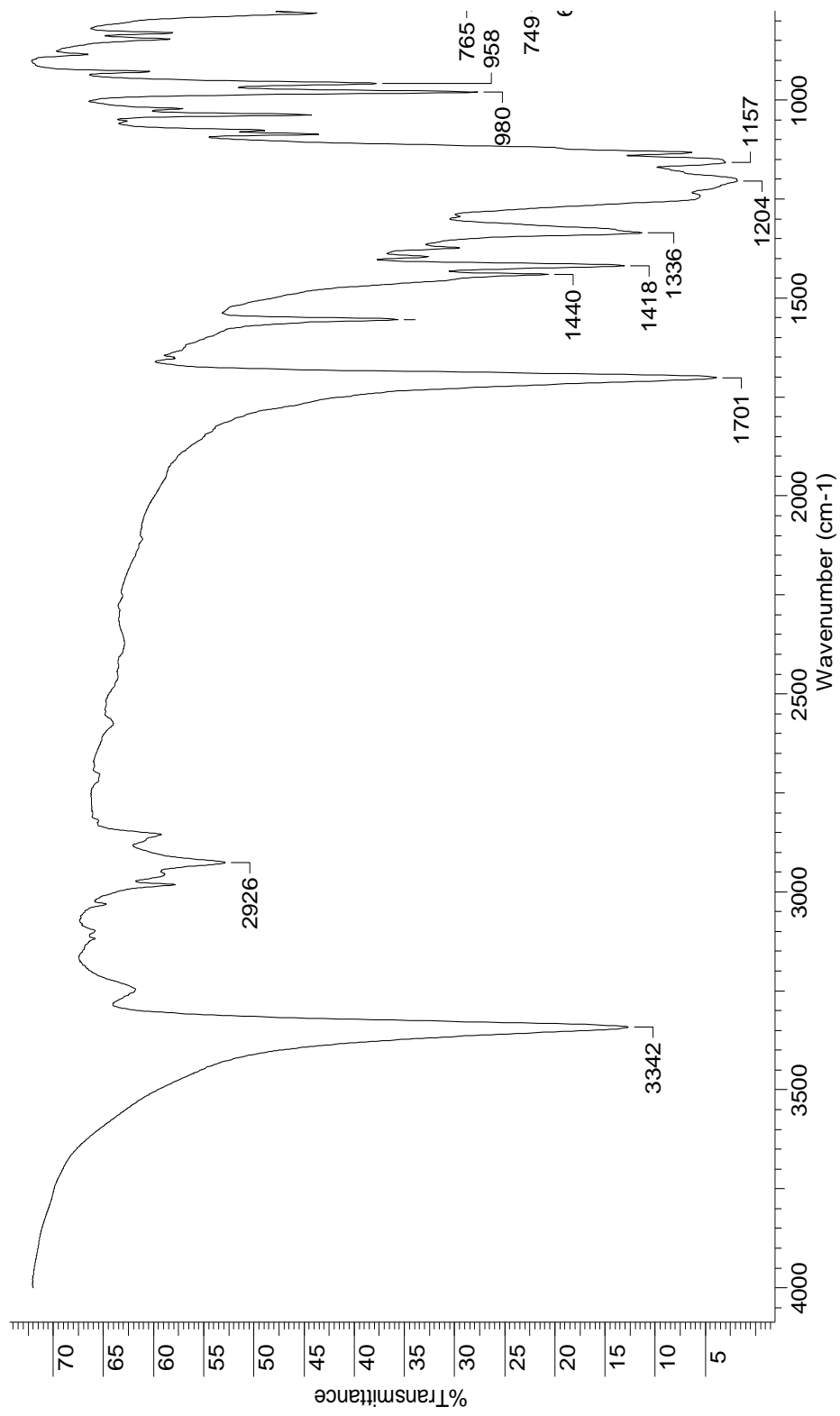
Ek 2. Heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyot (L1) bileşğine ait ¹H NMR spektrumu



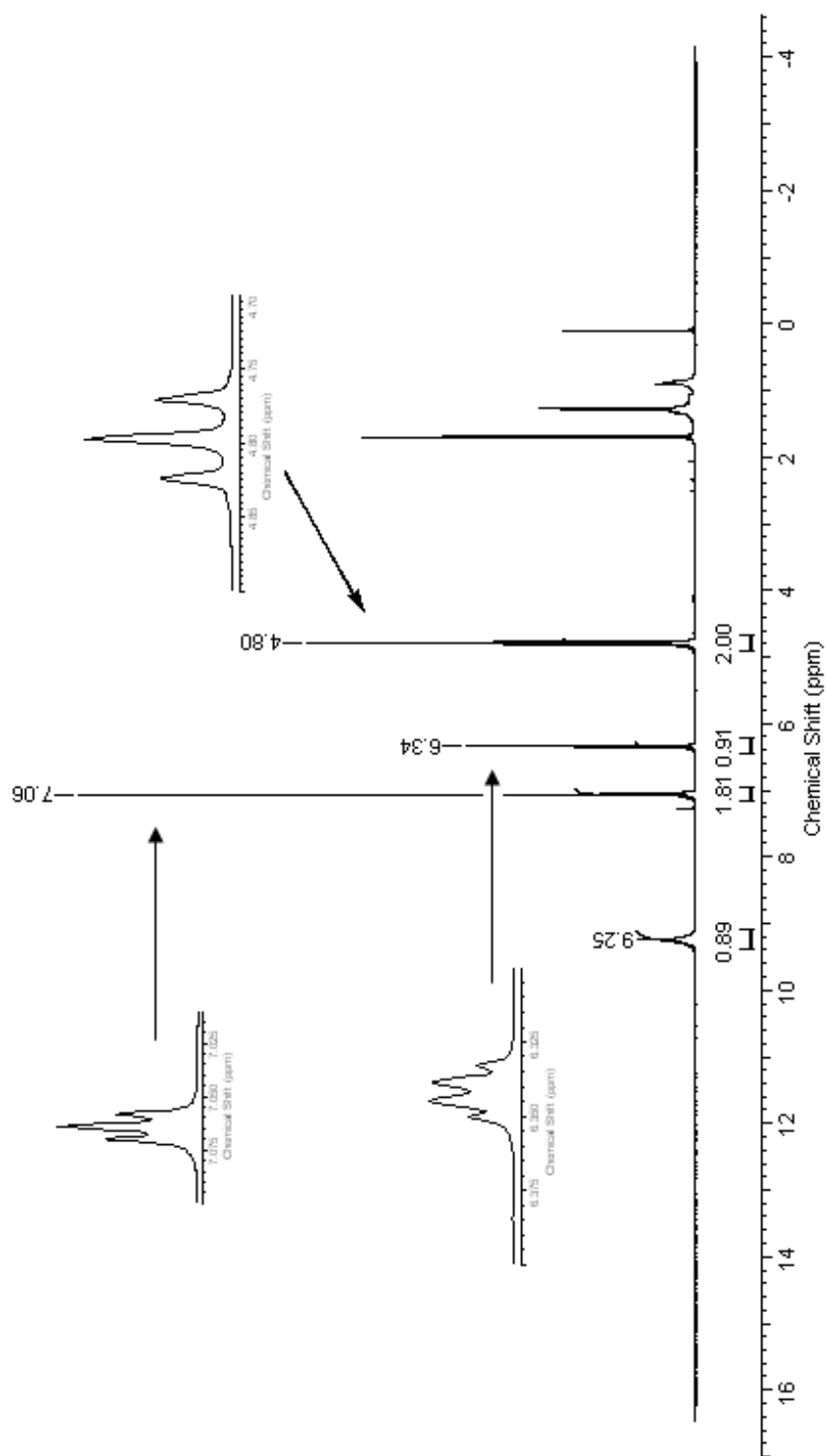
Ek 3. Heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoat (L1) bileşğine ait ^{13}C NMR spektrumu



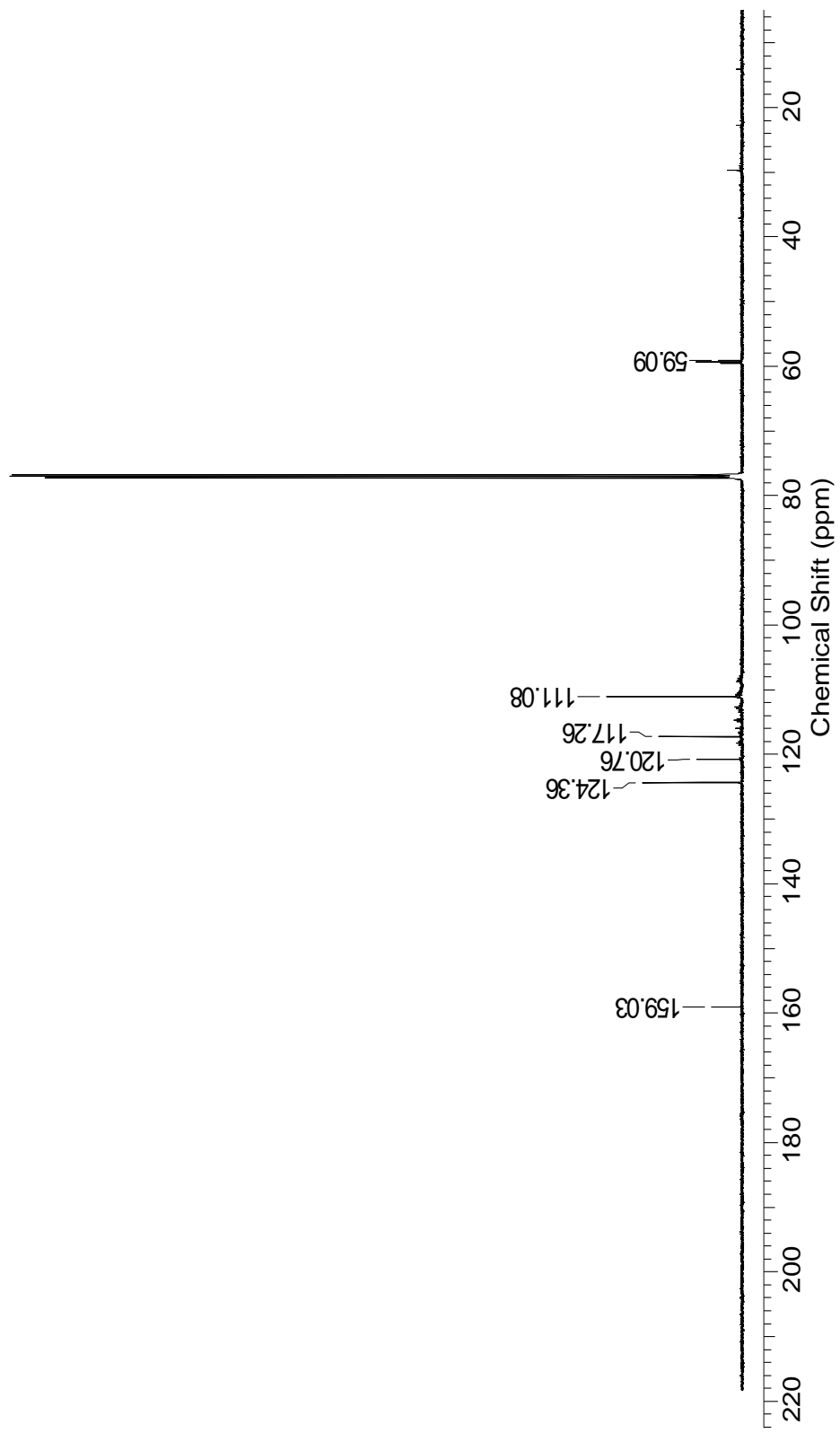
Ek 4. Heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilat, (L2) bileşğine ait FT-IR spektrumu



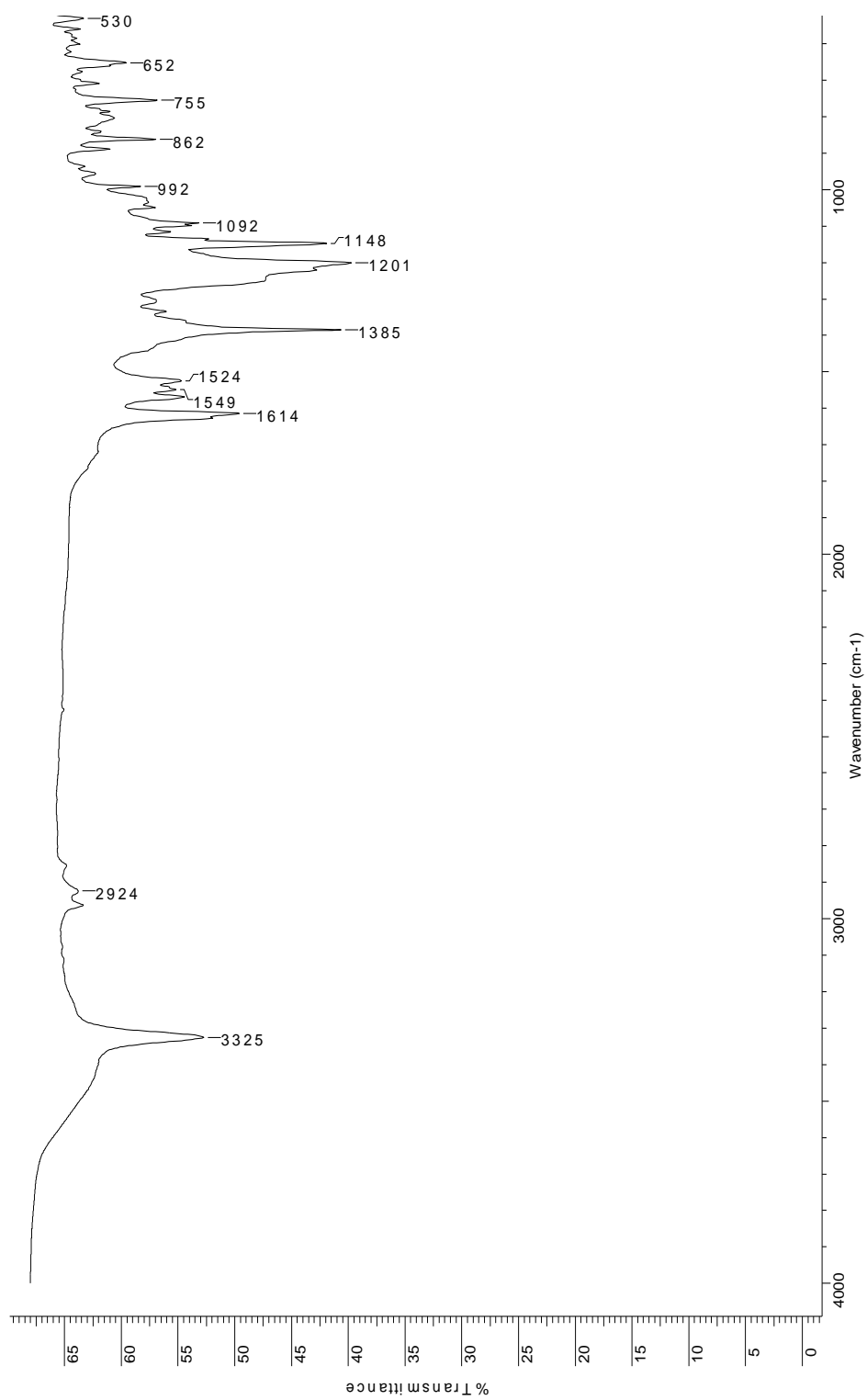
Ek 5. Heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilat,(L2) bileşigine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrur.



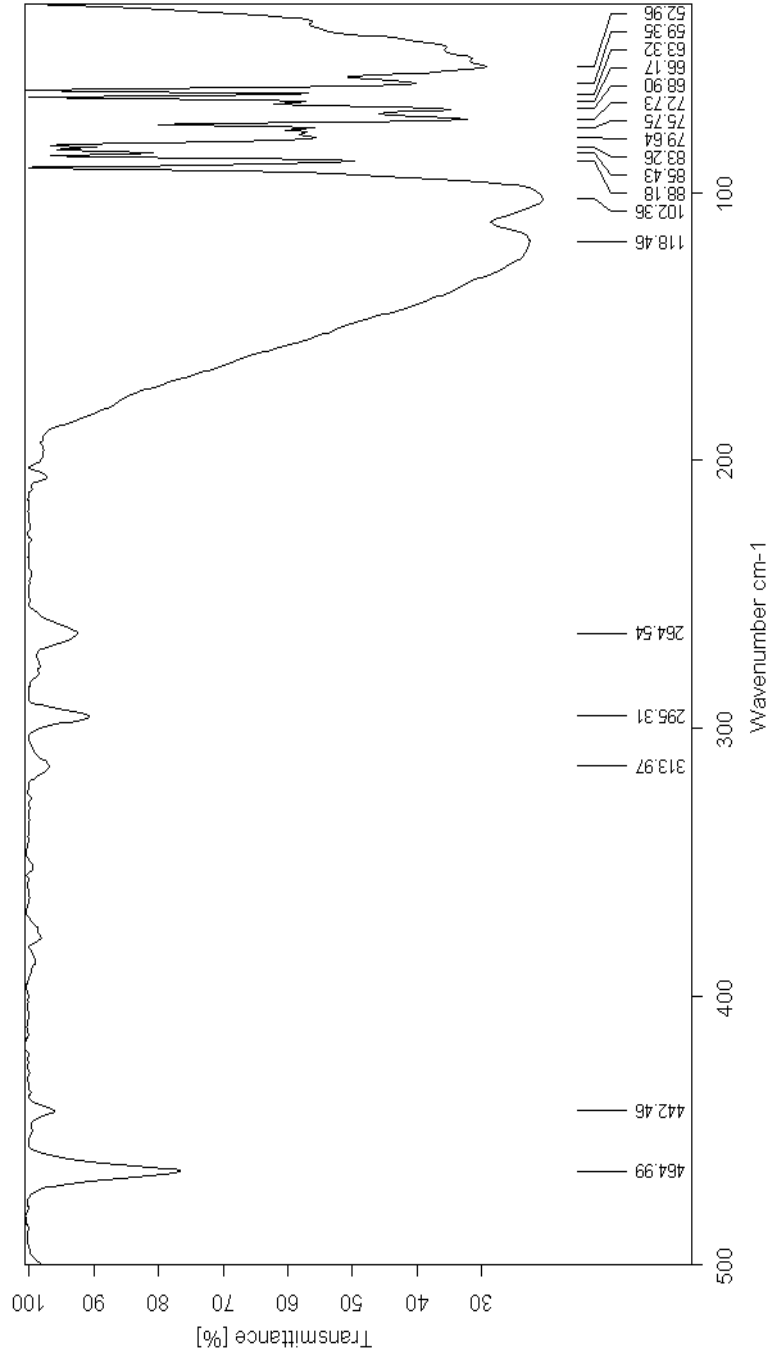
Ek 6. Heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilat,(L2) bileşigine ait ^{13}C -INMR spektrumu



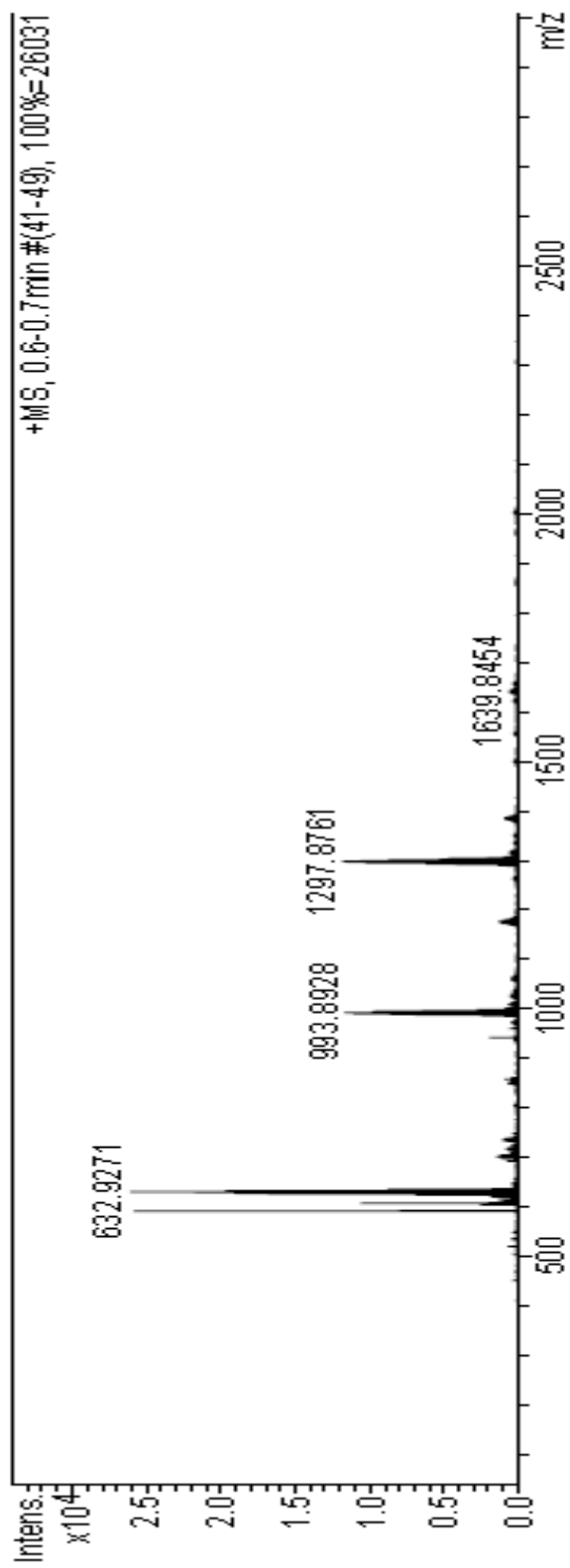
Ek 7. Asetato-bis(heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoato) paladyum(II), (1a) kompleksine ait FT-IR spektrumu



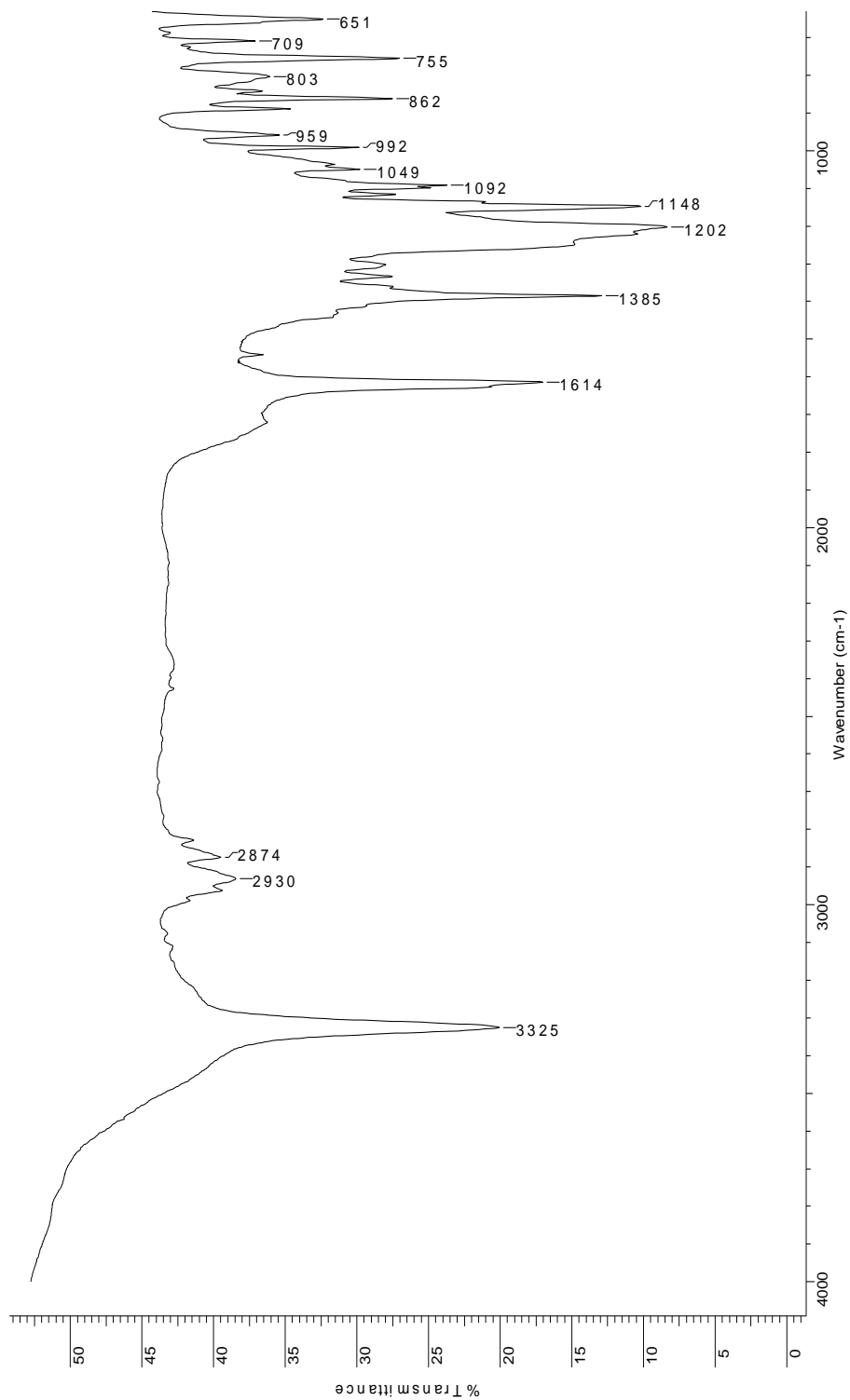
Ek 8. Asetato-bis(heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoato) paladyum(II), (1a) kompleksine ait Far-IR spektrumu



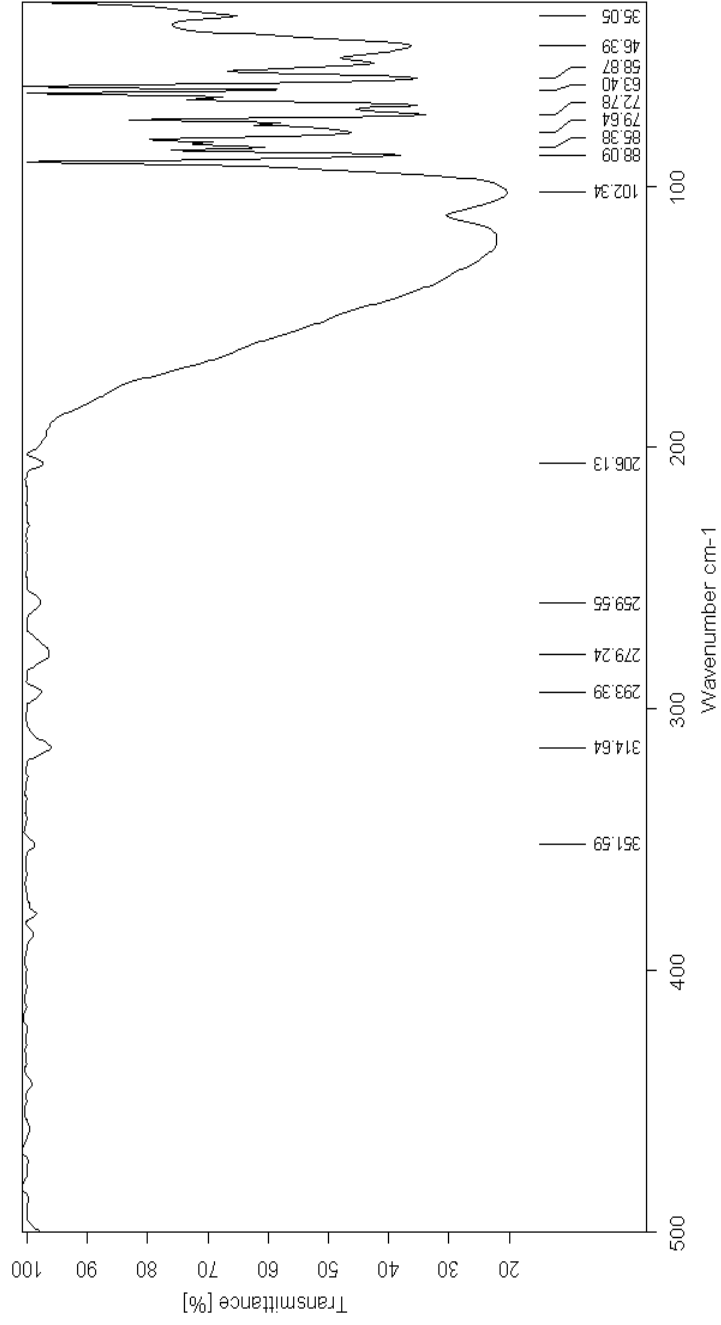
Ek 9. Asetato-bis(heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoato) paladyum(II), (1a) kompleksine ait kütile spektrumu



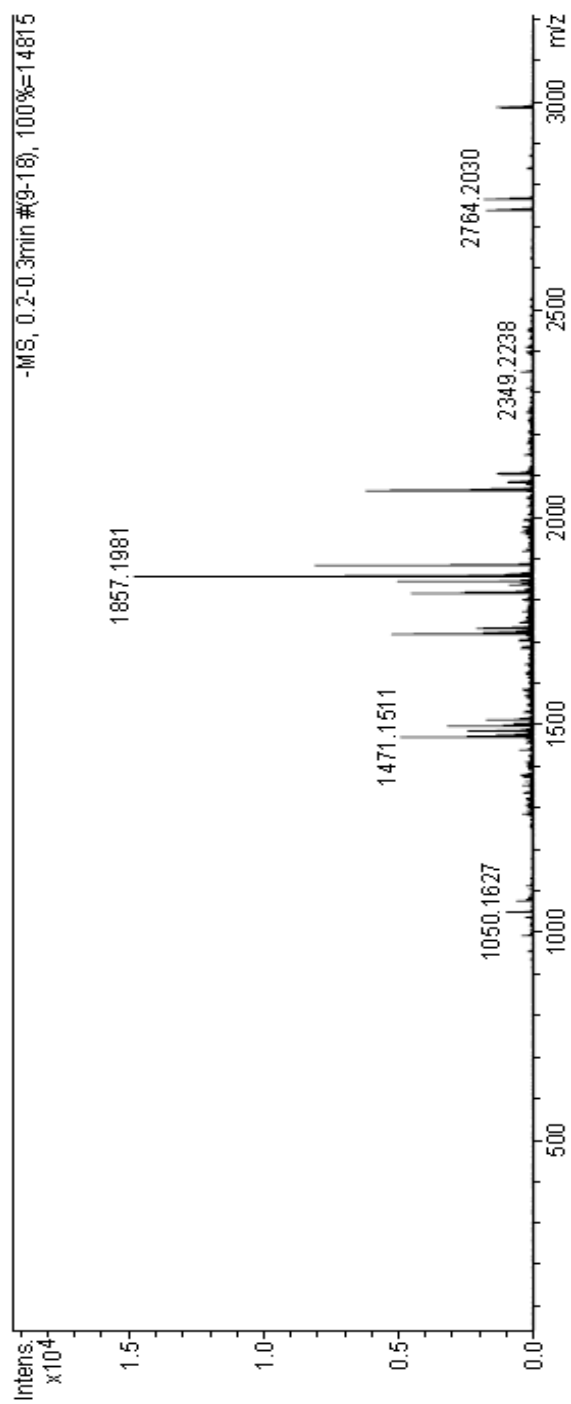
Ek 10. Kloro-tris(heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotyoato)rodyum(I), (1b) kompleksine ait FT-IR spektrumu



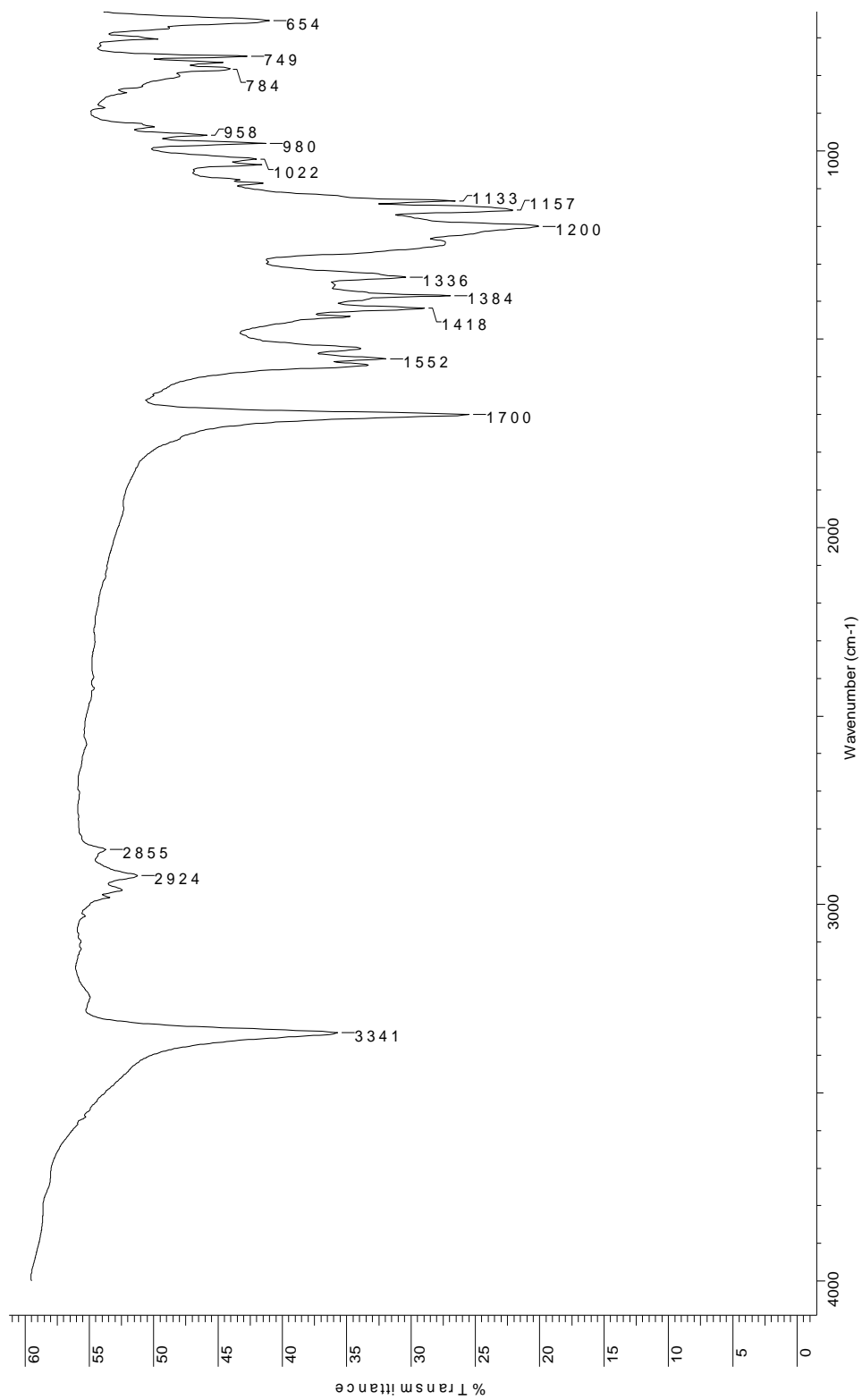
Ek 11. Kloro-tris(heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyolato)rodyum(I), (1b) kompleksine ait Far-IR spektrumu



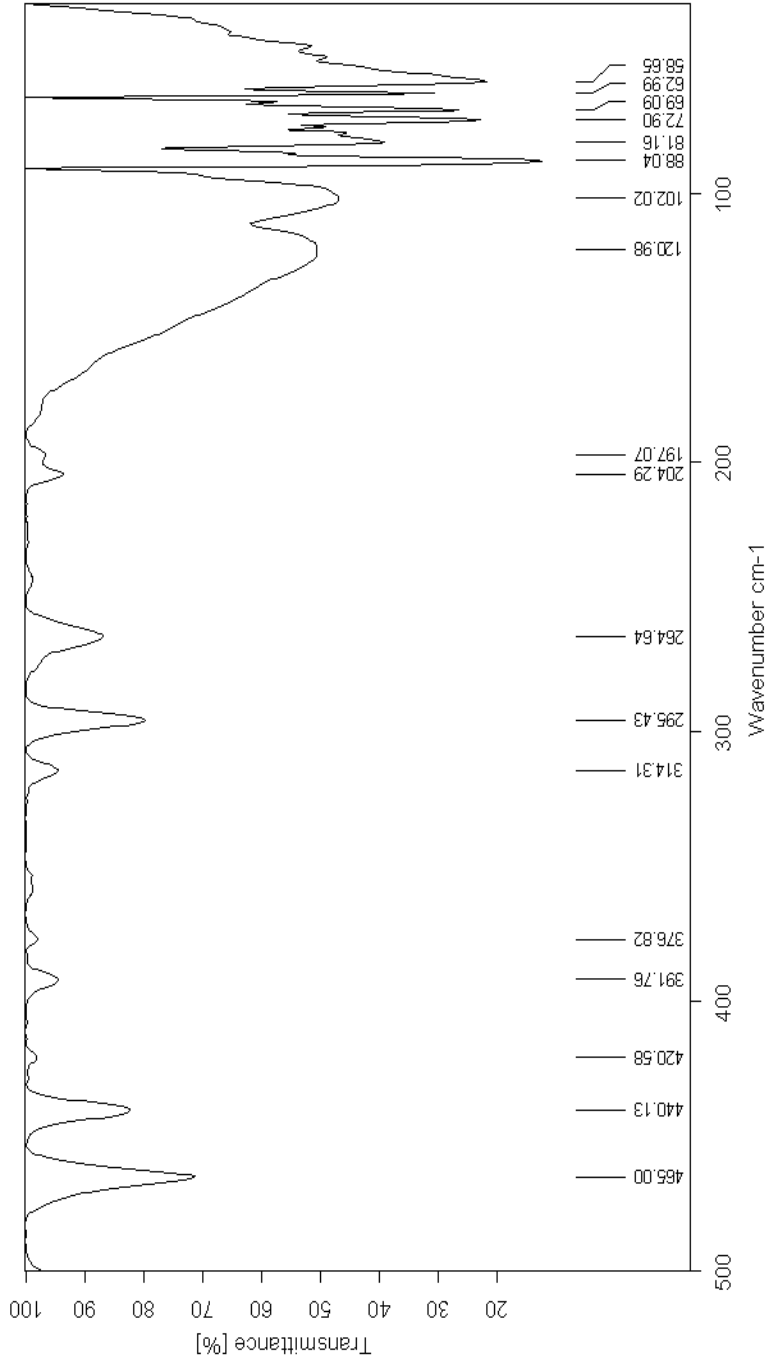
Ek 12. Kloro-tris(heptadekaflorodekil-pirol-2-karbotiyoato)rodyum(D), (1b) kompleksine ait kütile spektrumu



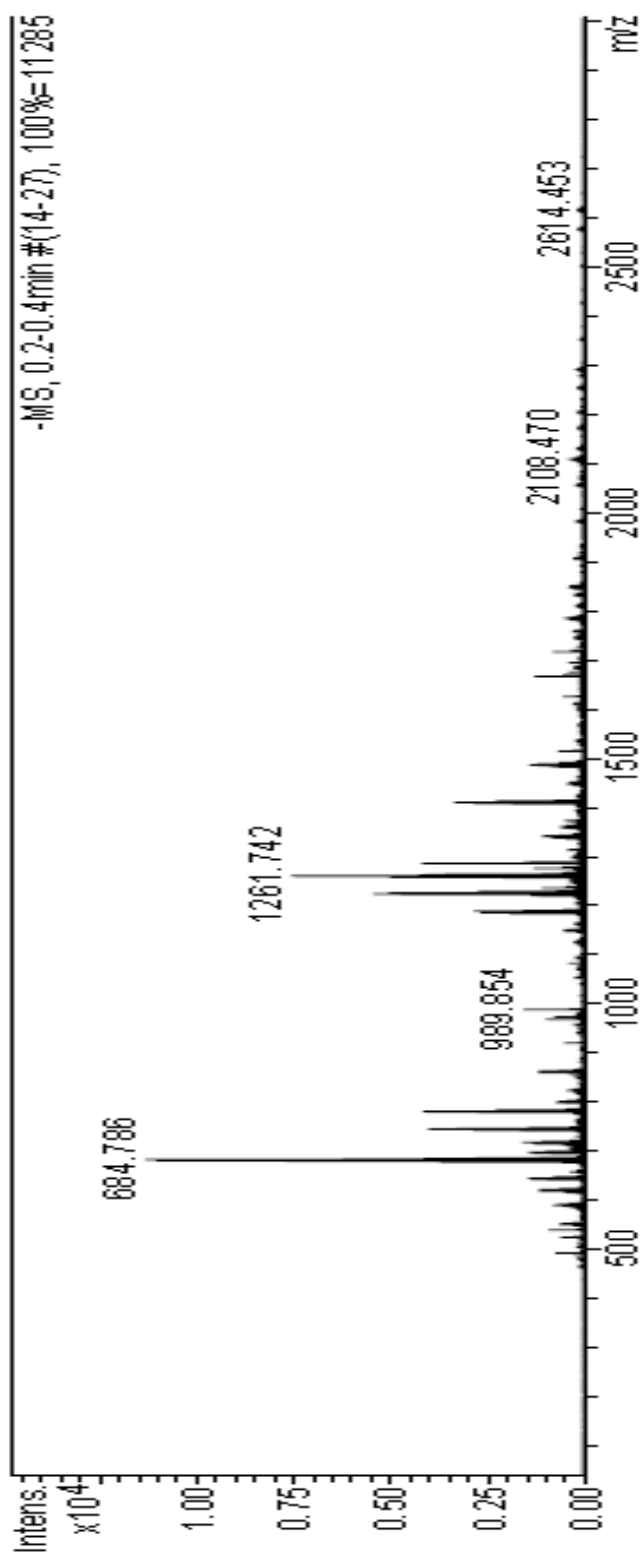
Ek 13. Asetato-bis(heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilato) paladyum(II), (2a) kompleksine ait FT-IR spektrumu



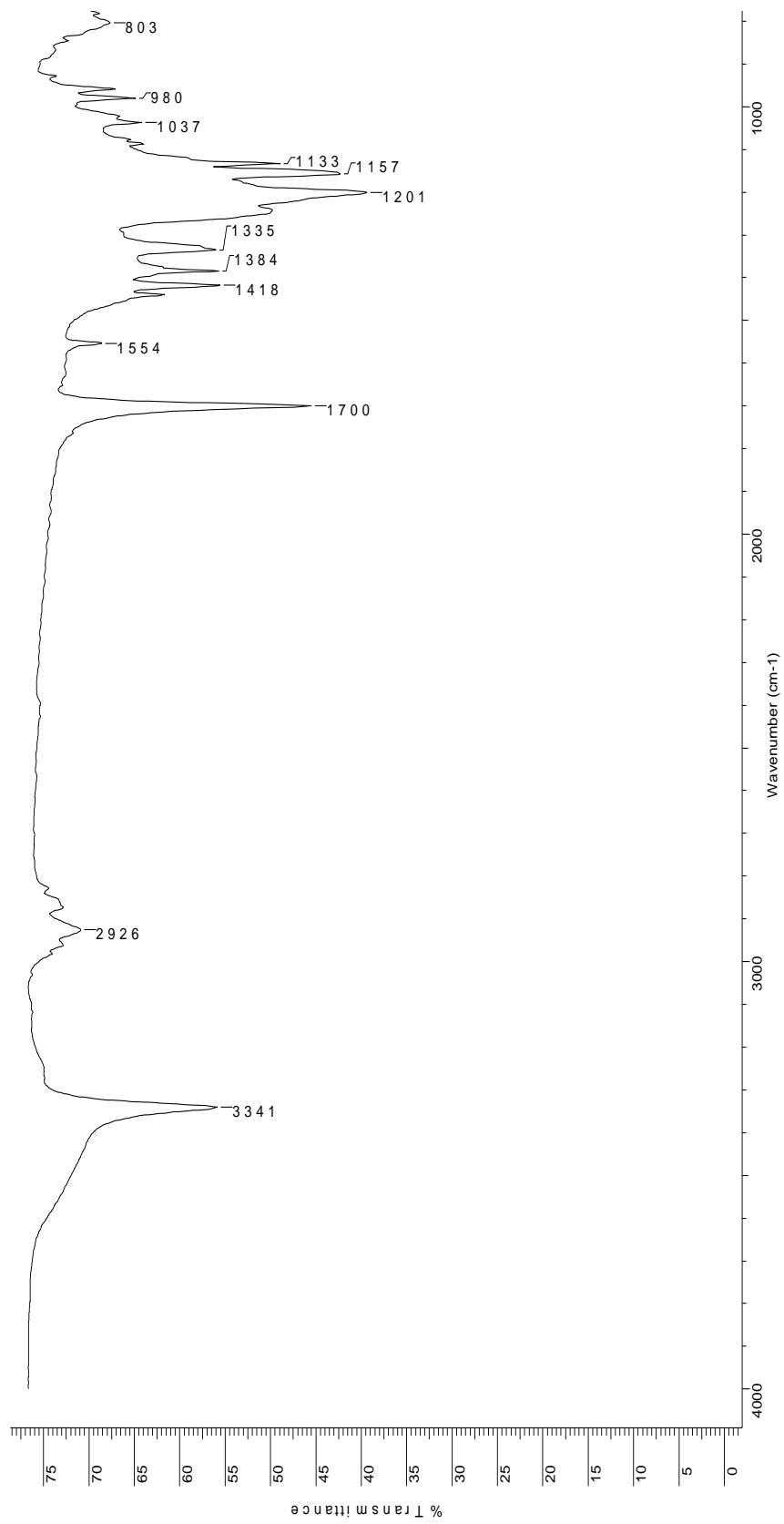
Ek 14. Asetato-bis(heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilato) paladyum(II), (2a) kompleksine ait Far-IR spektrumu



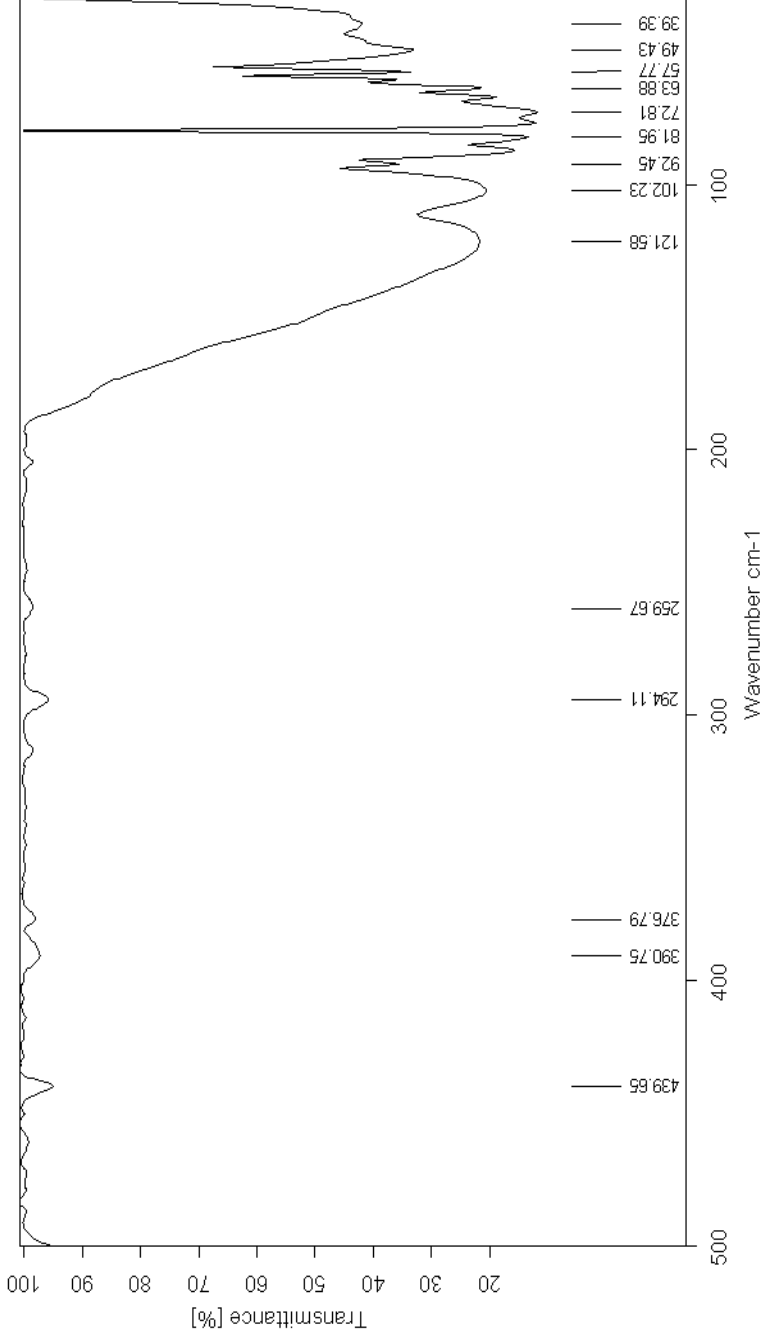
Ek 15. Asetato-bis(heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilato) paladyum(II), (2a) kompleksine ait kütile spektrumu



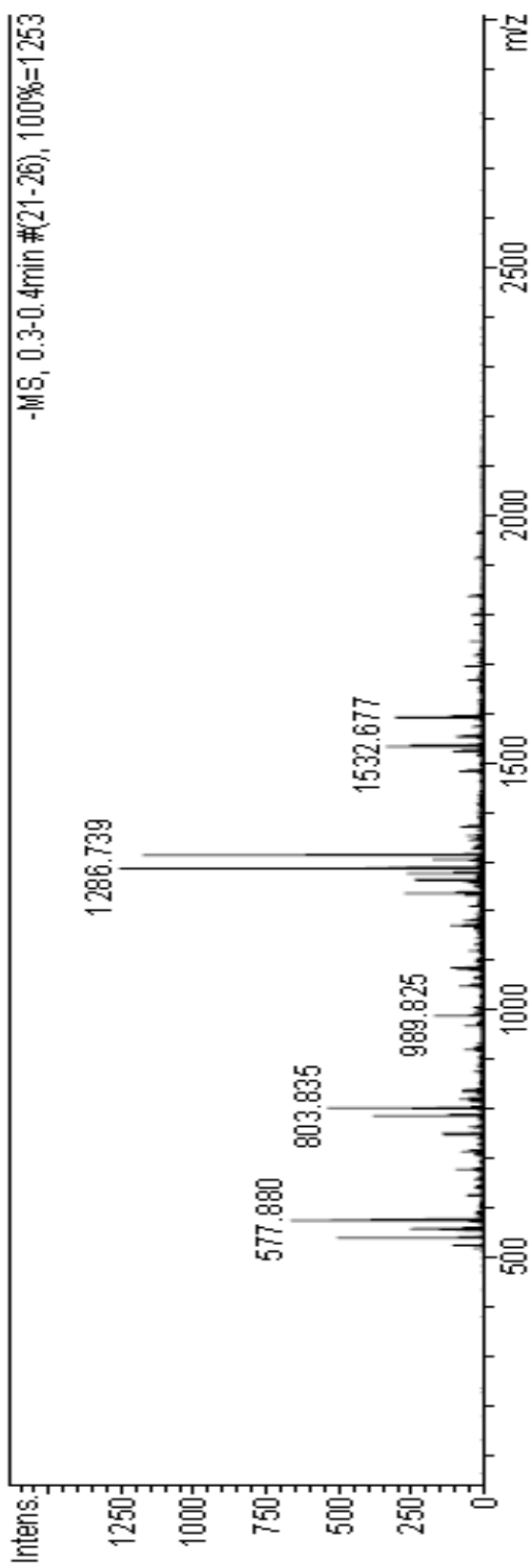
Ek 16. Siklooktadieno-bis(heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilato) rodyum(I), (2b) kompleksine ait FT-IR spektrumu

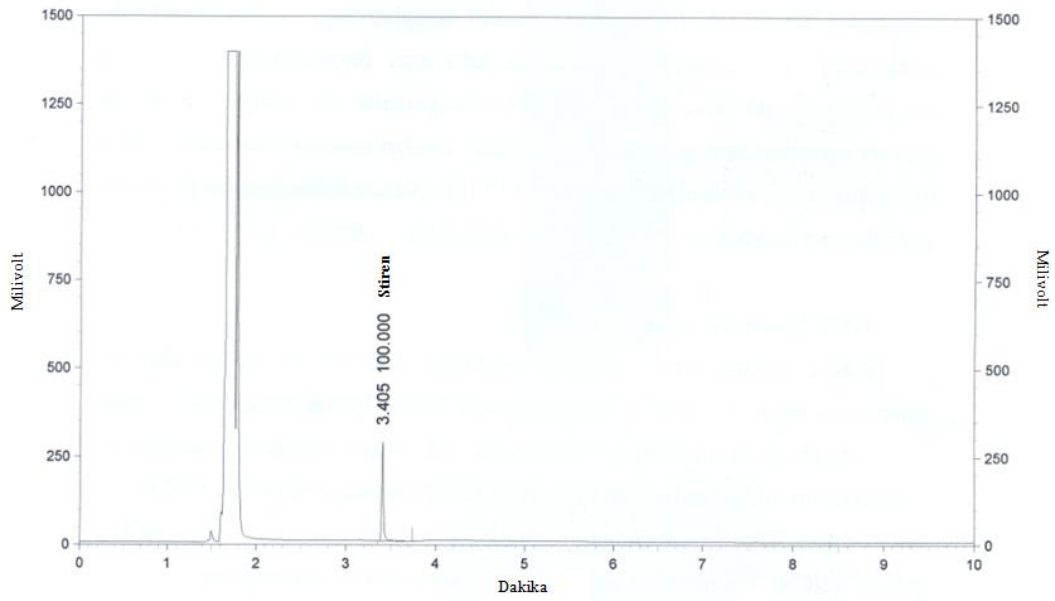


Ek 17. Siklooktadieno-bis(heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilato) rodyum(I), (2b) kompleksine ait Far-IR spektrumu

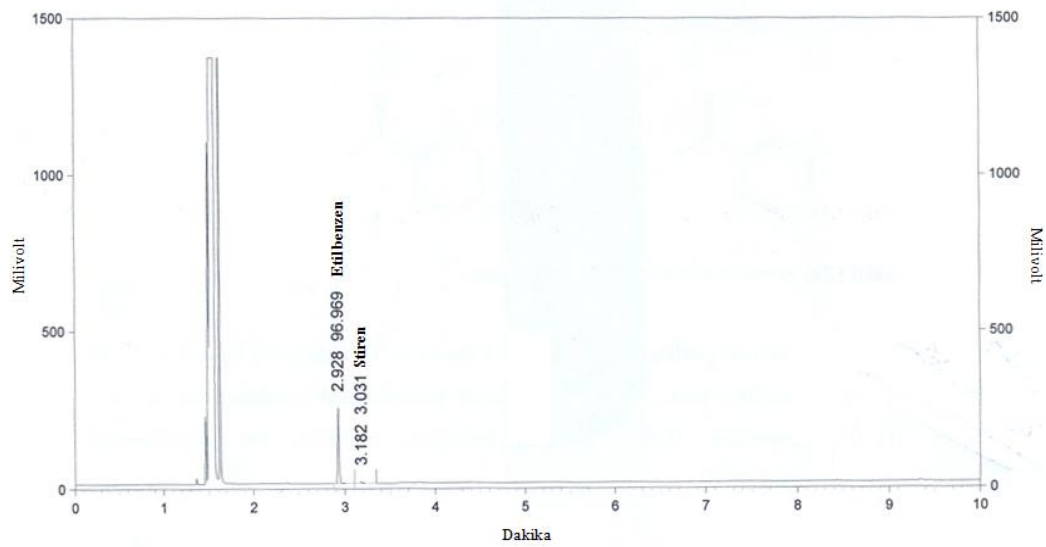


Ek 18. Siklooktadieno-bis(heptadekaflorononil-pirol-2-karboksilato) rodyum(I), (2b) kompleksine ait kütile spektrummu

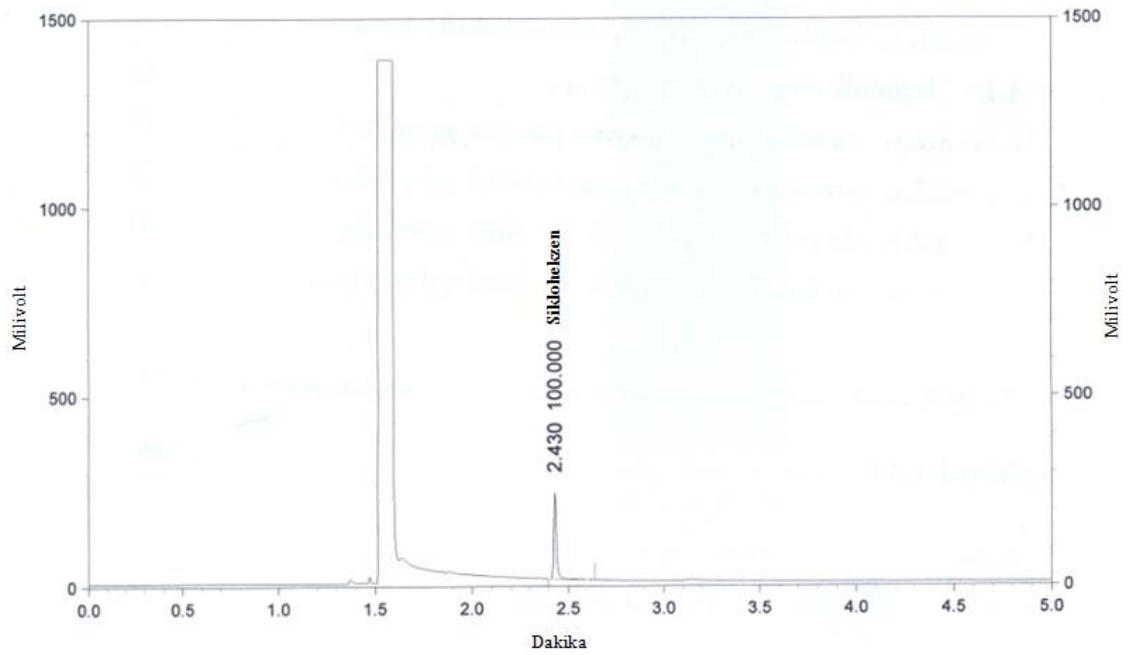


Ek 19. Stiren hidrojenasyonuna ait GC kromatogramı

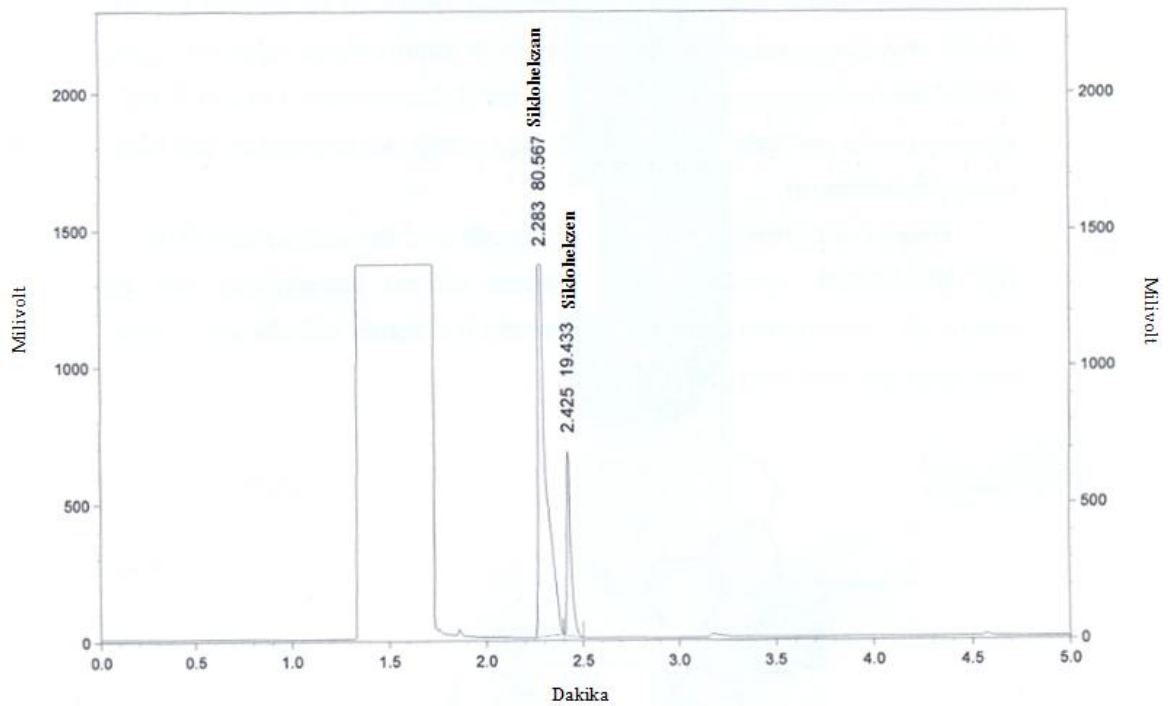
t= 0. dk



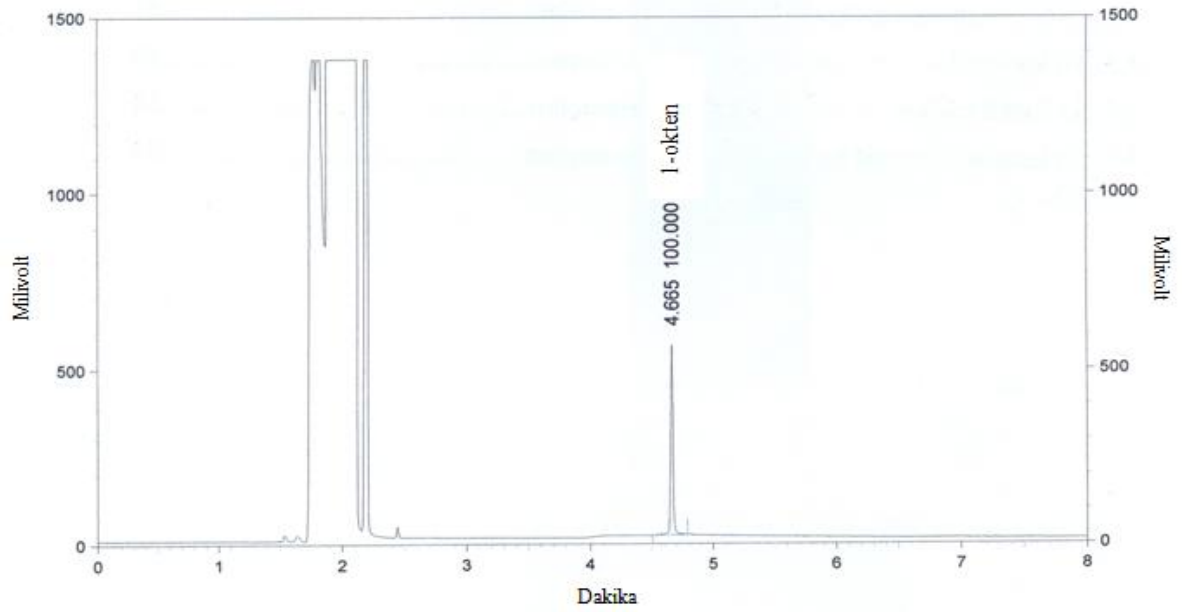
t= 270. dk

Ek 20. Siklohekzen hidrojenasyonuna ait GC kromatogramı

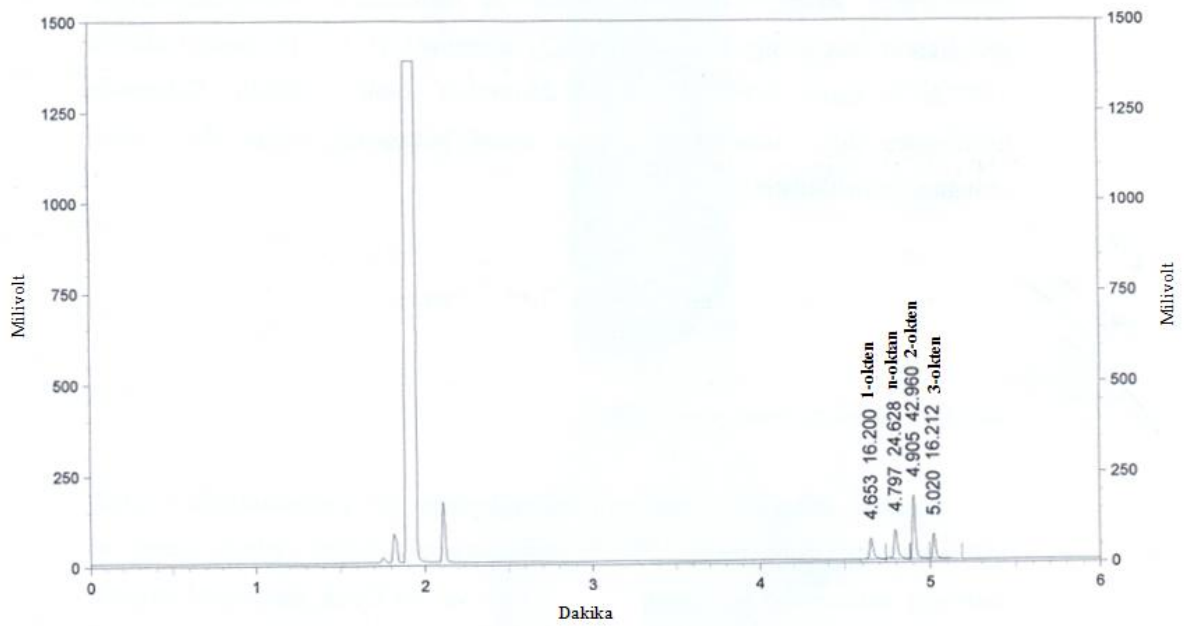
t= 0. Dk



t= 150. dk

Ek 21. 1-okten hidrojenasyonuna ait GC kromatogramı

t= 0. dk



t= 240. dk