

**TEK, ÇİFT VE POLİMERİK YAPILI
Mn(II)-BENZOİK ASİT KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KATALİTİK ETKİLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Serkan BOLAT
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Nisan 2015

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu tarafından desteklenmiştir. Proje No: 113Z303

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Serkan Bolat'ın "Tek, Çift ve Polimerik Yapılı Mn(II)-Benzoik Asit Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Etkilerinin Araştırılması" başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 28.04.2015 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. İbrahim KANI

.....

Üye : Doç. Dr. Filiz YILMAZ

.....

Üye : Doç. Dr. Necmettin CANER

.....

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TEK, ÇİFT VE POLİMERİK YAPILI Mn(II)-BENZOİK ASİT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KATALİTİK ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Serkan BOLAT

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim KANI

2015, 77 sayfa

Bu tez çalışmasında üç farklı Mn(II)-benzoik asit kompleksi, kompleks **1**, **2** ve **3**, sentezlenerek komplekslerin yapıları X-ışınları tek kristal yönteminin yanı sıra spektroskopik çalışmalar, UV-Vis ve FT-IR, ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen komplekslerin alkol ve alken oksidasyonu üzerine katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Oksidasyon çalışmalarında substrat olarak sinnamil alkol, sikloheksanol, 1-heptanol, 1-oktanol ve benzil alkol, alken olarak sikloheksen, etilbenzen ve stiren bileşikleri kullanılmıştır. $[Mn(C_6H_5COO)(H_2O)(phen)_2](ClO_4)(CH_3OH)$ (**1**) kompleksi için benzil alkol oksidasyonu, farklı parametrelerde (oksidant, sıcaklık, çözücü, subst./kat., oksidant miktarı etkisi) çalışılarak, katalitik aktivite için optimum koşullar tayin edilmiştir. $[Mn_2(\mu-C_6H_5COO)_2(2,2'-bipy)_4] \cdot 2(ClO_4)$ (**2**) ve $[Mn(\mu-C_6H_5COO)_2(4,4'-bipy)]_n$ (**3**) komplekslerinin katalitik aktivitelerinde ise sıcaklık, oksidant ve çözücü parametreleri değiştirilerek optimum koşullar belirlenmiştir. Deney koşulları sabit tutularak elde edilen sonuçlardan, **1** ve **2** katalizörlerinin alkol ve alken oksidasyonunda etkinlikleri birbirine yakın iken, polimerik yapıda bulunan **3** katalizörünün etkinliğinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mangan(II), Katalizör, Oksidasyon

ABSTRACT

Master of Science Thesis

SYNTHESIS OF MONONUCLEAR, BINUCLEAR AND POLYMERIC Mn(II)-BENZOIC ACID COMPLEXES AND STUDY OF THEIR CATALYTIC ACTIVITY

Serkan BOLAT

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program

Supervisor: Prof. Dr. Ibrahim KANI

2015, 77 pages

In this study, three different Mn(II)-benzoic acid complexes, mononuclear complex $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{OH})$ (**1**), dimeric complex $[\text{Mn}_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(2,2'\text{-bipy})_4]\cdot 2(\text{ClO}_4)$ (**2**) and polymeric complex $[\text{Mn}(\mu\text{-C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(4,4'\text{-bipy})]_n$ (**3**), were synthesized and characterized by single crystal X-ray diffraction and spectroscopic techniques (UV-Vis and FT-IR). Catalytic activities of the complexes were studied on alcohol and alkene oxidations. Alcohols used for oxidations studies were cinnamyl alcohol, cyclohexanol, 1-heptanol, 1-octanol and benzyl alcohol. Cyclohexene, ethylbenzene and styrene were also studied on oxidation reactions as alkenes. Optimal conditions were determined by changing different parameters like oxidant, solvent, temperature, subst./cat. and amount of oxidant for complex **1**. Optimal conditions were determined for complex **2** and complex **3** by changing different temperature, oxidant and solvent parameters. The results obtained under similar experimental conditions show that catalytic oxidation activities of alcohol and alkene of complex **1** and complex **2** are approximately similar, while activity of polymeric complex **3** is lower than the others.

Key Words: Manganese(II), Catalyst, Oxidation

TEŞEKKÜR

“Tek, Çift ve Polimerik Yapılı Mn(II)-Benzoik Asit Komplekslerinin Sentezi, ve Katalitik Etkilerinin Araştırılması” adlı bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde, Prof. Dr. İbrahim KANI danışmanlığında yapılmıştır.

Bu tez çalışmasının yapılması aşamasında bilgi ve birikimlerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. İbrahim KANI’ye çok teşekkür ederim.

Tezimin değerlendirilmesinde jüri üyesi olarak yer alan Sayın Doç. Dr. Filiz YILMAZ ve Sayın Doç. Dr. Necmettin CANER’e teşekkür ederim.

Bu çalışmanın yapılmasında proje desteği sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumuna teşekkür ederim.

Tez çalışmam esnasında Fen Fakültesi olanaklarından yararlanmamı sağlayan Fen Fakültesi Dekanlığına, Kimya Bölümü imkanlarından yararlanmamı sağlayan Kimya Bölümü Başkanlığına, gerekli analizlerin yapılmasını sağlayan BİBAM Müdürlüğü’ne ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Bu süreçte yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve birikimlerinden yararlandığım çalışma arkadaşlarım Sayın Yalçın KILIÇ, Araş. Gör. Esra SU, Araş. Gör. Hakan ÜNVER, Emre AKDOĞAN, Özlem ATLIER ve Tuğçe GÜNAY’a teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen fedakar aileme teşekkür ederim.

Serkan BOLAT

Nisan 2015

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Organometalik Kimya	1
1.2. Koordinasyon Kimyası.....	1
1.3. Kataliz	2
1.3.1. Homojen kataliz.....	4
1.3.2. Heterojen kataliz.....	5
1.3.3. Biyokataliz.....	5
1.4. Oksidasyon	5
1.5. Literatür Özeti	6
2. MATERYAL VE YÖNTEM	10
2.1. Materyal.....	10
2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve reaktifler	10
2.1.2. Kullanılan cihazlar.....	10
2.2. Yöntem	10
2.2.1. $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{OH})$ (1) kompleksinin sentezi	10
2.2.2. $[\text{Mn}_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(2,2'\text{-bipy})_4]\cdot 2(\text{ClO}_4)$ (2) kompleksinin sentezi	11
2.2.3. $[\text{Mn}(\mu\text{-C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(4,4'\text{-bipy})]_n$ (3) kompleksinin sentezi.....	11
2.2.4. Oksidasyon tepkimelerinin yapılışı	12

3. BULGULAR VE TARTIŞMA	14
3.1. Karakterizasyon.....	14
3.1.1. Kristalografik çalışmalar	14
3.1.2. Komplekslerin UV-Vis ölçümleri	24
3.1.3. Komplekslerin FT-IR ölçümleri	27
3.2. Kompleks 1 ile Yapılan Katalitik Çalışmalar.....	29
3.2.1. Kompleks 1 ile yapılan çeşitli alkollerin oksidasyonu	29
3.2.2. Kompleks 1 ile yapılan benzil alkol oksidasyonu	36
3.2.3. Kompleks 1 ile yapılan çeşitli alkenlerin oksidasyonu	42
3.3. Kompleks 2 ile Yapılan Katalitik Çalışmalar.....	47
3.3.1. Kompleks 2 ile yapılan çeşitli alkollerin oksidasyonu	47
3.3.2. Kompleks 2 ile yapılan benzil alkol oksidasyonu	51
3.3.3. Kompleks 2 ile yapılan çeşitli alkenlerin oksidasyonu	54
3.4. Kompleks 3 ile Yapılan Katalitik Çalışmalar.....	58
3.4.1. Kompleks 3 ile yapılan çeşitli alkollerin oksidasyonu	58
3.4.2. Kompleks 3 ile yapılan benzil alkol oksidasyonu	60
3.4.3. Kompleks 3 ile çeşitli alkenlerin oksidasyonu	63
4. SONUÇ	72
KAYNAKLAR	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

1.1. Çeşitli ürün seçiciliği türlerine ait örnekler	4
1.2. Trigliseritlerin baz katalizli transesterleşmesi	4
1.3. $[\text{Mn}(2,6\text{-dnh})_2(\text{bipy})_2]$ kompleksinin yapısı	6
1.4. Kompleks 1-6 'nın sentez şeması	7
1.5. Mangan katalizörlerinin sentezinde kullanılan ligantlar.....	8
2.1. Komplekslerin sentez şeması.....	12
2.2. O_2 ile yapılan katalitik tepkimelerin gerçekleştirildiği deney düzeneği.....	13
3.1. Kompleks 1 'in molekül yapısı.....	15
3.2. Kompleks 1 'in birim hücre yapısı	17
3.3. Kompleks 1 'in H-bağı etkileşimleri ile oluşan yapısı	17
3.4. Kompleks 2 'nin molekül yapısı ((i) 2-x, 1-y, 2-z).....	18
3.5. Kompleks 2 'nin Mn-Mn bağ uzunluğu (Å).....	18
3.6. Kompleks 2 'nin birim hücresi	20
3.7. Kompleks 2 'nin 2D supramolekül yapısı	20
3.8. Kompleks 3 'ün yapısı ((i) 1-x, 1-y, 2-z; (ii) x, 1+y, z; (iii) 1-x, y, 1,5-z) ...	21
3.9. Kompleks 3 'ün birim hücre yapısı	22
3.10. Kompleks 3 'ün 2D polimerik yapısı.....	23
3.11. Kompleks 3 'ün C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri ile oluşan 2D supramoleküler yapısı.....	23
3.12. Kompleks 1 'e ait UV-Vis spektrumu	25
3.13. Kompleks 2 'ye ait UV-Vis spektrumu	25
3.14. Kompleks 3 'e ait UV-Vis spektrumu	26
3.15. Kompleks 1 'e ait IR spektrumu	28
3.16. Kompleks 2 'ye ait IR spektrumu.....	28
3.17. Kompleks 3 'e ait IR spektrumu.....	29
3.18. Sınnamil alkol oksidasyon reaksiyonu	30
3.19. Kompleks 1 için sınnamil alkol oksidasyonu	30
3.20. Sikloheksanol oksidasyon reaksiyonu	31
3.21. Kompleks 1 için farklı oksidant miktarlarının sikloheksanol oksidasyonuna etkisi.....	32

3.22. 1-heptanol oksidasyon reaksiyonu.....	33
3.23. Kompleks 1 için farklı oksidant miktarlarının 1-heptanol oksidasyonuna etkisi	34
3.24. 1-oktanol oksidasyon reaksiyonu	35
3.25. Kompleks 1 için 1-oktanol oksidasyonunu	35
3.26. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonu	36
3.27. Kompleks 1 için benzil alkol oksidasyonuna farklı polaritedeki çözücülerin etkisi	37
3.28. Kompleks 1 için benzil alkol oksidasyonuna farklı sıcaklıkların etkisi	38
3.29. Kompleks 1 için benzil alkol oksidasyonuna farklı oksidantların etkisi	39
3.30. Kompleks 1 için benzil alkol oksidasyonuna oksidant miktarı etkisi	40
3.31. Kompleks 1 için benzil alkol oksidasyonuna farklı subst./kat. oranlarının etkisi	41
3.32. Siklohekzen oksidasyon reaksiyonu	42
3.33. Kompleks 1 için siklohekzen oksidasyonu.....	42
3.34. Stiren oksidasyon reaksiyonu	44
3.35. Kompleks 1 için stiren oksidasyonu	44
3.36. Etilbenzen oksidasyon reaksiyonu.....	45
3.37. Kompleks 1 için etilbenzen oksidasyonu	46
3.38. Kompleks 2 için sinnamil alkol oksidasyonu	47
3.39. Kompleks 2 için farklı oksidant miktarlarının siklohekzanol oksidasyonuna etkisi.....	49
3.40. Kompleks 2 için farklı oksidant miktarlarının 1-heptanol oksidasyonuna etkisi.....	50
3.41. Kompleks 2 için farklı oksidant miktarlarının 1-heptanol oksidasyonuna etkisi.....	51
3.42. Kompleks 2 için benzil alkol oksidasyonuna farklı polaritedeki çözücülerin etkisi.....	52
3.43. Kompleks 2 için benzil alkol oksidasyonuna farklı sıcaklıkların etkisi	53
3.44. Kompleks 2 için benzil alkol oksidasyonuna farklı oksidantların etkisi	54
3.45. Kompleks 2 için siklohekzen oksidasyonunu.....	55
3.46. Kompleks 2 için stiren oksidasyonunu	56

3.47. Kompleks 2 için etilbenzen oksidasyonu	57
3.48. Kompleks 3 için sinnamil alkol oksidasyonu	59
3.49. Kompleks 3 için sikloheksanol oksidasyonuna farklı çözücülerin etkisi	60
3.50. Kompleks 3 için benzil alkol oksidasyonuna çözücü etkisi	61
3.51. Kompleks 3 için benzil alkol oksidasyonuna farklı sıcaklıkların etkisi	62
3.52. Kompleks 3 için benzil alkol oksidasyonuna farklı oksidantların etkisi	63
3.53. Kompleks 3 için sikloheksen oksidasyonu.....	64
3.54. Kompleks 3 için stiren oksidasyonu	65
3.55. Kompleks 3 için etilbenzen oksidasyonunun dönüşümü.....	66
3.56. Sinnamil alkol oksidasyonuna farklı komplekslerin etkisi.....	67
3.57. Sikloheksanol oksidasyonuna farklı komplekslerin etkisi	67
3.58. 1-heptanol oksidasyonuna farklı komplekslerin etkisi	68
3.59. 1-oktanol oksidasyonuna farklı komplekslerin etkisi	68
3.60. Benzil alkol oksidasyonuna farklı komplekslerin etkisi.....	69
3.61. Sikloheksen oksidasyonuna farklı komplekslerin etkisi.....	69
3.62. Stiren oksidasyonuna farklı komplekslerin etkisi.....	70
3.63. Etilbenzen oksidasyonuna farklı komplekslerin etkisi	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

1.1. Farklı substratların dönüşüm sayıları ve reaksiyon süreleri	9
3.1. Kompleks 1-3'ün kristal verileri	14
3.1. Kompleks 1-3'ün kristal verileri (Devam)	15
3.2. Kompleks 1'in seçilmiş bazı bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°)	16
3.3. Kompleks 2'nin seçilmiş bazı bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°)	19
3.4. Kompleks 3'ün seçilmiş bazı bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°).....	22
3.5. Kompleks 1 ve ligantlara ait maksimum absorbands değerleri ve derişimler	25
3.6. Kompleks 2 ve ligantlara ait maksimum absorbands değerleri ve derişimleri	26
3.7. Kompleks 3 ve ligantlara ait maksimum absorbands değerleri ve derişimler	26
3.8. Kompleks 1 için sinnamil alkol oksidasyonuna ait veriler	31
3.9. Kompleks 1 için sikloheksanol oksidasyonunda oksidant miktarı etkisine ait veriler	33
3.10. Kompleks 1 için 1-heptanol oksidasyonunda oksidant miktarı etkisine ait veriler	34
3.11. Kompleks 1 için 1-oktanol oksidasyonuna ait veriler	36
3.12. Kompleks 1 için benzil alkol oksidasyonuna farklı çözücülerin etkisine ait veriler	37
3.13. Kompleks 1 için benzil alkol oksidasyonuna farklı sıcaklıkların etkisine ait veriler	38
3.14. Kompleks 1 için benzil alkol oksidasyonuna farklı oksidantların etkisine ait veriler	39
3.15. Kompleks 1 için benzil alkol oksidasyonunda oksidant miktarı etkisine ait veriler	40
3.16. Kompleks 1 için benzil alkol oksidasyonuna farklı subst./kat. oranlarına ait veriler.....	41
3.17. Kompleks 1 için sikloheksen oksidasyonuna ait veriler.....	43

3.18. Kompleks 1 için stiren oksidasyonuna ait veriler.....	45
3.19. Kompleks 1 için etilbenzen oksidasyonuna ait veriler	46
3.20. Kompleks 2 için sinnamil alkol oksidasyonuna ait veriler.....	48
3.21. Kompleks 2 için siklohekzanol oksidasyonunda oksidant miktarı etkisine ait veriler	49
3.22. Kompleks 2 için 1-heptanol oksidasyonunda oksidant miktarı etkisine ait veriler	50
3.23. Kompleks 2 için 1-oktanol oksidasyonunda oksidant miktarı etkisine ait veriler	51
3.24. Kompleks 2 için benzil alkol oksidasyonuna farklı çözücülerin etkisine ait veriler	52
3.25. Kompleks 2 için benzil alkol oksidasyonuna farklı sıcaklıkların etkisine ait veriler	53
3.26. Kompleks 2 için benzil alkol oksidasyonuna farklı oksidantların etkisine ait veriler	54
3.27. Kompleks 2 için siklohekzen oksidasyonuna ait veriler.....	55
3.27. Kompleks 2 için siklohekzen oksidasyonuna ait veriler (Devam)	56
3.28. Kompleks 2 için stiren oksidasyonuna ait veriler.....	57
3.29. Kompleks 2 için etilbenzen oksidasyonuna ait veriler	58
3.30. Kompleks 3 için sinnamil alkol oksidasyonuna ait veriler.....	59
3.31. Kompleks 3 için siklohekzanol oksidasyonuna farklı çözücülerin etkisine ait veriler	60
3.32. Kompleks 3 için benzil alkol oksidasyonunda çözücü etkisine ait veriler.....	61
3.33. Kompleks 3 için benzil alkol oksidasyonuna farklı sıcaklıkların etkisine ait veriler	62
3.34. Kompleks 3 için benzil alkol oksidasyonuna farklı oksidantların etkisine ait veriler	63
3.35. Kompleks 3 için siklohekzen oksidasyonuna ait veriler.....	64
3.36. Kompleks 3 için stiren oksidasyonuna ait veriler.....	65
3.37. Kompleks 3 için etilbenzen oksidasyonuna ait veriler	66
3.38. Sentezlenen katalizörlerin etkinliklerinin karşılaştırılması	71

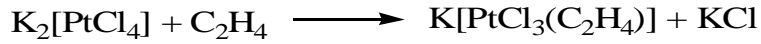
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

phen	: 1,10-fenantrolin
bipy	: Bipiridin
Subst	: Substrat
Kat	: Katalizör
TON	: Çevrim sayısı
TOF	: Çevrim frekansı
dak	: Dakika
GC	: Gaz kromatografisi
2D	: İki boyutlu
K	: Kelvin
DMF	: Dimetilformamid
THF	: Tetrahidrofuran
MeOH	: Metanol
sa	: Saat

1. GİRİŞ

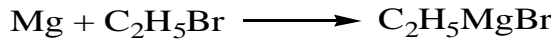
1.1. Organometalik Kimya

Metal ve organik birimleri içeren bileşiklerin kimyası olarak tanımlanabilen organometalik kimya, organik ve anorganik kimya dallarını biraraya getirir. Zeise tarafından 1827 yılında keşfedilen $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ tuzu bilinen ilk organometalik bileşiktir. Bu bileşik, potasyum tetrakloroplatinat(II) çözeltisinden etilen gazı geçirilerek elde edilmiştir.



1950'lerde yapılan X-ışınları yapı analizinden sonra, kompleksteki etilenin metale nasıl bağlandığı aydınlatılabildiği görülmüştür.

Alkilmagnezyum halojenürlerin sentezlenmesi, bilinen adıyla Grignard bileşiklerinin sentezlenmesi bu alanda büyük gelişmelere yol açan önemli bir aşamadır. Susuz ortamda gerçekleştirdiği alkilmagnezyum halojenür sentezinden dolayı Grignard, 1912 Nobel kimya ödülünü kazanmıştır.



Organometalik kimyanın uygulama alanları oldukça geniştir. Homojen katalizör olarak çeşitli tepkimeleri katalizlemesi endüstriyel kimya açısından önemlidir [1].

1.2. Koordinasyon Kimyası

Koordinasyon bileşiklerini; merkezde yer alan ve genellikle metal atomu veya kationlardan oluşan atom veya iyon ile bu merkeze bağlı nötr molekül veya anyonlardan oluşan yapılardır. Bu bağlamda iki tanım dikkati çekmektedir. Bunlar;

Merkez atom veya merkez iyon: Koordinasyon bileşiğinin merkezinde yer alan ve diğer yan gruplara bağlı olan atom veya iyonun merkez atomu veya merkez iyonu denir.

Ligant: Merkez atomuna bağlı olan nötr molekül veya anyonlara denir. Örnek olarak NH_3 , H_2O ve CO gibi nötr moleküller, Cl^- , OH^- ve CN^- gibi anyonlar verilebilir. Ligantlar bir veya daha çok atomdan merkez atoma

bağlanabilir. Sadece bir atomu ile merkez atoma bağlanan ligantlara tekdişli ligant denir (NH₃, CO, F⁻). Bazı ligantlar ise iki veya daha çok atomdan merkez atoma bağlanabilir. Böyle ligantlara çok dişli ligantlar denir [1].

Ligantların metal merkezlerini birbirini bağlamasıyla oluşan yapıya koordinasyon polimeri denir. Koordinasyon polimerleri farklı boyutlarda (Tek boyutlu, iki boyutlu ve üç boyutlu) olabilmektedir. Koordinasyon polimerlerinin sentezlenmesinde 4,4'-bipiridin, 1,2-Bis(4-piridil)etan gibi nötral ligantların yanı sıra 1,4-benzendikarboksilik asit, 2,3-pirazindikarboksilik asit gibi anyonik ligantlar kullanılmaktadır [2-5].

Son yıllarda koordinasyon bileşiklerinin sentezine olan ilgi kataliz, gaz depolama, lüminesans, manyetik materyal ve gaz ayırımı gibi uygulama alanlarından dolayı büyük artış göstermiştir [6-13].

1.3. Kataliz

Katalizör, bir tepkimenin hızını artıran fakat kendisi tüketilmeyen bir maddedir. Katalizör yardımıyla yapılan bu işleme kataliz denir. Katalizörler doğada, endüstride ve laboratuvarlarda olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. Kirleticilerin yok edilmesinde ve daha az yan ürünle biten endüstriyel süreçlerin geliştirilmesiyle temiz çevreye ulaşmada katalizörlerin rolü oldukça önemlidir [14].

Katalizör süreçte tüketilmediği için, her katalizör molekülü birbirini izleyen döngülere katılabilir, bu sayede substrata göre çok az miktarda katalizöre ihtiyaç vardır. Substrat/katalizör oranı katalizörün verimini yani çevrim sayısı (TON) ve çevrim frekansını (TOF) etkiler.

TON= Oluşan ürünün mol sayısı / Katalizörün mol sayısı

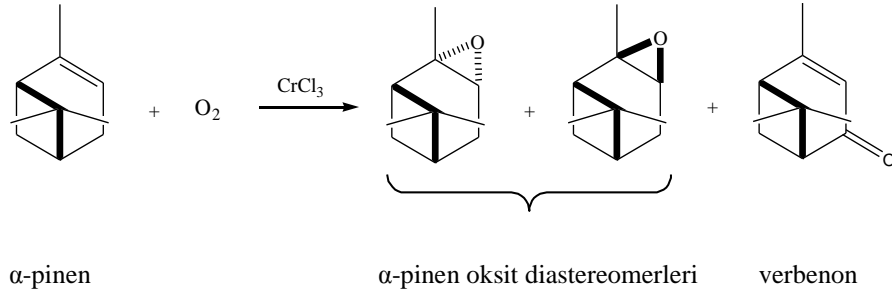
TOF= Oluşan ürünün mol sayısı / (Katalizörün mol sayısı x Zaman)

Katalizörün verimini karşılaştırmak için çevrim sayısı (TON) ve çevrim frekansını (TOF) tanımları kullanılır. Fakat bu tanımlar katalizörlerin grupları için farklılıklar gösterirler. Homojen katalizde, katalizörün deaktive olmadan yapabildiği çevrim sayısıdır. Örneğin; bir katalizörün A molekülünden ne kadar B molekülüne dönüştürebildiğinin sayısıdır. Çevrim frekansını (TOF) ise ; TON/zaman olarak ifade edilir. Yani katalizörün bir molekülünün, bir A molekülünden B

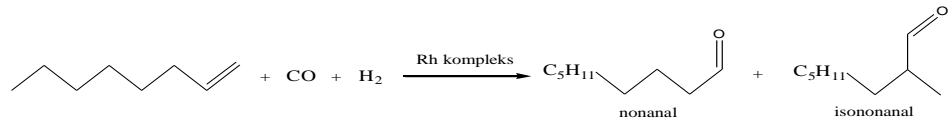
molekülüne birim zamanda (saniye, dakika, saat) ne kadar dönüştürdüğüdür. Heterojen katalizde ise genellikle aktif bölge başına veya katalizörün gramı başına TON ve TOF tanımları olarak kullanılır. Böyle kullanılmasının sebebi ise kesin olarak yüzeyde bulunan katalizör molekül sayısının bilinmemesidir. Biyokatalizde; reaktantla kompleks oluşturan tüm enzim moleküllerinin, toplam enzim derişimine oranıyla ilişkili TON ve TOF değerleri tanımlanır.

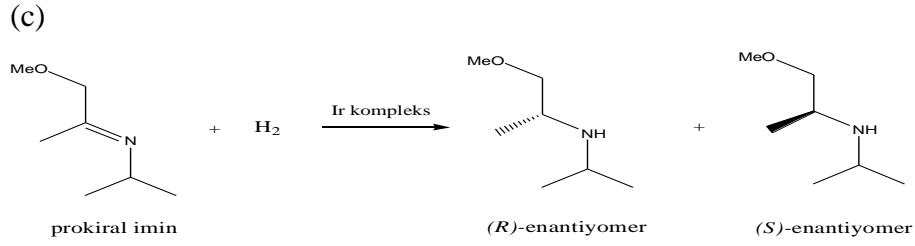
Katalizin en önemli avantajı, istenilen ürünü az reaktif kullanarak ve az atık üreterek hızlı bir şekilde elde etmektir. Katalizör, istenilen ürün için seçici bir yol izler. Ürün seçiciliği için çeşitli türler vardır. İki farklı kimyasal tepkime sonucunda birden fazla ürün veren tepkimelerden yalnızca tek ürüne yönlendiren seçiciliğe kimyasal seçicilik denir. Benzer şekilde bölge seçicilik ise aynı kimyasal tepkimede molekülün farklı bölgelerinin farklı ürünleri oluşturmasından kaynaklanır. Tepkime sonucunda iki veya daha fazla diastereomer oluştuğunda ise bu seçiciliğe diastereo seçicilik denir. Özel bir durum olarak iki ürün birbirinin ayna görüntüsü ise bu sefer enantiyo seçicilik söz konusudur (Şekil 1.1).

(a)



(b)



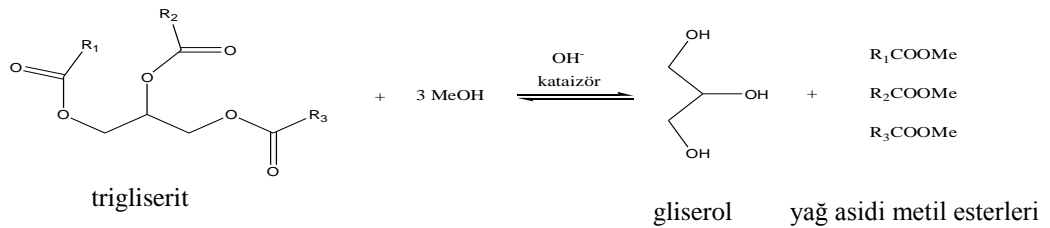


Şekil 1.1. Çeşitli ürün seçiciliği türlerine ait örnekler a) kimyasal seçicilik ve diastereo seçicilik
b) bölge seçicilik c) enantiyo seçicilik

Literatürde sentezlenen ve kullanılmakta olan, proton, Lewis asitleri, organometalik kompleksler, organik ve anorganik polimerler ve enzimler gibi çok sayıda katalizör türü vardır. Katalizörler genel olarak homojen katalizörler, heterojen katalizörler ve biyokatalizörler olmak üzere üç gruba ayrılır. Tüm bu katalizör türlerinin işleyiş koşulları farklılık göstermesine rağmen, kataliz esasları aynıdır.

1.3.1. Homojen kataliz

Homojen katalizde; katalizör, reaktif ve ürünler ile aynı fazdadır. Sıvı fazda homojen katalizde substrat molekülleri ve katalizör çözücü içinde tepkimeye girer. Örneğin; trigliserit yağ asitlerinin metanol ile transesterleşmesi hidroksit (OH⁻) iyonları tarafından katalizlenir. Biyodizel olarak kullanılan yağ asidi metil esterlerinin yapımında önemli bir süreçtir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Trigliseritlerin baz katalizli transesterleşmesi

Birçok homojen katalizör ligant ile kararlı hale getirilen geçiş metal atomlarından kaynaklıdır. Ligant genellikle metal atomuna bağlanan organik bir moleküldür. Ligant değişimine bağlı olarak katalizörün özellikleri değiştirilebilir. Uygun metal ve uygun ligantın seçimi ile katalizörün etkinliği, seçiciliği ve kararlılığı artırılabilir.

1.3.2. Heterojen kataliz

Heterojen kataliz, substrat ve katalizörün farklı fazlarda bulunduğu tüm durumları kapsar ve genellikle katalizörün katı, substratın ise gaz veya sıvı olduğu durumlar söz konusudur. Literatürde klasik heterojen kataliz için katı/gaz karışımlarından bahsedilir. Klasik heterojen katalizörler petrokimya sanayi için geliştirilmiştir. Reaktivite ve kimyasal süreç büyüklükleri göz önünde bulundurulduğunda, bu sanayiler, yüksek sıcaklıkta sürekli prosesleri tercih ederler. Yani katı katalizörler ve gaz reaktiflerle çalışmak genellikle en avantajlı ve en çok tercih edilen seçenektir. Heterojen katalizin en önemli avantajlarından birisi katalizörün kolay ayrımıdır. Katı/gaz sistemlerde katalizör kolaylıkla ayrılır ve temizlenir, katı/sıvı sistemlerde ise katalizör kolaylıkla süzülebilir.

1.3.3. Biyokataliz

Biyokataliz, homojen ve heterojen katalizin arasında özel bir yere sahiptir. Genellikle biyokatalizör, yaşayan hücrelerdeki tepkimeleri katalizleyen kompleks protein olan bir enzimi ifade eder. Enzimler çok etkili katalizörlerdir. Bir enzim saniyede 1000 katalitik döngüyü tamamlayabilir. Biyokatalizörlerle karşılaştırıldığında, genel homojen ve heterojen katalizörler yavaş ve etkisiz kalır (saatte 100-10000 döngü). Enzimlerin tek avantajı hızları değildir. Enzimler belirli bir reaktif, belirli bir ürüne dönüştürmede son derece etkilidir. Bu özellik kiral merkezleri de kapsar, böylece bir enzim yalnızca substratın bir enantiyomerinin reaksiyonunu katalizlerken, diğerini katalizlemez. Bu özellikteki enantiyoseçici tepkimeler, yüksek katalitik aktivitelerinden dolayı, eczacılıkta, tatlandırıcılarda, parfümeride ve gıda endüstrisinde son derece önemlidir [15].

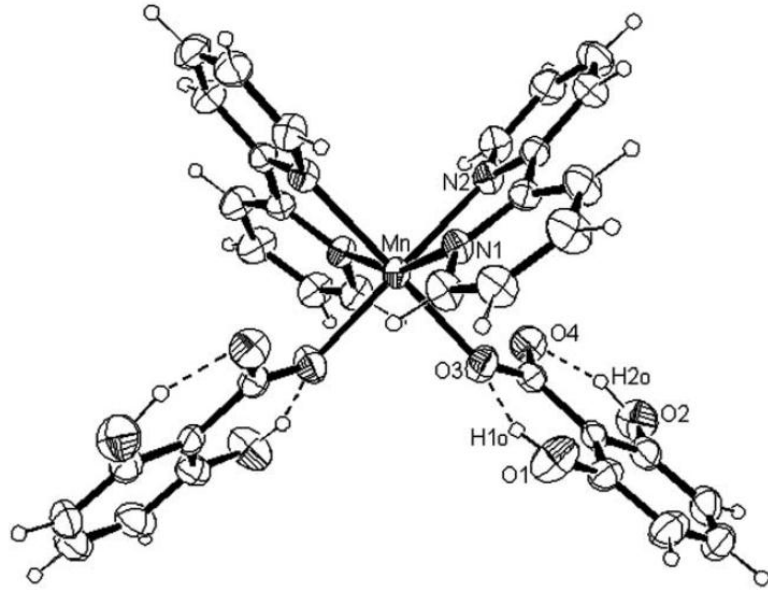
1.4. Oksidasyon

Yükseltgenme (oksidasyon), bir organik molekülün oksijen içeriğinin artması veya hidrojen içeriğinin azalmasıdır [16]. Anorganik kimyada oksidasyon (yükseltgenme) elektron vererek yükseltgenme basamağını artırma, redüksiyon (indirgenme) ise elektron alarak yükseltgenme basamağını azaltmadır [17].

Katalitik oksidasyon ise oksidasyon işlemini bir katalizör yardımıyla gerçekleştirmektir. Literatürde mangan kompleksleri ile çeşitli alkol ve alken oksidasyonları yapılmıştır.

1.5. Literatür Özeti

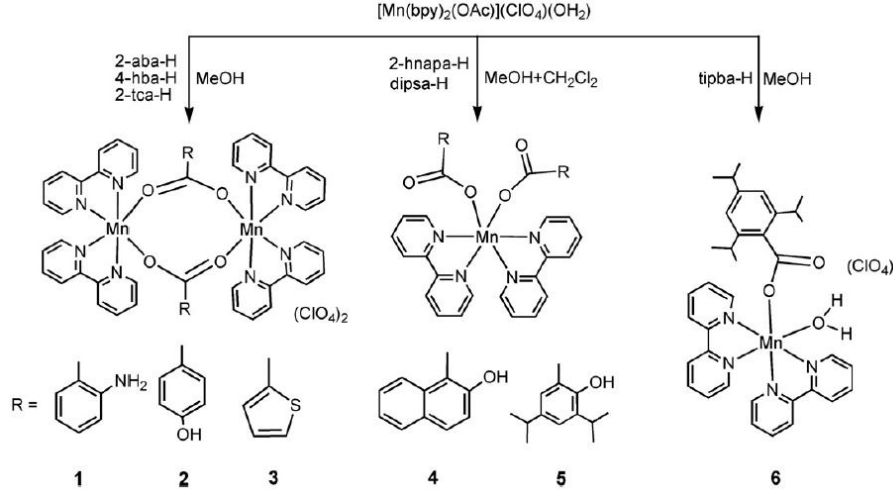
E. Garribba ve arkadaşları benzoik asit türevleri ve azotlu bazlar kullanarak monomerik ve dimerik Mn(II) kompleksleri sentezlemişlerdir. Sentezde kullanılan benzoik asidin türevleri, 2,6-dimetoksibenzoat, 2,4-dihidroksibenzoat, 2,5-dihidroksibenzoat ve 2,6-dihidroksibenzoat (dhb) iken azotlu baz olarak 2,2'-bipiridin, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin ve 4,7-dimetil-1,10-fenantrolin kullanılmıştır. Komplekslerin yapıları X-ışınları tek kristal difraktometre ve IR spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Sentezlenen $[Mn(2,6-dhb)_2(bipy)_2]$ kompleksinin yapısı Şekil 1.3'te görüldüğü gibidir. Komplekslerin sıcaklığa bağlı manyetik özellik çalışmaları yapılmıştır [18].



Şekil 1.3. $[Mn(2,6-dhb)_2(bipy)_2]$ kompleksinin yapısı (dhb=dihidroksibenzoat)

N. Palanisami ve R. Murugavel süstitüe aromatik karboksilik asit türevi olan ligantlardan Mn-2,2'-bipiridin kompleksleri sentezleyip karakterize etmişlerdir. Sentezlerde benzoik asit türevleri olarak 2-aminobenzoat, 4-hidroksibenzoat, tiyofen-2-karboksilat, 2-hidroksinaftoat, 3,5-diizopropilsalisilik

asit ve 2,4,6-triizopropilbenzoat kullanılmıştır. Komplekslerin sentez şeması Şekil 1.3'de görülmektedir [19].

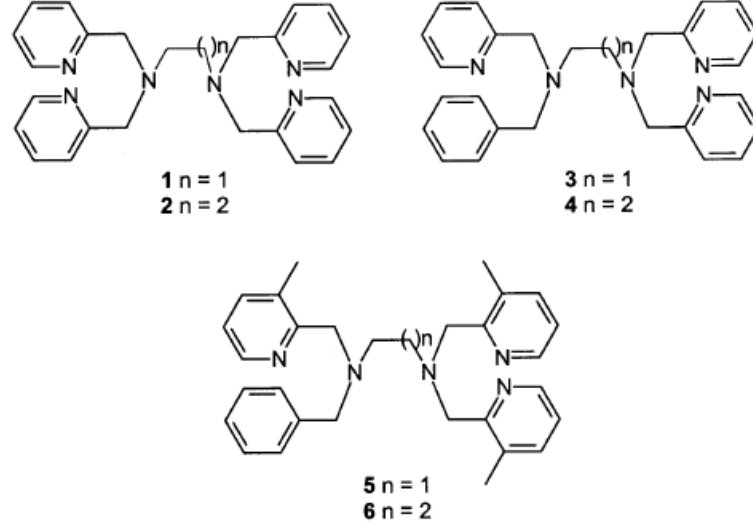


Şekil 1.4. Kompleks 1-6'nın sentez şeması

V. Gomez ve arkadaşları orto, meta ve para pozisyonlarında (ftalik, izoftalik ve tereftalik asit) süstitüe olan karboksibenzoik asit ligantları ile mangan kompleksleri, $[\{Mn(H_2O)(phen)\}_2(\mu-2-COOHC_6H_4COO)_2(\mu-O)](ClO_4)_2$ (1), $[\{Mn(phen)_2\}_2(\mu-O)](NO_3)_3$ (2), $[\{Mn(H_2O)(phen)_2\}_2(\mu-4-COOC_6H_4COO)](NO_3)_2$ (3), $[Mn_3(\mu-4-COOC_6H_4COO)_3(bpy)_2]_n$ (4), $[\{Mn(phen)_2\}_2(\mu-2-COOHC_6H_4COO)_2](ClO_4)_2$ (5), $[Mn(\mu-2-COOC_6H_4COO)(H_2O)_2(phen)]_n$ (6) (phen = 1,10-fenantrolin, bpy = 2,2'-bipiridin) sentezlemişlerdir. Komplekslerin yapıları X-ışınları difraktometre ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen komplekslerin manyetik özellikleri incelenmiş; ftalat ve tereftalat ligantlarıyla elde edilen komplekslerin katalaz aktivitesi çalışılmıştır. Ftalat ligantıyla sentezlenen kompleksin katalaz aktivitesi, tereftalat kompleksine göre daha az etkinlik göstermiştir [20].

J. Brinksma ve arkadaşları alkol oksidasyonu için mangan katalizörleri sentezlemişlerdir. Şekil 1.5'te görülen 1-6 ligantları kullanılarak hazırlanan kompleksler, alkollerin aldehit ve ketonlara yükseltgenmelerinde kullanılmıştır. Denemeler sırasında oksidant olarak H_2O_2 kullanılmıştır. Aktivitesi ve seçiciliği yüksek olan bu katalizörlerin çevrim sayısı (TON) 900'lere kadar ulaşmaktadır. Katalitik denemeler için benzil alkol, 4-metoksibenzil alkol, 4-klorobenzil alkol, 4-triflorometil benzil alkol, 4-florobenzil alkol, 2,5-dimetoksibenzil alkol,

sikloheksanol, sikloheptanol, 1-oktanol, 2-oktanol ve *sek*-feniletanol substratları kullanılmıştır. Reaksiyon ürünleri GC (HP 6890, kolon HP1 15 x 0,3 mm x 2,65 μ m, polidimetilsiloksan) ve ^1H NMR ile tanımlanmıştır [21].



Şekil 1.5. Mangan katalizörlerinin sentezinde kullanılan ligantlar

C. Zondervan ve arkadaşları benzil alkolün benzaldehide yükseltgenmesinde yüksek çevrim sayısı (1000'lere kadar) ve yüksek seçicilikte (%99'un üzerinde) iki çekirdekli Mn(IV) kompleksi sentezlemişlerdir. İncelenen substratlar benzil alkol ve çeşitli türevleri (4-metoksi-, 3,4-dimetoksi-, 4-(dimetilamino)-, 4-kloro-, 2-kloro-, 2,6-dikloro-, 4-nitro-,3-nitro-, 2-nitro-, 4-triflorometil-) ile oktan-2-ol olarak belirlenmiştir. Denemelerde oksijen kaynağı olarak H_2O_2 ve *t*-BuOOH kullanılmıştır. Çizelge 1.1'de görüldüğü üzere elektron çeken grupların konumlarının para olduğu substratlar daha çok aktivite göstermiştir [22].

Çizelge 1.1. Farklı substratların dönüşüm sayıları ve reaksiyon süreleri [22]

Deney no	Substrat	TON	t/dak.
1	Benzil alkol	360	60
2	4-Metoksibenzil alkol	710	45
3	3,4-Dimetoksibenzil alkol	300	60
4	4-(Dimetilamino)benzil alkol	—	
5	4-Klorobenzil alkol	700	45
6	2-Klorobenzil alkol	490	45
7	2,6-Diklorobenzil alkol	80	90
8	4-Nitrobenzil alkol	530	15
9	3-Nitrobenzil alkol	580	20
10	2-Nitrobenzil alkol	240	15
11	4-Triflorometilbenzil alkol	340	210
12	Oktan-2-ol	360	100

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve reaktifler

Sentez ve katalitik çalışma sırasında kullanılan reaktifler ve çözücüler satın alınarak analitik saflıkta olup hiçbir işlem uygulanmadan doğrudan kullanılmıştır. Komplekslerin sentezi ve oksidasyon çalışmalarında benzoik asit, 2,2'-bipy, 1,10-phen, mangan perklorat monohidrat, sodyum hidroksit, benzil alkol, sikloheksanol, sinnamil alkol, 1-heptanol, 1-oktanol, etilbenzen, stiren, siklohekzen, aseton, asetonitril, DMF, THF, diklorometan, metanol ve etanol Sigma-Aldrich marka satın alınarak kullanılmıştır.

2.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen maddelerin UV-Vis bölge spektrumları Shimadzu UV-2450 UV-Vis Bölge Taramalı Spektrofotometre cihazı ve FT-IR spektrumları Jasco FT/IR-300E cihazı ile alınmıştır. Sentezlenen komplekslerin elementel analizleri Vario EL III Elementel Analiz cihazı ile ve tek kristal Bruker Smart Apex marka X-ışınları cihazı ile analizleri yapılmıştır.

Oksidasyon ürünlerinin analizleri Thermo Finnigan Trace GC cihazı ile Permabond SE-54-DF-0.25, 25 m x 0.32mm i.d. kolon kullanılarak FID dedektörde yapılmıştır.

Moleküler oksijen (O₂) ortamında yapılan katalitik reaksiyonlar için Parr 4593 model 100 mL'lik paslanmaz çelik yüksek basınç reaktörü kullanılmıştır.

2.2. Yöntem

2.2.1. $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{OH})$ (1) kompleksinin sentezi

$\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (311,8 mg; 1,23 mmol) 50 mL'lik balonda metanolde (10 mL) çözüldü. Benzoik asit (150 mg; 1,23 mmol) 5 mL metanolde çözülerek, NaOH (0,489 M; 2,5 mL) çözeltisiyle pH'ı 7-8'e ayarlandı ve metal çözeltisine

damla damla ilave edilerek 1 saat boyunca 50 °C'de karıştırıldı. Bu çözelti üzerine 5,0 mL metanolde hazırlanmış 1,10-phen çözeltisi (221,6 mg; 1,23 mmol) damla damla eklendi ve oluşan sarı renkli çözelti 6 saat boyunca 50 °C'de geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda buharlaştırma yöntemi ile çözülden oda sıcaklığında sarı kristaller elde edildi. Kristaller toplanarak eter ile yıkandı (276,6 mg; Verim % 65,5 e.n.: 330 °C; Deneysel: %N: 8,64; %C: 58,05; %H: 3.25; Teorik: %N: 8,17; %C: 56,16; %H: 3.96).

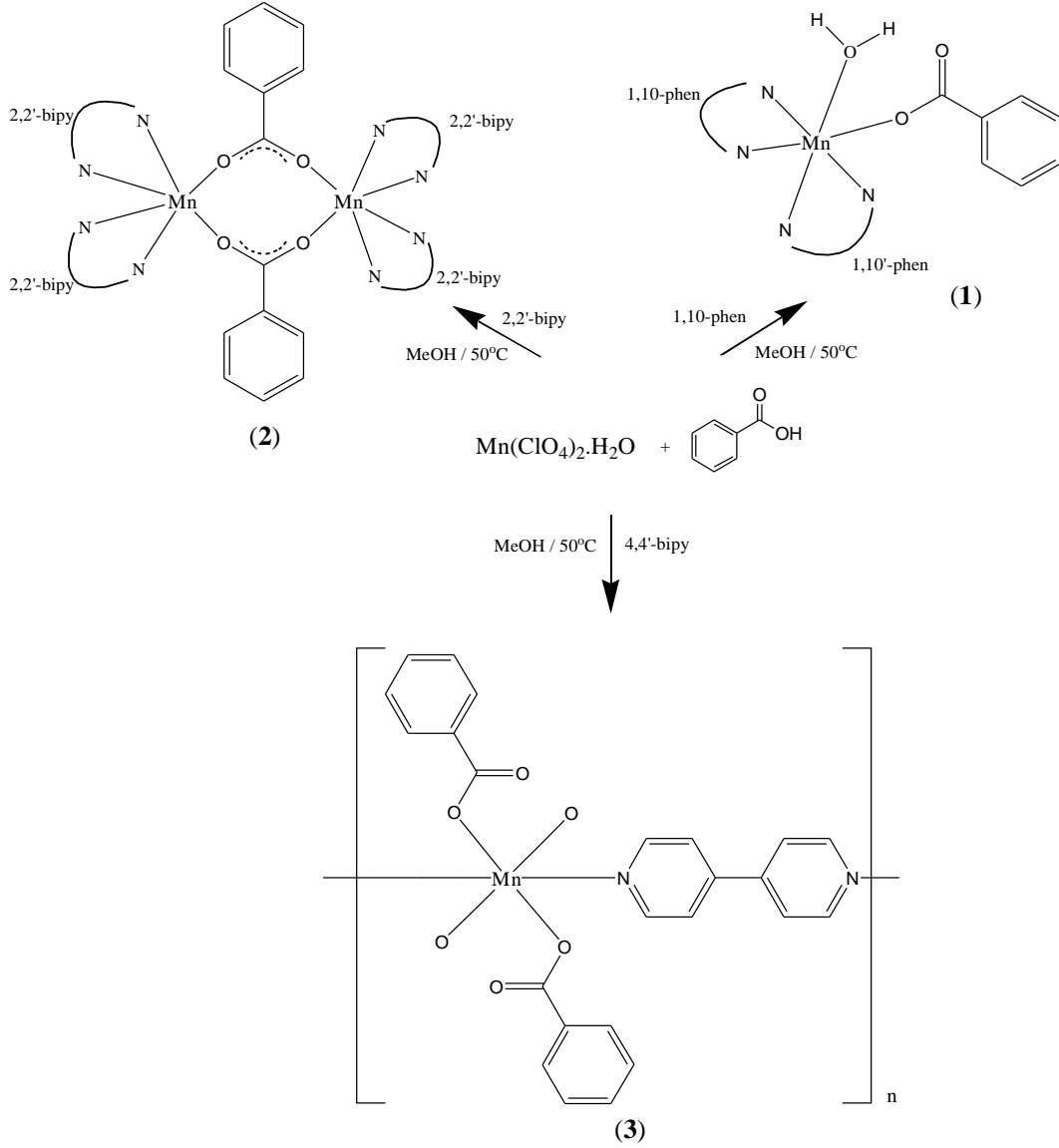
2.2.2. $[\text{Mn}_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(2,2'\text{-bipy})_4]\cdot 2(\text{ClO}_4)$ (2) kompleksinin sentezi

$\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (311,8 mg; 1,23 mmol) 50 mL'lik balonda metanolde (10 ml) çözüldü. Benzoik asit (150 mg; 1,23 mmol) 5 mL metanolde çözülerek NaOH (0,489 M; 2,5 mL) çözeltisiyle pH'ı 7-8'e ayarlandı ve metal çözeltisine damla damla ilave edilerek 1 saat boyunca 50 °C'de karıştırıldı. Bu çözelti üzerine 5,0 mL metanolde hazırlanmış 2,2'-bipy çözeltisi (191,8 mg; 1,23 mmol) damla damla eklendi. Oluşan sarı renkli çözelti 5 saat boyunca 50 °C'de geri soğutucu altında karıştırıldı. Vakumla çözücüsü uçurularak derişik hale getirilen çözülden hekzan ile katman difüzyonu yöntemiyle 5 gün sonra oda sıcaklığında açık sarı renkli kristaller elde edildi. Kristaller toplanarak eter ile yıkandı (205 mg; Verim % 56,7 e.n.: 260 °C; Deneysel: % N:9.31, % C:55.33, % H:3.52; Teorik: % N:9.53, % C:55.16, % H:3.60).

2.2.3. $[\text{Mn}(\mu\text{-C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(4,4'\text{-bipy})]_n$ (3) kompleksinin sentezi

$\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (311,8 mg; 1,23 mmol) 50 mL'lik balonda metanolde (10 mL) çözüldü. Benzoik asit (150 mg; 1,23 mmol) 5 mL metanolde çözülerek NaOH (0,489 M; 2,5 mL) çözeltisiyle pH'ı 7-8'e ayarlandı ve metal çözeltisiyle damla damla ilave edilerek 1 saat boyunca 50 °C'de karıştırıldı. Bu çözelti üzerinde 5,0 mL metanolde hazırlanmış 4,4'-bipy çözeltisi (191,8 mg; 1,23 mmol) damla damla eklendi ve oluşan sarı renkli çözelti 5 saat boyunca 50 °C'de geri soğutucu altında karıştırıldı. Çözücünün buharlaştırılması yöntemi ile oda sıcaklığında sarı renkli kristaller elde edildi. Kristaller toplanarak eter ile yıkandı (165 mg; Verim % 59,4; e.n.: 355 °C).

Elde edilen komplekslerin sentez şeması Şekil 2.1’de verilmiştir.

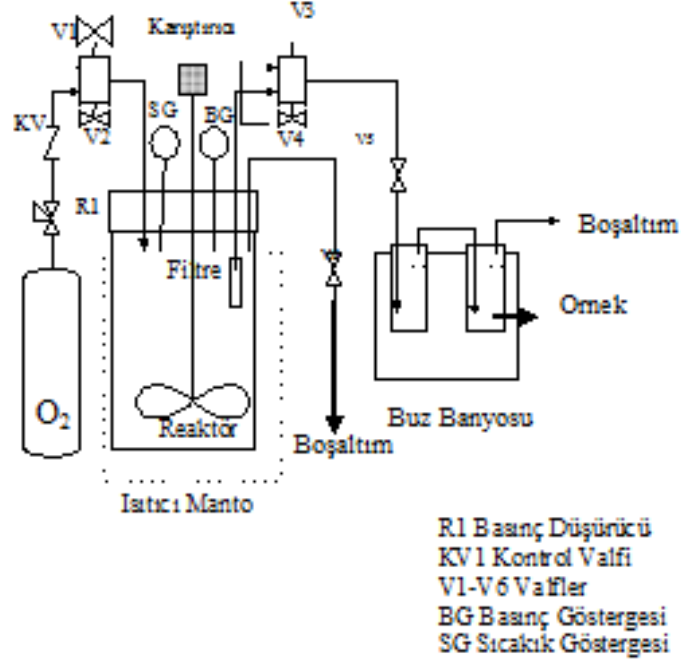


Şekil 2.1. Komplekslerin sentez şeması

2.2.4. Oksidasyon tepkimelerinin yapılışı

Katalitik tepkimelerin yapıldığı 100 mL’lik paslanmaz çelik yüksek basınç reaktör sisteminin çalışma düzeneği Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Organik çözücü ortamındaki katalitik tepkimeler için geri soğutucu bağlanmış Schlenk tüpü kullanılmıştır. Oksijen gazı kullanılan her katalitik denemeden önce reaktörün temizliğinden ve çelik reaktörün katalitik etkiye sahip olmadığından emin olmak için kör denemeler yapıldı. Bu denemelerde, katalizör hariç diğer reaktifler

reaktöre konularak deney prosedürü gerçekleştirilmiş ve herhangi bir ürün dönüşümü gözlenmediğinde katalizörlü denemelere geçilmiştir.



Şekil 2.2. O₂ ile yapılan katalitik tepkimelerin gerçekleştirildiği deney düzeneği

Temizlenen reaktöre, 5 mg katalizör ve hesaplanan miktarda substrat ilave edilerek sistem kapatıldı. Reaktöre birkaç kez N₂(g) doldurup boşaltılarak reaktifler içindeki hava uzaklaştırıldı. Reaktör sıcaklığı çalışma sıcaklığına kadar ısıtılarak istenen miktarda O₂ gazı reaktöre gönderildi ve karıştırma işlemi başlatıldı. Sistem sıcaklık ve basınç olarak dengeye ulaştığında örnek alma aparatı ile ilk numune alındı ve sıfırinci zaman olarak analizi yapıldı. Katalitik tepkime sırasında çeşitli zaman aralıklarında alınan sıvı numuneler hekzan veya aseton ile seyreltilerek GC’de analiz edildi ve ürün dağılımları tespit edildi.

Çözücü tepkimelerinde 10 mL çözücüye gerekli miktarda katalizör ilave edildikten sonra, geri soğutucu düzeneği kurulu sistemin sıcaklığı reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtıldıktan sonra, substrat ve kullanılacak oksidant çözelti ortamına ilave edilerek reaksiyon başlatıldı. Çeşitli zaman aralıklarında alınan örnekler GC’de analiz edilerek yüzde dönüşümler ve ürün dağılımları belirlendi. Ürün tanımlaması standart numuneler kullanılarak gerçekleştirildi.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Karakterizasyon

3.1.1. Kristalografik çalışmalar

Bruker Smart Apex II cihazı kullanılarak toplanan verilerden yapıları çözümlenen kristallerin veri toplama ve değerlendirme parametreleri Çizelge 3.1’de bütün kristaller için verilmiştir.

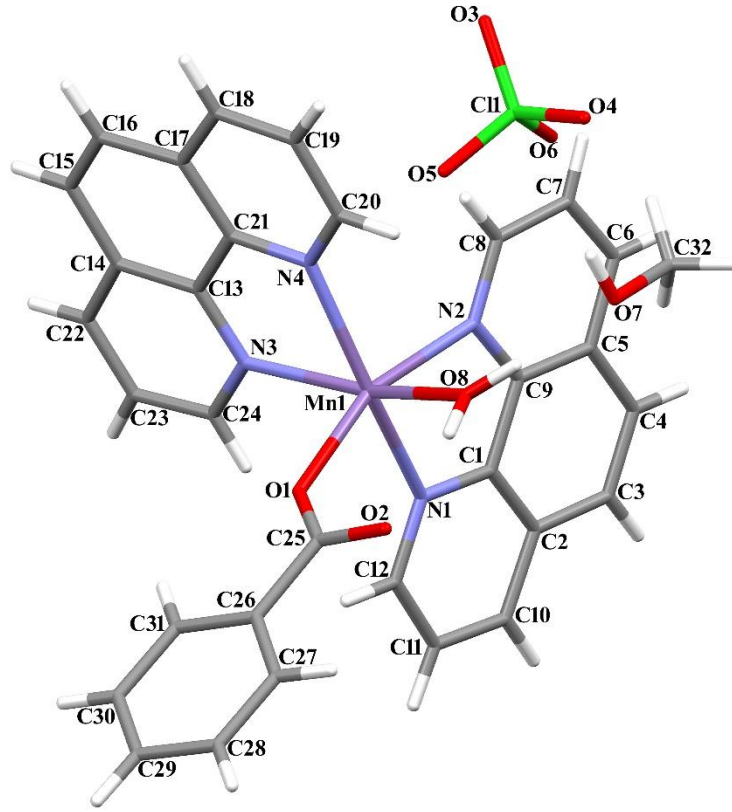
Çözümlenen kristallerin yapıları Şekil 3.1-3.11’de ve seçilmiş bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları da Çizelge 3.2-3.4’te verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kompleks 1-3’ün kristal verileri

Kompleks	1	2	3
Empirical formula	C ₃₂ H ₂₇ ClMnN ₄ O ₈	C ₅₄ H ₄₂ Cl ₂ Mn ₂ N ₈ O ₁₂	C ₂₄ H ₁₈ MnN ₂ O ₄
MA (g mol ⁻¹)	685.97	1175.74	453.34
Diffractometer	Bruker Smart Apex II		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Temperature (K)	106(2)	100(2) K	126(2) K
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073 Å	0.71073 Å
Colour	Yellow	Yellow	Yellow
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Orthorhombic
Space group	P121/c1	P-1	Pbcn
a (Å)	11.6192(3)	9.0291(3)	18.563(3)
b (Å)	16.0932(6)	11.6096(4)	11.6627(16)
c (Å)	16.9741(6)	13.3884(4)	9.4397(13)
α (°)	90	65.727(2)	90
β (°)	108.8220(10)	84.269(2)	90
γ (°)	90	87.897(2)	90

Çizelge 3.1. (Devam) Kompleks 1-3'ün kristal verileri

Volume, V (Å ³)	3004.26(17)	1272.95(7)	2043.6(5)
Z	4	1	4
Density (mg/m ³)	1.517	1.534	1.473
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.589	0.675	0.680
Theta range for data collection	1.85 to 28.45	1.68 to 28.39	2.06 to 28.46
Goodness-of-fit on F ²	0.999	1.060	0.869
R indices (all data)	R1 = 0.0491, wR2 = 0.0984	R1 = 0.0784, wR2 = 0.2030	R1 = 0.0492, wR2 = 0.1962
Largest diff. peak and hole	0.787 and -0.456 e.Å ⁻³	2.515 and -0.854 e.Å ⁻³	0.433 and -0.680 e.Å ⁻³
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0372, wR2 = 0.0917	R1 = 0.0699, wR2 = 0.1947	R1 = 0.0448, wR2 = 0.1844

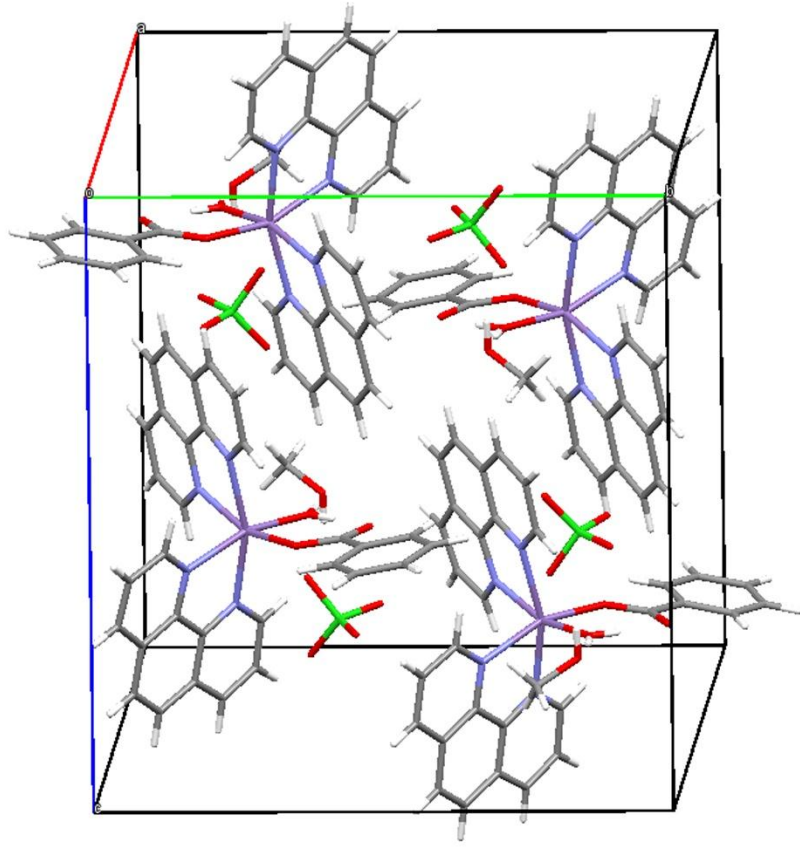


Şekil 3.1. Kompleks 1'in molekül yapısı

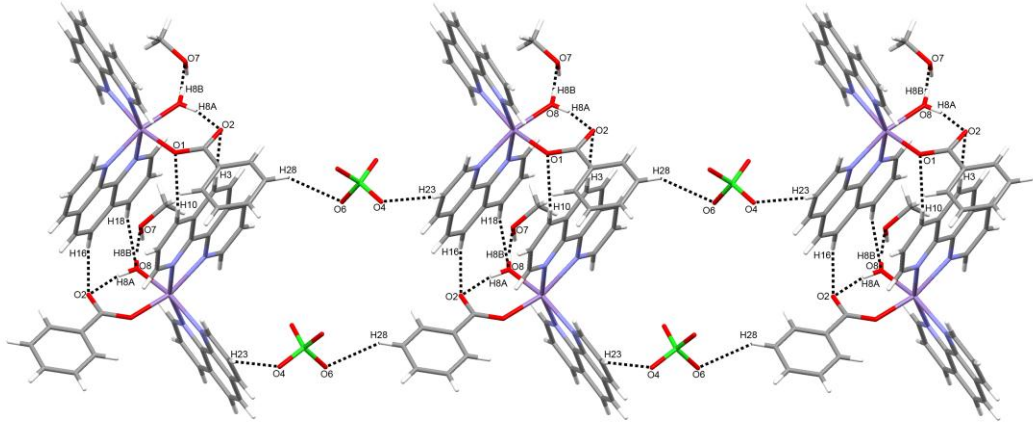
Kompleks **1**'in asimetrik birimi, bir adet Mn(II) iyonu, bir adet benzoat ligandı, iki adet phen ligandı ve bir adet su ligandının yanı sıra koordinasyon küresinin dışında yer alan bir adet metanol molekülü ve tamamlayıcı karşı iyon olarak davranan bir adet perklorat iyonundan oluşmaktadır (Şekil 3.1). Benzoat ligandı tek oksijeni ile merkez atoma bağlanıp tek dişli ligant olarak davranırken, phen ligantları ise azot atomlarının ikisi ile koordine olarak şelat kompleksi oluşturmuştur. Kompleksin birim hücre yapısı Şekil 3.2'te görülmektedir. Kompleksin supramoleküler yapısı perklorat iyonunun oksijen atomları (O4 ve O6) ile benzoat ve phen ligandının hidrojen atomları (H23 ve H28) arasındaki hidrojen bağı etkileşimleri ile oluşmaktadır (Şekil 3.3).

Çizelge 3.2. Kompleks **1**'in seçilmiş bazı bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°)

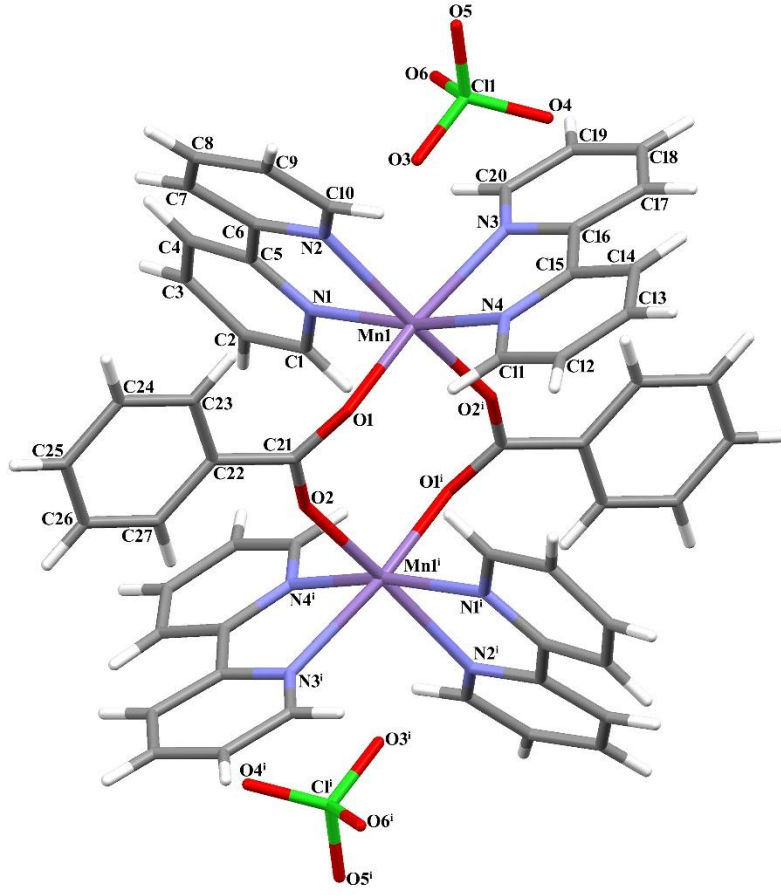
Bağ uzunluğu (Å)			
Mn(1)-O(8)	2.162(15)	Mn(1)-N(2)	2.269(16)
Mn(1)-O(1)	2.107(12)	Mn(1)-N(3)	2.261(16)
Mn(1)-N(1)	2.277(15)	Mn(1)-N(4)	2.268(15)
Bağ açıları (°)			
O(8)-Mn(1)-O(1)	86.51(5)	O(1)-Mn(1)-N(4)	103.45(5)
O(8)-Mn(1)-N(1)	102.84(6)	N(1)-Mn(1)-N(2)	73.10(5)
O(8)-Mn(1)-N(2)	88.91(6)	N(1)-Mn(1)-N(3)	93.66(5)
O(8)-Mn(1)-N(3)	163.19(6)	N(1)-Mn(1)-N(4)	161.21(5)
O(8)-Mn(1)-N(4)	91.29(6)	N(2)-Mn(1)-N(3)	99.10(6)
O(1)-Mn(1)-N(1)	89.89(5)	N(2)-Mn(1)-N(4)	95.14(5)
O(1)-Mn(1)-N(2)	160.93(5)	N(3)-Mn(1)-N(4)	73.38(5)
O(1)-Mn(1)-N(3)	90.35(5)		



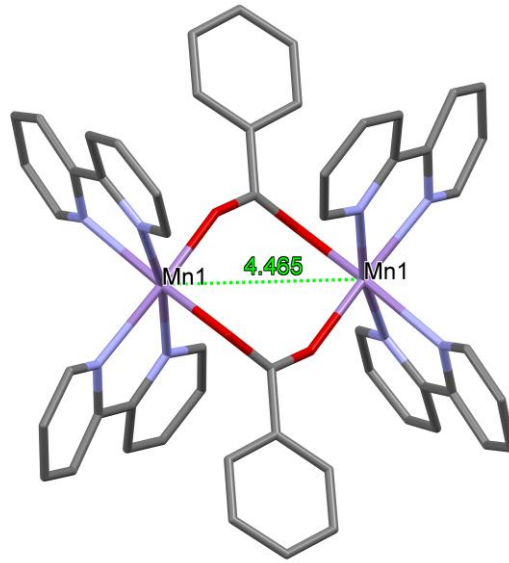
Şekil 3.2. Kompleks 1'in birim hücre yapısı



Şekil 3.3. Kompleks 1'in H-bağı etkileşimleri ile oluşan yapısı



Şekil 3.4. Kompleks 2'nin molekül yapısı ((i) 2-x, 1-y, 2-z)

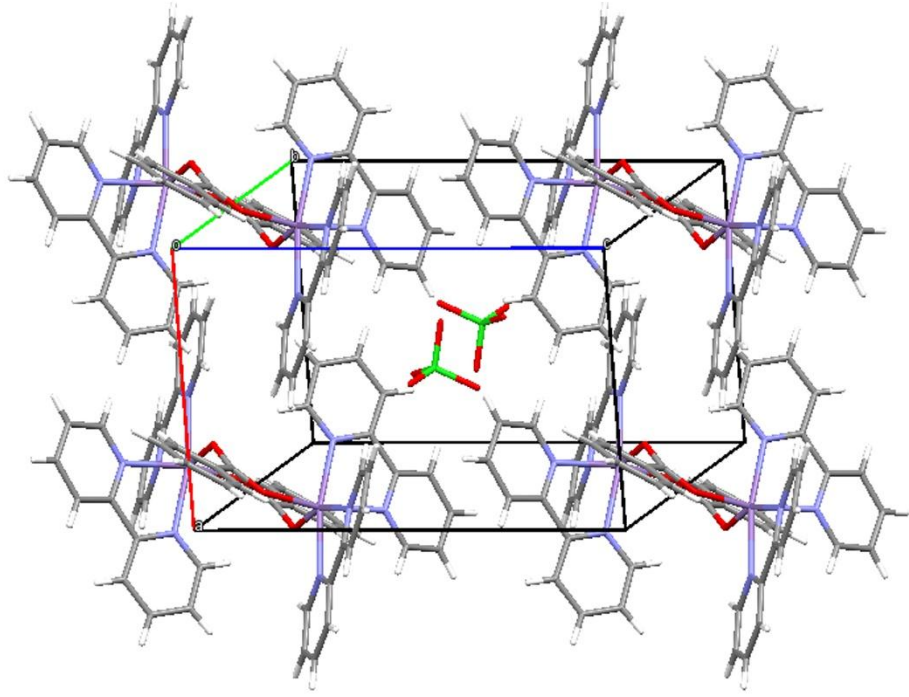


Şekil 3.5. Kompleks 2'nin Mn-Mn bağ uzunluğu (Å)

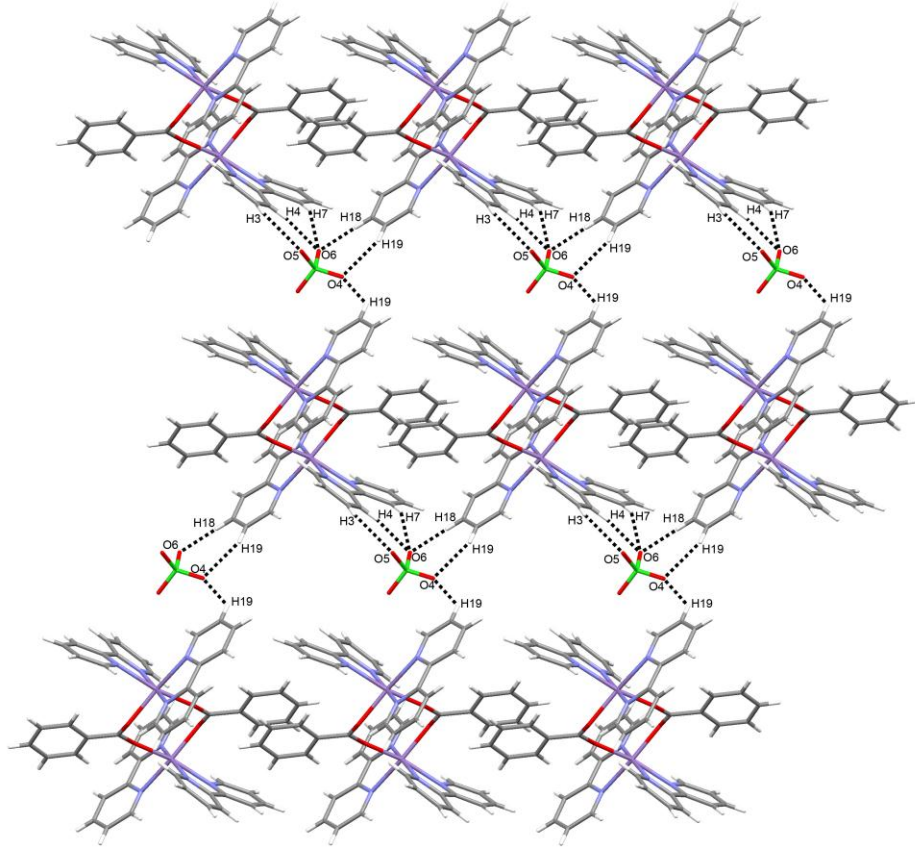
Kompleks **2**'nin dimerik yapısı, iki adet Mn(II) iyonu, iki adet benzoat ligandı, dört adet 2,2'-bipy ligandı ile tamamlayıcı iyon olarak davranan iki adet perklorat iyonundan oluşmaktadır (Şekil 3.4). Benzoat ligandlarının oksijenleri farklı metal atomlara bağlanarak köprü ligandı olarak davranmaktadır ve dimerik yapının oluşmasını sağlamaktadır. 2,2'-bipy ligandları ise şelat yaparak koordinasyona katılmaktadır. Kompleksin birim hücresi Şekil 3.6'da görülmektedir. Kompleksin iki boyutlu supramoleküler yapısı perklorat anyonlarının kompleks molekülleri ile yaptığı hidrojen bağlarıyla oluşmaktadır (Şekil 3.7). Kompleksteki Mn-Mn mesafesi iki oksijenli bağlanmadan dolayı 4,465 Å olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.5).

Çizelge 3.3. Kompleks **2**'nin seçilmiş bazı bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°)

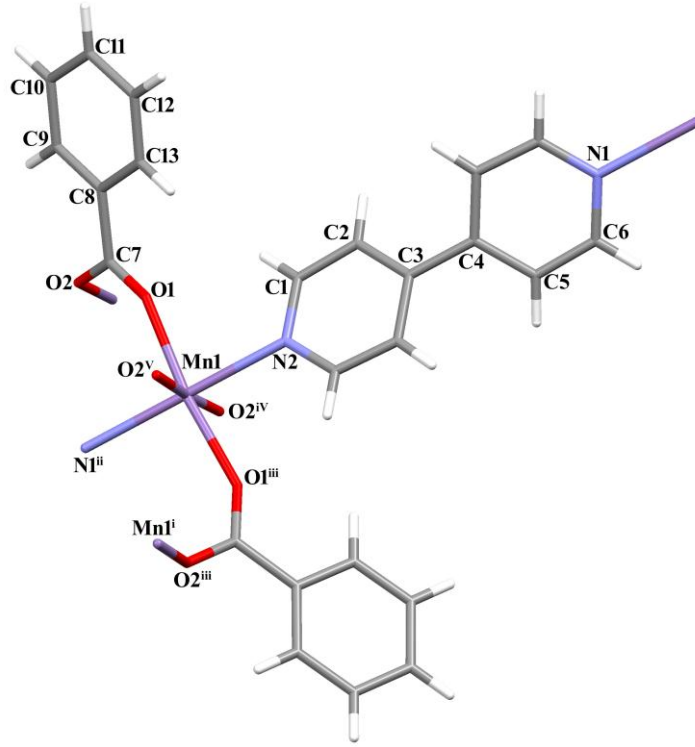
Bağ uzunluğu (Å)			
Mn(1)-O(2 ⁱ)	2.127(4)	Mn(1)-N(1)	2.261(4)
Mn(1)-O(1)	2.136(3)	Mn(1)-N(2)	2.280(4)
Mn(1)-N(4)	2.253(4)	Mn(1)-N(3)	2.284(4)
Bağ açıları (°)			
O(2 ⁱ)-Mn(1)-O(1)	103.92(14)	N(4)-Mn(1)-N(2)	96.38(15)
O(2 ⁱ)-Mn(1)-N(4)	92.48(15)	N(1)-Mn(1)-N(2)	72.71(15)
O(1)-Mn(1)-N(4)	88.61(14)	O(2 ⁱ)-Mn(1)-N(3)	80.83(14)
O(2 ⁱ)-Mn(1)-N(1)	98.01(15)	O(1)-Mn(1)-N(3)	161.21(14)
O(1)-Mn(1)-N(1)	92.57(14)	N(4)-Mn(1)-N(3)	72.92(15)
N(4)-Mn(1)-N(1)	168.83(15)	N(1)-Mn(1)-N(3)	104.88(15)
O(2 ⁱ)-Mn(1)-N(2)	168.25(15)	N(2)-Mn(1)-N(3)	94.40(14)
O(1)-Mn(1)-N(2)	84.04(14)		



Şekil 3.6. Kompleks 2'nin birim hücresi



Şekil 3.7. Kompleks 2'nin 2D supramolekül yapısı

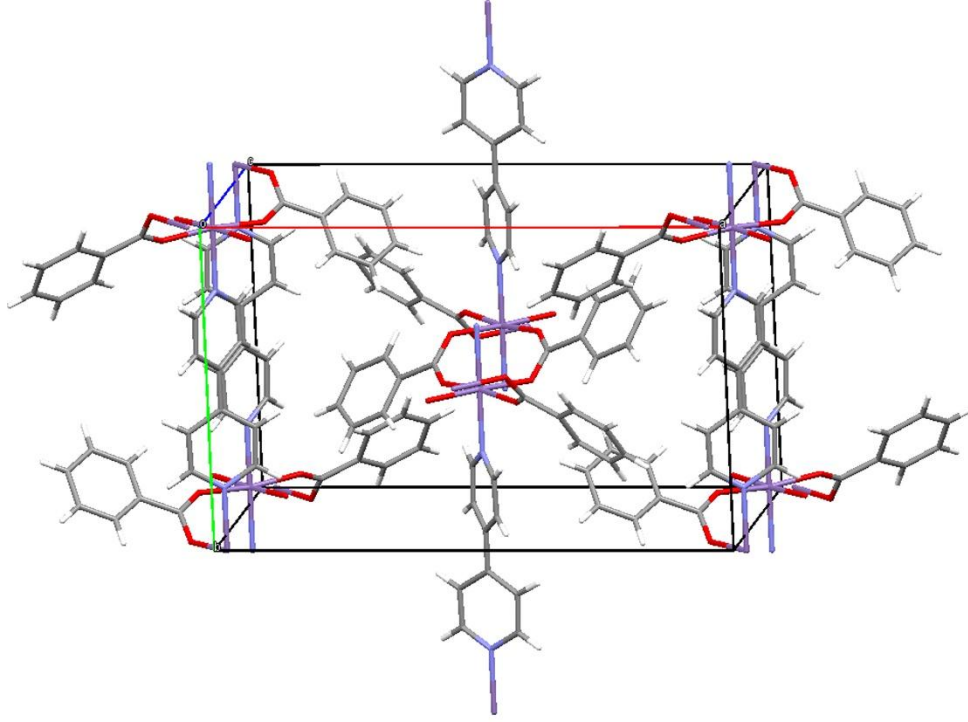


Şekil 3.8. Kompleks **3**'ün yapısı ((i) 1-x, 1-y, 2-z; (ii) x, 1+y, z; (iii) 1-x, y, 1,5-z; (iv) 1-x, 1-y, 1-z; (v) x, 1-y, ½ + z)

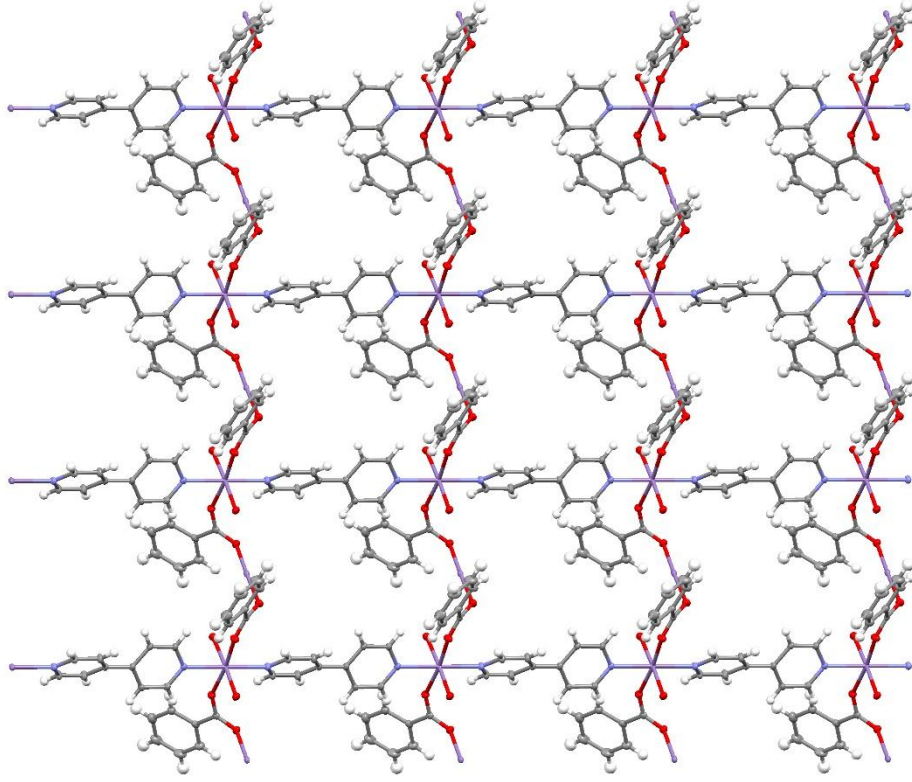
Kompleks **3**'ün asimetrik birimi bir adet Mn(II) iyonu, iki adet benzoat ligandı ve bir adet 4,4'-bipy ligantından oluşmaktadır (Şekil 3.8). Kompleksin birim hücre yapısı Şekil 3.9'da görülmektedir. Benzoat ligandı, karboksilat oksijenleri ile merkez atomlarını birbirine bağlayarak bir boyutlu polimerik yapıyı oluşturmaktadır. 4,4'-bipy ligantları ise her iki azot atomu ile köprü ligant olarak davranmaktadır ve bir boyutlu polimerik zincirleri birbirine bağlayarak 2 boyutlu tabakalı yapıyı oluşturmaktadır (Şekil 3.10). Koordine kovalent bağlarla oluşan iki boyutlu polimerik yapının yanı sıra, benzoat ligantının C-H grubu ile komşu 4,4'-bipy halkası arasında oluşan C-H \cdots π etkileşimleri de 2 boyutlu örgünün oluşmasında etkilidir (Şekil 3.11).

Çizelge 3.4. Kompleks 3'ün seçilmiş bazı bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°)

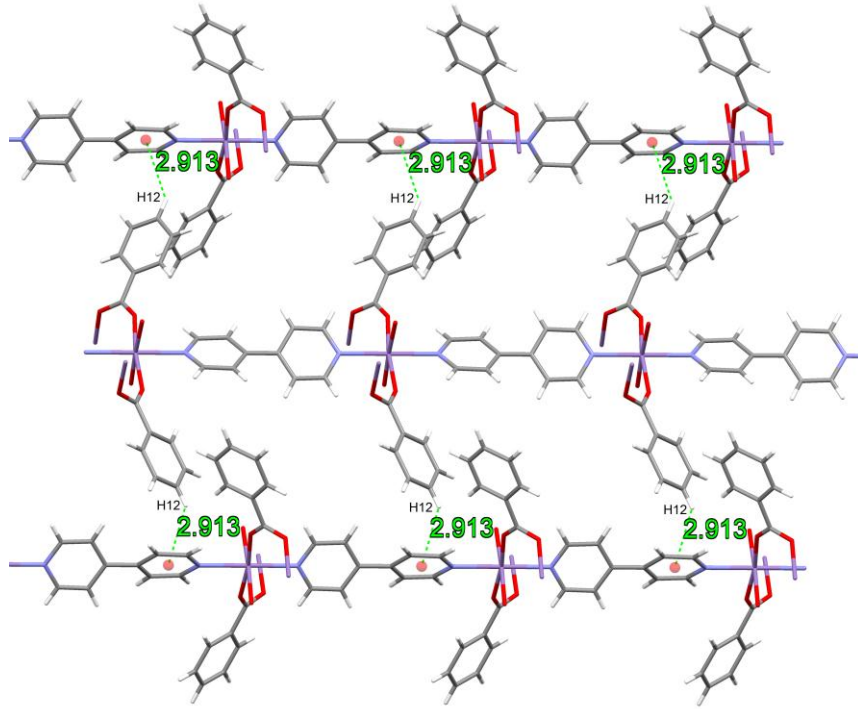
Bağ uzunluğu (Å)			
Mn(1)-O(2 ^v)	2.177(15)	Mn(1)-N(1 ⁱⁱ)	2.281(30)
Mn(1)-O(1)	2.123(15)	Mn(1)-N(2)	2.283(27)
Bağ açıları (°)			
O(2 ^v)-Mn(1)-O(1 ⁱⁱⁱ)	93.83(6)	O(1)-Mn(1)-N(1 ⁱⁱ)	93.73(3)
O(2 ^v)-Mn(1)-N(1 ⁱⁱ)	91.38(3)	O(1 ⁱⁱⁱ)-Mn(1)-N(2)	86.27(3)
O(2 ^v)-Mn(1)-N(2)	88.62(3)	N(1 ⁱⁱ)-Mn(1)-N(2)	180.00(6)



Şekil 3.9. Kompleks 3'ün birim hücre yapısı



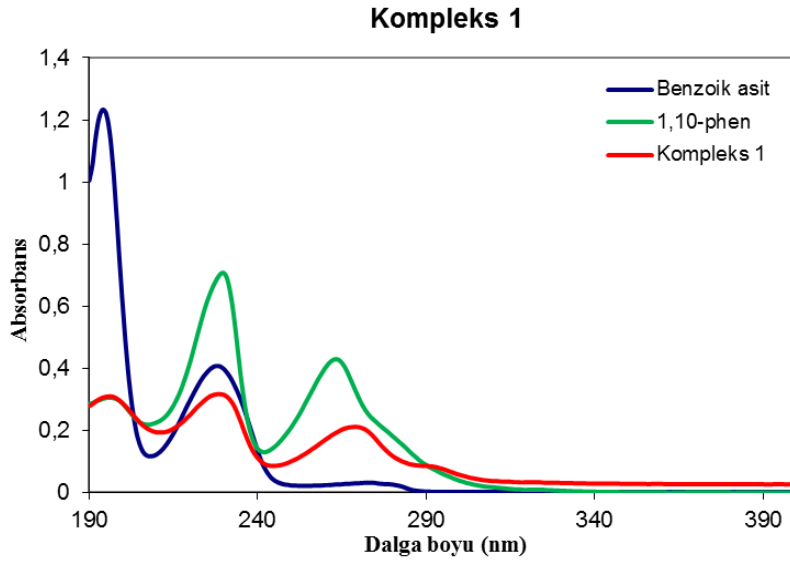
Şekil 3.10. Kompleks 3'ün 2D polimerik yapısı



Şekil 3.11. Kompleks 3'ün C-H... π etkileşimleri ile oluşan 2D supramoleküler yapısı

3.1.2. Komplekslerin UV-Vis ölçümleri

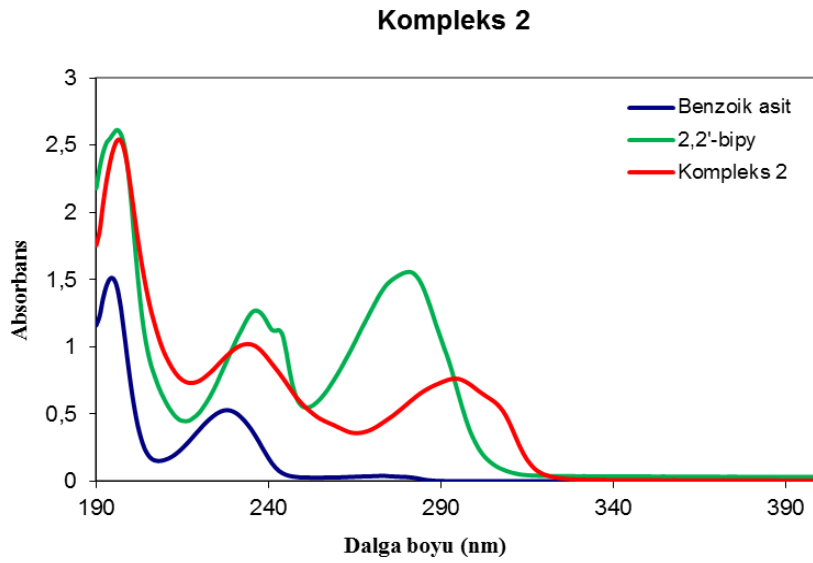
Komplekslerin UV-Vis spektrumları, asetonitril ile hazırlanan çözeltileri kullanılarak kaydedilmiştir. Kompleks **1-3** için grafikler Şekil 3.12-3.14'de, komplekslerin ve ligantların maksimum absorbans değerleri ve derişimleri ise Çizelge 3.5-3.7'de verilmiştir. Spektrumda görülen bütün kuvvetli soğurma bandları (190-300 nm) liganttan metale yük aktarımı sonucu oluşmaktadır. UV-Vis spektrumlarında genel olarak komplekslerin nötral ligant ile aynı bölgede soğurma bandı verdiği görülmektedir. Fakat kompleks oluşumu sırasında gerçekleşen metal-ligant yük transferi sonucu Mn^{2+} 'nin d orbitallerinden kaynaklanan ortaklanmamış elektron çiftinin rezonans sonucu π sisteminin bir parçası olması ile ligantlar arası elektron transfer enerjisini düşürerek daha kararlı hale getirmekte ve bunun sonucu olarak kompleksde baskın olan elektron geçişleri düşük enerji, yüksek dalga boyuna kaymaya neden olmaktadır. Bu nedenle komplekslerin UV soğurma bandları yüksek dalga boyuna kaymış (batokromik etki) ve şiddetleri artmıştır (hiperkromik etki). Ayrıca π - π^* konjugasyonu sonucu π - π^* ve n - π^* soğurma bantları hem yüksek dalga boyuna kaymakta, hem de bandların şiddetleri artmaktadır. Kompleks **1** için tespit edilen maksimum absorbans 196, 228 ve 269 nm dalga boylarında iken phen ligandında görülen 263 nm'deki absorbans değeri kompleks oluşumundan sonra yüksek dalga boyuna kayarak 269 nm'de gözlenmiştir. Kompleks **2** için maksimum absorbanslar 197, 234 ve 294 nm dalga boylarında gözlenmiştir. Ligantlardaki n - π^* geçişinin gözlendiği 272 nm ve 281 nm'deki absorbanslar, komplekste 294 nm'de tespit edilmiştir. Kompleks **3**'te ise maksimum absorbans değerleri 194 nm ve 232 nm'de tespit edilmiştir. Konjugasyonun artmasıyla, daha az enerjili bir geçişe olanak veren bir uyarılmış durum yaratılmış olur ve bantlar yüksek dalga boyuna kayar. Bunun yanında, ligantın yapısına göre şelat bağlanmadan sonra koordinasyon bileşiğinin düzlem yapısı daha kararlı hale gelmekte ve enerjisi düşmektedir.



Şekil 3.12. Kompleks 1'e ait UV-Vis spekturumu

Çizelge 3.5. Kompleks 1 ve ligantlara ait maksimum absorbans değerleri ve derişimler

Derişimler	Maksimum Absorbans Değerleri		
	<u>Kompleks 1</u>	<u>Benzoik asit</u>	<u>1,10-phen</u>
Benzoik asit : $3,68 \times 10^{-5}$ M	196 nm	194 nm	196 nm
1,10-phen : $2,11 \times 10^{-5}$ M	228 nm	228 nm	230 nm
Kompleks 1 : $1,53 \times 10^{-5}$ M	269 nm	272 nm	263 nm
Çözücü : Asetonitril			

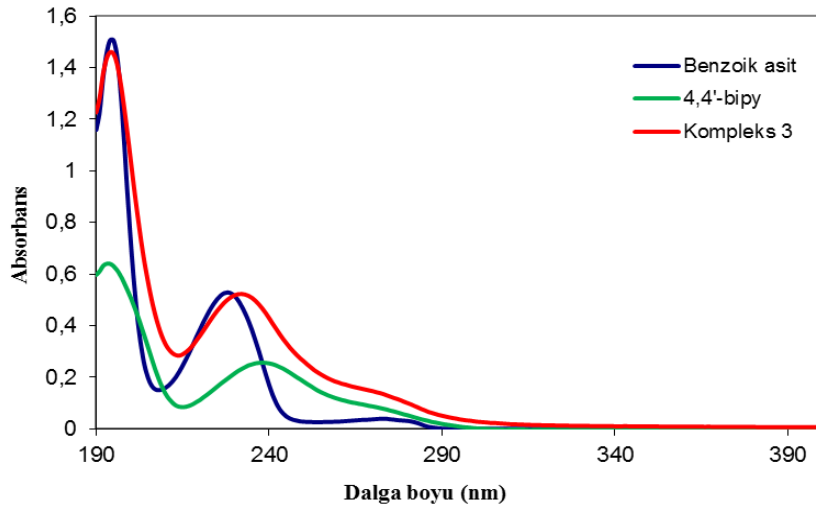


Şekil 3.13. Kompleks 2'ye ait UV-Vis spekturumu

Çizelge 3.6. Kompleks 2 ve ligantlara ait maksimum absorbands değerleri ve derişimleri

Derişimler	Maksimum Absorbans Değerleri		
	<u>Kompleks 2</u>	<u>Benzoik asit</u>	<u>2,2'-bipy</u>
Benzoik asit : $4,42 \times 10^{-5}$ M	197 nm	194 nm	196 nm
2,2'-bipy : $1,77 \times 10^{-5}$ M	234 nm	228 nm	236 nm
Kompleks 2 : $1,77 \times 10^{-5}$ M	294 nm	272 nm	281 nm
Çözücü : Asetonitril			

Kompleks 3



Şekil 3.14. Kompleks 3'e ait UV-Vis spekturumu

Çizelge 3.7. Kompleks 3 ve ligantlara ait maksimum absorbands değerleri ve derişimler

Derişimler	Maksimum Absorbans Değerleri		
	<u>Kompleks 3</u>	<u>Benzoik asit</u>	<u>4,4'-bipy</u>
Benzoik asit : $4,42 \times 10^{-5}$ M	194 nm	194 nm	194 nm
4,4'-bipy : $3,54 \times 10^{-5}$ M	232 nm	228 nm	238 nm
Kompleks 3 : $3,54 \times 10^{-5}$ M		272 nm	
Çözücü : Asetonitril			

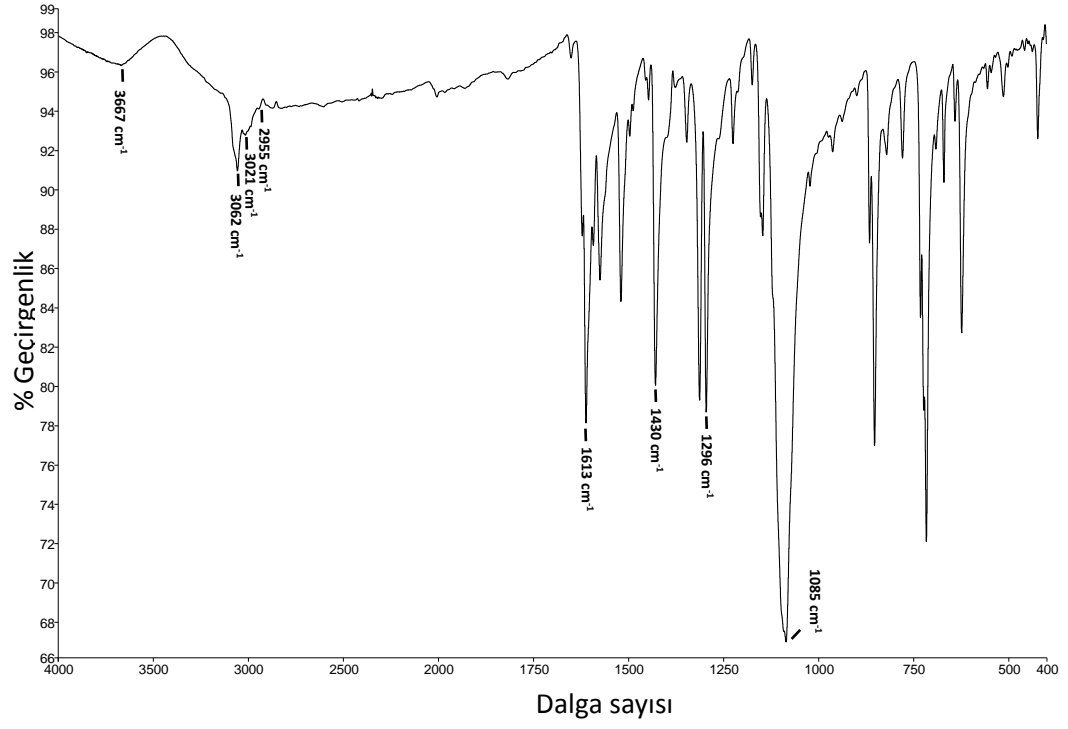
3.1.3. Komplekslerin FT-IR ölçümleri

Komplekslerin IR spektrumları KBr pelletleri hazırlanarak kaydedilmiştir.

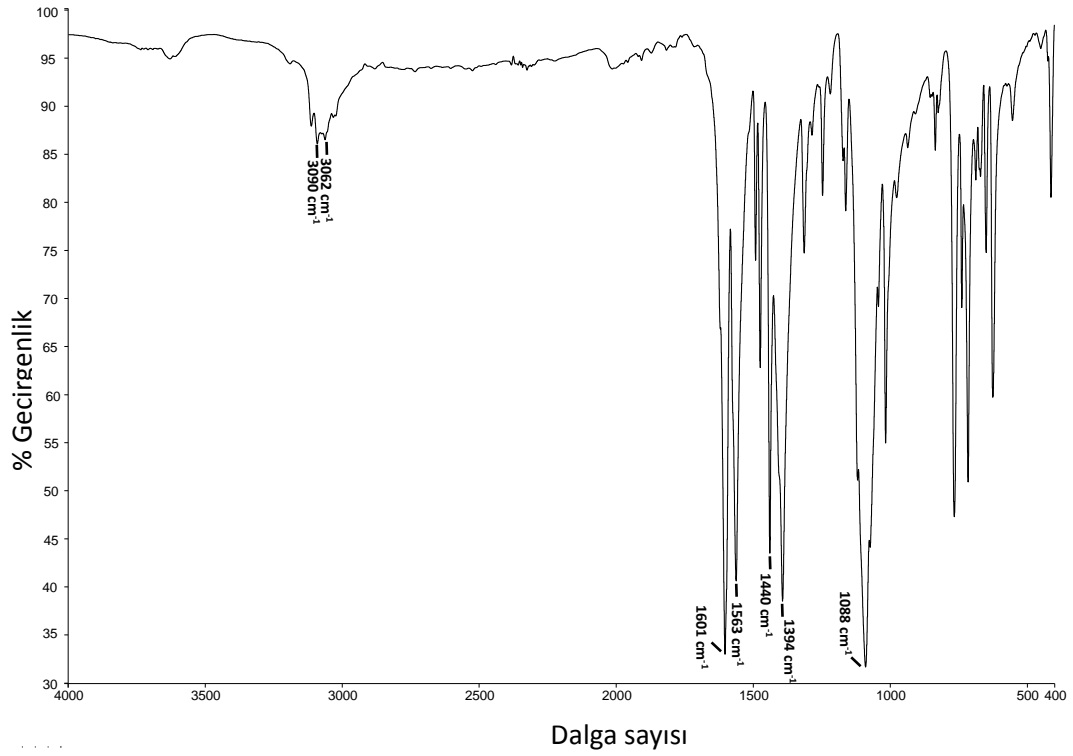
Komplekslerin oluşumuyla benzoik asidin IR spektrumdaki karboksilat gruplarına ait piklerin yer değiştirmesi, karboksil grubundan hidrojenlerin uzaklaştığı ve metal atomlarına koordine olduğunu göstermektedir. Kompleks **1**'in IR spektrumunda 3667 cm^{-1} 'de görülen yayvan ve düşük şiddetli pik, su ligandından kaynaklanan gerilme titreşimidir. 3021 cm^{-1} 'de görülen düşük şiddetli pik, phen ligandına ait aromatik C-H gerilme titreşimidir. Metanol molekülüne ait alifatik C-H gerilme titreşimi 2955 cm^{-1} 'de gelmektedir. Benzoat ligandına ait simetrik ve asimetrik karboksilat pikleri, sırasıyla 1613 cm^{-1} ve 1430 cm^{-1} 'de görülmektedir. C-N gerilme titreşimine ait orta şiddetli pik 1296 cm^{-1} 'de gelmektedir. 1085 cm^{-1} 'de görülen şiddetli pik ise C-O eğilme titreşimidir (Şekil 3.15).

Kompleks **2**'nin IR spektrumunda 3062 cm^{-1} 'de görülen düşük şiddetli pik, 2,2'-bipy ligandına ait aromatik C-H gerilme titreşimidir. Benzoat ligandına ait simetrik ve asimetrik karboksilat pikleri, sırasıyla $1601-1563\text{ cm}^{-1}$ ve $1440-1394\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. C-N gerilme titreşimine ait orta şiddetli pik 1296 cm^{-1} 'de gelmektedir. 1088 cm^{-1} 'de görülen şiddetli pik benzoat ligandına ait C-O eğilme titreşimi olduğu düşünülmektedir (Şekil 3.16).

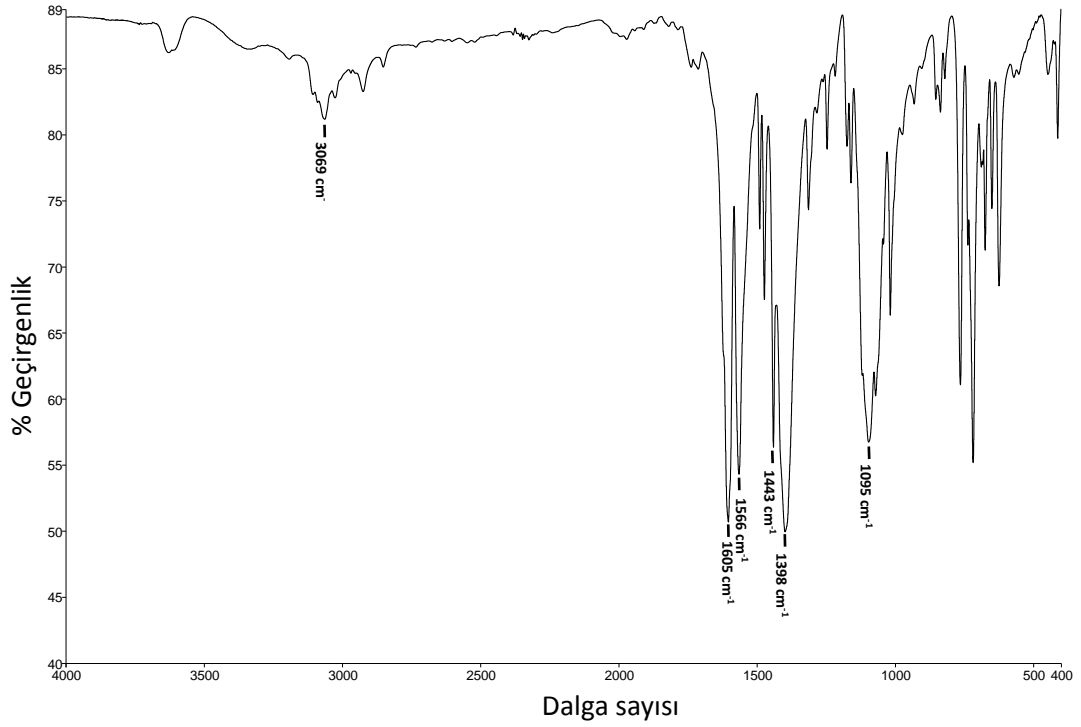
Kompleks **3**'ün IR spektrumunda 3069 cm^{-1} 'de görülen düşük şiddetli pik, 4,4'-bipy ligandına ait aromatik C-H gerilme titreşimidir. Benzoat ligandına ait simetrik ve asimetrik karboksilat pikleri, sırasıyla $1605-1566\text{ cm}^{-1}$ ve $1443-1398\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. 1095 cm^{-1} 'de görülen şiddetli pik benzoat ligandına ait C-O eğilme titreşimidir (Şekil 3.17).



Şekil 3.15. Kompleks 1'e ait IR spekturumu



Şekil 3.16. Kompleks 2'ye ait IR spekturumu



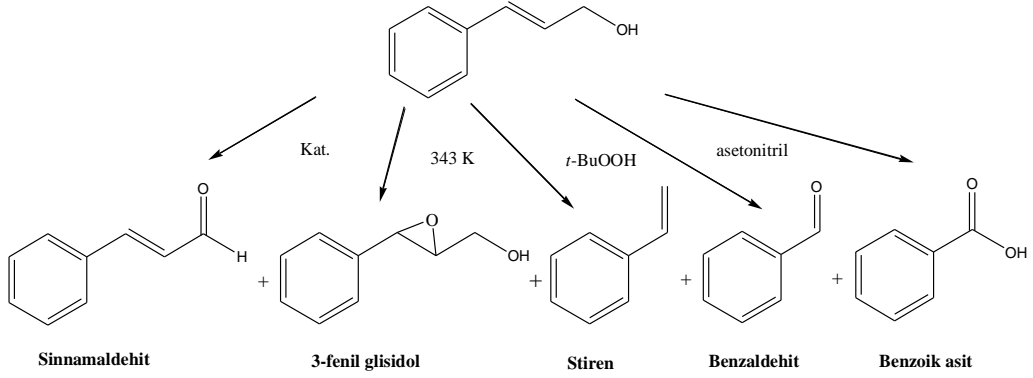
Şekil 3.17. Kompleks 3'e ait IR spekturumu

3.2. Kompleks 1 ile Yapılan Katalitik Çalışmalar

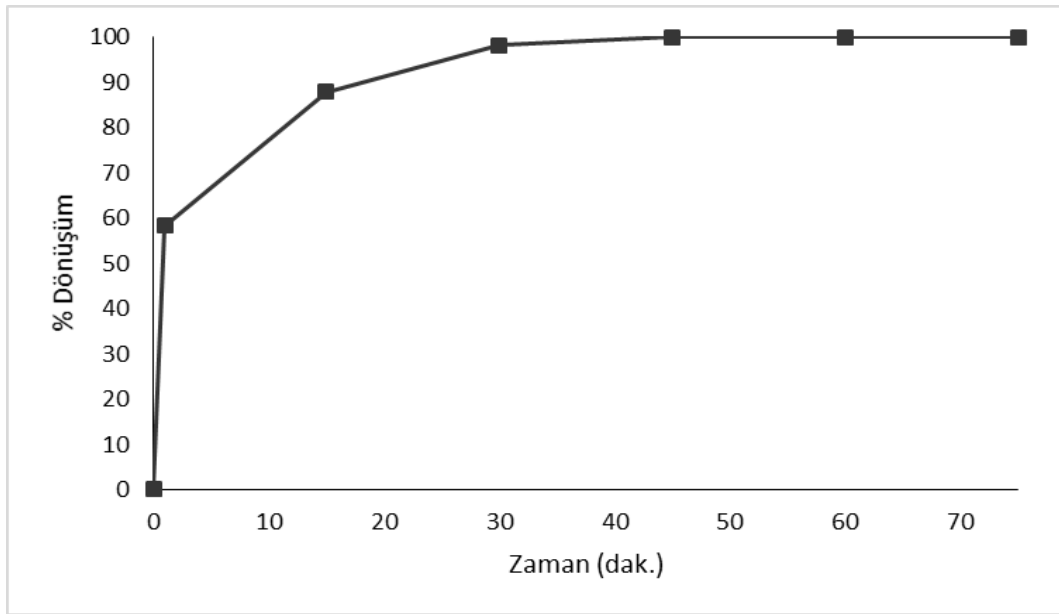
3.2.1. Kompleks 1 ile yapılan çeşitli alkollerin oksidasyonu

Kompleks 1 katalizörünün sinnamil alkol, sikloheksanol, 1-heptanol ve 1-oktanolün oksidasyonu üzerine katalitik aktivitesi araştırılmıştır. Bu çalışmalarda çözücü olarak asetonitril, oksijen kaynağı olarak *t*-BuOOH kullanılmış ve tepkime sıcaklığı ise 343 K olarak belirlenmiştir.

Sinnamil alkol oksidasyonu: Sinnamil alkolün katalitik oksidasyonu tepkimesinde sinmaldehit, 3-fenil glisidol, stiren, benzaldehit ve benzoik asit ürünleri tespit edilmiştir (Şekil 3.18).



Şekil 3.18. Sinnamil alkol oksidasyon reaksiyonu



Şekil 3.19. Kompleks 1 için sinnamil alkol oksidasyonu

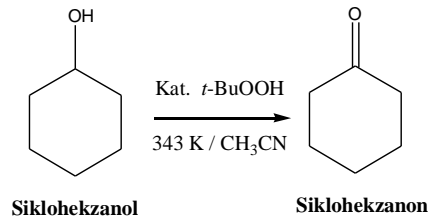
[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, t -BuOOH: 0,0146 mol, subst./kat.: 266]

Kompleks 1 ile sinnamil alkol oksidasyonunda yaklaşık 30 dakikada substratın tamamı ürünlere dönüşmüştür (Çizelge 3.8). Yüksek çevrim frekansı ile (TOF: 9304 sa.⁻¹) kompleksin sinnamil alkol oksidasyonunda etkinliği oldukça yüksektir. Ürün dağılımı incelendiğinde sinnamaldehyt ve 3-fenil glisidolün yanı sıra parçalanma ürünleri olan stiren ve benzaldehit oluşumu da tespit edilmiştir. Reaksiyonun devamında ise benzaldehitin bir üst yükseltme ürünü olan benzoik asit oluşumu da gözlenmiştir.

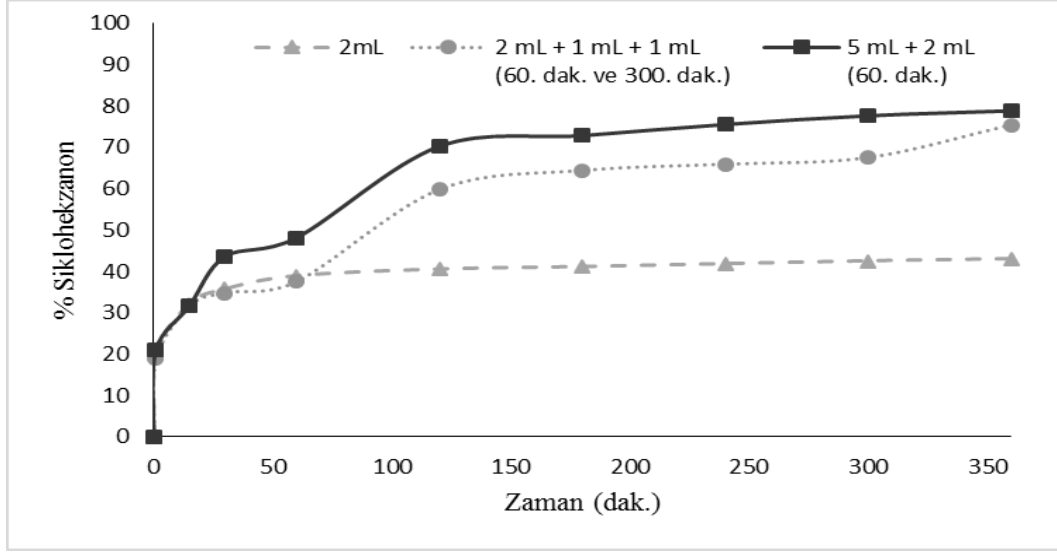
Çizelge 3.8. Kompleks 1 için sinnamil alkol oksidasyonuna ait veriler

Reaksiyon Zamanı (dak.)	% Toplam Dönüşüm	% Ürün Dağılımı		TON	TOF (saat ⁻¹)
0	0	—		—	—
1	58,3	43,4	Sinnamaldehit	155	9304
		14,9	Benzaldehit		
15	87,9	46,0	Sinnamaldehit	136	544
		24,6	Benzaldehit		
		4,6	Stiren		
		12,7	3-fenil glisidol		
30	98,2	30,0	Sinnamaldehit	261	522
		32,8	Benzaldehit		
		13,5	Stiren		
		21,9	3-fenil glisidol		
45	100	17,0	Sinnamaldehit	266	355
		35,6	Benzaldehit		
		3,5	Benzoik asit		
		17,3	Stiren		
		26,6	3-fenil glisidol		
60	100	11,4	Sinnamaldehit	266	266
		36,9	Benzaldehit		
		4,4	Benzoik asit		
		19,8	Stiren		
		27,5	3-fenil glisidol		
75	100	6,8	Sinnamaldehit	266	213
		33,5	Benzaldehit		
		4,8	Benzoik asit		
		25,6	Stiren		
		29,3	3-fenil glisidol		

Sikloheksanol oksidasyonu: Sikloheksanolün katalitik oksidasyonu sonucu sikloheksanon oluşumu gözlenmiştir (Şekil 3.20). Katalitik denemelerde 2 mL (0,0146 mol) ilave edilen oksidantın etkinliğini yitirdiği gözlenmiş ve tekrar oksidant ilave edildiğinde (1 mL, 0,0073 mol) katalitik tepkimenin devam ettiği tespit edilmiştir. Şekil 3.21’de tepkime süresince ilave edilen oksidant miktarları, ekleme zamanları ve dönüşüm oranları verilmiştir.



Şekil 3.20. Sikloheksanol oksidasyon reaksiyonu



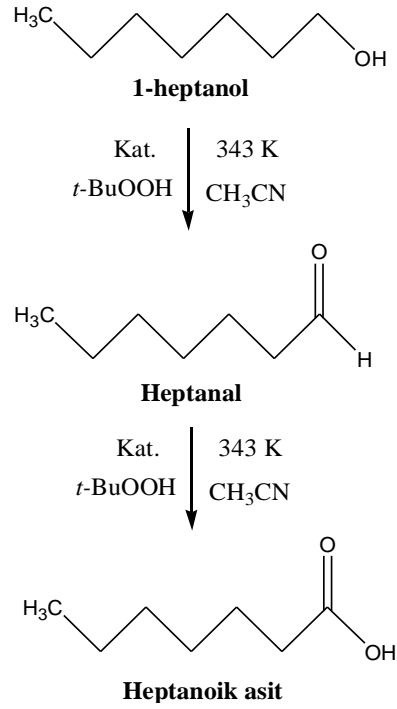
Şekil 3.21. Kompleks **1** için farklı oksidant miktarlarının sikloheksanol oksidasyonuna etkisi
[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, çözücü: asetonitril, subst./kat.: 266]

Kompleks **1** ile yapılan sikloheksanol oksidasyonu reaksiyonunda yaklaşık 60 dakika içerisinde eklenen 2 mL oksidantın tükendiği gözlenmiştir ve dönüşüm oranı sabit kalmıştır (Şekil 3.21). İkinci denemede ise oksidantın tükendiği zamanlarda oksidant ilavesi yapılarak reaksiyon takip edilmiştir. Böylece dönüşüm oranı 360. dakikada %75,4 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 3.9). Üçüncü denemede ise ilk başta eklenen oksidant miktarı fazla tutulmuştur (5 mL). Reaksiyon başında oksidant miktarını artırmak sonucu değiştirmemiştir. 60. dakikada oksidantın tükendiği gözlenmiş ve tekrar oksidant ilave edilerek reaksiyon takip edilmiştir. 360. dakikada elde edilen sonuçlar incelendiğinde, ikinci ve üçüncü denemelerin dönüşüm oranlarının çok yakın olduğu görülmektedir. Bu nedenle kademeli olarak oksidant ilave edilmesinin daha yararlı olduğu belirlenmiştir. Sikloheksanol oksidasyonu ürünleri arasında sikloheksanon, süksinik asit, glutarik asit ve adipik asit [25] yer almasına rağmen kompleks **1** ile yapılan oksidasyon sonucunda tek ürünün, sikloheksanon, oluşması katalizörün seçiciliğinin %100 olduğunu göstermektedir.

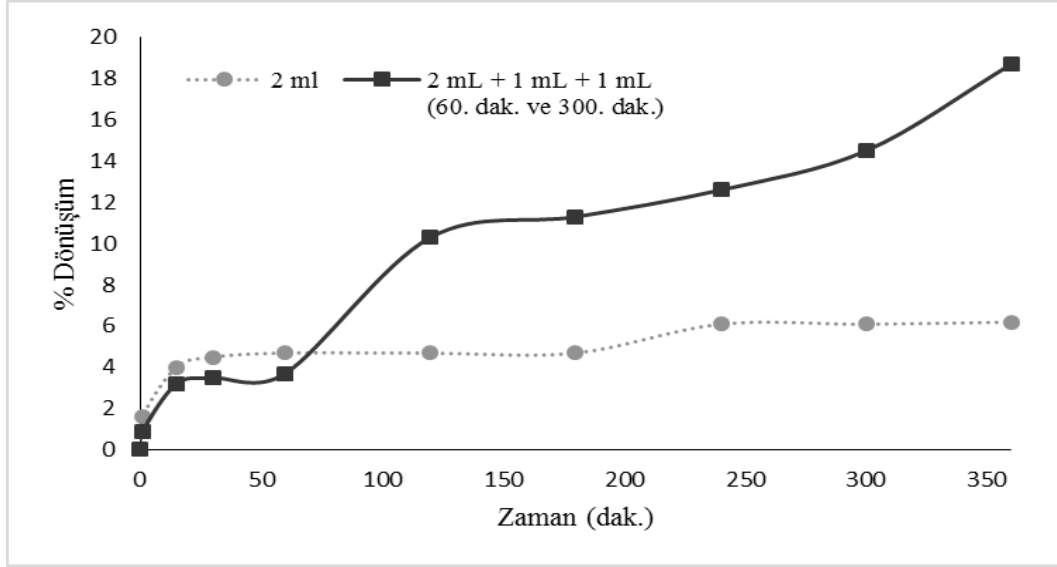
Çizelge 3.9. Kompleks 1 için sikloheksanol oksidasyonunda oksidant miktarı etkisine ait veriler

Deney no	Oksidant Miktarı (<i>t</i> -BuOOH)	Subst./Kat.	Zaman (dak.)	% Sikloheksanon	TON	TOF (saat ⁻¹)
1	2 mL	266	360	43	114	19
2	2 mL + 1 mL (60.dak.) + 1 mL (300.dk)	266	360	75,4	201	33
3	5 mL + 2 mL (60.dak.)	266	360	78,8	210	35

1-heptanol oksidasyonu: Katalitik oksidasyon ürünleri olarak heptanal ve heptanoik asit oluşmuştur (Şekil 3.22). İlk denemede ilave edilen oksidantın (2 mL, 0,0146 mol) etkinliğini yitirdiğini gözlenmiş ve ikinci denemede tekrar oksidant ilave edildiğinde tepkimenin devam ettiği tespit edilmiştir. Şekil 3.23’de tepkime süresince ilave edilen oksidant miktarları, ekleme zamanları ve dönüşüm oranları verilmiştir.



Şekil 3.22. 1-heptanol oksidasyon reaksiyonu



Şekil 3.23. Kompleks 1 için farklı oksidant miktarlarının 1-heptanol oksidasyonuna etkisi

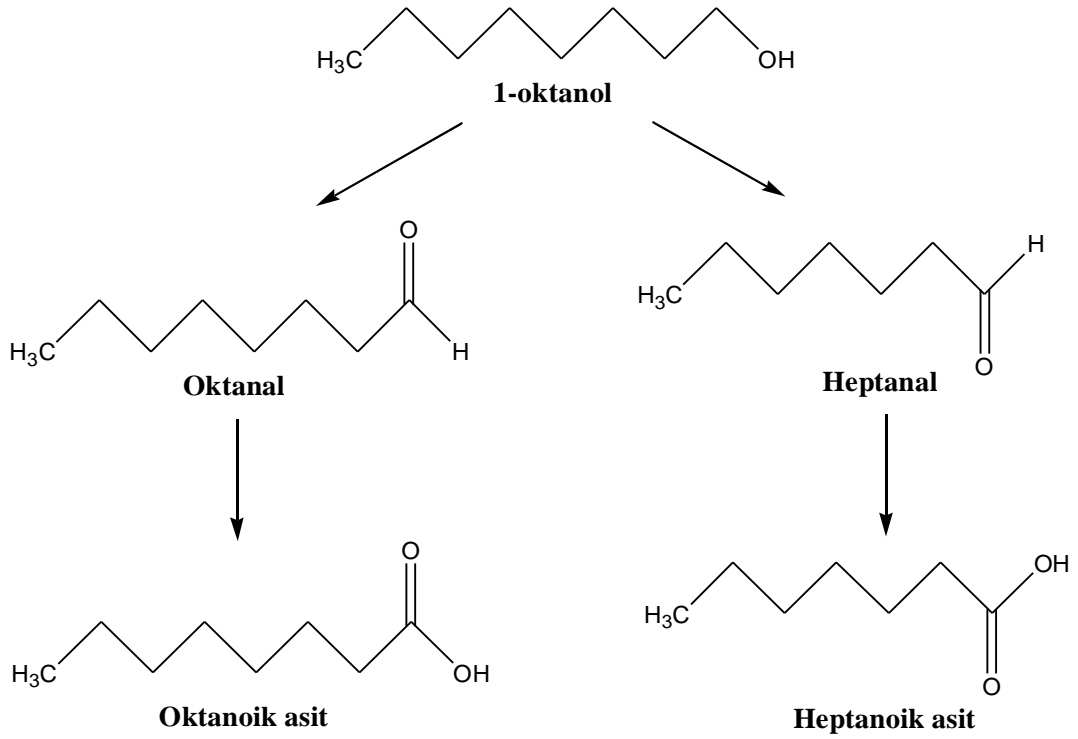
[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, *t*-BuOOH: 0,0146 mol, subst./kat.: 266]

Kompleks 1 katalizörünün 1-heptanol oksidasyonu üzerine aktivitesi ilk denemede oksidantın aktivitesini yitirmesi nedeniyle 60. dakikadan sonra sabit kalmıştır. İkinci denemede ise oksidant ilavesi ile reaksiyon hızı kısmen artsa da toplam dönüşüm oranları Çizelge 3.10’da görüldüğü gibi düşük kalmıştır (Şekil 3.23).

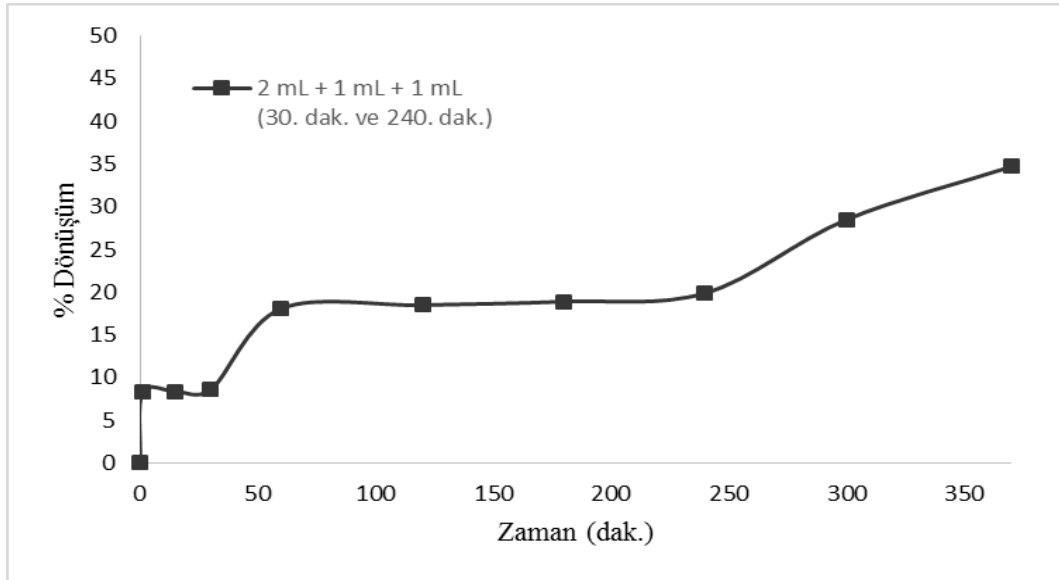
Çizelge 3.10. Kompleks 1 için 1-heptanol oksidasyonunda oksidant miktarı etkisine ait veriler

Oksidant Miktarı (<i>t</i> -BuOOH)	Subst./ Kat.	Zaman (dak.)	% Ürün Dağılımı	% Toplam Dönüşüm	TON	TOF (saat ⁻¹)
2 mL	266	360	4,9 Heptanal 1,3 Heptanoik asit	6,2	17	3
2 mL	266	1440	4,9 Heptanal 3,3 Heptanoik asit	8,2	22	1
2 mL + 1 mL (60.dk) + 1 mL (300.dk)	266	360	14,6 Heptanal 4,1 Heptanoik asit	18,7	50	8
2 mL + 1 mL (60.dk) + 1 mL (300.dk)	266	1440	24,1 Heptanal 12,0 Heptanoik asit	36,1	96	4

1-oktanol oksidasyonu: 1-oktanolün oksidasyon ürünleri olarak oktanal, oktanoik asit, heptanal, heptanoik asit tespit edilmiştir (Şekil 3.24). Oksidant tükendiği için 30. dak. ve 240. dak.’larda *t*-BuOOH ilave edilmiştir.



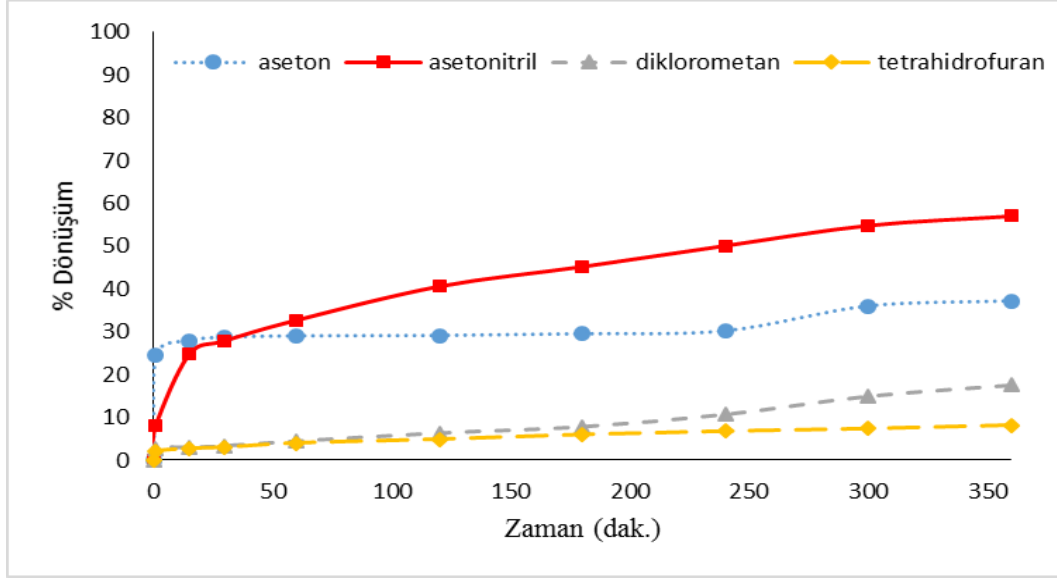
Şekil 3.24. 1-oktanol oksidasyon reaksiyonu



Şekil 3.25. Kompleks 1 için 1-oktanol oksidasyonunu

[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, çözücü: asetonitril, subst./kat.: 266]

Kompleks 1 ile 1-oktanol oksidasyonunda *t*-BuOOH ilavesiyle dönüşüm oranlarında %8,7 ve %3,1'lik artış gözlenmiştir (Şekil 3.25). Çizelge 3.11'de



Şekil 3.27. Kompleks 1 için benzil alkol oksidasyonuna farklı polaritedeki çözücülerin etkisi
[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, *t*-BuOOH: 0, 0146 mol, subst./kat.:266]

Çizelge 3.12’de görüldüğü üzere çözücü polaritesinin artışına bağlı olarak reaksiyon hızı artmıştır. Polar aprotik çözücülerde katalizörün aktivitesi daha yüksektir. Bunun aprotik çözücünün substratlarla hidrojen bağı yapmaması ve reaktiflerin çözücü içerisinde kısmen daha rahat hareket ederek reaktivite artışına neden olduğu düşünülmektedir. Maksimum TON (152) ve TOF (25 sa.⁻¹) değerleri ise asetonitril çözücüsünde gözlenmiştir.

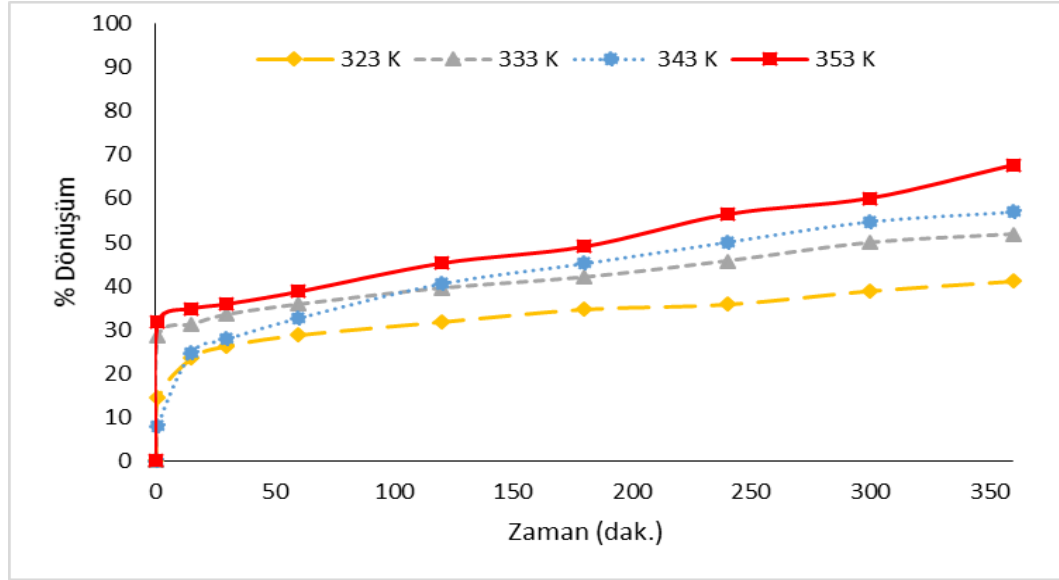
Çizelge 3.12. Kompleks 1 için benzil alkol oksidasyonuna farklı çözücülerin etkisine ait veriler

Çözücü	Dielektrik sabiti (ε)	Subst./Kat.	Zaman (dak.)	% Toplam Dönüşüm	TON ^a	TOF ^b (saat ⁻¹)
asetonitril	37,5	266	360	57	152	25
aseton	20,7	266	360	37,2	99	17
diklorometan	8,93	266	360	17,6	47	8
tetrahidrofuran	7,58	266	360	8,2	22	4

^aTON= Oluşan ürünün mol sayısı/ Katalizörün mol sayısı

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

Sıcaklık Etkisi: Benzil alkol oksidasyonunda sıcaklığın etkisini araştırmak için dört farklı sıcaklıkta, 323 K, 333 K, 343 K, 353 K, çalışılmıştır ve elde edilen veriler Şekil 3.28’de verilmiştir.



Şekil 3.28. Kompleks 1 için benzil alkol oksidasyonuna farklı sıcaklıkların etkisi

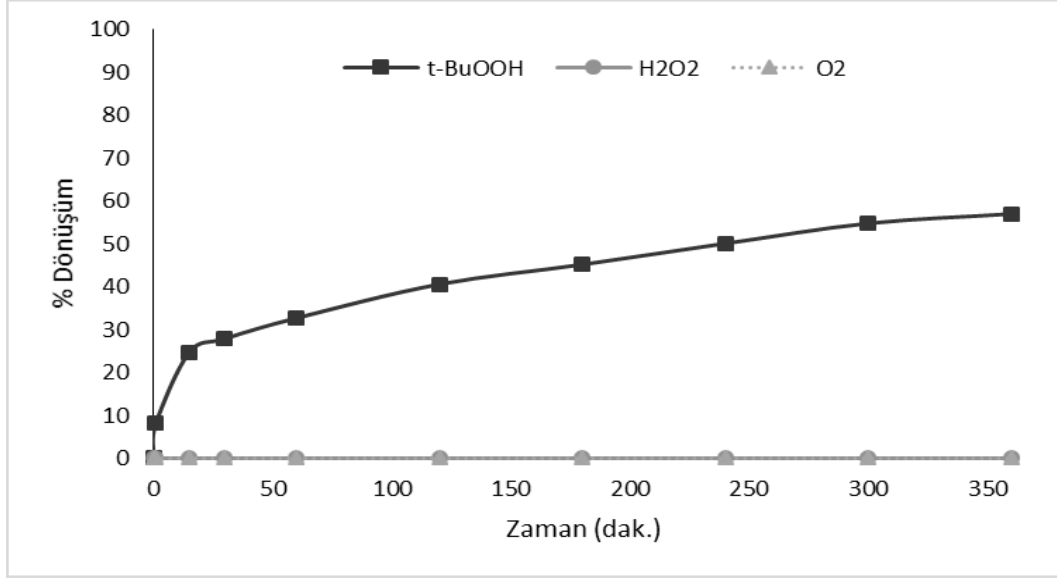
[Reaksiyon koşulları: çözücü: asetonitril, *t*-BuOOH: 0, 0146 mol, subst./kat.=266]

Çizelge 3.13’de görüldüğü üzere beklenildiği gibi sıcaklık artışına bağlı olarak moleküllerin kinetik enerjisinin artmasıyla reaksiyon hızı da artmıştır. Maksimum çevrim frekansı ise 353 K’de görülmektedir (TOF: 30 sa.⁻¹).

Çizelge 3.13. Kompleks 1 için benzil alkol oksidasyonuna farklı sıcaklıkların etkisine ait veriler

Çözücü	Subst./Kat.	Sıcaklık (K)	Zaman (dak.)	% Toplam Dönüşüm	TON	TOF (saat ⁻¹)
asetonitril	266	323	360	41,1	109	18
asetonitril	266	333	360	51,8	138	23
asetonitril	266	343	360	57	152	25
asetonitril	266	353	360	67,7	181	30

Oksidant Etkisi: Benzil alkol oksidasyonunda farklı oksidantların etkisini araştırmak için üç farklı oksijen kaynağı, H₂O₂, *t*-BuOOH ve O₂, kullanılmıştır ve zamana bağlı toplam dönüşüm oranları Şekil 3.29’da verilmiştir.



Şekil 3.29. Kompleks 1 için benzil alkol oksidasyonuna farklı oksidantların etkisi

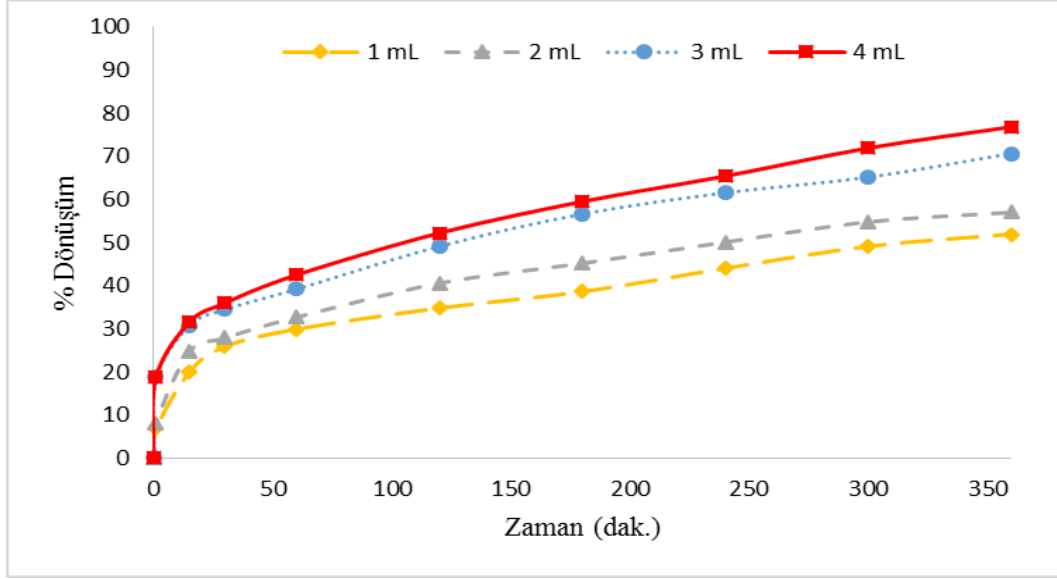
[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, çözücü: asetonitril, oksidant: 0,0146 mol, subst./kat.=266]

Çizelge 3.14’de görüldüğü üzere oksijen kaynağı olarak H₂O₂ ve O₂ kullanıldığında reaksiyon gözlenmemiştir. Sadece *t*-BuOOH oksidantı varlığında dönüşüm sağlanmıştır. H₂O₂ varlığında dönüşüm gözlenmemesinin sebebi, katalizörün katalaz aktivitesi göstererek hidrojen peroksiti H₂O ve O₂’ye parçalanması olarak düşünülmektedir [26]. Moleküler oksijenin ise 343 K ve 100 psi O₂ basıncında bu katalizöre uygun oksidant olmadığı tespit edilmiştir.

Çizelge 3.14. Kompleks 1 için benzil alkol oksidasyonuna farklı oksidantların etkisine ait veriler

Oksidant	Subst./Kat.	Sıcaklık (K)	Zaman (dak.)	% Toplam Dönüşüm	TON	TOF (saat ⁻¹)
<i>t</i> -BuOOH	266	343	360	57	152	25
H ₂ O ₂	266	343	360	0	0	0
O ₂	266	343	360	0	0	0

Oksidant Miktarı Etkisi: Oksidant miktarı etkisini incelemek için en yüksek verim elde edilen asetonitril, *t*-BuOOH, subst./kat.: 266 ve 343 K sıcaklığı çalışma koşulları olarak belirlenmiştir.



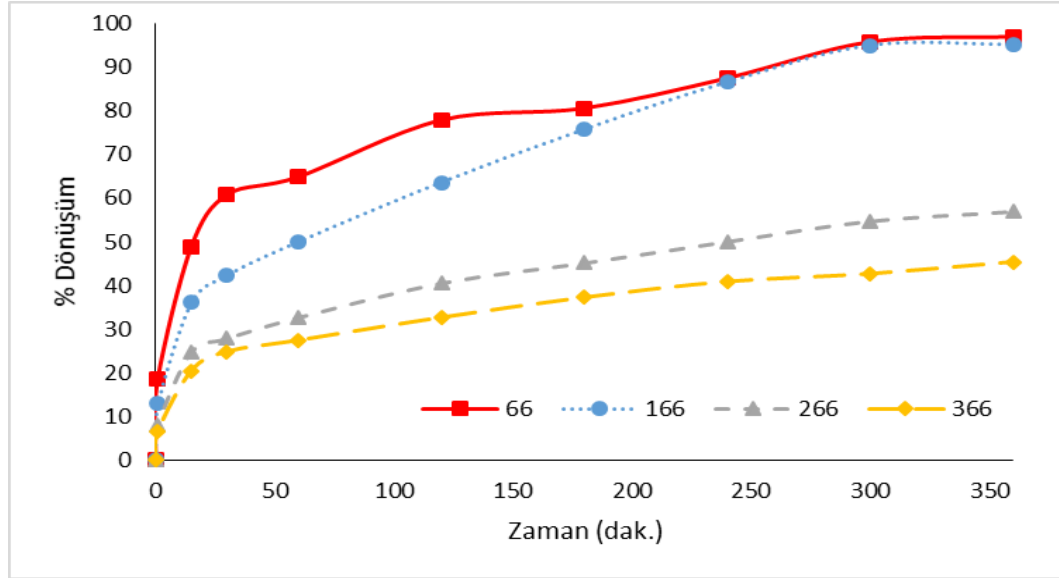
Şekil 3.30. Kompleks 1 için benzil alkol oksidasyonuna oksidant miktarı etkisi
[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, çözücü: asetonitril, subst./kat.=266]

Artan oksidant miktarına bağlı olarak reaksiyon hızında artış gözlenmiştir (Çizelge 3.15). Oksidant miktarı artışı ile katalitik döngünün hızlanıp, daha fazla substratın ürüne dönüştüğü düşünülmektedir. Ürün dağılımına bakıldığında ise 1 mL (0,0073 mol) ve 2 mL (0,0146 mol) oksidant ilavesinde benzaldehit oluşumu fazla iken 3 mL (0,0219 mol) ve 4 mL (0,0292 mol) oksidant ilavesinde benzoik asit oluşumunun arttığı tespit edilmiştir.

Çizelge 3.15. Kompleks 1 için benzil alkol oksidasyonunda oksidant miktarı etkisine ait veriler

Oksidant miktarı (mL)	Subst./ Kat.	Zaman (dak.)	% Ürün Dağılımı	% Toplam Dönüşüm	TON	TOF (saat ⁻¹)
1	266	360	%47,0 Benzaldehit %4,9 Benzoik asit	51,9	138	23
2	266	360	%53,4 Benzaldehit %3,6 Benzoik asit	57	152	25
3	266	360	%52,4 Benzaldehit %18,2 Benzoik asit	70,6	188	31
4	266	360	%47,3 Benzaldehit %29,5 Benzoik asit	76,8	204	34

Subst./Kat. Etkisi: Farklı subst./kat. oranlarının benzil alkol oksidasyonuna etkisini araştırmak için dört farklı oran, 66, 166, 266 ve 366, çalışılmıştır (şekil 3.31). Çalışma koşulları asetonitril çözücüsü, 2 mL (0,0146 mol) *t*-BuOOH ve 343 K sıcaklığı olarak belirlenmiştir.



şekil 3.31. Kompleks 1 için benzil alkol oksidasyonuna farklı subst./kat. oranlarının etkisi
[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, *t*-BuOOH: 0, 0146 mol, çözücü: asetonitril]

Subst./Kat. oranı değiştirilerek dört farklı deneme yapılmıştır. Bu denemelerin TOF değerleri kıyaslanmıştır ve reaksiyon hızının  denemede (Subst./Kat.: 166, 266, 366) yaklaşık olarak aynı olduğu görülmüştür. Fakat bu oran çok düşük tutulduğunda TON ve TOF değerlerinin önemli derecede düşük kaldığı ve reaksiyon hızının azaldığı tespit edilmiştir (izelge 3.16).

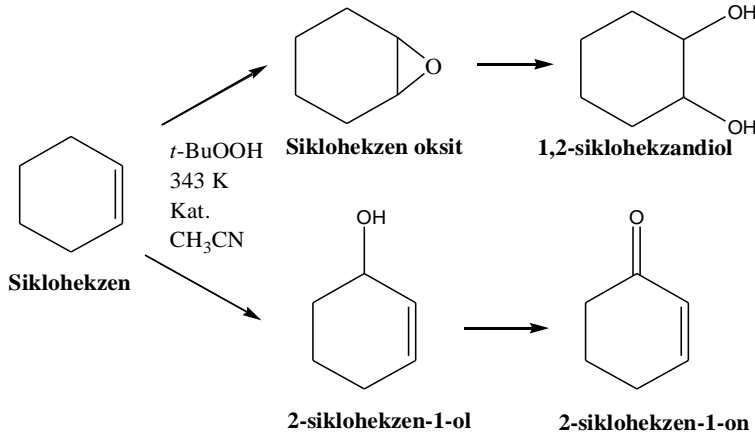
Çizelge 3.16. Kompleks 1 için benzil alkol oksidasyonuna farklı subst./kat. oranlarına ait veriler

Subst./Kat.	Zaman (dak.)	% Toplam Dönüşüm	TON	TOF (saat ⁻¹)
66	360	97	64	11
166	360	95,1	158	26
266	360	57	152	25
366	360	45,4	166	28

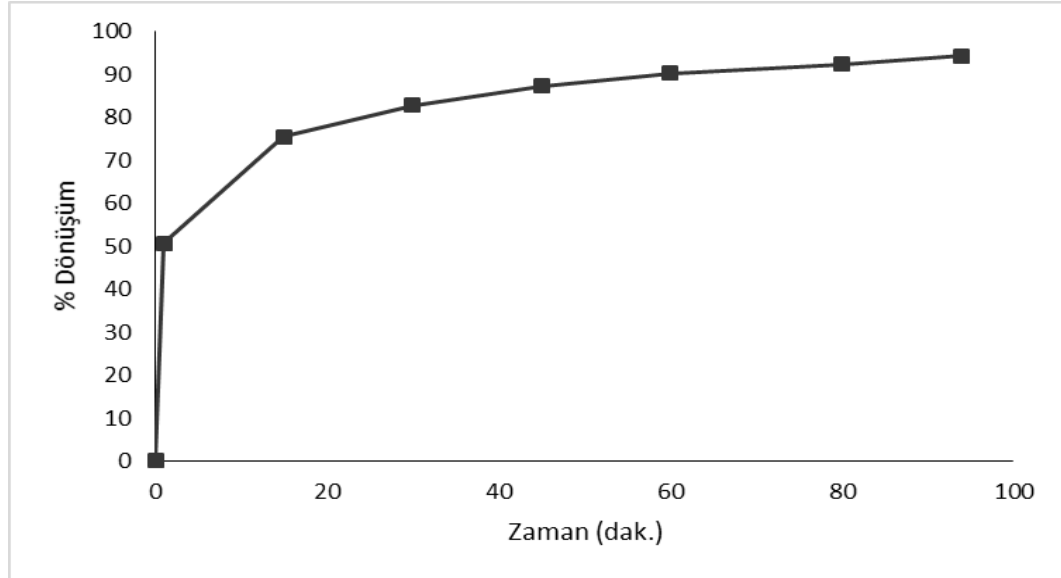
3.2.3. Kompleks 1 ile yapılan çeşitli alkenlerin oksidasyonu

Kompleks 1 katalizörünün alkenler üzerine etkinliğini incelemek için sikloheksen, stiren ve etilbenzen seçilmiştir. Deneylerde çözücü olarak asetonitril ve DMF, oksijen kaynağı olarak *t*-BuOOH ve 343 K sıcaklıkta çalışılmıştır.

Sikloheksen oksidasyonu: Sikloheksenin katalitik oksidasyonu sonucu sikloheksen oksit, 1,2-sikloheksandiol, 2-sikloheksen-1-on, 2-sikloheksen-1-ol ürünleri tespit edilmiştir (Şekil 3.32).



Şekil 3.32. Sikloheksen oksidasyonu



Şekil 3.33. Kompleks 1 için sikloheksen oksidasyonu

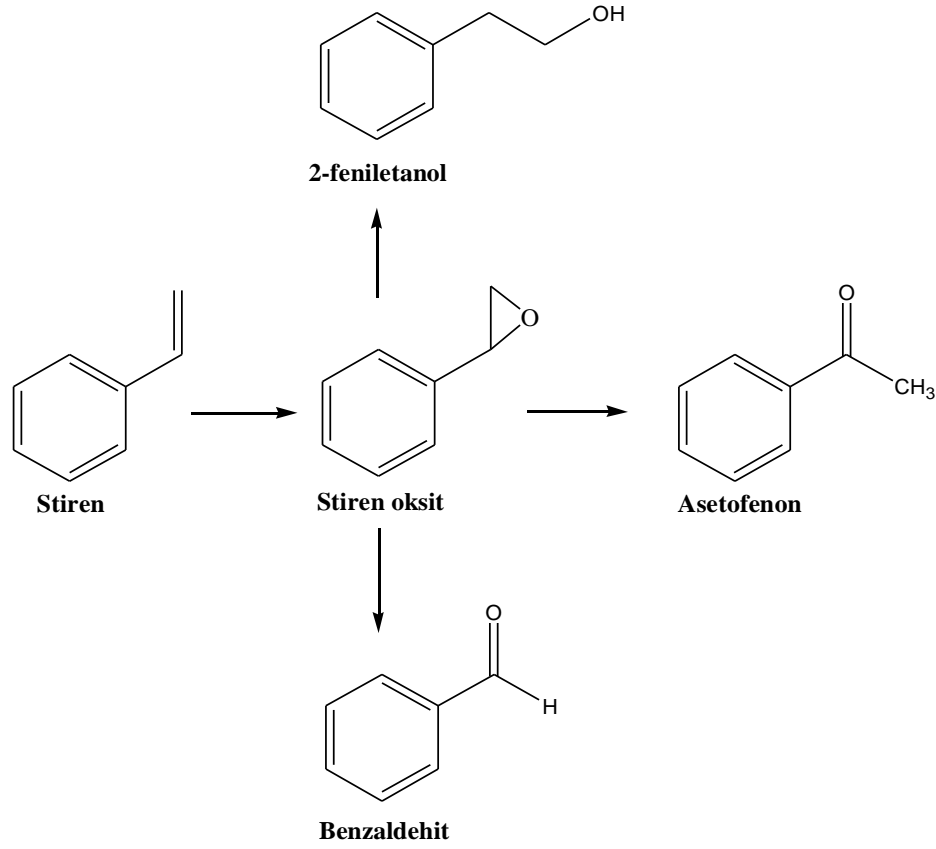
[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, *t*-BuOOH: 0,0146 mol, subst./kat.: 266]

Kompleks 1 ile yapılan siklohekzen oksidasyonunda deney sonuçları zamana bağlı ürün dağılımı Çizelge 3.17 ve toplam dönüşüm oranları Şekil 3.33'de verilmiştir. Tepkime oldukça hızlı gerçekleşerek %50,7 toplam dönüşüm oranı ve 8103 sa.⁻¹ TOF değerine ulaşmaktadır. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürünlerin dağılımına bakıldığında ise %68,2 seçicilik oranı (1. dak.) ile katalizörün 2-siklohekzen-1-on ürününe karşı seçici olduğu tespit edilmiştir.

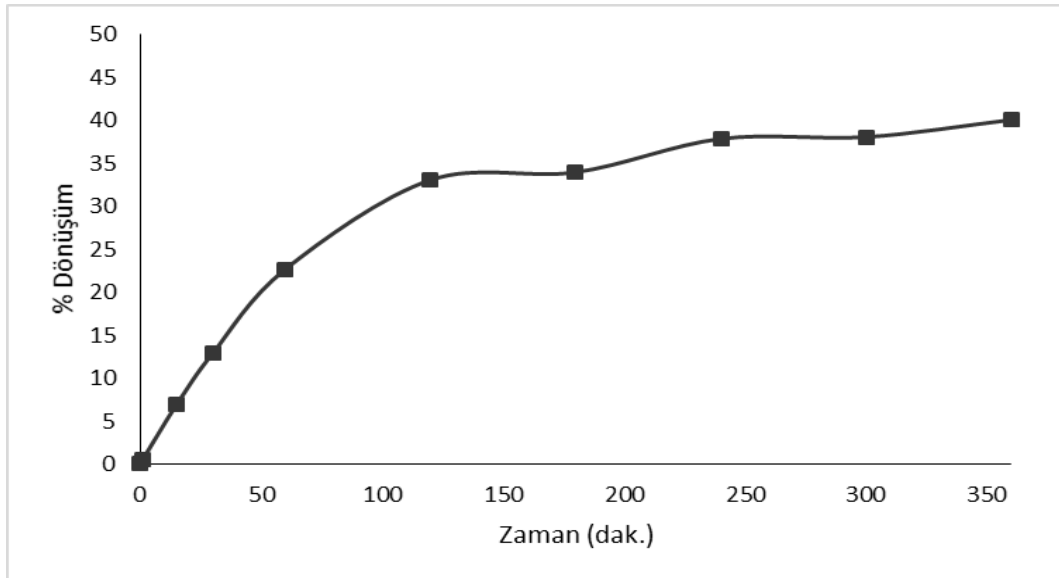
Çizelge 3.17. Kompleks 1 için siklohekzen oksidasyonuna ait veriler

Reaksiyon Zamanı (dak.)	% Toplam Dönüşüm	% Ürün Dağılımı		TON	TOF (saat ⁻¹)
0	0	—		—	—
1	50,7	0,8	Siklohekzen oksit	135	8103
		34,6	2-siklohekzen-1-on		
		6,6	2-siklohekzen-1-ol		
		8,7	1,2-siklohekzandiol		
15	75,5	2,7	Siklohekzen oksit	201	804
		56,5	2-siklohekzen-1-on		
		5,5	2-siklohekzen-1-ol		
		10,8	1,2-siklohekzandiol		
30	82,8	3,5	Siklohekzen oksit	220	440
		63,8	2-siklohekzen-1-on		
		4,5	2-siklohekzen-1-ol		
		11,0	1,2-siklohekzandiol		
45	87,4	3,9	Siklohekzen oksit	233	311
		68,4	2-siklohekzen-1-on		
		4,0	2-siklohekzen-1-ol		
		11,1	1,2-siklohekzandiol		
60	90,3	4,2	Siklohekzen oksit	240	240
		71,6	2-siklohekzen-1-on		
		3,3	2-siklohekzen-1-ol		
		11,2	1,2-siklohekzandiol		
80	92,4	4,5	Siklohekzen oksit	246	185
		73,8	2-siklohekzen-1-on		
		2,8	2-siklohekzen-1-ol		
		11,3	1,2-siklohekzandiol		
94	94,3	4,6	Siklohekzen oksit	251	160
		76,0	2-siklohekzen-1-on		
		2,5	2-siklohekzen-1-ol		
		11,2	1,2-siklohekzandiol		

Stiren oksidasyonu: Stirenin katalitik oksidasyonu sonucu stiren oksit, benzaldehit, asetofenon ve 2-feniletanol tespit edilmiştir (Şekil 3.34).



Şekil 3.34. Stiren oksidasyon reaksiyonu



Şekil 3.35. Kompleks 1 için stiren oksidasyonu

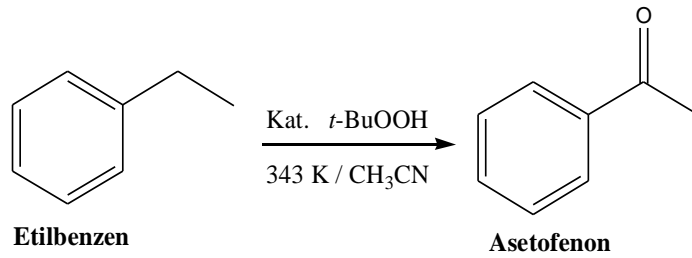
[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, *t*-BuOOH: 0, 0146 mol, subst./kat.: 266]

Kompleks **1** ile yapılan stiren oksidasyonunda, diğer oksidasyon çalışmalarından farklı olarak çözücü olarak DMF kullanılmıştır. Bunun sebebi asetonitril çözücüsü içerisinde stirenin polimerleşmesi ve dolayısıyla reaksiyon ortamının istenen homojenitede olmamasıdır. Reaksiyon ürünleri incelendiğinde, kompleks **1**'in seçiciliğinin 24. saat sonunda %81,5 seçicilik oranıyla asetofenon ürününe karşı olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3.18).

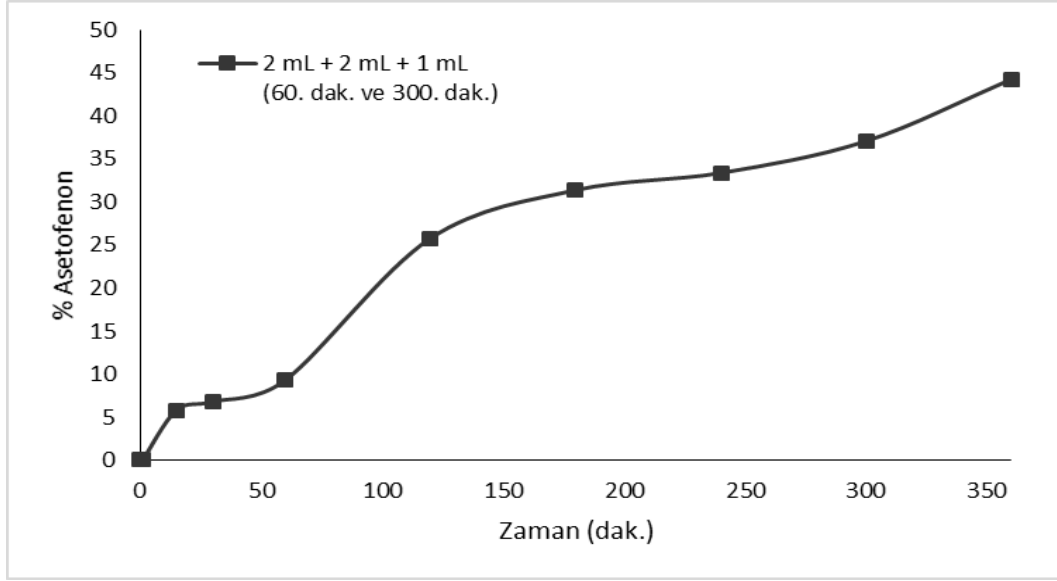
Çizelge 3.18. Kompleks **1** için stiren oksidasyonuna ait veriler

Çözücü	Subst./Kat.	Zaman (dak.)	% Ürün Dağılımı	% Toplam Dönüşüm	TON	TOF (saat ⁻¹)
DMF	266	360	1,0 Stiren oksit	40,1	107	18
			25,9 Asetofenon			
			11,7 2-feniletanol			
			1,5 Benzaldehit			
DMF	266	1440	1,2 Stiren oksit	52,4	139	6
			42,7 Asetofenon			
			6,4 2-feniletanol			
			2,1 Benzaldehit			

Etilbenzen oksidasyonu: Etilbenzenin oksidasyonu sonucu tek ürün olan asetofenon tespit edilmiştir (Şekil 3.36). Oksidantın tükendiği gözlemlendiği için 60. dak. ve 300. dak.'larda *t*-BuOOH ilave edilmiştir.



Şekil 3.36. Etilbenzen oksidasyon reaksiyonu



Şekil 3.37. Kompleks 1 için etilbenzen oksidasyonu

[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, çözücü: asetonitril, subst./kat.: 266]

Tepkime sırasında kullanılan oksijen kaynağının tükenmesi nedeniyle 60. dak.'da ortama ilave edilen oksidant, %10 civarında olan dönüşümü, tepkimeyi hızlandırarak %35 civarına çıkarmış ve tepkime hızı tekrar yavaşlamıştır. 300. dak.'da ilave edilen 1 mL oksidantın etkisi ilk ilaveye göre daha yavaş olmuştur. Literatürde görülen etilbenzen oksidasyonu çalışmalarında benzaldehit, benzoik asit ve asetofenon ürünleri tespit edilmiştir [27]. Kompleks 1'in katalizörlüğünde ise yalnızca asetofenon ürünü oluşmuştur. Bu durum, katalizörün etilbenzen oksidasyonuna karşı %100 seçicilik oranı ile yüksek seçicilikte olduğunu göstermiştir (Çizelge 3.19).

Çizelge 3.19. Kompleks 1 için etilbenzen oksidasyonuna ait veriler

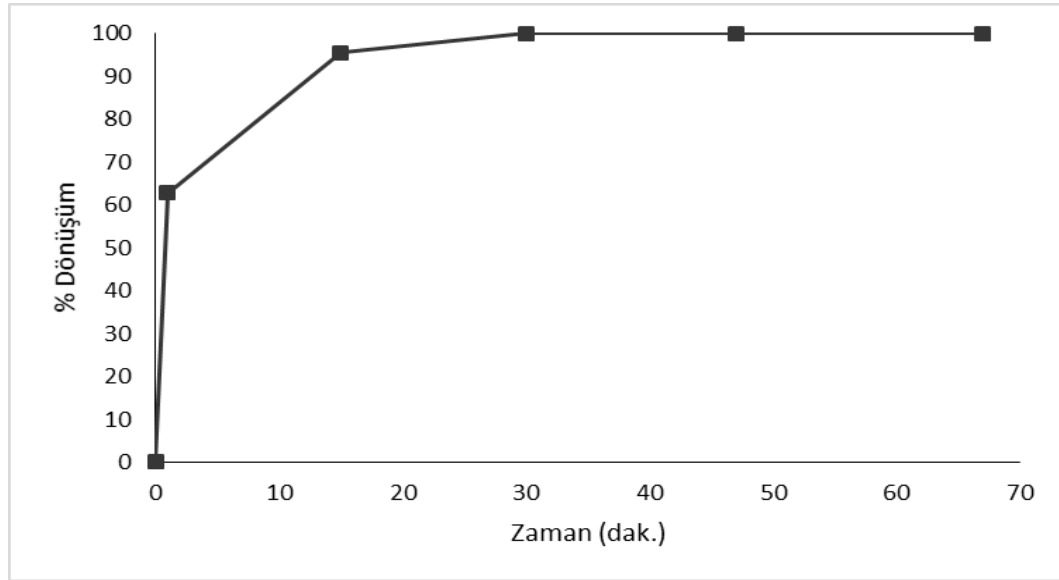
Oksidant Miktarı	Subst./Kat.	Zaman (dak.)	% Asetofenon	TON	TOF (saat ⁻¹)
2 mL + 2 mL (60. dak.) + 1 mL (300. dak.)	266	360	44,3	118	20
2 mL + 2 mL (60. dak.) + 1 mL (300. dak.)	266	1440	69,1	184	8

3.3. Kompleks 2 ile Yapılan Katalitik Çalışmalar

3.3.1. Kompleks 2 ile yapılan çeşitli alkollerin oksidasyonu

Kompleks 2 katalizörü ile çeşitli alkollerin, sinnamil alkol, sikloheksanol, 1-heptanol ve 1-oktanol, oksidasyon çalışmaları yapılmıştır. Denemeler asetonitril çözücüsü içerisinde, 343 K'de ve *t*-BuOOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Sinnamil alkol oksidasyonu: Sinnamil alkolün katalitik oksidasyonu sonucu sinnaldehit, 3-fenil glisidol, stiren, benzaldehit ve benzoik asit ürünleri oluşmuştur (Şekil 3.18).



Şekil 3.38. Kompleks 2 için sinnamil alkol oksidasyonu

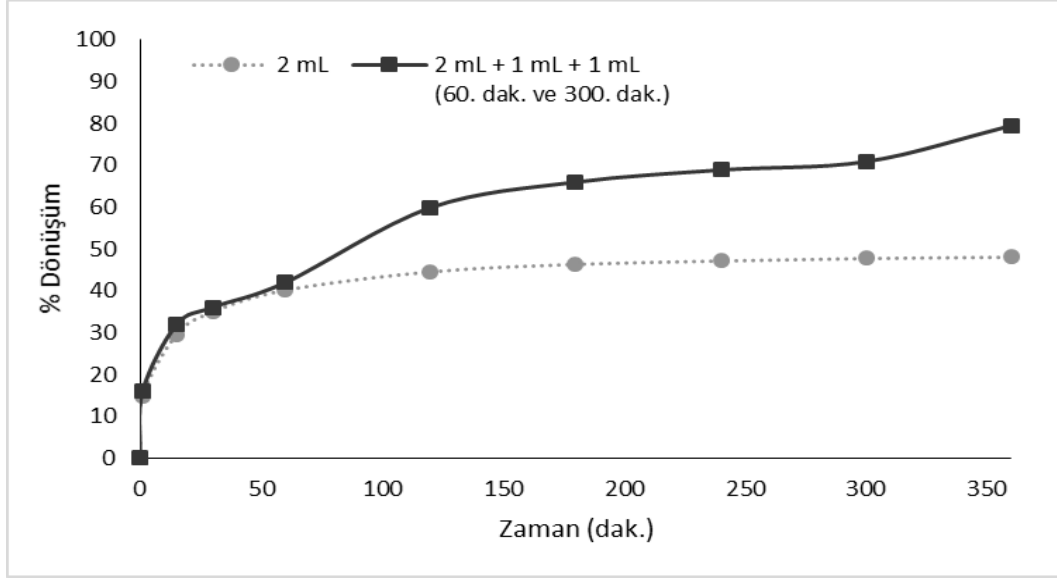
[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, *t*-BuOOH: 0,0146 mol, subst./kat.: 266]

Kompleks 2'nin sinnamil alkol oksidasyonunda etkinliği yüksek çevrim frekansı ile (TOF: 10020 sa.⁻¹) oldukça fazladır. Ürün dağılımı incelendiğinde sinnaldehit ve benzaldehit oluşumunun fazla olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3.20).

Çizelge 3.20. Kompleks 2 için sinnamil alkol oksidasyonuna ait veriler

Reaksiyon Zamanı (dak.)	% Toplam Dönüşüm	% Ürün Dağılımı	TON	TOF (saat ⁻¹)
0	0	—	—	—
1	62,8	42,5 Sinnamaldehit 17,4 Benzaldehit 1,2 Stiren 1,8 3-fenil glisidol	167	10020
15	95,6	40,9 Sinnamaldehit 39,7 Benzaldehit 5,8 Stiren 9,2 3-fenil glisidol	254	1016
30	100	30,9 Sinnamaldehit 45,9 Benzaldehit 4,5 Benzoik asit 8,8 Stiren 9,9 3-fenil glisidol	266	532
47	100	25,1 Sinnamaldehit 46,5 Benzaldehit 7,1 Benzoik asit 10,8 Stiren 10,5 3-fenil glisidol	266	340
67	100	19,2 Sinnamaldehit 46,4 Benzaldehit 9,4 Benzoik asit 15,0 Stiren 10,0 3-fenil glisidol	266	238

Sikloheksanol oksidasyonu: Sikloheksanolün katalitik oksidasyonu sonucu sikloheksanon oluşumu gözlenmiştir (Şekil 3.20). Katalitik denemelerde belirli anlarda oksidantın tükendiği görülmüştür ve farklı miktarlarda ve farklı zamanlarda oksidant eklenerek katalitik deneyler tekrar edilmiştir (Şekil 3.39).



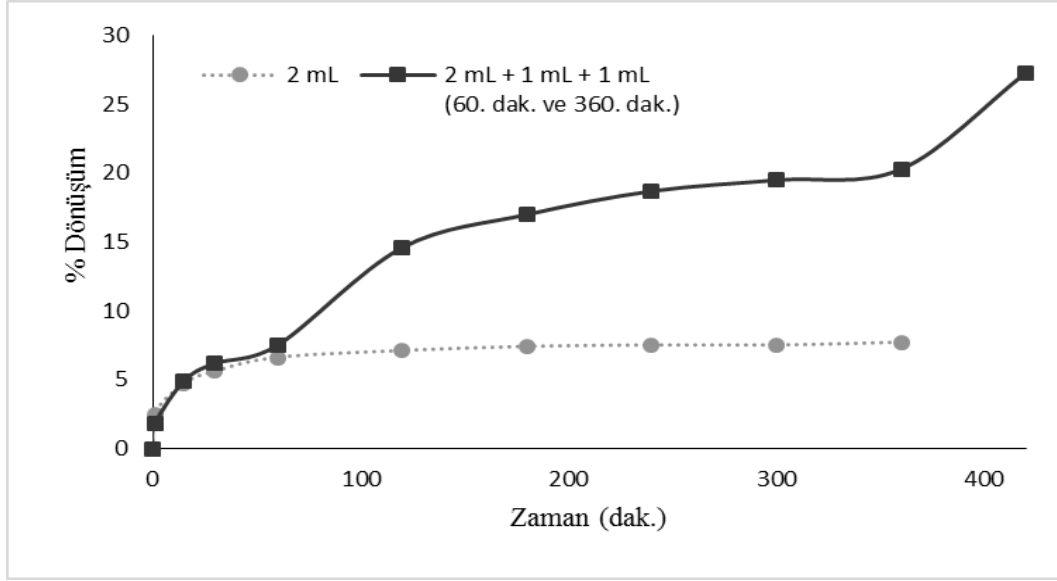
Şekil 3.39. Kompleks 2 için farklı oksidant miktarlarının sikloheksanol oksidasyonuna etkisi
[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, çözücü: asetonitril, subst./kat.: 266]

Kompleks 2 ile yapılan sikloheksanol oksidasyonu reaksiyonunda 2 mL oksidant ilavesi ile başlatılan tepkime 60. dak. ve sonrasında katalitik döngünün durduğu gözlenmiştir (Şekil 3.39. kesikli çizgi ile gösterilen eğri). Tekrarlanan ikinci deneyde 60. dak.'da oksidant ilave edildiğinde tepkimenin tekrar hızlandığı ve toplam dönüşüm oranının %79,5'e çıktığı tespit edilmiştir (Çizelge 3.21. ve Şekil 3.39). Sikloheksanol oksidasyonunda %100 seçicilikte sikloheksanon oluşumu gerçekleşmiştir.

Çizelge 3.21. Kompleks 2 için sikloheksanol oksidasyonunda oksidant miktarı etkisine ait veriler

Oksidant Miktarı (t-BuOOH)	Subst./Kat.	Zaman (dak.)	% Sikloheksanon	TON	TOF (saat ⁻¹)
2 mL	266	360	48,1	128	21
2 mL + 1 mL (60.dak.) + 1 mL (300.dk)	266	360	79,5	211	35

1-heptanol oksidasyonu: Katalitik oksidasyon ürünleri olarak heptanal ve heptanoik asit oluşmuştur (Şekil 3.22). İlk denemede oksidant miktarı tükendiği için ikincisinde 60. dak. ve 300. dak.'da oksidant ilave edilerek deney tekrar edilmiştir (Şekil 3.40).



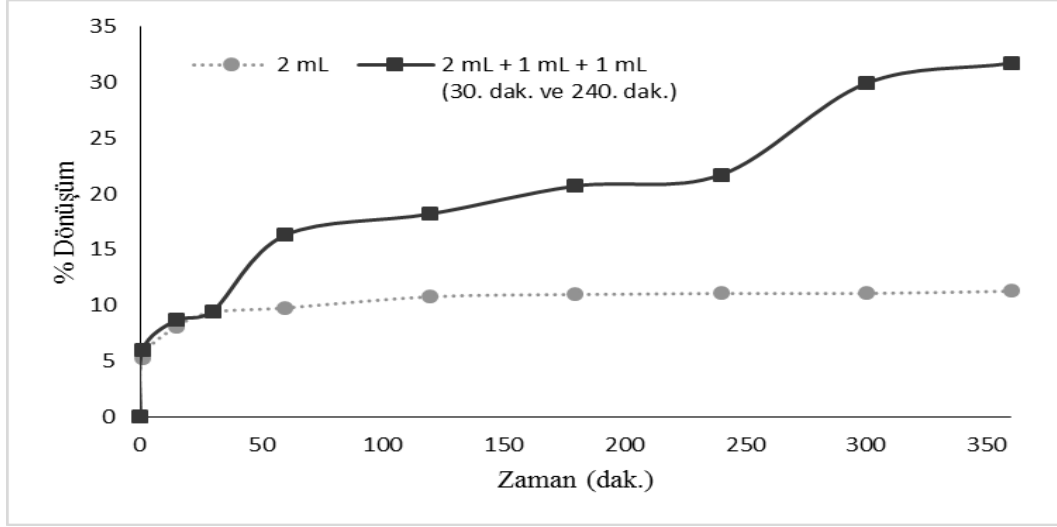
Şekil 3.40. Kompleks 2 için farklı oksidant miktarlarının 1-heptanol oksidasyonuna etkisi
[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, çözücü: asetonitril, subst./kat.: 266]

Kompleks 2 ile yapılan 1-heptanol oksidasyonunda ilk denemede oksidantın etkinliğini yitirdiği gözlenmiştir. 2 mL oksidant ilavesi ile başlatılan tepkime 60. dak. ve sonrasında katalitik döngünün durduğu gözlenmiştir (Şekil 3.39. kesikli çizgi ile gösterilen eğri). Tekrarlanan ikinci deneyde 60. dak.'da oksidant ilave edildiğinde tepkimenin tekrar hızlandığı ve toplam dönüşüm oranının %27,3'e çıktığı tespit edilmiştir (Çizelge 3.22. ve Şekil 3.40).

Çizelge 3.22. Kompleks 2 için 1-heptanol oksidasyonunda oksidant miktarı etkisine ait veriler

Oksidant Miktarı (t-BuOOH)	Subst./Kat.	Zaman (dak.)	% Ürün Dağılımı	% Toplam Dönüşüm	TON	TOF (saat-1)
2 ml	266	360	7,7 heptanal	7,7	20	3
2 ml + 1 ml (60.dk) + 1 ml (300.dk)	266	420	27,3 heptanal	27,3	73	10

1-oktanol oksidasyonu: 1-oktanolün katalitik oksidasyonu sonucu oktanal, oktanoik asit, heptanal ve heptanoik asit oluşumu gözlenmiştir (Şekil 3.24). İlk denemede oksidantın etkinliğini yitirdiği gözlenmiş ve farklı zamanlarda ilave edilen oksidant ile katalitik tepkimenin devam ettiği tespit edilmiştir (Şekil 3.41).



Şekil 3.41. Kompleks 2 için farklı oksidant miktarlarının 1-oktanol oksidasyonuna etkisi
[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, çözücü: asetonitril, subst./kat.: 266]

Çizelge 3.23'te görüldüğü üzere kompleks 2 ile yapılan 1-oktanol oksidasyonunda ilk denemede 6. saatte toplam dönüşüm oranı %11,3 iken oksidant ilavesi ile yapılan ikinci deneyde toplam dönüşüm oranı %31,7'ye çıkmıştır (Çizelge 3.23). Oksidasyon ürünleri içerisinde %76,9 seçicilikte heptanal oluşumu tespit edilmiştir.

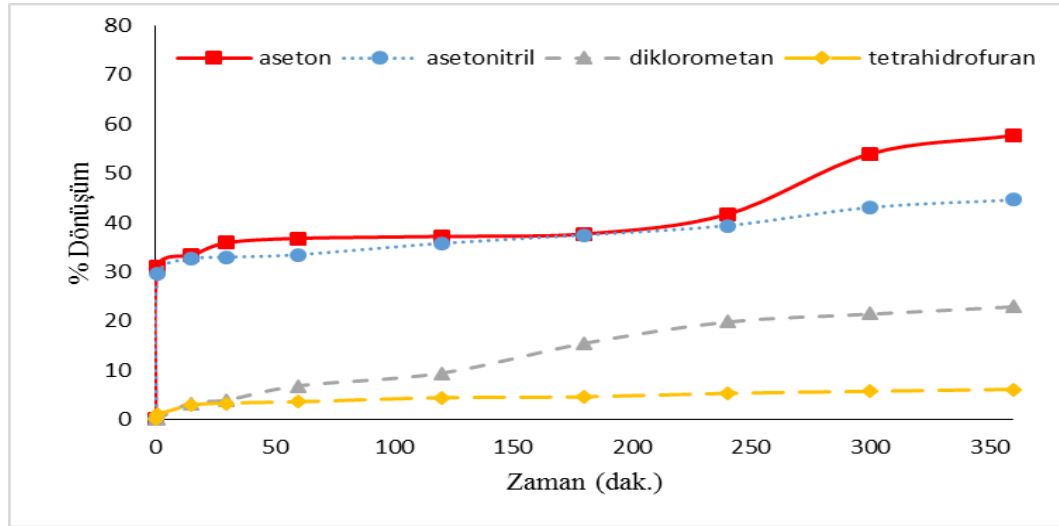
Çizelge 3.23. Kompleks 2 için 1-oktanol oksidasyonunda oksidant miktarı etkisine ait veriler

Oksidant Miktarı (t-BuOOH)	Subst./ Kat.	Zaman (dak.)	% Ürün Dağılımı	% Toplam Dönüşüm	TON	TOF (saat-1)
2 mL	266	360	1,3 Oktanal 6,8 Heptanal 3,2 Heptanoik asit	11,3	30	5
2 mL + 1 mL (60.dk) + 1 mL (300.dk)	266	360	0,7 Oktanal 24,4 Heptanal 6,6 Heptanoik asit	31,7	84	14

3.3.2. Kompleks 2 ile yapılan benzil alkol oksidasyonu

Kompleks 2 katalizörü ile yapılan benzil alkolün katalitik oksidasyonu çalışmalarında benzaldehit ve benzoik asit oluşumu gözlenmiştir (Şekil 3.26). Çalışmalarda optimum koşulları belirlemek için farklı çözücü, sıcaklık ve oksidantlar ile denemeler yapılmıştır.

Cözücü Etkisi: Benzil alkolün oksidasyonu üzerindeki farklı polaritedeki çözücülerin etkilerini incelemek için dört farklı çözücüde, aseton, asetonitril, diklorometan ve tetrahidrofur, çalışılmış ve diğer parametreler sabit tutularak farklı çözücülerde katalitik tepkimenin zamana bağlı toplam dönüşüm oranları Şekil 3.42’de verilmiştir.



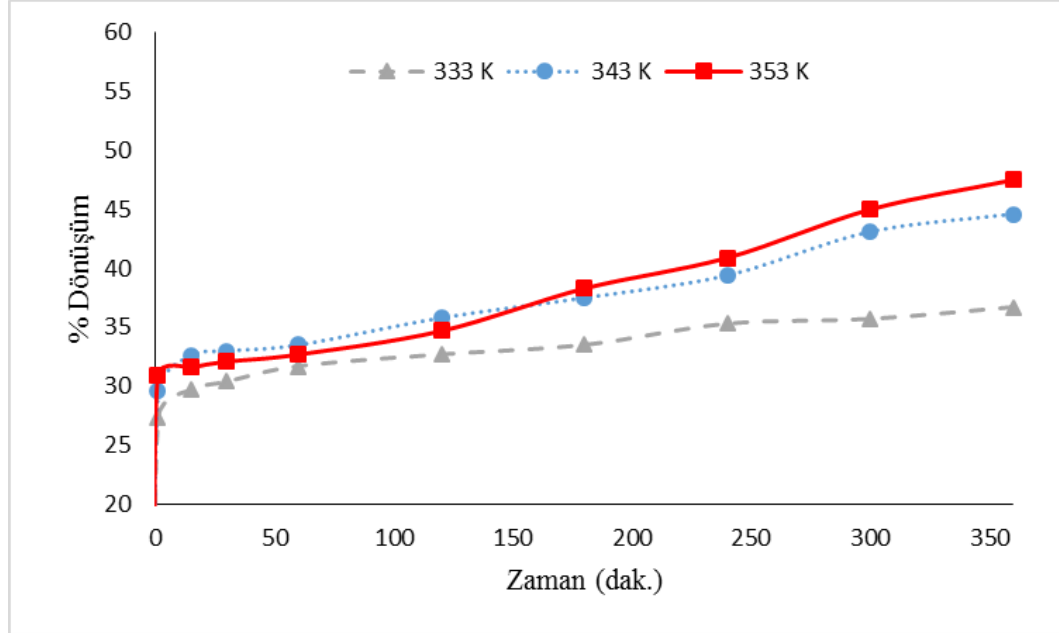
Şekil 3.42. Kompleks 2 için benzil alkol oksidasyonuna farklı polaritedeki çözücülerin etkisi
[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, *t*-BuOOH: 0,0146 mol, subst./kat.:266]

Kompleks 2 ile yapılan benzil alkol oksidasyonunda farklı çözücüler içerisinde gerçekleştirilen denemelerde maksimum TON ve TOF değerleri aseton çözücüsünde elde edilmiştir (TON: 154, TOF: 26 sa.⁻¹). Reaksiyon hızının aprotik polar çözücülerde yüksek olduğu halde maksimum hızın aseton içerisinde olması nedeniyle reaksiyon hızının polariteye doğrudan bağlı olmadığı belirlenmiştir (Çizelge 3.24).

Çizelge 3.24. Kompleks 2 için benzil alkol oksidasyonuna farklı çözücülerin etkisine ait veriler

Çözücü	Dielektrik sabiti (ε)	Subst./Kat.	Zaman (dak.)	% Toplam Dönüşüm	TON	TOF (saat ⁻¹)
aseton	20,7	266	360	57,7	154	26
asetonitril	37,5	266	360	44,6	119	20
diklorometan	8,93	266	360	23	61	10
tetrahidrofur	7,58	266	360	6,1	16	3

Sıcaklık Etkisi: Benzil alkol oksidasyonuna ait sıcaklığın etkisini araştırmak için üç farklı sıcaklıkta, 333 K, 343 K, 353 K, çalışılmış ve elde edilen veriler Şekil 3.43’de verilmiştir.



Şekil 3.43. Kompleks 2 için benzil alkol oksidasyonuna farklı sıcaklıkların etkisi

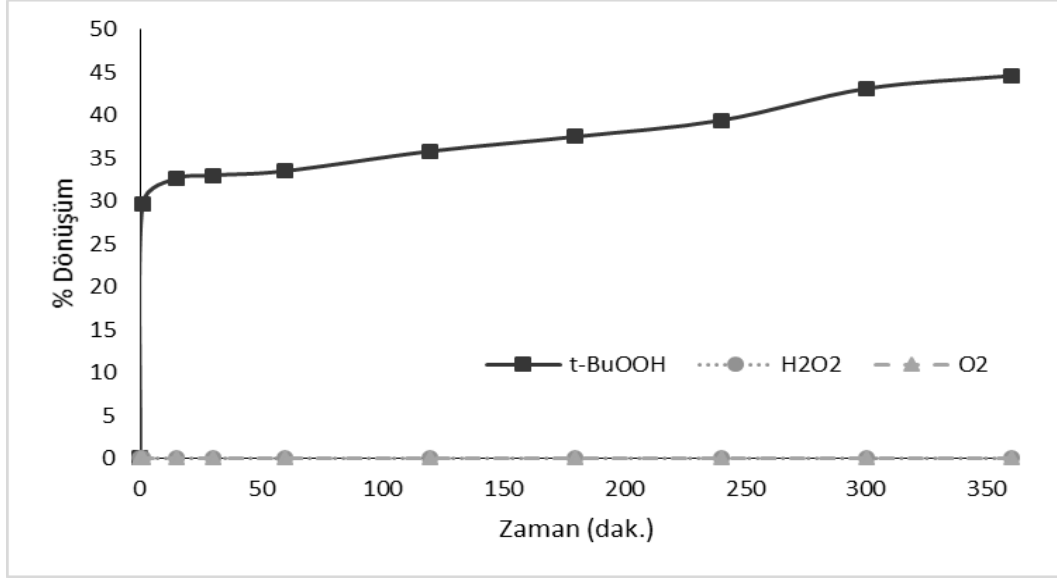
[Reaksiyon koşulları: çözücü: asetonitril, *t*-BuOOH: 0,0146 mol, subst./kat.=266]

Çizelge 3.25’de görüldüğü üzere beklenildiği gibi sıcaklık artışına bağlı moleküllerin kinetik enerjisi artmasıyla reaksiyon hızı da artmıştır. Maksimum TON (126) ve TOF (21 sa.^{-1}) değerleri 353 K sıcaklığında tespit edilmiştir (Çizelge 3.25).

Çizelge 3.25. Kompleks 2 için benzil alkol oksidasyonuna farklı sıcaklıkların etkisine ait veriler

Çözücü	Subst./Kat.	Sıcaklık (K)	Zaman (dak.)	% Toplam Dönüşüm	TON	TOF (saat^{-1})
asetonitril	266	333	360	36,7	98	16
asetonitril	266	343	360	44,6	119	20
asetonitril	266	353	360	47,5	126	21

Oksidant Etkisi: Benzil alkol oksidasyonunda farklı oksidantların etkisini araştırmak için üç farklı oksijen kaynağı, H_2O_2 , *t*-BuOOH ve O_2 , kullanılmıştır ve zamana bağlı toplam dönüşüm oranları Şekil 3.44’de verilmiştir.



Şekil 3.44. Kompleks 2 için benzil alkol oksidasyonuna farklı oksidantların etkisi

[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, çözücü: asetonitril, oksidant: 0,0146 mol, subst./kat.=266]

Çizelge 3.26’da görüldüğü üzere *t*-BuOOH oksidantı ile yapılan denemede %44,6 dönüşüm gözleendiği halde H₂O₂ ve O₂ oksidantlarının varlığında reaksiyon gözlenmemiştir. H₂O₂ varlığında dönüşüm gözlenmemesinin sebebi, katalizörün katalaz aktivitesi göstererek hidrojen peroksiti H₂O ve O₂’ye parçalanması olarak düşünülmektedir (26). Moleküler oksijenin ise 343 K ve 100 psi O₂ basıncında bu katalizöre uygun oksidant olmadığı tespit edilmiştir.

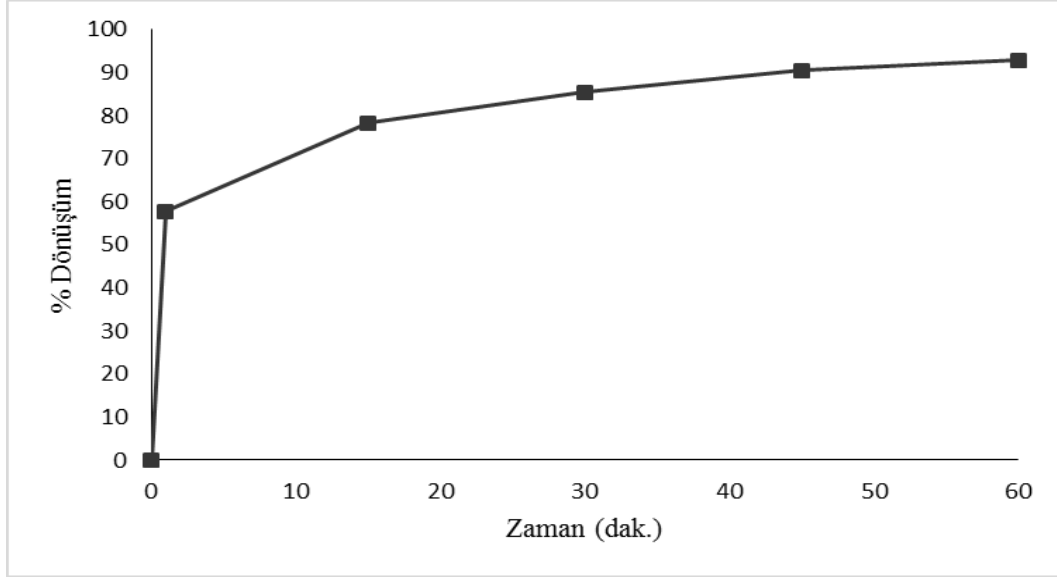
Çizelge 3.26. Kompleks 2 için benzil alkol oksidasyonuna farklı oksidantların etkisine ait veriler

Oksidant	Subst./Kat.	Sıcaklık (K)	Zaman (dak.)	% Toplam Dönüşüm	TON	TOF (saat ⁻¹)
<i>t</i> -BuOOH	266	343	360	44,6	119	20
H ₂ O ₂	266	343	360	0	0	0
O ₂	266	343	360	0	0	0

3.3.3. Kompleks 2 ile yapılan çeşitli alkenlerin oksidasyonu

Kompleks 2 katalizörünün çeşitli alkenler üzerine etkinliğini incelemek için siklohekzen, stiren ve etilbenzen seçilmiştir. Deneylerde çözücü olarak asetonitril ve DMF, oksijen kaynağı olarak *t*-BuOOH ve 343 K sıcaklıkta çalışılmıştır.

Sikloheksen oksidasyonu: Oksidasyonu ürünleri olarak sikloheksen oksit, 1,2-sikloheksandiol, 2-sikloheksen-1-on ve 2-sikloheksen-1-ol tespit edilmiştir (Şekil 3.32).



Şekil 3.45. Kompleks 2 için sikloheksen oksidasyonunu

[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, *t*-BuOOH: 0,0146 mol, subst./kat.: 266]

Kompleks 2 ile yapılan sikloheksen oksidasyonunda deney sonuçları zamana bağlı ürün dağılımı Çizelge 3.27 ve toplam dönüşüm oranları Şekil 3.45'de verilmiştir. Oksidasyon ürünlerinin dağılımına bakıldığında ise katalizörün %71,5 seçicilikte 2-sikloheksen-1-on ürününe karşı olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3.27).

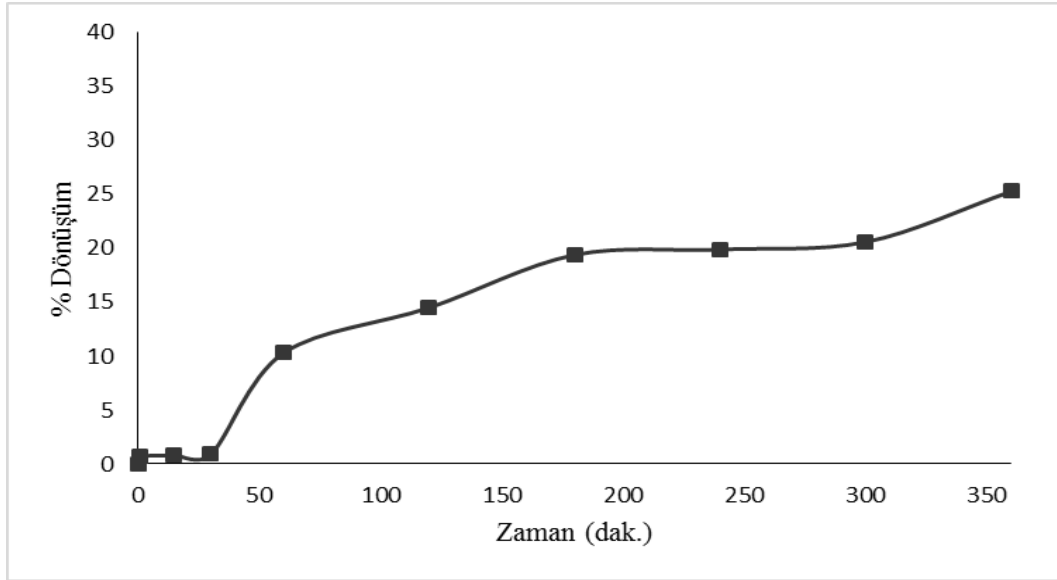
Çizelge 3.27. Kompleks 2 için sikloheksen oksidasyonuna ait veriler

Reaksiyon Zamani (dak.)	% Toplam Dönüşüm	% Ürün Dağılımı	TON	TOF (saat ⁻¹)
0	0	—	—	—
1	57,8	1,3 Sikloheksen oksit 41,3 2-sikloheksen-1-on 5,2 2-sikloheksen-1-ol 10,0 1,2-sikloheksandiol	154	9240
15	78,4	3,0 Sikloheksen oksit 59,8 2-sikloheksen-1-on 4,4 2-sikloheksen-1-ol 11,2 1,2-sikloheksandiol	209	836

Çizelge 3.27. (Devam) Kompleks 2 için siklohekzen oksidasyonuna ait veriler

Reaksiyon Zamanı (dak.)	% Toplam Dönüşüm	% Ürün Dağılımı	TON	TOF (saat ⁻¹)
30	85,4	3,5 Siklohekzen oksit 67,0 2-siklohekzen-1-on 3,3 2-siklohekzen-1-ol 11,6 1,2-siklohekzandiol	227	454
45	90,5	3,8 Siklohekzen oksit 72,1 2-siklohekzen-1-on 2,8 2-siklohekzen-1-ol 11,8 1,2-siklohekzandiol	241	321
60	92,9	3,9 Siklohekzen oksit 75,1 2-siklohekzen-1-on 2,2 2-siklohekzen-1-ol 11,7 1,2-siklohekzandiol	247	247

Stiren oksidasyonu: Stirenin katalitik oksidasyonu sonucu stiren oksit, benzaldehit, asetofenon ve 2-feniletanol oluşumu tespit edilmiştir (Şekil 3.34).



Şekil 3.46. Kompleks 2 için stiren oksidasyonunu

[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, *t*-BuOOH: 0, 0146 mol, subst./kat.: 266]

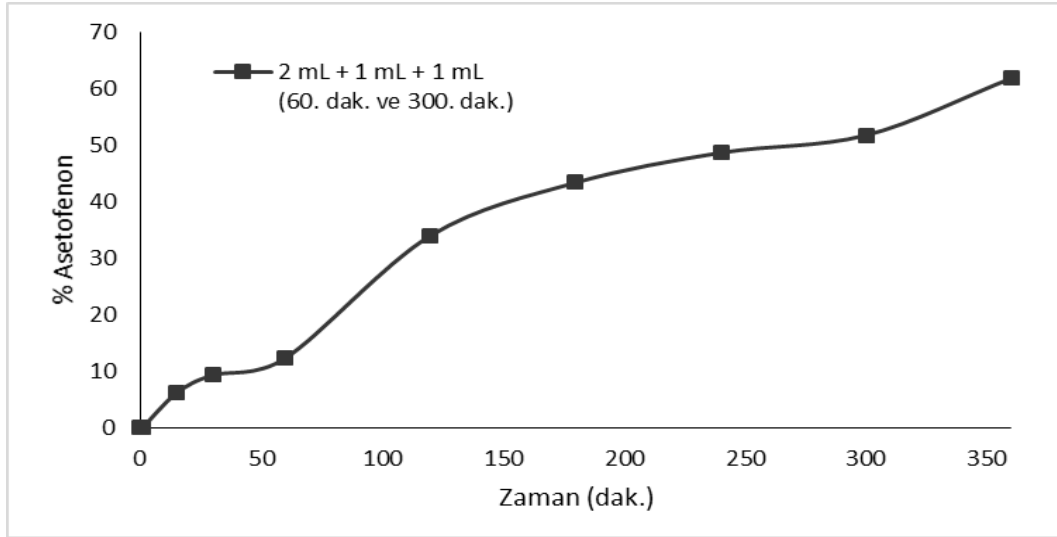
Diğer oksidasyon çalışmalarından farklı olarak kompleks 2 ile yapılan stiren oksidasyonunda çözücü olarak DMF kullanılmıştır. Stirenin asetonitril çözücüsünde içerisinde polimerleşmesi nedeniyle oksidasyon çalışmasında içerisinde

polimerleşmeden kalabilen DMF çözücüsü seçilmiştir. Katalizörün stiren oksidasyonu üzerine seçiciliği ise 24. saat sonunda %82 seçicilik oranı ile asetofenon ürünü yönündedir (Çizelge 3.28).

Çizelge 3.28. Kompleks 2 için stiren oksidasyonuna ait veriler

Çözücü	Subst./Kat.	Zaman (dak.)	% Ürün Dağılımı	% Toplam Dönüşüm	TON	TOF (saat ⁻¹)
DMF	266	360	1,2 Stiren oksit	25,3	67	11
			18,4 Asetofenon			
			3,9 2-fenil etanol			
			1,8 Benzaldehit			
DMF	266	1440	1,3 Stiren oksit	29,5	78	3
			24,2 Asetofenon			
			2,7 2-fenil etanol			
			1,3 Benzaldehit			

Etilbenzen oksidasyonu: Etilbenzenin oksidasyonu sonucu asetofenon oluşumu gözlenmiştir (Şekil 3.34). Oksidantın tükendiği tespit edildiği için 60. dak. ve 300. dak.'larda *t*-BuOOH ilave edilmiştir (Şekil 3.47).



Şekil 3.47. Kompleks 2 için etilbenzen oksidasyonu

[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, çözücü: asetonitril, subst./kat.: 266]

Kompleks 2 ile yapılan etilbenzen oksidasyonunda oksijen kaynağının tükenmesi nedeniyle Şekil 3.47'de görüldüğü üzere 60. ve 300. dak.'larda oksidant ilavesi ile tepkime tekrar hızlanmıştır. 6. saatin toplam dönüşüm oranı

%60'ın üzerine çıkmıştır. Etilbenzen oksidasyonunun ürünleri içerisinde literatürde benzaldehit, benzoik asit ve asetofenon tespit edilmiştir [27]. Kompleks 2 katalizörlüğünde ise %100 seçicilikte asetofenon oluşumu gerçekleşmiştir (Çizelge 3.29).

Çizelge 3.29. Kompleks 2 için etilbenzen oksidasyonuna ait veriler

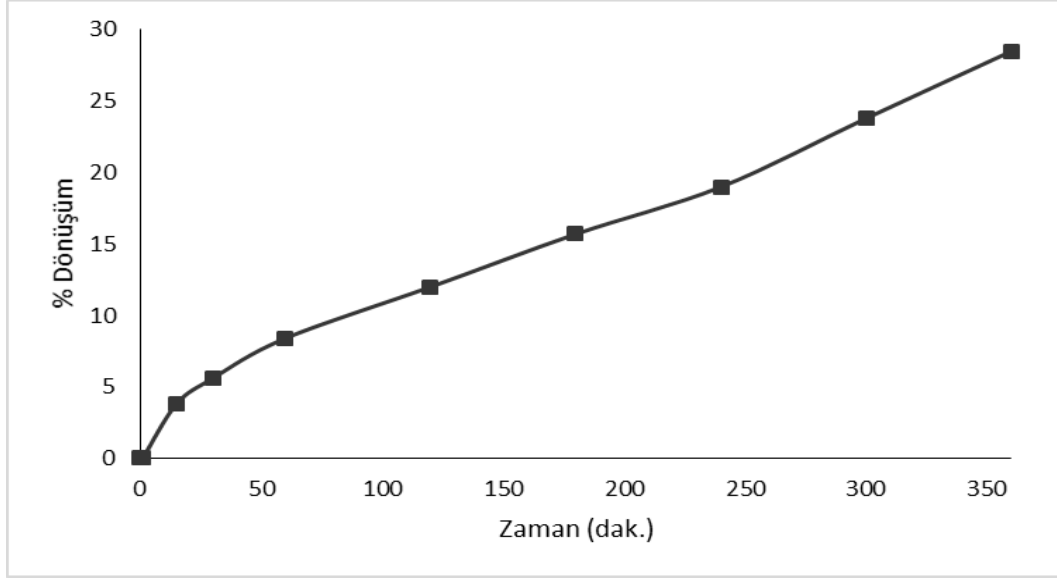
Oksidant Miktarı	Subst./Kat.	Zaman (dak.)	% Asetofenon	TON	TOF (saat ⁻¹)
2 mL + 2 mL (60. dak.) + 1 mL (300. dak.)	266	360	61,9	165	27
2 mL + 2 mL (60. dak.) + 1 mL (300. dak.)	266	1440	84,1	224	9

3.4. Kompleks 3 ile Yapılan Katalitik Çalışmalar

3.4.1. Kompleks 3 ile yapılan çeşitli alkollerin oksidasyonu

Kompleks 3 katalizörünün sinnamil alkol, sikloheksanol, 1-heptanol ve 1-oktanolün oksidasyonu üzerine katalitik aktivitesi araştırılmıştır. Bu çalışmalarda kompleks, metanol çözücüsü içerisinde çözülüp reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Oksidasyon çalışmaları oksijen kaynağı olarak *t*-BuOOH, çözücü olarak asetonitril ve tepkime sıcaklığı 343 K olarak kullanılmıştır. Reaksiyonlar sonucunda 1-heptanol ve 1-oktanol substratlarında dönüşüm gözlenmemiştir.

Sinnamil alkol oksidasyonu: Sinnamil alkolün katalitik oksidasyonu tepkimesinde sinnamaldehit, 3-fenil glisidol ve benzaldehit ürünleri tespit edilmiştir (Şekil 3.18).



Şekil 3.48. Kompleks 3 için sennamil alkol oksidasyonu

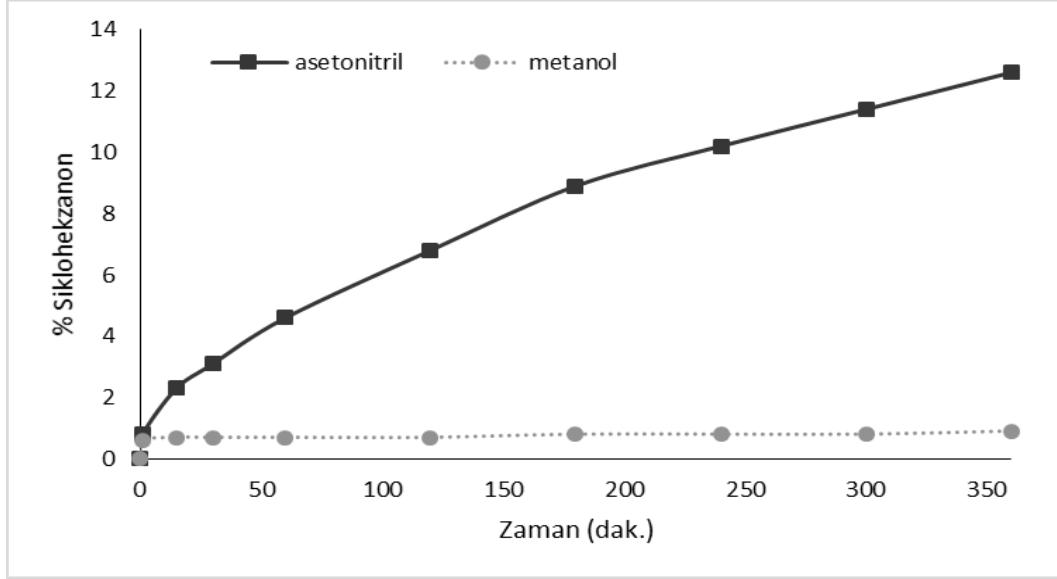
[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, *t*-BuOOH: 0, 0146 mol, subst./kat.: 266]

Kompleks 3 ile yapılan sennamil alkol oksidasyonunda toplam dönüşüm düzenli olarak artmıştır (Şekil 3.48). Çizelge 3.30’de görüldüğü üzere kompleks 3 ile yapılan sennamil alkol oksidasyonunda 6. saatte %28,5 toplam dönüşüm oranı tespit edilmiştir. 24. saatin sonunda katalizörün seçiciliğinin %70 seçicilik oranı ile sennamaldehit üzerine olduğunu tespit edilmiştir.

Çizelge 3.30. Kompleks 3 için sennamil alkol oksidasyonuna ait veriler

Subst./Kat.	Zaman (dak.)	% Ürün Dağılımı	% Toplam Dönüşüm	TON	TOF (saat ⁻¹)
266	360	23,0 Sennamaldehit	28,5	76	13
		2,4 Benzaldehit			
		3,1 3-fenil glisidol			
266	1440	41,6 Sennamaldehit	59,4	158	7
		7,0 Benzaldehit			
		10,8 3-fenil glisidol			

Sikloheksanol oksidasyonu: Sikloheksanolün katalitik oksidasyonu sonucu sikloheksanon oluşumu gözlenmiştir (Şekil 3.20). Katalitik denemeler iki farklı çözücü, metanol ve asetonitril, içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.49).



Şekil 3.49. Kompleks 3 için siklohekzanol oksidasyonuna farklı çözücülerin etkisi
[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, *t*-BuOOH: 0, 0146 mol, subst./kat.:266]

Kompleks 3 ile yapılan siklohekzanol oksidasyonunda çözücü polaritesinin reaksiyon hızına etkisi incelenmiştir. Polar aprotik çözücü olan asetonitril içerisinde reaksiyonun daha hızlı gerçekleştiği tespit edilmiştir (Çizelge 3.31). Protik çözücü olan metanolün substratlar ile hidrojen bağı yaparak reaktiviteyi azalttığı düşünülmektedir.

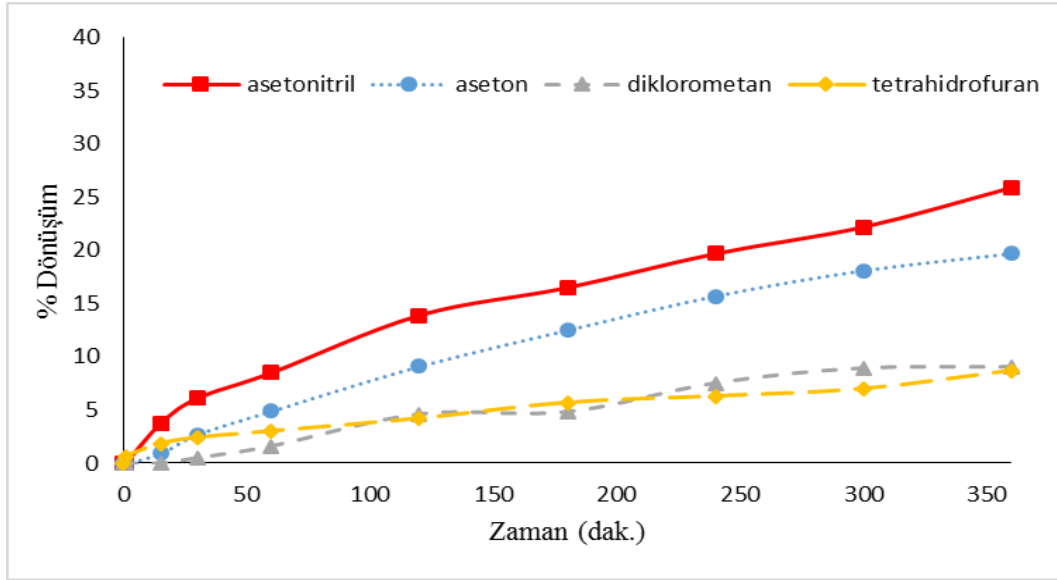
Çizelge 3.31. Kompleks 3 için siklohekzanol oksidasyonuna farklı çözücülerin etkisine ait veriler

Çözücü	Subst./ Kat.	Zaman (dak.)	% Toplam Dönüşüm	TON	TOF (saat ⁻¹)
asetonitril	266	360	12,6	34	6
asetonitril	266	1440	23,4	62	3
metanol	266	360	0,9	2	0
metanol	266	1440	2,4	6	0

3.4.2. Kompleks 3 ile yapılan benzil alkol oksidasyonu

Benzil alkolün Kompleks 3 ile yapılan katalitik oksidasyonunda benzaldehit ve benzoik asit oluşumu gözlenmiştir (Şekil 3.26). Optimum koşulları belirlemek için farklı çözücü, sıcaklık ve oksidantlar ile denemeler yapılmıştır.

Cözücü Etkisi: Benzil alkolün oksidasyonu üzerindeki çözücü etkisini incelemek için dört farklı çözücüde, aseton, asetonitril, diklorometan ve tetrahidrofuran, çalışılmış ve diğer parametreler sabit tutularak farklı çözücülerde katalitik tepkimenin zamana bağlı toplam dönüşüm oranları Şekil 3.50’de verilmiştir.



Şekil 3.50. Kompleks 3 için benzil alkol oksidasyonuna çözücü etkisi

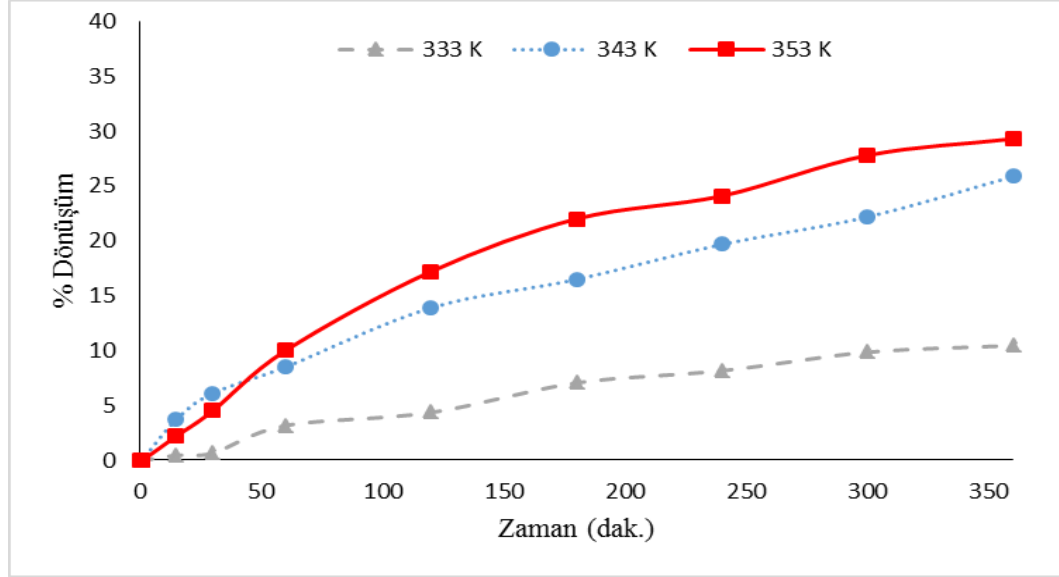
[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, *t*-BuOOH: 0, 0146 mol, subst./kat.:266]

Çizelge 3.32’de görüldüğü üzere çözücü polaritesinin artışına bağlı olarak reaksiyon hızı artmıştır. Polar aprotik çözücü olan asetonitril içerisinde maksimum TON ve TOF değerleri tespit edilmiştir (TON: 69; TOF: 12 sa.⁻¹). Polar çözücünün katalitik döngü sırasında oluşan ara ürünlerin kararlılığını artırması nedeniyle reaksiyon hızında artış olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 3.32. Kompleks 3 için benzil alkol oksidasyonunda çözücü etkisine ait veriler

Çözücü	Dielektrik sabiti (ε)	Subst./Kat.	Zaman (dak.)	% Toplam Dönüşüm	TON	TOF (saat ⁻¹)
asetonitril	37,5	266	360	25,9	69	12
aseton	20,7	266	360	19,7	52	9
diklorometan	8,93	266	360	9	24	4
tetrahidrofuran	7,58	266	360	8,7	23	4

Sıcaklık Etkisi: Benzil alkol oksidasyonuna ait sıcaklığın etkisini araştırmak için üç farklı sıcaklıkta, 333 K, 343 K, 353 K, çalışılmıştır (Şekil 3.51).



Şekil 3.51. Kompleks 3 için benzil alkol oksidasyonuna farklı sıcaklıkların etkisi

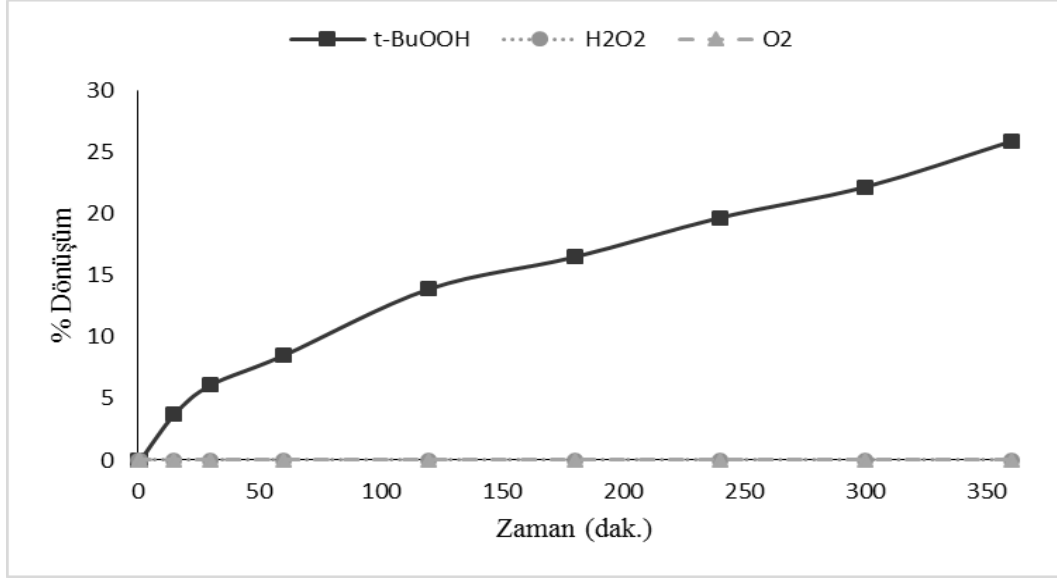
[Reaksiyon koşulları: çözücü: asetonitril, *t*-BuOOH: 0, 0146 mol, subst./kat.=266]

Çizelge 3.33’de görüldüğü üzere sıcaklık artışına bağlı olarak moleküllerin kinetik enerjisinin artmasıyla reaksiyon hızında artış gözlenmiştir. Maksimum TON (78) ve TOF (13 sa.^{-1}) değerleri 353 K’de tespit edilmiştir.

Çizelge 3.33. Kompleks 3 için benzil alkol oksidasyonuna farklı sıcaklıkların etkisine ait veriler

Çözücü	Subst./Kat.	Sıcaklık (K)	Zaman (dak.)	% Toplam Dönüşüm	TON	TOF (saat^{-1})
asetonitril	266	333	360	10,5	28	5
asetonitril	266	343	360	25,9	69	12
asetonitril	266	353	360	29,3	78	13

Oksidant Etkisi: Benzil alkol oksidasyonunda farklı oksidantların etkisini araştırmak için üç farklı oksijen kaynağı, H_2O_2 , *t*-BuOOH ve O_2 , kullanılmıştır (Şekil 3.52).



Şekil 3.52. Kompleks 3 için benzil alkol oksidasyonuna farklı oksidantların etkisi

[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, çözücü: asetonitril, oksidant: 0,0146 mol, subst./kat.=266]

Kompleks 3 ile yapılan oksidant denemelerinde sadece *t*-BuOOH varlığında dönüşüm gözlenmiştir (TON: 69; TOF: 11). H₂O₂ varlığında dönüşüm gözlenmemesinin sebebi, katalizörün katalaz aktivitesi göstererek hidrojen peroksiti H₂O ve O₂'ye parçalanması olarak düşünülmektedir (26). Moleküler oksijenin ise 343 K ve 100 psi O₂ basıncında bu katalizöre uygun oksidant olmadığı tespit edilmiştir (Çizelge 3.24).

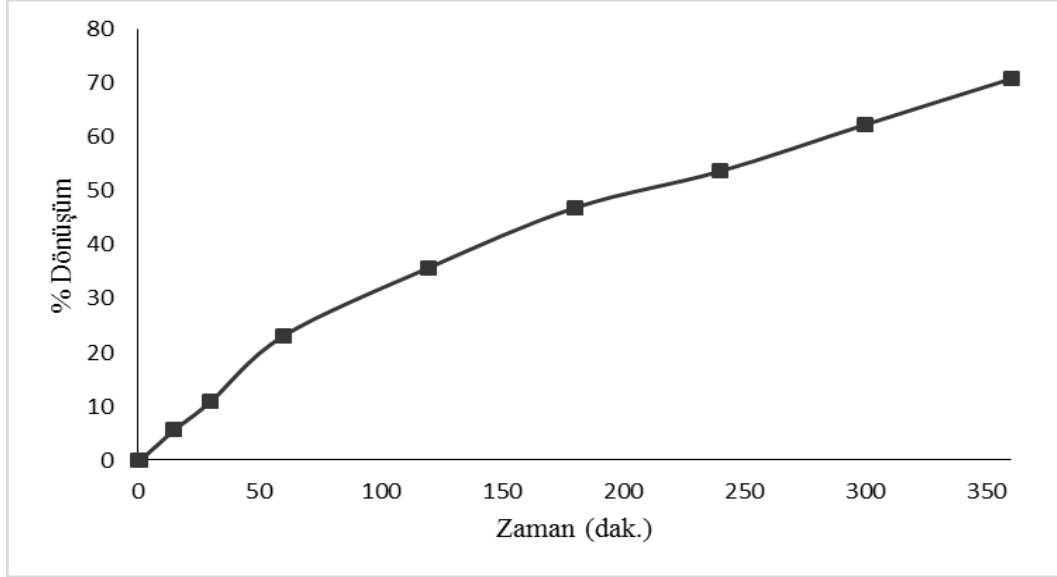
Çizelge 3.34. Kompleks 3 için benzil alkol oksidasyonuna farklı oksidantların etkisine ait veriler

Oksidant	Subst./Kat.	Sıcaklık (K)	Zaman (dak.)	% Toplam Dönüşüm	TON	TOF (saat ⁻¹)
<i>t</i> -BuOOH	266	343	360	25,9	69	11
H ₂ O ₂	266	343	360	0	0	0
O ₂	266	343	360	0	0	0

3.4.3. Kompleks 3 ile çeşitli alkenlerin oksidasyonu

Kompleks 3 katalizörünün alkenler üzerine etkinliğini incelemek için siklohekzen, stiren ve etilbenzen seçilmiştir. Deneylerde çözücü olarak asetonitril ve DMF, oksijen kaynağı olarak *t*-BuOOH ve 343 K sıcaklıkta çalışılmıştır.

Sikloheksen oksidasyonu: Katalitik oksidasyon sonucu olarak sikloheksen oksit, 1,2-sikloheksandiol, 2-sikloheksen-1-on ve 2-sikloheksen-1-ol tespit edilmiştir (Şekil 3.32).



Şekil 3.53. Kompleks 3 için sikloheksen oksidasyonu

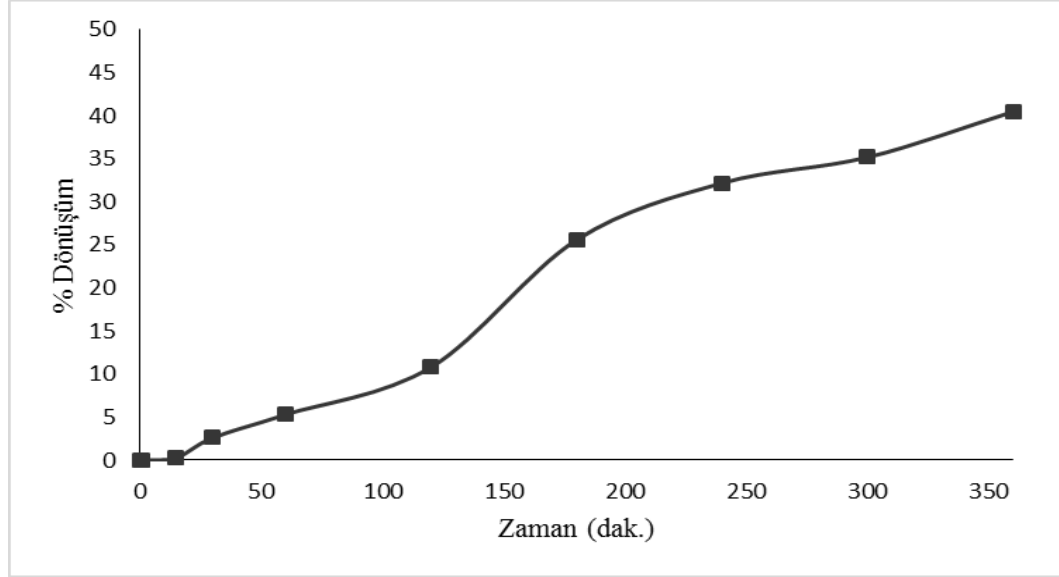
[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, *t*-BuOOH: 0,0146 mol, subst./kat.: 266]

Kompleks 3 ile yapılan sikloheksen oksidasyonunda zamana bağlı toplam dönüşüm oranları Şekil 3.53’de görülmektedir. Çizelge 3.35’de görüldüğü üzere kompleks 3 ile yapılan sikloheksen oksidasyonunda 24. saatin sonunda %97,7 dönüşüm gözlenmiştir (TON: 260, TOF: 11 sa.⁻¹). Reaksiyon sonucunda elde edilen ürünlerin dağılımına bakıldığında ise %59,6 seçicilik oranı ile katalizörün 2-sikloheksen-1-on ürününe karşı seçici olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 3.35. Kompleks 3 için sikloheksen oksidasyonuna ait veriler

Reaksiyon Zamanı (dak.)	% Toplam Dönüşüm	% Ürün dağılımı	TON	TOF (saat ⁻¹)
360	70,9	2,4 Sikloheksen oksit 32,7 1,2-sikloheksandiol 30,4 2-sikloheksen-1-on 5,4 2-sikloheksen-1-ol	189	32
1440	97,7	3,2 Sikloheksen oksit 31,4 1,2-sikloheksandiol 58,2 2-sikloheksen-1-on 4,9 2-sikloheksen-1-ol	260	11

Stiren oksidasyonu: Stirenin katalitik oksidasyonu sonucu stiren oksit, benzaldehit, asetofenon ve 2-feniletanol oluşumu tespit edilmiştir (Şekil 3.34).



Şekil 3.54. Kompleks 3 için stiren oksidasyonu

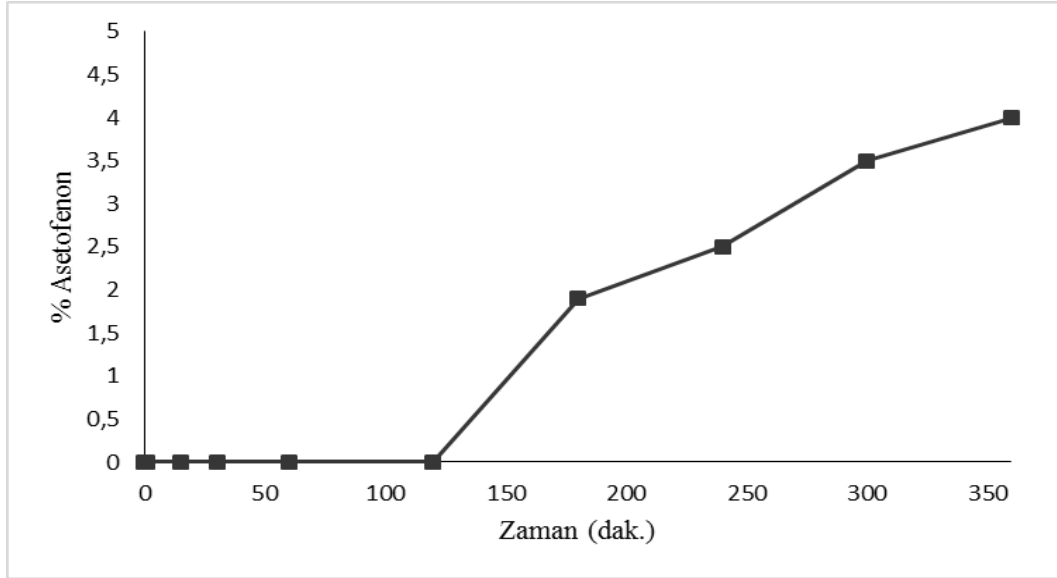
[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, *t*-BuOOH: 0,0146 mol, subst./kat.: 266]

Kompleks 3 ile yapılan stiren oksidasyonu, stirenin polimerleşmesini engellemek için DMF içerisinde gerçekleştirilmiş ve zaman bağlı toplam dönüşüm oranları Şekil 3.54’de görülmektedir. Çizelge 3.36’da görüldüğü üzere katalizörün stiren oksidasyonu üzerine seçiciliği ise 24. saatin sonunda %85 seçicilik oranı ile asetofenon ürünü yönündedir.

Çizelge 3.36. Kompleks 3 için stiren oksidasyonuna ait veriler

Çözücü	Subst./Kat.	Zaman (dak.)	% Ürün Dağılımı	% Toplam Dönüşüm	TON	TOF (saat-1)
DMF	266	360	0,6 Stiren oksit 29,9 Asetofenon 7,4 2-fenil etanol 2,6 Benzaldehit	40,5	108	18
DMF	266	1440	0,8 Stiren oksit 44,4 Asetofenon 4,3 2-fenil etanol 2,7 Benzaldehit	52,2	139	6

Etilbenzen oksidasyonu: Etilbenzenin oksidasyonu sonucu asetofenon oluşumu gözlenmiştir (Şekil 3.36).



Şekil 3.55. Kompleks 3 için etilbenzen oksidasyonunun dönüşümü

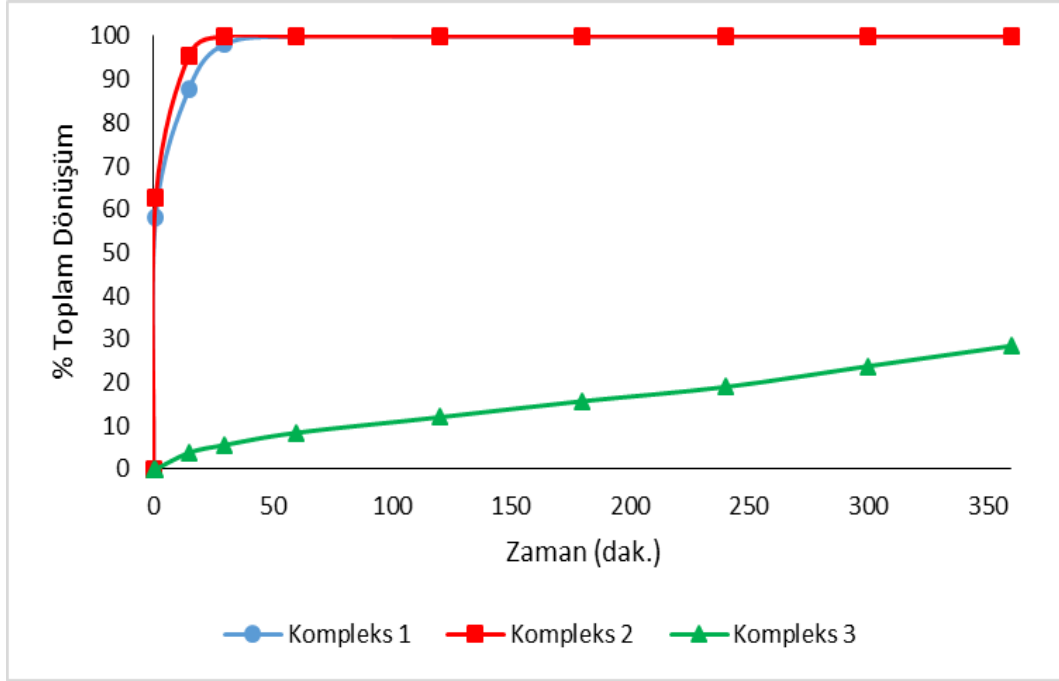
[Reaksiyon koşulları: T: 343 K, çözücü: asetonitril, subst./kat.: 266]

Kompleks 3 ile yapılan etilbenzen oksidasyonunda tek ürün olarak %100 seçicilikte asetofenon oluşumu gözlenmiştir (Şekil 3.55). Etilbenzen oksidasyonuna katalizörün etkinliği düşük kalmıştır (TON: 39, TOF: 2 sa.⁻¹) (Çizelge 3.37).

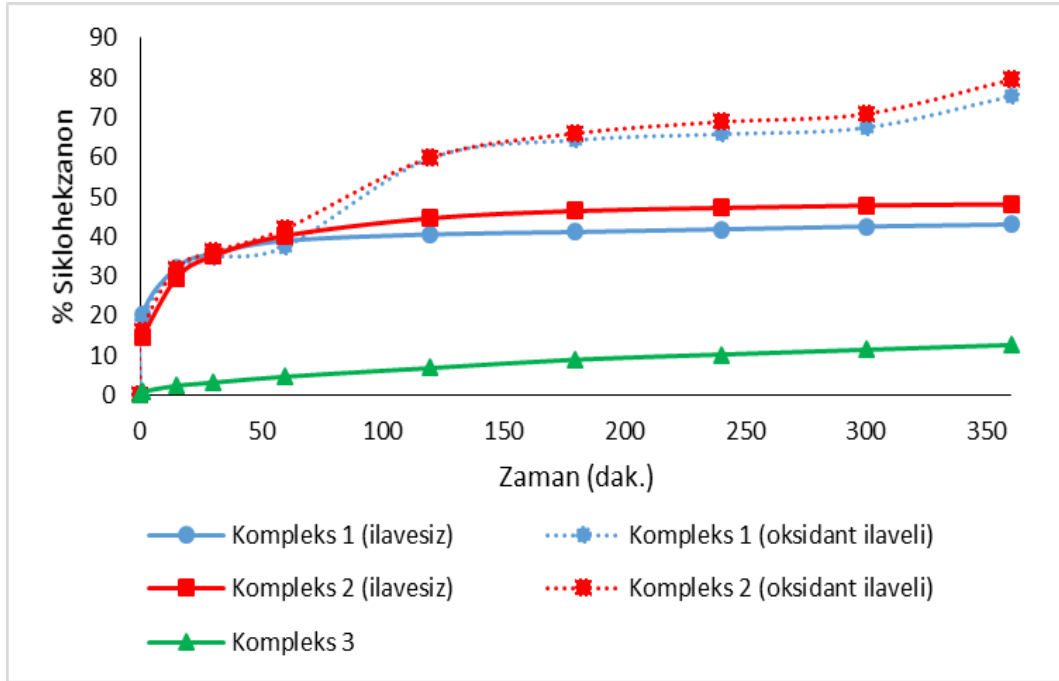
Çizelge 3.37. Kompleks 3 için etilbenzen oksidasyonuna ait veriler

Çözücü	Subst./Kat.	Zaman (dak.)	% Asetofenon	TON	TOF (saat ⁻¹)
asetonitril	266	360	4	11	2
asetonitril	266	1440	14,7	39	2

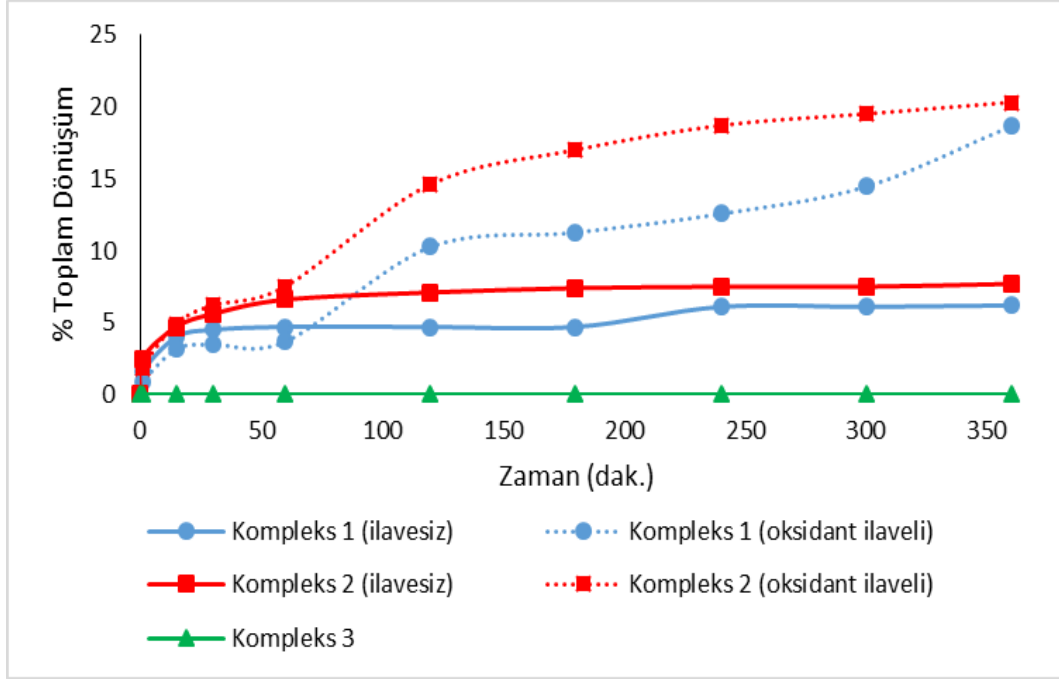
Sentezlenen üç kompleksin farklı substratlar üzerindeki katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması Şekil 3.56 – 3.63 ve Çizelge 3.38’de verilmiştir.



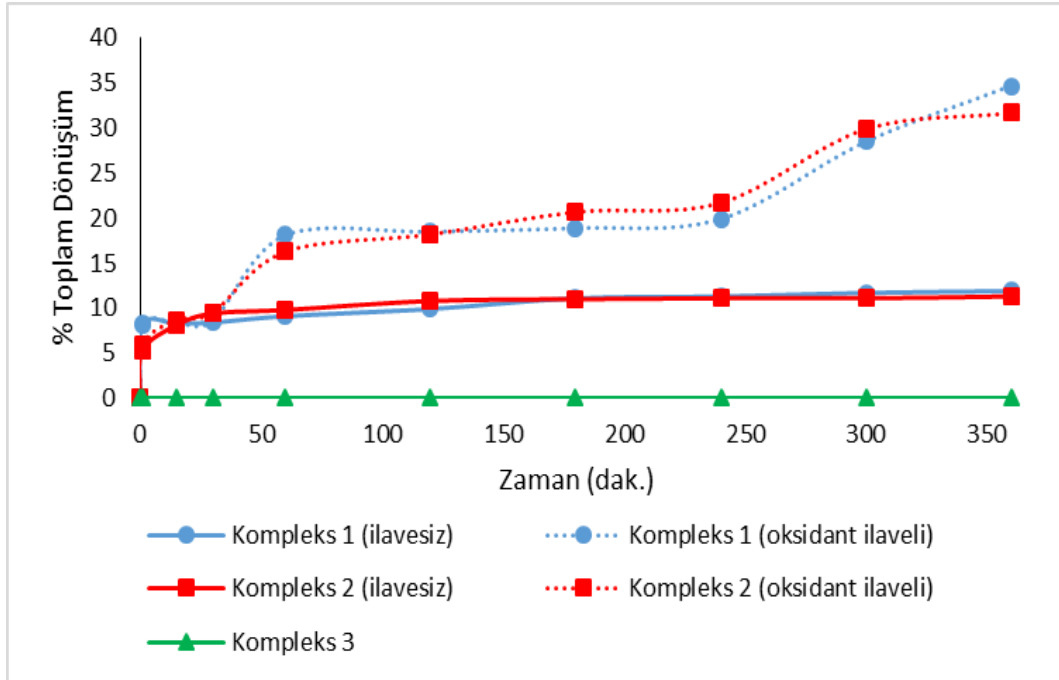
Şekil 3.56. Sınnamil alkol oksidasyonuna farklı komplekslerin etkisi



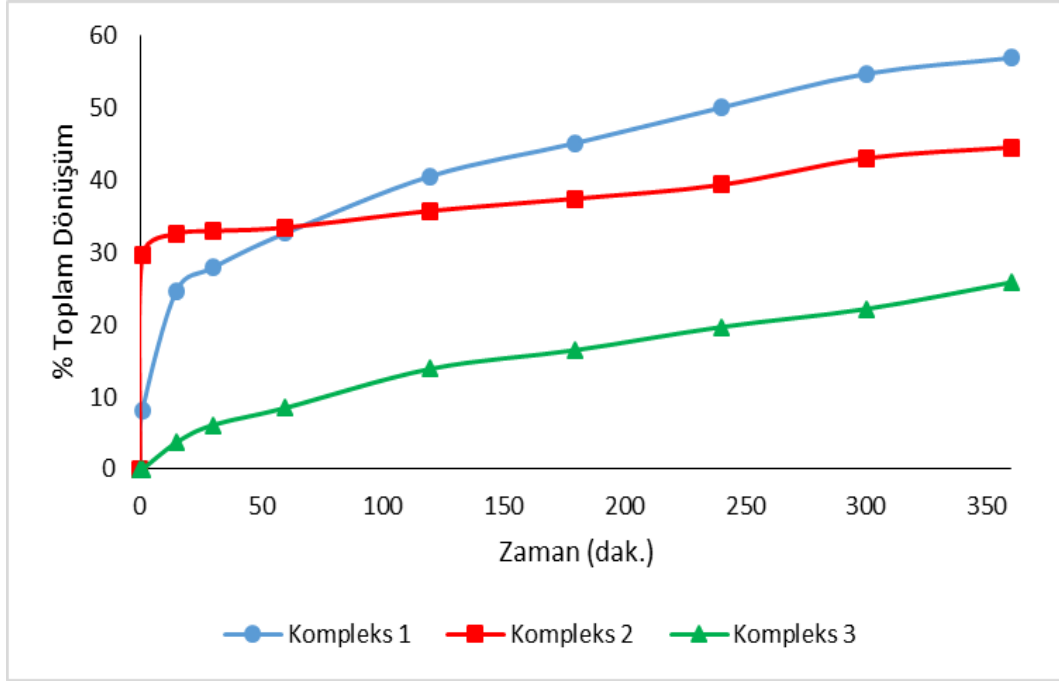
Şekil 3.57. Sikloheksanol oksidasyonuna farklı komplekslerin etkisi



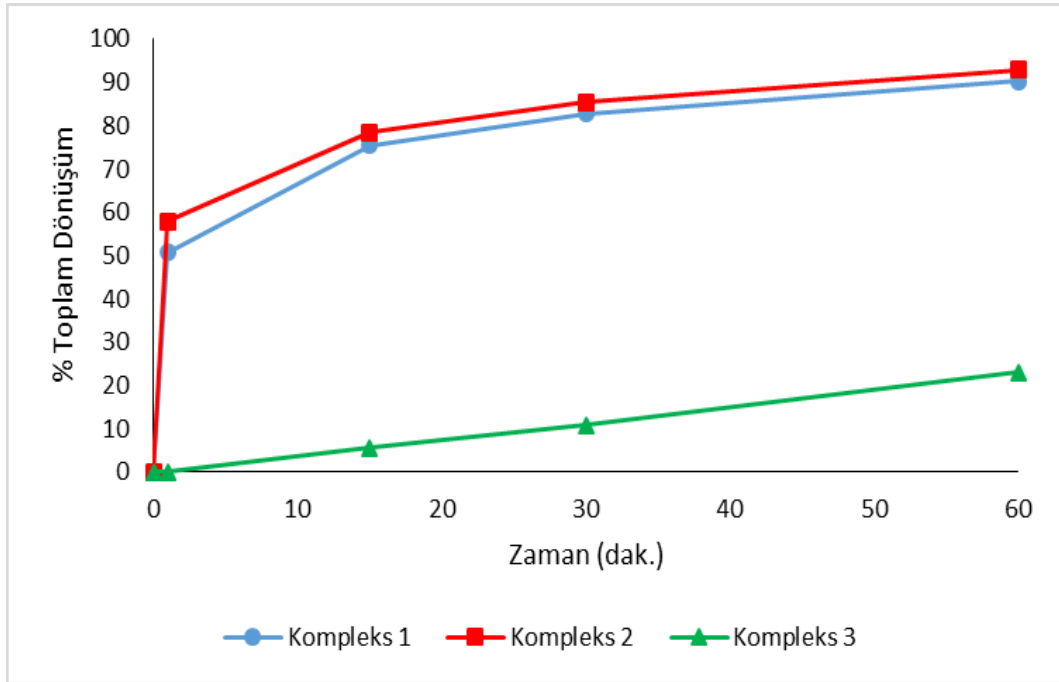
Şekil 3.58. 1-heptanol oksidasyonuna farklı komplekslerin etkisi



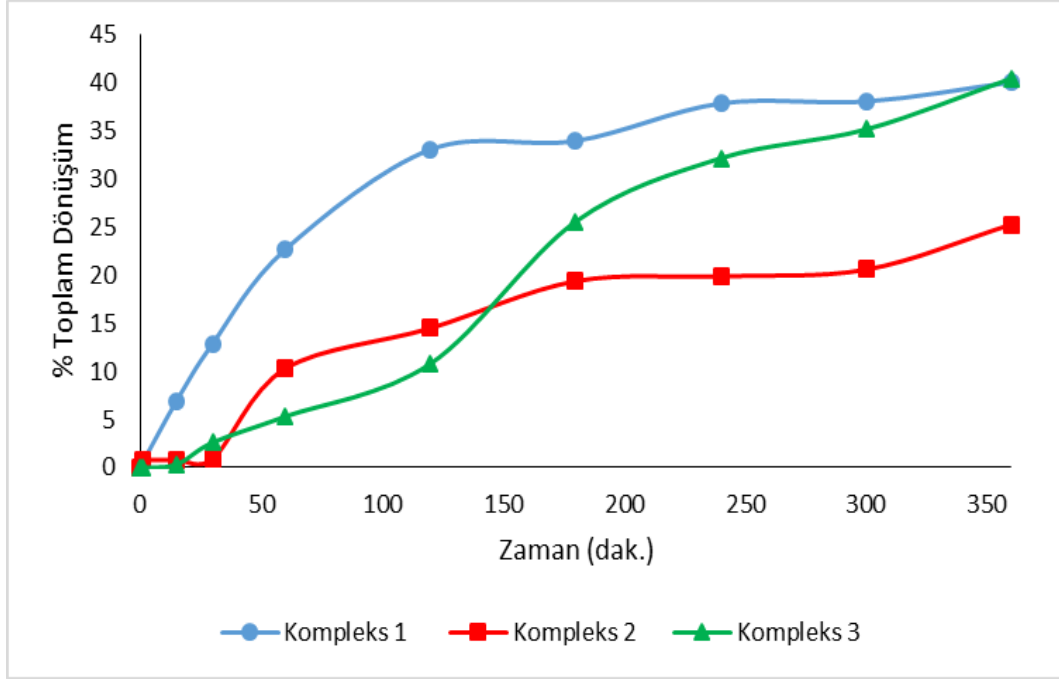
Şekil 3.59. 1-oktanol oksidasyonuna farklı komplekslerin etkisi



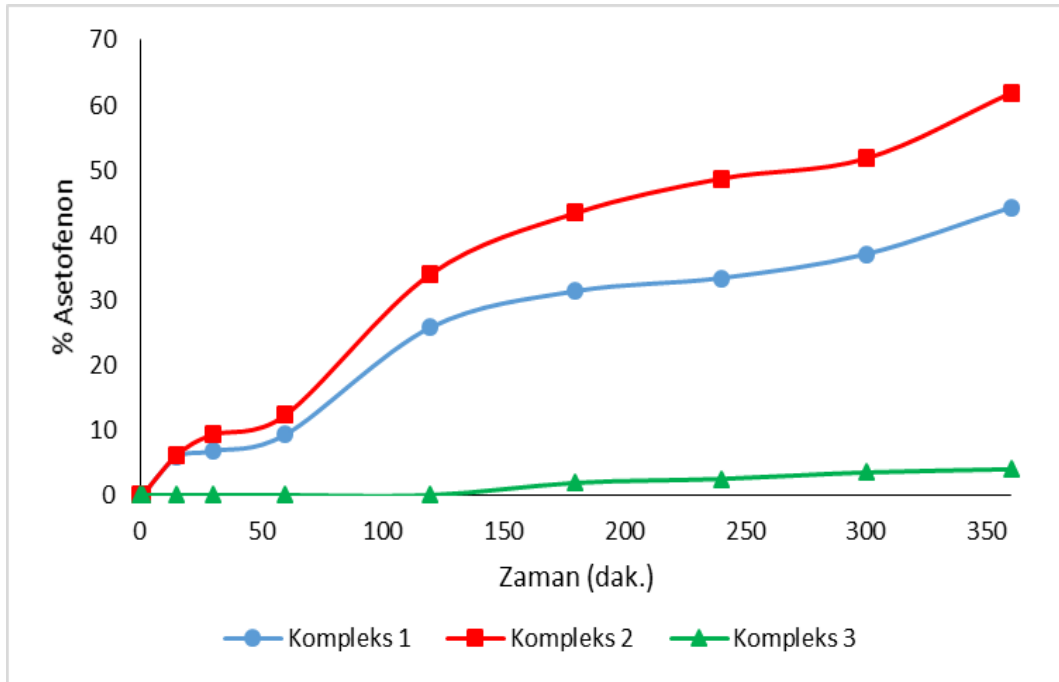
Şekil 3.60. Benzil alkol oksidasyonuna farklı komplekslerin etkisi



Şekil 3.61. Siklohekzen oksidasyonuna farklı komplekslerin etkisi



Şekil 3.62. Stiren oksidasyonuna farklı komplekslerin etkisi



Şekil 3.63. Etilbenzen oksidasyonuna farklı komplekslerin etkisi

Çizelge 3.38. Sentezlenen katalizörlerin etkinliklerinin karşılaştırılması

Substrat	Katalizör	Subst./ Kat.	Sıcaklık (K)	Zaman (dak.)	% Dönüşüm	TON	TOF (saat ⁻¹)
<i>Benzil alkol</i>	Kompleks 1	266	353	360	67,7	181	30
	Kompleks 2	266	353	360	47,5	126	21
	Kompleks 3	266	353	360	29,3	78	13
<i>Sinnamil alkol</i>	Kompleks 1	266	343	1	58,3	155	9308
	Kompleks 2	266	343	1	62,8	167	10020
	Kompleks 3	266	343	360	28,5	76	13
<i>Siklohekzanol</i>	Kompleks 1	266	343	360	43	114	19
	Kompleks 2	266	343	360	48,1	128	21
	Kompleks 3	266	343	360	12,6	34	6
<i>1-heptanol</i>	Kompleks 1	266	343	360	6,2	17	3
	Kompleks 2	266	343	360	7,7	20	3
	Kompleks 3	266	343	360	0	0	0
<i>1-oktanol</i>	Kompleks 1	266	343	360	34,7	92	15
	Kompleks 2	266	343	360	31,7	84	14
	Kompleks 3	266	343	360	0	0	0
<i>Siklohekzen</i>	Kompleks 1	266	343	1	50,7	135	8103
	Kompleks 2	266	343	1	57,8	154	9240
	Kompleks 3	266	343	360	70,9	189	32
<i>Stiren</i>	Kompleks 1	266	343	360	40,1	107	18
	Kompleks 2	266	343	360	25,3	67	11
	Kompleks 3	266	343	360	40,5	108	18
<i>Etilbenzen</i>	Kompleks 1	266	343	360	44,3	118	20
	Kompleks 2	266	343	360	61,9	165	27
	Kompleks 3	266	343	360	4	11	2

4. SONUÇ

Bu çalışmada, yeni katalizör geliştirmek amaçlı literatürde yer almayan Mn(II) metali monomerik, dimerik ve polimerik yapıları üç farklı koordinasyon bileşiği $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{OH})$ (**1**), $[\text{Mn}_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(2,2'\text{-bipy})_4]\cdot 2(\text{ClO}_4)$ (**2**) ve $[\text{Mn}(\mu\text{-C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(4,4'\text{-bipy})]_n$ (**3**) sentezlenerek yapıları tam olarak karakterize edilmiştir. Aynı metal merkeze sahip ve benzer kimyasal çevreye sahip, O ve N donörlü ligandlarla koordine olmuş kompleks bileşikler alkoller ve alkenler üzerine aktiviteleri incelenerek aynı zamanda; monomer, dimer ve polimerik yapıların aktiviteye etkisinin nasıl olduğu araştırılmıştır.

Oksidasyon çalışmalarında kompleks **1** için alkoller içerisinde en etkin olanı sinamil alkol olarak bulunmuştur (TOF: 9308 sa.⁻¹). Alken oksidasyonunda kullanılan substratlar arasında siklohekzen oksidasyonunun reaksiyon hızı maksimumdur (TOF: 8103 sa.⁻¹). Kompleks **1** katalizörü ile benzil alkolün ayrıntılı çalışmasında en iyi çözücünün asetonitril, en iyi oksidantın *t*-BuOOH, en iyi sıcaklığın ise 353 K olduğu bulunmuştur.

Kompleks **2** için yapılan denemelerde alkoller içerisinde maksimum hızın sinamil alkol substratında olduğu belirlenmiştir (TOF: 10020 sa.⁻¹). Alkenler içerisinde ise siklohekzen oksidasyonunda en iyi dönüşüm sağlanmıştır (TOF: 9240 sa.⁻¹) Kompleks **2** katalizörü ile benzil alkolün farklı parametrelerde yapılan çalışmasında en iyi çözücünün aseton, en iyi oksidantın *t*-BuOOH, en iyi sıcaklığın ise 353 K olduğu tespit edilmiştir.

Kompleks **3** katalizörü ile yapılan denemelerde diğer iki katalizöre kıyasla daha az etkinlik göstermiştir. Polimerik yapıda bulunan kompleks **3**'ün oksidasyon çalışmaları için uygun olmadığı belirlenmiştir. Bu katalizör ile benzil alkol oksidasyonunda optimum reaksiyon koşulları ise asetonitril çözücüsü, *t*-BuOOH oksidantı ve 353 K sıcaklık olarak belirlenmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin etkinlikleri farklı substratlar için Çizelge 3.38'de karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara bakıldığında benzil alkol ve 1-oktanol için monomerik yapıdaki kompleks **1**'in aktivitesinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Sinamil alkol, siklohekzanol, 1-heptanol, siklohekzen ve etilbenzen oksidasyonları için dimerik yapıdaki kompleks **2** daha yüksek aktivite göstermiştir.

Diğerlerinin aksine DMF ortamında çalışılan stiren oksidasyonu için kompleks **3**, maksimum aktivite göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Tunalı N.K. ve Özkar S., *Anorganik Kimya*, Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye, 2009.
- [2] Munn A.S., Amabilino S., Stevens T.W., Daniels L.M., Clarkson G.J., Millange F., Lennox M.J., Düren T., Bourelly S., Llewellyn P.L. ve Walton R.I., “Metal-Organic Frameworks from divalent metals and 1,4-benzenedicarboxylate with bidentate pyridine-N-oxide Co-ligands,” *Crystal Growth & Design*, **15**, 891-899, 2015.
- [3] Lu J., Paliwala T., Lim S.C., Yu C., Niu T. ve Jacobson A.J., “Coordination polymers of Co(NCS)₂ with pyrazine and 4,4'-bipyridine: syntheses and structures,” *Inorganic Chemistry*, **36**, 923-929, 1997.
- [4] Hennigar T.L., MacQuarrie D.C., Losier P., Rogers R.D. ve Zaworotko M.J., “Supramolecular isomerism in coordination polymers: conformational freedom of ligands in [Co(NO₃)₂(1,2-bis(4-pyridyl)ethane)_{1.5}]_n,” *Angewandte Chemie*, **109**, 1044-1046, 1997.
- [5] Konar S., Manna S.C., Zangrando E. ve Chaudhuri N.R., “Crystal structure and magnetic behavior of a copper(II)-(pyrazine 2,3-dicarboxylate) coordination polymer: 3D architecture stabilized by H-bonding,” *Inorganica Chimica Acta*, **357**, 1593-1597, 2004.
- [6] Ma S. ve Zhou H.C., “Gas storage in porous metal-organic frameworks for clean energy applications,” *Chemical Communications*, **46**, 44-53, 2010.
- [7] Kahn O., “Chemistry and physics of supramolecular magnetic materials,” *Accounts of Chemical Research*, **33** (10), 647-657, 2000.
- [8] Murray L.J., Dinca M. ve Long J.R., “Hydrogen storage in metal-organic frameworks,” *Chemical Society Reviews*, **38**, 1294-1314, 2009.
- [9] Czaja A.U., Trukhan N. ve Müller U., “Industrial applications of metal-organic frameworks,” *Chemical Society Reviews*, **38**, 1284-1293, 2009.

- [10] Takaishi S., Hosoda M., Kajiwara T., Miyasaka H., Yamashita M., Nakanishi Y., Kitagawa Y., Yamaguchi K., Kobayashi A. ve Kitagawa H., “Electroconductive porous coordination polymer Cu[Cu(pdt)₂] composed of donor and acceptor building units,” *Inorganic Chemistry*, **48** (19), 9048-9050, 2009.
- [11] Kitagawa S., Kitaura R. ve Noro S.I., “Functional porous coordination polymers,” *Angewandte Chemie International Edition*, **43**, 2334-2375, 2004.
- [12] Kuppler R.J., Timmons D.J., Fang Q.R., Li J.R., Makal T.A., Young M.D., Yuan D., Zhao D., Zhuang W. ve Zhou H.C., “Potential applications of metal-organic frameworks,” *Coordination Chemistry Reviews*, **253** (23), 3042-3066, 2009.
- [13] Janiak C., “Engineering coordination polymers towards applications,” *Dalton Transactions*, 2781-2804, 2003.
- [14] Shriver D.F. ve Atkins P.W., *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, New York, A.B.D., 1990.
- [15] Rothenberg G., *Catalysis: Concepts and Green Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Almanya, 2008.
- [16] Solomons T.W.G., Fryhle C.B. ve Johnson R.G., *Organic Chemistry*, J. Wiley, New York, A.B.D., 2000.
- [17] Yıldırım İ., *Organik Kimyada İndirgenme - Yükseltgenme Reaksiyonları (Organik Redoks)*, Erciyes Üniversitesi Yayınları, Kayseri, Türkiye, 2003.
- [18] Garribba E., Micera G. ve Zema M., “Monomeric versus dimeric structures in ternary complexes of manganese(II) with derivatives of benzoic acid and nitrogenous bases: structural details and spectral properties,” *Inorganica Chimica Acta*, **357**, 2038-2048, 2004.
- [19] Palanisami N. ve Murugavel R., “Synthesis, spectral characterization, and single crystal X-ray structures of a series of manganese-2,2'-bipyridine

- complexes derived from substituted aromatic carboxylic acids,” *Inorganica Chimica Acta*, **365**, 430-438, 2011.
- [20] Gomez V., Corbella M., Mautner F.A., Roubeau O., Teat S.J., Font-Bardia M. ve Calvet T., “Manganese compounds with phthalate and terephthalate ligands: Synthesis, crystal structure, magnetic properties and catalase activity,” *Polyhedron*, **45**, 185-199, 2012.
- [21] Brinksma J., Rispens M.T., Hage R. ve Feringa B.L., “New manganese catalysts for alcohol oxidation” *Inorganica Chimica Acta*, **337**, 75-82, 2002.
- [22] Zondervan C., Hage R. ve Feringa B.L., “Selective catalytic oxidation of benzyl alcohols to benzaldehyde with a dinuclear manganese(IV) complex,” *Chemical Communications*, **5**, 419-420, 1997.
- [23] Saisaha P., Buettner L., van der Meer M., Hage R., Feringa B.L., Browne W.R. ve Boer J.W., “Selective catalytic oxidation of alcohols, aldehydes, alkanes and alkenes employing manganese catalysts and hydrogen peroxide,” *Advanced Synthesis & Catalysis*, **355**, 2591-2603, 2013.
- [24] Shen D., Miao C., Wang S., Xia C. ve Sun W., “A mononuclear manganese complex of a tetradentate nitrogen ligand – synthesis, characterizations, and application in the asymmetric epoxidation of olefins,” *European Journal of Inorganic Chemistry*, 5777-5782, 2014.
- [25] Hasanzadeh M., Karim-Nezhad G., Mahjani M.G., Jafarian M., Shadjou N., Khalilzadeh B. ve Saghatforoush L.A., “A study of the electrocatalytic oxidation of cyclohexanol on copper electrode,” *Catalysis Communications*, **10**, 295-299, 2008.
- [26] Devereux M. ve Curran M., “Synthesis and catalase activity of manganese(II) complexes of *cis*-5-norbornene-*endo*-2,3-dicarboxylic acid (ndaH₂) : x-ray crystal structure of [Mn($\eta^1\eta^1$ -nda)(phen)₂] \cdot EtOH \cdot H₂O (phen=1,10-phenanthroline),” *Polyhedron*, **14**, 2247-2253, 1995.

- [27] Xie R., Fan G., Yang L. ve Li F., “Solvent-free oxidation of ethylbenzene over hierarchical flower-like core-shell structured Co-based mixed metal oxides with significantly enhanced catalytic performance,” *Catalysis Science & Technology*, **5**, 540-548, 2015.