

**PERFLORO SÜBSTİTÜE TİYOFEN LİGANDLARININ
RODYUM VE PALADYUM KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ORTAMINDA
BAZI OLEFİNLERİN HİDROJENASYON TEPKİMELERİNE
KATALİTİK ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ**

Hakan ÜNVER
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Ocak 2011

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

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Hakan ÜNVER'in "Perfloro Sübstitüe Tiyofen Ligandlarının Rodyum ve Paladyum Komplekslerinin Sentezi ve Süperkritik Karbondioksit Ortamında Bazı Olefinlerin Hidrojenasyon Tepkimelerine Katalitik Etkilerinin İncelenmesi" başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 24.12.2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Yard. Doç.Dr. Filiz YILMAZ

Üye : Doç. Dr. İbrahim KANİ

Üye : Doç Dr. Nezihe AZCAN

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**PERFLORO SÜBSTİTÜE TİYOFEN LİGANDLARININ RODYUM VE PALADYUM
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ORTAMINDA
BAZI OLEFİNLERİN HİDROJENASYON TEPKİMELERİNE
KATALİTİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Hakan ÜNVER

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Filiz YILMAZ

2010, 87 sayfa

Bu tez çalışmasında perfloroalkil gruplarıyla $[(CH_2)_n(CF_2)_7CF_3]$ $n=1,2$ modifiye edilmiş tiyofen ligandları (heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoat, (L_1) , heptadekaflorononil-tiyofen-2-karboksilat, (L_2)) ve bunların Rh(I) ve Pd(II) metalleri ile reaksiyonları sonucu yeni nesil reaksiyon ortamlarından $scCO_2$ 'de çözünebilen dört farklı katalizör sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin farklı kimyasal çevreye sahip olefinlerin hidrojenasyon reaksiyonları üzerine katalitik etkileri çalışılmıştır. Hidrojenasyon çalışmaları için stiren, 1-okten ve siklohekzen substratları seçilerek sıcaklık değişiminin katalitik reaksiyona etkisi incelenmiştir. $scCO_2$ ortamında gerçekleştirilen hidrojenasyon tepkimeleri benzer şartlar altında organik çözücü ortamında da tekrarlanarak çevre dostu $scCO_2$ 'in organik çözücülere alternatif bir reaksiyon ortamı olduğu gösterilmiştir. Çalışmada sentezlenen katalizörlerin özellikle stiren ve 1-okten hidrojenasyonlarında oldukça etkin oldukları tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Süperkritik Karbondioksit, Hidrojenasyon, Perflorotiyofen, Yeşil Kimya, Paladyum, Rodyum.

ABSTRACT**Master of Science Thesis****SYNTHESIS OF PERFLUORO SUBSTITUED THIOPHENE LIGAND BASED
RHODIUM AND PALLADIUM COMPLEXES AND INVESTIGATING THEIR
CATALYTIC ACTIVITIES BY HYDROGENATION ON SOME OLEFINS IN
SUPERCRITICAL CARBONDIOXIDE MEDIA****Hakan ÜNVER****Anadolu University****Graduate School of Sciences****Chemistry Program****Supervisor: Assist. Prof. Dr. Filiz YILMAZ****2010, 87 pages**

In this study, thiophene ligands modified with perfluoroalkylated $[(CH_2)_n(CF_2)_7CF_3 \text{ } n=1,2]$ groups (heptadecafluorodecyl-thiophene-2-carbothioate (L_1) and heptadecafluorononyl-thiophene-2-carboxylate (L_2)) and their four different Rh(I) and Pd(II) complexes which are soluble in the new generation reaction media supercritical carbondioxide has been synthesized. The activity of catalysts has been defined on hydrogenation reactions of olefins have different chemical environment. Styrene, 1-octene and cyclohexene substrats have been chosen and studied temperature dependence of catalytic reaction for hydrogenation. Catalytic reactions also repeated in some conventional organic solvents and showed that as an environmental friendly reaction media $scCO_2$ is an alternative media of them. The experimental results showed that synthesized catalysts especially active on styrene and 1-octene hydrogenation reactions.

Keywords: Supercritical Carbondioxide, Hydrogenation, Perfluorothiophene, Green Chemistry, Palladium, Rhodium.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamı yaptığım süre boyunca ilgisini, desteğini, fikirlerini, deneyimlerini benden esirgemeyen, bilgi ve yardımıyla daima yanımda olan ve bana yol gösteren danışman hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Filiz YILMAZ' a ve laboratuvar çalışmalarım sırasında göstermiş olduğu ilgi ve paylaştığıengin tecrübelerinden dolayı Sayın Doç. Dr. İbrahim KANİ'ye,

Fen Fakültesi Kimya Bölümü olanaklarından yararlanmamı sağlayan aynı zamanda manevi desteği ile daima yanımda olduğunu hissettiren Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Rıdvan SAY'a,

NMR analizlerini titizlikle ve sabırla gerçekleştiren Sayın Doç. Dr. Deniz HÜR ve Doç. Dr. Hakan DAL'a, Far-IR analizlerini gerçekleştiren Fizik Bölümü Öğretim Elemanı Sayın Yard. Doç. Dr. Türkay AYDIN ve Araştırma Görevlisi Sayın Özge BAĞLAYAN'a,

Tez çalışması süresince sık sık beyin fırtınası yaptığımız, desteğiyle ve tecrübesiyle hep yanımda olan, her zaman büyük bir sabırla beni dinleyen ve fikirler sunan adaşım Sayın Araştırma Görevlisi Hakan ERER'e,

Yüksek Lisans eğitimim boyunca 2210 Yurtiçi Yüksek Lisans Burs Programı ile beni destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK),

Hayatımda yer ederek büyük anlamlar katan, iyi ki tanıdım dediğim sadece neşeli anlarımda değil zor zamanlarımda da yanımda olan, isimlerini yazmaya sayfaların yetmeyeceği olmazsa olmaz dostlarım'a,

Ve beni hayata getiren, sonsuz maddi ve manevi destekleri ile her zaman arkamda olan, bana sonsuz güvenen ve bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi sevgili Ailem'e,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

Hakan ÜNVER

Ocak-2011

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
EKLER DİZİNİ.....	x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii

1. GİRİŞ	1
1.1.Yeni Nesil Reaksiyon Ortamları.....	3
1.1.1. Çözücüsüz reaksiyonlar.....	3
1.1.2. Mikrodalga sentez yöntemi.....	4
1.1.3. İyonik sıvılar.....	4
1.1.4. İki fazlı çözücü sistemleri.....	6
1.1.5. Süperkritik akışkanlar.....	6
a. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu.....	9
b. Süperkritik akışkan kromatografisi.....	9
c. Süperkritik su oksidasyonu.....	9
d. Biyodizel üretimi.....	10
e. Supramikler.....	10
f. Kuru temizleme.....	10
g. Boyama ve kaplama.....	10
h. Partikül oluşturma.....	10
ı. Süperkritik akışkan ortamda madde biriktirme.....	11
i. Farmasötik uygulamalar.....	11
j. Petrol kalitesini artırma.....	11
k. Biyoteknoloji.....	11

1.2.Kataliz	11
i. Ligand koordinasyonu ve ayrılması.....	13
ii. Araya katılma ve eliminasyon.....	13
iii. Koordine ligandlara nükleofilik saldırı.....	13
iv. Yükseltgenme ve indirgenme.....	13
v. Yükseltgen katılma ve indirgen ayrılma.....	13
1.3.Süperkritik ortamda kataliz.....	15
1.4.Hidrojenasyon.....	16
1.5.Konuyla ilgili yapılan çalışmalar.....	18
1.5.1. Fosfor donörlü ligandların metal kompleksleriyle yapılan çalışmalar.....	21
1.5.2. Azot donörlü ligandların metal kompleksleriyle yapılan çalışmalar.....	23
1.5.3. Oksijen donörlü ligandların metal kompleksleriyle yapılan çalışmalar.....	26
1.5.4. Kükürt donörlü ligandların metal kompleksleriyle yapılan çalışmalar.....	28
2. MATERYAL VE YÖNTEM	34
2.1.Materyal.....	34
2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve reaktifler.....	34
2.1.2. Kullanılan cihazlar.....	34
2.2.Yöntem.....	36
2.2.1. Ligand sentezi.....	36
2.2.1.1.Heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoat, 1, ligandının sentezi.....	36
2.2.1.2.Heptadekaflorononil tiyofen-2-karboksilat, 2, ligandının sentezi.....	37
2.2.2. Komplekslerin sentezi.....	37
2.2.2.1.Diasetato-bis(heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoato) paladyum(II), (1a), kompleksinin sentezi	38

2.2.2.2.Kloro-tris(heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoato)	
rodyum(I), (1b), kompleksinin sentezi.....	38
2.2.2.3.Diasetilasetonato-bis(heptadekaflorononil-tiyofen-2-	
karboksilato) paladyum(II), (2a), kompleksinin	
sentezi.....	39
2.2.2.4. Kloro-tris(heptadekaflorononil-tiyofen-2-karboksilato)	
rodyum(I), (2b), kompleksinin sentezi.....	39
2.2.3. SkCO ₂ ortamında çözünürlük testleri.....	40
2.2.4. SkCO ₂ ortamında hidrojenasyon tepkimeleri.....	41
2.2.5. Organik çözücü ortamındaki hidrojenasyon tepkimeleri.....	42
 3. BULGULAR VE TARTIŞMA	 43
3.1.Karakterizasyon.....	43
3.1.1. Elementel analiz	44
3.1.2. Kırmızı Ötesi (IR) Analizleri.....	45
3.1.2.1.Ligandlara ait FT-IR spektrumu.....	45
3.1.2.2.Komplekslere ait FT-IR ve Far-IR	
spektrum verileri.....	45
3.1.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Analizleri.....	47
3.2.Katalitik etkinlik çalışmaları.....	50
3.2.1. 1a katalizörü ile yapılan katalitik çalışmalar.....	52
3.2.2. 1b katalizörü ile yapılan katalitik çalışmalar.....	54
3.2.3. 2a katalizörü ile yapılan katalitik çalışmalar.....	57
3.2.4. 2b katalizörü ile yapılan katalitik çalışmalar.....	58
 4. SONUÇ	 59
 KAYNAKLAR	 62

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Faz diyagramı.....	7
1.2. Katalizörsüz ve katalizörlü tepkimelere ait enerji diyagramı.....	12
1.3. Hidrojenasyon reaksiyonuna ait genel reaksiyon denklemi	16
1.4. Hidrojenasyon reaksiyonu mekanizması.....	17
1.5. Katyonik Rh kompleksleri.....	21
1.6. Katyonik Ir(I) kompleksi.....	22
1.7. <i>N</i> -(1-feniletiliden)anilin ve <i>N</i> -(1-feniletiliden) benzilamin moleküllerine ait asimetrik hidrojenasyon reaksiyonu.....	22
1.8. (R,S)-3- H^2F^6 -BINAPHOS ligandı.....	23
1.9. Perflorlualkillenmiş piridin ligandı.....	24
1.10. <i>N</i> -tosyl-1,2-diphenylethylenediamin ((S,S)-3) ligandı	24
1.11. Asetofenonun asimetrik hidrojenasyonu.....	24
1.12. Perflorlu bipiridin ligandları (1a-e) ve Pd(II) kompleksleri (2a-e).....	25
1.13. $AlPO_4$ desteğine bağlanmış $[Ru^{II}Cl_2(bpea)(PPh_3)]$ kompleksi.....	25
1.14. Perflorobis(diketonato)-Pd(II) katalizörü.....	26
1.15. Wacker oksidasyonuna ait genel reaksiyon şeması.....	26
1.16. Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonları.....	27
1.17. Kiral Jacobsen katalizörü.....	27
1.18. Perflorokarboksilik asit ligandı.....	28
1.19. Kısaç tipi paladyum kompleksleri.....	28
1.20. Bromobenzen ve stiren arasındaki Heck Coupling reaksiyonu.....	28
1.21. Bromobenzen ve stiren arasında gerçekleşen Heck Coupling reaksiyonu.....	29
1.22. $[Pd(dppf)(SC_6F_5)_2]$ katalizörü	30
1.23. Silika destekli etiltiyoglikolat katalizörü.....	30
1.24. Kısaç tipi perflorlu paladyum kompleksleri.....	31
1.25. İyodobenzen ve metil akrilatın Heck Coupling reaksiyonu	31
1.26. N,O,S ve N,O,P türü shiff bazı ligandları.....	32
1.27. Silika destekli $[Pd(L^2-H)Cl]$ kompleksi.....	32
1.28. Aromatik halojenürler ve bütıl akrilatın Heck Coupling reaksiyonu	32
2.1. Heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoat, (1), ligandının sentezi.....	37

2.2. Heptadekaflorononil tiyofen-2-karboksilat, (2), ligandının sentezi.....	38
2.3. Diasetato-bis(heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoato) paladyum(II), (1a), kompleksinin sentezi.....	38
2.4. Kloro-tris(heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoato) rodyum(I), (1b), kompleksinin sentezi.....	39
2.5. Diasetilasetonato-bis(heptadekaflorononil-tiyofen-2-karboksilato) paladyum(II), (2a), kompleksinin sentezi.....	39
2.6. Kloro- tris(heptadekaflorononil-tiyofen-2-karboksilato) rodyum(I), (2b), kompleksinin sentezi.....	40
2.7. Safir pencerele yüksek basınç reaktör sistemi	40
2.8. Yüksek basınç reaktör sistemi.....	41
2.9. Cam reaktör sistemi.....	42
3.1. Stiren hidrojenasyon reaksiyonu.....	50
3.2. 1-okten hidrojenasyon reaksiyonu.....	51
3.3. Siklohekzen hidrojenasyon reaksiyonu.....	51
3.4. 1a katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları.....	53
3.5. Stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisi.....	54
3.6. 1b katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları.....	55
3.7. 2a katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları.....	57
3.8. 2b katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. İyonik sıvılar ile bazı alternatif çözücülerin özellikleri.....	5
1.2. Gaz, sıvı ve süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri	7
1.3. Bazı süperkritik akışkanların kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri.....	8
1.4. Süperkritik ortamlarda gerçekleştirilen bazı reaksiyonlar	15
1.5. SkCO ₂ ortamında gerçekleştirilen bazı katalitik reaksiyon türleri.....	19
2.1. Stiren hidrojenasyonu analizleri için kullanılan GC sıcaklık programı.....	35
2.2. 1-Okten hidrojenasyonu analizleri için kullanılan GC sıcaklık programı.....	35
2.3. Siklohekzen hidrojenasyon analizleri için kullanılan GC sıcaklık programı.....	35
3.1. Sentezlenen ligand ve kompleks bileşikler.....	43
3.2. Ligand ve komplekslerin elementel analiz sonuçları	44
3.3. Sentezlenen maddelerin FT-IR ve Far-IR verileri	47
3.4. 1a katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları	51
3.5. Farklı sıcaklıklarda stiren hidrojenasyonuna ait deneysel veriler.....	52
3.6. 1b katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları	54
3.7. 2a katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları	56
3.8. 2b katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları	57
3.9. Katalizörlerin etkinliklerinin karşılaştırılması.....	61

EKLER DİZİNİ

Ek-1. Heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoat, (L_1), bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	69
Ek 2. Heptadekaflorononil tiyofen-2-karboksilat, (L_2), bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	70
Ek 3. Di(asetato)bis(heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoato)paladyum(II), (1a), katalizörüne ait FT-IR spektrumu.....	71
Ek 4. Di(asetato)bis(heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoato)paladyum(II), (1a), katalizörüne ait Far-IR spektrumu.....	72
Ek 5. Kloro-tris(heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoato)rodyum(I), (1b), katalizörüne ait FT-IR spektrumu.....	73
Ek 6. Kloro-tris(heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoato)rodyum(I), (1b), katalizörüne ait Far-IR spektrumu.....	74
Ek 7. Diasetilasetonato-bis(heptadekaflorononil-tiyofen-2-karboksilato) paladyum(II), (2a), katalizörüne ait FT-IR spektrumu.....	75
Ek 8. Diasetilasetonato-bis(heptadekaflorononil-tiyofen-2-karboksilato) paladyum(II), (2a), katalizörüne ait Far-IR spektrumu.....	76
Ek 9. Kloro- tris(heptadekaflorononil-tiyofen-2-karboksilato) rodyum(I), (2b), katalizörüne ait FT-IR spektrumu.....	77
Ek 10. Kloro- tris(heptadekaflorononil-tiyofen-2-karboksilato) rodyum(I), (2b), katalizörüne ait Far-IR spektrumu.....	78
Ek 11. Heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoat, (L_1), bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.....	79
Ek 12. Heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoat, (L_1), bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.....	80
Ek 13. Heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoat, (L_1), bileşiğine ait ^{19}F NMR spektrumu.....	81
Ek 14. Heptadekaflorononil tiyofen-2-karboksilat, (L_2), bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.....	82
Ek 15. Heptadekaflorononil tiyofen-2-karboksilat, (L_2), bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.....	83

Ek 16. Heptadekaflorononil tiyofen-2-karboksilat, (L ₂), bileşigine ait ¹⁹ F NMR spektrumu.....	84
Ek-17. Stiren hidrojenasyonuna ait GC kromatogramı.....	85
Ek-18. 1-okten hidrojenasyonuna ait GC kromatogramı.....	86
Ek-19. Siklohekzen hidrojenasyonuna ait GC kromatogramı.....	87

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

EQ	: Çevresel katsayı
EPA	: Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Örgütü
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
OECD	: Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü
Sk	: Süperkritik
SkCO ₂	: Süperkritik Karbondioksit
Subst.	: Substrat
Kat.	: Katalizör
T _k	: Kritik sıcaklık
P _k	: Kritik basınç
HPLC	: Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi
GC	: Gaz Kromatografisi
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektrometre
Far-IR	: Uzak Bölge Infrared Spektrometre
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans Spektrometre
ΔG	: Gibbs Serbest Enerji değişimi
TON	: Çevrim sayısı
TOF	: Çevrim frekansı
FID	: Alev İyonlaştırıcı Dedektör

1. GİRİŞ

Teknoloji ve endüstrinin hızla geliştiği günümüzde insanların karşılaştığı en önemli sorunların başında çevre sorunları gelir. Dünya nüfusunun giderek artması, doğal stokların ve üretim kapasitelerinin yetersiz kalması sentetik üretim yöntemlerine, var olan üretim kapasitelerin arttırılmasına, yeni üretim ve işletim sahalarının kurulmasına neden olmuştur. Atık su miktarında artış ve yeraltı sularının kirlenmesi sonucu içilebilir su kaynaklarında azalma, baca gazlarından salınan atık gazlar sonucu atmosferin ve ozon tabakasının tahribatı, atmosferdeki sera gazları miktarında artış sonucu meydana gelen küresel ısınma, asit yağmurları, radyoaktif atıklar ve serpintiler, fosil yakıtların tüketilmesi küresel anlamda karşılaşılan problemlere örnek olarak verilebilir [1]. Uzun bir zaman dilimi içinde gerçekleşen sorunların yanında yaşanan bazı çevresel felaketler de küresel sorunlara yenilerini eklemiştir. Ukrayna'da Çernobil Nükleer Enerji Tesisi patlaması, Hindistan'da Karbit Üretim Tesisleri'nde meydana gelen gaz sızıntısı, Alaska'da Exxon Valdez petrol tankeri sızıntısı, İtalya'da dioksin kazası, Pensilvanya'da nükleer güç istasyonu kazası, İspanya'da maden atık suyu saçılması kazası vb. olaylar doğa ve insan faktörü ile meydana gelen felaketlere örnek verilebilir [2,3].

Tüm bu küresel sorunlar mevcut olan proseslerin ve kimyasalların iyileştirilmesi ve bunların yerine daha çevreci, daha ekonomik ve daha verimli teknolojilerin gerekliliğini doğurmuştur. 90'lı yılların başlarında Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Örgütü (EPA) tarafından kimyanın atık önleme ve çevreye daha duyarlı prosesler ve kimyasallar dizayn etme yönü olarak tanımlanan **Yeşil Kimya** kavramı ortaya çıkmıştır [4]. Günümüzde hızla yaygınlaşarak kimya ile ilgili her alanda öncü teknolojilere neden olan yeşil kimyanın 12 prensibi;

- Atığı dönüştürmek yerine oluşumundan kaçınmak,
- Atom verimi yüksek kimyasal prosesler oluşturmak,
- Daha az zararlı ve zehirli kimyasallar dizayn etmek,
- Daha güvenilir kimyasallar dizayn etmek,
- Zararsız çözücüler kullanmak ve yan ürünleri azaltmak,
- Enerjiyi verimli kullanan kimyasal prosesler geliştirmek,

- Yenilenebilir hammadde ve kaynaklar kullanmak,
- Çok basamaklı ve uzun sentezler yerine daha kısa süren sentez metotları geliştirmek,
- Sitokiyometrik reaksiyonlar yerine katalitik reaksiyonlar kullanmak,
- Doğaya salındıklarında kolayca parçalanabilen kimyasallar kullanmak,
- Atık oluşumunu eş zamanlı ölçebilen analitik metotlar geliştirmek,
- Kaza ihtimali çok düşük ya da kaza riski olmayan prosesler geliştirmek şeklinde sıralanır.

Günümüzde birçok uluslararası organizasyon yeşil kimya alanına hizmet etmektedir. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ve Yeşil Kimya Açılımı, OECD (Organization of Economic Co-operation and Development) ve Sürdürülebilir Kimya Programı, Üniversitelerarası Çevreye Duyarlı Kimya Konsorsiyumu, Kraliyet Kimya Topluluğu, Japon Yenilikçi Kimyasal Enstitüsü, Avrupa Kimyasal Bilimler ve Teknolojiler Birliği, Amerikan Kimya Birliği ve Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Örgütü bunların başında gelmektedir [5].

Süperkritik ortamda elektronik devre üretimleri, kalay kullanılmayan boyalar, freon içermeyen yangın söndürücüler, perkloroetilen kullanılmayan kuru temizleme prosedürleri, kurşunsuz araba kaplamaları, arsenik içermeyen kereste yapımı, doğal kaynakları kirliletmeyen metal çalışma sıvıları vb. yeşil kimya prensiplerine uyularak yapılan bazı endüstriyel uygulamalara örnek olarak verilebilir [6].

Yeşil kimya konseptiyle birlikte ortaya çıkan bir diğer kavram **Sürdürülebilir Kimya** olgusudur. Sürdürülebilirlik; günümüzün doğal kaynaklarını gelecek nesillerin yaşamını tehlikeye atmayacak şekilde kullanma ve bu kaynakları korumaya yönelik geliştirilecek stratejilerin bütünüdür [6]. Yeşil kimya, riskli olmayan ve kirlilik yapmayan proseslerin oluşturulmasını amaçlarken, sürdürülebilir kimya ekonomik verimlilik, ekonomik büyüme ve kar-zarar analizini hedef alır [4].

1.1. Yeni Nesil Reaksiyon Ortamları

Bir kimyasal tepkimenin gerçekleşmesi için, tepkimeye girecek maddelerin (reaktant) birbirleri ile etkileşime girmeleri ve bu etkileşim sonucunda yeni maddeler oluşması gereklidir. Kimyasal tepkimelerin kontrollü ve istenilen biçimde yürütülmesi için tepkime ortamında homojenliğin sağlanması önemli bir husustur [7]. Tepkimelerde homojenliğin sağlanması için kullanılan çözücü maddelerinin sayısının fazla olması ideal çözücü sisteminin belirlenmesini gerektirir. Reaktantları iyi çözmesi, reaksiyon için gerekli sıcaklığa kolaylıkla ulaşması, reaksiyon sonunda ürünlerden kolaylıkla uzaklaşması, yanıcı, zehirli ve patlayıcı olmaması, doğaya salındığında çevreye zarar vermemesi vb. ideal bir çözücüde olması gereken özelliklerdir. Çözücüler sadece reaksiyon ortamı olarak değil, reaksiyon sonunda kristallendirme, ekstraksiyon, yıkama, saflaştırma ve ayırma gibi işlemlerde de kullanılmaktadır. Bu nedenle ideal bir çözücü, kullanılırken beklentileri karşılamasının yanında kullanıldıktan sonra geri dönüştürülebilir ve çevreye hiçbir zararı olmayan çözücüdür.

Yeşil kimya kapsamındaki esas amaç aynı miktar ürünü çok daha az çözücü kullanarak ya da çözücü kullanmaksızın elde etmektir. Teknolojinin ilerlemesi ve yapılan çalışmaların niteliğinin artmasıyla bugün artık insanlığın hizmetine girmiş çok değişik alternatif çözücü sistemleri mevcuttur. Bu yeni nesil reaksiyon ortamları

- Çözücüsüz reaksiyonlar
- Mikrodalga sentez reaksiyonları
- İyonik sıvılar
- İki fazlı çözücü sistemleri
- Süperkritik akışkanlar

şeklinde sıralanmaktadır.

1.1.1. Çözücüsüz reaksiyonlar

Bilimsel araştırmalar bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için çözücü kullanılması gerektiği yönündeki düşüncenin her reaksiyon için şart olmadığını göstermektedir. İki katı madde arasında çözücü kullanılmadan gerçekleşen kimyasal reaksiyonlarda maddelerin temas yüzeylerinde faz değişimi meydana

geldiği kabul edilir. Bu reaksiyonlarda katı maddeler temas yüzeylerinde meydana gelen sıvılaşma sonrası reaksiyona girerler ve reaksiyon sonunda oluşan ürün tekrar katı hale geçer. Araya giren çözücü moleküllerinin olmaması nedeniyle reaktantların birbirleriyle doğrudan temas ettiği bu sistemlerin çözücü reaksiyonlarına göre daha hızlı oldukları tespit edilmiştir. Günümüzde çözücüsüz ortamda yapılan reaksiyon uygulamaları giderek artmaktadır. Polimerizasyon ve oksidasyon reaksiyonları bunlara örnek verilebilir [7].

1.1.2. Mikrodalga sentez yöntemi

Dalga boyları 1 cm-1 m arasında olan elektromanyetik ışınlar *mikrodalga ışınları* adı verilir. Geleneksel reaksiyon sistemlerinde reaksiyon ortamını ısıtmak için ısıtıcı mantolar ya da ısıtıcı tablalar kullanılmaktadır. Bu sistemlerde sıcaklık ilk olarak ısıtıcıyla temas eden yüzeylere daha sonra kabın merkezine ulaştığı için reaksiyon ortamı homojen olarak ısınmamaktadır. Homojen ısınma gerçekleşmediğinden reaksiyonların kontrolü zorlaşmakta ve her bölge farklı sıcaklıklarda olduğu için ürün verimi azalmaktadır.

Mikrodalga ışınlarının özelliği reaksiyon ortamındaki her noktayı homojen olarak ısıtmasıdır. Çünkü bu yöntemde dıştan içe değil, içten dışa ısınma söz konusudur. Bu sayede reaksiyonun kontrolü kolaylaşmakta ve ürün verimi de artmaktadır. Bunun yanında reaksiyonlar daha hızlı gerçekleştiği için daha az enerji tüketimi ile ürün elde edilmektedir. Araştırmalar mikrodalga yöntemi ile yapılan reaksiyonların geleneksel yöntemlerle yapılan reaksiyonlara kıyasla daha kısa zamanda gerçekleştiğini göstermiştir [8,9]. Çözücü kullanılmayan ya da çok az kullanılan bu yöntem çevreye oldukça duyarlı bir yöntemdir.

1.1.3. İyonik sıvılar

İyonik sıvılar, erime noktaları genellikle 100 °C'nin altında olan ve akışkanlara yakın özellikler gösteren tuzlardır. Susuz iyonik sıvılar, sıvı organik tuzlar olarak da isimlendirilir. Günümüzde çok sayıda iyonik sıvı mevcuttur. Etilamonyum nitrat, $(C_2H_5)NH_4^+NO_3^-$ (e.n. 12 °C), piridinyum klorür, $C_5H_6N^+Cl^-$ (e.n. 144,5 °C), 1-etil-3-metil imidazolyum disiyanamit, $(C_2H_5)(CH_3)C_3H_3N^{+2}N(CN)^{-2}$ (e.n. -21 °C) bu sistemlere örnek olarak verilebilirler.

İyonik sıvıların reaksiyon ortamı olarak kullanılmalarına ilave olarak katalizör, gaz saflaştırma, biyolojik reaksiyon ortamı, seçici ekstraksiyon, sensör, kayganlaştırıcı, gaz depolama, atık dönüştürme ve elektrokimyasal hücre olarak kullanım gibi çeşitli uygulama alanları da bulunmaktadır [10,11].

İyonik sıvıların genel bazı özellikleri;

- Geniş çalışma sıcaklığı (-50 °C - +300°C),
- Düşük buhar basıncı ($\sim 10^{-6}$ torr),
- Ayarlanabilir fiziko-kimyasal ve elektrokimyasal özellikler,
- Yüksek çözme gücü,
- Alev almama,
- Ucuz sentez maliyeti,

şeklinde sıralanabilir.

Çizelge 1.1’de iyonik sıvılar ve bazı alternatif çözücülerin özellikleri kıyaslanmıştır [7].

Çizelge 1.1. İyonik sıvılar ve bazı alternatif çözücülerin özellikleri

Çözücü	Su	Perflorlu çözücüler	Süperkritik sıvılar	İyonik sıvılar
Çözme gücü	Düşük	Yüksek	Yüksek	Yüksek
Katalizör koordinasyonu	Yüksek	Düşük	Düşük	Düşük
Katalizör/ligand ihtiyacı	Yüksek	Yüksek	Yok	Yok
Çözücü maliyeti	Düşük	Yüksek	Düşük	Yüksek
Zehirlilik	Düşük	Orta	Düşük	Orta
Ayarlanabilir fiziksel özellikler	Düşük	Yüksek	Yüksek	Yüksek
Çevreye duyarlılık	Yüksek	Düşük	Yüksek	Yüksek
Geri dönüşüm	Yüksek	Düşük	Yüksek	Yüksek
Özel reaktör gerekliliği	Yok	Yok	Var	Yok

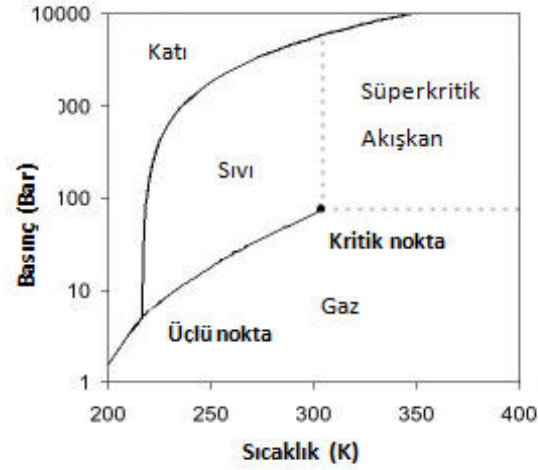
1.1.4. İki fazlı çözücü sistemleri

Birbiri içinde karışmayan iki farklı çözücünden oluşan sistemler *iki fazlı sistemler* olarak isimlendirilir. Bu sistemlerde çözücüler arasında bir ara yüz oluşur ve katalizör bir fazda reaktantlar ise diğer fazda çözünür. Kimyasal reaksiyon, birbirleri ile karışmayan çözücülerin temas yüzeylerinde meydana gelir ve daha sonra katalizör kendi fazında, ürün ise çözüldüğü fazda kalır. Bu sayede fazlardan bir ayırma basamağına gerek kalmadan katalizör geri kazanılabilmektedir. Bu sistemin dezavantajı kütle transferinin zor olması nedeniyle reaksiyon hızının düşük olmasıdır.

İki fazlı sistemler sulu iki fazlı ve florlu iki fazlı sistemler olarak ikiye ayrılmaktadır. Sulu iki fazlı sistemlerde katalizör sulu fazda reaktantlar ise organik fazda çözünmektedirler. Reaksiyon bittiğinde su fazı ile organik faz kolayca birbirinden ayrılır. Yüksek yoğunluklu florlu karbon çözücülerini ile hidrokarbon çözücülerini ise florlu iki fazlı sistemleri oluştururlar. Bu sistemlerde uzun zincir florlu (perflorlu) alkil grupları içeren katalizörler kullanılır. Katalizör florlu çözücüde reaktantlar ise hidrokarbon çözücüde çözünür. Reaksiyon sonunda fazlar birbirlerinden ayrılarak ürün elde edilir.

1.1.5. Süperkritik akışkanlar

Süperkritik hal bir bileşik, karışım ya da elementin kritik sıcaklığının (T_k) ve kritik basıncının (P_k) üstünde bulunduğu, ancak maddeyi katı hale geçirecek kadar yüksek basınç altında olmadığı haldir. Süperkritik sıvılar gazdır; ancak buhar değildirler. Çünkü buhar hali kritik sıcaklığın altındaki haldir [12]. Şekil 1.1’de verilen faz diyagramında görüldüğü gibi süperkritik hal sıvı faz ile gaz fazını birbirinden ayıran eğrinin sonunda o maddeye ait kritik sıcaklık ve kritik basınç noktalarının kesiştiği noktadan (kritik nokta) itibaren başlar [13,14].



Şekil 1.1. Süperkritik karbondioksit faz diyagramı

Süperkritik akışkanlar gaz halden daha yüksek, ancak sıvı halden daha düşük yoğunluğa sahiptirler. Bu yüzden gazların ve sıvıların özelliklerini taşırlar. Dolayısıyla hem gazların hem de sıvıların avantajlarını bir arada bulundururlar. Çizelge 1.2’de gaz, sıvı ve süperkritik akışkanların bazı fiziksel özellikleri verilmiştir [15].

Çizelge 1.2. Gaz, sıvı ve süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri

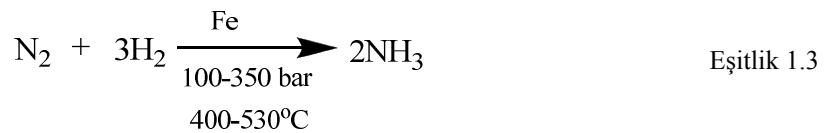
Özellik	Gaz	Süperkritik akışkan	Sıvı
Yoğunluk (g/cm^3)	$(0,6-2) \times 10^{-3}$	0,2-0,5	0,6-2
Viskozite ($\text{gcm}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$(1-3) \times 10^{-4}$	$(1-3) \times 10^{-4}$	$(0,2-3) \times 10^{-2}$
Difüzlenme (cm^2/s)	$(1-4) \times 10^{-1}$	$10^{-3}-10^{-4}$	$(0,2-2) \times 10^{-5}$

Süperkritik akışkanların sıvı ve gazlara kıyasla üstün özellikleri; ayarlanabilir çözme güçleri, kütle transferi özellikleri, bazılarının sahip olduğu oldukça düşük kritik sıcaklık ve basınç değerleri, ayırma işlemlerine gerek duyulmaması, yüksek difüzlenme kabiliyeti, düşük viskozite şeklinde sıralanabilir [12]. Çizelge 1.3’de bazı süperkritik akışkanların kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri verilmiştir [16].

Çizelge 1.3. Bazı süperkritik akışkanların kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri

Madde	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı	Kritik Sıcaklık (K)	Kritik Basınç (Bar)	Kritik Yoğunluk (g/cm ³)
Karbondioksit	CO ₂	44,01	304,10	73,76	0,4690
Su	H ₂ O	18,02	647,10	220,64	0,3220
Metan	CH ₄	16,04	190,58	46,04	0,1616
Etan	C ₂ H ₆	30,07	305,42	48,80	0,2033
Propan	C ₃ H ₈	44,10	369,82	42,49	0,2174
Benzen	C ₆ H ₆	78,11	562,16	48,98	0,3017
Etilen	C ₂ H ₄	28,05	282,36	50,32	0,2174
Metanol	CH ₄ O	32,04	512,58	80,96	0,2720
Etanol	C ₂ H ₆ O	46,07	516,25	63,84	0,2760
Aseton	C ₃ H ₆ O	58,08	508,20	47,02	0,2779
Asetik asit	C ₂ H ₄ O ₂	60,05	592,71	57,86	0,3512

Süperkritik akışkanların varlığı yer kabuğu oluşurken yüksek sıcaklık ve basınç sayesinde süperkritik su (skH₂O) ortamının oluşmasıyla başlamıştır. 1822’de Baron Charles Cagniard De La Tour yaptığı çalışmalar sırasında kritik suyun, camın yapısını çözdüğünü gözlemlemiştir [12]. Süperkritik (sk) halin keşfedilmesi yüz yıl öncesine dayanmasına rağmen, bu konuda 1970’lere kadar endüstriyel anlamda bir gelişme yaşanmamıştır. Dünyada azot endüstrisinde üretilen en önemli maddelerden biri amonyaktır. Amonyak üretiminde kullanılan en yaygın proses Haber-Bosch prosesidir. Bu proseste H₂ ve N₂ gazları 3:1 oranında Fe metali ve Al₂O₃ katalizinde yüksek basınçta NH₃’e dönüştürülür (Eşitlik 1.3).



Birçok kimyasalın üretiminde hammadde olarak da kullanılan amonyak günümüzde bazı modern tesislerde süperkritik akışkan ortamında üretilmektedir [12].

Sk akışkanların kullanıldığı reaksiyonlarda kristallendirme, süzme, kurutma, paçacık boyutu ayarlama gibi yan uygulamaların gerekliliği ortadan kalktığı için

önemli bir avantaj sağlanmaktadır. Süperkritik akışkanlar ekstraksiyon, kuru temizleme, boyama-kaplama, kromatografi gibi pek çok endüstriyel ve bilimsel çalışmada kullanım alanı olan çevre dostu sistemlerdir. Bu kullanım alanlarıyla ilgili bilgiler aşağıda özetlenmiştir [17].

a. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu: Süperkritik akışkanların uygulama alanlarından birisi olan ekstraksiyonda ekstrakte edilecek maddeyi içeren materyal süperkritik faza maruz bırakılarak bu fazda çözünmesi sağlanır. Çözünme işlemi bittikten sonra süperkritik şartlar ortadan kaldırılarak gaz tamamen ortamdan uzaklaştırılır ve ürün saf olarak elde edilir. Kahveden kafein ekstraksiyonu, bitkisel yağ üretimi, tütünden nikotin uzaklaştırılması gibi işlemlerde süperkritik ekstraksiyon yöntemi kullanılmaktadır [17].

Süperkritik akışkan ekstraksiyonunun bazı avantajları aşağıda sıralanmıştır.

- Çözme gücü ayarlanabilir
- İstenen maddeler kolay ayrılabilir
- Düşük sıcaklıklarda ekstraksiyon imkanı sağlar
- Maddelere hasar vermez
- Kaynama noktaları yüksek olan maddeler daha düşük sıcaklıklarda ayrılabilir
- Ekstrakt uzun raf ömrüne sahiptir

b. Süperkritik akışkan kromatografisi: Süperkritik akışkan kromatografisi, mobil faz olarak süperkritik faz kullanılarak organik bileşenlerin ayrılması ilkesine dayanan bir kromatografi tekniğidir. Sabit faz katı ya da sıvı olabilir. Bu yöntemle yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve gaz kromatografisi (GC) yöntemlerinin birçok avantajı birleştirilmiştir [17].

c. Süperkritik su oksidasyonu: Süperkritik su oksidasyonunda, süperkritik su kullanılarak zararlı atıkların oksitlenmesi ve zehirli yanma ürünlerinin azaltılması sağlanır. Süperkritik suyun polaritesi sıvı sudan düşüktür ve bu sayede klorlu hidrokarbonlar suda çözünür hale gelir ve oksidant ile parçalanır. Parçalanmış zararlı maddeler asetik asit, karbondioksit ve suya dönüştürülerek ortamdan uzaklaşır. Oluşan tuzlar da çökerek ortamdan ayrılır [17].

d. Biyodizel üretimi: Bitkisel yağların transesterifikasyon yoluyla biyodizele çevrilmesi yönteminde trigliseritler, metil ester ve gliserole dönüştürülürler. Bu işlem sırasında geleneksel olarak metanol ve bazik ya da asidik katalizörler ya da enzimler kullanılır. Günümüzde biyodizel üretimi süperkritik metanol kullanılarak katalizörsüz olarak gerçekleştirilebilmektedir [17].

e. Supramik üretimi: Supramikler, sert plastikler ve pişirilmiş seramikler yerine kullanılan çevreye duyarlı ve düşük maliyetli malzemelerdir. Üretimlerinde reaktant olarak süperkritik karbondioksit kullanılmaktadır [17].

f. Kuru temizlemede çözücü olarak: Çözücü olarak benzin, kerosen ve tetrakloroetilen gibi çözücülerin kullanıldığı kuru temizleme alanında $scCO_2$ kullanımı yaygın hale gelmiştir. Süperkritik kurutma işlemine ayrıca aerojellerin üretiminde, arkeolojik örneklerin temizlenmesinde, elektron mikroskobunda kullanılacak biyolojik örneklerin hazırlanmasında da başvurulmaktadır [17].

g. Boyama ve kaplama: Boyama endüstrisi büyük miktarda su kirliliği oluşturan bir alandır. 1 kg boyanmış madde elde etmek için yaklaşık olarak 100 litre suya ihtiyaç duyulmaktadır. Süperkritik akışkanlar kullanılarak bu alanda daha az su tüketimi sağlanabilmektedir. Proseste madde ilk olarak süperkritik akışkanda çözülme ve çözelti katı bir yüzeyden geçirilerek, maddenin yüzeyde birikmesi veya dağılması sağlanmaktadır. Bu yöntem polyester gibi polimer liflerin boyanmasında kullanılır. Süperkritik karbondioksit birçok polimerde dağıldığı için polimerleri şişirir ve yumuşatır. Böylece difüzyon sürecini hızlandırıcı etki gösterir. Naylon, ipek, pamuk ve yün malzemeler de bu yöntemle boyanmaktadır [17].

h. Partikül oluşturma: Endüstriyel uygulamalarda bir maddeye ait partiküllerin boyut dağılımlarının birbirine yakın olması çok önemlidir. Süperkritik akışkanlar bunu başarmada birçok yol sunarlar; bunu sağlarken de çözeltinin seyreltilmesi, basıncın azaltılması ya da ikisinin bileşimi ile doygunluk noktasını aşarlar. Bu süreçler geleneksel çözücülerde yavaştır. Süperkritik akışkanlarda süreç hızlı olduğu için çekirdeklenme olayı aniden oluşmakta ve sonuçta çok küçük ve düzenli partiküller elde edilmektedir [17].

ı. Süperkritik akışkan ortamında madde biriktirme: Süperkritik akışkanlar, nano yapıli fonksiyonel filmlerin ve nanometre ölçekli partiküllerin yüzeylere biriktirilmesinde de kullanılmaktadır. Süperkritik akışkanlar gazlara benzeyen yüzey gerilimleri, difüzlenme kabiliyetleri ve viskoziteleri sayesinde sıvıların ulaşamadığı gözeneklere ulaşılabilirnektedir. Bu yöntemde akışkanların sıvılara benzer çözücülük özellikleri sayesinde yüksek başlangıç derişimlerine ulaşıldığı için kimyasal buhar biriktirme yönteminden daha avantajlıdır [17].

i. Farmasötik uygulamalar: Günümüzde kullanılan ilaçların %30'u suda çözünmeyen özelliktedir ve bunların sadece %1'lik bir kısmının ticari olduğu tahmin edilmektedir. Farmasötik teknolojide geleneksel yöntemle sentezlenen aktif bileşenin miktarı sonuç ürünlerine göre daha azdır. Süperkritik CO₂ kullanılarak yapılan üretimlerde aktif bileşenlerin miktarlarındaki düşüşün önüne geçilebilmektedir [17].

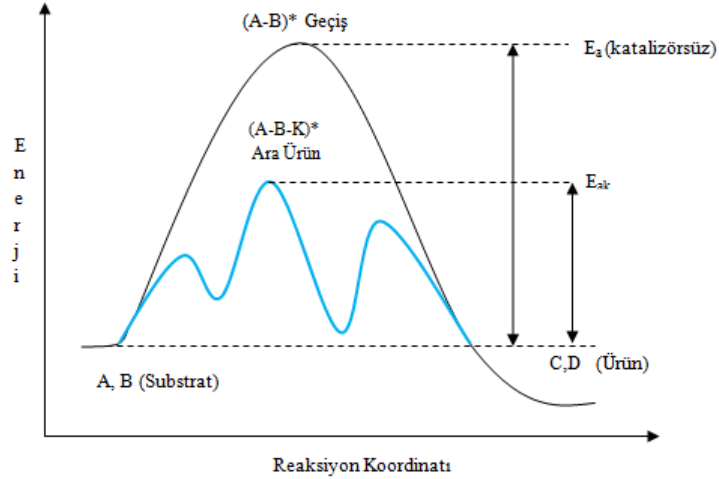
j. Petrol kalitesini arttırma: Süperkritik karbondioksit, olgun petrol yataklarında bulunan petrolün kalitesini arttırmada kullanılmaktadır. Proseste karbondioksit gazı baca gazlarından yanma öncesi ya da sonrası ayrıştırılarak süperkritik şartlara kadar sıkıştırılıp jeolojik depolara enjekte edilmekte ve buradan mevcut olan petrol yataklarına gönderilerek verim arttırılmaktadır [17].

k. Biyoteknoloji: Enantiyoseçici kimyasal reaksiyonlarda enzimlerin kullanılması yaygın hale gelmiştir. Enzimatik reaksiyonların, inorganik katalizleme reaksiyonlarından üstün olduğunun farkına varılmasının ardından bu reaksiyonların süperkritik ortamda gerçekleştirilmesinin reaksiyon verimini de arttırdığı tespit edilmiştir [17].

1.2 Kataliz

Kimyasal reaksiyonlara etki ederek, reaksiyon hızını arttıran, bunun yanında kendisi reaksiyon sonunda değişmeden kalan maddelere *katalizör* adı verilir. Kataliz ise bu olaya verilen addır. Katalitik bir tepkimenin gerçekleşmesi için o tepkimenin termodinamik olarak istemli olması yani Gibbs Serbest Enerjisinin (ΔG) negatif değerde ($\Delta G < 0$) olması gerekmektedir. Katalizörlerin termodinamik olarak istemsiz bir tepkimeyi ($\Delta G > 0$) başlatması imkansızdır. Katalizörler aktivasyon enerjisi daha düşük yeni yollardan reaksiyonun gerçekleşmesini

sağladıkları için reaksiyonun hızlanmasına neden olmaktadır. Bunu yaparken reaksiyonun ΔG değerini değıştirmezler (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Katalizörsüz ve katalizörlü tepkimelere ait enerji diyagramı

Katalizörler, substrata bağlanarak, onu çeşitli basamaklardan geçirip ürüne dönüştürür ve reaksiyon sonunda yapısında bir değışiklik olmadan döngüyü tamamlayıp ortamdaki ayrılırlar. İyi bir katalizör yapısında herhangi bir değışiklik olmadan defalarca bu döngüyü gerçekleştirebilmelidir. Tipik bir katalizör katalitik döngüye 10^1 - 10^6 kez katılabilmektedir. Katalizörün kullanım sayısı ya da süresi *katalizör ömrü* olarak ifade edilir. Hiçbir katalizör sonsuza kadar aktivite gösteremez. Ancak kullanım ömrü ne kadar uzarsa o kadar ekonomik ve değerli hale gelir.

Katalizörlü yolda çok sayıda basamak bulunur, bu ara basamaklarda substrat ile katalizör arasında çeşitli şekillerde etkileşimler gerçekleşir [18,19]. Katalizörün, substrata bağlanma gücü orta kuvvette olmalıdır. Eğer substrata çok güçlü bağlanırsa oluşan ara ürün, $(A-B-K)^*$, kararlı olur ve substratı değıştirip tekrar bırakamaz. Katalizörle substrat arasındaki etkileşim zayıf olduğunda ise katalitik aktivite gösteremez. Katalizörün substratı tek bir ürüne dönüştürme eğilimine *seçicilik* adı verilir. Seçicilik arttıkça yan ürün oluşumu azalır. Bir katalizörün seçiciliği ne kadar yüksek olursa o kadar avantajlı olur. Katalizörlerin aktivitesini arttıran maddelere *başlatıcı* adı verilir. *İnhibitör* (negatif katalizör) ise

reaksiyon hızını azaltan ya da durduran maddedir. Bir katalizörün çeşitli nedenlerden dolayı aktivitesini kaybetmesine *katalizör zehirlenmesi* ve buna neden olan maddelere ise *katalizör zehri* adı verilir.

Katalitik reaksiyonlara ait bilgiler gün geçtikçe artmaktadır. En çok uğraş verilen konuların başında reaksiyonun hangi mekanizma üzerinden yürüdüğünün tespit edilmesi gelmektedir. Günümüzde ortaya atılan çeşitli katalitik mekanizmalar bulunmaktadır. Literatürde önerilen katalitik mekanizmalar genel olarak 5 sınıfta toplanmaktadır [20].

- i. **Ligand koordinasyonu ve ayrılması:** Koordinasyon boşluğu olan komplekslerde gözlemlenen bir mekanizma çeşididir. 16 elektronlu kompleksler koordinasyon bakımından doymamıştır ve bu sayede substratı kolaylıkla bağlayarak ürünlere dönüşmesini sağlarlar.
- ii. **Araya katılma ve eliminasyon:** Araya katılma koordinasyon bileşiğindeki doymamış ligandlara alkil ya da hidrür ligandlarının göçü sonucu oluşan bir mekanizma türüdür. Eliminasyon ise araya katılma olayının tam tersidir. Bu mekanizmalar düşük koordinasyon sayısına sahip merkez atomu içeren bileşiklerde gözlenir. Eliminasyonda merkez atom en yakın komşu karbon atomundaki hidrojeni kendisine bağlar. β -hidrojen eliminasyonu en sık rastlanan eliminasyon türlerinden biridir.
- iii. **Koordine ligandlara nükleofilik saldırı:** Karbonil (CO) ve alken gibi ligandlar yükseltgenme basamağı pozitif olan merkez atoma koordine olduğunda nükleofilik saldırılara karşı etkin hale gelirler. Saldıran nükleofil çift bağın kırılmasına neden olur ve merkez atomun yükseltgenme basamağı azalır
- iv. **Yükseltgenme ve indirgenme:** Bu mekanizma elektron transferi ile organik bileşiklerin yükseltgenmesi ve katalizör yapısındaki metal merkezinin indirgenmesi üzerine dayanır. Elektron transferi tek elektron (Mn^{3+}/Mn^{2+}) veya bazı durumlarda iki elektron (Pd^{2+}/Pd) transferi şeklinde olabilmektedir.
- v. **Yükseltgen katılma ve indirgen ayrılma:** RX şeklinde bir molekül bir komplekse katıldığı sırada R-X bağı kopar ve R^+ (Alkil) ve X^- (F^- , Cl^- vb.)

iyonlarının herbiri merkez atoma koordine olur. Genellikle yükseltgen katılmayı takip eden basamağın ardından indirgen ayrılma gerçekleşir.

Katalitik sistemler homojen ve heterojen olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Substratla katalizör aynı fazda ise bu tür sistemlere *homojen katalitik sistemler*, farklı fazda iseler *heterojen katalitik sistemler* denir. Homojen katalizde reaktantlar ile katalizör aynı fazda bulunur. Katalizör moleküler yapıda ve çözünmüş halde bulunur. Katalitik aktivite gösteren organometalik bileşiğin sahip olduğu ligand ya da merkez atom değiştirilerek katalitik aktivitenin çeşitliliği sağlanabilir. Homojen kataliz yüksek seçicilik, yüksek aktivite ve ılımlı reaksiyon şartlarına sahip olma avantajlarına karşın katalizör ömrünün düşük olması, katalizörün geri kazanımının çok zor olması ve katalizör kararlılığının düşük olması gibi dezavantajlara sahiptir. Yüksek seçiciliğe ve aktiviteye sahip homojen katalizörlerin özelliklerini kaybetmeden heterojenize edilmesi üzerine yapılan çalışmaların sayısı her geçen gün artmaktadır [13].

Heterojen katalizde reaktantlar ile katalizör farklı fazlarda bulunur. Katalitik döngüde substrat, katalizör yüzeyine bağlanır ve daha sonra ürüne ya da ürünlere dönüşerek katalizörden ayrılır. Heterojen katalizörler; metaller (Fe, Co, Ni vb.), metal oksitler (Al_2O_3 , ZnO vb.) ve asitlerdir (H_3PO_4 vb.). Endüstride kullanılan katalitik sistemler heterojen katalitik sistemlerdir. Heterojen katalitik sistemlerin homojen sistemlere kıyasla en önemli üstünlükleri katalizörlerin tekrar kullanılabilimleri ve kararlı yapıda olmalarıdır.

Kataliz türleri daha spesifik hale getirilerek enzimatik kataliz, elektrokataliz, organokataliz, otokataliz olarak da sınıflandırılmaktadır. Bunlardan bazıları reaksiyon yönleri açısından homojen katalize dahil olurken, bazıları da özellikleri açısından heterojen katalize benzemektedir.

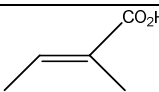
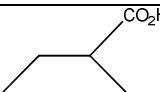
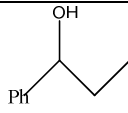
Katalitik reaksiyonlar çevreye son derece katkı sağlayan, aynı zamanda ekonomik ve zaman alıcı olmayan bir unsur olarak da paha biçilemezdirler. Gelişmiş ülkelerdeki endüstriyel üretimin 1/6'si katalitik proseslerle gerçekleşmektedir. ABD'de en çok üretilen ilk 20 yapay kimyasalın (eten, sülfürik asit, propen, 1,2-dikloroetan vb.) 13 tanesi doğrudan ya da dolaylı olarak katalizle üretilmektedir [20].

Yeşil kimyanın 12 temel prensibinden birini oluşturan kataliz araştırmalarının iki hedefi vardır. Birinci hedef; kısa vadede halen kullanılmakta olan sitokiyometrik reaksiyonların yerine katalitik reaksiyonların geçirilmesi, ikinci hedef ise yeni reaksiyon ortamları oluşturarak yepyeni yöntemlerle bu katalizörleri birleştirmek ve bu sayede yenilikçi yaklaşımlar geliştirmektir [4].

1.3. Süperkritik Ortamda Kataliz

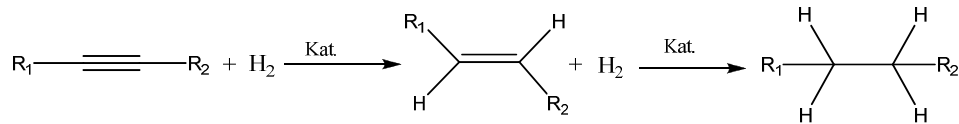
Süperkritik sıvıların reaksiyon ortamı olarak kullanılması 10-15 yıl öncesine dayanmaktadır. Hidrojenasyon, hidroformilasyon, alkilasyon, karbonilasyon, esterifikasyon, oksidasyon, polimerizasyon, transesterifikasyon gibi önemli bazı reaksiyonlar sk ortamda başarıyla gerçekleştirilmektedir. Bu uygulamalara ait bazı literatür bilgileri Çizelge 1.4’de özetlenmiştir.

Çizelge 1.4. Süperkritik ortamlarda gerçekleştirilen bazı reaksiyonlar

Reaksiyon Türü	Sk ortam	Substrat	Ürün	Katalizör	Kaynak
Hidrojenasyon	CHCF_3			$\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{H}_8\text{BINAP})$	[21]
Hidroformilasyon	$\text{C}_3\text{H}_6/\text{H}_2\text{O}$	Propilen	i/n-bütiraldehit	$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2/\text{P}(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$	[22]
Alkilleme	CHF_3	$\text{PhCHO}/\text{ZnEt}_2$		Aminoalkol	[23]
Karbonilleme	C_2H_6	$\text{C}_2\text{H}_6/\text{h}\nu$	EtCHO	$\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$	[24]
Oksidasyon	C_3H_8	C_3H_8	n,i-PrOH	$\text{FeCl}(\text{Cl}_8\text{tpfp})$	[25]
Polimerizasyon	C_2H_4	C_2H_4	Polietilen	t-Bütilperpivalat/ AlEt_3	[26]
Transesterifikasyon	MeOH	RCO_2Et	RCO_2Me	Katalizör yok	[27]
Esterifikasyon	CH_2F_2	$\text{RCO}_2\text{H}/\text{MeOH}$	RCO_2Me	$\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	[28]

1.4. Hidrojenasyon

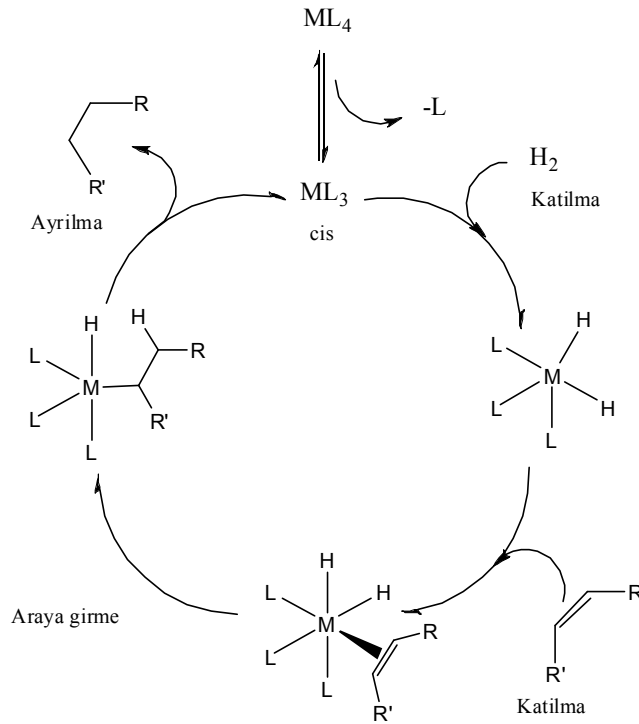
Doymamış bir kimyasal bağa hidrojen atomu katılmasına hidrojenlendirme veya hidrojenasyon adı verilir. Hidrojenasyon organik bileşikler doyurmak ve fonksiyonel gruplar üzerinden yeni bileşikler elde etmek için kullanılan bir reaksiyon türüdür. (Şekil 1.4). Hidrojenasyon terimi, hidrojen atomu bağlandığı atomun oksidasyon seviyesini düşürdüğü için indirgeme olarak da tanımlanmaktadır.



Şekil 1.3. Hidrojenasyon reaksiyonuna ait genel reaksiyon denklemi

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

Genel olarak hidrojenasyon reaksiyonlarında mekanizma açısından önerilen döngü birkaç basamaktan oluşmaktadır (Şekil 1.4). Katalitik döngüde ilk basamakta H_2 'nin metal merkeze oksidatif cis-katılması gerçekleşir. Bu esnada H-H bağı kırılır. Ardından doymamışlık içeren substrat π bağı vasıtasıyla metale koordine olur (katılma). Katılma basamağında substratın π bağı zayıflar. Sonraki basamak olan araya girme aşamasında metale koordine olan H'ler doymamış bağa transfer olur. Son basamakta ise ürünün indirgen ayrılması gerçekleşir ve katalizör yeniden döngüye hazır hale gelir. [29].



Şekil 1.4. Hidrojenasyon reaksiyonu mekanizması

Hidrojenlendirme için gaz fazında hidrojen kullanılabildiği gibi, LiH , $NaBH_4$ vb. maddeler de hidrojen kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu maddelerin kullanıldığı hidrojenlendirme reaksiyonlarına *transfer hidrojenasyon* adı verilir. Hidrojenasyon sonucunda alkenler alkanlara, alkinler alkenlere, aldehitler birincil alkollere, ketonlar ise ikincil alkollere dönüştürülmektedir. Alken hidrojenasyon reaksiyonları endüstriyel alanda sık kullanılan reaksiyonlardan biridir [30]. Bu reaksiyonlarda platin, paladyum ve nikel gibi geçiş metalleri ve bunların kompleksleri sıklıkla kullanılmaktadır [31].

Süperkritik ortamda yapılan reaksiyonlar geleneksel reaksiyon ortamlarına kıyasla daha yüksek hızlarda gerçekleşir. Bunun nedeni sk ortamda kütle transferi probleminin olmamasıdır. Homojen katalizleme ortamlarındaki avantajlarına ek olarak süperkritik akışkanların heterojen katalizleme ortamlarında da önemli avantajları vardır. Heterojen katalizleme ortamlarında kullanılan poröz yapıli katalizörler ya da poröz desteklere bağlanan katalizörlerin aktivitelerini gerçekleştirebilmeleri için substratların katalitik aktivite gösteren bölgelere sahip olması gerekir. Çünkü geleneksel çözücü ortamlarında substratların poröz yapıli

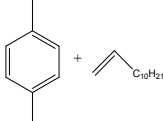
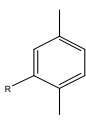
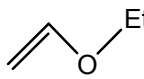
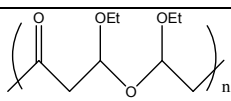
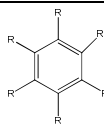
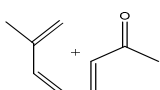
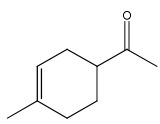
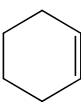
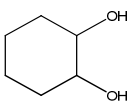
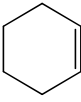
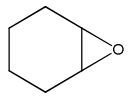
katalizörlerin tüm katalitik bölgelerine ulaşmaları çok zordur. Bu durum reaksiyon süresini uzatır. Ancak süperkritik ortamlarda kütle transferi problemleri ortadan kalktığı ve yüksek difüzyon ortamı bulunduğu için substratlar rahatlıkla poröz yapıları katalizörlerin iç bölgelerine ulaşır. Dolayısıyla katalitik aktivite hızla gerçekleşmiş olur. Süperkritik ortamın bir başka avantajı ise, katalizör zehirlenmelerinden biri olan aktif bölgelerde karbon birikmesinin olmamasıdır. Yüksek difüzyon ortamı nedeniyle katalizör yüzeyinin sürekli yıkanması buna engel olmaktadır [19].

Süperkritik sıvılar arasında karbondioksit, etan, eten ve su en çok kullanılan akışkanlardır. Canlı yaşamının kaynağı olan ve canlılara zarar vermeyen suyun yüksek kritik sıcaklık ve basınç değerlerine sahip olması önemli bir dezavantajdır. SkCO_2 düşük kritik sıcaklık ve kritik basınç değerlerine sahip olmasının yanında orta ve düşük molekül ağırlıklı organik maddeler için çözme gücü iyi olan bir akışkan olduğundan süperkritik akışkanlar arasında en çok tercih edilendir [14]. Ayarlanabilir çözme gücü, düşük maliyet, inert kimyasal yapı, çevreye ve insan sağlığına zarar vermeme, kolay bulunabilirlik, toksik olmama, alevlenmeme, kanserojen ve mutajen olmama özellikleri de skCO_2 'in en önemli avantajlarından [7,5]. Bunun yanında sıcaklık ve basınçtaki değişimlerle yoğunluğunun kontrol edilmesi sayesinde en düşük yoğunlukta *n*-pentan polaritesine, en yüksek yoğunlukta ise piridin polaritesine yaklaşılmaktadır.

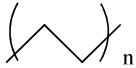
1.5. Konuyla İlgili Yapılan Çalışmalar

1920'lerden itibaren endüstride kullanılmaya başlanan süperkritik karbondioksit ilk olarak kahveden kafein ekstrakte edilmesi gibi uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır. Süperkritik karbondioksitin katalitik reaksiyonda reaksiyon ortamı olarak oldukça etkin olduğunun tespit edilmesinin ardından bu konuda yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Çizelge 1.5'te skCO_2 ortamında gerçekleştirilen bazı katalitik reaksiyonlar ve bunlara ait literatür bilgileri özetlenmiştir.

Çizelge 1.5. skCO₂ ortamında gerçekleştirilen bazı katalitik reaksiyon türleri

Reaksiyon Türü	Substrat	Ürün	Katalizör	Kaynak
Alkilleme			CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ H	[32]
Karbonilleme	Benzen	PhCHO	RhCl(CO)(PMe ₃) ₂	[33]
Kopolimerizasyon	CO ₂ / 		Al(acac) ₃	[34]
Eşleşme	2PhI	Ph-Ph	Pd(O ₂ CF ₃) ₂ / P(2-furyl) ₃	[35]
Halka oluşumu	RC≡CR		PdCl ₂ /CuCl ₂	[36]
Dehidrojenasyon	Siklooktan/hv	Siklookten	RhCl(PMe ₃) ₃	[37]
Diels-Alder			Sc(O ₃ SC ₈ F ₁₇) ₃	[38]
Dihidroksilleme			Mo(CO) ₆	[39]
Epoksidasyon			Mo(CO) ₆	[40]
Esterifikasyon	RCO ₂ H/R'OR	RCO ₂ R'	CF ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H	[41]
Hidroformilasyon	CH ₂ =CH ₂	RCHO	Ru ₃ (CO) ₁₂	[42]
Hidrojenasyon	CO ₂	HCO ₂ H	RuH ₂ (PMe ₃) ₄	[43]

Çizelge 1.5. (Devam) skCO₂ ortamında gerçekleştirilen bazı katalitik reaksiyon türleri

İzomerizasyon	1-Hekzen	2-Hekzen	Fe ₃ (CO) ₁₂	[44]
Oksidasyon	Siklohekzan	Siklohekzanol	FeCl(tpp)	[45]
Polimerizasyon	H ₂ C=CH ₂		Pd(Me)(MeCN)(L ²)	[46]
İndirgenme	CO ₂	CO	[Re(bpy)(CO)(P(OR) ₃) ₃] ⁺ BARF ⁻	[47]

İyi bir reaksiyon ortamında bulunması gereken özelliklerin başında çözücünün çözme gücünün yüksek olması geldiğinden bahsedilmiştir. Süperkritik karbondioksitin çözme gücü her madde için yüksek olmayabilir. SkCO₂ ortamında yapılan çözünürlük testleri sonucunda her geçen gün yeni bilgiler elde edilmektedir. Literatürde 5-30 karbonlu *n*-alkanların, 4-16 karbonlu alkil grupları taşıyan di-*N*-alkil ftalatların, çok halkadan oluşmuş polisiklik aromatik hidrokarbonların süperkritik karbondioksit ortamında çözünürlüğünün yüksek olduğu rapor edilmiştir [15]. Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin, hidrofilik moleküllerin, yüksek polariteli organik bileşiklerin ve katı metal tuzları gibi maddelerin ise çözünürlükleri düşüktür [48]. Bu tür maddeleri skCO₂'de çözünür hale getirmek için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler;

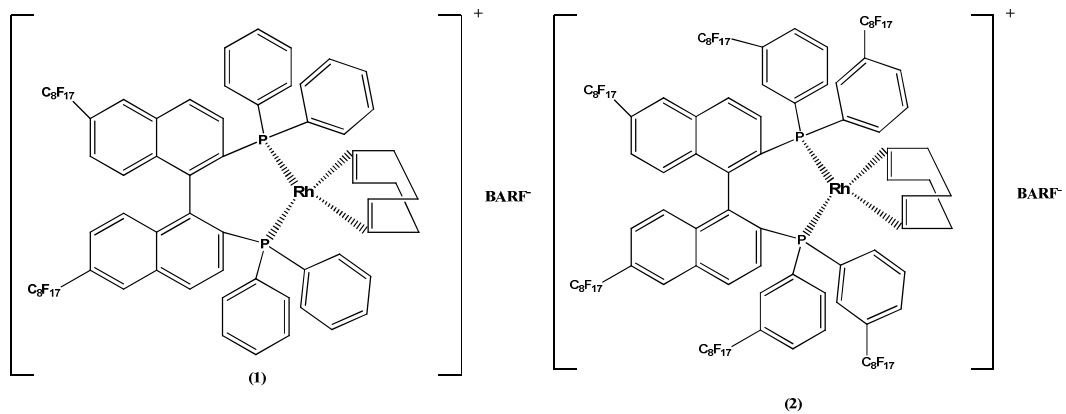
- Florlu gruplarla modifikasyon [49]
- Yüzey aktif madde ilavesi [50,51]
- Yardımcı çözücü ilavesi [48,52]
- Kompleksleştirici ajanlar kullanılması [50]
- Karşıt iyon ilavesi [13]
- Aril grubu içeren ligandların, alkil ya da alkoksi gruplarıyla yer değiştirmesi [13]

şeklinde sıralanabilir. Bu yöntemler arasında en yaygın kullanılanı kompleks bileşiklerin yapılarındaki ligandların uzun zincir florlu (perflorlu) gruplarla modifiye edilmesi tekniğidir.

Perflorlu gruplar apolar karaktere sahip olduğu için kompleks bileşiğin süperkritik ortamda çözünmesini sağlayan yapılardır. Literatürde perflorlu gruplarla modifiye edilen ligandların metal kompleksleri incelendiğinde özellikle fosfor donör atomu üzerinden metale (Rh, Ru, Ir vb.) koordine olmuş ligand türlerinin katalitik çalışmalarda sıklıkla kullanıldığı görülmektedir. Bunun yanında N ve O gibi donör atomlara ve nadiren de olsa S donör atomuna sahip ligandların metal komplekslerine ait çalışmalar da mevcuttur.

1.5.1. Fosfor donörlü ligandların metal kompleksleriyle yapılan çalışmalar

Altinel ve ark. perflorlanmış BINAP ligandı içeren katyonik rodyum kompleksleri (Şekil 1.4) hazırlayarak skCO₂ ortamında stiren hidrojenasyonuna olan etkisini incelemişlerdir.

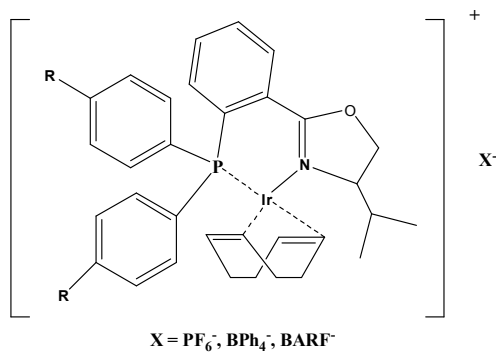


Şekil 1.5. Katyonik Rh(I) kompleksleri

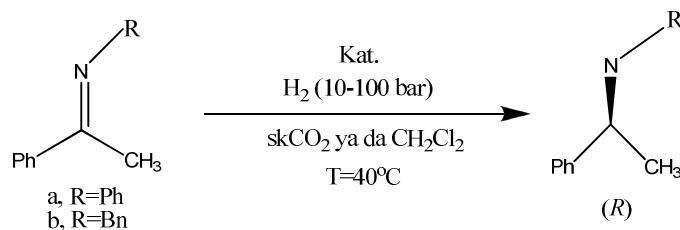
Çalışmada katalizörlerin hem organik çözücü (MetOH) hem de skCO₂ ortamında etkinlikleri incelenmiştir. Her iki katalizörle organik çözücü ortamında %100 etil benzen dönüşümü tespit edilmiş, skCO₂'de ise yalnızca 1 nolu katalizörün aktivite gösterdiği (%96,4) rapor edilmiştir. SkCO₂ ortamında aktivite göstermeyen 2 nolu katalizörün, reaksiyon ortamına yardımcı çözücü olarak metanol eklendiğinde %94,2 etil benzen dönüşümü sağladığı rapor edilmiştir [53].

Pfaltz ve ark. perfloroalkil gruplarıyla modifiye edilmiş fosfor ve azot donör atomu içeren kiral fosfinodihidrooksazol ligandının katyonik iridyum (I) kompleksini (Şekil 1.5) sentezleyerek *N*-(1-feniletilden)anilin ve *N*-(1-

feniletiliden)benzilamin hidrojenasyonu üzerindeki etkinliğini incelemişlerdir (Şekil 1.6). Çalışmada florlu ve florsuz ligandların katalitik reaksiyona etkisi de kıyaslanmıştır.



Şekil 1.6. Katyonik Ir(I) kompleksi

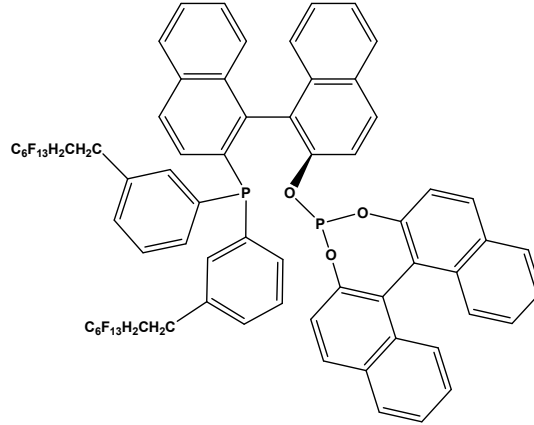


Şekil 1.7. *N*-(1-feniletiliden)anilin ve *N*-(1-feniletiliden)benzilamin moleküllerine ait asimetrik hidrojenasyon reaksiyonu

Reaksiyonlar organik çözücü (CH_2Cl_2) ve $skCO_2$ ortamında gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda kompleks yapısındaki karşıt iyonların (PF_6^- , BPh_4^- , $BARF^-$) ve bu anyonların enantioseçicilik üzerinde etkisi olduğu bildirilmiştir. Organik çözücü ortamında 40 °C’de ve 100 bar H_2 basıncı altında *N*-(1-feniletiliden)anilin için %100 ürün dönüşümü olduğu ve bu sonucun PF_6^- ve $BARF^-$ anyonlarına sahip florsuz komplekslerde tespit edildiği rapor edilmiştir. $SkCO_2$ ’deki hidrojenasyonda ise 40 °C’de 30 bar H_2 basıncı altında PF_6^- ve $BARF^-$ anyonuna sahip perflorlu Ir(I) komplekslerinin florsuz benzerlerinden daha etkin olduğu belirlenmiştir [54].

Francio ve Leitner perflorlu alkil gruplarıyla modifiye edilmiş kiral (R,S)-3- H^2F^6 -BINAPHOS ligandı (Şekil 1.7) içeren rodyum kompleksinin sıvı ve

süperkritik karbondioksit ortamında vinil arenlerin asimetrik hidroformilasyonuna olan etkinliğini incelemişlerdir.

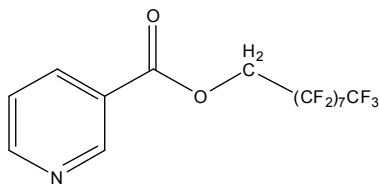


Şekil 1.8. (R,S)-3-H²F⁶-BINAPHOS ligandı

Çalışmada aril fosfin ligandlarının sk ortamda çözünürlüklerinin düşük olması nedeniyle perflorlualkil gruplarıyla ((CH₂)₂(CF₆)F) modifiye edildikleri belirtilmiştir. Modifiye ligand kullanılarak elde edilen rodyum kompleksi, [((R,S)-3-H²F⁶-BINAPHOS)Rh(acac)], ile süperkritik ortamda yapılan stiren asimetrik hidroformilasyonunda %75-99 oranında ürün dönüşümleri tespit edilmiştir. En yüksek dönüşüm oranının (~%99) subst./kat. oranı 1000/1 ve 60 °C sıcaklıkta elde edildiği rapor edilmiştir [55].

1.5.2. Azot donörlü ligandların metal kompleksleriyle yapılan çalışmalar

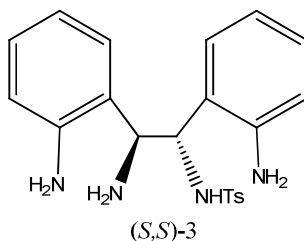
Kani ve Şişman tarafından süperkritik ortamda çözünebilen perflorlu grup içeren piridin ligandı (Şekil 1.8) ve bu bileşiğin paladyum (II) kompleksi sentezlenmiştir. Katalizörün süperkritik karbondioksit ve organik çözücü ortamlarında stiren, 1-okten, *t*-2-okten ve siklohekzen hidrojenasyonunda etkinliğinin incelendiği çalışmada skCO₂ ortamında 11 bar H₂ basıncı altında 47 °C’de 1 saatte %99 etil benzen dönüşümü tespit edilmiştir. Çalışmada katalizörün diğer substratlara kıyasla stiren hidrojenasyonunda daha etkin olduğunu belirtilmiştir.



Şekil 1.9 Perflorlualkillenmiş piridin ligandı

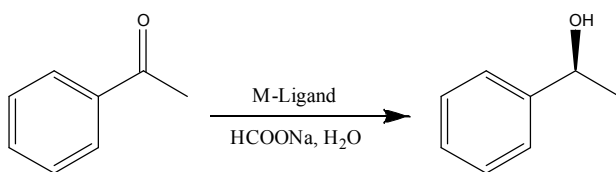
Sıcaklık, subst./kat. oranı ve hidrojen basıncı gibi parametrelerin katalitik tepkimeye etkilerinin incelendiği çalışmada organik çözücü (toluen, aseton ve metanol) ortamında da denemeler yapılmış ve $skCO_2$ 'in geleneksel organik çözücülerden daha etkin bir reaksiyon ortamı olduğu rapor edilmiştir [56].

Li ve ark. kiral difenilendiamin türevi ligandan (Şekil 1.9) yola çıkarak sentezledikleri suda çözünür rodyum(I) komplekslerinin bazı keton ve iminlerin asimetrik hidrojenasyonundaki etkinliklerini incelemişlerdir [57].



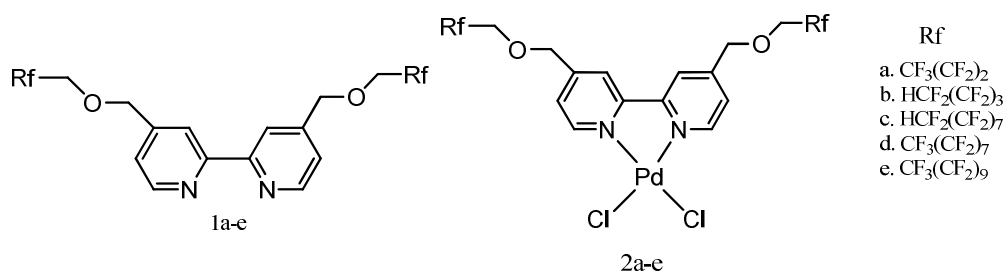
Şekil 1.10. *N*-tosyl-1,2-diphenylethylenediamin ((*S,S*)-3) ligandı

Hidrojen kaynağı olarak sodyum formatın kullanıldığı asetofenonun asimetrik hidrojenlenme reaksiyonunda (Şekil 1.10) yarım saatte %97 verime ulaşıldığı bildirilmiştir. Çalışmada farklı kimyasal çevreye sahip süstitüe fenonlar ve ketonlar üzerinde de sentezlenen katalizörün oldukça etkin olduğu (%87,2-99) rapor edilmiştir.



Şekil 1.11. Asetofenonun asimetrik hidrojenasyonu

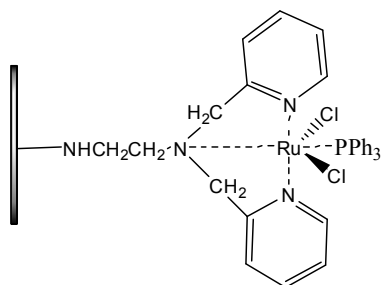
Lu ve ark. perflorlu alkil zincirleri içeren bir dizi bipiridin ligandları (Şekil 1.11) ve bunların paladyum komplekslerini sentezleyerek iyodobenzen ve metil akrilat arasındaki Heck Coupling (eşleşme) reaksiyonunda etkinliklerini araştırmışlardır.



Şekil 1.12. Perflorlu bipiridin ligandları (1a-e) ve Pd(II) kompleksleri (2a-e)

2a-c kompleksleri ile DMF’de 140 °C’de 3 saatte %100 *trans* ürün seçiciliği elde edilen çalışmada katalizörlerin ortalama %99 dönüşüm oranları ile sekiz kez katalitik döngüyü gerçekleştirdiği belirtilmiştir. Yüksek sayıda flor içeren Pd kompleksleri (2d-e) ise organik çözücülerde çözünmediği için bunların etkinlikleri florlu iki fazlı sistemlerde test edilmiştir. 2e kompleksinin DMF/FC77 ortamında 100°C’de %93 verimle sekiz kez katalitik döngüde etkin olduğu rapor edilmiştir [58].

Caballero ve ark. amorf AlPO_4 desteğine $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{bpea})(\text{PPh}_3)]$ kompleksini tutturarak (Şekil 1.12) stiren, siklohekzen, etil vinil eter ve 1-hekzen hidrojenasyonunda etkinliğini test etmişlerdir.

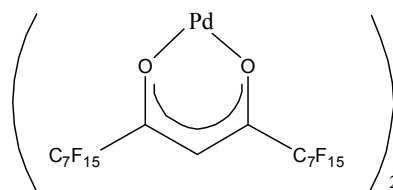


Şekil 1.13. AlPO_4 desteğine tutturulmuş $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{bpea})(\text{PPh}_3)]$ kompleksi

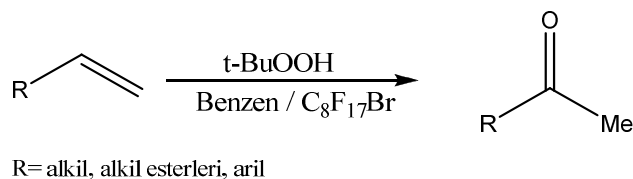
Çalışmada heterojen kataliz sisteminin düşük aktivite gösterdiği fakat homojen sistemlere kıyasla yüksek kararlılığa ve tekrarlanabilirliğe sahip olduğu rapor edilmiştir [59].

1.5.3. Oksijen donörlü ligandların metal kompleksleriyle yapılan çalışmalar

Betzemeier ve ark. perflorobis(diketonato)-Pd(II) katalizörünün (Şekil 1.13) florlu iki fazlı sistemde Wacker oksidasyonundaki etkinliğini incelemişlerdir (Şekil 1.14).



Şekil 1.14. Perflorobis(diketonato)-Pd(II) katalizörü

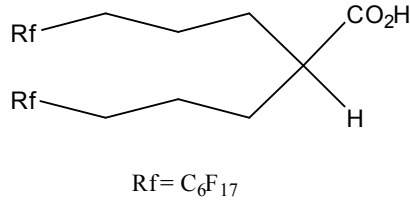


Şekil 1.15. Wacker oksidasyonuna ait genel reaksiyon şeması

Çalışmada florlu iki fazlı sistem olarak benzen/bromoperflorooktan ($C_8F_{17}Br$), oksidant olarak *t*-BuOOH kullanılmıştır. 56 °C’de gerçekleştirilen reaksiyonlarda stiren türevi alkenler için %76-95 verime ulaşılırken, alifatik alkenlerin daha uzun sürede ve daha düşük verimle (%54-82) oksidasyona uğradıkları rapor edilmiştir [60].

Kostas ve ark. salisilaldehit tiyosemikarbazon türevi paladyum kompleksinin aril halojenler ile fenilboronik asitin Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarındaki (Şekil 1.15) etkinliklerini incelemişlerdir.

komplekslerini hazırlayarak perflorokarbon çözücülerde çözünürlüklerini test etmişlerdir.

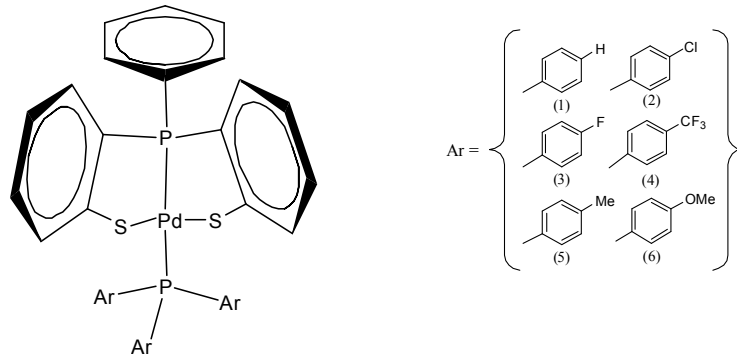


Şekil 1.18. Perflorokarboksilik asit ligandı

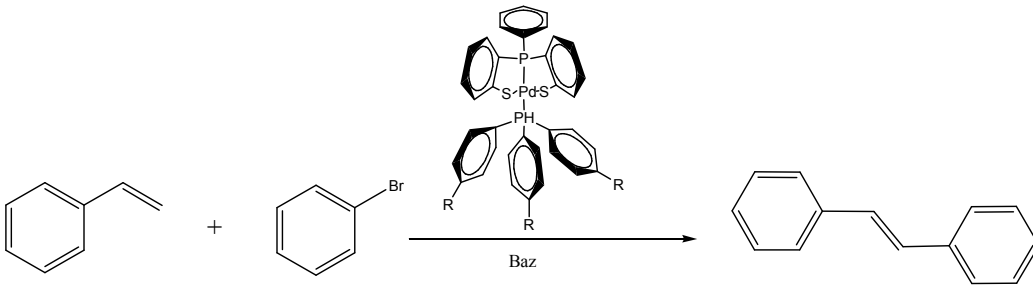
%1'lik (v/v) THF ilave edildiğinde her iki kompleksin perflorokarbon çözücülerinde çözündüğü, MetOH ilave edildiğinde ise $skCO_2$ 'deki çözünürlüğün arttığı rapor edilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin florlu iki fazlı sistemlerde etkin olduğu rapor edilmiştir [63].

1.5.4. Kükürt donörlü ligandların metal kompleksleriyle yapılan çalışmalar

Benitez ve ark. $[Pd\{PhP(C_6H_4-2-S)_2\}(PAr_3)]$ tipi kısıkaç (pincer) komplekslerin (Şekil 1.18) halobenzenler (iyodo, bromo ve klorobenzen) ile stirenin Heck Coupling reaksiyonundaki etkinliğini araştırmışlardır (Şekil 1.19).



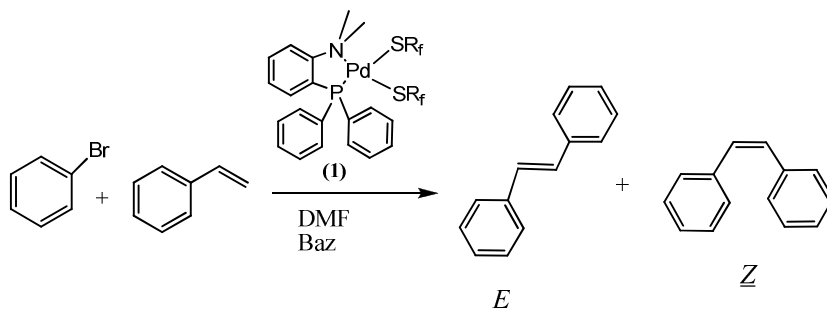
Şekil 1.19. Kısıkaç tipi paladyum kompleksleri



Şekil 1.20. Bromobenzen ve stirenin arasındaki Heck Coupling reaksiyonu

Komplekslerin yüksek sıcaklıklarda (200-240 °C) oldukça kararlı oldukları ve neme karşı duyarlılıklarının düşük olması nedeniyle katalitik reaksiyonların açık havada gerçekleştirildiği belirtilmiştir. Çalışmada katalizörlerin *N,N'*-dimetilformamit ortamında açık havada 160 °C sıcaklıkta bromobenzen ve stiren arasında gerçekleşen eşleşme reaksiyonunda etkinlikleri incelenmiştir. En yüksek verim (%76) $[\text{Pd}(\text{PhPS}_2)(\text{PPh}_3)]$ yapısındaki katalizör ile elde edilmiştir. Katalitik reaksiyonlarda baz olarak Na_2CO_3 ya da Et_3N yerine Cs_2CO_3 kullanıldığında aynı şartlarda daha yüksek verim elde edilmiştir. Katalitik döngü boyunca merkez atomun oksidasyon basamağının $\text{Pd}(0)/\text{Pd}(\text{II})$ arasında değiştiği de rapor edilmiştir [64].

Arias ve ark. bromobenzen ve stiren arasındaki Heck Coupling reaksiyonunda (Şekil 1.20) kullanılmak üzere bir dizi paladyum tiyolat kompleksi sentezleyerek farklı tiyolat gruplarının katalitik reaksiyona etkilerini incelemişlerdir.

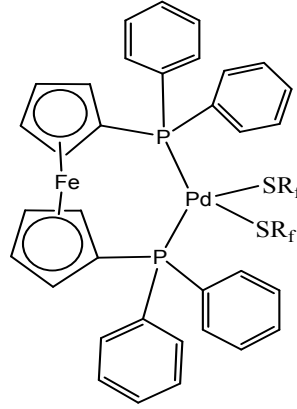


Şekil 1.21. Bromobenzen ve stirenin arasındaki Heck Coupling reaksiyonu

Katalitik çalışmalarda en yüksek dönüşüm (%68,86) değeri $[\text{Pd}(\text{P}-\text{N})(\text{SC}_6\text{H}_4-4-\text{F})_2]$ katalizörü ile DMF’de 120 °C sıcaklıkta 2 saatte elde edilmiştir. Katalitik döngüde merkez atomun oksidasyon basamağı $\text{Pd}(\text{II})/\text{Pd}(0)$ arasında değişmektedir. Sübstitüe gruplardaki elektronegativitenin artmasının ürün veriminde düşüşe neden olduğunun rapor edildiği çalışmadan P-N ligandı içeren ve düşük elektron çekici sübstitüentli komplekslerin yüksek verimle eşleşme reaksiyonu gerçekleştirdiği belirtilmiştir [65].

Bromobenzen ve stirenin Heck Coupling reaksiyon ile ilgili bir diğer çalışma Alvarez ve ark. tarafından bir seri $[\text{Pd}(\text{dppf})(\text{SR}_f)_2]$ (dppf:1,1'-bis(difenilfosfino)ferrosen) tipi kompleks (Şekil 1.21) kullanılarak yapılmıştır. Bu

çalışmada kompleks yapısındaki tiyolat türünün (SR_f) ve P-Pd-P bağ açısının katalitik reaksiyona olan etkileri incelenmiştir.

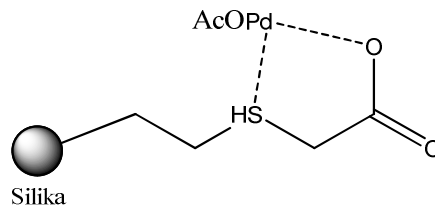


SR_f : $-\text{SC}_6\text{F}_5$, $-\text{SC}_6\text{F}_4-4-\text{H}$, $-\text{SC}_6\text{H}_4-2-\text{CF}_3$,
 $-\text{SC}_6\text{H}_4-4\text{F}$, $-\text{SC}_6\text{H}_4-3-\text{F}$

Şekil 1.22. $[\text{Pd}(\text{dppf})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ katalizörü

Çalışmada $[\text{Pd}(\text{dppf})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ katalizörünün $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saatte %21.45 dönüşüme yol açtığı bildirilmiştir. Ayrıca ligand yapısındaki elektron çekici sübstituentlerin reaksiyon verimini arttırdığı ve P-Pd-P açısı küçük komplekslerin daha reaktif oldukları rapor edilmiştir [66].

Hashimi ve ark. silika destekli paladyum etiltiyoglikolat (Şekil 1.22) katalizörü sentezleyerek Heck Coupling ve Suzuki-Miyaura reaksiyonlarındaki etkinliğini araştırmışlardır.

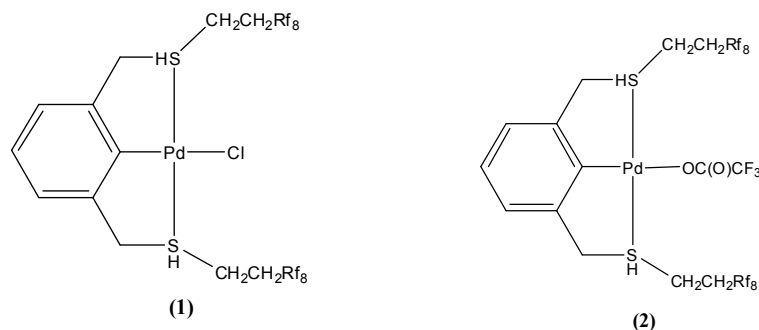


Şekil 1. 23. Silika destekli etiltiyoglikolat katalizörü

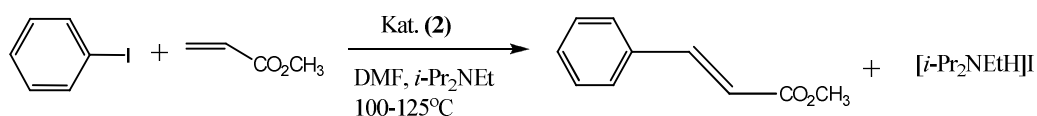
Çalışmada ksilen ortamında $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen Suzuki-Miyaura reaksiyonlarında %90-99 aralığında (~2 saat) substrat dönüşüm oranları elde edilmiştir. Heck Coupling reaksiyonları ise $110\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ve

24 saatte elde edilen dönüşüm oranlarının %97-99 aralığında olduğu bildirilmiştir [67].

Costa ve ark.'nın yaptıkları çalışmada kısaç tipi perflorlu paladyum komplekslerinin (Şekil 1.23) iyodobenzen ve metil akrilat arasındaki Heck Coupling reaksiyonu (Şekil 1.24) üzerine olan etkinlikleri araştırılmıştır.



Şekil 1.24. Kısaç tipi perflorlu paladyum kompleksleri

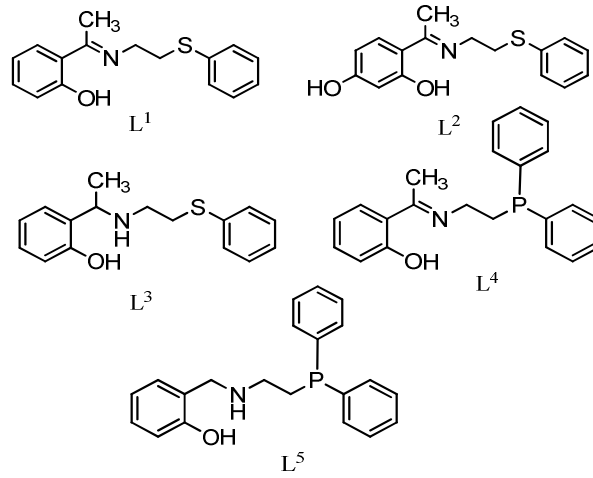


Şekil 1.25. İyodobenzen ve metil akrilatın Heck Coupling reaksiyonu

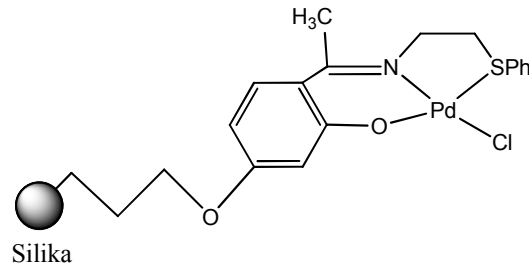
Farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda 2 nolu katalizörün DMF ortamında 125 °C'de 45 dakikada %94, 100 °C'de %81 dönüşüme neden olduğu belirtilmiştir. 1 nolu katalizörün ise aktivitesi dimetilasetamit ortamında denenmiş ve baz olarak Cs₂CO₃ tercih edilmiştir. Mikrodalga yöntemi ile yapılan reaksiyonda sıcaklık 135 °C'ye çıkarılmış ve 1 saatin sonunda %65 civarında dönüşüm elde edilmiştir [68].

Kumar ve ark. bazı N,O,S ve N,O,P türü schiff bazı ligandlar (Şekil 1.25) ile bunların Pd(II) ve Ni(II) komplekslerini sentezleyerek yapılarını aydınlatmışlardır. Sentezlenen komplekslerden [Pd(L²-H)Cl] kompleksini silika üzerine tutturarak elde ettikleri katalizörün (Şekil 1.26) bazı aril bromürler ile benzenboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura reaksiyonunda katalitik etkinliğini araştırmışlardır. 4 farklı substrat üzerinde etkinliği denen katalizörün genel

olarak %75-90 aralığında substrat dönüşümüne neden olduğu rapor edilmiştir [69].

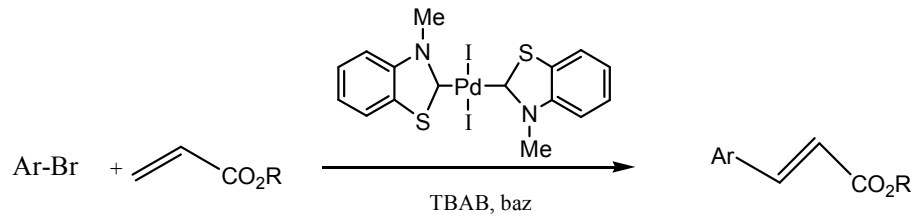


Şekil 1.26. N,O,S ve N,O,P türü schiff bazı ligandları



Şekil 1.27. Silika destekli $[Pd(L^2-H)Cl]$ kompleksi

Calo ve ark. benzotriazol karben ligandları içeren Pd katalizörü sentezleyerek, iyonik sıvı ortamında aromatik halojenürler ile bütül akrilatın Heck Coupling reaksiyonu (Şekil 1.28) üzerine etkinliğini incelemişlerdir.



Şekil 1.28. Aromatik halojenürler ve bütül akrilatın Heck Coupling reaksiyonu

130 °C’de gerçekleştirilen reaksiyonda baz olarak NaOAc kullanıldığında 4 saatte %94 dönüşüm elde edilirken, Na₂CO₃ kullanıldığında 10 dakika gibi kısa bir sürede %94 bütıl sinamat oluşumu rapor edilmiştir. Elde edilen yüksek dönüşüm oranlarının kararlı paladyum nanopartiküllerinin oluşumundan ve kompleksteki karben ligandlarının varlığından kaynaklandığı bildirilmiştir [70].

2. MATERİYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve reaktifler

Sentezlerde kullanılan ve ticari olarak alınan kimyasallar hiçbir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Tiyofen-2-karbonil klorür (Aldrich), heptadekafloro-1-dekantiyol (Aldrich), heptadekafloro-1-nonanol (Aldrich), paladyum asetat (Aldrich), paladyum asetilasetonat (Aldrich), kloro(1,5-siklooktadien)rodyum(I) dimer (Aldrich), trietilamin (Merck), magnezyum sülfat (Aldrich), stiren (Fluka), 1-okten (Merck), *t*-2-okten (Aldrich), *t*-3-okten (Aldrich) ve sikloheksen (Fluka) satın alınarak kullanılmıştır.

Sentezlerde kullanılan çözücüler saflaştırma ve kurutma işlemleri yapıldıktan sonra kullanılmıştır.

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

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

Aseton: MgSO₄ üzerinden kurutulduktan sonra distilasyon işlemine tabi tutulduktan sonra saflaştırılmış ve 4 Å tipi moleküler sieve içerisinde saklanmıştır.

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

Tetrahidrofur: Benzofenon ve sodyum metali üzerinden saflaştırılmıştır.

Hekzan, etil alkol ve metil alkol doğrudan kullanılmıştır.

2.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen maddelerin elementel analizlerinde Vario EL III Elementel Analiz cihazı, FT-IR analizlerinde Jasco FT/IR-300E cihazı kullanılmıştır. Katalizörlerin Far-IR analizleri Bruker IFS 66v/s cihazı ile Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü tarafından yapılmıştır. ¹H ve ¹³C NMR analizleri Anadolu

Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi (BİBAM)’nde bulunan Bruker 500 MHz Ultrashield FT-NMR Spektrometre cihazı ile, ^{19}F NMR analizleri ise Atatürk Üniversitesi’nde bulunan Varian 400 MHz NMR spektrometre cihazı ile yapılmıştır. Katalitik deneylerdeki ürün dağılımları Thermo Finnigan Trace GC cihazı ile FID dedektörde ve Permabond SE-54-DF-0.25, 25 m x 0,32 mm i.d. kolon kullanılarak tayin edilmiştir. GC analizlerinde kullanılan sıcaklık programları çizelge 2.1, 2.2 ve 2.3’te verilmiştir.

Çizelge 2.1. Stiren hidrojenasyonu analizleri için kullanılan GC sıcaklık programı

Enjeksiyon ünitesi sıcaklığı :	200 °C
Dedektör ünitesi sıcaklığı :	250 °C
Sıcaklık programı :	
	60 °C $\xrightarrow{1 \text{ dk}}$ 60 °C $\xrightarrow{20 \text{ °C/dk}}$ 120 °C $\xrightarrow{1 \text{ dk}}$ 120 °C $\xrightarrow{40 \text{ °C/dk}}$ 280 °C $\xrightarrow{1 \text{ dk}}$ 280 °C
Taşıyıcı gaz :	Helyum
Taşıyıcı gaz akış hızı :	30 ml/dk
Örnek hacmi :	5 µl
Split oranı :	1/20

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

Enjeksiyon ünitesi sıcaklığı :	200 °C
Dedektör ünitesi sıcaklığı :	250 °C
Sıcaklık programı :	
	40 °C $\xrightarrow{0,5 \text{ dk}}$ 40 °C $\xrightarrow{1 \text{ °C/dk}}$ 44 °C $\xrightarrow{60 \text{ °C/dk}}$ 200 °C $\xrightarrow{1 \text{ dk}}$ 200 °C
Taşıyıcı gaz :	Helyum
Taşıyıcı gaz akış hızı :	30 ml/dk
Örnek hacmi :	5 µl
Split oranı :	1/20

Çizelge 2.3. Siklohekzen hidrojenasyonu analizleri için kullanılan GC sıcaklık programı

Enjeksiyon ünitesi sıcaklığı :	200 °C
Dedektör ünitesi sıcaklığı :	250 °C
Sıcaklık programı :	
	40 °C $\xrightarrow{1,5 \text{ dk}}$ 40 °C $\xrightarrow{30 \text{ °C/dk}}$ 100 °C $\xrightarrow{20 \text{ °C/dk}}$ 120 °C $\xrightarrow{1 \text{ dk}}$ 120 °C
Taşıyıcı gaz :	Helyum
Taşıyıcı gaz akış hızı :	30 ml/dk
Örnek hacmi :	5 µl
Split oranı :	1/7

Sentezlenen maddelerin erime noktası Sanyo Gallencamp erime noktası tayin cihazı ile belirlenmiştir.

Katalizörlerin nitel çözünürlük testlerinde Tharr marka 25 mL'lik safir pencereci yüksek basınç reaktörü kullanılmıştır. ScCO_2 ortamındaki katalitik etkinlik deneylerinde Parr 4593 model 100 mL paslanmaz çelik yüksek basınç reaktörü, organik çözücü ortamındaki katalitik deneylerde ise Parr 5100 model Miniclave cam yüksek basınç reaktörü kullanılmıştır.

CO_2 gazı için ISCO-260D model şırınga pompa, hidrojen gazı için ise 50 mL hacimli çelik gaz büreti kullanılmıştır.

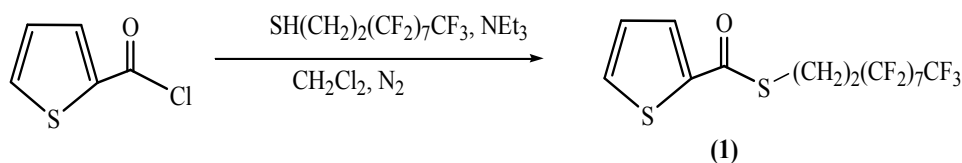
2.2. Yöntem

2.2.1. Ligand sentezi

Bu tez kapsamında sentezlenen ligandlar süperkritik ortamda çözünürlüğün sağlanması için perflorlu gruplarla modifiye edilmiş tiyofen türevi organik bileşiklerdir. Sentezlerde iki farklı perflorlu grubun ($-\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f8}}$ ve $-\text{O}(\text{CH}_2)\text{R}_{\text{f8}}$) tiyofen karbonil klorür ile nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu ligand sentezi gerçekleştirilmiştir.

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

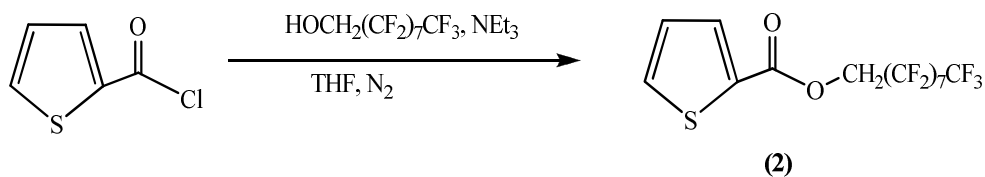
Tiyofen-2-karbonil klorürün (0,5 mL, 4,68 mmol) 10 mL diklorometan içerisindeki çözeltisine 0 °C'de trietilamin (0,7 mL, 4,68 mmol) ilave edilerek 30 dakika karıştırılmış ve üzerine heptadekaflorodekan-1-tiyol (1,6 mL, 5,62 mmol) çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı 1 gün boyunca oda sıcaklığında karışmaya bırakılmıştır (Şekil 2.1). Oluşan beyaz çökelek süzülerek ayrılmış ve süzüntü su (3x50 mL) ile yıkanmıştır. Toplanan organik fazlar magnezyum sülfat ile kurutularak ve hekzan/aseton (1:1) karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırma işlemi yapılmıştır. Saflaştırmadan sonra elde edilen toz halindeki beyaz renkli madde kurutularak erime noktası belirlenmiş ve reaksiyon verimi hesaplanmıştır (2,43 g, 4,12 mmol, %88, e.n: 62 °C).



Şekil 2.1. Heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoat, (1), ligantının sentezi

2.2.1.2. Heptadekaflorononil tiyofen-2-karboksilat, (2), ligandının sentezi

Tiyofen-2-karbonil klorürün (0,25 mL, 2,34 mmol) 10 mL tetrahidrofuran içerisindeki çözeltisine 0 °C’de trietilamin (1 mL, 7,02 mmol) ilave edilmiştir. Çözeltiye 30 dakika sonra damla damla heptadekafloro-1-nonanol (1,25 g, 2,8 mmol) ilave edilerek ve oda sıcaklığında 1 gün boyunca karıştırılmıştır (Şekil 2.2). Oluşan beyaz renkli çökelek süzülerek ayrılmıştır. Süzüntü döner buharlaştırıcıda vakum altında uzaklaştırılmış ve kalıntı diklorometan içine alınarak su (3x50 mL) ile yıkanmıştır. Organik faz magnezyum sülfat ile kurutulup hekzan/aseton (1:5) karışımı ile kolonda saflaştırılmıştır. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen beyaz renkli maddenin erime noktası belirlenmiş ve reaksiyon verimi hesaplanmıştır (0,730 g, 1,25 mmol, %56, e.n.: 33 °C).



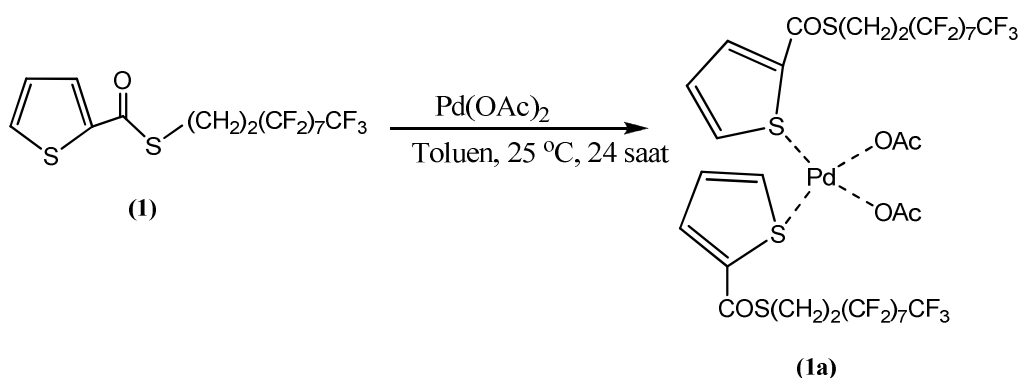
Şekil 2.2. Heptadekaflorononil tiyofen-2-karboksilat, (2), ligantının sentezi

2.2.2. Komplekslerin sentezi

Perflorlu tiyofen ligandlarının Pd(II) ve Rh(I) metal iyonlarına bağlanması sonucu katalizör olarak kullanılmak üzere dört yeni kompleks bileşik sentezlenmiştir.

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

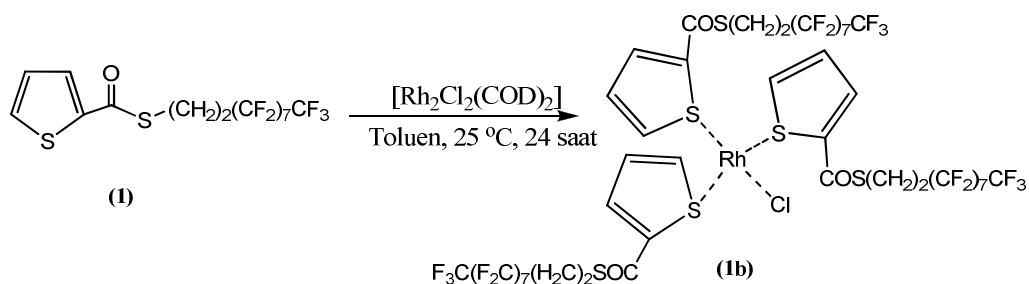
1 ligandının (0,1 g, 0,169 mmol) 20 mL toluen içerisindeki çözeltisine azot atmosferinde toluende çözülmüş paladyum asetat (0,019 g, 0,085 mmol) çözeltisi damla damla ilave edilerek oda sıcaklığında 1 gece karışmaya bırakılmıştır (Şekil 2.3). Reaksiyon sonunda çözücü döner buharlaştırıcıda vakum altında uzaklaştırılmış ve krem rengi katı kurutularak erime noktası ve reaksiyon verimi belirlenmiştir (0,113 g, 0,08 mmol, %95, e.n: 79 °C).



Şekil 2.3. Diasetato-bis(heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoato)paladyum(II), (**1a**), kompleksinin sentezi

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

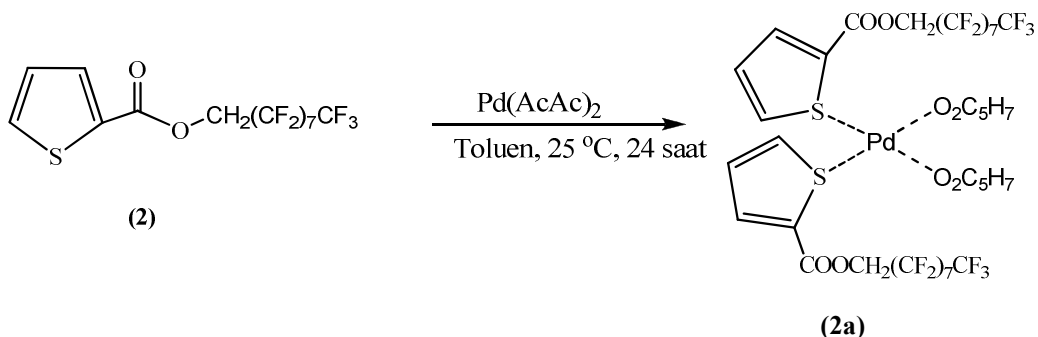
Kompleksin sentezinde **1a** bileşiğinin sentez yöntemi kullanılmıştır. Sentezde 0,1 g (0,169 mmol) **1** ligandı ile 0,014 g (0,028 mmol) $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{COD})_2]$ metal kaynağı kullanılmıştır (Şekil 2.4). Reaksiyon sonunda çözücü vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen krem rengi katı kurutulmuş, erime noktası ve reaksiyon verimi belirlenmiştir (0,112 g, 0,06 mmol, % 93, e.n: 73 °C).



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

2.2.2.3. Diasetilasetonato-bis(heptadekaflorononil-tiyofen-2-karboksilato) paladyum(II), **(2a)**, kompleksinin sentezi

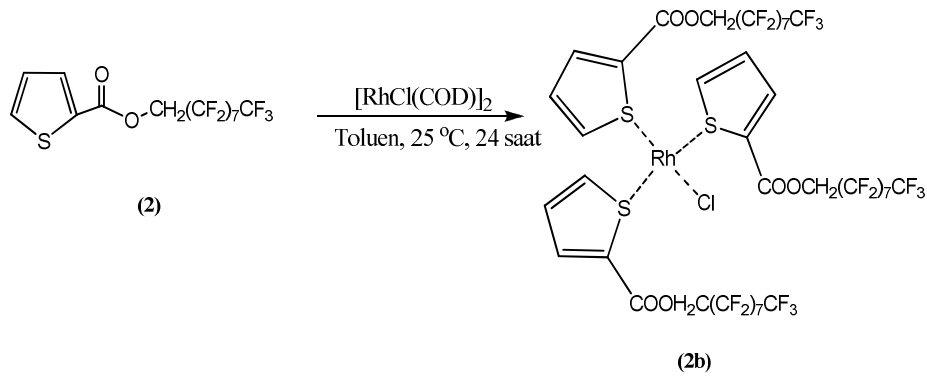
1a bileşiğinin sentez yöntemi ile gerçekleştirilen reaksiyonda 0,3 g (0,54 mmol) **2** ligandı ve 0,082 g (0,268 mmol) paladyum asetilasetonat kullanılmıştır (Şekil 2.5). Reaksiyon sonunda sarı renkli katı bileşik elde edilmiştir. Bileşiğin erime noktası belirlenmiş ve reaksiyon verimi hesaplanmıştır (0,31 g, 0,22 mmol, %85, e.n.<30 °C).



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

2.2.2.4. Kloro-tris(heptadekaflorononil-tiyofen-2-karboksilato) rodyum (I), **(2b)**, kompleksinin sentezi

1a bileşiğinin sentez yöntemi ile gerçekleştirilen reaksiyonda 0,38 g (0,68 mmol) **2** ligandı ve 0,056 g (0,113 mmol) $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{COD})_2]$ metal kaynağı kullanılmıştır (Şekil 2.6). Reaksiyon sonunda krem rengi katı bileşik elde edilmiştir. Bileşiğin erime noktası belirlenmiş ve reaksiyon verimi hesaplanmıştır (0,19 g, 0,10 mmol, %90, e.n.<30 °C).



Şekil 2.6. Kloro-tris(heptadekaflorononil-tiyofen-2-karboksilato) rodyum(I), **(2b)**, kompleksinin sentezi

2.2.3. SkCO₂ ortamında çözünürlük testleri

Katalizörlerin nitel olarak çözünürlüklerinin belirlenmesinde Şekil 2.7’de fotoğrafı verilen 25 mL’lik safir pencereli yüksek basınç reaktörü kullanılmıştır. Testlere başlamadan önce reaktör temizlenerek kurutulmuştur. Daha sonra, içerisine belirli bir miktar katalizör konularak sistem kapatılmıştır. Kapalı sistem birkaç kez CO₂ gazı ile doldurulup boşaltılarak sistemdeki hava uzaklaştırılmıştır. Sistem 40 °C’ye ısıtılarak yaklaşık 1500 psi CO₂ gazı ile süperkritik şartlara ulaşılmıştır. Manyetik karıştırma yöntemi ile sistemin homojen olarak karışması sağlanmıştır. Bu sırada reaktörün üzerindeki safir pencerelerden katalizörlerin çözünürlükleri gözlenmiştir.

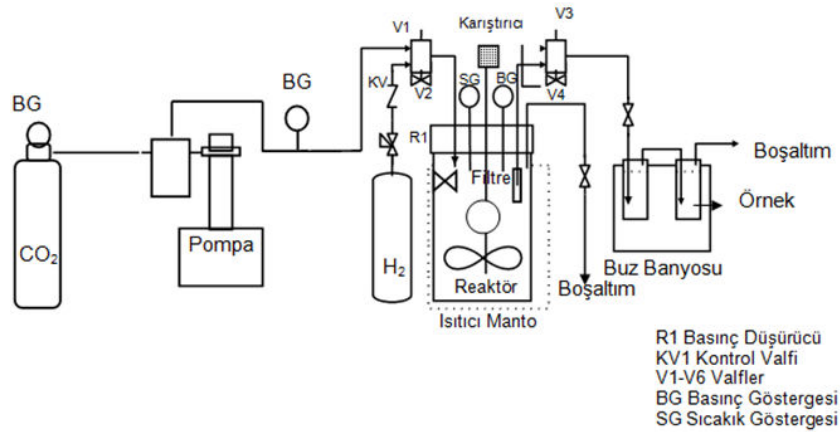


Şekil 2.7. Safir pencereli yüksek basınç reaktör sistemi

Katalizörlerin (1a, 1b, 2a, 2b) çözünürlük denemelerinde herbirinden yaklaşık 4'er mg tartılarak reaktöre konulmuş, 40 °C sıcaklık ve 1500 psi CO₂ basıncında katalizörlerin tamamen çözündüğü ve tek faz oluşturduğu gözlenmiştir. Sıcaklık ve basınç değerleri artırılarak çözünürlüğe olan etkileri incelenmiş ve çözünürlük üzerinde herhangi olumsuz bir değişim gözlenmemiştir.

2.2.4. SkCO₂ ortamında hidrojenasyon tepkimeleri

SkCO₂ ortamında yapılan katalitik çalışmalarda Şekil 2.8'de gösterilen yüksek basınç reaktör sistemi kullanılmıştır.



Şekil 2.8. Yüksek basınç reaktör sistemi

100 mL hacimli paslanmaz çelik yüksek basınç reaktörü her tepkime öncesi temizlenerek katalizörsüz ortamda kör denemeler yapılmış ve substratta herhangi bir dönüşüm olup olmadığı kontrol edilmiştir. Reaktör temizliğinden emin olunduktan sonra katalizörlü ortamda hidrojenasyon tepkimelerine başlanmıştır. Kör denemelerde reaktörün kirli olduğu tespit edildiğinde temizleme aşaması tekrar edilerek çalışmalara devam edilmiştir.

Hidrojenasyon tepkimelerinde hesaplanan miktarlarda katalizör ve substrat reaktöre konularak sistem kapatılmıştır. Reaktör girişlerinde bulunan valfler gazların (H₂ ve CO₂) sisteme verilmesi ve reaktörden numune almak amacıyla kullanılmıştır. Reaktörün içindeki hava sisteme birkaç kez karbondioksit gazı

doldurulup boşaltılarak uzaklaştırılmış ve reaksiyon için gereken miktarda H_2 gazı oda sıcaklığında reaktöre gönderilmiştir. Reaktör çalışılacak sıcaklık değerine ısıtıldıktan sonra CO_2 gazı sisteme basılmış ve karıştırma işlemine başlanmıştır. Bu noktadan itibaren belirli zaman aralıklarında alınan gaz numuneler substrat ve ürünlerin çözündüğü bir çözücüye alınarak GC’de analizleri yapılmış ve ürün dönüşüm oranları tespit edilmiştir.

2.2.5. Organik çözücü ortamında hidrojenasyon tepkimeleri

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



Şekil 2.9. Cam reaktör sistemi

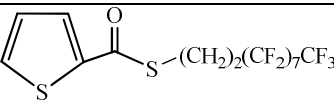
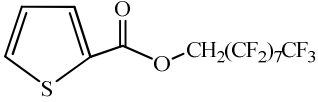
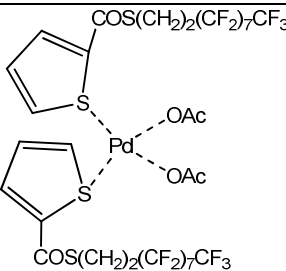
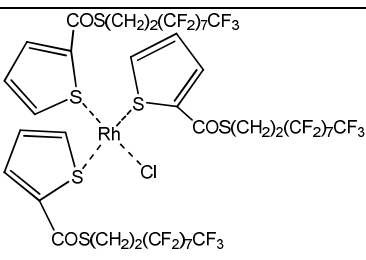
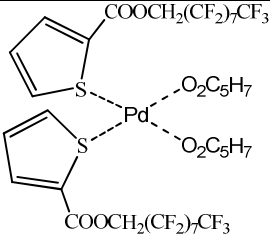
Cam reaktör temizlendikten sonra kör denemeler yapılarak reaktörün temiz olup olmadığı kontrol edilmiştir. Kör denemelerden olumlu sonuçlar alındığında organik çözücü ortamında katalitik deneyler yapılmıştır. Organik çözücüye (~100 mL) substrat ve katalizör eklenerek reaktör kapatılmış ve hidrojen gazı sisteme gönderilmiştir. Sistem reaksiyon için gerekli sıcaklığa ulaştığında karıştırma işlemi başlatılmış ve süperkritik ortamla kıyaslama yapabilmek için toplam reaksiyon süresi sabit tutulmuştur. Reaksiyon bitiminde reaktör içinden alınan numune seyreltilerek GC’de analizi yapılmış ve substrat/ürün dönüşüm oranları belirlenmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

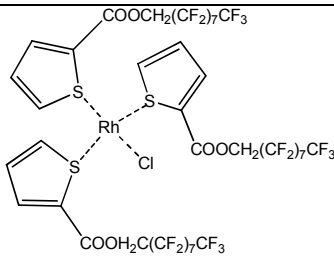
3.1. Karakterizasyon

Tez çalışması kapsamında sentezlenen bileşikler Çizelge 3.1’de verilmiştir. Ligandların karakterizasyonlarında Elementel Analiz, FT-IR, Far-IR, ^1H , ^{13}C ve ^{19}F NMR analiz yöntemleri, kompleks bileşikler için ise Elementel Analiz ve Far-IR kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Sentezlenen ligand ve kompleks bileşikler

Madde kodu	Açık formülü	Kapalı formülü
L₁		$\text{C}_{15}\text{H}_7\text{F}_{17}\text{OS}_2$
L₂		$\text{C}_{14}\text{H}_5\text{F}_{17}\text{O}_2\text{S}$
1a		$\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}_4\text{F}_{34}\text{Pd}$
1b		$\text{C}_{45}\text{H}_{21}\text{ClO}_3\text{S}_6\text{F}_{51}\text{Rh}$
2a		$\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{S}_2\text{F}_{34}\text{Pd}$

Çizelge 3.1. (Devam) Sentezlenen ligand ve kompleks bileşikler

2b		$C_{43}H_{18}ClO_6S_3F_{51}Rh$
-----------	---	--------------------------------

3.1.1. Elementel analiz

Sentezlenen ligand ve komplekslerin elementel analiz sonuçları Çizelge 3.2’de verilmiştir. Bileşiklerin teorik olarak hesaplanan %C, %H ve %N değerlerinin deneysel sonuçlarla $\pm\%3$ sapma ile uyumlu olduğu bulunmuştur.

Çizelge 3.2. Ligand ve komplekslerin elementel analiz sonuçları

Madde	M_A (g/mol)	%C	%H	%S
Heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoat, L₁ (C ₁₅ H ₇ F ₁₇ OS ₂)	589,9	31,87 (30,52)	0,97 (1,2)	9,08 (10,86)
Heptadekaflorononil tiyofen-2-karboksilat, L₂ (C ₁₄ H ₅ F ₁₇ O ₂ S)	559,9	29,31 (30,01)	0,88 (0,9)	5,82 (5,72)
Diasetato-bis(heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoato)paladyum(II), 1a (C ₃₄ H ₂₀ O ₆ S ₄ F ₃₄ Pd)	1401,1	28,73 (29,63)	1,32 (0,58)	8,68 (9,5)
Kloro-tris(heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoato)rodyum(I), 1b (C ₄₅ H ₂₁ ClO ₃ S ₆ F ₅₁ Rh)	1918,3	28,80 (30,34)	0,95 (0,64)	10,03 (10,88)
Diasetilasetonato-bis(heptadekaflorononil-tiyofen-2-karboksilato)paladyum(II), 2a (C ₃₈ H ₂₄ O ₈ S ₂ F ₃₄ Pd)	1425,1	32,03 (33,72)	1,70 (1,9)	4,50 (4,8)
Kloro-tris(heptadekaflorononil-tiyofen-2-karboksilato) rodyum(I), 2b (C ₄₃ H ₁₈ ClO ₆ S ₃ F ₅₁ Rh)	1834,1	28,16 (29,34)	0,99 (1,43)	5,24 (6,37)

*Teorik değerler parantez içinde verilmiştir.

3.1.2. Kırmızı Ötesi (IR) Analizleri

3.1.2.1. Ligandlara ait FT-IR spektrum verileri

Heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoat (L_1) ligandına ait FT-IR spektrumu Ek 1’de verilmiştir. Spektrumda 1651 cm^{-1} ’de gözlenen tiyoester ($\text{C}=\text{O}-\text{S}$) grubuna ait titreşim pikleri ve $1212-1147\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen C-F bağına ait keskin gerilme bandlarının varlığı tiyofen karbonil klorür ile heptadekafloro-1-dekantiyol bileşiği arasında bağlanmanın olduğunu kanıtlamaktadır. Spektrumda 3104 cm^{-1} ’de aromatik C-H gerilmeleri; $1413-1511\text{ cm}^{-1}$ ’de halka içi $\text{C}=\text{C}$ gerilmeleri; ve $956, 893$ ve 655 cm^{-1} ’de $\text{C}_{(\text{Ar})}-\text{S}$ bükülme titreşimlerine ait pikler gözlenmiştir.

Heptadekaflorononil-tiyofen-2-karboksilat (L_2), ligandına ait FT-IR spektrumu Ek 2’de verilmiştir. Spektrumda 1731 cm^{-1} ’de gözlenen $\text{C}=\text{O}$ grubuna ait titreşim pikleri ve $1243-1149\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen C-F bağına ait gerilme bandlarının var oluşu tiyofen karbonil klorür ile heptadekafloro-1-nonanol bileşiği arasında bağlanmanın olduğunu kanıtlamaktadır. 3106 cm^{-1} ’de aromatik C-H gerilmeleri; $1419-1525\text{ cm}^{-1}$ ’de halka içi $\text{C}=\text{C}$ gerilmeleri ve $968, 860$ ve 660 cm^{-1} ’de gözlenen $\text{C}_{(\text{Ar})}-\text{S}$ bükülme titreşimleri bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.2.2. Komplekslere ait FT-IR ve Far-IR spektrum verileri

Diasetato-bis(heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoato)paladyum(II), (1a), kompleksine ait FT-IR ve Far-IR spektrumları Ek 3-4’de verilmiştir. Kompleksin FT-IR spektrumunda L_1 ligandına ait spesifik pikler $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ ’lik kaymalarla beklenildiği değerlerde gözlenmiştir. Kompleks bileşiklerde metal-ligand bağlanmaları 600 cm^{-1} ve daha düşük frekanslarda gözlenmektedir. Bu bağlamda Far-IR bölgesinde metal-ligand bağlanmaları hakkında yorum yapmak daha elverişlidir. Ligand ile metal arasındaki bağlanmada ligandın donör atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti metalin uygun simetrik boş orbitallerine aktarılmaktadır. Metal-ligand arasında meydana gelen bu bağlanma donör atomun bağlı olduğu atomla yaptığı bağdaki elektron yoğunluğunun azalmasına neden olur. Bunun sonucunda bağa ait titreşim frekansı azalır. Bu bilgiler doğrultusunda Ek 4’deki Far-IR spektrumu incelendiğinde $580,68\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen $\text{C}(\text{Ar})-\text{S}$

titreşim frekansının metalle koordinasyondan sonra $575,23 \text{ cm}^{-1}$ değerine düştüğü gözlenmektedir.

Kloro-tris(heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoato) rodyum(I), (1b), kompleksine ait FT-IR ve Far-IR spektrumları Ek 5-6'da verilmiştir. Kompleksin FT-IR spektrumunda liganda ait pikler beklenildiği değerlerde gözlenmiştir. Far-IR spektrumunda $585,68 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen $C_{(Ar)}-S$ bağına ait pikin $560,35 \text{ cm}^{-1}$ değerine düştüğü gözlenmektedir. 1a kompleksinde açıklandığı gibi bu durum M-L bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanında metal kaynağı olarak kullanılan $Rh_2Cl_2(COD)_2$ bileşiğinin Rh-Cl bağına ait frekansının $280,70 \text{ cm}^{-1}$ 'den $312,44 \text{ cm}^{-1}$ 'e yükseldiği tespit edilmiştir. Liganttan metale elektron aktarımı metal üzerindeki elektron yoğunluğunun artmasına neden olur. Elektronegatifliği yüksek olan Cl atomu metalden daha çok elektron çekeceğinden Rh-Cl bağ kuvvetinin artması ve frekansın yükselmesi beklenen bir sonuçtur.

Diasetilasetonato-bis(heptadekaflorononil-tiyofen-2-karboksilato) paladyum(II), (2a), kompleksine ait FT-IR ve Far-IR spektrumları Ek 7-8'de verilmiştir. Kompleksin FT-IR spektrumunda liganda (L_2) ait pikler beklenildiği değerlerde gözlenmiştir; ancak Far-IR spektrumunda herhangi bir değişim gözlenmemiştir.

Kloro-tris(heptadekaflorononil-tiyofen-2-karboksilato) rodyum(I), (2b), kompleksine ait FT-IR ve Far-IR spektrumları Ek 9-10'da verilmiştir. Kompleksin Far-IR spektrumunda $280,70 \text{ cm}^{-1}$ 'de gelen pik metal ile ligand arasında gerçekleşen koordinasyondan sonra $293,42 \text{ cm}^{-1}$ değerine yükselmiştir.

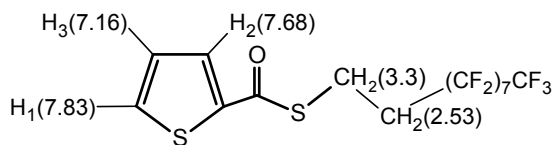
Ligand ve kompleks bileşiklere ait spesifik IR spektrum verileri toplu halde Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Sentezlenen maddelerin FT-IR ve Far-IR verileri

Madde	FT-IR						Far-IR
	$\nu_{\text{Ar-H}}$	ν_{CH_2}	$\nu_{\text{O=C}}$	$\nu_{\text{C=C(Ar)}}$	$\nu_{\text{C-F}}$	$\nu_{\text{C(Ar)-S}}$	$\nu_{\text{M-L}}$
L₁	3104	2947-2855	1651	1413-1511	1212-1147	956, 893, 655	***
L₂	3100	***	1649-1626	1413	1209-1144	956, 819, 650	***
1a	***	***	1649-1626	1413	1209-1145	956, 820, 650	575,25
1b	***	2931-2874	1649-1626	1413	1209-1144	956, 819, 650	312,44
2a	***	***	1731	**-, 1384	1204-1149	993, 862, 660	***
2b	3100	2935-2828	1735	1526, 1419	1210-1151	961, 862, 658	***

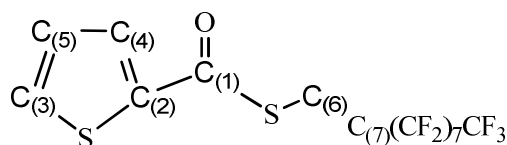
3.1.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Analizleri

L₁ ligandının ^1H , ^{13}C ve ^{19}F NMR spektrumları Ek 11-13'de verilmiştir. Tiyofen halkasında bulunan protonların kimyasal kayma değeri 7,83-7,68 ppm aralığındadır. Aromatik halka protonlarından kimyasal kayma değeri en büyük olan S atomuna komşu karbon üzerindeki H atomudur. Bunun nedeni S atomunun elektronegatifliğinin bu proton üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltması ve aşağı alanda rezonansa girmesine neden olmasıdır. Bunun yanında perflorlu alkil zincirinde iki farklı proton ($-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}_{\text{f8}}$) bulunmaktadır. Bu protonlardan $-\text{CF}_2$ grubuna komşu karbon üzerindeki proton ($\text{CH}_2-\text{R}_{\text{f8}}$) flor atomunun elektron çekmesinden dolayı δ 2,53'de rezonansa gelir ve komşuluk etkisinden dolayı çoklu pik olarak görülmektedir. Çoklu pik yarılmaması 3 bağ ötedeki flor ve hidrojen atomlarının (spin kuantum sayısı $\frac{1}{2}$ olan çekirdekler) etkisiyle rezonans piklerinin yarılmaya uğramasından kaynaklanır. δ 3,3'de gözlenen triplet pik ise komşusundaki iki protonun etkisiyle üçe yarılmış olan diğer CH_2 protonlarına aittir.



¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃-*d*⁶, δ ppm): 7,83 (d, ³J_{H1-H2}= 3,82 Hz, 1H), 7,68 (d, ³J_{H2-H3}= 4,94 Hz 1H), 7,16 (t, ³J_{H3-H1,2}= 4,35 Hz, 1H), 3,3 (d, ³J_{CH2-CH2}= 5,22 Hz, 2H), 2,53 (hept., 2H).

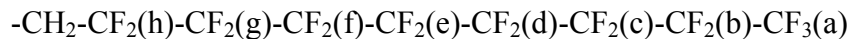
L₁ ligandının ¹³C NMR spektrumunda (Ek 12) 182.76 ppm’de karbonil (C=O) karbonu (C₁) gözlenmektedir. Tiyofen halkasındaki C atomlarından S atomuna komşu karbonlar (C₂, C₃) diğer iki karbondan daha aşağı alanda rezonansa gelmiştir. Bu durum S atomunun bu karbonlar üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltmasından kaynaklanır. Flor gruplarının (-(CF₂)₇CF₃) bağlı olduğu karbon atomları 119,54-108,32 ppm’de daha düşük sinyal şiddetiyle gözlenmektedir. Perflorlu alkil zincirinde -CF₂ grubuna komşu karbon atomu (C₇) 31,7 ppm’de ve triplet (²J_{CF}=0,17 Hz) olarak; C₆ karbonu ise 20,28 ppm’de singlet (tekli) pik olarak gözlenmektedir.



¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃-*d*⁶, δ ppm): 182,76(s, C₍₁₎=O), 141,38 (s, C₍₂₎), 133,24(s, C₍₃₎), 131,49 (s, C₍₄₎), 128,02 (s, C₍₅₎), 119,54-108,32, 31,74 (t, ²J_{CF}=0,17 Hz, C₍₇₎-CF₂), 20,28 (s, C₍₆₎)

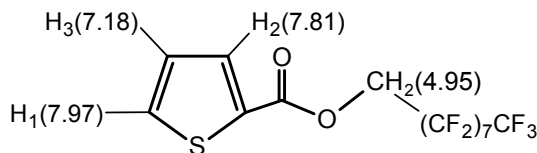
L₁ ligandının ¹⁹F NMR spektrumu (Ek 13) incelendiğinde perflorzincirinin ucundaki flor atomları (a) -81,33 ppm’de üçe yarılmış olarak gözlenir. Zincirdeki diğer flor atomları ise -114,99 ile -126,63 ppm arasında kimyasal kayma değerlerine sahiptir. Bunlardan CF₃’e komşu flor atomu triplet

bunun dışındakiler singlet pik olarak gözlenmektedir. Bu veriler maddenin yapısındaki perflorlu grupların varlığını kanıtlamaktadır.



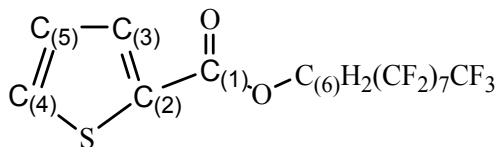
⁹F-NMR: -81,33 (3F_a, t), -126,63 (2F_b, q), -123,85 (2F_c, s), -123,23 (2F_d, s), -122,42 (2F_e, s), -122,42 (2F_f, s), -122,16 (2F_g, s), -114,99 (2F_h, s).

L₂ ligandının ¹H, ¹³C ve ¹⁹F NMR spektrumları Ek 14-16'da verilmiştir. 7,97-7,18 ppm aralığında aromatik halkada bulunan protonların rezonansa geldiği görülmektedir. Bileşiğin yapısındaki diğer proton perflorlu alkil zincirinde (R-CH₂-R_{f8}) bulunmaktadır. Bu protonun rezonansının oldukça düşük alanda gerçekleştiği (δ 4,95 ppm) gözlenmektedir. Bu durumun nedeni komşu atomların elektronegatif oksijen ve flor olmasıdır. Flor atomlarının (I=1/2) etkisiyle üç bağ öteden (³J_{H-F}= 13,9 Hz) üçe yarılmasında bu protonun varlığını kanıtlamaktadır.



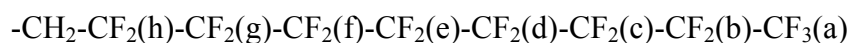
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃-d⁶, δ ppm): 7,97(d, ³J_{H1-H3}= 4,66 Hz, 1H), 7,81 (d, ³J_{H2-H3}= 3,25 Hz, 1H), 7,18 (t, ³J_{H3-H1,H2}= 4,30 Hz, 1H), 4,95 (t, ³J_{H-F}=13,9 Hz, 2H)

Ek 15'de verilen **L₂** igandınının ¹³C NMR spektrumunda karbonil karbonu (C₁) 160,13 ppm'de rezonansa gelmiştir. 118-110,59 ppm'de flor gruplarının ((CF₂)₇CF₃) bağlı olduğu karbon atomları düşük şiddette gözlenmektedir. -CF₂ grubuna komşu karbon atomu (C₆) 59,75 ppm'de triplet (²J_{CF}=0,23 Hz) olarak gözlenmektedir.



¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃-d⁶, δ ppm): 160,13 (s, C₍₁₎=O), 135,9 (s, C₍₂₎) , 135,41(s, C₍₄₎), 130,98 (s, C₍₃₎), 128,99 (s, C₍₅₎), 118 -110,59, 59,75 (t, ²J_{CF}=0,23 Hz, C₍₆₎-CF₂)

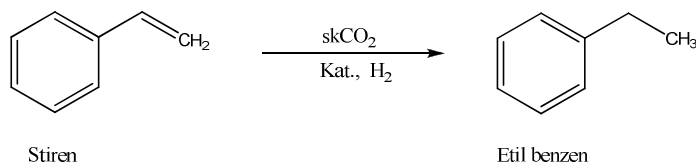
Ek 16’da verilen ¹⁹F NMR spektrumu incelendiğinde -81,17 ppm’de CF₃ grubundaki flor atomlarının üçe yarıldığı gözlenmektedir. -119,71 ile -126,54 ppm arasında gözlenen singlet pikler ise zincirdeki diğer flor atomlarına aittir. Bu bulgular perflorlu grupların liganda bağlı olduğunun kanıtıdır.



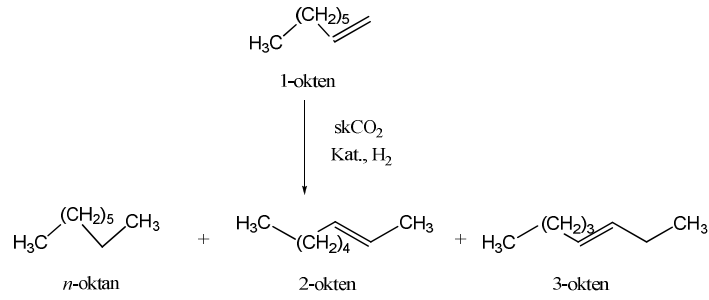
¹⁹F-NMR: -81,17 (3F_a, t), -126,54 (2F_b, s), -123,6 (2F_c, s), -123,12 (2F_d, s), -122,32 (6F_e, s), -122,32 (6F_f, s), -122,32 (6F_g, s), -119,71 (2F_h, s).

3.2. Katalitik Etkinlik Çalışmaları

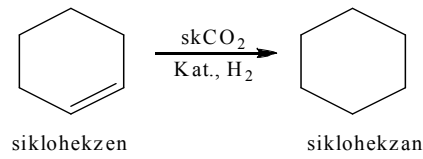
Sentezlenen komplekslerin hidrojenasyon tepkimelerindeki etkinliklerini incelemek için stiren, 1-okten ve siklohekzen substratları seçilmiştir. Substratların hidrojenlenmesine ait reaksiyonlar Şekil 3.16-3.18’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Stiren hidrojenasyon reaksiyonu



Şekil 3.2. 1-okten hidrojenasyon reaksiyonu



Şekil 3.3. Siklohekzen hidrojenasyon reaksiyonu

Sıcaklığın katalitik reaksiyona etkisinin incelendiği çalışmada ayrıca süperkritik ortamla kıyaslama yapmak amacıyla benzer şartlarda farklı polaritedeki organik çözücülerde de reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. 1a katalizörü ile yapılan katalitik çalışmalar

1a katalizörü ile skCO₂ ve organik çözücü ortamlarında stiren, 1-okten ve siklohekzen hidrojenasyonlarına ait deney sonuçları Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. 1a katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları

Substrat	Çözücü	T (°C)	H ₂ (Bar)	t (saat)	Top. dönüş. (%)	TON	TOF	Ürünler (% dönüş.)
Stiren	skCO ₂	57	15	6	55,3	74	12	Etil benzen
	skCO ₂	80	10	6	89,6	304	51	Etil benzen
	skCO ₂	100	10	3	97,0	329	110	Etil benzen
	Hekzan	80	10	6	97,4	326	54	Etil benzen
	Metanol	80	10	5	67,5	170	34	Etil benzen
	Toluen	80	10	5	96,2	391	78	Etil benzen

Çizelge 3.4. (Devam) 1a katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları

1-okten	skCO ₂	80	10	5	36,8	123	21	<i>n</i> -oktan (10,2)
								2-okten (17,3)
								3-okten (9,3)
	skCO ₂	100	10	1.5	83,8	341	227	<i>n</i> -oktan (24,6)
								2-okten (43,0)
								3-okten (16,2)
	Hekzan	80	10	6	67,1	303	51	<i>n</i> -oktan (20,3)
								2-okten (32,7)
								3-okten (14,1)
	Metanol	80	10	5	40,4	137	27	<i>n</i> -oktan (5,4)
								2-okten (2,9)
								3-okten (11,1)
	Toluen	80	10	5	98	328	66	<i>n</i> -oktan (19,1)
								2-okten (56,0)
								3-okten (22,9)
Siklohekzen	skCO ₂	80	10	3	20	67	22	Siklohekzen
	Toluen	80	10	3	22,4	105	35	Siklohekzen
	Metanol	80	10	3	10,3	43	14	Siklohekzen

Reaksiyon koşulları: P_T=102 bar, subst./kat.=407, TON= mol ürün/mol katalizör, TOF= mol ürün / (mol katalizör x saat)

Elde edilen sonuçlardan katalizörün stiren ve 1-okten hidrojenasyonunda etkinliğinin daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. SkCO₂ ortamında stiren hidrojenasyonuna sıcaklığın etkisini incelemek için 57 °C, 80 °C ve 100 °C’de denemeler yapılmıştır.

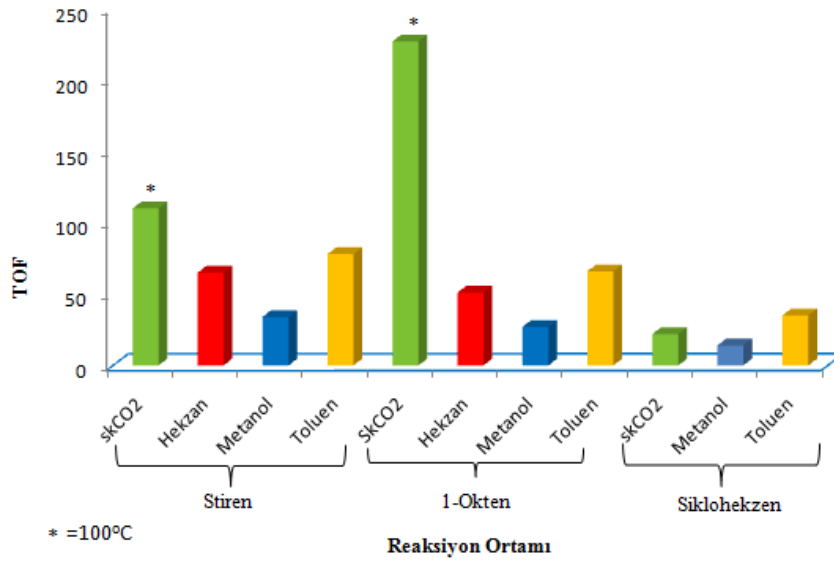
Çizelge 3.5 Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen stiren hidrojenasyonuna ait deneysel veriler

T (°C)	P _{H2} (Bar)	t (dak.)	Stiren (%)	Etil benzen (%)	TOF
57	15	0	100	0	12
		60	51,7	48,3	
		120	49,5	50,5	
		180	49,1	50,9	
		240	47,1	52,9	
		360	44,7	55,3	
80	10	0	100	0	51
		60	34,5	65,5	
		180	19,5	80,5	
		240	16,5	83,5	
		360	10,4	89,6	
		360	10,4	89,6	
100	10	0	100	0	110
		60	47,1	52,9	
		120	5,7	94,3	
		180	3	97	

P_T=102 bar, subst./kat.=407, TOF= mol ürün / (mol katalizör x saat)

57 °C’de 6 saatte toplam dönüşüm %55,3, 80 °C’de 6 saatte %89,6, 100 °C’de 3 saatte ise %97 (TOF=110) dönüşüm elde edilmiştir. Ek-17’de 100 °C’de stiren hidrojenasyonuna ait GC kromatogramı verilmiştir. 1-okten hidrojenasyonunda sıcaklık etkisi daha çok görülmektedir. 80 °C’de 5 saatte %36,8 olan toplam 1-okten dönüşümü, 100 °C’de 1,5 saatte %83,8’e çıkmıştır (TOF=227) (Ek-18). Siklohekzen hidrojenasyonunda 80 °C’de 3 saatte %20 dönüşüm gözlenmiştir (TOF=22).

SkCO₂ ortamında yapılan hidrojenasyon çalışmaları parametreler (T, P, subs./kat.) sabit tutularak organik çözücülerde de test edilmiştir. Metanol, hekzan ve toluen çözücülerinin kullanıldığı reaksiyonlarda stiren hidrojenasyonunda toluen ve hekzanda %95’in üzerinde ürün oluşumu tespit edilmiştir. 80 °C, 10 bar H₂ basıncında yapılan 1-okten hidrojenasyonunda ise en yüksek dönüşüm toluen ortamında saptanmıştır (TON=328). 1-oktenin hidrojenasyon ürünlerinden *t*-2-oktenin oranının skCO₂, hekzan ve toluende n-oktandan daha fazla olduğu da elde edilen sonuçlar arasındadır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. 1a katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları (*:100°C)

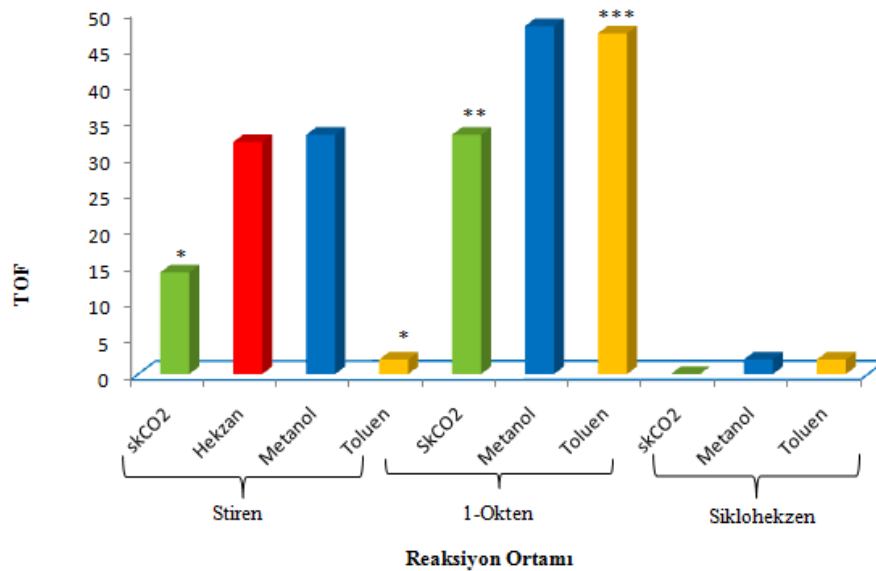
Çizelge 3.6 (Devam) 1b katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları

skCO ₂	100	10	6	—	—	—	Sikloheksan
Siklohekzen Toluen	100	10	3	1,9	6	2	Sikloheksan
Metanol	100	10	3	2	6	2	Sikloheksan

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

TON= mol ürün/mol katalizör, TOF= mol ürün / (mol katalizör x saat)

SkCO₂ ortamında en yüksek dönüşüm 1-okten hidrojenasyonunda ve 120 °C’de gözlenmiştir (TOF=33). Bu sıcaklıkta *n*-oktan dönüşümünün izomerizasyon ürünlerinden daha yüksek olduğu da bulunan sonuçlar arasındadır. 1-okten hidrojenasyonunda toluen ortamında 52 °C’de yaklaşık %50 dönüşüm oranı saptanmış, metanol ortamında ise 80 °C sıcaklıkta aynı orana ulaşılmıştır. Stiren hidrojenasyonunda hekzan (TOF=32) ve metanol (TOF=33) ortamlarında daha yüksek dönüşümler elde edilmiştir. SkCO₂ ile kıyaslandığında katalizörün metanol ortamında daha etkin olduğu bulunmuştur. Toluen’de ise 100 °C’de toplam dönüşüm %4 gibi düşük bir değerde kalmıştır. Siklohekzen hidrojenasyonunda ise aynı şartlarda toluen ve metanol ortamlarındaki toplam dönüşüm oranının birbirine yakın ve oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. SkCO₂ ortamındaki siklohekzen hidrojenasyonunda ise herhangi bir dönüşüm gözlenememiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.6 1b katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları (*: 100 °C, **: 120 °C, ***: 52 °C)

3.2.3. 2a katalizörü ile yapılan katalitik çalışmalar

2a katalizörü ile yapılan hidrojenasyon reaksiyonlarına ait sonuçlar Çizelge 3.6 da verilmiştir.

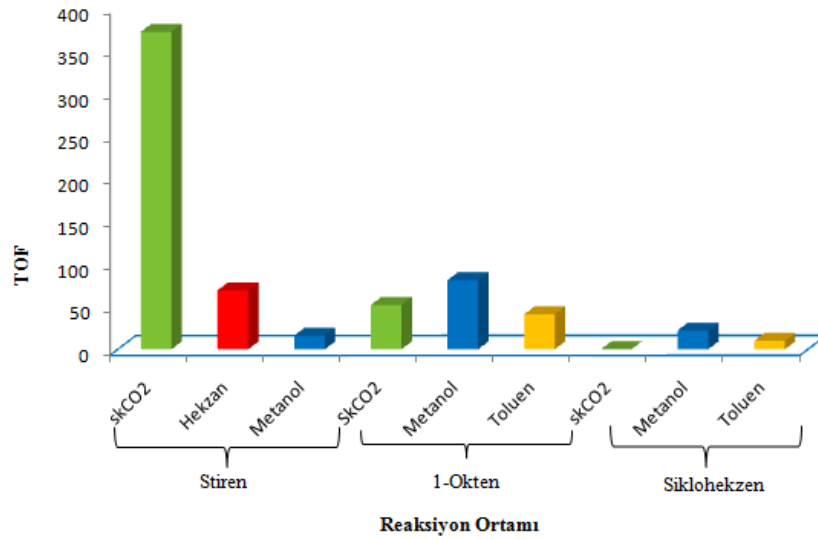
Çizelge 3.7. 2a katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları

Substrat	Çözücü	T (°C)	H ₂ (Bar)	t (saat)	Top. dönüş. (%)	TON	TOF	Ürünler (% dönüş.)
Stiren	skCO ₂	80	20	0,5	90	186	372	Etil benzen
	Hekzan	80	10	3	100	206	69	Etil benzen
	Metanol	80	10	3	39	88	16	Etil benzen
1-okten	skCO ₂	80	20	3	63	156	52	<i>n</i> -oktan (39)
								2-okten (13)
								3-okten (11)
	Toluen	80	10	3	49	122	41	<i>n</i> -oktan (18,9)
								2-okten (20,0)
								3-okten (10,1)
Siklohekzen	Metanol	80	10	3	98	243	81	<i>n</i> -oktan (51,1)
								2-okten (33,4)
								3-okten (13,1)
Siklohekzen	skCO ₂	80	10	6	1,8	—	—	Siklohekzan
	Toluen	80	10	3	13,1	31	10	Siklohekzan
	Metanol	80	10	3	27	65	22	Siklohekzan

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

TON= mol ürün/mol katalizör, TOF= mol ürün / (mol katalizör x saat)

SkCO₂ ortamındaki stiren hidrojenasyonunda 30 dakikada %90 ürün oluşumu tespit edilmiştir (TOF=372). Hekzan ortamında 80 °C sıcaklık ve 10 bar H₂ basıncında stirenin tamamen etil benzene dönüştüğü, metanol ortamında ise aynı şartlarda dönüşüm oranının düşük olduğu (%39) gözlenmiştir. SkCO₂'deki 1-okten hidrojenasyonunda toplam dönüşüm %63'tür. Bu dönüşüm oranında en yüksek oluşum *n*-oktana aittir (%39). Metanolde %98, toluende ise %49 olan toplam dönüşüm oranlarına göre katalizörün 1-okten hidrojenasyonunda en etkin olduğu çözücünün metanol olduğu söylenebilir. Katalizörün siklohekzen hidrojenasyonunda etkinliğinin çok düşük (%1,8) olduğu da gözlemler arasındadır. Siklohekzen hidrojenasyonunda da en yüksek dönüşüm oranı metanol ortamında (%27,3) gözlenmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.7 2a katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları

3.2.4. 2b katalizörü ile yapılan katalitik çalışmalar

2b katalizörü ile yapılan çalışmaların sonuçları Çizelge 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.8. 2b katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları

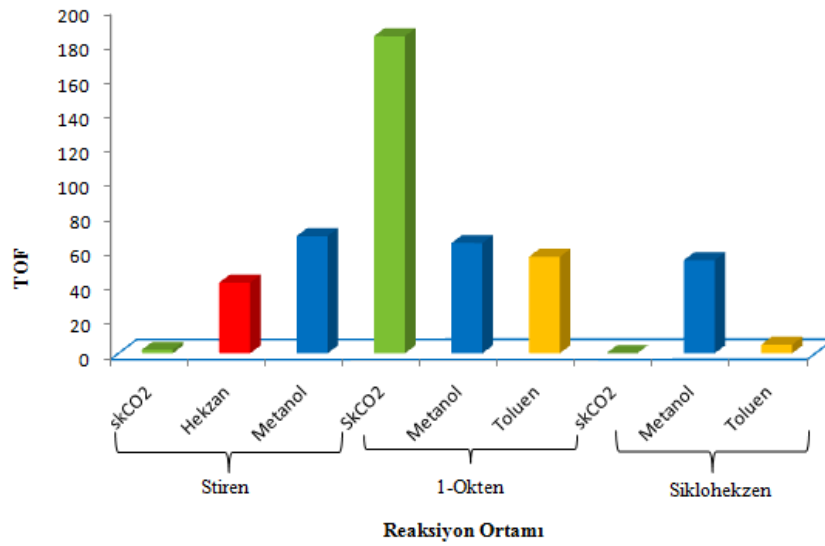
Substrat	Çözücü	T (°C)	H ₂ (Bar)	t (saat)	Top. dönüş. (%)	TON	TOF	Ürünler (% dönüş.)
Stiren	skCO ₂	80	10	6	4,8	10	2	Etil benzen
	Hekzan	80	10	3	58,5	122	41	Etil benzen
	Metanol	80	10	3	97,4	204	68	Etil benzen
1-okten	skCO ₂	80	10	1	89	184	184	<i>n</i> -oktan (95,3)
								2-okten (2,6)
								3-okten (1,1)
	Metanol	80	10	3	92,3	191	64	<i>n</i> -oktan (80,6)
								2-okten (8,5)
								3-okten (3,2)
	Toluen	47	9	3	81,2	167	56	<i>n</i> -oktan (56,6)
								2-okten (15,8)
								3-okten (7,8)
Siklohekzen	skCO ₂	80	10	6	0	0	0	Siklohekzen
	Toluen	80	19	3	7,3	15	5	Siklohekzen
	Metanol	80	19	3	80	162	54	Siklohekzen

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

TON= mol ürün/mol katalizör, TOF= mol ürün / (mol katalizör x saat)

SkCO₂ ortamında gerçekleştirilen reaksiyonlarda en yüksek TOF değeri 80 °C’de ve 10 Bar H₂ basıncı altında 1-okten hidrojenasyonunda elde edilmiştir (TOF=184). Aynı şartlarda stiren hidrojenasyonunda ise katalizör etkinliğinin oldukça düşük (TOF=2) olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında katalizörün sk ortamda siklohekzen hidrojenasyonunda etkinlik göstermediği de saptanmıştır.

Organik çözücülerde yapılan reaksiyonlarda ise stiren için en yüksek dönüşüm oranı (%97,4) metanolde gözlenmiştir. Bu oran hekzan ortamında %58,5 olarak kalmıştır. Siklohekzen hidrojenasyonunda toluende dönüşüm düşük iken metanol ortamında oldukça yüksek dönüşüm (%80) tespit edilmiştir (Ek-19). 1-okten hidrojenasyonunda metanol ortamında 80 °C’de 3 saatte %92,3 dönüşüm var iken toluen ortamında aynı sürede fakat daha düşük sıcaklıkta (47 °C) %81,2 ürün oluşumu tespit edilmiştir (Şekil 3.7).



Şekil 3.8 2b katalizörüne ait katalitik çalışma sonuçları

4. SONUÇ

Genel olarak dört aşamadan oluşan bu tez çalışmasının birinci aşamasında süperkritik karbondioksit ortamında gerçekleştirilecek olan katalitik çalışmalarda ligand olarak kullanılmak üzere yapıları perflorlu gruplarla modifiye edilmiş iki farklı tiyofen ligandı sentezlenmiş ve karakterizasyonları yapılmıştır. İkinci aşamada sentezlenen ligandların susuz ortamda Rh(I) ve Pd(II) metalleri ile kompleksleştirilmesi sonucu dört farklı metal kompleksi elde edilmiştir. Üçüncü aşama komplekslerin (katalizör) skCO₂ ortamında çözünürlüklerinin belirlenmesi aşamasıdır. Bu aşamadan elde edilen sonuçlar sentezlenen katalizörlerin sk ortamda homojen olarak çözündüğünü göstermiştir. Çalışmanın son aşaması sentezlenen katalizörlerin skCO₂ ortamında olefinlerin hidrojenasyon reaksiyonlarındaki etkinliklerinin tespit edilmesine yönelik deneysel çalışmaları içermektedir. Bu aşamada farklı kimyasal çevreye sahip stiren, 1-okten ve siklohekzen bileşikleri substrat olarak seçilmiş ve katalitik çalışmalar hem sk ortamda hemde geleneksel çözücülerde yapılarak herbir katalizörün etkinliği belirlenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalardan şu sonuçlara varılmıştır:

- skCO₂ ortamında **1a** katalizörünün stiren hidrojenasyonundaki etkinliğinin en yüksek olduğu sıcaklık değeri 100 °C'dir. Sıcaklıktaki azalmanın katalitik reaksiyon üzerine olumsuz etkisi olduğu gözlenmiştir. Katalizörün aynı sıcaklık ve hidrojen basıncında organik çözücü ve sk ortamdaki etkinliği sıralandığında Toluen> Hekzan> skCO₂ > Metanol şeklinde olduğu sonucuna varılmıştır. Katalizörün 1-okten hidrojenasyonunda da 100 °C'de etkinliğinin daha fazla olduğu saptanmıştır. Aynı sıcaklık değerinde (80 °C) organik çözücü ve sk ortamdaki etkinlikler kıyaslandığında (Toluen> Hekzan> Metanol > skCO₂) katalizörün etkinliğinin süperkritik karbondioksit ortamında daha düşük olduğu tespit edilsede sıcaklıktaki 20 °C artışın sk ortamdaki etkinliği oldukça arttırdığı söylenebilir. Halka içinde çift bağ içeren ve hidrojenlenmesi diğer olefinlere göre daha zor olan siklohekzenin hidrojenasyonunda 1a katalizörünün etkin olduğuda bulunan sonuçlar arasındadır. Siklohekzen hidrojenasyonunda reaksiyon ortamları kıyaslandığında etkinliğin Toluen> skCO₂> Metanol şeklinde azaldığı sonucuna varılmıştır.

- **1b** katalizörü stiren hidrojenasyonunda hekzan ve metanolde 80 °C’de etkinlik göstermesine rağmen skCO₂ ortamında sıcaklık 100 °C’ye yükseltildiğinde etkinlik gösterdiği tespit edilmiştir. Katalizörün toluendeki etkinliği ise yüksek sıcaklıkta yok denecek kadar azdır. **1-okten** hidrojenasyon sonuçlarına göre 1b katalizörünün metanol ve toluende 80 °C’de etkinliğinin sk ortamdan (120 °C) daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu katalizörün siklohekzen hidrojenasyonunda hem organik çözücü hemde skCO₂’de etkinliğinin oldukça düşük olduğu saptanmıştır.
- **2a** katalizörü stiren hidrojenasyonunda aynı şartlar altında skCO₂’deki etkinliği hekzan ve metanoldeki etkinliğinde oldukça fazladır (TOF=372). **1-okten** hidrojenasyonunda ise katalizörün etkinliğinin en yüksek olduğu reaksiyon ortamının metanol olduğu bulunmuştur. 1-okten hidrojenasyonu için katalizörün etkinliğinin reaksiyon ortamlarına göre sıralaması Metanol > skCO₂ > Hekzan şeklindedir. Siklohekzen hidrojenasyonunda ise katalizör sk ortamda herhangi bir etkinlik gözlenmezken, organik çözücüler arasında en iyi sonuç metanol ortamında dönüşüm elde edilmiştir.
- **2b** katalizörünün sk ortamda stiren hidrojenasyonunda 80 °C’de etkinliğinin oldukça düşük (%4,8) olduğu tespit edilirken metanolde 3 saatte %97,4 dönüşüm tespit edilmiştir. Sk ortamdaki **1-okten** hidrojenasyonunda etkinliği ise oldukça yüksektir (TOF=184). Diğer reaksiyon ortamlarıyla kıyaslandığında sk ortamın organik çözücülerden iyi bir reaksiyon ortamı olduğu tespit edilmiştir. **2b** katalizörünün skCO₂ ortamında siklohekzen hidrojenasyonunda etkinlik göstermediği ise 1 saatteki toplam dönüşüm %89 olduğu %89 dönüşüme (80 °C, 1 saat), metanol ortamında ise aynı şartlarda %92,3 dönüşüme sahiptir. Siklohekzenin sk ortamdaki hidrojenasyonunda etkin olmadığı saptanan katalizörün metanol ortamındaki etkinliği ise diğer üç katalizörden çok daha fazla olduğu bulunmuştur.

Sonuç olarak süperkritik ortamda stiren hidrojenasyonu için en etkin katalizör daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa zamanda yüksek dönüşüm oranı elde edilmesini sağlayan **2a** katalizörü (%90), 1-okten hidrojenasyonunda **2b** katalizörü, siklohekzen hidrojenasyonunda ise **1a** katalizörü olarak tespit edilmiştir. Organik çözücü ortamlarında stiren ve 1-okten hidrojenasyonlarında **2a**

ve 2b katalizörleri daha etkin iken, siklohekzen hidrojenasyonunda 2b katalizörünün etkin olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 3.9: Katalizörlerin etkinliklerinin karşılaştırılması

Substrat	Katalizör	Reaksiyon ortamı	T (°C)	t (saat)	P _{H2} (Bar)	Dönüşüm (%)	TOF	Ürün
Stiren	2a	skCO ₂	80	0,5	20	90	372	Etil benzen
1- okten	2b	skCO ₂	80	1	10	89	184	<i>n</i> -oktan, 2-okten, 3-okten
Siklohekzen	1a	skCO ₂	80	3	10	20	22	Siklohekzan
Stiren	2a	Hekzan	80	3	10	100	69	Etil benzen
1-okten	2a	Metanol	80	3	10	98	81	<i>n</i> -oktan, 2-okten, 3-okten
Siklohekzen	2b	Metanol	80	3	19	80	54	Siklohekzan

KAYNAKLAR

- [1] Sawyer, C.N., McCarty, P.L., Parkin, G.F., *Chemistry for environmental and engineering science*, Boston, Mass.: McGraw-Hill, 2003.
- [2] Enzler, S. M., *Top 10 of anthropogenic and natural environmental disasters*, 2006, <http://www.lenntech.com/environmental-disasters.htm>
- [3] Cruz, G., *Top 10 Environmental Disastersters*, 2010, http://www.time.com/time/specials/packages/article/0,28804,1986457_1986501_1986443,00.html
- [4] Centi, G., Perathoner, S., “Catalysis and sustainable (green) chemistry”, *Catalysis Today*, **77**, 287–297, 2003.
- [5] Srivastava, M.M., Sanghi, R., *Chemistry for green environment*, New Delhi : Narosa Pub. House, 2005.
- [6] Manley, J.B., Anastas, P.T., “Frontiers in Green Chemistry: meeting the grand challenges for sustainability in R&D and manufacturing”, *Journal of Cleaner Production*, **16**, 743-750, 2008.
- [7] Sanghi, R., Srivastava, M.M., *Green chemistry : Environment friendly alternatives*, New Delhi : Narosa Pub. House, 2003.
- [8] Lange, H. M., Verveer, P. C., Osnabrug, S. J. M., Visser, G. M., “Rapid microwave-enhanced synthesis of 4-hydroxyquinolinones under solvent-free condition”, *Tetrahedron Letters*, **42**, 1367-1369, 2001.
- [9] Lidström, P., Tierney, J., Wathe, B., Westman, J., “*Microwave assisted organic synthesis—a review*”, *Tetrahedron*, **57**, 9225-9283, 2001.
- [10] *Ionic Liquid*, 2010, http://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_liquid, 2010.
- [11] Cornils, B., Hermann, W. A., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic compounds*, Ed. VCH Weinheim, 1996.
- [12] Jessop, P.G., Leitner, W., *Chemical synthesis using supercritical fluids*, Weinheim : Wiley-VCH, 1999.
- [13] Yılmaz, F., “Süperkritik CO₂ ortamında çözünebilen katalizör sentezi ve kimyasal tepkimelere uygulanması”, Doktora tezi, Anadolu üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.
- [14] www.teamonslaught.fsnet.co.uk, 2010.

- [15] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., *Enstrümantal Analiz*, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1997.
- [16] *Supercritical Fluid*, 2010, http://en.wikipedia.org/wiki/Supercritical_fluid
- [17] Ramsey, E., Sun, Q., Zhang, Z., Zhang, C., Gou, W., “Mini-Review: Green sustainable processes using supercritical fluid carbon dioxide”, *Journal of Environmental Sciences*, **21**, 720–726, 2009.
- [18] Crabtree, R.H., *The organometallic chemistry of the transition metals*, New York : J. Wiley, 2001.
- [19] Tunalı, N.K., Özkar, S., *Anorganik kimya*, Gazi kitabevi, Ankara, 2007.
- [20] Shriver, D.F., Atkins, P.W., *Anorganik kimya*, Bilim yayıncılık, Ankara, 1999.
- [21] Ikariya, T., Kayaki, Y., “Supercritical fluids as reaction media for molecular Catalysis”, *Catal. Surveys Jpn.*, **4**, 39–50, 2000.
- [22] Jingchang, Z., Hongbi, W., Hongta, L., Weilian, C., “Hydroformylation of propylene in supercritical CO₂ + H₂O and supercritical propylene + H₂O”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **260**, 95–99, 2006.
- [23] Jessop, P.G., Brown, R.A., Yamakawa, M., Xiao, J.L., Ikariya, T., Kitamura, M., Tucker, S.C., Noyori, R., “Pressure-dependent enantioselectivity in the organozinc addition to aldehydes in supercritical fluids”, *J. Supercrit. Fluids*, **24**, 161–172, 2002.
- [24] Bitterwolf T.E., Kline, D.L., Linehan, J.C., Yonker, C.R., Addleman, R.S., “Photochemical carbonylation of ethane under supercritical conditions”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2692-2694, 2001.
- [25] Liu, Y.-N., Li, H.-Q., Zhao, S.-Q., Wang, R.-A., “Selective oxidation of propane in supercritical propane homogenously catalyzed by iron(III) tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin”, *Shiyou Huagong*, **32**, 370-373, 2003.
- [26] Luft, G., Batarseh, B., Dorn, M., “Activation of the high pressure polymerisation of ethylene initiated with organic peroxide by means of organoaluminium compounds”, *Angew. Makromol. Chem.*, **228**, 151-160, 1995.
- [27] Socher, G., Nussbaum, N., Rissler, K., Lankmayr, E., “Transesterification of fatty acid ethoxylates in supercritical metanol, then gas chromatography–

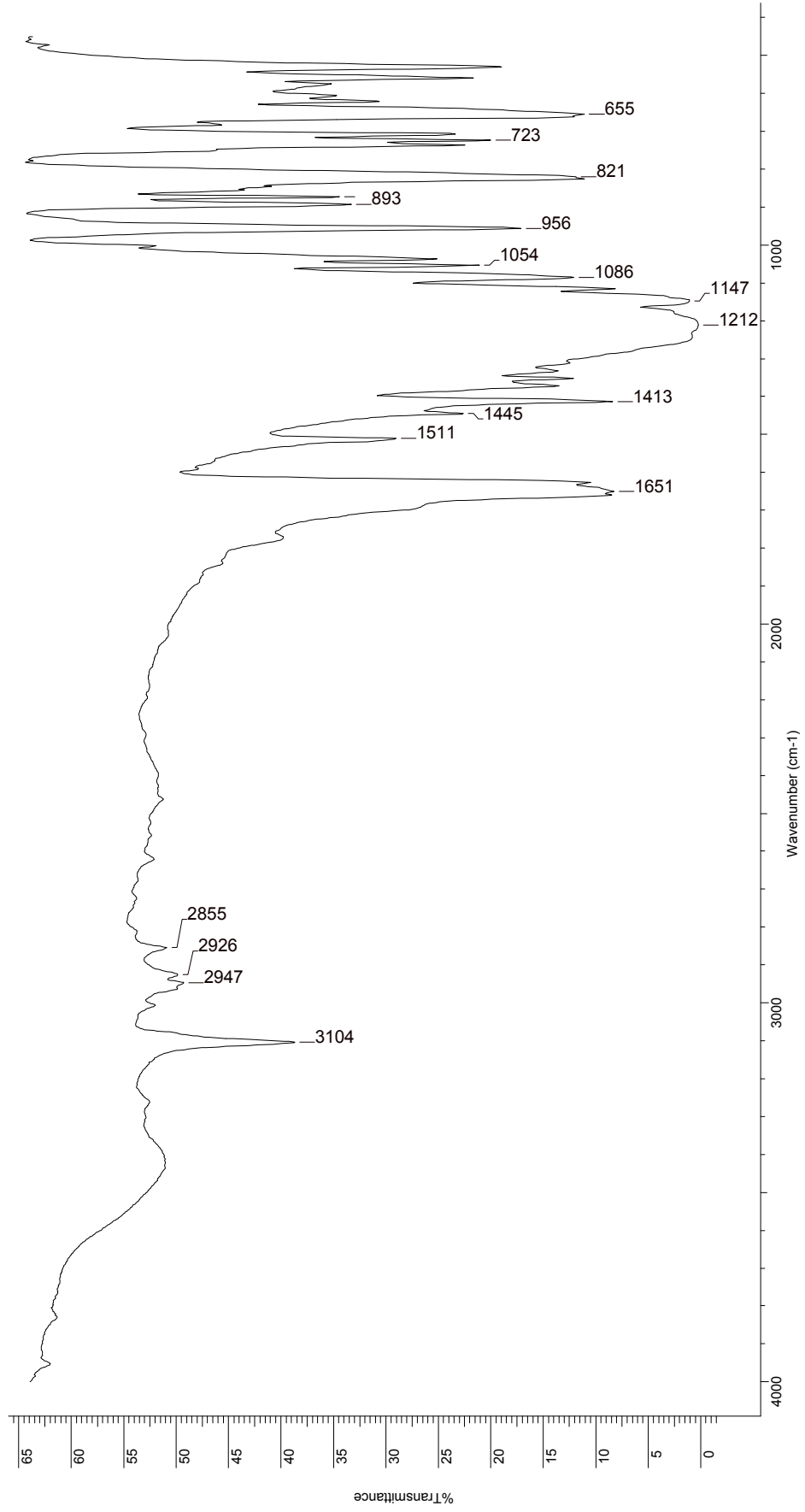
- mass spectrometric determination of the derived methyl esters, for identification of the initiators”, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **371**, 369–375, 2001.
- [28] Abbott, A.P., Corr, S., Durling, N.E., Hope, E.G., “Equilibrium reactions in supercritical difluoromethane”, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 4922–4926, 2004.
- [29] Heaton, B., *Mechanisms in homogenous catalysis*, Wiley-VCH, 2005.
- [30] Smith, G.V., Notheisz, F., *Heterogenous catalysis in organic chemistry*, Haziran, 1999.
- [31] Fessenden, R.J., Fessenden, J.S., Logue, M.W., *Organik kimya*, Güneş kitabevi, Ankara, 2001
- [32] Harmer, M.A., Hutchenson, K.W., “Super acid catalysis in supercritical fluid reaction media for the formation of linear alkyl benzenes”, *Chem. Commun.*, 18–19, 2002.
- [33] Sakakura, T., Ishiguro, K., Okano, M., Sako, T., “Homogeneous catalysis in liquefied gas. Complex catalyzed selective and direct conversion of propane to butanal at room temperature”, *Chem. Lett.*, 1089–1090, 1997.
- [34] Yokoyama, C., Kawase, Y., Shibasaki-Kitakawa, N., Smith Jr., R.L., “Copolymerization of carbon dioxide and ethyl vinyl ether at subcritical and supercritical conditions”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 3167–3174, 2003.
- [35] Shezad, N., Clifford, A.A., Rayner, C.T., “Pd-catalysed coupling reactions in supercritical carbon dioxide and under solventless conditions”, *Green Chem.*, **4**, 64–67, 2002.
- [36] Cheng, J.-S., Jiang, H.-F., “Palladium-catalyzed regioselective cyclotrimerization of acetylenes in supercritical carbon dioxide”, *Eur. J. Org. Chem.*, 643–646, 2004.
- [37] Choi, J.-C., Kobayashi, Y., Sakakura, T., “C–H bond activation in dense carbon dioxide: rhodium-catalyzed methane carbonylation and alkane dehydrogenation”, *J. Org. Chem.*, **66**, 5262–5263, 2001.
- [38] Matsuto, J., Tsuchiya, T., Odashima, K., Kobayashi, S., “Lewis acid catalysis in supercritical carbon dioxide. Use of scandium tris(heptadecafluorooctanesulfonate) as a Lewis acid catalyst in Diels–Alder and aza Diels–Alder reactions”, *Chem. Lett.*, 178–179, 2000.

- [39] Pesiri, D.R., Morita, D.K., Glaze, W., Tumas, W., “Selective oxidation in dense phase carbon dioxide”, *Tetrahedron*, **60**, 6163-6167, 2004.
- [40] Kreher, U., Schebesta, S., Walther, D., “Organometallics of transition metals in supercritical carbon dioxide: solubilities, reactions, catalysis”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624** 602–612, 1998.
- [41] Vieville, C., Mouloungui, Z., Gaset, A., “Esterification of oleic acid by methanol catalyzed by *p*-toluenesulfonic acid and resins in scCO₂”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2065–2068, 1993.
- [42] Erkey, C., Diz, E.L., Suss-Fink, G., Dong, X., “Hydroformylation of ethylene in supercritical carbon dioxide using Ru₃(CO)₁₂ as a catalyst precursor”, *Catal. Commun.*, **3**, 213–219, 2002.
- [43] Jessop, P.G., Ikariya, T., Noyori, R., “Homogenous catalytic hydrogenation of supercritical carbon dioxide”, *Nature*, **368**, 231-233, 1994.
- [44] Jessop, P.G., Ikariya, T., Noyori, R., “Homogenous catalysis in supercritical fluids”, *Chem. Rev.*, **99**, 475-493, 1999.
- [45] Olsen, M.H.N., Salomao, G.C., Drago, V., Fernandes, C., Horn, A., Cardozo Filho, L., Antunes, O.A.C., “Oxidation of cyclohexane in supercritical carbon dioxide catalyzed by iron tetraphenylporphyrin”, *J. Supercrit. Fluids*, **34**, 119–124, 2005.
- [46] De Vries T. J., Kemmere, M.F., Keurentjes, J.T.F., “Characterization of polyethylenes produced in supercritical carbon dioxide by a late transition-metal catalyst”, *Macromolecules*, **37**, 4241–4246, 2004.
- [47] Hori, H., Koike, K., Takeuchi, K., Sasaki, Y., “Rhenium-mediated photochemical carbon dioxide reduction in compressed carbon dioxide”, *Chem. Lett.*, 522–523, 2000.
- [48] Li, S., Li, Y., Wang, J., “Solubility of modified poly(propylene oxide) and silicones in supercritical carbon dioxide”, *Fluid Phase Equilibria*, **253**, 54–60, 2007.
- [49] Laintz, K. E., Wai, C. M., Yonker, C. R., Smith, R. D., “Solubility of fluorinated metal diethyldithiocarbamates in Supercritical carbon dioxide”, *The Journal of Supercritical Fluids*, **4**, 194-198, 1991.

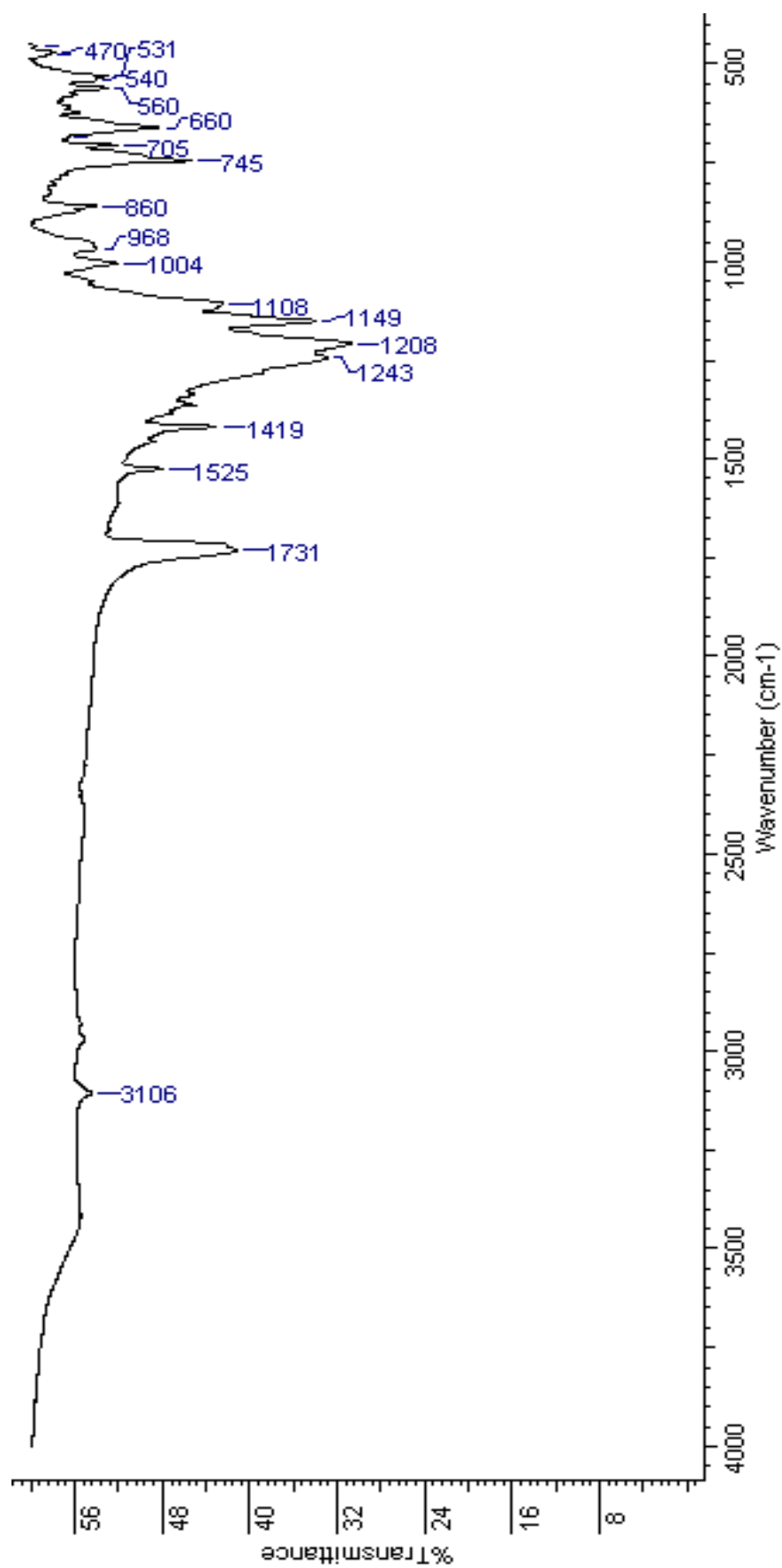
- [50] Wang, T., Debelak, K.A., Roth, J.A., “Extraction of magnesium and copper using a surfactant and water in supercritical carbon dioxide”, *J. of Supercritical Fluids*, **47**, 25–30, 2008.
- [51] Shimoyama, Y., Sonoda, M., Miyazaki, K., Higashi, H., Iwai, Y., Arai, Y., “Measurement of solubilities for rhodium complexes and phosphine ligands in supercritical carbon dioxide”, *J. of Supercritical Fluids*, **44**, 266–272, 2008.
- [52] Mendes, R.L., Nobre, B.P., Cardoso, M. T., Pereira, A.P., Palavra, A. F., “Supercritical carbon dioxide extraction of compounds with pharmaceutical importance from microalgae”, *Inorganica Chimica Acta*, **356**, 328-334, 2003.
- [53] Altinel, H., Avsar, G., Yilmaz, M.K., Guzel, B., “New perfluorinated rhodium-BINAP catalysts and hydrogenation of styrene in supercritical CO₂” *The Journal of Supercritical Fluids*, **51**, 202–208, 2009.
- [54] Kainz, S., Brinkmann, A., Leitner, W., Pfaltz, A., “Iridium-Catalyzed Enantioselective Hydrogenation of Imines in Supercritical Carbon Dioxide”, *Journal of the American Chemical Society*, **121**, 6421–6429, 1999.
- [55] Francio, G., Leitner, W., “Highly Regio- and Enantioselective Rhodium-Catalysed Asymmetric Hydroformylation without Organic Solvents”, *Chemical Communications*, 1663-1664, 1999.
- [56] Kani, I., Sisman, F., “Synthesis and catalytic activity of perfluoroalkylated pyridine palladium(II) complex toward olefin hydrogenation in scCO₂ and conventional organic solvents” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **259**, 142–149, 2006.
- [57] Li, L., Wu, J., Wang, F., Liao, J., Zhang, H., Lian, C., Zhu, J., Deng, J., “Asymmetric transfer hydrogenation of ketones and imines with novel water-soluble chiral diamine as ligand in neat water” *Green Chem.*, **9**, 23-25, 2007.
- [58] Lu, N., Lin, Y.-C., Chen, J.-Y., Chen, T.-C., Chen, S.-C., Wen, Y.-S., Liu, L.-K., “Synthesis, structure and reactivity of novel palladiumdichloride-2,2'-bipyridine with 4,4'-bis(fluoronyl)”, *Polyhedron*, **26**, 3445-3453, 2007.

- examination of the electronic effects in the solid state, solution and in the Pd-catalyzed Heck reaction with the catalytic system $[\text{Pd}(\text{dppf})(\text{SR}_\text{F})_2]$ ”, *J. of Organometallic Chemistry*, **689**, 2464-2472, 2004.
- [67] Hashimi, M. A., Sullivan, A. C., Wilson, J. R. H., “Palladium ethylthioglycolate modified silica- a new heterogenous catalyst for Suzuki and Heck cross-coupling reactions”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **273**, 298-302, 2007.
- [68] Costa, R. C., Jurisch, M., Gladysz, J. A., “ Synthesis of fluorosulphur/carbon/sulphur pincer ligands and palladium complexes: New catalyst precursors for the Heck reaction”, *Inorganica Chimica Acta*, **361**, 3205-3214, 2008.
- [69] Kumar, P. R., Upreti, S., Singh, A. K., “Schiff bases functionalized with PPh_2 and SPh groups and their Ni(II) and Pd(II) complexes: Synthesis, crystal structures and applications of a Pd complex for Suzuki–Miyaura Coupling”, *Polyhedron*, **27**, 1610-1622, 2008.
- [70] Calo, V., Nacci, A., Lopez, L., Mannarini, N., “Heck reaction in ionic liquids catalyzed by Pd–benzothiazole carbene complex”, *Tetrahedron Letters*, **41**, 8973–8976, 2000.

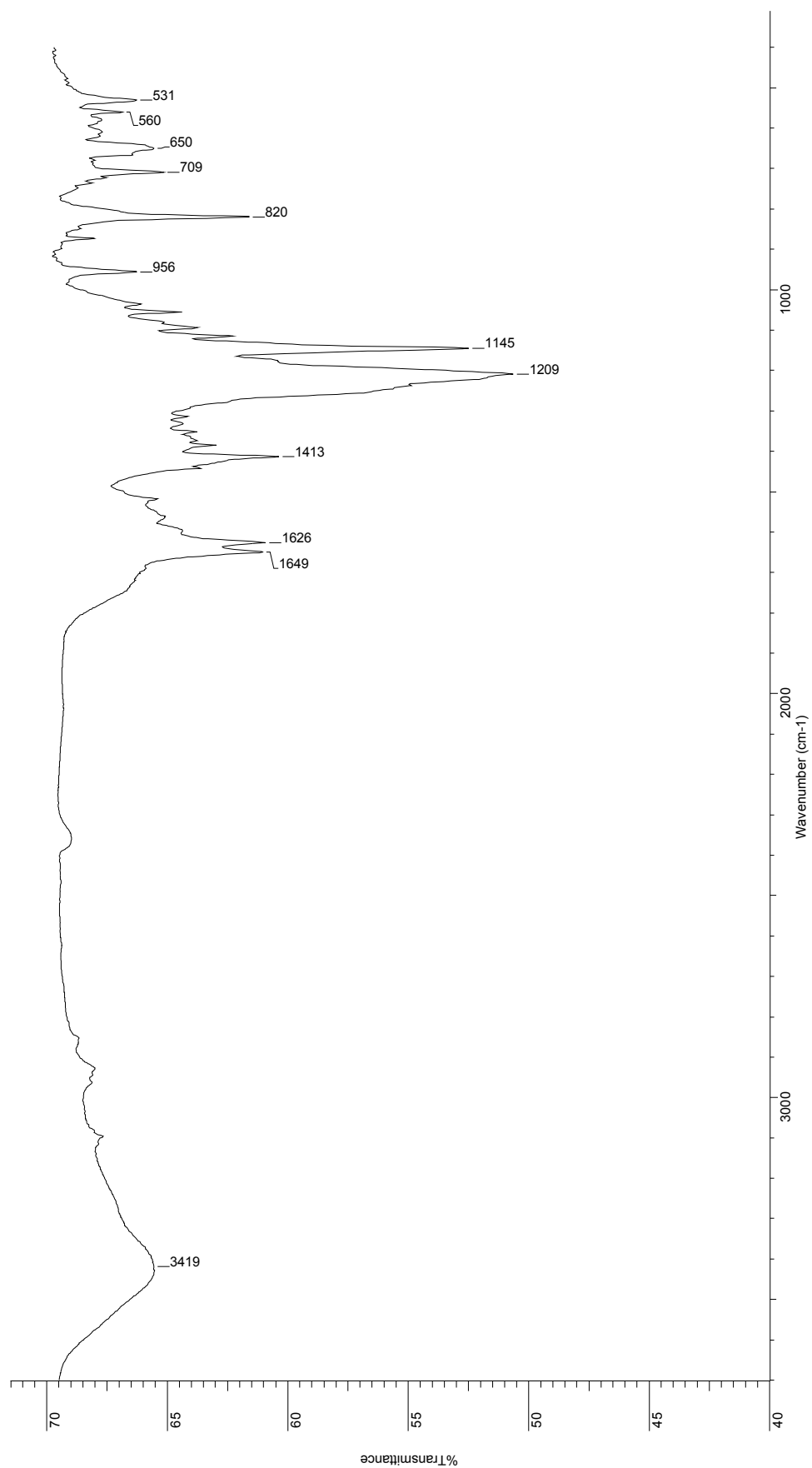
Ek 1. Heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoat, (L₁), bileşigine ait FT-IR spektrumu



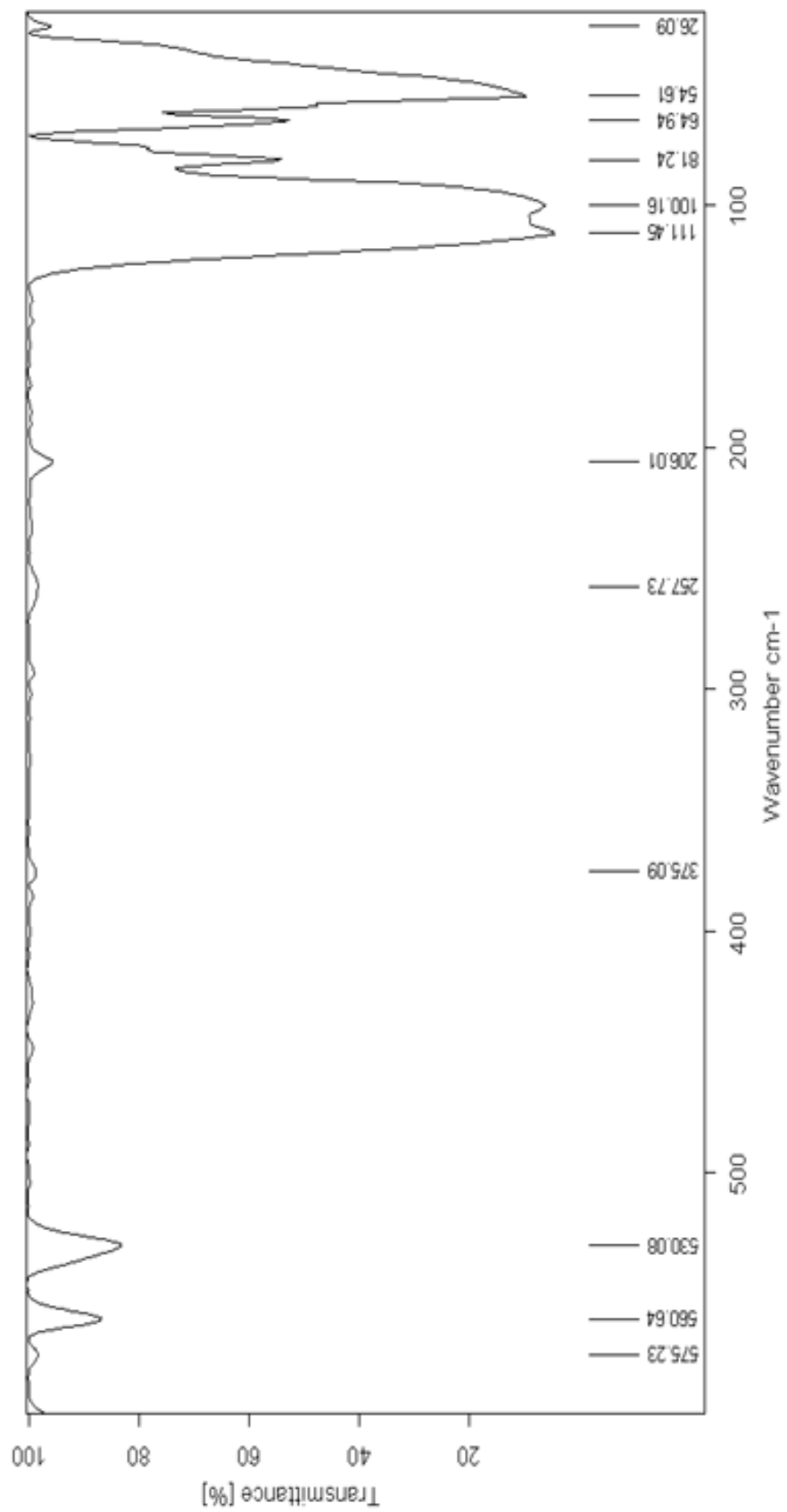
Ek 2. Heptadekaflorononil tiyofen-2-karboksilat, (L_2), bileşigine ait FT-IR spektrumu



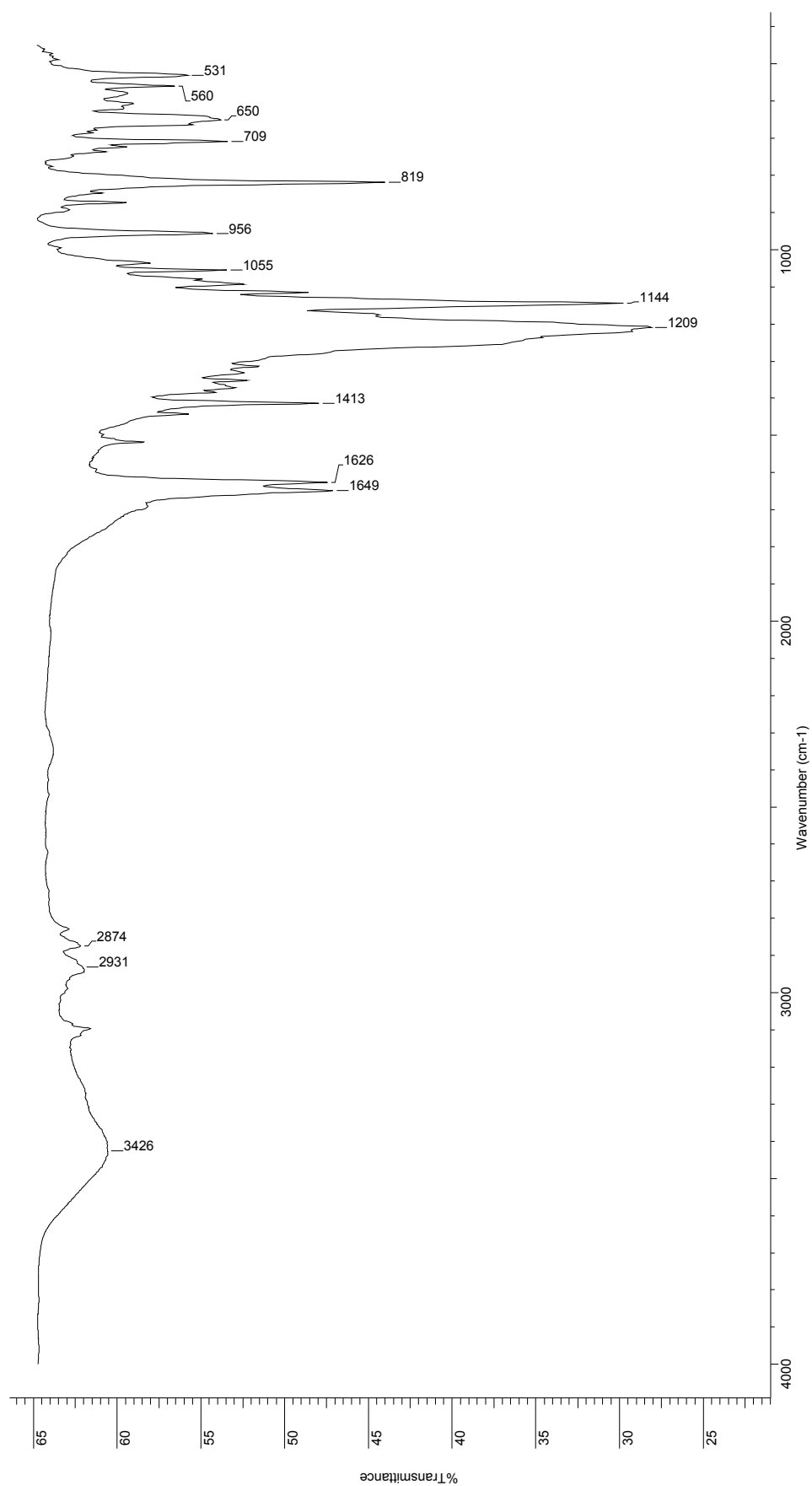
Ek 3. Di(asetato)bis(heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoato)paladyum(II), (1a), katalizörüne ait FT-IR spektrumu



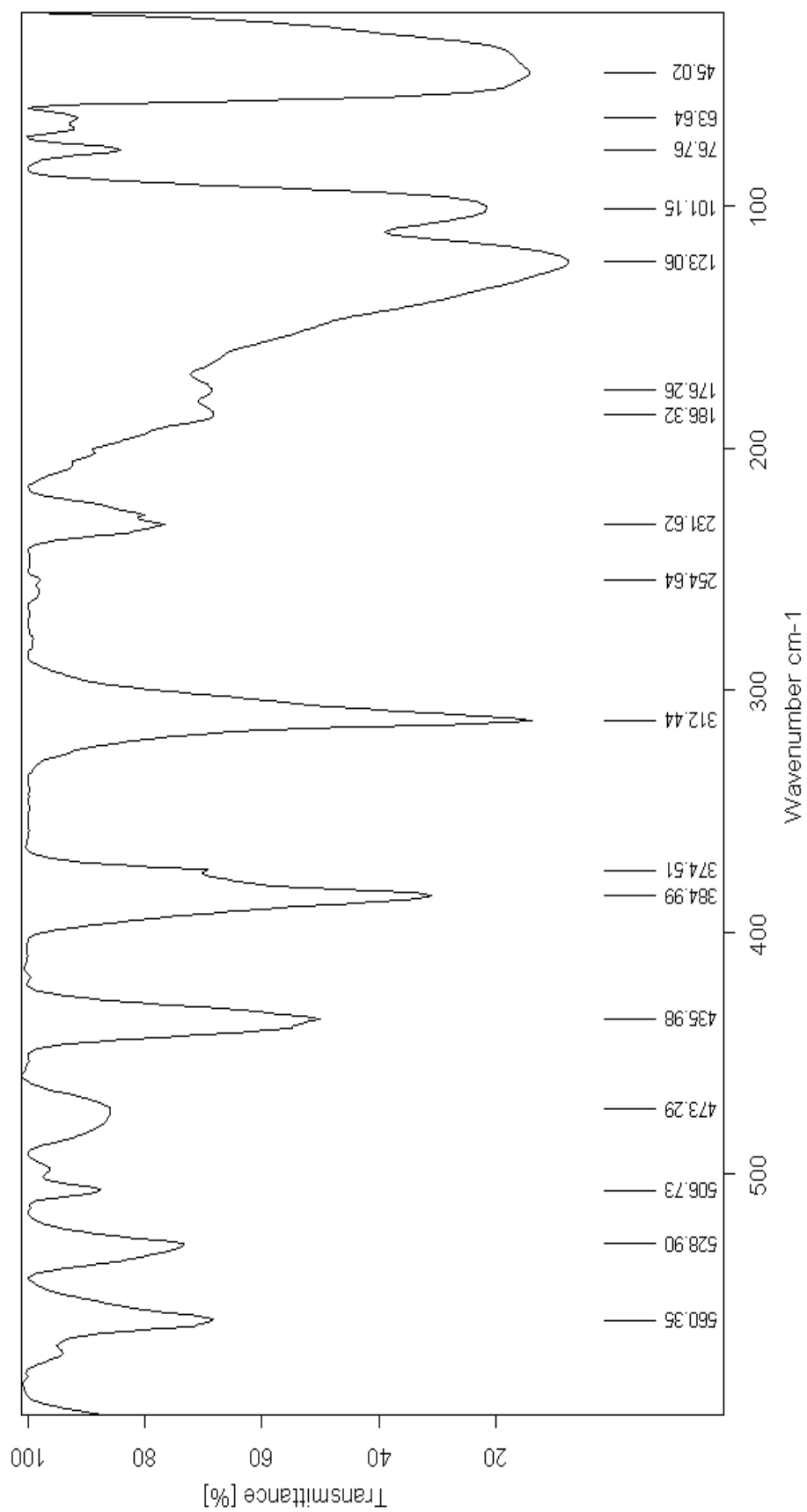
Ek 4. Di(asetato)bis(heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyoato)paladyum(II), (1a), katalizörüne ait Far-IR spektrumu



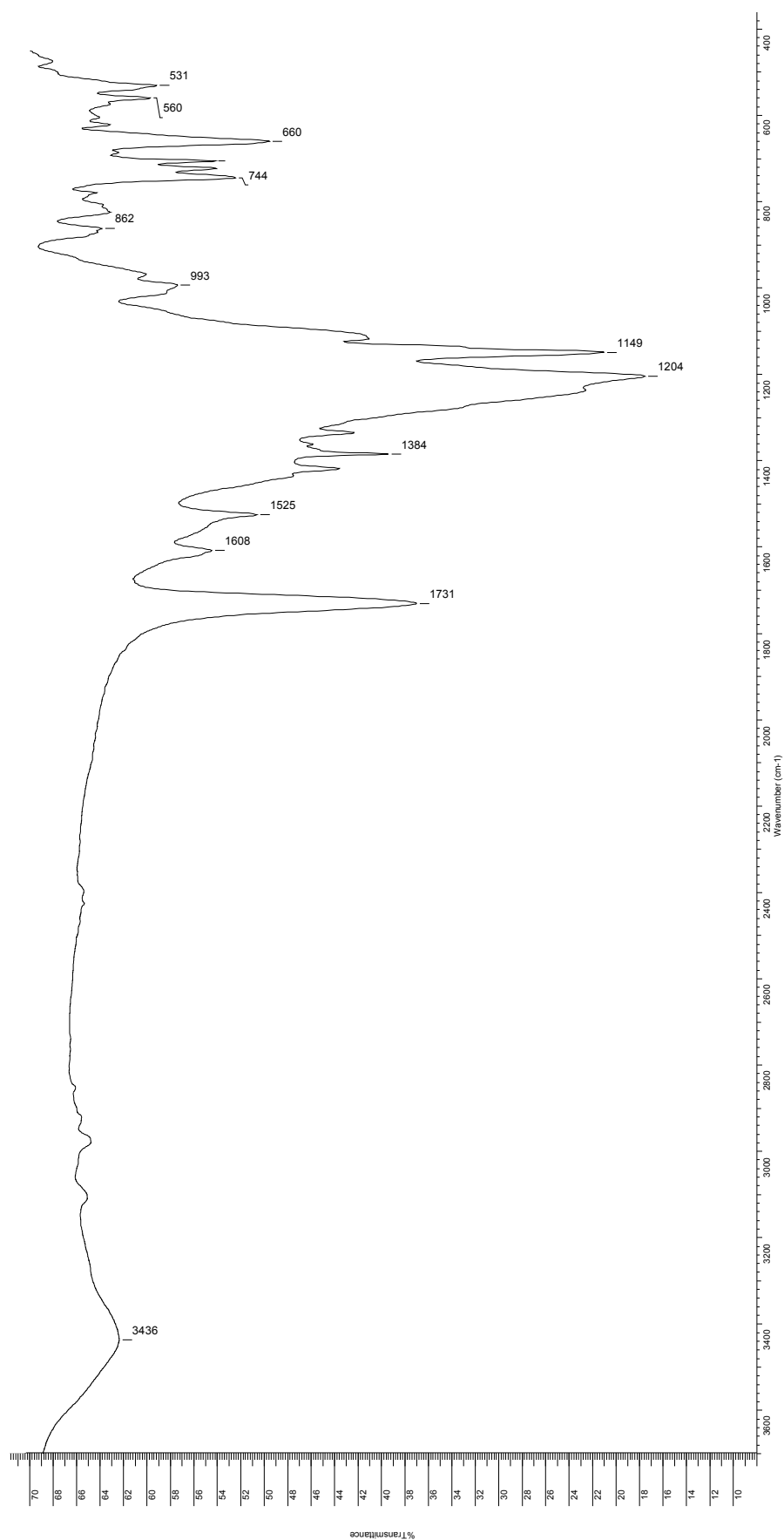
Ek 5. Kloro-tris(heptadekaflorodekil-tiyoferen-2-karbotiyoato)rodium(I), (1b), katalizörüne ait FT-IR spektrumu



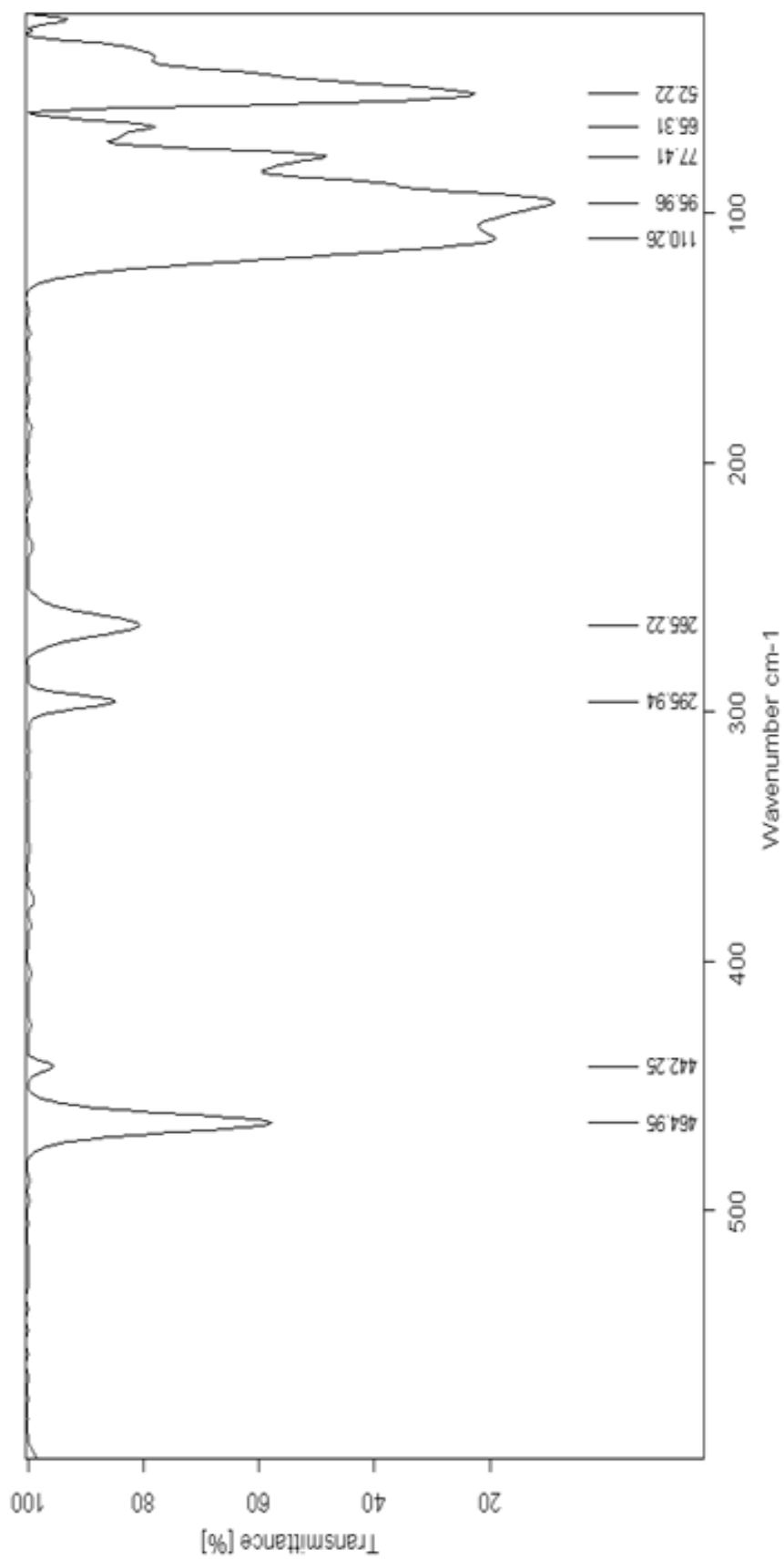
Ek 6. Kloro-tris(heptadekaflorodekil-tiyoferen-2-karbotiyoato)rodyum(I), (1b), katalizörüne ait Far-IR spektrumu



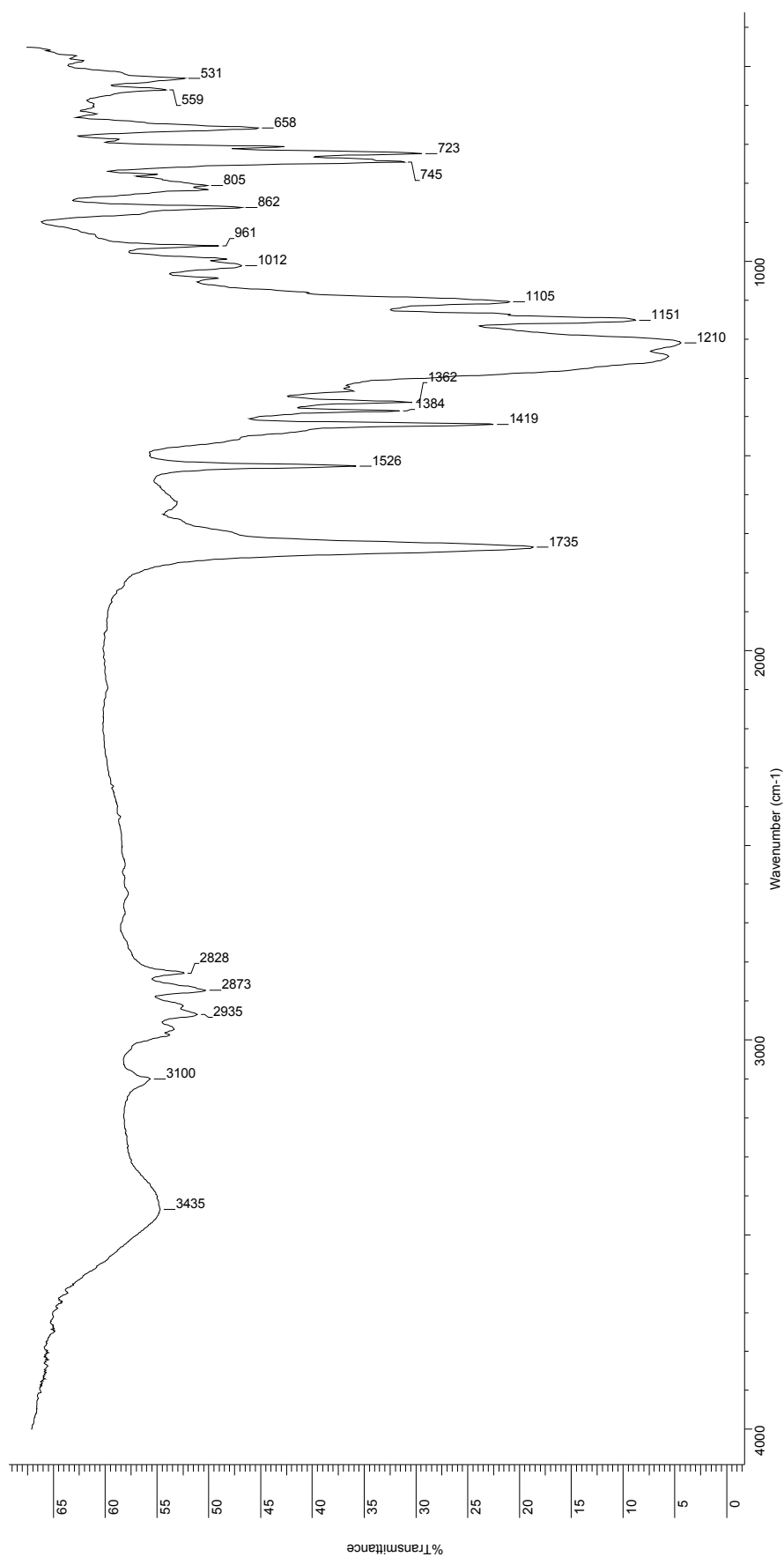
Ek 7. Diasetilasetonato-bis(heptadekaflorononil-tiyofen-2-karboksilato)paladyum(II), (2a), katalizörüne ait FT-IR spektrumu



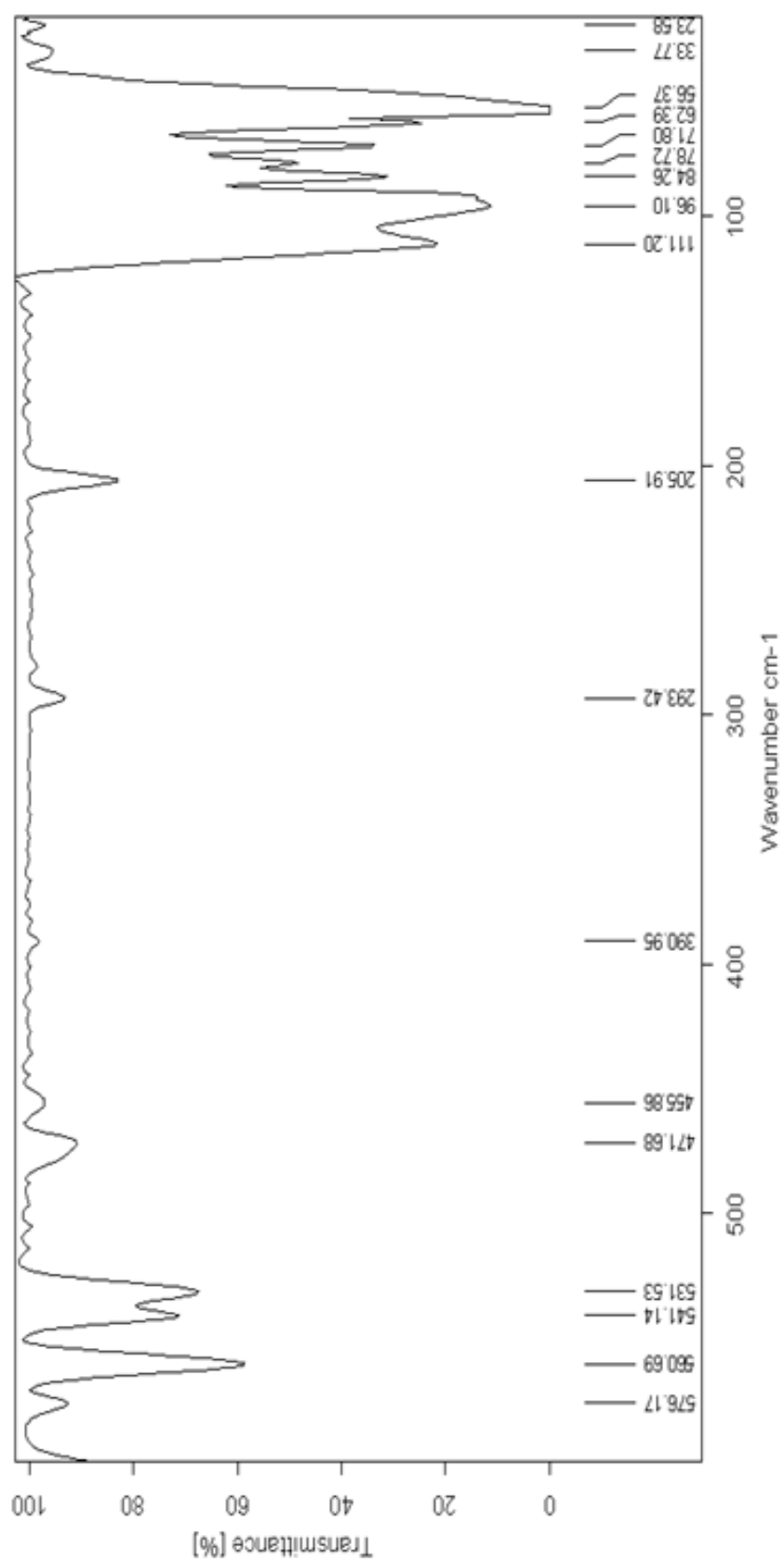
Ek 8. Diasetilasetonato-bis(heptadekaflorononil-tiyofen-2-karboksilato)paladyum(II), (2a), katalizörüne ait Far-IR spektrumu



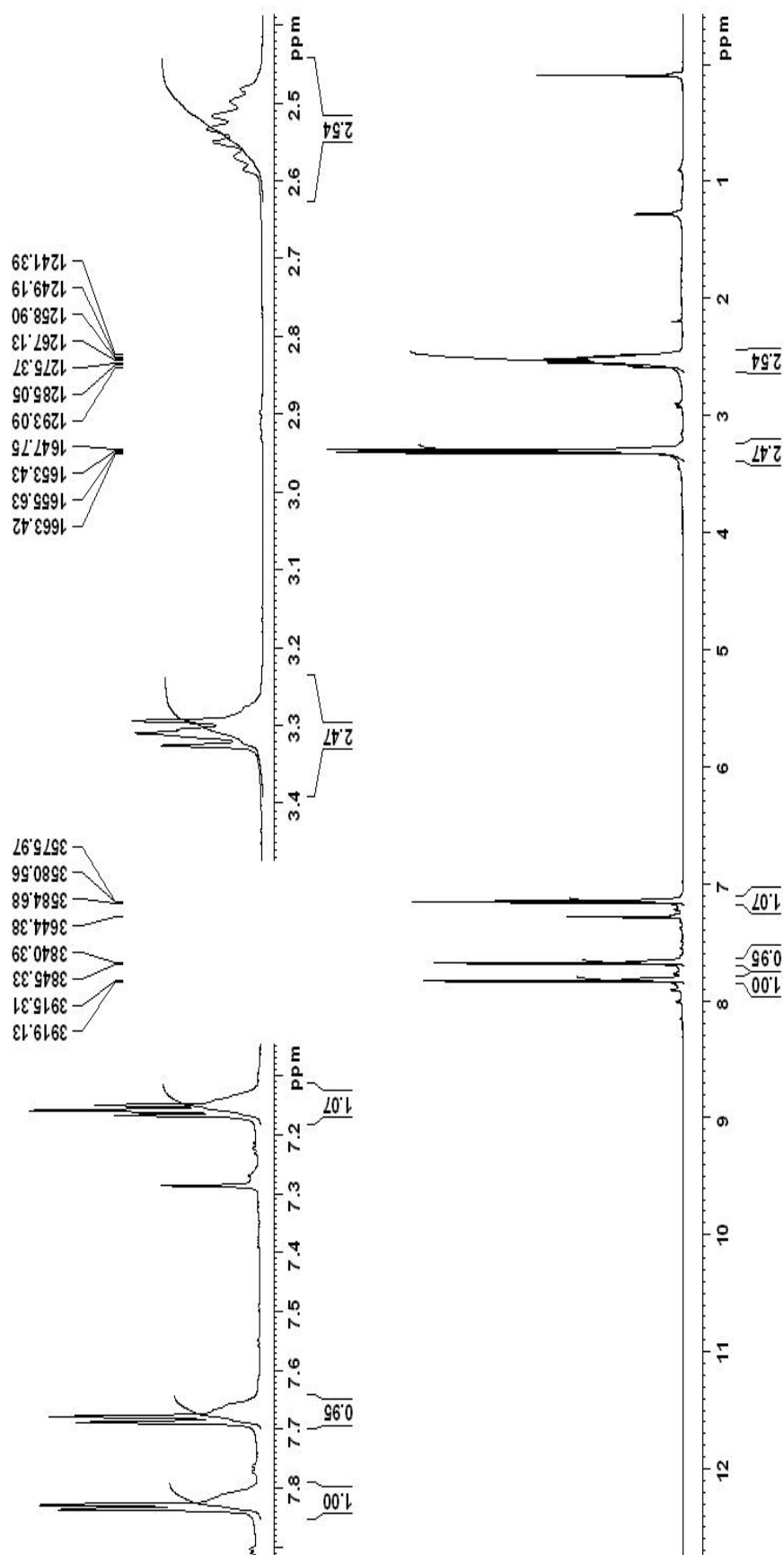
Ek 9. Kloro- tris(heptadekafloorononil-tiyofen-2-karboksilato) rodyum(I), (2b), katalizörüne ait FT-IR spektrumu



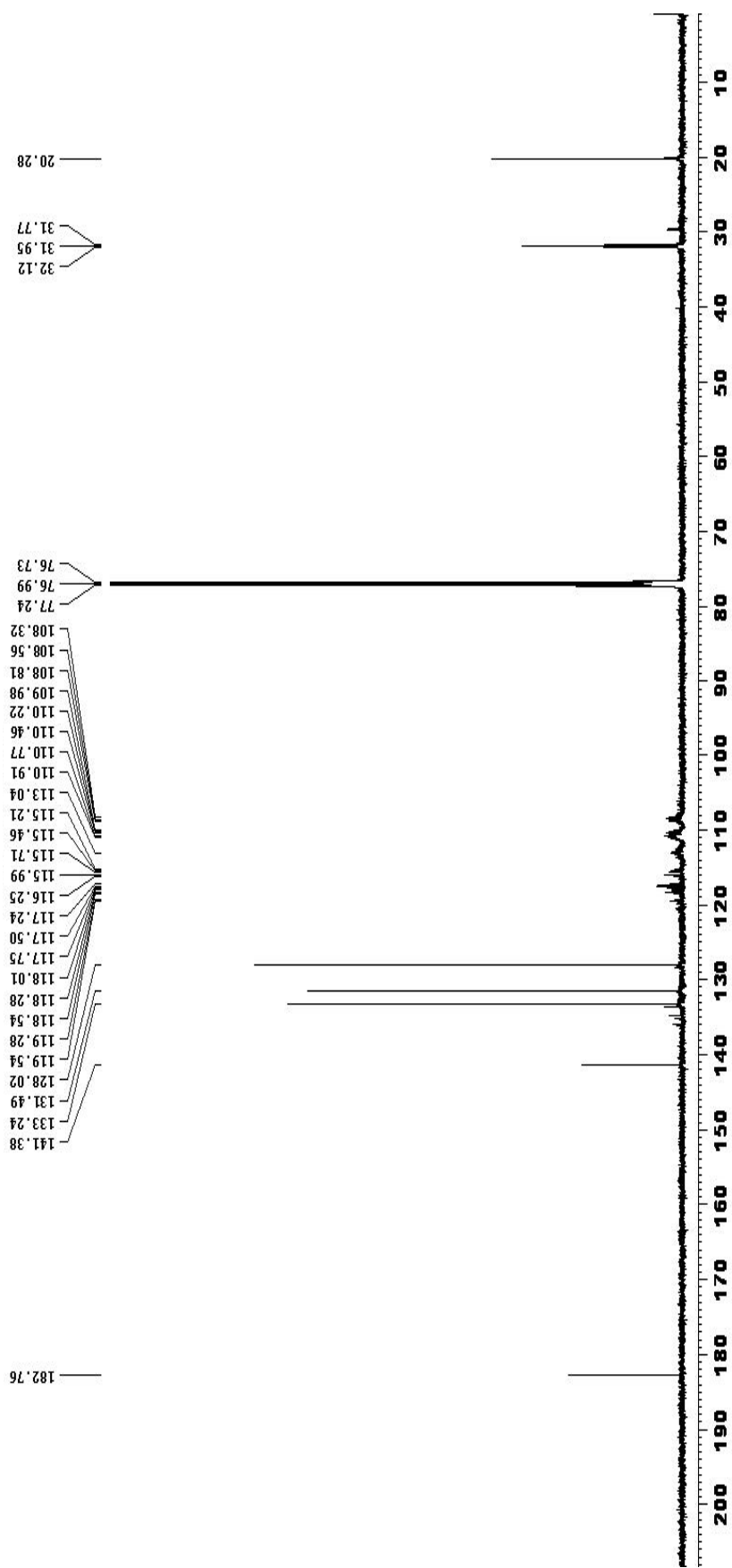
Ek 10. Kloro- tris(heptadekafloorononil-tiyofen-2-karboksilato) rodyum(I), (2b), katalizörüne ait Far-IR spektrumu



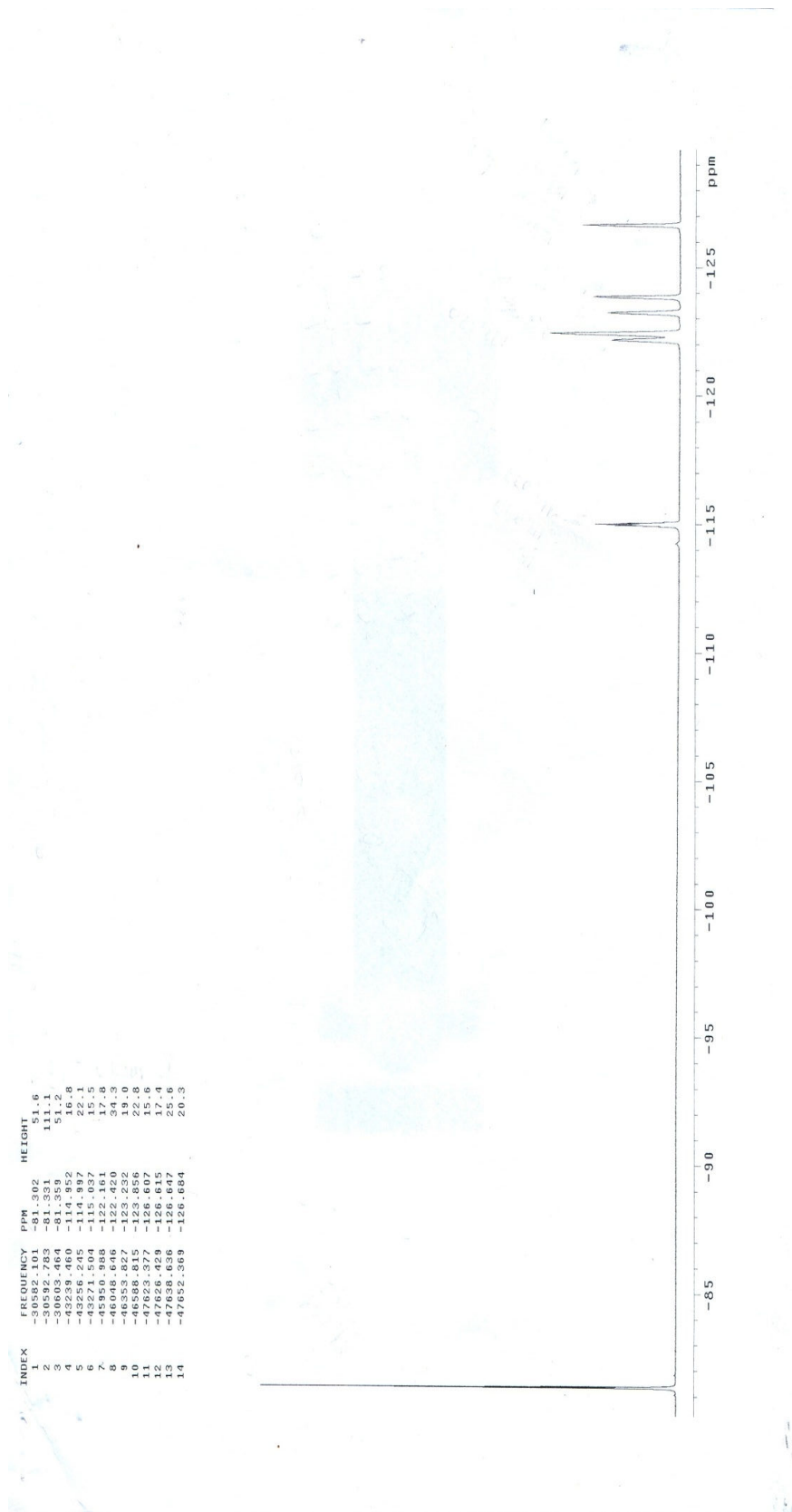
Ek 11. Heptadeklorodekil-tiyofen-2-karbotiyoot, (L₁), bileşigine ait ¹H NMR spektrumu



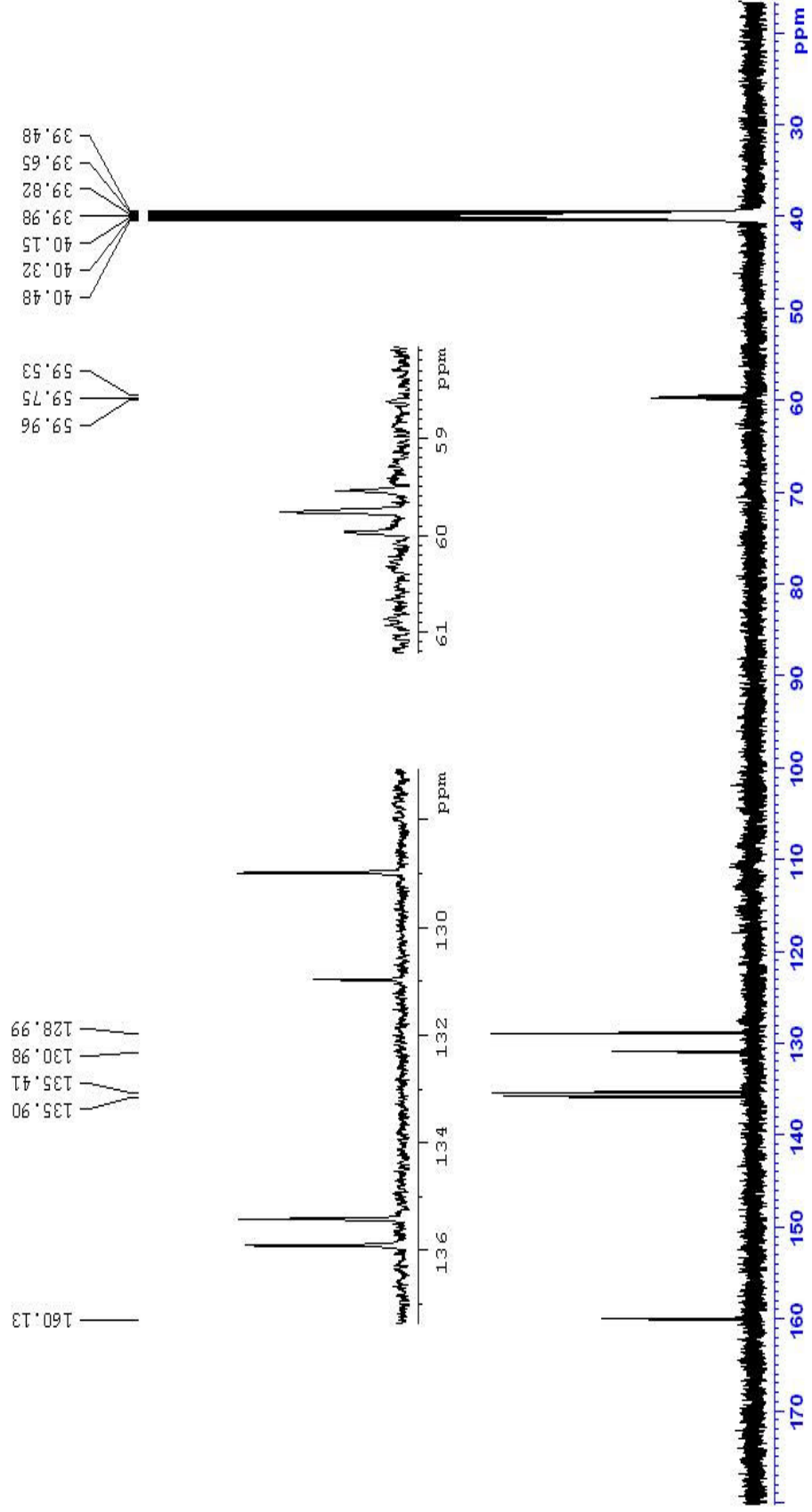
Ek 12. Heptadeklorodekil-tiyofen-2-karbotiyoot, (L₁), bileşigine ait ¹³C NMR spektrumu



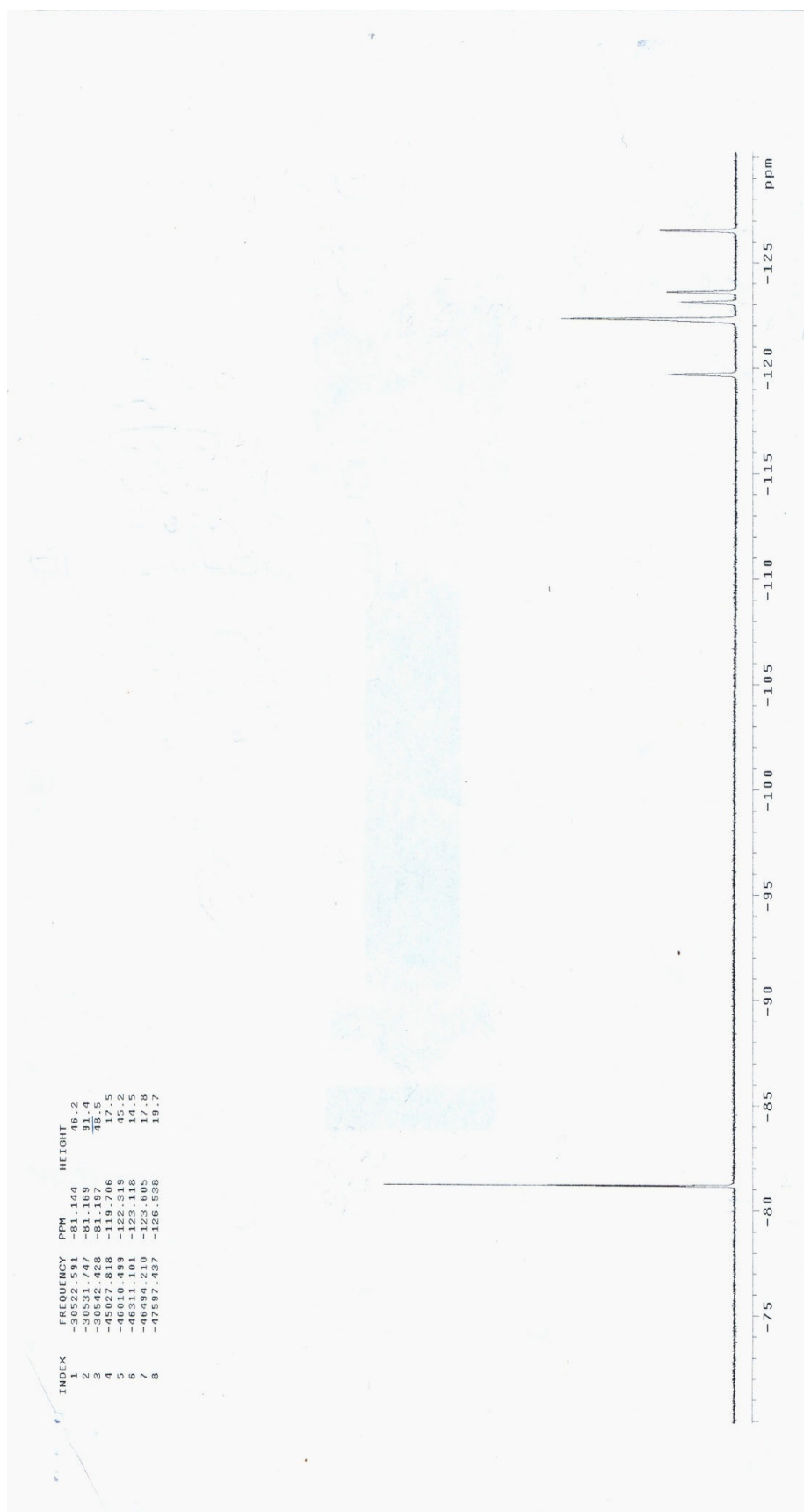
Ek 13. Heptadekaflorodekil-tiyofen-2-karbotiyot, (L₁), bileşğine ait ¹⁹F NMR spektrumu



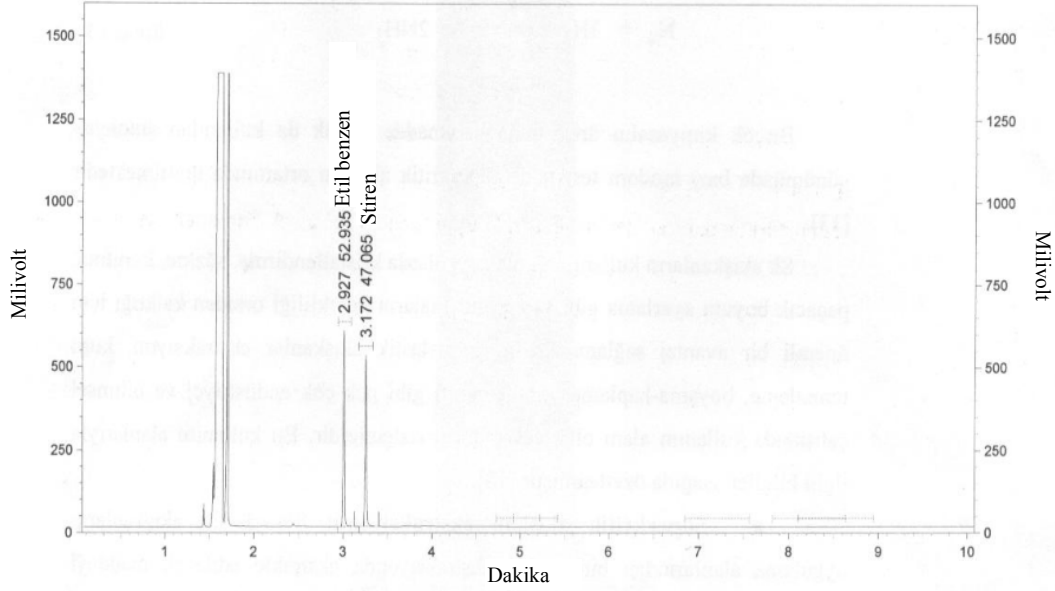
Ek 15. Heptadekaflorononil tiyofen-2-karboksilat, (L₂), bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu



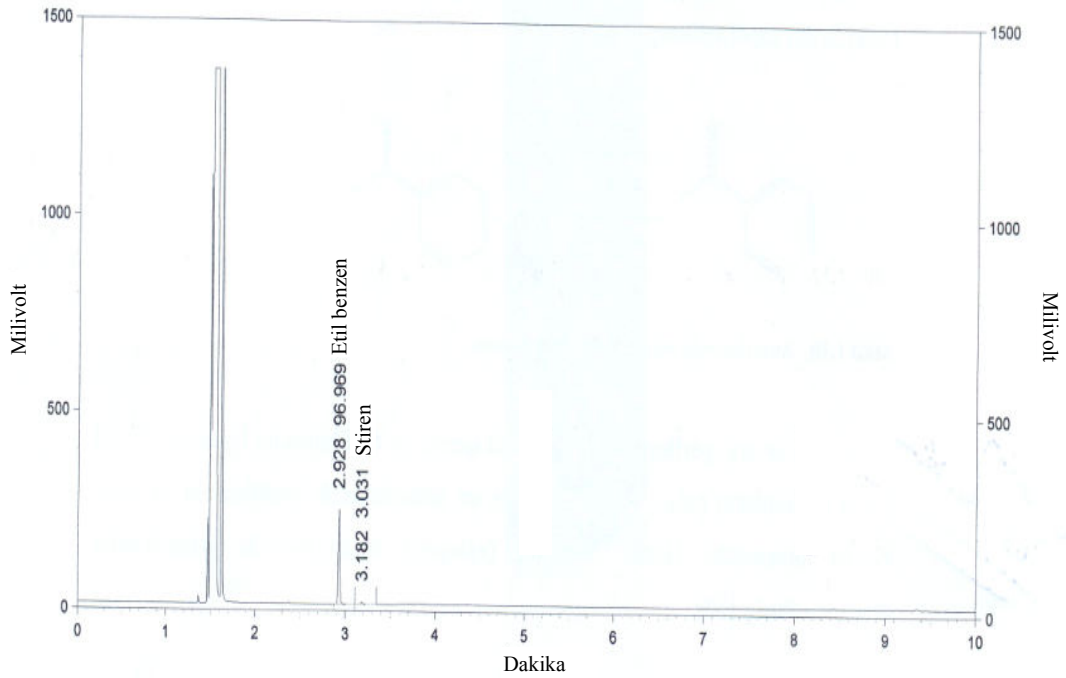
Ek 16. Heptadekaflorononil tiyofen-2-karboksilat, (L₂), bileşiğine ait ¹⁹F NMR spektrumu



Ek-17. Stiren hidrojenasyonuna ait GC kromatogramı

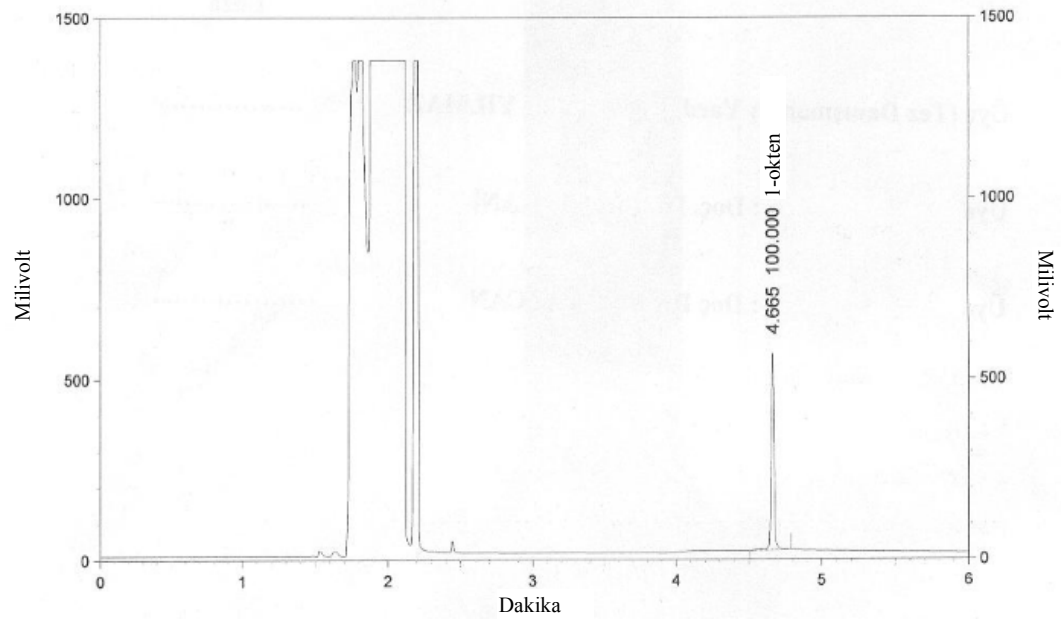


$t = 0$. dk, Vsty. = 100 μ L, Mcat. = 3 mg, P_{H_2} = 10 bar, $T = 100$ $^{\circ}$ C, P_T = 102 bar

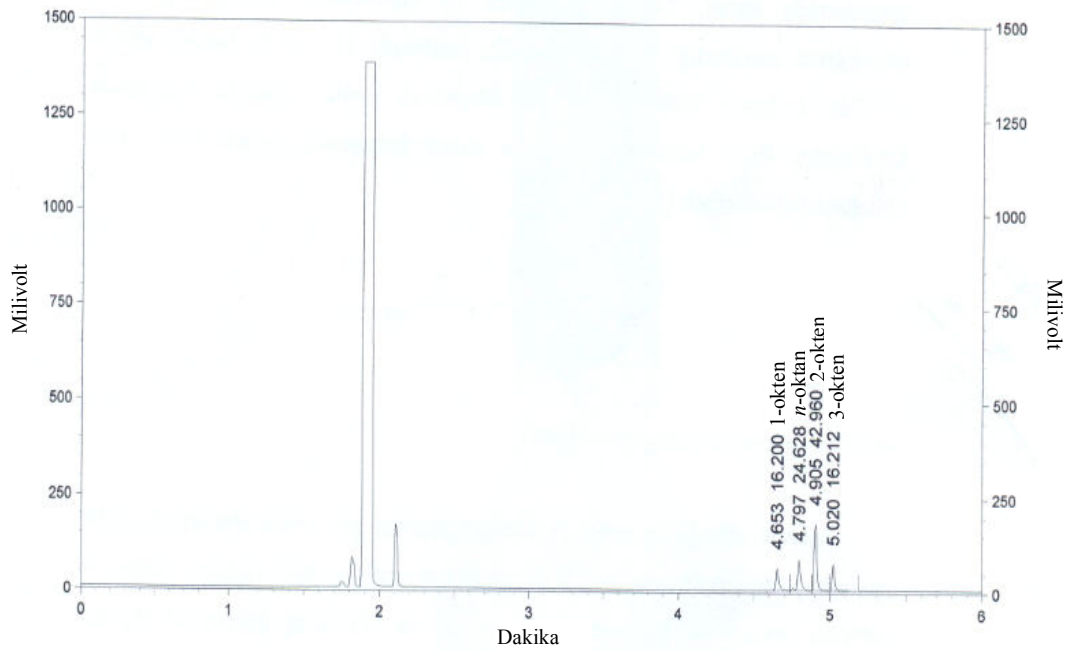


$t = 180$. dk, Vsty. = 100 μ L, Mcat. = 3 mg, P_{H_2} = 10 bar, $T = 100$ $^{\circ}$ C, P_T = 102 bar

Ek-18. 1-okten hidrojenasyonuna ait GC kromatogramı

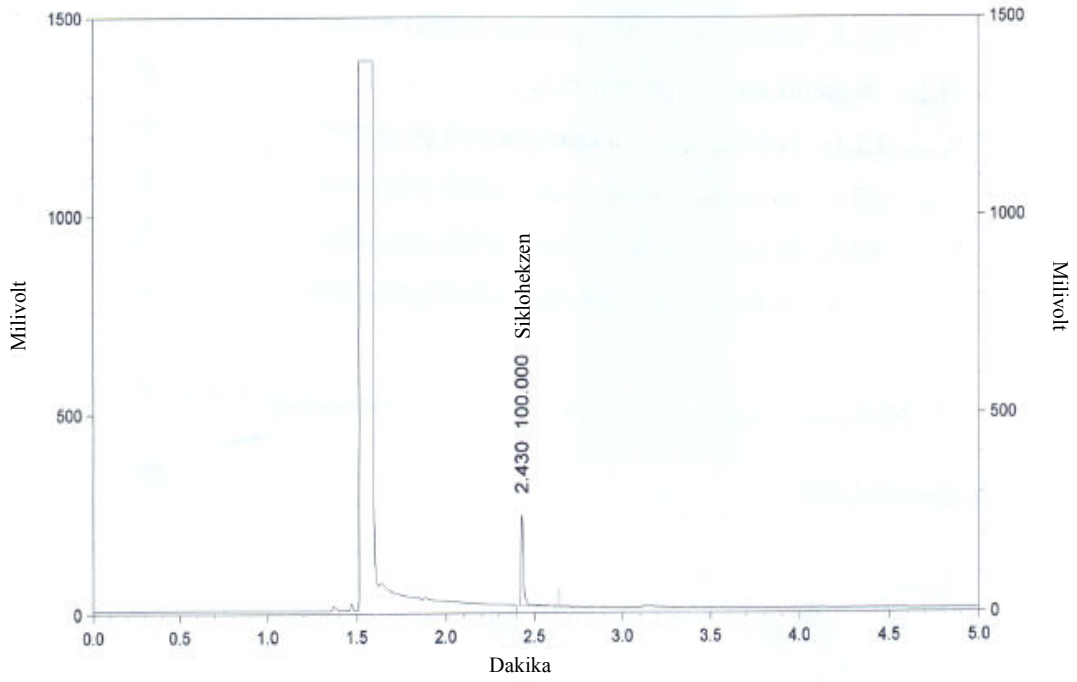


$t = 45$. dk, $V_{1\text{-oct.}} = 135 \mu\text{L}$, $M_{\text{cat.}} = 3 \text{ mg}$, $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{T}} = 102$

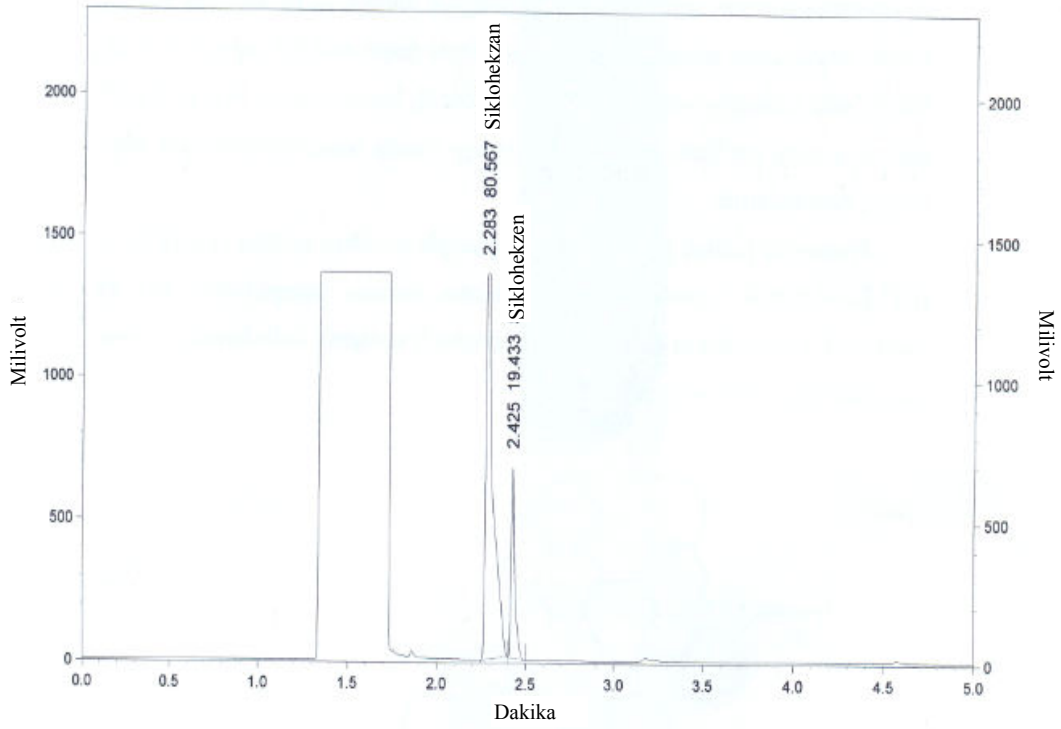


$t = 90$. dk, $V_{1\text{-oct.}} = 135 \mu\text{L}$, $M_{\text{cat.}} = 3 \text{ mg}$, $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{T}} = 102$

Ek-19. Siklohekzen hidrojenasyonuna ait GC kromatogramı



$t = 0$. dk, $V_{cyc.} = 86 \mu\text{L}$, $M_{cat.} = 7,4 \text{ mg}$, $P_{H_2} = 19 \text{ bar}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_T = 102 \text{ bar}$



$t = 180$. dk, $V_{cyc.} = 86 \mu\text{L}$, $M_{cat.} = 7,4 \text{ mg}$, $P_{H_2} = 19 \text{ bar}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_T = 102 \text{ bar}$