

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**TÜREVLENDİRİLMİŞ SİLİKA KATI DESTEKLİ
KOMPLEKS MATERYALLERİN SENTEZİ VE
KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Hazırlayan
Hikmet Merve ÖZTÜRK**

**Danışman
Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN**

Yüksek Lisans Tezi

**Haziran 2017
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**TÜREVLENDİRİLMİŞ SİLİKA KATI DESTEKLİ
KOMPLEKS MATERYALLERİN SENTEZİ VE
KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
Hikmet Merve ÖZTÜRK**

**Danışman
Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN**

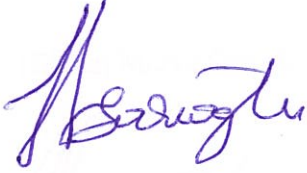
**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından FYL-2014-5510 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Haziran 2017
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektiği gibi bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Hikmet Merve ÖZTÜRK



YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI

“Türevlendirilmiş Silika Katı Destekli Kompleks Materyallerinin Sentezi ve Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi” adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Hikmet Merve Öztürk

Danışman

Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN

Kimya Anabilim Dalı Başkanı

Prof. Dr. Emin SARIPINAR

Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN danışmanlığında **Hikmet Merve Öztürk** tarafından hazırlanan “**Türevlendirilmiş silika katı destekli kompleks materyallerin sentezi ve katalitik etkinliklerinin incelenmesi**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ:

Danışman :Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN
Üye :Doç. Dr. Aslıhan KARATEPE
Üye :Doç. Dr. Nalan ÖZDEMİR

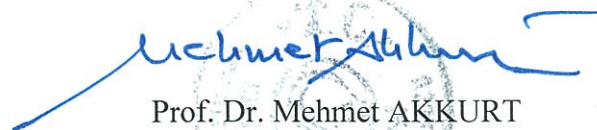


ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunu

18/07/2017/2017-30-55 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

19.07.2017



Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ/TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN' a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda bana yardımcı olan Arş. Gör. Serkan DAYAN' a teşekkür ederim.

Bütün çalışmalarım boyunca hep yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarıma özellikle Nilgün KAYACI' ya teşekkür ederim.

Ayrıca; çalışmalarım süresince sabır göstererek beni daima destekleyen aileme, eşime ve kızıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2017, KAYSERİ

Hikmet Merve ÖZTÜRK

TÜREVLENDİRİLMİŞ SİLİKA KATI DESTEKLİ KOMPLEKS MATERYALLERİN SENTEZİ VE KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hikmet Merve ÖZTÜRK

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2017
Danışman: Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN**

ÖZET

Katı destekli Schiff bazı içeren Ru (II) kompleksleri, fonksiyonelleştirilmiş katı destekler ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ tepkimesinden başarı ile sentezlendi. Sentezlenen bütün bileşikler Infrared Spektrometrisi (IR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) ve X-Işını Toz Difraktometresi (XRD) ile karakterize edildi.

Bütün kompleksler, 2-propanol (hidrojen verici olarak) ile KOH varlığında asetofenon ve türevlerinin feniletanollere hidrojen aktarımı (TH) tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı ve aktif katalizörler oldukları belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, Rutenyum, Katalizör

INVESTIGATION OF SYNTHESIS AND CATALYTIC ACTIVITIES OF THE DERIVATIZED SUPPORTED SILICA COMPLEX MATERIALS

Hikmet Merve ÖZTÜRK

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, July 2017

Supervisor: Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN

ABSTRACT

Ru(II) complexes containing solid supported Schiff base were successfully synthesized by functionalized solid supports and the $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ reaction. All synthesized compounds were characterized by Infrared Spectrometer (IR), Scanning Electron Microscopy (SEM-EDX) and X-Ray Diffraction Diffractometer (XRD).

All complexes were used as catalysts in the hydrogen transfer (TH) reaction of 2-propanol (as hydrogen donor) with phenylethanes of acetophenone and its derivatives in the presence of KOH and were found to be active catalysts.

Keywords: Schiff base, Ruthenium, Catalyst

İÇİNDEKİLER

TÜREVLENDİRİLMİŞ SİLİKA KATI DESTEKLİ KOMPLEKS MATERYALLERİN SENTEZİ VE KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI	ii
KABUL VE ONAY	iii
ÖNSÖZ/TEŞEKKÜR	iv
ÖZET	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ	xiii
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. İminler	2
1.2. Asit ve Baz Katalizli İmin Oluşumu	3
1.3. İmin bileşiklerinin hidrolizi	8
1.4. Bazı imin sentez reaksiyonları	8
1.5. Kataliz, Katalizör Kavramları ve Kataliz Çeşitleri	10
1.5.1. Kataliz ve Katalizör Kavramları	10
1.5.2 Kataliz Çeşitleri	11
1.5.3. Hidrojen aktarımı tepkimeleri (TH) ve uygulamaları	12
1.5.3.1. Hidrojen aktarımı tepkimesinde katalizör üzerine sıcaklığın etkisi ..	13

1.5.3.2. Hidrojen aktarımı tepkimesinde çözücü etkisi	14
1.5.3.3. Ketonların hidrojen aktarımı ile ilgili uygulamaları.....	14

2. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Gereç.....	22
2.1.1. Kullanılan Cihazlar	22
2.1.2. Kullanılan Kimyasallar.....	23
2.2. Yöntem	24
2.2.1. 3-APS katı destek materyalinin türevlendirilmesi için genel yöntem	24
2.2.2. Türevlendirilen 3-APS katı destek materyalinin çeşitli aldehitlerle Schiff bazı sentezi için genel yöntem (1-3).....	24
2.2.3. Katı destekli schiff bazı içeren Ru(II) komplekslerinin sentezleri için genel yöntem (4-6)	24

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. 3-APS Katı destek maddesinin karakterizasyonu.....	26
3.2. Türevlendirilmiş 3-APS katı destek materyalinin karakterizasyonu	26
3.3. Katı destekli schiff bazı içeren SiO ₂ -RuL(<i>p</i> -simen) materyallerinin karakterizasyonları (4-6)	27
3.3.1. Katı destekli schiff bazı içeren SiO ₂ -RuL(<i>p</i> -simen) materyalinin-(4) karakterizasyon verileri	27
3.3.2. Katı destekli schiff bazı içeren SiO ₂ -RuL(<i>p</i> -simen) materyalinin-(5) karakterizasyon verileri.....	29
3.3.3. Katı destekli schiff bazı içeren SiO ₂ -RuL(<i>p</i> -simen) materyalinin-(6) karakterizasyon verileri.....	30

3.4. Sentezi ve karakterizasyonları gerçekleştirilen katı destekli schiff bazı içeren Ru(II) katalizörlüğünde ketonların alkollere hidrojen aktarımı tepkimesi ile indirgenmesi	32
3.4.1. Hidrojen aktarımı tepkimesi için genel yöntem	32

4. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ.....	33
ÖZGEÇMİŞ.....	40

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	İmin oluşum mekanizması	2
Şekil 1.2.	İminlerin -C=N- bağının yapısı	3
Şekil 1.3.	İmin oluşum genel mekanizması.....	4
Şekil 1.4.	Aseton ve hidroksil amin arasındaki reaksiyon.....	5
Şekil 1.5.	Aseton ve hidroksil amin arasındaki reaksiyondan elde edilen reaksiyon hızı pH grafiği.....	5
Şekil 1.6.	İmin oluşumunun baz katalizli mekanizması	5
Şekil 1.7.	Beş karbonlu ketonun izomer yapıları ve imin bileşikleri	6
Şekil 1.8.	Süstitüe aminlerin aldehit ve ketonlar ile reaksiyonundan oluşan bazı süstitüe iminler	7
Şekil 1.9.	İminlerin asit ve baz katalizli hidrolizi.....	8
Şekil 1.10.	Birincil aminlerin dietilketaller ile schiff bazı oluşumu.....	9
Şekil 1.11.	Birincil aminlerin geminal-dikloro ile schiff bazı oluşumu.....	9
Şekil 1.12.	Birincil aminlerin sodyum tuzları ile schiff bazı oluşum.....	9
Şekil 1.13.	Bir tepkimenin katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi.....	10
Şekil 1.14.	Hidrojen aktarımı tepkime gösterimi	12
Şekil 1.15.	Hidrojen vericinin metale katılma tepkimesi	13
Şekil 1.16.	Çözücünün katalizöre etkisi	14
Şekil 1.17.	Noyori katalizörleriyle hidrojen transfer reaksiyonları [24,25]	15
Şekil 1.18.	1,2-diamin ve sülfonamido gruplu rutenyum komplekslerinin katalitik mekanizması.....	15
Şekil 1.19.	Mezoporöz materyallerde rodyumun immobilizasyonunun (a) 6-amino-4-azaheksilmetildimetoksisilan (AEAPMDMS) ve (b) 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) kullanılarak yüzey modifikasyonları.....	16
Şekil 1.20.	Metoksi silan kullanılarak silika tabanlı katalizörlerin sentezi	17
Şekil 1.21.	Nitrozil rutenyum amin-immobilize türlerin temsili sentezi.....	17

Şekil 1.22. Sülfonamit fonksiyonlu heterojen katalizörlerin sentezi ve katalitik uygulamaları.....	18
Şekil 1.23. Silika katı destekli sülfonamit ligantlarının sudaki asimetric hidrojen aktarımları	19
Şekil 1.24. Wilkinson katalizörünün bir SiO ₂ 'de tutturulması.....	19
Şekil 1.25. Silika üzerine emdirilmiş yeni sülfonamit komplekslerinin hidrojen aktarımı tepkimeleri	20
Şekil 1.26. İndirgenmiş imin bağı içeren rutenyum (II) aren komplekslerinin hidrojen aktarımları	20
Şekil 1.27. İndirgenmiş imin bağı içeren ligantlarla [RuCl ₂ (p-simen)] ₂ 'in asetofenon türevleri ile in situ katalitik çalışmaları	21
Şekil 2.1. Katı destek materyalinin fonksiyonelleştirilmesi, bunların Schiff bazlarının ve Ru(II) komplekslerinin genel sentez şeması.....	25
Şekil 3.1. 3-APS katı destek maddesinin IR spektrumu.....	26
Şekil 3.2. Katı destekli schiff bazı içeren SiO ₂ -RuL(p-simen) materyalinin-(4) FT-IR spektrumu	27
Şekil 3.3. Katı destekli schiff bazı içeren SiO ₂ -RuL(p-simen) materyalinin-(4) XRD spektrumu.....	28
Şekil 3.4. Katı destekli schiff bazı içeren SiO ₂ -RuL(p-simen) materyalinin-(4) 20.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	28
Şekil 3.5. Katı destekli schiff bazı içeren SiO ₂ -RuL(p-simen) materyalinin-(5) FT-IR spektrumu	29
Şekil 3.6. Katı destekli schiff bazı içeren SiO ₂ -RuL(p-simen) materyalinin-(5) XRD spektrumu.....	29
Şekil 3.7. Katı destekli schiff bazı içeren SiO ₂ -RuL(p-simen) materyalinin-(5) 20.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	30
Şekil 3.8. Katı destekli schiff bazı içeren SiO ₂ -RuL(p-simen) materyalinin-(6) FT-IR spektrumu	30
Şekil 3.9. Katı destekli schiff bazı içeren SiO ₂ -RuL(p-simen) materyalinin-(6) XRD spektrumu.....	31

Şekil 3.10. Katı destekli schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyalinin-(6) 20.000kat büyütülmüş SEM görüntüleri	31
Şekil 3.11. $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyallerinin katalizörlüğünde gerçekleşen hidrojen aktarım tepkimesinin genel gösterimi	32

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Homojen ve Heterojen katalizin karşılaştırması	11
Tablo 4.1. (4-6) katalizörlerinin <i>p</i> -asetofenon türevlerinin hidrojen aktarımı tepkimesindeki katalitik etkisi.....	34

GİRİŞ

Günümüzde, birçok amaca yönelik bileşiklerin basit yöntemler ile sentezi, toksik kimyasal kullanımından kaçınılması, az işlem basamaklı ve düşük maliyetli katalitik tepkimelerin kullanımını gerekli kılmıştır. Bilim insanları için en önemli zorluklardan biri de yeterince etkin olabilecek katalitik metotların uygulanabilmesidir.

İmin içeren katalizörler, homojen ve heterojen kataliz kimyasında son zamanlarda gittikçe artan bir ivme ile ilgi görmelerine rağmen 1,2-diamin grubu içeren aromatik iminler ve metal kompleksleri çok az çalışılmış ve bunların heterojen katalizör olarak uygulamaları da literatürde oldukça sınırlı kalmıştır [4,5]. Halbuki 1,2-diamin grubu içeren aromatik imin ligantları kolay sentezlenebilme ve geçiş metalleri ile ılıman şartlarda yüksek verimle rahatlıkla kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptirler.

İnhibitör olarak kullanılan iminler, benzen halkası bulunan fonksiyonel grupların türüne bağlı olarak inhibisyon etkilerinin değiştiği, korozyon davranışlarında sıcaklığın etkisi ve diğer termodinamik parametreler belirlenerek bu bileşiklerin mükemmel inhibitörler olduğu bulunmuştur [1]. Ayrıca iminlerin inhibisyon etkisini arttırdığı da anlaşılmıştır [2].

Katı destekli Schiff bazı içeren Ru (II) kompleksleri, fonksiyonelleştirilmiş katı destekler ve $[RuCl_2(p-simen)]_2$ tepkimesinden başarı ile sentezlendi. Sentezlenen bütün bileşikler Infrared Spektrometrisi (IR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) ve X-Işını Toz Difraktometresi (XRD) ile karakterize edildi.

Bütün kompleksler, 2-propanol (hidrojen verici olarak) ile KOH varlığında asetofenon ve türevlerinin feniletanollere hidrojen aktarımı (TH) tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı ve aktif katalizörler oldukları belirlendi.

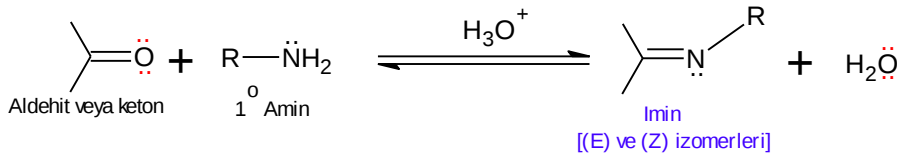
1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. İminler

İlk organik imin, Laurent ve Gerhard tarafından anilin ve benzaldehitin kondenzasyonu sonucu sentezlenmiştir [3]. Schiff bazı olarak da adlandırılan iminler ilk kez 1932 yılında koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılmaya başlanmıştır.

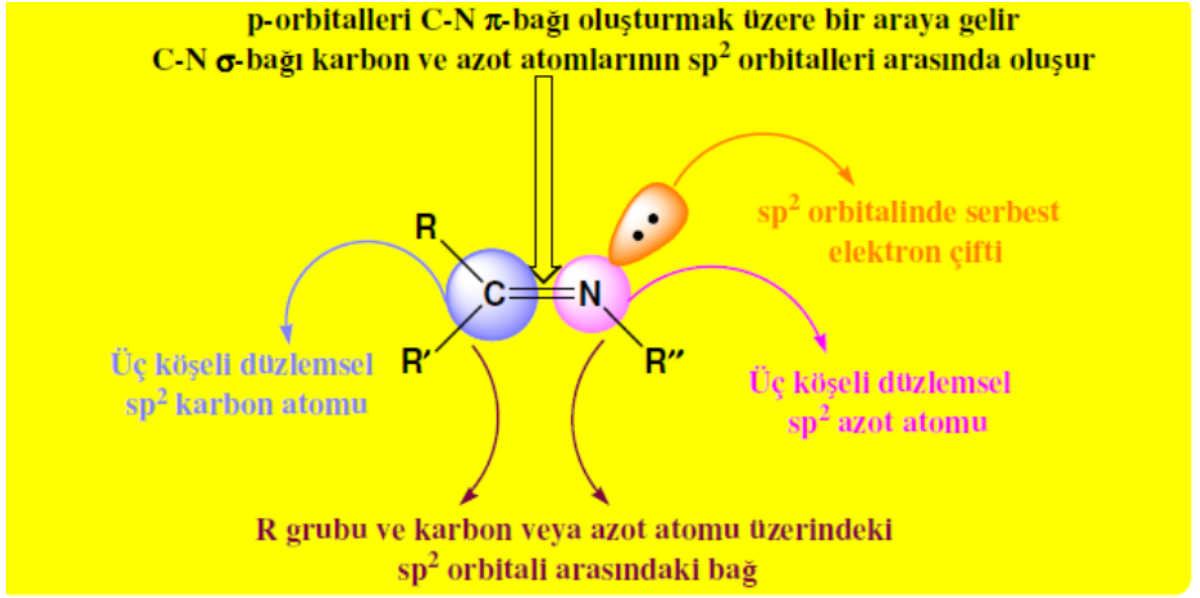
İminler; aldehitler ve ketonların birincil aminlerle (RNH_2) tepkimesi sonucu (RCH=NR veya $\text{R}_2\text{C=NR}$) oluşurlar ve karbon-azot ikili bağına sahip bileşikler oluştururlar. Tepkime asitle katalizlenir ve ürün (E) ve (Z) izomerlerinin bir karışımı olarak oluşabilir [4].



Şekil 1.1. İmin oluşum mekanizması [4]

Genel formülleri R-C=N-R^2 olarak bilinen iminler azot veya karbon atomuna bağlı R ve R^2 gruplarından en az biri aril grubu olursa rezonans olacağı için daha kararlıdır [5].

Düzlemsel üç köşeli yapıya sahip olan iminler bir sp^2 karbon atomu ve bir sp^2 azot atomundan oluşurlar. Her atom diğer atomla bir s bağı meydana getirmek için bir sp^2 orbitalini ve p bağı meydana getirmek için düzleme dik p-orbitalini kullanır. Azot atomu üzerinde bir serbest elektron çifti vardır ve karbon kalan iki sp^2 orbitalini azot ise birini R grupları ile bağ oluşturmada kullanır [6].



Şekil 1.2. İminlerin -C=N- bağının yapısı [6]

Schiff bazları genellikle kristal yapıli bileşiklerdir ve bu yüzden erime noktaları oldukça belirgindir [7].

Schiff bazları azometinler olarak da bilinmektedirler. Aldehitlerden oluşan iminlere aldimin; ketonlardan olusanlara ise ketimin de denilmektedir.

Aldehitlere göre daha az reaktif olan ketonlar katalizör olarak asit kullanımı, uzun reaksiyon zamanı, yüksek reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon esnasında oluşan suyun uzaklaştırılmasıyla yüksek verimde imin oluştururlar. Aromatik ketonlar çoğunlukla alifatik ketonlardan daha az reaktiftir ve sterik engel ketonların reaktifliğini düşürür [5].

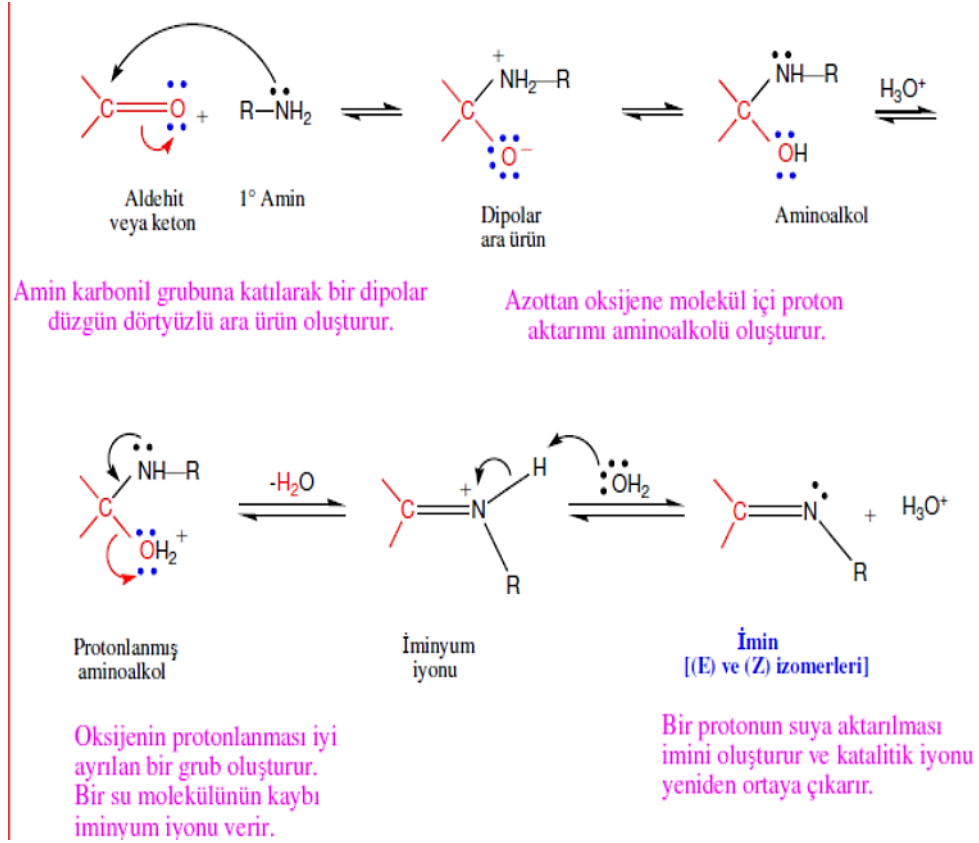
Alifatik aldehit, ketonlar ve alifatik aminlerden oluşan iminler aromatik türevlerine bakarak daha çok reaktiftir. Bu yüzden oluşumları aromatik türevlerine bakarak çok daha reaktiftir. Karbon-azot çift bağına bir fenil grubu bağlı olan iminlerle kıyaslandığında denge sabiti olması gerektiği kadar büyük değildir. Bu reaksiyonun devam edebilmesi için genellikle reaksiyonda oluşan suyun uzaklaştırılması gerekir [8].

1.2. Asit ve Baz Katalizli İmin Oluşumu

İminler pH 4 ve 5 arasında en yüksek verimde oluşurlar ve oluşum reaksiyonu hızlı gerçekleşir. Çok düşük ve çok yüksek pH' da imin oluşumu yavaştır. İmin oluşumu için

asit katalizör gereklidir. İmin oluşum mekanizmasına bakarak bu gerekliliği açıklayabiliriz.

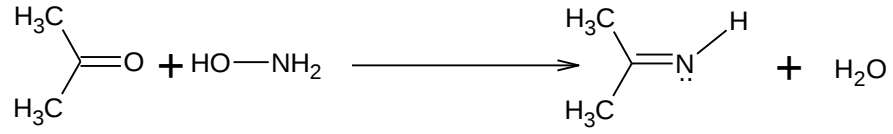
Yavaş basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu oluşturduğu basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlayarak, zayıf ayrılan bir grubu (-OH grubu) kuvvetli ayrılan bir gruba (-OH₂⁺ grubu) çevirir [4].



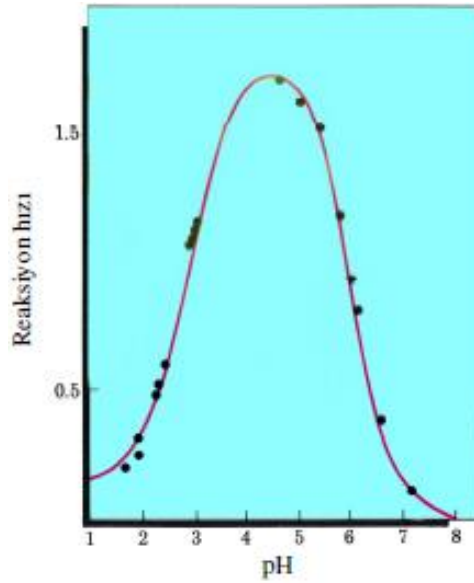
Şekil 1.3. İmin oluşum genel mekanizması [4]

Hidronyum iyonu derişimi yüksek olduğu zaman tepkimenin ilerlemesi yavaştır, çünkü amin yüksek oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta ihtiyaç olan nükleofil derişimini azaltacak bir etkidir. Hidronyum iyonu derişimi çok az olduğu zaman, tepkime yine yavaşlar çünkü protonlanmış aminoalkol derişimi azalır. pH 4 ve pH 5 arasındaki bir pH en uygun aralıktır [4].

Aseton ve hidroksilamin arasındaki reaksiyonun reaksiyon hızı pH grafiği şekildeki gibidir. Reaksiyon hızı pH 4,5 de maksimum olur [9].

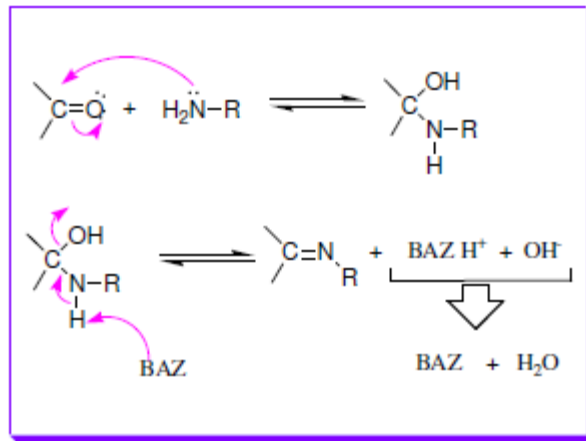


Şekil 1.4. Aseton ve hidroksil amin arasındaki reaksiyon [9]



Şekil 1.5. Aseton ve hidroksil amin arasındaki reaksiyondan elde edilen reaksiyon hızı pH grafiği [9]

Bazık ortamın imin oluşumu: Bazın OH'ı aldehit veya ketonun karboniline katılarak elektrofilik gücünü azaltır; baz, aminin azotuna, nötral ortamda bile bağlanabilen ve onun etkinliğini azaltan protonu uzaklaştırarak nükleofilik gücünü artırır. Optimum pH asitlerin ve bazların nükleofil, karbonil ve amine bu zıt etkilerinden dolayı oluşur [10].

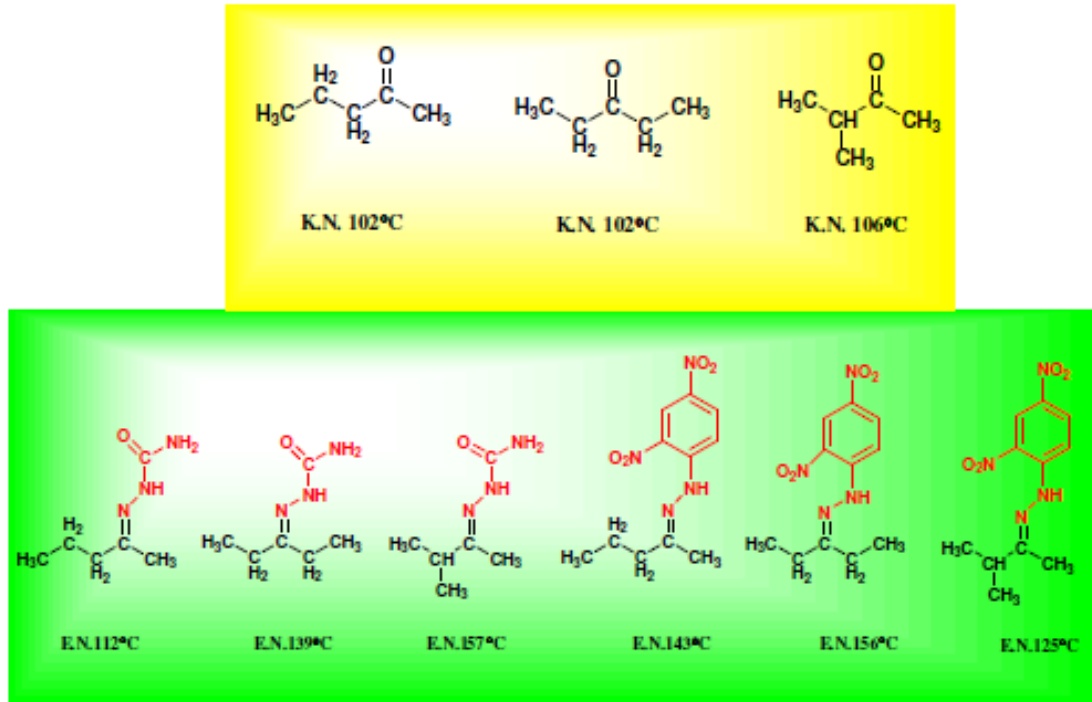


Şekil 1.6. İmin oluşumunun baz katalizli mekanizması [10]

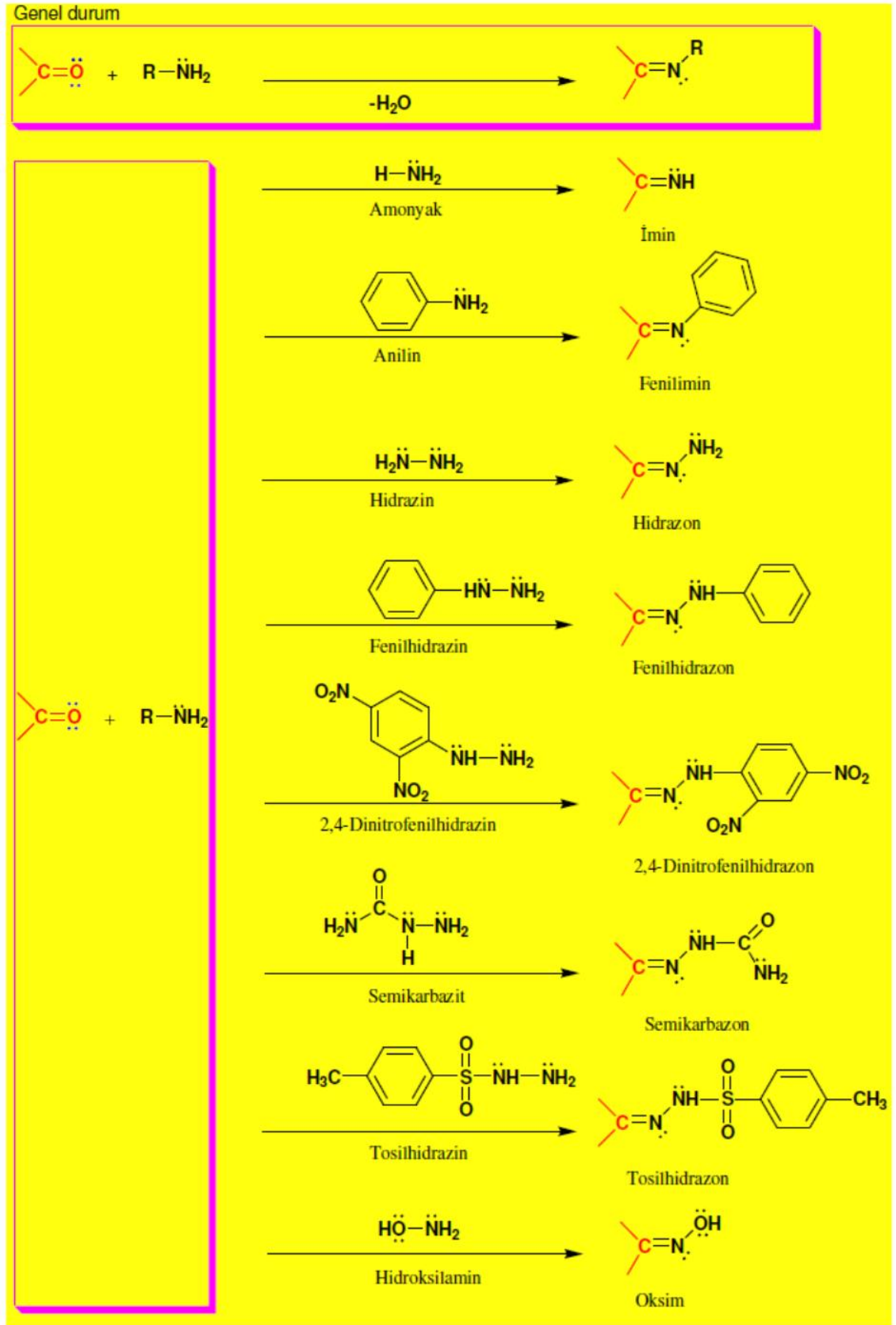
Hidroksilamin (NH_2OH), hidrazin (NH_2NH_2) ve semikarbazit ($\text{NH}_2\text{NHCONH}_2$) gibi bileşiklerin iminleri aldehit ve ketonların türevleri olarak da kullanılır.

Bilinmeyen aldehit ve ketonların tanınmasında 2,4-dinitrofenilhidrazin, semikarbazit ve hidroksilamin ile olan tepkimelerinin ürünleri kullanılır. Bu bileşikler, genellikle çözünmeyen katılardır ve belirgin erime noktalarına sahiptirler.

Örneğin, beş karbonlu üç izomer ketonun kaynama noktası birbirine yakındır. NMR spektroskopisinden önce bu yapıları bulmak kolay değildi. Bu bileşiklerin erime noktası farkından semikarbazon ve 2,4-dinitrofenilhidrazon türevleri hazırlanarak belirlenirdi [6].



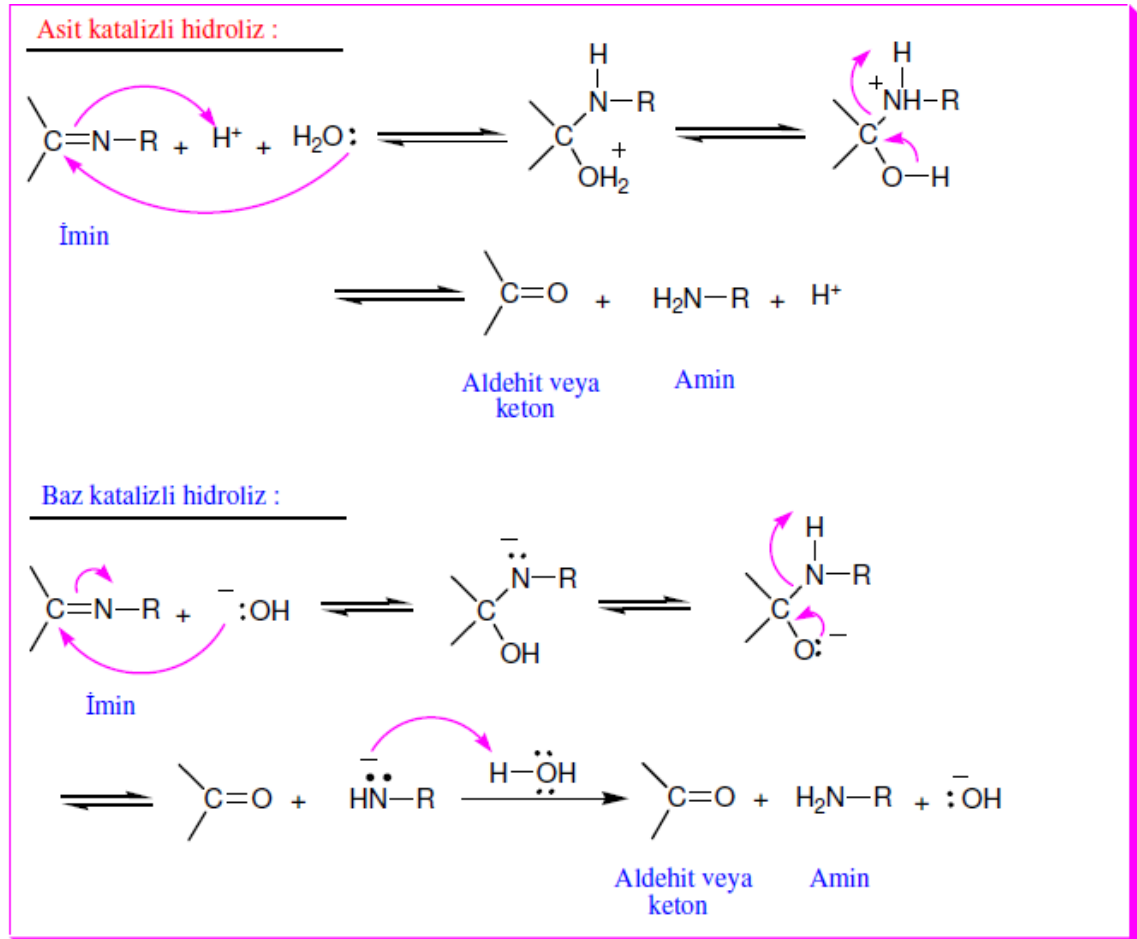
Şekil 1.7. Beş karbonlu ketonun izomer yapıları ve imin bileşikleri [6]



Şekil 1.8. Sübstitüe aminlerin aldehit ve ketonlar ile reaksiyonundan oluşan bazı sübstitüe iminler [6]

1.3. İmin bileşiklerinin hidrolizi

İmin oluşumunda denge reaksiyonundan sonra su ayrılarak ürün oluşur. Bu yüzden seyreltik sulu asit veya bazik ortamlarda reaksiyon geri yönde ilerleyebilir ve başlangıç ürünleri olan aldehit veya keton bileşiği ve amin bileşiği yeniden oluşur [10].

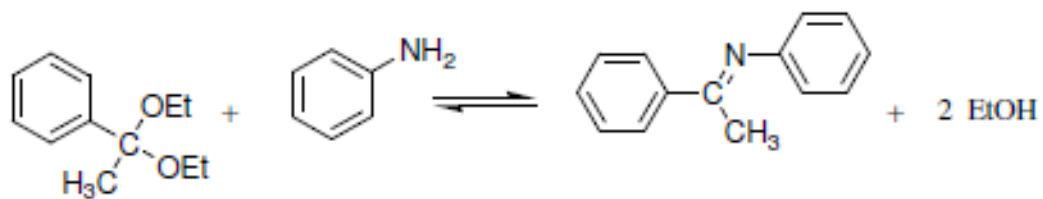


Şekil 1.9. İminlerin asit ve baz katalizli hidrolizi [10]

1.4. Bazı imin sentez reaksiyonları

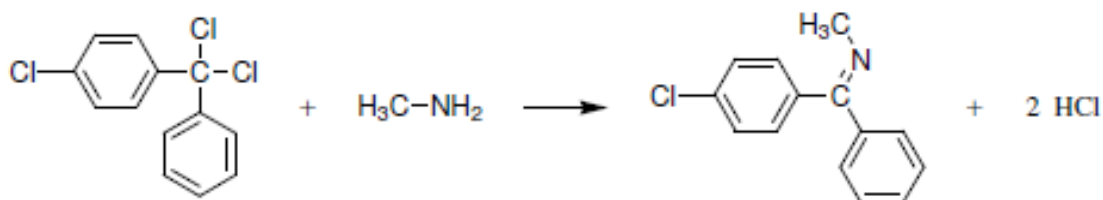
Primer aminler, karbonil bileşikleri ile $-C=N-$ bağı içeren bileşikleri oluştururlar. Bununla birlikte farklı kondensasyon reaksiyonları, azometin bağlarının oluşumuna sebep olur [5].

Schiff bazları dietil ketallerin birincil aminlerle geri soğutucu altında kaynatılmalarıyla oluşur. Aromatik aminler alifatik aminlere göre daha yüksek verimli ürünler verir [12].



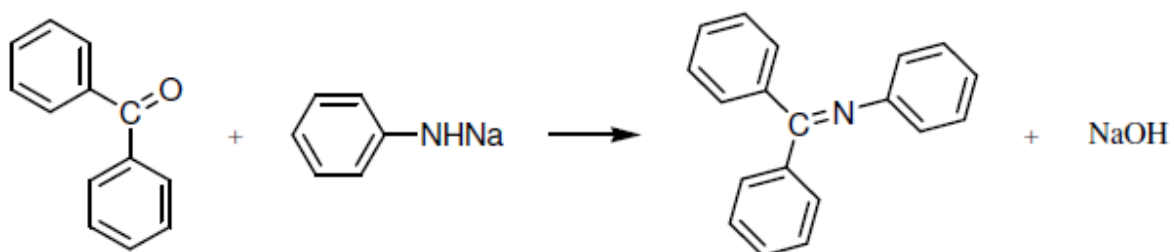
Şekil 1.10. Birincil aminlerin dietilketaller ile schiff bazı oluşumu[12]

Schiff bazları birincil aminlerin geminal-dikloro bileşikleri ile kondenzasyonlarından oluşmuştur [12].



Şekil 1.11. Birincil aminlerin geminal-dikloro ile schiff bazı oluşumu [12]

Birincil aminlerin sodyum tuzlarının aromatik ketonlar ile reaksiyonu sonucu Schiff bazları oluşur [12].

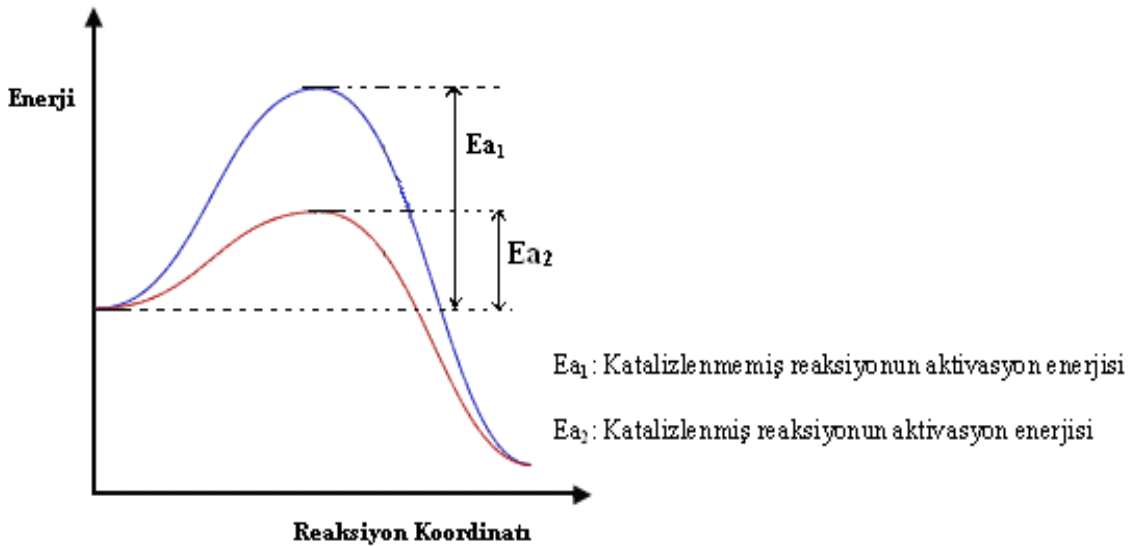


Şekil 1.12. Birincil aminlerin sodyum tuzları ile schiff bazı oluşum [12]

1.5. Kataliz, Katalizör Kavramları ve Kataliz Çeşitleri

1.5.1. Kataliz ve Katalizör Kavramları

1835 yılında Thiluck Bob bazı kimyasalların, tepkimelerin hızlarını arttırdığını öngörmüştür. İlk katalizör kavramı yine 1835 yılında İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından sarf edilmiştir. Termodinamik olarak istemli bir kimyasal tepkimenin hızlandırılması işlemine kataliz, kataliz işleminde kullanılan maddelere de katalizör denilmiştir. Katalizörler kimyasal tepkimelerin aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir başka mekanizma üzerinden yürütmesine yol açarak tepkimenin daha kısa sürede gerçekleşmesine sebep olurlar.(Şekil 1.13)



Şekil 1.13. Bir tepkimenin katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi

Bir katalizörün kendi büyüklüğünün binlerce katı büyüklüğündeki maddelerin dönüşüm tepkimelerinde oldukça yüksek katalitik etki gösterirler. Fakat her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez [13].

Aynı maddelerden yola çıkıldığında katalizörler termodinamik olarak yürütmesi olası olan iki tepkimeden yalnızca birini katalizleyebilmektedir. Katalizörlerin olası tepkimelerden yalnızca birini katalizlemesi katalizör seçiciliği, bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne ise katalizör aktifliği denir.

Bir katalizörün verimliliğini anlatabilmek için genellikle çevrim sayısı (TON) ve çevrim frekansı (TOF) tanımları kullanılır. TON bir katalizörün ürün moleküllerine

dönüştürdüğü sübstrat moleküllerinin toplam sayısını, TOF ise birim zamandaki çevrim sayısını ifade eder [14]. Bir katalizörün etkinlik derecesi TON (turnover number) ile katalitik etkinliğinin derecesi ise TOF (turnover frequency) ile ölçülmektedir [15].

TON=Oluşan ürünün mol sayısı/Katalizörün mol sayısı

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

1.5.2 Kataliz Çeşitleri

Tepkime karışımı ile aynı faz içinde bulunan bir katalizöre homojen katalizör ve uygulanan işleme homojen kataliz denir [16]. Katalizörler homojen katalizlerde moleküler yapıda olurlar. Reaktifler katalizörün tamamlayıcısı olup bazı aşamalardan sonra katalizörden ayrılarak ürün olarak reaksiyona devam ederler. Homojen katalizde katalizörlere bağlanan ligantların modifikasyonu ile seçicilik özellikleri arttırılabilir veya farklı özellikler kazandırılabilir [15].

Tepkime karışımında ikinci bir faz olarak bulunan katalizöre heterojen katalizör ve yapılan işleme heterojen kataliz adı verilir [16]. Heterojen katalizde, katalizör reaktiflerden farklı bir fazda bulunur ve bu sayede tepkime sonunda kolaylıkla geri elde edilebilir. Sanayide kimyasal madde sentezinde heterojen kataliz geri kazanımının kolay olmasından dolayı fazla tercih edilen bir yöntemdir.

Homojen ve heterojen kataliz şu şekilde karşılaştırılabilir;

Tablo 1.1. Homojen ve Heterojen katalizin karşılaştırması

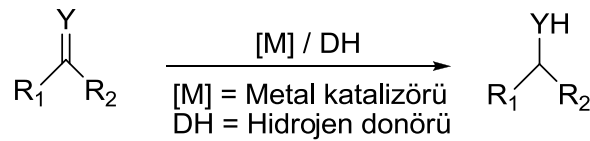
Özellik	Homojen	Heterojen
Aktivite	Yüksek	Değişken
Seçicilik	Yüksek	Değişken
Tepkime Koşulları	Yumuşak	Zor
Katalizörün Ömrü	Değişken, kolayca zehirlenir	Uzun
Kararlılık	Karasız olabilir	Çok kararlı
Katalizörlerin Geri Kazanımı	Güç ve pahalı	Kolay
Kullanılan Atomlar	Bütün atomlar	Sadece yüzey atomları
Hazırlanması	Zor	Kolay
Çözücü Sınırlaması	Yok	Zor

Tüm bunlara bakıldığı zaman, homojen ve heterojen katalizörler, kendilerine özgü özelliklerinden dolayı birbirini tamamlayıcı özellikler sergilerler. Avantajları ve dezavantajlarına bakıldığı zaman her iki katalizörün de tepkimeye etki etme yönünden birbirlerine üstünlüğü yoktur.

1.5.3. Hidrojen aktarımı tepkimeleri (TH) ve uygulamaları

Hidrojen transferi veya hidrojen aktarımı (TH) çoklu bağların, anorganik veya organik vericilerden (moleküler hidrojen hariç), hidrojenin katılımı ile indirgenme olayının gerçekleşmesi olarak tanımlanır. Hidrojen aktarımı tepkimesinin göz önünde olmasını sağlayan en önemli uygulama alanlarından biri, tetralin gibi hidrojen verici çözücüler kullanılarak kömürün sıvılaştırılmasıdır [17].

Hidrojen aktarımı tepkimesinin klasik hidrojenlenmeden farkı H_2 gazı yerine katalizör varlığında hidrojen verici (donör) ile tepkimenin gerçekleşmesi hidrojen aktarımı tepkimesini klasik hidrojenlenmeden ayırmıştır (Şekil 1.14.).



$Y = O$ veya NR

$R_1, R_2 =$ Aromatik veya Alifatik

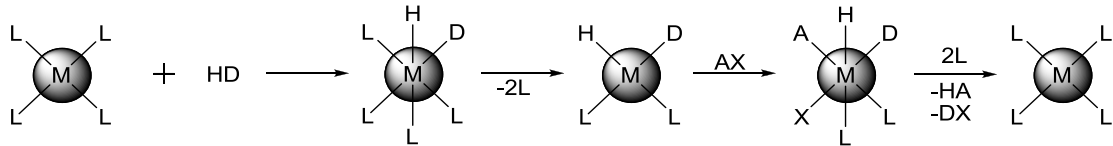
Şekil 1.14. Hidrojen aktarımı tepkime gösterimi

Periyodik cetveldeki geçiş elementlerinin çoğu katalitik homojen indirgeme için uygun metallerdir. Hidrojen transfer tepkimeleri için katalizör olarak Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Ni, ve Co elementlerinin tuzları ve kompleksleri, moleküler hidrojen veya organik sübstrat hidrojen vericileri kullanılmıştır. Hidrojen aktarımı tepkimelerinde en aktif katalizörler Rh, Ru, ve Ir tuz ve kompleksleridir.

Geçiş metal tuzlarının veya komplekslerinin katalitik aktiviteleri elektronik parametrelere göre değişiklik gösterir. Başka bir deyişle tuzların ve komplekslerin değerlik durumunun dengesi ve kimyasal bağların kuvvetleri katalitik aktiviteyi yüksek oranda değiştirir. Şayet metal tuzları veya kompleksleri hidrojen verici ile tepkime ortamında güçlü bağlar kurup kararlı yapıda bileşik oluşturlarsa katalitik çevrim

gerçekleşmez ve dönüşüm görülmez. Oluşacak katalitik çevrim aynı zamanda organik süstratın da uygun elektronik ve sterik parametrelere sahip olması ile gerçekleşir.

Hidrojen aktarımı tepkimesinin akış şeması Şekil 1.15.'de gösterilmiştir. HD hidrojen vericisidir ve AX indirgenebilir organik süstrattır.



Şekil 1.15. Hidrojen vericinin metale katılma tepkimesi

Görülen tepkimede katalizörün aktivitesi, metal üzerindeki koordinasyon boşluklarının durumuna göre değişiklik gösterir. Bu sebeple, metal komplekslerinin koordinasyon sayısı, olabilecek en yüksek değerde değil o değerden daha az olmalıdır veya koordinasyon boşluğu bulunmayan komplekslerde ligant-metal bağının uzunluğu ligantın metalden katalizin gerçekleştiği süre içerisinde ayrılabilir şekilde olmalıdır. Beraberinde ligant, çözücü, hidrojen verici veya hidrojen alıcılar süstrat ile yer değiştirilebilir özellik göstermelidir.

Ayrımlı hidrojen aktarımı tepkimelerinde birtakım bileşikler metal atomunun merkezine kuvvetlice bağlanır ve katalitik çevrimi durdurur, bu tür katalizörler ise zehirlenmiş katalizör olarak adlandırılırlar. Bu bileşiklere sülfürler, fosfinler, CO, O₂, hidrohalojenürler örnek verilebilir [18,19].

Tepkimenin oda sıcaklığında yüksek bir süstrat/katalizör oranı ile kısa zamanda oluşmasının oldukça az olması ve homojen katalizörlerin tepkime sonunda geri elde edilememeleri homojen hidrojen aktarımı tepkimelerinin dezavantajlarıdır [20,21].

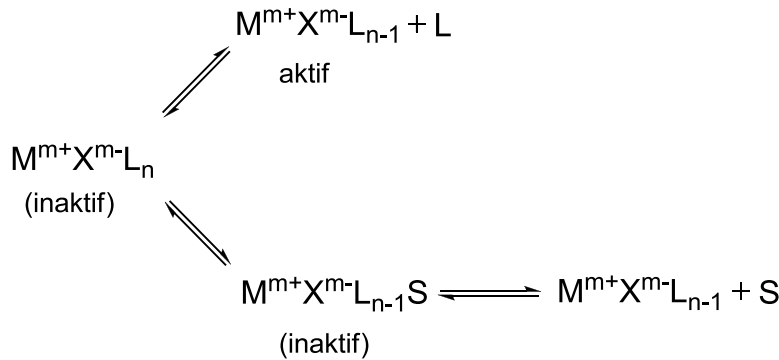
1.5.3.1. Hidrojen aktarımı tepkimesinde katalizör üzerine sıcaklığın etkisi

Çoğu zaman ketonların ve aldehitlerin alkollere indirgenmesi tepkime sıcaklığındaki artış verimin artmasını sağlamakla birlikte farklı indirgenme ürünlerinin oluşumu veya izomerizasyon gibi istenmeyen sonuçlarda oluşturabilir [22].

1.5.3.2. Hidrojen aktarımı tepkimesinde çözücü etkisi

Hidrojen aktarımı tepkimeleri ile ketonların alkollere indirgenmesi tepkimesinde, tepkime ortamındaki katalizörün çözünüp, sübstrat ile tepkime vereceği ortamın hazırlanması önemlidir. Bununla birlikte hem çözücü hemde hidrojen verici olarak kullanılan çözücülerin bu tepkimede daha etkin oldukları duruma çoğu zaman rastlanmıştır.

Katalitik çevrim sırasında, çözücü molekülleri ligantlarla yer değiştirirse ve kendisi (S) merkez atomdan ayrılmaz ise tüm katalitik aktivite kaybolur bu da istenmeyen bir durumdur (Şekil 1.16.).



Şekil 1.16. Çözücünün katalizöre etkisi

1.5.3.3. Ketonların hidrojen aktarımı ile ilgili uygulamaları

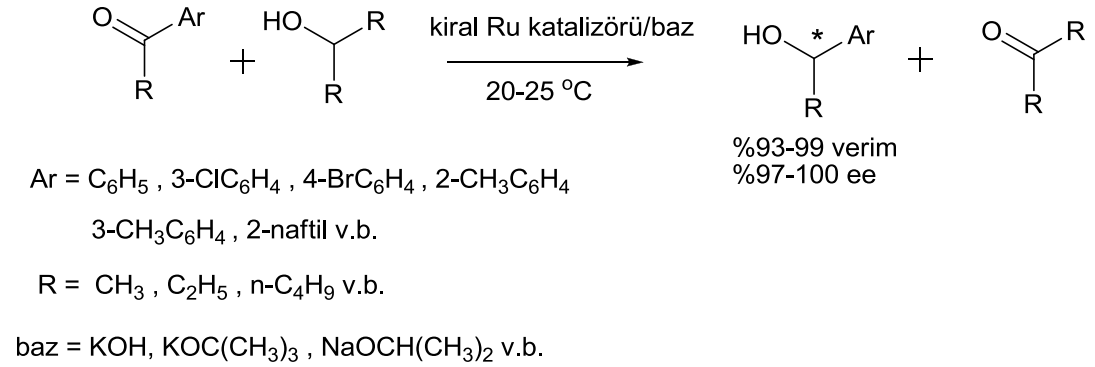
Aldehitler ve ketonlar birbirinden farklı metal kompleksleri tarafından hidrojen aktarımı tepkimesi ile alkollere indirgenir [23].

En çok tercih edilen hidrojen vericiler izopropil alkol, formik asit, formik asit/su, formik asit/sodyum format vb'dir. Ama metanol, tetrahidrofuran vb. çözücülerde kullanılabilir.

Noyori ve ekip arkadaşları, amido aminler, diaminler, amino alkoller, amino iminler, amino yada imino fosfinler gibi azot bulunduran kiral ligantlara sahip rutenyum komplekslerini kullanarak izopropil alkoldeki aromatik ketonları alkollere yüksek verimlerle dönüştürmüştür [24,25] (Şekil 1.17).

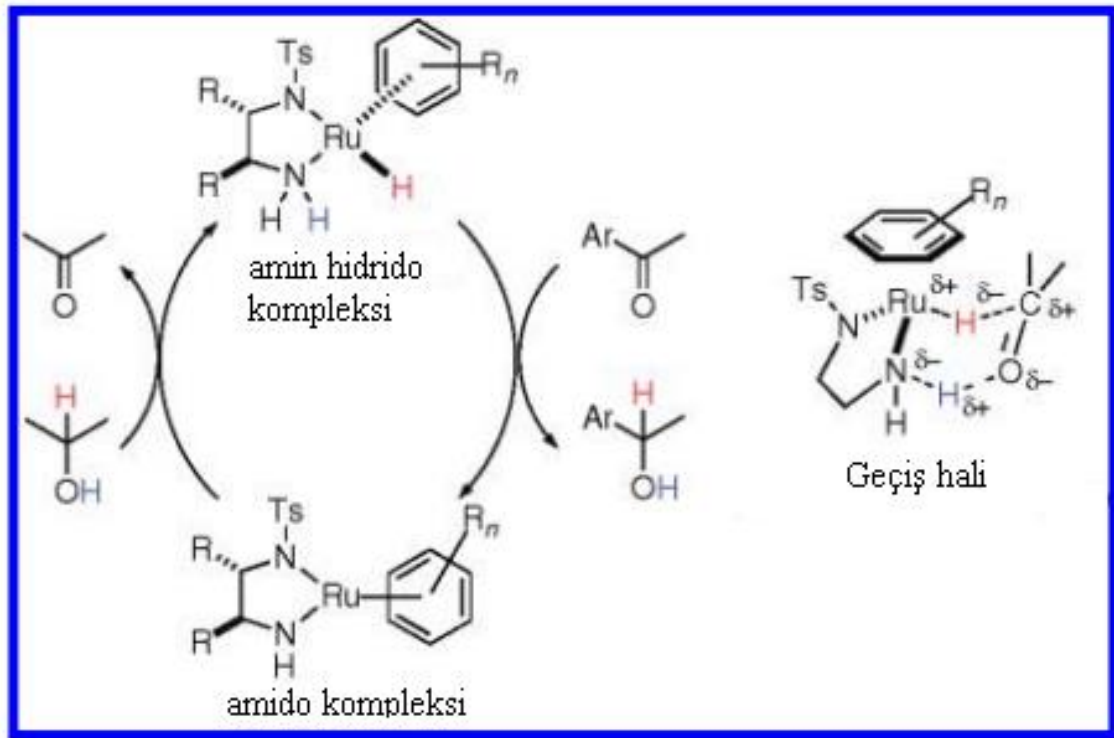
Örnek olarak, TsDPEN (*N*-(4-toluensülfonil)-1,2-difeniletildiamin) ve $\{RuCl_2(mesitilen)\}_2$ tepkimesinden oluşan rutenyum kompleksleri ile izopropil alkol

içerisinde KOH varlığında oda sıcaklığında asetofenonu (S)-1-feniletanol' e % 95 verim ile dönüştürmü sağlanmıştır.



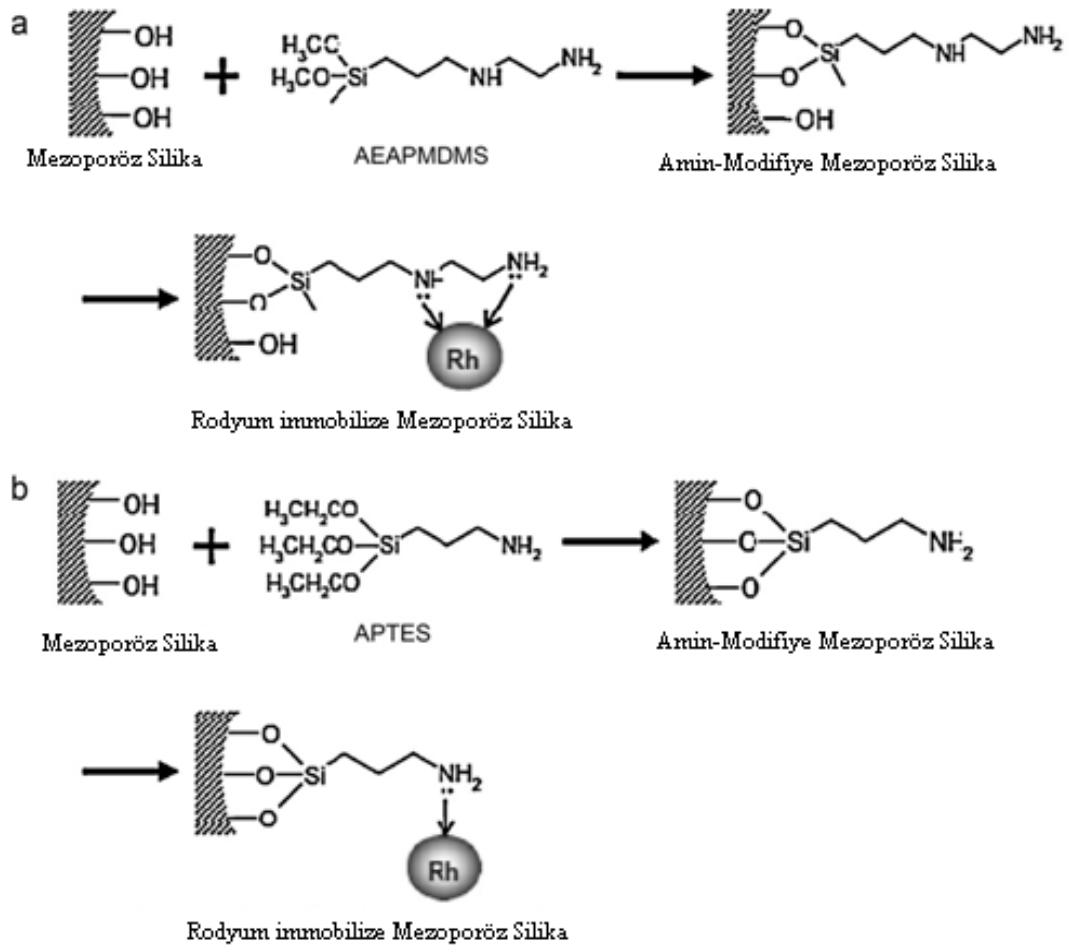
Şekil 1.17. Noyori katalizörleriyle hidrojen transfer reaksiyonları [24,25]

Takao Ikariya ve A. John Blacker, 2007 yılında sülfonamid bulunduran rutenyum komplekslerinin asimetrik hidrojen aktarımları geçiş hal mekanizmaları ile beraber göstermiştir [26] (Şekil 1.18).

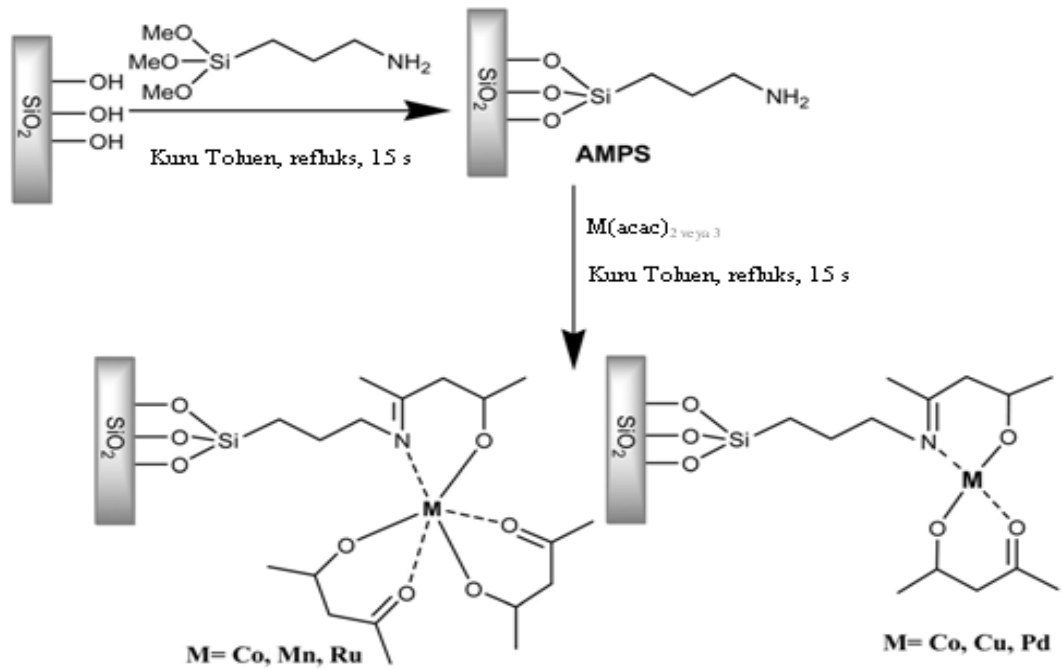


Şekil 1.18. 1,2-diamin ve sülfonamido gruplu rutenyum komplekslerinin katalitik mekanizması [26]

Gerçekleştirilen çalışmalarda sentezlenen ligantlar, karbon nano tüpler, grafen oksitler, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 gibi katı desteklerle desteklenerek de çalışmalar ortaya konmuştur. Bu katı destekler birçok ligantla fonksiyonelleştirilmektedir. Fonksiyonelleştirilen katı destekli ligantlar ve bunların metal kompleksleri ile ilgili çalışmalar sürdürülmektedir. Katalizör olarak Amino-fonksiyonel mezoporöz silikalar adsorban olarak değerlendirilmiştir [27]. Farklı sentez yöntemleri bileşiklerin sentezleri için kullanılmaktadır. Bunlardan en etkili yöntemlerden biri de metoksi veya etoksi silanlar kullanılarak oluşturulandır [28] (Şekil 1.19, 1.20).

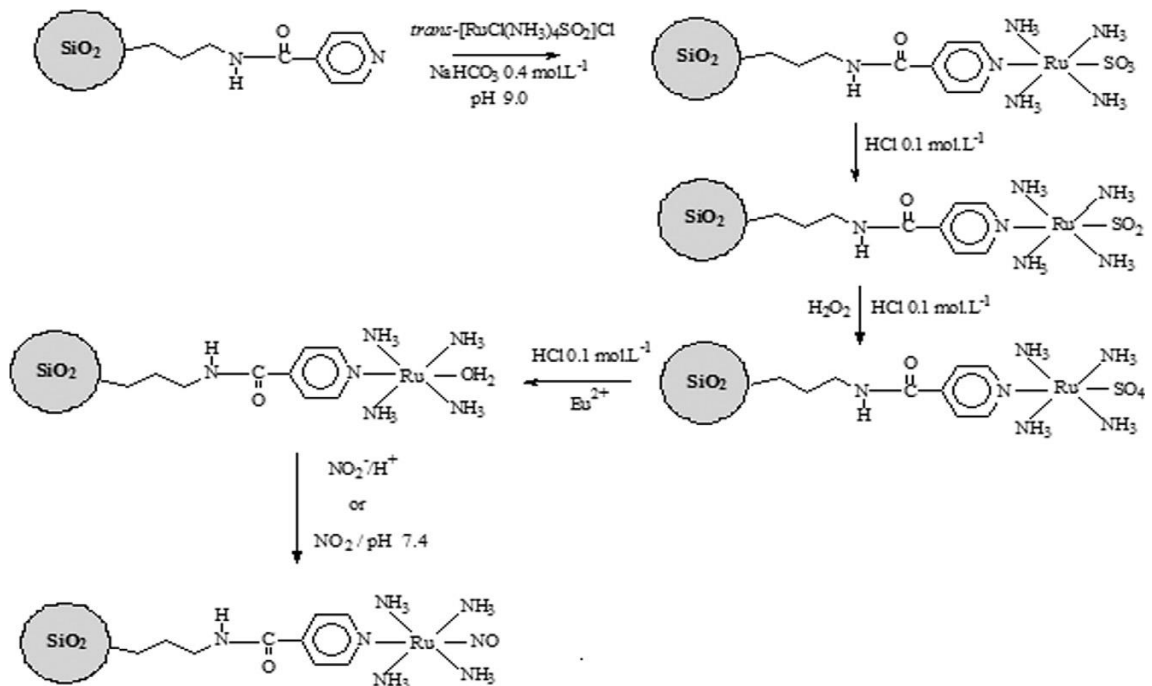


Şekil 1.19. Mezoporöz materyallerde rodyumun immobilizasyonunun (a) 6-amino-4-azahekzimetildimetoksilan (AEAPMDMS) ve (b) 3-aminopropiltrietoksilan (APTES) kullanılarak yüzey modifikasyonları [27]



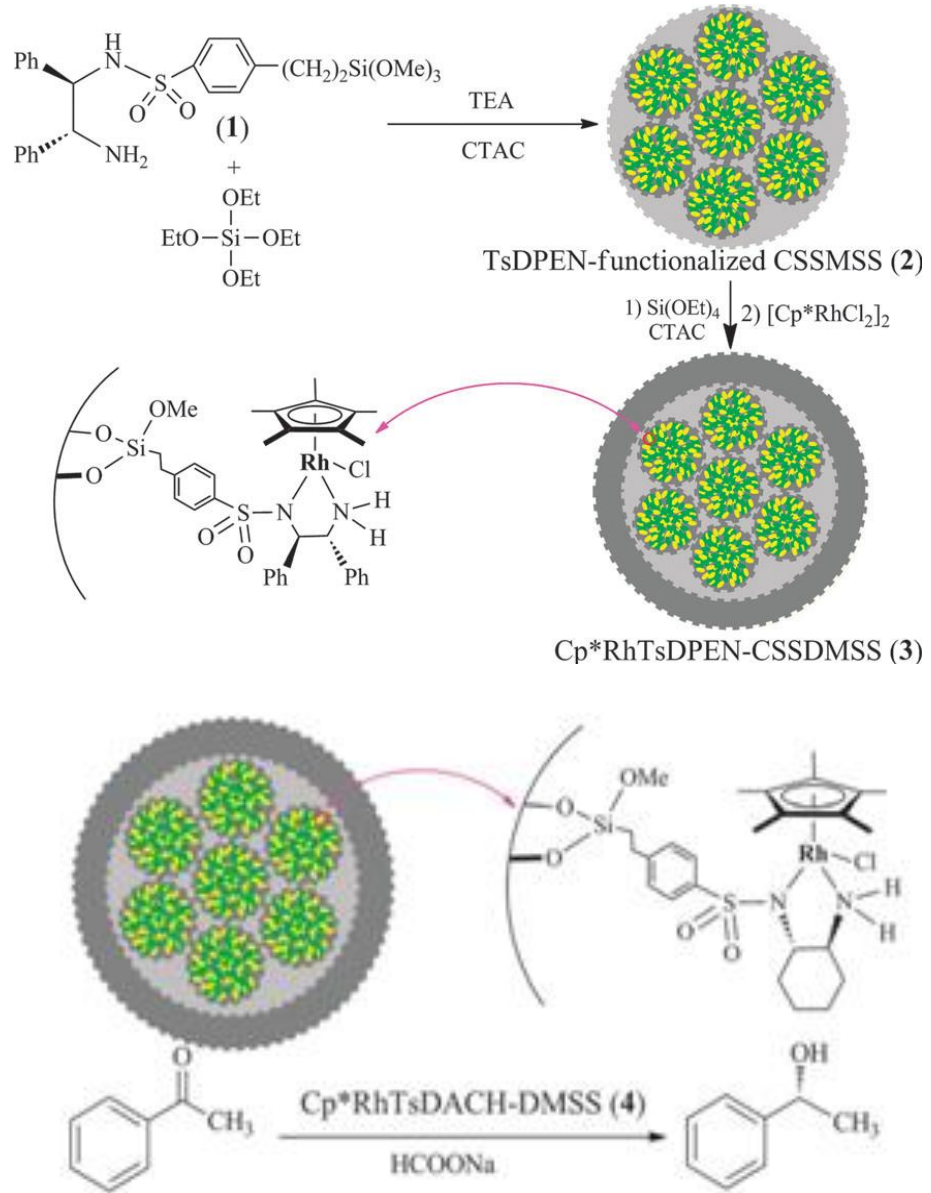
Şekil 1.20. Metoksi silan kullanılarak silika tabanlı katalizörlerin sentezi [28]

Literatürdeki bu sentez tekniklerinden başka tercih edilen en etkili yöntem ise hazır fonksiyonel silikaların ticari olarak elde edilmesi, bunların yeni ligantlar ile türevlendirilmesi ve metal komplekslerinin sentezi sağlanarak yeni katalizörlerin geliştirilmesi durumunun göz önünde olmasıdır. Bu durumda değişik özelliklere sahip adsorbent ve katalizörler geliştirmek muhtemeldir [29,30] (Şekil 1.21).



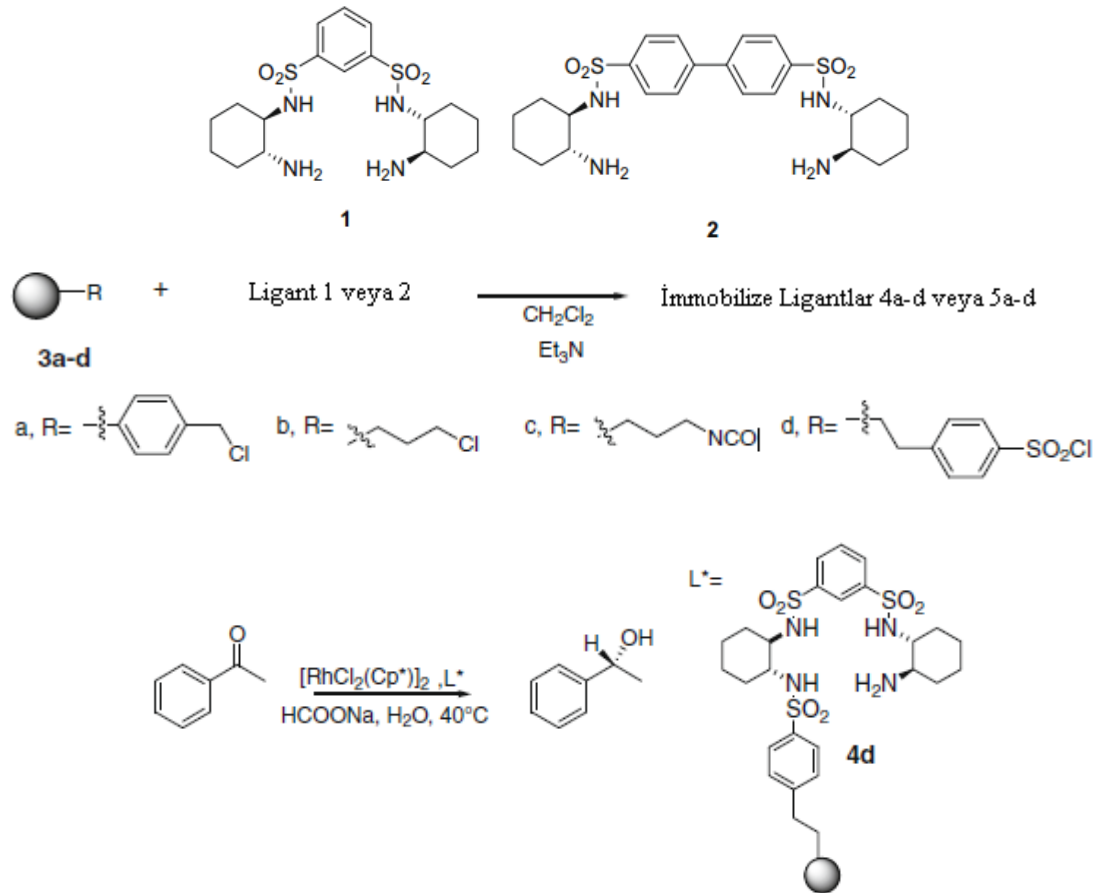
Şekil 1.21. Nitrozil rutenyum amin-immobilize türlerin temsili sentezi [29,30]

Tüm bunlara bakıldığı zaman sülfonamit içeren katı destekli metal komplekslerin sentezleri ve katalitik uygulamaları konularında da az oranda çalışma yapılmış ve başarılı sonuçlara varılmıştır [31] (Şekil 1.22).

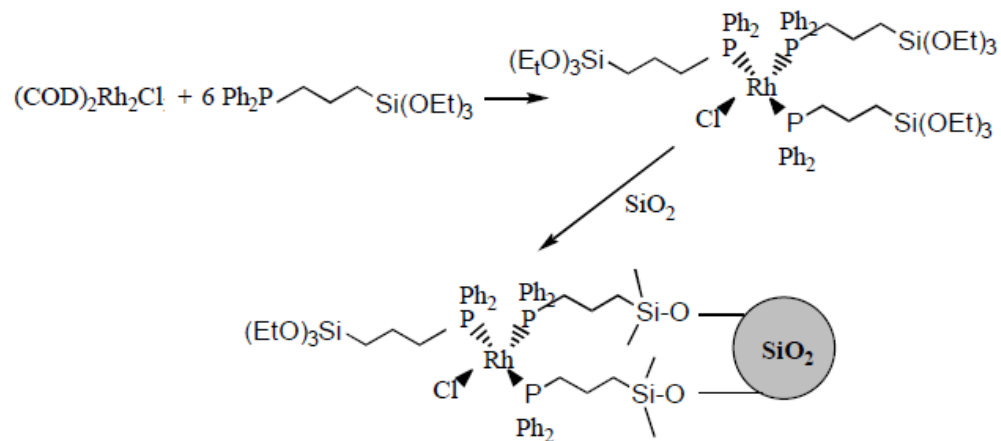


Şekil 1.22. Sülfonamit fonksiyonlu heterojen katalizörlerin sentezi ve katalitik uygulamaları [31]

Bu çalışmalara olan ilgi silika katı destekli geliştirilen katalizörlerin hidrojen aktarımı tepkimesinde aktif katalizörler olarak kullanılmasıyla artmıştır [32] (Şekil 1.23).

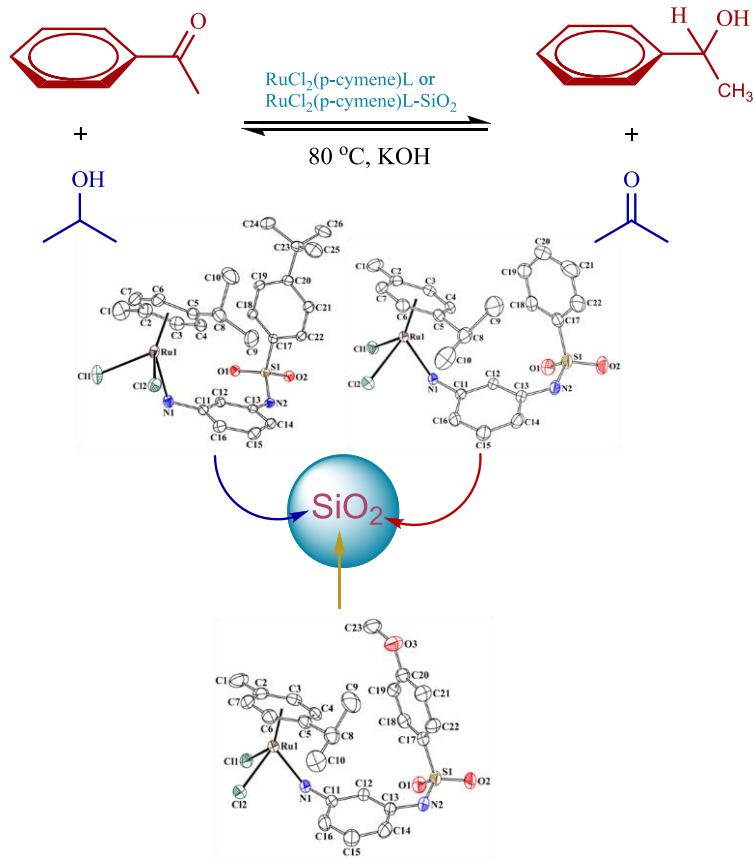


Şekil 1.23. Silika katı destekli sülfonamit ligantlarının sudaki asimetrik hidrojen aktarımları [32]



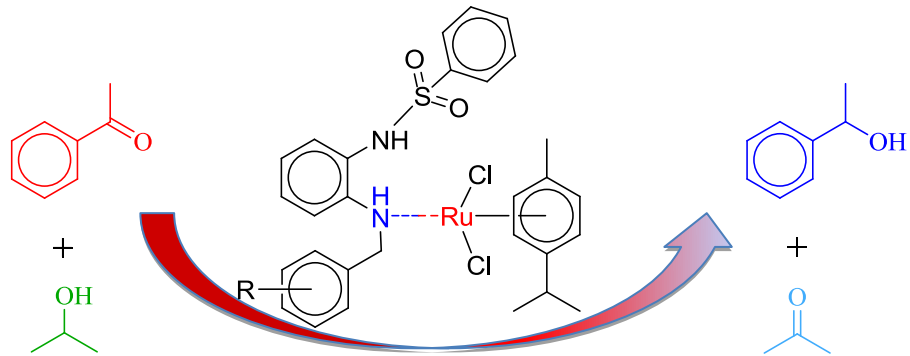
Şekil 1.24. Wilkinson katalizörünün bir SiO_2 'de tutturulması [32]

Çalışma ekibimiz tarafından, aromatik sülfonamit temelli yeni katı destekli rutenyum immobilize materyaller sentezlenerek bunların yapısal özellikleri ve hidrojen aktarımı tepkimesinde katalizör olarak aktiviteleri çalışılmıştır [33] (Şekil 1.25).



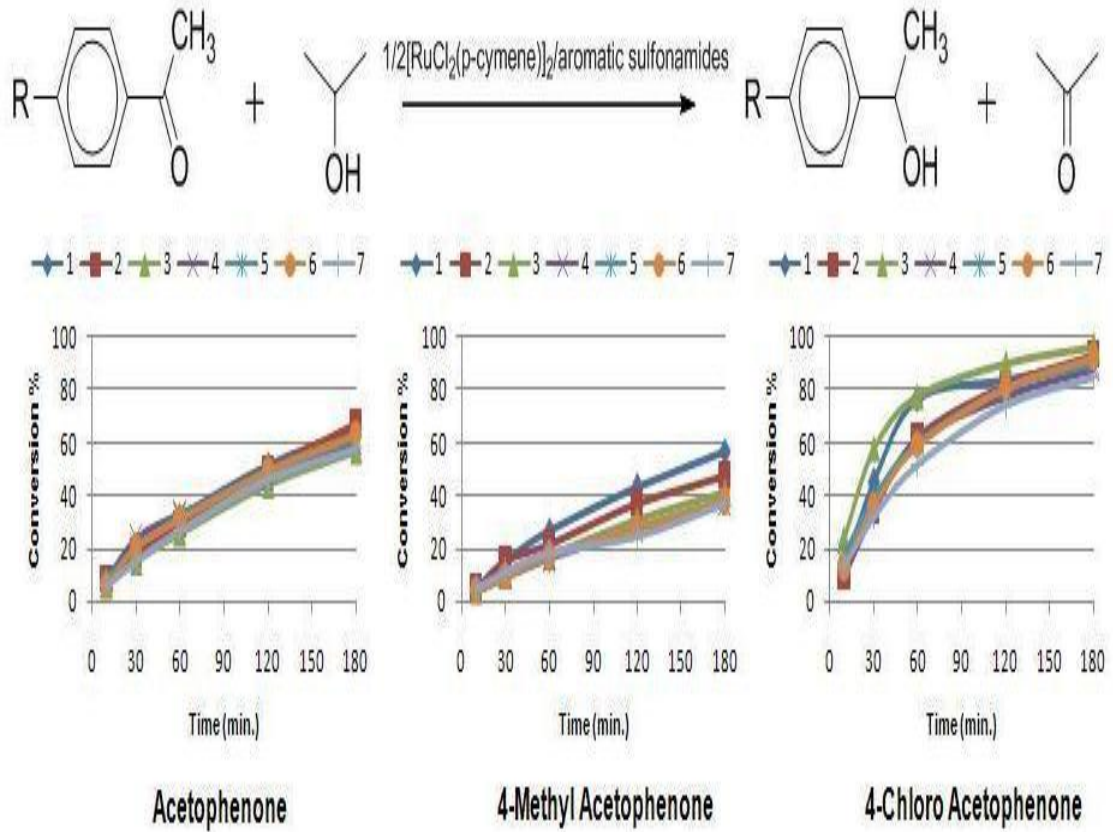
Şekil 1.25. Silika üzerine emdirilmiş yeni sülfonamit komplekslerinin hidrojen aktarımı tepkimeleri [33]

Bu çalışmalara ilaveten, yine çalışma ekibimiz tarafından imin bağı içeren rutenyum (II) aren komplekslerinin bir serisi sentezlenerek *p*-süstitüe asetofenon türevlerinin hidrojen transferlerindeki kataliz özelliği araştırılmıştır [34] (Şekil 1.26.).



Şekil 1.26. İndirgenmiş imin bağı içeren rutenyum (II) aren komplekslerinin hidrojen aktarımları [34]

Bütün bunlara ek olarak, imin bağı içeren ligantlarla $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ 'in asetofenon türevlerinin katalitik çalışmaları UV-Vis spektrofotometresi ile *in situ* çalışılarak desteklenmiştir [35].



Şekil 1.27. İndirgenmiş imin bağı içeren ligantlarla $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ 'in asetofenon türevleri ile *in situ* katalitik çalışmaları [35]

2. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Gereç

2.1.1. Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen maddeler ve bunların Ru^(II) materyallerinin karakterizasyonları Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), Infrared spektrometresi (IR), X-Işını Kırınımı (XRD), Yüzey Alanı ve Porozite (Gözeneklilik) Analiz Cihazı (BET), Elementel Analiz ve FT-IR spektrometresi ile Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (TAUM) gerçekleştirildi. Gaz Kromatografisi (GC) ölçümleri ve bütün sentezlenen maddelerin UV ölçümleri ve “Erciyes Üniversitesi Kimya Bölümü İnorganik-2 Araştırma Laboratuvarı” nda gerçekleştirildi.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX)	LEO 440 computer controlled digital
FT-IR	Perkin-Elmer Spectrum 400 FTIR
UV-Vis Spektrofotometresi	Perkin Elmer Lamda 25 UV/Vis Spekrometresi
X-Işını Toz Difraktometresi (XRD)	Bruker AXS D8 Advance Model
Yüzey Alanı ve Porozite (Gözeneklilik) Analiz Cihazı (BET)	Micromeritics
Gaz Kromatografisi (GC)	Fisons 8000 Series / Younglin Acme 6100

2.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan Kimyasallar	
3-amino-fonksiyonel silika jel(3-APS)	Aldrich, 40-63 μm , ~ 1 mmol/g NH_2 içerir.
Benzen-1,2-dikarbaldehit	Merck, for synthesis, %98, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, $M_A=134,13$ g/mol
4-nitroanilin	Merck, %98, $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, $M_A=138,12$ g/mol
Anilin	Sigma-aldrich, %99,5, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ $M_A=93,13$ g/mol
2-aminofenol	Merck, %99, $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$, $M_A=109,13$ g/mol
Metil Alkol	Sigma-Aldrich, %97, CH_4O , $M_A=32$ g/mol
$[\text{RuCl}_2(\text{p-simen})_2]_2$	Laboratuar şartlarında inert atmosferde, schlenk teknikleri kullanılarak sentezlendi
Dietileter	Merck, %99,7, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $M_A=74$ g/mol
Asetofenon	Merck, %98, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, $M_A=120,15$ g/mol
4-Metil-Asetofenon	Merck, > %95, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$, $M_A=134,18$ g/mol
4-Floro-Asetofenon	Alfa Aesar, %98, $\text{C}_8\text{H}_7\text{FO}$, $M_A=138,14$ g/mol
2-Propanol	%99,7, $\text{CHCH}_3(\text{OH})\text{CH}_3$, Laboratuar şartlarında inert atmosfer altın schlenk teknikleri kullanılarak damıtıldı ve inert olarak kullanıldı.
Silika Jel	Merck, SiO_2 $M_A=60,09$ g/mol
Potasyum Hidroksit	Merck, %85, KOH , $M_A=56,11$ g/mol

2.2. Yöntem

2.2.1. 3-APS katı destek materyalinin türevlendirilmesi için genel yöntem

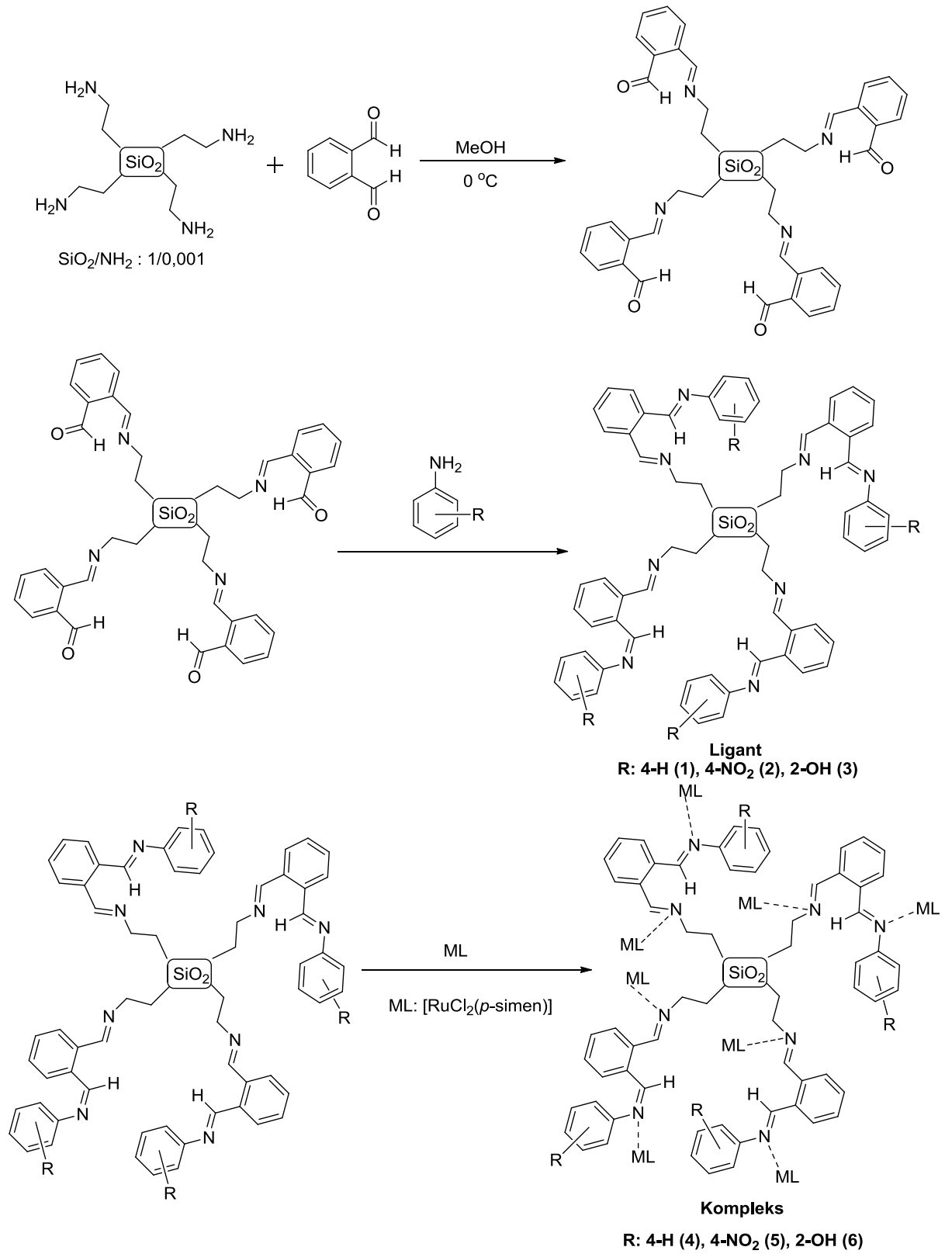
3-APS katı destek materyalinin 1 g ile 5 mL metil alkol Schlenk tüpü içerisine alındı. Bu karışım üzerine 1 mmol (0,134 g) benzen-1,2-dikarbaldehitin 10 ml metil alkoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Metil alkoldeki aldehit çözeltisi ilave edilirken Schlenk tüp soğuk ortamda olması gerektiği için, bu işlemler buz banyosunda gerçekleştirildi. Karışım 12 saat boyunca 0°C'de ve manyetik karıştırıcı üzerinde tepkime süresi tamamlanana kadar karıştırıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra, tepkime ortamındaki çözücü dekante edilip kalan katı vakum/gaz sisteminde kurutuldu (Şekil 2.1)

2.2.2. Türevlendirilen 3-APS katı destek materyalinin çeşitli aldehitlerle Schiff bazı sentezi için genel yöntem (1-3)

Benzen-1,2-dikarbaldehitin fonksiyonelleştirilmiş 3-APS materyalinin 1 g ve 10 mL metil alkol bir Schlenk tüp içerisinde soğuk ortamda karıştırıldı. Bu karışımın üzerine 1 mmol anilin türevlerinin 10 mL metil alkolde hazırlanan çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Tepkime 0°C'de 12 saat boyunca manyetik karıştırıcıda tepkimeye girmesi sağlandı. Tepkime tamamlandıktan sonra, tepkime ortamındaki metil alkol dekante edilip, kalıntı vakum/gaz sisteminde kuruluğa ulaşana kadar kurutuldu (Şekil 2.1.) .

2.2.3. Katı destekli schiff bazı içeren Ru(II) komplekslerinin sentezleri için genel yöntem (4-6)

200 mg 0,01 mmol katı destekli schiff bazı bileşiklerinin (1-3) (%1 mmol NH₂ içeren) ile 5 mL metil alkol Schlenk tüp içerisinde karıştırıldı. Üzerine 10 mL metil alkolde hazırlanmış 0,01 mmol [RuCl₂(*p*-simen)]₂ çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Sonrasında tepkime 12 saat boyunca 60°C'de devam ettirildi. Tepkime tamamlandıktan sonra, karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve içerisinde bulunan çözücüsü vakum/gaz sisteminde kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Bu yöntem sonucunda arzu edilen saf ürün oluşturuldu (Şekil 2.1.).



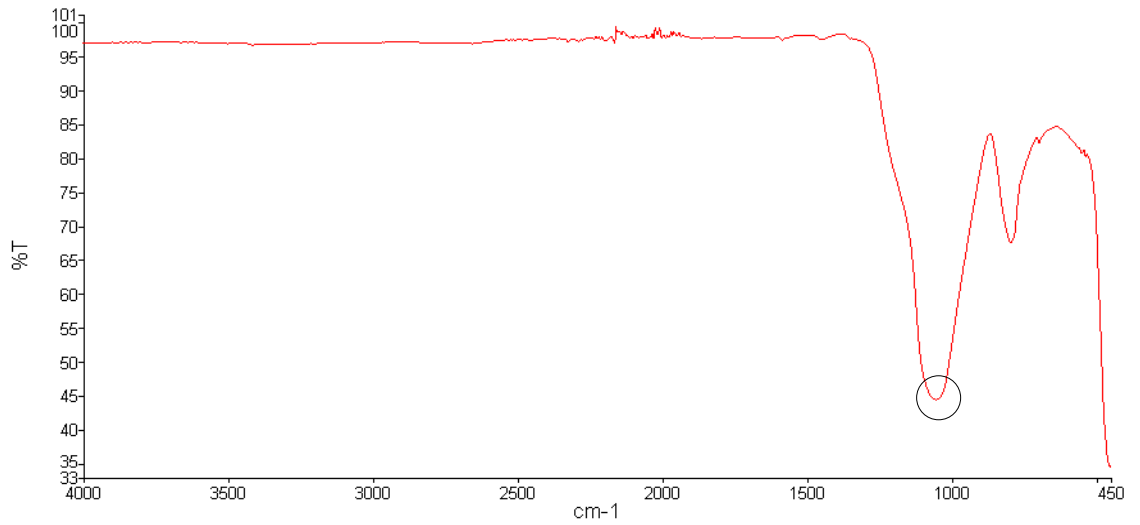
Şekil 2.1. Katı destek materyalinin fonksiyonelleştirilmesi, bunların Schiff bazlarının ve Ru(II) komplekslerinin genel sentez şeması

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. 3-APS Katı destek maddesinin karakterizasyonu

Katı destek maddesi olarak kullanılan 3-aminopropil-fonksiyonel silika (3-APS) materyali beyaz renkli bir kimyasaldır. 3-APS materyalinin, FT-IR spektroskopisi ile karakterizasyonu yapılmış ve karakteristik piki 1043 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. (Şekil 3.1)



Şekil 3.1. 3-APS katı destek maddesinin IR spektrumu

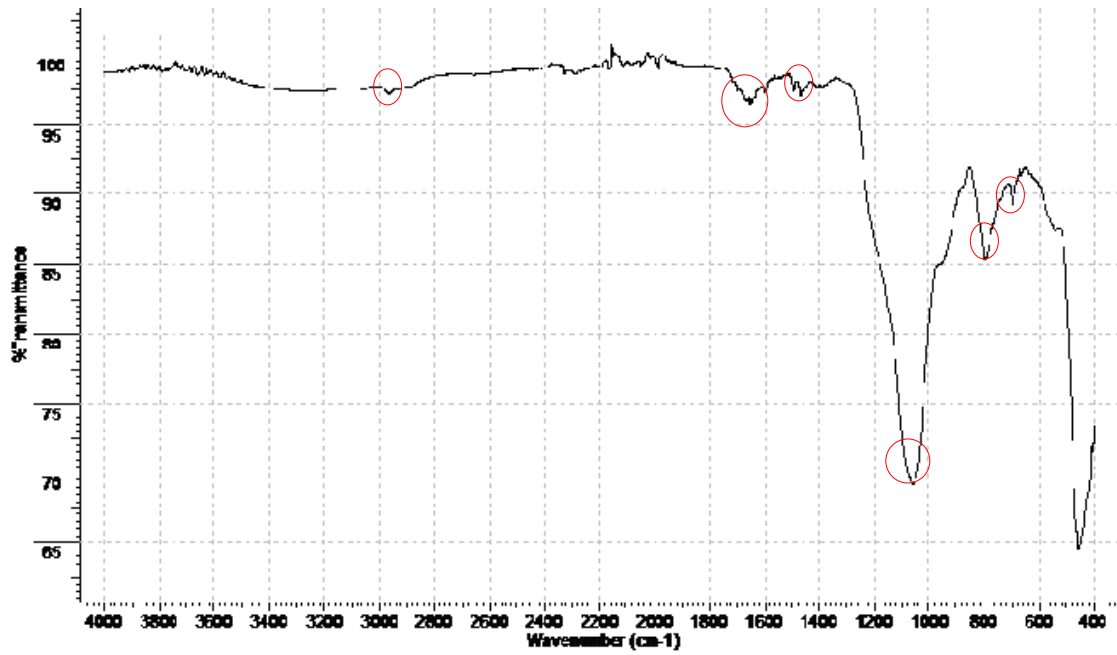
3.2. Türevlendirilmiş 3-APS katı destek materyalinin karakterizasyonu

3-APS katı destekli maddesinin sülfonamit ligantlarının FT-IR, XRD, SEM yöntemleri kullanılarak karakterizasyonları yapılmıştır.

3.3. Katı destekli schiff bazı içeren SiO₂-RuL(*p*-simen) materyallerinin karakterizasyonları (4-6)

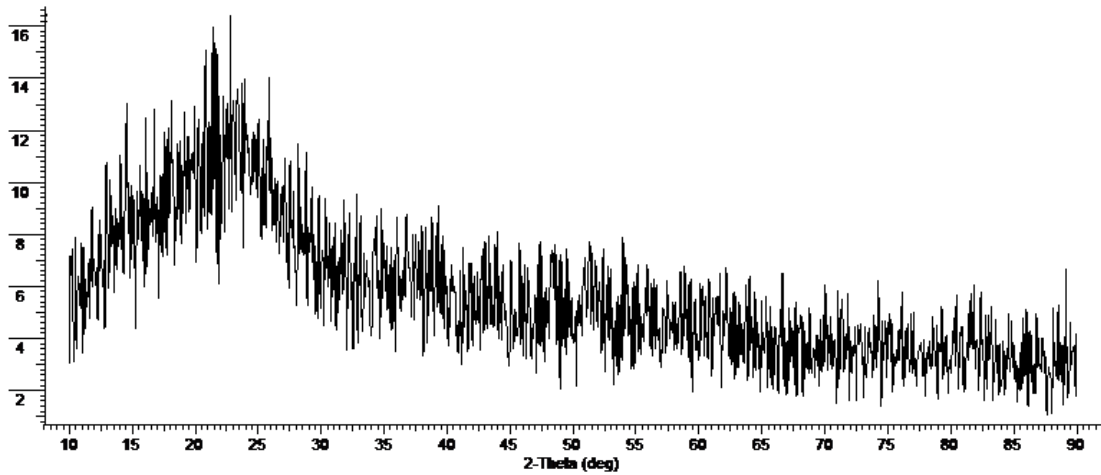
Katı destekli Schiff bazı içeren SiO₂-RuL(*p*-simen) materyalleri (4-6) başarıyla sentezlendikten sonra karakterizasyonları FT-IR, XRD ve SEM yöntemleri ile yapıldı.

3.3.1. Katı destekli schiff bazı içeren SiO₂-RuL(*p*-simen) materyalinin-(4) karakterizasyon verileri



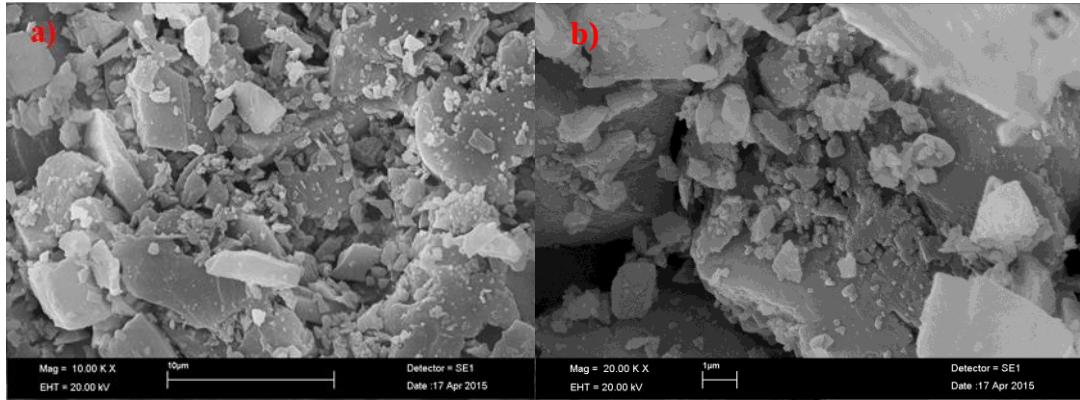
Şekil 3.2. Katı destekli schiff bazı içeren SiO₂-RuL(*p*-simen) materyalinin-(4) FT-IR spektrumu

Şekil 3.2'deki katı destekli schiff bazı içeren SiO₂-RuL(*p*-simen) materyalinin-(4) FT-IR spektrumu analiz edildiğinde $\nu_{NH}=3258\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{SiO_2}=1063\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C_6H_4}=2964\text{ cm}^{-1}$ frekansları görüldüğü ve bu frekanslardaki titreşim piklerinin maddenin yapısını doğruladığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.3. Katı destekli schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyalinin-(4) XRD spektrumu

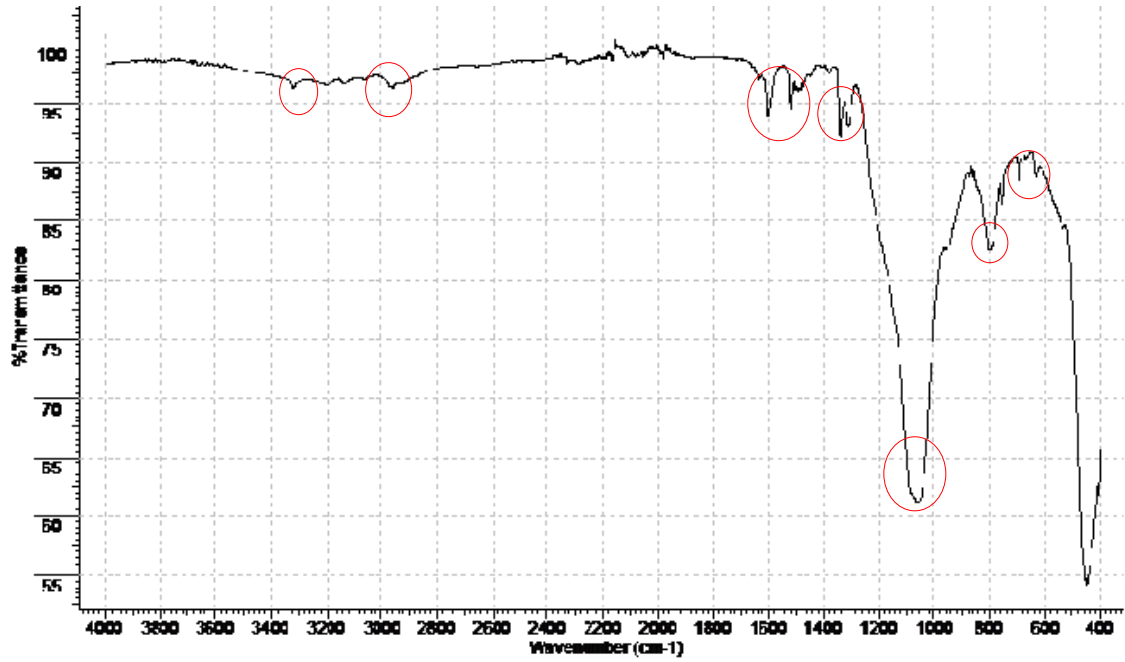
Şekil 3.3'deki katı destekli schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyalinin-(4) XRD spektrumu incelendiği zaman toz halindeki bileşiğin amorf yapıda olmasından dolayı kristal yapıları katılardaki gibi düzenli bir yapıya sahip olmadığı görülmektedir. Bu nedenle X ışınları ile düzenli bir kırınım ağı oluşturmadığı saptanmıştır.



Şekil 3.4. Katı destekli schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyalinin-(4) 20.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

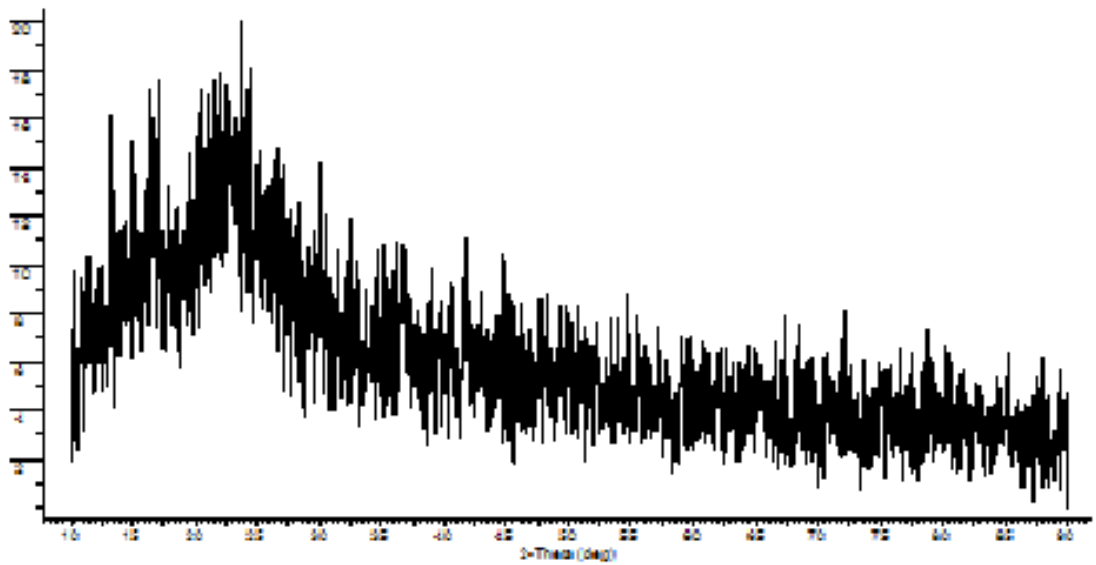
Şekil 3.4. incelendiğinde, katı destekli schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyalinin-(4) 20.000 kat büyütülmüş SEM görüntülerinde maddenin homojen bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır.

3.3.2. Katı destekli schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyalinin-(5) karakterizasyon verileri



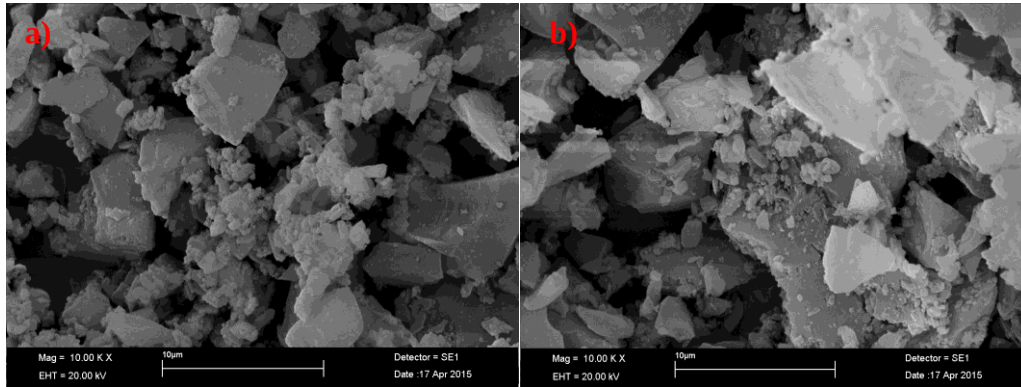
Şekil 3.5. Katı destekli schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyalinin-(5) FT-IR spektrumu

Şekil 3.5'deki katı destekli schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyalinin-(5) FT-IR spektrumu analiz edildiğinde $\nu_{\text{SiO}_2}=1064 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C}_6\text{H}_4}=2960 \text{ cm}^{-1}$ frekansları görüldüğü ve bu frekanslardaki titreşim piklerinin maddenin yapısını doğruladığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.6. Katı destekli schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyalinin-(5) XRD spektrumu

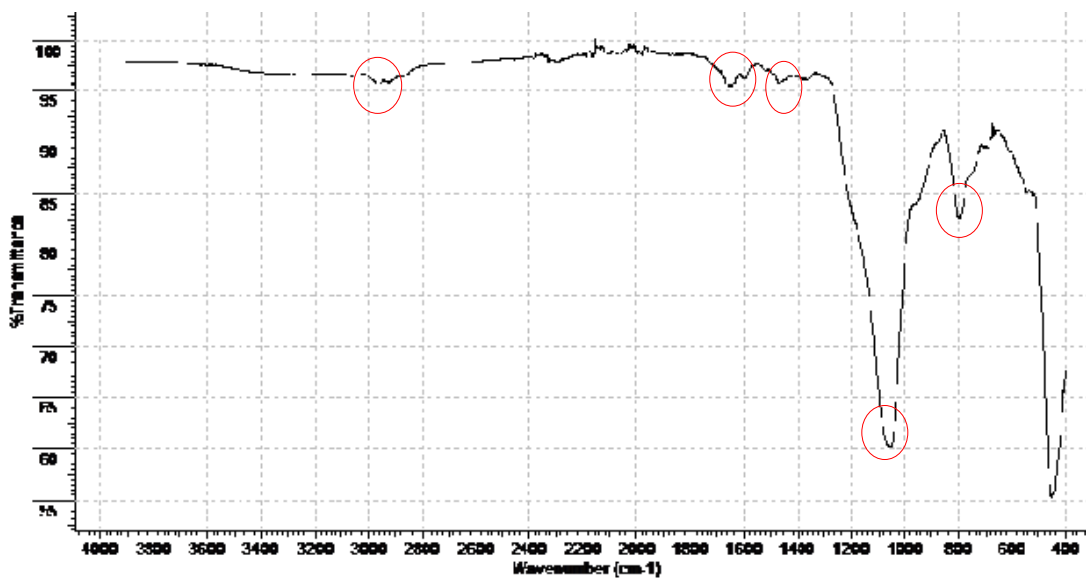
Şekil 3.7'deki (5) materyalinin XRD spektrumu incelendiği zaman toz halindeki bileşiğin amorf yapıda olmasından dolayı kristal yapılı katılardaki gibi düzenli bir yapıya sahip olmadığı görülmektedir. Bu nedenle X ışınları ile düzenli bir kırınım ağı oluşturmadığı saptanmıştır.



Şekil 3.7. Katı destekli schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyalinin-(5) 20.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

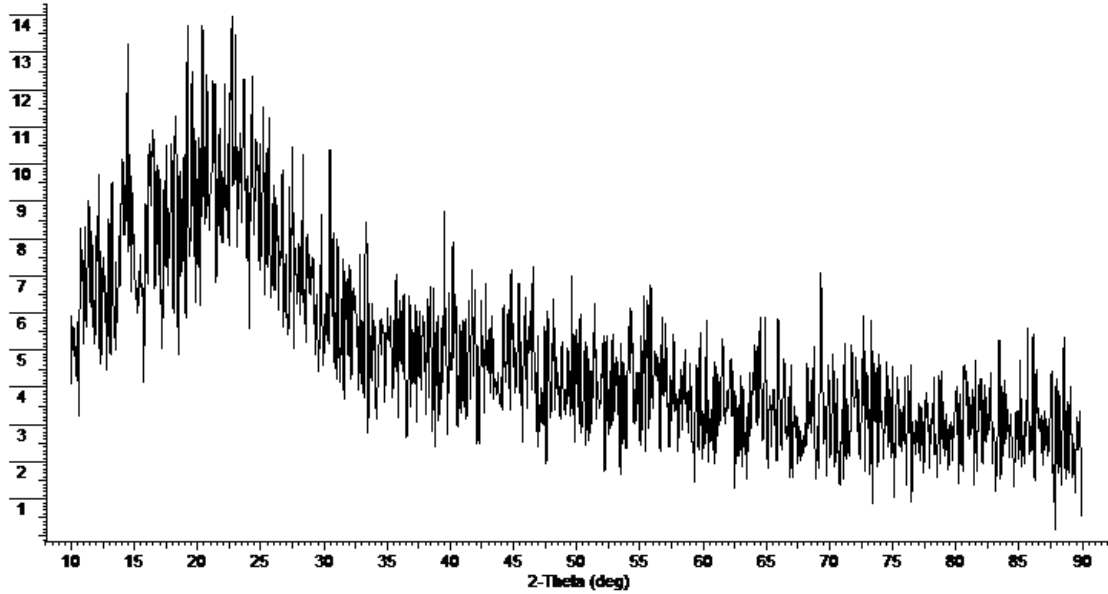
Şekil 3.7. incelendiği zaman, katı destekli schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyalinin-(5) 20.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri incelendiği zaman maddenin homojen bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır.

3.3.3. Katı destekli schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyalinin-(6) karakterizasyon verileri



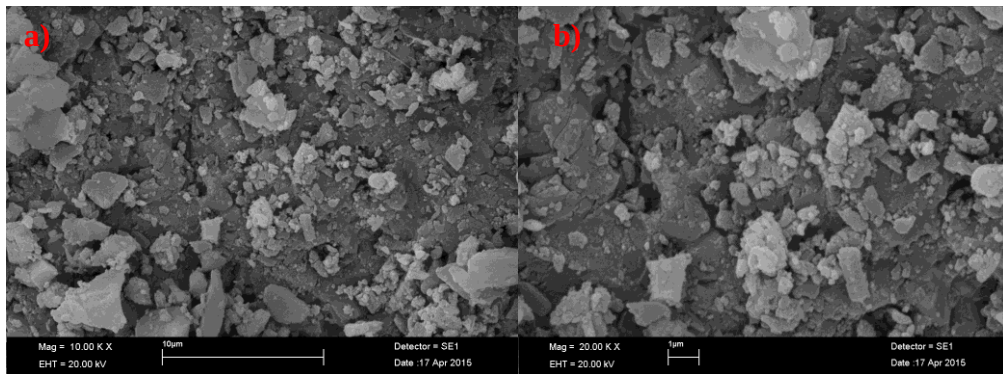
Şekil 3.8. Katı destekli schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyalinin-(6) FT-IR spektrumu

Şekil 3.8'deki katı destekli schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyalinin-(6) FT-IR spektrumu analiz edildiğinde $\nu_{\text{SiO}_2}=1064 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C}_6\text{H}_4}=2963 \text{ cm}^{-1}$ frekansları görüldüğü ve bu frekanslardaki titreşim piklerinin maddenin yapısını doğruladığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.9. Katı destekli schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyalinin-(6) XRD spektrumu

Şekil 3.9'daki katı destekli schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyalinin-(6) XRD spektrumu incelendiği zaman toz halindeki bileşiğin amorf yapıda olmasından dolayı kristal yapıya katılardaki gibi düzenli bir yapıya sahip olmadığı görülmektedir. Bu yüzden X ışınları ile düzenli bir kırınım ağı oluşturmadığı saptanmıştır.

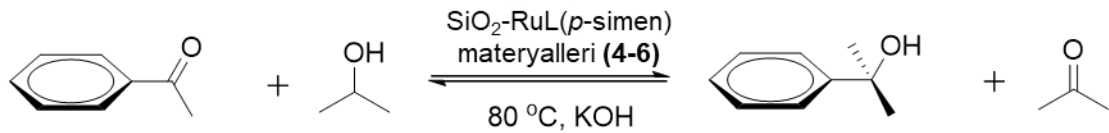


Şekil 3.10. Katı destekli schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyalinin-(6) 20.000kat büyütülmüş SEM görüntüleri

Şekil 3.10. incelendiği zaman, katı destekli schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyalinin-(6) 20.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri incelendiği zaman maddenin homojen bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır.

3.4. Sentezi ve karakterizasyonları gerçekleştirilen katı destekli schiff bazı içeren Ru(II) katalizörlüğünde ketonların alkollere hidrojen aktarımı tepkimesi ile indirgenmesi

Bu bölümde; sentezlenen katı destekli schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyallerinin, çeşitli *p*-süstitüe asetofenon (asetofenon,4-metil asetofenon, 4-kloro asetofenon) türevlerinin hidrojen aktarımı tepkimesi ile *p*-süstitüe alkollere dönüşümü tepkimesinde katalizör olarak kullanılmaları incelendi (Şekil 3.11.)



Şekil 3.11. $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyallerinin katalizörlüğünde gerçekleşen hidrojen aktarım tepkimesinin genel gösterimi

3.4.1. Hidrojen aktarımı tepkimesi için genel yöntem

2-propanolün hidrojen sağlayıcı olarak kullanıldığı hidrojen aktarımı tepkimesi esaslarına göre yapılan katalitik denemelerde, KOH varlığında katı destekli schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyalleri (4-6) katalizör olarak kullanıldı ve *p*-süstitüe asetofenonların hidrojen aktarımı tepkimeleri tamamlandı. Tepkimeler inert atmosfer altında dakika taraması yapılarak gerçekleştirildi.

Model olarak alınan tipik bir deneyde, katı destekli Schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyallerinin (4-6) 0.01 mmolü, *p*-asetofenon türevlerinin 10 mmol'ü ve KOH 'ın 0,5 mmol'üne 6 ml 2-propanol eklenerek 2-propanolün kaynama noktası olan $82\text{ }^\circ\text{C}$ ' de geri soğutucu altında gerçekleştirildi. Bu işlem sonrasında reaksiyon karışımı oda sıcaklığında soğutulup, mini silika kolonu ile ayrıldı. Elde edilen ürünlerin saflığı ve dönüşüm oranları Gaz Kromatografisi (GC) cihazı ile tespit edildi. Verimler reaksiyona girmemiş kalıntı asetofenon türevleri üzerinden hesaplandı ve sonuçlar Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

4. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında, 3-aminopropil silika (3-APS) başlangıç maddesi olarak kullanılarak, imin bağı içeren katı destek maddelerinin sentezleri gerçekleştirildi. Bu katı destekli Schiff bazları ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ tepkimesinden 3 yeni katı destekli Schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyalleri (4-6) elde edildi.

Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyon işlemleri için Infrared Spektrometresi (FT-IR), X-Işını Kırınımı (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazları kullanıldı.

Sentezleri gerçekleştirilen katı destekli Schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyallerinin (4-6) IR spektrumları incelendiğinde, 3-APS materyalinin IR-spektrumundan farklı olarak, her bir maddenin IR spektrumlarında bir metalle bağlandıktan sonra gözlenmesi beklenen farklı bölgelerdeki pikleri görmek mümkündür. IR spektrumları üzerinde farklı bölgelerde çıkan pikler işaretlenerek gösterildi.

Sentezlenen materyallerinin (4-6) XRD verilerinden görüldüğü gibi, içerisinde bulunan SiO_2 materyali nedeniyle amorf yapıya özgün grafiklerin ortaya çıktığı görülmüştür. Bu da elde edilen yapıyı destekler nitelikte veriler ortaya çıkarmaktadır.

20.000 kat büyütülmüş SEM görüntülerine bakıldığında, katı destekli Schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyalleri (4-6) yüzey morfolojileri bakımından içeriklerinde bulunan SiO_2 materyalinin izlerini taşımaktadır. Fakat tanecik boyutları ve tanecik yapıları bakımından bütün sentezlenen materyallerin (4-6) birbirinden farklı olduğu gözlemlendi.

Sentezlenen katı destekli Schiff bazı içeren $\text{SiO}_2\text{-RuL}(p\text{-simen})$ materyalleri (4-6), *p*-asetofenon türevlerinin hidrojen aktarımı tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı. Sonuçlar Tablo 4.1.'de verildi.

Tablo 4.1. (4-6) katalizörlerinin *p*-asetofenon türevlerinin hidrojen aktarımı tepkimesindeki katalitik etkisi (Süstrat/katalizör 1000/1) (a: GC verimleri, b: TOF = ürünün mol sayısı/ (katalizörün mol sayısı)x(saat), c: 90 dakika, d: 120 dakika)

Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Verim (%) ^(a)	TOF(sa ⁻¹) ^(b)
1	(4)	Asetofenon	1-feniletanol	53 ^(c) , 57 ^(d)	700 ^(c)
2	(5)			40 ^(c) , 55 ^(d)	527 ^(c)
3	(6)			54 ^(c) , 61 ^(d)	715 ^(c)
4	(4)	4-metilasetofenon	1-(4-metilfenil)etanol	20 ^(c) , 26 ^(d)	260 ^(c)
5	(5)			21 ^(c) , 28 ^(d)	277 ^(c)
6	(6)			25 ^(c) , 30 ^(d)	327 ^(c)
7	(4)	4-kloroasetofenon	1-(4-klorofenil)etanol	43 ^(c) , 49 ^(d)	577 ^(c)
8	(5)			42 ^(c) , 53 ^(d)	561 ^(c)
9	(6)			36 ^(c) , 51 ^(d)	484 ^(c)

Tablo 4.2’de (4-6) katalizörleriyle yapılan katalitik deneyler; *p*-asetofenon türevlerinin süstrat olarak kullanıldığı, KOH varlığında, hidrojen kaynağı olarak 2-propanol ile 120 dakikalık bir sürede ve süstrat/katalizör=1000/1 oranında yapılmıştır.

Bu şartlar altında en iyi dönüşümün asetofenonun süstrat olarak ve (6) katalizörünün kullanıldığı katalitik tepkimede meydana geldiği gözlemlendi.

Tüm katalizörlerin, asetofenon türevinden feniletanol türevine dönüşümünde kullanılmasıyla dönüşümler üzerinde olumlu etkiler oluşturduğu gözlemlendi. Özellikle sentezlenen (6) katalizöründe % 61’lik bir dönüşüm ile en hızlı dönüşüm ve aynı tepkimenin 90 dakikasındaki çevirim frekansı (TOF değeri) ise 715 sa⁻¹ olarak bulundu.

(4-6) katalizörleri ve 4-metilasetofenon substratıyla yapılan katalitik denemelerde, en iyi katalizörün (6) katalizörünün 120 dakikalık sürede gerçekleştirilen deneyinin olduğu gözlemlendi. Bu deneydeki dönüşüm % 30 olarak bulundu. En yüksek çevrim frekansı (TOF) ise aynı deneyin 90 dakikasındaki 327 sa⁻¹ değeri olarak bulundu.

4-kloroasetofenon türevi ile (4-6) katalizörlerinin kullanılarak yapıldığı deneylerde ise; (5) katalizörü ile 120 dakikada % 53 dönüşüm değerinin olduğu görüldü. (5) katalizörü ile yapılan bu tepkimelerdeki en yüksek çevrim frekansı ise aynı deneyin 90 dakikada 561 sa⁻¹ olarak bulundu.

(4-6) katalizörleriyle yapılan tüm *p*-asetofenonların hidrojen aktarımı tepkimeleri sonuçlarına göre sentezlenen katalizörlerin *p*-asetofenonların alkollere hidrojen aktarımı tepkimeleri dönüşümleri üzerinde olumlu etkileri olmuştur. En iyi dönüşümün ise asetofenonun sübstrat olarak kullanıldığı ve (-2-OH) fonksiyonel grubuna sahip (6) katalizörünün kullanıldığı katalitik tepkimede meydana geldiği gözlemlendi.

KAYNAKLAR

1. Jessica K. White, Russell H. Schmehl, Claudia T. 2017. An overview of photosubstitution reactions of Ru(II) imine complexes and their application in photobiology and photodynamic therapy, **Inorganica Chimica Acta**, **454**, 7-20.
2. Saviour A. Umoren, Moses M. Solomon, 2017. Synergistic corrosion inhibition effect of metal cations and mixtures of organic compounds: A Review, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, **5** (1), 246-273.
3. Niko S. Radulović, Ana B. Miltojević, Rastko D. Vukićević, (2013). Simple and efficient one-pot solvent-free synthesis of N-methyl imines of aromatic aldehydes, **Comptes Rendus Chimie**, **16**, (3), 257-270.
4. Solomons, G., Fryhle, C., Çeviri Editörleri: Okay, G., Yıldırım, Y., 2002. Organik Kimya, Literatür Yayıncılık, İstanbul.
5. Patai, S., 1970. The Chemistry of -C=N Double Bond, Interscience Publishers, London.
6. Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., Wathers, P., 2001. Organic Chemistry, Oxford University Press, New York.
7. Özdamar, Ö., 2005. 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinden Bazı İmin Ve Hidrazon Türevlerinin Sentezi, 19 Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Samsun.
8. Streitwieser, A., Jr., Heathcock, C. H., 1985. Introduction to Organic Chemistry, University of California, Berkeley.
9. McMurry, J., 1992. Organic Chemistry, Third Edition, Cornell University.
10. Tüzün, C., 1999. Organik Reaksiyon Mekanizmaları, Palme Yayın Dağıtım, Ankara.
11. Jones, M., Jr., 1997. Organic Chemistry, Second Edition, Princeton University.
12. Patai, S., 1968. The Chemistry of the Amino Group, Interscience Publishers, London.

13. Avşar, G., 2008. Orijinal Nitelikte Florlanmış Fosfin Ve Rodyum (I) Komplekslerinin Sentezi Ve Süperkritik Karbon Dioksit Ortamında Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Kullanımı, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana, 205 s.
14. Van Leeuwen, P., 2004. Homogeneous Catalysis, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
15. Avşar G., 2008. Orijinal Nitelikte Florlanmış Fosfin Ve Rodyum(I) Komplekslerinin Sentezi Ve Süperkritik Karbon Dioksit Ortamında Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Kullanımı, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana, 205 s.
16. Sarıkaya, Y. 1997. Fizikokimya, 2. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 726-747.
17. Speight, J. G., Dekker, M., 1983. The Chemistry and Technology of Coal. New York, 226.
18. Nishiguchi, T., Imai, H., Hirase, Y., Fukuzumi, K. 1976. Transfer hydrogenation and transfer hydrogenolysis: VIII. Hydrogen transfer from amines to olefins catalyzed by heterogeneous and homogeneous catalysts. **Journal of Catalysis**, **41** (2): 249-257.
19. Sasson, Y., Blum, J., 1975. Dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium-catalyzed hydrogen transfer from alcohols to saturated and .alpha.,.beta. -unsaturated ketones. **The Journal Organic Chemistry**, **40** (13): 1887–1896.
20. Dobson, A., Moore, D., Robinson, S., 1979. Coordination, Oligomerisation and Transfer Hydrogenation of Acetylenes by Some Ruthenium and Osmium Carboxylato Complexes: Crystal and Molecular Structure of (1,4-Diphenylbut-1-en-3-yn-2-yl)trifluoroacetato(carbonyl) bis(triphenylphosphine)ruthenium(II). **Journal Organometallic Chemistry**, **177** (2): C8-C12.
21. Ohkubo, K., Terada, J., Yoshinaga, K., 1979. Asymmetric transfer hydrogenation of unsaturated acids and esters catalyzed by ruthenium(II) chiral diphosphine complexes, **Inorganic and Nuclear Chemistry Letters**, **15** (11-12): 421-424.

22. J. Blum, Y. Sasson, S. Iflah, 1972. Hydrogen transfer from formyl compounds to α , β -unsaturated ketones catalyzed by Ru, Rh and Ir complexes. **Tetrahedron Letters**, **13** (9):1015–1018.
23. Murahashi, S. I. 2004. Ruthenium in Organic Synthesis, **Wiley-VCH Weinheim**.
24. Hashiguchi, S., Fujii, A., Takehara, J., Ikariya, T., Noyori, R., 1995. Asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by Chiral ruthenium(II) complexes, **Journal of American Chemical Society**, **117** (28): 7562–7563.
25. Matsumura, K., Hashiguchi, S., Ikariya, T., Noyori, R., 1997. Asymmetric Transfer Hydrogenation of α , β -Acetylenic Ketones, **Journal of American Chemical Society**, **119** (37): 8738–8739.
26. Ikariya, T., Blacker, A. J., 2007. Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones with Bifunctional Transition Metal-Based Molecular Catalysts, **Accounts of Chemical Research**. **40** (12): 1300–1308.
27. Toshiyuki, Yokoia; Yoshihiro, Kubotab; Takashi, Tatsumia; “Amino-functionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent” **Applied Catalysis A: General** **14–37**, 421–422, (2012).
28. Ravinderpal Kour, Sodhi; Satya, Paul; J. H. Clark; “A comparative study of different metal acetylacetonates covalently anchored onto amine functionalized silica: a study of the oxidation of aldehydes and alcohols to corresponding acids in water” **Green Chemistry**, **14**, 1649, (2012).
29. Fabio, Gorzoni, Doro; Ubirajara, P. Rodrigues-Filho; E. Tfouni “A regenerable ruthenium tetraammine nitrosyl complex immobilized on a modified silica gel surface: Preparation and studies of nitric oxide release and nitrite-to-NO conversion” **Journal of Colloid and Interface Science**, **307**, 405–417, 2007
30. P. Knowles, Gregory; V. Graham, Jeremy; W. Delaney, Seamus; L. Chaffee, Alan; “Aminopropyl-functionalized mesoporous silicas as CO₂ adsorbents” **Fuel Processing Technology** **86**, 1435–1448, (2005).
31. Huaisheng, Z., Ronghua, J., Hui, Y., Shuang, T., Jinglan, Z., Guohua, L., Hexing, L., 2012. Core-shell structured mesoporous silica: a new immobilized strategy for rhodium catalyzed asymmetric transfer hydrogenation. **Chemical Communications**, **48**: 7874–7876.

32. Cortez, N. A., Aguirre, G., Parra-Hake, M., Somanathan, R., 2009. New heterogenized C2-symmetric bis(sulfonamide)-cyclohexane-1,2-diamine-Rh[III]Cp* complexes and their application in the asymmetric transfer hydrogenation (ATH) of ketones in water. **Tetrahedron Letters**, **50** (19): 2228–2231.
33. Dayan, S., Özpozan Kalaycıoğlu, N., Dayan, O., Özdemir N., Dinçer M., Büyükgüngör, O., 2013. Synthesis and characterization of SiO₂-supported ruthenium complexes containing aromatic sulfonamides: as catalysts for transfer hydrogenation of acetophenone. **Dalton Transaction**, **42**: 4957–4969.
34. Dayan, S., Kayacı, N., Özpozan Kalaycıoğlu N., Dayan, O., Öztürk, E., 2013. Synthesis of ruthenium(II) complexes derived from reduced imine ligands: as catalysts for transfer hydrogenation of ketones. **Inorganica Chimica Acta**, **401**, 107–113.
35. Dayan, S., Arslan F., Kayacı, N., Özpozan Kalaycıoğlu N., 2014. Synthesis of imine and reduced imine compounds containing aromatic sulfonamide: Use as catalyst for in situ generation of ruthenium catalysts in transfer hydrogenation of acetophenone derivatives, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, **120**, 167-175.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Hikmet Merve ÖZTÜRK

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 09 Şubat 1990, Bakırköy

Tel: +90 554 667 11 71

e-mail: hikmet_sarioglu38@hotmail.com

Yazışma Adresi: Ayvalı Mah. 198. Sokak Gökhan Apt. 7/10 Keçiören/ANKARA

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	EÜ Fen Bilimler Enstitüsü	2013-2017
Lisans	Erciyes Üniversitesi/Kimya	2009-2013

YABANCI DİL

İngilizce